



Title	微量無機イオン種の地中移行に関する基礎的研究
Author(s)	五十嵐, 敏文
Citation	北海道大学. 博士(工学) 乙第4956号
Issue Date	1996-03-25
DOI	10.11501/3112146
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/20145
Type	theses (doctoral)
File Information	igarashi.pdf



[Instructions for use](#)

微量無機イオン種の地中移行に関する
基礎的研究

1996年3月

五十嵐 敏文

微量無機イオン種の地中移行に関する
基礎的研究

1996年3月

五十嵐 敏文

目 次

第1章 序 論	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 本研究の背景と目的	2
1.2.1 低レベル放射性廃棄物埋設事業とその安全評価方法の概要	2
1.2.2 石炭灰埋立処分の概要と処分の考え方	5
1. 3 微量無機イオン種の吸着・移行に関する従来の研究	7
1. 4 本研究の構成と内容	8
<参考文献>	10
第2章 放射性廃棄物起源無機イオン種の地中移行特性	13
2. 1 はじめに	13
2. 2 室内バッチおよびカラム試験による無機陽イオン種の吸着・移行	13
2.2.1 Srの吸着・移行特性	13
2.2.2 Coの吸着・移行特性	33
2. 3 不飽和ローム層を対象としたフィールド試験による無機陽イオン種の吸着・移行	49
2.3.1 試験サイトの概要	49
2.3.2 フィールド試験および室内バッチ試験の方法	52
2.3.3 非吸着性トレーサの降下浸透特性	56
2.3.4 吸着性トレーサの降下浸透特性	64
2. 4 まとめ	76
<参考文献>	81
第3章 石炭灰起源無機イオン種の地中移行特性	87
3. 1 はじめに	87
3. 2 室内バッチおよびカラム試験による無機陰イオン種の吸着・移行	87
3.2.1 Bの吸着・移行特性	87
3.2.2 Crの吸着・移行特性	95
3.2.3 Asの吸着・移行特性	103
3. 3 大型ライシメータを用いた石炭灰層を含む多層地盤中の無機陰イオン種の吸着・移行	111

3.3.1	ライシメータ試験の概要	113
3.3.2	ライシメータ試験における水分流動・溶質移行解析手法	117
3.3.3	ライシメータ試験の結果	117
3.4	まとめ	136
	<参考文献>	138
第4章	吸着パラメータの簡易測定法の検討	143
4.1	はじめに	143
4.2	自然環境中の安定同位元素の固液相濃度比からの分配係数測定法	143
4.3	放射性核種の分配係数と安定同位元素の固液相濃度分配比との比較	144
4.3.1	バッチ試験による放射性Srの分配係数と安定Srの固液相濃度分配比との関係	144
4.3.2	フォールアウト ⁹⁰ Srの分配係数と安定Srの固液相濃度分配比との比較	152
4.3.3	バッチ試験による放射性Co, Csの分配係数と安定Co, Csの固液相濃度分配比との関係	157
4.4	まとめ	165
	<参考文献>	167
第5章	廃棄物埋設・埋立地を模擬した地中環境における無機イオン種の移行評価	169
5.1	はじめに	169
5.2	放射性廃棄物埋設地における ⁹⁰ Srの地中移行評価	170
5.2.1	放射性廃棄物埋設地の条件	170
5.2.2	埋設地周辺の地下水流動解析と ⁹⁰ Srの地中移行解析結果	172
5.3	石炭灰埋立地におけるCrの地中移行評価	176
5.3.1	石炭灰埋立地の条件	176
5.3.2	石炭灰模擬埋立地周辺の地下水流動解析とCrの溶出・移行解析結果	180
5.4	まとめ	180
	<参考文献>	185
第6章	結論	186
	<謝辞>	188

記号表

a	: 定数 (選択係数に相当する) (—)
A	: 放射性核種の液相濃度 (Bq/ml)
A_i	: 放射性核種の初期液相濃度 (Bq/ml)
a_m	: 分子拡散係数 (cm^2/s)
b	: 定数 (≈ 1) (—)
C	: 溶質の液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_0	: 溶出濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
$C_{0\text{Sr}}$: 添加安定Sr濃度 (mg/ml, mg/l)
C_A	: A イオンの液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{As}	: Asの液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_B	: B イオンあるいはホウ素(B)の液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{B0}	: ホウ素(B)の流入濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{Ca}	: Caの液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{Ca0}	: Caの流入濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{Cl}	: Clの液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{Cl0}	: Clの流入濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{Co}	: Coの液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{Cr}	: Crの液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_D	: 重水の投入濃度 (ppm)
C_i	: 溶質の初期液相濃度あるいは i イオンの液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{in}	: 流入濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_j	: j イオンの液相濃度 (meq/ml)
C_{Mg}	: Mgの液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{Mg0}	: Mgの流入濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{Sr}	: Srの液相濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
C_{Sr0}	: Srの流入濃度 (mg/ml, mg/l, meq/ml)
D	: 分散係数 (cm^2/s)
D_i	: i イオンの分散係数 (cm^2/s)
D_L	: 縦方向 (流れ方向) の分散係数 (cm^2/s)
D_T	: 横方向 (流れと垂直方向) の分散係数 (cm^2/s)
f	: 間隙率 (—)
h	: サクション圧 (cm)
H	: 全水頭 (cm)
k	: 不飽和透水係数 (cm/s)
k_1	: 易溶出成分の溶出速度定数 (h^{-1})
k_2	: 難溶出成分の溶出速度定数 (h^{-1})
k_{Co}	: Coの不可逆吸着に関する反応速度定数 (s^{-1})
k_i	: 成分 i の不可逆吸着に関する反応速度定数 (s^{-1})

- K_{ij} : 透水係数成分 (cm/s)
 K_L : ラングミュア式における吸着エネルギーに関する定数 (1/mg)
 K_B^A : Bイオンに対するAイオンの選択係数 (-)
 K_{Ca}^{Cs} : Ca^{2+} に対する Cs^+ の選択係数 (-)
 K_{Ca}^{CsE} : 固相交換性Csに関する Ca^{2+} に対する Cs^+ の選択係数 ($(ml/g)^{1/2}$)
 K_{Ca}^{CsT} : 固相全量Csに関する Ca^{2+} に対する Cs^+ の選択係数 ($(ml/g)^{1/2}$)
 K_{Ca}^{Co} : Ca^{2+} に対する Co^{2+} の選択係数 (-)
 K_{Ca}^{CoE} : 固相交換性Coに関する Ca^{2+} に対する Co^{2+} の選択係数 (-)
 K_{Ca}^{CoT} : 固相全量Coに関する Ca^{2+} に対する Co^{2+} の選択係数 (-)
 K_{Ca}^{Sr} : Ca^{2+} に対する Sr^{2+} の選択係数 (-)
 K_{Ca}^{SrE} : 固相交換性Srに関する Ca^{2+} に対する Sr^{2+} の選択係数 (-)
 K_{Ca}^{SrT} : 固相全量Srに関する Ca^{2+} に対する Sr^{2+} の選択係数 (-)
 K_j^i : jイオンに対するiイオンの選択係数 (-)
 K_{Mg}^{Ca} : Mg^{2+} に対する Ca^{2+} の選択係数 (-)
 K_{Mg}^{Co} : Mg^{2+} に対する Co^{2+} の選択係数 (-)
 K_{Mg}^{Sr} : Mg^{2+} に対する Sr^{2+} の選択係数 (-)
 K_d : 分配係数 (ml/g)
 K_{d60} : 安定Coと共存した系での放射性 ^{60}Co 分配係数 (ml/g)
 K_{d85} : 安定Srと共存した系での放射性 ^{85}Sr 分配係数 (ml/g)
 K_{d137} : 安定Csと共存した系での放射性 ^{137}Cs 分配係数 (ml/g)
 K_d^A : Aイオンの分配係数 (ml/g)
 K_d^{As} : As分配係数 (ml/g)
 K_d^B : Bイオンあるいはホウ素(B)の分配係数 (ml/g)
 K_d^{Ca} : Ca分配係数 (ml/g)
 K_d^{Cl} : Cl分配係数 (ml/g)
 K_d^{Co} : Co分配係数 (ml/g)
 K_{dco} : 放射性Coと共存した系での安定Co分配係数 (ml/g)
 K_d^{Cr} : Cr分配係数 (ml/g)
 K_{dcs} : 放射性Csと共存した系での安定Cs分配係数 (ml/g)
 K_{dE} : 交換性成分分配係数 (ml/g)
 K_{dE}^{Ca} : 固相交換性Caに関する分配係数 (ml/g)
 K_d^i : iイオンの分配係数 (ml/g)
 K_d^j : jイオンの分配係数 (ml/g)
 K_d^{Mg} : Mg分配係数 (ml/g)
 K_{ds} : 放射性Srと共存した系での安定Sr分配係数 (ml/g)
 K_d^{Sr} : Sr分配係数 (ml/g)
 K_{dT} : 全量成分分配係数 (ml/g)
 K_{dT}^{Co} : Coの全量成分分配係数 (ml/g)
 K_{dT}^{Cs} : Csの全量成分分配係数 (ml/g)
 K_{dT}^{Sr} : Srの全量成分分配係数 (ml/g)

k_s	: 飽和透水係数 (cm/s)
K_s	: 固相から除去される速度定数 (s^{-1})
K_w	: 液相から除去される速度定数 (s^{-1})
ℓ	: van-Genuchten式中の定数 (—)
L	: カラム試験の試料充填厚 (cm)
m	: van-Genuchten式中の定数 (—)
M	: 分析されたトレーサの合計量 (g)
M_0	: 投入されたトレーサの合計量 (g)
n	: van-Genuchten式中の定数 (—)
q	: 溶質の吸着量 (mg/g, meq/g)
Q	: カラムからの流出水量 (ml)
Q_0	: 総溶出濃度 (μ g/g)
Q_1	: 易溶出成分濃度 (μ g/g)
Q_2	: 難溶出成分濃度 (μ g/g)
q_0	: 初期吸着量 (mg/g, meq/g)
q_A	: A イオンの固相濃度 (mg/g, meq/g)
q_{As}	: Asの固相濃度 (mg/g, meq/g)
q_B	: B イオンあるいはホウ素(B)の固相濃度 (mg/g, meq/g)
q_{Ca}	: Caの固相濃度 (mg/g, meq/g)
q_{Ca0}	: Caの初期固相濃度 (mg/g, meq/g)
q_{Co}	: Coの固相濃度あるいは交換性Co濃度 (ng/g, mg/g, meq/g)
q_{Cr}	: Crの固相濃度 (mg/g, meq/g)
q_{Cs}	: Csの固相濃度あるいは交換性Cs濃度 (ng/g, mg/g, meq/g)
q_E	: 固相交換性成分濃度 (mg/g, meq/g)
q_i	: i イオンの固相濃度 (meq/g)
q_{in}	: ライシメータ試験の供給水量 (mm/week)
Q_{in}	: ライシメータ試験の降雨フラックス (mm/week, mm/h)
q_{irco}	: Coの不可逆吸着による吸着量 (mg/g, meq/g)
q_{iri}	: 溶質の不可逆吸着による吸着量 (mg/g, meq/g)
q_j	: j イオンの固相濃度 (meq/g)
q_{max}	: ラングミュア式における最大吸着量 (mg/g)
q_{Mg}	: Mgの固相濃度 (mg/g, meq/g)
q_{Mg0}	: Mgの初期固相濃度 (mg/g, meq/g)
q_{out}	: ライシメータ試験の流出水量 (mm/week)
q_{rco}	: Coの可逆吸着による吸着量 (mg/g, meq/g)
q_{ri}	: 溶質の可逆吸着による吸着量 (mg/g, meq/g)
q_{Sr}	: Srの固相濃度あるいは交換性Sr濃度 (μ g/g, mg/g, meq/g)
q_{Sr0}	: Srの初期固相濃度 (mg/g, meq/g)
q_t	: 固相のイオン交換容量 (meq/g)
q_T	: 固相全量濃度 (mg/g, meq/g)

R	: 積算降雨量 (mm)
R_d	: 溶質の固液相濃度比 (ml/g)
R_{d90}	: 放射性 ^{90}Sr の固液相濃度比 (ml/g)
R_{ds}	: 安定Srの固液相濃度比 (ml/g)
R_f	: 遅延係数 (-)
S_e	: 有効飽和度 (-)
t	: 時間 (sec, hrs, days)
t_{ad}	: 吸着試験継続時間 (sec, hrs, days)
V	: ダルシー流速 (cm/s, cm/h, m/yr)
V	: トレーサ散布からサンプリングまでの期間の平均降下浸透速度 (cm/day)
V_w	: バッチ試験における溶液量 (ml)
W	: バッチ試験における吸着剤添加量 (g)
x	: 距離 (cm)
z	: 深度あるいは位置水頭 (cm)
z^*	: 非吸着性トレーサの最大濃度深度 (cm)
α	: 総溶出成分に対する易溶出成分の濃度比 (-)
α_L	: 縦方向分散性定数 (cm)
α_T	: 横方向分散性定数 (cm)
δ_{ij}	: クロネッカーデルタ (-)
θ	: 体積含水率 (飽和の場合間隙率) (cm^3/cm^3)
θ_r	: 最小容水量 (cm^3/cm^3)
θ_s	: 最大容水量 (cm^3/cm^3)
λ_i	: i イオンの崩壊定数 (s^{-1})
ρ	: 真密度 (g/cm^3)
ρ_b	: 充填試料のみかけ密度 (充填密度) (g/cm^3)
τ	: 屈曲度 (-)
ω	: バッチ試験における固液比 (g/ml, g/l)

図表一覧表

- 図-1. 1 我が国における年間発電電力量の内訳
- 図-1. 2 低レベル放射性廃棄物埋設地の概要
- 図-2. 1 バッチ試験フロー
- 図-2. 2 液相中Sr濃度の経時変化 (Sr・砂系)
- 図-2. 3 Sr吸着等温線に及ぼす固液化の影響 (Sr・砂系)
- 図-2. 4 固液比 ω とラングミュア定数 (k_L , q_{max}) との関係
- 図-2. 5 Sr吸着に及ぼすpHの影響
- 図-2. 6 Sr吸着等温線に及ぼす共存Caの影響
- 図-2. 7 Sr吸着等温線に及ぼす水温の影響
- 図-2. 8 砂のSr-Ca交換等温線 (Sr・Ca・砂系)
- 図-2. 9 ベントナイトのSr-Ca交換等温線 (Sr・Ca・ベントナイト系)
- 図-2. 10 カオリンのSr-Ca交換等温線 (Sr・Ca・カオリン系)
- 図-2. 11 カラム試験
- 図-2. 12 Sr, Ca, Mgの流出曲線 (Run 1)
- 図-2. 13 Srの破過曲線 (Run 1, 2, 3, 4)
- 図-2. 14 Sr, Ca, Mgの流出曲線 (Run 2, 2')
- 図-2. 15 Sr, Ca, Mgの流出曲線 (Run 4, 4')
- 図-2. 16 Sr, Ca, Mgの流出曲線 (Run 3)
- 図-2. 17 (a) 液相濃度の鉛直分布 (Run 2)
- 図-2. 17 (b) 固相濃度の鉛直分布 (Run 2)
- 図-2. 17 (c) 分配係数の鉛直分布 (Run 2)
- 図-2. 18 イオン交換平衡モデルと分配係数一定モデルとの比較 (Run 2, 5)
- 図-2. 19 砂のCo-Ca交換等温線 (Co・Ca・砂系, 固液接触時間1日)
- 図-2. 20 砂のCo-Ca交換等温線 (Co・Ca・砂系, 固液接触時間 15min)
- 図-2. 21 ベントナイトのCo-Ca交換等温線 (Co・Ca・ベントナイト系)
- 図-2. 22 カオリンのCo-Ca交換等温線 (Co・Ca・カオリン系)
- 図-2. 23 ベントナイトのCo-Ca交換等温線に及ぼすpHの影響
- 図-2. 24 ベントナイトのSr-Ca交換等温線に及ぼすpHの影響
- 図-2. 25 ベントナイトのCo-Ca交換等温線に及ぼす共存イオンの影響
- 図-2. 26 Coのカラム試験と砂層の分割
- 図-2. 27 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 1)
- 図-2. 28 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 2)
- 図-2. 29 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 3)
- 図-2. 30 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 4, 選択係数によるフィッティング)
- 図-2. 31 Co, Ca, Mgの流出曲線
(Run 4, 交換性イオン量によるフィッティング)
- 図-2. 32 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 5)
- 図-2. 33 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 6)

- 図-2. 34 砂層のC o吸着量の鉛直分布 (R u n S - 1)
- 図-2. 35 砂層のC o吸着量の鉛直分布 (R u n S - 2)
- 図-2. 36 フィールド試験サイトの概要
- 図-2. 37 試験サイト土壌の物理化学性状の鉛直分布
- 図-2. 38 トレーサ溶液散布地点の平面図
- 図-2. 39 トレーサ溶液の散布方法と間隙水・未攪乱土壌の採取方法
- 図-2. 40 未攪乱土壌の間隙水中の非吸着性トレーサ濃度の鉛直分布
 - (a) 重水濃度の鉛直分布
 - (b) 臭素イオン濃度の鉛直分布
- 図-2. 41 ポーラスカップを通して採取した間隙水中の重水濃度経時変化
- 図-2. 42 重水の鉛直2次元濃度分布
- 図-2. 43 270日後の臭素濃度の鉛直分布
- 図-2. 44 臭素の液相濃度と固相濃度との関係
- 図-2. 45 非吸着性トレーサの最大濃度深度と積算降雨量との関係
- 図-2. 46 (a) 未攪乱土壌中の全S r濃度の鉛直分布
 - (b) 未攪乱土壌中の全C o濃度の鉛直分布
 - (c) 未攪乱土壌中の全C s濃度の鉛直分布
- 図-2. 47 (a) S rの固液相濃度と分配係数の鉛直分布
 - (b) C oの固液相濃度と分配係数の鉛直分布
 - (c) C sの固液相濃度と分配係数の鉛直分布
- 図-2. 48 (a) S rの分配係数と液相濃度との関係
 - (b) C oの分配係数と液相濃度との関係
 - (c) C sの分配係数と液相濃度との関係
- 図-2. 49 吸着性トレーサの実測濃度分布と1次元解析解との比較
- 図-2. 50 吸着性トレーサの最大液相濃度深度と積算降雨量との関係
- 図-2. 51 270日後の吸着性トレーサおよび共存陽イオンの液相濃度の鉛直分布
- 図-2. 52 91日後のS rに関する分配係数と液相濃度との関係
- 図-2. 53 270日後の固相濃度の鉛直分布
- 図-2. 54 (a) S rのC aに対する選択係数の鉛直分布
 - (b) C oのC aに対する選択係数の鉛直分布
 - (c) C sのC aに対する選択係数の鉛直分布
- 図-2. 55 (a) S rの分配係数と共存C aの分配係数との関係
 - (b) C oの分配係数と共存C aの分配係数との関係
 - (c) C sの分配係数と共存C aの分配係数との関係
- 図-3. 1 (a) 液相中B濃度の経時変化 (B・砂系)
 - (b) 液相中B濃度の経時変化 (B・ローム系)
- 図-3. 2 Bの吸着等温線
- 図-3. 3 B, C rおよびA sの吸着に及ぼすp Hの影響
- 図-3. 4 B吸着に及ぼす共存イオンの影響
- 図-3. 5 砂層を通してのB, C aの流出曲線 (R u n 1, 1')

- 図-3. 6 ローム層を通してのB, Caの流出曲線 (Run 2, 2')
- 図-3. 7 (a) 液相中Cr濃度の経時変化 (Cr・砂系)
 (b) 液相中Cr濃度の経時変化 (Cr・ローム系)
- 図-3. 8 Crの吸着等温線
- 図-3. 9 Cr吸着に及ぼす共存イオンの影響
- 図-3. 10 砂層を通してのCr, Caの流出曲線 (Run 3, 3')
- 図-3. 11 ローム層を通してのCr, Caの流出曲線 (Run 4)
- 図-3. 12 (a) 液相中As濃度の経時変化 (As・砂系)
 (b) 液相中As濃度の経時変化 (As・ローム系)
- 図-3. 13 Asの吸着等温線
- 図-3. 14 As吸着に及ぼす共存イオンの影響
- 図-3. 15 砂層を通してのAs, Caの破過曲線 (Run 5)
- 図-3. 16 砂層を通してのAs, Caの脱離曲線 (Run 5')
- 図-3. 17 ローム層を通してのAs, Caの破過曲線 (Run 6)
- 図-3. 18 As流出曲線に及ぼすCaの影響 (Run 5, 5' & Run 7, 7')
- 図-3. 19 Caが共存しない場合のAsの吸着等温線 (As・砂系)
- 図-3. 20 Caが共存しない場合のAsの吸着等温線 (As・ローム系)
- 図-3. 21 ライシメータ試験装置
- 図-3. 22 (a) ロームの $h-\theta$, $k/k_s - \theta$ の関係
 (b) フライアッシュの $h-\theta$, $k/k_s - \theta$ の関係
- 図-3. 23 水分量変化に関する実測値と解析結果との比較
- 図-3. 24 ライシメータ試験の供給水量と流出水量の経時変化
- 図-3. 25 (a) 定常流動解析結果
 (b) 非定常流動解析結果
- 図-3. 26 フライアッシュ層における間隙水中Ca濃度変化
- 図-3. 27 フライアッシュ層における間隙水中 SO_4-S 濃度変化
- 図-3. 28 フライアッシュ層における間隙水pHの変化
- 図-3. 29 フライアッシュ層における間隙水中B濃度変化
- 図-3. 30 フライアッシュ層における間隙水中Cr濃度変化
- 図-3. 31 フライアッシュ層における間隙水中As濃度変化
- 図-3. 32 フライアッシュ層における間隙水中Na濃度変化
- 図-3. 33 フライアッシュ層中のCa濃度変化に関する解析結果と実測値との比較
- 図-3. 34 フライアッシュ層中のB濃度変化に関するヘンリー型溶出モデルの適用
- 図-3. 35 フライアッシュ層中のB濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用
- 図-3. 36 (a) フライアッシュ層中のCr濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用
 - 総溶出量 Q_0 の影響
 (b) フライアッシュ層中のCr濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用
 - 易溶出成分と難溶出成分との濃度比 α の影響
 (c) フライアッシュ層中のCr濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用
 - 易溶出成分の速度定数 k_1 の影響

- (d) フライアッシュ層中のC r 濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用
 - 難溶出成分の速度定数 k_2 の影響
- 図-3. 37 下部ローム層中における間隙水中C a 濃度変化
- 図-3. 38 下部ローム層中のC a 濃度変化に関する解析結果と実測値との比較
 - K_w の影響
- 図-3. 39 下部ローム層中のC a 濃度変化に関する解析結果と実測値との比較
 - K_d の影響
- 図-3. 40 下部ローム層中における間隙水中 SO_4-S 濃度変化
- 図-3. 41 下部ローム層中における間隙水中B濃度変化
- 図-3. 42 下部ローム層中のB濃度変化に関する解析結果と実測値との比較
- 図-4. 1 試料1のS r 分配係数の液相安定S r 濃度依存性
- 図-4. 2 試料1の $^{85}S r$ 分配係数と添加安定S r 濃度との関係
- 図-4. 3 試料2のS r 分配係数の液相安定S r 濃度依存性
- 図-4. 4 試料3のS r 分配係数の液相安定S r 濃度依存性
- 図-4. 5 試料4のS r 分配係数の液相安定S r 濃度依存性
- 図-4. 6 試料5のS r 分配係数の液相安定S r 濃度依存性
- 図-4. 7 (a) 放射性S r 分配係数と安定S r 分配係数との比較 (試料1)
 (b) 放射性S r 分配係数と安定S r 分配係数との比較 (試料2)
 (c) 放射性S r 分配係数と安定S r 分配係数との比較 (試料3)
 (d) 放射性S r 分配係数と安定S r 分配係数との比較 (試料4)
 (e) 放射性S r 分配係数と安定S r 分配係数との比較 (試料5)
- 図-4. 8 試料1のC o 分配係数の液相安定C o 濃度依存性
- 図-4. 9 試料1のC s 分配係数の液相安定C s 濃度依存性
- 図-4. 10 試料4のC o 分配係数の液相安定C o 濃度依存性
- 図-4. 11 試料4のC s 分配係数の液相安定C s 濃度依存性
- 図-4. 12 (a) 放射性C o 分配係数と安定C o 分配係数との比較 (試料1)
 (b) 放射性C s 分配係数と安定C s 分配係数との比較 (試料1)
- 図-4. 13 (a) 放射性C o 分配係数と安定C o 分配係数との比較 (試料4)
 (b) 放射性C s 分配係数と安定C s 分配係数との比較 (試料4)
- 図-5. 1 廃棄物の埋設あるいは埋立処分に伴う周辺土壌・地下水への影響予測の
 フロー
- 図-5. 2 放射性廃棄物の模擬埋設地に対する地下水流動・核種地中移行解析の概要
- 図-5. 3 放射性廃棄物の模擬埋設地に対する鉛直2次元地下水流動・核種地中移行
 解析の要素分割図
- 図-5. 4 (a) 放射性廃棄物模擬埋設地における地下水流動解析結果 (圧力水頭図)
 (b) 放射性廃棄物模擬埋設地における地下水流動解析結果 (全水頭図)
 (c) 放射性廃棄物模擬埋設地における地下水流動解析結果
 (流速ベクトル図)
- 図-5. 5 放射性廃棄物模擬埋設地における漏洩 $^{90}S r$ の地中移行解析結果
 (砂層の分配係数が70ml/gの場合, $t=300$ 年)

- 図-5. 6 放射性廃棄物模擬埋設地における漏洩⁹⁰Sr の地中移行解析結果
(砂層の分配係数が7ml/g の場合, t=300年)
- 図-5. 7 石炭灰陸上埋立に伴う溶出微量物質の地中移行評価のための
地質モデル例
- 図-5. 8 石炭灰の海面埋立を模擬した大型ライシメータ試験の概要
- 図-5. 9 海面埋立模擬試験に対する鉛直2次元地下水流動・溶質移行解析の
要素分割図
- 図-5. 10 海面埋立模擬試験における地下水流動解析の境界条件
- 図-5. 11 (a) 海面埋立模擬試験における地下水流動解析結果(圧力水頭図)
- 図-5. 11 (b) 海面埋立模擬試験における地下水流動解析結果(全水頭図)
- 図-5. 11 (c) 海面埋立模擬試験における地下水流動解析結果(流速ベクトル図)
- 図-5. 12 海面埋立模擬試験における間隙水中クロムの濃度コンター解析結果
- 図-5. 13 海面埋立模擬試験における間隙水中クロム濃度の実測値と解析結果
との比較
-
- 表-1. 1 低レベル放射性廃棄物に含まれる主要核種の最大放射能濃度と
総放射能
- 表-1. 2 石炭灰の化学成分
a) 化学成分含有量
b) 各種物質の組成例
- 表-2. 1 吸着特性に影響を及ぼす因子
- 表-2. 2 吸着剤の物理化学特性
- 表-2. 3 Sr^{2+} , Co^{2+} , NH_4^+ による交換性CaおよびMg量
- 表-2. 4 Srカラム試験ケース
- 表-2. 5 パラメータ入力値一覧(Run 2, 2')
- 表-2. 6 Coカラム試験ケース
- 表-2. 7 土壌の物理化学的性状の測定方法
- 表-2. 8 使用したトレーサとその散布方法
- 表-2. 9 吸着性トレーサの成分とその分画方法
- 表-2. 10 重水と臭素のM/Mo値
- 表-2. 11 フィールド試験期間の降水量
- 表-2. 12 トレーサ散布から未攪乱土壌採取までの期間における重水の平均降下
浸透速度
-
- 表-3. 1 吸着剤の物理化学特性
- 表-3. 2 微量元素のカラム試験ケース
- 表-3. 3 ライシメータ試験に使用した試料の物理的性状
- 表-3. 4 ライシメータ試験に使用した試料の化学的性状
- 表-3. 5 実験に供した水道水の水質
- 表-4. 1 K_d と R_d の測定に供した試料
- 表-4. 2 地下水試料の性状

- 表-4. 3 砂および粉末岩石試料の物理化学特性
- 表-4. 4 酢酸アンモニウムおよび塩酸を用いた抽出法による安定Srの溶出濃度と固液分配比
- 表-4. 5 フォールアウト⁹⁰Sr分析に供した土中水の水質
- 表-4. 6 フォールアウト⁹⁰Sr分析に供した不飽和ローム土の物理化学特性
- 表-4. 7 放射性⁹⁰Srと安定Srの固液相濃度比の比較
- 表-4. 8 酢酸アンモニウムおよび塩酸を用いた抽出法による安定Coの溶出濃度と固液分配比
- 表-4. 9 酢酸アンモニウムおよび塩酸を用いた抽出法による安定Csの溶出濃度と固液分配比
- 表-4. 10 各種分配係数測定法の比較
- 表-5. 1 埋設設備周辺の地下水流動解析の入力パラメータ
- 表-5. 2 ⁹⁰Srの地中移行解析の入力パラメータ
- 表-5. 3 海面埋立地周辺の地下水流動解析の入力パラメータとその測定方法
- 表-5. 4 海面埋立ライシメータ試験に使用したフライアッシュの化学組成
- 表-5. 5 人工海水の化学組成
- 表-5. 6 クロムの溶出・移行解析の入力パラメータ

第 1 章 序論

1. 1 はじめに

我が国の電力需要はGNPとともに増加し、1991年には、年間発電電力量は7800億kWhを超えるまでになった。その内訳を図-1.1に示す¹⁾。この図の中で、総発電量の約27%を占める原子力発電および約10%を占める石炭火力発電では、発電に伴って大量の廃棄物を発生する。

原子力発電所からは、床ドレン、機器ドレン等のろ過・脱塩、蒸発による水処理に伴って使用済イオン交換樹脂や濃縮廃液が発生したり、ゴム、塩化ビニール、工具類等の難燃性および不燃性の雑固体が発生する。これらの廃棄物は放射能レベルが低く、低レベル放射性廃棄物（low-level radioactive waste, LLW）と呼ばれ、主にセメント等で固化されドラム缶に詰められた後、発電所敷地内に保管されている。このような200ℓドラム缶は年間2.5万本以上発生するため¹⁾、1988年、固体状のLLWを集中的に貯蔵する低レベル放射性廃棄物貯蔵センター廃棄物埋設事業許可申請書²⁾が日本原燃産業(株)より提出された。1990年、原子力安全委員会の答申を経て、現在、埋設設備の建設が青森県上北郡六ヶ所村で進められている。

石炭火力発電所からは、年間約400万トンの石炭灰が発生する。このうち、70~80%は電気集塵器からのフライアッシュで、残りの大部分はボイラの底からのクリンカである。発生する石炭灰の一部は土木・建築材料、肥料等に有効利用されているが、50%以上が陸上あるいは海面に埋立処分されている³⁾。

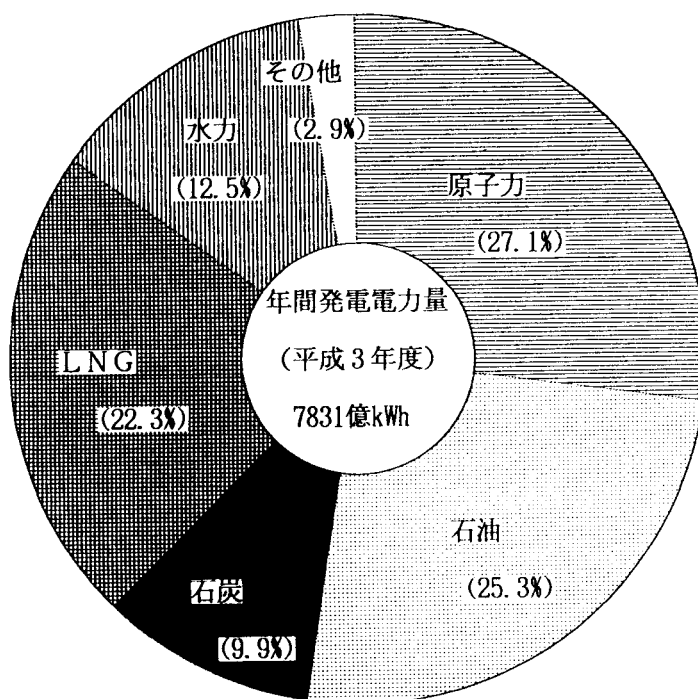


図-1.1 我が国における年間発電電力量の内訳¹⁾

上記のような発電に伴って発生する固体廃棄物を周辺環境に悪影響を及ぼすことなく、埋設あるいは埋立処分するためには、それら固体廃棄物中に含まれている放射性核種や重金属のような無機イオン種の土壌・地下水系での吸着・移行挙動を把握する必要がある。特に、各種無機イオン種に対する土壌の吸着特性を十分活用することによって、埋設処分地や埋立処分地の設計を合理化できることも期待される。

1. 2 本研究の背景と目的

本節では、LLWの埋設事業とその安全評価の概要、および石炭灰埋立地の概要を述べ、それらの全体評価の中に含まれる各種無機イオン種の吸着・移行評価の重要性を指摘する。

1.2.1 低レベル放射性廃棄物埋設事業とその安全評価方法の概要

(1) 低レベル放射性廃棄物埋設事業の概要

六ヶ所村で建設中のLLW埋設設備に埋設する廃棄物は、「原子力発電所で発生する放射性廃棄物および埋設設備の操業に伴って付随的に発生する放射性廃棄物であって、廃液、使用済樹脂、スラッジ、焼却灰またはこれらをペレット化したものを固型化材料を用いて、または固型化材料および骨材、添加剤等の混和材料を用いて、容器に固型化したものであり、受入れ時においてこれらの廃棄体に含まれる放射性物質は原子力発電所で固型化後6ヶ月以上経過しており、かつ廃棄体の表面線量当量率は10mSv/hを超えないもの」である²⁾。埋設廃棄体の大部分はセメント固化体であり、第I期分として200ℓドラム缶20万本相当の埋設設備の建設が進められている。なお、本サイトでは最終的にドラム缶300万本相当の埋設が計画されている。

埋設廃棄物に含まれる主要な放射性核種の種類ごとの受入れ時における最大放射能濃度および総放射エネルギーを表-1.1に示す²⁾。この表から、受入れ時においては ^{60}Co 、 ^{63}Ni 、 ^3H 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 等の半減期が100年以下の核種の放射能濃度が高いことがわかる。

廃棄物埋設地の概要を図-1.2に示す^{4) 5)}。埋設設備は、岩盤層を掘り下げて設置するもので、鉄筋コンクリート造の外周仕切設備、内部仕切設備および覆いから構成され、外形寸法は、平面が約24m×24m、高さは約6m、その内部は内部仕切設備により16に区画されている。各区画内には、廃棄体を定置した後、セメント系充填材を充填し、空隙が残らないようにしている。また、これら区画の上部には覆いが設置されている²⁾。

廃棄物埋設地には、排水・監視設備として、埋設設備の外周仕切設備および覆いとセメント系充填材との間に十分な集水機能を有するポーラスコンクリート層を設けるとともに、ポーラスコンクリート層に浸入してきた水を排水できるような排水管、排水状況の監視・点検のための埋設設備周囲の点検路を設けている²⁾。

岩盤層を掘り下げた部分の埋め戻しおよび埋設設備の上面には、埋設設備が容易に露出しないよう配慮し、廃棄物埋設地の周辺の土壌等に比較して透水性が大きくなるよう土砂等を締め固めながら埋設設備上面からの厚さ6m以上の覆土を施す。覆土のうち、埋設設備設置地盤から埋設設備上面2mまでの間は、ベントナイト混合土を使用し、その透

表-1. 1 低レベル放射性廃棄物に含まれる主要核種の最大放射能濃度と総放射能²⁾

放射性物質の種類	最大放射能濃度 (Bq/ton)	総放射能 (Bq)
トリチウム	3.07×10^{11}	1.22×10^{14}
炭素 14	8.51×10^9	3.37×10^{12}
コバルト 60	2.78×10^{12}	1.11×10^{15}
ニッケル 59	8.88×10^9	3.48×10^{12}
ニッケル 63	1.11×10^{12}	4.44×10^{14}
ストロンチウム 90	1.67×10^{10}	6.66×10^{12}
ニオブ 94	8.51×10^7	3.33×10^{10}
テクネチウム 99	1.85×10^7	7.40×10^9
ヨウ素 129	2.78×10^5	1.11×10^8
セシウム 137	1.04×10^{11}	4.07×10^{13}
アルファ線を放出する放射性物質	5.55×10^8	2.33×10^{11}

水性を岩盤層の平均的な値よりも小さくするようにしている²⁾。

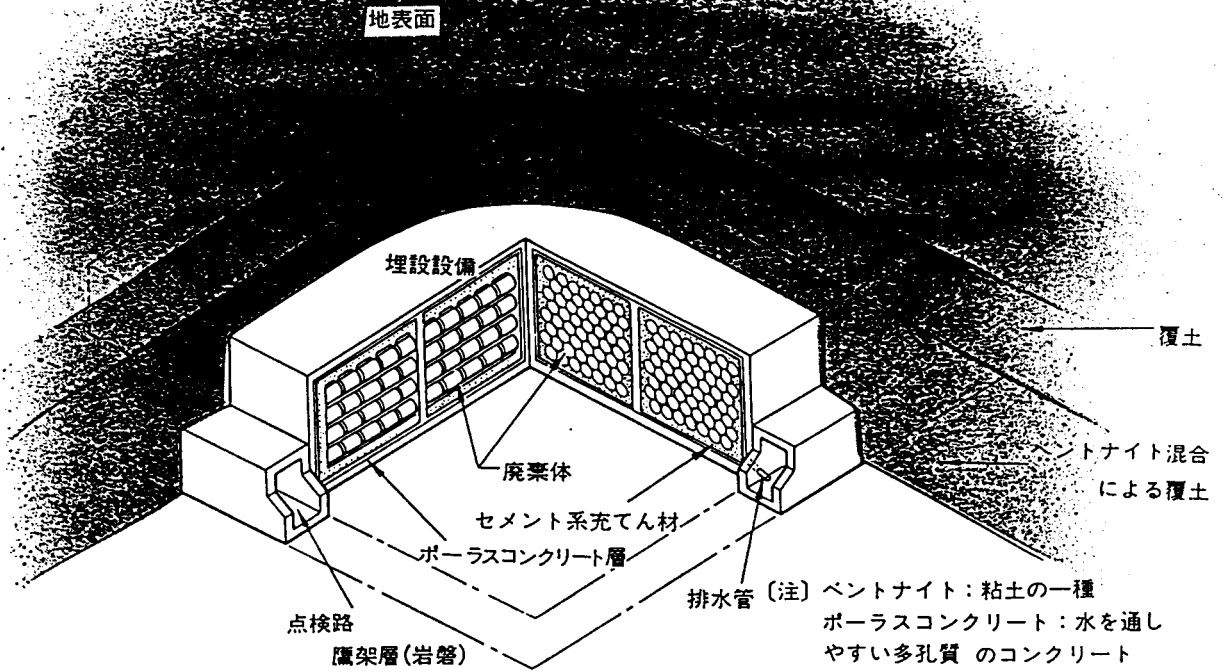
このような六ヶ所村のLLW埋設設備は、米国のBarnwell, Beatty, Richlandにおける素掘りトレンチの処分場とは形態が異なり、フランスのLa Manche最終貯蔵場のようなコンクリート・トレンチに廃棄物を収納し、セメントによって一体化したものの上に更に廃棄物を積み上げ覆土する処分形態に比較的類似している⁵⁾。その他、ドイツのKonradやスウェーデンのSFRのような岩盤地下空洞に処分する方法も知られている⁵⁾。

(2) 低レベル放射性廃棄物埋設に伴う安全評価の概要と核種吸着の取扱い

LLWの埋設に際しては、設備から漏出する放射性核種により周辺の人々の受けるおそれのある線量当量を評価する必要がある。この評価には、埋設後約300年の間の管理期間内の平常時評価と管理期間終了以後の評価とがある。

平常時評価における主要な被曝経路は、①管理建屋換気空調設備から放出される気体廃棄物中の放射性核種による内部被曝、②管理建屋からの液体廃棄物中の放射性核種が移行する尾駁沼（おぶちぬま）の沼産物摂取による内部被曝、③廃棄物埋設地から地下水中に漏出する放射性核種が移行する尾駁沼の沼産物摂取による内部被曝、④地下水中の放射性核種が沢において地表へ流出する場合の外部および内部被曝（沢立ち入り）、⑤埋設設備に一時貯蔵および埋設される放射性核種による外部被曝（スカイシャイン）である^{2) 4)}。これらの中で、埋設時の年度によって線量が大きく異なる⑤を除けば、③の経路による線量当量が最大となることが判明しているが、それでも自然放射線によって受ける線量と比較すると十分に低い値となる^{2) 4)}。

埋設設備の鳥かんと図



埋設設備の断面図(概念図)

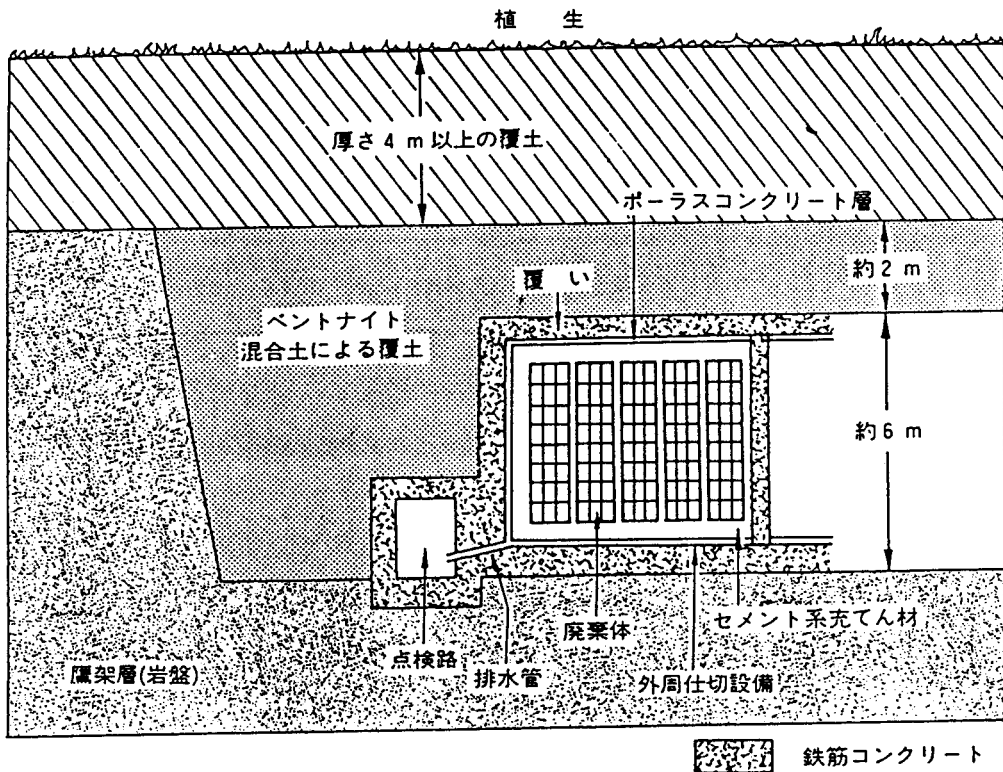


図-1. 2 低レベル放射性廃棄物埋設地の概要^{4) 5)}

管理期間終了以後における主要な被曝経路は、①廃棄物埋設地から地下水中に漏出する放射性核種が移行する尾駁沼の沼産物摂取による内部被曝、②廃棄物埋設地近傍の沢水の飲用による内部被曝、③廃棄物埋設地近傍の沢水を用いて生産する農畜産物の摂取による内部被曝、④廃棄物埋設地近傍の沢水を生産に利用する農耕作業による外部および内部被曝、⑤廃棄物埋設地またはその近傍における住宅施設の建設工事による外部および内部被曝、⑥廃棄物埋設地またはその近傍における居住による外部および内部被曝である^{2) 4)}。これらの中で、⑥の経路による線量当量が最大となることが判明しているが、それでも自然放射線によって受ける線量と比較すると十分に低い値となる^{2) 4)}。

上記の結果を踏まえると、平常時と管理期間終了以後のどちらの評価においても、放射性核種の地下水を通しての移行経路が決定経路となる。このことは、埋設設備周辺の地盤の透水性と核種吸着性に関するパラメータを適切に設定することが重要であることを意味する。

核種吸着性に関しては、埋設事業許可申請書では、放射性核種の埋設設備、土壌、岩盤等への吸着モデルにはヘンリー式が採用され、パラメータとしてはその比例定数である分配係数(distribution coefficient, K_d)が使用されている^{2) 6)}。 K_d の測定には、種々の変動要因を除外するために、現地で採取した土壌・岩盤試料と模擬地下水とを組み合わせ、バッチ試験を実施している⁶⁾。数十から数百回に及ぶ測定結果によれば、放射性核種の K_d は対数正規分布を示した。申請書では、それらの幾何平均値よりも小さい安全側の数値を採用している。このようなバッチ試験結果を基に、放射性核種の地中での吸着・移行挙動をより実際の現象に近い形で表現するパラメータ値をどのように設定するか、また、周辺環境条件や測定方法に依存しない、より汎用性の高い吸着・移行モデルをどのように構築するかということが本研究の目的の一つである。

1.2.2 石炭灰埋立処分の概要と処分の考え方

石炭は他のエネルギー資源(石油、天然ガス)と比較して、二酸化炭素排出面でやや問題があるが、供給安定性と経済性に関して優れたエネルギーである。そのため、石炭は今後とも石油代替エネルギーの重要な柱に位置づけられている³⁾。

我が国における平成3年度の発電のための石炭使用量は2900万トンを超えているが、そのほとんどが豪州、カナダ、米国、ソ連等からの輸入炭である³⁾。また、石炭の燃焼に伴い石炭灰が発生するが、その発生量は石炭重量の10~20%に相当し、平成3年度の石炭灰発生量は約410万トンであった³⁾。このように、石炭火力発電によって各発電所では発電所用地とほぼ同程度の灰捨場が必要となるくらいの大量の石炭灰が発生するため、石炭灰の処理処分方策は重要な課題となっている。

大量発生廃棄物である石炭灰の有効な処理処分方策には、以下の2項目が考えられる。

- ①灰捨場(石炭灰埋立処分施設)を合理的に設計する。
- ②石炭灰を有価資源として再利用し、埋立量を減少させる。

石炭灰埋立処分には、内陸の凹地等に埋め立てる陸上埋立処分と海域の一部を矢板等で囲いその中に埋め立てる海面埋立処分とがある。陸上埋立は、用地確保が困難なこともあ

り、比較的埋立容量が小さい場合が多いが、現在、石炭灰総埋立量 220万トンの約60%を占める。一方、海面埋立は石炭灰総埋立量の約40%を占めるが、埋立環境が長期的に安定であり、埋立終了後の跡地が各種用途に利用可能なことから、今後増加の傾向が見込まれている³⁾。

石炭灰は、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」（以下廃棄物処理法と呼ぶ）によれば、産業廃棄物に該当し、石炭灰埋立処分施設は産業廃棄物の最終処分場として管理型が適用される。そのため、周辺の公共の水域および地下水の汚染を防止するために、しゃ水等の措置を講ずる必要がある。ごみ、粗大ごみ、焼却残渣等の一般廃棄物については、廃棄物最終処分場指針が示され⁷⁾、それによれば、埋立地の土質地盤の透水係数が 10^{-5} cm/s のオーダよりも大きい場合、あるいは岩盤のルジオン値が 5~10よりも大きい場合には、しゃ水工を設けることが原則であることが記されている。石炭灰のような産業廃棄物については具体的な規定はないが、陸上埋立や海面埋立に対して、鋼矢板、地中壁、しゃ水シート等のしゃ水工を設け、透水係数が 10^{-6} cm/s程度以下となる位のしゃ水性が確保されている⁸⁾。

石炭灰の成分は、表-1.2に示すように、主要成分含有量としては土壌とほとんどかわらない³⁾。しかし、それ以外に、排水基準や府県条例排水基準等が定められているホウ素 (B)、クロム (Cr)、ヒ素 (As) 等の微量元素が含まれている。バッチ法に基づく溶出試験によれば、溶出濃度は、石炭灰の種類にかかわらず飲料水基準で定められている値以下となることが確認されているが、まれに、飲料水基準値よりも高い値が得られることもある^{9) 10)}。米国電力研究所 (Electric Power Research Institute, 以下EPR Iと呼ぶ) の報告¹¹⁾ でも、これら微量元素の石炭灰からの溶出が認められている。

一方、土壌には各種無機および有機物質が吸着されることが知られている。そのため、埋立地周辺の土壌吸着能を利用すれば、しゃ水性という点だけを考慮した埋立処分場よりも設計の合理化を図ることができると考えられる。すなわち、石炭灰起源の微量元素である無機イオン種の土壌による吸着挙動を解明し、その吸着・移行モデルを構築することは重要であり、それが本研究の主要目的の二つ目である。

さらに、石炭灰起源の無機イオン種の各種土壌への吸着挙動を解明することは、石炭灰を道路路盤材、盛土材、軟弱地盤改良材等への土工材、人工軽量骨材、肥料、漁礁等への用途利用を推進していくためにも必要である。これは、有効利用した石炭灰の周辺への影響範囲を把握することによって、周辺環境に対する影響が十分に小さいことが認識できるからである。EPR Iでは、高速道路の築堤材として石炭灰を利用した場合の周辺土壌や植物中の石炭灰起源の無機イオン種濃度を測定し、土壌や植物の吸着・移行に関するデータを *in situ* で取得し、その安全性を確認した例もある¹²⁾。今後、石炭灰の有効利用を推進していくためにも、石炭灰から溶出する無機イオン種の地中での吸着・移行挙動を把握する必要がある。

表-1. 2 石炭灰の化学成分³⁾

(a) 化学成分含有量

成分	炭種	国内炭	外国炭
SiO ₂	(%)	50 ~ 55	40 ~ 75
Al ₂ O ₃	(%)	25 ~ 30	15 ~ 35
Fe ₂ O ₃	(%)	4 ~ 7	2 ~ 20
CaO	(%)	4 ~ 7	1 ~ 10
MgO	(%)	1 ~ 2	1 ~ 3
K ₂ O	(%)	0 ~ 1	1 ~ 4
Na ₂ O	(%)	1 ~ 2	1 ~ 2

(b) 各種物質の組成例

物質名	成分	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ , FeO (%)	CaO (%)	MgO (%)
フライアッシュ		56.6	26.4	5.8	3.8	1.7
ポルトランドセメント		22.2	5.1	3.2	65.4	1.2
コンクリート		62.4	8.9	—	16.5	1.2
高炉スラグ		33.4	14.5	0.4	41.0	6.0
転炉スラグ		10.9	1.5	20.7	42.9	7.2
山土		59.6	22.0	—	0.4	0.8
粘土 (日本)		60~75	—	5~8	10~25	—

* Fe₂O₃, ** FeO

1. 3 微量無機イオン種の吸着・移行に関する従来の研究

各種無機イオン種の土壌・地下水系での吸着・移行挙動に関しては、19世紀中頃から肥料成分の有効性の観点から農学の分野を中心に研究が進められている。原子力の分野では、原爆の製造および核実験に伴って発生する放射性核種の環境中での挙動追跡研究が、20世紀中頃から盛んに実施されるようになった。このような背景のもと、土壌科学 (soil science) では、土壌と地下水中の溶質との物理化学的な研究から、最も簡単な指標である溶質の固液相濃度比で定義されるK_dの測定研究に至る広範な領域を網羅するようになった。

放射性核種の土壌への吸着モデルとしては、井上¹³⁾をはじめとして、K_dを比例定数とする可逆的なヘンリー式が提案されてきた。これは、1パラメータだけの簡単なモデルであること、吸着の可逆性もあり、安全側の評価が可能であることが利点である。しかし、K_dが周辺環境条件や測定方法によって変化するという欠点を有する。その後、K_dモデルの欠点を補うために、非線形モデル^{14) 15)} (ラングミュア式、フロイントリッヒ式)、速度モデル¹⁶⁾、イオン交換モデル^{17) 18) 19)}あるいはそれらの複合モデル^{20) 21) 22)}が検討されてきた。しかし、多くの場合、特定の固液比でのバッチ試験結果から吸着等温線の評価したり、カラム試験で得られる実測破過曲線に対するカーブフィッティングによって吸着モデルを構築するだけであって、異なる環境条件や異なる試験方法での測定がなされていないため、吸着機構に基づいた検討が十分なされていないのが現状である。そのた

め、埋設事業許可申請書では、データ量が豊富な K_d モデルを使用せざるを得なかった。

石炭灰起源の微量無機イオン種の対象は主に陰イオンであるが、Crについては、国内においても地下水汚染の原因物質として幾つか報告があるが^{23) 24) 25)}、土壌等への吸着特性は、わずかにバッチ試験だけによって検討されている程度である^{26) -31)}。BやAsについては、地下水汚染の事例もほとんどなく、バッチ試験等による基礎的な吸着データが取得されている程度である^{32) -45)}。従って、石炭灰のような廃棄物の埋立処分地の周辺環境への影響評価において、微量無機イオン種の吸着・移行を取り扱った例はほとんどない。

以上のように、LLWや石炭灰のような大量発生廃棄物の埋設・埋立処分施設の概念や設計に対して、周辺の土壌・地下水系の各種無機イオン種の移行抑止効果を十分考慮した工学的検討はあまりなされていないのが現状である。本研究では、LLWや石炭灰中に含まれている主要な無機イオン種を選択し、それらの土壌への吸着特性を室内バッチ試験やカラム試験、フィールド試験等を併用して明らかにし、各種無機イオン種の地中での吸着・移行モデルを構築する。

1. 4 本研究の構成と内容

本論文は、LLWおよび石炭灰起源の無機イオン種の土壌・地下水系での挙動の解明と吸着・移行に関するモデル化について取り扱うものであり、6章から構成されている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、研究の背景と目的について記述するとともに、我が国のLLWの埋設事業およびその安全評価の概要、ならびに我が国の石炭灰の埋立処分場の概要と処分の考え方について述べる。

第2章では、LLW起源の無機イオン種であるストロンチウム (Sr)、コバルト (Co)、セシウム (Cs) の粘土、ローム、砂への吸着特性を非放射性の安定同位元素を用いたバッチ法、カラム法、フィールドトレーサ法によって実験的に検討する。バッチ試験は、 K_d に代表される吸着パラメータが種々の要因によってどの程度影響を受けるのかを把握するために行い、カラム試験は、バッチ試験のような静的な状況とは異なる、移流を伴う場合の吸着特性を把握するために行うものである。フィールド試験は、室内のバッチ試験やカラム試験とは異なり、フィールドでの比較的長期に渡る観測を実施し、室内試験結果との比較検討を行うためのものである。これらの結果を踏まえ、試験方法に依存しない非放射性のSr、Co、Csの吸着・移行挙動を解明し、そのモデル化を図る。この成果は、LLW埋設事業に伴う周辺環境への影響を評価する安全評価手法の高度化、さらに、埋設設備の設計合理化に寄与すると考えられる。

第3章では、石炭灰起源の無機イオン種であるB、Cr、Asを対象にし、ロームと砂による吸着特性をバッチ法、カラム法、大型ライシメータ法によって実験的に検討する。これらの元素は、LLW起源のSr、Co、Csが通常陽イオンの形態を有するのとは異なり、主に陰イオンの形態をとる。なお、大型ライシメータ試験は実降雨を模擬した条件で行っているため、第2章におけるフィールド試験に対応する。これらの結果を踏まえ、試験方法に

依存しないB, Cr, Asの吸着・移行挙動を解明し、そのモデル化を図る。この成果は、石炭灰埋立処分場の設計合理化や石炭灰の有効利用の促進に寄与すると考えられる。

第4章では、第2章で検討した非放射性の安定同位元素の吸着・移行挙動が、実際の放射性核種の吸着・移行挙動と一致するかどうかをバッチ法によって確認するとともに、最も簡便な吸着パラメータである K_d の測定法を提案する。この方法は、自然環境中の安定同位元素の固液相濃度から放射性核種の固液相濃度分配を推定するもので、極低濃度の安定同位元素の分析を除けば非常に簡単であり、吸着パラメータの空間分布の高精度の測定が期待できると考えられる。

LLWや石炭灰の埋設・埋立処分に対して、第4章までに検討した土壤の吸着能を見込むことによって、各種溶質の地中移行に関する現実的な予測・評価が可能になるとともに、処分施設の設計合理化に反映させることができると考えられる。第5章では、この点を明確に例示するために、仮想の処分施設を対象に地下水流動・溶質移行に関するケーススタディ解析を行い、土壤吸着の効果について数値解析的に検討する。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめ、今後の展開について整理する。

<参考文献>

- 1) 科学技術庁原子力局監修；原子力ポケットブック 1993 年版，日本原子力産業会議，1993
- 2) 日本原燃産業株式会社；六ヶ所低レベル放射性廃棄物貯蔵センター廃棄物埋設事業許可申請書，1988
- 3) 資源エネルギー庁石炭部監修；コール・ノート 1993 年版，資源産業新聞社，1993
- 4) 下田秀雄，飯村秀文，黒田輝夫；六ヶ所低レベル放射性廃棄物貯蔵センターの概要と安全確保策，日本原子力学会誌，Vol.33, No.11, pp.1049-1056, 1991
- 5) 原子力環境整備センター；放射性廃棄物データブック，pp.12-34, 1990
- 6) 原子力環境整備センター他；各種バリア材の分配係数について，1989
- 7) 厚生省水道環境部監修；廃棄物最終処分場指針解説，全国都市清掃会議，1989
- 8) 土木学会；石炭灰の土木材料としての利用技術の現状と将来展望－埋立，盛土，地盤改良－，pp.78-96, 1990
- 9) 文献8)，pp.33-50
- 10) 環境技術協会，日本フライアッシュ協会；石炭灰ハンドブック，pp. I-24-I-27, 1990
- 11) Ainsworth, C. C., and Rai, D. ; Chemical Characterization of Fossil Fuel Wastes, EPRI, EA-5321, 1987
- 12) Berry, W. H., et al. ; Use of Coal Ash in Highway Construction : Michigan Demonstration Project, EPRI, GS-7175, 1991
- 13) 井上頼輝；放射性廃棄物の地中処分に関する基礎的研究，京都大学学位論文，1970
- 14) 加藤尚武，中道孝一，田坂広志，浅野闘一；土壤環境における多成分破過曲線の推算，日本原子力学会誌，Vol.25, No.7, pp.577-582, 1983
- 15) Couchat, P. H., Brissaud, F., and Gayraud, J. P. ; A Study of Strontium-90 Movement in a Sandy Soil, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.44, pp.7-13, 1980
- 16) 福井正美，桂山幸典；飽和砂層内におけるCsおよびSrイオンの吸着モデルに関する研究，土木学会論文報告集，Vol.254, pp.37-48, 1976
- 17) 加藤尚武，田坂広志；土壤環境における多成分破過曲線の推算，(II) イオン交換平衡，日本原子力学会誌，Vol.27, No.10, pp.963-967, 1985
- 18) Schwartz, F. W. ; On Radioactive Waste Management : An Analysis of the Parameters Controlling Subsurface Contaminant Transfer, J. of Hydrology, Vol.27, pp.51-71, 1975
- 19) Ohe, T. ; Ion Exchange Adsorption of Radioactive Cesium, Cobalt, Manganese, and Strontium to Granitoid Rocks in the Presence of Competing Cations, Nucl. Technol., Vol.67, pp.92-101, 1984
- 20) 内田滋夫，福井正美，桂山幸典；海底砂層内における ^{137}Cs の拡散挙動に関する研究，保健物理，Vol.15, pp.157-166, 1980

- 21) 森澤眞輔, 井上頼輝 ; 帯水層における重金属の挙動を評価する数学モデルについて, 衛生工学研究論文集, Vol. 21, pp. 43-54, 1985
- 22) Cameron, D. R., and Klute, A. ; Convective-Dispersive Transport with a Combined Equilibrium and Kinetic Adsorption Model, Water Resour. Res., Vol. 13, No. 1, pp. 183-188, 1977
- 23) 佐藤賢司, 古野邦雄, 原雄, 奥田庸雄, 高梨裕司, 楡井久 ; 下総台地における 6 価クロム地下水汚染機構, 地質学論集, Vol. 34, pp. 105-113, 1983
- 24) 小林規矩夫, 飛田修作, 沢登春成, 田中久, 沼田一, 大木学 ; クロムによる地下水汚染について, 山梨県衛生試年報, Vol. 18, pp. 74-79, 1975
- 25) 中村昇一, 園正, 田中勝美, 大野達雄 ; 滋賀県草津市矢倉地区における地下水の 6 価クロム汚染について, 滋賀衛環セ所報, Vol. 13, pp. 41-48, 1977
- 26) Amacher, M. C., Selim, H. M., and Iskandar, I. K. ; Kinetic Chromium(VI) and Cadmium Retention in Soils ; a Nonlinear Multireaction Model, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 52, pp. 398-408, 1988
- 27) Griffin, R. A., Au, A. K., and Frost, R. R. ; Effect of pH on Adsorption of Chromium from Landfill-Leachate by Clay Minerals, J. of Environ. Sci. Health, Vol. A12, No. 8, pp. 431-449, 1977
- 28) Zachara, J. M., Cowan, C. E., Schmidt, R. L., and Ainsworth, C. C. ; Chromate Adsorption by Kaolinite, Clays and Clay Minerals, Vol. 36, No. 4, pp. 317-326, 1988
- 29) Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt, R. L., and Resch, C. T. ; Chromate Adsorption on Amorphous Iron Oxyhydroxide in the Presence of Major Groundwater Ions, Environ. Sci. Technol., Vol. 21, pp. 589-594, 1987
- 30) Ainsworth, C. C., Girvin, D. C., Zachara, J. M., and Smith, S. C. ; Chromate Adsorption on Goethite : Effect of Aluminum Substitution, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 53, pp. 411-418, 1989
- 31) Zachara, J. M., Ainsworth, C. C., Cowan, C. E., and Resch, C. T. ; Adsorption of Chromate by Subsurface Soil Horizons, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 53, pp. 418-428, 1989
- 32) 坂田昌弘 ; 土壌へのヒ素とホウ素の吸着特性, 電中研研究報告 285049, 1986
- 33) Bingham, F. T., Page, A. L., Coleman, N. T., and Flach, K. ; Boron Adsorption Characteristics of Selected Amorphous Soils from Mexico and Hawaii, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 35, pp. 546-550, 1971
- 34) Biggar, J. W., and Fireman, M. ; Boron Adsorption and Release by Soils, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 24, pp. 115-120, 1960
- 35) Elrashidi, M. A., and O'connor, G. A. ; Boron Sorption and Desorption in Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 46, pp. 27-31, 1982

- 36) Okazaki, E., and Chao, T. T. ; Boron Adsorption and Desorption by Some Hawaiian Soils, *Soil Sci.*, Vol. 105, pp. 255-259, 1968
- 37) Goldberg, S., and Forster, H. S. ; Boron Sorption on Calcareous Soils and Reference Calcites, *Soil Sci.*, Vol. 152, No. 4, pp. 304-310, 1991
- 38) Griffin, R. A., and Burau, R. G. ; Kinetic and Equilibrium Studies of Boron Desorption from Soil, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 38, pp. 892-897, 1974
- 39) Keren, R., Gast, R. G., and Bar-Yosef, B. ; pH-Dependent Boron Adsorption by Na-Montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 45, pp. 45-48, 1981
- 40) Mezuman, U., and Keren, R. ; Boron Adsorption by Soils Using a Phenomenological Adsorption Equation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 45, pp. 722-726, 1981
- 41) Keren, R., and Gast, R. G. ; pH-Dependent Boron Adsorption by Montmorillonite Hydroxy-Aluminum Complexes, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 47, pp. 1116-1121, 1984
- 42) Goldberg, S., and Glaubig, R. A. ; Boron Adsorption on Aluminum and Iron Oxide Minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 49, pp. 1374-1379, 1985
- 43) Goldberg, S., and Glaubig, R. A. ; Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 50, pp. 1442-1448, 1986
- 44) Elkhatab, E. A., Bennett, O. L., and Wright, R. J. ; Kinetics of Arsenite Sorption in Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 48, pp. 758-762, 1984
- 45) Frost, R. R., and Griffin, R. A. ; Effect of pH on Adsorption of Arsenic and Selenium from Landfill Leachate by Clay Minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 41, pp. 53-57, 1977

第2章 放射性廃棄物起源無機イオン種の 地中移行特性

2.1 はじめに

本章では、LLW中に含まれる主要放射性核種の ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{137}Cs の安定同位元素である非放射性Sr, Co, Csの粘土、ロームあるいは砂に対する吸着特性を室内のバッチ試験やカラム試験およびフィールドトレーサ試験によって明らかにし、それらの土壤中での吸着・移行モデルを構築する。2.2ではバッチ法やカラム法の室内試験結果について考察し、2.3では不飽和ローム層を対象に実施したフィールド試験結果について、室内試験結果と比較しながら考察する。

なお、本章における試験では、無機イオン種として非放射性の安定同位元素を用いているが、実際のLLWではこれよりも数オーダー以下の濃度レベルの放射性核種の挙動が問題となる。これは、国内においては、放射性核種を用いたフィールド試験は困難であるので、その安定同位元素を使用せざるを得ないこと、吸着・移行挙動の核種濃度依存性をみると、一般には、濃度が高くなればその移動度が増加することから、高濃度で試験した方がより安全側(conservative)の評価結果を与えること等を考慮したためである。

従来より、放射性核種の土壌への吸着モデルとしては、井上¹⁾をはじめとして、分配係数 K_d を比例定数とする線形のヘンリー式が用いられている。このモデルでは、核種の固液相濃度が平衡関係にあり、土壌の吸着機構がイオン交換反応で、注目されている核種濃度が他の共存イオン濃度と比較して十分に低いことが前提になっており、 K_d を吸着指標とするものである。 K_d を使用することは、1パラメータだけで固相吸着量を評価できること、吸着の可逆性があり安全側の評価が可能であること、放射性核種の移動が地下水そのものの移動に対してどの程度遅れるかという遅延係数 R_f (retardation factor)を K_d から直接算出できる等の利点を有する反面、 K_d が核種や土壌の種類だけでなく、共存イオン、pH、温度等の周辺環境条件や測定方法によって変化するという欠点も有する。

その後、 K_d モデルを拡張した非線形モデル^{2) 3)} (ラングミュア式、フロイントリッヒ式)、速度モデル⁴⁾、イオン交換モデル^{5) 6) 7)}あるいはそれらの複合モデル^{8) 9) 10)}が検討されてきた。しかし、多くの場合、吸着機構に基づいた検討が十分なされていないため、モデルの汎用性に欠けていた。本章では、特に吸着機構に基づくモデル化に主眼を置きながら、実験的な検討を行った。

2.2 室内バッチおよびカラム試験による無機陽イオン種の吸着・移行

2.2.1 Srの吸着・移行特性

(1) バッチ試験によるSr吸着に及ぼす影響因子

LLW起源のSr, Co, Csは、通常的环境中では1価あるいは2価の陽イオンの形態を有する¹¹⁾。このような陽イオンの形態を有する無機イオン種の吸着特性に及ぼす影響因子を検

討するために、種々のパラメータを変化させたバッチ試験を実施した。ここでは、吸着現象を表現するためによく用いられている吸着等温線(adsorption isotherm)あるいは固液相濃度比である K_d を用いて、影響因子を検討した。

影響因子は、加藤ら¹²⁾ や福井¹³⁾ の考え方を参考にすると、被吸着質に係わるもの、吸着剤に係わるもの、周辺環境条件に係わるもの、測定条件に係わるものの4つに分類できる。それぞれに関係する項目を整理して表-2.1に示す。ここでは、周辺環境条件に係わる影響因子(共存イオン、pH、水温)と測定条件に係わる影響因子(固液接触時間、固液比)について、主に、Srの砂(豊浦標準砂で粒径が0.15~0.30mmのもの)による吸着を対象として、実験的に検討した。なお、吸着剤としては砂の他に、ローム(千葉県産関東ローム、長崎県産西山ローム)、粘土(市販ベントナイト、市販カオリン)も使用した。これらの物理化学的性状を表-2.2に示す。

表-2.1 吸着特性に影響を及ぼす因子

項 目	因 子
被吸着質に係わる因子	核種の種類 , 濃度 , 存在形態
吸着剤に係わる因子	土壌の種類(物理特性 , 化学特性)
周辺環境条件に係わる因子	共存イオンの種類と濃度 , pH , 水温 , 酸化還元電位
測定条件に係わる因子	測定方法(バッチ法, カラム法, フィールド法), 固液接触の方法と時間, 固液比, 固液分離方法

表-2.2 吸着剤の物理化学特性

	砂	関東ローム*1	西山ローム	ベントナイト	カオリン
比 重	2.62	2.75	2.71	—	2.71
粒 径	0.15~0.30mm	0.30mm 以下	0.30mm以下	—	—
pH(H ₂ O)	7.3	6.1	5.5	10.5	3.5
pH(KCl)	6.5	5.8	4.4	8.1	3.5
陽イオン交換容量 (CEC)(meq/100g)	0.52 *3	5.7 *2	28 *2	124 *3	12 *2
交換性陽イオン量 (EXC)*4 (meq/100g)					
Ca	0.38	1.3	8.8	50	0.13
Mg	0.07	1.5	6.8	6.8	0.06
Na	0.03	0.28	0.70	63	0.29
K	0.04	0.11	0.23	4.6	0.09

*1 千葉県八千代市で採取
 *2 1N Ca(NO₃)₂置換, 1N NaCl抽出法
 *3 EXC の合計値
 *4 1N CH₃COONH₄抽出法

バッチ試験は、図-2.1に示すフローに従った。すなわち、ある一定濃度のSr（塩化ストロンチウム $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用）とpH調整のために加えた炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) 50mg/lを含む溶液を製し、それに吸着剤を添加し、一定時間固液接触を十分行う。その後、pHを測定し、0.45 μm メンブランフィルターでろ過し、ろ液中のSr濃度を分析し、液相中のSrの濃度変化を求める手順である。Sr吸着量 q および K_a は次式で表現される。

$$q = (C_i - C) \cdot V_w / W = (C_i - C) / \omega \quad (2.1)$$

$$K_a = q / C = (C_i - C) / C / \omega \quad (2.2)$$

ここに、 q : 吸着量 [MM^{-1}]、 K_a : 分配係数 [$\text{L}^3 \text{M}^{-1}$]、 C_i : 初期液相濃度 [ML^{-3}]、 C : 吸着後液相濃度 [ML^{-3}]、 V_w : 溶液量 [L^3]、 W : 添加吸着剤量 [M]、 ω : 固液比 [ML^{-3}]

なお、吸着剤として粘土やロームを使用する場合は、固液接触の方法としてマグネチックスターラーを用いたが、吸着剤として砂を使用する場合は、砂粒子の破壊・磨耗を防止するために、レシプロ式の振とう機を用いた。

無機イオン種の分析は、プラズマ発光分析法(ICP) あるいは原子吸光光度法(AA)によった。

a. 固液接触時間の影響

図-2.1に示したフローの中で、固液接触時間を変化させた場合のSr液相濃度の経時変化を図-2.2に示す。

図中の縦軸は、Sr初期濃度 C_i に対する一定時間経過後のSr濃度 C の比で表示した。この図から、振とう時間が2 min ~ 3 h でSr液相濃度がほとんど変化しないことから、砂によるSr吸着は、ほとんど瞬時に平衡に達するといえる。なお、系のpHは、

NaHCO_3 を50mg/l含むために、中性～

弱アルカリ性となった。以後の砂を用いたバッチ試験では、十分な平衡状態を確保するために、固液接触時間は1日とした。

砂以外の吸着剤について同様な実験を行った結果、ベントナイトでは、砂と同様に瞬時に吸着平衡に達した。一方、西山ロームでは1日、関東ロームおよびカオリンでは1週間

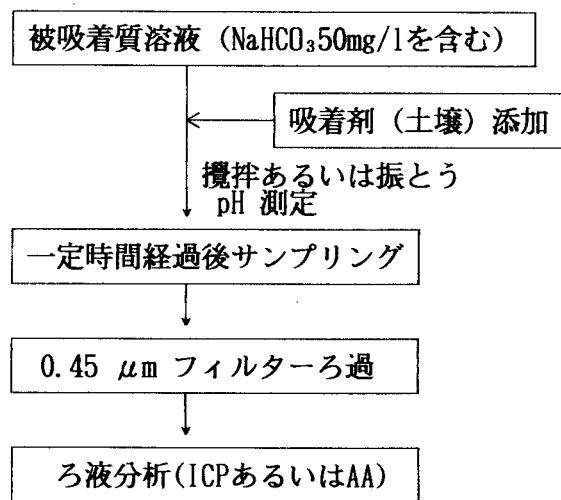


図-2.1 バッチ試験フロー

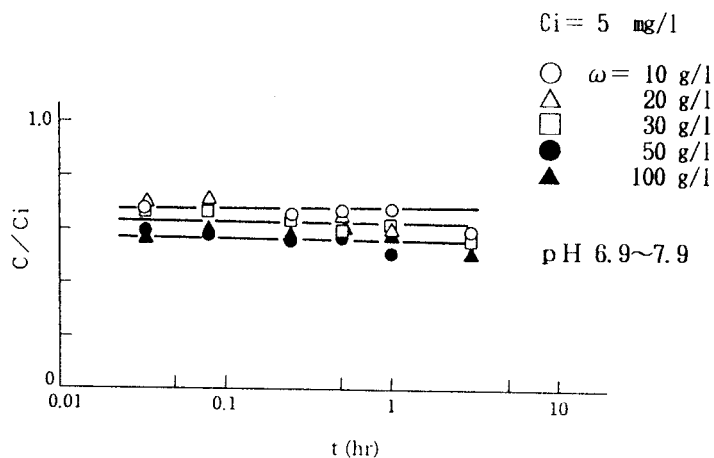


図-2.2 液相中Sr濃度の経時変化 (Sr・砂系)

程度の攪拌時間が吸着平衡に必要なことがわかった。吸着等温線を描く場合は、原則として最低吸着平衡に必要な時間分の固液接触を行い、平衡吸着量 q と平衡液相濃度 C を求めた。Torstenfelt ら¹⁴⁾ は、振とう時間を最大半年に設定し、 Sr や Cs の K_d の経時変化を測定しているが、1日の振とうではほぼ吸着平衡に達し、その後は細孔内への拡散によるゆっくりとした吸着現象が進行することを認めている。通常の吸着試験では、1日～1週間程度の固液接触時間を設定する場合が多い。

b. 固液比の影響

固液比の影響を検討するために、図-2.1に示したフローの中で溶液量を一定とし、砂添加率を 1～40g/l の範囲で変化させた。その結果を図-2.3に示す。この図から、固液比 ω の増加とともに、 Sr 吸着量 q が減少することがわかる。また、 Sr 濃度が 0.1～10mg/l 程度であれば、吸着等温線はヘンリー式とはならず、非線形式となった。ここでは、次式に示すラングミュア式を適用し、最小2乗法によってパラメータ q_{max} 、 k_L を求めた。

$$q = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C}{1 + k_L \cdot C} \quad (2.3)$$

ここに、 q_{max} : 最大吸着量 [MM^{-1}]、 k_L : 定数 [$L^3 M^{-1}$]

図-2.4は、 ω と q_{max} との関係、ならびに ω と k_L との関係を示す。この図から ω の増加とともに、 q_{max} は明らかに減少し、 k_L もやや減少傾向を示すことがわかる。このように、砂の Sr 吸着には、 ω の影響は大きいといえる。

吸着等温線における各プロットと原点を結ぶ直線は、その点における K_d を意味する。図-2.3から判断すると、 ω が増加すると、吸着量が減少すると同時に、 K_d も減少することがわかる。このことは、 Sr 吸着量と Sr の K_d とが対応することを意味する。

表-2.2に示した他の吸着剤についても同様に、 ω の増加とともに吸着量は減少することが認められた。福井の調査によれば¹³⁾、 K_d と ω とは負の相関を有することが多いとされているが、 K_d が ω に依存しないという報告^{14) 15)} もあり、吸着剤の特性や実験条件をも考慮した上で、バッチ試験において ω を適切に設定することが必要である。

c. pHの影響

図-2.1に示したフローの中で、共存 $NaHCO_3$ 濃度を変化させることによって pH を調節する

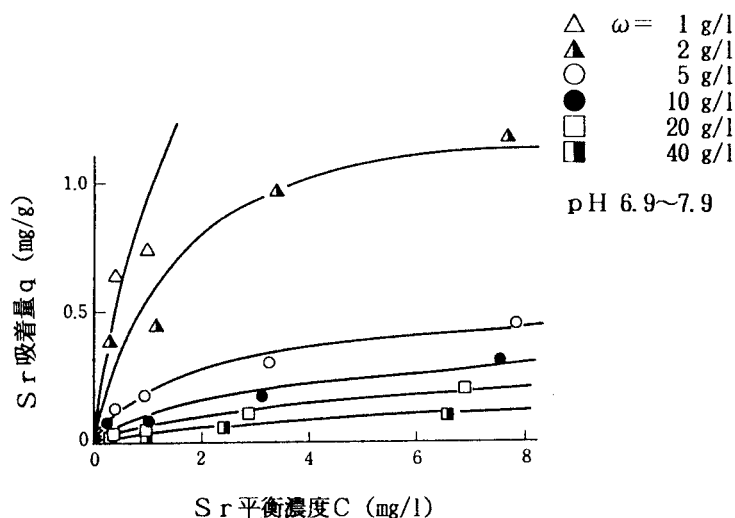


図-2.3 Sr吸着等温線に及ぼす固液比の影響 (Sr・砂系)

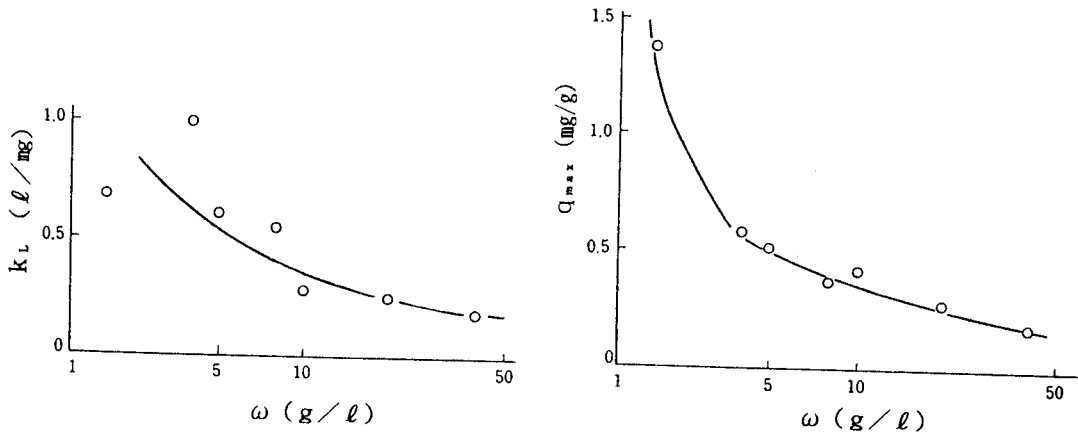


図-2.4 固液比 ω とラングミュア定数 (k_L , q_{max}) との関係
(Sr・砂系, pH 6.5~7.8, 水温 25°C)

方法,あるいは NaHCO_3 濃度は50mg/lと固定し,吸着剤を添加した直後に塩酸(HCl)や水酸化ナトリウム(NaOH)溶液を滴下してpHを調節する方法を用いて,Sr吸着に及ぼすpHの影響を検討した。ただし,時間の経過とともにpHは変動しやすいので,固液接触後1hで固液分離を行った。図-2.5(a)に砂によるSr吸着量とpHとの関係を示す。この図から,Sr吸着量はpHとともに増加することがわかる。これは,pHがアルカリ側に移行するにつれて土壌の負荷電が増大し,陽イオン交換容量(cation exchange capacity, CEC)が増加するためである¹⁶⁾。図-2.5(a)中には,固液比は異なるが,他の吸着剤によるSr吸着量とpHとの関係も示すが,吸着剤の種類によって若干勾配(=吸着量/pH)は異なるが,砂と同様に吸着量とpHの間には正の相関が認められる。勾配の相違は,主に構成粘土鉱物に起因すると考えられる。

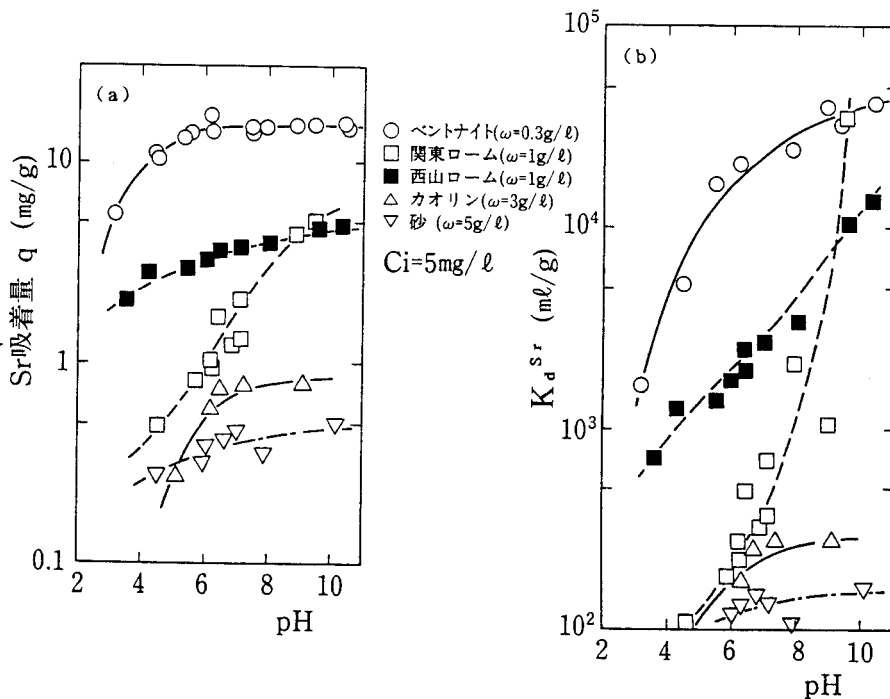


図-2.5 Sr吸着に及ぼすpHの影響

図-2.5(b)は、図-2.5(a)の縦軸のSr吸着量をSrの K_a (K_a^{Sr})に換算し、pHとの関係をプロットしたものである。この図から、 K_a^{Sr} とpHの間にも正の相関が認められるが、吸着量よりも K_a の方がpH依存性が顕著に現れることがわかる。

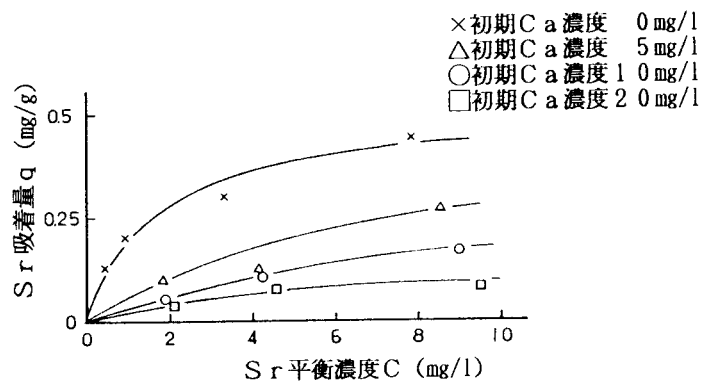
吸着量あるいは吸着量の指標となる K_a がpHと正の相関を有することは、岩石試料¹⁴⁾、粘土鉱物¹⁵⁾、海岸砂¹⁷⁾等でも認められ、陽イオン吸着の典型的な特性である。

d. 共存イオンの影響

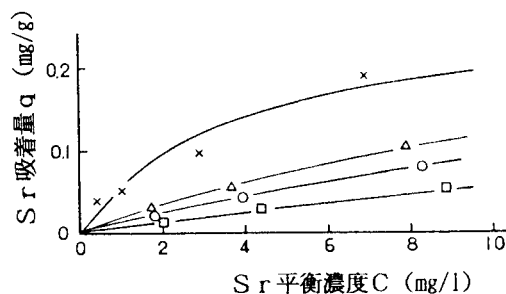
図-2.1に示したフローの中の被吸着質溶液に、 NaHCO_3 50mg/l以外のイオン種を共存させ、共存イオンの影響を検討した。一般に、地下水中には主要イオンとして Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ イオン等の陽イオンと Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等の陰イオンがあるが、Sr、Co、Csと同じ正荷電を有する陽イオンを注目する共存イオンとした。陽イオン吸着に及ぼす同伴陰イオンの効果については、若干影響があるとの報告もあるが¹⁸⁾、ほとんどの場合、共存陽イオンの影響が卓越する。さらに、土壌の主要吸着機構はイオン交換反応であるが、その選択性は、価数が大きく、イオン半径の大きいイオン程大きいことが知られている¹⁹⁾。ここでは、上述の主要陽イオンの中で価数が2価で、2価陽イオンの中で通常地下水中の濃度が最も高い Ca^{2+} を共存イオンの対象とした。なお、陽イオンに対する同伴陰イオンはすべて Cl^- とした。

図-2.6は、初期Ca濃度を0~20mg/lで変化させたときの砂によるSr吸着量の変化を示す。この図から、固液比に係わらず、共存Ca濃度の増加とともにSr吸着量が減少することがわ

かる。これは、共存CaとSrとが砂表面の吸着座をめぐる競争するためであると考えられる。この初期Ca濃度範囲とはほぼ同様の範囲でNa濃度を变化させた場合の吸着量の変化をベントナイトによるCo吸着で検討したが、Co吸着量は共存Na濃度の増加によって変化せず、共存Ca濃度の増加によって減少することが確認された²⁰⁾。このことは、1価陽イオンよりも2価陽イオンの方が影響が大きいことを示唆する。同様の結果は、筒井らの種々のイオンを共存させた一連のバッチ試験によって定量的に評価されている^{21) 22)}。しかし、地下水中に海水が混入する場合や岩塩層中に廃棄物を処分する



(a) $\omega = 5 \text{ g/l}$



(b) $\omega = 20 \text{ g/l}$

図-2.6 Sr吸着等温線に及ぼす共存Caの影響
(Sr・Ca・砂系, pH 6.5~7.8)

場合には、Na濃度は海水濃度レベルにまで達する。このような場合は、共存イオンとしてのNa濃度の影響は大きく、Na濃度の増加とともに、SrとNaとが競合し、Srのような陽イオン種の吸着量や K_a 値が減少することが報告されている^{15) 23)}。また、共存イオン濃度ではなく、溶液のイオン強度や電気伝導度に対して吸着量や K_a を整理した例もある^{14) 23)}。

e. 水温の影響

水温の影響を検討するために、所定温度に調整した恒温水槽中で固液接触を行った。図-2.7に水温をパラメータとした砂によるSr吸着等温線を示す。なお、設定温度は浅地中の温度環境を考慮して5~35℃とした。この図から、水温の上昇とともにSr吸着量はやや増加する傾向を示すが、固液比の影響と比較すると影響度は小さいことがわかる。砂以外の吸着剤を用いて水温をパラメータとした吸着等温線を描いたが、この水温の範囲では、ほとんど影響がないか、水温の上昇とともに多少吸着量が増加する傾向を示した^{20) 24)}。

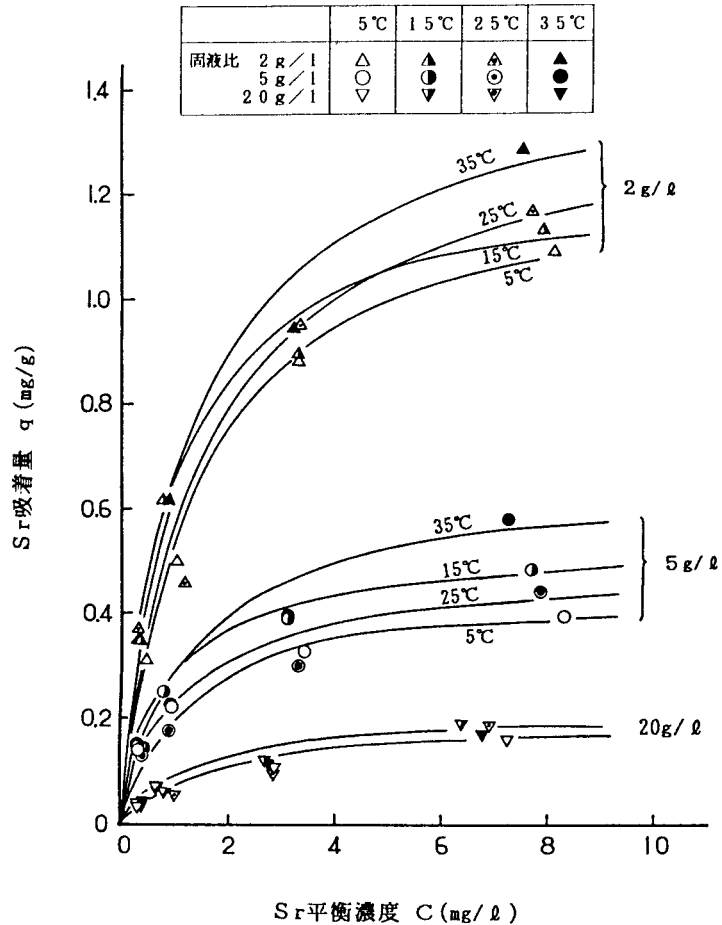


図-2.7 Sr吸着等温線に及ぼす水温の影響
(Sr・砂系, pH 6.5~7.8)

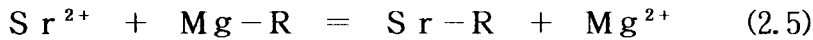
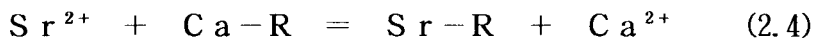
以上の検討結果から、種々の条件によって吸着量や K_a が変化することが判明した。特に、

