マカーリンナチュラルアナログプロジェクトの概要 ーフェーズ I ~IIIまでの主な成果-

(研究報告)

2005年3月

核燃料サイクル開発機構 東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49 核燃料サイクル開発機構 技術展開部 技術協力課

> 電話:029-282-1122 (代表) ファックス:029-282-7980 電子メール:jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to : Technical Cooperation Section, Technology Management Division, Japan Nuclear Cycle Development Institute 4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2005 マカーリンナチュラルアナログプロジェクトの概要

ーフェーズ I~III までの主な成果―

(研究報告)

亀井 玄人, W. Russell Alexander*, John A.T. Smellie**

要 旨

放射性廃棄物処分場において、セメントに由来する高アルカリ性の地下水が関与する現象のナ チュラルアナログとして、ヨルダンのマカーリン地域に産する天然セメントとその周辺の地下水 に伴う現象が、国際共同研究プロジェクトとして調査された。本報告書では、全部で4段階から 構成されるプロジェクトのうちのフェーズ I ~III までについて、その主な成果を示す。

本地域の天然のセメントの構成鉱物には人工のセメントと共通のものが多く含まれ、これを通 過する地下水は pH が 12.3 以上を示し、Ca²⁺-SO4²⁺-CO₃²⁺-OH が卓越し、そのイオン強度は 10² の桁を示す。天然セメントに近接する岩盤(ビチュミナスマール)中には亀裂が発達し、これを 充填してアルカリ溶液から沈殿した二次鉱物が観察された。これらには人工のコンクリート/水反 応によって生成される変質鉱物と強い共通性を認めた。また、天然セメントから遠ざかるにつれ て変遷する鉱物組み合わせに基づき、処分場の母岩中において予測されるアルカリプルームの変 遷モデルを概ね検証できた。また、岩盤中には高アルカリ溶液のマトリクス拡散が観察され、二 次鉱物の沈殿により、岩石の空隙率は低下し、岩石は高密度化することが示された。

このほか、高アルカリ溶液の移動に伴う Se、Zr、Mo、Th、U、Sr、Cs 等の元素の挙動が調査 されたほか、コロイド、微生物、有機物の挙動も予察的に調査された。

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 放射化学研究グループ

* Nagra **Conterra, A.B.

Overview of the Magarin Natural Analogue Project

-Results from the Phase I to III-

(Research Document)

Gento KAMEI, W.Russell ALEXANDER *, John A.T.SMELLIE**

Abstract

Natural hyperalkaline groundwaters in the Maqarin area, in northern Jordan, have investigated as a natural analogue to better understand the long-term behavior of a cementitious radioactive waste repository and as an aid in validating performance assessment models. This report outlines studies carried out as a multi-national project since 1989.

Natural cement, which is widely distributed in this area, contains most minerals found in artificial (i.e. man-made) cement. The pH of the groundwater produced by reacting the cement is as high as 12.9. The water contains Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH as predominant components and the ionic strength is in the order of 10^{-2} . Fractures are predominant in the altered host rock (a kerogen-rich clay biomicrite) adjacent to the natural cement and are generally sealed with secondary minerals produced by interaction between the hyperalkaline groundwater and the biomicrite. The secondary mineral assemblage is similar to that found with interaction between artificial cement leachates and rock. The mineral assemblage also varies with increasing distance from the contact between the natural cement and the host rock. The conceptual model of the geochemical evolution of the hyperalkaline leachates from a repository has been validated on the basis of the observed secondary mineral variation.

Moreover, matrix diffusion of the hyperalkaline groundwater has been observed in the host porosity leading to a decrease in matrix.

In addition, the migration behavior of significant elements such as Se, Zr, Mo, Th, U, Sr, Cs, etc, with flow of the hyperalkaline groundwater were investigated. Finally, colloid, microbes and organics were also briefly studied with the aim of understanding their behaviors in the context of a cementitious repository.

Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

^{*} Nagra

^{* *} Conterra A.B.

目

次

1	17	じめに	1
T	14		1
2	地	質概説…	3
	2.1	バイオー	マイクライト (BM) 層
	2.2	チョー	ク質石灰岩層
	2.3	火山岩翔	質
	2.4	セメン	トゾーン(変質帯)4
3	プ	ロジェク	トの成果概要
	3.1	フェージ	ズ I
	3.2	フェージ	ズ II
	3.3	フェージ	ズ III
	3	.3.1 高フ	アルカリプルーム
		3.3.1.1	二次鉱物の分布と変質モデルの検証16
		3.3.1.2	ベントナイトの安定性
		3.3.1.3	変質に伴う空隙率の変化
		3.3.1.4	変質に伴う元素分布の変化
		3.3.1.5	コロイド
		3.3.1.6	微生物
		3.3.1.7	有機物
	3.4	高アルン	カリ性地下水と母岩との反応の年代
4.	お	わりに…	
5.	参	考文献 …	

図 目 次

Fig.1 Sampling sites in the Yarmouk River Valley in the Maqarin area, Jordan 2
Fig.2 Geology of the Maqarin area
Fig.3 An outcrop near the Adit 6 sampling site in the Maqarin area 6
Fig.4 Outcrops in the Adit 6 sampling site
Fig.5 The basis of the analogy 15
Fig.6 Conceptual model of the complex sequence of precipitation and dissolution reactions which can occur in a repository host rock on interaction with hyperalkaline leachate 18
Fig.7 Evolutionary pattern of the hyperalkaline plume in a repository host rock
Fig.8 Summary compositions (molar ratios) of crystalline and non-crystalline CSH and CASH alteration products, determined by EPMA and ATEM
Fig.9 Simplified mineral paragenesis during interaction of hyperalkaline groundwaters with the clay biomicrite at Maqarin
Fig.10 Porosity data plotted as profiles across the biomicrite wallrock with increasing distance from fracture edge for samples C353, C359, C357 and C358
Fig.11 Elemental profile of sample C353

表 目 次

Table 1 Primary cement minerals in the Maqarin cement zone 8
Table 2 Secondary minerals in the Maqarin hyperalkaline plume 9
Table 3 Average chemical composition of high-pH groundwaters from the Adit 6 and theRailway Cutting area at Maqarin10
Table 4 Average saturation state of high-pH groundwaters from the Adit 6 and the RailwayCutting area at Maqarin11
Table 5 Average chemical composition of high-pH groundwaters from the Western Springsarea at Maqarin12
Table 6 Average saturation state of high-pH groundwaters from the Western Springs area atMaqarin13
Table 7 Behaviors of Se, U, Th, Sn and Ra in the cement zone and hyperalkaline plume. $^{\circ\circ}~25$
Table 8 Comparison of existing data on near-field cementitious colloids 26
Table 9 Representative groundwater analysis for site M1, Adit A-6

1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分場に多量のセメント材料が使用された場合、これを通過する地下水が pH>12 のアルカリ性となることが想定され、このような溶液の処分システムや核種移行挙動など への影響について、長期的かつ定量的な予測が必要となっている。一般に、このような予測は室 内試験等にもとづくデータとモデル計算によって行われ、さらにその予測結果については、ナチ ュラルアナログ研究による検証が有効であると考えられている。本報告は、セメントとこれに起 因するアルカリ性地下水に伴うプロセスの将来予測を検証するナチュラルアナログについての概 要を述べるものである。

さて、放射性廃棄物のための処分場においては、その構造躯体や廃棄体としてセメント材料が 使用されるものと考えられる。処分場におけるセメント材料とこれに関係する化学的な変遷につ いてのいくつかのモデル(たとえば Berner,1992, Neall,1994)によれば、まず、地下水へのセメ ント材料の溶出によって pH>13.3 のアルカリ溶液が発生する。ひきつづいて portlandite に緩衝 された pH は~12.5 の浸出液に移り変わる。そのような高アルカリ浸出液は、処分場の母岩と化 学的に反応するかもしれないし、水理特性や核種移行遅延能力など、もともとの地層の特性の変 化をもたらすかもしれない。これらの反応の範囲は計算することができる(たとえば Haworth et al.,1987)。しかし、使用された地球化学のコードがすべての妥当といえる過程を包含していると は限らないし、計算の基となる熱力学データベース(TDB)が不完全でもあるので、その計算結果に ついては適切なデータに基づいて検証される必要がある。そのような点から室内実験はデータの 貴重なソースといえる。しかし、セメントが多く使用される処分場において現れるすべての複雑 な過程を完全に復元することは不可能である。とくに処分場の安全評価に求められる長期間を直 接再現することは不可能である。それゆえに長期にわたる現象の観察が重要である。

天然セメントに起因するこのような現象の長期天然事例がヨルダン国内に存在する。天然セメ ントは、現在までのところヨルダン国内においてのみ発見されている。ヨルダン北部のマカーリ ン(Maqarin)において1例、ヨルダン中央部において2例見つかっているが、このうちマカーリ ン(Fig.1)では、現在も地下水がセメントに接触し、アルカリ性溶液となって流動している様子 が観察でき、セメントの変質プロセスが現在も進行している。同地域ではアルカリ性地下水が、 当地域に広範に分布するバイオマイクライト(Biomicrite=化石に富む海成石灰岩の一種。以下 BM)と石灰岩の高温低圧変成作用の結果発生した天然セメントからの浸出の産物であるという点 で、非常にユニークなものといえる。このことから同サイトは、セメントが多く使用される処分 場の長期挙動に関して、現在のところ最も適切なアナログであり、処分場の性能評価にとって直 接的に関連する有益なデータをもたらしている。

このような天然セメントと地層中を流下する地下水との反応によって生じた高アルカリプルームとそれに伴う現象については、その重要性、希少性ゆえ、1989年より国際共同研究として調査

が開始され、2004年現在、そのフェーズ IV(最終段階)にあって、最終報告書がまとめられつつある段階にある。

本報告書はまず、マカーリンにおける地質概要等を述べ、ついでセメント系浸出液と母岩の間の相互反応に関する研究を中心に本プロジェクトの概要を述べるものである。



- Adit A-6 (samples MQ1-MQ4) Collection points 200m from the entrance.
- 2 Western springs (samples MQ5 and MQ6)
- 3 Railway cutting (samples MQ7-MQ9)
- 4 Wadi Sijin springs

Fig.1 Sampling sites in the Yarmouk River Valley in the Maqarin area, Jordan.

