



| | |
|------------------|---|
| Title | オマーンに湧出する高アルカリ泉周辺に産する沈殿物のナチュラルアナログ研究 |
| Author(s) | 安楽, 総太郎 |
| Citation | 北海道大学. 博士(工学) 甲第12772号 |
| Issue Date | 2017-03-23 |
| DOI | 10.14943/doctoral.k12772 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/65633 |
| Type | theses (doctoral) |
| File Information | Sotaro_Anraku.pdf |



[Instructions for use](#)

学位論文

オマーンに湧出する高アルカリ泉周辺に産する
沈殿物のナチュラルアナログ研究

Natural analogue study of secondary minerals at naturally
occurring hyperalkaline springs in Oman

北海道大学大学院工学院

環境循環システム専攻

安楽 総太郎

Sohtaro ANRAKU

2017年3月

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 安楽総太郎

学位論文題名

Natural analogue study of secondary minerals

at naturally occurring hyperalkaline springs in Oman

(オマーンに湧出する高アルカリ泉周辺に産する沈殿物のナチュラルアナログ研究)

使用済燃料の再処理などから発生する超ウラン元素(TRU)廃棄物の地層処分では、固化体やグラウト等に大量のセメント材料が使用され、時間経過と共に処分場が高アルカリ環境になることが予想されている。そのため、高アルカリ環境下での放射性核種の溶出・移行や他のバリア材料の変質・劣化、コロイド安定性等の理解が急務とされている。一般に、高アルカリ性条件では大部分の鉱物表面が負に帯電するため、同様に負に帯電している陰イオンは鉱物表面に吸着されにくい。したがって、TRU 廃棄物処分の安全評価では、地下水中で陰イオンとして振る舞うヨウ素-129 や炭素-14, 塩素-36 といった核種の吸着分配係数はゼロまたは限りなく小さく設定されている (電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構 2005)。

安全評価において上述の核種は弱吸着性と考えられているが、核種が吸着によらない沈殿や固溶体形成等の動的な過程によって移行遅延する可能性がある (McKinley and Hadermann 1984)。そのため、コンクリートの劣化によって生成

される高アルカリ環境における鉱物の生成とその安定性を理解することは、核種移行遅延の観点から重要となる。もちろん、コンクリートやセメント材料の劣化に伴う構成材料の変化は、それらを専門とする工学分野の研究対象でもある。しかし、それらは材料そのものの鉱物学的・力学的変化を対象としており、劣化によって浸出する高アルカリ水と地下水の反応によって生成する二次鉱物に関する研究は少ない。

そこで、処分環境で想定される現象に類似した天然の現象を定量的に理解しようとするナチュラルアナログ研究の一環として、オマーンオフィオライトに湧出する高アルカリ泉と地表水の反応によって生じる二次鉱物の生成と陰イオンの挙動に与える影響を本研究の研究対象とした。

本研究は、6章で構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第1章は序論であり、研究の背景、目的について示した。

第2章では、放射性廃棄物の処分場を模擬したナチュラルアナログ環境における温泉水・河川水・沈殿物の分析を実施し、沈殿物の生成に大きく影響与える因子を明かにした。一つは温泉水の組成であり、もう一つは温泉水への河川水の混合割合であった。また、観察結果を元に、温泉水と河川水の混合モデルをベースとした地球化学モデリングによる生成鉱物相の予測を実施した。Layered Double Hydroxides (LDH)やブルーサイト、炭酸塩鉱物相の生成を精度良く表現する一方で、**Ma, Si** に関しては平衡計算だけでは説明できない部分があった。X線回折分析では定性ができなかった Magnesium Silicate Hydrate (M-S-H) の生成が示唆された。本研究サイトでは確認されなかったが、処分の評価上重要となる二次鉱物相である Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) と共に、結晶性でない鉱物の定性及び定量の重要性が示唆された。

第3章では、処分場において間隙閉塞(クロッキング)を生じさせる主な原因となると予測される Ca 鉱物の X線吸収分光による定性を試みた。炭酸塩鉱

物の多形、非晶質の CSH、ゲル状で生成するゼオライトといった鉱物相は、従来から定性に用いられてきた X 線回折や EPMA により定性することが難しいケースがある。しかし、標準試料を用いた X 線吸収分光から、XANES 領域におけるパターンフィッティングが非晶質な鉱物相との判別に有効であることが示された。また、オマーンで採取した沈殿物に対してこの手法を適用した結果、炭酸塩の多形を判別し、CSH の生成を否定することが可能となった。

第 4 章では、高アルカリ泉周辺で生成した沈殿物が、陰イオンとして存在する化学種の物質移行特性に与える影響を定量的に評価する試みとして、沈殿物への陰イオンの分配に着目した。その結果、LDH は既存の室内実験で確認されるようにオキシ陰イオンに対して選択性が高かった。しかし、LDH に対する陰イオン交換を考慮した地球化学モデルによると、現場の観察において選択性が高かったオキシ陰イオンは、炭酸イオンや水酸化物イオン、塩化物イオンといった比較的高濃度に環境に存在する種との競争の影響を受けていることが示唆された。また、カルシウム炭酸塩鉱物の中でもアラゴナイトに対して、ヨウ素の選択性が高い事が示された。

第 5 章では、処分の評価上重要であるヨウ素の炭酸塩鉱物への収着機構を明らかにするため、室内試験による定量的な評価を実施した。の本研究より、カルシウム炭酸塩鉱物によりヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンといったヨウ素の取り込みが可能であることが明らかとなった。そしてその取り込み量には生成するカルシウム炭酸塩鉱物の多形の違いが影響を与え、吸着反応よりも共沈反応において顕著に確認されることが明らかとなった。

第 6 章は本研究全体の結論であり、得られた知見を総括するとともに、高アルカリ環境における鉱物生成と陰イオン収着を定量的に表現できること重要性について述べた。

Abstract

Anionic radionuclides are important for the long-term safety assessment of Japanese transuranic (TRU) waste disposal facilities. Degradation of cementitious materials used to construct the TRU waste disposal facilities, however, can produce a hyperalkaline leachate and so it is necessary to understand the reaction mechanisms that will control the behavior and fate of anionic radionuclides under these hyperalkaline conditions. An excellent natural analogue site to study relevant reaction mechanisms is provided in Oman where hyperalkaline spring waters ($\text{pH} > 11$) from serpentinized peridotites discharge into moderately alkaline rivers. The hyperalkaline spring water is reducing, with low Mg, Si and HCO_3^- , and high Ca concentrations, whereas the river water is oxidizing with high Mg and HCO_3^- concentrations, and secondary mineral formation is widespread. Water and secondary mineral samples were collected at increasing distances from the spring to identify dominant reaction mechanisms. On-site synthesis was also carried out to identify the effect of mixing ratios between spring and river water on mineral composition.

Aragonite was found in all secondary mineral samples, with accessory minerals of calcite, layered double hydroxide (LDH) and brucite. LDH was observed at the high Al concentration springs and brucite at the low Al concentration springs. Calcite was only found close to the springs. Distal calcite formation was inhibited due to high Mg

concentrations in the river water. The spatial distribution of minerals therefore implicates the importance of the mixing ratio of spring to river water and the relative chemical compositions of the spring and river waters.

Supporting mixing model calculations could successfully reproduce the precipitation of aragonite and LDH. The observed decrease in Ca concentration could be explained by aragonite precipitation. pH exerted a strong control on the precipitation of LDH and so too, therefore, on Al concentration. In the mixing water experiments containing up to 40% river water, LDH and brucite were both oversaturated, but brucite was not always identified by XRD. The possible inhibition of brucite by LDH precipitation was an unexpected result.

Mg/Al ratios from 2 to 4 in LDH were used in the mixing model calculation and anion exchange sites were set for HSiO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , and OH^- . Anion exchange on LDH was found to strongly influence HSiO_3^- and Cl^- ion concentrations and similar behavioral tendencies may be exhibited by I^- and TcO_4^- relevant to TRU waste disposal. Mg concentration however, could not be reliably simulated by LDH alone and so the precipitation of an amorphous magnesium silicate hydrate (M-S-H) was inferred.

Coprecipitation experiments were conducted by synthesis of calcium carbonate in the presence of iodide or iodate ion. The precipitation was produced by mixing Ca-solution which contained appropriate amount of iodide or iodate with a

CO₂-solution (50 mL for both solutions). For aragonite, Ca-solution was composed of 0.1 M CaCl₂ and 0.3 M MgCl₂ with Mg/Ca ratio of 3. ([Mg]/[Ca]=3). For calcite, Ca-solution was composed of 0.4 M CaCl₂. For both calcium carbonates, CO₂-solution was a solution of 0.1 M Na₂CO₃. Iodide and iodate concentrations were 50, 100, 500, 1000, 5000, 10000 ppm. The mixed solutions were kept in the open air and stirred with a magnetic stirrer at 25 °C for about 24 h.

In the case of adsorption experiments, calcium carbonates were synthesized by mixing a Ca-solution without iodide or iodate and a CO₂ solution. The solid precipitates were freeze dried, then 40 mg of each solid precipitate was used for adsorption experiment (solid / liquid = 40 mg / 40 mL). This solutions were kept in the open air and shaken with a shaker at 25 °C for about 24 h.

In all experiments, the precipitates were filtered with a 45 um membrane filter and dried. The synthesized samples were identified using a powder X-ray diffractometer. Concentrations of iodine in the precipitations were analyzed by ICP-MS after dissolution of the precipitates. The speciation of iodine in the remaining water was measured by IC.

Iodide coprecipitation system produced calcite and aragonite. Therefore iodide did not affect on polymorphs of calcium carbonate minerals. In contrast, iodate coprecipitation system produced metastable phase, vaterite and monohydrocalcite. Therefore ,the

phase of calcium carbonate was effected by iodate not iodide iodate effect on polymorphs of calcium carbonate minerals. The uptake amount of iodide in coprecipitation system was higher than adsorption system, especially aragonite coprecipitation system. The uptake amount of iodate in coprecipitation system was also higher than adsorption system, especially vaterite. Therefore the coprecipitation process of iodine was dominant than the adsorption process, and the amount of uptake was effected by the difference of calcium carbonate polymorphs.

目次

| | |
|--|------|
| 学位論文内容の要旨 | i |
| Abstract | iv |
| 目次 | viii |
| 表一覧 | xii |
| 第1章 序論 | 1 |
| 1.1 TRU 廃棄物処分とその問題点 | 1 |
| 1.2 ナチュラルアナログサイトとしてのオマーンの高アルカリ環境 | 6 |
| 1.3 カルシウム炭酸塩鉱物のさまざまな多形とヨウ素収着能 | 7 |
| 第2章 高アルカリ泉周辺における二次鉱物の生成とその要因 | 9 |
| 2.1 調査地と試料 | 9 |
| 2.2 分析 | 10 |
| 2.3 結果 | 12 |
| 2.3.1 現場の水質 | 12 |
| 2.3.2 現場採取沈殿物 | 13 |
| 2.3.3 現場合成実験 | 14 |

| | | |
|-------|-----------------------------------|----|
| 2.4 | 考察 | 15 |
| 2.4.1 | LDH のキャラクタリゼーション | 15 |
| 2.4.2 | 沈殿物の生成条件 | 17 |
| 2.4.3 | 混合モデリングによる高アルカリ泉周辺の沈殿物生成の記載 | 19 |
| 2.5 | 結論 | 23 |
| 第 3 章 | X 線吸収分光法による Ca 系鉱物の定性評価検討 | 43 |
| 3.1 | 目的 | 43 |
| 3.2 | 試料 | 43 |
| 3.2.1 | CSH の合成 | 43 |
| 3.2.2 | 天然の CSH 鉱物およびゼオライトの詳細 | 43 |
| 3.3 | 合成試料のキャラクタリゼーション | 43 |
| 3.4 | 分析方法 | 44 |
| 3.5 | 結果と考察 | 44 |
| 3.6 | 結論 | 44 |
| 第 4 章 | 二次鉱物の生成による陰イオンの取り込み | 55 |
| 4.1 | 目的 | 55 |
| 4.2 | 結果と考察 | 56 |

| | | |
|------------------------------------|----------------------------------|----|
| 4.2.1 | 高アルカリ泉と河川水の化学的特徴 | 56 |
| 4.2.2 | 高アルカリ泉の湧出口に産する沈殿物とヨウ素の分配係数 | 57 |
| 4.3 | 結論 | 59 |
| 第5章 アラゴナイト・カルサイトへのヨウ素イオンの収着実験とそれらの | | |
| メカニズムの検討 | | |
| 5.1 | 目的 | 77 |
| 5.2 | 分析方法 | 77 |
| 5.2.1 | X線回折分析(XRD) | 79 |
| 5.2.2 | 誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS) | 79 |
| 5.2.3 | X線吸収微細構造分析(XAFS) | 79 |
| 5.3 | 結果 | 81 |
| 5.3.1 | XRD 結果 | 81 |
| 5.3.2 | カルシウム炭酸塩鉱物によるヨウ素の分配結果 | 81 |
| 5.3.3 | XAFS 結果 | 81 |
| 5.4 | 考察 | 83 |
| 5.5 | 結論 | 84 |
| 第6章 | 結論 | 92 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| Reference..... | 98 |
| 謝辞..... | 100 |
| 付録 PhreeqC による混合モデルのスキプト | 101 |

表一覽

| | |
|---|----|
| Table. 2-1 Chemical composition of spring and river water collected at Bat and Hilti sampling sites, and supernatant water after on-site experiments. All concentrations in mmol/L except where indicated. | 25 |
| Table. 2-2 XRD identification of the minerals in the white precipitates collected at Bat and Hilti sampling sites and in the synthesized precipitates. | 27 |
| Table. 2-3 Molar ratio of Mg and Al and equivalent fraction of each anion in LDH phase by EPMA. | 29 |
| Table. 2-4 Saturation indices of Spring, River and mixed water. | 30 |
| Table. 2-5 Phases, dissolution reactions and log equilibrium constants, K_{eq} of solid phases at 25°C. | 32 |
| Table. 3-1 Composition of synthetic C-S-H | 46 |
| Table. 3-2 List and Location of the samples | 47 |
| Table. 4-1 Chemical compositions of spring and surface water. | 61 |
| Table. 4-2 Relationship between constituent minerals and iodine concentrations of each precipitate. | 62 |
| Table. 4-3 Relationship between constituent minerals and K_d values of Si and I. | 63 |
| Table. 5-1 Composition of the initial solution in iodide coprecipitation experiment. | 85 |

図一覽

| | |
|--|----|
| Fig. 1-1 Temporal change in doses calculated from the nuclides including in TRU waste..... | 3 |
| Fig. 1-2 Relationship between pH and surface charge of minerals in host rock. ... | 4 |
| Fig. 1-3 pH-Eh diagram of iodine in H ₂ O-I system at 25°C | 4 |
| Fig. 2-1 Simplified geological map of the Oman ophiolite after Neal and Stanger (1985) ⁹⁾ and the locations of Bat and Hilti sampling sites. | 34 |
| Fig. 2-2 Upstream view of white precipitates caused by mixing of alkaline spring and river water in the Bat wadi..... | 35 |
| Fig. 2-3 Photograph of specific sampling points in the Bat wadi. Bat-W1 (not shown) was approximately 200m further upstream. | 36 |
| Fig. 2-4 XRD patterns obtained of the white precipitates from Bat wadi. | 37 |
| Fig. 2-5 XRD patterns of the white precipitates from Hilti wadi. | 38 |
| Fig. 2-6 XRD patterns of white precipitates synthesized on site at Bat wadi after Matsubara et al. (2012) ⁴⁾ | 39 |
| Fig. 2-7 Relationship between the dissolved (a) Na, (b) K, (c) Mg, (d) Ca, (e) Al, (f) Si concentrations and the volume fraction of river water in the samples before and after precipitation from collected samples (open symbols) and on-site synthesis experiments solid symbols). Volume fraction of collected | |

| | |
|---|----|
| <p>samples assumed to follow linear correlation of Na concentration. Dashed lines shows mechanical mixture of river (Bat-W1) and spring (Bat-W2) water. Solid line shows calculated results (see text).</p> | 41 |
| <p>Fig. 2-8 SEM images of the white precipitate samples from the Bat sampling site. (a) SE image of LDH (left center) and aragonite (right) in the sample with compositional points 1-4 shown in Table 3, and elemental distribution maps for (b) Mg, (c) Ca, (d) Al, (e) Si, and (f) Cl.</p> | 42 |
| <p>Fig. 3-1 Photographs and microphotographs of natural samples of CSH and zeolithes.....</p> | 48 |
| <p>Fig. 3-2 XRD patterns of C-S-H with variable Ca/Si ratios synthesized at 50°C.</p> | 50 |
| <p>Fig. 3-3 XRD patterns of C-S-H with variable Ca/Si ratios synthesized at 170°C.</p> | 50 |
| <p>Fig. 3-4 XRD patterns of C-S-H with a Ca/Si ratio of 0.83 synthesized at variable temperatures ranging from ambient to 170°C.</p> | 51 |
| <p>Fig. 3-5(a) photobraphs of plastic sample supported a scotch® tape attached the sample thinly. (b) photograph of the detercter and sample holder. The up, down, right side of the phote are correspond with the derection of incident X-ray, the detector for transmission and fluorecsence mode, respectively. The sample mount the center position in this photo.</p> | 52 |
| <p>Fig. 3-6(a)Near-edge regions and (b) adsororption edge regions of the Ca K edge</p> | |

| | |
|--|----|
| XAFS spectra of the standard Ca-carbonates, sulfates and hydroxide. | 53 |
| Fig. 3-7 The pattern fitting of Ca K-XANES spectra of precipitation sample and synthesized calcite, aragonite, CSH synthesized in RT and 110 °C as standard material | 54 |
| Fig. 4-1 Water temperture of spring(○), surface(●) and these mixing water (●). | 64 |
| Fig. 4-2 pH of spring(○), surface(●) and these mixing water (●)..... | 64 |
| Fig. 4-3 Eh of spring(○), surface(●) and these mixing water (●). | 65 |
| Fig. 4-4 Electrolic Conductivity of spring(○), surface(●) and these mixing water (●)..... | 65 |
| Fig. 4-5 <i>Na(a), Mg(b), Al(c) concentration of spring(○), surface(●) and these mixing water (●)</i> | 66 |
| Fig. 4-6 <i>K(a), Ca(b), Cr(c) concentration of spring(○), surface(●) and these mixing water (●)</i> | 67 |
| Fig. 4-7 <i>Fe(a), Ni(b), Sr(c) concentration of spring(○), surface(●) and these mixing water (●)</i> | 68 |
| Fig. 4-8 <i>I concentration of spring(○), surface(●) and these mixing water (●)</i> . | 69 |
| Fig. 4-9 <i>Na and Cl concentration of spring(○), surface(●) and these mixing water (●)</i> | 69 |
| Fig. 4-10 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Bath. | 70 |

| | |
|--|----|
| Fig. 4-11 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Bath. | 71 |
| Fig. 4-12 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Faydh1..... | 72 |
| Fig. 4-13 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Faydh2..... | 73 |
| Fig. 4-14 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Faydh3..... | 74 |
| Fig. 4-15 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Faydh4..... | 75 |
| Fig. 4-16 Kd values of iodide to precipitate samples. | 76 |
| Fig. 5-1 XRD patterns of the precipitates from Ca-IO ₃ coprecipitation system as a function of initial iodide concentrations. Initial iodide concentrations are (a)50 ppm (b)100 ppm (c)500 ppm (d)1000 ppm (e)5000 ppm (f)10000 ppm. C stands for calcite and V stands for vaterite. | 87 |
| Fig. 5-2 XRD patterns of the precipitates from Ca-Mg-IO ₃ coprecipitation system as a function of initial iodide concentrations. Initial iodide concentrations are (a)50 ppm (b)100 ppm (c)500 ppm (d)1000 ppm (e)5000 ppm (f)10000 ppm. A stands for aragonite M stands for monohydrocalcite..... | 88 |
| Fig. 5-3 Iodine concentration of the reacted sample in iodide coprecipitation experiments as a function of initial iodide concentrations. | 89 |
| Fig. 5-4 XANES spectra of the samples from iodide coprecipitation experiments and the standard materials. (a) IO ₃ ⁻ solution (b)KIO ₃ (C)I ⁻ solution (d)KI (e)Ca-Mg-I-10000 (f)Ca-I-10000 | 90 |

Fig. 5-5 Distribution coefficient of iodide as a function of iodide concentrations.91

第1章 序論

1.1 TRU 廃棄物処分とその問題点

エネルギー資源の大部分を輸入に頼る日本では、特定のエネルギー源への依存を避けるために、さまざまな電源を組み合わせた電力供給を進めている。その中でも原子力発電は燃料供給、価格安定に優れたベース電源として考えられてきた。しかしながら、原子力発電を執り行う上で大きな課題に直面している。その課題が放射性廃棄物の処分である。放射性廃棄物とは放射能を帯びた廃棄物であり、原子力発電の操業、解体時に大量に発生する。人間が放射線量をある一定量浴びると人体に悪影響を及ぼすことから、放射性廃棄物は人間の生活圏から隔離して処分する必要がある。処分方法として様々な方法が検討され、安全面や技術面から地下に処分されることとなっている。さらに処分方法は放射性廃棄物の放射能レベルによって浅地中トレンチ処分・浅地中ピット処分・余裕深度処分・地層処分の4つに区分され、深さやバリア構造がそれぞれ異なる。原子力発電所から発生する放射能レベルの比較的低い廃棄物は浅地中トレンチ処分および浅地中ピット処分の対象であり、すでに法令が整備され処分が行われている。そして低レベル放射性廃棄物の中でも比較的高い放射能を持つ廃棄物は余裕深度処分の対象となっており、具体的方法が定まり既存の施設において処分が可能か否かを検討する段階にある。また、使用済み燃料の再処理に伴い発生する高レベル放射性廃棄物は地層処分の対象となっており、2030年代から遅くとも2040年代半ばまでには処分事業が始められることが予定されている。その一方で高レベル放射性廃棄物と同様に使用済み燃料の再処理に伴い発生する超ウラン核種を含む放射性廃棄物(TRU 廃棄物)に関しては地層処分の対象と定められてはいるものの、その技術的成立性の検討において、まだ詳細な技術的知見が十分に得られていない。

TRU 廃棄物は先述した通り、使用済み燃料の再処理施設の操業および解体時、また MOX 燃料加工施設の運転に伴い発生する超ウラン核種を含んだ放射性廃棄物である。TRU 廃棄物にはウラン燃料が中性子を吸収することで生成する ^{239}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am などの超ウラン核種や、燃料の核分裂生成物である ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{137}Cs などが主である。また、使用済み燃料の構成材料(ステンレス鋼, ジルカロイなど)の放射化により生成する ^{14}C , ^{60}Co , ^{63}Ni などの放射化物も含まれる。上述の放射性核種やその濃度, 形態などを考慮し, 処分システムの検討が行われた。TRU 廃棄物の処分は廃棄体をドラム缶またはキャニスタに入れ, セメント固化する。そしてドラム缶をセメント系材料で包む。それを構造躯体で囲い, その周りを止水性に優れた緩衝材で包み, さらにその周りをセメント系材料で固める。この人工バリアで包まれた廃棄物を地下 300m 以深に処分する検討が行われている(電気事業連合会, 核燃料サイクル機構, 2005)。さらに人工バリアや坑道の設計に基づき, 地層処分システムの安全評価が実施された。その内の線量評価の結果によると, ^{129}I が長期間にわたり線量の最大値を支配している(Fig. 1-1)。これは, 人工バリア材料に多く使用されるセメントと地下水の反応により処分場が高アルカリ環境となり, 天然バリアを構成する鉱物の表面電荷が負に帯電すること(Fig. 1-2), またヨウ素の化学種が陰イオンである I^- となること(Fig. 1-3)から, 人工バリア材および天然バリアへの分配が低く設定されたためであると考えられる。しかしながら, 地下水溶存種の電荷バランスの観点から, 陰イオンだけが移流・拡散することは考え難く, 条件さえ整えば収着・イオン交換・鉱物化などによって陰イオンの移行も遅延される可能性が高い。そのため, 高アルカリ環境下での放射性陰イオン核種の移行挙動の理解が急務となっている。

安全評価において上述の核種は弱吸着性と考えられているが, 核種が吸着によらない沈殿や固溶体形成等の動的な過程によって移行遅延する可能性がある。

そのため、コンクリートの劣化によって生成される高アルカリ環境における鉱物の生成とその安定性を理解することは、核種移行遅延の観点から重要となる。もちろん、コンクリートやセメント材料の劣化に伴う構成材料の変化は、それらを専門とする工学分野の研究対象でもある。しかし、それらは材料そのものの鉱物学的・力学的変化を対象としており、劣化によって浸出する高アルカリ水と地下水の反応によって生成する二次鉱物に関する研究は少ない。

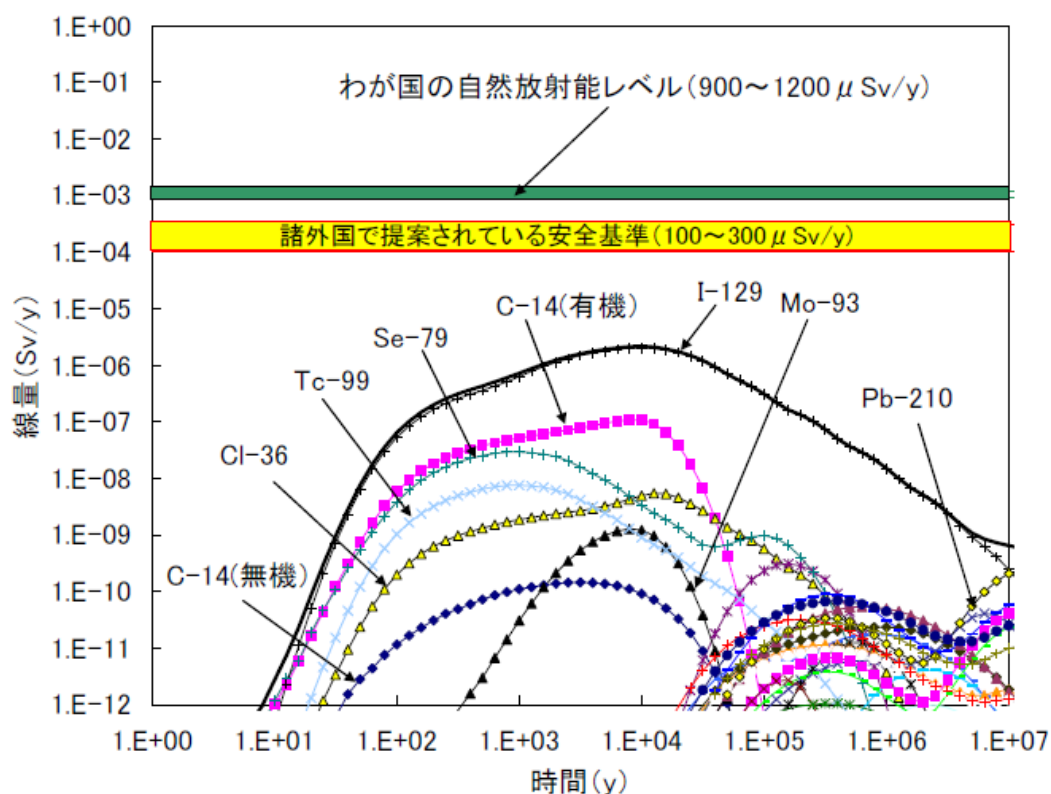


Fig. 1-1 Temporal change in doses calculated from the nuclides including in TRU waste.

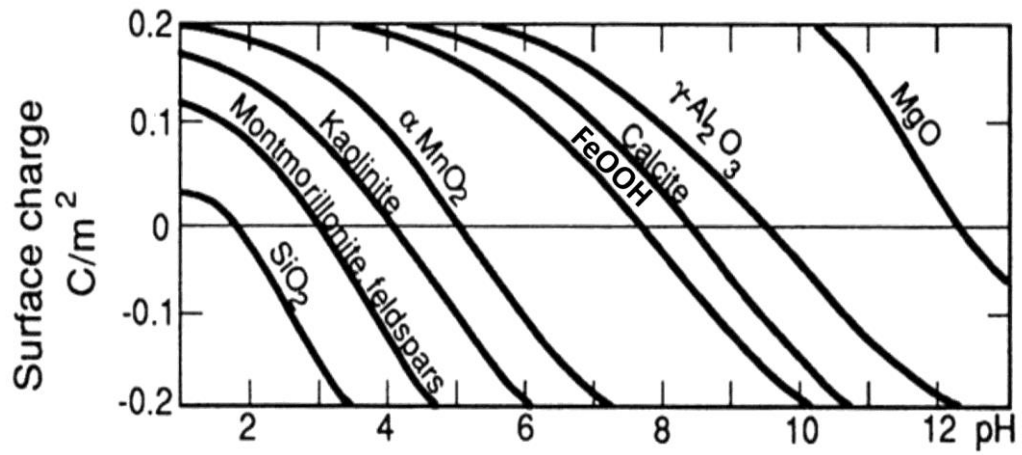


Fig. 1-2 Relationship between pH and surface charge of minerals in host rock.

