

セメント浸出液及び地下水中における
花崗閃緑岩及び砂岩を対象としたヨウ素の
実効拡散係数及び分配係数の評価

(研究報告)

2004 年 11 月

核燃料サイクル開発機構

東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2004

セメント浸出液及び地下水中における花崗閃緑岩及び砂岩を対象とした
ヨウ素の実効拡散係数及び分配係数の評価
(研究報告)

加藤 大生* , 三原 守弘** , 本田 明**

要 旨

TRU廃棄物の処分施設においては、多量のセメント系材料を使用することが考えられている。このため、処分施設及びその周辺の地球化学的条件は、セメント系材料の溶解によって、長期に渡りpH12以上の高アルカリ性に維持される可能性がある。したがって、TRU廃棄物処分の性能評価においては、セメント系材料の影響を考慮した放射性核種の移行パラメータ（実効拡散係数及び分配係数）を設定する必要がある。しかし、既往の研究において、セメント系材料を起源とした高アルカリ条件における岩石中の放射性核種の分配係数や拡散係数等について十分な評価がされているとは言いがたい。一方、TRU廃棄物には、高レベル放射性廃棄物にほとんど含まれないヨウ素-129を多く含む廃棄体グループがある。このヨウ素-129は半減期が 10^7 年と非常に長く、かつ人工バリアや天然バリアへの収着がほとんど見込まれないことから、TRU廃棄物処分システムの性能評価において、最も重要な核種の一つである。

本研究では、結晶質岩の一例として花崗閃緑岩、堆積岩の一例として砂岩を選定し、模擬セメント浸出液（CW）及び模擬地下水（GW）を使用したヨウ素の透過拡散（Through-diffusion）実験をAr雰囲気において実施し、以下の知見が得られた。

CW条件におけるヨウ素の実効拡散係数は、実験結果の解析によって花崗閃緑岩、砂岩ともに時間の経過にともない低下していることが示唆された。本実験で得られたヨウ素の De を中性条件における既往の報告値と比較すると、CW条件における花崗閃緑岩中のヨウ素の De は2桁以上低いものであった。また、砂岩の場合には、既往の報告値と比較してGW条件の De は同程度であったのに対し、CW条件の De は1~2桁低いものであった。実験後の砂岩の試料をSEMで観察した結果、CW条件の実験に供した試料では、表面全体が繊維状の二次鉱物によって覆われていた。このことから、CW条件におけるヨウ素の De の低下は、二次鉱物の沈殿が大きく影響していることが推測された。

一方、分配係数についてはGW条件における砂岩の実験で $1.7 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ が得られた。しかし、それ以外の実験ケースでは分配係数を得ることができなかった。

* 検査開発株式会社

** 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ

An Estimation of the Effective Diffusion Coefficients and Distribution
Coefficients of Iodine in Granodiorite and Sandstone Saturated by
Synthetic Cement Pore Water and Synthetic Groundwater
(Research Document)

Hiroshige KATO*, Morihiro MIHARA**, Akira HONDA**

ABSTRACT

Cementitious materials will be used expensively in the TRU waste repository. The cementitious materials will keep the high pH condition ($\text{pH} < 12$) in the pore water of repository and the surrounding environment for long period. Thus it is necessary to obtain the data measured under the high pH conditions for the performance assessment of the TRU waste repository. However the number of the available data are limited. On the other hand, iodine-129 is an important nuclide because of its long half-time and poorly-sorbing nature. Therefore the effective diffusion coefficients De and distribution coefficients Kd of iodine in both crystalline rock and sedimentary rock were estimated in this study. Granodiorite and sandstone were selected as an example of crystalline rock and that of sedimentary rock respectively. Through diffusion experiment were carried out in an argon atmosphere.

The diffusivity of iodine in both type rocks saturated by synthetic cement pore water was reduced with increasing experimental period. The analysis of experimental results suggested that this phenomenon was caused by decrease of De values. For granodiorite, the De values obtained in this study using synthetic cement pore water were 2 orders of magnitude smaller than literature values which obtained at neutral pH. For sandstone, the De values using synthetic cement pore water were 1 - 2 orders smaller than literature values, however those using synthetic groundwater were consistent with literature values. SEM observation of sandstone after the diffusion experiment showed that the secondary mineral coated the surface of sandstone. These observation results suggested that decrease of De value in case of synthetic cement pore water was ascribed to the precipitation of secondary mineral.

In this study, Kd values of iodine on sandstone were $1.7 \times 10^{-3} - 3.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ in synthetic groundwater. However Kd values of other cases could not be estimated.

* Inspection Development Company Ltd.

** Materials Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

目 次

1. はじめに	1
2. 透過拡散実験	2
2.1 透過拡散実験での対象岩石	2
2.2 透過拡散実験の手順	2
2.3 実効拡散係数，分配係数の算出方法	7
3. 結果	11
3.1 ヨウ素濃度の時間変化	11
3.2 実効拡散係数 D_e 及び分配係数 K_d の算出	21
4. 考察	22
5. おわりに	32
6. 謝辞	33
7. 参考文献	34
付録-1 含水時の岩石の重量変化	付 1 (1)
付録-2 透過拡散実験データ	付 2 (1)
付録-3 SEM 観察データ	付 3 (1)
付録-4 透過拡散実験の結果を解析するための数値計算	付 4 (1)

目 次

図- 1	透過拡散実験用に加工した岩石の模式図	2
図- 2	含水時における花崗閃緑岩の重量の時間変化	4
図- 3	含水時における砂岩の重量の時間変化	4
図- 4	透過拡散実験用カラムの模式図	6
図- 5	トレーサの透過曲線の模式図	9
図- 6	数値解と解析解による計算結果の比較	10
図- 7	CW条件での花崗閃緑岩の透過拡散実験におけるヨウ素濃度の時間変化 ($C_0 = 1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$)	13
図- 8	CW条件での花崗閃緑岩の透過拡散実験で得られた下流セル中のヨウ素濃度の時間変化を近似直線でフィッティングした結果 ($C_0 = 1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$)	14
図- 9	CW及びGW条件での花崗閃緑岩の透過拡散実験におけるヨウ素濃度の時間変化 ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)	15
図- 10	CW条件での砂岩に対する透過拡散実験におけるヨウ素濃度の時間変化 ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)	16
図- 11	CW条件での砂岩の透過拡散実験で得られた下流セル中のヨウ素濃度の時間変化を近似直線でフィッティングした結果 ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)	17
図- 12	GW条件での砂岩の透過拡散実験におけるヨウ素濃度の時間変化 ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)	18
図- 13	GW条件での砂岩の透過拡散実験で得られた下流セル中のヨウ素濃度の時間変化を数値解でフィッティングした結果 (1) ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)	19
図- 14	GW条件での砂岩の透過拡散実験で得られた下流セル中のヨウ素濃度の時間変化を数値解でフィッティングした結果 (2) ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$)	20
図- 15	De 及び Kd をそれぞれ変化させた数値計算の結果と実験結果との比較 (花崗閃緑岩)	24
図- 16	De 及び Kd を変化させた数値計算の結果と実験結果との比較 (砂岩)	25
図- 17	花崗閃緑岩に対するヨウ素の De と既往の研究結果との比較	26
図- 18	砂岩に対するヨウ素の De と既往の研究結果との比較	26
図- 19	透過拡散実験を行う前の砂岩をSEMで観察した様子	28
図- 20	CW条件の透過拡散実験後にSEMで観察した砂岩の様子	29
図- 21	GW条件の透過拡散実験後にSEMで観察した砂岩の様子	30
図- 22	CW条件の透過拡散実験に供した砂岩のSEM観察において確認された繊維状の二次鉱物のEDSによる元素分布	31
図- 23	GW条件の透過拡散実験に供した砂岩のSEM観察において確認されたキュービック状の二次鉱物のEDSによる元素分布	31

表 目 次

表-1	GW調製時の試薬添加量	3
表-2	GWの主要イオン濃度.....	3
表-3	実験条件	5
表-4	実験ケース一覧	5
表-5	透過曲線のフィッティングから算出したヨウ素の De 及び Kd	21
表-6	透過拡散実験後の溶液の主要元素濃度	27

1. はじめに

使用済燃料や MOX 燃料加工施設で発生する TRU 核種を含む放射性廃棄物を TRU 廃棄物と呼ぶ。この TRU 廃棄物のうち、含まれる核種の放射能濃度が低く、かつ含まれる核種の放射能濃度の比較的低いものは、原子炉施設から発生する低レベル放射性廃棄物と同様に、浅地中に処分することが検討されている。一方、それ以外の、含まれる核種の放射能濃度が比較的高い放射性廃棄物の処分にあたっては、人工バリア等が高度化された処分や地層処分等の浅地中以外の処分方法が適切と考えられている [1]。

TRU 廃棄物の処分施設には、多量のセメント系材料を使用することが考えられている。このため、処分施設及びその周辺の地球化学的条件は、セメント系材料の溶解によって、長期に渡り pH12 以上の高アルカリ性に維持される可能性がある [2]。したがって、TRU 廃棄物処分の性能評価においては、セメント系材料の影響を考慮した岩石中の放射性核種の移行パラメーター（分配係数や拡散係数等）を設定する必要がある。しかしながら、既往の研究において、セメント系材料を起源とした高アルカリ条件での放射性核種の分配係数や拡散係数等について十分な評価がされているとは言いがたい。

一方、TRU 廃棄物には、高レベル放射性廃棄物にほとんど含まれないヨウ素-129 を多く含む廃棄体グループがある。このヨウ素-129 は、半減期が 10^7 年と非常に長く、かつ人工バリアや天然バリアへの収着がほとんど見込まれないことから、TRU 廃棄物処分概念検討書において、最も重要な核種の一つとして位置付けられている [2]。

本研究では、結晶質岩及び堆積岩の一例として、それぞれ花崗閃緑岩及び砂岩を選定し、セメント浸出液がヨウ素の実効拡散係数 D_e 及び分配係数 K_d に及ぼす影響を調査することを目的として、模擬セメント浸出液及び模擬地下水を使用したヨウ素の透過拡散 (Through-diffusion) 実験を Ar 雰囲気において実施した。

2. 透過拡散実験

2.1 透過拡散実験での対象岩石

実験には、結晶質岩の一例として岩手県釜石産の花崗閃緑岩（空隙率 2.3%、真密度 2.70g/cm^3 ）[3]、堆積岩の一例として和歌山県白浜産の砂岩（空隙率 15.6%、真密度 2.66g/cm^3 ）[4]をそれぞれ用いた。これらの岩石を図-1 に示すように加工して拡散実験に使用した。岩石の直径は、花崗閃緑岩、砂岩ともに 30mm、岩石の厚さは花崗閃緑岩で 5mm、砂岩で 20mmとした。岩石とアクリル製円板との隙間にはエポキシ系接着剤を充填し、両者を固定するとともに、両者の隙間をなくすようにした。

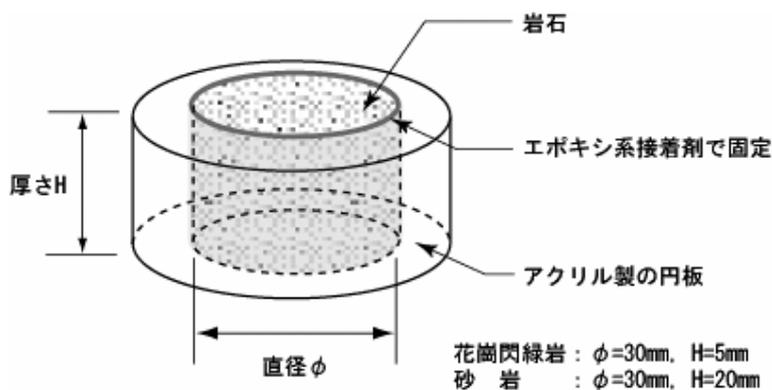


図-1 透過拡散実験用に加工した岩石の模式図

2.2 透過拡散実験の手順

分析及び模擬地下水の調製を除く実験操作を雰囲気制御グローブボックス（Ar 雰囲気，酸素濃度 1ppm 未満）中で行った。以下に手順を述べる。

(1) 溶液調製

以下の手順で模擬セメント浸出液（CW）及び模擬地下水（GW）を調整した。

CW：

グローブボックス内でエアポンプを用いて一昼夜バブリングした蒸留水（以下、脱気水と呼ぶ）に、セメント系材料の水和物の 1 つである水酸化カルシウムを過飽和となるように添加し、1 日間静置した。その後、#5B 濾紙、 $0.45\ \mu\text{m}$ メンブランフィルターの順で沈殿物を除去することによって、模擬セメント浸出液（以下、CW と呼ぶ）を調製した。

GW：

H-3 レポートで報告されている降水系還元性高 pH 地下水（FRHP）[5]の組成に着目し、表-1 に示す試薬を用いて、FRHP と似た組成の溶液を以下の手順で調製した。表-1 に示す試薬を蒸留水に溶解させた。その後、 $0.45\ \mu\text{m}$ メンブランフィルターで沈殿物等を除去した溶液を模擬地下水（以下、GW と呼ぶ）として、実験に使用した。GW の調製は大気下で行い、調製後ボックスへ搬入した。表-2 に GW の主要イオン濃度をイオンクロマトグラフで分析した結果を示す。

表-1 GW 調製時の試薬添加量

試薬	1L 当たりの添加量 (mol)
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	9.83×10^{-5}
AlCl_3	3.53×10^{-7}
Na_2SO_4	1.30×10^{-4}
CaCl_2	7.12×10^{-5}
KCl	6.04×10^{-5}
NaHCO_3	2.96×10^{-3}
NaCl	3.01×10^{-4}
Na_2CO_3	2.60×10^{-4}

表-2 GW の主要イオン濃度

イオン	濃度 mol/l
Na^+	1.90×10^{-3}
K^+	5.94×10^{-5}
Ca^{2+}	5.51×10^{-5}
Cl^-	5.71×10^{-4}
SO_4^{2-}	8.14×10^{-5}

(2) 含水

拡散実験用に加工した岩石を CW もしくは GW に完全に浸漬させ、260Torr (260mmHg)程度までの減圧操作を数回繰り返した後、減圧の状態で静置することにより含水させた。その後、さらに大気圧の状態で静置することにより、岩石の重量が定常になるまで含水させた。岩石の重量を測定する際には、表面に付着した水分を拭き取った。図-2 及び 3 に含水時における花崗閃緑岩及び砂岩の重量の時間変化を示す。これらの図に示すように、含水飽和に達した各岩石試料を透過拡散実験に供した。

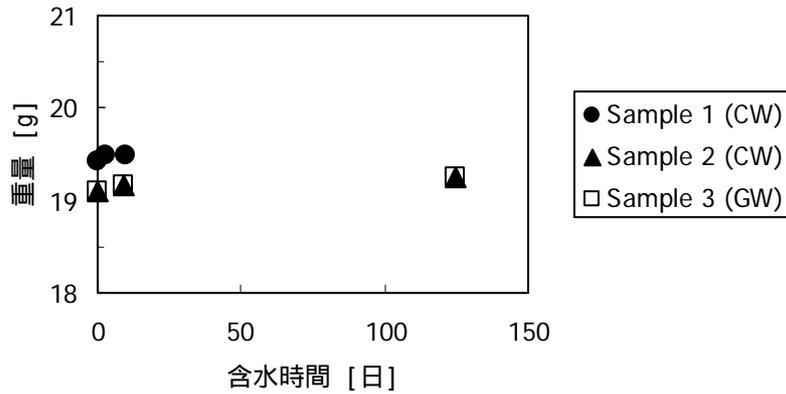


図- 2 含水時における花崗閃緑岩の重量の時間変化

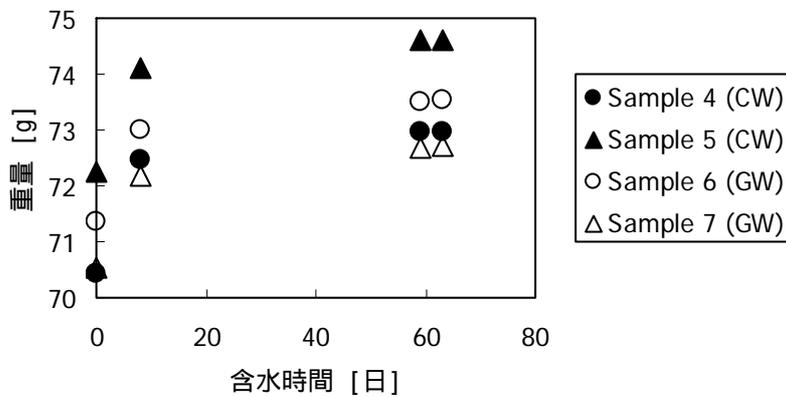


図- 3 含水時における砂岩の重量の時間変化

(3) 拡散実験

表-3 に実験条件を示す。透過拡散実験ではトレーサとしてヨウ化セシウムを用いた。表-4 に実験ケースの一覧を示す。前述した図-2, 3 の凡例と表-4 の実験ケースはそれぞれ一致している。図-4 に透過拡散実験用カラムの模式図を示す。この図に示すように、含水した岩石を両側からセルで挟み込むようにしてカラムを組み立てた。このとき、溶液の漏洩対策として、セルと岩石の間に O リングを設置した。組み立てたカラムの一方のセル(上流セル)にはトレーサを添加した溶液(トレーサ溶液)を、もう一方のセル(下流セル)にはトレーサを添加していない溶液をそれぞれ 100mL 注いだ。

溶液を注いだ後、ふたを閉めて実験開始とした。実験開始後、下流セルよりマイクロピペットを用いて 1mL サンプリングし、分析までの間ボックス内で保管した。サンプリング後は、下流セルにトレーサを添加していない溶液を補充し、セル内の液量が常に 100mL で維持されるようにした。分析にはイオンクロマトグラフィー(Dionex 社製 DX-120)を使用した。なお、分析前には 0.45 μ m メンブランフィルターで沈殿物を除去した。

表-3 実験条件

項目	条件
岩石	花崗閃緑岩, 砂岩
溶液	模擬セメント浸出液: CW (pH12.40) 模擬地下水: GW (pH9.05)
トレーサ	ヨウ化セシウム(安定同位体)
注入体積	上流, 下流とも 100mL
雰囲気	Ar 雰囲気
温度	室温(22~28)
分析	イオンクロマトグラフィー

表-4 実験ケース一覧

実験ケース	岩石種類	溶液	初期トレーサ濃度[mol/L]
Sample 1	花崗閃緑岩	CW	1×10^{-1}
Sample 2	花崗閃緑岩	CW	1×10^{-4}
Sample 3	花崗閃緑岩	GW	1×10^{-4}
Sample 4	砂岩	CW	1×10^{-4}
Sample 5	砂岩	CW	1×10^{-4}
Sample 6	砂岩	GW	1×10^{-4}
Sample 7	砂岩	GW	1×10^{-4}

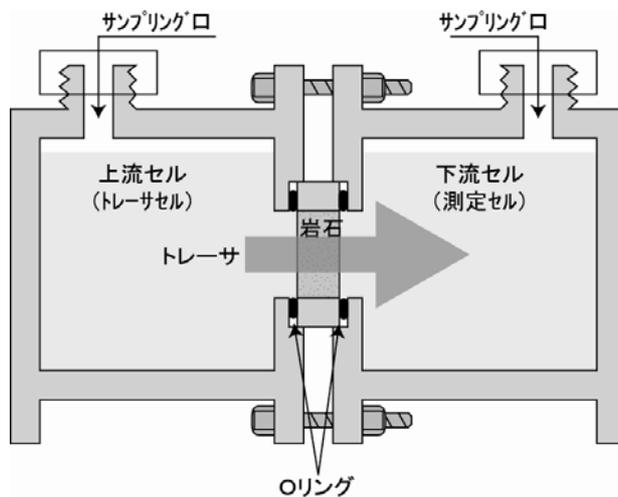


図- 4 透過拡散実験用カラムの模式図

2.3 実効拡散係数，分配係数の算出方法

透過拡散実験の結果から実効拡散係数 De 及び分配係数 Kd を算出する方法については，Sato ら[3]によってまとめられている。ここでは，実効拡散係数 De および分配係数 Kd の算出方法について簡単に述べる。

一般的に，一次元の拡散は Fick の第二法則に従い以下の式で表現される。

$$\frac{\partial Cp}{\partial t} = \frac{De}{\alpha} \cdot \frac{\partial^2 Cp}{\partial x^2} \dots\dots\dots$$

ここで，

- Cp : 空隙水中のトレーサ濃度 [mol/L]
- De : 実効拡散係数 [m²/s]
- : 収着容量 [-]
- t : 拡散時間 [s]
- x : 拡散源からの距離 [m]

透過拡散実験では，上流セル及び下流セルのトレーサ濃度をそれぞれ Co 及び Ct とすると，下流セルのトレーサ濃度 Ct は，図-5 に示すように，時間の経過とともに増加し，擬似的に定常状態と呼ばれる一定濃度上昇領域を経て，徐々に増加割合が減少し，最終的にある一定の値に達する。これは，初期には上流セルのトレーサ濃度 Co が一定で，かつ下流セルのトレーサ濃度 Ct がほぼ 0 で一定と見なせる条件で擬似的に定常拡散が生じる。その後，上流セルのトレーサが下流セルへ拡散していくことにより，上流セルのトレーサ濃度 Co が低下し，逆に下流セルのトレーサ濃度 Ct が上昇するため，上流セルと下流セルとのトレーサ濃度の差 $\Delta C (= Co - Ct)$ が減少し，やがて $\Delta C = 0$ となるためである。このトレーサ濃度の時間変化は，透過曲線あるいは破過曲線 (Break through curve) と呼ばれる。一般には，近似性を高めるため， $\Delta Ct = 0$ かつ $Co =$ 一定と見なせる条件で実験結果の解析が行なわれる。Sato ら[3]は，Crank の式[6]に基づき，式から下記の初期条件及び境界条件のもとで任意の時刻 t における下流セル中のトレーサ濃度を以下に示す式で導いた。

初期条件

$$Cp(x, t) = 0, t = 0, 0 \leq x \leq H$$

境界条件

$$Cp(x, t) = Co, t > 0, x = 0$$

$$Cp(x, t) = 0, t > 0, x = H$$

$$Ct = \frac{S \cdot H \cdot Co}{V} \left[\frac{De}{H^2} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{De \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{H^2 \cdot \alpha}\right) \right] \dots\dots\dots$$

ここで，

- Ct : 時間 t における下流セルのトレーサ濃度[mol/L]
- S : 岩石の断面積[m²]

- C_0 : 上流セルのトレーサ濃度[mol/L]
- V : セル中の溶液体積[m³]
- H : 岩石の厚さ[m]

式は非定常の状態を含む解析解である。時間が経過してトレーサ濃度の時間変化が一定となり、透過曲線が直線で示されたとき、透過曲線は 式の指数項を省略した次式で近似することができる。

$$C_t = \frac{S \cdot C_0 \cdot De}{V \cdot H} \left(t - \frac{H^2 \cdot \alpha}{6De} \right)$$

$$= \frac{S \cdot C_0 \cdot De}{V \cdot H} t - \frac{S \cdot C_0 \cdot H \cdot \alpha}{6V} \dots \dots \dots$$

また、吸着容量 Q と分配係数 Kd には以下の関係がある。

$$\alpha = \varepsilon + \rho(1 - \varepsilon) \cdot Kd \dots \dots \dots$$

ここで、

- ε : 岩石の空隙率 (-)
- ρ : 岩石の真密度 (kg/m³)
- Kd : 分配係数 (m³/kg)

式に 式を代入して 式を得る。

$$C_t = \frac{S \cdot C_0 \cdot De}{V \cdot H} t - \frac{S \cdot C_0 \cdot H \{ \varepsilon + \rho(1 - \varepsilon) \cdot Kd \}}{6V} \dots \dots \dots$$

式に示されるように、 De 及び Kd は、近似的な定常状態において、下流セル中のトレーサ濃度の時間変化を直線近似したときの傾き及び切片から算出される。この 式には上流及び下流のセル中の濃度がそれぞれ C_0 及び 0 で一定と見なすことができるという仮定が陰に含まれている。上流側のトレーサ濃度に変化がない実験結果に対しては、下流セル中のトレーサ濃度の時間変化を直線近似し、 式に示す解析解から De 及び Kd を決定した。

一方、上流側のトレーサ濃度が低下した場合には、 式に示す境界条件が一定のもとでの解析解を適用することはできない。このため、このような実験結果に対しては、Microsoft Excel[®] を用いて、 De 及び Kd をパラメーターとして偏微分方程式を前進差分法で解き、その数値計算における上流及び下流セル濃度の時間変化が実験値に合致する De 及び Kd を繰返し試行することによって求めた。

Microsoft Excel を用いて計算した数値解の妥当性を検証するため、数値計算を行い、 式を適用できる境界条件が一定で定常と見なせる条件での数値解と、 式の解析解とを比較した。図-6 に両者の結果の比較を示す。この図に示すように、数値解と解析解の結果は一致し、数値解が妥当であることを確認した。

本実験では、下流セルから 1ml ずつサンプリングし、その都度、トレーサを含まない溶液でサンプリングによる減少量を補充した。このため、サンプリング毎に下流セル中のトレーサ濃度が希釈されている。この希釈の補正を次式により行った。

$$C'_n = C_n + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{V_s}{V_0} C_i \right) \cdot \dots \cdot$$

ここで、

C'_n : n 回目のサンプリング試料の補正濃度 [mol/L]

C_n : n 回目のサンプリング試料の分析濃度 [mol/L]

V_s : サンプリング量 [mL]

V_0 : セル中の溶液量 [mL]

