新鮮な花崗岩および破碎花崗岩中におけるセシウムの移行

岩井孝幸*1・雨貝信治*2・中山真一*3

Migration Behavior of Cesium in Fresh and Fractured Granite

Takayuki IWAI*1, Shinji AMAGAI*2 and Shinichi NAKAYAMA*3

Key words : セシウム cesium, 移行 migration, 収着 sorption, 花崗岩 granite.

Abstract

Sorption of radionuclides on fractured rocks are of importance to understand the migration behavior in crystalline rocks such as granite, in which fractured zones are likely to be major migration paths. In the present study, sorption of cesium on fractured granite was measured by batch and column sorption experiments, and compared with that on fresh granite.

The distribution coefficients for fractured granite, obtained by the batch sorption experiments, were one to two orders in magnitude larger than those for fresh granite. The larger sorption in fractured zones implies that migration of elements in fractured zones could not be as significant as that expected by the higher groundwater velocity. The cesium migration through fresh granite-packed columns could be described by one-dimensional advection-dispersion equation, in which sorption equilibrium was attained.

はじめに

使用済み核燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃棄物の処分法として、地下深部岩体中への永久処分が考えられている。その処分施設へ地下水が浸入すると、廃棄物固化体から放射性核種が溶出し、地層中の割れ目等を通り人間環境に移行する可能性がある。この放射性核種の移行は、天然バリア（地層）と人工バリア（固化体、容器、緩衝材等）とからなる多重バリアシステムによって阻止あるいは遅延されと考えられている。

国内には広範囲に花崗岩が存在し、この岩体中が処分

場の対象となるならば、花崗岩が天然バリアとなる。花崗岩には地殻変動によって生じた断層などの割れ目があり、これらは断裂や圧砕などの作用により破碎帯を形成していることがある。割れ目内は、周辺岩盤中に比べて地下水の流速が速いので、割れ目が核種の主たる移行経路になる。したがって、このような破碎帯中の花崗岩（破碎花崗岩）の収着（吸着＋吸収）特性を調べ、新鮮な花崗岩に対する核種移行特性と比較検討することは重要である。

高レベル放射性廃棄物の中では、セシウム-137 (^{137}Cs) およびストロンチウム-90 (^{90}Sr) が重要な核種である。これらの核種は、再処理直後の軽水炉ウラン燃料に含まれる核分裂生成物の放射能の8%を占め、再処理後100年では98%を占めるようになる⁵⁾。Cs, Srについては、土壌、砂や粘土中における移行特性^{2), 3), 9)~11)}および吸着特性に関する研究^{1), 4), 6)~8)}は比較

*1 熊谷組 技術研究所 Institute of Construction Technology, Kumagai Gumi Co., Ltd.

*2 東亜建設工業(株) 大阪支店 Toa Corporation, Osaka.

*3 日本原子力研究所 環境安全研究部 Department of Environmental Safety Research, JAERI.

的多い。しかし、岩石を対象とした研究は少なく^{12)~14)}、破碎帯中の岩石と新鮮な岩石とに関して、核種移行の遅延効果を比較検討した報告はさらに少ない。

本研究では、破碎花崗岩が持つCsの保持能力およびそれに起因する遅延効果について基礎的な知見を得る目的で、新鮮な花崗岩と破碎花崗岩に対して実験を行った。まず、純水と地下水を使用したバッチ実験から破碎花崗岩の吸着特性を求め、この結果を確認するために、純水および模擬廃棄物ガラス固化体からの浸出液を使用したカラム実験を行い、比較検討した。

1. 核種移行特性の評価手法

天然バリア中を移行する核種を遅延させる要因には、吸着、岩石および間隙中への拡散、ろ過、沈澱、化学的置換等がある¹⁴⁾。吸着にはイオン交換による吸着、錯生成による吸着、物理的吸着等があり、Cs⁺、Sr²⁺、Co²⁺などの陽イオンは、主としてイオン交換反応により、吸着、脱着を繰り返しながら移行すると考えられている⁶⁾。

遅延を表す指標として、Retardation factor (R_f : 遅延係数) がよく用いられる。これは、水の移動速度に対する核種の移動速度の比として定義される。すなわち、破碎帯内の水の水速を v_w とすれば、核種の実験の移動速度は v_w/R_f である。また、吸着の反応が可逆的で、その反応が平衡状態に達している場合、固相側への吸着量と液相側への残存量の比、すなわち Distribution coefficient (Kd : 分配係数) を用いて、核種移行特性を定量化することもできる。後述するように、これら2つの値は結び付けることができる。

