一般論文

放射性廃棄物固化体中の放射性核種の溶出
に関する研究

—セメントミルク中における放射性核種の挙動について—

寺 島 泰*

(1971年1月30日受理)

Study on the Elution of Radionuclides from Solidified Wastes
—On the Behaviour of Radionuclides in Cement Milk—

Yutaka TERASHIMA*

For the estimation of the leachability of several important radionuclides from the solidified wastes with cement, some adsorptive behaviours of them in cement milk were studied experimentally. Main results obtained are as follows.

Cesium could not be adsorbed at all on any crystalline cement-hydrates in the cement milk. Then high leachability from the solidified can be deduced.

A some amount of strontium was incorporated into the cement-hydrates by mixing crystallization in the cement milk. In the solidified, therefore, a larger amount of it is assumed to be distributed in the stable crystal of cement-hydrates.

The greater parts of zirconium, cobalt, zinc, and cerium were adsorbed firmly in this order on the cement-hydrates, ruthenium and its nitro complex were less adsorbed, showing no significant difference in their behaviour. These adsorptive characteristics were little changed by the presence of carriers and other salts.

I 緒 言

固化体からの放射性核種の溶出は、固化体中における核種の存在形態によって支配される。セメントは多成分組成を有し、それぞれが水和反応に関与するとともに比較的強いアルカリ剤としての特質を備えており、放射性核種を水、セメントともに混合固化する場合には種々の物理化学的な作用を及ぼすものと考えられる。その結果として固化体中においてセメント水和物と強固に結びつ

いた放射性核種は溶出し難く、イオンないしは溶解性の単独結晶として存在するものは溶出し易いといえよう。

溶出の規模や速度は固化体を用いた溶出実験によってのみ把握できるが、今回はまずセメントミルク中における放射性核種の挙動にもとづいて、放射性核種に対するセメント成分の物理化学的な作用を明らかにし、固化体中における存在形態や溶出の難易を定性的に把握した。

II セメント水和物に対する放射性核種の吸着性

放射性核種に対してセメント水和物が及ぼす物理化学的な影響の有無、程度を知るため、放射性核種を含む水溶液にセメントを添加し、核種の吸着除去性を調べると

* 金沢大学工学部土木工学教室；石川県金沢市小立野（〒920）
Dept. of Civil Eng., Faculty of Eng., Kanazawa University;
Kodatsuno, Kanazawa-shi, Ishikawa-ken.

Table 1 Radionuclides tested and their characteristics

Radionuclide	Chemical form	Half life	Max. energy (Mev)	MPCw ($\mu\text{Ci/ml}$)	Max. relative activity in F.P. and the time corresponding
^{90}Sr - ^{90}Y	chloride	28 y	(β ; 2.3)	1×10^{-6}	25%, 25 y
^{137}Cs - ^{137}Ba	chloride	27 y	β ; 0.5 (γ ; 0.7)	2×10^{-4}	34%, 100 y
^{60}Co - ^{60}Ni	chloride	5.2 y	γ ; 2.5	3×10^{-4}	
^{106}Ru - ^{106}Rh	chloride	1 y	(β ; 3.5, γ ; 2.4)	1×10^{-4}	3.4%, 2 y
^{144}Ce - ^{144}Pr	nitro complex chloride	282 d	(β ; 3.0)	1×10^{-4}	32%, 1.5 y
^{65}Zn - ^{65}Cu	nitrate	245 d	γ ; 1.1	1×10^{-3}	
^{95}Zr - ^{95}Nb	nitrate	65 d	β ; 0.4 (γ ; 0.8)	6×10^{-4}	40%, 200 d
Fission products	nitrate				100%

ともに、通常は多種多量の塩や、放射性核種と同一のイオンや化学的特性の類似したイオンが同時に固化されることを考慮し、これらが共存する場合の放射性核種の挙動についても検討した。

