亀裂性結晶質岩におけるイオンのマトリックス拡散

― 釜石鉱山産の花崗岩閃緑岩 ―

佐藤 浩夫　舘 幸男　澁谷 朝紀

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

資料番号：4−8

Matrix Diffusion of Ions in Fractured Crystalline Rocks
― Granodiorite of the Kamaishi Mine ―

Haruo SATO　Yukio TACHI　Tomoki SHIBUTANI

Waste Management and Fuel Cycle Research Center. Waste Isolation Research Division. Tokai Works

高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価において、亀裂性岩体に対する核種移行解析では、割れ目からマトリックス部への拡散を考慮する必要がある。このため、これまでに花崗岩類に対しては多くのデータが報告されてきた。しかし、ほとんどのデータは健岩部に対するものであり、割れ目から採取されたものはほとんどない。そこで、本研究では、釜石鉱山の花崗閃緑岩における割れ目を対象として、割れ目からマトリックス部への拡散と間隙特性を調べた。割れ目は、割れ目充真鉱物、変質部、未変質部からなり、Na^+、Cs^+、HTO（トリチウム水）、Cl^-、SeO_3^{2-}の実効拡散係数（De）と見掛けの拡散係数（Da）を取得した。また、間隙率（φ）や細孔径分布を調べた。その結果、①Deは割れ目からマトリックス方向へ深くなるに伴い小さくなった。②Deはφと相関関係にあり、この傾向はこれまでに報告されている花崗岩類とも一致していた。③Deはイオン電荷よりは自由水中の拡散係数に依存していた。本報告では、釜石鉱山の花崗閃緑岩について、これまでに得られた室内試験での知見を紹介する。

To assess the performance of the geological disposal of high-level radioactive waste, it is essential to include diffusion from fractures into the matrix in nuclide migration analysis for fractured rocks. For this, analysis much data for granitic rocks has been reported so far, but almost all data was for fresh rocks, With little data for rocks taken from fractures reported. In this study, the diffusion of nuclides into the pore spaces of a rock matrix and the pore properties were studied in a fracture in the granodiorite of the Kamaishi mine. The fracture consists of fracture filling minerals, altered granodiorite and unaltered granodiorite. Effective and apparent diffusion coefficients (De and Da, respectively) for Na^+,Cs^+, HTO (tritiated water), Cl^- and SeO_3^{2-} were obtained for these rocks. The porosiry (ϕ) and pore-size distribution were also determined. Consequently, (1) De decreased with distan from the fracture, (2) correlativity between De and ϕ was found, and this tendency was consistent with those of granitic rocks reported to date, and (3) De was more dependent on the free water diffusion coefficient rather than on the ionic charge. This report introduce information obtained in laboratory tests to date on the granodiorite of the Kamaishi mine.

キーワード

拡散係数、見掛けの拡散係数、実効拡散係数、花崗岩、花崗閃緑岩、間隙率、細孔径分布、形状因子、幾何学因子、地層処分、高レベル放射性廃棄物

Diffusion,Apparent Diffusion Coefficient, Effective Diffusion Coefficient, Granite, Granodiorite, Porosity, Poro-size Distribution, Formation Factor, Geometric Factor, Geological Disposal, High Level Radioactive Waste.

1．はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における多重バリアシステムは、内側からガラス固化体、 オーバーパック（金属容器）、緩衝材（ベントナイト）及び天然の岩石より構成される。廃棄物は、 地上で30～50年程度、冷却貯蔵された後、地下数百メートルから千メートル程度の地層中に長期にわたり隔離されることとしている。地層処分の安全解析においては、処分後に起こる様々な事象とその影響を定量的に評価することが求められている。

廃棄物が地層中に処分された後、地下水が処分場へ浸入し、ガラス固化体から放射性核種が漏洩

することが考えられる。漏洩した核種は、周囲を覆っているベントナイトさらには岩盤中を移行し、最終的には生物圏へ到達する恐れがある。

岩盤は、物質移行の観点から亀裂性媒体と多孔質性媒体とに分類される。前者は、亀裂状の卓越した流路が発達し、核種は主としてこの亀裂中を地下水の流れに沿って移行する。一般的には結晶質岩のように固結した岩石にみられる。亀裂性媒体中では、亀裂中を移行する過程で核種の一部はマトリックス（基質）[注1)]方向へも拡散する。このマトリックス部への拡散は、亀裂中を流れる核種の希釈効果として作用し、性能評価上は遅延効果として寄与する。一方、多孔質媒体は、亀裂状の卓越した流路は発達しておらず、間隙が均一に連続的に広がっており、未固結な堆積岩等の岩石で一般的にみられる。本報では、これらの岩石のうち、亀裂性媒体の代表的岩石である花崗閃緑岩のマトリックス中への拡散について、岩手県釜石市と遠野市の境界付近に位置する釜石鉱山の岩石を例に、これまでに得られた室内試験での知見を紹介する。

釜石鉱山では、昭和63（1988）年から10年間にわたり、地質構造（地質環境特性の分布）、地下水化学、水理・物質移動、岩盤力学、地震の影響等、様々な分野における調査研究が体系的に行われ、深部地質環境に関する多くのデータや技術的知見が蓄積されている。本研究は、このプロジェクトの内、水理・物質移動に関する研究の一環として実施したものである。釜石鉱山は、実際の深部地質環境が保持された原位置試験場を有しており、地下深部における様々なデータを直接的に取得することができ、さらに原位置から採取した試料を室内試験により詳細に調べることもできる。このように、原位置試験と室内試験から得られたデータを総合的に評価することにより、より信頼性の高いデータを得ることができるものと考えられる。

先に述べたように、岩石マトリックス中の核種の拡散は、希釈効果や遅延効果に大きく影響するが、その程度は拡散係数によって大きく異なる。このことから拡散係数は、地層処分の性能評価のために必要なパラメータの一つとなっている。

釜石鉱山の花崗閃緑岩については、Osawaら[2)]により、栗橋花崗閃緑岩中に開削された坑道壁面に見られる約400本の亀裂調査が行われており、その形態と規模に応じてA、B、Cの３タイプの割れ目に分類されている。図１にOsawaらによって分類された割れ目のタイプ[2)]を示す。タイプAは、割れ目充填鉱物を伴った単一割れ目であり、タイプBは、さらに割れ目周辺に赤色の変質部を伴っている。タイプCは、タイプAとBが複合しており、複数の割れ目からなるいわゆる割れ目破砕帯である。タイプCのような破砕帯は、100mに１本の割合でみられる。これらの割れ目のうち、タイプAとBで調査対象エリアの99%を占めていた。また、タイプAは、割れ目の構造及び鉱物学的観点からタイプBに含まれることから、タイプBについて調べておけば、調査対象エリアの99%を網羅したことになる。

Osawaら[2)]は、大気条件下でバッチ法によるU(VI)の分配係数及び水中飽和法によって測定した間隙率についても報告しており、間隙率は、割れ目充填鉱物部＞変質部＞未変質部の順であった。しかしながら、岩石マトリックス部への核種の拡散過程を理解しモデル化するためには、割れ目からマトリックス方向への間隙特性と拡散との関係についての体系的な検討が必要である。