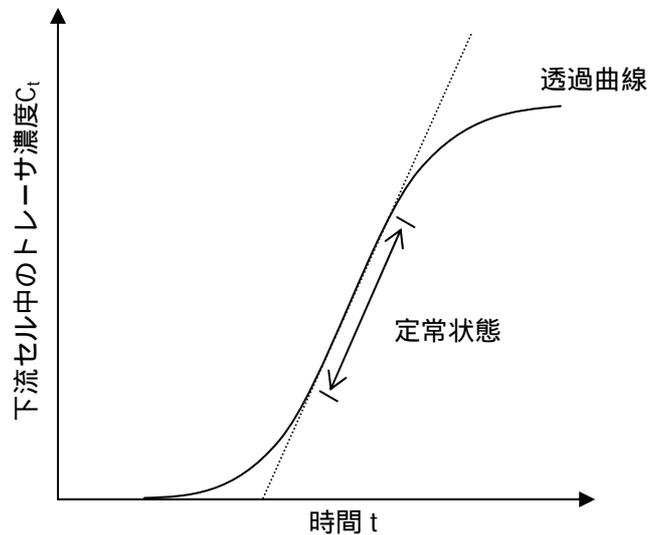


図-5 トレーサの透過曲線の模式図

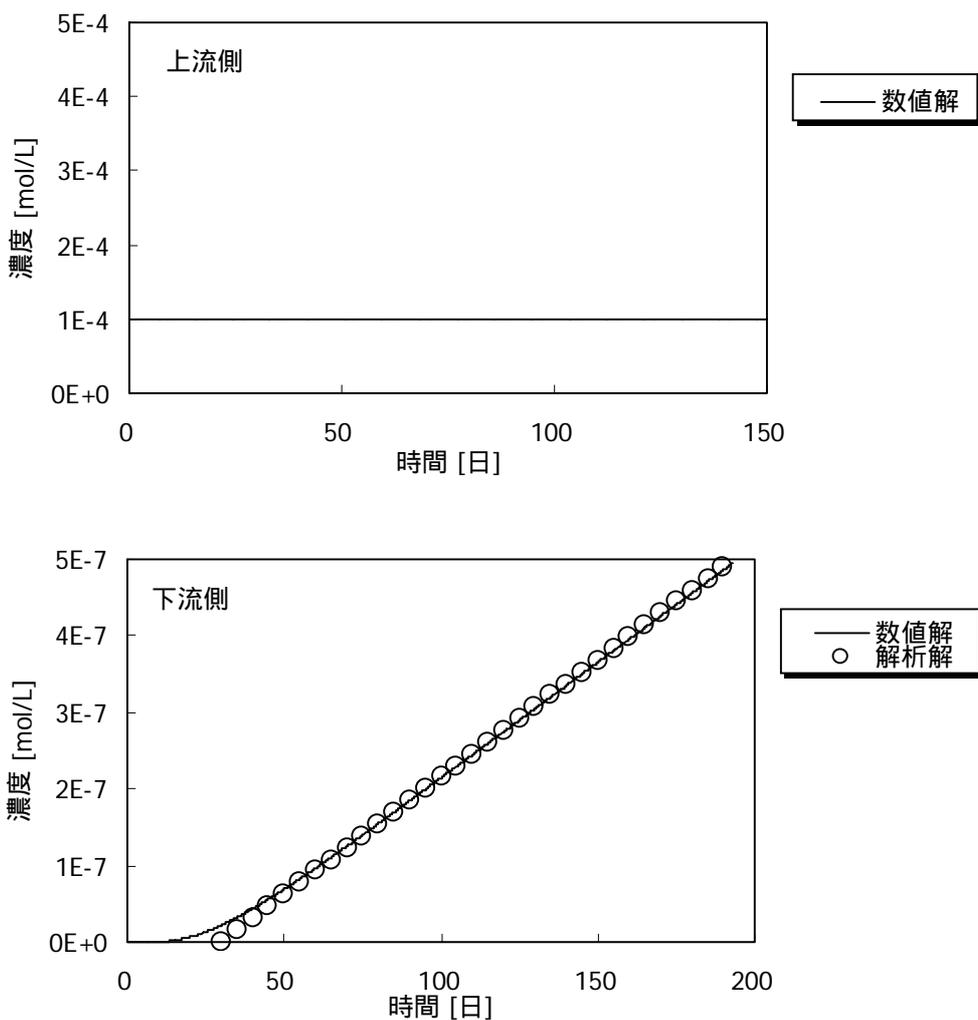


図-6 数値解と解析解による計算結果の比較

以下の条件を設定したときの upstream 及び downstream セル中のトレーサの濃度変化を計算した。

実効拡散係数 De : $1 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$

分配係数 Kd : $1.0 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{kg}$

上流セルの初期トレーサ濃度 C_0 : $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$

セル中の溶液体積 V : $1 \times 10^{-4} \text{m}^3$

岩石厚 H : $2 \times 10^{-2} \text{m}$

岩石の直径 ϕ : $3 \times 10^{-2} \text{m}$

3. 結果

3.1 ヨウ素濃度の時間変化

(1) 花崗閃緑岩 ($C_0 = 1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$) におけるヨウ素濃度の時間変化

図-7 に初期のトレーサ濃度を $1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ とした CW を用いた花崗閃緑岩 (Sample 1) の実験における上流及び下流セルのヨウ素濃度の時間変化を示す。分析時に、下流側からサンプリングした溶液中のヨウ素濃度が低いため定量できない場合には、定量下限値をプロットした。また、図中の pH は、最終サンプリング時に測定した当該セルの値である。

図-7 に示すように、初期のトレーサ濃度を $1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ とした CW の実験では、下流側へのヨウ素の破過が確認されるまで、すなわち下流側のヨウ素濃度が分析時の定量下限値である $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ に達するまでに約 170 日を要した。その後、下流側のヨウ素濃度は時間の経過にともない増加したが、その透過曲線の傾き (単位時間当たりのヨウ素濃度の変化量) は、時間の経過にともない小さくなる傾向を示した。このような傾向は、上流セルのトレーサ濃度が減少し、上流セルと下流セルとの濃度勾配が小さくなった場合に見られる。しかし、図-7 に示すように、上流側のヨウ素濃度は実験期間中に変化がなく、下流セル側に比べ十分に高い値で保たれた。このことから、透過曲線の傾きが低下した理由として、時間の経過にともない、何らかの原因でヨウ素の De が低下したか、あるいはヨウ素の Kd が上昇したことが考えられた。ここでは、ある時点において岩石全域でヨウ素の De が変化したと仮定し、図-8 に示すように 2 本の近似直線で透過曲線をフィッティングした。

なお、初期のトレーサ濃度を $1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ とした花崗閃緑岩のケースでは、GW を用いた実験を行なわなかった。

(2) 花崗閃緑岩 ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$) におけるヨウ素濃度の時間変化

図-9 に初期のトレーサ濃度が $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の CW を用いた花崗閃緑岩 (Sample 2) 及び GW を用いた花崗閃緑岩 (Sample 3) の実験結果を示す。分析時に下流側からサンプリングした溶液中のヨウ素濃度が低いため定量できない場合には、定量下限値をプロットした。なお、図-7 と図-9 に示す定量下限値が異なるのは、分析時の希釈の割合が異なるためである。また、図中の pH は、最終サンプリング時に測定した当該セルの値である。

図-9 に示すように、初期のトレーサ濃度を $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ とした実験では、CW の場合には、下流側からサンプリングした溶液からヨウ素が検出されることはなかった。一方、GW の場合には、300 日が経過した頃から、下流側からサンプリングした溶液からヨウ素が検出されたが、定量下限値である $3 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ を上回ったのは、実験開始から約 1400 日後にサンプリングした 1 点のみであった。一方、上流側のヨウ素濃度は、CW 及び GW のいずれの場合においても実験期間中に変化することはなく、一定の値で保たれた。

(3) 砂岩 ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$, CW) におけるヨウ素濃度の時間変化

図-10 に初期のトレーサ濃度が $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の CW を用いた砂岩 (Sample 4, Sample 5) の実験結果を示す。分析時に下流側からサンプリングした溶液中のヨウ素の濃度が低いため定量できない場合には、定量下限値をプロットした。なお、図中の pH は、最終サンプリング時に測定した当該セルの値である。

図-10 に示すように、溶液に CW を用いた実験では、実験を開始してから約 150 日に下流側へのヨウ素の破過を確認できた。その後、下流側のヨウ素濃度は時間の経過にともない増加した。しかし、先に述べた花崗閃緑岩での実験結果と同様に、時間の経過にともないヨウ素の透過曲線の傾きが小さくなった。また、上流側のヨウ素濃度に変化がないことから、花崗閃緑岩の場合と

同様に、ある時点において岩石全域でヨウ素の De が変化したと仮定し、図-11 に示すように、これらの結果に対しては 2 本の近似直線で透過曲線をフィッティングした。

(4) 砂岩 ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, GW) におけるヨウ素濃度の時間変化

図-12 に初期のトレーサ濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の GW を用いた砂岩 (Sample 6, Sample 7) の実験結果を示す。また、分析時に下流側からサンプリングした溶液中のヨウ素濃度が低いため定量できない場合には、定量下限値をプロットした。なお、図中の pH は、最終サンプリング時に測定した当該セルの値である。

図-12 に示すように、溶液に GW を用いた実験での下流側へのヨウ素の破過は、Sample 6 で約 160 日、Sample 7 で約 300 日経過後に確認できた。その後、下流側のヨウ素濃度は時間の経過とともに増加したが、その透過曲線の傾きは時間の経過とともに低下した。一方、上流側のトレーサ濃度は、Sample 6 と Sample 7 とで、時間の経過とともに一様に低下した。このように、上流側のトレーサ濃度が低下した場合、式に示す境界条件が一定のもとでの解を適用することはできない。このため、これらの実験結果に対しては、Microsoft Excel を用いて、 De 及び Kd をパラメーターとした数値計算を行い、数値解が実験値に合致する De 及び Kd を求めた。図-13 及び 14 に実験値を数値解でフィッティング結果を示す。

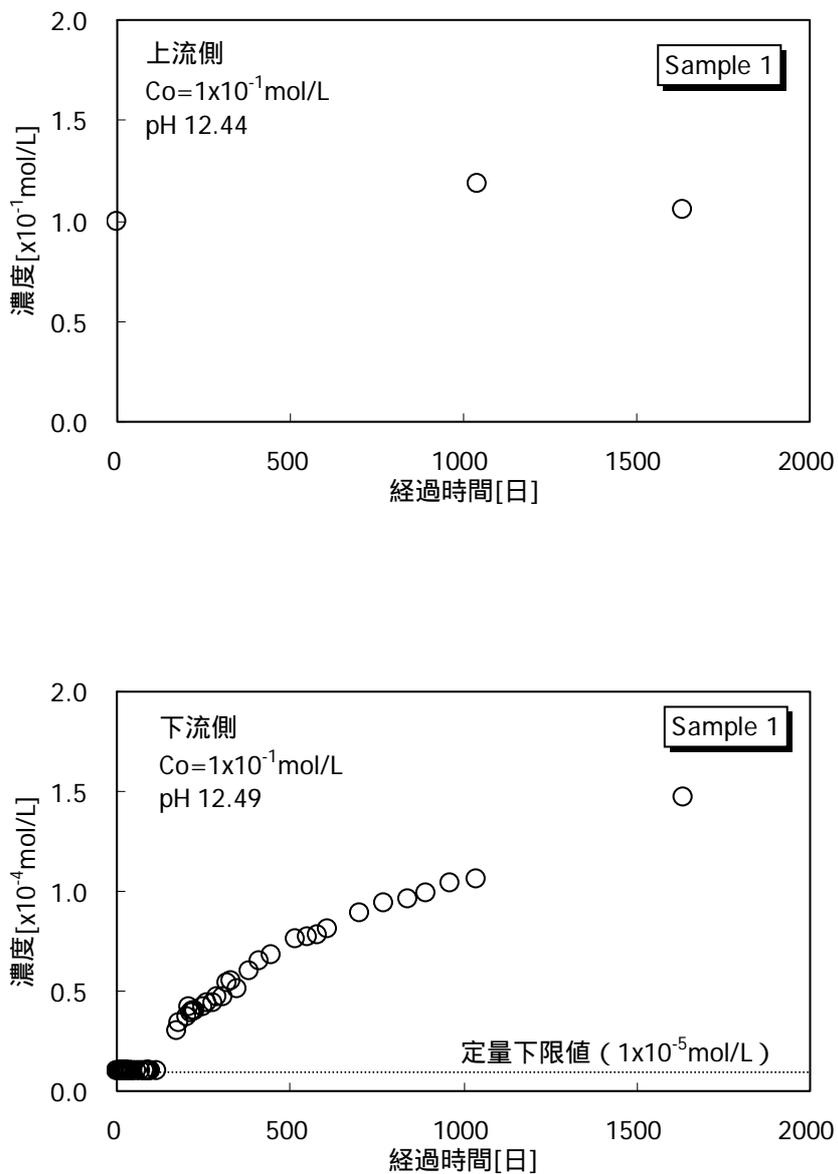


図-7 CW条件での花崗閃緑岩の透過拡散実験におけるヨウ素濃度の時間変化 ($C_0 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$)

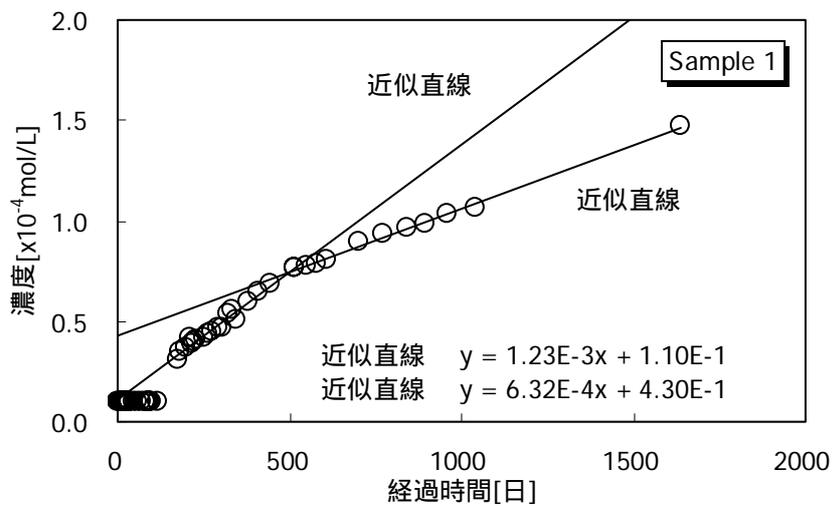


図- 8 CW条件での花崗閃緑岩の透過拡散実験で得られた下流セル中のヨウ素濃度の時間変化を近似直線でフィッティングした結果 ($C_0 = 1 \times 10^{-1}$ mol/L)

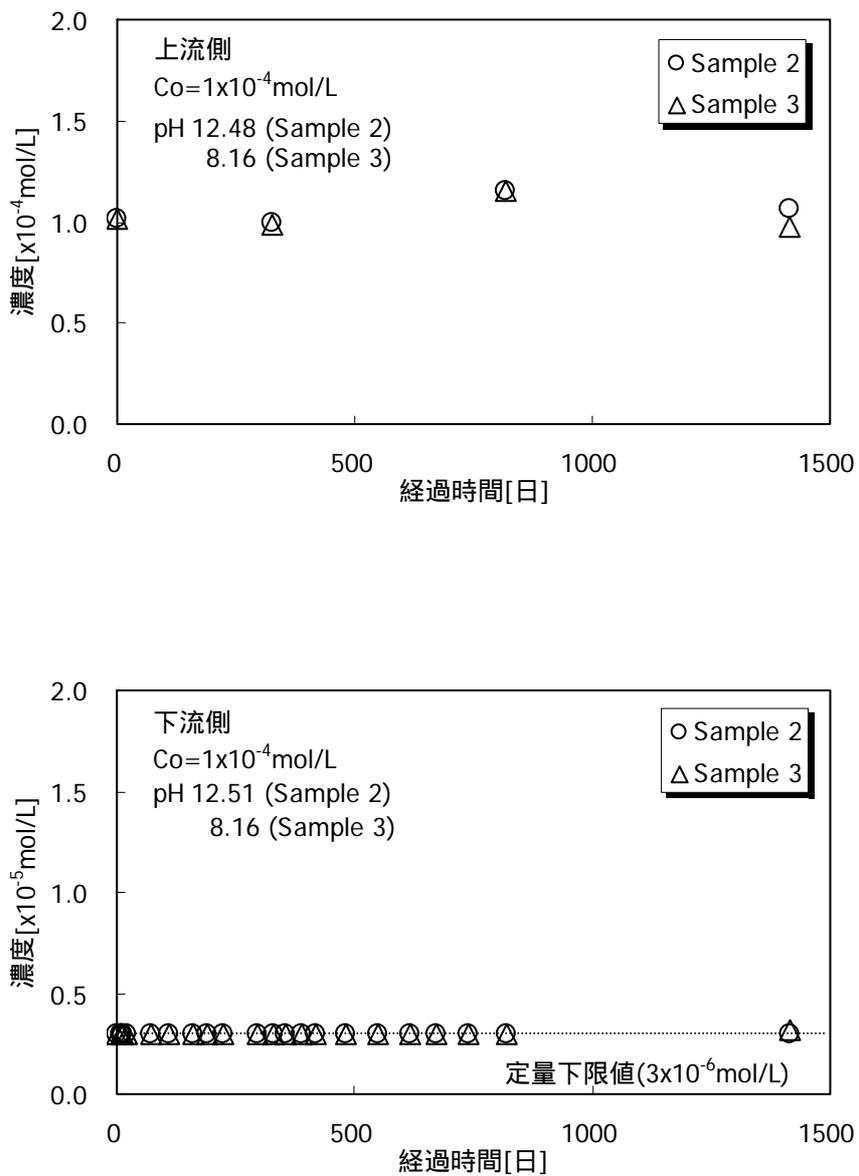


図-9 CW及びGW条件での花崗閃緑岩の透過拡散実験におけるヨウ素濃度の時間変化 ($Co = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

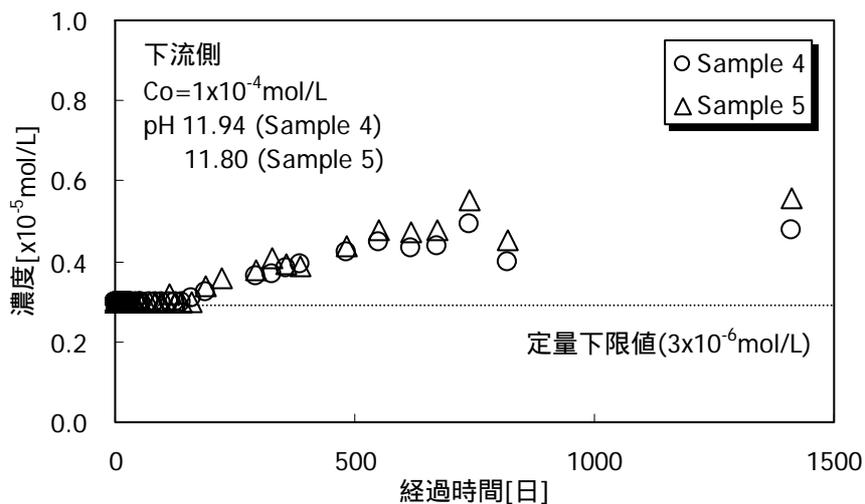
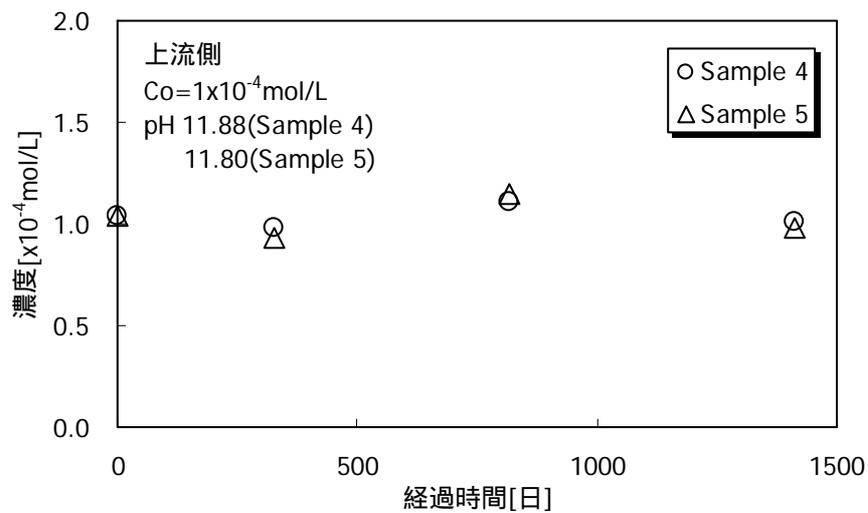


図-10 CW条件での砂岩に対する透過拡散実験におけるヨウ素濃度の時間変化 ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

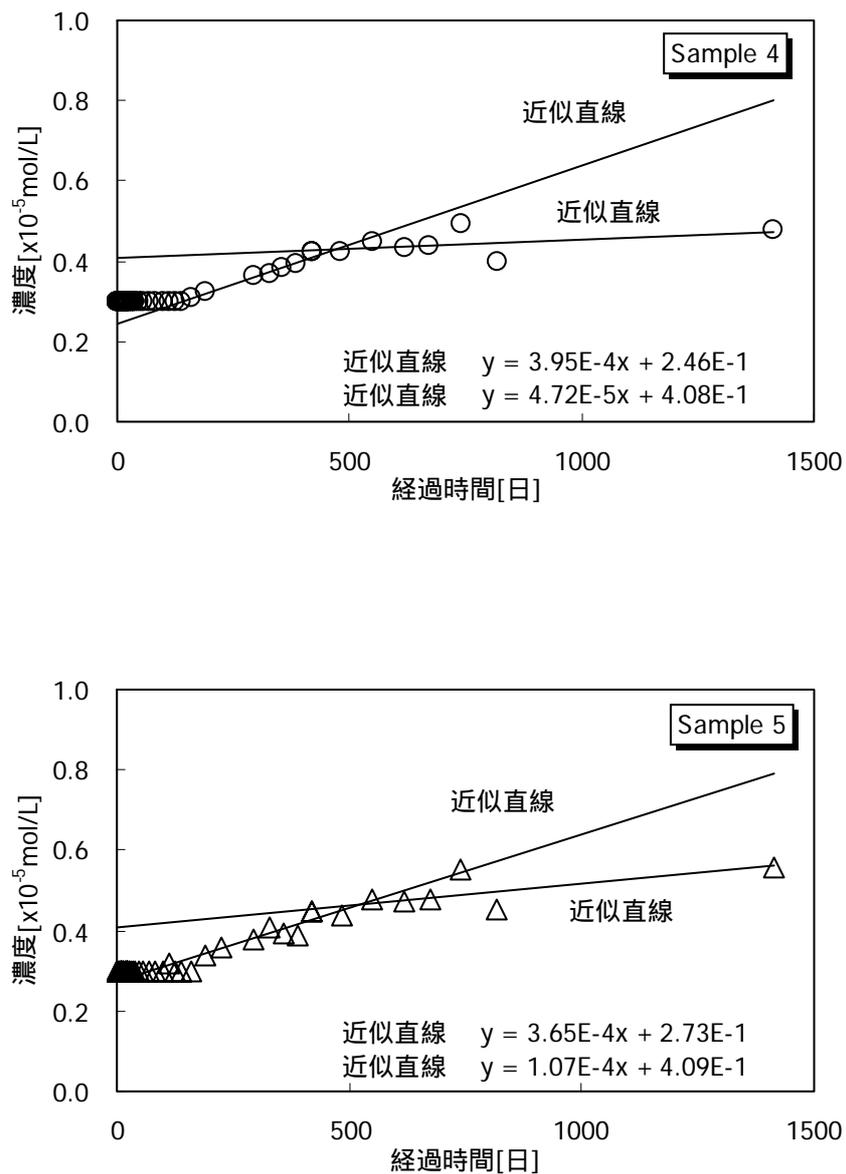


図- 11 CW条件での砂岩の透過拡散実験で得られた下流セル中のヨウ素濃度の時間変化を近似直線でフィッティングした結果 ($C_0 = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

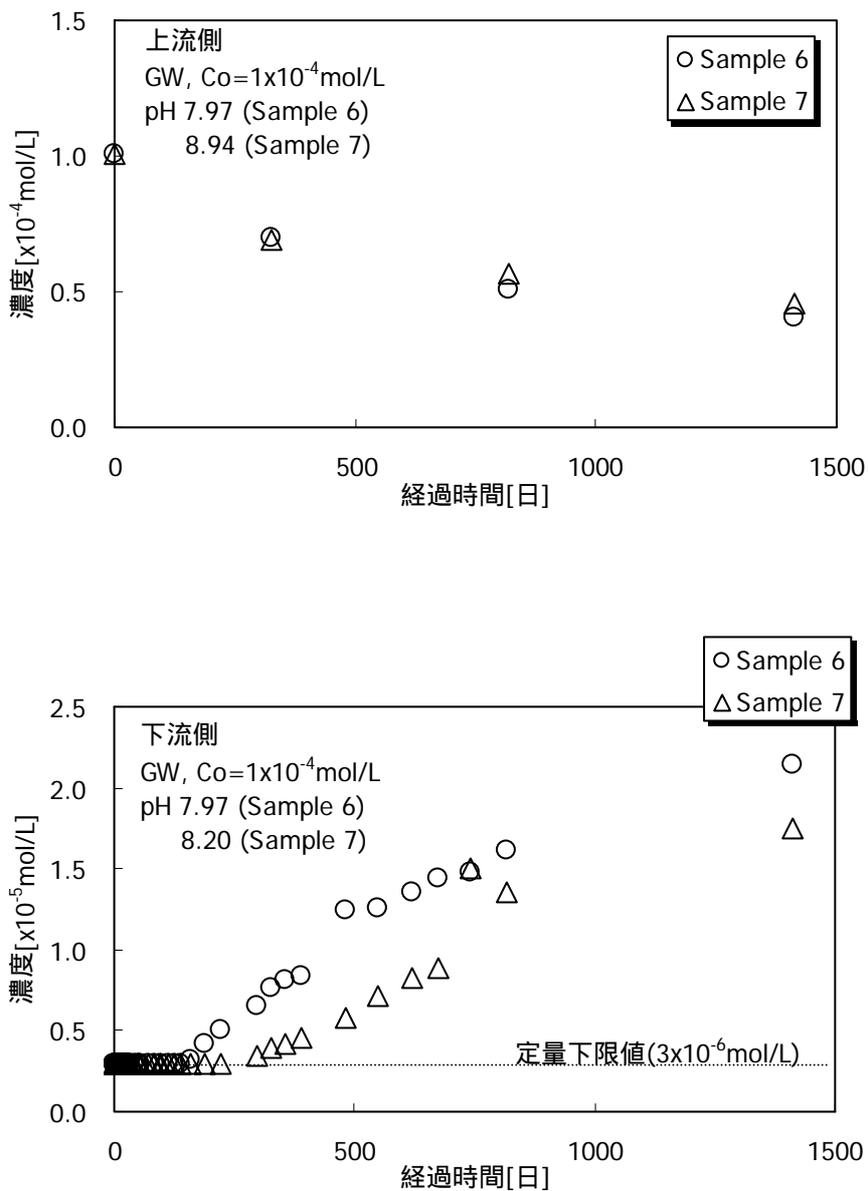


図-12 GW条件での砂岩の透過拡散実験におけるヨウ素濃度の時間変化 ($C_0 = 1 \times 10^{-4}$ mol/L)

