

新 制

工

894

京大附図

岩石-地下水系における  
放射性コバルトおよびセシウムの  
移行とモデル化に関する研究

藤 川 陽 子



岩石－地下水系における  
放射性コバルトおよびセシウムの  
移行とモデル化に関する研究

藤川陽子



# 目次

1	序論	15
1.1	本研究の背景	15
1.2	本研究の目的と概要	19
2	静的条件下における放射性核種の岩石への収着挙動	25
2.1	放射性核種の岩石への収着機構	25
2.1.1	従来の研究と本研究の目的	25
2.1.2	実験方法	27
2.1.2.1	バッチ収着実験	27
2.1.2.2	予備的抽出実験	30
2.1.2.3	逐次抽出実験	31
2.1.2.4	逐次抽出成分の相対割合の計算	32
2.1.3	実験結果とその検討	32
2.1.3.1	予備的抽出実験	32
2.1.3.2	逐次抽出の最適スキームの決定	42
2.1.3.3	逐次抽出試験の結果とその検討	43
2.1.4	結論	53
2.2	岩石への拡散律速の収着現象の動学的解析	57
2.2.1	従来の研究と本研究の目的	57
2.2.2	実験方法	60
2.2.3	モデル式	61
2.2.3.1	2-サイト型動力学モデルとフィッティング方法	61
2.2.3.2	拡散等価な速度定数の計算方法	64
2.2.4	実験結果とその検討	66
2.2.4.1	フィッティング結果	66

## 2 目次

2.2.4.2	収着の律速段階 . . . . .	70
2.2.4.3	拡散係数の計算 . . . . .	72
2.2.4.4	岩の種類及び大きさへのパラメータの依存性 . . . . .	74
2.2.4.5	固液比へのパラメータの依存性 . . . . .	77
2.2.4.6	パラメータ値のフィールドの条件への外挿 . . . . .	79
2.2.4.7	LEA の妥当性の検討 . . . . .	80
2.2.5	結論 . . . . .	81
3	岩石-地下水系における核種移行の F i c k 型拡散モデル . . . . .	83
3.1	岩石-割れ目系におけるモデルと解析解 . . . . .	83
3.1.1	従来の研究と本研究の目的 . . . . .	83
3.1.2	F i c k 型拡散則を用いたモデル . . . . .	86
3.1.2.1	支配方程式 . . . . .	86
3.1.2.2	初期境界条件 . . . . .	89
3.1.2.3	解 . . . . .	92
3.1.3	計算結果の検討 . . . . .	94
3.1.4	結論 . . . . .	105
3.2	岩石-割れ目系における核種移行モデルの適合性 . . . . .	107
3.2.1	従来の研究と本研究の目的 . . . . .	107
3.2.2	単一割れ目中の核種移行実験 . . . . .	109
3.2.3	モデル式 . . . . .	111
3.2.3.1	非線形収着 . . . . .	111
3.2.3.2	フィッティングのためのモデル式と解 . . . . .	113
3.2.3.3	破過曲線の特性和マトリクス内容質分布 . . . . .	115
3.2.3.4	フィッティング方法 . . . . .	122
3.2.4	結果とその検討 . . . . .	123
3.2.4.1	フィッティング結果 . . . . .	123
3.2.4.2	各コアの $K_d D_p \theta_p$ 値およびバッチ実験結果の比較 . . . . .	135
3.2.4.3	$K_d$ 値の比較 . . . . .	137
3.2.5	結論 . . . . .	140
4	岩石-地下水系における核種移行モデルの評価 . . . . .	143
4.1	一次反応動力学モデルの選択と適用可能性の検討 . . . . .	143
4.1.1	従来の研究と本研究の目的 . . . . .	143

4.1.2	一次反応動力学モデル	145
4.1.2.1	モデル式	145
4.1.2.2	モーメントによる破過曲線の比較	151
4.1.3	岩盤割れ目系における溶質輸送への一次反応動力学モデルの適用	159
4.1.3.1	フィールドの岩盤割れ目系への適用の妥当性の検討	159
4.1.3.2	一次反応動力学モデルの数値計算への適用可能性	164
4.1.4	結論	165
4.2	一次反応動力学モデルの評価への適用	167
4.2.1	従来の研究と本研究の目的	167
4.2.1.1	高レベル廃棄物処分の概念と安全性解析	167
4.2.1.2	研究目的	171
4.2.2	一次反応動力学モデルによる天然バリアの性能評価	172
4.2.2.1	天然バリアの性能指標	172
4.2.2.2	地下水の停滞的な場合の性能評価モデル式	173
4.2.2.3	地下水流による輸送の重要な場合の性能評価モデル式	174
4.2.2.4	モデル式の選択	176
4.2.2.5	パラメータ感度解析の結果と検討	182
4.2.3	結論	198
5	結論	201
5.1	本研究の結論	201
5.2	今後の研究課題	208
A	2-サイトモデルの速度定数と拡散係数の関係 (2章関連)	211
B	収着性物質のデルタ型注入の初期境界条件の誘導 (3章関連)	215
C	単一割れ目系における収着性物質の輸送方程式の解法 (3章関連)	219
D	瞬間収着成分割合の導出 (4章関連)	221
E	放射性物質の場合のFOモデルによる近似の誤差 (4章関連)	223

4 目次

参考文献	225
謝辞	245

## 図 一 覧

2.1	蒸留水による抽出 . . . . .	34
2.2	1N 酢酸アンモニウムによる抽出 . . . . .	34
2.3	$NH_2OH - HCl$ による抽出 . . . . .	35
2.4	シュウ酸+シュウ酸アンモニウムによる抽出 . . . . .	35
2.5	$NH_2OH - HCl$ 抽出に伴う鉱物の溶解 . . . . .	37
2.6	シュウ酸+シュウ酸アンモニウム抽出に伴う鉱物の溶解 . . . . .	38
2.7	電解質による抽出 . . . . .	40
2.8	還元性試薬による抽出 . . . . .	41
2.9	$^{60}Co$ の抽出成分割合への収着期間の影響 . . . . .	45
2.10	$^{137}Cs$ の抽出成分割合への収着期間の影響 . . . . .	46
2.11	$^{60}Co$ の抽出成分割合への塩分濃度の影響 . . . . .	51
2.12	$^{137}Cs$ の抽出成分割合への塩分濃度の影響 . . . . .	52
2.13	固液比による酢酸アンモニウム抽出成分割合の違い . . . . .	54
2.14	岩片への $^{137}Cs$ の収着 . . . . .	67
3.1	岩石-単一割れ目系 . . . . .	87
3.2	$z = L$ における異なる注入モード下の破過曲線の比較 . . . . .	97
3.3	$z = L$ における異なる観測モード下の破過曲線の比較 . . . . .	99
3.4	$z = L$ における破過曲線の $K'_d$ 値に関する感度解析 ( $K_a = 0$ の場合) . . . . .	100
3.5	$z = L$ における破過曲線の $K_a$ 値に関する感度解析 ( $K'_d = 0$ の場合) . . . . .	101
3.6	$z = L$ における破過曲線の $K_a$ 値に関する感度解析 ( $K'_d = 5.0 \times 10^{-4}$ の場合) . . . . .	102

6 図一覧

3.7	割れ目内流速を図 3.6と同程度の溶質滞留時間となるように変 化させた場合の破過曲線	103
3.8	3種類の連続溶質注入方式に対する破過曲線	104
3.9	HPRMの装置概要 <sup>[29]</sup>	112
3.10	異なる割れ目内流速条件下での破過曲線の感度解析(1)	117
3.11	異なる割れ目内流速条件下での破過曲線の感度解析(2)	118
3.12	岩マトリクス内の溶質分布の感度解析(1)	119
3.13	岩マトリクス内の溶質分布の感度解析(2)	120
3.14	岩マトリクス内の溶質分布の感度解析(3)	121
3.15	コア1における相異なる流速下のHTOおよび <sup>137</sup> Csの破過曲線	125
3.16	コア2、3、4におけるHTOおよび <sup>137</sup> Csの破過曲線	126
3.17	コア1におけるHTOの破過曲線のフィッティング	128
3.18	コア1における <sup>137</sup> Csの破過曲線のフィッティング(1)	129
3.19	コア1における <sup>137</sup> Csの破過曲線のフィッティング(2)	130
3.20	コア1における <sup>137</sup> Csの破過曲線のフィッティング(3)	131
3.21	コア2における <sup>137</sup> Csの破過曲線のフィッティング	132
3.22	コア3における <sup>137</sup> Csの破過曲線のフィッティング	133
3.23	コア4における <sup>137</sup> Csの破過曲線のフィッティング	134
4.1	平行割れ目系	147
4.2	球形固相	147
4.3	中空円筒形固相	148
4.4	円筒形固相	148
4.5	平均誤差と誤差指標 $\Delta\mu_3(T/(ZR))$	162
4.6	$D_p = 10^{-11}$ 、 $10^{-9}$ の場合の平行割れ目における $\Delta\mu_3(T/(ZR))L^2$ と割れ目内流速	163
4.7	スウェーデンにおける高レベル廃棄物処分場の概念 <sup>[155]</sup>	168
4.8	安全性解析のスキーム <sup>[60]</sup>	170
4.9	反応半減期(実線)、核種の滞留時間(破線)、および放射性核種 の半減期(水平な実線) a. $f = 10^{-4}$ の場合	179
4.10	反応半減期(実線)、核種の滞留時間(破線)、および放射性核種 の半減期(水平な実線) b. $f = 10^{-6}$ の場合	180
4.11	反応半減期(実線)、核種の滞留時間(破線)、および放射性核種 の半減期(水平な実線) c. $f = 10^{-6}/K_d$ の場合	181

4.12  $c/c_0 = 10^{-9}$ の誘導限度に対する  $t_d$ と  $K_d$  ( $f = 10^{-4}$ の場合) . . . 186

4.13  $c/c_0 = 10^{-9}$ の誘導限度に対する  $t_d$ と  $K_d$  ( $D_p = 10^{-10}$ の場合) . . 187

4.14  $c/c_0 = 10^{-5}$ の誘導限度に対する  $t_d$ と  $K_d$  ( $f = 10^{-4}$ の場合) . . . 188

4.15  $c/c_0 = 10^{-5}$ の誘導限度に対する  $t_d$ と  $K_d$  ( $D_p = 10^{-10}$ の場合) . . 189

4.16  $c/c_0 = 10^{-20}$ の誘導限度に対する  $L_d[m]$ と  $K_d[m^3/kg]$  ( $f = 10^{-4}$   
の場合) . . . . . 190

4.17  $c/c_0 = 10^{-20}$ の誘導限度に対する  $L_d[m]$ と  $K_d[m^3/kg]$  ( $D_p =$   
 $10^{-10}$ の場合) . . . . . 191

4.18  $c/c_0 = 10^{-20}$ の誘導限度に対する  $L_d[m]$ と  $K_d[m^3/kg]$  ( $D_p =$   
 $10^{-10}$ 、 $R_m$ が一定の場合) . . . . . 192

4.19 単一割れ目系における破過曲線と平行割れ目系における破過曲  
線の比較 (1) . . . . . 194

4.20 単一割れ目系における破過曲線と平行割れ目系における破過曲  
線の比較 (2) . . . . . 195

4.21 単一割れ目系における破過曲線と平行割れ目系における破過曲  
線の比較 (3) . . . . . 196

4.22 単一割れ目系における破過曲線と平行割れ目系における破過曲  
線の比較 (4) . . . . . 197



# 表 一 覧

2.1	海水および地下水の組成	28
2.2	岩の元素組成 (重量%)	29
2.3	抽出試料の前処理	29
2.4	抽出成分割合に対する待ち期間の影響	48
2.5	2-サイトモデルによるフィッティングで得られた <sup>60</sup> Coの岩板、岩片、岩粉への収着パラメータ	68
2.6	2-サイトモデルによるフィッティングで得られた <sup>137</sup> Csの岩板、岩片、岩粉への収着パラメータ	69
2.7	各種の律速段階の速度定数の比較	71
2.8	フィッティングで得た速度パラメータから推定した拡散係数値	73
2.9	固液比 25、50、100[kg/m <sup>3</sup> ] の下での <sup>137</sup> Csの岩粉への収着パラメータ	77
2.10	固液比 25、50、100[kg/m <sup>3</sup> ] の下での <sup>60</sup> Coの岩粉への収着パラメータ	78
3.1	岩石-単一割れ目系におけるデルタ型注入の解	93
3.2	岩石-単一割れ目系における連続注入の解	95
3.3	破過曲線の感度解析に用いたパラメータ	96
3.4	液相水組成	110
3.5	パラメータ値と誤差	127
4.1	不動水領域における Fick 型拡散式	149
4.2	様々な流動水-不動水系における $\theta_m$ 、 $\theta_{im}$ 、 $\theta$	150
4.3	破過曲線の時間モーメント	155
4.4	拡散等価速度定数および誤差	157
4.5	中空円筒形固相における拡散等価速度定数 $\omega$ の比較	158

## 記号表

$a$	: 岩の幅 [m]
$a_1$	: 場合 1 の酢酸アンモン抽出可能成分割合
$a_c$	: 円筒系固相の半径 [m]
$a_l$	: 割れ目間隔の 1/2 [m]
$a_p$	: 中空円筒の内径 [m]
$a_s$	: 球の半径 [m]
$A'$	: 系の断面積 [m <sup>2</sup> ]
$b$	: 岩石中単一割れ目の開口幅の 1/2 [m]
$b_l$	: 平行割れ目系における割れ目開口幅の 1/2 [m]
$b_2$	: 場合 2 の蒸留水抽出成分割合
$b_p$	: 中空円筒の外径 [m]
$c_0$	: 液相中初期濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_a$	: 間隙水液相中の溶質の flux 濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_b$	: ブランク試料の液相中溶質濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{eq}$	: 収着平衡成立後の液相中溶質濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_f$	: 次の式で定義される溶質の flux 濃度 $c_f = c_r - D/u(\partial c_r/\partial t)$ [unit/m <sup>3</sup> ]
$\hat{c}_f$	: 放射性物質の flux 濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$\bar{c}_f$	: flux 濃度 $c_f$ のラプラス変換 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_i$	: i 番目の抽出操作終了時の抽出液中放射能濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{iff}$	: デルタ型 flux 方式の注入・flux 方式 の観測による濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{ifr}$	: デルタ型 flux 方式の注入・resident fluid 方式 の観測による濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{im}$	: 不動水領域における溶質濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{irf}$	: デルタ型 resident fluid 方式の注入・flux 方式 の観測による濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{irr}$	: デルタ型 resident fluid 方式の注入・resident fluid 方式 の観測による濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_m$	: 流動水領域における溶質濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{max}$	: 関係する濃度領域の最大値 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{min}$	: 関係する濃度領域の最小値 [unit/m <sup>3</sup> ]
$\hat{c}_{max}$	: 放射性崩壊を考慮した場合の破過曲線の最大濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{normal}$	: ガラス壁への収着を補正した後の放射能濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_r$	: 溶質の resident fluid 濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c_{rep}$	: ある濃度領域における代表的な濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c'_r$	: 岩マトリクス内間隙における溶質の resident fluid 濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c^{FICK}$	: 不動水領域における溶質移行を Fick 則でモデル化した場合の 破過濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]
$c^{FO}$	: 不動水領域における溶質移行を FO モデルでモデル化した場合の 破過濃度 [unit/m <sup>3</sup> ]

$D$	: 流れ方向分散係数 [ $m^2/s$ ]
$D_p$	: 岩マトリクス間隙等の不動水領域における水中拡散係数 [ $m^2/s$ ]
$D_{p-local}$	: 割れ目表面近傍の岩マトリクス間隙水中拡散係数 [ $m^2/s$ ]
$D_s$	: 割れ目表面での表面拡散係数 [ $m^2/s$ ]
$D'_s$	: 岩石マトリクスでの表面拡散係数 [ $m^2/s$ ]
$E$	: 抽出率
$E_i$	: $i$ 番目の逐次抽出によって抽出された成分の総収着量に対する割合
$E_k$	: $k$ 番目の破過濃度の測定値 [ $unit/m^3$ ]
$f$	: 全収着量に対する瞬間収着成分割合 (流動水領域の液相水と直接接している収着サイトの割合)
$G$	: $4\theta_p(D_p R')^{1/2}/(Db)$
$K_a$	: 割れ目表面の収着係数 [ $m$ ]
$K_d$	: 平衡収着係数 [ $m^3/kg$ ]
$K'_d$	: 岩マトリクスの収着係数 [ $m^3/kg$ ]
$K_{dc}$	: 収着平衡成立時の流動水領域での溶質濃度が 地下水に関する誘導限度と等しくなる固相への収着係数 [ $m^3/kg$ ]
$K_{di}$	: 瞬間収着係数 $K_{di} = fK_d$ [ $m^3/kg$ ]
$K_{dl}$	: 線形化した収着係数 [ $m^3/kg$ ]
$K_{dp}$	: 溶質の浸透したマトリクス部の収着係数 [ $m^3/kg$ ]
$K_f$	: Freundlich 型収着等温式の係数 [ $unit^{1-k}m^{3k}/kg$ ]
$K_{im}$	: 不動水領域の収着係数 [ $m^3/kg$ ]
$K_m$	: 流動水領域の収着係数 [ $m^3/kg$ ]
$K_p$	: 岩の透水係数 [ $m/s$ ]
$k$	: Freundlich 型の収着等温式の次数
$k_1$	: 収着速度定数 [ $s^{-1}$ ]
$k_1(D_p)$	: 間隙内拡散係数値から推定した拡散等価反応係数 [ $s^{-1}$ ]
$k_1(fit)$	: 実験データのフィッティングで得た反応定数 [ $s^{-1}$ ]
$k_2$	: 脱離速度定数 [ $s^{-1}$ ]
$l$	: 円筒長 [ $m$ ]
$L$	: 対象系のスケール [ $m$ ]
$m$	: 各瓶中の岩の質量 [ $kg$ ]
$m_i$	: $i$ 番目の抽出時の岩の質量 [ $kg$ ]
$M$	: 系に導入された溶質の総質量 [ $kg$ ]
$N$	: 破過濃度のデータ数
$n$	: 溶質が輸送される一次元多孔質媒体の間隙率
$n_p$	: 単位体積あたりの球形の固相の数 [ $m^{-3}$ ]
$n_c$	: 単位体積あたりの円筒の固相の数 [ $m^{-3}$ ]
$p$	: Laplace 変数
$P_m$	: $P_m = v_m L/D$ で定義される系のペクレ数
$Q$	: 岩マトリクス単位質量あたりに収着した溶質量 [ $unit/kg$ ]
$q$	: 割れ目から岩マトリクスへの拡散フラックス [ $unit/m^2$ ]
$q_i$	: $i$ 番目の抽出操作終了時の岩石中放射能濃度 [ $unit/kg$ ]
$q_m$	: 流動水領域に接している収着座への収着量 [ $unit/kg$ ]
$r$	: 流動水-不動水領域の境界に垂直な軸 [ $m$ ]
$r_i$	: $r_i \ll 1$ であるような定数

12 記号表

$r_p$	: 間隙水に対する不動水の割合
$R$	: 次式で定義される系の遅延定数 $R = (\theta_m R_m + \theta_{im} R_{im})/\theta$
$R_a$	: 単一割れ目系における岩マトリクス表面への収着による遅延定数 $R_a = 1 + K_a/b$
$R_m$	: 流動水領域における遅延定数 $R_m = 1 + \rho_b f K_d/\theta_m$
$R_{im}$	: 不動水領域における遅延定数 $R_{im} = 1 + \rho_b(1-f)K_d/\theta_{im}$
$R'$	: 単一割れ目系における岩マトリクスへの収着による遅延定数 $R' = 1 + \rho_{local} K_d/\theta_p$
$R'_p$	: 割れ目表面近傍について定義された遅延定数 $R' = 1 + \rho_{p'ocal} K_{dp}/\theta_{p-local}$
$s$	: 割れ目表面の流れ方向の単位長さ表面積当たり収着された溶質量 [unit/m <sup>2</sup> ]
$s_2$	: 動力学的収着座に収着した溶質 [unit/kg-rock]
$s_t$	: 岩に収着した溶質の総量 [unit/kg-rock]
$s_v$	: 標本の標準偏差
$t$	: 時間 [s]
$t_d$	: 地下水中放射性核種濃度が誘導限度に到達するのに要する時間 [s]
$t_i$	: 割れ目内地下水滞留時間に対して十分短い時間 $t_i = r_i/u$ [s]
$t_{0.05}$	: t分布の両側の裾の確率があわせて10%になる点
$t_{1/2}$	: 反応半減期 [s]
$T$	: 無次元時間 $T = \theta_m v_m t / (\theta L)$
$T_a$	: $T_a = t - 4R_a \gamma / D$ , $\gamma$ は積分変数
$u$	: 岩石中単一割れ目内の流速 [m/s]
$V$	: バッチ実験系の各瓶中の液体容積 [m <sup>3</sup> ]
$V_e$	: 抽出液量 [m <sup>3</sup> ]
$V_i$	: i番目の抽出操作時の抽出液量 [m <sup>3</sup> ]
$V_0$	: 死水部容積 [m <sup>3</sup> ]
$V_m$	: 流動水容積 [m <sup>3</sup> ]
$V_{im}$	: 不動水容積 [m <sup>3</sup> ]
$V_L$	: 間隙水を除いたバッチ系における水容積 $V_L = V - V_p$ [m <sup>3</sup> ]
$V_p$	: 岩の間隙容積 [m <sup>3</sup> ]
$V_{total}$	: バッチ系総容積 [m <sup>3</sup> ]
$v_m$	: 流動水領域における地下水流速 [m/s]
$x$	: z軸に直角な軸 [m]
$\bar{x}$	: 標本平均
$z$	: 地下水流に平行な軸 [m]
$Z$	: 地下水流に平行な無次元距離 $Z = z/L$
$\alpha$	: 流れ方向分散能 [m]
$\alpha_m$	: 質量移行係数 [s <sup>-1</sup> ]
$\alpha'$	: $1 + mK_{di}/V$
$\alpha_1$	: 場合1で酢酸アンモン抽出を継続していたとしたら抽出されたはずの成分割合
$\beta$	: 無次元パラメータ $\beta = \theta_m R_m / (\theta R)$
$\beta'$	: $-k_2 - k_1/\alpha'$
$\gamma$	: 無次元拡散係数 $\gamma = D_p L \theta / (a_{s,p,c,t}^2 \theta_m v_m R_{im})$

$\delta(z)$	: Dirac のデルタ関数 $[1/m]$
$\delta(t)$	: Dirac のデルタ関数 $[1/s]$
$\Delta t_p$	: 移流分散方程式を解くための時間差分
$\Delta t_r$	: 見かけの反応方程式を解くための時間差分
$\epsilon$	: FO モデルと Fick 型モデルの差
$\theta$	: 系の間隙率 $\theta = \theta_m + \theta_{im} = 1 - \rho_b/\rho_{net}$
$\theta_{im}$	: 系全体に対する不動水領域の容積割合 $\theta_m = 1 - \rho_b/(\rho_{net}(1 - \theta_p))$
$\theta_m$	: 系全体に対する流動水領域の容積割合 $\theta_{im} = \theta_p \rho_b/(\rho_{net}(1 - \theta_p))$
$\theta_p$	: 不動水領域における局所間隙率 (例. 岩マトリクスの間隙率)
$\theta_{p-local}$	: 割れ目表面近傍の局所間隙率
$\kappa_1$	: 無次元収着定数 $\kappa_1 = Lk_1/v_m$
$\kappa_2$	: 無次元脱離定数 $\kappa_2 = \theta Lk_2/(v_m \theta_m)$
$\lambda$	: 放射性崩壊定数 $[s^{-1}]$
$\lambda'$	: 無次元崩壊定数 $\lambda' = L\lambda\theta/(v_m \theta_m)$
$\mu$	: 平均値
$\mu_n(T)$	: n 次正規中央モーメント
$\mu_n(T)^{Diffusion}$	: 不動水領域での拡散を Fick 則でモデル化した場合の 移流分散方程式の破過曲線について計算した n 次正規中央モーメント
$\mu_n(T)^{FO}$	: 不動水領域での溶質拡散を一次反応型にモデル化した場合の 移流分散方程式の破過曲線について計算した n 次正規中央モーメント
$\eta$	: 溶質のマトリクスへの浸透距離 $[m]$
$\eta_h$	: 割れ目表面濃度が $c_0$ の時 $c/c_0 = h$ となる溶質の マトリクスへの浸透距離 $[m]$
$\bar{\eta}_i$	: 溶質のマトリクスへの瞬間的な浸透距離 $[m]$
$\Delta\mu_3(T/(ZR))$	: FO モデルと拡散モデルの $c_f T/(ZR)$ の 三次正規中央モーメントの差
$\xi$	: 流動水-不動水領域境界に直角な軸に関する無次元距離. $\xi = r/a_{s,p,c,l}$
$\xi_0$	: 中空円筒の内径と外径の比 $\xi_0 = b_p/a_p$
$\rho_b$	: 系の全容積について定義される嵩密度 $\rho_b = \rho_{net}(1 - \theta) [kg/m^3]$
$\rho_{local}$	: 岩マトリクスの嵩密度 $\rho_{local} = \rho_{net}(1 - \theta_p) [kg/m^3]$
$\rho_{net}$	: 固相の正味の密度 $[kg/m^3]$
$\rho_{p-local}$	: 割れ目表面物質の嵩密度 $[kg/m^3]$
$\omega$	: 無次元質量移行定数 $\omega = \alpha_m L/(v_m \theta_m)$
$\wedge$	: 放射性核種を表す添字



# 第1章

## 序論

### 1.1 本研究の背景

酸性雨や地球の温暖化、化学物質による環境汚染等、地球規模の環境問題が顕在化しはじめた現在、環境保全と矛盾しない技術開発や生活様式の見直しに関心を呼んでいる。このような関心の高まりに伴って、様々な開発行為についてその実施に係わるリスク（社会的費用）とベネフィット（便益）が考慮されるようになってきた<sup>[195]</sup>。放射線防護の分野においては、従来から防護に係わる行為について費用便益分析が行われてきた<sup>[68]</sup>。陸地処分<sup>[56]</sup>、海洋処分<sup>[55]</sup>、海洋底下処分<sup>[52]</sup>、宇宙処分<sup>[85]</sup>、および消滅処分等<sup>[187]</sup>の方策が検討されている放射性廃棄物の処分に関しても、各選択肢に伴う潜在的なリスクを評価してこれがある限度を越えないように対策を講じていく方向が国際放射線防護委員会によって勧告されている<sup>[70]</sup>。

リスク評価を実施するに当たっては、評価因子にデータの不足や確率的変動による不確定要因が内在することから、リスクの評価と合わせて不確実性の評価も実施することが求められてきてい

る<sup>[65]</sup>。放射性廃棄物処分のリスク評価過程において不可欠な自然環境中の物質移行のモデル化においても、種々の不確実性が関与することが指摘されている<sup>[66] [182]</sup>。そのため、物質移行パラメータについてある統計的構造を仮定してモンテカルロ法により変動するパラメータの組を発生させ、シミュレーションを行う確率論的アプローチによる不確実性評価等が試みられてきた<sup>[145]</sup>。しかしながら、例えば放射性廃棄物の地中処分に関連の深い地中の物質移行に関しては、液相、固相、気相の混在する地圏の複雑さを反映して、未解明の現象に起因する不確実性の寄与も大きいと考えられる。世界的にも、地中処分の検討に関連して個々の現象の科学的解明を進めていくことが重視される傾向にあり、各国でアクチニド系列元素の溶液化学、ナチュラルアナログ等の基礎的な研究が推進されてきている<sup>[197]</sup>。

核燃料サイクルより発生する高レベル放射性廃棄物の処分に關しては、深地層岩盤中処分が現時点において実現可能な選択肢の一つとして広く受け入れられている。深地層岩盤中における廃棄物の閉じこめを保証するシステムとしては、廃棄物キャニスターがパッケージ（オーバーパック）に格納され、その外側にベントナイト等の障壁を設ける人工バリア系と、さらに人工バリアの外側で人間環境と廃棄物とを隔離する岩盤の天然バリア系から成る多重バリア系が考えられてきた<sup>[28]</sup>。処分場中の放射性核種が生物圏に至る一般的なシナリオについては、廃棄物容器の腐食が進行するとともに、放射性核種が容器外に浸出し、地下水を通じて生態圏に移行するというものが考えられてきた。その際、処分場周辺の岩盤中に発達した割れ目が主要な核種移行経路になると考えられるが、同時に岩石への核種の収着が汚染物質の移行を遅延さ

せ、バリア機能を発揮すると期待されてきた<sup>[101]</sup>。近年、欧州共同体委員会を中心として実施されてきた地層処分リスク評価においても、処分に伴う最終的なリスクの低減には天然バリアにおける移行遅延と希釈の効果が大きいことが明らかにされている<sup>[197]</sup>。

天然バリア中の放射性核種移行の素過程とそのモデル化については、様々な観点から基礎的な研究が行われてきた。ここでは、研究を（１）地質媒体と地下水中核種の固-液間分配現象に関する地質化学的研究、（２）フィールドにおける地下水中溶質輸送に関する地下水文学的研究、に大きく区分して考えることにする<sup>[189]</sup>。特に前者については個々の素過程の解明や物理化学的定数の把握が十分でなく、マクロな溶質輸送のモデルに組み込む上で多くの課題が残されている。

地質化学的研究分野では、特に放射性核種の水中存在形態に関連して、放射性核種と地下水中陰イオン・有機物等との錯体形成、地下水中有機物との結合によるコロイド形成および酸化還元による価数の変化等の反応の熱力学的諸パラメータを決定する研究が行われている<sup>[186]</sup>。上述のような研究は、アクチニド系列元素について重点的に行われてきたが、それ以外の核種についても重要であると考えられる。また、水中の物質の存在形態を予測する熱力学計算コードとして、PHREEQE、GEOCHEM、NINTEQ等、多数のプログラムが発表されており<sup>[8] [181]</sup>、核種データベースの整備とともにさらに進展が期待できる。

核種を収着する固相の状態は、永久不変ではなく、環境条件により様々に変化するものである。例えば、風化による鉱物相の持続的变化<sup>[196]</sup>により、核種に対する収着性が時間とともに変化する現象が考えられる。接触変成や熱水現象による鉱物の変質によって

も核種の収着特性が変化する可能性があると考えられている<sup>[194]</sup>。また、収着期間中に鉱物結晶内への核種の固定等も生じることが知られている<sup>[100]</sup>。これらの現象の多くは、長期間にわたるため実験室レベルでの追跡では完結しない場合もあり、ナチュラルアナログによる研究が行われてきた<sup>[72] [73]</sup>。一方、固-液相間の収着機構については、従来から界面化学、コロイド化学、鉱物学等の分野において実験的理論的な研究が数多く行われてきている<sup>[2] [25] [150]</sup>。核種の固相に対する収着機構のモデル化に関連する研究においては、化学反応の関与を重視するアプローチと電気的二重層に代表される物理的な機構を重視するアプローチにわかれる傾向が見られるが、不均質な自然の系においては複数の機構が共存するため、モデル化にあたっては依然として問題が残されている。一方、実験的に岩石、土壌、堆積物等の単一鉱物でない試料における溶質の収着機構を検討する場合は、選択的抽出法により特定鉱物とともにその鉱物に収着している微量物質を溶出する手法がしばしばとられてきている<sup>[31] [174]</sup>。

地下水文学的研究分野においては、特に深地層処分に関連して岩盤割れ目系における物質移行に関する研究が展開されてきた。コロイド形成した核種の移行に関しては、地質媒体への収着を減じ移行速度を大きくするという説と、地質媒体によるろ過機構が働いて移動速度は減少するという説があり、まだ議論は決着していない<sup>[133] [128] [82]</sup>。地下水中に溶存している核種については、Neretnieks<sup>[101]</sup> が岩石マトリクス中のミクロな孔隙への溶質の拡散が全体的な地下水中の溶質移行パターンに大きく影響することを指摘しており、マトリクス拡散を考慮したモデル化と解析が行われてきた<sup>[47], [123], [158]</sup>。しかし、これらのモデルの実データによる検

証は、室内実験においては数学モデルと対応した岩石試料の調整や実験条件制御が比較的困難なこと、フィールド実験においては、天然の岩石割れ目系の長さや割れ目幅、幾何学的形状等の物理的特性を独立に算定することが事実上不可能なこと等のために、十分に行われているとは言えない。また、一方で空間的に不均質な岩石割れ目系について、マトリクス拡散を考慮したモデルにより核種移行の数値シミュレーションによる予測を行おうとすると、対応する数値計算量は膨大になりがちであり、現行の大型計算機において現実的な計算容量と時間の範囲で不均質な系における複雑な移行現象をどのようにモデル化し計算するかが課題とされてきている<sup>[88] [193]</sup>。

## 1.2 本研究の目的と概要

放射性廃棄物の地中処分においては、処分場に起因する公衆の被曝のリスクが限度を越えないように、適切にサイトの構造や立地条件を選定する必要がある。特に高レベル廃棄物処分における天然バリアである岩盤－割れ目系中の核種移行においては、素過程の解明からモデル化に至るまで、幅広い未解決の問題が存在する。本研究においては、天然バリアとしての岩盤－割れ目系における核種移行過程について、より現実的な評価モデルを構成するための基礎的な研究を行う。

まず、割れ目系中の核種移行に大きな影響を持つと考えられる放射性核種のマトリクスへの拡散過程に着目し、モデル化と実験的検証を行う。水溶液中の物質の、岩石マトリクスや土壌団粒等の中のミクロな孔隙への拡散過程は、Fick型拡散則により表わすのが通

常正統的な方法であり、多くの研究が行われている<sup>[27] [114] [122] [124]</sup>。経験的に一次反応動力学モデルを用いて土壌団粒への溶質の拡散をモデル化する場合もあるが<sup>[166]</sup>、岩石では多くの場合 Fick 型拡散則が適用されてきており<sup>[47]</sup>、一次反応動力学モデルを用いた例は少ない。例えば Walton らの研究<sup>[174]</sup>においては、岩石板への収着のモデル化にあたって、液相中溶質および収着相中溶質の双方について一次反応動力学が適用されているが、これは Fick 型モデルの一次反応動力学近似とは異なるモデル化であった。Fick 則によるモデル化は、正統的で応用範囲が広いという利点があるが、従来経験的に適用されてきた一次反応動力学モデルにも、移流分散方程式に組み込んだ場合の数値シミュレーションが Fick 型モデルに比べて容易である、化学反応動力学とのアナロジーにより直観的に理解しやすい、等の利点があると考えられる。本研究では、岩石マトリクスへの水中放射性物質の拡散現象を一次反応動力学で近似する可能性を検討する目的で、放射性セシウムおよびコバルトを用いたバッチ収着実験を実施し、一次反応動力学により実験結果を解析する。一方、地下水移流がある岩石-割れ目系に関しては Fick 型拡散則を用いた物質移行モデルの実験データによる実証は未だ適切に行われていないと考えられる。そこで、岩石割れ目系への放射性セシウムの瞬間注入室内試験の結果を解析するために Fick の拡散則を用いたモデルおよびその解析解を誘導し、実験データとのフィッティングを行う。

ミクロな孔隙を含む球形の固相が充填された系を考え、この系における物質輸送は、固相間のマクロな間隙における移流分散と固相に含まれるミクロな間隙への分子拡散が支配するとする。この場合、間隙への拡散を Fick 型拡散モデルでモデル化した場合と、

一次反応動力学モデルでモデル化した場合の理論破過曲線は、一定の条件下でほぼ同一の形状をとることが、時間モーメントを用いた理論解析から知られている<sup>[111]</sup>。本研究では、岩盤割れ目系についても、これらの異なるモデルの破過曲線が等価になる場合があるかどうかを検討する目的で、時間モーメントによる解析を実施する。さらに、一次反応動力学モデルの特性を利用し、天然バリアとしての岩盤割れ目系の性能と主要な放射性核種移行パラメーターの相関を簡易的に評価する目的で、このモデルを岩盤割れ目系における核種の移行速度評価に適用する。

岩石への放射性核種の収着脱離挙動のモデル化においては、地質化学的な核種の収着機構を考慮する必要がある。特に、同一核種であっても、イオン交換、鉱物結晶格子への固定等、異なる収着機構に支配されている成分間では、地下水水質の変動等に伴う脱離時の挙動も異なると予想されたため、放射性核種の remobilization を論じる際には、収着機構も考慮する必要がある。Walton ら<sup>[174]</sup>は岩石について収着機構を実験的に検討する目的で、28日間の収着実験中に岩石板に収着した放射性物質を還元剤等各種の試薬により抽出する研究を行っている。その結果、放射性核種の収着は複数の機構に支配されていること、地下水および海水中で収着した核種について、その抽出割合の構成比は異なること、が示されている。特に放射性廃棄物の安全性評価に関しては、長期間にわたる放射性物質の動態が問題となり、また関連する地下水の水質や地質媒体の種類および状態も多様であると考えられる。そのため、収着期間、収着時の地下水水質、試料の粒径や性状および種類と放射性核種の収着機構の関連は興味のあるところであるが、岩石の場合、これらの要因について統一的に検討を行った例

はあまり見られない。そこで、本研究では、収着後の経過時間、地下水水質、岩石種、固液比等が放射性コバルトおよびセシウムの収着機構に及ぼす影響を選択的抽出実験により検討し、脱離特性の予測に際して重要と推定される事項について検討する。

本研究の目的を以下に要約する。

- 1 溶質のマトリクスへの拡散を Fick 則で厳密に表すモデルと、より簡易的に一次反応則で表すモデルを岩石-地下水系に適用して、各々を実験データで実証する。
- 2 溶質のマトリクスへの拡散を Fick 則で表すモデルと一次反応則で表すモデルの核種移行モデルへの適用可能性を理論的に比較検討するとともに、後者を処分場の天然バリアの性能評価に適用する。
- 3 放射性コバルトおよびセシウムの岩石への収着（脱離）機構の、鉱物および収着時の液相水の性質、収着期間等による変化を推定する。

これらの研究によって、固相中微小間隙への拡散収着に支配される地下水中の微量溶存物質の挙動のモデル化において、Fick 型モデルに比べて簡易的な一次反応動力学型モデルの適用可能性と有用性を明らかにできる。また、放射性コバルトおよびセシウムの収着機構の検討から、将来的に核種移行モデルに組み入れる必要のある地質化学的な収着過程を推定することができる。

本研究の主要な構成は以下の通りとする。

2章では、地下水流動のない条件下で、主に深地層を想定した高塩分水中放射性核種の岩石への収着現象をモデル化する目的で、バッチ法による長期間の収着試験を実施し、一次反応形式の 2-サ

イト型動力学モデルにより解析を行った結果について論じる。また、核種の岩石への収着機構を検討するために、放射性核種を収着させた岩石に対する選択的抽出試験を行った結果を検討する。

3章では、地下水流動のある条件下の岩石割れ目系における放射性核種移行について、マトリクス拡散を Fick 型拡散則で表したモデルの解析解について論じる。さらに、この解を用いて、人工割れ目系を用いた放射性セシウム移行実験結果を解析し、実験データによるモデルの実証を行う。

4章では、溶質のマトリクス拡散効果に関して、Fick 型拡散則に代えてより数学的に簡単で数値シミュレーション等への応用範囲の広い 2-サイト型動力学モデル・二領域物質移行モデル等の一次反応動力学モデル（以下 FO モデルと略称）を導入し、各種の理論的解析を行う。すなわち、マトリクス拡散のモデル化に Fick 型拡散則を用いたモデルと一次反応型動力学を用いたモデルの破過曲線の時間モーメントの比較を行い、一定の条件下では Fick 型モデルを FO モデルで代用できることを実証する。さらに、一次反応型動力学によるモデルを地下廃棄物処分場の性能評価に適用する。



## 第 2 章

# 静的条件下における放射性核種の岩石への収着挙動

### 2.1 放射性核種の岩石への収着機構

#### 2.1.1 従来の研究と本研究の目的

一旦固相に収着された溶質の remobilization は地圏における放射性物質の移行を支配する重要な現象の一つである。脱離は、地下水の pH や酸化還元ポテンシャル、温度、地下水中溶存物質組成の変動等によって起こりうる。異なる機構によって収着された溶質は、脱離に際しても異なる挙動を示すことが予測される。従って、脱離現象を理解するためには収着機構について検討することが必要となる。

一般に収着機構は、被収着物質の性質、収着物質の存在形態、収着時の環境条件等によって異なると考えられる。岩石への放射性核種の収着においては、(1) 岩マトリクス中微小間隙への核種の拡散<sup>[38]</sup>、(2) 岩の風化<sup>[159]</sup>、(3) 核種と収着座の間の結合の性質の変化<sup>[17]</sup>、(4) 溶液中の核種の存在形態の変化<sup>[118] [8] [20]</sup>、(5) 固相の

溶解による溶液成分の変化<sup>[150] [110]</sup>等により各収着機構の相対的重要性は時間とともに変化すると考えられる。

溶質の地質媒体への収着機構は、しばしば選択的抽出法によって研究されてきた<sup>[31] [45] [91] [75] [174] [99]</sup>。この手法には、収着された溶質とイオン交換する電解質を用いる方法、特定の鉱物を溶解する還元性試薬を用いる方法<sup>[134]</sup>等がある。例えば、塩酸ヒドロキシルアミン ( $NH_2OH-HCl$ ) は主としてマンガン酸化物の溶解のために広く用いられている<sup>[21] [75]</sup>。非晶質鉄酸化物を抽出するにはシュウ酸が用いられてきた<sup>[134]</sup>。これらの還元性試薬を用いる方法によって核種の収着対象鉱物が判明しても、配位結合等の収着サイトと核種間の結合の種類に関する直接的な情報は得られない。しかし、各鉱物に固有な核種収着特性に関する一般的な情報をもとに、結合の性質を推定することが可能になる。

微量物質の固相への収着機構解明を目的として選択的抽出法を適用した研究は、河川・湖沼・海洋の堆積物<sup>[31] [99]</sup>および各種鉱物<sup>[91] [33] [117]</sup>で報告例が多く、岩石では比較的少ない<sup>[174]</sup>。核種の収着機構は収着時の条件によって変化することが考えられるが、特に岩石についてその関係を検討した報告はあまり見られない。そこで、本研究では岩石に収着した放射性コバルトおよびセシウムについて選択的抽出法により核種の収着機構を調査し、収着時の条件と収着機構の関連について統一的に検討することを試みる。ここでは特に、各収着機構に対する収着期間の影響を検討する。また、溶液の塩分濃度、固液比、および岩の種類の影響についても同時に検討を行う。そのため、好気性条件下で、異なる収着期間、固液比、塩分濃度の下で<sup>60</sup>Coおよび<sup>137</sup>Csを収着した岩片および岩粉についていくつかの抽出試薬を逐次適用する。

逐次抽出実験に先立つ予備実験においては、0.1N塩化セシウム、0.1N塩化コバルト、1N酢酸アンモニウム、0.1M $NH_2OH-HCl$ および0.2Mシュウ酸+0.2Mシュウ酸アンモニウム等の試薬の核種抽出特性を独立に検討する。この結果は、逐次抽出実験の最適スキームを定めるために用いられる。還元性試薬を用いた場合の岩鉱物の溶解についても検討する。

## 2.1.2 実験方法

### 2.1.2.1 バッチ収着実験

福井県菅浜の海岸で採取したチャート質接触変成岩2種（岩A、B）、わずかに接触変成した頁岩1種（岩C）、花崗閃緑岩（岩D）、頁岩の接触変成岩2種（岩E、F）を、 $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}m$ の岩片、 $105 \times 10^{-6}m$ の岩粉に加工した。ガラス瓶にこの岩試料とトレーサーを混入した海水または地下水を入れ、 $15^\circ C$ で暗所に半月から3年、静置した。全てのバッチ試料は2組づつ用意した。固液比は、岩片については $103[kg/m^3]$ 、岩粉については $25[kg/m^3]$ 、 $50[kg/m^3]$ 、 $100[kg/m^3]$ の3通りとした。収着に用いた液相水は、福井県若狭湾で採取した海水および京都大学原子炉実験所（大阪府泉南郡）構内で採取した地下水を孔径 $0.45 \times 10^{-6}m$ のフィルターでろ過し、 $^{60}Co$ および $^{137}Cs$ で標識したものとした。ICP-AES(Induced Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)で測定した地下水および海水中の主要な陽イオンの濃度を表2.1に、蛍光X線分析で測定した岩の主要元素組成を表2.2にそれぞれ示す。

収着実験終了時に、液相水は放射能濃度を測定した後取り去った。岩は大気中酸素との直接の接触で酸化されるのを防ぐため、

少量の海水か地下水で常時湿潤状態にして、抽出操作を開始するまで暗所において  $15^{\circ}\text{C}$  で保存した。岩の種類、収着時の液相、収着期間、収着終了から抽出開始までの期間（以後「待ち期間」と記す）、 $^{60}\text{Co}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の初期濃度を表 2.3 に示す。

### 2.1.2.2 予備的抽出実験

各試薬の核種抽出能を検討するため、表 2.3 の E3 の条件下で放射性核種を収着した岩片 B、E、F について、いくつかの試薬を独立に適用した。すなわち、岩片  $1 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3} \text{kg}$  を湿潤状態で採取し  $5.0 \times 10^{-5} \text{m}^3$  の試薬とともに  $1 \times 10^{-4} \text{m}^3$  の三角フラスコに入れ、シリコン栓で密封する。これを振とう機（東京理化製）のかご内に固定し、1 分間約 15 回の割合で、8 の字型に振とうを行った。液相水は、数日おきに  $3 \times 10^{-6} \text{m}^3$  ずつ採取してポリエチレン製試験管に入れて密栓し、放射能測定を行った。抽出された放射性物

表 2.1: 海水および地下水の組成

イオン	濃度 $\times 10^{-3} [\text{kg}/\text{m}^3]$	
	地下水	海水
Na	20	8600
Mg	3.3	990
K	5.3	380
Ca	9.1	300
pH	7.7	8.0

表 2.2: 岩の元素組成 (重量 %)

岩	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$K_2O$	$CaO$	$TiO_2$	$MnO$	$Fe_2O_3$
A	8.6	67.6	2.7	1.8	0.32	0.03	2.26
B	12.6	68.8	3.4	1.1	0.35	0.05	2.53
C	9.6	72.8	2.3	2.7	0.39	0.04	2.28
D	7.4	49.3	0.4	1.8	0.32	0.1	3.45
E	16.3	71.5	4.5	1.0	0.35	0.04	2.27
F	16.5	71.2	4.2	1.4	0.45	0.05	3.31

表 2.3: 抽出試料の前処理

実験条件	岩	大きさ	液	収着期間	待ち期間	固液比	初期 $^{60}Co$ 濃度	初期 $^{137}Cs$ 濃度
				月	月	$\times 10^{-3}$ $kg/m^3$	$GBq/m^3$	$GBq/m^3$
E1	A,B,C,D,E,F	岩片	海水	0.5	0	5/97	2.6	5.9
E2	A,B,C,D,E,F	岩片	海水	1	0	5/97	2.3	7.8
E3	B,E,F	岩片	海水	20	0	5/97	1.5	2.2
E4	B,E,F	岩片	海水	20	15	5/97	1.5	2.2
E5	A,B,C,D,E,F	岩片	海水	40	0	5/97	1.5	2.2
E6	A,B,C,D,E,F	岩粉	海水	3	0	2/40	0.35	0.96
E7	A,B,C,D,E,F	岩粉	海水	3	0	4/40	0.35	0.96
E8	A,B,C,D,E,F	岩粉	地下水	7.5	0	1/40	1.2	2.6
E9	A,B,C,D,E,F	岩粉	海水	7.5	0	1/40	0.56	1.2

質量が定常値に達するまで振とうを継続した。なお、振とう中に採取した液はそのつど瓶に戻し、岩の放射能は振とう終了後に測定した。放射能測定は全て、Ge 半導体検出器で行った。

試験した試薬は、外表面に収着した沈澱成分等を抽出する蒸留水、イオン交換性成分を抽出する電解質として0.1N塩化セシウム、0.1N塩化コバルト、1N酢酸アンモニウム、マンガンの、鉄酸化物等を溶解する還元性試薬として0.1M  $NH_2OH-HCl$ および0.2Mシュウ酸+0.2M シュウ酸アンモニウムであった。塩化物塩と硫酸塩、あるいは塩化物塩と硝酸塩では例えばモンモリロナイトに収着したコバルトを脱離する能力は大差ないことが知られていることから<sup>[51] [30]</sup>、ここではイオン交換性成分を抽出する電解質としては塩化物塩だけを使用した。なお、還元性試薬で抽出される成分中のイオン交換性の成分割合を知るために、上記の3つの電解質で前もって逐次抽出処理した試料についても、還元性試薬による抽出を行った。振とうの前後での抽出液のpHは、蒸留水で5.9から6.5～6.9に、塩化セシウムで4.9から5.9に、塩化コバルトで5.4から5.3に、酢酸アンモニウムで7から6に、 $NH_2OH-HCl$ で3.5から2.9に、シュウ酸+シュウ酸アンモニウムで2.5から2.6に変化した。

還元性試薬を用いて岩石試料を3週間振とう抽出処理した場合に浸出する鉍物元素量を測定した。岩粉から浸出する元素については、振とう処理を施した岩粉と振とう処理を施していない岩粉試料中の主要元素量を蛍光X線分析で測定比較して、浸出量を算定した。岩片から浸出する元素量については、抽出液中の元素量をICP-AESで測定して算定した。

### 2.1.2.3 逐次抽出実験

異なる固-液接触期間（表 2.3 の条件 E1、E2、E5）、また、異なる液相水塩分濃度（表 2.3 の条件 E8、E9）および異なる固液比（表 2.3 の条件 E6、E7）の下で放射性核種を収着させた岩片 A、B、C、D、E、および F について逐次抽出を行った。収着後の待ち期間（条件 E4）のある岩片 B、E、および F についても逐次抽出を行った。

逐次抽出操作は、各試料に対し直列的に、(1) 蒸留水、(2) 1N 酢酸アンモニウム、(3) 0.1N  $NH_2OH - HCl$ 、(4) 0.2M シュウ酸 + 0.2M シュウ酸アンモニウムの順に試薬を適用して行った。各試薬による抽出ステップにおける実験操作は、予備的抽出実験の場合と同様とした。次の試薬による抽出操作に移る前に、抽出液は質量と放射能を測定し、岩石は蒸留水で洗浄して風乾後、質量と放射能を測定した。酢酸アンモニウム以外の各試薬による抽出期間は 3 週間 1 回とした。酢酸アンモニウムによる抽出の場合は、抽出溶液中の放射性物質濃度が平衡に達するのに時間を要したため、1 回 3 週間の抽出処理を 3 回から 4 回実施した。

### 2.1.2.4 逐次抽出成分の相対割合の計算

各抽出成分の相対的な割合 ( $E_i(\%)$ ) は次の式で計算した。

$$E_i = (100 - \sum_{k=1}^{k=i-1} E_k) c_i V_i / (q_i m_i + c_i V_i) \quad (2.1)$$

ここで、 $E_i$  は、 $i$  番目の抽出によって抽出された成分の総収着量に対する割合、 $c_i [\text{unit}/\text{m}^3]$  および  $q_i [\text{unit}/\text{kg}]$  は  $i$  番目の抽出操作終了時の抽出液中および岩石中の放射能濃度、 $V_i$  および  $m_i$  は  $i$  番目の抽出時の抽出溶液容積 [ $\text{m}^3$ ] 及び岩石の質量 [ $\text{kg}$ ] である。

### 2.1.3 実験結果とその検討

#### 2.1.3.1 予備的抽出実験

##### (1) 抽出速度

振とう時間に対する $^{137}\text{Cs}$ の抽出率（岩石への初期収着放射能に対する抽出された放射能の割合）の変化を、蒸留水、1N 酢酸アンモニウム、0.1M $\text{NH}_2\text{OH}-\text{HCl}$ 、および0.2M シュウ酸+0.2M シュウ酸アンモニウムの各々について図 2.1、2.2、2.3、2.4 に示した。図には示していないが、 $^{60}\text{Co}$ の抽出速度は $^{137}\text{Cs}$ より速かった。抽出率  $E$  は液相に抽出された放射性核種濃度から次の式で計算した。

$$E = cV_e / (Qm) \quad (2.2)$$

ここに  $c$ 、 $V_e$ 、 $Q$  および  $m$  は抽出相中の放射性核種濃度 [ $\text{unit}/\text{m}^3$ ]、抽出液量 [ $\text{m}^3$ ]、岩石単位質量当たり収着された核種の量 [ $\text{unit}/\text{kg}$ ] および岩石質量 [ $\text{kg}$ ] である。

岩片からの $^{137}\text{Cs}$ の抽出量は、 $\text{NH}_2\text{OH}-\text{HCl}$  およびシュウ酸の場合 2 から 3 週間で、蒸留水の場合 120 日で、酢酸アンモニウムで 80 日の抽出の後、一定になった。

##### (2) 還元剤による鉱物の溶解

0.1M  $\text{NH}_2\text{OH}-\text{HCl}$  および 0.2M シュウ酸+0.2M シュウ酸アンモニウムによる 3 週間の振とう後、岩粉および岩片から溶出したアルミニウム、シリコン、マンガンおよび鉄の量を図 2.5、2.6 に示した。岩片の単位質量当たりの溶出鉱物量は、岩粉から溶出したものより著しく少なかった。ここで観察された岩片と岩粉の鉱物溶

出量の違いは、岩粉の方が岩片より比表面積が大きいためと考えられる。

一般に、 $NH_2OH-HCl$ は弱い還元剤として知られており、これを用いた抽出は鉱物の構造を破壊しないと考えられてきた<sup>[79]</sup>。しかしながら、図 2.5にも示したように、特に岩粉の場合、多いものでは10%以上のアルミニウムおよびシリコンの溶出が観察されていることから、本研究で行った3週間の長期にわたる振とう操作で、岩粉の場合鉱物構造が部分的に破壊されたと考えられる。0.2M シュウ酸+0.2M シュウ酸アンモニウムは比較的強力な還元剤であるため、図 2.6に示すようにシリコン、アルミニウムの溶出が認められ、鉱物の構造は一定程度溶解されていることがわかる。

全般的にシュウ酸溶液は、マンガンより鉄を多く溶解し、一方 $NH_2OH-HCl$ 溶液は鉄よりマンガンを多く溶解した。また、前者は後者より高い割合で鉱物を溶解した。

### (3) 蒸留水による抽出

表 2.3の条件 E3 の下で岩片 B、E、F に収着された核種の蒸留水による抽出分は、 $^{60}Co$ で 4.7、7.2、および 6.0%、 $^{137}Cs$ で 0.7、1、および 2%であり、他の試薬による抽出割合と比べて少なかった。

### (4) 電解質による抽出

図 2.7に岩 B、E、F に条件 E3 下で収着させた放射性核種について、0.1N 塩化コバルト、0.1N 塩化セシウム、1N 酢酸アンモニウムの各電解質溶液による抽出を行った結果を示す。図より明らかな

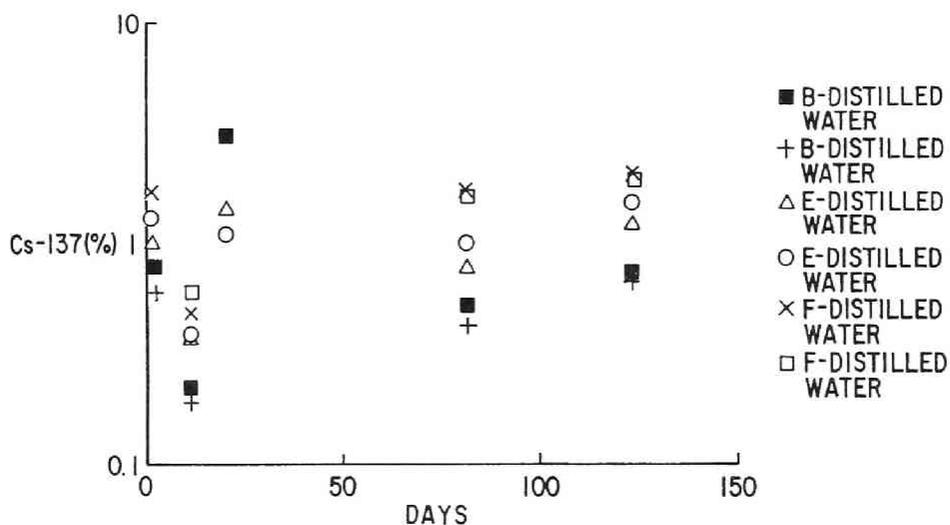


図 2.1: 蒸留水による抽出

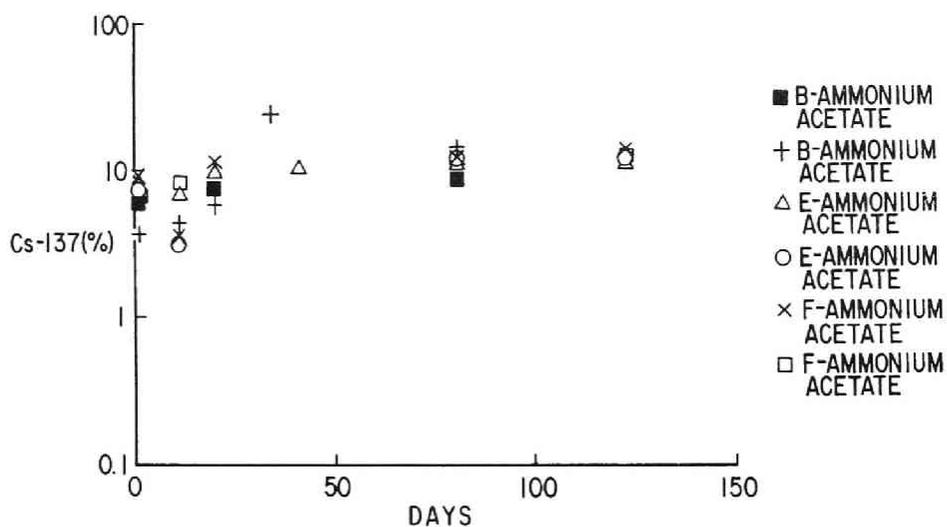


図 2.2: 1N 酢酸アンモニウムによる抽出

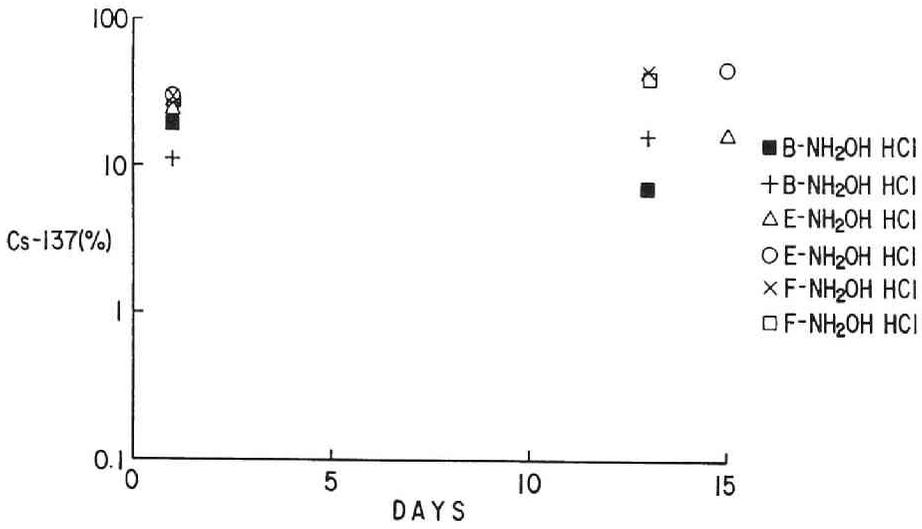


図 2.3:  $NH_2OH - HCl$ による抽出

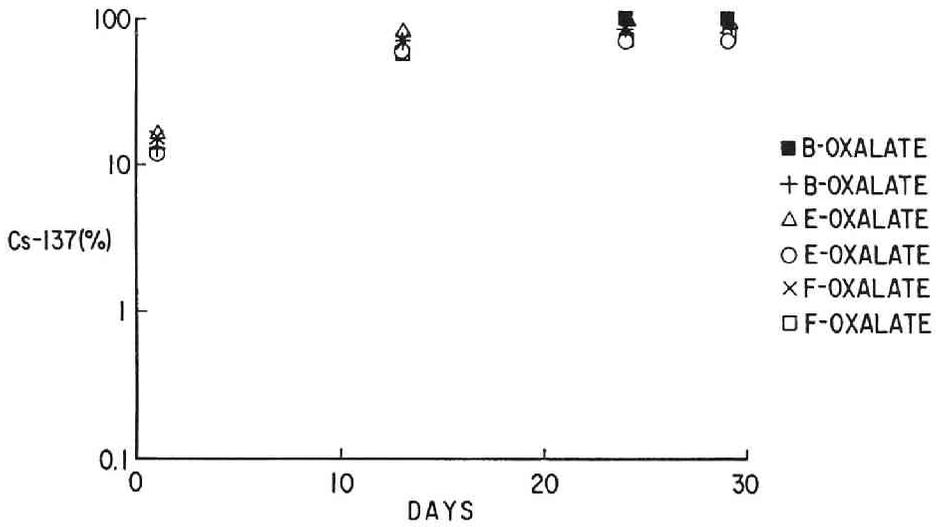


図 2.4: シュウ酸+シュウ酸アンモニウムによる抽出

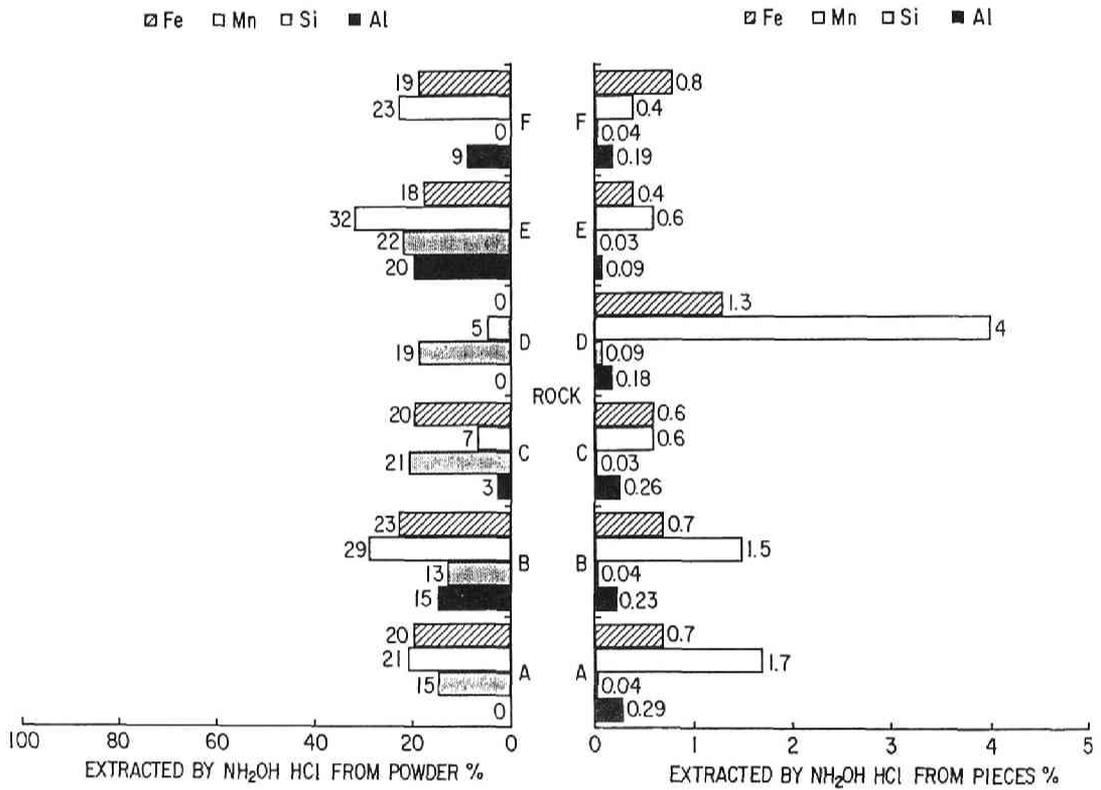


図 2.5:  $NH_2OH - HCl$ 抽出に伴う鉱物の溶解

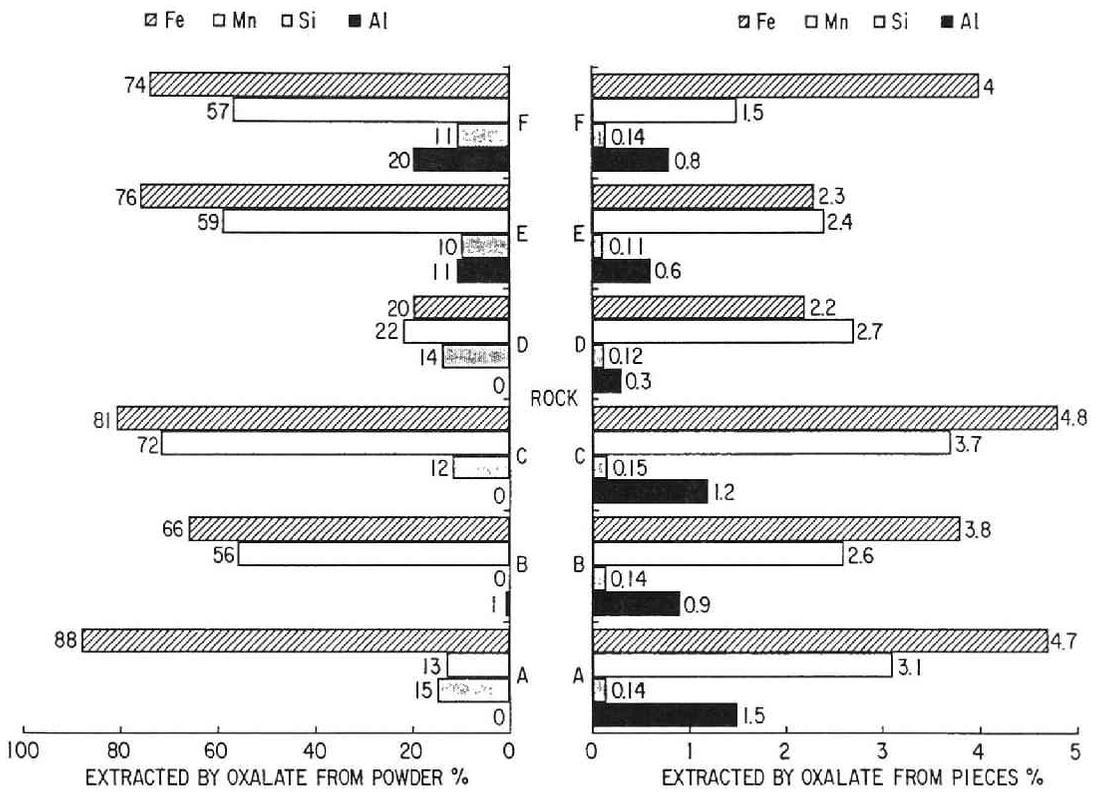


図 2.6: シュウ酸+シュウ酸アンモニウム抽出に伴う鉱物の溶解

ように、電解質によって抽出される割合は総じて $^{60}\text{Co}$ の方が $^{137}\text{Cs}$ に比べて多かった。また、 $^{60}\text{Co}$ は、B、E、Fの岩石のいずれにおいても塩化コバルトにより、最も多く抽出されたが、 $^{137}\text{Cs}$ については試薬による抽出力の差は比較的小さかった。従って岩石 B、E、F に収着した $^{60}\text{Co}$ に関する限り、イオン交換における選択性は $\text{Co}^{2+}$ の方が $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cs}^+$ より高いと考えられるが、 $^{137}\text{Cs}$ に関しては、 $\text{Co}^{2+}$ の方が $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cs}^+$ に比べて選択性が高いとは言えなかった。