本研究では、亀裂性媒体の代表的岩石である花崗閃緑岩について、地層処分の性能評価のための入力データとしても必要とされている割れ目からマトリックス方向への核種の拡散と間隙特性との関係を把握するため、割れ目充填鉱物と変質部を伴う典型的な単一割れ目のタイプBを対象として、以下の観点に基づいて検討した。

① 割れ目を構成する各岩相の間隙特性と拡散係数にはどのような関係があるか。
② イオン電荷は拡散係数に影響を及ぼすか。
③ 拡散係数に影響を及ぼす主要因は何か。

また、これらの項目を検討するため、イオン電荷をパラメータに各岩相に対する拡散実験を行うとともに、間隙率や細孔径分布等の間隙特性を調べた。

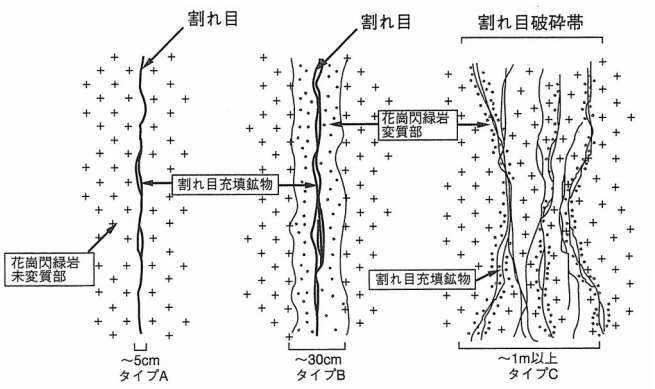

図１ 栗橋花崗閃緑岩中で観察された割れ目タイプの分類[2)]

注1 岩石中の径の大きい粒の間隙や破砕によって形成された割れ目の間隙が微小な粒によって埋められている部分をいい、基質ともいう[1)]

2．実験

2.1　試料

実験に供した試料は、岩手県釜石市の中心部より西に約20kmの遠野市との境界付近に位置する釜石鉱山原位置試験場より採取した。鉱山周辺部の地質は、古生代及び白亜紀の堆積岩、蟹岳花崗閃緑岩、栗橋花崗閃緑岩より構成される。岩石試料は、栗橋花崗閃緑岩中に開削された海抜250m（250mレベル坑道／地表から約730mの深度）に位置する坑道壁面（No.99割れ目）から割れ目に沿ってボーリングにより採取し、割れ目充填鉱物部、変質部、未変質部の各岩相ごとに分割して円盤状に加工した。また、同割れ目より湧水している地下水を間隙水として採取した。

割れ目充填鉱物の主要構成鉱物は、方解石と束沸石であり、花崗閃緑岩の変質部と未変質部は主として石英と斜長石より構成される。しかし、変質部の方が緑泥石の含有率が高く、代わりに未変質部では黒雲母が含有されている。岩石の構成鉱物については、Osawaら[2]によって詳細に報告されている。

2.2　拡散実験

透過拡散法[3),4)]による拡散実験をイオン電荷をパラメータに、Na^+、Cs^+、HTO（トリチウム水）、Cl^-、SeO_3^{2-}について行った。表１に実験条件を示す。酸化還元条件に鋭敏なSe以外は大気下で行い、Seの実験は、窒素雰囲気のグローブボックス（酸素濃度＜1ppm）内で行った。間隙水として、原位置試験場より採取した地下水（初期pH：9.3、Eh vs. SHE：110mV）を用いた。ここに示したpHとEhのデータは、原位置での採取直後の測定値である。表２に地下水組成を示す。地下水のイオン強度は、分析データから0.001と見積もられた。また、実験期間を通して溶液のpH変化をモニタリングした。

実験にはトレーサセル及び測定セルより構成されるアクリル製の拡散セルを用いた。直径30mm、厚さ５mmに加工した円盤状試料を両セルの間に挟み込み、地下水を両セルに注入して、減圧下（約30Torr）で１ヵ月間、岩石を含水させた。本研究で用いた岩石試料の厚さは、Skagius and Neretnieks[5)]によって報告されている花崗岩の形状因子の厚さ依存性に基づいて決定した。以下に詳細な実験手順を示す。

⑴　Na、Cs、Clの拡散実験

各セルとも100mlの容積をもつ拡散セルを用いた。拡散セルに岩石試料をセットした後、地下水を両セルに注入し含水させた。次にNaCl及びCsClを地下水に溶解し、表１に示すトレーサ濃度に調整した。Na、Cs、Clの実験は、NaClとCsClの混合系で行った。この場合におけるトレーサ溶液のイオン強度は0.06であった。岩石が地下水で満たされた後、トレーサセル側の地下水をトレーサ溶液と交換し実験開始とした。定期的に測定セルから10mlずつサンプリングし、同量の地下水を測定セルへ加えた。トレーサセルからも、拡散源側のトレーサ濃度を確認するため、測定セルからのサンプリングの３回に１回程度の割合で0.1mlずつサンプリングした。また、温度を一定とするため、実験期間中、拡散セルは25℃の恒温槽中に保持した。

サンプリングした溶液中のNaとCsの濃度は、原子吸光光度法（定量下限値：Na：0.1ppm、Cs：0.2ppm）により、また、Clの濃度はイオンクロマトグラフィ（定量下限値：0.2ppm）により分析した。NaとClは、地下水中にもともと含まれていることが分析結果から分かっている。また、岩石からの浸出も考えられる。そこで、トレーサを加えないブランクテストも拡散実験と同時に行い、得られた濃度をバックグラウンドとして差し引いた。

測定セルからサンプリングした後、地下水を添加することにより、測定セル側へ拡散してきたトレーサは希釈され、実際の濃度よりも低く測定される。このずれは、サンプリングの回数が増すにつれて大きくなり、正確な濃度を得るためにはこの分の補正が必要となる。この場合における測定セル中のトレーサ濃度の補正を次式⑴に基づいて行った[6)]。

表１　拡散実験条件

岩石	花崗閃緑岩未変質部/花崗閃緑岩変質部/割れ目充填鉱物				
トレーサ	Cs	Na	Cl	HTO	Se
濃度	0.01mol/㎥	0.05mol/㎥	0.06mol/㎥	6000Bq/㎖	6.0×10^{-4}mol/㎥
雰囲気	大気雰囲気				窒素雰囲気（酸素濃度＜1ppm）
温度	25℃（恒温槽）			23℃（室温）	22℃（グローブボックス）
初期間隙水	地下水				
初期pH	9.3				
実験期間	30日			23日	36～45日
再現性	2～3				

表２　地下水の化学組成

元素（イオン）	Na	K	Ca	Si	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^-
濃度(ppm)	9.60	0.20	5.62	5.73	0.07	1.98	9.08	3.2	22.3

pH＝9.3　温度：15℃　イオン強度：0.001

大気中での実験では、空気からの二酸化炭素の溶解により、地下水のpHは除々に減少した。したがって、CO_3^{2-}とHCO_3^-の濃度は参考値である。Seの実験では、空気からの二酸化炭素の溶解は起こらないが、pH調整のため加えられたNaOHによりNa濃度は変化している。

$$Cn' = Cn + \sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{Vi}{V}\cdot Ci\right) \quad (n = 2, 3, \cdots) \qquad \cdots\cdots(1)$$

$$C_1' = C_1 \quad (n = 1)$$

ここで、

Cn'：n番目のサンプリング溶液の補正濃度（ppm）
Cn ：n番目のサンプリング溶液の分析濃度（ppm）
V ：測定セル中の溶液体積（ml）
Vi ：i番目のサンプリング溶液の体積（ml）