バッチ試験の上で重要な操作条件である固液比の影響と地下水環境を考えた場合そのとりうる濃度範囲が比較的広い共存イオンの影響は大きいといえる。ここで取り上げた他の影響因子である固液接触時間、pH、水温は、通常の地下水環境条件下では、十分な固液吸着平衡にあること、pHや水温は特殊な環境を除けばその変動幅が比較的狭いことから大きな変動要因にはならないといえよう。そこで、以後の試験は、固液接触時間は平衡吸着のために最低必要な1~7日とし、pHは溶液中に NaHCO_3 50mg/l共存させることによって中性~弱アルカリ性に調整し、水温は室温(23±2℃)で実施した。

(2) Sr交換等温線

(1)では、Sr吸着量やSrの K_a は種々の要因によって変化したため、有効な吸着指標を見出すまでには至らなかった。ここでは、Sr吸着機構を解明するために、Srの他に、共存するCa、Mg等の陽イオンの吸着・脱離量も測定した。

一般に、土壤の主要吸着機構はイオン交換反応であるといわれているので、Sr吸着に関して、共存イオンとして影響が大きかった2価陽イオンとの間のイオン交換反応を想定することにした。2価陽イオンの主要な成分には、CaとMgとがあり、これらは地下水中の他に、土壤中の交換性イオンとしても存在する。イオン交換平衡式は以下の通りである。



ここに、R：土壤のイオン交換体

上式にイオン交換平衡定数をそれぞれ定義すると、次式が得られる。

$$K_{\text{Ca}^{\text{Sr}}} = \frac{[\text{Sr-R}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{Ca-R}]} = \frac{q_{\text{Sr}} \cdot C_{\text{Ca}}}{C_{\text{Sr}} \cdot q_{\text{Ca}}} = \frac{K_d^{\text{Sr}}}{K_d^{\text{Ca}}} \quad (2.6)$$

$$K_{\text{Mg}^{\text{Sr}}} = \frac{[\text{Sr-R}] \cdot [\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{Mg-R}]} = \frac{q_{\text{Sr}} \cdot C_{\text{Mg}}}{C_{\text{Sr}} \cdot q_{\text{Mg}}} = \frac{K_d^{\text{Sr}}}{K_d^{\text{Mg}}} \quad (2.7)$$

ここに、 $K_{\text{Ca}^{\text{Sr}}}$ 、 $K_{\text{Mg}^{\text{Sr}}}$ ： Ca^{2+} あるいは Mg^{2+} に対する Sr^{2+} の選択係数(selectivity coefficient) [-]， q_{Sr} 、 q_{Ca} 、 q_{Mg} ：Sr, Ca, Mgの固相濃度 [MM^{-1}]， C_{Sr} 、 C_{Ca} 、 C_{Mg} ：Sr, Ca, Mgの液相濃度 [ML^{-3}]， K_d^{Sr} 、 K_d^{Ca} 、 K_d^{Mg} ：Sr, Ca, Mgの分配係数 [$\text{L}^3 \text{M}^{-1}$]

また、式(2.6)、(2.7) からCaとMgとの間には次式が成立する。

$$K_{\text{Mg}^{\text{Ca}}} = \frac{q_{\text{Ca}} \cdot C_{\text{Mg}}}{C_{\text{Ca}} \cdot q_{\text{Mg}}} = \frac{K_d^{\text{Ca}}}{K_d^{\text{Mg}}} = \frac{K_{\text{Mg}^{\text{Sr}}}}{K_{\text{Ca}^{\text{Sr}}}} \quad (2.8)$$

ここに、 $K_{\text{Mg}^{\text{Ca}}}$ ： Mg^{2+} に対する Ca^{2+} の選択係数 [-]

上式から、Sr, Ca, Mgの間には、選択係数が一定であれば相互の K_d は比例関係にあることになる。そこで、砂について K_d^{Sr} と K_d^{Ca} との関係を図-2.8に示すようにプロットした。なお、初期Sr濃度は2, 5, 10mg/l，初期Ca濃度は5, 10, 20 mg/lで変化させた。ここでは、この図をSrとCaとの間の交換等温線(exchange isotherm)と呼ぶことにする。ただし、砂表面には元々交換性陽イオンとしてCaやMgが存在する。そのため、これらの初期吸着量を表-2.2に示した一般的な1N酢酸アンモニウム($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)溶液による抽出法ではなく、実際の交換性イオンである Sr^{2+} イオンによって、すなわち0.1N SrCl_2 溶液を用いて抽出を行った。そのときの交換性CaおよびMgイオン量を表-2.3に示す。Akibaら^{25) 26)}によれば、この方法を用いることによって、対象となる交換性イオンを用いて測定したCECとそのイオンの K_d とがよく対応することが報告されている。

初期吸着量を補正した K_d の算出式は次式で表現される。

$$\begin{aligned} K_d &= (q_0 + q) / C \\ &= \{q_0 + (C_i - C) / \omega\} / C \quad (2.9) \end{aligned}$$

ここに、 q_0 ：初期吸着量(交換性イオン量) [MM^{-1}]

式(2.9)を用いれば、固相から脱離するイオン種も評価することができる。

図-2.8から、 K_d^{Sr} と K_d^{Ca} との関係は両対数紙上で直線となることから、次式で表現することにする。

$$K_d^{Sr} = a \cdot (K_d^{Ca})^b \quad (2.10)$$

ここに、a, b: 定数

図中の実線は、上式に基づき最小2乗法によって求めた。この関係は固液比にかかわらず成立し、また、b値がほぼ1となることがわかる。この関係式は、SrとCaとのイオン交換反応を意味する。この場合、a値が選択係数 K_{Ca}^{Sr} に相当し、砂では0.94となった。また、同様な傾向がSrとMgの間にも認められた。すなわち、砂によるSr吸着は砂表面に存在する交換性CaやMgとのイオン交換反応に起因することがいえる。このため、共存Ca濃度が増加すればSr吸着が抑制されることも説明がつく。

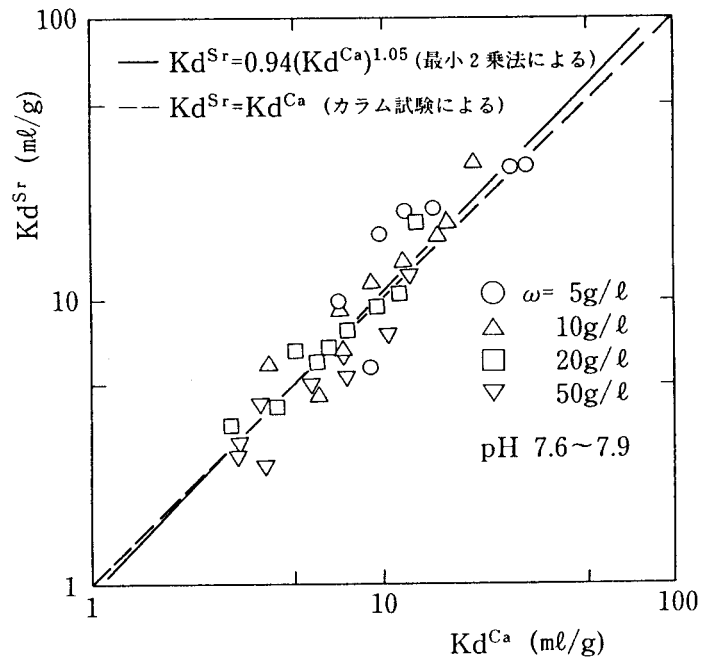


図-2.8 砂のSr-Ca交換等温線 (Sr・Ca・砂系)

表-2.3 Sr^{2+} , Co^{2+} , NH_4^+ による交換性CaおよびMg量

		砂	関東ローム	ベントナイト	カオリン
0.1 N $SrCl_2$ による	Ca	0.30	1.5	48	0.17
	Mg	0.06	1.6	4.1	0.04
0.1 N $CoCl_2$ による	Ca	0.30	1.4	22	0.17
	Mg	0.08	1.7	2.2	0.05
0.1 N CH_3COONH_4 による	Ca	0.36	1.2	22	0.18
	Mg	0.08	1.7	4.0	0.05
0.01N CH_3COONH_4 による	Ca	0.34	0.54	1.3	0.13
	Mg	0.07	0.84	0.62	0.03

(単位 meq/100g)

同様のバッチ試験によって、表-2.2に示したベントナイトとカオリンのSr-Ca交換等温線を描いた。なお、すべての溶液には $NaHCO_3$ 50~100mg/lを共存させ、溶液pHを実際の地下水条件に近い中性~弱アルカリ性とした。また、これらの粘土の初期CaおよびMg吸着量も0.1N $SrCl_2$ 抽出法で補正した。結果を図-2.9および2.10に示す。ただし、それぞれの固液接触時間は吸着平衡に必要な時間を考慮し、ベントナイトで15min、カオリンで6日とした。これらの図から式(2.10)が成立し、その傾きのb値もほぼ1となることがわかる。このことは、ベントナイトやカオリンによるSr吸着は、砂同様、これら粘土表面に既に吸着しているCaやMgとのイオン交換反応に起因することを示す。最小2乗法によってベント

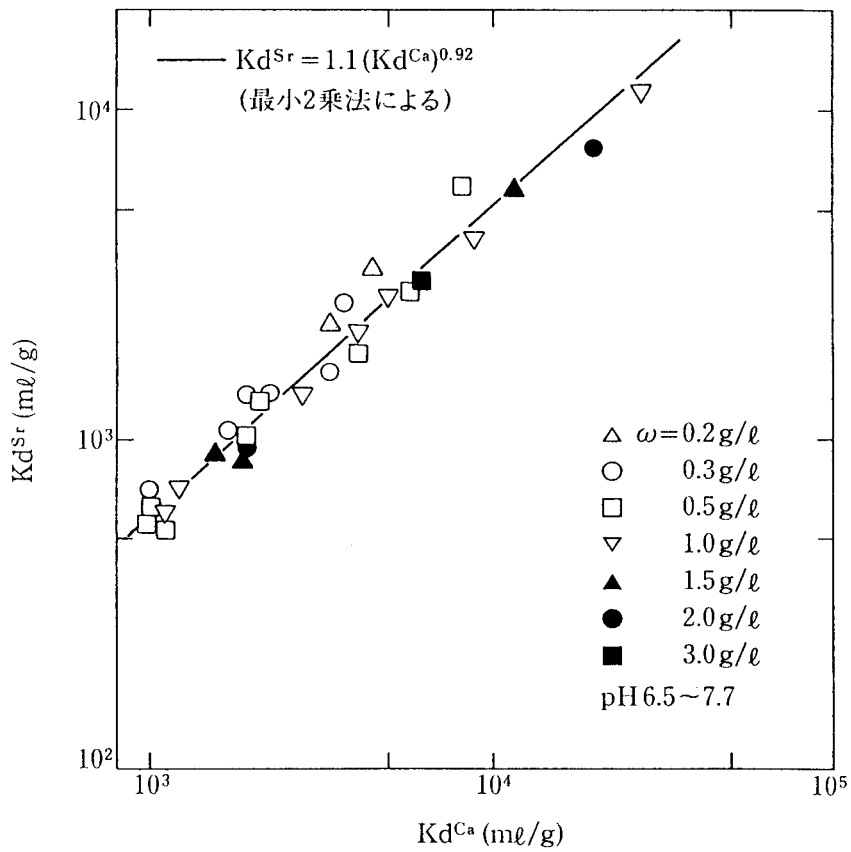


図-2.9 ベントナイトのSr-Ca交換等温線 (Sr・Ca・ベントナイト系)

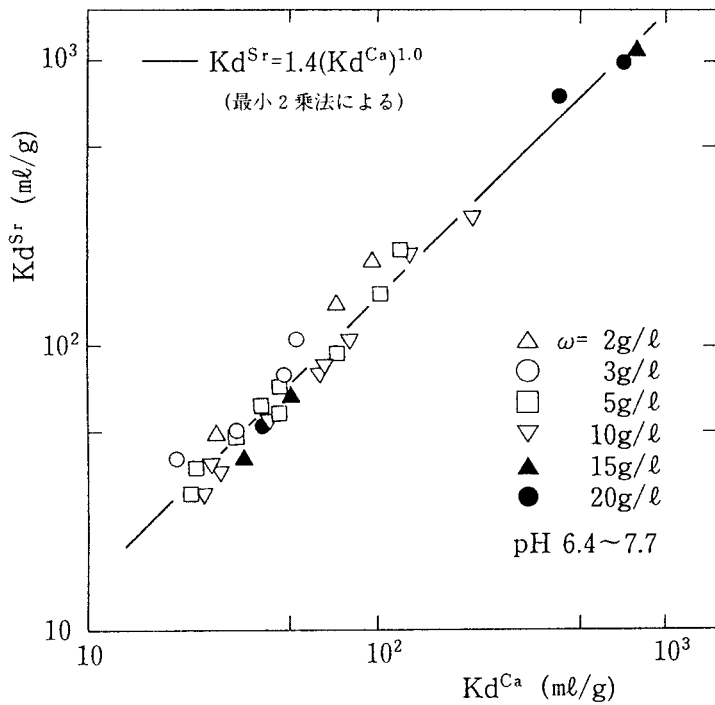


図-2.10 カオリンのSr-Ca交換等温線
(Sr・Ca・カオリン系)

ナイトおよびカオリンの K_{Ca}^{Sr} を求めると、それぞれ 1.1, 1.4 となった。

以上のことから、本試験の範囲では、式(2.10)で表現される関係式、すなわちイオン交換平衡定数である選択係数は、砂、ベントナイト、カオリンのSr吸着に関しては、固液比や共存イオン濃度にほとんど影響を受けない安定な吸着指標となり得ることが明らかになった。

なお、選択係数に及ぼす影響因子およびロームの吸着特性については、それぞれ2.2.2, 2.3 で記述する。

(3) カラム試験によるSrの吸着・移行特性

(1), (2) では、バッチ試験によって、砂、ベントナイト、カオリンのSr吸着が、主に固相表面のCaやMgとのイオン交換反応に起因することを明らかにした。ここでは、透水係数が大きく、通水が容易な砂を用いてカラム試験を実施し、移流を伴う場合のSr吸着について実験的検討を行った。さらに、主要吸着機構と推察されたイオン交換反応に基づき、イオン交換反応モデルを作成し、試験結果に適用することによって、モデルの妥当性を確認した。

a. カラム試験の方法

実験に供した砂は、表-2.2に示した蒸留水で十分洗浄した粒径が0.15~0.30mmの豊浦標準砂である。なお、粒径が0.15mm以下の部分を除去することによって、微細粒子がカラムから流出することを防止した。

カラム試験は、図-2.11 に示す内径16mmのガラス製あるいはアクリル製カラムに、試料砂を間隙率が40%前後となるように充填し、定流量ポンプにより流速を一定にして、非放射性Srの塩化物溶液を通水した。なお、砂層内の流れは上向流として、断面内の流れが一樣となるように工夫した。流出溶液の採取にはフラクシオンコレクターを用いた。実験にあたっては、あらかじめ砂層に $NaHCO_3$ 50mg/l溶液を半日以上通水し、砂表面の洗

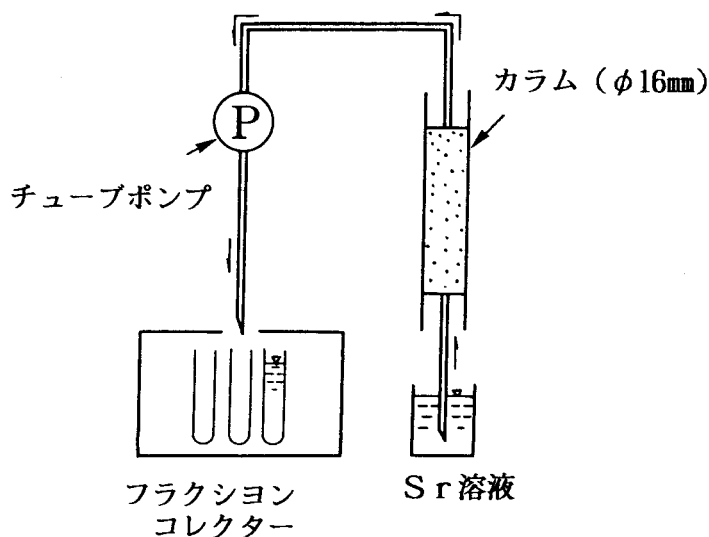


図-2.11 カラム試験

浄およびコンディショニングを行った。この程度のNa濃度を有する溶液を通水することによって、砂表面に既に吸着されているCaおよびMgが溶出する現象はほとんど認められなかったため、充填砂に対して表-2.3に示した0.1N $SrCl_2$ 抽出による交換性CaおよびMg量をそのまま適用した。

試験条件を表-2.4に示す。ただし、Sr溶液には、pH調整のためNaHCO₃50mg/lを共存させた。Run 1 では、Sr吸着に大きな影響を及ぼすCa²⁺イオンが共存しない場合のSr単成分系の破過曲線(breakthrough curve)を作成し、Run 2, 3, 4 では、Sr濃度が一定で、共存Ca濃度を変化させた場合のSr・Ca 2成分系の破過曲線を作成した。なお、Run 2 およびRun 4 では、Sr流出濃度が流入濃度と十分に等しくなった時点 (C/C_i = 1) で流入溶液をCa単成分溶液に変更することによって、Sr脱離曲線も作成した(Run 2', Run 4')。Run 5 では、非吸着性イオンと考えられるCl⁻イオンの破過曲線を作成した。砂層内の流速はダルシー流速として25cm/hとなるように定流量ポンプによって調整した。なお、流速が12.5~50cm/hの間では、Sr破過曲線はほとんど変化しなかった²⁷⁾。このことは、Srの砂への吸着速度は本カラム試験の流速条件と比較しても大きく、吸着速度の影響が無視できることを示す。

流出溶液の分析は、陽イオンであるSr, Ca, Mgに対してはプラズマ発光分析法、陰イオンであるClに対しては硝酸第2水銀法あるいはイオンクロマトグラフ法を用いた。

表-2.4 Srカラム試験ケース

Run	溶液	砂層厚 L (cm)	間隙率 θ (-)	ダルシー流速 V (cm/h)	流出水pH
1	Sr 5mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.6	0.46	25.0	7.7~8.0
2	Sr 5mg/l, Ca 5mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.5	0.46	23.2	7.6~7.8
2'	Sr 0mg/l, Ca 5mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.5	0.46	23.2	7.8~7.9
3	Sr 5mg/l, Ca 10mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.1	0.44	25.9	7.7~7.9
4	Sr 5mg/l, Ca 20mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.1	0.44	24.7	7.5~7.9
4'	Sr 0mg/l, Ca 20mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.1	0.44	24.7	7.7~7.9
5	Cl 1540mg/l	10.1	0.44	23.9	—

b. カラム試験の結果

Run 1 のSr単成分系の破過曲線を図-2.12 に示す。図の横軸はSr溶液のカラムからの流出水量Qを示し、縦軸は流出液中のSr, Ca, Mgの濃度を μ eq/l単位で示した。縦軸を μ eq/l単位で表示した理由は、Sr, Ca, Mg相互の当量関係を明らかにするためである。この図から、流出水量 400ml付近からSrの破過が始まり(破過点)、流出水量 600ml付近でSrの50%が破過し、流出水量1200ml付近で原水濃度と等しいSrが流出した。一方、Ca, MgはSr溶液の流入開始とともに、急激に流出濃度が高くなり、流出水量 100~400ml付近で最大濃度となり(Ca 110 μ eq/l, Mg16 μ eq/l程度)、その後Sr破過開始と同時に徐々に流出濃度が低下した。これらSr, Ca, Mgの流出パターンから、Srの遅延は流入Srと既存の砂表面のCa, Mgとのイオン交換反応に起因することがわかる。このことは、図-2.12 のSr, Ca, Mgの流出曲線から面積的にCaおよびMg脱離量とSr吸着量を算出すると、Ca脱離量 \approx 0.068meq, Mg脱離量 \approx 0.015meq, Sr吸着量 \approx 0.083meqとなるので、

$$\text{Sr 吸着量} \approx \text{Ca 脱離量} + \text{Mg 脱離量} \quad (2.11)$$

すなわち、Sr吸着量とCaおよびMg脱離量との間に当量関係が成立することからも、SrとCa、

Mg間のイオン交換反応が裏づけられる。ただし、Ca脱離量の計算にあたっては、Ca流出濃度はSrが十分破過した流出水量1500ml以降もゼロにはならなかったため、この濃度をバックグラウンドとみなし、Ca流出濃度からこのバックグラウンド濃度を減じた値を流出水量に関して積分した。なお、他の主要陽イオンであるNa, Kの流出液中の濃度はほとんど変化しなかったため、直接的にSr吸着に關与するイオンとはならないと考えられる。

Run 2, 3, 4 のSr・Ca 2成分系のSr破過曲線を図-2.13 に示す。共存Caは通常の地下水中のCa濃度を考慮して、バッチ試験同様 5, 10, 20mg/lとした。なお、図中には共存Ca濃度がゼロの場合(Run 1)の結果も示した。この図から共存Ca濃度が 5, 10, 20mg/lと増加するとともに、Sr破過点は約 150ml, 75ml, 50mlと減少し、またC/C_i = 0.5 なる流出水量も約250 ml, 150 ml, 100 mlと減少した。すなわち、共存Ca濃度の増加とともにSrの破過が早く進行した。このことは、砂表面においてSrと共存Caとが競合し、共存Ca濃度の増加とともにSr吸着が抑制されることを示す。

Run 2 および 4に引続き、Srが十分破過した後のSr吸着砂層カラムを用いて脱離試験を行った。これは、Run 2 および 4におけるSr・Ca 2成分系吸着試験後に、流入原水としてそれぞれSrを含まないCa 5mg/l(Run 2')およびCa 20mg/l(Run 4') 溶液を用いて砂に吸着したSrを脱離するものである。結果を図-2.14 および図-2.15 に示す。これらの図から、流入Ca濃度にかかわらず、流出Sr濃度は脱離開始とともに急激に減少することがわかる。一方、Caについては、脱離開始と同時に一時流出濃度がRun 2'で約90μeq/l, Run 4'で約140μeq/l減少するが、その後徐々に濃度を増加させながら流入Ca濃度に接近した。このCa流出パターンは、SrとCaとのイオン交換反応を示唆している。すなわち、SrとCaとのイオン交換反応を考えると、SrとCaの液相濃度に応じて固相濃度も決まることから、液相Sr濃度が減少すると、その分固相濃度も減少し、その吸着座にSrにかわってCaが吸着する。さらに脱離を続けていくと、Srはほとんど流出し、吸着座の大部分はCaで占められることになる。

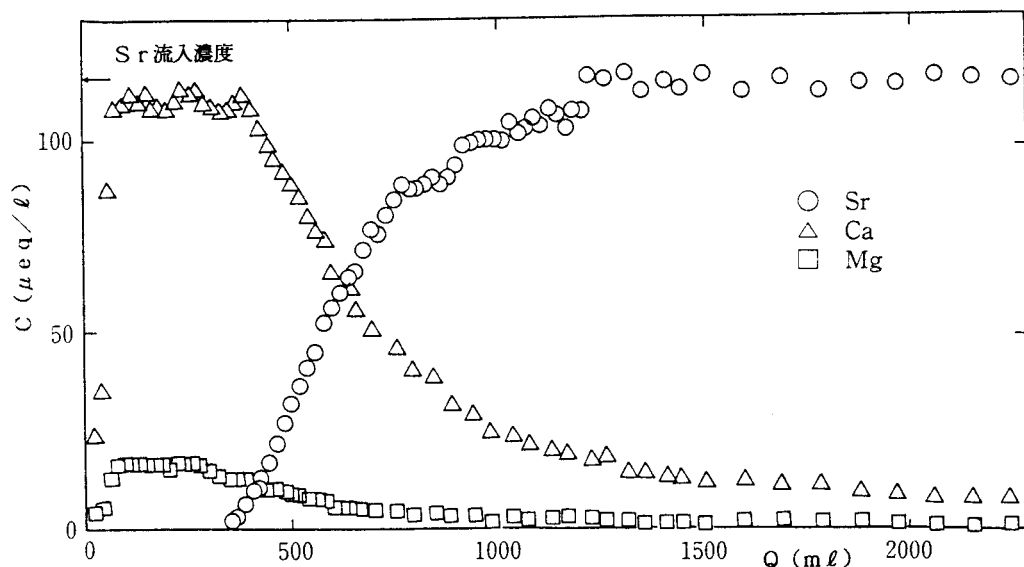


図-2.12 Sr, Ca, Mgの流出曲線 (Run 1)

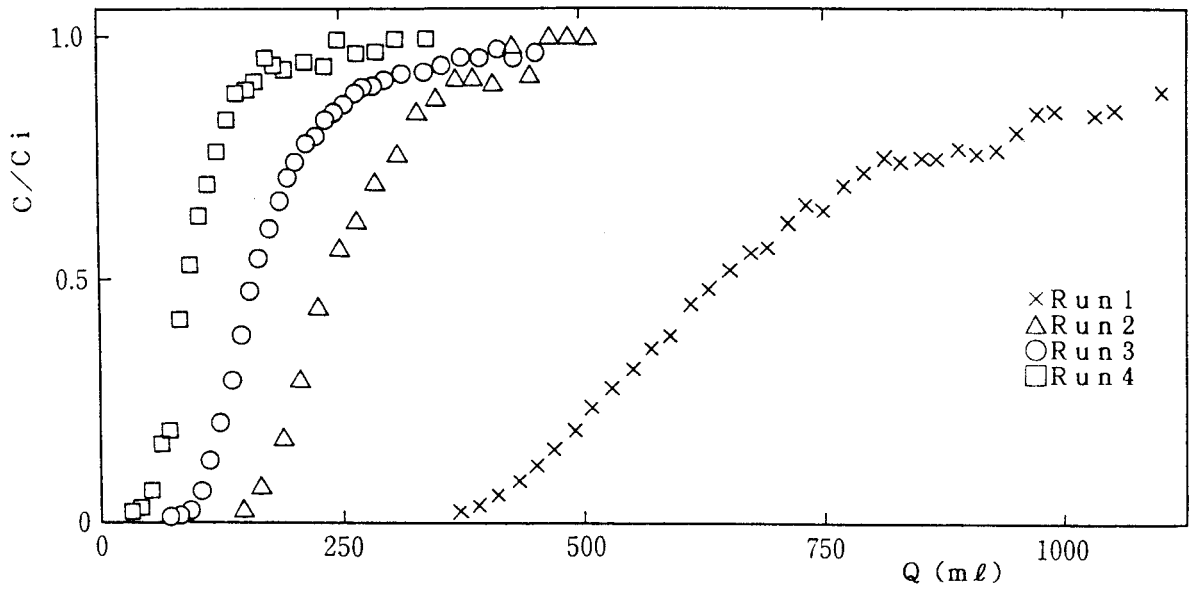


図-2.13 Srの破過曲線 (Run 1, 2, 3, 4)

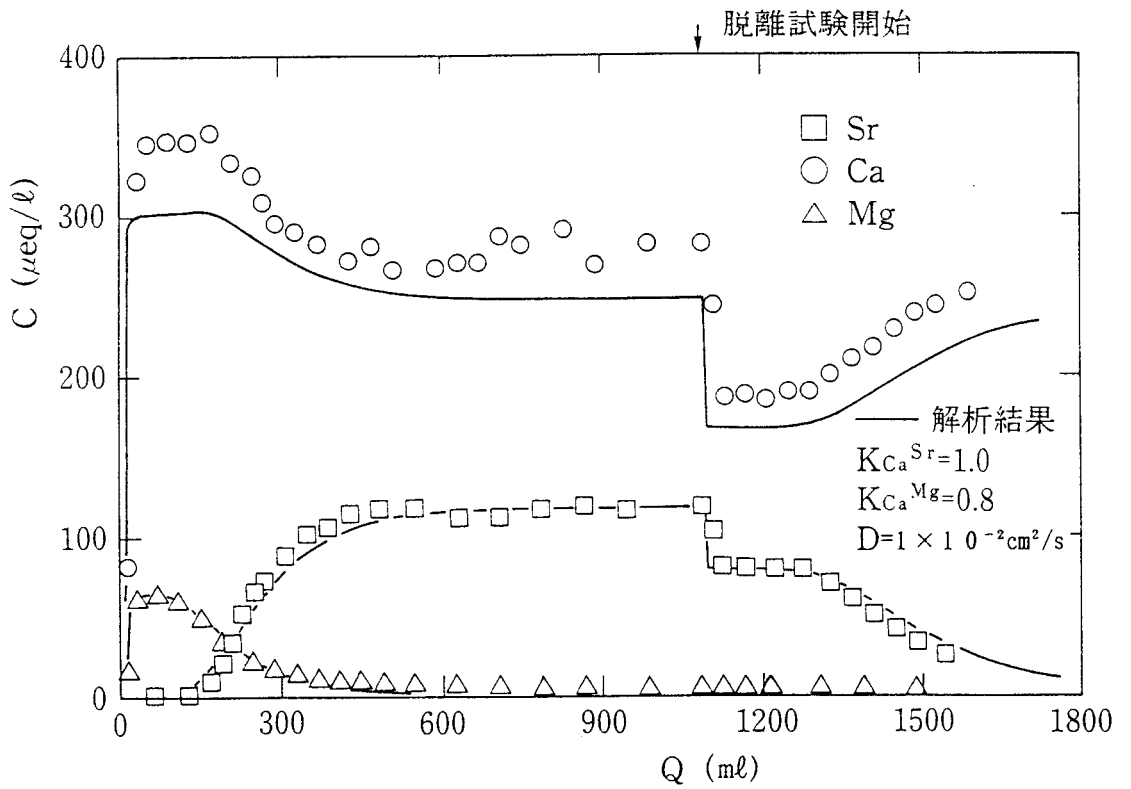


図-2.14 Sr, Ca, Mgの流出曲線 (Run 2, 2')

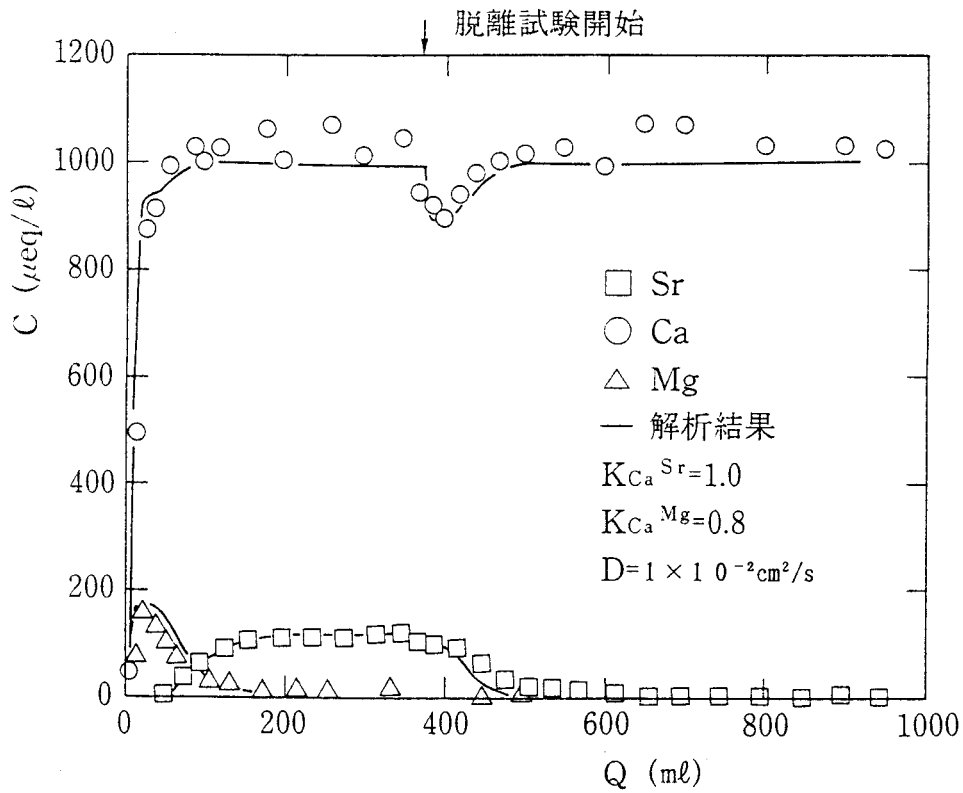


図-2.15 Sr, Ca, Mgの流出曲線 (Run 4, 4')

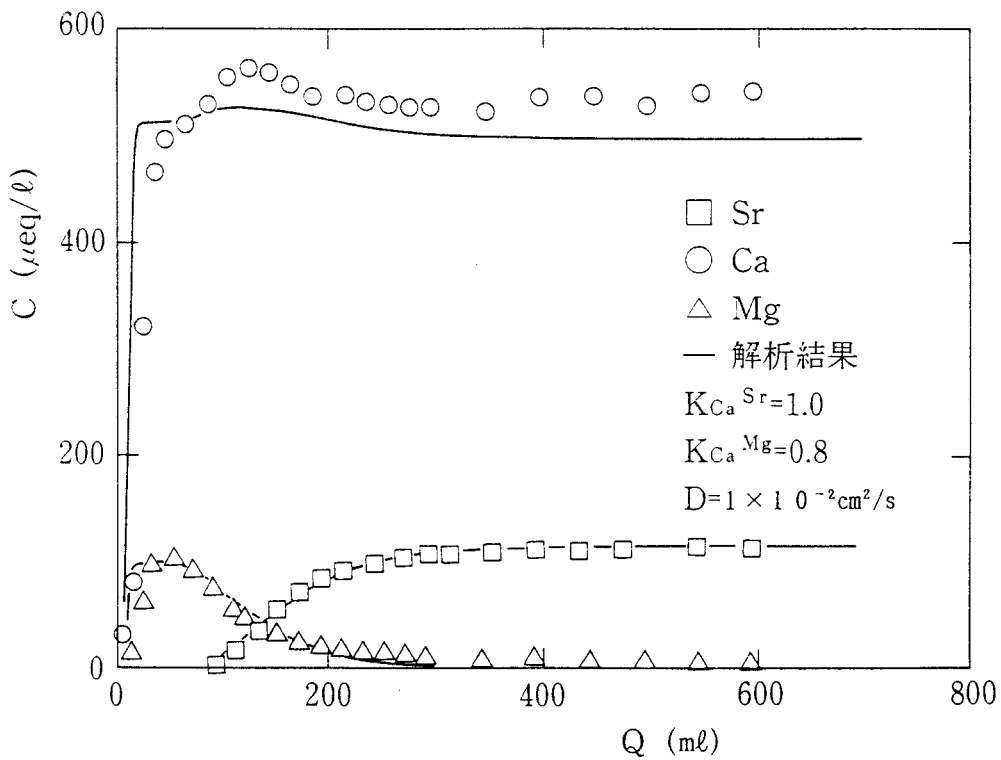


図-2.16 Sr, Ca, Mgの流出曲線 (Run 3)

c. イオン交換反応モデルの構築

b. のカラム試験結果からも、砂層中のSr移行は砂表面に既に吸着しているCaおよびMgとの間のイオン交換反応に起因することが判明した。そこで、砂層中では式(2.4), (2.5)で表現されるイオン交換平衡が成立するとした。

式(2.6), (2.7) は, Sr, Ca, Mgを成分1, 2, 3 で表示すると,

$$K_{j^i} = \frac{K_a^i}{K_a^j} = \frac{q_i / C_i}{q_j / C_j} \quad (2.12)$$

ここに, K_{j^i} : j イオンに対する i イオンの選択係数 [-], K_a^i, K_a^j : i, j の分配係数 [L^3M^{-1}], q_i, q_j : i, j の固相濃度 [MM^{-1}], C_i, C_j : i, j の液相濃度 [ML^{-3}]

一方, 成分 i の 1 次元移流拡散式は次式で表わされる。

$$\theta \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} + V \frac{\partial C_i}{\partial x} = \theta D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \lambda_i (\theta C_i + \rho_b q_i) \quad (i=1, 2, 3) \quad (2.13)$$

ここに, θ : 体積含水率 (飽和の場合は間隙率) [-], ρ_b : 媒体 (砂) のみかけ密度 [ML^{-3}], V : 移流速度 (ダルシー流速) [LT^{-1}], D_i : 成分 i の分散係数 (通常は, $D_1 = D_2 = D_3 = D$) [L^2T^{-1}], λ_i : 成分 i の崩壊定数 (本実験では $\lambda_i = 0$) [T^{-1}], x : 距離 [L], t : 時間 [T]

また, 固相の交換容量 q_i は一定とすると, 次式で表わされる保存則が成立する。

$$\Sigma q_i = q_t \quad (i=1, 2, 3) \quad (2.14)$$

ここに, q_t : 固相のイオン交換容量 [MM^{-1}]

式(2.12), (2.13), (2.14)を整理すると, 成分 i の固相濃度の時間微分 $\partial q_i / \partial t$ は, 3 成分の液相濃度の時間微分で表現することができる。すなわち成分 1 に対しては式(2.15), 成分 2 に対しては式(2.16), 成分 3 に対しては式(2.17)が得られる。

$$\left(\theta + \rho_b \frac{d_1}{g}\right) \frac{\partial C_1}{\partial t} + V \frac{\partial C_1}{\partial x} = \theta D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \lambda_1 (\theta + \rho_b K_a^1) C_1 - \frac{\rho_b}{g} \left(d_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} + d_3 \frac{\partial C_3}{\partial t}\right) \quad (2.15)$$

$$\left(\theta + \rho_b \frac{e_2}{g}\right) \frac{\partial C_2}{\partial t} + V \frac{\partial C_2}{\partial x} = \theta D \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - \lambda_2 (\theta + \rho_b K_a^2) C_2 - \frac{\rho_b}{g} \left(e_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} + e_3 \frac{\partial C_3}{\partial t}\right) \quad (2.16)$$

$$\left(\theta + \rho_b \frac{f_3}{g}\right) \frac{\partial C_3}{\partial t} + V \frac{\partial C_3}{\partial x} = \theta D \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} - \lambda_3 (\theta + \rho_b K_a^3) C_3 - \frac{\rho_b}{g} \left(f_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} + f_2 \frac{\partial C_2}{\partial t}\right) \quad (2.17)$$

ここに, $g = (C_1 + C_2 K_1^2 + C_3 K_1^3) / q_t$

$$\begin{aligned}
d_1 &= C_2 K_1^2 + C_3 K_1^3 \\
d_2 &= -C_1 K_1^2 \\
d_3 &= -C_1 K_1^3 \\
e_1 &= -C_2 K_1^2 \\
e_2 &= C_1 K_1^2 + C_3 K_1^2 K_1^3 \\
e_3 &= -C_2 K_1^2 K_1^3 \\
f_1 &= -C_3 K_1^3 \\
f_2 &= -C_3 K_1^2 K_1^3 \\
f_3 &= C_1 K_1^3 + C_2 K_1^2 K_1^3
\end{aligned}$$

このように、同一原子価（この場合は2価）のイオン間のイオン交換平衡を満足する成分の移流拡散方程式は非常に簡略に表現することができる。

数値解法としては、アップウィンドスキームによる差分法を用いた。

本カラム試験のように、被吸着質である非放射性Srの濃度が共存CaあるいはMg濃度と同程度の場合には、固液相濃度比である分配係数は一定にはならず、イオン交換反応式と移流拡散式を同時に解かなければならない。このような例として2成分以上の多成分間イオン交換反応を考慮したモデル^{5) 6) 28) -38)} がこれまで幾つか提案されている。特に、加藤ら⁵⁾ は砂層中のCaおよびMg共存下のSrの移行をイオン交換反応式および固液相間の総括物質移動容量係数を用いて評価した。しかし、ここでは総括物質移動容量係数ではなく、地下水中の溶質移行の分野で従来から使用されている分散係数を使用し、移流拡散式をイオン交換反応式と連成させた。

d. イオン交換反応モデルのカラム試験への適用

c. で述べたイオン交換反応モデルをRun 2 および2' に適用した。入力条件を表-2.5に整理する。この中で、 θ 、 ρ_b 、 V は表-2.4に示した試験条件から決まり、分散係数DはRun 5における非吸着性トレーサであるCl⁻イオンの破過曲線から求めた。CaおよびMgは、表-2.2で示したように交換性イオンの大部分を占め、またカラムからの流出濃度変化も顕著であった。一方、NaおよびKは交換性イオン量も小さく、流出濃度変化もほとんど認められなかった。そのため、砂のイオン交換容量 q_t はSrとのイオン交換反応に直接関与する表-2.3に示した0.1N SrCl₂による交換性CaとMg量の和とした。選択係数 K_{Ca}^{Sr} および K_{Mg}^{Ca} は、実測値と一致するようにカーブフィッティングにより求めた。また、 $\Delta x = 0.5\text{cm}$ 、 $\Delta t = 3\text{sec}$ 程度とした。

表-2.5 パラメータ入力値一覧 (Run 2, 2')

パラメータ	入力値
θ	0.46
ρ_b	1.41 g/cm ³
V	23.2 cm/h
D	1×10^{-2} cm ² /s
q_T	3.6 $\mu\text{eq/g}$
K_{Ca}^{Mg}	0.8
K_{Ca}^{Sr}	1.0
λ	0

初期条件、すなわち初期Ca、Mg、Sr吸着量 q_{Ca0} 、 q_{Mg0} 、 q_{Sr0} [MM⁻¹]は以下のとおりである。

$$q_{Ca0} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ meq/g}$$

$$q_{Mg0} = 0.6 \times 10^{-3} \text{ meq/g}$$

$$q_{Sr0} = 0$$

q_{Ca0} , q_{Mg0} は表-2.3に示す交換性イオン量で、イオン交換容量 q_t とは次式の関係が成立する。

$$q_t = q_{Ca0} + q_{Mg0} = q_{Ca} + q_{Mg} + q_{Sr} = 3.6 \times 10^{-3} \text{ meq/g} \quad (2.18)$$

境界条件は以下のとおりである。

[吸着試験流入端] $x=0$, $0 < t \leq t_{ad}$ で, $C_{Sr} = C_{Sr0}$
 $C_{Ca} = C_{Ca0}$
 $C_{Mg} = C_{Mg0} = 0$

[脱離試験流入端] $x=0$, $t > t_{ad}$ で, $C_{Sr} = 0$
 $C_{Ca} = C_{Ca0}$
 $C_{Mg} = 0$

[流出端] $x=L$ で, $\partial C_i / \partial x = 0$

ここに, C_{Sr0} , C_{Ca0} , C_{Mg0} : Sr, Ca, Mg流入濃度 [ML^{-3}], t_{ad} : 吸着試験継続時間 [T], L : 砂層厚 [L]

図-2.14, 15および16には, それぞれRun 2 と2', Run 4 と4', Run 3 の解析結果を実験結果とともに示す。なお, 入力条件の中で, θ , ρ_b , V は試験条件に基づきケース毎に設定したが, D , K_a^{Sr} および K_a^{Ca} は3ケースとも同一の値に設定した。これらの図から, 解析結果と実測値とがよく一致することがわかる。このことは, 飽和砂層中のSrの移行は, 砂表面のCa, Mgとのイオン交換反応によって遅延し, それはSr, Ca, Mgの3種のイオン間のイオン交換反応モデルによって説明することができることを示す。さらに, そのモデルはSrの移行プロセスだけでなく, Srの破過に先立って流出濃度が増加するCa, Mgの移行プロセスも説明することができた。また, イオン交換反応モデルの指標であるSr, Ca, Mgの相互の選択係数は, Srの吸着・脱離の過程にかかわらず, また, 共存Ca濃度にかかわらず一定となった。

図-2.17 は, Run 2 の3種のイオンに対する経過時間をパラメータとした液相濃度, 固相濃度および分配係数の砂層内分布の解析結果である。これらの図から, Sr溶液の流入とともに固液両相のSrが砂層中を移行し, 逆に固相CaおよびMg濃度が減少する傾向が認められる。また, どのイオン種に対しても, K_a はSr溶液の流入とともに初期設定値から短時間のうちに減少し, 深度にかかわらず一定の値に接近することがわかる。Srではこの値は10ml/gとなり, これは液相が流入溶液組成の場合の静的な状態での K_a^{Sr} 値に相当した。そこで, イオン交換反応モデルを用いないで K_a^{Sr} を一定としてSr破過曲線を評価することにした。 K_a が一定の場合の評価式は, 式(2.13)から, $\lambda_i = 0$ とすれば次式のように表現される。

$$(\theta + \rho_b K_a) \frac{\partial C}{\partial t} + V \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.19)$$

図-2.18 は, Run 2 に対して式(2.19)を用いて, $K_a^{Sr} = 9$, 10ml/g, $D = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ として実測値にフィッティングさせた結果を示す。図中にはイオン交換反応モデルで解析し

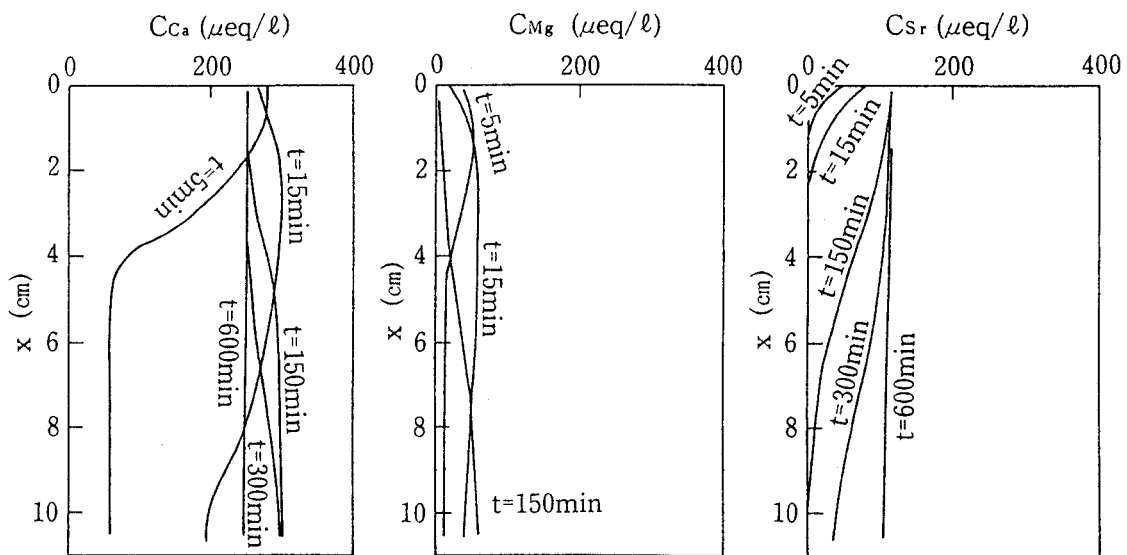


図-2.17(a) 液相濃度の鉛直分布 (Run 2)

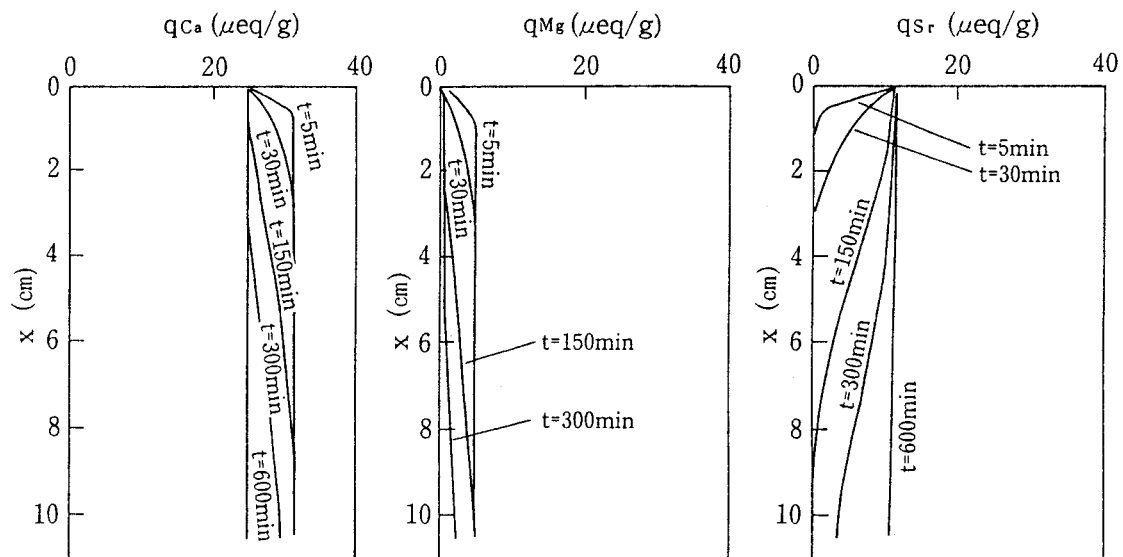


図-2.17(b) 固相濃度の鉛直分布 (Run 2)

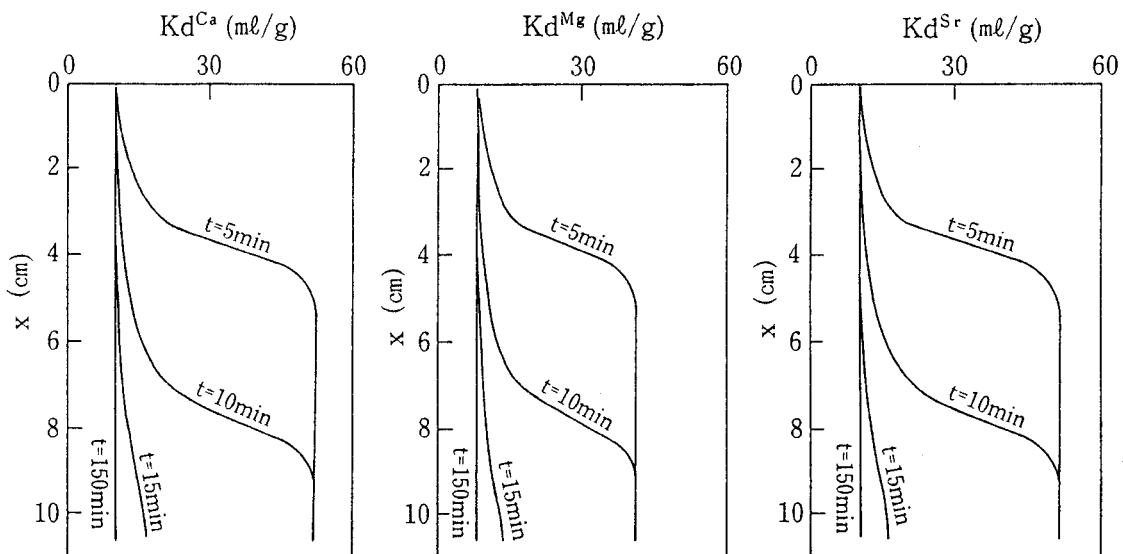


図-2.17(c) 分配係数の鉛直分布 (Run 2)

たSr破過曲線も示した。この図から、 K_d^{Sr} を一定としても、イオン交換反応モデルを用いて K_d^{Sr} を変化させても、Srの破過曲線に対してだけは、ほぼ同様な解析結果を得ることができることがわかる。すなわち、イオン交換反応モデルを用いた破過曲線に対して、 K_d を一定とした式(2.19)を用いてフィッティングする場合は、 $K_d^{Sr}=10\text{ml/g}$ が一致した。このことは、イオン交換反応モデルを用い K_d^{Sr} の濃度依存性を考慮すると、 K_d^{Sr} は図-2.17(c)から10~52ml/gの範囲で変動するが、Sr溶液の流入に伴って急激に K_d^{Sr} が減少し、流入溶液組成によって決定される K_d^{Sr} 値に急速に接近するために、この K_d^{Sr} 値を用いてSrだけの破過曲線を求めることができることを意味する。さらに、図-2.18からRun 2のSrの実測破過曲線に対してよりよくフィッティングさせるためには、 $K_d^{Sr}=9\text{ml/g}$ に設定した方がよいことがわかる。

また、カラム試験のRun 2, 3, 4でフィッティングされた K_{Ca}^{Sr} を図-2.8に破線で示す。この結果から、Sr-Ca交換等温線上ではバッチ試験結果とカラム試験結果とが一致することがわかる。

以上の結果から、Sr, Ca, Mgの間のイオン交換反応モデルは、Srの吸着、脱離の過程や共存イオン濃度の変化にもかかわらず本カラム試験結果をよくシミュレートし、実測破過曲線へのフィッティングにより求めたイオン交換平衡定数である選択係数は、バッチ試験結果とも一致することが明らかになった。

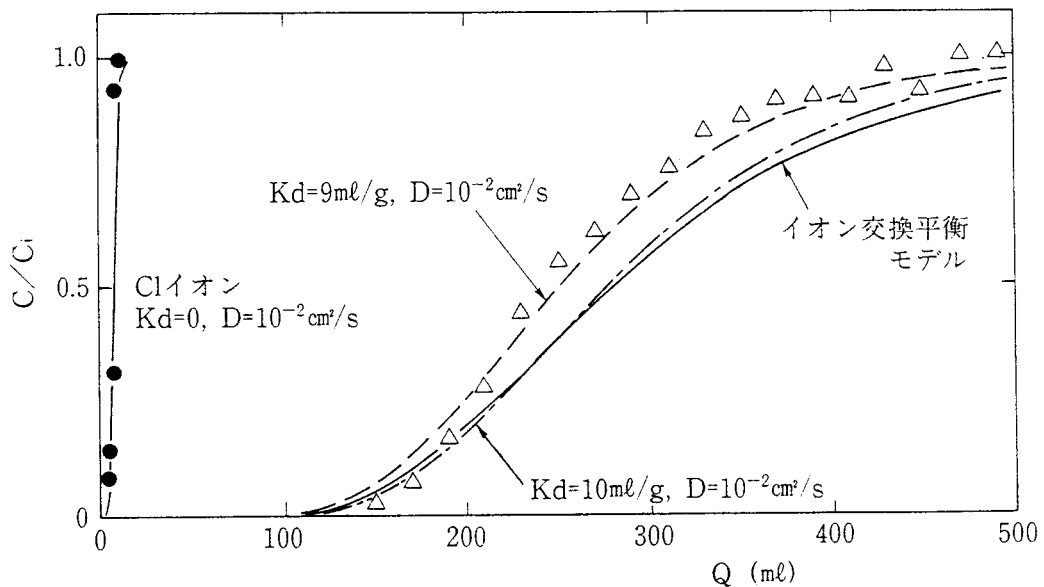


図-2.18 イオン交換平衡モデルと分配係数一定モデルとの比較 (Run 2, 5)

2.2.2 Coの吸着・移行特性

(1) バッチ試験によるCo交換等温線

Srと同様に、砂に対するCo-Ca交換等温線をバッチ試験によって求めた。なお、初期Ca吸着量は表-2.3に示した0.1N CoCl₂溶液 (CoCl₂・6H₂Oを使用) を用いて抽出したCa量とした。また、溶液pHはNaHCO₃50mg/lを含むため、中性～弱アルカリ性となった。結果を図-2.19に示す。この図から、CoはSrとは異なり、Caとの交換等温線は両対数紙上で傾きが1の直線にはならないことがわかる。図中の破線は、後述するカラム試験で得られるCo-Ca間のイオン交換平衡定数である選択係数 $K_{Ca^{2+}}^{Co^{2+}}$ に基づく、傾き1、切片1.6の直線である。図中のプロットはほとんどすべてこの直線の上側に位置することから、Co吸着量はCo-Ca間のイオン交換反応で評価される値よりも大きな値となった。このことは、砂によるCo吸着には砂表面のCaやMgとのイオン交換反応による可逆吸着(reversible adsorption)機構以外の吸着機構も作用することを示唆する。

Srは、広範なpH領域でSr²⁺の2価イオンの形態をとるが、Coは、酸性～中性付近でCo²⁺の2価イオンの形態をとり、アルカリ性でCo(OH)₂の水酸化物を形成する¹¹⁾。そのため、弱アルカリ性領域で実施した本バッチ試験では、溶解・沈殿反応に関する反応が作用した可能性が大きいと考えられる。

図-2.19は、十分な固液接触を確保するために、振とう時間を1日とした場合のCo-Ca間の交換等温線であるが、図-2.2で示したように、イオン交換反応が主要吸着機構である

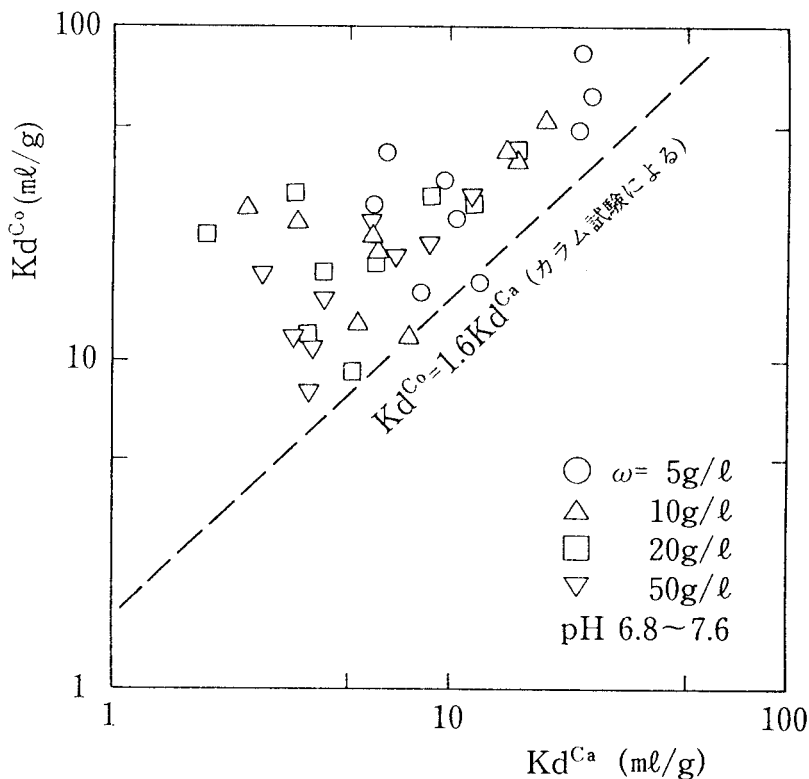


図-2.19 砂のCo-Ca交換等温線
(Co・Ca・砂系, 固液接触時間1日)

砂のSr吸着は瞬時に終了したことを踏まえ、固液接触時間を15minとした場合のCo-Ca間の交換等温線も描いた。それを図-2.20に示す。この図から、振とう時間が15minの場合は、Co-Ca交換等温線は概ね両対数紙上で傾きが1の直線となることがわかる。後述するカラム試験で得られる K_{Ca}° は1.6であるが、バッチ試験で得られた図-2.20に示したプロットから最小2乗法によって K_{Ca}° を求めると1.1となった。 K_{Ca}° 値に若干の相違があるものの、各プロットのばらつきを考慮すると、バッチ試験結果とカラム試験結果とが傾向としては一致するものと判断される。また、図-2.19と図-2.20とを比較すると、振とう時間の増加とともに、 K_{Ca}° はほとんど変化しないが K_{Ca}° が増加することが認められる。これらのことから、砂によるCo吸着には、比較的初期の段階では可逆吸着機構であるイオン交換反応が作用するが、その後イオン交換反応以外の反応が作用することが推察される。

ベントナイトおよびカオリンのCo-Ca交換等温線をそれぞれ図-2.21と図-2.22に示す。ここで、各吸着剤に対して吸着平衡に必要な時間を考慮し、固液接触時間はベントナイトで15min、カオリンで6日間とした。なお、カオリンの場合は、固液接触時間を15minと3hとしたときの結果も示した。これらの図から、ベントナイトのCo-Ca交換等温線は両対数紙上で傾きがほぼ1の直線となるのに対し、カオリンのCo-Ca交換等温線は固液接触時間が15minの場合は傾きが約0.8の直線となるが、固液接触時間の増加とともにその直線から上方にずれることがわかる。このことは、ベントナイトによるCo吸着はベントナイト表面のCaや共存Ca等とのイオン交換反応に起因すること、カオリンによるCo吸着はイオン交換反応以外の反応も作用することを示す。また、イオン交換反応によるCo吸着は瞬時に起こるが、それ以外の反応によるCo吸着は時間の経過とともにその吸着量が増加することも明らかになった。従って、Coの吸着反応には時間依存性を考慮する必要があると考えられる。

(2) 選択係数に及ぼす影響因子

(1)の結果から、ベントナイトによるSrやCo吸着は、他の吸着剤とは異なり、Ca等とのイオン交換反応だけに起因するため、選択係数という1指標で表現できることが明らかになった。そこで、ベントナイトを吸着剤とした場合を対象として、選択係数に及ぼす影響因子について検討した。選択係数は、SrやCoの被吸着質濃度、共存Ca濃度および固液比には依存しないことが既にわかっているので、ここでは選択係数に及ぼす影響因子として、pHおよびCa以外の共存イオンを選択した。

a. pHの影響

NaHCO₃50mg/l溶液にCoとCaの混合溶液を加え、溶液pHをほぼ中性に調整した条件下でのベントナイトのCo-Ca交換等温線は図-2.21に示した。この交換等温線に及ぼすpHの影響を検討するために、NaHCO₃50mg/lを含むCo・Ca混合溶液に1N HClを数滴添加し、溶液pHを5~6の酸性側に調整した系においてCo-Ca交換等温線を描いた。その結果を図-2.23に示す。この図から、pH 5.5~7.4の領域で同一のCo-Ca交換等温線が得られることから、この範囲のpH領域では選択係数はpHに依存しないことがわかる。

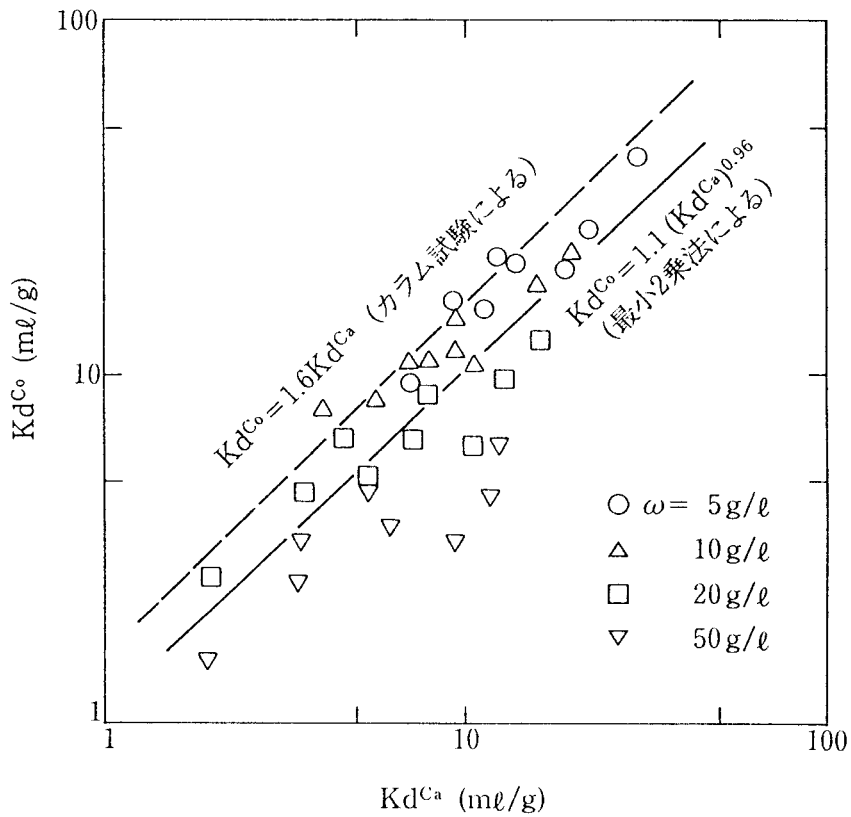


図-2. 20 砂のCo-Ca交換等温線
(Co・Ca・砂系, 固液接触時間 15min)

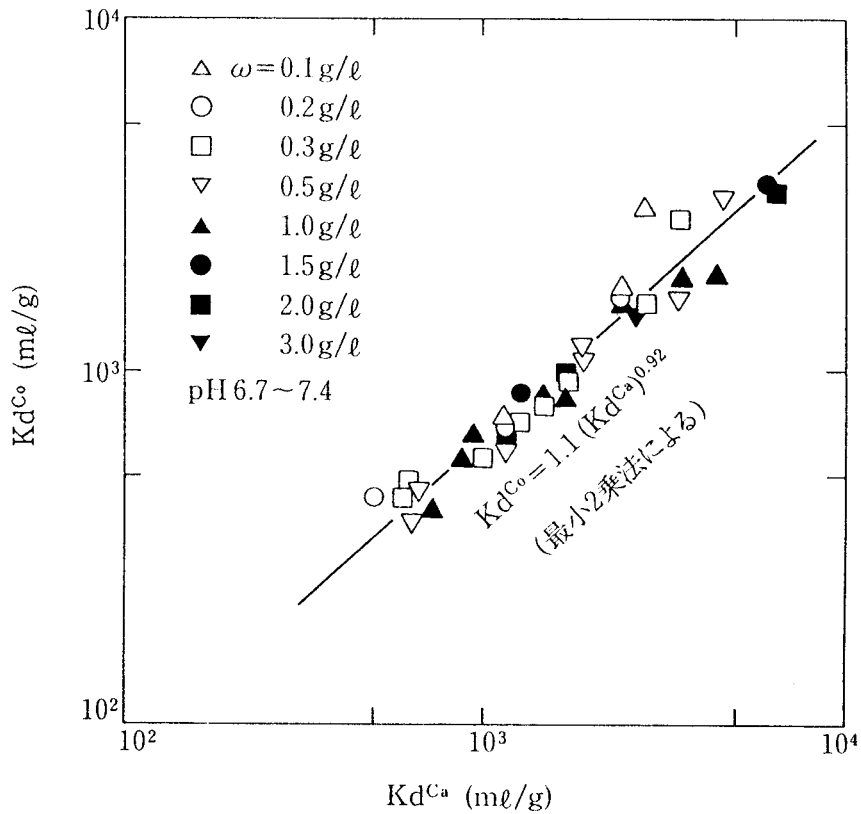


図-2. 21 ベントナイトのCo-Ca交換等温線 (Co・Ca・ベントナイト系)

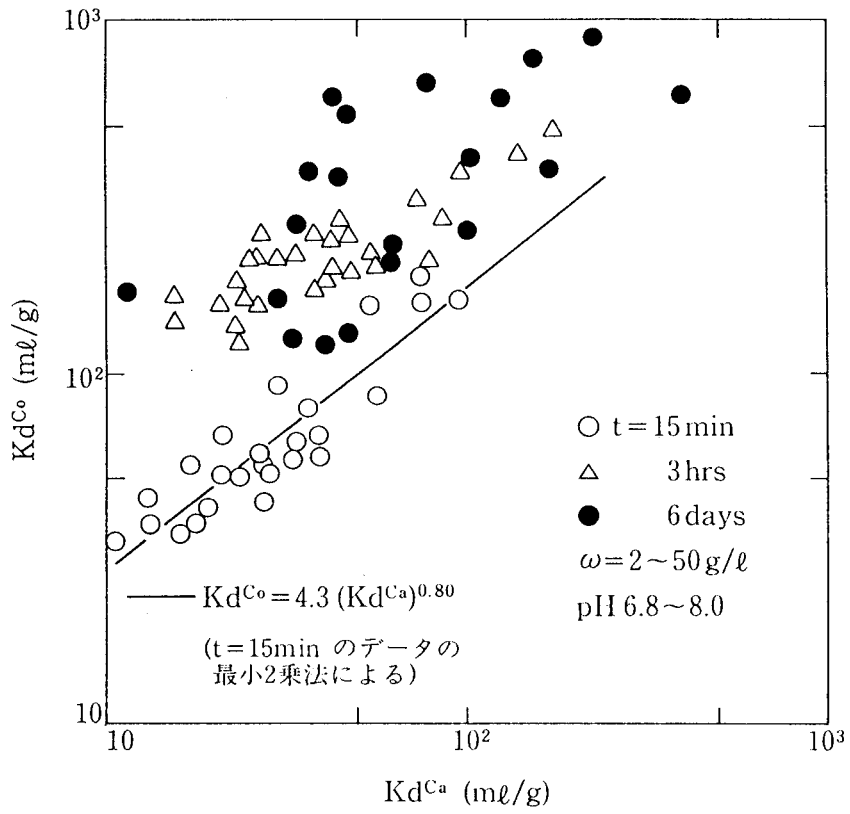


図-2. 22 カオリンのCo-Ca交換等温線 (Co・Ca・カオリン系)

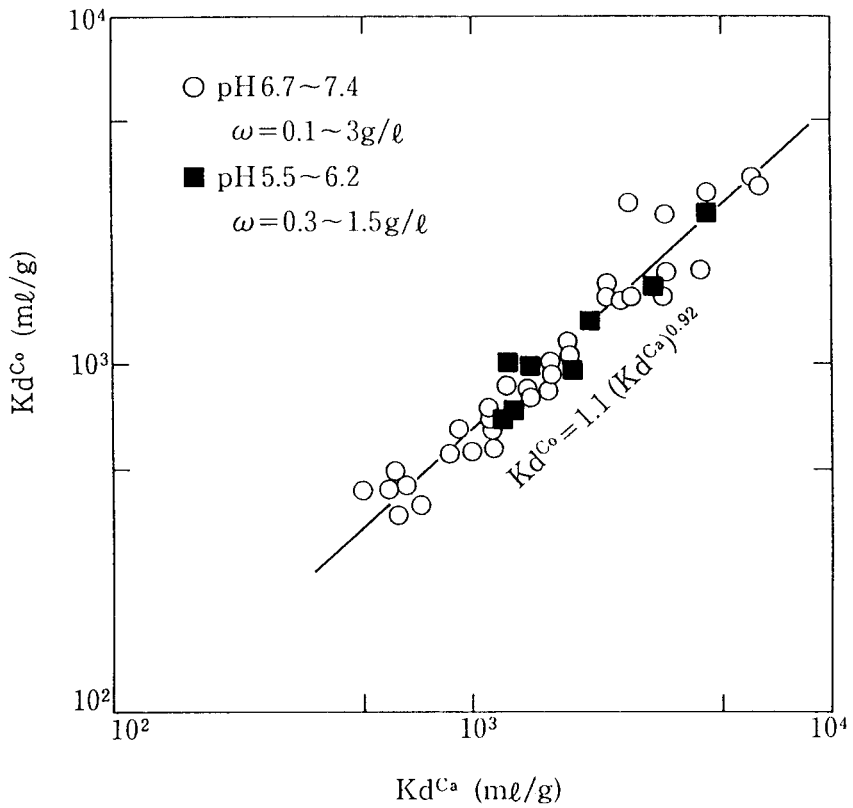


図-2. 23 ベントナイトのCo-Ca交換等温線に及ぼすpHの影響

また、同様な実験をベントナイトのSr-Ca交換等温線に対しても実施した。Srの場合は、Coと異なり広範なpH領域で Sr^{2+} のイオン形であるため、 NaHCO_3 50mg/lにHClを滴下して溶液pHを5～6の酸性側に調整する系の他に、 NaHCO_3 の代わりに Na_2CO_3 50mg/l溶液を使用し、溶液pHを9～10のアルカリ側に調整した系においてもSr-Ca交換等温線を描いた。その結果を図-2.24に示す。この図から、広範なpH領域で同一のSr-Ca交換等温線が得られることから、選択係数はpHに依存しないことがわかる。従って中性のpH付近で得られた $K_{\text{Ca}^{Sr}} = 1.1$ は、酸性側でもアルカリ側でも適用できると結論することができる。

なお、亜鉛に対しては、pHの増加とともに選択係数も増加するという報告もあるが³⁹⁾、本実験では選択係数のpH依存性は認められなかった。

b. 共存イオンの影響

Ca以外の共存陽イオンの交換等温線に及ぼす影響を検討するために、ベントナイトのCo-Ca交換等温線を対象として、 Mg^{2+} イオンが共存する3成分系のCo-Ca交換等温線および Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等の主要陽イオンがすべて共存する水道水を用いた系のCo-Ca交換等温線をCo-Ca 2成分系の交換等温線とともに図-2.25に示す。この図から、種々の陽イオンが共存しても、Co-Ca交換等温線は変化しないことがわかる。また、 $K_{\text{Ca}^{\circ}}$ 値同様に、 $K_{\text{Ca}^{\text{Mg}}}$ や $K_{\text{Mg}^{\circ}}$ も他の共存イオンに関係なく一定値を示した。このことは、ある2成分間の選択係数は他の共存イオンの種類や濃度に依存しない一定値を有することを示す。

なお、固相への吸着率等によって選択係数が変化するという報告もあるが³⁸⁾⁻⁴¹⁾、本実験の範囲では選択係数は変化しなかった。

以上の結果から、 K_a が測定条件である固液比と周辺環境条件であるpHや共存イオンの影響を大きく受けたことと比較すると、選択係数はそれらの条件には依存することがなく、安定な吸着指標となることがわかった。そこで、以後の試験結果は、従来から吸着指標として頻繁に使用されている K_a の他に選択係数についても整理することにした。

(3) カラム試験によるCoの吸着・移行特性

(1)、(2)では、バッチ試験によって、ベントナイトによるCo吸着が固相表面のCaやMgとのイオン交換反応に起因し、さらに、砂やカオリンによるCo吸着にはイオン交換反応以外の反応も作用することを明らかにした。Coは Co^{2+} というイオン形以外の化学形態もとりうるため、単純なモデルでは吸着現象を十分に表現できないことが近年徐々に明らかにされてきた⁴²⁾⁻⁴⁵⁾。しかし、バッチ試験結果から想定されるような複数の吸着機構を同定すると同時に、各々の機構に対して個別のモデルを構築した例はほとんどなく、被吸着質の液相濃度分布データだけにに基づき吸着モデルを並列的に結合し、破過特性を説明した研究があるにすぎない^{9) 10)}。ここでは、複数の吸着機構が作用すると想定される弱アルカリ性水溶液中のCoを対象として、飽和砂層を用いたカラム試験を実施し、Coの破過曲線を測定するとともに、砂層内におけるCoの濃度分布を溶出試験を通して直接測定することにより、Coの吸着形態を把握した。さらに、その結果に基づいてCoの吸着モデルを検討した。

a. コバルトの地中移行評価式

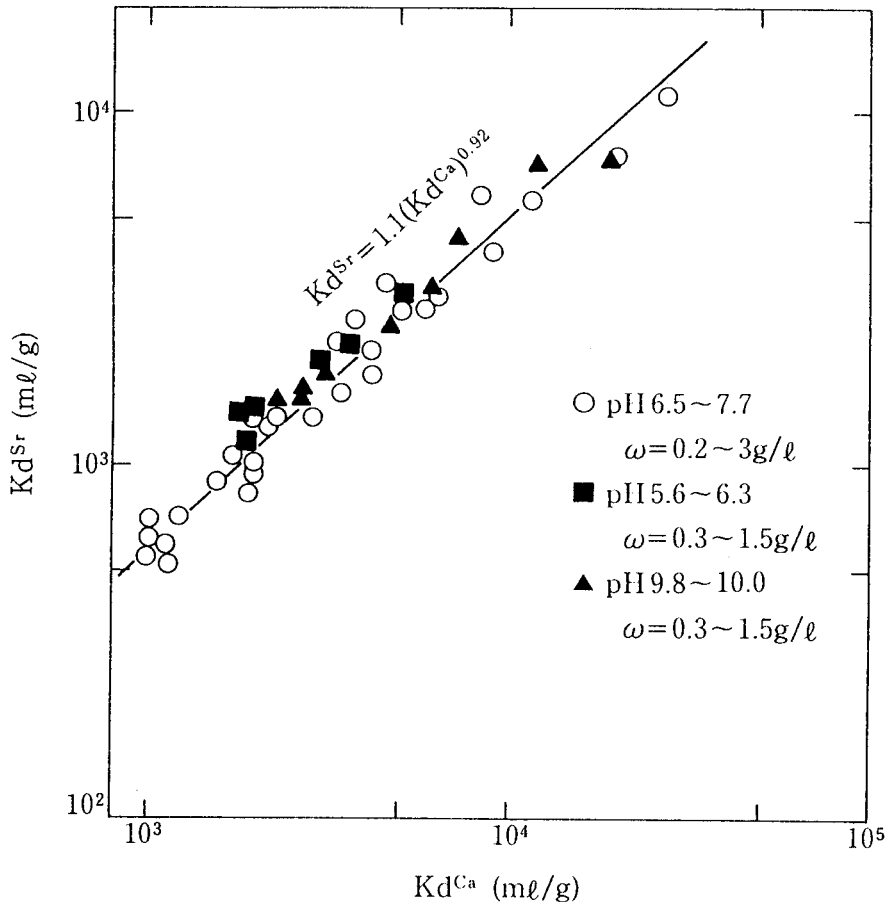


図-2. 24 ベントナイトのSr-Ca交換等温線に及ぼすpHの影響

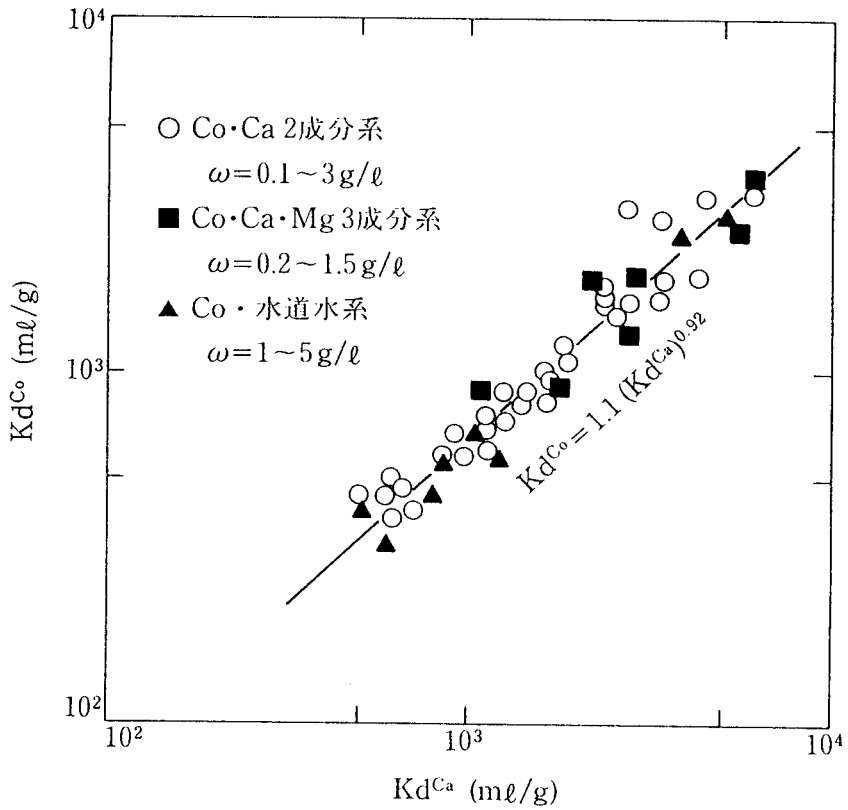
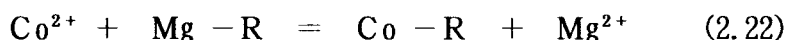
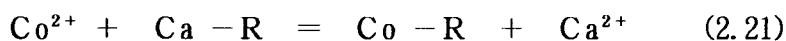


図-2. 25 ベントナイトのCo-Ca交換等温線に及ぼす共存イオンの影響

飽和砂層中の成分 i の1次元移流拡散式は、式(2.13)で与えられる。ここで、この式中の固相濃度 q_i は、後述するカラム試験結果を踏まえ、イオン交換反応に起因する可逆吸着による成分 $q_{r,i}$ とそれ以外の成分 $q_{i,r,i}$ の2成分から成っていると仮定すると、

$$q_i = q_{r,i} + q_{i,r,i} \quad (2.20)$$

となる。 $q_{r,i}$ に寄与する可逆吸着反応であるイオン交換反応として、 Sr^{2+} の場合と同様に、 Co^{2+} と同一原子価を有し、砂表面の主要交換性イオン成分となっている Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を対イオンと考える。すなわち、イオン交換平衡は式(2.21)、(2.22)で示される。



上式から Ca^{2+} に対する Co^{2+} の選択係数 $K_{Ca^{2+}}^{Co^{2+}}$ および Mg^{2+} に対する Co^{2+} の選択係数 $K_{Mg^{2+}}^{Co^{2+}}$ はそれぞれ式(2.23)、(2.24)で表現される。

$$K_{Ca^{2+}}^{Co^{2+}} = \frac{q_{Co} \cdot C_{Ca}}{C_{Co} \cdot q_{Ca}} = \frac{K_d^{Co}}{K_d^{Ca}} \quad (2.23)$$

$$K_{Mg^{2+}}^{Co^{2+}} = \frac{q_{Co} \cdot C_{Mg}}{C_{Co} \cdot q_{Mg}} = \frac{K_d^{Co}}{K_d^{Mg}} \quad (2.24)$$

ここに、 q_{Co} : Co の固相濃度 [MM^{-1}]、 C_{Co} : Co の液相濃度 [ML^{-3}]

式(2.23)、(2.24)から Ca 、 Mg の間には、式(2.8)が成立する。

$q_{i,r,i}$ に寄与する反応に対しては、内田らのモデルと同様に⁸⁾、可逆吸着に相対する不可逆吸着を表現する式で最も簡単な液相濃度に関する一次反応式を適用すると、

$$\frac{\partial q_{i,r,i}}{\partial t} = k_i \frac{\theta}{\rho_b} C_i \quad (2.25)$$

ここに、 k_i : 成分 i の不可逆吸着に関する反応速度定数 [T^{-1}]

式(2.20)、(2.23)、(2.24)、(2.25)を式(2.13)に代入し、さらに Co 、 Ca 、 Mg を成分1、2、3で表示すると、 Co については式(2.26)、 Ca については式(2.16)、 Mg については式(2.17)が得られる。

$$\begin{aligned} \left(\theta + \rho_b \frac{d_1}{g} \right) \frac{\partial C_1}{\partial t} + V \frac{\partial C_1}{\partial x} = \theta D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \lambda_1 \left(\theta + \rho_b K_d^{Ca} \right) C_1 \\ - k_1 \theta C_1 - \frac{\rho_b}{g} \left(d_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} + d_3 \frac{\partial C_3}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

式(2.26)からわかるように、式(2.25)を不可逆吸着に適用することは、放射壊変が固液相の両相で起こることに対して、液相だけからの一種の壊変に相当するとみなすことができる。ここでは、非放射性 Co を被吸着質に用いたため、すべての成分の崩壊定数をゼロとした。また、 Ca と Mg に対する不可逆吸着に関する反応速度定数はゼロとした。

固相への Co の全吸着量は、 Co の液相濃度 C_1 、分配係数 K_d^{Ca} 、不可逆吸着に関する速度定数 k_1 が算定されれば、式(2.27)で表現される。

$$q_1 = K_d^{Ca} C_1 + \int k_1 C_1 dt \quad (2.27)$$

初期条件および境界条件は後述するカラム試験条件を踏まえ、 Sr の場合と同様に設定した。

b. カラム試験の方法

カラム試験に供した試料は、Srの場合と同様に、表-2.2に示した粒径が0.15~0.30mmの砂（豊浦標準砂）である。

カラム試験の方法もSrの場合とほぼ同様である。ただし、Coの吸着形態を把握するために、図-2.26に示すように、カラム試験終了後にカラムを充填砂とともに1cm間隔に切断した。その後、可逆吸着による固相吸着量を測定するために0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液を用い、また、全固相吸着量を測定するために0.1N HCl 溶液を用いて固相からのCoの抽出操作を行った。ここで、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ によって溶出されるCoを可逆吸着成分とし、 HCl によって溶出されるCoを全吸着成分とした。従って、両方法によって溶出したCo濃度の差が正味の不可逆吸着成分となる。抽出操作は、あらかじめ含水比を測定したカラム吸着試験後の鉛直方向に分割された湿潤充填砂を乾土で1gとなるように三角フラスコに採取し、20mlの抽出溶液を加え24h振とうした。その後、0.45 μm メンブランフィルターを用いて固液分離し、溶出Co濃度を測定した。湿潤砂には間隙水も含まれているが、含水比、充填密度、Coの固液相濃度から判断すると、間隙水中に含まれるCo濃度は無視でき、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ で抽出可能なCoは交換性Coすなわち可逆吸着成分、 HCl で抽出可能なCoは交換性Coと非交換性Coの和すなわち可逆吸着成分と不可逆吸着成分の和とみなすことができた。

試験ケースを表-2.6に整理する。ただし、Co溶液にはRun 4を除き、pH調整のために NaHCO_3 50mg/l溶液を共存させた。そのため、流出水pHはRun 4では弱酸性を示したのに対して、その他のケースではpH7~8の中性~弱アルカリ性となった。Run 1~3では共存 Ca^{2+} イオン濃度の影響、Run 4ではpHの影響、Run 5および6では砂層厚の影響を検討した。Run S-1, S-2では、充填砂層内のCo濃度分布を測定するために、Run 2と同一条件下で、総流出水量QがCo破過点付近の $Q=100\text{ ml}$ および十分にCoが破過する $Q=1000\text{ ml}$ でCo溶液の通水を停止し、カラムを解体した。

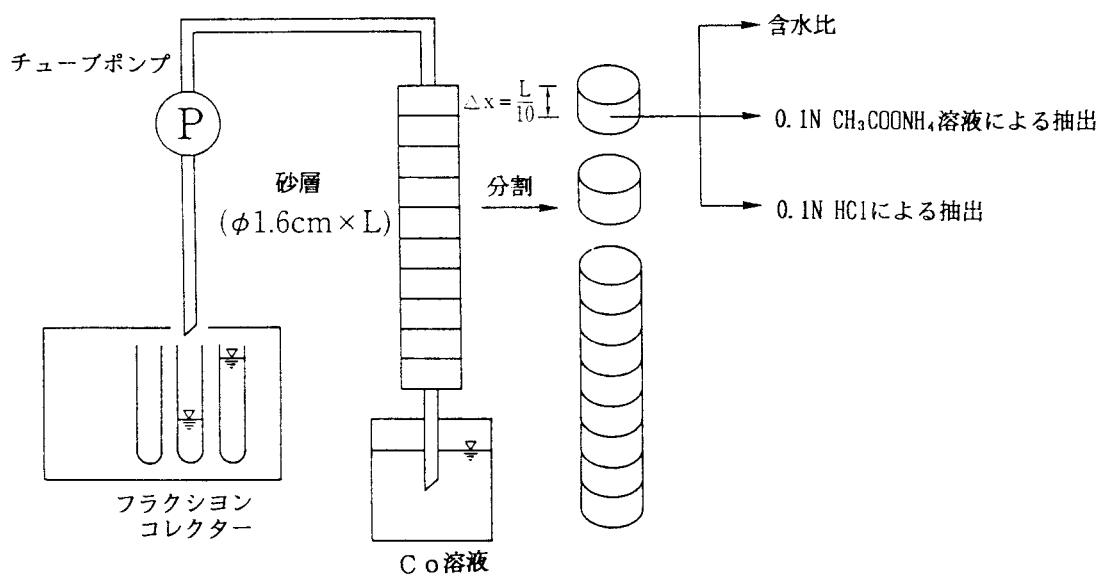


図-2.26 Coのカラム試験と砂層の分割

表-2.6 Coカラム試験ケース

Run	溶液	砂層厚 L (cm)	間隙率 θ (-)	ダルシー流速 V (cm/h)	流出水pH
1	Co 5mg/l, Ca 6mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.3	0.42	24.0	7.4~8.0
2	Co 5mg/l, Ca 10mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.5	0.39	23.0	7.5~7.6
3	Co 5mg/l, Ca 20mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.1	0.39	23.9	7.4~7.5
4	Co 5mg/l, Ca 10mg/l	10.2	0.37	24.3	5.2~6.3
5	Co 5mg/l, Ca 10mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	3.5	0.40	25.1	7.2~7.9
6	Co 5mg/l, Ca 10mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	7.0	0.39	24.4	7.2~7.7
S-1 *1	Co 5mg/l, Ca 10mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.0	0.43	25.0	6.8~7.4
S-2 *2	Co 5mg/l, Ca 10mg/l, NaHCO ₃ 50mg/l	10.0	0.43	25.0	6.8~7.6

* 1 総流出水量 Q=100ml

* 2 総流出水量 Q=1000ml

c. カラム試験の結果とモデルの適用

1) Coの破過曲線

Run 1 ~3 のカラム試験結果をそれぞれ図-2.27, 2.28, 2.29 に示す。図中には、Coの破過曲線とともに共存Ca, Mgの流出曲線も示す。これらの図から、共存Ca濃度の増加によってCoの破過が早まることがわかる。また、Co溶液の流入開始と同時に、まずMg、次いでCaの流出濃度が順次増加し、Coの破過開始によって、それらの濃度が減少することも認められる。この傾向は、流入溶液がSrの場合と同様である。これは、流入溶液中の主要元素であるCo, Caと既に砂表面に吸着しているCa, Mg (交換性Ca, Mg) との間のイオン交換反応に起因すると考えられる。さらに、これらの図において、Coの流出濃度が最終的に流入濃度の80%程度にしか達しないこともわかる。これはSrとは異なり、Co特有の破過パターンである。一方、Caに対しては流出濃度と流入濃度は最終的に一致した。

図-2.27, 2.28, 2.29 には、Coに対しては可逆吸着モデル (イオン交換反応モデル) と不可逆吸着モデルとを並列的に扱った並列モデル (式(2.26)) を、Ca, Mg に対しては可逆吸着モデル (式(2.16), (2.17)) だけを用いた解析結果を実線で示す。これらの図から、共存Ca濃度に関係なく $K_{Ca}^{Co} = 1.6$, $K_{Ca}^{Mg} = 0.8$, $k_{Co} = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と設定することによって、Run 1 ~3 における3元素の流出挙動を同時に表現できることがわかる。すなわち、Coに対しては並列モデル、Ca, Mg に対しては可逆吸着モデルが成立するといえる。なお、 q_{Ca0} と q_{Mg0} は、表-2.3に示した0.1N CoCl₂溶液を用いたときのCa, Mg 溶出量に基づき、分散係数Dは非吸着性である塩化物イオンの破過曲線 (表-2.4, Run 5) から求めた。その他のパラメータは試験条件に基づき設定した。