1. 実験方法

(1) 対象とする放射性核種

実験に使用した放射性核種とその主要な特性をまとめて Table 1 に示す。これらのうち、 ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{95}Zr は核分裂生成物変遷系列中に生じてくる主要な核種として選定した。

最終処分に関連して問題となる挙動、影響という観点からそれぞれの特質をみると、 ^{90}Sr , ^{137}Cs は環境水中では多くがイオンとして存在し、水産生物に対しても比較的吸着や濃縮を起こしにくい、半減期が長いために保存されやすい成分であり、生物体の硬組織、筋肉組織などに蓄積されれば放射線影響度の高い核種である。なお地中においては、粘土鉱物のセシウムに対する交換吸着の選択性が高く、 ^{137}Cs の移動性は一般的に低い。

^{106}Ru , ^{95}Zr や ^{144}Ce は ^{90}Sr や ^{137}Cs と異なり、環境水中では濃縮され局在する可能性のある放射性核種であり、物理化学、生物学的挙動が複雑である。とくに ^{106}Ru は多くの酸化状態で存在でき、錯塩として存在することが多く、化学形状に従って環境での挙動が異なるものと推定されている。本実験では、イオンとして存在する ^{106}Ru のみならず錯塩として存在するものについても検討するため、 $^{106}\text{RuCl}_3$ に16規定硝酸とブロム水を過剰に加えて酸化し、蒸発乾固したのち pH 約 3 の硝酸酸性液中に希釈するという方法によって硝酸錯塩を含む液を調製した。

^{60}Co や ^{65}Zn は原子炉一次冷却水中に放射化生成物として生じてくるものであり、冷却水精製のためのイオン交換剤に蓄積され、とくに半減期の長い ^{60}Co は処分後の挙動が問題となる。

これらのほか核分裂生成物 (F.P.) をとりあげたが、これらの核種は塩酸あるいは硝酸によって pH 約 3 に調整した蒸留水中に希釈し、これから適量を分取して実験に供した。以下ではこれらを放射性核種の原液と呼ぶ。

(2) 使用セメント

本実験では、最も基本的な化学組成をもち最も共通的な物理的特性を示すセメントとして普通ポルトランドセメントを使用した。これは CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 などを主成分としているが、さらにこれらは結合して珪酸 3 石灰 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、珪酸 2 石灰 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、アルミン鉄 4 石灰 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)、アルミン酸 3 石灰 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) などの組成鉱物を形成している。水を加えていわゆるセメントミルクないしはペーストとすると、アルミン酸 3 石灰の水和物、水酸化カルシウム、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31.5\text{H}_2\text{O}$ および珪酸石灰水合物の触毛状、または微少の結晶が生じる¹⁾。本実験ではこれらセメント水合物の放射性核種に対する物理化学的作用が問題となる。

(3) 担体および塩類

担体はすべて塩化物を用い、濃度は 10^{-3} M/l とした。共存塩としては Na, Ca, Al, Fe の硝酸塩をとりあげ、これらの溶解度を考慮して濃度は $0.002 \sim 0.2 \text{ M/l}$ とした。

(4) 実験操作

水道水 100 ml, 担体あるいは塩を含む溶液 100 ml のそれぞれについて放射性核種の原液 2 ml を加え、マグネチックスターラーによって撹拌したのち 1 ml を 2 個の測定試料皿に採取した。ついで所定量のセメントを加え、5 分間急速撹拌したのち 10 分間緩速撹拌し、約 1 時間静置してから上澄液 1 ml を 2 個の試料皿に採取した。ただし塩の共存するセメントミルクは分散系が安定となって上澄液の得られないものが生じたため、上層液の適量を東洋ろ紙 No. 5B でろ過し、ろ液の 1 ml を採

