

TRU 廃棄物の地層処分における高アルカリ性地下水の拡がりに関する 地球化学—物質移行解析による検討

武田聖司*¹ 西村優基*¹ 宗像雅広*¹ 澤口拓磨*¹ 木村英雄*¹

TRU 廃棄物の地層処分の安全評価において、多量のセメント系材料を使用した処分施設から溶出する高アルカリ性地下水がバリア機能へ影響を及ぼす可能性があることがとくに懸念されている。そこで、セメント系材料から溶出する高アルカリ性地下水の母岩への影響を、地下水流動場において地球化学と物質移行の連成解析でシミュレートし、TRU 廃棄物の地層処分における高アルカリ性領域の拡がり、二次鉱物の生成の有無がどのように影響するかを検討した。また、母岩の水理特性の影響の解析も実施した。

ゼオライトの沈殿に関して、1) 実験での観察により沈殿する可能性がとくに高いと考えられる analcime と phillipsite(2 種類)のみを考慮した場合や、2) それ以外で沈殿する可能性のある 13 種類のゼオライト(clinoptilolite(2 種類), heulandite, laumontite, mordenite, erionite(2 種類), chabazite(2 種類), epistilbite, yugawaralite, stilbite, scolecite) も含めた計 16 種類のゼオライトを考慮した場合は、高アルカリ性領域の拡がりや二次鉱物の沈殿量に関してほぼ同様の結果が得られ、高アルカリ性領域 (pH>11) は 40 m 程度までしか拡がらず、当該領域で 0.1Vol.%以上の二次鉱物が沈殿し、いずれのケースでも主にゼオライトとしては analcime と phillipsite、ゼオライト以外としては sepiolite の沈殿が支配的であった。一方、3) それらのゼオライトの沈殿を考慮しない場合には、二次鉱物の生成量はゼオライトを考慮した場合に比べて少なく、高アルカリ性領域が広範囲に拡がる計算結果となった。このことから、二次鉱物としてゼオライトが生成するか否かが高アルカリ成分の拡がりや二次鉱物の沈殿量に影響することがわかった。また、地下水流速の影響をみるために 10 倍速い流速を設定した場合では、もとの流速を設定したケースより広範囲に高アルカリ成分が拡がること示された。これは高アルカリ成分を中和する化学反応が、母岩に含まれる鉱物の溶解反応速度によって制限されているためと考えられた。

Keywords: TRU 廃棄物, 地層処分, 安全評価, 地球化学—物質移行解析, セメント, 高アルカリ性ブルーム, 母岩, ゼオライト

In safety assessments of the geological disposal of TRU waste, it is important to understand the possibility and extents of influence of hyperalkaline groundwater derived from the degradation of cementitious materials that are used as forms for the containment of waste and as constructional materials in the disposal facilities of TRU waste. In this research, reactive transport analyses of hyperalkaline plume induced by cementitious materials were performed to clarify the extent of the hyperalkaline groundwater spreading and the type of alterations occurring with or without considering the precipitation of zeolite. The effect of the groundwater velocities on the spread of hyperalkaline groundwater was also examined.

With respect to the precipitation of zeolite, both cases considering: 1) only analcime and phillipsites(two types) that are most likely observed in experiments by researchers and 2) 16 zeolites including 13 of them, being likely to precipitate (clinoptilolites(two types), heulandite, laumontite, mordenite, erionites(two types), chabazites(two types), epistilbite, yugawaralite, stilbite, scolecite), showed similar results that hyperalkaline groundwater spread only 40 meters and major amounts (> 0.1 vol.%) of secondary minerals precipitated. In these cases, dominant secondary minerals were zeolites such as analcime and phillipsite, and other minerals such as sepiolite. In the case that zeolites were not allowed to precipitate, high-pH (>11) groundwater extensively spread and only a small amount of secondary minerals precipitated. These results indicate that whether zeolites precipitate or not significantly affect extent of hyperalkaline groundwater and the amount of precipitation of secondary minerals. In the case that groundwater velocity was 10 times higher, hyperalkaline groundwater spread broader than the original groundwater velocity case. It might be due to our kinetic dissolution model of host rock minerals, which limits chemical reactions neutralizing hyperalkaline groundwater.

Keywords: TRU waste, geological disposal, safety assessment, reactive transport analysis, cement, hyperalkaline plume, host rock, zeolite

1 はじめに

TRU 廃棄物の地層処分の安全評価においてとくに懸念される現象として、多量のセメント系材料を使用した処分施設から溶出する高アルカリ性地下水のバリア機能への影響がある。母岩が高アルカリ性地下水と接触した場合、構成鉱物の溶解や二次鉱物の沈殿といった変質が生じ、地下水組成、化学的環境、核種の収着性能、間隙構造、透水性などに影響する可能性がある。したがって、TRU 廃棄物の地層処分の安全評価では、セメント系材料からの高アルカ

リ性地下水の母岩への影響を予め評価しておく必要がある。なお、ここでは、セメント系材料の溶解に伴い浸出する Na, K, Ca のことをアルカリ成分と呼ぶものとする。

第 2 次 TRU レポート[1]では、結晶質岩からなる岩盤への高アルカリ性地下水の影響解析により、カルシウムシリケート水和物 (CSH) の沈殿といった顕著な変化が生じる領域は処分場近傍に限定されるとしている。Savage et al.(1992, 1998)[2,3]は、岩石を形成する一般的なケイ酸塩に関して、水酸化カルシウムを用いた模擬セメント間隙溶液 (pH=12.8 at 25°C) との反応実験 (70°C) を行い、物質移行が初期ケイ酸塩の溶解と、Na-K-Al で置換されたさまざまな CSH の沈殿、そしておそらくはゼオライトの沈殿により支配されていること、初期ケイ酸塩鉱物の表面に二次鉱物が薄い層を形成したことを報告している。また、この実験結果に対する単純化したモデリングにより、模擬セメント間隙溶液がケイ酸塩鉱物と反応すると間隙率が低下する傾向にあるという計算結果を得ている。Savage et al.(1998)[4]では、同様の実験パラダイムで水酸化カルシウ

Investigation on highly alkaline plume spreading over host rock of geological disposal of TRU waste by reactive transport analysis by Seiji TAKEDA (takeda.seiji@jaea.go.jp), Yuki NISHIMURA, Masahiro MUNAKATA, Takuma SAWAGUCHI, Hideo KIMURA

*¹ 日本原子力研究開発機構 安全研究センター 廃棄物安全研究グループ

Japan Atomic Energy Agency, Nuclear Safety Research Center, Waste Disposal Safety Research Group

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

† 本研究は原子力安全・保安院からの受託事業で得られた成果の一部である。

(Received 17 March 2012; accepted 9 July 2012)

ム溶液の代わりに混合アルカリ溶液 ($\text{Na} \approx 0.065 \text{ mol/L}$, $\text{K} \approx 0.16 \text{ mol/L}$, $\text{Ca} \approx 0.002 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 13.0$ at 25°C) を用いた反応実験を行っており、類似した実験結果を得ているが、現実的なパラメータを使用したモデリングにおいて、間隙率がわずかに上昇するという逆の計算結果が得られた。また、NAGRA(2005)[5]は亀裂を含む花崗岩コアへの高アルカリ性溶液の通水試験を行った結果、花崗岩コアの亀裂充填鉱物の変質量がほんのわずかであったため、CSH 以外の二次鉱物は特定できず、間隙率の有意な低下も観察されなかったが、高アルカリ性溶液と花崗岩中の亀裂充填物との反応に伴う流速の有意な低下が観察された。この間隙率の低下を伴わない透水係数の低下の原因として、CSH の沈殿が関連しているものと判断された。ANDRA(2005)[6]では、高アルカリ性溶液 (Na-K-Ca 水酸化物溶液) の岩石粉体 (単一鉱物や合成鉱物、実際の岩石) との相互作用に関するカラム試験のモデリングを行っており、単一鉱物のカラム試験に関するモデリングで得られた溶解速度を使用し、CSH 相や calcite, dolomite, brucite といった二次鉱物を設定することで、鉱物学的な変化は実験でみられたものとは一致していないものの、実験初期のカラム出口の化学組成の予測値は観察値と類似していることが示された。

このように国内外においてセメント系材料からの高アルカリ性地下水の母岩への影響が検討されているものの、母岩がどのような変質をするのか、また変質がある場合にその変質が母岩の物性にどのように影響するのかといった点で高アルカリ性地下水の母岩への影響についてはまだ不明な点が多い。したがって、高アルカリ性地下水の母岩への影響に関して、十分な評価が行われているとは言えず、核種移行への影響は明らかになっていない。

第2次 TRU レポート[1]では、先述したように、この高アルカリ性地下水による母岩への影響について、処分施設周辺岩盤のアルカリ変質の影響解析の結果から、母岩鉱物の沈殿および溶解に伴う間隙率の変化は顕著ではないとしつつも、母岩の初期鉱物やアルカリ反応によって生じる二次鉱物、亀裂媒体での高アルカリプルームの挙動については検討が必要な課題として挙げられており、現状の知見では不確実性が大きな事象の1つであるとしている。

このような不確実性は、一般的に鉱物の選定、平衡定数や速度論データの選定、速度式などのモデルの選定、物質移行の現象理解の不十分さに起因しており、母岩ではとくに人工バリアと異なり、構成する鉱物が多様で、高アルカリ性地下水との反応によりどのような二次鉱物が新たに生成するかが特定するのは容易ではない。また、地層処分のようにその安全性の評価が長期にわたる場合、実験室実験のような数日からせいぜい数年程度の時間スケールの実験結果に基づき、将来的にどんな二次鉱物が沈殿する可能性があるのかを評価する際には、不確実性が避けられない。

代表的な我が国の高アルカリ性地下水の母岩への影響評価である第2次 TRU レポート[1]では、母岩を構成する初期鉱物の設定が chalcedony, amorphous silica, calcite, montmorillonite と限定的であり、二次鉱物の不確実性に着目した場合にも、二次鉱物を1セットに限定したものとなっている。その後、二次鉱物の組合せを複数セット用意し

た評価[7]もなされているが、その評価では母岩を構成する初期鉱物の反応を瞬時平衡として扱っているため、一般に溶解速度が遅いと考えられるケイ酸塩鉱物の溶解を過大に評価していることや、高温高压の環境下で生成されると考えられる初期鉱物の再沈殿を許していることを考えると、十分な信頼性を獲得しているとは言い難い。

このような状況においては、典型的な母岩について地球化学と地下水流動の連成解析により高アルカリ性地下水の影響を解析し、その結果を詳細に検討することにより主要な影響因子を特定し、不確実性の低減化のために研究資源を集中させることが安全評価の信頼性の確保につながるものと考えられる。そこで本研究では、母岩の種類を花崗岩とし、その初期鉱物の溶解速度を考慮したうえで、セメント系材料からの高アルカリ成分の母岩への影響に関する解析を実施し、TRU 廃棄物の地層処分における高アルカリ成分の拡がりに、二次鉱物の生成の有無がどのように影響するかを検討した。また、母岩の水理特性は高アルカリ性地下水の拡がりに直接的に影響すると予想されるため、その影響の解析も実施した。なお、母岩の温度や力学特性の変化も高アルカリ性地下水の拡がりに影響する可能性があるが、本研究では温度は一定、力学特性は変化しないと仮定して解析を行った。

2 解析

2.1 解析コード

人工バリアおよび天然バリアにおける個別事象の発生の可能性やその事象発生に伴う各バリア機能への影響を評価するための詳細モデル・コード群の1つである地球化学-地下水流動・物質移行解析コード MIGPHREEQ を使用した。本コードは、TRU 廃棄物の地層処分に固有な事象 (処分施設から溶出する高アルカリ性地下水や硝酸塩など) によるバリア材の変質および核種移行への影響を評価することを目的として、原子力機構において開発された2次元地下水流動・核種移行解析コード (MIG2DF) [8]に、地球化学反応解析コード (PHREEQC) [9]を連結させ、変質現象を伴う、地下水流動・物質移行を2次元で解析することが可能となっている。さらに、地球化学反応の進展に伴う物質移行パラメータ (間隙率、透水係数、拡散係数など) の変化も逐次反映しながら、長期の変質挙動を解析することも可能である。ただし、本解析の目的は、主に二次鉱物の設定の影響をみることであるため、1次元の物質移行として扱い、物質移行パラメータの変化は考慮しないものとした。