Kd および R_f を求める代表的実験手法は、それぞれバッチ法およびカラム法である。バッチ法では、対象核種を含んだ溶液中に一定量の岩石粒を入れ、岩石への吸着量等から Kd を求める。カラム法では岩石粒（あるいは岩石コア）をカラムに詰めて、溶液を瞬間あるいは連続注入することにより、対象核種の岩石粒中における移動速度等から R_f を求め、 R_f から Kd を算出する。ここで、 Kd および R_f について簡単に説明する。

① 分配係数 (Kd) と分配比 (Rd)

固相への吸着が可逆的な反応のみにより起こり、それが平衡に達していることが確認された場合、

固相中の核種濃度 (Ci/g) /

液相中の核種濃度 (Ci/ml)

と定義される値が Kd である。その単位は ml/g となる。上記の条件が確認されない場合は Distribution ratio (Rd : 分配比) として表す¹⁴⁾。これらの値は、核

種と岩石の種類だけでなく、共存イオン^{6),7)}、pH⁸⁾、核種の濃度、温度等の影響を受け、また平衡濃度までの到達時間も異なる^{4),13),14),16)}。

② 遅延係数 (R_f)

前述したように、 R_f は次式で定義される。

$$R_f = T_t / T_w = v_w / v_t$$

ここに T_w : ある距離 L に対する水の到達時間

T_t : 距離 L に対する核種の到達時間

v_w : 水の水速

v_t : 核種の速度

平衡時の液相および固相中の核種の濃度 C_w および C_{sd} は

$$C_w = a_w / V_w \quad \text{および} \quad C_{sd} = a_s / M_s$$

ここに a_w : 液相中の核種の量 V_w : 液相の体積

a_s : 固相中の核種の量 M_s : 固相の体積

となる。平衡時におけるカラム内の a_w , a_s は、それぞれ核種の液相中の容量および固相の吸着容量を意味する。例えば、カラムに一定濃度 C_0 の核種を流量 q で連続注入し、カラム内が平衡状態になった場合、非吸着性の核種では溶液中の濃度は $C_0 = C_w$ 、固相中の濃度は 0 である。吸着性の核種では、溶液中の濃度は $C_0 = C_w$ で、固相中の濃度は C_{sd} (a_s / M_s) となり、カラム内では吸着分の容量が増加する。核種のカラム外への流出および固相からの核種の脱着がカラム内が平衡に達してから起こると考えると、両者の核種のカラム内滞留時間はそれぞれ

$$T_w = a_w / q, \quad T_t = (a_w + a_s) / q$$

となる。ゆえに、 R_f は次式に変換できる。

$$R_f = T_t / T_w = 1 + a_s / a_w$$

a_s / a_w を Kd , ρ (固相の密度), θ (カラム内の間隙率) で表すと次式となる。

$$\begin{aligned} a_s / a_w &= (M_s / V_s) \cdot (a_s / M_s) \cdot (V_w / a_w) \cdot (V_s / V_w) \\ &= \rho \cdot Kd \cdot (1 - \theta) / \theta \end{aligned}$$

ここに、 $\rho = M_s / V_s$, $Kd = C_{sd} / C_w = (a_s / M_s) \cdot (V_w / a_w)$

$\theta = V_w / (V_w + V_s)$ V_s : 固相の体積

である。これから R_f は、

$$R_f = 1 + \rho \cdot Kd \cdot (1 - \theta) / \theta \quad (1)$$

となり、 R_f と Kd が関係付けられる。

この R_f から流れが存在する系での Kd すなわち Kd_{col} を算出し、バッチ実験で得られた Kd_{bat} と比較検討する。これらの値は、厳密には分配比 (Rd) と表すべき

ものであるが、本研究では、 Kd_{col} および Kd_{bat} と書くことにする。

2. 岩石試料

岩石試料は、茨城県稲田において加熱特性試験等¹⁵⁾を実施した試験坑の破碎帯部および健岩部から採取した。試験場一帯には、正長石、斜長石、石英、黒雲母を主成分とする粗粒黒雲母花崗岩が広く分布する。本花崗岩体の生成年代は約6000万年前、白亜紀から古第三紀にかけた時期であるとされている¹⁵⁾。試験坑内の破碎帯部(15 cm)は幅1 mm程度の白色鉱物を伴い、ハンマーで砂状から細片状に砕ける。破碎帯で採取した破碎花崗岩の有効間隙率は平均3.8%である。健岩部の花崗岩は非常に堅硬かつ新鮮なもので、大塊状を呈し、割れ目は良く密着し、その面に沿う風化はない。また、ハンマー打撃により澄んだ音を出す。この花崗岩の平均的な物性値は、一軸圧縮強度150~200 MPa、有効間隙率0.7~1.0%、密度2.6 g/cm³である。