一般には価数の大きいイオンの方が選択性が高いことが知られていることから<sup>[150]</sup>、2価イオンである $\text{Co}^{2+}$ が、1価の $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cs}^+$ に比べて選択性が高いとしても、不自然ではない。また、 $\text{NH}_4^+$ と $\text{Cs}^+$ は、電荷、大きさとも同程度であることが知られており<sup>[129]</sup>、両イオンの選択性は同程度であることも考えられる。ただし、鉱物相に例えばイライト等の粘土鉱物が存在する場合は、 $\text{Cs}^+$ の特異的なイオン交換収着<sup>[157]</sup>により上述の順位が逆転する等、交換性は固相の特性に依存し、一概に定まらなると予想される。

また、ここでは1N酢酸アンモニウム抽出液は酢酸とアンモニア水を用いてpH7に調整したが、コバルト抽出液および塩化セシウム抽出液については他のイオンの混入を避ける観点から緩衝液によるpH調整を行わなかった。そのため、コバルトおよび塩化セシウムのpHはそれぞれ5.4および4.9であった。固相のイオン交換能はpHにより変化するので<sup>[150]</sup>、pH調整の容易な抽出液の方が望ましいと考えられる。

#### (5) 還元性試薬による抽出

図2.8に、酢酸アンモニウム、塩化コバルト、塩化セシウムの3

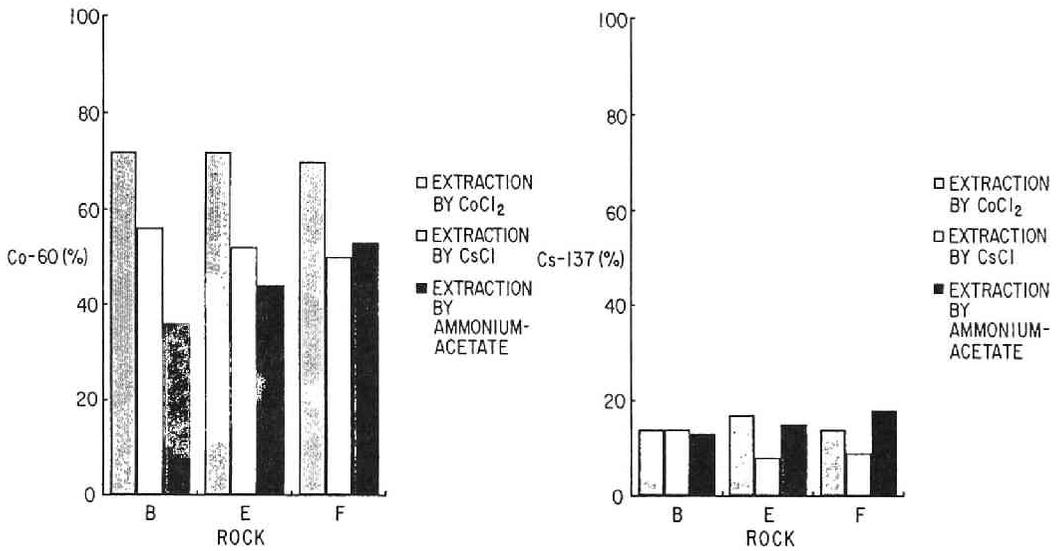


図 2.7: 電解質による抽出

塩化コバルト、塩化セシウム、酢酸アンモニウムによる抽出。初期収着量は、岩 B、E、及び F で  $1.4 \times 10^1$ ,  $1.5 \times 10^1$ ,  $1.4 \times 10^1$  [MBq/kg] ( $^{60}\text{Co}$ ),  $2.1 \times 10^1$ ,  $2.0 \times 10^1$ ,  $1.9 \times 10^1$  [MBq/kg] ( $^{137}\text{Cs}$ )

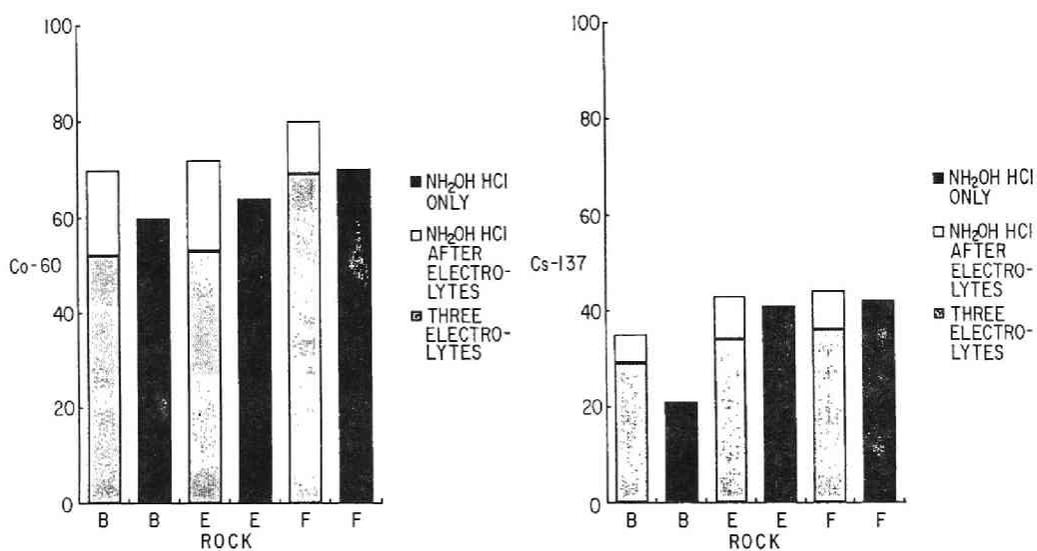


図 2.8: 還元性試薬による抽出

岩片 B、E、F の初期収着量は  $1.4 \times 10^1$ 、 $1.5 \times 10^1$  および  $1.4 \times 10^1$  [ $MBq/kg$ ] ( $^{60}Co$ )、 $2.1 \times 10^1$ 、 $2.0 \times 10^1$ 、 $1.9 \times 10^1$  [ $MBq/kg$ ] ( $^{137}Cs$ )

種の電解質による逐次抽出を施した岩片と施していない岩片について  $NH_2OH-HCl$  による抽出処理を行った結果を示す。図 2.8 から明らかなように、 $NH_2OH-HCl$  によって抽出される割合はイオン交換性の成分をあらかじめ抽出しておくことによって、大幅に減少した。従って  $NH_2OH-HCl$  抽出可能な成分の少なくとも一部はイオン交換性成分であると考えられる。この図より岩片 B に収着した  $^{137}Cs$  を除いて、電解質と  $NH_2OH-HCl$  で逐次抽出された成分の和と、 $NH_2OH-HCl$  で 1 回抽出された成分とは大きな差がないことが判る。従って  $NH_2OH-HCl$  で抽出される成分は、多くの場合イオン交換性成分の大部分と一部の非イオン交換性の成分から成ると推定される。 $NH_2OH-HCl$  の分解によって  $H^+$  および  $NH_4^+$  が生成することが知られており<sup>[31]</sup>、 $NH_2OH-HCl$  によって抽出されるイオン交換性の成分は、主としてこれらのイオンとの交換によるものと考えられる。また、図 2.5 に示したように、 $NH_2OH-HCl$  は岩片からマンガンおよび鉄酸化物を浸出するが、一般にこれらの鉱物には非イオン交換性成分のみならず、イオン交換性成分も収着されていることが知られている<sup>[136] [4]</sup>。

0.2M シュウ酸 + 0.2M シュウ酸アンモニウムは、岩片 B、E、および F に収着した  $^{60}Co$  および  $^{137}Cs$  の 90% 以上を抽出した。図 2.6 に示すように、この試薬は鉱物の構造を侵食することが明らかになっており、イオン交換性成分のみならず、鉱物化した成分も含めて抽出している可能性がある。

### 2.1.3.2 逐次抽出の最適スキームの決定

蒸留水による抽出は岩の内表面および外表面に収着した  $^{60}Co$  および  $^{137}Cs$  の沈澱等の、容易に脱離される成分の抽出のために最初

に行った。次に、収着された核種のイオン交換性成分割合を算定するために、1N 酢酸アンモニウム (pH 7) を用いた。酢酸アンモニウムは土壌の陽イオン交換容量算定のために従来から用いられてきており<sup>[185]</sup>、塩化コバルトおよび塩化セシウムと違って、特に pH 緩衝液を用いることなく酢酸もしくはアンモニア水で容易に pH が調整できるという利点がある。

このようにして沈澱等の易脱離性成分およびイオン交換性成分を除いた後、鉄およびマンガン酸化物に収着された非イオン交換性収着成分を抽出する目的で、シュウ酸に比べて弱い還元剤である 0.1M  $NH_2OH-HCl$  溶液を用いて抽出を行った。その後、 $NH_2OH-HCl$  に溶解されない鉄、マンガン、その他の鉱物に強く収着された成分を 0.2M シュウ酸+0.2M シュウ酸アンモニウムにより抽出した。残余の成分は、試薬によって溶解されなかった鉱物の構造部分に取り込まれていると考えられる。

核種と収着サイトの間での結合は (1) 蒸留水抽出成分、(2) 酢酸アンモニウム抽出成分、(3)  $NH_2OH-HCl$  抽出成分、(4) シュウ酸+シュウ酸アンモニウム抽出成分、(5) 残余成分、の順で強くなると考えられる。

振とうする期間の長さは、予備的抽出実験で得た抽出量の時間変化の結果から検討して、還元性試薬については3週間に定めた。1N の酢酸アンモニウムによる抽出は岩マトリクス中に収着された成分を抽出するため1回3週間の振とうを、収着期間が20カ月未満の岩試料については3回、収着期間20カ月以上の岩試料については4回、繰り返し実行した。蒸留水により抽出される成分の平衡到達には50日以上要するが、(1) 蒸留水による総抽出量は1%から5%程度と比較的少なく、全体の抽出成分割合の構

成に大きな影響がない、(2) 50日以上の振とう期間中には岩片間の摩擦により岩試料にひびが入る可能性があるが、ここでは主として試料外表面に物理吸着した成分の抽出を目的としており試料が割れるほどの抽出は必要ない、等の理由から、蒸留水による抽出は3週間の振とうを1回行うだけにとどめた。

### 2.1.3.3 逐次抽出試験の結果とその検討

異なる固-液相間接触期間、固液比、塩分濃度下で放射性核種を収着させた岩石について逐次抽出試験を行った結果を比較する。

以後行う実験結果の検討においては岩AからFについての2組の結果をしばしば比較する(例えば、収着期間0.5カ月の $^{60}\text{Co}$ の抽出結果と収着期間1カ月の $^{60}\text{Co}$ の抽出結果)。2組の結果の差の有意性は、正規分布の平均値の差に関する統計的検定<sup>[98]</sup>によって判定した。すなわち、2組の結果の差は、平均 $\mu$ の正規分布の母集団からとった $n$ 個の標本であるとして帰無仮説

$$\mu = 0 \quad (2.3)$$

を検定した。もし次の値

$$\sqrt{n-1}\bar{x}/s \quad (2.4)$$

が $-t_{0.05}$ と $t_{0.05}$ の間であれば、有意水準10%で仮説は正しく(差は大きくない)、さもなければ仮説は否定される(差は大きい)。ここに、 $\bar{x}$ 、 $s_v$ 、 $t_{0.05}$ は、標本の平均値、標本の標準偏差、t分布の両側の裾の確率があわせて10%になる点である。この節の後の部分では、差の検定は常に上述の方法を用いて信頼限界90%で行っている。

## (1) 収着期間の影響

異なる収着期間後に岩 A、B、C、D、E、F から抽出された $^{60}\text{Co}$  および $^{137}\text{Cs}$  の相対的割合を図 2.9 および 2.10 に示した。

0.5、1、40 カ月間収着させた試料間の蒸留水で抽出可能な成分の差は有意でなかった。

一方、1N 酢酸アンモニウムで抽出された成分について同様な比較を行った結果、1 カ月の収着後の酢酸アンモニウム抽出成分割合の方が 0.5 カ月の収着後の酢酸アンモニウム抽出成分割合より高かった。このような初期のイオン交換可能成分の相対的割合の増加の原因としては、イオン交換性収着座を有する鉄水酸化物の沈澱生成<sup>[174]</sup>や交換性収着座のある岩の内表面への拡散等による、交換可能な収着座の割合の増加が考えられる。ただし、 $^{137}\text{Cs}$  については、鉄水酸化物の沈澱生成による収着の増加は認められないという報告がある<sup>[174]</sup>。

40 カ月間の収着後の酢酸アンモニウム抽出可能成分の割合は、 $^{60}\text{Co}$  および $^{137}\text{Cs}$  のいずれについても、1 カ月間収着後のそれに比べて、著しく少なかった。このようなことのおこる原因として、(1) イオン交換以外の収着反応の寄与が収着時間とともに多くなる、(2) イオン交換性の収着が非イオン交換性に転化する、等が考えられる。後者の過程の影響については、次に述べる待ち期間の影響を検討することで知ることができる。

## (2) 待ち期間の影響

表 2.4 に 20 カ月の収着期間後 (条件 E3) の岩 B、E、F および 20 カ月の収着期間と 15 カ月の待ち期間後 (条件 E4) の岩 B、E、F に

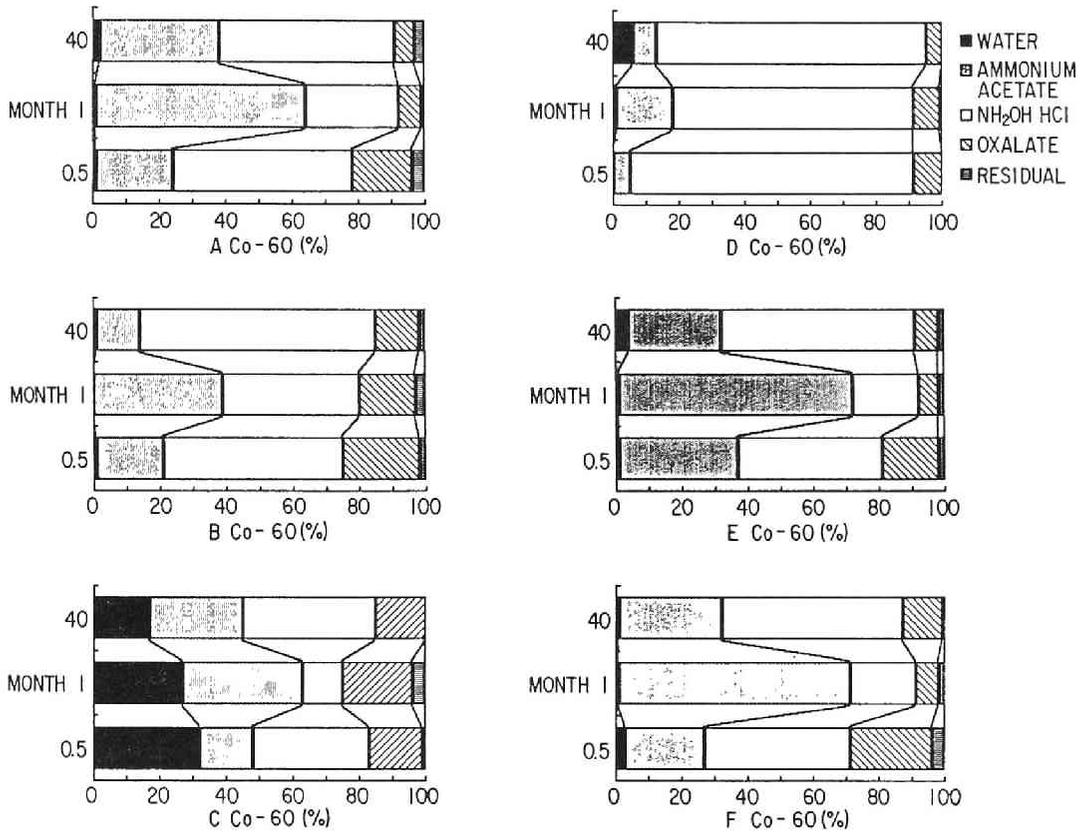


図 2.9:  $^{60}\text{Co}$  の抽出成分割合への収着期間の影響

条件 E1(0.5 カ月収着)、E2(1 カ月収着)、および E5(40 カ月収着) 後の抽出。 $^{60}\text{Co}$  の初期吸着量 (E1 & E2 & E5) は  $3.3 \text{ \& } 1.0 \times 10^1 \text{ \& } 1.4 \times 10^1$  (岩 A)、 $4.1 \text{ \& } 1.1 \times 10^1 \text{ \& } 1.4 \times 10^1$  (岩 B)、 $2.2 \text{ \& } 8.5 \text{ \& } 6.7$  (岩 C)、 $7.4 \text{ \& } 1.9 \times 10^1 \text{ \& } 1.4 \times 10^1$  (岩 D)、 $3.0 \text{ \& } 1.0 \times 10^1 \text{ \& } 1.4$  (岩 E) および  $3.7 \text{ \& } 1.1 \times 10^1 \text{ \& } 1.4 \times 10^1$  (岩 F) [ $\text{MBq/kg}$ ]。

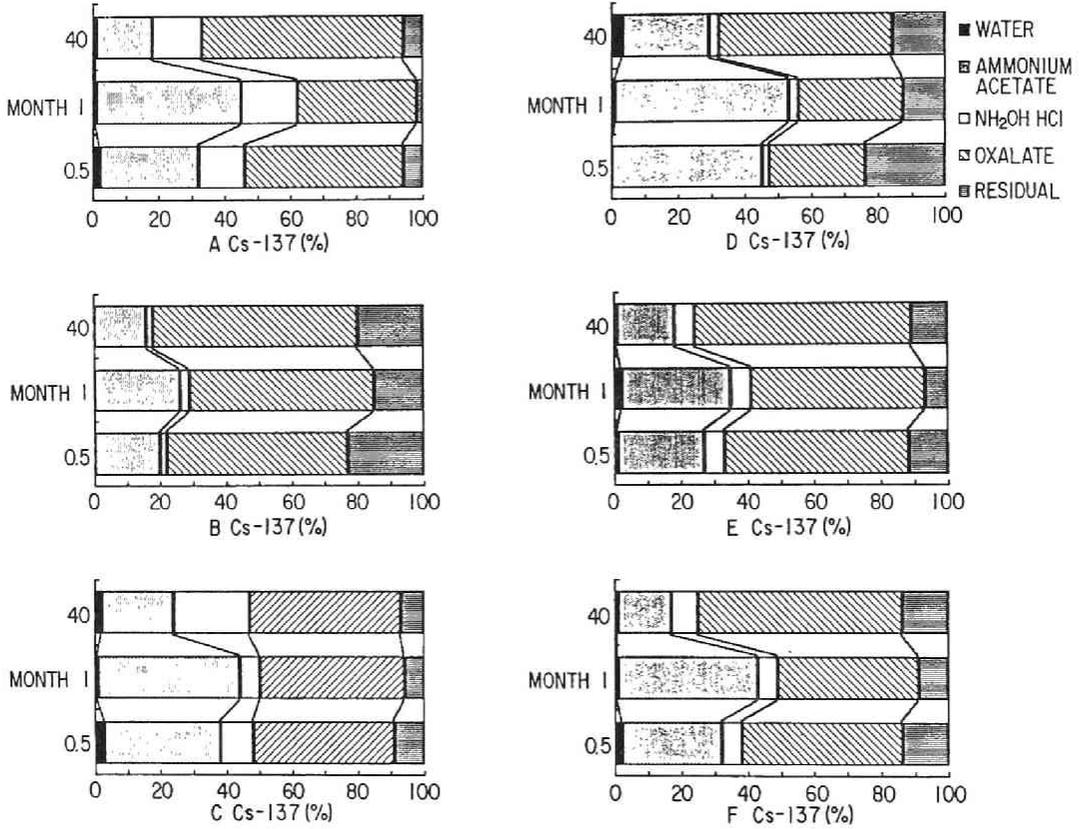


図 2.10:  $^{137}\text{Cs}$  の抽出成分割合への吸着期間の影響

条件 E1(0.5 カ月吸着)、E2(1 カ月吸着)、および E5(40 カ月吸着) 後の抽出。 $^{137}\text{Cs}$  の初期吸着量 (E1 & E2 & E5) は、 $1.4 \times 10^1$  &  $5.1 \times 10^1$  &  $1.8 \times 10^1$  (岩 A)、 $2.4 \times 10^1$  &  $6.7 \times 10^1$  &  $2.0 \times 10^1$  (岩 B)、 $1.3 \times 10^1$  &  $5.1 \times 10^1$  &  $1.5 \times 10^1$  (岩 C)、 $2.4 \times 10^1$  &  $6.7 \times 10^1$  &  $2.0 \times 10^1$  (岩 D)、 $1.9 \times 10^1$  &  $6.0 \times 10^1$  &  $2.0 \times 10^1$  (岩 E)、および  $2.0 \times 10^1$  &  $5.9 \times 10^1$  &  $2.0 \times 10^1$  (岩 F) [ $\text{MBq/kg}$ ]。

表 2.4: 抽出成分割合に対する待ち期間の影響

収着条件 <sup>1</sup>	核種	収着期間 月	待ち期間 月	岩片	初期放射能 (MBq/kg)	蒸留水	抽出成分割合内わけ				交換性
							酢酸	アンモニウム	$NH_4^+$		
							1	2	3	4	
E3	$^{60}Co$	20	0	B	$1.4 \times 10^1$	*2	41	*2	*2	*2	$36 + \alpha_1$ *3
E4			15	B	$1.4 \times 10^1$	5	9	3	2	5	19 *4
E3			0	E	$1.5 \times 10^1$	*2	43	*2	*2	*2	$37 + \alpha_1$ *3
E4			15	E	$1.5 \times 10^1$	6	13	5	4	4	26 *4
E3			0	F	$1.4 \times 10^1$	*2	55	*2	*2	*2	$50 + \alpha_1$ *3
E4			15	F	$1.4 \times 10^1$	5	14	6	4	4	28 *4
E3	$^{137}Cs$	20	0	B	$2.1 \times 10^1$	*2	13	*2	*2	*2	$12 + \alpha_1$ *3
E4			15	B	$2.1 \times 10^1$	1	1	3	1	2	7 *4
E3			0	E	$2.0 \times 10^1$	*2	15	*2	*2	*2	$14 + \alpha_1$ *3
E4			15	E	$2.0 \times 10^1$	1	8	3	1	1	13 *4
E3			0	F	$1.9 \times 10^1$	*2	19	*2	*2	*2	$16 + \alpha_1$ *3
E4			15	F	$1.9 \times 10^1$	3	10	3	1	1	15 *4

\*1実験条件の表を参照、\*2抽出は実行せず、\*3  $\alpha_1$  は未知の正の量、\*4 酢酸アンモニウムで抽出された成分割合の和

ついて、酢酸アンモニウムによる抽出を実施した結果を示す。待ち期間の間にはそれ以上収着はおこらないので、E3の試料とE4の試料で岩の単位質量当たり収着された核種の絶対量は同じである。従って、ある成分の相対的な割合の増減は待ち期間の間に当該成分が実質的に他の成分に転化したことを意味する。

本研究では、E3の試料（待ち期間なし）については酢酸アンモニウムによる抽出を、1回実施したのみであった。一方、E4の試料（待ち期間あり）に対しては、蒸留水による抽出を1回行った後、酢酸アンモニウムによる抽出を4回行った。このように試料に対する抽出方法が異なるため、このままでは両者の間で統一した比較が困難である。そのため、次のような仮定をおく。(1) E3の試料で仮に蒸留水による抽出を実施した場合、E4の試料の場合と同程度の量が抽出される、(2) E3の試料で酢酸アンモニウムによる抽出を1回だけでなくさらに3回逐次実施した場合、2回目以降 $\alpha_1$  ( $\alpha_1 > 0$ ) の量が抽出される。

実際、図2.9、2.10に見るように収着期間40カ月の試料の蒸留水抽出可能成分割合を岩B、E、F間で比較すると5%内外の比較的小さい値であり、表2.4中の値もその程度であることから、(1)のように仮定しても大きな誤差は生じないと考えられる。また、図2.9、2.10に示した実験で0.5、1、40カ月の収着期間後の抽出において、酢酸アンモニウム抽出を複数回繰り返して実施して抽出量を求めており、(2)の仮定も妥当であると考えられる。

上述の仮定より、試料E3において試料E4と同様の手順で抽出を行った場合の酢酸アンモニウムによる逐次抽出量は、E3で酢酸アンモニウム抽出を一回実施して求めた抽出量を $a_1$ 、E4で蒸留水により抽出された量を $b_2$ として、 $a_1 - b_2 + \alpha_1$ と推定される。ここ

で、 $a_1$ 、 $b_2$ は実験データより既知の量であり、 $\alpha_1$ は未知の正の量である。この値を表 2.4の最右欄に示す。

表 2.4に示した酢酸アンモニウム抽出可能な $^{60}\text{Co}$ の量について E3 と E4 の試料間で最右欄の値を比較すると、待ち期間の間に著しく減少していることが判る。これは、イオン交換可能な $^{60}\text{Co}$ の非イオン交換性への実質的な転化を示すものと考えられる。この挙動を説明するのに (1) 鉄を含む鉱物の結晶格子へのコバルトの拡散と固定<sup>[22]</sup>、(2) マンガンの 4 価酸化物に  $\text{Co}^{2+}$ がイオン交換吸着後、 $\text{Co}^{2+}$ から  $\text{Co}^{3+}$ への酸化を伴う  $\text{Mn}^{4+}$  の交換反応でマンガン鉱物中に  $\text{Co}^{3+}$ が固定される<sup>[17]</sup>、等の機構が考えられる。いずれの機構も関与している可能性があるが、待ち期間中も試料は好気性状態に保ったので、特に (2) として挙げた  $\text{Co}^{2+}$ から  $\text{Co}^{3+}$ への酸化はこの期間に促進された可能性がある。

一方、酢酸アンモニウム抽出可能な $^{137}\text{Cs}$ の量については、E3 と E4 の試料間で表 2.4の最右欄の値を比較した場合、未知量 $\alpha_1$ の値によっては待ち期間中の減少はほとんどなかった可能性もあり、非イオン交換性からイオン交換性への実質的な収着形態の変化は確認できなかつた。ただし、このような変換は $^{137}\text{Cs}$ の場合抽出開始前の 20 カ月の収着期間の間に完了していた可能性もある。なお、待ち期間のある E4 の試料において酢酸アンモニウムの第 1 回抽出で抽出された成分は、E3 の試料に比べて少なかつた。これは、一旦収着された $^{137}\text{Cs}$ の岩マトリクス内微小孔隙への拡散が待ち期間中に進行し、抽出がより困難になった可能性を示唆している。

### (3) 溶液の塩分濃度

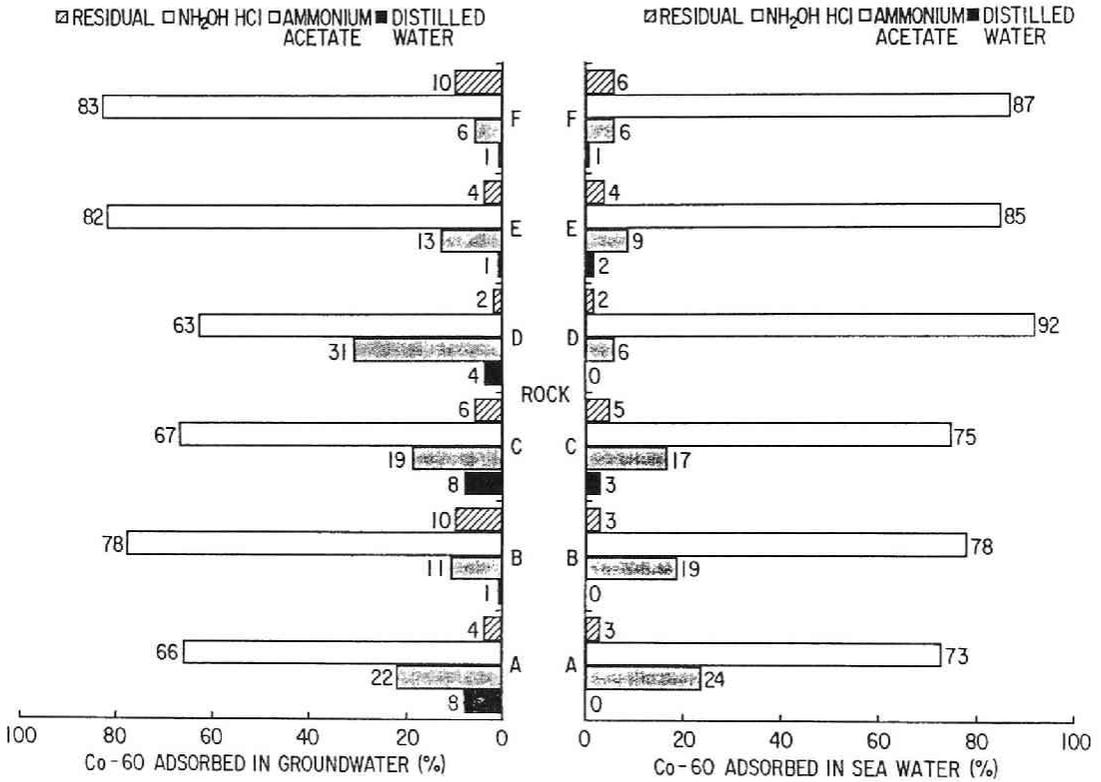


図 2.11:  $^{60}\text{Co}$  の抽出成分割合への塩分濃度の影響  
 条件 E8(地下水) および E9(海水) 下での吸着後の抽出。 $^{60}\text{Co}$  の初期吸着量は (E8 & E9)、 $2.0 \times 10^1$  &  $4.7 \times 10^1$ (岩 A)、 $2.2 \times 10^1$  &  $4.7 \times 10^1$ (岩 B)、 $2.1 \times 10^1$  &  $4.3 \times 10^1$ (岩 C)、 $2.2 \times 10^1$  &  $5.9 \times 10^1$ (岩 D)、 $2.1 \times 10^1$  &  $5.1 \times 10^1$ (岩 E)、 $2.1 \times 10^1$  &  $5.4 \times 10^1$ (岩 F)[MBq/kg]

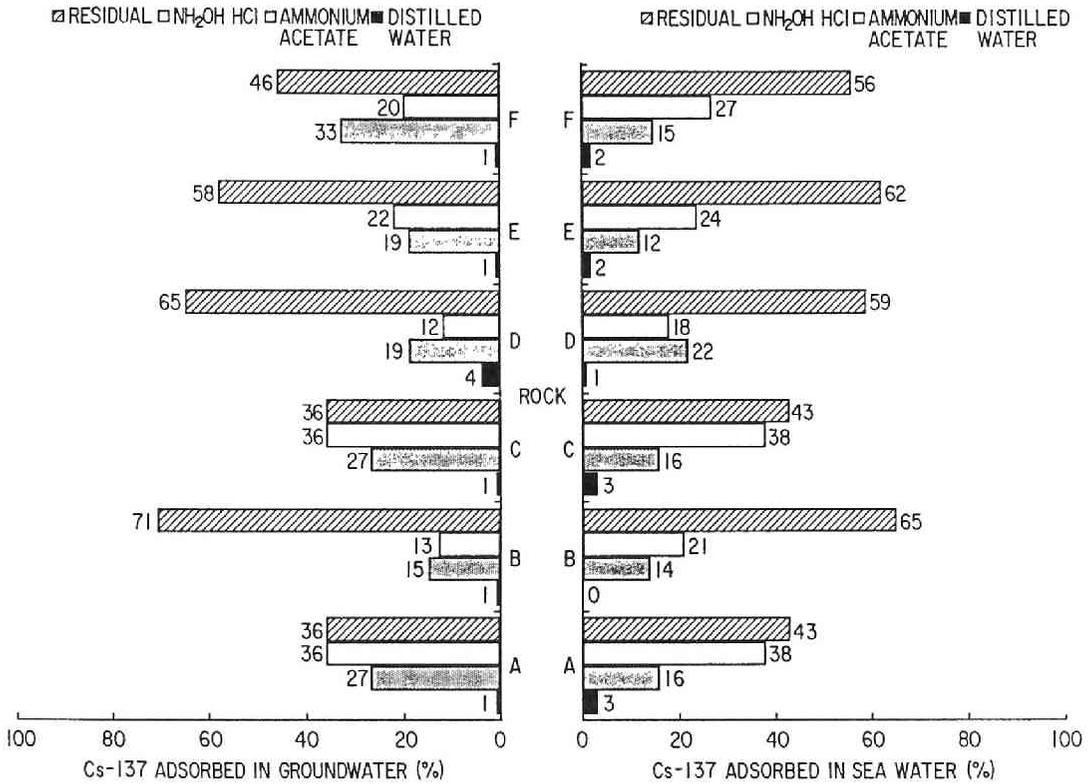


図 2.12: <sup>137</sup>Cs の抽出成分割合への塩分濃度の影響  
 条件 E8(地下水) および E9(海水) 下での収着後の抽出。<sup>137</sup>Cs の初期収着量は (E8 & E9)  $4.6 \times 10^1$  &  $1.1 \times 10^2$  (岩 A)、 $4.7 \times 10^1$  &  $1.7 \times 10^2$  (岩 B)、 $2.3 \times 10^1$  &  $1.1 \times 10^2$  (岩 C)、 $4.7 \times 10^1$  &  $1.6 \times 10^2$  (岩 D)、 $4.7 \times 10^1$  &  $1.5 \times 10^2$  (岩 E)、 $4.6 \times 10^1$  &  $1.4 \times 10^2$  (岩 F) [*MBq/kg*]

収着時の溶液の塩分濃度（条件 E8 の地下水か条件 E9 の海水か）の岩粉からの抽出成分割合に対する影響を図 2.11 および 2.12 に示した。 $^{60}\text{Co}$  および  $^{137}\text{Cs}$  のいずれについても、絶対収着量は塩分濃度に影響された。しかしながら、収着機構に関しては岩 D から抽出された  $^{60}\text{Co}$  の場合を除き、全般に 5 つの抽出成分割合の構成は収着時の塩分濃度によってほとんど変わらなかった。この結果は Walton ら<sup>[174]</sup>の得た結果とも一致する。岩 D への  $^{60}\text{Co}$  の収着機構は収着時の液相の塩分濃度により異なっていたが、この原因に関しては今後さらに検討する必要がある。

#### (4) 固液比の影響

図 2.13 は固液比  $50[\text{kg}/\text{m}^3]$  および  $100[\text{kg}/\text{m}^3]$  のもとで 3 カ月間の間に収着した  $^{60}\text{Co}$  および  $^{137}\text{Cs}$  について酢酸アンモニウム抽出可能な成分割合を示している。この結果に関して言えば、固液比による酢酸アンモニウム抽出成分割合の違いは小さい。

#### (5) 岩の種類の影響

岩片および岩粉への海水中  $^{60}\text{Co}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の収着機構の岩石種による違いは、図 2.9、2.10、2.11、2.12 から知ることができる。酢酸アンモニウム抽出可能な  $^{137}\text{Cs}$  および  $\text{NH}_2\text{OH} - \text{HCl}$  抽出可能な  $^{60}\text{Co}$  は、花崗閃緑岩（岩 D）では他の岩に比べてやや多かった。これはセシウムをイオン交換によって収着し<sup>[136] [4]</sup>、コバルトを固定する<sup>[91] [94]</sup> ことが知られている鉄およびマンガン酸化物含有量が花崗閃緑岩において多いことが関係していると考えられる。た

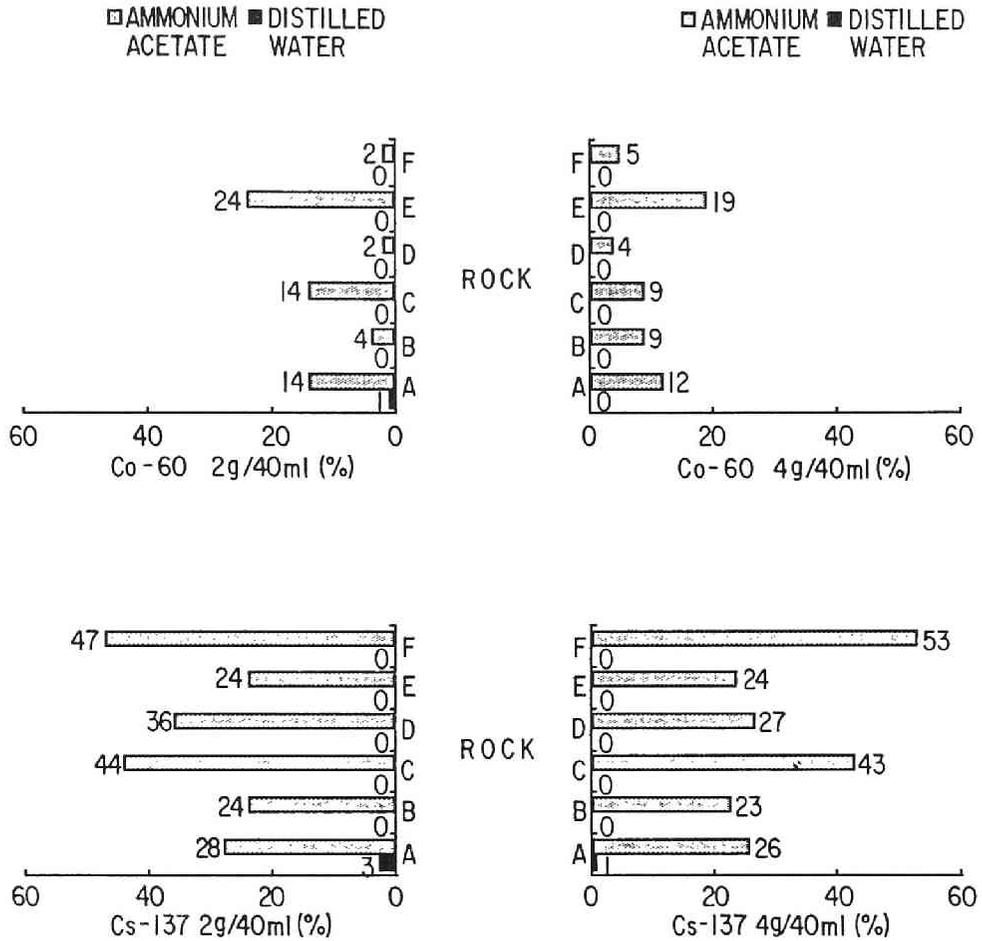


図 2.13: 固液比による酢酸アンモニウム抽出成分割合の違い  
 固液比  $50 [kg/m^3]$  (条件 E6) と  $100 [kg/m^3]$  (条件 E7) 下で収着後の抽出。 $^{60}Co$ (E6 & E7) の初期収着量は  $4.8$  &  $3.0$ (岩 A)、 $6.3$  &  $3.0$ (岩 B)、 $6.3$  &  $3.3$ (岩 C)、 $6.3$  &  $3.3$ (岩 D)、 $5.6$  &  $3.0$ (岩 E)、 $6.7$  &  $3.3$ (岩 F) [ $MBq/kg$ ]、 $^{137}Cs$  (E8 & E9) の初期収着量は  $8.5$  &  $6.3$ (岩 A)、 $1.7 \times 10^1$  &  $8.9$ (岩 B)、 $1.1 \times 10^1$  &  $6.7$ (岩 C)、 $1.7 \times 10^1$  &  $8.9$ (岩 D)、 $1.4 \times 10^1$  &  $8.1$ (岩 E)、 $1.1 \times 10^1$  &  $7.8$  (岩 F) [ $MBq/kg$ ]

だし、地下水中においては必ずしもそのような傾向は認められなかった。

このことは、 $^{137}\text{Cs}$  が高塩分水中で鉄及びマンガン酸化物が豊富な地質媒体に収着した場合、地下水組成の変動等に伴って比較的容易にイオン交換・脱離しやすく、 $^{60}\text{Co}$  の場合は逆に脱離しにくい可能性があることを示唆している。

#### 2.1.4 結論

$^{60}\text{Co}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の接触変成した頁岩、チャートおよび花崗閃緑岩への好気性条件下での収着機構を逐次選択的抽出法によって検討した。予備的な抽出実験をもとに逐次抽出の最適スキームを検討した結果、(1) 沈澱物質等の脱離しやすい収着成分、(2) イオン交換性吸着成分、(3) 鉄およびマンガン酸化物への非イオン交換性収着成分、(4) 鉄およびマンガン酸化物等へのより強い収着成分を抽出するために、(1) 蒸留水、(2) 酢酸アンモニウム、(3) 塩酸ヒドロキシルアミン、(4) シュウ酸+シュウ酸アンモニウムの順に試薬を適用して、逐次振とうを実施した。振とう期間は酢酸アンモニウムで3週間の振とうを3回から4回繰り返し、それ以外の試薬については、3週間の振とうを1回ずつ実施した。

岩片への核種の収着機構は、収着期間とともに変化することが明らかになった。収着の初期(収着開始後1カ月以内)においては、酢酸アンモニウムによる抽出成分割合の増加が観察された。これはマトリクス内の微小岩石孔隙への放射性核種の拡散等により収着可能なイオン交換性サイトの割合が増加したためと推定さ

れた。40カ月の収着期間経過後には、酢酸アンモニウムによる抽出成分割合が1カ月時に比べて著しく少なくなった。 $^{137}\text{Cs}$ の場合は、収着開始後の期間が長い試料ほど抽出に時間を要するようになり、岩マトリクスへの拡散が進行したためと考えられた。ただし、放射性核種を20カ月間収着させた試料と20カ月間収着後15カ月の待ち期間をおいた試料を比較した場合、 $^{137}\text{Cs}$ についてはイオン交換性の成分が非イオン交換性の成分に実質的に転化したかどうかは確認できなかった。一方 $^{60}\text{Co}$ の場合は、収着期間の長くなるとともにイオン交換性の結合形態が非イオン交換性に変化した。鉄やマンガンを含む鉱物においては、一旦イオン交換吸着したコバルトがその後鉱物中に固定される現象が知られており、同様な現象がここでも生じたことが推定された。以上のことから、本実験で用いた岩石に収着した放射性コバルトの再脱離は、収着後数年程度の時間スケールでは、後になるほど起こりにくくなると考えられた。一方、放射性セシウムの再脱離は、数年の時間の範囲で時間のたつほど脱離速度が小さくなると推定されるが、ここで得られた知見の範囲では、全く脱離されなくなるとは言えなかった。

実験結果より収着時の固液比によって、 $^{60}\text{Co}$  および $^{137}\text{Cs}$ の抽出成分割合は本実験で用いた岩石においては大きく変動しないと推定された。液の塩分濃度による収着成分割合の差も、花崗閃緑岩(岩D)を除いて小さかった。また、花崗閃緑岩(岩D)では海水中で放射性核種を収着させた場合、頁岩、チャートに比べて、酢酸アンモニウム抽出可能な $^{137}\text{Cs}$  および  $\text{NH}_2\text{OH}-\text{HCl}$  抽出可能な $^{60}\text{Co}$  がやや多い等、岩石種により抽出成分割合に差が見られた。

## 2.2 岩石への拡散律速の収着現象の動力的解析

### 2.2.1 従来の研究と本研究の目的

地下水中の汚染物質輸送問題の研究においては、汚染物質の固-液相間瞬間収着平衡の成立を仮定することが多い<sup>[34]</sup>。しかし近年、このようないわゆる local equilibrium assumption (以後 LEA と記す) は実際の地質媒体ではしばしば不適當であることが指摘されている<sup>[35] [97] [176]</sup>。特に問題となるのは、(1) 酸化還元等の緩慢な化学反応が収着過程を律速する場合<sup>[51] [148]</sup>、(2) 土壌団粒内拡散<sup>[44]</sup>・岩マトリクス内拡散<sup>[101] [159]</sup>等の物理的輸送過程により収着座への反応物質の供給が律速されている場合、である。Rubin<sup>[127]</sup>や Valocchi<sup>[161]</sup>によれば、これらの収着過程が系の溶質濃度を変えるそれ以外の過程(例えば移流過程)に比べて十分速い場合に LEA が成立する。

放射性核種の地質媒体への収着は、イオン交換、錯体形成、酸化還元反応、分解、拡散、溶解、沈澱等の液相内・固相内・固-液相間でおこる様々な過程に支配される。これらの過程の各々は相異なる速度則に従う<sup>[147]</sup>。例えば、イオン交換反応はマイクロ秒ないしはミリ秒のオーダーで起こるが、鉱物の溶解や沈澱形成等の地球化学的過程は、数年以上にわたって継続的に進行する。従って、様々な過程が関与する動力的反応過程を詳細にシミュレーションしようとするならば、これらの相異なる速度則全てを取り入れたモデル化を行わなければならない。これは多大な労力を要する方法であり、複雑で不均質な現実の地質媒体系ではほとんど実行不可能と考えられる。そこで本研究では、固相として岩粉、岩片、岩板、液相として深地層の高塩分水を想定して海水を

用いたバッチ実験系において、数カ月から数年の時間スケールで起こる $^{60}\text{Co}$ および $^{137}\text{Cs}$ の収着現象に対象を限って、動力的解析を行った。

本研究では、静止水溶液内での放射性コバルトおよびセシウムの岩石への収着過程を、従来土壌への溶質の収着に対して用いられてきた2-サイト型動力学モデルによってシミュレートした。2-サイト動力学モデルはSelimら<sup>[131]</sup>、福井ら<sup>[190]</sup>、Cameronら<sup>[18]</sup>によって提案され、その後多くの研究者によって適用されてきた<sup>[26] [120] [104] [37]</sup>。このモデルは経験的なものではあるが、初期に非常に速い液相中濃度の減少があり、後にゆっくりした濃度の減少が支配的になる土壌への溶質の収着の典型的なパターン<sup>[92] [176]</sup>をよくシミュレートする。

2-サイト動力学モデルの基本的な仮定は、溶質の収着速度は固相の成分によって異なり、一部の収着座への収着は拡散等の過程によって律速されるため、そのような座への収着速度は見かけ上遅くなるが（動力的収着座）、一方それ以外の座への収着は速い（瞬間収着座）、というものである。収着速度の速い遅いの基準は、絶対的というよりは相対的なもので、どのような種類の反応群を考えるかによって変化する。2-サイト型収着モデルでは速い反応を瞬間収着としてモデル化しているが、福井<sup>[188]</sup>、Karickhoffら<sup>[74]</sup>は速い反応も動力学方程式で表している。実際、本研究で行った実験でも、このような速い収着はもっと遅い収着反応の影響が顕著になり始める前の液相中放射能濃度の急速な減少として観察された。しかしながら、ここでの興味は緩慢な方の反応にあるので、フィッティングするパラメータ数を少なくするケチの原理<sup>[180]</sup>の観点に立って、相対的に速い反応を瞬間収着としてモデル化し

ている。

岩石への放射性コバルトおよびセシウムの収着の律速段階となる過程としては、たとえば (1) 岩マトリクスへの核種の拡散<sup>[101]</sup>、(2) 緩慢な酸化還元反応を伴うマンガン酸化物等への収着<sup>[17]</sup>、(3) 核種収着能をもつ風化鉱物の生成<sup>[174]</sup>等が考えられる。後の節でも論じるように、本研究で扱った収着現象においては、岩マトリクスへの拡散が主要な律速段階であると考えられる。拡散律速の収着過程は通常 Fick の拡散則で表されるが<sup>[158] [159]</sup>、ここでは従来土壌への収着現象について適用されてきた一次反応動力学型の 2-サイトモデルで表している。この 2-サイトモデルは固相の幾何学的特性に依存して境界条件を変えなければならない Fick 型モデルと比較して数学的に簡単であるという利点がある。また、フィッティングで得られた動力学的パラメータから導かれる反応半減期は、LEA の妥当性を判定するのに役立つものと考えられる。

団粒化した土壌間隙への拡散はしばしば一次の二領域物質移行モデル<sup>[166]</sup>で表わされてきたが、このモデルは無次元の 2-サイト動力学モデルと数学的に等価であることが証明されている<sup>[104]</sup>。またよく定義された幾何学的形状の固相（例えば球）においては、後に 4 章でも論じる通り、二領域物質移行モデルの速度定数は Fick 型拡散則の拡散係数と一対一で対応がつくことが示されている<sup>[40] [41] [103] [111] [121] [164] [172]</sup>。

本研究では van Genuchten ら<sup>[164]</sup>、Parker ら<sup>[111]</sup> の求めた球形固相における二領域物質移行モデルの速度定数と Fick 型拡散則の拡散係数の関係式を利用して、バッチ系における 2-サイト型動力学モデルの速度定数と拡散係数の理論的關係を誘導する。また、この関係を利用して、従来拡散セル等の装置を用いた実験から算定され

てきた間隙内拡散係数<sup>[140][141][142]</sup>を、バッチ実験結果のフィッティングで得られた速度定数から算定できることを示す。さらに、この理論式を用いて、バッチ実験で得られた収着速度パラメータ値をフィールドに対応する条件に外挿し、フィールドにおける LEA の妥当性を検討する。

### 2.2.2 実験方法

バッチ法による収着実験は、2-1節の実験と同様に、岩 A、B、C、D、E、および F と福井県若狭湾で採取した海水を用いて行った。岩試料は  $(5 \times 10^{-2}m) \times (5 \times 10^{-2}m) \times (1 \times 10^{-2}m)$  の岩板、 $2 \times 10^{-3}m \sim 3 \times 10^{-3}m$  の岩片、直径  $105 \times 10^{-6}m$  以下の岩粉の 3 通りに加工した。また、海水は孔径  $0.45 \times 10^{-6}m$  のフィルターでろ過し、トレーサーとして無担体の<sup>60</sup>Co および<sup>137</sup>Cs を初期濃度がそれぞれ  $1.5GBq/m^3$  ( $5.8 \times 10^{-7}kg-Co/m^3$ )、 $2.2GBq/m^3$  ( $6.9 \times 10^{-7}kg-Cs/m^3$ ) になるように加えた。海水中の主要な陽イオンの濃度は 2-1節の表 2.1 に示した通りである。海水の pH は当初 8.0 であったが、その後、浸漬した岩の種類によって 7.3 から 8.1 に変化した。

バッチ実験においてはガラス瓶に岩とトレーサーを混入した海水を入れて密栓し、 $15^{\circ}C$  で暗所に 3 カ月から 3 年、静置した。全てのバッチ試料は 2 組ずつ用意した。またブランク試料として、同じ放射性トレーサー溶液をガラス瓶に入れた試料も用意した。固液比は、岩板については  $680[kg/m^3]$ 、岩片については  $103[kg/m^3]$ 、岩粉については  $25[kg/m^3]$ 、 $50[kg/m^3]$ 、 $100[kg/m^3]$  の 3 通りとした。液相から  $3 \times 10^{-6}[m^3]$  の液を定期的に採取し、Ge 半導体検出器を用いて測定後、各瓶に液を戻した。測定結果は全て原液濃度につ

いて規準化して相対濃度として表した。ガラス壁への放射性核種の収着の効果はブランク試料での相対濃度の測定結果から次のようにして補正した。すなわち、岩-海水試料系の液相中相対濃度を  $c/c_0$ 、ブランク試料の相対濃度を  $c_b/c_0$  とすると、補正後の相対濃度  $c_{normal}/c_0$  は次の式で表される。

$$c_{normal}/c_0 = c/c_0 - (1 - c_b/c_0) \quad (2.5)$$

この後では、特に断らない限り  $c/c_0$  は補正した濃度  $c_{normal}/c_0$  を意味するものとする。

### 2.2.3 モデル式

#### 2.2.3.1 2-サイト型動力学モデルとフィッティング方法

バッチ実験系における2-サイト型動力学モデルの方程式は以下の通りである。

$$s_t - s_2 = K_{di}c \quad (2.6)$$

$$ds_2/dt = k_1Vc/m - k_2s_2 \quad (2.7)$$

$$c = c_0 - ms_t/V \quad (2.8)$$

ここに  $s_t$ [unit/kg-rock] および  $s_2$ [unit/kg-rock] は、それぞれ固相に収着した溶質の総量および動学的収着座に収着した溶質の量であり、 $c$ [unit/m<sup>3</sup>] は液相中の溶質濃度、 $k_1$ [s<sup>-1</sup>]、 $k_2$ [s<sup>-1</sup>] はそれぞれ収着および脱離速度定数、 $K_{di}$ [m<sup>3</sup>/kg] は瞬間収着の収着係数である。また  $c_0$ 、 $m$ 、および  $V$  は実験変数で、それぞれ収着開始前の海水中放射性核種濃度 [unit/m<sup>3</sup>]、岩の質量 [kg]、液体容積 [m<sup>3</sup>] である。初期条件は次の通りである。

$$c_{(t=0+)} = c_0 / (1 + mK_{di}/V) \quad (2.9)$$

$$s_{t(t=0+)} = K_{di}c_0 / (1 + mK_{di}/V) \quad (2.10)$$

$$s_{2(t=0+)} = 0 \quad (2.11)$$

上記の条件では瞬間収着座への収着による溶質の初期固-液相間分配を仮定している。未知パラメータ  $K_{di}$ 、 $k_1$ 、 $k_2$  は平衡収着係数として実験的に求めた  $K_d$  値を用いることによって2つに減らすことができる。すなわち、平衡到達後、

$$s_t = (K_{di} + k_1V/(k_2m))c_{eq} \quad (2.12)$$

ここに、 $c_{eq}$  は液相中の放射性核種の平衡濃度である。式 2.12 を  $K_d$  の定義式

$$s_t = K_dc_{eq} \quad (2.13)$$

と比較することで、 $K_{di}$ 、 $k_1$  および  $k_2$  と  $K_d$  の間に次式の関係があることが判る。

$$K_{di} = K_d - k_1V/(k_2m) \quad (2.14)$$

モデル式 2.6、2.7、2.8 の解は次の通りである。

$$c/c_0 = ((\beta' + k_2)\exp(\beta't) - k_2) / (\alpha'\beta') \quad (2.15)$$

$$\frac{s}{c_0} = \frac{V}{m} \left( 1 - \frac{(\beta' + k_2)e^{\beta't} - k_2}{\alpha'\beta'} \right) \quad (2.16)$$

$$\frac{s_2}{c_0} = \frac{V}{m} \left( 1 - \frac{(1 + mK_{di}/V)((\beta' + k_2)\exp(\beta't) - k_2)}{\alpha'\beta'} \right) \quad (2.17)$$

ここに

$$\alpha' = 1 + mK_{di}/V \quad (2.18)$$

$$\beta' = -k_2 - k_1/\alpha' \quad (2.19)$$

である。

ここで反応半減期<sup>[97]</sup>と呼ばれるもう一つのパラメータ  $t_{1/2}[s]$  を導入する。反応半減期は液相中の放射性物質濃度が  $(c_{(t=0+)} - c_{eq})/2$  になる時間として定義され、正味の収着速度を表す指標と見なせる。パラメータ  $t_{1/2}[s]$  を地下水滞留時間と比較することで LEA の妥当性を判断することができると考えられる<sup>[127] [161]</sup>。ここに  $c_{(t=0+)}$  は 2.9式に定義された初期濃度であり、 $c_{eq}$  は平衡濃度である。2-サイト動力学モデルの解析解 2.15式から  $t_{1/2}$  は次のように求められる。

$$t_{1/2} = -\ln 2/\beta' \quad (2.20)$$

バッチ収着実験の結果を式 2.15 でフィッティングした。フィッティングには統計解析プログラム SAS を使い、Marquardt<sup>[89]</sup> の非線形最小自乗法により、 $k_1$  および  $k_2$  の最適値および実験データと最適化された理論式の差を反映する 95% 近似的信頼限界<sup>[178]</sup> を求めた。 $K_{di}$  値および  $t_{1/2}$  値の最適値は求められた  $k_1$  及び  $k_2$  値を式 2.14 および式 2.20 に代入しても算定できるが、両パラメータについての 95% 近似的信頼限界も求めるために、 $K_{di}$  および  $t_{1/2}$  を未知数として再度非線形最小自乗法を適用した。なお、式 2.15 は  $K_{di}$  および  $t_{1/2}$  を用いれば次のように表される。

$$c/c_0 = \left( \frac{1}{\alpha'} - \frac{1}{1 + mK_d/V} \right) \exp(-\ln 2/t_{1/2}) + \frac{1}{1 + mK_d/V} \quad (2.21)$$