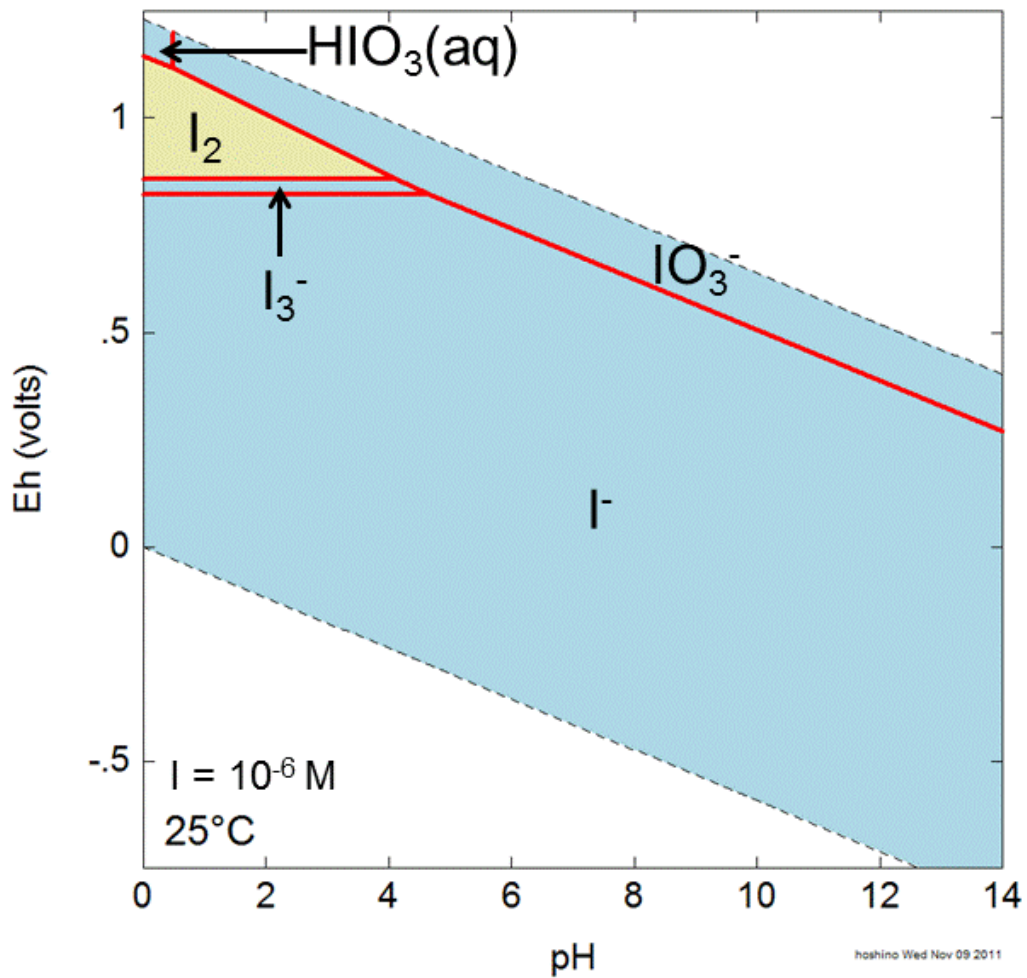


Fig. 1-3 pH-Eh diagram of iodine in H₂O-I system at 25°C

1.2 ナチュラルアナログサイトとしてのオマーンの高アルカリ環境

処分環境で想定される現象に類似した天然の現象を定量的に理解しようとするナチュラルアナログ研究の一環として、オマーンオフィオライトに湧出する高アルカリ泉と地表水の反応によって生じる二次鉱物の生成を本研究の研究対象とした。オマーンオフィオライトからは低温蛇紋岩化反応によって pH 11 を超える高アルカリ泉が湧出しており、それらはセメント浸出水と同様に Ca-OH 系である³⁾。したがって、この Ca-OH 系の高アルカリ泉と地表水との反応によって生じる二次鉱物の生成は、TRU 廃棄物の地層処分環境におけるセメント間隙水と地下水の混合で想定される鉱物生成反応のアナログ現象と考えることができる。

オマーンの高アルカリ泉周辺における沈殿物に関しては、炭酸塩鉱物であるカルサイト (Calcite, CaCO_3) やアラゴナイト (Aragonite, CaCO_3)、水酸化鉱物であるブルーサイト (Brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) やポルトランドイト (Portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$)、LDH の生成が報告されている。しかし、それらは沈殿物を構成する鉱物種を報告したものであり、鉱物生成のプロセスや鉱物種の多様性を反応に寄与した溶液組成から説明するものではない。オマーンの当該環境をアナログ現象ととらえ、天然環境における観察事実を地球化学モデリングによって説明することで、実際の処分環境における核種移行の評価に繋げることが可能となる。また、核種移行遅延を考慮する場合には、沈殿する生成相による遅延効果を定量することも重要となる。例えば、Goh et al. (2008)により報告されている層状複水酸化鉱物は、高アルカリ環境でも高い陰イオン交換容量を有する鉱物であるので、その生成の理解は TRU 廃棄物処分の安全評価上も重要となる。また、セメント系鉱物であるカルシウムシリケート水和物(C-S-H)相に関しても移行遅延が期待されており、生成の有無が重要とされる。これらの鉱物種は、実際の処分環境においては溶存化学種濃度によりその生成が決まるが、その溶

解・沈殿速度と各種鉱物との関係性から、生成鉱物相を絞り込むことが実際の処分評価には必要となる。

そこで本研究では、処分場の環境に類似した天然環境における鉱物生成のプロセスや鉱物種を決定する支配的な要因を明らかにするため、オマーンの高アルカリ泉周辺に生成が確認される沈殿物およびそれらの生成に関わると考えられる温泉水・河川水を採取して分析した。また、場所によって様々な鉱物組成を示すのは、河川水と温泉水の混合割合の違いによるものと考え、それらの混合による沈殿物形成への影響を定量化するため、河川水と温泉水それぞれを端成分とした混合合成実験を現場にて実施し、採取した試料から得られた結果と照合の上、それらを熱力学的観点から考察した。

1.3 カルシウム炭酸塩鉱物のさまざまな多形とヨウ素収着能

カルシウム炭酸塩鉱物は異なる3種類の多形(calcite, aragonite, vaterite)が存在し、それぞれの生成条件は異なる。地表環境において生成が確認されているのは calcite と aragonite であり、vaterite は極寒環境で確認された1例のみである (Rowlands and Webster, 1971)。地球表層の比較的低い温度、圧力条件下において calcite が aragonite よりも安定である(北野, 1990)。したがって地球表層では aragonite は calcite へ変質する可能性がある。ただし、calcite および aragonite の生成は単純に温度、圧力だけでは議論することは出来ない。常温常圧下では calcite が安定であるが、たとえば常温常圧下の母液に Mg^{2+} が溶存するとその溶液からは不安定な aragonite が生成し、安定な calcite の生成は阻止される。このように、calcite と aragonite の生成は溶液中に溶存する2価イオンによって左右される。 Ca^{2+} よりもイオン半径が小さい Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の炭酸塩の結晶形は

常に calcite 形をとり、 Ca^{2+} よりもイオン半径が大きい Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} の炭酸塩の結晶形は aragonite 形である。上述したイオン半径と炭酸塩の結晶形を踏まえると、calcite と aragonite の生成に関して次のような仮説が立てられたことがあった(北野, 1990)。 Ca^{2+} よりもイオン半径が小さい Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} が CaCO_3 過飽和溶液中に溶存すると、その溶液からは calcite が生じ、 Ca^{2+} よりもイオン半径が大きい Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} が CaCO_3 過飽和溶液中に溶存すると、aragonite が生じる。つまり、 Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の炭酸塩は難溶性であるため、これらの結晶が calcite 結晶の核として析出し、生じる CaCO_3 は calcite となる。また、 Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} も同様に Aragonite 結晶の核として析出し、生じる CaCO_3 は aragonite となる。しかし、室内実験により見いだされる calcite や aragonite の生成はその仮説とは全く逆の結果が得られている(北野, 1990)。つまり、 Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} が溶液中に溶存すると、aragonite が生じ、 Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} が生じると calcite が生じることが明らかにされたのである。しかしながら、天然環境における calcite と aragonite の生成や変質に対して 2 価イオンが及ぼす影響やその程度を報告した例は数少ない(Berner, 1975)。

第2章 高アルカリ泉周辺における二次鉱物の生成とその要因

2.1 調査地と試料

調査および試料採取は、北部オマーンオフィオライトの高アルカリ泉が湧き出す2地点(Bat, Hilti)において2011年12月25日から31日にかけて実施した(Fig. 2-1)。通常、高アルカリ泉は岩石学的モホ面付近に流れる河川の河床あるいは河原から湧き出し、地表水が流れる河川と合流後に白色の沈殿物が下流に広く分布している(Fig. 2-2)。この沈殿物の鉱物組成とその生成過程を明らかにするため、沈殿物だけでなくその生成にかかわる高アルカリ泉と河川水も採取した。

温泉水と河川水はディスポーザブルカップに汲み取り、各採取地点でpH、電気伝導度、ORPを測定した。それぞれの試料は、懸濁物質の除去のために0.20 µm径メンブレンフィルター(ADVANTEC 製-25HP020AN, 親水性 PTFE 素材)を取り付けた20mLシリンジに注ぎ入れ、酸、アルカリ洗浄された2本の20 mL PP 広口ボトルに濾し入れた。2本の内訳は、溶存陰イオン組成を測定するための濾過水、溶存陽イオン組成を測定するために60%硝酸(関東化学株式会社 有害金属測定用 1.38)を1 vol%添加した濾過水である。河川水は高アルカリ泉との合流前後で採取し、合流後の河川水は沈殿物を採取した地点と同じ場所で採取した。

試料名は水試料に関しては採取した地点名に番号を付し、この番号は河川の上流から下流に向かって順番につけた(Fig. 2-3)。また、沈殿物試料は水試料を採取した地点から採取し、試料名は地点名と番号を水試料と一致させた。水試料と沈殿物試料は必要に応じて数字の前にWとPをそれぞれ付した。特にWやPの記載が無い場合には以下では水試料を示す。

上述のように、沈殿物は温泉水が河川水と合流した後に観察されるが、それぞれの場所での温泉水と河川水の混合比は不明である。そこで本研究では、Bat において

採取した温泉水と河川水を様々な割合で混合し、2日間静置することで沈殿物を生成させる“現場合成実験”⁴⁾を行った。時間経過後は静置の上、サンプルの上澄みを捨て、残りの溶液を吸引濾過し沈殿物試料とした。また濾液も回収して溶液分析に供した。混合比(河川水:温泉水)は、10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、80:20とし、混合水が合計で3Lもしくは沈殿物試料の生成が少ないと考えられる条件では6Lとなるように実施した。またこれらの合成実験条件は、河川水(River water)と温泉水(Spring water)の頭文字と割合から、R1S9、R2S8、・・・のように省略して表す。

2.2 分析

現場では、水温、pH、電気伝導度、ORPの測定と、アルカリニティ滴定を実施した。アルカリニティ滴定はUSGS(2009)⁵⁾の方法に従い、0.45 µm径メンブレンフィルターで濾過した水を50mLはかり取って実施した。

採取した水試料の化学組成は誘導結合プラズマ発光分析法(島津製作所製ICPE-9000)、陰イオン組成はイオンクロマトグラフィー法(Metrohm社製IC861)により分析した。また、モノケイ酸の濃度は、モリブデンブルー法による吸光光度法(日本分光製紫外可視分光光度計(V-550))により測定を行った。

沈殿物に含まれる鉱物は無反射試料板上にマウントし、理学電機株式会社製RINT-2100を用いてX線回折(XRD)分析により同定した。さらに樹脂包埋して作製した研磨片の分析は、北海道大学(共同利用施設:ナノ・マイクロマテリアル分析研究室)の日本電子株式会社製フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(JXA-8530F)を使用した。

得られた溶液データによる飽和指数計算は汎用地球化学モデリングコードであるPHREEQC⁶⁾を利用し、データベースは高pH条件で生成する鉱物データが豊富なフラ

ンス地質調査所による Thermoddem(v1.10)⁷⁾を利用した。

2.3 結果

2.3.1 現場の水質

本研究で試料採取したオマーンオフィオライト北部の2地点についての特徴を述べる。詳細なデータを Table. 2-1 に示す。ここでは採取を行った各地点での湧き出し口で採取した高アルカリ泉を代表する試料と、その湧き出し口から十分に上流へ進んだ場所で採取した、高アルカリ泉の混入がないと考えられる河川水試料、またそれらが混合した試料の水質について述べる。

温泉水の pH は、Hilti においては 11.55-11.62、Bat では 11.08 であった。これらは周囲の地質から、かんらん岩が蛇紋岩化する過程で生成された高アルカリ水であると推察した。一方で、河川水はどの地点でも pH が 8.5 程度であった。

温泉水の Eh に関しては、Bat が -643mV と低く、既往の研究で報告された低温蛇紋岩化に伴う高アルカリ泉は Eh が極めて低いという特徴と一致する³⁸⁾。高アルカリ泉とともに、水素やメタンといった還元的なガスの湧き出しも報告されており⁸⁾、本研究の採取時にも観察することができた。一方で、Hilti の Eh は -291 mV、+11 mV、+30 mV 程度と Bat と比べ値が高いことが確認された。

主要な溶存元素の濃度についてまとめる。まず、高アルカリ泉に関しては、Ca 濃度は 0.51-1.32 mM を示し、河川水を回収した Bat, Hilti においては、それぞれ河川水の濃度を上回っていた。また、高アルカリ泉は、Mg と Si を主成分とするカンラン岩中を流れているにもかかわらずそれらの濃度が低いことが大きな特徴である。このことは、高アルカリ泉の水質はカンラン岩の単純な溶解のみでは説明できないことを明示するものである。一方、マントル部のカンラン岩の表面を流れてくる河川水は Mg と Si を比較的高濃度に含んでおり、Mg は 2.2-2.9 mM、Si は 0.3 mM を示した。

ここまで記述した Ca, Mg, Si の濃度に関しては、分析に供した温泉水の中で大きな

違いは見られなかったが、Al の濃度は採取場所のアルカリ泉の間で違いが認められた。Bat では 0.023 mM である一方で、Hilti では検出限界以下であった。

陰イオンでは、Cl⁻が温泉水、河川水において支配的であり、その濃度は温泉水で 3.45-6.27 mM、河川水は Bat で 1.32 mM、Hilti で 1.48 mM を示した。

SO₄²⁻濃度は温泉水では極めて濃度が低く、検出限界以下が大半であった。河川水においては Bat で 0.519 mM、Hilti で 0.423-0.437 mM であった。NO₃⁻濃度は SO₄²⁻同様、温泉水では極めて濃度が低く、検出限界以下が大半であった。河川水においては Bat で 0.149mM、Hilti で 0.100-0.113 mM であった。

現場で行ったアルカリニティ滴定により、Bat 地域では温泉水試料において 2.706meq/L、河川水試料において 4.144 meq/L であり、混合水試料においては概ねそのアルカリニティが両者の値の間を示した。得られたアルカリニティと現場で測定した水温、pH から HCO₃⁻、CO₃²⁻濃度は、温泉水試料においてはゼロもしくは極めて低く、河川水ではアルカリニティと同程度の 4.088 mmol/L であると計算された (Table. 2-1)。Hilti 地域においてもその傾向は変わらなかったが、河川水におけるアルカリニティが Bat に比べ相対的に高く、5.923-6.874 meq/L を示した。

以上より、高アルカリ泉は Ca-OH および Na-Cl を主に溶存した還元的な水質であり、これらは既存の報告⁹⁾に見られるものと一致している。本研究の対象である温泉水が、処分場で想定するセメント系材料からの水質と類似しているため、処分場で起こりうる反応とアナログ性を有するものと考えられる。

2.3.2 現場採取沈殿物

Bat で採取した沈殿物の XRD プロファイルを図 2-4 に示した。鉱物相はどの試料においてもアラゴナイトが主成分であり、カルサイトは一部の試料中においてその生成が確認された (Table. 2-2)。アラゴナイトとカルサイトに帰属されないピーク

のうち、Bat-P2 の低角度に確認されるピークは既存の研究で報告がある層状複水酸化物 (LDH) の 003 反射 ($d=0.781$ nm) であった。このプロファイルには、LDH に特徴的な 006、012 反射もそれぞれ確認された。ただし、試料によりその反射位置が若干異なる事も確認された。さらに Bat-P2 においてはブルーサイトのピークも確認された。

Hilti で採取した沈殿物の XRD パターンを Fig. 2-5 に示した。鉱物相はどの試料においてもアラゴナイトが主成分であり、カルサイトは一部の試料中においてその生成が確認される。この傾向は、Bat と同様であったが、Bat との違いはブルーサイトに帰属されるピークが確認されたことであった(Table. 2-2)。

2.3.3 現場合成実験

次に、Bat 地域において採取された温泉水と河川水を用いて実施した合成実験で得られた沈殿物の鉱物組成について述べる。

現場での合成実験においては、R1S9、R2S8、R3S7、R4S6、R5S5、R6S4 の条件において沈殿物の生成が確認され、R7S3、R8S2 のように河川水の割合が相対的に高い試料においては、反応終了後に、容器下部に目に見える沈殿物の生成は確認されなかった。

2 日間の反応で得られた固相の XRD パターン⁴⁾を Fig. 2-6 に示す。沈殿物中には、Bat で採取した沈殿物(Fig. 2-4)と同様に、アラゴナイト、カルサイト、LDH が確認された(Fig. 2-6)。また、R5S5 及び R6S4 の条件では、生成した沈殿物が非常に細粒で、回収時に濁っている状態であったが、現場での限られた設備では上澄みを捨てて作業したため、全量の回収は困難であった。河川水の割合が 40 %となるまでは LDH とカルサイトの生成が確認され、60 %となるまでは、目に見えて沈降するほどの沈殿物が確認され、現場で採取した試料と同様アラゴナイトが支配的であった。

48 時間という反応時間を経ても、Bat で採取した沈殿物試料と同様、ブルーサイトの生成は確認されなかった。

沈殿物の生成が確認された R1S9、R2S8、R3S7、R4S6、R5S5、R6S4 の各実験条件における主要元素の現場合成実験前後の濃度を Fig. 2-7 に示す。Fig. 2-7 において、点線は、河川水(Bat-W1)、温泉水(Bat-W2)の二成分を所定の割合で混合した各種元素濃度を、■は各実験条件(R1S9~R8S2)で現場合成終了後に回収した濾液を測定した濃度(Table. 2-1)を示している。つまり、この差が鉱物生成に消費された各元素の量となる。

Na(Fig. 2-7 (a))と K (Fig. 2-7 (b))は合成実験全体を通じてその消費が確認されなかった。河川水の混合割合が低い条件において Al(Fig. 2-7 (e))はその消費が顕著であり、その傾向は Mg(Fig. 2-7 (c)), Si(Fig. 2-7 (f))でも同様であった。一方で、Ca(Fig. 2-7 (d))は全体としてその消費が確認され、河川水割合が 30~60 %での消費が大きいことが認められた。

2.4 考察

2.4.1 LDH のキャラクタリゼーション

LDH は陰イオンを層間に固定できることから、材料化学や環境化学分野において、広く研究されている鉱物である。LDH は天然にも産出が認められ、天然で記載されているもの以外にも、層を構成する異なる金属組み合わせや異なる層間陰イオン種によって多様な種類が合成されている。

Bat で採取した LDH 相および Bat で現場合成した試料における 003 面反射の位置は、Fig. 2-4 および Fig. 2-6 に示したように試料により差異がある。これらの反射位置は LDH の Mg/Al 比により異なることが報告されている¹⁰⁾。また、天然環境においては、LDH の層間陰イオンが一様であるとは限らず、その層間陰イオン種の違いによる反

射位置の違いが Morimoto et al. (2012)¹¹⁾、Miyata (1983)¹²⁾により報告されている。以上から、本研究サイトにおける LDH の化学組成に変動があるものと考えられる。Bat-P2 で採取した沈殿物試料に対して実施した EPMA 分析によると、Mg と Al の分布が一致する箇所が確認され、本調査地域に生成する LDH は、Mg-Al 系であることが示唆された(Fig. 2-8)。これは、温泉水と地表水の化学組成と現場合成実験における Mg (Fig. 2-7 (c)) と Al (Fig. 2-7 (e)) の消費からも支持される。さらに Mg と Al 分布に対しては、Cl が全体的に、Si が部分的に一致することが観察された(Fig. 2-8)。そこで、LDH 相に対する EPMA による点分析を実施し、層を構成する Mg/Al 量比や層間陰イオン種について考察した(Fig. 2-8 (a))。まず、LDH の Mg/Al 比は上流で採取した沈殿物相において 4 程度である事も確認された (Table. 2-3)。次に、層間の陰イオンの構成について、LDH に対して実施した EPMA による点分析結果から考察する。

点分析の結果から、LDH 相ではマッピングで確認された Si, Cl だけでなく、S, P の濃度も炭酸塩鉱物相における濃度よりも相対的に高かった。液相の pH を考慮すると、 SO_4^{2-} および H_2PO_4^- として LDH 層間に取り込まれて存在していると示唆された。特に P に関しては、溶液中においては検出限界であるにも関わらず、固体中でその分布が確認されたことから非常に高い選択性を持つと考えられる。これは Morimoto et al. (2012)¹¹⁾ に記載のある P の選択性の記述とも一致する。 SO_4^{2-} や Cl⁻ についても LDH 層間にインターカレートすることが知られており、観察結果を支持する。Si に関しては、鉱物相生成に寄与している可能性がある。Si のホスト相として可能性がある非晶質物質として、処分の評価上も重要と考えられる C-S-H があげられるが、観察された XRD パターンに帰属されるピークは認められなかった。Table. 2-4 に沈殿物採取地点で採取した溶液から計算された鉱物の飽和指数を示す。飽和指数計算より、いずれの試料においても異なる Ca/Si 比の C-S-H に対して未飽和である

ことから、C-S-H 生成の可能性は除外できる。Si が固相ではなく液相に存在するならば、液相条件より主要な化学種は HSiO_3^- となることから、Si は陰イオンとして LDH の層間にインターカレートしていると考えた。

LDH 層間への Si のインターカレート例としては、基本層が Mg-Al 系の LDH における層間陰イオン NO_3^- との交換¹³⁾が、基本層が Ni-Al 系の LDH における層間陰イオン CO_3^{2-} とのも交換¹⁴⁾が報告されていることから、条件さえ整えば層間にインターカレートされる可能性がある。

Fig. 2-8(a)に示した LDH 相への点分析から、LDH 相における Mg/Al 比は 4-5 程度であることが示された (Table. 2-3)。また、前述の面分析結果 (Fig. 2-8) から、陰イオンとしてインターカレートすると考えられた Si, Cl, S, P の各元素は、それぞれ HSiO_3^- , Cl, SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} で存在すると仮定し、当量分率を Table. 2-3 にまとめた。EPMA による元素マッピングの結果 (Fig. 2-8) と同様、Si と Cl が主要な陰イオンとなることが示された。一方で、LDH の陰イオン交換サイトが Mg 水酸化物層への Al の置換により理想的に生ずると仮定すると、陰イオン交換容量は Table. 2-3 に示す Al のモル比と同等になる。各点においては、Al に対して陰イオンの量が不足していることが確認される。天然での記載がある Mg-Al 系 LDH として、 CO_3^{2-} 型の Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) と、OH 型の Meixnelite がある。天然環境では、Hydrotalcite の産出の報告が多いが、セメント分野においては水和生成物として Mg-Al-OH 型 LDH の生成が報告されている¹⁵⁾。これらの陰イオンは本研究サイトの生成環境中における濃度が高いことから、前述したような交換サイトの一部分を担っていると考えられる。

2.4.2 沈殿物の生成条件

沈殿物は、アルカリ泉の湧出孔より上流側と、下流側でもアルカリ泉の湧出孔から

ある程度距離が離れると確認することができない(Fig. 2-3)。上流側で認められないのは、沈殿物を生成するためには地表水が温泉水と混合する必要があることを示す。また、下流側でもある程度距離が離れると沈殿物を確認することができないのは、温泉水の湧出量が河川水の流量と比較して少ないため、湧出孔から離れると混合水に占める温泉水の割合は低くなるからと推察される。つまり、温泉水の河川水による希釈がある一定以上になると沈殿物が生成条件を満たさなくなるためと考えられる。また、現場合成実験においても混合割合によって各元素の消費量が違うことがわかり、沈殿物の鉱物組み合わせを決める上で重要な因子となることが分かる。

現場で認められる沈殿物の XRD パターン(Fig. 2-4, Fig. 2-5)より生成が認められたカルサイトとアラゴナイトに関しては、アラゴナイトがカルサイトよりも優勢で、その中でもカルサイトの生成はアルカリ泉近くにのみ確認された。アラゴナイトとカルサイトは同質多形の関係にあるが、常温でのそれらの生成には母液中の溶存イオンの存在が大きく影響を及ぼすことが示されている。その中でも Mg^{2+} の存在はそれらの生成に強く影響し、 Mg^{2+} の濃度が高ければカルサイトの生成が抑制され、アラゴナイトを主に生成させることが知られている¹⁶⁾。このことから、河川水が多く混合している地点では Mg^{2+} の作用によりアラゴナイトが優先的に生成していると考えられる。

Mg と Al の層状複水酸化物である LDH の生成は、比較的 Al 濃度の高い高アルカリ泉(例えば Bat 地域)の湧き出し口に確認された。また Al 濃度が相対的に低かった Hilti においてはブルーサイトの生成が確認された。LDH とブルーサイトの生成もアルカリ泉に近い場所だけに限定されていた。Bat においては、Mg 鉱物として、LDH、ブルーサイト両方に過飽和であることが確認された一方、Hilti においてはブルーサイトのみに対して過飽和であった(Table. 2-4)。これは Hilti 地域の温泉水が Al に欠乏しているためと推察できる(Table. 2-1)。マグネサイト(Magnesite, $MgCO_3$)やドロマ

イト(Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)に関しても過飽和であるが、LDHの飽和指数が極めて高く、Mgの安定相として優勢であると考えられる(Table. 2-4)。

上述のように、高アルカリ泉の湧出孔付近には、異なる鉱物からなる沈殿物が生成しており、その生成は河川水と温泉水の混合割合及び温泉水の水質に依存していることが示唆される。

2.4.3 混合モデリングによる高アルカリ泉周辺の沈殿物生成の記載

上述のように、調査地域においては、温泉水と混合水の混合割合と水質に依存して沈殿物相が決定されていることが明らかとなった。そこで、本研究を地層処分のナチュラルアナログ研究と位置付けるためには、温泉水と河川水の代表試料を端成分とした混合モデルや既存のデータベースにより、沈殿物の生成が表現可能であるかを確認する必要がある。そこで、混合モデルによる沈殿物生成を表現する地球化学モデリングコードとして PHREEQC⁶⁾を用い、観察された沈殿物の鉱物組み合わせが説明可能か否かを調べた。

(1) 混合モデルの前提

本研究のアルカリ泉周辺では湧出した温泉水が河川水と混合し、直ちに反応するため、沈殿物の生成は湧き出し口から数十メートルまででしか認められない。このような現場の状況から、反応場では比較的速度の速い反応が起きていると考えられ、瞬時平衡に近い鉱物生成反応が起きていると推察され、生成速度の遅い鉱物はその生成が制限されているものと想定される。さらに、現場の観察結果から、上述のように Mg^{2+} による生成の抑制がカルサイトに関しては考えられるが、その生成量はアラゴナイトに比べ限定的であることから、ここで示す沈殿物の生成モデルにおいては、 CaCO_3 種をアラゴナイトに代表させる。

また、鉱物生成に寄与しない元素の分配を表現するため、LDH 相の生成とイオン交換を導入することにする。混合割合は、現場で合成実験を行い、溶液での元素濃度を取得した条件である、R1S9 から R8S2 の 8 条件とし、得られた結果を現場合成実験の結果と比較する。

(2) 生成鉱物相の条件設定

生成を予想する鉱物は、XRD により生成が確認されたブルーサイト、アラゴナイト、LDH を設定した。これらのデータは、アルカリ環境における鉱物の生成を予測するのに至適であるフランス地質調査所(BRGM)が作成した熱力学的データベース(Thermoddem v1.10)⁷⁾を用いた(Table. 2-5)。

LDH 相に関しては、上述したキャラクタリゼーションの結果を反映し、以下の選定を行った。Thermoddem データベース⁷⁾に登録されている LDH の熱力学データは、2 種登録されており、それぞれ層間の陰イオンが OH⁻のものと CO₃²⁻の種になる。より上流に近いと考えられるサイトにおいて OH 型の LDH の飽和指数が高くなっていること (Table. 2-4) から、LDH 生成相は Mg-Al 系の OH 型 LDH に代表させることとした。しかし、上流から下流にかけて OH⁻に対する CO₃²⁻の濃度が相対的に上昇すること、Mg-Al-LDH の層間陰イオンとしては OH⁻に対する CO₃²⁻の選択性能が高いこと¹²⁾から、実際の環境では、生成した LDH の層間の一部は、CO₃²⁻になっていると考えられる。OH 型の生成とそれに対する陰イオン交換による CO₃²⁻型の生成を設定することが、実際の環境に則した表現になると考えた。

また、Thermoddem に記載のある LDH 相は Mg/Al 比が 2 となったものである。しかしながら、本研究サイトにおける LDH 相は Mg/Al 比が 4 を越えること (Table. 2-3) から、これらを表現する必要がある。Myers et al. (2005)¹⁵⁾に記載のある LDH 相は OH-型の Mg/Al 比が異なる 3 種^{15), 17, 18)}となっており、より広い Mg/Al 比をカバーしている

(Table. 2-5)。以上から、Mg/Al 比を 2-4 までカバーした上述の熱力学データを使用することにした。

(3) イオン交換係数および交換サイトの設定

イオン交換係数に関して、Miyata et al. (1983)¹²⁾では、Mg-Al-NO₃ LDH への OH⁻、Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻それぞれの Gaines-Thomas 選択係数が実験により測定されている。また、Goh and Lim (2010)¹³⁾では、Mg-Al 系 LDH の競合環境下でのオキシン陰イオンの選択性が NO₃⁻ < HSiO₃⁻ ≤ SO₄²⁻ < CO₃²⁻ < H₂PO₄⁻ と示されている。以上から、OH⁻、Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻の選択係数は Miyata (1983)¹²⁾より 1.42, 0.263, 1.84, 1.39 をそれぞれパラメーターとして使用する。また、HSiO₃⁻の選択係数は Goh and Lim (2010)¹³⁾で示された NO₃⁻ および SO₄²⁻との関係から 1.2 と仮定した。さらに、H₂PO₄⁻の選択係数は、溶液のデータが存在しないこと、EPMA による点分析からインターカレート量が限定的であったこと(Table. 2-3)から値を与えず計算からは除外した。

Table. 2-5 に記載の Mg-Al-OH LDH 相の化学組成から、1mol の生成 LDH 相に対して 2mol 当量の陰イオン交換サイトを与えることとした。なお、LDH 相の生成初期状態では交換サイトは全て OH⁻で占有されているとし、鉱物生成後の溶液と陰イオン交換係数から交換平衡を計算した。

(4) 端成分の設定

Bat における混合モデリングを実施する。LDH 相の温度補正パラメーターが存在しないこと、特に、現場合成実験は 25°C 程度の室温での反応を実施したことから、それぞれの端成分を混合し、温度を 25°C にスライドさせることで、平衡モデルを実施した。

ただし、河川水は採取した温度が低く温度変化による pH の変化は限定的と考えら

れるが、温泉水に関してはその pH が高く、影響が大きいと考えられる。アルカリニティ滴定時の pH を参考に、水温 25°C、pH は 11.25 と設定した。

(5) 混合モデリングによる沈殿物生成と各元素における消費量との比較

前述の設定条件により得られた混合反応後の各元素濃度を Fig. 2-7 に実線で示した。比較のために、現場で採取した試料における溶液濃度も□でプロットした。なお、混合割合は現場採取試料と端成分(河川水および温泉水)における Na 濃度を用いた計算から仮定した。

Ca 濃度に関しては、その消費量がモデルでも精度良く表現されていることから、現場合成実験の 48 時間で概ね平衡に近い状態に達していることが確認された(Fig. 2-7 (d))。一方で、現場で採取した試料ではその濃度の減少が限定的であることから、現場での沈殿物生成量を予測するには速度論を導入し、カルサイトも含めた生成モデルを構築する必要性が改めて示唆された。

Al 濃度に関しては、LDH 相の沈殿による消費が確認された(Fig. 2-7 (e))。消費は温泉水の初期 pH に敏感であることが確認され、これは混合割合も重要であるということが確認された。LDH 相の生成はブルーサイトの生成を抑制しているという観察結果が Bat 地域における採取試料から得られていることから、LDH 生成をモデルする場合には生成環境における pH を正確に得ることが重要であることが示唆された。

Mg 濃度に関しては、LDH 相の沈殿により消費が部分的に説明されたが、現場合成実験で得られた結果を十分に説明するものでなかったため、ブルーサイト生成を許容した場合も検討した(Fig. 2-7 (c))。ブルーサイトの生成は XRD では確認できなかったが、生成を許容した場合には、実際の測定値により近い値で再現されたことから、ブルーサイトの生成挙動と類似した生成相の存在が示唆された。

最後に Si 濃度に関しては、NO₃ に対する HSiO₃ の陰イオン交換係数を 1.2 から 3.0

まで設定したところ、交換係数を 3.0 とした場合に精度良くその消費を説明することができた(Fig. 2-7 (f))。しかしながら、交換係数が 3.0 というのは、選択係数が高いとされる CO_3^{2-} と比べても極めて高いことから、Si は LDH 相だけで消費されているのではなく、他の生成相においても消費されている可能性が考えられた。

Mg と Si に関する解析結果から、その消費を説明する候補として非晶質な生成相であるマグネシウムシリケート水和物(M-S-H)について検討した。Neid et al. (2016)¹⁹⁾ では、M-S-H 相として $\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_5$ および $\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_5$ (M=MgO, S=SiO₂, H=H₂O)の 20°Cにおける溶解度が算出されている。そこで、 $\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_5$ および $\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_5$ に類似した鉱物として Talc と Chrysotile をそれぞれ設定し、Additive Method²⁰⁾により 25°Cにおける平衡定数を算出した(Table. 2-5)。飽和指数計算より全ての試料において、 $\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_5$ および $\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_5$ に対して過飽和であった。Mg および Si の消費に関して前述のモデリングでは説明ができない部分があることから、これらの非晶質相が生成している可能性が示唆された。

2.5 結論

放射性廃棄物の処分場を模擬したナチュラルアナログ環境における温泉水・河川水・沈殿物の分析を実施し、沈殿物の生成に大きく影響与える因子を明かにした。一つは温泉水の組成であり、もう一つは温泉水への河川水の混合割合であった。放射性廃棄物処分場の高 pH 環境下で生成が予想される主要な鉱物であるブルーサイトと LDH が、それぞれ違うサイトにおいて確認された。LDH の生成が確認されたサイトでは、ブルーサイトに関しても過飽和であったが、その生成は確認されなかった。これは、一定の Al 濃度が溶存している環境では、Mg の消費先として、LDH がブルーサイトよりも優先的であるということが明らかとなった。これは、陰イオン交換能をもつ LDH の生成する条件が広がることを意味するため、処分評価上重要な知見である。

また、生成した LDH 相の陰イオン交換サイトを設定することで、各種陰イオンの層間へのインターカレーションを計算した。その結果、Si の選択係数が非常に高いことが必要になることから、その消費先としては、溶液組成から過飽和であることが確認された Mg と Si の非晶質な鉱物である MSH の生成の可能性も示唆された。カルシウム炭酸塩の生成に関しては、アラゴナイトの生成が支配的であったため、本研究においては、カルサイトの生成を除外した平衡モデルによりその生成量を予測したが、概ね良い一致を示した。カルサイト生成が Mg の濃度により速度論的に抑制されているのであれば、上述の LDH とブルーサイト、さらには MSH の生成による Mg の消費の記載がより正確になることで、Mg 濃度をパラメーターとしてカルサイトとアラゴナイトを含めたカルシウム炭酸塩の生成を速度論的に表現することが可能と考えられる。