2.2 解析体系

本解析では、TRU 廃棄物処分施設から溶出するアルカリ成分 (初期の可溶性成分である Na, K, ならびに主に portlandite の溶解に伴う Ca) の周辺岩盤への影響が顕在化する可能性が高い、緩衝材を設けない処分システムである廃棄体グループ4の処分坑道を対象とした。また、処分施設に使用されるセメント系材料としてモルタルとコンクリートが想定されるが、ここでは第2次 TRU レポート[1]と同様にセメント系材料をすべてモルタルとして取扱うもの

とした。

第2次 TRU レポート[1]によると、円形処分坑道の場合、廃棄体グループ4の処分坑道は、直径が12 mと想定されており、これを1次元モデルで近似するため、地下水がこの処分坑道の流れ（直交）方向に通過する代表的な長さを次のように決定した。円形処分坑道の場合、流れ方向に対して、中心を通る場合の12 m（直径）を最大として中心から離れるにつれて短くなるので、処分坑道断面をほぼ等価な面積（処分坑道輪切り面積）をもつ正方形（1辺10 m）で近似し、10 mを代表長さとした。Fig. 1に示すような1次元体系によるモデル化を行った。解析領域は、10 mの処分坑道と、処分場下端から下流120 mまでの岩盤を対象とし、一定の流動場（図中「地下水フラックス固定」）において、上流側から一定の流速による化学種移流フラックス（図中「化学種移流フラックス固定」）が流入し、下流側へ一定の流速で流出するとした。下流側境界において、化学種濃度勾配はゼロ、すなわち拡散フラックスはないものとした。また、周辺岩盤については、水みちで核種の主要な移行経路となる連続性の良い亀裂の集中した領域を想定して、移行経路に鉱物が充填されているものと仮定した亀裂充填部を移行媒体とし、多孔質媒体近似により物質移行を評価した。そのため、本解析では、結晶質岩においてみられる岩石マトリクスへの拡散の効果は考慮していない。高アルカリ成分の拡がりに関する解析のためのパラメータおよびその設定根拠をTable 1に示す。本解析では両方の領域に同じ実流速を設定しており、このため、流量は保存されていない。つまり、処分施設からの浸出溶液の化学種濃度が周辺岩盤亀裂部への浸入溶液の化学種濃度として保存されるものと仮定して計算を行った。

2.3 鉱物モデル

2.3.1 鉱物設定に係る基本方針

まず、処分施設の構成材としては、TRU 廃棄物の地層処分においてセメント系材料の使用が想定されていることから、標準的なセメントの1つである普通ポルトランドセメント（OPC）を用いたモルタルを設定した。OPCを用いた場合、セメント間隙水は初期に溶出するNa, KによりpH13以上となり、続いてportlandite（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の溶解に伴い溶出するCaによりpH12.5がしばらく継続した後、CSHの溶解に伴いpH11から最終的に周辺地下水と同程度のpHとなるような時間的変遷を辿るとされており、この考え方はこれまでの研究からも支持されている[10,11]ことから、この考え方に基いて設定した。

次に、周辺岩盤の初期鉱物に関しては、幅広い岩種の分布を示す日本において、処分サイトの岩種を特定していな

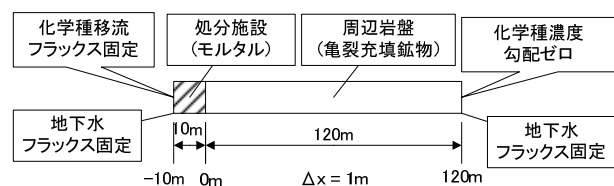


Fig.1 One-dimensional model for reactive transport analysis

い現段階では、天然バリアの鉱物組成は仮定せざるを得ない。また、第2次取りまとめ[13]では、我が国の岩種を、結晶質岩「酸性岩」（火成岩，変成岩），結晶質岩「塩基性岩」（火成岩，変成岩），先新第三紀堆積岩（砂質岩），先新第三紀堆積岩（泥質岩，凝灰岩），新第三紀堆積岩（砂質岩），新第三紀堆積岩（泥質岩，凝灰岩）の6種類に分類しているが、これらすべての岩種についての鉱物組成データや、化学計算に必要となるそれらの鉱物に対する熱力学データおよび速度論データが十分に整備されているわけではなく、現状で利用可能なデータは限られている。そのため、第2次 TRU レポート[1]では、特定の岩種を対象としておらず、仮想的な岩盤を想定し、アルカリ性地下水との反応性が高いと予想される鉱物（chalcedony, amorphous silica, calcite, montmorillonite）を初期鉱物として、高アルカリ影響の評価を行っている。

本解析では、利用可能なデータが比較的多い花崗岩を対象とする。花崗岩の典型的な鉱物組成は、石英、カリ長石、斜長石、黒雲母であるが、花崗岩は日本において比較的広く分布（阿武隈山地、関東北部、飛騨山脈、木曾山脈、美濃高原、近畿地方中部、瀬戸内海から中国山地、北九州など）しており、その組成割合はサイトごとに異なる。また、

Table 1 Parameters used in reactive transport analysis

パラメータ	単位	処分施設	周辺岩盤
構成材	-	モルタル	亀裂充填鉱物
温度	℃	25	
実流速 ^{*1}	m/y	0.1, 1.0	
分散長 ^{*2}	m	12	
間隙率 ^{*3}	-	0.19	0.21
実効拡散係数 ^{*4}	m ² /s	4×10^{-10}	4×10^{-10}

*1：周辺岩盤の実流速は、武田ら（2009）[12]における透水係数の不確実性を考慮した1000ケースの地下水流動解析の対数平均値0.16 m/yを参考に、0.1 m/yを設定した。また、処分施設の実流速は周辺岩盤と同じ流速を仮定した。さらに、物質移行パラメータの影響をみるため、地下水流動解析の実流速の分布（対数平均値+1σ=3.2 m/y）を考慮して、10倍の流速1.0 m/yも設定した。

*2：分散長は、第2次取りまとめ[13]を参考に、両方の領域に対して、一律に、本解析における周辺岩盤の移行距離120 mの1/10を設定した。

*3：処分施設におけるモルタルの間隙率は、三原（2006）[14]を参考に0.19とした。また、周辺岩盤における亀裂充填鉱物の間隙率は、NAGRA（2005）[5]において、ガウジで充填された亀裂（亀裂充填部に相当）を含むグリムゼル花崗岩のコア試料に対するトレーサー試験により求められた値0.21を設定した。

*4：処分施設中での実効拡散係数は、三原（2006）[14]におけるひび割れを考慮した場合の実効拡散係数（トリチウムの自由水中での25℃における拡散係数 2.27×10^{-9} m²/s * 間隙率0.19）を設定した。また、周辺岩盤に関しても、移流の卓越する亀裂において、どの程度拡散の影響があるか不明なため、本解析では処分施設と同様に、トリチウムの自由水中での25℃における拡散係数に間隙率0.21を乗じた値を設定した。

亀井ら (2007) [7]は結晶質岩である花崗岩を亀裂性媒体の観点から、部位ごとによっても鉱物組成が異なることを指摘し、健岩部、亀裂周辺変質部、亀裂充填部に分類し、それぞれの部位における鉱物組成の特徴を整理・設定したうえで、高アルカリ性地下水の影響評価を行っている。ここで、亀裂充填部は、先述したように、水みちで核種の主要な移行経路となる亀裂を想定して、そこに鉱物が充填されている部位と仮定した。このように花崗岩を健岩部、亀裂周辺変質部、亀裂充填部の3つに分類した場合、高アルカリ性地下水と優先的に接触しうるのは、水みちとなる亀裂充填部であると考えられ、本解析では亀裂充填部を対象としてその鉱物組成を設定することとした。

花崗岩からなる周辺岩盤の二次鉱物に関しては、花崗岩に含まれる種々の鉱物や岩石と高アルカリ性溶液との反応を調べた実験 (Savage et al. (1992) [2]; Savage et al. (1998) [3]; Savage et al. (1998) [4]; 加藤ら (2000) [15]) を基に設定した。たとえば、それらの実験において、CSH や CSH の一部が Al と置換した Al 型 CSH (CASH) の沈殿は比較的に共通して確認されている。一方、ゼオライトについては、いくつかの実験やナチュラルアナログにおける観察において沈殿の可能性が示唆されているものの、低温条件におけるゼオライトの沈殿については、未だに議論の対象となっている[16]。また、セメント/岩石の相互作用に関する研究では、母岩の構成鉱物がセメント浸出液の影響により溶解し、はじめに CSH ゲルが沈殿し、その後、ゼオライトに置き換わることが示唆されているが、古いセメントペーストについてのナチュラルアナログ研究のレビューから、CO₂ あるいは炭酸塩水の存在下ではセメントは容易に炭酸塩化するものの、炭酸塩化を免れた場合には、CSH ゲルはゼオライトに置き換わることなく、何千年も変化せずに存在可能であることが示唆されている[17]。

そこで本研究では、ゼオライトの沈殿の有無が高アルカリ性地下水の拡がりに及ぼす影響を解析するため、既存の実験観察を基に、沈殿の蓋然性を定性的に判断し、複数の鉱物モデルを設定することとした。以下では、各バリア材における鉱物組成の設定根拠を示す。なお、本解析では、モルタルと花崗岩が接している系を対象とするため、モルタルの変質で沈殿する可能性のある二次鉱物は花崗岩側でも生成を許し、逆に花崗岩の変質で沈殿する可能性のある二次鉱物は、モルタル側でも生成を許した。すなわち両領域の二次鉱物モデルは共通である。さらに、モルタルの初期鉱物が花崗岩側で再沈殿する可能性も考慮し、花崗岩の二次鉱物として、モルタルの初期鉱物も設定した。

本研究において、鉱物反応は基本的に平衡論として扱うものとしたが、一般に速度論を考慮しなければ実験結果を説明できないと考えられる鉱物、とくに母岩の主要な構成鉱物であるケイ酸塩鉱物の溶解に関しては、速度論を考慮するものとした。一方、モルタルに含まれるセメント系鉱物の溶解速度は、一般にそのようなケイ酸塩鉱物に比べて速いと考えられるため、瞬時平衡反応を仮定した。なお、沈殿に関しては、初期鉱物の溶解速度や他の二次鉱物の沈殿よりも遅い場合は速度論を考慮する必要があるが、沈殿

速度についての知見は現状において不足しているため、ここでは沈殿速度は考慮しないものとした。この他に、二次鉱物の沈殿に関しては、準安定鉱物と安定鉱物を分けて議論しているものもある (たとえば, Savage et al.(2007)[18])。このような準安定鉱物と安定鉱物を区別した議論をするためには、安定鉱物が沈殿する前に、準安定鉱物が遷移的に沈殿するような評価を行う必要があるが、現状では知見不足で十分にモデル化がなされていないため、ここでは二次鉱物に対して、準安定あるいは安定の区別は行わなかった。

2.3.2 モルタルの初期鉱物と二次鉱物

処分施設のモルタルに使用されるセメントの鉱物組成に関しては、セメントに対する主成分化学分析の実測値をセメントのモデル鉱物 (portlandite, monosulfate, hydrogarnet, CSH(1.8), brucite, Na₂O, K₂O) に当てはめて求めた体積割合から、第2次 TRU レポート[1]において示されている普通ポルトランドセメントの仕様に基づき、セメントの鉱物割合を求めた。また、第2次 TRU レポート[1]において示されているモデルモルタルの示方配合に基づいて、水セメント比 (W/C) を 55% とし、上記で求めたセメントの鉱物割合からモルタルの初期鉱物の体積割合を設定した (Table 2)。なお、モルタルの間隙を含めた体積に対して 54Vol.% を占める骨材 (aggregate) は化学反応に寄与しないものと仮定した。