2 地質概説

マカーリン地区(E232.250:N237.900)はヨルダン北部の町イルビッド(Irbid)よりさらに北 へ16km、ヨルダンとシリアの国境を流れるヤモーク(Yarmouk)川に沿ったところである(Fig.1)。 周辺には下位より白亜紀のBMとこれを整合関係で第三紀のチョーク質石灰岩が覆い、さらに最 上位に第四紀の玄武岩質溶岩、沖積層及び土壌が分布する。これらの地層は40~400mの高さを もって露出する。もっとも興味深いこの地域の特徴は角礫化し、強く変質を受けたゾーン(セメ ントゾーン)と、これに伴うアルカリ性地下水(pH>12)の存在である。セメントゾーンの出現 はチョーク質石灰岩層の下部及び BM 層の上部に限定される。なお、本地域の地質は詳細に記載 されている(Bender,1968, Harza, 1978, Khoury et al.,1992, Milodowski et al.,1998a,b)。当地域 の地質図を Fig.2 に示す。

2.1 バイオマイクライト (BM) 層

本層はやや高い炭化水素組成を持った粘土質のバイオマイクライトからなる。これは整合関係 で下位のアンマン層(薄い層状石灰岩、チャート質石灰岩、チャートからなり、全層厚は 90m) を覆い、上位層準ではチャートの薄い層を含むやや大きな(最大で直径 180cm に達する)回転楕 円体の石灰膠着物が見られる。調査地域の層厚は 220m である。本層は難透水性である。本来の 透水係数は 10⁻⁷~10⁻⁸ms⁻¹であるが、亀裂によって影響を受けているところでは、これより低い値 となっている。これらの亀裂は地質学的な構造運動か風化侵食による削剥にともなって発生した と考えられる。

2.2 チョーク質石灰岩層

ヤモーク川の両岸に露出し、全層厚は 300~390m である。BM層を整合関係で覆う。カルスト 地形が発達する。主に石灰岩からなり、チャート層やチョーク層をはさむ。この累層はさらに次 の3部層に区分けされている。

(1)下部チョーク質石灰岩部層

塊状で均質な石灰岩。層厚 50~190m。場所によって下部はバイオマイクライト質となる。

(2)チャート・チョーク質石灰岩部層

層厚 30~40m。無数の薄いチャート層を挟むことが特徴。

(3)上部チョーク質石灰岩部層

チャート・チョーク質石灰岩部層を整合関係で覆い、層厚は 170m。岩相は下部チョーク質石灰 岩部層に類似するが、より軟質で風化に弱い。新鮮な露頭ではオリーブ・褐色から灰色。風化する とクリーム色となる。水理学的には、本層は全体として良好な滞水層といえるが、透水係数は 10⁻⁵ ~10⁻⁸ms⁻¹の幅をもつ。地下水は通常アルカリ性で、かなりの量の重炭酸を含む。 2.3 火山岩類

火山岩類はいずれも玄武岩質で、マカーリンサイトでは次の2箇所で観察される。

(1)準平原を構成する玄武岩 (5.0~3.5Ma)。500×500m の範囲で分布し、層厚は 150m。東部と 南部で次第に薄くなり、消滅する。

(2)Wadi Shallala とよばれる地区の西方に分布する玄武岩。現地性か否か不明。チョーク質石灰岩 または古土壌(厚さ 3m)を直接覆う。

これらの玄武岩の露出は最大で100mの厚さをもち、海抜165~265mの範囲に分布する。

なお、これらとは別の若い玄武岩の溶岩がヤモーク川の流域に到達している。その年代は 0.48 ~0.35Ma である。

2.4 セメントゾーン (変質帯)

セメントゾーンは BM とその上位のチョーク質石灰岩部層の中間に分布する(Khoury and Nassir, 1982 及び Harza, 1982)。セメントゾーンと未変質 BM の接触面は、当地域に掘削された 2つの小さなトンネル(Adit6 及び 7)においてよく観察され、その接触面は漸移的といえる。変質 部から未変質部への典型的な変化としては、茶灰色から黒色の BM を経て軟質の灰色 BM となり、 最終的には細粒のクリーム色のチョーク質岩石となる。未変質から変質部分への漸移的変化は 1 ~2.5mの範囲で観察される。セメントゾーンでは本来の堆積岩の組織は、いくつかのノジュール 質のチャートを除いて消滅している(Khoury and Salameh, 1986)。Fig.3 は Adit 6 付近の露頭の 様子である。また、天然セメントとその近傍の BM 中には亀裂が発達し、白色の充填鉱物が観察 される(Fig.4)。

セメントゾーンは BM の自然燃焼によって生じた熱により石灰岩が変質して生成されたもので ある。当地域に見られる天然セメントには、wollastonite、diopside-hedenbergite、lime 等が構 成鉱物として含まれていることと、炭素の安定同位体組成 δ^{13} Cから 1000[°]C前後の温度を経験し たことが明らかとなっている(Bentor et al.,1972, Kolodney,1979, Khoury and Salameh,1986)。 この燃焼の原因については、BM に含まれる黄鉄鉱(FeS₂)の酸化が可能性として考えられてい る(Alexander and Smellie,1998, Milodowski et al., 1992, Khoury et al.,1992)。

-4 -



Fig.2 Geology of the Maqarin area (after Bender, 1968, and Harza, 1978)



Fig.3 An outcrop near the Adit 6 sampling site in the Maqarin area.



Fig.4 Outcrops in the Adit 6 sampling site. Secondary minerals in fractures in natural cement (left) and in biomicrite (right).

3.プロジェクトの成果概要

3.1 フェーズ I

マカーリンプロジェクトとして調査研究の第1段階は、マカーリンで観察される現象が、セメ

ントが多く使用される処分場(Alexander,1992)のよいアナログといえるかどうか確証しようと したことで、その高アルカリ溶液の起源の調査に専念された。現在までに研究された他の高アル カリ溶液の起源(たとえばオフィオライト。オマーンやキプロスにこれに起因するアルカリ性の 地下水が見られる)と異なり、マカーリンの源岩は人工のコンクリートに見られる鉱物と共通性 があり、適切なアナログであるといえる。ソースタームの研究に付随して、これまで記載されて いなかったカルシウム・ストロンチウム・セレン酸塩及びカルシウム・カリウム・セレン化物硫 化物(Milodowski et al.,1992)を含め、いくつかの新鉱物が発見された。ソースタームについて の記載に加え、セメントの多く存在する処分場に想定される高アルカリ性条件について、熱力学 データベース(TDB)の適用可能性が検証された。まず、予察的にオマーンにおけるナチュラル アナログ研究の結果(Bath et al.,1987)について検討された。TDBのすべては存在する固相に制 限されていた。推定されていた純粋な端成分としての溶解度制限固相のほとんどはその天然の系 には出現していなかった。実際には鉱物学的データが示すように、たとえば固溶体中の微量成分 や、CSH ゲル中の微量な物質として取り込まれている。しかしながら、その TDB に基づいて、 微量成分元素の溶解度を計算したところ、その値は観察結果と比べて安全側であった。

高アルカリ性溶液の微生物の生存可能性に関する小規模な研究も行なわれた。それによると微 生物の活動は地下水中の pH ではなく、地下水中において栄養素が獲得できる可能性によって制御 されているらしい。これはセメントが多く使用される処分場にとって重要な意味を持つので、微 生物学はプロジェクトのフェーズ II でさらに検討されることとなった。