Table 2 Removal percent of radionuclides in cement milk

Conc. of cement (g/l)		1	5	20	80	Init. conc. of RI (cpm/ml)
pH		10.5	11.5	12.1	12.3	
RI	¹³⁷ Cs	0.0 (1.00)	2.9 (1.03)	0.3 (1.00)	3.7 (1.04)	9.1×10 ²
	⁹⁰ Sr	18.5 (1.30)	16.5 (1.19)	20.5 (1.26)	23.0 (1.29)	2.6×10 ³
	⁶⁰ Co	94.3 (17.6)	98.9 (94.8)	99.7 (336)	99.6 (221)	6.2×10 ³
	⁶⁵ Zn	91.9 (12.4)	99.2 (122)	99.9 (1245)	99.7 (325)	1.6×10 ³
	⁹⁵ Zr	98.6 (285)	99.8 (434)	99.9 (1266)	99.9 (1843)	2.8×10 ⁴
	¹⁴⁴ Ce	94.4 (17.8)	98.3 (59.8)	99.6 (272)	99.5 (206)	6.6×10 ²
	¹⁰⁶ Ru	48.0 (1.92)	58.8 (2.43)	80.3 (5.07)	92.6 (13.6)	1.7×10 ⁴
	¹⁰⁶ Ru*	67.6 (3.09)	74.0 (3.84)	79.2 (4.67)	85.9 (7.08)	1.1×10 ⁴
	F. P.	67.0 (2.87)	80.2 (5.04)	82.9 (5.83)	82.2 (5.60)	6.4×10 ²

*; Nitro complex, (); Decontamination factor

取した。さらにセメント添加前後の測定試料の放射線自己吸収に関する条件を等しくするため、active run と同一濃度のセメントミルク（放射性核種を含まない）を調整し、これらの上澄液 1 ml をセメント添加前の測定試料に加え、また幾何学的条件を同一にするためセメント添加後の測定試料には水道水 1 ml を加えた。これらは蒸発乾固したのち、⁹⁰Sr の場合は放射平衡に達するのを待って 2 週間後に、逆同時式ガスフローカウンタ（Aloka TDC-4）によって測定した。

また放射性核種を含まないセメントミルクを用い、上澄液 pH の測定を行なった。なお除去実験に用いた放射性核種のおよその初期濃度は **Table 2** に示す通りである。

2. 実験結果および考察

(1) セメント水和物による放射性核種の吸着除去

Table 2, **Fig. 1** に示す結果によれば ¹³⁷Cs はセメン

Fig. 1 Removal of radionuclides in tap water with cement

ト成分水和物に対する交換吸着性が全く認められない。¹³⁷Cs, ⁴⁰K, ²³Na などアルカリ金属イオンが pH の広い範囲でイオンとして存在しうことはよく知られた事実である。一方、セメント製造にはシリカ、アルミナ原料として粘土鉱物（粘土、頁岩、軟珪石等）が用いられているが、焼成時に起る他種原料（石灰石、酸化鉄原料等）との溶融反応によって粘土鉱物としての物理化学的性能が失われるためか、イオンとして存在する ¹³⁷Cs の選択的交換吸着は生じていない。

⁹⁰Sr のセメント成分による除去率も低く、セメント濃度 1 g/l で約 19% であるが、セメント濃度の増加にしたがって除去率はわずかに増加し、80 g/l では 23% となっている。セメントを水に添加すると、当初はセメント中の可溶成分と不溶成分との懸濁系であるが、攪拌時間の経過とともに微少の結晶が成長し、次第にセメントフロックとも言える水和物結晶が相当量生成される。したがって ⁹⁰Sr の一部は、水和物結晶生成の過程でカルシウムと同形置換の形で除去されるものと推定される。セメントミルクの中には遊離石灰が水和して生じる水酸化カルシウムが飽和に近い濃度で存在する。したがって攪拌中に炭酸ガスを吸収して生じる炭酸カルシウムとの共沈によって一部の ⁹⁰Sr が除去されることも否定できないが、全体の除去量のうちに占める割合は小さいと考えられる。いずれにせよ、セメントミルク中では液相中でもカルシウムイオンが圧倒的に多量で、いわば同位体希釈されており、本実験で検討した範囲のセメント濃度では除去量は少ない。しかし、さらにセメント濃度を増加させる場合、水酸化カルシウムの溶解度積は比較的小さいからカルシウムイオンは容易に飽和度に達し、セメント水和物結晶中へ移行するカルシウムの量が相対的に増加