採取した岩石試料をジョークラッシャーで粉砕し所定の粒度に調整した後、超音波洗浄を行って実験に使用した。破碎花崗岩の岩石粒は茶褐色に変質し、表面が粗く脆い。新鮮な花崗岩は表面が滑らかで堅い。新鮮な花崗岩石粒および破碎花崗岩石粒の超音波洗浄ならびに未洗浄の試料についてX線回折を行ったところ、破碎花崗岩石粒の洗浄試料は東沸石を、未洗浄試料は東沸石およびモンモリロナイトを含んでいたが、新鮮な花崗岩は両者とも含んでいなかった。また、偏光顕微鏡観察では、破碎花崗岩は新鮮な花崗岩に比べて長石類に変質部が認められ、全体的にmicrofissureが卓越している。X線回折では破碎花崗岩に東沸石が存在することがわかったが、鏡下では構成鉱物中には東沸石が認められなかった。これは東沸石が破碎帯中の亀裂表面に生成し、薄片上に捕えることができなかったためと思われる。

3. 実験

3種類の実験を行った。すなわち、¹³⁷Csを用いたバッチ実験、Csの安定同位体(非放射性核種)を用いたカラム実験、および¹³⁴Cs含有模擬廃棄物ガラス固化体からの浸出液を使用したカラム実験である。実験に使用した地下水は、筑波山の地表下250 m(霞ヶ浦用水筑波1号トンネル内)から採取したものである。地下水の成分を表-1に示す。以下に、実験内容、装置および測定方法について述べる。

3.1 バッチ実験

このバッチ実験では、岩石粒の粒径および地下水成分

表-1 地下水成分表

単位 mg/l

NH ₄	< 0.1	全 Cr	< 0.1	PO ₄	< 0.5
Na	19.2	Ni	< 0.1	全 Si	7.0
K	0.7	Al	< 0.1	溶存 Si	6.9
Ca	5.5	HCO ₃	47.0	溶存酸素	9.3
Mg	< 0.1	SO ₄	8.3	KMnO ₄ ショウヒ	< 5.0
全 Fe	< 0.1	Cl	4.7		
全 Mn	< 0.1	NO ₃	0.7		
pH 8.4 導電率 125 μ S/cm Eh* +379 mV pH* 8.7					
水温*15.3°C *現場計測					

の Kd への影響について検討し、破碎花崗岩の吸着特性を求めた。実験条件は次のとおりである。

岩石試料：破碎花崗岩および新鮮花崗岩(ともに稲田産)、超音波洗浄(純水中)で微粉末を懸濁しなくなるまで除去した試料および未洗浄の試料。

粒径：4.0~6.0 mm および0.25~0.5 mm

岩石粒重量：1.0 g

水溶液：純水製造装置(Millipore製)で製造した純水(pH 6.8~7.0)および地下水(pH 7.8) 30.0 mlに、¹³⁷Cs濃度が1.1 ppb(8.0×10^{-9} mol/l)となるように¹³⁷CsNO₃溶液を加えたもの。¹³⁷CsNO₃溶液を加えることによるpHの変化はなかった。

岩石試料と水溶液をガラス製の三角フラスコに入れて、時々振とうしながら所定の期間(7日、27日、60日、80日)経過後、溶液の0.5 mlを採取し、微粒子等を除去するために孔径が0.45 μ mのフィルター(Millipore製)でろ過した後、ろ液中の¹³⁷Csの β 線をNaIシンチレーションカウンターで測定した。なお、分画分子量10000のフィルター(Millipore製)をも使用してろ過の効果を比較した結果、孔径0.45 μ mのフィルターで微粒子が完全に除去されていることを確認した。

次に、岩石重量とCs溶液とを変えた実験を行った。この条件は、次項で述べる非放射性セシウムを使用したカラム実験での条件と同じである。

岩石試料：破碎花崗岩および新鮮花崗岩(ともに稲田産)。試料は、両者とも超音波洗浄を行った後使用した。

粒径：4.0~6.0 mm

岩石重量：170 g

水溶液：CsNO₃水溶液(128 ml)に¹³⁷Cs 2.8 μ Ciをキャリアとして加えたもの。Cs濃度は7.81 ppmである。pHは0.1N NaOHと0.1N HClを使って6.2から7.0に調整した。