先にも述べたように、本研究では収着のごく初期に観察された急激な濃度減少の動力学を、瞬間収着として近似的にモデル化している。従ってフィッティングに際しては、本研究で注目している比較的緩慢な濃度減少部に相当する速度定数値が過大にならないよう、この速い反応に相当するデータ点を解析から除いた。解析から除くデータ数を決めるにあたっては、次のような方法を採用した。すなわち除去するデータ数を増やしながら、非線形最小自乗法を繰り返し実行してパラメータ値を算定していくと、最初  $k_1$  値と  $k_2$  値は大きくなり、次に暫くの間一定値をとり、その後減少に転じた。最初  $k_1$  値と  $k_2$  値が大きいのは、収着初期の急速な濃度減少に影響された結果と考えられるが、後に  $k_1$  値と  $k_2$  値の小さくなるのは平衡到達後の一定な濃度値に影響されたためと考えられる。そこで、一定の速度定数を与えるような最も少ないデータ除去数を選んで解析を行った。その結果、各実験系が平衡に到達するのに要する時間のうち初期の約 2% が解析から外された。

### 2.2.3.2 拡散等価な速度定数の計算方法

バッチ実験における 2-サイト動力学モデルの速度定数と岩石間隙内拡散係数との関係は、球形の岩では次の通りである（誘導については Appendix A 参照）。

$$k_1 = 15\theta_{im}D_p/(\theta_m a_s^2) \quad (2.22)$$

$$k_2 = 15D_p/(R_{im}a_s^2) \quad (2.23)$$

但し

$$R_{im} = 1 + \rho_b(1 - f)K_{im}/\theta_{im} \quad (2.24)$$

ここに $\theta_m$ および $\theta_{im}$ はそれぞれ系の全容積のうち流動水および不動水で占められる割合、 $D_p$ は固相間隙内拡散係数 [ $m^2/s$ ]、 $a_s$ は岩の半径 [ $m$ ]、 $\rho_b$ は系について定義された岩の嵩密度 [ $kg/m^3$ ]、 $f$ は流動水領域に直接接している収着座の割合 (瞬間収着成分割合)、 $K_{im}$ は不動水領域における収着係数 [ $m^3/kg$ ]、 $R_{im}$ は不動水領域における遅延定数である。ここに $V_{total}[m^3]$ 、 $V_m[m^3]$ および $V_{im}[m^3]$ はそれぞれ系の総容積、流動水領域の容積、不動水領域の容積とする。

$$\theta_m = V_m/V_{total} \quad (2.25)$$

$$\theta_{im} = V_{im}/V_{total} \quad (2.26)$$

$$\rho_b = m/V_{total} \quad (2.27)$$

ここに $\rho_b$ は岩の容積でなくバッチ系の容積について定義された量である。

式 2.22 および 式 2.23から理論的に、2-サイト動力学モデルのパラメータ  $k_1$ は Fick 型拡散係数によって支配されるが溶質の収着係数とは独立であること、一方  $k_2$ は拡散係数と収着係数の両方に支配されることがわかる。

式 2.22、2.23の  $k_1$ 、 $k_2$ 値を支配するパラメータのうち、 $\theta_{im}$ 、 $\theta_m$ 、および  $f$  を物理的に測定することは困難である。しかしながら、 $k_1$ の上限値と  $k_2$ の下限值はこれらのパラメータが未知であっても次の前提条件の下で推定できる。すなわち、(1) 流動水は、岩石間隙外の溶液の全てと岩石の微小間隙内の溶液の一部から成る、(2)  $K_{im}$ が  $K_d$ と等しい、(3) 岩の間隙率が既知 (従って岩の間隙容積  $V_p$ が既知) である、と仮定すれば次の式が成立する。

$$\theta_m \geq V_L/V_{total} \quad (2.28)$$

$$\theta_{im} \leq V_p/V_{total} \quad (2.29)$$

$V_L$ は間隙水以外の液相の容積 [ $m^3$ ] である。従って式 2.22、2.28、2.29を用いて、 $k_1$ の上限値は次式のように導かれる。

$$k_1 \leq 15D_pV_p/(V_La_s^2) \quad (2.30)$$

さらに、上述の前提条件に加えて、動力学的収着座が間隙水中の不動水領域に接する内表面部分に主に存在する、と仮定すれば、岩石の外表面の瞬間収着座および内表面の全収着座数に対する動力学的収着座数の割合は間隙水に対する不動水容積の割合以下になると考えられ、次の式が成立する。

$$1 - f \leq V_{tot}\theta_{im}/V_p \quad (2.31)$$

式 2.31を式 2.23に代入すると、 $k_2$ の下限値は次のようになる。

$$k_2 \geq 15D_p/((1 + mK_{im}/V_p)a_s^2) \quad (2.32)$$

式 2.30および式 2.32から、 $k_1$ および  $k_2$ 値が与えられた時、 $D_p$ の上下限値は次のように求められる。

$$Va_s^2k_1/(15V_p) \leq D_p \leq (1 + mK_{im}/V_p)a_s^2k_2/15 \quad (2.33)$$

## 2.2.4 実験結果とその検討

### 2.2.4.1 フィッティング結果

2-サイト動力学モデルによるフィッティング結果の例を図 2.14に示した。液相中の $^{137}\text{Cs}$ の濃度は初期濃度  $c_0$  に対する相対濃度  $c/c_0$

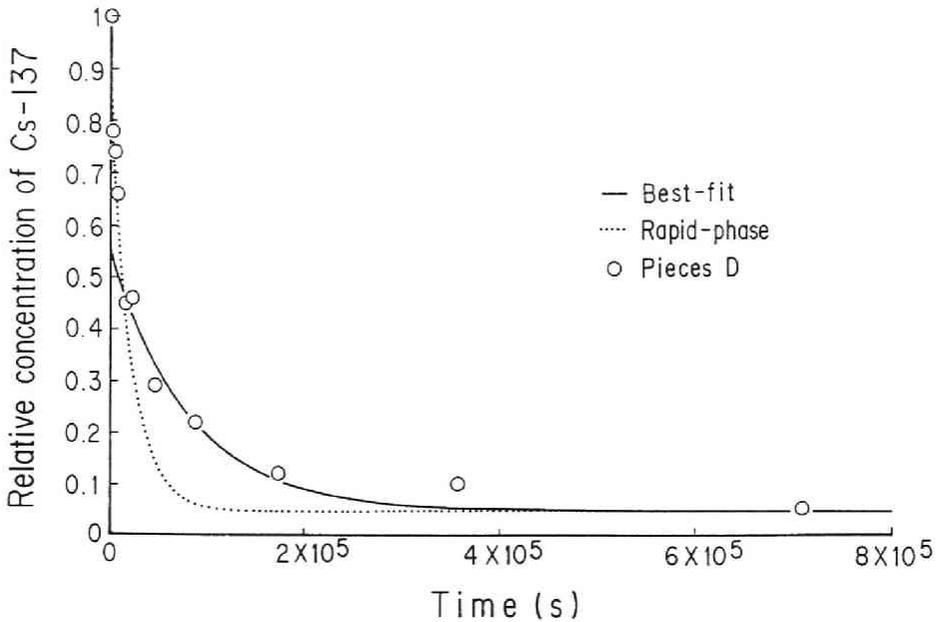


図 2.14: 岩片への<sup>137</sup>Cs の収着

岩片試料は、花崗閃緑岩 (岩 D) を用いた。最適のフィッティング結果は、 $K_d = 0.2[m^3/kg]$ 、 $K_{di} = 8.54 \times 10^{-3}[m^3/kg]$ 、 $k_1 = 2.06 \times 10^{-5}[s^{-1}]$ 、 $k_2 = 1.04 \times 10^{-6}[s^{-1}]$   
 初期の反応 phase に対する最適のフィッティング結果は、 $K_d = 0.2[m^3/kg]$ 、 $K_{di} = 1.58 \times 10^{-3}[m^3/kg]$ 、 $k_1 = 5.03 \times 10^{-5}[s^{-1}]$ 、 $k_2 = 2.46 \times 10^{-6}[s^{-1}]$

として表した。参考のため、初期の急速な濃度減少部のみをよくシミュレートするようにフィッティングした曲線も図中に示した。これから、この初期の相に対するフィッティングは後のより緩慢な濃度減少傾向と一致しないことが確認できた。表 2.5 および 2.6 にフィッティングにより求められた  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $K_{di}/K_d$ 、 $t_{1/2}$ 、および実験的に得られた  $K_d$  を <sup>60</sup>Co および <sup>137</sup>Cs についてまとめて示す。

表 2.5: 2-サイトモデルによるフィッティングで得られた $^{60}\text{Co}$ の岩板、岩片、岩粉への収着パラメータ

岩	$K_d[\text{m}^3/\text{kg}]$			$k_1[\text{s}^{-1}]$			$k_2[\text{s}^{-1}]$		
	岩板	岩片	岩粉	岩板	岩片	岩粉	岩板	岩片	岩粉
A	$9.0 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-1}$	$6.3 \times 10^{-2}$	$(9.4 \pm 3.0) \times 10^{-8}$	$(2.9 \pm 1.2) \times 10^{-7}$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-8}$	$(2.1 \pm 0.8) \times 10^{-8}$	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-7}$
B	$8.0 \times 10^{-2}$	$9.0 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-1}$	$(6.0 \pm 2.1) \times 10^{-8}$	$(2.3 \pm 0.6) \times 10^{-7}$	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-9}$	$(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-9}$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
C	$2.0 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-1}$	$(2.1 \pm 13) \times 10^{-9}$	$(8.5 \pm 76) \times 10^{-8}$	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(3.4 \pm 19) \times 10^{-8}$	$(3.3 \pm 21) \times 10^{-7}$	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
D	$7.6 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^0$	$1.7 \times 10^{-1}$	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	$(3.1 \pm 1.0) \times 10^{-9}$	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-9}$	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-7}$
E	$8.0 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^0$	$4.5 \times 10^{-2}$	$(1.3 \pm 2.4) \times 10^{-8}$	$(3.0 \pm 2.3) \times 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	$(2.7 \pm 4.6) \times 10^{-8}$	$(7.2 \pm 5.5) \times 10^{-10}$	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-7}$
F	$2.5 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-1}$	$5.2 \times 10^{-1}$	$(5.2 \pm 1.1) \times 10^{-8}$	$(2.2 \pm 0.8) \times 10^{-7}$	$(4.4 \pm 0.5) \times 10^{-6}$	$(3.2 \pm 0.6) \times 10^{-8}$	$(3.6 \pm 1.3) \times 10^{-9}$	$(8.5 \pm 0.9) \times 10^{-8}$

岩	$K'_d/K_d$			$t_{1/2}[\text{s}]$		
	岩板	岩片	岩粉	岩板	岩片	岩粉
A	$(4.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(5.5 \pm 2.5) \times 10^{-2}$	$(4.4 \pm 1.2) \times 10^{-2}$	$(6.5 \pm 2.5) \times 10^6$	$(3.8 \pm 2.0) \times 10^6$	$(4.9 \pm 0.83) \times 10^5$
B	$(3.9 \pm 1.3) \times 10^{-3}$	$(8.0 \pm 2.3) \times 10^{-3}$	$(2.3 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	$(1.2 \pm 0.5) \times 10^7$	$(5.1 \pm 1.7) \times 10^6$	$(4.1 \pm 0.70) \times 10^5$
C	$(5.6 \pm 3.7) \times 10^{-1}$	$(5.3 \pm 15) \times 10^{-1}$	$(1.9 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$(1.9 \pm 1.1) \times 10^8$	$(1.8 \pm 12) \times 10^6$	$(3.1 \pm 0.51) \times 10^5$
D	$(8.8 \pm 4.6) \times 10^{-3}$	$(3.1 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(2.0 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	$(6.1 \pm 2.6) \times 10^6$	$(8.6 \pm 1.4) \times 10^5$	$(3.7 \pm 0.89) \times 10^5$
E	$(1.1 \pm 2.6) \times 10^{-1}$	$(1.8 \pm 1.8) \times 10^{-3}$	$(5.3 \pm 1.2) \times 10^{-2}$	$(31.8 \pm 3.1) \times 10^7$	$(4.1 \pm 4.3) \times 10^6$	$(6.5 \pm 0.94) \times 10^5$
F	$(2.3 \pm 2.3) \times 10^{-2}$	$(9.5 \pm 4.3) \times 10^{-3}$	$(7.5 \pm 2.0) \times 10^{-3}$	$(8.5 \pm 1.8) \times 10^6$	$(4.8 \pm 2.2) \times 10^6$	$(2.2 \pm 0.31) \times 10^5$

(1) 有効数字は2けた (2) fittingで求めたパラメータ値については、近似的95%信頼限界をあわせて示した。(3) $\times$ 記号は実験データの不足のために、パラメータ fitting がうまく行かなかったことを示す。(4) 固液比は、岩板、岩片、岩粉のそれぞれで  $680\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $103\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $100\text{kg}/\text{m}^3$

表 2.6: 2-サイトモデルによるフィッティングで得られた  $^{137}\text{Cs}$  の岩板、岩片、岩粉への収着パラメータ

岩	$K_d[\text{m}^3/\text{kg}]$			$k_1[\text{s}^{-1}]$			$k_2[\text{s}^{-1}]$		
	岩板	岩片	岩粉	岩板	岩片	岩粉	岩板	岩片	岩粉
A	$9.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$	$(1.2 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	$(3.9 \pm 2.8) \times 10^{-7}$	$(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-6}$	$(2.1 \pm 0.8) \times 10^{-8}$	$(9.6 \pm 6.2) \times 10^{-8}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
B	$6.2 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10^{-1}$	$1.8 \times 10^{-1}$	$(5.8 \pm 2.0) \times 10^{-7}$	—	$(8.1 \pm 1.5) \times 10^{-6}$	$(1.4 \pm 0.5) \times 10^{-8}$	—	$(4.7 \pm 0.8) \times 10^{-7}$
C	$5.2 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$	$(5.1 \pm 2.0) \times 10^{-8}$	$(4.8 \pm 3.5) \times 10^{-7}$	$(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-6}$	$(1.5 \pm 0.6) \times 10^{-8}$	$(3.2 \pm 1.7) \times 10^{-7}$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
D	$7.6 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-1}$	$1.9 \times 10^{-1}$	$(8.3 \pm 3.1) \times 10^{-7}$	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	$(8.3 \pm 2.0) \times 10^{-6}$	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-8}$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(4.6 \pm 1.1) \times 10^{-7}$
E	$1.7 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-1}$	$5.8 \times 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.9) \times 10^{-7}$	$(6.0 \pm 3.9) \times 10^{-7}$	$(4.5 \pm 0.8) \times 10^{-6}$	$(2.3 \pm 0.8) \times 10^{-8}$	$(8.0 \pm 4.6) \times 10^{-8}$	$(8.5 \pm 1.5) \times 10^{-7}$
F	$2.2 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-1}$	$5.8 \times 10^{-2}$	$(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-7}$	$(8.4 \pm 2.0) \times 10^{-7}$	$(5.9 \pm 0.7) \times 10^{-6}$	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-8}$	$(9.8 \pm 2.1) \times 10^{-8}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-6}$

岩	$K_{d1}/K_d$			$t_{1/2}[\text{s}]$		
	岩板	岩片	岩粉	岩板	岩片	岩粉
A	$(6.6 \pm 3.5) \times 10^{-2}$	$(2.1 \pm 1.0) \times 10^{-1}$	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-1}$	$(6.4 \pm 3.2) \times 10^6$	$(2.5 \pm 2.0) \times 10^6$	$(2.4 \pm 0.69) \times 10^5$
B	$(3.9 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	—	$(4.2 \pm 1.0) \times 10^{-2}$	$(3.0 \pm 1.4) \times 10^6$	$(1.7 \pm 0.82) \times 10^6$	$(1.4 \pm 0.32) \times 10^5$
C	$(6.1 \pm 2.2) \times 10^{-2}$	$(3.5 \pm 1.6) \times 10^{-1}$	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-1}$	$(1.2 \pm 0.51) \times 10^7$	$(1.2 \pm 0.82) \times 10^6$	$(1.5 \pm 0.23) \times 10^5$
D	$(9.0 \pm 2.0) \times 10^{-2}$	$(4.3 \pm 1.1) \times 10^{-2}$	$(7.0 \pm 1.6) \times 10^{-2}$	$(4.2 \pm 2.0) \times 10^6$	$(5.7 \pm 1.5) \times 10^4$	$(1.7 \pm 0.52) \times 10^5$
E	$(4.2 \pm 2.3) \times 10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	$(9.3 \pm 2.2) \times 10^{-2}$	$(3.6 \pm 1.6) \times 10^6$	$(3.0 \pm 2.2) \times 10^4$	$(1.9 \pm 0.42) \times 10^5$
F	$(3.3 \pm 1.5) \times 10^{-2}$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	$(8.3 \pm 1.4) \times 10^{-2}$	$(4.0 \pm 1.6) \times 10^6$	$(1.7 \pm 0.52) \times 10^6$	$(1.4 \pm 0.19) \times 10^5$

(1) 有効数字は2けた (2) フィッティングで得たパラメータ値については、近似的95%信頼限界をあわせて示した。(3) '—'記号は実験データの不足のために、パラメータフィッティングがうまく行かなかったことを示す。(4) 固液比は、岩板、岩片、岩粉のそれぞれで  $680\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $103\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $100\text{kg}/\text{m}^3$

なお表 2.6 および 2.5 中の  $K_d$  は次の式から計算している。

$$K_d = V(c_0 - c_{eq}) / (m c_{eq}) \quad (2.34)$$

ここに  $c_{eq}$  は放射性核種のガラス壁への収着分を補正した、平衡時溶液濃度である。

#### 2.2.4.2 収着の律速段階

バッチ実験で観察された動力学的収着現象の律速段階は、算定した速度定数値を酸化還元反応や拡散等の既知の基本的な過程の速度定数値と比較することによって推定できる。例えば、本研究で行った実験においてもコバルトのマンガン酸化物鉱物への酸化還元を伴う交換吸着等が起こっている可能性がある<sup>[17]</sup>。マンガン酸化物によるコバルトの酸化還元速度の動力学定数に関する文献値は、著者の知る限りでは報告されていない。間隙内拡散係数  $D_p$  については、花崗岩で<sup>137</sup>Cs について  $5.0 \times 10^{-11} [m^2/s]$  前後の値が報告されている<sup>[13][138]</sup>。この拡散係数値は式 2.30 を用いて  $k_1$  の上限値に換算できる。ただし、岩の性質、大きさ等により数桁程度の変動があるとの報告もあることから<sup>[143][142]</sup>、 $D_p$  は  $5.0 \times 10^{-12}$  から  $5.0 \times 10^{-10}$  の範囲で変動するとし、岩の間隙率は花崗岩についての文献値 0.75%<sup>[184]</sup> を用いた。これらのパラメータ値を表 2.6 および表 2.5 に示した実験結果とのフィッティングで得られたデータ値と比較したものを表 2.7 に示す。花崗岩の拡散係数を変換して求めた  $k_1$  値の範囲は岩粉および岩片についてフィッティングで得た  $k_1$  値の範囲とほぼ一致した。フィッティングで得た  $k_1$  値に岩石 D を除いて明らかに粒径依存性があることから、花崗閃緑岩以外の岩で

表 2.7: 各種の律速段階の速度定数の比較

岩	岩粉の $k_1 [s^{-1}]$		
	$k_1(D_p)^{(1)}$	$k_1(fit)^{137}Cs$ (2)	$k_1(fit)^{60}Co$ (2)
A	$8.7 \times 10^{-6}^{(3)}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$
B	~	$8.1 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-6}$
C		$3.8 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$
D	$8.7 \times 10^{-4}^{(4)}$	$8.3 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-6}$
E		$4.5 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$
F		$5.9 \times 10^{-6}$	$4.4 \times 10^{-6}$

岩	岩片の $k_1 [s^{-1}]$		
	$k_1(D_p)^{(1)}$	$k_1(fit)^{137}Cs$ (2)	$k_1(fit)^{60}Co$ (2)
A	$2.2 \times 10^{-8}^{(5)}$	$3.9 \times 10^{-7}$	$2.9 \times 10^{-7}$
B	~	-	$2.3 \times 10^{-7}$
C		$4.8 \times 10^{-7}$	$8.5 \times 10^{-8}$
D	$2.2 \times 10^{-6}^{(6)}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-6}$
E		$6.0 \times 10^{-7}$	$3.0 \times 10^{-7}$
F		$8.4 \times 10^{-7}$	$2.2 \times 10^{-7}$

(<sup>1</sup>) Skagius ら (1982) の拡散係数のデータから、式 2.30 を用いて拡散等価な  $k_1$  を計算した。計算に用いたデータは、岩粉については  $V_p = m\theta_p/\rho = 0.004 \times 0.0075/2600$ 、 $V_L = 4 \times 10^{-5}$ 、 $a_s = 5 \times 10^{-5}$ 、岩片については  $V_p = m\theta_p/\rho = 0.01 \times 0.0075/2600$ 、 $V_L = 9.7 \times 10^{-5}$ 、 $a_s = 0.001$  であった。(<sup>2</sup>) 2-サイト動力学モデルで実験データをフィッティングして得られたパラメータ値(<sup>3</sup>)  $D_p = 5.0 \times 10^{-12}$ 、 $a_s = 5 \times 10^{-5}$  (<sup>4</sup>)  $D_p = 5.0 \times 10^{-10}$ 、 $a_s = 5 \times 10^{-5}$  (<sup>5</sup>)  $D_a = 5.0 \times 10^{-12}$ 、 $a_s = 1 \times 10^{-3}$  (<sup>6</sup>)  $D_a = 5.0 \times 10^{-10}$ 、 $a_s = 1 \times 10^{-3}$

は、酸化還元速度が拡散収着速度に比して著しく遅くはなく、収着過程は拡散律速であると推定される。岩片 D においては両者の速度が同程度であることも考えられ、コバルトの酸化還元速度の測定とその拡散収着速度との比較は、今後の課題と考えられる。マンガン酸化物とコバルトの酸化還元動力学的速度パラメータについては、十分な情報が得られなかったが、以上のことから、ここで観察された収着の動力学については、岩 A、B、C、E、F においては放射性核種の岩マトリクスへの拡散が主要な律速段階であると推定できる。

律速段階として考えられるもう一つの過程は、核種を収着する風化物質の長期にわたる生成過程である<sup>[147]</sup>。Walton ら<sup>[174]</sup>は鉄水酸化物の沈澱が、岩石-地下水系において数カ月から数年以上にわたって続くことを観察している。このような沈澱は本研究の実験系でも生じている可能性があるが、沈澱の速度を測定していないため、ここではこの影響は確認できなかった。また、本研究で対象とした時間スケールより長い時間スケールを考えるならば、母岩の風化に伴う高収着性の粘土の生成等も重要になると考えられる。収着モデルへの風化の動力学の組み込みについては、今後さらに研究の必要がある。

#### 2.2.4.3 拡散係数の計算

(1) 岩石マトリクスへの溶質の拡散が、主要な収着の律速段階である、(2) 岩石片および岩石粉の各粒子の形状は球形である、という仮定のもとで表 2.6、2.5 の値を用いて、式 2.33 から岩粉および岩片の各試料について拡散係数の上下限値を算定した結果を表 2.8 に示す。

表 2.8: フィッティングで得た速度パラメータから推定した拡散係数値

岩	$^{137}\text{Cs}$			
	岩粉		岩片	
	$D_p[m^2/s]$ (下限)	$D_p[m^2/s]$ (上限)	$D_p[m^2/s]$ (下限)	$D_p[m^2/s]$ (上限)
A	$1.5 \times 10^{-12}$	$1.7 \times 10^{-12}$	$8.8 \times 10^{-11}$	$1.1 \times 10^{-10}$
B	$4.8 \times 10^{-12}$	$4.9 \times 10^{-12}$	—	—
C	$2.2 \times 10^{-12}$	$2.7 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-10}$	$1.7 \times 10^{-10}$
D	$4.9 \times 10^{-12}$	$5.2 \times 10^{-12}$	$4.7 \times 10^{-9}$	$4.9 \times 10^{-9}$
E	$2.6 \times 10^{-12}$	$2.9 \times 10^{-12}$	$1.4 \times 10^{-10}$	$1.9 \times 10^{-10}$
F	$3.5 \times 10^{-12}$	$3.9 \times 10^{-12}$	$1.9 \times 10^{-10}$	$2.3 \times 10^{-10}$

岩	$^{60}\text{Co}$			
	岩粉		岩片	
	$D_p[m^2/s]$ (下限)	$D_p[m^2/s]$ (上限)	$D_p[m^2/s]$ (下限)	$D_p[m^2/s]$ (上限)
A	$8.7 \times 10^{-13}$	$9.1 \times 10^{-13}$	$6.6 \times 10^{-11}$	$6.9 \times 10^{-11}$
B	$1.1 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^{-12}$	$5.3 \times 10^{-11}$	$5.4 \times 10^{-11}$
C	$1.5 \times 10^{-12}$	$1.6 \times 10^{-12}$	$1.9 \times 10^{-11}$	$4.0 \times 10^{-11}$
D	$1.4 \times 10^{-12}$	$1.4 \times 10^{-12}$	$3.6 \times 10^{-10}$	$3.6 \times 10^{-10}$
E	$6.0 \times 10^{-13}$	$6.4 \times 10^{-13}$	$6.7 \times 10^{-11}$	$6.7 \times 10^{-11}$
F	$2.6 \times 10^{-12}$	$2.6 \times 10^{-12}$	$5.1 \times 10^{-11}$	$5.2 \times 10^{-11}$

—記号は、速度定数値が得られていないため、算定できなかったことを示す。

なお、間隙率としては花崗岩についての文献値 0.75%<sup>[184]</sup>を用いた。拡散係数の上限値および下限値の算定は、(1) 岩石間隙外の溶液の全てと岩石マトリクスの微小間隙内の液体の一部が流動水である、(2) 動力学的収着座の割合は間隙容積に対する不動水の割合以下、という仮定に基づいているが、表 2.8にも示す通り上限値 $\geq$ 下限値となっており、上記の仮定はほぼ妥当であると考えられる。

また、表 2.8に示した岩粉の拡散係数値は、Skagius ら<sup>[138]</sup>、Bradbury ら<sup>[13]</sup>、Wolfrum ら<sup>[177]</sup>が岩石コア中の<sup>137</sup>Cs について測定して得た  $5.0 \times 10^{-11} [m^2/s]$  前後の値よりやや小さかった。一方、岩片の拡散係数の推定値は、これらの測定値より大きめであった。ただし、岩片については破碎操作により間隙率が文献値として用いた 0.75% より大きくなっていると考えられ、真の拡散係数値は表にあげたものより若干小さい可能性がある。

上記のように径の大きい岩片の方が岩粉に比べて拡散係数の大きくなる現象については、Skagius ら<sup>[143]</sup>も報告しており、その原因について、一般に鉱物粒境界では拡散が促進され拡散係数が大きくなる可能性があるが、粒径の小さい岩粉は同一の鉱物から成るためにそのような粒界が存在せず、相対的に拡散係数が小さくなるためと推定している。ここで観察された現象についても、同様の解釈が可能と考えられる。

#### 2.2.4.4 岩の種類及び大きさへのパラメータの依存性

速度定数  $k_1$ 、 $k_2$  は、岩粉、岩片、岩板の間で、<sup>137</sup>Cs の場合は 0 から 2 桁、<sup>60</sup>Co の場合は 0 から 3 桁にわたって変化した。表 2.6 及び 2.5に示すように、 $k_1$  および  $k_2$  は岩 D 以外、粒径の大きい岩片

ど小さい値をとる。この傾向は 2.22式、2.23式と一致する。一方、岩 D では  $k_1$  および  $k_2$  は岩片の方が岩粉より大きい値をとった。岩 D は他の岩に比べて割れやすいため、岩石を岩片に加工する際の破碎操作によって微小割れ目が他の岩と比して多く生じ、収着脱離速度が大きくなったこと等が考えられる。また、岩 D は他の岩石に比べてマンガン鉱物の含有量がやや多く、先にも述べたようにコバルトとマンガンの酸化還元反応に拡散収着過程が律速されている可能性もある。

岩 A、B、D、E、F では、 $K_d$  の値は岩板で最も小さく、岩粉、岩片の順に大きくなった。岩 C では  $K_d$  の値は岩板で最も小さく、岩片、岩粉の順に大きくなった。岩板の  $K_d$  値が最も小さいのは、岩板においては死水孔が岩片や岩粉に比べて多く、有効表面積が小さくなるためと考えられる。岩 C 以外で、岩片の  $K_d$  が岩粉より大きくなる理由としては、岩片では破碎操作によって鉱物粒境界等に微小割れ目が発達し、その割れ目沿いの内表面に拡散収着する成分が多く、一方岩粉の各粒子は岩片に比べて少ない数の鉱物から成るためにそのような割れ目があまり発達しないこと等が考えられる。2-1節で、還元性試薬による鉱物の溶出量が、岩片より岩粉において多かったことから、岩粉の方が比表面積は大きいと推定されるので、微小割れ目内の収着は外表面等のそれ以外の部分に比べて非常に大きいことが考えられる。岩 C で他の岩石と異なって岩粉の方が岩片より  $K_d$  が大きい理由は明確ではないが、岩 C は他の岩に比べて硬質で割れにくかったので、岩片中の微小割れ目が他の岩の岩片に比べて少ない可能性はある。

$K_{di}/K_d$  は迅速に収着される核種の量と最終的に収着される核種の総量の比を表す。表 2.5 および表 2.6 に示すように、 $K_{di}/K_d$  値は、

岩粉および岩片に比べて岩板の方が小さい値をとった。これは、岩板では、比表面積が小さく、外表面等への速い収着の全体の収着への寄与が小さいためと考えられる。一方、岩片の  $K_{di}/K_d$  値は比表面積の大きいはずの岩粉よりむしろ大きかった。その原因として岩片では破碎操作の過程で多数の微小割れ目が入り、見かけより比表面積が増大しており、かつ微小割れ目における核種の瞬間収着が特に大きい、等と考えられる。このことは、岩の大きさだけでなく、風化現象や地質学的変動等、岩石の比表面積の増大や鉱物の性質の変化をもたらす現象が  $K_{di}/K_d$  値に影響することを示唆している。従って、 $K_{di}/K_d$  は大きさが大きく、大小の割れ目が少なく、風化の度合いの少ない岩ほど小さくなると考えられる。 $K_{di}/K_d$  値が非常に小さい場合は、そのような岩への収着は瞬間収着項のない単純な一次反応動力学モデルとなると考えられる。

異なる岩石種の間での  $k_1$  の変動係数は、岩板および岩片では  $^{137}\text{Cs}$  で 86% および 194%、 $^{60}\text{Co}$  で 91% から 125% と比較的大きいが、岩粉の場合  $^{137}\text{Cs}$  で 43%、 $^{60}\text{Co}$  で 51% と比較的小さい。式 2.22 に見るように  $k_1$  が拡散係数  $D_p$  に依存しているとすれば、このことは次のように説明できる。すなわち、Wadden ら<sup>[173]</sup>によれば、 $D_p$  の値は岩の間隙構造に依存する。本研究で用いた岩石試料では、マクロな岩石間隙構造は、岩板や岩片には存在するが岩粉を作る過程で破壊されており、そのため岩石種による間隙構造の違いも岩粉においては岩片ほど顕著でないと推定される。従って  $D_p$  は岩粉では岩板や岩片に比べて岩石による変動が小さく、式 2.22 より  $k_1$  についても同様になると考えられる。

一方、異なる岩石種間での  $k_2$  の変動係数は岩粉および岩板では  $^{137}\text{Cs}$  で 52% および 20%、 $^{60}\text{Co}$  で 34% および 77% と比較的小さかった

表 2.9: 固液比 25、50、100[kg/m<sup>3</sup>] の下での<sup>137</sup>Cs の岩粉への収着パラメータ

岩	$K_d[m^3/kg]$			$k_1[s^{-1}]$			$k_2[s^{-1}]$		
	s/l比			s/l比			s/l比		
	100	50	25	100	50	25	100	50	25
A	$2.7 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2}$	$(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-6}$	$(8.6 \pm 3.8) \times 10^{-7}$	$(8.8 \pm 24.8) \times 10^{-7}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	$(3.7 \pm 7.3) \times 10^{-6}$
B	$1.8 \times 10^{-1}$	$2.2 \times 10^{-1}$	$2.1 \times 10^{-1}$	$(8.1 \pm 1.5) \times 10^{-6}$	$(7.1 \pm 1.1) \times 10^{-6}$	$(4.6 \pm 1.4) \times 10^{-6}$	$(4.7 \pm 0.8) \times 10^{-7}$	$(7.3 \pm 1.1) \times 10^{-7}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
C	$2.5 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$(3.8 \pm 0.5) \times 10^{-6}$	$(8.1 \pm 9.4) \times 10^{-7}$	$(2.9 \pm 2.1) \times 10^{-6}$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(1.2 \pm 1.2) \times 10^{-6}$	$(7.9 \pm 4.3) \times 10^{-6}$
D	$1.9 \times 10^{-1}$	$2.0 \times 10^{-1}$	$2.1 \times 10^{-1}$	$(8.3 \pm 2.0) \times 10^{-6}$	$(8.9 \pm 1.6) \times 10^{-6}$	$(7.5 \pm 1.6) \times 10^{-6}$	$(4.6 \pm 1.1) \times 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
E	$5.8 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-2}$	$7.8 \times 10^{-2}$	$(4.5 \pm 0.8) \times 10^{-6}$	$(2.8 \pm 0.7) \times 10^{-6}$	$(2.9 \pm 1.0) \times 10^{-6}$	$(8.5 \pm 1.5) \times 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(2.0 \pm 0.6) \times 10^{-6}$
F	$5.8 \times 10^{-2}$	$6.9 \times 10^{-2}$	$4.7 \times 10^{-2}$	$(5.9 \pm 0.7) \times 10^{-6}$	$(4.4 \pm 1.0) \times 10^{-6}$	$(1.8 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(2.5 \pm 1.0) \times 10^{-6}$

が、岩片の場合の  $k_2$  の変動係数は、<sup>137</sup>Cs で 131%、<sup>60</sup>Co で 219% と変動が大きかった。式 2.23 より、理論的には  $k_2$  は  $D_p$  および  $K_d$  の両者の変動に支配されている。実際、このような  $k_2$  の変動パターンは  $k_1$  の場合と違い、 $D_p$  の特性からだけでは説明できない。

#### 2.2.4.5 固液比へのパラメータの依存性

相異なる固液比 25kg/m<sup>3</sup>、50kg/m<sup>3</sup>、および 100kg/m<sup>3</sup> の下でのパラメータ  $k_1$ 、 $k_2$  および  $K_d$  を表 2.9 および 2.10 に示す。これらのパラメータの固液比への依存性は<sup>60</sup>Co および<sup>137</sup>Cs のいずれについても信頼限界 95% で認められなかった。

$K_d$  の固液比への依存性については、沿岸海底土を用いた<sup>60</sup>Co および<sup>137</sup>Cs の収着実験からも同様な結果が得られている<sup>[191]</sup>。しかるに、速度パラメータ  $k_1$ 、 $k_2$  は、理論的には固液比に依存するはずである。すなわち  $D_p$ 、 $\theta_m$  および  $\theta_{im}$  で表された  $k_1$  および  $k_2$  の理

表 2.10: 固液比 25、50、100[kg/m<sup>3</sup>] の下での<sup>60</sup>Co の岩粉への収着パラメータ

岩	$K_d[m^2/kg]$			$k_1[s^{-1}]$			$k_2[s^{-1}]$		
	s/l比			s/l比			s/l比		
	100	50	25	100	50	25	100	50	25
A	$6.3 \times 10^{-2}$	$5.7 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-2}$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(6.1 \pm 1.1) \times 10^{-7}$	$(6.3 \pm 1.9) \times 10^{-7}$	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-7}$	$(4.9 \pm 1.3) \times 10^{-7}$
B	$1.1 \times 10^{-1}$	$3.2 \times 10^{-1}$	$6.5 \times 10^{-2}$	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(5.4 \pm 1.6) \times 10^{-7}$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(3.7 \pm 1.0) \times 10^{-7}$
C	$1.4 \times 10^{-1}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$3.1 \times 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	$(6.8 \pm 2.2) \times 10^{-7}$	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(2.8 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	$(9.3 \pm 2.8) \times 10^{-7}$
D	$1.7 \times 10^{-1}$	$3.4 \times 10^{-1}$	$1.7 \times 10^{-1}$	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(6.5 \pm 1.0) \times 10^{-7}$	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-8}$	$(7.2 \pm 0.9) \times 10^{-8}$	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
E	$4.5 \times 10^{-2}$	$8.3 \times 10^{-2}$	$5.1 \times 10^{-2}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	$(8.8 \pm 1.2) \times 10^{-7}$	$(3.6 \pm 6.6) \times 10^{-7}$	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	$(3.2 \pm 0.5) \times 10^{-7}$
F	$5.2 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{+0}$	$7.1 \times 10^{-2}$	$(4.4 \pm 0.5) \times 10^{-6}$	$(3.9 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(4.2 \pm 9.3) \times 10^{-7}$	$(8.5 \pm 0.9) \times 10^{-8}$	$(6.2 \pm 0.5) \times 10^{-8}$	$(2.6 \pm 0.5) \times 10^{-7}$

論式 2.22 および式 2.23 に、式 2.25 および式 2.26 を代入すると、

$$k_1 = 15V_{im}D_p/(V_m a_s^2) \quad (2.35)$$

$$k_2 = 15D_p/((1 + \rho_b(1 - f)K_{im}V_{total}/V_{im})a_s^2) \quad (2.36)$$

ここに  $V_{im}$ 、 $V_m$  および  $V_{total}$  は実験変数を用いて次のように表せる。

$$V_{im} = r_p m \theta_p / \rho_{local} \quad (2.37)$$

$$V_m = V_L + (1 - r_p) m \theta_p / \rho_{local} \quad (2.38)$$

$$V_{total} = V_L + m / \rho_{local} \quad (2.39)$$

ここに  $r_p$  は間隙水に対する不動水の割合、 $\theta_p$  は岩マトリクス内局所間隙率、 $\rho_{local}$  は岩容積について定義した嵩密度である。式 2.37、2.38、および 2.39 を式 2.35 および式 2.36 に代入すると、

$$k_1 = 15r_p \theta_p D_p / ((\rho_{local} V_L / m + (1 - r_p) \theta_p) a_s^2) \quad (2.40)$$

$$k_2 = 15D_p / ((1 + \rho_{local}(1 - f)K_{im}(\rho_{local} V_L / m + 1) / (r_p \theta_p)) a_s^2) \quad (2.41)$$

式 2.40 および式 2.41 は理論的には固液比  $m/V_L$  の大きいほど速度定数は大きくなることを示している。理論的な予測と実際に観測されるパラメータ値の特性がこのように異なる理由として考えられるのは式 2.40 および式 2.41 の分子の  $D_p$  もしくは分母の  $r_p$  が固液比の大きくなるとともに増加していくことであるが、その機構は明確ではなく、今後の検討課題である。

#### 2.2.4.6 パラメータ値のフィールドの条件への外挿

フィールドにおける LEA の妥当性の検討に先立って、フィールドに存在する大きな岩体の場合の速度パラメータ値を、小さい岩片で実験的に求めた値から推定することを試みた。前節でも議論したように、岩の形状を球形と仮定した場合の速度パラメータと拡散係数、固相のジオメトリー等の関係はすでに得られている [103] [164] [172]。しかしながら、大きな岩マトリクスへの拡散律速の収着は通常小さい岩への場合に比べて長い時間がかかり、短い時間スケールの間には問題にならない風化のような現象が重要になってくることがある。そのような場合は小さい岩石について得たパラメータ値の単純な外挿は不適切になる。

ここでは母岩の風化等の現象があまり重要でない場合を想定し、固液比  $m/V_L$  および岩半径がそれぞれ  $2.5 \times 10^5 [kg/m^3]$  および  $5m$  であるようなフィールドを考え、 $r_p$ 、 $f$ 、 $D_p$ 、および  $K_d$  の値はフィールドとバッチ実験系で同じであると仮定して、フィールドでの速度定数値を算定した。

バッチ実験系における  $r_p$  および  $f$  は以下のようにして求められる。すなわち式 2.40 および式 2.41 を書き直すことで、

$$r_p = k_1 a_s^2 (V_L/m + \theta_p/\rho_{local}) / (\theta_p/\rho_{local} (15D_p + k_1 a_s^2)) \quad (2.42)$$

$$f = 1 + (1 - 15D_p/(a_s^2 k_2)) r_p \theta_p / (\rho_{local} K_{im} (V_L \rho_{local}/m + 1)) \quad (2.43)$$

となる。 $r_p$ の値は式 2.42 に表 2.6 および表 2.5 の  $k_1$  および  $k_2$  値、表 2.8 の  $D_p$  の上下限値の平均値、 $m/V_L$  および  $a_s$  の実験値、 $\theta_p$  としては 0.0075 の値<sup>[184]</sup>を代入して算出した。 $f$ の値は、式 2.43 に式 2.42 で求めた  $r_p$  値、表 2.8 の  $D_p$  の上下限値の平均値、表 2.5 および表 2.6 の  $K_d$  値を代入して算定した。以上の値を式 2.40、2.41、および式 2.20 に代入すると次の  $k_1$ 、 $k_2$  および  $t_{1/2}$  が得られた。

1.  $k_1$  は  $^{137}\text{Cs}$  については、 $7 \times 10^{-10}[\text{s}^{-1}]$  から  $8 \times 10^{-8}[\text{s}^{-1}]$ 、 $^{60}\text{Co}$  については  $5 \times 10^{-10}[\text{s}^{-1}]$  から  $9 \times 10^{-9}[\text{s}^{-1}]$
2.  $k_2$  は  $^{137}\text{Cs}$  については  $9 \times 10^{-12}[\text{s}^{-1}]$  から  $1 \times 10^{-10}[\text{s}^{-1}]$ 、 $^{60}\text{Co}$  については  $1 \times 10^{-13}[\text{s}^{-1}]$  から  $1 \times 10^{-11}[\text{s}^{-1}]$
3.  $t_{1/2}$  は  $^{137}\text{Cs}$  については  $5 \times 10^9[\text{s}]$  から  $7 \times 10^{10}[\text{s}]$ 、 $^{60}\text{Co}$  については、 $6 \times 10^{10}[\text{s}]$  から  $7 \times 10^{12}[\text{s}]$

#### 2.2.4.7 LEA の妥当性の検討

Rubin<sup>[127]</sup> および Valocchi<sup>[161]</sup> によると、溶質の収着速度が移流等の溶質の濃度を変える収着以外の過程と比べて遅ければ、溶質の輸送モデルにおいて LEA は成立しない。たとえば、Melynk ら<sup>[97]</sup>によると、収着平衡が成立しているとみなせるためには次の式が成立しなければならない。

$$L > 100u/k_1 \quad (2.44)$$

ここに  $L[\text{m}]$  は考慮の対象とした空間的スケール、 $u[\text{m}/\text{s}]$  は地下水流速である。地下水流速としてカナダの CRNL の試験場で報告

された  $2.08 \times 10^{-6} [m/s]$  の値<sup>[97]</sup>を用い、前節で算定した  $k_1$  値をこの式 2.44 に代入すると、LEA の成立を仮定できるためには、 $^{137}\text{Cs}$  なら  $2 \times 10^3$  から  $3 \times 10^5 [m]$ 、 $^{60}\text{Co}$  については  $2 \times 10^4$  から  $4 \times 10^5 [m]$  より大きい空間的スケールが必要である。

先に導入した核種の反応半減期  $t_{1/2}$  を用いれば、溶質の収着速度が溶質の移流速度と比べて速いか遅いかは、ある空間的スケールにおいて溶質の滞留時間と核種の反応半減期を比べることで判断できると考えられる。仮に  $L$  を  $100m$ 、地下水流速を  $2.08 \times 10^{-6} [m/s]$  とすると、地下水滞留時間は  $4.8 \times 10^7 [s]$  となった。溶質の滞留時間と地下水滞留時間が等しい場合を想定すると、前節で算定した  $10^9$  から  $10^{12}$  桁の長さの反応半減期は、溶質滞留時間に比べて長く、LEA はこのような条件下では成立しないことが判明した。

## 2.2.5 結論

様々な大きさの岩石に対する  $^{60}\text{Co}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の収着は、2-サイト動力学モデルによってシミュレート可能であった。本研究で観察された収着の律速段階は、算定された収着速度定数を拡散過程に関する既知の速度パラメータと比較した結果および花崗閃緑岩以外の岩では収着速度定数に粒径依存性が認められたことから、大部分の岩石で岩マトリクスへの拡散であると推定された。

収脱着速度定数は、一般に大きい岩ほど小さくなる傾向があった。岩粉、岩片、岩板間の収脱着速度定数の違いは  $^{137}\text{Cs}$  で 0 から 2 桁、 $^{60}\text{Co}$  で 0 から 3 桁であった。

全収着量に対する瞬間収着量の割合は、大きい岩ほど、また割

れ目の少ない岩ほど小さい傾向があった。

実験に用いた全ての岩について、平衡収着係数は径の最も大きい岩板で最も小さかった。これは岩板では死水孔が多く、溶質の収着に関与する有効内表面積が小さくなるためと推定された。一方、岩粉と岩片を比べると粒径の大きい岩片の方が平衡収着係数は大きかった。これは、岩片において破碎操作によって生じた多数の微小割れ目における収着の影響と推定された。

固液比  $25\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 、 $100\text{kg}/\text{m}^3$  下で実験的に得た岩粉の収脱着速度定数および平衡収着係数は、 $^{137}\text{Cs}$  および  $^{60}\text{Co}$  のいずれについても大きな違いはなかった。

球形の岩片、岩粉について、van Genuchten ら<sup>[164]</sup>、Parker ら<sup>[111]</sup>の研究に基づいて、拡散係数、岩の大きさ、平衡収着係数と 2-サイト動力学モデルのパラメータの関係を誘導した。この理論的關係によれば収着速度定数は、岩石の大きさおよび岩石間隙内拡散係数に依存するが、収着係数とは独立であった。一方脱離速度定数は岩石の大きさ、岩石間隙内拡散係数、および収着係数に依存した。この理論式は実験データのフィッティングにより得られた速度パラメータの特性をよく説明した。また、この関係を利用して拡散セル等の実験装置を用いずに、岩粉及び岩片の間隙内拡散係数を、バッチ実験で算定した 2-サイト動力学モデルのパラメータから逆算することができた。

この理論式を用いて、固液比が小さい実フィールドに近い条件下で、岩の径の大きい場合を想定し、収脱着速度定数および反応半減期を求めた。求めた反応半減期を地下水の移流速度と比較すると、従来しばしば用いられてきた局所瞬間収着平衡の仮定は妥当でない場合もありうることを判明した。



## 第 3 章

# 岩石—地下水系における核種移行の F i c k 型拡散モデル

### 3.1 岩石—割れ目系におけるモデルと解析解

#### 3.1.1 従来の研究と本研究の目的

岩盤割れ目系における核種移行に関しては、(1) 多孔質媒体中の単一の割れ目<sup>[47] [158] [123] [23]</sup>、(2) 多孔質媒体中を平行に走る複数の割れ目<sup>[7] [152]</sup>、(3) 多孔質媒体中を直交しながら走る複数の割れ目<sup>[54] [9]</sup>、等の割れ目系の幾何学的構造を様々に仮定したモデル化と解析が行われてきた。一方、多数の割れ目を含む岩盤系におけるフィールド試験で得られた破過曲線データが、単一割れ目系の溶質移行モデルによって、フィッティングが可能であるとの報告例があり<sup>[16]</sup>、割れ目の幾何学的構造を単一割れ目として単純化したモデルも有用な場合のあることを示唆している。

特に単一割れ目系に関しては、数々の解析解の開発が行われてきたが<sup>[23] [48] [101] [86] [125] [158]</sup>、Maloszewski ら<sup>[86]</sup>を除いて連続・一定な溶質の注入条件が扱われてきた。しかし現実にフィールド実験や

地下放射性廃棄物処分場を対象とした解析を行おうとする場合、このような注入条件は適用できないことが多い。従って、デルタ型の溶質注入条件に対応する解を求め、必要に応じてこれに重ね合わせの原理を適用して任意の汚染源強度と注入持続時間に対応する解を得るのが望ましいと考えられる。

溶質の移流分散過程のモデル化に関連しては、溶質の観測および注入にそれぞれ2種類の方式があり、それらを区別する必要があることが、従来から指摘されてきた<sup>[77] [78] [112] [165]</sup>。

観測方式については flux 方式と resident fluid 方式があり、前者は flux 濃度  $c_f$  の観測、後者は resident fluid 濃度  $c_r$  の観測を行うことを意味する。Kreft ら<sup>[77]</sup>の表現を用いるならば、resident fluid 濃度  $c_r$  は「ある瞬間に系の単位容積の液中に含まれる溶質質量」、flux 濃度  $c_f$  は「単位時間当たりに系の単位断面積を通過する液中に含まれる溶質質量」と定義できる。 $c_r$  は多孔質媒体中の溶質輸送の連続的モデル化のアプローチにおいて、従来最もよく使われてきた概念である<sup>[112]</sup>。一方、 $c_f$  は空間の各地点における流出濃度を表し、実験的にはフラクシオンコレクターで測定される濃度に相当する。 $c_r$  を距離に対してプロットすることである時点における溶質の空間的な分布を、また  $c_f$  を溶液の破過量に対してプロットすることである地点における溶質の破過曲線を、それぞれ求めることができる。破過曲線の解析において flux 濃度のかわりに resident fluid 濃度を用いたために、間隙内流速が過大評価された等、resident fluid 濃度と flux 濃度を区別して扱わなかったために、問題が生じた例<sup>[105]</sup>が報告されている。モデル式の定式化とその適用にあたってはこの点に注意する必要がある。

一方、注入方式については、flux 注入方式と resident fluid 注入方式

がある。前者は流入口における flux 濃度すなわち質量流束値について注入条件を定義する場合、後者は流入口における resident fluid 濃度について注入条件を定義する場合に相当する。具体的には、flux 注入方式は、例えばトレーサーが流入口から流し込まれるカラム実験等、溶質がある地点において系に流入する液に添加された場合に、また resident fluid 注入方式は例えばカラムのある地点にトレーサーを吸着させた層を作りその上から液を流す等、溶質がある時ある地点に置かれた場合に相当すると考えられる。

一次元の系における  $c_r$  と  $c_f$  の関係は一般に次のように表される<sup>[77]</sup>。

$$uc_f = uc_r - D\partial c_r/\partial x \quad (3.1)$$

ここで、 $c_r(x, t)$  が  $x \rightarrow \infty$  において有限であることから、3.1式より  $c_r$  は  $c_f$  を用いて次のように表せる<sup>[19]</sup>。

$$c_r = u/D \int_0^{\infty} \exp(-u\eta/D) c_f(x + \eta, t) d\eta \quad (3.2)$$

注入方式、観測方式の双方について2組ずつのモードを区別する場合、厳密にはそれらの組み合わせにより計4組の濃度を考えなければならない。従って、式3.1、3.2のように単に観測方式によって flux 濃度  $c_f$  と resident fluid 濃度  $c_r$  を区別するより、その時々採用された注入方式も区別できるような濃度の表記法を導入すると便利である。Kreft ら<sup>[77]</sup>は溶質注入が瞬間的に行われる場合について次のような表記法を導入している。すなわち、(1)  $c_{irr}$ : resident fluid 方式の注入を行った場合に観測される resident fluid 濃度、(2)

$c_{irf}$ : resident fluid 方式の注入を行った場合に観測される flux 濃度、(3)  $c_{ifr}$ : flux 方式の注入を行った場合に観測される resident fluid 濃度、(4)  $c_{iff}$ : flux 方式の注入を行った場合に観測される flux 濃度、である。ここに添字  $i$  は instantaneous の略で、デルタ型溶質注入条件を意味する。本研究では、以後この表記を用いることにする。

Maloszewski ら<sup>[86]</sup>は、岩石-単一割れ目系におけるデルタ型溶質注入条件下の溶質輸送問題を解析的に解いて  $c_{iff}$  を求めている。本研究においては、Maloszewski ら<sup>[86]</sup>のモデル化においては考慮されなかった溶質の割れ目表面への収着を考慮したうえで岩石中の単一割れ目系について  $c_{iff}$ 、 $c_{ifr}$ 、 $c_{irr}$ 、 $c_{irf}$  を解析的に求める。初期境界条件については、特に割れ目表面への収着の影響に留意して、解が質量収支を満たすような条件設定を行っている。

### 3.1.2 F i c k 型拡散則を用いたモデル

#### 3.1.2.1 支配方程式

本研究で考えた岩石-割れ目系を図 3.1 に示す。モデル化において考えた溶質輸送・移行過程は、基本的に Tang ら<sup>[158]</sup>と同じで、(1) 割れ目内での移流、(2) 割れ目内における流れ方向の水動力的分散および分子拡散、(3) 割れ目から岩石マトリクス内微小間隙への分子拡散、(4) 割れ目表面への線形収着、(5) マトリクスへの線形収着、である。割れ目断面は完全混合であって、割れ目内での流れに直角方向の濃度勾配は無視できると仮定した。マトリクスへの拡散は、厳密には Fick 型拡散則で表されるが、土壌科学の分野では土壌団粒内の微小孔隙部を immobile 領域（以後、不動水領域と記す）として、この領域とそれ以外の mobile な領域（以後、

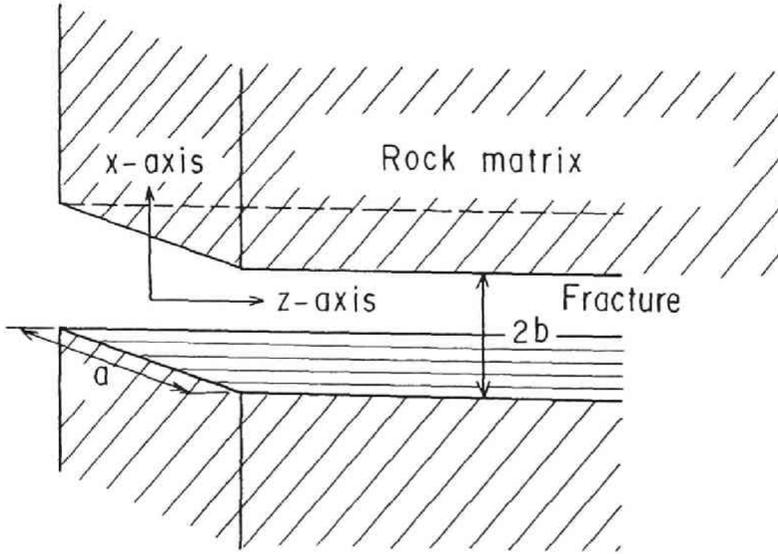


図 3.1: 岩石-単一割れ目系

流動水領域と記す) 間の濃度差に基づく一次反応型の二領域物質移行モデルもしばしば適用されている<sup>[15]</sup>。この章では、マトリクス拡散を厳密に Fick 型拡散則でモデル化する方法を採用した。また、ここでは簡単化のため放射性崩壊の項は無視したが、デルタ型溶質注入条件下の解に関しては、得られた式を  $\exp(-\lambda t)$  倍すれば、放射性物質についての解が求められる。ただし、 $\lambda$  は崩壊定数、 $t$  は溶質注入開始後の経過時間である。

割れ目内での移流分散方程式は次の通りである。

$$\frac{1}{b} \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial c_r}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_r}{\partial z^2} - u \frac{\partial c_r}{\partial z} - \frac{q}{b} \quad (3.3)$$

$$s = K_a c_r \quad (3.4)$$

$$q = -\theta_p D_p \frac{\partial c_r'}{\partial x} \Big|_{x=b} \quad (3.5)$$

岩マトリクスにおける Fick 型拡散式は次のようになる。

$$\frac{\partial \rho_{local} Q}{\partial t} + \frac{\partial \theta_p c'_r}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 \theta_p c'_r}{\partial x^2} \quad (3.6)$$

ここに、

$$Q = K'_d c'_r \quad (3.7)$$

である。上式で、 $t$  は時間 [s]、 $z$  は割れ目に平行な軸 [m]、 $x$  は  $z$  軸に直角な軸 [m]、 $c_r$  は割れ目内での resident fluid 濃度 [unit/m<sup>3</sup>]、 $c'_r$  はマトリクス内微小間隙部における resident fluid 濃度 [unit/m<sup>3</sup>]、 $s$  は割れ目の流れ方向の単位長さ表面積当たりの収着量 [unit/m<sup>2</sup>]、 $Q$  は岩マトリクス単位質量当たりに収着された溶質量 [unit/kg] である（その他のパラメータの説明については、記号表を参照）。

式 3.3、3.4、3.5 から、割れ目内での溶質輸送方程式は最終的に次のように表される。

$$\frac{\partial c_r}{\partial t} = \frac{D}{R_a} \frac{\partial^2 c_r}{\partial z^2} - \frac{u}{R_a} \frac{\partial c_r}{\partial z} + \frac{\theta_p D_p}{b R_a} \frac{\partial c'_r}{\partial x} \quad (3.8)$$

ここに  $R_a$  は次式で定義される割れ目表面の収着に関する遅延定数である。

$$R_a = 1 + K_a/b \quad (3.9)$$

同様にして式 3.6、3.7 から、岩マトリクス内での溶質輸送方程式は次のように表される。

$$\frac{\partial c'_r}{\partial t} = \frac{D_p}{R'} \frac{\partial^2 c'_r}{\partial x^2} \quad (3.10)$$

ここに、 $R'$  は次式で定義される岩マトリクスの収着に関する遅延定数である。

$$R' = 1 + \rho_{local} K'_d / \theta_p \quad (3.11)$$

Skagius ら<sup>[137] [139]</sup>は、収着された物質についての拡散 (surface diffusion<sup>[2]</sup>) も考慮している。本研究では、この効果については直接考慮しなかったが、割れ目表面および岩マトリクスでの表面拡散係数を  $D_s$  および  $D'_s$  とすると、この効果は式 3.8 および式 3.10 において  $D$  および  $D_p$  のかわりに  $D + D_s K_a / b$  および  $D_p + D'_s K'_d \rho_{local} / \theta_p$  を用いることで、モデルに取り入れることができる。

### 3.1.2.2 初期境界条件

ここでは、単一割れ目系におけるデルタ型 resident fluid 注入方式およびデルタ型 flux 注入方式に対応する初期境界条件を誘導する。Kreft らは、一次元多孔質媒体に非収着性の溶質を注入する場合の支配方程式

$$\frac{\partial n c_r}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n c_r}{\partial z^2} - u \frac{\partial n c_r}{\partial z} \quad (3.12)$$

について、次の初期境界条件を定義している<sup>[77]</sup>。

(1) 無限領域への resident fluid 注入は、

$$c_r(z, 0) = M \delta(z) / (n A') \quad (3.13)$$

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} c_r(z, t) = 0 \quad (3.14)$$

(2) 半無限領域への flux 注入は、

$$c_r(0, t) - \frac{D}{u} \frac{\partial c_r(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0+} = \frac{M}{n A' u} \delta(t) \quad (3.15)$$

$$c_r(z, 0) = 0 \quad (z > 0) \quad (3.16)$$

$$\lim_{z \rightarrow +\infty} c_r(z, t) = 0 \quad (3.17)$$

ここに  $n$  は、溶質が輸送される一次元多孔質媒体の間隙率、 $A'$  は系の断面積 [ $m^2$ ]、 $M$  は系に導入された溶質の総質量 [ $kg$ ]、 $\delta(z)$  および  $\delta(t)$  は Dirac のデルタ関数 [ $1/m$ ]、 $[1/s]$  である。

これらの一次元系における初期境界条件を表わす 3.13、3.14式および 3.15、3.16、3.17式を図 3.1に示した二次元の透水性岩マトリクス-割れ目系に拡張する。Kreft ら<sup>[77]</sup>の考えた一次元多孔質媒体はここでは一次元の割れ目に置き換えて考えることができる。ただし、本研究においては割れ目内充填物の存在は考慮していないので間隙率  $n$  の値は 1 とした。また、収着性物質を考えているので割れ目表面への瞬間収着の影響を考慮に入れて初期境界条件を設定する必要がある。このような条件の誘導を Appendix B に示す。

岩石割れ目系について得られた初期境界条件を以下に示す。

(1) 無限領域への resident fluid 注入条件は、

$$c_r(z, 0) = M\delta(z)/(2abR_a) \quad (3.18)$$

$$c_r(\pm\infty, t) = 0 \quad (3.19)$$

$$c'_r(b, z, t) = c_r(z, t) \quad (3.20)$$

$$c'_r(\infty, z, t) = 0 \quad (3.21)$$

$$c'_r(x, z, 0) = 0 \quad (3.22)$$

の通りである。ここに  $a$  は岩の幅である (図 3.1参照)。この条件では、溶質は初めから固相と液相の間で分配されて存在していることになっている。すなわち resident fluid 注入条件で割れ目内に「置かれた」溶質は割れ目表面への瞬間収着平衡の仮定により、置いた瞬間に固-液相間に分配されるのである。式 3.18の初期条件から、初期の割れ目表面の溶質分布  $s(z, 0)$  は  $K_a M\delta(z)/(2abR_a)$  に等

しく、従って系内の溶質総量  $\int_{-\infty}^{+\infty} (2a \cdot s(z, 0) + 2ab \cdot c(z, 0)) dz$  は  $M$  に等しくなる。このように溶質が初めから固-液相間に分配されている初期境界条件の例は、Lindstrom ら<sup>[83]</sup>にも見ることができる。この resident fluid 注入条件は、例えば地下の廃棄物処分場から徐々に浸出した放射性核種が周辺の母岩の表面の風化物質に収着された後に地下水流によって運ばれる場合等に適用可能である。