するから、それにともなって液相中の ^{90}Sr が固相に固定される割合も増加するものと推定される。

^{95}Zr , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{144}Ce に対してはセメント濃度 80 g/l で 99.5~99.9% の高い除去率が得られている。これらの元素はアルカリ側で難溶性の水酸化物を生じるものであり、セメントミルク中では水酸化物コロイドの形でセメント水和物と共沈するものと推定される。亜鉛は一般に強アルカリ側では可溶性の亜鉛酸塩を形成するが、本実験の場合 pH 12.3 のセメントミルク中において除去率は高く、ほとんどが沈殿相に移行している。

^{106}Ru の場合は除去率がセメント濃度によって最も影響され、1 g/l で 48%、80 g/l で 93% となっており、後者の除去率は ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{144}Ce の場合に比べて幾分低い。しかしセメント濃度による除去率の変化からみて、実際のセメント固化処理時のセメント濃度のもとではなおまだ固相への移行の増加が期待できる。実験に用いた ^{106}Ru は主として 3 価の酸化状態を示す塩化物と考えられるが、Ru は白金族元素のうちでも 2~8 価のもっとも多い酸化状態で存在することのできる元素であり、 $^{106}\text{RuCl}_3$ の塩酸性溶液のなかには RuCl_3 や Chlorohydroxyl Chloro complex など含まれる²⁾といわれる。これらの詳細な化学的挙動は不明であるが、アルカリ性のセメントミルク中では多くが水酸化物コロイドとしてセメント水和物と共沈除去されているものと考えられる。

^{106}Ru の硝酸錯塩は、セメント濃度 20~80 g/l の範囲では $^{106}\text{RuCl}_3$ よりも除去率が低いが、5 g/l 以下の濃度では逆に高くなる。核分裂生成物として生じる Ru は、再処理工程の初期段階では RuO_4 として存在するが、核分裂生成物の抽出工程では Nitrosylruthenium (RuNo) complex に変化する。Brown³⁾によれば、Nitro complex の一般形は $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_x(\text{NO}_3)_y(\text{OH})_{3-x-y}(\text{H}_2\text{O})_z]$ 、通常 $x=1$ であり、Nitrato complex の一般形は $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]$ 、 $x+y+z=7$ であるという、またこれらの安定性は前認の方がより高い。Fletcher⁴⁾ からも両処理工程における Ru の化学形の変化を追跡しているが、硝酸酸性廃液中には 11 種の Nitro complex が存在するという。本実験では $^{106}\text{RuCl}_3$ を硝酸と臭素とによって酸化し、さらに硝酸酸性液に希配してくり、したがって種々の化学形の硝酸錯塩が形成されているとみられる。セメントミルク中におけるこれらの化学形態は明らかでないが、 $^{106}\text{RuCl}_3$ の場合と幾分異なった挙動をしていることが注目される。

F.P. はセメント濃度 5~80 g/l の範囲で 80~83% の除去率であり、1 g/l では 67% に低下する。実験に用いた F.P. は約 2 年の冷却期間後のものであり、Hunter-

Table 3 Influence of the coexisting of carriers on the removal of radionuclides with cement

Radionuclide	Carrier	Removal percent	
		carrier coexisting	carrier free
^{60}Co	CoCl_2	99.9	99.6
^{65}Zn	ZnCl_2	99.6	99.7
^{106}Ru	RuCl_3	96.0	92.6
^{144}Ce	CeCl_3	99.9	99.5
^{90}Sr	SrCl_2	21.9	23.0