Table 1、2、3 及び5 にそれぞれ、天然セメント中の一次鉱物、亀裂中に沈殿した二次鉱物及び 後述の当地域の Adit 6 と Railway Cutting サイト及び Western Springs サイト(Fig.1)で採取され た地下水の化学組成を示す。また、Table 4、6 にそれぞれ Adit 6 と Railway Cutting サイト及び Western Springs サイトにおける地下水組成の鉱物に対する飽和指数を示す。その平均値から考え ると、地下水は gypsum, barite, celestite のような硫酸塩と portlandite についてほぼ飽和状態を 示し、SiO₂ 鉱物(chalcedony, quartz)、炭酸塩 (strontianite を除く)、アルミナ鉱物は未飽和状 態にある。粘土鉱物(kaolinite)も未飽和状態にある。

Mineral species	Ideal formula	Identified
fluorapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	A + B
francolite	$Ca_{10-x-y}(Na,K)_{x}Mg_{x}(PO_{4})_{6-z}(CO_{3})_{z}F_{0.4z}F_{2}$	А
ellestadite	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3O_{24}(Cl,OH,F)_2$	В
spurrite	$Ca_5(SiO_4)_2(CO_3)$	A + B
wollastonite	CaSiO ₃	Α
larnite	Ca_2SiO_4	В
diopside-hedenbergite	Ca(Al,Fe)Si ₂ O ₆	Α
anorthite	$CaAl_2Si2O_8$	Α
brownmillerite	$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	A + B
Ca-ferrite	CaFe ₂ O ₃	В
(?)ferrites	undefined Ba,Cr,Al,Ti,Mg,Zn,Mn-bearing	В
hematite or ferric oxide	Fe_2O_3	В
Ca-aluminate	undefined	В
calcite	CaCO ₃	A + B
graphite	С	Α
lime	CaO	В
Ba,Ca,S-silicate	undefined	В
Ba,Ca,Zr,Mo,silicate	undefined	В
oldhamite	CaS to $CaS_{0.9}Se_{0.1}$	В
Cu,K,Na-selenide	$Cu_{10.2}K_{3}Na_{0.2}Se_{7.7}S_{2.3}(approx)$	В
UCa-oxycarbonate (?)	Ca: U = 2	В

Table 1 Primary cement minerals in the Maqarin cement zone.

A: Khoury and Nassir (1982)

B: Milodowski et al.(1992)

Mineral species	Ideal formula	Identified
calcite	CaCO ₃	A + B
aragonite	CaCO ₃	В
vaterite	CaCO ₃	A + B
kutnahorite	$Ca_{0.75}(Mn,Mg)_{0.26}CO_3$	A
strontianite	SrCO ₃	В
hematite	α -Fe ₂ O ₃	A + B
maghemite	β -Fe ₂ O ₃	A
gibbsite	α -Al(OH) ₃	A + B
brucite	$Mg(OH)_2$	Α
portlandite	Ca(OH) ₂	A + B
quartz	SiO ₂	A + B
opal-CT	SiO ₂	A
opal-A	SiO _{2.n} H ₂ O	А
baryte	$BaSO_4$	A + B
barytocelestite	(SrBa)SO ₄	B
calcian barytocelestite	(SrBaCa)SO ₄	B
hashemite	BaCrO ₄ to BaSO ₄ complete solid solution	В
Cd-sulphate	undefined	B
Pb-sulphate	undefined	В
gypsum	CaSO ₄	A + B
bassanite	$CaSO_4.0.5H_2O$	A
ettrinigte	$Ca_{6}Al_{2}(SO_{4})_{3}(OH)_{12}.25H_{2}O$	A + B
thaumasite	$Ca_6Si_2(SO_4)_2(CO_3)_2(OH)_{12}.24H_2O$	A + B
Cu,Zn-sulphate	undefined	В
hydroxyapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	A
fluorapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	A + B
francolite	$Ca_{10-x-y}(Na,K)_{x}Mg_{x}(PO_{4})_{6-z}(CO_{3})_{z}F_{0.4z}F_{2}$	А
ellestadite	$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3O_{24}(Cl,OH,F)_2$	A + B
afwillite	$Ca_3Si_2O_4(OH)_6$	A + B
tobermorites	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.2-8H_2O$	A + B
jennite	$Ca_9H_2Si_6O_{18}(OH)_8.6H_2O$	A + B
apophyllite	KCaSiO0(OH,F) HO	A + B
birunite	Ca ₁₅ (CO) _{5.5} (SiO ₃) _{8.5} SO ₄ .15H ₂ O	В
CSH gel	amorphous, undefined	В
U,Ca-silicate	undefined	B

Table 2Secondary minerals in the Maqarin hyperalkaline plume.

A: Khoury and Nassir (1982)

B:Milodowski et al. (1992, 1998a,b)

19		Adit A	A-6 pre-Pr Samples	oject	Adi	t A-6 Proje Samples	ect	Railwa Sai	y Cutting mples	
		Average	Stdev	n	Average	Stdev	n	Average	Stdev	n
pН		12.34	0.23	11	12.56	0.09	5	12.7	0.1	3
Eh					239	63	4	197	66	2
T(Wa)		25.0	0.0	11	23.94	1.8	5	24.9	1.7	3
Cond	μ S/cm	5156.7	618.5	6	5165.0	1081.9	2	7220.0		1
TDS										
(calc.)	mg/L	1341.1	145.5	11	1474.8	193.5	5	1687.4	106.1	3
Li	mg/L				0.394	0.332	5			
Na	mg/L	61.1	8.6	11	47.1	3.5	5	38.6	6.9	3
K	mg/L	20.2	3.9	11	13.4	3.0	5	18.3	1.7	3
Mg	mg/L	3.7		1	0.1	0.0	5	0.1	0.1	3
Ca	mg/L	527.4	80.4	11	603.4	104.4	5	683.3	104.5	3
Sr	mg/L				7.0	1.7	5	10.6	0.3	3
Mn	mg/L	0.001	0.000	3						
Fe _{tot}	mg/L	0.010	0.004	4						
NH_4	mg/L				0.200		1	0.130		1
Ba	mg/L				0.033	0.008	5	0.047	0.006	3
Zn	mg/L	0.027	0.015	6	0.047	0.017	4	0.043	0.023	3
Cu	mg/L	0.004	0.003	6						
Ni	mg/L	0.0	0.0	6						
F	mg/L				0.323	0.055	5	0.329	0.023	3
Cl	mg/L	79.3	7.1	11	58.9	6.3	5	70.7	2.0	3
Br	mg/L				0.258	0.081	4	0.313	0.051	3
SO_4	mg/L	253.8	32.5	11	285.4	13.0	5	288.0	3.6	3
NO_3	mg/L	6.9	6.3	10	7.3	9.2	5	7.6	0.1	3
HCO3	mg/L									
CO_3	mg/L	35.3	27.4	11	1.98	0.0	5	1.98	0.0	3
OH	mg/L	357.5	75.7	11	435.0	111.9	5	551.0	22.3	3
Al	mg/L				0.160	0.028	2	0.150		1
Р	mg/L				0.003		1	0.006		1
Si	mg/L				1.14		1	0.19	0.06	3
O ₂	mg/L				4.0	0.0	2	11.0		1
TOC	mg/L				3.9	1.0	2	1.6	0.2	3
¹⁸ O	‰				-4.5	0.3	5	-4.9	0.8	3
² H	‰				-23.0	1.7	5	-24.2	4.4	3
³ H	TU				1.2	0.4	2	1.5		1
³⁴ S	‰				-0.5	1.0	4	-1.1		1
¹⁸ O(SO ₄)	‰				12.2	0.6	4	9.8		1

Table 3 Average chemical composition of high-pH groundwaters from the Adit 6 and the Railway Cutting area at Maqarin (Abdul-Jaber, 1989, and Waber et al., 1998)

* CO₃- from vacuum extraction of sample MQ1 (Adit A-6, 06/04/90).

TDS = Total Dissolved Solids

TU = Tritium Units

		Adit A	A-6 pre-Pro Samples	oject	Adit	: A-6 Proje Samples	ct	Railwa Sa	y Cutting mples	
		Average	Stdev	n	Average	Stdev	n	Average	Stdev	n
Measured:										
pН		12.34	0.23	11	12.56	0.09	5	12.7	0.1	3
pH from OH	I-activ	vities:								
рН		12.22	0.09	11	12.30	0.13	5	12.39	0.03	3
ionic										
strength		3.72E-02	4.90E-03	11	4.22E-02	6.05E-03	5	4.83E-02	3.67E-03	3
total C*	mol/	L5.90E-04	4.58E-04	11	3.31E-05	1.61E-08	5	3.31E-05	1.71E-09	3
log pCO ₂	bar	-10.62	0.40	11	-11.98	0.29	5	-12.20	0.05	3
Calcite	SI	1.84	0.28	11	0.69	0.01	5	0.69	0.01	3
Dolomite										
disord.	SI	1.24	-	1	-3.64	0.46	5	-3.67	0.62	3
Dolomite										
ord.	SI	1.79	-	1	-3.09	0.46	5	-3.12	0.62	3
Fluorite	SI	-	-	_	-1.40	0.15	5	-1.37	0.04	3
Gypsum	SI	-0.78	0.05	11	-0.70	0.04	5	-0.69	0.03	3
Portlandite	SI	-0.67	0.22	11	-0.47	0.29	5	-0.21	0.01	3
Chalcedony	SI	_	_	_	-3.56	-	1	-4.72	0.16	3
Quartz	SI	-	-	_	-3.13	-	1	-4.30	0.16	3
Barite	SI	-	_	_	-0.11	0.08	5	0.01	0.08	3
Celestite	SI	-	_	_	-0.87	0.08	5	-0.72	0.04	3
Strontianite	SI	_	_	_	-0.74	0.10	5	-0.60	0.06	3
Magnesite	SI	-0.96		1	-4.35	0.46	5	-4.38	0.63	3
Al(OH),										
am.	SI	-	-	-	-5.65	0.23	2	-5.88	-	1
Gibbsite										
mc.	SI	-	-	-	-4.20	0.23	2	-4.43	-	1
Kaolinite	SI	-	-	-	-11.04	-	1	-13.81	_	1
Fe(OH),										
am.	SI	-0.51	0.15	4	-	-		-	-	
Goethite	SI	3.49	0.15	4	_	-			-	