1. カラム 2. ローラーポンプ 3. 瞬間注入器
4. 天びん 5. フラクションコレクター

図-1 カラム実験装置

濃度測定は、0.1 ml ずつ採取した上澄み液中の¹³⁷Csの放射能をNaI シンチレーションカウンターで測定した。

3.2 非放射性セシウムを使用したカラム実験

本実験の目的の1つは、バッチ実験で得られた結果をカラム実験と比較することである。もう1つの目的は、ホットカラム実験の実験方法の確認および装置の予備試験である。

カラム実験装置の概略を図-1に示す。流量制御は、ローラーポンプ (Pa, Pb) で行った。流量は、それぞれ0.01~0.10 ml/min および0.10~1.00 ml/min である。実験では、目的の流量により Pa, Pb を切り替えた。本実験では、主として約0.17 ml/min (流速約 2.0×10^{-5} m/s) とした。これは岩石試料を採取した試験坑内の破砕帯中の流速 ($2.8 \times 10^{-5} \sim 3.3 \times 10^{-5}$ m/s)¹⁵⁾ と同程度である。

岩石試料は、予め飽和湿潤状態にしてカラムに充填し、カラム内の空気を抜きながら純水で満たした後、実験を開始した。

純水にCsNO₃を加え所定の濃度にした溶液をカラム上部より連続流入させ、カラム下部からの流出液をフラクションコレクター (20分間隔で採取) で連続採取し、原子吸光分析器 (島津製) でCsの濃度測定を行った。以下に、実験条件を示す。

岩石試料 : 新鮮花崗岩 (稲田産)
粒径 : 4.0~6.0 mm
岩石の比重 : 2.62

表-2 ガラス形成材および模擬廃棄物の組成

成分	重量比 (wt%)	使用試薬
ガラス形成材の組成		
SiO ₂	45.20	SiO ₂
B ₂ O ₃	13.90	Na ₂ B ₄ O ₇
Al ₂ O ₃	4.90	Al(OH) ₃
Na ₂ O	9.80	Na ₂ CO ₃
CaO	4.00	CaCO ₃
Li ₂ O	2.00	Li ₂ CO ₃
ZnO	2.50	ZnO
模擬廃棄物の組成		
SeO ₂	0.02	SeO ₂
Rb ₂ O	0.12	RbNO ₃
SrO	0.34	Sr(NO ₃) ₂
Y ₂ O ₃	0.20	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
ZrO ₂	1.65	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
MoO ₃	1.74	H ₂ MoO ₄ ·H ₂ O
MnO ₂	0.21	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
RuO ₂	0.92	RuCl ₃ ·3H ₂ O
Ag ₂ O	0.03	AgNO ₃
CdO	0.03	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
SnO ₂	0.02	SnCl ₄ ·5H ₂ O
Sb ₂ O ₃	0.00	SbCl ₃
TeO ₂	0.23	TeO ₂
Cs ₂ O	0.98	CsNO ₃
BaO	0.63	Ba(NO ₃) ₂
La ₂ O ₃	0.51	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
CeO ₂	1.91	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Pr ₆ O ₁₁	0.50	Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Nd ₂ O ₃	1.65	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Sm ₂ O ₃	0.33	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Eu ₂ O ₃	0.06	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Gd ₂ O ₃	0.04	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
P ₂ O ₅	0.30	H ₃ PO ₄
Fe ₂ O ₃	0.70	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Fe ₂ O ₃	2.20	Fe ₂ O ₃
Cr ₂ O ₃	0.50	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
NiO	0.40	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
ZrO ₂	1.00	ZrO ₂
Ru	0.12	Ru
Rh	0.15	Rh
Pb	0.43	Pb
計	100.00	

