

分置01

**水理地球化学的不均質場における物質移行及びニアフィールド
におけるFP元素の移行挙動に関する研究**

— 第Ⅰ分冊 水理地球化学的不均質場における物質移行 —

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究内容報告書)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
Z	ZJ1281 97-001	97.7.18.

この資料は技術管理室保存資料です
閲覧には技術資料閲覧票が必要です
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1997年3月

日揮株式会社

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。については、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。
〒107 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

水理地球化学的不均質場における物質移行に関する研究

池田孝夫*、吉田英爾*

要　旨

天然の地下地質系における、保守的で反応性のない溶存物質の移行及び分散に対する空間的に変動する透水パラメータの影響は、最近の多くの研究の注目点である。対照的に、不均質な多孔質媒体の透水性ばかりでなく地球化学的にも吸着される溶存物質の移行はほとんど注目されていない。しかし、どちらの場合も物質の移行速度は場所により変化し、移動性の高いゾーン及び低いゾーンの存在は分散の増加を招く。吸着過程は、温度、圧力、pH、イオン強度、吸着剤の表面電荷、吸着剤の吸着容量、競合種の存在、及び地下水流速といった多くの変数に依存する複雑な現象であり、したがって、これらのいずれかの変数の空間のあるいは時間的変動が分配係数を変化させ、結果的に地下の多孔質媒体中の吸着性物質の移動に影響する。

また、地球化学的な不均質性と水理学的な不均質性との間に相関関係が存在する可能性が、この種の問題をさらに複雑なものにしている。すなわち、卓越流路が比較的小さな流路表面を形成し、また、流れによる岩体／地下水反応の結果として吸着性に劣る二次鉱物が析出することにより、岩体への核種吸着の大きさ（分配係数、より狭義の）が不均質な透水係数場と負の相関をもつ可能性がある。すなわち、卓越流路による核種移行ではより小さな遅延効果のみが期待できることにより、核種移行に対するチャネリング効果がより高まる可能性がある。逆に、分配係数が不均質場と正の相関をもつ場合、核種移行に対するチャネリング効果は吸着による遅延過程によって減少するであろう。

本研究は、MACRO II 吸着試験の基礎試験として実施されたバッチおよびカラム試験について、その結果を評価する際の目的および定量的アプローチに関して検討を行ったものである。具体的には、まずバッチ及びカラム試験における吸着過程に対する範囲の数学モデル候補を使用し、「フィッティング」実習によって最適モデルを選定する手法について検討を進めた。

ここでの「フィッティング」とは、同じサンプルについて同じ条件のもとで実施された実験に対して実験結果を解析し、次第に複雑化する一連の試験において各候補モデルの相

本報告書は、日揮株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：080D0244

事業団担当部課室および担当者：東海研究所 環境技術開発部 地層処分開発室（G I S） 井尻裕二

*日揮株式会社

対的な正確さを評価することを意味する。具体的には、以下の手順により評価を行った。

1. 吸着平衡過程に対する時間スケールを決定するためのバッチ試験結果の範囲解析
2. モデル平衡等温線及びバッチ試験等温線の比較
3. 吸着速度論を決定するための、モデル濃度・時間曲線のバッチ試験で測定された濃度-時間データへの「フィッティング」
4. 長さスケールの影響を決定するためのカラム試験結果の範囲解析
5. 吸着と他の移行過程との相互作用を決定するための、モデル破過曲線のカラム試験
破過曲線への「フィッティング」

本研究においては、上記の手順に基づき試計算を実施している。具体的には、各モデルに基づき濃度の経時変化あるいは破過曲線を自動的に生成するソフトウェアと、この生成されたデータをバッチ試験及びカラム試験から得られたデータにより非線形フィッティングするソフトウェアとによりステップ3及びステップ5のフィッティングを実施した。実際にはこの2つのソフトウェアは、ひとつのソフトウェアにパッケージ化されており、フィッティングは自動的に行われた。またこの試計算からは、測定誤差に関する情報が利用可能な場合には、さらに様々な情報を得ることが可能であることが確認された。したがって、将来的により多くの実験データが利用可能となった場合には、本研究の成果はより広範囲に利用可能となるものと考えられる。

また本研究では、MACRO-II 試験装置における吸着試験について、2次元のシミュレーションを実施し、その有用性について検討を行った。MACRO-II 吸着試験の主な目的は、透水係数と吸着特性における相関のある空間的变化のトレーサー移行への影響を調査することである。MACRO-II 試験装置の吸着試験においては、透水係数に関する不均質性の設定と、前述の透水係数と吸着特性の相関関係に関する設定について、まず理論的に有効な設定条件を求めることが重要となっている。二つの実験上の制御—ビーズサイズ及び吸着性ビーズの非吸着性に対する比—の使用により、理論上の標的の物理的な類似物が研究室内で構築できることが示された。

これを受け上述の設計手順を使用して設計された試験条件により、MACRO II 吸着試験の数例の数値シミュレーションを実施した。シミュレーションでは、速度論的 Langmuir 吸着モデルにより透水係数と吸着モデルパラメータとの間に異なる相関を示す四つの試験条件について水理及び物質移行を予測した。その結果、透水係数と吸着との間の負の相関のチャネリングに対する増進効果を確認できた。

さらに MACRO II 吸着試験の数値予測に関する、パラメータ及び概念モデルの不確実さの影響についても予備的な検討を行った。この検討は現在利用可能なバッチ試験の限定されたデータを基に行ったものであるが、結果として、バッチ試験における誤差及びそれによる MACRO II 試験の予測への影響についてより良い定量的な理解を得る必要性が確認された。

COMMERCIAL PROPRIETARY

PNC ZJ1281 97-001

March, 1997

Study on Solute Transport in Hydrogeochemically Heterogeneous Field

Takao Ikeda*, Hideji Yoshida*

Abstract

The impact of spatially variable hydraulic parameters on the transport and spreading of conservative, nonreacting solutes in natural subsurface systems has been the focus of many recent studies. In contrast, the transport of sorbing solutes in geochemically as well as hydraulically heterogeneous porous media has received very little attention. However, in both cases the rate of solute transport varies with location and the presence of high and low mobility zones results in an increase in the dispersive flux. Sorption processes can be complex and depend on many variables, including temperature, pressure, pH, ionic strength, sorbent surface charge, sorbent sorptive capacity, the presence of competing species and the groundwater velocity. Spatial or temporal fluctuations in any of these variables accordingly affect the distribution coefficient, and consequently, the movement of sorbing solutes in subsurface porous media.

One additional complexity in problems where we consider both geochemical and hydrological heterogeneity is the possible existence of correlation between the two properties. If preferential flow paths have relatively small a "flow wetted surface area" and/or less sorptive secondary minerals exist as the result of flux-driven rock/groundwater reactions, then the magnitude of radionuclide sorption onto the rock (the distribution coefficient, to be more specific) is negatively correlated with the heterogeneous hydraulic conductivity field. This implies that nuclides migrating through channels are subject to relatively small retardation effects which may result in enhancement of possible channelling effects on nuclide migration. Conversely, if the distribution coefficient is positively correlated with the heterogeneous conductivity field, then the effects of channelling on nuclide migration may be reduced by the counteracting retardation processes.

This report presents a number of recommendation on an objective and quantitative approach to the analysis of the results from batch and column experiments which are being conducted to support the MACRO-II sorption experiment. The approach recommended is to use a range of candidate mathematical models for the sorption processes in the batch and column experiments, with the most appropriate model selected by a "fitting" exercise.

Work performed by JGC Corporation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works,
Yuuji Ijiri

*JGC Corporation

The fitting approach recommended is to analyze the experimental results for experiments carried out on the same samples and under the same conditions and to test the relative accuracy of each of the candidate models in a series of increasing sophisticated tests. These tests are:

1. Scoping analysis of the results of the batch experiments to determine the timescales for the sorption equilibration process.
2. Comparison of model equilibrium isotherms and batch experiment isotherms
3. "Fitting" of model concentration-time curves to concentration-time data measured in the batch experiments, in order to determine sorption kinetics.
4. Scoping analysis of the results of the column experiments to determine any lengthscale effects.
5. "Fitting" of model breakthrough curves to column experiment breakthrough curves, in order to determine the interactions of the sorption with other transport processes

It is shown in example calculations that, provided suitable data is available from the batch and column experiments, the fitting in step 3 and 5 can be carried out automatically by combining computer software that solves the model equations to generate concentration-time curves or breakthrough curves with software that undertake non-linear fitting. The example calculations also highlight the additional information that can be derived if estimates for the experimental errors are available. Future studies will continue this analysis on further data from the batch and column experiments.

This report demonstrates the use of two-dimensional numerical simulations in the design and analysis of the MACRO-II sorption experiments. The main objective of the MACRO-II sorption experiments is to examine the impact on tracer transport of correlated spatial variations in transmissivity and sorption properties. The experimental design procedure adopted is to specify of a "theoretical target" indicating the desired spatial variability in the transmissivity and the desired correlation between transmissivity and sorption parameters. It is shown that by the use of two experimental controls – the bead size and the ratio of sorbing to non-sorbing beads, a physical analogue of the theoretical target can be constructed in the laboratory.

A number of numerical simulations of the MACRO-II sorption experiments, in flow-beds designed using the above mentioned design procedure, are conducted. The simulations deploy a kinetic Langmuir sorption model to predict the flow and tracer transport in four floe-beds, each exhibiting different correlations between transmissivity and sorption model parameters. The simulations clearly highlight the enhancing effect on tracer channelling of a negative correlation between transmissivity and sorption.

A preimmary analysis of the impact of parametric and conceptual model uncertainty on numerical predictions of the MACRO-II sorption experiments is also conducted. The analysis is based on the rather limited data currently available from batch experiments, but clearly highlights the need to gain a better quantitative understanding of the errors in the batch experiments, and the subsequent effect on predictions of the MACRO-II experiments.

目 次

1.はじめに.....	1
2.性能評価との関連性の明確化.....	2
2.1 性能評価における課題.....	2
2.1.1 性能評価への関連.....	3
2.1.2 現行の概念／数学モデル.....	3
2.1.3 現行の安全評価における取り扱い.....	8
2.1.4 今後の性能評価プログラムに対する提言.....	8
2.2 MACRO II プログラム.....	10
2.2.1 現行の実験研究及びサイト観察.....	10
2.2.2 合成実験の役割.....	10
2.2.3 MACRO II 試験の主要な概念と特色.....	11
2.3 MACRO II プログラムにおける試験アプローチ.....	12
2.3.1 概観.....	13
2.3.2 予備試験.....	15
2.3.3 MACRO II 試験.....	15
2.4 今後の性能評価に対する MACRO II の貢献.....	19
3.数値解析の仕様の検討.....	21
3.1 吸着モデルの候補.....	21
3.1.1 ワンサイトモデル.....	23
3.1.2 マルチサイトモデル.....	24
3.1.3 収縮核モデル.....	25
3.1.4 弱酸性イオン交換モデル.....	28
3.1.5 一般化モデル.....	29
3.1.6 その他の候補モデル.....	31
4.カラム試験に関する解析.....	33
4.1 はじめに.....	33
4.2 方法論の概要.....	35
4.3 データに関する要求事項.....	37
4.3.1 バッチ試験.....	37
4.3.2 カラム試験.....	37
4.3.3 不確実さ解析.....	38

4.4 バッチ及びカラム試験データの定量試験.....	41
4.4.1 バッチ試験.....	41
4.4.2 カラム試験.....	46
4.5 計算例.....	50
4.5.1 Freundlich モデルの例.....	50
4.5.2 弱酸性イオン交換モデルの例.....	51
4.6 予備的バッチデータでの経験.....	54
4.6.1 はじめに.....	54
4.6.2 弱酸性系.....	54
4.6.3 結果及び議論.....	56
4.6.4 強酸性系.....	59
4.7 まとめ.....	60
5. 数値ソルバーの開発と試計算の実施.....	61
5.1 はじめに.....	61
5.2 理論式.....	63
5.3 実験設計.....	66
5.3.1 透水係数.....	66
5.3.2 吸着特性.....	68
5.4 実験設計手順の初期準備.....	75
5.4.1 パラメータ値の抽出.....	75
5.4.2 混合比の制限.....	77
5.4.3 予測されるトレーサー挙動.....	83
5.4.4 初期実験設計手順に関するコメント.....	85
5.5 実験設計手順への入力としての追加数値シミュレーション.....	89
5.5.1 パラメータの不確実さ.....	89
5.5.2 概念モデルの不確実さ.....	91
5.6 まとめ及び提言.....	93
参考文献.....	94

図リスト

- 図 2.1 実験設備のフロー
- 図 2.2 吸着性物質の移動に対する不均質透水場及び鉱物学の影響に関する MACRO II 試験装置の概要
- 図 4.1 10%の不確実さをもつ「試験」データの数値フィッティング
- 図 4.2 弱酸性イオン交換モデルに対して数値計算された pH の予測挙動
- 図 4.3 数値計算予測と「試験」濃度との間の差
- 図 4.4 「0.1875%」データ及びモデル予測
- 図 4.5 「0.375%」データ及びモデル予測
- 図 4.6 「0.75%」データ及びモデル予測
- 図 4.7 「0.1875%」pH データと弱酸性モデル予測
- 図 4.8 「0.375%」pH データと弱酸性モデル予測
- 図 4.9 「0.75%」pH データと弱酸性モデル予測
- 図 5.1 近似的に円筒形の流路をもつ理想化された媒体
- 図 5.2 半径 r^* の球形粒子から成る理想化された粒状亀裂充填物質
- 図 5.3 $\alpha = 1, \beta = 0.5, \gamma = 0, \mu = 0$, そして分散 σ^2 の異なる値に対する吸着パラメータ s と透水係数 T の間の関係
- 図 5.4 選ばれた β 値に対する T_i に伴う吸着パラメータ Q_i の変化
- 図 5.5 負の相関をもつケースに対する MACRO II 試験床、 $\beta = -0.5$
- 図 5.6 正の相関をもつケースに対する MACRO II 試験床、 $\beta = 0.5$
- 図 5.7 正の相関をもつケースに対する MACRO II 試験床、 $\beta = 1.0$
- 図 5.8 相関のないケースに対する MACRO II 試験床、 $\beta = 0.0$
- 図 5.9 負の相関をもつケースに対する T_i に伴う吸着パラメータ Q_i の変化 ($\beta = -0.5$)
- 図 5.10 正の相関をもつケースに対する T_i に伴う吸着パラメータ Q_i の変化 ($\beta = 0.5$)
- 図 5.11 実験的な試験床において計算された Darcy 流速
- 図 5.12 左手境界から右へ 1cm の監視点での計算濃度
- 図 5.13 右手境界での計算された破過フラックス
- 図 5.14 負の相関をもつケースに対する 1000 秒における計算されたトレーサープルーム
 $\beta = -0.5$
- 図 5.15 正の相関をもつケースに対する 1000 秒における計算されたトレーサープルーム

$$\beta = 0.5$$

図 5.16 正の相関をもつケースに対する 1000 秒における計算されたトレーサープルーム

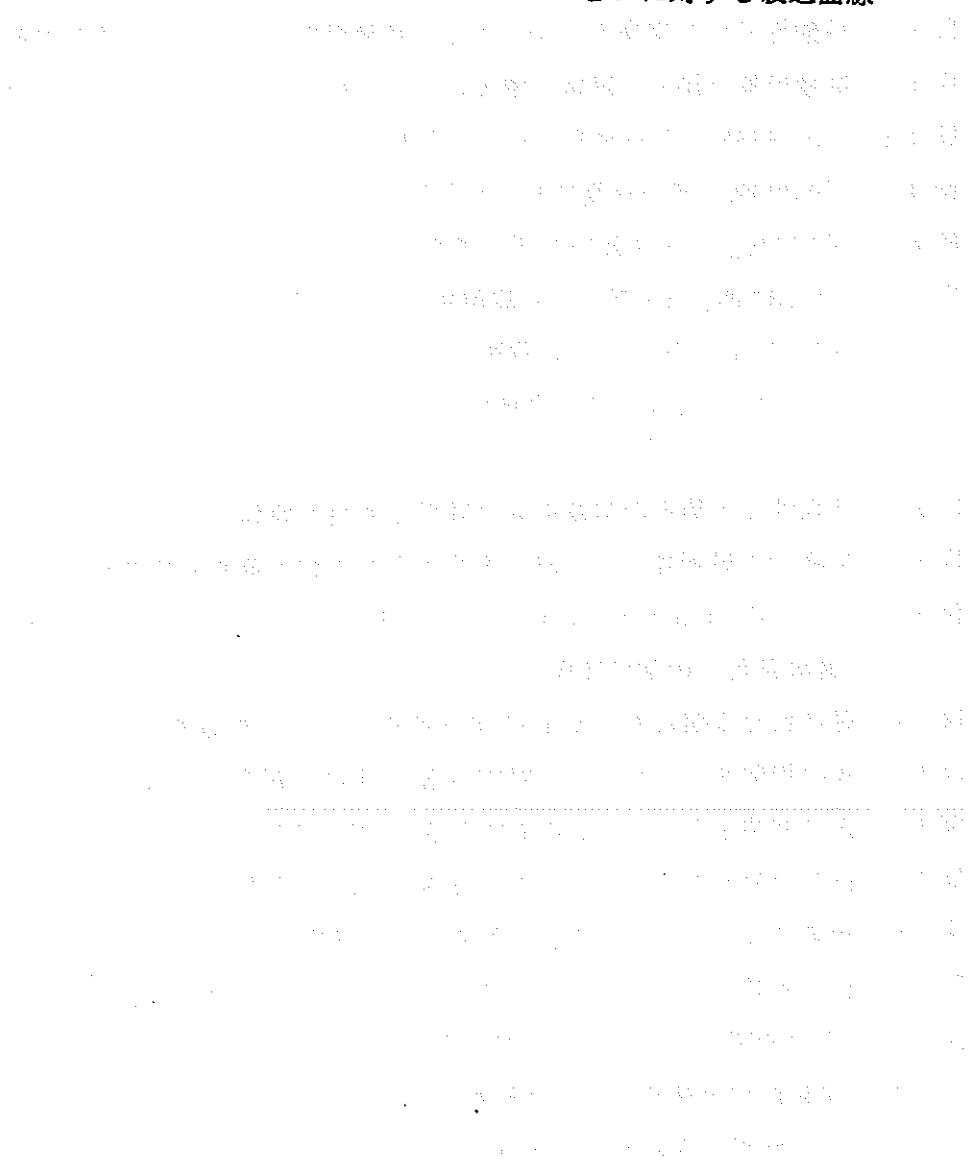
$$\beta = 1.0$$

図 5.17 相関のないケースに対する 1000 秒における計算されたトレーサープルーム

$$\beta = 0.0$$

図 5.18 数値シミュレーションに対する破過曲線

図 5.19 Langmuir 及び線形吸着モデルでの数値シミュレーションに対する破過曲線



表リスト

- 表 4.1 Freundlich モデル例に対するデータ
表 4.2 Freundlich モデル例に対する照合結果
表 4.3 弱酸性イオン交換モデル例に対する照合結果
表 4.4 予備的データへの弱酸性照合
表 4.5 予備的データへの Langmuir 照合
表 4.6 予備的データへの線形照合
- 表 5.1 ビーズ半径 R_i に伴うプロック透水係数 k の変化
表 5.2 吸着特性の関数としての透水係数・吸着 相関の変化
表 5.3 一定のビーズサイズと変化する混合比 Σ に伴う吸着モデルパラメータの変化
表 5.4 変化するビーズサイズと一定の混合比 Σ に伴う吸着モデルパラメータの変化
表 5.5 ビーズ半径 R_i に伴うプロック透水係数 T_i の変化
表 5.6 照合された Langmuir 吸着モデルパラメータ
表 5.7 選ばれた β 値に対する α 及び γ パラメータの値

1. はじめに

処分サイトが特定されていない我が国の現状において、地層処分システムの長期性能は、種々の処分オプション及びシナリオを想定して評価される必要がある。従来の性能評価研究では、基本シナリオ以外の空間のあるいは将来的な変動を伴う事象や処分オプションに起因するシナリオについてはあまり議論されておらず、これらの影響を考慮したシナリオ及びそれに対応したモデル体系を構築していくことが、今後の性能評価にあたっての重要な課題となっている。したがって本研究は、地層処分の性能評価で従来あまり取り上げられてこなかった、基本シナリオに変動を及ぼす要因として場の不均質性と処分環境変化の問題に着目し、それらの影響を考慮した物質の移行挙動のモデル化及びそれらの性能評価との関連性についての検討を目的として実施するものである。

本研究で考慮する場の不均質性と処分環境変化に起因する問題として

- ・不均質吸着場における吸着性物質の移動
- ・不均質透水場における密度流を伴う物質移動
- ・不均質透水場における化学反応（沈殿・溶解）を伴う物質移動

の三つの現象を取り上げる。本研究の実施にあたっては、これらの現象に対応した試験である動燃事業団殿で実施する不均質多孔質媒体水理トレーサ試験（以降 MACRO II 試験と呼ぶ）に研究成果が反映できるようモデル化を進めるものとする。本研究の初年度である本年度は、不均質吸着場における吸着性物質の移動の解析を行うためのソフトウェアの開発を行う。また、MACRO II 試験装置で実施する吸着試験の性能評価との関連づけについても検討を加える。

2. 性能評価との関連性の明確化

2.1 性能評価における課題

本節では、今後の性能評価で取り組むべき、不均質なパターンや構造の変遷及び不均質な特性間の相関という主要なテーマの例として、吸着性物質の移動に対する不均質透水場の影響及び鉱物学的影响に焦点を定める。

本節の主な目的は次の二つの疑問に答えることである。

- ◆ 性能評価の中心課題に関する実験として注目される特性及びプロセスとはどのようなものか。
- ◆ 実験の中で調査される現象の理解を促進するために、今後の性能評価プログラムにおいてどのような研究開発が必要となるか。

さらに、これらの疑問に関する議論により、問題のより詳細な定式化や取り組むべき特有のモデル化手法が導出されるであろう。

天然の地下地質系における、保守的で反応性のない溶存物質の移行及び分散に対する空間的に変動する透水パラメータの影響は、最近の多くの研究の注目点である（[1] 及び [2] 参照）。対照的に、不均質な多孔質媒体の透水性ばかりでなく地球化学的にも吸着される溶存物質の移行はほとんど注目されていない。しかし、どちらの場合も物質の移行速度は場所により変化し、移動性の高いゾーン及び低いゾーンの存在は分散フックスの増加を招く。吸着過程は複雑になりやすく、温度、圧力、pH、イオン強度、吸着剤の表面電荷、吸着剤の吸着容量、競合種の存在、及び地下水流速といった多くの変数に依存する。したがって、これらのいずれかの変数の空間的あるいは時間的変動が分配係数に影響し、結果的に地下の多孔質媒体中の吸着性物質の移動に影響する。

我々が考える地球化学的にも透水的にも不均質な場の問題にさらに複雑さを加えるのが、二つの特性間に相関が存在する可能性である。優先流路が比較的小さな「湿润表面積」をもち、そして／あるいは、流れによる岩体／地下水反応の結果として吸着性に劣る二次鉱物が存在すると、岩体への核種吸着の大きさ（分配係数、より狭義の）は不均質な透水係数場と負の相関がある。このことから、優先流路による核種移行は比較的小さな遅延効果しかもたず、かえって核種移行に対するチャネリング効果を高める可能性があることがわかる。逆に、分配係数が不均質場と正の相関をもつ場合、核種移行に対するチャネリング効果は反対に作用する遅延過程によって減少するであ

ろう。

2.1.1 性能評価への関連

空間的に不均質な吸着の影響と性能評価との関連を次の点にまとめて議論する。

- ◆ 最大影響の同定
- ◆ 観察される現象の理解

上に説明したように、空間的に不均質な吸着強度の分布が透水係数のそれと負の相関をもっている場合、この相関を無視する、つまり空間的に均質な遅延効果を仮定すると、非保守的な物質移行率の推定という結果になる。

反応性のないトレーサーを使用した現地でのトレーサー試験の場合、しばしば実験は数多くの地点でのトレーサー破過曲線を得るために行われる。よく見られるフィールドデータは流体力学的分散がスケールに依存することを示唆している[3]。これは、代表的な要素体積に依存する巨視的モデル（流れ及び吸着の面でのサブモデルの不均質性の分散影響を考慮した、等価 Fickian 分散過程を利用したもの）が観察スケールに依存した影響の考慮に欠け[4]、分散影響のスケール依存性を理解するためには不均質透水場を明瞭に考慮に入れる必要があるという事実の、明らかな実証となっている。反応性のあるトレーサーについては、空間的に不均質な吸着特性が同様な役割を演じる。粘土のレンズ層を含んだ帶水層における吸着トレーサーの破過挙動に関する最近の研究では、空間的に不均質な吸着特性の影響が、瞬間吸着を伴う二次元の物質移行の数値モデルを用いて調査された[5]。その結果、粘土構造（すなわち、粘土レンズの数及びサイズ）が異なるが粘土の総体積が同じ場合、有意に異なる破過曲線となることが示された。さらに、より重要かも知れない結果として、異なる不均質パターンに対する破過曲線が異なるスケーリング特性を示したことが挙げられる。このように、吸着性トレーサー移行における全体的な分散影響を、一つの固定スケールだけでなく、異なる実験や性能評価の中心でも遭遇するような多くの別のスケールにおいて理解するために、吸着容量の空間的不均質性を明瞭に含めることが重要となる。

2.1.2 現行の概念／数学モデル

地質系における空間的不均質吸着の現行モデルでは、空間的に変化する分配係数に不均質性を伴う線形平衡吸着、及び、均質と空間変動の両者を含む速度論的吸着

速度定数を伴う速度論的線形吸着、の双方を仮定している。この議論の中で、我々は不動の空隙への拡散（「マトリックス拡散」）のような物理過程より、化学的吸着を考慮する。マトリックス拡散は異なる概念モデルからスタートするが、非常に類似した数学モデルになる。そのような物理吸着は MACRO II 試験の範囲外である。

空間的に変化する分配係数は、van del Zee と van Riemsdijk による空間的に変化する土壤層に対する毛管束モデルに使用された[6]。相互作用のない平行カラムに異なる流速、遅延特性、溶質投入期間が与えられた。二者間に正または負の相関をもつ可能性のある異なる流速と遅延特性は、Eswards と Grindrod による相互作用するチャンネルネットワークモデルに使用された[7]。反応性物質の移行を解析するためにスペクトル法を用いた Garabedian によるそれに先立つ研究[8]では、透水係数と分配係数との間の負の相関によって物質分散が促進されることが示された。

速度論的吸着モデルの場合、もし地下水水流速場が空間的に変化するなら、均一な吸着速度でも不均質吸着が起こり得る。その結果生じる地下水滞留時間の変化は、様々な非平衡状態に達する速度論的吸着過程を許容するであろう。この効果は Valocchi によって実証された[9]。彼は、透水係数と吸着速度論の両者における不均質性が、二次元場でのトレーサーの分散挙動に寄与することを示した。彼はまた吸着一流速の負の相関が分散促進を導く可能性を確認した。

他の研究者は多様な系に関する研究において様々な速度論的吸着モデルを調査した。これらのモデルは、吸着による液中トレーサー C の損失を表す項として、移流分散移行方程式に付け加えることができる。それには吸着濃度 S の成長式が伴う：

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) - \nabla \cdot (u C) - \rho \frac{\partial S}{\partial t},$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = R(C, S),$$

関数 R について、S は母岩の単位質量当たりに吸着された濃度（次元 M/M）、C は母岩の単位体積当たりの液中濃度 (M/L³)、D は分散テンソル (L²/T)、u は Darcy 流速 (L²/T)、ρ は岩体のかさ密度 (M/L³)、及び θ は岩体の空隙率である (-)。R(C, S) のモデルとして：

◆ ワンサイト可逆線形

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_f \frac{\theta}{p} C - k_b S = k_b (K_D C - S)$$

◆ ワンサイト不可逆線形

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_f \frac{\theta}{p} C$$

◆ Langmuir (線形脱離を伴う)

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_f C(b - S) - k_b S$$

◆ Freundlich

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_f \frac{\theta}{p} C^a - k_b S$$

◆ 放物線状質量移行

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k(C - S)^2$$

ここで k_f , k_f' , k_f'' はそれぞれ吸着率係数 (T^{-1})、 k_b は脱離率係数 (T^{-1})、 K_D は平衡分配係数、 a は反応次数 (-)、 b は吸着容量パラメータ (M/M)、及び他の記号は上述のとおりである。Haggerty and Gorelick[10]は、ワンサイト及びツーサイト線形や可動／固定（二重空隙率）のような、物理的及び化学的吸着に対して一般に使用される線形質量移行モデルがそれぞれ数学的に等価であり、彼らが提案した多重速度線形質量移行モデルの一部であることを示した。