Run 4 の試験結果を解析結果とともに、図-2.30 に示す。Run 4 では、Run 1 ~3 と異なり、 $K_{Ca}^{Co} = 0.5$, $K_{Ca}^{Mg} = 0.4$, $k_{Co} = 0$ と設定した場合、見かけ上実測値と一致した。ここで、選択係数が減少した理由は、NaHCO₃濃度がゼロであるためにpHが低下し、砂の陽イオン交換容量が減少したためであると考えられる。また、このフィッティングは、選択係数を変化させずに q_{Ca0} と q_{Mg0} をそれぞれ減少させることによっても可能であり、

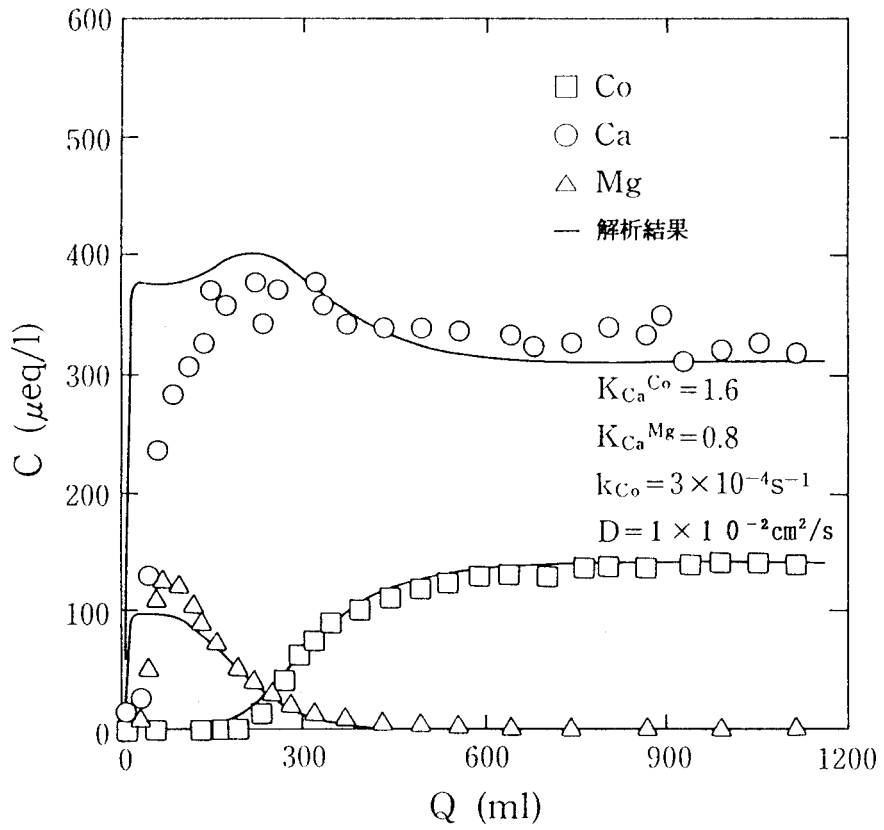


図-2. 27 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 1)

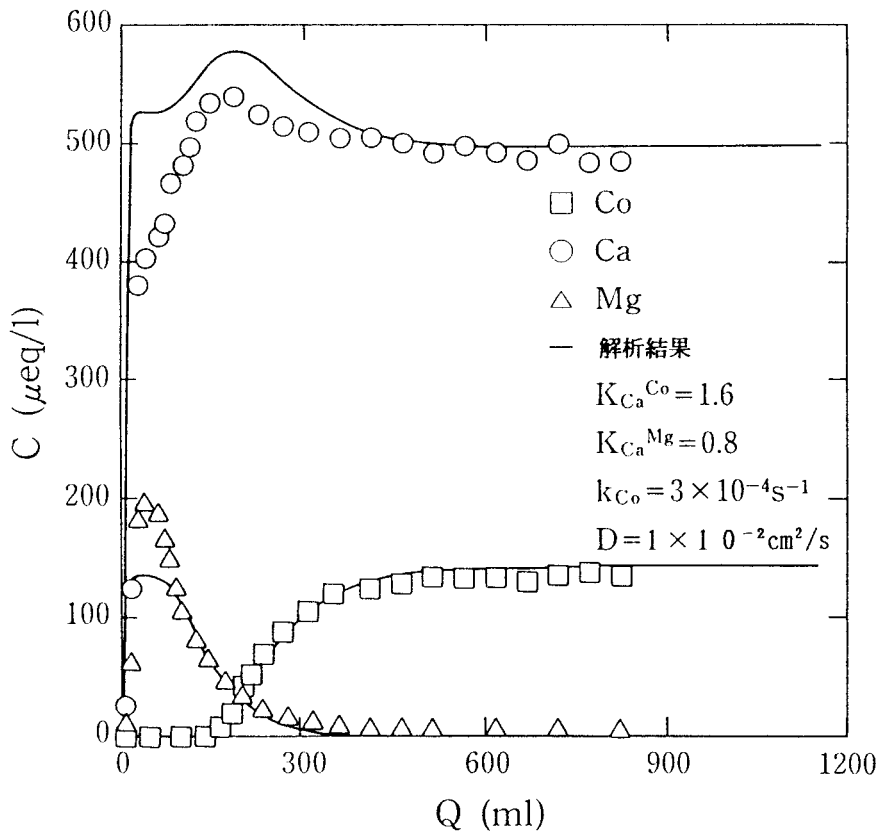


図-2. 28 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 2)

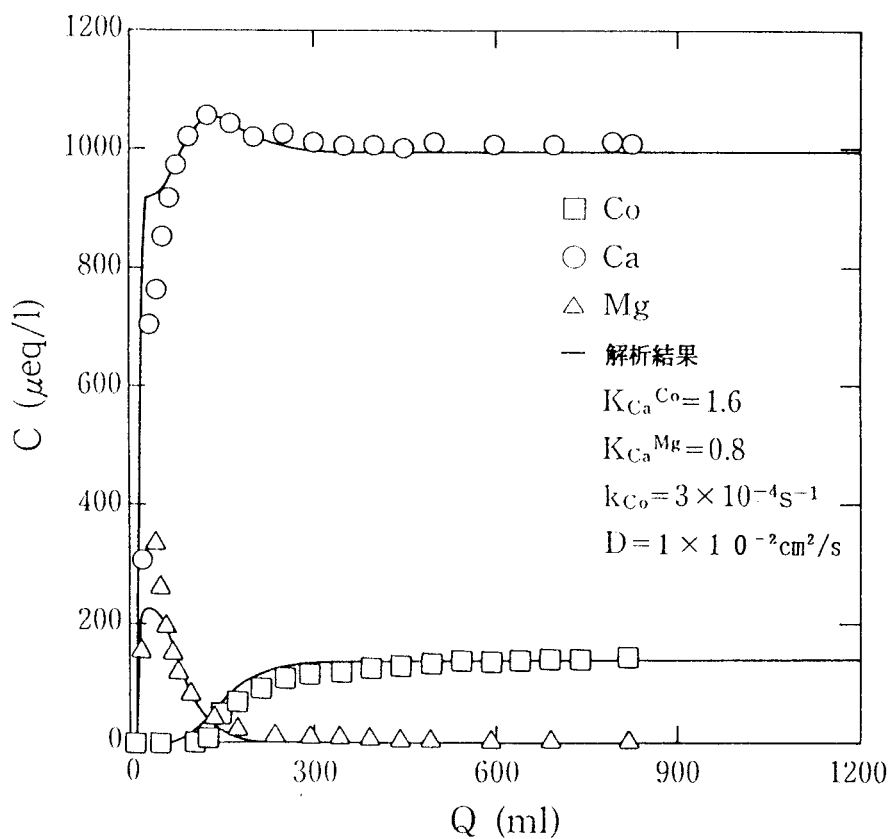


図-2. 29 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 3)

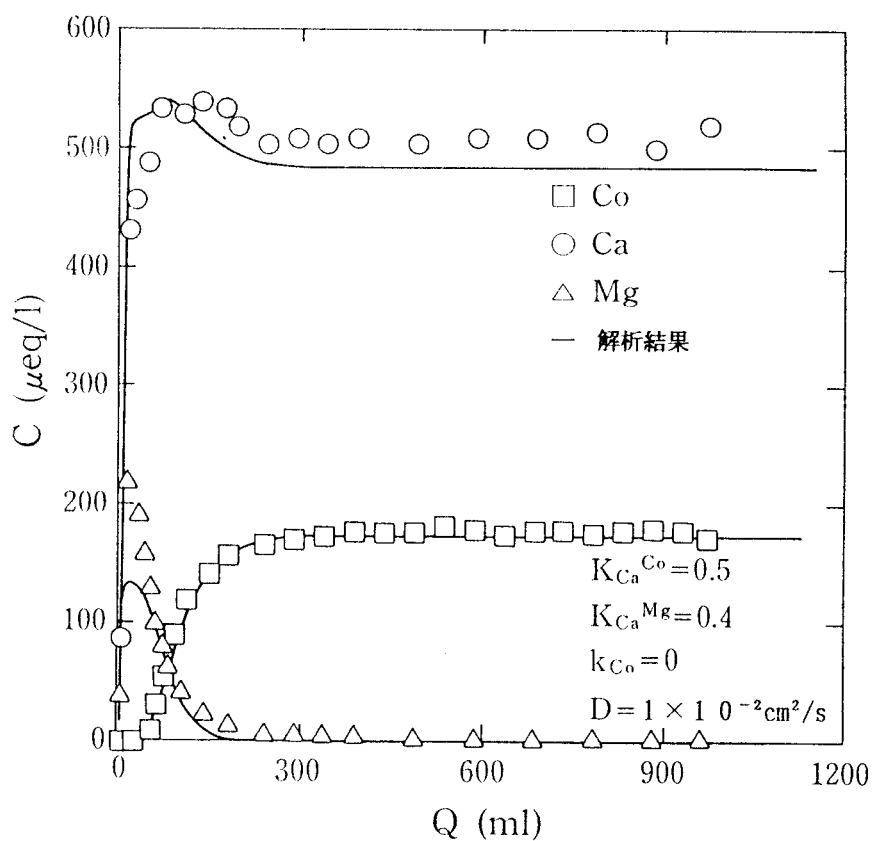


図-2. 30 Co, Ca, Mgの流出曲線
(Run 4, 選択係数によるフィッティング)

Run 4 の場合、 $K_{Ca^{Co}}=1.6$ 、 $K_{Ca^{Mg}}=0.8$ 、 $q_{Ca0}=1.5 \mu\text{eq/g}$ 、 $q_{Mg0}=0.4 \mu\text{eq/g}$ と設定しても図-2.31 に示すように実測値にフィッティングすることができた。このように、選択係数と陽イオン交換容量とが密接に関係することは、Rhueらも指摘している¹⁶⁾。この場合、前述したように、選択係数はpHには依存しないことを踏まえると、Run 4 においてpHの低下に伴って反応に関与する q_{Ca0} 、 q_{Mg0} が減少したと解釈する方が妥当であろう。一方、不可逆吸着に関する速度定数がゼロとなる理由は、pHが低下したことに伴いCoの化学形態がすべて Co^{2+} となったためであると推定される。これらの結果から、Coの砂への吸着機構は、酸性領域では可逆吸着機構であるイオン交換反応、弱アルカリ性領域では可逆吸着機構であるイオン交換反応と不可逆吸着機構の両方が作用することが明らかになった。それぞれの反応を表現するパラメータが、選択係数と不可逆吸着に関する速度定数である。

Run 5,6 の試験結果を解析結果とともに図-2.32 および図-2.33 に示す。これらの図と流入溶液組成が同じ図-2.28 から、選択係数ならびに不可逆吸着に関する速度定数は砂層厚に関係なく同一の値を示すことがわかる。

2) Coの砂層内分布

Run 2 と同じ試験条件で、総流出水量 Q が100mlと1000mlの時点でCo溶液の通水を停止し、砂層内分布を測定したRun S-1, S-2 の結果を図-2.34 と図-2.35 に示す。図-2.34 は $Q=100\text{ml}$ のときの結果で、図-2.35 は $Q=1000\text{ml}$ のときの結果であり、Coに関する可逆吸着量 $q_{rc,Co}$ 、不可逆吸着量 $q_{ir,Co}$ 、総吸着量 q_{Co} をそれぞれ示す。図中の実線は、(3)

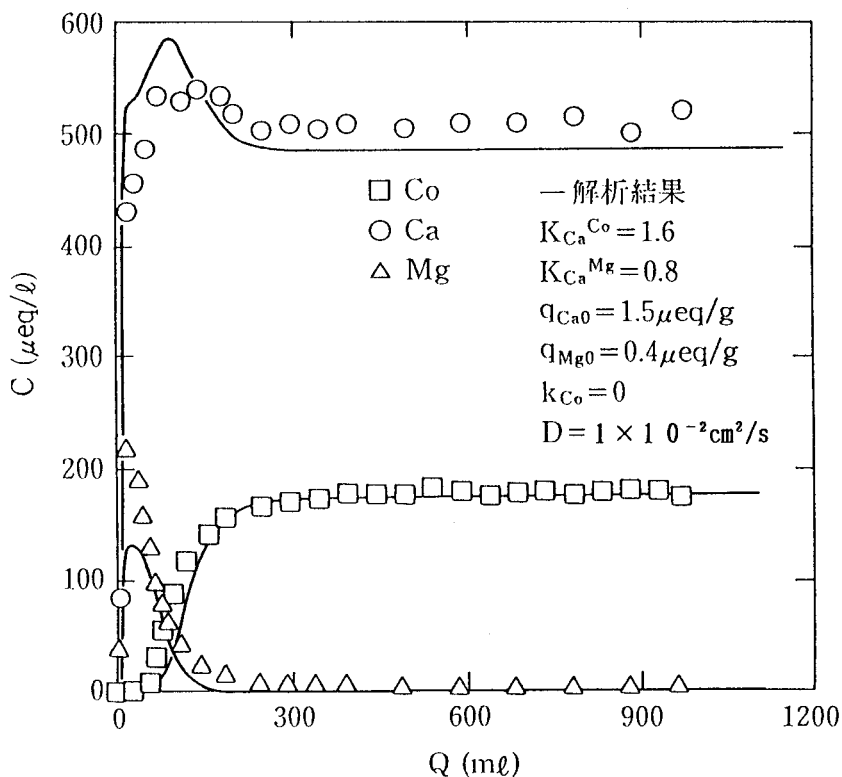


図-2.31 Co, Ca, Mgの流出曲線
(Run 4, 交換性イオン量によるフィッティング)

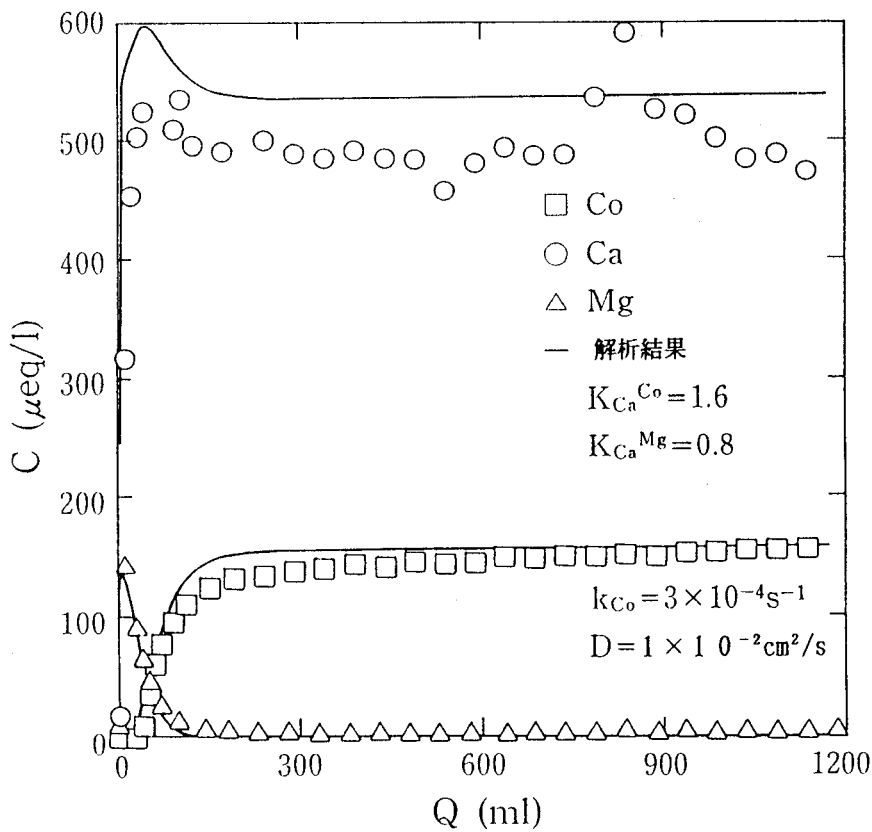


図-2. 32 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 5)

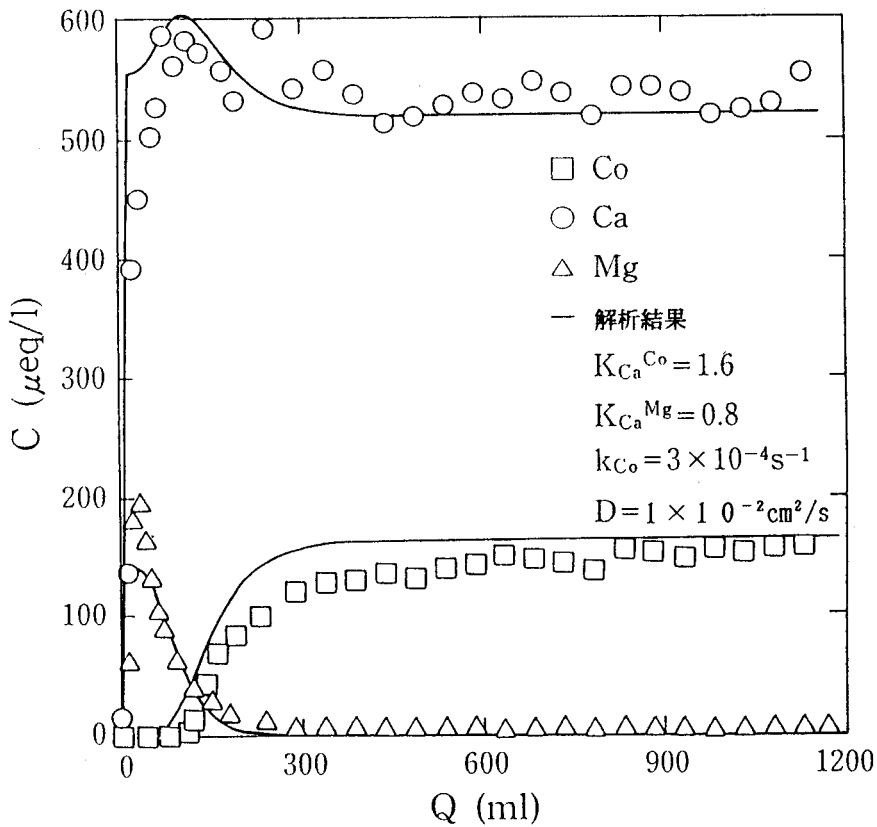
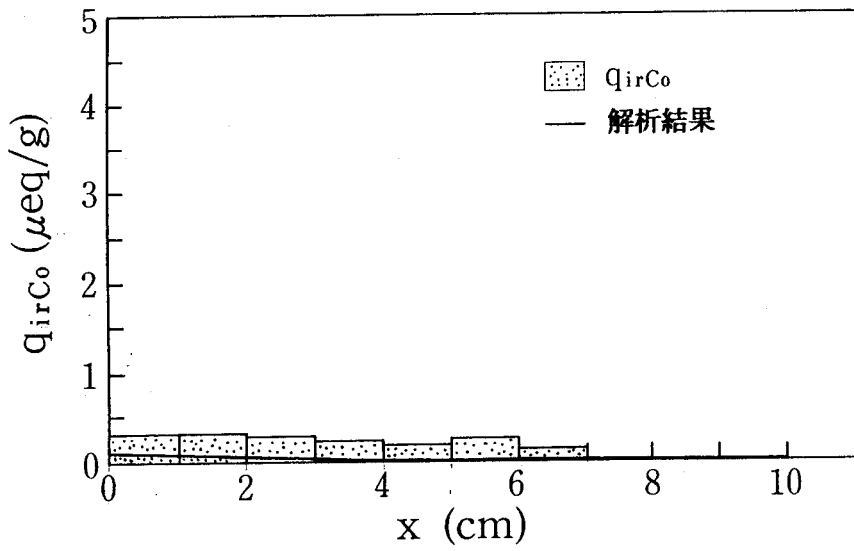
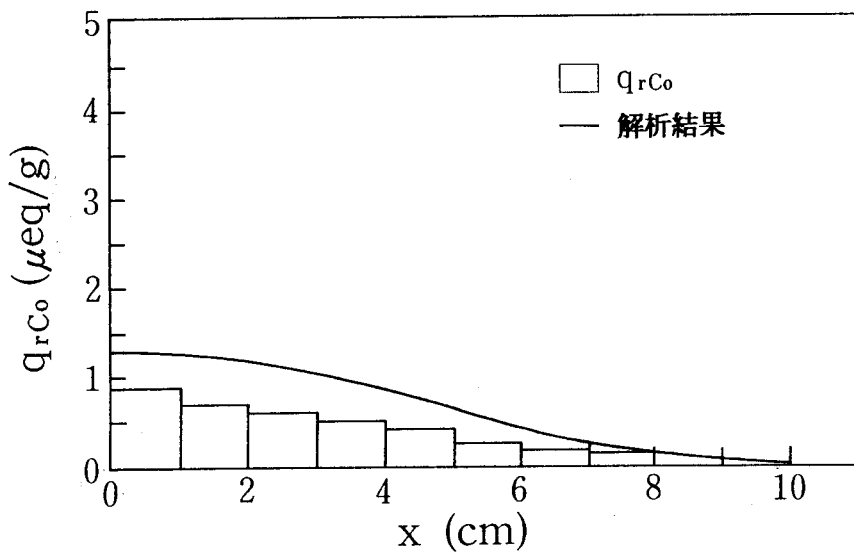


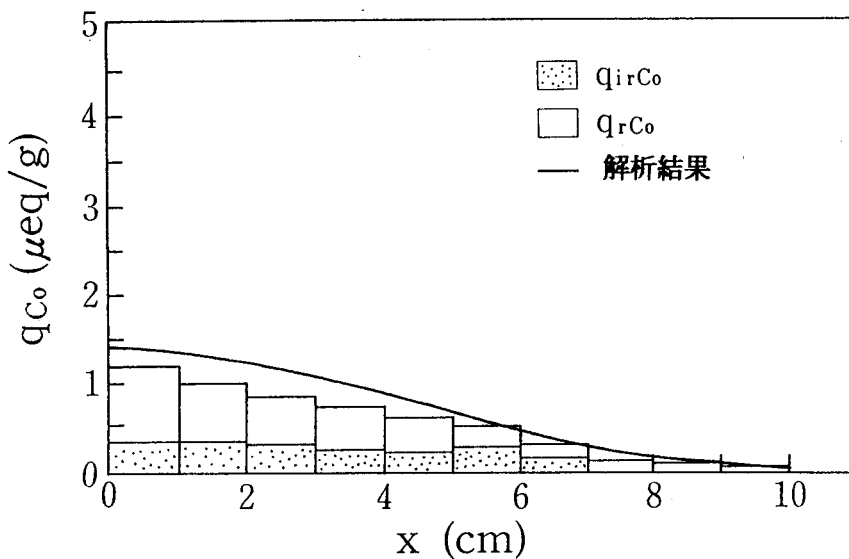
図-2. 33 Co, Ca, Mgの流出曲線 (Run 6)



(a) Q_{irCo} VS. X

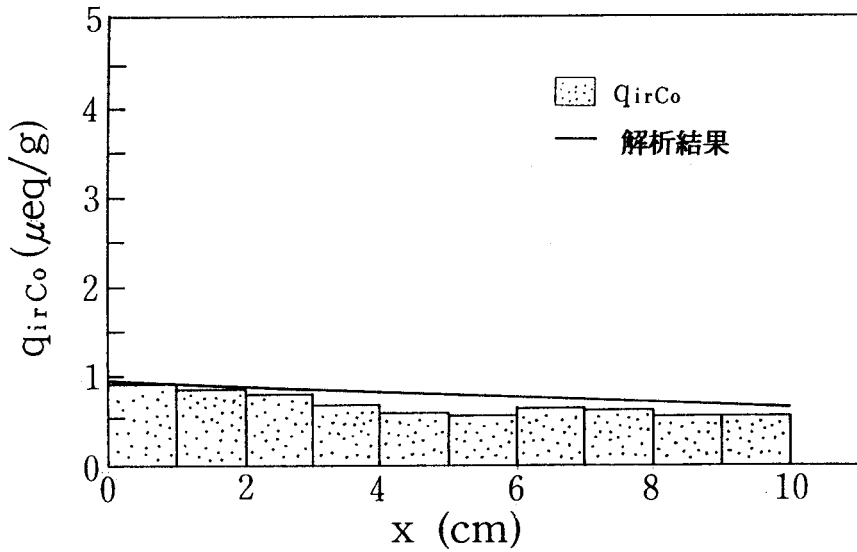


(b) Q_{rCo} VS. X

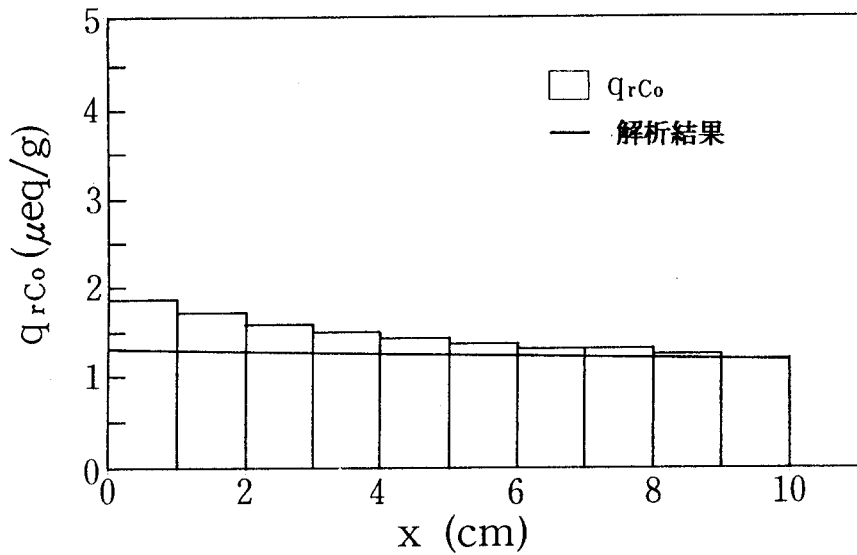


(c) q_{Co} VS. X

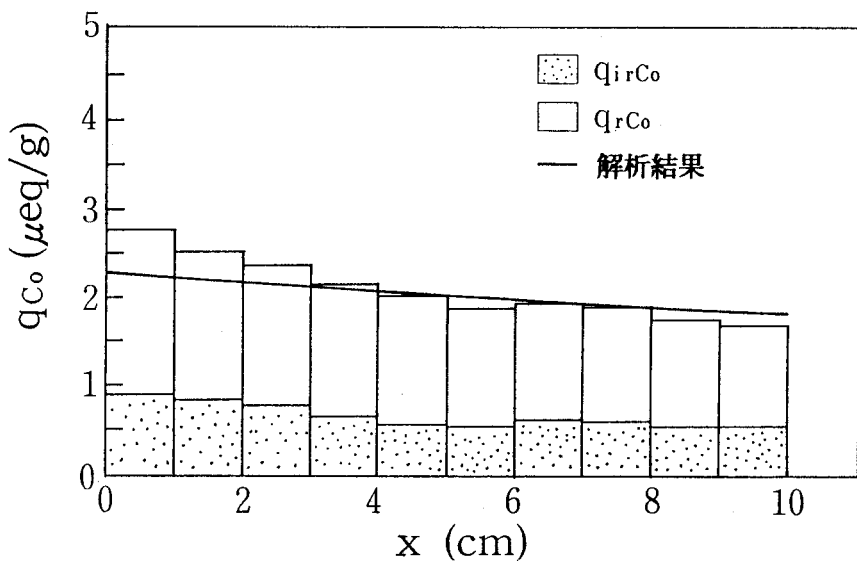
図-2. 34 砂層のCo吸着量の鉛直分布 (RunS-1)



(a) Q_{irCo} VS. X



(b) Q_{rCo} VS. X



(c) q_{Co} VS. X

図-2. 35 砂層のCo吸着量の鉛直分布 (RunS-2)

a. で述べたモデルによる解析結果である。これらの図から実測結果と解析結果とはよく一致することがわかる。すなわち、弱アルカリ性領域のCoの砂への吸着機構は NH_4^+ イオンで交換可能な可逆吸着機構であるイオン交換反応と H^+ イオンで溶出可能な不可逆吸着機構が同時に作用することが明らかになった。また、これらの図から比較的初期には可逆吸着反応が主に作用するが、その後徐々に不可逆吸着反応が作用していくことがわかる。このことは、Run 1, 2, 3, 5, 6 の破過曲線からもわかる。

以上の結果を踏まえると、Coの不可逆吸着機構は、Run 4 のように溶液pHが弱酸性の場合には発現しないこと、さらに HClを用いた抽出操作によって固相から脱離することから判断すると、Coの溶解・沈殿反応に起因することが予想される。これに関連して、本カラム試験のCoの流入濃度では、pH 8~8.5 以上の条件にならないと水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$) の沈殿物は生成しないが²⁴⁾、硫酸アルミニウムによる凝集処理によって、pH 7付近からCoが生成した水酸化アルミニウムに吸着され、液相から除去されることが確認された⁴⁷⁾。丹保らによれば⁴⁸⁾、このようなpH領域ではCoの加水分解が起こるが、不溶化までには至らない溶解性コロイドの形態になると推定している。

近年、固液相間の溶質の分配に関して単一の吸着等温線を用いるだけでなく、固相を幾つかの吸着サイトに区分し、各々のサイトに対して個別の吸着モデルを適用した多段吸着モデル⁴⁹⁾、イオン交換反応モデルに可動水・不動水モデルを組み入れたモデル^{37) 38)}、選択係数の濃度依存性を考慮したモデル^{36) 38)}等が提案されている。しかし、どのモデルにおいても固相の吸着形態を直接区分した例はない。今回は $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ と HCl による抽出操作を併用して固相の吸着形態を分別した。その結果、今回実施した弱アルカリ性領域におけるカラム試験の範囲では、Coの化学形態としてイオン態の Co^{2+} と Co^{2+} の加水分解生成物とが共存し、それぞれのCoの化学形態に対応する吸着モデルとして、3種のイオン間の可逆的なイオン交換平衡モデルと一次反応式に基づく不可逆吸着モデルが適用できることがわかった。

上述のように、コロイド態のCoの砂層中の移行を抑制するCoの不可逆吸着に関しては、従来よりろ過理論が適用されている^{50) 53)}。特に、Ogawa らは⁵³⁾、土壤微細粒子に吸着したCsの海岸砂中の移行を可逆吸着反応を無視し、一次の不可逆反応式を用いて解析したが、そのモデルは本モデルにおけるイオン交換反応を無視したモデルと一致している。しかし、一般にろ過方程式の中のパラメータであるろ過係数(阻止率)は、懸濁粒子や充填砂の種類他に、懸濁粒子の抑留量(一種の吸着量)とろ過速度によって変化する。本試験条件では、流入Co濃度および流速はほぼ一定であるために、不可逆吸着に関する速度定数はどのケースにおいても同じ値となったが、ろ過係数同様、流速等の条件が変化すれば不可逆吸着に関する速度定数も変化するが予想される。これらのことを踏まえると、不溶性の水酸化物を含めた加水分解生成物の土壌中での詳細な吸着・移行機構をろ過理論や近年注目されている表面錯体モデル⁵⁴⁾等を適用することによって、一層明確にしていくとともに、広範な適用性を有する吸着モデルを構築することが今後とも必要であると考えられる。

2. 3 不飽和ローム層を対象としたフィールド試験による無機陽イオン種の吸着・移行

2. 2では、室内におけるバッチ試験やカラム試験によって、SrとCoの吸着特性を検討した。本節では、不飽和ローム層を対象としたフィールドトレーサ試験によって、土中水を模擬した非吸着性トレーサの降下浸透特性および放射性核種を模擬した吸着性トレーサの移行特性を検討した。ここでは、土中水の移動を追跡するためのトレーサとして重水および Br^- イオンを使用し、放射性核種の移行を追跡するためのトレーサとしてSr, Co, Csの安定同位元素を使用した。

浅地層処分施設周辺のような不飽和層を対象とした物質移行に関するフィールド試験は、非吸着性トレーサの移行に関しては、諸外国では ^3H 等の人工放射性核種をトレーサとして土中水の降下浸透速度、分散係数を求めている例があるが^{55) 56)}、国内においては環境トリチウムをトレーサとして用いた研究^{57) 58)}があるにすぎない。さらに、吸着性トレーサの移行に関しては、国内ではMaharaら^{59) 60)}が長崎県西山地区で行った長崎原爆由来の土壌中のフォールアウト核種を利用した移行速度の測定例および森澤ら⁶¹⁾の茨城県内でのフォールアウト ^{90}Sr の測定を除いてはあまり実施されていないのが現状である。また、放射性核種と土壌との吸着特性を表現する分配係数 K_d に関して、フィールドデータと室内試験データとを比較した例としては、カナダChalk Riverサイトでの ^{90}Sr あるいは ^{85}Sr を対象とした帯水層中移行速度の測定結果と室内バッチ試験結果との比較^{62) 63)}、西ドイツ北西部における表層土壌中のフォールアウト ^{90}Sr および ^{137}Cs の測定結果と室内バッチ、カラム試験結果との比較⁶⁴⁾等がある。それによれば、Chalk Riverサイトの砂質土に対してはフィールドデータと室内バッチ試験結果とが一致することが報告されているが、西ドイツ北西部における表層土壌に対しては、フォールアウト観測データと室内カラム試験結果とは一致するが室内バッチ試験結果はそれよりも大きな値を示すことが報告されている。国内では、フィールドでの放射性核種の使用は難しいため、大型カラムに直接未攪乱土壌を採取し、室内で実験を行い、その結果をバッチ試験結果と比較した例がある⁶⁵⁾。

本節では、従来室内におけるバッチ試験やカラム試験によって行われてきた吸着性および非吸着性トレーサの移行速度をフィールドにおいて測定し、それらの移行特性を比較すると同時に、吸着性トレーサは安定同位元素であるが、その深度別の詳細な固液相濃度分配比から K_d や選択係数に代表される吸着係数を測定し、室内バッチ試験から求められる吸着係数と比較・検討した。両者の結果に差異がなければ、フィールド試験を実施しなくても室内試験だけによってトレーサの移行挙動を評価できることになる。

2.3.1 試験サイトの概要

未造成の関東ローム台地を5,000 m^2 程度整備・造成し試験サイトとした。試験サイトのレイアウトを図-2.36に示す。本試験に先立ちボーリングによる地質調査、試験サイト内土壌の物理化学試験等を行った。その結果によれば、本サイトは上位より立川・武蔵野ローム層(GL 0~4 m)、常総粘土層(GL 4~10m、上部粘土層、中部砂層、下部シルト層からなる)、成田層(GL 10m~)から構成され、地下水位はGL 10m付近に存在することがわかった。図-2.37に本サイト内土壌の物理化学特性の深度方向の分布を示す。また、測

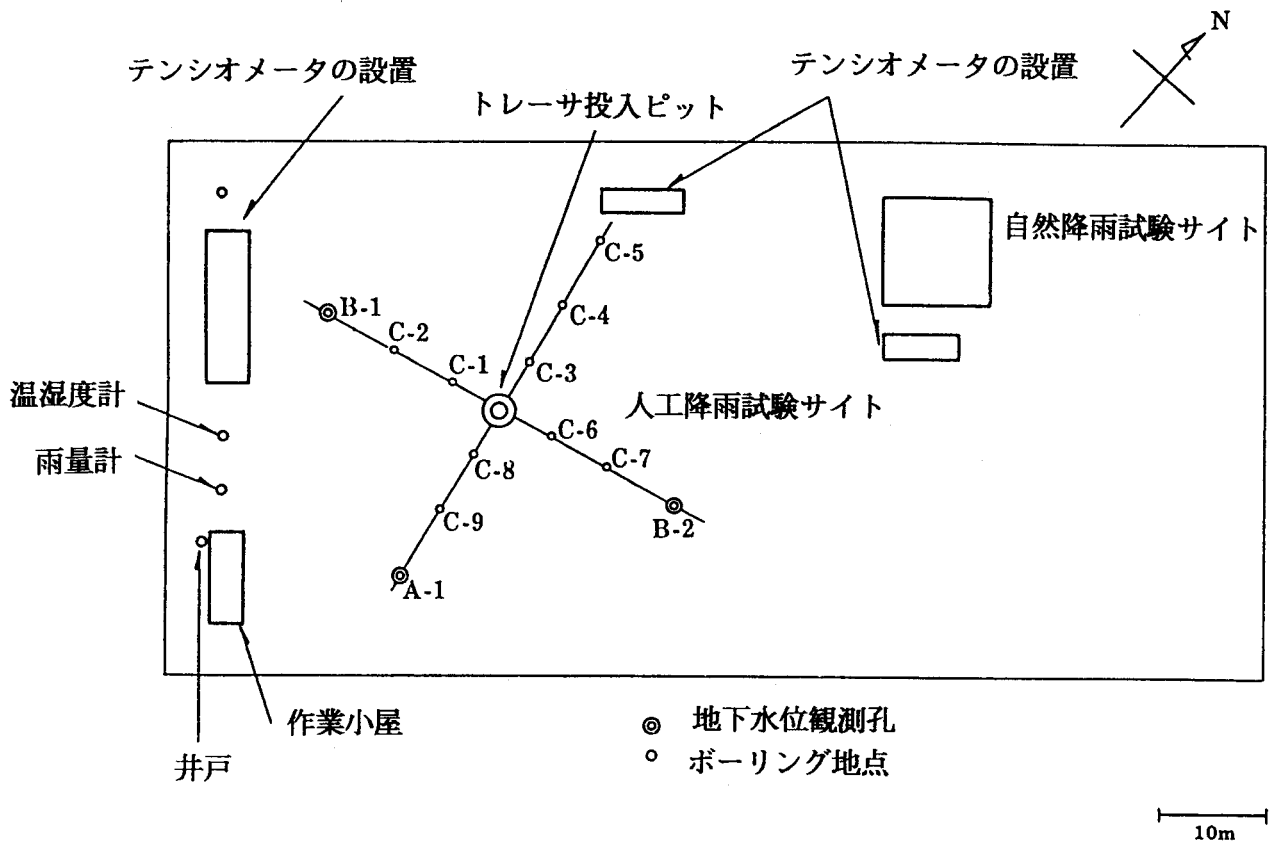


図-2. 36 フィールド試験サイトの概要

表-2. 7 土壌の物理化学的性状の測定方法

項目	測定方法
比重	JIS A 1202
粒度分布	JIS A 1204
湿潤密度, 体積 含水率, 間隙率	JIS A 1203, JSF T 191
陽イオン交換容量	1N (CH ₃ COO) ₂ Ca置換, 1N NaCl 抽出法
交換性陽イオン	1N CH ₃ COONH ₄ 抽出法
pH	電極法

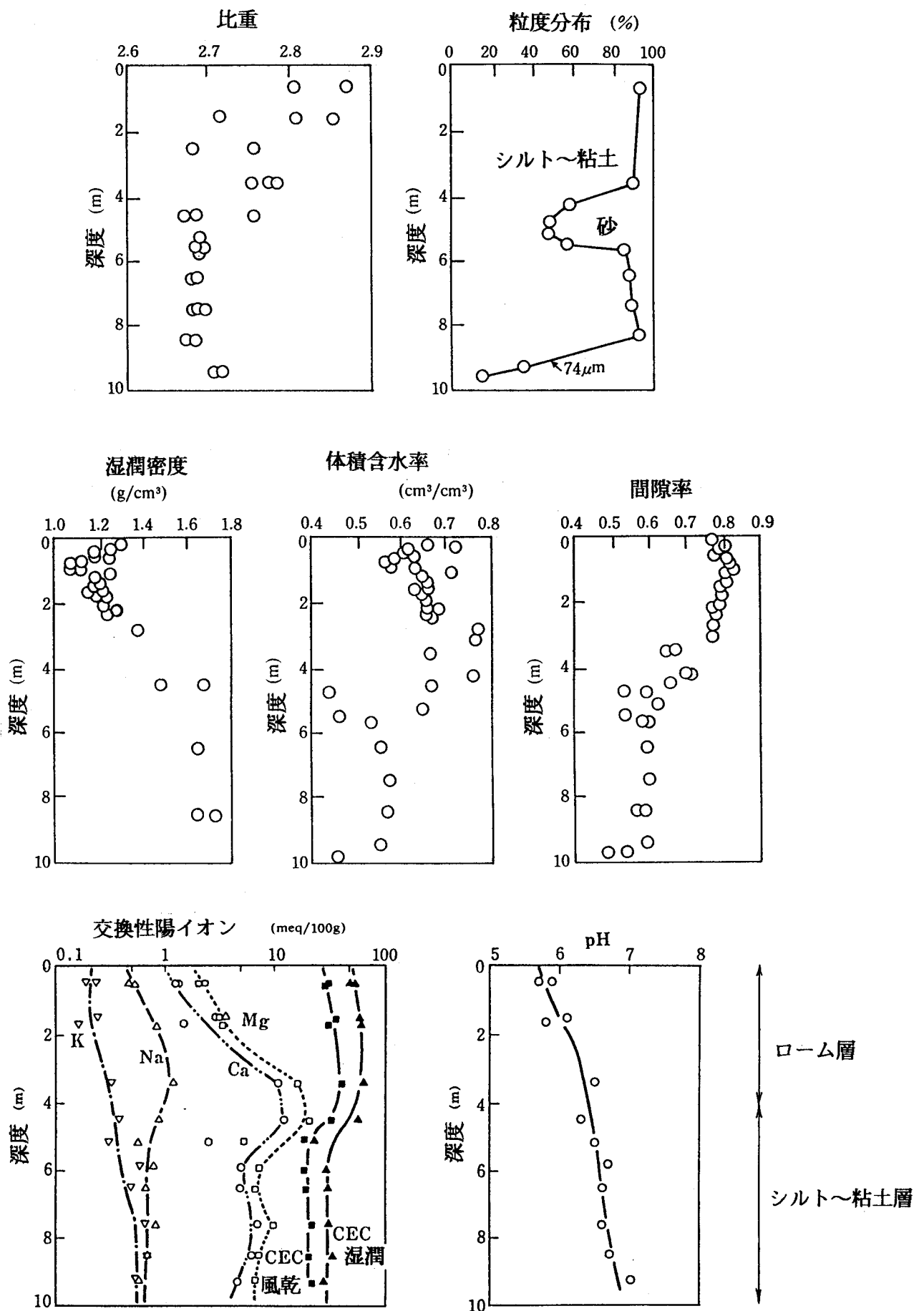


図-2. 37 試験サイト土壤の物理化学性状の鉛直分布

定方法を表-2.7に示す。

なお、今回のフィールド試験ではトレーサの降下浸透が表層4m以内に限られたため、ローム層をトレーサの移行媒体として取扱った。

2.3.2 フィールド試験および室内バッチ試験の方法

既往のフィールド試験方法を踏まえ、不飽和層における非吸着性および吸着性トレーサ移行に関し、自然降雨条件下でのフィールド試験を実施した。これは、地表面での蒸発散および降雨の影響を直接受けるような条件下での不飽和層中の土中水の浸透特性および模擬核種の吸着・移行特性を把握するために、地表面にトレーサ混合溶液を瞬時に散布し、散布地点の鉛直下方の土壌および土中水を採取・分析する試験である。

また、吸着性トレーサの降下浸透特性を評価する際に必要となる吸着係数に関しては、フィールド試験で得られた結果の妥当性を確認するために、実験操作が簡便なバッチ吸着試験を実施した。

(1) フィールド試験の使用トレーサとその投入方法

フィールド試験では、図-2.38 に示すようにトレーサ散布後10日、30日、90日、180日、270日および360日の未攪乱土壌サンプリング地点（計6地点）、GL-20cm、-30cm、-40cm、-50cm、-60cm、-70cm、-80cm、-90cm および-100cmの土中水サンプリング地点（計9地点）を平面的に配置し、各地点において表層からトレーサ溶液を瞬時に散布した。散布方法を模式的に図-2.39 に示す。図-2.38 中には中性子水分計を挿入し、土壌水分量の鉛直分布を測定するためのボーリング孔の位置も示す。

使用したトレーサは、非吸着性トレーサには重水およびNaBrを、吸着性トレーサには非放射性Sr、Co、Csの硝酸塩を用いた。トレーサの投入濃度および投入溶液量は、土壌中のトレーサのバックグラウンド、CEC および水分量を考慮して決定した。表-2.8にそれらを整理して示す。

表-2.8 使用したトレーサとその散布方法

ト レ ー サ	濃 度	散布溶液量	散布方法
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 mol/1.4 ℓ (42100mg/ℓ as Co)	混合溶液として 1.4 ℓ	瞬時に散布
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1 mol/1.4 ℓ (62600mg/ℓ as Sr)		
CsNO_3	1 mol/1.4 ℓ (94900mg/ℓ as Cs)		
D_2O	10%		
NaBr	200 mmol/1.4 ℓ (3300 mg/ℓ as Na) (11400 mg/ℓ as Br)		

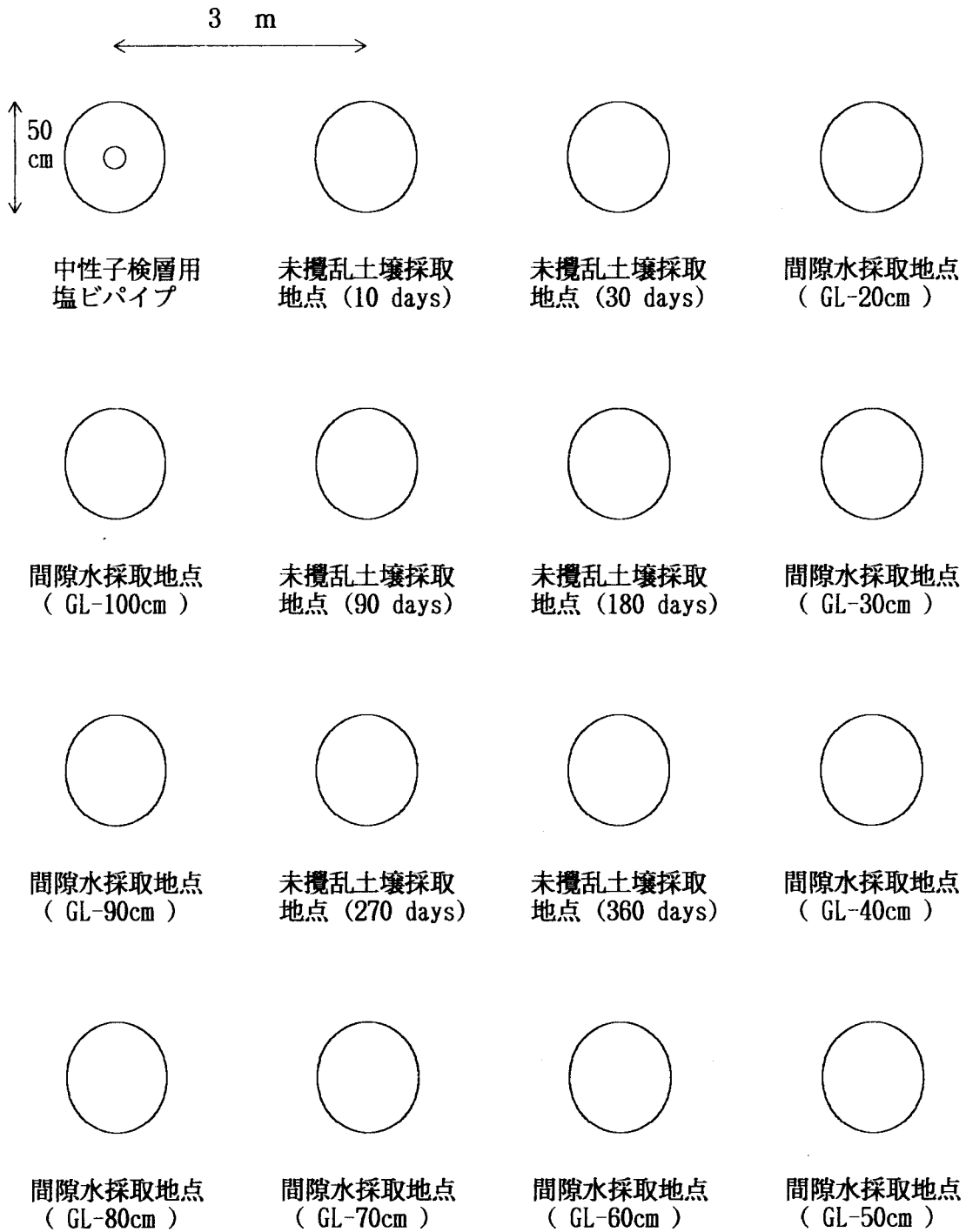


図-2. 38 トレーサ溶液散布地点の平面図

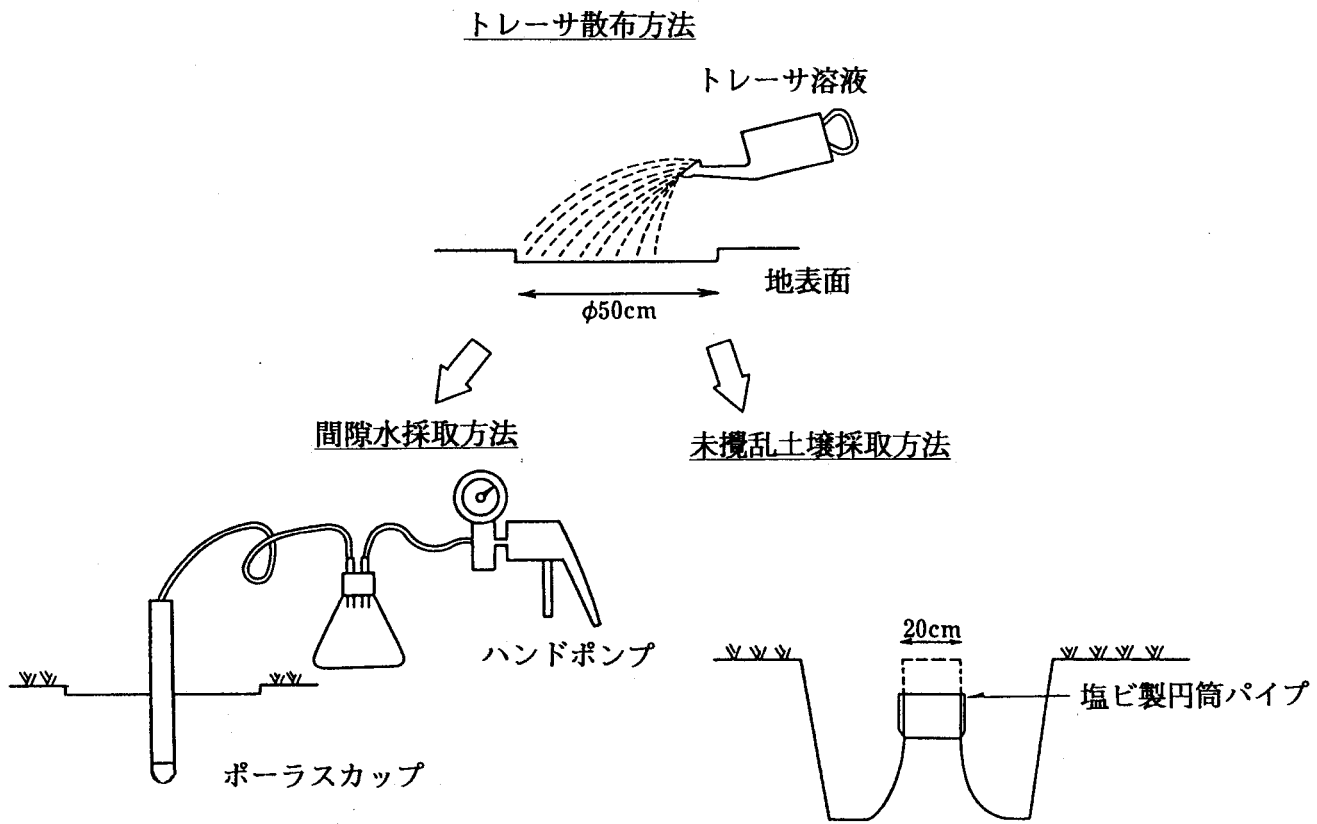


図-2. 39 トレーサ溶液の散布方法と間隙水・未攪乱土壌の採取方法

表-2. 9 吸着性トレーサの成分とその分画方法

		液相成分	固相交換性成分	固相非交換性成分	バックグラウンド成分
脱イオン水抽出		←→			
1N NH ₄ Cl抽出		←→	→		
フッ酸分解 あるいは 放射化分析	トレーサを含む	←→			
	トレーサを含まない				←→

(2) フィールド試験におけるトレーサの濃度分布測定のための試料採取方法とその分析

フィールド試験における土中水および土壌中のトレーサ濃度分布を把握するために、図-2.38 に示した土壌サンプリング地点では、ブロックサンプリングによる未攪乱土壌の採取を行い、また土中水サンプリング地点では、各深度ごとに埋設してあるポーラスカップを通してハンドポンプによる減圧によって土中水の採取を行った。すなわち、液相中のトレーサ濃度分布は、ポーラスカップを通しての減圧抽出法と未攪乱土壌からの水抽出法の2方法で得られる。試料採取方法を模式的に図-2.39 に示す。

未攪乱土壌の採取にあたっては、トレーサの鉛直1次元濃度分布を測定する場合には、図-2.39 に示したような径20cm、高さ20cmの塩化ビニール製パイプを順次貫入し、間隙率等の土壌構造をできるだけ変化させないようにサンプリングを行った。また、トレーサの水平方向の広がりも測定する場合には、矩形の木製採土器を用いて1次元方向のサンプリングの他に水平方向を含めた2次元的な未攪乱土壌のサンプリングも行った。このように採取した未攪乱土壌試料は、脱型後数cm間隔に切断し、トレーサの濃度分析に供した。

非吸着性トレーサの分析に関しては、重水に対してはガスクロマトグラフ法に基づく北光式全自動分析計を用い⁶⁶⁾、Brに対しては水試料の場合電位差滴定法、土壌試料の場合中性子放射化分析法を用いた。

吸着性トレーサの分析に関しては、その形態を液相成分、固相交換性成分および固相非交換性成分の3成分に区分することにした。すなわち、土壌から脱イオン水によって抽出される成分を液相成分、1N塩化アンモニウム(NH₄Cl)溶液によって抽出される成分から液相成分を除いた成分を固相交換性成分、フッ酸分解や放射化分析によって得られる全量分析成分から固相交換性成分と液相成分を除いた成分を固相非交換性成分とした。トレーサの液相成分と固相交換性成分分析のための抽出操作は以下の手順に従った。

- ①あらかじめ含水量を測定した試料生土をふた付遠心管に採取する。
- ②これに液相成分分析の場合は脱イオン水、固相交換性成分分析の場合は1N NH₄Cl溶液を加え激しく振とうし、1昼夜放置する。
- ③再び遠心管を一定時間振とうした後、遠心分離を行う。
- ④上澄液を分析に供する。

分析方法としては、Co、Csは原子吸光光度法(AA)、Srはプラズマ発光分析法(ICP)、地下水中共存イオンであるCa、Mgは原子吸光光度法、Na、Kは炎光光度法を用いた。一方、固相非交換性成分を区分するための全量分析は、土壌試料を乾燥後分析精度を考慮して、Srはフッ酸分解後プラズマ発光分析を行い、Co、Csはそのまま放射化分析に供した。

上記の方法によって得られる分析結果から、表-2.9に示すように、液相成分濃度、固相交換性成分濃度および固相非交換性成分濃度を算出することができる。ただし、固相非交換性成分のうち一部はバックグラウンドとして存在する成分もあるので、トレーサ散布地点以外であらかじめ土壌の全量分析を行い、吸着性トレーサであるSr、Co、Csのバックグラウンド濃度を測定した。その結果、表層ローム層中にはSrは20~60 μg/g、Coは20~30 μg/g、Csは1~3 μg/g 含まれることが判明した。

なお、吸着性トレーサに対しては、本試験期間においてはその移動が小さく、大部分が表層付近に存在したため、ポーラスカップによる土中水サンプリング法は、今回は有効な方法にはならなかった。

(3) 室内バッチ試験方法

フィールド試験と比較・検討するためのバッチ試験は、図-2.1に示したフローに従って、ある一定濃度の吸着性トレーサとして使用した非放射性Sr、CoあるいはCs溶液に所定量の風乾した表層ローム試料（0.1～20g/l）を添加し、十分な固液接触を行うために6日間マグネチックスターラーで攪拌した。その後0.45 μ mメンブランフィルターにより固液分離を行い、液相濃度変化から吸着量を算出した。ここでは、吸着係数として K_a と選択係数を選び、 K_a についてはトレーサの吸着量とその液相濃度との比を、選択係数については各トレーサの K_a と共存Caの K_a との比を求めた。

2.3.3 非吸着性トレーサの降下浸透特性

(1) 重水およびBr⁻イオンの液相濃度分布

ブロックサンプリングによる未攪乱土壌試料を水抽出することによって得られた土中水中の重水およびBr⁻イオン濃度の鉛直濃度分布を図-2.40(a),(b)に示す。図-2.40(a)は重水投入後38, 91, 189, 270, 360日目の結果を示す。これらの分布の経時変化から、重水が鉛直下方に分散しながら浸透することがわかる。また、1年後の重水濃度ピーク深度は約1.2～1.3mに達した。図-2.40(b)はBr⁻イオンの鉛直濃度分布を示す。この図からもBr⁻イオンが時間の経過とともに鉛直下方に分散しながら浸透することがわかる。

従来より水素の同位体である重水素あるいはトリチウムをトレーサとした重水、トリチウム水の破過曲線と陰イオンであるCl⁻、Br⁻あるいはI⁻の破過曲線とを比較した研究が数多くある^{55) 56) 67) -69)}。しかし、多くの場合陰イオンの方が重水素やトリチウムよりも先行する。これは、土壌のもつ負荷電に起因する陰イオン排除(anion exclusion)、重水素あるいはトリチウムの同位体交換反応等によって説明されている。しかし、本フィールド試験結果によると、Br⁻イオンの降下浸透速度は重水と比較すると遅く、1年を経過してもピーク濃度深度は約90cmまでしか達しなかった。これは、Br⁻イオンの降下浸透の遅延、すなわちBr⁻イオンの土壌への吸着を示唆する。

そこで表層ローム層を対象としてCl飽和NO₃抽出による陰イオン交換容量(anion exchange capacity, AEC)の測定およびX線分析による粘土鉱物の同定を行った。その結果、ローム層のAECは6.6 meq/100gと大きく、また結晶性鉱物をほとんど含まないことが明らかになった。さらに、Higashiらの方法⁷⁰⁾によって、関東ローム層に多いとされている非晶質の水和ケイ酸アルミニウムであるアロフェン(allophane)の含有量を測定した結果、アロフェンが約25%含まれることが判明した。これらのことからアロフェン含有量が大きく、AECが大きな土壌に対しては、土中水のトレーサとしてはCl⁻、Br⁻等の陰イオンよりも重水やトリチウム水の方が適しているといえよう。

(2) 1次元解析による重水およびBr⁻イオン濃度分布シミュレーション

溶質の地中移行に関する支配方程式を1次元で表わすと、土壌水分量が一定である条件

下では、成分 i については式(2.13)で表現される。さらに、放射崩壊を無視し、吸着モデルとしてヘンリー式を用いると、式(2.19)となる。ここで、式(2.28)で表現される遅延係数 R_f を導入すると、式(2.19)は式(2.29)となる。ただし、鉛直下方への浸透という現象を考慮して、式(2.29)では座標成分を z とした。

$$R_f = 1 + \rho_b \cdot K_d / \theta = 1 + (1 - f) \rho \cdot K_d / \theta \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{V/\theta}{R_f} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{D}{R_f} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.29)$$

ここに、 f : 間隙率 [-] , ρ : 真密度 [ML⁻³]

試験条件を考慮して、式(2.29)を次に示す初期および境界条件で解くことにする。

$$\begin{aligned} C(z, 0) &= 0 \\ C(z, 0) &= M/\theta \cdot \delta(z) \\ C(\infty, t) &= 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

ここに、 $\delta(z) = \lim_{m \rightarrow 0} \delta_m(z) = 1/m$ ($0 < z < m, m > 0$)
 $= 0$ ($z \geq m$)

$$M = \int_0^{\infty} \theta C(z', t) dz'$$

この場合、次式で表わされる解析解が存在する^{71) 72)}。

$$C(z, t) = \frac{M/\theta}{\sqrt{4\pi(D/R_f)t}} \exp \left\{ - \frac{\{z - (V/\theta/R_f)t\}^2}{4(D/R_f)t} \right\} \quad (2.31)$$

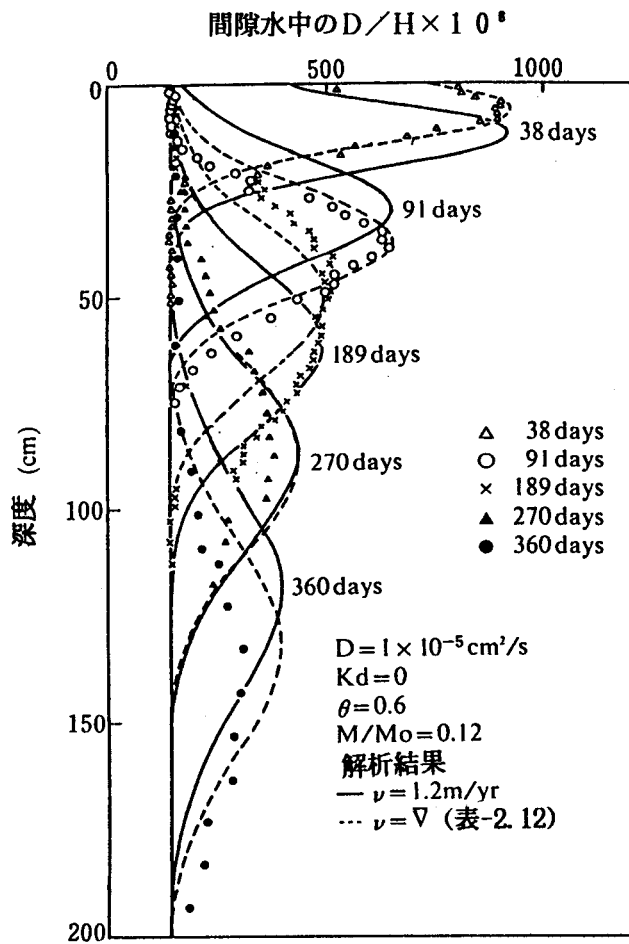
厳密には水平方向の拡散もあり、単純に1次元化することはできない。しかし、未攪乱土壌採取をトレーサの散布地点の中央付近で実施したこと、また水平方向の拡散係数が後述するように10⁻⁶cm²/s程度の小さな値を示したことから、本フィールド試験で得られた実測値に対しては式(2.31)で近似的に評価できることがわかった。

図-2.40 中には、式(2.31)から求めた曲線も描いた。その入力条件は以下の通りである。

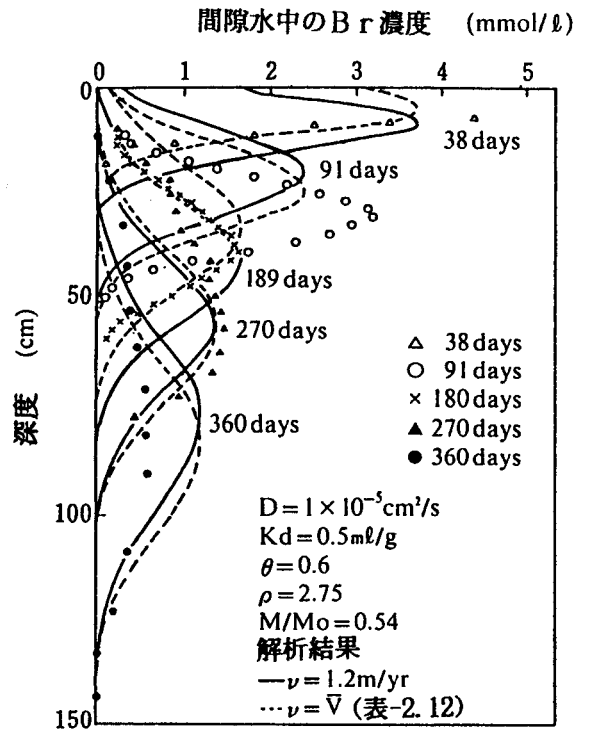
$$\begin{aligned} V/\theta &= 1.2 \text{ m/yr}, \quad D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \theta = 0.6, \quad f = 0.8, \quad \rho = 2.75 \text{ g/cm}^3 \\ K_d &= 0 \text{ ml/g (重水)} \\ &= 0.5 \text{ ml/g (Br}^-) \\ M/M_0 &= 0.12 \text{ (重水)} \\ &= 0.54 \text{ (Br}^-) \end{aligned}$$

ここに、 M_0 : 投入トレーサ量 [M]

上記の入力値のうち θ 、 f および ρ は図-2.37 に示した実測値に基づきローム層の平均的な値を用いた。特に、 θ は挿入型中性子水分計による測定結果から、経時的な変化はほとんど認められなかったために一定値とした。 M は各深度の実測濃度に水分量を乗じた値の鉛直方向積分値、すなわち分析されたトレーサ合計量であり、 M/M_0 は回収率に相当するものである。ただし、ここでの M には水平方向の濃度成分は含めないことにする。重水およびBrの M/M_0 を表-2.10 に示す。この表から経過日数によって M/M_0 は若干異なるが、重水に対しては10~20%程度、Brに対しては液相濃度分布から K_d を 0.5ml/gと



(a) 重水濃度の鉛直分布



(b) 臭素イオン濃度の鉛直分布

図-2.40 未攪乱土壌の間隙水中の非吸着性トレーサ濃度の鉛直分布

表-2.10 重水と臭素のM/Mo値

時間 (days)	重水のM/Mo	Kd=0.5 ml/gと仮定した場合の液相Br濃度分布に基づくM/Mo	放射化分析による全Br濃度に基づくM/Mo
38	0.10	—	—
91	0.12	0.54	—
189	0.19	0.37	1.16
270	0.12	0.62	1.45
360	0.14	0.36	1.47

仮定すると、40～60%程度となる。式(2.31)に入力する M/M_0 値としては、鉛直濃度分布の形状が明確であり、かつ M/M_0 値が平均値に近い91日目の結果を用いた。 V 、 D 、 K_a は実測値と最も適合するように一定値を与えフィッティングした。

図-2.40 では降雨量と蒸発散量の季節的な変化、すなわち有効浸透量の季節的な変化はある程度認められるが、このフィッティングにより V 、 D 、 K_a を一定としても実測値と解析結果とが概ね一致した。すなわち、重水の降下浸透速度 (V/θ) は 1.2m/yr, Br^- イオンの V/θ は 0.83m/yr, D は重水, Br^- イオンとも $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度となることがわかった。また近年、土中水の浸透が一様ではないとして可動水と不動水に区分する多成分流れモデルが開発されているが^{73) 74)}、図-2.40 では実測値の顕著なテーリングは認められない。そのため本フィールド試験のように、降下浸透速度が室内カラム試験と比べて非常に遅い場合には、式(2.31)で表現される1成分流れモデルが十分適用できると考えられる。 Br^- イオンの土壌との反応は、 K_a を 0.5ml/gと設定するだけで現象を見かけ上うまく表現できた。この Br の K_a が 0.5ml/gという値は、飯村⁷⁵⁾ とGebhardtら⁷⁶⁾ がアロフェン質土壌に対して得た Br と同じハロゲン元素である Cl の吸着等温線から算出した Cl の K_a 値の範囲内となった。

一方、ポーラスカップを通じての土中水サンプリングによる重水濃度の各深度での経時変化を図-2.41 に示す。図中には解析結果も併記した。解析解の入力条件は図-2.40 に示す条件と同一である。図-2.41 から傾向としては実測値と解析結果とが一致するが、未攪乱土壌の水抽出法の結果(図-2.40(a))と比較すると偏差が大きい。これは表-2.11 に示すように、自然降雨が1年を通して定常ではなく季節変化を示すためであり、図-2.41 に示した経時変化図ではこの効果が顕著に現れている。

(3) 鉛直2次元数値解による重水濃度分布シミュレーション

Br^- イオンに比較して、移動度が大きな重水については、最終土壌サンプリング時(トレーサ投入後 360日)において水平方向の濃度分布も測定するために、2次元的にブロックサンプリングを行った。土中水中重水濃度の2次元分布の測定結果を図-2.42 に示す。この図から重水濃度184ppm以上の領域が深度方向には GL-70cm～-210cm、水平方向にはトレーサ投入面境界から外側40cmまで及ぶことがわかる。この重水の実測濃度分布を基にして、有限要素法による鉛直2次元物質移行解析コードFERM⁷⁷⁾ を適用した。基礎式は式(2

表-2.11 フィールド試験期間の降水量

期 間	年 月 日	降水量 (mm)
0 ～ 38 days	1985. 7. 19 ～ 8. 25	53
39 ～ 91 days	1985. 8. 26 ～ 10. 17	272
92 ～ 189 days	1985. 10. 18 ～ 1986. 1. 23	149
190 ～ 270 days	1986. 1. 24 ～ 4. 24	358
271 ～ 360 days	1986. 4. 25 ～ 7. 13	375

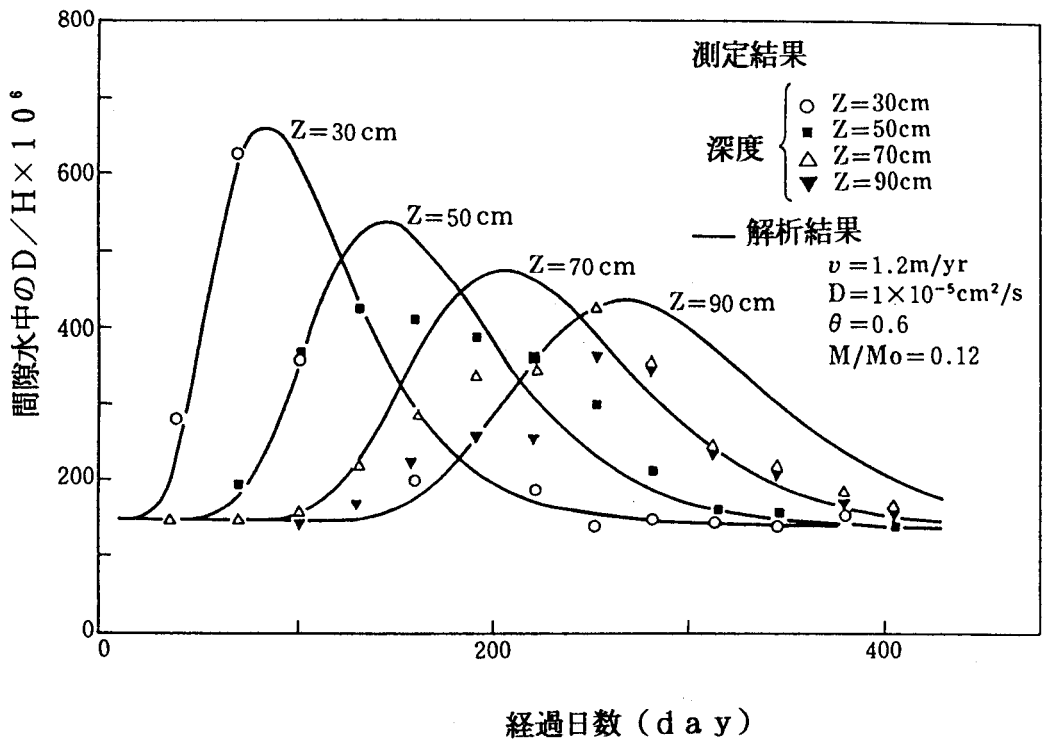


図-2. 4 1 ポーラスカップを通して採取した間隙水中の重水濃度経時変化

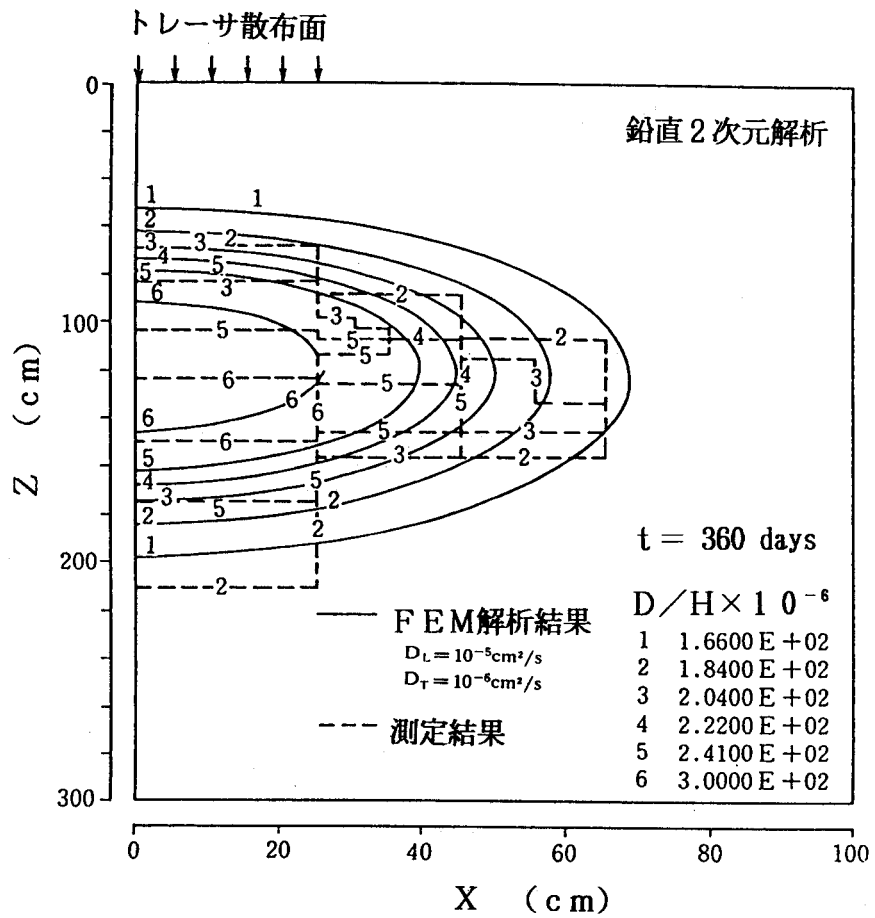


図-2. 4 2 重水の鉛直 2 次元濃度分布

.29)を2次元に拡張した形で表される。初期および境界条件は以下の通りである。

$$\begin{aligned}C(x, z, 0) &= 150 \\C(0 \leq x \leq 25\text{cm}, 0, 0 \leq t \leq \Delta t_1) &= C_0 \\C(x, -300\text{cm}, t) &= 150\end{aligned}\quad (2.32)$$

ここに、 C : 重水濃度 $[\text{ML}^{-3}]$ (ただしバックグラウンド濃度は150ppmとした), C_0 : 重水投入濃度 $[\text{ML}^{-3}]$, Δt_1 : 初期時間ステップ $[\text{T}]$

解析結果を図-2.42 に示す。入力パラメータは1次元解析の場合と同一値を用いた。水平方向の分散係数(拡散係数) D_T は $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ とすることによって、図中に破線で示す実測等濃度線と実線で示す解析結果とがよく一致する。このことから、鉛直方向分散係数 D_L は D_T に比較して1オーダー程度大きい値を示すことがわかる。

(4) 非吸着性トレーサの回収率

非吸着性トレーサに用いた重水と Br^- イオンの回収率 M/M_0 を比較した。

Br^- イオンの回収率は、式(2.31)を適用して K_a を 0.5ml/g と仮定すると、土中水中濃度分布から約40~60%となった。しかし、放射化分析による土壌中全Br量は、鉛直方向に積分すると表-2.10 に併記するように投入量を超える値を示した。図-2.43 に、放射化分析による土壌中全Br濃度と水抽出による土中水中 Br^- イオン濃度とを比較した。この図はトレーサ投入後 270日目の結果であり、Brの液相濃度と全量濃度とがよく対応することがわかる。しかし、Brは土中水中濃度がゼロの場合でも土壌中には $1 \sim 2 \text{mmol/kg}$ 程度は含まれる。このことは、バックグラウンドとして土壌中にBrが含まれることを意味し、そのために放射化分析結果から求めた回収率が 100%を超えると考えられる。

図-2.44 に土壌中全Br濃度から土中水中濃度成分を除いた固相中Br濃度と土中水中 Br^- イオン濃度との関係を示す。図中にはトレーサ投入後 189, 270, 360日目の結果をすべてプロットし、さらに1次元解析で用いた K_a が 0.5ml/g に相当する固液相濃度の関係を表す直線の勾配も示した。この図から、各実測プロットがかなりばらついているが、バックグラウンド濃度を $1.5 \sim 2.5 \text{mmol/kg}$ とすると、 K_a が 0.5ml/g で表わされる直線が、プロット群の分布範囲と概ね一致する。このことから、土中水中 Br^- イオン濃度分布をシミュレートする際に用いた K_a 値が、固液相間Brの濃度の関係を示すヘンリー型吸着等温式の比例定数の近似値として用いることができると考えられる。しかし、アロフェン質土壌の陰イオン吸着については、陰イオン交換反応以外の機構の面からもさらに検討する必要がある。

重水の回収率は、 Br^- イオンの回収率よりも低く10~20%となった。これはトレーサ散布を夏季に行ったので、蒸発の影響を大きく受けたためと考えられる。

(5) 非吸着性トレーサの降下浸透距離と降雨量との関係

図-2.40 に示したように、重水および Br^- イオンの降下浸透速度は若干の季節的変化が認められる。そこで、水収支的観点から重水および Br^- イオンの降下浸透速度を検討した。

図-2.40 の実測濃度分布から求められる非吸着性トレーサの液相中ピーク濃度深度を縦軸にして、表-2.11 に示した各サンプリング期間の降雨観測データを基に計算した試験開

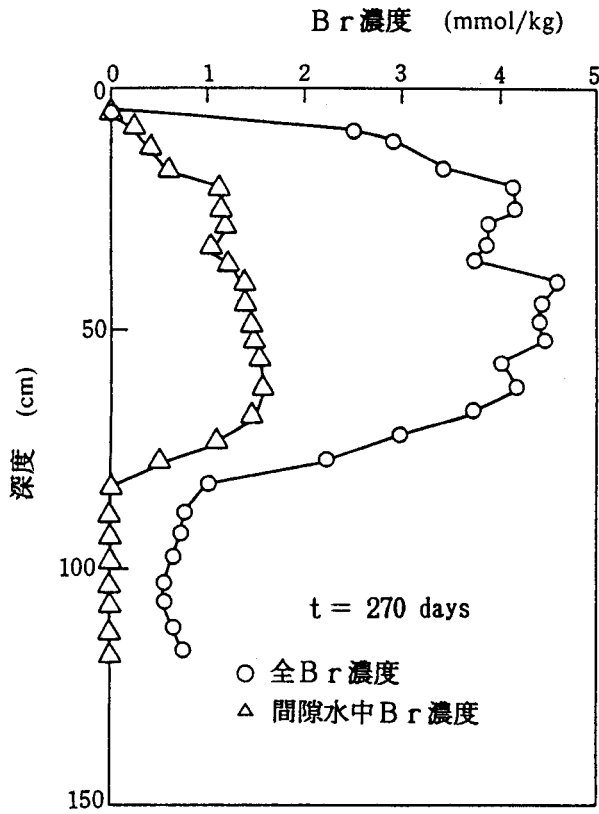


図-2. 43 270日後の臭素濃度の鉛直分布

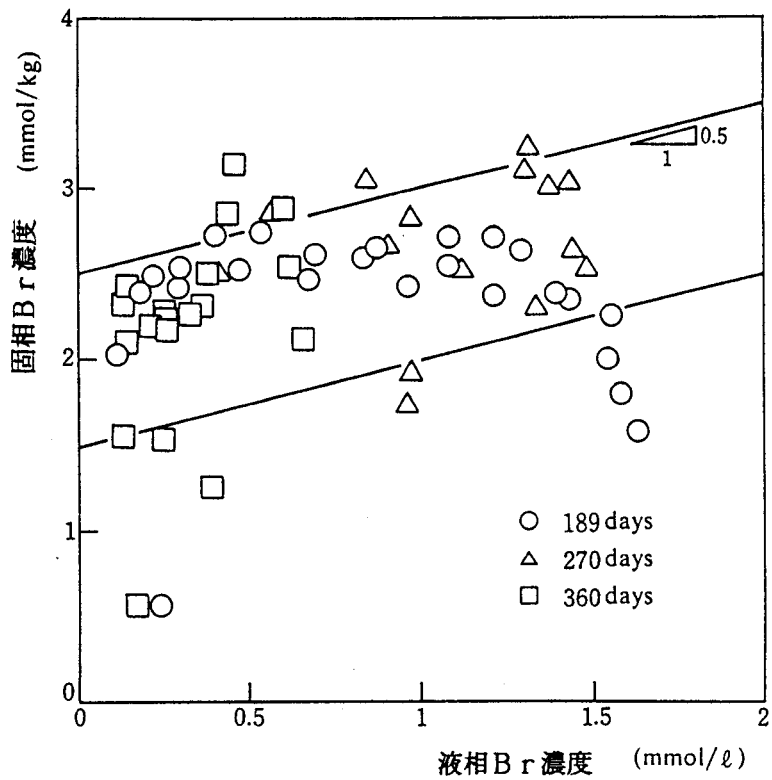


図-2. 44 臭素の液相濃度と固相濃度との関係

始から土壌サンプリングまでの期間の総降雨量（積算降雨量）を横軸にしてプロットすると図-2.45 が得られる。この図から、重水およびBr⁻ イオンどちらに対しても、ピーク濃度深度と積算降雨量との間に明確な比例関係が認められる。この関係を利用して、式(2.31)中の降下浸透速度 V/θ と時間 t との積 $V \cdot t/\theta$ 、すなわちピーク濃度深度を積算降雨量から求め、その値を式(2.31)に代入して解析し直すと、図-2.40 の破線で示される曲線が得られる。ただし、 D_L は $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ の一定値を用いた。 D_L は一般に V/θ の関数となるが、表-2.12 に示すように、 V/θ の変動幅が小さいために一定値と仮定した。このように降雨の季節的变化を考慮すると図-2.40 中の破線は実測値とさらによく一致することがわかる。一方、各経過日数によって実測値と解析結果との一致の度合いが異なっていることも認められる。この理由として、経過日数によってサンプリング位置が異なるため、ロームの物性値等が必ずしも同一値とはなっていないことが考えられる。

また、図-2.45 において重水に対しては、原点を通る直線の勾配が約1であることから、ピーク濃度深度と積算降雨量とが見かけ上ほぼ一致することになる。このことは、降雨量データのみから重水のような非吸着性トレーサの降下浸透距離を推定できる可能性を示唆している。本サイトでは、地表面が平坦であるので表面流出量を無視すると、表層ローム層の θ が約 $0.6 \text{cm}^3/\text{cm}^3$ なので、総降雨量の60%が非吸着性トレーサの降下浸透に寄与し、残りの40%が蒸発散したと考えられる。すなわち、本試験期間中(360日間)の総降雨量が1207mmであったことから、有効浸透量は約700mm/yr（降下浸透速度に換算すると約1200 mm/yr）、蒸発散量は約500mm/yrとなる。

さらに、図-2.45 においては、最小2乗法によって求めた直線と各プロット間の偏差が非常に小さいことがわかる。すなわち、重水の鉛直濃度分布結果から判断すると、土中水の降下浸透に対しては降雨の影響が支配的であり、蒸発散量の影響はあまり見られなかった。このことは、蒸発散の影響として重水のような蒸発散可能なトレーサに対しては投入初期の蒸発による回収率の低下をもたらすが、トレーサがある程度降下浸透すればその影響もほとんど無視できることを示す。

表-2.12 トレーサ散布から未攪乱土壌採取までの期間における重水の平均降下浸透速度

サンプリング 時期 (days)	実測濃度分布から求めた重 水の最大濃度深度 Z^* (cm)	トレーサ散布からサンプリングまでの期間 の平均降下浸透速度 \bar{V} (cm/day)
38	6.5	0.171
91	37.0	0.407
189	51.0	0.270
270	88.0	0.326
360	132.5	0.368

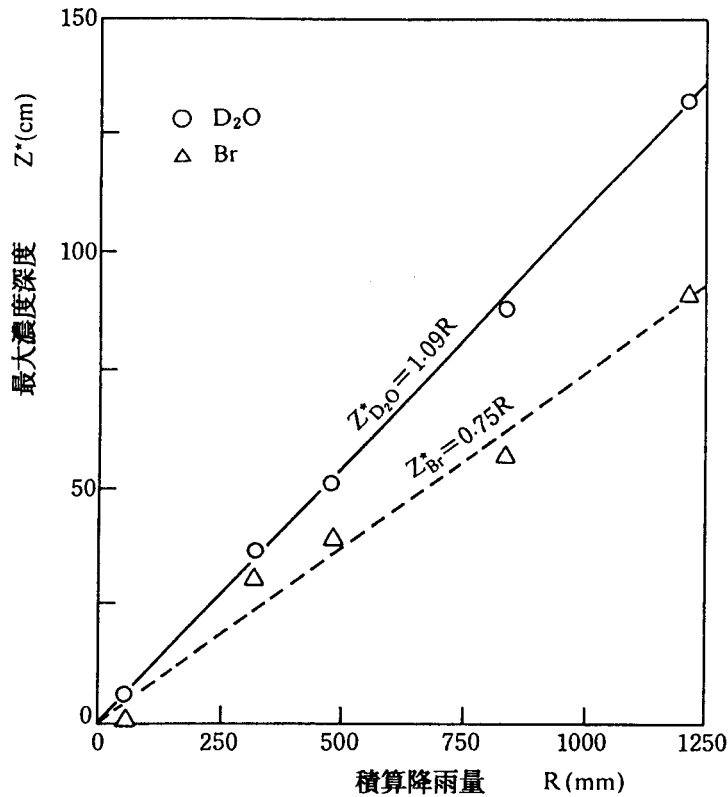


図-2.45 非吸着性トレーサの最大濃度深度と積算降雨量との関係

2.3.4 吸着性トレーサの降下浸透特性

(1) 吸着性トレーサの濃度分布と分配係数

ブロックサンプリングによる未攪乱土壌試料に対して、水抽出、1N NH₄Cl抽出および放射化あるいはフッ酸分解による吸着性トレーサの分析により、その液相成分、固相交換性成分、固相非交換性成分の鉛直濃度分布を測定した。

図-2.46(a)~(c)には、Sr, Co, Csの全量濃度（液相濃度+固相全量濃度）の鉛直分布の経時変化を示す。これらの図からSr, Co, Csとも時間の経過とともに鉛直下方へ浸透していくが、1年を経過しても高々数十cm程度しか移動しないことがわかる。非吸着性トレーサと認められた重水は、1年後の濃度フロント深度が約2mに達したとと比較すると、Sr, Co, Csの降下浸透速度は重水のその1/2~1/4程度で、Sr, Co, Csの順に小さくなった。特に、Csは大部分が表層付近に存在した。以後は、トレーサ散布後270日目の結果を中心に検討する。

トレーサ散布後270日目のSrの結果を図-2.47(a)に示す。なお、図中の横軸の1つであるSr濃度の単位はmeq/100gで示す。この図から全Srピーク濃度深度は約35cm、濃度フロント深度は約60cmとなる。また、フロント深度は各成分ともほぼ一致するが、ピーク濃度は液相成分が先行し、固相成分が追従する傾向を示す。これは、後述するようにSrピーク濃度深度よりも深い領域すなわちフロント領域とSrピーク濃度深度よりも浅い領域すなわちテール領域との間には、共存するCa, Mg等のイオン濃度が異なるためであると考えられる。

