

固相擴散對放射性核種遷移之影響

Effects on the Solid Diffusion in Radioactive Waste Transport

國立臺灣大學農工所副教授

國立臺灣大學農工所碩士班研究生

劉 振 宇

楊 介 良

C. W. Liu

C. L. Yang

摘要

高強度放射核廢料影響時間範圍往往超過 100,000 年以上，因此在評估掩埋場址對地下水污染之風險時，除了考慮污染物在液相擴散外，其在固相擴散亦不可忽略。模擬固相擴散之反應化學傳輸可將地下水層分為液相，吸附相，及吸入相等三相。相與相間之化學傳輸可將多連續體之模式納入 TRUMP 電腦模式中執行。由於國內高強度核廢料掩埋場尚未確定，模擬之地點以美國內華達州之核廢料貯存場址為對象，模擬結果顯示半衰期長之放射核種可藉由固相擴散，深入固相內部，遲滯核廢料在地下之移動速度，降低其對地下水污染之風險。

ABSTRACT

The time interval on the effects of high level radioactive waste disposal is over 100,000 years. In assessing its long-term impact on the groundwater contamination we need to consider the aqueous phase diffusion as well as the solid phase diffusion. To model solid diffusion, one should divide ground water aquifer into three phases as liquid phase, absorbed phase and adsorbed phase. The interphase mass transfer can be accomplished by adopting the concept of multiple interacting continua into chemical transport model TRUMP for simulation. Since the domestic site for high level radioactive waste disposal is not decided, so we used data from the Nevada test site in the United States for simulation purpose. The simulated results show that the solid diffusion affects the movement of the radioactive waste with relatively long half-life. The radioactive species enter deeply inside the solid phase by solid diffusion. It retards the migration of radioactive species in the groundwater and reduces the risk on the contamination of groundwater.

一、簡介

研究水溶性污染物在地下水層中之傳輸，一般可分為物理傳輸及化學反應二部份。物理傳輸包括移流、延散及擴散，化學反應則以吸附係數(partition coefficient)描述污染物在固相與液相間之相互反應，然而單一數值之分散係數在某些情況往往無法準確的描述固／液間之複雜反應，所以過去幾年內許多專家學者致力於各種固／液相間之化學反應量化之研究，孔隙介質與水溶液間之化學作用包括：酸鹼、錯合、氧化還原、吸附／脫附、溶解／沈澱等化學平衡及化學動力機制，以期能較正確的描述污染物在地下水中之反應化學傳輸，較具代表性之研究包括如 Walsh (1983), Miller and Benson (1983), Valocchi (1984), Garven and Freeze (1984 a, b), Kirkner, et al (1985), Lichtner (1985), Cederberg (1985), Carnahan (1986), Willis and Rubin (1987), Ague (1987), Liu and Narasimhan (1989 a, b)。

對一般污染物在地下水層傳輸過程中可能發生之主要機制，以上考慮已十分詳盡，唯若牽到之污染物為高強度之放射性核廢料，因其濃度較高，半衰期較長，毒性及放射性也較強，若考慮其對環境生態可能造成之危害時限為 10,000 年至 100,000 年以上時，則在物理傳輸中除考慮液相擴散外，固相擴散也是一個可能影響傳輸之因子(Narasimhan and Liu; 1985)。

國內目前正積極尋找低強度及高強度核廢料之貯置場址，並展開一系列核種在地下水中遷移之評估研究，希望能將核廢料做成最為安全妥善之處置，因此必須周密考量各種影響核種遷移之機制。本文之研究目的擬就固相擴散對核種遷移之影響做一深入模擬，評估其在核種遷移扮演之角色。由於目前國內核廢料掩埋場址尚未確定，無法獲得進一步之水文、地質及化學之各種資料，故以美國內華達州高強度核廢料掩埋場址之數據做為模擬之參考數據，將模擬出之結果。提供國內評估掩埋場址決策時之參考。