モルタルに対する二次鉱物としては、Yamaguchi et al. (2008) [19]によるセメント-ベントナイト-海水系の長期的変質の評価において設定されている二次鉱物 (analclime, laumontite, gypsum, ettringite(Aft), Friedel's salt, calcite, sepiolite, hydrotalcite(HT), katoite(C₃ASH₄), gibbsite, pyrophyllite, kaolinite) を考慮した。

2.3.3 花崗岩亀裂充填部の初期鉱物と二次鉱物

花崗岩の亀裂充填部の鉱物組成を定性的に調べた文献はいくつか存在しており、たとえば、釜石鉱山の栗橋花崗岩中の充填鉱物については、粘土鉱物 (緑泥石を含む)、沸石鉱物、石英、方解石、ブドウ石、緑レン石が目視により確認されている[20]。ただし、井尻ら[21]は、充填物の見られない亀裂が存在することや、すべての亀裂が粘土鉱物を有しているわけではないことなどの事例を挙げ、亀裂中の充填 (粘土) 鉱物の組成や量は、岩種、時間的変遷 (風化作用)、生成温度 (熱水作用) 等の違いにより異なるため、一般的傾向を捉えることは難しいとしている。また、花崗岩以外の岩種における亀裂特性に関しては、花崗岩と比較してデータが少なく、定性的・定量的な評価は難しい[21]。

そこで、ここでは、花崗岩として分類された岩種の破碎部、割れ目表面付着物および充填物を対象として X 線回折により鉱物組成を分析した事例[22][23]を参考に亀裂充填部の鉱物組成を設定することとした。破碎部、割れ目表面付着物および充填物では、石英、斜長石、カリ長石、カオリン (カオリナイト)、雲母類、緑泥石、スメクタイト、方解石などが確認されており、充填物のみについて着目すると定性的には Table 3 のように整理される。ここで、表の最下段に示した体積割合の値は上段の定性的なデータから設定したあくまで仮想的な値であることに注意が必要である。

Table 2 Mineral models used in analyzing alteration of host rock with hyperalkaline groundwater derived from cement

鉱物名	化学組成	反応様式	初期組成 (vol %) (間隙率除く)					
			analcime & phillipsite ケース		16 zeolites ケース		no zeolite ケース	
			処分施設	周辺岩盤	処分施設	周辺岩盤	処分施設	周辺岩盤
quartz	SiO ₂	速度論に従って 溶解		25		25		25
albite	NaAlSi ₃ O ₈			22.2		22.2		22.2
K-feldspar	KAlSi ₃ O ₈			25		25		25
phlogopite	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂			1.25		1.25		1.25
muscovite	KAl ₂ AlSi ₄ O ₁₀ (OH) ₂			1.25		1.25		1.25
chlorite	Mg ₅ Al ₂ Si ₈ H ₈ O ₁₈			2.5		2.5		2.5
Na-montmorillonite	Na ₂ Mg ₂ Al ₁₀ Si ₂₄ O ₅₀ (OH) ₁₂			10		10		10
Ca-montmorillonite (aggregate)	CaMg ₂ Al ₁₀ Si ₂₄ O ₅₀ (OH) ₁₂			10		10		10
		反応しない	68.90		68.90		68.90	
monosulfate	3CaO・Al ₂ O ₃ ・CaSO ₄ ・12H ₂ O	平衡論に従って 溶解・沈殿	5.18	0	5.18	0	5.18	0
hydrogarnet	3CaO・Al ₂ O ₃ ・6H ₂ O		0.68	0	0.68	0	0.68	0
portlandite	Ca(OH) ₂		7.48	0	7.48	0	7.48	0
brucite	Mg(OH) ₂		0.46	0	0.46	0	0.46	0
Na ₂ O	Na ₂ O		0.09	0	0.09	0	0.09	0
K ₂ O	K ₂ O		0.11	0	0.11	0	0.11	0
CSH (1.8)	CaO・0.556SiO ₂ ・1.047H ₂ O		17.10	0	17.10	0	17.10	0
CSH (1.7)	CaO・0.588SiO ₂ ・1.049H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (1.6)	CaO・0.625SiO ₂ ・1.052H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (1.5)	CaO・0.667SiO ₂ ・1.056H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (1.4)	CaO・0.714SiO ₂ ・1.059H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (1.3)	CaO・0.769SiO ₂ ・1.064H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (1.2)	CaO・0.833SiO ₂ ・1.069H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (1.1)	CaO・0.909SiO ₂ ・1.076H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (1.0)	CaO・SiO ₂ ・1.0833H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (0.9)	CaO・1.111SiO ₂ ・1.092H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (0.833)	CaO・1.2SiO ₂ ・1.10H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (0.8)	0.8CaO・SiO ₂ ・0.88H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (0.7)	0.7CaO・SiO ₂ ・0.771H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (0.6)	0.6CaO・SiO ₂ ・0.66H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (0.5)	0.5CaO・SiO ₂ ・0.55H ₂ O		0	0	0	0	0	0
CSH (0.4)	0.4CaO・SiO ₂ ・0.44H ₂ O		0	0	0	0	0	0
katoite	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₈		0	0	0	0	0	0
gehlenite hydrate	2CaO・Al ₂ O ₃ ・SiO ₂ ・8H ₂ O		0	0	0	0	0	0
calcite	CaCO ₃		0	0	0	0	0	0
magnesite	MgCO ₃		0	0	0	0	0	0
dolomite	CaMg(CO ₃) ₂		0	0	0	0	0	0
gypsum	CaSO ₄ ・2H ₂ O		0	0	0	0	0	0
ettringite	3CaO・Al ₂ O ₃ ・3CaSO ₄ ・32H ₂ O		0	0	0	0	0	0
Friedel's salt	3CaO・Al ₂ O ₃ ・CaCl ₂ ・10H ₂ O		0	0	0	0	0	0
sepiolite	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ・6H ₂ O		0	0	0	0	0	0
hydrotalcite	Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆		0	0	0	0	0	0
gibbsite	Al(OH) ₃		0	0	0	0	0	0
pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂		0	0	0	0	0	0
kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		0	0	0	0	0	0
analcime	NaAlSi ₂ O ₆ ・H ₂ O		0	0	0	0		
phillipsite(a)	(K _{2.8} Na _{3.2} Ca _{0.8})Al _{7.6} Si _{24.4} O ₆₄ ・24H ₂ O		0	0	0	0		
phillipsite(d)	(K _{1.2} Na _{1.4} Ca _{2.4})Al _{7.4} Si _{24.6} O ₆₄ ・24H ₂ O		0	0	0	0		
laumontite	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ・4H ₂ O			0	0	0		
scolesite	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ ・3H ₂ O			0	0	0		
yugawaralite	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ ・4H ₂ O			0	0	0		
epistilbite	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ ・5H ₂ O			0	0	0		
stilbite	NaCa ₂ Al ₅ Si ₁₃ O ₃₆ ・14H ₂ O			0	0	0		
heulandite	(K _{0.4} NaCa _{3.3})Al ₅ Si ₂₆ O ₇₂ ・26H ₂ O			0	0	0		
clinoptiolite(a)	(K _{2.3} Na _{1.7} Ca _{1.4})Al _{6.8} Si _{29.2} O ₇₂ ・26H ₂ O			0	0	0		
clinoptiolite(d)	(K _{0.8} Na _{0.4} Ca _{2.8})Al _{6.8} Si _{29.2} O ₇₂ ・26H ₂ O			0	0	0		
mordenite	(K _{0.9} Na _{2.1} Ca _{1.5})Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ ・22H ₂ O			0	0	0		
erionite(a)	(K _{2.8} Na _{3.4} Ca _{0.8})Al _{7.8} Si _{28.2} O ₇₂ ・30H ₂ O			0	0	0		
erionite(d)	(K ₃ Na _{1.2} Ca ₂)Al _{8.2} Si _{27.8} O ₇₂ ・30H ₂ O			0	0	0		
chabazite(a)	(K _{0.9} Na _{4.9} Ca _{0.8})Al _{7.4} Si _{28.6} O ₇₂ ・36H ₂ O			0	0	0		
chabazite(d)	(K ₂ Na _{3.7} Ca _{1.2})Al _{8.1} Si _{27.9} O ₇₂ ・36H ₂ O			0	0	0		

Table 3 Results of X-ray diffractometry for the fault gouge of granite [22][23] and the hypothetical mineral composition based on the results

sample	depth [m]	silicate	feldspar		clay mineral				carbonate mineral	sulfate mineral	sulfide mineral
		quartz	plagioclase	potassium feldspar	kaolin	mica	chlorite	smectite	calcite	gypsum	pyrite
MIU-1	93.45	△	△	△		+	—	△			
	100.40	△	△	△		+	—	△			
	266.40	△	△	△		+	+	△			
	292.35	+	△	△		+	+	⊙			
	321.40	△	△	△			+	+			
	384.90	△	△	△		+	+	?	+		
	680.45	△	⊙	△		+	+	+			
	709.00	△	△	△		+	+	+			
	811.50	△	△	△			—	△			
	958.70	△	⊙	△		—	+	+			
DH-5	32.30	△	△	⊙	+	+		—			
	43.00	△	△	△	+	+				+	+
	177.30	△	△	△		+		+			
	191.90	△	△	△		+	+				
	209.50	△	△	△		+	+				
	261.60	△	+	△		+	+	⊙	+		
	379.20	△	△	△		+	+	△			
the hypothetical mineral composition [Vol.%]		25	25	25		2.5	2.5	20			

legends: ●: large amount, ⊙: medium amount, △: small amount, +: trace amount, —: infinitesimal, ?: unclear

なお、この体積割合は、酒井（2003）[24]に示された火成岩の分類と鉱物・化学組成の概略図を参考に、花崗岩における造岩鉱物の割合として石英とカリ長石と斜長石（Naに富む）が9割以上を占め、残りを雲母類が占めるものと仮定して、数値を決定した。つまり、石英、斜長石、カリ長石がほぼ同量存在し、スメクタイトはバラつきが大きいものの、これらよりやや少なく、雲母類と緑泥石が微量に存在するものと仮定し、全量の体積割合（Vol.%）の合計が100%になるよう調整して、仮想的な鉱物組成を算定しTable 3に記した。

上記の仮想的な鉱物組成をもとに花崗岩亀裂充填物中の初期鉱物組成を設定した（Table 2）。ここで、斜長石については、albite（Na-feldspar）とanorthite（Ca-feldspar）を端成分として考え、花崗岩健岩部の主成分化学組成分析結果[22]におけるNaとCaの重量割合から、それぞれalbiteとanorthiteの体積割合を求め設定した。ただし、anorthiteに関しては、予察的な解析において、初期鉱物として考慮すると、高アルカリ性地下水が到達する前の初期の液相（降水系地下水pH8程度）に対して溶解し、pHが11以上になってしまうことから、非現実的であると判断し、本解析では、anorthiteは考慮しないものとした。このanorthiteを初期鉱物として考慮しなかった点に関して、初期鉱物の設定に不確実性が残るものの、花崗岩がNaに富む岩石であること、既存の花崗岩を対象とした評価（たとえば、NAGRA(2005)[5]）でもalbiteのみを考慮していることを勘案して、それほど現実から乖離した設定ではないものと判断した。また、雲母類はphlogopiteとmuscoviteに均等に割り当て、スメクタイトはNa-montmorilloniteとCa-montmorilloniteに均等に割り当てた。なお、本解析における初期鉱物の設定はあくまでも仮想的な組成および体積割合を使用した一例であり、花崗岩のアルカリ変質を評価するために必要な鉱物の重要性や優先度を示すものではなく、また初期鉱物に係るさまざまな不確実性が完全に排除されているわけではないことに注意が必要である。

次に、花崗岩がセメント起源の高アルカリ性地下水と反応して沈殿する可能性のある二次鉱物について、既存の報告を整理すると以下のようにまとめられる。なお、ここでは、岩石-高アルカリ性溶液の相互作用に関する知見だけでなく、ベントナイト-高アルカリ性溶液の相互作用に関する知見も参考にした。これは、ベントナイトには、石英が含まれており、ベントナイトの粘土鉱物（montmorillonite）自体もアルミノシリケート鉱物であることから、岩石-高アルカリ性溶液の相互作用のアナログとして利用可能であるものと考えられるからである。

