

マイクロ流路法による花崗岩盤原位置での拡散係数・分配係数の同時測定

増田遊介*1 大江俊昭*2 吉田拓真*3 野下健司*4 加藤和之*5

長崎晋也*6 天野健治*7 二口克人*8 金子岳夫*9

ボーリング孔壁に微小な流路を押し当ててその中にトレーサを通液し、流路出口のトレーサ濃度変化から実効拡散係数と分配係数を同時に、しかも1週間以内に計測可能な革新的な調査手法であるマイクロ流路法の適用性を確認することを目的に、花崗岩盤の実ボーリング孔を利用して、非吸着性(重水、ウラン)と吸着性(カリウム)のトレーサを用いた拡散試験を実施し、実効拡散係数と分配係数を原位置にて取得することに成功した。試験は、健岩部と微小亀裂部2箇所で行い、健岩部では室内実験から得られた既存の報告値と同等の実効拡散係数(重水、ウラン)と分配係数(カリウム)が得られることを確認した。また、開口幅0.5 mm以下の微小な亀裂が存在する部位をピンポイントで計測したところ、拡散係数が1桁程度過大評価されることが判った。地層処分安全評価では、拡散係数や分配係数等の核種移行に係るパラメータが不可欠であるが、マイクロ流路法ではこれらを原位置で迅速かつ同時に取得できることが示された。

Keywords: 原位置試験, マイクロ化学プローブ, 実効拡散係数, 分配係数

The micro flow channel method was utilized for the in-situ determination of both effective diffusion and distribution coefficients by attaching of the tinny flow channel on the borehole wall excavated in a granite formation. Three different solutes such as deuterium oxide D_2O , uranine and potassium ion K^+ were injected simultaneously into the rock matrix, then the breakthrough curves had been obtained and analyzed by numerical means. The effective diffusion coefficients D_e of non-sorbing solutes (D_2O , uranine) as well the distribution coefficient of sorbing solute (K^+) were obtained at the intact surface were in good accordance with the reported values. On the other hand, the observation at the surface with a single crack gave different breakthrough patterns and the D_e s for the non-sorbing solutes were greater than those at the intact surface about one order of magnitude. Even if the crack opening was small, less than 0.5 mm, the tin crack might cause the overestimation of the matrix diffusivity. Through the *in-situ* experiments, the method enables us to quick and simultaneous estimates of the important parameters for the nuclide migration analysis.

Keywords: *in-situ* measurement, micro-chemical probe, effective diffusion coefficient, distribution coefficient

1 はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分は、処分場から核種が漏洩したとしても、それらの移行を抑制する優れたバリア

In-situ Measurement of both Diffusion and Distribution Coefficients of Some Chemical Tracers Migrated in Granite Rock Formation by Adopting the Micro-flow Channel Method by Yusuke Masuda, Toshiaki Ohe (ohe@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp), Takuma Yoshida, Kenji Nosita, Kazuyuki Kato, Shinya Nagasaki, Kenji Amano, Katsuhito Futakuchi, Takeo Kaneko

- *1 東海大学大学院工学研究科応用理学専攻
Course of Applied Science, Graduate School of Engineering, Tokai University
〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117
- *2 東海大学工学部
School of Engineering, Tokai University
〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117
- *3 日立 GE ニュークリア・エナジー(株) 原子力技術本部 燃料サイクルプロジェクトグループ
Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd
〒101-8608 東京都千代田区外神田 1-18-13 秋葉原ダイビル
- *4 (株)日立製作所 エネルギー・環境システム研究所 原子力化学プロジェクト 燃料サイクルグループ
Hitachi, Ltd
〒319-1221 茨城県日立市大みか町 7-2-1
- *5 電気事業連合会 原子力部
The Federation of Electric Power Companies of Japan
〒100-8118 東京都千代田区大手町 1-9-4
- *6 東京大学大学院工学研究科原子力専攻
Nuclear Professional School, School of Engineering, The University of Tokyo
〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1
- *7 (独)日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門 東濃地科学研究ユニット 結晶質岩地質環境研究グループ
Japan Atomic Energy Agency
〒509-6132 岐阜県瑞浪市明世町山野内 1-64
- *8 (株)ダイヤコンサルタント ジオエンジニアリング事業本部 地盤・地下水解析センター 地盤環境グループ
DiaConsultants
〒331-0811 埼玉県さいたま市北区吉野町 2-272-3
- *9 東電設計(株)
Tokyo electric power services Co.,Ltd
〒110-0015 東京都台東区東上野 3-3-3

(Received 26 February 2009; accepted 1 July 2009)

性能を有する地層中に廃棄物を埋設する方法であり、地層の持つ保持性能を確認することが処分の安全性を担保する上では重要となる。この保持性能を明らかにするためには、地層中での核種移行に係るパラメータ、すなわち拡散係数や分配係数が重要な評価因子[1]として挙げられる。

しかし、これらの値を知るには、現在のところ、ボーリングなどで採取したブロック片や粉砕した岩石などを用いて実験室内で得る場合が殆どであり、室内実験では実際の地下環境を再現することが難しいのが欠点である。また、複数のボーリング孔を使ったトレーサ試験から、実環境で上記パラメータを推測した例[2]もあるが、微小亀裂など特定の部位をターゲットとした調査には適していない。このような欠点を補う方法にマイクロ流路法があり[3]、著者らは実際の花崗岩盤中のボーリング孔壁を利用して重水、ウラン、カリウムイオンの3種類のトレーサの拡散試験を行い、僅か1週間で原位置において拡散係数が得られることを報告[4]した。本報告は、当該拡散試験で得られた拡散係数および分配係数の解析結果の詳細を示すとともに、革新的な原位置計測手法であるマイクロ流路法の適用性を検討したものである。

2 マイクロ流路法

マイクロ流路法はFig. 1のように測定対象となる岩石の表面に微小な流路(この例では幅6 mm, 長さ40 mm, 深さ0.2 mm)を押し当て、岩石表面にトレーサ溶液を極低流量で通液し、流路の出口濃度を連続測定して破過曲線を得た後、移流・分散方程式を解いてフィッティングによりトレ

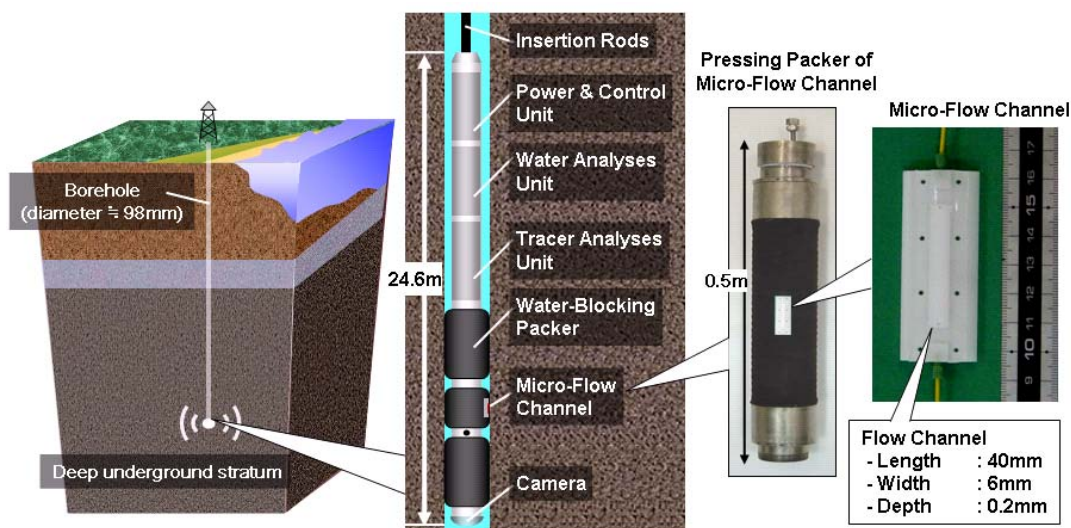


Fig. 1 Outline of *in-situ* measurement using the micro-flow channel probe

一サの拡散係数および分配係数を得る方法である。トレーサ溶液は Fig. 1 の Flow Channel 下方から一定濃度で通液され、岩石表面をなぞるように流れる。このとき、トレーサの一部は拡散によって岩石マトリックス内部へ移行し、残りは流路内を下流側へ移行した後、分光器など(トレーサごとに定量方法が違う)でトレーサ濃度が定量される。そのため流路出口側の濃度は通液した入口濃度より低い値を示し、両者の濃度差は固相への拡散、および吸着による移行量に対応する。このとき、マイクロ流路内での通液速度が遅くなるほど固相への拡散割合が大きくなるので出入り口の濃度差はより顕著になり、測定の精度が向上するが、反面、測定時間が長くなってしまふ。しかし、通液流量が $1.0 \mu\text{L}/\text{min}$ の低流量であっても測定に必要な時間は 20~30 時間程であり、これは Through Diffusion 法等が同様の試験に数週間の期間を要する[3]のに対し格段に早い。