カラム内の間隙率 : 0.50

カラム内の平均密度 : 1.81 g/cm³

岩石重量 : 170 g

溶液濃度 : 10 ppm (Cs⁺), pH 7.0

カラム寸法 : 内径1.9 cm, 長さ47 cm

3.3 ¹³⁴Cs 含有浸出液を使用したカラム実験

高レベル廃棄物ガラス固化体からの浸出液には種々の

元素が存在する。本実験は、浸出液に含まれるいろいろなイオンの共存下でのCsの移行特性を評価し、Cs単独のコールドカラム実験(3.2項)との比較検討をするために行った。模擬廃棄物ガラス固化体のガラス形成材および模擬廃棄物の組成は、それぞれCOGEMA(フランス原子燃料公社)およびJW-A(日本原子力研究所)仕様である。組成を表-2に示す。なお、ガラス組成のうち ^{134}Cs 以外の核種は、非放射性核種を使用している。

浸出液は、WASTEF(日本原子力研究所, Waste Safety Testing Facility)セル内の浸出液製造装置を用いて製造した。この浸出液は、ガラス固化体を0.7~4.0 mmに粉碎し、地下水中に室温で140日間浸漬させて製造したもので、放射能濃度は約1 nCi/ml, pHは6.4であった。

(1) カラム内の ^{134}Cs 濃度分布

新鮮(Gf)および破碎(Gc)花崗岩の2種類について、カラム内の ^{134}Cs 濃度分布を測定した。以下に、実験条件を示す。

模擬ガラス固化体：重量 161.7 g,

^{134}Cs 0.137 mCi/g-ガラス

浸出液量：10.0 l

実験前の浸出液の放射能濃度：

1.01 nCi/ml, pH 6.4 (Gf),

1.27 nCi/ml, pH 6.4 (Gc)

岩石試料：稲田産花崗岩 4.0~6.0 mm

比 重：Gf 2.59, Gc 2.42

カラム内の間隙率：Gf 0.49, Gc 0.46

カラム内の平均密度：Gf 1.81 g/cm³ Gc 1.77 g/cm³

流 量：Gf 0.176 ml/min (流速 2.08×10^{-5} m/s)

Gc 0.175 ml/min (流速 2.20×10^{-5} m/s)

浸出液の流出時間：Gf 24.0 h, Gc 43.6 h

カラム中の ^{134}Cs 濃度分布は、浸出液を流した後カラムを1 cm ずつに切断して自然乾燥させ、そこから岩石粒を2 g 採取し、NaI シンチレーションカウンタを使用して測定した。

(2) 新鮮な花崗岩に対するカラム流出液中のCsとSrの濃度分布

流出液中の濃度分布を求める実験は、 ^{134}Cs とSrについて新鮮な花崗岩に対してのみ行った。実験条件は、前項のカラム内の ^{134}Cs 濃度分布を求めたGfと同様であり、実験装置および流出液の採取方法は、非放射性核種を用いたカラム実験(3.2項)に準拠した。ただし、流出時間は、約385時間(16日間)であった。Srの濃度(初期濃度120 ppb)は、原子吸光分光光度計(島津製グラファイト炉)で測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 バッチ実験による ^{137}Cs の花崗岩への吸着

Csの花崗岩へのバッチ実験から得られた分配比を表-3および図-2に示す。この結果において、No. 10の未洗浄試料の Kd_{bat} が高いのは、岩石試料の項にも述べたようにモンモリロナイトおよび東沸石が認められるた

表-3 ^{137}Cs の花崗岩に対するバッチ吸着実験の結果^{a)}

粒径 (mm)	超音波洗浄の有無 ^{b)}	溶媒	実験番号 ^{c)}	試料	分配比 $Rd(\text{ml/g})$			
					7	27	60	80 (Day)
4.0～6.0	洗 浄	純 水 ^{c)}	1	新鮮	60	110	140	130
			2	破碎	2300	6300	10000	10300
		地下水 ^{d)}	3	新鮮	30	50	70	70
			4	破碎	440	1100	2400	2100
0.25～0.50		純 水 ^{c)}	5	新鮮	160	240	270	240
			6	破碎	2500	8800	12800	12100
		地下水 ^{d)}	7	新鮮	120	160	190	160
			8	破碎	1900	4400	10600	9500
	未 洗 浄		9	新鮮	140	200	240	200
			10	破碎	8100	26400	47000	57900

a) 固液比は1:30

b) 純水中で懸濁しなくなるまで洗浄することにより、粘土鉱物が除去される。

c) 純水製造装置(Millipore製)を使用して製造。

d) 霞ヶ浦用水筑波1号トンネル内(筑波山の地表面250 m)より採取。成分は表-1に示す。

e) 図-3中の番号に一致。

図-2 分配比の時間変化

め、これらに吸着したためと思われる。洗浄して粘土鉱物を除去した他の破碎花崗岩においても、新鮮な花崗岩に比較して Kd が非常に大きい。洗浄した破碎花崗岩では、X線回折結果(図-3参照)では粘土鉱物はないが、束沸石が認められた。したがって、洗浄した破碎花崗岩では、束沸石および長石類の変質部に吸着したと思われる。これに関しては、今後さらに検討する必要がある。