Table. 2-1 Chemical composition of spring and river water collected at Bat and Hilti sampling sites, and supernatant water after on-site experiments. All concentrations in mmol/L except where indicated.

| Sample Name | Water Type * | <i>t</i> (°C) | pH | EC (mS/cm) | ORP (mV) | Alkalinity (meq/L) | Na | K | Mg | Ca | Al (μmol/L) | SiO ₂ (aq) | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | DIC † |
|-------------|--------------|---------------|-------|------------|----------|--------------------|------|-------|-------|------|-------------|-----------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|-------|
| Bat1 | R | 27.2 | 8.59 | 0.597 | 225 | 4.14 | 0.80 | 0.046 | 2.25 | 0.46 | b.d.l. | 0.271 | 1.31 | 0.505 | 0.164 | 4.09 |
| Bat2 | S | 37.8 | 11.08 | 1.062 | -840 | 2.71 | 3.35 | 0.115 | 0.001 | 1.24 | 22.0 | 0.034 | 4.84 | 0.003 | b.d.l. | 0 |
| Bat3 | M | 37.1 | 10.85 | 0.996 | -465 | 2.99 | 3.27 | 0.117 | 0.054 | 1.20 | 20.0 | n.a. | 4.79 | 0.026 | b.d.l. | 1.12 |
| Bat4 | M | 36.3 | 11.13 | 1.022 | -420 | 2.63 | 3.27 | 0.118 | 0.036 | 1.23 | 20.8 | 0.039 | 4.85 | 0.014 | 0.037 | 0.62 |
| Bat5 | M | 31.6 | 11.07 | n.a. | -291 | 2.64 | 2.97 | 0.105 | 0.24 | 1.07 | 1.9 | 0.069 | 4.29 | 0.105 | 0.021 | 1.17 |
| Bat6 | M | 24.7 | 9.99 | 0.621 | -110 | 2.70 | 2.27 | 0.086 | 0.95 | 0.78 | 8.7 | 0.133 | 3.45 | 0.257 | 0.056 | 1.98 |
| Bat7 | M | 23.4 | 9.09 | 0.596 | 58 | 3.56 | 1.54 | 0.064 | 1.67 | 0.64 | 4.1 | 0.192 | 2.51 | 0.380 | 0.101 | 3.14 |
| Bat8 | M | 23.1 | 8.42 | n.a. | n.a. | 3.80 | 1.31 | 0.058 | 1.93 | 0.55 | b.d.l. | 0.247 | 2.10 | 0.520 | 0.112 | 3.74 |
| Hilti1 | R | 20.6 | 8.46 | 0.694 | 196 | 6.87 | 0.92 | 0.050 | 2.87 | 0.50 | b.d.l. | n.a. | 1.35 | 0.435 | 0.123 | 6.76 |
| Hilti2 | S | 25.2 | 11.55 | 1.145 | -497 | 3.37 | 4.30 | 0.135 | 0.023 | 1.18 | 2.2 | n.a. | 5.25 | 0.011 | 0.005 | 0 |
| Hilti3 | S | 26.4 | 11.62 | 1.195 | -175 | n.a. | 4.16 | 0.133 | 0.036 | 1.27 | b.d.l. | n.a. | 5.21 | 0.010 | 0.002 | n.a. |
| Hilti4 | M | 26.9 | 10.07 | 0.643 | 58 | 3.14 | 2.71 | 0.095 | 1.19 | 0.29 | b.d.l. | n.a. | 3.52 | 0.200 | 0.046 | 2.01 |
| Hilti5 | M | 26.2 | 10.06 | 0.646 | 80 | 3.52 | 3.01 | 0.101 | 1.00 | 0.42 | b.d.l. | n.a. | 3.79 | 0.172 | 0.039 | 2.18 |
| Hilti6 | M | 27.8 | 10.48 | 0.677 | 14 | 3.42 | 2.69 | 0.092 | 1.26 | 0.37 | b.d.l. | n.a. | 3.45 | 0.211 | 0.049 | 2.25 |
| Hilti7 | M | 26.0 | 10.00 | 0.660 | 25 | 4.51 | 2.63 | 0.094 | 1.23 | 0.35 | b.d.l. | n.a. | 3.46 | 0.215 | 0.095 | 3.13 |
| R1S9 | E | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 3.03 | 0.111 | 0.072 | 0.70 | b.d.l. | 0.045 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|---|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|-------|------|------|------|------|
| R2S8 | E | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 1.77 | 0.074 | 1.34 | 0.15 | b.d.l. | 0.175 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| R3S7 | E | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 2.02 | 0.082 | 1.11 | 0.089 | b.d.l. | 0.152 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| R4S6 | E | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 2.26 | 0.088 | 0.84 | 0.078 | b.d.l. | 0.123 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| R5S5 | E | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 2.55 | 0.096 | 0.53 | 0.11 | 9.6 | 0.088 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| R6S4 | E | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 2.81 | 0.110 | 0.26 | 0.40 | 8.3 | 0.059 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| R7S3 | E | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 3.09 | 0.112 | 0.065 | 0.77 | 6.0 | 0.044 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| R8S2 | E | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 1.81 | 0.074 | 1.34 | 0.13 | 3.9 | 0.174 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |

* R: River, S: Spring, M: Mixing, E: on-site Experiment. n.a.: not analyzed. b.d.l.: below detection limit. † DIC concentration are calculated from alkalinity, initial pH and temperature of the solution.

Table. 2-2 XRD identification of the minerals in the white precipitates collected at Bat and Hilti sampling sites and in the synthesized precipitates.

| Sampling Points | Sample Name | | Mineral components | | | |
|-----------------|-------------|--------------|--------------------|---------|------|---------|
| | water | precipitates | Aragonite | Calcite | LDH | Brucite |
| Bat | W1 | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| | W2 | P2 | +++ | +++ | ++ | - |
| | W3 | P3 | +++ | +++ | ++ | - |
| | W4 | P4 | +++ | ++ | + | - |
| | W5 | P5 | +++ | +++ | ++ | - |
| | W6 | P6 | +++ | - | - | - |
| | W7 | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| | W8 | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| Hilti | W1 | | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| | W2 | P2 | +++ | + | - | + |
| | W3 | P3 | +++ | ++ | - | + |
| | W4 | P4 | +++ | - | - | - |
| | W5 | P5 | +++ | + | - | - |
| | W6 | P6 | +++ | - | - | - |
| | W7 | P7 | +++ | + | - | - |
| Sample Name | | | | | | |
| On-sight | R1S9 | | +++ | + | ++ | - |
| experiments | R2S8 | | +++ | + | ++ | - |

| | | | | |
|------|-----|---|----|---|
| R3S7 | +++ | + | ++ | - |
| R4S6 | +++ | + | ++ | - |
| R5S5 | +++ | - | - | - |
| R6S4 | +++ | - | - | - |

Notation: +++: major, ++: medium, +: minor. -: not present. n.a.: not analyzed.

Table. 2-3 Molar ratio of Mg and Al and equivalent fraction of each anion in LDH phase by EPMA.

| Point number * | Molar ratio [†] | | | Equivalent fraction [‡] | | | | |
|-------------------|--------------------------|-------|-------|----------------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|
| | Mg | Al | Mg/Al | HSiO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HPO ₄ ²⁻ | Total |
| 1 | 0.828 | 0.172 | 4.8 | 0.064 | 0.051 | 0.001 | 0.007 | 0.123 |
| 2 | 0.819 | 0.181 | 4.5 | 0.044 | 0.037 | 0.002 | 0.006 | 0.089 |
| 3 | 0.805 | 0.195 | 4.1 | 0.029 | 0.047 | 0.001 | 0 | 0.077 |
| 4 | 0.806 | 0.194 | 4.2 | 0.046 | 0.056 | 0.003 | 0.006 | 0.111 |

* Point number as shown in Fig 8(a).

[†] Molar ratios are normalized to Mg + Al =1.

[‡] Equivalent fraction are calculated by described chemical species and normalized by Mg + Al =1.

Table. 2-4 Saturation indices of Spring, River and mixed water.

| | Bat1 | Bat2 | Bat3 | Bat4 | Bat5 | Bat6 | Bat7 | Bat8 | Hilti1 | Hilti2 | Hilti3 | Hilti4 | Hilti5 | Hilti6 | Hilti7 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Calcite | 0.75 | s.u. | 1.87 | 1.67 | 1.83 | 1.64 | 1.17 | 0.58 | 0.75 | s.u. | s.u. | 1.28 | 1.45 | 1.50 | 1.45 |
| Aragonite | 0.59 | s.u. | 1.70 | 1.50 | 1.66 | 1.48 | 1.00 | 0.41 | 0.59 | s.u. | s.u. | 1.11 | 1.29 | 1.33 | 1.28 |
| Magnesite(Natur) | 1.91 | s.u. | 1.04 | 0.56 | 1.65 | 2.22 | 2.03 | 1.56 | 1.93 | s.u. | s.u. | 2.40 | 2.34 | 2.57 | 2.51 |
| Dolomite | 2.39 | s.u. | 2.64 | 1.96 | 3.22 | 3.59 | 2.93 | 1.86 | 2.41 | s.u. | s.u. | 3.41 | 3.52 | 3.79 | 3.69 |
| CSH(0.8) | s.u. | -1.44 | s.u. | -1.46 | -1.41 | -2.11 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| CSH(1.2) | s.u. | -1.77 | s.u. | -1.83 | -1.98 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| CSH(1.6) | s.u. | -2.52 | s.u. | -2.62 | -2.99 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| Brucite | -2.64 | -0.72 | 0.74 | 1.05 | 1.47 | -0.44 | -2.03 | s.u. | s.u. | 1.01 | 1.37 | -0.06 | -0.21 | 0.77 | -0.29 |
| Hydrotalcite | s.u. | 4.28 | 10.60 | 11.41 | 11.76 | 8.54 | 3.48 | s.u. | s.u. | 9.94 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| Hydrotalcite(CO3) | s.u. | s.u. | 8.09 | 8.10 | 9.00 | 8.04 | 4.36 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| M4AH10 | s.u. | -1.27 | 5.01 | 5.78 | 5.87 | 2.21 | -2.92 | s.u. | s.u. | 3.65 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| M6AH12 | s.u. | -2.27 | 6.94 | 8.34 | 9.30 | 1.87 | s.u. | s.u. | s.u. | 6.20 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| M8AH14 | s.u. | s.u. | 8.87 | 10.90 | 12.73 | 1.52 | s.u. | s.u. | s.u. | 8.75 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| M3S4H5 | 2.60 | -1.33 | s.u. | 4.13 | 6.95 | 6.43 | 3.66 | 0.49 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| M3S2H5 | -0.71 | 0.15 | s.u. | 5.54 | 7.61 | 4.51 | 0.75 | -2.76 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |

| | R1S9 | R2S8 | R3S7 | R4S6 | R5S5 | R6S4 | R7S3 | R8S2 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Calcite | 1.46 | 1.68 | 1.74 | 1.71 | 1.63 | 1.53 | 1.40 | 1.24 |
| Aragonite | 1.30 | 1.51 | 1.57 | 1.54 | 1.47 | 1.36 | 1.24 | 1.08 |
| Magnesite(Natur) | 1.14 | 1.73 | 2.04 | 2.18 | 2.24 | 2.25 | 2.23 | 2.17 |

| | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Dolomite | 2.34 | 3.14 | 3.51 | 3.62 | 3.60 | 3.51 | 3.36 | 3.15 |
| CSH(0.8) | -1.40 | -1.47 | -1.64 | -1.89 | -2.13 | -2.37 | -2.62 | -2.90 |
| CSH(1.2) | -2.05 | -2.33 | -2.79 | -3.35 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| CSH(1.6) | -3.14 | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. | s.u. |
| Brucite | 1.16 | 1.00 | 0.52 | -0.09 | -0.59 | -1.00 | -1.37 | -1.75 |
| Hydrotalcite | 13.40 | 13.13 | 11.75 | 9.91 | 8.34 | 7.01 | 5.72 | 4.30 |
| Hydrotalcite(CO3) | 10.24 | 10.72 | 10.12 | 9.04 | 8.03 | 7.12 | 6.18 | 5.08 |
| M4AH10 | 7.10 | 6.83 | 5.45 | 3.61 | 2.04 | 0.71 | -0.58 | -2.00 |
| M6AH12 | 9.95 | 9.37 | 7.03 | 3.97 | 1.39 | -0.76 | -2.80 | -4.97 |
| M8AH14 | 12.80 | 11.91 | 8.61 | 4.32 | 0.74 | -2.23 | -5.01 | s.u. |
| M3S4H5 | 6.10 | 7.09 | 7.26 | 6.94 | 6.49 | 5.99 | 5.41 | 4.68 |
| M3S2H5 | 6.75 | 7.01 | 6.38 | 5.30 | 4.32 | 3.45 | 2.60 | 1.68 |

Note that concentrations of HCO_3^- and CO_3^{2-} were calculated from alkalinity, pH and temperature. s.u.: Strongly undersaturated ($\text{SI} < 3$)

Table. 2-5 Phases, dissolution reactions and log equilibrium constants, K_{eq} of solid phases at 25°C.

| Phases | Dissolution reaction | Log K_{eq} (25°C) | Ref. |
|---|---|---------------------|------|
| <i>Phases and reaction in Thermoddem database *</i> | | | |
| Calcite | $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ | 1.847 | (1) |
| Aragonite | $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ | 2.014 | (1) |
| Magnesite(Natur) | $\text{MgCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+}$ | 1.415 | (1) |
| Dolomite | $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ | 3.533 | (1) |
| CSH0.8 | $\text{Ca}_{0.8}\text{SiO}_{2.8} \cdot 1.54\text{H}_2\text{O} + 1.6\text{H}^+ = 0.8\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.34\text{H}_2\text{O}$ | 11.050 | (1) |
| CSH1.2 | $\text{Ca}_{1.2}\text{SiO}_{3.2} \cdot 2.06\text{H}_2\text{O} + 2.4\text{H}^+ = 1.2\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.26\text{H}_2\text{O}$ | 19.301 | (1) |
| CSH1.6 | $\text{Ca}_{1.6}\text{SiO}_{3.6} \cdot 2.58\text{H}_2\text{O} + 3.2\text{H}^+ = 1.6\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2.18\text{H}_2\text{O}$ | 28.002 | (1) |
| Brucite | $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 17.112 | (1) |
| Hydrotalcite | $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 4\text{Mg}^{2+} + 17\text{H}_2\text{O}$ | 73.757 | (1) |
| Hydrotalcite(CO3) | $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 13\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{Mg}^{2+} + 14\text{H}_2\text{O}$ | 61.203 | (1) |
| <i>Mg-Al-OH-LDH †</i> | | | |
| M_4AH_{10} | $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 10 \text{H}^+ = 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 15\text{H}_2\text{O}$ | 80.05 | (2) |
| M_6AH_{12} | $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 14 \text{H}^+ = 6\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 19\text{H}_2\text{O}$ | 113.73 | (3) |
| M_8AH_{14} | $\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{22} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 18 \text{H}^+ = 8\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 23\text{H}_2\text{O}$ | 169.73 | (3) |
| <i>M-S-H †</i> | | | |
| $\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_5$ | $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$ | 25.95 ‡ | (4) |
| $\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_5$ | $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ = 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ | 36.23 ‡ | (4) |

* Phases and reaction are used as in the description of Thermoddem database.

† Cement chemistry notation is used: M = MgO; A = Al₂O₃; S = SiO₂; H = H₂O.

‡ Estimated log K_{eq} at 25°C using talc and chrysotile as structural analogues for M₃S₄H₅ and M₃S₂H₅, respectively, using additive methods described in Helgeson et al. (1978).

References: (1) THERMODDEM (v1.10) (2) Allada et al. (2005), Richardson (2013), (3) Myers et al. (2015), (4) Nied et al. (2016).

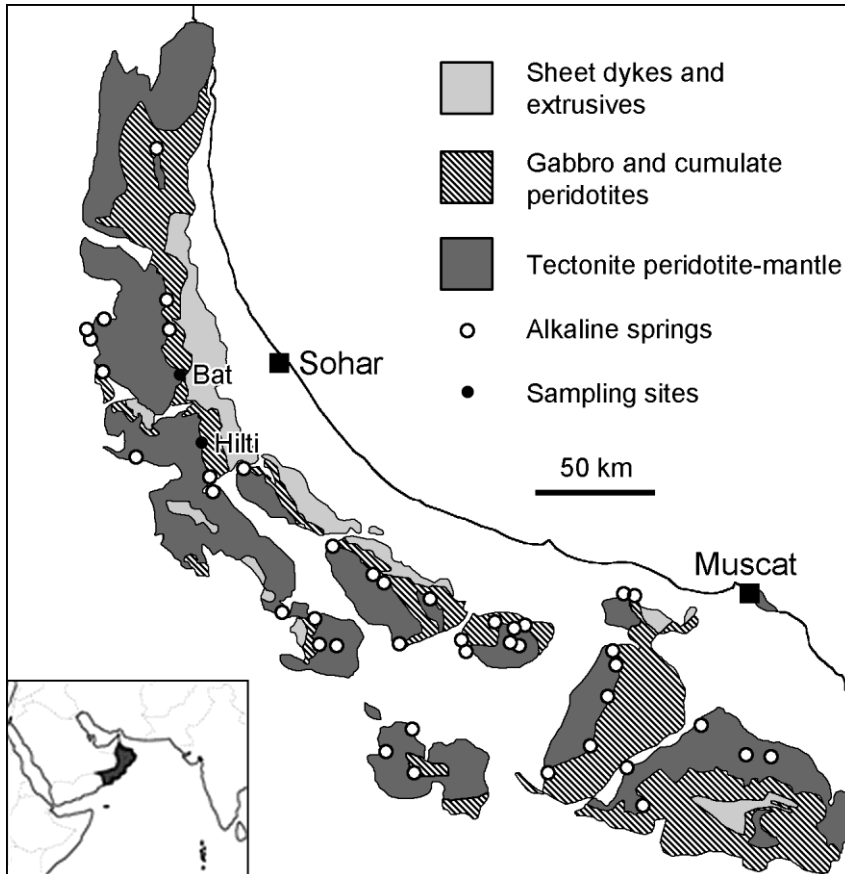


Fig. 2-1 Simplified geological map of the Oman ophiolite after Neal and Stanger (1985)⁹⁾ and the locations of Bat and Hilti sampling sites.



Fig. 2-2 Upstream view of white precipitates caused by mixing of alkaline spring and river water in the Bat wadi.



Fig. 2-3 Photograph of specific sampling points in the Bat wadi. Bat-W1 (not shown) was approximately 200m further upstream.

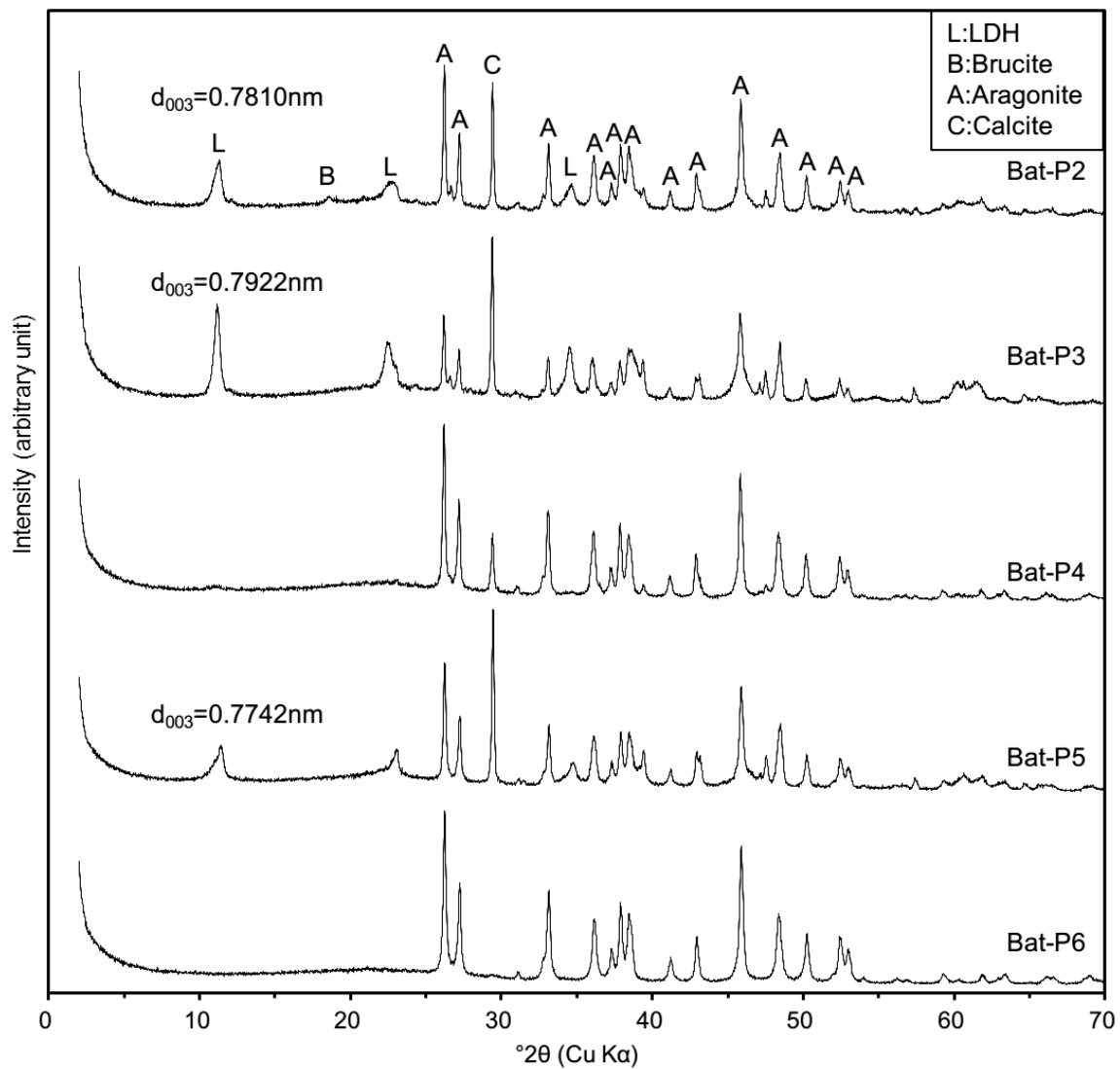


Fig. 2-4 XRD patterns obtained of the white precipitates from Bat wadi.

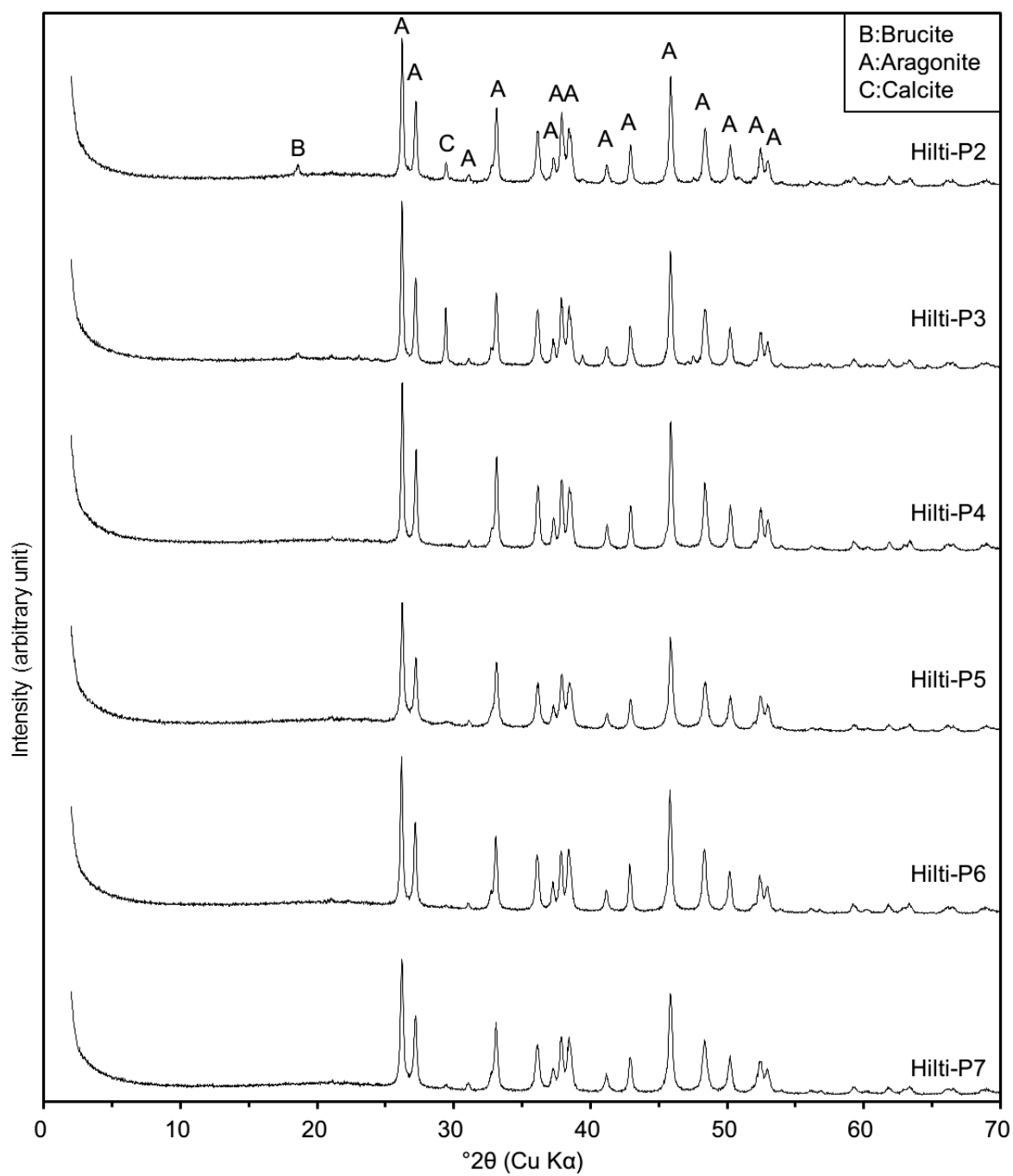


Fig. 2-5 XRD patterns of the white precipitates from Hilti wadi.

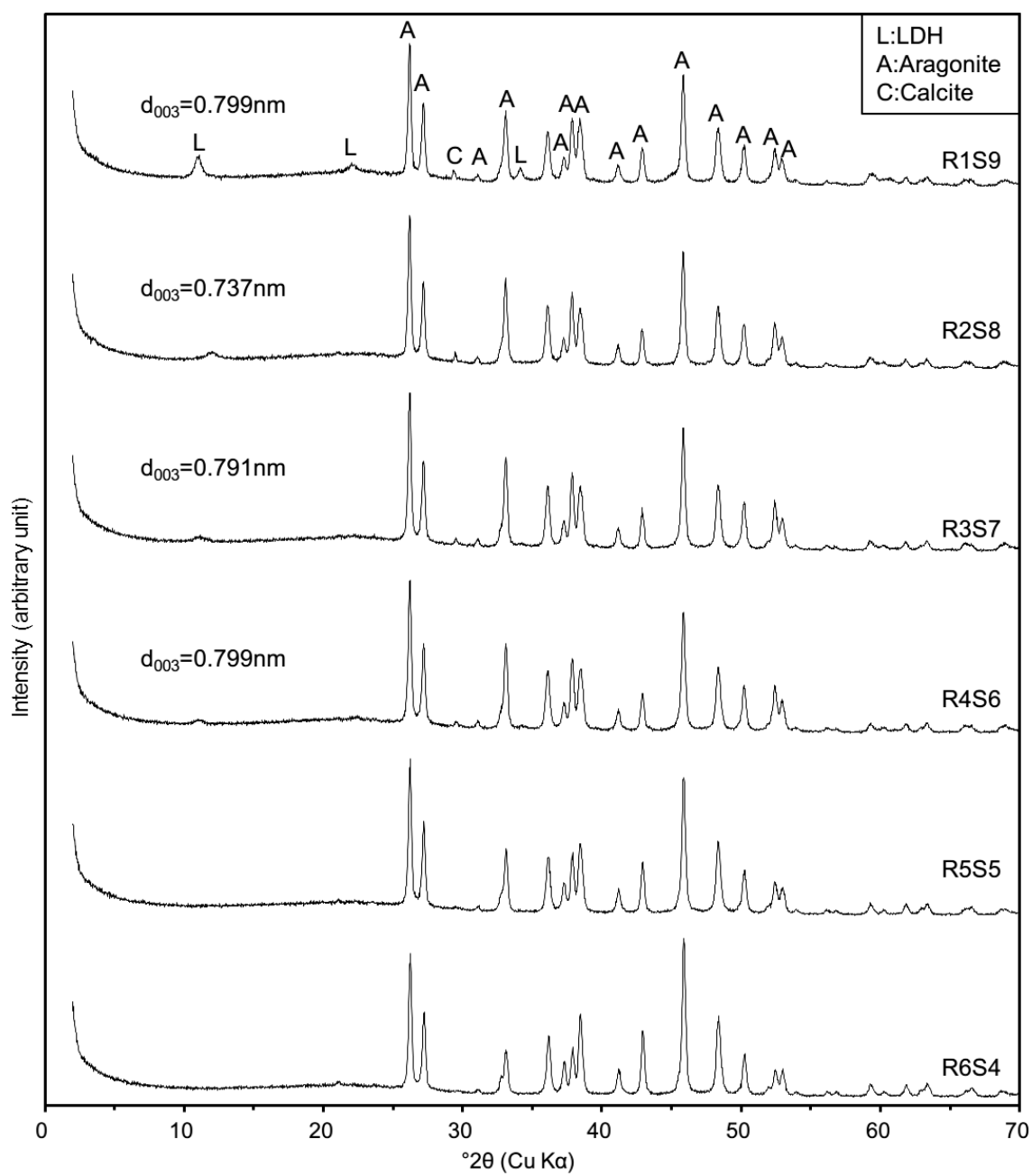


Fig. 2-6 XRD patterns of white precipitates synthesized on site at Bat wadi after Matsubara et al. (2012)⁴.