Conc. of carrier; 10^{-3} M/l

Conc. of cement; 8 g/100 ml

Ballow の図によれば、 ^{144}Ce – ^{144}Pr , ^{147}Pm が主成分で、 ^{137}Cs – ^{137}Ba , ^{90}Sr – ^{90}Y , ^{106}Ru – ^{106}Rh などをも含むものである。上記の除去率は、これらの核種の含有量比が変化すれば、すなわち冷却期間が異なれば当然変化する。冷却期間が長くなれば ^{137}Cs – ^{137}Ba , ^{90}Sr – ^{90}Y の占める割合が増大し、したがって除去率も低下する。

(2) 担体、塩の共存の影響

Table 3 に示す結果によれば、 10^{-3} M/l の濃度で担体が共存しても、 ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{106}Ru , ^{144}Ce についてはセメント水和物に対する吸着性が低下することではなく、 ^{65}Zn を除けば除去率がわずかながら増加している。この事実は、これらの核種の除去がセメント水和物との混晶生成、イオン交換、イオン状態での表面吸着などにより行なわれるのではなく、水酸化物コロイド生成による共沈であることを裏づけるものである。したがって、低濃度であっても担体が共存する場合には除去率が向上する。

^{90}Sr の場合はわずかに除去率が低下しているが、 ^{90}Sr がセメント水和物との混晶生成によって除去されると考えれば理解できる。しかしセメントミルク中には少なくとも 10^{-2} M/l 以上のカルシウムのほか微量のストロンチウムも含まれるから、 10^{-3} M/l の担体濃度では除去が阻害される割合は少ない。

Table 4 にはセメントミルクの中に塩が共存する場合の放射性核種の除去率を示す。硝酸カルシウム、硝酸ナトリウムの水溶液はほぼ中性であるが、硝酸第 2 鉄、硝酸アルミニウムなどは酸性塩であるため、セメント濃度が 80 g/l であっても塩濃度が 0.2 M/l になると水溶液の pH が 3~4 に低下する。このためカルシウムを除くそれぞれの核種について塩濃度が 0.2 M/l の場合には、イオン状態で存在する核種の割合が多くなり、セメント水和物との共沈は達成され難い。一方、塩濃度が 0.02, 0.002 M/l の場合、また硝酸カルシウム、硝酸ナトリウムの場

Table 4 Influence of salts on the removal of radionuclides with cement

Salts	Conc. (M/l)	pH	Removal percent				
			^{137}Cs	^{60}Co	^{144}Ce	^{65}Zn	F. P.
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.2	11.85	0	99.0	99.1	98.5	82.3
	0.02	12.18	0	98.4	99.2	99.9	92.5
	0.002	12.35	0	97.7	99.9	98.4	87.7
	0.0	12.25	0	99.1	99.3	96.9	91.4
NaNO_3	0.2	12.25	0	98.7	89.1	97.3	84.3
	0.02	12.28	0	98.0	93.5	98.0	83.3
	0.002	12.30	0	96.4	93.7	97.8	87.5
	0.0	12.25	0	98.6	99.0	96.4	91.5
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.2	3.15	0	70.1	14.5	7.0	31.5
	0.02	12.00	0	99.0	94.5	98.0	90.1
	0.002	12.31	0	99.5	88.9	97.9	88.1
	0.0	12.25	0	99.6	99.3	98.3	91.0
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.2	4.20	0	94.0	80.0	98.0	18.3
	0.02	11.85	0	98.3	99.6	97.3	83.9
	0.002	12.10	0	99.0	99.4	98.5	95.1
	0.0	12.25	0	99.0	99.3	97.5	91.3

合には pH の変化は小さく、塩が共存しない場合に比べて除去率の変化も少ない。したがって塩が共存する場合でも、液相の pH が高い領域に維持されればセメント水和物に対する ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{106}Ru , ^{144}Ce などの吸着性は阻害されない。