まず、種々の鉱物と高アルカリ性溶液との反応を調べた多くの実験[2-4,15]において、CSHの沈殿が確認されており、花崗岩と高アルカリ性溶液との反応をシミュレートする検証計算（亀井ら（2008）[25]）でもCSH（Ca/Si=1.8~0.4）を考慮することで実験結果をうまく再現できることが確認されていることから、花崗岩と高アルカリ性溶液との反応においてCSHの沈殿を考慮する必要がある。CSHは、セメントから供給されるCaと主にケイ酸塩系の造岩鉱物の溶解により供給されるSiが反応することで沈殿するものと考えられ、非結晶性から低結晶性、場合によっては結晶性のCSHが沈殿する可能性もあるが、結晶性のCSHについてはその生成温度に不確実性[15]があるため、ここでは、Ca/Si比が1.8~0.4のCSHゲルを考慮した。また、CSHの一部がAlと置換したAl型CSH（CASH）も沈殿する可能性[3,4]があるものの、CSHのCa/Si比のようにCa/Si比やSi/Al比を連続的に変化させたCASHの熱力学データは整備されていないため、既に熱力学データが整備されているCASH鉱物（gehlenite hydrate: C_2ASH_8 , katoite: C_3ASH_4 ）のみを考慮するに留めた。

また、上記の実験[2-4,15]やシミュレーション[25]では、ゼオライト系鉱物の沈殿の可能性が示唆されているが、研究者間で考慮されているゼオライトは一致しておらず、すべての実験において必ずしも共通したゼオライトが同定されているわけではなく、前述したように、低温条件におけ

るゼオライトの沈殿については、未だに議論の対象となっている[16]. そこで, Arthur et al. (2005) [26]により, ベントナイトの高アルカリ性溶液との相互作用において重要なゼオライトとして挙げられており, 熱力学データが整備されている analcime, clinoptilolite(a), clinoptilolite(d), phillipsite(a), phillipsite(d), heulandite, laumontite, mordenite, erionite(a), erionite(d), chabazite(a), chabazite(d), epistilbite, yugawaralite, stilbite, scolecite, wairakite を対象として, このなかから選定を行った. このうち analcime については, montmorillonite および長石 (albite), 石英の混合試料と高アルカリ性溶液 (Na-K-Ca, pH11~13) との反応を調べた金 (2001) [27]の実験 (50~150°C) や NaOH 溶液 (pH=14) による圧縮ベントナイトの変質を調べた Nakayama et al. (2004) [28]の実験 (50~130°C) においてさまざまな温度で沈殿が確認されていること, 花崗岩と高アルカリ性溶液との反応に関するシミュレーション[25]において analcime の沈殿を考慮することで実験結果をうまく再現できることから, analcime は岩石-高アルカリ性地下水において沈殿する可能性が比較的高い二次鉱物として判断した. また, phillipsite についても, ベントナイトとアルカリ性溶液との反応を調べた Vigil de la Villa et al. (2001) [29]において, 沈殿が確認されていることから, 沈殿する可能性が比較的高いゼオライトとして判断した. 一方, wairakite についてはその生成温度が 150°C 以上である[30]ことを考慮して, 岩石-高アルカリ性地下水において沈殿し得る二次鉱物から除外した. それ以外の 13 種類のゼオライト (clinoptilolite(a), clinoptilolite(d), heulandite, laumontite, mordenite, erionite(a), erionite(d), chabazite(a), chabazite(d), epistilbite, yugawaralite, stilbite, scolecite) については, 沈殿の可能性が不明なものと判断した. さらに, 上記の鉱物に加えて, 液相に炭酸イオン (CO_3) が含まれている場合, セメントや造岩鉱物から供給される Ca や Mg と反応し, calcite (CaCO_3), magnesite (MgCO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) といった炭酸塩鉱物が沈殿することは十分に考えられ, 実験[15]において calcite (CaCO_3) の沈殿が確認されていることから, これらの炭酸塩鉱物を花崗岩と高アルカリ性地下水との相互作用において沈殿する可能性のある二次鉱物として考慮した. 以上の知見から, 花崗岩と高アルカリ性地下水との相互作用において沈殿する可能性のある二次鉱物を選定し, 鉱物モデルを設定した (Table 2). ゼオライトに関しては, 上記の整理から, analcime と phillipsite の沈殿は比較的蓋然性が高いと判断し, それらのゼオライトを選定した (analcime & phillipsite ケース). また, それら以外に沈殿の可能性が否定できない 13 種類のゼオライトも含めた場合に計算結果にどのような違いが現れるのかをみるために, 16 zeolites ケースを設定した. さらに比較のため, ゼオライトの沈殿を許容しない no zeolite ケースも設定した. なお, 通常の地下環境のような低温条件におけるゼオライトの沈殿の可能性については議論があり[16], 炭酸塩化を免れたセメントゲルは何千年も変化せずに存在可能であること[17]を考慮すれば, ゼオライトが全く沈殿しないケースも全く仮想的とは言えない.

2.4 熱力学データ

鉱物の熱力学データには, Yamaguchi et al. (2005) [19]において使用されたデータベースを用いた. 本データベースは, Arthur et al. (1999) [31]による熱力学データベース (SPRONS-JNC) をもとに, Atkinson モデル[32,33]による CSH, Atkins et al. (1992) [34]による CEMENT II データベース, Reardon[35], Falck[36]のセメント鉱物を追加したものであり, Table 2 のほとんどの鉱物の熱力学データを含んでいる. ただし, 上記データベースにデータがない鉱物 (scolecite, yugawaralite, epistilbite, stilbite, heulandite, clinoptilolite, mordenite, phillipsite, erionite, chabazite) については, Arthur et al. (2005) [26]により整備されている熱力学データベース (JNC-TDB.TRU) から追加した. 本解析で使用した鉱物モデルの平衡定数および反応式は Appendix 1 に示した.

2.5 反応速度に関する設定

透水係数が高い岩盤では, 移流による速い物質移行のため, 化学平衡状態に達するまでの反応時間が十分に維持されない場合が想定され, 高アルカリ性地下水と岩盤鉱物の反応が溶解速度に律速される可能性が考えられる.

そこで, 初期鉱物の溶解に関しては速度論的に取り扱うものとし, 本解析では, 比較的単純な速度式である以下の Lasaga (1984) [37]による溶解速度式を用いることとした.

$$R = k \cdot A \cdot (a_{H^+})^n \cdot (1 - Q/K) \quad (1)$$

R : 単位溶液当たりの鉱物の溶解速度 [mol/L/s]

k : 溶解速度定数 [mol/m²/s]

A : 単位溶液当たりの鉱物表面積 [m²/L]

$$A(t=0) = C_0 \cdot M \cdot \sigma$$

C_0 : 単位溶液当たりの鉱物の初期存在量 [mol/L]

M : 鉱物の化学式量 [g/mol]

σ : 岩の比表面積 [m²/g]

a_{H^+} : H^+ の活量 [-]

n : 反応次数 [-]

Q : イオン活量積 [-]

K : 平衡定数 [-]

ここで, 溶解反応に関しては, 全表面積が溶液と接触している球状の鉱物粒子を仮定しており, 溶解に伴う各鉱物の表面積 A の変化は, この球形状に従い計算するものとした. また, 二次鉱物の沈殿に関しては, 溶解反応に比して速いものとして, すべて瞬時平衡を仮定する方針のため反応速度は設定していない.

本解析で使用した溶解速度パラメータを Table 4 に示す. quartz, albite, K-feldspar, phlogopite, muscovite に関しては, 亀井ら (2008) [25]のデータを参照し, そこで与えられた溶解速度定数は 90°C での値なので, 90°C と 25°C における溶解メカニズムが同一であるという仮定をしたうえで, USGS (2004) [38]の活性化エネルギーを使用し, アレーニウスの式に基づいて, 25°C での値を計算した. なお, 90°C と 25°C における溶解メカニズムが同一であるという仮定についてはいかなる保証もないことに注意が必要である.

これにより求められた溶解速度定数は、たとえば、USGS (2004) [38]や Brantley et al. (2008) [39]のデータに比べ、quartz および albite で 1 桁から 2 桁程度低く、K-feldspar で 3 桁から 4 桁程度低い値となった。これに関連して、亀井ら (2008) [25]については、後に正誤表が出されており、掲載された溶解速度パラメータでは花崗岩の粉末試料を用いたカラム試験の実験データの再現性が悪いことが指摘されている。我々の試算では 1 桁程度溶解速度定数を大きく設定すると実験結果をよく再現するようであるが、本研究ではその補正は行わなかったため、Table 4 に示した溶解速度定数は少なくとも一桁以上過小評価になっている可能性がある。また、chlorite および montmorillonite (Na-mont, Ca-mont) については、Arthur et al. (2000) [40]を参照した。

2.6 地下水組成

現在使用している熱力学データに関して、イオン強度の高い海水系地下水に対して活量係数のモデルやそのパラメータが十分に整備されておらず、海水系における十分な評価が困難であるため、母岩中に存在する初期の地下水は、イオン強度の比較的低い降水系地下水とし、地下水組成として、第 2 次取りまとめ[13]に示されたものを使用した (Table 5)。

2.7 解析ケース

本解析では、2.3.3 項で整理した周辺岩盤において沈殿する二次鉱物の不確実性を考慮して、ゼオライトに着目した解析を行うために 3 ケースの鉱物モデルを設定した (Table 2)。1 つ目は、比較的沈殿する可能性の高いゼオライトとして analcime, phillipsite(a)および phillipsite(d)を考慮するケース (「analcime & phillipsite ケース」) と、2 つ目はそれ以

外の沈殿の可能性が不明な 13 種類のゼオライトも含めた全 16 種類のゼオライト (同じ鉱物でも組成が異なるものは別の種類としてカウント) を考慮するケース (「16 zeolites ケース」)、3 つ目は、ゼオライトが全く沈殿しない場合も想定したゼオライトの沈殿を考慮しないケース (「no zeolite ケース」) である。

また、「analcime & phillipsite」ケースに対して、母岩中の実流速が 10 倍の 1 m/y の場合を解析ケースとして追加した。なお、この「analcime & phillipsite (流速 10 倍)」ケースの解析では、MIGPHREEQ による計算が途中で打ち切られたため、PHREEQC を使用した。ただし、なぜ MIGPHREEQ による計算が途中で打ち切られたのかについては、現状において不明であるため、今後の MIGPHREEQ 整備作業において改善を図るものとする。

3 結果と考察

各解析ケースにおける pH の空間分布の経時変化を Fig. 2 に示す。TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行パラメータを整備している三原 (2006) [14]では、圧縮成型ベントナイトに対する収着分配係数に関して、高アルカリ性地下水の影響を考慮して pH11 を基準に <pH11 と >pH11 でそれぞれ値を設定していることから、ここでも、pH11 を一応の目安として、アルカリ成分を高濃度に含む pH11 以上の地下水を高アルカリ性地下水と定義し、その地下水が拡がった領域を高アルカリ性領域と呼ぶものとした。「analcime & phillipsite」ケース (a) と「16 zeolites」ケース (b) では、約 200 年で 40 m 程度まで高アルカリ性地下水が拡がっており、300 年以降は高アルカリ性地下水がみられないことがわかる。一方、「no zeolite」ケース (c) では、約 500 年で 120 m まで高アルカリ性地下水が拡がっており、1000 年以降でも pH11 以上が継続していることがわ

Table 4 Parameters regarding dissolution kinetics of granite primary minerals

鉱物	速度定数 log k (25°C, pH=0)	比表面積 σ^{*2}	反応 次数 n
	log mol/m ² /s	m ² /g	-
quartz ^{*1}	-15.1	0.7	-0.2
albite ^{*1}	-15.2	0.7	-0.2
K-feldspar ^{*1}	-16.0	0.7	-0.2
phlogopite ^{*1}	-11.9	0.7	-0.2
muscovite ^{*1}	-14.6	0.7	-0.22
chlorite ^{*3}	-15.0	0.7	-0.5
Na-mont ^{*3}	-16.3	0.7	-0.13
Ca-mont ^{*3}	-16.3	0.7	-0.13