地上で室内試験を行う場合は、岩石試料の切り出しや、乾燥防止のための樹脂固め等の加工が必要になるが、原位置試験のような無限に大きいと考えられる媒体に対してはそれらの必要は無く、また、マイクロ流路を表面に押し当てただけで測定が可能なので、本方法はボーリング孔を用いた原位置試験の測定法として適している。

3 原位置トレーサ拡散試験

本方法の適用性を確認するため独立行政法人日本原子力研究開発機構東濃地科学センターの敷地内に掘削済みの DH-5 号孔を利用して原位置試験を行った。試験に用いた計測プローブ[4]は、最大直径 86 mm、全長 24.6 m の細長い円柱形状をもち、プローブはその内部に小型液送ポンプ、トレーサ濃度定量用の超小型分光器、計測制御ボードなどが組み込まれているため小さな実験室とも言えるものである。プローブの先端と側面には CCD カメラが搭載

されており、画像(Fig. 2)を見ながらボーリング孔内の任意の地点を特定しながら計測することができるほか、水質センサを備え、地下水の pH、酸化還元電位、電気伝導などをモニタリングすることが可能である。また、マイクロ流路チップを含む上下 2 m の深度区間を封鎖できる止水パッカーを搭載し、止水区間内の地下水を入れ替える機能や、透水係数を測定する機能も持っている。また、マイクロ流路チップの部分は硬軟 2 種類の素材を組み合わせた 3 層ハイブリッド構造を有し、掘削に伴う壁面の凹凸があった場合にも壁面に密着し、安定した流路が確保できるよう設計されている。また、1 m 角の花崗岩ブロックに実際に掘削孔を開け、曲面でのトレーサ通水試験を行なって流体の漏れが無いこと、同じ花崗岩を研磨した平面試料と同じ破過曲線が得られること、を確認の上、原位置試験に臨んだ。

原位置試験は、測定場所やトレーサ流量を変えて複数回の試験を行った。また、各々の場所での測定は再現性を確認することや流速依存性を確認するなどの目的のために 2 回の測定を行った。測定対象となった岩盤部位は、亀裂

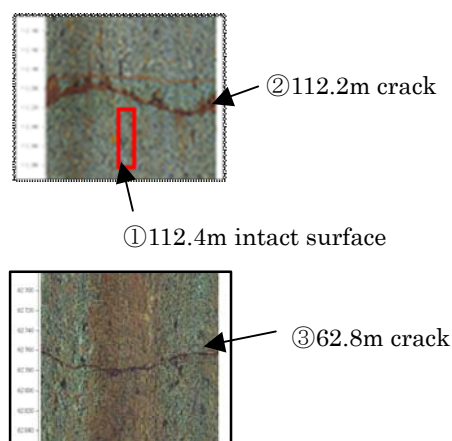


Fig. 2 Measuring points in a borehole

Table 1 Summary of experimental conditions

	① Intact surface	② Permeable Surface	③ Impermeable Surface
Depth [m]	112.4	112.2	62.8
Volumetric Flow Rate [$\mu\text{L}/\text{min}$]*	1	10, 30	10, 30
Tracer Injection Period [min]	900	90, 30	90, 30
Water Injection Period [min]	900	90, 30	90, 30
Hydraulic Conductivity [m/s]	—	6.4×10^{-6}	$< 5 \times 10^{-9}$
Tracer	D ₂ O	30 wt%	
	Uranine	4 ppm	
	K ⁺	3×10^{-4} mol/l (background conc. 10^{-6} mol/l)	
	Electrolyte	NaHCO ₃ 3×10^{-4} mol/l	

* Accuracy of the volumetric flow rate was estimated by measuring the weight of the effluent and corresponding value was better than 5%.

のない健岩部(深度 112.4 m)と微小な亀裂を含む部分で、亀裂内の変色部分が比較的少ない箇所(深度 62.8 m)と変色部分が多く存在する箇所(深度 112.2 m)の 3 か所である。これらは事前のボーリングコアの観察で候補地点として選び出した。

トレーサには非吸着性の重水およびフルオロセナトリウム C₂₀H₁₀Na₂O₅ (以降ウラニン)、および吸着性のあるカリウムイオン(以降 K⁺)の 3 つを用い、これらを混合した溶液を通水した。前 2 者は通水後ただちに破過濃度をオンラインで計測した。一方、K⁺はいったん貯蔵され、プローブを地上に引き揚げたのちにオフライン分析した。各々のトレーサの定量には、重水、ウラニンは可視光領域の吸光度法(波長はそれぞれ 975 nm, 465 nm)、K⁺はイオンクロマトグラフィーを用いた。なお、重水については、軽水が重水に希釈されることを利用して軽水の吸収ピーク高さの減少から定量を行った。Table 1 に原位置での計測条件をまとめて示した。また、同表には、プローブの透水係数測定機能を用いて、揚水試験を行って求めた透水係数も合わせて示した。

4 原位置トレーサ拡散試験

4.1 解析の体系

原位置試験は従来の拡散試験に比較して極く短時間に終了するので、試験が適正に行われているかをその場で判断することができる。その特徴を生かすためには、迅速に解析できるツールが必要となる。このため、岩盤中でのトレーサの 3 次元拡散の評価が可能で、かつ、大型計算機でなくとも 1 回の計算が 10~30 分で計算が完了することが望ましい。しかし、平板 2 次元体系による解析では 3 次元拡散挙動をする場合に、拡散係数を過大に評価することがわかっている[3]ので、ここではマイクロ流路を中空円筒(内径 R_a, 外径 R_b)と見なして円筒 2 次元体系で解析を行った。Fig. 3 に解析体系を示す。拡散は半径方

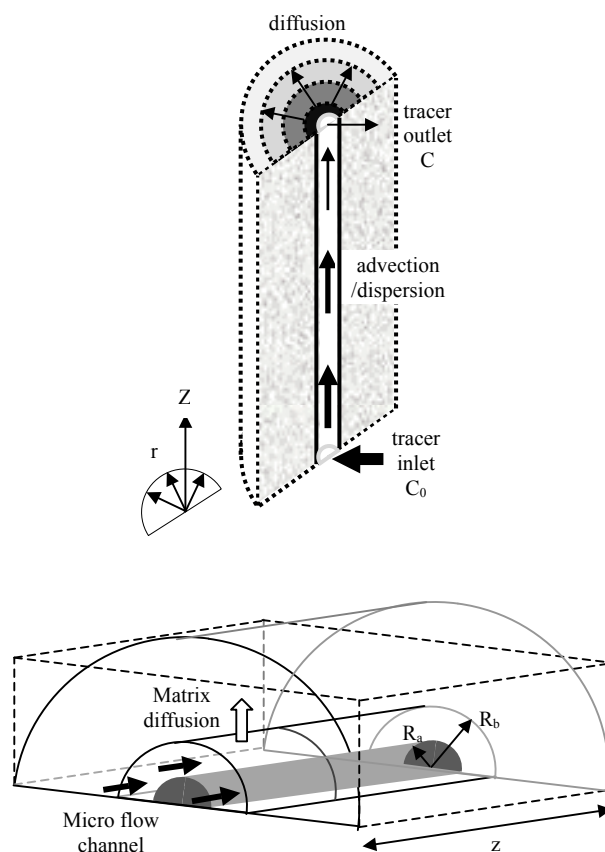


Fig. 3 Analytical configuration of two dimensional cylindrical coordinate system

向に広がることから、マイクロ流路流れに垂直な断面に対して、濃度分布は方向に依存せず、マイクロ流路中心からの距離 r と流路長さ方向位置 z の 2 次元体系として計算した。