⑵ Seの拡散実験

各セルとも50mlの容積をもつ拡散セルを用いた。Seは、酸化還元条件に鋭敏なため、実験は窒素雰囲気のグローブボックス内で行った。岩石試料をセットした拡散セルをグローブボックス脇の真空チャンバーに搬入し、真空に引いた後、窒素ガスにより大気圧まで戻した。この操作を3回繰り返すことにより酸素を窒素で置換除去した。その後、グローブボックス内へ搬入した。次にグローブボックス内のガスで一晩程度バブリングして脱気した地下水を両セルに注入し、岩石を含水させた。含水は、窒素雰囲気の減圧下（数十Torr）で1ヵ月程度行った。脱気した地下水にSeO_2を溶解し、所定の濃度にトレーサ溶液を調製した。この時のトレーサ溶液のイオン強度は0.004であった。トレーサ溶液を調製した際、溶液のpHが低下したためNaOHで調整した。岩石の含水飽和後、トレーサセル中の地下水をトレーサ溶液と交換し、実験開始とした。定期的に測定セルより5 mlずつサンプリングし、同量の地下水を測定セルへ加えた。また、トレーサセルからも、測定セルからのサンプリングの3回に1回程度の頻度で0.1mlずつサンプリングした。Seの場合は、pHのみならずEh及び温度もモニタリングした。Seの濃度は、ICP発光分光法（定量下限値：0.03ppm）により分析した。

⑶ HTOの拡散実験

HTOの実験では、Seと同じ拡散セルを用いた。実験は、岩石の含水まではNa、Cs、Clと同じ手順で行った。岩石の含水は、トレーサセルに49ml、測定セルに50mlの地下水を注入して行った。岩石が地下水で満たされた後、トレーサセルに1 mlのHTOのストック溶液[注2)]を添加して実験開始とした。この場合における溶液のイオン強度は、地下水と同じ0.001である。定期的に測定セルより1 mlずつサンプリングし、これに4 mlのシンチレータを加えよく混合させた。また、測定セルには同量の地下水を加えた。Na、Cs、Cl、Seと同様に、トレーサセルからも定期的に0.1mlずつサンプリングした。HTOの濃度は、液体シンチレーションカウンタ(定量下限値：3.7Bq/ml)により分析した。

2.3 間隙率及び細孔径分布の測定

岩石の間隙率及び密度を水中飽和法及び水銀圧入法により、また、細孔径分布及び間隙内比表面積を水銀圧入法により測定した。

⑴ 水中飽和法による測定

岩石の飽和重量と乾燥重量との差から間隙率を求めた。岩石試料を蒸留水中に約30Torrの減圧下で含水させた。定期的に試料を容器から取り出し、表面水を軽く拭き取って重量を測定した。この操作を重量が一定となるまで繰り返した。試料の含水中、水の密度の温度補正をするため、含浸していた蒸留水の温度もモニタリングした。含水飽和後、試料の体積をメスシリンダー中の水面の高さの差から求めた。その後、試料を110℃の恒温槽中で恒量となるまで乾燥させた。間隙率は、飽和含水重量と乾燥重量との差を試料体積で除した値であり、以下に示す⑵式より求めた。

$$Cn' = Cn + \sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{Vi}{V}\cdot Ci\right) \quad (n = 2, 3, \cdots)$$

$$C_1' = C_1 \quad (n = 1) \qquad \cdots\cdots(2)$$

ここで、

φ ：間隙率
M_1：試料の飽和含水重量（kg）
M_2：試料の乾燥重量（kg）
V_r ：試料体積（dm^3）
ρ_w：水の密度（kg/dm^3）

⑵ 水銀圧入法による測定

水銀は、ほとんどの物質に対して90～180 °の接触角を持ち、濡れ性が小さいことが知られている。このことから、強制的に圧力をかけなければ間隙中へは入らない。水銀にかけた圧力と間隙径との関係は、水銀の岩石に対する表面張力と圧力とのバランスによって決まる。この原理に基づいて、細孔径分布、間隙率、密度、間隙内比表面積を求めた。測定では、水銀ポロシメータ（Autopore 2000、島津）を用いた。この測定装置では、最小3.4nmまでの間隙径を測定することができる。

水銀等のように濡れ性がほとんどない液体に対

注2 ストック溶液：0.4MBq/mlのHTO（Amersham Japanより購入）。

する円筒形を仮定した間隙径と水銀にかけられた圧力との関係は、次のようなWashburnの法則によって与えられる。

$$D = -\left(\frac{4}{P}\right)\cdot\gamma\cdot\cos\theta \qquad \cdots\cdots(3)$$

ここで、

D：間隙直径（m）

P：水銀にかけられた圧力（Pa）

γ：表面張力（Pa･m）

θ：接触角（°）

多くの土壌に対しては、γ=0.484Pa･m、接触角θ=130 °が一般的に用いられている。(3)式にこれらのパラメータを代入し、圧力との関係から間隙直径を求めた。

測定においては、1 cm程度の岩石ブロックを用い、各岩石とも3試料ずつ測定した。実際の測定では、間隙へ圧入された水銀の積算体積が各圧力に対して測定される。この圧力を、(3)式に基づいて間隙直径に換算した。細孔径分布は、間隙直径に対する単位重量当たりの積算間隙体積を表す。また、岩石の細孔壁と水銀との摩擦による、各細孔に水銀を圧入するのに必要な仕事と積算間隙体積との関係から間隙内比表面積を算定した。

3．結果

3.1　間隙率及び細孔径分布

表3に間隙率、岩石密度、間隙内比表面積の測定結果を示す。また、図2に各岩石と間隙率との関係を示す。間隙率には若干のばらつきが見られるものの、ほぼ割れ目充填鉱物部（5.6%）＞変質部（3.2%）＞未変質部（2.3%）の順となり、マトリックスの深さ方向に対して減少する傾向を示した。また、この傾向は両測定とも同じ結果であった。水中飽和法による測定で、割れ目充填鉱物の間隙率に比較的大きなばらつきがみられる。これは、測定に用いられた試料が、変質部や未変質部に比べて十分に大きな試料を得ることができず、小さかったためと思われる。この測定結果より、間隙率は、割れ目表面からマトリックスの深さ方向に向かって徐々に小さくなり、拡散が制限される可能性が示唆された。

表3　各岩石に対する間隙率、密度、比表面積

岩石	方法	比表面積 (m^2/g)	密度 (kg/m^3)	間隙率 (%)	間隙率 (平均値)
花崗閃緑岩 未変質部	水銀圧入[a]	0.6 0.2(0.43) 0.5	2700 2700(2730) 2800	3.0 2.4(2.8) 3.0	2.3±0.78
	水中飽和[b]		2610 2770(2730) 2700 2850	2.8 1.2(1.7) 1.7 1.1	
花崗閃緑岩 変質部	水銀圧入	0.6 0.6(0.6) 0.6	2600 2600(2600) 2600	2.3 3.4(3.2) 3.9	3.2±0.45
	水中飽和		2620 2580(2620) 2650 2610	3.3 3.3(3.3) 3.2 3.4	
割れ目充填 鉱物	水銀圧入	0.4 0.7(0.5) 0.4	2500 2400(2460) 2400	3.8 4.3(4.5) 5.3	5.6±1.7
	水中飽和		2350 2840(2410) 2180 2260	7.4 3.7(6.6) 5.8 9.6	