Table 4 Average saturation state of high-pH groundwaters from the Adit 6 and the Railway Cutting area at Maqarin (Abdul-Jaber, 1989, Waber et al., 1998)

* = CO_3 - from vacuum extraction of sample MQ1 (Adit A-6, 06/04/90).

SI = Saturation Index.

		N H	Vestern Springs Project-Samples		
		Average	Stdev	n	
pН		12.66	0.16	11	
Eh		173	59	4	
T(Wa)		24.1	2.1	11	
Cond	mg/L	10210.0	-	1	
TDS (calc.)	mg/L	3590.1	1029.0	11	
Li	mg/L	0.3	0.3	10	
Na	mg/L	122.6	47.2	11	
K	mg/L	474.8	253.4	11	
Mg	mg/L	0.1	0.0	5	
Ca	mg/L	995.2	158.1	11	
Sr	mg/L	14.1	4.1	11	
Mn	mg/L	_	_	_	
Fe	mg/L	· _ · · ·	· _	_	
NH	mg/L	3.6	2.4	11	
Ba	mg/L	0.028	0.009	11	
Zn	mg/L	0.023	0.013	10	
Cu	mg/L	0.080	0.014	2	
Ni	mg/L	_	_	_	
F	mg/L	0.764	0.248	11	
Cl	mg/L	47.1	13.0	11	
Br	mg/L	-	-	_	
SO.	mg/L	1283.8	491 7	11	
NO3	mg/L	28.3	13.1	11	
CO.*	mg/L	12	0.0	11	
OH	mg/L	600.5	110.7	11	
					-
AI	mg/L	0.1	-	1	
P	mg/L	0.1	0.1	6	
Si	mg/L	0.4	0.3	8	
O_2	mg/L	0.4	0.3	7	
TOC	mg/L	6.6	3.2	10	
¹⁸ O	‰	-4.1	0.5	6	
² H	‰	-19.1	2.5	6	
³ H	TU	0.5	0.5	3	
³⁴ S	‰	-2.6	0.1	2	

Table 5 Average chemical composition of high-pH groundwaters from the Western Spring area at Maqarin (Waber et al., 1998)

			Western Springs Project-Samples		
		Average	Stdev	n	
Measured:			2 2		
pH		12.66	0.16	11	
pH from OH-activ	vities:				
pH		12.41	0.08	11	
ionic strength		7.76E-02	1.63E-02	11	
total C	mol/L	2.01E-05	2.59E-08	11	,
log pCO ₂	bar	-12.51	0.18	11	
Calcite	SI	0.47	0.01	11	
Dolomite					
disord.	SI	-4.36	0.59	5	
Dolomite ord.	SI	-3.81	0.58	5	
Fluorite	SI	-0.68	0.36	11	
Gypsum	SI	-0.11	0.25	11	
Portlandite	SI	-0.15	0.19	11	
Chalcedony	SI	-4.48	0.40	8	
Quartz	SI	-4.05	0.40	8	
Barite	SI	0.12	0.09	11	
Celestite	SI	-0.21	0.35	11	
Strontianite	SI	-0.89	0.15	11	
Magnesite	SI	-4.85	0.59	5	
Al(OH), am.	SI	-6.03	-	1	
Gibbsite mc.	SI	-4.58	-	1	
Kaolinite	SI	-14.84	-	1	
Fe(OH), am.	SI	-	-	<u> </u>	
Goethite	SI	_ 1	-	-	

Table 6 $\,$ Average saturation state of high-pH groundwaters from the Western Spring area at Maqarin (Waber et al., 1998)

SI = Saturation Index.

3.2 フェーズ II

フェーズ I において、源岩の性質を明らかにできたことをもととして、フェーズ II はセメント ゾーンから派生する高アルカリ溶液による母岩の変質の範囲及び程度の把握に集中された (Linklater,1998)。この点で、マカーリンサイトとセメント質の処分場との類似点は比較的単純な ものである(Fig.5): マカーリンでは、通過する地下水は (A) それらが天然のセメント鉱物を含 むゾーンに到達し、岩石・水反応によって高アルカリ溶液 (B) が発生するところまで浸透してい く。高アルカリの浸出物 (あるいは地下水)を生成して、セメント(B)を浸出するローカルな地下 水(A)と共に、セメント質処分場においても同じ事象が引き起こされると仮定される。マカーリン では、高アルカリ性地下水が観察され、それらが角礫岩 (C) を通り続ける。それらが移流するに つれて、亀裂や岩石マトリクスと反応する。この一連の現象はまた、処分場の下流側 (C) におい ても起こりそうなことで、マカーリンでの観察が母岩に対する処分場浸出溶液の影響への指針を 提供するのに使用することができる。この研究はフェーズ II の中で始まり、フェーズ III に持ち 越された。

熱力学データベース(TDB)検証の第2段階はフェーズ II において行われた(Linklater et al.,1996)。結果はフェーズIのそれと類似していた。この研究の一部として微量成分を評価する試みがなされたが、残念ながら成功していない。

微生物学(Coombs et al.,1998)に関する研究もさらに行われた。その結果、高アルカリ性地下 水 1ml あたり、亀裂表面における数の 10 倍にあたる 10⁵ 個もの微生物が存在しており、このこと から微生物は高アルカリの条件においても耐性があることが明らかとなった。しかし、栄養素の 取得ができる条件下(主にバクテリアを減らす有機栄養生物および硫酸塩)においてのみ観察さ れている。

これらのデータもまた、放射性廃棄物処分場を取り巻く環境としての微生物の濃度を評価する コード(英国地質調査所によって開発された"MGSE"コード)の検証のために使用された。そして、 このことはマカーリンでの高アルカリ性地下水中の微生物濃度についての計算結果が過剰評価で あるという結果を示した(West et al.,1995)。

さらに、2つのタイプの地球化学・物質移行連成コードがマカーリンでの観察結果に基づいて 検証された。これは高アルカリプルーム中での水/岩石反応の範囲を平衡論的アプローチ

(CHEQMATE; Haworth et al.,1988)と、速度論的アプローチ(MARQUISS; Chambers, 1944) からそれぞれ予測する連成コードである。それらの結果を比較したところ、ともに計算された二 次生成物については野外でのデータと一致したが、変質の物理的な範囲については、ともに計算 結果は野外での観察結果と比べて過剰な評価となった(Chambers and Haworth,1997)。



Fig.5 The basis of the analogy (Alexander and Mazurek, 1996).

3.3 フェーズ III

フェーズ III の研究 (Smellie,1998) では、マカーリンにおけるひとつの重要なサイト Western Springs (Fig.1) において、高い pH (≤pH 12.9) を示す地下水システムを詳細に調査した。この 研究から、当地域にも多量の Na/KOH を含む地下水が存在することが示された。

もうひとつの重要なサイト Adit 6 の地下水データは、セメントが使用される処分場の長期挙動 評価に用いる連成コードの検証に用いられた。Western Springs での地下水のより詳細な研究に加 えて、より珪質の岩石(たとえば玄武岩やチャート)の存在は、結晶質母岩に対して計画される 処分場へのより適切な水・岩石反応の検証を可能とする。以下に記すように、一連の反応は Adit 6 で観察されたことと類似し、今後の高アルカリプルームの概念モデルの確証に適用できる。

以下にフェーズ III における主な成果を列記する。

3.3.1 高アルカリプルーム

3.3.1.1 二次鉱物の分布と変質モデルの検証

フェーズ II 及び III において、野外観察結果に基づき、セメントの多い処分場を通過する高ア ルカリプルームの下流側での鉱物化学組成の進展モデルの検証がなされた。

天然セメントと母岩中の地下水との反応は、高い Na、K および Ca 濃度をもつ水(高アルカリ プルーム)を産み出す。セメントゾーンに近接するところでは、高アルカリ溶液は母岩と反応せ ず、セメント溶液の化学的特徴に類似したものとなっている。やがてプルームが母岩(アルミナ 珪酸塩など)と反応すると、pH は Na、K および Ca 濃度と共に低下し、一方、Al と Si がわずか に上昇する。