(2) 半無限領域への flux 注入条件は、

$$c_r(0, t) = \frac{M}{2abu} \delta(t) + \frac{D}{u} \frac{\partial c_r}{\partial z} \Big|_{z=0+} \quad (3.23)$$

$$c_r(z, 0) = 0 \quad (3.24)$$

$$c_r(\infty, t) = 0 \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial c_r(\infty, t)}{\partial z} = 0 \quad (3.26)$$

$$c'_r(b, z, t) = c_r(z, t) \quad (3.27)$$

$$c'_r(\infty, z, t) = 0 \quad (3.28)$$

$$c'_r(x, z, 0) = 0 \quad (3.29)$$

の通りである。flux 注入条件の場合、半無限領域の「外部」から導入される flux が境界条件を規定しているため、resident fluid 注入条件の場合と違って、溶質の初期固-液相間分配は仮定しなくてよい。この flux 注入条件は、地下廃棄物処分場の人工バリアが崩壊し、処分孔内に地下水流が侵入して、放射性核種を輸送する場合等に用いることができる。また、カラム実験やフィールド試験で液とともにトレーサーを注入するような場合にも、この条件を適用できる。

## 3.1.2.3 解

岩石割れ目系に関する溶質輸送モデルの解は、式 3.8、3.10 をラプラス変換して求めることができる。解法の詳細は、Appendix C に示す。異なる注入方式に対応する初期境界条件と 4 組の解を表 3.1 に示す。岩マトリクス中の flux 濃度  $c'_{ifr}$ 、 $c'_{iff}$  は形式的には定義できるが、物理的に測定可能な量に対応しないので表には掲げていない。

式 3.48 および 式 3.49 は、flux 注入および resident fluid 注入条件下の解がそれぞれ満足しなければならない質量収支の式である。

$$\begin{aligned}
 2abR_a \int_0^L c_{ifr} dz + 2a\theta_p R' \int_0^L \int_b^\infty c'_{ifr} dx dz + 2ab \int_0^t uc_{iff} |_{z=L} dt \\
 = 2abR_a \int_0^\infty c_{ifr} dz + 2a\theta_p R' \int_0^\infty \int_b^\infty c'_{ifr} dz dx \\
 = M
 \end{aligned}
 \tag{3.48}$$

$$\begin{aligned}
 2abR_a \int_{-\infty}^L c_{irr} dz + 2a\theta_p R' \int_{-\infty}^L \int_b^\infty c_{irr} dx dz + 2ab \int_0^t uc_{irf} |_{z=L} dt \\
 = 2abR_a \int_{-\infty}^L c_{irr} dz + 2a\theta_p R' \int_{-\infty}^\infty \int_b^\infty c'_{irr} dz dx \\
 = M
 \end{aligned}
 \tag{3.49}$$

ここに、式 3.48 および 式 3.49 の第 1 行は、どちらも時刻  $t$  において  $z < L$  の領域に存在する溶質質量と時刻  $t$  までに  $z = L$  から流出した溶質の総和である。また、式 3.48 および 式 3.49 の第 2 行は対象領域全体に存在する溶質量の空間積分である。3 行目は、系に導入された溶質質量  $M$  である。表 3.1 中の解を式 3.48、3.49 に代入して計算したところ、これらの質量収支式を満足した。特に resident fluid 型溶質注入条件の式 3.18 において、溶質の初期固-液相間分配

表 3.1: 岩石-単一割れ目系におけるデルタ型注入の解

初期境界条件	解
resident fluid 注入	
$c_r(z, 0) = \frac{M}{2abR_a} \delta(z) \quad (3.30)$	$c_{irr} = \frac{M}{2abD\pi} \int_0^{Dt/(4R_a)} \frac{G\gamma^{1/2}}{2T_a^{3/2}} \exp\left[\frac{uz}{2D} - \frac{z^2}{16\gamma} - \frac{u^2\gamma}{D^2} - \frac{(G\gamma)^2}{4T_a}\right] d\gamma \quad (3.35)$
$c_r(\pm\infty, t) = 0 \quad (3.31)$	
$c'_r(b, z, t) = c_r(z, t) \quad (3.32)$	$c_{irf} = \frac{M}{2abD\pi} \int_0^{Dt/(4R_a)} \left(\frac{1}{2} + \frac{Dz}{8u\gamma}\right) \frac{G\gamma^{1/2}}{2T_a^{3/2}} \exp\left[\frac{uz}{2D} - \frac{z^2}{16\gamma} - \frac{u^2\gamma}{D^2} - \frac{(G\gamma)^2}{4T_a}\right] d\gamma \quad (3.36)$
$c'_r(\infty, z, t) = 0 \quad (3.33)$	
$c'_r(x, z, 0) = 0 \quad (3.34)$	$c'_{irr} = \frac{M}{2abD\pi} \int_0^{Dt/(4R_a)} \frac{G\gamma + (R'/D_p)^{1/2}(x-b)}{2T_a^{3/2}} \exp\left[\frac{uz}{2D} - \frac{z^2}{16\gamma} - \frac{u^2\gamma}{D^2} - \frac{[G\gamma + (R'/D_p)^{1/2}(x-b)]^2}{4T_a}\right] d\gamma \quad (3.37)$
flux 注入	
$c_r(0, t) = \frac{M}{2abu} \delta(t) + \frac{D}{u} \frac{\partial c_r}{\partial z} \Big _{z=0+} \quad (3.38)$	$c_{ifr} = \frac{M}{2abD\pi} \int_0^\infty \int_0^{Dt/(4R_a)} \frac{G(z+\eta)}{8(T_a^3\gamma)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(z+\eta)^2}{16\gamma} - \frac{u^2\gamma}{D^2} - \frac{(G\gamma)^2}{4T_a} + \frac{u(z-\eta)}{2D}\right] d\gamma d\eta \quad (3.45)$
$c_r(z, 0) = 0 \quad (3.39)$	$c_{iff} = \frac{M}{2abu\pi} \int_0^{Dt/4R_a} \frac{Gz}{8(T_a^3\gamma)^{1/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{16\gamma} - \frac{u^2\gamma}{D^2} - \frac{(G\gamma)^2}{4T_a} + \frac{uz}{2D}\right) d\gamma \quad (3.46)$
$c_r(\infty, t) = 0 \quad (3.40)$	
$\frac{\partial c_r}{\partial z}(\infty, t) = 0 \quad (3.41)$	$c'_{ifr} = \frac{M}{2abD\pi} \int_0^\infty \int_0^{Dt/(4R_a)} \frac{[G\gamma + (R'/D_p)^{1/2}(x-b)](z+\eta)}{8(T_a^3\gamma)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(z+\eta)^2}{16\gamma} - \frac{u^2\gamma}{D^2} - \frac{[G\gamma + (R'/D_p)^{1/2}(x-b)]^2}{4T_a} + \frac{u(z-\eta)}{2D}\right) d\gamma d\eta \quad (3.47)$
$c'_r(b, z, t) = c_r(z, t) \quad (3.42)$	
$c'_r(\infty, z, t) = 0 \quad (3.43)$	
$c'_r(x, z, 0) = 0 \quad (3.44)$	

上の式で  $G = 4\theta_p(D_p R')^{1/2}/(Db)$ 、 $T_a = t - 4R_a\gamma/D$

を考慮したことは、系中の溶質の総質量を  $M$  に等しくする観点から適切であったことが、上記の収支式に関する検討結果からも明らかである。初期分配効果を考慮しなければ得られた解は意図したのと異なる総溶質量の解に相当することになる。

一方、デルタ型の溶質注入条件下の解を Kreft ら<sup>[77]</sup> に従って積分することで、溶質の連続注入条件下の解を得ることができる。表 3.2 に、連続 flux 注入条件および連続 resident fluid 注入条件下の解  $c_{crr}$ 、 $c_{crf}$ 、 $c_{cfr}$ 、 $c_{cff}$  (添字の  $c$  は continuous の意) を示す。この表中には比較のため、式 3.1 に従って flux 濃度に変換した連続定濃度境界条件に関する Tang ら<sup>[158]</sup> の解をあわせて示した。Tang ら<sup>[158]</sup> の解については、3-1-3 節で再度検討する。

### 3.1.3 計算結果の検討

溶質の注入方式、観測方式、およびパラメータ値が破過曲線の形状に及ぼす影響について感度解析的に検討するために、表 3.1、3.2 に示した解析解の数値積分を実行した。計算は京都大学大型計算機センターの Fujitsu M-380、780 上で実行し、科学技術計算サブルーチンライブラリ SSLII を利用した。感度解析に用いたパラメータ値を表 3.3 に示す。

図 3.2 は、注入方式の違いが破過曲線に及ぼす影響を示している。resident fluid 注入に対する破過濃度  $c_{irf}$  は、無限媒体への注入であるため flux 注入の場合に比べて後方拡散の影響が大きくなる。従って  $c_{irf}$  の破過曲線は  $c_{iff}$  の破過曲線に比べてピーク値が低く tailing が長くなる。また、両者の差は分散能  $\alpha$  の値が大きいほど顕著になる。

表 3.2: 岩石-単一割れ目系における連続注入の解

初期境界条件	解
resident fluid 注入	
$c_r(z, 0) = c_0 \text{ for } z < 0,$ $c_0/2 \text{ for } z = 0, 0 \text{ for } z > 0$ (3.50)	$c_{crr} = \frac{c_0}{D\pi} \int_0^{Dt/(4R_a)} \frac{2G\gamma}{T_a^{3/2}} \exp[-(G\gamma/2)^2/T_a] \operatorname{erfc}\left[\frac{z}{4\gamma^{1/2}} - \frac{u\gamma^{1/2}}{D}\right] d\gamma$
$s(z, 0) = K_a c_r(z, 0)$ (3.51)	
$c_r(-\infty, t) = c_0$ (3.52)	$c_{crf} = \frac{c_0}{D\pi} \int_0^{Dt/(4R_a)} \frac{2G\gamma}{T_a^{3/2}} \exp[-(G\gamma/2)^2/T_a] \left( \operatorname{erfc}\left[\frac{z}{4\gamma^{1/2}} - \frac{u\gamma^{1/2}}{D}\right] + \frac{D}{4\gamma^{1/2}u} \exp\left[-\frac{z}{4\gamma^{1/2}} - \frac{u\gamma^{1/2}}{D^2}\right] \right) d\gamma$
$c'_r(b, z, t) = c_r(z, t)$ (3.53)	
$c'_r(\infty, z, t) = 0$ (3.54)	
$c'_r(x, z, 0) = 0$ (3.55)	
flux 注入	
$c_r(z, 0) = 0 \text{ for } z > 0$ (3.58)	$c_{cfr} = \frac{uc_0}{D\pi} \int_0^\infty \int_0^t \int_0^{t'} \frac{(z+\eta)AR_a^{1/2}}{4[D(t'-\beta)^3\beta]^{1/2}} \exp\left[-\frac{(z+\eta)^2R_a}{4D\beta} - \frac{u^2\beta}{4DR_a} - \frac{(A\beta)^2}{4(t'-\beta)} + \frac{u(z-\eta)}{2D}\right] d\beta dt' d\eta$
$c_r(0, t) = c_0 + \frac{D}{u} \frac{\partial c_r}{\partial z}$ (3.59)	
$c'_r(b, z, t) = c_r(z, t)$ (3.60)	$c_{cff} = \frac{c_0}{\pi} \int_0^t \int_0^{t'} \frac{zAR_a^{1/2}}{4[D(t'-\beta)^3\beta]^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2R_a}{4D\beta} - \frac{u^2\beta}{4DR_a} - \frac{(A\beta)^2}{4(t'-\beta)} + \frac{uz}{2D}\right] d\beta dt'$
$c'_r(\infty, z, t) = 0$ (3.61)	
$c'_r(x, z, 0) = 0$ (3.62)	
Tang et al.(1981) [158]	
$c_r(0, t) = c_0$ (3.65)	$c_r = \frac{c_0}{4\pi^{1/2}} \int_0^{Dt/(4R_a)} \operatorname{erfc}(G\eta/(2T_a)) \frac{z}{\eta^{3/2}} \exp\left[\frac{uz}{2D} - \frac{z^2}{16\eta} - \left(\frac{v}{D}\right)^2\eta\right] d\eta$
$c_r(\infty, t) = 0$ (3.66)	
$c_r(z, 0) = 0$ (3.67)	$c_f = \frac{c_0}{\pi^{1/2}} \int_0^{Dt/(4R_a)} \operatorname{erfc}(G\eta/(2T_a)) \left(\frac{z}{8} - \frac{D}{4u} + \frac{Dz^2}{32u\eta}\right) \eta^{-3/2} \exp\left(\frac{uz}{2D} - \frac{z^2}{16\eta} - \left(\frac{v}{D}\right)^2\eta\right) d\eta$
$c'_r(b, z, t) = c_r(z, t)$ (3.68)	
$c'_r(\infty, z, t) = 0$ (3.69)	
$c'_r(x, z, 0) = 0$ (3.70)	

$T_a = t - 4R_a\gamma/D, G = 4\theta_p(D_p R')^{1/2}/(Db), A = \theta_p(D_p R'_a)^{1/2}/(R_a b)$

表 3.3: 破過曲線の感度解析に用いたパラメータ

図番号	注入方式	観測方式
図 3.2	デルタ型の resident fluid 注入及び flux 注入	flux 方式観測
図 3.3	デルタ型 flux 注入	resident fluid 方式と flux 方式の観測
図 3.4	デルタ型 flux 注入	flux 方式の観測
図 3.5	デルタ型 flux 注入	flux 方式の観測
図 3.6	デルタ型 flux 注入	flux 方式の観測
図 3.7	デルタ型 flux 注入	flux 方式の観測
図 3.8	連続 resident fluid 注入連続 flux 注入、Tang et al.(1981) の注入	flux 方式の観測

図番号	$\alpha(\times 10^{-2})$	$K_a(\times 10^{-2})$	$K'_d(\times 10^{-3})$	$u \times 10^{-2}$
図 3.2	0.1, 1.0, 10.0	0.0	0.0	0.015
図 3.3	0.1,1.0,10.0	0.0	0.0	0.015
図 3.4	0.1	0.0	0.0,0.5,5.0	0.015
図 3.5	0.1	0.0, 0.02, 0.08	0.0	0.015
図 3.6	0.1	0.0, 0.02, 0.08	0.5	0.015
図 3.7	0.1	0.0	0.5	0.0083, 0.0125, 0.015
図 3.8	0.1,1.0,10.0	0.0	0.0	0.015

その他のパラメータ値は次のように設定した。 $L = 6.0 \times 10^{-2}$ 、 $b = 1.0 \times 10^{-3}$ 、 $\rho_b = 2.65 \times 10^3$ 、 $D_p = D_m$ 、 $D_m = 9.0 \times 10^{-8}$ 、 $\theta_p = 0.01$ 、 $D = \alpha u + D_m$ 、 $M = 40000$ 。単位は S I 単位系 (m, kg, s)。

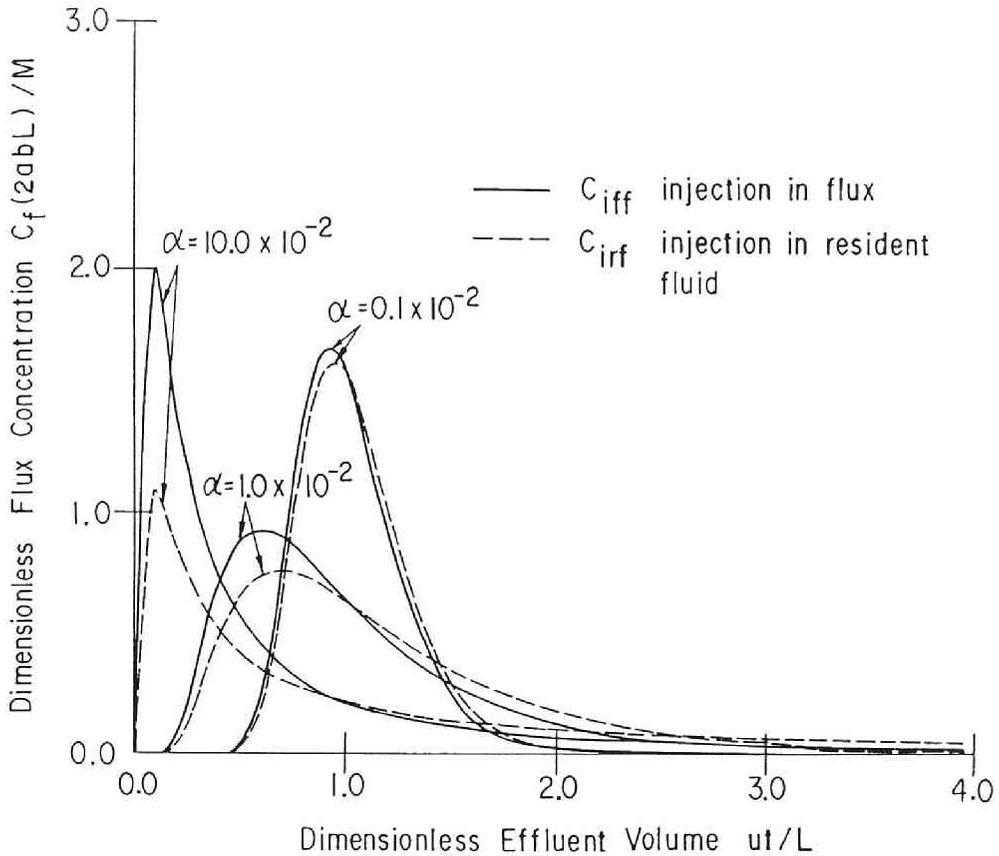


図 3.2:  $z = L$  における異なる注入モード下の破過曲線の比較

図 3.3 は flux 注入方式で溶質を注入した時に、注入地点から距離  $L$  の点において resident fluid 方式と flux 方式で観測した溶質の濃度  $c_{ifr}$ 、 $c_{iff}$  を示している。いわゆる破過曲線は、本来 flux 濃度と流出溶液量のプロットであるが、誤って flux 濃度の代わりに resident fluid 濃度を破過濃度として用いるとどういふ影響があるかを、図中の曲線の比較から知ることができる。図から明らかのように、resident fluid 方式の観測による場合、flux 方式の観測に比べて、ピークは低く tailing は長くなる。後出の図 3.4 に見るように、これは flux 方式の観測による破過曲線で  $K'_d$  を大きくしたのによく似た効果

である。従って、ある実験的に得た破過データを、誤って resident fluid 濃度の理論破過曲線でフィッティングすると、flux 濃度の破過曲線でフィッティングする場合より小さい  $K_d'$  値をあてはめることになる可能性がある。図 3.3 から明らかなように流れ方向分散能  $\alpha$  の大きいほど、resident fluid 濃度と flux 濃度の差は大きいので、特に流れ方向の分散の大きいフィールドスケールの輸送問題 [115] [116] [135] [175] において、両者を混同することは、実験値とのフィッティングによるパラメータの算定や破過曲線の予測に大きな影響を与えると考えられる。また、図中の各曲線  $c_{iff}$ 、 $c_{ifr}$  より下の面積  $\int_0^\infty 2abuc_{iff} dt$  および  $\int_0^\infty 2abuc_{ifr} dt$  は、flux 濃度の場合は系から流出した溶質総量に相当するが、resident fluid 濃度の場合は系からの流出溶質量には対応しないことが知られている [78]。このように、積分値  $\int_0^\infty 2abuc_{ifr} dt$  が質量収支を満足しないことから、resident fluid 濃度を破過濃度として用いるのが好ましくないことは明らかである。

図 3.4 に  $K_d'$  の異なる場合の破過曲線を示す。マトリクス収着係数の大きいほど破過曲線のピーク高さは低くなり、より長い tailing が観察される。

図 3.5 に  $K_d' = 0$  として、異なる  $K_a$  値に関して破過曲線  $c_{iff}$  を比較したものを示す。この図では、割れ目壁面への表面収着係数  $K_a$  の大きいほど破過曲線のピーク高さは低くなり、ピークの出現は遅くなる。ただし、破過曲線の形状はいずれも際だった非対称性は示しておらず、 $K_a$  値の大小はこの図を見る限りではあまり破過曲線の tailing には関与していない。一方図 3.6 では、 $K_d' = 0.5 \times 10^{-3}$  の下で、異なる  $K_a$  値に関して破過曲線  $c_{iff}$  を比較したものを示す。図 3.6 では  $K_a$  の大きいほどピーク高さが低く、ピークの出現が遅くなるのは  $K_d' = 0$  の図 3.5 の場合と同じであるが、 $K_a$  の大きいと

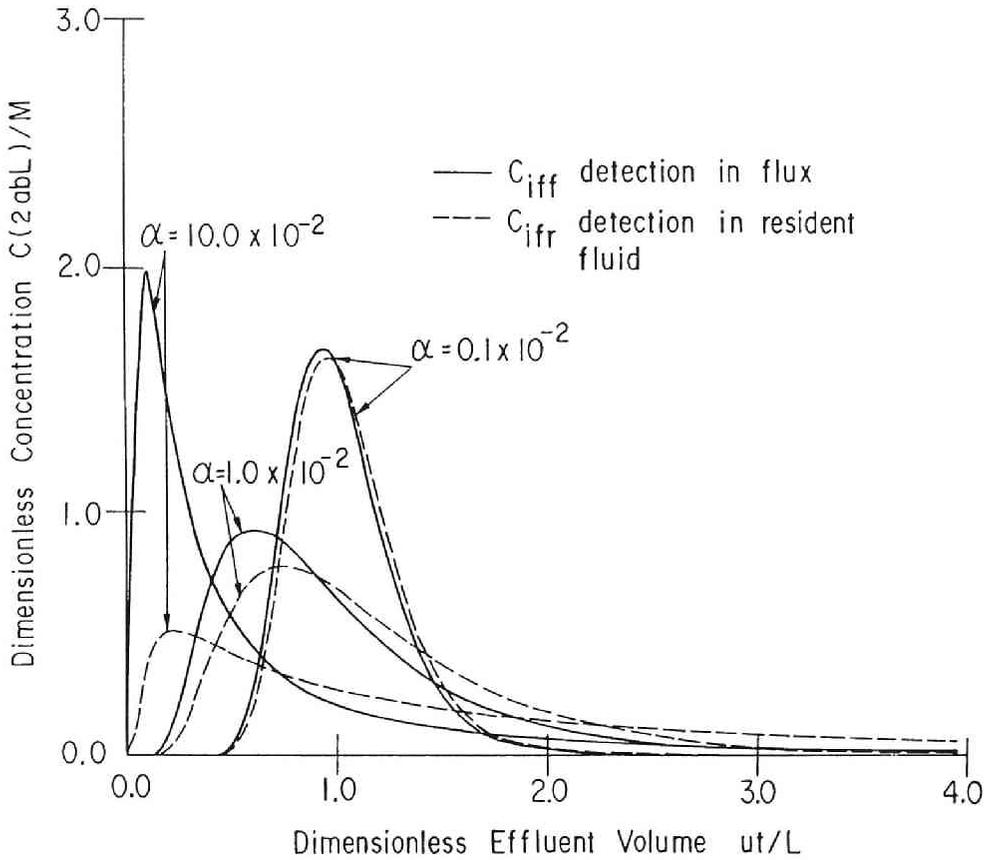


図 3.3:  $z = L$  における異なる観測モード下の破過曲線の比較

き tailing の生じている点が異なっている。これは、図 3.6では  $K_a$  が大きいほど、溶質の割れ目内滞留時間が長くなってマトリクスへの溶質の拡散が促進され tailing が生じやすくなるが、図 3.5の場合は、 $K'_d = 0.0$  であるために溶質の滞留時間が長くなっててもマトリクスに拡散して収着される核種の量があまり多くないことが原因と考えられる。

図 3.7に  $K'_d = 0.5 \times 10^{-3}$  として、溶質滞留時間が  $K_a$  を変化させた図 3.6と同程度になるように割れ目内流速を変化させた場合の破過曲線を示す。 $K_a$  を変化させた場合と違い、破過曲線のピークの

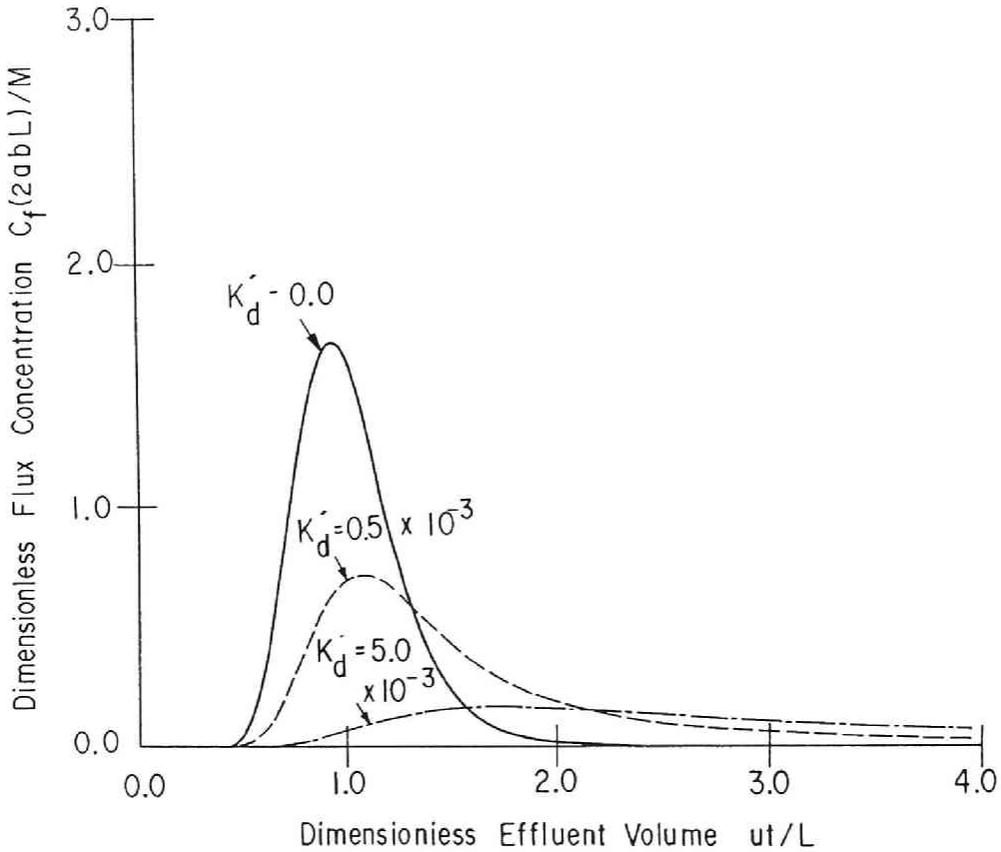


図 3.4:  $z = L$  における破過曲線の  $K_d$  値に関する感度解析 ( $K_a = 0$  の場合)

出現位置は移動しなかったが、流速の小さくなるとともにピーク高さが低下し tailing が生じるのが認められた。この場合 tailing 現象の発生するのは、先にも述べたように滞留時間が長くなってマトリクスに拡散する溶質が多くなったためである。均質な多孔質媒体の場合は、溶質の固-液相間分配について瞬間平衡を仮定するならば、流速が異なっても破過曲線は同じになる。ここで観察されたような流速による破過曲線の形状の変化は、岩盤割れ目系等の流動水-不動水系に特有な溶質のマトリクス中微小孔隙への拡散によるものである。

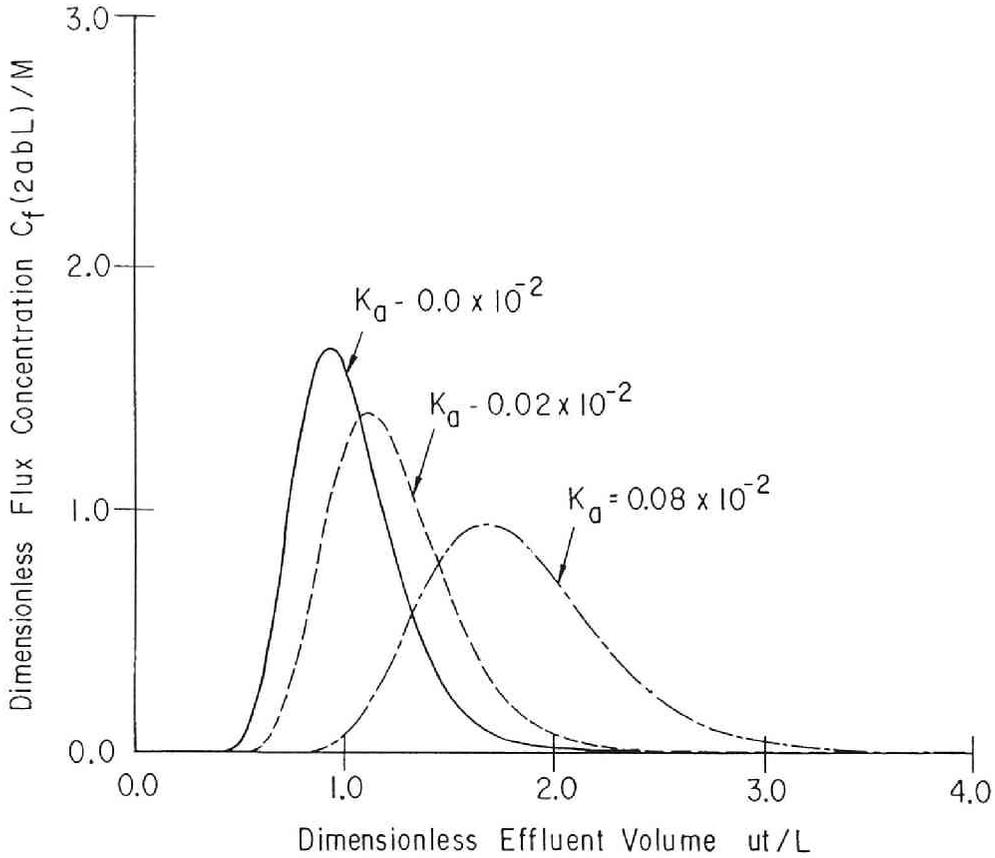


図 3.5:  $z = L$  における破過曲線の  $K_a$  値に関する感度解析 ( $K'_d = 0$  の場合)

図 3.8 に、異なる 3 種類の連続溶質注入方式に対する破過曲線を示した。破過曲線の計算に用いたのは表 3.2 に示した resident fluid 注入に対する flux 濃度  $c_{crf}$ 、flux 注入に対する flux 濃度  $c_{cff}$ 、および Tang ら<sup>[158]</sup> の用いた連続定濃度条件に対する flux 濃度  $c_f$  である。図から明らかなように、Tang らの解は他の解に比べて破過点が早く、また破過曲線の下側の面積が大きい（系に流入する質量流束が大きい）。分散能が高いほどその傾向は強くなり、 $c_{crf}$ 、 $c_{cff}$  との差は大きくなる。表にも示すように、Tang らの用いた溶質注入条件は

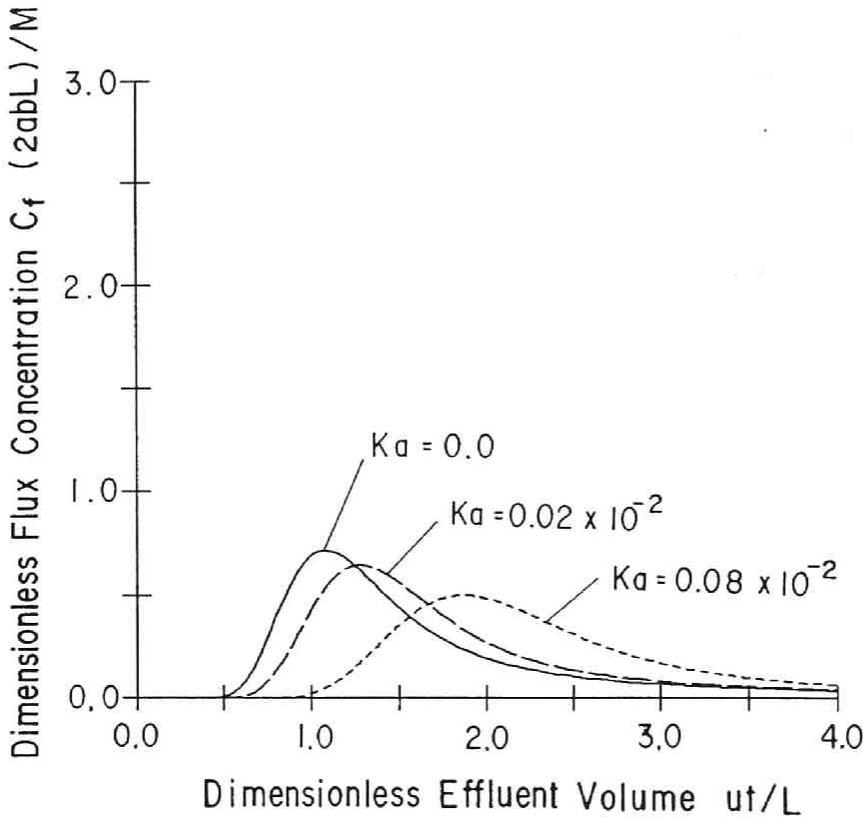


図 3.6:  $z = L$  における破過曲線の  $K_a$  値に関する感度解析 ( $K'_d = 5.0 \times 10^{-4}$  の場合)

$$c_r(0, t) = c_0 \tag{3.73}$$

のような定濃度境界条件である。3.73式型の境界条件については Parker ら<sup>[112]</sup>が一般的な議論を行っており、流体中の物質輸送においては物理的にこのような条件は実現しないと考えられている。実際、3.73式によるならば、流入境界での溶質質量流束  $uc_r(0, t) - D\partial c_r(0, t)/\partial z$  は、 $uc_0 - D\partial c_r(0, t)/\partial z$  となり、このことは、系への溶質の供給率が原点付近の濃度勾配  $\partial c_r(0, t)/\partial z$  と流れ方向分散係数

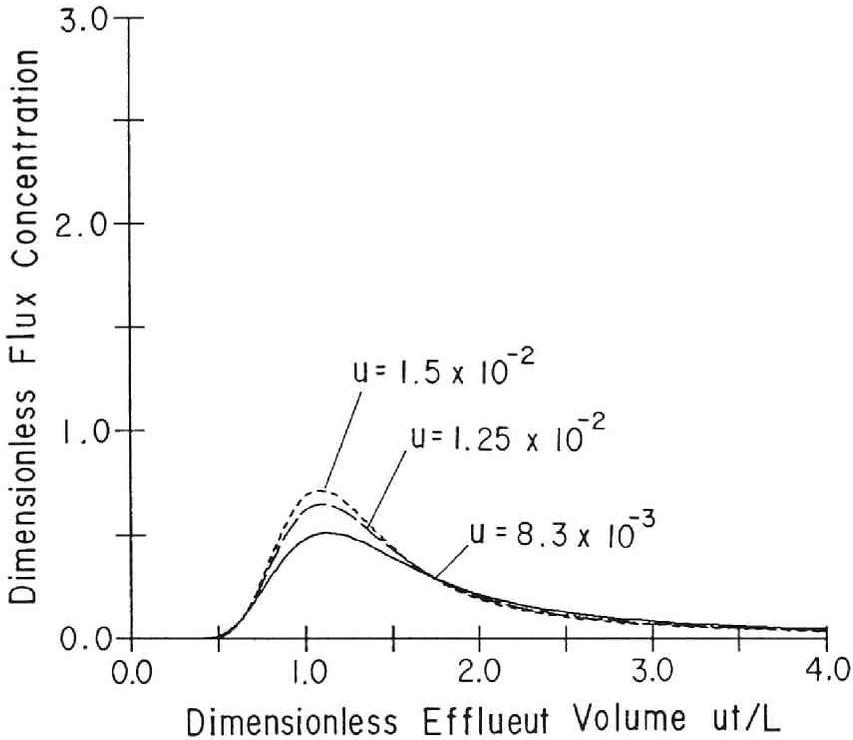


図 3.7: 割れ目内流速を図 3.6と同程度の溶質滞留時間となるように変化させた場合の破過曲線

$D$  (もしくは分散能 $\alpha$ ) に依存することを意味する。従って、例えばカラム実験などで一定の率で系に溶質を供給するような場合には flux 注入条件を用いるのが妥当と考えられる。

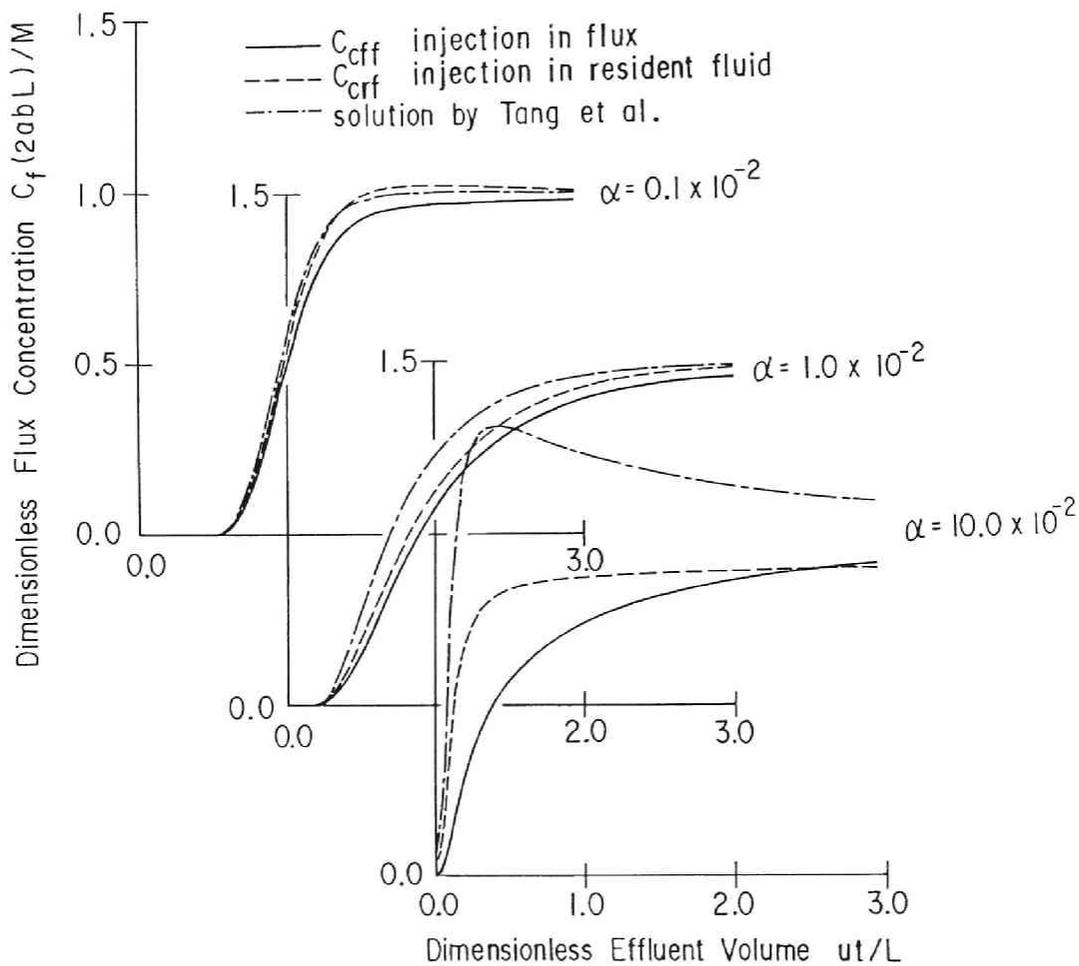


図 3.8: 3 種類の連続溶質注入方式に対する破過曲線

### 3.1.4 結論

単一割れ目-岩石系における溶質輸送に関して、(1) 割れ目内での移流、(2) 割れ目内における流れ方向の水動学的分散および分子拡散、(3) 割れ目からマトリクス内微小孔隙への分子拡散、(4) 割れ目表面への線形収着、(5) マトリクスへの線形収着、を考慮したモデルについて、デルタ関数型の flux 注入と resident fluid 注入方式の2種類の溶質注入方式に対応する初期境界条件を定式化し、解析解を求めた。各初期境界条件下で resident fluid 方式と flux 方式の2組の観測方式による濃度を考慮して、4組の解が得られた。また、連続注入に対応する解も求めることができた。初期境界条件の設定に際しては、系に注入する溶質の総量を明確にすることに注意した。特に resident fluid 方式の溶質注入に対応する初期境界条件の定式化にあたっては、溶質と収着性のある割れ目表面との間に、初期固-液相間分配を仮定する必要があることが明らかになった。

デルタ型注入に対する解析解の値を数値的に算定して求めた破過曲線の形状を異なる注入モード間で比較すると、resident fluid 注入の場合の方が flux 注入の場合に比べてピーク高さが低く tailing が長くなった。また、resident fluid 方式の観測濃度を流出液量に対してプロットし、flux 方式の観測濃度の破過曲線と比較したところ、前者の方が後者に比べて、ピーク高が低く tailing が長くなり、両者の差は流れ方向の分散能の大きいほど顕著であった。いわゆる破過濃度は、resident fluid 方式でなく flux 方式により観測した濃度をさすが、従来数学モデルを定式化するにあたって両者を区別せず、resident fluid 濃度を破過濃度として実験データのフィッティン

グに用いている例もある。特にフィールドスケールの溶質輸送問題など、流れ方向分散能の大きい場合においては、これらの相異なる観測方式を区別して扱うことが重要なことが明らかになった。

溶質の滞留時間は、割れ目表面への収着定数  $K_a$  が大きいほど、また割れ目内地下水流速が小さいほど、長くなる。 $K_a$  を大きくすると、破過曲線のピークの出現は遅く、ピーク高さは低く、tailing が著しくなった。一方、割れ目内流速  $u$  を変化させたところ破過曲線のピークの出現位置は変わらなかったが、流速の小さいほどピーク高さは低くなり tailing が認められるようになった。ただし、マトリクス収着係数が小さい場合は滞留時間が長くなっても tailing 現象はそれほど顕著にはならなかった。マトリクス収着係数  $K_d$  を変化させて破過曲線の形状を調べたところ、 $K_d$  の大きいほど破過曲線のピーク高さは低く、tailing も著しくなった。従って溶質の滞留時間が長いほど、またマトリクス収着係数の大きいほど、溶質のマトリクスへの拡散の影響が卓越し、破過曲線の tailing が著しくなることが示された。

また、連続的な溶質注入条件下の破過曲線についても、flux 注入条件、resident fluid 注入条件、 $c_r(0, t) = c_0$  の定濃度境界条件の間で比較を行った。定濃度境界条件の場合の破過曲線は、他の解に比べて破過点が早く出現し破過曲線下側の面積も大きく、その傾向は流れ方向分散能の大きいほど著しかった。これは系に流入する溶質質量流束が分散能に依存して変化することを意味する。従ってカラム実験等で一定の率で溶質の供給を行う場合には、flux 注入条件を用いるのが適当であることが示された。

## 3.2 岩石－割れ目系における核種移行モデルの適合性

### 3.2.1 従来の研究と本研究の目的

岩盤割れ目系における放射性核種の移行は、マトリクスへの拡散収着、割れ目表面への収着等に支配されることは、3－1節でも論じた。特に岩マトリクスの核種収着特性は、従来、様々な観点から実験的に検討されてきた。岩石は、各種の鉱物から成っているが、単なる鉱物の混合体ではなく、間隙の構造や鉱物粒の境界、岩石の内表面・外表面の風化等に代表される固有の不均質な構造を有している。例えば、Torstenfeltら<sup>[159]</sup>は、バッチ実験によって岩の収着係数  $K_d$  と造岩鉱物の  $K_d$  を測定し、造岩鉱物の  $K_d$  を岩を構成する比率に応じて荷重平均したものは岩の  $K_d$  に比べて低いことを報告している。このことは、放射性核種の岩石への収着現象の研究にあたっては、先にも述べた岩石の不均質構造を考慮していく必要があることを示唆している。

岩石への放射性核種の収着の実験的検討にあたっては、しばしば溶質のマトリクス拡散による非定常的な影響を除いて収着現象だけを観察するための工夫が行われてきた。例えば、岩を細かく粉砕して収着速度を大きくしたり<sup>[38][80][95]</sup>、高圧下で岩石に溶液を強制的に送り込む等である<sup>[10]</sup>。Berryら<sup>[10]</sup>は、岩石コアに高い水頭勾配下で収着トレーサーを含む液を送液して求めた  $K_d$  値と細かく粉砕した岩石を用いたバッチ実験で求めた  $K_d$  値がほぼ同程度であることを報告している。この手法の短所は、実験操作によって、通常溶質が拡散しにくいような間隙内においても溶質の収着

が起こり、過大な収着係数値を与える可能性のあることである。また、 $K_d$ 値の空間的分布等、岩に固有な不均質性に関連する情報がこの実験方法によっては得られない。一方、著者<sup>[38]</sup>は、岩石板を用いたバッチ実験を収着平衡到達まで数年間にわたって行った。この方法によれば、収着係数値が過大になることはないが、結果が得られるまでの待ち時間が長く、岩石内の  $K_d$  値の空間的な分布が不明であるという欠点がある。

また、岩石への放射性核種の収着の研究においては、表面への収着とマトリクスへの収着を区別して取り扱う試みが行われてきた<sup>[143] [38]</sup>。表面への収着とは、放射性核種が容易に近づけるような収着座への収着であり、2-2節で導入した瞬間収着係数  $K_{di}$  で収着する成分にほぼ相当すると考えられる。2章でも検討したように、瞬間収着成分量は岩表面の鉱物相の性質のみならず、放射性核種を含む溶液との接触時間や興味のある時間長さとも関係しており、マトリクス収着との区別は絶対的なものではないと考えられる。一方で、マトリクスへの核種の収着量と表面への収着量を区別せず、その和について表面積あたりの収着係数を定義して用いている例もある<sup>[174] [168]</sup>が、本研究ではこの方法は採らなかった。

室内実験はフィールドの条件を再現する上で様々な問題点があるものの、岩石割れ目系における長寿命放射性核種の挙動を検討する唯一の手段である。Grisak ら<sup>[47]</sup>、Vandergraaf ら<sup>[169]</sup>は、溶質の連続（ステップ）注入条件下で岩石割れ目系におけるトレーサー実験を行っている。Neretnieks ら<sup>[102]</sup>は、有限時間の間、持続的に溶質を割れ目に注入する条件下で岩石割れ目系におけるトレーサー実験を行い、割れ目間の channeling を観察した。一方 Failor ら<sup>[32]</sup>は、デルタ型の溶質注入条件下でトレーサー実験を行った。デル

デルタ型の溶質注入条件による破過曲線は、一般に連続注入条件の場合に比べて系の水理学的特性や収着特性をよく反映することが知られている<sup>[76]</sup>。また放射性トレーサーを用いる実験においてはデルタ型の溶質注入条件を採用することで、トレーサー量を節約することができるという利点もある。しかし、よく制御されたデルタ型溶質注入条件による実験は従来あまり行われていない。

本研究においては、人工的な割れ目のあるカナダの Lac du Bonnet 花崗岩について提供された<sup>[171]</sup>、高圧放射性核種移行実験装置 HPRM (High Pressure Radionuclide Migration Apparatus) を用いたデルタ型溶質注入条件下の<sup>137</sup>Cs およびトリチウム水 (HTO) のトレーサー実験結果について、3 - 1 節で導入した解を用いて解析を行い<sup>[42]</sup>、モデルの検証を行うものとする。

### 3.2.2 単一割れ目中の核種移行実験

Vandergraaf ら<sup>[171]</sup>は、カナダの Lac du Bonnet 岩体から採取された花崗岩試料を実験に用いており、この岩の組成については Walton ら<sup>[174]</sup>が報告している。この試料から直径  $2.54 \times 10^{-2}m$ 、長さ 0.06m で開口幅  $1.2 \times 10^{-3}m$  の人工の割れ目一つを含む岩石コア一個（以下「コア 1」と称する）、直径  $2.54 \times 10^{-2}m$ 、長さ 0.09m で開口幅  $2.0 \times 10^{-4}m$  の人工の割れ目を含む岩石コア三個（以下、「コア 2」、「コア 3」、「コア 4」と称する）が作成された。割れ目の開口幅はテフロン製のスペーサーで調節された。割れ目に流す液相水は、カナダ原子力公社 AECL (Atomic Energy of Canada Limited) が指定した標準花崗岩帯地下水組成<sup>[106]</sup>に従って調製したものを用了。液相水の組成を表 3.4 に示す。

表 3.4: 液相水組成

組成	$\times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$
Na <sup>+</sup>	8.3
K <sup>+</sup>	3.5
Mg <sup>2+</sup>	3.9
Ca <sup>2+</sup>	13.
Sr <sup>2+</sup>	
Fe	
Si	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	*1
Cl <sup>-</sup>	5.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.62
F <sup>-</sup>	0.19
pH	6.5±0.5

\*1 大気中の CO<sub>2</sub> と平衡状態にある

AECL において開発された高圧放射性核種移行実験装置 HPRM の装置の概要を図 3.9 に示す。人工地下水は、高圧液送ポンプによりステンレスチューブ中を流れて、20MPa 程度の周圧をかけた加圧容器中に保持された岩石コアに送られる。トレーサーの地下水流への注入は流路の途中に設けたインジェクションバルブから瞬間的に行われた。ここで用いたトレーサーは無担体の<sup>137</sup>Cs およびトリチウム水 (HTO) であった。コアからの流出液は<sup>137</sup>Cs の測定のため NaI(Tl) 検出器を通り、その後フラクションコレクターで分取されて液体シンチレーション検出器で HTO が測定された。HTO の測定に<sup>137</sup>Cs の及ぼす影響は、HTO と<sup>137</sup>Cs の計数率の比が 10 以上であれば無視できた。ここで、液送ポンプおよびインジェクションバルブは高速液体クロマトグラフィ用の製品を使っているため、流量および瞬間的な注入の制御については比較的高い信

頼性が期待できる。この装置についての詳細は、Drew ら<sup>[29]</sup>が報告している。

コア 1 に対しては、流量率を 3 通りに変えて 3 通りのトレーサー実験が行われた。流量を変えた次の実験の前に、流路中に残留している可能性のあるトレーサーを除去するため、地下水を流して洗浄が行われた。また、コア 2、3、4 について、それぞれ異なる流量率で実験が行われた。実験条件は、フィッティングで求めたパラメータとあわせて後出の表 3.5 に示す。

### 3.2.3 モデル式

#### 3.2.3.1 非線形収着

Skagius ら<sup>[143]</sup>は Finnsjon および Stripa の花崗岩へのセシウムの収着について非線形な収着等温式を報告している。Lac du Bonnet の花崗岩についてもセシウム濃度 1ppm から 1000ppm の範囲でバッチ実験を行った結果、非線形収着現象が観察された<sup>[170]</sup>。Lac du Bonnet 花崗岩における Freundlich 型のセシウムの収着等温式は

$$Q = 0.982c^{0.5627} \quad (3.74)$$

で、 $\log_{10}Q$  と  $\log_{10}c$  の間の相関係数は 0.9995 であった。

非線形な収着等温式を用いた場合の溶質輸送の数学モデルは、通常解析的に解けないため、考慮の対象とした濃度領域について線形化した収着モデルがよく用いられる<sup>[15]</sup>。van Genuchten ら<sup>[167]</sup>は数値解法によって非線形な収着等温式を用いた溶質の土壤中輸送モデルを解いて、線形収着等温式と比較し、両者の間に大きな差がないことを報告している。線形化の方法として、例えば Rao<sup>[119]</sup>

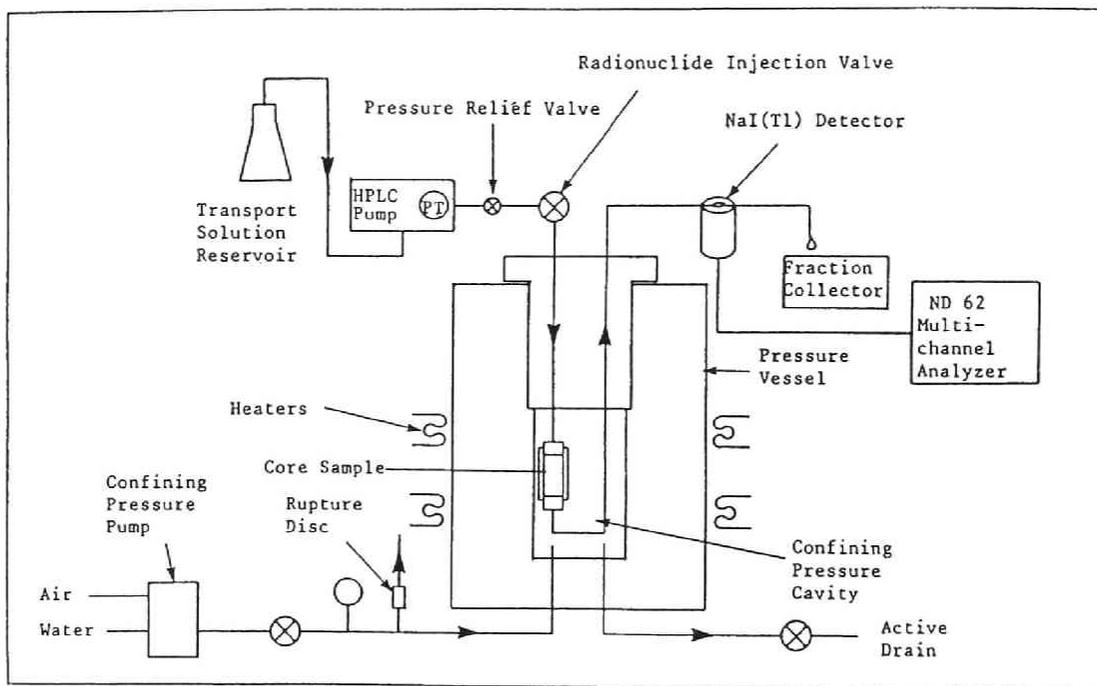


図 3.9: HPRM の装置概要 [29]

は次のような式を提案している。

$$K_{dl} = K_f c_{rep}^{k-1} \quad (3.75)$$

ここに、 $K_{dl}$ は線形化した収着係数、 $c_{rep}$ は関係する濃度領域の代表的な濃度、 $K_f$ および $k$ は Freundlich 型の収着等温式の係数および次数である。一方 van Genuchten ら<sup>[167]</sup>は収着等温式を関係する濃度区間にわたって積分することによって、 $K_{dl}$ を次のように求めた。

$$K_{dl} = \int_{c_{min}}^{c_{max}} K_f c^n dc / \left( \int_{c_{min}}^{c_{max}} c dc \right) \quad (3.76)$$

ここに、 $c_{min}$ 、 $c_{max}$ は関係する濃度領域の最小値および最大値であり、van Genuchten ら<sup>[167]</sup>は $c_{min} = 0$ としている。本研究では、セシウムについては非線形な吸着等温式を以上のように線形化して考えることとし、以後、放射性セシウムについての $K'_d$ は、線形化した岩石マトリクス収着係数に対応するものとする。

なお、 $c_{min} = 0$ として式 3.76 による線形化の方法を採用すれば、式 3.74に示した Lac du Bonnet 花崗岩のバッチ実験による収着係数は、次のように線形化される。

$$K_{dl} = 1.2568 c_{max}^{-0.4373} \quad (3.77)$$

### 3.2.3.2 フィッティングのためのモデル式と解

モデル式としては、3-1節で導入した単一割れ目系におけるモデル式 3.8、3.10を用いた。初期境界条件としては、flux 注入条件に相当する 3.23 ~ 3.29の式を用いた。解は破過濃度に対応する flux 濃度の形で、次のように求められる。

$$c_{iff} = \frac{M}{nA'u\pi} \int_0^{Dt/4R_a} \frac{Gz}{8(T_a^3\gamma)^{1/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{16\gamma} - \frac{u^2\gamma}{D^2} - \frac{(G\gamma)^2}{4T_a} + \frac{uz}{2D}\right) d\gamma \quad (3.78)$$

また、このときのマトリクス内濃度は次の通りである。

$$c'_{ifr} = \frac{M}{nA'D\pi} \int_0^\infty \int_0^{Dt/(4R_a)} \frac{[G\gamma + (R'/D_p)^{1/2}(x-b)](z+\eta)}{8(T_a^3\gamma)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(z+\eta)^2}{16\gamma} - \frac{u^2\gamma}{D^2} - \frac{[G\gamma + (R'/D_p)^{1/2}(x-b)]^2}{4T_a} + \frac{u(z-\eta)}{2D}\right) d\gamma d\eta \quad (3.79)$$

なお上式で、

$$G = 4\theta_p(D_p R')^{1/2}/(Db) \quad (3.80)$$

$$T_a = t - 4R_a\gamma/D \quad (3.81)$$

である。この節では高収着性の核種として知られる無担体の放射性セシウムを扱うので次のように仮定できる。

$$R' = 1 + \rho_{local}K'_d/\theta_p \simeq \rho_{local}K'_d/\theta_p \quad (3.82)$$

上式から式 3.80 の  $G$  は次のようになる。

$$G \simeq \frac{4(D_p\theta_p K'_d \rho_{local})^{1/2}}{Db} \quad (3.83)$$

従って、高収着性のトレーサーについては、破過濃度  $c_f$  は  $u$ 、 $K_a$ 、 $D$  の他にパラメータの積  $D_p K'_d \theta_p$  で表されることになる。この場合、 $D_p$ 、 $K'_d$ 、 $\theta_p$  とともに未知であっても、それらの積  $D_p K'_d \theta_p$  についてフィッティングすればよいので、未知パラメータの数を実質的に少なくすることができる。

### 3.2.3.3 破過曲線の特性とマトリクス内溶質分布

実験で得られた破過曲線を理論破過曲線によりフィッティングするに際しては、各種のパラメータ値の変化に対する理論破過曲線の応答を知る必要がある。Maloszewski ら<sup>[86]</sup>および著者ら<sup>[37]</sup>は、割れ目内分散能 $\alpha$ 、割れ目表面収着係数  $K_a$ 、マトリクス収着係数  $K'_d$  の変化に対するデルタ型溶質注入条件下の破過曲線の形状の変化を検討しており、また 3-1 節においても検討を行った。すなわち  $\alpha$  が大きいほど、破過曲線のピークの出現位置は左に寄り（早くなり）、全体の形状は非対称で tailing が長くなる。 $K_a$  の大きいほど、ピークの出現位置は右により（遅くなり）、ピーク高さは低くなり、より広がった形の曲線が得られる。この時マトリクス収着係数  $K'_d$  が大きければ、 $K_a$  の大きいほど曲線は tailing が目立つようになる。割れ目内流速を小さくすると、破過曲線のピーク位置は変化しないが、 $K'_d$  値が大きいと tailing が生じる。 $K'_d$  の大きいほど破過曲線の全体の形状は非対称で tailing が長くなるが、ピークの位置の移動はほとんど認められない。

本研究で解析対象とした実験系では、割れ目内の流速を数通りに変化させた場合について破過曲線が得られている（表 3.5）。同程度に変化させた流速条件下の理論破過曲線を、 $K'_d$  の大きい場合（ $K'_d = 2.0[m^3/kg]$ ）と小さい場合（ $K'_d = 0.0[m^3/kg]$ ）について計算した結果を図 3.10 と図 3.11 に示す。 $K'_d$  の大きい図 3.10 では流速の小さいほど tailing 現象が著しくなるが、 $K'_d = 0.0$  の図 3.11 では流速を変えてもほとんど同一の曲線が得られている。このことから、本実験系での流速の変化は、セシウムのような高収着性のトレーサーの破過曲線については大きな違いをもたらすが、HTO のよう

な非収着性のトレーサーについてはほとんど同じ破過曲線となることが明らかである。なお、マトリクス拡散係数  $D_p$  は、 $K'_d = 2.0$  の図 3.10 の場合はセシウムについて報告された文献値  $5.0 \times 10^{-11} [m^2/s]$  <sup>[142]</sup>、図 3.11 の場合は、HTO についての文献値  $5.0 \times 10^{-12} [m^2/s]$  を採用した。また、 $K'_d = 0$  の場合の図 3.11 では、これより 2 桁高い  $D_p$  を適用しても、結果は同じであった。このことから、ここで解析する実験系においては、非収着性のトレーサーの破過曲線に対するマトリクス効果は無視できる程度であると推定される。

図 3.12、3.13、3.14 に、本実験系で用いられたのと同じの流速条件を考え、割れ目の形状は実験で用いたコア 1 と同一とし、長さ  $L$  の割れ目内に溶質を注入した場合の溶質の平均滞留時間  $t = L/(u/R_a)$  後のマトリクス内の溶質分布を示す。ここでは、 $K'_d = 2.0 [m^3/kg]$  の高収着性の溶質を考え、相異なる  $K_a$  と流速について式 3.79 を用いて計算を行った。図 3.12 は、後の図 3.10 中の最もピーク高さの高い理論破過曲線および図 3.10 の最もピーク高さの低い理論破過曲線と、それぞれ同一の条件下で計算したものである。本実験系で用いられた最も大きい流速  $1.64 \times 10^{-4} [m/s]$  の下では、図 3.12 に見るように溶質のマトリクスへの拡散は割れ目表面から  $3.0 \times 10^{-5} m$  以内にとどまっているが、最も低い流速  $6.1 \times 10^{-6} [m/s]$  では、図 3.13 に見るように  $5.0 \times 10^{-5} m$  以上の深さに拡散している。流速  $1.64 \times 10^{-4} [m/s]$  として  $K_a$  を大きくして計算した図 3.14 でも図 3.12 と比べて溶質のマトリクスへの拡散が深い。いずれの場合も、地下水流速の減少や  $K_a$  の増大により溶質の滞留時間が長くなったことの影響と考えられる。従って図 3.10 にも見られた流速が小さいほど破過曲線の tailing が顕著になる現象は、流速の減少とともにマトリクスへの溶質の拡散深さが深くなるためであることが確認できた。