マルチサイトモデルは土壤及び岩体のような自然系に広く適用され、海水中のト

リチウムやセシウム[11]、シリカゲル中のウラニル[12]、及び土壌中のクロム[13]の吸着に適用された。その概念モデルは同時に作用する多様な吸着機構である。例えばある範囲の鉱物及び有機物があるとすると、そのいくらかにトレーサーは瞬時に可逆的に吸着し、いくらかにはゆるやかにしかし不可逆的に吸着する。さらにいくらかにはトレーサーは可逆的にゆるやかに吸着する。ある平衡及び速度論的モデルが共に使用された場合、移行方程式は平衡吸着を説明するための遅延係数と吸着項の両者を含むであろう。二つ以上の速度論的モデルが平行に使用される場合、吸着される質量はそれぞれの分率 S_1 に対する別個の式でサイト間に明確に分配されるであろう。分率 S_1 は質量保存式によって結合される。

簡単な例として、平衡及び線形速度論吸着のツーサイトモデルを仮定する。これは非常に速やかな吸着サイトの部分と、よりゆるやかな吸着サイトの部分をもった母岩のモデルとなろう。総吸着濃度 S を瞬時に吸着される S_1 とよりゆるやかに吸着される S_2 とに分けよう。比率 f を用いると、

$$S_1 = fS,$$

$$S_2 = (1-f)S$$

これより次式が導かれる：

$$(\theta + f\rho K_D) \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla C) - \nabla \cdot (\mathbf{u} C) - (1-f)\rho \frac{\partial S_2}{\partial t}$$

または等しく

$$\theta R_1 \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla C) - \nabla \cdot (\mathbf{u} C) - \rho \frac{\partial S_2}{\partial t}$$

ここで

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = k_f \frac{\theta}{\rho} C - k_b S_2;$$

$$S_1 = f K_D C$$

$$R_1 = 1 + \frac{f \rho K_D}{\theta}$$

θ は瞬時吸着に関する遅延であり、 K_D は系全体に対する最終的な平衡分配係数、すなわち平衡時の $S=S_1+S_2$ と C の比であり、他のパラメータは上述のとおりである。

イオン交換樹脂への吸着に対しては、最初 Yagii and Kuni[14]によって説明された収縮核概念モデルが、例えば Rao ら[15]によって火山灰へのコバルト吸着のモデル化のために使用され、Juang and Lin[16]によって Bhandari ら[17]が一般化した可逆吸着の形式に適用された。このモデルでは樹脂ビーズによる吸着率は、その内部で交換が発生する樹脂外殻を通過し、またそこでも交換が起こり得る内核表面へと向かう、溶存イオンの拡散によって支配されている。不可逆吸着に対しては次式が得られる[18]：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{4\pi D C}{(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R})}$$

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = \left(\frac{DC}{C_0^A} \right) \left(r_c^2 \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right)^{-1} \right)$$

$$(1-f\rho K_D) \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) - \nabla \cdot (u C) - (1-f)\rho \frac{\partial S}{\partial t}$$

ここで r_c は反応樹脂の殻の内部表面の半径 (L)、 R は樹脂粒子の外部半径 (L)、 D は粒子内の有効拡散係数 (L^2/T)、及び C_0^A は粒子内の交換イオンの当初の濃度 (M/L^3) である。

2.1.3 現行の安全評価における取り扱い

現行の安全評価では吸着による核種移行に関する遅延効果を考慮に入れ、その定量化に相当の努力を捧げてきた（例えば[1][2][19][20]）。しかし、これまで、注目点は吸着機構の理解と分配係数の範囲の限定にあった。空間変動は均質仮定の使用によってのみ説明された[1][20]。その中では、地層処分システムの単純化された決定論的モデルにおいて、吸着特性はそれぞれの区分（岩体マトリックス、亀裂面、異なる岩相ユニット、等）に対して一様に割り当てられる。この立場は部分的に、性能評価に適用できる分配係数のセットを推定することの困難さと、吸着の空間変動性の理解よりも単独値（平均、下限値、等）の検出におかれた優先性を反映している。これはしかし、吸着特性及びその核種移行への影響の空間不均一性を無視することを正当化するものではない。なぜなら、仮に保守的な遅延係数の平均値が採用されたとしても、最速のチャンネルを通過する移行率を過小評価する可能性が残るからである。決定論的モデルで通常適用される区分ごとの均質という単純化を正当化するために、吸着特性の空間パターンや水理特性との相関の影響を明らかにすべく数多くの詳細な計算が実行されるべきである。さらに、吸着容量の現実的な空間変動を考慮に入ることによって、各モデル要素に対する吸着特性の単独値の推定に関する困難さを減少できるであろう。

2.1.4 今後の性能評価プログラムに対する提言

空間変動する吸着及びその核種移行に対する影響を、現行の均質あるいは各区分で均質なモデルの代替として明確に定式化されたモデルをもつことは有益である。なぜなら、概念的な代替物の使用は、将来のサイト選定及び日本での規制枠の開発において様々な不確実さに直面した際、柔軟性を最大にすると思われるからである。加えて、概念的代替物の使用は、概念モデルの不確実さの範囲を限定することに貢献する。吸着過程の速度論的表現に関して、性能評価の中心を成す時間尺度において、何らかの種類の非平衡が有意なまま残存することはかなり非現実的である。しかし、速度論は実験上（短期かつしばしば動水勾配の増加によって加速される）重要な役割を果たすかも知れない。我々は速度論的な吸着のモデルへの組み込みを提案する。

前述の 2.1.2 項では、線形及び非線形の速度論的吸着モデルの範囲を概観した。「吸着」の語のもとに考えられている物理的及び化学的过程の範囲を反映して、異なる系

には異なるモデルが有効であることがわかった。加えて、いくつかの系については、複数のモデルが入手データに対して満足に適合する。そのため、MACRO II 試験及び性能評価プログラムで検討中の地質学的設定においてさらに考慮すべきことは、吸着機構間、すなわちモデル間の重要な相違の可能性である。

速度論的及び平衡吸着モデルの選択は、予備試験の結果の解析の間、及び主たる MACRO II 吸着試験のための予備計算において、評価されることを提案する。これらは平衡及び線形または非線形可逆吸着を組み込んだマルチサイトモデル、及び樹脂への吸着に対して可逆吸着と共に広く適用されているような収縮核モデルを含むべきである。実際に使用される実験系に依存して、不可逆吸着も考慮される必要があるかも知れない。バッチ及びカラム予備試験の当初の解析から、最初考慮された代替モデルのうちのいくつかを捨てることも可能かも知れない。

2.2 MACRO II プログラム

2.2.1 現行の実験研究及びサイト観察

吸着機構及びその多様な物理・化学条件に対する依存性を定量的に理解するために、数多くの研究が実施された。大部分の実験は、移行の影響が無視できる十分にかき混ぜられた静的系内で行われた。その他の形式の吸着試験には、移流移行（カラム試験）あるいは拡散移行（in-diffusion 試験または through-diffusion 試験）と吸着との合成のような、現象の動的な面が含まれる。明らかに後者がより MACRO II の検討範囲に関連する。ただし、これらの動的吸着試験のほとんど全てが一様に詰められた媒体を使用して行われたことが限定条件である。これらの実験では、モデルのスケールにおけるいかなる化学的または水理的不均質性も最小化されたため、修正版の存在が仮定されたであろう。これらの実験のために構築された系は空間的に均質であったが、吸着性物質の破過曲線は広がりの増加とプルームの尾を示した。これらの実験における拡散挙動の拡大は速度論的吸着によると考えられた[21]。

多くのサイト観察で見られた現実は、理想化された均質の研究所内試験よりはるかに複雑なものであった。東濃サイトの堆積盆地から採取した岩石サンプルへのウランの K_d 値は、サンプルの位置に依存しておよそ 2 枝変動した[22]。観察で顕著であったことは、ウランが見出されない領域より岩体が小さな吸着容量をもつ領域に天然ウランが沈殿していることである。これは過去のウラン移行の累積図の理解の必要性を示唆している。しかし、それを行うには多くの複雑な特性を解析に組み入れる必要がある。それらは：

- ◆ 透水係数の（非等方的な）不均一性、
- ◆ 成層構造、すなわち岩体の透水係数場と合致した、母岩の吸着容量の不均一な分布、
- ◆ 速度論的吸着及びその不可逆性、
- ◆ サイトの水理地球化学的条件の進展。

繰り返すが、サイトで測定可能なものは、上記の特性を定量的に理解するために我々が知りたいことと比較して非常に限定されている。

2.2.2 合成実験の役割

サイト観察で見られる現実の複雑さは、関連データの限定された取得量と相まって、確証の目的でサイト観察と数値計算とを比較する際の不確実さの主たる要因である。一方、先の研究所での実験は理想的な均質系に限定されている。したがって、前項で列挙した複雑な要素を含んだ一連の合成実験を組織的な方法で設計することは、魅力的なことに思えてくる。

2.2.3 MACRO II 試験の主要な概念と特色

次に示す合成実験の利点は、装置及び実験手順の適切な設計によって最大限に生かされるべきである：

- ◆ 可視化によって補われる濃度状況の高密（空間）で高頻度（時間）な測定、
- ◆ 透水係数場の十分に定義された不均一性、
- ◆ 詳細に管理された境界条件の時間依存性（または独立性）。

現在の MACRO-2D 試験床から開始する場合、次の付加特性を同時に導入すると利点が多い。

- ◆ 透水係数場とできるだけ相関をもった、媒体の不均一な吸着容量
- ◆ （平衡）吸着容量及び／または速度定数における不均一性をもったあるいはもたない、移行時間のスケールと比較して緩慢な吸着過程
- ◆ 吸着挙動に影響する流入流体特性の変化

2.3 MACRO II プログラムにおける試験アプローチ

予備評価では、MACRO II プログラムに対する実験の装置及び手順の設計において、我々は元の MACRO プログラムで使用された試験装置及び手順の成果を利用することができ、またそれを MACRO II プログラムの一般的な基礎として使用することができる点が指摘されている。この理由は、元の MACRO プログラムにおいて関心の的であったプロセスが、主に不均質な多孔質媒体中の流れ及び移行であったが、依然三つの MACRO II 試験それぞれの基礎であるためである。したがって、試験設計の焦点は、元の MACRO プログラムによって与えられる基礎的土壤の上の構築に絞られている。

三つの実験それぞれに対して改良が要求され、それには異なる化学組成の流体の使用、流入及び流出点での水頭条件の管理、及び試験床構築における吸着物質の使用が含まれるが、これら全ての改良は単独の基本的な枠組みの中に組み入れることができる。この装置は図 2.3-1 に示すように、中央の幅約 2.5 m、高さ 1.5 m、深さ 10cm の試験床から成っている。試験床は、定められた物理的（透水係数及び空隙率）及び化学的（吸着）特性をもつよう個々に粒状物質から構成される、ブロックによって充填される。試験床を通過する異なる化学組成の水の流れは、貯水槽によって制御される。元の MACRO 装置に対する一般使用のための改良の一つは、貯水槽の一つを小区画に分け、流入水の化学組成に対して局部的な制御を課す方法を与える小作業用としたことである。元の MACRO 試験で使用された鉛直形態に加え、試験床を水平にも置けるように装置を設計することもまた有用であるかも知れない。もし単独で適合可能な実験装置が構築できなければ、二つの異なる MACRO II 試験床が必要となるかも知れない。

MACRO 装置の際立った特徴の一つはその大きなサイズである。これは、試験床が天然の不均質環境の良い模擬であること、及び予め決められた解像度を詳細に現出できること、という二つの要求から必要にせまられた。これらの要求は、試験床が既知で均質な特性をもつ独立のブロック群から構成されるべきであることを意味する。実験上の制約からわずかに 6 タイプのブロックのみが構築できるが、不均質環境の合理的な模擬はこれらのブロックを比較的多数 (800) 使用することによってのみ得られることもまた知られている [4]。隣接ブロック間のビーズの混合を避けるために、各ブロックは比較的大きい (断面において 5cm x 5cm) ため、これが装置全体の最小サイズを決めた。

MACRO II 試験の手順を考慮する上で、元の MACRO プログラムで生み出された理

解を利用するすることが重要である。元の MACRO 試験で鍵となった手段は、最終的な二次元の実験を補足する単純な一次元の実験の使用であった。これにより実験手順における理解と専門技術の漸次的な開発の進展が可能である。それぞれ物理的及び化学的特性が均質に設計されている、数多くの小ブロック (5cm x 5cm x 10cm) から構成される試験床の設計は、そのようなアプローチを可能にする。なぜなら、ブロックの物理的（透水係数及び空隙率）及び化学的（吸着）特性を確定するための一次元（カラム）試験の結果は、不均質な二次元試験床での実験の解釈においてブロックごとに適用できるからである。

MACRO II 試験の遂行で使用する情報の提供に加えるという点で予備試験に関する最後の点は、それらがまた検討中の化学的及び物理的現象の特定面に関する詳細な情報を提供することである。これは MACRO II ソフトウェアツールで使用される適切なモデルの開発において非常に有用である。

以下に三つの実験のうち最初に行われる「吸着性物質の移動に対する不均質透水場及び鉱物学の影響」について記述する。この実験を最初に行うのは他の二つの実験がより複雑であり、より単純なものから順次行うことで漸進的な専門技術の取得を狙ったためである。

2.3.1 概観

2.1 節及び 2.2 節の議論は、吸着性移行に関する MACRO II 試験に対する六つの鍵となる要求に注目している。最初の 3 項目は三つの MACRO II 試験全てについて共通である：

- ◆ 可視化によって補われる濃度状況の高密（空間）で高頻度（時間）な測定、
- ◆ 透水係数場の十分に定義された不均一性、
- ◆ 詳細に管理された境界条件の時間依存性（または独立性）。

他の三つの要求は吸着性移行に関する MACRO II 試験に特有であり、以下の順に共に導入する必要がある。

- ◆ 透水係数場とできるだけ相関をもった、媒体の不均質な吸着容量、
- ◆ （平衡）吸着容量及び／または速度定数における不均一性をもったあるいはもたない、移行時間のスケールと比較して緩慢な吸着過程、
- ◆ 吸着挙動に影響する流入流体特性の変化。

最初の要求は暗に吸着トレーサー及び試験床内で吸着が発生できる媒体の導入を

示唆している。

吸着特性が不均質でかつ詳細に定められるために、MACRO II 試験床の各ブロックは吸着性及び非吸着性ビーズの混合から構築されるべきである：吸着性と非吸着性のビーズの比は各ブロックの総括的な吸着特性を決定するであろう。不均質な吸着が透水係数とは別に導入できるために、各ブロック内の吸着性及び非吸着性ビーズのサイズは同じであるべきである。

組み入れた不均質な吸着の影響を MACRO II 試験において合理的な時間スケールで明らかにするために、そしてビーズ直径が 0.1-1.0mm の範囲（元の MACRO 試験のように[23]）にあるべきという実用上の制約があるとすれば、MACRO II 試験床内の各ブロックにおける全体的な遅延係数は 100 未満であるべきということは明白である。加えて、吸着性及び非吸着性ビーズは沈降に伴う問題を避けるために同様な比重である必要がある。これらの追加要求が与えられたとして、現在の好ましい選択は、吸着性物質として陽イオン交換樹脂を、非吸着性物質としてアクリルを使用することである。これは更なる調査を要する課題かも知れない。

最後の二つの要求は幾分関連しており、その充足は吸着性物質の選択次第である。現在支持されている陽イオン交換樹脂については、吸着の時間スケールに関する要求（すなわち吸着速度論）及びその流入流体組成の変化による調整は、流入流体を弱酸性 (CH_3COOH 溶液) にし、 NaOH トレーサー溶液を使用することで満足される。樹脂への吸着は Na^+ と H^+ イオンの交換によって進み、そのため流入する CH_3COOH 溶液の pH 变化によって修正されるであろう。

このアプローチの使用は吸着反応自体が pH を変化させるという点で一つの潜在的な困難さを励起する。そのため、吸着がトレーサーの流れ及び流入流体と結びつくという可能性が存在する。そのような結合は自然系では起こりにくいため、 NaOH トレーサーの適切な低濃度選定では注意が必要である。

実験設計に関する最後の点は、この MACRO II 試験と元の MACRO 試験との間の唯一の相違がトレーサーが吸着性であるということである。したがって、トレーサーの流入貯水サブタンクへの投入を伴う平行流れ形態が最善の選択である（図 2.3-2）。

吸着移行に関する MACRO II 試験では多くのものが観察できる。吸着性物質として現在支持されているように陽イオン交換樹脂を使用する場合の潜在的な困難さの一つは、吸着がどのように可視化された方法（他の二つの MACRO II 試験のような）で実証できるかが不明瞭なことと、電気抵抗センサーが CH_3COOH 溶液中の NaOH

濃度を決定できるかどうかということである。したがって、試験床からの直接サンプリングがトレーサー濃度を決定する唯一の方法のように思われる。トレーサー濃度の測定法は吸着性物質の選択に依存するかも知れず、さらに考察が必要である。

最後に、試験床中の各点における圧力及び実験装置を通過する総フラックスの測定は、試験床中の流体の流れに関する局部的及び全体的な情報を提供する。

2.3.2 予備試験

主要な二つの形式の予備試験が必要である：バッチ及びカラム試験。

バッチ試験の焦点は、等温吸着線や吸着／脱離率をトレーサー濃度及びpHの関数として定めることによって、体積流量や表面積係数に依存しない吸着過程を理解することにある。

カラム試験の第一の目的は、MACRO II 試験床内に使用されるブロックにおける、体積流量及び吸着表面積の吸着過程への影響を決定することである。実験は MACRO II 試験床で使用されるものと同じビーズサイズを使用し、同じ吸着ビーズ：非吸着ビーズ比に構成されたカラム上で実施されるべきである。これらの予備試験は、逆に、MACRO II 試験床で使用される全てのブロックの吸着特性を完全に説明する、予備計算によって支持されなければならない。

カラム試験の付加的な目的は、吸着物質としての陽イオン交換樹脂の選択に特に関連するが、どのトレーサー濃度が適切であるかということと、現場でのサンプリングをいかに行うかということを調査することである。

2.3.3 MACRO II 試験

MACRO II 試験床において吸着性トレーサーの移行を制御する基本的な変数は：

- ◆ 透水係数及び／または吸着特性の不均質性
- ◆ 斧水槽の水頭
- ◆ 流入流体及びトレーサーの濃度

採択されたアプローチは実験の複雑さを漸次的方法で増大することである。最も単純な実験は、その中で透水係数及び吸着特性が均質であり、吸着速度が流体の流速に比較して速いものである。この速度比（すなわち吸着及び流速に対する時間スケール）は最後の二つの変数によって制御される。吸着性移行に関する実験が他

の二つの MACRO II 試験の前に行われるよう提案したように、この実験はまた新しい装置に対して良い試験例を提供する。

この予備的な実験の後に一連の複雑さが増大していく実験が提案される。これらを以下にまとめる。「速い」及び「遅い」という語は吸着と流れの相対的な比を指している。

透水係数	吸着	吸着速度
均質	均質	遅い
均質	不均質	速い
均質	不均質	遅い
不均質	均質	遅い
不均質	不均質	速い
不均質	不均質	遅い

透水係数及び吸着の双方が不均質な実験においては、吸着が時間に依存しないあるいは透水係数と相関をもつ、追加ケースが要求される。

上記の全ての実験は同じ手順を使用して実施できる。最初に、望みの透水係数と吸着係数分布をもった試験床が、いくつかの異なるサイズのガラスビーズと吸着剤ビーズの混合を使用して作られたブロックから組み立てられる（図 2.3-2）。現在、吸着剤ビーズをつくる最適材料としてイオン交換樹脂が考えられている。

このようにして試験床が準備され後、試験床の中に希薄な CH₃COOH の定常流が貯水槽から受水槽へと形成されるであろう。トレーサーの移行及び吸着は、試験床の中のトレーサー投入ノズルを通じて希薄なアルカリ溶液（NaOH のような）を投入することによって観察されるであろう。吸着反応はイオン交換反応によって表されると思われるので、トレーサー濃度は減少するであろう。トレーサー（希薄な NaOH）はまた、投入ノズルの代わりに一つ以上の貯水サブタンクから投入できる。

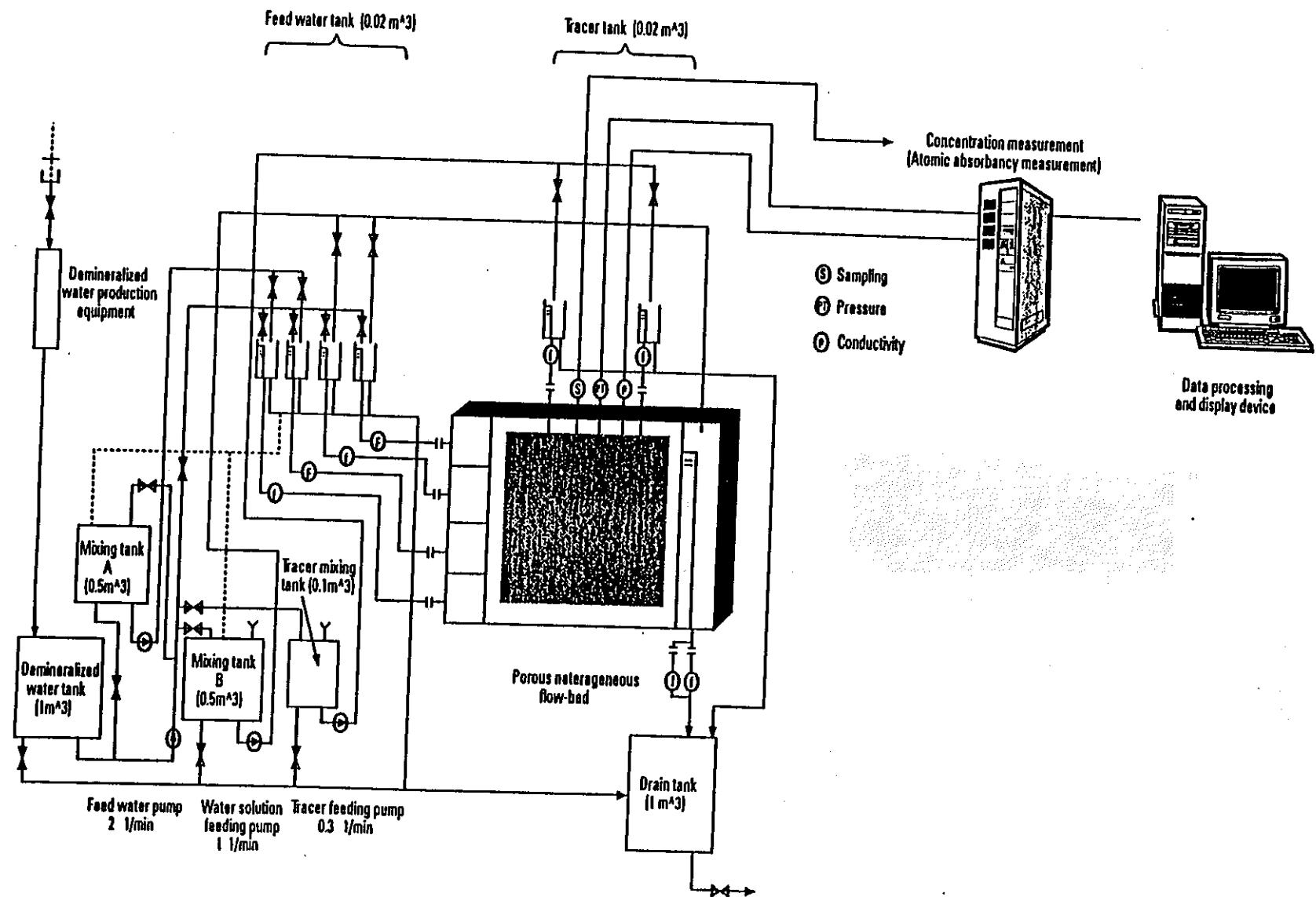


図 2.1 実験設備のフロー

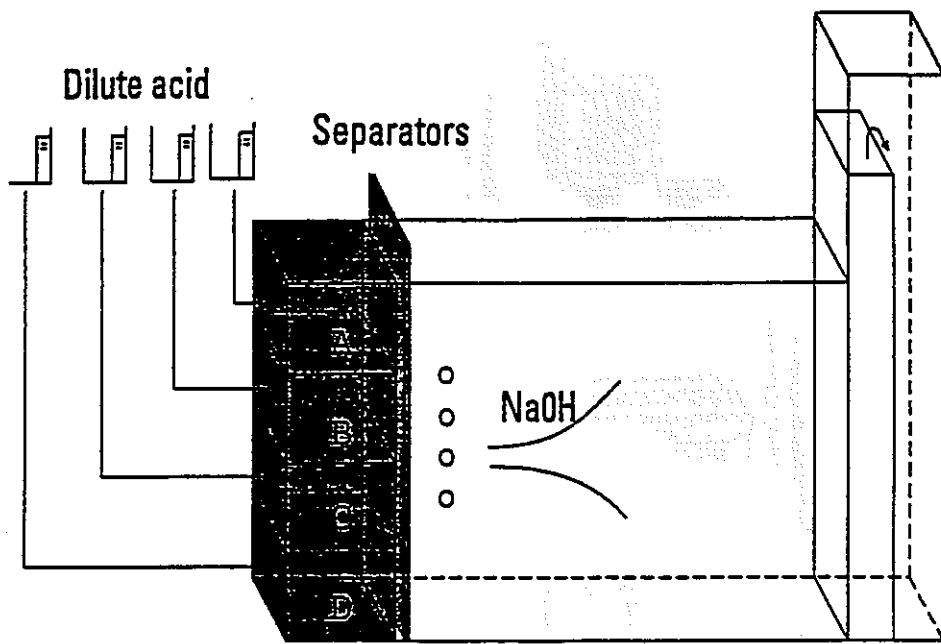


図 2.2 吸着性物質の移動に対する不均質透水場及び
鉱物学の影響に関する MACRO II 試験装置の概要

2.4 今後の性能評価に対する MACRO II の貢献

本節では、2.1 節で行った今後の日本の性能評価プログラムに関する提言をレビューし、MACRO II プロジェクトが推奨される目標への到達をいかに助成できるかを調査する。この見地から MACRO II からの結果を見るることは重要である。なぜなら、MACRO II プロジェクトは性能評価と三つの点で幾分異なっていることを認めなければならないからである。

第一に、プロジェクトの間に開発され試験されるモデルは、性能評価計算で典型的に使用される形式ではない。第二に、MACRO II 試験装置は合成材料から構成されており、「現実の」ニアフィールドに対して結果がどれくらい適用可能であるかについて幾分疑問につながるかも知れない。最後に、MACRO II プロジェクトの原理の一つが、サイト試験に比較した場合の研究室での合成実験におけるデータのより大きな利便性及び制御性という有利さをとったという事実が、MACRO II プロジェクトにおけるデータ供給が性能評価プログラムにおけるその典型ではないということを意味している。

以下では、現実的で実証された挙動予測を提供することによって、代表的な性能評価アプローチを支持するために、いかにこれらの相違の正の有利さを生かすことができるかを示す。多くの議論の出発点は、元の MACRO プロジェクトで成功裏に適用された二段階実証アプローチである。

吸着性トレーサーの流れ及び移行に関する性能評価課題についての 2.1 節での議論の主要な提言は、現行の均質または各区分で均質なモデルの代替として、空間的に変動する吸着及びその核種移行に対する影響を明瞭に定式化するモデルを開発する必要があるということであった。明らかに吸着性移行についての MACRO II 業務は、理想的な多孔質媒体で得られる結果が現実のニアフィールドに適用可能であることを信頼できれば、この提言を完全に満たす方向へ重要な貢献をするであろう。完全に組み込まれた反応性物質の移行に関する MACRO II 試験に対するコメントもまた有効である。それは移流、透水係数の変動性に起因する拡散、及び吸着や反応性移行が有意な影響をもつ長さスケールの類似性に焦点を定めているからである。

MACRO II 業務の性能評価に対する関連を考慮する場合の課題の主要点は、MACRO II モデルに吸着速度論を組み入れる必要があることで、それは特に中心的性能評価の時間スケールにわたって何らかの非平衡が残存することは非常に起こりにく

いためである。組み入れには二つの理由がある。第一は、速度論的影響が実験の時間スケールでは明らかにならない可能性を前もって除外できないことである。第二は恐らくより有無を言わせぬ理由であるが、数多くのサイト試験（吸着速度論が重要な役割を演じると思われる）が解析用に入手できるようになるかも知れないことである。そのようなデータは MACRO II 試験データの自然な補足となるであろうし、MACRO II モデルの現実のニアフィールドへの適合性を示す証拠をさらに提供するであろう。元の MACRO 試験の精神では、サイト試験が二段階の実証過程のうちの第二段階を提供する：明らかに、速度論を含んだモデルの実証は平衡挙動の予測において絶大な信頼を与える。したがって目的は、多孔質媒体よりむしろ亀裂性媒体中の単純な吸着モデルを含んだ、できる限り広範囲の吸着挙動を網羅するために、MACRO II 試験床ブロック内で吸着特性の柔軟性及び制御性を利用することであるべきである。繰り返せば、MACRO II 試験床は亀裂性媒体の代用品として機能できるであろう。