Ⅲ セメントミルク液相における放射性核種のコロイド的挙動

以上の実験結果によれば、セメント水和物による多くの放射性核種の除去には放射性核種のコロイド的性質が重要な役割を果たしていると考えられる。コロイド形成の有無、コロイド粒子の吸着性や大きさは、セメント固化体からの放射性核種の溶出、とくに表面からの溶脱や内部空隙での mobility を支配する因子であり、こうした観点からここではセメントミルク液相における放射性核種の形態やその性質について、さらに実験的に検討を加えた。それに先立ち、セメントミルク液相の主要成分である水酸化カルシウムの濃度、pH アルカリ度などの測定も行なった。

1. 実験方法

(1) セメントミルク液相の化学的特性に関する実験

純水 100 ml にセメント 0.1~98 g を加え、十分攪拌したのち上澄液 20 ml を採取し、フェノールフタレインを指示薬として 0.1 規定塩酸で滴定してフェノールフタ

レインアルカリ度 (p-アルカリ度) を求めた。また別の上澄液 10 ml を採取し、これに中和量に相当する 0.1 規定塩酸をビュレットによって注加したのち 0.02 モル濃度の EDTA を用い、硬度滴定法によってカルシウムの濃度を測定した。一部のセメントミルクの上澄液は、東洋ろ紙 No. 5B でろ過したのち同様に硬度を測定した。また同時にセメントミルク上澄液の pH も測定した。

(2) ロ紙による吸着除去実験

セメント濃度 200 g/l のセメントミルクを東洋ろ紙 No. 5C によってろ過し、ろ過液 (以下、セメントミルクろ過液という) 100 ml に放射性核種を添加して 5 分間攪拌したのちそれぞれ No. 5A (平均孔径 7 μ), No. 5B (4 μ), No. 5C (1 μ) によりただちにろ過し、ろ過前後の放射性核種の濃度から除去率を求めた。測定試料の調製、測定法は先に述べた通りである。

また 0.01 規定水酸化ナトリウム 50 ml に核種を加え、同様な操作によってろ紙 No. 5B でろ過し、ろ過前後の溶液の放射能強度から吸着率を求めた。

2. 実験結果および考察

(1) セメントミルク液相のカルシウム濃度、アルカリ度、pH

セメントにもっとも多く含まれる成分は酸化カルシウムであり、ポルトランドセメントの場合その含有率は 63.5~65.4% にも達する。セメントと水とを練り混ぜる

Fig. 2 Chemical properties of the supernatant liquid and the filtrate of cement milk

と、ほとんど酸化カルシウムはセメント成分の水和反応に関与してセメント水合物の組成成分となるが、一部は遊離水酸化カルシウムとして液相に残留する。水酸化カルシウムの溶解度積は比較的小さく 5.5×10^{-6} 程度であるので、セメントペースト液相やその硬化体、モルタル、コンクリートなどの間隙水中には飽和ないし過飽和の濃度で存在し、その濃度に応じた pH 状態となっている。

Fig. 2 によれば、セメントミルクの濃度が増加するにつれ上澄液のカルシウム濃度は増加するが、1 g/l で 0.0023 M/l でありセメント濃度が 500~800 倍、すなわち 500~800 g/l (水・セメント比にして 200~125%) となっても約 20 倍のカルシウム濃度、すなわち 0.048~0.054 M/l となるにすぎない。

なお硬度滴定法によればカルシウムとともにマグネシウムも同時に測定されるが、セメント中の酸化マグネシウムは 0.9~2.6% であって水酸化マグネシウムの溶解度積も 2×10^{-11} 程度であるのでマグネシウムの濃度は無視できる。800 g/l 以上のセメント濃度のもとでもカルシウム濃度はなお増加する傾向にあるが、これ以上のセメント濃度ではセメントペーストの状態となり、実験操作