*1 : 亀井ら (2008) [25]において取得された温度 90°C での溶解速度定数と USGS[38]の活性化エネルギーを使用し、アレニウスの式に基づいて、温度 25°C での溶解速度定数を計算した。

*2 : グリムゼル花崗岩粉碎試料を BET 法で測定した値 (亀井ら (2008) [25])。

*3 : Arthur et al.(2000)[40]から引用。

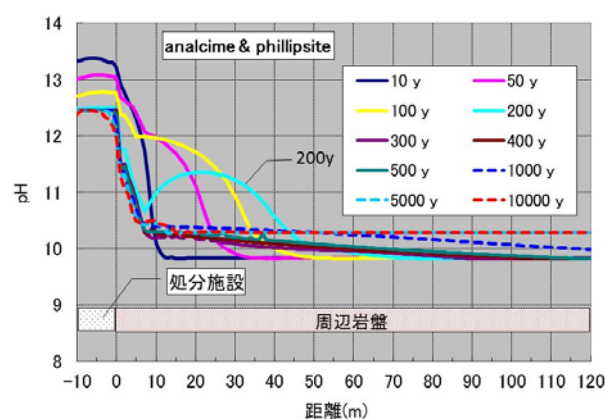
Table 5 Groundwater composition[13]

	単位	降水系地下水
pH	-	8.5
Eh	mV	-281
Na	mol/L	3.6E-03
Ca	mol/L	1.1E-04
K	mol/L	6.2E-05
Mg	mol/L	5.0E-05
Fe	mol/L	9.7E-10
Al	mol/L	3.4E-07
C	mol/L	3.5E-03
S	mol/L	1.1E-04
B	mol/L	2.9E-04
P	mol/L	2.9E-06
F	mol/L	5.4E-05
N	mol/L	2.3E-05
Cl	mol/L	1.5E-05
Si	mol/L	3.4E-04

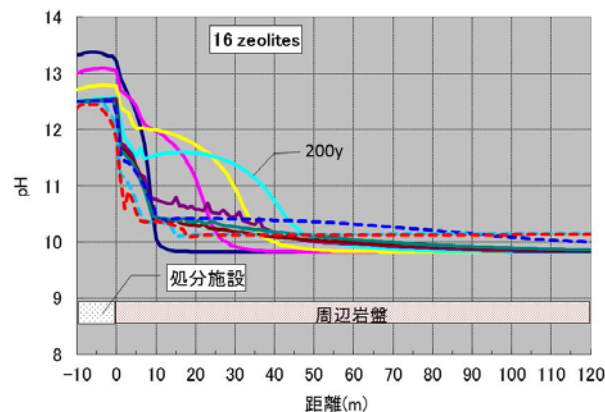
かる。「analcline & phillipsite」ケースに対して、流速を 10 倍（実流速 1 m/y）とした「analcline & phillipsite（流速 10 倍）」ケース（d）では、高アルカリ性地下水が広範囲（約 100 年で 120m）に拡がっているのに対して、200 年以降では高アルカリ性地下水がみられない。まず、後者の 200 年以降で高アルカリ性地下水がみられない理由は、「analcline & phillipsite（流速 10 倍）」ケースでは「analcline & phillipsite」ケースに比べて 10 分の 1 の時間で処分場から高アルカリ成分が失われるためと考えられる。「analcline & phillipsite（流速 10 倍）」ケース（d）で、5000 年及び 1 万年後の処分施設領域で pH が低下していることは、その表れである。一方、前者の約 100 年で 120 m まで高アルカリ性地下水が拡がることに関して、「analcline & phillipsite」ケースの 100 年後と「analcline & phillipsite（流速 10 倍）」ケースの 10 年後では、処分場領域から持ち出されたアルカリ量も地下水の移行距離も等しいので、高アルカリ性地下水の拡がりとは単純な物質移行を考慮する限りは、等しくなるはずであるが、「analcline & phillipsite」ケースの 100 年後に比べて、「analcline & phillipsite（流速 10 倍）」ケースの 10 年後のほうが高アルカリ性地下水の拡がりが増大した。このように「analcline & phillipsite（流速 10 倍）」ケースの 10 年後のほうが高アルカリ性地下水の拡がりが増大したのは、「analcline & phillipsite（流速 10 倍）」ケースの方が流速と鉱物の溶解速度の係数に依存する単位時間当たりの鉱物反応量が少なく、周辺岩盤のアルカリ溶解に伴う pH 低下効果が小さいためであると考えられる。

次に、各解析ケースの高アルカリ性領域の最も遠くまで到達した時点における液相濃度および鉱物割合の空間分布を Fig. 3 に示す。

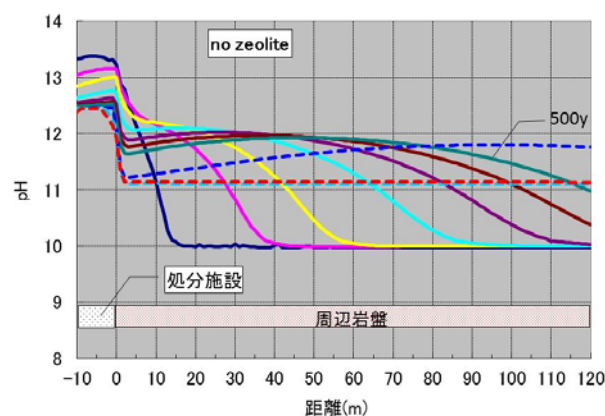
「analcline & phillipsite」ケースでは、液相濃度（a1）をみると、高アルカリ性領域において、Si および Al 濃度が上昇し、Na および Ca 濃度が低下しており、とくに Ca に関しては周辺岩盤上流領域において液相からほとんど失われていることがわかる。鉱物割合の空間分布（a2）から、前者が初期鉱物である quartz や albite, chlorite の溶解、後者が二次鉱物としての CSH と、analcline や phillipsite(d), phillipsite(d) といったゼオライトの沈殿に対応している。CSH は周辺岩盤の処分施設境界側で多量に沈殿しており、多くの Ca が消費されたと考えられる。また、二次鉱物として、analcline と同程度の sepiolite の沈殿もみられた。この sepiolite の沈殿に必要な Mg の供給源は、溶解量の少なかった montmorillonite (Na-mont および Ca-mont) ではなく、chlorite であるものと考えられる。以上より周辺岩盤中の鉱物反応を整理すると、周辺岩盤の処分施設境界側では、quartz や albite, chlorite といったケイ酸塩鉱物のアルカリ溶解によって放出される Si が、処分施設から運ばれてくる Ca と結びつくことで CSH が局所的に生成され、それよりも下流側では、残った Ca やその他のアルカリ成分 (Na, K) と結びつくことで analcline や phillipsite(a), phillipsite(d) といったゼオライトが上流側にピークをもつならかな分布で生成されること、さらに、chlorite の溶解に伴う Mg の放出により sepiolite が analcline と同じような分布をもって



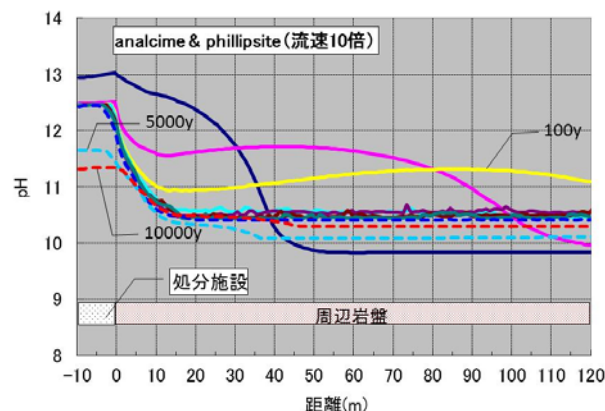
(a) analcline & phillipsite



(b) 16 zeolites

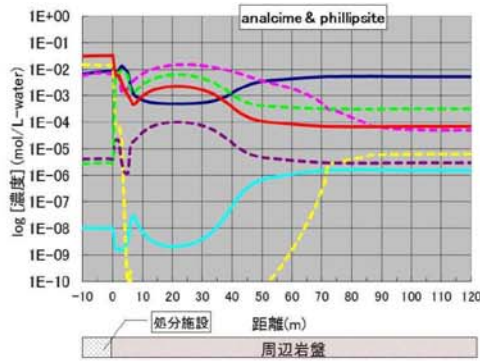


(c) no zeolite

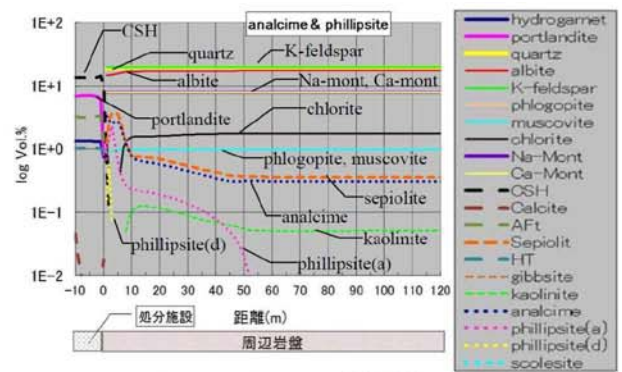


(d) analcline & phillipsite（流速 10 倍）

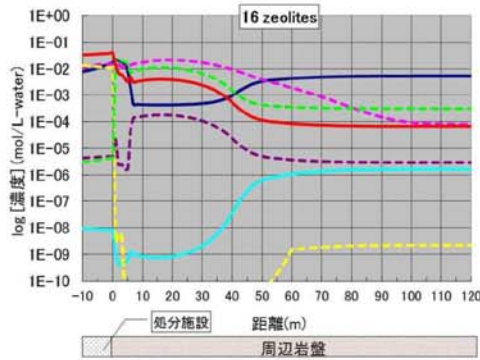
Fig. 2 Temporal change of the spatial distribution of pH for four cases.



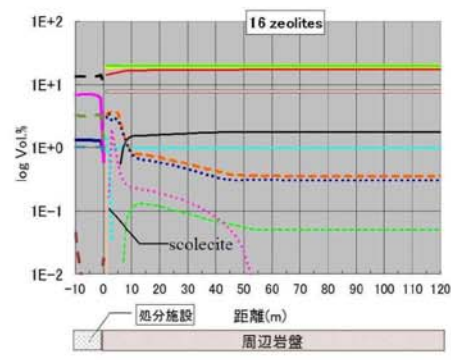
(a1) analcime & phillipsite : 液相濃度 (200 年後)



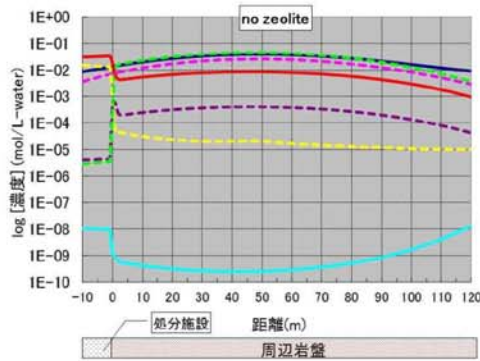
(a2) analcime & phillipsite : 鉱物割合 (200 年後)



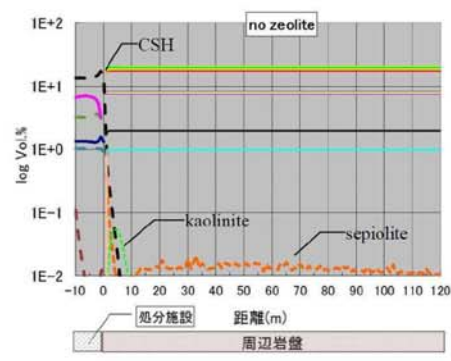
(b1) 16 zeolites : 液相濃度 (200 年後)