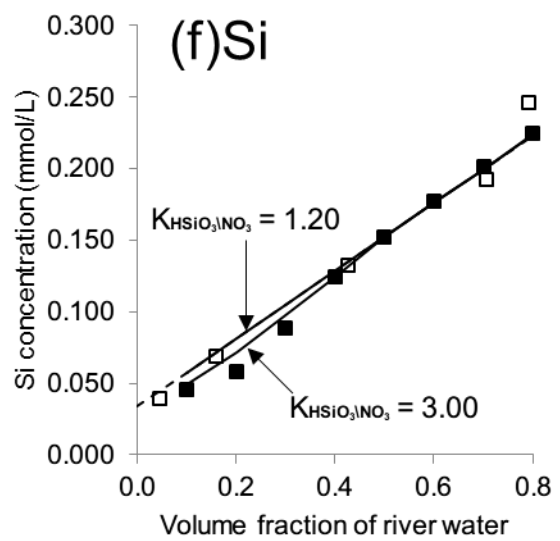
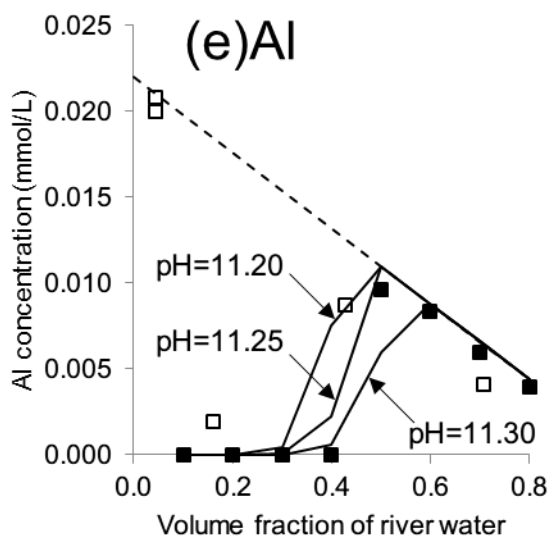
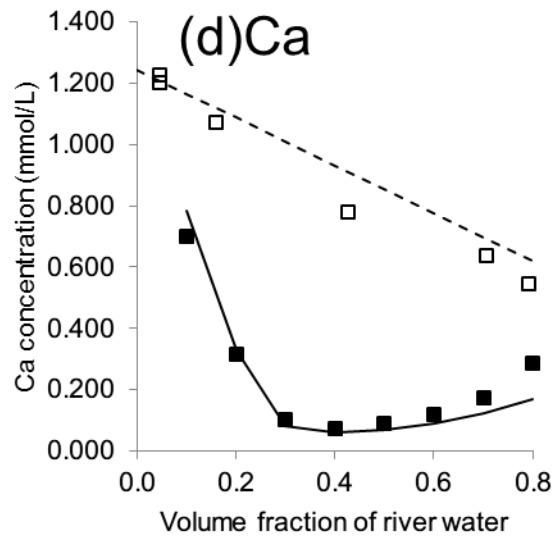
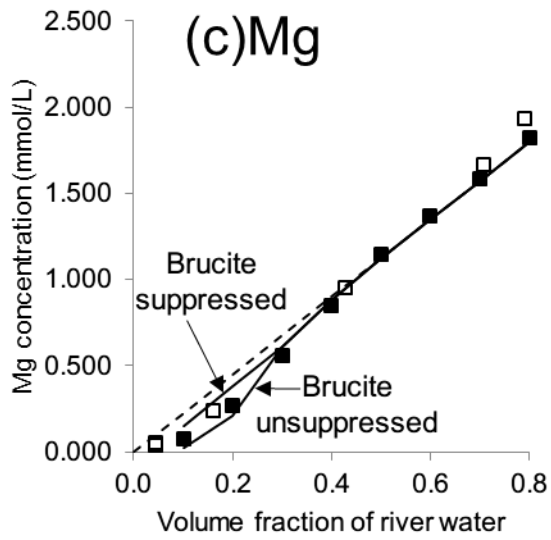
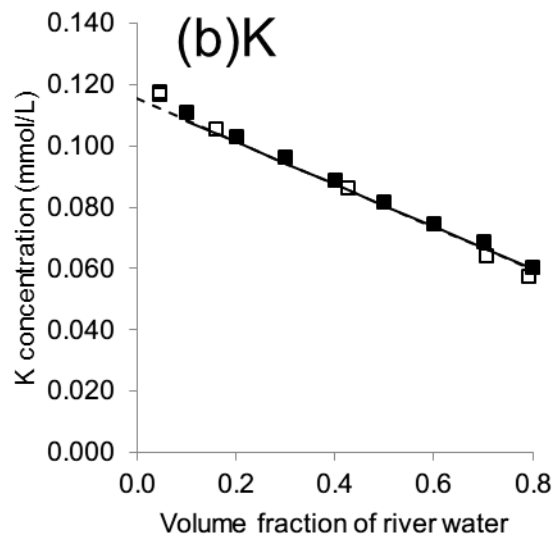
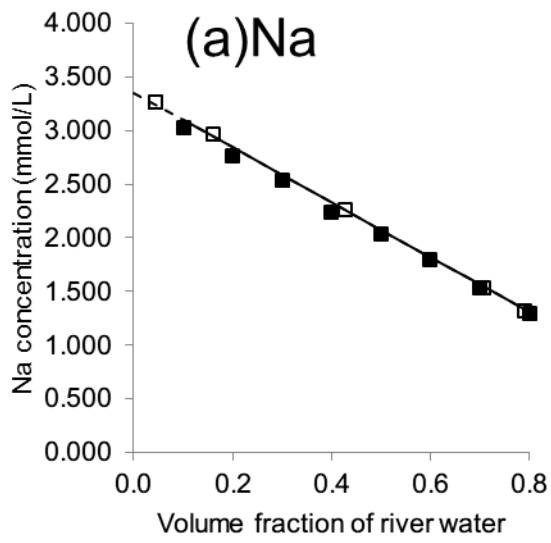


Fig. 2-7 Relationship between the dissolved (a) Na, (b) K, (c) Mg, (d) Ca, (e) Al, (f) Si concentrations and the volume fraction of river water in the samples before and after precipitation from collected samples (open symbols) and on-site synthesis experiments solid symbols). Volume fraction of collected samples assumed to follow linear correlation of Na concentration. Dashed lines shows mechanical mixture of river (Bat-W1) and spring (Bat-W2) water. Solid line shows calculated results (see text).

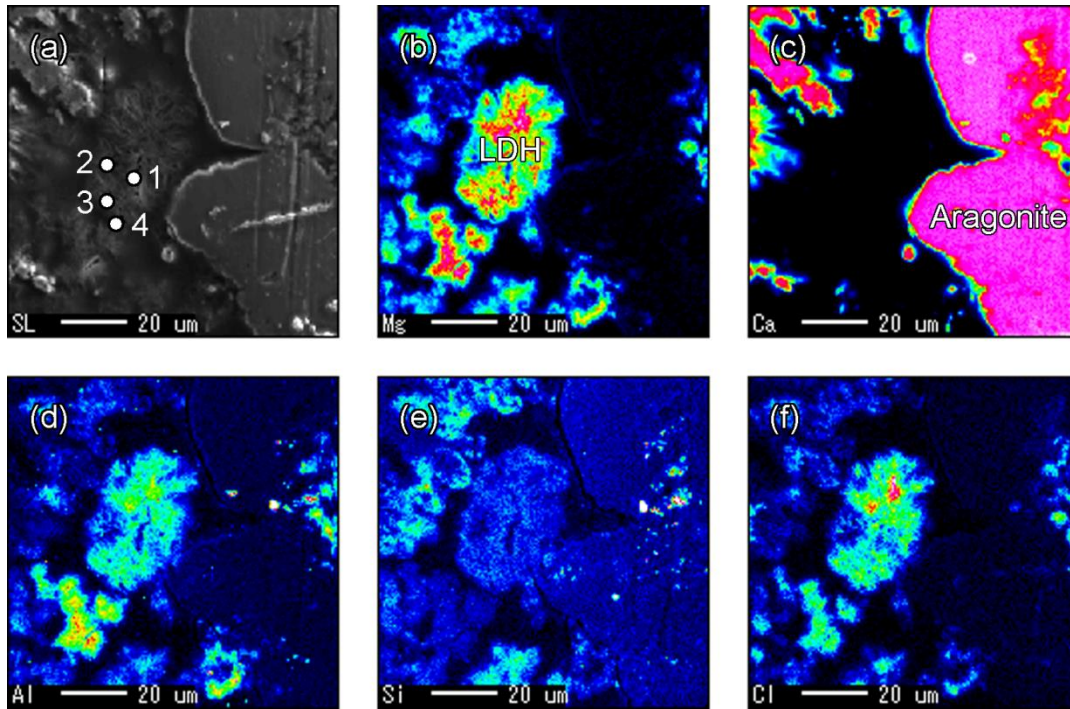


Fig. 2-8 SEM images of the white precipitate samples from the Bat sampling site. (a) SE image of LDH (left center) and aragonite (right) in the sample with compositional points 1-4 shown in Table 3, and elemental distribution maps for (b) Mg, (c) Ca, (d) Al, (e) Si, and (f) Cl.

第3章 X線吸収分光法によるCa系鉱物の定性評価検討

3.1 目的

炭酸塩鉱物の多形、非晶質のCSH、ゲル状で生成するゼオライトといった鉱物相は、従来から定性に用いられてきたX線回折やEPMAにより定性することが難しいケースがある。

そこで、変質試験などを実施した試験後試料の定性評価の新たな軸を構築することを目的として、処分場において間隙閉塞(クロッキング)を生じさせる主な原因となると予測されるCa鉱物のX線吸収分光による定性を試みた。

3.2 試料

3.2.1 CSHの合成

CSHは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (関東化学社製特級試薬)とエアロジル200(純度99.9%以上)および CO_2 を除去した脱イオン水を使用し、Table 1に示す条件で合成した。なお、試料合成は太平洋セメントにて実施して頂いた。

3.2.2 天然のCSH鉱物およびゼオライトの詳細

天然のCSH鉱物およびゼオライトを試験に用いた。Fig. 3-1に採取内容を、Table. 3-2に採取場所を記載する。なお、試料はフランス地質調査所(BRGM)に提供して頂いた。

3.3 合成試料のキャラクタリゼーション

合成後のCSH試料のキャラクタリゼーションは合成同様に太平洋セメントに実施

して頂いた。提供頂いた分析結果として、Table 3 には XRF による分析結果を、Fig. 3-2, Fig. 3-3, Fig. 3-4 には XRD による分析結果を示す。これらのキャラクタリゼーションから試料が良好な状態で合成されていることが確認された。

3.4 分析方法

試験は KEK(高エネルギー加速器研究機構)の PF(フォトンファクトリー)のビームライン 9A 及び 12C で実施した(課題番号 2009G128, 2010G583)。試料はスコッチテープに適量散布し、プラスチック製の試料台にマウントした(Fig. 3-5(a))。Lytle 型検出器を使用した蛍光法による測定を Fig. 3-5(b)に示した配置で実施した。

測定範囲は 3731 eV から 5058 eV とし、解析は 3.771 から 4.009 eV の 40 点と 4.009 4.184eV の 330 点で実施した。

3.5 結果と考察

Fig. 3-6 に示すように Ca 系鉱物に対して、それぞれ特徴的なプロファイルが確認でき、非晶質相である CSH とカルサイトやアラゴナイト、ジプサムといった鉱物を定性を出来る可能性が示唆された。

そこで XANES 領域におけるパターンフィッティングにより、オマーンの Bat で採取した試料における定量を試みた。結果は Aragonite が 94%であり Calcite が 6%、CSH は現場での観察結果同様含まれないという解析結果を得た(Fig. 3-7)。

3.6 結論

標準試料を用いた X 線吸収分光から、XANES 領域におけるパターンフィッティングが非晶質な鉱物相との判別に有効であることが示された。また、オマーンで採取した沈殿物に対してこの手法を適用した結果、炭酸塩の多形を判別し、CSH の生成を否定することが可能となった。本手法は例えば、処分場の構成要素を模擬したセ

メントベントナイト界面での変質結果を評価する場合に、微小領域で鉱物相を定性するのに活用できる可能性があり、今後は微小領域でのデータ取得方法を検討することが課題としてあげられる。

Table. 3-1 Composition of synthetic C-S-H

| Sample | Target | Amount of starting materials (g) | | | Temperature (° C) | Pressure* (MPa) | Time (hr) |
|----------------|--------|----------------------------------|------------------|------------------|-----------------------|--------------------|--------------|
| | Ca/Si | Ca(OH) ₂ | SiO ₂ | H ₂ O | | | |
| C-S-H:0.6-50 | 0.6 | 170.1 | 229.9 | 1200 | 50 | 0.79 | 12 |
| C-S-H:0.6-170 | 0.6 | 170.1 | 229.9 | 1200 | 170 | 0.79 | 2 |
| C-S-H:0.83-RT | 0.83 | 202.3 | 197.7 | 1200 | RT | 0.14 | 72 |
| C-S-H:0.83-50 | 0.83 | 202.3 | 197.7 | 1200 | 50 | 0.14 | 12 |
| C-S-H:0.83-80 | 0.83 | 202.3 | 197.7 | 1200 | 80 | 0.14 | 12 |
| C-S-H:0.83-170 | 0.83 | 202.3 | 197.7 | 1200 | 110 (?) | 0.14 | 3.5 |
| Tobermorite | 0.83 | 202.3 | 197.7 | 1200 | 180 | 1.00 | 8.5 |
| C-S-H:1.0-50 | 1.0 | 220.9 | 179.1 | 1200 | 50 | 0.79 | 12 |
| C-S-H:1.0-170 | 1.0 | 220.9 | 179.1 | 1200 | 170 | 0.79 | 2 |
| C-S-H:1.4-50 | 1.4 | ? | ? | 1200 | 50 | 0.79 | 12 |
| C-S-H:1.5-170 | 1.5 | 259.6 | 140.4 | 1200 | 170 | 0.79 | 2 |

Pressure *: Saturation water vapor pressure in synthesis temperature

Table. 3-2 List and Location of the samples

| Minerals | Location | Country |
|-------------------|--|---------------------|
| Chabazite No.1 | Wasson's Bluff | Nova Scotia, Canada |
| Gismondine No. 2 | Rio Pian del Foco, Tiglieto, Genova, Liguria | Italy |
| Phillipsite No. 3 | Palagonia, Catania, Sicily | Italy |
| Tobermorite No. 4 | | |
| Okenite No. 5 | Khandivali Quarry, Mumbai, Maharashtra, | India |
| Heulandite No. 6 | Mt. Olladri, Monastir, Province of Cagliari, Sardinia, Italy | Italy |
| Jennite No. 7 | Crestmore quarries, Crestmore, Riverside Co. | California, USA |
| Heulandite No. 8 | Bouillante, Guadeloupe | France |

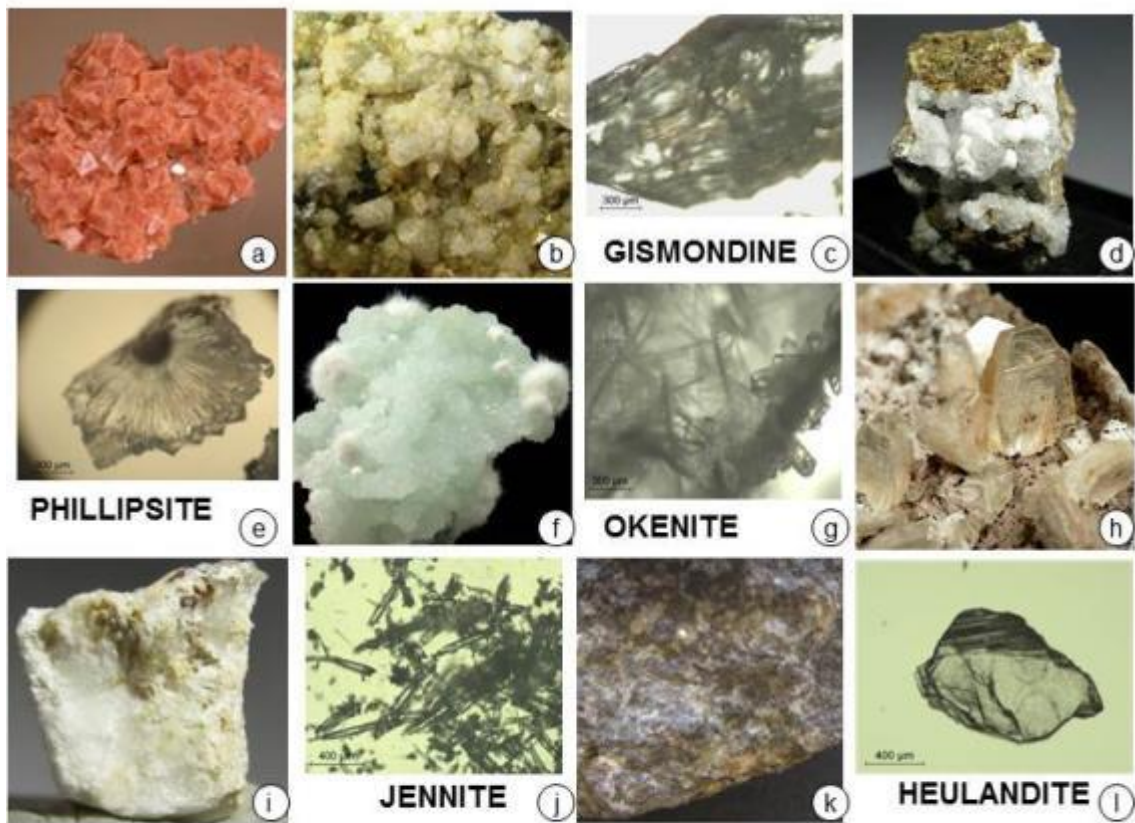


Fig. 3-1 Photographs and microphotographs of natural samples of CSH and zeolithes

Chabazite No.1 consist of sharp millimetric-sized orange to red plate crystals – natural sample

Gismondine No.2 - natural sample

Gismondine No.2 occurs as acicular transparent crystals under the microscope

Tobermorite No.4 occurs as microcrystalline aggregates growing on phillipsite No.3 – natural sample

Phillipsite No.3 associated with tobermorite No.4 occurs as spheroidal acicular crystals growing on a round nucleus under the microscope.

Fibrous mass of okenite No.5 on prehnite grains – natural sample

Okenite No.5 occurs as fibrous crystals under the microscope

Heulandite No.6 occurs as millimetre-sized euhedral transparent crystals – natural sample

Massive jennite No.7 growing on greyish merwinite - natural sample

fibrous jennite No.7 under the microscope

Heulandite No.8 in replacement of plagioclase in volcanic rocks from Bouillante (Guadeloupe) – natural sample

Heulandite No.8 separate under the microscope

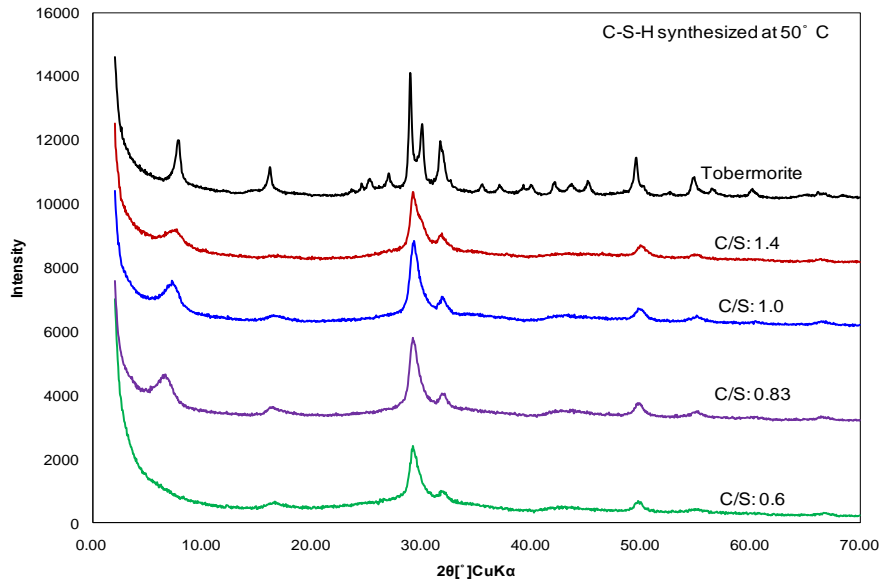


Fig. 3-2 XRD patterns of C-S-H with variable Ca/Si ratios synthesized at 50°C.

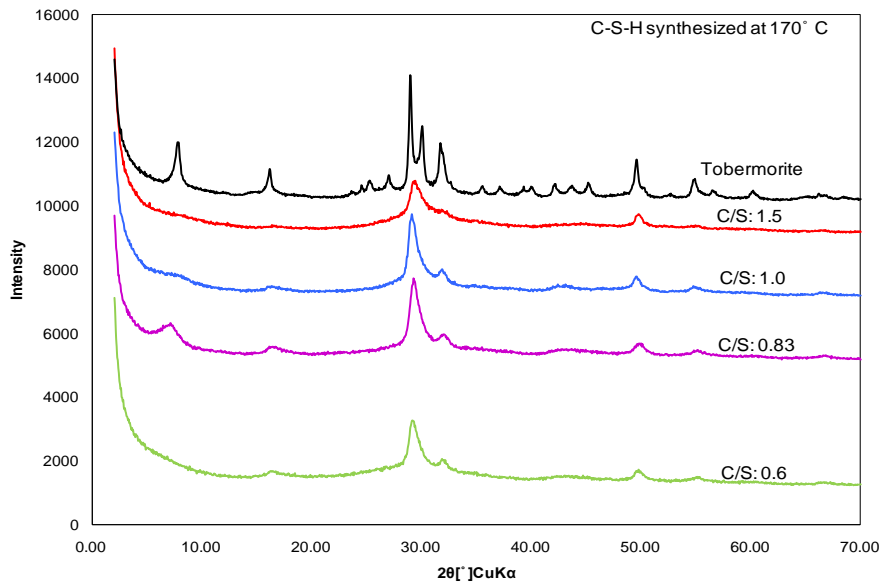


Fig. 3-3 XRD patterns of C-S-H with variable Ca/Si ratios synthesized at 170°C.

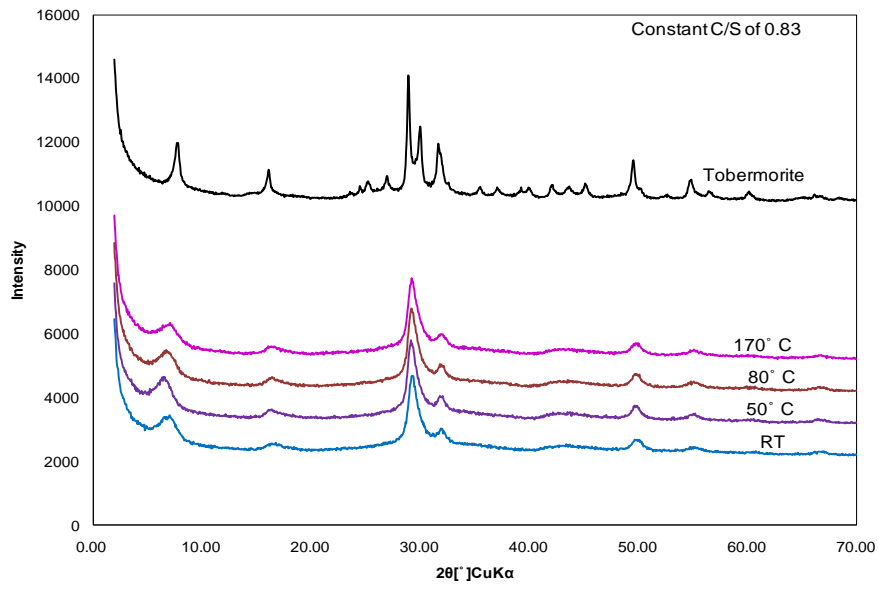


Fig. 3-4 XRD patterns of C-S-H with a Ca/Si ratio of 0.83 synthesized at variable temperatures ranging from ambient to 170°C.

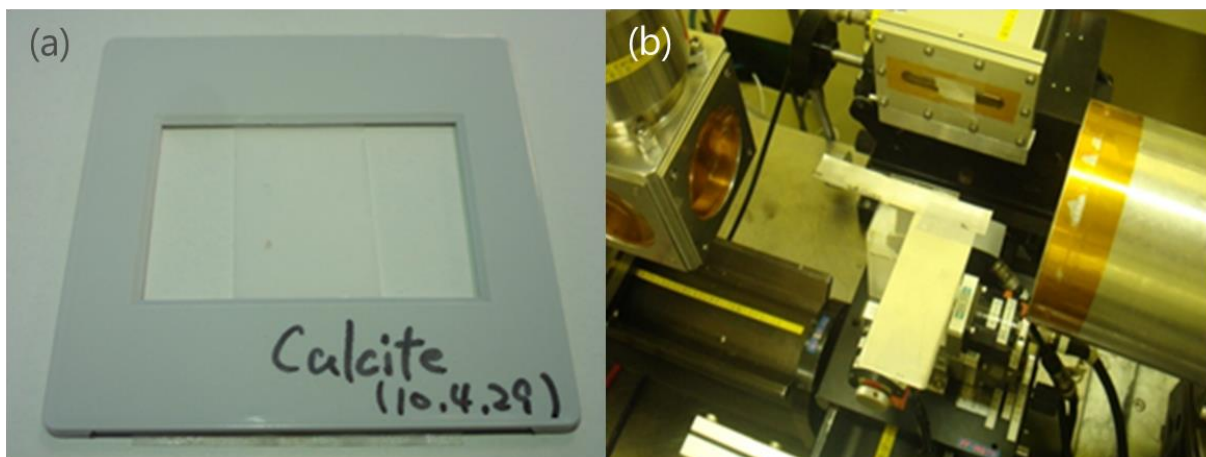
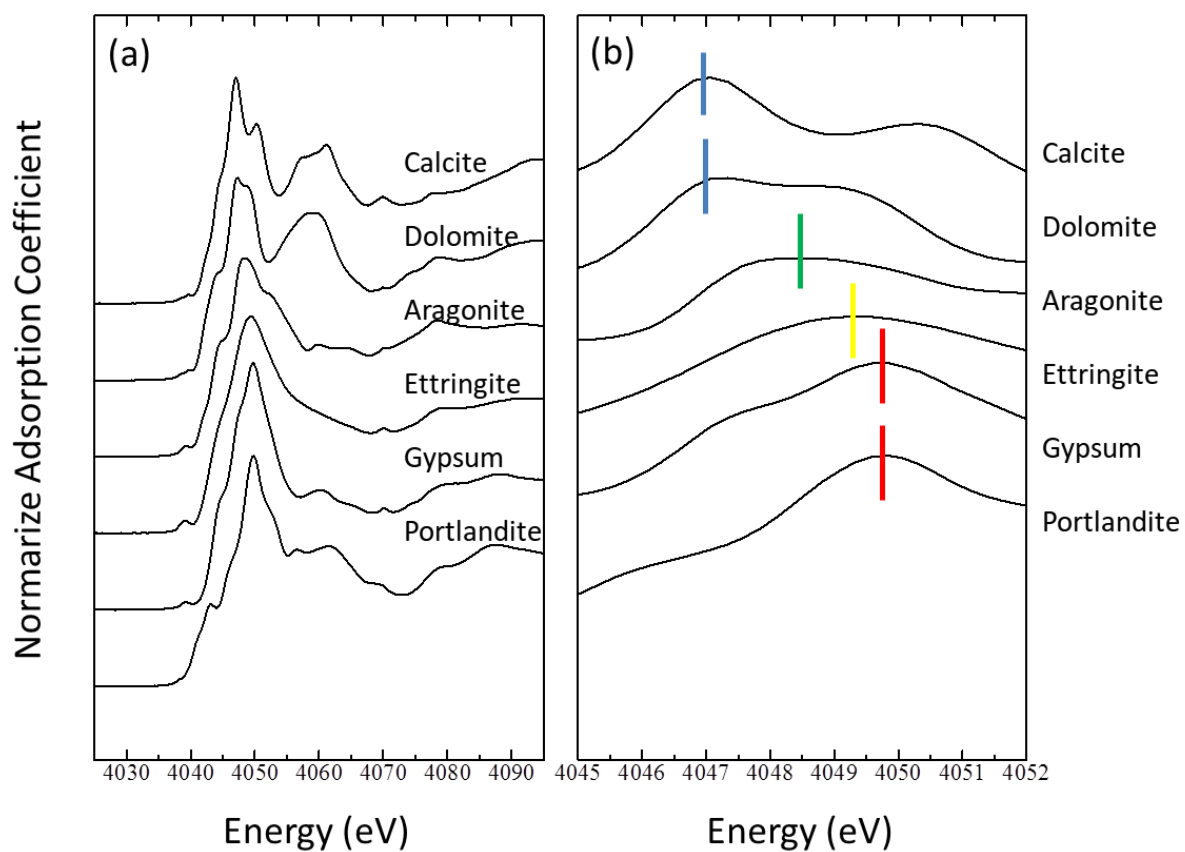


Fig. 3-5(a) photographs of plastic sample supported a scotch® tape attached the sample thinly. (b) photograph of the detector and sample holder. The up, down, right side of the photo are correspond with the direction of incident X-ray, the detector for transmission and fluorescence mode, respectively. The sample mount the center position in this photo.



| Minerals | Peak(eV) |
|-------------|----------|
| Calcite | 4047.1 |
| Dolomite | 4047.3 |
| Aragonite | 4048.6 |
| Ettringite | 4049.3 |
| Gypsum | 4049.9 |
| Portlandite | 4049.9 |

Fig. 3-6(a)Near-edge regions and (b) adsorption edge regions of the Ca K edge XAFS spectra of the standard Ca-carbonates, sulfates and hydroxide.

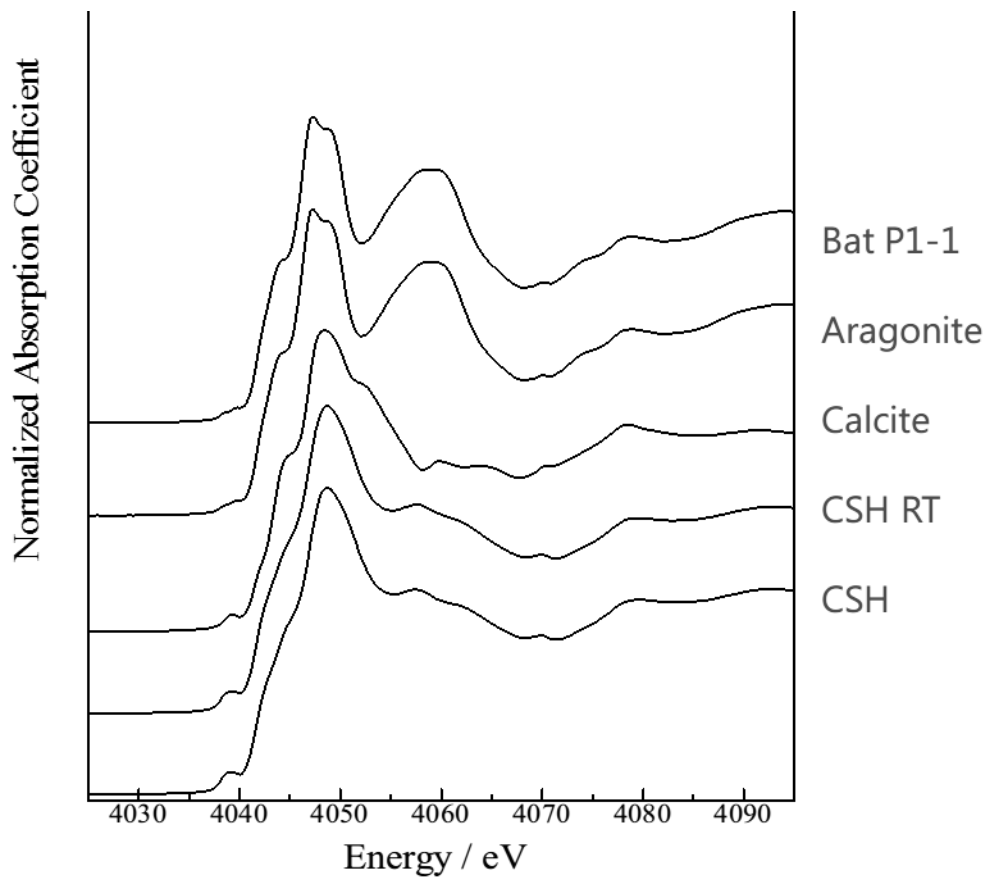


Fig. 3-7 The pattern fitting of Ca K-XANES spectra of precipitation sample and synthesized calcite, aragonite, CSH synthesized in RT and 110°C as standard material

第4章 二次鉱物の生成による陰イオンの取り込み

4.1 目的

陰イオン核種は、岩石中の鉱物が通常の天然地下水中で負に帯電していることから、還元条件下で固相が形成されなければ、現状の吸着係数 K_d を用いたモデルではそのほとんどが収着せずに透過拡散することになる。また、セメント劣化により生成する高アルカリ地下水によるベントナイトの溶解も大きな懸念材料となっている。これらの懸念材料への対策のために、処分場の設計仕様が過度となる可能性も否定できない。しかしながら、地下水溶存種の電荷バランスの観点から言っても、陰イオンだけが透過拡散するシナリオは考え難く、条件さえ整えば、陰イオンも収着・イオン交換・鉱物化などによってその移行が十分遅延されると予想される。したがって、「陰イオンの移行が遅延される条件」並びに「その条件が処分場環境で達成される可能性」が解明されることによって、より現実的な処分場の設計や最適化に貢献できるものと考えられる。

そこで、天然で認められる高アルカリ条件での二次鉱物の生成とその鉱物による陰イオン核種の遅延の有無を確認し、遅延が見込まれるようであれば、それらの鉱物の生成条件や遅延の程度を明らかにすることを目的とする。ここでは、前章で記載した LDH 以外二次鉱物への各種の陰イオンの分配を明らかにする。

試料の採取方法は第2章と同様であり、調査地として Faydh を追加した。

4.2 結果と考察

4.2.1 高アルカリ泉と河川水の化学的特徴

現地水質測定結果（水温・pH・ORP・Eh・EC）と主要溶存成分、測定された全溶存成分について Fig. 4-5, Fig. 4-6, Fig. 4-7 に示す。成分毎に高アルカリ泉と地表水および混合水の水質（濃度・水質測定値）を Fig. 4-5, Fig. 4-6, Fig. 4-7 に示す。

各 Wadi の地表水の温度はともに 20℃であり、高アルカリ泉は 22～37℃の間でばらつきが認められた。

地表水の pH は 8.9～9.0 であり弱アルカリ性を示していた。高アルカリ泉とした湧出水の pH は 11.0 から 11.4 であり、ほぼ均一な高アルカリを示していた。また混合水は、地表水の混合割合に応じて pH 値が低い傾向にあった。