が困難となる。一方セメントミルク上澄液をろ紙 No. 5B でろ過したものカルシウム濃度は、セメント濃度が約 200 g/l でほぼ平衡に達し、0.23~0.026 M/l の濃度となっている。20℃における酸化カルシウム、水酸化カルシウムの溶解度から水酸化カルシウムの飽和濃度を求めると 0.023 M/l となるが、実測値もこれによく一致しており、したがってセメント濃度 200 g/l 以上のセメントミルク液相では水酸化カルシウムは飽和に達しているとみてよい。また上澄液には微粒子状の水酸化カルシウムや炭酸カルシウムが含まれるため、ろ過液よりもカルシウム濃度が高く測定されることが考えられる。

上澄液の p-アルカリ度もセメント濃度とともに増大するが、塩酸と反応可能なアルカリ成分の総規定濃度に換算してみると、セメント濃度 500~880 g/l では 0.042~0.054 規定となり、上澄液のカルシウム濃度とよく一致する。したがってセメントミルクの液相のアルカリ成分を形成する陽イオンはカルシウムと考えてよい。

pH はセメント濃度が 1 g/l であっても 11.7 という高い値であり、アルカリ剤としてのセメントの特質を示す。飽和状態では 12.5~12.7 の値を示す。

(2) セメントミルク液相の放射性核種のろ紙による捕集

Table 5 に示す結果によれば、水酸化カルシウムが飽和濃度で存在 pH 12.5 の高いアルカリ性を示すセメントミルクろ過液中の ^{60}Co は、平均孔径 7μ のろ紙 No. 5A によって 85% が、他の核種については $^{144}\text{Ce} > \text{F.P.} > ^{106}\text{Ru} > ^{65}\text{Zn}$ の順で 60~47% が除去されている。また平均孔径 1μ のろ紙 No. 5C についてみれば $^{60}\text{Co} > ^{65}\text{Zn} > ^{144}\text{Ce}$ の順で 96~89% が、 ^{106}Ru , F.P. は約 77% が除去されており、 1μ 以下の粒子としてこのろ紙を通過するのはきわめて少ない。セメントミルクのろ過液がろ紙

Table 5 Removal of the radionuclides in the filtrates of cement milk by the filtration with filter papers and the size distribution of the removed

Filter paper (Tôyô rosi)	Removal percent					
	^{60}Co	^{65}Zn	^{144}Ce	^{106}Ru	^{90}Sr	F.P.
No. 5A (7μ)	85.2	46.7	60.4	50.0	8.4	57.5
No. 5B (4μ)	92.8	74.2	81.5	68.7	8.2	71.3
No. 5C (1μ)	95.6	90.7	89.3	77.5	8.4	76.0
Particle size	Percent distribution of the removed					
$\sim 1 \mu$	4.4	9.3	10.7	22.5	91.6	24.0
$1 \mu \sim 4 \mu$	2.8	16.5	7.8	8.8	0	4.7
$4 \mu \sim 7 \mu$	7.6	27.5	21.1	18.7	0	13.8
$7 \mu \sim$	85.2	46.7	60.4	50.0	8.4	57.5

Table 6 Removal of the radionuclides in 0.01N sodium hydroxide solutions by the filtration with Toyo-Rosi No. 5B

Radionuclide	⁶⁰ Co	⁶⁵ Zn	¹⁴⁴ Ce	¹⁰⁶ Ru
Removal percent	4.1	11.2	3.8	1.5
Initial conc. of RI (cpm/ml)	2.0×10^3	2.3×10^2	2.7×10^2	2.5×10^3