円筒 2 次元体系での移流・分散現象の支配方程式は、岩石マトリックス内とマイクロ流路内では各々以下のようにになる。まず、岩石マトリックス内は、

$$\varepsilon \left(1 + \frac{\rho_d \cdot K_d}{\varepsilon} \right) \frac{\partial C}{\partial T} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_e r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (r \geq R_b) \quad \pi \cdot R_b \cdot L = W \cdot L \quad (3)$$

ただし, ε : 固相空隙率 [-]
 ρ_d : 固相密度 [kg/m³]
 K_d : 分配係数 [m³/kg]
 C : トレーサ濃度 [kg/m³]
 T : 試験時間 [s]
 D_e : 実効拡散係数 [m²/s]
 R_b : 岩石マトリックスを中空円筒とみなしたときの円筒内側半径[m]

また, マイクロ流路内は,

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - U_z \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{2}{R_b} D_e \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R_b} \quad (R_a \leq r < R_b) \quad (2)$$

ただし, D_z : 分散係数 [m²/s], $D_z = D_v + \alpha U_z$
 D_v : 自由水中の拡散係数 [m²/s]
 α : 分散長 [m]
 U_z : マイクロ流路内流速 [m/s]
 R_a : マイクロ流路を中空円筒とみなしたときの円筒内側半径[m]

ここで, 右辺の第3項は流路壁から岩盤マトリックス中への拡散による散逸分を示す.

直方体形状のマイクロ流路を円筒形状で近似した場合, 2つの条件を同時に満たす工夫が必要となる. 一つは, 拡散フラックスが等価になるように岩石と接する流路表面積を保存すること, もう一つは, 質量保存, すなわち流路の体積を等しくすること, である. 実際のマイクロ流路の寸法を高さ H, 幅 W, 長さ L, 円筒状の近似流路の半径を R_b とすると, 前者から,

でなければならない. しかし, 表面積の条件を課すと質量保存は満足しない. そのため, Fig. 3 の下図にある黒色で示す流体が流れない部分を設けて, その半径を R_a とし,

$$\frac{\pi}{2} \cdot (R_b^2 - R_a^2) \cdot L = H \cdot W \cdot L \quad (4)$$

から, 後者の質量保存を満足させるようにした.

円筒体系の移流・分散方程式の解析には有限体積法[5]による数値解法を採用し, 移流が卓越する z 方向には 100, 拡散が支配する r 方向には 50 の要素分割を行った. 岩盤を対象とした場合には r 方向の解析領域は無限の大きさをもつはずであるが, 妥当な解析時間内に計算が終了するように, トレーサの注入時間 t に対して拡散で移動するおおよその距離である $\sqrt{D_e t}$ の 100 倍までを解析領域とした.

これは, $\sqrt{D_e t}$ の 1~300 倍の範囲で感度解析を行なったところ, 20 倍以上ではほぼ同じ結果となることから, 余裕をもって設定したものである. また, 岩盤マトリックス部の境界条件は r 方向の境界端, z 方向の境界端いずれもフラックスゼロの条件を採用した.

4.2 ベンチマーク計算

上記の解析手法は, 原位置での利用を考えて簡略化したものである. 3次元解析の結果と同等の結果が得られるかどうかをベンチマーク計算で確認した. 3次元体系の計算は有限差分法を用い, 1辺 10 cm のブロック状の試料を流れ方向に 30, 幅方向に 11, 岩石内部方向に 10 のメッシュ分割をし, 流路から離れるにしたがって大きくなる不等間隔メッシュとした. Table 2 に解析条件を, Fig. 4 に円筒2次元体系と3次元体系で解析を行った結果の比較を示す. トレーサの拡散距離に対して解析対象は事実上の無限媒体とみなせるものであり, 図から判るように, 破過率は

Table 2 Analytical conditions of benchmark calculations

		Assigned values
Porosity [-]		0.0073
Density [kg/m ³]		2980
Micro flow channel	length [m]	2.0×10^{-2}
	width [m]	4.0×10^{-3}
	depth [m]	1.6×10^{-4}
	R_a [m]	1.19×10^{-3}
	R_b [m]	1.27×10^{-3}
Flow rate [μ L/min]		1
Flow velocity [m/s]		2.59×10^{-5}
Diffusion coefficient in rock matrix [m ² /s]		7.3×10^{-11}
Dispersion coefficient in micro flow channel [m ² /s]		1.0×10^{-8}
Distribution coefficient [m ³ /kg]		0.01

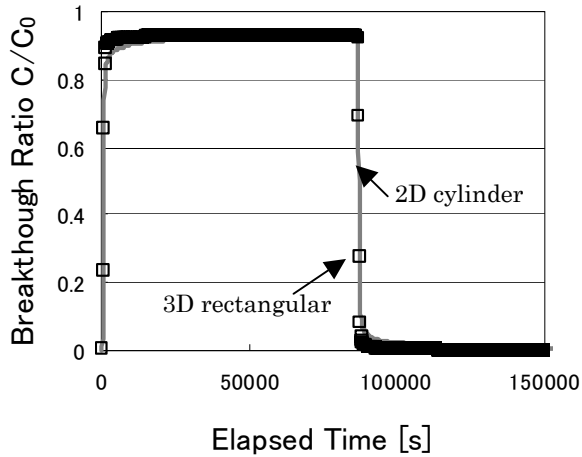


Fig. 4 Breakthrough curves obtained by three different configurations

1に達することは無い。そして、定常円筒2次元体系ではほぼ3次元体系と同じ結果が得られることが判る。

4.3 原位置試験の体系

原位置試験では、計測プローブを任意の深度まで降下させ、そこでマイクロ流路部をボーリング孔壁面に押し当て拡散試験を行った。プローブ形状の制約のため、トレーサ溶液を送るポンプからマイクロ流路までのチューブ長が約9 m、マイクロ流路から吸光光度計までのチューブ長が約7 m、さらに、 K^+ を一時貯蔵し地上でオフライン測定するためのマイクロ貯蔵流路(テフロンチューブを螺旋状に巻きつけたもの)の長さが約15 mとなっている(Fig. 5)。そのため、トレーサはポンプで通液されてから濃度測定されるまでに、重水とウランでは約16 m、オフライン分析対象の K^+ では貯蔵流路含めて約31 mのチューブ内を移動するので、得られる測定データには、チューブ内の移流やその間の分散効果を含み、マトリクス拡散と同時にこれらの影響も評価する必要がある。

上記のチューブ内での移流・分散効果を同時に評価する為に、解析体系にマイクロ流路前後のテフロンチューブと吸光光度計セル部を付加し、解析には以下の1次元移流・

分散方程式を適用した。

$$\frac{\partial C}{\partial T} = (D_v + \alpha U_z) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - U_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5)$$

式(5)内のチューブ内分散長 α は流路形状により固有の値をとるが、事前に行われたブランク試験で得られた破過曲線を解析することで値を導出した。ブランク試験とは、本試験の前にボーリング孔を模擬したアクリルや鉄製のパイプ内にプローブを挿入し、実際と同じようにマイクロ流路法による試験を行ったものである。ブランク試験では、トレーサはマトリクス拡散をしないので、得られる破過曲線は流路内の移流・分散効果のみが表出する。Fig. 6にアクリルパイプのブランク試験の破過曲線と解析結果の比較を示すが、トレーサを注入後500分程度で流路下端の濃度が検出され始め、トレーサを蒸留水に切り替えて脱離試験を始めると濃度は急激に減衰を始める。フィッティングの結果、アクリル、鉄製のブランク試験で同じ結果が得られ、分散長 α は0.005 mとし、以降の原位置試験解析ではこの値を用いて解析を行った。