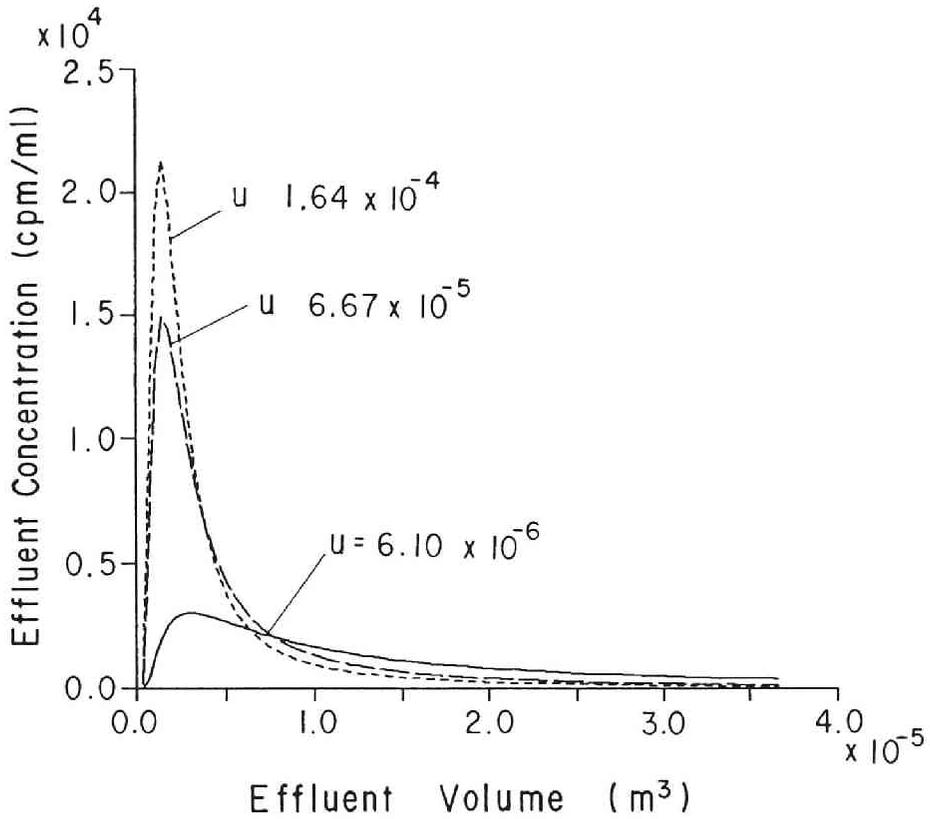


図 3.10: 異なる割れ目内流速条件下での破過曲線の感度解析 (1)  
 流出地点  $L = 6 \times 10^{-2}[m]$ 、 $\alpha = 0.8 \times 10^{-2}[m]$ 、 $K'_d = 2.0[m^3/kg]$ 、 $D_p = 5.0 \times 10^{-11}[m^2/s]$ 、  
 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ 、 $K_a = 0$ 、 $M = 60720[cpm]$

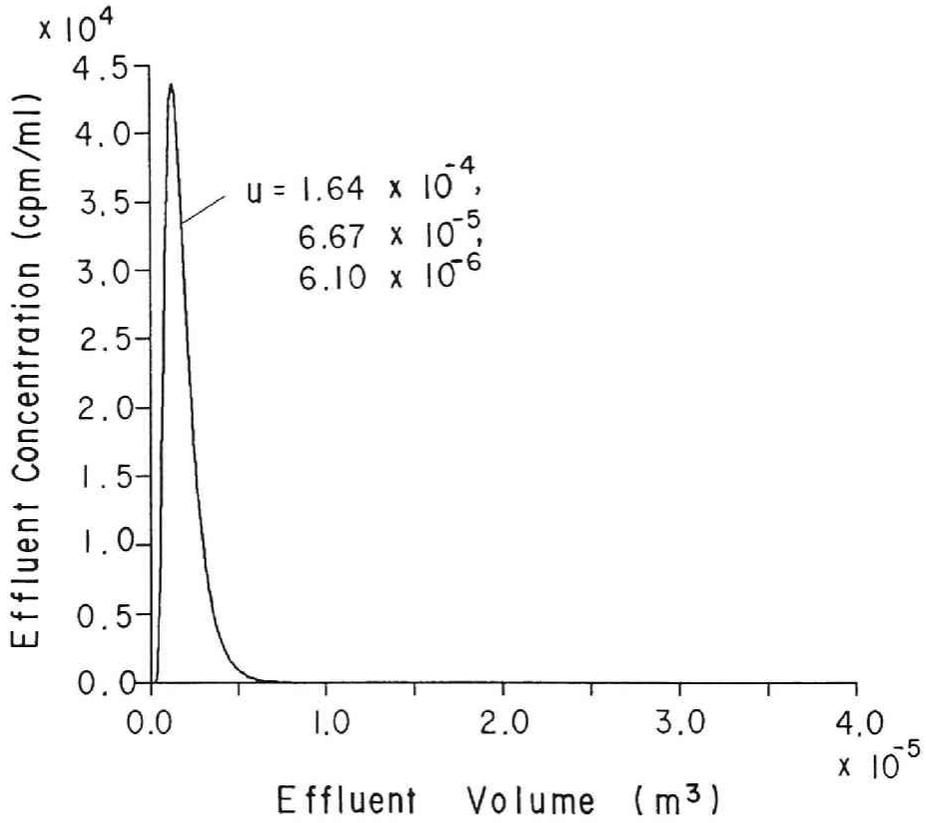


図 3.11: 異なる割れ目内流速条件下での破過曲線の感度解析 (2)  
 流出地点  $L = 6 \times 10^{-2}[m]$ 、 $\alpha = 0.8 \times 10^{-2}[m]$ 、 $K'_d = 0.0[m^3/kg]$ 、 $D_p = 5.0 \times 10^{-12}[m^2/s]$ 、  
 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ 、 $K_a = 0$ 、 $M = 60720[cpm]$

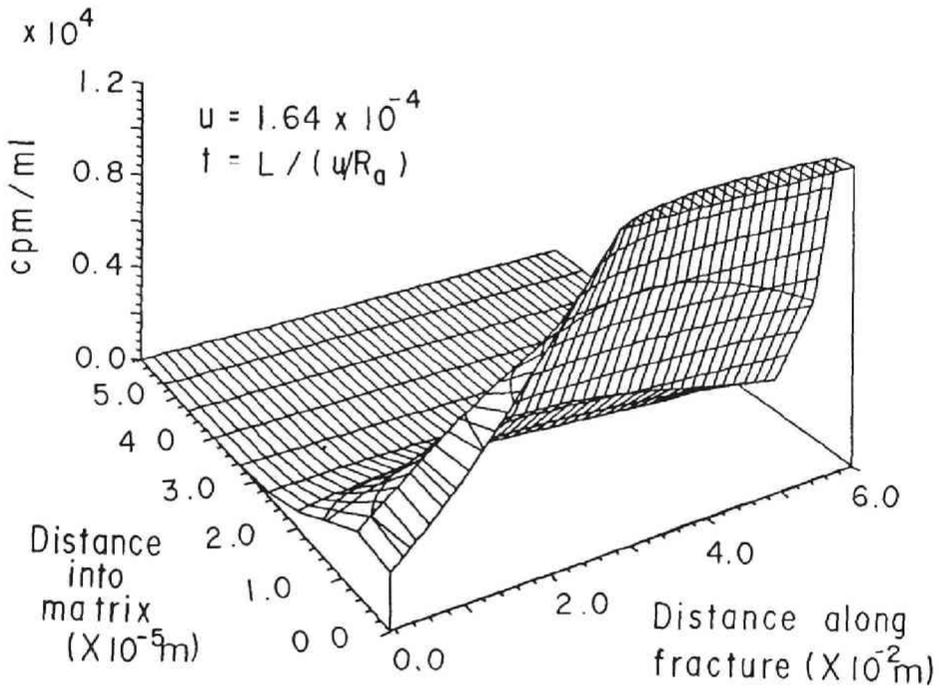


図 3.12: 岩マトリクス内の溶質分布の感度解析 (1)

時刻  $t = L/(u/R_d)$ 、 $\alpha = 0.8 \times 10^{-2}[m]$ 、 $K'_d = 2.0[m^3/kg]$ 、 $D_p = 5.0 \times 10^{-11}[m^2/s]$ 、 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ 、 $u = 1.64 \times 10^{-4}[m/s]$ 、 $K_a = 0.0[m]$ 、 $M = 60720[cpm]$

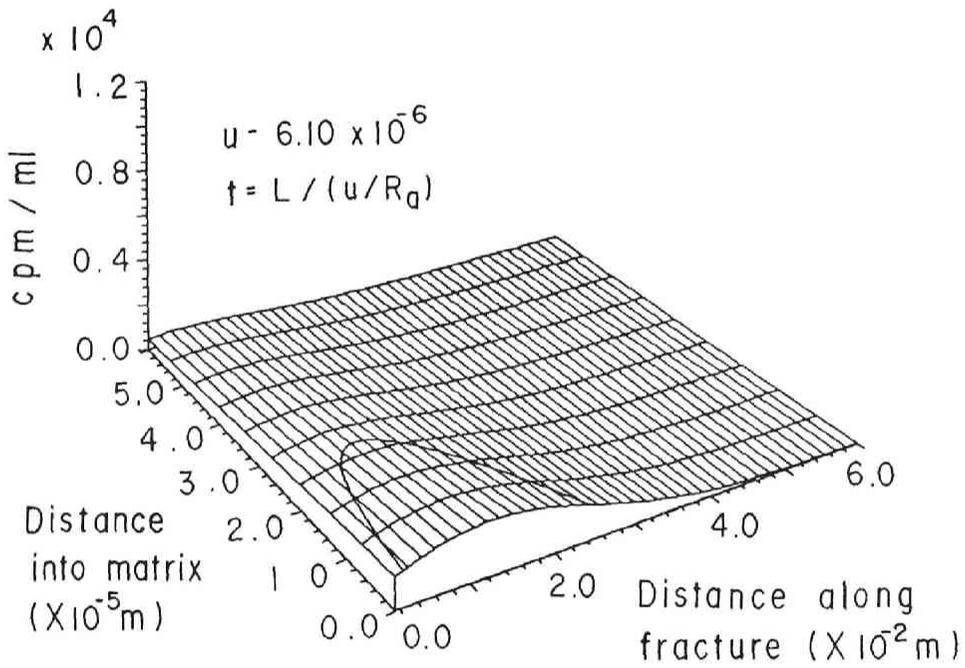


図 3.13: 岩マトリクス内の溶質分布の感度解析 (2)  
 時刻  $t = L/(u/R_a)$ 、 $\alpha = 0.8 \times 10^{-2}[m]$ 、 $K'_d = 2.0[m^3/kg]$ 、 $D_p = 5.0 \times 10^{-11}[m^2/s]$ 、  
 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ 、 $u = 6.1 \times 10^{-6}[m/s]$ 、 $K_a = 0.0[m]$ 、 $M = 60720[cpm]$

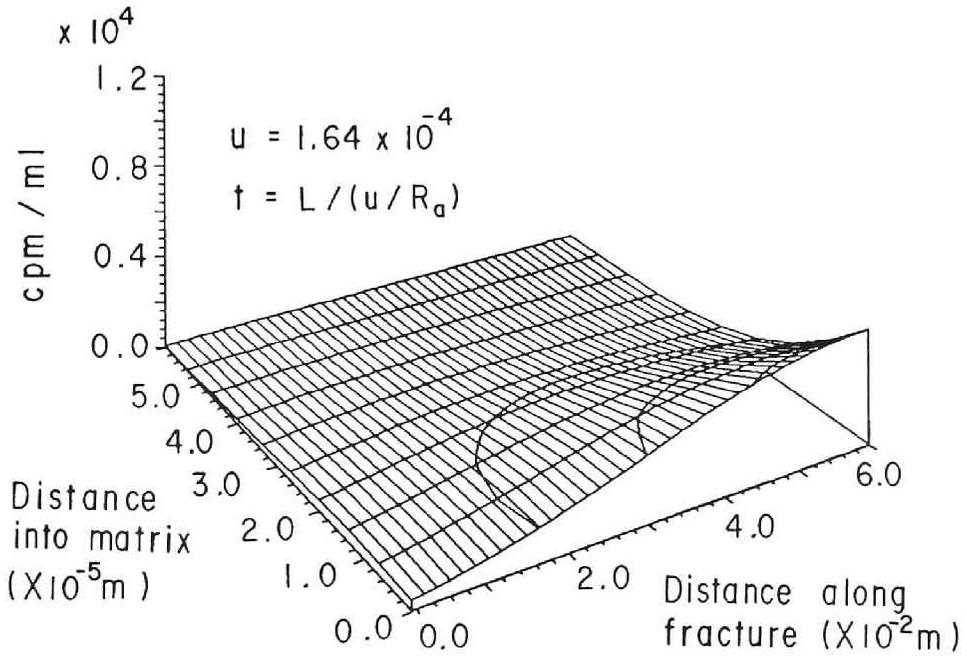


図 3.14: 岩マトリクス内の溶質分布の感度解析 (3)

時刻  $t = L / (u / R_a)$ 、 $\alpha = 0.8 \times 10^{-2} [m]$ 、 $K'_d = 2.0 [m^3/kg]$ 、 $D_p = 5.0 \times 10^{-11} [m^2/s]$ 、  
 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ 、 $u = 1.64 \times 10^{-4} [m/s]$ 、 $K_a = 0.3 \times 10^{-2} [m]$ 、 $M = 60720 [cpm]$

## 3.2.3.4 フィッティング方法

Lac du Bonnet 花崗岩の間隙率については、Noronha<sup>[107]</sup>らが Melynk<sup>[96]</sup>の間隙率測定結果を荷重平均して求めた  $2.0 \times 10^{-3}$  という値を計算に用いることを薦めており、本研究でもこの値を採用した。

コア1を用いた実験では流速  $1.64 \times 10^{-4} [m/s]$  の場合について、HTO と  $^{137}Cs$  の両方の破過濃度のデータが得られており、HTO のデータから流れ方向の分散能と系の死水部容積  $V_0$  を推定した。ここで言う  $V_0$  には、割れ目やチューブ、カラム接続部の容積等が含まれる。コア1の割れ目の容積は  $1.92 \times 10^{-6} [m^3]$  であるので  $V_0$  は少なくとも  $1.92 \times 10^{-6} [m^3]$  以上になるはずである。 $^{137}Cs$  の破過曲線については、分散能  $\alpha$  および  $V_0$  値は HTO のデータから求めたものを使い、 $K'_d D_p \theta_p$  と  $K_a$  をフィッティングにより推定した。

コア2、3、4の実験においては詳しい $^{137}Cs$ の破過濃度データが得られているが、HTOの破過濃度についてはピークの位置が確認されているのみであった。簡単のため、死水部容積は割れ目の容積と同じとした。この実験では $^{137}Cs$ の破過曲線は、コア1の場合と比べて著しい遅延を示しており、死水部容積値の設定の誤差はフィッティング結果に大きく影響しないと考えられる。流れ方向分散能 $\alpha$ については、実験装置・条件とも同一であるため、コア1の場合と同じとし、 $K'_d D_p \theta_p$ と $K_a$ をフィッティングにより推定した。実験データとフィッティングした理論破過曲線の差は次の式で計算した。

$$\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |C_k - E_k| \quad (3.84)$$

ここに  $C_k$ 、 $E_k$ 、および  $N$  はそれぞれ理論破過濃度、実験データ、

およびデータ数である。本研究ではフィッティングと誤差の計算を繰り返して試行錯誤方式で最も誤差の小さくなるパラメータを選んだ。注入されたトレーサー量は不明であったので、HTOについてはコア1における破過濃度データを数値積分して推定した。 $^{137}\text{Cs}$ については破過濃度が0になるまで測定が継続されなかったため、データを数値積分して注入トレーサー量を推定することはできなかった。そのため $^{137}\text{Cs}$ の実験データと理論破過曲線をピーク値について規準化し、幾何学的な形状を比べられるようにしてフィッティングを行い、フィッティング終了後に、理論モデルよりトレーサー量を計算した。Maloszewskiら<sup>[87]</sup>は、このような規準化により注入されたトレーサーの回収率に関する情報が失われることを指摘している。しかし、セシウムを特異吸着することが知られている粘土鉱物<sup>[157]</sup>と違い、ここで用いた花崗岩のように粘土鉱物をあまり含まない岩石については、2-2節でも示したように短期間の実験中にトレーサーの収支に影響を及ぼすようなセシウムの非可逆収着は考えにくい<sup>[174] [39]</sup>ため、規準化によって大きな問題は生じないと考えられる。

### 3.2.4 結果とその検討

#### 3.2.4.1 フィッティング結果

図 3.15 にコア 1 で得られた異なる流速下の $^{137}\text{Cs}$ の実験的破過曲線を、また図 3.16 にコア 2、3、4 において各々異なる流速を適用して得た $^{137}\text{Cs}$ の実験的破過曲線を示す。図 3.15 では HTO の破過曲線もあわせて示した。図 3.16 では HTO の破過曲線について詳しいデータが得られていなかったため、ピーク位置のみを示し

た。いずれの図においても流速が小さくなるほど実験的破過曲線の tailing は長くなり、図 3.10の理論破過曲線に見られるマトリクスへの拡散と収着に支配される系に特有な特性を示した。また、図 3.16に見るように、コア 2、3、4 においては、 $^{137}\text{Cs}$  のピークは HTO のピークに比べてかなり遅れて現れたが、図 3.15に示すコア 1 の破過曲線においては、 $^{137}\text{Cs}$  のピークと HTO のピークはほぼ同じ位置にあった。従って、コア 1 においては割れ目表面への収着係数  $K_a$  は無視できるほど小さく、コア 2、3、4 においては比較的大きいことが予測された。

フィッティングで求めたパラメータ値と実験条件や文献値で定まるパラメータ値、およびフィッティングの平均誤差を表 3.5に示す。

図 3.17に、長さ  $6 \times 10^{-2}[\text{m}]$  のコア 1 で流速  $1.64 \times 10^{-4}[\text{m}/\text{s}]$  の場合の HTO の破過曲線のフィッティング結果を示す。 $\alpha$  および  $V_0$  の推定値は  $8.0 \times 10^{-3}[\text{m}]$  と  $2.07 \times 10^{-6}[\text{m}^3]$  であった。この  $V_0$  の推定値は割れ目の容積  $1.92 \times 10^{-6}[\text{m}^3]$  より大きく、死水部容積の定義に合致している。これ以外の流速下のコア 1 の  $^{137}\text{Cs}$  の移行実験の fitting では、 $V_0$  および  $\alpha$  について、流速  $1.64 \times 10^{-4}[\text{m}/\text{s}]$  の場合について得られた値を用いることにした。

図 3.18、3.19、3.20に、長さ  $6 \times 10^{-2}[\text{m}]$  のコア 1 で流速  $1.64 \times 10^{-4}[\text{m}/\text{s}]$ 、 $4.50 \times 10^{-6}[\text{m}/\text{s}]$ 、 $2.33 \times 10^{-6}[\text{m}/\text{s}]$  の場合の  $^{137}\text{Cs}$  の破過曲線のフィッティング結果を示した。フィッティングの結果、表面収着係数  $K_a$  は 0 で、 $K'_d D_p \theta_p$  は、 $2.0 \times 10^{-13}$ 、 $2.5 \times 10^{-14}$ 、 $7.0 \times 10^{-14}[\text{m}^5/(\text{kg} \cdot \text{s})]$  であった。ここで、 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$  [107]、 $D_p$  にセシウムについての文献値の  $5.0 \times 10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$  [142] という値を用いるならば、 $K'_d$  は、それぞれ 2.0、0.25、0.7  $[\text{m}^3/\text{kg}]$  になる。各図には、この  $K'_d$  の  $\pm 10\%$  の値に関する破過曲線も示した。

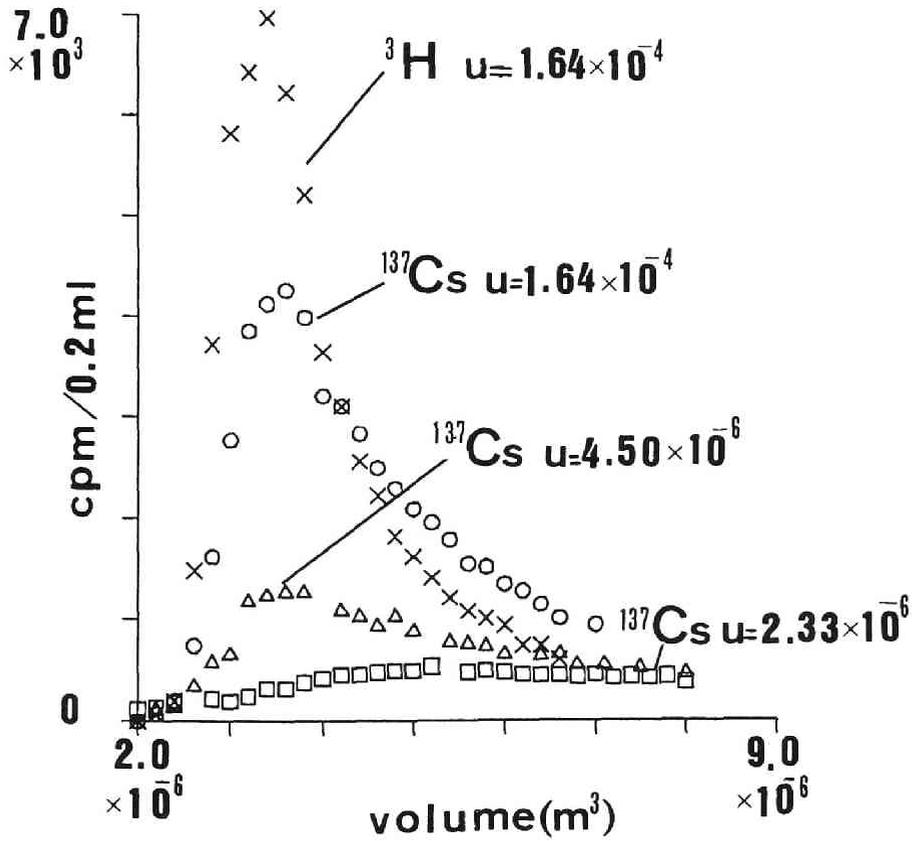


図 3.15: コア 1 における相異なる流速下の HTO および<sup>137</sup>Cs の破過曲線

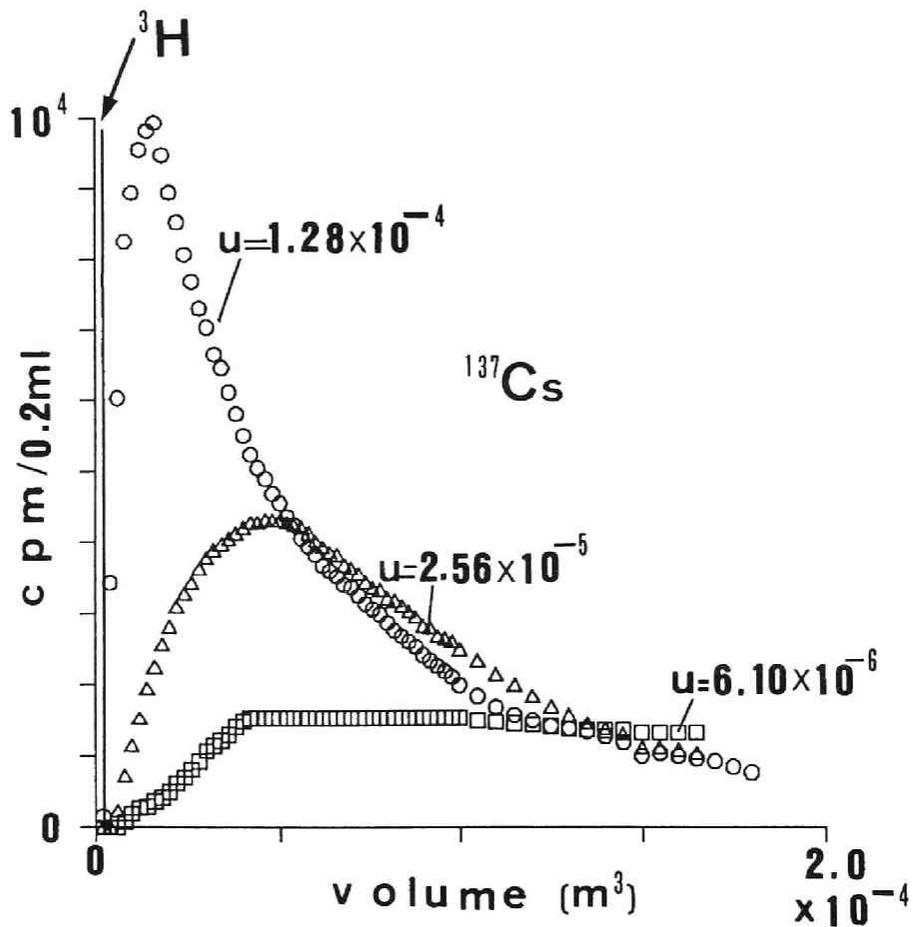


図 3.16: コア 2、3、4 における HTO および  $^{137}\text{Cs}$  の破過曲線

コア 2 の流速  $u = 1.28 \times 10^{-4} [\text{m/s}]$

コア 3 の流速  $u = 2.56 \times 10^{-5} [\text{m/s}]$

コア 4 の流速  $u = 6.10 \times 10^{-6} [\text{m/s}]$

表 3.5: パラメータ値と誤差

図	コア種類	核種	$u^{*1}$	$\alpha^{*2}$	$K'_d D_p \theta_p^{*2}$
図 3.17	コア 1	$^3\text{H}$	$1.64 \times 10^{-4}$	$0.8 \times 10^{-2}$	$K'_d = 0$
図 3.18	コア 1	$^{137}\text{Cs}$	$1.64 \times 10^{-4}$	$0.8 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-13}$
図 3.19	コア 1	$^{137}\text{Cs}$	$4.50 \times 10^{-6}$	$0.8 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-14}$
図 3.20	コア 1	$^{137}\text{Cs}$	$2.33 \times 10^{-6}$	$0.8 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-14}$
図 3.21	コア 2	$^{137}\text{Cs}$	$1.28 \times 10^{-4}$	$0.8 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-12}$
図 3.22	コア 3	$^{137}\text{Cs}$	$2.56 \times 10^{-5}$	$0.8 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-13}$
図 3.23	コア 4	$^{137}\text{Cs}$	$6.10 \times 10^{-6}$	$0.8 \times 10^{-2}$	$4.5 \times 10^{-13}$

図番号	$K'_a^{*2}$	誤差 [%] <sup>*3</sup>	M <sup>*4</sup> [cpm]	$V_0^{*2}$	$K'_d^{*5}$
図 3.17	0.0	4.2	60720	$2.07 \times 10^{-6}$	0.0
図 3.18	0.0	3.2	76863	$2.07 \times 10^{-6}$	2.0
図 3.19	0.0	6.1	45466	$2.07 \times 10^{-6}$	0.25
図 3.20	0.0	6.5	58476	$2.07 \times 10^{-6}$	0.7
図 3.21	$1.0 \times 10^{-3}$	1.7	1012991	$0.45 \times 10^{-6}$	10.0
図 3.22	$8.0 \times 10^{-3}$	6.9	856620	$0.45 \times 10^{-6}$	3.5
図 3.23	$2.0 \times 10^{-3}$	3.5	1136829	$0.45 \times 10^{-6}$	4.5

\*<sup>1</sup> 実験条件、\*<sup>2</sup> コア 1 で HTO のフィッティングで求めた分散能値をコア 2、3、4 にも適用した、\*<sup>3</sup> 平均誤差をピーク高さについて正規化した (%)、\*<sup>4</sup> 注入したトレーサーの総量、\*<sup>5</sup>  $D_p = 5.0 \times 10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}]$ 、 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$  として対応する  $K'_d$  値を求めた、単位は特に断らない限り m、kg、s の SI 単位系

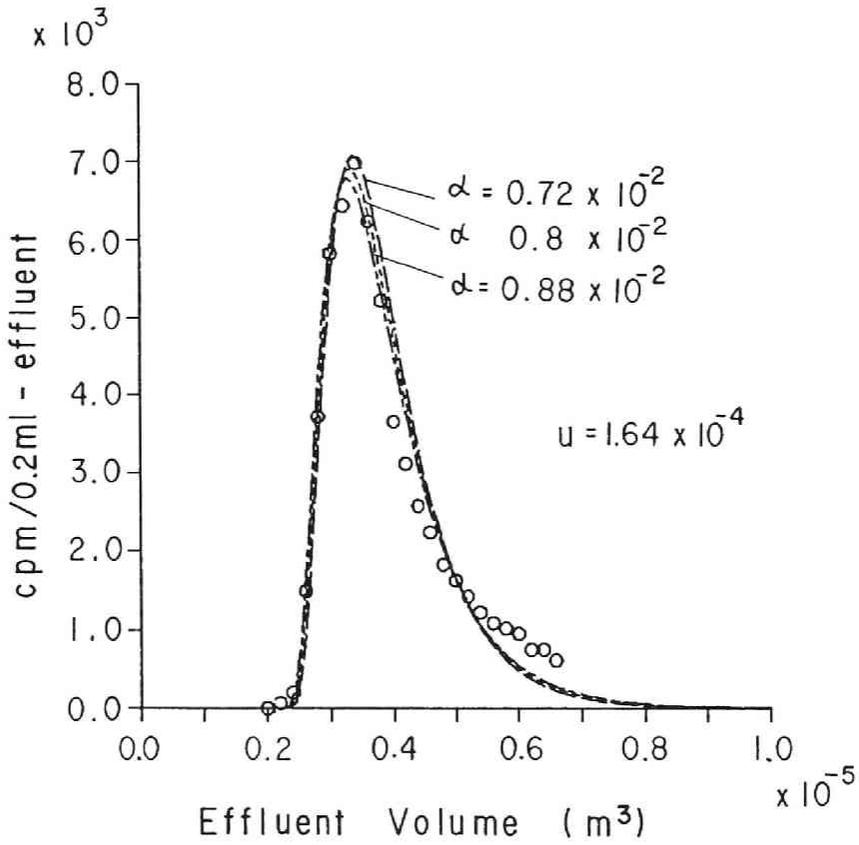


図 3.17: コア 1 における HTO の破過曲線のフィッティング

$u = 1.6 \times 10^{-4} [m/s]$ ,  $D_p = 5.0 \times 10^{-11} [m^2/s]$ ,  $V_0 = 2.07 \times 10^{-6} [m^3]$ ,  $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ ,  
 破線、点線 (最適)、鎖線について  $\alpha = 0.72 \times 10^{-2}$ ,  $0.8 \times 10^{-2}$ ,  $0.88 \times 10^{-2} [m]$

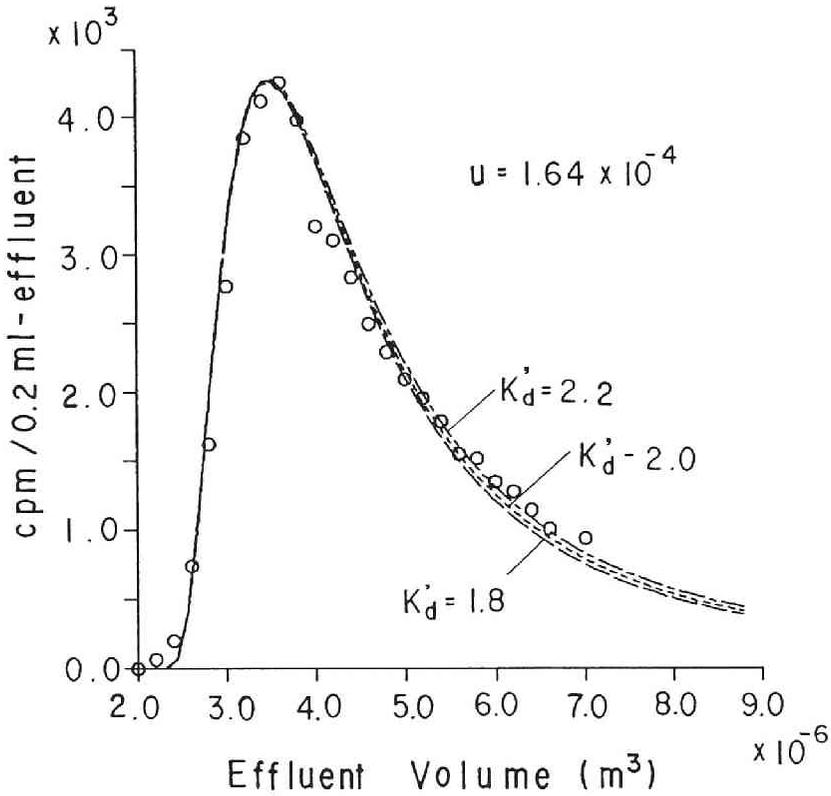


図 3.18: コア 1 における  $^{137}\text{Cs}$  の破過曲線のフィッティング (1)

$\alpha = 8.0 \times 10^{-3}[\text{m}]$ 、 $K_a = 0[\text{m}]$ 、 $D_p = 5.0 \times 10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$ 、 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ 、  
 $u = 1.64 \times 10^{-4}[\text{m}/\text{s}]$  破線、点線 (最適)、鎖線について  $K'_d = 1.8, 2.0, 2.2[\text{m}^3/\text{kg}]$   
 $(K'_d D_p \theta_p = 1.8 \times 10^{-13}, 2.0 \times 10^{-13}, 2.2 \times 10^{-13}[\text{m}^5/(\text{kg} \cdot \text{s})])$

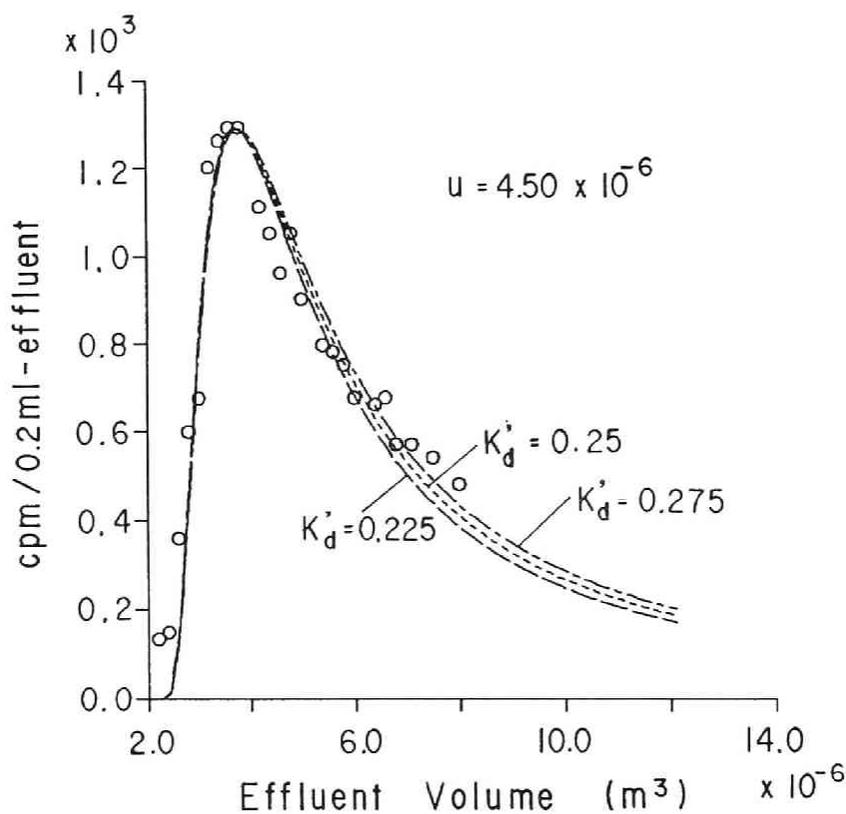


図 3.19: コア 1 における  $^{137}\text{Cs}$  の破過曲線のフィッティング (2)

$\alpha = 8.0 \times 10^{-3}[\text{m}]$ ,  $K_a = 0[\text{m}]$ ,  $D_p = 5.0 \times 10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$ ,  $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ ,  
 $u = 4.5 \times 10^{-6}[\text{m}/\text{s}]$ , 破線、点線 (最適)、鎖線について  $K_d' = 0.225, 0.25, 0.275[\text{m}^3/\text{kg}]$   
 ( $K_d' D_p \theta_p = 2.25 \times 10^{-14}, 2.5 \times 10^{-14}, 2.75 \times 10^{-14}[\text{m}^5/(\text{kg} \cdot \text{s})]$ )

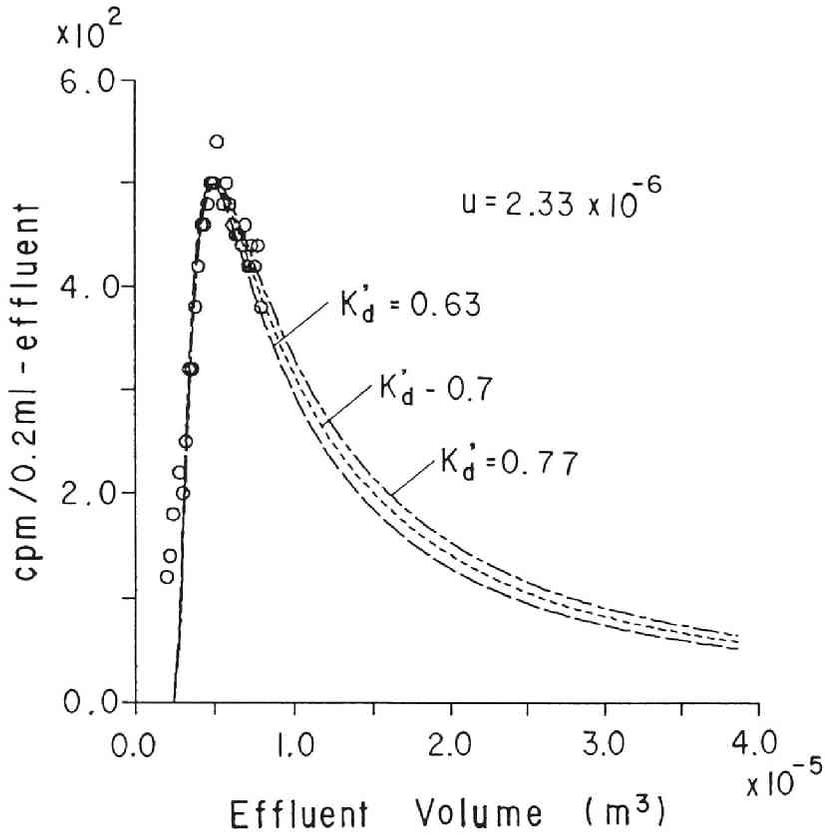


図 3.20: コア 1 における  $^{137}\text{Cs}$  の破過曲線のフィッティング (3)

$\alpha = 8.0 \times 10^{-3}[\text{m}]$ ,  $K_a = 0[\text{m}]$ ,  $D_p = 5.0 \times 10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$ ,  $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ ,  
 $u = 2.33 \times 10^{-6}[\text{m}/\text{s}]$ , 破線、点線 (最適)、鎖線について  $K'_d = 0.63, 0.70,$   
 $0.77[\text{m}^3/\text{kg}]$  ( $K'_d D_p \theta_p = 6.3 \times 10^{-14}, 7.0 \times 10^{-14}, 7.7 \times 10^{-14}[\text{m}^5/(\text{kg} \cdot \text{s})]$ )

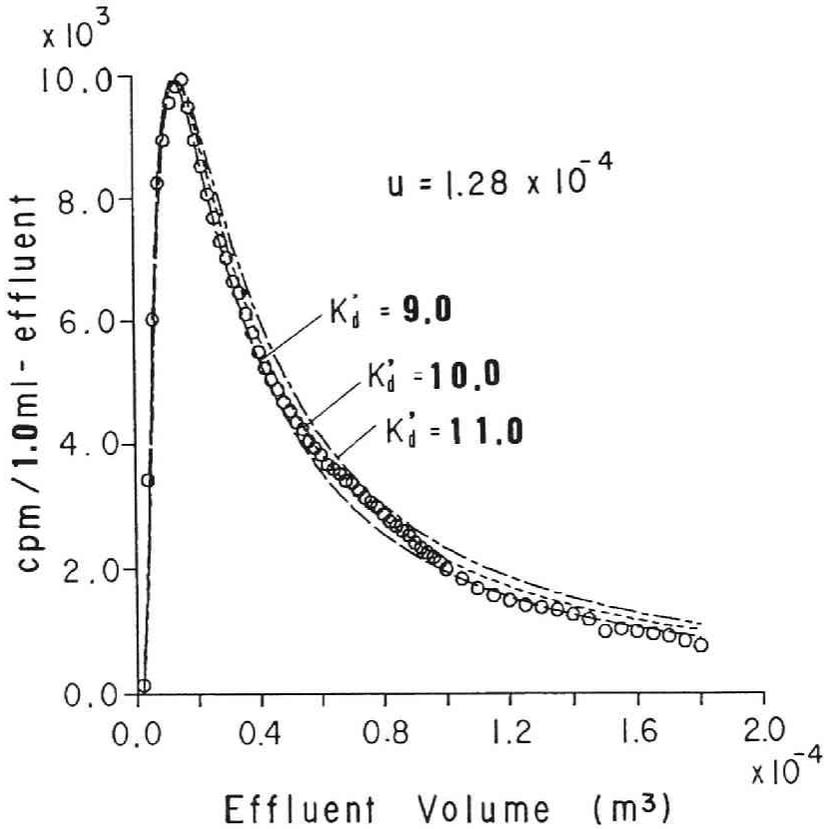


図 3.21: コア 2 における  $^{137}\text{Cs}$  の破過曲線のフィッティング

$\alpha = 8.0 \times 10^{-3}[\text{m}]$ ,  $D_p = 5.0 \times 10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$ ,  $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ ,  $u = 1.28 \times 10^{-4}[\text{m}/\text{s}]$ ,  
 $K_a = 1.0 \times 10^{-3}[\text{m}]$ , 破線、点線 (最適)、鎖線について  $K'_d = 9.0, 10.0, 11.0[\text{m}^3/\text{kg}]$   
 $(K'_d D_p \theta_p = 9.0 \times 10^{-13}, 1.0 \times 10^{-12}, 1.1 \times 10^{-12}[\text{m}^5/(\text{kg} \cdot \text{s})])$

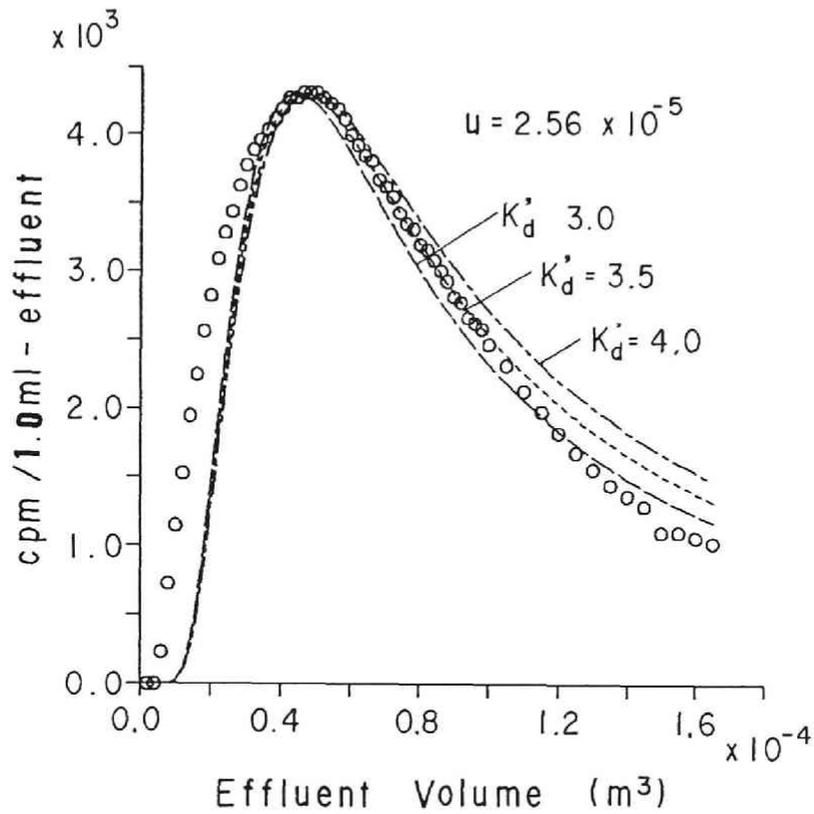


図 3.22: コア 3 における  $^{137}\text{Cs}$  の破過曲線のフィッティング

$\alpha = 8.0 \times 10^{-3}[\text{m}]$ ,  $D_p = 5.0 \times 10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$ ,  $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ ,  $u = 2.56 \times 10^{-5}[\text{m}/\text{s}]$ ,  
 $K_a = 8.0 \times 10^{-3}[\text{m}]$ , 破線、点線 (最適)、鎖線について  $K'_d = 3.0, 3.5, 4.0[\text{m}^3/\text{kg}]$   
 $(K'_d D_p \theta_p = 3.0 \times 10^{-13}, 3.5 \times 10^{-13}, 4.0 \times 10^{-13}[\text{m}^5/(\text{kg} \cdot \text{s})])$

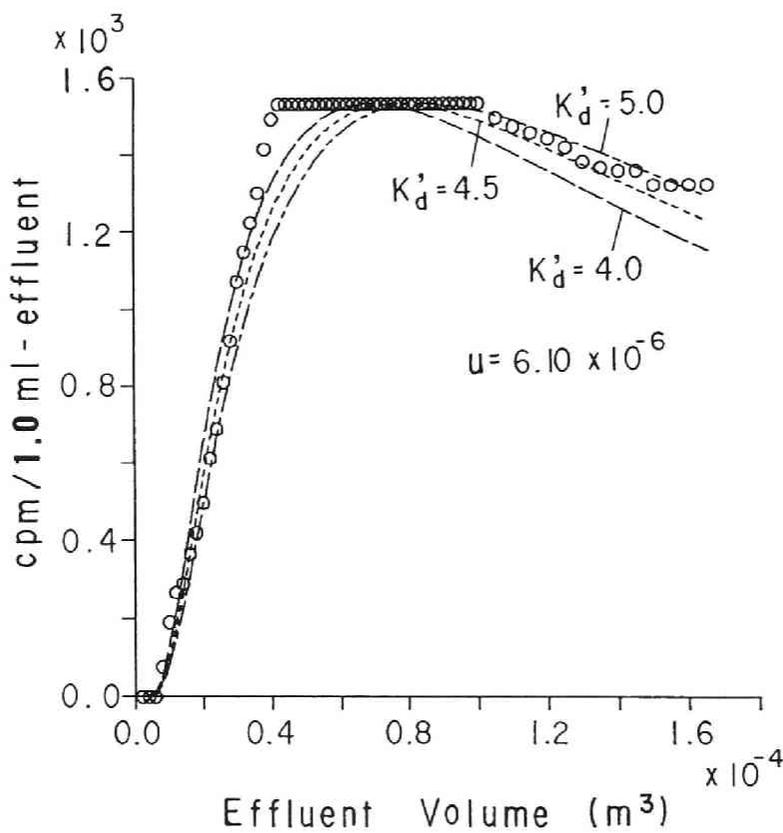


図 3.23: コア 4 における<sup>137</sup>Cs の破過曲線のフィッティング

$\alpha = 8.0 \times 10^{-3}[m]$ 、 $D_p = 5.0 \times 10^{-11}[m^2/s]$ 、 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$ 、 $u = 6.1 \times 10^{-6}[m/s]$ 、  
 $K_a = 2.0 \times 10^{-3}[m]$ 、破線、点線 (最適)、鎖線について  $K'_d = 4.0, 4.5, 5.0[m^3/kg]$   
 ( $K'_d D_p \theta_p = 4.0 \times 10^{-13}, 4.5 \times 10^{-13}, 5.0 \times 10^{-13}[m^5/(kg \cdot s)]$ )

図 3.21、3.22、3.23に、長さ  $9 \times 10^{-2}[m]$  のコア 2、3、4 で流速  $1.28 \times 10^{-4}[m/s]$ 、 $2.56 \times 10^{-5}[m/s]$ 、 $6.1 \times 10^{-6}[m/s]$  の場合の $^{137}\text{Cs}$  の破過曲線を示した。フィッティングの結果、表面収着係数  $K_a$  は、 $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $8.0 \times 10^{-3}$ 、 $2.0 \times 10^{-3}[m]$  であり、 $K'_d D_p \theta_p$  はそれぞれ  $1.0 \times 10^{-12}$ 、 $3.5 \times 10^{-13}$ 、 $4.5 \times 10^{-13}[m^5/(kg \cdot s)]$  である。ここで、 $\theta_p = 2.0 \times 10^{-3}$  [107]、 $D_p$  について文献値の  $5.0 \times 10^{-11}[m^2/s]$  [142] という値を用いるならば、 $K'_d$  は、それぞれ 10.0、3.5、4.5 [ $m^3/kg$ ] になる。各図には、この  $K'_d$  の  $\pm 10\%$  の値に関する破過曲線も示した。

#### 3.2.4.2 各コアの $K'_d D_p \theta_p$ 値およびバッチ実験結果の比較

表 3.5にも示した通り、コア 1、2、3、4 における  $K'_d D_p \theta_p$  の値は流速とコアにより数倍から 2 桁程度の変動が観察された。特にコア 1 の実験においては、同一のコアを使ったにもかかわらず  $K'_d D_p \theta_p$  値は流速によりかなり変動し、例えば流速  $1.64 \times 10^{-4}[m/s]$  の時の値は  $4.5 \times 10^{-6}[m/s]$ 、 $2.33 \times 10^{-6}[m/s]$  の時に比べて、1 桁高かった。

流速によってマトリクスへの核種の拡散距離が異なることは先にも論じた。岩石マトリクスには、微視的な不均質性が存在していると考えられ、拡散距離によってマトリクスの有する平均的な拡散収着特性が異なることが、 $K'_d D_p \theta_p$  値の変動の原因となっている可能性が高い。図 3.12、3.13、3.14に示した通り、ここで対象とした実験系での核種のマトリクスへの拡散距離は、数十  $\mu m$  前後であると考えられる。このスケールでは核種の拡散した領域にたまたま存在した鉱物の種類やその風化状態等で、 $K'_d D_p \theta_p$  値はかなり異なると考えられる。コア 2、3、4 においても同様に  $K'_d D_p \theta_p$  値は変動したが、これはコアによるマトリクスの特性の違いと流速

による核種の拡散領域の違いの両者の影響と考えられる。また、コア1に比べて、コア2、3、4は全般に高いマトリクスの核種拡散収着能を示した。

このようなミクロな岩石の不均質性の影響は、例えば Berry ら<sup>[10]</sup>の行なった岩石マトリクスに高圧下で溶液を流す実験方法では観察されないと推定され、割れ目系におけるトレーサー移行試験の特徴を反映するものと考えられる。

$D_p$ について文献値<sup>[142]</sup> ( $5.0 \times 10^{-11} [m^2/s]$ ) を用い、 $\theta_p$ について Noronha ら<sup>[107]</sup> の値 ( $2.0 \times 10^{-3}$ ) を用いた場合、コア1の  $K'_d$  値は流速により異なって 2.0、0.25、および  $0.7 [m^3/kg]$ 、コア2、3、4では 10.0、3.5、 $4.5 [m^3/kg]$  程度と推定された。Lac du Bonnet 花崗岩を用いたバッチ実験から得た線形化した収着係数の式 3.77 がコア1、2、3、4においてもあてはまるとするならば、フィッティングで得られた上記の  $K'_d$  値から  $c_{max}$  を算定することが可能である。すなわち、コア1は、最大濃度  $c_{max}$  が  $10^{-10} \sim 10^{-8} [kg-Cs/m^3]$  ( $0.3 \sim 30 [MBq/m^3]$ ) 程度、コア2、3、4は、最大濃度  $c_{max}$  が  $10^{-11} \sim 10^{-10} [kg-Cs/m^3]$  ( $0.003$  から  $0.03 [MBq/m^3]$ ) 程度である。

一方、ある時刻における  $c_{max}$  値は、フィッティングで算定したパラメータ値から岩石マトリクス内での濃度分布を式 3.79 により計算することでも得られる。例えば、溶質の割れ目内平均滞留時間  $t = L/(u/R)$  において計算を実行した結果、マトリクス内最大濃度はコア1で  $0.004 \times 10^6 \sim 0.03 \times 10^6 [cps/m^3]$ 、コア2、3、4で  $0.008 \times 10^6 \sim 0.04 \times 10^6 [cps/m^3]$  であった。この実験における NaI(Tl) 検出器の検出効率<sup>[179]</sup>は算定されていないが通常  $1 [Bq/cps]$  より小さいはずである。従って、マトリクス内最大濃度は、コア1で  $0.004 \sim 0.03 [MBq/m^3]$  以下、コア2、3、4で  $0.008 \sim 0.04 [MBq/m^3]$

以下である。この値を、収着係数の式 3.77 から直接求めた  $c_{max}$  値と比較すると、コア 2、3、4 では両者は比較的近い値をとるが、コア 1 では大きな差があった。従って、この岩石割れ目系で得られたマトリクス収着係数は、バッチ実験で得られた平衡収着係数と必ずしも一致しない。

### 3.2.4.3 $K_a$ 値の比較

$^{137}\text{Cs}$  についてのフィッティング結果から、 $K_a$  はコア 2、3、4 では有意な値をとったが、コア 1 では 0 であった。地下水流速は、コア 1 とコア 2、3、4 で大きく異なることから、コアによる岩石の特性の違いが  $K_a$  に関与していることが考えられる。

Neretnieks<sup>[101]</sup> および Rasmuson ら<sup>[125]</sup> は接触時間に依存する溶質のマトリクスへの浸透深さ  $\bar{\eta}$  を考えている。ここで溶質の滞留時間に比べて非常に短い時間内に溶質の浸透したマトリクスの平均深さを  $\bar{\eta}_i$  とし、溶質の浸透したマトリクスの局所的な収着係数を  $K_{dp}$  とする。  $\epsilon$  を無限小量、  $\eta_\epsilon$  は  $c/c_0 = \epsilon$  となる浸透深さとする、Rasmuson ら<sup>[126]</sup> によれば  $\bar{\eta}_i$  は、次の式

$$K_{dp}c_0\bar{\eta}_i = \int_0^{\eta_\epsilon} K_{dp}cd\eta \quad (3.85)$$

を満足しなければならないが、このような  $\bar{\eta}_i$  は近似的に

$$\bar{\eta}_i \simeq \eta_{0.5} \quad (3.86)$$

として求められる。この時のマトリクスへの収着量を、割れ目の単位面積当たりの収着量  $s$  に換算すると次のようになる。

$$s = \bar{\eta}_i \rho_{p-local} K_{dp} c \quad (3.87)$$

ここに  $\rho_{p-local}$  は割れ目表面近傍における嵩密度 [ $kg/m^3$ ] である。割れ目の表面収着係数  $K_a$  は通常次のように定義されるので、

$$s = K_a c \quad (3.88)$$

式 3.87 および 3.88 式から  $K_a$  は  $K_{dp}$  を用いて以下のように表される。

$$K_a = \bar{\eta}_i \rho_{p-local} K_{dp} \quad (3.89)$$

一方、Rasmuson ら<sup>[126]</sup>によれば、マトリクスと割れ目の界面が  $c_0$  に保たれているとき  $c/c_0 = h$  となる浸透深さ  $\eta_h$  は次の式を満たす。

$$h = \text{erfc}(\eta_h / (2(D_{p-local}t/R'_p)^{1/2})) \quad (3.90)$$

$$R'_p = 1 + \rho_{p-local} K_{dp} / \theta_{p-local} \quad (3.91)$$

従って、

$$\eta_h \simeq \eta_{0.5} = 2 \text{erfc}^{-1}(h) (D_{p-local}t/R'_p)^{1/2} \quad (3.92)$$

ここに  $R'_p$ 、 $D_{p-local}$  および  $\theta_{p-local}$  は割れ目表面近傍において定義された遅延定数、間隙内拡散係数 [ $m^2/s$ ] および局所間隙率、 $\text{erfc}^{-1}(h)$  は余誤差関数の逆関数である。ある時間長さ  $t_i$  が割れ目内の地下水滞留時間に比べて十分短くその時間内に溶質がマトリクスに瞬間収着するとする。時間  $t_i$  の間はマトリクス-割れ目界面の濃度が  $c_0$  に保たれていると仮定できるので、収着する時間を  $t_i$  とすると、 $t_i$  の間に溶質がマトリクスに浸透する距離は、式 3.92、3.86 から次のように求められる。

$$\bar{\eta}_i \simeq \eta_{0.5} = 2 \text{erfc}^{-1}(0.5) (D_{p-local}t_i/R'_p)^{1/2} \quad (3.93)$$

これを式 3.89 に代入すると、

$$K_a = 2\text{erfc}^{-1}(0.5)(D_{p\text{-local}}t_i/R'_p)^{1/2}\rho_{p\text{-local}}K_{dp} \quad (3.94)$$

ここに、 $\text{erfc}^{-1}(0.5) = 0.48$  である。 $t_i$ が地下水滞留時間に比例すると仮定すれば次のように表せる。

$$t_i = r_i/u \quad (3.95)$$

$$r_i \ll 1 \quad (3.96)$$

ただし  $r_i$ は比例係数である。 $R'_p \simeq \rho_{p\text{-local}}K_{dp}/\theta_{p\text{-local}}$  となるような高収着性の溶質を考え、式 3.94に式 3.95 を代入すると次のようになる。

$$K_a = 0.96\sqrt{r_i/u}\sqrt{\rho_{p\text{-local}}\theta_{p\text{-local}}D_{p\text{-local}}K_{dp}} \quad (3.97)$$

なお、 $K_{dp}$ が  $2.0[m^3/kg]$  程度で  $r_i = 0.01$ 、流速を本研究で対象とした範囲として試算すると、式 3.93の  $\bar{n}_i$ はせいぜい数  $\mu m$  程度であった。

上式によれば、 $K_a$ は  $K_{dp}$ 、地下水流速、割れ目表面近傍の間隙率、および拡散係数等の関数になり、表面近傍におけるマトリクス拡散収着能が大きければ  $K_a$ 値も大きくなる。実験データのフィッティングで得られた  $K_a$ の値は、用いた岩石コアによってかなり変動したが、この理論式から解釈すればこれはコアによって表面近傍の  $K_{dp}$ 、 $D_{p\text{-local}}$ 、および  $\theta_{p\text{-local}}$ の値が異なるためと考えられる。

フィッティングの結果得られた  $K_a$ 値は、コア 2、3、4の方がコア 1より大きかった。一方、マトリクスの拡散収着能もコア 2、3、4でコア 1に比べて大きかったが、割れ目表面のごく近傍の数  $\mu m$ でも同様の傾向があるとすれば、コア 2、3、4の方が  $K_a$ 値が大きいのは、理論式と一致する傾向である。

式 3.97 は、 $K_a$  値は割れ目表面近傍の微視的な状態により支配されることを示している。天然の割れ目においては、割れ目表面に風化鉱物が存在する場合は報告されており<sup>[3] [153][156]</sup>、これらの物質のうち例えば粘土鉱物等は高収着性であることが知られている<sup>[49][157] [183]</sup>。これらの鉱物が核種の拡散収着過程におよぼす影響については、バッチ実験や拡散実験による研究が既に行われている<sup>[3] [140] [159] [174]</sup> が、ここで誘導した理論式によれば、表面物質の存在は  $K_a$  値にも影響すると予測される。また、割れ目系によっては、割れ目表面から一定の深さの領域が、変成鉱物帯となっていることがあり<sup>[102] [169]</sup>、Neretnieks ら<sup>[102]</sup> が、変成鉱物帯における核種の拡散収着特性が他の鉱物帯と異なっている可能性を示唆しているが、このような鉱物帯の存在も  $K_a$  値に関係することが考えられる。 $K_a$  は、溶質の滞留時間および溶質の流出濃度を左右する重要なパラメータの一つであるので、 $K_a$  の基本的な性質については、さらに実験的・理論的検討が必要であると考えられる。

### 3.2.5 結論

人工の単一割れ目のある Lac du Bonnet 花崗岩において様々な流速条件下で HTO および無担体の  $^{137}\text{Cs}$  を瞬間的に注入して得られた破過曲線を、3-1 節で誘導した解析解を用いて解析した。 $^{137}\text{Cs}$  の破過曲線は、マトリクスへの拡散と収着に支配される系に特有の長い tailing を示しており、単一割れ目系の解析解でよくフィッティングできた。

高収着性のトレーサーの場合、岩マトリクスに関するパラメータの積  $K'_d D_p \theta_p$  が理論破過曲線を支配するので、パラメータフィッ

フィッティングによって岩マトリクス中の  $K'_d D_p \theta_p$  値を求めた。この値は、岩石試料と流速に依存してかなり変動した。これは、マトリクスへの核種の拡散距離は流速により変動し、かつ拡散距離内で岩石の拡散収着特性に不均質性があることの影響であると推定された。また、これらの値から  $D_p$  および  $\theta_p$  について文献値を用いて、 $K'_d$  を推定し、バッチ実験で得られた  $K'_d$  値と比較したところ、必ずしも一致しなかった。ただし、バッチ実験では Lac du Bonnet 花崗岩へのセシウムの収着は Freundlich 型等温吸着式に従うことが観察されたので、関係するセシウム濃度領域について線形化した収着係数値を比較に用いた。

フィッティングの結果、岩石マトリクスの拡散収着能の大きいコアで、表面収着係数  $K_a$  が大きい傾向が認められた。 $K_a$  と割れ目表面近傍のマトリクス収着係数  $K_{dp}$ 、拡散係数  $D_{p-local}$ 、マトリクス間隙率  $\theta_{p-local}$ 、割れ目内流速  $u$  の関係を理論的に誘導したところ、理論的にも割れ目表面のごく近傍の岩マトリクスの放射性核種の拡散収着能の大きい方が、表面収着係数が大きいことがわかった。