二、文獻回顧

污染物在固相之擴散係數較液相之係數小 10—15 個等級(Barrer, 1941)，故固相擴散在地下水之

反應化學傳輸多被忽略不計，然而對高強度核廢料處置場而言由於考慮影響之時間範圍超過 100,000 年以上，固相擴散是否不計則需進一步的探討。

Narasimhan and Liu (1985) 考慮固相擴散係數在 $10^{-26} - 10^{-22} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，孔隙介質平均半徑在 $1-10 \mu\text{m}$ 之間，進行參數分析，部分之計算結果如表一所示， S_R 代表污染物在固相質量與污染物在整個系統（包含固相及液相）裏總質量之百分比， D_s 代表固相擴散係數，結果顯示當固相擴散係數 $D_s = 10^{-25} \text{ m}^2/\text{sec}$ 孔隙介質半徑為 $1 \mu\text{m}$ 時，經過 5000 年後百分之十八的污染物會累積在固相之孔隙介質裏，而當 $D_s = 10^{-26} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，孔隙半徑保持 $1 \mu\text{m}$ 不變，在 5000 年後即僅有約 1.8% 之污染物會累積在固相之孔隙介質裏，若繼續減低 $D_s = 10^{-27}$ 及 $10^{-28} \text{ m}^2/\text{sec}$ 並保持孔隙半徑為 $1 \mu\text{m}$ ，則 5000 年後污染物累積在固相之比例約為 0.18% 及 0.018% 左右可以忽略不計。若維持 $D_s = 10^{-26} \text{ m}^2/\text{sec}$ 不變，而孔隙半徑由 $1 \mu\text{m}$ 增加為 $10 \mu\text{m}$ ，則 5000 年後污染物累積在固相之比例則僅為 0.18%，若孔隙半徑繼續增加為 $100 \mu\text{m}$ 則 5000 年後污染物累積在同相之比例降低為 0.018%，亦可忽略不計，經由上述參數分析之結果可以發現，污染物固相吸入之比例與 D_s 成正比，而與孔隙半徑成反比，有效之污染物固相累積取決於不同 D_s 與孔隙半徑之組合，對長時間細緻孔隙介質而言，固相擴散應納入傳輸過程中考慮。

表一 S_R 與 D_s 及孔隙介質半徑隨時間之關係

D_s (m^2/sec)	孔隙介質半徑 $10 \mu\text{m}$		孔隙介質半徑 $1 \mu\text{m}$		
	year	10^{-24}	10^{-25}	10^{-25}	10^{-26}
100		0.2	0.02	0.23	0.02
500		1.27	0.13	1.31	0.13
1000		3.09	0.31	3.14	0.31
2000		7.13	0.72	7.16	0.72
3000		10.94	1.11	10.97	1.10
4000		14.46	1.45	14.48	1.45
5000		17.71	1.78	17.72	1.77

Narasimhan and Liu 因而建議污染物長期性在地下水中之移動固相擴散可能是重要之傳輸

機制。

三、模 式

在處理固相擴散機制時，我們可將反應化學傳輸分為三相：水溶液相、吸附（absorbed）在固體表面之吸附相和吸入（absorbed）在固體內部之吸入相，圖一為其三相之示意圖。吸附反應主要是取決固相表面之物理化學特性，溶液中污染物之化學特性，及孔隙介質之幾何因素，由於各項因子之控制機制十分複雜，目前尚無完整之理論，可以準確的量化，故水溶液相與固相多以實驗室量測出之經驗參數吸附係數Kd（partition coefficient）來表示，吸附係數說明經由吸附反應，污染物由水溶液相中遷移至孔隙介質之固相表層之關係，若以最簡單之Freudlich isotherm表示則為：

$$C_s = Kd C_{aq} \quad (1)$$

C_{aq} 為污染物在水溶液相之濃度，而污染物在吸附相之濃度， C_{sp} ，一般是以污染物在吸附相之質量除以固相孔隙介質總質量之平均濃度 C_s 表示，如此定義實與污染物在吸附相中之濃度不符因為污染物僅分佈於孔隙介質之表層，其實際之濃度應以污染物吸附之質量除以孔隙介質表層之質量而非除以整體孔隙介質之總質量，雖然 C_{sp} 之濃度很高，由於固相擴散係數甚小，在短時間內影響不大，可以 0 代表，而無須考慮。但若對長時間而言，由於吸附相表層之濃度與吸入相之濃度差，產生高濃度梯度之驅動力，污染物逐漸朝固體內部擴散，增加污染物在固相之質量分佈。至於表層吸附相之厚度，則因污染物及孔隙介質之種類不同而異，在本研究中，吾人假設其厚度為 1nm，吸附相與吸入相之濃度可藉由上述之概念加以定義。由於固相擴散是由固體表面擴散至固體內部，為求因次之一致性，固體表面吸附相濃度及吸入相之濃度均為質量之因次，並且假設所有在吸附相之污染物都侷限在 1nm 厚度之球形固體表面上而固相之孔隙介質是由固定半徑之圓球組合而成，經由此一假設我們可將液相、吸附相及吸入相之控制方程式（Narasimhan, Liu; 1985）寫成：