もう一度繰り返すと、性能評価計算を支持するには総合的な計算が使用されるべきである。これは、モデルのパラメータ値に対する納得の行く範囲または保守的な境界を定めるために使用されている、詳細で現実的な計算の使用に重点を置く、MACRO II の完全に組み込まれた反応性移行問題と同じ方法によって達成できるであろう。

3. 数値解析の仕様の検討

本章では、実機での吸着試験の対象として、解析において使用される数学モデルについて検討を行うものとする。それらのモデルはバッチ及びカラム試験においても念頭に置くべきものと思われる。吸着現象そのものと、吸着と透水係数の相関に関するものとの二つのモデルが非常に重要となる。また、いくつかの代替モデルの使用についても検討するものとする。

3.1 吸着モデルの候補

吸着性物質の移動の検討における最初の段階は、バッチ及びカラム試験の結果を試すことができる、速度論的吸着モデル候補の範囲を選定することである。ここに、予備的ではあるが代表的なモデル候補のリストが提示される。明らかに、実験結果が広く利用できるようになり、吸着過程に対する洞察がより深まるにつれ、候補モデルを見直し、可能ならば新しいモデルを付け加えることは有益であろう。

速度論的吸着モデルの範囲を考える。全体的なモデルのアプローチは、単独種の液中汚染濃度 C に対して、吸着による損失を表す項を含んだ移流分散移行方程式を考えることである。速度論的モデルはその時この損失項の形式を定めるのに使用される。時間に依存しない空隙率、放射性崩壊なし、さらにソースタームの無視を仮定すれば、次式を得る。

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C - u C) - (1 - \theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = R(C, S) \quad (3.2)$$

ここで

S は固体物質の単位体積当たりの吸着濃度(次元 M/L^3 をもつ)

C は空隙の単位容積当たりの液中濃度(M/L^3)

\underline{D} は有効分散テンソル(L^2/T)

u は Darcy 流速(L^2/T)

θ は移行媒体の空隙率(-)

バッチ試験のモデル化では、Darcy 流速はゼロで濃度 C 及び S は一定であり、一方、カラム試験では、Darcy 流速は非ゼロで濃度 C 及び S はカラムに沿った距離の関数である。バッチ及びカラム試験の解釈の結果がフルスケールの MACRO II 試験の数値ミュレーションに使用される場合、「局部的」アプローチが採用されることが予想される：異なる吸着特性を伴う不均質な試験床をもつ影響は、各試験床ブロックで同じモデルを使用して模擬計算されるが、異なる組成の格子ブロックに対しては異なるモデルパラメータが用いられる。理想的には、フルスケール試験床中の一つ一つのブロックに対して、相当するモデルパラメータを決定するために、同じ組成のサンプルに関して一連のバッチ及びカラム試験が実行されるであろう。

異なる関数 R は、多様な吸着モデルを識別するが、その詳細を議論する前に R の一般的な特性を考察することが重要である。吸着率 R は前進及び後退（結合及び分離）反応間の差である：

$$R(C, S) = f(C, S) - b(C, S). \quad (3.3)$$

次の条件が期待される

$$\begin{aligned} f(C, S) &\rightarrow 0 \text{ as } C \rightarrow 0 \\ b(C, S) &\rightarrow 0 \text{ as } S \rightarrow 0 \end{aligned}$$

一般に、脱離は吸着濃度に比例する線形過程としてモデル化される。しかし、上記の b に関する条件が保たれれば、吸着に対するモデルは全て同時に脱離モデルとして使用されるかも知れない。文献にはいくらかそうでないものも存在する（主にそれらが狭い濃度範囲の解析にのみ使用される意図があるから）が、以下に議論する全てのモデルはこの基準を満足する。幾分興味をひく他の特性の一つは、脱離パラメータが脱離開始前に起こる吸着の程度に依存するかも知れないということである。この効果（ヒステリシスと呼ぶ）は、バッチ及びカラム試験の間にこの現象の証拠が現れれば、今後考慮する必要があるかも知れないが、ここでは無視する。

方法論において使用すべき吸着モデルの候補を以下に提示する。柔軟性を与えるため、恐らく MACRO II 吸着試験で使用されるイオン交換樹脂にかなり限定的に適用できる二つの形式のモデルに加えて、一般的なワンサイト及びマルチサイトモデルの範囲が示される（3.1.1 項、3.1.2 項）。第一の形式は収縮核モデル（3.1.3 項）であり、一方第二のものは単純な速度項を含むがより複雑な pH 依存を含んでいる（3.1.4 項）。

ワンサイト、マルチサイト、及び収縮核モデルを組み込んだ一般化モデルもまた議論される（3.1.5 項）。このモデルが提示する有利さは、二つのモデル間に介在するかも知れない挙動の何らかの調査を可能にすることである：解析はこのように、3.1.1 項－3.1.3 項のモデルによって表される「不連続な」ものより、「連続的な」挙動スペクトルに対して有効である。一般化モデルの採用は、実験内のプロセスの物理/化学に焦点を保つことによって何らかの挑戦をする单なる姿勢を示すが、個々のモデルがいずれも実験データと特に一致しない場合、かなりの助力となるであろう。

3.1.1 ワンサイトモデル

ワンサイトモデルは文献中で広範に議論されてきた。モデルは吸着に対する異なる機構の理論的考察により引き出されるか、あるいは実験からの経験則の誘導により引き出されてきた。選択は利用可能なモデルの幅広い範囲を代表するように意図される：上に記したように、実験データが利用可能になるにつれて吸着モデルの候補を見直すことは有益であろう。モデルは、平衡濃度 C_{eq} 及び S_{eq} （適用可能な場合）に関して相当する等温線とともに、関数 $\partial S / \partial t = R(C, S)$ によって記述される。

◆ ワンサイト可逆線形

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_f C - k_b S = k_b (\rho K_D C - S) \quad (3.4)$$

$$S_{eq} = \rho K_D C_{eq} \quad (3.5)$$

◆ ワンサイト不可逆線形

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_f C \quad (3.6)$$

◆ Langmuir（線形脱離を伴う）

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k'_f C(Q - S) - k'_b S \quad (3.7)$$

$$S_{eq} = \frac{a C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (3.8)$$

◆ Freundlich（線形脱離を伴う）

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k''_f C^{n_1} - k''_b S \quad (3.9)$$

$$S_{eq} = \frac{k''_f}{k''_b} C_{eq}^{n_1} \quad (3.10)$$

ここで

k_f, k'_f, k''_f は吸着率係数($T^{-1}, T^{-1}L^3M^{-1}, T^{-1}(L^3M^{-1})^{n-1}$)
 k_b, k'_b, k''_b は脱離率係数(T^{-1})

ρ は岩体の粒子密度(ML^{-3})

$K_D = \frac{k_f}{k_b \rho}$ は平衡分配係数(L^3M^{-1})

S_{eq}, C_{eq} は平衡吸着及び溶解濃度($M/M, M/L^3$)

Q は吸着容量パラメータ(M/L^3)

$b = \frac{k'_f}{k'_b}, a = bQ$ は Langmuir 等温線パラメータ($L^3M^{-1}, -$)

n_1 は反応次数($n_1 > 1$)

K は吸着エネルギー定数

R は気体定数

その他の記号は上記のとおり。

3.1.2 マルチサイトモデル

マルチサイドモデルは土壤や岩体のような自然系に広範に適用されており（例及び参考[24]）、多くの吸着機構が同時に作用しているという概念に基づいている。例えば、吸着の対象となる鉱物及び有機質にも幅があり、あるものにはトレーサーは瞬時にそして可逆的に吸着し、あるものにはトレーサーは緩やかだが不可逆的に吸着、またあるものには可逆的だが緩やかに吸着する。平衡及び速度論的モデルが同時に使用される場合、移行方程式は平衡吸着を説明するための遅延係数及び吸着項を含むであろう。二つ以上の速度論が平行して使用される場合、吸着される質量は明瞭にサイト間に分配され、各分率 S_i に対して個別の方程式が与えられ、各式は質量保存式によって結合されるであろう。

次の代表的モデルは、4.2 節で概説される方法論内で使用される吸着モデル候補のリストに含まれる。モデルは平衡及び線形速度論的吸着を伴うツーサイトモデルである。これは非常に速やかな吸着サイトの部分と、より緩やかな吸着サイトの部分をもつ、母岩基質をモデル化している。総吸着濃度 S は瞬時に吸着される S_1 とより緩やかに吸着される S_2 とに、比率 f で分配される。したがって

$$S_1 = fS \quad (3.11)$$

$$S_2 = (1 - f)S \quad (3.12)$$

これから次の方程式が導かれる：

$$(\theta + f\rho K_D) \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C) - (uC) - (1-f)(1-\theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.13)$$

または等価的に

$$\theta R_1 \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C) - (uC) - (1-\theta) \frac{\partial S_2}{\partial t} \quad (3.14)$$

条件は

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = k_f C - k_b S_2 \quad (3.15)$$

$$S_1 = f K_D C \quad (3.16)$$

ここで：

$R_1 = 1 + \frac{f\rho K_D}{\theta}$ は瞬時吸着に関連する遅延、

K_D は全体系に対する最終的な平衡分配係数、すなわち平衡時における $S = S_1 + S_2$ の C に対する比

その他のパラメータは上記のとおりである。

上に述べたように、実験データが利用可能になるにつれて吸着モデル候補を見直すことは有益であろう。J個の吸着の種類 ($S_j, j=1, \dots, J$) をもついかなるマルチサイトモデルも、より多くのサイトの追加あるいは吸着の種類 S_j に対する吸着モデルの変更によって、修正できることは明らかである。4.2節で概説される「フィッティング」方法論の間に吸着過程の物理的/化学的理解を保つことが望ましいとされるならば、あまりに大きな自由度（すなわちモデルパラメータ）のためにフィッティングが単なる数学演習になるような、マルチサイトモデルの構築は推奨できない。したがって、ツーサイトモデルより複雑なモデルは考察すべきでないことを提言する。

3.1.3 収縮核モデル

上で議論したやや一般的なモデルに加えて、より直接的にイオン交換樹脂に適用できる吸着モデルを候補リストに含めることも有用であり、そのモデルは MACRO II 吸着試験に使用されると予想される。収縮核概念モデルに関する変数はイオン交

換樹脂に関して広く使用されてきた[15]。

イオン交換樹脂ビーズが物質Bを吸着するとしよう。その名は樹脂からのイオンAと物質Bとの交換によることを指している。全てのイオンAが交換されたら、樹脂の容量は枯渇する。このプロセスが生じるための物質Bの条件は：

1. 樹脂ビーズへと移行する
2. 表面層を通り樹脂ビーズの中へ拡散する
3. 未交換のイオンAと遭遇するまでビーズ内部へ拡散する
4. 化学反応中に場所を交換する
5. 交換されたイオンAはビーズから外部の流体中へ逆に拡散する

収縮核モデルでは樹脂ビーズは球形であると仮定される。吸着が進むにつれて、内部の未反応殻を残したまま外部の反応殻が発達することもまた仮定される。物質Bがより吸着されるにつれて、この核は全てのイオンが交換されるまで収縮する。律速段階は上記の全ての段階に仮定することができる。第二段階は通常、薄膜拡散と呼ばれ、第三段階は粒子拡散と呼ばれる。薄膜拡散は、提案されている MACRO II 試験の低攪拌中の小ビーズに類似した、希薄溶液中の小イオンを伴う系における律速が期待される。一方、粒子拡散は高濃度での大きなイオンに対して支配的であると見られている[25][15]。

薄膜拡散律速の吸着モデルでは、ビーズの表面薄膜を通過する拡散速度によって吸着速度が完全に支配されると仮定される。樹脂を通過するイオンの移行に対する抵抗がないと仮定される。薄膜を通ってビーズの中へ拡散するイオン流れに対して Fick の法則が仮定される。ビーズ内部の吸着イオン量の増加率を考慮することで、不可逆吸着に対して次式が引き出せる：

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C - uC) - (1 - \theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_f C H(r_c) \quad (3.18)$$

ここで

$H(y)$ は Heaviside 関数 ($y < 0$ に対して $H(y) = 0$ 、それ以外 $H(y) = 1$)

$k_f = \frac{3\bar{D}}{r^2}$ は拡散律速定数(T^{-1})

\bar{D} は薄膜を通過する拡散定数($L^2 T^{-1}$)

δ は薄膜の厚さ(L)

r は樹脂粒子の外形(L)

式(3.18)によってモデル化された吸着はビーズ容量が飽和する、すなわち収縮核半径 r_c がゼロになるまで続く。核の収縮速度は次式で与えられる。

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = -k_f H(r_c) \left(\frac{Cr^3}{\delta 3Q_A^0 r_c^2} \right) \quad (3.19)$$

ここで

$r_c(t)$ は反応樹脂の殻の内部表面の半径(L)

Q_A^0 は樹脂中の交換イオンの初期濃度(M/L³)

粒子拡散律速の吸着モデルでは、樹脂ビーズによる吸着速度は樹脂の外部殻を通過する溶存イオンの拡散によって支配されることが仮定される。Fick の法則が拡散過程に対して保たれることが仮定される。表面薄膜を通過する移行に対して抵抗がないことが仮定される。不可逆吸着に対しては、再び、ビーズ内の吸着イオン量の増加速度を考慮することで次式を得る。

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C) - (\mathbf{u} C) - (1 - \theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \hat{k}_f H(r_c) C (r_c^{-1} - R^{-1})^{-1} \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = \hat{k}_f H(r_c) \left(\frac{Cr^3}{\delta 3Q_A^0 r_c^2} \right) (r_c^{-1} - R^{-1})^{-1} \quad (3.22)$$

ここで

$\hat{k}_f = \frac{3\hat{D}}{r\delta}$ は拡散律速定数(T⁻¹)

\hat{D} は粒子内の有効拡散係数(L²/T)

樹脂ビーズ内の可逆吸着過程に対しては、未反応核と元の収縮核モデルでの完全に交換された殻との間の明確な境界面を、吸着物質の濃度が減少する遷移帯に置き換える。Bhandari ら[17]の修正収縮核モデルでは、この濃度図式をビーズ外縁での吸着物質濃度に等しい高さ S_e の矩形図式に置き換え、距離 r_c において明確な境界面をもたせる。距離 r_c は単純化された図式における総吸着量が正確になるように計算される。殻は元の収縮核モデルによって予測されたものより厚くなり、より低濃度の吸着イオンをもつ。その時、元の収縮核モデルと同じ方程式を利用できるが、その場合交換イオンの初期濃度 Q_0^A (総容量) を時間依存に改良された容量 $Q_0^A S_e$ に置

き換える。

3.1.4 弱酸性イオン交換モデル

MACRO II プロジェクトに関する以前の議論では、NaOH トレーサーと溶液として CH₃COOH (酢酸) を用いる弱酸性イオン交換樹脂の吸着挙動を考えた[25]。吸着挙動は吸着式(3.1)、(3.2)の単純な拡張によってモデル化され、六つの保存及び平衡式を伴う。ナトリウムイオンの溶存及び吸着濃度を表す C_{Na} 及び S_{Na}、さらに水素イオンの溶存及び吸着濃度を表す C_H 及び S_H を導入すると、式(3.1)及び(3.2)を書き直すことができる：

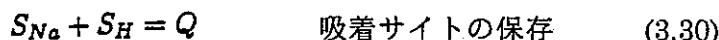
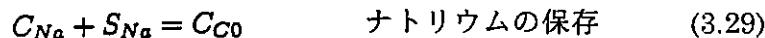
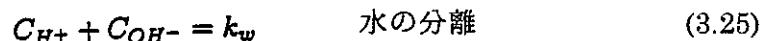
$$\theta \frac{\partial C_{Na}}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C_{Na} - u C_{Na}) - (1 - \theta) \frac{\partial S_{Na}}{\partial t} \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial S_{Na}}{\partial t} = [k_f [C_{Na}]^{f_1} [S_H]^{f_2} - k_b [S_{Na}]^{b_1} [C_H]^{b_2}] \quad (3.24)$$

ここで

k_f 及び k_b は前進及び後退速度定数
 f_1 及び f_2 は前進反応の次数
 b_1 及び b_2 は後退反応の次数

バッチ試験系を定義する残りの式は：



反応次数パラメータ f_1, f_2, b_1 及び b_2 はそれぞれが 1 の値をもちそうであるが、モデルをより一般化するために含める。(3.24)式内の前進反応項は、S_H が吸着に有効な残存サイトを表し、Q が吸着容量なら ($Q - S_{Na}$) と書けることから、式(3.7)の Langmuir 速度論に類似している。

後退反応項は平衡及び保存式を利用して C_{Na} 及び S_{Na} のみによって書くことができ、したがって前のワンサイトモデルと同じ形式 $\partial S_{Na} / \partial t = R(C_{Na}, S_{Na})$ である。

しかし、これは非常に複雑な R の代数表現を招き、評価の際数値計算上の困難さをもたらし得る[25]。そのため、上記の条件式(3.25)～(3.30)を伴った単純形式を用いた方がよりよく表現される。式(3.28)及び(3.29)は全体としてバッチ試験のみに適用できることに注意：それらは必ずしも局部的に適合せず、そのため式(3.23)及び(3.24)がカラム及びフルスケールの MACRO II 吸着試験で代わりに使用される必要がある。

NaOH トレーサーと溶液として CH₃COOH (酢酸) を用いる弱酸性イオン交換樹脂の吸着を模擬するための、上記のモデルの使用に関連する数多くの顕著な課題がなお存在する[26]。系の pH が Na の液中濃度に伴い、潜在的に非常に敏感な様式で変化すること、及び脱離の速度論が pH の関数であること、という観察から主な困難が生じる[26]。加えて、Na イオンが樹脂ビーズ中に収縮核モデルに類似した様式で拡散する可能性がある。したがって、(3.24)式の単純な形式の吸着反応でさえ適切でないかも知れない。これらの理由、及び他の点から、弱酸性イオン交換樹脂系の使用は依然レビュー中である：[25]の中で推奨されている強酸性イオン交換樹脂の使用が、より適切であるかも知れない。

3.1.5 一般化モデル

上述の各モデルの数学的形式は式(3.1)及び(3.2)に基づいており、R(C,S)項の異なる表現を伴う。異なる形式の R の調査では、一般的な枠組みの中でモデルを結合できる可能性が見られる。一般化されたモデルが「連続的な」挙動範囲をもつに対し、上で考察された種々のモデルは機能の亜空間の「不連続な」部分のみを対象とするため、一般化モデルは新しい機会を提供する。一組の実験結果が与えられた場合、ある複数のモデルが適切でなく、その他は恐らく適切であるということを示すことが可能でなければならない。モデルを結合することにより、パラメータ空間のより大きな領域が利用可能となり、そのためデータへのよりよい適合が得られそうである。一般化の代価は、一致させるモデルパラメータの数におけるささやかな増加と、実験内のプロセスの物理/化学への洞察が希薄化する可能性である。もたらされる利益は、単にこのまたはそのモデルがデータをよく説明するかどうかということではなく、従来想定されなかった中間モデルがいっそう相応しいかどうかを問える能力である。

上記の全てのワンサイトモデルは七つのパラメータ ($\theta, \underline{D}, u, k_f, n, k_{CS}$ 及び k_b)

の系の特殊ケースに見られるかも知れない、その進展は次式で与えられる。

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C - u C) - (1 - \theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = C^n (k_f - k_{CS} S) H(k_f - k_{CS} S) - k_b S \quad (3.32)$$

ここで $n \geq 1$ である。Heavisite ステップ関数 H は、形式的に $0 \leq S \leq \frac{k_f}{k_{CS}}$ という条件を付与するために導入された。次式で関連付けられる $\{C_{eq}, S_{eq}\}$ 値で平衡が達成される。

$$S_{eq} = \frac{k_f C_{eq}^n}{k_f k_{CS} C + k_b}. \quad (3.33)$$

上に述べたように、弱酸性イオン交換モデルは全てのワンサイトモデルと同じ数学的形式をもつよう再定式化されるかも知れないが、吸着項 $R(C,S)$ に対して非常に複雑な代数表現を伴う。したがって原理的には一般化モデルに含めることが可能であろう。実用的には、それを個別に取り扱う方がより適切に思われる。

一般化モデルは 3.1.2 項で議論されたツーサイトモデルを含むようにさらに拡張されるかも知れない。その時、一般化モデルは $\theta, \underline{D}, u, k_f, n, k_{CS}, k_b, \rho K_D$ 及び f という九つのパラメータをもち、次式で記述される。

$$R_1 \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C - u C) - (1 - \theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = C^n (k_f - k_{CS} S) H(k_f - k_{CS} S) - k_b S \quad (3.35)$$

ここで $R_1 = 1 + f \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) \rho K_D$ は S_1 との平衡による C の進展への遅延効果を表す。平衡は次式で関連付けられる $\{C_{eq}, S_{eq}\}$ 値で達成される。

$$S_{eq} = \rho K_D C_{eq} + \frac{k_f C_{eq}^n}{k_f k_{CS} C + k_b} \quad (3.36)$$

薄膜拡散支配の収縮核モデル（3.1.3 項）もまた、第二の一般化モデル式をわずかに修正することで一般化モデル内に記述することができる：

$$R_1 \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C - u C) - (1 - \theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = C^m g(k_f - k_{CS} S) H(k_f - k'_{CS} S) - k_b S \quad (3.38)$$

ここで g は適切に選ばれた関数で、 $y > 0$ なる全ての y に対して $g(y) > 0$ 。ワンサイト及びツーサイトの速度論的モデルに対して次式の使用が適切である。

ただし $k'_{CS} = k_{CS}$ 。薄膜拡散支配の収縮核モデルを表すには、 k_{CS} はゼロに等しく設定され、この時 $k_f > 0$ 及び $k'_{CS} > 0$ 。一般化モデルがまた、粒子拡散支配の収縮核モデルと何らかの相乗作用をもつことに注目すると、興味深い。

3.1.6 その他の候補モデル

上述した候補モデルのリストは予備的で代表的なリストであること、及び吸着モデル候補のリストは実験結果が利用可能になるにつれて見直しが推奨されることは、再び強調されるべきである。必要かも知れない多くの潜在的な拡張について予備的な議論の中で確認された。その中には以下を含む：

- ◆ 吸着媒体中の吸着されたトレーサーの拡散
- ◆ 袋小路の空隙中の液中トレーサーの拡散及びマトリックス拡散に類似した挙動を導くその他の効果
- ◆ 吸着媒体表面と空隙水全体との濃度間の矛盾
- ◆ 流れに依存する効果
- ◆ サブブロックのスケールでの不均質性の影響

これらの潜在的な拡張のいくつかについてはさらに 4.4 節で議論する。

特に一般化モデルの環境において、どのくらいさらにモデルを追加できるかは、これがモデルを追加する利点を計れる手段を提供すると思われるため、興味深い。あるケースでは、新しいモデルが単にその吸着項を \dots についての式に追加することにより、一般化モデル中に単純に組み込まれるかも知れない。この方法の潜在的な欠点は、追加項が式中の現在の項に類似するかも知れないことである。この意味で直交しないモデルは、一般化モデル内の適合パラメータの不確実さに相関を示すであろう（4.3.3 項参照）。

流速に依存する吸着をつくるモデルを考慮することも重要である。そのような効果が重要であれば、バッチデータの適合とは独立に実施されたカラムデータへの適合から、有意に異なるパラメータ値が見出されることが期待される。代わって、もしバッチパラメータ値がカラムデータのフィッティングの際定数として使用されれば、カラムデータフィッティングの質は有意に劣るであろう。

4. カラム試験に関する解析

4.1 はじめに

MACRO II プロジェクトにおける最初の実験は、吸着性物質の移行に対する不均質な流れ及び吸着特性の影響を研究することであろう。これらの実験に対する動機は、不均質な流れと吸着特性の空間分布間の相関によって引き起こされる、核種移行率の増進の可能性に関心があることである。プロジェクトの中で採用されるアプローチは、数学的モデルを実験設計に活用することと、最終的には実験結果に対してフルスケール試験の二次元数値シミュレーションをテストすることであろう。

MACRO II 吸着試験に対する予備計画は完了し、最初の議論で今後の考察の対象領域を確認した[24][25]。実験は元の MACRO プロジェクト[24]で使用されたものに類似した試験床において実施されるが、試験床を構成するブロックはガラスピースではなく、イオン交換樹脂とアセテートのビーズの混合から構築されることが現在計画されている。フルスケールの MACRO II 吸着試験は 1997 年後期まで開始する予定はないが、予備試験は既に実施されている。一連のバッチ及びカラム試験が次の目的で実施されている：

- ◆ フルスケール試験での試験床を構築する個々のブロックの吸着特性を特徴づける
- ◆ フルスケール装置の設計への入力として吸着過程の時間スケール及び長さスケールの範囲を定める

これらの目的が客観的かつ定量的手法で達成されるならば、フルスケール試験の二次元数値シミュレーションにおいて、個々のブロックの特徴を利用することができるであろう。

本章では、バッチ及びカラム試験の結果の解析に対する客観的かつ定量的アプローチに関する、多くの提言を行っている。この早い段階（依然進行中の実験系についての議論を伴う）では、モデル化アプローチにおいてできるだけ柔軟であることが重要である。したがって、定量的解析は実験の直接的な数値シミュレーションに基づいているが、広範囲の数学的モデル候補が使用され、「フィッティング」演習によって最も適切なモデルが選定される。

本章の概要は以下のとおりである。4.2 節はフィッティング方法論の概要説明から成り、バッチ及びカラム試験からのデータ、そして平衡及び遷移時のデータのいろいろな利用可能性を述べる。4.3 節及び 4.4 節は 3 章と相まって、吸着モデルの実験データへの「フィッティング」に使用される方法論をより詳細に説明する。4.3 節は、数学的モデル化でのデータ要求と実験での実用的な考察とのバランスという重要課題に焦点を定め、実験中の測定誤差の何らかの推定を「適合度」の定量化によって提供することの大きな利点を強調する。4.4 節は、数学モデルの実験データへのフィッティングに使用される数学的技法の詳細を提供する。4.5 節はフィッティング方法論の一つの適用例を示す。その目的は、フィッティング方法論に要求される全ての定量的ツールが利用可能であり、既に試験され、適度な時間内に機能することを実証することである。4.6 節は結論的な留意点とコメントを述べる。

4.2 方法論の概要

前節で述べたように、採用されるモデル化アプローチが非常に柔軟であることは重要である。このため、単独のモデルを採用するより、バッチ及びカラム試験で生じる吸着過程に対して多くの数学モデル候補を集め。MACRO II 試験に期待される時間スケールが与えられたら、これらのモデルは吸着速度論を含む必要があるであろう [24]。

濃度・時間曲線はバッチ試験から、濃度破過曲線はカラム試験から入手できることが期待される。このデータは、フルスケールの MACRO II 試験床における種々のブロックに相当する多くのサンプルに対し、また広範囲の種々の条件のもとで実施される実験に対して、利用可能であるべきである。

採用されたアプローチは、同サンプルかつ同条件のもとで実施される実験の実験結果を、より複雑な一連の試験における各候補モデルの相対的な正確さを試験することによって解析することである。これらの試験は：

1. 吸着平衡過程に対して時間スケールを決定するためのバッチ試験結果の範囲解析
2. モデルの平衡等温線とバッチ試験の等温線との比較
3. 吸着速度論を決定するための、モデルの濃度・時間曲線のバッチ試験での濃度・時間測定データへの「フィッティング」
4. あらゆる長さスケールの影響を決定するためのカラム試験結果の範囲解析
5. 吸着と他の移行過程との相互作用を決定するための、モデルの破過曲線のカラム試験破過曲線への「フィッティング」

バッチ及びカラム試験から適切なデータが得られるなら、第 3 及び第 5 段階におけるフィッティングは、非線型フィッティングを実行するソフトウェアとともに濃度・時間曲線または破過曲線を生成するためにモデル式を解く計算機ソフトウェアを組み込むことによって、自動的に実行できる。これらの試験からの出力は、実験結果や「最適」を生むパラメータ値、さらに（データの入手度に依存して）モデルの「適合度」の統計的尺度やフィッティングされたモデルパラメータにおける不確実さを、いずれの候補モデルが最も良く説明するかを指摘するであろう。

方法論が実験結果とモデル曲線の数学的フィッティングに重心を置いているため、実験中のプロセスの物理/化学を十分に表現することより、十分大きな自由度をもつことのために実験結果に適合する数学モデルを使用する毎に非常に陥りやすい。このため、方法論の適用の間を通して、フィッティングの数学より実験プロセスの物理/化学的理解の進展に焦点を定め続けることが本質的なことである。