プルームの先端が通過すると、母岩を通過するその水の pH は中性に近くなり、Na、K および Ca 濃度は低くなる。一方、Al と Si の双方は高くなる。この変化は二次鉱物の生成条件に直結す る。CSH 相はプルームの中心部に存在する亀裂(多くの場合、その幅は数 mm 以内である)中に 見出され、その反映するところは地下水が母岩と反応せず、セメントを構成する CSH 相と平衡に あるということである。

アルカリ性地下水が下流側に動き、母岩のアルミナ珪酸塩と反応するにつれて、Al 濃度は上昇 し、CASH 相は沈殿する。プルームの末端においてアルカリ性地下水は大きな容積をもつ母岩と 反応し、ついに地下水中の Al/Si 濃度が十分に高くなり、pH が十分に低くなるにつれて沸石を沈 殿させる(Fig.6, Savage,1998)。無限量のセメント間隙水を仮定しつつ、もしこの変遷パターン がある亀裂中の固定点において観察できれば、二次鉱物沈殿の連続性は理想的には Fig.7 (Alexander and Smellie, 1998)のようになる。すなわち、同図の観察ポイントにおいて最初の沈 殿物として沸石、引き続いて CASH 相、ついで CSH 相が出現する。実際の観察結果によれば、 Western Springs では、崩落した多孔質の岩石に一連の二次鉱物が見られる。それは沸石に始まり、 CASH に覆われ、次に CSH 相 (ettringite-thaumasite, 地下水の高い硫酸濃度による) によって 覆われる。これらのデータから同サイトには開放系の流路があると考えられる。そこではプルー ムがつぎつぎとそれ以前の変質部分に覆いかぶさり、新しいプルームによる鉱物によって、また は部分的に置き換えられていく。

Western Springs では、動的で開放系の高アルカリ溶液の影響が明瞭に観察されるのに対し、 Adit 6 でのデータは処分場の母岩に対する影響を考える上で、より直接的で適切なものと考えら れる。Milodowski et al.(1992,1998 a,b) は Adit 6 でのセメントゾーンからの岩石マトリクスの下 流側と亀裂中に形成された二次鉱物相を詳細に記載した。その鉱物はいくつかの CSH および CASH 層としてしばしば沸石を伴い、亀裂充填鉱物として連続的ステージが識別されている (Fig.8)。また Fig.9 は、この観察結果をもとに BM と高アルカリプルームとの反応によって生じ

る鉱物変遷を単純化して表現したものである (Milodowski et al.,1998a,b)。これは上述の Savage(1998)のモデルに概ね調和的である。

亀裂がいったんは二次的な CSH/CASH/沸石によって完全にシールされたとしても、その後、ヤ モーク川によって侵食される谷の斜面の崩落にともない、以前にシールされた亀裂が再び開口し、 その表面が"活性化"される。新しい高アルカリ溶液はこの再び開口した亀裂を通って流下し、その 水はもはや以前の亀裂充填物とは平衡関係にはなく、再び反応が開始されることとなる。このよ うなことから、一連の亀裂充填鉱物の生成が繰り返されたり、反転したりすることとなる。その 結果として、説明の難しい複雑なパターンが発生する。

いずれにせよマカーリンでは亀裂が早い時期にシールされている(Clark et al.,1994)。処分場の 母岩のような構造的に安定な岩体中でも亀裂はシールされるものと考えられる。ところで、今日 までに調査された亀裂の大多数はその幅が mm から cm のレンジのもので、亀裂のシールと開口 幅の関係はまだよく明らかになっていない。



Fig.6 Conceptual model of the complex sequence of precipitation and dissolution reactions which can occur in a repository host rock on interaction with hyperalkaline leachates (Savage, 1998).





b) resaturation, plume evolution begins



c) distal edge of plume reaches the observation point, initiation of zeolite formation



d) middle of plume reaches observation point (as the rock buffer capacity is being consumed) CASH formation initiated



e) proximal part of the plume reaches the observation point (as the rock buffer capacity is exhausted) C-S-H formation initiated



Fig.7 Evolutionary pattern of a hyperalkaline plume in a repository host rock (Alexander and Smellie 1998).



 $\label{eq:Fig.8} Fig.8 \ Summary \ compositions \ (molar \ ratios) \ of \ crystalline \ and \ non-crystalline \ CSH \ and \ CASH \ alteration \ products, \ determined \ by \ EPMA \ and \ ATEM \ (Milodowski \ et \ al., 1998a, b) \ .$



Fig.9 Simplified mineral paragenesis during interaction of hyperalkaline groundwaters with the clay biomicrite at Maqarin (Milodowski et al., 1998a, b).

3.3.1.2 ベントナイトの安定性

ベントナイトの安定性に関する情報について、いまのところアルカリ変質ゾーンにおいてベン トナイトを構成する主要鉱物である smectite は同定されていない。したがって、処分場における 性能評価に対しては貢献できる情報はない。

3.3.1.3 変質に伴う空隙率の変化

高アルカリ溶液が流れる主要な亀裂から直交方向に、その溶液がマトリクス拡散によって BM 中に進入するにつれて、二次鉱物が空隙に沈殿し、その結果、空隙率が低下する傾向が認められ た (Fig.10)。

空隙率の測定は画像解析によって行われた。それによると、その亀裂に近接する部分において は微小な空隙の数が増大していた(Milodowski et al.,1998a,b, Linklater,1998)。また、ある試料 (C359)については、その亀裂からの距離にかかわらず、空隙率は28.6 から 31.1%の間でほぼ一定 であった。ただし、亀裂からの距離10~17mmの間では25.1%を示し、方解石のセメンテーショ ンが認められた(Milodowski et al.,1998a,b, Linklater,1998)。空隙の直径についてみると、その 亀裂から48~63mmの位置において、0.1µmよりも小さなものが約50%を占め、0.3µmより小さ なものは約95%を占めていた。また、空隙率は亀裂からの距離0~15mmにおいて40.3%,同様に 15~30mmで42.2%,45~60mmで44.8%であった。亀裂の近傍において小さな値を示す傾向が あり、高アルカリ溶液からの二次鉱物の沈殿による空隙充填を示唆している。また、亀裂中に存 在する空隙はBMの母岩中のそれよりもやや大きい傾向がある。同様に他の試料C-357とC-358 においては、亀裂に接するところでは空隙率23%、同距離50~74mmにおいては33%であった。

C357 and C358. (Vertical axis represents percent porosity from liquid resaturation analysis; horizontal axis represents distance from Fig.10 Porosity data plotted as profiles across the biomicrite wallrock with increasing distance from fracture edge for samples C353, C359, fracture edge in millimeters).



Distance from the fracture (mm)

60

8

40

30

20

0

8 75 75 8 8 75 75 8 9 8 75 75 8 8 8 9 8 75 75 8 8 9 8 9

\$0



2

8888888888888

88 4 4 4 4 4 4 8 6 8 8



3.3.1.4 変質に伴う元素分布の変化

サイト Adit A6 において、地下水が流れる亀裂とその周辺(亀裂から直交方向に数十 mm の範 囲)において、Se、Sn、Sr、Zr、Mo、Cs、Ra、Ba、Th 及び U の挙動が調査された。Fig.11 は C353 と名づけられた試料の例である。岩石(BM)の色調の変化によれば、その亀裂からの深さ 方向で約 40mm の範囲にわたり、高 pH 溶液のマトリクス拡散が生じているように観察される。 実際、その亀裂から 40mm より遠く離れたところでは、岩石の化学組成はバックグラウンドと識 別できず、変質の影響はほとんどないといえる。

この試料につき、Se、Zr、Mo、Th、Uについては、その亀裂から 20-40mm の範囲において濃 集が認められた。この結果から、これらの元素は高 pH 溶液のマトリクス拡散の際に沈殿した二次 鉱物に伴われるものと考えられる。一方、Sr、Cs 及び Ba についてはこのような傾向を認めなか った。このほかの元素として、Sn、Ra についてもその挙動が調査された。とくに Ra については、 ウラン系列核種の非平衡データから、²²⁸Ra の浸出が、亀裂から約 70mm までの範囲で、ごく最 近か、または連続的に発生していることが明らかとなった。Sn、Ra、Se、U 及び Th について、 セメントゾーンと高 pH 溶液のマトリクス拡散の及んだ範囲における挙動、とくに二次鉱物との共 存関係を Table 7 にまとめた。



Fig.11 Elemental profile of sample C353. Diagrammatic sketch of vein and wall rock elemental profiles in the sample

	Cement Zone source	Hyperalkaline plume sink
Se	Substituting for S in	Solid solution of Se with most secondary sulphates such
	pyrie or as solid solution	as ettringite plus precipitation in sulphates (and
	in the various sulphides	selenides), probably due to the preferential utilization of
	and sulphates present,	Se (over S) by sulphate reducing bacteria which are
	including gypsum,	present.
	CaSeO ₄ and CaSeO ₃ .	
	Native Se also present.	
U	In finely dispersed	Portlandite, calcite, ettringite, thaumasite, jennite,
	organic matter, Ca-U	tobermorite, ferric-oxyhydroxides, brucite, CSH phases
	hydroxycarbonate.	and organic matter with zeolites incorporating
		significant amounts of U. Apparent loss of U from the
		unaltered biomicrite/limestone during ettringite
		alteration of the matrix. When zeolites, jennite,
		tobermorite, brucite or CSH (all of which can contain
		significant quantities of U) are replaced by ettringite or
		thaumasite, the U is not retained and is presumably
		released to the groundwater.
Th	Although present, no	Although present, no discrete phases have been
Sn	discrete phases have been	identified. Ra and Sn are definitely "associated with"
Ra	identified.	(Milodowski et al.,1998a) the secondary CSH and CSAH
		phases although Ba, which behaves in a similar manner
		to Ra, was noted to occur predominantly with CSH
		phases and jennite. Th is probably source term limited
		in the hyperalkaline groundwaters.