液相

$$\rho_t q \nabla C_{aq} + \rho_t \phi D_{hd} \nabla^2 C_{aq} - \phi \lambda_a C_{aq} R = R \\ \frac{\partial (\phi \rho_t C_{aq})}{\partial t} \quad (2)$$

吸附相

$$C_{sp} = \frac{C_s}{1 - \frac{(r_d - d_{sp})^3}{r_d^3}} \quad (3)$$

吸入相

$$\frac{\partial C_{sb}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 C_{sb}}{\partial r^2} \quad (4)$$

其 ρ_t 為流體質量， q 為達西流速， C_{aq} 為污染物在水溶液相之濃度， t 為時間， D_{hd} 為合併液相擴散與延散係數之綜合係數， λ_a 為 first-order 衰變常數， ϕ 為孔隙比， R 為遲滯係數， C_{sp} 為污染物在吸附相之表面吸附濃度， r_d 為孔隙介質平均半徑， d_{sp} 為吸附相之厚度（假設 1nm）， C_s 為污染物在固相之平均濃度。 C_s 與 C_{aq} 之關係式如上述(1)式所示。

$$R = \left(1 + \frac{\rho_b}{\phi} Kd \right) \quad (5)$$

ρ_b 為孔隙介質之乾密度， C_{sb} 為污染物吸入相之濃度， r 為孔隙介質之徑向，並且在 $r=r_d$ 時 $C_{sb}=C_{sp}$ ，以上之控制方程式定義出移流—擴散—延散並且包含固相擴散之化學傳輸，其中液相傳輸為傳統之移流，延散／擴散及吸附之控制方程，吸附相則與液相保持化學平衡，並將吸附相之濃度重新定義為固相濃度除以表層孔隙介質之質量，吸入相則由 FICK 擴散第二定律描述其與吸附相之污染物之質量傳輸。模擬此三相間之傳輸可以藉由多連續體（Multiple Interacting Continua）（Pruess and Narasimhan, 1985；劉振宇、黃子哲，1991）之觀念將水溶液相，吸附相及吸入相區分為三種不同之連續體各連續體間污染物交換則以吸附常數及吸入相徑向擴散，模擬建立上述之概念模式後，可以污染傳輸之電腦程式執行模擬，本研究選用 TRUMP (Edwards, 1972)，該程式為三維孔隙介質熱傳及質傳之通用模式，由勞倫斯利扶摩實驗室發展而成，採用積分有限差分之數值方法，可應用於不規則之幾何邊界問題，為一兼具有限差分法及有限元素法優點之程式。

四、模擬情況

由於國內高強度核廢料之處置場址尚未決定，因此模擬之地點以美國內華達州之核廢料貯存場（Yucca Mountain）為對象。Yucca Mountain

場址地質為由火山灰所組成，顆粒極細，可提供極大之表面積吸附核廢料，地表至地下水水面約500公尺，貯存場址位於地下250公尺，其中，250—500公尺之地質由 tsw2 及 ch v 二地層所組成，此二地層為火山噴出之凝灰岩所組成，屬於非飽和區，該場址雀屏中選之原因之一是由於內華達州人煙稀少，反對聲浪較低，另一方面是因為該區降雨量極稀氣候乾燥，地下水水位離地表超過500公尺以上且地層顆粒細小具有極高吸附能力，可以遲滯核種之遷移速率，減低對地下水水文環境之風險。放射性核種包括 U(238) 及 Am(243)，吸附係數是由美國地質調查所 (USGS) 及洛斯阿拉摩斯 (Los Alamos) 實驗室，做了一系列之吸附實驗求得並計算出供模擬使用之遲滯係數 R，半衰期 λ ，如表二所示，該地區之降雨量十分稀少模擬時假設為 0.1 及 0.5 mm/year，延散度 (α) 假設為 1m 及 100 m，飽和度之穩態分佈則經由 TRUST (Narasi-mhan and Witherspoon, 1977) 計算後做為輸入之啟始條件，TRUST 為一三維之非飽和，非穩態，非均質之地下水水流電腦程式，其飽和度是假設水壓之函數，在計算水流壓力分佈達到穩定狀態分佈時，根據壓力與飽和度之輸入關係，以內插法求得，詳細之計算過程，請參閱 Rulon, et. al. (1985) 之報告。模擬區域假設為一維之垂直傳輸，分為 25 個節點，節點與節點之距離為 10 公尺共計 250 公尺，模擬二種情況(1)考慮固相擴散，(2)為忽略固相擴散，固相擴散係數設定為 $D_s = 10^{-25} \text{ m}^2/\text{sec}$ 、孔隙介質半徑設定為 $10 \mu\text{m}$ ，模擬之時間為 20 萬年，希望藉由模擬 20 萬年以後之結果，瞭解固相擴散在核種遷移所扮演角色之重要性。