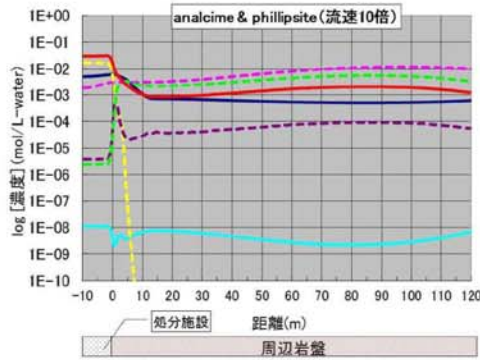
(b2) 16 zeolites : 鉱物割合 (200 年後)



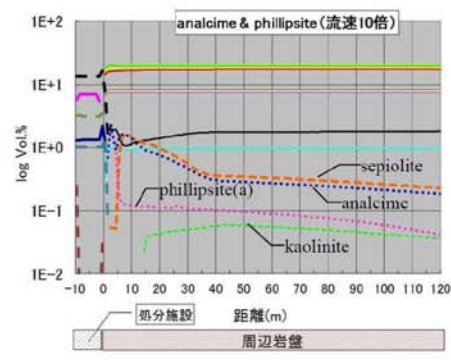
(c1) no zeolite : 液相濃度 (500 年後)



(c2) no zeolite : 鉱物割合 (500 年後)



(d1) analcime & phillipsite (流速 10 倍) : 液相濃度 (100 年後)



(d2) analcime & phillipsite (流速 10 倍) : 鉱物割合 (100 年後)

Fig. 3 Spatial distribution of the aqueous composition and the mineral content at the time when hyperalkaline groundwater spread most widely for four cases

生成されることが示された。「*analcime & phillipsite*」ケースでは、300 年における pH の空間分布 (Fig. 2) が既に pH<11 となっており、これら *analcime* や *phillipsite(a)*, *phillipsite(d)*, *sepiolite* のような二次鉱物が沈殿することにより pH が中和されたものと考えられる。

「16 zeolites」ケースについては、鉱物割合 (b2) において、処分施設と周辺岩盤の境界付近の *phillipsite(d)* が *scolecite* に置き換わった以外は、「*analcime & phillipsite*」ケースとほぼ同様であった。このことから、本解析において設定した 16 種類のゼオライトのうち、*analcime* および *phillipsite(a)* が主要な二次鉱物であり、それ以外に *scolecite* がわずかに沈殿する可能性があるものの、その違いにより液相濃度が顕著に異なるということはなかった。また、ゼオライト以外の二次鉱物として、「*analcime & phillipsite*」ケースと同様に、*analcime* と同程度の *sepiolite* の沈殿がみられた。

「no zeolite」ケースでは、鉱物割合 (c2) をみると、500 年後においても周辺岩盤の初期鉱物の溶解がほとんどみられず、二次鉱物も処分場と周辺岩盤の境界付近で CSH の沈殿が比較的多くみられる以外は、0.1Vol.%未満の *kaolinite* (上流側) や *sepiolite* (全体) がみられる程度であり、二次鉱物の生成量が少ないことがわかる。一方、液相濃度 (c1) をみると、Na, K を消費するようなゼオライトを考慮していないので、Na, K の移行とともに pH11 を超えるアルカリ性地下水が周辺岩盤の全域に拡がっているものの、液相中の Si 濃度が増加していることから、*quartz* や *albite* などのケイ酸塩鉱物のアルカリ溶解に伴う OH⁻イオンの消費により、鉱物反応を考慮しない物質移行のみの場合 (非掲載) に比べて pH の上昇は約 1 程度抑えられている。また、セメントの初期組成からの Na, K が散逸しきって地下水組成レベルまで低下した後 (5000 年および 10000 年) も pH11 以上が継続しており、これは、処分場から供給されるポルトランドイト平衡の pH 12.5 の地下水が、処分場と周辺岩盤の境界付近で CSH を生成し、この CSH 平衡の地下水 (pH 約 11) が中和されることなく移行したのと考えられる。

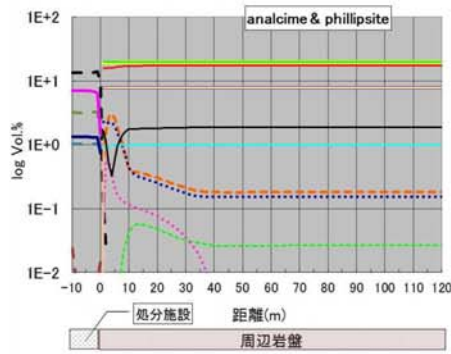
「*analcime & phillipsite* (流速 10 倍)」ケースでは、液相濃度 (d1) をみると、Na 濃度は低下しているものの、元の流速の「*analcime & phillipsite*」ケースに比べて流速が大きい分、短い時間で K 濃度とともにアルカリ成分が広範囲まで拡がっていることがわかる。生成した二次鉱物は、「*analcime & phillipsite*」ケースと同様の二次鉱物を示しているが、流速の影響のため、分布の形状はよりなだらかで、下流側まで拡がったものとなった。

最後に、各解析ケースの 100 年および 1 万年後における鉱物割合の空間分布を Fig. 4 に示す。

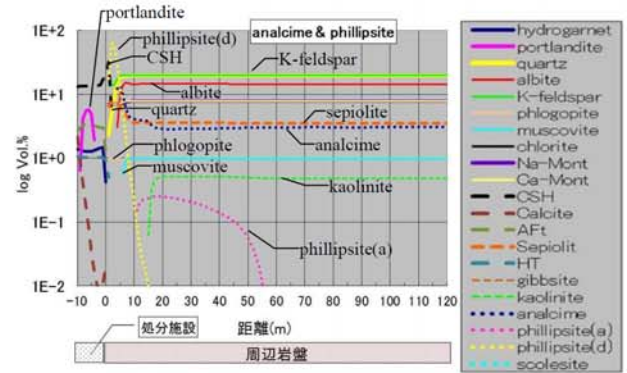
ゼオライトを考慮した「*analcime & phillipsite*」ケース (a1,a2) や「16 zeolites」ケース (b1,b2) の場合、100 年後で既に処分場と周辺岩盤の境界付近に数 Vol.%程度、周辺岩盤領域全体でも 0.1Vol.%以上の二次鉱物が沈殿している。また、その両ケースに関して、前述したとおり、周辺岩盤の上流側 (図中 0~2 m の地点) で沈殿する二次鉱物が、「*analcime & phillipsite*」ケースで *phillipsite(d)*、「16 zeolites」ケースで *scolecite* であること以外は、ほぼ同様の二次鉱物

が沈殿しており、*analcime* や *sepiolite*, 次いで *phillipsite(a)* の沈殿が支配的であるが、1 万年後ではさらに *kaolinite* の沈殿も 1Vol.%以下ではあるものの顕著である。一方、ゼオライトを考慮しない「no zeolite」ケース (c1,c2) の場合、処分場と周辺岩盤の境界付近では数 Vol.% (100 年後) から数十 Vol.% (1 万年後) の CSH の沈殿や、1Vol.%以下の *kaolinite* および *sepiolite* の局所的な沈殿がみられるものの、周辺岩盤全体では 1 万年後でも 0.1Vol.%未満の *sepiolite* の沈殿しかみられなかった。さらに、「*analcime & phillipsite* (流速 10 倍)」ケース (d1,d2) における周辺岩盤全域での二次鉱物の沈殿量は、元の流速である「*analcime & phillipsite*」ケース (a1,a2) とほぼ同程度であるが、1 万年後の空間分布では、処分場と周辺岩盤の境界 (0 m) 付近において、多量の CSH が沈殿しており、間隙の閉塞が生じるほどの生成量となっていることがわかる。これは、「*analcime & phillipsite* (流速 10 倍)」ケースでは、単位時間あたりに供給される流量が増加するため、処分施設のセメントを供給源とする Ca の単位時間あたりに運ばれてくる量も多くなり、CSH の沈殿を瞬時平衡で計算していることもあり、周辺岩盤入り口付近のケイ酸塩系の造岩鉱物 (*quartz* や *albite*) の溶解に伴い放出される Si と結びつくことで、処分施設/周辺岩盤境界の周辺岩盤側入り口付近での沈殿が起こったものと考えられる。したがって、CSH の沈殿位置や沈殿量には、本解析では取扱わなかった CSH の沈殿速度だけでなく、Ca の供給源となる鉱物や Si の供給源となる鉱物の溶解速度も重要な影響因子になる可能性がある。

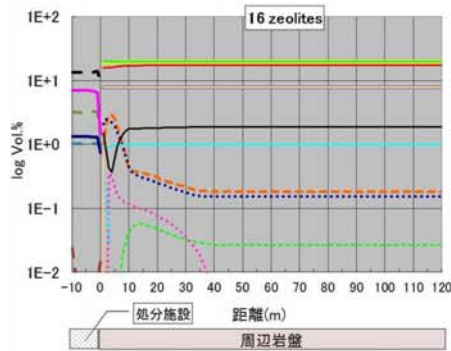
以上のように、本解析ではゼオライトの沈殿を考慮した「*analcime & phillipsite*」ケースおよび「16 zeolites」ケースでは、*analcime* や *phillipsite*, *sepiolite* のような二次鉱物の沈殿に伴う Na および Ca 濃度の低下によって、高アルカリ性地下水の拡がりはある程度制限されたが、ゼオライトを考慮しない「no zeolite」ケースや「*analcime & phillipsite* (流速 10 倍)」ケースの初期では、高アルカリ性領域が周辺岩盤全域に拡がる結果となった。これに関連して、岩石の粉末試料を充填したカラムへの高アルカリ性溶液の通水試験 [15,25] では、本解析に比べ空間的にも時間的にもスケールは小さいものの、岩石との反応による Na および K 濃度の低下や pH の低下は観察されておらず、ゼオライトの沈殿を考慮していない「no zeolite」ケースや流速の速い「*analcime & phillipsite* (流速 10 倍)」ケースに近い結果であるといえる。しかし、それらのカラム試験では一般に地下水中で想定されるよりも速い流速が使用されており、本解析の「*analcime & phillipsite* (流速 10 倍)」ケースのように、高アルカリ性地下水と岩石試料の化学反応のための時間が短かったために、Na および K 濃度の低下がみられなかった可能性があるため、カラム試験で Na および K 濃度の低下や pH の低下がみられなかったのが、ゼオライトが沈殿しないからなのか、流速が速かったからなのかを区別することはできない。また、本解析の「*analcime & phillipsite* (流速 10 倍)」ケースでは、初期の K 濃度および pH の低下はみられなかったが、Na 濃度が低下しており、これは Na 濃度の低下のみられなかった上記のカラム試験 [15,25]



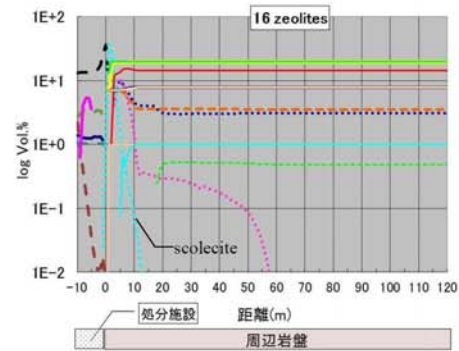
(a1) analcime & phillipsite : 鉱物割合 (100 年後)



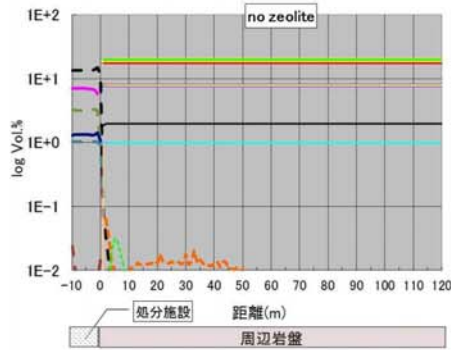
(a2) analcime & phillipsite : 鉱物割合 (1 万年後)