以下の節では方法論のより詳細な点について述べる。方法論の出発点がバッチ及びカラム試験から得られるデータなので、数学解析に対するデータ要求を最初に特定することは有益である（4.3 節）。吸着モデル候補の「適合度」の統計的尺度が開発される場合、実験誤差に関する情報がいかに本質的であるかということも強調される。後節では、各候補モデルが実験データにフィッティングされる方法を述べる（4.4 節）。ここに述べる方法論は、異なるサンプルまたは異なる実験条件のもとで実施される、個々の独立した実験結果の解析に限定されることに注意すべきである。全ての実験データが解析された後、実験条件とフィッティングされたモデルやパラメータ値の間の相関を求めることは面白いかも知れない：実験データが増大するにつれ、このより「包括的な」フィッティング的一面を含むように方法論を拡大することが必要かも知れない。

4.3 データに関する要求事項

バッチ及びカラム試験の主な動機がフルスケール MACRO II 吸着試験に有用な情報を提供することであるから、基本的な要求事項は、バッチ及びカラム試験が実施される化学的及び物理的条件ができるだけフルスケール試験で期待されるものに近いことである。そうすれば、バッチ及びカラム試験からの情報は、フルスケール MACRO II 試験床の中のブロックを説明するために直接移すことができる。

4.3.1 バッチ試験

バッチ試験からのデータは、一連の溶質（トレーサー）濃度値であり、 N 個の時刻 t_i に測定された C_i ($i=1, \dots, N$) から成るであろうと予想される。各バッチ試験は、溶質プラス定められたサイズ及び比の吸着性及び非吸着性ビーズの混合を、わかっている溶質及び吸着濃度と条件（温度、pH、Eh、及び空隙率 θ ）の状態で準備した ($t=0$ で) 後に開始される。吸着が停止したように見える非常に大きな時間では、測定濃度 C_{eq} も存在するであろう。 C_i に加えて、独立に測定された S_i 値、またはマスバランスから導出された依存値、さらに S_{eq} の測定または導出値があるかも知れない。バッチ試験からの濃度は空間に依存しない時間のみの関数と仮定されるであろう。そのため、分散及び移流項は適用されない。

4.3.2 カラム試験

カラム試験からのデータは、与えられた長さ L のカラムの端から N 個の異なる時刻 t_i ($i=1, \dots, N$) に流出する、一連の溶質（トレーサー）濃度値 C_i ($x=L$) から成ると予想される。この破過曲線は溶質トレーサーをわかっている濃度 $C_{in}(t)$ で $x=0$ かつ $t=0$ においてカラムに注入することで生成される。カラムは水プラス定められたサイズ及び比の吸着性及び非吸着性ビーズの混合を内包し、それらはカラム全体を通して溶質及び吸着濃度がゼロの状態で条件（温度、pH、Eh、及び空隙率 θ ）もわかっている。非吸着性トレーサーでの実験からの破過曲線は制御のために役立ち、吸着とは独立したカラムの動水力学的な分散特性の決定の助けとなるであろう。

カラムは選定された混合ビーズで均一に充填されることが期待されるため、有効分散係数は位置に依存しないと仮定されるかも知れない。水頭条件及び Darcy 流速

u は実験の間中一定と仮定されるであろう。いくつかの $u(t)$ 値が測定できれば、この仮定を確証するために役立つかも知れない。フルスケール MACRO II 試験に期待される範囲を覆うために、 u の値は実験ごとに異なることが期待されるであろう。トレーサーの注入パルス $C_{in}(t)$ の詳細は与えられるべきで、できれば測定したい。最後に、Darcy 流速及び分散テンソルの独立解析ができるように、非吸着性トレーサーを用いていくつかのカラム試験を行うことも有用であろう。

4.3.3 不確実さ解析

データの中の不確実さ（しばしば誤差と呼ばれる）は、それらが最終的にモデルパラメータの推定における不確実さを決定するために重要である。フィッティングの過程がデータの不確実さをモデルパラメータの不確実さに変換する。したがって、データの不確実さについて何らかの推定がなされなければ、パラメータが決定される正確さを定量化することができない。本項では、どれだけ異なるデータ不確実さ推定が使用されるかを示し、データ不確実さ推定における潜在的な落し穴を強調する。

理想的なバッチ及びカラム試験とは、異なる時刻 ($t_i, i=1, \dots, N$) における N 個の測定値 C_i のみならず、 C_i の分散-共分散マトリックスも生み出すものであろう：

$$V(C)_{i,j} = \langle (C_i - \langle C_i \rangle)(C_j - \langle C_j \rangle) \rangle = \sigma_{i,j}^2 \quad (4.1)$$

対角線要素 $V(C)_{i,i} = \sigma_{i,i}^2$ は各 C_i の分散（平均二乗「誤差」）であり、一方、非対角要素 $V(C)_{i,j} = \sigma_{i,j}^2$ ($j \neq i$) は異なる測定値 C_i の平均相関である。 $V_{i,j}$ マトリックスのランク N_v はデータ中の自由度の数である（すなわち、独立である有効な測定値の数）。 $V(C)_{i,j}$ マトリックスはデータへのモデル適合を定量化する自然な尺度である。

残差の重み付け総和

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (M_i - C_i) [V(C)_{i,j}^{-1}] (M_j - C_j) \quad (4.2)$$

（ここで M_i はデータのモデル予測）はモデルフィッティングに使用される。 C_i が全て独立であった場合、これは単純形に簡略化される。

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{(M_i - C_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (4.3)$$

N_r 個のモデルパラメータ p_r ($N_r \leq N_v$) の候補モデルが与えられたとして、最高の適合は各 p_r に関して F を最小化することで見出される。 F の最小値は統計的に表された不偏推定量 χ^2 、すなわちカイ二乗量である[27]。 χ^2 の分布はその総和に寄与する自由度に与えられた数、ここでは $N_v - N_r$ に対してわかっている。これは適合に対する信頼度の設定を可能にする。モデルが許容できるなら、適合から得られる χ^2 値がたまたま超過してしまう確率は低いはずである。

現実の世界では、各測定値に関する不確実さ σ_i は推定のみ可能という場合が普通であろう。測定値が独立であるなら、これはほとんど問題を起こさない（すなわち、不確実さ σ_i は全ての測定値に共通な不確実さを少しも含まない）。 χ^2 の推定での偏りを避けるために、全ての共通の不確実さは個別に引き出されるべきである。例えば、一組の N 個の測定値 C_i が独立な誤差 σ_i をもち、しかし同時に共通のスケーリング誤差 σ_s をもつ場合、モデル値とデータとの比較にスケーリング係数 s を導入することができ、目的関数 F に対してペナルティ関数を付加することができる：

$$F = \frac{(s-1)^2}{\sigma_s^2} + \sum_{i=1}^N \frac{(sM_i - C_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (4.4)$$

この場合、 F の最小値を見出すための N_r 個のパラメータでのモデルフィッティングは、 $N - N_r - 1$ の自由度をもつ χ^2 の推定値を与えるであろう。

より少ない情報でも利用は可能である。例えば、 σ_i 自身が別のスケーリング係数 q の範囲内のみに対して既知であって、その不確実さが σ_q である場合、目的関数 F は次のように修正されるであろう。

$$F = \frac{(s-1)^2}{\sigma_s^2} + \frac{(q-1)^2}{\sigma_q^2} + \frac{1}{q^2} \sum_{i=1}^N \frac{(sM_i - C_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (4.5)$$

この場合、 F の最小値を見出すための N_r 個のパラメータでのモデルフィッティングは、 $N - N_r - 2$ の自由度をもつ χ^2 の推定値を与えるであろう。

不確実さの推定が何もない状況でさえ、適合度が二乗残差の単純和を最小化するために使用されるかも知れない：

$$F = \sum_{i=1}^N (sM_i - C_i)^2 \quad (4.6)$$

これはモデルのデータへの適合を可能にする一方、適合の信頼度は何も与えず、さらに結果的にある候補モデルが別のものより有意に優れているかどうかを示さない。不確実さ情報の欠如においては、その値の仮定が必要であり、結果の説明ではそれらを引用する必要がある。

最後の警告：不確実さの推定値の導出において、ある滑らかなトレンド曲線のまわりのデータのばらつきに基づいて誤差の大きさを仮定することは魅惑的に思えるかも知れない。しかし、個々の誤差を $\sigma_i = C_i - C_{\text{smooth}}(t_i)$ から導出することは、 $C_{\text{smooth}}(t_i)$ が真であることを意味するため誤りであろう。そのような差から引き出された $\sigma_{\text{estimate}}^2$ でさえ、真の平均二乗誤差 σ^2 から偏っている。なぜなら、

$$\sigma_{\text{estimate}}^2 = \sigma^2 + \mu^2$$

ここで

$$\mu^2 = \langle (C_{\text{true}} - C_{\text{smooth}}(t))^2 \rangle$$

は選ばれた滑らかな曲線のまわりの濃度の真の値の平均二乗偏差を表している。この偏りは、滑らかな曲線がデータよりも真に近いときのみに許容できるであろう！さらに追加される問題は、そのような仮定がトレンドのパラメータの決定においてより多くの自由度を使用することである。

4.4 バッチ及びカラム試験データの定量試験

実験データ（上述の要求事項を満たす）を受け取り、吸着モデルの候補リストを確認したら、方法論の次の段階は各候補モデルの実験データに対する相対的な正確さを試験することである。4.2節で述べたように、連続的により複雑化する一連の試験の実施が推奨される：

1. 吸着平衡過程に対して時間スケールを決定するためのバッチ試験結果の範囲解析
2. モデルの平衡等温線とバッチ試験の等温線との比較
3. 吸着速度論を決定するための、モデルの濃度・時間曲線のバッチ試験での濃度・時間測定データへの「フィッティング」
4. あらゆる長さスケールの影響を決定するためのカラム試験結果の範囲解析
5. 吸着と他の移行過程との相互作用を決定するための、モデルの破過曲線のカラム試験破過曲線への「フィッティング」

本節の目的は、それによってこれらの試験が実施される方策や数学的方法を説明することである。最大の柔軟性を保証するために、全てのフィッティング法は一般的であるように設計される。したがって、候補モデルのリストへの追加に関しては制限がないはずである。

ここに述べる方法論は、異なるサンプルまたは異なる実験条件のもとで実施される実験結果の個別で独立した解析に限定されることに、再び注意すべきである。全ての実験データの解析後、実験条件とフィッティングされたモデルやパラメータ値との相関を決定することは興味深いかも知れない：実験データが増大するにつれて、このより「包括的な」フィッティングの一面を含めるために、方法論を拡大することが必要かも知れない。

4.4.1 バッチ試験

(1) 時間スケールの範囲解析

MACRO II 吸着試験の全体の流れの中で、バッチ試験は速度論的吸着挙動の詳細の詳細解析を可能にすることに加え、広い範囲の異なるブロックサンプルに対して

ある範囲の実験条件のもとで、吸着過程が生じる時間スケールに対する示唆を与るべきである。最終的にこれらの吸着の時間スケールはカラム試験における移行に対する時間スケールと比較され、そのためフルスケール MACRO II 吸着試験は吸着と移行の時間スケールを釣り合わせ、実験全体が適切な期間で遂行できるように設計することができる。

予備的な速度論的データ（濃度・時間曲線のような）は、選定されたトレーサー及び吸着系に対して速度論的效果が重要な時間スケールを示すことにより、重要な役割を果たす。この時間スケールの知識は、モデル間の相違を解明するのに十分頻繁で正確により多くの速度論的データを集めるために必要である（4.4.1(3)項参照）。速度論的バッチ試験は少なくとも 20 の測定値を平衡以前の期間中に採取するように設計すべきであるということを提案する。時間スケールの知識はまた、いつ平衡が仮定されるかを決定する上で有用である。濃度・時間曲線または破過データの詳細な照合なしにいくつかのモデルを除外できる可能性がある（4.4.1(2)項参照）ことから、平衡データは価値がある。平衡に対する時間スケールは、4.4.1(3)項に述べるような候補モデルまたは単純な多項式や指數関数を利用して、データへのフィッティング曲線によって決定されるであろう。後者のモデルは物理または化学にほとんど基礎を置かないが、適用に手っ取り早く簡単である。もう一つの単純なアプローチは、規格化された損失項 \bar{R} を評価するために、時間 t_i に測定された結果 C_i を利用することであろう：

$$\bar{R} = \frac{\theta}{N(1-\theta)} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{C_{i+1} - C_i}{C_i(t_{i+1} - t_i)}$$

これは(3.1)及び(3.2)式中の $R(C, S)/C$ を近似したものである。損失項 $R(C, S)$ は S の単調減少関数であるため、 $C^* \bar{R}^{-1}$ 項 (C^* は比 C_1/C_{eq}) は平衡到達に要する時間の下限を与える。

(2) 等温線

バッチ試験から平衡データが得られるなら、与えられたサンプル及び与えられた条件で、しかし異なる初期トレーサー濃度をもつ一連のバッチ試験からの平衡データ $\{S_{eq}, C_{eq}\}$ に等温線をフィッティングすべきである。上に述べたように、これは候補モデルのいくつかを除外するかも知れないが、恐らくあるモデルが他のものよ

り有意に優れているという結論的な証拠を提供するには不十分であろう。

提案するアプローチは、この段階での定性的な検査や非常に単純な数学的試験を利用することである。なぜなら、努力の焦点を候補モデルの得られる速度論的数据への照合に集める方が、より生産的だからである（4.4.1(3)項参照）。したがって、線形及び Freundlich 吸着等温線の両者 ((3.10)及び(3.5)式) とも、直線のプロットを与えるが、

$$\ln S_{eq} = \ln \left(\frac{k_f''}{k_b''} \right) + n_1 \ln C_{eq}, \quad (4.7)$$

（ここで線形モデルに対して n_1 は 1、 $K_D = \ln(k_f''/\rho \cdot k_b'')$ 実験的に決定された等温線に照合すべきである。加えて、次のように表せる Langmuir 等温線 (3.8 式)

$$\ln S_{eq} = \ln a + \ln C_{eq} - \ln(1 + bC_{eq}). \quad (4.8)$$

も照合するべきである。

定性的検査によって実験等温線のプロッティングから有用な情報を得るべきである。溶質濃度の増加について非線形の対数-対数プロットが有限の限界へ近づく傾向は、Langmuir 等温線の兆候である。その他の非線形挙動はその他の非線形等温線か、マルチサイトモデルまたは不可逆反応の必要性を示唆するであろう。不可逆反応は吸着物質の容量が飽和するまで続く吸着を示すであろう。不可逆成分をもつマルチサイト過程については、系の残りの部分が平衡に達した後に溶質濃度のいくらかの連続的な損失が発生するであろう。

(3) 速度論的パラメータ

以下の最初の解析である照合が、3 章で議論した速度論的吸着モデルを使用して、時刻 t_i ($i=1, \dots, N$) に測定される各バッチ試験のデータセットに対して個別に実行されるであろう。バッチ試験に対して、Darcy 流速はゼロで濃度 C 及び S は空間内で一定である。各バッチ試験は、わかっている溶質及び吸着濃度の状態において、溶質プラス定められたサイズ及び比の吸着性及び非吸着性ビーズの混合を準備 ($t=0$) した後で開始される。したがって、式(3.1)及び(3.2)は単純化できる：

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = (1 - \theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = R(C, S) \quad (4.10)$$

初期条件は

$$C(0) = C_0 \text{ and } S(0) = S_0 \quad (4.11)$$

モデル式 (4.9-4.11) は吸着モデル候補の一つ (3 章参照) に関する吸着項の明細とともに、 θ, C_0, S_0 及び吸着モデル候補に関するパラメータの組中によってパラメータ化される。与えられたパラメータ値の組 $\{\theta, C_0, S_0, \Phi\}$ に対して、与えられる全ての時間における濃度 C が SPADE コードを用いて数値的に計算できる [28][29]。いかなる数値上の照合操作においても基本的な要求は、与えられたモデルパラメータ値の組に対して「対象」の組を評価できることであるという認識に立てば、この機能性を利用することができる。ここでの対象は測定時刻 t_i における濃度 C の値である。したがって、モデル式 (4.9-4.11) のバッチ試験データセット C_i への照合において採用されるアプローチは、時刻 t_i における C のモデル値を計算する機能として SPADE を活用することである。

SPADE コードは通常、SPADE を実行するコマンドライン中にそのとき名づけられるアスキー入力ファイル (spf ファイル) を作成することによって動作し、SPADE 計算の結果は多くのアスキー出力ファイルに書かれることに注意すべきである [29]。MACRO-FIT と呼ばれる「C」コードが、非線形フィッティングを行う目的で、SPADE をこの様式で使用するために書かれた。MACRO-FIT は非線形フィッティングルーチンを含み、また spf ファイルを書き出し、SPADE を実行し、フィッティングルーチンが時刻 t_i における式 (4.9-4.11) に対する解 $C(t_i)$ を要求する際に SPADE の出力ファイルを読む。

MACRO-FIT で使用される照合技術は、Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)アルゴリズムを用いた、変動メートル法または準 Newton 法である。方法の詳細は [30] にある。そのアルゴリズムは、モデル予測とデータ値との差を示す目的関数を減少するために一次元の調査を行って、パラメータ空間内のある方向を更新するものである (目的関数 F)。BFGS 法はほとんどの滑らかな関数に対して二次収束を与え、最も広く使用されている多次元フィッティング技術の一つである。他の方法も利用でき (例えば共役勾配法)、数の丸めによる誤差や特殊なケースを

扱うより洗練された方法もあるが、BFGS 法は一般的に頑健でユーザに馴染みやすいとみなされている。BFGS 法の一つの特徴は、任意の点におけるモデル関数の勾配や偏微分（各モデルパラメータに関して）に関する情報を要求することである。SPADE はそのような微分を供給できるが、直接偏微分を計算する方がより確実であることがわかった。

MACRO-FIT は現在、目的関数 F を使用しているが、これは最小化されると χ^2/ν を照合における既知の自由度とすると χ^2/ν を表す（4.3.3 項参照）。

$$F = \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^N \frac{(M_i - C_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (4.12)$$

ここで M_i は解、 $C(t_i)$ は式 (4.9-4.11) に対する時刻 t_i での値、そして σ_i は測定値 C_i における不確実さの推定値である。バッチ試験からの追加情報が増えるにつれ、この目的関数は修正されるかも知れない。 $1/\nu$ 係数は照合に便利である。なぜなら、 F の許容値はそのとき 1 のオーダーでなければならないからである。照合は信頼度の上では却下されるかも知れない。MACRO-FIT はまた、複数の測定値（例えば、透水係数及び pH）が時刻 t_i に得られる場合、実験データの照合に対する拡張が可能である：目的関数 F はそのときそれらの異なる「対象」から χ^2/ν 上へ合計されるであろう。

さらに MACRO-FIT は、BFGS 法によって最小値で与えられる Hessian の推定値のスケーリングによって、フィッティングされたパラメータ値の精度に関する情報を分散・共分散マトリックス $V(P)_{r,s}$ として提供する：

$$\hat{V}(p)_{r,s} = \sqrt{\frac{2}{\nu}} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial p_r \partial p_s} \right]^{-1}$$

スケーリング係数 $\sqrt{2/\nu}$ はちょうど χ^2/ν に期待される標準偏差である。この推定は効果的に元のデータの不確実さ $V(C)_{ij}$ を最小のパラメータ不確実さ $V(P)_{r,s}$ に重ね合わせる。

パラメータのスケーリングは、MACRO-FIT で使用される準メートルフィッティング法での照合の成功にとって重要である。理想的には、その値の単位変化が最小値付近の F の単位変化となるように、内在するモデルパラメータがスケーリングさ

れるべきである。これを正確に行うには照合開始以前に答えを知ることが要求されるため、この望みは近似的に満たされるに過ぎない。スケーリングを伴う非線形フィッティングの二つの例がMACRO-FITソフトウェアを実証する4.5節に示される。予備的なデータは4.6節で調査され、MACRO-FITを用いてのいくつかのモデルのパラメータの範囲解析に使用される。

4.4.2 カラム試験

(1) 時間スケール及び長さスケールの範囲解析

カラム試験は、バッチ試験から得られない分散及び流体力学的効果に関する情報を提供するであろう。それらにより、Darcy流速 u 及び分散テンソル $\underline{\underline{D}}$ の決定や全ての流れまたは全ての長さスケールの影響の調査が可能となるであろう。

Darcy流速及び分散テンソルの範囲解析に関しては、非吸着性トレーサーを使用した一連のカラム試験の実施が非常に役立つであろう。前回のMACROプロジェクトの結果がビーズサイズと透水性との間の確固たる相関を示したことから[31]、実験の実施前にDarcy流速を推定することは率直なところである。このようにDarcy流速の独立試験を行うことができる。加えて、均一な多孔質媒体を通過する非吸着性トレーサーの移行に対して解析解が存在し([32]参照)、そのため解析の破過曲線と実験結果とを比較することで分散テンソルに対する推定を検査することができるであろう。分散テンソルはしばしば次のように書かれる

$$\underline{\underline{D}} = \theta \left[(D_{mol} + \alpha_L |\mathbf{v}|) \mathbf{I} + (\alpha_L - \beta_T) \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}^T}{|\mathbf{v}|} \right] \quad (4.13)$$

ここで \mathbf{I} は個別マトリックス、 θ は媒体の空隙率、 D_{mol} はモル拡散係数(広い範囲のトレーサーに対して知られている)、 α_L 及び α_T はそれぞれ縦方向及び横方向の分散長、そして \mathbf{v} は移流流速である($\theta \mathbf{v} = u$)。分散長の最初の推定は、 α_L がビーズサイズのオーダーで、 α_T がおよそ $\alpha_L / 10$ であるかも知れない。カラム試験から得られる破過曲線は、縦方向の分散長の決定のみに使用できる：横方向の分散長は二次元試験においてのみ測定できる。

非吸着性トレーサーはまた、吸着性トレーサーが遭遇するものと同じマトリック

ス拡散とサブブロックのスケールでの不均質性効果を受けやすいであろうが、これらの効果の解析的調査は非吸着性トレーサーに対する方が容易であることにも注意が必要である。マトリックス拡散の効果は、破過曲線の「尾」を調査するか、あるいは 4.4.1(3)項で議論したものに類似した方法を用いて実験データへ移流-分散マトリックス拡散式の解を明瞭にフィッティングすることにより、解析的に検出できる。サブブロックスケールの不均質性効果はまた、実験での破過挙動を、速い流路をより直接的に表すチャネリングまたはチャンネルネットワークモデルと比較することで、調査されるかも知れない[33]。したがって、非吸着性トレーサーを用いた実験の実施により、潜在的に複雑な効果についての数多くの洞察が取得可能である。

時間スケールに関する追加点は、フルスケールの MACRO II 試験において吸着と移行の時間スケールの間に適切な均衡が望まれることから、移行の時間スケールと吸着過程に見られるそれを比較することは興味深いであろうということである。さらに、MACRO II 試験床中のブロックの数が既知（恐らく 40×20 ）なことから、全てのブロックが最長または最短の移行時間をもつと仮定することにより、全体の移行時間の上限及び下限が計算できる。

長さスケールに関する主な課題は、サブブロックスケールの不均質性の潜在的な影響である。サブブロックスケールの不均質性は、ブロック内の吸着性及び非吸着性ビーズの分布から発生するかも知れない。均一な混合でなかったり、あるいは非吸着性に対する吸着性ビーズの比が非常に低い場合、ブロック内により大きな非吸着性ビーズの割合をもつ速い経路が存在するかも知れない。この効果は低い吸着性ビーズ割合をもつブロックにおいてより現実的かも知れない。同条件のもとで実施される繰り返しカラム試験の結果が、破過時間の分布における有意な定性的相違について比較調査されるべきである。サブブロックスケールの不均質性効果の重要な証拠が存在する場合、これをいかにモデル化するか ([18]に記載されているような流れ-依存のモデルを用いて吸着モデル候補のリストを拡張する)、または MACRO II 試験床で実際に使用されるブロックに対してサブグリッドスケールでの不均質性が最小化するようにビーズ比及びその他のブロック特性を選択することに、考慮を加えなければならないであろう。

流れまたはあらゆる長さスケールの影響のより詳細な調査は、4.4.1(3)項で述べたものに類似したフィッティングアプローチを用いて、破過曲線のより複雑な解析を

実行することによってのみ可能である。採用されたアプローチを以下に議論する。

(2) 速度論的及び流体力学的パラメータ

上に述べた最初の解析に続き、3章で議論した速度論的吸着モデルを用いて、時刻 t_i ($i=1,\dots,N$) に測定された各カラム試験のデータセット C_i ($x=L$) に対して個別に解析が実施されるであろう。カラム試験の解析においては、Darcy 流速が单一の方向を向くこと（すなわち $u=u$ ）、濃度 C 及び S がカラムに沿ったデカルト座標 x 及び時刻 t の関数であること、さらに分散テンソルが一定のスカラー量であることが仮定される ($D = \theta(D_{mol} + \alpha_L|v|)I$)。各カラム試験は濃度 $C_{in}(t)$ の溶質トレーサーをカラムの一端 ($x=0$) に注入することによって実行され、カラム全体を通して溶質及び吸着濃度がゼロの状態にある、水プラス定められたサイズ及び比の吸着性及び非吸着性ビーズの混合を含むカラムを用いて開始される。モデル式(3.1)及び(3.2)は単純化できる：

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta(D_{mol} + \alpha_L|v|)\nabla^2 C - u \cdot \nabla C - (1-\theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = R(C, S) \quad (4.15)$$

初期及び境界条件

$$C = C_0 \text{ and } S = S_0 \text{ for } 0 < x \leq L \text{ and } t = 0 \quad (4.16)$$

$$C = C_{in}(t) \text{ for } x = 0 \text{ and } t \geq 0 \quad (4.17)$$

モデル式(4.14-4.17)は吸着モデル候補（3章参照）の一つに関する吸着項の明細と一体となって、 $\theta, C_0, S_0, C_{in}(t)$ 及び吸着モデル候補に関連するパラメータの組合によってパラメータ化される。与えられたパラメータ値の組 $\{\theta, C_0, S_0, C_{in}(t), \Phi\}$ に対し、任意の時刻での濃度 C が SPADE コードを用いて数値的に計算できる[28][29]。したがって、直接モデル破過曲線を実験データに照合するために、非線形フィッティングアルゴリズムとともに、4.4.1(3)項のように SPADE が再び使用できる。実際、MACRO-FIT はそのような照合を実行できるように書かれた。しかし、吸着速度論に関する情報はバッチ試験から得るべきで（4.4.1(3)項参照）、Darcy 流速及び分散

テンソルの推定値は上に述べた(4.4.2(1)項)非吸着性トレーサーに関する範囲計算から得るべきであるとすれば、より複雑な一連の試験を実施することはより有益であるかも知れない：

1. フィッティングが良好なバッチ試験データや非吸着性トレーサーに関する範囲計算によって決定されたパラメータを用いたモデル破過曲線の計算によって、モデル破過曲線を実験破過曲線と比較する
2. Darcy 流速と分散テンソルの変化だけを認め、フィッティングが良好なバッチ試験データによって決定された吸着モデルパラメータを使用して、モデル破過曲線を実験破過曲線に照合する
3. 全てのパラメータの変化を認め、モデル破過曲線を実験破過曲線に照合する

各ケースにおいて目的関数が計算できる。 χ^2 目的関数

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{(M_i - C_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (4.18)$$

(ここで M_i は(4.14-4.17)式の C の $x=L$ 及び時刻 t_i における解である)が使用され、データの不確実さ σ_i に関する情報が得られる場合、上の各試験は信頼度を生み出すであろう。第二及び第三の試験でのフィッティングに見られるパラメータの組と第一の試験で使用されるものとの間に重要な相違がある場合、これは流れまたは何らかの長さスケール効果を示すはずである。パラメータの組が概略類似しており、照合における信頼度にほとんど差がない場合は、バッチ及びカラム試験が確固として筋の通った様式で解釈できることはあきらかである：これらの結果は自信をもってフルスケール MACRO II 試験の解釈に利用することができるであろう。

4.5 計算例

MACRO-FIT は多くの異なるモデルフィッティング例で実証されている。バッチ試験における二つのそのような吸着系モデルを、MACRO-FIT の能力を証明するためにここに示す。このうち第一のものは Freundlich 型で、第二のものは CH₃COOH (酢酸) 溶液の存在下における NaOH トレーサーを伴った弱酸性イオン交換モデルである。両ケースにおいて、各モデルを用いて完全及び雑音を含んだデータを作成し、「未知」のパラメータやその不確実さを見出すためにこれらのデータを照合した。以下に示すように、元のパラメータ値をその推定された不確実さ以内に取り戻す。