年，希望藉由模擬 20 萬年以後之結果，瞭解固相擴散在核種遷移所扮演角色之重要性。

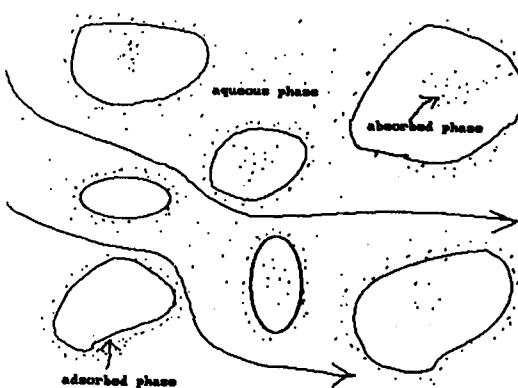
表二 U(238) 及 Am(243) 之相關參數

參 數 \ 極 種		U (238)	Am (243)
R	tsw2	40	2.5×10^4
	ch v	30	2×10^4
半衰期 (年), λ		4.5×10^9	8×10^3

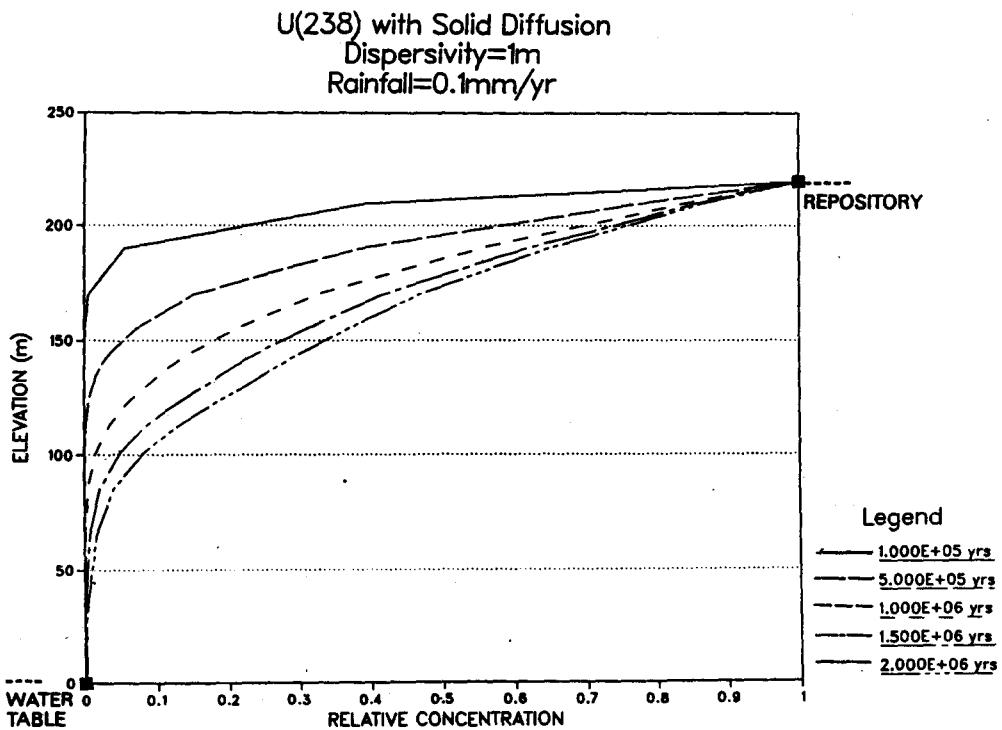
五、結果與討論

圖二及圖三為考慮及忽略固相擴散時 U(238) 在 10^6 、 5×10^6 、 1.5×10^6 、及 2×10^6 年之垂直分佈曲線，其中降雨量假設為 0.1 mm/year。比較兩圖可以發現在 2×10^6 年時兩者有顯著之差異考慮固相擴散較忽略固相擴散之穿透深度約少 15 公尺，如圖四所示；若將延散度 α 增加為 100 公尺，降雨量增為 0.5 mm/year 在經過 4×10^6 年時其二者有更明顯之差距可達到 50 公尺以上，如圖五所示，其中忽略固相擴散之模擬結果，顯示核種已由非飽和層污染至飽和層中之地下水，而考慮固相擴散，則 U(238) 仍侷限於非飽和帶尚未污染至飽和地下水層，若考慮核種 Am(243) 在與圖五相同之模擬條件下，在包含與忽略固相擴散之模擬情況，其結果幾乎完全一致並無差異如圖六所示，主要是因為 Am(243) 半衰期較短，其控制核種化學傳輸之主要機制為衰變，固相擴散之影響因而並不重要，可以忽略不計。模擬核種以 U(238) 及 Am(243) 為對象主要是考慮其為放射性核種半衰期較長及較短之代表性核種，做為其可能造成影響之上下界限。其他之核種如 Tc(99) 其半衰期為 2×10^5 年介於 U(238) 4.5×10^9 年及 Am(243) 8×10^3 年之間，固相擴散對其傳輸影響應介於二者之間，而 Sr(88) 其半衰期為 28 年，在經過數十萬年以後，應已衰變殆盡，無須再考慮影響傳輸之其他機制。