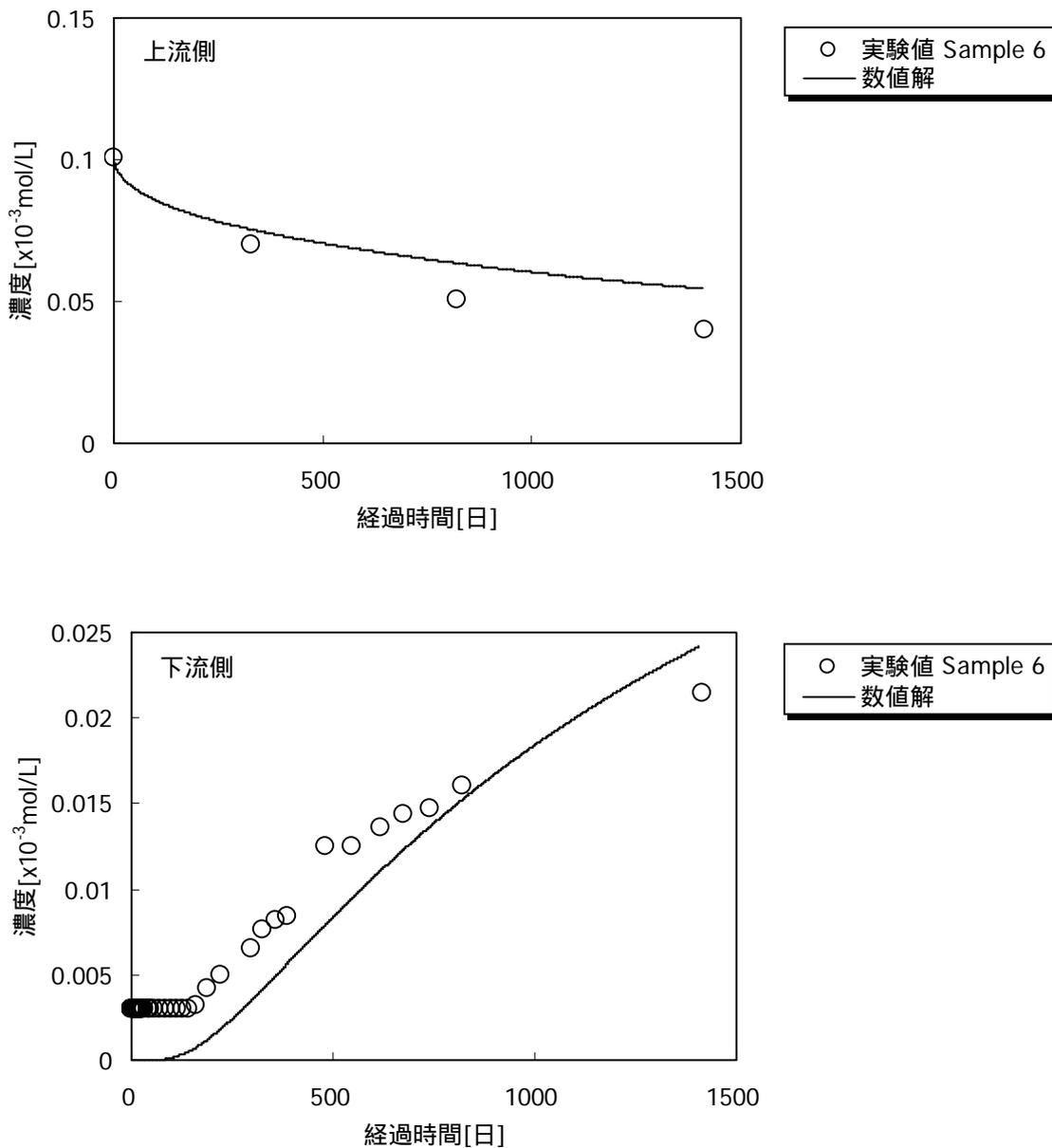


図-13 GW条件での砂岩の透過拡散実験で得られた下流セル中のヨウ素濃度の時間変化を数値解でフィッティングした結果(1) ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

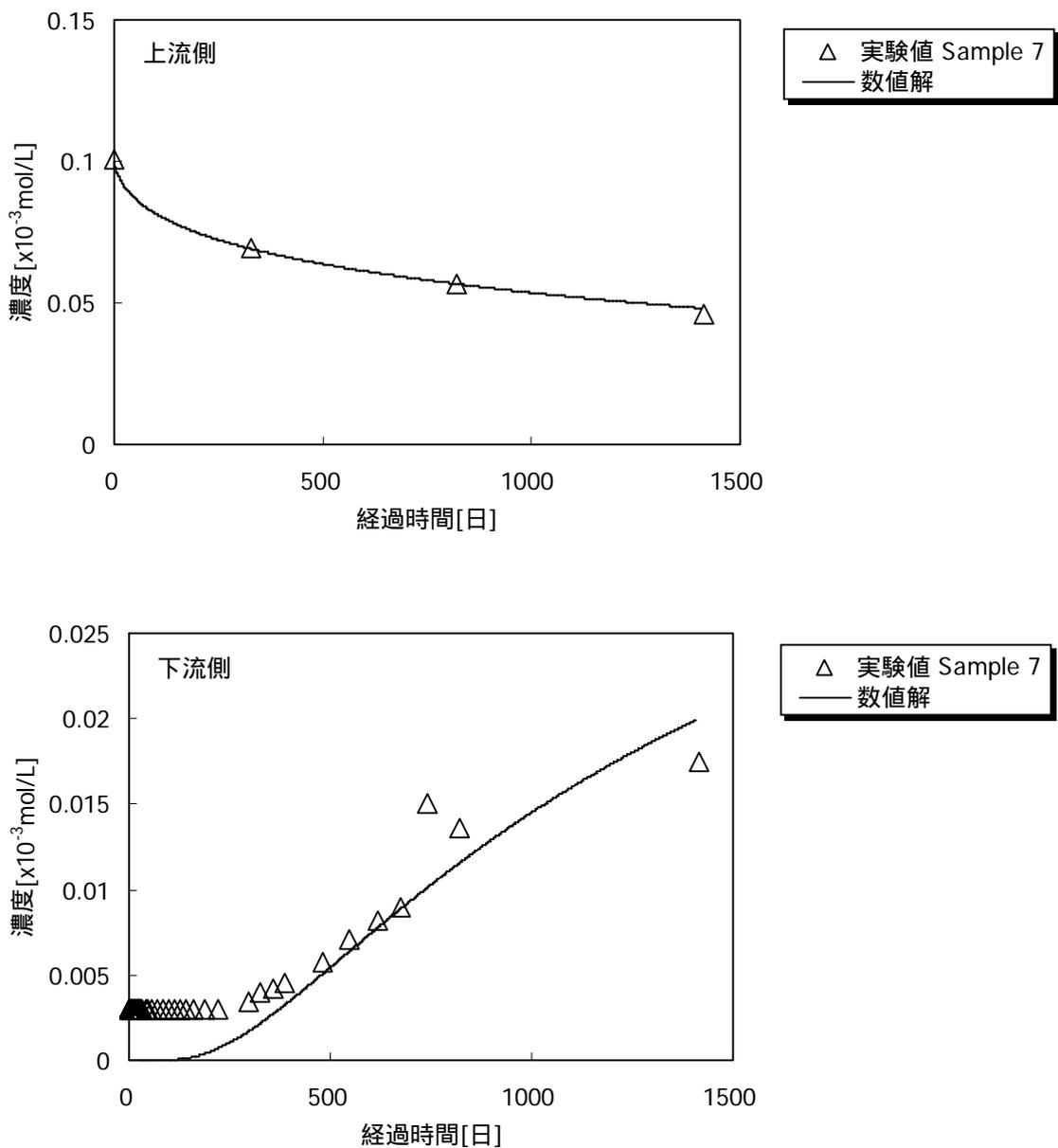


図- 14 GW条件での砂岩の透過拡散実験で得られた下流セル中のヨウ素濃度の時間変化を数値解でフィッティングした結果 (2) ($C_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

3.2 実効拡散係数 De 及び分配係数 Kd の算出

表-5 に前項において述べた透過曲線のフィッティングから算出したヨウ素の De 及び Kd を示す。透過曲線を前半部分と後半部分の2本の近似直線でフィッティングした場合には、前半部分をフィッティングした近似直線の y 切片から Kd の算出を試みた。

(1) 花崗閃緑岩に対するヨウ素の De 及び Kd

初期トレーサ濃度が $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の CW の実験 (Sample 1) で得られた花崗閃緑岩に対するヨウ素の De は、図-8 に示す透過曲線の前半部分の近似直線 から $1.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 、後半部分の近似直線 から $5.2 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。また、近似直線 からヨウ素の Kd の算出を試みたが、 $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ 未満となり、算出することができなかった。

初期トレーサ濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ とした花崗閃緑岩の実験 (Sample 2 及び 3) では、CW、GW ともに下流側へのヨウ素の拡散が不十分であるため、 De 及び Kd を得ることができなかった。

(2) 砂岩に対するヨウ素の De 及び Kd

初期のトレーサ濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の CW の実験で得られた砂岩に対するヨウ素の De は、図-11 に示す透過曲線の前半部分の近似直線 から $1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Sample 4) 及び $1.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ (Sample 5)、後半部分の近似直線 から $1.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ (Sample 4) 及び $3.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ (Sample 5) であった。また、近似直線 からヨウ素の Kd の算出を試みたが、Sample 4、Sample 5 ともに $0 \text{ m}^3/\text{kg}$ 未満となり、算出することができなかった。

一方、GW の実験で得られたヨウ素の De は、図-13 及び 14 に示すフィッティング結果から、 $1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Sample 6) 及び $1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Sample 7)、 Kd は $1.7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ (Sample 6) 及び $3.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ (Sample 7) であった。

表-5 透過曲線のフィッティングから算出したヨウ素の De 及び Kd

	岩石	溶液	初期トレーサ濃度 [mol/L]	De [m^2/s]	Kd [m^3/kg]
Sample 1	花崗閃緑岩	CW	1×10^{-1}	1.04×10^{-14} (近似直線) 5.18×10^{-15} (近似直線)	算出不可*1 - -
Sample 2	花崗閃緑岩	CW	1×10^{-4}	算出不可*2	算出不可*2
Sample 3	花崗閃緑岩	GW	1×10^{-4}	算出不可*2	算出不可*2
Sample 4	砂岩	CW	1×10^{-4}	1.29×10^{-12} (近似直線) 1.55×10^{-13} (近似直線)	算出不可*1 - -
Sample 5	砂岩	CW	1×10^{-4}	1.20×10^{-12} (近似直線) 3.51×10^{-13} (近似直線)	算出不可*1 - -
Sample 6	砂岩	GW	1×10^{-4}	1.4×10^{-11}	1.7×10^{-3}
Sample 7	砂岩	GW	1×10^{-4}	1.5×10^{-11}	3.0×10^{-3}

*1算出を試みたが負の値となり、算出できなかった。

*2下流側への拡散が不十分であるため、算出できなかった。

4. 考察

本実験では、花崗閃緑岩、砂岩ともに、CW条件において時間の経過にともない、上流側セルのヨウ素濃度が低下していないにも関わらず、下流側のヨウ素濃度の時間変化（透過曲線）の傾きが低下した。このため、CW条件においては、ある時間において岩石全域でヨウ素の De が変化したと仮定し、透過曲線を前半部分と後半部分とで分け、それぞれの近似直線から式の解析解を用いてヨウ素の De を求めた。しかし、透過曲線の傾きが低下する理由として、ヨウ素の Kd が上昇している可能性もある。そこで、 De 及び Kd をそれぞれある時間で変化させた数値計算をMicrosoft Excelを用いて行い、その計算結果と実験結果を比較することにより、透過曲線の傾きの低下の原因について検討した。図-15 及び 16 にそれぞれ花崗閃緑岩及び砂岩の場合の、 De 及び Kd をそれぞれ変化させて計算した数値解と実験結果との比較を示す。これらの図の数値解A及びBは、それぞれ De 及び Kd をパラメータとして計算した結果である。花崗閃緑岩を対象とした De を変化させた計算では、 Kd を $0\text{ m}^3/\text{kg}$ に固定し、 De を $0 \sim 500$ 日までは透過曲線の前半部分の $1.0 \times 10^{-14}\text{ m}^2/\text{s}$ 、500 日以降は後半部分の $5.2 \times 10^{-15}\text{ m}^2/\text{s}$ に変化させた。また、花崗閃緑岩を対象とした Kd を変化させた計算では、 De を透過曲線の前半部分の値である $1.0 \times 10^{-14}\text{ m}^2/\text{s}$ で固定し、 Kd を 500 日後に $0\text{ m}^3/\text{kg}$ から $0.1\text{ m}^3/\text{kg}$ に変化させた。一方、砂岩を対象とした De を変化させた計算では、 Kd を $0\text{ m}^3/\text{kg}$ に固定し、 De を $0 \sim 400$ 日までは透過曲線の前半部分の値を平均した $1.2 \times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$ 、400 日以降は後半部分の値を平均した $2.5 \times 10^{-13}\text{ m}^2/\text{s}$ に変化させた。また、砂岩を対象とした Kd を変化させた計算では、 De を透過曲線の前半部分の値である $1.2 \times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$ で固定し、 Kd を 400 日後に $0\text{ m}^3/\text{kg}$ から $0.1\text{ m}^3/\text{kg}$ に変化させた。

図-15 及び 16 に示すように、 De を変化させた計算結果（数値解A）における下流側の濃度の時間変化は実験結果と同様の傾向を示した。一方、 Kd を変化させた計算結果（数値解B）では、 Kd を $0.1\text{ m}^3/\text{kg}$ と非常に高い値に変化させたにも係わらず、下流側の濃度の時間変化に実験で見られた傾向がほとんど示されなかった。このことから、CW条件において時間の経過にともないヨウ素の透過曲線の傾きが低下した理由として、ヨウ素の Kd が上昇したと考えるより、ヨウ素の De が低下したと考える方が妥当である。さらに、CW条件においては透過曲線の前半部分をフィッティングしたにも関わらず、近似直線のy切片は正の値を示し、求めた Kd は負の値となった。 Kd が負の値になることは現実的にありえないことであり、このことから下流側セルでヨウ素の破過が確認された時点ですでに透過曲線の傾きが低下していた可能性がある。これは、CW条件では、下流側セルのヨウ素濃度が定量下限値を超えて、下流側へのヨウ素の破過が確認されるよりも早い時点で De の低下が始まっていたと考えると矛盾はない。

透過曲線から求めたCW条件におけるヨウ素の De を前半部分と後半部分で比較すると、花崗閃緑岩で $1/2$ 、砂岩で $1/3 \sim 1/10$ 程度まで後半部分の方が低下した。また、CW 及び GW の両条件で得られた砂岩の De を比較すると、CW条件で得られた De の方がGW条件のものより1桁～2桁低い値となった。

これまで高アルカリ条件における岩石中のヨウ素の De に関する報告例はほとんどない。このため、中性条件で得られた既往の報告と本実験結果を比較した。

図-17 に本実験で得られた花崗閃緑岩に対するヨウ素の De と、結晶質岩に分類される岩石を対象とした既往の結果[3][7]との比較を示す。図中に示すSatoらの塩素のデータ[3]は、本実験に使用したのと同じ場所から採取された花崗閃緑岩で得られたものである。図-17 から、結晶質岩の場合には、空隙に関わらず $10^{-12} \sim 10^{-11}\text{ m}^2/\text{s}$ に集中している既往の De に対し、本実験で得られたCW条件でのヨウ素の De は、それらと比較して2桁以上低いことが分かる。

図-18 に本実験で得られた砂岩に対するヨウ素の De と、堆積岩に分類される岩石を対象とした既往の結果[7]との比較を示す。図-18 から、多孔質である堆積岩の場合、既往の結果から空隙の

増加にともないヨウ素の De が増加し、本実験で得られた GW 条件の De はこれらの値に一致していることが分かる。一方、CW 条件で得られた De は既往の報告値より 1~2 桁低いことが分かる。

以上のように、CW条件で得られたヨウ素の De は既往の報告値と比較して 1 桁~2 桁低く、GW 条件で得られたヨウ素の De は既往の報告値と一致した。表-6 に実験後の溶液の主要元素濃度を示す。表-6 に示すように、砂岩の実験後のCWのカルシウム濃度は $3 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ であり、実験期間中に約 1 桁低下した。これは、初期のCWに含まれるカルシウムの大部分が二次鉱物として沈殿していることを示唆している。そこで、実験後の砂岩についてSEMによる表面の観察を行なった。

図-19~21 に SEM で観察した砂岩の様子の一例を示す。図-19 は出発試料、図-20 は CW 条件の実験に供した試料、図-21 は GW 条件の実験に供した試料を観察したものである。図-19 と図-20 を比較して分かるように、CW 条件の実験に供した砂岩の表面は、繊維状の二次鉱物によって全体的に覆われている様子が観察された。この繊維状の二次鉱物の EDS による元素分析では、カルシウム、シリカ及びアルミニウムの強いピークが示された(図-22)。また、SEM で観察した限りでは、CW 条件の実験に供した砂岩の内部に出発試料との違いは見られなかった。一方、図-19 に示すように、GW 条件に供した砂岩の表面には、キュービック状の二次鉱物が全体的に散在している様子が観察された。このキュービック状の二次鉱物の EDS による元素分析では、カルシウムの強いピークが示された(図-23)。また、GW 条件の実験に供した砂岩の内部に出発試料との違いは見られなかった。

SEM 観察によって、拡散実験に供した CW・GW 両条件の砂岩の表面にそれぞれ異なる形状の二次鉱物が沈殿していることが確認された。CW 条件の場合には、繊維状の二次鉱物が岩石の表面全体を覆うように沈殿しており、このことがヨウ素の拡散に大きく影響している可能性がある。この二次鉱物の沈殿がヨウ素の De を低下させる要因として、二次鉱物の沈殿によって物理的に空隙が閉塞されること、及び二次鉱物の沈殿によって表面状態が変化し、陰イオン排除効果が高くなってヨウ素の拡散に有効な空隙が減少したことが考えられる。一方、GW 条件の場合には、キュービック状の二次鉱物が散在しているが、CW 条件のように岩石の表面を全体的に覆うことはなく、ヨウ素の拡散に影響を及ぼさなかったと推測される。

本報では、花崗閃緑岩について SEM 観察を行っていないが、実験に使用した花崗閃緑岩の 7 割が石英や長石類で構成されており[8]、石英や長石類が飽和水酸化カルシウム溶液との反応により溶解し、カルシウム及びシリカを主成分とする二次鉱物が沈殿することを Savage らは確認している[9]。このため、CW 条件の実験に供した花崗閃緑岩においても二次鉱物が沈殿し、それがヨウ素の De を低下させている可能性があると考えられる。さらに、花崗閃緑岩のような結晶質岩の場合には、二次鉱物の沈殿による可能性以外に、主な拡散経路である亀裂の頻度や構造(開口幅、屈曲度合い等)が岩石試料ごとに異なる可能性があり、これが影響したことも考えられる。

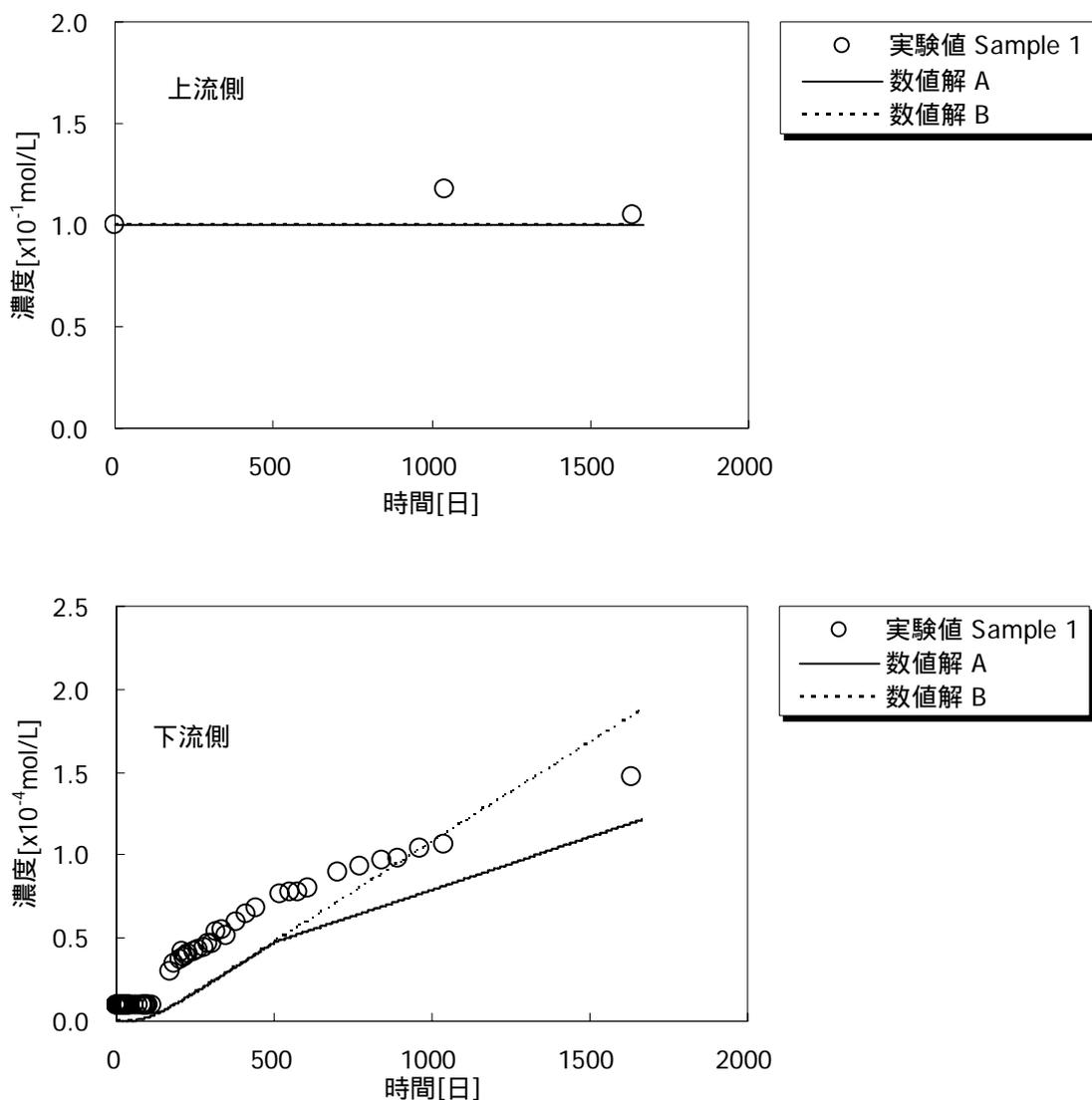


図-15 De 及び Kd をそれぞれ変化させた数値計算の結果と実験結果との比較 (花崗閃緑岩)

数値解A: Kd を $0\text{m}^3/\text{kg}$ で固定し, De を 500 日後に $1.0 \times 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ から $5.2 \times 10^{-15}\text{m}^2/\text{s}$ に変化させて計算した。

数値解B: De を $1.0 \times 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ で固定し, Kd を 500 日後に $0\text{m}^3/\text{kg}$ から $0.1\text{m}^3/\text{kg}$ に変化させて計算した。

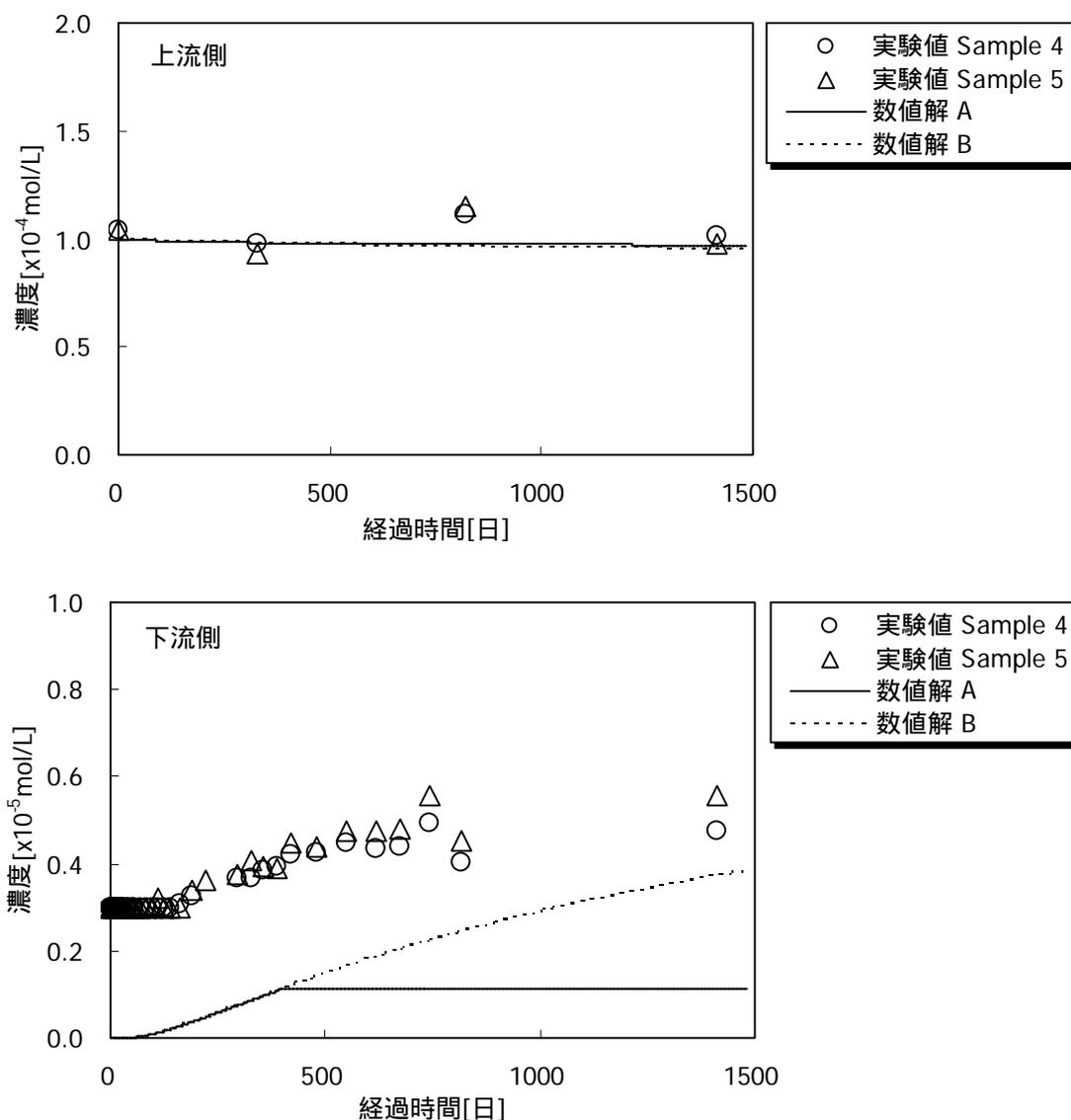


図- 16 De 及び Kd を変化させた数値計算の結果と実験結果との比較 (砂岩)

数値解A : Kd を $0\text{m}^3/\text{kg}$ で固定し , De を 400 日後に $1.2 \times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ から $2.5 \times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ に変化させて計算した。

数値解B : De を $1.2 \times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ で固定し , Kd を 400 日後に $0\text{m}^3/\text{kg}$ から $0.1\text{m}^3/\text{kg}$ に変化させて計算した。