（ ）内の数値は平均値、バラツキは標準偏差を表す
a：水銀圧入法　b：水中飽和法

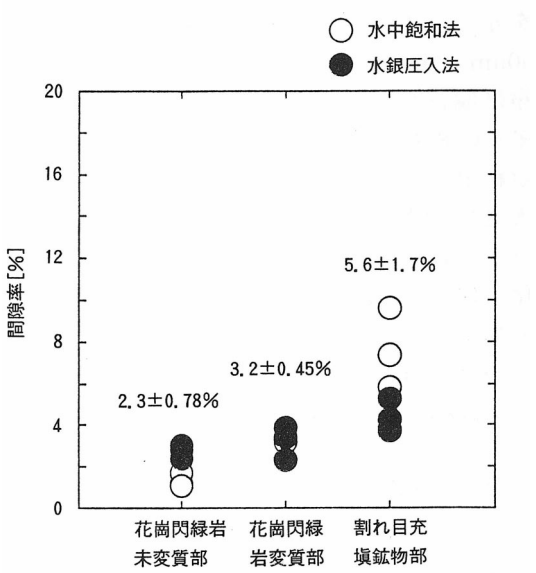

図2　水中飽和法及び水銀圧入法によって測定された各岩石に対する間隙率

花崗岩の間隙率は、おおよそ1％と報告されている[7]。また、筆者らは異なる場所（群馬県勢多郡産）で採取した花崗閃緑岩の間隙率を同じ方法で測定し1.2%と報告した[6]。本研究で測定された未変質部の間隙率は、これらの1～3倍程度であり、我が国で見られる一般的な花崗閃緑岩としては若干高目である。

細孔径分布の測定結果について、未変質部では、10nm～200μmの範囲であり、10nm以下の細孔径はみられなかった。西山らも花崗岩（茨城県稲田産）の細孔径分布について同様な結果を報告している[8]。未変質部と同様な結果が変質部について得られた。未変質部と変質部における間隙率の違いは、変質部における0.1～10μmの細孔径の頻度が未変質部よりも大きいことに起因しており、この範囲での間隙が熱水変質によって増加したこと

を示している。割れ目充填鉱物については、50nm～200μmの範囲に分布していたが、その分布は偏在しており、特に0.1μmと200μm付近に多くの頻度が認められた。これら細孔径分布の測定結果から、数Åのイオンサイズと比べて十分に大きい間隙が支配的であることが明らかとなった。これは、岩石マトリックス中のイオン（拡散化学種）の拡散を考えた場合、岩石への収着以外の効果として考えられるイオンと岩石表面付近での静電的相互作用の効果が、径の大きい間隙に対しては相対的に小さくなることを示唆している。

3.2 拡散係数

図3に透過拡散実験における測定セル中のCsの濃度の経時変化の測定例を示す。Csの濃度は、過渡状態においては曲線的な変化を示し、定常状態においては時間に対して直線的に上昇している。同様な透過曲線が他の元素についてもみられた。濃度の経時変化に対する傾きの違いは、直接に実効拡散係数の違いを表す。図3からも分かるように、マトリックス方向に行くに従って定常状態における透過曲線の傾きが小さくなる傾向がみられた。本研究では、トレーサセル中のトレーサ濃度も定期的に測定したが、その濃度減少は検出下限であった。また、セル壁面に対する収着についてもバッチ収着実験を行った結果、濃度に影響を及ぼすほどの収着はみられなかった。実効拡散係数及び見掛けの拡散係数の計算は、Fickの法則に基づいた。

一次元における非定常の拡散方程式は、一般には以下の式で表される。

$$\frac{\partial Cp}{\partial t}=\left(\frac{\phi\cdot Dp}{\alpha}\right)\cdot\frac{\partial^2 Cp}{\partial x^2} \qquad \cdots\cdots(4)$$

ここで、

Cp：間隙水中のトレーサ濃度（ppm）
t：時間（sec）
Dp：間隙水中の拡散係数（m^2/s）
α：収着容量（＝φ＋ρ・Kd）
ρ：試料の乾燥密度（kg/m^3）
Kd：分配係数（m^3/kg）
x：拡散源からの距離（m）

φ・Dpは、実効拡散係数ともいわれる。さらに、φ・Dp/αは、見掛けの拡散係数と等しい。(4)式について、任意の時刻での測定セル中のトレーサ濃度は、初期及び境界条件に基づいて以下のように表される[9]。

初期条件

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

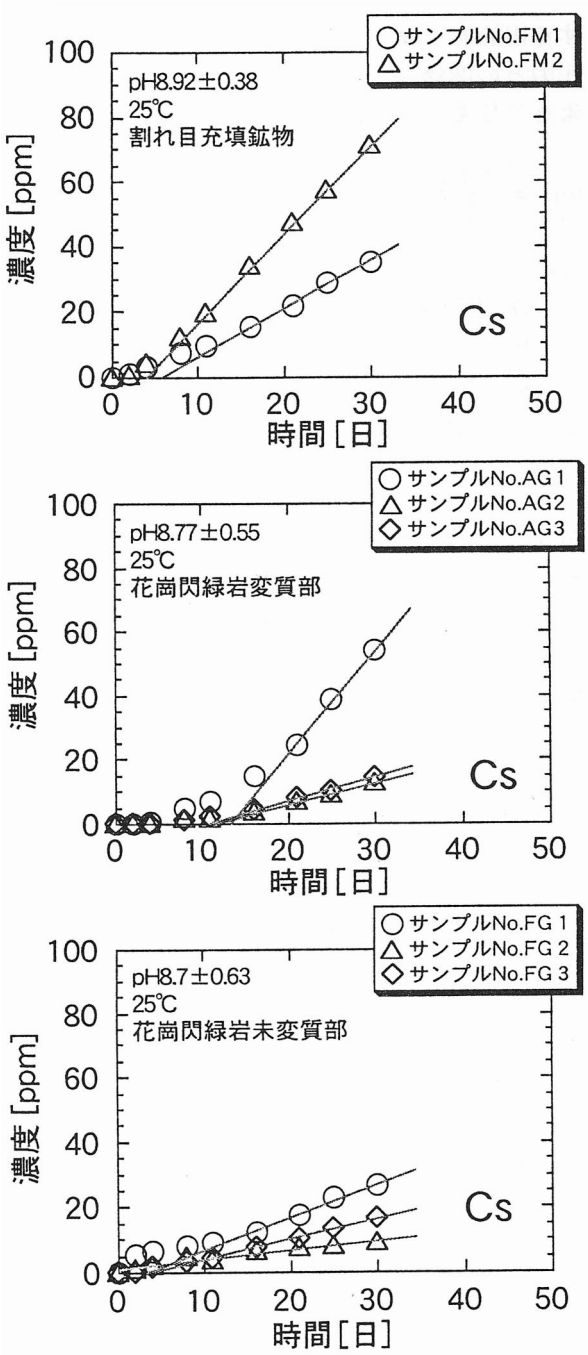

図3 各岩石に対する透過拡散実験における測定セル中のCsの濃度の経時変化

境界条件

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

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

$$Cd=\frac{Sr\cdot H\cdot Co}{Vm}\left[\frac{De\cdot t}{H^2}-\frac{\alpha}{6}-\frac{2\alpha}{\pi^2}\times\sum_{n=1}^{\infty}\left\{\frac{(-1)^n}{n^2}\cdot exp\left(-\frac{De\cdot n^2\cdot\pi^2\cdot t}{H^2\cdot\alpha}\right)\right\}\right] \qquad \cdots\cdots(5)$$