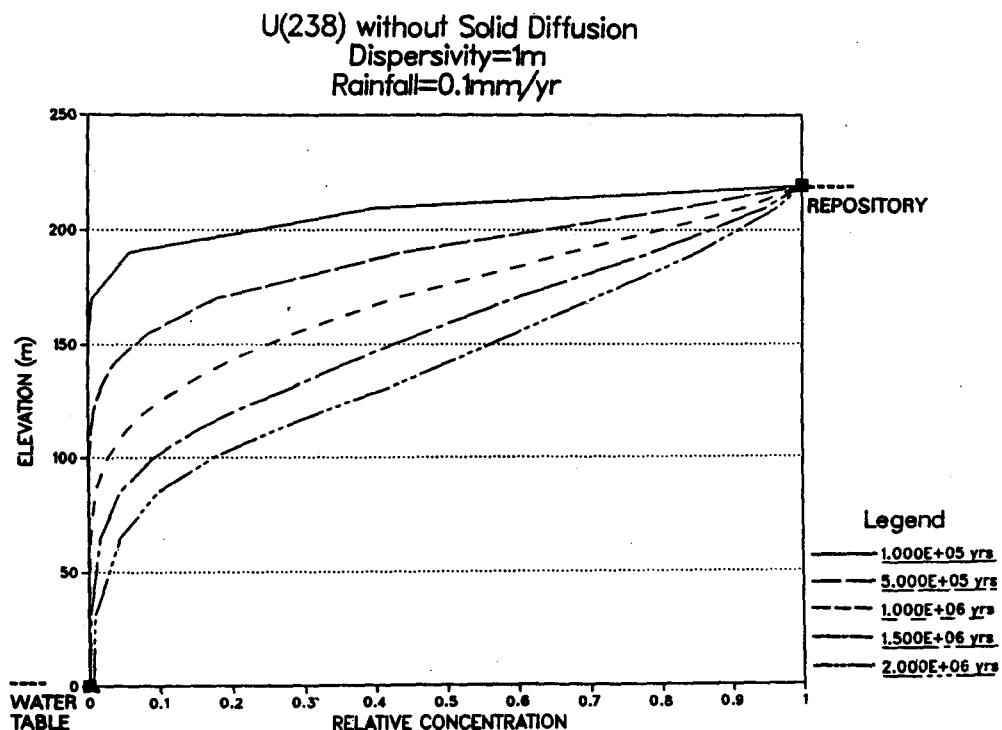
以上是根據一系列之假設而模擬出之結果，假設包括(1)固態擴散係數 $D_s = 10^{-25} \text{ m}^2/\text{sec}$ ，(2)孔隙