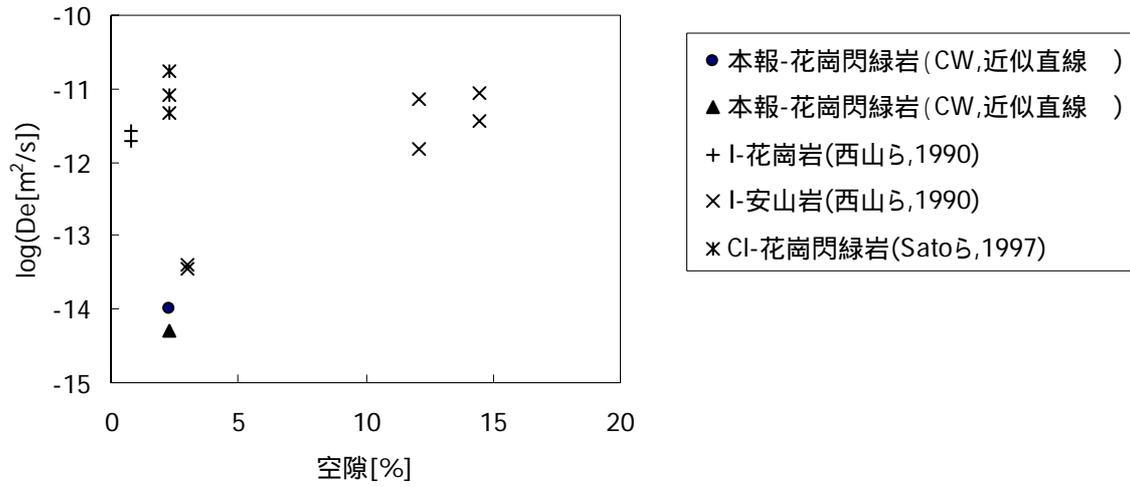


図- 17 花崗閃緑岩に対するヨウ素の De と既往の研究結果との比較

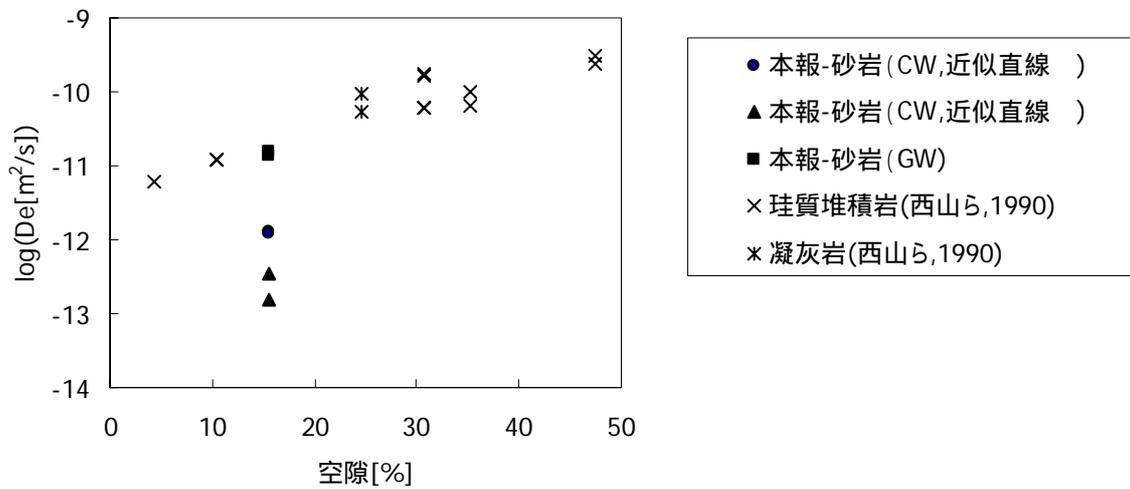


図- 18 砂岩に対するヨウ素の De と既往の研究結果との比較

表-6 透過拡散実験後の溶液の主要元素濃度

岩石	溶液	初期トレーサ 濃度 [mol/L]	元素濃度 [mol/L]					備考
			Na	K	Ca	Si	Al	
花崗閃緑岩	CW	1×10^{-1}	3.34×10^{-4}	1.53×10^{-5}	1.86×10^{-2}	2.85×10^{-5}	2.59×10^{-5}	Sample 1
花崗閃緑岩	CW	1×10^{-4}	1.34×10^{-4}	2.56×10^{-6}	1.98×10^{-2}	7.12×10^{-6}	1.11×10^{-5}	Sample 2
花崗閃緑岩	GW	1×10^{-4}	3.48×10^{-2}	8.44×10^{-5}	1.70×10^{-4}	1.50×10^{-4}	$< 7.41 \times 10^{-6}$	Sample 3
砂岩	CW	1×10^{-4}	7.42×10^{-3}	1.30×10^{-4}	3.22×10^{-3}	1.74×10^{-4}	3.34×10^{-5}	Sample 4
			7.26×10^{-3}	1.15×10^{-4}	2.92×10^{-3}	1.82×10^{-4}	3.34×10^{-5}	Sample 5
砂岩	GW	1×10^{-4}	3.61×10^{-2}	1.43×10^{-4}	3.14×10^{-4}	1.14×10^{-4}	$< 7.41 \times 10^{-6}$	Sample 6
			3.17×10^{-2}	1.13×10^{-4}	7.73×10^{-5}	1.50×10^{-4}	$< 7.41 \times 10^{-6}$	Sample 7

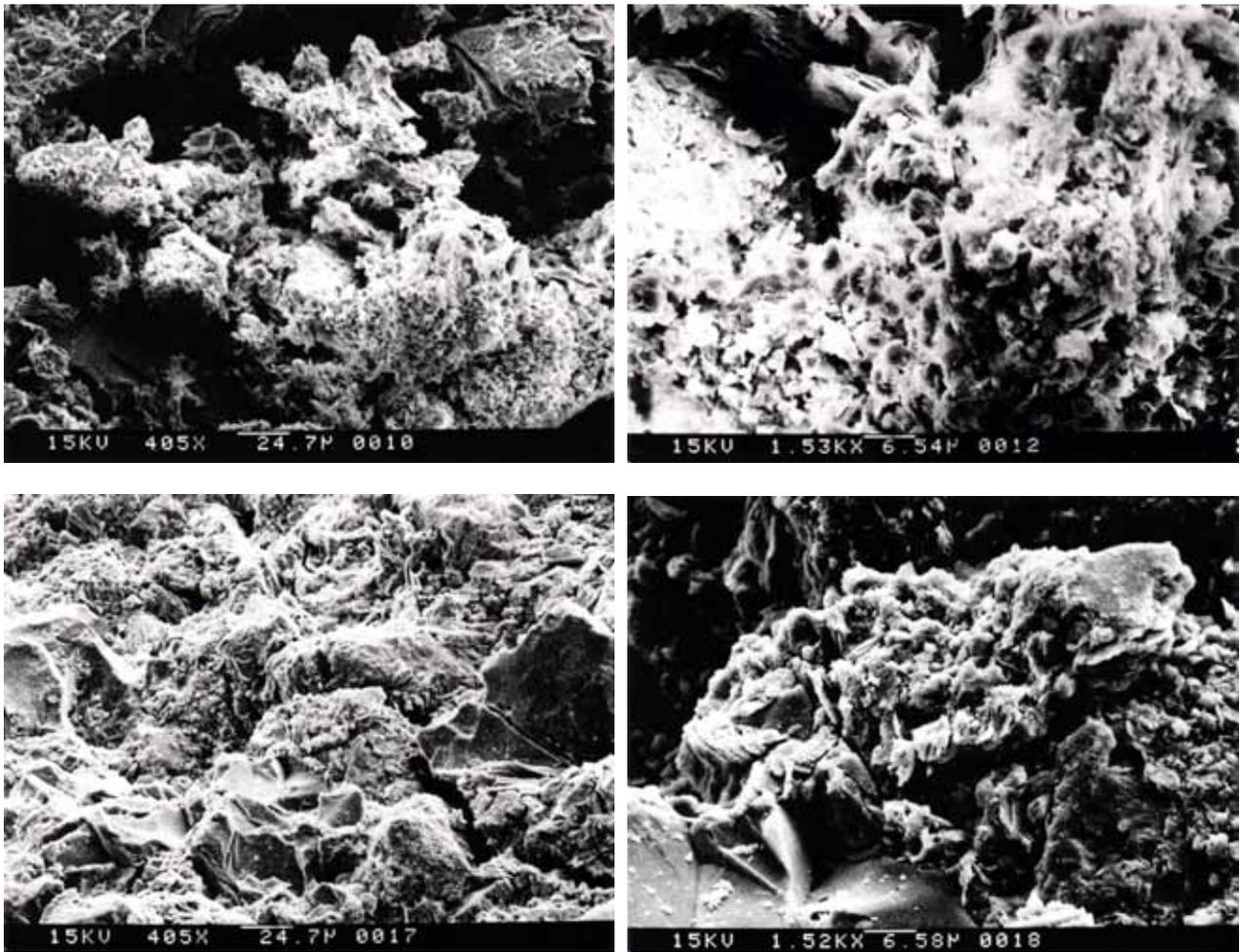


図-19 透過拡散実験を行う前の砂岩をSEMで観察した様子

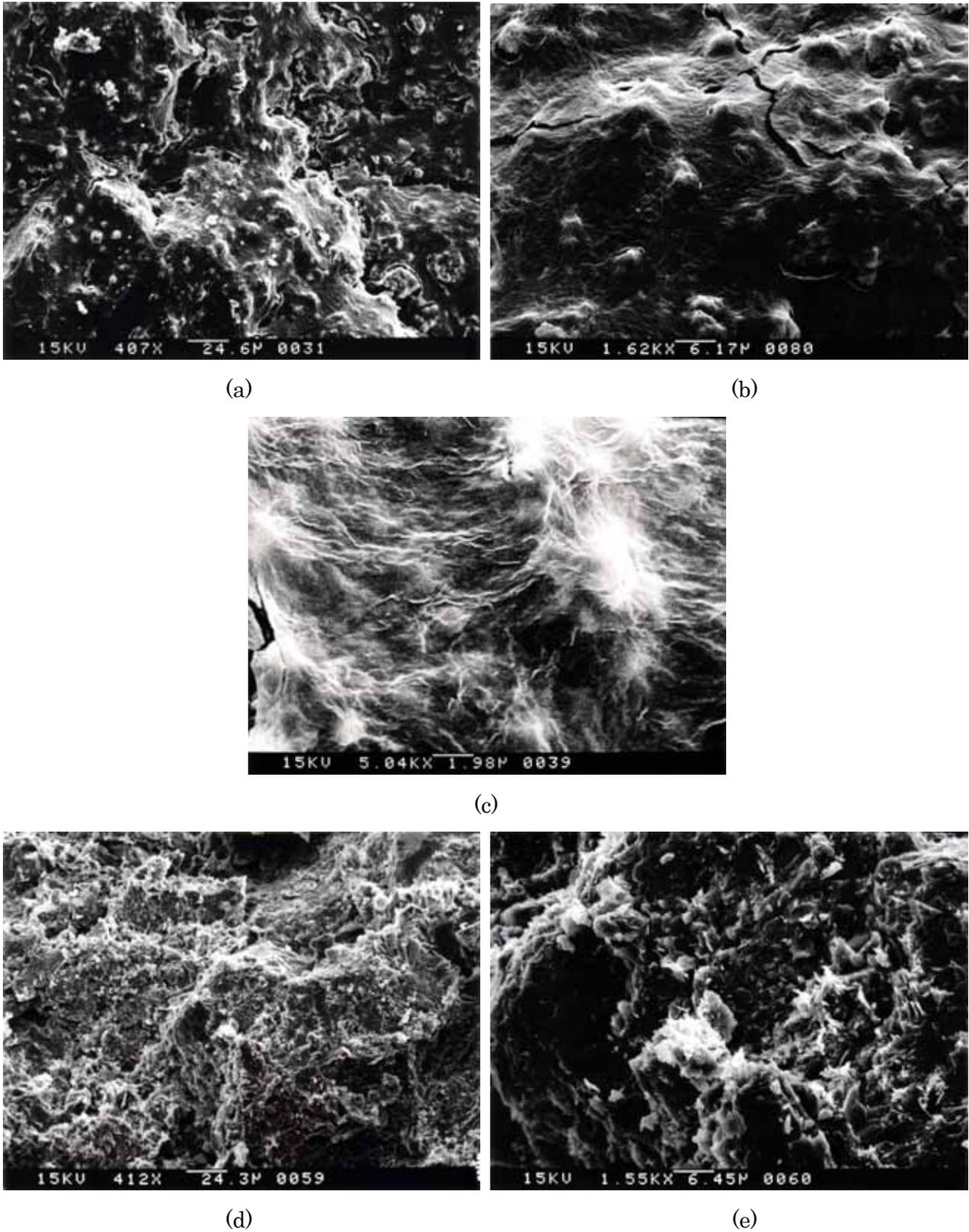
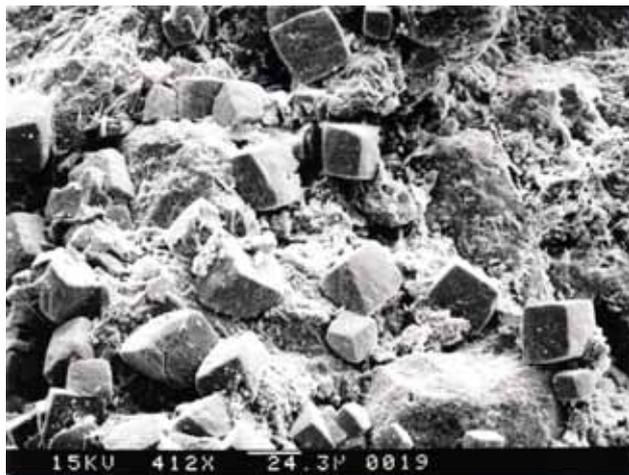
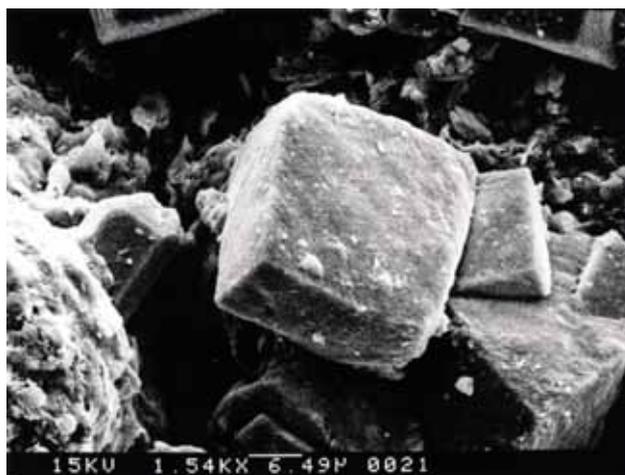


図- 20 CW 条件の透過拡散実験後に SEM で観察した砂岩の様子

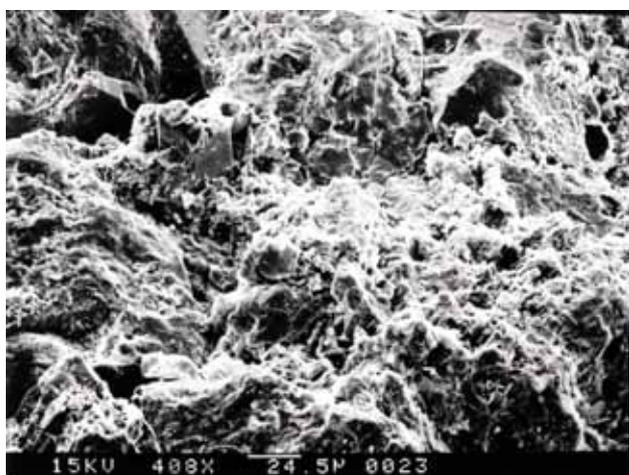
(a) ~ (c) : 岩石の表面を観察した様子
(d) , (e) : 岩石の内部を観察した様子



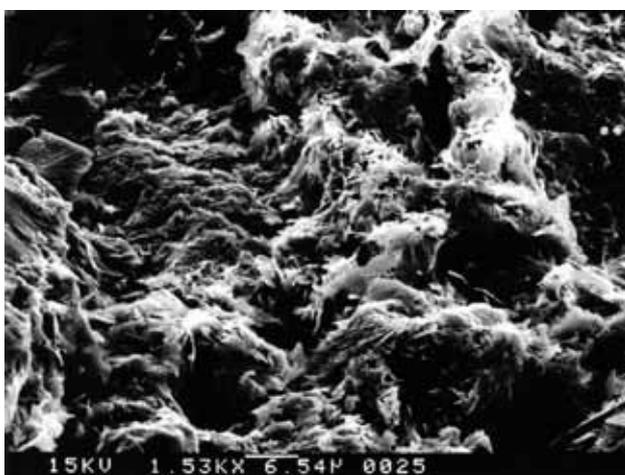
(a)



(b)



(c)



(d)

図- 21 GW 条件の透過拡散実験後に SEM で観察した砂岩の様子

(a) , (b) : 岩石の表面を観察した様子

(c) , (d) : 岩石の内部を観察した様子

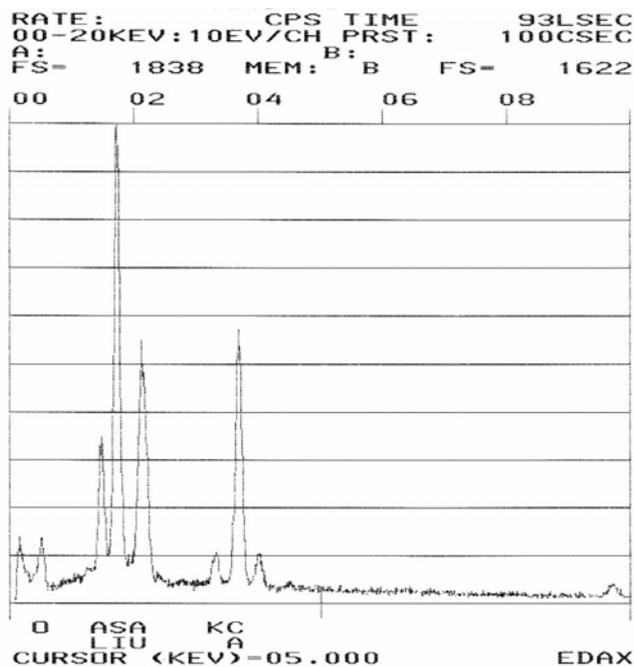


図- 22 CW 条件の透過拡散実験に供した砂岩の SEM 観察において確認された繊維状の二次鉱物の EDS による元素分布

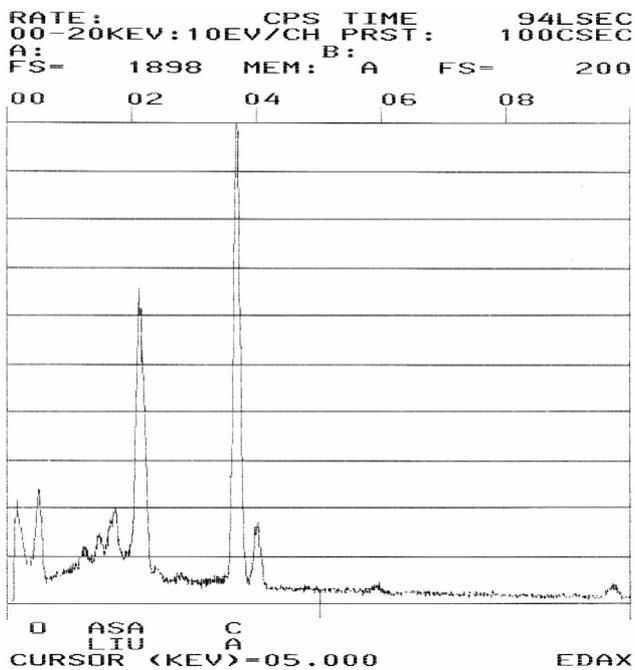


図- 23 GW 条件の透過拡散実験に供した砂岩の SEM 観察において確認されたキュービック状の二次鉱物の EDS による元素分布

5. おわりに

結晶質岩である花崗閃緑岩，堆積岩である砂岩を対象として，CW 条件及び GW 条件でヨウ素の透過拡散実験を実施し，以下の知見が得られた。

厚さ 5mm の花崗閃緑岩に対するヨウ素の透過拡散実験を実施した。初期トレーサ濃度が $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の CW を用いた実験では，上流側セルのヨウ素濃度が低下していないにも関わらず，下流側のヨウ素濃度の時間変化（透過曲線）の傾きが低下した。このため，CW 条件においては，ある時点においてヨウ素の De が岩石全域で変化したと仮定し，透過曲線を前半部分と後半部分とで分け，個別に近似直線でフィッティングすることによって De を求めた。求めたヨウ素の De は，透過曲線の前半部分において $1.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ，後半部分において $5.2 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。また，透過曲線の前半部分からヨウ素の Kd の算出を試みたが負の値を示し，算出することができなかった。一方，初期トレーサ濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の CW 及び GW を用いた実験では，下流側へのヨウ素の拡散が不十分であり，透過曲線が得られなかった。

初期トレーサ濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の CW 及び GW を用いて，厚さ 20mm の砂岩に対するヨウ素の透過拡散実験を実施した。CW 条件では，上述した花崗閃緑岩の場合と同様に，上流側セルのヨウ素濃度が低下していないにも関わらず，ヨウ素の透過曲線の傾きが低下した。このため，透過曲線を前半部分と後半部分とで分け，個別に近似直線でフィッティングすることによって De を求めた。求めたヨウ素の De は，透過曲線の前半部分において $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ，後半部分において $1.6 \times 10^{-13} \sim 3.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。また，透過曲線の前半部分からヨウ素の Kd の算出を試みたが負の値を示し，算出することができなかった。一方，GW 条件における砂岩に対するヨウ素の De は $1.4 \times 10^{-11} \sim 1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ， Kd は $1.7 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ であった。

CW 条件では，いずれの岩石においても，上流側セルのヨウ素濃度が低下していないにも関わらず，ヨウ素の透過曲線の傾きが低下した。この現象については，数値計算によって De の低下が大きく影響していることが示された。本実験で得られたヨウ素の De を中性条件における既往の報告値と比較すると，CW 条件における花崗閃緑岩中のヨウ素の De は 2 桁以上低いものであった。また，砂岩の場合には，既往の報告値と比較して GW 条件の De は同程度であったのに対し，CW 条件の De は 1～2 桁低いものであった。実験後の砂岩の試料を SEM で観察した結果，CW 条件の実験に供した試料では，表面全体が繊維状の二次鉱物によって覆われていた。このことから，CW 条件におけるヨウ素の De の低下は，二次鉱物の沈殿が影響している可能性がある。

6. 謝辞

本報告書をまとめるにあたり、貴重な御助言を頂いた本社 社内公募型研究推進室の佐藤治夫氏に深く感謝いたします。

7. 参考文献

- [1] 原子力委員会 放射性廃棄物対策専門部会：“TRU核種を含む放射性廃棄物の処理処分について”，(1991).
- [2] 核燃料サイクル開発機構 電気事業連合会：“TRU廃棄物処分概念検討書”，JNC TY1400 2000-001，(2000).
- [3] Sato, H., Shibutani, T. and Tachi, Y.：“Diffusion Behaviour of Nuclides Considering Pathways in a Fractured Crystalline Rocks”，PNC TN8410 97-127, (1997).
- [4] 佐藤治夫：“堆積岩系岩石マトリクス中のイオンの拡散移行過程に関する研究：バッチ法による砂岩へのCs⁺及びI⁻イオンの収着分配係数の測定”，JNC TN1400 2003-012, (2003).
- [5] 動力炉・核燃料開発事業団：“高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書 - 平成3年度 - ”，PNC TN1410 92-081, (1992).
- [6] Crank, J.：The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Oxford University Press, (1975)
- [7] 西山勝栄，中嶋悟，多田隆治，内田隆：“岩石間隙水中のイオンの拡散と間隙の性質”，鉱山地質，Vol. 40, No. 5, pp. 323-336, (1990).
- [8] 加藤大生，佐藤光吉，大和田仁，三原守弘，大井貴夫：“セメント系材料の浸出液の地質媒体への影響評価 - 大型カラム試験設備を用いた高 pH プルームの岩盤への影響試験 - ”，JNC TN8430 2000-008, (2000).
- [9] Savage, D., Hughes, C., Milodowski, A. E., Bateman, K., Pearce, J., Rae, E. and Rochelle, C.A.：“The Evaluation of Chemical Mass Transfer in The Distribution Zone of A Deep Geological Disposal Facility for Radioactive Wastes. I. Reaction of Silicates with Hydroxide Fluids”，NSS/R244, (1998).