ここで、
H　：試料の厚さ（m）
Co ：トレーサセル中のトレーサ濃度（ppm）
Cd ：測定セル中のトレーサ濃度（ppm）
Sr　：試料の断面積（m^2）
De ：実効拡散係数（m^2/s）
Vm：測定セル中の溶液体積（m^3）

実際の実験では、Cdは時間の経過と共に増加した。しかしながら、Cdの濃度増加がCoと比較して小さい場合は無視し得る。図3において、割れ目充填鉱物についてのみ測定セル中のCsの濃度が無視できるほど十分に低いとはいえない。この場合、実験終了時のCd/Coの値は約0.06であった。しかしこの濃度は、実際の分析濃度ではなく、⑴式で補正された濃度である。実際の分析濃度は、プロットされている値の約1/3であり、Cd/Coは約0.02となり、CdはCoと比較して小さくなる。

⑸式の指数項部は、時間が余り経過していない初期の非定常状態におけるCdの経時変化を表すが、長期的には定常状態となり、指数項部を無視できる。この場合、⑸式は定常状態に対して近似的に次のように書ける[9]。

$$Cd = \frac{Sr \cdot H \cdot Co}{Vm}\left(\frac{De \cdot t}{H^2} - \frac{\alpha}{6}\right) \qquad \cdots\cdots(6)$$

実効拡散係数は、定常状態での時間に対するCdの傾きから、⑹式に基づいて求めた。さらに、見掛けの拡散係数を次式によって与えられるタイムラグ法[10]によって求めた。

$$Da = \frac{H^2}{6T_{int}} \qquad \cdots\cdots(7)$$

ここで、
Da　：見掛けの拡散係数（m^2/s）
Tint：⑹式を時間軸まで外挿した時の時間（sec）

表4に実効拡散係数、見掛けの拡散係数、収着容量をまとめて示す。初期地下水のpHは9.3程度であったが、Na、Cl、HTO、Clについての実験では、徐々に減少し、2週間程度で安定し、30日経過後における平均値は、変質部でpH8.0、未変質部でpH8.3、割れ目充填鉱物でpH8.5であった。一方、Seのように低酸素条件で行った実験では、pHの変化はみられなかった。pH低下の原因は、空気中の炭酸ガスの溶解であると考えられる。得られた実効拡散係数は、すべての元素に対して、割れ目充填鉱物部（$0.49\sim2.8\times10^{-11}m^2/s$）＞変質部（$0.24\sim2.5\times10^{-11}m^2/s$）＞未変質部（$0.072\sim1.7\times10^{-11}m^2/s$）の順となり、これは各岩石の間隙率の順と同じである。一方、見掛けの拡散係数については、間隙率依存性はみられない。

4．考察

4.1　拡散係数と間隙率との関係

図4及び5にそれぞれ実効拡散係数と見掛けの拡散係数の間隙率依存性を示す。ここでの岩石の間隙率は平均値を用いた。図には、我が国における標準岩石と同等の化学組成と含有率を有している花崗閃緑岩（群馬県勢多郡産）に対するNa^+、Cs^+、Cl^-のデータ[6]についてもプロットした。この種の岩石については、Ni^{2+}とSm^{3+}の実効拡散係数と見掛けの拡散係数についても報告されており[6]、両イオンともそれぞれ5.7×10^{-13}と$1.0\times10^{-11}m^2/s$であった。この実効拡散係数は、Cs^+とCl^-の値と

表4　各岩石に対する各イオンの実効拡散係数、見掛けの拡散係数、収着容量

岩石	イオン	Da (m^2/s)	De (m^2/s)	α (−)	pH
花崗閃緑岩未変質部	Na^+	$4.3\pm3.7\times10^{-11}$	$4.7\pm1.8\times10^{-12}$	0.11±0.10	8.7±0.63
	Cs^+	$1.1\pm0.26\times10^{-11}$	$5.1\pm2.2\times10^{-12}$	0.46±0.23	8.7±0.63
	HTO	$2.1\pm0.12\times10^{-10}$	$5.3\pm0.09\times10^{-12}$	0.025±0.002	8.7±0.63
	Cl^-	$9.8\pm5.1\times10^{-12}$	$1.0\pm0.52\times10^{-11}$	1.0±0.75	8.7±0.63
	SeO_3^{2-}	$6.5\pm2.5\times10^{-12}$	$1.9\pm1.0\times10^{-12}$	0.29±0.19	9.29±0.19
花崗閃緑岩変質部	Na^+	$9.7\pm2.4\times10^{-12}$	$7.2\pm3.5\times10^{-12}$	0.74±0.40	8.77±0.55
	Cs^+	$4.5\pm0.95\times10^{-12}$	$1.2\pm0.93\times10^{-11}$	2.7±2.1	8.77±0.55
	HTO	$5.6\pm0.47\times10^{-10}$	$1.8\pm0.14\times10^{-11}$	0.032±0.004	8.77±0.55
	Cl^-	$1.0\pm0.68\times10^{-11}$	$8.3\pm4.2\times10^{-12}$	0.83±0.70	8.77±0.55
	SeO_3^{2-}	$1.1\pm0.48\times10^{-11}$	$2.9\pm0.45\times10^{-12}$	0.26±0.12	9.33±0.17
割れ目充填鉱物部	Na^+	$2.0\pm0.05\times10^{-11}$	$1.9\pm0.2\times10^{-11}$	0.95±0.10	8.92±0.38
	Cs^+	$1.2\pm0.1\times10^{-11}$	$1.8\pm0.4\times10^{-11}$	1.5±0.36	8.92±0.38
	HTO	$4.3\pm0.95\times10^{-10}$	$2.4\pm0.54\times10^{-11}$	0.056±0.002	8.92±0.38
	Cl^-	$2.6\pm0.8\times10^{-11}$	$1.8\pm0.35\times10^{-11}$	0.69±0.25	8.92±0.38
	SeO_3^{2-}	$5.9\pm2.2\times10^{-12}$	$5.3\pm0.4\times10^{-12}$	0.90±0.08	9.53±0.04