Table 7 Behavior of Se, U, Th, Sn and Ra in the cement zone and hyperalkaline plume.

3.3.1.5 コロイド

セメントが多く使用される処分場においては、ニアフィールドとファーフィールドの境や、高 アルカリプルームの縁の部分でセメントの劣化に伴うコロイドの発生が予見されている。しかし 今のところ、この点については分析データの欠如のために評価が困難である。セメント劣化に伴 うコロイド発生に関わる室内試験が報告されているが(Pearce,1991, Wieland,1997,2004)、これ らにおいて、試験操作の過程で発生してしまうコロイド(たとえば CO₂の混入に伴うもの)は不 可避のもので、ニアフィールド・ファーフィールド境界の原位置条件を厳密に再現することは困 難である。したがって、室内試験結果に対してこれを検証するデータが必要であるが、マカーリンにおいてこれらが提供できると考えられる。なお、これらを含めて、これまでに報告されているニアフィールドに想定されるセメント質コロイドに関する研究を Table 8 にまとめた。

フェーズ I では、コロイド濃度が 1ppm 以下、構成物質としては、Ca(OH)₂や Fe(OH)₃で、³⁰U をあまり伴わないことが明らかとなった。フェーズ III では Adit A6 サイトのセメントゾーンと母 岩(BM) との境界近傍(M1 と命名されている)から地下水が採取され、分析の結果、コロイド の数は約 10⁷m l⁻¹であることがわかった(Wetton et al.,1998)。ちなみに、同地点から採取された 地下水の化学的特徴を Table 9 に示す。

Report	Methodology	Colloid Population	Colloid Concentration
		(mL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)
Wetton et	Collection of groundwater	1.15-4.89 x 10 ⁷	0.051-0.190
al.,1998	at the cement/host rock		
	interface		
Pearce, 1991	Incubation cells	Average $5 \ge 10^6$	0.017ª
	containing simulated		
	waste, containment and		
	backfill materials in		
	synthetic groundwater		
Wieland,	Leaching of crushed	0.4 - 7.0 x 10 ⁵ (total) ^c	1 - 50
1997	PZHSb monocorn mortar	1.5 - 8.5 x 10³ (undist.)d	0.03 - 1
	and quartz aggregate	2 - $5 \ge 10^3$ (steady) $^{ m e}$	0.004 - 0.021
	with cement pore waters,		
	solid:liquid ratio of 1:10		
Wieland et	Leaching of crushed	-	1 - 4
al.,2004	quartz or cement mortar		
	with NaOH or cement		
	pore waters, solid:liquid		
	ratio of 1:10		
Gardiner et	Leaching of crushed	3 - 9 x 10 ⁶ (NRVB) ^f	As this paper is only
al., 1997	cement with	1 - 2 x 10 ⁵ (PFA:OPC) ^g	an overview of
	groundwaters,	1 - 9 x 10 ⁵ (BFS:OPC) ^h	unpublished data, full
	solid:liquid ratio of 1:5,		information is not
	1:10 and 1:50		available to calculate
			colloid mass

 Table 8
 Comparison of existing data on near-field cementitious colloids.

Note:

- a. No data on colloid diameters available so smallest filter nominal pore size (15 nm) used in the calculation. Note, however, that this calculation should be applied only to a size distribution and the error induced by using a single value for the colloid diameter may be up to two orders of magnitude (C. Degueldre, pers. Comm. to WRA, 1996).
- b. High Sulphate Resistance Portland Cement.
- c. Total colloid concentration measured immediately after end-over-end mixing of a batch system. Experimentally defined colloid diameter ≥ 100 nm.
- d. Colloid concentration measured after leaving batch system undisturbed for 24 hours. Experimentally defined colloid diameters between 100 nm and 1000nm.
- e. Colloid concentration measured after leaving batch system undisturbed for ≥ 24 hours. Experimentally defined colloid diameter ≥ 100 nm.
- f. Nirex Reference Vault Backfill. No data on colloid size distribution.
- g. 3:1 mix of Pulverisied Fuel Ash: Ordinary Portland Cement. No data on colloid size distribution.
- h. 3:1 mix of Blast Furnace Slag: Ordinary Portland Cement. No data on colloid size distribution.

Table 9 Representative groundwater analysis for site M1, Adit A-6 (Milodowski et al., 1998b)

	M1
Temperature (°C)	24.8
pH (field) 12.74	
pH (lab.) 12.67	_
Eh (field) mV	+278
Major Elements (mgL ⁻¹)	
Ca	674
Na	47.2
К	9.88
Cl	52.4
SO,	305
NO ₃	3.28
Trace Elements (mgL ⁻¹)	
Mg	0.01
NH	<0.10
NO ₂	<0.10
Fe (total)	<0.01
Al	0.14
Si	<0.02

3.3.1.6 微生物

フェーズ I 及び II での微生物研究の目的は 2 つである。第1 は高アルカリ地下水中での種々の 微生物の数を見積もること。第2 は将来性の評価微生物コードを開発し検証するための詳細なデ ータセットを構築すること。前者については従属栄養菌、硫酸還元バクテリア(SRB)の数が~ 10^{5} ml⁻¹であることが明らかとなった(West et al.,1992, Gardner,1998, Pedersen et al., 1998)。フ ェーズ III では微生物の種類は多様であるが、総数は他の地下サイトで見られる範囲内に収まって いることが明らかとなった (Perderson et al.,1998)。Cooms et al.(1998)は高アルカリ溶液に接す る亀裂表面にバイオフィルムが付着していることを発見した。また、Perderson et al.(1998)は、 p H=11 を示す水においても、いくつか種類の培養菌において増殖の兆候を認めた。

残念ながら、地下水中に存在するバクテリアの多くは、生存に適切な条件(とくに pH)を維持 することが困難であるので、同定にいたっていない。

Se の地球化学的サイクルにおける SRB のとりこみに関してはいくつかの仮説が提示されてい る。このような考慮は、セメントを多く使用する処分場においては検討を除外するわけにはいか ないであろう。たとえば、Milodowski et al.(1992)は、還元的で、微生物が存在する環境で、Se 単体の沈殿の証拠が報告した。セメント物質に富むニアフィールドでの Se の遅延の予測において は、このような微生物活動の関与による Se 化学種の変化を考慮することが必要であろう。

第2の目的はデータセットを構築することである。今のところ英国地質調査所(BGS)による 微生物コード MGSE(West et al.,1995)の検証に使われてきた。微生物の数に関する MGSE による 予測とマカーリンサイトでの観察結果との比較によると、コードによる予測値は過剰評価であっ た。このことは、マカーリンにおいては栄養の供給が制限されていることが理由として考えられ た。

3.3.1.7 有機物

BM 層は 15%に達する有機物を含有する (Milodowski et al.,1992)。それは、ほとんど(約90%) が海成の脂肪族炭化水素である (Geyer et al.,1998)。さらに、その組織が示すところによると、 その起源物質には外来性のものはほとんどないと考えられた。また、変質していない植物 (Phyton) の存在からこの BM 層の温度が 150℃を超えていなかったと考えられた。

BM 層を構成する粘土質バイオマイクライトに対する高アルカリ溶液による浸出試験によると、 有機物質の≪1ppm が溶脱した。しかし、この値は Western Springs での地下水中の溶存有機炭 素(DOC) 濃度(8mgl⁻¹) より低い。さらにこの DOC は、芳香族に富み(Geyer et al.,1998)、 フミン酸は欠如している(West et al.,1992, Pederson et al.,1998)。このことは、この DOC の大 部分は Western Springs に分布する薄い土壌に残存していた植物に由来すると考えられた

(Milodowski et al.,1998b)。したがって、このような影響の及ばない、セメントゾーンと BM 層 境界近傍からの地下水採取と分析が望まれている。

熱力学データベースの検証と(Tweed et al.,1992, Alexander et al.,1998)、現地での予察的な地下水中の溶存化学種の分析(Short,1998)の結果からは、微量元素の有機物錯体生成がこれらの