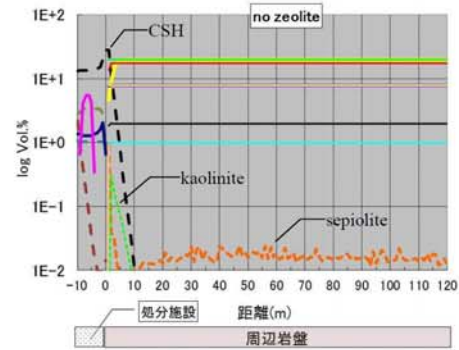
(b1) 16 zeolites : 鉱物割合 (100 年後)



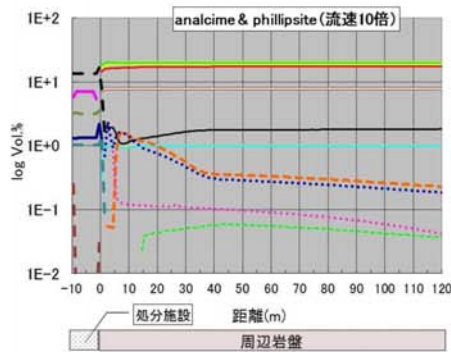
(b2) 16 zeolites : 鉱物割合 (1 万年後)



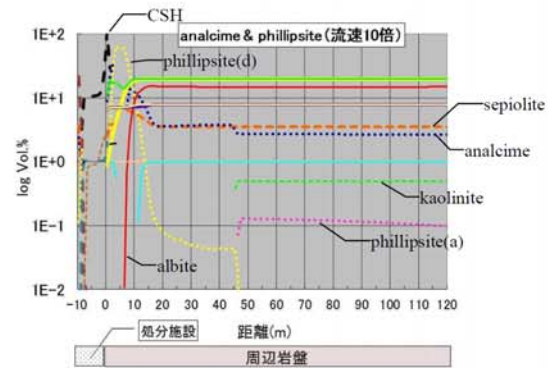
(c1) no zeolite : 鉱物割合 (100 年後)



(c2) no zeolite : 鉱物割合 (1 万年後)



(d1) analcime & phillipsite (流速 10 倍) : 鉱物割合 (100 年後)



(d2) analcime & phillipsite (流速 10 倍) : 鉱物割合 (1 万年後)

Fig. 4 Temporal change of spatial distribution of the mineral content for four cases

に比較して、二次鉱物の沈殿を瞬時平衡で扱うことによる沈殿量の過大評価の可能性もある。このことは、もし Na や K を消費するような二次鉱物が沈殿するとしても、その沈殿速度が遅い場合、それに比して流速が速いところではそのような二次鉱物が沈殿し得ないか、沈殿したとしても少量にとどまる可能性がある。すなわち、化学反応と物質移行の連成解析を行う際、沈殿し得る二次鉱物の特定だけでなく、とくに流速が速いような場合には、二次鉱物の沈殿に関しても速度論的な扱いが必要となる可能性がある。

4 まとめと今後の課題

セメント系材料からの高アルカリ成分の母岩への影響に関する地球化学と地下水流動の連成解析を実施し、TRU 廃棄物の地層処分における高アルカリ成分の拡がり、二次鉱物の生成の有無がどのように影響するかを検討した。また、母岩の水理特性は高アルカリ性地下水の拡がり、直接的に影響すると予想されるため、その影響の解析も実施した。

結果として、二次鉱物の不確実性としてゼオライトの沈殿の有無が高アルカリ成分の拡がりや二次鉱物の沈殿量に大きく影響すること、また、ゼオライトの沈殿として analcime と phillipsite のみを考慮した場合とそれ以外に沈殿する可能性のあるゼオライトをすべて考慮した場合でも液相濃度に顕著な違いはなく、本解析において用いた計算条件の範囲（速度式のモデル、溶解速度定数や熱力学データといったパラメータ）において、analcime および phillipsite が主要な二次鉱物となることがわかった。そのため、高アルカリ性地下水の母岩への影響についてより現実的に評価するためには、今後、高アルカリ性地下水の周辺岩盤との相互作用により沈殿する可能性のある二次鉱物に関して、本解析において沈殿した analcime や phillipsite, scolecite といったゼオライトが生成するのか、また沈殿するとしてとくにどのような条件でそれらのゼオライトが生成するのか、さらにその沈殿速度は十分速いのか、といったことを実験的に詳細に検討していく必要がある。そして、鉱物モデルに関する不確実性を低減するのと並行して、熱力学データや速度論データなどの定量的な不確実性や、鉱物反応に伴う水理パラメータあるいは間隙率の変化などの影響を含めた検討も進めていくことが重要である。また、MIGPHREEQ の特長である 2 次元の物質移行や物質移行パラメータの逐次的な変化といった機能を活用したより詳細なモデル化も今後の課題である。

謝辞

本論文のとりまとめに当たっては、日本原子力研究開発機構 山口徹治博士から多大なご指導を頂いた。また、株式会社ヴィジブル・インフォメーション・センター龍福進氏に有益なご助言を頂いた。そして、査読者には、査読を通じて多くのご教授を頂き、本論は著しく改善された。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- [1] 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構：「TRU 廃棄物処分技術検討書—第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ—」, JNC TY1400 2005-013 (2005).
- [2] Savage, D., Bateman, K., Hill, P., Hughes, C., Milodowski, A., Pearce, J., Rae, E., Rochelle, C.: Rate and mechanism of the reaction of silicates with cement pore fluids. *Applied Clay Science*, **7**, 33-45 (1992).
- [3] Savage, D., Hughes, C., Milodowski, A., Bateman, K., Pearce, J., Rae, E., Rochelle, C.: The evaluation of chemical mass transfer in the disturbed zone of a deep geological disposal facility for radioactive wastes. I. Reaction of silicates with calcium hydroxide fluids. NSS/R244 (1998).
- [4] Savage, D., Bateman, K., Hill, P., Hughes, C., Milodowski, A., Pearce, J., Rochelle, C.: The evaluation of chemical mass transfer in the disturbed zone of a deep geological disposal facility for radioactive wastes. II. Reaction of silicates with Na-K-Ca hydroxide fluids. NSS/R283 (1998).
- [5] NAGRA: Grimsel Test Site Investigation Phase V; HPF-Experiment: Modelling Report. Technical Report 05-01 (2005).
- [6] ANDRA: Effects of Cement on Clay Barrier Performance – Phase II. FIKW-CT-2000-00018 (2008).
- [7] 亀井玄人, 本多明, 三原守弘, 小田治恵, 村上裕, 増田賢太, 山口耕平, 中西博, 佐々木良一, 市毛悟, 高橋邦明, 目黒義弘, 山口大美, 青山佳男, 小華和治: TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発: 平成 18 年度報告, JAEA-Research 2007-067 (2007).
- [8] Kimura H.: The MIG2DF Computer Code User's Manual, JAERI-M 92-115 (1992).
- [9] Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J.: User's Guide to PHREEQC [Version 2]—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado (1999).
- [10] Greenberg, S. A., Chang, T. N.: Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationship in the calcium oxide-silica-water system at 25 °C. *J. Phys. Chem.* **69**, 182-188, (1965).
- [11] 三原守弘, 入谷桂史郎, 根山敦史, 伊藤勝: シリカフュームを混合したセメントペーストの浸出試験とモデル化, 放射性廃棄物研究, Vol. 3, No. 2, pp. 71-79, (1997).
- [12] 武田聖司, 山口徹治, 長澤寛和, 渡邊正敏, 関岡靖司, 神崎裕, 佐々木利久, 落合透, 宗像雅弘, 田中忠夫, 木村英雄, 中山真一: 高レベル放射性廃棄物地層処分の安全性の評価—地層処分システムの不確かさに対する確率論的解析手法の試適用— (受託研

- 究), JAEA-Research 2009-034 (2009).
- [13] 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—分冊3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023 (1999).
- [14] 三原守弘: TRU 廃棄物処分システムの安全評価における核種移行データセット—RAMDA: Radio-nuclide Migration Datasets—, JAEA-Review 2006-011 (2006).
- [15] 加藤大生, 佐藤光吉, 大和田仁, 三原守弘, 大井貴夫: セメント系材料の浸出液の地質媒体への影響評価—大型カラム試験設備を用いた高アルカリプルームの岩盤への影響試験—, JNC TN8400 2000-008 (2000).
- [16] De Windt, L., Pellegrini, D., van der Lee, J.: Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration, *Journal of Contaminant Hydrology*, **68**, pp. 165-182, (2004).
- [17] Hodgkinson, E. S., Hughes, C. R.: The mineralogy and geochemistry of cement/rock reactions: high-resolution studies of experimental and analogue materials. In, *Chemical Containment of Waste in the Geosphere*. (Metcalf, R. and Rochelle, C. A. ed.) The Geological Society, London, pp. 195-211, (1999).
- [18] Savage, D., Walker, C., Arthur, R., Rochelle, C., Oda, C., Takase, H.: Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals, *Physics and Chemistry of the Earth*, **32**, 287-297 (2007).
- [19] Yamaguchi, T., Yamada, F., Negishi, K., Hoshino, S., Mukai, M., Tanaka, T., Nakayama, S.: Development and verification of a reactive transport model for long-term alteration of bentonite-cement-seawater systems, *Physics and Chemistry of the Earth*, **33**, 285-294 (2008).
- [20] 浜辺修二, 長久, 野口義文, 飯島章夫, 嶋田純, 福田和寛: 結晶質岩中の既存空洞における岩盤物性及び地下水状況調査, PNC ZJ4380 88-002 (1988).
- [21] 井尻裕二, 澤田淳, 赤堀邦晃: 我が国の岩盤における亀裂特性について, JNC TN8400 99-091 (1988).
- [22] 吉田充夫, 鄭重, 井上裕子, 新谷加代: MIU-1 孔のコアを用いた鉱物試験, JNC TJ7440 99-005 (1998).
- [23] 吉田充夫, 稲澤智昭, 鄭重, 井上裕子, 新谷加代: DH-5 号孔のコアを用いた鉱物試験, JNC TJ7440 2000-024 (1998).
- [24] 酒井治孝: 地球学入門—惑星地球と大気・海洋のシステム, 東海大学出版会, (2003).
- [25] 亀井玄人, 本多明, 三原守弘, 小田治恵, 村上裕, 増田賢太, 山口耕平, 松田節郎, 市毛悟, 高橋邦明, 目黒義弘, 山口大美, 榊原哲朗, 佐々木紀樹: TRU 廃棄物の処理・処分技術に関する研究開発: 平成 19 年度報告, JAEA-Research 2008-082 (2008).
- [26] Arthur, R.C., Sasamoto, H., Oda, C., Honda, A., Shibata, M., Yoshida, Y., Yui, M.: Development of thermodynamic database for hyperalkaline, argillaceous systems, JNC TN8400 2005-010 (2005).
- [27] 金善永: ベントナイト構成鉱物のアルカリ溶液に対する影響—モンモリロナイト, 長石, 石英混合実験—, JNC TN8400 2001-008 (2001).
- [28] Nakayama, S., Sakamoto, Y., Yamaguchi, T., Akai, M., Tanaka, T., Sato, T., Iida, Y.: Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions. *Applied Clay Science*, **27**, 53-65 (2004).
- [29] Vigil de la Villa, R., Cuevas, J., Ramirez, S., Leguey, S.: Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite. *Eur. J. Mineral.* **13**, 635-644 (2001).
- [30] 小田治恵, 佐々木良一, Savage, D., Arthur, R., 本田明: 緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ, JNC TN8400 2005-020 (2005).
- [31] Arthur, R. C., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M., Neyama, A.: Development of Thermodynamic Databases for Geochemical Calculations. JNC TN8400 99-079 (1999).
- [32] Atkinson, A., Hearne, J. A., Knights, C. F.: Aqueous chemistry and thermodynamic modeling of CaO-SiO₂-H₂O gels, AERE R 12548, UK AEA (1987).
- [33] Atkinson, A., Hearne, J. A., Knights, C. F.: Aqueous chemistry and thermodynamic modeling of CaO-SiO₂-H₂O gels at 80 °C, DOE/HMIP/91/045 (1991).
- [34] Atkins, M., Glasser, F., Kindness, A., Bennett, D., Dawes, A., Read, D., A.: Thermodynamic model for blended cements. DoE/HMIP/RR/92/005, Department of the Environment (1992).
- [35] Reardon, E.J.: Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems. *Waste Manage.* **12**, 221-239 (1992).
- [36] Falck, W.E.: CHEMVAL project, critical evaluation of the CHEMVAL thermodynamic database with respect to its contents and relevance to radioactive waste disposal at Sellafield and Dounreay. DOE Report No: DoE/HMIP/RR/92.064, Department of the Environment (1992).
- [37] Lasaga A.C.: Chemical kinetics of water-rock reactions, *Journal of Geophysical Research*, **89**, 4009-4025 (1984).
- [38] U.S. Geological Survey: A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. U.S. Geological Survey Open File Report 2004-1068 (2004).
- [39] Brantley, S. L., Kubicki, J. D., White, A. F.: *Kinetics of Water-Rock Interaction*, Springer, New York, (2008).
- [40] Arthur, R.C., Savage, D., Sasamoto, H., Shibata, M., Yui, M.: Compilation of kinetic data for geochemical calculations, JNC TN8400 2000-005 (2000).