＊各数値の誤差は標準偏差を表わす

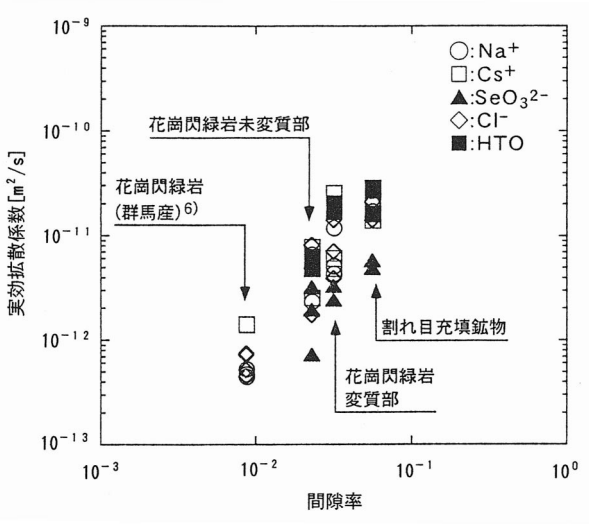

図４　実効拡散係数の間隙率依存性

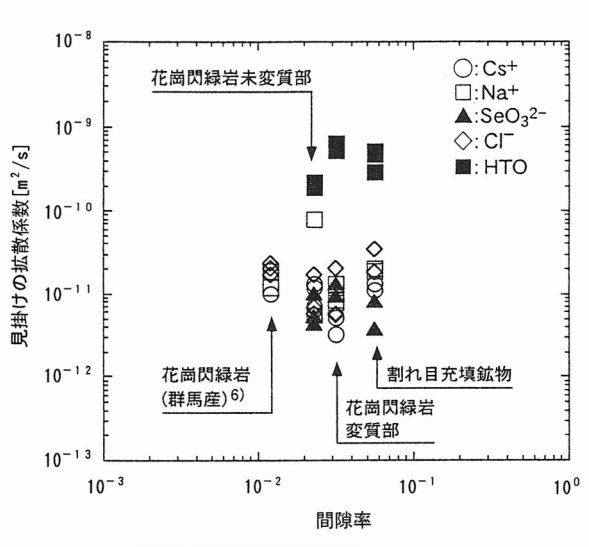

図５　見掛けの拡散係数の間隙率依存性

ほぼ等しい。見掛けの拡散係数はCs^+と同程度であった。また、図４に示されているように、全元素とも、間隙率の減少に伴って実効拡散係数も小さくなる傾向がある。液中でのNa、Cs、Cl、Seの支配化学種は、それぞれpH-Eh線図[11]からNa^+、Cs^+、Cl^-、SeO_3^{2-}である。HTOは、水分子の一部が^3Hと置換されているだけであることから、中性化学種と見なし得る。したがって、岩石表面との静電的相互作用はないものと考えることができる。他の元素については、帯電しており静電的相互作用が起こる可能性があるものの、実験結果からは実効拡散係数に及ぼすイオン電荷の効果はみられない。この原因は、細孔径がイオンと比べて十分に大きく、岩石表面とイオンとの静電的相互作用が相対的には小さいためと考えられる。

Yamaguchiら[12]は、花崗岩（茨城県稲田産）に対する表面拡散について報告している。間隙水のイオン強度（0.1mol/l KCl、pH4.0及び脱イオン水）をパラメータにSr^{2+}の実効拡散係数を測定しており、収着容量とイオン強度の関係から表面拡散を考慮してSr^{2+}の拡散挙動を説明している。この結果に基づき、脱イオン水に対する実効拡散係数と収着容量とも、イオン強度0.1mol/lのKClを間隙水とした場合より高く、表面拡散の可能性を指摘した。しかしながら、脱イオン水系での透過曲線に大きなばらつきがみられており、実効拡散係数の算定にはやや不明確な傾きとなっている。Yamaguchiらは、この花崗岩について間隙率や細孔径分布についても報告しており[13]、細孔径は25nm～1μmの範囲とイオンサイズと比較して十分に大きい。また、この研究でも10nm以下の間隙はみられていない。このことは、岩石表面と拡散化学種との静電的相互作用の影響が相対的に小さくなることを示唆している。西山ら[8]は、I^-の実効拡散係数測定結果と水銀圧入法による花崗岩の細孔径分布の測定結果に基づいて、間隙を４つに分類しており、その中で５nm以下の間隙は拡散に寄与しないと考察している。この仮定に基づいて、花崗岩の場合は全間隙が拡散に寄与すると結論付けている。西山ら[8]は、さらに実効拡散係数の間隙率依存性についても言及しており、水銀圧入法による間隙率に基づいて、実験式$De = 5.3\times10^{-10}\cdot\phi^{1.3}$を導出している。本研究で得られた実効拡散係数は、この実験式とよく一致している。

表面拡散が起こらないと仮定すれば、実効拡散係数は次のパラメータによって記述される[5]。

$$De = \phi\cdot\left(\frac{\delta}{\tau^2}\right)\cdot Do = \phi\cdot G\cdot Do = FF\cdot Do \qquad \cdots\cdots(8)$$

ここで、

δ　：収れん度
τ^2　：屈曲度
Do：自由水中の拡散係数（m^2/s）
G　：幾何学因子（あるいは屈曲率）
FF：形状因子

(8)式に示すように、実効拡散係数は、間隙率、幾何学因子、形状因子、自由水中の拡散係数によって影響される。したがって、単純にどのパラメータが実効拡散係数に影響を及ぼすかを評価することは難しい。そこで、まずはじめに幾何学因子

及び形状因子を(8)式に基づいて自由水中の拡散係数で規格化し、間隙率との関係を考察した。

自由水中の拡散係数は、Nernstの式[14]より以下のように計算される。

$$Do=\frac{R\cdot T\cdot \lambda}{F^2\cdot |Z|} \quad \cdots\cdots(9)$$

ここで、

R ：気体定数（8.314 J/mol･K）
T ：絶対温度（K）
λ ：限界当量イオン伝導率（m^2･S/mol）
F ：Faraday定数（96493 C/mol）
|Z|：イオン電荷の絶対値

(9)式に基づいて、Na^+、Cs^+、Cl^-、SeO_3^{2-}の自由水中の拡散係数は、それぞれ1.33×10^{-9}、2.05×10^{-9}、2.03×10^{-9}、$9.58\times10^{-10}m^2/s$（25℃）[15),16)]と計算される。このうち、SeO_3^{2-}の自由水中の拡散係数についてはSO_3^{2-}をアナログとした。HTOについては、直接に実測されている水の自己拡散係数$2.14\times10^{-9}m^2/s$（25℃）[15)]を用いた。

図６に幾何学因子の間隙率依存性を示す。幾何学因子は間隙率の減少に伴って若干小さくなる傾向がみられるものの、顕著ではない。幾何学因子の間隙率依存性に関する実験式をφ＝1の時は、G＝1となる条件で、最小二乗フィッティングによりG＝$\phi^{0.57\pm0.02}$と求めた。幾何学因子は、本研究の間隙率の範囲である2.3～5.6%では0.12～0.19であり、ほぼ一定の値である。西山ら[8)]によって提案されている実効拡散係数の間隙率依存性の実験式から、幾何学因子の間隙率依存性の実験式は$G=5.3\times10^{-10}\cdot\phi^{0.3}/Do$と求められる。$I^-$の自由水中の拡散係数は$2.0\times10^{-9}m^2/s$（25℃）[16)]であることから、前述の式はG＝0.265･$\phi^{0.3}$となる。この場合、幾何学因子は$\phi^{0.3}$に比例して変化するが、間隙率が2.3～5.6%の範囲では0.085～0.11とほとんど一定である。幾何学因子は、理論的にはφ＝1 の時は 1 となるはずであるが、この実験式からは0.265となる。もし定数項の0.265をφ＝1の時、G＝1となるように補正すれば、指数項はより大きい値となり、本研究で求められた幾何学因子の間隙率依存性の実験式における指数項の0.57に近づく。