付録-1 岩水時の岩石の重量変化

岩 石	実験ケース	岩水溶液
花崗閃緑岩	Sample 1	CW
	Sample 2	CW
	Sample 3	GW
砂 岩	Sample 4	CW
	Sample 5	CW
	Sample 6	GW
	Sample 7	GW

(花崗閃緑岩)

含水期間	Sample 1
0日(含水前)	19.43g
3日(真空含水)	19.48g
10日(真空含水+自然含水)	19.49g

(花崗閃緑岩)

含水期間	Sample 2	Sample 3
0日(含水前)	19.71g	19.10g
9日(真空含水)	19.78g	19.16g
125日(真空含水+自然含水)	19.87g	19.26g

(砂 岩)

含水期間	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7
0日(含水前)	70.44g	72.26g	71.35g	70.55g
8日(真空含水)	72.45g	74.10g	73.00g	72.19g
59日(真空含水+自然含水)	72.98g	74.59g	73.50g	72.69g
63日(真空含水+自然含水)	72.98g	74.60g	73.52g	72.72g

付録-2 透過拡散実験データ (1/5)

Sample 1: 花崗閃緑岩, CW, Co=1x10⁻¹mol/L

【下流セル中のヨウ素濃度】

No	経過時間 [day]	補正前濃度 [mol/L]	補正後濃度 [mol/L]
1	2.75	ND	no data
2	3.01	ND	no data
3	5.75	ND	no data
4	11.02	ND	no data
5	11.74	ND	no data
6	13.80	ND	no data
7	16.89	ND	no data
8	20.14	ND	no data
9	20.90	ND	no data
10	25.75	ND	no data
11	26.79	ND	no data
12	27.92	ND	no data
13	30.76	ND	no data
14	36.88	ND	no data
15	37.93	ND	no data
16	47.05	ND	no data
17	58.77	ND	no data
18	69.33	ND	no data
19	79.78	ND	no data
20	88.76	ND	no data
21	94.90	ND	no data
22	98.90	ND	no data
23	94.90	ND	no data
24	114.33	ND	no data
25	172.90	3.04E-05	3.05E-05
26	181.91	3.41E-05	3.44E-05
27	200.90	3.68E-05	3.72E-05
28	208.90	4.18E-05	4.22E-05
29	216.91	3.82E-05	3.86E-05
30	221.90	3.91E-05	3.95E-05
31	228.94	4.00E-05	4.04E-05
32	248.83	4.12E-05	4.16E-05
33	261.75	4.32E-05	4.36E-05
34	276.78	4.40E-05	4.44E-05
35	290.82	4.63E-05	4.68E-05
36	304.90	4.68E-05	4.72E-05
37	318.73	5.33E-05	5.38E-05
38	332.75	5.48E-05	5.53E-05
39	346.89	5.06E-05	5.12E-05
40	381.74	5.91E-05	5.97E-05
41	410.91	6.40E-05	6.46E-05
42	444.72	6.75E-05	6.82E-05
43	516.93	7.57E-05	7.64E-05
44	548.79	7.67E-05	7.74E-05
45	577.90	7.75E-05	7.82E-05
46	608.90	7.98E-05	8.06E-05
47	702.95	8.86E-05	8.94E-05
48	769.95	9.28E-05	9.37E-05
49	839.90	9.54E-05	9.64E-05
50	894.90	9.76E-05	9.85E-05
51	961.93	1.03E-04	1.04E-04
52	1039.91	1.05E-04	1.06E-04
53	1634.79	1.46E-04	1.47E-04

【上流セル中のヨウ素濃度】

No	経過時間 [day]	補正前濃度 [mol/L]
0	0.00	1.00E-01
1	1039.75	1.18E-01
2	1634.79	1.05E-01

ND:検出下限

NA:定量下限(1x10⁻⁵mol/L)以下

付録-2 透過拡散実験データ (2/5)

Sample 2: 花崗閃緑岩, CW, Co=1x10⁻⁴mol/L
 【下流セル中のヨウ素濃度】

No	経過時間 [day]	補正前濃度 [mol/L]	補正後濃度 [mol/L]
1	0.90	ND	no data
2	6.91	ND	no data
3	13.94	ND	no data
4	20.94	ND	no data
5	69.82	ND	no data
6	111.75	ND	no data
7	160.74	ND	no data
8	189.91	ND	no data
9	223.72	ND	no data
10	295.93	ND	no data
11	327.79	ND	no data
12	356.90	ND	no data
13	387.90	ND	no data
14	419.80	ND	no data
15	481.95	ND	no data
16	548.95	ND	no data
17	618.90	ND	no data
18	673.90	ND	no data
19	740.93	ND	no data
20	818.91	ND	no data
21	1413.79	ND	no data

ND:検出下限
 NA:定量下限 (3x10⁻⁶mol/L) 以下

【上流セル中のヨウ素濃度】

No	経過時間 [day]	濃度[mol/L]
0	0.00	1.01E-04
1	327.79	9.98E-05
2	818.75	1.15E-04
3	1413.79	1.06E-04

Sample 3: 花崗閃緑岩, GW, Co=1x10⁻⁴mol/L
 【下流セル中のヨウ素濃度】

No	経過時間 [day]	補正前濃度 [mol/L]	補正後濃度 [mol/L]
1	0.88	ND	no data
2	6.90	ND	no data
3	13.93	ND	no data
4	20.92	ND	no data
5	69.81	ND	no data
6	111.74	ND	no data
7	160.72	ND	no data
8	189.90	ND	no data
9	223.71	ND	no data
10	295.92	NA	no data
11	327.76	NA	no data
12	356.88	NA	no data
13	387.89	NA	no data
14	419.78	NA	no data
15	481.94	NA	no data
16	548.94	NA	no data
17	618.88	NA	no data
18	673.88	NA	no data
19	740.91	NA	no data
20	818.90	NA	no data
21	1413.78	3.15E-06	3.18E-06

ND:検出下限
 NA:定量下限 (3x10⁻⁶mol/L) 以下

【上流セル中のヨウ素濃度】

No	経過時間 [day]	濃度[mol/L]
0	0.00	1.01E-04
1	327.76	9.85E-05
2	818.73	1.15E-04
3	1413.78	9.77E-05

付録-2 透過拡散実験データ (3/5)

Sample 4, 5: 砂岩, CW, Co=1x10⁻⁴mol/L
 [下流セル中のヨウ素濃度]

No	経過時間 [day]	補正前濃度[mol/L]		補正後濃度[mol/L]	
		Sample 4	Sample 5	Sample 4	Sample 5
1	0.94	ND	ND	no data	no data
2	1.94	ND	ND	no data	no data
3	2.95	ND	ND	no data	no data
4	5.94	ND	ND	no data	no data
5	6.95	ND	ND	no data	no data
6	7.98	ND	ND	no data	no data
7	8.94	ND	ND	no data	no data
8	9.99	ND	ND	no data	no data
9	12.99	ND	ND	no data	no data
10	13.98	ND	ND	no data	no data
11	14.84	ND	ND	no data	no data
12	15.84	ND	ND	no data	no data
13	16.84	ND	ND	no data	no data
14	19.96	ND	ND	no data	no data
15	20.98	ND	ND	no data	no data
16	21.95	ND	ND	no data	no data
17	22.87	ND	ND	no data	no data
18	23.82	ND	ND	no data	no data
19	27.87	ND	ND	no data	no data
20	28.78	ND	ND	no data	no data
21	34.93	NA	ND	no data	no data
22	40.80	ND	ND	no data	no data
23	48.94	ND	ND	no data	no data
24	55.82	NA	NA	no data	no data
25	69.86	NA	NA	no data	no data
26	83.94	NA	NA	no data	no data
27	97.77	NA	NA	no data	no data
28	111.80	NA	3.16E-06	no data	3.19E-06
29	125.94	NA	NA	no data	no data
30	139.93	NA	NA	no data	no data
31	160.78	3.05E-06	NA	3.08E-06	no data
32	189.95	3.22E-06	3.37E-06	3.25E-06	3.40E-06
33	223.76	5.19E-06	3.56E-06	5.22E-06	3.60E-06
34	295.98	3.59E-06	3.73E-06	3.64E-06	3.77E-06
35	327.83	3.65E-06	4.05E-06	3.68E-06	4.09E-06
36	356.94	3.79E-06	3.90E-06	3.83E-06	3.94E-06
37	387.94	3.90E-06	3.83E-06	3.94E-06	3.87E-06
38	419.84	4.17E-06	4.45E-06	4.21E-06	4.48E-06
39	481.99	4.20E-06	4.35E-06	4.24E-06	4.39E-06
40	549.00	4.42E-06	4.72E-06	4.46E-06	4.77E-06
41	618.94	4.29E-06	4.68E-06	4.33E-06	4.73E-06
42	673.94	4.34E-06	4.74E-06	4.38E-06	4.79E-06
43	740.97	4.90E-06	5.50E-06	4.94E-06	5.54E-06
44	818.95	3.96E-06	4.47E-06	4.00E-06	4.52E-06
45	1413.83	4.73E-06	5.52E-06	4.77E-06	5.57E-06

ND:検出下限

NA:定量下限 (3x10⁻⁶mol/L) 以下

[上流セル中のヨウ素濃度]

No	経過時間 [day]	濃度[mol/L]	
		Sample 4	Sample 5
1	0.00	1.04E-04	1.04E-04
2	327.83	9.77E-05	9.34E-05
3	818.79	1.11E-04	1.15E-04
4	1413.83	1.01E-04	9.77E-05

付録-2 透過拡散実験データ (4/5)

Sample 6, 7: 砂岩, GW, Co=1x10⁻⁴mol/L
 [下流セル中のヨウ素濃度]

No	経過時間 [day]	補正前濃度[mol/L]		補正後濃度[mol/L]	
		Sample 6	Sample 7	Sample 6	Sample 7
1	0.90	ND	ND	no data	no data
2	1.90	ND	ND	no data	no data
3	2.91	ND	ND	no data	no data
4	5.90	ND	ND	no data	no data
5	6.92	ND	ND	no data	no data
6	7.94	ND	ND	no data	no data
7	8.91	ND	ND	no data	no data
8	9.95	ND	ND	no data	no data
9	12.95	ND	ND	no data	no data
10	13.95	ND	ND	no data	no data
11	14.79	ND	ND	no data	no data
12	15.80	ND	ND	no data	no data
13	16.80	ND	ND	no data	no data
14	19.92	ND	ND	no data	no data
15	20.94	ND	ND	no data	no data
16	21.91	ND	ND	no data	no data
17	22.83	ND	ND	no data	no data
18	23.78	ND	ND	no data	no data
19	27.83	ND	ND	no data	no data
20	28.74	ND	ND	no data	no data
21	34.89	ND	ND	no data	no data
22	40.76	NA	ND	no data	no data
23	48.90	NA	ND	no data	no data
24	55.78	NA	NA	no data	no data
25	69.83	NA	NA	no data	no data
26	83.90	NA	NA	no data	no data
27	97.73	NA	NA	no data	no data
28	111.76	NA	NA	no data	no data
29	125.90	NA	NA	no data	no data
30	139.89	NA	NA	no data	no data
31	160.74	3.17E-06	NA	3.20E-06	no data
32	189.92	4.13E-06	NA	4.16E-06	no data
33	223.73	4.95E-06	NA	4.99E-06	no data
34	295.94	6.44E-06	3.36E-06	6.49E-06	3.39E-06
35	327.78	7.59E-06	3.95E-06	7.66E-06	3.99E-06
36	356.90	8.06E-06	4.19E-06	8.13E-06	4.23E-06
37	387.91	8.29E-06	4.49E-06	8.37E-06	4.53E-06
38	419.80	7.05E-06	3.75E-06	7.13E-06	3.80E-06
39	481.96	1.24E-05	5.72E-06	1.25E-05	5.76E-06
40	548.96	1.24E-05	7.07E-06	1.25E-05	7.13E-06
41	618.90	1.35E-05	8.16E-06	1.36E-05	8.23E-06
42	673.90	1.42E-05	8.84E-06	1.44E-05	8.92E-06
43	740.93	1.46E-05	1.50E-05	1.48E-05	1.51E-05
44	818.92	1.59E-05	1.34E-05	1.61E-05	1.36E-05
45	1413.81	2.13E-05	1.73E-05	2.15E-05	1.74E-05

ND:検出下限

NA:定量下限(3x10⁻⁶mol/L)以下

[上流セル中のヨウ素濃度]

No	経過時間 [day]	濃度[mol/L]	
		Sample 6	Sample 7
0	0.00	1.01E-04	1.01E-04
1	327.78	7.02E-05	6.91E-05
2	818.75	5.10E-05	5.66E-05
3	1413.81	4.02E-05	4.57E-05

付録-2 透過拡散実験データ (5/5)

Sample 1: 花崗閃緑岩, CW, Co=1x10⁻¹mol/L

【下流セル中のセシウム濃度】

No	経過時間 [day]	補正前濃度 [mol/L]	補正後濃度 [mol/L]
1	2.75	ND	no data
2	3.01	ND	no data
3	5.75	ND	no data
4	11.02	ND	no data
5	11.74	ND	no data
6	13.80	ND	no data
7	16.89	ND	no data
8	20.14	ND	no data
9	20.90	ND	no data
10	25.75	ND	no data
11	26.79	ND	no data
12	27.92	ND	no data
13	30.76	ND	no data
14	36.88	ND	no data
15	37.93	ND	no data
16	47.05	ND	no data
17	58.77	ND	no data
18	69.33	ND	no data
19	79.78	ND	no data
20	88.76	ND	no data
21	94.90	ND	no data
22	98.90	ND	no data
23	94.90	ND	no data
24	114.33	ND	no data
25	172.90	ND	no data
26	181.91	1.23E-05	1.24E-05
27	200.90	1.49E-05	1.51E-05
28	208.90	2.37E-05	2.39E-05
29	216.91	2.19E-05	2.21E-05
30	221.90	2.43E-05	2.46E-05
31	228.94	2.48E-05	2.51E-05
32	241.94	2.51E-05	2.53E-05
33	248.83	2.58E-05	2.60E-05
34	261.75	2.58E-05	2.61E-05
35	276.78	3.24E-05	3.26E-05
36	290.82	3.88E-05	3.90E-05
37	304.90	4.50E-05	4.53E-05
38	318.73	4.51E-05	4.55E-05
39	332.75	4.83E-05	4.87E-05
40	346.89	5.23E-05	5.28E-05
41	381.74	6.15E-05	6.20E-05
42	410.91	6.90E-05	6.95E-05
43	444.72	8.33E-05	8.39E-05
44	516.93	1.01E-04	1.02E-05
45	548.79	1.11E-04	1.12E-05
46	577.90	1.12E-04	1.13E-05
47	608.90	1.26E-04	1.27E-05
49	702.95	1.32E-04	1.33E-05
50	769.95	1.53E-05	1.54E-05
51	839.90	1.65E-05	1.66E-05
52	894.90	1.70E-05	1.71E-05
53	1634.79	3.54E-04	3.56E-04

【上流セル中のセシウム濃度】

No	経過時間 [day]	濃度 [mol/L]
0	0.00	1.00E-01
1	1634.79	1.05E-01

ND:検出下限

NA:定量下限(1x10⁻⁵mol/L)以下

付録-3 SEM 観察データ

(1) 試料

透過拡散実験に使用していない砂岩試料（出発試料）

CW 条件の透過拡散実験に使用した後の砂岩試料

GW 条件の透過拡散実験に使用した後の砂岩試料

上記試料の表面（接液面）及び内部を SEM で観察した。

(2) 試料調整

雰囲気制御グローブボックス内で、透過拡散実験終了後、カラムを解体して岩石を取り出し、乾燥による可溶性塩の析出を防ぐため、岩石の表面（接液面）を蒸留水で洗い流した。表面が見た目で乾燥する程度まで真空乾燥を行なった後、カッターナイフを使用して岩石表面（接液面）から欠片を切り出した。SEM 試料台に切り出した欠片をカーボン両面テープで固定した後、一晩真空乾燥を行なった。SEM 観察の当日、雰囲気制御グローブボックスから試料を搬出し、金蒸着を試料に施して SEM 観察を行った。

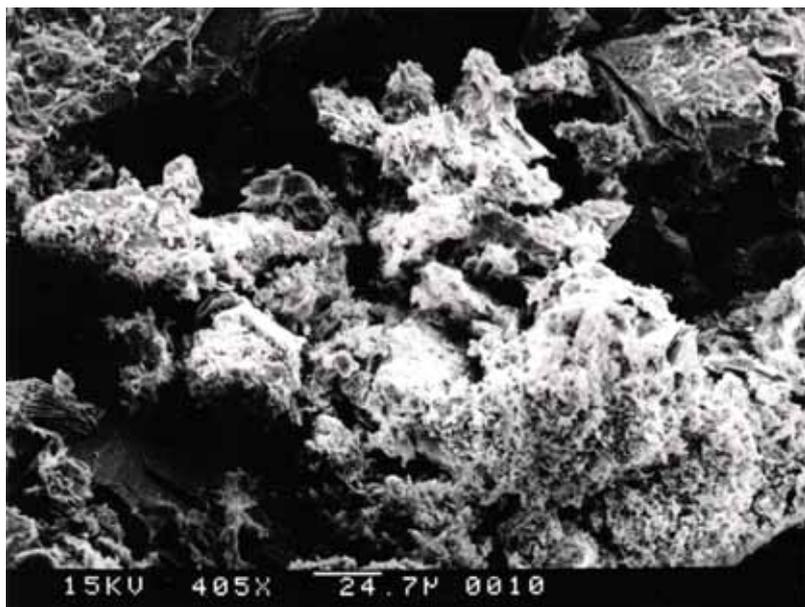


写真-1
砂岩の出発試料

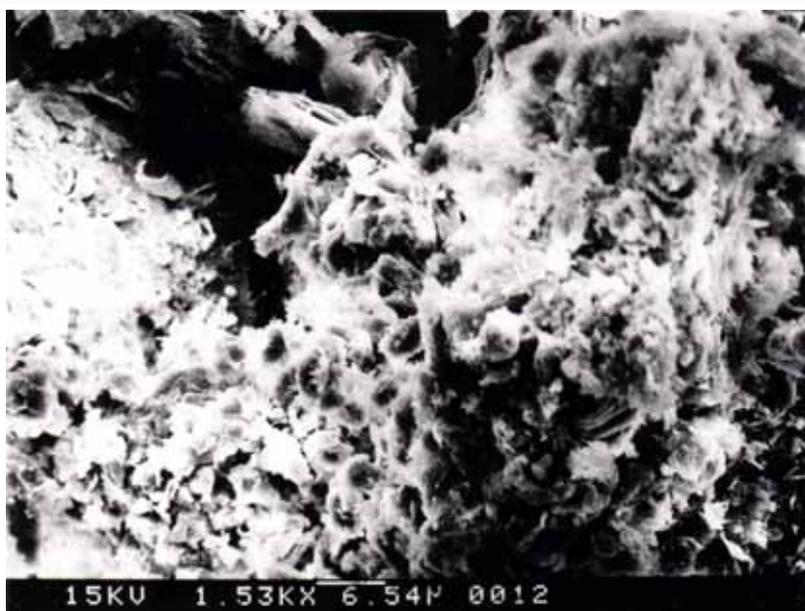


写真-2
砂岩の出発試料



写真-3
砂岩の出発試料

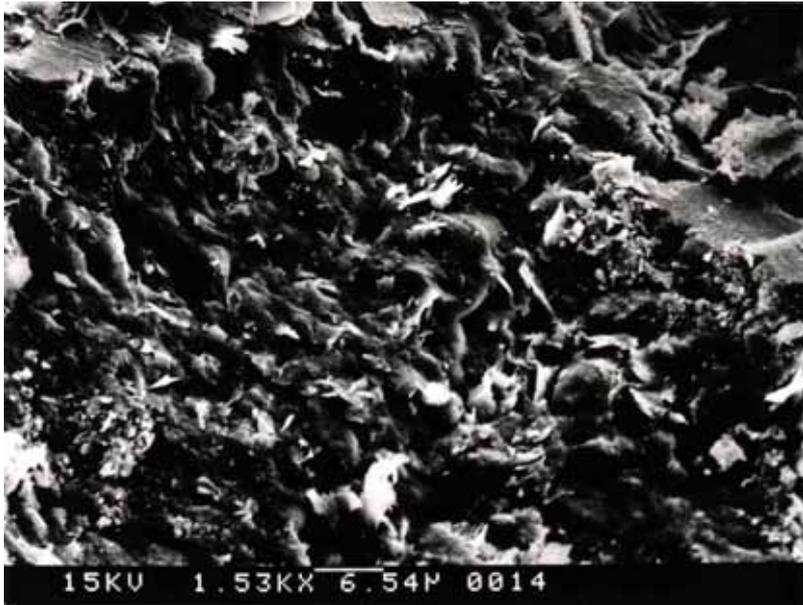


写真-4
砂岩の出発試料

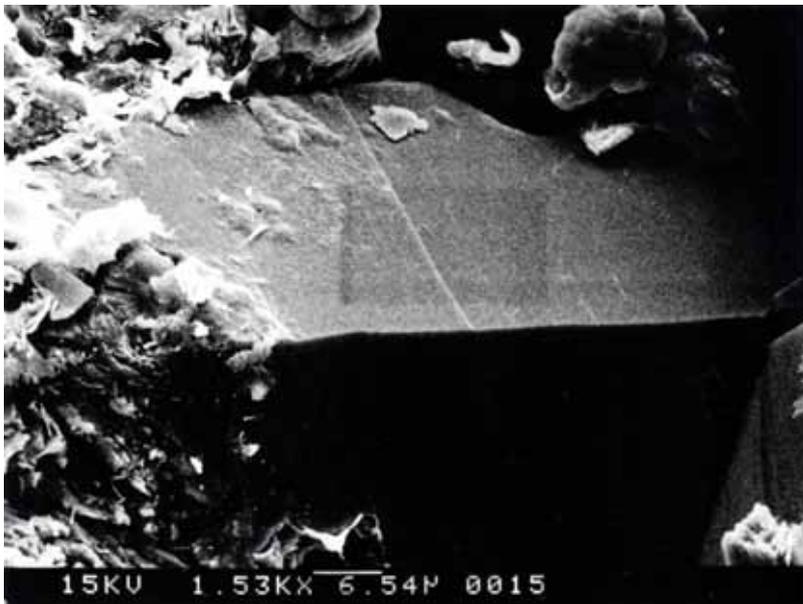


写真-5
砂岩の出発試料

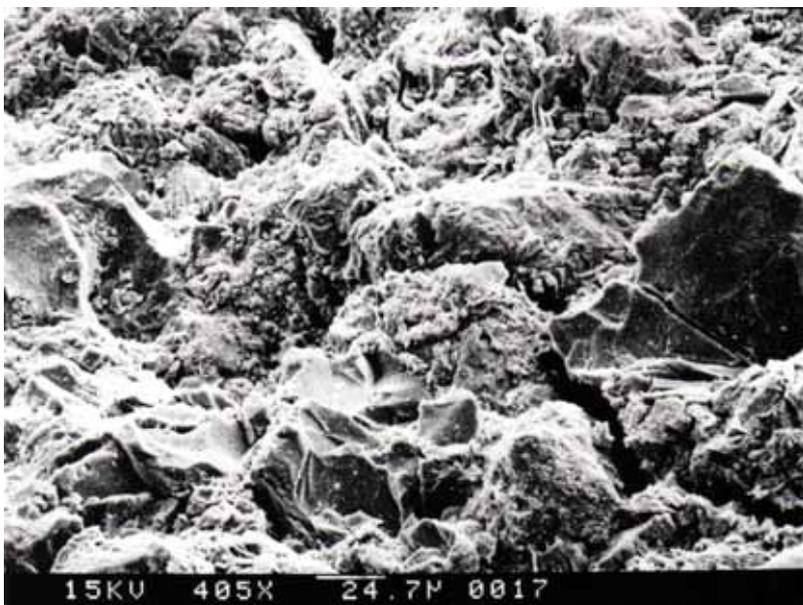
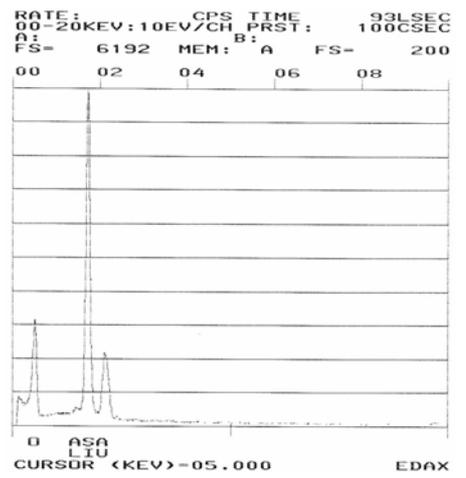
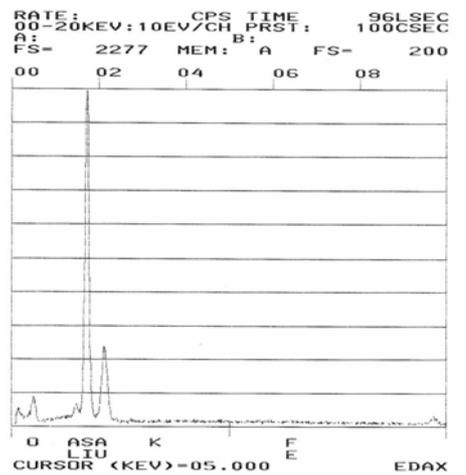


写真-6
砂岩の出発試料



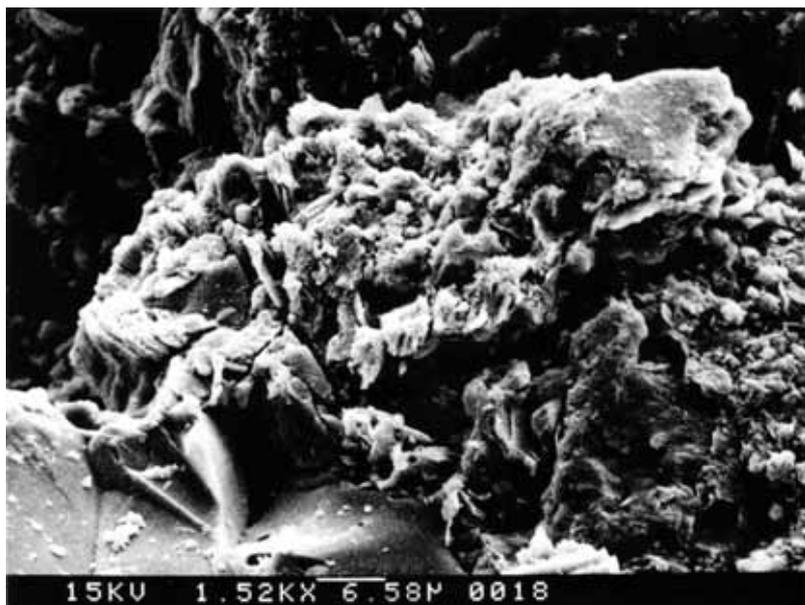


写真-7
砂岩の出発試料

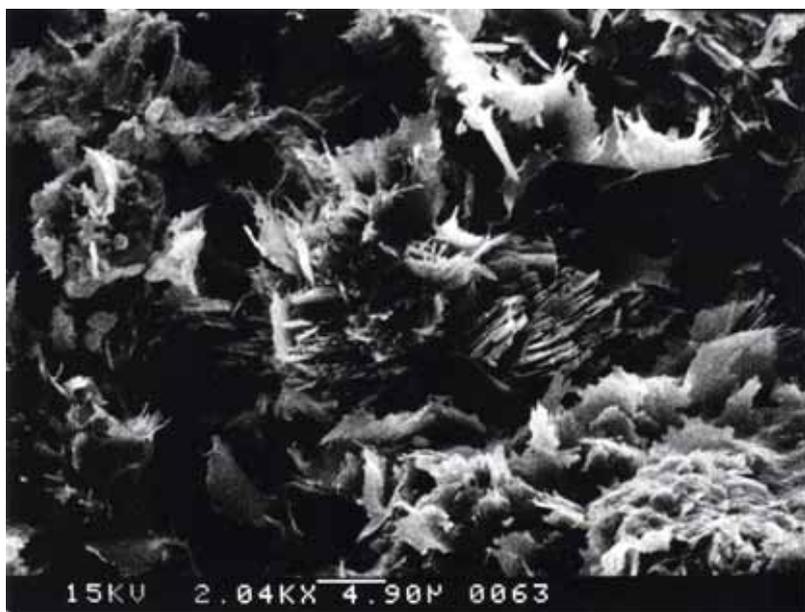
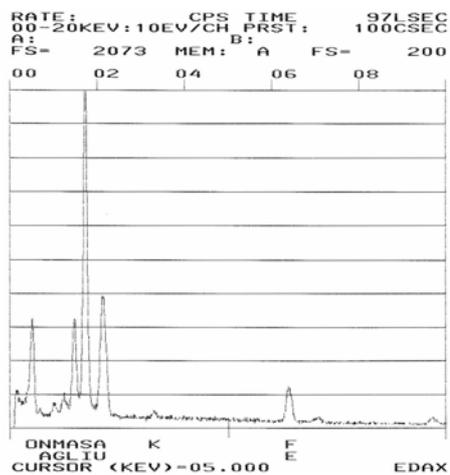