4.5.1 Freundlich モデルの例

溶存トレーサー濃度 C に対するデータは式(3.1)、(3.2)及び(3.9)をわずかに修正した式を解くことによって作成された：

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = -(1 - \theta) \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = s_f k_f'' C - s_b k_b'' S \quad (4.20)$$

反応速度係数は $k''_f = 2$ 及び $k''_b = 5$ 。スケーリング係数 $s_f = 10^{-3}$ 、 $s_b = 10^{-4}$ は照合における補助のために導入された。理想的なデータが照合に必要な不確実さとともに表 4.1 に示されている。前に述べたように、適切なスケーリング係数の使用は選定した準 Newton フィッティング法に対して重要である。これらのスケーリング係数は照合において固定され、唯一反応速度係数 k''_f 及び k''_b のみを変化させた。期待通りに、完全なデータが照合された場合、MACRO-FIT は急速に完全な最小値 $F = 0$ を見出し、フィッティングされたパラメータ値は真の値の 10^{-4} 以内であった。より興味深い試験がそのとき、雑音の混じったまたは「現実」のデータを作成するために完全なデータを乱すことによって行われた。定められた不確実さと一致するランダムなガウス雑音が初期値を除く全ての濃度に加えられた。

この「現実」のデータの照合結果は表 4.2 に示されている。照合の受容可能性はその 1 に近い値 $F = \chi^2 / \nu$ 、及び関連する高い信頼度 P によって示される。フィッティングされたパラメータ値と「現実」の値との差は推定される不確実さ以内である。これは、照合値を $k''_f = 1.80 \pm 0.27$ 及び $k''_b = 4.2 \pm 1.1$ として表すために、分散・共分

散マトリックスの対角項の平方根を標準偏差として使用する場合、明らかである。これらの不確実さの大きさは作成データに対して選ばれたものに依存する。

表 4.1 Freundlich モデル例に対するデータ

time (s)	C (mol/litre)	uncertainty
0	0.0125	0.0006
200	0.009818194	0.0005
400	0.0079794328	0.0004
600	0.0067114575	0.0004
800	0.0058329696	0.0003
1000	0.0052220399	0.0002
1200	0.0047959329	0.0002
1400	0.0044980698	0.0002
1600	0.0042895046	0.0002
1800	0.004143286	0.0002
2400	0.003918034	0.0002
3600	0.0038127515	0.0002
7200	0.0037983023	0.0002
14400	0.0037982768	0.0002

表 4.2 Freundlich モデル例に対する照合結果

F	P (%)	k_f''	k_b''	\bar{V}_{ff}	\bar{V}_{fb}	\bar{V}_{bb}
0.7616	69.1	1.80	4.18	0.075	0.273	1.205

4.5.2 弱酸性イオン交換モデルの例

より大きなセットでの同様な実験が、式(3.24)をわずかに修正した形式において、反応速度係数 $k_f = 3$ 及び $k_b = 1$ の弱酸性イオン交換モデル（式(3.23)-(3.30)）に対して実行された。

$$\frac{\partial S_{Na}}{\partial t} = [s_f k_f [C_{Na}]^{f_1} [S_H]^{f_2} - s_b k_b [S_{Na}]^{b_1} [C_H]^{b_2}] \quad (4.21)$$

スケーリング係数は $s_f = 10^{-3}, s_b = 1$ に設定された。NaOH の初期濃度は 0.5/40mol/l に設定された。背景の酢酸はこの値の 2 倍に設定され、そのため系は 4.7 付近の pH で開始され、4 に低下した。Na 濃度と pH の動きは図 4.1-4.2 に示されている。異なる不確実さをもつ完全なデータから、この系に対して三つの「試験」データの組

が作成された。データは不確実さとともに表 4.3 に示されている。これらの不確実さの大きさはそれぞれ 10%、4%、及び 1% のオーダーである。これらのデータの照合結果は表 4.3 に示されている。これらの表はまた、フィッティングされたパラメータの真の値との相違の比較を容易にする標準偏差を示している。これらの両相違、及び推定された不確実さは、データの不確実さが減少するにつれ減少を示す。この傾向はまた、図 4.3 に証明されるように、各「試験」データセットから予測される濃度の相違においても明らかである。

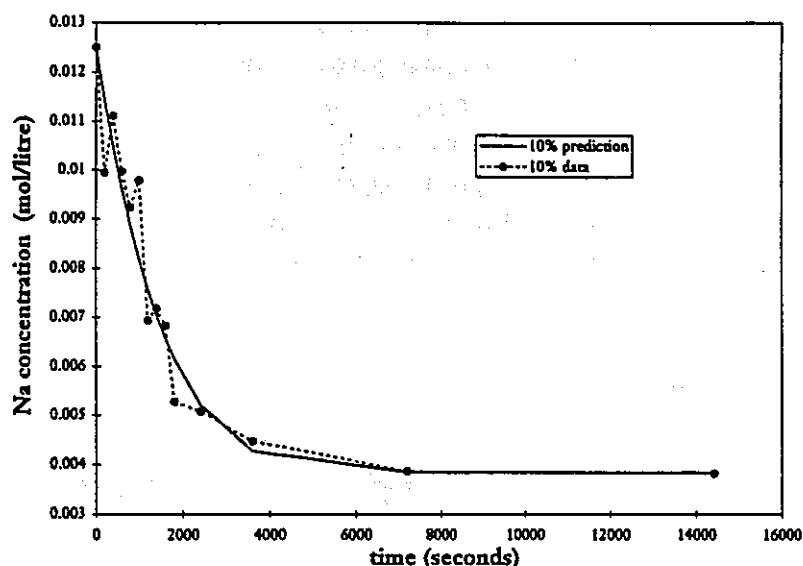


図 4.1 10%の不確実さをもつ「試験」データの数値フィッティング

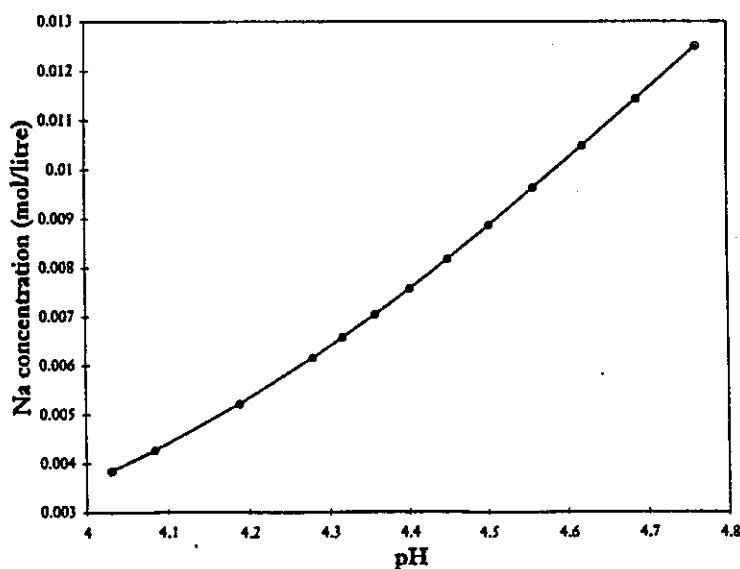


図 4.2 弱酸性イオン交換モデルに対して数値計算された pH の予測挙動

表 4.3 弱酸性イオン交換モデル例に対する照合結果

	F	$P (\%)$	k'_f	σ_f	k'_b	σ_b	\bar{V}_{ff}	\bar{V}_{fb}	\bar{V}_{bb}
10%	0.867	58.0	4.47	0.85	1.93	1.32	0.722	0.610	1.74
4%	0.887	56.0	4.87	0.15	2.71	0.25	0.022	0.007	0.065
1%	0.855	59.3	4.94	0.08	2.87	0.16	0.007	0.005	0.026

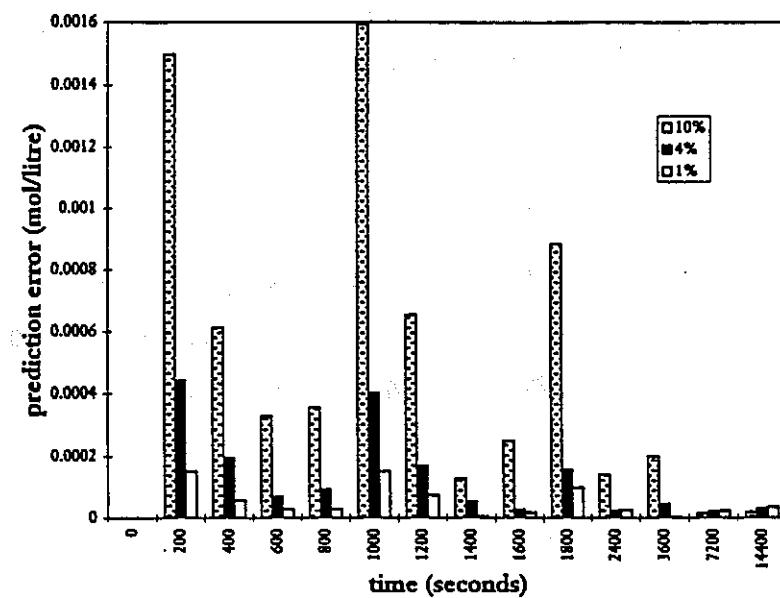


図 4.3 数値計算予測と「試験」濃度との間の差

4.6 予備的バッチデータでの経験

4.6.1 はじめに

予備的なデータは強酸性及び弱酸性の両者のトレーサー吸着系に対してつくられられてきた。両系ともナトリウムイオンを吸着し、水素イオンを放出する樹脂ビーズを使用する。強酸系は塩化ナトリウム (NaCl) トレーサーをもち、NaCl を強酸の HCl に変える。弱酸系は水酸化ナトリウム (NaOH) トレーサーをもつ。放出されるほとんど全ての水素イオンが OH イオンと結合し、水を形成するため、このプロセスは効果的に溶液から NaOH を除外する。

4.6.2 弱酸性系

酢酸がない条件の四つの初期トレーサー濃度に対する、pH 及び電気伝導度対時間から成るグラフ及び数値データが作成された。ここでは水素イオン濃度の変化が小さいことが期待でき、電気伝導度は Na 濃度に比例するはずである。

第一の期待は、水素イオン濃度が 10^{-12} から 10^{-8} mol/l の範囲にあることに相当する、およそ 12 の値から 8 くらいの値に低下する pH データによって定性的に証明される。

電気伝導度データはそれにより Na 濃度が次式から得られるオフセット電圧 $V(t)$ として与えられた

$$C(t) = C(0) \frac{(V(t) - V_0)}{(V(0) - V_0)} \quad (4.22)$$

ここで V_0 は予め設定されたオフセット (1V)、 $C(0)$ は初期 Na 濃度であった。

$$C(0) = \frac{N}{B} \quad (4.23)$$

ここで N は与えられたトレーサーのモル数、 B はバッチセル容積 (0.2 l) であった。最低の初期 Na 濃度 ($N=0.00075$ または「0.075%」) でのデータは、何度も 1 以下に低下する電圧を示し、 V_0 の動きを示唆したため使用されなかった。残りのデータから得られた Na 濃度を図 4.4、4.5、及び 4.6 に示す。図はまた、式(3.4)、(3.7)、及び(4.21)で説明される線形、Langmuir 及び弱酸性モデルを用いて、各データセット

に照合される三つの候補モデルの予測を示す。式(4.21)においてべき指数 f_1 、 f_2 、 b_1 及び b_2 は全て 1 に設定された。

データ照合の際には、得られたそれぞれの Na 濃度に関してその値に比例する不確実さが存在することが仮定された。図はまた、各モデルの最適合予測を示す。

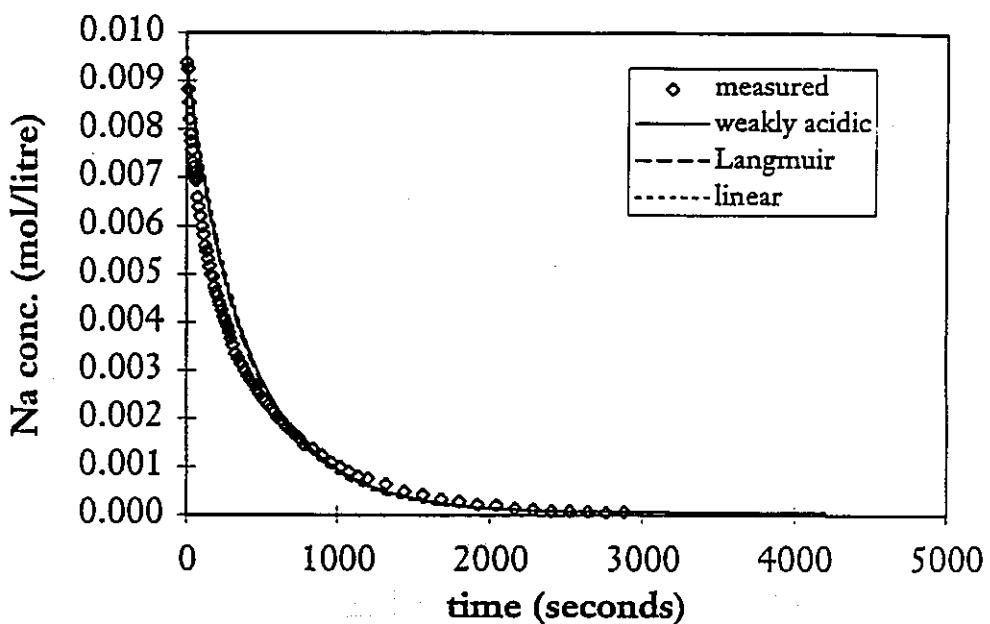


図 4.4 「0.1875%」データ及びモデル予測

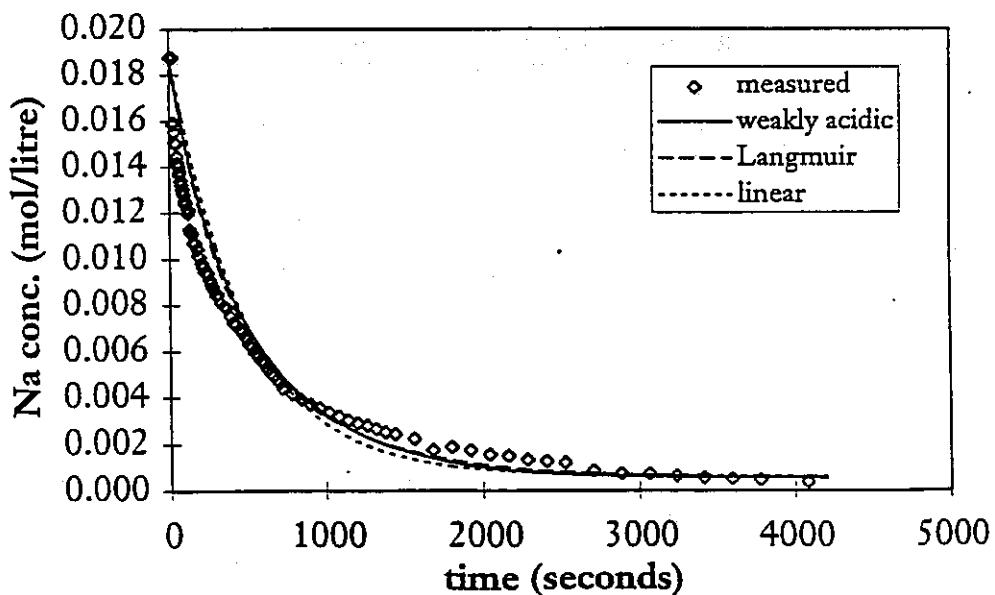


図 4.5 「0.375%」データ及びモデル予測

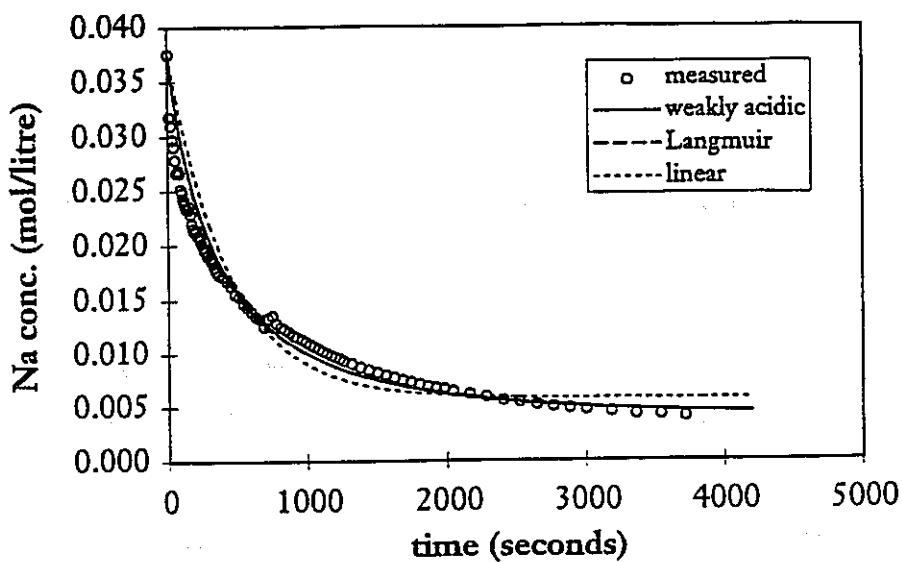


図 4.6 「0.75%」データ及びモデル予測

4.6.3 結果及び議論

3組の予備的データへの照合から各モデルの吸着及び脱離パラメータに対して見出された値を、以下の表 4.4、4.5、及び 4.6 に示す。

表 4.4 予備的データへの弱酸性照合

Data Set	k_f ($10^{-2}s^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litre}$)	k_b ($10^6 s^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litre}$)
0.1875%	7.3 ± 0.2	0.08 ± 0.25
0.375%	6.5 ± 0.3	2.2 ± 0.5
0.75%	7.5 ± 0.5	17.4 ± 9.7

表 4.5 予備的データへの Langmuir 照合

Data Set	k_f ($10^{-2}s^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ litre}$)	k_b ($10^{-6}s^{-1}$)
0.1875%	7.6 ± 0.2	1.1 ± 0.2
0.375%	6.9 ± 0.3	3.7 ± 0.5
0.75%	7.8 ± 0.5	3.7 ± 1.7

表 4.6 予備的データへの線形照合

Data Set	k_f ($10^{-2}s^{-1}$)	k_b ($10^{-6}s^{-1}$)
0.1875%	2.45 ± 0.07	1.60 ± 0.2
0.375%	2.02 ± 0.08	6.9 ± 0.7
0.75%	1.93 ± 0.13	34.9 ± 4.3

表はその単位にスケーリング係数(式(4.21)の s_f 及び s_b のように)を含んでいる。弱酸性モデルは、式(4.21)中の C_H 係数のために、Langmuir 及び線形モデルよりも大きな「 k_b 」値をもっている。

表はまた、データの不確実さがその値の±10%なら適用する不確実さを引用している。しかし、弱酸系及び Langmuir モデルの「0.75%」データへの照合のみが受容できるという基礎に立てば、引用されたパラメータの不確実さは十分には決められない。統計的には全てのデータがモデルからの体系的なずれを示すことから照合は疑わしい；典型的にデータは図 4.4、4.5、及び 4.6 に見られるように、低いことは少なく、高いことが多い。これはデータの偏りか、データ相関あるいは不十分なモデルを表す。データの偏りはオフセット電圧に関連すると思われる。データ相関は装置応答における時間積分によって発生しうる。モデルのデータからの偏差は、吸着系における現実の相違またはモデルと実験との初期条件の相違に起因するかも知れない。

上記の観点から、異なるデータセットからのパラメータ値の間に明らかな相違があることは驚くべきことではない。特に、各モデルからの k_b 値はデータセット間にかなりの相違を示す。これらの値は特に漸近濃度に対して敏感で、そのためオフセット電圧 V_0 の動きに対してもそうである。 k_b のより正確な決定は平衡データ、または既知量のトレーサーを吸着した樹脂が酢酸溶液に加えられた実験から可能になるであろう（ナトリウムが脱離して酢酸からの水素イオンに置換するにつれ、電気伝導度の減少があるであろう）。そのような平衡及び「逆行」実験はここで解析される「前進」型の進んだものの補足である。

予備的データの pH 挙動は、ここで考慮するモデルの範囲外にある影響のいっそうの示唆を与える。図 4.7、4.8、及び 4.9 は弱酸性モデル系からの予測 pH 曲線とデータ点とを比較する。モデルもデータも時間とともに低下する pH を示すが、一般的な体系的不一致がある。まず、測定されたデータ値（丸で示す）はより高く始まってより緩やかに減少するが、結局は一致してその後はモデル予測（実線で示す）の下方に落ち込む。換言すれば、水素イオンの観察濃度は最初予想より低いが、結局予想より高い値に上昇する。

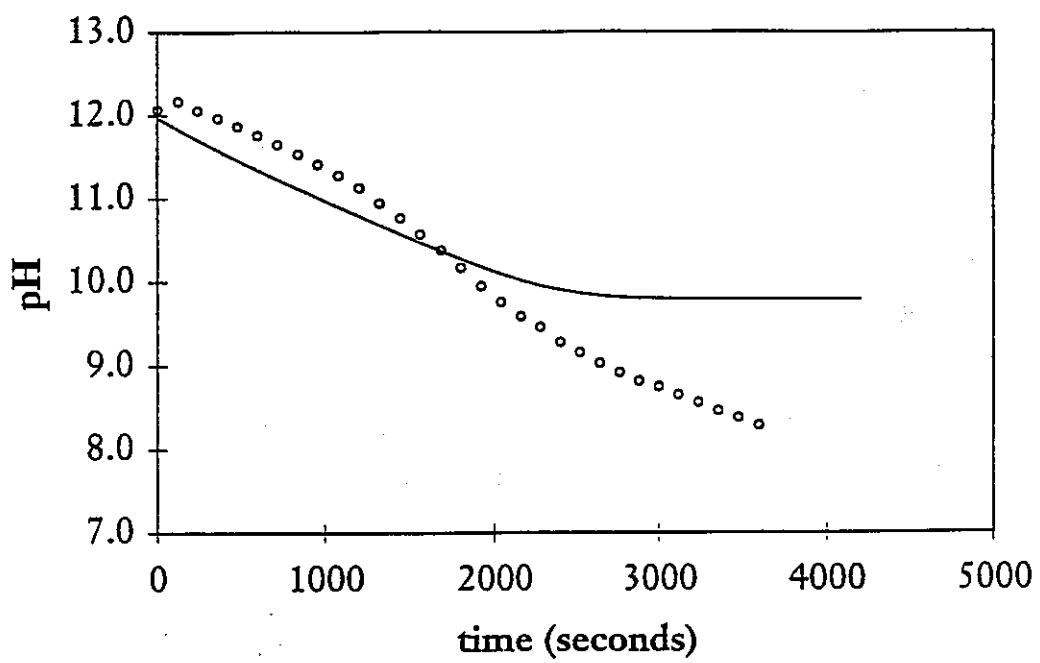


図 4.7 「0.1875%」 pH データと弱酸性モデル予測

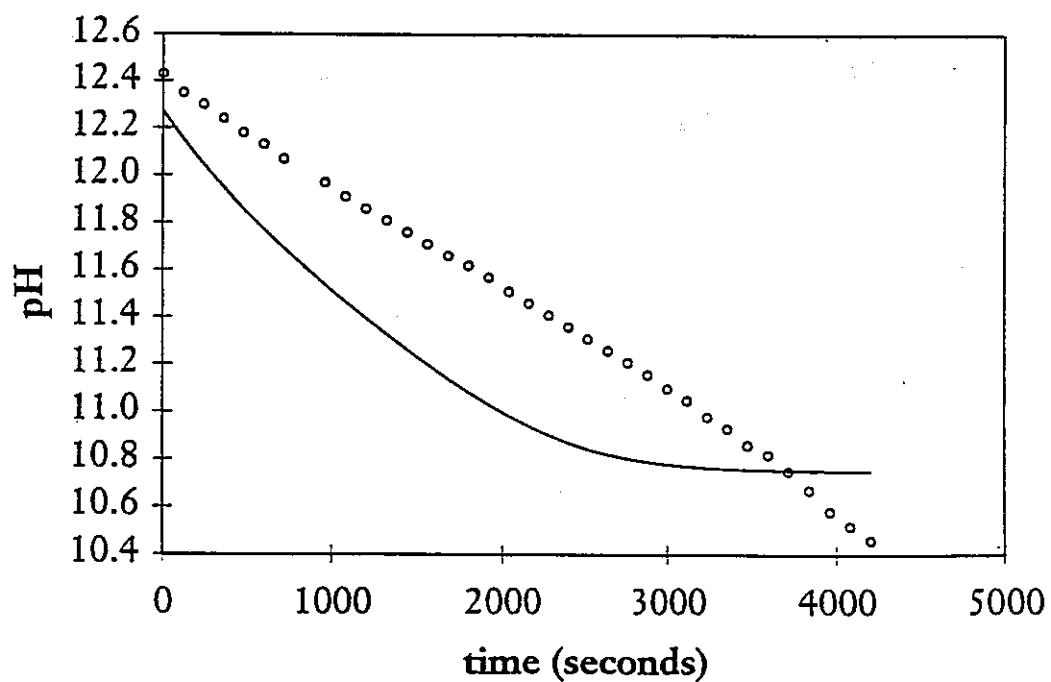


図 4.8 「0.375%」 pH データと弱酸性モデル予測

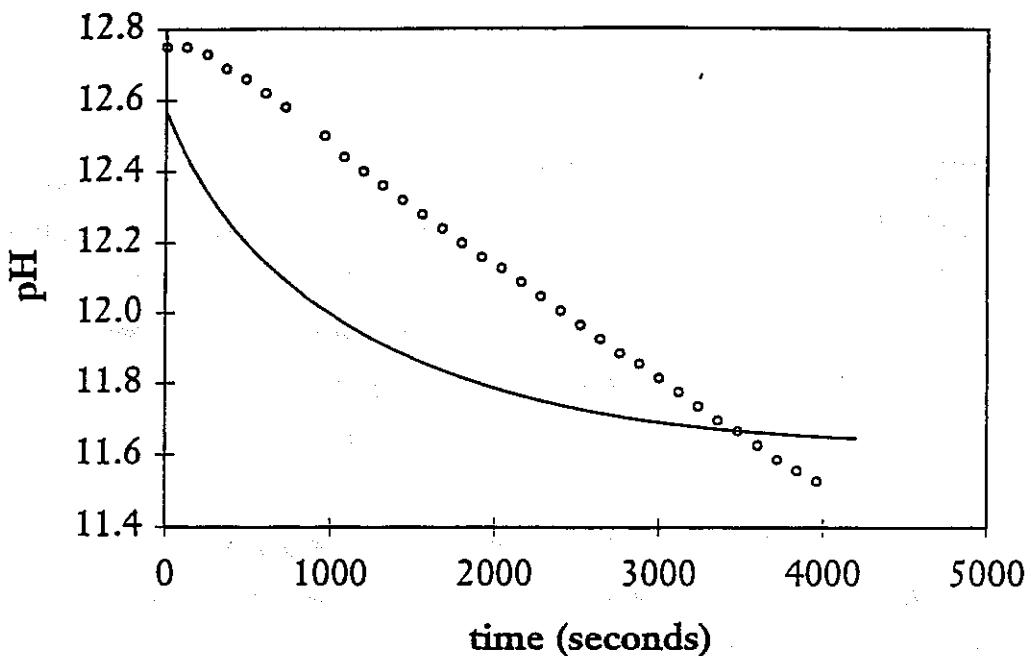


図 4.9 「0.75%」 pH データと弱酸性モデル予測

4.6.4 強酸性系

いくつかの異なる初期トレーサー濃度に対する、pH 及び電気伝導度対時間から成るグラフデータが作成された。ここでは、水素イオン濃度におけるモル増加がナトリウム濃度におけるモル減少に等しいことが期待される。例えば、 $x \text{ mol/l}$ の Na 濃度で開始すると、水素イオン濃度はおよそ 10^{-7} から $x \text{ mol/l}$ の最終値まで上昇することが期待されるであろう。実際には、pH データは 10^{-4} 付近の初期水素濃度が初期 Na 濃度より大きな量の増加を示している。電気伝導度データもまた、ゼロ値から始まって初期 Na 負荷から予想できる量より大きく上昇する点で奇妙である。単純なスケーリングが pH 及び電気伝導度における予想より大きな変化を説明するが、その初期値は謎のままである。これらの難点のため、フィッティングは試みられていない。

4.7 まとめ

本章では、MACRO II 吸着試験を支援するために実施されているバッチ及びカラム試験からの結果の解析に対する、目的及び定量的アプローチに関する多くの提言を行った。推奨されるアプローチは、バッチ及びカラム試験における吸着過程に対してある範囲の数学モデル候補を使用し、照合によって最も適切なモデルを選定するものである。推奨する方法論を用いて計算例を示した。これらは、与えられたモデルに対するパラメータの不確実さを評価するためにデータの不確実さの使用を説明した。