## 第4章

# 岩石－地下水系における核種移行モデルの評価

### 4.1 一次反応動力学モデルの選択と適用可能性の検討

#### 4.1.1 従来の研究と本研究の目的

岩石－地下水系における溶質移行は、割れ目に代表される流動水領域における地下水流動による移行と、岩マトリックス中の微小割れ目・間隙等の不動水領域における拡散が同時に進行する、流動水－不動水系に特有なモデルを使って表される。この流動水－不動水系の概念は、化学工学の分野で古くから適用されており<sup>[27]</sup>、環境科学の分野では、まず土壤に適用された<sup>[12][24]</sup>。一方、岩盤割れ目系における浸透流の研究において、流動水－不動水系と類似の概念が、二重間隙率モデルとして用いられてきた<sup>[6]</sup>。2－2節で、筆者はバッチ実験系において、岩石への拡散律速の収着過程が経験的に一次反応動力学型の2-サイト動力学モデルで表せ

ることを報告した<sup>[38]</sup>。不動水領域への拡散輸送過程は、厳密には Fick の拡散則を用いてモデル化されるが<sup>[27] [114] [122] [124]</sup>、形式的に 2-サイト動力学モデルや二領域物質移行モデル等の一次反応動力学モデル（以下、FO モデル）を用いて表す方法<sup>[24] [166]</sup>や、流れ方向分散係数に対する修正項として導入する方法<sup>[111] [113] [144]</sup>も用いられている。FO モデルは Fick 型拡散モデルと比べて数学的に簡単であり、化学反応動力学とのアナロジーにおいて直観的に理解しやすいという特性を持つ。また、不均質な天然の系における核種移行の数値シミュレーションへの組み込みも Fick 型モデルに比べて容易である等、その応用範囲は広いことが期待される。ここでは、3 章でも適用した Fick 則による厳密なモデル化に対置する方法として、FO モデルによる簡易的なモデル化について検討する。

FO モデルにより、不動水領域における拡散過程を表す手法は、従来反応速度定数が経験的にしか定まらないという欠点があった。Rao ら<sup>[121]</sup>は、Fick 型モデルを用いた場合の解を FO モデルの式に代入して時間依存性の拡散等価反応定数を導出し、その値が土壌を用いたカラム実験のフィッティングから得た値とよく一致していることを報告している。Parker ら<sup>[111]</sup>は、球形の土壌団粒から成る多孔質媒体について、不動水領域の溶質の拡散輸送に Fick 型モデルを用いた場合と FO モデルを用いた場合の移流分散方程式の解析解のモーメントについて比較を行った。その結果、球形粒子への Fick 型拡散を FO モデルで近似するための拡散等価速度定数および近似の精度が理論的に導出されている。球形固相についての Parker ら<sup>[111]</sup>の拡散等価速度定数は、本研究の 2 章 2 節において、フィッティングにより得られたバッチ実験系における収着速度パラメータの特性をよく説明することが確認されている。

一方、van Genuchten<sup>[164]</sup>らは、二つのモデルの間で、不動水領域の溶質濃度の Laplace 変換形を比較して、Parker らと同様の結果を得た。van Genuchten<sup>[164]</sup>らはまた、平行割れ目系、中空円筒形の固相、円筒形の固相についても同様な手法を適用して、等価な一次反応速度定数を算定した。

上記の研究を比較すると、Rao ら<sup>[121]</sup>の方法による場合、反応速度定数が速度依存性であり、これを用いた FO モデルの式では多くの場合解析的な解が求められないという不便さがある。一方、van Genuchten ら<sup>[164]</sup>の方法では、Fick 型モデルで表される過程を FO モデルで近似することの限界や精度に関する指標が得られない。そこで、本研究では Parker<sup>[111]</sup>らの手法を適用して、流動水－不動水系の模式化として従来考えられてきた平行割れ目系、中空円筒形の固相、円筒形の固相について拡散等価速度定数ならびに FO モデルによる近似精度の指標量を新たに算出する。さらに、平行割れ目系に関する拡散等価速度定数を、岩盤割れ目系に適用する可能性について検討する。

## 4.1.2 一次反応動力学モデル

### 4.1.2.1 モデル式

van Genuchten ら<sup>[164]</sup>の考えた流動水－不動水系の例を図 4.1、4.2、4.3、4.4に示す。Sudicky ら<sup>[151]</sup>は、図 4.1の系を岩石割れ目系としてモデル化し、溶質輸送を解析している。それ以外の系は、土壌団粒－マクロ間隙系のモデル化とみなすことができ、これらの系における溶質輸送について各種の解析が行われている<sup>[114] [162] [163] [111]</sup>。

各流動水－不動水領域における物質輸送は流動水領域における

移流分散方程式と不動水領域における拡散方程式の組合せで表せる。不動水領域における溶質輸送を Fick 則でモデル化した場合の流動水領域における移流分散方程式は、図 4.1、4.2、4.3、4.4の系について共通的に次のようになる。

$$\beta R \frac{\partial c_m}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial c_{im}}{\partial T} = \frac{1}{P_m} \frac{\partial^2 c_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial c_m}{\partial Z} \quad (4.1)$$

ただしここでは、相異なる幾何学的特性の系について統一的なパラメータを設定するため、次のような無次元化を行っている。

$$T = \theta_m v_m t / (\theta L) \quad (4.2)$$

$$Z = z / L \quad (4.3)$$

$$\xi = r / a_{s,p,c,l} \quad (4.4)$$

無次元パラメータについては、基本的に van Genuchten<sup>[163]</sup>と同様な表記法を採用した（各記号の説明については記号表を参照）。また、不動水領域の Fick 型拡散方程式を、各流動水-不動水系について表 4.1にまとめた。なお、4.1式および表 4.1中の式は flux 濃度、resident fluid 濃度のいずれについても成立する。ただし、一組の式中の濃度  $c_m$ 、 $c_{im}$ 、 $c_a$ は、全て resident fluid 濃度であるか、もしくは全て flux 濃度であるかのいずれかでなければならない。

このような無次元化操作に際して流動水-不動水系の幾何学的特性は、パラメータ  $\theta$ 、 $\theta_m$  に集約される。表 4.2に、図 4.1、4.2、4.3、4.4 の各々の  $\theta_m$ 、 $\theta_{im}$ 、 $\theta$  を固相の形状に関する諸パラメータで示したものを示した。なお、 $\theta_m$ 、 $\theta_{im}$ 、 $\theta$  間の関係は次の通りである。

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \quad (4.5)$$

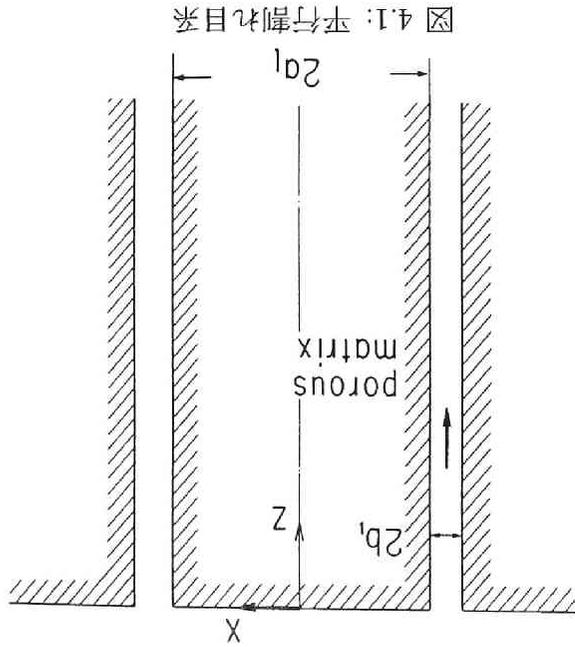


図 4.1: 平行割れ目系

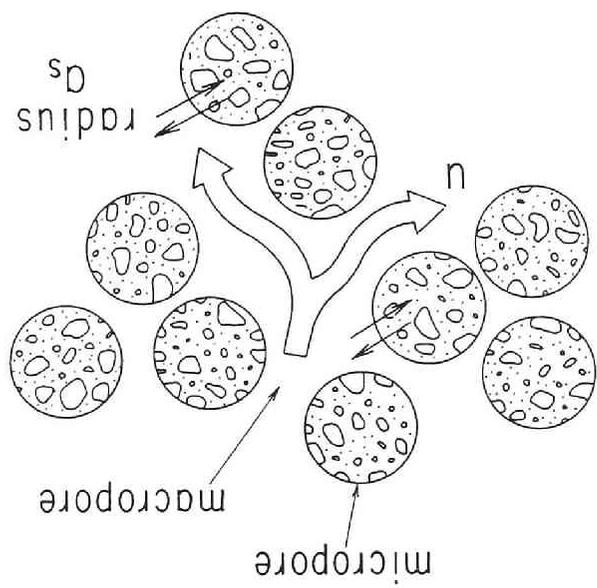


図 4.2: 球形固相

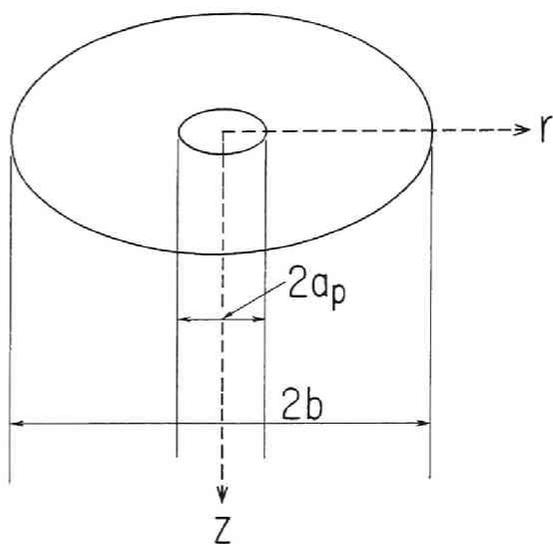


図 4.3: 中空円筒形固相

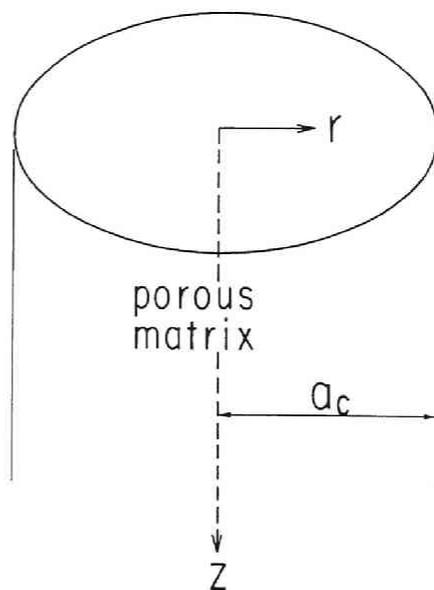


図 4.4: 円筒形固相

表 4.1: 不動水領域における Fick 型拡散式

固相の形状	マトリクス拡散の式
平行割れ目系	$\frac{\partial c_a}{\partial T} = \gamma \frac{\partial^2 c_a}{\partial \xi^2} \quad (4.6)$ $c_{im}(Z, T) = \int_0^1 c_a(z, \xi, t) d\xi \quad (4.7)$ $c_m(Z, T) = c_a(Z, 1, T) \quad (4.8)$ $\frac{\partial c_a}{\partial \xi}(Z, 0, T) = 0 \quad (4.9)$
球形固相	$\frac{\partial c_a}{\partial T} = \frac{\gamma}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial c_a}{\partial \xi} \right) \quad (4.10)$ $c_{im}(z, t) = 3 \int_0^1 \xi^2 c_a(Z, \xi, T) d\xi \quad (4.11)$ $c_m(Z, T) = c_a(Z, 1, T) \quad (4.12)$ $\frac{\partial c_a}{\partial \xi}(Z, 0, T) = 0 \quad (4.13)$
中空円筒形固相	$\frac{\partial c_a}{\partial T} = \gamma \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} \quad (4.14)$ $c_{im}(Z, T) = \frac{2}{\xi_0^2 - 1} \int_1^{\xi_0} \xi c_a(z, \xi, t) dr \quad (4.15)$ $c_m(Z, T) = c_a(Z, 1, T) = 0 \quad (4.16)$ $\frac{\partial c_a}{\partial \xi}(Z, 0, T) = 0 \quad (4.17)$
円筒形固相	$\frac{\partial c_a}{\partial T} = \frac{\gamma}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial c_a}{\partial \xi} \right) \quad (4.18)$ $c_{im}(Z, T) = 2 \int_0^1 \xi c_a(Z, \xi, T) d\xi \quad (4.19)$ $c_m(Z, T) = c_a(Z, 1, T) = 0 \quad (4.20)$ $\frac{\partial c_a}{\partial \xi}(Z, 0, T) = 0 \quad (4.21)$

不動水領域における物質移行を表す FO モデルとしては、一次の二領域物質移行型のモデルが多く適用されるが<sup>[166]</sup>、第2章で用いた2-サイト型のモデルも用いられる。前者の場合、移流分散方程式と組み合わせたモデル式は次の通りである。

$$\beta R \frac{\partial c_m}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial c_{im}}{\partial T} = \frac{1}{P_m} \frac{\partial^2 c_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial c_m}{\partial Z} \quad (4.22)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial c_{im}}{\partial T} = \omega (c_m - c_{im}) \quad (4.23)$$

後者の2-サイト型のモデル式は次の通りである。

$$R\beta \frac{\partial c_m}{\partial T} + \frac{\partial \rho_b s_2 / \theta}{\partial T} = \frac{1}{P_m} \frac{\partial^2 c_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial c_m}{\partial Z} \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial \rho_b s_2 / \theta}{\partial T} = \kappa_1 c_m - \kappa_2 \rho_b s_2 / \theta \quad (4.25)$$

これらの2つのモデルは、もともとの概念は異なっているが、式4.22、4.23から導かれる破過曲線と式4.24、4.25から導かれる破過曲線の方程式は、数学的に等価であることが知られている<sup>[104]</sup>。実際、この2-サイト型のモデル式は次のように置換することで、形式的に一次の二領域物質移行モデルに変換できる。

$$\rho_b s_2 / \theta = (1 - \beta) R c_{im} \quad (4.26)$$

表 4.2: 様々な流動水-不動水系における  $\theta_m$ 、 $\theta_{im}$ 、 $\theta$

geometry	$\theta_m$	$\theta_{im}$	$\theta$
平行割れ目系	$b_l / (a_l + b_l)$	$a_l \theta_p / (a_l + b_l)$	$(b_l + a_l \theta_p) / (b_l + a_l)$
球形固相	$1 - 4\pi a_s^3 n_p \theta_p / 3$	$4\pi a_s^3 n_p / 3$	$1 - 4\pi a_s^3 n_p (1 - \theta_p) / 3$
中空円筒形固相	$a_p^2 / b_p^2$	$(b_p^2 - a_p^2) \theta_p / b_p^2$	$(a_p^2 + (b_p^2 - a_p^2) \theta_p) / b_p^2$
円筒形固相	$1 - \pi a_c^2 l n_c$	$\pi a_c^2 l n_c \theta_p$	$1 - \pi a_c^2 l n_c (1 - \theta_p)$

$$\kappa_1 = \omega \quad (4.27)$$

$$\kappa_2 = \omega / ((1 - \beta)R) \quad (4.28)$$

しかし、拡散律速の収着過程に関しては、一次の二領域物質移行モデルがよく適用されてきた伝統があるので、以後の議論では主として式 4.22、4.23を扱うことにする。

#### 4.1.2.2 モーメントによる破過曲線の比較

Parker ら<sup>[111]</sup>の用いた破過曲線の時間モーメントを計算する方法は、化学工学の分野では反応塔における溶質の分散等の諸パラメータを計算するためにしばしば用いられてきたものである<sup>[154] [160]</sup>。一次モーメントは破過曲線の重心、二次モーメントは分散、三次モーメントは歪み度を表し、破過曲線の幾何学的特性を表すパラメータとして用いることができる。マトリクス部への物質移行を Fick 型拡散則で表したモデルと一次反応動力学則で表したモデルとの間で破過曲線のモーメントを比較することで、破過曲線の形状の違いを知ることができる。

ここでは、新たに図 4.1、4.3、4.4の系においてマトリクス拡散を Fick 型拡散モデルで表した場合の破過曲線について一次から三次までの時間モーメントを求め、これとマトリクス拡散を FO モデルで表した場合の破過曲線の時間モーメントとを比較した。図 4.2の球形固相の系については、Parker ら<sup>[111]</sup>が計算しているが、本研究と記号の用法が異なるので、表記法を統一して後出の表に掲げている。

溶質破過曲線の無次元時間  $T$  に関する  $n$  次の正規中央モーメント  $\mu_n$  は、デルタ型もしくは有限持続型のソース条件下で次式で定義される。

$$\mu_n = \frac{\int_0^\infty (T - \mu'_1)^n c_f(Z, T) dT}{\int_0^\infty c_f(Z, T) dT} \quad (4.29)$$

ここに  $\mu'_1$  は、

$$\mu'_1 = \frac{\int_0^\infty T c_f(Z, T) dT}{\int_0^\infty c_f(Z, T) dT} \quad (4.30)$$

である。上式で  $c_f(Z, T)$  は、無次元距離  $Z$ 、無次元時間  $T$  における flux 濃度である。 $c_f(Z, T)$  は、破過濃度を表すのに用いられ、従来よく用いられてきた resident fluid 濃度  $c_r(Z, T)$  との間に次のような関係がある。

$$c_f(Z, T) = c_r(Z, T) - \frac{1}{P_m} \frac{\partial c_r(Z, T)}{\partial Z} \quad (4.31)$$

ここに  $P_m$  は、系のペクレ数 ( $v_m L/D$ ) である。

Aris<sup>[5]</sup>は、4.29式に従って積分を実行するよりも簡単にモーメントを計算する方法を示した。すなわち、 $\bar{c}_f(Z, p)$  を  $c_f(Z, T)$  のラプラス変換とすると、ラプラス変換の定義

$$\bar{c}_f(Z, p) = \int_0^\infty e^{-pT} c_f(Z, T) dT \quad (4.32)$$

より一般に次の関係が成立する。

$$(-1)^n \lim_{p \rightarrow 0} \left[ \frac{d^n \bar{c}_f(Z, p)}{dp^n} \right] = \int_0^\infty T^n c_f(Z, T) dT \quad (4.33)$$

上式と 4.29式から、 $\mu_n$ 、 $\mu'_1$  は以下のように表わされる。

$$\mu_n = (-1)^n \left( \lim_{p \rightarrow 0} \frac{d^n e^{\mu'_1 p} \bar{c}_f(Z, p)}{dp^n} \right) / \left( \lim_{p \rightarrow 0} \bar{c}_f(Z, p) \right) \quad (4.34)$$

$$\mu'_1 = - \left( \lim_{p \rightarrow 0} \frac{d \bar{c}_f(Z, p)}{dp} \right) / \lim_{p \rightarrow 0} \bar{c}_f(Z, p) \quad (4.35)$$

本研究では、次のようなデルタ型 flux 注入条件下の解について式 4.34、4.35を用い、モーメントの計算を行った。

$$c_f(0, T) = \delta(T) \quad (4.36)$$

従来、移流分散方程式に、溶質のマトリクス拡散に対応して (1)FO モデルを組み込んだ場合<sup>[53] [81]</sup>、(2) 平行割れ目系の拡散モデルを組み込んだ場合<sup>[151]</sup>、(3) 球への拡散モデルを組み込んだ場合<sup>[114] [124]</sup>、(4) 中空円筒系の固相への拡散を組み込んだ場合<sup>[162]</sup>、(5) 円筒形固相への拡散を組み込んだ場合<sup>[114] [163]</sup>のそれぞれについて、解析解が求められてきた。以下に、モーメントの計算の際に用いた各種解析解のラプラス変換形 $\bar{c}_f(Z, p)$ を示す。すなわち、

(1)FO モデルについては、

$$\bar{c}_f(Z, p) = c_0 \exp\left[\frac{P_m Z}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4}{P_m}(\beta R p + F_0(p))}\right)\right] \quad (4.37)$$

$$F_0(p) = (1 - \beta) R p \omega \quad (4.38)$$

(2) 平行割れ目系については、

$$\bar{c}_f(Z, p) = e^{\varepsilon Z} \quad (4.39)$$

$$\varepsilon = \frac{P_m}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4}{P_m}(\beta R p + Rec(p))}\right] \quad (4.40)$$

$$Rec(p) = (1 - \beta) R \gamma \sqrt{\frac{p}{\gamma}} \tanh\left(\sqrt{\frac{p}{\gamma}}\right) \quad (4.41)$$

(3) 球については、

$$\bar{c}_f(Z, p) = e^{\varepsilon Z} \quad (4.42)$$

$$\varepsilon = \frac{P_m}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4}{P_m}(\beta R p + G(p))}\right] \quad (4.43)$$

$$G(p) = 3\gamma(1 - \beta)R \left(\sqrt{\frac{p}{\gamma}} \coth\left(\sqrt{\frac{p}{\gamma}}\right) - 1\right) \quad (4.44)$$

(4) 中空円筒形固相については、

$$\bar{c}_f(Z, p) = \exp\left[\frac{1}{2}Z(P_m - \Omega(p))\right] \quad (4.45)$$

$$\Omega(p) = \sqrt{\frac{1}{4}P_m^2 + \beta RP_m\gamma\omega^2 + \frac{2P_m(1-\beta)R\gamma\omega M(\omega)}{(\xi_0^2 - 1)N(\omega)}} \quad (4.46)$$

$$M(\omega) = I_1(\omega\xi_0)K_1(\omega) - I_1(\omega)K_1(\omega\xi_0) \quad (4.47)$$

$$N(\omega) = I_0(\omega)K_1(\omega\xi_0) + I_1(\omega\xi_0)K_0(\omega) \quad (4.48)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{p}{\gamma}} \quad (4.49)$$

(5) 円筒形固相については、

$$\bar{c}_f(Z, p) = e^{\varepsilon Z} \quad (4.50)$$

$$\varepsilon = \frac{P_m}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{4}{P_m}(\beta Rp + G(p))} \right) \quad (4.51)$$

$$G(p) = 2\gamma(1-\beta)RI_1(\omega)/I_0(\omega) \quad (4.52)$$

の通りである。なお、 $K_0(\omega)$ 、 $K_1(\omega)$ 、 $I_0(\omega)$ 、 $I_1(\omega)$  は 0 次及び 1 次の変形ベッセル関数である<sup>[1]</sup>。

式 4.34 によるモーメントの計算には電子計算機による数式処理システムの一つである REDUCE を用い、京都大学大型計算機センターの Fujitsu M-780 上で計算を実行した。計算結果を表 4.3 に示す。

表 4.3 から明らかなように一次のモーメントはどのモデルにおいても同じである。拡散等価速度定数は、FO モデルの二次モーメントが、各流動水-不動水系における Fick 型拡散モデルの二次モーメントと等しくなるように物質移行係数  $\omega$  を設定することで求められる。例えば、平行割れ目系の二次モーメントと、FO モデルの二次モーメントが等しくなるには、 $\mu_2$  の第二項について

$$2(1-\beta)ZR/(3\gamma) = 2(1-\beta)^2R^2Z/\omega \quad (4.55)$$

が成立しなければならぬ。従って平行割れ目系についての拡散等価な  $\omega$  は次のように求められる。

表 4.3: 破過曲線の時間モーメント

固相形状	$\mu_1(T)$	$\mu_2(T)$	$\mu_3(T)$
平行割れ目系	$ZR$	$\frac{2ZR^2}{P} + \frac{2(1-\beta)ZR}{3\gamma}$	$\frac{12ZR^3}{P^2} + \frac{4(1-\beta)R^2Z}{P\gamma} + \frac{8Z(1-\beta)R}{5\gamma^2}$
球形固相	$ZR$	$\frac{2ZR^2}{P} + \frac{2(1-\beta)ZR}{15\gamma}$	$\frac{12ZR^3}{P^2} + \frac{4Z(1-\beta)R^2}{5P\gamma} + \frac{4Z(1-\beta)R}{105\gamma^2}$
中空円筒形	$ZR$	$\frac{2ZR^2}{P} + \frac{2(1-\beta)ZR}{(\xi_0^2-1)\gamma} \cdot F$	$\frac{12ZR^3}{P^2} + \frac{3ZR^2(1-\beta)}{2\gamma P} + \frac{ZR(1-\beta)}{8\gamma^2}$
円筒形固相	$ZR$	$\frac{2ZR^2}{P} + \frac{(1-\beta)ZR}{4\gamma}$	$\frac{12ZR^3}{P^2} + \frac{12ZR^3(1-\beta)^2}{\omega P} + \frac{6Z(1-\beta)^3 R^3}{\omega^2}$
FO モデル	$ZR$	$\frac{2ZR^2}{P} + \frac{2(1-\beta)^2 R^2 Z}{\omega}$	

†<sup>1</sup>

$$F = \left[ \frac{\xi_0^4 \log \xi_0}{2} - \frac{(\xi_0^2 - 1)(3\xi_0^2 - 1)}{8} \right] \quad (4.53)$$

†<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} & \frac{12R^3Z}{P^2} + \frac{12(1-\beta)R^2Z}{\gamma P} \left[ \frac{\xi_0^4 \log \xi_0}{2(\xi_0^2 - 1)} - \frac{3\xi_0^2 - 1}{8} \right] \\ & + \frac{2R(1-\beta)Z}{\gamma^2(\xi_0^2 - 1)} \left[ 3\xi_0^6 (\log \xi_0)^2 / 4 - 9\xi_0^6 \log(\xi_0) / 8 + 3\xi_0^4 \log(\xi_0) / 4 \right. \\ & \quad \left. + 33\xi_0^6 / 64 - 15\xi_0^4 / 16 + 15\xi_0^2 / 32 - 3 / 64 \right] \quad (4.54) \end{aligned}$$

$$\omega = 3(1 - \beta)\gamma R \quad (4.56)$$

この4.56式と式4.27、式4.28から、2-サイト型収着モデルの拡散等価反応定数も求めることができる。同様にして、他の流動水-不動水系についても拡散等価速度定数を求めることができた。結果を表4.4に示す。

ここで求めた速度定数は、平行割れ目系、円筒形の固相については van Genuchten<sup>[164]</sup>らが不動水領域中溶質濃度のラプラス変換形の比較から求めたものと同じであった。一方、中空円筒形の固相については van Genuchten<sup>[164]</sup>らは、 $\xi_0 \gg 1$  という仮定のもとで

$$\omega = 2(1 - \beta)R\gamma/(\xi_0^2(\log(\xi_0) - 1)) \quad (4.57)$$

を得ており、これはモーメント法による結果と異なっている。しかし、4.57式と表4.4の4.59式の値を数値的に比較した結果、表4.5に示すように $\xi_0$ の値が大きくなると両者の値は一致した。従って特別な仮定をおかずに求めた本研究の拡散等価速度定数は、van Genuchten<sup>[164]</sup>らが $\xi_0 \gg 1$  と仮定して求めた拡散等価速度定数に対して、より一般的な形式に相当すると判断された。

Fick 型のモデルを FO モデルで近似した場合の誤差の指標としては  $T/(ZR)$  についてプロットした破過曲線の三次モーメントの差  $\Delta\mu_3(T/(ZR))$  を用いることができ、 $\Delta\mu_3(T/(ZR))$  値が小さいほど、近似は妥当となることが Parker ら<sup>[111]</sup>の研究から明らかになっている。T について定義された時間モーメント  $\mu_3(T)$  から FO モデルと Fick 型拡散モデルの誤差指標  $\Delta\mu_3(T/(ZR))$  を求めるには次式を用いればよい。

$$\Delta\mu_3(T/(ZR)) = |(\mu_3^{FO}(T) - \mu_3^{Diffusion}(T))/(ZR)^3| \quad (4.61)$$

表 4.4: 拡散等価速度定数および誤差

固相形状	$\Delta\mu_3(T/(ZR))$	$\omega$	$\kappa_1$	$\kappa_2$
平行割れ目系	$14(1-\beta)/(15(Z\gamma R)^2)$	$3(1-\beta)\gamma R$	$3(1-\beta)\gamma R$	$3\gamma$
球形固相	$2(1-\beta)/(175(Z\gamma R)^2)$	$15(1-\beta)\gamma R$	$15(1-\beta)\gamma R$	$15\gamma$
中空円筒形固相	$\dagger^1$	$\dagger^2$	$\dagger^2$	$\dagger^3$
円筒形固相	$(1-\beta)/(32(Z\gamma R)^2)$	$8(1-\beta)\gamma R$	$8(1-\beta)\gamma R$	$8\gamma$

$\dagger^1$

$$\frac{1-\beta}{(\gamma ZR)^2}[-3\xi_0^8(\log\xi_0)^2/(4(\xi_0^2-1)^2) + 3\xi_0^4\log(\xi_0)/(8(\xi_0^2-1)) + 6\xi_0^4/64 - 9\xi_0^2/64] \quad (4.58)$$

$\dagger^2$

$$\frac{8(\xi_0^2-1)(1-\beta)R\gamma}{4\xi_0^4\log(\xi_0) - (\xi_0^2-1)(3\xi_0^2-1)} \quad (4.59)$$

$\dagger^3$

$$\frac{8(\xi_0^2-1)\gamma}{4\xi_0^4\log(\xi_0) - (\xi_0^2-1)(3\xi_0^2-1)} \quad (4.60)$$

表 4.5: 中空円筒形固相における拡散等価速度定数 $\omega$ の比較

$\xi_0$	本研究の $\omega$	van Genuchten の $\omega$	差 (%)
3	$7.79 \times 10^{-2}$	$4.06 \times 10^{-1}$	4.2
4	$3.02 \times 10^{-2}$	$5.82 \times 10^{-2}$	0.93
5	$1.54 \times 10^{-2}$	$2.36 \times 10^{-2}$	0.54
6	$9.09 \times 10^{-3}$	$1.26 \times 10^{-2}$	0.39
7	$5.92 \times 10^{-3}$	$7.77 \times 10^{-3}$	0.31
8	$4.12 \times 10^{-3}$	$5.21 \times 10^{-3}$	0.27
9	$3.01 \times 10^{-3}$	$3.71 \times 10^{-3}$	0.23
20	$3.99 \times 10^{-4}$	$4.51 \times 10^{-4}$	0.13
40	$7.65 \times 10^{-5}$	$8.37 \times 10^{-5}$	0.094
60	$2.99 \times 10^{-5}$	$3.23 \times 10^{-5}$	0.081
80	$1.55 \times 10^{-5}$	$1.66 \times 10^{-5}$	0.074
100	$9.34 \times 10^{-6}$	$9.99 \times 10^{-6}$	0.069
200	$1.98 \times 10^{-6}$	$2.09 \times 10^{-6}$	0.058
300	$8.07 \times 10^{-7}$	$8.50 \times 10^{-7}$	0.053

$$\beta = 0.1, R = 1, \gamma = 0.2$$

各流動水-不動水系に関する $\Delta\mu_3(T/(ZR))$ は、拡散等価反応定数と共に表 4.4に示してある。

ここで、どの流動水-不動水系の誤差指標 $\Delta\mu_3(T/(ZR))$ 中にも現れる係数 $(1-\beta)/(\gamma R)^2$ が測定可能なパラメータとどのような関係があるかを検討する。この係数を有次元のパラメータで書き換えると、次式のようになる。

$$\frac{1-\beta}{(\gamma R)^2} = \frac{(\theta_{im} + \rho_b(1-f)K_d)^3}{((\theta + \rho_b K_d)\theta_{im})^3} \frac{\alpha^4 \theta_m^2 \theta_{im}}{D_p^2 (L/v_m)^2} \quad (4.62)$$

上式の関係から、一般にマトリックス間隙内拡散係数 $D_p$ が大きく地下水滞留時間 $L/v_m$ の長いほど $\Delta\mu_3(T/(ZR))$ は小さくなり、FOモデル近似は妥当な結果を与えることが明らかとなる。系の幾何学的特性と $\Delta\mu_3(T/(ZR))$ の関係については、4.62式中の間隙率パラ

メータ  $\theta_m$ 、 $\theta_{im}$ が表 4.2に掲げた式を介して固相の形状に関する諸パラメータと複雑な関係を持つため、一概に論じられない。岩盤割れ目系のモデル化と見なせる平行割れ目系における検討を次項に示す。

### 4.1.3 岩盤割れ目系における溶質輸送への一次反応動力学モデルの適用

#### 4.1.3.1 フィールドの岩盤割れ目系への適用の妥当性の検討

平行割れ目系としてモデル化される岩盤割れ目系においては誤差指標 $\Delta\mu_3(T/(ZR))$ は、次のようになる。

$$\Delta\mu_3(T/(ZR)) = \frac{14v_m^2}{15D_p^2L^2} \left[ \left( \frac{\theta_m}{\theta} \right)^2 - \left( \frac{\theta_m}{\theta} \right)^3 \right] \left( \frac{R_{im}}{R} \right)^3 \quad (4.63)$$

$R$ および $R_{im}$ は以下のように定義されている。

$$R = (\theta_m R_m + \theta_{im} R_{im}) / \theta \quad (4.64)$$

$$R_{im} = 1 + \rho_b(1-f)K_d / \theta_{im} \quad (4.65)$$

また、 $\theta_m$ 、 $\theta_{im}$ 、 $\theta$ は表 4.2にも示したように、以下の関係式で表される。

$$\theta_m = b_l / (a_l + b_l) \quad (4.66)$$

$$\theta_{im} = a_l \theta_p / (a_l + b_l) \quad (4.67)$$

$$\theta = (a_l \theta_p + b_l) / (a_l + b_l) \quad (4.68)$$

式 4.64~4.68から、 $R_{im}/R$ は次のように表わされる。

$$R_{im}/R = \frac{a_l \theta_p + (a_l + b_l) \rho_b(1-f)K_d}{a_l \theta_p + b_l + (a_l + b_l) \rho_b(1-f)K_d} \frac{a_l \theta_p + b_l}{a_l \theta_p} \quad (4.69)$$

ここで

$$f \ll 1 \quad (4.70)$$

$$a_l \theta_p + b_l \simeq a_l \theta_p \quad (4.71)$$

であると仮定すると

$$R_{im}/R \simeq 1 \quad (4.72)$$

となる。

式 4.70 の仮定の妥当性について以下に検討する。Neretnieks ら<sup>[10]</sup> はある時点での岩マトリクスへの溶質の収着量が平衡時の全収着量に占める割合を次のように定義している。

$$\bar{\eta}/a_l \quad (4.73)$$

ここに  $\bar{\eta}$  は溶質のマトリクスへの浸透深さである。 $f$  は溶質のマトリクスへの瞬間収着量の平衡時全収着量に対する割合であることから、 $\bar{\eta}$  を地下水滞留時間に比べて非常に短い時間  $t_i$  における平均浸透距離とすれば

$$f = \bar{\eta}_i/a_l \quad (4.74)$$

のように  $f$  を定義できる。実際、3-2 節で定義した割れ目表面への瞬間収着係数を用いても、同様な  $f$  の定義が導ける (Appendix D 参照)。

ここに、 $t_i$  は地下水滞留時間に比べて非常に短い時間であり、例えば  $t_i = r_i/v_m$  として 3-2 節で解析した実験系について  $\bar{\eta}_i$  を試算した結果、数  $\mu\text{m}$  となった。従って、平均的な岩盤割れ目の間隔  $a_l$  が数 m であることを考えれば  $\bar{\eta}_i$  がその数%以上になるとは考えにくい。式 3.93 の  $t_i$  が流速に反比例するならば、割れ目内での流速が小さい場合に  $\bar{\eta}_i$  が大きくなることも考えられるが、2-1 節で

示したように流速ゼロに相当するバッチ実験系でも、ある程度の大きさをもつ岩石では瞬間吸着成分割合は数%であった。従って 4.70式の仮定は通常妥当であると考えられる。

一方、式 4.71の仮定は、フィールドの岩に関して報告された値から検討することができる。Snow<sup>[146]</sup>は、米国における広汎なフィールド調査から、割れ目の間隔  $2a_l$  について 1.5 から 36m (平均 3m)、割れ目の開口幅  $2b_l$  については  $40 \times 10^{-6}$  から  $350 \times 10^{-6}m$  (平均  $100 \times 10^{-6}m$ )、マトリクス間隙率  $\theta_p$  について 0.001 程度もしくはそれ以上という値を報告している。これから  $a_l\theta_p \geq 7.5 \times 10^{-4}$ 、 $b_l \simeq 2 \times 10^{-5} \sim 1.8 \times 10^{-4}$  であり、式 4.71の仮定は多くの場合成立すると考えられる。

式 4.63に式 4.72、4.66、4.67を代入して誤差指標を測定可能なパラメータで表せば、次のようになる。

$$\Delta\mu_3(T/(ZR)) = \frac{14a_l^4}{15D_p^2(L/v_m)^2}((\theta_p a_l/b_l + 1)^{-2} - (\theta_p a_l/b_l + 1)^{-3}) \quad (4.75)$$

結局、フィールドの岩盤割れ目系における誤差指標  $\Delta\mu_3(T/(ZR))$  は、分配定数  $K_d$  および  $f$  と独立になり、主として  $a_l$ 、 $D_p$ 、および  $L/v_m$  に支配される。すなわち、FO モデルによる近似は、割れ目間隔  $2a_l$  が小さく、マトリクス間隙内拡散係数  $D_p$  が大きく、地下水滞留時間  $L/v_m$  が長い系ほど適切となる。

図 4.5に平行割れ目系において、マトリクス拡散を Fick 型モデルで表した場合と FO モデルで表した場合の破過曲線の平均誤差を異なる誤差指標  $\Delta\mu_3(T/(ZR))$  の値に対して数値的に計算した結果を示す。ただし溶質注入条件は 3 - 1 節においても用いた連続 flux 注入型とし、放射性崩壊は考えなかった。破過曲線の差は、Parker

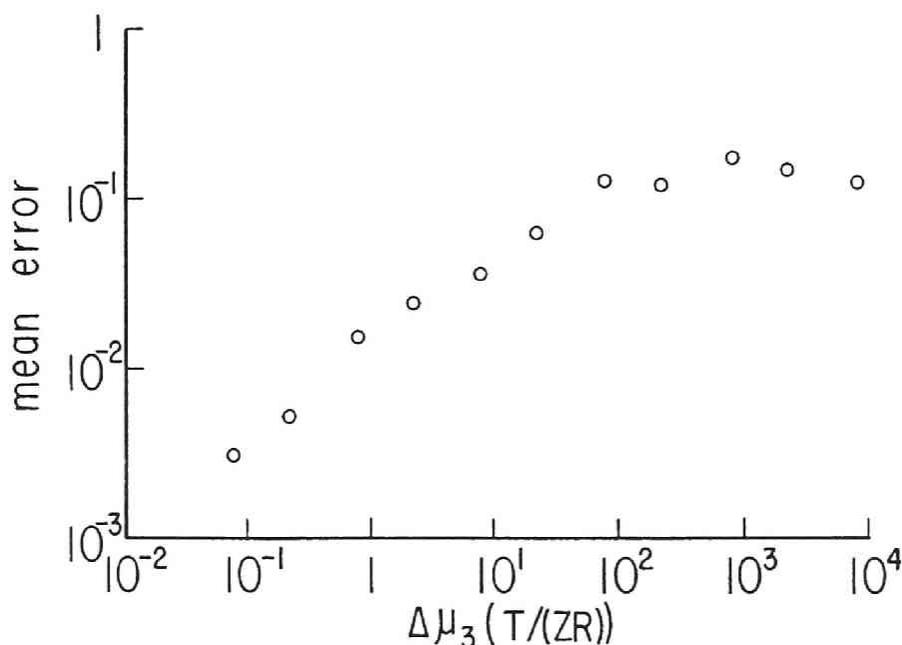


図 4.5: 平均誤差と誤差指標  $\Delta\mu_3(T/(ZR))$

ら<sup>[111]</sup>と同様に次の式によって計算した。

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |c_f^{FO} - c_f^{FICK}| \quad (4.76)$$

平均誤差は、誤差指標 $\Delta\mu_3(T/(ZR)) < 1$ で2%未満になった。なお、放射性物質については、4.76式で定義される近似の誤差は同じ誤差指標 $\Delta\mu_3(T/(ZR))$ の下では、常に非放射性物質の誤差より小さい（証明については Appendix E を参照）。

図 4.6に、誤差指標 $\Delta\mu_3(T/(ZR))$ に $L^2$ を乗じた値を様々な割れ目内地下水流速 $v_m$ に対して計算した結果を示す。拡散係数 $D_p$ 値に

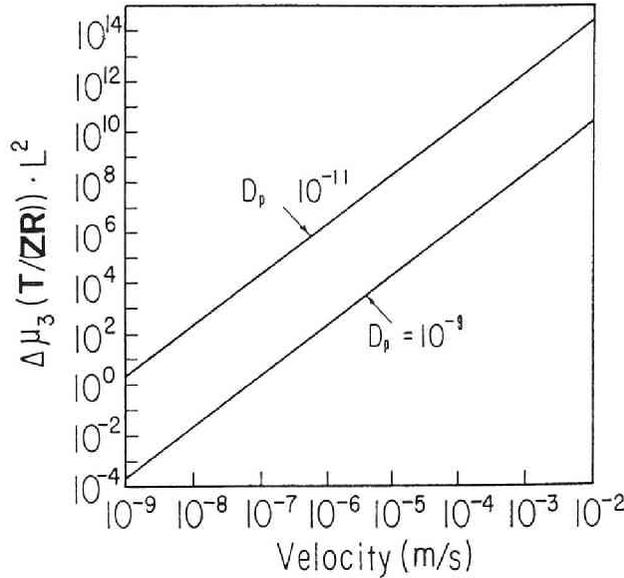


図 4.6:  $D_p = 10^{-11}$ 、 $10^{-9}$  の場合の平行割れ目における  $\Delta\mu_3(T/(ZR))L^2$  と割れ目内流速

は、Neretnieks<sup>[101]</sup>が花崗岩についての上下限值として報告した値 ( $10^{-11} \sim 10^{-9} [m^2/s]$ ) を用いた。割れ目の間隔  $2a_l$  および開口幅  $2b_l$  は、Snow<sup>[146]</sup>が報告した平均値  $3m$  および  $100 \times 10^{-6}m$  をそれぞれ用いた。岩マトリクスの間隙率  $\theta_p$  は 0.005 とした。

この図から、誤差指標が一定の値以下になり、FO モデル近似が妥当になるようなパラメータ値が現実に存在し得るかどうかを推定することができる。例えば  $D_p = 10^{-11} [m^2/s]$ 、 $L = 1000m$  の場合、誤差指標  $\Delta\mu_3(T/(ZR))$  が 1 より小さい (平均誤差 2% 以内)、すなわち  $\Delta\mu_3(T/(ZR))L^2 \leq 10^6$  であるためには、割れ目内流速  $v_m$  は  $0.7 \times 10^{-7} [m/s]$  より小さくなければならない。動水勾配  $i$  を Neretnieks<sup>[101]</sup>の用いている値  $0.003 [m/m]$  にすると、 $v_m = K_p i$ <sup>[146]</sup>

なので、割れ目内流速が上の要件を満たすには岩の透水係数  $K_p$  は、 $1.4 \times 10^{-9} [m/s]$  より小さくなければならない。また、たとえば  $D_p = 10^{-9}$ 、 $L = 1000m$  の時、同様にして  $v_m$  は  $6.5 \times 10^{-5} [m/s]$  未満、透水係数  $K_p$  は  $1.4 \times 10^{-6} [m/s]$  より小さくなければならない。フィールドの岩盤系において報告されている透水係数  $K_p$  の値は  $10^{-5}$  から  $10^{-9} [m/s]$  の範囲にわたって分布している<sup>[146]</sup>。従って  $L = 1000m$  程度の大きさの岩盤中の溶質輸送に関して FO モデル近似が成立することは可能である。また、もし近似があるスケール  $L$  において成立しなくても、より大きいスケール  $L$  を考えれば、誤差指標  $\Delta\mu_3(T/(ZR))$  値を小さくし FO モデル近似を行うことが可能である。

#### 4.1.3.2 一次反応動力学モデルの数値計算への適用可能性

地表面下における物質移動の予測においては、地層の違い等による移行パラメータの空間的不均質性を考慮しなければならない。このような場合、解析的な解法は適用できないことが多く、差分法や有限要素法等のオイラー的方法、ないしは粒子移動法等のラグランジュ的手法に代表される数値解法によって支配方程式を解くことになる<sup>[193]</sup>。特に流動水-不動水系におけるシミュレーションにおいては、不動水領域への拡散を考える必要があるため、平行割れ目系の場合のように一次元的な割れ目内での濃度だけを求めたい場合であっても、常にマトリクス拡散項を計算しなければならない。そのため、従来マトリクス拡散の計算をどのように効率よく処理するかが課題とされ<sup>[54]</sup>、マトリクス内濃度にだけ解析解を適用する方法<sup>[11]</sup>やマトリクス内拡散はマトリクス表面に直角な一次元的な方向のみ考える方法<sup>[54]</sup>が適用されてきた。

線形もしくは非線形な動力学的反応を含む移流分散方程式系は、operator-splitting 法<sup>[88]</sup>を用いた有限要素法のアルゴリズムを適用して解析可能である<sup>[43] [192]</sup>。従って本研究で取り扱ってきた FO モデル近似を用いた流動水-不動水系における移流分散方程式 4.22 と 4.23、もしくは式 4.24 と 4.25 も、operator-splitting 法を適用して解くことができる。この方法では、割れ目内の物理的輸送方程式は時間差分 $\Delta t_p$ で時刻  $t_{n-1}$  から時刻  $t_n = t_{n-1} + \Delta t_p$  にかけて、数値的に解かれる。一方、反応方程式は時刻  $t_n$  における輸送方程式の解を初期値として、時間差分 $\Delta t_r$ で $\sum \Delta t_r = \Delta t_p$ になるまで計算する。この解が時刻  $t_n$  における最終的な解となる。このアルゴリズムは、割れ目内の移流分散方程式を解く時間差分 $\Delta t_p$ を $\Delta t_r$ 値にあわせて小さくする必要がないため、溶質のマトリックス拡散が移流分散による溶質の移動に比べて迅速で、 $\Delta t_r \ll \Delta t_p$ である場合に特に有効である。もし $\Delta t_p < \Delta t_r$ であれば、反応方程式を解く時間差分を $\Delta t_p$ にあわせて短くすればよい。いずれの場合も、FO モデルを用いれば、マトリクス内の溶質の拡散を直接シミュレートする必要がないため、Fick 型モデルによる計算に比べて、アルゴリズムはずっと簡単化でき、計算ステップも少なくすむと考えられる。従って、 $\Delta \mu_3(T/(ZR))$ が小さくなるような水理学的条件下で破過曲線の子測を行う場合、FO モデルを数値シミュレーションに使うことが望ましいと考えられる。

#### 4.1.4 結論

地質媒体の多くは、地下水流動による移行の支配する流動水領域と、拡散による移行の支配する不動水領域から成る流動水-不

動水系としてモデル化される。本研究においては、不動水領域における移行過程が拡散等価速度定数を持つ FO モデル形式に近似される条件を、流動水-不動水系として従来考えられてきた平行割れ目系、中空円筒系、円筒系の固相について、破過曲線のモーメント解析から検討した。特に、岩盤割れ目系のモデル化としてよく用いられる平行割れ目系においては、(1) 地下水滞留時間が長い、(2) 各割れ目間の間隔が狭い、(3) マトリクスへの拡散係数が大きい、ほど FO モデル近似が妥当になることが示された。報告されたフィールドのデータに基づいて検討した結果、上述の条件を満足する岩盤割れ目系の存在する可能性が高いことが判明した。

この FO モデルは、Fick 型のモデルに比べて数学的に簡単であることから、その応用範囲は広いと考えられる。このモデルを用いることで地質学的・水理学的に不均質な系を対象とする数値シミュレーションにおいてアルゴリズムの単純化と計算時間の短縮が可能になることを論じた。また、FO モデルは次節に示すような主としてマトリクス拡散が割れ目中の溶質濃度を支配する場合の簡易的な予測に用いることが可能と考えられる。

## 4.2 一次反応動力学モデルの評価への適用

### 4.2.1 従来の研究と本研究の目的

#### 4.2.1.1 高レベル廃棄物処分の概念と安全性解析

諸外国における高レベル放射性廃棄物の処分サイトとしては、岩塩層<sup>[58][71]</sup>、深地層の岩盤<sup>[59][84]</sup>、粘土層<sup>[57]</sup>等が想定されており、わが国でも、深地層の岩盤が処分サイトの候補地と考えられている。地表面より1000 mの深地下岩盤系におけるスウェーデンの処分場の概念図を図4.7に示す<sup>[155]</sup>。

いずれの場合もサイトと生態圏を隔離するシステムは、人工および天然の多重バリアから成り、数万年にわたる放射性核種の保持と移行遅延をもたらすものと期待されている<sup>[60]</sup>。米国原子力規制委員会(NRC)は、このような隔離システムの要素として、(1) 処分場施設閉鎖後、放射性核種が閉じこめられている期間、(2) 閉じこめの機能が損なわれた後、放射性核種が地質環境に漏出する速度、(3) 放射性核種が地質環境を移動し、生物圏まで到達する時間、を考え、各要素が一定の性能基準を満足するように処分場を設計することを求めている<sup>[90]</sup>。NRCは上記(1)の閉じこめ時間については1000年、(2)の漏出速度については現存の技術水準に照らして廃棄物存在量の $10^{-5}$ 年<sup>-1</sup>、(3)の移動時間については10000年の地下水滞留時間と天然バリアによる放射性核種の化学的遅延効果、を考えている<sup>[194]</sup>。

国際放射線防護委員会(ICRP)は1985年に廃棄物処分場に由来する放射線の防護に関する勧告を行なっている<sup>[70]</sup>。この中では、ICRPの1977年勧告<sup>[67]</sup>における線量制限体系であ

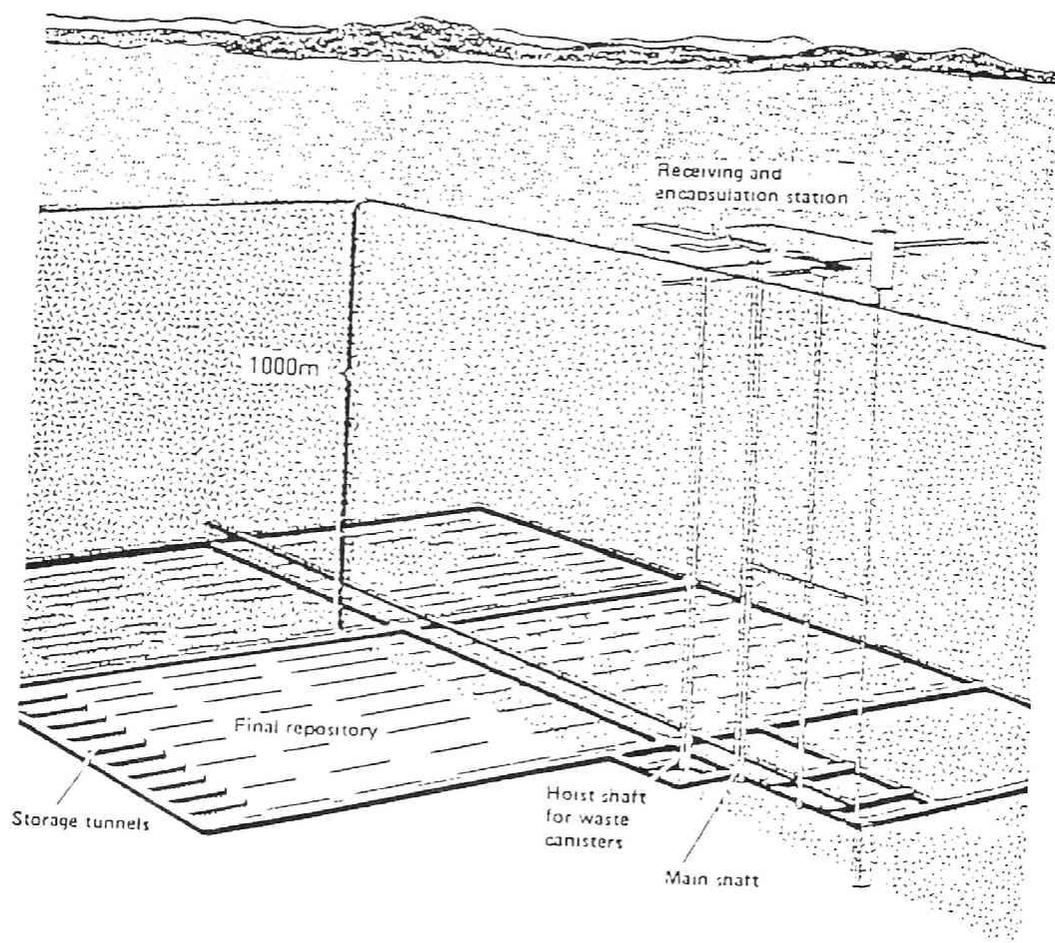


図 4.7: スウェーデンにおける高レベル廃棄物処分場の概念 [155]

る(1)正当化、(2)防護の最適化、(3)個人の線量限度、の3つが適用されている。廃棄物処分に係わる個人の限度に関する勧告<sup>[70]</sup>の骨子は、(1)通常漏出移行シナリオにおいて決定集団に属する個人の被曝線量が自然線源と医療線源による被曝を除く全ての被曝と合計しても、線量限度(生涯平均で1mSv/年、1年5mSv)<sup>[69]</sup>を超えないこと、(2)通常シナリオと確率事象を含むシナリオによる平均年リスクが $10^{-5}$ を超えないこと<sup>[70]</sup>、となっている。

公衆の被曝とリスクを算定し、これを放射線防護の観点から評価するために安全性解析が行われる。放射性廃棄物地中処分の安全性解析のスキームは図4.8に示すように解析の種類によってシナリオ解析(scenario analysis)と結果解析(consequence analysis)、解析の対象によって廃棄物からの漏出、処分場からの漏出、地圏中移行、生態圏中移行等の分類が行われている<sup>[60][61][62][64][65][66]</sup>。解析は、(1)シナリオの設定、(2)シナリオに対応する概念モデルの構築、(3)数学モデルおよび数値モデルの構築、(4)パラメータ値の設定、(5)計算の実行と結果の記述、の手順で行われる<sup>[66]</sup>。これらの各段階において、予測不能性、本質的な確率性、知識の欠如等による不確実性が存在するため、パラメータ感度解析および不確実性の解析をすることが重要であるとされている。それによって各算定量の信頼限界や、理論的実験的追求が必要なモデルおよびパラメータ、解析の最終結果に決定的な重要性をもつパラメータ等を明らかにすることができる。

岩盤割れ目系における地下水流動モデルについては、多くの研究がなされてきているが、実際に廃棄物処分場の安全性解析に適用された例はまだ少なく、割れ目系を等価な多孔質媒体に近似し

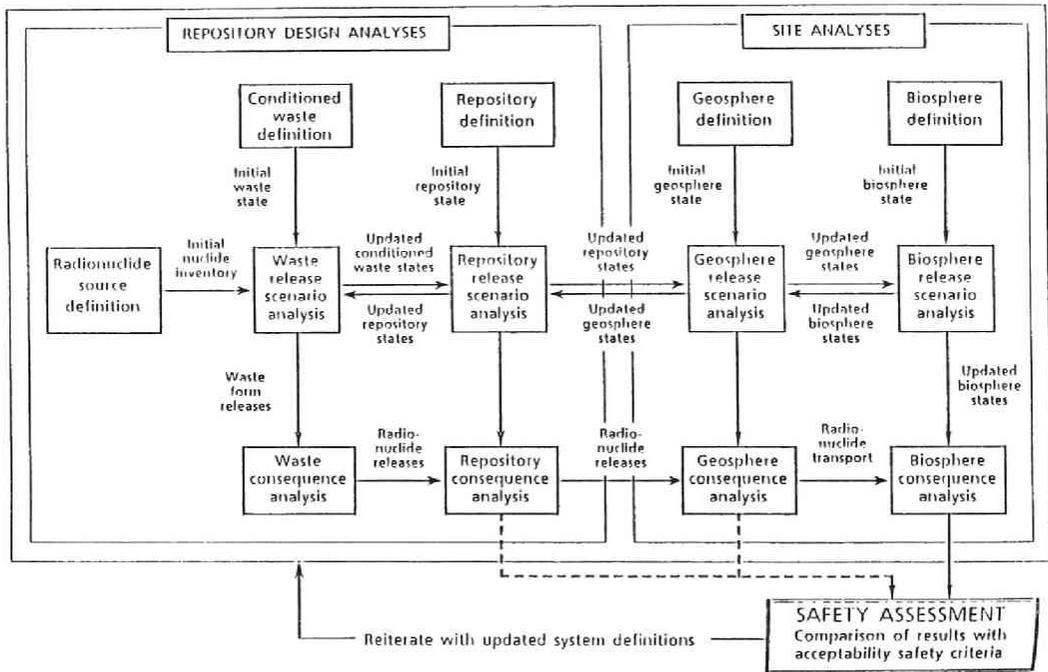


図 4.8: 安全性解析のスキーム [60]

て流れ場の方程式を解いている例が多い<sup>[63]</sup>。岩盤割れ目系における核種移行解析に関しても、3章に示したように多くの研究が行われてきたが、安全性解析においては一次元の移流拡散方程式を用い、岩マトリクスによる核種の拡散収着効果を遅延係数の形に単純化してモデル化が行われている<sup>[63]</sup>。割れ目系を対象とした計算コードも近年開発されてきており<sup>[50]</sup>、近い将来安全性解析にも用いられるようになると考えられる。

#### 4.2.1.2 研究目的

ここでは、核種移行遅延を生じさせる天然バリアとしての岩盤割れ目系の性能を様々なパラメータ条件下で検討する。具体的には、核種の濃度がある限度以下になるのに要する時間または距離を天然バリアの性能指標として設定し、これらの指標量についてパラメータ感度解析を実行する。

通常的安全性解析において岩盤の性能を評価するにあたっては、核種の人工バリアからの漏出と地下水流動条件等のシナリオを仮定した上で、様々な計算が行われる。NRCの性能基準と類似の比較的保守的なシナリオが、安全性解析におけるシナリオとしてしばしば採用されるが、その一方で、生起確率は低いが発生すれば比較的大きな影響のある事象についても研究が行われてきた<sup>[155] [93] [149]</sup>。このような破局的な事象の発生を想定するならば、シナリオの設定が岩盤系自体の性質以上に問題となることも起こりうる。しかし、本研究ではシナリオの設定と無関係に、岩盤割れ目系が核種移行に対して有する化学的物理的遅延効果に着目する。

## 4.2.2 一次反応動力学モデルによる天然バリアの性能評価

### 4.2.2.1 天然バリアの性能指標

隔離システムとしての天然バリアの性能の一般的な要件としては、NRCが、放射性核種が地質環境を移動し生物圏まで到達する時間が十分に長く（たとえば地下水滞留時間が1万年）、生物圏に到達する核種の濃度が十分に低くなること、を挙げている<sup>[90]</sup>。

まずここでは、地層における地下水が停滞的で、核種のマトリクスへの収着拡散に要する時間や放射性崩壊の半減期が短く、地下水中放射能濃度の減少をマトリクス部への溶質の拡散収着および放射性崩壊が支配する場合のバリア性能指標について検討する。このような場合、岩盤割れ目系が放射性物質を他の層に放出するソースタームの役割を果たすことになる。例えば（1）相対的に透水性の高い層と低い層が多層構造をなすサイトにおいて、透水性の高い層全体に広がった放射性物質が拡散によって他のより透水性の低い層に少しずつ漏出していくような場合<sup>[46]</sup>、（2）ボーリング孔や揚水井沿いに他の層を經由して放射性物質が地表に輸送される場合、等が考えられる。このような場合、その地下水を利用する決定集団のリスクを、例えばICRPの勧告している限度値<sup>[70]</sup>（ $10^{-5}$ 年<sup>-1</sup>）にするような地下水中放射性核種の濃度（誘導限度）を設定し、地下水中濃度が誘導限度に到達する時間 $t_d[s]$ をバリアの性能指標として考えるのが適切と考えられる。ここで、 $t_d$ 値が小さいほど、放射性物質の他層への放出を抑制低減する天然バリアとして性能が良いことになる。

一方、上記の場合の対照系として地層における地下水滞留時間が核種のマトリクスへの収着拡散に要する時間や放射性崩壊の半減

期に比べて短く、地下水中放射能濃度の減少を地下水による移流が支配する場合のバリア性能指標についても検討する。放射性物質の生態圏への輸送が考慮の対象とした帯水層における地下水流動による場合、ある流下距離地点における核種の破過濃度のピーク値が誘導限度以下になることが、その地点における公衆のリスクを限度以下に制限することになる。従って、破過濃度のピーク値が誘導限度と等しくなるような流下距離  $L_d[m]$  をバリアの性能指標とすることが適当と考えられる。この場合、天然バリアとしては性能指標  $L_d$  が小さいほど、短い流下距離内で地下水中核種濃度をある限度までに低減でき、核種の移行を遅延させる天然バリアとしての性能が良いことになる。

#### 4.2.2.2 地下水の停滞的な場合の性能評価モデル式

4-1節で示したように、地下水流が停滞的な場合において岩石への拡散収着過程は、拡散等価な係数をもつ一次反応動力学方程式によって表される。すなわち、(1) FO モデル近似が妥当である ( $\Delta\mu_3(T/(ZR))$  が十分に小さい)、(2) 一定の時間内で起こる放射性核種のマトリクスへの拡散収着および崩壊等による濃度低下に比べて地下水流動（特に水動学的分散）による溶質の希釈効果が小さい、ような岩盤割れ目系に対して、(3) 放射性核種が割れ目の一定の範囲に一様に負荷された、とすると割れ目内地下水中放射性核種濃度の変化を近似的に次の式で表わすことができる。ここで記号「 $\hat{\cdot}$ 」は放射性核種であることを示す添字である（例： $\hat{c}$  は放射性核種の濃度）。

$$\frac{\theta_m R_m}{\theta} \hat{c}_m + \frac{\theta_{im} R_{im}}{\theta} \hat{c}_{im} = \hat{c}_0 \exp(-\lambda t) \quad (4.77)$$

$$\frac{dc_{im}}{dt} = \frac{3D_p}{a_i^2 R_{im}} (\hat{c}_m - c_{im}) - \lambda c_{im} \quad (4.78)$$