酸化還元電位（Eh）の値は、地表水では 200～260mV であった。これに対して高アルカリ泉では -556～19mV と広い範囲に渡っているが、地表水と比較すると非常に還元的な性質を示していた。オマーンのオフィオライトからは、高アルカリ泉とともに、水素やメタンといった還元的なガスの湧き出しも報告されている（Sano et al., 1993; Neal and Stanger, 1983）。本研究で調査した Bath で湧き出すガスについてはすでに報告があり（Neal and Stanger, 1983）、そのガスの成分と濃度は、メタン：0.2%、水素：2%、窒素：76%、酸素+アルゴン：21%と示されている。

本研究で注目しているヨウ素は、高アルカリ泉で $2.1\text{E-}05\sim 3.6\text{E-}05\text{mmol/L}$ 、地表水で $1.1\text{E-}05\sim 1.3\text{E-}05\text{mmol/L}$ 含まれており、高アルカリ泉の濃度の方が若干高い。Na と Cl は、高アルカリ泉・地表水ともに高濃度に溶存している（本研究では、報告書執筆時では塩素の測定を行っていないので、今回は当研究室で有する 2000 年調査時のデータを検討対象とした）。一般的に Cl は、沈殿物の生成や岩石からの溶出等による濃度変化を受けにくいコンサーバティブな元素であるといわれており、地表環境下において濃度が増加する場合は、蒸発が高濃度化の主な原因であると考えら

れている (Drever,1997)。また、Na と Cl の濃度はおおよそ 1 : 1 の割合を保ったまま変化していることが明らかとなったことから (Fig. 4-9)、Na も蒸発によって濃集したものと考えられる。Na・Cl 濃度は、高アルカリ泉でより高濃度であり、高アルカリ泉はその生成過程で多量な蒸発をとまなっているものと推測される。Neal and Stanger(1985)でも、オマーン地域での地表水の蒸発量は 90%程度であると見積もられている。このことは高アルカリ泉の EC が地表水よりも高いこととも対応していると考えられる。一方、これに対してヨウ素の濃度は一定の割合を持たない。高アルカリ泉も地表水も同じ天水起源であると考えられているので Neal and Stanger(1985)、上述のような単なる蒸発濃縮だけではこの現象を説明できない。この原因については検討する必要があるが、高アルカリ泉の主成分である Na や Cl の場合と異なり、微量成分であるがために固相への分配を考える必要 (後述) があるかもしれない。

また、高アルカリ泉は、Mg と Si を主成分とするカンラン岩中を流れているにもかかわらず Mg・Si 濃度が低い。このことは、高アルカリ泉の水質はカンラン岩の単純な溶解のみでは説明できないことを明示するものである。一方、マントル部のカンラン岩の表面を流れてくる地表水は Mg と Si を比較的高濃度に含む。これらの元素の傾向とは逆に、Al は高アルカリ泉に比較的高濃度(15 μ mol/l 以上)に含まれ、地表水にはごくわずかにしか含まれない。Al の中性付近での溶解度は非常に低いが、両性元素であるため高アルカリ条件では AlO_2^- という形態で溶存する。したがって pH11 を超える高アルカリ泉中には Al は AlO_2^- として溶存し得ると考えられる。

4.2.2 高アルカリ泉の湧出口に産する沈殿物とヨウ素の分配係数

高アルカリ泉の湧き出し口は、河床もしくは河川の近傍にある。河床にある場合、

高アルカリ泉は湧き出した直後に地表水と混合される。この場合、河川の水量によって河川の混合量が決まる。河川の水量が少ないときは少量の河川水と、水量が多いときは大量の河川水と混合される。一方、河川の近傍から湧き出す高アルカリ泉はいったん水溜りを形成する。湧き出し量の多い高アルカリ泉は水溜りからあふれ出し河川と合流する。そして、合流地点から下流に離れるほど多量の河川水と混合される。また、湧き出し量の少ないものは湧き出し量と蒸発量がつりあい、高アルカリ泉が水溜りからあふれ出すことはない。以上に説明したように、高アルカリ泉はさまざまな割合で地表水と混合されている。沈殿物は、高アルカリ泉から、または高アルカリ泉と地表水の混合水から生成される。沈殿物は溶液の組成を反映した鉱物組み合わせを持つと考えられる。

XRD 分析により沈殿物中に、アラゴナイト、カルサイト、ヒドロタルサイトが同定された (Fig. 4-11, Fig. 4-12, Fig. 4-13, Fig. 4-14, Fig. 4-15)。全ての沈殿物においてもっとも優勢な鉱物は Ca 炭酸塩鉱物 (アラゴナイトまたはカルサイト) である。しかし沈殿物の採取地点により、アラゴナイトとカルサイト両者を含有するもの、アラゴナイトのみを含有するもの、またカルサイトを非常に優勢に含有するものとその鉱物組成には差異が認められた。アラゴナイトとカルサイトは同質多形の関係にあるが、常温でのそれらの生成には母液中の溶存イオンの存在が大きく影響を及ぼすことが示されている(北野, 1990)。様々な溶存イオンの中でも Mg^{2+} の存在はそれらの生成に強く影響し、 Mg^{2+} の濃度が高ければカルサイトの生成が抑制され、アラゴナイトを主に生成させることが知られている。このことから、Ca を高濃度に含み Mg に欠乏した水質の高アルカリ泉の周辺では炭酸ガスとの反応でカルサイトが主に生成し、高アルカリ泉と地表水が多く混合している地点では地表水に多く含まれる Mg^{2+} の作用によりアラゴナイトが優先的に生成していることを説明することができる。また Mg と Al の層状複水酸化物であるヒドロタルサイトの生成は、比

較的 Al 濃度の高い高アルカリ泉の湧き出し口に確認された。ハイドロタルサイトは、前述のように高アルカリ泉に含まれている AIO₂-を消費することにより生成している。

上述のように、高アルカリ泉の湧出口付近には、様々な種類の鉱物からなる沈殿物が生成している。ここで、Fig. 4-16 に採取地点ごとの鉱物組成および沈殿物試料のヨウ素含有量を示す。ヨウ素の含有量は、ハイドロタルサイトやカルサイトを含む試料では 0.9~3.6 $\mu\text{mol/kg}$ 程度であるが、アラゴナイトのみからなる試料では 2.4~9.1 $\mu\text{mol/kg}$ と高い値が得られた。またこの湧出高アルカリ泉中のヨウ素の濃度と、沈殿物を硝酸で溶解して固相中に存在するヨウ素の濃度から、沈殿物へのヨウ素の Kd を求めると、Fig. 4-16 のようになる。Table. 4-3 と比較すると、本沈殿物へのヨウ素の Kd は各種の CSH、AF t、アルミナセメント、カルシウムアルミネート程度の大きさを有しており、固相への分配量が非常に高い。ここでも高い Kd が得られている試料にはアラゴナイトのみが含まれていることから、アラゴナイトがヨウ素に対して高い保持能を有することが示唆される。アラゴナイトがヨウ素に対して親和性を示す原因は、カルサイトとの結晶構造の違いに起因しているものと推察される。北野(1990)では、ヨウ素ではないが同じハロゲンであるフッ素・塩素・臭素を用いて、アラゴナイトおよびカルサイトへの共沈実験を試みており、どの元素でもカルサイトに比べてアラゴナイトへの共沈率が非常に高いことが示されている。しかしながら、この中では共沈作用の詳しいメカニズムについての議論は成されていない。

4.3 結論

第 2 章より、LDH は現場の観察結果から、初期に OH 型で生成し、その後の陰イオン交換反応によりサイトの組成が変わると考えられた。CO₃²⁻は Cl⁻に比べて LDH

に対する選択性が高いことが知られているが、本研究サイトでは、LDH の Cl に対する選択性が高いことが確認された。これは、 CO_3^{2-} がカルシウム炭酸塩により消費されていることによる。

また、LDH が含まれる沈殿物に対しては、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ の選択性が高いことが確認された。しかしながら、沈殿物に対する面分析において LDH 相と Si が合致しないこと、現場合成試験における Mg, Si 濃度の消費が説明できないこと、沈殿物が生成する条件において MSH 相が過飽和であることから、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ は MSH 相の生成で消費されていることが示唆された。Si は放射性核種ではないが、安全評価上重要となる Tc や Se は Si と同じオキシ陰イオンとして振舞うので、Si は Tc や Se の化学アナログとして取り扱うことができる。

ヨウ素は、カルシウム炭酸塩鉱物の中でもアラゴナイトに対してその選択性が高い事が示された。これは、既存の室内試験において F, Cl, Br といったハロゲン元素に対しアラゴナイトがカルサイトより選択性が高いことを示すこととも調和的である。また、この観察結果は、フランスビュールの地下研究所の炭酸塩岩において、その含有量とヨウ素濃度が相関を持つことの発見につながった。

Table. 4-1 Chemical compositions of spring and surface water.

| mmol/l | Bath-W1 | Bath-W2 | Bath-W3 | Bath-W4 | Bath-W5 | Faydh1-W1 | Faydh1-W2 | Faydh1-W3 |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Na | 2.07E+00 | 3.80E+00 | 3.30E+00 | 1.81E+00 | 2.08E+00 | 1.68E+00 | 4.20E+00 | 3.45E+00 |
| Mg | 2.49E+00 | 6.75E-04 | 2.07E-01 | 2.05E+00 | 1.93E+00 | 2.06E+00 | 7.28E-04 | 5.13E-02 |
| Al | 1.81E-03 | 1.63E-02 | 1.71E-03 | 2.47E-03 | 3.60E-03 | 2.94E-03 | 1.80E-02 | 1.64E-03 |
| K | 4.64E-02 | 7.89E-02 | 6.81E-02 | 4.14E-02 | 4.72E-02 | 2.65E-02 | 7.70E-02 | 6.17E-02 |
| Ca | 4.92E-01 | 1.24E+00 | 3.89E-01 | 4.51E-01 | 1.41E-01 | 4.71E-01 | 1.19E+00 | 6.02E-01 |
| Cr | 1.26E-05 | 6.30E-06 | 5.48E-06 | 1.07E-05 | 1.02E-05 | 1.79E-05 | 4.65E-06 | 5.75E-06 |
| Fe | 9.38E-05 | 3.33E-04 | 6.60E-05 | 4.51E-05 | 0.00E+00 | 2.22E-05 | 2.79E-04 | 1.20E-04 |
| Ni | 1.34E-05 | 5.46E-06 | 5.72E-06 | 1.99E-05 | 1.15E-05 | 6.23E-06 | 3.42E-06 | 1.89E-06 |
| Sr | 3.27E-03 | 2.80E-03 | 1.17E-03 | 2.92E-03 | 7.78E-04 | 3.50E-03 | 3.14E-03 | 2.25E-03 |
| I | 1.31E-05 | 3.59E-05 | 2.48E-05 | 1.45E-05 | 1.48E-05 | 1.11E-05 | 2.19E-05 | 1.97E-05 |

| mmol/l | Faydh1-W4 | Faydh2-W1 | Faydh2-W4 | Faydh3-W1 | Faydh3-W3 | Faydh4-W1 | Faydh4-W3 |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Na | 3.90E+00 | 4.29E+00 | 2.37E+00 | 3.99E+00 | 2.40E+00 | 4.33E+00 | 2.92E+00 |
| Mg | 9.92E-02 | 0.00E+00 | 1.85E+00 | 7.10E-05 | 1.81E+00 | 7.62E-04 | 1.22E+00 |
| Al | 1.92E-03 | 2.01E-02 | 4.93E-03 | 1.82E-02 | 4.79E-03 | 1.94E-02 | 8.25E-03 |
| K | 7.20E-02 | 7.69E-02 | 3.95E-02 | 7.20E-02 | 4.00E-02 | 6.95E-02 | 5.03E-02 |
| Ca | 2.76E-01 | 1.16E+00 | 2.04E-01 | 1.13E+00 | 1.99E-01 | 1.05E+00 | 9.91E-02 |
| Cr | 3.00E-06 | 5.75E-06 | 1.15E-05 | 1.08E-06 | 2.17E-05 | 4.38E-06 | 9.88E-06 |
| Fe | 5.01E-05 | 3.04E-04 | 0.00E+00 | 2.80E-04 | 2.12E-05 | 2.96E-04 | 0.00E+00 |
| Ni | 1.38E-06 | 1.76E-06 | 4.95E-06 | 2.53E-06 | 6.10E-06 | 2.14E-06 | 3.42E-06 |
| Sr | 8.95E-04 | 3.01E-03 | 1.08E-03 | 2.98E-03 | 1.09E-03 | 3.10E-03 | 4.98E-04 |
| I | 3.11E-05 | 2.19E-05 | 1.46E-05 | 2.10E-05 | 1.32E-05 | 2.31E-05 | 1.69E-05 |

Table. 4-2 Relationship between constituent minerals and iodine concentrations of each precipitate.

| precipitation samples | constituent minerals | | | I concentrations μmol-I/kg-precipitation |
|--------------------------|----------------------|-----------|---------|---|
| | Hydrotalcite | Aragonite | Calcite | |
| Bath-P1 | ○ | ○ | ○ | 2.85 |
| Bath-P2 | ○ | ○ | ○ | 2.56 |
| Bath-P3 | ○ | ○ | | 2.00 |
| Bath-P4 | | ○ | | 7.12 |
| Bath-P5 | | ○ | | 4.33 |
| Faydh1-P1 | ○ | ○ | | 1.27 |
| Faydh1-P2 | ○ | ○ | | 1.50 |
| Faydh1-P3 | | ○ | | 8.19 |
| Faydh2-P1 | ○ | ○ | ○ | 3.60 |
| Faydh2-P2 | | ○ | | 9.05 |
| Faydh3-P1 | ○ | ○ | ○ | 1.99 |
| Faydh3-P2 | | ○ | | 6.79 |
| Faydh4-P1 | ○ | ○ | ○ | 0.92 |
| Faydh4-P2 | | ○ | | 2.39 |

Table. 4-3 Relationship between constituent minerals and Kd values of Si and I.

| 温泉水試料 | 溶液組成(mmol/L) | | | 沈殿物試料 | 鉱物組成 | | | |
|-----------|--------------|-----------|-----------|------------|------|--------|--------|-------|
| 採取地点 | Mg | Al | Ca | 採取地点 | HTlc | ブルーサイト | アラゴナイト | カルサイト |
| W06Bath1 | 7.77.E-04 | 2.01.E-02 | 1.21.E+00 | P06Bath1-1 | ○ | | ○ | ○ |
| | | | | P06Bath1-2 | ○ | | ○ | |
| | | | | P06Bath1-3 | ○ | | ○ | |
| W06Bath2 | 2.22.E-01 | 6.96.E-03 | 1.24.E+00 | P06Bath2 | ○ | | ○ | |
| W06Bath3 | 2.25.E-02 | 2.02.E-02 | 1.22.E+00 | P06Bath3 | ○ | | ○ | ○ |
| W06Fizh1 | 2.42.E-02 | 2.05.E-02 | 1.29.E+00 | P06Fizh1 | ○ | | ○ | |
| W06Fizh2 | 5.09.E-03 | 1.41.E-02 | 1.17.E+00 | P06Fizh2 | ○ | | ○ | ○ |
| W06Hilti1 | 6.80.E-02 | 2.52.E-03 | 1.15.E+00 | P06Hilti1 | | ○ | ○ | ○ |
| W06Hilti2 | 1.49.E+00 | 5.48.E-04 | 7.15.E-01 | P06Hilti2 | | | ○ | |

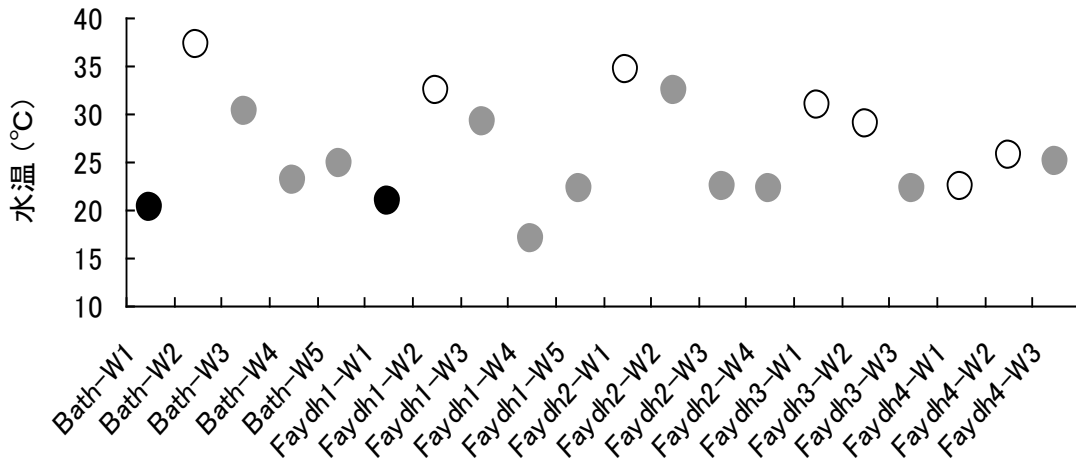


Fig. 4-1 Water temperature of spring(○), surface(●) and these mixing water (●).

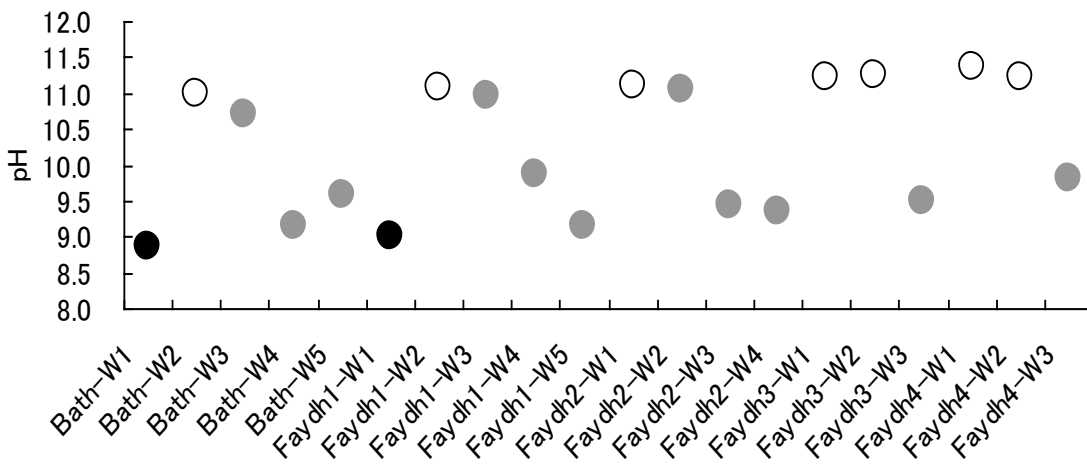


Fig. 4-2 pH of spring(○), surface(●) and these mixing water (●).

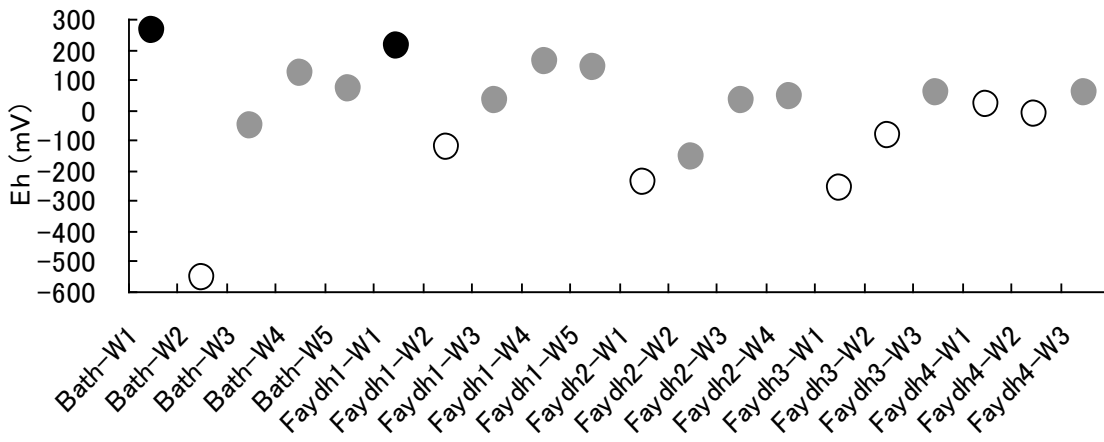


Fig. 4-3 Eh of spring(○), surface(●) and these mixing water (●).

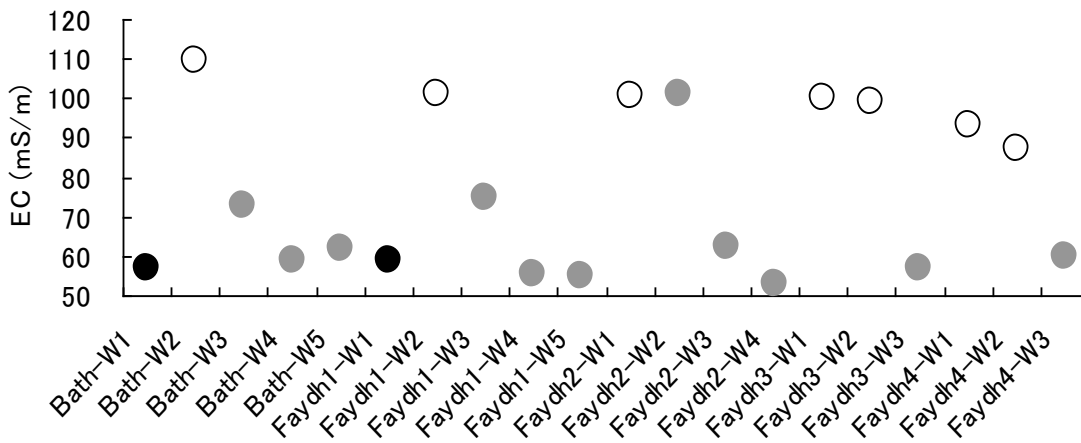


Fig. 4-4 Electric Conductivity of spring(○), surface(●) and these mixing water (●).

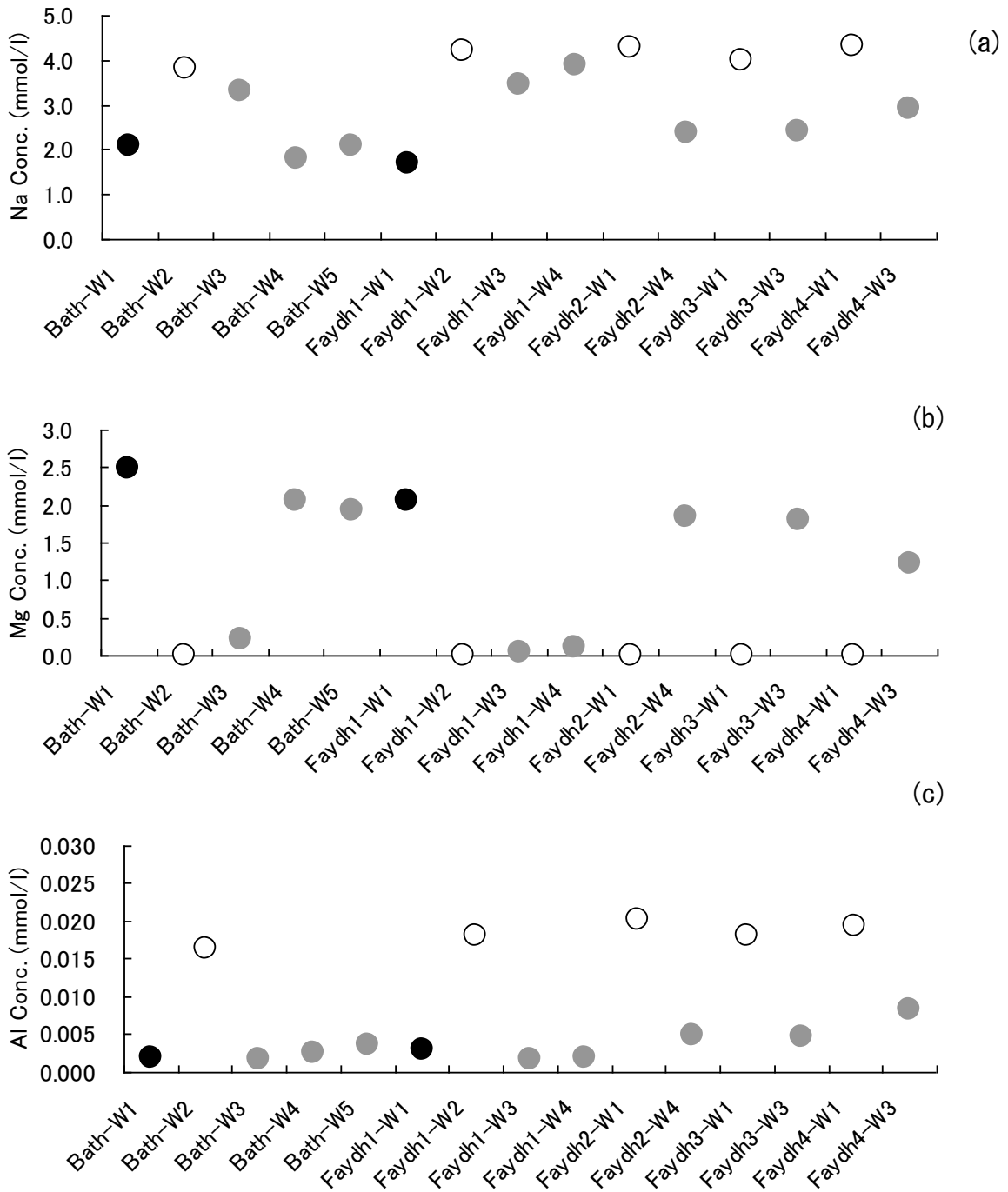


Fig. 4-5 Na(a), Mg(b), Al(c) concentration of spring(o), surface(●) and these mixing water (●).

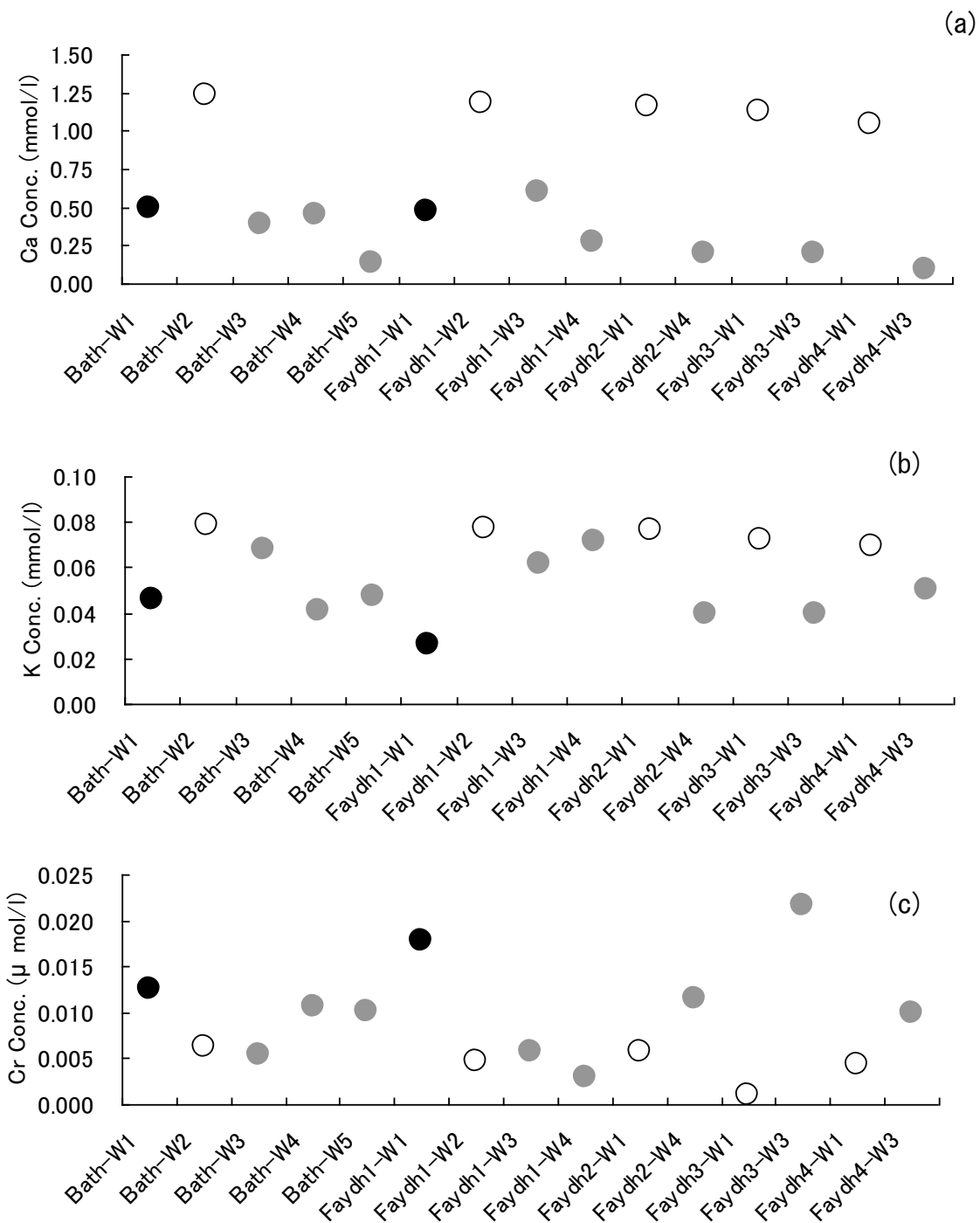


Fig. 4-6 K(a), Ca(b), Cr(c) concentration of spring(○), surface(●) and these mixing water (●).

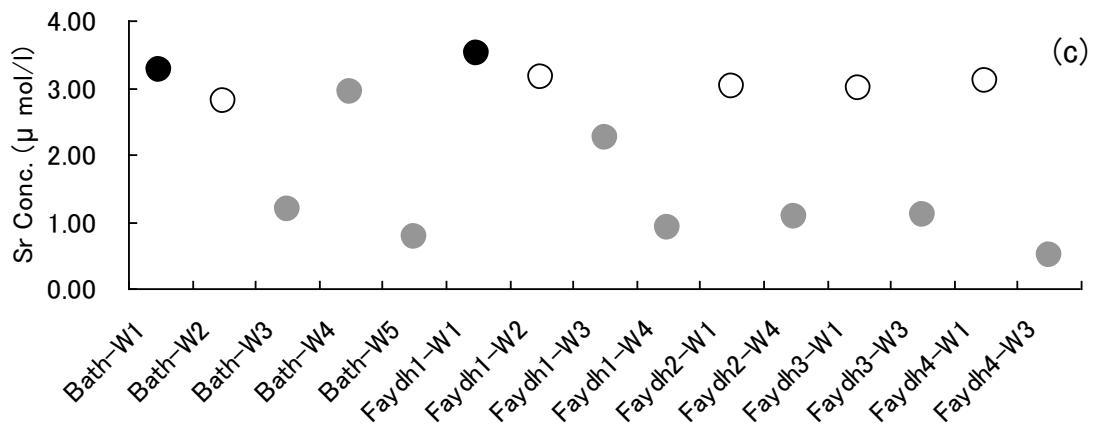
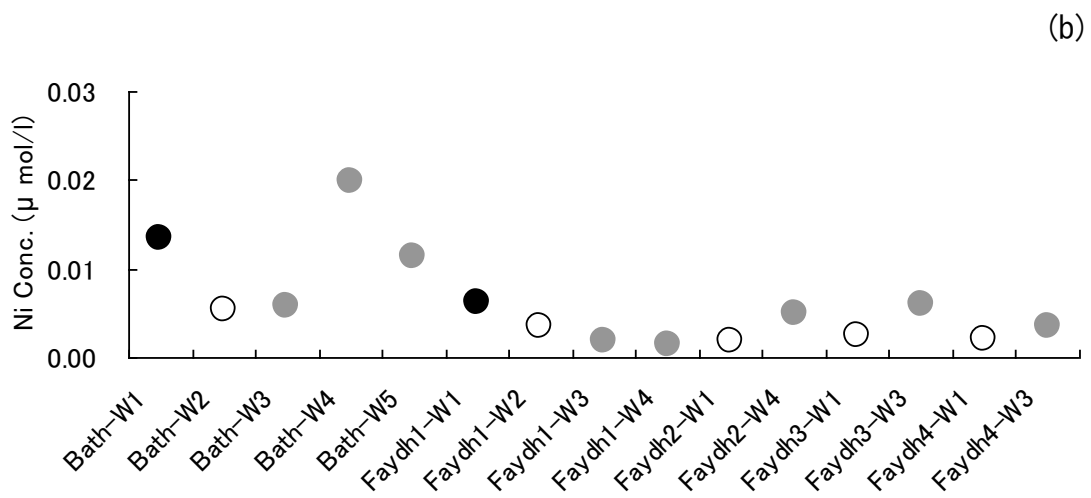
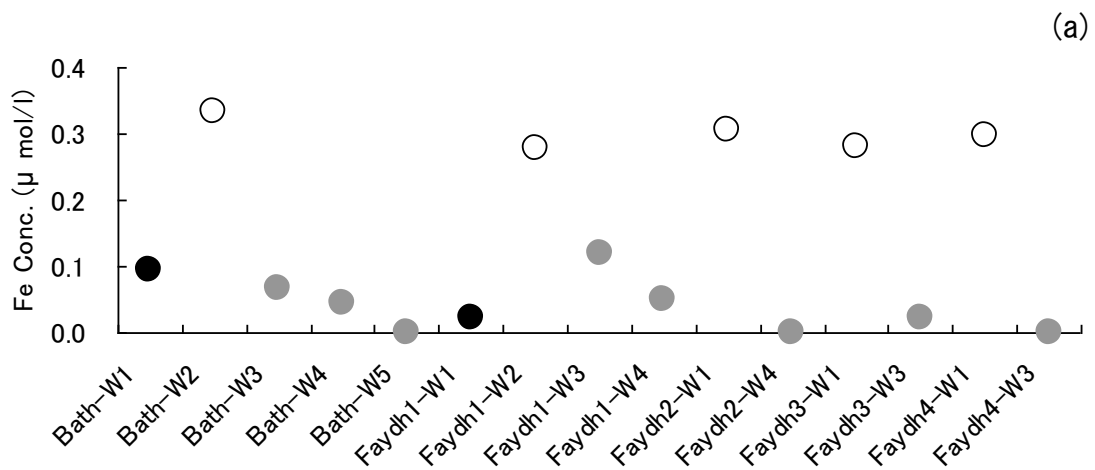


Fig. 4-7 Fe(a), Ni(b), Sr(c) concentration of spring(○), surface(●) and these mixing water (●).