4.4 重水、ウラン、カリウム混合トレーサ

マイクロ流路法では試験後に固相を分析することは意図していない。また、吸着効果があるトレーサではその影響が拡散係数に現れるので、単一種のトレーサで実効拡散係数と分配係数を同時に評価することは難しい。そこで、吸着性が無視できるものとそうでないものの複数のトレーサを混合して通液し、両者を比較することで上記の2つのパラメータを分離評価することとした。当然ながら、これらのトレーサは環境中への負荷が少ない物質であることが望ましい。重水(D_2O)は非放射性で分光分析が可能であるため環境中で使用し易いと言え、利用実績[6]もある。また、重水は岩に吸着しないので、実効拡散係数を直接測定可能である。さらに、得られた重水の実効拡散係数から下式を用いて岩盤の形状因子を導出することができ、形状因子から他のトレーサの実効拡散係数を推算することができる。

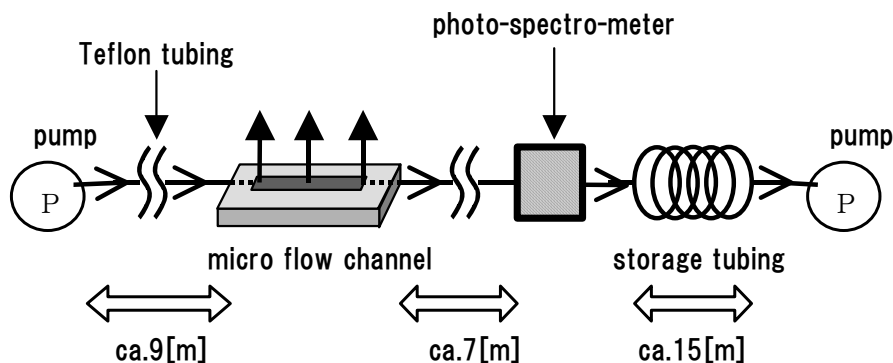


Fig. 5 Schematic view of overall flow system

$$D_e = (\varepsilon G_f) D_v = F_f \cdot D_v \quad (6)$$

ただし、 D_e : 実効拡散係数 [m²/s]
 D_v : 自由水中の拡散係数 [m²/s]
 G_f : 幾何学因子 [-]
 F_f : 形状因子 [-]
 ε : 固相間隙率 [-]

染料であるウランも重水と同様に岩盤に対して非吸着性の物質であると考えられ、実効拡散係数を直接測定可能である。一方、吸着性のトレーサとしては一般環境中に普遍的に存在する K⁺を用いた。そして、(6)式に重水から得た形状因子を代入して K⁺の実効拡散係数を求めておき、破過曲線の解析からフィッティングにより分配係数を算定した。

5 原位置試験の結果

原位置試験は、測定場所やトレーサ流量を変えて複数回の試験を行った。測定対象となった岩盤部位はボーリングコアの観察で事前に候補地点として選び出し、計測プローブに装備した CCD カメラで位置確認を行ったうえで、確実に目標地点にマイクロ流路を押し当てた。

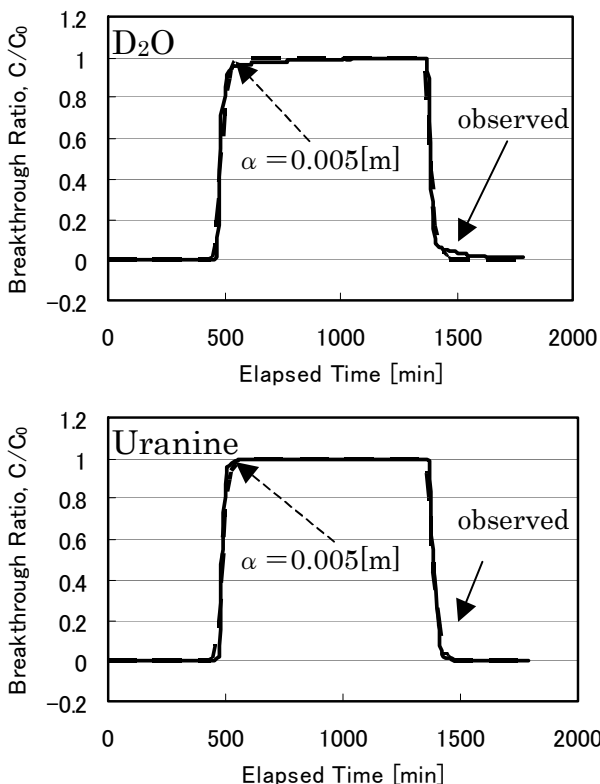


Fig. 6 Breakthrough curves observed in the blank tests conducted by using an acrylic tube

5.1 健岩部試験

5.1.1 試験環境条件

計測プローブは間隙水圧、温度、pH、酸化還元電位、電気伝導度などの試験環境が連続計測できるようになっている。Fig. 7に健岩部1回目の試験開始前の温度、電気伝導度の測定データを示す。毎回のトレーサ注入はこれらの環境が安定していることを確認してから行っているため、トレーサ試験は一定の環境条件で行われていると考えられる。なお、pHは、最初の試験において電極が応答しなくなったため、残念ながら以降の試験では計測できていないが、測定の極く初期を除いて酸化還元電位の変動がほとんどないことや、トレーサがプロトンと反応しにくいことなどから、pHの変動も大きくなかったと推定される。なお、酸化還元電位は+120 mV程度であり、地下水は酸化雰囲気であった。

5.1.2 破過曲線

健岩部では試験の再現性を確認するために同一条件、同一部位にてマイクロ流路法試験を2回行った。その結果、各トレーサの破過曲線は2回の試験で差は無く、試験の再現性が確認された。Fig. 8に原位置試験健岩部で得られた破過曲線を示す。重水とウランの図では実線は1回目の、破線は2回目の結果である。破過曲線は重水とウランでは同じような挙動を示し、K⁺はこれらとは異なる傾向を示している。これは、K⁺が吸着性であることの影響が現れたためである。

5.2 非透水性微小亀裂部試験

比較的可変色域の少ない微小亀裂部(深度 62.8 m)ではトレーサの流量を 10 μL/min と 30 μL/min (流速は各々 1.7 × 10⁻¹¹, 5.0 × 10⁻¹¹ m/s) に設定して試験を行った。亀裂はマイクロ流路を横切るようにして存在し、プローブの CCD カメラの画像からは 0.5 mm 以下の開口幅であるとは判らない。一方、トレーサ試験に先立って行った揚水試験から透水係数は計測限界の 5 × 10⁻⁹ m/s 以下であったので、周辺部分[7]と透水性に大きな相違はないと思われる。Fig. 9に破過曲線を示す。トレーサの通液流量を増すと、破過曲線のプ

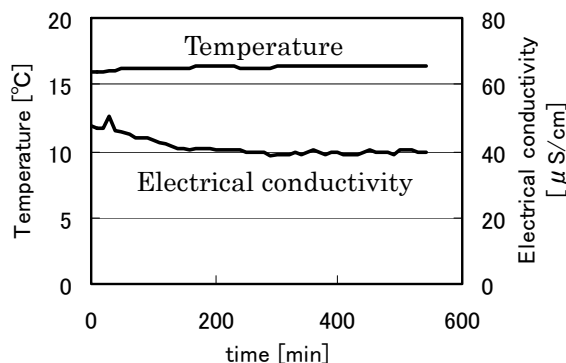


Fig. 7 Temperature and electrical conductivity before the first experiment conducted at the intact surface