ここで係数  $3D_p/(a_i^2 R_{im})$  は4-1節でも論じた平行割れ目系における拡散等価な速度定数(4.56式)を有次元の式4.78に合わせて書き直した係数である。なお、上の式は形式的に3章1節で定義した resident fluid 濃度、flux 濃度の双方について成立する。ここでは、公衆が利用する地下水中の核種濃度を問題にするので、空間平均濃度である resident fluid 濃度について議論する。初期条件を

$$c_m(t=0+) = \theta \hat{c}_0 / (\theta_m R_m) \quad (4.79)$$

$$c_{im}(t=0) = 0 \quad (4.80)$$

とすると、式4.77および4.78の解は次のように簡単な形となる。

$$\hat{c}_m = \frac{\theta_{im} R_{im}}{R \theta_m R_m} \hat{c}_0 \exp\left(-\frac{3D_p \theta R}{\theta_m R_m R_{im} a_i^2} t - \lambda t\right) + \frac{\hat{c}_0}{R} \exp(-\lambda t) \quad (4.81)$$

式4.81で、 $\hat{c}_m/c_0 =$ 誘導限度として  $t$  について解くことにより  $t_d$  を求めることができる。

#### 4.2.2.3 地下水流による輸送の重要な場合の性能評価モデル式

処分場地層内の地下水流による放射性核種の輸送が、生態圏に到達する核種濃度に直接的に影響するような場合に関しては、移流分散方程式モデルを適用することが必要である。溶質の分散が核種が生態圏に到達する時間や濃度に与える影響については Rasmuson らがペクレ数  $uL/D$  値を変えて検討した例がある<sup>[125]</sup>。ここでは、流れ方向分散係数  $D$  を0とした場合の割れ目内濃度を予測するモデル式を示す。 $D$  を0と仮定すると、モデル式が単純化されバリア性能に関する感度解析が実施しやすい利点がある。ま

た、現実にも深地層における分散係数の実測値はほとんどなく計算を実施する際に  $D=0$  と仮定せざるをえないことが多いと考えられるので、 $D=0$  の場合は実際的にも興味のあるところである。

3-1節で導入した単一割れ目系における支配方程式 3.8、3.10 式で  $D=0$  とおくと、比較的簡単な形のデルタ型 flux 条件下の解が求められる。

$$\hat{c}_f = \hat{c}_0 e^{-\lambda t} \frac{Y}{2\sqrt{\pi}} \frac{e^{-Y^2/(4(t-R_a z/u))}}{(t-R_a z/u)^{3/2}} \quad (4.82)$$

ここに、 $t \geq R_a z/u$  であり

$$Y = \frac{\theta D_p}{bu} \frac{\sqrt{R'}}{\sqrt{D_p}} z \quad (4.83)$$

$$R_a = 1 + K_a/b \quad (4.84)$$

$$R' = 1 + \rho_{local} K_d/\theta_p \quad (4.85)$$

である。ある流下距離地点における破過濃度が最大になる時刻は、式 4.82 を  $t$  について微分して 0 になる  $t$  に相当し、

$$t = \frac{Y^2}{3 + \sqrt{9 + 4\lambda Y^2}} + \frac{R_a z}{u} \quad (4.86)$$

である。従って、単一割れ目系において、距離  $L_d$  を求めるには、式 4.86 を式 4.82 に代入した場合の  $c$  が誘導限度と等しくなるような距離  $z = L_d$  を求めればよい。

このように単一割れ目系における解析解は  $D=0$  とおいた場合比較的数学的に単純な形式であり、 $L_d$  も算定しやすい。一方、4-1節で用いた平行割れ目系は単一割れ目系よりも、フィール

ドの岩盤割れ目系のモデル化としてより一般的であると考えられるが、その  $D=0$  の場合のデルタ型 flux 条件下の解は単一割れ目系の解に比べて複雑で、以下のようになる。

$$\hat{c}_f = \hat{c}_0 u \theta_m / (\theta \pi) e^{-\lambda t} \int_0^\infty \epsilon \exp(\epsilon_r) \cos(\epsilon_l) d\epsilon \quad (4.87)$$

$$\epsilon_r = -\frac{G' \epsilon \sinh(\epsilon/\sqrt{\gamma'}) - \sin(\epsilon/\sqrt{\gamma'})}{2 \cosh(\epsilon/\sqrt{\gamma'}) + \cos(\epsilon/\sqrt{\gamma'})} \quad (4.88)$$

$$\epsilon_l = \frac{\epsilon^2}{2} \left( \frac{u \theta_m t}{\theta} - \beta R z \right) - \frac{G' \epsilon \sinh(\epsilon/\sqrt{\gamma'}) + \sin(\epsilon/\sqrt{\gamma'})}{2 \cosh(\epsilon/\sqrt{\gamma'}) + \cos(\epsilon/\sqrt{\gamma'})} \quad (4.89)$$

$$G = (1 - \beta) R \sqrt{\gamma'} z \quad (4.90)$$

$$\gamma' = D_p \theta / (a^2 R_{im} v \theta_m) \quad (4.91)$$

$$\beta = \theta_m R_m / (\theta R) \quad (4.92)$$

上の式で破過濃度のピークが現れる時刻は次の式を解いて得られる。

$$\int_0^\infty \epsilon \exp(\epsilon_r) \left( -\frac{\lambda \theta}{v \theta_m} \cos(\epsilon_l) + \epsilon \sin(\epsilon_l) / 2 \right) d\epsilon = 0 \quad (4.93)$$

従って、平行割れ目系において  $L_d$  を求めるには、式 4.93 と式 4.87 で右辺を誘導限度に等しいとおいた式を連立して解くことが必要である。

#### 4.2.2.4 モデル式を選択

割れ目中の放射性物質の濃度減少の時間は、一般に溶質の移流分散、放射性崩壊、およびマトリクス拡散・収着の各過程の速度に支配されると考えられる。これらのうち、一般に相対的に速い速度で進行する過程が、地下水中溶質濃度の減少に支配的な影響を持つことになる。従ってこれらの各過程について特性時間を定義し、相互比較をすることによって、地下水流による輸送の重要で

ない場合の濃度の式 4.81 と地下水流が重要な場合の式 4.82 の使い分けを判断できる。溶質の移流については、滞留時間、放射性崩壊については半減期が、各々特性時間であると考えられる。分散については、本研究では  $D = 0$  の場合を取り扱うので考慮せず、ここでは、マトリクス部への拡散収着の特性時間について論じる。

化学においては、従来から一次反応動力学型の化学反応の正味の速度を、反応半減期という概念で表す方法が用いられてきた [36] [132] [147]。拡散等価反応定数を用いた FO モデルについても、形式的に反応半減期  $t_{1/2}$  が定義でき、これはマトリクス部への拡散収着の特性時間を表わすと考えられる。非放射性的溶質 ( $\lambda = 0$ ) の場合、モデル式 4.77、4.78 を静的な反応系における式と見なして、溶質濃度が  $(c_{t=0+} - c_{eq})/2$  になる時間  $t_{1/2}$  は次のように求められる。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{3D_p/(a_l^2 R_{im}) + 3D_p\theta_{im}/(a_l^2\theta_m R_m)} \quad (4.94)$$

上式で、流動水領域における遅延定数  $R_m$  および不動水領域における遅延定数  $R_{im}$  は、 $R_m = 1 + \rho_b f K_d / \theta_m$ 、 $R_{im} = 1 + \rho_b (1 - f) K_d / \theta_{im}$  であって、平衡収着係数  $K_d$  と瞬間収着成分割合  $f$  に支配される。なお、ここで用いる収着係数  $K_d$  は核種の岩石表面への収着量とマトリクスへの収着量の合計に対する収着係数値である。

$f$  は 4 - 1 節の 4.74 式、3 - 2 節の 3.93 式より

$$f = 0.96(D_{p-local} t_i / R'_p)^{1/2} / a_l \quad (4.95)$$

$$\begin{aligned} R'_p &= 1 + \rho_{p-local} K_{dp} / \theta_{p-local} \\ &\simeq \rho_{p-local} K_{dp} / \theta_{p-local} (K_{dp} \gg 0) \end{aligned} \quad (4.96)$$

であり、割れ目表面付近の鉱物の  $K_{dp}$  に支配されると考えられる。母岩の  $K_d$  値が高ければ割れ目近傍の  $K_{dp}$  値も高くなる可能性

はあるが、例えば割れ目表面が母岩の風化鉱物で覆われていた場合、風化鉱物の  $K_{dp}$  と母岩の  $K_d$  の相関は一概には論じられない。例えば母岩の  $K_d$  値が高くても  $K_{dp}$  は一定である ( $f$  が一定) とすると、流動水領域の遅延係数 ( $R_m = 1 + \rho_b f K_d / \theta_m$ )、瞬間吸着係数 ( $K_{di} = f K_d$ ) および割れ目表面への瞬間吸着係数 ( $K_a = b \rho_b f K_d / \theta_m$ ) はいずれも  $K_d$  が大きくなるほど大きくなる。一方、 $K_d$  が大きくなるほど  $K_{dp}$  が大きくなる場合 ( $f$  が  $K_d$  に反比例) は  $R_m$ 、 $K_{di}$ 、 $K_a$  は  $K_d$  値にかかわらず一定になる。ここでは  $f$  についてその両方の場合を考えた。なお、感度解析を実行するに当たって、 $f$  の値は 4.95 式を参考にして、ここでは  $10^{-6}$  から  $10^{-4}$  程度の値に設定している。

図 4.9、4.10、4.11 に Snow の報告した平均的な岩盤割れ目系 (割れ目間の間隔  $2a_l = 3m$ 、開口幅  $2b_l = 100 \times 10^{-6}m$ 、マトリクス間隙率  $\theta_p = 0.005$ ) について反応半減期  $t_{1/2}$  (式 4.94) を様々な  $K_d$  値に対して求めた結果を示す。ここでマトリクス密度は  $\rho_{net} = 2600kg/m^3$  とした。地下水流速  $v_m$  は、4-1 節で検討した FO モデル近似を可能にする条件式 4.75 を満足するように設定し、 $v_m = 4 \times 10^{-8}[m/s]$  とした。

図 4.9 では瞬間吸着成分割合  $f = 10^{-4}$ 、 $D_p = 10^{-9}$ 、 $10^{-10}$ 、 $10^{-11}$  の各々の場合について、横軸の  $K_d$  に対する  $t_{1/2}$  を計算した結果 (実線) を示す。参考のため、地下水流速  $v_m = 4.0 \times 10^{-8}[m/s]$  で帯水層の大きさ  $10^3$ 、 $10^4$ 、 $10^5m$  の各場合に対し核種の滞留時間  $LR_m/v_m$  を計算した結果 (破線) もあわせて示す。また、水平な線は、高レベル廃棄物中に含まれる放射性核種のうち  $^{237}Np$ 、 $^{239}Pu$ 、 $^{241}Am$ 、 $^{137}Cs$  の放射性崩壊の半減期を示している。図 4.10 には、 $f = 10^{-6}$  の場合について、同様の計算を行なった結果を示した。また、図 4.11 には、 $f = 10^{-6}/K_d$  の場合について同様な計算結果を示した。

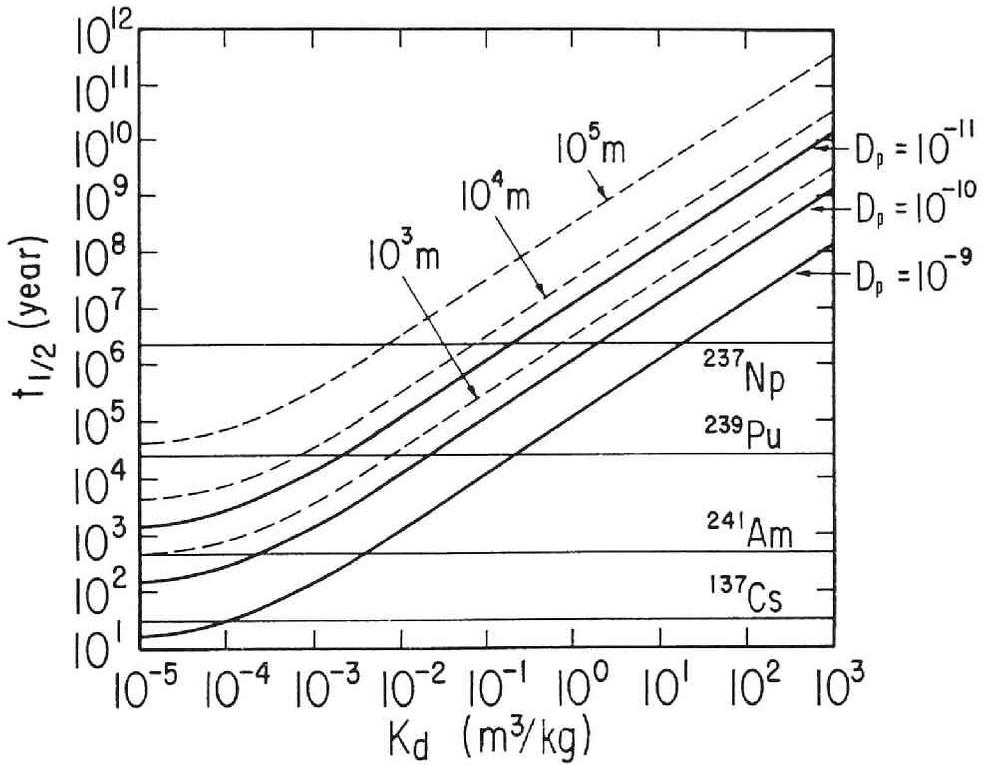


図 4.9: 反応半減期 (実線)、核種の滞留時間 (破線)、および放射性核種の半減期 (水平な実線) a.  $f = 10^{-4}$  の場合  
 $v_m = 4.0 \times 10^{-8} [m/s]$

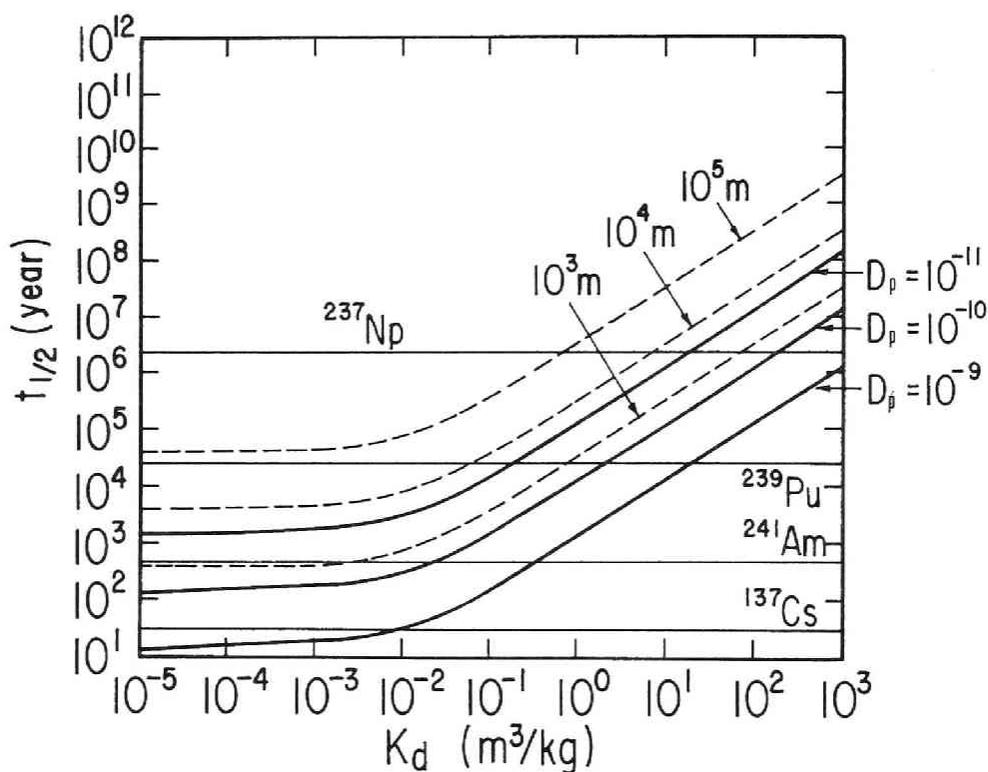


図 4.10: 反応半減期 (実線)、核種の滞留時間 (破線)、および放射性核種の半減期 (水平な実線) b.  $f = 10^{-6}$  の場合  
 $v_m = 4.0 \times 10^{-8} [m/s]$

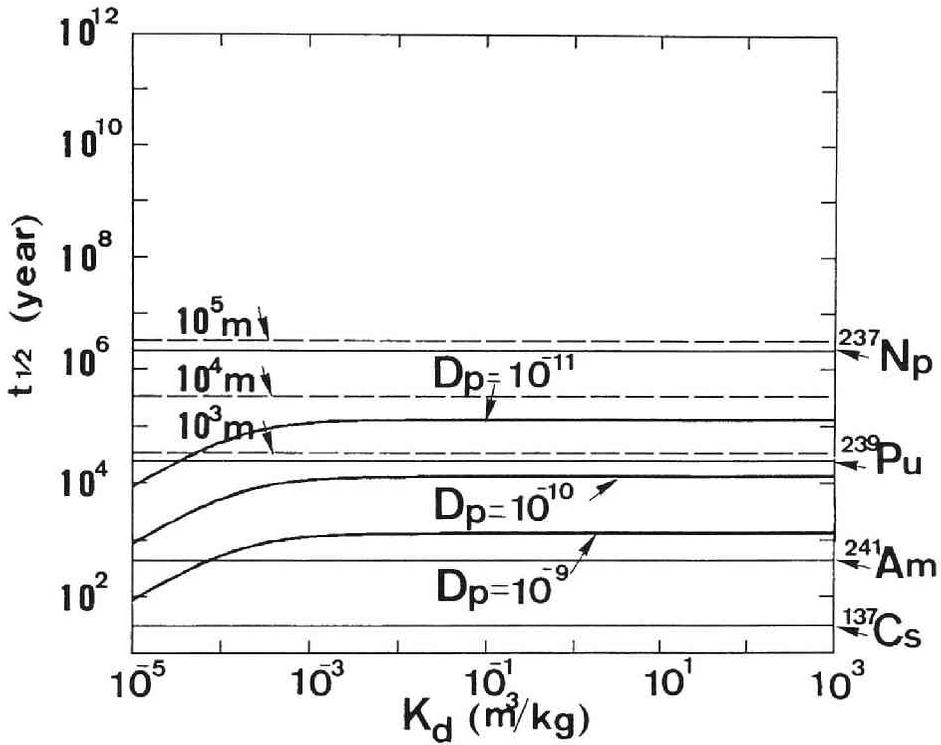


図 4.11: 反応半減期(実線)、核種の滞留時間(破線)、および放射性核種の半減期(水平な実線)  $c. f = 10^{-6}/K_d$  の場合  
 $v_m = 4.0 \times 10^{-8} [m/s]$

図 4.9、4.10、4.11を比べると、いずれの場合も  $t_{1/2}$  は  $D_p$  が小さいほど、また  $K_d$  が大きいほど長くなる。ただし、 $f$  が一定な前二者では、 $K_d$  の大きいほど  $t_{1/2}$  は一様に増加するが  $R_m$  が一定の図 4.11 の場合、ある程度以上の  $K_d$  値では  $t_{1/2}$  の値は一定値に飽和した。また、図 4.9、4.10の比較から明らかなように、 $f$  の大きいほど  $t_{1/2}$  は大きくなった。図 4.9、4.10、4.11から、ある  $K_d$ 、 $D_p$ 、 $f$  値の下で移流過程、マトリクス拡散収着過程、放射性崩壊のどの特性時間が最も短く、従って初期の濃度減少において重要になるかを判断できる。

先に示した FO モデルによる簡易的なモデル式の解 4.81 を岩盤割れ目系に適用する際の前提条件は、溶質の滞留時間に比べて  $t_{1/2}$  が短い流れ場であることであった。この条件が成立するかどうかはこれらの図から次のようにして判断することができる。例えば  $v_m = 4 \times 10^{-8} [m/s]$  の図 4.9 から、 $D_p = 10^{-9}$  で大きさ  $L = 10^3 m$  以上の帯水層、 $D_p = 10^{-10}$  で大きさ  $L = 10^4 m$  以上の帯水層であれば、 $tR_m/v_m \gg t_{1/2}$  であり、モデル式を適用できると判定できる。

#### 4.2.2.5 パラメータ感度解析の結果と検討

##### (1) パラメータ感度解析の結果

誘導限度到達時間  $t_d$  および誘導限度到達距離  $L_d$  のパラメータ  $K_d$ 、 $f$ 、 $D_p$  に関する感度解析を行った。計算対象系の幾何学的特性は、図 4.9、4.10、4.11 の場合と同様に、割れ目間隔  $2a_l = 3m$ 、開口幅  $2b_l = 100 \times 10^{-6} m$ 、マトリクス間隙率  $\theta_p = 0.005$ 、マトリクス密度  $\rho_{net} = 2600 kg/m^3$  とし、核種として  $^{237}Np$  (半減期  $2.1 \times 10^6$  年)、 $^{239}Pu$  (半減期  $2.4 \times 10^4$  年)、 $^{241}Am$  (半減期 430 年)、 $^{137}Cs$  (半減期 30 年)

を対象とした。

地下水流速を  $4.0 \times 10^{-8} [m/s]$  とし、溶質がほぼ  $10^5 [m]$  の範囲に広がった状態を考える。この場合、図 4.9、図 4.10、図 4.11 より、マトリクス拡散係数  $D_p$  が  $10^{-11} \sim 10^{-9} [m^2/s]$  の範囲であれば、溶質の滞留時間は反応半減期より長く、FO モデルによる近似が成立する。従って、式 4.81 を Brent の方法<sup>[14]</sup>に従って数値的に解いて  $t_d$  を計算し、 $D_p$ 、 $f$ 、 $K_d$  値に関する  $t_d$  の感度解析を行うことができる。ここで、誘導限度を  $c/c_0 = 10^{-9}$  とし、異なる  $K_d$  値に対して計算した  $t_d$  ( $K_d - t_d$  曲線) を図 4.12、4.13 に示す。図 4.12 では、 $f = 10^{-4}$  とし、異なる  $D_p$  の値 ( $10^{-9}$ 、 $10^{-10}$ 、 $10^{-11} [m^2/s]$ ) について計算を行った。図 4.13 では、 $D_p$  を  $10^{-10} [m^2/s]$  とし、異なる  $f$  値 ( $10^{-4}$ 、 $10^{-6}$ ) について計算した。 $c/c_0 = 10^{-5}$  の場合についても同様な計算結果を図 4.14 および 4.15 に示した。

一方、地下水流速は  $4.0 \times 10^{-8} [m/s]$  であるが、放射性核種は初期に比較的せまい範囲に存在しているために、式 4.81 ではその動態が予測できない場合を考える。この場合、岩盤割れ目系における移流分散モデルが適用でき、例えば解 4.82、4.87 を Brent の方法で解いて、 $L_d$  を求め、 $D_p$ 、 $f$ 、 $K_d$  値に関する  $L_d$  の感度解析を行うことができる。ここでは、数学的に簡単な単一割れ目系に関する式 4.82 について感度解析を実施し、平行割れ目系の解 4.87 の場合については後ほど論じることとする。地下水中の核種の濃度に関する誘導限度を  $10^{-20}$  とし、図 4.16 に  $f = 10^{-4}$  で  $D_p = 10^{-11}$ 、 $10^{-10}$ 、 $10^{-9}$  の 3 通りの場合について、様々な  $K_d$  に対して  $L_d$  を計算した結果 ( $K_d - L_d$  曲線) を示す。図 4.17 に  $D_p = 10^{-10}$  で、 $f = 10^{-4}$ 、 $10^{-6}$  の 2 通りの場合について、また、図 4.18 には  $D_p = 10^{-10}$  で、 $f = 10^{-8}/K_d$ 、 $10^{-6}/K_d$  の 2 通りの場合について、求めた  $K_d - L_d$  曲線を示す。

(2)  $K_d - t_d$  曲線の図に関する考察

$K_d - t_d$  曲線は、廃棄物処分場の位置している岩盤層において地下水流が生態圏への核種の主要な移行経路でない場合の当該岩盤のバリア性能と  $K_d$  の相関を示すものである。誘導限度到達時間  $t_d[s]$  が小さいほど、性能は良いことになる。 $K_d - t_d$  の図 4.12、4.13、4.14、4.15 については、全般に中央の凹んだ漏斗状の曲線が得られた。従来地質媒体の  $K_d$  が大きいほど、核種の移行遅延効果が大きく、天然バリアとして好ましいという印象が持たれてきた<sup>[130]</sup>。しかし、核種の輸送が廃棄物を処分した地層内の地下水流動によるものでなく、その地層が放射性核種を他の層に放出する貯留相の役割を持つ場合、一概に  $K_d$  が大きいほど性能が良い ( $t_d$  が小さい) とは言えないことをこの図は示している。

この曲線の形状は先に示した核種の反応半減期  $t_{1/2}$  を溶質の滞留時間および放射性崩壊の半減期と比較した図 4.9、4.10、4.11 において、 $t_{1/2}$  が  $K_d$  の大きいほど大きくなることから以下のように説明可能である。

すなわち非放射性物質について岩石への収着平衡成立時の濃度が地下水に対する誘導限度と等しくなるような収着係数を  $K_{dc}$  と定義する。 $K_d < K_{dc}$  では、 $K_d$  が小さいほど  $t_{1/2}$  が短く (マトリクスへの収着が速く) 収着平衡に早く到達するものの、平衡濃度が誘導限度値に比べて高いために、放射性崩壊による濃度減少に依存する部分が多くなる。従って、 $t_d$  は  $t_{1/2}$  と放射性崩壊の半減期に依存して  $0 \sim K_{dc}$  間で最小値をもつ。その後  $t_d$  は  $K_d$  とともに増加する。これは図 4.9、4.10 から明らかなように、 $f$  が一定値の場合、 $t_{1/2}$  は  $K_d$  が大きいほど増加する (マトリクスへの収着が遅くなる) ためである。

また図 4.12、4.14に見るように  $t_d$  は  $D_p$  の大きいほど小さくなる。一方、図 4.13、4.15に見るように瞬間収着成分割合  $f$  が大きくても  $t_d$  は必ずしも小さくならず、 $K_d$  値の非常に大きい場合  $f$  が大きい方が  $t_d$  は大きくなる。

以上の議論から核種の生態圏への輸送が、問題とした層における地下水流動による輸送でない場合、 $K_d$  や  $f$  が大きいほど  $t_d$  が小さいとは必ずしも言えず、従って天然バリアとして必ずしも性能が良いとは言えない。一方、 $D_p$  値の大きいほど、 $t_d$  値は小さくなり、天然バリアの性能は良くなる。

なお、誘導限度の設定によってバリア性能の評価がどのように異なるかを、誘導限度を  $c/c_0 = 10^{-9}$  に設定した  $K_d - t_d$  図 4.12、4.13 を  $c/c_0 = 10^{-5}$  の  $K_d - t_d$  図 4.14、4.15 との比較から知ることができる。全体に  $c/c_0 = 10^{-9}$  の場合の方が  $c/c_0 = 10^{-5}$  の場合に比べて曲線の屈曲が少ない。これは、前者の場合に  $K_{dc}$  が  $10^3 [m^3/kg]$  程度の通常の地質媒体中に見られない非常に高い値になり、 $K_d < 10^3$  程度の通常の地質媒体中では  $t_d$  が放射性崩壊に支配されるためである。従って、例えば帯水層に負荷された放射性物質の量が非常に大きく、そのために初期濃度に対する相対濃度としての誘導限度値が非常に小さくなれば、現存する天然バリアの収着性能 ( $K_d$ ) に比べて理論上の  $K_{dc}$  が非常に大きくなり、 $t_d$  は主として放射性崩壊に支配されることになる。

### (3) $K_d - L_d$ 図に関する考察

図 4.16、4.17、4.18 に示した  $K_d - L_d$  曲線は、廃棄物処分場の位置する岩盤層中で地下水流による核種の輸送が生態圏への放射性核種の主要な移行経路である場合に岩盤のバリア性能と  $K_d$  の相関を

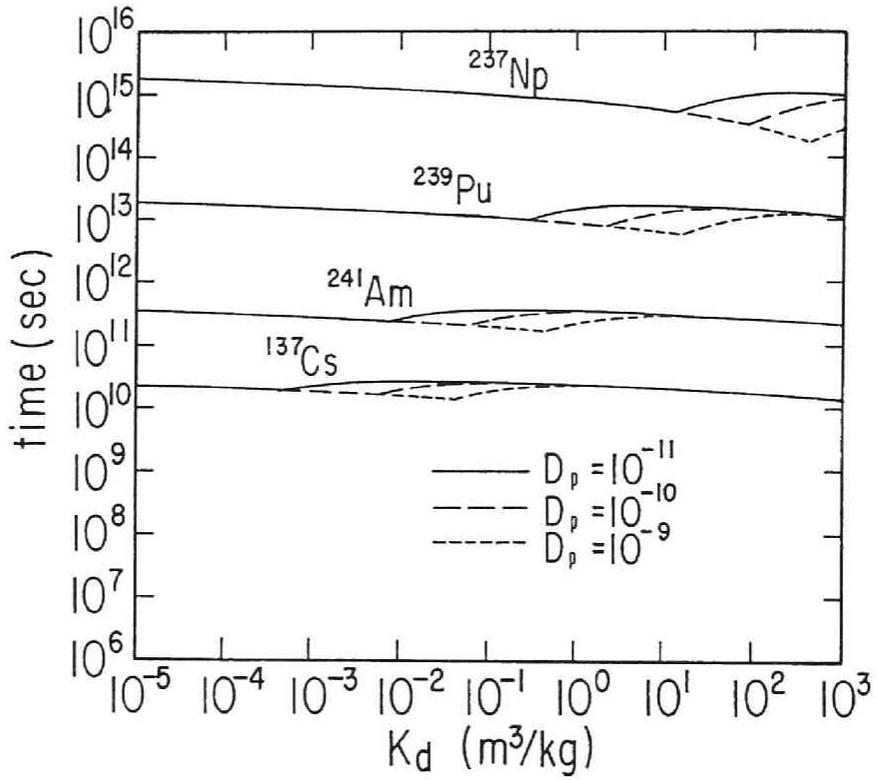


図 4.12:  $c/c_0 = 10^{-9}$ の誘導限度に対する  $t_d$ と  $K_d$  ( $f = 10^{-4}$ の場合)  
 $D_p = 10^{-11}$ (実線)、 $D_p = 10^{-10}$ (破線)、 $D_p = 10^{-9}$ (点線)

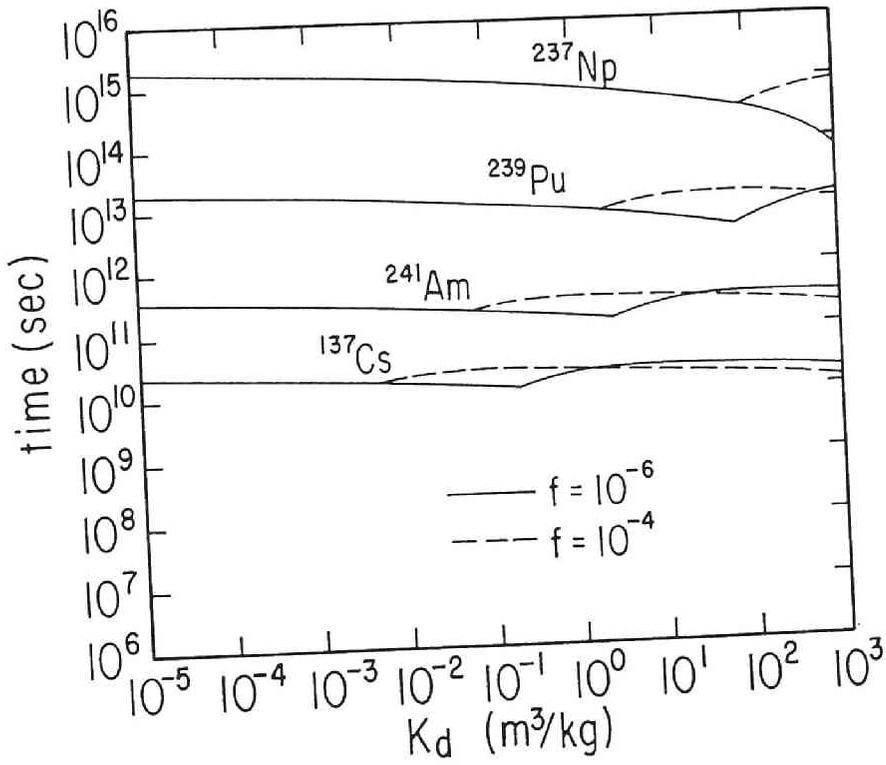


図 4.13:  $c/c_0 = 10^{-9}$  の誘導限度に対する  $t_d$  と  $K_d$  ( $D_p = 10^{-10}$  の場合)  
 $f = 10^{-6}$  (実線)、 $f = 10^{-4}$  (破線)

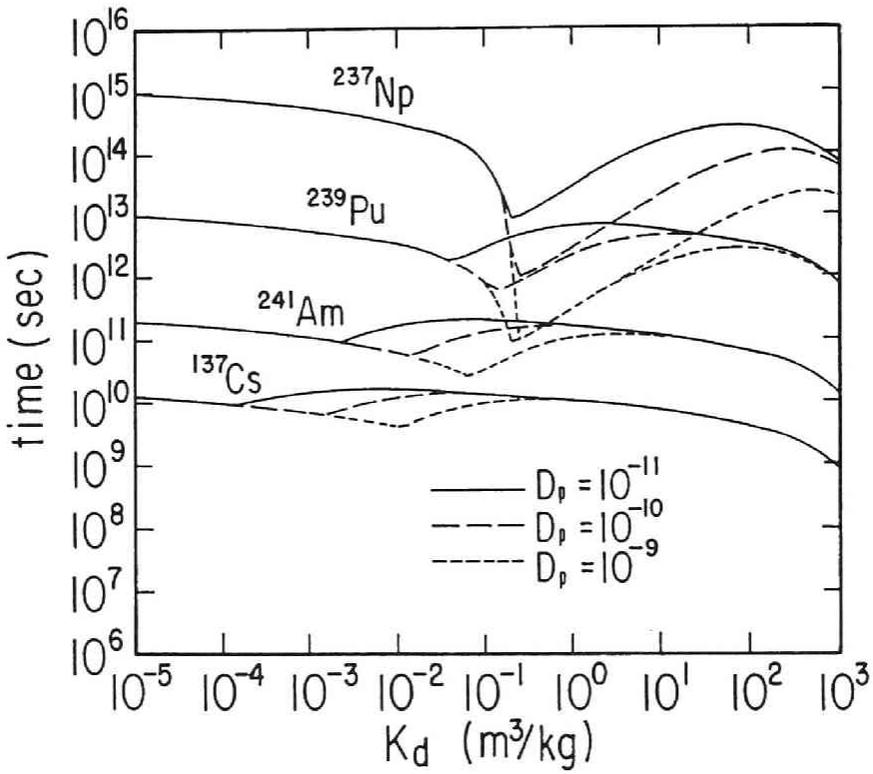


図 4.14:  $c/c_0 = 10^{-5}$  の誘導限度に対する  $t_d$  と  $K_d$  ( $f = 10^{-4}$  の場合)  
 $D_p = 10^{-11}$  (実線)、 $D_p = 10^{-10}$  (破線)、 $D_p = 10^{-9}$  (点線)

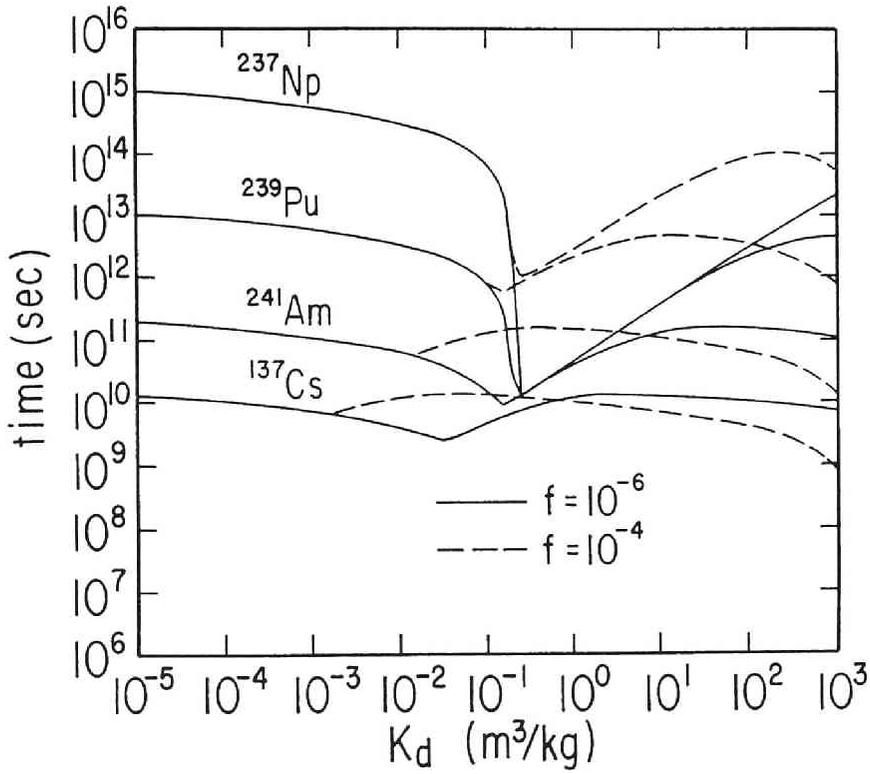


図 4.15:  $c/c_0 = 10^{-5}$ の誘導限度に対する  $t_d$  と  $K_d$  ( $D_p = 10^{-10}$ の場合)  
 $f = 10^{-6}$ (実線)、 $f = 10^{-4}$ (破線)

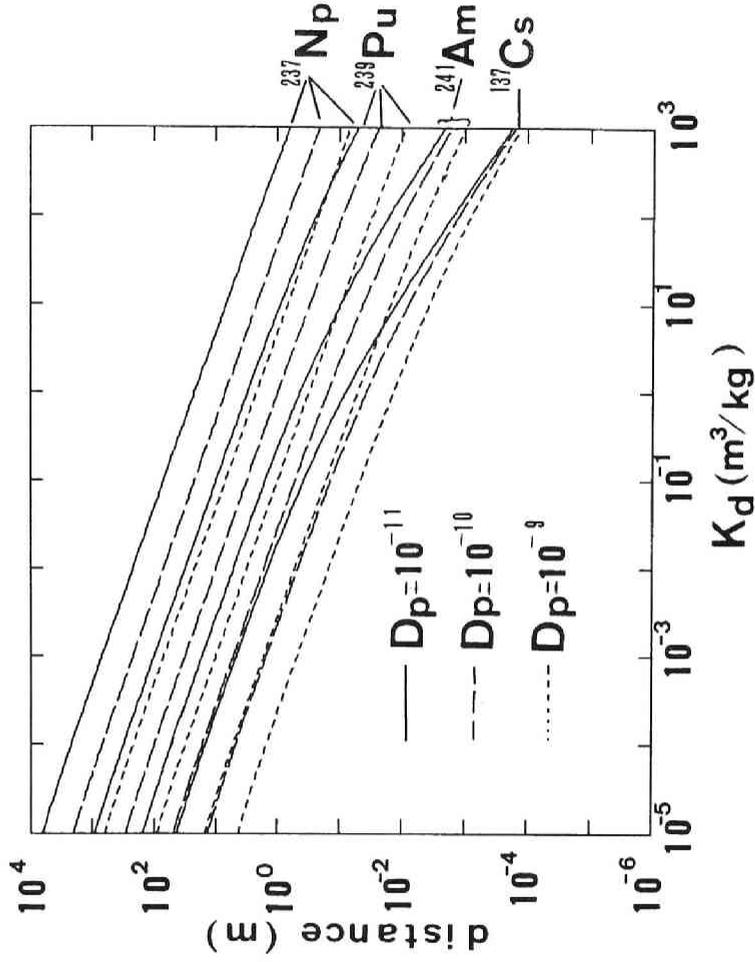


図 4.16:  $c/c_0 = 10^{-20}$  の誘導限度に対する  $L_d[m]$  と  $K_d[m^3/kg]$  ( $f = 10^{-4}$  の場合)  
 $D_p = 10^{-11}$  (実線)、 $D_p = 10^{-10}$  (破線)、 $D_p = 10^{-9}$  (点線)

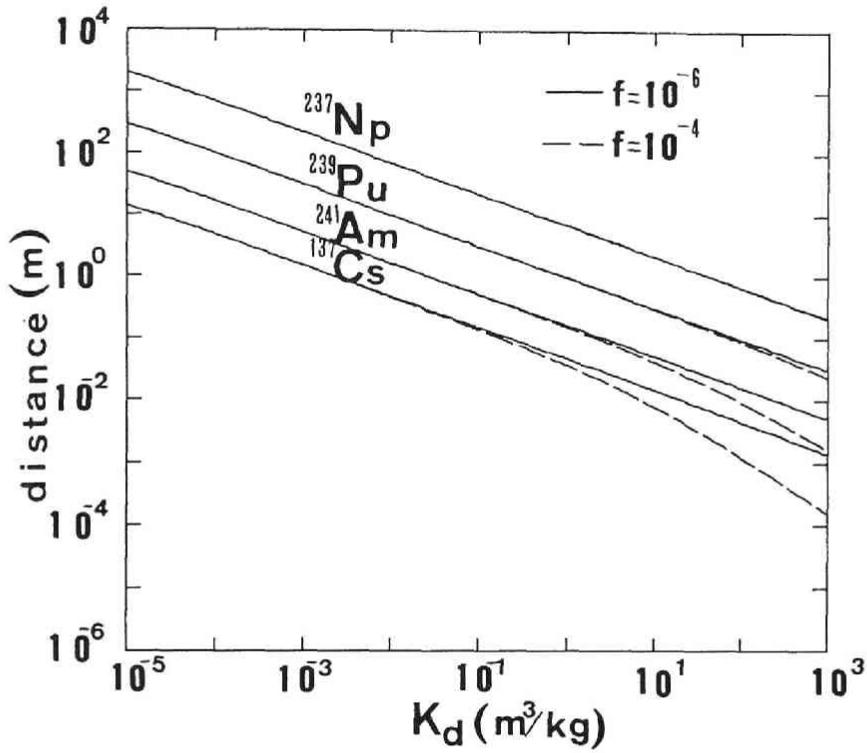


図 4.17:  $c/c_0 = 10^{-20}$  の誘導限度に対する  $L_d[m]$  と  $K_d[m^3/kg]$  ( $D_p = 10^{-10}$  の場合)  
 $f = 10^{-6}$  (実線)、 $f = 10^{-4}$  (破線)

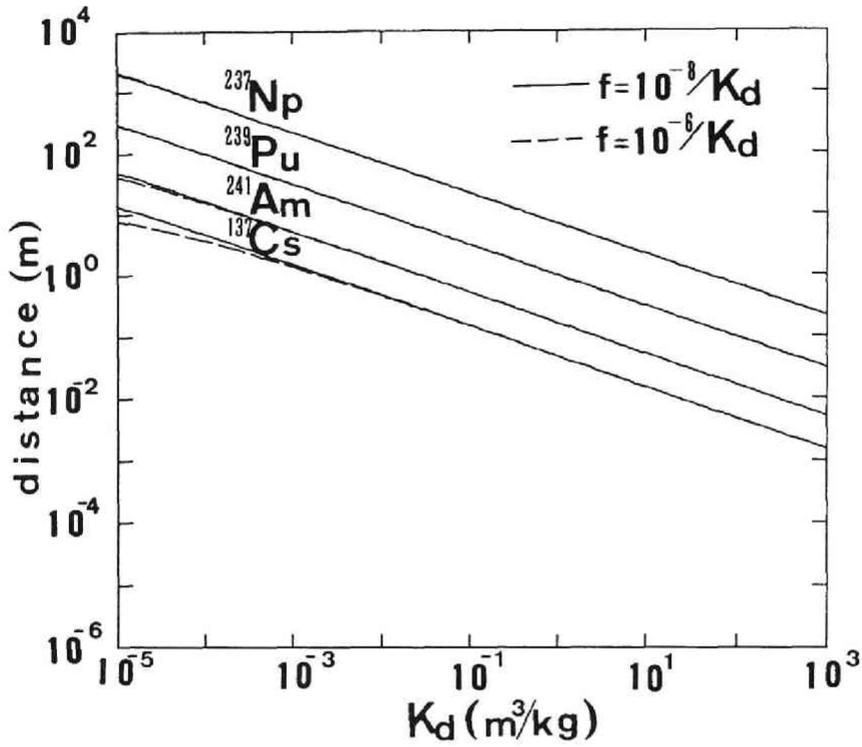


図 4.18:  $c/c_0 = 10^{-20}$ の誘導限度に対する  $L_d[m]$  と  $K_d[m^3/kg]$  ( $D_p = 10^{-10}$ ,  $R_m$ が一定の場合)  
 $f = 10^{-8}/K_d$ (実線)、 $f = 10^{-6}/K_d$ (破線)

示すものである。ここに、バリア性能は  $L_d$  が小さいほど良いと考えられる。図によれば  $K_d$  の大きいほど  $L_d$  は小さく（バリア性能は良い）、このことは  $K_d$  の大きい地層ほど核種の移行をよく阻止するという従来の見解<sup>[130]</sup>と一致する。また、図 4.16、4.17、4.18 の比較から  $D_p$  および  $f$  の値の大きいほど  $L_d$  は小さく、従ってバリア性能は良くなった。

ところで  $K_d-L_d$  曲線は岩石-単一割れ目系において得られたものであり、一方  $K_d-t_d$  曲線は平行割れ目系について得られたものである。バリア性能の議論をするにあたっては、 $K_d-L_d$  曲線も平行岩石-割れ目系について求める方が適切ではあるが、その計算は先にも示したようにかなり厄介である。そこで、ここではデルタ型 flux 注入条件下で流れ方向分散係数  $D=0$  の単一割れ目系の破過曲線を平行割れ目系の破過曲線と比較することで、平行割れ目系の  $K_d-L_d$  曲線の形状を推定する。破過濃度の理論式は、式 4.82 および 4.87 を用いる。

図 4.19、4.20、4.21、4.22 に、 $K_d = 10^{-2}, 10^{-5}$ 、 $f = 10^{-6}, 10^{-4}$ 、 $D' = 10^{-11}, 10^{-10}$  のように異なるパラメータ条件下で流下距離 0.1m、1m、5m、10m、20m 地点における単一割れ目系と平行割れ目系の破過曲線の比較を行った結果を示す。平行割れ目系における破過曲線は、単一割れ目に比べて高いピーク高さを示し、両者の差は  $K_d$  の小さいほど、流下距離の長いほど、また  $D_p$  の大きいほど大きくなる傾向があった。一方、 $f$  の値の大小によってピーク高さの差に特に変化はなかった。従って、平行割れ目系における  $K_d-L_d$  曲線は、単一割れ目系の場合に比べて  $y$  軸の上方向にずれ、そのずれは  $K_d$  の小さいほど、また  $D_p$  の大きいほど、大きくなると推定できるが、基本的な特徴は図 4.16、4.17、4.18 に示した  $K_d-L_d$  曲線と

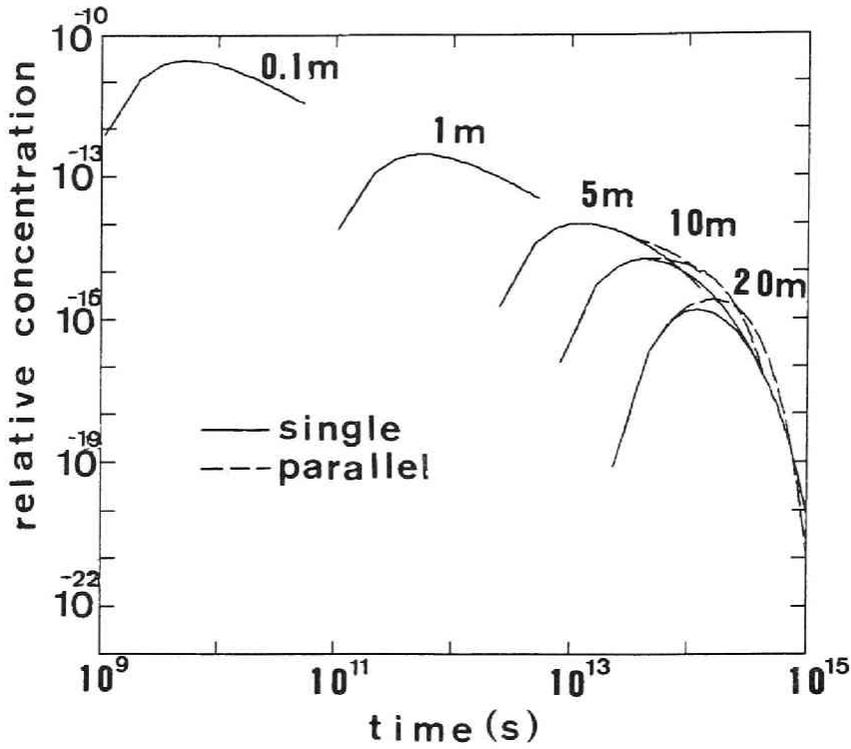


図 4.19: 単一割れ目系における破過曲線と平行割れ目系における破過曲線の比較 (1)

$K_d = 10^{-2}$ 、 $f = 10^{-6}$ 、 $D' = 10^{-10}$

変わらないものと考えられる。

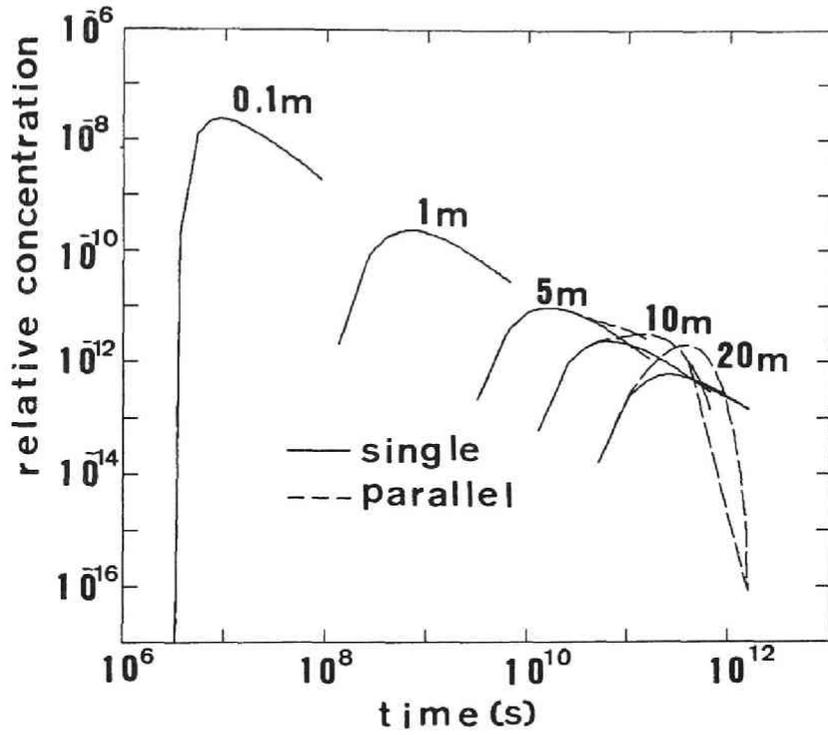


図 4.20: 単一割れ目系における破過曲線と平行割れ目系における破過曲線の比較 (2)

$K_d = 10^{-5}$ 、 $f = 10^{-6}$ 、 $D' = 10^{-10}$

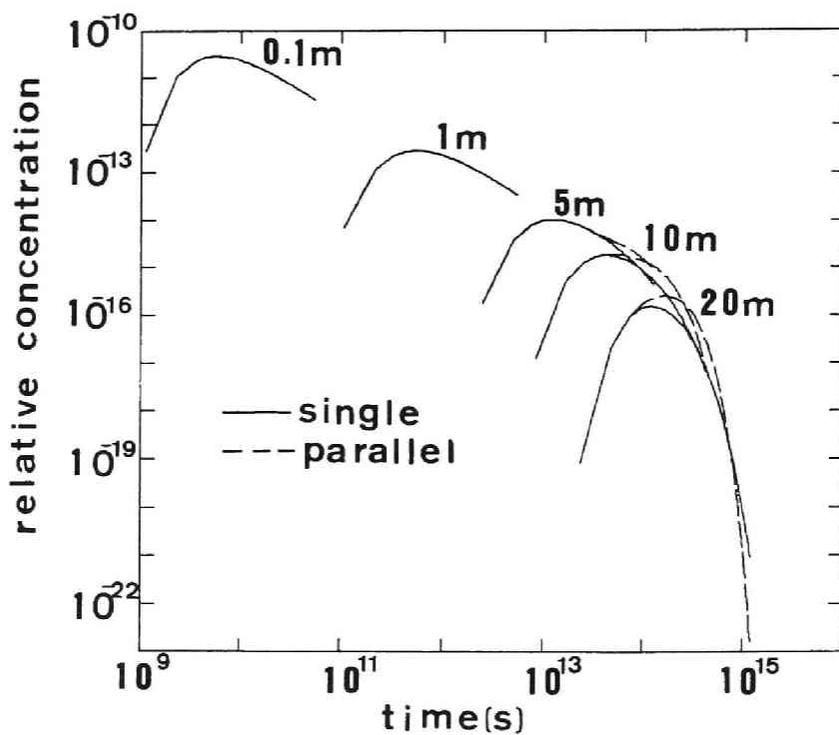


図 4.21: 単一割れ目系における破過曲線と平行割れ目系における破過曲線の比較 (3)

$K_d = 10^{-2}$ 、 $f = 10^{-4}$ 、 $D' = 10^{-10}$

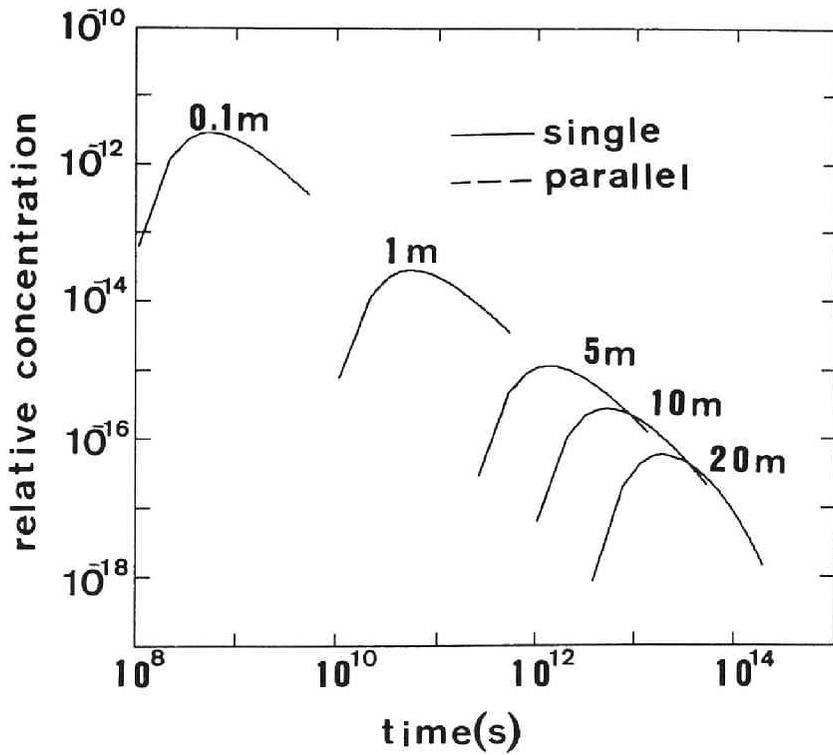


図 4.22: 単一割れ目系における破過曲線と平行割れ目系における破過曲線の比較 (4)

$K_d = 10^{-2}$ 、 $f = 10^{-6}$ 、 $D' = 10^{-11}$

### 4.2.3 結論

4-1節で導入した一次反応動力学型の簡易モデルによって、天然バリアとしての岩石割れ目系のマトリクスへの拡散および収着特性を表すモデルを構築した。また、このモデルを用いてサイト付近の地下水流動による溶質の希釈効果がマトリクス拡散および放射性崩壊に比べて相対的に小さく他の層への核種の拡散が主要な放射性核種の生態圏への移行経路である場合を対象とし、天然バリアの性能評価指標として誘導限度到達時間  $t_d$  を選択した。指標量  $t_d$  に対してマトリクスの核種収着効果に関連する諸パラメータに関し感度解析的に考察を行った。さらに、対照系として、地下水流による輸送が放射性核種の生態圏への輸送の主要な移行経路である場合を対照とし、天然バリアの性能評価指標として誘導限度到達距離  $L_d$  を選択した。指標量  $L_d$  についても感度解析を実施した。

性能指標  $t_d$  に関する感度解析の結果、 $D_p$  値の大きいほど  $t_d$  は小さく天然バリアの性能としては良かったが、 $K_d$  や  $f$  が大きい方が天然バリアの性能が良いとは限らなかった。また地層中に放出された核種量と地下水に関する誘導限度値の比が大きくなると、天然バリアの収着効果よりも、放射性崩壊が  $t_d$  を支配する場合のことが判明した。一方、性能指標  $L_d$  に関する感度解析の結果、 $K_d$ 、 $D_p$ 、 $f$  値の大きいほど、天然バリアの性能が良いことが判明した。

従来、収着性能が良い ( $K_d$ 、 $f$  値の大きい) 地質媒体ほどバリア性能が良いと考えられてきた傾向があるが、以上の結果から、地下水流による輸送が核種移行の主要なメカニズムでない場合にお

いては、必ずしもそうは言えない場合のあることが考えられる。しかしながら、岩盤割れ目系の岩石マトリクス部の微小孔隙中の溶質の拡散性が良いことは、ここで考察した場合において共通的に良い天然バリアの要件であった。なお、岩盤割れ目系は、4章1節でも議論した通り流動水－不動水系の類型の一つであり、4章2節で行った議論は、土壌等の流動水－不動水系にもあてはまると考えられる。



# 第5章

## 結論

### 5.1 本研究の結論

本研究においては、放射性廃棄物の処分において問題となる岩石割れ目系中の核種移行の評価モデルを構築する基礎的研究として、岩石地下水系における放射性のコバルト ( $^{60}\text{Co}$ ) およびセシウム ( $^{137}\text{Cs}$ ) の収着機構およびマトリクス内微小孔隙への分子拡散に律速される収着速度を実験的に検討するとともに、マトリクス拡散について Fick 型拡散則を用いた厳密なモデル式および一次反応則による簡易的なモデル式によるモデル化を行った。以下に本研究で得られた成果を要約する。

2章においては、 $^{60}\text{Co}$  および  $^{137}\text{Cs}$  を用いて静的条件下における岩石への核種の収着特性および収着機構について実験的に検討するとともに、動力学モデルによる収着過程の解析を行った。

2章1節では、好気性条件下で、岩片および岩粉に収着した  $^{60}\text{Co}$  および  $^{137}\text{Cs}$  について蒸留水、酢酸アンモニウム、塩酸ヒドロキシルアミン、シュウ酸+シュウ酸アンモニウムを用いた選択的抽出実験を行った結果を示した。特に本研究においては、従来統一的に

考慮されることの少なかった収着期間、収着時の固液比および地下水水質、岩石種等が抽出成分構成におよぼす影響について考察した。抽出の結果、放射性核種の固-液相間分配現象は複数の機構により支配されていることが確認できた。また、支配的な収着機構は時間とともに変化することが判明した。 $^{137}\text{Cs}$ の場合は、収着開始後の期間が長い試料ほど抽出に時間を要するようになり、これは岩マトリクス内孔隙への拡散が時と共に進行したためと推定された。しかし20カ月収着後の試料と35カ月収着後の試料で比較した限りでは、イオン交換性の $^{137}\text{Cs}$ の非イオン交換性への実質的な転化は確認できなかつた。一方 $^{60}\text{Co}$ の場合は、時間とともにイオン交換性の結合形態が非イオン交換性に実質的に転化したと解釈できる現象が観察された。鉄やマンガンを含む鉱物においては、一旦イオン交換により吸着したコバルトがその後鉱物中に固定される現象が知られており<sup>[17]</sup>、同様な現象がここでも起こったと推定された。以上の結果から、好気性条件下での地下水水質の変動等に伴う脱離に関しては、本実験の岩石に収着した放射性コバルトの場合、収着後数年の間は、後になるほど脱離される量が少なくなると推定された。セシウムの再脱離については時間のたつほど脱離速度は小さくなると予測されるが、本実験の結果からは脱離される量が少なくなるとは言えなかつた。また、収着時の固液比による $^{60}\text{Co}$ および $^{137}\text{Cs}$ の抽出成分割合の変動は特に認められなかつた。液の塩分濃度による抽出成分割合の変動は花崗閃緑岩においては認められたが、それ以外の岩石については認められなかつた。用いた岩石中、頁岩、チャートおよびそのホルンフェルスと、花崗閃緑岩とでは、海水中で収着させた放射性核種について収着成分割合が異なる傾向が認められた。