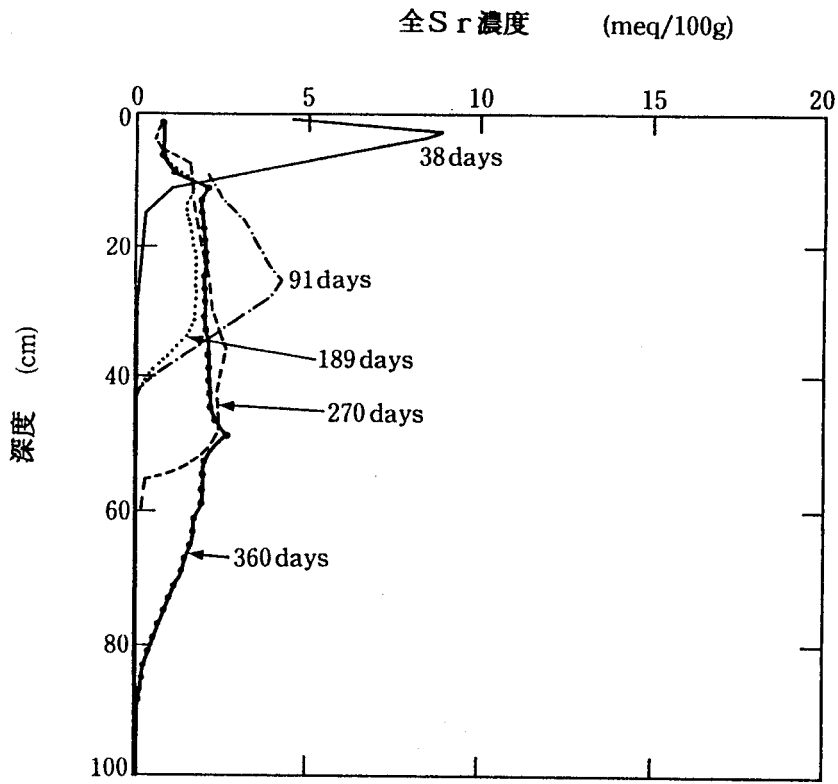


図-2.46(a) 未攪乱土壤中の全Sr濃度の鉛直分布

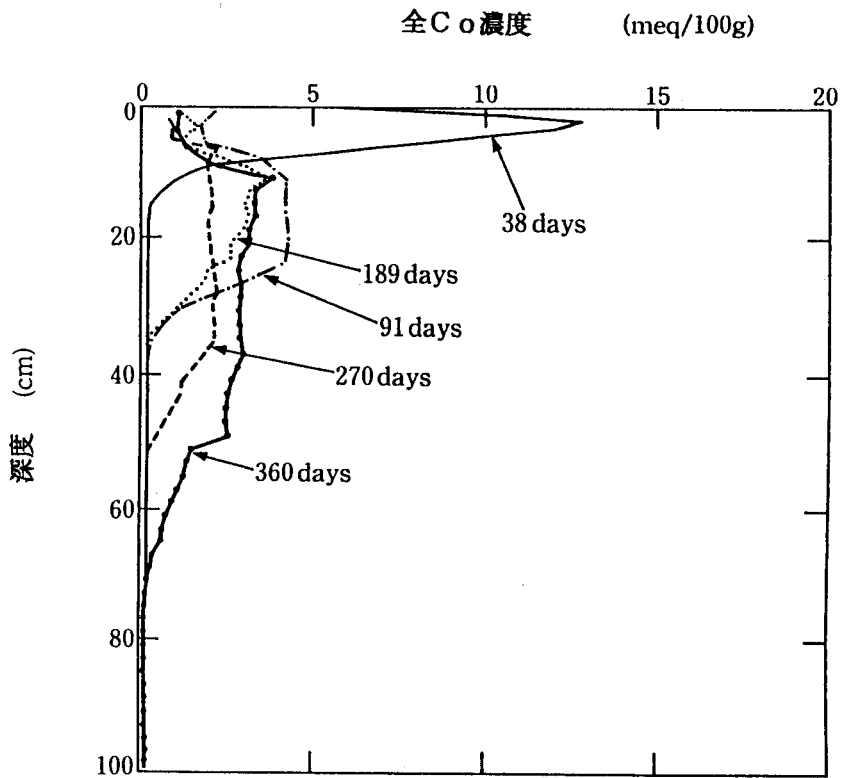


図-2.46(b) 未攪乱土壤中の全Co濃度の鉛直分布

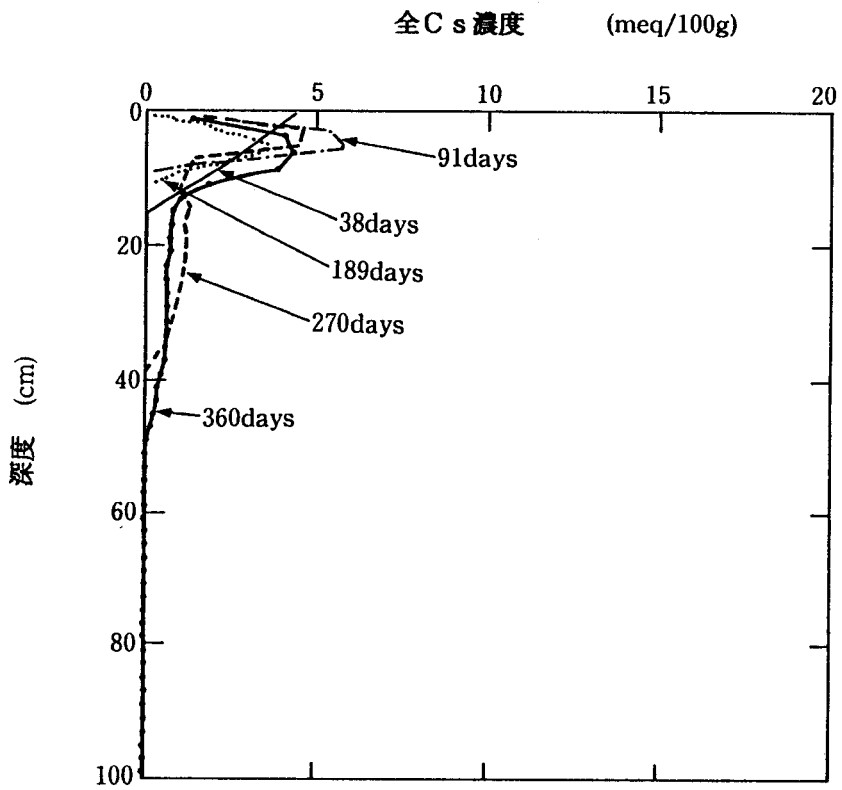


図-2. 46 (c) 未攪乱土壌中の全Cs濃度の鉛直分布

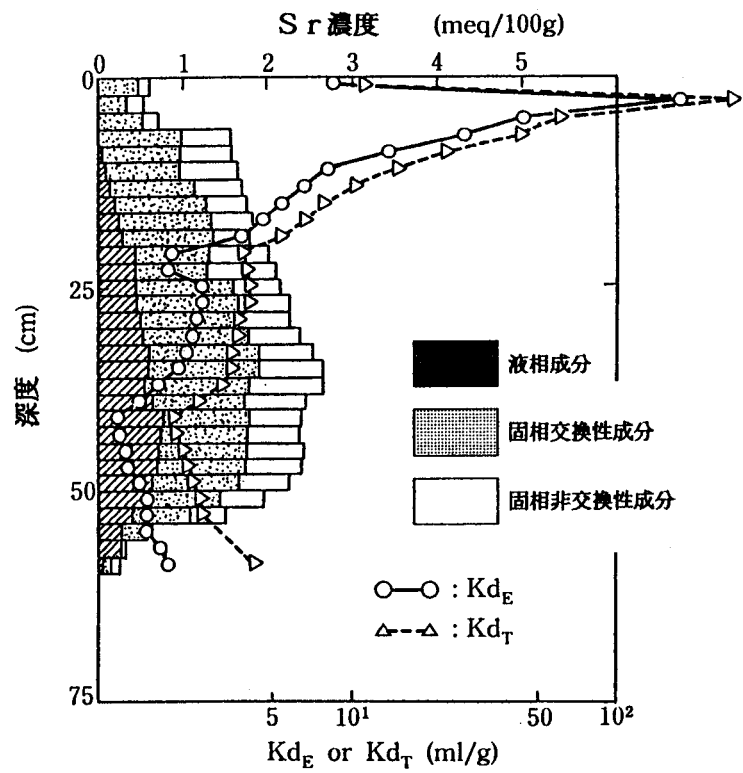


図-2. 47 (a) Srの固液相濃度と分配係数の鉛直分布

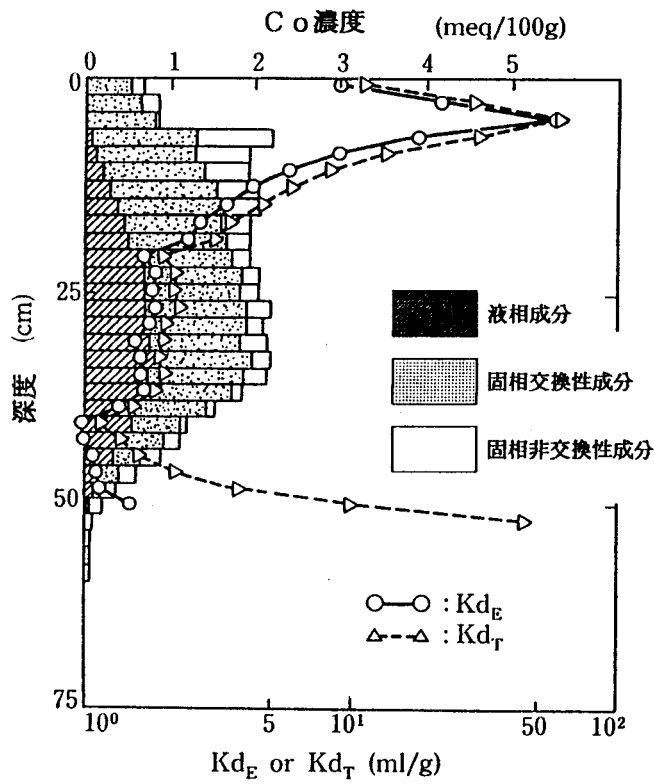


図-2. 47 (b) Coの固液相濃度と分配係数の鉛直分布

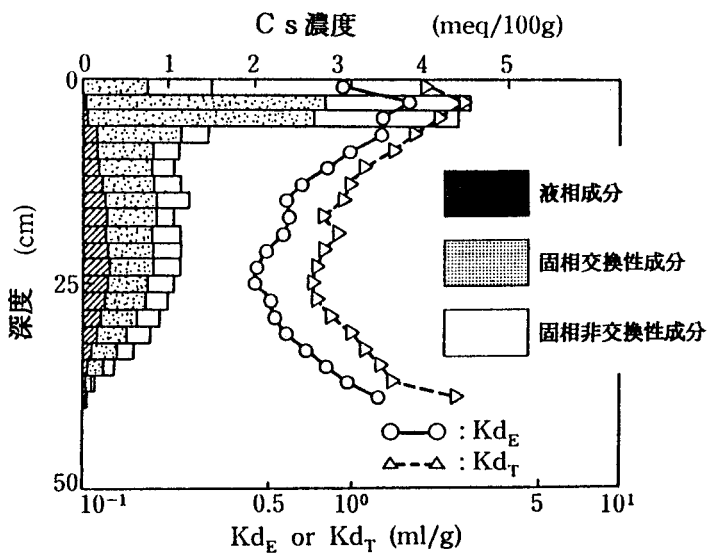


図-2. 47 (c) Csの固液相濃度と分配係数の鉛直分布

固相交換性成分と固相非交換性成分の濃度を比較すると、経過時間によって若干異なるが、Srに対しては全固相成分のうち60%以上は交換性成分となった。

図-2.47(a)にはSr濃度分布と同時に各深度ごとの K_d の鉛直分布も描いた。ここで、固相濃度を2成分に区分しているので、以下の定義に従って2種類の K_d を算出した。

$$K_{dE} = q_E / C \quad (2.33)$$

$$K_{dT} = q_T / C \quad (2.34)$$

ここに、 q_E : 固相交換性成分濃度 [MM^{-1}] , q_T : 固相全量濃度 (=固相交換性成分濃度 + 固相非交換性成分濃度) [MM^{-1}] , K_{dE} : 交換性成分分配係数 [L^3M^{-1}] , K_{dT} : 全量成分分配係数 (以下単に分配係数と称する) [L^3M^{-1}]

図-2.47(a)から K_{dE} あるいは K_{dT} は鉛直方向に一定ではなく、明らかなSr濃度依存性を示す。すなわち、Sr液相濃度が高い深度では K_{dE} 、 K_{dT} は小さくなり、濃度が低い深度では K_{dE} 、 K_{dT} は大きくなった。また、 K_{dE} 、 K_{dT} は同様な分布形状を示し、およそ $10^0 \sim 10^2$ ml/gオーダとなった。

Coの結果を図-2.47(b)に示す。Coの降下浸透速度はSrよりも若干小さいが、濃度分布はSrと同様な傾向を示す。すなわち、ピーク濃度は液相成分が先行し、固相成分が追随する点、また、 K_{dE} 、 K_{dT} 値は $10^0 \sim 10^1$ ml/gオーダで濃度依存性を示す点である。図-2.47

(b)ではCoの全固相成分のうち70%以上が交換性成分であるが、他のサンプリング日時の土壤試料についてはこの比率は30~40%程度であった。この相違は、サンプリング日時によって平面的な土壤採取位置が異なり、そのため土壤の性質が若干異なることが主な原因であると考えられる。

Csの結果を図-2.47(c)に示す。CsはSr、Coと比較して降下浸透速度は小さく、1年を経過してもほとんどの量が表層10cmの範囲に存在した。また、Csの K_{dE} 、 K_{dT} 値は 10^0 ml/g程度となるが、濃度依存性を示す点はSrやCoと共通する。なお、Csの全固相成分のうち60%以上が交換性成分となった。

(2) 吸着性トレーサ分配係数の濃度依存性

吸着性トレーサの濃度分布から K_{dE} や K_{dT} の濃度依存性が明らかになった。そこで K_{dT} と液相濃度との関係を各経過日数ごとにプロットした。その結果を図-2.48(a)~(c)に示す。Sr、Co、Csとも右下がりの傾向を示し、特に、液相濃度が10meq/lを超える領域では、 K_{dT} と液相濃度との関係が一定の傾きの直線関係を有することがわかる。これは、共存する土中水のCa、Mg、Na、Kといった主要陽イオン濃度と比較して、吸着性トレーサ濃度が十分高い領域では、 K_{dT} はこれらの共存イオンの影響をほとんど受けず、Sr、CoあるいはCs濃度だけに依存することを示す。すなわち、降下浸透初期においては吸着性トレーサであるSr、Co、Csの液相濃度比率は、投入濃度および各トレーサの固相濃度比率によって決まる一定の値を示し、また、固相のトレーサ吸着座が飽和に近い状態であるために、 K_{dT} とトレーサ液相濃度との関係が傾きが一定の右下がりの直線となると考えられる。

また、トレーサ液相濃度が10meq/l以下となると、 K_{dT} 値はある幅をもって分布することがわかる。さらにトレーサ液相濃度が低くなると、 K_{dT} はトレーサ自身の濃度依存性を

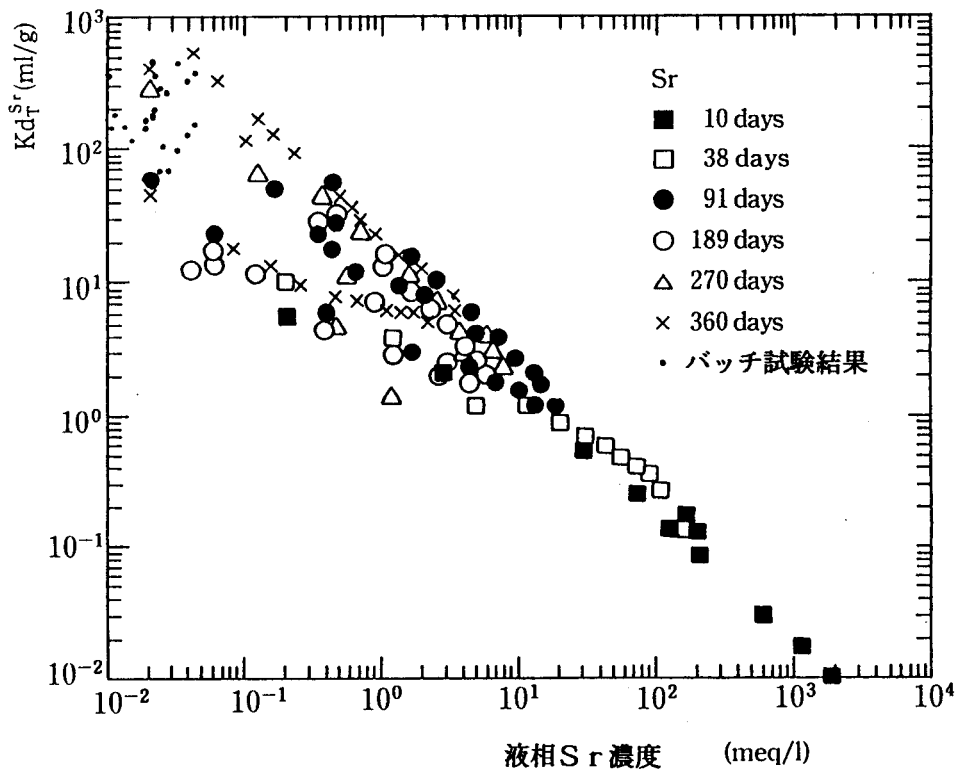


図-2. 48 (a) Srの分配係数と液相濃度との関係

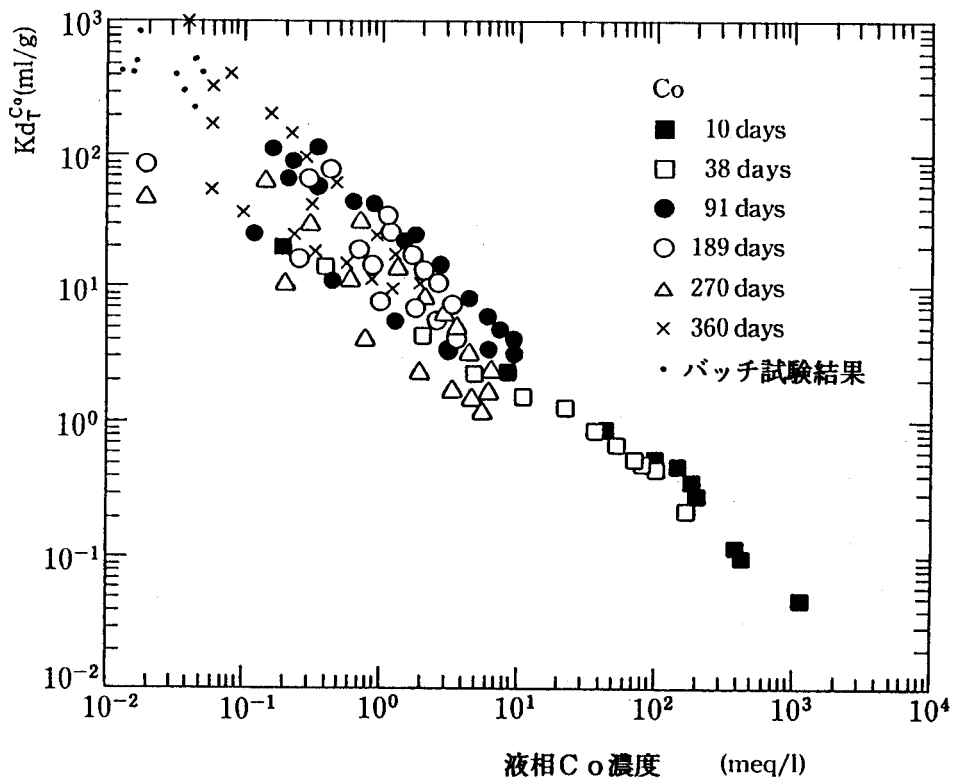


図-2. 48 (b) Coの分配係数と液相濃度との関係

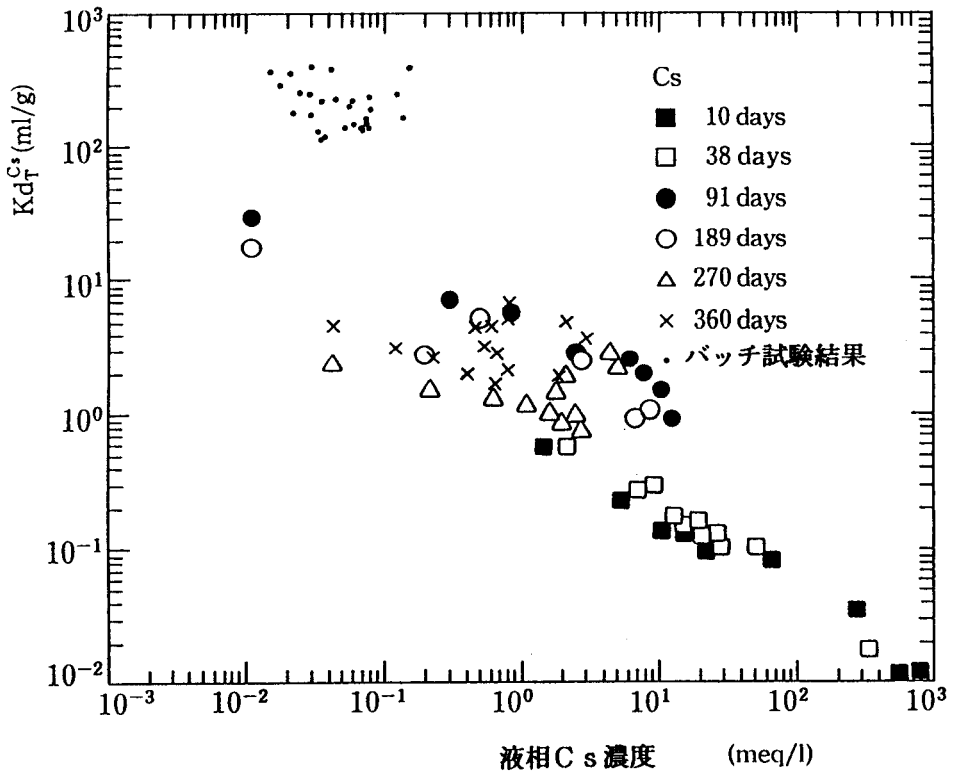


図-2. 48 (c) Csの分配係数と液相濃度との関係

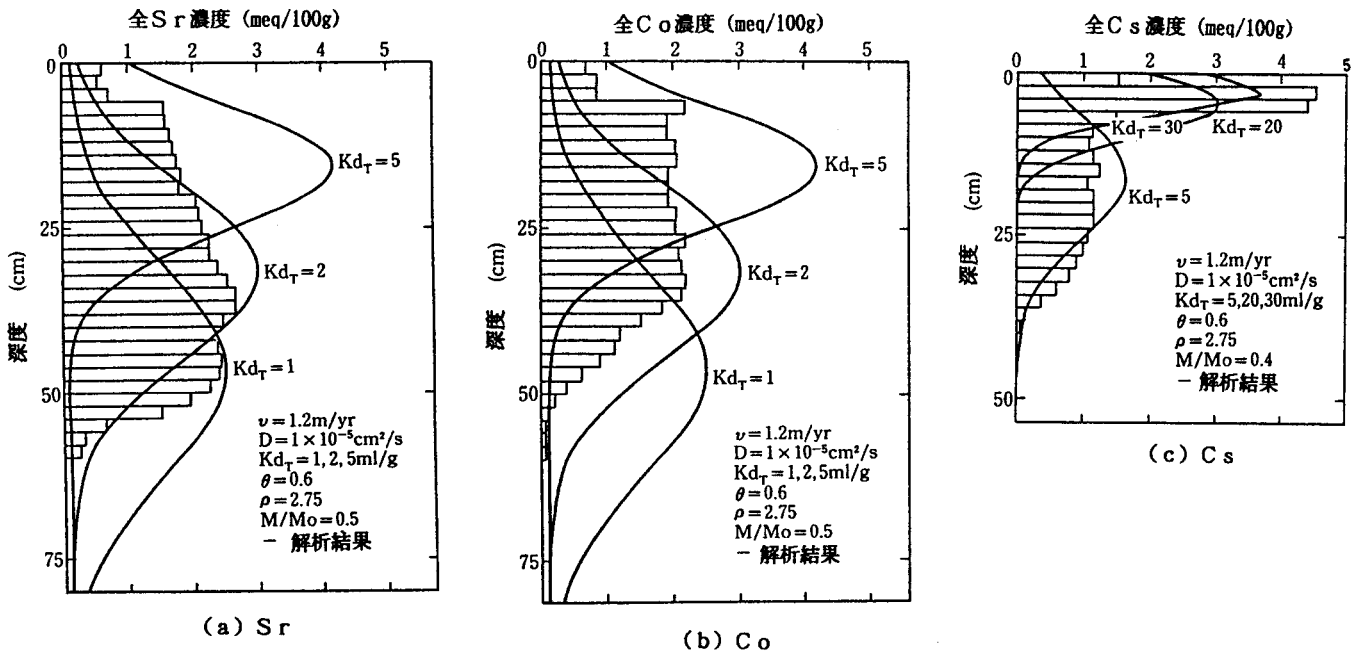


図-2. 49 吸着性トレーサの実測濃度分布と1次元解析解との比較

ほとんど示さなくなる。これは、共存イオンの影響がトレーサ液相濃度が減少するにつれて大きくなるためであると考えられる。経時的にみると、トレーサ散布直後の高濃度時には、 K_{dR} 値は $10^{-2} \sim 10^{-1}$ ml/gであり、投入後1年も経過するとSr, Coで $10^1 \sim 10^3$ ml/g, Csで $10^0 \sim 10^2$ ml/gとなり、時間の経過とともに液相濃度が低くなり、 K_{dR} が増加する傾向がわかる。なお、図中には室内バッチ試験で得られた結果もプロットしたが、Sr, CoあるいはCsの液相濃度を考慮すると、フィールド試験結果とも一致することがわかる。一方、 K_{dE} で整理しても図-2.48と同様な傾向を得た。

ここでは、式(2.31)で表現されるトレーサ瞬時投入の1次元解析解を適用し、土壤中全量濃度分布をシミュレートした。

トレーサ散布後270日目の解析結果を図-2.49に示す。ただし、図中の横軸の濃度単位はmeq/100gであり、式(2.31)から計算される液相濃度に、 K_{dR} と液相濃度との積によって求められる固相濃度を加えて全量濃度とした。 K_{dR} をパラメータとし、他の入力データである V , D , θ , f , ρ は非吸着性トレーサ分布解析時と同一とした。 M/M_0 は実測値からSr, Coで0.5, Csで0.4とした。これらの値は、Brの回収率とほぼ一致する。

図-2.49から、吸着モデルとして線形吸着モデルを用いた場合、その比例定数である K_{dR} はみかけ上Srで1~5ml/g, Coで2~5ml/g, Csで5~30ml/g程度となる。これらの値は、図-2.48上では経過日数270日の平均的な K_{dR} と概ね一致する。以上のフィッティングによって得られた K_{dR} の分布特性は、みかけ上、 K_{dR} が大きく降下浸透速度が小さい成分から、 K_{dR} が小さく降下浸透速度が大きい成分まで存在することを示す。さらに精度よくフィッティングするためには、図-2.48に示すような K_{dR} の液相濃度依存性を吸着モデルに組み込むことが必要である。このようなモデルの例として、2.2で3成分間の K_d の液相濃度依存性を考慮したイオン交換反応モデルを構築した。しかし、本フィールド試験条件では、3成分以上のイオン種を取り扱う必要がある。

降雨量とSr, Co, Csの最大液相濃度深度との関係は図-2.50となる。図の横軸は試験開始からの累積降雨量とし、さらに各プロットごとに経過時間も併記した。また、非吸着性トレーサと判断された重水についての関係も示した。この図から、試験開始後90日程度までの比較的液相濃度が高い時期においては、Sr, Coの降下浸透速度は重水の降下浸透速度に近い値を示すが、それ以降液相濃度が低くなると、Sr, Coの降下浸透速度は重水と比較して、小さくなる方向へずれていくことがわかる。Csに対しても、Sr, Coと比較すると、移動度は小さいが同様の傾向を示す。このことは、吸着性トレーサであるSr, Co, Csの K_d がトレーサ自身の濃度依存性、すなわち K_d と液相濃度とが負の相関関係を有することと整合する。

(3) 吸着性トレーサの主要吸着機構と選択係数

(2)では吸着性トレーサの固相濃度と液相濃度との比である K_{dE} や K_{dR} を指標として、吸着性トレーサの降下浸透現象について検討した。しかし、 K_{dE} , K_{dR} は濃度依存性を示すため、吸着モデルとして分配係数モデル(線形吸着モデル)を用いる場合、 K_{dE} や K_{dR} を濃度の関数として表現する必要があることが明らかになった。ここでは、トレーサの吸

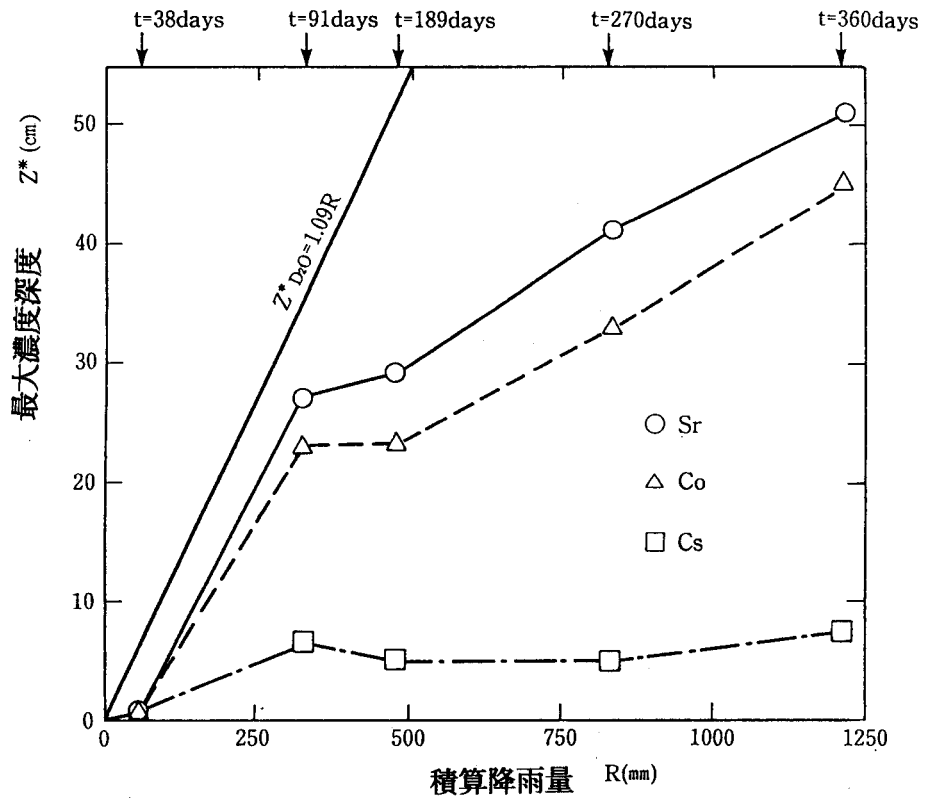


図-2. 50 吸着性トレーサの最大液相濃度深度と積算降雨量との関係

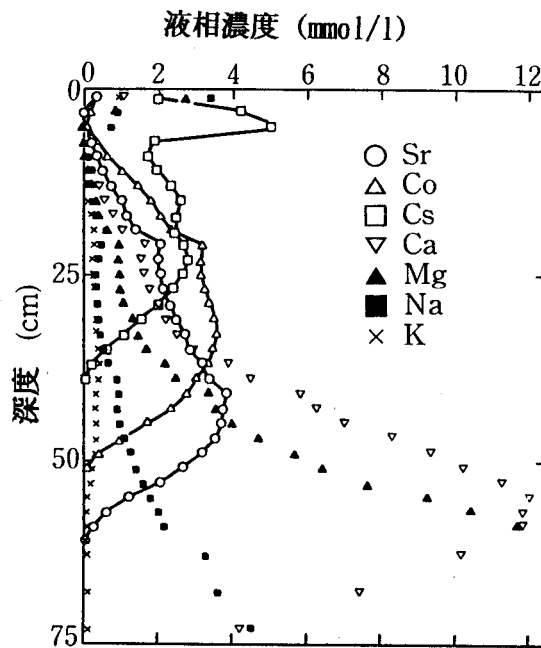


図-2. 51 270日後の吸着性トレーサおよび共存陽イオンの液相濃度の鉛直分布

着機構に着目し、イオン交換反応の観点からデータを整理した。

図-2.51 は、トレーサ散布後 270日目の液相中陽イオン濃度分布を示す。この図から、Sr, Co, Cs濃度の高い深度では共存するCa, Mg, Na濃度が低く、逆に、Sr, Co, Cs濃度が低い深度では共存Ca, Mg, Na濃度は高い。この傾向は経過時間に関係なく認められ、Sr, Co, Csの吸着が共存するCa, Mg, Naとのイオン交換反応に起因することを示す一例であると考えられる。

また、図-2.51 からはSr, Co, Csのピーク濃度深度以深いいわゆるフロント領域で共存Ca, Mg, Na濃度は高いが、ピーク濃度以浅いいわゆるテール領域では低いことがわかる。例えば図-2.48(a)のSrの結果から液相濃度が共存Ca, Mg等の濃度と同レベル以下となり、かつSrのとりうる濃度レンジが広範となるトレーサ散布後91日目のデータを抽出し、それをフロント領域とテール領域に区分してプロットし直すと図-2.52 が得られる。この図からSrの $K_{d,T}$ は見かけ上フロント領域とテール領域とで異なった値となることがわかる。これは、Srの土壌との接触時間が短いフロント領域では $K_{d,T}$ が小さく、接触時間が長いテール領域では $K_{d,T}$ が大きいうという吸脱着速度の観点から説明することもできるが、後述するSrとCaとの間の選択係数で整理するとフロント領域とテール領域で同様な選択係数値が得られることがわかった。そのため、ここでは $K_{d,T}$ のフロント領域とテール領域での相違が、共存イオン濃度が高いフロント領域で $K_{d,T}$ は小さく、共存イオン濃度が低いテール領域で $K_{d,T}$ は大きくなるという共存イオン濃度依存性に起因するものと解釈した。さらに、図-2.47における液相濃度がフロント領域で相対的に高く、液相成分の移行が固相成分の移行に先行する現象の説明にも適合する。

図-2.53 はトレーサ散布後 270日目の固相交換性イオン濃度合計量の深度分布と吸着性トレーサに関する固相中の交換性濃度および全量濃度の深度分布とを比較した図である。この図から土壌中交換性 (Sr+Co+Cs+Ca+Mg+Na+K) 濃度は、3.5 ~ 5meq/100gであり、その容量の中で交換性Sr, Co, Cs吸着量が配分されることがわかる。さらに固相非交換性Sr, Co, Cs成分を加えても、その吸着量は地表面付近を除きほぼ土壌中の交換性イオン濃度の合計量で規定されている。図-2.37 からこの深度のCECが風乾試料でも20~30 meq/100gであることから、CECの15~20%程度しかSr, Co, Cs吸着には寄与せず、本ローム試料によるSr, Co, Cs吸着は土壌のCECよりもEXCに規定されるといえる。地表面付近の過剰なSr, Co, Cs吸着はEXCには反映されないAl, Fe, Mn酸化物等による吸着^{45) 78)}が作用していると考えられる。

以上の結果から、吸着性トレーサであるSr, Co, Csの吸着は、一部はイオン交換反応に起因しないものもあるが、大部分は土壌中に存在するCa, Mg, Na等の交換性イオンとのイオン交換反応に起因すると判断される。もし主要吸着機構がイオン交換反応であるとする、固相成分の大部分は1N NH₄Cl 溶液によって抽出されるはずである。しかし、固相非交換性成分も存在し、その成分に対しては他の吸着機構も考慮する必要がある。すなわち、2.2.2(3)で構築したCoの吸着モデルのように、固相吸着座をいくつかに分けて、それぞれに吸着モデルを設定する並列モデルや Selimらが検討した液相成分と固相交換性成分との間の反応、固相交換性成分と固相非交換性成分との間の反応および固相非交換性成分と土壌

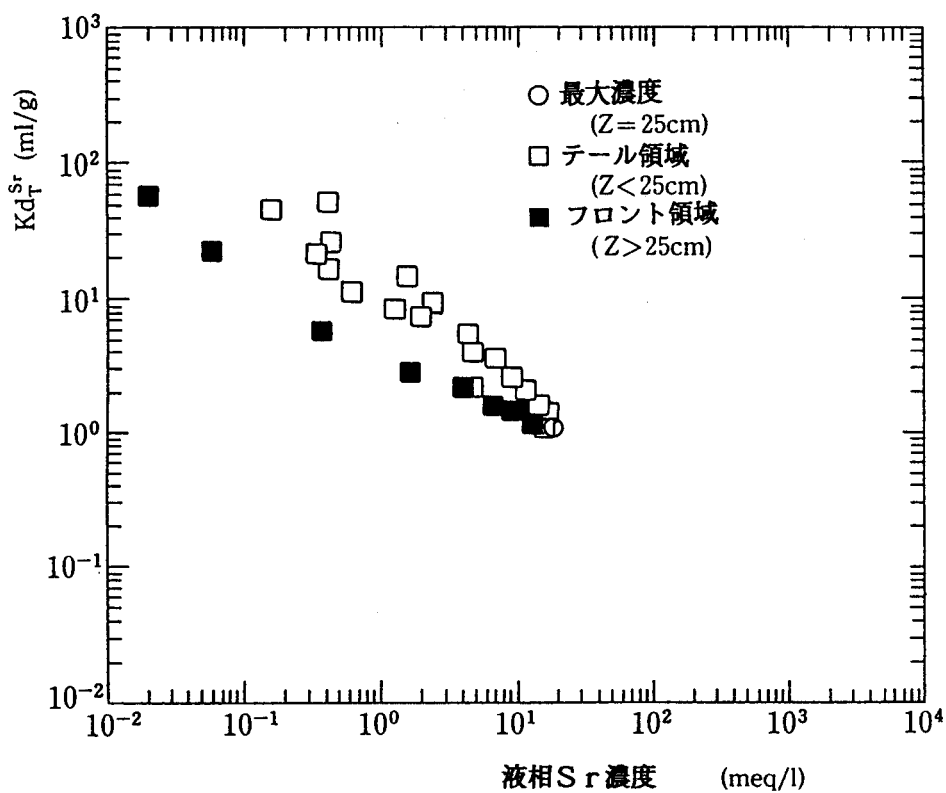


図-2. 52 91日後のSrに関する分配係数と液相濃度との関係

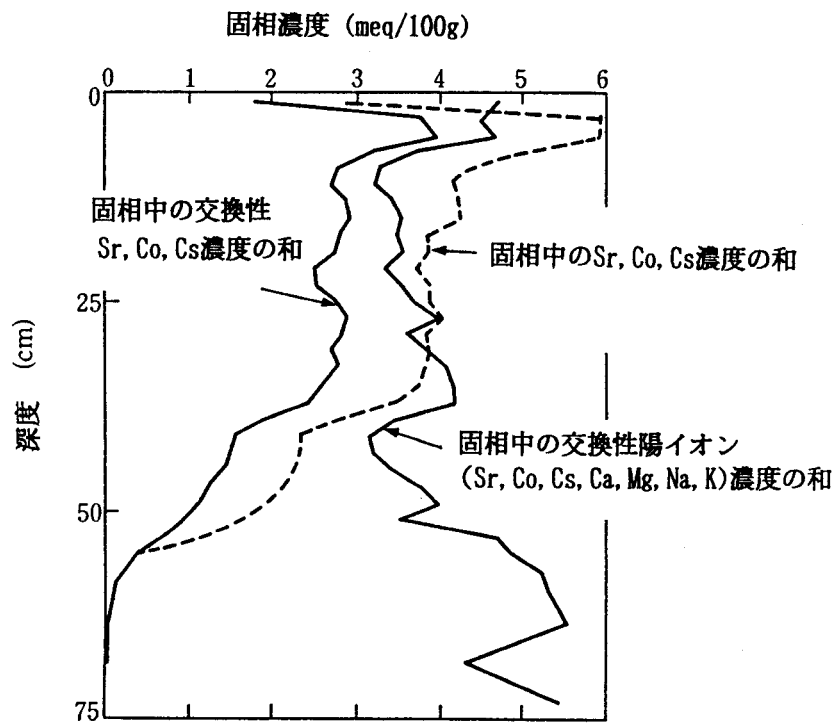


図-2. 53 270日後の固相濃度の鉛直分布

鉱物との間の反応を直列に組み合わせた直列モデル⁴⁹⁾の適用性の検討も今後必要であると考えられる。ここでは特に主要吸着機構にのみ着目することにした。

そこで、吸着性トレーサと共存Ca²⁺イオンとの間の選択係数を用いてデータを整理し直した。結果を図-2.54に示す。ただし、イオンの価数に応じて選択係数を以下のように定義した。

(1) AイオンとBイオンとが同一原子価の場合

$$K_B^A = \frac{q_A}{q_B} \cdot \frac{C_B}{C_A} = \frac{K_d^A}{K_d^B} \quad (2.35)$$

(2) Aイオンが1価でBイオンが2価の場合

$$K_B^A = \frac{q_A}{\sqrt{q_B}} \cdot \frac{\sqrt{C_B}}{C_A} = \frac{K_d^A}{\sqrt{K_d^B}} \quad (2.36)$$

ここに、 K_B^A : AイオンのBイオンに対する選択係数、 q_A 、 q_B : A、Bの固相濃度 [MM⁻¹]、 C_A 、 C_B : A、Bの液相濃度 [ML⁻³]、 K_d^A 、 K_d^B : A、Bの分配係数 [L³ M⁻¹]

なお、選択係数の算出にあたっては、Caの固相濃度は交換性成分のみとし、Sr、Co、Csの固相濃度は交換性成分と全量成分の2通りのとり方をした。図-2.54から、Srについては K_{Ca}^{Sr} 値は0.6~3、 K_{Ca}^{SrT} 値は0.7~4程度となり、 K_{dE} や K_{dT} のように液相濃度には左右されず、深度方向の変化はほとんど認められない。また、経過日数にもほとんど依存しないこともわかる。Co、Csについても同様で、 K_{Ca}^{CoE} 値は0.8~3、 K_{Ca}^{CoT} 値は1~8、 K_{Ca}^{CsE} 値は0.2~0.8、 K_{Ca}^{CsT} 値は0.2~1となった。 K_{dE} や K_{dT} が図-2.48によれば3~4オーダあるいはそれ以上にわたって変化することを考慮すると、選択係数は広範な液相濃度に対して値の分布幅も狭く安定な指標となることがわかる。ただし、Coの場合 K_{Ca}^{CoT} のばらつきが相対的に大きい。これは、Coの固相非交換性成分に起因するもので、イオン交換反応以外の吸着機構を示唆する。

本フィールド試験結果と室内バッチ試験結果とを比較するために、ロームに対してSr-Ca、Co-Ca、Cs-Ca交換等温線を描いた。吸着性トレーサの吸着機構がイオン交換反応に起因する場合、交換等温線は両対数紙上で傾きが1の直線となり、横軸である K_{dE}^{Ca} が1 ml/gに対応する縦軸の値が選択係数となる。図-2.55に結果を示す。これらの図からSr、Coに対しては室内バッチ試験、フィールド試験にかかわらず式(2.37)、(2.38)に示すように、傾きがほぼ1の直線となった。特に、Coはイオン交換反応以外の吸着機構も認められるが、みかけ上、式(2.38)で表現できた。しかしCsに対しては、室内バッチ試験では式(2.39)に示す式が成立するが、フィールド試験結果とかなりの相違を示す。異なる原子価のイオン間の反応では、イオン交換平衡定数(選択係数)が実験条件等によって1オーダ程度異なるという報告もあり⁷⁹⁾、またイオン強度によっても影響を受けることから⁸⁰⁾、この場合も室内バッチ試験結果とフィールド試験結果との間に差が生じたと考えられる。しかし、どちらの結果も右上がりの傾きがほぼ1の直線関係にあることからCs吸着もイオン交換反応が主要吸着機構と考えられる。

$$K_{dT}^{Sr} = 1.7 \cdot (K_{dE}^{Ca})^{0.96} \quad (2.37)$$

$$K_{dT}^{Co} = 2.6 \cdot (K_{dE}^{Ca})^{1.2} \quad (2.38)$$

$$K_{dT}^{Cs} = 1.7 \cdot (\sqrt{K_{dE}^{Ca}})^{0.8} \quad (2.39)$$

ここに、 K_{dT}^{Sr} 、 K_{dT}^{Co} 、 K_{dT}^{Cs} : Sr, Co, Csの分配係数 [$L^3 M^{-1}$]、 K_{dE}^{Ca} : 交換性Ca分配係数 [$L^3 M^{-1}$]

式(2.37)~(2.39)は、実験条件が明確な室内バッチ試験結果を踏まえ、最小2乗法により求めたものであり、図-2.55 中では実線で示した。また、図-2.55 はSr, Co, Csのイオン交換反応の対イオンとして Ca^{2+} を考えたが、Caと同じ2価イオンである Mg^{2+} イオンを対象としても同様な結果が得られた。すなわち、吸着性トレーサとして使用したSr, Co, Csのローム土壌への吸着は主要機構がイオン交換反応であり、その平衡定数はCsを除き試験方法にかかわらず同一となった。このことは、吸着指標として選択係数を用いる場合、その値をフィールド試験で測定しても、室内試験で測定しても同じ結果が得られることを示している。ただし、吸着指標として K_d を用いる場合には吸着性トレーサ自身の濃度依存性と共存イオン（例えば Ca^{2+} など）の濃度依存性を考慮する必要がある。

2. 4 まとめ

本章では、LLW起源のSr, Co, Csといった無機陽イオン種の土壌に対する吸着特性を実験的に検討し、以下の結果を得た。

- 1) 砂によるSr吸着は、砂表面に既に吸着しているSrと同一の2価の正の原子価を有するCa, Mgとの間のイオン交換反応機構に起因し、Sr, Ca, Mg間の3種のイオン間のイオン交換反応モデルはカラム試験結果をよくシミュレートできた。また、カラム試験でフィッティングされたCaに対するSrの選択係数は、バッチ試験で得られたSr-Ca交換等温線とも一致した。
- 2) カラム試験による砂のCo吸着は、砂表面に既に吸着しているCa, Mgとの間の可逆的なイオン交換反応機構の他に、弱アルカリ性領域では、不可逆吸着機構が作用することが明らかになった。これは、バッチ試験によって、単一のCo-Ca交換等温線が得られなかったこととも対応した。このCoの不可逆吸着機構は、コロイド態Coの影響によるものと推定される。
- 3) 砂以外に粘土（ベントナイト、カオリン）を用いたSrやCoの吸着試験を行ったが、Sr吸着はイオン交換反応に起因することが明らかになったが、Co吸着にはイオン交換反応以外の機構も作用することが推定された。
- 4) ロームに対しては、不飽和層を対象としてフィールドトレーサ試験を実施した。それによれば、非吸着性トレーサである重水と比較して、吸着性トレーサであるSr, Co, Csの降

下浸透速度は小さく、それは主にロームのイオン交換反応に基づく吸着作用に起因することが明らかになった。また、本試験で使用したSr, Co, Csは高濃度であったため、分配係数は著しいトレーサの液相濃度依存性を示したが、Caとの間の選択係数は比較的安定した指標となった。また、フィールド試験で得られたSr, CoとCaとの間の交換等温線は、室内バッチ試験結果とも一致した。

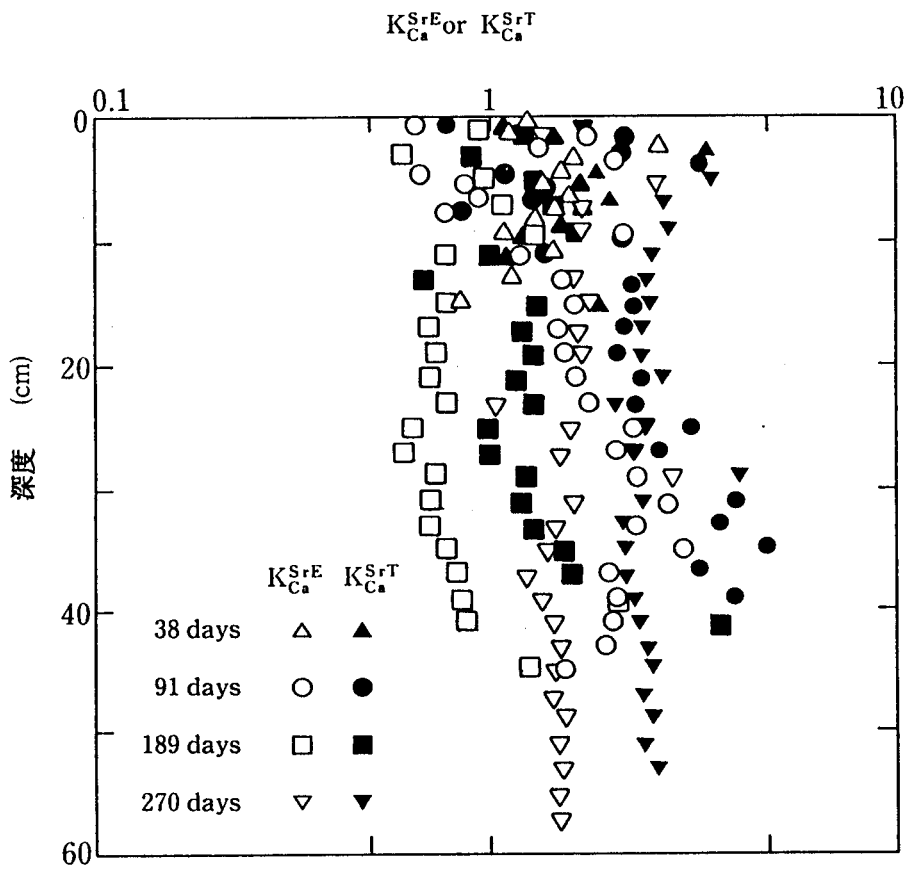


図-2. 54 (a) SrのCaに対する選択係数の鉛直分布

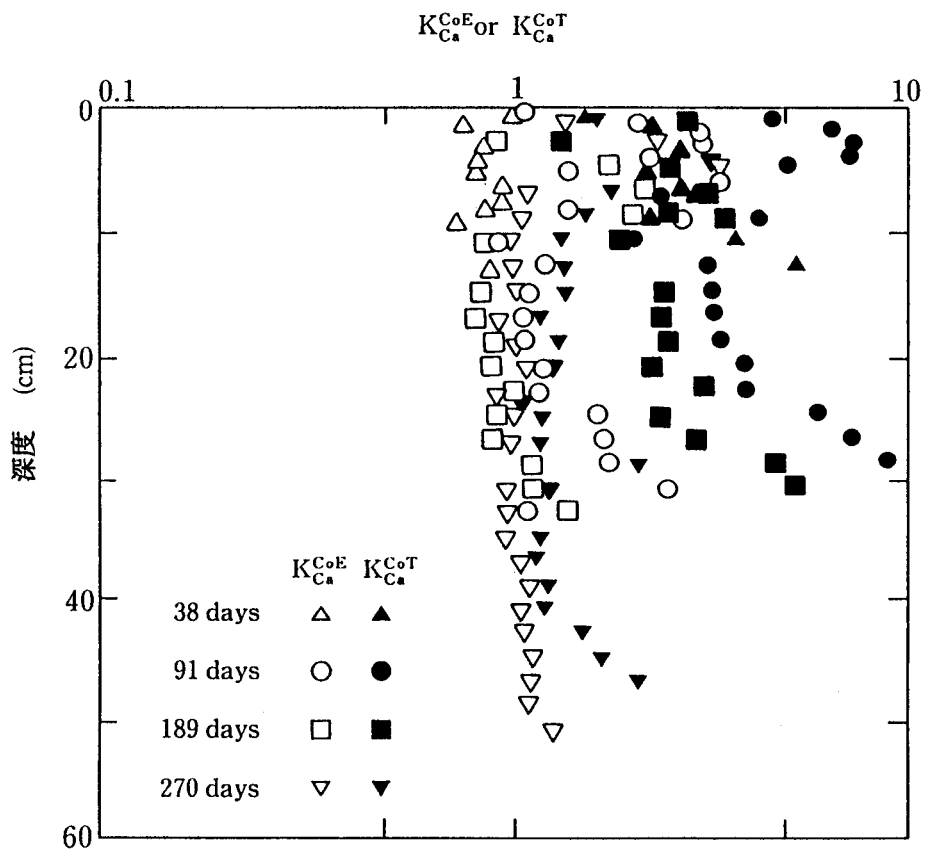


図-2. 54 (b) CoのCaに対する選択係数の鉛直分布

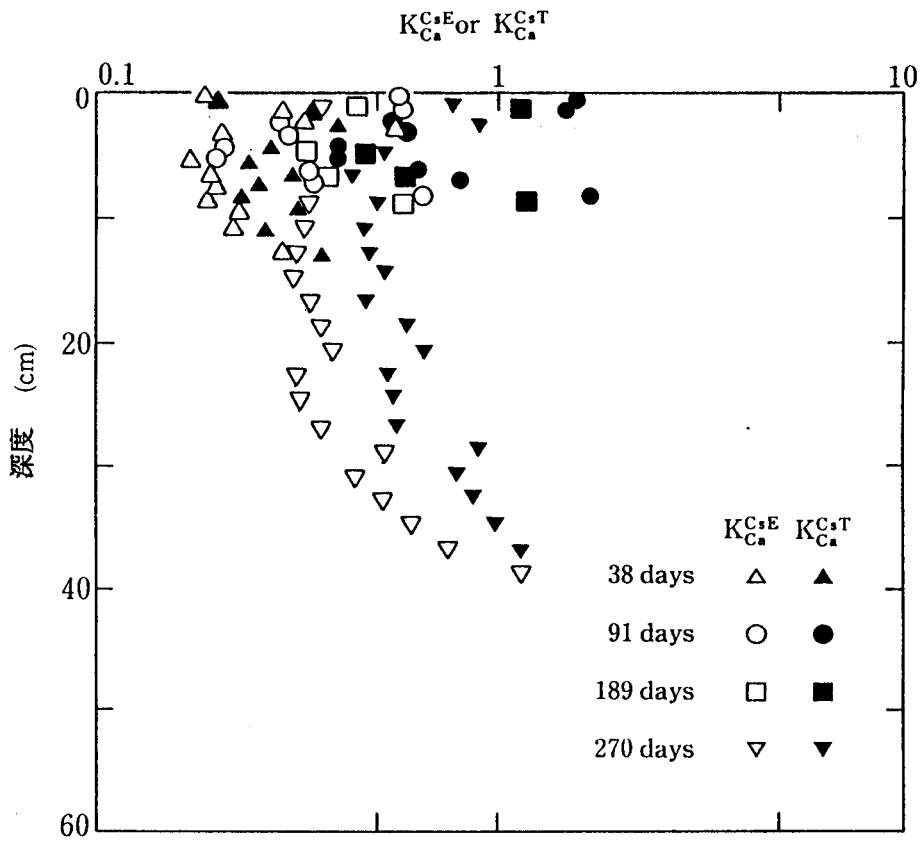


図-2. 54 (c) CsのCaに対する選択係数の鉛直分布

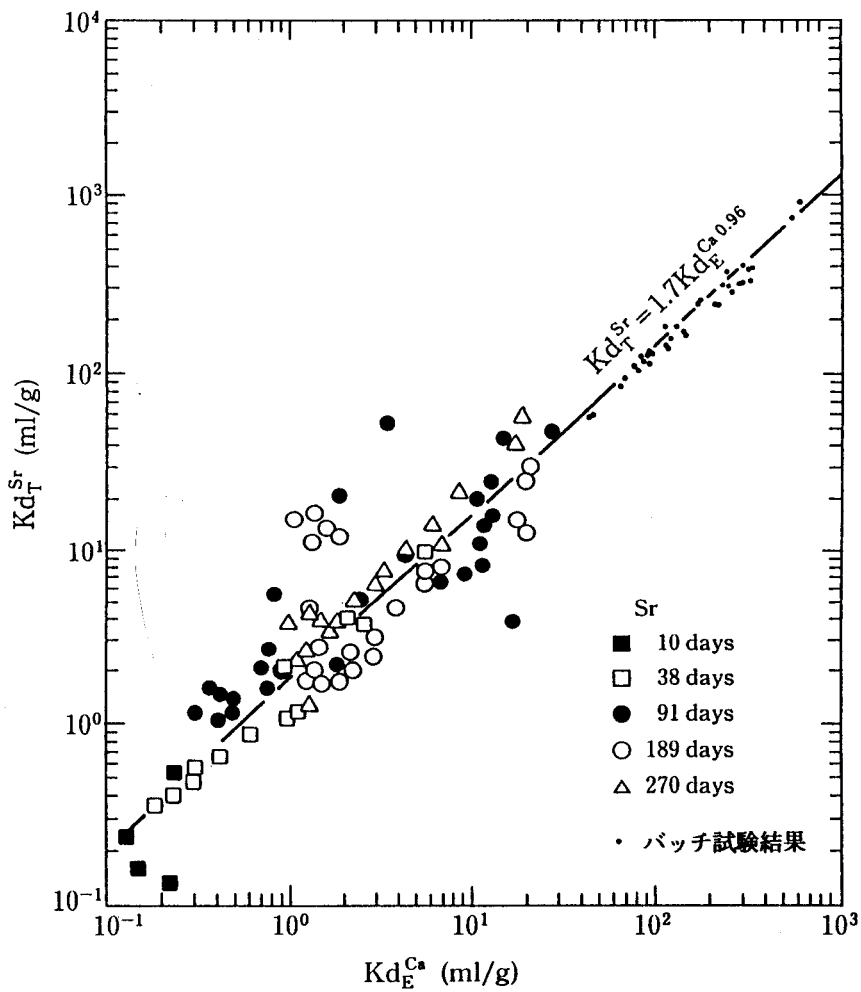


図-2. 55 (a) Srの分配係数と共存Caの分配係数との関係

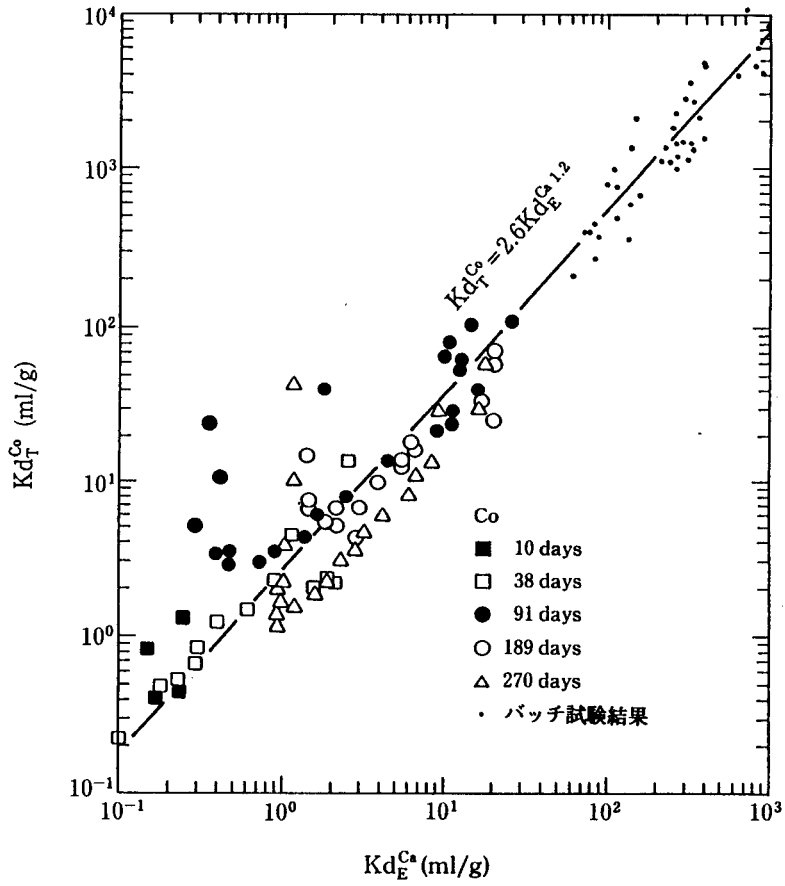


図-2. 55 (b) Coの分配係数と共存Caの分配係数との関係

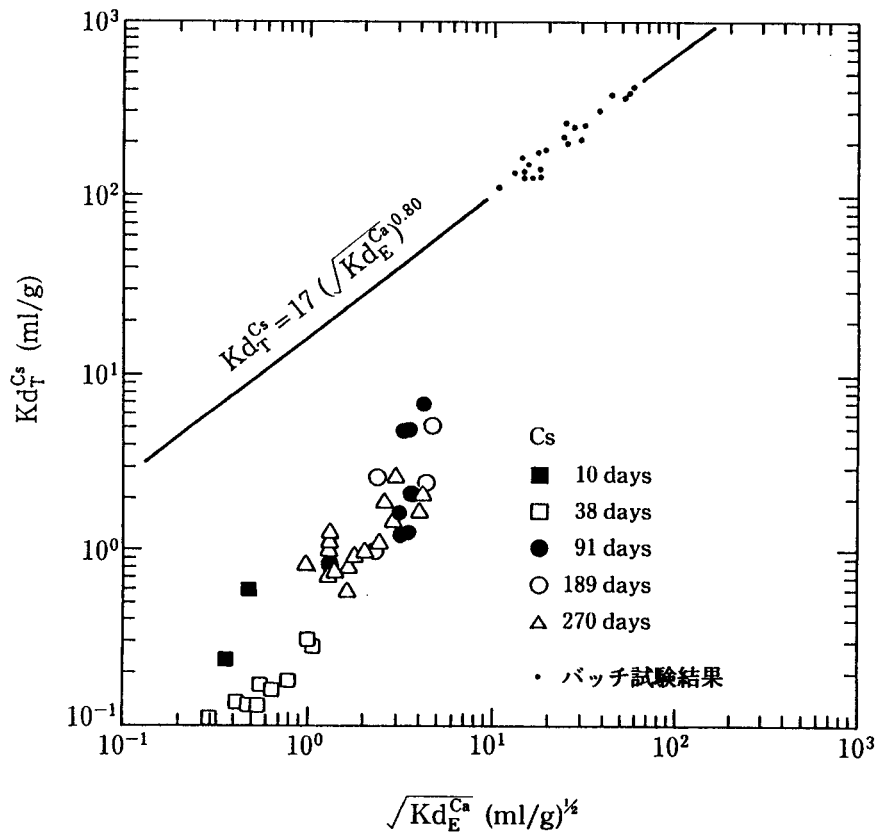


図-2. 55 (c) Csの分配係数と共存Caの分配係数との関係

<参考文献>

- 1)井上頼輝；放射性廃棄物の地中処分に関する基礎的研究，京都大学学位論文，1970
- 2)加藤尚武，中道孝一，田坂広志，浅野闘一；土壤環境における多成分破過曲線の推算，日本原子力学会誌，Vol.25，No.7，pp.577-582，1983
- 3)Couchat, P. H., Brissaud, F., and Gayraud, J. P. ; A Study of Strontium-90 Movement in a Sandy Soil, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.44, pp.7-13, 1980
- 4)福井正美，桂山幸典；飽和砂層内におけるCsおよびSrイオンの吸着モデルに関する研究，土木学会論文報告集，Vol.254，pp.37-48，1976
- 5)加藤尚武，田坂広志；土壤環境における多成分破過曲線の推算，(II) イオン交換平衡，日本原子力学会誌，Vol.27，No.10，pp.963-967，1985
- 6)Schwartz, F. W. ; On Radioactive Waste Management : An Analysis of the Parameters Controlling Subsurface Contaminant Transfer, J. of Hydrology, Vol.27, pp.51-71, 1975
- 7)Ohe, T. ; Ion Exchange Adsorption of Radioactive Cesium, Cobalt, Manganese, and Strontium to Granitoid Rocks in the Presence of Competing Cations, Nucl. Technol., Vol.67, pp.92-101, 1984
- 8)内田滋夫，福井正美，桂山幸典；海底砂層内における ^{137}Cs の拡散挙動に関する研究，保健物理，Vol.15，pp.157-166，1980
- 9)森澤眞輔，井上頼輝；帯水層における重金属の挙動を評価する数学モデルについて，衛生工学研究論文集，Vol.21，pp.43-54，1985
- 10)Cameron, D. R., and Klute, A. ; Convective-Dispersive Transport with a Combined Equilibrium and Kinetic Adsorption Model, Water Resour. Res., Vol.13, No.1, pp.183-188, 1977
- 11)Pourbaix, M. ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE Cebelcor, 1974
- 12)加藤正平，藪田肇；放射性廃棄物浅地中処分の安全性評価に用いる分配係数，日本原子力学会誌，Vol.28，No.4，pp.344-351，1986
- 13)福井正美；放射性廃棄物処分の環境影響評価における分配係数の変動要因，日本原子力学会誌，Vol.32，No.2，pp.142-148，1990
- 14)Torstenfelt, B., Andersson, K. and Allard, B. ; Sorption of Strontium and Cesium on Rocks and Minerals, Chemical Geology, Vol.36, pp.123-137, 1982
- 15)Rafferty, P., Shiao, S.-Y., Binz, C. M., and Meyer, R. E. ; Adsorption of Sr(II) on Clay Minerals : Effect of Salt Concentration, Loading, and pH, J. of Inorg. Nucl. Chem., Vol.43, pp.797-805, 1981
- 16)日本土壤肥料学会編；土壤の吸着現象（和田光史；土壤粘土によるイオンの交換・吸着反応），博友社，pp.17-26，1981
- 17)山本忠利，武部慎一，和達嘉樹；砂に対する ^{137}Cs と ^{85}Sr の吸着挙動と分配係数，

RADIOISOTOPES, Vol. 29, No. 8, pp. 373-376, 1980

- 18) 颯田尚哉, 西牧研壯 ; セシウムイオンの土壌への分配に及ぼす同伴陰イオンの影響, 衛生工学研究討論会講演集, Vol. 26, pp. 28-30, 1990
- 19) 日本粘土学会編 ; 粘土ハンドブック第二版, 技報堂, pp. 114-125, 1987
- 20) 五十嵐敏文, 馬原保典, 河西基 ; バッチ試験による粘土およびロームの核種吸着特性, 電中研研究報告 U86011, 1986
- 21) 筒井天尊, 西牧研壯 ; 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, Vol. 10, pp. 79-86, 1975
- 22) 筒井天尊, 西牧研壯 ; 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, Vol. 10, pp. 203-210, 1975
- 23) 田中忠夫, 山本忠利, 加藤正平, 風間広志 ; 臨海砂質地層における放射性核種の分配係数に及ぼす地下水中イオン組成の影響, 日本原子力学会誌, Vol. 33, No. 4, pp. 373-380, 1991
- 24) 五十嵐敏文, 馬原保典, 河西基 ; 粘土鉱物によるコバルト, マンガン, ストロンチウムの吸着特性, 電中研研究報告 385006, 1985
- 25) Akiba, K., Hashimoto, H., and Kanno, T. ; Distribution coefficient of Cesium and Cation Exchange Capacity of Minerals and Rocks, J. of Nucl. Sci. Technol., Vol. 26, No. 12, pp. 1130-1135, 1989
- 26) Akiba, K., and Hashimoto, H. ; Distribution coefficient of Strontium on Variety of Minerals and Rocks, J. of Nucl. Sci. Technol., Vol. 27, No. 3, pp. 275-279, 1990
- 27) 五十嵐敏文, 馬原保典, 河西基 ; バッチ試験およびカラム試験による砂の核種吸着特性, 電中研研究報告 U87003, 1987
- 28) Lai, S. -H., and Jurinak, J. J. ; Numerical Approximation of Cation Exchange in Miscible Displacement through Soil Column, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 35, pp. 894-899, 1971
- 29) Lai, S. -H., and Jurinak, J. J. ; Cation Adsorption in One-Dimensional Flow through Soils : Numerical Solution, Water Resour. Res., Vol. 8, No. 1, pp. 99-107, 1972
- 30) Lai, S. -H., Jurinak, J. J., and Wagenet, R. J. ; Multicomponent Cation Adsorption during Convective-Dispersive Flow through Soils : Experimental Study, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 42, pp. 240-243, 1971
- 31) Valocchi, A. J., Street, R. L., and Roberts, P. V. ; Transport of Ion-Exchanging Solutes in Groundwater : Chromatographic Theory and Field Simulation, Water Resour. Res., Vol. 17, No. 5, pp. 1517-1527, 1981
- 32) Valocchi, A. J., Roberts, P. V., Parks, G. A., and Street, R. L. ; Simulation of the Transport of Ion-Exchanging Solutes Using Laboratory-Determined Chemical Parameter Values, Ground Water, Vol. 19, No. 6, pp. 600-607, 1981

- 33) Kipp, Jr. K. L., Stollenwerk, K. G., and Grove, D. B. ; Groundwater Transport of Strontium 90 in a Glacial Outwash Environment, *Water Resour. Res.*, Vol. 22, No. 4, pp. 519-530, 1986
- 34) Miwa, E. ; Simulation of Behavior of Fertilizer Materials in Soil I., Model of Tri-component Exchange Chromatographic Transport, *Soil Sci. Plant Nutr.*, Vol. 26, No. 2, pp. 175-184, 1980
- 35) Cho, C. M. ; Ionic Transport in Soil with Ion-exchange Reaction, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 49, pp. 1379-1386, 1985
- 36) Parker, J. C., and Jardine, P. M. ; Effect of Heterogeneous Adsorption Behavior on Ion Transport, *Water Resour. Res.*, Vol. 22, No. 8, pp. 1334-1340, 1986
- 37) Selim, H. M., Schulin, R., and Fluhler, H. ; Transport and Ion Exchange of Calcium and Magnesium in an Aggregated Soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 51, pp. 876-884, 1987
- 38) Mansell, R. S., Bloom, S. A., Selim, H. M., and Rhue, R. D. ; Simulated Transport of Multiple Cations in Soil Using Variable Selectivity Coefficients, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 52, pp. 1533-1540, 1988
- 39) Wada, K., and Abd-Elfattah, A. ; Effects of Cation Exchange Material on Zinc Adsorption by Soils, *J. of Soil Sci.*, Vol. 30, pp. 281-290, 1979
- 40) Juo, A. S. R., and Barber, S. A. ; An Explanation for the Variability in Sr-Ca Exchange Selectivity of Soils, Clays and Humic Acid, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 33, pp. 360-363, 1969
- 41) Abd-Elfattah, A., and Wada, K. ; Adsorption of Lead, Copper, Zinc, Cobalt, and Cadmium by Soils that Differ in Cation-Exchange Materials, *J. of Soil Sci.*, Vol. 32, pp. 271-283, 1981
- 42) 河西基, 塩崎功, 五十嵐敏文 ; 不飽和砂層中の核種移行特性に関する実験的検討, 第42回土木学会年講, II-470, pp. 970-971, 1987
- 43) Ogawa, H. ; Kinetic Study on Migration of Non-Cationic Species of ^{60}Co through Sandy Soil Layer, *J. of Nucl. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 5, pp. 530-535, 1989
- 44) Ohnuki, T., and Tanaka, T. ; Migration of Radionuclides Controlled by Several Different Migration Mechanisms through a Sandy Soil layer, *Health Physics*, Vol. 56, No. 1, pp. 47-53, 1989
- 45) Killey, R. W. D., McHugh, J. O., Champ, D. R., Cooper, E. L., and Young, J. L. ; Subsurface Cobalt-60 Migration from a Low-Level Waste Disposal Site, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 3, pp. 148-157, 1984
- 46) Rhue, R. D., and Mansell, R. S. ; The Effect of pH on Sodium-Calcium and Potassium-Calcium Exchange Selectivity for Cecil Soil, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 52, pp. 641-647, 1988

- 47)五十嵐敏文, 黒澤健哉; コバルトの砂への吸着特性, 第47回土木学会年講, II-560, pp. 1160-1161, 1991
- 48)丹保憲仁, 亀井翼, 湯浅晶; 浄水場における金属成分除去過程の研究 (I) -凝集処理による除去, 水道協会雑誌, Vol. 566, pp. 61-71, 1981
- 49)Selim, H. M., Mansell, R. S., and Zelazny, L. W. ; Modeling Reactions and Transport of Potassium in Soils, Soil Sci., Vol. 122, No. 2, pp. 77-84, 1976
- 50)丹保憲仁; 上水道, 技報堂, pp. 203-213, 1980
- 51)Saltelli, A., Avogadro, A., and Bidoglio, G. ; Americium Filtration in Glauconitic Sand Columns, Nucl. Technol., Vol. 67, pp. 245-254, 1984
- 52)加藤尚武, 村上徹朗, 田坂広志, 上田真三; コバルトの化学形とその吸着・ろ過特性, 日本原子力学会誌, Vol. 29, No. 9, pp. 834-839, 1987
- 53)Ogawa, H., Takebe, S., and Yamamoto, T. ; Evaluation of Migration of Cesium-137 Adsorbed on Fine Soil Particles through Natural Aerated Soil Layer, J. of Nucl. Sci. Technol., Vol. 28, No. 3, pp. 248-254, 1991
- 54)Davis, J. A., and Kent, D. B. ; Surface Complexation Modelling in Aqueous Geochemistry, Reviews in Mineralogy, Vol. 23, pp. 177-260, 1990
- 55)Van de Pol, R. M., Wierenga, P. J., and Nielsen, D. R. ; Solute Movement in a Field Soil, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 41, pp. 10-13, 1977
- 56)Hills, R. G., Wierenga, P. J., Hudson, D. B., and Kirkland, M. R. ; The Second Las Cruces Trench Experiment : Experimental Results and Two-Dimensional Flow Predictions, Water Resour. Res., Vol. 27, No. 10, pp. 2707-2718, 1991
- 57)Shimada, J. ; Study of Water Movement in the Kanto Loam Formation Using Environmental Tritium as a Tracer, A Dissertation Doctor of Science, Institute of Geoscience, Univ. of Tsukuba, 1982
- 58)木村重彦; 水に含まれる放射性同位体による地中水の挙動解析, 農業土木試験場報告, Vol. 25, pp. 1-91, 1986
- 59)Mahara, Y., and Miyahara, S. ; Residual Plutonium Migration in Soil of Nagasaki, J. of Geophys. Res., Vol. 89, No. B9, pp. 7931-7936, 1984
- 60)馬原保典; フォールアウトを利用したストロンチウム-90とセシウム-137 の地中移動速度の検討, 電中研研究報告 385027, 1986
- 61)森澤眞輔, 井上頼輝, 鎌田博, 内田滋夫; フォールアウトSr-90 の成層通気層内移動とその分布の予測, 日本原子力学会誌, Vol. 25, No. 12, pp. 1020-1034, 1983
- 62)Patterson, R. J., and Spoel, T. ; Laboratory Measurements of the Strontium Distribution Coefficients from a Shallow Sand Aquifer, Water Resour. Res., Vol. 17, No. 3, pp. 513-520, 1981
- 63)Pickens, J. F., Jackson, R. E., Inch, K. J., and Merritt, W. F. ; Measurements of Distribution Coefficients Using a Radial Injection Dual-Tracer Test, Water

- Resour. Res., Vol. 17, No. 3, pp. 529-544, 1981
- 64) Bachhuber, H., Bunzl, K., Schimmack, W., and Gans, I. ; The Migration of ^{137}Cs and ^{90}Sr in Multilayered Soils : Results from Batch, Column, and Fallout Investigation, Nucl. Technol., Vol. 59, pp. 291-301, 1982
- 65) 山本忠利, 大塚芳郎, 小川弘道, 和達嘉樹 ; 未攪乱通気層土壌試料を用いた放射性核種移動試験, 日本原子力学会誌, Vol. 30, No. 10, pp. 942-949, 1988
- 66) Mochizuki, M., Noda, S., and Morishita, T. ; A Simple Method for Determination of Heavy Water by Combined Use of Gas Chromatography and Platinum Catalyst, RADIOISOTOPES, Vol. 36, pp. 163-168, 1987
- 67) 佐久間敏雄, 飯塚文男, 岡島秀夫 ; 畑土壌における水分と無機塩類の挙動 (第2報), 日本土壌肥科学雑誌, Vol. 47, No. 10, pp. 470-476, 1976
- 68) Biggar, J. W., and Nielsen, D. R. ; Miscible Displacement : II. Behavior of Tracers, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 26, pp. 125-128, 1962
- 69) McMahon, M. A., and Thomas, G. W. ; Chloride and Tritiated Water Flow in Disturbed and Undisturbed Soil Cores, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 38, pp. 727-732, 1974
- 70) Higashi, T., and Ikeda, H. ; Dissolution of Allophane by Acid Oxalate Solution, Clay Sci., Vol. 4, pp. 205-211, 1974
- 71) Bear, J. ; Hydraulics of Groundwater, McGraw-Hill, p. 266, 1979
- 72) Sauty, J. P. ; An Analysis of Hydrodispersive Transfer in Aquifers, Water Resour. Res., Vol. 16, No. 1, pp. 145-158, 1980
- 73) van Genuchten, M. Th., and Wierenga, P. J. ; Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media : II. Experimental Evaluation with Tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$), Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 41, pp. 272-278, 1977
- 74) 森澤眞輔, 堀内将人, 山岡泰治, 井上頼輝 ; 多成分流れモデルによる通気層内物質移動の解析, 衛生工学研究論文集, Vol. 22, pp. 9-21, 1986
- 75) 飯村康二 ; アロフェンおよび火山灰土壌の酸性とイオン交換, 農業環境技術研究所報告B, Vol. 17, pp. 101-157, 1968
- 76) Gebhardt, H., and Coleman, N. T. ; Anion Adsorption by Allophanic Tropical Soils : I. Chloride Adsorption, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 38, pp. 255-259, 1974
- 77) 河西基, 五十嵐敏文, 馬原保典, 満木泰郎 ; 有限要素法による放射性核種地中移行解析手法の開発, 電中研研究報告 385026, 1986
- 78) Means, J. L., Crerar, D. A., Borcsik, M. P., and Duguid, J. O. ; Radionuclide Adsorption by Manganese Oxides and Implications for Radioactive Waste Disposal, Nature, Vol. 274, pp. 44-47, 1978
- 79) EPRI ; Thermochemical Data Used by the FASTCHEM™ Package, EA-5872, 1988
- 80) Garcia-Miragaya, J., and Page, A. L. ; Influence of Ionic Strength and Inorganic

Complex Formation on the Sorption of Trace Amounts of Cd by Montmorillonite,
Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 40, pp. 658-663, 1976

第3章 石炭灰起源無機イオン種の地中移行特性

3.1 はじめに

本章では、石炭灰中に含まれる微量元素であるB, Cr, Asのロームあるいは砂に対する吸着特性を室内のバッチ試験やカラム試験および鋼製の大型ライシメータを用いた試験によって明らかにし、それらの土壤中での吸着・移行モデルを構築する。3.2ではバッチ法やカラム法の室内試験結果について考察し、3.3では大型ライシメータ試験結果について、室内試験結果と比較しながら考察する。

B, Cr, Asのような元素は、通常的环境下では陰イオンの形態を有し¹⁾、第2章で検討したSr, Co, Csが陽イオンの形態を有するのとは異なる。土壤そのものが負に帯電していることを考慮すると、陰イオンの形態を有する元素の地中環境での移動度は相対的に高いことが予想される。六価クロム(Cr(VI))については、従来から国内でも地下水汚染の原因物質として幾つか報告があり^{2) - 4)}、汚染発生源から帯水層までの移行経路等が明らかにされた例がある。しかし、環境基準が設定されていないB(ただし、一部の府県では条例として基準値が設定されている)や陰イオンの形態を有するが吸着能の大きいAsについては、これまで地下水汚染に関する報告は皆無であった。そのため、これら微量元素の土壤への吸着現象は国内ではほとんど検討されていないのが現状である。本章では、B, Cr, Asの吸着機構とそのモデル化に主眼を置きながら、実験的な検討を行った。

3.2 室内バッチおよびカラム試験による無機陰イオン種の吸着・移行

3.2.1 Bの吸着・移行特性

(1) バッチ試験によるB吸着に及ぼす影響因子

L L W起源の陽イオン種の場合と同様に、吸着等温線あるいは K_d を用いて影響因子を検討した。影響因子としては、表-2.1に示した項目の中で、Bのような陰イオン種の吸着現象に対して影響が大きいと予想される共存イオン、pH、固液接触時間、固液比を抽出した。ここで、吸着剤である土壤には、後述するライシメータ試験で用いた吸着能が小さい川砂と吸着能が大きい関東ローム(電力中央研究所我孫子研究所構内で採取)を用いた。それらの物理化学的特性を表-3.1に示す。表中には、カラム試験で用いた粒径0.42~2mmの細粒分を除去したローム試料の結果も示す。バッチ試験は、図-2.1に示すフローに準拠し、ある一定濃度のB(ホウ酸、 H_3BO_3 を使用)溶液に、石炭灰溶出水を模擬する場合は塩化カルシウムをCaとして100mg/l共存させ、それに吸着剤を添加した。その後の操作は、Sr等の場合と同じである。なお、B吸着に対しては、pH調整用として $NaHCO_3$ は使用しなかったために、溶液pHは土壤自体の有するpHに近い弱酸性となった。

Bの吸着量や K_d は式(2.1)や(2.2)を用いることによって算出し、分析にはプラズマ発光分析法(ICP)を使用した。

a. 固液接触時間の影響

吸着平衡に必要な固液接触時間を把握するために、図-2.1に示すフローの中で固液接触

表-3.1 吸着剤の物理化学特性

		川 砂	関東ローム* ¹	粒度調整ローム
比 重		2.68	2.73	—
粒度分布	砂 (%)	99	63	100 * ²
	シルト (%)	1	25	0
	粘土 (%)	0	12	0
pH(H ₂ O)		6.1	6.3	—
pH(KCl)		4.8	5.8	—
陽イオン交換容量 (CEC) * ³ (meq/100g)		3.9	35	24
交換性陽イオン量 (EXC) * ⁴ (meq/100g)				
	Ca	1.8	8.6	3.0
	Mg	0.6	7.2	1.5
	Na	0.8	10	0.2
	K	0.1	0.6	0.2

*1 千葉県我孫子市で採取

*2 粒径は0.42~2mm に調整

*3 1N Ca(NO₃)₂置換, 1N NaCl抽出法*4 1N CH₃COONH₄抽出法

時間を変化させた場合のBの液相濃度の経時変化を測定した。図-3.1(a)は砂に対する結果であり、図-3.1(b)は未調整関東ローム（以下単にロームという）に対する結果である。図中の縦軸は、B初期濃度C_iに対する一定時間経過後のB濃度Cの比で表示した。これらの図から、Bについては、液相濃度の経時変化は砂のように固液比を大きく設定した場合に対しては若干認められるが、固液比の小さいロームの場合にはあまり認められないことがわかる。固液比が大きくなると、短時間では固液接触が十分確保できないため、若干の経時変化が認められると考えられる。しかし、その場合でも1日程度振とうあるいは攪拌すれば吸着平衡に達した。そこで、Bの吸着等温線を得るためのバッチ試験では、振とうあるいは攪拌時間を1日に設定した。坂田⁵⁾やBinghamら⁶⁾の実験でも、1日程度の固液接触時間で固液吸着平衡が達成されることが報告されている。

b. 固液比の影響

固液比の影響を検討するために、砂あるいはローム添加率を変化させ、バッチ試験を行った。その結果を図-3.2に示す。ここで、砂の場合は固液比 $\omega = 1000, 2000$ g/lの2通りに、ロームの場合は $\omega = 1 \sim 20$ g/lの範囲で変化させ、さらに、粒度未調整ロームと粒度調整ロームの両方について実施した。これらの図から、砂に対しては、B吸着量が非常に

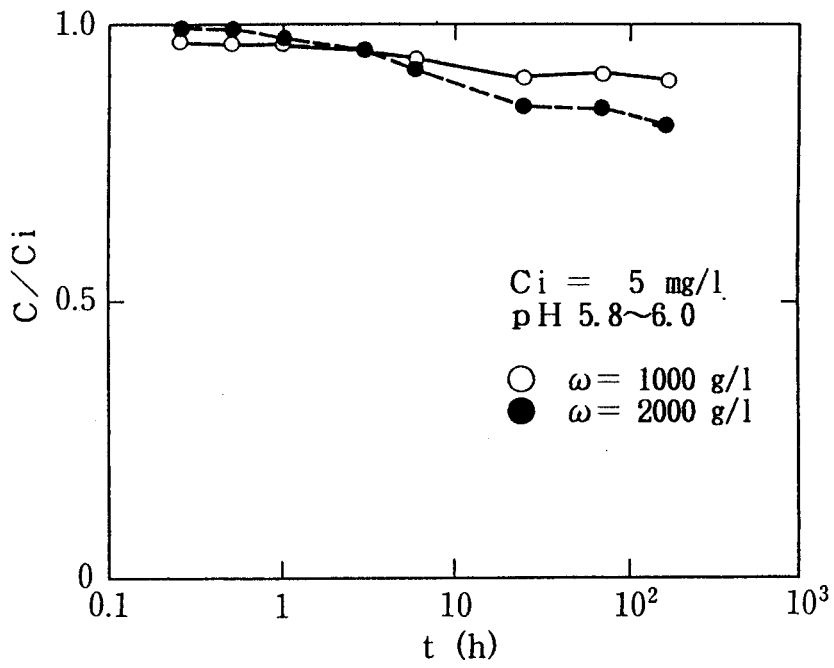


図-3.1(a) 液相中B濃度の経時変化 (B・砂系)

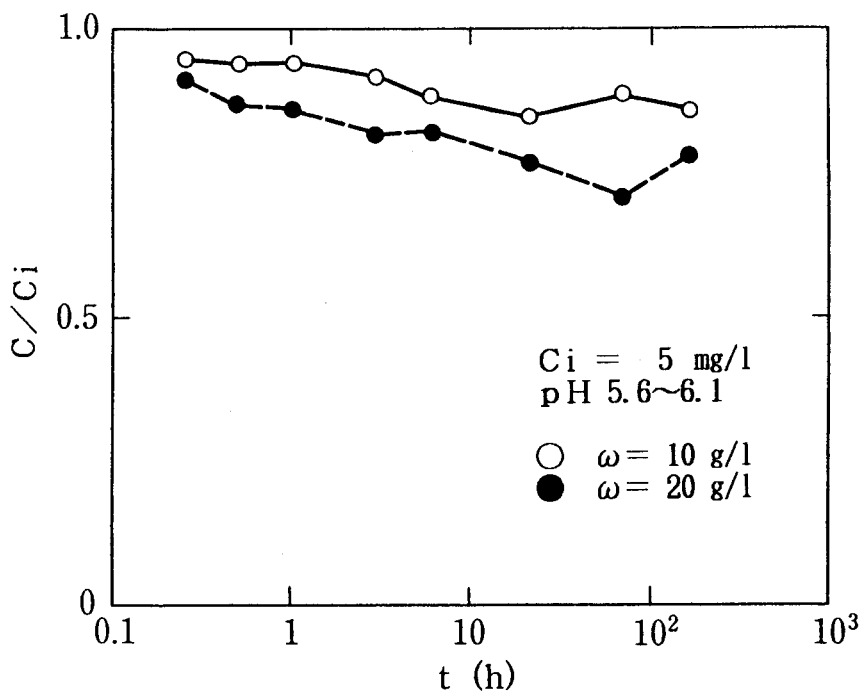


図-3.1(b) 液相中B濃度の経時変化 (B・ローム系)

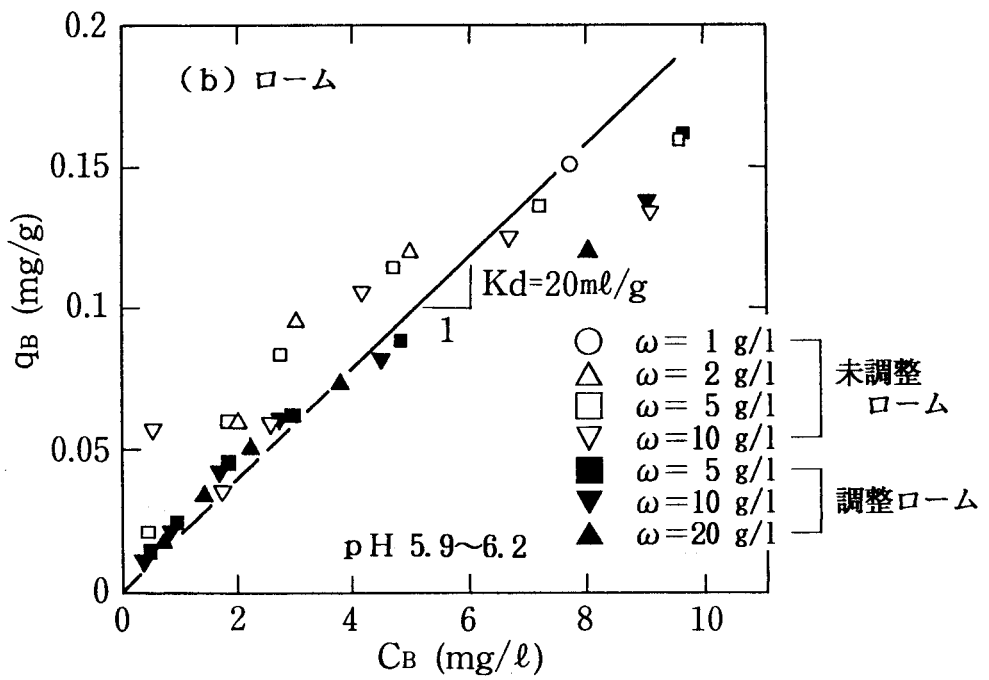
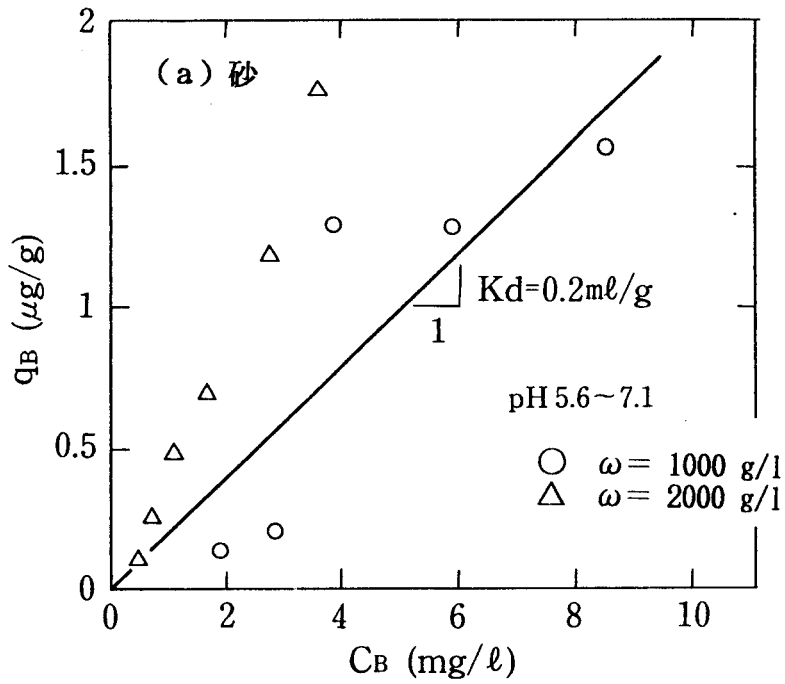