前述したように、幾何学因子は、厳密には間隙率に依存するものの、多くの花崗岩が一般的にとる間隙率0.5～5 %の範囲では、本研究で導出した実験式からはせいぜい 4 倍以内のずれであり、それほど大きいものではない。ここで導出された幾何学因子の実験式は、狭い間隙率の範囲に基づいたものであるが、一般的な花崗岩に対しても間隙率の大きさの観点から有効であると考えられる。

図７に形状因子の間隙率依存性を示す。形状因子は、間隙率の減少に伴い小さくなった。これは、連続的な間隙が割れ目表面からマトリックスの深さ方向に対して減少し、拡散が制限されることを示している。西山らによって与えられた実効拡散係数の間隙率依存性の実験式[8)]から、形状因子の間隙率依存性はFF＝0.265･$\phi^{1.3}$と導出される。形状因子も理論的にはφ＝1 の時は１でなければならない。形状因子も幾何学因子と同様にφ＝1 の時、FF＝1 となるように補正すれば、指数項はより大きい値となると考えられる。本研究についても、形状因子の間隙率依存性の実験式をFF＝$\phi^{1.57\pm0.02}$

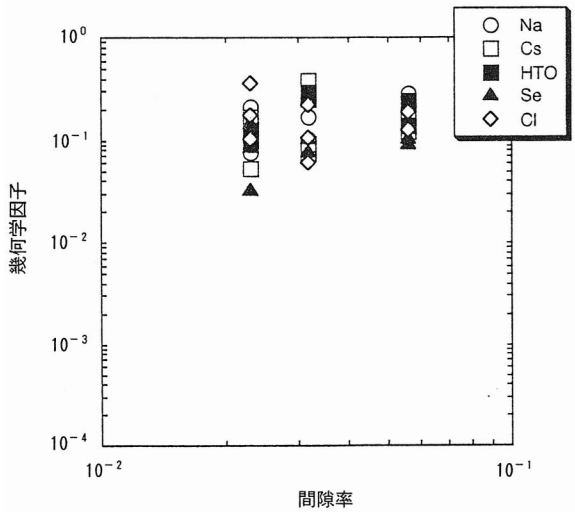

図６　幾何学因子の間隙率依存性

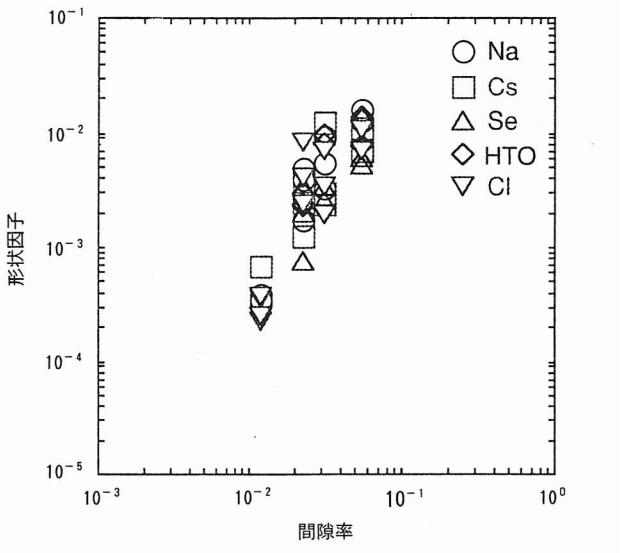

図７　形状因子の間隙率依存性

と求めた。

前述したように、形状因子は間隙率に強く依存する。形状因子の間隙率依存性の実験式は、狭い間隙率の範囲でのデータに基づいているものの、花崗岩のように間隙率の範囲が一般的には狭い岩石については、幾何学因子と同様に有効であると考えられる。

実効拡散係数は間隙率に依存するものの、見掛けの拡散係数には余り間隙率依存性がみられない。HTOは非収着性であることから、見掛けの拡散係数は他の元素よりも1桁以上高い。

塚本と大江[17]は、Csの花崗岩に対する見掛けの拡散係数をin-diffusion法により$Da=8\times10^{-12}m^2/s$と測定しており、本研究で得られた値とほぼ同じである。Csのように、in-diffusion法で岩石マトリックス中の見掛けの拡散係数が直接測定された例は多くない。見掛けの拡散係数は、透過拡散実験から得られる実効拡散係数と収着容量からも求めることができる。両拡散係数と収着容量との関係は以下のように与えられる。

$$Da=\frac{De}{\alpha} \qquad \cdots\cdots(10)$$

このようにして求められた見掛けの拡散係数を本研究で得られた実測データと比較した。喜多ら[3]によって取得されたデータに基づいて、花崗岩中のI^-の見掛けの拡散係数は$1.5\sim2.9\times10^{-11}m^2/s$（$\phi=0.77\%$）となり、本研究で取得された値とほぼ同じであった。熊田ら[4]によって取得されたNpO_2^+とUO_2^{2+}の花崗岩に対する見掛けの拡散係数については、それぞれ$1.3\sim7.3\times10^{-11}$と$0.7\sim3.1\times10^{-12}m^2/s$（$\phi=0.74\%$）であり、収着容量はそれほど高くないものの、$UO_2^{2+}$の値は他の元素よりも1桁程度低い。しかしながら、$UO_2^{2+}$の自由水中の拡散係数は、そもそも$Cs^+$、$Cl^-$、$I^-$の1/5程度と小さい。したがって、$UO_2^{2+}$の見掛けの拡散係数が他の元素より小さいのは当然である。Kumpulainenら[18]によって取得された花崗岩中のCl^-の見掛けの拡散係数は、$0.8\sim4.1\times10^{-11}m^2/s$（$\phi=0.4\sim1.8\%$）であり、本研究で取得された値と同程度であった。Bradburyら[19]によって取得された収着容量と実効拡散係数から、花崗岩中でのI^-とTcO_4^-の見掛けの拡散係数もそれぞれ$0.32\sim2.4\times10^{-10}$及び$4.5\times10^{-12}m^2/s$と求められ、これらの値も本研究で得られた値と同程度であった。さらに、Skagius and Neretnieks[20]によって報告されているデータに基づいて求められたI^-、$UO_2(CO_3)_3^{4-}$、Cr-EDTAの見掛けの拡散係数は、すべて$10^{-11}m^2/s$オーダーであった。

以上述べたように、今までに取得されたデータに基づいて見積られた見掛けの拡散係数は、本研究で得られたデータと類似している。

4.2 実効拡散係数のモデリング

実効拡散係数は、岩石の間隙構造や移行経路に起因する形状因子と拡散化学種に起因する自由水中の拡散係数の両方に依存する。このことから、この両パラメータに基づいたモデルを検討した。筆者らは、以前、花崗閃緑岩、玄武岩、泥岩中のCs^+、Ni^{2+}、Sm^{3+}の実効拡散係数についても同じモデルを提案している[6]。以前の研究では、細孔径分布の測定結果から、10nm以上の間隙が花崗閃緑岩と泥岩でみられた。本研究で得られた細孔径分布も花崗閃緑岩や泥岩と同様であった。したがって、本研究で取り扱った元素の拡散挙動も、それら両岩石中と同じであると予想される。

本研究で得られた細孔径分布は、イオンの大きさよりも十分に大きく、表面拡散のような岩石表面と拡散化学種との静電的相互作用の効果や陰イオン排除の効果は相対的に小さくなると考えられる。よって、実効拡散係数を形状因子の間隙率依存性の実験式と自由水中の拡散係数との積から求め、実測値と比較した。