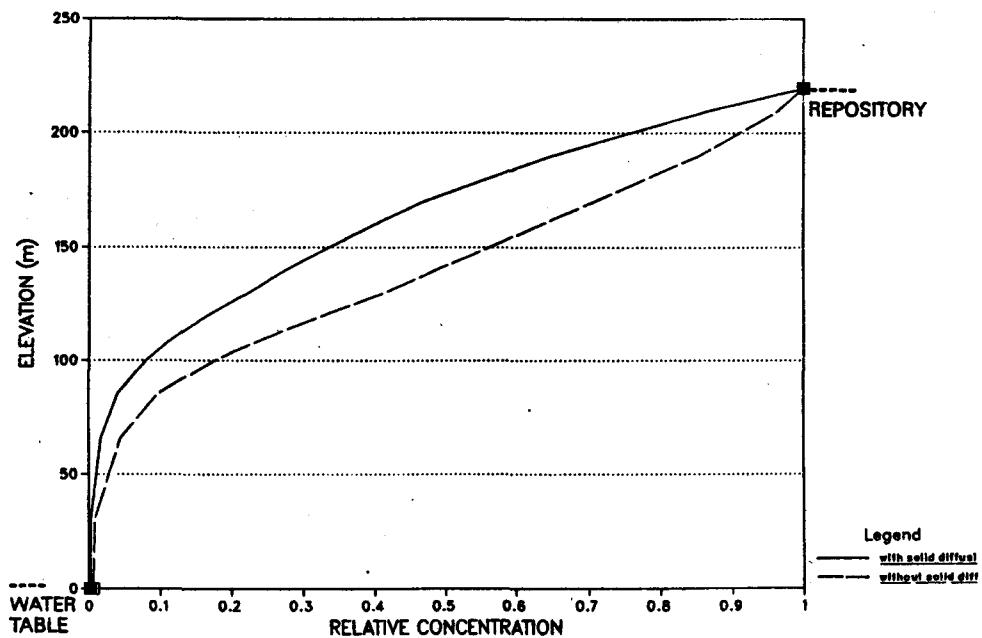
圖一 水溶液相、吸附相及吸入相示意圖



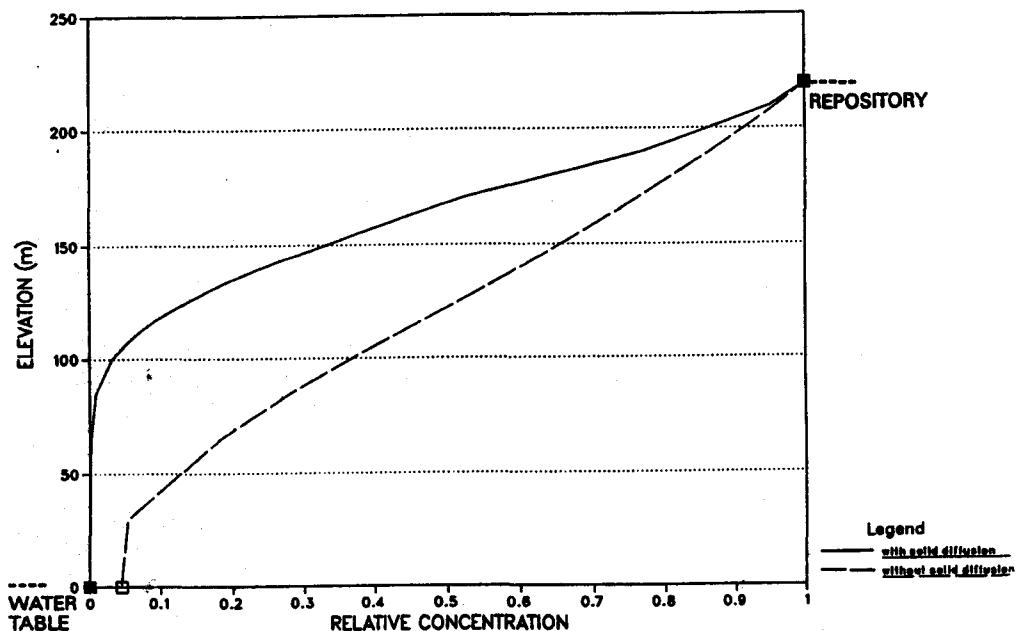
圖二 考慮固相擴散，U (238) 在相同條件下，不同時間之垂直分佈曲線。



圖三 忽略固相擴散，U (238) 在相同條件下，不同時間之垂直分佈曲線。

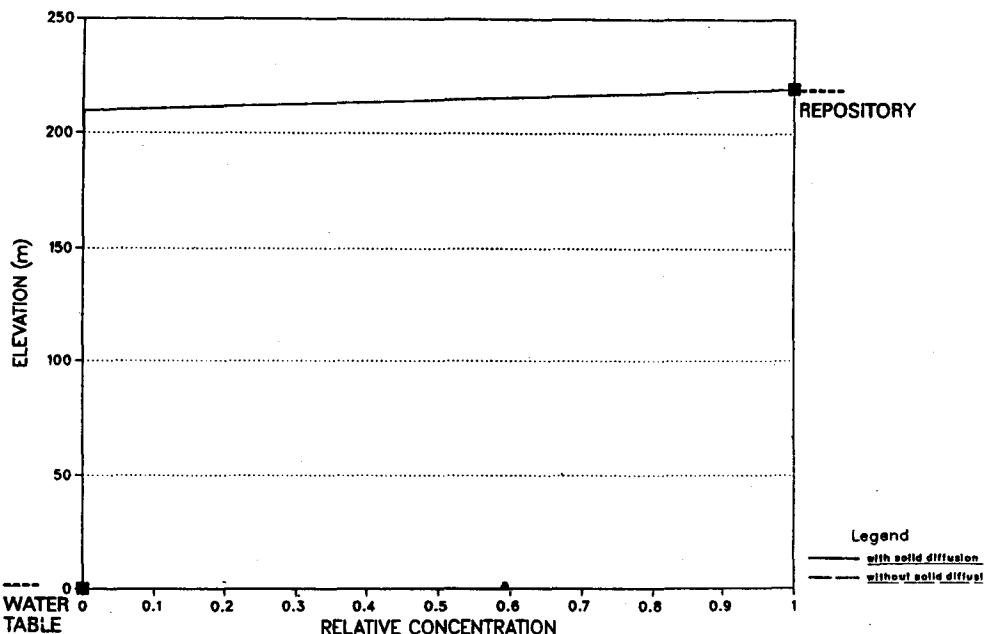


圖四 考慮與忽略固相擴散， U (238) 在 2×10^6 年、延散度 $\alpha = 1\text{m}$ 、降雨量 = 0.1mm/year 之垂直分佈曲線。



圖五 考慮與忽略固相擴散， U (238) 在 4×10^5 年、延散度 $\alpha = 100\text{m}$ 、降雨量 = 0.5mm/year 之垂直分佈曲線。

Am(243) Concentration Profiles after 400,000 years
 D_s = 100 m, Rainfall = 0.5 mm/yr



圖六 考慮與忽略固相擴散，Am (238) 與圖五相同之模擬條件下之垂直分佈曲線。

介質半徑為 $10\mu\text{m}$ ，(3)吸附相表層厚度為 1nm (4)核種在吸入相之遷移是由 Fick 第二擴散定律所控制，其中(2)–(4)項之假設一般而言尚屬合理之範圍，惟固相擴散係數，其有效數值之範圍甚廣可以低到 $10^{-34}\text{m}^2/\text{sec}$ ，如室溫 (25°C) 鋁離子在固體銅中之 $D_s = 1.3 \times 10^{-34}\text{m}^2/\text{sec}$ (Barrer, 1941)，或高到 $10^{-19}\text{m}^2/\text{sec}$ ，如 White 和 Yee (1985) 經由實驗數據間接求得 Cs (133) 在火山之玻璃質矽酸鹽中之 $D_s = 10^{-19}\text{m}^2/\text{sec}$ 。