図-3. 2 Bの吸着等温線

小さいのでバッチ試験で得られた各プロットのばらつきが大きい、 $\omega = 1000 \text{ g/l}$ でB濃度が 10 mg/l 以下の場合、後述するカラム試験で得られた $K_a = 0.2 \text{ ml/g}$ で表現される次式のヘンリー式が吸着等温式として適用できることがわかる。すなわち、

$$q = K_a \cdot C \quad (3.1)$$

ここに、 q : 吸着量 [MM^{-1}]、 K_a : 分配係数 [$\text{L}^3 \text{ M}^{-1}$]、 C : 液相濃度 [ML^{-3}] 図-3.2では、 ω によってヘンリー式の比例定数である K_a が異なるが、これは ω によって溶液pHが若干異なるためであると考えられる。すなわち、溶液pHは、 $\omega = 1000 \text{ g/l}$ の場合は $\text{pH} 5.6 \sim 6.7$ 、 $\omega = 2000 \text{ g/l}$ の場合は $\text{pH} 6.6 \sim 7.1$ となり、後述するB吸着に及ぼすpHの影響を考慮すると、より高pH側の $\omega = 2000 \text{ g/l}$ の場合の K_a が、 $\omega = 1000 \text{ g/l}$ の場合の K_a よりも大きくなることが予想される。図-3.2の結果はこれと一致する。従って、溶液のpHが一定の場合、固液比や試験方法が異なっても得られる K_a は一致すると考えられる。

ロームに対しては、粒度の調整、未調整に係わらず、式(3.1)で表現される $K_a = 20 \text{ ml/g}$ としたヘンリー式が、B濃度が 10 mg/l 以下の場合適用できることがわかる。また、ロームの細粒分を除去した影響は、B吸着においてはほとんど認められなかった。

従来よりBの土壌への吸着は、主にラングミュア式やフロイントリッヒ式で表現されたり^{7) - 12)}、あるいは変形のラングミュア式で表現されてきた^{13) - 15)}。しかし、本実験のようにBの液相濃度が 10 mg/l 以下の場合にはヘンリー型の吸着等温式が成立することが判明した。さらに、その比例定数である K_a は、pHが一定であれば固液比に依存しない吸着剤固有の値となった。このように、吸着等温線が固液比に依存しない点は後述するCrやAsとも共通し、Srのような陽イオン種とは異なる特徴を示した。

c. pHの影響

b. で述べたように、Bの液相濃度が 10 mg/l 以下の場合には、 K_a が有効な吸着指標となることから、Bの K_a とpHとの関係を検討した。pH調整は、B・Ca混合溶液に吸着剤を添加した後、 1 N あるいは 0.1 N のHCl溶液やNaOH溶液を滴下する方法を用いた。固液接触時間は、第2章における陽イオン吸着の場合と同様に 1 h に設定した。結果を図-3.3に示す。この図から、pHの増加とともに一旦は K_a が増加するが、pH 9~10で最大値を示し、それ以上pHが増加すると逆に K_a が減少することがわかる。このような弱アルカリ性で最大吸着量を示す傾向は、坂田⁵⁾、Karenら^{14) 15) 16)}、佐藤¹⁷⁾の報告をはじめとして、多数の土壌に対して認められている。これは、酸性~中性領域においては、 $\text{B}(\text{OH})_3$ よりも $\text{B}(\text{OH})_4^-$ の方が吸着しやすいが、強アルカリ性領域では OH^- 濃度が増加し、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ と競合することによって、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 吸着が抑制されるためであると説明されている^{5) 14) - 17)}。そこで、Karenら^{14) 15) 16)}は、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 OH^- の3成分の競合ラングミュア式を用いることによって、 $\text{B}(\text{OH})_3$ と $\text{B}(\text{OH})_4^-$ の吸着量の合計量から全B吸着量を算定した。近年は、Goldbergら^{18) 19)}が、鉄やアルミニウムの酸化物とBとの間の表面錯体モデルによって、より汎用的にB吸着のpH依存性を評価している。

d. 共存イオンの影響

B溶液に主要元素を共存させることによって、Bの K_a と共存イオン濃度との関係を検

討した。ここで主要元素としては、陽イオンとして Na^+ と Ca^{2+} 、陰イオンとして Cl^- と SO_4^{2-} を選択し、添加する塩には、 NaCl 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 を使用した。共存イオン濃度は、石炭灰の陸上埋立と海面埋立を想定し、地下水や河川水のような淡水から海水に至までの広い範囲を網羅するように設定した。すなわち、 Cl^- は $10\sim 15000\text{mg/l}$ ($0.28\sim 420\text{meq/l}$)、 SO_4^{2-} は $5\sim 1000\text{mg/l}$ ($0.15\sim 30\text{meq/l}$)の範囲とした。なお、固液接触時間は1日とし、溶液pHは5～6の弱酸性となった。

Bの K_d と共存イオン濃度との関係を図-3.4に示す。ここで横軸は陰イオンである Cl^- や SO_4^{2-} の当量濃度とした。この図から、Bの K_d は砂で $0.1\sim 0.2\text{ ml/g}$ 、ロームで $8\sim 20\text{ml/g}$ となり、 Cl^- や SO_4^{2-} の陰イオンの影響、さらに、その同伴イオンである Na^+ や Ca^{2+} の陽イオンの影響をほとんど受けないことがわかる。このことは、Bが弱酸性領域で $\text{B}(\text{OH})_3$ の形態となるために、共存陽イオンや陰イオンの影響を受けにくいことから推察できる。また、坂田⁵⁾は、B吸着量に及ぼす共存 CaSO_4 の影響を検討し、 CaSO_4 濃度に係わらずB吸着量が一定であることを中性～アルカリ性領域においても示している。一方、土壌は地下水と比較して緩衝能が大きいために、土壌の種類によって地下水のpHがほぼ決まる。これらのことを踏まえると、各土壌のBに対する K_d は、共存イオンの影響を受けないその土壌固有の値となることが推察される。

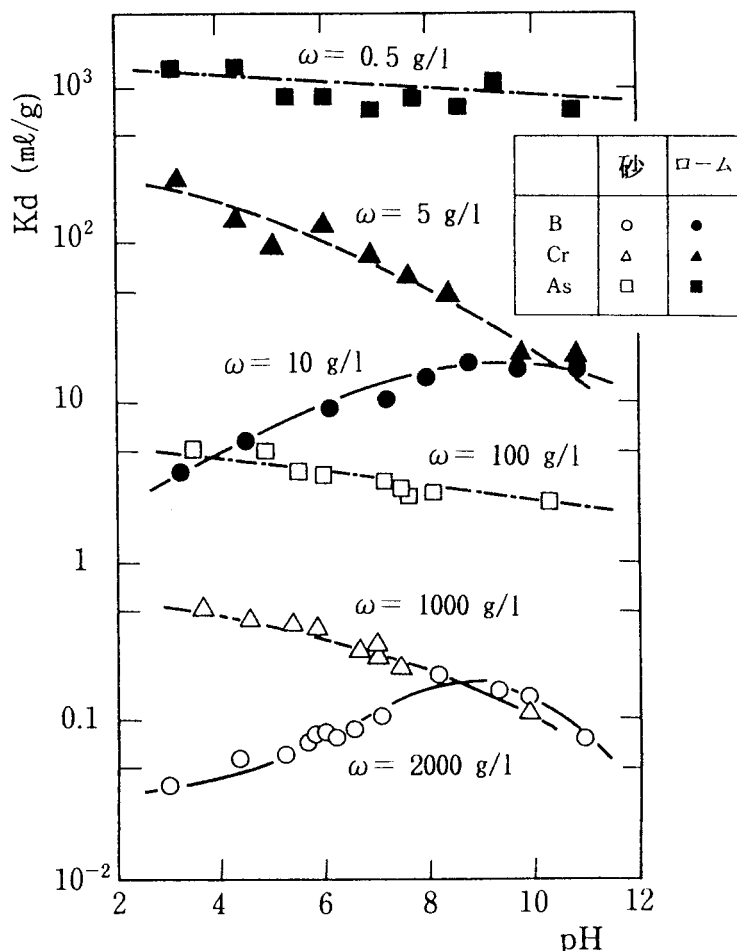


図-3.3 B, CrおよびAsの吸着に及ぼすpHの影響

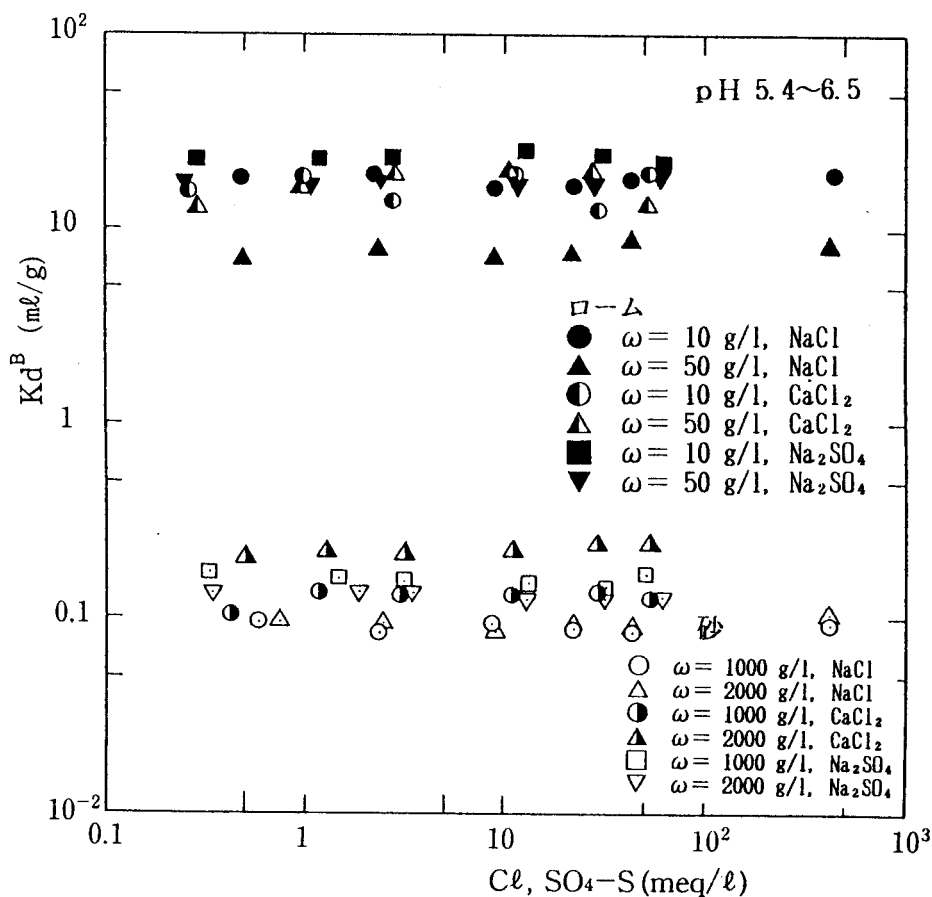


図-3.4 B吸着に及ぼす共存イオンの影響

表-3.2 微量元素のカラム試験ケース

RUN	溶液	土壌	層厚L (cm)	間隙率θ (-)	ダルシー流速V (cm/h)
1	B 5mg/l, Ca100mg/l	砂	9.7	0.41	27
1'	蒸留水	砂	9.7	0.41	27
2	B 5mg/l, Ca100mg/l	ローム*1	2.6	0.81	28
2'	蒸留水	ローム*1	2.6	0.81	28
3	Cr 5mg/l, Ca100mg/l	砂	9.7	0.41	27
3'	蒸留水	砂	9.7	0.41	27
4	Cr 5mg/l, Ca100mg/l	ローム*1	2.3	0.79	23
5	As 5mg/l, Ca100mg/l	砂	9.6	0.41	27
5'	蒸留水	砂	9.6	0.41	27
6	As 5mg/l, Ca100mg/l	ローム*1	1.7	0.79	27
7	As 5mg/l	砂	10.2	0.44	23
7'	蒸留水	砂	10.2	0.44	23

*1 ローム：粒径0.42~2mm

(2) カラム試験によるBの吸着・移行特性

(1) では、バッチ試験によって、砂やロームによるB吸着が、Bの液相濃度が10mg/l以下であればヘンリー式で表現され、その比例定数である K_a は、pHが一定であれば固液比および共存イオンの種類や濃度に依存しないことを明らかにした。ここでは、第2章と同様に、通水が容易な砂および粒度調整ロームを用いてカラム試験を実施し、移流を伴う場合のB吸着について実験的に検討した。

a. カラム試験の方法

実験に供した試料は、表-3.1に示した川砂と0.42mm以下の細粒分を除去した粒度調整ロームである。カラム試験は、図-2.11に示した装置を用い、砂の場合は、間隙率約40%、層厚約10cmとなるように充填し、調整ロームの場合は、間隙率約80%、層厚約2cmとなるように充填した。実験にあたっては、あらかじめ充填層に蒸留水を半日以上通水し、充填試料の洗浄およびコンディショニングを行った。

試験条件を表-3.2に示す。Run 1では、 Ca^{2+} イオンが100mg/l共存する場合の砂層を通してのBの破過特性を測定し、Run 2では、 Ca^{2+} イオンが100mg/l共存する場合の調整ローム層を通してのBの破過特性を測定した。また、両ケースとも吸着試験後に、蒸留水を用いた脱離試験を実施した(Run 1', 2')。

b. カラム試験の結果

Run 1, 1'のBとCaの破過曲線を図-3.5に示す。図の縦軸は、流入濃度 C_i に対する流出濃度 C との比(C/C_i)とした。ここで、Bが十分破過した流出水量 $Q = 375\text{ml}$ で、流入溶液をB・Ca混合溶液から蒸留水に変更し、脱離試験を開始した。この図から、吸着・脱離の過程に係わらず、BとCaはほぼ同様な流出特性を示すことがわかる。

Run 2, 2'のBとCaの破過曲線を図-3.6に示す。Run 1と同様に、Bが十分破過した $Q = 425\text{ml}$ で、流入溶液をB・Ca混合溶液から蒸留水に変更し、脱離試験を開始した。ここでは、Caの同伴イオンである Cl^- イオンの流出水中濃度も測定した。この図から、調整ロームに対しては、吸着・脱離の両過程ともBの移行はCaよりも遅延することがわかる。また、 Cl^- イオンの流出はCaに先行して直ちに起こることがわかる。

バッチ試験結果によれば、Bの吸着特性は K_a で表現できることから、第2章の式(2.19)、すなわち次式を用いてBの移行特性をシミュレートした。

$$(\theta + \rho_b K_a) \frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

また、共存Caの流出曲線もBと同様なシグモイド形となるので、同じ式を使用した。

初期条件および境界条件は以下の通りである。

[吸着試験開始時] $x > 0, t = 0$ で、 $C_B = C_{Ca} = C_{Cl} = 0$

[脱離試験開始時] $x > 0, t = t_{ad}$ で、 $C_B = C_{B0}$

$$C_{Ca} = C_{Ca0}$$

$$C_{Cl} = C_{Cl0}$$

[吸着試験流入端] $x = 0, 0 < t \leq t_{ad}$ で、 $C_B = C_{B0}$

$$C_{ca} = C_{ca0}$$

$$C_{c1} = C_{c10}$$

〔脱離試験流入端〕 $x = 0, t > t_{ad}$ で, $C_B = C_{ca} = C_{c1} = 0$

〔流出端〕 $x = L$ で, $\partial C / \partial x = 0$

ここに, $C_B, C_{c1} : B, Cl$ 濃度 $[ML^{-3}]$, $C_{B0}, C_{c10} : B, Cl$ 流入濃度 $[ML^{-3}]$

図-3.5および図-3.6には, それぞれRun 1 と1', Run 2 と2'の解析結果を示した。なお入力条件の中で, θ, ρ_b, V は試験条件に基づき設定したが, $K_d^B, K_d^{Ca}, K_d^{Cl}$, D は実測値に一致するようにフィッティングした。これらの図から, 吸着過程に対しても, 脱離過程に対しても, B の K_d は, 砂で $0.2ml/g$, ロームで $20ml/g$ となり, Ca の K_d は, 砂で $0.2ml/g$, ロームで $10ml/g$ でフィッティングできることがわかる。ロームの Cl の K_d は, 若干テーリングが認められるもののゼロと設定でき, この場合は非吸着性とみなすことができる。一方, D は溶質の種類に係わらず, 砂で $2 \times 10^{-2} cm^2/s$, ロームで $10^{-2} cm^2/s$ でフィッティングできた。

上述のように, カラム試験でフィッティングされた B の K_d を図-3.2に示した吸着等温線に表示すると, 図-3.2中の直線となる。この図から, バッチ試験で得られたプロット群とカラム試験でフィッティングされた原点を通る直線とがよく一致することがわかる。このことは, 試験方法に係わらず pH が一定であれば, B の吸着は図-3.2中の直線の勾配に相当する K_d で表現できることを示す。

3.2.2 Crの吸着・移行特性

(1) バッチ試験によるCr吸着に及ぼす影響因子

B の場合と同様に, Cr の吸着等温線あるいは K_d を用いて影響因子(固液接触時間, 固液比, pH , 共存イオン)を検討した。ここで, 吸着剤としては, 表-3.1に示した川砂, 未調整ローム, 調整ロームを用いた。バッチ試験の方法は B の場合と同様である。また, 使用した Cr は6価の形態(重クロム酸カリウム, $K_2Cr_2O_7$)を有し, その分析にはICPを用いた。

a. 固液接触時間の影響

吸着平衡に必要な固液接触時間を把握するために, 振とうあるいは攪拌時間を変化させて, Cr の液相濃度の経時変化を測定した。図-3.7(a)は砂の結果であり, 図-3.7(b)はロームの結果である。これらの図から, Cr についても B 同様, 液相濃度の経時変化は砂のように固液比を大きく設定した場合に対しては若干認められるが, 固液比の小さいロームの場合には認められず, ほとんど瞬時に吸着平衡に達することがわかる。固液比が大きくなると, 短時間では十分な固液接触ができないために, 固液接触時間の増加とともに, 液相濃度が減少し, 吸着量が増加すると考えられる。Amacherら²⁰⁾は, ヘンリー型あるいはフロイントリッヒ型の吸着速度モデルを用いて Cr の吸着速度について考察しているが, 大部分の土壌は1~2日ではほぼ吸着平衡に達している。これらの結果を踏まえ, Cr 吸着に対しても, 固液接触時間は1日と設定した。

b. 固液比の影響

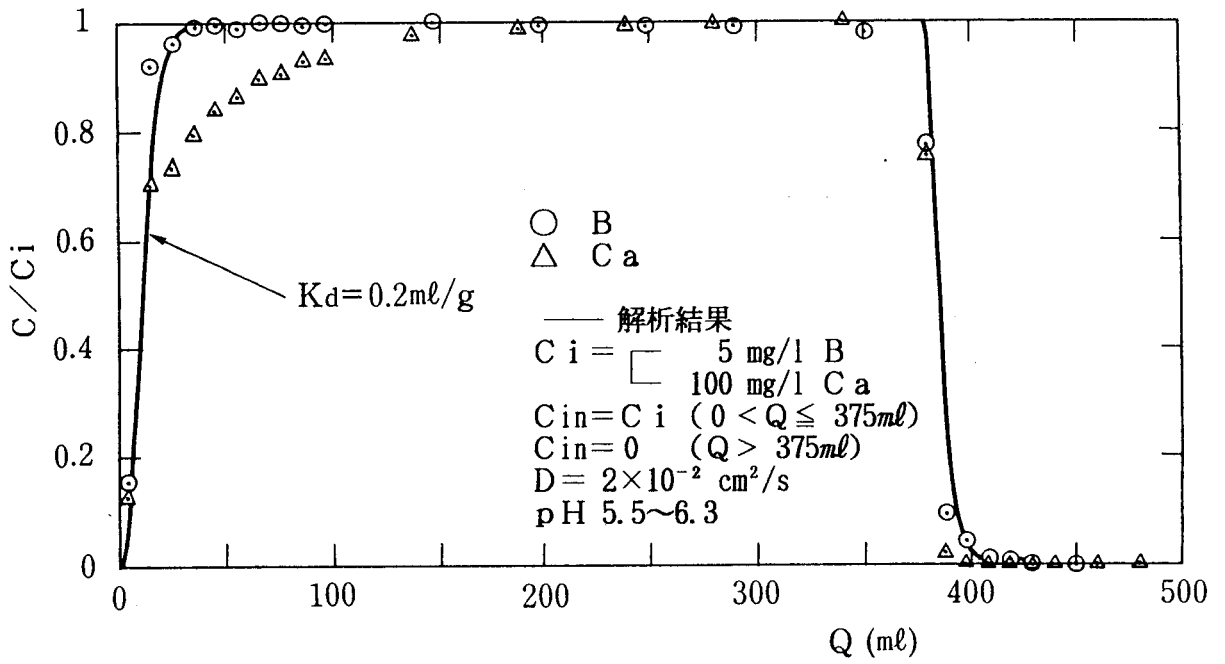


図-3. 5 砂層を通してのB, Caの流出曲線 (Run 1, 1')

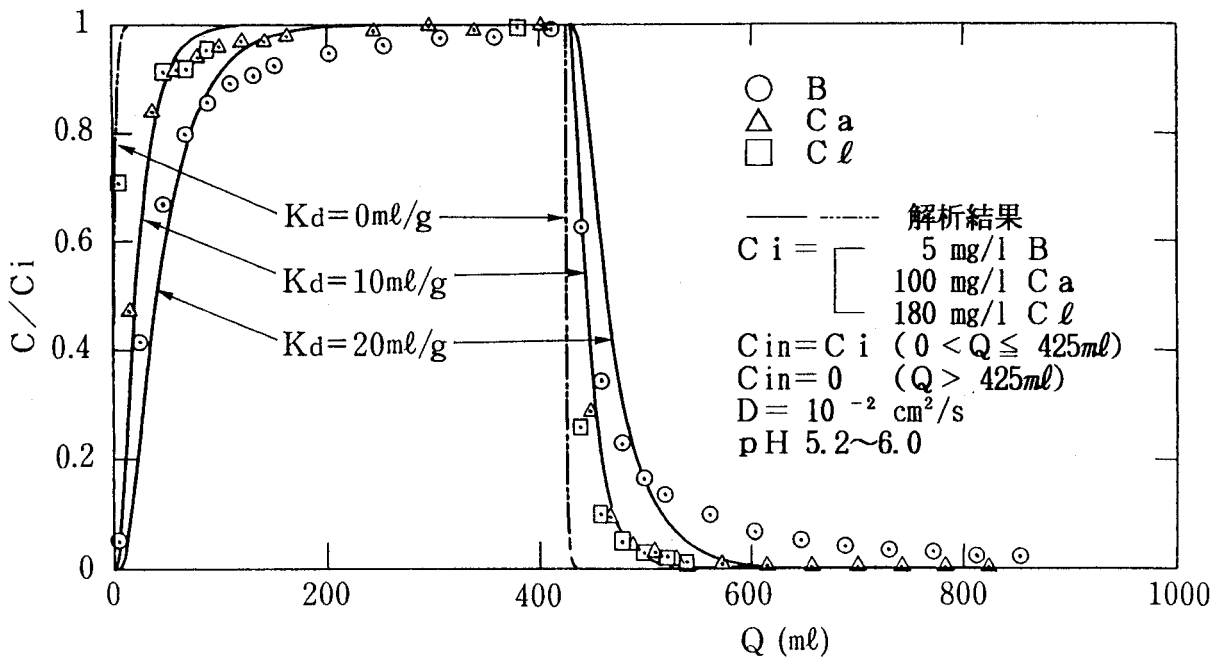


図-3. 6 ローム層を通してのB, Caの流出曲線 (Run 2, 2')

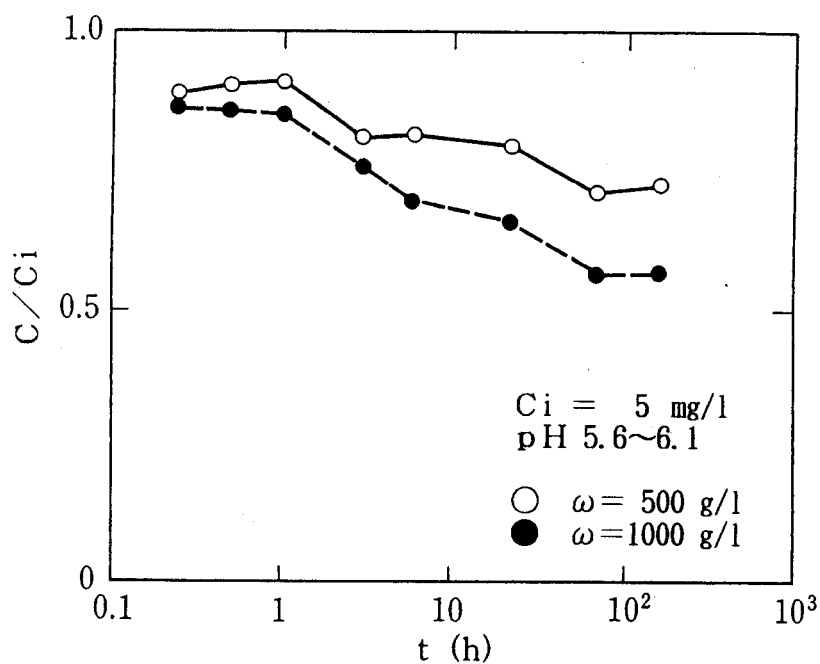


図-3.7(a) 液相中Cr濃度の経時変化 (Cr・砂系)

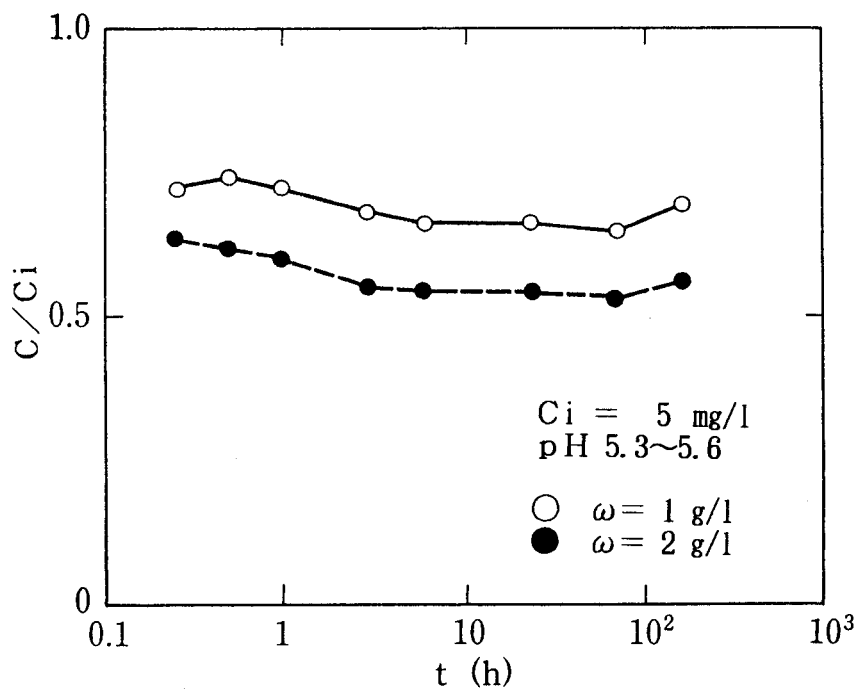


図-3.7(b) 液相中Cr濃度の経時変化 (Cr・ローム系)

固液比の影響を把握するために、砂あるいはローム添加率をパラメータとしてCrの吸着等温線を描いた。その結果を図-3.8に示す。ここで、砂の固液比は $\omega = 20 \sim 1000 \text{g/l}$ とし、未調整あるいは調整ロームの固液比は $\omega = 1 \sim 10 \text{g/l}$ とした。なお、図中の原点を通る直線は後述するカラム試験で得られた K_a 値に基づくヘンリー式を示す。これらの図から、砂に対しては、Cr吸着量が小さいので各プロットのばらつきは大きい、砂およびロームともカラム試験で得られたヘンリー式は、バッチ試験で得られたプロット群と概ね一致することがわかる。すなわち、Cr濃度が $5 \sim 10 \text{mg/l}$ 以下の場合、Cr吸着はヘンリー式で概ね表現できそうである。しかし、バッチ試験では、固液比 ω によって K_a が若干異なることが認められるが、これは ω によって溶液pHや共存イオン濃度が異なるためであると考えられる。ロームの場合は液相濃度が 10mg/l 程度に接近すると、若干上に凸の非線形性を示すが、ロームの粒度調整の影響は明確には認められなかった。

c. pHの影響

Crの吸着等温線から、Cr濃度が $5 \sim 10 \text{mg/l}$ 以下の場合、 K_a が有効な吸着指標となることから、Crの K_a とpHとの関係を検討した。なお、試験条件はBの場合と同一とした。結果を図-3.3に示した。この図から、Crの K_a は、pHの増加とともに単調に減少することがわかる。これは、pHの増加とともに陰イオン交換容量が減少するためであり²¹⁾、陰イオン吸着に関する典型的なパターンである。このようなCr吸着のpH依存性は、粘土鉱物^{22) 23)}や鉄・アルミニウムの酸化物^{24) 25)}でも認められている。

d. 共存イオンの影響

Cr溶液に主要元素を共存させることによって、Crの K_a と共存イオン濃度との関係を検討した。添加する塩には、Bと同様に NaCl 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 を使用した。横軸に Cl^- あるいは SO_4^{2-} 濃度を取り、縦軸にCrの K_a をとると図-3.9となる。この図から、砂に対するCrの K_a は、共存イオン種とその濃度に係わらず $0.4 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ のほぼ一定値を示すことがわかる。一方、ロームに対するCrの K_a は、 Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} が共存する場合は $100 \sim 400 \text{ ml/g}$ のほぼ一定値を示すが、 SO_4^{2-} が共存する場合は SO_4^{2-} 濃度の増加とともに徐々に減少した。これは、Crの化学形態が CrO_4^{2-} という陰イオン形であるので、同じ陰イオンで価数の大きい SO_4^{2-} イオンの影響が大きく現れたためであると考えられる。砂の場合は、Cr吸着量が小さいために、見かけ上、あまり SO_4^{2-} 濃度の影響が発現しなかったものと考えられる。また、ロームの場合、図-3.9から判断すると、 Cl^- 濃度が 400 meq/l 以上になるとCrの K_a は減少傾向を示すように見受けられる。しかし、海水に含まれる程度のCl濃度ではほとんど影響はないといえる。

このようなCr吸着に及ぼす共存イオンの影響に関する研究は、Zacharaら²⁶⁾も実施しており、それによればCr吸着が溶液中の SO_4^{2-} イオンや溶存炭酸ガスによって抑制されることが指摘されている。このような傾向を示す理由として、 CrO_4^{2-} と共存 SO_4^{2-} や HCO_3^- が土壌表面の吸着座をめぐり競合するためであると説明されている²⁶⁾。

(2) カラム試験によるCrの吸着・移行特性

(1) では、バッチ試験によって、砂やロームによるCr吸着が、Crの液相濃度が $5 \sim 10 \text{mg}$

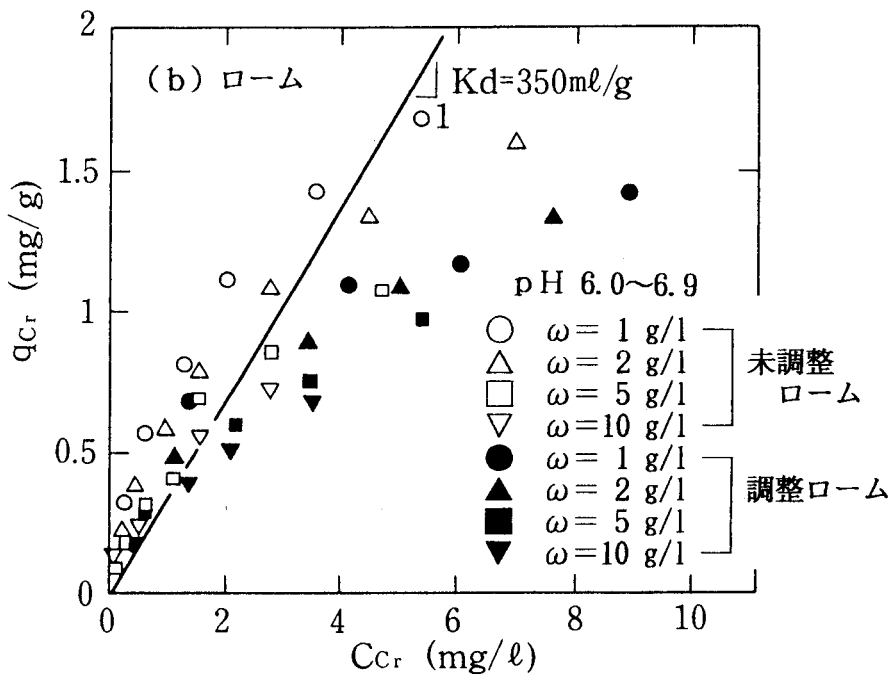
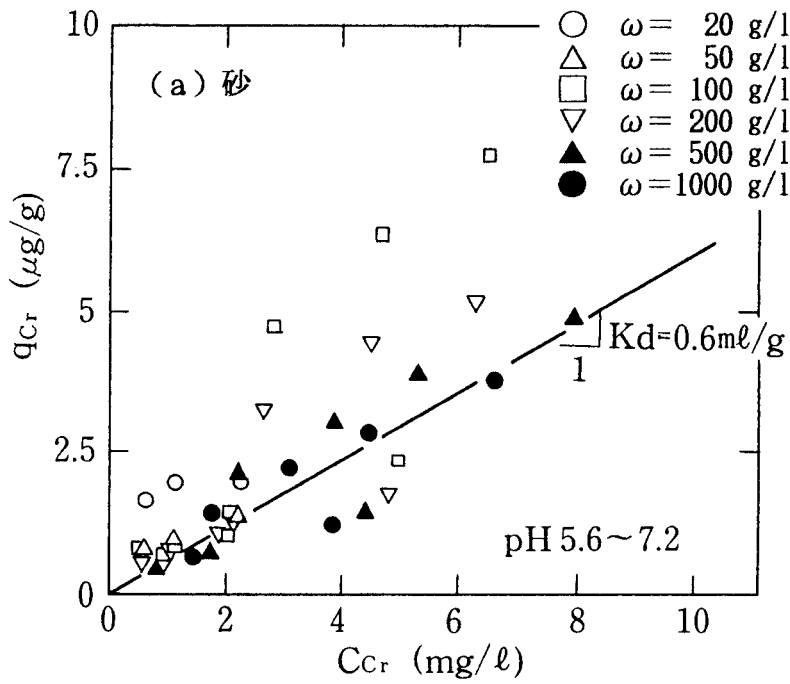


図-3.8 C_r の吸着等温線

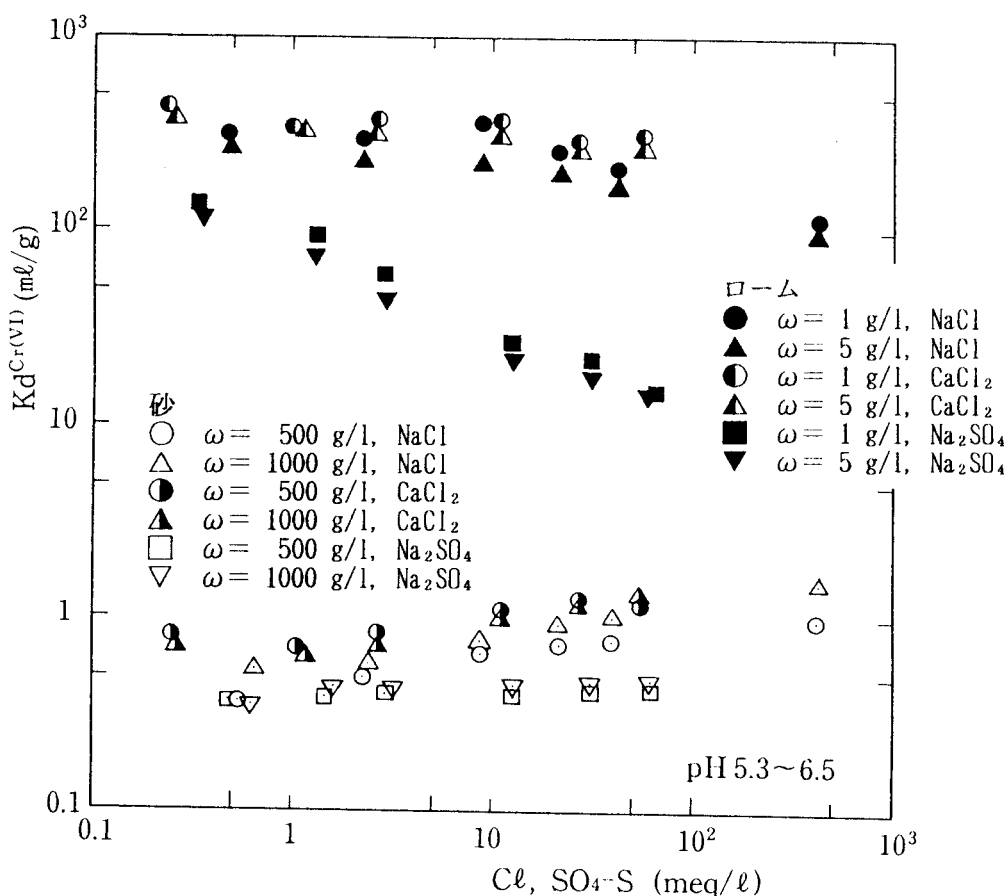


図-3.9 Cr吸着に及ぼす共存イオンの影響

1以下であれば概ねヘンリー式で表現され、その比例定数である K_d は、固液比（ただし、固液比によってpHや共存 SO_4^{2-} イオン濃度が変化しない場合）や共存 Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} イオンの濃度に依存しないことを明らかにした。ここでは、Bの場合と同様に、砂と粒度調整ロームを用いてカラム試験を実施し、移流を伴う場合のCr吸着について実験的に検討した。

a. カラム試験の方法

実験に供した試料は、表-3.1に示した川砂と粒度調整ロームである。試験方法は、Bの場合と同様であり、その条件を表-3.2に示した。Run 3では、 Ca^{2+} イオンが100mg/l共存する場合の砂層を通してのCrの破過特性を測定し、Run 4では、 Ca^{2+} イオンが100mg/l共存する場合の調整ローム層を通してのCrの破過特性を測定した。また、Crが十分に破過したRun 3の後に、蒸留水を用いた脱離試験を実施した（Run 3'）。

b. カラム試験の結果

Run 3, 3'のCrとCaの破過曲線を図-3.10に示す。この図から、吸着・脱離の過程に係わらず、Caの移行がCrの移行に先行することがわかる。Bの場合と同様に、式(3.2)を用いて解析すると、CrとCaに対して、それぞれ図中の実線、破線で描かれる結果が得られた。Caの K_d 、 D は、それぞれRun 1, 1'と同一の0.2ml/g、 $2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ でフィッティングでき、Crの D はCaと同一値となったが、 K_d はCaよりも大きい0.6ml/gとなった。

カラム試験でフィッティングされたCrの K_a を図-3.8中に表示すると、図中の直線となる。この図から、バッチ試験で得られたプロット群はばらつきはあるが、カラム試験でフィッティングされた原点を通る直線と概ね一致することがわかる。このことは、砂によるCr吸着は、試験方法ならびに吸着・脱離の過程によらず、本実験の濃度範囲ではヘンリー式で表現できることを示す。

Run 4 のCrとCaの破過曲線を図-3.11 に示す。この図から、Caに対しては、 K_a 、 D は、それぞれRun 2 と同一の10ml/g、 $10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ でフィッティングできることがわかる。一方、Crに対しては、 K_a 、 D をそれぞれ 350ml/g、 $10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ と設定することによって、破過曲線の立ち上がりの部分をフィッティングすることはできるが、Crの破過曲線の後半の部分を十分フィッティングすることはできなかった。このことは、ロームによるCr吸着には、 K_a で評価できる可逆吸着機構以外の反応も作用することを示唆する。

カラム試験でフィッティングされたCrの K_a を図-3.8中に表示すると、図中の直線となる。この図から、ロームに対してもバッチ試験で得られたプロット群とカラム試験でフィッティングされた原点を通る直線とが概ね一致することがわかる。このことは、ロームによるCr吸着の中で、 K_a で評価できる可逆吸着機構については、試験方法に係わらず同一の吸着等温線で表現できるが、 K_a で評価できない、すなわち可逆吸着機構でない反応については、バッチ試験では発現しなく、カラム試験の場合に限って発現することを意味する。

図-3.11 に示したCrの破過曲線が、 $C/C_i = 0.8$ 付近に漸近することから、液相からCrが不可逆的に除去されることが推察される。そこで、式(3.2) に液相からの減衰項を加えたモデルを適用することにする。すなわち、

$$(\theta + \rho_b K_a) \frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta \cdot K_w \cdot C \quad (3.3)$$

ここに、 K_w : 液相から除去される速度定数 [T^{-1}]

式(3.3) を適用した結果を図-3.11 中の実線で示す。ここで、本実験の条件下では $K_w = 1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ を代入することによって、Crの破過曲線の後半部分もフィッティングできることがわかる。同様の結果は PO_4^{3-} や I^- の破過曲線でも認められており、福井らによれば²⁷⁾、不溶性物質の生成がその原因であるとしている。この点を踏まえると、 K_w というパラメータで評価できる不可逆吸着機構としては、Crの6価から3価への還元反応が考えられる。すなわち、団粒構造を有するロームに対しては、団粒構造内部のマイクロポア内の局所的な還元雰囲気条件下で6価から3価への還元反応が起こり、その結果水酸化クロム ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) の沈殿が生成するものと考えられる。バッチ試験のように固液比が小さく、固液接触が好氣的条件下で行われる場合には、局所的な還元雰囲気にはならないと考えられるため、 K_w で評価される効果は発現しなかったと推察される。Bartlettら²⁸⁾ も好氣的な条件下でCrの6価から3価への還元反応が起こることを指摘している。この点を明確にしていくためには、今後、固相吸着成分の形態を直接区分する必要がある。

ローム層を通してのCrの破過曲線のテーリング現象に対して、今回液相濃度に関する一

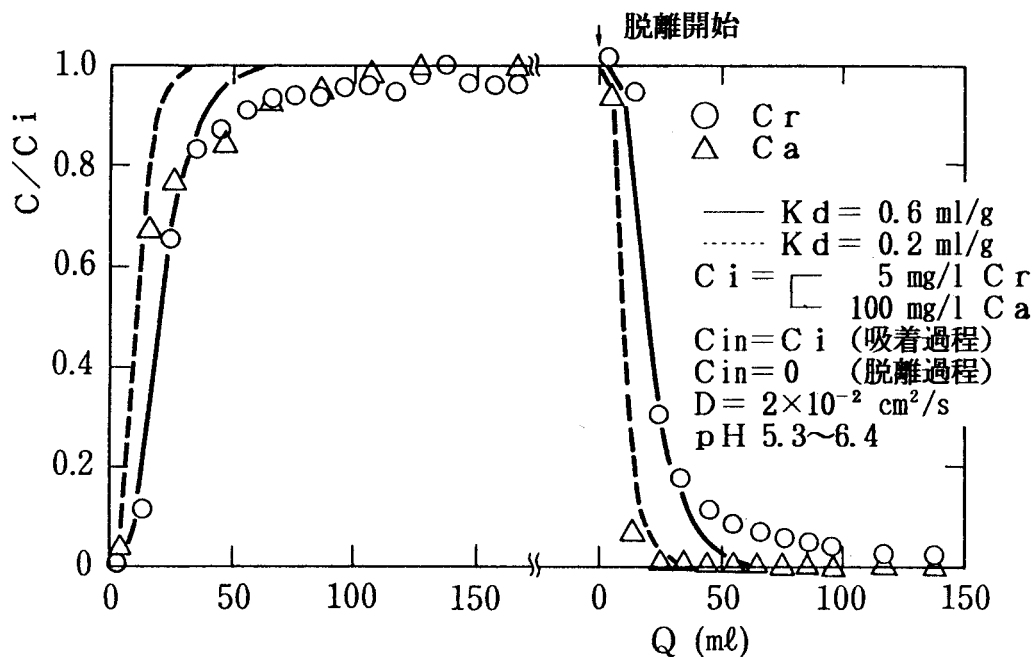


図-3. 10 砂層を通してのCr, Caの流出曲線 (Run 3, 3')

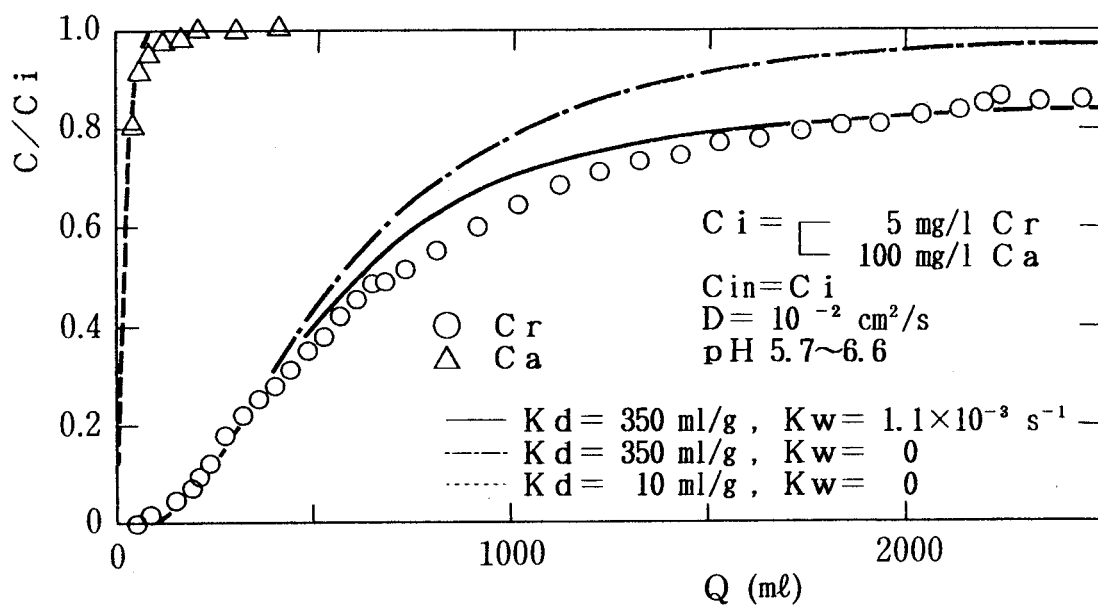


図-3. 11 ローム層を通してのCr, Caの流出曲線 (Run 4)

次反応式で評価した。一方、間隙水の流れを一様と仮定するのではなく、可動水と不動水の2成分^{29) 30) 31)}あるいは3成分³²⁾に分離して評価するモデルや吸着速度を考慮したモデル^{33) 34) 35)}等でもこのテーリング現象を説明することができる。しかし、Crと共存するCaには顕著なテーリングが認められなかったこと、バッチ試験結果からCrの吸着速度は無視できたことから、ここでは、最も簡単な不可逆吸着式を適用した。

3.2.3 Asの吸着・移行特性

(1) バッチ試験によるAs吸着に及ぼす影響因子

BやCrの場合と同様に、Asの吸着等温線あるいは K_d を用いて影響因子（固液接触時間、固液比、pH、共存イオン）を検討した。ここで、バッチ試験の方法や吸着剤は、BやCrの場合と同様である。ただし、吸着剤としてのローム試料については、粒度調整の影響がBやCrで認められなかったことから、ここでは、未調整ロームだけを使用した。また、使用したAsは5価の形態（ヒ酸二ナトリウム、 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）を有し、石炭灰溶出水を模擬するためにCa 100mg/lを共存させた。As分析には液相濃度が0.5mg/l程度以上ではICPを用い、それ以下では水素化物発生原子吸光光度法を用いた。

a. 固液接触時間の影響

吸着平衡に必要な固液接触時間を把握するために、振とうあるいは攪拌時間を変化させて、Ca共存系のAsの液相濃度の経時変化を測定した。図-3.12(a)は砂の結果であり、図-3.12(b)はロームの結果である。これらの図から、AsについてはBやCrとは異なり、固液接触時間の増加とともに、液相濃度は徐々に減少することがわかる。このようなゆっくりとした液相濃度の減少傾向は、ロームを吸着剤として固液比を非常に小さく設定した場合でも認められたことから、BやCrに対して作用した大きな吸着・脱離速度を有する反応の他に、吸着速度の遅い何らかの反応が関与した可能性を示唆する。そこで、Asの吸着等温線を描く場合は、数通りの固液接触時間に対して、吸着量と平衡濃度との関係をプロットした。

b. 固液比の影響

砂あるいはローム添加率および固液接触時間をパラメータとしたCa共存系のAs吸着量と平衡濃度との関係を図-3.13に示す。ここで、砂の固液比は $\omega = 10 \sim 50\text{g/l}$ 、ロームの固液比は $\omega = 0.05 \sim 0.5\text{g/l}$ とし、砂の固液接触時間は30min、1日、28日の3通り、ロームの固液接触時間は30min、1日、7日の3通りとした。これらの図から、砂およびロームともに、固液接触時間の増加とともにAs吸着量が増加すること、固液比は吸着等温線にあまり影響を及ぼさないこと、液相濃度が10mg/l以下の範囲でも吸着等温線は直線とはならず、上に凸の非線形性を示すことがわかる。ここでは、図-3.12、3.13に示した結果を踏まえ、ほぼ吸着平衡に到達したと考えられる砂の28日後の結果およびロームの1日後、7日後の結果を基に、次式で表現されるラングミュア式を適用し、最小2乗法によってその定数を求めた。

$$q = \frac{q_{\max} \cdot k_L \cdot C}{1 + k_L \cdot C} \quad (3.4)$$

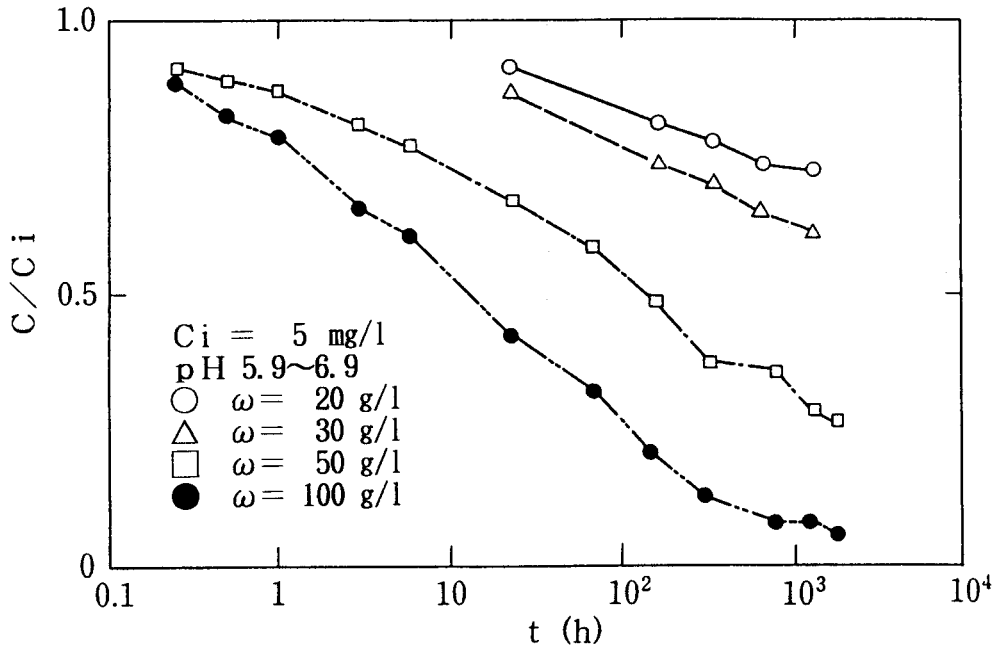


図-3.12(a) 液相中As濃度の経時変化 (As・砂系)

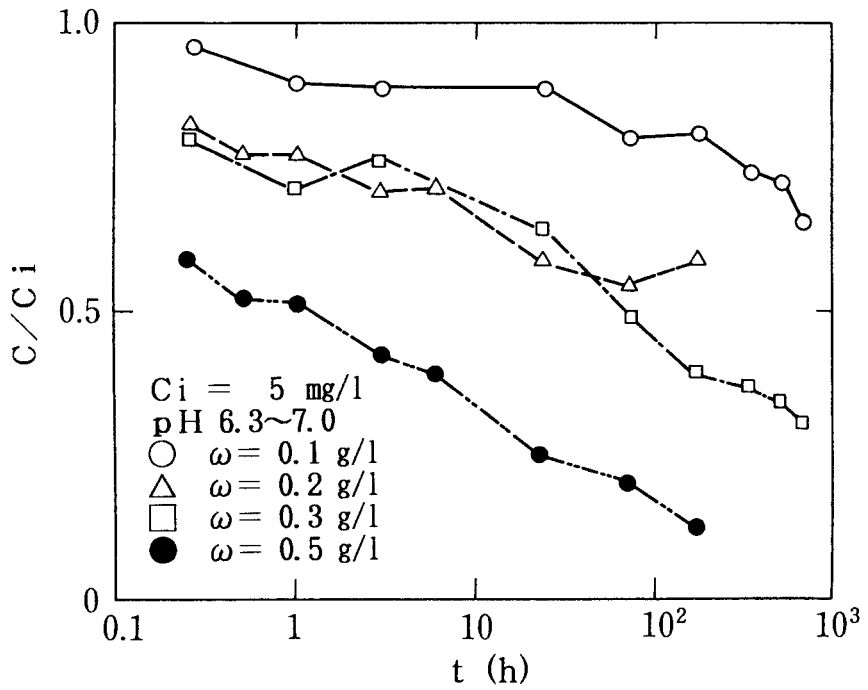


図-3.12(b) 液相中As濃度の経時変化 (As・ローム系)

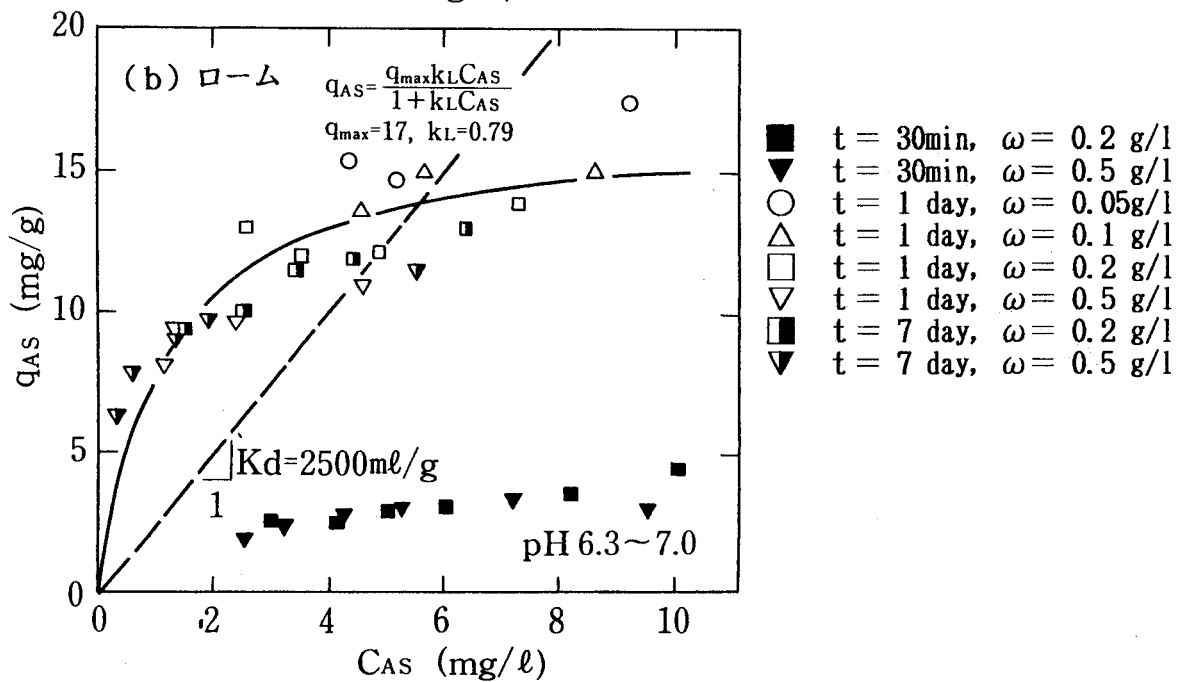
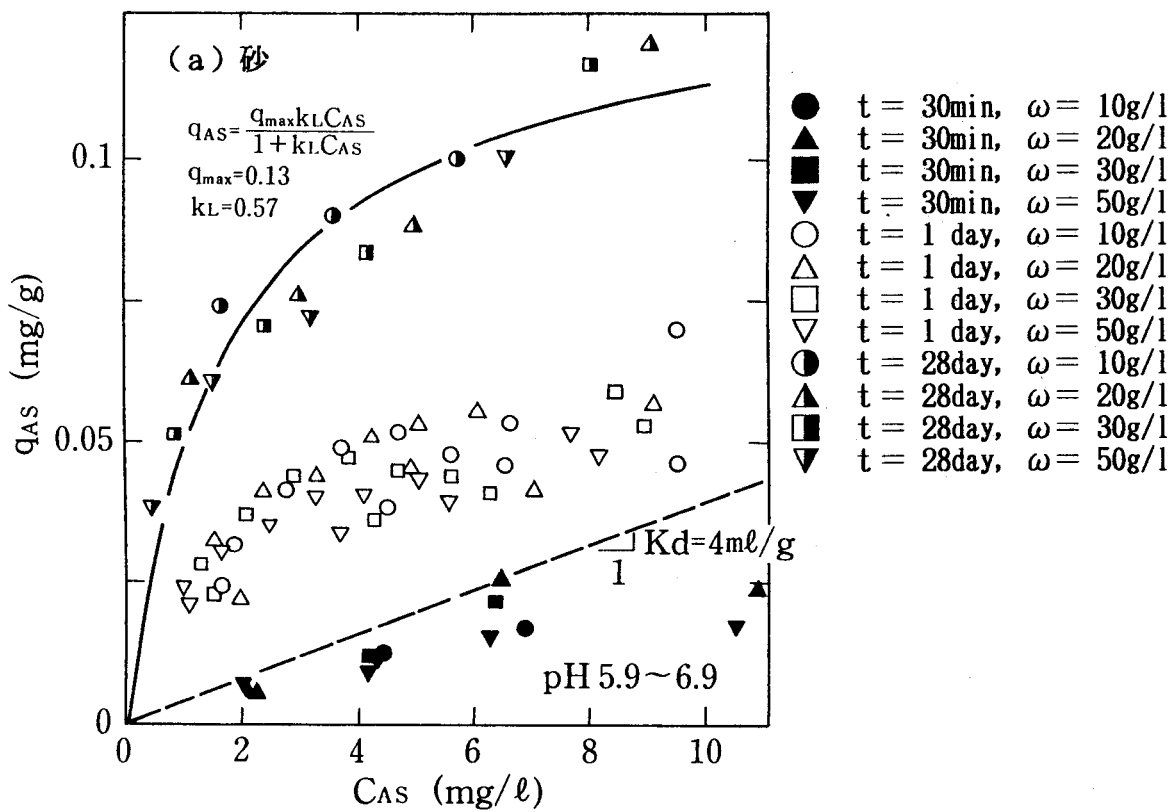


図-3. 13 Asの吸着等温線

図中の実線が式(3.4)を適用した結果であるが、砂とロームの q_{max} 、 k_L を比較すると、 k_L は同様な値を示し、 q_{max} は約2オーダーロームの方が大きくなった。

また、ロームにおける固液接触時間が1日の場合の吸着等温線と7日の場合の吸着等温線とが一致することから、この場合、ロームでは1日の固液接触でほぼ吸着平衡に達していると考えられる。一方、砂では、ロームよりも吸着平衡に必要な固液接触時間は長期に及ぶと判断される。このような吸着速度の影響に対して、吸着平衡時における吸着等温線がラングミュア型で表現できたことから、ラングミュア速度式を用いて液相濃度の経時変化を説明することを試みた。しかし、その速度定数は一定値にはならず、経過時間とともに減少する結果が得られた³⁶⁾。このことは、Asの吸着特性、とりわけその吸着速度は、単一の吸着速度式では十分表現できないことを示すものである。亜ヒ酸(3価As)に対する土壌への吸着速度に関しては、Elovich式³⁷⁾を用いて表現した報告³⁸⁾はあるが、5価Asに関しては、佐藤ら³¹⁾がカラム試験におけるAsの破過曲線に対してフロイントリッヒ速度式を適用した例がある程度で、バッチ試験との比較・検討等はほとんどなされていないのが現状である。

図-3.13中の破線で示された原点を通る直線は、後述するカラム試験でフィッティングされた K_a 値に基づき描いたものであるが、図-3.2で示されたBの結果や図-3.8で示されたCrの結果と比較すると、バッチ試験とカラム試験との結果はあまり一致しないこともわかる。これは、Asの吸着速度に起因するためであると考えられる。

c. pHの影響

Asの吸着等温線はラングミュア型となったが、ここでは、BやCrの場合と同様に、 K_a を指標としてAsの K_a とpHとの関係を検討した。なお、実験条件はBやCrの場合と同一とした。結果を図-3.3に示した。この図から、Asの K_a は溶液pHによってほとんど変化しないことがわかる。Pourbaix線図¹⁾によれば、5価ヒ素の形態として、pH 3~11の範囲では $H_2AsO_4^-$ や $HAsO_4^{2-}$ の陰イオン形として存在することが想定されるが、Crのように、pHの増加とともに K_a が減少する傾向は認められなかった。これは、Asはその化学形態によって吸着の選択性はほとんど変化せず、かつ OH^- よりも高い選択性を有すること、また、土壌のAECとの相関もないことを示唆するものである。しかし、カオリナイトやモンモリロナイトのような粘土鉱物に対しては、 $HAsO_4^{2-}$ よりも $H_2AsO_4^-$ の方が吸着しやすいという報告もある³⁹⁾。以上のことから、図-3.3の傾向からは、Crの吸着機構が主に陰イオン交換反応であることが予想されるが、As吸着においては、リン(P)吸着のような特異吸着機構⁴⁰⁾が作用することが予想される。

d. 共存イオンの影響

As溶液に主要元素を共存させることによって、Asの K_a と共存イオン濃度との関係を検討した。添加する塩には、BやCrの場合と同様にNaCl、CaCl₂、Na₂SO₄を使用した。横軸にCl⁻あるいはSO₄²⁻濃度を取り、縦軸にAsの K_a をとると図-3.14となる。この図から、Asの K_a は、共存陰イオンであるCl⁻、SO₄²⁻や陽イオンであるNa⁺の濃度の影響を受けず、砂で8~15ml/g、ロームで1000~3000ml/g程度の一定値を示すことがわかる。しか

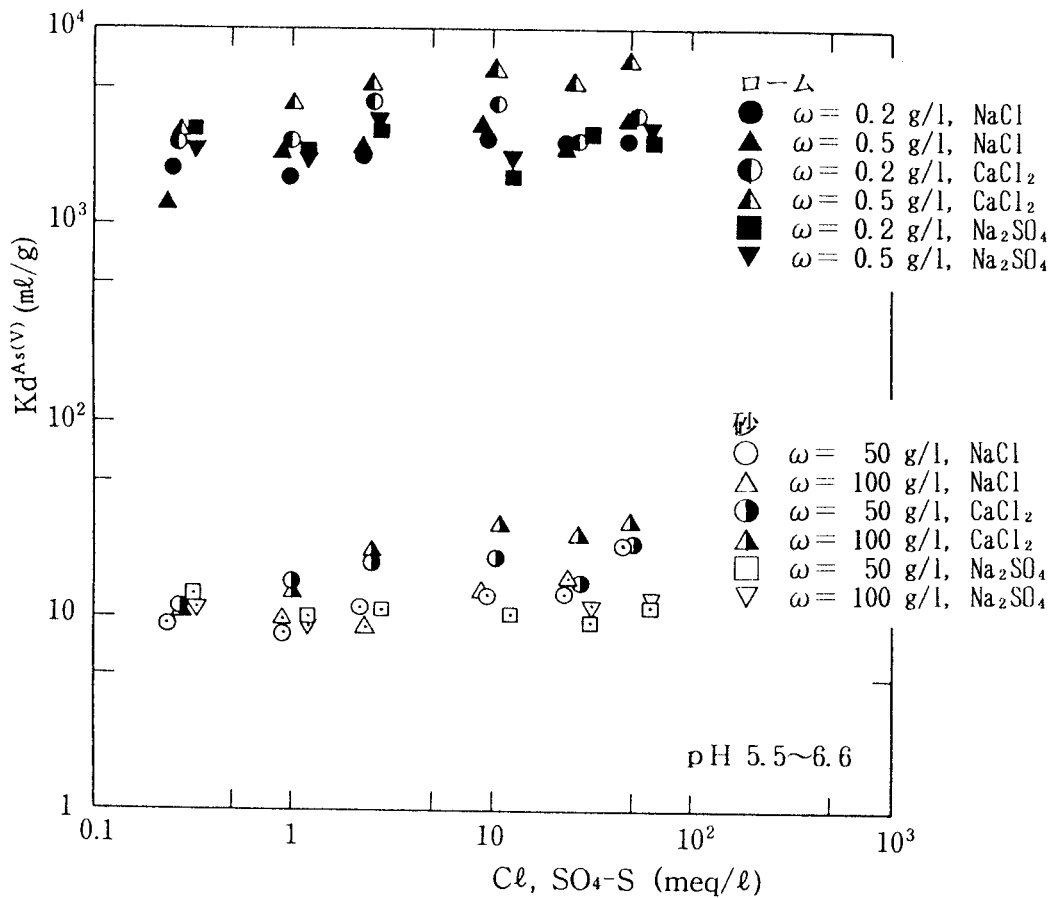


図-3. 14 As吸着に及ぼす共存イオンの影響

し、共存イオンにCaが含まれる場合、Ca濃度の増加とともに若干 K_d が増加する傾向を示した。このことは、想定されるAsの化学形態は陰イオン形であるにも係わらず、AsはCrのように共存陰イオンと競合することがなく、他の陰イオンと比較すると選択性が著しく高いことを示す。また、Ca共存下では、AsとCaとの間の反応も起こることを示唆する。この反応には、AsとCaとの沈殿反応やAsとCaとの錯体の土壌への吸着反応等が考えられる。しかし、As濃度に比較して共存Ca濃度が著しく高かったために、AsとCaの液相濃度の減少分の正確な当量関係はここでは把握できなかった。

(2) カラム試験によるAsの吸着・移行特性

(1) では、バッチ試験によって、 Ca^{2+} イオンが 100mg/l共存する場合、砂やロームによるAs吸着には、固液接触時間の増加とともにその吸着量が増加する吸着速度の影響が現れること、吸着平衡時の吸着等温線がラングミュア型となること、吸着量が共存 Ca^{2+} イオン濃度の増加とともに増加するが、他の主要イオンやpHの影響は受けないことを明らかにした。ここでは、BやCrの場合と同様に、砂と粒度調整ロームを用いてカラム試験を実施し、移流を伴う場合のAs吸着について実験的に検討した。

a. カラム試験の方法

実験に供した試料は、表-3.1に示した川砂と粒度調整ロームである。試験方法は、BやCrの場合と同様であり、その条件を表-3.2に示した。Run 5 では、 Ca^{2+} イオンが 100mg/l共存する場合の砂層を通してのAsの破過特性を測定し、Run 6 では、 Ca^{2+} イオンが 100mg

/1共存する場合の調整ローム層を通してのAsの破過特性を測定した。また、Asの十分な破過が認められたRun 5 の後に、蒸留水を用いた脱離試験を実施した (Run 5')。さらに、As吸着に及ぼす共存Caの影響を把握するために、Run 7, 7' ではCaが共存しない場合の砂層を通してのAsの破過特性を測定し、Run 5, 5' と比較した。

b. カラム試験の結果

Run 5 のAsとCaの破過曲線を図-3.15 に示す。図中の一点鎖線はCaに対して式(3.2)を適用し、実線はAsに対して式(3.3)を適用したときの解析結果である。この図から、Caの K_a , D は、それぞれRun 1 やRun 3 と同一の 0.2ml/g , $2 \times 10^{-2}\text{cm}^2/\text{s}$ でフィッティングでき、Asの D はCaと同一値となったが、 K_a はCaよりも大きい 4ml/g となった。さらに、Crと同様に、 K_w を導入することによってAsの破過曲線のテーリング部分のよりよいフィッティングができた。

カラム試験でフィッティングされたAsの K_a を図-3.13 中に表示すると、図中の破線となる。この図から、この直線はバッチ試験における固液接触時間が30minのプロット群と概ね一致することがわかる。Run 5 の充填砂層を通しての溶液の平均滞留時間は、通水速度から約9minと算定されるが、Asの K_a から遅延効果を考慮すると、溶液中のAsの正味の平均滞留時間は約23min となり、バッチ試験における固液接触時間30min とほぼ一致する。このことから、バッチ試験の固液接触時間に相当するカラム試験の正味の平均滞留時間が、バッチ試験の固液接触時間と一致する場合には、両者のAs吸着量は一致すると考えられる。

Run 5' のAsとCaの脱離曲線を図-3.16 に示す。この脱離試験では、Run 5 における流出水量 $Q=1100\text{ml}$ で流入溶液を蒸留水に置換した。この図から、Caの脱離特性は、 K_a を吸着過程と同一の 0.2ml/g と設定することによって評価できることがわかる。すなわち、Caに対しては、吸着・脱離の過程によらず本実験の濃度範囲ではヘンリー式で表現できた。しかし、Asに対しては、 K_a を 4ml/g と設定するだけでは、脱離開始直後の流出濃度の急激な上昇は評価することはできなかった。これは、吸着過程で K_w という指標を用いて表現した破過曲線のテーリング部分を占める吸着成分が、脱離開始によって一挙に流出したためであると考えられる。

Run 6 のローム層を通してのAsとCaの破過曲線を図-3.17 に示す。図中の一点鎖線はCaに対して式(3.2)を適用し、実線はAsに対して式(3.3)を適用したときの解析結果である。この図から、Caの K_a , D は、それぞれRun 2 やRun 4 と同一の 10ml/g , $10^{-2}\text{cm}^2/\text{s}$ でフィッティングでき、Asの D はCaと同一値となったが、 K_a はCaよりも著しく大きい 2500ml/g となった。さらに、Crと同様に K_w を導入することによってAsの破過曲線のテーリング部分のよりよいフィッティングができた。ここで、 K_w はRun 5 の砂の場合よりも1オーダー程度大きく、Run 4 のCrの場合と同程度の値となった。

カラム試験でフィッティングされたRun 6 のAsの K_a を図-3.13 中に表示すると、図中の破線となる。この図から、この直線はバッチ試験における固液接触時間が1日および7日のプロット群を貫くことがわかる。Run 6 のローム層を通しての溶液の平均滞留時間は、通水速度から約3minと算定されるが、Asの K_a から遅延効果を考慮すると、溶液中のAsの

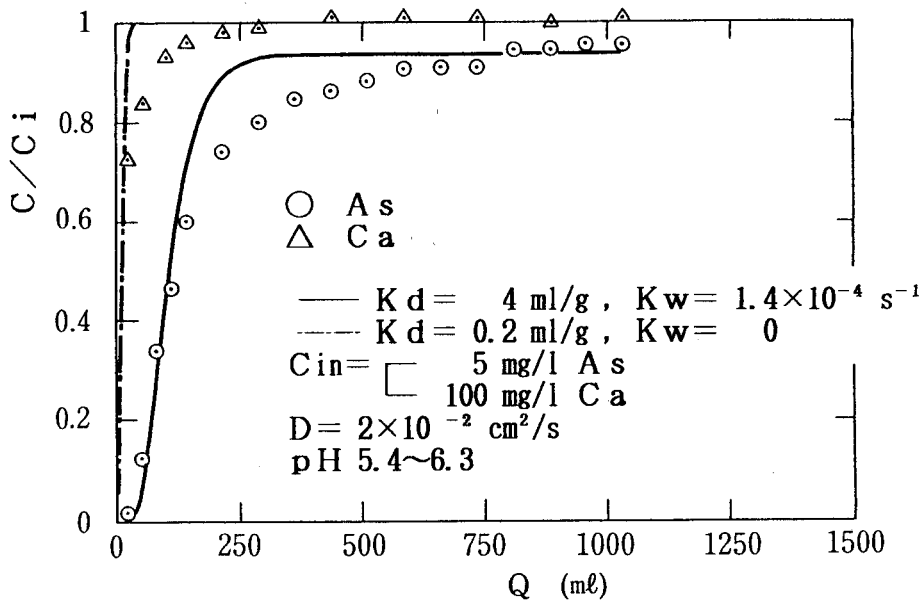


図-3. 15 砂層を通してのAs, Caの破過曲線 (Run 5)

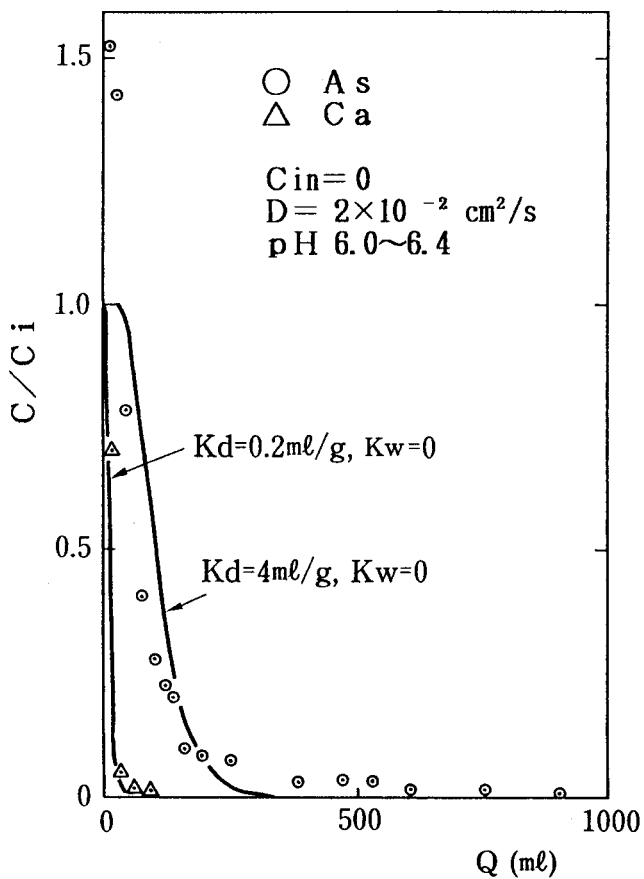


図-3. 16 砂層を通してのAs, Caの脱離曲線 (Run 5')

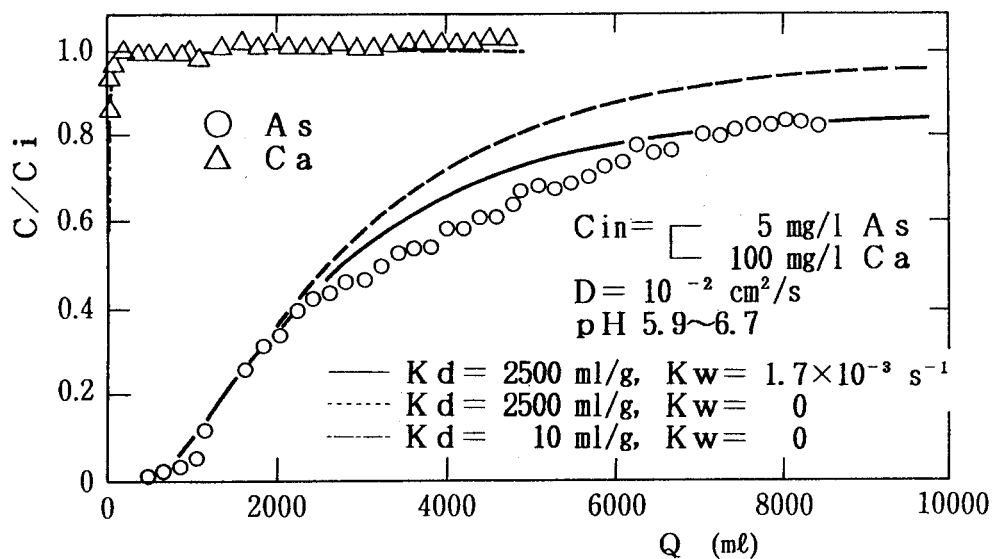


図-3. 17 ローム層を通してのAs, Caの破過曲線 (Run 6)

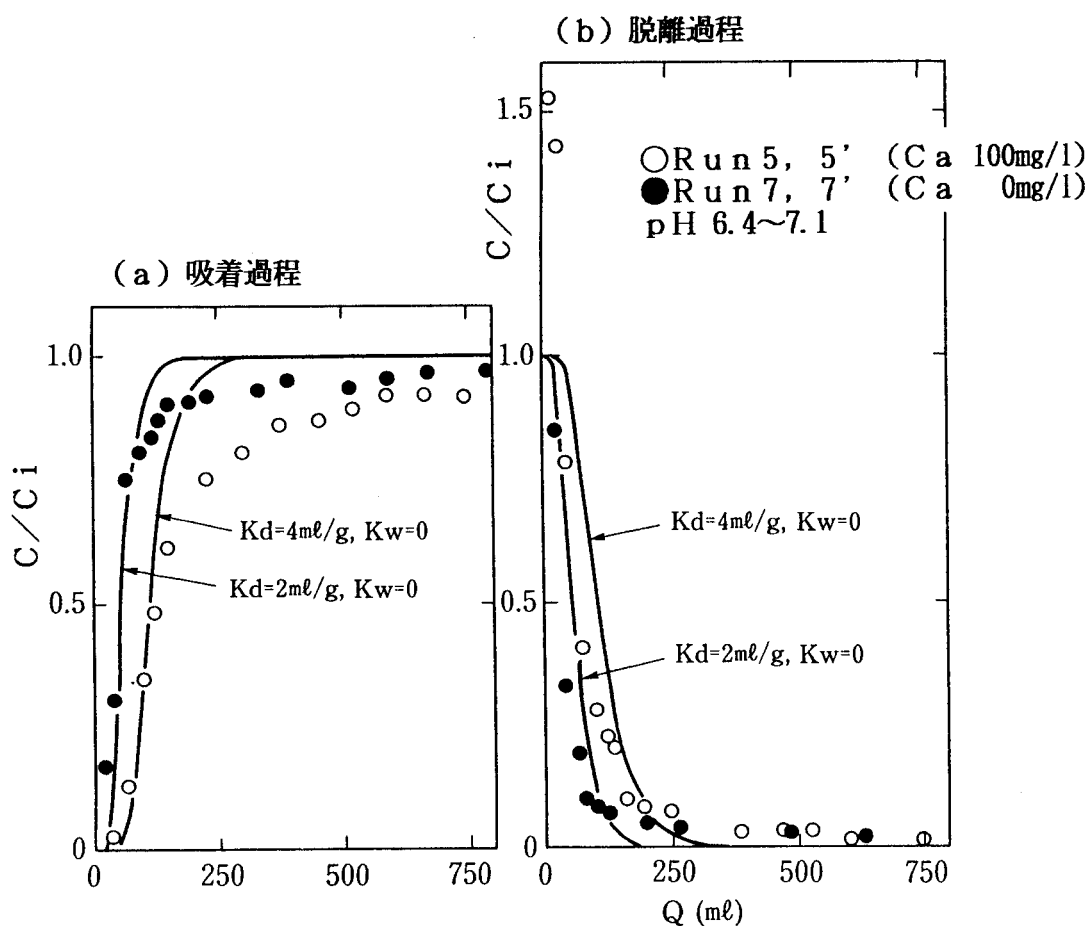


図-3. 18 As流出曲線に及ぼすCaの影響 (Run 5, 5' & Run 7, 7')

正味の平均滞留時間は約 4.8日となり、バッチ試験における固液接触時間とほぼ一致する。このことから、線形・非線形の吸着等温線の型式は異なるが、バッチ試験の固液接触時間に相当するカラム試験の正味の平均滞留時間が、バッチ試験の固液接触時間と一致する場合には、両者のAs吸着量は概ね一致すると考えられる。

Run 7 および7'として、Caが共存しない場合の砂層を通してのAsの吸着・脱離試験を行った。結果をRun 5 および5'と比較して図-3.18 に示す。図中の実線は、式(3.2)を適用したときの解析結果であり、Run 5 および5'では K_a を4 ml/gと設定し、Run 7 および7'では K_a を2 ml/gと設定した。この図から、Caが共存しないとAs吸着量は減少することがわかる。 K_a 値の変化から判断すると、Caが100mg/l共存する場合と共存しない場合とを比較すると、As吸着量は後者が半減することがわかる。また、Run 7, 7'においては、破過曲線の顕著なテーリングや脱離開始直後のAs濃度の急激な上昇は認められなかった。このことは、Caが共存しない場合は、Caが共存する場合に K_w というパラメータで表現された反応は起こらないことを示唆するものである。

図-3.19 には、Caが共存しない場合のバッチ試験による砂の吸着等温線を示す。ここで、固液接触時間は1日とした。図中の直線は、Run 7 および7'のカラム試験でフィッティングされた K_a 値に基づき描いた。この図から、Caが共存しない場合はバッチ試験とカラム試験との結果がよく一致することがわかる。この結果を踏まえると、図-3.13 に示されたCaが共存する場合のAsの吸着等温線において、バッチ試験結果とカラム試験結果とが一致しなかった理由が、共存Caに起因するといえる。従って、As吸着には、カラム試験における K_a で表現される可逆的な反応の他に、Ca共存下では、AsとCaとの間に生起する反応が作用することが予想される。また、AsとCaとの反応が吸着の時間依存性を示すことも推察される。

図-3.20 には、Caが共存しない場合のバッチ試験によるロームの吸着等温線を示す。ここで、固液接触時間は1日とした。この図から、砂同様に、ロームに対してもCaが共存しない場合のAsの K_a 値は、共存する場合の値よりも減少することがわかる。このことは、吸着剤の種類によらず、As吸着においては、Ca共存下では、AsとCaとの間に生起する反応が作用すると考えられる。

3. 3 大型ライシメータを用いた石炭灰層を含む多層地盤中の無機イオン種の吸着・移行

3. 2では、室内におけるバッチおよびカラム試験によって、B, Cr, Asの吸着特性を検討した。本節では、円筒型の大型容器(ライシメータ)の中に、石炭灰の陸上埋立処分地を模擬した石炭灰層を含む多層地盤を構築し、石炭灰に含まれる主要元素や微量元素の石炭灰層からの溶出とその溶出物質の下部層における吸着・移行に関する特性について実験的に検討した。ここでは、主要元素としてCaと SO_4 に着目し、微量元素としてB, Cr, Asに着目した。

2. 3で述べた実フィールドでの試験とは異なり、対象物質の移行・拡散範囲を限定す

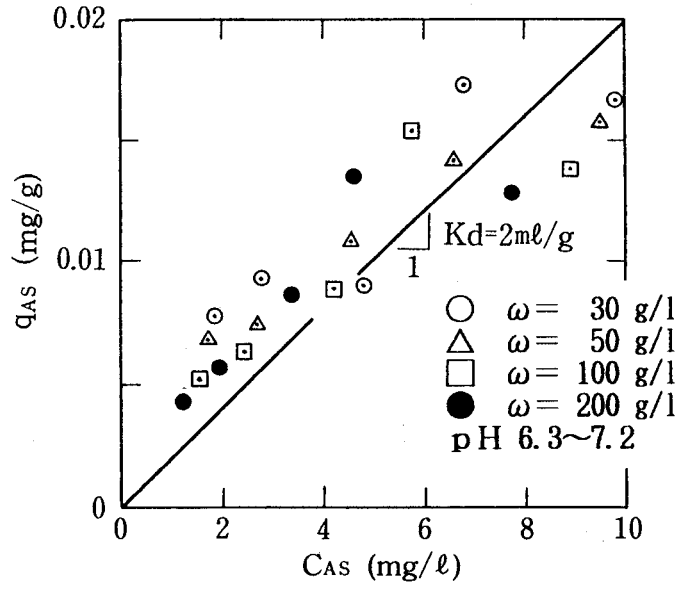


図-3. 19 Caが共存しない場合のAsの吸着等温線 (As・砂系)

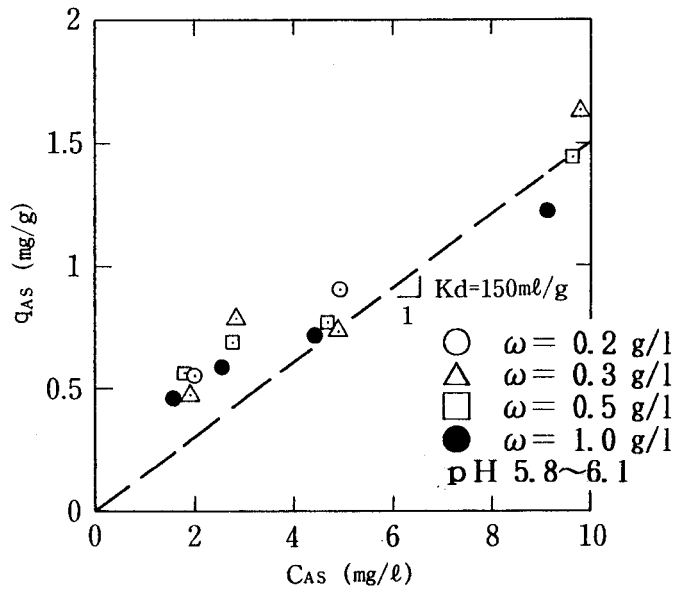


図-3. 20 Caが共存しない場合のAsの吸着等温線 (As・ローム系)

るような大型試験容器を使用する降雨浸透実験や溶質移行実験は、手間や費用の面で困難を伴うため、国内ではあまり実施されていないのが現状である。わずかに、地温、土壌水分量、地下水位の制御が可能なライシメータを用いた降雨浸透実験や肥料成分の溶脱実験が行われている程度である^{41) 42) 43)}。米国では、砂漠の中に内径1～2 m、深さ3～6 m程度の大型ライシメータ試験装置を設置し、鉛直1次元方向の不飽和層中の水分の移動や溶質としてのトリチウムの移行に関する実験を行ったり^{44) 45)}、森地内に完全な閉鎖系ではないが、深さ2 mに及ぶ土中の水分量および土中水の水質の観測が可能な装置を設置し、無機イオン種や有機物の移行挙動を追跡する実験を行ったりしている⁴⁶⁾。また、内径75cm、高さ150cmの大型円筒カラムを用いて、水分量の変化や主要陰イオン種の移行に関する室内試験の報告^{47) 48)}や、多層地盤を対象としたCl⁻イオンをトレーサとした室内カラム試験の報告⁴⁹⁾等もある。しかし、溶質のソースとなる層とそのシンクとなる層とが混在する系でのカラム試験はほとんど実施されていない。

本節では、大型ライシメータを用いて、溶質のソースとなる石炭灰層と溶質のシンクとなる土壌層とから構成される多層地盤を構築し、石炭灰層からの各種元素の溶出特性とその溶出元素の下部土壌層における吸着・移行特性を同時に検討した。これは、実際の石炭灰陸上埋立地における現象とも一致すると考えられる。

3.3.1 ライシメータ試験の概要

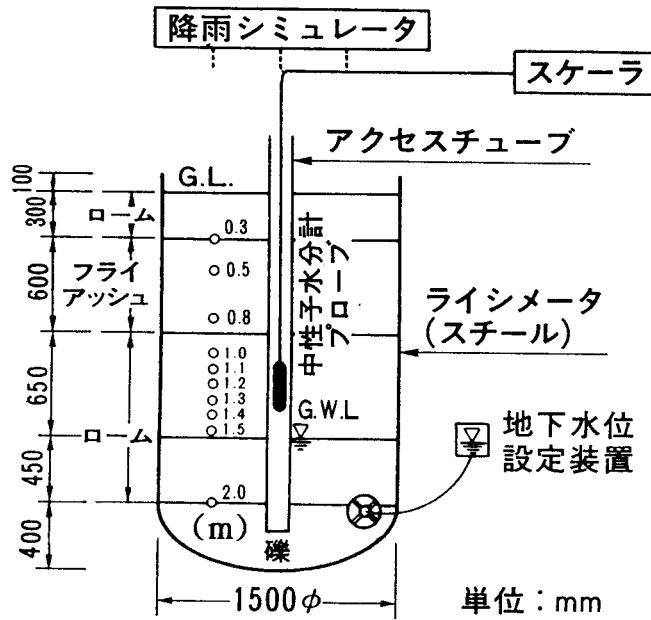
(1) 試験装置と充填試料

試験に用いたライシメータは、図-3.21に示すように内径1.5m、高さ2.5mの鋼製の円筒容器である。図に示すように、土中水分量を計測するために、挿入型中性子水分計用のアクセスチューブを設置するとともに、数深度においてテンシオメータを埋設した。また、間隙水の水質を分析するために、図に示す深度にポーラスカップを埋設し、真空ポンプを用いた減圧吸引を行うことによって、定期的な採水を可能とした。地下水位は、試験期間中変動しないように、流出口付近に設置した地下水位設定装置によって、カラム最深部から85cmの位置に固定した。