No. 3, 4, 10を除けば新鮮、破碎花崗岩それぞれにおいて、 Kd_{bat} は岩石粒の粒径や液相の種類にはほとんど影響されず、オーダー的にはよく似た値をとるが、表-4に示すように、モンモリロナイトおよび沸石の有無により Kd_{bat} に差がある。また、地下水中には、純水中に比べて Kd_{bat} は No. 3, 4 のように小さい。これは、地下水中の Na イオンが 19 ppm と高く、Cs は Na イオンと競合して吸着座を奪われるためであろう⁷⁾。また、岩石の粒径が大きいほど、すなわち比表面積が小さいほど Kd_{bat} が小さいことから、岩石粒の比表面積から求める分配係数 (Ka)¹⁴⁾ も考慮にいれなければいけないことを示唆している。しかし、比表面積の測定は難しく誤差も大きいため、比表面積分配係数を求める実験はあまり行われていない。ここでは、固液比を一定にして岩石粒の単位重量当りの吸着量から求める Kd で比較検討した。

図-3 X線回折結果

表-4 花崗岩の吸着特性の比較

試料	モンモリロナイトの有無	沸石の有無	粒径の大小	溶媒の種類	60日 Kd_{bat}
洗浄	新鮮	×	大	純水	140
		×	大	地下水	70
		×	小	純水	270
		×	小	地下水	190
	破碎	○	大	純水	10,000
		○	大	地下水	2,400
		○	小	純水	12,800
		○	小	地下水	10,600
未洗浄	新鮮	×	小	地下水	240
	破碎	○	小	地下水	47,000

バッチ実験で破碎花崗岩の核種保持能力が高いことがわかったが、次にこれをカラム実験で確認する。

浸出液を使用したカラム実験の条件は、以上のバッチ実験のNo. 3, 4の条件に相当する。この条件では Kd_{bat} が最も小さく、核種移行が他の条件と比較して最も速いと想像できる。

4.2 カラム実験による花崗岩の核種移行特性

カラム実験から得られる Breakthrough Curve を移流・分散を考慮した一次元核種移行方程式でフィットすることにより、遅延係数 (R_f) と分散係数 (D) を求めることができる。この R_f から (1) 式により Kd_{col} を算出し、 Kd_{bat} と比較する。

今回の実験に用いた溶液の Cs 濃度範囲では D , R_f は Cs 濃度に依存せず一定である¹³⁾。この条件で次の一次元核種移行方程式を解く。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R_f} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v}{R_f} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} t \leq 0, x \geq 0, C &= 0 \\ t > 0, x = 0, C &= C_0 \\ t > 0, x = \infty, C &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、 C : 液相中の Cs 濃度 v : 溶液の平均流速

C_0 : Cs 溶液の初期濃度

(2) 式の解は (4) 式となる¹⁷⁾。

$$\begin{aligned} C/C_0 = & 1/2 \operatorname{erfc} \{ (x - vt/R_f) / (2\sqrt{Dt/R_f}) \} \\ & + 1/2 \exp(vx/D) \operatorname{erfc} \{ (x + vt/R_f) / (2\sqrt{Dt/R_f}) \} \end{aligned} \quad (4)$$

ここに、 x : カラムの流入端からの距離 t : 流出時間

(4) 式の C , C_0 , x , v , t に値を与え、 R_f , D を少しず

図-4 Cs^+ の新鮮花崗岩に対する Breakthrough Curve

つ変化させて最小二乗法により R_f , D を決定した。この R_f を (1) 式に与え、流れがある系での Kd すなわち Kd_{col} を求めた。このようにして得られた各実験結果を表-5に示す。

4.2.1 非放射性セシウムを使用したカラム実験

実験結果を図-4に示す。図中の実線は (4) 式を適用して求めた Breakthrough Curve であり、この結果を表-5のゴールドカラム法の項に示す。ここで得られた Kd_{col} (3 ml/g) とバッチ実験から得られた Kd_{bat} (60~140 ml/g) を比較すると、1~2 オーダーの差がある。