2章2節では、高塩分水中放射性核種の岩石への収着は、粒径  $105 \times 10^{-6}m$  以下の岩粉、 $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}m$  の岩片、 $(5 \times 10^{-2}m) \times (5 \times 10^{-2}m) \times (1 \times 10^{-2}m)$  の岩板を用いたバッチ実験の結果を示した。実験結果の解析から、従来土壌団粒への収着の動力学解析に主として適用されてきた一次反応動力学型のモデルである2-サイトモデルが岩石にも適用可能であることが示された。算定された2-サイトモデルの収脱着速度定数は、一般に大きい岩ほど小さくなる傾向が認められた。岩粉、岩片、岩板間の収脱着速度定数の違いは $^{137}Cs$ で0から2桁、 $^{60}Co$ で0から3桁であった。全収着量に対する瞬間収着量の割合は、大きい岩ほど、また割れ目の少ない岩ほど小さい傾向が認められた。実験に用いた全ての岩について、平衡収着係数は径の大きい岩板で最も小さかった。一方、岩粉より粒径の大きい岩片で岩粉より高い収着係数が得られた。これは、破碎操作で岩片に生じた多数の微小割れ目における放射性核種の収着によるものと推定された。本研究では、球形の岩の間隙内拡散係数、岩の大きさ、分配係数と2-サイト動力学モデルのパラメータの理論的關係式を利用して、従来拡散セル等の装置を用いた実験データから算定されてきた放射性核種の岩石間隙内拡散係数を、バッチ実験で算定した2-サイト動力学モデルのパラメータから求めることができた。さらに実験で得られたパラメータ値を外挿して、フィールド条件下で局所瞬間収着平衡仮定の妥当性について検討し、この仮定が必ずしも成立しない場合のありうることを提示した。

3章においては、単一割れ目-岩石系における地下水流動を伴う溶質輸送についてマトリクス拡散をFickの拡散則によりモデル化し、その解析解を用いて実験結果とのパラメータフィッティン

グを実行してモデルの妥当性を実証した。

3章1節では、(1) 割れ目内での移流、(2) 割れ目内における流れ方向の水動学的分散および分子拡散、(3) 割れ目からマトリクス内微小孔隙への分子拡散、(4) 割れ目表面への線形収着、(5) マトリクスへの線形収着、を考慮したモデルについて解析解を誘導した。特に岩盤割れ目系におけるモデル化においては、注入方式および観測方式の定式化に際して化学工学等の分野で提唱されてきた flux 濃度と resident fluid 濃度の概念が区別されていない例が多く、そのため解の質量収支が合わない等の問題が生じていることが予測された。本研究ではこのことに留意して、resident fluid 方式と flux 方式の2組の溶質注入方式を区別した瞬間注入型初期境界条件を定式化して解析解を求めた。さらに各条件下で resident fluid 方式と flux 方式の2組の観測方式による濃度を考慮し、計4組の解を得た。また、瞬間注入の解を重ね合わせの原理により積分して連続注入に対応する解も誘導した。

3章2節では、人工の単一割れ目のある Lac du Bonnet 花崗岩において様々な流速条件下でトレーサーとしてトリチウム水および $^{137}\text{Cs}$ を瞬間的に注入して得られた実験的な破過曲線を、3-1節で得た解を用いて解析した。実験的に得られた $^{137}\text{Cs}$ の破過曲線は、流速の遅いほど長い tailing を示した。割れ目内の地下水流動とマトリクス部における Fick 型拡散則による移行を考慮したモデルで室内実験の結果を良くシミュレートできることを示した報告はあまり見られないが、本研究では理論解と実験データの間で良好なフィッティングが得られた。 $^{137}\text{Cs}$ の岩マトリクスにおける収着拡散特性を表すパラメータは岩石コアおよび割れ目内の地下水流速によってかなり変動し、核種の拡散した数十 $\mu\text{m}$ 程度の深さ内

でのマトリクス不均質性の影響と推定された。また、Rasmusonら<sup>[125]</sup>の理論式を適用して、表面収着係数と割れ目表面近傍の岩マトリクスにおける核種の拡散収着特性の理論的關係を誘導したところ、割れ目表面のごく近傍の岩マトリクスの放射性核種の拡散収着能の大きい方が表面収着係数が大きくなることを示す結果となった。実験的破過曲線のフィッティング結果においても、同様な傾向が観察された。

4章においては、地下水流動による移行の支配する流動水領域と拡散移行の支配する不動水領域から成る流動水-不動水系において、従来 Fick 型拡散則で表されてきたマトリクスへの溶質の拡散を簡易的に一次反応動力学方程式で表したモデルを理論的に誘導し、このモデルを放射性廃棄物地層処分場のアセスメントに適用した。

4章1節では、岩盤割れ目系のモデルとしてよく適用される平行割れ目系について破過曲線を予測する場合、岩マトリクスへの拡散に関する Fick 型拡散モデルを一次反応動力学モデルで代替する可能性について検討した。従来岩盤割れ目系におけるマトリクス拡散のモデル化においては、Fick 型拡散則を適用する方法が一般的であった。しかし、モーメント法による解析を適用して検討した結果、(1) 地下水滞留時間が長い、(2) 各割れ目間の間隔が狭い、(3) マトリクスへの拡散係数の大きい、系では核種移行を拡散等価速度定数を持つ一次反応動力学モデルと移流分散方程式の組合せで表せることが明らかになった。公表されているフィールドのデータに基づいて検討した結果、岩盤割れ目系では一次反応動力学近似の条件を満足する系が存在しうると推定された。この一次反応動力学モデルは化学反応動力学とのアナロジーにより直観

的に理解しやすく、また Fick 則に比べて数学的に簡単であるという利点がある。一次反応動力学を適用すれば、地質学的・水理学的に不均質な系を対象とする数値シミュレーションにおいてアルゴリズムの単純化と計算時間の短縮が可能となると考えられた。また、中空円筒系、円筒固相系等、従来流動水-不動水系として考えられてきた平行割れ目系以外の系についても、拡散等価な一次反応速度定数と一次反応近似の誤差指標を誘導した。

4章2節では、4-1節で導いた拡散等価な速度定数を持つ一次反応動力学型のモデルを利用して、天然バリアとしての岩石割れ目系の核種移行遅延効果と核種移行パラメータの相関を評価することを試みた。処分サイトの位置する地層における地下水流が緩慢で、他の層への放射性核種の拡散等が生態圏への核種移行経路である場合を考えると、層内の核種濃度について一次反応動力学モデルが適用できる。この場合、核種濃度は数学的に比較的単純な式で表され、天然バリアの性能指標として想定された、核種濃度が誘導限度に到達する時間  $t_d$  を簡単に算定することができた。指標量  $t_d$  について収着および拡散の諸パラメータに関する感度解析的な検討を行った結果、岩石への収着係数および岩石への瞬間収着成分割合が大きいほど、天然バリアとして性能が良いとは限らないことが明らかになった。これは、放射性核種の収着能が高い地質媒体ほど、バリア性能が高いという従来知見と異なる結果であった。対照として処分サイトの位置する地層における地下水流が放射性核種の生態圏への移行経路である場合を考えると、層内の核種濃度についてマトリクス拡散を Fick 則でモデル化した式が適用できる。この場合の天然バリアの性能指標として想定された、核種濃度が誘導限度に到達する流下距離  $L_d$  はこのモデル式

から簡単に算定することができた。指標量  $L_d$  について収着および拡散の諸パラメータに関する感度解析的な検討を行った結果、岩石への収着係数および岩石への瞬間収着成分割合が大きいほど、天然バリアとして性能が良いことが明らかになり、これは従来の知見と一致する傾向であった。従って、処分場の立地する地層内の核種移行が移流支配かマトリクス拡散支配かで、バリア性能の評価も異なることが判った。ただし、上記のいずれの場合においても共通的に、岩石内微小孔隙中の拡散係数の大きい方がバリアとしての性能は良いことが判った。

## 5.2 今後の研究課題

本研究においては、放射性コバルトおよびセシウムの岩石マトリクスへの拡散収着挙動について、一次反応動力学モデルおよびFick型拡散モデルの両者によるモデル化と実験データによる実証、両モデルの比較を行った上で、さらにモデルのアセスメントへの適用に議論を展開した。また、放射性コバルトおよびセシウムの岩石への収着機構についても、抽出実験を通じて検討した。このように、本研究においては、特に溶液中での存在形態変化の可能性の比較的少ない核種について、その岩石中不動水領域への拡散挙動のモデル化と実験データとの照合において密な検討を行うことができた。そのため、モデルのアセスメントへの適用においても、拡散挙動のモデル化に関しては一定程度確実な手順を踏んだと言える。ただし、その一方で、フィールドスケールの輸送において問題となる不均質な地層構成や地下水の水動学的分散については本研究では行わなかった。また、特に本研究で行った収着機構の検討に代表される地質化学的な側面に関しては、モデル化に至らず、今後課題を残した。以上の反省をふまえて、今後フィールドの岩盤割れ目系の実用モデルを開発するにあたって留意すべき点を挙げる。

本研究の2-1節において行った収着放射性核種の抽出実験において、特に収着時間による収着機構の変動が著しいことが明らかになった。しかし、地質学的時間スケールにおける放射性核種の収着機構の変化を調査するためには、例えば岩石の風化生成物に収着した核種の収着機構の検討等の方法はあるものの、室内実験では一定の限界がある。従って、自然界に存在する物質で、岩石

に収着しているものについてその収着機構を検討する等、ナチュラルアナログ研究を進めることが必要である。また同時に室内実験でも観察されたような収着機構の変化の背景にある化学的物理的法則を理解することにより、長期間の挙動をよりの確に予測できると考えられる。本研究においても、放射性コバルトのイオン交換性から非イオン交換性の収着機構への変換にマンガン鉱物によるコバルトの酸化還元反応が関わっている可能性を指摘している。例えば、この酸化還元反応の速度を独立に測定できれば、収着機構の定量的なモデル化の可能性が開けることになる。また、一般に、核種の化学的存在形態によって収着挙動は異なるので、酸化還元、錯形成等を通じて放射性核種間の存在形態に影響を与えるような鉱物や水中の溶存物質については、核種との相互作用に関するデータを整備していく必要があると考えられる。さらに、今回の研究では好気性条件下でのみ実験を行ったが、現実の深地層は、還元雰囲気にあると考えられるため、今後は実験装置全体を嫌気性条件下において実験を行うことが望ましいと考えられる。

2-2節でも触れた岩石への放射性核種の収着係数  $K_d$  の固液比依存性については、本研究で実施した実験だけでは結論が得られたとは言えない。液相水が採取しにくい等実験上の困難があり工夫が必要であるが、より高い固液比での実験で  $K_d$  を求める必要がある。

3、4章では溶質の岩石マトリクス内微小孔隙への拡散について Fick 型モデルと一次反応動力学型モデルの使い分けを提唱したが、特に後者のモデルは実フィールドの緩慢な流速条件と不均質な地層構成下で数値シミュレーションによる予測が必要とされる場合に有効なモデルである。従って、フィールドにおけるデータ

の解析を通じてその適用に関してさらに検討する必要がある。

また、4章で実施した天然バリアの感度解析的性能評価においてバリア性能の評価指標量を導入したことは、問題を単純化し自明にする上では有効な手法であったと考えられる。しかし、本研究では感度解析のパラメータに先にも述べた酸化還元反応や錯形成等の地質化学的なパラメータを導入した検討を行うことができず、今後の課題である。

# Appendix A

## 2-サイトモデルの速度定数と拡散係数の関係（2章関連）

### 1. 一次反応型二領域物質移行モデルと2-サイト動力学モデル

van Genuchten ら<sup>[166]</sup>の用いた一次反応型の二領域物質移行モデルの式は次の通りである。

$$\theta_{im} R_{im} \frac{dc_{im}}{dt} = \alpha_m (c_m - c_{im}) \quad (\text{A.1})$$

$$s_m = K_m c_m \quad (\text{A.2})$$

$$s_{im} = K_{im} c_{im} \quad (\text{A.3})$$

但し、

$$R_{im} = 1 + \rho_b (1 - f) K_{im} / \theta_{im} \quad (\text{A.4})$$

このモデルにおける二領域とは、流動水領域と不動水領域である。ここに  $c_m$ 、 $c_{im}$  および  $\alpha_m$  は、それぞれ流動水領域における濃度 [unit/m<sup>3</sup>]、不動水領域における濃度 [unit/m<sup>3</sup>]、および質量移行係数 [s<sup>-1</sup>] である。 $s_m$ 、 $K_m$ 、 $s_{im}$ 、 $K_{im}$  は、それぞれ流動水領域における収着量 [unit/kg] と分配係数 [m<sup>3</sup>/kg]、および不動水領域における収着量 [unit/kg] と分配係数 [m<sup>3</sup>/kg] である。一方2-サイト動力学モデルの式は

$$\frac{ds_2}{dt} = \frac{V k_1 c}{m} - k_2 s_2 \quad (\text{A.5})$$

$$s_t - s_2 = K'_d c \quad (\text{A.6})$$

である。これら2つのモデルは、以下の手続きによって形式的に同じモデル式に帰着させることができる。変数を次のように置換する。

$$c = c_m \quad (\text{A.7})$$

$$s_t - s_2 = f s_m \quad (\text{A.8})$$

$$m s_2 = V_{im} c_{im} + V_{tot} \rho_b (1 - f) s_{im} \quad (\text{A.9})$$

また、パラメータを次のように置き換える。

$$m = \rho_b V_{total} \quad (\text{A.10})$$

$$V = V_m \quad (\text{A.11})$$

式 A.8、A.10 および A.11 を式 A.9 に代入すると、

$$s_2 = \theta_{im} R_{im} c_{im} / \rho_b \quad (\text{A.12})$$

式 A.6、A.10、A.11 および A.12 を次の 2-サイト動力学モデルの式 A.5 に代入すると、 $c_{im}$  の動力学方程式が次式のように求められ、これは形式的に式 A.1 と同じである。

$$\theta_{im} R_{im} \frac{dc_{im}}{dt} = \theta_m k_1 c_m - \theta_{im} R_{im} k_2 c_{im} \quad (\text{A.13})$$

ここで A.13 式 および A.1 式の右辺を比較すると、 $k_1$  および  $k_2$  は  $\alpha_m$  を用いて次のように表せる。

$$k_1 = \alpha_m / \theta_m \quad (\text{A.14})$$

$$k_2 = \alpha_m / (\theta_{im} R_{im}) \quad (\text{A.15})$$

## 2. 2-サイト動力学モデルと Fick 型動力学モデルの関係

半径  $a_s$ 、拡散係数  $D_p$  の球形粒子についての質量移行係数  $\alpha_m$  は、Villiermaux<sup>[172]</sup> および van Genuchten ら<sup>[164]</sup> によれば次の通りである。

$$\alpha_m = 15 D_p \theta_{im} / (a_s^2) \quad (\text{A.16})$$

式 A.16 を式 A.14 および A.15 に代入すると  $k_1$  および  $k_2$  が次のように求められる。

$$k_1 = 15\theta_{im}D_p/(\theta_m a_s^2) \quad (\text{A.17})$$

$$k_2 = 15D_p/(R_{im} a_s^2) \quad (\text{A.18})$$



# Appendix B

## 収着性物質のデルタ型注入の初期境界条件の誘導（3章関連）

### 1 デルタ型 resident fluid 注入の条件

時刻  $t = 0$  において固相及び液相中に存在する溶質の総量が  $M$  になるように初期境界条件を定める。岩マトリクスへの溶質の収着は拡散に律速され有限の長さの時間を必要とするため、時刻  $t = 0$  においてはマトリクス収着は考慮する必要がない。一方、常時割れ目内の溶液と接触している割れ目表面への瞬間収着は、時刻  $t = 0$  に溶質を割れ目内においた瞬間におこると考えられる。従って溶液と割れ目表面の間の溶質の初期分配を考慮していく必要がある。ここで resident fluid 濃度を  $c_r$ 、割れ目表面における流れ方向の単位長さ面積当たりの収着量を  $s$  とする。

$$c_r(z, 0) = M_1 \delta(z) \quad (\text{B.1})$$

$$s(z, 0) = M_2 \delta(z) \quad (\text{B.2})$$

ここに、 $M_1$  および  $M_2$  は未知の定数である。質量収支則をみたすためには、 $c_r(z, 0)$  と  $s(z, 0)$  が次の式をみたす必要がある。

$$2ab \int_{-\infty}^{\infty} c_r(z, 0) dz + 2a \int_{-\infty}^{\infty} s(z, 0) dz = M \quad (\text{B.3})$$

式 B.1 および B.2を式 B.3に代入すると

$$2abM_1 + 2aM_2 = M \quad (\text{B.4})$$

溶質は式 3.4のような線形収着で分配されるので  $M_1$  と  $M_2$ について次のような関係式がえられる。

$$M_2 = K_a M_1 \quad (\text{B.5})$$

式 B.4および B.5から、 $M_1$ および  $M_2$ は次のように求められる。

$$M_1 = M/(2abR_a) \quad (\text{B.6})$$

$$M_2 = K_a M/(2abR_a) \quad (\text{B.7})$$

従ってソース条件は

$$c_r(z, 0) = M\delta(z)/(2abR_a) \quad (\text{B.8})$$

$$s(z, 0) = K_a M\delta(z)/(2abR_a) \quad (\text{B.9})$$

である。それ以外の初期境界条件は Tang ら<sup>[158]</sup>、および Maloszewski ら<sup>[86]</sup>と同様に設定した。

## 2 デルタ型 flux 注入条件

デルタ型 flux 注入型注入条件を、流入境界で注入される溶質の総量が  $M$ になるように定めた。流入境界における flux 濃度  $c_f(0, t)$  を次のように設定する。

$$c_f(0, t) = M_3\delta(t) \quad (\text{B.10})$$

$c_f(0, t)$  は次の質量収支則を満足しなければならない。

$$2abu \int_0^t c_f(0, t) = M \quad (\text{B.11})$$

式 B.10を式 B.11に代入すると、 $M_3$ は次のように定まる。

$$M_3 = M/(2abu) \quad (\text{B.12})$$

式 B.10は系外から系内への質量の流入を規定するので、resident fluid 注入の場合と違い、割れ目表面への収着を考慮する必要はない。結局 flux 注入のソース条件は次の通りである。

$$c_f(0, t) = M\delta(t)/(2abu) \quad (\text{B.13})$$

$$s(z, 0) = 0 \quad (\text{B.14})$$

その他の初期境界条件は Tang ら<sup>[158]</sup>、および Maloszewski ら<sup>[86]</sup>と同様に設定した。



## Appendix C

### 単一割れ目系における収着性物質の 輸送方程式の解法（3章関連）

解法の手順全般は Tang ら<sup>[158]</sup>と同様である。resident fluid 注入の場合、式 3.8 および 3.10 にラプラス変換を適用し、 $c_r$  のラプラス変換  $\bar{c}_r$  についての式を与えられた初期境界条件下で解くと次のようになった。

$$\bar{c}_r = \frac{M}{2abD} \left\{ \int_z^\infty \exp(u(z-\xi)/(2D) - A^{1/2}(\xi-z)/2) \delta(\xi) / A^{1/2} d\xi + \int_{-\infty}^z \exp(u(z-\xi)/(2D) - A^{1/2}(z-\xi)/2) \delta(\xi) / A^{1/2} d\xi \right\} \quad (C.1)$$

次の公式

$$\exp(-2X_2X_1^{1/2})/X_1^{1/2} = 1/\pi^{1/2} \int_0^\infty \frac{\exp(-X_1\gamma - X_2^2/\gamma)}{\gamma^{1/2}} d\gamma \quad (C.2)$$

を適用すると  $\bar{c}_r$  は以下のようになる。

$$\bar{c}_r = -\frac{M}{2abD\pi^{1/2}} \int_0^\infty \exp(uz/(2D) - A\gamma - z^2/(16\gamma)) / \gamma^{1/2} d\gamma \quad (C.3)$$

なお、上式で

$$A = (u/D)^2 + 4R_a p/D + 4\theta_p(D_p R' p)^{1/2}/(Db) \quad (C.4)$$

である。式 C.3 の逆ラプラス変換が表 3.1 に示す  $c_{irr}$  である。同表中の  $c_{irf}$  を求めるには 3.1 を用いて  $c_{irr}$  を変換すればよい。

flux 注入条件下ではモデル式 3.8 および 3.10 は  $c_f$  を用いて次のように書き直すことができる。

$$\frac{\partial c_f}{\partial t} = \frac{D}{R_a} \frac{\partial^2 c_f}{\partial z^2} - \frac{u}{R_a} \frac{\partial c_f}{\partial z} + \frac{\theta_p D_p}{b R_a} \frac{\partial c'_f}{\partial x} \quad (C.5)$$

$$\frac{\partial c'_f}{\partial t} = \frac{D_p}{R'} \frac{\partial^2 c'_f}{\partial x^2} \quad (C.6)$$

$$c_f(0, t) = M\delta(t)/(2abu) \quad (C.7)$$

$$c_f(z, 0) = 0 \quad (C.8)$$

$$c_f(\infty, t) = 0 \quad (C.9)$$

$$c'_f(b, z, t) = c_f(z, t) \quad (C.10)$$

$$c'_f(\infty, z, t) = 0 \quad (C.11)$$

$$c'_f(x, z, 0) = 0 \quad (C.12)$$

上の式のラプラス変換を解くと  $c_f$  のラプラス変換  $\bar{c}_f$  は次のようになる。

$$\bar{c}_f = \frac{M}{2abu} \exp(uz/(2D) - A^{1/2}/2) \quad (C.13)$$

ここに、

$$A = (u/D)^2 + 4R_a p/D + 4\theta(D_p R' p)^{1/2}/(Db) \quad (C.14)$$

式 C.13 のラプラス逆変換は表 3.1 中の  $c_{iff}$  である。式 3.2 を適用すれば flux 濃度  $c_{iff}$  を resident fluid 濃度  $c_{ifr}$  に変換することができる。

# Appendix D

## 瞬間収着成分割合の導出（4章 関連）

$K_a$ を用いると間隔  $2a_l$  の岩石の両側表面に瞬間収着した核種量は単位表面積当たり  $2K_a c$  であるが、これを岩石質量当たりの瞬間収着量  $q_m$  に換算すると次のようになる。

$$q_m = K_a c / (a_l \rho_{p-local}) \quad (D.1)$$

瞬間収着係数を  $K_{di}$  とすると、2-2節でも定義したように

$$q_m = K_{di} c \quad (D.2)$$

なので式 D.1、D.2 の係数を比較して、

$$K_{di} = K_a / (a_l \rho_{p-local}) \quad (D.3)$$

である。また、式 3.89 より

$$K_a = \bar{\eta}_i \rho_{p-local} K_{dp} \quad (D.4)$$

なので、 $K_{di}$  と  $K_{dp}$  との比  $f$  は、

$$f = K_{di} / K_{dp} = \bar{\eta}_i / a_l \quad (D.5)$$

となる。

なお、3-2節の式 3.86より

$$\bar{\eta}_i \simeq \eta_{0.5} = 0.96(D_{p-local}t_i/R'_p)^{1/2} \quad (\text{D.6})$$

である。

## Appendix E

### 放射性物質の場合の FO モデルによる近似の誤差 ( 4 章関連 )

放射性物質の場合、連続 flux 注入条件に対する解は次のようになる。

$$\hat{c}_f(Z, T) = \int_0^T e^{-\lambda'(T-\tau)} c_f(Z, T - \tau)_\delta d\tau \quad (\text{E.1})$$

ここで、 $c_f(Z, T)_\delta$  は非放射性物質のデルタ型 flux 注入条件下の解であり、 $Z$ 、 $T$  は無次元変数である。ここにパラメータ  $\lambda'$  は次式で定義される無次元崩壊定数である。

$$\lambda' = L\lambda\theta/(\theta_m v_m) \quad (\text{E.2})$$

連続 flux 注入条件下の非放射性物質の解は、 $c_f(Z, T)_\delta$  を用いて次のように表される。

$$c_f = \int_0^T c_f(Z, T - \tau)_\delta d\tau \quad (\text{E.3})$$

上式から、放射性物質の場合の FO モデルと Fick 型拡散モデルの解の差は、非放射性物質の場合の差より常に小さい。すなわち、もし

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |c_f^{FO} - c_f^{Diffusion}| \\
= & \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \int_0^{T_i} (c_f^{FO}(Z, T_i - \tau)_\delta - c_f^{Diffusion}(Z, T_i - \tau)_\delta) d\tau \right| \\
& = \epsilon \tag{E.4}
\end{aligned}$$

であれば、

$$\exp(-\lambda'(T_i - \tau)) \leq 1 \tag{E.5}$$

なので、常に次式が成立するからである。

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n | \hat{c}_f^{FO} - \hat{c}_f^{Diffusion} | \\
= & \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \int_0^{T_i} \exp(-\lambda'(T_i - \tau)) (c_f^{FO}(Z, T_i - \tau)_\delta - c_f^{Diffusion}(Z, T_i - \tau)_\delta) d\tau \right| \\
& \leq \epsilon \tag{E.6}
\end{aligned}$$

## 参 考 文 献

- [1] M. A. Abramowitz and I. A. Stegun, editors. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, New York, 1965. 1046 pp.
- [2] A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 5 edition, 1990. 777 pp.
- [3] B. Allard, T. Ittner, and B. Torstenfelt. Migration of trace elements into water-exposed natural fissure surfaces of granitic rock. *Chem. Geol.*, Vol. 49, pp. 31–42, 1985.
- [4] Ampelogova. Sorption of cesium-137 by metal oxides. *Radiokhimiya*, Vol. 25, pp. 579–584, 1983. for Eng. transl. *J. Sov. Radiochem.* 1984, 537-543.
- [5] R. Aris. On the dispersion of linear kinetic waves. *Proc. Roy. Soc. London, Ser.A*, Vol. 245, pp. 268–277, 1958.
- [6] G. I. Barenblatt, Iu. P. Zheltov, and N. Kochiba. Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks. *Prikl. Mat. Mekh.*, Vol. 24, pp. 852–864, 1960.
- [7] J. A. Barker. Laplace transform solutions for solute transport in fissured aquifers. *Advances in Water Resources*, Vol. 5, pp. 98–104, 1982.
- [8] R. L. Bassett and D. C. Melchior, editors. *Chemical Modeling in Aqueous System*, pp. 1–14. American Chemical Society, 1990.

- [9] B. Berkowitz, J. Bear, and C. Braester. Continuum models for contaminant transport in fractured porous formations. *Water Resour. Res.*, Vol. 24, pp. 1225–1236, 1988.
- [10] J. A. Berry, P. J. Bourke, H. A. Coates, A. Green, N. L. Jefferies, and A. K. Littleboy. Sorption of radionuclides on sandstones and mudstones. *Radiochim. Acta*, Vol. 44/45, pp. 135–141, 1988.
- [11] R. Bibby. Mass transport of solutes in dual-porosity media. *Water Resour. Res.*, Vol. 17, pp. 1075–1081, 1981.
- [12] J. W. Biggar and D. R. Nielsen. Miscible displacement. II. behavior of tracers. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, pp. 125–128, 1962.
- [13] M. H. Bradbury, D. Lever, and D. Kinsey. Aqueous phase diffusion in crystalline rock. In W. Lutze, editor, *Scientific Basis of Radioactive Waste Management 5*, pp. 569–578. Mat. Res. Soc., 1982.
- [14] R. P. Brent. *Algorithms for minimization without derivatives*. Prentice-Hall, London-Sydney-Tokyo, 1973.
- [15] M. L. Brusseau and P. S. C. Rao. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *Critical Rev. Env. Control*, Vol. 19, pp. 33–99, 1989.
- [16] D. P. Bullivant and M. J. O'Sullivan. Matching a field tracer test with some simple models. *Water Resour. Res.*, Vol. 25, pp. 1879–1891, 1989.
- [17] R. G. Burns. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils and synthetic manganese(IV) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 40, pp. 95–102, 1976.
- [18] D. R. Cameron and A. Klute. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resour. Res.*, Vol. 13, pp. 183–188, 1977.
- [19] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, London, 2 edition, 1959. 510pp.

- [20] D. R. Champ, J. Gulens, and R. E. Jackson. Oxidation-reduction sequences in groundwater flow systems. *Canadian J. of Earth Sci.*, Vol. 16, pp. 22–23, 1979.
- [21] T. T. Chao. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 36, pp. 764–768, 1972.
- [22] T. T. Chao and P. K. Jr. Theobald. The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Econ. Geol.*, Vol. 71, pp. 1560–1569, 1976.
- [23] C.-S. Chen. Solutions for radionuclide transport from an injection well into a single fracture in a porous formation. *Water Resour. Res.*, Vol. 22, pp. 508–518, 1986.
- [24] K. H. Coats and B. D. Smith. Dead end pore volume and dispersion in porous media. *J.Soc.Pet. Eng.*, Vol. 4, pp. 73–84, 1964.
- [25] J. A. Davis and K. F. Hayes, editors. *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. ACS Symposium Series 323. American Chemical Society, 1986.
- [26] O. A. de Camargo, J. W. Biggar, and D. R. Nielsen. Transport of inorganic phosphorus in an alfisol. *Soil Sci.Soc.Am.J.*, Vol. 43, pp. 884–890, 1979.
- [27] P. F. Jr. Deisler and R. H. Wilhelm. Diffusion in beds of porous solids: Measurement by frequency response techniques. *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 45, pp. 1219–1227, 1953.
- [28] DOE. National plan for siting high-level radioactive waste repositories and environmental assessment, 1982. DOE/NWTS-4.
- [29] D. J. Drew and T. T. Vandergraaf. Construction and operation of a high-pressure radionuclide migration apparatus. Technical Report Tech. Rec. TR-476, Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba, 1989.

- [30] Y. Egozy. Adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 28, pp. 311–318, 1980.
- [31] D. W. Evans, J. J. Alberts, and R. A. Clark(II). Reversible ion-exchange of cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 47, pp. 1041–1049, 1983.
- [32] R. Failor, E. Isherwood, E. Raber, and T. T. Vandergraaf. Laboratory studies of radionuclide transport in fractured climax granite. Technical Report UCRL-53308, Lawrence National Laboratory, 1982.
- [33] H. Farrah and W. F. Pickering. Extraction of heavy metal ions sorbed on clays. *Water, Air, and Soil Poll.*, Vol. 9, pp. 491–498, 1978.
- [34] R.A. Freeze and J.A. Cherry. *Ground Water*. Prentice-Hall Inc., 1979. 402 pp.
- [35] A.M. Friedman and S. Fried. Kinetic effects in migration. In S.Fried, editor, *Radioactive Waste in Geologic Storage, ACS Symposium Series*, pp. 191–199, Washington, D.C., 1979. American Chemical Society.
- [36] S. L. Friess, E. S. Lewis, and A. Weissberger, editors. *Investigation of rates and mechanisms of reactions*, pp. 110–175. Techniques of organic chemistry, VIII, part1. Interscience, New York, 2nd edition, 1961. 1582pp.
- [37] Y. Fujikawa and M. Fukui. Adsorptive solute transport in fractured rock: Analytical solutions for delta-type source conditions. *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 6, pp. 85–102, 1990.
- [38] Y. Fujikawa and M. Fukui. Analysis of radioactive cesium and cobalt adsorption to rocks using the two-site kinetic model equations. *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 8, pp. 43–69, 1991a.
- [39] Y. Fujikawa and M. Fukui. Variations in adsorption mechanisms of radioactive cobalt and cesium in rocks. *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 8, pp. 177–195, 1991b.

- [40] Y. Fujikawa and M. Fukui. A simple way to incorporate kinetic effects into migration assessment: Modeling radionuclide adsorption to rocks by the first-order rate law. In *The Third International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research -Global Environment and Nuclear Energy-*, pp. 212–216, Mito, Japan, 1991c. Japan Atomic Energy Research Institute.
- [41] Y. Fujikawa and M. Fukui. Application of first-order type model for simple prediction and assessment in rock-fracture systems, 1991d. submitted.
- [42] Y. Fujikawa and M. Fukui. Analysis of instantaneously injected cesium migration in natural and artificial fissures of Lac du Bonnet granite, 1991e. submitted.
- [43] Y. Fujikawa(Kurobane) and T. Furuichi. Development of a structured model of microbial reaction in ground water contamination problems. In *Proceedings of International Conference of Solving Ground Water Problems with Models*, pp. 1413–1428, Denver, Colorado, 1987. vol.2.
- [44] M. Fukui. Evaluation of a combined sorption model for describing cesium transport in a soil. *Health Physics*, Vol. 35, pp. 555–562, 1978.
- [45] M. Fukui. Desorption kinetics and mobility of some radionuclides in sediments. *Health Physics*, Vol. 59, pp. 879–889, 1990.
- [46] R. W. Gilham, E. A. Sudicky, J. A. Cherry, and E. O. Frind. An advection-diffusion concept for solute transport in heterogeneous unconsolidated geological deposits. *Water Resour. Res.*, Vol. 20, pp. 369–378, 1984.
- [47] G. E. Grisak, J. F. Pickens, and J. A. Cherry. Solute transport through fractured media, 2.column study of fractured till. *Water Resour. Res.*, Vol. 16, pp. 731–739, 1980.
- [48] G. E. Grisak and J. F. Pickens. An analytical solution for solute transport through fractured media with matrix diffusion. *J. Hydrol.*, Vol. 52, pp. 47–57, 1981.

- [49] A. R. Grütter, H. R. von Gunten, and E. Rössler. Sorption, desorption, and isotopic exchange of cesium ( $10^{-9}$ – $10^{-3}$  M) on chlorite. *Clay and Clay Minerals*, Vol. 34, pp. 677–680, 1986.
- [50] A. B. Gureghian. FRACFLO: Two-dimensional transport of a decaying species in a discrete planar fracture with infinite and finite diffusion in rock matrix. Technical report, Batelle Memorial Institute, 1987.
- [51] J. F. Hodgson. Cobalt reactions with montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 24, pp. 165–168, 1960.
- [52] C. D. Hollister, D. R. Anderson, and G. R. Heath. Subseabed disposal of nuclear wastes. *Science*, Vol. 213, pp. 1321–1326, 1981.
- [53] J. Hubert, A. Lenda, and A. Zuber. A solution of the dispersion-adsorption equation with linear adsorption isotherm. *Nukleonika*, Vol. 16, pp. 271–278, 1971.
- [54] P. S. Huyakorn, B. H. Lester, and J. W. Mercer. An efficient finite element technique for modeling transport in fractured porous media 1. single-species transport. *Water Resour. Res.*, Vol. 19, pp. 841–854, 1983.
- [55] International Atomic Energy Agency. *Radioactive Waste Disposal into the Sea*. Safety Series No.5. IAEA, 1961. 174 pp.
- [56] International Atomic Energy Agency. *Radioactive Waste Disposal into the Ground*. Safety Series No.15. IAEA, 1965. 111 pp.
- [57] International Atomic Energy Agency, editor. *A Repository of Solidified Nuclear Waste in a Deep Tertiary Clay Formation in Belgium*. INFCE/DEP/WG.7/19. IAEA, Vienna, 1979.
- [58] International Atomic Energy Agency, editor. *USA, Technical Details of a Geologic Repository in Salt for the Disposal of Radioactive Wastes*. INFCE/PC/2/7, Appendix 1. IAEA, Vienna, 1979.
- [59] International Atomic Energy Agency, editor. *Technical Details of a Geologic Repository in Hard Crystalline Rock for the Disposal of Radioactive Wastes*. INFCE/PC/2/7, Appendix 2. IAEA, Vienna, 1979.

- [60] International Atomic Energy Agency. *Safety Assessment for the Underground Disposal of Radioactive Wastes*. Safety Series No.56. IAEA, 1981. 46 pp.
- [61] International Atomic Energy Agency. *Shallow Ground Disposal of Radioactive Wastes: A Guidebook*. Safety Series No.53. IAEA, 1981. 52 pp.
- [62] International Atomic Energy Agency. *Underground Disposal of Radioactive Wastes: Basic Guidance*. Safety Series No.54. IAEA, 1981. 56 pp.
- [63] International Atomic Energy Agency. *Concepts and Examples of Safety Analyses for Radioactive Waste Repositories in Continental Geological Formations*. Safety Series No.58. IAEA, 1983. 171 pp.
- [64] International Atomic Energy Agency. *Criteria for Underground Disposal of Solid Radioactive Wastes*. Safety Series No.60. IAEA, 1983. 46 pp.
- [65] International Atomic Energy Agency. *Performance Assessment for Underground Radioactive Waste Disposal Systems*. Safety Series No.68. IAEA, 1985. 33 pp.
- [66] International Atomic Energy Agency. *Evaluating the Reliability of Predictions Made Using Environmental Transfer Models*. Safety Series No.100. IAEA, 1989. 106 pp.
- [67] International Commission on Radiological Protection. *Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, Pub.27*. Annals of the ICRP, vol.1, No.3. Pergamon Press, 1977.
- [68] International Commission on Radiological Protection. *Cost-Benefit Analysis in the Optimization of Radiation Protection*. Annals of the ICRP, vol.10, No.2,3. Pergamon Press, 1983.
- [69] International Commission on Radiological Protection. *Principles of Monitoring for the Radiation Protection of the Population, Pub.43*. Annals of the ICRP, vol.15, No.1. Pergamon Press, 1985.

- [70] International Commission on Radiological Protection. *Radiation protection principles for the disposal of solid radioactive waste, Pub.46*. Annals of the ICRP, vol.15, No.4. Pergamon Press, 1985.
- [71] International Nuclear Energy Commission, The Hague. *Report of the Feasibilities of Radioactive Waste Disposal in Salt Formations in the Netherlands*, 1979.
- [72] M. Ivanovich. Aspects of uranium/thorium series disequilibrium applications to radionuclide migration studies. *Radiochim. Acta*, Vol. 52/53, pp. 257-268, 1991.
- [73] M. Ivanovich. Natural analogue aspects of radionuclide transport in the geosphere. *Radiochim. Acta*, Vol. 52/53, pp. 337-340, 1991.
- [74] S. W. Karickhoff and K. R. Morris. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions. *Environmen. Tox. Chem.*, Vol. 4, pp. 469-479, 1985.
- [75] R. W. D. Killey, J. O. Mchugh, D. R. Champ, E. L. Cooper, and J. L. Young. Subsurface cobalt-60 migration from a low-level waste disposal site. *Env.Sci.Tech.*, Vol. 18, pp. 148-157, 1984.
- [76] J. B. Kool, J. C. Parker, and L. W. Zelazny. On the estimation of cation exchange parameters from column displacement experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 53, pp. 1347-1355, 1989.
- [77] A. Kreft and A. Zuber. On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 33, pp. 1471-1480, 1978.
- [78] A. Kreft and A. Zuber. On the use of dispersion model of fluid flow. *Int. J. of Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 30, pp. 705-708, 1979.
- [79] R. W. Lahann. The effect of trace metal extraction procedures on clay minerals. *J.Env.Sci.Health*, Vol. A11(10&11), pp. 639-662, 1976.

- [80] H. Lang, D. Klottz, and H. Moser. Nuclide migration in porous fractured rock. In T.H.Sibley and C.Myttenaere, editors, *Application of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models*, pp. 232–242. Elsevier, New York, 1985.
- [81] K. R. Lassey. Unidimensional solute transport incorporating equilibrium and rate-limited isotherm with first-order loss 1. Model conceptualizations and analytic solutions. *Water Resour. Res.*, Vol. 24, pp. 343–350, 1988.
- [82] K. H. Lieser, A. Ament, R. Hill, R. N. Singh, U. Stingl, and B. Thybusch. Colloids in groundwater and their influence on migration of trace elements and radionuclides. *Radiochim. Acta*, Vol. 49, pp. 83–100, 1989.
- [83] F. T. Lindstrom and L. Boersma. A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated sorbing porous medium. *Soil Science*, Vol. 111, pp. 192–199, 1971.
- [84] R. B. Lyon. Environmental assessment for nuclear fuel waste disposal—the Canadian approach. Technical Report TR-91, Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba, 1980.
- [85] J. S. Mackay. An evaluation of some special techniques for nuclear waste disposal in space. Technical Memorandum NASA-TM-X-62272, NASA, 1973.
- [86] P. Maloszewski and A. Zuber. On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix. *J. of Hydrol.*, Vol. 79, pp. 333–358, 1985.
- [87] P. Maloszewski and A. Zuber. Mathematical modeling of tracer behavior in short-term experiments in fissured rock. *Water Resour. Res.*, Vol. 26, pp. 1517–1528, 1990.
- [88] G. I. Marchuk. *Methods of Numerical Mathematics*. Springer Verlag, New-York, 1976. 316pp.

- [89] D. L. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, Vol. 2, pp. 431-441, 1963.
- [90] J. B. Martin, M. J. Bell, and M. R. Knapp. Uncertainties in the regulation and licensing of a high-level waste repository. In *Proceedings of the symposium on the uncertainties associated with the regulation of the geologic disposal of high-level radioactive waste*, pp. 3-16, Gatlinburg, Tennessee, 1981. NUREG/CP-0022, CONF-810372.
- [91] R. M. Mckenzie. The reaction of cobalt with manganese minerals. *Aust. J. of Soil Res.*, Vol. 5, pp. 235-246, 1967.
- [92] R. M. Mckenzie. The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals. *Australian J. of Soil Res.*, Vol. 8, pp. 97-106, 1970.
- [93] I. G. Mckinley and M. Bradbury. Near-field geochemistry of vitrified HLW in a sedimentary host rock. In *Scientific Basis of Radioactive Waste Management*, pp. 645-651. Mat. Res. Soc., 1989.
- [94] J. L. Means, D. A. Crerar, and M. P. Borcsik. Adsorption of cobalt and selected actinides by Mn and Fe oxides in soils and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 42, pp. 1763-1773, 1978.
- [95] H. Meier, Z. Zimmerhackl, W. Hecker, G. Zeitler, and P. Menge. Measurement of diffusion of radionuclides in sediment rocks. *Radiochim. Acta*, Vol. 44/45, pp. 239-244, 1988.
- [96] T. W. Melynk and A. M. M. Skeet. An improved technique for the determination of rock porosity. *Can. J. Earth Sci.*, Vol. 2, pp. 1068-1074, 1986.
- [97] T. W. Melynk, F. B. Walton, and H. L. Johnson. High level waste glass field burial test at CRNL; The effect of geochemical kinetics on the release and migration of fission products in a sandy aquifer. Technical Report AECL-6836, Atomic Energy of Canada Limited, 1983.
- [98] A. M. Mood and F. A. Graybill. *Introduction to the theory of statistics*. McGraw-Hill, New York, 1963. 443 pp.

- [99] S. Mudge, J. Hamilton-Taylor, M. Kelly, and K. Bradshaw. Laboratory studies of the chemical behaviour of plutonium associated with contaminated estuarine sediments. *J. Environ. Radioactivity*, Vol. 8, pp. 217–237, 1988.
- [100] S. Nakashima. Radionuclide fixation mechanisms in rocks. In *The Third International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research -Global Environment and Nuclear Energy-*, pp. 159–166, Mito, Japan, 1991. Japan Atomic Energy Research Institute.
- [101] A. Neretnieks. Diffusion in the rock matrix: An important factor in radionuclide retardation. *J. of Geophys. Res.*, Vol. 85, pp. 4379–4397, 1980.
- [102] I. Neretnieks, T. Eriksen, and P. Tähtinen. Tracer movement in a single fissure in granitic rock: Some experimental results and their interpretation. *Water Resour. Res.*, Vol. 18, pp. 849–858, 1982.
- [103] R. M. Nicoud and D. Schweich. Solute transport in porous media with solid-liquid mass transfer limitations: Application to ion exchange. *Water Resour. Res.*, Vol. 25, pp. 1071–1082, 1989.
- [104] P. Nkedi-Kizza, J. W. Biggar, H. M. Selim, M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, J. M. Davidson, and D. R. Nielsen. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through aggregated oxisol. *Water Resour. Res.*, Vol. 20, pp. 1123–1130, 1984.
- [105] P. Nkedi-Kizza, J. W. Biggar, M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, H. M. Selim, J. M. Davidson, and D. R. Nielsen. Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.*, Vol. 19, pp. 691–700, 1983.
- [106] C. J. Noronha, J. E. Byrd, and A. B. Gureghian. Calibration and validation of the FRACFLO code using the large block migration experiments. Internal Technical Memorandum, 1988. PAD/OWTD/BPMD, w/Tm-1.

- [107] C. J. Noronha, A. B. Gureghian, T. T. Vandergraaf, and A. Brandstetter. Large block migration experiments interval test case 9. 1101138dm.CJN/011689.
- [108] D. W. Oscarson, P. M. Huang, U. T. Hammer, and W. K. Liaw. Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminum oxides and calcium carbonate. *Water, Air, and Soil Poll.*, Vol. 20, pp. 233–244, 1983a.
- [109] D. W. Oscarson, P. M. Huang, W. K. Liaw, and U. T. Hammer. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Sci.Soc.Am.J.*, Vol. 47, pp. 644–648, 1983b.
- [110] T. Paces. Kinetics of natural water systems. In *Interpretation of environmental isotopes and hydrochemical data in groundwater hydrology*, pp. 85–108. IAEA, Vienna, 1976.
- [111] J. C. Parker and A. J. Valocchi. Constraints on the validity of equilibrium and first-order kinetic transport models in structured soils. *Water Resour.Res.*, Vol. 22, pp. 399–407, 1986.
- [112] J. C. Parker and M. Th. van Genuchten. Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water Resour.Res.*, Vol. 20, pp. 866–872, 1984.
- [113] J. B. Passioura. Hydrodynamic dispersion in aggregated media:Theory. *Soil Sci.*, Vol. 111, p. 339–344, 1971.
- [114] G. L. Pellett. Longitudinal dispersion, intraparticle diffusion, and liquid-phase mass transfer during flow through multiparticle systems. *Tappi*, Vol. 49, pp. 75–82, 1966.
- [115] J. Pickens and G. Grisak. Scale-dependent dispersion in a stratified granular aquifer. *Water Resour. Res.*, Vol. 17, pp. 1191–1212, 1981a.
- [116] J. Pickens and G. Grisak. Modeling of scale-dependent dispersion in hydrogeologic systems. *Water Resour. Res.*, Vol. 17, pp. 1701–1711, 1981b.

- [117] W. F. Pickering. Extraction of copper, lead, zinc or cadmium ions sorbed on calcium carbonate. *Water, Air, and Soil Poll.*, Vol. 20, pp. 299–309, 1983.
- [118] D. Postma, C. Boesen, H. Kristiansen, and F. Larsen. Nitrate reduction in unconfined sandy aquifer: Water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resour. Res.*, Vol. 27, pp. 2027–2045, 1991.
- [119] P. S. C. Rao. *Pore-geometry effects on solute dispersion in aggregated soils and evaluation of a predicted model*. PhD thesis, University of Hawaii, 1974.
- [120] P. S. C. Rao, J. M. Davidson, and H. M. Selim. Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 43, pp. 22–28, 1979.
- [121] P. S. C. Rao, R. E. Jessup, D. E. Rolston, J. M. Davidson, and D. E. Kilcrease. Experimental and mathematical description of nonadsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 44, pp. 684–688, 1980a.
- [122] P. S. C. Rao, D. E. Rolston, R. E. Jessup, and J. M. Davidson. Solute transport in aggregated porous media: Theoretical and experimental evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 44, pp. 1139–1146, 1980b.
- [123] A. Rasmuson. Migration of radionuclides in fissured rock: Analytical solutions for the case of constant source strength. *Water Resour. Res.*, Vol. 20, pp. 1435–1442, 1984.
- [124] A. Rasmuson and I. Neretnieks. Exact solution for diffusion in particles and longitudinal dispersion in packed beds. *AIChE J.*, Vol. 26, pp. 686–690, 1980.
- [125] A. Rasmuson and I. Neretnieks. Migration of radionuclides in fissured rock: The influence of micropore and longitudinal dispersion. *J. of Geophys. Res.*, Vol. 86, pp. 3749–3758, 1981.

- [126] A. Rasmuson and I. Neretnieks. Radionuclide transport in fast channels in crystalline rock. *Water Resour. Res.*, Vol. 22, pp. 1247-1256, 1986.
- [127] J. Rubin. Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resour. Res.*, Vol. 19, pp. 1231-1252, 1983.
- [128] A. Saltelli, A. Avogadro, and G. Bidoglio. Americium filtration in glauconitic sand columns. *Nuc. Tech.*, Vol. 67, pp. 245-254, 1984.
- [129] B. L. Sawhney. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays and Clay Mineral*, Vol. 20, pp. 93-100, 1972.
- [130] F. W. Schwartz. On radioactive waste management: Model analysis of a proposed site. *J. Hydrol.*, Vol. 32, pp. 257-277, 1977.
- [131] H. M. Selim, J. M. Davidson, and R. S. Mansell. Evaluation of 2-site adsorption-desorption model for describing solute transport in soils. In *Proceedings of Summer Computer Simulation Conference*, pp. 444-448, Washington D.C., 1976. Simulation Councils, Inc.
- [132] M. S. Seyfried, D. L. Sparks, A. Bar-Tal, and S. Feigenbaum. Kinetics of calcium-magnesium exchange on soil using a stirred-flow reaction chamber. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 53, pp. 406-410, 1989.
- [133] J. C. Sheppard, M. J. Campbell, J. A. Kittvick, and T. L. Hardt. Retention of neptunium, americium and curium by diffusible soil particles. *Environ. Sci. Tech.*, Vol. 13, pp. 680-, 1979.
- [134] L. M. Shuman. Separating soil iron- and manganese- oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 46, pp. 1099-1102, 1982.
- [135] S. E. Silliman and E. S. Simpson. Laboratory evidence of the scale effect in dispersion of solutes in porous media. *Water Resour. Res.*, Vol. 23, pp. 1667-1673, 1987.

- [136] O. V. Singh and S. N. Tandon. Studies on the adsorption of cesium and strontium radionuclides on hydrated manganese oxides. *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, Vol. 28, pp. 701–704, 1977.
- [137] K. Skagius and I. Neretnieks. Diffusion in crystalline rocks of some sorbing and non-sorbing species. Technical Report KBS Technical Report TR82-12, Swedish Nuclear Power Board(KBS), 1982a.
- [138] K. Skagius and I. Neretnieks. Diffusion in the matrix of granitic rock. field test in the Stripa mine. In W. Lutze, editor, *Scientific Basis of Radioactive Waste Management 5*, pp. 519–528. Mat. Res. Soc., 1982b.
- [139] K. Skagius and I. Neretnieks. Measurements of cesium and strontium diffusion in biotite gneiss. Technical Report KBS Technical Report, TR85-15, Swedish Nuclear Power Board(KBS), 1985.
- [140] K. Skagius and I. Neretnieks. Porosities and diffusivities of some non-sorbing species in crystalline rocks. *Water Resour.Res.*, Vol. 22, pp. 389–398, 1986a.
- [141] K. Skagius and I. Neretnieks. Diffusivity measurements and electrical resistivity measurements in rock samples under mechanical stress. *Water Resour.Res.*, Vol. 22, pp. 570–580, 1986b.
- [142] K. Skagius and I. Neretnieks. Measurement of cesium and strontium diffusion in biotite gneiss. *Water Resour. Res.*, Vol. 24, pp. 75–84, 1988.
- [143] K. Skagius, G. Svedberg, and I. Neretnieks. A study of strontium and cesium sorption on granite. *Nuc. Tech.*, Vol. 59, pp. 302–313, 1982.
- [144] F. De Smedt and P. J. Wierenga. Solute transfer through columns of glass beds. *Water Resour. Res.*, Vol. 20, pp. 225–232, 1984.
- [145] L. Smith and F. W. Schwartz. Mass transport 2. Analysis of uncertainty in prediction. *Water Resour. Res.*, Vol. 17, pp. 351–369, 1981.
- [146] D. T. Snow. Rock fracture spacings, openings, and porosities. *Soil Mech. Found. Div., Proc. A.S.C.E., SM1*, pp. 73–91, 1968.

- [147] D. L. Sparks. *Kinetics of soil chemical processes*. Academic Press, San Diego, California, 1989. 210 pp.
- [148] G. Sposito. *The Thermodynamics of Soil Solutions*. Oxford Clarendon Press, New York, 1981. 223 pp.
- [149] R. Storck. The importance of near-field phenomena for nuclide release from a flooded salt dome repository. In W. Lutze, editor, *Scientific Basis of Radioactive Waste Management 5*, pp. 467–507. Mat. Res. Soc., 1982.
- [150] W. Stumm and J. J. Morgan. *Aquatic Chemistry*. Wiley & Sons Inc., 1981.
- [151] E.A. Sudicky and E. O. Frind. Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solutions for a system of parallel fractures. *Water Resour. Res.*, Vol. 18, pp. 1634–1642, 1982.
- [152] E.A. Sudicky and E. O. Frind. Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solutions for a two-member decay chain in a single fracture. *Water Resour. Res.*, Vol. 20, pp. 1021–1029, 1984.
- [153] J. Suksi, T. Ruskeeniemi, A. Lindberg, and T. Jaakkola. The distribution of natural radionuclides on fracture surfaces in Palmottu analogue study site in SW Finland. *Radiochim. Acta*, Vol. 52/53, pp. 367–372, 1991.
- [154] M. Suzuki and J. M. Smith. Kinetic studies by chromatography. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 26, pp. 221–235, 1971.
- [155] Swedish Nuclear Power Board(KBS). Handling of spent nuclear fuel and final storage of vitrified high-level reprocessing waste, 1978. Vol.1-4.
- [156] H. Y. Tammemagi, P. S. Kerford, J. C. Requeima, and C. A. Temple. A geological reconnaissance study of the Lac du Bonnet batholith. Technical Report AECL-6439, Atomic Energy of Canada Limited, 1980.
- [157] T. Tamura and D. G. Jacobs. Structural implications in cesium sorption. *Health Physics*, Vol. 2, pp. 391–398, 1960.

- [158] D. H. Tang, E. O. Frind, and E. A. Sudicky. Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solution for a single fracture. *Water Resour. Res.*, Vol. 17, pp. 555-564, 1981.
- [159] B. Torstenfelt, K. Andersson, and B. Allard. Sorption of strontium and cesium of rocks and minerals. *Chem. Geol.*, Vol. 36, pp. 123-137, 1982.
- [160] G. A. Turner. *Heat and Concentration Waves*. Academic Press, New York, 1972.
- [161] A. J. Valocchi. Validity of the local chemical equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resour. Res.*, Vol. 21, pp. 808-820, 1985.
- [162] M. T. van Genuchten, D.H.Tang, and R.Gunnelon. Some exact solutions for solute transport through soils containing large cylindrical macropores. *Water Resour. Res.*, Vol. 20, pp. 335-346, 1984.
- [163] M. Th. van Genuchten. A general approach for modeling solute transport in structured soils. *Proc. Hydrogeol. of Rocks of Low Permeability*, Vol. 17, pp. 513-526, 1985.
- [164] M. Th. van Genuchten and F.N. Dalton. Models for simulating salt movement in aggregated field soils. *Geoderma*, Vol. 38, pp. 165-183, 1986.
- [165] M. Th. van Genuchten and J. C. Parker. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci.Soc. Am.*, Vol. 48, pp. 703-708, 1984.
- [166] M. Th. van Genuchten and P. J. Wierenga. Mass transfer studies in sorbing porous media: 1. Analytical solutions. *Soil.Sci.Soc. Am.J.*, Vol. 40, pp. 473-480, 1976.
- [167] M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, and G. A. O'conner. Mass transfer studies in sorbing porous media, III Experimental evaluation with 2,4,5-T. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 41, pp. 278-285, 1977.

- [168] T. T. Vandergraaf and D. R. M. Arby. Radionuclide sorption on drill core material from the Canadian shield. *Nuc. Technol.*, Vol. 57, pp. 399–412, 1982.
- [169] T. T. Vandergraaf, D. M. Grondin, and D. J. Drew. Laboratory radionuclide migration experiments at a scale of 1m. In *Scientific Basis of Radioactive Waste Management*, pp. 159–168. Mat. Res. Soc., 1988. v.112.
- [170] T. T. Vandergraaf, D. M. Grondin, P. Volks, and D. J. Drew. Radionuclide migration studies in the laboratory. In *Proc. of 2nd International Conference on Radioactive Waste Management*, pp. 142–150. Canadian Nuclear Society, 1986.
- [171] T. T. Vandergraaf. private communication. 1990.
- [172] J. Villermaux. Theory of linear chromatography. In A. E. Rodrigues and D. Tondeur, editors, *Percolation Processes. Theory and Applications*, pp. 83–140. Stijhof & Noordof, The Netherlands, 1981.
- [173] M. M. Wadden and T. J. Katsube. Radionuclide diffusion rates in igneous crystalline rocks. *Chem. Geol.*, Vol. 36, pp. 191–214, 1982.
- [174] F. B. Walton, T. W. Melynk, J. P. M. Ross, and A. M. M. Skeet. Radionuclide sorption mechanisms and rates on granitic rock, determination by selective chemical extraction techniques. In *Geochemical Behavior of Disposed Radioactive Waste*, pp. 45–66, Washington D.C., 1984. American Chemical Society.
- [175] J. E. Warren and F. F. Skiba. Macroscopic dispersion. *Soc. Pet. Eng. J.*, Vol. 4, pp. 215–230, 1964.
- [176] C. Wolfrum and H. Lang. Kinetic aspects of sorption and desorption processes. In T.H.Sibley and C.Myttenaere, editors, *Application of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models*, pp. 243–249. Elsevier, New York, 1985.

- [177] C. Wolfrum, H. Lang, and H. Moser. Determination of diffusion coefficients based on Fick's second law for various boundary conditions. *Radiochim. Acta*, Vol. 44/45, pp. 245-249, 1988.
- [178] SAS ソフトウェア株式会社. SAS User's Guide:Statistics, version 5 Edition (日本語版), 1988. 869 pp.
- [179] 日本アイソトープ協会. アイソトープ手帳. 丸善, 1989, p.88.
- [180] 赤池弘次. 情報量基準 AIC とは何か. 数理科学, Vol. 153, pp. 5-11, 1976.
- [181] 大江俊昭. 放射性核種の移行評価の計算コードに関する調査. Technical Report JAERI-memo 63-228, 日本原子力研究所, 1988. 150-179.
- [182] 草間朋子, 天野博正. 第4回春期講演シンポジウム「エネルギー問題をリスクの視点から考える」. 日本リスク研究学会誌, Vol. 3, pp. 28-54, 1991.
- [183] 白水晴雄. 粘土鉱物学-粘土科学の基礎-. 朝倉書店, 1988.
- [184] 地学団体研究会地学辞典編集委員会(編). 地学辞典. 平凡社, 東京, 1970. pp.1540.
- [185] 東京大学農学部農芸化学教室. 実験農芸化学上. 朝倉書店, 1978.
- [186] 柄山修. 核種の地中移行挙動に関する海外調査報告. 深地中における元素の挙動に関する調査, pp. 3-39. エネルギー総合工学研究所, 1990.
- [187] 中村治人. 再処理高レベル廃液の群分離. 日本原子力学会誌, Vol. 21, pp. 293-297, 1979.
- [188] 福井正美. 飽和土壌水中における放射性核種の非線形吸着モデルに関する研究. 保健物理, Vol. 16, pp. 111-121, 1980.
- [189] 福井正美. カナダにおける核燃料廃棄物処分研究. 日本原子力学会誌, Vol. 26, pp. 8-15, 1984.
- [190] 福井正美, 桂山幸典. 飽和砂層内における Cs および Sr 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.

- [191] 福井正美, 藤川陽子, 井岡達也, 木村雄一郎, 本田嘉秀, 桂山幸典. 沿岸海底土への放射性核種の分配および吸着挙動. 日本原子力学会誌, Vol. 31, pp. 1165-1175, 1989.
- [192] 藤川 (発表時:黒羽) 陽子, 古市徹. 微生物反応を考慮した地下水汚染数値解析—構造モデルの開発—. 日本地下水学会会誌, Vol. 28, pp. 89-102, 1986.
- [193] 古市徹. 環境移流拡散現象の解析手法と数値シミュレーションに関する研究. 学位論文, 京都大学工学部, 1984.
- [194] D. G. ブルッキンス, 石原健彦・大橋弘士 (訳). 放射性廃棄物処分の基礎. 現代工学社, 東京都, 1987.
- [195] 松原純子. リスク科学入門環境から人間への危険の数量的評価. 東京図書, 1989. 311 pp.
- [196] 水谷伸治郎. 地球表層部における鉱物の変質—ナチュラルアナログに関連して—. 核種移行データベースの調査研究, pp. 111-151. エネルギー総合工学研究所, 1989.
- [197] 森山裕丈. 核種移行基礎データの海外調査. 核種移行データベースの調査研究, pp. 183-231. エネルギー総合工学研究所, 1989.

## 謝辞

本研究は筆者が学部および修士課程在学中に行った研究と、京都大学原子炉実験所において行った研究をまとめたものであり、その間一貫して指導と助言を頂いた京都大学工学部衛生工学教室の井上頼輝教授に深甚の謝意を表します。また論文のとりまとめに当たって貴重な示唆を頂いた京都大学工学部衛生工学教室の寺島泰教授、京都大学原子エネルギー研究所の高橋幹二教授に心から感謝いたします。また、研究をまとめるに当たって有益な助言を頂いた京都大学工学部衛生工学教室の森澤真輔助教授に深く感謝いたします。

原子炉実験所において、良好な研究環境を提供して頂き本論文の執筆を奨励して頂いた松村隆・元京都大学教授、研究遂行にあたって数々の助言と指導を頂いた同実験所の福井正美博士に深く感謝いたします。実験試料の測定には、実験所内の多くの方々にお世話になりました。ここに記して感謝いたします。また、貴重な実験データを提供して頂いたカナダ原子力公社の Tjalle T. Vandergraaf 博士、衛生工学教室在学中に研究指導頂いた古市徹博士（現：国立公衆衛生院）、岩試料の成分分析に御協力頂いた大阪薬科大学の木村捷二郎助教授、岩試料の前処理と鑑定に御協力頂いた京都大学理学部の西村進教授に、心より感謝いたします。