写真-8
砂岩の出発試料

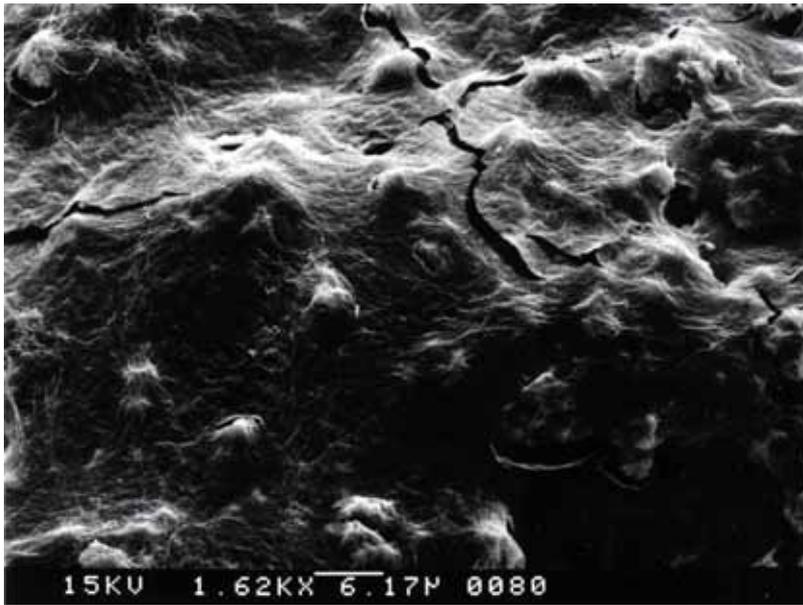


写真-9
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

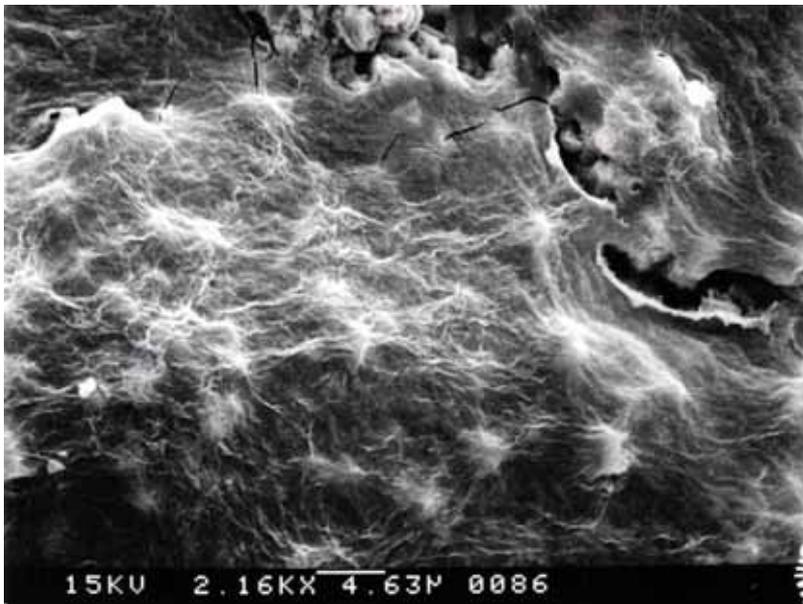
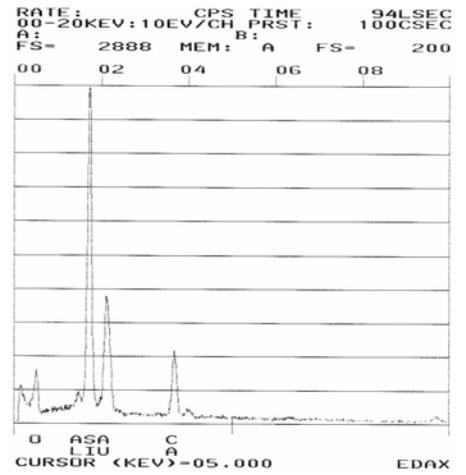


写真-10
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

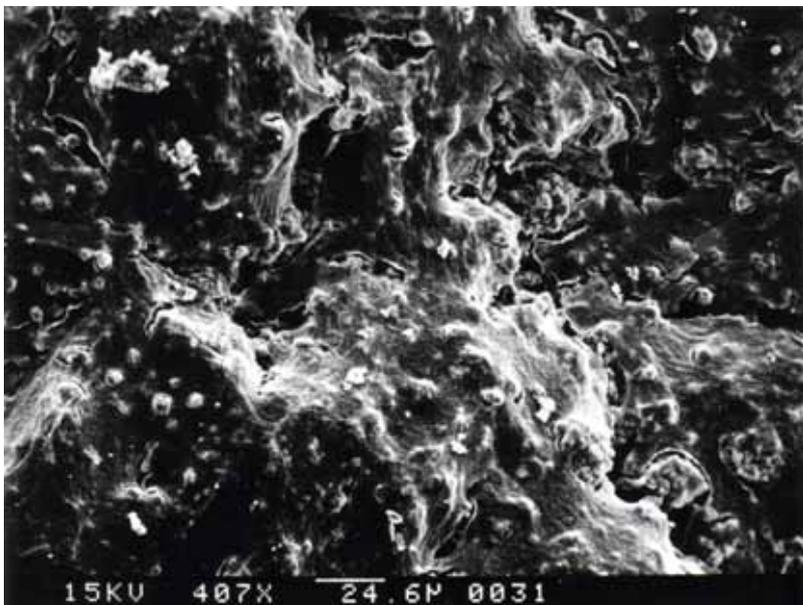
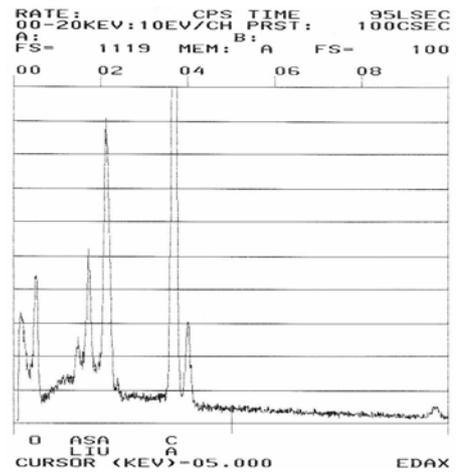


写真-11
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

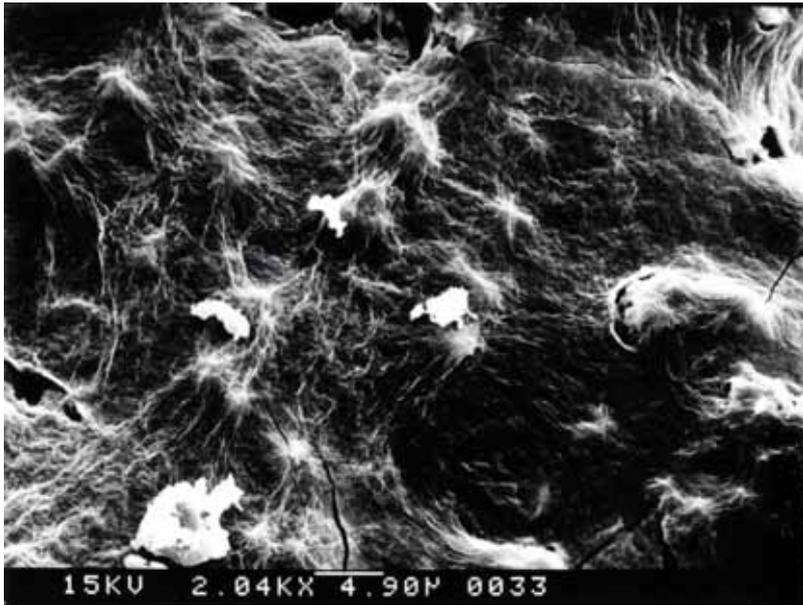


写真-12
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

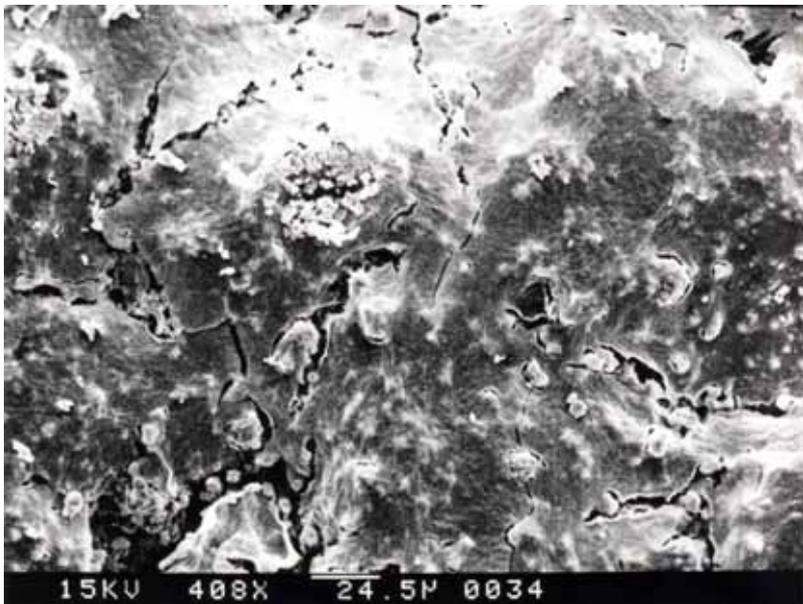


写真-13
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

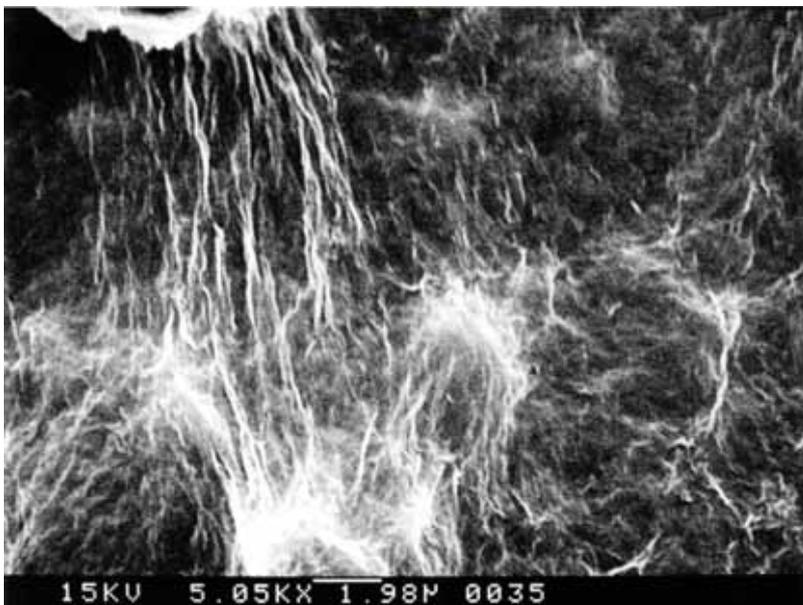
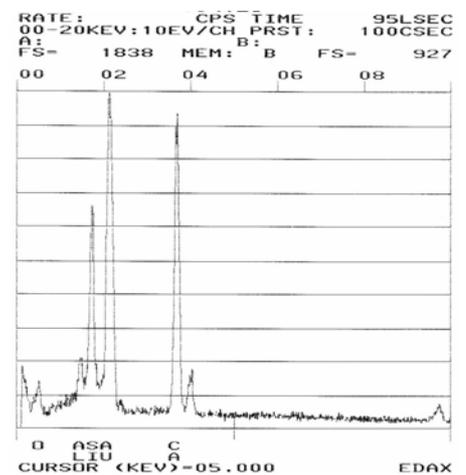


写真-14
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)



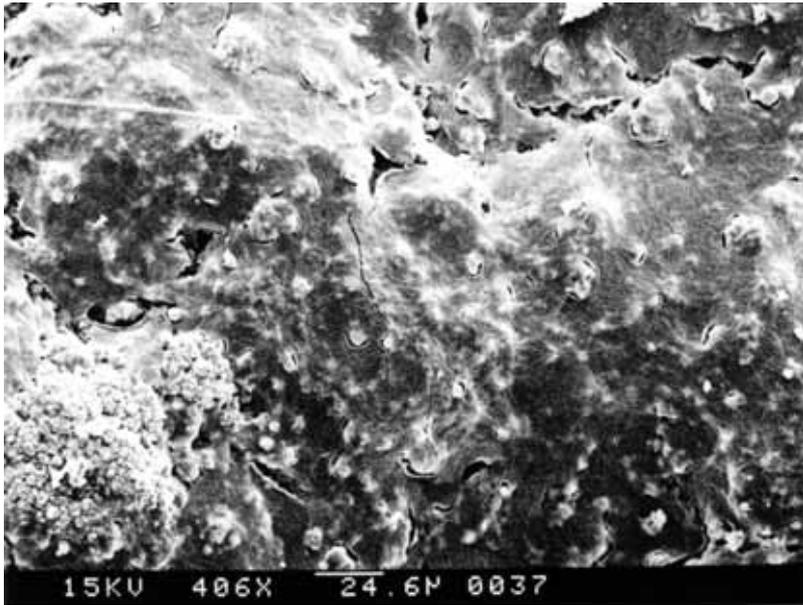


写真-15
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

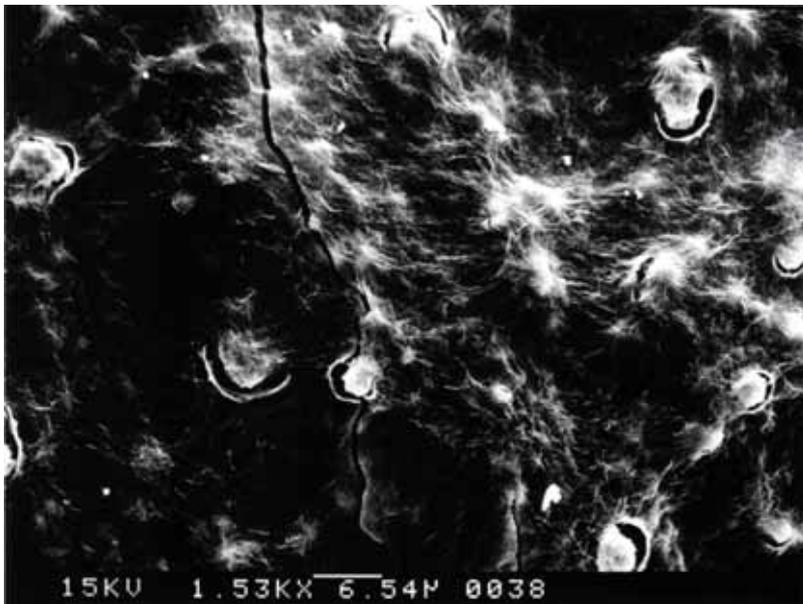


写真-16
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

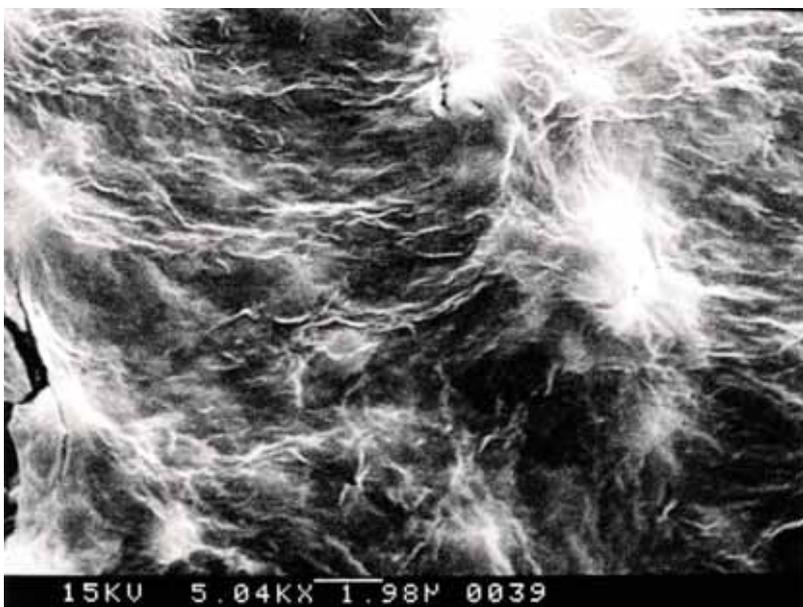
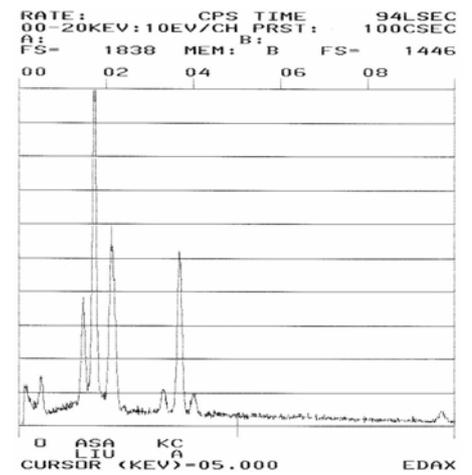
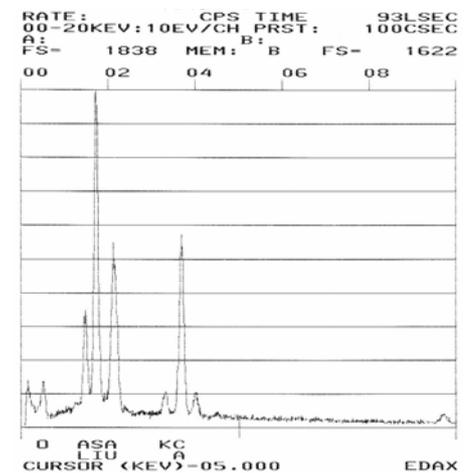


写真-17
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)



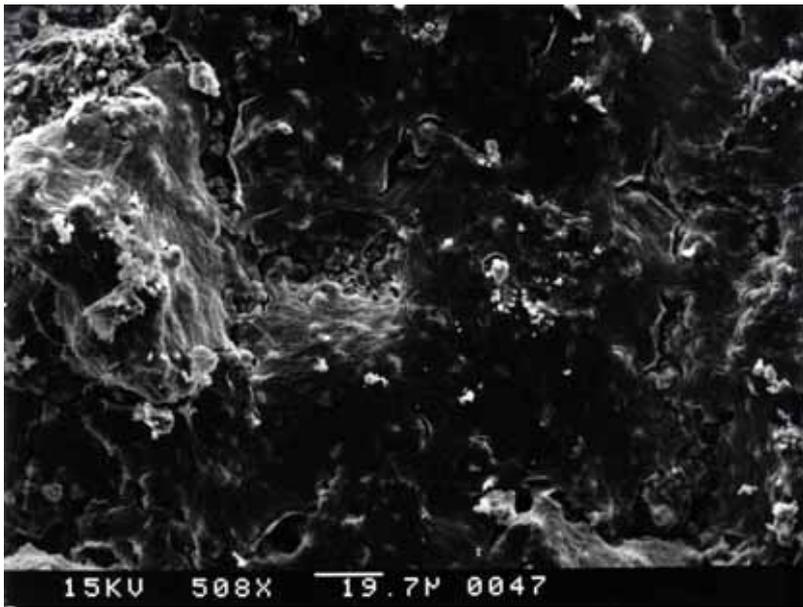


写真-18
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)



写真-19
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

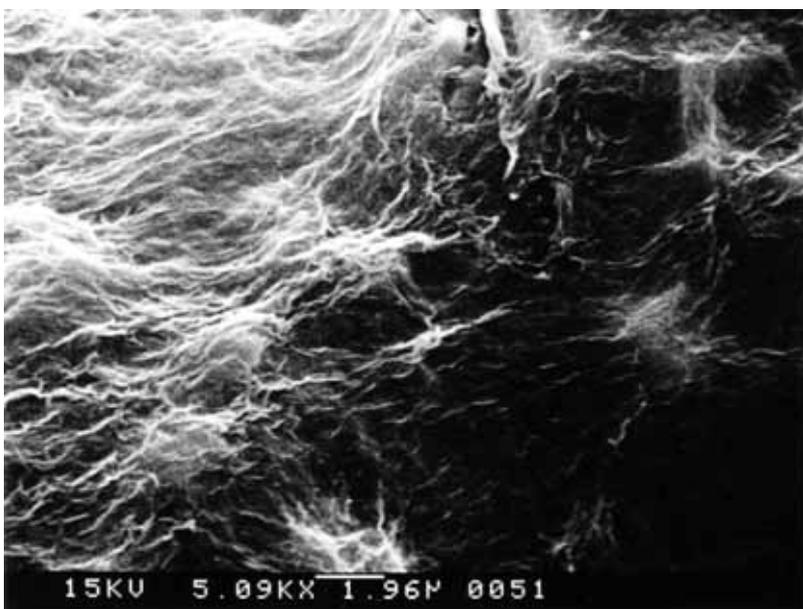
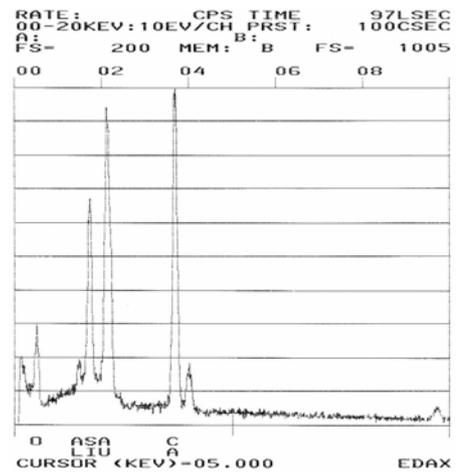


写真-20
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)



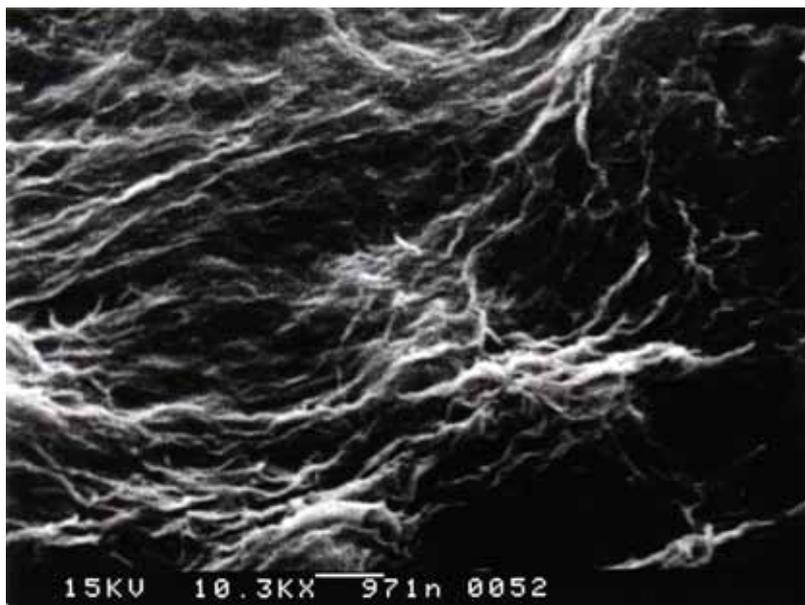


写真-21

CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

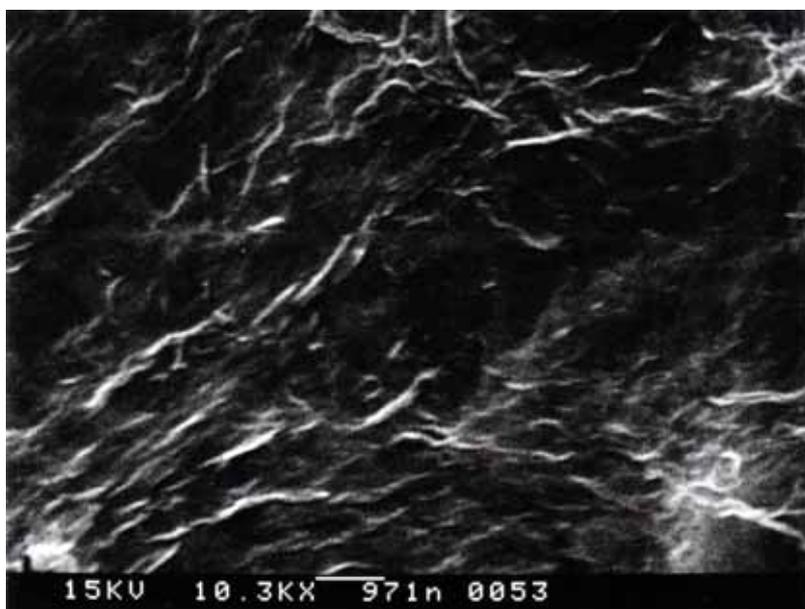
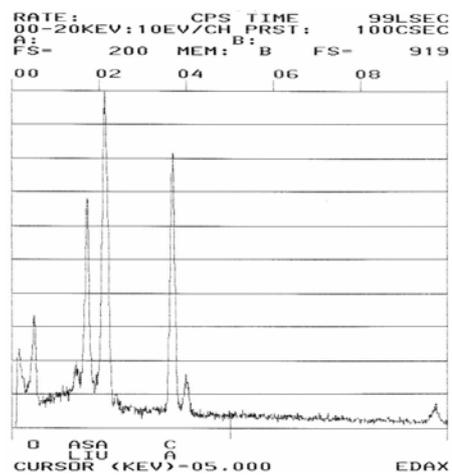