ライシメータに充填した試料は、表-3.3に示す物理的性状を有し、図-3.21に示すような構造で多層地盤を構築した。なお、表-3.3に示した関東ロームは、表-3.1に示した関東ロームと同一である。カラム最下層には礫を40cm厚に敷き、その上にロームを110cm厚で充填した(下部ローム層)。地下水位は、下部ローム層の中央付近に設定した。ソースとなる石炭灰層(ここでは粒径の細かなフライアッシュを使用)は、下部ローム層の上部60cm厚とし、最上部には覆土として30cm厚のローム(覆土ローム層)を充填した。本試験で使用したフライアッシュは豪州産の弱アルカリ灰で、表-3.4に化学組成等の化学的性状をロームのそれと比較して示した。表中には、参考のために表-3.1に示した川砂の化学組成等も示す。この表から、フライアッシュがロームや砂と大きく異なる成分は、モリブデン(Mo)、B、Asであり、Crの含有量はあまり変わらなかった。

(2) 降雨条件と充填試料の不飽和浸透特性

覆土ローム層に供給する降雨は、人工降雨装置(降雨シミュレータ)を用いて、我が国



○ サンプルング点

図-3. 21 ライシメータ試験装置

の年間降水量を考慮して25mm/週 (1304mm/y) の割合で、間欠的に水道水を供給した。これは、降雨装置の性能上、連続給水実験は困難であったからである。表-3.5に供給した水道水の性状を示す。降雨の供給パターンは、週に一度、降雨継続時間を3hとし、その時間内で25mmの降雨を与えた (降雨強度 8.3mm/h)。

覆土ローム層、フライアッシュ層、下部ローム層から構成される多層地盤中の不飽和浸透特性を評価するためには、事前にサクシオン圧 (圧力水頭) h と土中水分量 (体積含水率) θ との関係を表す水分特性曲線 (soil water characteristic curve) および不飽和透水係数 k と飽和透水係数 k_s との比である相対透水係数 k/k_s と土中水分量 θ との関係を求めることが必要である。これらを測定する方法には幾つかあるが^{50) 51)}、ここでは、直接ライシメータを土柱法のカラムとみなし $h-\theta$ 関係を、また、特定地点における散水に伴う水分量とサクシオン圧の経時変化を非定常的に測定し、その変化割合から次式に基づき $k-\theta$ 関係を測定した。なお、 k_s は別途変水位法によって測定した。

$$k(\theta) = \frac{\partial \theta / \partial t}{\partial (\partial h / \partial z - 1) / \partial z} \quad (3.5)$$

測定結果を図-3.22 に示す。図中には、式(3.6), (3.7) で表現される van-Genuchten式⁵²⁾ を適用した結果も示す。

$$S_e = \frac{1}{(1 + \ell |h|^n)^m} \quad (3.6)$$

$$k/k_s = S_e^{1/2} \cdot [1 - (1 - S_e^{1/m})^m] \quad (3.7)$$

表-3.3 ライシメータ試験に使用した試料の物理的性状

試料	比重 ρ (-)	間隙率 f (-)	飽和透水係数 k_s (cm/s)
フライアッシュ	2.23	0.55	3×10^{-4}
ローム	2.73	0.75	3×10^{-3}

表-3.4 ライシメータ試験に使用した試料の化学的性状

	フライアッシュ	ローム	川砂
pH (H ₂ O)	8.7	6.3	6.1
pH (KCl)	8.8	5.8	4.8
SiO ₂ (%)	65.5	30.5	64.7
Al (%)	12.3	10.3	6.69
Fe (%)	2.37	8.94	4.69
Ca (%)	1.77	0.23	1.93
Mg (%)	0.188	1.15	1.76
Na (%)	0.009	0.056	0.52
K (%)	0.314	0.67	2.07
Cl (%)	0.0075	<0.005	<0.005
S (%)	0.543	0.47	0.50
Cr (mg/kg)	85.0	63.6	33.2
Mo (mg/kg)	63.0	<2.0	7.0
B (mg/kg)	105	16.8	20.3
As (mg/kg)	131	5.9	3.9
水分量 (%)	15.1	—	—
強熱減量 (%)	2.3	—	—

表-3.5 実験に供した水道水の水質

As mg/l	Cr mg/l	B mg/l	Ca mg/l	Na mg/l	SO ₄ -S mg/l
N. D. †	N. D. †	0.1以下	16-26	14-24	9-15

†N. D. : As < 0.0005 mg/l, Cr < 0.003 mg/l

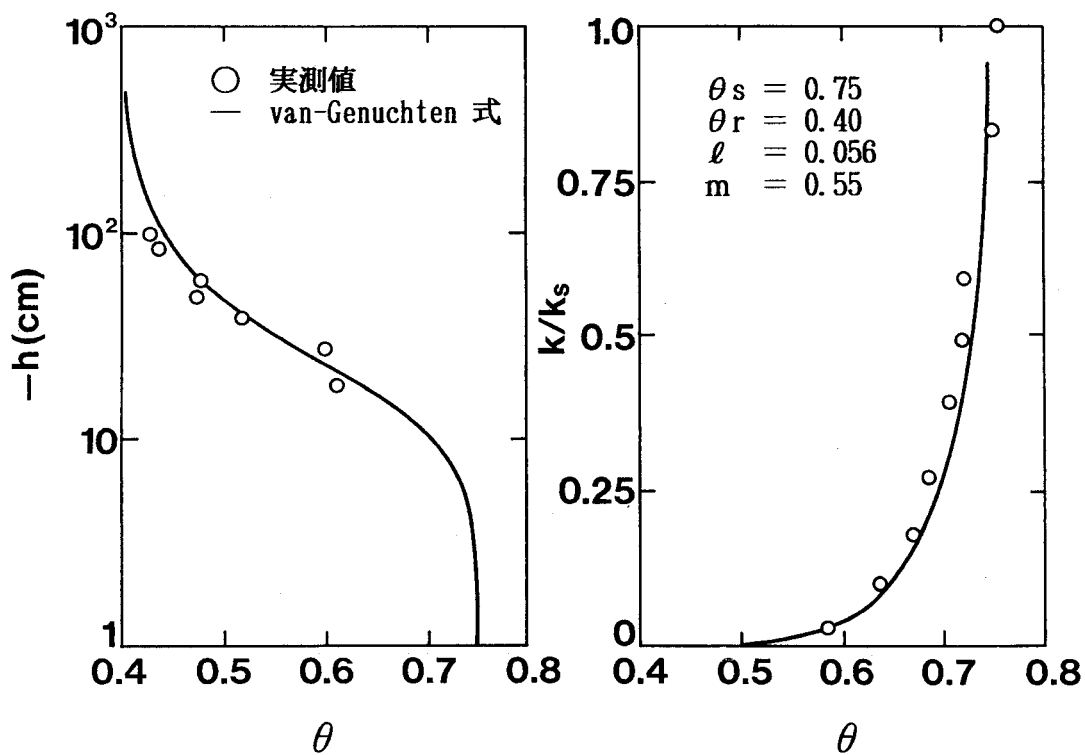


図-3. 22 (a) ロームの $h-\theta$, $k/k_s - \theta$ の関係

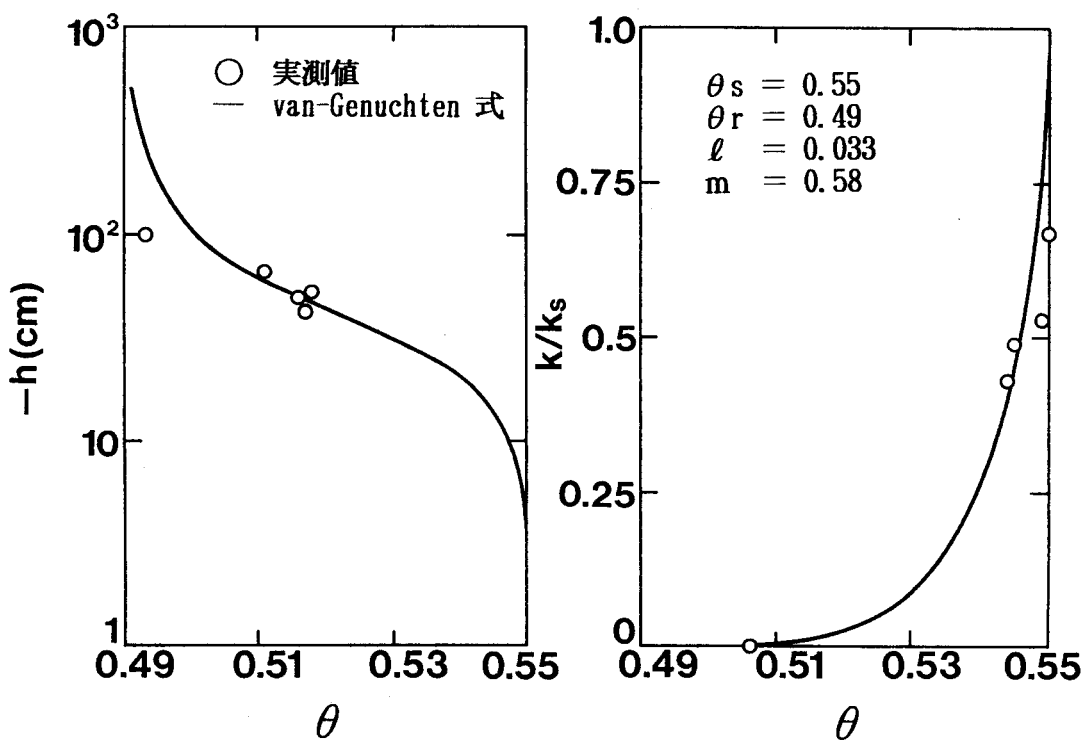


図-3. 22 (b) フライアッシュの $h-\theta$, $k/k_s - \theta$ の関係

$$\text{ただし, } S_e = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r)$$

$$m = 1 - l/n$$

ここに, S_e : 有効飽和度 [-], θ_r : 最小容水量 [-], θ_s : 最大容水量 [-],
 l, m, n : 定数

一般に, van-Genuchten式は砂質土に対しては有効であるが, 粘性土に対してはあまり有効ではないと指摘されている⁵³⁾。しかし, ここで使用したロームとフライアッシュの両方に対しては van-Genuchten式が適用できることがわかる。西垣ら^{54) 55)}は, van-Genuchten 式を含めた数種の $h - \theta, k - \theta$ 関係式を用いて様々な土壌への適用性を検討しているが, ここでは, 同一のパラメータで $h - \theta$ と $k - \theta$ の関係を表現できる van-Genuchten 式を採用した。フライアッシュの場合, 図-3.22 から, 水分量のわずかな差で h や k が急激に変化することもわかる。

3.3.2 ライシメータ試験における水分流動・溶質移行解析手法

覆土ローム層, フライアッシュ層, 下部ローム層の3層から構成される地盤中の1次元飽和・不飽和水分流動解析には, 有限要素法に基づく解析モデル (FEGMコード)⁵⁶⁾ を用いた。支配方程式を次式に示す。

$$\frac{d\theta}{dh} \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial}{\partial z} (h+z) \right) \quad (3.8)$$

ここに, z : 位置水頭 [L]

フライアッシュ層からの各種元素の溶出, およびそれに引続く下部ローム層中の溶出元素の移行を評価するための1次元溶質移行解析には, 有限要素法に基づく解析モデル (FERMコード)⁵⁶⁾ を用いた。支配方程式を次式に示す。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C) + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (VC)$$

$$= \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - K_w \cdot \theta \cdot C - K_s \cdot \rho_b \cdot q \quad (3.9)$$

ここに, K_s : 固相から除去される速度定数 [T⁻¹]

3.3.3 ライシメータ試験の結果

(1) フライアッシュ層を含む多層地盤中の水分流動

週に一度の間欠的な降雨に伴う各層の水分量の変化を図-3.23 に示す。ここで, z 座標は, 下部ローム層底部を $z=0$ とした上方向の座標とし, 図中に示す z 座標値は, 覆土ローム層, フライアッシュ層, 下部ローム層の各層のほぼ中央部である。水分量の測定は挿入型中性子水分計を用い, 降雨終了後1日目, 4日目, 7日目に行った。なお, 降雨終了後7日目は次の降雨の直前に相当する。また, 便宜上横軸の時間は, 後述する解析結果と比較するために, 対象降雨の開始時間を $t=7$ 日とした。この図から, 降雨に伴って覆土ローム層中の水分量の変化は若干認められるが, フライアッシュ層や下部ローム層中の水分量はほとんど変化しないことがわかる。このような傾向は, テンシオメータによるサク

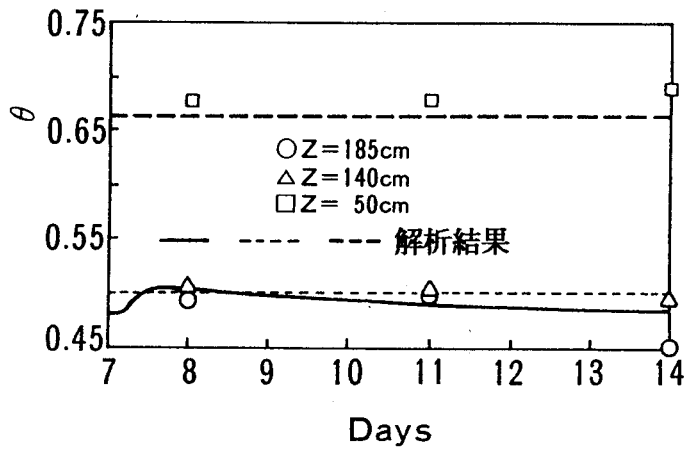


図-3. 23 水分量変化に関する実測値と解析結果との比較

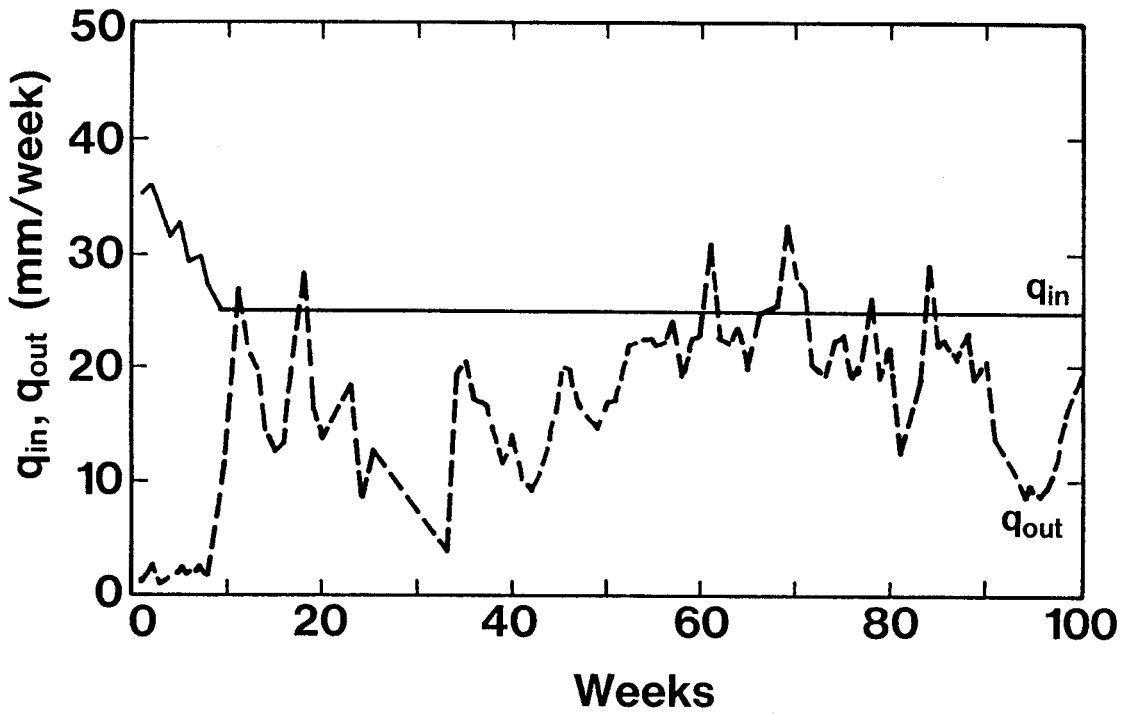


図-3. 24 ライシメータ試験の供給水量と流出水量の経時変化

ション圧の測定からも確認されている⁵⁷⁾。

図-3.24 は、試験期間中の供給水量（降雨量） q_{in} と流出水量（正味の浸透量） q_{out} の経時変化を示す。この図から、試験開始から8～9週間は充填試料の初期含水量が小さかったために、流出水量は1～2 mm/週程度と小さくなったが、10週目以降は10～30mm/週に増加し、かなりの変動を示した。この変動は、ライシメータ装置の置かれた気温、湿度等の気象条件の変化に起因すると考えられる。しかし、10週目以降の流出水量の平均値は18.7mm/週と計算され、この値が正味の浸透速度に対応することになる。供給水量25mm/週と平均流出水量18.7mm/週との差である6.3mm/週は、表面流出量が試験期間中認められなかったことから、蒸発量に相当すると考えられる。すなわち、本試験条件下では、供給水量の約25%が蒸発し、残りの約75%が降下浸透することになる。

上述した試験結果を踏まえ、式(3.6)、(3.7)、(3.8)を用いて多層地盤中の水分流動解析を行った。解析では、定常解析と定常解析結果を初期条件とした非定常解析の両方を以下の境界条件を用いて実施した。

$$\begin{aligned} \text{〔定常流動解析〕} \quad & t > 0, z = 0 \quad \text{で} \quad h = 45 \text{ cm} \\ & t > 0, z = 200\text{cm} \quad \text{で} \quad Q_{in} = 18.7 \text{ mm/週} \\ \text{〔非定常流動解析〕} \quad & t > 0, z = 0 \quad \text{で} \quad h = 45 \text{ cm} \\ & 0 < t \leq 3 \text{ hrs}, z = 200\text{cm} \quad \text{で} \quad Q_{in} = 6.23 \text{ mm/h} \\ & 3 \text{ hrs} < t \leq 7 \text{ days}, z = 200\text{cm} \quad \text{で} \quad Q_{in} = 0 \text{ mm/h} \\ & 7 \text{ days} < t \leq 7 \text{ days } 3 \text{ hrs}, z = 200\text{cm} \quad \text{で} \quad Q_{in} = 6.23 \text{ mm/h} \\ & 7 \text{ days } 3 \text{ hrs} < t \leq 14\text{days}, z = 200\text{cm} \quad \text{で} \quad Q_{in} = 0 \text{ mm/h} \\ & \dots \end{aligned}$$

ここに、 Q_{in} ：降雨フラックス〔 $L T^{-1}$ 〕

解析上の降雨条件としては、定常流動解析では平均浸透速度（18.7mm/週=0.11mm/h）に相当する降雨量を連続的に与えたが、非定常流動解析では降雨期間中に対してだけ正味の浸透水量に対する降雨強度（18.7mm/3h=6.23mm/h）を与え、降雨終了後は浸透水量をゼロとし、これを繰り返した。このような非定常流動解析における降雨条件はライシメータ試験条件を模擬したものである。

図-3.25(a)には、ライシメータ内の水分量およびサクション圧の鉛直分布に関する定常流動解析結果を示す。また、図-3.25(b)には、定常流動解析結果を初期条件とした降雨終了後3hから次の降雨直前の7日目までの非定常流動解析結果とその後の7日間すなわち7日から14日までの非定常流動解析結果を示す。さらに、その後の7日間の解析も実施したが、図-3.25(b)における7～14日の結果と同様の結果が得られた。これらの図から、非定常流動解析においては、フライアッシュ層や下部ローム層中の水分量は深度によって異なるが、時間的に変化せず、定常流動解析結果と同一値を示した。一方、覆土ローム層では、定常流動解析においては、深度に依存しない一定の水分量を示すが、非定常流動解析においては、降雨に伴い土中水が降下浸透する様子がわかる。すなわち、降雨に伴う水分量変化は覆土ローム層内にだけ現れ、フライアッシュ層や下部ローム層では水分量変化は

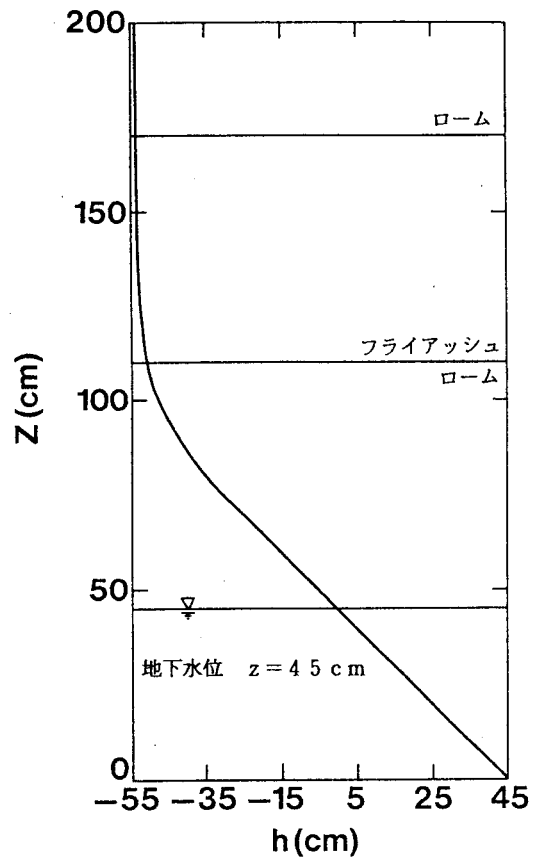
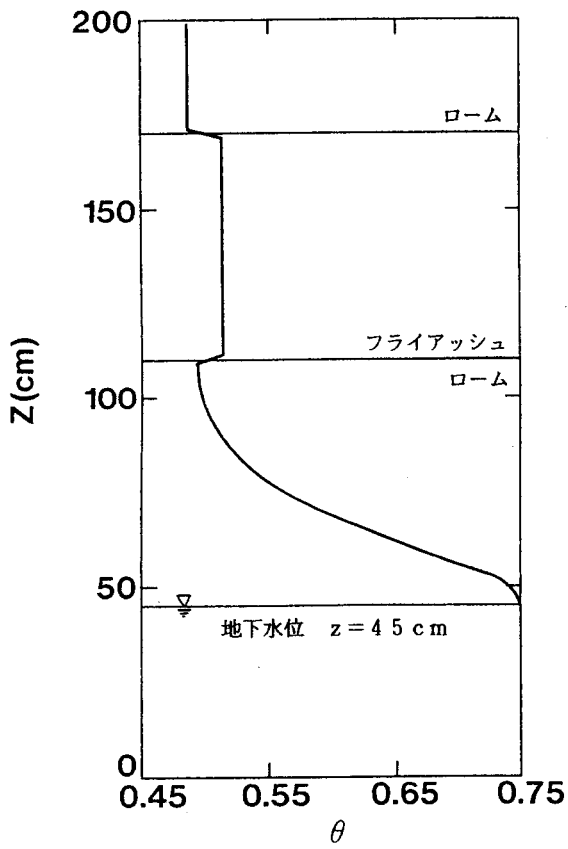


図-3. 25 (a) 定常流動解析結果

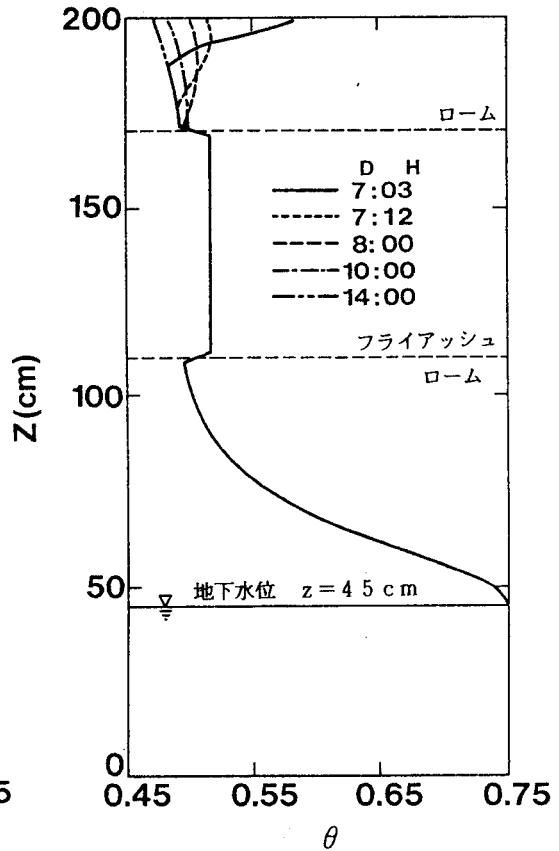
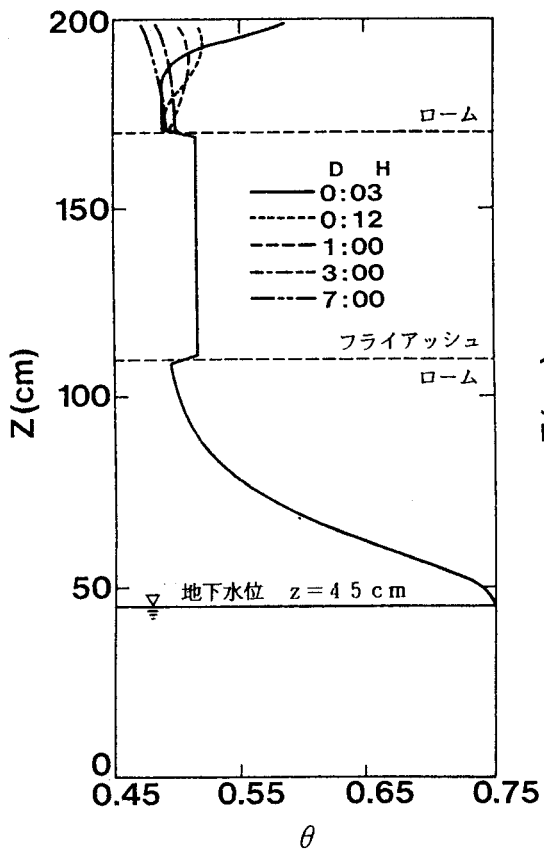


図-3. 25 (b) 非定常流動解析結果

ほとんど認められなかった。また、図-3.25(b)に示す2図を比較することによって、定常流動解析結果を初期条件とする場合と非定常な降雨を一度経験した7日目の非定常流動解析結果を初期条件とする場合とでは、覆土ローム層内の水分分布にわずかな相違が認められるものの、どちらの場合も不連続の降雨によって水分量の分布が周期的に変化し、その周期が降雨パターンに対応する7日間となることがわかる。

図-3.23には水分量測定深度における非定常流動解析結果を示した。この図からも、不連続な降雨に伴う水分量変化は、覆土ローム層中央の $z = 185\text{cm}$ の位置でだけ認められ、フライアッシュ層中央の $z = 140\text{cm}$ や下部ローム層中の $z = 60\text{cm}$ の位置では、降雨の有無に係わらず水分量が経時的に変化しないことがわかる。また、実測値と解析結果とも概ね一致し、本解析によって、フライアッシュ層を含む多層地盤中の飽和・不飽和浸透現象を評価できると考えられる。

(2) フライアッシュからの各種元素の溶出

(1) では降雨の降下浸透について検討したが、ここでは、降下浸透した水分がフライアッシュと接触し、フライアッシュに含まれる成分が溶出する現象について検討した。対象としたフライアッシュ中の成分は、主要成分としてCa、 SO_4 および微量成分としてB、Cr、Asを選択し、それら元素のフライアッシュ層における間隙水中濃度の経時変化を分析した。同時に、降雨である水道水中の主要元素の一つであるNaとpHの測定も行った。なお、元素分析は、Naに対しては原子吸光光度法、Na以外の元素に対してはICPを適用した。

図-3.26は、フライアッシュ中の主要な陽イオン成分であるCaの間隙水中濃度変化を示す。図中には、フライアッシュ層中の2深度($z = 150\text{cm}$, 120cm)で採水した間隙水の分析結果を示す。この図から、試験開始初期は深度に係わらず間隙水中のCa濃度はほぼ 580mg/l となったが、上部に位置する $z = 150\text{cm}$ において試験開始100日目付近、 $z = 120\text{cm}$ において試験開始240日目付近からCa濃度が急激に低下し、その後供給水である水道水中のCa濃度に漸近することがわかる。このことは、フライアッシュ層からのCaの溶出パターンとして、初期間隙水中濃度すなわち溶出濃度は深度方向に対しては一定であり、その溶出濃度が持続する時間(溶出継続時間)がフライアッシュ層自体の深度とともに増加することを示す。また、図-3.27にフライアッシュ中の主要な陰イオン成分である SO_4 の間隙水中濃度変化を示す。採水位置はCaの場合と同一である。この図から、 SO_4 のフライアッシュ層からの溶出パターンはCaのそれと類似し、試験開始初期の溶出濃度は深度方向に対して一定となり、その溶出継続時間はフライアッシュ層自体の深度とともに増加することがわかる。ここで、 $\text{SO}_4\text{-S}$ の溶出濃度は $500\sim 600\text{mg/l}$ となり、溶出濃度が低下する時期はCaの結果と一致した。EPRIの研究によれば、フライアッシュからの各種元素の溶出機構は難溶性無機塩の溶解・沈殿反応に起因することが指摘されているが^{(58)~(61)}、図-3.26および図-3.27から、Caや SO_4 の溶出濃度が一定であるので、この濃度がある難溶性無機塩の溶解度積で制限されていると考え、EPRIの指摘を裏づける結果となる。

フライアッシュ層中の間隙水のpH変化を図-3.28に示す。この図から、2年以上に渡る試験期間中、pHは8程度の一定値を示した。この結果は、充填したフライアッシュが弱ア

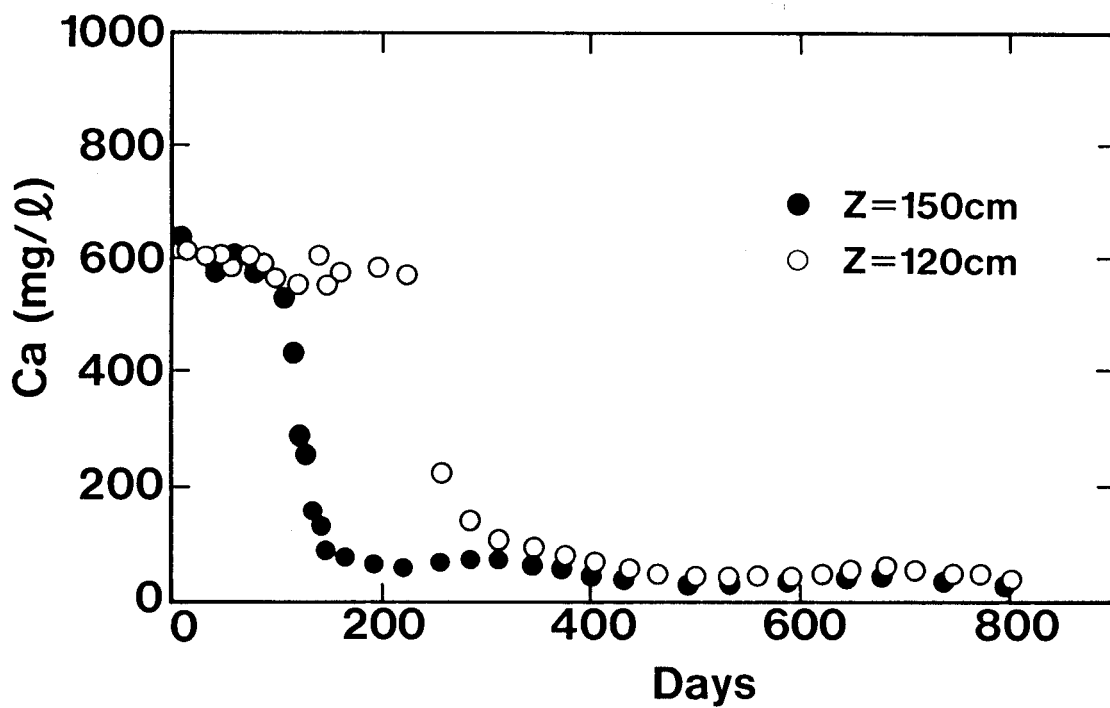


図-3. 26 フライアッシュ層における間隙水中Ca濃度変化

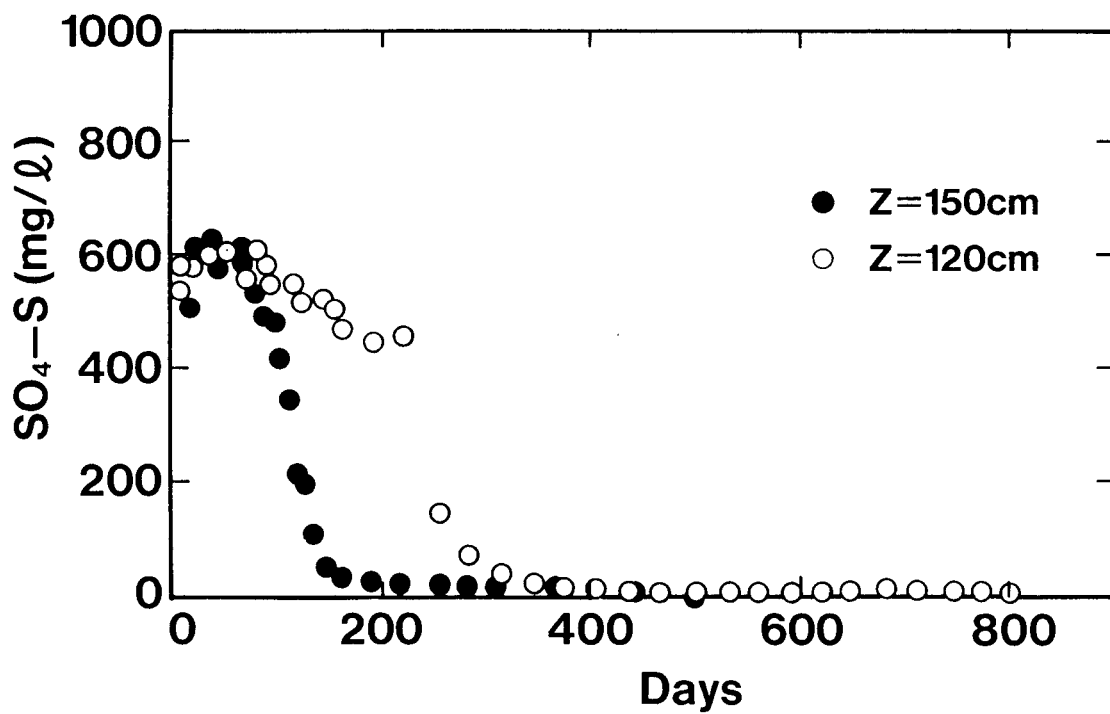


図-3. 27 フライアッシュ層における間隙水中SO₄-S濃度変化

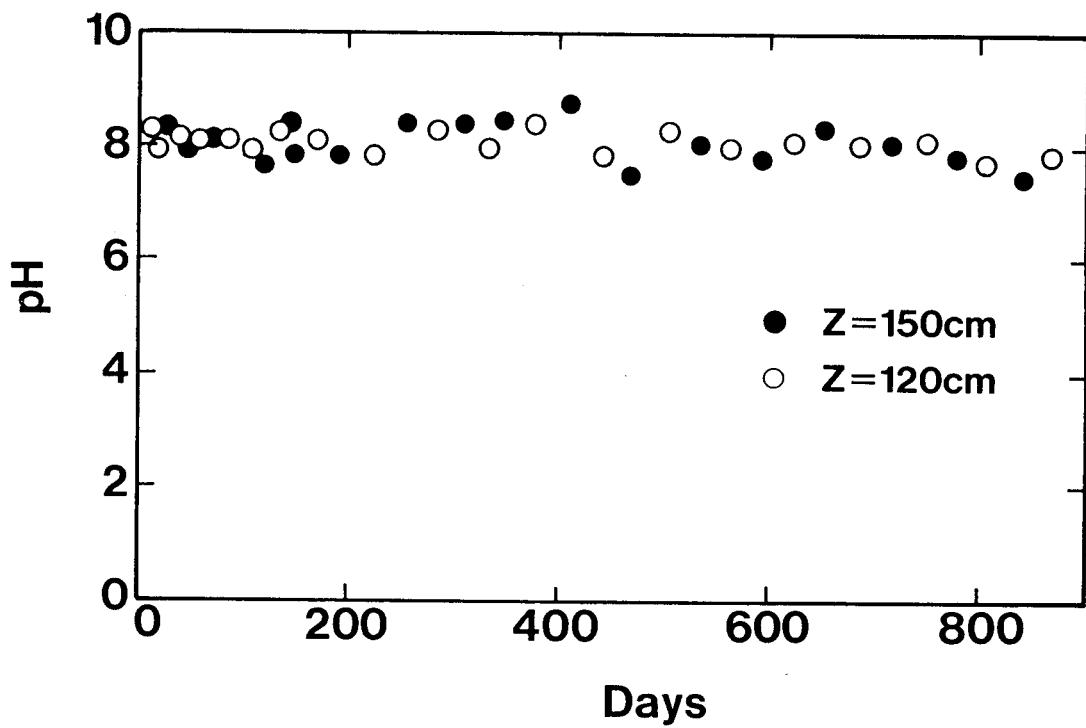


図-3. 28 フライアッシュ層における間隙水 pH の変化

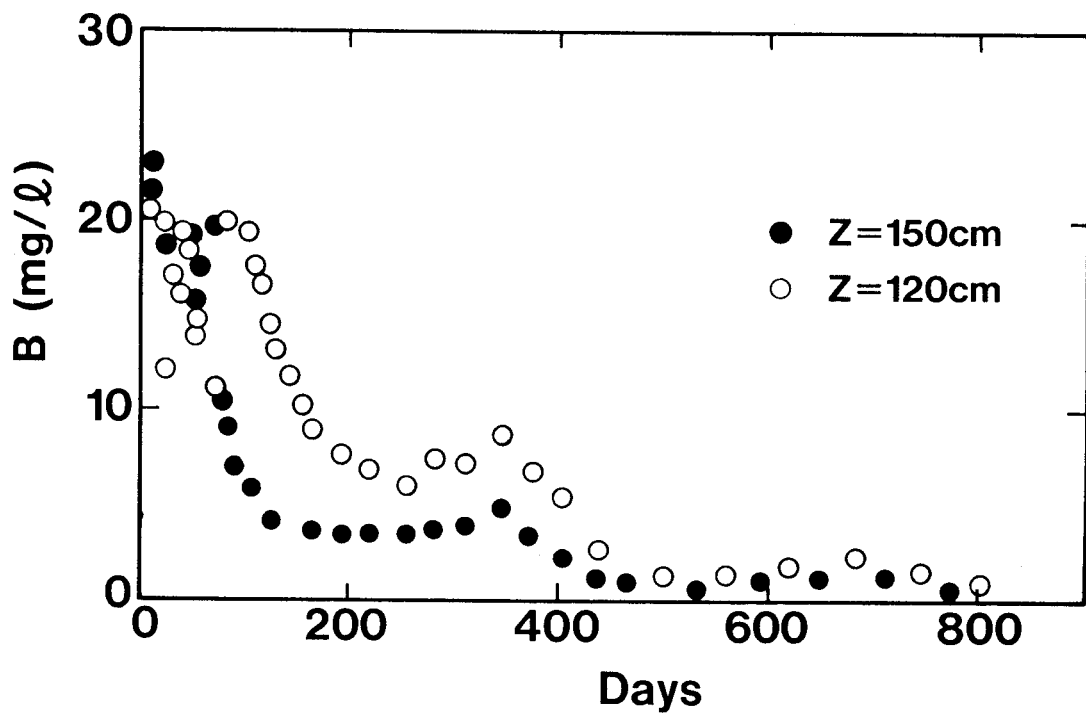


図-3. 29 フライアッシュ層における間隙水中 B 濃度変化

ルカリ性であったことと整合する。

微量成分であるBのフライアッシュ層における間隙水中濃度の経時変化を図-3.29に示す。この図から、フライアッシュ層からのBの溶出は、試験開始初期は深度に係わらず間隙水中のB濃度はほぼ20mg/lとなり、その後、上部に位置する $z = 150\text{cm}$ 、次いでその下部に位置する $z = 120\text{cm}$ において濃度が急激に低下し、そしてゼロに漸近することがわかる。これは、主要成分であるCaや SO_4 の溶出とほぼ同様な特徴である。ただし、Caや SO_4 と比較すると、Bの溶出濃度は1オード小さい約20mg/lとなり、また、溶出継続時間も $z = 150\text{cm}$ で70日程度、 $z = 120\text{cm}$ で100～150日程度と減少した。

フライアッシュ層における間隙水中Cr濃度の経時変化を図-3.30に示す。この図から、Crの溶出濃度はおよそ1mg/lと判断されるが、Ca、 SO_4 、Bとは異なり $z = 120\text{cm}$ において試験初期に溶出濃度は比較的lowく、徐々にその濃度が増加した。このことは、Cr溶出には溶出速度の影響が発現することを示す。Crの溶出継続時間は、 $z = 150\text{cm}$ でおよそ50日、 $z = 120\text{cm}$ でおよそ100日となり、Bよりもさらに減少した。

フライアッシュ層における間隙水中As濃度の経時変化を図-3.31に示す。試験初期の間隙水濃度は200～300 $\mu\text{g/l}$ であったが、 $z = 150\text{cm}$ では100日目以降、 $z = 120\text{cm}$ では200日目以降から徐々に濃度が増加することが認められ、試験開始から2年以上経過しても濃度が上昇し続けている。このAs濃度が増加し始める時期は、間隙水中のCa濃度が減少し始める時期と一致した。この理由として、3.2のバッチあるいはカラム試験で明らかになったように、砂やロームによるAs吸着量が共存Ca濃度とともに増加する点を踏まえると、フライアッシュに対しても、間隙水中のCa濃度が高い試験初期においては、フライアッシュのAs吸着量が大きいのでAs溶出濃度が低く、間隙水中のCa濃度が低下した段階で、フライアッシュのAs吸着量が減少し、溶出濃度が増加するためであると考えられる。従って、Asの溶出特性を評価する場合、先ず主要成分であるCaの溶出特性を評価することが必要であると考えられる。

供給水である水道水中の主要成分の一つであるNaのフライアッシュ層中の間隙水濃度の変化を図-3.32に示す。試験初期は5～10mg/l程度の値を示すが、その後徐々に濃度が増加する傾向が認められる。

フライアッシュからの各種元素の溶出現象を評価するモデルには、式(3.9)中に新たにソース項を加える方法と式(3.9)の左辺第2項の吸着項を利用する方法とがある。ここでは、溶出挙動が複雑なAsを除いた主要成分のCa、 SO_4 と微量成分のB、Crに対して、これらのモデルの適用性を検討した。

3.2のカラム試験によれば、B、Cr、Asと共存するCaが砂やローム層中を移行する挙動はヘンリー式で表現できたことから、Caの溶出モデルとして式(3.1)を用いた。すなわち、フライアッシュからのCa溶出現象に対して、式(3.9)に式(3.1)を代入し、さらに、 K_w と K_d をゼロと設定した評価式を適用した。そして、実測値に一致するようにフライアッシュ層の K_d と次式で表現される α_L の2パラメータをフィッティングした。

$$D = \alpha_L \cdot V / \theta \quad (3.10)$$

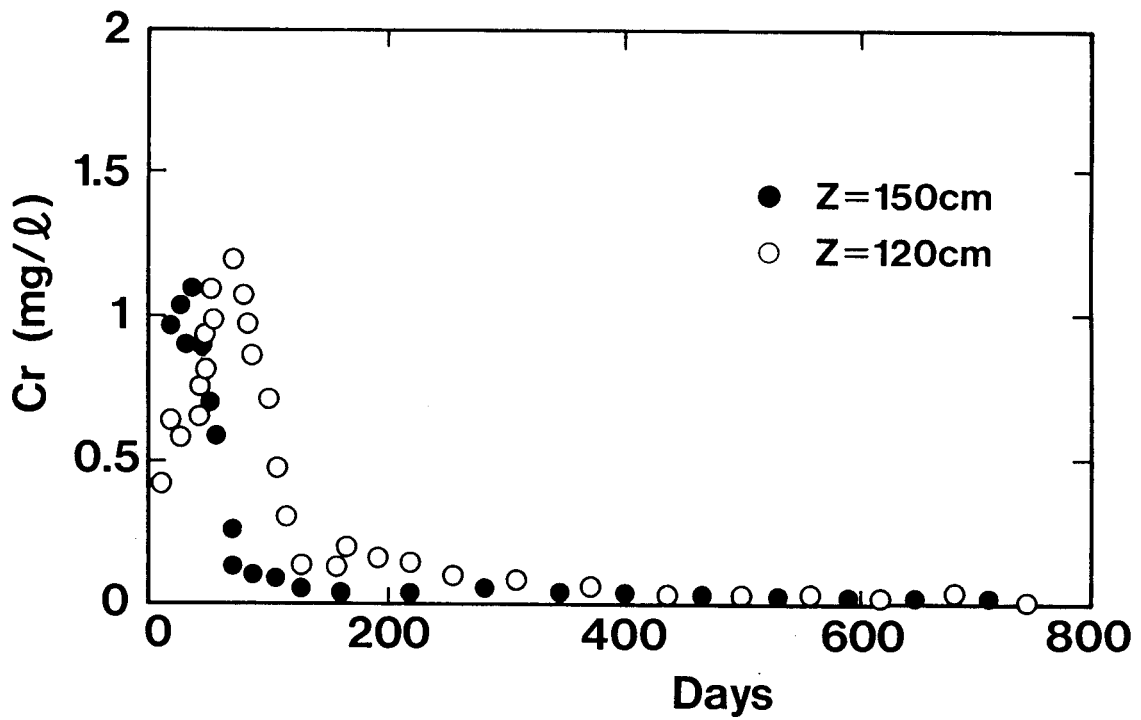


図-3. 30 フライアッシュ層における間隙水中Cr濃度変化

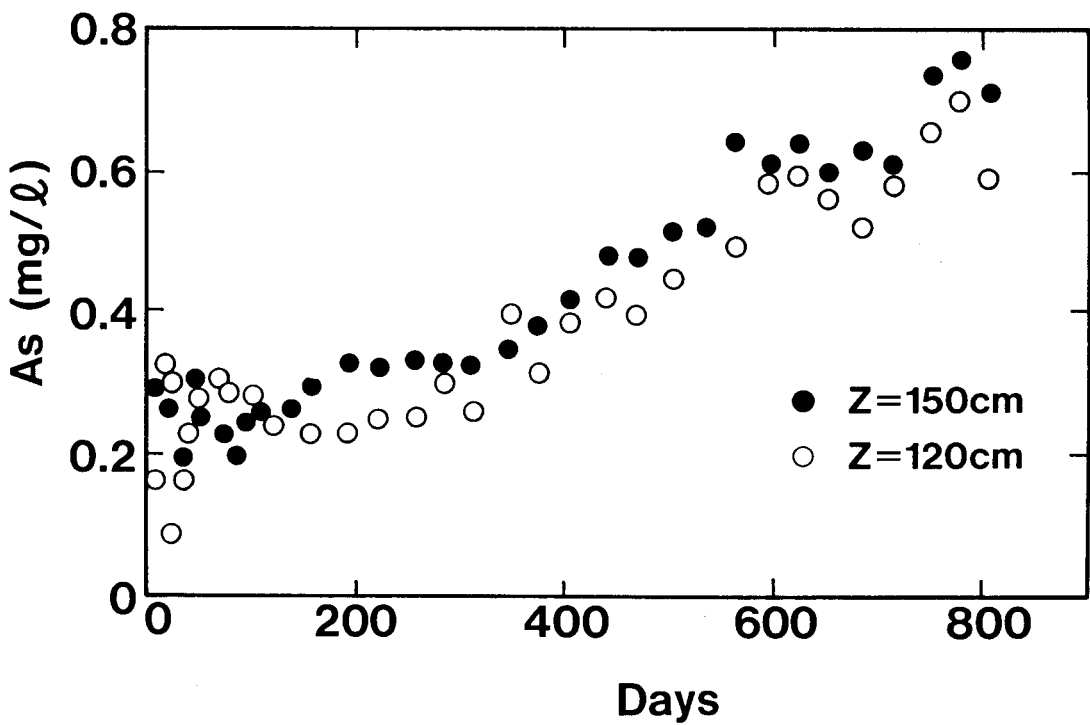


図-3. 31 フライアッシュ層における間隙水中As濃度変化

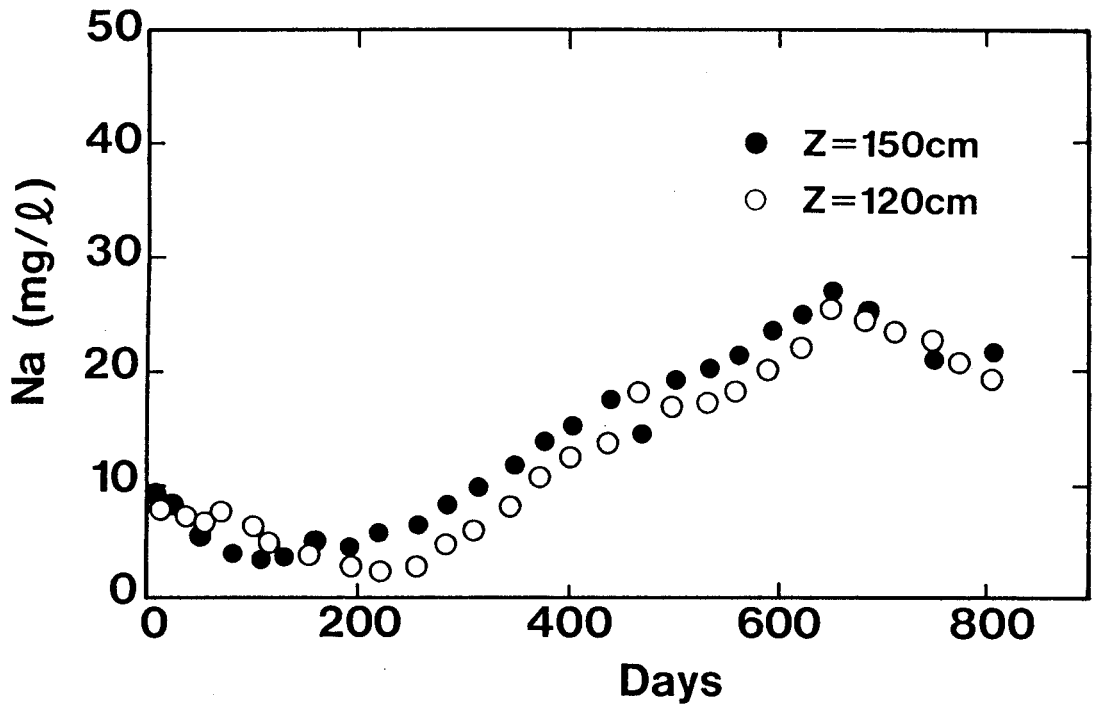


図-3.32 フライアッシュ層における間隙水中Na濃度変化

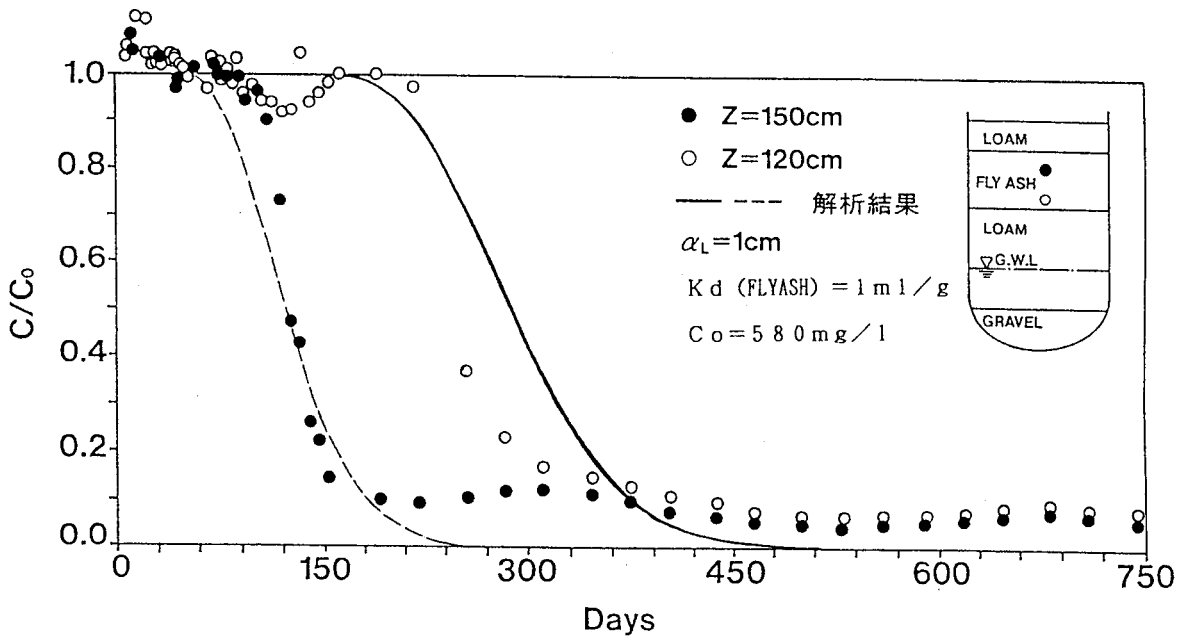


図-3.33 フライアッシュ層中のCa濃度変化に関する解析結果と実測値との比較

ここに、 α_L : 縦方向分散性定数 (分散長, 分散能とも呼ばれる) [L]

初期および境界条件は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \text{〔初期条件〕} \quad t = 0, \quad & 0 \leq z \leq 110\text{cm (下部ローム層)} \quad \text{で} \quad C = 0 \\ & 110\text{cm} < z \leq 170\text{cm (フライアッシュ層)} \quad \text{で} \quad C = C_0 \\ & 170\text{cm} < z \leq 200\text{cm (覆土ローム層)} \quad \text{で} \quad C = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{〔境界条件〕} \quad t > 0, \quad z = 0 \quad \text{で} \quad \partial C / \partial z = 0 \\ z = 200\text{cm} \quad \text{で} \quad C = 0 \end{aligned}$$

供給水として使用した水道水中に、表-3.5に示したように、Caを約20mg/lを含んでいるが、溶出濃度である C_0 の3%程度であるため、降雨中のCa濃度はゼロとして解析した。また、 θ と V は定常流動解析結果を用い、 ρ_b は試験条件に基づき設定した。

解析結果を実測値とともに図-3.33に示す。この図で、Caの K_d は1ml/g、 α_L は1cmとフィッティングされた。 α_L は、後述する下部ローム層におけるCa濃度変化や他の成分の濃度変化からも同様な値をフィッティングすることができた。 K_d が仮にゼロであれば、初期条件で与えられるフライアッシュ層中のCaは一度降雨で置換されると、直ちに濃度が低下する。しかし、 $K_d = 1\text{ml/g}$ とフィッティングされたため、ソースであるフライアッシュ層においても遅延効果を見込むことができる。次式を用いて遅延係数 R_f を算出すると、

$$R_f = 1 + \rho_b \cdot K_d / \theta \quad (3.11)$$

約2となる。この数値は、フライアッシュ層の間隙水が2回置き換わるまでCaが溶出し続けることを意味する。そのため、フライアッシュの K_d 値は溶出継続時間を推定する上で重要なパラメータとなることがわかる。

図-3.33において、試験初期では解析結果と実測値とが一致することから、フライアッシュ層からのCa溶出は、砂やロームによる吸着現象同様ヘンリー式で表現できることがわかる。その場合のパラメータは、比例定数である K_d と溶出濃度 C_0 であり、 K_d は溶出継続時間を、 C_0 は最大溶出濃度を表現する。

一方、陰イオンの主成分である SO_4 はCaと同様な溶出特性を示したため、Caと同じヘンリー式を適用できることがわかる。その際、 SO_4 とCaとを比較すると、溶出継続時間が同一で溶出濃度が異なったので、フライアッシュ層中の SO_4 の K_d は1ml/g、 C_0 は550mg/lと設定することによって、解析結果を実測値にフィッティングすることができた。

フライアッシュ中の微量成分であるBの溶出は、図-3.29から試験初期では若干の濃度変動が認められ、Caよりも明確な一定の最大溶出濃度を示さなかった。そこで、砂やロームのB吸着モデルと同様なヘンリー式を溶出モデルとして適用する場合と佐藤⁶²⁾が提案している2成分溶出モデルを適用する場合の2通りの方法でBの溶出現象を評価した。

Bの溶出モデルにヘンリー式を適用した場合のフライアッシュ層における濃度変化を図-3.34に示す。ここで、Bの溶出濃度は20mg/l、フライアッシュの K_d はゼロ、ロームの K_d は40ml/g、 α_L は1cmとした。この図から、試験初期のB濃度の変動部分を除いて概ね解析結果と実測値とが一致することがわかる。また、図中の350日付近に、B濃度が再

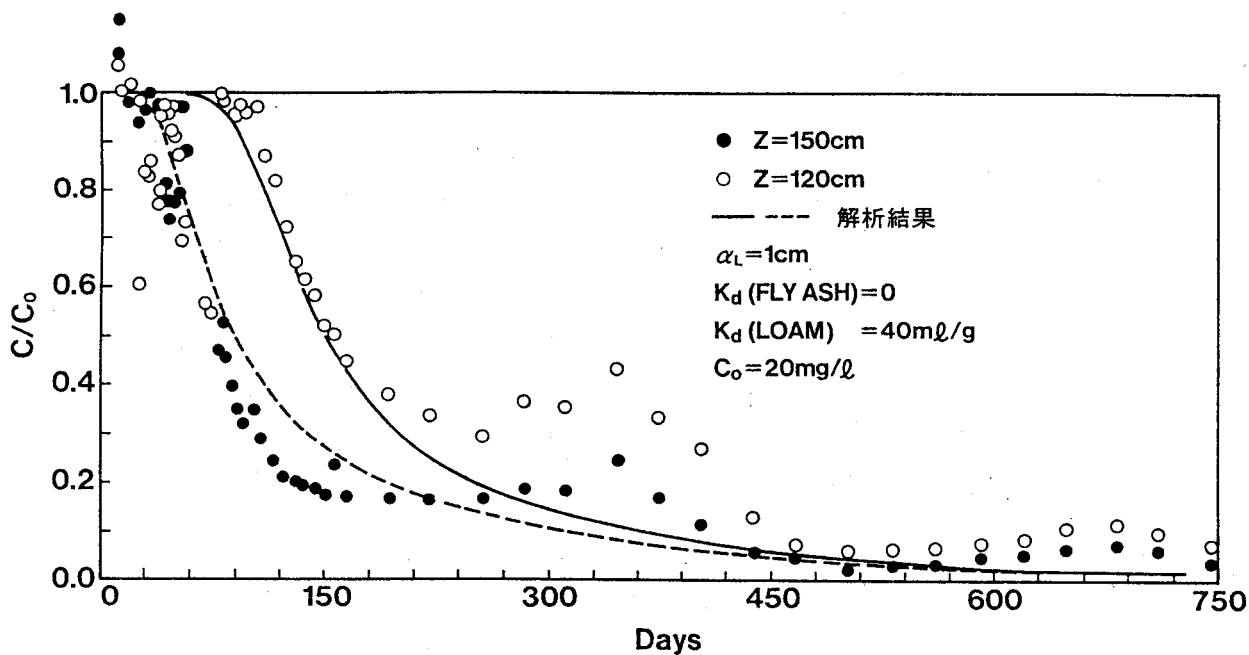


図-3. 34 フライアッシュ層中のB濃度変化に関するヘンリー型溶出モデルの適用

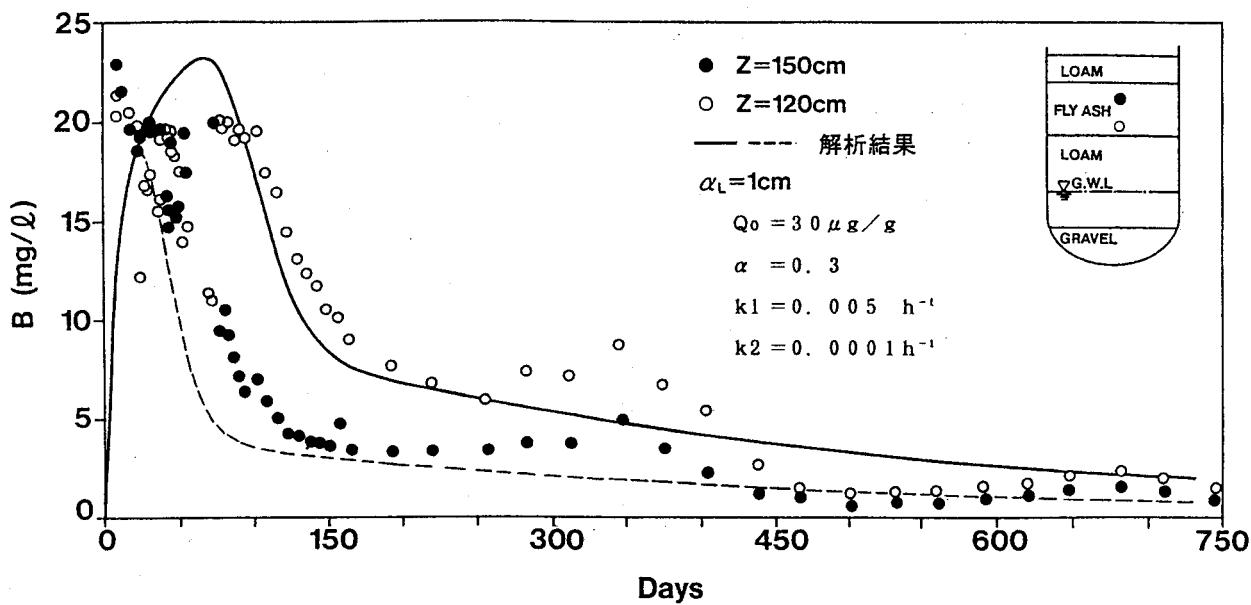


図-3. 35 フライアッシュ層中のB濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用

度増加する傾向が認められるが、これは図-3.33 に示したCaに対しても若干認められることから、間隙水のサンプリングに起因するものであると考えられる。すなわち、ここでは土中に埋設したポーラスカップ内部を減圧して間隙水を採取する方法を採用しているため、ポーラスカップ周辺の採取される間隙水の範囲が変化したものと考えられる。

2成分溶出モデルは、反応初期に急激に短期間で溶出する成分と緩慢に持続的に溶出する成分それぞれに対して不可逆的な一次反応式を適用したものであり、次式で表現される⁶²⁾。

$$\frac{\partial Q_1}{\partial t} = -k_1 \cdot Q_1 \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial Q_2}{\partial t} = -k_2 \cdot Q_2 \quad (3.13)$$

$$Q_1 + Q_2 = Q_0 \quad (3.14)$$

$$Q_1 / Q_0 = \alpha, \quad Q_2 / Q_0 = 1 - \alpha \quad (3.15)$$

ここに、 Q_1 : 易溶出成分濃度 [MM⁻¹]、 k_1 : 易溶出成分の溶出速度定数 [T⁻¹]、 Q_2 : 難溶出成分濃度 [MM⁻¹]、 k_2 : 難溶出成分の溶出速度定数 [T⁻¹]、 Q_0 : 総溶出濃度 [MM⁻¹]、 α : 総溶出成分に対する易溶出成分の濃度比 [-]

式(3.12)、(3.13)、(3.14)を式(3.9)に組み込み、フライアッシュ層におけるBの間隙水中の濃度変化を評価した。

Bの溶出に対して2成分溶出モデルを適用した結果を図-3.35に示す。このモデルでは、Bの最大溶出濃度で基準化することはできないので、図の縦軸は分析濃度をそのままとした。この図から、試験開始とともに急激に間隙水中のB濃度が増加し、最大濃度に達した後、一旦は急激に濃度は低下するが、ある程度まで濃度が減少すると、その後はゆっくりとした濃度の減少傾向を示すことがわかる。この初期の濃度変化は易溶出成分の溶出特性を表し、後期の濃度変化は難溶出成分の溶出特性を表すことになる。なお、2成分溶出モデル中のパラメータは通常バッチ溶出試験によって取得することができる⁶²⁾。このモデルによって、フライアッシュ層からのBの溶出現象の中で溶出濃度の初期の上昇部分や後期のテーリング部分を含めて評価することができた。

図-3.30に示されたCrの溶出には明らかな溶出速度の影響が認められたため、2成分溶出モデルを適用した。結果を図-3.36に示す。ここでは、2成分溶出モデル中で使用しているパラメータを3通りに設定し、感度解析も併せて行った。

図-3.36(a)は Q_0 の影響、図-3.36(b)は α の影響、図-3.36(c)は k_1 の影響、図-3.36(d)は k_2 の影響を検討した図であり、 $Q_0 = 0.8 \mu\text{g/g}$ 、 $\alpha = 0.75$ 、 $k_1 = 5 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ 、 $k_2 = 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ と設定した場合解析結果は実測値と一致した。これらの数値の中で、 Q_0 と α はバッチ溶出試験や室内カラム溶出試験結果と一致したが⁶²⁾、 k_1 と k_2 はそれよりも小さな値となった。 k_1 および k_2 の値が減少する理由は、Crの溶出速度がライシメータ試験の降雨の浸透速度と比較して小さく、一度溶出したCrによって液相濃度が増加し、それに伴い溶出が抑制されたためであると考えられる。従って、固相への吸着モデ

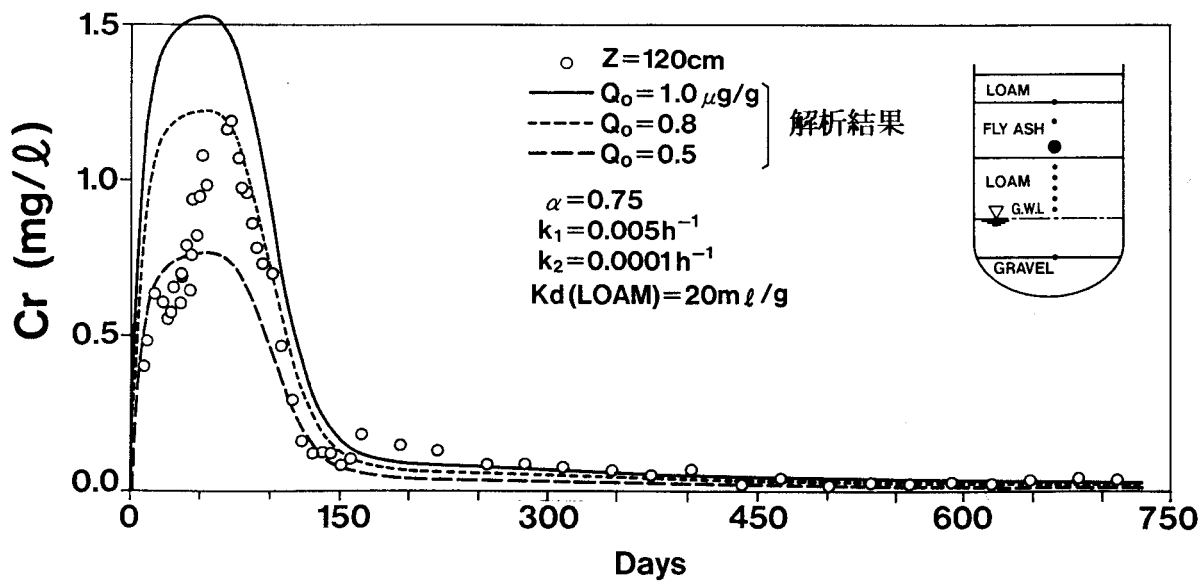


図-3.36(a) フライアッシュ層中のCr濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用-総溶出量 Q_0 の影響

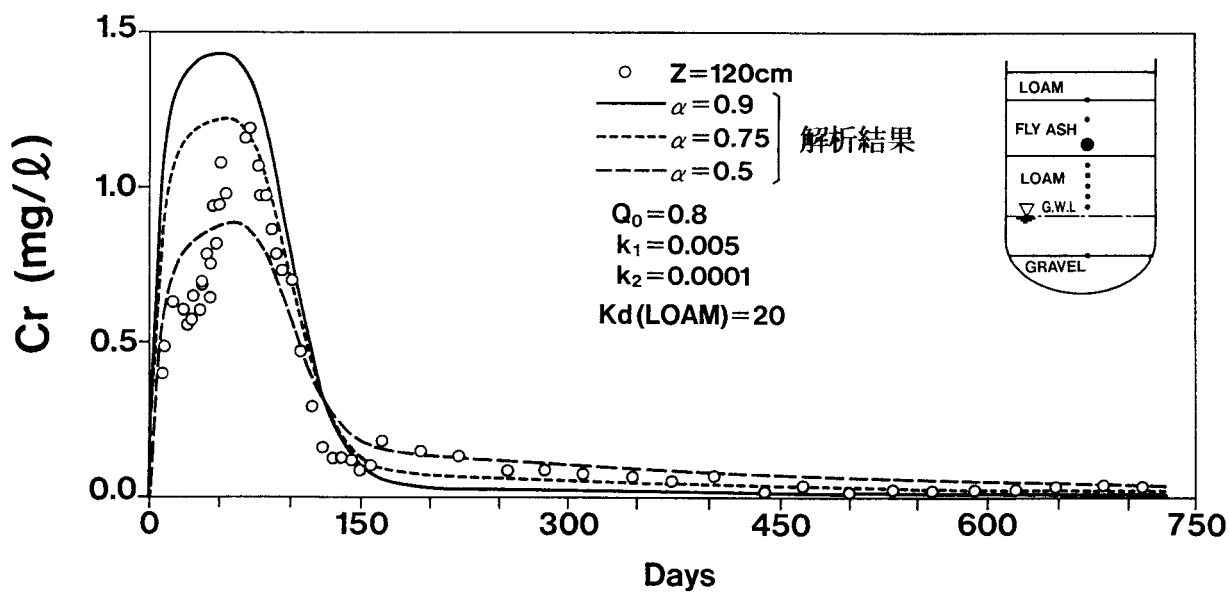


図-3.36(b) フライアッシュ層中のCr濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用-易溶出成分と難溶出成分との濃度比 α の影響

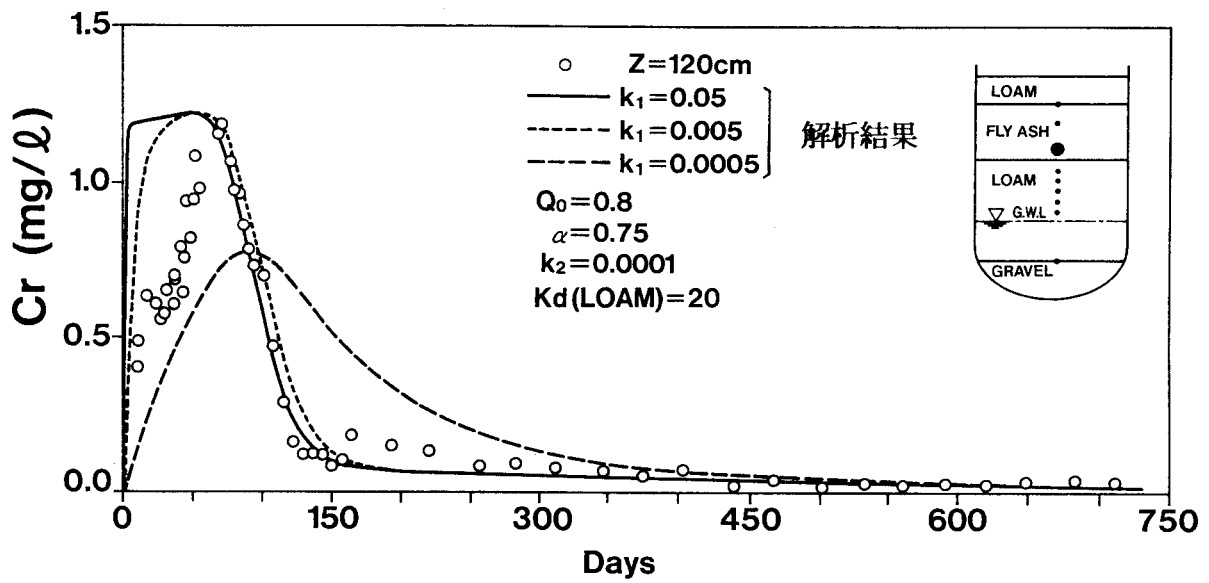


図-3. 36 (c) フライアッシュ層中のCr濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用-易溶出成分の速度定数 k_1 の影響

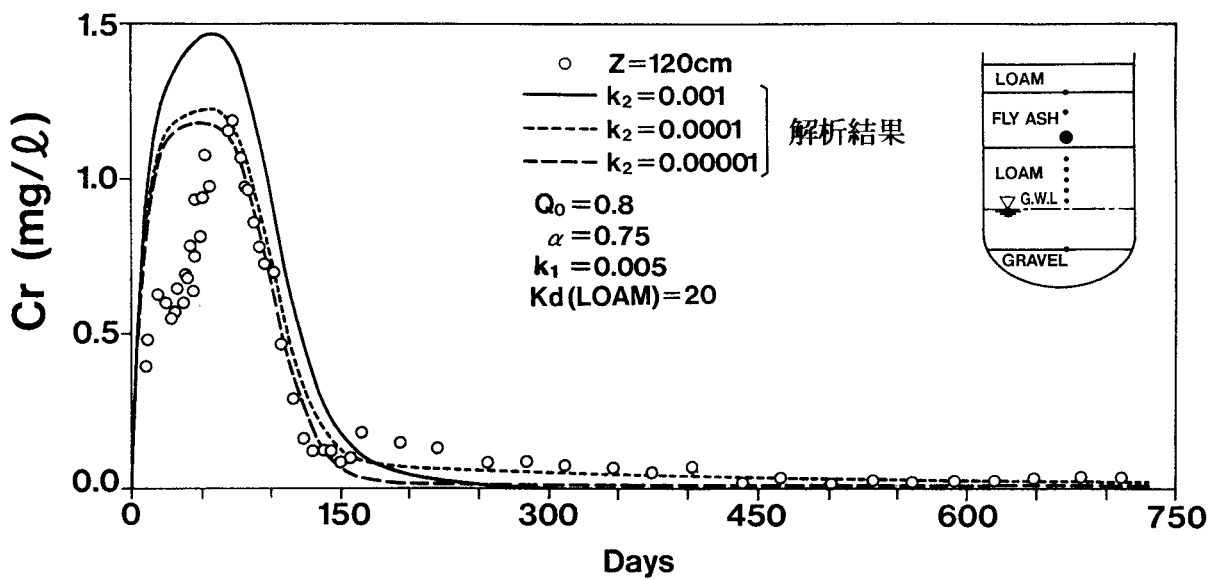


図-3. 36 (d) フライアッシュ層中のCr濃度変化に関する2成分溶出モデルの適用-難溶出成分の速度定数 k_2 の影響

ルを逆に溶出モデルとして使用することによって、 k_1 、 k_2 の液相濃度依存性を考慮することができるので、FERMに組み込まれているヘンリー型、ラングミュア型、フロイントリッヒ型の平衡モデルあるいはその速度モデル^{63) 64)}を今後各種元素の溶出現象の評価に適用していくことが必要である。

(3) ロームによる溶出元素の吸着

ここでは、フライアッシュ層から溶出したCa, SO_4 , Bの下部ローム層における鉛直下方への移行現象について検討した。

図-3.37 は下部ローム層中の各深度における間隙水中のCa濃度変化をプロットした。この図から、フライアッシュ層から溶出したCaが濃度低下を伴いながら下部ローム層を降下浸透する様子がわかる。また、主要成分であるCaにおいても、フライアッシュ層から60cm以上離れる $z=50$ cm以深では、フライアッシュから溶出するCaの影響は認められなくなった。

図-3.38 には式(3.9)を適用した $z=100$ cmにおける解析結果を実測値とともに示した。図中の縦軸は、図-3.33と同様にCa溶出濃度で基準化し、 α_L 、 C_0 は溶出解析時と同一値を用いた。この図から、Caの降下浸透速度は間隙水の浸透速度(有効降雨量)と比較すると遅く、ピーク濃度もフライアッシュ層中と比較すると半減することから、ロームによってCaが吸着されていることが推察される。そこで、吸着モデルとして3.2のカラム試験で適用したヘンリー式を用いた。実測値と解析結果との比較から、 K_a を 2 ml/g と設定すればCa浸透速度の遅延効果を表現することはできるが、Ca濃度の十分な低減は表現できなかった。そのため、式(3.9)中の K_a 以外に K_w あるいは K_s を考慮する必要があると判断された。ヘンリー式を使用した場合、 K_w を用いても、 K_s を用いてもそれらの数値

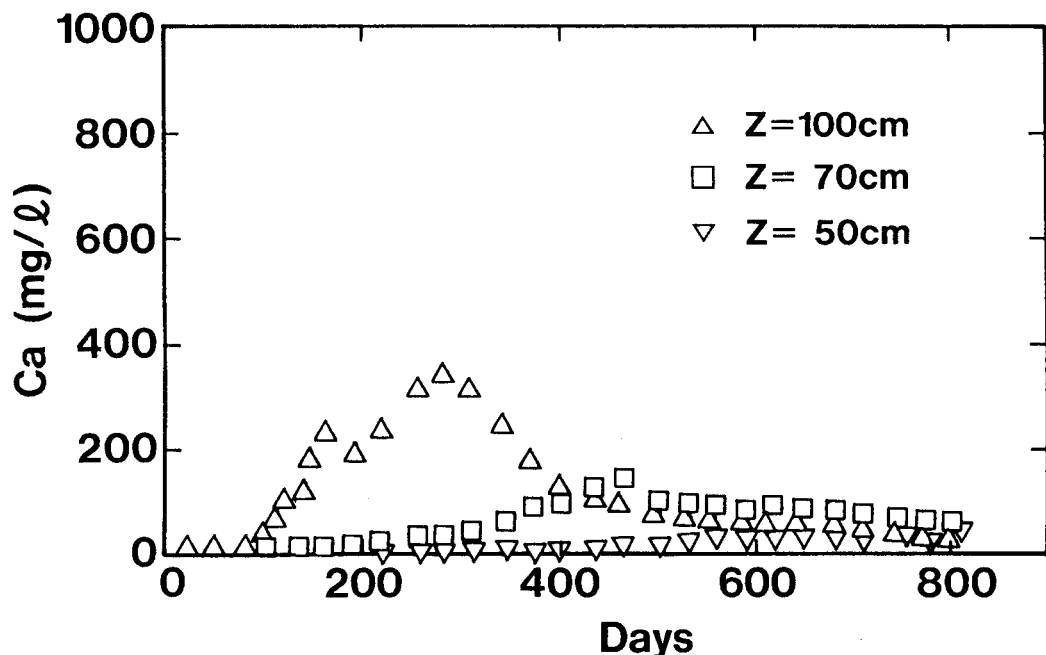


図-3.37 下部ローム層中における間隙水中Ca濃度変化

を変更することによって、同一の解析結果を得ることができる。ここでは、後述するようにCa濃度の低下は液相に関与する反応であると考えられるので、 K_a をゼロとし、 K_w によってCa濃度の低減効果を評価した。図-3.38では、 K_a を固定し、 K_w を $0 \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ で変化させた。この図から、 K_w 値として $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 程度でフィッティングできることがわかる。

図-3.39では K_w を $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ と固定し、 K_a を $0 \sim 4 \text{ ml/g}$ で変化させた。この図からロームの K_a は $2 \sim 4 \text{ ml/g}$ 程度であることがわかる。3.2のカラム試験によれば、ロームの K_a は 10 ml/g にフィッティングされ、ライシメータ試験でフィッティングされた $2 \sim 4 \text{ ml/g}$ よりも大きく見積もられた。これは、Ca自身の濃度だけではなくNa等の共存陽イオン濃度が、ライシメータ試験において高かったためであると考えられる。

上記の結果から、ロームによるCa吸着には、ヘンリー式で表現される可逆吸着成分と見かけ上 K_w で表現される不可逆吸着成分の両方が作用することが明らかになった。可逆吸着の機構としては、主要共存陽イオンであるNaがCaに先行して移行することが確認されたことから、陽イオン交換反応であると考えられる。不可逆吸着の機構としては、Caの主要同伴陰イオンである SO_4 が図-3.40に示すようにCaと同様な挙動を呈し、また、間隙水が弱アルカリ性であったことから、① CaCO_3 や CaSO_4 等の沈殿物生成に関与する溶解・沈殿反応、②リン酸イオン(PO_4^{3-})の特異吸着の場合と同様に、 SO_4^{2-} のロームへの特異吸着に伴う陽イオン吸着量の増加^{65) - 67)}等が考えられる。しかし、この不可逆吸着を明確にするためには、今後の一層の検討が必要である。

図-3.41は下部ローム層中の各深度における間隙水中のB濃度変化をプロットした。この図から、Caと同様に、フライアッシュ層から溶出したBが濃度低下を伴いながら下部ローム層を降下浸透する様子がわかる。しかし、フライアッシュ層から 40 cm 以上離れる $z = 70 \text{ cm}$ 以深では、フライアッシュから溶出するBの影響は認められなくなった。このことは、Bの方がCaよりもロームにより吸着し易いことを示唆するものである。

図-3.42には、ロームの K_a をパラメータとした $z = 100 \text{ cm}$ における解析結果を実測値とともに示す。解析時のBの溶出モデルとしては、2成分溶出モデルを用いた。実測値と解析結果との比較から、 K_a を 40 ml/g と設定すればBの降下浸透速度の遅延と液相濃度の低下の両方の現象が同時に評価できることがわかる。3.2のカラム試験の結果をカーブフィッティングして得たロームの K_a は 20 ml/g であり、ここでカーブフィッティングして得た 40 ml/g の半分に見積もられた。これは、B吸着に関しては共存イオンの影響がほとんどないことから間隙水のpHの相違に起因するものと考えられる。すなわち、カラム試験では間隙水のpHは6前後の弱酸性であり、ライシメータ試験ではpH 7～8の弱アルカリ性であることを考慮すると、図-3.3に示したpH10以下ではpHの増加とともにBの K_a が増加する傾向と整合するといえる。

CrおよびAsに関しても下部ローム層中の間隙水中濃度変化を測定した。しかし、3.2のバッチあるいは室内カラム試験結果からもわかるように、これら元素のロームによる吸着量が非常に大きいため、フライアッシュ層に最も近接した $z = 100 \text{ cm}$ においてもCrとAs

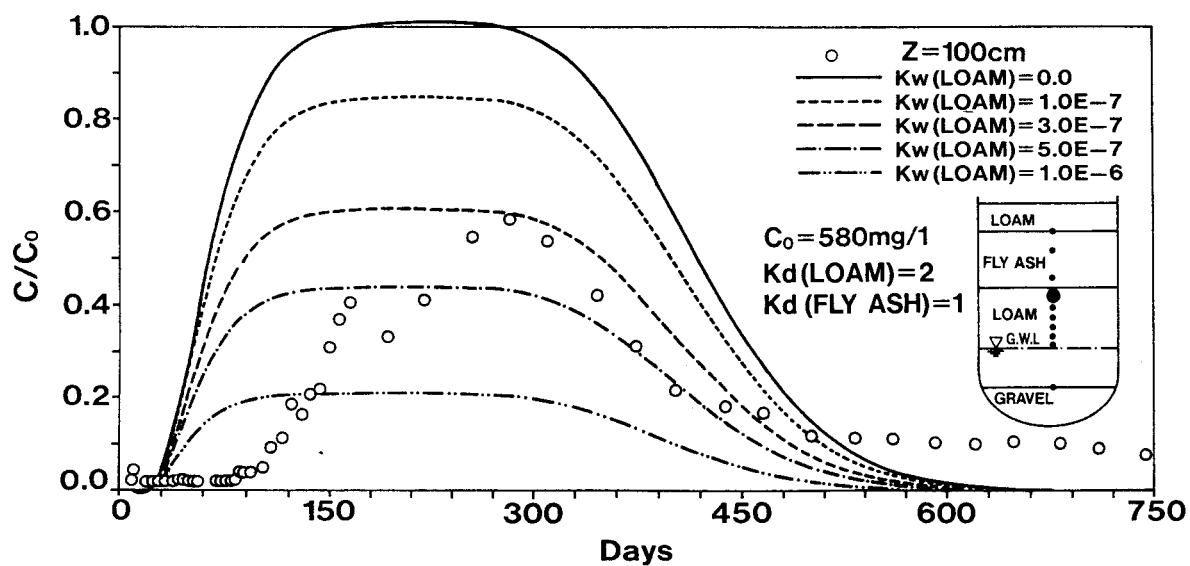


図-3.38 下部ローム層中のCa濃度変化に関する解析結果と実測値との比較 - Kwの影響

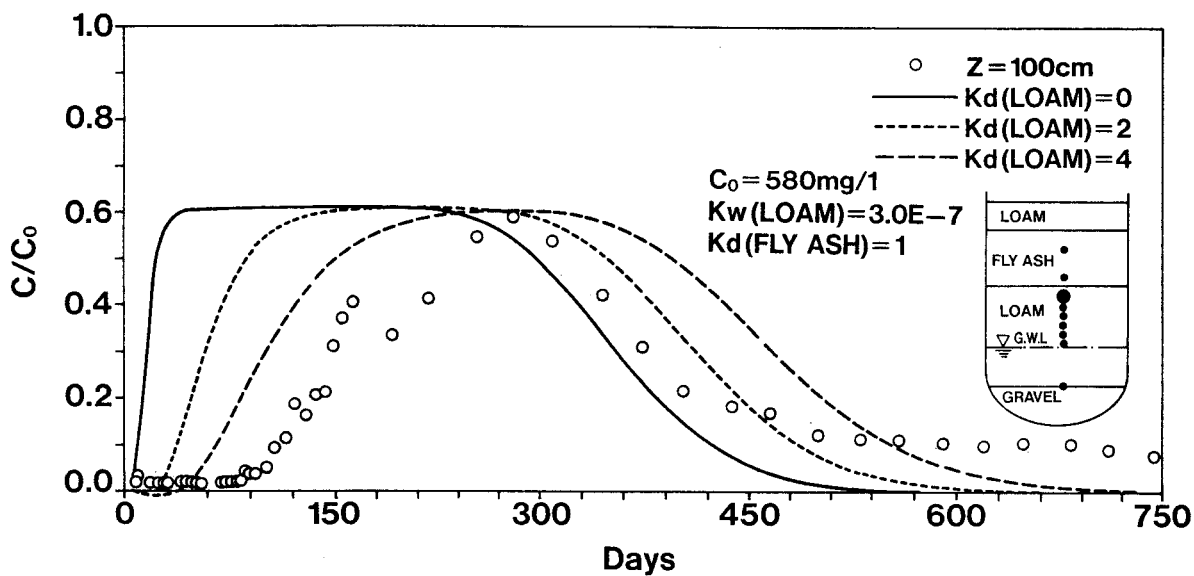


図-3.39 下部ローム層中のCa濃度変化に関する解析結果と実測値との比較 - Kdの影響

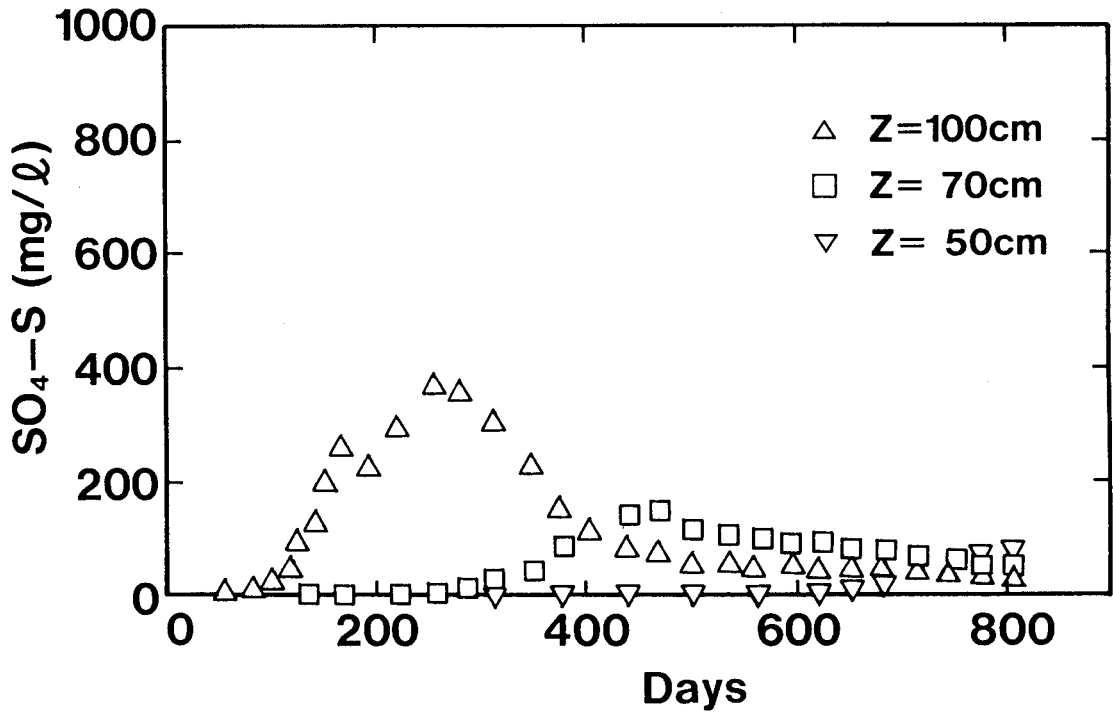


図-3.40 下部ローム層中における間隙水中SO₄-S濃度変化

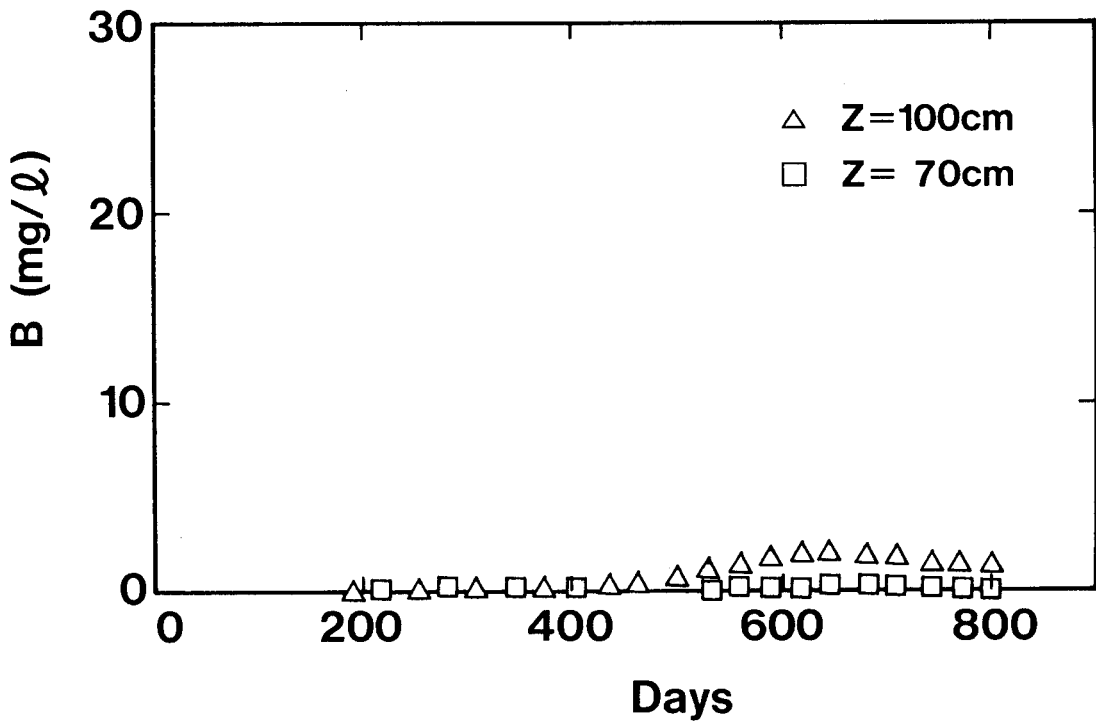


図-3.41 下部ローム層中における間隙水中B濃度変化

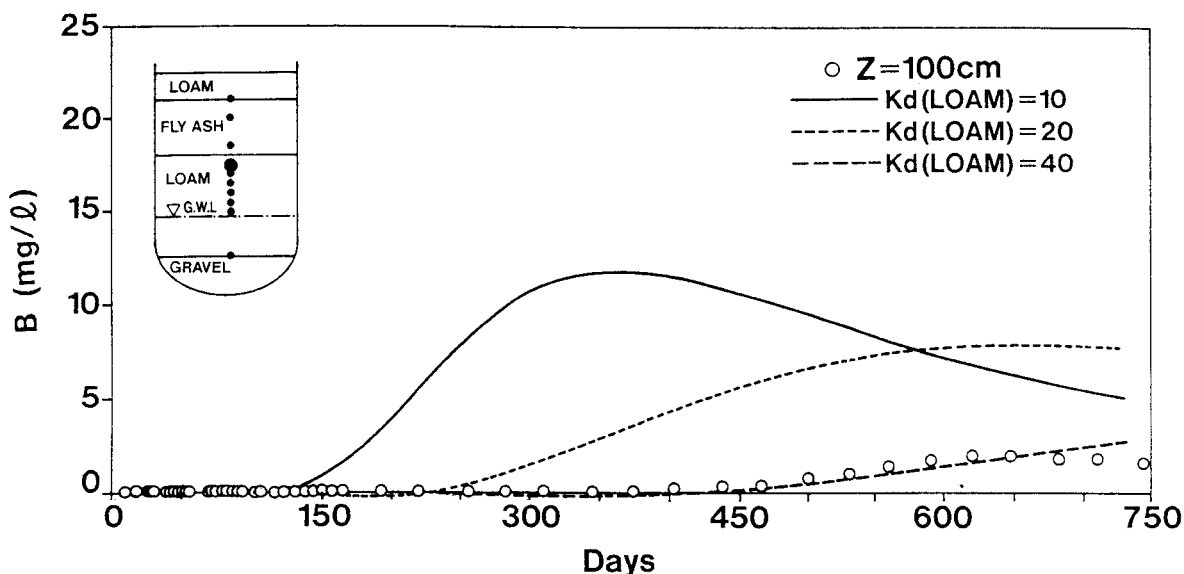


図-3. 4 2 下部ローム層中のB濃度変化に関する解析結果と実測値との比較

はほとんど検出されなかった。従って、ライシメータ試験ではローム層における難移動性元素であるCrやAsの吸着特性は明らかにはできなかった。

3. 4 まとめ

本章では、石炭灰起源のB, Cr, Asといった無機陰イオン種の土壌に対する吸着特性を実験的に検討し、以下の結果を得た。

- 1) 砂やロームによるB吸着は、バッチ試験、カラム試験のような試験方法に係わらず可逆的なヘンリー式で表現でき、その比例定数である分配係数は、共存イオンの種類と濃度に依存しない吸着剤固有の値となった。
- 2) 砂によるCr吸着は、試験方法に係わらずヘンリー式で表現でき、分配係数は共存イオンの種類と濃度にあまり依存しない吸着剤固有の値となった。一方、ロームによるCr吸着は、カラム試験では、分配係数で表現される吸着・脱離反応の他に、不可逆的な反応も作用した。また、その分配係数も硫酸イオン濃度の影響を受け、硫酸イオン濃度の増加とともに減少した。
- 3) 砂やロームによるAs吸着は、Caが共存しない場合、試験方法に係わらずヘンリー式で表現でき、分配係数はCa以外の共存イオンやpHに依存しない吸着剤固有の値となった。しかし、Caが共存する場合、分配係数で表現される吸着・脱離反応の他に、AsとCaとの間の反応に起因する不可逆的な反応も起こりうることを明らかにした。
- 4) 大型ライシメータ試験によって、フライアッシュ層を含む多層地盤を構築し、降雨浸透、フライアッシュ層からの各種元素の溶出、下部ローム層での溶出元素の吸着の諸特性を検討した。その結果、降雨の降下浸透はvan-Genuchten式で表現される $h-\theta$ 、 $k-\theta$ 関係で評価できた。また、主要成分であるCa, SO_4 の溶出はヘンリー式で、Bの溶出はヘ