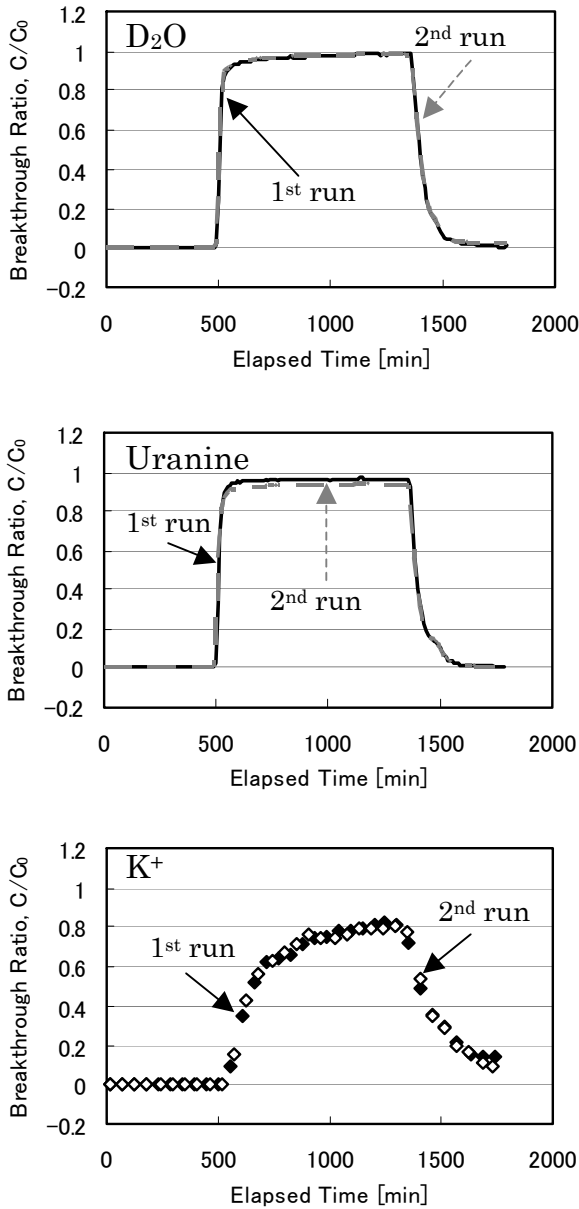


Fig. 8 Breakthrough curves observed at the intact rock surface

ラトー部分の高さが増加する。これは、マイクロ流路内を流れるトレーサの通過量に比較して、拡散によって岩石マトリックスへ散逸する量が少なくなるために起こることで説明できる。

5.3 透水性微小亀裂部

変色領域がやや大きい微小亀裂部位(深度 112.2 m)の亀裂開口幅は、CCD カメラの画像で見る限り上述の不透水性の亀裂のものと相違はない。しかし、事前の透水試験から 6.4×10^{-6} m/s の透水係数が得られており、この部位が前述の微小亀裂と比較して透水性が高く、本測定法を用いた拡散試験に適さないことが判っていた。そこで、透水性が高い微小亀裂が本測定システムにどの程度の影響を与えるかを知るために敢えて測定を実施することとした。その

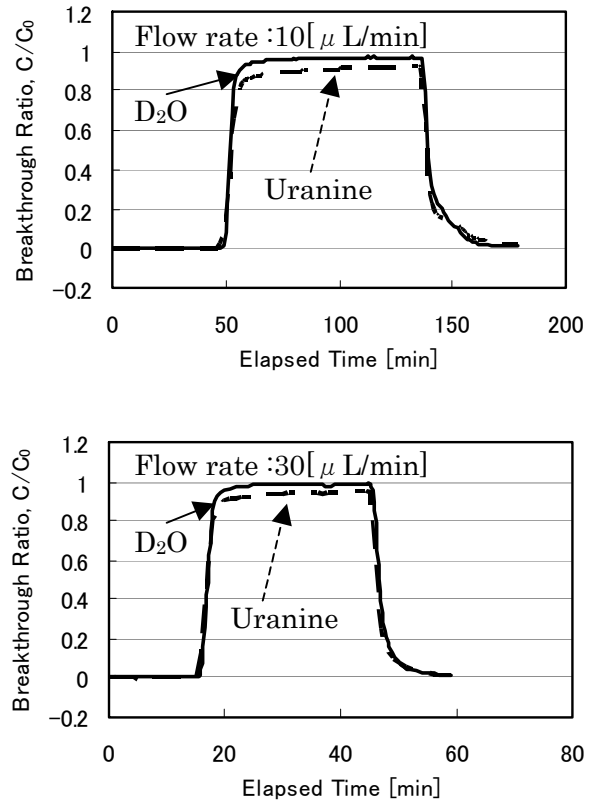


Fig. 9 Breakthrough curves observed at the surface with an impermeable thin crack

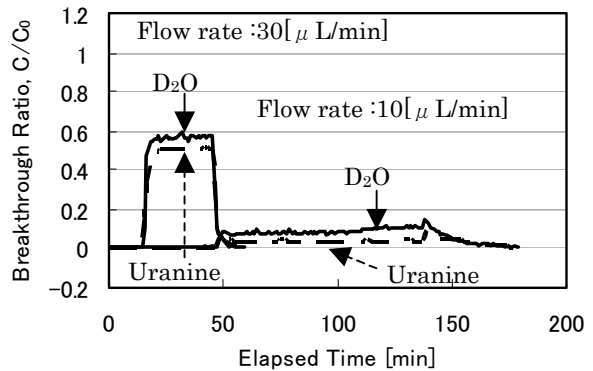


Fig. 10 Breakthrough curves observed at the surface with a permeable crack

結果、Fig. 10 に示すように、2つの流量条件で行った結果いずれも破過曲線は他の部位とは全く異なるパターンが得られた。これは、微小な亀裂内にトレーサが散逸してしまったと考えることで定性的に理解が出来るものの、今回は、時間の制約から岩盤中の地下水流動についての詳細情報を得ていないため、これ以上の分析は行っていない。ただし、透水性の微小亀裂が存在すると、Fig. 9 と Fig. 10 の比較から明らかのように、一見すると同じような亀裂であっても非透水性の微小亀裂の破過曲線とは全く異なるものが得られるので、破過曲線のパターンの相違から透水性亀裂を分別できるものと思われる。

6 破過曲線の解析

本研究では原位置試験で得られた破過曲線から、解析値と実測値の残差自乗和が最小となるように重水とウランの実効拡散係数 D_e と健岩部における K^+ の分配係数 K_d を導出した。なお、透水性亀裂部についてはマトリックス部の地下水流れが判っていないため、今回は詳細な解析を行っていない。また、解析に必要となる密度および間隙率は、ボーリングコアを用いて、前者はアルキメデス法により、後者は水中減圧脱気による重量増加から、各々 2610 kg/m^3 , 0.91% の値を得た。

6.1 非収着トレーサ

Fig. 11 に健岩部 1 回目の重水とウランのフィッティンググラフを示す。図中の実線は実測値、破線は解析の結果である。フィッティングの結果はトレーサ注入後の立ち上がり部分と、蒸留水による洗浄時の減衰部分に若干の不整合が見られるが、おおむね実測を再現できていると考えられる。また、同じ非収着性のトレーサであるが、ウランの実効拡散係数は重水のそれの約 1.5 倍であり、この相違には何らかの理由があると考えられる。この点については、次項で検討する。

非透水性微小亀裂部の破過曲線については、まず、亀裂の存在を無視して健岩部と同じように拡散係数をフィッ

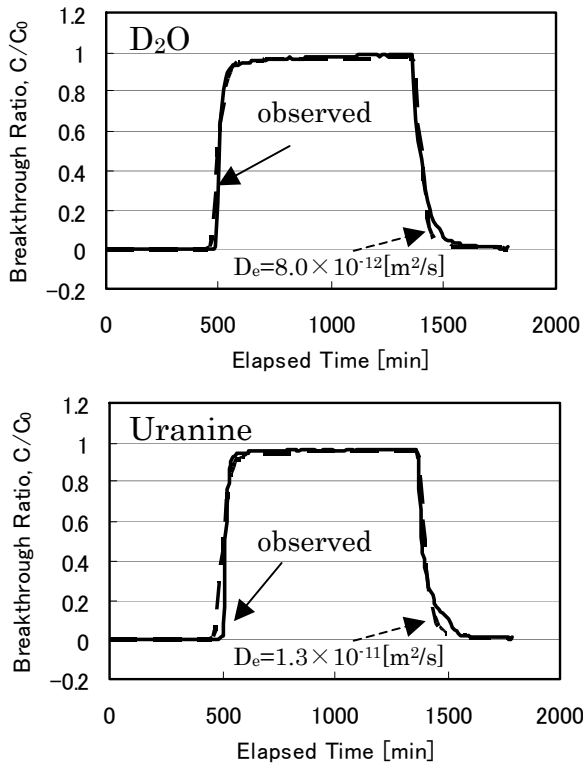


Fig. 11 Calculated breakthrough curves compared with observed ones given in the first experiment conducted at the intact surface