写真-22

CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

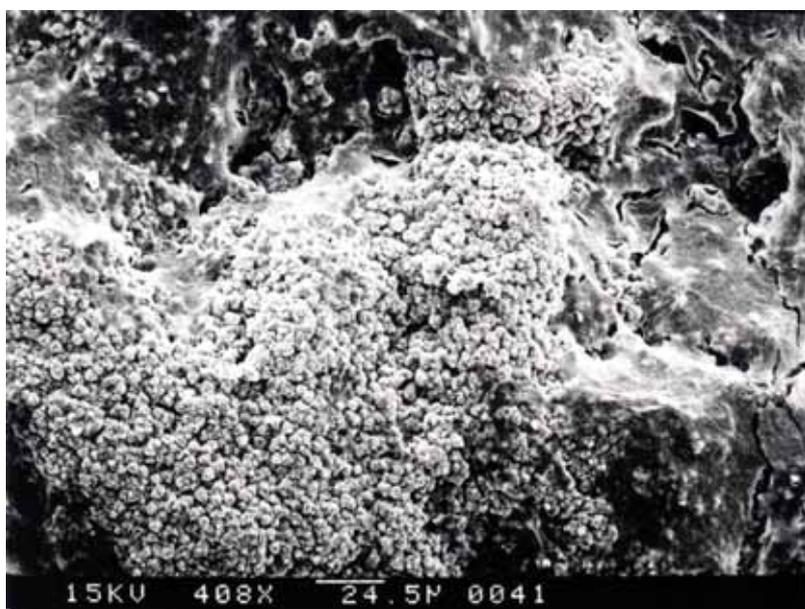
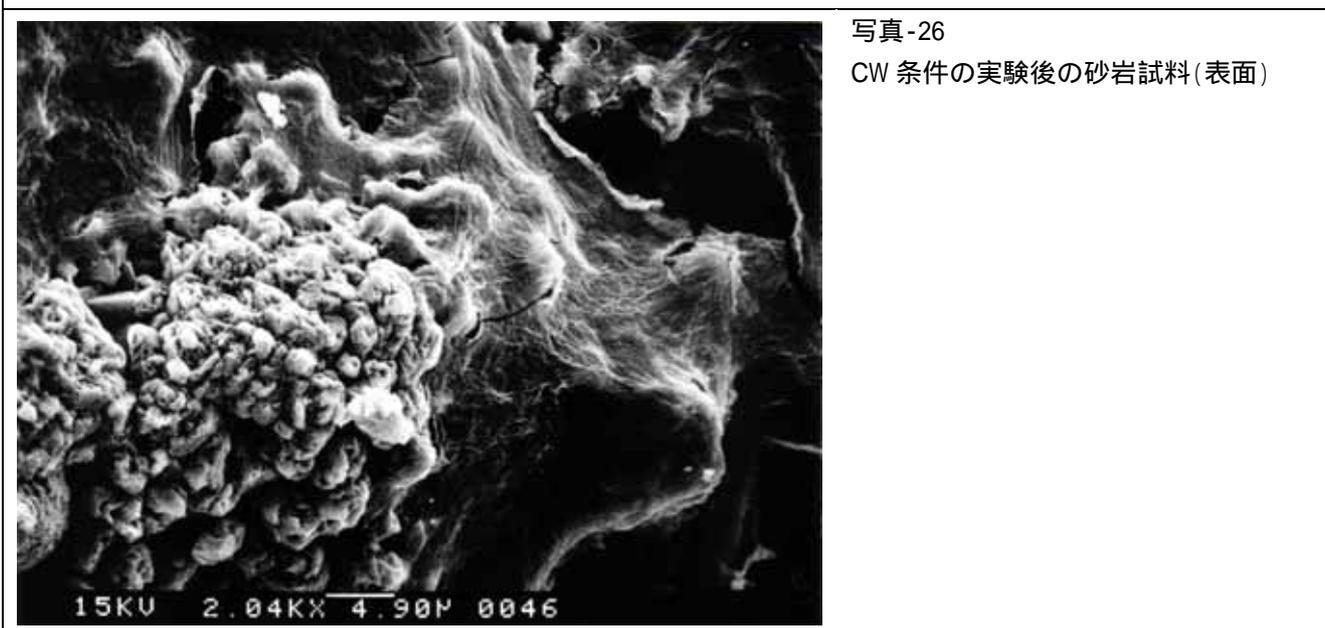
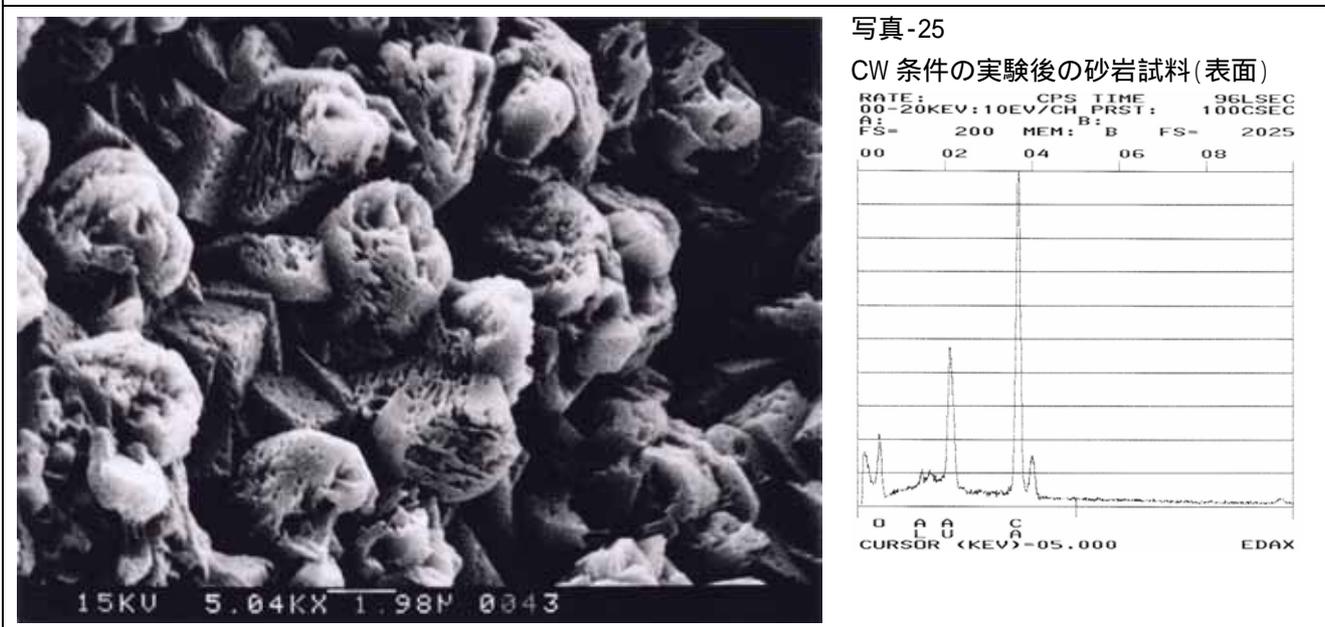
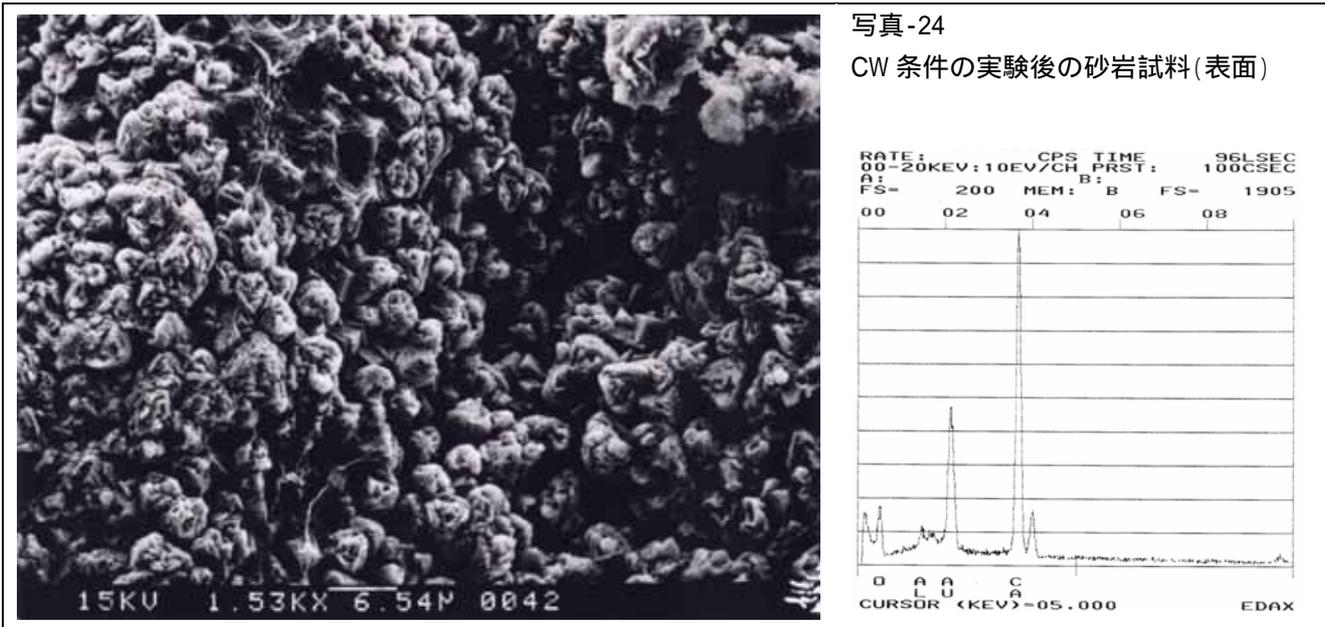


写真-23

CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)



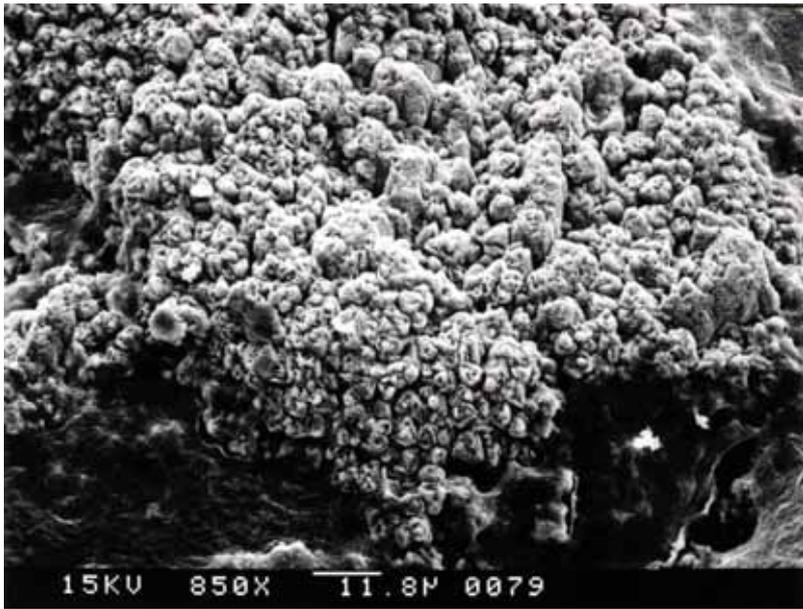


写真-27
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

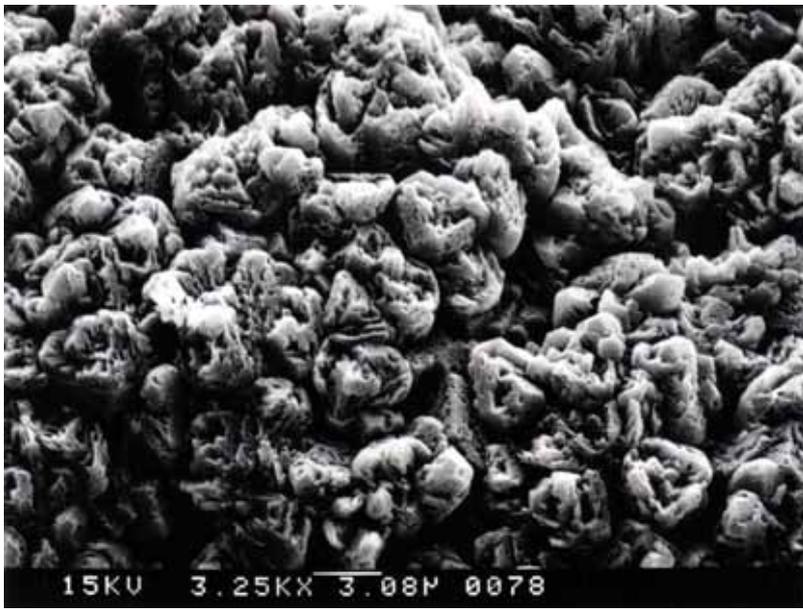


写真-28
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

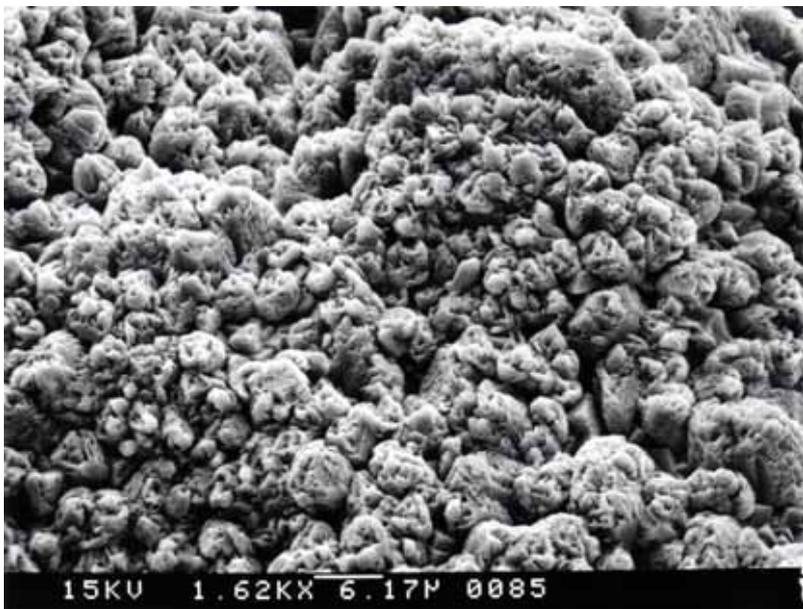


写真-29
CW 条件の実験後の砂岩試料(表面)

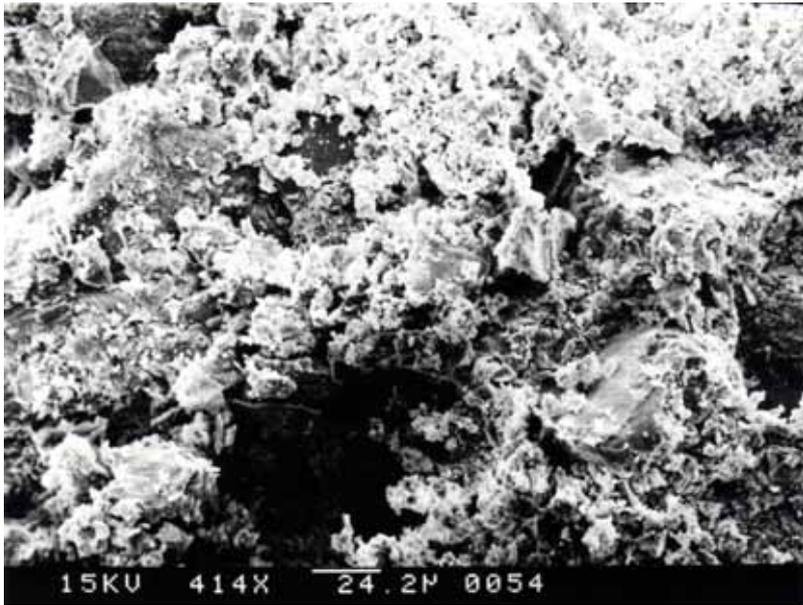


写真-30
CW 条件の実験後の砂岩試料(内部)

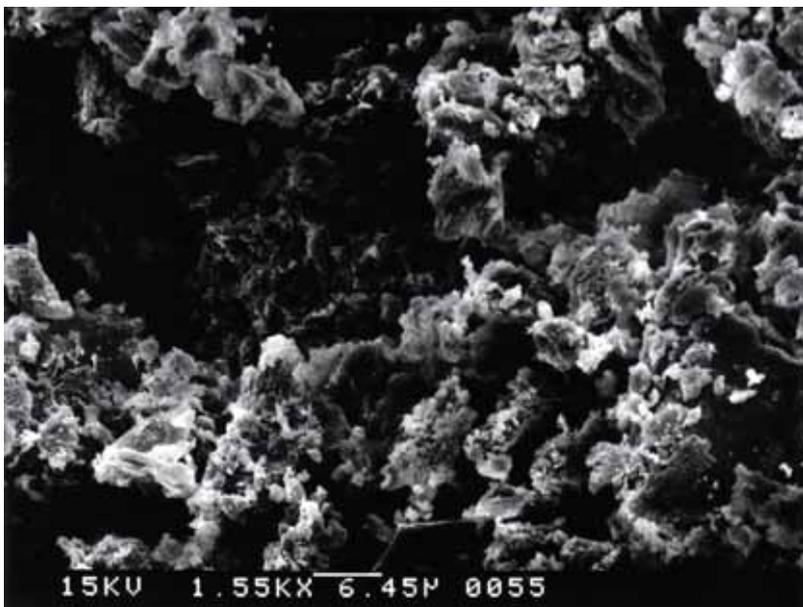


写真-31
CW 条件の実験後の砂岩試料(内部)

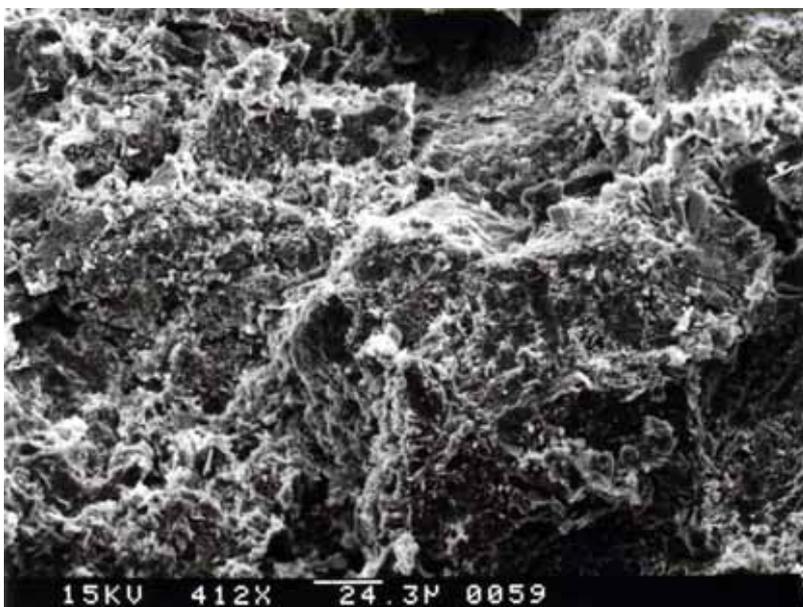


写真-32
CW 条件の実験後の砂岩試料(内部)

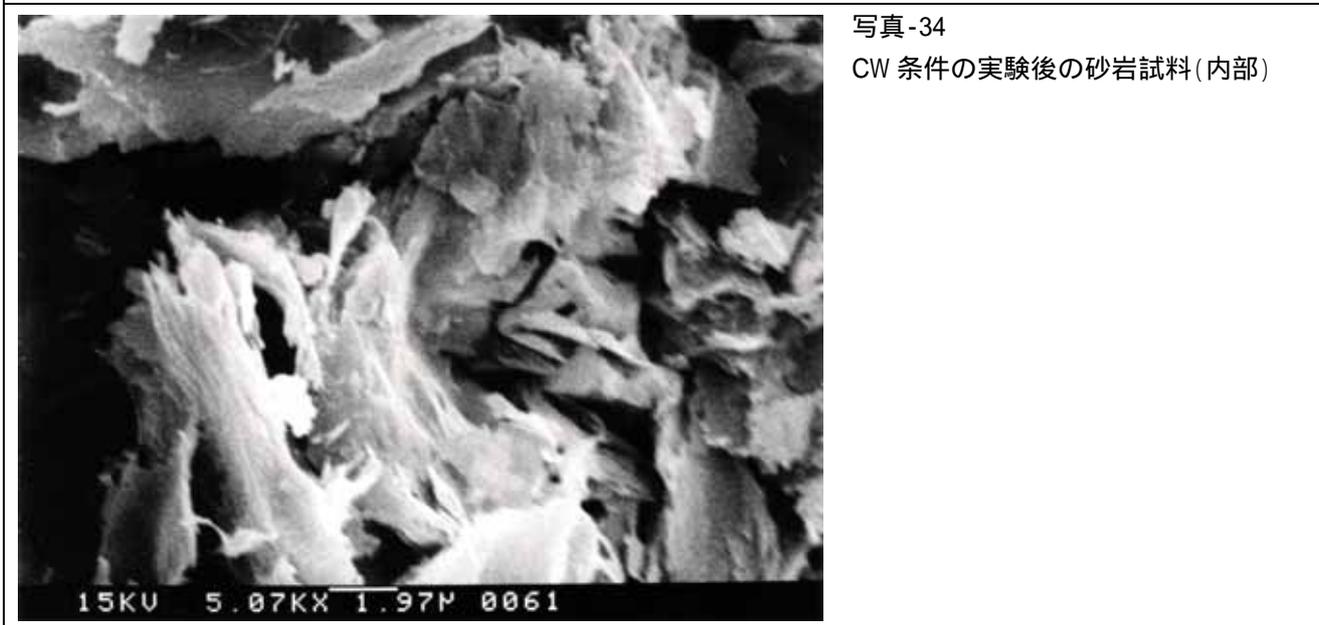
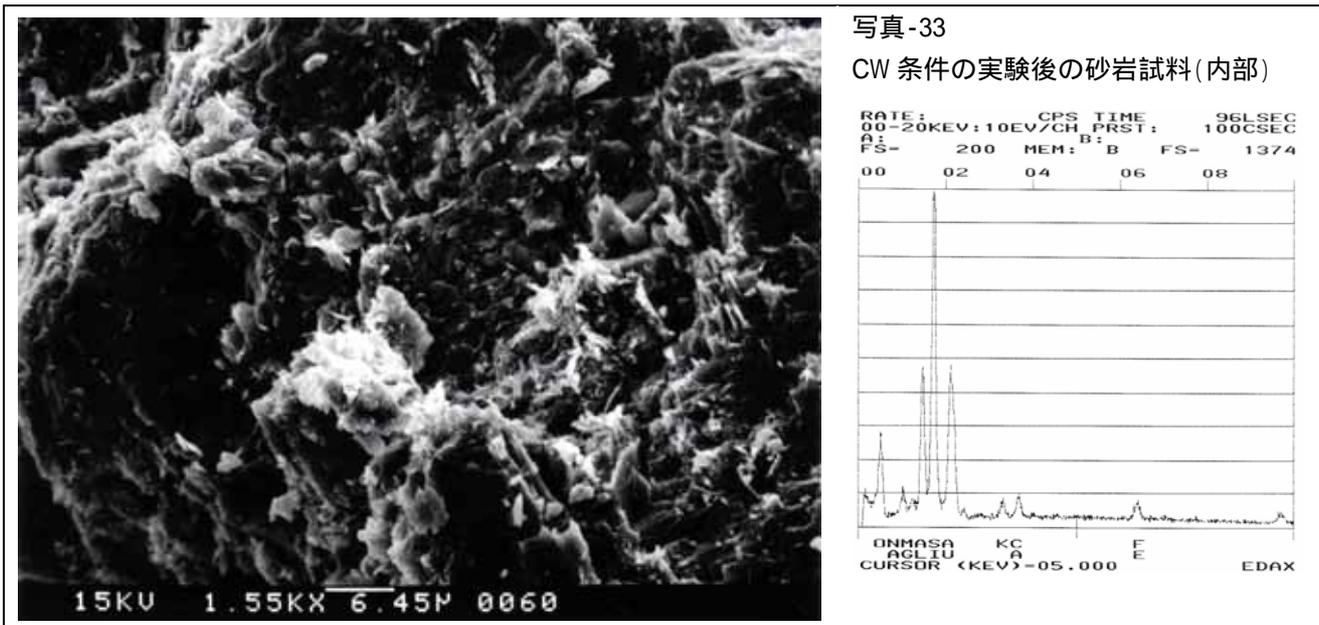




写真-35
GW 条件の実験後の試料(表面)

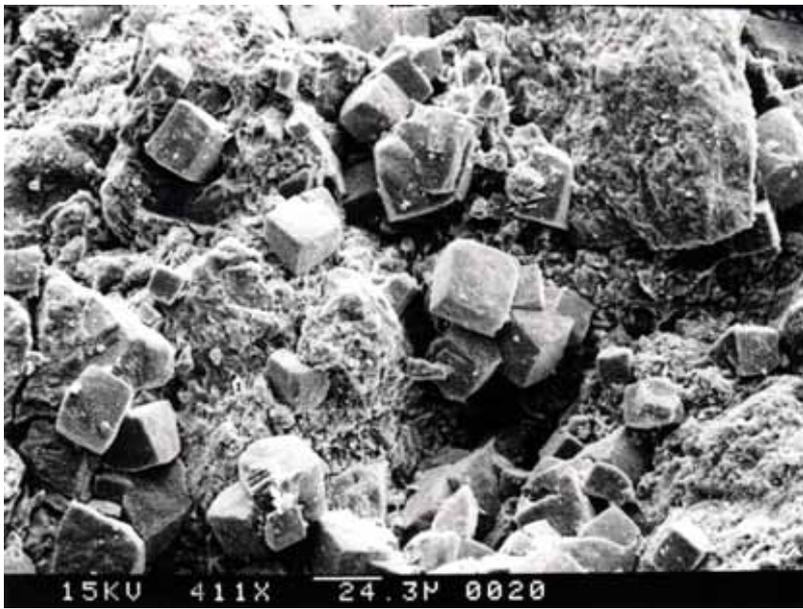


写真-36
GW 条件の実験後の試料(表面)

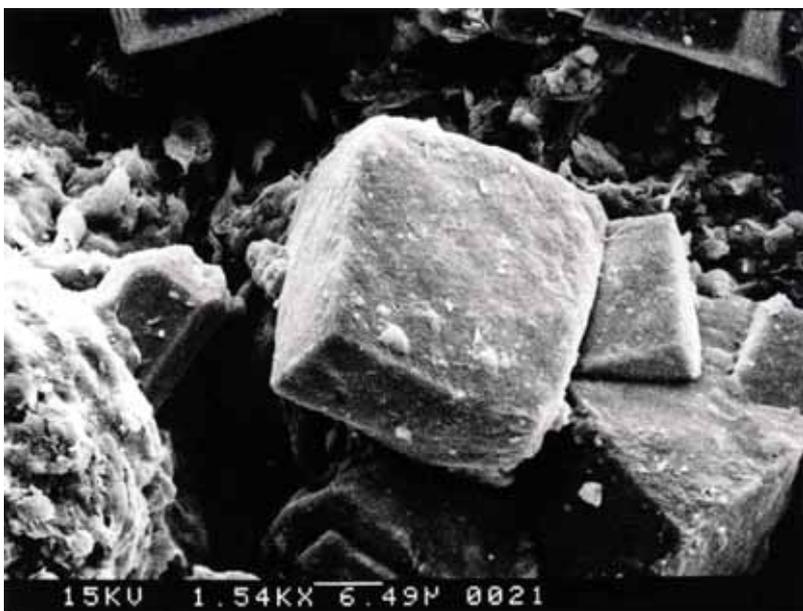


写真-37
GW 条件の実験後の試料(表面)

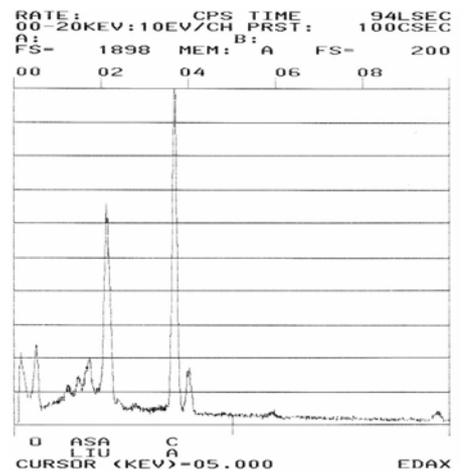
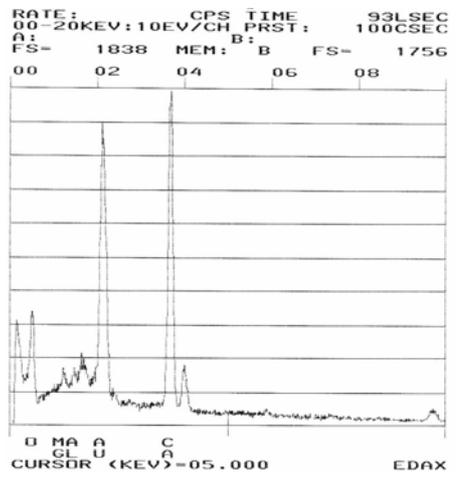
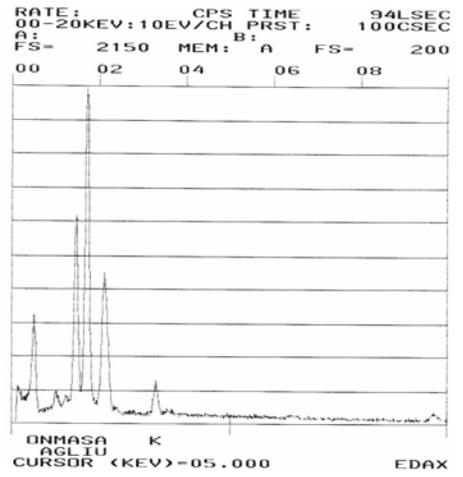
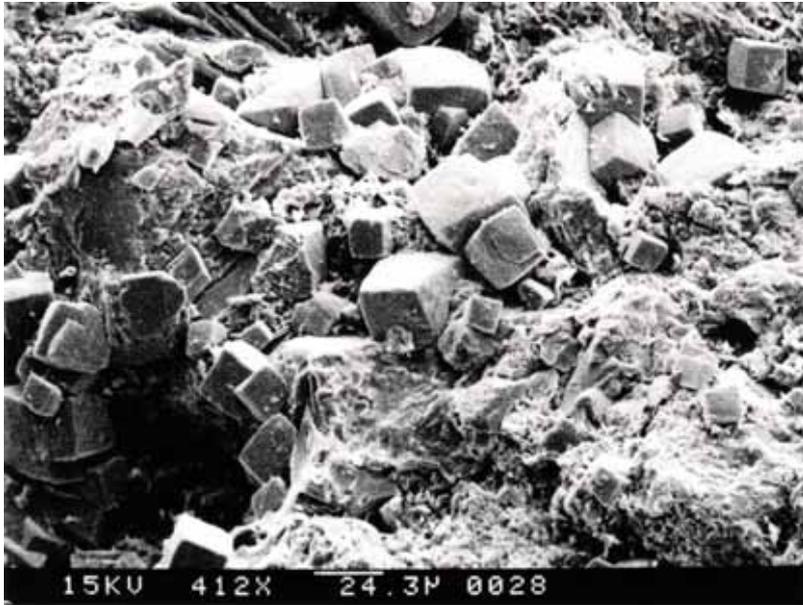