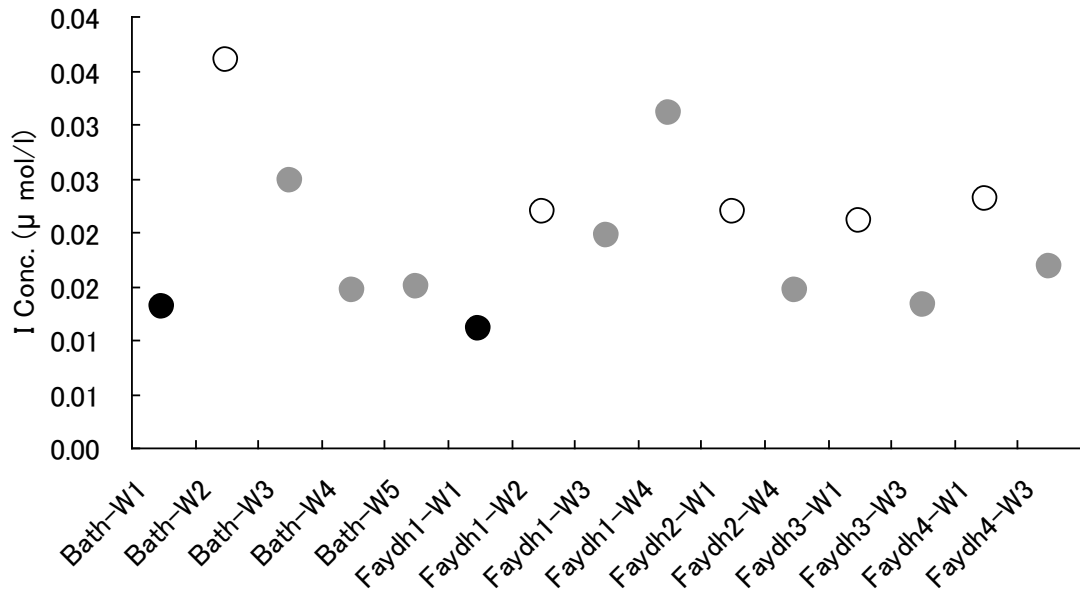


Fig. 4-8 I concentration of spring(○), surface(●) and these mixing water (●).

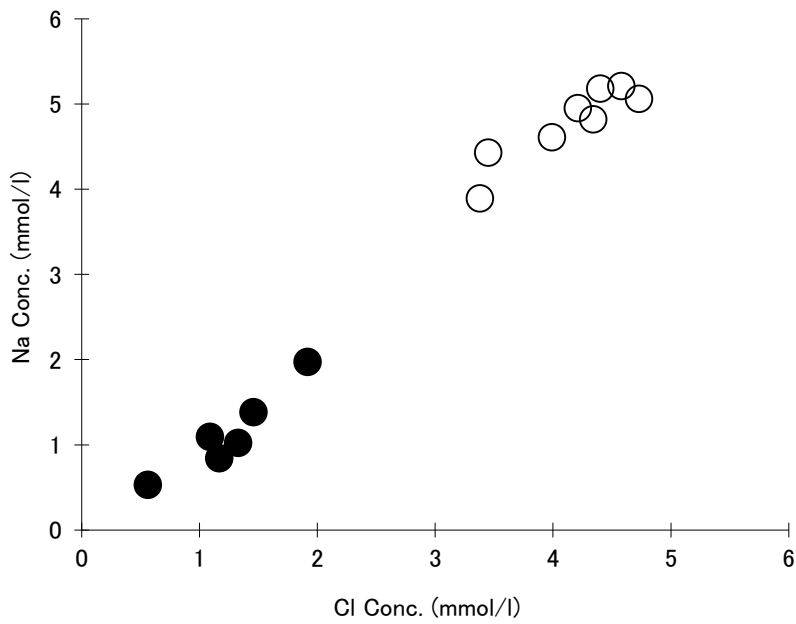


Fig. 4-9 Na and Cl concentration of spring(○), surface(●) and these mixing water (●).

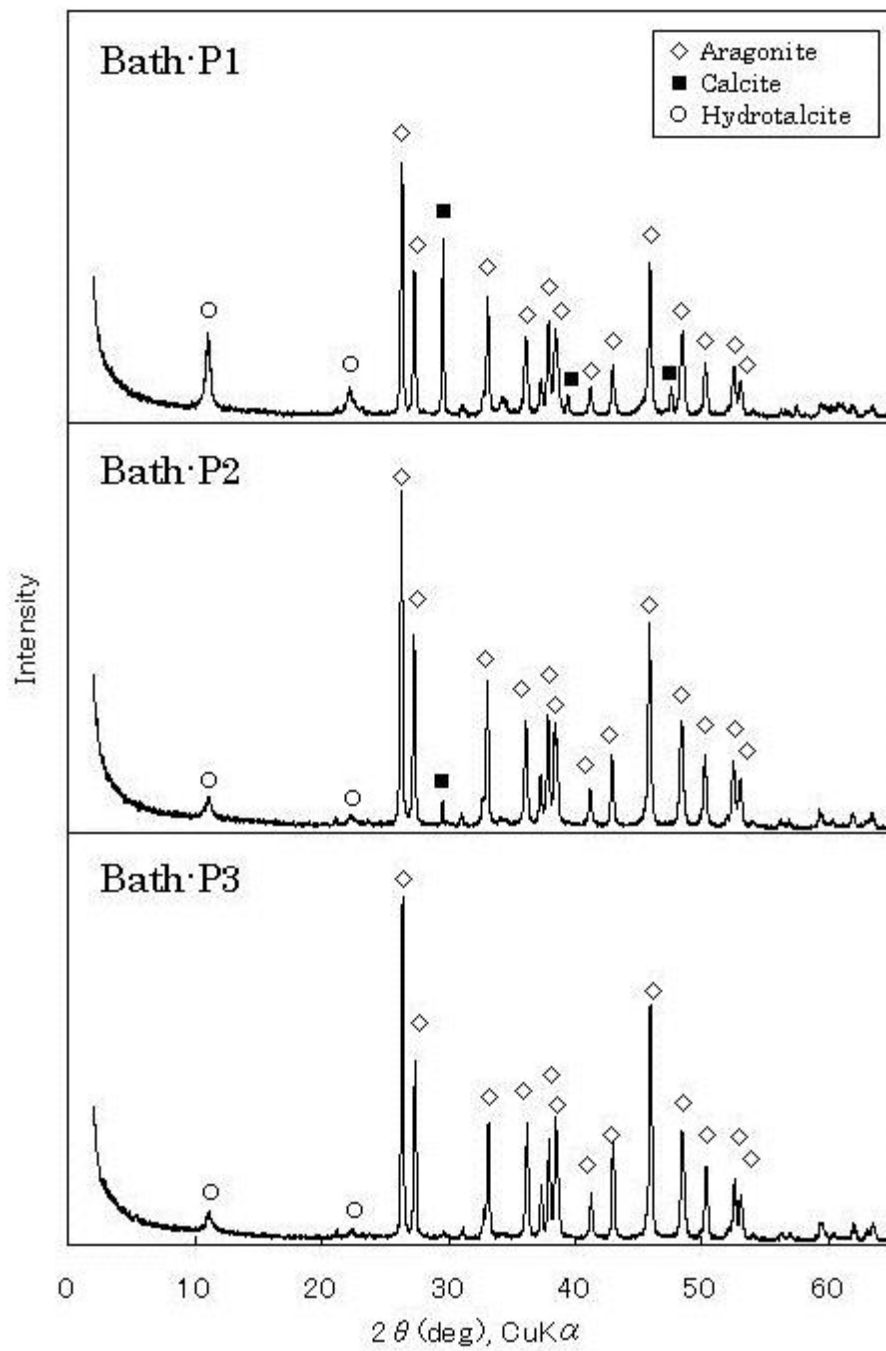


Fig. 4-10 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Bath.

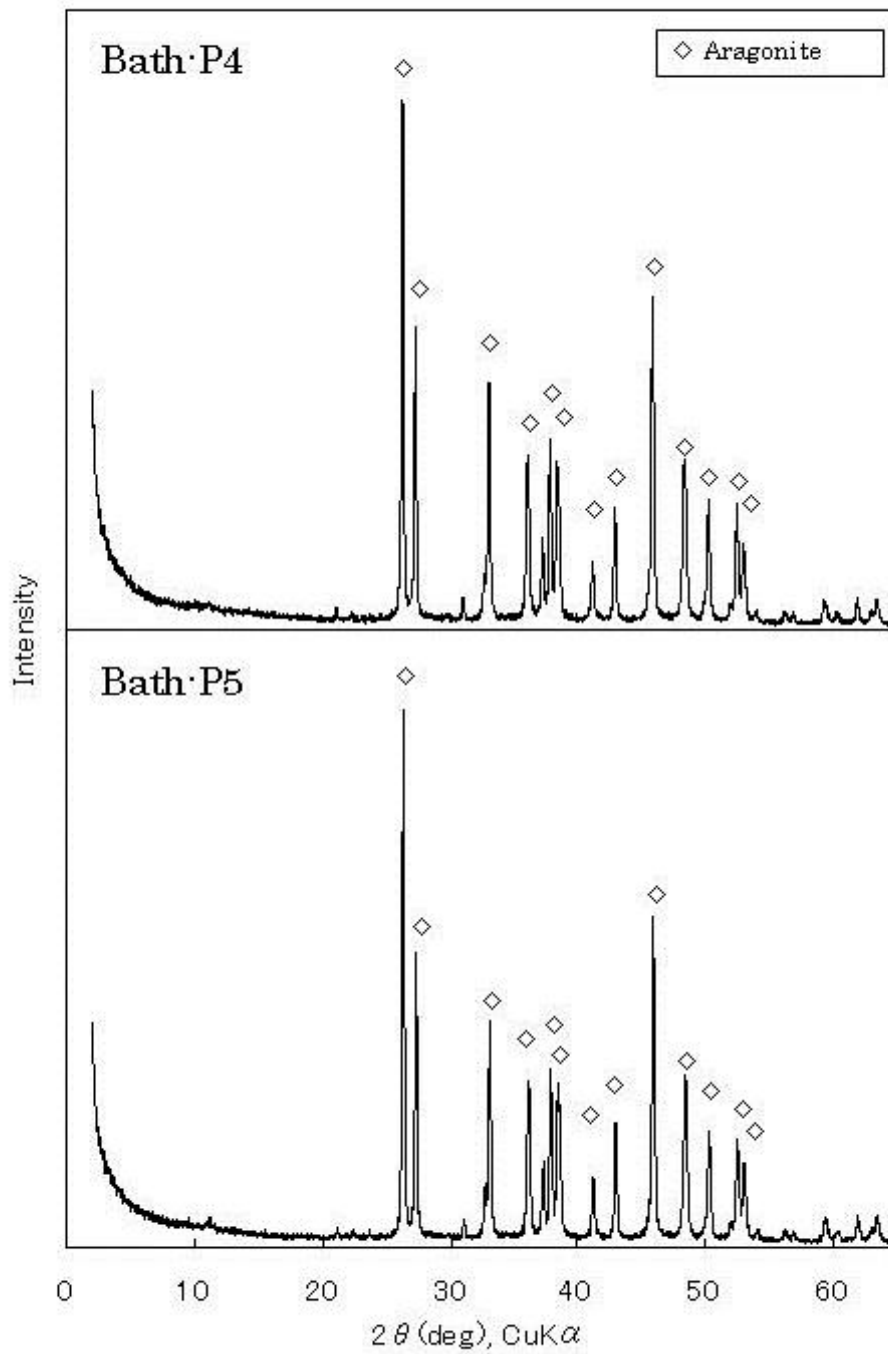


Fig. 4-11 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Bath.

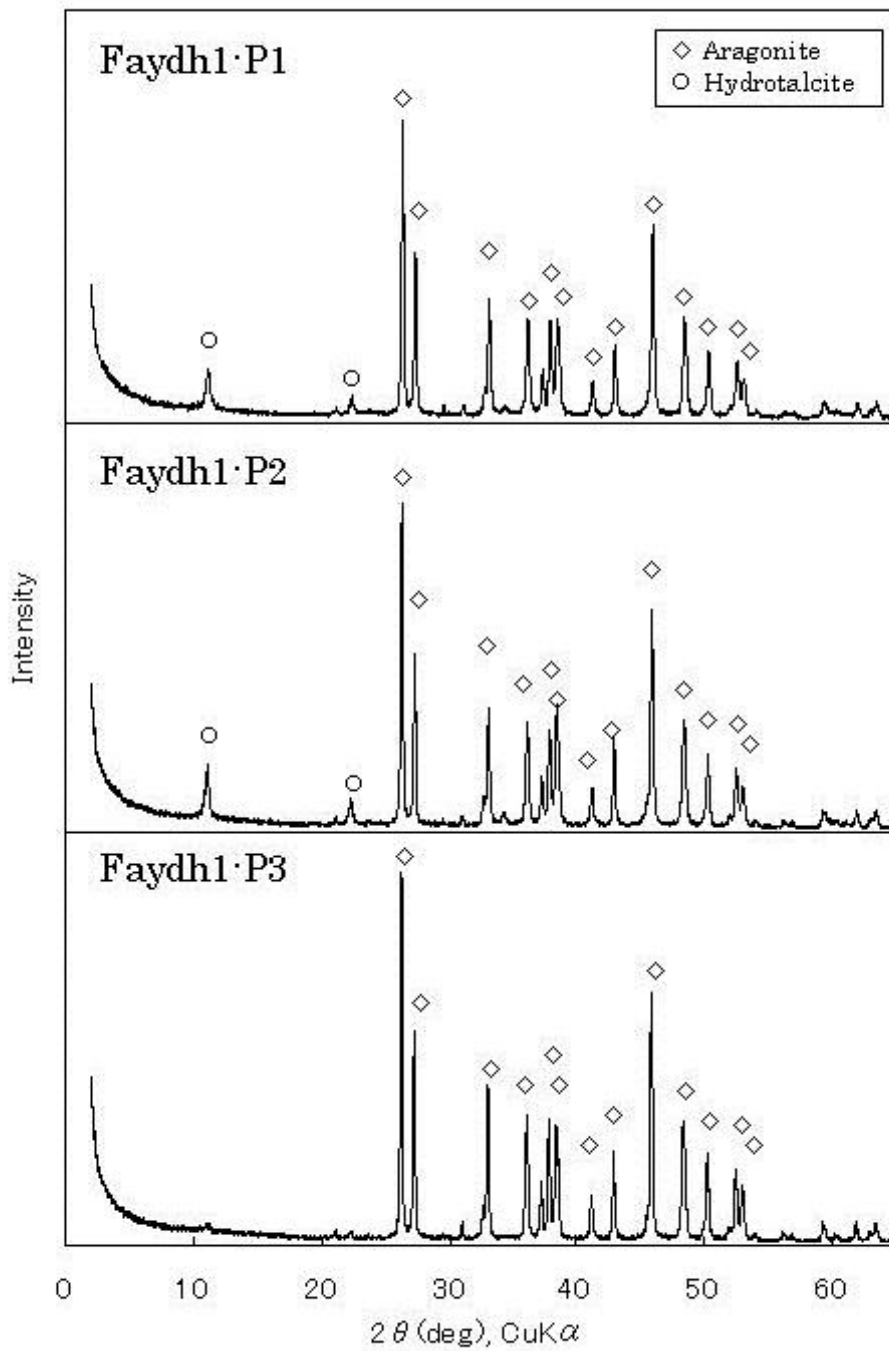


Fig. 4-12 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Faydh1.

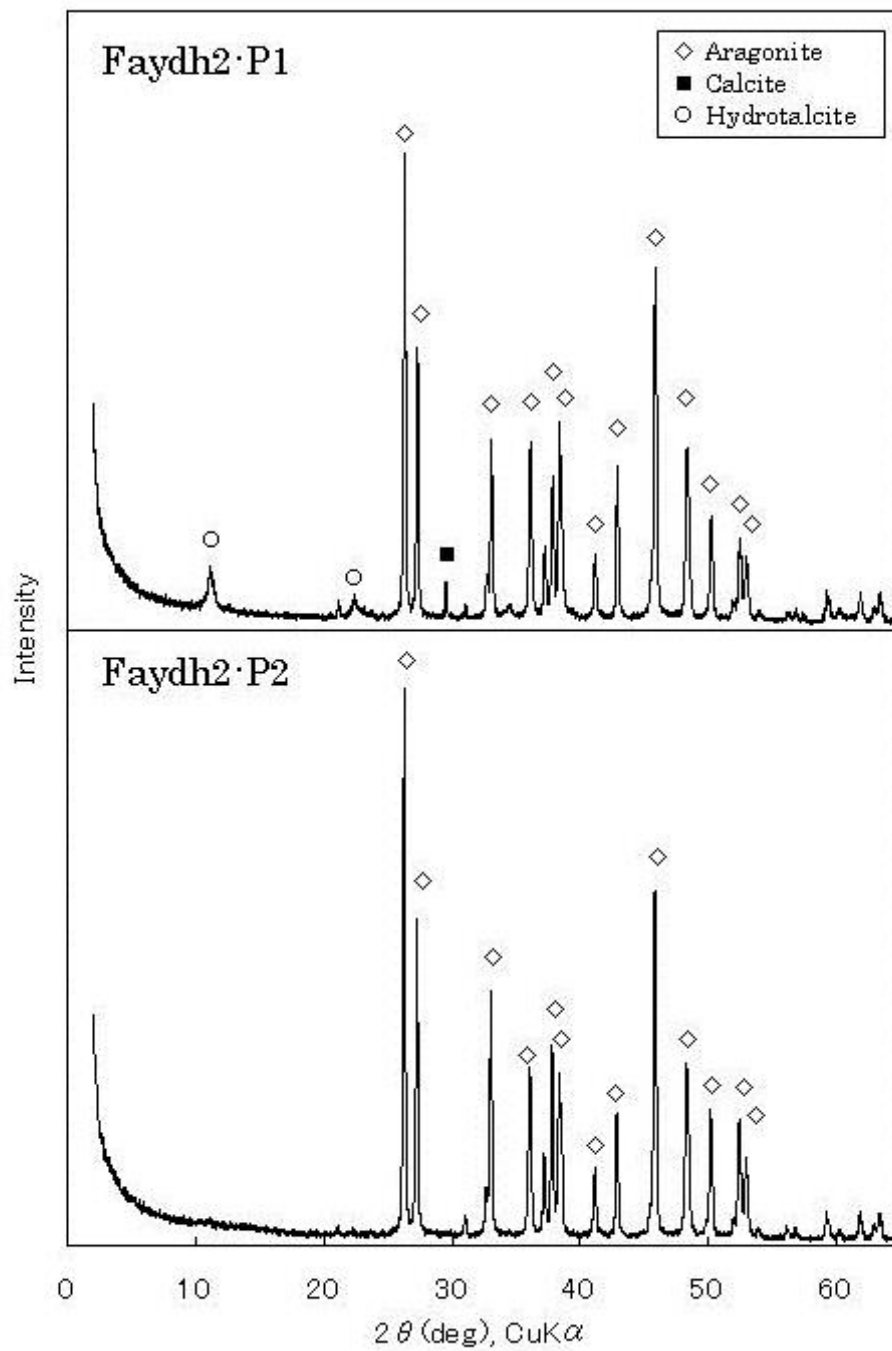


Fig. 4-13 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Faydh2.

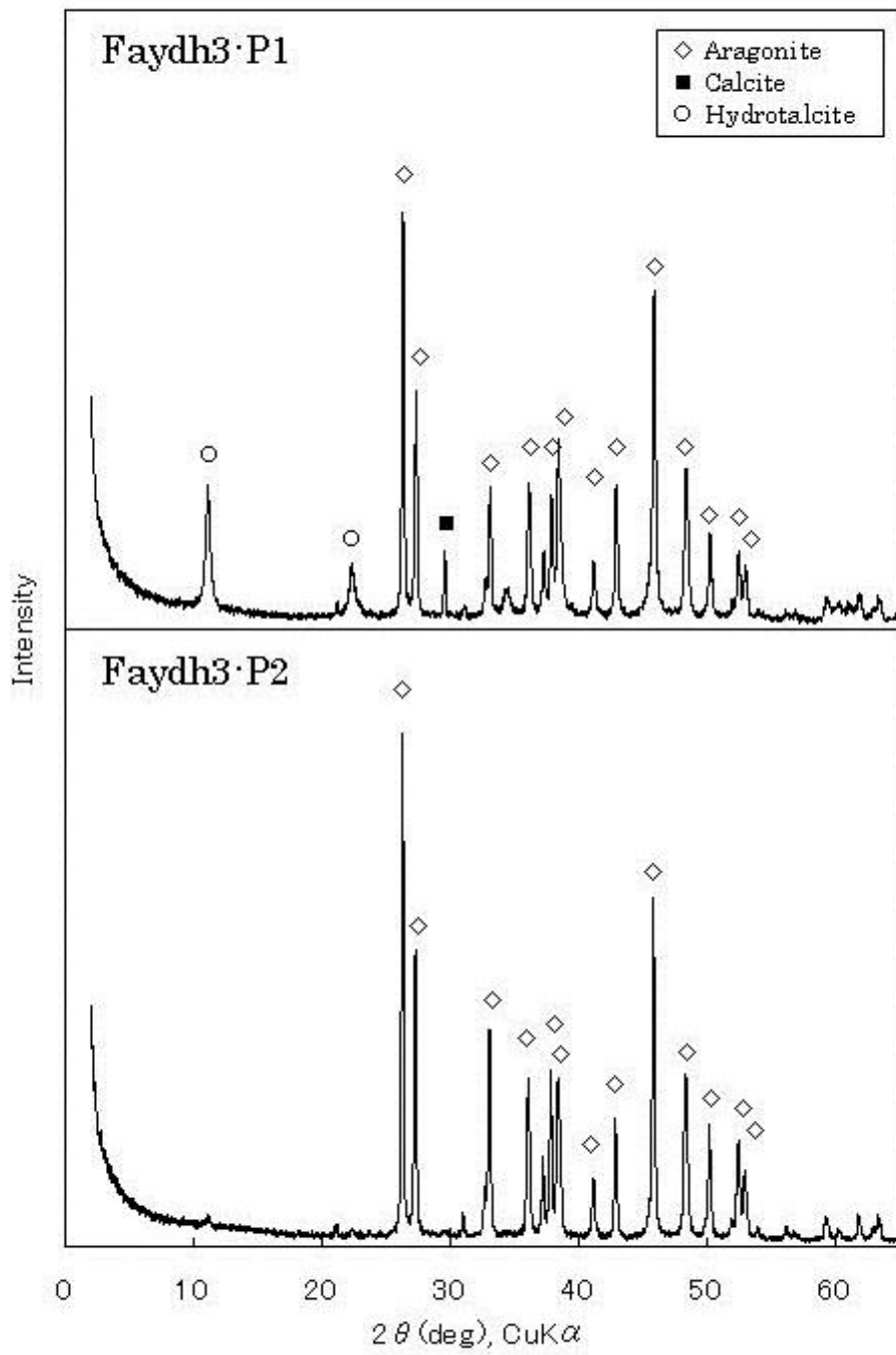


Fig. 4-14 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Faydh3.

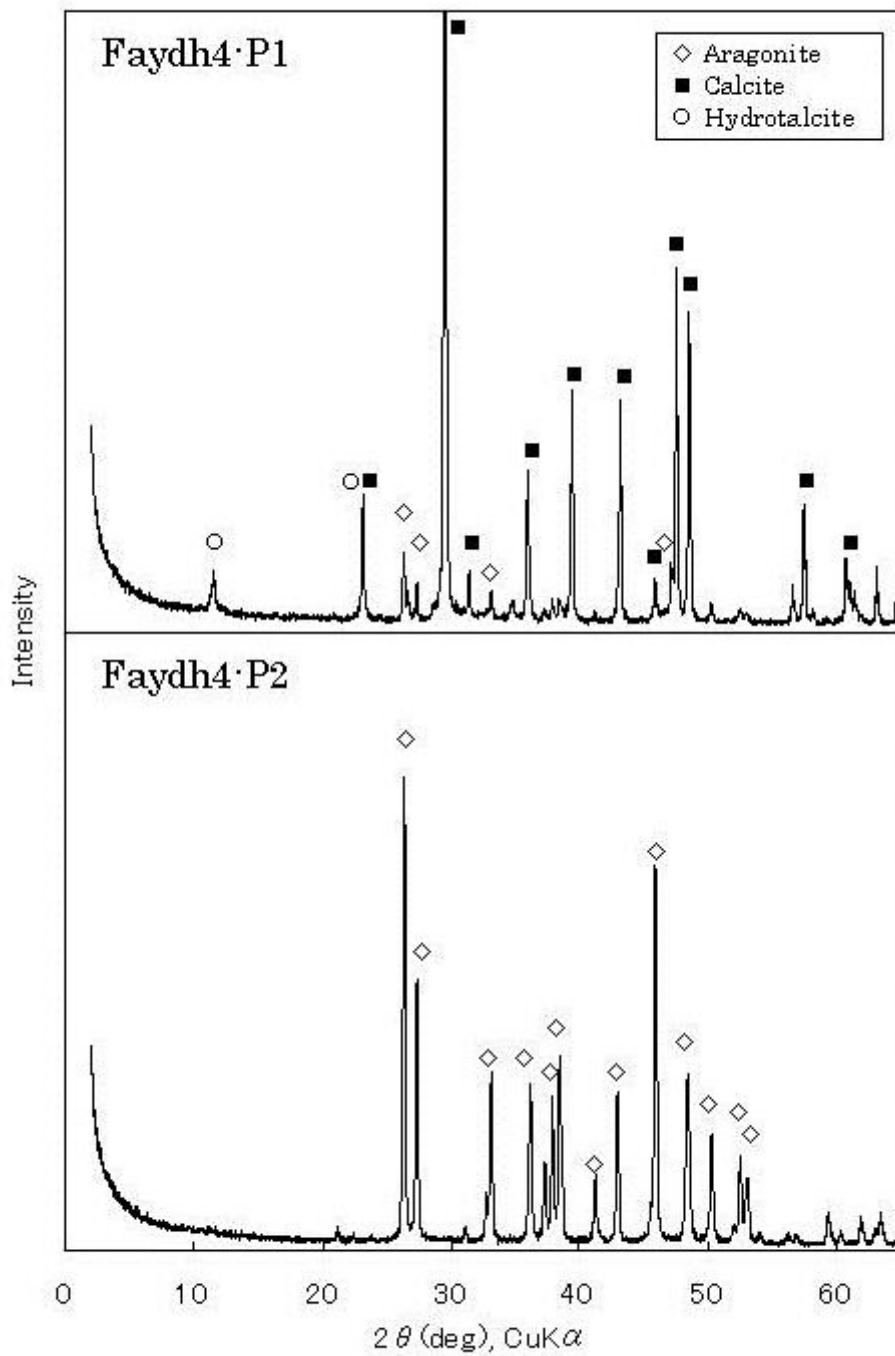


Fig. 4-15 XRD Patterns of precipitate samples in wadi Faydh4.

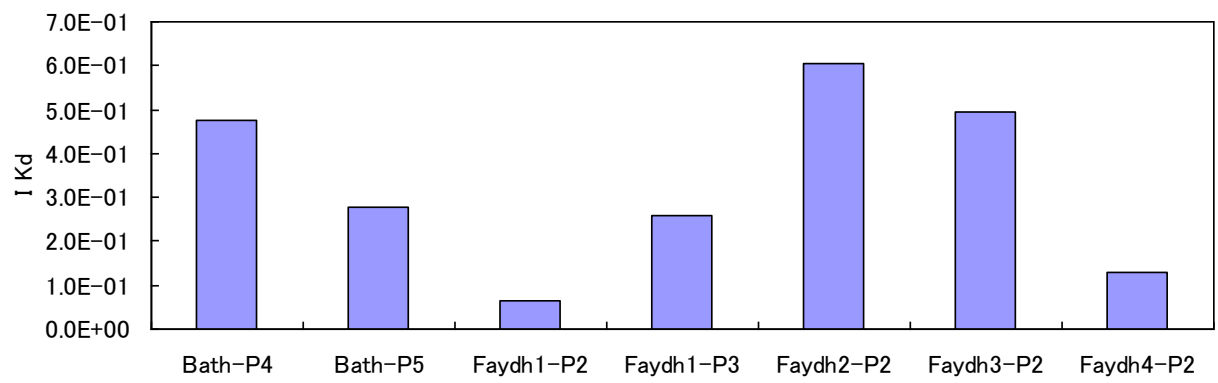


Fig. 4-16 Kd values of iodide to precipitate samples.