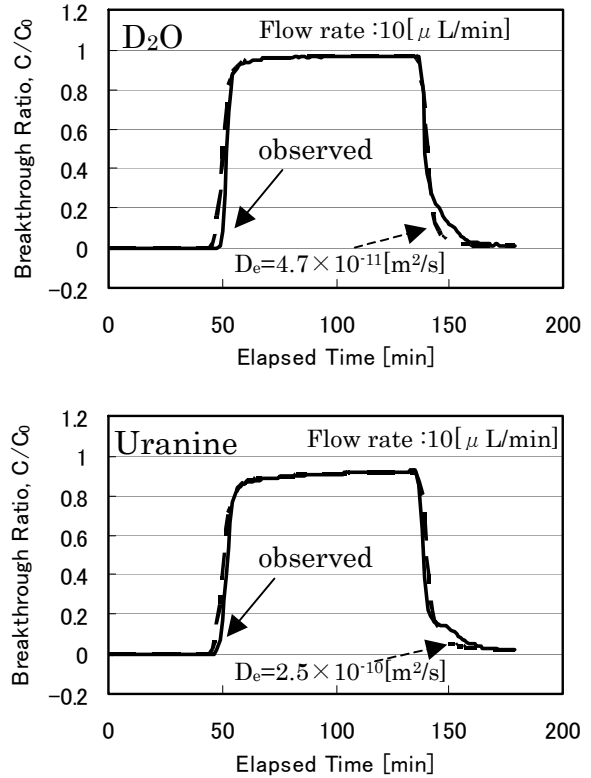


Fig. 12 Calculated breakthrough curves compared with observed ones given in the first experiment conducted at the impermeable surface

ティングにより求めた。その結果、重水、ウランともに健岩部のそれよりも約 20~30 倍大きな値となった。そこで、CCD カメラの画像から微小亀裂部分を厚さ 0.4 mm の円盤状空間と見なして、その部分には自由水中の拡散係数を仮定して解析を行った。Fig. 12 に解析結果と実測との比較を示すが、おおむね実測値を再現できるものの、実効拡散係数の値は健岩部のそれと比較して依然として約 10 倍大きな値であり、これは微小亀裂のモデルが単純すぎるためと思われる。また、亀裂については今後詳細解析する必要がある。

6.2 収着トレーサ

収着性の K^+ については、実効拡散係数 D_e と分配係数 K_d の 2 つのフィッティングパラメータがあるので、ここでは健岩部の D_e を次式より推定し、 K_d のみをフィッティング対象とした。その結果、分配係数は Fig. 13 に示す $3 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ が適合値であった。

$$D_e(K^+) = D_v(K^+) \cdot \frac{D_e(D_2O)}{D_v(D_2O)} \tag{7}$$

ただし、 $D_e(K^+)$: K^+ の実効拡散係数 [m^2/s]

$D_v(K^+)$: K^+ の自由水中の自己拡散係数[8],
 $1.96 \times 10^{-9} [\text{m}^2/\text{s}]$

$D_e(D_2O)$: D_2O の実効拡散係数 [m^2/s]

$$D_v(D_2O) : D_2O \text{ の自己拡散係数[9],} \\ 1.88 \times 10^{-9} [\text{m}^2/\text{s}]$$

なお、式(7)の D_2O の自己拡散係数については自由水中の値が文献等に無かったため、ここでは、 D_2O 中の DTO の自己拡散係数の値を流用した。

Table 3 に、各試験に対してフィッティングから得られた実効拡散係数と分配係数のまとめを一覧として示す。数値の後に () 内に示した数値はフィッティングの良否を示す決定係数[10]の値であるが、いずれも 0.9 以上であり良好なフィッティングであると言える。同一トレーサの値で見ると、2 回の試験結果はおおむね同じ値を示していることがわかる。また、非収着性とみられる重水とウラニンの結果を比較すると、ウラニンの実効拡散係数は重水のそれの 2~3 倍であった。また、非透水性微小亀裂部では、重

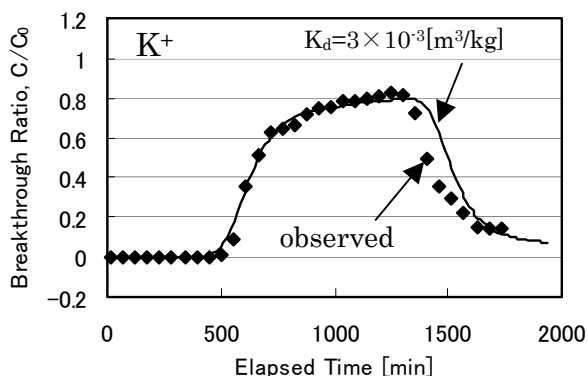


Fig. 13 Calculated breakthrough curves of K^+ and the observed one given in the first experiment conducted at the intact surface

水、ウラニンともに健岩部の値よりも約 10 倍大きな値となっており、これは、不透水性の微小亀裂の存在の影響ではないかと考えられる。なお、原位置において、このような微小亀裂の拡散挙動に対する影響を把握できたことは、測定部位が正確に特定できるマイクロ流路法ならではの結果であると言える。

一方、収着性のカリウムイオンについては、トレーサ溶液の液性を一定にするために、すべての試験において破過曲線を計測可能であった。しかし、重水の拡散係数をつかって形状因子を求め、さらに、その数値を前提にカリウムイオンの分配係数を求める、という 2 段階の評価法を採用しているため、非透水性、透水性にかかわらず、微小亀裂部のモデル化が不完全な場合には信頼性の乏しい値しか得られないと考えられるので、ここでは健岩部のデータのみを評価した。

6.3 データの妥当性確認

6.3.1 実効拡散係数

(1) 重水

花崗岩盤の原位置において重水の拡散係数を求めた事例は著者らの知る限りにおいては報告されていない。そこで、参考として、我が国の花崗閃緑岩のコアサンプルを対象に透過型の室内試験法によって得られたトリチウム水 HTO の実効拡散係数が佐藤らによって報告[11]されているので、その値と比較した。佐藤らは、花崗閃緑岩の未変質部および変質部に対して、それぞれ $(5.3 \pm 0.09) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $(1.8 \pm 0.14) \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ としており、前者は本研究における健岩部の、後者は非透水性微小亀裂部の値とほぼ同じである。また、西山ら[12]は岩石の間隙率と実効拡散係数との間に次の関係式が成り立つことを示し、上述の花崗

Table 3 Summary of the present analyses of the effective diffusion and distribution coefficients given by the micro-flow channel method

Measured position		Tracer	Effective Diffusion Coefficient [m^2/s]	Distribution Coefficient [m^3/kg]
Intact Surface (112.4m)	1 st run	D_2O	8.0×10^{-12} (0.993) ¹⁾	—
		Uranine	1.3×10^{-11} (0.986) ¹⁾	—
		K^+	$(7.0 \times 10^{-12})^{2)}$	3×10^{-3} (0.901) ¹⁾
	2 nd run	D_2O	6.0×10^{-12} (0.993) ¹⁾	—
		Uranine	2.2×10^{-11} (0.990) ¹⁾	—
		K^+	$(5.3 \times 10^{-12})^{2)}$	3×10^{-3} (0.970) ¹⁾
Impermeable Crack Surface (62.8m)	1 st run	D_2O	4.7×10^{-11} (0.984) ¹⁾	—
		Uranine	2.5×10^{-10} (0.985) ¹⁾	—
		K^+	$(4.1 \times 10^{-11})^{2)}$	—
	2 nd run	D_2O	5.4×10^{-11} (0.989) ¹⁾	—
		Uranine	5.0×10^{-10} (0.996) ¹⁾	—
		K^+	$(4.7 \times 10^{-11})^{2)}$	—

¹⁾ Determination coefficient

²⁾ Value estimated by the diffusion coefficient of K^+ in free water and the formation factor derived from deuterium water.