高アルカリ溶液中ではあまり発生しないことを示唆する。

また、有機物は変質した粘土質バイオマイクライトのマトリクス(すなわち空隙率の減少が見 られるゾーン)において、二次的に沈殿した方解石に沿って濃集している。U も一般にはそのゾ ーンにおいて濃集が認められている。

3.4 高アルカリ性地下水と母岩との反応の年代

Adit 6 における亀裂からのいくつかの充填鉱物(およびその亀裂の存在する岩盤)について、 天然崩壊系列の核種が分析され、ある仮定のもとに高アルカリ性地下水の変質について年代が与 えられた(Milodowski et al.,1998a)。続成作用による方解石の脈には、²³⁰ Th の分析に基づく年 代測定により、500ka から 2 Ma の間の年代が与えられた。これはセメントゾーンの鉱物組み合わ せを与える変成作用に関して考えられうる最古の値といえる。

脈を充填する tobermolite と jennite-ettringite はそれぞれ 90ka と 80ka の年代を示し、変質し た岩石マトリクス中の沸石は 160ka の年代を示した。沸石の試料にはほとんどが外来の ²³⁰Th が 混入し、tobermolite と jennite の年代には疑問が残る。また、いかなるウラン鉱物も脈の構成物 として存在しないにもかかわらず (Milodowski et al.,1998a)、脈から採取された試料には ²³²Th が含まれている。これはセメント層の形成の際に地下水中コロイドとして Th がもたらされた可能 性を示す。もしそうだとすると、少なくとも脈にみられる ²³⁰Th のいくつかはもともと地下水から 供給されたもので、計算された ²³⁰Th 年代は、最大値を示唆する。しかしながらこのコロイドに以 前の ²³⁰Th/²³²Th 比を見積もることは不可能であるので、Th のコロイドへの取り込みの最大の年 代値を正しく見積もることはできない。不かく乱で未変質の母岩についての天然崩壊系列のデー タがないので、沸石質の岩石マトリクスの年代への補正も意味がない。Clark et al.(1994)は Adit 6 のセメントゾーンの物質に 650a よりも若い ¹⁴C 年代を与えた。もしこれが正しいとしても、その ことは ²³⁰Th 年代を必然的に否定するということにはならず、むしろくり返し発生した地殻変動に 伴う亀裂及びその充填鉱物の"再活性化"のシナリオを反映しているということであろう。

4. おわりに

放射性廃棄物処分場において、セメントに由来する高アルカリ性の地下水が周辺岩盤に物理化 学的に影響を及ぼすナチュラルアナログとして、ヨルダンのマカーリン地域に産する天然セメン トとその周辺における高アルカリプルームに伴う現象が国際共同研究プロジェクトとして調査さ れた。

まず、本地域には天然のセメントが存在し、その構成鉱物には人工のセメントと共通のものが 多く含まれていることが明らかとなった。また、天然セメント中には Ca-Sr-Se 酸塩、Ca-K-Se 硫 化物などの新鉱物が発見された。これを通過する地下水は pH が 12.3 以上を示し、 Ca-SO4²⁻-CO₃²⁻OH⁻が卓越し、そのイオン強度は 10⁻²の桁を示した。

天然セメントとこれに接する変質した BM 中にはともに亀裂が発達し、これを充填してアルカ リ溶液から沈殿した二次鉱物が観察された。これらには人工のコンクリート/水反応によって生成 される変質鉱物と共通性がつよく認められた。また、セメントの近傍から遠ざかるにつれて変遷 する鉱物組み合わせに関して予測された、処分場の母岩中でのアルカリプルームの変遷モデルを 概ね検証することができた。

また、放射年代測定によって、これらの亀裂を充填する二次鉱物は、性能評価に整合する時間 スケールの間、安定に存続することを示唆した。このことは、放射性核種が二次鉱物に伴われる と、地下水の流動にともなう移行のプロセスから隔離される可能性もあるということを示唆する。 高アルカリプルームはまた、BM 中の主要な亀裂を移流によって通過しつつ、その亀裂面から深さ 方向にマトリクス拡散によって侵入することが観察された。この侵入にともないBMの空隙率は 明らかに低下する傾向を示し、この空隙中での二次鉱物の沈殿によるものと解釈された。すなわ ち、高アルカリ溶液の侵入によって、岩石の空隙はむしろ低下し、より高密度化していく事例が 示された。

天然セメント中と、このマトリクス拡散の及んだ BM 中における、いくつかの元素の挙動が調 査された。ある試料では、Se、Zr、Mo、Th、U について、その亀裂から 20-40mm の範囲におい て濃集が認められ、マトリクス拡散の際に沈殿した二次鉱物に伴われるものと考えられた。一方、 Sr、Cs 及び Ba についてはこのような傾向を認めなかった Ra 及び Sn については、二次鉱物とし て沈殿している CSH または CASH 相に伴われていることが明らかとなった。また、Ra について は、ウラン系列核種の非平衡データから、²²⁸Ra の浸出が、亀裂から約 70mm までの範囲で、ご く最近か、または連続的に発生していることがわかった。

コロイドについては、その地下水中濃度は 1ppm 以下、構成物質としては、Ca(OH)₂や Fe(OH)₃ で、Uをあまり伴っていないことが明らかとなった。また、Adit A6 サイトのセメントゾーンと母 岩(BM)との境界近傍において、コロイドの数は約 10⁷m l⁻¹であった。

微生物については、以下のことが明らかとなった。

従属栄養細菌及び硫酸還元バクテリア(SRB)の数が~10⁵ ml⁻¹であること、微生物の種類は多様 であるが、これらの総数は他の地下サイトで見られる範囲内に収まっていること、高アルカリ溶 液に接する亀裂表面にバイオフィルムがみられること、さらに、pH=11の水においても、いくつ か種類の培養菌において増殖の兆候を認めたこと、微生物の数に関する計算コードによる予測値 とマカーリンサイトでの観察結果との比較によると、コードによる予測値が過剰評価とみなせる こと、等である。

有機物に関しては、以下の知見を得ている。まず、BM 層は 15%に達する有機物を含有し、そ

のほとんどが海成の脂肪族炭化水素であって、現地性の堆積物であること、BM 層を構成する粘土 質バイオマイクライトの高アルカリ溶液による浸出液は、その有機物質濃度が≪1ppm であって、 実測された地下水中の溶存有機炭素(DOC)濃度(8mgl⁻¹)より低かったこと、さらにこの DOC は、芳香族に富み、フミン酸を欠き、この DOC の大部分が現生の植物に由来すると考えられたこ と等である。さらに、微量元素の有機物錯体生成がこれらの高アルカリ溶液中ではあまり発生し ないことが、熱力学データの検証などから示唆された。また、有機物は変質した粘土質バイオマ イクライトのマトリクスにおいて、二次的に沈殿した方解石に沿って濃集し、U もそのゾーンに おいて濃集する傾向を示すこと等である。

5. 参考文献

1)O.Abdul-Jaber: "Hydrochemische, geochemiche und petrographische untersuchungen im Maqarin-Gebiet Nord-Jordanien", PhD Thesis, Westfalische Universitat, Germany (1989).

2) W.R.Alexander (editor): "A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a sedimentary host rock - I: Source-term description and geochemical code database validation", Nagra Technical Report NTB 91-10. Nagra, Wettingen, Switzerland (1992).

3) W.R.Alexander, and M.Mazurek: "The Maqarin natural analogue: possible implications for the performance of a cementitious repository at Wellenberg", Unpublished Internal Report, Nagra, Wettingen, Switzerland (1996).

4) W.R.Alexander and J.A.T.Smellie: "Maqarin Natural Analogue Project, ANDRA, CEA, NAGRA, NIREX and SKB synthesis report on Phases I, II and III", Project Report 98-08, Nagra, Wettingen, Switzerland (1998).

4) W.R.Alexander, J.A.T.Smellie and I. Crossland: "Potential effects of hyperalkaline leachates on cementitious repository host rocks: an example from Maqarin, northern Jordan. Extended abstract", <u>in</u> R.Metcalfe (editor) Proceedings of Chemical contaminant of waste in the geosphere conference, BGS, Nottingham, UK (1998).

5) A.H.Bath, N.Christofi, C.Neal, J.C.Philp, M.R.Cave, I.G.McKinley and U.Berner: "Trace element and microbiological studies of alkaline groundwaters in Oman, Arabian Gulf: A natural analogue for cement pore waters", Nagra Technical Report, NTB 87-16, Nagra, Wettingen, Switzerland (1988).

6) F. Bender: "Geologie von Jordanien – Beitraege zur Regionalen Geologie der Erde", Gebr. Borntraeger, Stuttgart, pp.230 (1968).

7) U.R.Berner: "Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment", Waste Manag. Vol.12, pp.201-219 (1992).

8) Y.K. Bentor, S. Gross, and Y. Kolodny: "New evidence on the origin of the high temperature mineral assemblage of the "Mottled Zone" (Israel)", Proc. 24th Int. Geol. Cong., Montreal, Canada (1972).