図8に実効拡散係数の計算値と実測値との比較結果を示す。Cs^+、HTO、Cl^-は、自由水中の拡散係数がほぼ等しいことから計算値も重なっている。計算から求めた実効拡散係数は、4倍以内の

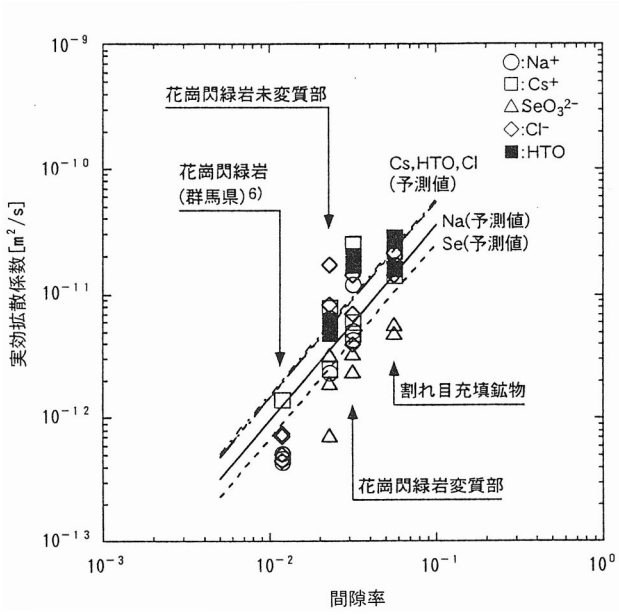

図8 実効拡散係数の計算値と実測値との比較

ずれで実測値と一致しており、形状因子と自由水中の拡散係数に基づいたモデルで、概ね実効拡散係数を説明できると考えられる。

5．おわりに

5.1 結論

本研究は、亀裂性媒体の代表的な結晶質岩の一つである花崗閃緑岩に対して、釜石鉱山の岩石を対象として、割れ目充填鉱物と変質部を伴う典型的な単一割れ目からマトリックス方向への拡散について、イオン電荷をパラメータに間隙特性との関係を検討した。その結果は以下のようにまとめられる。

⑴ 実効拡散係数は一様ではなく、割れ目充填鉱物部＞変質部＞未変質部の順に小さくなり、割れ目からマトリックス方向に深くなるに伴って小さくなった。これはマトリックスの間隙率とも相関しており、この傾向はこれまでに報告されている花崗岩類の傾向とも一致している。

⑵ 実効拡散係数とイオン電荷との間には相関性はみられず、実効拡散係数はむしろ各イオンの自由水中の拡散係数に依存した。これは、岩石の細孔径がイオンの大きさに比べて十分に大きく、岩石表面と拡散化学種との静電的相互作用が相対的には小さいためと考えられる。このことは、マトリックス部の拡散は主として岩石固有の形状因子と間隙水における自由水中の拡散係数によって決定されることを示しており、これに基づいたモデルにより実効拡散係数を概ね説明することができた。

本研究で得られたデータ及び知見は、地層処分の性能評価において、割れ目からマトリックス方向への拡散を評価する際の拡散係数や拡散深さを見積るための基礎データとなる。

5.2 今後のすすめ方

実効拡散係数を形状因子と自由水中の拡散係数から求めた値は実測値と比較的よい一致を示しているものの、岩石表面とイオンとの静電的相互作用は厳密には間隙水のイオン強度や間隙径などに依存する。また、狭い領域での間隙水の特性についても未だ不明な点が多い。さらに、室内試験で用いた試料の厚さ依存性についても懸念される。特に花崗岩のように構成鉱物の粒径が大きい場合は間隙の貫通性等の点で問題となる場合がある。今後、これらの課題についてもデータの取得及びメカニズムの解明をすすめ、モデルの信頼性の向上を図る。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、検査開発(株)の小原幸利氏及び内舘信幸氏には、トリチウム水を用いた拡散実験において御協力頂いた。また、ペスコ(株)の安藤貴氏には、釜石鉱山における試料の採取及び加工の面で御協力頂いた。ここに記して敬意を表します。

参考文献

1）地学辞典，増補改訂版，平凡社（株），p.252（1980）.
2）H. Osawa, H. Sasamoto et al.：“Development of a Conceptual Flow-Path Model of Nuclide Migration in Crystalline Rock -A Case Study at the Kamaishi In-Situ Test Site, Japan”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII (T. Murakami and R. C. Ewing, eds.), Materials Research Society Symposium Proceedings Vol.353，p.1267～1273（1995）.
3）喜多治之，岩井孝幸　他：“花崗岩及び凝灰岩間隙水中のイオンの拡散係数の測定”，応用地質，30巻2号，p.26～32（1989）.
4）熊田政弘，岩井孝幸　他：“岩石コアを用いた放射性核種の拡散実験”，JAERI-M 90-179（1990）.
5）K. Skagius and I. Neretnieks：“Diffusion in Crystalline Rocks of Some Sorbing and Nonsorbing Species”, KBS 82-12, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company（1982）.
6）H. Sato, T. Shibutani et al.：“Experimental and Modelling Studies on Diffusion of Cs, Ni and Sm in Granodiorite, Basalt and Mudstone”, J. Contaminant Hydrology, 26, p.119～133（1997）.
7）鈴木隆次，中嶋　悟　他：“花崗岩中における物質移動経路としての微小間隙の存在状態”，鉱山地質，39(6)，p.349～354（1989）.
8）西山勝栄，中嶋　悟　他：“岩石間隙水中のイオンの拡散と間隙の性質”，鉱山地質，40（5），p.323～336（1990）.
9）J. Crank：“The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, UK（1975）.
10）A. Muurinen, P. Pentti -Hiltunen et al.：“Diffusion Mechanisms of Strontium and Cesium in Compacted Sodium Bentonite”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management X (J. Bates and W. B. Seefeldt, eds.), Materials Research Society Symposium Proceedings Vol.84, p.803～811（1987）.
11）D.G.Brookins：“Eh-pH Diagrams for Geochemistry”, Springer-Verlag, Berlin, Gemany（1988）.
12）山口徹治，坂本義昭　他：“岩石中におけるストロンチウムの表面拡散”，原子力学会「1992年春の年会」要旨集.
13）山口徹治，磯部博志　他：“稲田花崗岩中に存在する間隙の構造”，原子力学会「1996年春の年会」要旨集.
14）R. A. Robinson and R. H. Stokes：“Electrolyte Solutions”, 2nd ed., p.317, Butterworths, London, UK（1959）.
15）“化学便覧”基礎編Ⅱ，丸善(株)（1975）.
16）Y. Li and S. Gregory：“Diffusion of Ions in Sea Water and in Deep-Sea Sediments”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, p.703～714（1974）.
17）坂本政樹，大江俊昭：“花崗岩中への放射性セシウムの拡散挙動”，原子力学会「昭和63秋の大会」予稿集.
18）H. Kumpulainen, A. Muurinen et al.：“Diffusion Porosity and Diffusivity of Radionuclides in Granite Rocks. Part II: Diffusivity and Electrical Resistivity Measurements in Rock Matrix Around Fractures”, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV (T. Abrajano, Jr. and L. H. Johnson, eds.), Materials Research Society Symposium Proceedings Vol.212，p.655～660（1991）.