Appendix 1 Equilibrium constants at 25°C and reaction equations for mineral models

鉱物名	反応式	平衡定数 (log K)	Reference
quartz	$\text{SiO}_2 = \text{H}_4\text{SiO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$	-3.999	Arthur et al. (1999)
albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 8\text{H}_2\text{O}$	-20.119	
K-feldspar	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = -4\text{H}^+ - 4\text{H}_2\text{O} + \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	-0.448	
phlogopite	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{H}_2\text{O}_{12} = -10\text{H}^+ + \text{K}^+ + 3\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	37.267	
muscovite	$\text{Al}_3\text{Si}_3\text{KH}_2\text{O}_{12} = 3\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{K}^+ - 10\text{H}^+$	14.050	
chlorite	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_8\text{H}_8\text{O}_{18} = -10\text{H}_2\text{O} + 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 8\text{OH}^-$	-87.115	
Na-montmorillonite	$\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{72} = -24\text{H}_2\text{O} - 36\text{H}^+ + 2\text{Na}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 10\text{Al}^{3+} + 24\text{H}_4\text{SiO}_4$	18.360	Reardon (1992)
Ca-montmorillonite	$\text{CaMg}_2\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{72} = -24\text{H}_2\text{O} - 36\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} + 10\text{Al}^{3+} + 24\text{H}_4\text{SiO}_4$	14.970	
monosulfate	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaSO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	-29.250	Atkins et al. (1992)
hydrogarnet	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 12\text{H}_2\text{O}$	77.979	
portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	22.720	Arthur et al. (1999)
brucite	$\text{MgH}_2\text{O}_7 = -2\text{H}^+ + \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	16.298	
Na ₂ O	$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	67.430	Falck (1992)
K ₂ O	$\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 2\text{K}^+ + \text{H}_2\text{O}$	83.910	
CSH (1.8)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{0.556}:1.047\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 0.556\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.935\text{H}_2\text{O}$	17.887	Atkinson et al. (1987, 1991)
CSH (1.7)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{0.588}:1.049\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 0.588\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.873\text{H}_2\text{O}$	17.594	
CSH (1.6)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{0.625}:1.052\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 0.625\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.802\text{H}_2\text{O}$	17.275	
CSH (1.5)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{0.667}:1.056\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 0.667\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.722\text{H}_2\text{O}$	16.928	
CSH (1.4)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{0.714}:1.059\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 0.714\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.631\text{H}_2\text{O}$	16.548	
CSH (1.3)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{0.769}:1.064\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 0.769\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.526\text{H}_2\text{O}$	16.133	
CSH (1.2)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{0.833}:1.069\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 0.833\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.403\text{H}_2\text{O}$	15.681	
CSH (1.1)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{0.908}:1.076\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 0.909\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.258\text{H}_2\text{O}$	15.191	
CSH (1.0)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2):1.0833\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.0833\text{H}_2\text{O}$	14.670	
CSH (0.9)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{1.111}:1.092\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 1.111\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.130\text{H}_2\text{O}$	14.139	
CSH (0.833)	$\text{CaO}(\text{SiO}_2)_{1.2}:1.10\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 1.2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.3\text{H}_2\text{O}$	13.826	
CSH (0.8)	$(\text{CaO})_{0.8}(\text{SiO}_2):0.88\text{H}_2\text{O} + 1.6\text{H}^+ = 0.8\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.320\text{H}_2\text{O}$	10.898	
CSH (0.7)	$(\text{CaO})_{0.7}(\text{SiO}_2):0.771\text{H}_2\text{O} + 1.4\text{H}^+ = 0.7\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.529\text{H}_2\text{O}$	9.125	
CSH (0.6)	$(\text{CaO})_{0.6}(\text{SiO}_2):0.66\text{H}_2\text{O} + 1.2\text{H}^+ = 0.6\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.740\text{H}_2\text{O}$	7.381	
CSH (0.5)	$(\text{CaO})_{0.5}(\text{SiO}_2):0.55\text{H}_2\text{O} + 1.0\text{H}^+ = 0.5\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 - 0.950\text{H}_2\text{O}$	5.668	
CSH (0.4)	$(\text{CaO})_{0.4}(\text{SiO}_2):0.44\text{H}_2\text{O} + 0.8\text{H}^+ = 0.4\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 - 1.160\text{H}_2\text{O}$	3.970	
katoite	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	71.761	Atkins et al. (1992)
gehlenite hydrate	$(\text{CaO})_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$	51.156	
calcite	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.480	Arthur et al. (1999)
magnesite	$\text{MgCO}_3 = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.035	
dolomite	$\text{CaMgC}_2\text{O}_6 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	-18.144	Falck (1992)
gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.482	
ettringite	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$	-43.940	Reardon (1992)
Friedel's salt	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaCl}_2):10\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{Cl}^- + 16\text{H}_2\text{O}$	69.780	
sepiolite	$\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{H}_2\text{O}_{11.5} = 2\text{Mg}^{2+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4\text{H}^+ - 0.5\text{H}_2\text{O}$	15.222	Arthur et al. (1999)
hydrocalcite	$(\text{MgO})_4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}^+ = 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 17\text{H}_2\text{O}$	73.780	
gibbsite	$\text{AlH}_3\text{O}_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+$	7.756	Atkins et al. (1992)
pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{H}_2\text{O}_{12} = -6\text{H}^+ - 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	0.440	
kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}_9 = -6\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Al}^{3+}$	6.810	Arthur et al. (1999)
analcime	$\text{NaAlSi}_2\text{H}_2\text{O}_7 = -4\text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	6.948	
phillipsite(a)	$\text{Si}_{24.4}\text{Na}_3.2\text{Al}_7.6\text{K}_{2.8}\text{Ca}_{0.8}\text{H}_{48}\text{O}_{88} = 24.4\text{H}_4\text{SiO}_4 - 9.6\text{H}_2\text{O} - 30.4\text{H}^+ + 3.2\text{Na}^+ + 7.6\text{Al}^{3+} + 2.8\text{K}^+ + 0.8\text{Ca}^{2+}$	10.990	Arthur et al. (2005)
phillipsite(d)	$\text{Si}_{24.6}\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{7.4}\text{K}_{1.2}\text{Ca}_{2.4}\text{H}_{48}\text{O}_{88} = 24.6\text{H}_4\text{SiO}_4 - 10.4\text{H}_2\text{O} - 29.6\text{H}^+ + 1.4\text{Na}^+ + 7.4\text{Al}^{3+} + 1.2\text{K}^+ + 2.4\text{Ca}^{2+}$	7.020	
laumontite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{H}_2\text{O}_{16} = -8\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	13.667	Arthur et al. (1999)
scolesite	$\text{Si}_3\text{CaAl}_2\text{H}_2\text{O}_{13} = 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} - 8\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+}$	13.410	
yugawaralite	$\text{Si}_6\text{CaAl}_2\text{H}_8\text{O}_{20} = 6\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+}$	4.070	
epistilbite	$\text{Si}_6\text{CaAl}_2\text{H}_{10}\text{O}_{21} = 6\text{H}_4\text{SiO}_4 - 3\text{H}_2\text{O} - 8\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+}$	3.660	
stilbite	$\text{Si}_{12}\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{NaH}_{28}\text{O}_{50} = 13\text{H}_4\text{SiO}_4 - 2\text{H}_2\text{O} - 20\text{H}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 5\text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$	16.520	
heulandite	$\text{Si}_{28}\text{NaAl}_6\text{K}_{0.4}\text{Ca}_{3.6}\text{H}_{52}\text{O}_{98} = 28\text{H}_4\text{SiO}_4 - 14\text{H}_2\text{O} - 32\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 8\text{Al}^{3+} + 0.4\text{K}^+ + 3.3\text{Ca}^{2+}$	3.560	
clinoptilolite(a)	$\text{Si}_{29.2}\text{Na}_{1.7}\text{Al}_{6.8}\text{K}_{2.8}\text{Ca}_{1.4}\text{H}_{52}\text{O}_{98} = 29.2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 18.8\text{H}_2\text{O} - 27.2\text{H}^+ + 1.7\text{Na}^+ + 6.8\text{Al}^{3+} + 2.3\text{K}^+ + 1.4\text{Ca}^{2+}$	-13.760	
clinoptilolite(d)	$\text{Si}_{29.2}\text{Na}_{0.4}\text{Al}_{6.8}\text{K}_{0.8}\text{Ca}_{2.8}\text{H}_{52}\text{O}_{98} = 29.2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 18.8\text{H}_2\text{O} - 27.2\text{H}^+ + 0.4\text{Na}^+ + 6.8\text{Al}^{3+} + 0.8\text{K}^+ + 2.8\text{Ca}^{2+}$	-14.280	
mordenite	$\text{Si}_{30}\text{Na}_{2.1}\text{Al}_6\text{K}_{0.9}\text{Ca}_{1.5}\text{H}_{44}\text{O}_{94} = 30\text{H}_4\text{SiO}_4 - 26\text{H}_2\text{O} - 24\text{H}^+ + 2.1\text{Na}^+ + 6\text{Al}^{3+} + 0.9\text{K}^+ + 1.5\text{Ca}^{2+}$	-23.320	
erionite(a)	$\text{Si}_{28.2}\text{Na}_{3.4}\text{Al}_{7.8}\text{K}_{2.8}\text{Ca}_{0.8}\text{H}_{60}\text{O}_{102} = 28.2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 10.8\text{H}_2\text{O} - 31.2\text{H}^+ + 3.4\text{Na}^+ + 7.8\text{Al}^{3+} + 2.8\text{K}^+ + 0.8\text{Ca}^{2+}$	1.870	
erionite(d)	$\text{Si}_{27.8}\text{Na}_{1.2}\text{Al}_{8.2}\text{K}_3\text{Ca}_2\text{H}_{60}\text{O}_{102} = 27.8\text{H}_4\text{SiO}_4 - 9.2\text{H}_2\text{O} - 32.8\text{H}^+ + 1.2\text{Na}^+ + 8.2\text{Al}^{3+} + 3\text{K}^+ + 2\text{Ca}^{2+}$	4.480	
chabazite(a)	$\text{Si}_{28.6}\text{Na}_{4.9}\text{Al}_{7.4}\text{K}_{0.9}\text{Ca}_{0.7}\text{H}_{72}\text{O}_{108} = 28.6\text{H}_4\text{SiO}_4 - 6.4\text{H}_2\text{O} - 29.6\text{H}^+ + 4.9\text{Na}^+ + 7.4\text{Al}^{3+} + 0.9\text{K}^+ + 0.8\text{Ca}^{2+}$	-0.100	
chabazite(d)	$\text{Si}_{27.8}\text{Na}_{3.7}\text{Al}_{8.1}\text{K}_2\text{Ca}_{1.2}\text{H}_{72}\text{O}_{108} = 27.9\text{H}_4\text{SiO}_4 - 3.6\text{H}_2\text{O} - 32.4\text{H}^+ + 3.7\text{Na}^+ + 8.1\text{Al}^{3+} + 2\text{K}^+ + 1.2\text{Ca}^{2+}$	7.240	