閃緑岩の場合も同関係式が成立する。本試験での岩石試料の間隙率 $\varepsilon = 0.0091$ を式(8)に代入すると、 $1.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の値が得られ、本報告値はこれよりもやや大きい値であるがオーダーは一致している。

$$D_e = 5.3 \times 10^{-10} \varepsilon^{1.3} \quad (8)$$

(2) ウラニン

Eriksen は間隙率が 2~3% の円盤状の花崗岩試料を用いて行った拡散試験からウラニンの実効拡散係数として $(2.9, 4.0) \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ の値を報告[14]している。また、Skagius らは室内実験によって間隙率 0.06% の Finnjón Granite に対して $2.3 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ を求めている[13]。いずれも本報告の値よりも 3~4 桁小さな値である。また、本試験試料の間隙率は両者の中間にあり、ウラニンの場合は、これらの 3 つの実験の結果を単純に間隙率の相違だけからは説明することはできない。一方、後述するように、諸外国の原位置試験結果との比較では本試験の結果は 1 桁程度の相違で収まっており、小さな試料を用いた室内試験と、本研究のような原位置掘削孔を用いた試験では、掘削の有無による違いが反映されている可能性がある。

実際の岩盤を対象に行った拡散試験では、掘削に伴う影響が見られる部分では健岩部よりも 1 桁程度大きな実効拡散係数が得られ、測定によっては自由水中の拡散係数よりも大きな値が報告されている例 [14] もある。さらに Herr ら[2]は、スイスの花崗岩盤の Grimsel test site においてウラニンをトレーサとした孔間距離 4.9 m の小規模ダイポール試験を実施している。これによれば、平均の細孔拡散係数として $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、間隙率として 6.2% を得ている。この両者の積が実効拡散係数に相当するので、その値を求めると $1.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、本結果の健岩部の値よりも 1 桁小さな値となる。また、Smith らは[15]同じトレーサ試験のデータを、非吸着性を仮定して異なるモデルで解析した結果として、数値解では $5.00 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、解析解では $1.55 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の 2 つ値が得られていることを報告している。とくに前者の値[16]は本報告値とよく一致している。

重水とウラニンの結果を比較すると、いずれの試験も、ウラニンの実効拡散係数は重水のそれよりも数倍大きく、これはウラニンに多少の吸着性があることを示唆している。つまり、ウラニンは吸着性を考えないと、本来吸着によって岩石マトリックスに取り込まれる量を見掛け上拡散による散逸量が増加したと見なしてしまうことになる。そのため、拡散係数は過大評価される。そこで、ウラニンの自由水中の拡散係数 $4.5 \times 10^{-10} \text{ (25}^\circ\text{C)}$ [14]と重水から得た形状因子の平均を乗じて実効拡散係数を $1.68 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ であるとして、ウラニンの分配係数をフィッティングから求めた。その結果、 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ の値が得られた。Neretnieks らのレビュー[14]によれば、花崗岩に対するウ

ラニンの吸着容量 α は 0.02~0.94 であり、(9)式から計算される本試験条件に対する値である 0.31 はこの範囲に入っているため、ここで求めた分配係数は妥当な値と思われる。

$$\alpha = \varepsilon + \rho \cdot K_d \quad (9)$$

以上のことをまとめると、ウラニンには多少の吸着性があり、原位置試験では実効拡散係数をやや過大に評価する可能性があること、また、原位置試験と室内試験では実効拡散係数が数桁異なり、原位置での掘削影響が考えられること、などが明らかとなった。

6.3.2 分配係数

花崗岩に対する核種の吸着挙動は花崗岩中のカルシウムイオン Ca^{2+} とのイオン交換であることが指摘されている[18]。そこで、イオン交換モデルを使って今回の試験条件に対する分配係数を推測し、上記の結果と比較した。

今回の試験ではトレーサ溶液にカリウムイオンだけでなく、pH 調整用の炭酸水素ナトリウム ($3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) が含まれているため、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ の 3 成分系でのイオン交換反応を考える必要がある。ここで、イオン M^{m+} と Ca^{2+} とのイオン交換反応に対して、固相の活量を考慮して次の質量作用の法則の修正式[17]が書き下される。

$$(MR) = \left[K_M \frac{\text{CEC} - \sum_i m(A_i R_m)}{(\text{Ca}^{2+})^{\beta_M}} \right]^{m/2} (\text{M}^{m+})^{\beta_M} \quad (10)$$

ただし、(MR) : イオン M の固相中濃度[eq/g]

K_M : イオン交換平衡定数

CEC : 陽イオン交換容量[eq/g]

(Ca^{2+}) : Ca イオンの液相中活量[mol/l]

β_M : 固相の活量補正のための指数

m : 交換性イオン M の価数

A_i : 競合する i 番目の主成分イオン

R : イオン交換基

A は競合する主成分イオンを示し、主要イオンの間のイオン交換による吸着量の和に対して次式が成立する。一般に Ca^{2+} 以外では、地下水中の主要カチオンとして Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} の 3 成分を考えればよいが、ここでは Mg^{2+} の濃度が低いためその寄与は無視でき、さらに K^+ に着目しているため、反応の妨害成分としては Na^+ のみを考えればよい。

$$\sum_i m(A_i R_m) = (\text{Ca} R_2)^{1/2} \left\{ K_{\text{Na}} \left[\frac{(\text{Na}^+)^2}{(\text{Ca}^{2+})} \right]^{\beta_{\text{Na}}} \right\}^{1/2} \quad (11)$$

K^+ と Ca^{2+} とのイオン交換反応において、次のマスバランスが成り立つ。

$$(CaR) = CEC - (KR) - \sum_i m_i (A_i R) \quad (12)$$

式(11)を式(12)に代入すれば次の2次方程式が得られ、簡単のためにイオン濃度が一定とすれば、式(13)は $(CaR)^{0.5}$ に対する定係数の2次方程式と見なすことができるので、それを解いて (CaR) を求めることができる。

$$2(CaR_2) + \left\{ K_{Na} \left[\frac{(Na^+)^2}{(Ca^{2+})} \right]^{\beta_{Na}} \right\}^{1/2} + \left\{ K_K \left[\frac{(K^+)^2}{(Ca^{2+})} \right]^{\beta_K} \right\}^{1/2} (CaR_2)^{1/2} - CEC = 0 \quad (13)$$

$$(CaR_2)^{1/2} = \frac{-(B_{Na} + B_K) + \sqrt{(B_{Na} + B_K)^2 + 8 \cdot CEC}}{4} \quad (14)$$

$$\text{ただし, } B_{Na} = \sqrt{K_{Na} \left[\frac{(Na^+)^2}{(Ca^{2+})} \right]^{\beta_{Na}}},$$

$$B_K = \sqrt{K_K \left[\frac{(K^+)^2}{(Ca^{2+})} \right]^{\beta_K}}$$

そして、イオンが存在する条件での K^+ の吸着量は次式から求められる。

$$(KR) = \left[K_K \frac{CEC - B_{Na} \sqrt{CEC}}{(Ca^{2+})^{\beta_M}} \right]^{1/2} \quad (15)$$