フィッティング方法論が、データの不確実さを欠く弱酸性樹脂及びトレーサー系について、予備的バッチデータに適用された。データの不確実さがその値に比例するという仮定のもとに、三つの候補モデルに対して照合が行われた。これらの照合の質やモデルとデータの体系的な相違から、モデルと実験者の双方に十分理解されないかまたは十分伝達されない、いくつかの実験上及び概念上の課題があることがわかる。これらのうちの一つはバッチ試験における混合の準備に関連するかも知れない。実験及びモデル系を議論し比較するために、一連の会議あるいは電子会議が開かれることを提言する。そのような会議の目的は、弱酸性樹脂及びトレーサー系及びさらに示唆されるあらゆる代替に対して、確実さ、感度、及び偏りの問題を提出することであろう。その他の重要な現象が今後の実験の間に明らかになり、概念の強い転換の必要性を迫られるかも知れない。

本章では、今後のバッチ及びカラム試験データのフィッティングの間に考察を必要とする多くの課題を挙げた。一つの潜在的関心は、多くのモデルが全てかなりの精度をもって与えられた実験データの組に適合することである。その場合、最適モデルの選択は、モデルがいかに全ての実験データセットに対して役割を果たすかという問題になる。このフィッティングの「包括的な」一面はここでは考慮されていないが、方法論はそれを扱うために拡張されるかも知れない。

第二の課題は、それをもってモデルパラメータを実験のバッチ及びカラムデータから決定する必要のある精度と、概念モデル間の相違の重要性に焦点を定めている。そのようなパラメータや概念上の不確実さのフルスケール MACRO II 試験への影響は、数値予測を利用した感度研究によって評価できる。この解析が今後の研究で行われることを提言する。

5. 数値ソルバーの開発と試計算の実施

5.1 はじめに

自然の地下系における不变的で非反応性の溶存物質の移行及び広がりに関する空間的に変動する水理パラメータの影響は、最近の多くの研究の焦点であった([1]及び[2]参照)。対照的に、水理学的のみならず地球化学的にも不均質な多孔質媒体における吸着性物質の移行には全くと言っていいほど注意が払われなかった。しかし、どちらの場合も、溶質の移行は移動性の高い地帯及び低い地帯の場所と存在により変化し、分散フラックスの増加という結果を招く。吸着過程は複雑になり得、多くの変数に依存し、その中には温度、圧力、pH、イオン強度、吸着表面電荷、吸着容量、競合種の存在、及び地下水流速が含まれる。したがって、これらの変数のいずれかの空間的または時間的変動が分配係数に影響し、その結果、地下の多孔質媒体中の吸着性物質の動きに影響する。

地球化学的及び水理学的不均質性に伴う問題におけるもう一つの複雑さは、吸着と透水係数との間に相関が存在する可能性である[34]-[38]。優先的な流路が比較的小さな「流れに濡れた表面積」をもち、吸着による二次鉱物が少なければ、岩体への吸着は透水係数と負の相関をもつ。これはチャンネルを通る核種移行が、潜在的なチャネリングを増進する結果となる比較的小さな遅延効果になりがちであることを示唆する。逆に、吸着が透水係数と正の相関をもつ場合、核種移行に関するチャネリングの影響は減少するかも知れない。

トレーサー移行に関する不均質な流れ及び吸着特性の影響を調査することが、吸着トレーサー移行に関する MACRO II 試験の目的である。元の MACRO 試験におけるように、採用されたアプローチは、実験の設計において数学的モデル化を活用することと、最終的には実験結果に対してフルスケール試験の二次元数値シミュレーションを試験することである。この二つの実証過程はより詳細に[24]に記載されている。

実験設計に対して多くの要求事項が指定された[24]

- ◆ 可視化によって支援される高密で（空間）頻繁な（時間）濃度面の測定。
- ◆ 十分に定義され、制御可能な透水係数場の不均質性。

- ◆ 正確に制御される境界条件の時間依存性（または独立性）。
- ◆ 潜在的に透水係数場と相関をもつ媒体の不均質な吸着容量。
- ◆ 不均質性及び/または相関があるまたはない、移行時間スケールに比べて緩慢な吸着過程。
- ◆ 吸着挙動に影響する流入流体特性の制御可能な変化。

これらの要求のそれぞれは予備設計で提出された[24][25]。その意図は、試験床を形成するブロックはガラスピーブ（[24]参照）ではなくイオン交換樹脂とアクリルビーズの混合から構築されるであろうが、実験は元の MACRO プロジェクト[24]で使用されたものと同様な試験床において実施されるであろうということである。

フルスケール MACRO II 吸着試験は 1997 年の後半まで開始されない予定であるが、予備実験は既に実施されている。フルスケール試験の試験床を構築する個々のブロックの吸着特性を決めるために、一連のバッチ及びカラム試験が実施されている。速度論及び/または非線形吸着モデルの実験データへの数値フィッティングに基づいた方法論が開発され適用された[39]。

バッチ及びカラム試験からの結果をいかに MACRO II 吸着試験の設計を洗練することに使えるかを説明することが本章の目的であって、特に MACRO II 試験床における空間的に変化する透水係数及び吸着特性の指定が対象である。予備実験の結果しか利用できないため、設計プロセスは完全な詳細まで仕上げることはできない。その代わり、本章は採用するアプローチの例証となることを意図する。

本章の構成は以下の通りである。5.2 節は、設計過程で使用され実験において試験される数学モデルの説明を含む。5.3 節は、MACRO II 試験床における空間的に変化する透水係数及び吸着特性を指定することのできる手順を説明する。5.4 節はこの手順の初期の適用を例証し、また 5.5 節では、数値シミュレーションが設計過程にフィードバックするかも知れないより深い情報をいかに提供できるかを説明する。最後に、5.6 節で結論的な留意事項と提言を述べる。

5.2 理論式

包括的なモデルアプローチは、単独の液中汚染物質 C に対して、吸着による損失を表す項を伴った移流・分散移行方程式を考察することである。速度論的モデルはこの損失項の形式を指定するために使用される。時間に依存しない空隙率、崩壊なし、及びソーススタークの無視を仮定すると、液中濃度 C 及び吸着濃度 S は以下を満足する：

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D} \nabla C - u C) - (1 - \theta) \frac{\partial S}{\partial t}, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = R_{CS}(C, S), \quad (5.2)$$

ここで

S は固体物質の単位体積当たりの吸着濃度（次元は kg m^{-3} ）；

C は空隙の単位容積当たりの液中濃度（ kg m^{-3} ）；

\underline{D} は有効分散テンソル ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)；

u は Darcy 流速 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)；

θ は移行媒体の空隙率 (-)。

二次元シミュレーションでは四つの速度論的吸着モデルが考慮される。この四つはバッチ及びカラム試験の解析で考慮されるモデルの範囲で代表的なものである[39]。四つのモデルは：

◆ ワンサイト可逆線形：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_f C - k_b S, \quad (5.3)$$

ここで k_f は吸着率係数 (s^{-1})、 k_b は脱離率係数 (s^{-1}) である。

◆ 線形脱離を伴う Langmuir：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k'_f C(Q - S) - k'_b S, \quad (5.4)$$

ここで k'_f は吸着率係数 ($\text{s}^{-1} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)、 k'_b は脱離率係数 (s^{-1})、そして Q は吸着容量パラメータである (kg m^{-3})。MACRO II 試験床に酢酸が加えられない場合、速度論的 Langmuir モデルが[39]に議論する弱酸性イオン交換モデルに直接等しくなることは、留意すべきである。

◆ マルチサイト吸着：

$$S_1 = f \frac{k_f''}{k_b''} C, \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = (1-f) k_f'' C - k_b'' S_2, \quad (5.6)$$

ここで k''_f は吸着率係数 ($s^{-1}m^3kg^{-1}$)、 k''_b は脱離率係数 (s^{-1})、そして総吸着濃度 S は、 $S_1 = fS$ 及び $S_2 = (1-f)S$ のように瞬時に吸着される S_1 と速度論的に吸着される S_2 とに分けられる。

◆ 薄膜拡散支配の収縮核：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = H(r_c) \left(\frac{3\bar{D}M}{\delta R} \right) C, \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = -H(r_c) \left(\frac{R^2 D}{\delta Q_A^0 r_c^2} \right) C, \quad (5.8)$$

ここで

$H(y)$ は Heaviside 関数 ($y < 0$ のとき $H(y) = 0$; $y \geq 0$ のとき $H(y) = 1$) ;

M は物質の単位質量当たりの吸着物質の質量 (-) ;

\bar{D} は薄膜を通過する拡散定数 (m^2s^{-1}) ;

δ は薄膜の厚さ (m) ;

R は樹脂粒子の外側半径 (m) ;

$r_c(t)$ は反応樹脂の殻の内面の半径 (m) ;

Q_A^0 は樹脂中の交換イオンの初期濃度 ($kg m^{-3}$) 。

空隙水流速 v は Darcy 則を仮定してモデル化される：

$$u = -k \nabla P, \quad (5.9)$$

ここで u は Darcy 流速 ($u = v \theta$)、 θ は岩体の空隙率、 k は透水係数、そして P は圧力水頭である。空隙水は非圧縮性であり、モデル域は均一の鉛直深さ d をもち、また k は鉛直方向に対して一定であることも仮定される。したがって、透水係数 T は $T = kd$ を満足し、圧力場 (したがって流れ場) は二次元で次式を満足する。

$$\nabla \cdot \left(\frac{T}{d} \nabla P \right) = 0. \quad (5.10)$$

以下の節では、MACRO II 吸着試験を設計し解析するために上記のモデルを利用することに基づいた、実験設計の手順を説明及び実証する。

5.3 実験設計

MACRO II 吸着試験の主な目的は、透水係数及び吸着特性について相関のある空間変動のトレーサー移行への影響を調査することである。元の MACRO 試験の精神では、空間変動の形式を知ることもまた重要である。この状況から、実験設計の手順は、正確にわかる（理論的な意味で）「理論的な標的」を特定し、この目的の物理的類似物を研究室で構築することに幾分類似している。

元の MACRO 試験の場合、この手順により試験床の透水係数が統計的自己アファインなフラクタルとして最初に数値的に特定されることとなる。それから構築すべき異なる透水係数をもつブロックを可能にする実験の制御（ビーズ半径）が確認された。最後に、透水係数（標的変数）とビーズサイズ（実験の制御）との関係を定量化することにより、指定の透水係数をもつ試験床がビーズサイズの可変性によって特定できた。吸着特性が理論的モデルに関してのみパラメータ化できるため、ここでは幾分手順がより複雑であるが、正確に同じ手順をここで採用する。したがって、理論的な標的はモデルパラメータの指定を伴い、モデルパラメータと実験制御変数との関係に対してより詳細な考察が与えらなければならない。

以下の項では、透水係数及び吸着特性に対して採用される実験設計手順を説明する。

5.3.1 透水係数

(1) 理論的な標的

透水係数に関しては、理論的な標的は、透水係数の常用対数が統計的自己アファイン性フラクタルモデルで記述されるということである。したがって、透水係数が T （すなわち $T = kd$ ここで k はいわゆる透水係数で d は試験床の深さ）によって示されるなら、 $\Psi(x) = \log_{10}[T(x)]$ は次式を満足する：

$$\Gamma_\Psi(h) = \langle [\Psi(x+h) - \Psi(x)]^2 \rangle = ah^{2b}, \quad (5.11)$$

ここで $h = |h|$ は \mathbb{R}^n における 2 点 $x+h$ 及び x 間の距離であり、 $\langle \rangle$ は距離 h だけ離れた全ての点に対する平均を表し、 a 及び b は定数である。 (5.11) 式を満たす変数 Ψ は、次元 $n+1-b$ の統計的自己アファイン性フラクタルであり、ここで n は点 x が

定義される空間の Euclidean 次元である[23]。

(2) 実験の制御

与えられた次元の統計的自己アファイン性フラクタルの生成に対して多くのアルゴリズムが存在する[23]。理想は与えられたフラクタルを MACRO II 試験床の中で直接再生することであろう。しかし、時間と他の実用的な制約条件が試験床で使用することのできるブロック数を限定する。加えて、ブロックの透水係数はそれを構成するビーズのサイズの関数である。ビーズはあるサイズにのみ製造されるため、フラクタルは「量子化」されなければならず、本来のフラクタルに明瞭な連続的な範囲というよりむしろ離散値のセットをもつ。フラクタルな性質に関するこれらの制約の影響は元の MACRO プロジェクトで出された。40×20 のブロックと六つのビーズサイズをもつ試験床は、統計的自己アファイン性フラクタルのそれに十分近い空間的相関挙動を示すことが見出された[23]。元の MACRO プロジェクトにおいて成功したとすれば、統計的自己アファイン性フラクタルモデルが再び MACRO II において使用されよう。

表 5.1 は元の MACRO 試験で使用されたビーズサイズを示す。これらの値、 R_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) を再び MACRO II 吸着試験のシミュレーションに使用することは適切である。

表 5.1 ビーズ半径 R_i に伴うブロック透水係数 k の変化

Bead radius (mm)	Conductivity (ms ⁻¹)
0.1	1.16×10^{-4}
0.15	2.26×10^{-4}
0.2	3.36×10^{-4}
0.4	1.30×10^{-3}
0.6	2.54×10^{-3}
0.8	4.72×10^{-3}

透水係数 (ms⁻¹) とビーズ半径 (m) との関係が正確にべき乗則によって記述されることは注目に値する[23]：

$$k = 1.474 \times 10^3 R^{1.7832} \quad (5.12)$$

5.3.2 吸着特性

上に述べたように、確実で制御可能な様式で、MACRO II 試験床の空間的不均質性を定義できることは重要である。試験床中の透水係数の設定手順を指定し終えたら、次の関心は吸着特性である。透水係数に関しては、基本的な空間変動性は統計的自己アファイン性フラクタルを用いて説明できると仮定される。吸着特性が透水係数と相関をもつかも知れないということもまた仮定される。これらの仮説を支持するデータはむしろ希であるが[34]-[38]、相関はそれによってトレーサー移行が増進する潜在的手段として課題に上ってきたため、考慮が必要である。これらの各主張に対する証拠を調べるために、MACRO II プロジェクトの後半の段階でさらにフィールドデータの解析を実施することは興味深いであろう。

(1) 相関挙動

透水係数と吸着特性との間の相関に関する詳細な文献は存在しないため、発見を意図したアプローチが採用される。流路が半径 r の近似的に円筒形をした空隙構造である媒体を考える（図 5.1）。

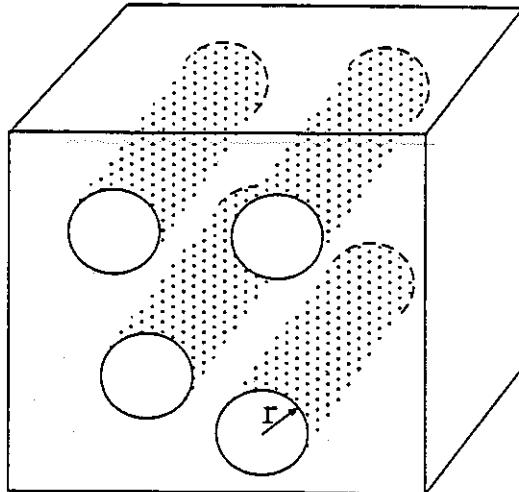


図 5.1 近似的に円筒形の流路をもつ理想化された媒体

このような媒体の透水係数 k は次式を満たす[40]：

$$k \propto r^2 \quad (5.13)$$

これは元の MACRO プロジェクトにおける実験によって決定された(5.12)の関係とは異なることに留意すべきである。しかし基本的な形式は類似しているため、詳細は定かでないが発見への議論は影響されない。

このような物質の吸着特性 s は二つの要素に依存するかも知れない：

- ◆ 経路の表面積
- ◆ 経路内の亀裂充填物質の表面積

単独の経路の表面積、 A は次式を満足する：

$$A \propto r. \quad (5.14)$$

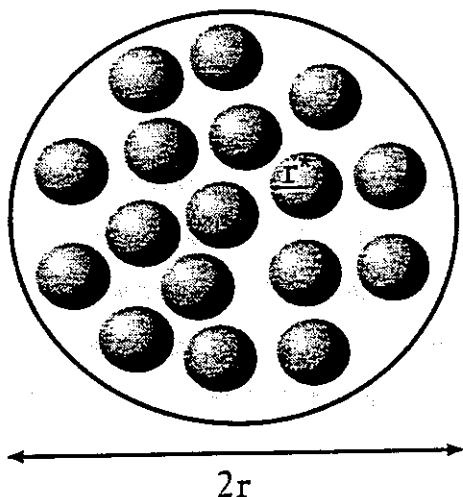


図 5.2 半径 r^* の球形粒子から成る理想化された粒状亀裂充填物質

単独の経路における亀裂充填物質の表面積は物質の形態に依存している。物質が半径 r^* の球形粒子から成る（図 5.2 参照）と仮定される場合、経路内の亀裂充填物質の表面積 A^* は次式を満たす：

$$A^* \propto r^2. \quad (5.15)$$

興味をひく最後の関係は、与えられた表面を交差するかも知れない経路の最大数、 N_{max} が次式を満たすことである：

$$N_{max} \propto r^{-2}. \quad (5.16)$$

表 5.2 吸着特性の関数としての透水係数-吸着相関の変化

Sorption type	$s(r)$	$s(k)$
Surface area of N_{max} pathways per unit volume	r	$k^{-0.5}$
Surface area of fracture filling material in N_{max} pathways per unit volume	1	k^0
Surface area of single pathway per unit volume	r	$k^{0.5}$
Surface area of fracture filling material in single pathway per unit volume	r^2	k^1

移行が発生する多孔質媒体の異なる物理モデルに対応して、 r とパラメータ A 、 A^* 及び N_{max} との間の関係の異なる組み合わせを設定すると、吸着特性と透水係数との間に多くの潜在的な異なる関係を生じる（表 5.2 参照）。全ての $s(k)$ 関数の基本的な形式は k^{ζ} で、表は正の相関をもつ関数 ($\zeta > 0$) と負の相関をもつ関数 ($\zeta < 0$) を含んでいる。

(2) 理論的な標的

$\log_{10}[T]$ ($T = kd$) が統計的自己アファイン性フラクタル（及び試験床深さ d が一定）なら、 $\log_{10}[s] = \zeta \log_{10}[T/d]$ もまた同じ次元をもつフラクタルであることを意味するために、 $s(k)$ がべき乗則であることは注目に値する。また、ゼロ相関をもつ関数が認められることも興味深い。この場合、 s は透水係数から独立した統計的自己アファイン性フラクタルとして定義されると指定することに一致する。これらの観察を仮定すると、吸着パラメータ s の空間変動性に対して次式が採用される：

$$\log_{10}[s] = \log_{10} [\alpha(T - \gamma)^{\beta}] + F(\mu, \sigma, \Phi), \quad (5.17)$$

ここで α 、 β 及び γ は相関定数で、 $F(\mu, \sigma, \Phi)$ は平均 μ 、分散 σ^2 、及び他の特性 Φ をもつ統計的自己アファイン性フラクタルである。これが吸着特性に対する理論的な標的の形式である。

もし $\mu = \sigma = 0$ なら s は T と直接相関があるであろうし、またもし $\beta = 0$ なら s は T から独立しているであろうということに注意されたい。図 5.3 は、分散 σ^2 が増加するにつれて、吸着特性 s と透水係数 T の間の相関の強さが減少することを示している。

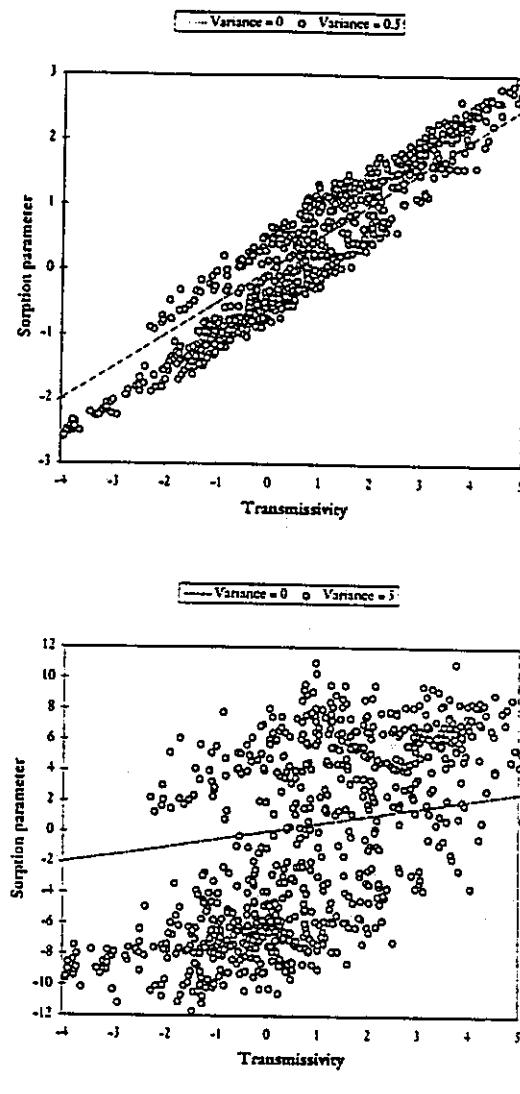


図 5.3 $\alpha = 1, \beta = 0.5, \gamma = 0, \mu = 0$, そして分散 σ^2 の異なる値に対する
吸着パラメータ s と透水係数 T の間の関係

(3) 実験の制御

上記の理論的な標的が MACRO II 試験において準備できる程度は、試験床ブロックの吸着特性を変えるために何の実験制御が利用できるかによって決定される。ビーズ半径が既に値 R_i ($i=1,2,\dots,6$) に制約されているとすれば (5.3.1(2)項参照)、最も明白な独立制御は、試験床ブロック中の非吸着性 (アクリル) ビーズに対する吸着性 (イオン交換樹脂) の比、 Σ である。この理由は、吸着がブロック内の吸着表面積によって制御されやすいということである。ブロック内の吸着表面積はまたビーズ半径 R によっても制御されるため、各吸着パラメータ s が Σ と R の関数 (すなわち、 $s=s(\Sigma, R)$) であろうことは明らかである。 $s(\Sigma, R)$ の関数形に関する情報が、異なる混合比及びビーズ半径をもつブロックに関する繰り返しのバッチ及びカラム試験によって構築されるであろうことが予想される。現在、そのようなデータ

は得られていないため、 $s(\Sigma, R)$ の形式を推定しなければならない。

相関関係の抽出に関しては、発見を意図したアプローチが採られる。第一の段階は、どのパラメータが Σ 及び R とともに変化するかを推定することである。表 5.3 - 5.4 は、 Σ 及びビーズサイズに伴うモデルパラメータの予想される変化をまとめている。これらの推定は、ブロック中の吸着物質の表面積とともに、吸着モデル中のどの項が変化しやすいかに基づいている。例えば、線形モデルでは前進（吸着）反応が利用できるサイト数によって制御され、一方、逆行（脱離）反応は吸着量のみによって制御される。したがって、率 k_f は吸着表面積とともに増加するであろうし、一方 k_b はそうではない。同様な議論はその他のモデルに適用できる。

表 5.3 一定のビーズサイズと変化する混合比 Σ に伴う吸着モデルパラメータの変化

Model	Constant	Variable
Linear	k_b	k_f
Langmuir	k'_f, k'_b	Q
Multi-site	f, k''_b	k''_f
Shrinking core	D, δ, Q_0^A, R	M

表 5.4 変化するビーズサイズと一定の混合比 Σ に伴う吸着モデルパラメータの変化

Model	Constant	Variable
Linear	k_b	k_f
Langmuir	k'_f, k'_b	Q
Multi-site	f, k''_b	k''_f
Shrinking core	D, δ, Q_0^A, M	R

半径 R のビーズを含むブロックに対して、変化しうる各パラメータが直接 Σ に比例するであろうということがさらに予想される（これは再び吸着が吸着表面積によって制御されるという仮定に基づいている）。したがって、与えられた混合比 Σ^0 でパラメータの値が $s = s^0 R$ とすると、混合比 Σ^1 は次式で与えられる s 値 ($s = s^1 R$) を生じるであろう。

$$s_R^1 = s_R^0 \left(\frac{\Sigma^1}{\Sigma^0} \right). \quad (5.18)$$

ビーズ半径 R とともに変化しないパラメータに関しては（例えば収縮核モデル中の M ）、上の関係が $s(\Sigma, R)$ に対する適切な関数形を提供する：

$$s(\Sigma, R) = s(\Sigma) = s^0 \left(\frac{\Sigma}{\Sigma^0} \right). \quad (5.19)$$

ビーズサイズの関数でもある吸着モデルパラメータに関しては（表 5.4 参照）、変化する半径の影響を含めるために(5.19)式の関係を拡張する必要がある。詳細データのない状況では、一定の混合比において、ビーズ半径に伴うパラメータ k_f 、Q、及び k''_f （表面積に比例）の変化は次の形式である：

$$s \propto R^{-1}. \quad (5.20)$$

換言すれば、ビーズ半径 R^0 及び混合比 Σ^0 のブロックにおいて s が値 s^0 をもつと測定された場合、ビーズ半径 R のブロック内の Σ の混合比は次式で与えられる s 値 ($s = s(\Sigma, R)$) を生じる。

$$s(\Sigma, R) = \left(\frac{s^0 R^0}{\Sigma^0} \right) \Sigma R^{-1}. \quad (5.21)$$

ここに提示された予備計算では、(5.19)または(5.21)が、混合比 Σ に伴って変化する各吸着モデルパラメータに対して十分に $s(\Sigma, R)$ の関数形を記述することを仮定している。各モデルパラメータに対する $s(\Sigma, R)$ の関数形は、詳細な実験結果の解析によってチェックする必要があることを、重ねて留意すべきである。また、実験の詳細解析において、表 5.3-5.4 中の混合比及び/またはビーズサイズの変化に対して一定値を示したパラメータが、真にそうであるかを確認することも必要である。

上記の仮定により、以下の実験設計手順の採用が可能となる：

1. $m \times n$ のグリッド上に透水係数場を作成。そこでは各グリッドブロックが MACRO II 試験床における実験ブロックを表す。この範囲の離散化により多くのビーズ半径 R_1, R_2, \dots, R_6 を生じる。これは MACRO II 試験床におけるブロック内のビーズサイズの分布を示す。
2. 実験データの数値フィッティングにより、与えられたビーズサイズ R_i 及び混合比をもつブロックに対して吸着パラメータの値を決定する。これについての方法論は既に定式化され試験されている（[39]参照）。
3. 表 5.3 のように変化すると確認された吸着パラメータに対して、式(5.17)で定義された標的の相関関係におけるパラメータ値を選択する。この選択はビーズ半径と吸着パラメータとの間のあらゆる関係によって制約されるかも知れ

ない。

4. $m \times n$ のグリッド上に空間的に変動する吸着パラメータ場を生成するため、ステップ 3 で確認された相関関係を適用する。
5. ステップ 4 で生成される空間的に変動する吸着パラメータ場を仕上げるために要求される、 $m \times n$ のグリッド内の各ブロックに対する混合比 Σ を決定するために、(5.19)または(5.21)の関係を適用する。

上記の方式には多くの制約がある。最も明白なことは、混合比 Σ は 100% を超えられず、非常に低い混合比を扱うことは実験的に困難なことである。これらの制約の意味するところは、5.4 節で上記の実験設計手順が実演される際に調べられるであろう。設計手順の最後のステップは、実験的に解明または測定することが困難と思われる、トレーサー移行挙動における不確実さや特性を調査する意図をもって、MACRO II 試験の数値シミュレーションを実施することである。これは 5.5 節において実演する。これは上記の設計手順の全ての段階に対してフィードバックを与えるべきである。

5.4 実験設計手順の初期準備

5.4.1 パラメータ値の抽出

設計手順は最初 Langmuir 吸着モデルを用いて実演される。利用できる最初の情報は、MACRO II 試験床が 10cm の深さであろうことから、ビーズ半径 R_i （表 5.1 参照）をもつブロック透水係数の変化が表 5.5 に挙げるような相当する透水係数値を示唆することである。

表 5.5 ビーズ半径 R_i に伴うブロック透水係数 T_i の変化

i	R_i (m)	T_i ($m^2 s^{-1}$)
1	1.0×10^{-4}	1.16×10^{-4}
2	1.5×10^{-4}	2.26×10^{-4}
3	2.0×10^{-4}	3.36×10^{-4}
4	4.0×10^{-4}	1.30×10^{-3}
5	6.0×10^{-4}	2.54×10^{-3}
6	8.0×10^{-4}	4.72×10^{-3}