ンリー式あるいは2成分溶出モデルで、Crの溶出は2成分溶出モデルでフライアッシュ層からの溶出現象を表現できた。ローム層での溶出Ca, SO₄, Bの吸着はヘンリー式で概ね表現できたが、CaおよびSO₄には一次反応式で表される不可逆反応も考慮する必要があることを明らかにした。

<参考文献>

- 1) Pourbaix, M. ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE Cebelcor, 1974
- 2) 佐藤賢司, 古野邦雄, 原雄, 奥田庸雄, 高梨裕司, 楡井久; 下総台地における6価クロム地下水汚染機構, 地質学論集, Vol. 34, pp.105-113, 1983
- 3) 小林規矩夫, 飛田修作, 沢登春成, 田中久, 沼田一, 大木学; クロムによる地下水汚染について, 山梨県衛生試年報, Vol. 18, pp. 74-79, 1975
- 4) 中村昇一, 園正, 田中勝美, 大野達雄; 滋賀県草津市矢倉地区における地下水の6価クロム汚染について, 滋賀衛環セ所報, Vol. 13, pp. 41-48, 1977
- 5) 坂田昌弘; 土壌へのヒ素とホウ素の吸着特性, 電中研研究報告 285049, 1986
- 6) Bingham, F. T., Page, A. L., Coleman, N. T., and Flach, K. ; Boron Adsorption Characteristics of Selected Amorphous Soils from Mexico and Hawaii, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 35, pp. 546-550, 1971
- 7) Biggar, J. W., and Fireman, M. ; Boron Adsorption and Release by Soils, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 24, pp. 115-120, 1960
- 8) Rhoades, J. D., Ingvalson, R. D., and Hatcher, J. T. ; Laboratory Determination of Leachable Soil Boron, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 34, pp. 871-875, 1970
- 9) McPhail, M., Page, A. L., and Bingham, F. T. ; Adsorption Interactions of Monosilicic and Boric Acid on Hydrous Oxides of Iron and Aluminum, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 36, pp. 510-514, 1972
- 10) Elrashidi, M. A., and O'connor, G. A. ; Boron Sorption and Desorption in Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 46, pp. 27-31, 1982
- 11) Okazaki, E., and Chao, T. T. ; Boron Adsorption and Desorption by Some Hawaiian Soils, Soil Sci., Vol. 105, pp. 255-259, 1968
- 12) Goldberg, S., and Forster, H. S. ; Boron Sorption on Calcareous Soils and Reference Calcites, Soil Sci., Vol. 152, No. 4, pp. 304-310, 1991
- 13) Griffin, R. A., and Burau, R. G. ; Kinetic and Equilibrium Studies of Boron Desorption from Soil, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 38, pp. 892-897, 1974
- 14) Keren, R., Gast, R. G., and Bar-Yosef, B. ; pH-Dependent Boron Adsorption by Na-Montmorillonite, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 45, pp. 45-48, 1981
- 15) Mezuman, U., and Keren, R. ; Boron Adsorption by Soils Using a Phenomenological Adsorption Equation, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 45, pp. 722-726, 1981
- 16) Keren, R., and Gast, R. G. ; pH-Dependent Boron Adsorption by Montmorillonite Hydroxy-Aluminum Complexes, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 47, pp. 1116-1121, 1984
- 17) 佐藤一男; 各種元素の土壌中移行機構(その3) - 浸透水のpH変化を考慮した元素の土壌内輸送モデル -, 電中研研究報告 T87106, 1988
- 18) Goldberg, S., and Glaubig, R. A. ; Boron Adsorption on Aluminum and Iron Oxide

- Minerals, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 49, pp. 1374-1379, 1985
- 19) Goldberg, S., and Glaubig, R. A. ; Boron Adsorption and Silicon Release by the Clay Minerals Kaolinite, Montmorillonite, and Illite, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 50, pp. 1442-1448, 1986
- 20) Amacher, M. C., Selim, H. M., and Iskandar, I. K. ; Kinetic Chromium(VI) and Cadmium Retention in Soils ; a Nonlinear Multireaction Model, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 52, pp. 398-408, 1988
- 21) 日本土壤肥料学会編；土壤の吸着現象（和田光史；土壤粘土によるイオンの交換・吸着反応），博友社，pp. 17-26, 1981
- 22) Griffin, R. A., Au, A. K., and Frost, R. R. ; Effect of pH on Adsorption of Chromium from Landfill-Leachate by Clay Minerals, J. of Environ. Sci. Health, Vol. A12, No. 8, pp. 431-449, 1977
- 23) Zachara, J. M., Cowan, C. E., Schmidt, R. L., and Ainsworth, C. C. ; Chromate Adsorption by Kaolinite, Clays and Clay Minerals, Vol. 36, No. 4, pp. 317-326, 1988
- 24) Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt, R. L., and Resch, C. T. ; Chromate Adsorption on Amorphous Iron Oxyhydroxide in the Presence of Major Groundwater Ions, Environ. Sci. Technol., Vol. 21, pp. 589-594, 1987
- 25) Ainsworth, C. C., Girvin, D. C., Zachara, J. M., and Smith, S. C. ; Chromate Adsorption on Goethite : Effect of Aluminum Substitution, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 53, pp. 411-418, 1989
- 26) Zachara, J. M., Ainsworth, C. C., Cowan, C. E., and Resch, C. T. ; Adsorption of Chromate by Subsurface Soil Horizons, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 53, pp. 418-428, 1989
- 27) 福井正美, 桂山幸典；飽和砂層内における放射性核種の挙動に関する研究（Ⅱ），保健物理, Vol. 11, pp. 193-200, 1976
- 28) Bartlett, R. J., and Kimble, J. M. ; Behavior of Chromium in Soils : II. Hexavalent Forms, J. Environ. Qual., Vol. 5, No. 4, pp. 383-386, 1976
- 29) van Genuchten, M. Th., and Wierenga, P. J. ; Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 40, pp. 473-480, 1976
- 30) Gaudet, J. P., Jegat, H., Vachaud, G., and Wierenga, P. J. ; Solute Transfer, with Exchange between Mobile and Stagnant Water, through Unsaturated Sand, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 41, pp. 665-671, 1977
- 31) 佐藤一男, 坂田昌弘；各種元素の土壤中移行機構（その1）－土壤中移行過程のモデル化，電中研研究報告 T86096, 1988
- 32) 堀内将人, 森澤真輔, 田中武次, 井上頼輝；不飽和定常流カラム内での吸着性物質移

- 動の解析—流動モデルと収脱着反応モデルに関する検討—, 衛生工学研究論文集, Vol. 23, pp. 197-208, 1987
- 33) van Genuchten, M. Th., Davidson, J. M., and Wierenga, P. J. ; An Evaluation of Kinetic and Equilibrium Equations for the Prediction of Pesticide Movement through Porous Media, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 38, pp. 29-35, 1974
- 34) Selim, H. M., Davidson, J. M., and Rao, P. S. C. ; Transport of Reactive Solutes through Multilayered Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 41, pp. 3-10, 1977
- 35) Rao, P. S. C., Davidson, J. M., Jessup, R. E., and Selim, H. M. ; Evaluation of Conceptual Models for Describing Nonequilibrium Adsorption-Desorption of Pesticides during Steady-Flow in Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 43, pp. 23-28, 1979
- 36) 五十嵐敏文, 下垣久 ; 石炭灰中微量物質の土壌への吸着特性, 電中研研究報告 U91003, 1991
- 37) 慶伊富長 ; 吸着, 共立全書, pp. 50-53, 1965
- 38) Elkhatab, E. A., Bennett, O. L., and Wright, R. J. ; Kinetics of Arsenite Sorption in Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 48, pp. 758-762, 1984
- 39) Frost, R. R., and Griffin, R. A. ; Effect of pH on Adsorption of Arsenic and Selenium from Landfill Leachate by Clay Minerals, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 41, pp. 53-57, 1977
- 40) 文献21), pp. 43-48
- 41) 久保井徹, 藤井國博, 広木幹也, 服部浩之, 松坂泰明, 吉田富男 ; 環境制御ライシメーターの概略と運転上の留意点, 国立公害研究所研究報告, Vol. 47, (R-47-'83), pp. 211-227, 1983
- 42) 広木幹也, 久保井徹, 鷺沢清司, 豊田敏治, 服部浩之, 藤井國博, 松坂泰明 ; 下水汚泥施用土壌における物質の移動に関する研究—下水汚泥成分の地下浸透—, 国立公害研究所研究報告, Vol. 47, (R-47-'83), pp. 107-118, 1983
- 43) 大坪国順 ; 大型ライシメータにおける不飽和土壌中の水分の鉛直移動特性, 第32回水理講演会論文集, Vol. 32, pp. 101-106, 1988
- 44) Wierenga, P. J., Gelhar, L. W., Simmons, C. S., Gee, G. W., and Nicholson, T. J. ; Validation of Stochastic Flow and Transport Models for Unsaturated Soils : A Comprehensive Field Study, NUREG/CR-4622, 1986
- 45) Jones, T. L., Serne, R. J., and Toste, A. P. ; Special Waste-Form Lysimeters-Arid : Three-Year Monitoring Report, PNL-6400, 1988
- 46) Jardine, P. M., Wilson, G. V., Luxmoore, R. J., and McCarthy, J. F. ; Transport of Inorganic and Organic Tracers through an Isolated Pedon in a Forest Watershed, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 53, pp. 317-323, 1989
- 47) Wierenga, P. J., Shaffer, M. J., Gomez, S. P., and O'connor, G. A. ; Predicting Ionic

- Distributions in Large Soil Columns, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 39, pp. 1080-1084, 1975
- 48) Wierenga, P. J. ; Solute Distribution Profiles Computed with Steady-State and Transient Water Movement Models, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 41, pp. 1050-1055, 1977
- 49) Selim, H. M., Davidson, J. M., and Rao, P. S. C. ; Transport of Reactive Solutes through Multilayered Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 41, pp. 3-10, 1977
- 50) 土壤物理性測定法委員会 ; 土壤物理性測定法, 養賢堂, pp. 134-221, 1982
- 51) 河西基, 五十嵐敏文 ; 不飽和土中の水分移動特性とその測定方法, 電中研研究報告 U87002, 1987
- 52) van-Genuchten, M. Th. ; A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 44, pp. 892-898, 1980
- 53) Nielsen, D. R., van-Genuchten, M. Th., and Biggar, J. W. ; Water Flow and Transport Processes in the Unsaturated Zone, Water Resour. Res., Vol. 22, No. 9, pp. 89S-108S, 1986
- 54) 西垣誠 ; 飽和・不飽和領域内の土中水の浸透特性に関する 2, 3 の考察, 土質工学会論文報告集, Vol. 23, No. 3, pp. 165-167, 1983
- 55) 西垣誠, 楠見和紀 ; 不飽和土の浸透特性の評価に関する考察, 不飽和土の工学的性質研究の現状シンポジウム, pp. 179-186, 1987
- 56) 河西基, 五十嵐敏文, 馬原保典, 溝木泰郎 ; 有限要素法による放射性核種地中移行解析手法の開発, 電中研研究報告 385026, 1986
- 57) Shimogaki, H., and Igarashi, T. ; Migration of Trace Elements Leached from Coal Ash in Soil : Lysimeter Experiments Simulating the Landfilling Disposal Site, CRIEPI Report EU88003, 1988
- 58) Hostetler, C. J., Erikson, R. L., and Rai, D. ; The Fossil Fuel Combustion Waste Leaching (FOWL™) Code : Version 1, User's Manual, EPRI, EA-5742-CCM, 1988
- 59) Fruchter, J. S., Rai, D., Zachara, J. M., and Schmidt, R. L. ; Leaching Chemistry at the Montour Fly Ash Test Cell, EPRI, EA-5922, 1988
- 60) Eary, L. E., Rai, D., Mattigod, S. V., and Ainsworth, C. C. ; Geochemical Factors Controlling the Mobilization of Inorganic Constituents from Fossil Fuel Combustion Residues : II. Review of the Minor Elements, J. Environ. Qual., Vol. 19, pp. 202-214, 1990
- 61) Rai, D., and Szelmezcza, R. W. ; Aqueous Behavior of Chromium in Coal Fly Ash, J. Environ. Qual., Vol. 19, pp. 378-382, 1990
- 62) 佐藤一男 ; 石炭灰からの微量元素溶出挙動のモデル化 (その 1) - 陸上埋立地を対象としたクロム, ホウ素, モリブデンの溶出モデル, 電中研研究報告 T88303, 1989

- 63) 下垣久, 五十嵐敏文 ; 石炭灰陸上埋立に伴う環境影響予測手法—微量物質の溶出・移行挙動の予測, 電中研研究報告 U92015, 1992
- 64) 下垣久, 五十嵐敏文 ; 石炭灰陸上埋立に伴う環境影響予測手法, 電力土木, Vol. 241, pp. 100-105, 1992
- 65) 文献21), pp. 43-48
- 66) 小野信一, 内田好哉 ; 土壌によるリン酸アンモニウムの塩吸着について, 日本土壤肥料学会誌, Vol. 50, pp. 555-560, 1979
- 67) Schalscha, E. B., Pratt, P. F., and Soto, D. ; Effect of Phosphate Adsorption on the Cation-Exchange Capacity of Volcanic Ash Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 38, pp. 539-540, 1974

第4章 吸着パラメータの簡易測定法の検討

4.1 はじめに

第2章や第3章では、LLW中に含まれる放射性核種や石炭灰中に含まれる微量元素の地中での吸着・移行挙動を実験的に検討し、それを評価するためのモデルを提案した。それによると、Sr, Co, Csのような陽イオン種の土壌吸着は、主に陽イオン交換反応に起因し選択係数が吸着指標として有効であること、B, Cr, Asのような陰イオン種の土壌吸着は、陰イオン交換反応や特異吸着反応に起因することが予想され、分配係数 K_d が有効であることが明らかになった。上記の陽イオン種においても、実際の放射性核種、すなわち ^{90}Sr 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs の濃度は、実験で使用した安定同位元素の濃度と比較してはるかに低く、また、自然環境中の安定Sr, Co, CsやCa, Mg等と比較してもはるかに低い。従って、陽イオン態放射性核種と交換反応をする被交換性イオン種（例えば Ca^{2+} 等）の固液相濃度分配比はほとんど変化しないことから、この場合はヘンリー型モデルを適用できると考えられる。以上の点を考慮すると、種々の条件によって K_d の値は変化するが、指標としては簡便であり、有効でもあるといえる。

国内初の低レベル放射性廃棄物貯蔵センターの埋設事業では、土壌や岩盤の吸着特性は K_d で評価された^{1) 2)}。 K_d は、各核種、各土壌・岩盤試料に対して、現地の模擬地下水を使用した数百回にも及ぶバッチ試験を行うことによって測定し、その中から安全側の評価結果を与えるような代表値を設定した。しかし、使用した溶液は現地の地下水水質を踏まえた模擬地下水ではあるが、同一地盤材料（吸着剤）であっても K_d 値は対数正規分布に近い分布形状を示した³⁾。この結果は、吸着指標として K_d を使用する場合、その値が地下水水質を含む現地の条件を十分に反映した数値である必要があることを示す。従って、最も簡単なヘンリー型の吸着モデルを用い、その比例定数である K_d を適切に設定する方法を確立することも、汎用性の高い吸着モデルを構築することと同程度に重要であると考えられる。

本章では、自然環境中の安定同位元素を利用し、 K_d の原位置における信頼性の高い数値を簡便に測定する方法を考案し、その方法の妥当性を放射性核種を対象に検討した。すなわち、4.2で K_d 測定の考え方を記述し、4.3で通常のバッチ試験結果と比較することにより本測定方法の妥当性を検証するとともに、フォールアウト核種への適用結果について考察した。

4.2 自然環境中の安定同位元素の固液相濃度比からの分配係数測定法

一般に天然における安定同位元素の存在比(abundance)は、極めて恒常的であって変動が少ない。揮発性で移動しやすく、化学的に変化しやすい軽元素ほどその存在比は変動しやすいが、たかだかHで数%, Li, B, C, N, O, Si, Sなどでは0.1~1%程度であるといわれている⁴⁾。このことを踏まえた上で、ある土壌・地下水系あるいは岩盤・地下水系においてバックグラウンドとして存在する自然環境中の安定同位元素の固液相濃度比

が一定であるとする。この系にバックグラウンド濃度と比較して十分に低い濃度の放射性核種が流入した場合、各元素の挙動は質量数にほとんど依存しないので、流入した放射性核種の固液相濃度比は、同位体交換反応等を通して放射性核種流入前の安定同位元素の固液相濃度比と一致すると考えられる。すなわち、バックグラウンドの安定同位元素の固液相濃度比をそのまま放射性核種の K_d として適用できることが期待される。本章で提案する放射性核種の K_d 測定法は、上記の考え方にに基づき、バックグラウンドの極低濃度の安定同位元素の固液相濃度を分析し、その濃度比を算出し、その値を放射性核種の K_d とする方法である。ここでは、従来法であるバッチ試験、カラム試験等によって得られる固相濃度と液相濃度との比を分配係数 K_d と呼ぶことに対して、自然環境中の安定同位元素の固液相濃度比を分配比 R_d (distribution ratio)と呼ぶことによって、便宜上両者を区別することにする。 K_d と R_d とが一致すれば、 K_d を別途実験で測定しなくても R_d から求めることができる。

4. 3 放射性核種の分配係数と安定同位元素の固液相濃度分配比との比較

4.3.1 バッチ試験による放射性Srの分配係数と安定Srの固液相濃度分配比との関係

自然環境中の安定同位元素の固液相濃度分配比 R_d が、従来法の放射性核種を用いたバッチ試験で得られる K_d と一致するかどうかを確認するために、通常安定同位元素が地下水中に数十 $\mu\text{g/l}$ 以上存在する比較的濃度が高いSrを対象に検討した。すなわち、バックグラウンドの安定Srの R_d を測定し、別途放射性 ^{85}Sr を用いたバッチ試験を行い K_d を測定し、両者の結果を比較した。ただし、バッチ試験においては放射性Srの K_d (K_{d85})と安定Srの K_d (K_{d86})を同時に測定した。

また、従来から、放射性核種の K_d に及ぼすキャリアの影響については検討されており、キャリア濃度がある濃度以下では K_d は一定であり、その濃度以上では濃度の増加とともに K_d が減少することが知られている^{5) - 14)}。Johnstonら^{5) 6)}はそのようなプラト一部が存在することを固相中に元来含まれている安定同位元素の影響であると判断している。しかし、固相だけでなく、液相に含まれる安定同位元素も考慮した上でプラト一部の存在を評価した例はなく、また、 K_d が減少し始めるキャリア濃度の意味はこれまで吟味されたことはなかった。そこで、本節では K_{d85} に及ぼすキャリアすなわち安定Sr濃度の影響と K_{d86} に及ぼす安定Sr濃度の影響を同時に検討することにより、従来からよく知られている放射性核種の K_d のキャリア依存性についても併せて考察した。

(1) 試料とバッチ試験方法

a. 地下水・地盤材料の採取とその性状

放射性 ^{85}Sr と安定Srとが共存する系でのバッチ試験によるそれぞれの K_d と自然環境中の安定Srの R_d とを比較するために、表-4.1に示す地下水とその帯水層を構成する地盤材料(土壌、岩盤)を採取した。試料1は地表に湧出している地下水と被圧帯水層を構成する砂のペアである。この砂は、安山岩と玄武岩の岩片からなっており、主な構成鉱物は斜長石、紫蘇輝石、モンモリロナイトである。試料2と3は掘削されたトンネル内での湧水

と湧水地点の岩盤（閃緑岩）で、地下水は共通であるが、岩石試料の風化度合が異なる。試料4と5も掘削されたトンネル内での湧水と湧水地点の岩盤であり、試料4は花崗岩、試料5は頁岩である。ここでは、ボーリング孔内水のような帯水層があまり明確でない試料は対象とはしなかった。

地下水試料の採取にあたっては、地表面からの湧水は直接ポリ容器に移し取り、トンネル内での湧水は湧水地点にビニールチューブあるいは銅管の一端を挿入し、他端からの流出水をポリ容器に移し取った。地盤材料の採取にあたっては、地表への湧水の場合はその帯水層を構成する地層が地表に露頭している地点で、また、トンネル内での湧水の場合は湧水地点近傍で、ハンマーおよびショベルを用いてビニール袋に試料を採取した。

採取した地下水の水質を表-4.2に示す。この表から、バッチ試験に供した地下水はすべて電気伝導度が100~200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の清澄な地下水であり、試料1はNa-HCO₃型、試料2/3はNa-SO₄型、試料4および5はCa-HCO₃型であることがわかる。これらの地下水試料に含まれる安定同位元素は、Srが21~2600 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、Coが0.01~0.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、Csが0.04~1.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。安定同位元素の分析は、Co、Csに対してはプラズマ質量分析装置（ICP-MS）を用い、Srに対してはプラズマ発光分析装置（ICP、特にICP-MSと区別する場合ICP-AESと記述する）を用いた。

地盤材料の物理化学特性を表-4.3に示す。表中の試料2~5の岩石試料はバッチ試験に供するために、粒度が0.074~0.42mmとなるように破碎し、フルイ分けを行った。さらに、試料4および5については粒度調整後の粉末試料を同一採取地点の地下水で洗浄し、洗浄後の地下水の電気伝導度が本来の地下水の電気伝導度に等しくなるまで洗浄を繰り返すことによって、粉末試料のコンディショニングを行った。ただし、試料2および3については粒度調整だけを行った。

b. バッチ試験方法

バッチ試験に供した溶液は、あらかじめ0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ過した採取地下水48mlに日本アイソトープ協会製の放射性⁸⁵Srの塩化物溶液1mlと所定濃度の安定Srの塩化物溶液1mlを加え調整し、⁸⁵Srが30Bq/ml前後、安定Srが0.025~10mg/lとなるように調整した。この溶液に地盤材料を加え、室温（20~25℃）で特に断らないかぎり24h振とうし、固液接触前後の⁸⁵Srと安定Srの液相濃度変化からそれぞれのK_aを算出した。固液分離には0.45 μm メンブレンフィルターを用いた。安定Srの分析には、ICPを用い、⁸⁵Srの測定はGe半導体検出器を用いた。

なお、地下水中には表-4.2に示したバックグラウンドの安定Srが存在し、⁸⁵Srのストック溶液には2~5 mg/l程度の安定Srが存在するため、これらも共存安定Sr濃度として考慮した。

c. 安定Srの固液相濃度比の測定方法

地下水中の安定Sr濃度は、直接ICPによって分析できる。一方、地盤材料中の安定Sr濃度は一度溶解あるいは抽出して溶液の状態に相変化させる必要がある。ここでは、固相の全量が吸着反応に関与するとは考えられないので、Srの主要吸着機構がイオン交換反応で

表-4. 1 K_a と R_a の測定に供した試料

No	試料	採取深度
1	湧水 (被圧砂層)	地表面
2	トンネルにおける浸出地下水 (変質閃緑岩)	GL-550m
3	トンネルにおける浸出地下水 (新鮮閃緑岩)	GL-550m
4	トンネルにおける浸出地下水 (花崗岩)	GL-400m
5	トンネルにおける浸出地下水 (頁岩)	GL-400m

* () 内は地層の条件を示す。

表-4. 2 地下水試料の性状

地下水	1	2/3	4	5
pH	8.0	9.7	8.3	8.1
EC ($\mu S/cm$) *	122	211	115	173
Ca (mg/l)	6.3	15	14	19
Mg (mg/l)	2.4	0.01	0.85	4.8
Na (mg/l)	12	22	7.4	11
K (mg/l)	1.1	0.35	1.2	0.43
Cl (mg/l)	17	2.3	6.7	ND
HCO ₃ (mg/l)	32	20	39	90
SO ₄ (mg/l)	2.1	64	9.9	15
NO ₃ (mg/l)	0.9	ND	3.1	0.3
Sr ($\mu g/l$)	25	21	150	2600
Co ($\mu g/l$)	0.02	0.01	0.2	0.2
Cs ($\mu g/l$)	0.09	0.04	0.2	1.0

* 25°C換算値

表-4. 3 砂および粉末岩石試料の物理化学特性

試料	1	2	3	4	5
比重	2.80	2.74	2.69	2.64	2.74
粉度分布					
粘土 (%)	1	0	0	0	0
シルト (%)	9	0	0	0	0
砂 (%)	90	100* ¹	100* ¹	100* ¹	100* ¹
pH (H ₂ O)	7.4	9.4	9.9	8.9	7.8
pH (KCl)	5.1	8.1	8.8	8.1	7.7
CEC (meq/100g) * ²	18	7.2	5.0	2.6	4.6
EXC (meq/100g) * ³					
Ca	7.9	19	7.4	2.1	11
Mg	3.5	0.14	0.18	0.06	0.52
Na	2.0	1.8	0.56	0.20	0.23
K	1.2	0.20	0.15	0.09	0.36

*¹ 0.074~0.42mm*² 1N Ca(NO₃)₂置換, 1N NaCl抽出法*³ 1N CH₃COONH₄抽出法

あったことから、0.1N酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 溶液によって抽出可能な成分をSr吸着反応に関与する固相成分とした。さらに、イオン交換反応と溶解・沈殿反応の両方に関与する固相成分を溶出させるために、0.1N塩酸 (HCl) による抽出操作も行った。なお、抽出時の固液比はバッチ試験と同一の条件とした。

(2) 試験結果と考察

a. バッチ試験による ^{85}Sr と安定Srの分配係数の比較

試料1に対するバッチ試験による K_{d85} と K_{dS} の液相安定Sr濃度依存性を図-4.1に示す。ただし、試験を通して、添加した安定Sr濃度とその同伴陰イオンである塩化物イオンを除く共存イオンやpHの変化はほとんど認められなかった。 K_{dS} の算出は、式(2.9)を用い、初期吸着量 q_0 には0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶出可能成分とした。 K_{dS} の算出には次式を用いた。

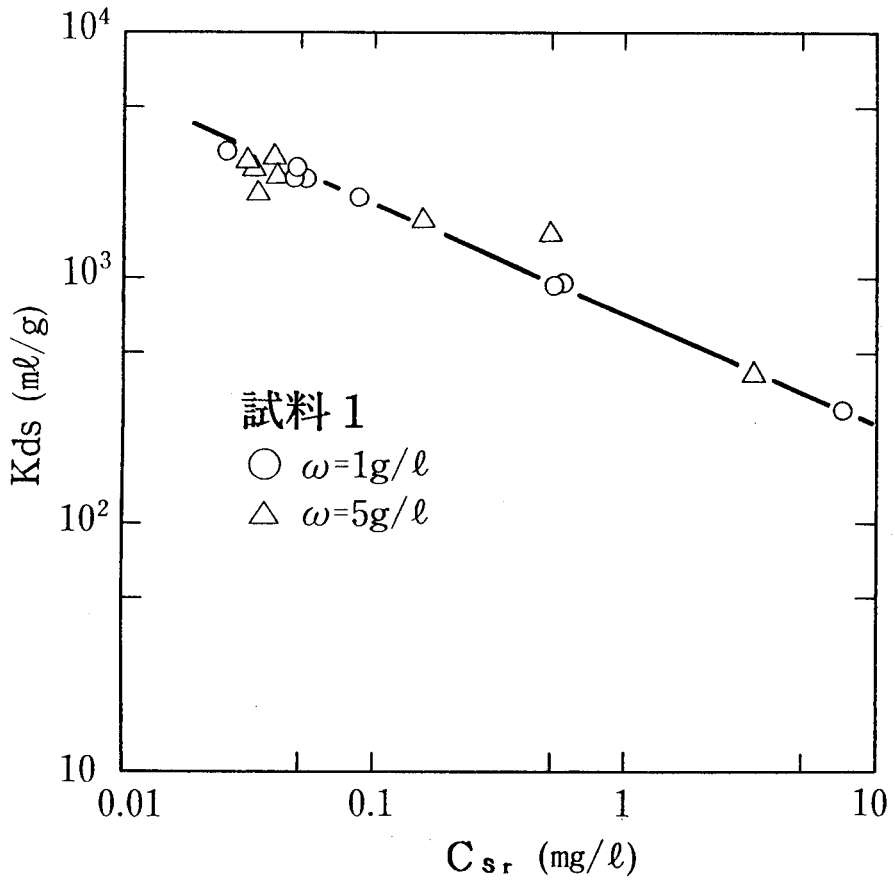
$$K_{dS} = \left[(A_i - A) / \omega \right] / A \quad (4.1)$$

ここに、 A_i : 初期液相 ^{85}Sr 濃度 [ML^{-3}] , A : 吸着後液相 ^{85}Sr 濃度 [ML^{-3}]

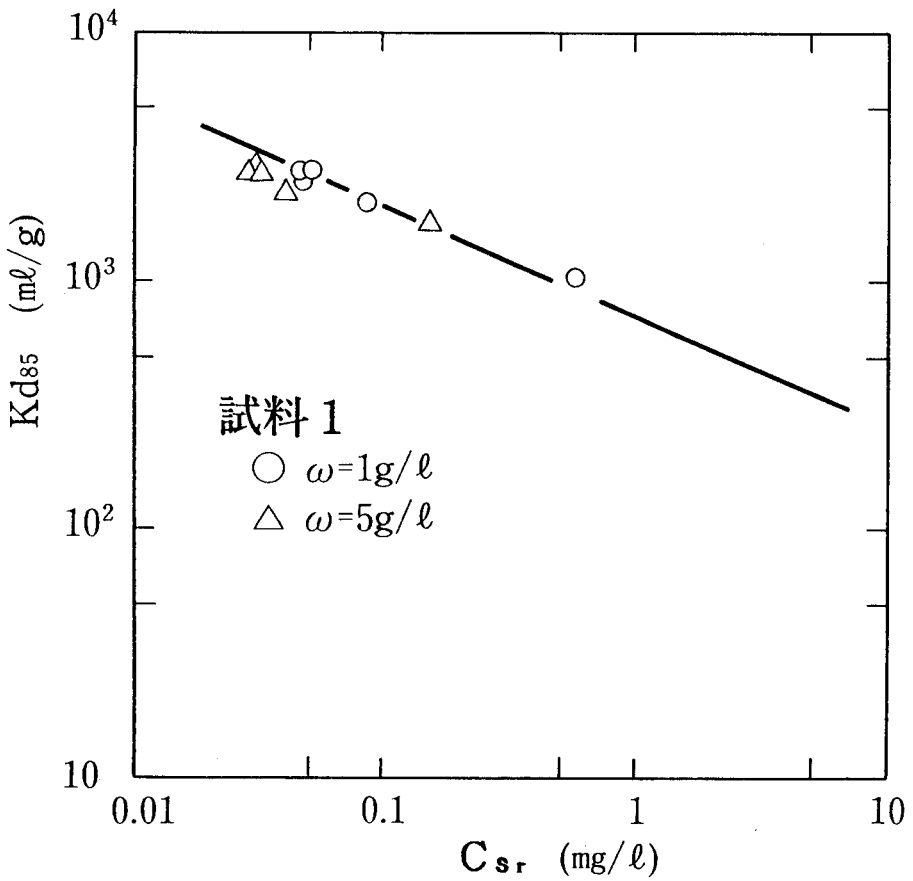
図-4.1から、 K_{d85} 、 K_{dS} と液相安定Sr濃度との関係は、両対数紙上で負の一定の勾配を有する直線となることがわかる。また、この勾配は固液比に依存しないこともわかる。一方、図-4.1(b)で示された K_{d85} を添加した安定Sr濃度に対してプロットすると図-4.2となる。この図から、添加した安定Srがある濃度レベル（ここでは0.1mg/l程度）に達するまでは K_{d85} は一定で、それよりも添加量が増加すれば K_{d85} が減少することがわかる。これまでは、系に添加した安定Sr濃度に対してだけ注目し、地下水中の安定Sr、固相中の安定Sr、 ^{85}Sr 溶液中の安定Srの濃度を無視していたために、図-4.2の傾向が知られていた^{5)~9)}。しかし、図-4.1(b)で示したように、系に添加した安定Sr濃度ではなく、実際の液相中に存在する安定Srの平衡濃度に対する K_d の変化をみれば、 K_d が一定となる領域は存在しなかった。表-4.2から、本実験で使用した地下水中には0.025mg/lの安定Srを含み、またこれと平衡関係にある固相中の安定Srが存在し、さらに、 ^{85}Sr 溶液由来の安定Sr濃度が0.064 mg/l相当存在したことから、これらの成分が K_{d85} の安定Sr濃度依存性に影響し、添加安定Sr濃度がこれらの成分の濃度を超えない限り、 K_{d85} が一定値を示したと考えられる。図-4.2で K_{d85} が低下し始める安定Sr濃度0.1mg/lは、正にこれらの成分の濃度の合計値に相当するといえよう。

試料2および3に対する K_d と安定Sr濃度との関係を図-4.3および図-4.4に示す。これらの図から、図-4.1同様に安定Sr濃度の増加とともに、 K_{d85} 、 K_{dS} がそれぞれ一定の勾配で減少する傾向がわかる。しかし、試料1とは異なり、 K_{dS} の方が K_{d85} よりも大きな値を示し、またその勾配の絶対値も大きな値を示すことがわかる。これは、岩石試料を粉碎したために、固相の安定Sr濃度がみかけ上増加し、 K_{dS} が K_{d85} に比較して大きくなったためと推定される。一方、試料2と3とを比較すると、両方ともほぼ同様な K_d 値を示すことから、風化の度合はSrの K_d にはあまり影響しないことがわかる。

試料4および5は、試料2や3と岩種は異なるが同じ岩石粉碎試料である。しかし、試料4および5では固液平衡状態を確保するため、試料を粉碎後それぞれの地下水で十分に洗浄・コンディショニングを行った。得られた K_d と安定Sr濃度との関係を図-4.5および



(a) K_{ds} vs. C_{sr}



(b) K_{d85} vs. C_{sr}

図-4. 1 試料1の S_r 分配係数の液相安定 S_r 濃度依存性

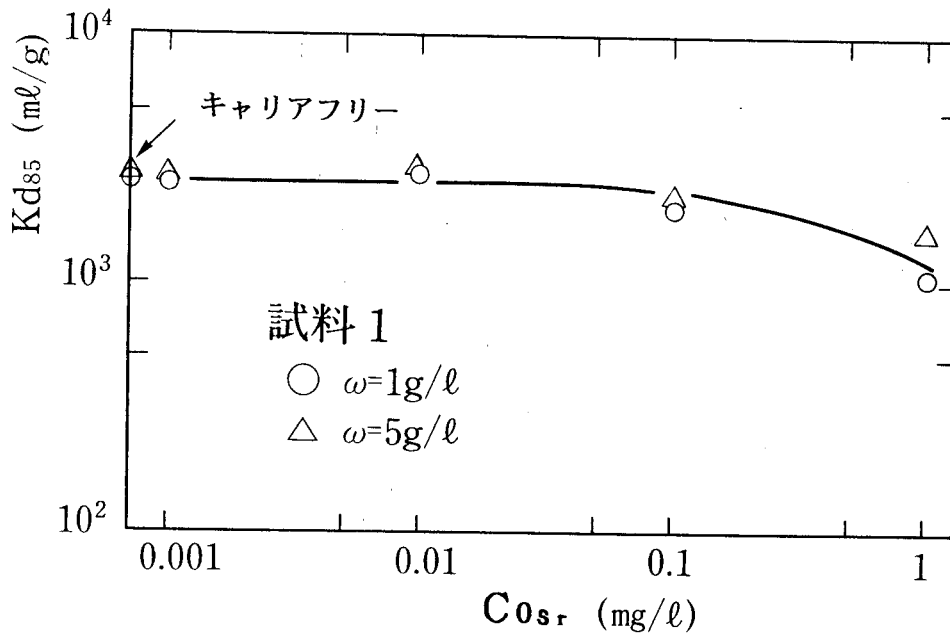


図-4. 2 試料1の ^{85}Sr 分配係数と添加安定Sr濃度との関係

図-4.6に示す。これらの図から、岩石粉碎試料であっても固液平衡状態が確保される場合には、試料2や3の場合とは異なり、 K_{d85} と K_{d5} とがほぼ同じ値を示すことがわかる。また、 K_d の安定Sr濃度依存性は、試料1～3と同様に K_d 値が一定となる領域は認められず、安定Sr濃度の増加とともに、 K_{d85} 、 K_{d5} は一定の勾配で減少した。

これらの結果から、バッチ試験によって K_{d85} と K_{d5} とを比較する際、砂のように地下水との接触が十分確保され固液平衡状態にあると判断される試料は、そのまま試験に供することができるが、岩石の粉碎試料のように地下水との接触が十分確保されていない固液非平衡状態であると判断される試料は、事前に十分な固液平衡状態に達するような前処理が必要であることがわかった。今回は、岩石粉碎試料をその採取地点近傍の地下水を用いて洗浄するという前処理法を採用した。

各試料に対して K_{d85} と K_{d5} との値を直接比較するために、それぞれの値を両対数紙上にプロットすると図-4.7となる。図中には、固液接触時間を1日としたときのプロットの他に、固液接触時間を7日あるいは28日としたときのプロットも示す。これらの図から、固液平衡が十分達成されていると考えられる試料1、4、5に対しては、固液比や固液接触時間に係わらず K_{d85} と K_{d5} とが一致し、各プロットが図中に示されている勾配45°の直線上に位置することがわかる。

一方、固液平衡が十分達成されていないと考えられる試料2、3に対しては、図中の直線よりもすべてのプロットが下部に位置し、 K_{d5} が K_{d85} よりも大きくなることが明らかである。しかし、固液接触時間を1日から7日に増加することによって、徐々に K_{d85} が増加し図中の直線に接近することが予想される。これは、固液接触時間を増加させると、

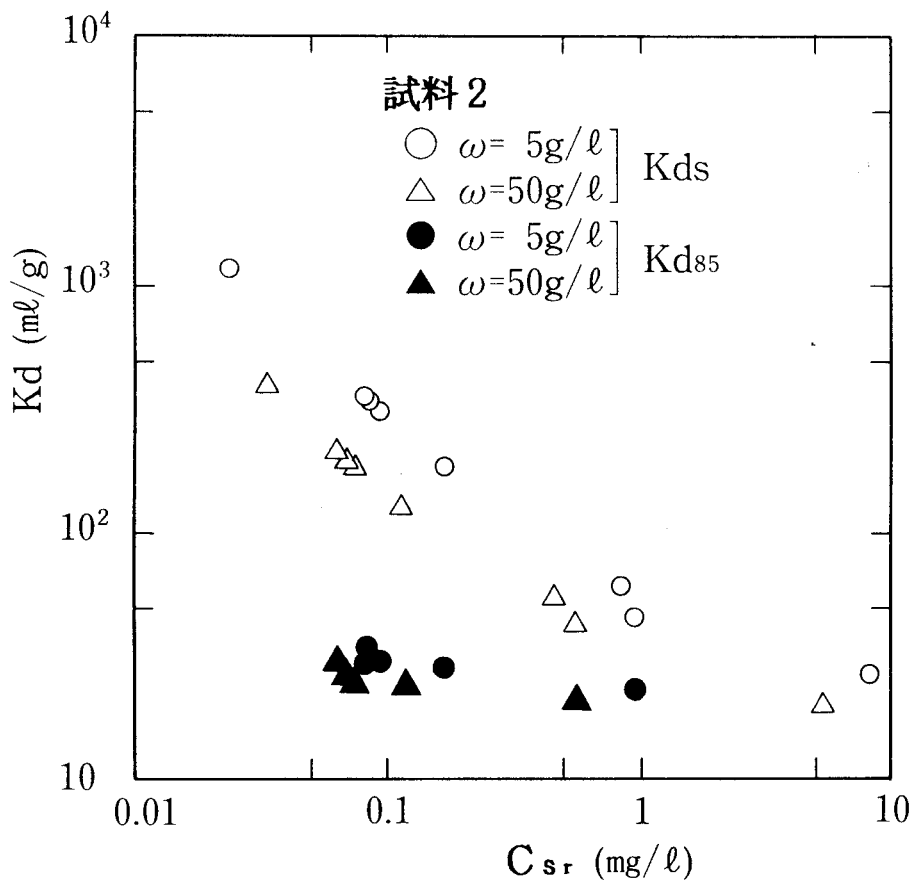


図-4. 3 試料2のSr分配係数の液相安定Sr濃度依存性

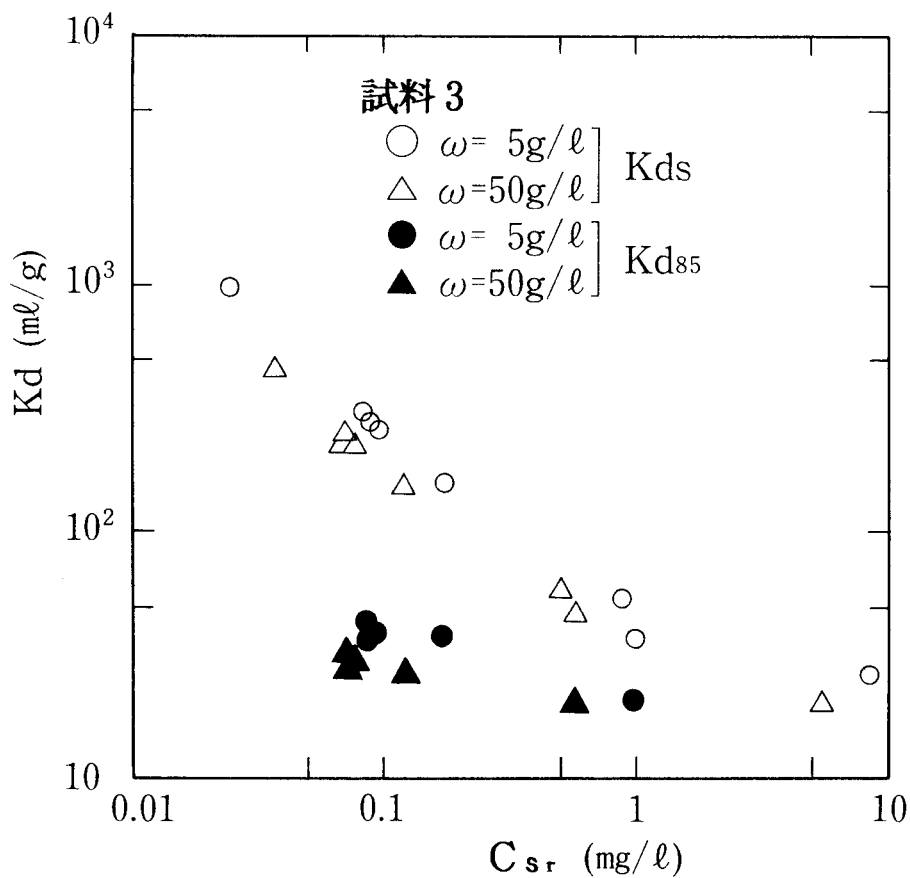


図-4. 4 試料3のSr分配係数の液相安定Sr濃度依存性

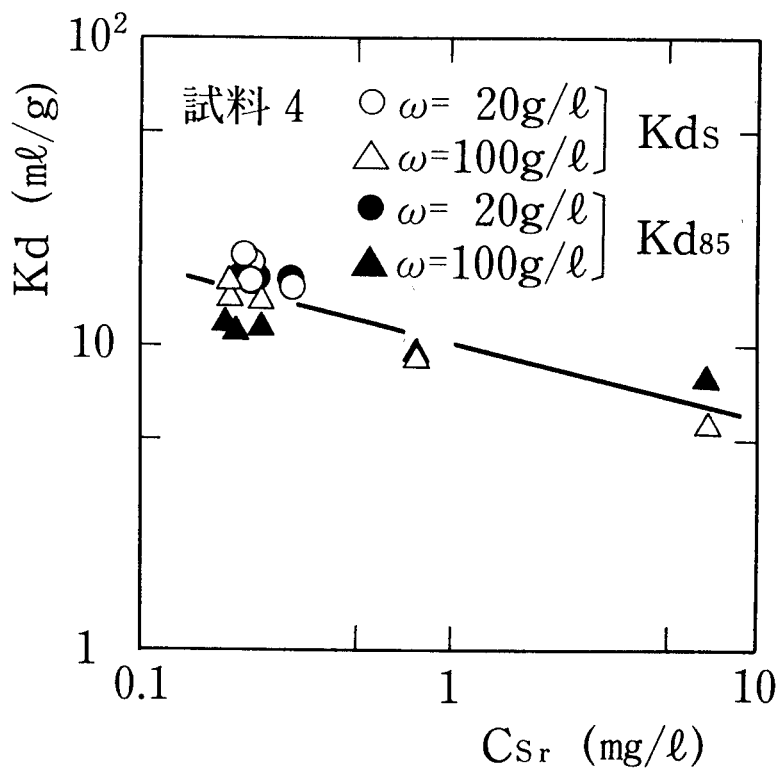


図-4. 5 試料4のSr分配係数の液相安定Sr濃度依存性

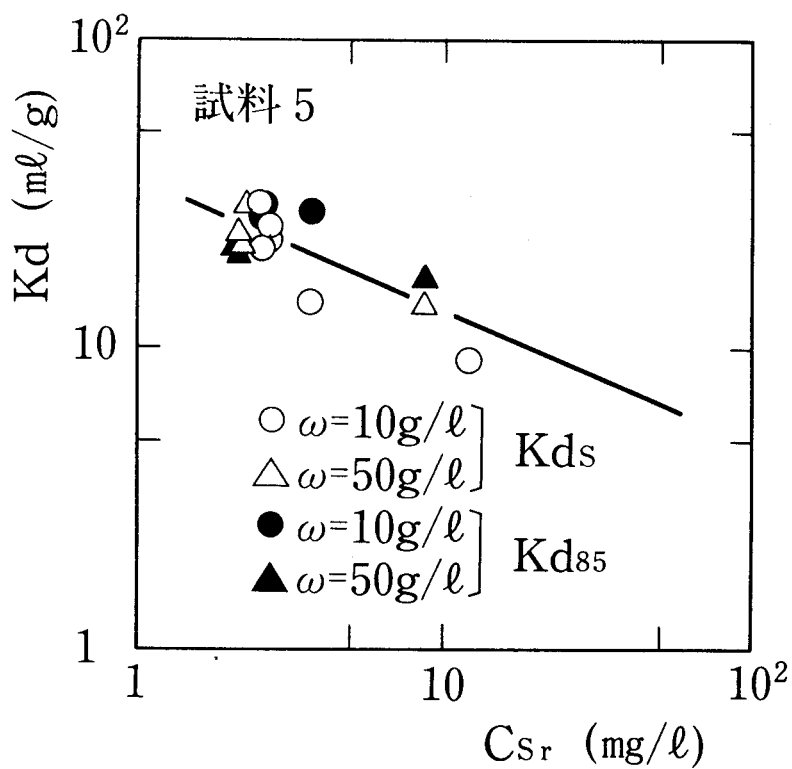


図-4. 6 試料5のSr分配係数の液相安定Sr濃度依存性

固液平衡状態に近づくためであろうと推定される。

上記の結果から、固液平衡が十分達成されていると考えられる液相（地下水）試料・固相（土壌、岩盤）試料のペアに対するSrの K_d は、バックグラウンドの安定Srや放射性Sr溶液中の安定Srの濃度を考慮することによって、放射性核種、非放射性核種に係わらず同一の値を有することが明らかになった。換言すれば、固液平衡が十分達成されていると考えられる固液試料間では、放射性Srと非放射性Srとは同様の固液分配平衡、すなわち吸着特性を示すことが明らかにされた。また、岩石の粉碎試料に対しては、採取地点の地下水による十分な洗浄によって固液平衡が達成されることもわかった。

b. 安定Srの固液相濃度比からの ^{85}Sr の分配係数の推定

a. から、試料1, 4, 5のような固液平衡が十分達成されていると考えられる固液試料間では、 K_{d85} と K_{dS} とが一致する結果が得られた。このことから、系に添加する安定Sr濃度が、地下水に本来含まれている安定Sr濃度に比較して十分低いならば、わざわざ放射性核種を用いたバッチ試験を実施せずに、自然環境中のバックグラウンドの安定Srの固液相濃度を測定しさえすれば、その濃度比 R_d から K_d を算出できると考えられる。

表-4.4は、試料1, 4, 5に対して0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液と0.1N HCl溶液を用いて固相中の安定Srを溶出させたときの交換性Sr濃度 $q_{s,r}$ およびその値と地下水中の安定Sr濃度との比 R_d を示したものである。ここで、0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液は NH_4^+ イオンによって交換される固相Sr濃度を測定し、0.1N HCl溶液は H^+ イオンによって交換されるとともに、塩酸性で溶解する固相Sr濃度を測定するために使用した。この表から、本抽出試験においては、 $q_{s,r}$ はあまり固液比の影響を受けないこと、0.1N HCl溶出可能成分が0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶出可能成分よりも若干大きいことがわかる。第2章における室内バッチ、カラム試験やフィールド試験により、Srの主要吸着機構が陽イオン交換反応であることが明らかにされたが、本抽出試験結果からもHCl溶出可能成分の大部分が NH_4^+ イオンによって交換・溶出されたことから主要吸着機構が陽イオン交換反応であることを裏付ける結果となった。

表-4.4において、0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶出可能成分をSrの固相濃度とする場合、 R_d は試料1に対しては約3000ml/g、試料4および5に対しては約20ml/gとなり、それぞれ液相安定Sr濃度が本来の地下水中の濃度と同レベルの場合のバッチ試験で得られた K_d 値とよく一致することがわかる。この結果は、バックグラウンドとして自然環境中に存在する安定Srの固液相濃度分配比 R_d が放射性Srの K_d 値と一致することを示し、放射性Srの K_d 測定法として、自然環境中に存在する安定Srの R_d を測定する方法が有効であることを示唆するものである。

4.3.2 フォールアウト ^{90}Sr の分配係数と安定Srの固液相濃度分配比との比較

これまではバッチ試験によって放射性Srの K_d と安定Srの K_d , R_d とを比較したが、ここではフォールアウト ^{90}Sr の K_d と安定Srの固液相濃度分配比 R_d とを比較し、室内バッチ試験環境系だけでなく実フィールド系においても放射性Srの K_d と安定Srの R_d とが一致することを確認した。

対象とした試料は、馬原¹⁵⁾が長崎県西山地区の不飽和ローム層において長崎原爆に由

表-4. 4 酢酸アンモニウムおよび塩酸を用いた抽出法による安定Srの溶出濃度と固液分配比

No	試料	ω (g/l)	抽出溶液	q_{Sr} (μ g/g)	R_d (ml/g)
1	1	1	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	79	3200
2	1	5	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	77	3200
3	1	1	0.1N HCl	88	3600
4	1	5	0.1N HCl	82	3300
5	4	20	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	2.7	18
6	4	100	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	2.5	17
7	4	20	0.1N HCl	3.3	22
8	4	100	0.1N HCl	3.2	21
9	5	10	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	54	21
10	5	50	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	38	15
11	5	10	0.1N HCl	69	27
12	5	50	0.1N HCl	69	27

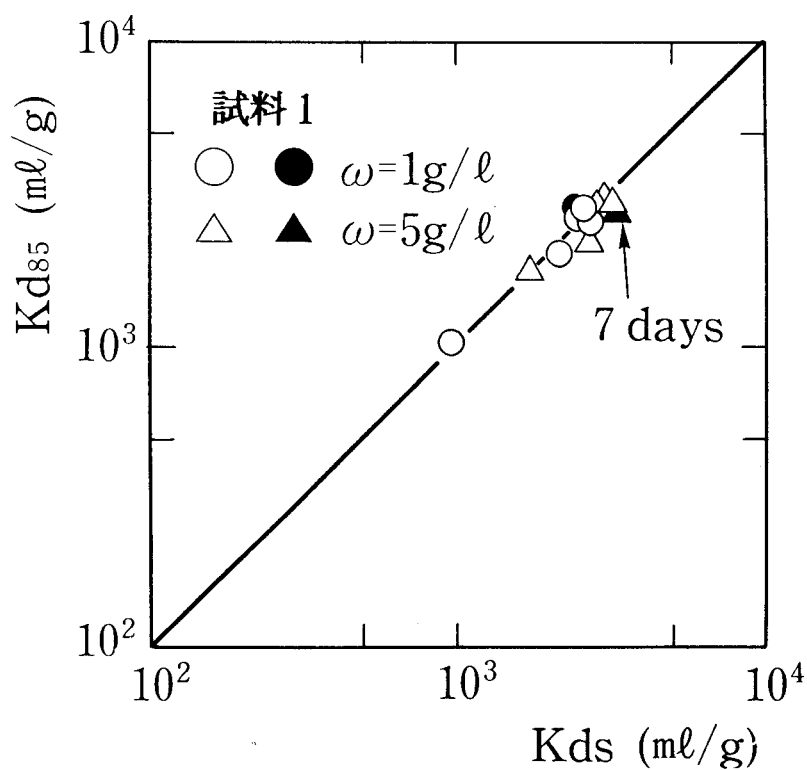


図-4. 7(a) 放射性Sr分配係数と安定Sr分配係数との比較(試料1)

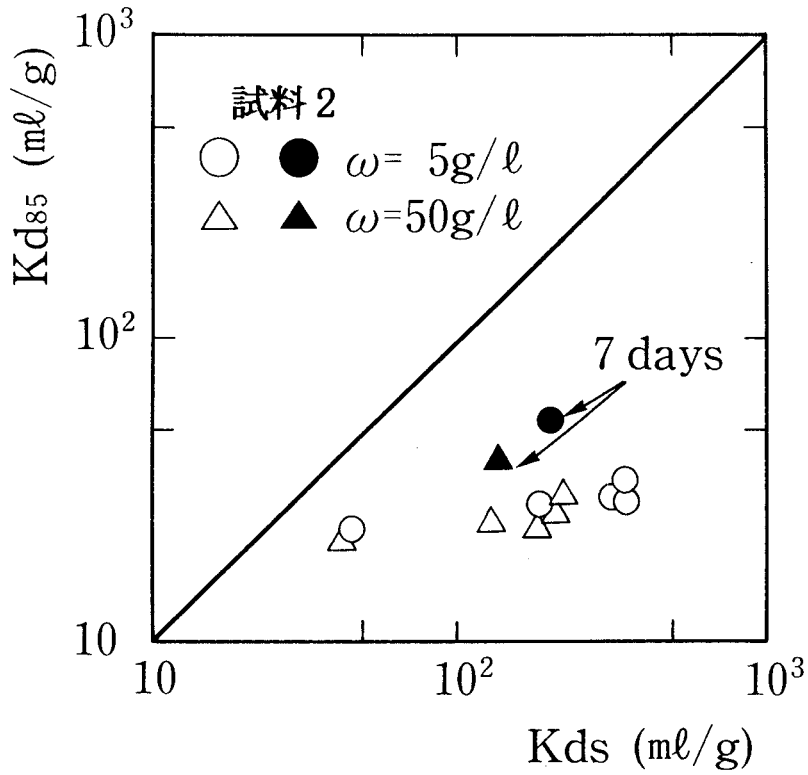


図-4. 7 (b) 放射性Sr分配係数と安定Sr分配係数との比較 (試料2)

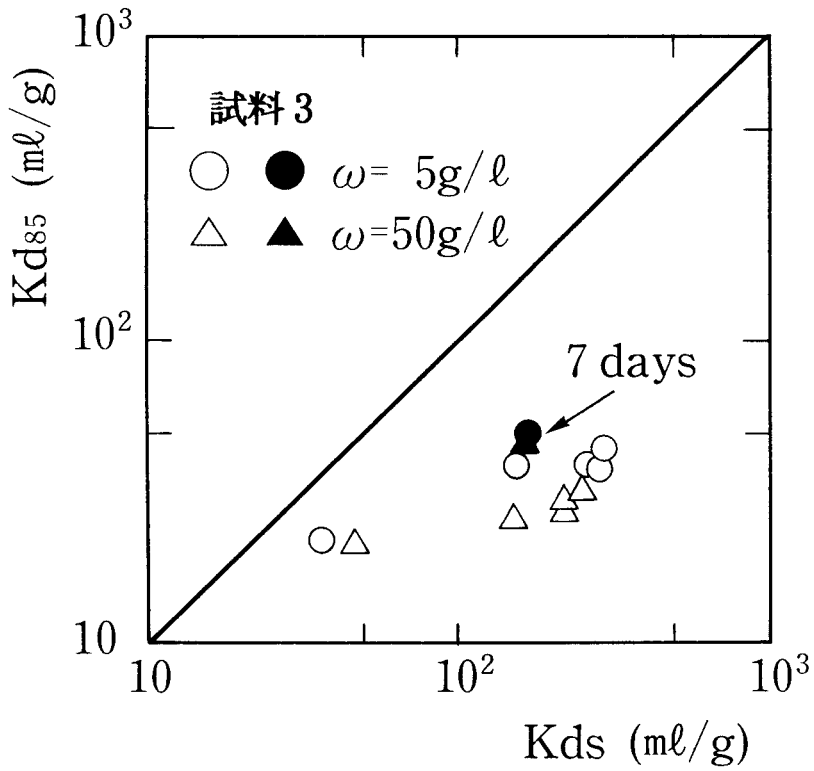


図-4. 7 (c) 放射性Sr分配係数と安定Sr分配係数との比較 (試料3)

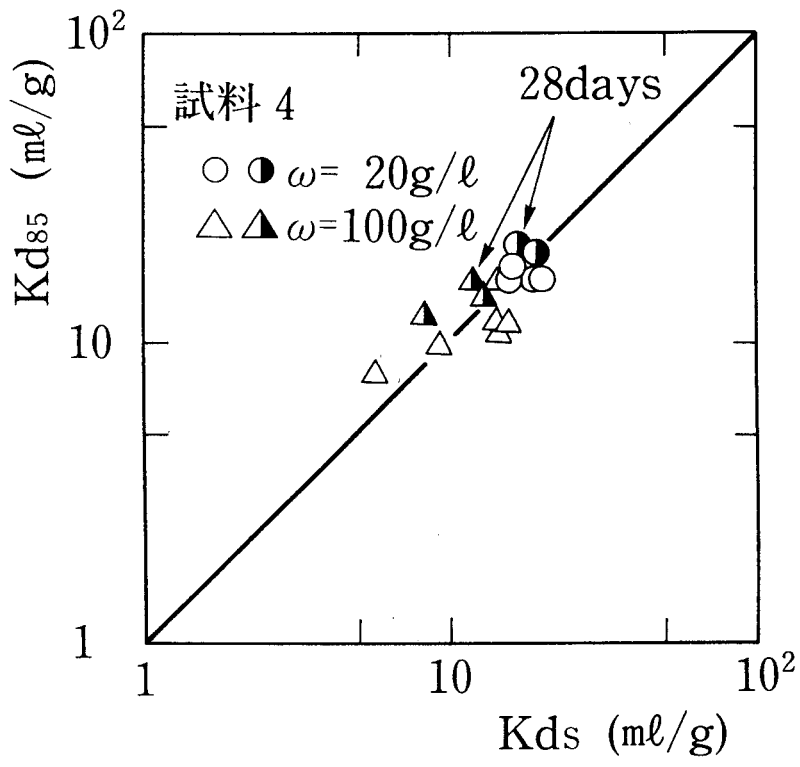


図-4. 7(d) 放射性Sr分配係数と安定Sr分配係数との比較 (試料4)

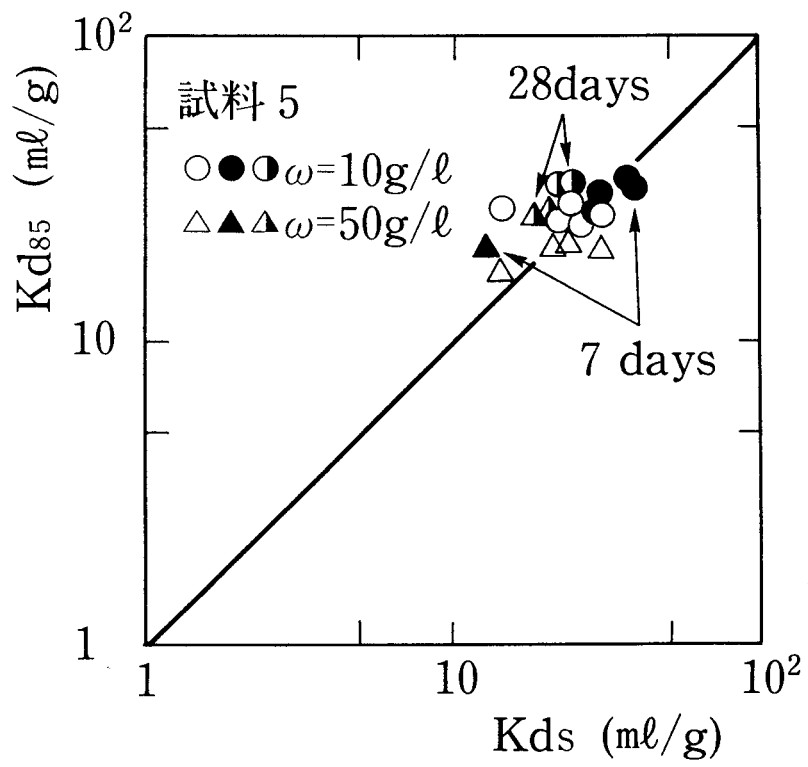


図-4. 7(e) 放射性Sr分配係数と安定Sr分配係数との比較 (試料5)

来するフォールアウトの観測を行っていた地点で採取した土中水とローム試料である。それらの性状を表-4.5および表-4.6に示す。なお、土中水は湿潤状態の不攪乱不飽和ローム土を遠心分離することによって採取した。

馬原は、本地点において土壌中および底質中のPu濃度分布¹⁵⁾の他に、核分裂生成物である⁹⁰Srや¹³⁷Csの測定も実施している¹⁶⁾。それによれば、これらの核種の K_d は、土壌中の鉛直濃度分布を基にカーブフィッティング法により算出し、⁹⁰Srでは430~640ml/g程度の値を得ている¹⁶⁾。そこで、これと同一試料を用いて、液相である土中水と固相であるローム試料の安定Sr濃度を測定した。結果を表-4.7に示す。なお、表中には⁹⁰Sr濃度も併記した。固相⁹⁰Sr濃度の測定は科学技術庁の測定マニュアルに準拠したために、固相安定Sr濃度の測定もそれに従った。この表から、⁹⁰Srのカーブフィッティング法により求められた K_d の範囲は、⁹⁰Srの固液相濃度比 R_{90} や安定Srの固液相濃度比 R_{as} の値と一致することがわかる。このことは、安定Srの固液相濃度比 R_{as} を測定することは、実フィールド系においても放射性Srの K_d 測定法として有効であることを示唆するものである。

表-4.5 フォールアウト⁹⁰Sr分析に供した土中水の水質

項目	数値
pH	7.1
EC (μ S/cm) *	123
Ca (mg/l)	6.8
Mg (mg/l)	4.1
Na (mg/l)	9.6
K (mg/l)	0.25
Cl (mg/l)	19
HCO ₃ (mg/l)	20
SO ₄ (mg/l)	9.3

* 25℃換算値

表-4.6 フォールアウト⁹⁰Sr分析に供した不飽和ローム土の物理化学特性

項目	数値
比重	2.71
pH(H ₂ O)	5.5
pH(KCl)	4.4
CEC (meq/100g)* ¹	28
EXC (meq/100g)* ²	
Ca	8.8
Mg	6.8
Na	0.70
K	0.23

*¹ 1N Ca(NO₃)₂置換, 1N NaCl抽出法

*² 1N CH₃COONH₄抽出法

表-4. 7 放射性⁹⁰Srと安定Srの固液相濃度比の比較

核種	液相濃度	固相濃度	固液相濃度比R _d (ml/g)
⁹⁰ Sr	0.026±0.004pCi/l ^{*1}	12.2±1.1pCi/kg ^{*1}	470±80
安定Sr	56 μg/l	35 μg/g ^{*2} 41 μg/g ^{*3}	630 730

*1 科学技術庁放射能測定法シリーズ2, 放射性ストロンチウム分析法による

*2 1N CH₃COONH₄抽出法 による

*3 *1と同様の前処理による(発煙硝酸法)

4.3.3 バッチ試験による放射性Co, Csの分配係数と安定Co, Csの固液相濃度分配比との関係

4.3.1 および4.3.2 では, バックグラウンドとして存在する自然環境中の安定同位元素の濃度が比較的高いSrを対象にして, バッチ試験やフィールドでのフォールアウト観測の結果から, 放射性核種の分配係数K_dとその安定同位元素の固液相濃度分配比R_dとが一致し, 放射性SrのK_d測定法として, 自然環境中に存在する安定SrのR_dを測定する方法が有効であることを明らかにした。ここでは, この手法がCoやCsのような核種に対しても適用できるかどうかをSrの場合と同様なバッチ試験によって検討した。

(1) 試料とバッチ試験方法

放射性⁶⁰Coと安定Coとが共存する系および放射性¹³⁷Csと安定Csとが共存する系でのバッチ試験による放射性核種およびその安定同位元素のK_dと自然環境中の安定Coや安定CsのR_dとを比較するために, 表-4.1に示した地下水とその帯水層を構成する地盤材料(土壌, 岩盤)の中から, 固液平衡状態が十分達成されていると判断された試料1と4を試験に供した。なお, 地下水試料に含まれる安定CoやCsは, 安定Srよりも3オーダー程度濃度が低いことが表-4.2からわかる。

バッチ試験に供した溶液は, あらかじめ0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ過した採取地下水48mlに, 日本アイソトープ協会製の放射性⁶⁰Coの塩化物溶液あるいは放射性¹³⁷Csの塩化物溶液1mlと所定濃度の安定Coあるいは安定Csの塩化物溶液1mlを加え調整し, Coに関する試験では, ⁶⁰Coが1~4Bq/ml程度, 安定Coが0.1~1000 μg/lとなるように, Csに関する試験では, ¹³⁷Csが2~4Bq/ml程度, 安定Coが0.1~10000 μg/lとなるように調整した。この溶液に地盤材料を加え, 室温(20~25℃)で24h振とうし, 固液接触前後の放射性核種とその安定同位元素の液相濃度変化からそれぞれのK_dを算出した。固液分離には0.45 μm メンブレンフィルターを用いた。安定Co, Csの分析にはICP-MSを用い, ⁶⁰Co, ¹³⁷Csの測定にはGe半導体検出器を用いた。

なお, 地下水中には表-4.2に示したバックグラウンドの安定Co, Csが存在し, ⁶⁰Coのストック溶液には0.05mg/l程度の安定Coが存在し, ¹³⁷Csのストック溶液には0.2mg/l程度の安定Csが存在したため, これらも共存安定同位元素濃度として考慮した。

地下水中の安定Co, Cs濃度は, 直接ICP-MSによって分析できる。一方, 地盤材料中の安

定Co, Cs濃度は、一度溶解あるいは抽出して溶液の状態に相変化させる必要がある。ここでは、固相の全量が吸着反応に関与するとは考えられないので、Srの場合と同様に、0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液と0.1N HClによる抽出操作を行った。なお、抽出時の固液比はバッチ試験と同一の条件とした。

(2) 試験結果と考察

a. バッチ試験による ^{60}Co , ^{137}Cs の分配係数と安定Co, Csの分配係数との比較

試料1に対する ^{60}Co の分配係数 K_{d60} と安定Coの分配係数 K_{ac} の液相安定Co濃度依存性に関するバッチ試験の結果を図-4.8に示す。ただし、試験を通して、添加した安定Co濃度とその同伴陰イオンである塩化物イオンを除く共存イオンやpHの変化はほとんど認められなかった。 K_{ac} の算出は式(2.9)を用い、初期吸着量 q_0 は0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶出可能成分とした。 K_{d60} の算出には式(4.1)を用いた。この図から、 K_{d60} , K_{ac} は液相安定Co濃度が増加するとともに減少することがわかる。また、この傾向は固液比に依存しないこともわかる。試料1に対する ^{137}Cs の分配係数 K_{d137} と安定Csの分配係数 K_{acs} の液相安定Cs濃度依存性に関するバッチ試験の結果を図-4.9に示す。 K_{d137} や K_{acs} の算出には、それぞれ式(4.1)と式(2.9)を用いた。この図からも、 K_{d137} , K_{acs} が固液比に係わらず、液相安定Cs濃度が増加するとともに減少することがわかる。これらの結果から、CoやCsの場合もSrと同様に、 K_a が一定となる領域は存在せずに、安定同位元素濃度の増加とともに徐々に K_a が減少することがわかる。

粉碎花崗岩試料である試料4に対する ^{60}Co の分配係数 K_{d60} と安定Coの分配係数 K_{ac} の液相安定Co濃度依存性に関するバッチ試験結果を図-4.10に示す。この図から、 K_{d60} , K_{ac} は液相安定Co濃度の増加とともに減少することがわかる。しかし、試料1と比較すると、固液比によって K_a 値が異なり、固液比の増加によって K_{d60} , K_{ac} とも減少する傾向が認められた。一方、試料4の ^{137}Cs の分配係数 K_{d137} と安定Csの分配係数 K_{acs} の液相安定Cs濃度依存性に関する結果を図-4.11に示す。この図からも、 K_{d137} , K_{acs} が液相安定Cs濃度の増加とともに減少し、それが固液比の影響を受けることがわかる。これらの結果から、試料4のCoやCsの場合も、 K_a が一定となる領域は存在せずに、安定同位元素濃度の増加とともに徐々に K_a は減少することがわかる。しかし、試料4では K_a が固液比の影響を受け、固液比の増加とともに K_a が減少した。

各試料に対して K_{d60} と K_{ac} との関係および K_{d137} と K_{acs} との関係を検討するために、それぞれの値を両対数紙上にプロットした。試料1に対する結果を図-4.12に、試料4に対する結果を図-4.13に示す。これらの図から、固液平衡が十分達成されていると考えられる試料に対しては、固液比に係わらず K_{d60} と K_{ac} 、 K_{d137} と K_{acs} とが一致し、各プロットが図中に示されている勾配 45° の直線上に位置することがわかる。

従って、固液平衡が十分達成されていると考えられる液相(地下水)試料・固相(土壤、岩盤)試料のペアに対するCoやCsの K_a は、バックグラウンドの安定Co, Csや放射性Co, Cs溶液中の安定Co, Csの濃度を考慮することによって、放射性核種、非放射性核種に係わらず同一の値となることが明らかにされた。すなわち、放射性核種と非放射性核種とは同

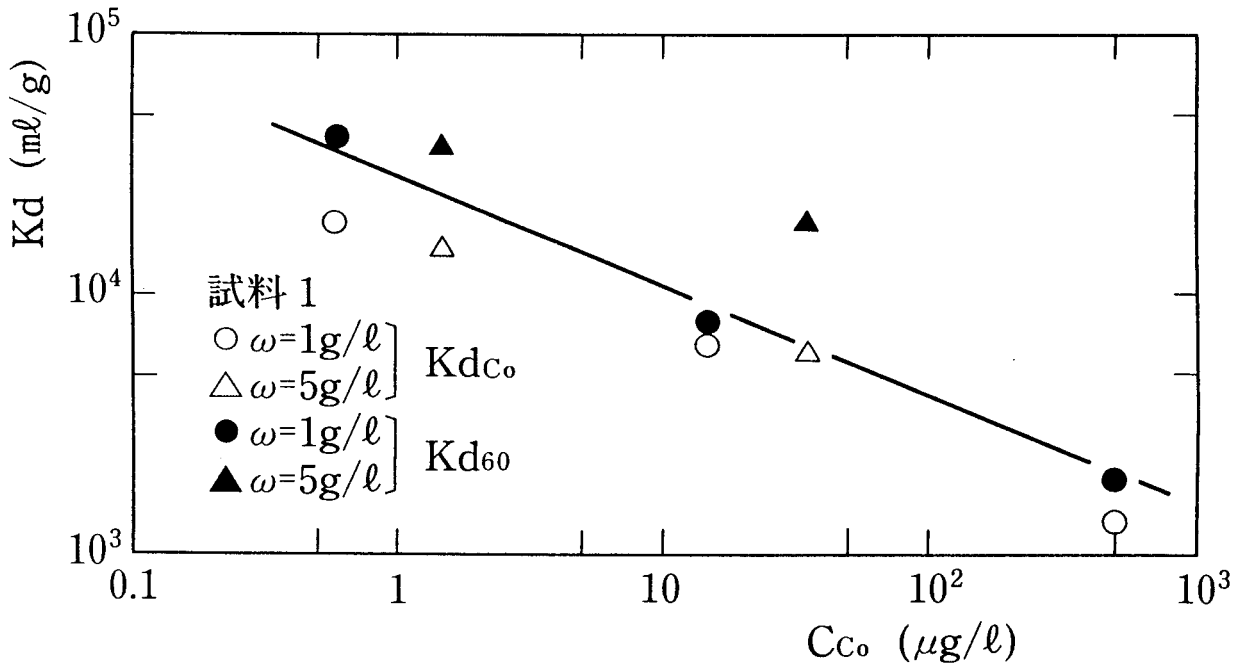


図-4.8 試料1のC_o分配係数の液相安定C_o濃度依存性

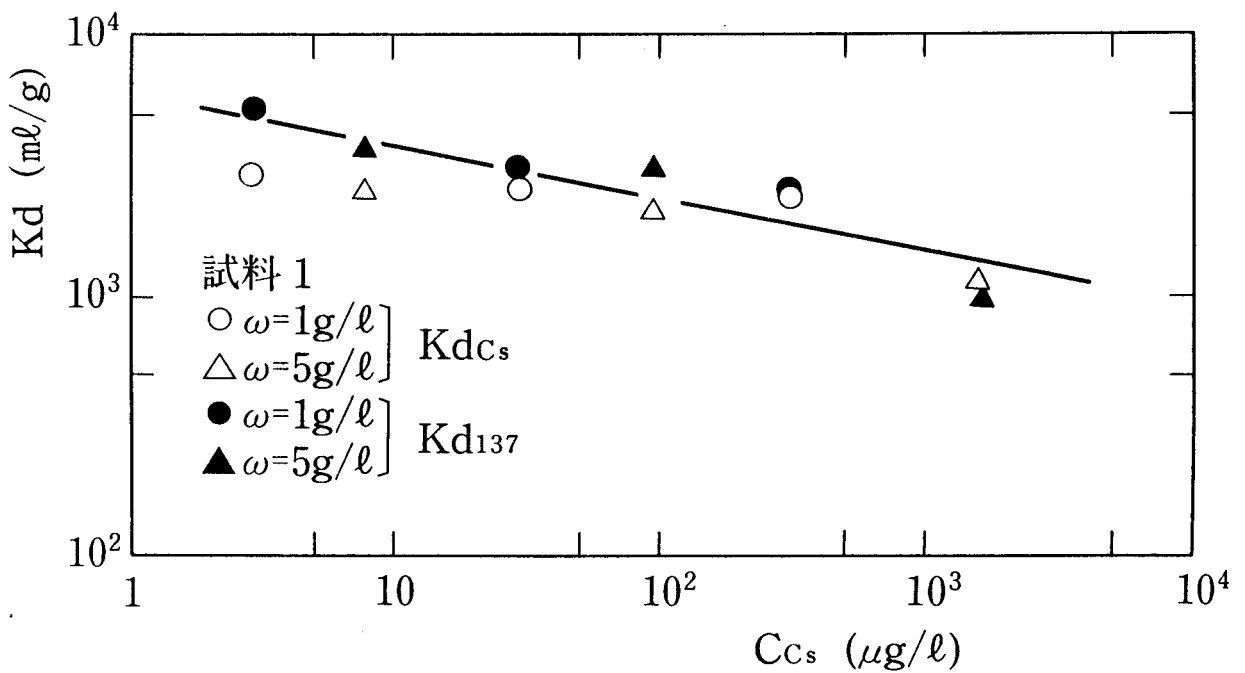


図-4.9 試料1のC_s分配係数の液相安定C_s濃度依存性

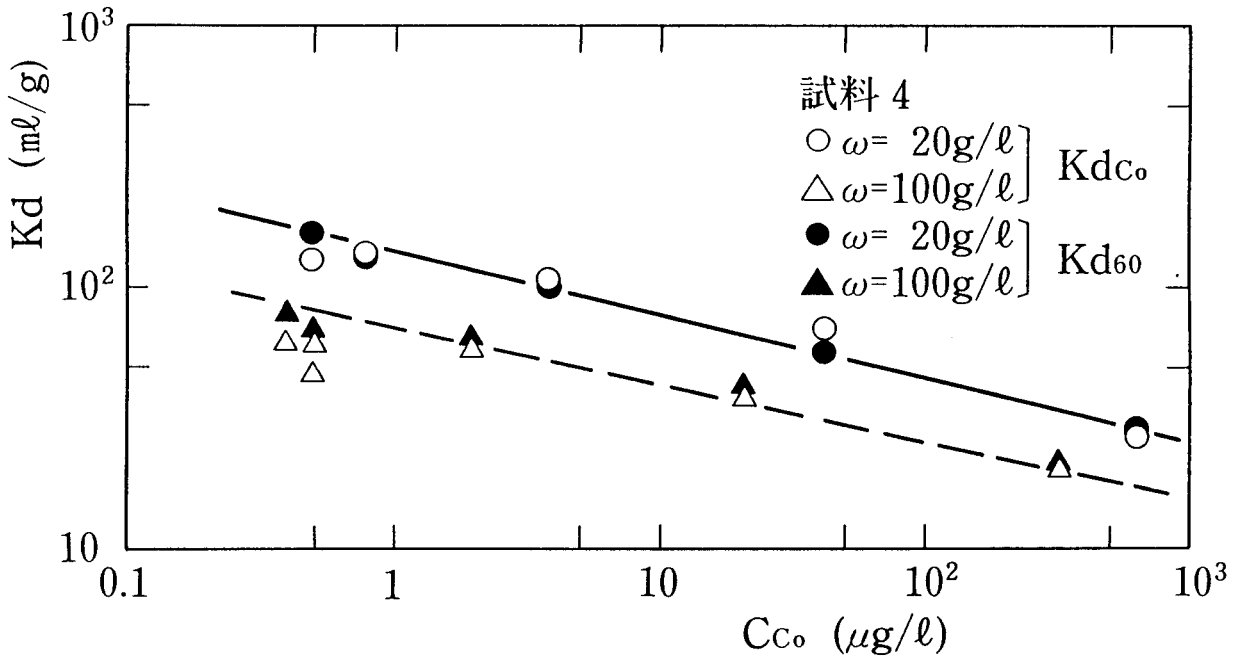


図-4. 10 試料4のCo分配係数の液相安定Co濃度依存性

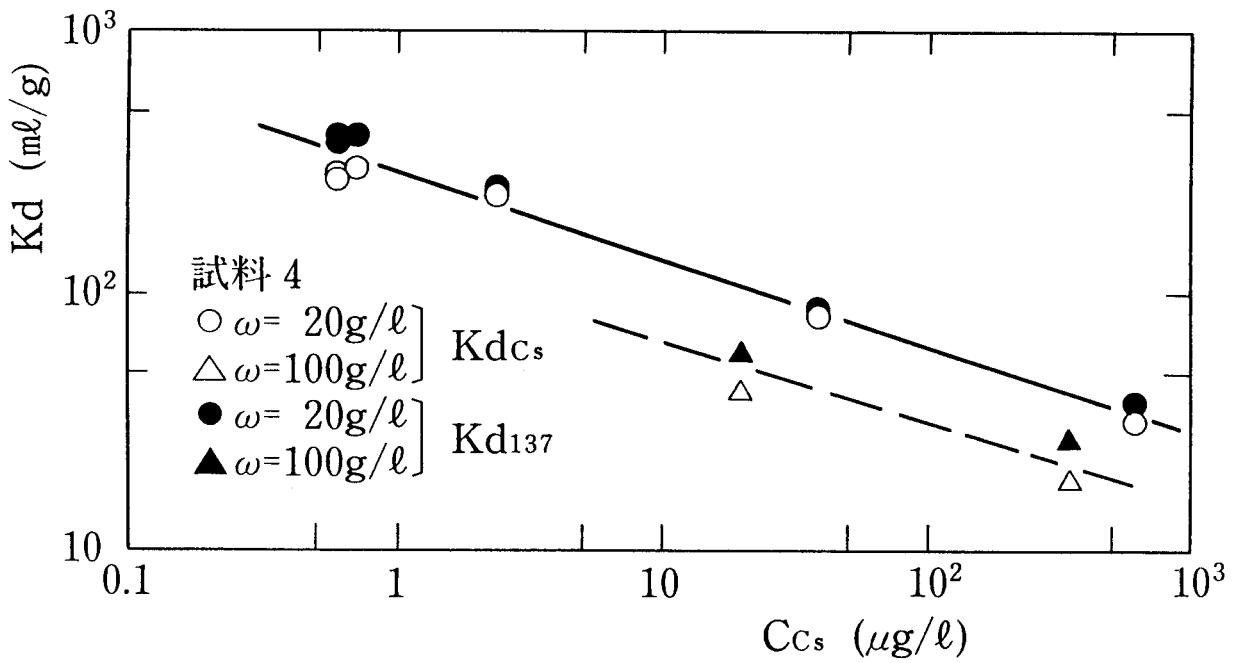


図-4. 11 試料4のCs分配係数の液相安定Cs濃度依存性

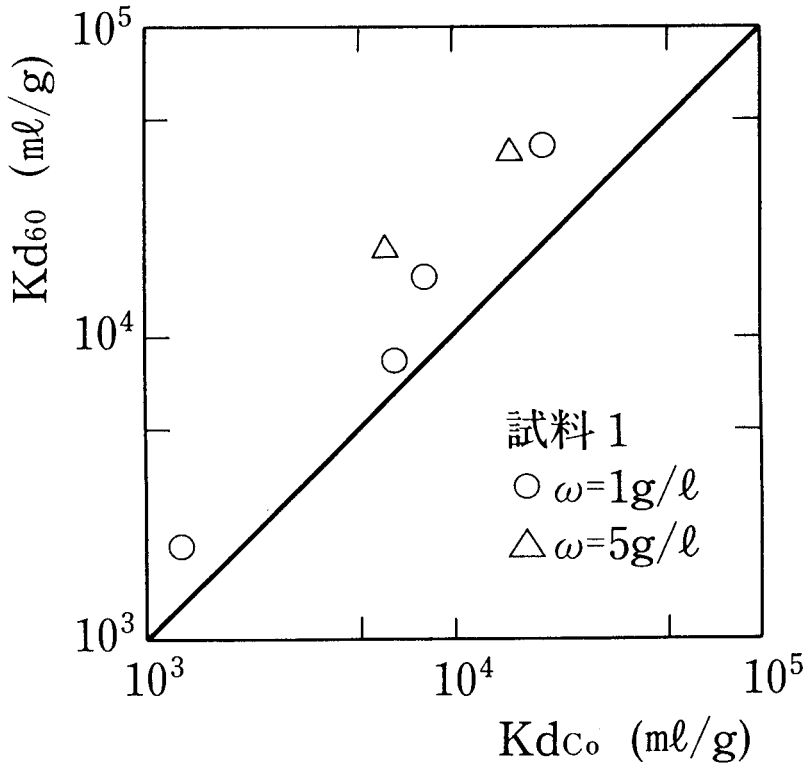


図-4. 12(a) 放射性C o分配係数と安定C o分配係数との比較 (試料1)