No. 5C によってろ過されたものであるにもかかわらず、No. 5C とさらに平均孔径の大きい No. 5B, A によって添加した放射性核種の多くがろ別除去されている事実から判断すると、セメントミルクろ過液中では、微小なセメント水和物粒子が時間とともに凝集あるいは結晶化によって成長しており、ろ過液中で形成される上記の放射性核種のコロイドは、吸着コロイドとして急速に粗大粒子表面へ移行するものと考えられる。吸着や凝集の核物質となる異種のコロイドが少ない場合は、Table 6 に示すように、液がアルカリ性であってもろ紙 No. 5B による捕集率は数%ないしは最大10数%であり、大部分は4 μ 以下のコロイド粒子としてろ紙を通過する。いずれにしても、セメント成分が飽和状態で存在する液相では、⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ¹⁴⁴Ce, ¹⁰⁶Ru などは自由なイオン状もしくは真のコロイド状では存在し難く、吸着コロイドや凝コロイドとして粗大粒子に成長する。したがってセメント固化体中にあるこれらの核種は、セメント水和物結晶と物理化学的に結びついたものは勿論のこと、内部の間隙水中に存在することがあってもそれはきわめて移動性に乏しいことが推定される。こうした場合、固化体中の放射性核種が外部へ溶出する速度は、固化体表面におけるセメント水和物の溶離の速度に支配されるだろう。

⁹⁰Sr はろ紙 No. 5 A, B, C によって約8%が捕集されているが、混合攪拌、ろ過操作中に生じる炭酸カルシウムあるいはセメント水和物結晶との混晶生成などによるものと考えられる。

Ⅳ 結 論

セメント固化体中における放射性核種の存在形態や溶出の難易を定性的に把握する目的で、セメントミルク中における放射性核種の挙動について実験的検討を加えた。得られた主な結果は次の通りである。

(1) ¹³⁷Cs はセメント水和物に対して吸着性を持たない。したがってセメント固化体中では溶解性の塩結晶あるいは間隙水中に自由なイオンとして存在するものと

推定される。

(2) ⁹⁰Sr はセメントミルク中の多量のカルシウムによって同位体希釈されるが、セメント水和物結晶生成の過程でカルシウムとの同形置換によって除去されるものも多い。固化体中では安定な結晶中へ分配されているものの割合が大きくなるものと予測される。

(3) ⁹⁵Zr, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ¹⁴⁴Ce などはセメント水和物に対する吸着性が高くほとんどが固相へ移行する。¹⁰⁶Ru およびこれの硝酸錯塩の吸着性は幾分低い³⁾が、両者の挙動には大きな差はない。セメント濃度80 g/l における除去性は、⁹⁵Zr, ⁶⁵Zn, ⁶⁰Co, ¹⁴⁴Ce (以上の除去率は99.5%以上)、¹⁰⁶Ru, ¹⁰⁶Ru の硝酸錯塩、核分裂生成物の順位となる。なお担体が共存すると除去性が向上するが、この事実は除去が水酸化コロイド形成による共沈に基づくものであることを示す。

(4) セメントミルク飽和液中のアルカリ成分を測定した結果によれば、セメント固化体間隙水中はほとんど水酸化カルシウムのみで過飽和状態となっており、濃度は0.023~0.026 M/l, pH は12.5~12.7の範囲にあるものと推定される。

(5) セメント成分が飽和状態で存在する液相では、⁹⁵Zr, ⁶⁵Zn, ⁶⁰Co, ¹⁴⁴Ce, ¹⁰⁶Ru などは自由なイオンとしてはもちろんのこと真のコロイド状でも存在し難く、吸着コロイドや凝コロイドとして急速に粗大粒子に成長する。したがってセメント固化体間隙水中に存在するとしてもきわめて移動性に乏しいものと推定される。

本研究を行なうに際し懇切なご指導を頂いた京大岩井重久教授、井上頼輝教授、多大なご協力を頂いた野口国夫氏（現在京都市水道局）に深く感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) 近藤泰夫, 坂静雄, “コンクリートハンドブック”, p.66 (1957), 朝倉書店, 東京
- 2) W. E. Bloch and E.F. Gloyna; Radioactivity transport in water, USAEC. AT(11-1)-490, (1963)
- 3) P. G. M. Brown; Nitro complexes of nitrosylruthenium, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **13**, 73 (1960)
- 4) J. M. Fletcher, et al.; Nitrosylruthenium nitro complexes in an aqueous nitric acid, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **12**, 154 (1959)