元の MACRO プロジェクトのように、与えられた平均、分散、及びフラクタル次元をもつフラクタルな $\log_{10}[T]$ 場を生成するために、スペクトル法が利用できる。等方的なフラクタルが求められる場合は一つのフラクタル次元 D^* が要求されるが、異方的なフラクタルが求められる場合は二つの次元 D_x^* 及び D_y^* が必要である[23]。平均 $\log_{10}[T]$ 値 -4.15 $m^2 s^{-1}$ 、分散 0.3 及びフラクタル次元 2.7 をもつ等方的フラクタルに関して、予備計算が実行される。これらのパラメータの選択により、 $[T_1, T_6]$ に対する適切な検討範囲と透水係数場の適切な不均質性が保証される。

MACRO II 試験床の吸着挙動に対して、バッチ試験データへの Langmuir モデルの数値フィッティングは表 5.6 に示すパラメータ値が適切であることを示す[39]。

表 5.6 照合された Langmuir 吸着モデルパラメータ

Parameter	Value
k_f'	$3.274 \times 10^{-3} s^{-1} m^3 kg^{-1}$
k_b	$1.868 \times 10^{-5} s^{-1}$
Q	$8.625 \times 10^{-1} kg m^{-3}$

三つのパラメータのうち、 Q のみが混合比 Σ 及びビーズ半径 R に伴って変化する

ことが仮定されている。したがって、相関関係(5.17)は MACRO II 試験床においてどの Q 値が要求されるかを指定するために（すなわち「 Q に対する理論的な標的」を設定するために）利用でき、一方、その他のパラメータは一定と思われる。次の作業は(5.17)におけるパラメータ値を設定することである。表 5.2 は考慮すべき四つの β 値 (-0.5, 0.0, 0.5, 及び 1.0) を示している：これらは異なる相関構造に対応する。異なる試験床におけるトレーサー挙動の意味ある比較を行う場合、各試験床における Q 値が同じ範囲を覆うことが重要である。ここに目的は [0.1, 1.0] の範囲の Q をもつ試験床を設計することとなり、測定値に一致する。

式(5.17)において β パラメータが非ゼロの場合、フラクタル項 F を無視すると Q に関する制約は α 及び γ に関する制約に転換することができる：

$$\min_{i=1,2,\dots,6} [\alpha(T_i - \gamma)^\beta] = 0.1, \quad (5.22)$$

$$\max_{i=1,2,\dots,6} [\alpha(T_i - \gamma)^\beta] = 1.0. \quad (5.23)$$

非ゼロの β 値に対するこれらの連立方程式の解を表 5.7 に示す。六つの透水係数値 T_i に対する Q_i 値の結果を図 5.4 に示す。

表 5.7 選ばれた β 値に対する α 及び γ パラメータの値

β	α	γ
-0.5	2.16×10^{-3}	6.95×10^{-6}
0.5	4.64×10^1	6.95×10^{-6}
1.0	1.95×10^3	-3.96×10^{-5}

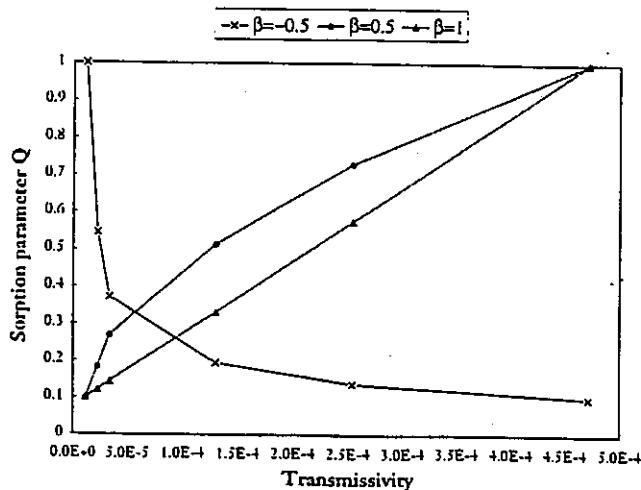


図 5.4 選ばれた β 値に対する T_i に伴う吸着パラメータ Q_i の変化

表 5.2 における残された唯一の相関ケースは $\beta = 0$ である。これは理論的な標的が透水係数と吸着パラメータ Q の間に相関を持たない場合に相当する。ここで採られる手順は、透水係数相関関係(5.17)におけるべき乗則項を無視して、 Q に要求される空間的变化を指定するために単にフラクタル項 $F(\mu, \sigma, \Phi)$ を使用することである。透水係数に関しては、与えられた平均、分散、及びフラクタル次元をもつフラクタルな $\log_{10}[Q]$ 場を生成するためにスペクトル法が利用される。ここで Q の指定に使用されるフラクタル場は等方的で、平均 $\log_{10}[Q]$ 値 -0.5 kgm⁻³、分散 0.2、及びフラクタル次元 2.7 をもつ。これらのパラメータの選択により、 Q が上で指定した範囲 [0.1, 1.0] を覆うことが保証される。上記のように、 Q 値は六つの値に量子化され、長いスケール上に均等に配置される（すなわち {-1.0, -0.631, -0.398, -0.251, -0.158, -0.1}）。

5.4.2 混合比の制限

フラクタルな透水係数場及び相関関係(5.17)に対してパラメータを指定すると、 T 場及び Q 場を各相関ケースに対して生成することができる ($\beta = -0.5, 0.5, 1.0$ 及び 0.0)。表中のパラメータ値が既知のビーズ半径及び混合比（ここでそれぞれ $R = R^0 = 0.4\text{mm}$ 、 $\Sigma = \Sigma^0 = 100\%$ とする）をもつブロックで実施された実験から導き出されたものなら、 $s = Q$ 及び $s^0 = 8.625 \times 10^{-1}\text{kgm}^{-3}$ でのスケーリング関係(5.21)は、数値的に生成される Q 値を生み出すために、MACRO II 試験床の各ブロックにおいて要求される混合比の計算に適用することができる。

混合比は 100% を超えることができず、また混合比には下限がありそうであるため、試験床ブロック内の吸着性ビーズの分布の均一性についての実験上の関心から、混合比は直接 T から推測されて相関関係は得ることができないかも知れない。ここで混合比の下限を 20% と仮定する。そのため、推定される混合比が [20%, 100%] の範囲外のブロックについては、混合比は最も近い境界値に「丸められる」。混合比の調整は吸着値 Q を変化させるであろう：修正 Q 値は(5.21)の適用によって再び計算される。

図 5.5-5.8 は計算された透水係数、吸着パラメータ及び混合比場を表す。相関のないケース（図 5.8）とは対照的に、図 5.5-5.7 では相関が明白に見られる。負の相関及び相関のないケースに対しては $\log_{10}[Q]$ は全範囲 [-1.0, 0.0]（すなわち Q [0.1, 1.0]）を覆い、一方正の相関のケースに対しては $\log_{10}[Q]$ はより狭い範囲に限定

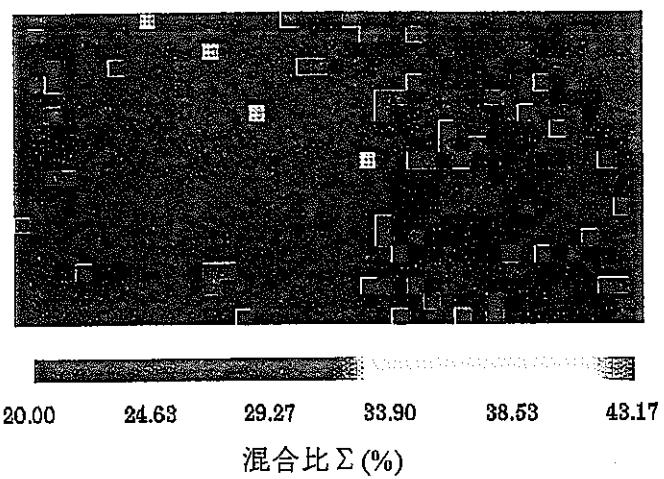
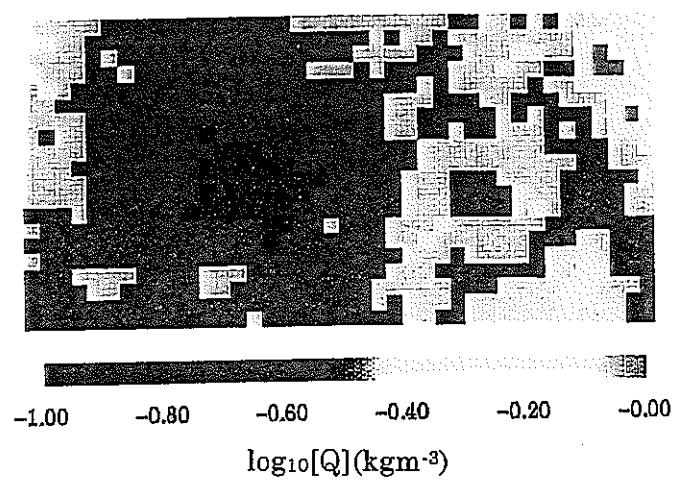
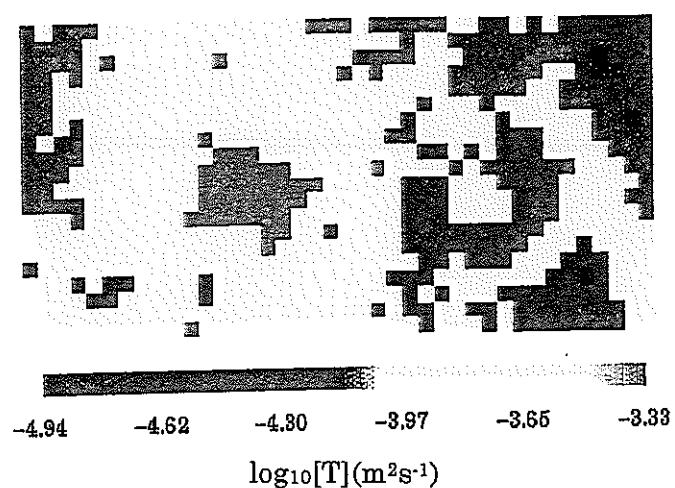


図 5.5 負の相関をもつケースに対する MACRO II 試験床、 $\beta = -0.5$

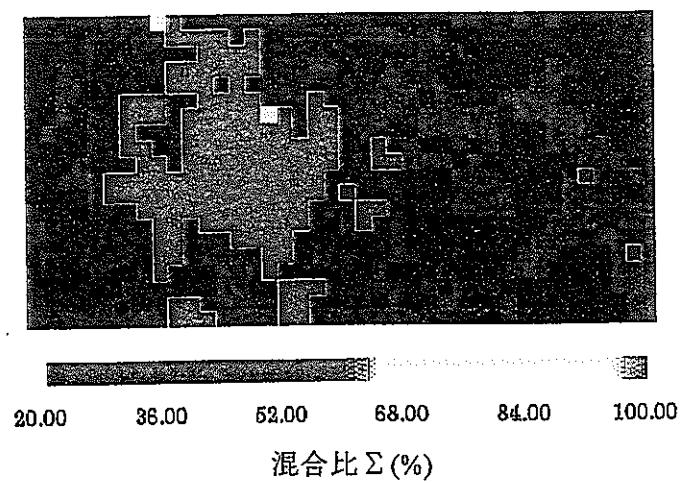
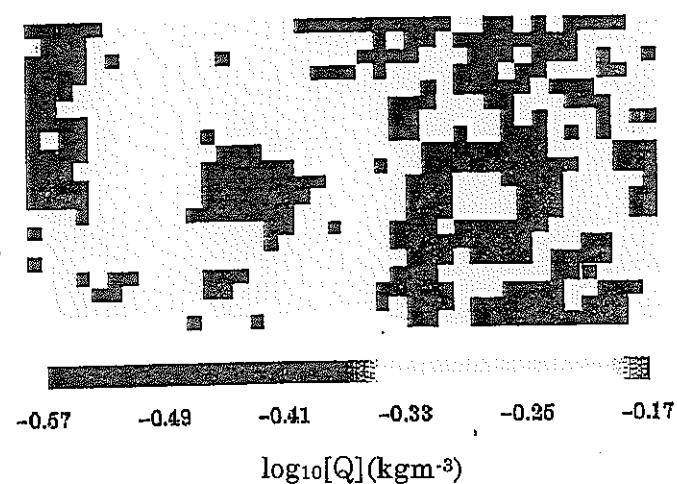
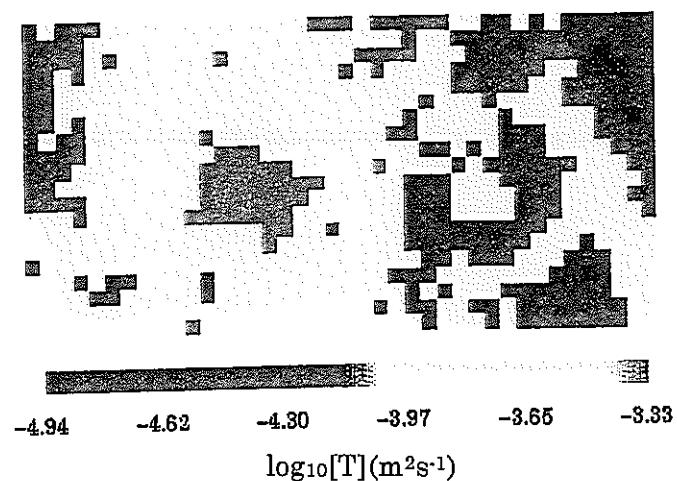


図 5.6 正の相関をもつケースに対する MACRO II 試験床、 $\beta = 0.5$

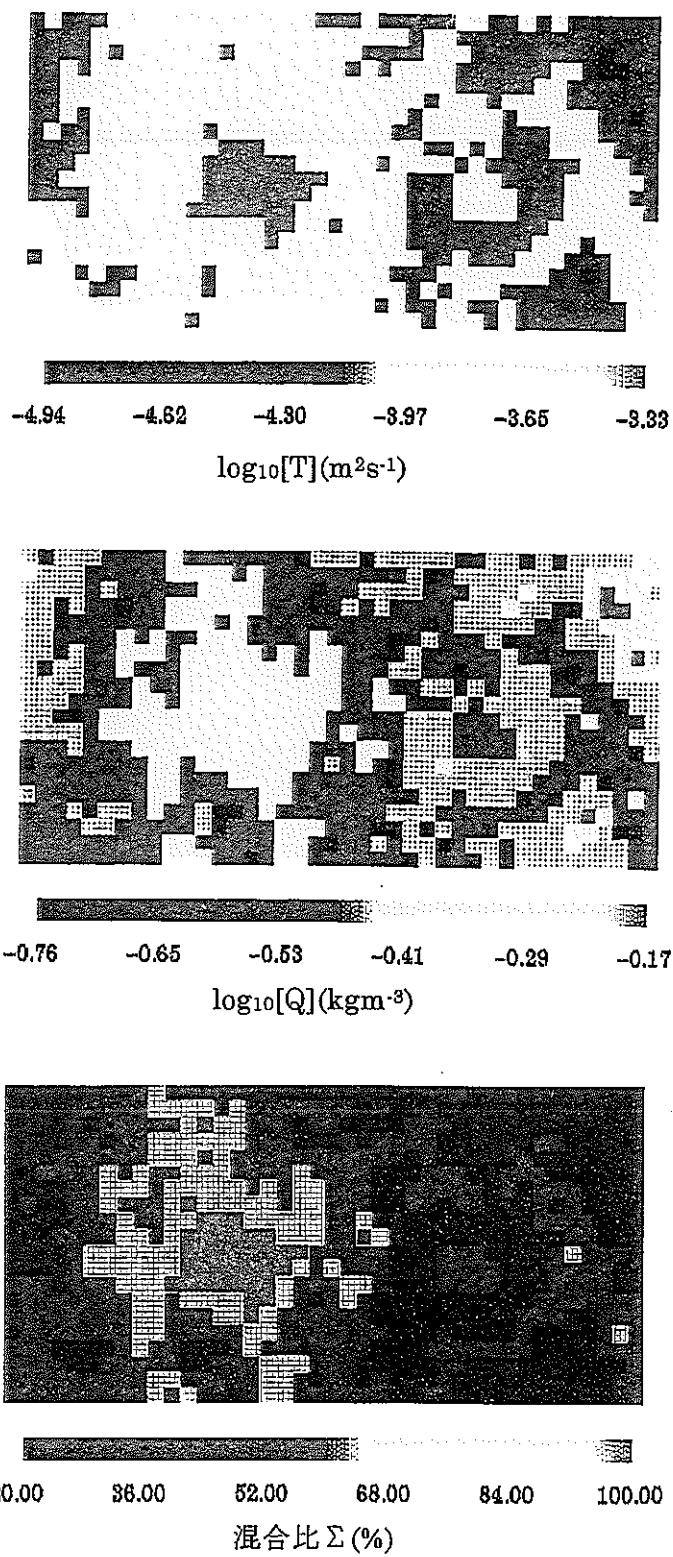


図 5.7 正の相関をもつケースに対する MACRO II 試験床、 $\beta = 1.0$

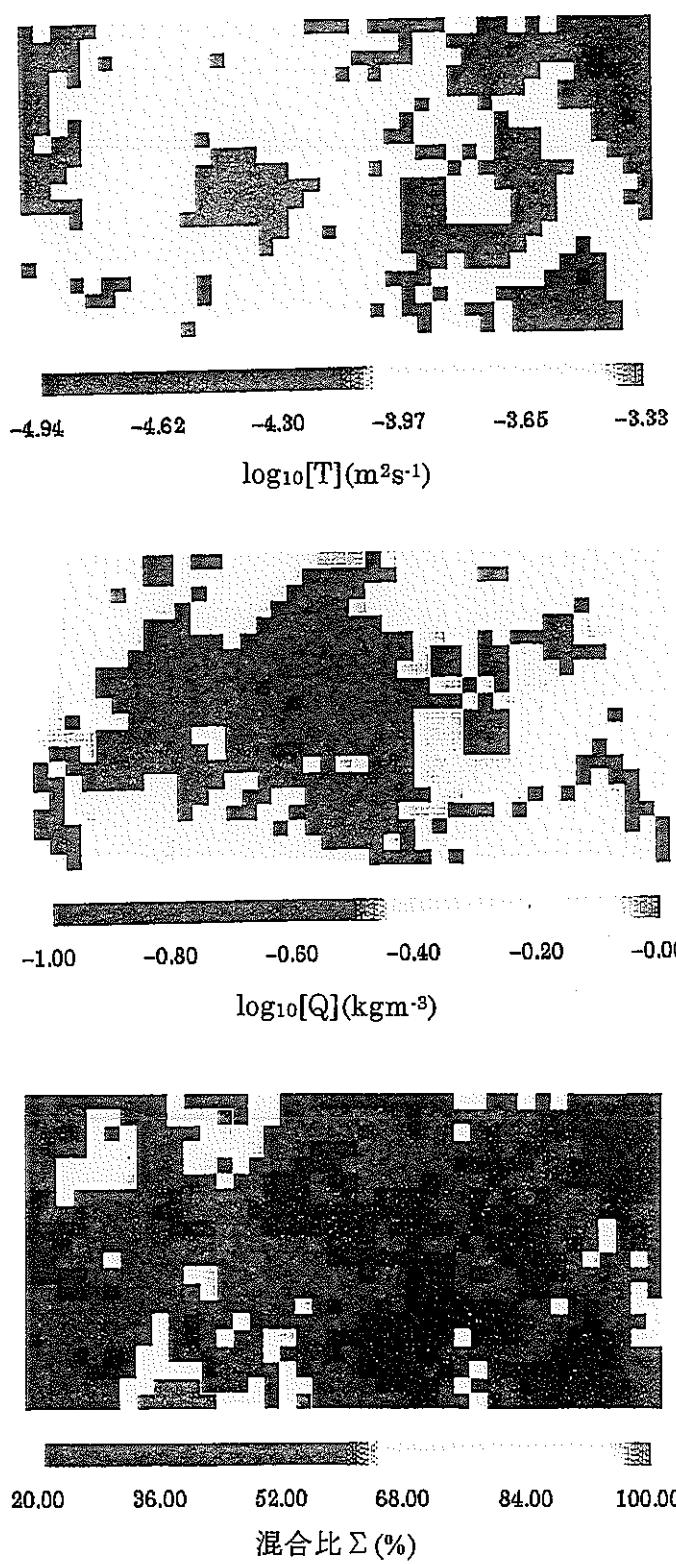


図 5.8 相関のないケースに対する MACRO II 試験床、 $\beta = 0.0$

されるため、混合比の制約の影響も明らかである。図 5.9-5.10 はより詳細に T 及び Q の間の相関への混合比制約の影響を示している。

留意すべき最後の点は、混合比に対する適切な下限の決定に今後の数値的研究が貢献できるということである。ランダムに吸着性ビーズが分布したブロックにおいてトレーサー移行のシミュレーションを実施すること、及び均一な吸着特性をもつブロックのシミュレーションで得られたものと破過曲線を比較することにより、「平均化された」吸着特性によって説明できる最低の混合比の定量的評価が可能となるであろう。

負の相関をもつケース ($\beta = -0.5$) では、混合比の制約は Q 値に対して何の影響ももたない。正の相関のケース ($\beta = 0.5$) では、混合比の影響は全く明瞭である。正の相関をもつ T—Q の場に対して、低い透水係数のブロックは低い Q 値をもつはずで、それは低い混合比を意味する。さらに、低い透水係数のブロックは小さなビーズ（すなわち与えられた混合比でより大きな表面積）をもつため、混合比は実際に非常に低くなければならない。 $\beta = 0.5$ のケースでは、-4.2 未満の $\log_{10}[T]$ 値をもつブロックに対して示唆される混合比が 20% の下限を下回ることは明らかである：これらのブロックにおいて混合比を 20% に設定することは、Q 値が R^{-1} のように変化し、 $T^{-1/1.7832}$ (図 5.10 における破線) に相当するという結果になる。この効果が意味するところは、実験的な試験床では望みの正の相関挙動が正確には達成されないとということである。MACRO II 試験で適用できる混合比の制約に関するより詳細な情報を持って、この課題をより綿密に調査することは、今後の研究の关心事である。

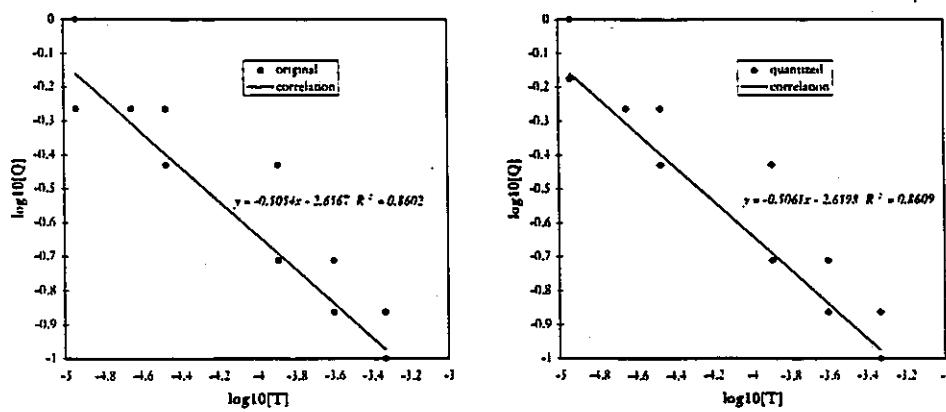


図 5.9 負の相関をもつケースに対する T_i に伴う吸着パラメータ Q_i の変化 ($\beta = -0.5$)
左：元の Q 値；右：最大最小の混合比に基づく量子化後

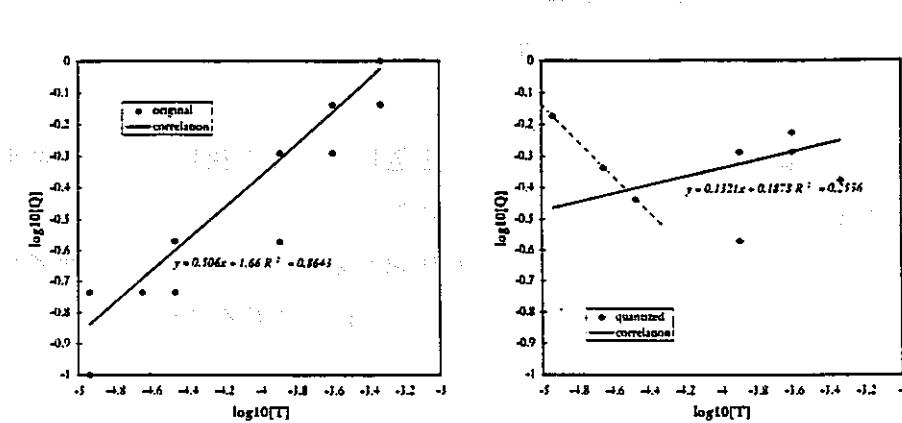


図 5.10 正の相関をもつケースに対する T_i に伴う吸着パラメータ Q_i の変化 ($\beta = 0.5$)
左：元の Q 値；右：最大最小の混合比に基づく量子化後

5.4.3 予測されるトレーサー挙動

実験設計手順の初期準備における最後の関心事は、実験的な試験床における予測挙動である。MACRO II の目的が、透水係数と吸着特性における相関のある空間的変化のトレーサー移行への影響を調査することであるとすれば、相関によるトレーサー移行挙動におけるあらゆる相違が、実験誤差または不確実さによって支配されないことが重要である。これは、 Q 値の範囲または注入トレーサー濃度のような実験設計パラメータの選択に対して示唆をもつ。例えば、 Q 値に非常に狭い範囲を選択することは、負及び正の相関をもつ試験床において非常に似通ったトレーサー移行挙動となりやすい。この課題を説明するために、上記の各試験床におけるトレーサー挙動の数値シミュレーションが実行された。実験設計に関するより詳細な提言ができるように、実験上の制約に関するより詳細な情報とともに今後のシミュレーションが求められることは、強調すべきである。

各数値シミュレーションは以下の境界条件のもとで実施される：

- ◆ 左手（流入）境界に沿って、1.0m の一定の圧力水頭；
- ◆ 右手（流出）境界に沿って、0.0m の一定の圧力水頭；
- ◆ 上側及び下側境界に沿って、流れなしの条件；
- ◆ 試験床内の初期トレーサー濃度ゼロ；
- ◆ 左手（流入）境界に沿って、濃度 $0.5 \text{ kg m}^{-3} = 0.02 \text{ mol l}^{-1}$ の一定注入。

トレーサー挙動を実験的に追跡できる三つの方法がある：試験床内の点におけるトレーサー濃度の定量的監視；流出貯槽における濃度の定量的測定；及び進展するブルームのビデオの定性的評価である。数値シミュレーションから等価な情報を引き出すために、シミュレーションの間中、左手境界の右 1cm の点での濃度、及び右境界を横切るフラックスが監視される。シミュレーション自身は有限要素ソルバーを使用して実施され、そこでは有限要素グリッドは約 3,200 の要素をもち、要素境界がビーズブロック境界を一つも横切らないように要素が制約されている。図 5.11 は計算された試験床内の Darcy 流速を示すが、トレーサーがそれに沿って移行する恐れがある、試験床の中央を通る速い流路を明瞭に示している。

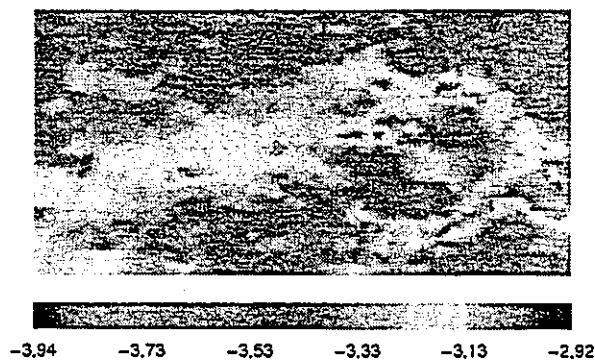


図 5.11 実験的な試験床において計算された Darcy 流速 (ms⁻¹)

図 5.12、5.13、及び 5.14-5.17 は数値シミュレーションから選定された出力を示す。監視点及び破過曲線（図 5.12-5.13）は正及び負の相関をもつ試験床間に明らかな相違を示し、これらのケースに対する値が 20%以上異なる時間がかなりの間存在している（すなわち数百秒）。そのような相違が MACRO II 試験において観察できることは可能性が高いと思われるため、上に選定された試験床及び条件は適切な実験に対する基礎となるであろうと結論できる。破過曲線に観察される挙動が、5.1 節での相関について表現された関係に一致することも興味深い：負の相関をもつケースは他のケースより有意に急勾配の破過曲線をもち、負の相関のトレーサー移行に対する増進効果を示す。