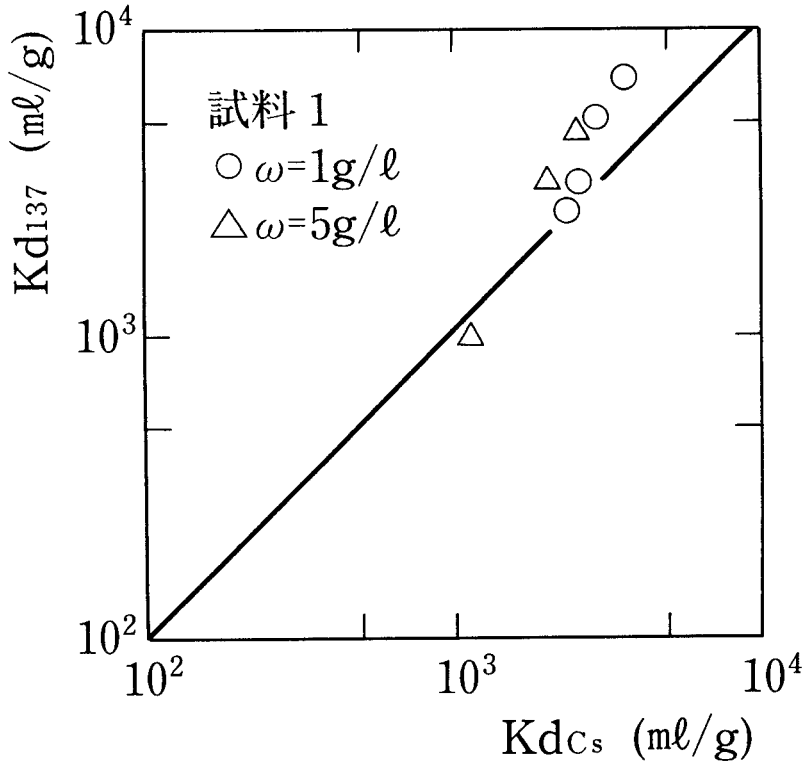


図-4. 12(b) 放射性C s分配係数と安定C s分配係数との比較 (試料1)

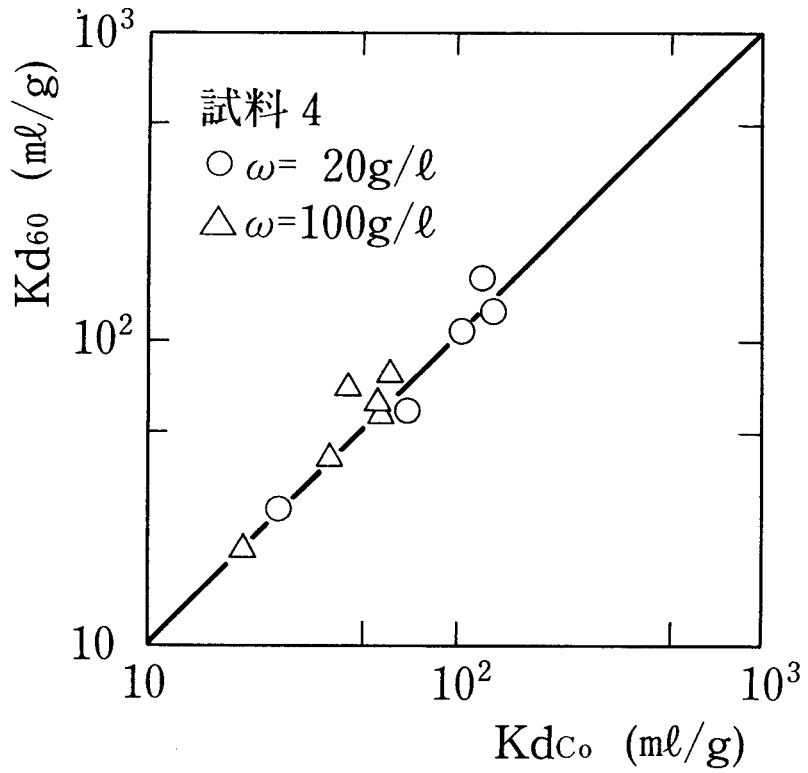


図-4. 13(a) 放射性C¹³分配係数と安定C¹³分配係数との比較 (試料4)

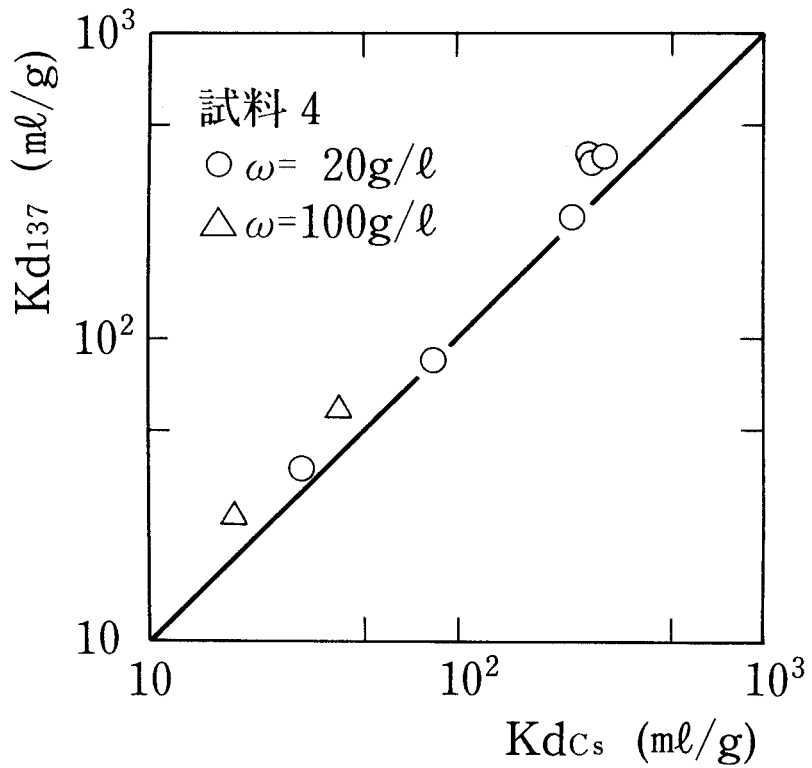


図-4. 13(b) 放射性C¹³⁷分配係数と安定C¹³⁷分配係数との比較 (試料4)

様の固液分配平衡，すなわち吸着特性を示すことが明らかになった。

b. 安定Co, Csの固液相濃度比からの ^{60}Co , ^{137}Cs の分配係数の推定

a. から，固液平衡が十分達成されていると考えられる固液試料間では，Srと同様に，CoやCsに対しても放射性核種の K_d とその安定同位元素の K_d とが一致する結果が得られた。このことから，Srの場合と同様に，系に添加する安定CoやCs濃度が，地下水に本来含まれている安定CoやCs濃度に比較して十分低いならば，わざわざ放射性核種を用いたバッチ試験を実施せずに，自然環境中のバックグラウンドの安定同位元素の固液相濃度を測定しさえすれば，その濃度比 R_d から K_d を算出できることが期待される。

表-4.8は，試料1と4に対して，0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液と0.1N HCl溶液を用いて固相中の安定Coを溶出させたときの交換性Co濃度 q_{Co} およびその値と地下水中の安定Co濃度との比 R_d を示したものである。また，表-4.9は同様の溶出試験による交換性Cs濃度 q_{Cs} およびその値と地下水中の安定Cs濃度との比 R_d を示したものである。これらの表から， q_{Co} や q_{Cs} は，Srの場合と異なり固液比や抽出溶液の種類によって変化し，それに伴い R_d 値が変化することがわかる。特に，Coでは，抽出溶液が0.1N HCl溶液の場合は0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液抽出の場合と比較すると， q_{Co} が約1オーダーも大きくなった。これは，Co吸着にはイオン交換反応だけでなく，溶解・沈殿反応のような機構も作用するためであると考えられる。しかし，ここでは，第2章の室内バッチ，カラム試験やフィールド試験の結果を踏ま

表-4.8 酢酸アンモニウムおよび塩酸を用いた抽出法による安定Coの溶出濃度と固液分配比

No.	試料	ω (g/l)	抽出溶液	q_{Co} (ng/g)	R_d (ml/g)
1	1	1	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	400	20000
2	1	5	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	110	5500
3	1	1	0.1N HCl	1500	75000
4	1	5	0.1N HCl	910	46000
5	4	20	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	30	150
6	4	100	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	13	65
7	4	20	0.1N HCl	260	1300
8	4	100	0.1N HCl	230	1200

表-4.9 酢酸アンモニウムおよび塩酸を用いた抽出法による安定Csの溶出濃度と固液分配比

No.	試料	ω (g/l)	抽出溶液	q_{Cs} (ng/g)	R_d (ml/g)
1	1	1	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	570	6300
2	1	5	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	320	3600
3	1	1	0.1N HCl	280	3100
4	1	5	0.1N HCl	100	1100
5	4	20	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	25	130
6	4	100	0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	8	40
7	4	20	0.1N HCl	210	1100
8	4	100	0.1N HCl	100	500

え、CoやCsの吸着の大部分が陽イオン交換反応であるとみなし、安定同位元素の K_d を算出する際の q_0 値を0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶出可能成分として補正した。また、固液比による影響を除外するために、各固液比に対して q_0 値を与えた。

表-4.8, 図-4.8, 図-4.10 から、Coの K_d と R_d とを比較した。試料1では、バックグラウンドの安定Co濃度が $0.02 \mu\text{g/l}$ と非常に低く、 ^{60}Co 溶液1mlの添加によって、液相中の安定Co濃度が約 $1 \mu\text{g/l}$ 増加したため、図-4.8に示した吸着平衡時の液相中の安定Co濃度の最小値は実際の環境中よりも1オーダー以上大きくなった。そこで、図-4.8の傾向をそのまま低濃度側へ外挿し、液相安定Co濃度が $0.02 \mu\text{g/l}$ のときの K_d を求めた結果、 K_d 値は0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液抽出の場合の R_d よりは0.1N HCl溶液抽出の場合の R_d に近い値を示した。試料4に対しても、同様な取扱いをすると、図-4.10に示した吸着平衡時の液相中の安定Co濃度の最小値は実際の地下水中の安定Co濃度 $0.2 \mu\text{g/l}$ よりも若干大きい、 K_d 値は0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液抽出の場合の R_d と概ね一致した。これらの結果は、Coの固相濃度を求める場合の抽出溶液の選択にあたって、その吸着機構を考慮する必要があることを示唆するものである。すなわち、Coの吸着機構は主に粘土鉱物等の陽イオン交換反応に起因するが、Fe、Mn等の酸化物に起因する吸着成分も存在するため^{17) 18) 19)}、前者が主要吸着機構の場合は $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を抽出溶液にすればよいが、後者の寄与が大きい場合はHClを抽出溶液に使用する必要があると考えられる。従って、試料4のCoの主要吸着機構はイオン交換反応で、試料1のCo吸着にはイオン交換反応以外の機構も作用することが推察される。このように、ある安定同位元素の固相からの溶出濃度を求める場合、その吸着機構を考慮し適切な抽出溶液を選択する必要がある。

表-4.9, 図-4.9, 図-4.11 から、Csの K_d と R_d とを比較した。試料1では、バックグラウンドの安定Cs濃度が $0.09 \mu\text{g/l}$ と非常に低く、 ^{137}Cs 溶液1mlの添加によって、液相中の安定Cs濃度が約 $3 \mu\text{g/l}$ 増加したため、図-4.9に示した吸着平衡時の液相中の安定Cs濃度の最小値は実際の環境中よりも1オーダー近く大きくなった。そこでCoの場合と同様に、図-4.9の傾向をそのまま低濃度側へ外挿し、液相安定Cs濃度が $0.09 \mu\text{g/l}$ のときの K_d を求めた結果、 K_d 値は0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液抽出の場合の R_d と概ね一致した。試料4に対しても、同様な取扱いを行ったが、図-4.12に示した吸着平衡時の液相中の安定Cs濃度の最小値は、実際の地下水中の安定Cs濃度 $0.2 \mu\text{g/l}$ よりも若干大きい、 K_d 値は0.1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液抽出の場合の R_d よりも大きく、0.1N HCl溶液抽出の場合の R_d よりも小さくなった。試料4に対しては、Cs吸着機構を考慮した上で適切な抽出溶液を選択する必要があると考えられる。

上記の結果から、バックグラウンドとして存在する自然環境中の安定CoやCsは、Srと比較するとその存在量は少なく、また吸着機構も簡単ではない。そのため、自然環境中の安定CoやCsの固液相濃度比 R_d から K_d を推定する方法は、Srの場合ほど単純にはいかないが、吸着機構を吟味した上で適切な抽出溶液を選択すれば、有効な測定方法になりうると考えられる。

4. 4 まとめ

放射性核種等の微量物質の地中移行挙動を評価する際、汎用性のある吸着モデルを構築し、それを適用する方法と最も簡単なヘンリー型モデルを適用するが、そのパラメータ値は種々の条件によって変化するので、特定の条件下に限って適当なパラメータ値となるように設定する方法とがある。本章では、後者の方法に基づき、適切なパラメータ、すなわち K_d を設定する方法として、バックグラウンドとして存在する自然環境中の安定同位元素を利用する方法を検討した。この方法は、自然環境中の安定同位元素の固液相濃度分配比 R_d を測定し、それをその放射性核種の K_d として適用するものである。この K_d 測定法は、表-4.10 に示すように、実際の現場条件下の測定が可能であり、わざわざトレーサを投入したり、室内吸着試験の必要もないこと、また、超微量な安定同位元素の分析を除いては操作は非常に簡便であるなどの利点を有している。しかし、超微量な安定同位元素の分析が難しく、特に、固相濃度の測定法が未確立であること、また、吸着速度依存性が顕著な場合は適用に配慮する必要があるなどの欠点も有している。しかし、本章で実施した試験結果から、放射性核種、非放射性核種に係わらず、液相中の安定同位元素濃度が等しければ、それらの K_d は一致すること、また、各核種に応じて適切な抽出溶液を選択すれば、自然環境中の安定同位元素の R_d と K_d とが概ね一致することが確認された。しかし、本手法を確立するためには、他の試料や核種に対してこれら一連の試験をさらに実施し、信頼性を向上させていく必要がある。

表-4. 10 各種分配係数測定法の比較

方 法	長 所	短 所
バッチ法	<ul style="list-style-type: none"> ・簡便である。 ・各パラメータの影響を把握するのが容易である。 	<ul style="list-style-type: none"> ・実験条件の設定が難しい。 ・実際のフィールド条件と異なる。
カラム法	<ul style="list-style-type: none"> ・移流項を伴う実験では最も簡便である。 	<ul style="list-style-type: none"> ・実験方法が多少煩雑である。
フィールドトレーサ法	<ul style="list-style-type: none"> ・実際のフィールド条件での試験・観測ができる。 ・長期間に及ぶ挙動を観測できる。 	<ul style="list-style-type: none"> ・実験費用が莫大となる。 ・実験期間が長期に及ぶ（速やかに成果を得がたい）。 ・人工トレーサ法では、自然状態より高濃度のトレーサを使用することになり、それがK_d値へ影響を及ぼすことがある。 ・フォールアウト利用法では、降下した核種の量やその経時変化を正確に把握し難い。
自然環境中の安定同位元素からの推定法	<ul style="list-style-type: none"> ・実際の現場データである。 ・トレーサを使用する必要がない。 ・微量安定同位元素の分析以外の操作は簡便である。 	<ul style="list-style-type: none"> ・極低濃度の安定同位元素の分析が必要であり、測定不可能の元素もある。 ・固相濃度の測定法が未確立である。 ・長期間の後に平衡に達した元素と新たに導入された元素とが同一挙動をとるかどうかの確認が必要である。

<参考文献>

- 1) 日本原燃産業株式会社；六ヶ所低レベル放射性廃棄物貯蔵センター廃棄物埋設事業許可申請書，1988
- 2) 下田秀雄，飯村秀文，黒田輝夫；六ヶ所低レベル放射性廃棄物貯蔵センターの概要と安全確保策，日本原子力学会誌，Vol. 33, No. 11, pp. 1049-1056, 1991
- 3) 原子力環境整備センター他；各種バリア材の分配係数について，1989
- 4) 本田雅健；元素，三省堂，p. 26, 1977
- 5) Johnston, H. M., and Gillham, R. W. ; Natural Sr Concentrations and Kd Determination, ASCE J. Geotech. Eng., Vol. 110, pp. 1459-1472, 1984
- 6) Gillham, R. W., Cherry, J. A., and Lindsay, L. E. ; Cesium Distribution Coefficients in Unconsolidated Geological Materials, Health Physics, Vol. 39, pp. 637-649, 1980
- 7) Johnston, H. M., Gillham, R. W., and Cherry, J. A. ; Distribution Coefficients for Strontium and Cesium in Overburden at a Storage Area for Low-Level Radioactive Waste, Can. Geotech. J., Vol. 22, pp. 6-16, 1985
- 8) Akiba, K., Hashimoto, H., and Kanno, T. ; Distribution Coefficient of Cesium and Cation Exchange Capacity of Minerals and Rocks, J. of Nucl. Sci. Technol., Vol. 26, No. 12, pp. 1130-1135, 1989
- 9) Akiba, K., and Hashimoto, H. ; Distribution Coefficient of Strontium on Variety of Minerals and Rocks, J. of Nucl. Sci. Technol., Vol. 27, No. 3, pp. 275-279, 1990
- 10) Rafferty, P., Shiao, S.-Y., Binz, C. M., and Meyer, R. E. ; Adsorption of Sr(II) on Clay Minerals : Effects of Salt Concentration, Loading, and pH, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 43, pp. 797-805, 1981
- 11) Shiao, S.-Y., Egozy, Y., and Meyer, R. E. ; Adsorption of Cs(I), Sr(II), Eu(III), Co(II) and Cd(II) by Al₂O₃, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 43, No. 12, pp. 3309-3315, 1981
- 12) 福井正美，桂山幸典；飽和砂層内におけるCsおよびSrイオンの吸着モデルに関する研究，土木学会論文報告集，Vol. 254, pp. 37-48, 1976
- 13) 山本忠利，武部慎一，和達嘉樹；砂に対する¹³⁷Cs と⁸⁵Srの吸着挙動と分配係数，RADIOISOTOPES, Vol. 29, No. 8, pp. 373-376, 1980
- 14) 武部慎一，山本忠利；⁶⁰Coの砂質土壌への吸着に関する研究，RADIOISOTOPES, Vol. 37, No. 12, pp. 681-684, 1988
- 15) 馬原保典；放射性廃棄物の浅層陸地処分のための基礎的研究—浅層地中での放射性核種移動に関する検討—，京都大学学位論文，1988
- 16) 馬原保典；フォールアウトを利用したストロンチウム-90とセシウム-137 の地中移動速度の検討，電中研研究報告 385027, 1986
- 17) Means, J. L., Crerar, D. A., Borcsik, M. P., and Duguid, J. O. ; Radionuclide

Adsorption by Manganese Oxides and Implications for Radioactive Waste Disposal, *Nature*, Vol.274, pp.44-47, 1978

18) Killey, R.W.D., McHugh, J.O., Champ, D.R., Cooper, E.L., and Young, J.L. ; Subsurface Cobalt-60 Migration from a Low-Level Waste Disposal Site, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.18, No.3, pp.148-157, 1984

19) Ohnuki, T. ; Migration Characteristics of Cobalt-60 through Sandy Soil in High pH Solution, *J. of Nucl. Sci. Technol.*, Vol.29, No.10, pp.996-1003, 1992

第5章 廃棄物埋設・埋立地を模擬した地中環境における無機イオン種の移行評価

5.1 はじめに

前章までは、電気事業に係わる大量発生廃棄物であるLLWと石炭灰に関して、その埋設あるいは埋立処分を合理化するために、周辺土壌の吸着性能を最大限に活用すべく、対象となる無機イオン種の吸着特性を明らかにした。本章では、LLWや石炭灰の仮想の処分施設を対象にして、処分地周辺の地下水流動・溶質移行に関するケーススタディ解析を行い、土壌吸着の効果について数値解析的に検討する。

LLWや石炭灰のような廃棄物を埋設あるいは埋立処分する際は、周辺の土壌や地下水への影響を事前に予測・評価する必要がある。このためのフローを図-5.1に示す。この図から、まず埋設あるいは埋立処分地周辺の地下水流動系を把握し、溶質の輸送媒体となる地下水の流動パターンを明らかにする。それに引き続き、溶質の地中移行挙動を予測することになる。このフローに従い、5.2では仮想のLLWの埋設地に対して、5.3では仮想の石炭灰の埋立処分地に対して、周辺の土壌吸着能の観点から対象放射性核種や溶出微量元素の地中での移行・拡散挙動を予測した。

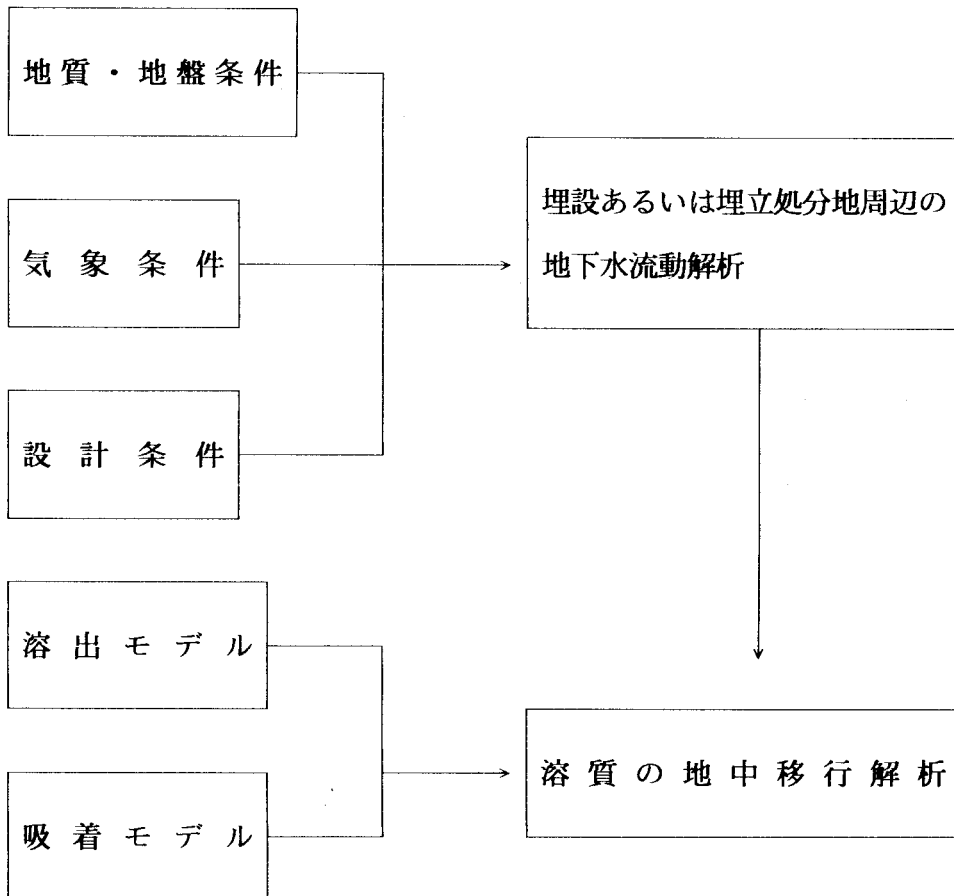


図-5.1 廃棄物の埋設あるいは埋立処分に伴う周辺土壌・地下水への影響予測のフロー

5. 2 放射性廃棄物埋設地における⁹⁰Srの地中移行評価

5.2.1 放射性廃棄物埋設地の条件

LLWの埋設設備として、図-1.2に示したように砂岩、凝灰岩からなる鷹架（たかほこ）層と呼ばれる岩盤層中に、ベントナイト混合土（ベントナイト・砂混合土）を周辺に埋め戻した鉄筋コンクリート製の施設が現在建設されている。ここでは、埋設設備自体はほぼこの設計条件に基づき、周辺の地質条件を漏洩放射性核種がより移動しやすい条件に設定して、安全側の評価となるようなケーススタディ解析を行った。解析条件の概要を図-5.2に示す。この中では、埋設設備は岩盤層中ではなく、透水係数の大きい砂層中に建設されると仮定した。

図-5.2に示したLLW埋設地に対する地下水流動解析のための支配方程式を次式に示す。この式は式(3.8)を2次元化したものである。

$$\frac{d\theta}{dh} \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k_{ij} \frac{\partial H}{\partial x_j} \right) \quad (5.1)$$

ここに、 k_{ij} ：透水係数成分〔L T⁻¹〕

上式を図-5.3に示す要素分割図を用いて、有限要素法¹⁾²⁾によって解析した。ここでは、数百年という長期間に及ぶ地下水中の漏洩核種の移行挙動を予測する必要があるため、その移流項である地下水の流動は、式(5.1)の左辺をゼロとした定常解析を行った。境界条件は、地下水が地表面下2mに存在するとし、地表からの正味の降雨の涵養量（有効降雨量）は100 mm/yとした。

入力条件を表-5.1に示す。この中で、飽和透水係数と間隙率は六ヶ所のLLW埋設設備の設計条件や周辺の地質条件を参考にして設定した。また、不飽和透水パラメータは、第3章で述べたライシメータ試験に用いた砂³⁾およびローム試料に対するvan-Genuchten式⁴⁾で表現される $\theta-h$ 関係、 $\theta-k/k_s$ 関係を各材料の間隙率によって補正した値を用いた。ここで、砂および砂岩には砂試料の関係式を、施設、ベントナイト、砂質ロームにはローム試料の関係式を用いた。

地下水流動解析に引き続き溶質である放射性核種の地中移行解析を行った。ここでは、

表-5.1 埋設設備周辺の地下水流動解析の入力パラメータ

材 料	飽和透水係数 k_s (cm/s)	間隙率 f (-)	不飽和透水特性パラメータ			
			θ_r	θ_s	ℓ	n
施 設	1×10^{-6}	0.35	0.19	0.35	0.056	2.21
ベントナイト混合土	1×10^{-6}	0.40	0.21	0.40	0.056	2.21
砂質ローム	1×10^{-4}	0.55	0.29	0.55	0.056	2.21
砂	5×10^{-4}	0.45	0.13	0.45	0.072	3.06
砂 岩	1×10^{-5}	0.45	0.13	0.45	0.072	3.06

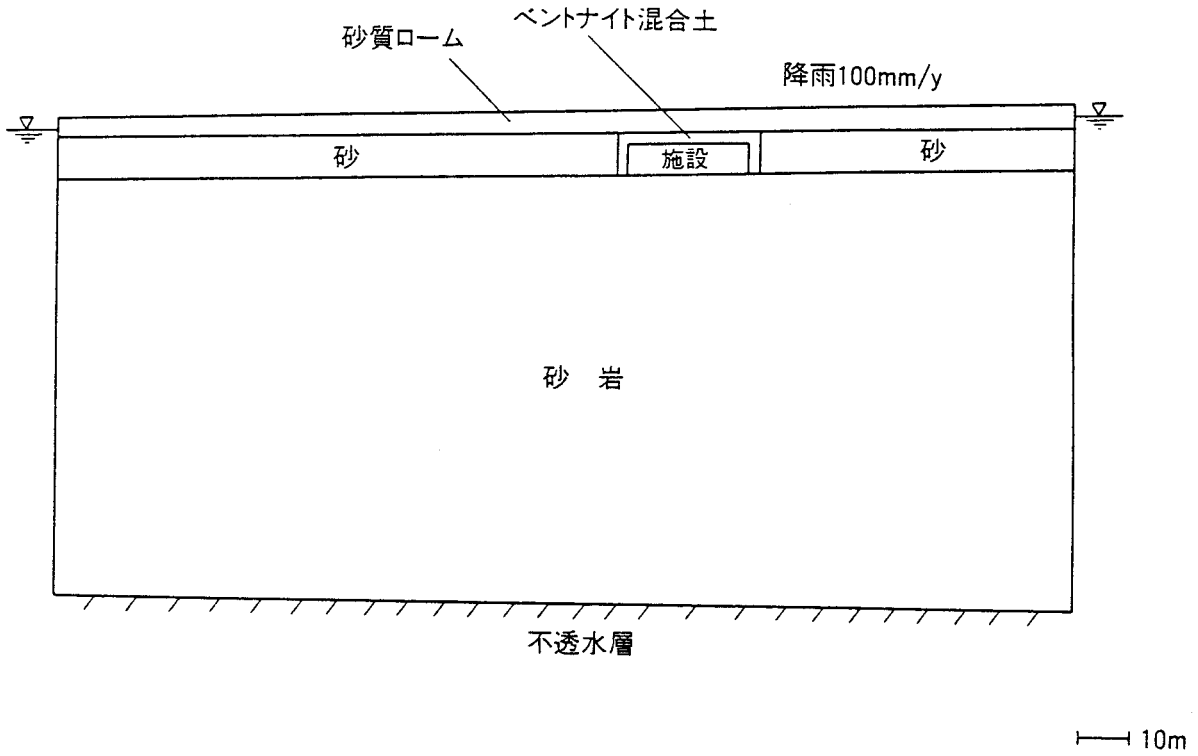


図-5.2 放射性廃棄物の模擬埋設地に対する地下水流動・核種地中移行解析の概要

総節点数 = 1,260

総要素数 = 1,189

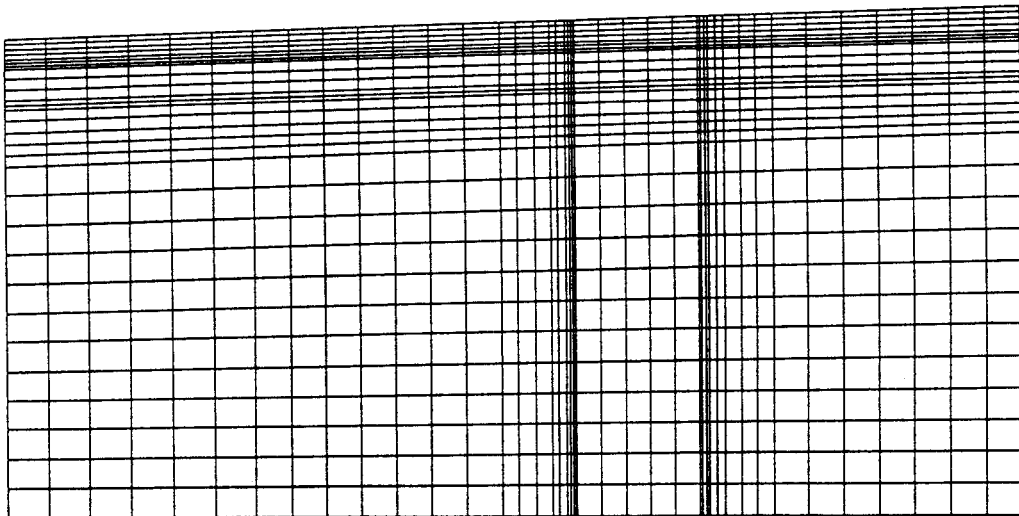


図-5.3 放射性廃棄物の模擬埋設地に対する鉛直2次元地下水流動・核種地中移行解析の要素分割図

代表的核種の一つである ^{90}Sr を選択した。 ^{90}Sr の地中移行解析の支配方程式は式(2.19)を2次元化し、放射崩壊を考慮した次式である。

$$(\theta + \rho_b \cdot K_d) \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x_i} (V_i C) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\theta D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j}) - \lambda C (\theta + \rho_b \cdot K_d) \quad (5.2)$$

$$\theta D_{ij} = \alpha_L |V| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) V_i V_j / |V| + a_m \tau \delta_{ij} \theta \quad (5.3)$$

ここに、 α_T : 横方向 (流れと直角方向) 分散性定数 [L], $|V|$: ダルシー流速の絶対値 [L T⁻¹], δ_{ij} : クロネッカーデルタ, a_m : 分子拡散係数 [L² T⁻¹], τ : 屈曲度 [-]

ここでは、 ^{90}Sr の吸着モデルとして最も簡単なヘンリー型モデルを用いた。上式を地下水流動解析時に使用した要素分割図を用いて、有限要素法^{1) 2)}によって解析した。初期条件は、単位濃度の ^{90}Sr が埋設設備内部に存在すると仮定して、その後の地中での移行・拡散挙動を予測した。

^{90}Sr の地中移行解析のための入力条件を表-5.2に示す。この中で、 K_d は埋設事業許可申請書⁵⁾に準拠し、分散性定数は後述するライシメータ試験で得られた値を用いた。

5.2.2 埋設地周辺の地下水流動解析と ^{90}Sr の地中移行解析結果

埋設地周辺の定常地下水流動の解析結果を図-5.4に示す。図-5.4(a)は圧力水頭分布図、図-5.4(b)は全水頭分布図であり、図-5.4(c)はダルシー流速を示す。これらの図から、透水係数が小さな値を示す施設やその周辺の埋め戻し材であるベントナイト層を迂回して地下水が流動する様子がわかる。特に、透水係数の最も大きい砂層中での流速が大きいことが明らかである。

管理期間終了時とされている300年後の ^{90}Sr の間隙水中濃度分布の解析結果を図-5.5に示す。ここで、埋設設備内部に単位濃度の ^{90}Sr が初期に存在すると仮定して計算した場合、埋設設備周辺のベントナイト層のしゃ水性によって ^{90}Sr の溶出は全く認められなかったため、図-5.5では埋設設備だけでなくベントナイト層までを含めて単位濃度の ^{90}Sr が初期に存在すると仮定して計算した。なお、濃度コンター図は初期濃度に対する相対濃度で示した。この図から、300年を経過しても ^{90}Sr は10m程度しか砂層中を移行しないことがわかる。

図-5.6は、最も移行距離の大きかった地層である砂層において、 ^{90}Sr の K_d 値を1オーダー小さく見積もり、 $K_d = 7 \text{ ml/g}$ として解析した結果である。この図から、砂層の K_d 値が1オーダー減少することによって、300年後には ^{90}Sr が砂層中を水平に約65mまで移行することがわかる。このように、砂層の K_d 値によって漏洩 ^{90}Sr の地中での移行距離が異なるが、放射性核種の場合、放射崩壊によってその濃度自体が経過時間とともに減少するので、ある期間施設周辺の地中に核種が吸着・保持されるようにすることが重要であると考えられる。安全評価の中では、埋設設備から一定の距離を隔てた地点において地下水中の核種濃度変化を計算し、例えば井戸水飲料経路においては、その地点に井戸を掘削し、その井戸水を飲料した場合の被ばく線量を算定している。

表-5.2 ^{90}Sr の地中移行解析の入力パラメータ

	分配係数 $K_d(\text{ml/g})$	みかけ密度 $\rho_b(\text{g/cm}^3)$	縦方向分散性 定数 $\alpha_L(\text{cm})$	横方向分散性 定数 $\alpha_T(\text{cm})$	分子拡散係数 $a_m(\text{cm}^2/\text{s})$	屈曲率 $\tau(-)$
施設	20	1.63	} 100	} 10	} 10^{-6}	} 1
コンクリート混合土	200	1.62				
砂質ローム	70	1.22				
砂	70	1.49				
砂岩	200	1.49				

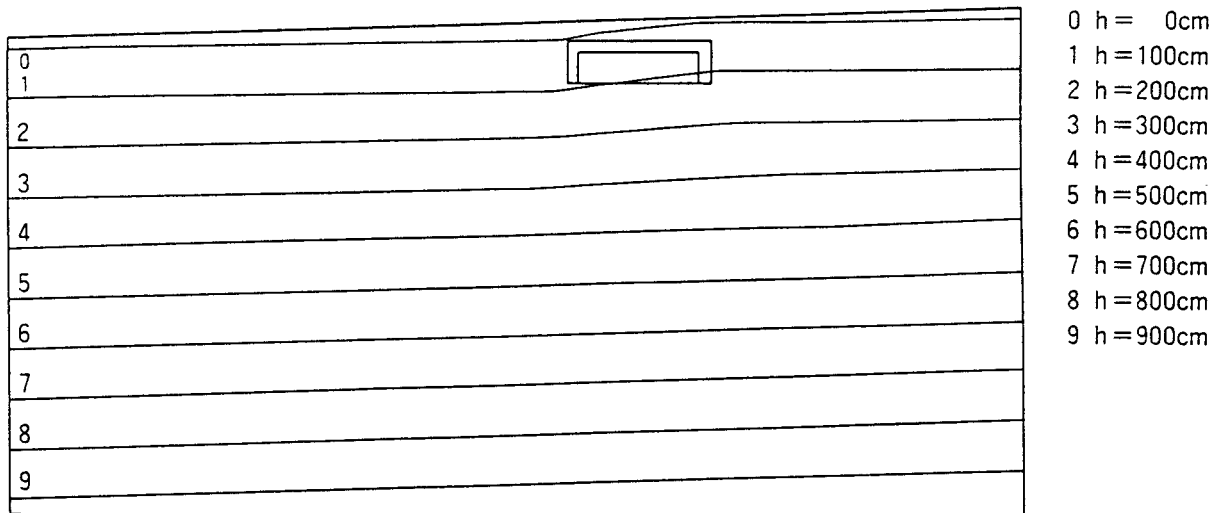


図-5.4(a) 放射性廃棄物模擬埋設地における地下水流動解析結果 (圧力水頭図)

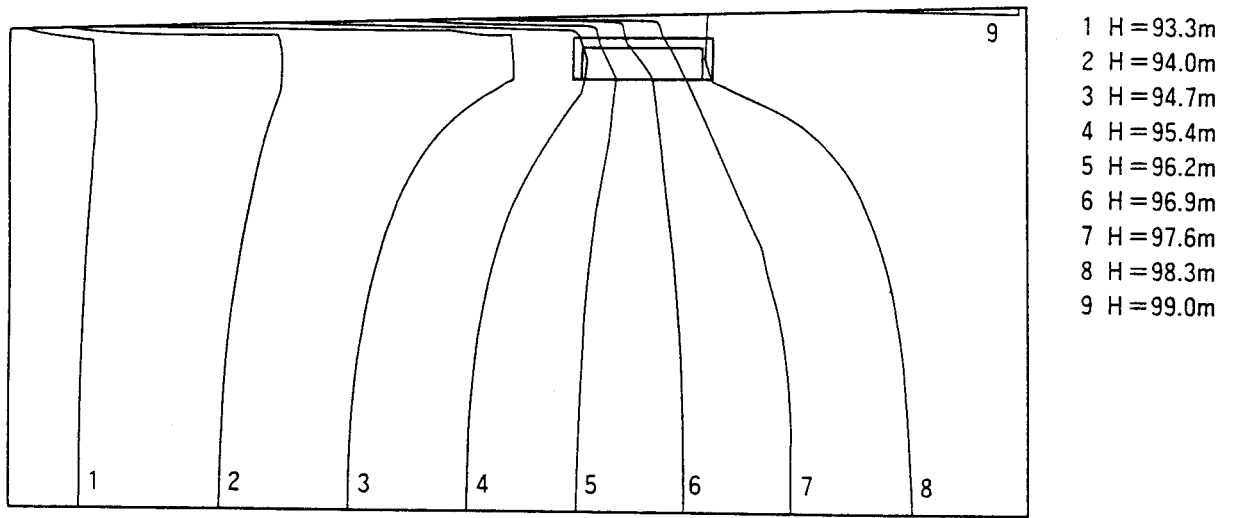


図-5.4(b) 放射性廃棄物模擬埋設地における地下水流動解析結果 (全水頭図)

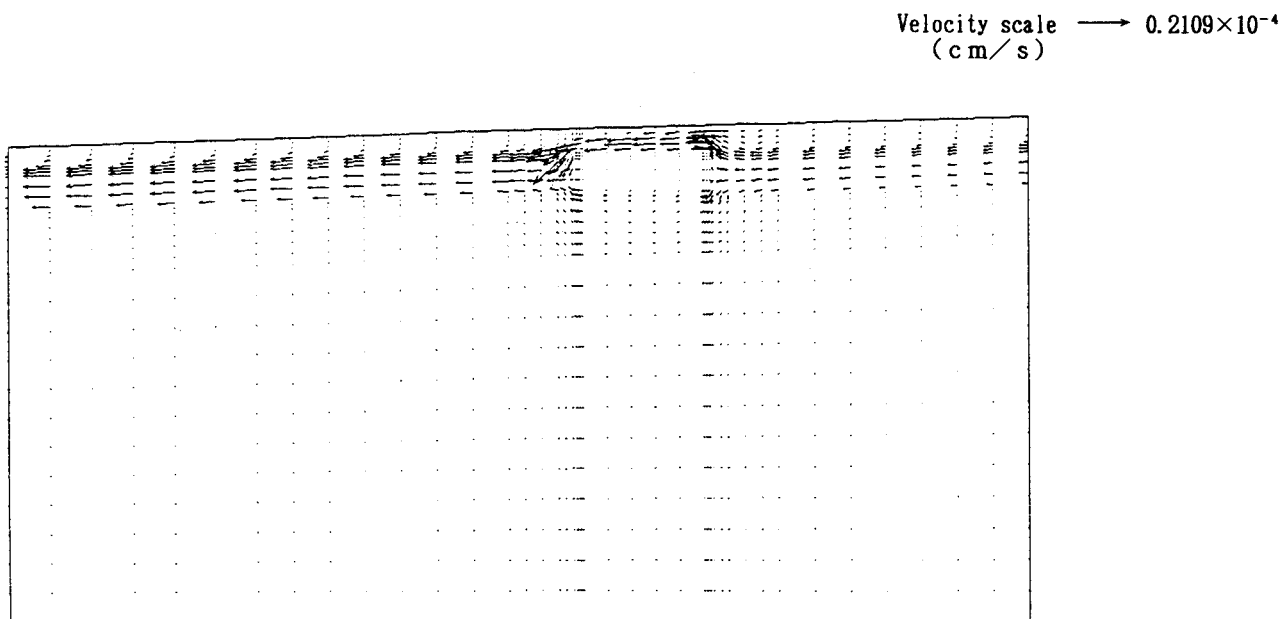


図-5.4(c) 放射性廃棄物模擬埋設地における地下水流動解析結果 (流速ベクトル図)

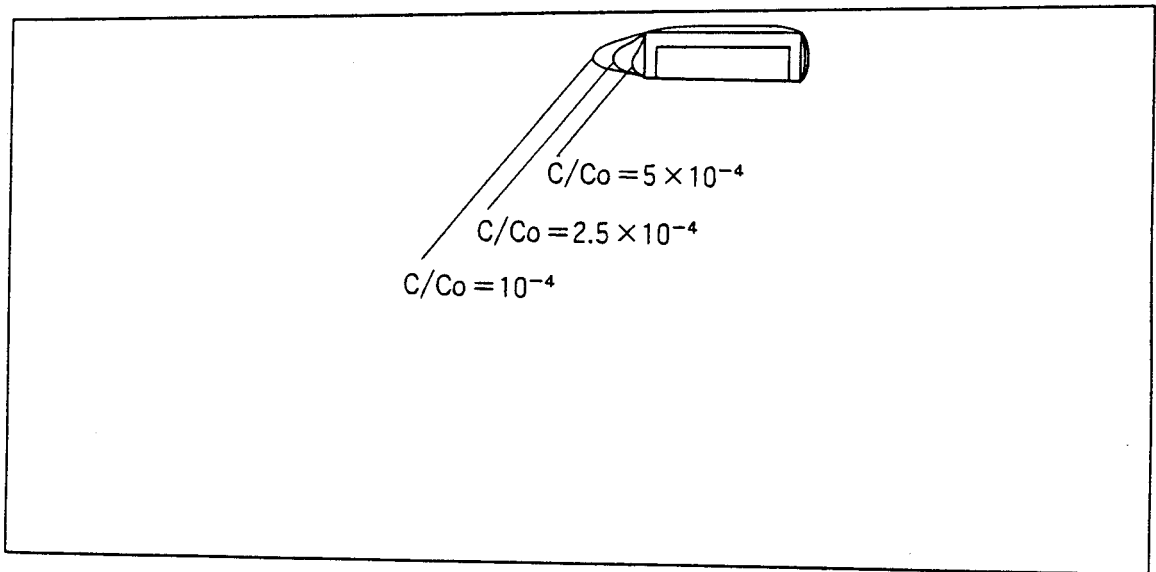


図-5.5 放射性廃棄物模擬埋設地における漏洩 ^{90}Sr の地中移行解析結果
 (砂層の分配係数が 70ml/g の場合, $t = 300$ 年)

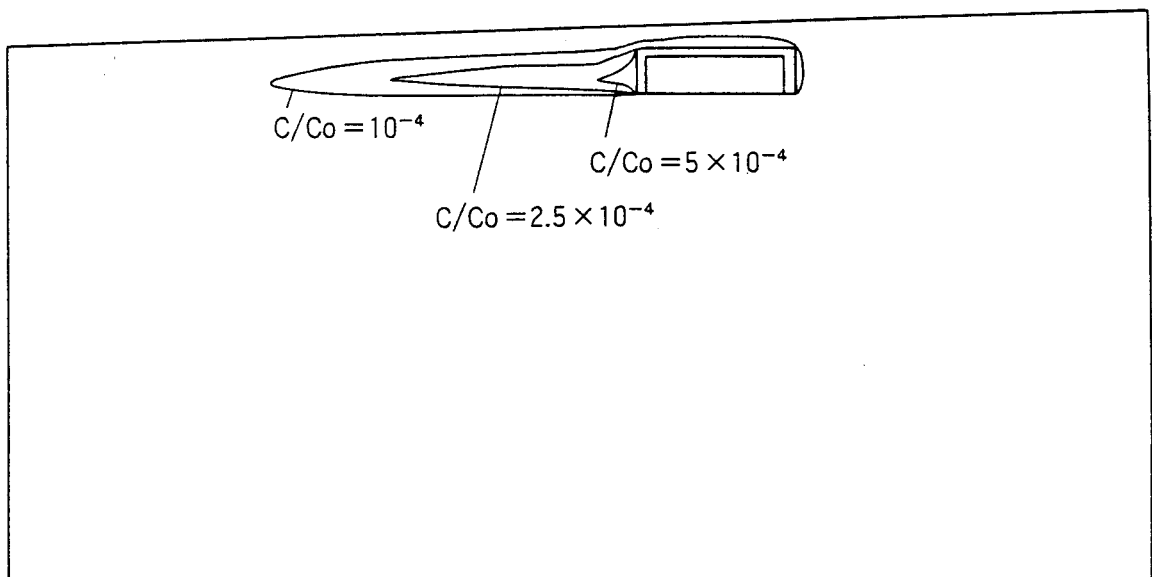


図-5.6 放射性廃棄物模擬埋設地における漏洩 ^{90}Sr の地中移行解析結果
 (砂層の分配係数が 7ml/g の場合, $t = 300$ 年)

5. 3 石炭灰埋立地におけるC_rの地中移行評価

5.3.1 石炭灰埋立地の条件

石炭灰の埋立処分には、内陸の窪地、谷間あるいは築堤した内側に埋め立てる陸上埋立と海岸の一部を鋼矢板等により締め切って埋め立てる海面埋立とがある。陸上埋立の例を図-5.7に示す⁶⁾。この場合、埋立地周辺の地下水流動・溶質移行解析のフローはLLWの埋設処分と同一であり、入力パラメータも崩壊定数を考慮しない以外ほぼ同様に取り扱うことができる。そのため、ここではLLWの埋設処分と評価の方法が若干異なる海面埋立を対象にしてケーススタディ解析を行った。なお、海面埋立を模擬した大型ライシメータ試験を図-5.8に示すように実施したため、ここでは、この試験結果とケーススタディ解析結果とを比較することによって、解析手法の妥当性を併せて検討した。

a. 海面埋立を模擬したライシメータ試験

大型ライシメータ試験は、長さ5m、幅1.5m、深さ2.5mの鋼製の大型容器に、図-5.8に示したように、底部に厚さ80cmの砂を全体に敷設し、そのほぼ中央部にしゃ水工として砂層の半分の厚さまで鋼矢板を打設した。無機イオン種のソースとしてのフライアッシュは、矢板の上流部に80cmの厚さで埋め立て、さらに覆土として40cm厚のローム層をフライアッシュ層上部に設けた。実際の海面埋立では、石炭灰層下部が透水係数の大きい砂地盤であることはなく、ここでは、フライアッシュからの無機イオン種の溶出・移行が顕著に認められるような条件に設定した。これらの材料の物理的性状を測定方法とともに表-5.3に示す。なお、矢板の物性は表中に示すように仮定した。表-5.4には、使用したフライアッシュの化学組成を示す。

試験は、上流側より人工海水（商品名アクアザルツ、組成は表-5.5参照）を供給し、図-5.8に示した位置で間隙水を採取・分析することによって、フライアッシュから無機イオン種が溶出し、矢板あるいは下部砂層を通して下流側へ移行・流出する様子を観察した。採水位置には、ポーラスカップがライシメータの流れ方向の中心線上に埋設され、矢板周辺を中心に、フライアッシュ層、下部砂層、海域から、数日～1ヶ月毎に採水した。上流側の地下水位は、ローム層とフライアッシュ層との境界に固定し、流出水量が83ℓ/日となるように下流側流出水量を流量制御方式によって調節した。断面平均のダルシー流速は約3.5cm/日である。本試験では、流入出水量が多かったため蒸発散量はほとんど無視でき、流入水量と流出水量とはほぼ等しくなった。

b. ライシメータ試験の解析条件

ライシメータ試験における地下水流動は式(5.1)を用いて解析した。有限要素解析のための要素分割図を図-5.9に、境界条件を図-5.10に示す。ここでは、地表面からの降雨はゼロとし、地下水の供給源としては上流側からの人工海水だけとし、一定の水位を与えた。流出側については、表-5.3に示した物性値を入力条件に用いて、矢板あるいは下部砂層を通しての総流出水量の解析結果と実測値とが一致するように流出側水位をパラメータとして最適値を決定した。その結果、上流側水位と下流側水位との差が8cmの場合、総流出水量の解析結果は実測値と一致した。

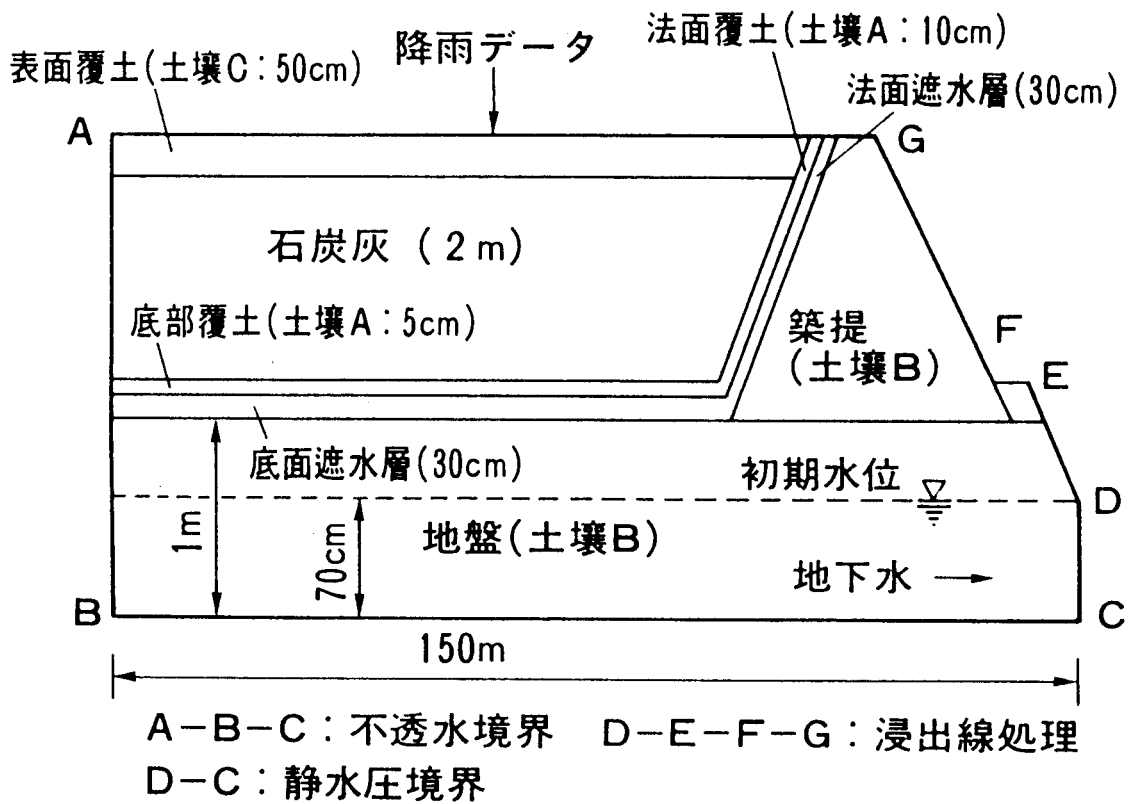


図-5. 7 石炭灰陸上埋立に伴う溶出微量物質の地中移行評価のための地質モデル例⁶⁾

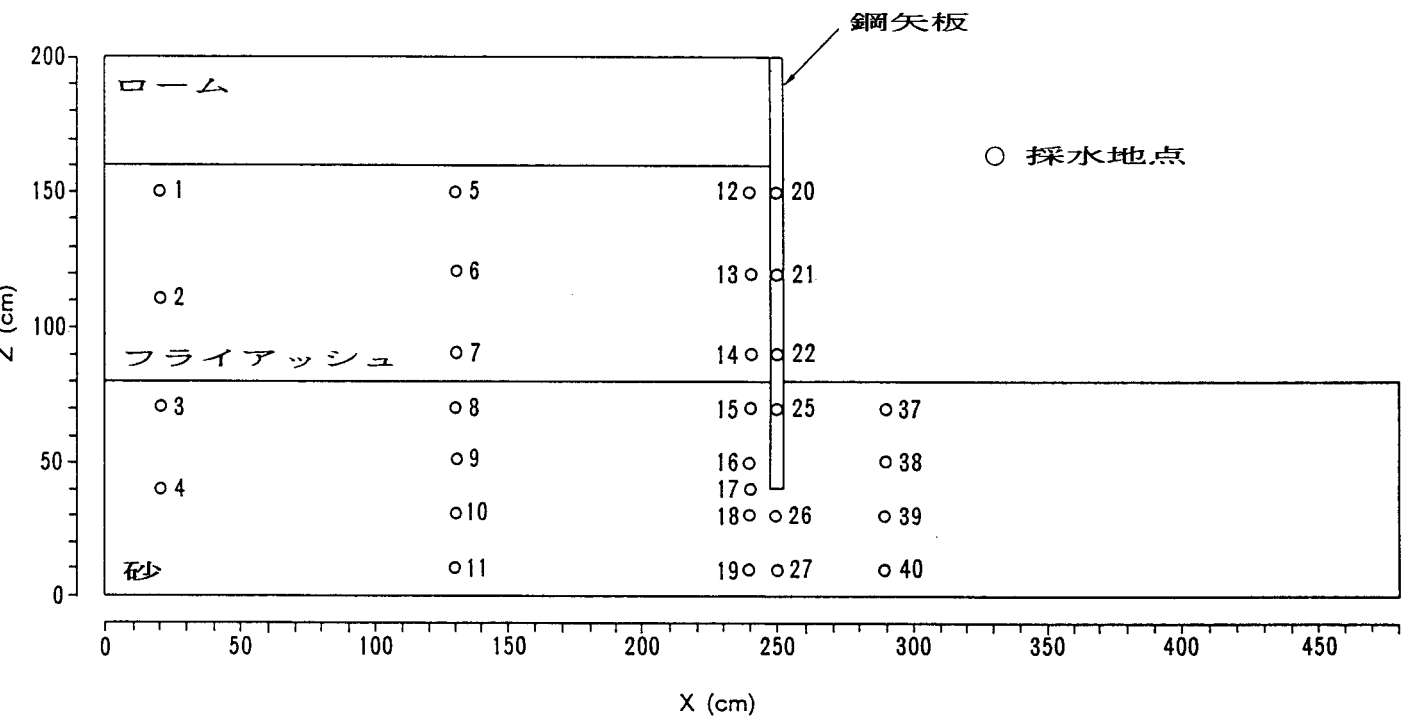


図-5. 8 石炭灰の海面埋立を模擬した大型ライシメータ試験の概要

表-5. 3 海面埋立地周辺の地下水流動解析の入力パラメータとその測定方法

材 料	飽和透水係数	間隙率	不飽和透水特性パラメータ		
	k_s (cm/s)	$f(-)(=\theta_s)$	θ_r	ℓ	n
砂	3×10^{-3}	0.45	0.075	0.072	3.06
ローム	3×10^{-3}	0.75	0.40	0.056	2.21
フライアッシュ	3×10^{-4}	0.55	0.49	0.033	2.39
矢板*	1×10^{-5}	0.05	0.008	0.072	3.06
測定方法	JIS A 1218	JIS A 1202 JIS A 1204	土柱法 非定常法		

*仮定値

表-5. 4 海面埋立ライシメータ試験に使用
したフライアッシュの化学組成

元 素	濃 度
Si (%)	30.8
Al (%)	3.87
Fe (%)	3.26
Ca (%)	0.85
Mg (%)	0.090
Na (%)	0.075
S (%)	0.26
Cr (mg/kg)	92.8
As (mg/kg)	87.1
Mo (mg/kg)	28.0

表-5. 5 人工海水の化学組成

元 素	濃 度 (mg/ℓ)
Na	11200
Ca	313
Mg	1000
K	442
Cl	19100
SO ₄	1660
B	0.29
As	ND
Cr	ND

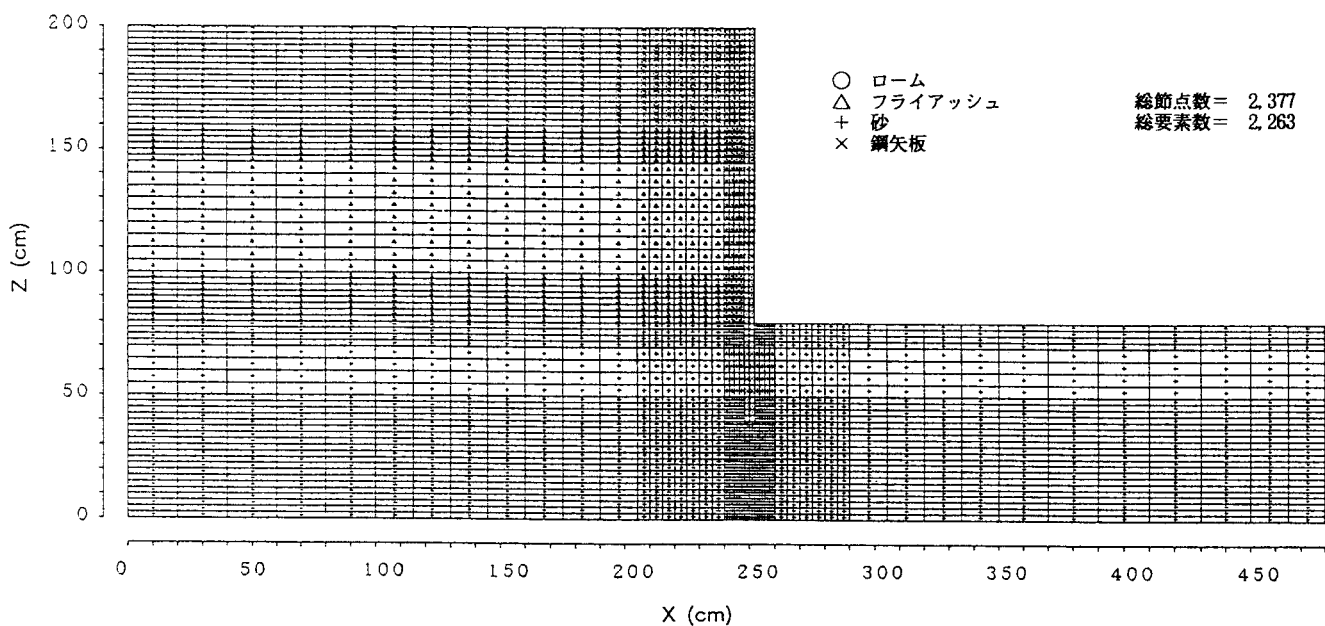


図-5.9 海面埋立模擬試験に対する鉛直2次元地下水流動・溶質移行解析の要素分割図

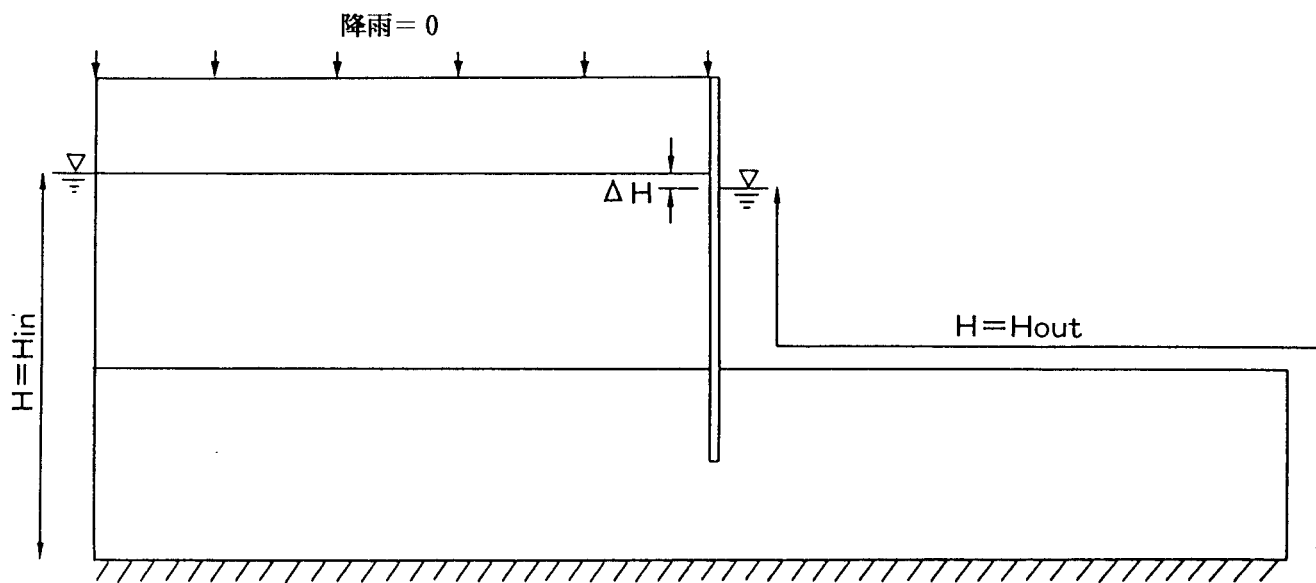


図-5.10 海面埋立模擬試験における地下水流動解析の境界条件

ライシメータ試験の地下水流動解析に引き続き、フライアッシュから溶出する微量元素の一つであるCrの溶出・移行解析を式(5.2), (5.3)を用いて行った。入力条件を表-5.6に示す。この表中で、フライアッシュからのCrの溶出は、式(3.12)~(3.15)で示された2成分溶出モデルを用いて表現し、その入力パラメータには1次元の円筒状ライシメータ試験で得られた値を適用した。これは、1次元ライシメータ試験で用いたフライアッシュとここで用いたフライアッシュとは発生時期は異なるが、同一発電所より発生したものであり、また、表-5.4と表-3.4の中のCr含有量がほとんど同じとみなすことができるからである。分散性定数は、試験開始時に淡水ではほぼ飽和されていたフライアッシュ層への人工海水の浸入挙動から決定し⁷⁾、流れ方向の分散性定数 α_L と流れに対して直角方向の分散性定数 α_T との比はGelharら⁸⁾の調査結果を踏まえ、10:1に設定した。Crの K_d は、3.2.2のCrのバッチ試験結果に基づき、より安全側の評価となるように表中に示すように設定した。境界条件は、下部境界は不透水境界とし、流出側は濃度勾配をゼロとした。

5.3.2 石炭灰模擬埋立地周辺の地下水流動解析とCrの溶出・移行解析結果

ライシメータ試験を行った石炭灰模擬埋立地周辺の地下水流動解析結果を図-5.11に示す。図-5.11(a)は圧力水頭分布図、図-5.11(b)は全水頭分布図であり、図-5.11(c)はダルシー流速を示す。これらの図から、フライアッシュ層を通過する地下水には、矢板を通して直接海域へ流出するものと矢板下部の砂層を経由して海域へ流出するものがあることがわかる。

表-5.6に示した入力条件に基づき、Crのフライアッシュ層からの溶出とそれに引き続く下部砂層等での移行を解析した。図-5.12は間隙水中のCr濃度コンター図の解析結果を示す。これらの図から、フライアッシュ層間隙水中に溶出したCrが矢板あるいは下部砂層を通して海域へ浸出し、1年後には、大部分のCrが浸出する様子がわかる。図-5.13は解析結果を実測値と比較した図である。No.6とNo.13の地点はフライアッシュ層中に、No.9とNo.16の地点は下部砂層中に存在する。これらの図から、2成分溶出モデルによって、フライアッシュ層における試験開始直後の溶出濃度の増加とその後の濃度低減とを概ね表現できることがわかる。しかし、易溶成分の溶出速度定数 k_1 は、円筒状ライシメータ試験時に設定した値よりも小さくした方が、実測値により一致させることができることもわかる。また、下部砂層においては、Crの濃度変化がほとんど認められない点でも解析結果と実測値とが一致した。このことは、ここで用いた地下水流動・溶質移行解析手法が妥当であることを示すものである。また、海面埋立では、内陸での埋設・埋立処分とは異なり、埋立地から海域までの移行距離は十分に確保できないことに留意する必要がある。

5.4 まとめ

本章では、LLWに含まれる主要核種の一つである⁹⁰Srと石炭灰中に含まれる微量元素の一つであるCrを対象にして、その埋設あるいは海面埋立処分に伴う地中での移行・拡散挙動を評価した。それによれば、図-5.5に示した埋設設備からの⁹⁰Srの溶出に伴う周辺土壌・地下水系における濃度変化と図-5.12に示したフライアッシュ層からのCrの溶出に伴

う周辺土壌・地下水系における濃度変化とを比較すると、前者の場合、放射崩壊によって地下水中の ^{90}Sr 濃度が時間の経過とともに減少すること、また地中での移行距離をある程度確保できることから、周辺の地下水中の ^{90}Sr 濃度の移行・拡散範囲を明確にすることができる特徴がある。さらに、任意の井戸掘削地点における地下水中の ^{90}Sr の濃度変化を解析できるため、井戸水の飲料に伴う被ばく線量を容易に計算できると判断される。一方、後者の場合、地中での移行距離を十分確保できないことから、海域へ浸出するまでの間のCrの間隙水中濃度は解析できるが、一旦海域へCrが浸出すると海水で希釈され、海水中のCr濃度は評価できなくなる。この場合、海域へ浸出する直前の間隙中でのCr濃度あるいは海域へ浸出するCrのフラックスを指標として、しゃ水工等の設計に反映させることができると考えられる。

上記のように、内陸での埋設あるいは埋立処分と海面埋立処分とでは無機イオン種の地中移行の観点からは設計の考え方が若干異なるが、本章で述べた手法は実際の埋設あるいは埋立地に適用することができる。その際、周辺地盤等の透水性や吸着性を高精度に測定し、特に吸着性については、どのような吸着モデルを用いるか、どのように実条件に合致したパラメータ値を設定するかが重要になる。これらのモデルやそのパラメータ値を設定するためには、第2章から第4章に述べたようなバッチ試験、カラム試験、フィールドトレーサ試験、自然環境中の安定同位元素測定等による方法を用いることができる。

表-5. 6 クロムの溶出・移行解析の入力パラメータ

パラメータ		入力値
α_L		100 cm
α_T		10 cm
a_m		10^{-6} cm ² /s
τ		1
K_d (Loam)		20 ml/g
K_d (Sand)		0
K_d (Sheet piles)		0
非定常2成分 溶出モデル	Q_0	0.8 μ g/g
	Q_1	0.6 μ g/g
	Q_2	0.2 μ g/g
	k_1	5×10^{-3} h ⁻¹
	k_2	1×10^{-4} h ⁻¹

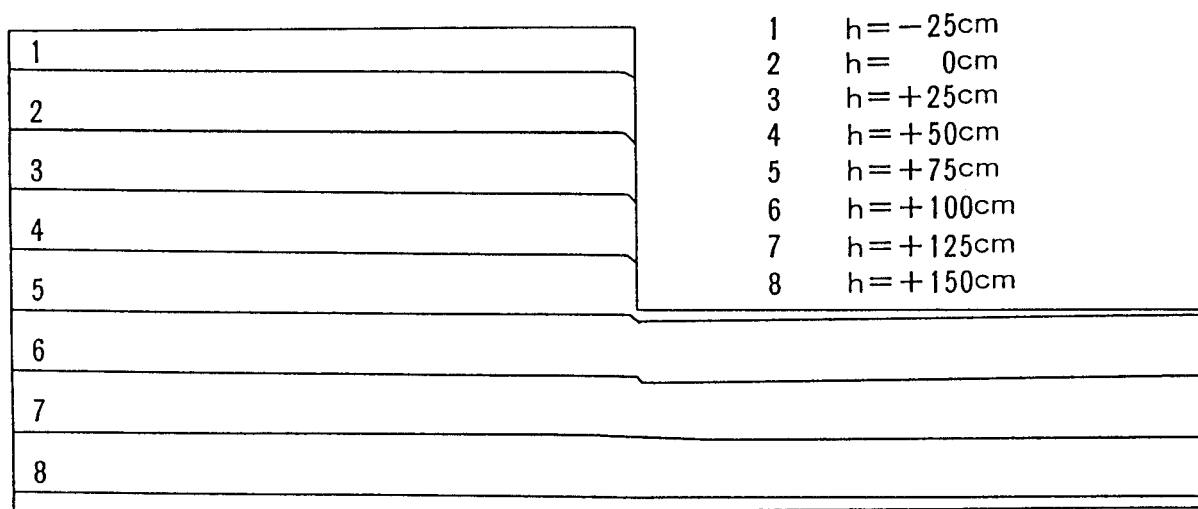


図-5. 11(a) 海面埋立模擬試験における地下水流動解析結果 (圧力水頭図)

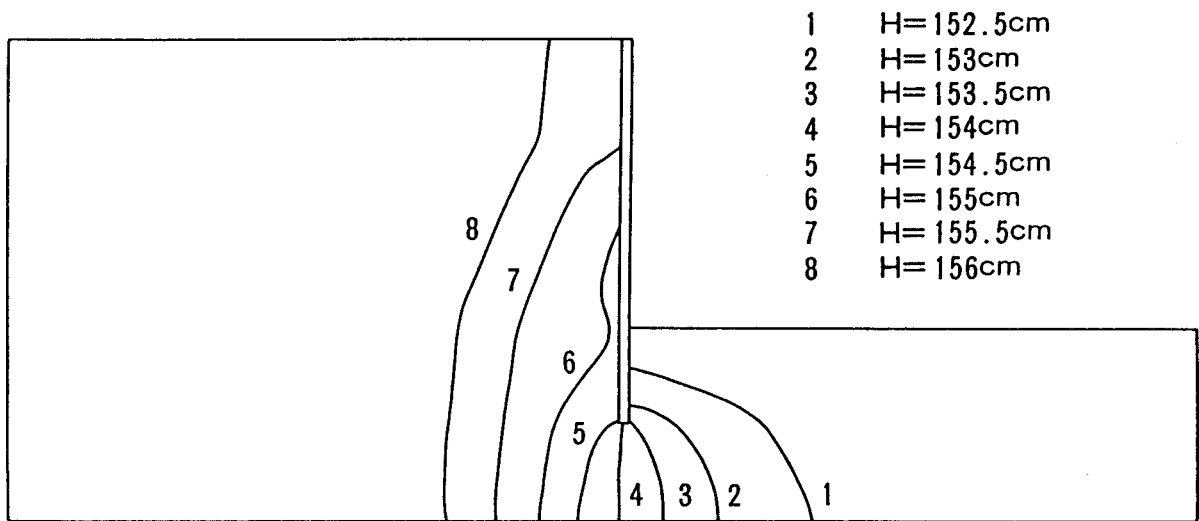


図-5. 11(b) 海面埋立模擬試験における地下水流動解析結果 (全水頭図)

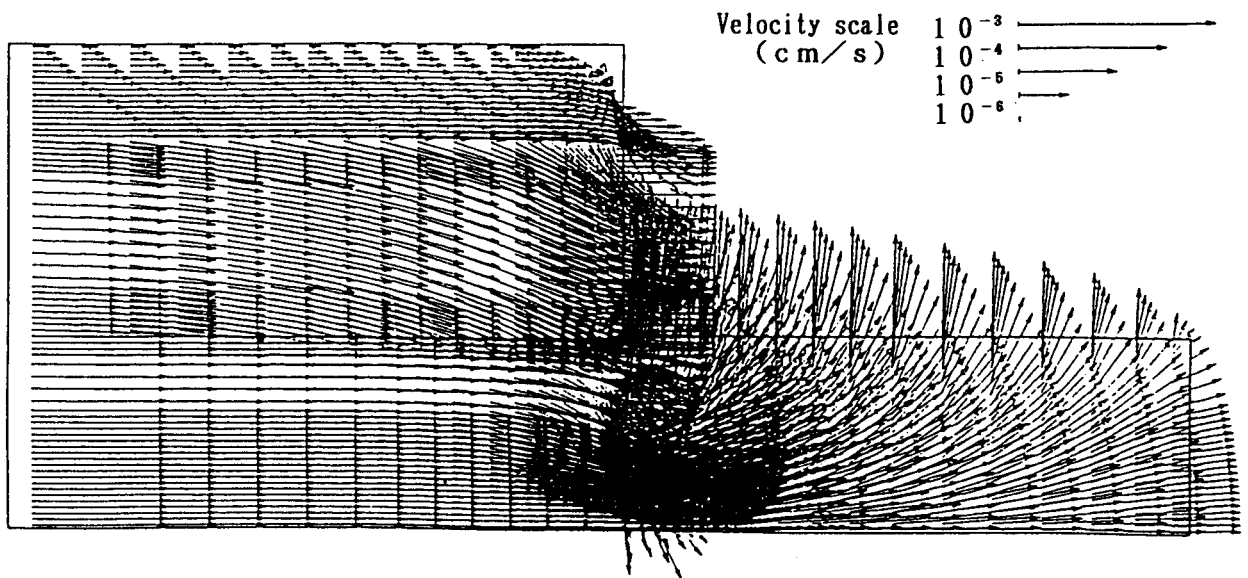


図-5. 11(c) 海面埋立模擬試験における地下水流動解析結果 (流速ベクトル図)

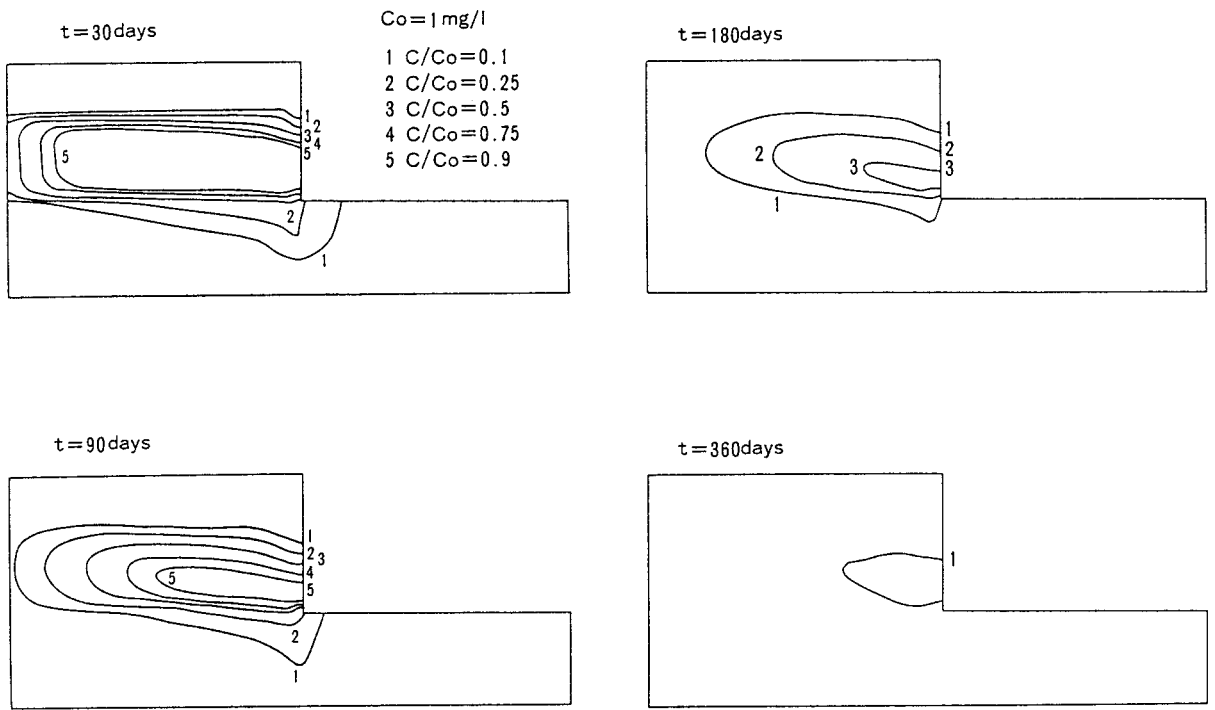


図-5. 12 海面埋立模擬試験における間隙水中クロムの濃度コンター解析結果

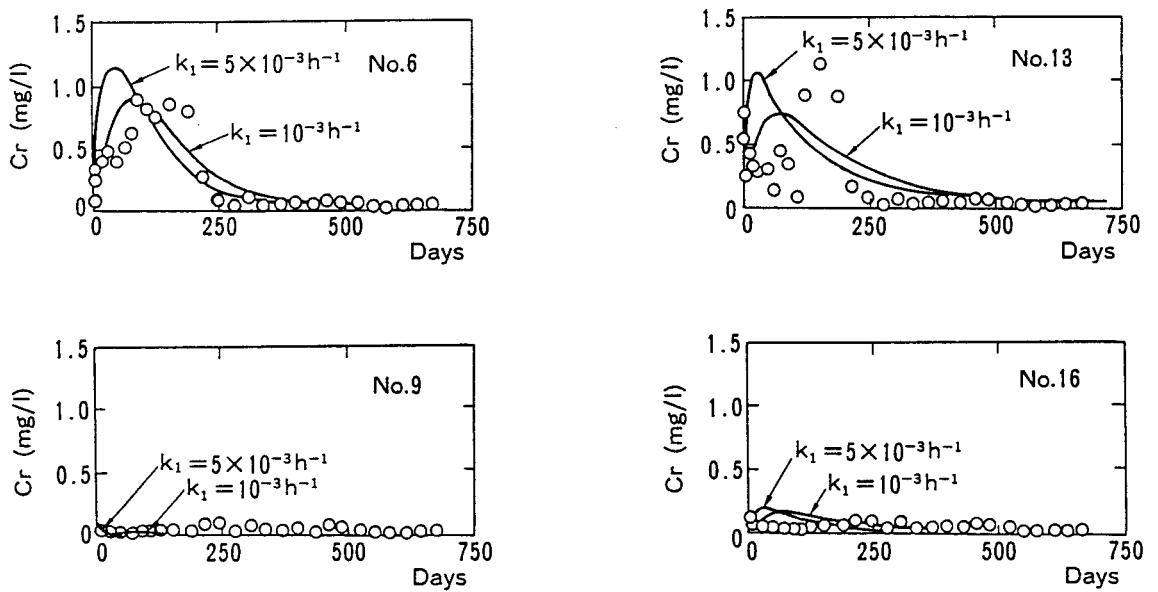


図-5. 13 海面埋立模擬試験の間隙水中クロム濃度の実測値と解析結果との比較

<参考文献>

- 1)河西基, 五十嵐敏文, 馬原保典, 満木泰郎; 有限要素法による放射性核種地中移行解析手法の開発, 電中研研究報告 385026, 1986
- 2)下垣久, 五十嵐敏文; 石炭灰陸上埋立に伴う環境影響予測手法—微量物質の溶出・移行挙動の予測, 電中研研究報告 U92015, 1992
- 3)Shimogaki, H., and Igarashi, T. ; Migration of Trace Elements Leached from Coal Ash in Soil : Lysimeter Experiments Simulating the Landfilling Disposal Site, CRIEPI Report, EU88003, 1988
- 4)van-Genuchten, M. Th. ; A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 44, pp. 892-898, 1980
- 5)日本原燃産業株式会社; 六ヶ所低レベル放射性廃棄物貯蔵センター廃棄物埋設事業許可申請書, 1988
- 6)下垣久; 石炭灰陸上埋立に伴う環境影響予測手法, 第34回電力土木講習会テキスト, 1993
- 7)五十嵐敏文, 下垣久; 石炭灰の海面埋立に伴う環境影響予測手法—微量物質の溶出・移行挙動のライシメータ試験による検証, 電中研研究報告 U93008, 1993
- 8)Gelhar, L. W., Welty, C. and Rehfeldt, K. R. ; A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers, Water Resour. Res., Vol. 28, No. 7, pp. 1955-1974, 1992

第6章 結論

本研究では、電気事業に伴い発生する大量発生廃棄物である原子力発電所からの低レベル放射性廃棄物（LLW）と石炭火力発電所からの石炭灰を合理的に埋設処分あるいは埋立処分するために、それら固体廃棄物中に含まれているSr, Co, Csの陽イオン形態の放射性核種やB, Cr, Asの陰イオン形態の重金属類の土壌・地下水系での吸着・移行挙動を実験的に明らかにし、土壌の有する移行抑止能をそれら無機イオン種の地中での吸着・移行モデルを構築することによって評価した。さらに、吸着に関する主要パラメータである分配係数の簡易測定法についても検討した。本研究をまとめると以下ようになる。

第1章では、研究の背景と目的について記述した。

第2章では、LLW起源の陽イオン核種であるSr, Co, Csの吸着特性を室内バッチおよびカラム試験とフィールドトレーサ試験によって検討し、試験方法に依存しない吸着モデルを構築するとともに、適切な吸着パラメータを取得することを試みた。砂層カラム試験によれば、Sr吸着は砂表面の交換性CaやMgとのイオン交換反応に起因し、Co吸着は砂表面の交換性CaやMgとの可逆的なイオン交換反応と弱アルカリ性溶液中では不可逆的な反応が作用することを明らかにした。この結果に基づき、Srに対しては3種イオン間のイオン交換平衡モデルを構築し、Coに対しては3種イオン間のイオン交換平衡式による可逆吸着モデルと一次反応式による不可逆吸着モデルとの並列モデルを構築し、これらのモデルがカラム試験結果をよくシミュレートできることを確認した。また、カラム試験結果はバッチ試験結果とも対応した。このような砂によるSr, Co吸着特性は、粘土（ベントナイト、カオリン）やロームに対しても適合した。特に、ロームに対しては、フィールドトレーサ試験を実施し、Sr, Coの他にCsも含めて吸着特性を検討した結果、種々のイオン種が共存する系においても、Sr, Co, Csは主にイオン交換反応に起因する吸着により、非吸着性トレーサである重水や臭素イオンと比較して降下浸透が遅延することを明らかにした。また、Sr, Coについては、交換等温線上でフィールド試験結果と室内バッチ試験結果とが一致した。これらの結果から、Sr, Co, Csのような陽イオン種の土壌中の移行挙動を評価する場合、その主要吸着機構であるイオン交換反応の平衡定数、すなわち選択係数が主要パラメータとなり、それをバッチ試験等により測定することが必要となる。陽イオン交換反応の対イオンとしては、Caのような地下水中の主要イオンが用いられる。また、従来から使用されている吸着パラメータである分配係数は、選択係数が既知であれば陽イオン交換反応の対イオンであるCaの固液相濃度を測定することによって簡単に算出でき、さらに地下水の水質が変動した場合でも、選択係数は変化しないことから、Caの固液相濃度を用いて換算できる。しかし、弱アルカリ性溶液中で生起するCoの不可逆吸着機構の主要パラメータである反応速度定数は、バッチ試験では測定することができず、カラム試験で得られる破過曲線からフィッティングする必要がある。

第3章では、石炭灰起源の陰イオン種であるB, Cr, Asの吸着特性を室内バッチおよびカラム試験と大型ライシメータ試験によって検討し、試験方法に依存しない吸着モデルを構築するとともに、適切な吸着パラメータを取得することを試みた。砂やロームを用いたバ

ッチおよびカラム試験によれば、B, Cr, Asの吸着・移行挙動は、石炭灰からのこれら元素の溶出濃度（5~10mg/l程度）以下の濃度範囲では、バッチ法やカラム法といった試験方法に係わらず、概ね可逆的なヘンリー型の平衡吸着式で表現できた。しかし、ロームによるCr吸着やCa共存下でのAs吸着には、不可逆的な吸着も作用した。石炭灰埋立地を模擬した大型ライシメータ試験では、降雨浸透、各種元素の溶出、溶出元素の吸着・移行の一連の特性を検討し、移動度の大きいフライアッシュの主要成分であるCa, SO₄と微量成分であるBのロームへの吸着は可逆的なヘンリー式で表現できることがわかった。さらに、ライシメータ試験において、降雨の降下浸透は van-Genuchten式で表現でき、フライアッシュ層からのCa, SO₄, B, Cr の溶出はヘンリー式あるいは2成分溶出モデルで表現できることを明らかにした。また、これらの結果から、B, Cr, Asのような陰イオン種の土壤中の移行挙動を評価する場合、石炭灰からの溶出水に含まれる程度の濃度範囲では従来から使用されているヘンリー式を適用することができ、その比例定数である分配係数はバッチ試験等により容易に測定することができる。さらに、CrやAsに対して認められた一次反応式で表現される不可逆吸着は、バッチ試験では測定することができず、カラム試験で得られる破過曲線からフィッティングする必要がある。

第4章では、放射性核種等の微量物質の地中移行挙動を評価する際の最も簡単な吸着パラメータである分配係数を簡便に測定できる方法として、バックグラウンドとして存在する自然環境中の安定同位元素の固液相濃度を測定し、その濃度比を放射性核種の分配係数として適用する方法の妥当性を検討した。その結果、放射性核種、非放射性核種に係わらず、液相中の安定同位元素濃度が等しければ、それらの分配係数は一致することが明らかになった。特に、バックグラウンドの安定同位元素濃度が比較的高いSrについては、固相濃度を酢酸アンモニウム抽出可能成分とした固液相濃度分配比は、バッチ試験で得られた分配係数と一致し、分配係数測定法として本手法が適用できることがわかった。Co, Csについては、固相濃度の測定方法等を改善する余地があることがわかった。本手法は、放射性核種を用いる室内バッチあるいはカラム試験をわざわざ実施する必要がないことから、各地層中の分配係数の分布状況を詳細に把握できる有効な方法になりうると考えられる。

第5章では、LLWの模擬埋設地と石炭灰の模擬海面埋立地を対象として、そこから溶出する主要放射性核種の一つである⁹⁰Srと石炭灰に含まれる微量元素の一つであるCrの地中移行挙動を予測した。その際、埋設あるいは埋立処分地周辺の地下水流動を解析した上で、溶質の吸着モデルおよびそのパラメータ値を設定し、溶質の地中移行解析を行った。実際の処分地に対しても、このようなフローに従ってあらかじめ溶質の地中移行挙動を予測することができる。さらに、土壤の吸着性能を十分活用することによって、埋設処分地や埋立処分地の設計を一層合理化できると考えられる。

しかし、種々の核種・元素の化学形態、特にイオン態、コロイド態、不溶態の変化を十分に考慮した吸着モデルは今後とも検討する必要があると考えられる。特に、環境中で酸化数が変化する核種・元素、例えばCr(III)/Cr(VI)、As(III)/As(V)については、地中での酸化還元雰囲気の評価とともに、酸化数変化を考慮した吸着モデルを確立していく必要がある。

<謝辞>

本論文は、筆者が（財）電力中央研究所に在職中に行ってきた低レベル放射性廃棄物起源および石炭灰起源の微量無機イオン種の地中での吸着・移行過程に関する一連の研究をとりまとめたものである。

本論文をとりまとめるにあたり、北海道大学工学部衛生工学科教授田中信壽博士には、大変貴重な御助言を賜りましたことに心より深謝申し上げます。また、丁寧かつ迅速な御指示と御助言を頂いた北海道大学工学部原子工学科教授大橋弘士博士、衛生工学科教授高桑哲男博士ならびに渡辺義公博士に深く感謝申し上げます。

北海道大学総長丹保憲仁博士には、（財）電力中央研究所入所以来、衛生工学における地下水関連分野としての本研究を進めるにあたり、終始御指導と御助言を頂き、深く感謝申し上げます。

第2章は、低レベル放射性廃棄物起源の無機イオン種を対象とした研究であり、研究の遂行にあたり当所処分チーム研究主幹馬原保典博士および処分チームリーダー河西基博士に御指導、御協力を頂いた。なお、フィールドトレーサ試験は大成建設（株）技術研究所との共同研究として実施したものであり、藤原靖博士、今村聡博士をはじめとする関係諸氏に多大なる御協力を頂いた。ここに深く謝意を表します。

第3章は、石炭灰起源の微量無機イオン種を対象とした研究であり、研究の遂行にあたり当所陸域環境グループ下垣久研究主幹に多大なる御指導、御協力を頂いた。ライシメータ試験では、（株）シー・アール・エス野口久弥氏に御協力頂いた。ここに深く謝意を表します。

さらに、室内実験面では、（株）シー・アール・エス黒澤健哉氏、（財）九州環境管理協会芦川信雄氏ならびに新日本気象海洋（株）今井一孝氏、数値解析面では、（株）電力計算センター相川真一氏に御協力頂いた。ここに厚くお礼を申し上げます。

最後に、本研究の遂行にあたり処分チーム関係者をはじめ多くの方々の御協力を得たことを付記しお礼を申し上げます。