

学位論文題名

微量無機イオン種の地中移行に関する基礎的研究

(Study on the underground migration of trace inorganic constituents)

学位論文内容の要旨

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のようなになる。

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況を解析した上で、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。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 信 壽
副 査 教 授 渡 辺 義 公
副 査 教 授 高 桑 哲 男
副 査 教 授 大 橋 弘 士

学位論文題名

微量無機イオン種の地中移行に関する基礎的研究

原子力発電所から発生する低レベル放射性廃棄物（LLW）と石炭火力発電所から発生する石炭灰は、適正かつ合理的に埋立処分される必要がある。

本研究では、それらの固体廃棄物中に含まれるSr,Co,Csの陽イオン形態の放射性核種およびB,Cr,Asの陰イオン形態の微量無機イオン種の土壌・地下水系での吸着・移行挙動を、バッチ試験、カラム試験、およびフィールド試験や大型ライシメータ試験を行うことによって実験的に明らかにし、微量無機イオン種に対する土壌の移行抑止能を評価している。

本研究の主要な成果をまとめれば、次の通りである。

- ①陽イオン核種であるSr,Co,Csの吸着特性を室内バッチ試験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し、適切な吸着パラメータを得ている。すなわち、Srに対しては3種イオン(Sr,Ca,Mg)との間のイオン交換平衡モデルを構築し、Coに対しては3種イオンとの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やバッチ試験結果、及びロームを用いたフィールドトレーサ試験結果によく適合することを明らかにしている。
- ②陰イオン種であるB,Cr,Asの吸着特性を室内バッチ試験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し、適切な吸着パラメータを得た。すなわち、砂やロームのバッチ試験とカラム試験から、B,Cr,Asの吸着・移行挙動は、これら元素の溶出濃度以下の濃度範囲では、これらの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るが、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、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を明らかにしている。
- ③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Sr,Co,Csの固液相濃度を測定する方法の妥当性を検討し、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ことを示している。
- ④LLW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の土壌吸着効果を本研究で開発した吸着・移行モデルを使って数値的に検討している。

これを要するに、著者は、微量無機イオン種の地中移行に関して多くの有用な新知見を得たものであり、環境工学及び廃棄物処分工学に貢献するところ大なるものがある。
よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位論文を授与される資格あるものと認める。