因此具代表性的 D_s 之決定有相當大之爭議，就 Si 在長石中之 D_s 實驗數值介於 10^{-27} – $10^{-29}\text{m}^2/\text{sec}$ 之間 (White and Yee, 1985)，遠低於本研究使用 $10^{-25}\text{m}^2/\text{sec}$ ，2–4 個級數，但若考慮其與溫度效應之指數關係

$$D_s = D_{s0} \exp(-E_A/RT) \quad (6)$$

其中 D_{s0} 為 25°C 下之固相擴散係數， E_A 為分子之活性能量， R 為氣體常數， T 為絕對溫度，以及礦物表面缺裂 (defect)，分離 (dislocation) 及微裂 (microcrack) 等之影響， D_s 之數值增加 2–4 級並非不無可能，且高強度核廢料釋放出

之累積熱能，可以使凹周地層溫度超過 150°C 以上 (Wang, et al, 1988) 不僅可提高固相擴散係數，同時亦可改變岩石礦物之表面及內部構造，增加核種在固相岩石中擴散之能力。當然實際溫度對特定場址岩石之固相擴散速率之影響，則需由嚴格控制之精密實驗求得證明。

六、結論

由模式計算之結果顯示固相擴散對高強度核廢料之地下水化學傳輸有顯著之影響，將污染物藉由固相擴散，深入固相內部，遲滯核廢料之移動速度，可以減低其對地下水污染之風險，然對半衰期較短之核種 Am (243) 由於其半衰期較短，衰變為控制化學傳輸之主要機制，比較起來固相擴散之影響就小的許多。模式中假設吸附相之厚度為 1nm ，並無嚴謹之理論基礎，應就化學能量之熱力學理論為基礎推導出熱力學領域中表面化學動能，做為固相擴散之傳輸能量，均是後續研究工作之方向。