第5章 アラゴナイト・カルサイトへのヨウ素イオンの収着実験とそれらのメカニズムの検討

5.1 目的

第4章から、カルシウム炭酸塩鉱物の同質多形の準安定相であるアラゴナイト(CaCO_3)のヨウ素分配量が大きいことが明らかとなった。そこでカルシウム炭酸塩鉱物の安定相であるカルサイト(CaCO_3)、準安定相であるアラゴナイトに焦点を絞り、より詳細な分析を行った。

5.2 分析方法

合成に使用した試薬は、塩化カルシウム二水和物 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MW=146.98 和光純薬工業株式会社:特級)、塩化マグネシウム六水和物 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MW=203.30 和光純薬工業株式会社:特級)、 Na_2CO_3 (MW=105.99 和光純薬工業株式会社:特級)である。初期溶液はカルサイト合成溶液として 0.4M Ca 溶液、アラゴナイト合成溶液として 0.1M Ca、0.4M Mg 溶液をアイボーイ (アズワン社) P.P 製 250mL 広口瓶内に 50mL 調製した。Ca よりもイオン半径の小さい二価金属はカルサイトの生成を抑制し、アラゴナイトの生成を促進させる働きがある。二つの合成系において Ca 濃度が異なる理由には、カルサイト系よりもアラゴナイト系の方が同 Ca 濃度において沈殿物の生成量が多いこと、二つの系における Cl 濃度を統一する目的があることが挙げられる。これらの初期溶液に対して 0.1M CO_3 溶液を 50mL 添加した。また、合成実験を終始 25°C 条件で行うために上記の溶液は混合前に 25°C 恒温炉内で 12 時間以上保存した後に実験に用いた。添加後の混合溶液は VARI MAG 製 Electronic Ryther MULTIPOINT HP 及び、AS ONE 製 強力攪拌子($\phi 6 \times 25\text{mm}$)を用いて 25°C 雰囲気中で 600rpm、24 時間の攪拌を行った。攪拌終了後に 3000rpm、40 分の条件で遠心分離して固液分離をおこなった。固相に混合している塩を洗い流すために蒸留水

200mL 添加、3000rpm、40 分の条件で遠心分離という行程を四度繰り返した。洗浄を終えた後に少量の蒸留水を加え、ピペットにより採取、吸引濾過機、ADVANTEC 社製ミックスセルローズ親水性 0.2 μ m メンブレンフィルタ（型番：A020A047A）、吸引ポンプを用いて減圧濾過を行った。この行程を三回繰り返すことで広口瓶内の固相を残らず回収した。フィルターにより回収した固相はフィルターごとバランストレイに移動させ、25°C 恒温炉内で遮光、静置乾燥を行った。乾燥後は褐色瓶内に移し保存した。この際、褐色瓶の重さを予め計測しておき、採取した固相の全量を測定した。得られた固相は、X 線回折分析（XRD）による鉱物相同定、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MAS)によるヨウ素濃度の測定、走査型電子顕微鏡(SEM)による形態観察、X 線分光学的分析(XAFS)による合成後のヨウ素のスペシエーション変化の有無、配位環境の考察に供した。

カルシウム炭酸塩鉱物によるヨウ素の固定化メカニズムを検討するために、鉱物の生成過程におけるヨウ素の収着実験を行った。収着実験は、生成相の結晶構造内に対する固溶体化と生成相表面に対する吸着反応が起こるような収着反応である。収着実験に用いたヨウ素試薬は NaI(MW=149.89 EA(%): Na=15.3 I=84.7 関東化学株式会社:鹿特級)である。また、光酸化を防ぐためにヨウ素添加後の行程はアルミホイールによって遮光して実験を行った。

分析手法

5.2.1 X線回折分析(XRD)

合成した固体試料を同定するために XRD 分析を行った。測定には理学電機株式会社製 RINT-2100 を用い、測定条件は、Cu 管球、電流：30kV、電圧：20mA、連続モード、スキャンスピード：1.0° /min、スキャンステップ：0.02°、捜査範囲：2.0-70.0°、スリット条件：発散スリット 1°、受光スリット 0.3mm、散乱スリット 1° とした。また測定セルはアルミ製超微小セルを使用した。

5.2.2 誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)

固体試料中のヨウ素濃度は硝酸(和光純薬工業株式会社：有害金属測定用)を用いて全溶解させた後、HEWLETT PACARD 社製 HP-4500 で測定された。

検量線に使用した標準溶液は、ヨウ素標準溶液(Thermo SCIENTIFIC 株式会社製)を希釈し、濃度を 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50 ppb とした溶液を用いた。希釈溶液は 0.5 % TMAH 溶液を 100 mL, 70 % 硝酸溶液を 200 μ L(和光純薬株式会社), 1% 亜硫酸ナトリウム溶液(和光純薬株式会社：特級)を 500 μ L, 2 ppm Cs 標準溶液(関東化学株式会社：化学分析用)を 500 μ L 混合したものをを用いた。

5.2.3 X線吸収微細構造分析(XAFS)

I の K 吸収端における XANES 分析により収着に伴うヨウ素の化学種の変化の有無及び収着機構(内圏錯体、外圏錯体)を明らかにため、Spring-8(兵庫県) BL01B1 に既設の XAFS 測定システムを利用し、常温常圧で測定を行った(課題番号：2012A1544, 課題名：XAFS 法による炭酸塩中のヨウ素の状態解析)。試料は BN を添加し錠剤成型器によってペレット状態に成形した。標準試料に関しては透過法にて、ヨウ素を共沈させたカルサイト・アラゴナイト測定試料に関しては 19 素子 Ge 半導体検出器での測定を行なった。なお、上記の測定に際してはエネルギーシフトの正確性に万全を期すため、I2 における標準試料(KI)のモニターを行ない、特徴的なピークから

その補正を行なう。また、測定試料に関しては濃度が希薄(5-60ppm 程度)であるため、錠剤成型器による加圧成形体を PE フィルムで支持するような試料形状として厚みを確保し、十分な蛍光カウントを得ることとした。

5.3 結果

5.3.1 XRD 結果

二つの異なる組成の初期溶液から生成した固相の XRD パターンを Fig. 5-1、Fig. 5-2 に示す。合成された生成相を比較すると Ca 溶液はカルサイト、Ca-Mg 溶液はアラゴナイトがそれぞれ単相で生成されたことが確認された。どのヨウ素濃度においても合成実験と変わらずカルサイト、アラゴナイトの生成が達成されたことが確認された。

5.3.2 カルシウム炭酸塩鉱物によるヨウ素の分配結果

また、各固相に対するヨウ素の収着量を Fig. 5-3 に示す。初期溶液中に溶存するヨウ素の濃度が上昇するにつれて、アラゴナイトに対する収着量がカルサイトに比べ大きく上昇していることが確認された。

5.3.3 XAFS 結果

Fig. 5-4 に代表的な XANES スペクトルを示す。吸収ピークの位置が標準試料のヨウ素が 1 価の状態と一致してした。そのため収着したヨウ素はヨウ化物イオンであることが分かる。また溶存状態のヨウ素と一致したことから、固相に分配されたヨウ素は水和した状態で存在していることが確認された。初期ヨウ素濃度が 10000ppm で共沈合成した試料におけるヨウ素 XANES スペクトルにおいて、ヨウ素酸のものと一致するスペクトルは確認されなかった。ヨウ素が八面体錯体を形成している場合は、33182 eV や 33199 eV に微弱なピークが確認されるが(Tanida et al. 2003)、本試料では認められない。以上の結果より、ヨウ化物イオンは、I 溶液と同じように、水和した状態でカルサイトおよびアラゴナイトに外圏錯体として吸着していることが明らかとなった。

5.4 考察

カルシウム炭酸塩鉱物の同質多形であるカルサイトとアラゴナイトにおけるヨウ素収着量の違いを検討するために、ヨウ素収着実験により得られた固相を溶解させ ICP-MS によるヨウ素濃度の測定を行った。その結果、50, 100, 500, 1000 ppm の濃度においてはカルサイトに対する分配量の方が高かったが、5000, 10000 ppm という高濃度においてはアラゴナイトに対する分配量の方が高いという結果が得られた。また収着実験試料の中でもヨウ素分配量の高かった 2 つの試料に対して行った XAFS 分析において、ヨウ素酸と一致する XANES スペクトルが確認されなかったこと、同様に I 溶液の XANES スペクトルと一致したことから、カルシウム炭酸塩鉱物に対してヨウ素はヨウ化物として吸着していること、そして水和した状態で外圏型錯体として吸着していることが明らかとなった。また、オマーンの天然環境において採取された沈殿物、オマーンの現場合成実験において行った共沈実験、室内実験において行った共沈実験から得られた各試料のヨウ素分配係数を Fig. 5-5 に示す。これより、アラゴナイトへのヨウ化物イオンの分配係数には濃度依存性があり、接触する溶液のヨウ化物イオン濃度が低いほど高い分配係数が得られていた。

先行研究より、ヨウ素と同様のハロゲンである塩素、フッ素等と共沈実験を行った際にアラゴナイトはカルサイトよりも選択的にそれらを収着することが明らかとなっている (Kitano et al., 1973)。これは本研究による高濃度のヨウ素共沈実験における結果と一致している。

また本実験よりカルサイト、及びアラゴナイトのヨウ素収着反応は鉱物表面、もしくは粒子界面において生じていることが明らかとなったことから、その収着量には鉱物の表面積が大きく影響することが考えられる。この表面積の評価には更なる検討が必要である。

5.5 結論

以上の結果より、カルシウム炭酸塩鉱物の準安定相であるアラゴナイトは安定相であるカルサイトよりもヨウ素の高い分配が期待でき、その分配は鉱物表面、もしくは粒子界面における反応によるものであり、その収着量には濃度依存性があることが明らかとなった。そして二つのカルシウム炭酸塩鉱物において収着量が異なるにも関わらず、収着機構は同様であることが明らかとなった。今後これらの収着機構が共沈、吸着のどちらの反応において顕著に確認されるのか、二つのカルシウム炭酸塩鉱物において収着機構は同様であるにも関わらず、なぜ収着量に差意が生じるのかについて検討を行っていく必要がある。

Table. 5-1 Composition of the initial solution in iodide coprecipitation experiment.

| sample name | CaCl ₂ (M) | MgCl ₂ (M) | I ⁻ (ppm) | |
|---------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------|
| | | | initial solution | mixing solution |
| Ca-Mg-I-50 | 0.1 | 0.3 | 100 | 50 |
| Ca-I-50 | 0.4 | | 100 | 50 |
| Ca-Mg-I-100 | 0.1 | 0.3 | 200 | 100 |
| Ca-I-100 | 0.4 | | 200 | 100 |
| Ca-Mg-I-500 | 0.1 | 0.3 | 1000 | 500 |
| Ca-I-500 | 0.4 | | 1000 | 500 |
| Ca-Mg-I-1000 | 0.1 | 0.3 | 2000 | 1000 |
| Ca-I-1000 | 0.4 | | 2000 | 1000 |
| Ca-Mg-I-5000 | 0.1 | 0.3 | 10000 | 5000 |
| Ca-I-5000 | 0.4 | | 10000 | 5000 |
| Ca-Mg-I-10000 | 0.1 | 0.3 | 20000 | 10000 |
| Ca-I-10000 | 0.4 | | 20000 | 10000 |

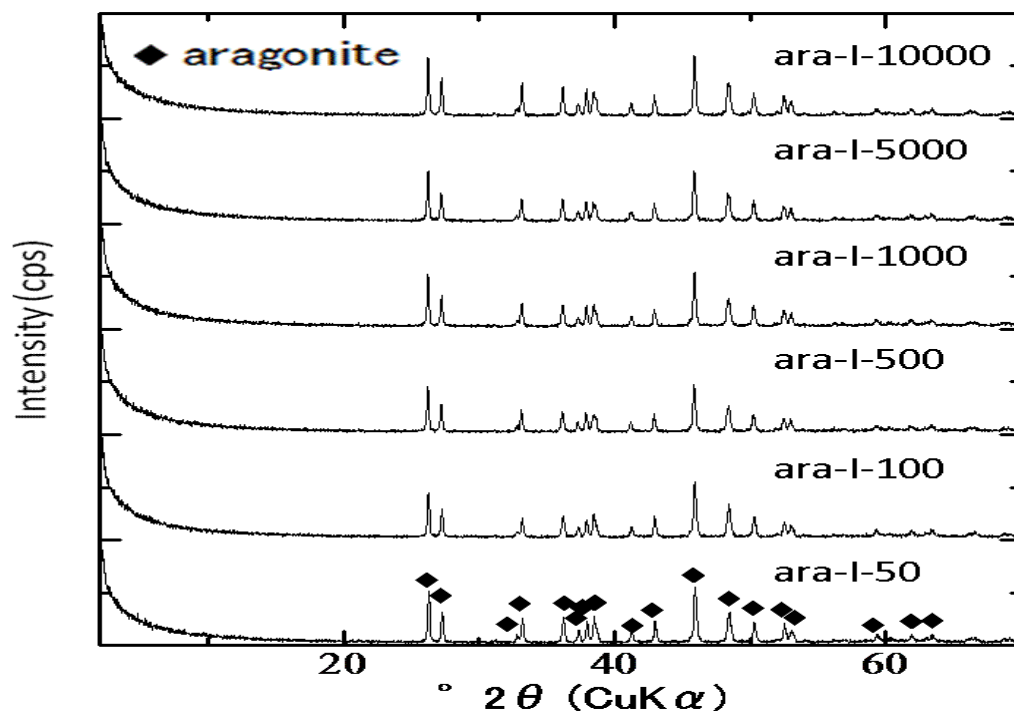


Fig. 5-1 XRD patterns of the precipitates from Ca-IO₃ coprecipitation system as a function of initial iodide concentrations. Initial iodide concentrations are (a)50 ppm (b)100 ppm (c)500 ppm (d)1000 ppm (e)5000 ppm (f)10000 ppm. C stands for calcite and V stands for vaterite.

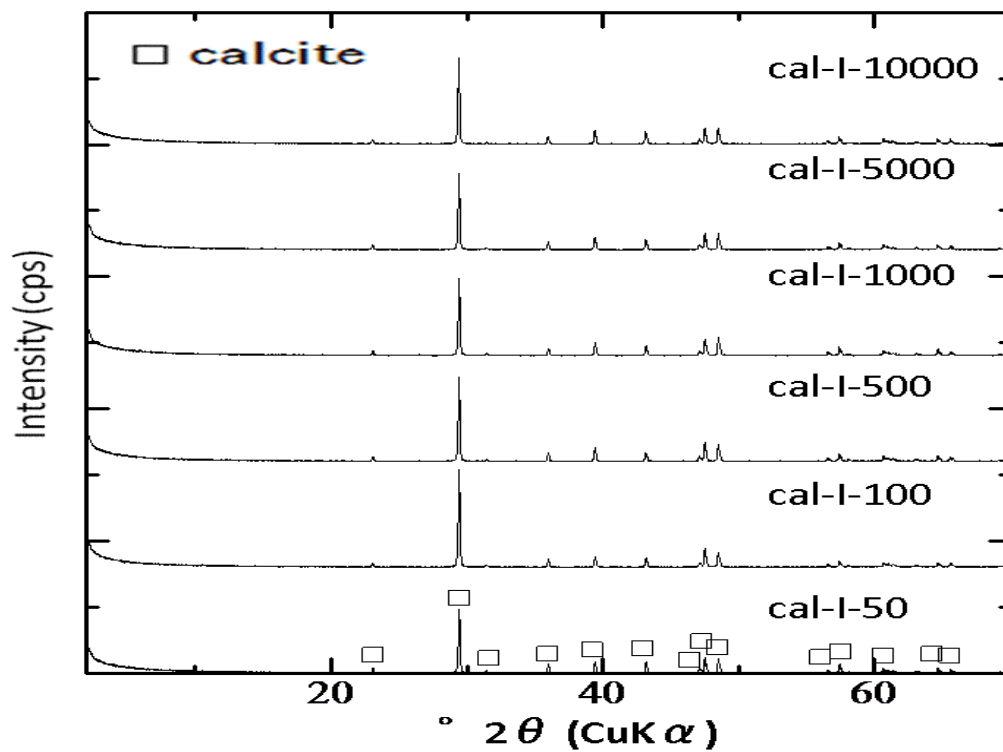


Fig. 5-2 XRD patterns of the precipitates from Ca-Mg-IO₃ coprecipitation system as a function of initial iodide concentrations. Initial iodide concentrations are (a)50 ppm (b)100 ppm (c)500 ppm (d)1000 ppm (e)5000 ppm (f)10000 ppm. A stands for aragonite M stands for monohydrocalcite

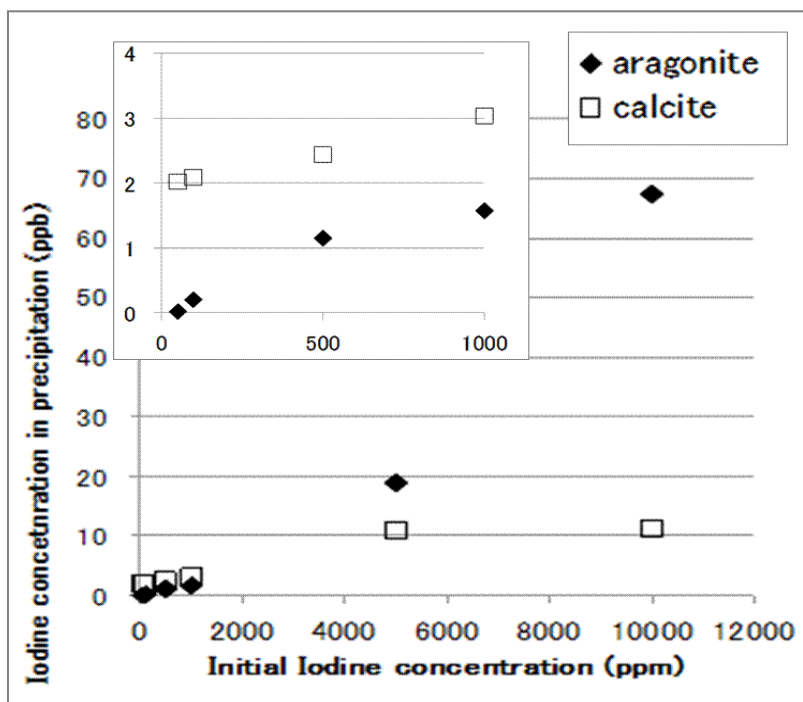


Fig. 5-3 Iodine concentration of the reacted sample in iodide coprecipitation experiments as a function of initial iodide concentrations.

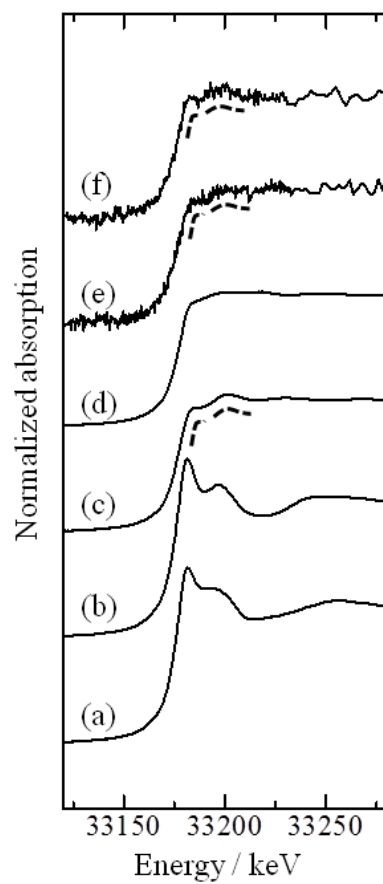


Fig. 5-4 XANES spectra of the samples from iodide coprecipitation experiments and the standard materials. (a) IO_3^- solution (b) KIO_3 (c) I^- solution (d) KI (e) Ca-Mg-I-10000 (f) Ca-I-10000

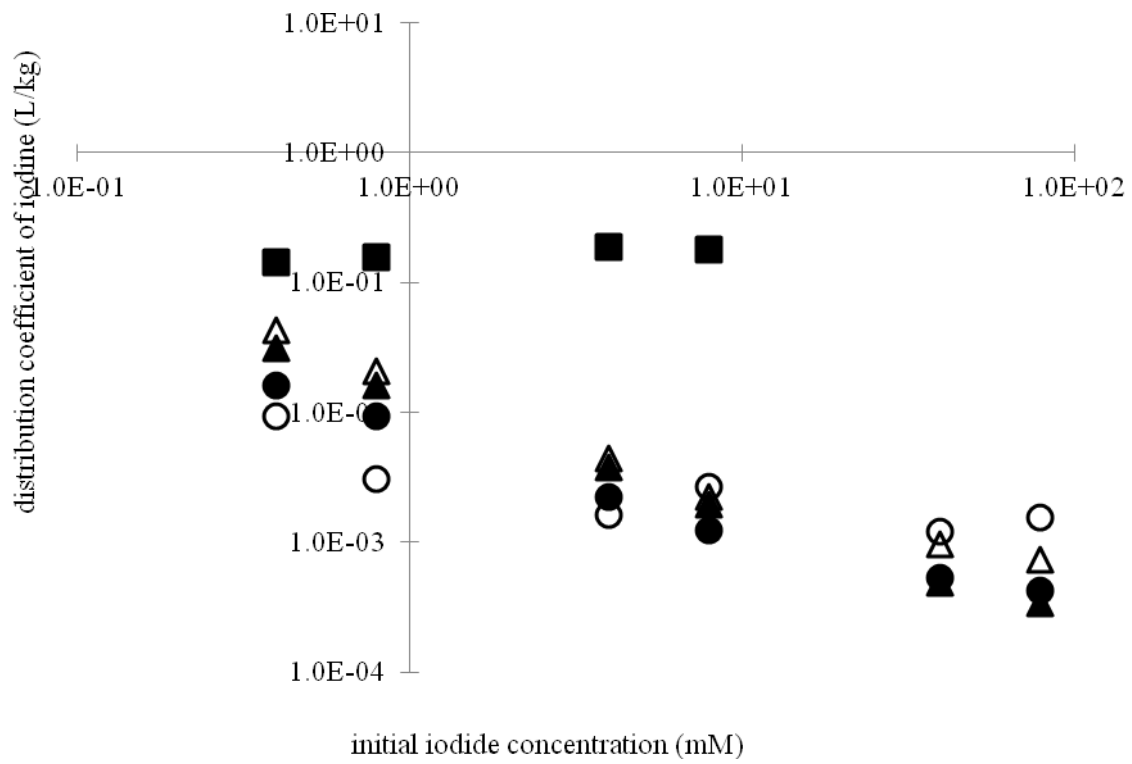


Fig. 5-5 Distribution coefficient of iodide as a function of iodide concentrations.

第6章 結論

本研究では、天然で認められる高アルカリ条件での二次鉱物の生成とその鉱物による陰イオン核種の遅延の有無を確認し、遅延が見込まれるようであれば、それらの鉱物の生成条件や遅延の程度を明らかにすることを目的として、オマーンに湧出する高アルカリ温泉においてナチュラルアナログ研究を実施した。以下に、それぞれの章に記述した内容をまとめるとともに、放射性廃棄物処分の安全評価に対する implication を記述し、本研究の結論を述べる。

第2章では、放射性廃棄物の処分場のニアフィールドに類似したナチュラルアナログ環境における温泉水・河川水・沈殿物の分析を実施し、沈殿物の生成に大きく影響与える因子を明かにした。一つは温泉水の組成であり、もう一つは温泉水への河川水の混合割合であった。

放射性廃棄物処分場の高 pH 環境下で生成が予想される主要な鉱物であるブルーサイトが Bat, Hilti の両サイトで、LDH が Bat サイトにおいて確認された。LDH の生成が確認された Bat サイトでは、ブルーサイトに関しても過飽和であったが、その生成は一部でしか確認されなかった。これは、一定の Al 濃度が溶存している環境では、Mg の消費先として、LDH がブルーサイトよりも優先的であるということを示す。これは、陰イオン交換能をもつ LDH の生成する条件が広がることを意味するため、処分評価上重要な知見である。

また、観察結果を元に、温泉水と河川水の混合モデルをベースとした地球化学モデリングによる生成鉱物相の予測を実施した。カルシウム炭酸塩相と Layered Double Hydroxides (LDH)相の平衡鉱物種として現場の沈殿物中で支配的であったアラゴナイトと OH 型の LDH を設定し、混合モデルにより計算を実施した。その結果、カルシウム炭酸塩相と LDH 相の生成量は、現場で合成実験において測定されたも

の十分に一致した。さらに、LDHの生成はpHに非常に敏感であることが確認された。

上述の鉱物相の生成が精度良く表現される一方で、現場で実施した合成実験においてはMa, Siの沈殿物による消費が、上述の鉱物相を含めた平衡計算だけでは説明できない部分があった。沈殿物試料に対して実施した、EPMAによる面分析結果からX線回折分析では定性ができなかったMagnesium Silicate Hydrate (MSH)の生成が示唆された。本研究サイトでは確認されなかったが、処分の評価上重要となる二次鉱物相であるCalcium Silicate Hydrate (CSH)と共に、結晶性でない鉱物の定性及び定量の重要性が示唆された。

また、松原(2013MS)が実施した、カルサイトのMg影響による生成抑制モデリングは、本研究サイトで採取および合成したカルシウム炭酸塩相の生成量を速度論により精度良く表現した。以上より本研究サイトで生成が確認された沈殿物は、適切な熱力学データを選択した地球化学モデリングにより、アラゴナイト、カルサイト、LDH、ブルーサイトといった鉱物相の種類と生成量を予測することができた。

第3章では、Ca鉱物のX線吸収分光による定性を試みた。非晶質鉱物相であるCSHは、高アルカリ条件でも陰イオンの吸着能があり、陰イオンの分配を考察する際に非常に重要となる相であるが、X線回折やEPMAにより定性することが難しい。しかし、標準試料を用いたX線吸収分光から、XANES領域におけるパターンフィッティングが非晶質な鉱物相と他の結晶質Ca鉱物の判別に有効であることが示された。また、オマーンで採取した沈殿物に対してこの手法を適用した結果、炭酸塩の多形を判別し、CSHの生成を確認するのに有効な手法であることが明らかとなった。この手法の適用は世界で初めての事例であり、セメント粘土界面での変質によるCa鉱物相の変遷を定性定量する際に有効な手法となりえる。

第4章では、高アルカリ泉周辺で生成した沈殿物が、陰イオンとして存在する化

学種の移行特性に与える影響を定量的に評価する試みとして、沈殿物への陰イオンの分配に着目した。

LDH は現場の観察結果から、初期に OH 型で生成し、その後の陰イオン交換反応によりサイトの組成が変わると考えられた。 CO_3^{2-} は Cl に比べて LDH に対する選択性が高いことが知られているが、本研究サイトでは、LDH の Cl に対する選択性が高いことが確認された。これは、 CO_3^{2-} がカルシウム炭酸塩により消費されていることによる。

また、LDH が含まれる沈殿物に対しては、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ の選択性が高いことが確認された。しかしながら、沈殿物に対する面分析において LDH 相と Si が合致しないこと、現場合成試験における Mg, Si 濃度の消費が説明できないこと、沈殿物が生成する条件において MSH 相が過飽和であることから、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ は MSH 相の生成で消費されていることが示唆された。Si は放射性核種ではないが、安全評価上重要となる Tc や Se は Si と同じオキシ陰イオンとして振舞うので、Si は Tc や Se の化学アナログとして取り扱うことができる。

ヨウ素は、カルシウム炭酸塩鉱物の中でもアラゴナイトに対してその選択性が高い事が示された。これは、既存の室内試験において F, Cl, Br といったハロゲン元素に対しアラゴナイトがカルサイトより選択性が高いことを示すこととも調和的である。また、この観察結果は、フランスビュールの地下研究所の炭酸塩岩において、その含有量とヨウ素濃度が相関を持つことの発見につながった。

第 5 章では、第 4 章で明らかとなったヨウ素の炭酸塩鉱物への収着機構を明らかにするため、室内試験による定量的な評価を実施した。現場での生成環境を模擬した共沈実験と、既存の処分評価に分配係数を与えた吸着実験をその参照として実施した。その結果、カルシウム炭酸塩鉱物によりヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンといったヨウ素の取り込みが可能であることが明らかとなった。その取り込み量には

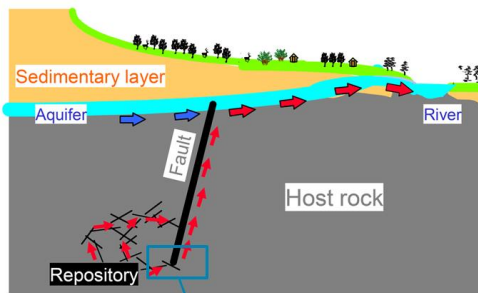
生成するカルシウム炭酸塩鉱物の多形の違いが影響を与え、吸着反応よりも共沈反応において顕著に確認されることが明らかとなった。アラゴナイトはカルサイトの共沈に比べ、ヨウ化物イオンを多く取り込むのは、ヨウ化物イオンの収着能力が高いモノヒドロカルサイトから変質していることが、笠原(2012MS)で実施された実験からも示唆された。

以上のように、オマーンの高アルカリ泉周辺におけるナチュラルアナログ研究から、室内実験からでは窺い知れない「天然の高アルカリ環境における陰イオンの挙動」を明らかにすることができた。実際の処分環境では、複雑に生成する二次鉱物相それぞれに対する陰イオンの取り込み挙動が相互に影響することを考慮する必要があると言える。本研究で得られた知見は、静電吸着による分配係数で評価された既存の評価に対して、高アルカリ環境であっても、処分環境のバリア中の間隙水は電氣的に中性であることから陰イオン核種だけが移行することはないということをサポートするものである。したがって、既存の線量評価に対しては、高アルカリ環境は主要元素の溶解度が低く、二次鉱物を生成しやすい環境であり、沈殿、固溶体生成、陰イオン交換反応等の影響を考慮していく必要性が強く示唆するものであり、本研究で実施した地球化学モデリングのように、実処分環境では準安定相を生成相として考慮した評価が必要となる。

既存の線量評価では、ヨウ素は廃棄体から移行する際のバリア材料への分配が見込まれないため、移行遅延しない。しかしながら、処分場の環境が、Mgを含む海水系地下水による影響を受けるのであれば、Fig6.1のように天然バリア中では炭酸塩鉱物相としてアラゴナイトの生成がすることが考えられる。海水系地下水に多く含まれるClはIと競合すると考えられるが、LDHの生成によりその濃度が低下させられるのであれば、ヨウ素の移行は2-3桁程度下がることにつながり、処分場の設計を変更することにもつながる。

高アルカリ環境下での陰イオンの挙動は、生成する二次鉱物相と競合陰イオンの存在に強く影響されることから支配的な反応が何であるかを考え、パラメーターを取得していく必要がある。線量評価に反映するためには、例えば、高濃度ヨウ素溶液のアラゴナイトへの分配、高濃度 Cl 条件下での LDH に対する陰イオンの選択係数、準安定相鉱物への陰イオン核種の分配と安定相鉱物への変質に伴う脱離の影響といったパラメーターを取得することが望まれる。このようなパラメータを安全評価に組み込むことにより、より現実的な評価が可能となり、基本シナリオにおける線量評価の信頼性向上につながると考える。

リファレンスケースにおける核種移行



二次鉱物生成(陰イオン収着)

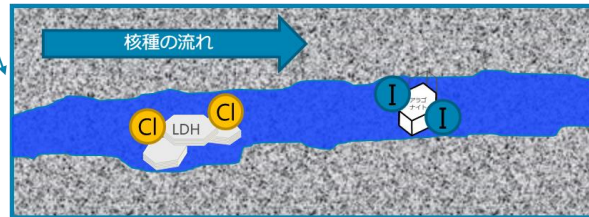
LDH生成あり(Cl収着)
アラゴナイト生成あり(I収着)

付帯条件

①Mg濃度が高い=>アラゴナイト生成条件を満たす②Al濃度が高い(岩盤中のアルミノ珪酸塩溶解で達成)=>同時にLDH生成条件を満たす

廃棄体側

- ・高pH
- ・高Ca濃度



地下水側

- ・ HCO_3^- 供給
- ・ Mg供給
- ・ Al供給

LDHによりCl濃度が低下し、アラゴナイトが
効率よくIを移行遅延を達成

Fig 6-1 Schematic diagram of retardation method in disposal facilities by formation of secondary minerals.

Reference

1. 電気事業連合会 and 核燃料サイクル開発機構. (2005).
2. McKinley, I. G. and Hadermann, J. (1984)
3. Barnes, I., Lamarche, V. C. and Himmelberg, G. (1967) 156, 830-832.
4. 松原勇武, 星野純 and 安楽総太郎. (2012) 月刊地球, 34, 163-167.
5. S.A. Rounds. (USGS, 2009). in *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data*,
6. Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. (1999) Exch. Organ. Behav. Teach. J., D, 326.
7. Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A. and Gaucher, E. C. (2012) Appl. Geochemistry, 27, 2107-2116.
8. Neal, C. and Stanger, G. (1983) Earth Planet. Sci. Lett., 66, 315-320.
9. Neal, C. and Stanger, G. (Springer Netherlands, 1985). in *The Chemistry of Weathering*, (ed. Drever, J. I.) 249-275.
doi:10.1007/978-94-009-5333-8_15
10. Zhitova, E. S., Krivovichev, S. V., Pekov, I. V., Yakovenchuk, V. N. and Pakhomovsky, Y. A. (2016) Appl. Clay Sci., 130, 2-11.
11. Morimoto, K., Anraku, S., Hoshino, J., Yoneda, T. and Sato, T. (2012) J. Colloid Interface Sci., 384, 99-104.
12. Miyata, S. (1983) Clays Clay Miner., 31, 305 LP-311.
13. Goh, K. H. and Lim, T. T. (2010) J. Hazard. Mater., 180, 401-408.
14. Peltier, E., Allada, R., Navrotsky, A. and Sparks, D. L. (2006) Clays Clay Miner., 54, 153-164.
15. Myers, R. J., Lothenbach, B., Bernal, S. A. and Provis, J. L. (2015) Appl.