4.2.2 浸出液を使用したカラム実験

新鮮な花崗岩についてカラム内および流出液中の ^{134}Cs と Sr の濃度分布を (4) 式に適用した。破碎花崗岩については、カラム内濃度分布のみを (4) 式に適用した。ただし、カラム内濃度分布に関しては、吸着量が最も大きい区間を吸着が平衡に達していると仮定し、吸着した ^{134}Cs の吸着量を S とすれば $S = Kd_{Cs} \cdot C$

表-5 各試験法から得られた結果

実 験 方 法		岩石粒試料	$Kd(ml/g)$	R_f	$D(m^2/s)$
バ ッ チ 法		新鮮花崗岩	26 ^{a)}	70 ^{b)} ~140 ^{c)}	—
		破碎花崗岩	220 ^{a)}	2,400 ^{b)} ~10,000 ^{c)}	—
コールドカラム法		新鮮花崗岩	3.0	8.0	2.0 ($\times 10^{-6}$)
ホット カラム法	カラム内濃度分布	新鮮花崗岩	4.7	13.6	2.0 ^{d)} ($\times 10^{-6}$)
		破碎花崗岩	27.5	80.0	0.1 ^{e)} ($\times 10^{-6}$)
	カラム流出液濃度分布	新鮮花崗岩	4.2	12.0	2.0 ($\times 10^{-6}$)

a) 非放射性セシウムを使用(接触時間5日間 固液比1:0.75)

b) 地下水中(接触時間60日間 固液比1:30)

c) 純水中(接触時間60日間 固液比1:30)

d) D を $2 \times 10^{-6} m^2/s$ に固定

e) best fit させて得られた値

図-5 ^{134}Cs , Sr^{2+} の新鮮花崗岩に対する Breakthrough Curve

(C :カラム内の溶液濃度)として解析を行った。(0~1 cm 区間は, mechanicalな問題で吸着量が小さいと思われるため, 1~2 cm 区間の吸着量の値で正規化を行った。)以下に, ^{134}Cs および Sr のカラム実験の結果について述べる。

^{134}Cs および Sr のカラム実験結果を図-5 に示す。図中の実線は, (4) 式を適用して求めた Breakthrough Curve である。それから得られた Cs の R_f , D の値を表-5 に示す。 ^{134}Cs の実験データと Breakthrough Curve はよく一致している。本実験での条件はコールドカラム実験での条件と同じである。 Cs の分散係数 (D) の値は $2 \times 10^{-6} m^2/s$ となり, これはコールドカラム実験から得られた D の値に等しく, 再現性が認められた。また, R_f もほぼ等しい値となった。 Sr の D の値は $1.0 \times 10^{-5} m^2/s$ となり, ^{134}Cs と比較すると大きい。また, Sr の R_f は1.3で, これはほとんど吸着していないこと

図-6 新鮮花崗岩石粒を充填したカラム内での ^{134}Cs の濃度分布 図-7 破碎花崗岩石粒を充填したカラム内での ^{134}Cs の濃度分布

を示している。 Sr では測定誤差が大きいので, これらの値は参考値にとどめておく。

図-6, 7 にそれぞれ新鮮な花崗岩と破碎花崗岩に対する ^{134}Cs のカラム内濃度分布および解析結果を示す。破線は, D を2つの Breakthrough Curve (図-4 および図-5) から得られた $2.0 \times 10^{-6} m^2/s$ (表-5 参照) に固

定し、 R_f のみを変数として誤差が最小になる曲線求めた。実線は best fitting である。

図-6の新鮮な花崗岩は、実験値に良く一致している。図-7の破碎花崗岩では、カラム上部より約10 cmの区間内に吸着している。解析解は、新鮮な花崗岩の実験と粒度・流速などが同一であるので、当初 D を $2.0 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{sec}$ に固定して解析を試みたが、実験値との誤差が大きいため、 D を変数として解析を行った。 D が $1.0 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ と小さい値が得られたが、原因は不明である。

以上のカラム実験結果を考察すると、バッチ実験から求められた Kd_{bat} に比べて、カラム実験から得られた Kd_{col} は小さい値となった。これは、固・液相間の濃度平衡が瞬間的に達成されていないためと考えられる^{2),8)}。しかしながら新鮮花崗岩では、カラム実験値と瞬時平衡を仮定した一次元核種移行方程式を使用して求めた解析値とは良く一致している。