図 5.14-5.17 に示す液中及び吸着濃度のブルームは、トレーサー移行挙動に対してより深い洞察を与える。正の相関のケース（図 5.15-5.16）より負の相関のケース（図 5.14）においてトレーサー移行がよりチャンネル化され、相関のないケース（図 5.17）

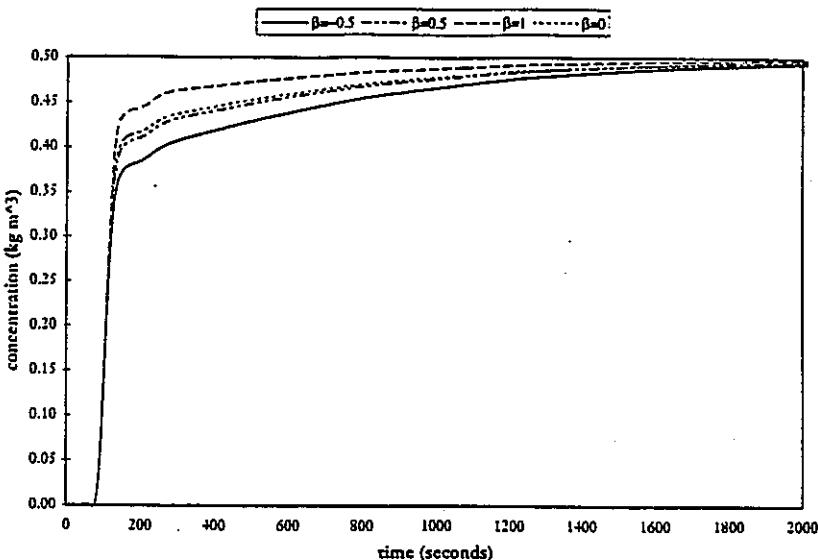


図 5.12 左手境界から右へ 1cm の監視点での計算濃度

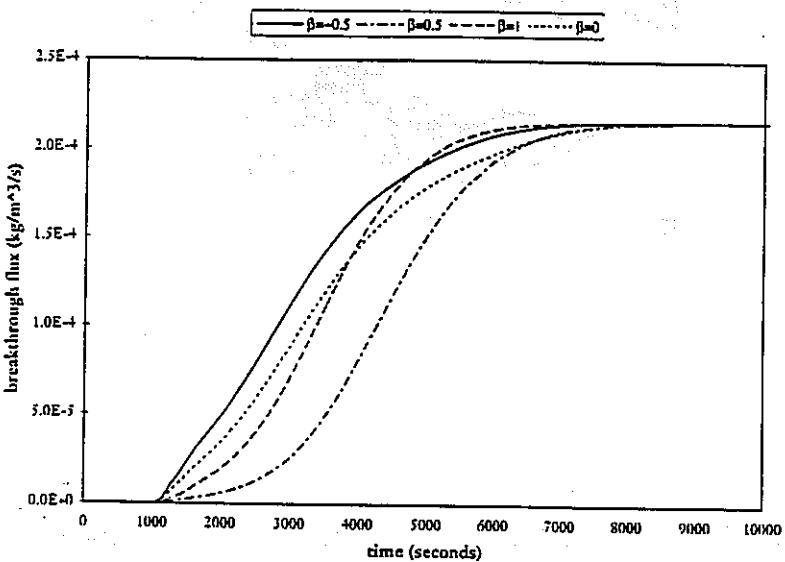


図 5.13 右手境界での計算された破過フラックス

は幾分負及び正の相関ケースの中間的なチャネリング挙動をもつことが、非常に明瞭である。これはまた相関の効果について 5.1 節で表された関係と一致している。吸着性トレーサーの分布はまた、他のケースと比較して、正の相関のあるケース（図 5.15-5.16）の左-中央に当たる高 T- 高 Q 領域における吸着増加を明瞭に示す。

5.4.4 初期実験設計手順に関するコメント

上記の結果は 5.3 節で概説した実験設計手順の適用を説明する。ここで方法論を適用するために、実験上の制約及び条件について数多くの仮定を適用しなければなら

なかった：吸着挙動を説明するための Langmuir 吸着モデルの適合性；その中で Q が測定されるブロックのビーズ半径及び混合比；そして混合比の下限。しかし、Langmuir モデルの使用は予備実験データによって支持され[39]、実験条件についての仮定は全く合理的と思われることから、ここでの説明は、提案された設計手順が実用的で達成可能であり、 $\beta = 0.5$ の正の相関ケースは恐らく例外であるが、理論的な標的に適合する結果になるという良い示唆を与えると、結論することができる。

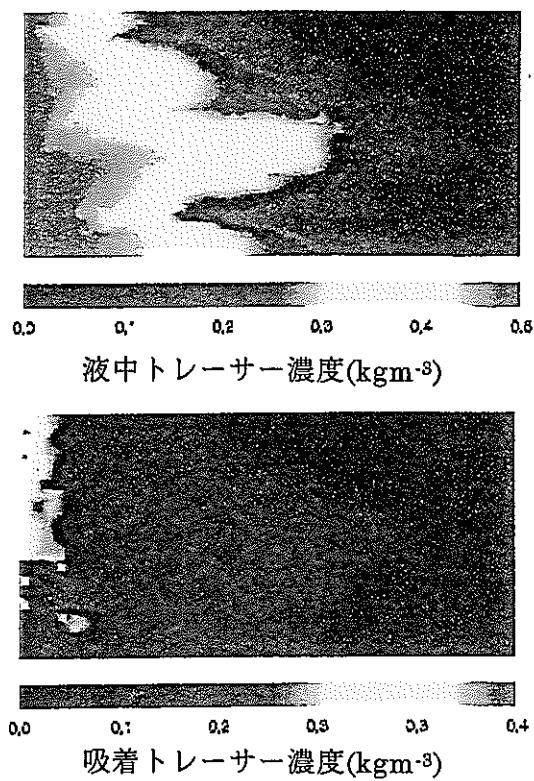


図 5.14 負の相関をもつケースに対する 1000 秒における
計算されたトレーサープルーム $\beta = -0.5$

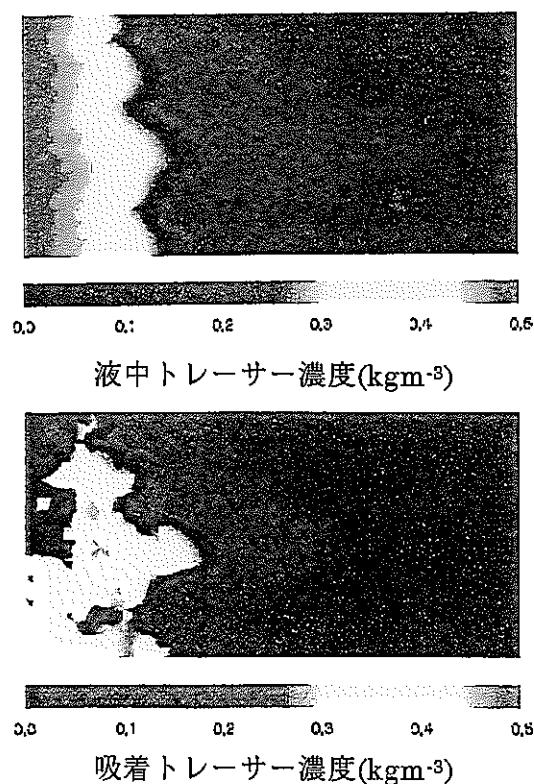
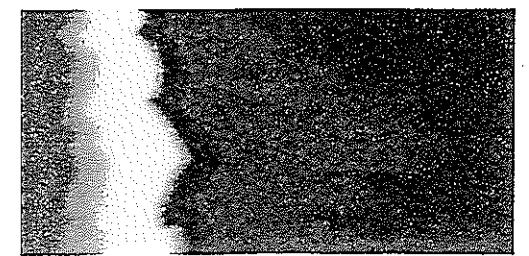


図 5.15 正の相関をもつケースに対する 1000 秒における
計算されたトレーサープルーム $\beta = 0.5$

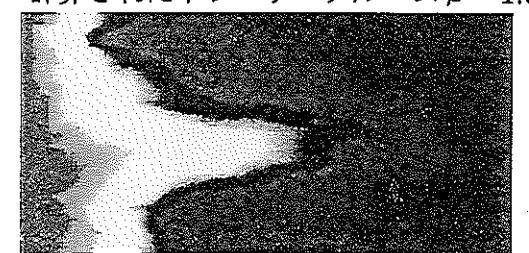


液中トレーサー濃度(kgm^{-3})



吸着トレーサー濃度(kgm^{-3})

図 5.16 正の相関をもつケースに対する 1000 秒における
計算されたトレーサープルーム $\beta = 1.0$



液中トレーサー濃度(kgm^{-3})



吸着トレーサー濃度(kgm^{-3})

図 5.17 相関のないケースに対する 1000 秒における
計算されたトレーサープルーム $\beta = 0.0$

5.5 実験設計手順への入力としての追加数値シミュレーション

前節の数値シミュレーションは、MACRO II 吸着試験の設計における数学的モデル化の基本的な使用を説明している。予備的なバッチ試験からのデータの解析では、注意深い今後の考察が求められるかも知れない二つの特性を示す[39]。第一に、吸着モデルは実験データに数値的に照合できるけれども、実験誤差によって照合パラメータ値に必ずいくらかの不確実さが存在するであろう。第二に、数多くの異なる吸着モデルがバッチ試験からの与えられたデータセットに統計的制限内の精度で適合するかも知れない。ここでの意図は、MACRO II 吸着試験の数値シミュレーションを実際の実験結果と比較する場合、ほとんど確実にそれらを考慮に入れなければならないことから、これら二つの不確実さ、パラメータの不確実さ、及び概念モデルの不確実さを簡略的に調査することである。

採用された手順は最初に同じ吸着モデル (Langmuir モデル) を用い、異なるパラメータ値を用いてシミュレーションを実行することであり、それには[39]でのバッチ試験の解析において実施された照合における不確実さを参考に選ばれる異なる値を伴う。第二に、シミュレーションは同じ試験床 (透水係数と混合比によって定義される)において、異なる吸着モデルをもって実行されるであろう。ここでの解析は幾分予備的で、バッチ及びカラム試験に関する今後のデータが得られるにつれていっそうの洗練が必要であり、ここでの意図はパラメータ及び概念モデルの不確実さの考察の必要性をよりいっそう説明することであることを強調すべきである。

5.5.1 パラメータの不確実さ

前節における数値シミュレーションは Langmuir モデルの実験データへの照合に基づいている。数値フィッティングの実施において、各パラメータ（表 5.5 に詳細）に対して、その照合パラメータに対する標準偏差とともに、「最適合」値が見出される[39]。これはパラメータの不確実さを表す。トレーサー移行に関するこのパラメータの不確実さの影響を理解するために、[39]において引き出された標準偏差の一般的な大きさに基づいて、 Q に対する標準偏差が 0.2 と仮定される。5.4 節で説明された数値シミュレーションが、それから $0.8625+0.2=1.0625\text{kgm}^{-3}$ 及び $0.8625-0.2=0.6625\text{kgm}^{-3}$ の Q 値で繰り返される。

図 5.18 は結果の破過曲線を示すが、それは期待通りに低い Q に対してより高い破過フラックスを明瞭に示す。相当な時間長さに対して、高 Q 及び低 Q 間の予測フラックスの相違は 25% またはそれ以上のオーダーであるため、 Q のフィッティングにおける不確実さは数値予測において重要な差になると結論しなければならない。この一つの解釈は、MACRO II 吸着試験でのトレーサー移行を予測するために使用される単独の数値シミュレーションに対して、 ± 0.2 のフィッティング誤差は大きすぎるということである。実際、単独のシミュレーションは、ここに説明する形式のパラメータの不確実さ/感度解析によって補足されなければならないであろう。そのような解析は実験に期待できそうな挙動範囲を指摘できると思われるが、それは、数値予測と実験結果との間の相違のあらゆる解析が、パラメータの不確実さと実験誤差の「混合」を説明しなければならないことを意味すると思われる。

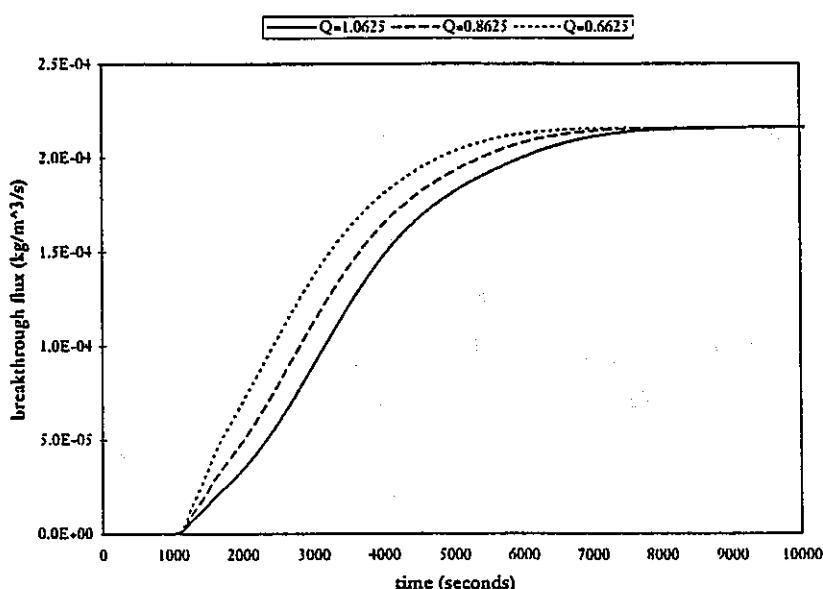


図 5.18 数値シミュレーションに対する破過曲線

$$Q = 1.0625, 0.8625 \text{ 及び } 0.6625$$

注目すべき一つの点は、 ± 0.2 の Q の不確実さが予備実験における誤差についての多くの仮定に基づいていることである[39]。今後の作業では、あらゆる実験誤差の定量化を目標とし、それにより照合パラメータの誤差のより良い推定を導くべきである。数値予測間に有意な差がないためには、与えられたパラメータの照合においていかに小さな不確実さが必要であるかを見出すために、上記の解析はまたある範囲のパラメータ値に対して繰り返されるべきである。これは実験/モデル化チームにバッチ及びカラム試験での誤差に対するレベルを設定することを可能にし、そこでは MACRO II 吸着試験の実験結果と数値シミュレーション間のあらゆる差の原因とし

てパラメータの不確実さを除外できるであろう。

5.5.2 概念モデルの不確実さ

上に述べたように、5.4 節の解析は Langmuir モデルの実験データへの照合に基づいている。しかし、異なる吸着モデルが同様な程度の統計的信頼度をもって実験データと適合することがありえる。これは実際、[39]で調査された予備的実験データのケースであった。さらに可能性があるのは、バッチデータを用いると異なるモデルは区別が付かないかも知れないが、与えられた MACRO II 吸着試験の数値予測は、トレーサーが多くのブロックを通過して動く際の誤差の「累積」により、またわずかに異なる条件においてより大きな差を示すモデルによって、相當に異なるトレーサー移行挙動を示すかも知れないことである。

この概念モデルの不確実さを説明するために、負の相関をもつケース $\beta = -0.5$ (図 5.5 参照) に対する試験床の透水係数及び混合比が、線形モデル中の k_f パラメータに対する値を生成するために使用される。この手順の採用により、Langmuir 及び線形モデルを使用する数値シミュレーションが、正確に同じ MACRO II 試験のシミュレーションに相当することが保証される（すなわち、試験床ブロックにおける同じ透水係数及び混合比）。したがって、予測トレーサー移行において観察されたあらゆる相違は概念モデルの不確実さによる。

与えられた試験床ブロックにおける k_f 及び k_b 値は、5.4 節で Langmuir モデルと照合された同じ実験データに適合する値 $k_f = 1.9348 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 及び $k_b = 3.4481 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から計算される。 k_b 値は各ブロックで測定される値に等しく採られる。 k_f 値は、 $s = k_f$ 、 $s^0 = 1.9348 \times 10^{-3}$ 、そして 5.4 節のように $R^0 = 0.4 \text{ mm}$ 及び $\Sigma^0 = 100\%$ のもとで、(5.21)の関係において使用されるブロック中の混合比から計算される。

図 5.19 は結果の破過曲線を示すが、それは線形吸着モデルに対してより高い破過フラックスを明らかに示している。この一つの説明は、線形モデル (式(5.3)) における前進反応率 k_f が Langmuir モデル (式(5.4)) における項 $k'_f Q$ に類似していることである。照合された k_f 、 k'_f 、及び Q の比較では、 $k'_f Q$ が約 50% k_f より大きいことを示し、Langmuir モデルでは低い吸着濃度においてより急速に吸着が起こることを意味する。これは[39]における数値照合の解析によって確認され、予測トレーサー移

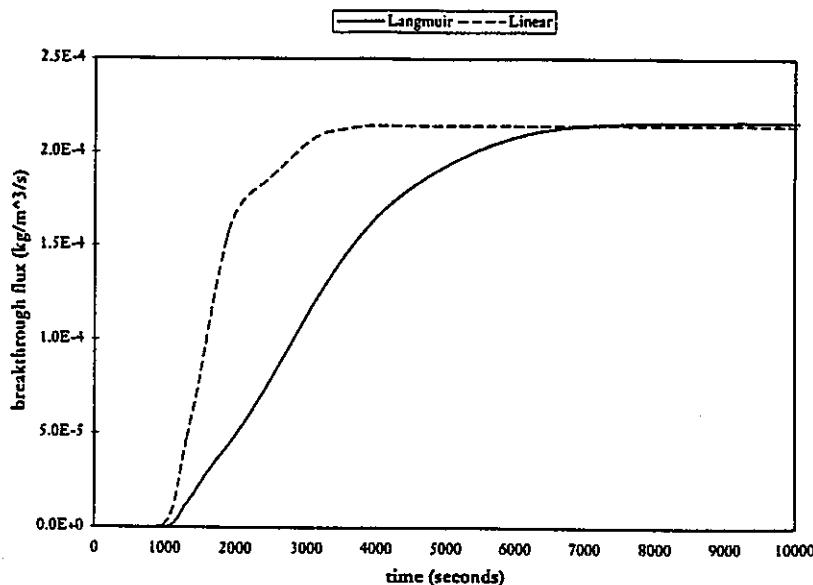


図 5.19 Langmuir 及び線形吸着モデルでの数値シミュレーションに対する破過曲線

行が Langmuir モデルシミュレーションにおいてより緩慢になるであろうことを示唆する。明らかに意味するところは、この差が MACRO II 吸着試験におけるトレーサー移行の予測に使用すべき単独の数値シミュレーションにしては大きすぎるということである：単独のシミュレーションはここで説明する形式の概念モデル不確実さ解析によって補足されなければならないであろう。そのような解析は実験に期待されそうな挙動範囲を指摘できると思われるが、それは数値予測と実験結果との間の差のあらゆる解析が、概念モデルの不確実さと実験誤差の「混合」を説明しなければならないということを意味するであろう。

予測トレーサー移行における相違の一つの解釈は、Langmuir モデルまたは線形モデルのどちらかが実験データに無理なく適合しないということである（実際、線形モデルの実験データへのフィッティングについての留保が[39]に示されている）。しかし、実験手順と誤差についての現在の情報によれば、これらのモデルのどちらかをきっぱりと除外することはできない。5.5.1 項に述べたように、今後の作業はあらゆる実験誤差の定量化を目標とし、それによって照合パラメータにおける誤差及び与えられたモデルの適合性のより良い推定を導くべきである。これは、ある範囲の概念モデルを用いた MACRO II 試験のシミュレーションを伴って、実験/モデル化チームにバッチ及びカラム試験における誤差に対するレベルを設定することを可能にし、そこでは MACRO II 吸着試験の実験結果と数値シミュレーションの間のあらゆる差の原因として概念モデルの不確実さを除外することができるであろう。

5.6まとめ及び提言

本章は MACRO II 吸着試験の設計及び解析における二次元数値シミュレーションの利用を実演した。MACRO II 吸着試験の主な目的は、透水係数と吸着特性における相関のある空間的变化のトレーサー移行に対する影響を調査することである。元の MACRO 試験の精神では、空間的变化の形式を知ることもまた重要である。

この背景において、採用された実験設計手順は、透水係数における望みの空間変動性及び透水係数と吸着特性の望みの相関を示す「理論的な標的」を指定することであった。二つの実験上の制御—ビーズサイズ及び吸着性ビーズの非吸着性に対する比の使用によって、理論的な標的の物理的な類似物が研究室内で構築できることも示された。物理的な類似物は正確には理論的な標的に一致しないけれども（例えば、正の相関のあるケース $\beta = 0.5$ ）、提案された設計手順が実用的であることを示した。今後の数値研究が、吸着性ビーズの非吸着性に対する比についての適切な下限の決定に貢献できると思われることは、注目される。

上に述べた設計手順を使用して設計された試験床における、MACRO II 吸着試験の数多くの数値シミュレーションが実行された。シミュレーションは、それぞれが透水係数と吸着モデルパラメータの間に異なる相関を示す、四つの試験床における流れとトレーサー移行を予測するために、速度論的 Langmuir 吸着モデルを配置する。シミュレーションは明らかに透水係数と吸着間の負の相関のトレーサーチャネリングに対する増進効果を強調し、そのため相関の効果について提案されるいくつかの発見的な議論を確認する。

MACRO II 吸着試験の数値予測に関するパラメータ及び概念モデルの不確実さの影響の予備解析もまた実行された。解析はバッチ試験から現在利用できるやや限定されたデータに基づいているが、バッチ試験における誤差及びそれに続く MACRO II 試験の予測上の効果の、より良い定量的理解を得る必要性を明らかに強調している。さらにパラメータ及び概念モデルの不確実さの数値解析が実施され、それにより、MACRO II 試験における数値シミュレーションと実験結果の間の相違の解析が、パラメータの不確実さ、概念モデルの不確実さ、及び実験誤差の「混合」を説明しなければならない状況を避ける、何らかの洞察が得られることが推奨される。

参考文献

- [1] NAGRA, Project Gewaehr, 1985.
- [2] Nirex, 'Nirex 95: A Preliminary Analysis of the Groundwater Pathway for a Deep Repository at Sellafield, 1995.
- [3] Neuman S.P., 'Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geological media', Water Resources and Research, Vol.26, pp1749-1758, 1990.
- [4] Gelhar L.W., Welty C. and Rehfeldt, 'A critical review of data on fieldscale dispersion aquifers', Water Resources and Research, Vol.28, pp1955-1974, 1992.
- [5] Van Meurs G.A.M, Loxham M., and Weststrate F.A., 'Soil heterogeneity and its impact on the spread of pollutants'.
- [6] van der Zee S.E.A.T.M. and van Riemsdijk W.H., 'Transport of reactive solute in spatially variable soil systems', Water Resources and Research, Vol.23, No.11, pp2059-2069, 1987.
- [7] Edwards M. and Grindrod P., 'A Channel Network Model for Chemical Migration in Subsurface Media', Mathematical Models and Methods in Applied Sciences, Vol.5, No.5, pp641-657, 1995.
- [8] Garabedian S.P., 'Large-scale dispersive transport in aquifers: Field experiments and reactive transport theory', Ph.D. Dissertation, MIT, Cambridge, 1987.
- [9] Valocchi A.J., 'Nonequilibrium Adsorption during Reactive Contaminant Transport through Heterogeneous Aquifers', PB91-136200, Geological Survey, Reston, VA, USA, 1989.
- [10] R. Haggerty, S.M. Gorelick, Multiple-rate mass transfer for modelling diffusions

and surface reactions un media with pore-scale heterogeneity. Water Resources Research, 31(1995)p2383-2400.

- [11] E A Voudrias, J L Means and J Kittel. Retardation of Tritium and Cesium in brine-saturated mudstone, halite and carbonate porous media. Groundwater 31(1993)p605-615.
- [12] P. Michard, E. Guibal, T. Vincent, P. Le Cloirec, Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects, Microporous Materials 5(1996)309-324.
- [13] M. C. Amacher, H. M. Selim, Mathematical models to evaluate retention and transport of chromium(VI) in soil, Ecological Modelling 74(1994)p205-230.
- [14] S Yagi and D Kunii, Studies on a fluidised-solids reactor for particles with decreasing diameter. Chemical Engineering (Tokyo), 19(1955)p500.
- [15] M G Rao, H R Fuentes, W L Polzer and E H Essington, Modelling the mass transfer rate of radioactive cobalt from a synthetic groundwater to volcanic tuff media, J. Contaminant Hydrology, 6(1990)p69-84.
- [16] R S Juang and H C Lin, Metal sorption with extractant-impregnated macroporous resins. 1. Particle diffusion kinetics. *J. ChemicalTechnology and Biotechnology*, 62(1995)p132-140.
- [17] V. M. Bhandari, V. A. Juvekar, S. R. Patwardhan, Modified shrinking core model for reversible sorption on ion-exchange resins. Separation Science Technology, 27(1992)p1043-1064.
- [18] W. A. House, F. H. Denison, J. T. Smith, P D Armitage, An Investigation of the Effects of Water Velocity on Inorganic Phosphorous Influx to a Sediment, Environmental Pollution, 89(1995)p263-271.

- [19] SKI, S-94/DRAFT, 1995.
- [20] Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 'Research and Development on Geological Disposal of High-level Radioactive Waste', First Progress Report, PNC TN1410 93-059, 1992.
- [21] Valocchi, A.J., Spatial moment analysis of the transport of kinetically adsorbing solutes through stratified aquifers, Water Resources and research, Vol.25, No.2, pp273-279, 1989.
- [22] Ohta K., Yoshida H. and Kodama K., 'A study on mechanism of mass transport through geological media (I): Relationship between adsorption and desorption of natural uranium (in Japanese)', Proc. 24th Annual meeting of the Chubu branch of Japan Nuclear Society, p9, 1992.
- [23] Impey M.D., Grindrod P., Takase H., and Hatanaka K., 'Simulations of the MACRO-2D Experiments on Flow and Transport in a Heterogenous Porous Medium', to appear in Water Resources and Research, 1996.
- [24] H.Takase, P.Grindrod, M.D.Impey and K.J.Clark. New Horizons in Performance Assessment. QuantiSci Report ID5013-1 Version 2, June 1996.
- [25] H.Takase, M.D.Impey, D.Savage and M.J.Stenhouse. Recommendations to JGC on the MANRO II Programme. QuantiSci Report ID5013A-2 Version w, July 1996.
- [26] H.Takase, R.C.Brown and M.D.Impey. Comments and questions on preliminary MACRO batch sorption experiments. Private communication to JGC, 12 October 1996.
- [27] B.R.Martin. Statistics for Physicists, 1971 Academic Press.
- [28] M.J.Williams and J.A.Woods. Technical description of SPADE solver for differential and algebraic equations. QuantiSci Report IM3246-5 Version 1, April

1994.

- [29] J.A.Woods and K.J.Worgan. User's guide to SPADE solver for differential and algebraic equations. QuantiSci Report IM3246-6 Version 2, March 1995.
- [30] W.H.Preuss, S.A.Teukolsky, W.T.Wetterling and B.P.Flannery. Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 1992.
- [31] M.D.Impey. MACRO-AFFINITY simulations of the MACRO-2D experiments: preliminary comparisons with experimental results. QuantiSci Report ID4074-1 Version 1, June 1994.
- [32] M.D.Impey. Verification of the MACRO-AFFINITY particle tracking algorithm: MACRO-AFFINITY (Version 3.1). QuantiSci Report ID4484-2 Version 2, February 1996.
- [33] P.Grindrod and M.D.Impey. Channelling and Fickian dispersion in fractal simulated porous media. J.Wat.Res.Res.,29,pp4077-4089, 1993.
- [34] J.C.Helton. Uncertainty and sensitivity analysis techniques for use in performance assessment for radioactive waste disposal. Reliability Engineering and System Safety, 42, pp327-367, 1993.
- [35] P.G.Doctor. Sensitivity and uncertainty analysis for performance assessment modeling. Engineering Geology, 26, pp411-429, 1989.
- [36] Nuclear Energy Agency. Uncertainty analysis for performance assessments of radioactive waste disposal systems. OECD, Paris, 1987.
- [37] R.L.Iman and J.C.Helton. A comparison of uncertainty and sensitivity analysis techniques for computer models. NUREG/CR-3904, SAND84-1461, 1985.

- [38] R.L.Iman and J.M.Davenport. Rank correlation plots for use with correlated input variables. *Communication in Statistics*, B11, pp335-360, 1982.
- [39] K.J.Clark, R.C.Brown, M.D.Impey and H.Takase. Numerical simulation of the MACRO II experiment on the effects of heterogeneous flow and mineralogy on sorption solute transport: analysis of batch and column experiments. QuantiSci Report ID5013B-1 Version3, February 1997.
- [40] G. de Marsily. *Quantitative Hydrogeology*. Academic Press, London, 1986.