- Geochemistry, 61, 233-247.
16. Berner, R. A. (1967) *Am. J. Sci.* , 265, 45-70.
 17. Allada, R. K., Pless, J. D., Nenoff, T. M. and Navrotsky, A. (2005) *Chem. Mater.*, 17, 2455-2459.
 18. Richardson, I. G. (2013) *Acta Crystallogr. Sect. B*, 69, 629-633.
 19. Nied, D., Enemark-Rasmussen, K., L' Hopital, E., Skibsted, J. and Lothenbach, B. (2016) *Cem. Concr. Res.*, 79, 323-332.
 20. HELGESON, H. C., DELANY, J. M., NESBITT, H. W. and BIRD, D. K. (1978) *Am. J. Sci.*, 278, 1-229.

謝辞

本研究の着手から完成にわたって有益なご指導とご助言を頂いた北海道大学環境地質学研究室 佐藤努教授に心から感謝の意を表す。本研究を進めるにあたりご指導とご助言を頂いた北海道大学環境地質学研究室 大竹翼准教授、米田哲朗教授に深く感謝申し上げます。産業技術総合研究所 森本和也博士には有益なご指導とご助言を頂いた。松原勇武氏、星野純氏には、オマーンでの調査の苦楽を共に、研究を進めるにあたり多大な貢献を頂いた。ヨウ素の X 線吸収分光分析においては、SPring-8 からビームタイムを配分頂き(課題番号：2012A1544, 課題名：XAFS 法による炭酸塩中のヨウ素の状態解析)、ビームライン担当者の新田清文氏にご協力頂いた。カルシウムの X 線吸収分光分析においては、KEK PF からビームタイムを配分頂き実施した(課題番号 2009G128, 2010G583)。ICP-MS 分析にあたっては日本原子力研究開発機構 柳瀬信之博士にご協力頂いた。新潟大学宮下純夫教授、足立佳子助教にはオマーン巡検の準備や現地での助言などたくさんのご助力を頂いた。金沢大学福士圭介助教、宗本隆志氏には、オマーン巡検における試料採取や現場測定においてお世話になった。株式会社ダルテックの寺西昭氏には分析機器のメンテナンスや消耗品の購入に関し、ご助言とご助力を頂いた。本研究を支えて下さった以上の方々に深甚な謝意を表す。

研究生生活を共に過ごし支えてくれた環境地質学研究室の皆様は厚くお礼申し上げます。日頃から佐藤亜実さん、星祥恵さんには事務手続きを代行して頂き、伊藤茜氏には叱咤激励を頂いたこと厚くお礼申し上げます。川喜田竜平氏、伊藤歩夢氏には、本研究を仕上げる際に多大なご協力を頂いたこと感謝申し上げます。

最後に大学で学ぶ機会をくれた両親に心から感謝します。

付録 Phreeqc による混合モデルのスク립ト

TITLE oman on-sight mixing

SELECTED_OUTPUT

-file MixingModel.csv # file name

-reset false

-pH true

-pe true

-temperature true

-alkalinity true

-ionic_strength true

-charge_balance true

-percent_error true

-simulation true

-state true

-solution True

-totals Na K Mg Ca Sr Al Si Cl S(6) N(5) C(4) Xa Xb Xc

-molalities H+ Ca+2 Mg+2 Na+ K+ X ¥

OHXa ClXa CO3Xa2 SO4Xa2 HSiO3Xa ¥

OHXb ClXb CO3Xb2 SO4Xb2 HSiO3Xb ¥

OHXc ClXc CO3Xc2 SO4Xc2 HSiO3Xc ¥

Calcite # name defined in ..._SPECIES

-activities Na+ K+ Mg+2 Ca+2 Sr+2 Al+3 Si(4)¥

X OHX ClX CO3X2 SO4X2 HSiO3X

-equilibrium_phases Aragonite Brucite Calcite¥

Gibbsite Gibbsite(am) Gibbsite(mc)¥

Hydrotalcite Hydrotalcite(CO3) Strontianite¥

M4AH10 M6AH12 M8AH14 M4AcH10 M6AcH13

-saturation_indices Aragonite Brucite Calcite¥

Gibbsite Gibbsite(am) Gibbsite(mc)¥

Hydrotalcite Hydrotalcite(CO3) Strontianite¥

M4AH10 M6AH12 M8AH14 M4AcH10 M6AcH13 Magnesite Dolomite M3S4H5 M3S2H5

CSH(0.8) CSH(1.2) CSH(1.6)

-solid_solutions Aragonite Strontianite Ca(x)Sr(1-x)CO3

USER_PUNCH

-headings Total_mg Arg_mg Str_mg Brc_mg M4AH10_mg M6AH12_mg M8AH14_mg ¥

Equi_OH Equi_Cl Equi_CO3 Equi_SO4 Equi_HSiO3 ¥

Efra_OH Efra_Cl Efra_CO3 Efra_SO4 Efra_HSiO3

-start

10 Str_mg = S_S("Strontianite") * 147.628 * 1000

11 Arg_mg = S_S("Aragonite") * 100.086 * 1000

21 M4AH10_mg = EQUI("M4AH10") * 443.327 * 1000

22 M6AH12_mg = EQUI("M6AH12") * 559.965 * 1000

23 M8AH14_mg = EQUI("M8AH14") * 676.603 * 1000

30 Brc_mg = EQUI("Brucite") * 58.319 * 1000

#31 M3S4H5_mg = EQUI("M3S4H5") * 451.323 * 1000

#32 M3S2H5_mg = EQUI("M3S2H5") * 331.155 * 1000

50 Total_mg = Arg_mg + Str_mg + Brc_mg + M8AH14_mg + M6AH12_mg + M4AH10_mg

51 Equi_OH = (mol("OHXa") + mol("OHXb") + mol("OHXc")) * 1

52 Equi_Cl = (mol("ClXa") + mol("ClXb") + mol("ClXc")) * 1

53 Equi_CO3 = (mol("CO3Xa2") + mol("CO3Xb2") + mol("CO3Xc2")) * 2

54 Equi_SO4 = (mol("SO4Xa2") + mol("SO4Xb2") + mol("SO4Xc2")) * 2

55 Equi_HSiO3 = (mol("HSiO3Xa") + mol("HSiO3Xb") + mol("HSiO3Xc")) * 1

60 Equi_Tot = Equi_OH + Equi_Cl + Equi_CO3 + Equi_SO4 + Equi_HSiO3

61 Efra_OH = Equi_OH / Equi_Tot * 100

62 Efra_Cl = Equi_Cl / Equi_Tot * 100

63 Efra_CO3 = Equi_CO3 / Equi_Tot * 100

64 Efra_SO4 = Equi_SO4 / Equi_Tot * 100

65 Efra_HSiO3 = Equi_HSiO3 / Equi_Tot * 100

70 PUNCH Total_mg Arg_mg Str_mg Brc_mg M4AH10_mg M6AH12_mg M8AH14_mg ¥

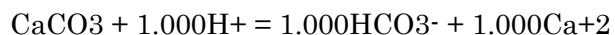
Equi_OH Equi_Cl Equi_CO3 Equi_SO4 Equi_HSiO3 ¥

Efra_OH Efra_Cl Efra_CO3 Efra_SO4 Efra_HSiO3

-end

PHASES

Aragonite



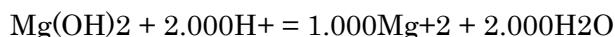
log_k 2.014

delta_h -25.150 #kJ/mol #87gar/par

-analytic -8.5903123E+2 -1.3909109E-1 4.7686355E+4 3.1246945E+2
-2.7210775E+6

#References = LogK/DGf: Calculated; DHf/DHr: 87gar/par; S°: 87gar/par; Cp: 87gar/par; V°: 78hel/del,82plu/bus;

Brucite



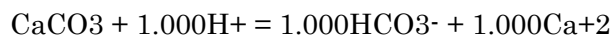
log_k 17.112

delta_h -114.518 #kJ/mol #08bla

-analytic -3.5641806E+2 -5.3167432E-2 2.431794E+4 1.2873181E+2
-9.5287317E+5

#References = LogK/DGf: 08bla; DHf/DHr: 08bla; S°: Calculated; Cp: 95rob/hem; V°: 95rob/hem;

Calcite



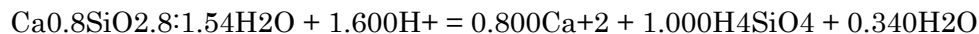
log_k 1.847

delta_h -25.325 #kJ/mol #Calculated

-analytic -8.5010157E+2 -1.3947146E-1 4.6881027E+4 3.0964897E+2
-2.6591521E+6

#References = LogK/DGf: 06bla/pia; DHf/DHr: Calculated; S°: 82plu/bus; Cp: 95rob/hem; V°: 78hel/del,82plu/bus;

CSH(0.8)



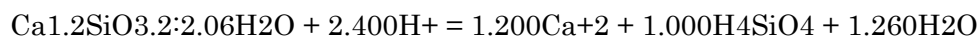
log_k 11.050

delta_h -47.646 #kJ/mol #10abla/bou

-analytic -2.5102745E+2 -3.6544966E-2 1.5560118E+4 9.2193131E+1
-6.5257653E+5

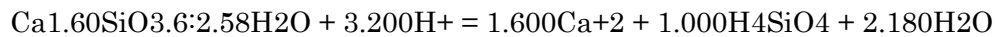
#References = LogK/DGf: 10abla/bou; DHf/DHr: 10abla/bou; S°: Calculated; Cp: 10abla/bou; V°: 10abla/bou;

CSH(1.2)



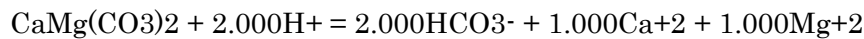
log_k 19.301
 delta_h -88.600 #kJ/mol #10abla/bou
 -analytic -3.7203413E+2 -5.4157985E-2 2.3984521E+4 1.3655931E+2
 -9.6618108E+5
 #References = LogK/DGf: 10abla/bou; DHf/DHr: 10abla/bou; S^o:- Calculated; Cp:
 10abla/bou; V^o:- 10abla/bou;

CSH(1.6)



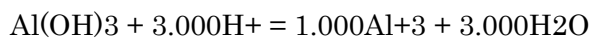
log_k 28.002
 delta_h -133.314 #kJ/mol #10abla/bou
 -analytic -4.9172325E+2 -7.176289E-2 3.2537015E+4 1.8039965E+2
 -1.2796457E+6
 #References = LogK/DGf: 10abla/bou; DHf/DHr: 10abla/bou; S^o:- Calculated; Cp:
 10abla/bou; V^o:- 10abla/bou;

Dolomite



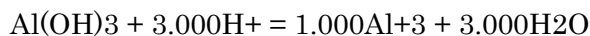
log_k 3.533
 delta_h -65.360 #kJ/mol #95rob/hem
 -analytic -1.7923634E+3 -2.8963524E-1 9.9594493E+4 6.5114488E+2
 -5.6008392E+6
 #References = LogK/DGf: Calculated; DHf/DHr: 95rob/hem; S^o:- 95rob/hem; Cp:
 95rob/hem; V^o:- 78hel/del,92ajoh;

Gibbsite



log_k 7.738
 delta_h -102.759 #kJ/mol #Calculated
 -analytic -4.9375263E+2 -8.0900154E-2 2.9713879E+4 1.7790352E+2
 -1.2676591E+6
 #References = LogK/DGf: 95pok/hel; DHf/DHr: Calculated; S^o: 95pok/hel; Cp:
 95pok/hel; V^o: 78hel/del;

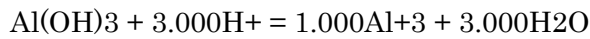
Gibbsite(am)



log_k 10.578

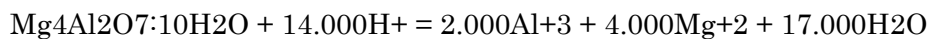
delta_h -119.770 #kJ/mol #93bar
 -analytic -5.1603857E+2 -7.6453196E-2 3.20636E+4 1.844821E+2
 -1.2995667E+6
 #References = LogK/DGf: Calculated; DHf/DHr: 93bar; S°: 93bar; V°: 78hel/del;

Gibbsite(mc)



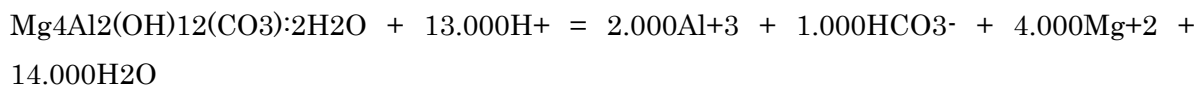
log_k 9.353
 delta_h -102.510 #kJ/mol #90nor/plu
 -analytic -5.1424E+2 -7.6453196E-2 3.1162048E+4 1.844821E+2 -1.2995667E+6
 #References = LogK/DGf: 90nor/plu; DHf/DHr: 90nor/plu; S°: Calculated; V°: 78hel/del;

Hydrotalcite



log_k 73.757
 delta_h -584.221 #kJ/mol #Calculated
 -analytic -2.4901884E+3 -3.6327416E-1 1.5928901E+5 8.9467477E+2
 -6.7395915E+6
 #References = LogK/DGf: 10bbla/bou; DHf/DHr: Calculated; S°: 10bbla/bou; Cp:
 10bbla/bou; V°: 97tay;

Hydrotalcite(CO3)



log_k 61.203
 delta_h -557.469 #kJ/mol #Calculated
 -analytic -3.0209773E+3 -4.5809446E-1 1.8727848E+5 1.0863898E+3
 -8.6737198E+6
 #References = LogK/DGf: 10bbla/bou; DHf/DHr: Calculated; S°: 10bbla/bou; Cp:
 10bbla/bou; V°: 97tay;

Magnesite(Natur)



log_k 1.415
 delta_h -38.990 #kJ/mol #99kon/kon
 -analytic -9.3271446E+2 -1.4911657E-1 5.2089668E+4 3.3809675E+2

-2.90857E+6

#References = LogK/DGf: Calculated; DHf/DHr: 99kon/kon; S^o: 99kon/kon; Cp: 95rob/hem; V^o: 78hel/del;

Strontianite



log_k 1.057

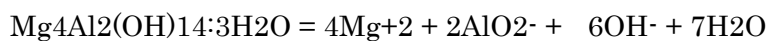
delta_h -15.067 #kJ/mol #Calculated

-analytic -8.6448542E+2 -1.3949671E-1 4.8173953E+4 3.1423417E+2

-2.8441316E+6

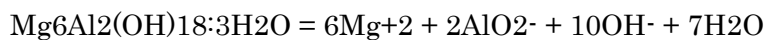
#References = LogK/DGf: 84bus/plu; DHf/DHr: Calculated; S^o: 84bus/plu; Cp: 06bla/ign; V^o: 78hel/del;

M4AH10



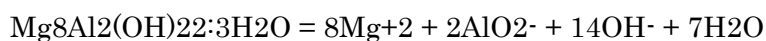
log_k -49.70 #from Myers et al. (2015)

M6AH12



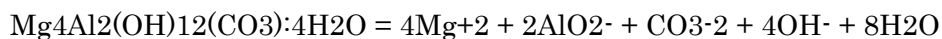
log_k -72.02 #from Myers et al. (2015)

M8AH14



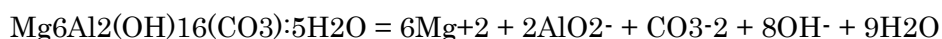
log_k -94.34 #from Myers et al. (2015)

M4AcH10



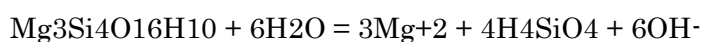
log_k -44.19 #from Myers et al. (2015)

M6AcH13



log_k -66.58 #from Myers et al. (2015)

M3S4H5 #3MgO:4SiO2:5H2O can't be recognized



log_k -55.8 # From Nied et al. (2016), Calculated well!

M3S2H5 #3MgO:2SiO2:5H2O can't be recognized

Mg3Si2O12H10 + 2H2O = 3Mg+2 + 2H4SiO4 + 6OH-

log_k -45.6 # From Nied et al. (2016), Calculated well!

SOLID_SOLUTIONS 1

(Sr,Ca)CO3

-comp1 Strontianite 0 #more soluble

-comp2 Aragonite 0 #less soluble

-Gugg_nondim 3.43 -1.82 #from Plummer and Busenburg (1987)

END

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

Xa Xa+ # Xa+ is anion exchange sites of M4AH10

Xb Xb+ # Xb+ is anion exchange sites of M6AH12

Xc Xc+ # Xc+ is anion exchange sites of M8AH14

EXCHANGE_SPECIES

Xa+ = Xa+

log_k 0

OH- + Xa+ = OHXa #from Miyata (1983)

log_k 1.42

Cl- + Xa+ = ClXa #from Miyata (1983)

log_k 0.263

CO3-2 + 2Xa+ = CO3Xa2 #from Miyata (1983)

log_k 1.84

SO4-2 + 2Xa+ = SO4Xa2 #from Miyata (1983)

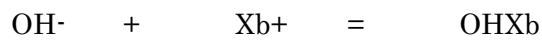
log_k 1.39

HSiO3- + Xa+ = HSiO3Xa #assumption

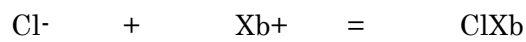
log_k 1.2

Xb+ = Xb+

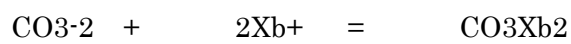
log_k 0



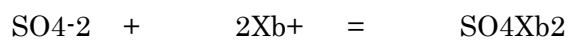
log_k 1.42



log_k 0.263



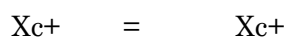
log_k 1.84



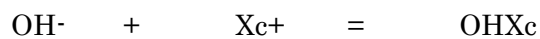
log_k 1.39



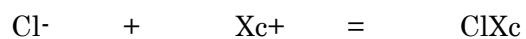
log_k 1.2



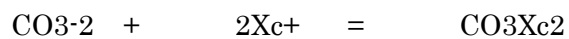
log_k 0



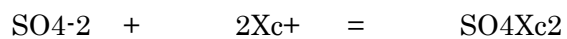
log_k 1.42



log_k 0.263



log_k 1.84



log_k 1.39



log_k 1.2

SOLUTION 1 #R" river water at Bat 1

temp 27.2 #27.2

pH 8.59

pe 7.21 #Calculated Eh=429mV, temp=27.2oC,

Na 0.800

K 0.046
Mg 2.246
Ca 0.464
Sr 4.8E-3
Al 0
Cl 1.315
S(6) 0.505 #as SO4
N(5) 0.164 #as NO3
C(4) 4.088 #determined by alkalinity titration w/ temp. and pH

SAVE SOLUTION 1
END

SOLUTION 2 #"S" spring water at Bat 2
temp 25 #37.8
pH 11.25 #11.08
pe -10.42 #Calculated Eh=-643mV, temp=37.8oC,

Na 3.354
K 0.115
Mg 0.001
Ca 1.243
Sr 3.1E-3
Al 0.022
Cl 4.838
S(6) 0.003 #as SO4
N(5) 0 #as NO3
C(4) 0 #determined by alkalinity titration w/ temp. and pH

SAVE SOLUTION 2
END

R1S9

MIX 11
1 0.1
2 0.9

REACTION_TEMPERATURE 11
25
SAVE SOLUTION 11
END

USE SOLUTION 11
USE SOLID_SOLUTIONS 1
EQUILIBRIUM_PHASES 12
Aragonite 0 0
Brucite 0 0
Calcite 0 0
Gibbsite 0 0
Gibbsite(am) 0 0
Gibbsite(mc) 0 0
Hydrotalcite 0 0
Hydrotalcite(CO3) 0 0
Strontianite 0 0
M4AH10 0 0
M6AH12 0 0
M8AH14 0 0
M4AcH10 0 0
M6AcH13 0 0
SAVE SOLUTION 12
END

USE SOLUTION 11
USE SOLID_SOLUTIONS 1
EQUILIBRIUM_PHASES 13
Aragonite 0 0
Brucite 0 0
Calcite 0 0
Gibbsite 0 0
Gibbsite(am) 0 0

| | | |
|-------------------|-----|-----|
| Gibbsite(mc) | 0 0 | |
| Hydrotalcite | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | 0 0 | |
| Strontianite | 0 0 | |
| M4AH10 | | 0 0 |
| M6AH12 | | 0 0 |
| M8AH14 | | 0 0 |
| M4AcH10 | | 0 0 |
| M6AcH13 | | 0 0 |

```

EXCHANGE 13
OHXa M4AH10 equilibrium_phase 2
OHXb M6AH12 equilibrium_phase 2
OHXc M8AH14 equilibrium_phase 2
-equilibrate 12

```

END

```
##### R2S8 #####
```

```

MIX 21
1 0.2
2 0.8

```

```

REACTION_TEMPERATURE 21
25
SAVE SOLUTION 21
END

```

```

USE SOLUTION 21
USE SOLID_SOLUTIONS 1
EQUILIBRIUM_PHASES 22
Aragonite 0 0
Brucite 0 0
Calcite 0 0
Gibbsite 0 0

```

| | | |
|---------------------|-----|---------------------|
| Gibbsite(am) | 0 0 | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | |
| Hydrotalcite | | 0 0 |
| Hydrotalcite(CO3) | | 0 0 |
| Strontianite | | 0 0 |
| M4AH10 | | 0 0 |
| M6AH12 | | 0 0 |
| M8AH14 | | 0 0 |
| M4AcH10 | | 0 0 |
| M6AcH13 | | 0 0 |
| SAVE SOLUTION | 22 | |
| END | | |
| USE SOLUTION | 21 | |
| USE SOLID_SOLUTIONS | 1 | |
| EQUILIBRIUM_PHASES | 23 | |
| Aragonite | | 0 0 |
| Brucite | | 0 0 |
| Calcite | | 0 0 |
| Gibbsite | | 0 0 |
| Gibbsite(am) | 0 0 | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | |
| Hydrotalcite | | 0 0 |
| Hydrotalcite(CO3) | | 0 0 |
| Strontianite | | 0 0 |
| M4AH10 | | 0 0 |
| M6AH12 | | 0 0 |
| M8AH14 | | 0 0 |
| M4AcH10 | | 0 0 |
| M6AcH13 | | 0 0 |
| EXCHANGE | 23 | |
| OHXa M4AH10 | | equilibrium_phase 2 |
| OHXb M6AH12 | | equilibrium_phase 2 |
| OHXc M8AH14 | | equilibrium_phase 2 |
| -equilibrate | 22 | |

END

R3S7

MIX 31

1 0.3

2 0.7

REACTION_TEMPERATURE 31

25

SAVE SOLUTION 31

END

USE SOLUTION 31

USE SOLID_SOLUTIONS 1

EQUILIBRIUM_PHASES 32

Aragonite 0 0

Brucite 0 0

Calcite 0 0

Gibbsite 0 0

Gibbsite(am) 0 0

Gibbsite(mc) 0 0

Hydrotalcite 0 0

Hydrotalcite(CO3) 0 0

Strontianite 0 0

M4AH10 0 0

M6AH12 0 0

M8AH14 0 0

M4AcH10 0 0

M6AcH13 0 0

SAVE SOLUTION 32

END

USE SOLUTION 31

USE SOLID_SOLUTIONS 1

EQUILIBRIUM_PHASES 33

Aragonite 0 0

Brucite 0 0

| | | |
|-------------------|-----|-----|
| Calcite | | 0 0 |
| Gibbsite | 0 0 | |
| Gibbsite(am) | 0 0 | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | |
| Hydrotalcite | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | 0 0 | |
| Strontianite | 0 0 | |
| M4AH10 | | 0 0 |
| M6AH12 | | 0 0 |
| M8AH14 | | 0 0 |
| M4AcH10 | | 0 0 |
| M6AcH13 | | 0 0 |

EXCHANGE 33

| | | |
|------|--------|---------------------|
| OHXa | M4AH10 | equilibrium_phase 2 |
| OHXb | M6AH12 | equilibrium_phase 2 |
| OHXc | M8AH14 | equilibrium_phase 2 |

-equilibrate 32

END

R4S6

MIX 41

1 0.4

2 0.6

REACTION_TEMPERATURE 41

25

SAVE SOLUTION 41

END

USE SOLUTION 41

USE SOLID_SOLUTIONS 1

EQUILIBRIUM_PHASES 42

| | |
|-----------|-----|
| Aragonite | 0 0 |
|-----------|-----|

| | |
|---------|-----|
| Brucite | 0 0 |
|---------|-----|

| | |
|---------|-----|
| Calcite | 0 0 |
|---------|-----|

| | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|
| Gibbsite | | 0 0 | |
| Gibbsite(am) | 0 0 | | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | | |
| Hydrotalcite | | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | | 0 0 | |
| Strontianite | | 0 0 | |
| M4AH10 | | | 0 0 |
| M6AH12 | | | 0 0 |
| M8AH14 | | | 0 0 |
| M4AcH10 | | | 0 0 |
| M6AcH13 | | | 0 0 |
| SAVE SOLUTION | 42 | | |
| END | | | |

| | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|
| USE SOLUTION | 41 | | |
| USE SOLID_SOLUTIONS | 1 | | |
| EQUILIBRIUM_PHASES | 43 | | |
| Aragonite | | | 0 0 |
| Brucite | | | 0 0 |
| Calcite | | | 0 0 |
| Gibbsite | | 0 0 | |
| Gibbsite(am) | 0 0 | | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | | |
| Hydrotalcite | | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | | 0 0 | |
| Strontianite | | 0 0 | |
| M4AH10 | | | 0 0 |
| M6AH12 | | | 0 0 |
| M8AH14 | | | 0 0 |
| M4AcH10 | | | 0 0 |
| M6AcH13 | | | 0 0 |

| | | | |
|--------------|--------|---------------------|--|
| EXCHANGE | 43 | | |
| OHXa | M4AH10 | equilibrium_phase 2 | |
| OHXb | M6AH12 | equilibrium_phase 2 | |
| OHXc | M8AH14 | equilibrium_phase 2 | |
| -equilibrate | 42 | | |

END

R5S5

MIX 51

1 0.5

2 0.5

REACTION_TEMPERATURE 51

25

SAVE SOLUTION 51

END

USE SOLUTION 51

USE SOLID_SOLUTIONS 1

EQUILIBRIUM_PHASES 52

Aragonite 0 0

Brucite 0 0

Calcite 0 0

Gibbsite 0 0

Gibbsite(am) 0 0

Gibbsite(mc) 0 0

Hydrotalcite 0 0

Hydrotalcite(CO3) 0 0

Strontianite 0 0

M4AH10 0 0

M6AH12 0 0

M8AH14 0 0

M4AcH10 0 0

M6AcH13 0 0

SAVE SOLUTION 52

END

USE SOLUTION 51

USE SOLID_SOLUTIONS 1

EQUILIBRIUM_PHASES 53

Aragonite 0 0

| | | |
|-------------------|-----|-----|
| Brucite | | 0 0 |
| Calcite | | 0 0 |
| Gibbsite | 0 0 | |
| Gibbsite(am) | 0 0 | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | |
| Hydrotalcite | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | 0 0 | |
| Strontianite | 0 0 | |
| M4AH10 | | 0 0 |
| M6AH12 | | 0 0 |
| M8AH14 | | 0 0 |
| M4AcH10 | | 0 0 |
| M6AcH13 | | 0 0 |

EXCHANGE 53

| | | |
|------|--------|---------------------|
| OHXa | M4AH10 | equilibrium_phase 2 |
| OHXb | M6AH12 | equilibrium_phase 2 |
| OHXc | M8AH14 | equilibrium_phase 2 |

-equilibrate 52

END

R6S4

MIX 61

1 0.6

2 0.4

REACTION_TEMPERATURE 61

25

SAVE SOLUTION 61

END

USE SOLUTION 61

USE SOLID_SOLUTIONS 1

EQUILIBRIUM_PHASES 62

| | |
|-----------|-----|
| Aragonite | 0 0 |
|-----------|-----|

| | |
|---------|-----|
| Brucite | 0 0 |
|---------|-----|

| | | |
|-------------------|-----|-----|
| Calcite | | 0 0 |
| Gibbsite | 0 0 | |
| Gibbsite(am) | 0 0 | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | |
| Hydrotalcite | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | 0 0 | |
| Strontianite | 0 0 | |
| M4AH10 | | 0 0 |
| M6AH12 | | 0 0 |
| M8AH14 | | 0 0 |
| M4AcH10 | | 0 0 |
| M6AcH13 | | 0 0 |
| SAVE SOLUTION | 62 | |
| END | | |

| | | |
|---------------------|-----|-----|
| USE SOLUTION | 61 | |
| USE SOLID_SOLUTIONS | 1 | |
| EQUILIBRIUM_PHASES | 63 | |
| Aragonite | | 0 0 |
| Brucite | | 0 0 |
| Calcite | | 0 0 |
| Gibbsite | 0 0 | |
| Gibbsite(am) | 0 0 | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | |
| Hydrotalcite | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | 0 0 | |
| Strontianite | 0 0 | |
| M4AH10 | | 0 0 |
| M6AH12 | | 0 0 |
| M8AH14 | | 0 0 |
| M4AcH10 | | 0 0 |
| M6AcH13 | | 0 0 |

| | | |
|----------|--------|---------------------|
| EXCHANGE | 63 | |
| OHXa | M4AH10 | equilibrium_phase 2 |
| OHXb | M6AH12 | equilibrium_phase 2 |
| OHXc | M8AH14 | equilibrium_phase 2 |

-equilibrate 62

END

R7S3

MIX 71

1 0.7

2 0.3

REACTION_TEMPERATURE 71

25

SAVE SOLUTION 71

END

USE SOLUTION 71

USE SOLID_SOLUTIONS 1

EQUILIBRIUM_PHASES 72

Aragonite 0 0

Brucite 0 0

Calcite 0 0

Gibbsite 0 0

Gibbsite(am) 0 0

Gibbsite(mc) 0 0

Hydrotalcite 0 0

Hydrotalcite(CO3) 0 0

Strontianite 0 0

M4AH10 0 0

M6AH12 0 0

M8AH14 0 0

M4AcH10 0 0

M6AcH13 0 0

SAVE SOLUTION 72

END

USE SOLUTION 71

USE SOLID_SOLUTIONS 1

EQUILIBRIUM_PHASES 73

| | | |
|-------------------|-----|-----|
| Aragonite | | 0 0 |
| Brucite | | 0 0 |
| Calcite | | 0 0 |
| Gibbsite | 0 0 | |
| Gibbsite(am) | 0 0 | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | |
| Hydrotalcite | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | 0 0 | |
| Strontianite | 0 0 | |
| M4AH10 | | 0 0 |
| M6AH12 | | 0 0 |
| M8AH14 | | 0 0 |
| M4AcH10 | | 0 0 |
| M6AcH13 | | 0 0 |

EXCHANGE 73

OHXa M4AH10 equilibrium_phase 2

OHXb M6AH12 equilibrium_phase 2

OHXc M8AH14 equilibrium_phase 2

-equilibrate 72

END

R8S2

MIX 81

1 0.8

2 0.2

REACTION_TEMPERATURE 81

25

SAVE SOLUTION 81

END

USE SOLUTION 81

USE SOLID_SOLUTIONS 1

EQUILIBRIUM_PHASES 82

Aragonite 0 0

| | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|
| Brucite | | 0 0 | |
| Calcite | | 0 0 | |
| Gibbsite | | 0 0 | |
| Gibbsite(am) | 0 0 | | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | | |
| Hydrotalcite | | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | | 0 0 | |
| Strontianite | | 0 0 | |
| M4AH10 | | | 0 0 |
| M6AH12 | | | 0 0 |
| M8AH14 | | | 0 0 |
| M4AcH10 | | | 0 0 |
| M6AcH13 | | | 0 0 |
| SAVE SOLUTION | 82 | | |
| END | | | |

| | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|
| USE SOLUTION | 81 | | |
| USE SOLID_SOLUTIONS | 1 | | |
| EQUILIBRIUM_PHASES | 83 | | |
| Aragonite | | 0 0 | |
| Brucite | | 0 0 | |
| Calcite | | 0 0 | |
| Gibbsite | | 0 0 | |
| Gibbsite(am) | 0 0 | | |
| Gibbsite(mc) | 0 0 | | |
| Hydrotalcite | | 0 0 | |
| Hydrotalcite(CO3) | | 0 0 | |
| Strontianite | | 0 0 | |
| M4AH10 | | | 0 0 |
| M6AH12 | | | 0 0 |
| M8AH14 | | | 0 0 |
| M4AcH10 | | | 0 0 |
| M6AcH13 | | | 0 0 |

| | | | |
|----------|--------|---------------------|--|
| EXCHANGE | 83 | | |
| OHXa | M4AH10 | equilibrium_phase 2 | |
| OHXb | M6AH12 | equilibrium_phase 2 | |

OHXc M8AH14 equilibrium_phase 2
-equilibrate 82

END

END