5. ま と め

本実験結果から、Csの核種移行特性について次のような知見が得られた。

- (1) バッチ実験によれば、破碎帯を形成する岩石は新鮮な岩石よりも分配係数が1~2オーダー大きくなる。これは、モンモリロナイトおよび束沸石などの吸着容量の大きな鉱物に起因していると思われる。破碎帯では周辺岩盤に比べて地下水の流速が速く、遅延効果がないように思われがちだが、分配係数は新鮮な花崗岩よりも大きいので遅延効果が周辺岩盤よりもあることがわかった。
- (2) 非放射性核種を使用したカラム実験および浸出液を使用したカラム実験において、新鮮な花崗岩に対しては、流出液中およびカラム中のCsの濃度分布は、ともに吸着に瞬時平衡を仮定した一次元核種移行方程式で記述できることにより、新鮮花崗岩に対するCsの吸着は瞬時平衡を仮定してもよいことがわかった。

破碎花崗岩中のCsの移行は、吸着に瞬時平衡を仮定した一次元核種移行方程式では予測できないことがわかった。

今後の研究課題としては、破碎花崗岩は二次鉱物の生成により吸着特性が新鮮な花崗岩とは異なることから、吸着速度の異なる複数のサイトが存在する可能性などを考慮した解析について検討する必要がある。

また、種々の条件が異なる破碎帯の試料を使用した実験とその吸着機構の解明および流速が比較的速い場合のカラム実験方法を検討すること、さらに、破碎帯の割れ

目面を持つ岩石コアを使用したシングルフラクチャーモデルでの実験が必要であると考えられる。

参考文献

- 1) SRIDHAR, KOMARNENI and RUSTUM, ROY (1982): Tailormade mixtures of zeolites and clays, Scientific Basic for Nuclear Waste Management II, pp. 411-418.
- 2) 武部慎一, 山本忠利, 和達嘉樹 (1982): 通気砂層における放射性核種の移動と分布 (I), 保健物理, 17, pp. 437-442.
- 3) 大貫敏彦, 和達嘉樹 (1983): 砂層におけるCs-137の移動, 日本原子力学会誌, Vol. 25, No. 6, pp. 74-81.
- 4) H. R. FUENTES, et al. (1985): Nonequilibrium sorptive behavior of cobalt, cesium and strontium on Banddelier Tuff: Experiments and Analysis, Waste Management' 85, Vol. 3, pp. 175-181.
- 5) MANSON BENEDICT, et al. (1984): 清瀬量平訳, 原子力化学工学 第IV分冊, 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 日刊工業新聞社.
- 6) 筒井天尊, 西牧研社 (1975): 放射性廃棄物地中処分の安全性の評価に関する研究 (I), 保健物理, 10, pp. 79-86.
- 7) 筒井天尊, 西牧研社 (1975): 放射性廃棄物地中処分の安全性の評価に関する研究 (II), 保健物理, 10, pp. 203-210.
- 8) 福井正美, 桂山孝典 (1978): 飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究 (III), 保健物理, 13, pp. 93-101.
- 9) 山本忠利, 武部慎一, 和達嘉樹 (1982): 通気層における放射性核種の挙動, 保健物理, 17, pp. 3-9.
- 10) 大貫敏彦, 武部慎一, 山本忠利, 和達嘉樹 (1983): 通気砂層における ^{85}Sr と ^{137}Cs の移動に及ぼす間隙水の流速の影響, 保健物理, 18, pp. 11-16.
- 11) 大貫敏彦 他 (1984): 帯水砂層における放射性核種(^{60}Co , ^{85}Sr , および ^{137}Cs)の移動, 保健物理, 19, pp. 13-18.
- 12) 山形 茂 他 (1981): 花崗岩と水におけるセシウムの分配係数に関する研究 (速報), JAERI-M 9432.
- 13) R. J. SERNE and J. F. RELYEA (1982): The status of radionuclide sorption-desorption studies performed by the WRIT Program, Pacific Northwest Laboratory, PNL-3997.
- 14) OECD NUCLEAR ENERGY AGENCY (1983): Sorption modelling and measurement for nuclear waste disposal studies, Summary of an NEA Workshop.
- 15) 熊田政弘 他 (1986): 花崗岩盤中における原位試験 JAERI-M 86-044.
- 16) 佐伯誠道編 (1984): 環境放射能, ソフトサイエンス社, pp. 146-177.
- 17) JACOB BEAR (1972): Dynamics of fluids in porous media, Chapter 10, Hydrodynamic Dispersion, pp. 579-663.

(1990年6月21日受付, 1990年11月27日受理)