



Title	高アルカリ環境における二次鉱物の生成に関するナチュラルアナログ研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	新橋, 美里
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14889号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/85390">https://hdl.handle.net/2115/85390</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Misato_Shimbashi_review.pdf, 審査の要旨



## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 新橋 美里

審査担当者 主 査 教 授 佐藤 努  
副 査 教 授 川崎 了  
副 査 教 授 廣吉 直樹  
副 査 准教授 大竹 翼

## 学位論文題名

高アルカリ環境における二次鉱物の生成に関するナチュラルアナログ研究  
(Natural analogue study on secondary minerals formed under highly alkaline conditions)

放射性廃棄物処分では、ベントナイトのアルカリ変質反応を理解することが重要である。ベントナイトのアルカリ変質反応には、ベントナイト構成鉱物の溶解や二次鉱物の生成といった反応プロセスが含まれている。二次鉱物の生成反応はベントナイトの変質反応の進む速度に影響を与えるため、アルカリ環境で生じる二次鉱物の鉱物種を把握することが重要である。

ベントナイトのアルカリ変質反応を評価すべき期間は長期に渡り、想定すべき化学条件も多様である。そのため、室内試験や原位置試験、ナチュラルアナログ (NA) 研究といった異なる研究方法から得られた知見を組合せ、長期間・多様な化学条件におけるベントナイトのアルカリ変質反応を理解することが重要である。そこで、本研究では、二次鉱物が生成する化学条件が放射性廃棄物処分施設との類似性を有する天然事象を調べた。これにより、放射性廃棄物処分でのベントナイト周辺で想定されるアルカリ変質反応によって生成する二次鉱物に関して理解することを目的とした。

第2章では、反応に寄与する一次鉱物の鉱物種ではなく、二次鉱物が生成する化学条件の類似性に着目するという観点で、NA 研究と成り得る既往の天然事象をレビューした。また、今後拡充すべき天然事象の知見の抽出を行った。具体的には、高温熱変成を受けた泥灰岩付近、オフィオライト岩体付近、アルカリ塩湖の各サイトにおける低温・アルカリ環境下での地球化学反応に関してレビューした。その結果、セメント系材料との界面近傍から遠方におけるベントナイトのアルカリ変質反応の各プロセスと類似性を有する NA 研究の知見を整理することが出来た。また、上記の整理から、Ca-OH タイプのアルカリ水に伴う地球化学反応の知見の拡充が重要であると考えられた。

第3章では、pH 11 以上の Ca-OH タイプのアルカリ水の産出が報告されていたフィリピンパラワン島ナラ地区の NA 研究サイトとしての成立性を調べた。パラワンオフィオライトの基盤岩の上部に広がる扇状地にて、トレンチやドリルホールを掘削し採取した試料を、各種分析に供した。その結果、ここの地下環境では、Ca-OH タイプのアルカリ地下水と堆積物が反応しており、異なる種類のシリケート水和物が生成していることが分かった。このシリケート水和物が生成する反応は、放射性廃棄物処分施設におけるベントナイトのアルカリ変質反応プロセスの一部に類似すると考えられたため、本調査地は NA 研究サイトとして有用であると考えられた。

第4章では、堆積年代・堆積環境といった調査地の環境変遷を理解するとともに、一次鉱物・二次鉱物の空間分布を把握することにより、シリケート水和物の生成環境を理解することを目的として分析を行った。その結果、本調査地では約 15,000 年の間に堆積物が徐々に堆積し、堆積環境は

海水域から淡水域に変遷したことが示唆された。また、シリケート水和物の鉱物種は、堆積環境の変化に伴う地下水質の変化によって決まっていると考えられた。具体的には、Fe-Mg-Si 相と 14 Å トバモライトはアルカリ地下水と堆積物の相互作用により生成した一方で、ノントロナイト様鉱物は表層からの海水浸透の影響を受けた状態でアルカリ地下水と堆積物が相互作用することにより生成したものと推定した。

第 5 章では、Fe-Mg-Si 相やノントロナイト様鉱物の鉱物学的特徴を明らかにし、さらには、その鉱物学的特徴から、Fe-Mg-Si 相やノントロナイト様鉱物の生成過程について理解することを目的とした。Fe-Mg-Si 相は TOT 層の層間に、不完全な水酸化物シートと交換性陽イオンが存在している構造の鉱物であった。Fe-Mg-Si 相が有する Fe は元々 2 価であったと推察された。また、堆積物とアルカリ地下水の相互作用により Fe-Mg-Si 相の特徴が徐々に変化し、その後、酸化が起きたことが考えられた。一方、ノントロナイト様鉱物は、Mg 含有ノントロナイトの層間に一部水酸化物シートが存在していた。ノントロナイト様鉱物は、Fe-Mg-Si 相とは異なる化学環境、かつ、溶存  $Fe^{3+}$  イオンや Mg イオンの存在下において生成したことが示唆された。

第 6 章では、ここまでで得られた NA 研究からの知見を、既往の実験的検討の知見と比較した。NA 研究では、放射性廃棄物処分施設におけるセメント系材料の近傍から遠方までのベントナイトのアルカリ変質反応の各プロセスと類似性を有するサイトでの知見があった。一方、実験的検討で得られた知見は、放射性廃棄物処分施設におけるセメント系材料の界面に比較的近い箇所におけるベントナイトのアルカリ変質反応プロセスの一部と類似していると考えられた。NA 研究と実験的検討の比較により、放射性廃棄物処分でのベントナイト周辺で想定されるアルカリ変質反応において考慮すべき二次鉱物に関する理解を深めた。さらには、本研究における知見を基に、小田ら (2005) において提案されているベントナイトのアルカリ変質反応のシナリオにて選定された二次鉱物のリストの更新をした。

第 7 章は本研究全体の結論である。本研究では、NA 研究として、天然の低温・アルカリ環境下における長期反応により生じた二次鉱物の生成反応に関して理解した。さらに、NA 研究から得られた知見を、ベントナイト系材料のアルカリ変質反応に関する実験的検討により得られた既往の知見と統合した。それにより、放射性廃棄物処分でのベントナイト周辺で想定されるアルカリ変質反応を予測する際に考慮すべき二次鉱物の理解に資することができた。

以上を要するに、著者は、ナチュラルアナログ研究によりベントナイトのアルカリ変質反応とそれによって生成する二次鉱物の生成と変質を明らかにし、地層処分の長期安全評価の解析で整備すべき二次鉱物リストを更新した。これらの研究成果は、地下利用を進める資源工学や粘土鉱物学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。