写真-38

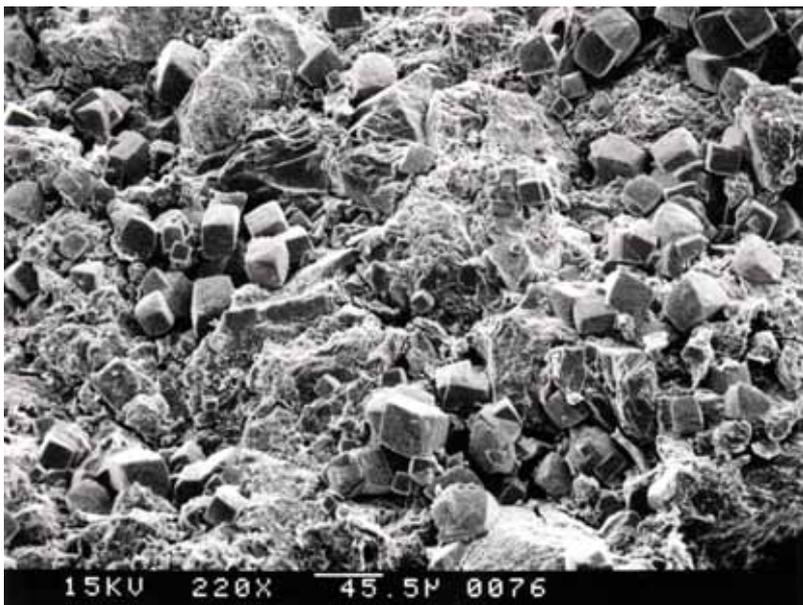
GW 条件の実験後の試料(表面)



上)母岩, 下)キュービック状の結晶

写真-39

GW 条件の実験後の試料(表面)



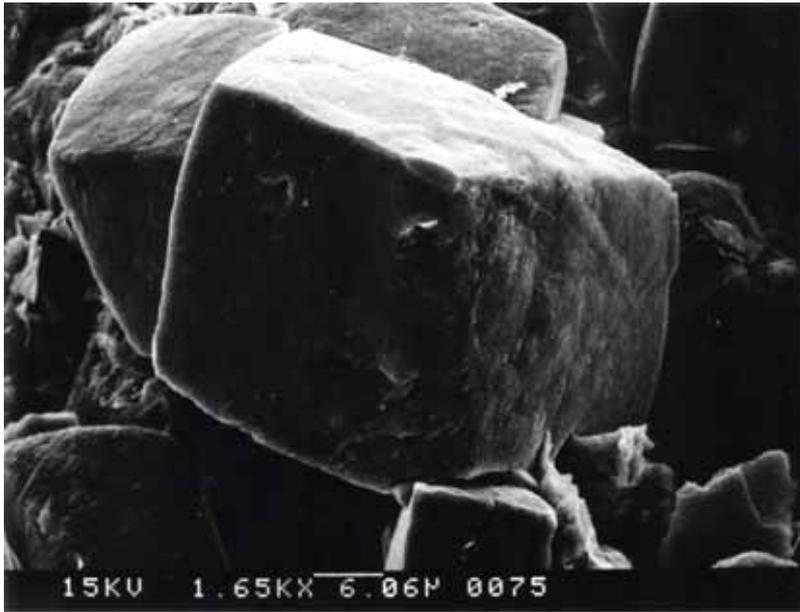


写真-40
GW 条件の実験後の試料(表面)

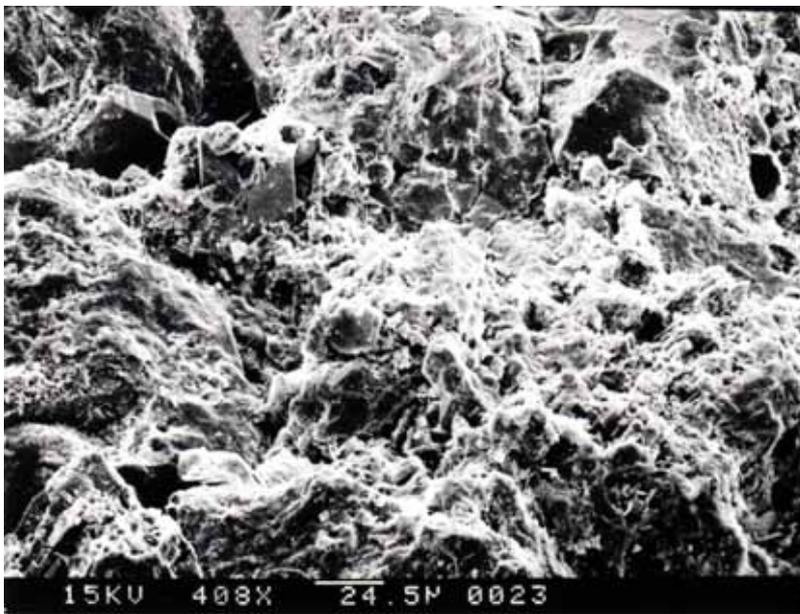
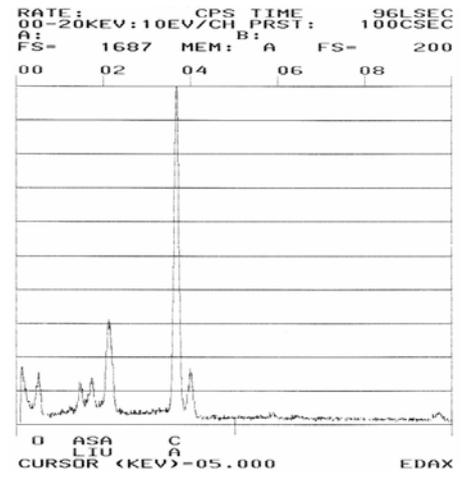


写真-41
GW 条件の実験後の試料(内部)

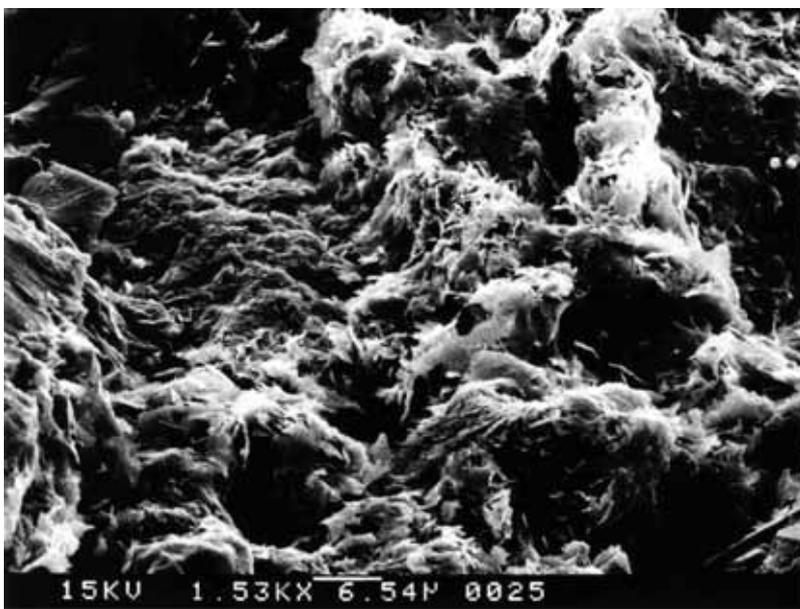
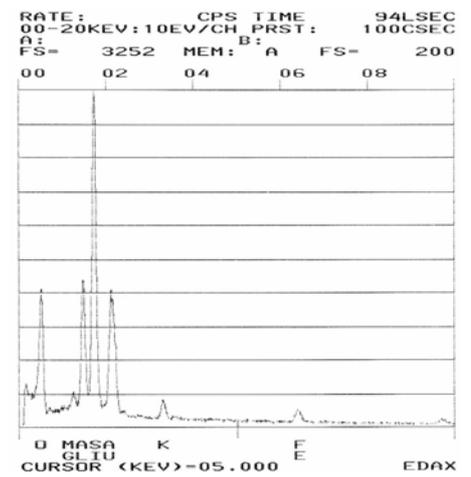


写真-42
GW 条件の実験後の試料(内部)



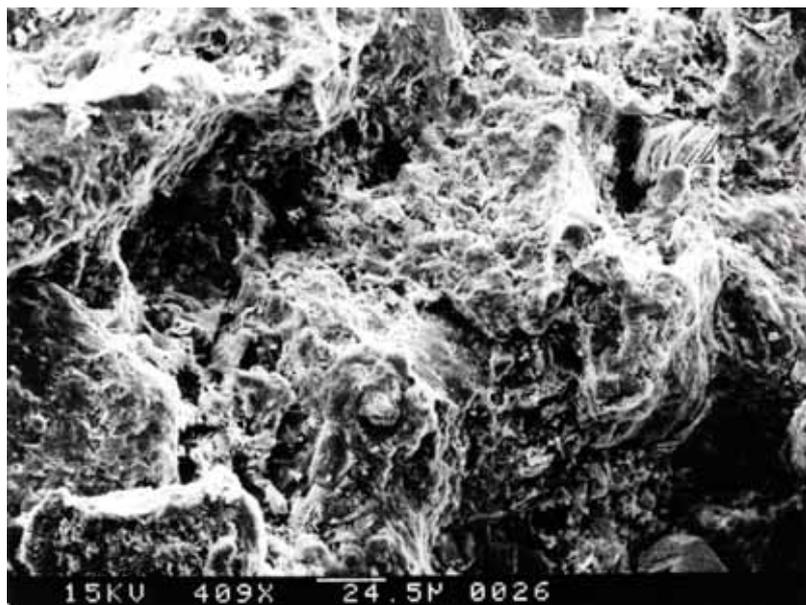


写真-43
GW 条件の実験後の試料(内部)

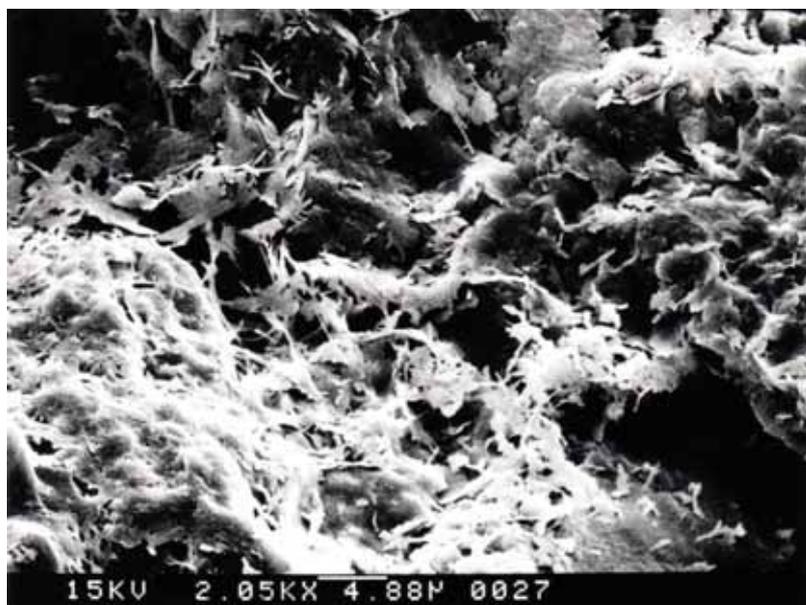


写真-44
GW 条件の実験後の試料(内部)

付録-4 透過拡散実験の結果を解析するための数値計算

本編に記述したとおり，透過拡散実験の結果の解析は，上流セル及び下流セルのトレーサ濃度をそれぞれ C_0 及び C_t とすると，一般的に， $C_0 = \text{一定かつ } \Delta Ct \rightarrow 0$ とみなせる境界条件のもと，擬似的に定常となっている透過曲線の直線部分を近似し，Fick の第二法則から導かれる解析解を用いて De 及び Kd を算出する。しかし，上流セルのトレーサ濃度 C_0 が変動した場合には，その解析解を適用することができない。このため，Fick の第二法則に従い与えられる偏微分方程式を差分近似し，数値計算により解く方法を考えた。計算には Microsoft Excel を用いた。図-4-1 にそのモデルを示す。この図に示すように，拡散媒体を N 個のボックスで分割し，時間 t における n 番目のボックス（ボックス n ）の空間濃度を $C(n, t)$ ，0 番目のボックス（ボックス 0）を上流セルとして，各ボックスの濃度をタイムステップごとに計算した。計算にあたっては，各ボックスの場所によって， $n=1$ ， $n=2$ ， $n=0$ の 3 つの異なる数式を用いた。以下にそれぞれの数式について述べる。

まず，ここで用いる記号を列挙する。

- $C(n, t)$: 時間 t におけるボックス n の空間濃度
- $C^b(0, t)$: 時間 t におけるボックス 0 の濃度（上流セルのバルク溶液の濃度）
- $C^b(N+1, t)$: 時間 t におけるボックス $N+1$ の濃度（下流セルのバルク溶液の濃度）($=C_t$)
- $C^b(0, 0)$: 上流セルのバルク溶液の初期濃度 ($=C_0$)
- ε : 拡散媒体の空隙
- ρ : 拡散媒体の真密度
- S : 拡散媒体の断面積
- H : 拡散媒体の厚さ（全長）
- V : 上流セル・下流セルの体積
- De : 実効拡散係数
- Kd : 分配係数
- Da : 見掛けの拡散係数 ($Da = De / \{ \varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot Kd \}$)
- Δt : 時間ステップ
- Δx : 空間ステップ ($\Delta x = H / N$)
- N : 拡散媒体の分割数
- C_p : 空隙水濃度
- J : フラックス

$n=1$: ある時間 t におけるボックス 0 の濃度（上流セルのバルク溶液の濃度） $C^b(0, t)$ を拡散媒体の空間濃度に変換し，ボックス 1 に格納する。ボックス 1 の空間濃度 $C(1, t)$ は，ボックス 0 の濃度 $C^b(0, t)$ に拡散媒体の空隙 ε を掛けることによって求めることができる。

$$C(1, t) = \varepsilon \cdot C^b(0, t) \dots\dots\dots 4-1 \text{ 式}$$

$n=2$: ある時間 t における拡散媒体中のボックス n ($n=2$) の濃度変化を考える。一次元の拡散は Fick の第二法則に従い，次の式で表現される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = Da \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots 4-2 \text{ 式}$$

4-2 式の左辺は濃度の時間変化であり，以下のように差分近似することができる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C(n,t) - C(n,t-1)}{\Delta t} \dots\dots\dots 4-3 \text{ 式}$$

一方 4-2 式の右辺は濃度勾配 (C/x) の傾きと見掛けの拡散係数 Da の積であり，以下のように差分近似することができる。

$$\begin{aligned} Da \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= Da \left(\frac{C(n+1,t-1) - C(n,t-1)}{x} - \frac{C(n,t-1) - C(n-1,t-1)}{x} \right) \cdot \frac{1}{x} \\ &= Da \left(\frac{C(n-1,t-1) - 2C(n,t-1) + C(n+1,t-1)}{\Delta x^2} \right) \dots\dots\dots 4-4 \text{ 式} \end{aligned}$$

4-2 式に 4-3 式及び 4-4 式を代入することによって次の式を得る。

$$C(n,t) = C(n,t-1) + \frac{Da \cdot \Delta t}{\Delta x^2} (C(n+1,t-1) - 2C(n,t-1) + C(n-1,t-1)) \dots\dots\dots 4-5 \text{ 式}$$

4-5 式から，前の時間ステップの濃度から次の時間ステップの濃度を計算できることが分かる。

$n=0$: ボックス 0 における時間 $t-1$ から次の時間 t の濃度変化を考える。時間 $t-1$ におけるボックス n の空間濃度 $C(0,t-1)$ から，時間 $t-1$ におけるボックス 1 からボックス 2 へ拡散した量を引くことによって，次の時間 t におけるボックス 0 の濃度 $C^b(0,t)$ を計算することができる。

$$C^b(0,t) = C^b(0,t-1) - \frac{J \cdot S \cdot t}{V} \dots\dots\dots 4-6 \text{ 式}$$

一方，フラックス J は以下の式で表現される。

$$J = -De \frac{\partial C_p}{\partial x} \dots\dots\dots 4-7 \text{ 式}$$

空隙水濃度 C_p は空間濃度 C に空隙 ε を掛けることによって求めることができる。したがって，ある時間 $t-1$ におけるボックス 1 からボックス 2 のフラックスは 4-7 式から以下のように求めることができる。

$$\begin{aligned} J &= -De \frac{\Delta C}{\varepsilon \cdot \Delta x} \\ &= -De \frac{(C(1,t-1) - C(2,t-1))}{\varepsilon \cdot \Delta x} \dots\dots\dots 4-8 \text{ 式} \end{aligned}$$

4-8 式を 4-6 式に代入して以下の式を得る。

$$C^b(0,t) = C^b(0,t-1) - \frac{De \cdot S \cdot \Delta t \cdot (C(2,t-1) - C(1,t-1))}{\varepsilon \cdot V} \dots\dots\dots 4-9 \text{ 式}$$

以上のように、各ボックスの場所に応じて 4-1 式 ($n=1$)、4-5 式 ($n=2$) 式、4-9 式 ($n=0$) を組み合わせることによって、時間 t におけるボックス n の濃度を求めることができる。

なお、拡散媒体を N 個で分割した場合、下流セルは $N+1$ 番目のボックスとなり、上流セル (ボックス 0) の取扱いと同様に、ボックス N の空間濃度 $C(N,t)$ 、及びボックス $N+1$ の濃度 (下流セルのバルク溶液の濃度) $C^b(N+1,t) (=Ct)$ は、それぞれ、

$$C(N,t) = \varepsilon \cdot C^b(N+1,t) \dots\dots\dots 4-10 \text{ 式}$$

$$C^b(N+1,t) = C^b(N+1,t-1) + \frac{De \cdot S \cdot \Delta t}{\varepsilon \cdot V} (C(N-1,t-1) - C(N,t-1)) \dots\dots\dots 4-11 \text{ 式}$$

となる。

図-4-2 に Microsoft Excel のワークシートによる計算画面の一例を示す。この例では、ワークシートのセル D9 を $C^b(0,0)$ とし、列方向に n 、行方向に t を刻んでいる。図-4-2 に示すように、以下の条件を与えることにより、Microsoft Excel のワークシートで計算することができる。

$$C^b(0,0) = C_0$$

$$n=2, t=0, C(n,t) = 0$$

$$n=3, t=1, C(n,t) = 0$$

この方法で計算した結果は、本編で述べたとおり、解析解の結果と一致することが確認された。この方法を用いることによって、解析解を適用することができない非定常の実験結果に加えて、任意の境界条件及び初期条件での実験結果も容易に解析することが可能となった。

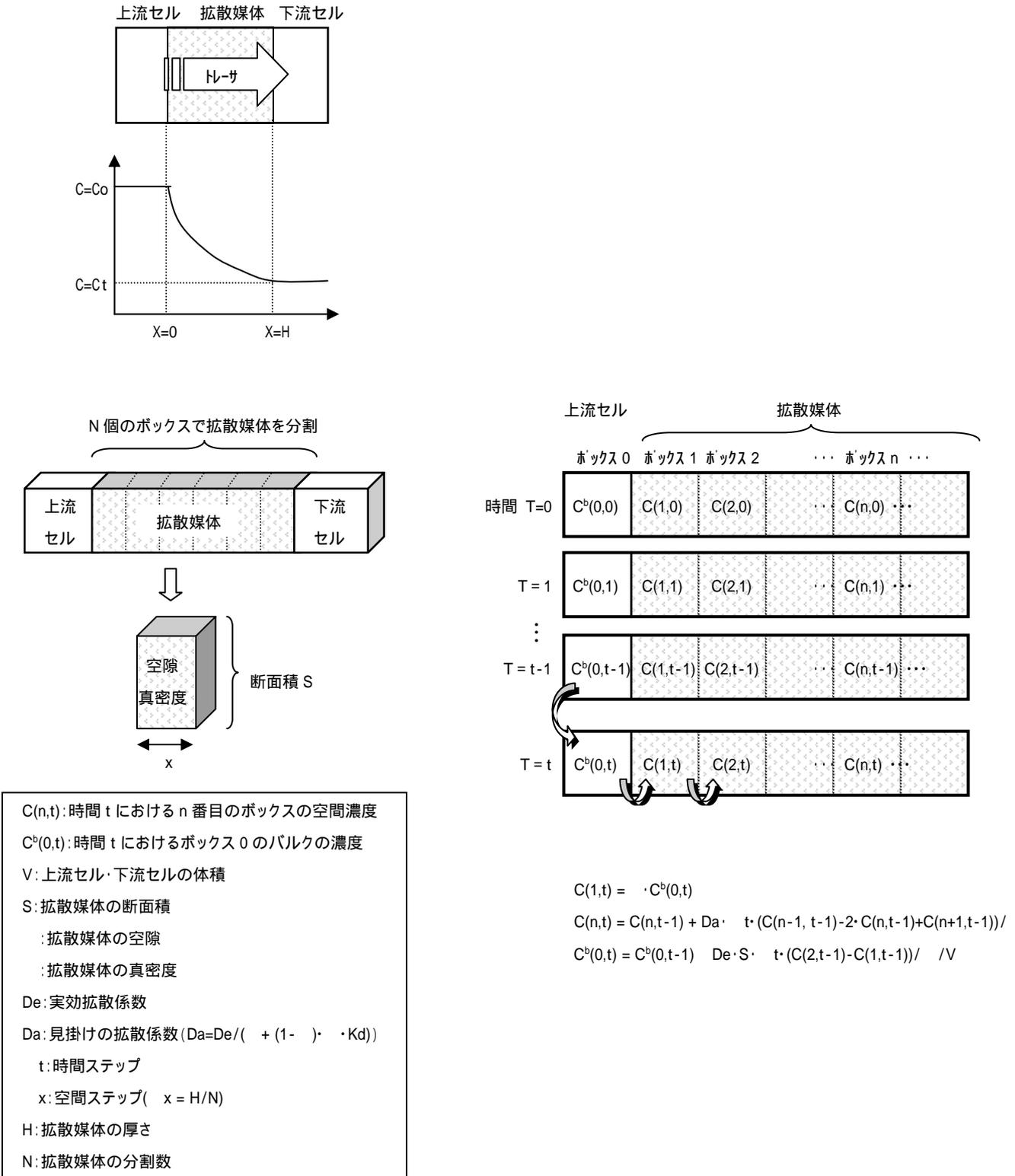


図-4-1 透過拡散実験結果を解析するための数値計算のモデル

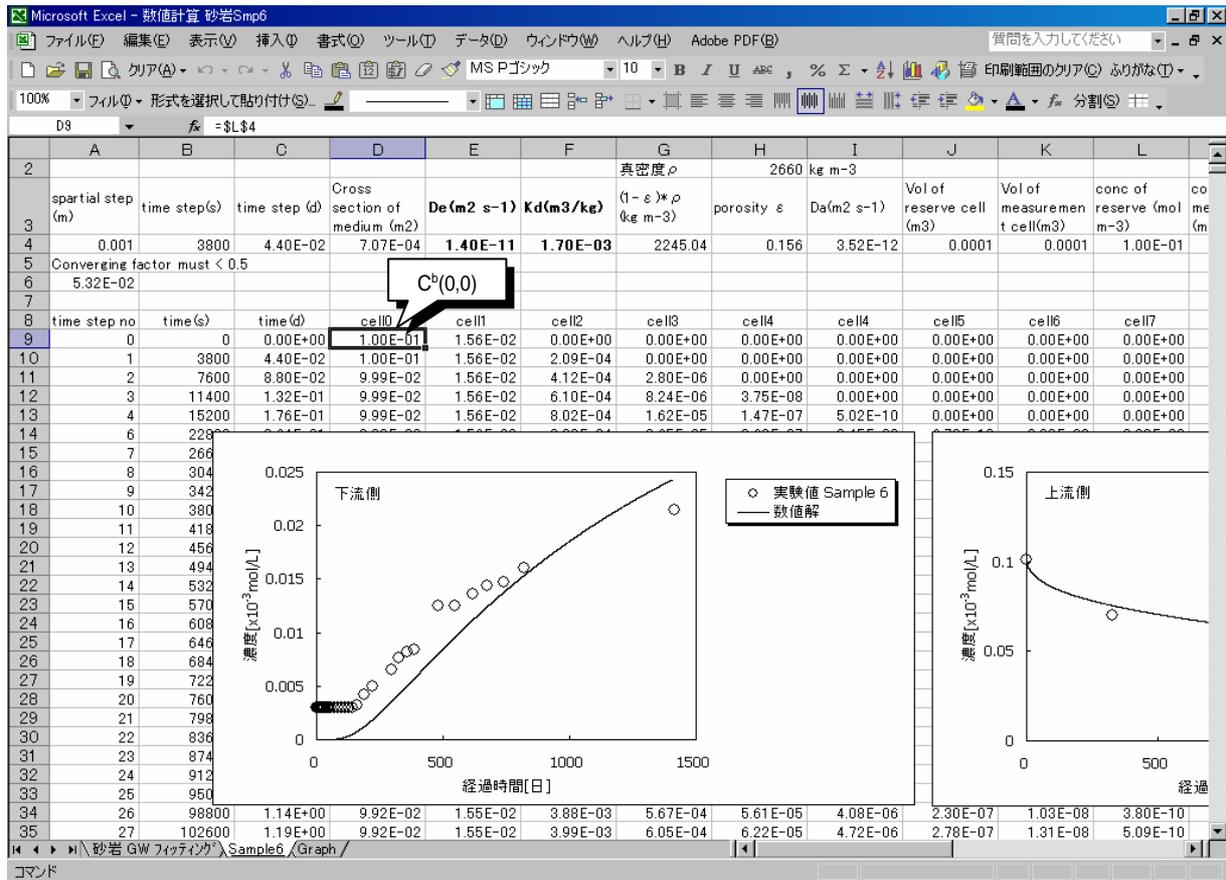


図-4-2 Microsoft Excel 上の計算画面