9) A.V. Chambers: Use of the Quasi-Stationary state approximation to determine the migration of mineral alteration zones at a natural analogue for the disturbed zone of a cementitious radioactive waste repository. Sci. Basis. Nucl. Waste Manag. XYII (Eds. A.Barkatt and R.A. van Konynenburg), pp.639-644, Mat. Res. Soc., Pittsburgh (1994).

10) A.V.Chambers and A.Haworth: "Coupled modeling for the Jordan natural analogue project. Ch13", <u>in</u> C.M.Linklater (editor), A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock. Phase II. Nirex Science Studies Report S98-003, Nirex, Harwell, UK (1998).

11)I.D. Clark, R. Dayal and H.N.Khoury: "The Maqarin (Jordan) natural analogue for 14-C attenuation in cementitious barriers", Waste Manag. Vol.14, pp.467-477(1994).

12) P. Coombs, S.J. Gardner, C.A. Rochelle and J.M. West: "Natural analogue for geochemistry and microbiology of cement pore waters and cement pore water/host rock/near-field interactions", Ch 11 <u>in</u> Linklater, C.M.(editor), A natural analogue study of cement buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock II Nirex Science Report, S-98-009, Nirex, Harwell,UK (1998)

13)M.P Gardiner, G.J.Holtom and S.W.Swanton: "Influence of the colloids, microbes and other perturbations on the near-field source term", Presented at the RSC Symposium on the chemistry of radionuclides containment in radioactive waste disposal, Laughborough Univ. bcc, (1997).

14) S.J. Gardner: "Aspects of geomicrobiology. Appendix F", <u>in</u> Linklater, C.M.(editor), A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock. Phase II. Nirex Science Studies Report S98-003, Nirex, Harwell, UK (1998).

15) S. Geyer, J. Porschmann, G. Hanschman, W. Geyer, F-D. Kopinke and P. Fritz: "Organic chemistry of the Bituminous Marl", Ch.9 <u>in</u> Smellie, J.A.T.(editor), Maqarin Natural Analogue Study: Phase III. SKB Technical Report TR-98-04. SKB Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, Stockholm, Sweden (1998).

16) Harza: "Hydrological investigations at the Maqarin damsite", Harza Engineering Company. Unpubl. Intern. Rep., November, 1978. Arch. Jordan Valley Authority, Amman, Jordan (1978)

17) Harza: "Harza Overseas Engineering Co", Jordan Valley Irrigation Project, Stage II. Final Report (1982)

18) A. Haworth, S.M. Sharland, P.W. Tasker and C.J. Tweed: "Evolution of the groundwater chemistry around a nuclear waste repository", Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI, pp.425-434 (1987).

19) A. Haworth, S.M. Sharland, P.W. Tasker and C.J. Tweed: "A guide to the coupled chemical and equilibria code CHEQMATE, Nirex Safety Series Report NSS/R113 (1988).

20) H.N. Khoury and S. Nassir: "High temperature mineralisation in the Bituminous Limestone in the Maqarin area, northern Jordan", N.Jb.Miner.Abh. Vol.144, 2, pp.197-213 (1982).

21) H.N. Khoury and E. Salameh: "The origin of high temperature minerals from Sweleh area, Jordan. Dirasat", 13, pp.261-269 (1986).

22) H.N. Khoury, E. Salameh, I.D. Clark, P. Fritz, W. Bajjali, A.E. Milodowski, M.R. Cave and W.R. Alexander: "A natural analogue of high pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan I: introduction to the site", J. Geochem. Explor. Vol.46, pp.117-132 (1992).

23) Y. Kolodney: "Natural cement factory: a geological story", in J.Skalny (editor), Cement

production and use, Eng. Foundation Conf., Rindge, NH, USA, 24-9 June, pp.203-216 (1979).

24) C.M. Linklater, Y.Albinsson, W.R. Alexander, I. Casas, I.G. McKinley and P. Sellin: "A natural analogue of high pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan: comparison of predicted and observed trace element chemistry of uranium and selenium", J.Contam. Hydrol. Vol.21, pp.59-69 (1996).

25) C.M. Linklater (editor): "A natural analogue study of cement buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock. II", Nirex Science Studies Report, S-98-003, UK Nirex, Harwell, Oxon., GB (1998).

26) A.E.Milodowski, H.N. Khoury, J.M. Pearce and E.K. Hyslop: <u>in</u>: Alexander, W.R. (editor),. "A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a sedimentary host rock - I: Source-term description and geochemical code database validation", Nagra Technical Report NTB 91-10. Nagra, Wettingen, Switzerland (1992).

27) A.E Milodowski et al.: <u>in</u>: Linklater, C.M. (editor), "A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock. Phase II", Nirex Science Studies Report S98-003, Nirex, Harwell, UK (1998a).

28) A.E. Milodowski et al.: <u>in</u>: Smellie, J.A.T. (editor),. "A natural analogue study of the Maqarin hyperalkaline groundwaters: III A further study of hyperalkaline plume/host rock interaction", SKB Technical Report TR98-04, SKB, Stockholm, Sweden (1998b).

29) F. Neall: "Modelling of the near-field chemistry of the SMA Repository at the Wellenberg Site", PSI Bericht 94-18, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland, and Nagra Technical Report NTB 94-03, Nagra, Wettingen, Switzerland.

30) J.M. Pearce: "The changes in colloid population with time in laboratory microcosm experiments", BGS Report WE/91/2C, BGS, Keyworth, UK (1991).

31) K. Pederson, J.Arlingar and L. Hallbeck.: "Culturability and 16S rRNA gene diversity of microorganisms in the hyperalkaline groundwaters of Maqarin", Ch.8 <u>in</u> J.A.T. Smellie (editor.), Maqarin Natural Analogue Study: Phase III. SKB Technical Report TR-98-04. SKB Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholn, Sweden (1998).

32) D. Savage: "A review of zeolite occurrence and behavior", <u>in</u>Smellie, J.A.T. (editor) Maqarin natural analogue study: Phase III, SKB Technical Report, TR98-04 SKB, Stockholm, Sweden (1998).

33) S.A.Short: "Ion exchange resin studies of speciation in Maqarin groundwaters", Ch.5 <u>in</u>: Linklater, C.M. (editor), A natural analogue study of cement-buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock. Phase II. Nirex Science Studies Report S-98-003, UK Nirex, Harwell, Oxon, UK (1998).

34) J.A.T. Smellie (editor): "A natural analogue study of the Maqarin hyperalkaline groundwaters: III A further study of hyperalkaline plume/host rock interaction", SKB Technical Report TR 98-04, SKB, Stockholm, Sweden (1998).

35) C.J. Tweed, C.M.Linklater, J. Eikenberg, W.R. Alexander, R.Dayal and K. Eagleson: "Geochemical modeling of high pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan", Ch.5 <u>in</u> W.R. Alexander (editor), A natural analogue study of cement-buffered hyperalkaline groundwaters and their interaction with a sedimentary host rock – I: Source-term description and geochemical code database validation. NAGRA Technical Report Series (NTB 91-10), Nagra, Wettingen, Switzerland (1992).

36) H.N. Waber, I.D. Clark, I.D. E. Salameh and D. Savage, D.: "Hydrogeochemistry of the Maqarin area", Ch 6 <u>in</u> J.A.T.Smellie (editor). Maqarin Natural Analogue Study: Phase III. SKB Technical Report TR-98-04. SKB Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden (1998).

37) J.M. West, C. Degueldre, M. Allen, R. Brutsch, S.J.Gardner, S. Ince and A.E. Milodowski: "Microbial and colloidal populations in the Maqarin groundwaters", Ch 4 <u>in</u> W.R.Alexander (editor), A natural analogue study of cement-buffered hyperalkaline groundwaters and their interaction with a sedimentary host rock – I: Source-term description and geochemical code database validation. NAGRA Technical Report Series (NTB 91-10), Nagra, Wettingen, Switzerland (1992).

38) J.M. West, P. Coombs, S.J.Gardner and C.A.Rochelle: "The microbiology of the Maqarin site, Jordan - a natural analogue for cementitious radioactive waste repositories", Sci. Basis Nucl. Waste Manag. XVIII, pp.181-188 (1995). 39) P.D. Wetton, J.M. Pearce, W.R.Alexander, A.E.Milodowski, S. Reeder, S., J. Wragg and E. Salameh: "Production of colloids at the cement/host rock interface", Ch 10 <u>in</u> J.A.T.Smellie (editor). Maqarin Natural Analogue Study: Phase III. SKB Technical Report TR-98-04. SKB Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden (1998).

40) E. Wieland: "Colloid concentrations in cementitious backfill: monokorn mortar and quartz in contact with hyperalkaline cement pore water", Unpublished internal technical note, PSI (Paul Scherrer Institute), Villigen, Switzerland (1997).

41) E. Wieland, J.Tits and M.H. Bradbury: "The potential effect of cementitious colloids on radionuclide mobilization in a repository for radioactive waste", Appl. Geochem. Vol.19, pp.19-135, (2004).