結局、共存イオンが存在する系での分配係数は、次の式(16)のように与えられる。つまり、ここまでの一連の操作

は、式(14)を解くことによって、溶液のイオン組成の違いによる (CaR) の値を求め、それと Ca^{2+} 濃度とによって溶液組成ごとの比例係数を修正する操作である、と見なすことができる。

$$K_d = \frac{(KR)}{(K^+)} \quad (16)$$

Fig. 14には、イオンクロマトグラフィーによる K^+ のオフライン分析と同時にに行った Ca^{2+} と Na^+ 濃度の分析値を示す。この図から、イオン濃度を Table 4 に掲げるように設定して、カリウムイオンの分配係数を式(14)~(16)から見積もると $3 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ の値が得られる。この値は Fig. 9 の解析結果とほぼ同じであり、解析結果は妥当な値であると考えられる。なお、Table 4 には計算に必要な主要イオンの係数も合わせて掲げる。これらの値は花崗岩に対するもの[17]であり、濃度範囲によって2つの値が報告されているため、ここでは両者のケースを求めたが、いずれも類似の値であった。また、式中に現れる液相中のイオンの活量は、Davies 式によって活量係数を求め、濃度に活量係数を乗じて求めた。

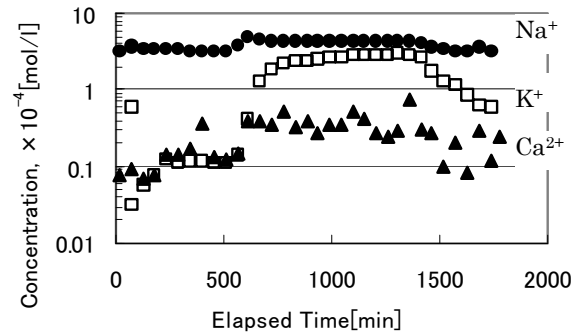


Fig. 14 Ionic concentrations in the effluent given in the first experiment conducted at the intact surface

Table 4 Coefficients used in the K_d calculation for potassium ion

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}
K	6.05×10^{-4}	6.56×10^{-4}	—	1.32×10^{-1}	6.56×10^{-4}	—
β	0.583	0.756	—	1.48	0.756	—
conc. [mol/l]	4.00×10^{-4}	3.00×10^{-4}	5.00×10^{-5}	4.00×10^{-4}	3.00×10^{-4}	5.00×10^{-5}
B	4.61×10^{-3}	2.35×10^{-3}	—	5.18×10^{-3}	2.35×10^{-3}	—
CEC [eq/g]	3.00×10^{-6}			3.00×10^{-6}		
$(CaR)^{0.5}$	3.88×10^{-4}			3.63×10^{-4}		
(MR)	1.79×10^{-6}	9.11×10^{-7}	—	1.88×10^{-6}	8.54×10^{-7}	—
K_d [m^3/kg]	3.04×10^{-3}			2.85×10^{-3}		

7 まとめ

マイクロ流路法を用いたトレーサ試験によって得られる破過曲線を解析することによって、原位置での実岩盤中のトレーサの実効拡散係数ならびに分配係数を求める方法について検討した。その結果、本来3次元として扱うべき現象を、計算負荷を考慮して、円筒2次元体系に置き換えて簡易に解析する手法を検討し、3次元解析とほぼ同等の結果が得られることを確認した。次に、花崗岩盤中に掘削されたボーリング孔を利用して、深度112.4 mの健岩部、62.8mの非透水性の微小亀裂をターゲットとした原位置拡散試験を行い、非吸着性の重水およびウラニンをトレーサとして破過曲線を求め、数値解のフィッティングによって上述の手法によって実効拡散係数を算出し、健岩部では $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 、亀裂部ではそれよりも1桁大きい $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ の値を得た。重水の値はトリチウムに対する室内試験の文献値と、ウラニンは原位置でのダイポール試験で得られた値と同程度であり、本手法による原位置での計測が妥当なレベルで行われていたものと思われる。さらに、吸着性カリウムイオンを用いた試験からカリウムの見かけの分配係数を算出したところ、イオン交換反応式による予測とほぼ同じ値が得られた。一方、深度112.2 mの透水性微小亀裂を対象とした場合、亀裂中の地下水流動の影響により実効拡散係数は算定できなかったが、破過曲線は不透水性の部位と大きく異なり、破過曲線のパターンから地下水流動の有無を判断できることも判った。

マイクロ流路法は、原位置において僅か1週間程度で拡散係数と分配係数という性能評価上の重要パラメータを同時に得ることができる革新的方法であり、原位置試験によってその妥当性を確認することができた。

8 謝辞

日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センターの太田久仁雄氏にはウラニンの実効拡散係数のデータについてご教示いただいた。また、本研究は(財)エネルギー総合工学研究所/経済産業省の革新的実用原子力技術開発費補助事業において得られた成果であり、研究の推進において多数の関係者にご協力いただいた。改めてここに感謝申し上げる。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構：わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 — 地層処分研究開発第2次取りまとめ —, (1999).
- [2] Herr,W. and Hadermann,J.: Grimsel test site modelling radionuclide migration field experiments, NAGRA Technical Report 94-18, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste, Wetingen, Switzerland, (1996).
- [3] Okuyama,K., et al.: A method for determining both diffusion and sorption coefficients of rock medium within a few days by adopting a micro-reactor technique, *Applied Geochemistry*, **23**, 2130-2136, (2008).
- [4] 二口克人, 吉田拓真, 野下健司 他：地質環境診断用マイクロ化学プローブに関する技術開発(12)原位置試験体系の構築, 日本原子力学会 2008 年秋の大会.
- [5] Patanker,S.V.: Numerical heat transfer and fluid flow, p.72, Taylor & Francis, Levittown, (1980).
- [6] 五十嵐敏文, 馬原保典, 河西基, 藤原靖, 今村聡, 下茂道人：不飽和ローム層中の物質移行に関するフィールド試験, (I) 自然降雨条件下の非吸着性トレーサの降下浸透特性, 日本原子力学会誌, **32**(12), 1232-1242, (1990).
- [7] 小出馨, 杉原弘造, 長谷川健, 武田精悦：花崗岩を対象とした深部地質環境の調査技術開発の課題と現状—測定データの品質保証の観点で構築した地下水調査法の提案—, 資源と素材, **117**, 785-793, (2001).
- [8] Atkins,P.W.: Physical Chemistry, 5th Ed., C28, Table 24.7, Oxford, (1994).
- [9] Woolf,L.A., Tracer Diffusion of Tritiated Heavy Water (DTO) in Heavy Water (D₂O) under Pressure, *J.C.S Faraday 1*, **72**, 1267-1273, (1975).
- [10] Karlheinz Spitz, Joanna Moreno, 岡山地下水研究会 訳：実務者のための地下水環境モデリング, p.210, 技報堂出版, (2003.8)
- [11] 佐藤治夫, 館幸男, 澁谷朝紀：亀裂性結晶質岩におけるイオンのマトリックス拡散 - 釜石鉱山産の花崗閃緑岩 —, 核燃料サイクル技報, No. 4 , p.75, (1999).
- [12] 西山勝英, 中嶋悟, 他：岩石間隙水中のイオンの拡散と間隙の性質, 鉱山地質, **40** (5), 323-336, (1990).
- [13] Ohlsson,Y. and Neretnieks,I.: Literature survey of matrix diffusion theory and of experiments and data including natural analogues, SKB Technical Report 95-12, (1995).
- [14] Autio,J., Hjerpe,T. and Siitari-Kauppi,M.: Porosity, diffusivity and permeability of EDZ in crystalline rock and effect on the migration in a KBS-3 type repository, Proceedings of a Cluster Conference and Workshop, European Commission, Luxembourg, UER21028, (2003).
- [15] Smith,P.A., et al.: Grimsel test site investigation Phase IV (1995-1996) The Nagra-JNC in situ study of safety relevant radionuclide retardation in fractured crystalline rock I : Radionuclide migration experiments – Overview 1990-1996, Nagra Technical Report 00-09, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste, Wetingen, Switzerland, (2001).
- [16] Umeki,H., et al.: The Nagra/PNC Grimsel test site radionuclide migration experiment : Rigorous field testing transport models., *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, XVIII,427-434, (1995).
- [17] Ohe.T.: Ion exchange adsorption of radioactive cesium, cobalt, manganese, and strontium to granitoid rocks in the

presence of competing cations, Nucl. Technol., **67**,
92-101, (1984).