六、誌謝

本文感謝行政院原子能委員會放射性待處理物料管理處之計畫支持。計畫為〔地化模式應用於地下水中放射性核種遷移之研究〕，謹此誌謝。

八、參考文獻

1. Ague, J. J., Geochemical modelling of fluid flow and chemical reaction during supergene enrichment of porphyry copper deposits, Ph. D. Dissertation, University of California, Berkeley, 1987.
2. Berrer, R. M., Diffusion in and through solid, Cambridge University Press, London, 1941.
3. Carnahan, C. L., Simulation of uranium transport with variable temperature and oxidation potential: the computer program THCC, Rep. 21639, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA, 1986
4. Cederberg, G. A., TRANQL: A ground-water mass-transport and equilibrium chemistry model for multicomponent system, Ph. D. Dissertation, Stanford University, CA, 117pp, 1985.
5. Edwards, A. L., TRUMP: A computer program for transient and steady state temperature distribution in multi-dimensional system, Rep. 14754, rev. 3, Livermore, CA, Lawrence Livermore Nat. Lab., 1972
6. Garven, G and R. A. Freeze, Theoretical analysis of the role of ground water flow in the genesis of strata bound ore deposits: I. Mathematical and numerical model, American Journal of Science, 284, 1085-1124, 1984a.
7. Garven, G and R.A. Freeze, Theoretical analysis of the role of ground water flow in the genesis of strata bound ore deposits: II. Quantitative result, American Journal of Science, 284, 1125-1174, 1984b.
8. Kirkner, D. J., T. L. Theis and A. A. Jennings, Multi-solute mass tranport with chemical interaction Kinetics, Journal of Hydrology, 76 (1/2), 107-117, 1985.
9. Lichtner, P. C., A continuum Model for coupling chemical reactions and fluid flow in hydrothermal system, Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 779-800, 1985.
10. Liu, C. W. and T. N. Narasimhan, Redox -Controlled Multiple - Species Chemical Transport, part I: Model development, Water Resources Res. vol 25, No 5, P 879-882, 1989a
11. Liu, C. W. and T. N. Narasimhan, Redox -Controlled Multiple - Species Chemical Transport, part II: Verification and application, Water Resources Res. vol 25, No 5, P 883-910, 1989b
12. Miller, C. W. and L. V. Benson, Simulation of solute transport in a chemical reactive heterogeneous system: Model development and application, Water Resource Res. 19 (2), 381-391, 1983.
13. Narasimhan, T. N. and C. W. Liu, On the role of solid diffusion in reactive chemical transport, B Earth Science Division Annual Report p 116-117, 1985.
14. Narasimhan T. N. and P. A. Wither-spoon, Numerical Model for saturated unsaturated flow in deformable porous media, I: Theory, Water Resoures Res. 13, 657-664, 1977.
15. Pruess, K and T. N. Narasimhan, A pratical method for fluid and heat flow in fractured porous media. Sec. Pet. Eng, J. Vol 25 (1), p 14-26, 1985.
16. Rulon, J., Bodvarsson, G. S. and Montazer, P., Preliminary numerical

- simulations of Groundwater flow in the unsaturated zone, Yucca Mountain, Nevada, U. S. Geological Survey. Water Resources Investigation Report, 1985.

17. Valocchi, A. J., Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective Kd. approach, Water Resources Res. 20 (2), 449-503, 1984.

18. Walsh, M. P., Geochemical Flow Modelling, Ph. D. Dissertation, University of Texas, Austin, 502 PP, 1983.

19. Wang, J. S. Y., D. C. Mangold and C. F. Tsang, Thermal impact of waste emplacement and surface cooling associated with geologic disposal of high-level nuclear waste, Environ. Geol. Water. Sci., 11 (2), 183-239, 1988.

20. White, A. F and Yee, Diffusion of Alkali elements into silicate surface at 25°C: Application of x-ray photoelectron spectroscopy, Presented at 190th National Meeting of the American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, Chicago, Sep 8-13, 1985.

21. Willis C. and J. Rubin, Transport of reacting solutes subject to a moving dissolution boundary : Numerical method and solutions, Water Resources Res., 23 (8). 1561-1574, 1987.

22. 劉振宇、黃子哲，破碎含水層幾何因子之探討，中國農業工程學報，第37卷，第4期，pp 48 ~55, 1991.

收稿日期：民國80年12月13日

修正日期：民國80年12月23日

接受日期：民國81年 3月21日

專營土木、水利、建築等工程

佳山營造有限公司

負責人：吳春美
地 址：桃園縣中壢市中央西路一段11號5F之11

專營土木、水利、建築等工程

萬天營造有限公司

負責人：王天易
地 址：雲林縣口湖鄉湖東村128
號

專營土木、水利、建築等工程

鐵山營造工程有限公司

地 址：南投縣南投市彰南路二段
380巷4號

專營土木、水利、建築等工程

地 址：新竹縣竹東鎮長春路585號

電 話：(035) 957533