



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14889
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94567
Type	doctoral thesis
File Information	Misato_Shimbashi.pdf



学位論文

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

北海道大学大学院 工学院

環境循環システム専攻

新橋 美里

Misato Shimbashi

2021 年度 3 月

学位論文内容の要旨

博士専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 新橋 美里

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、放射性物質を隔離するために廃棄物の周囲に人工バリア材料が設置される。人工バリア材料のひとつにベントナイトを主とする材料が使用され、放射性核種の移動媒体である地下水の流れを抑制するバリア性能が期待されている。同じく人工バリア材料として用いられるセメント系材料は、変質によりアルカリ環境を生じさせる。これにより、隣接するベントナイトのアルカリ変質反応が起こり、期待されているバリア性能が低下することが懸念されている。そのため、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也多様である。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、天然のアルカリ環境において生成する二次鉱物の反応に関するレビューをした。また、理解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理解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 Tetrahedral—Octahedral—Tetrahedral (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、アルカリ地下水と堆積物の相互作用により 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る鉱物であった。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、ベントナイト系材料のアルカリ変質実験に関する既往の知見をレビューし、天然事象と実験的検討から得られた知見を統合することにより、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において考慮すべき二次鉱物の鉱物種やその変遷時期を理解した。ベントナイトのアルカリ変質に関する解析的な検討は、目的に応じて様々な想定（鉱物組成、化学環境、温度、評価期間など）で実施される。この想定に応じて、本研究で得られた知見を解析的検討で使用する場合の留意点についても取り纏めた。

第 7 章は本研究全体の結論である。本研究では、放射性廃棄物処分施設のベントナイト周辺で想定されるアルカリ変質反応、特に、二次鉱物の生成反応に関して理解した。実験的検討で得られた知見のみから二次鉱物の設定の妥当性説明をする場合に生じる不確実性に対して、本研究では、NA研究で得られた知見を組み合わせることにより、上述の不確実性低減に貢献した。これにより、ベントナイトのアルカリ変質反応に関する解析的な検討の信頼性向上に資することができた。

目次

学位論文内容の要旨	i
表目次	viii
図目次	ix
第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 放射性廃棄物の処分とベントナイトの役割	1
1.1.2 ベントナイト周辺でのアルカリ変質反応に関する懸念と二次鉱物の影響	3
1.1.3 ベントナイトのアルカリ変質反応の現象理解に資する各研究方法の比較	5
1.1.4 ベントナイトのアルカリ変質反応に関する NA 研究の課題とアプローチ方法	7
1.2 本研究の目的	8
第2章 天然の低温・アルカリ環境下で生成した二次鉱物に関するレビュー	9
2.1 背景	9
2.2 目的	9
2.3 方法	9
2.4 各地質環境で産するアルカリ水と放射性廃棄物処分施設との類似性	10
2.4.1 アルカリ環境が生じる地質的要因	10
2.4.2 各サイトで生成するアルカリ水の水質の特徴	11
2.4.3 放射性廃棄物処分で想定されるアルカリ環境との類似性	18
2.5 各サイトで生成する二次鉱物	20
2.5.1 高温熱変成を受けた泥灰岩付近	21
2.5.2 オフィオライト岩体付近	21
2.5.3 アルカリ塩湖	24
2.6 放射性廃棄物処分施設で想定されるアルカリ変質反応	26

2.7 今後拡充すべき知見の抽出.....	2 9
2.8 結論	2 9
第 3 章 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.....	3 0
3.1 背景	3 0
3.2 目的	3 0
3.3 調査地と試料.....	3 0
3.4 方法	3 6
3.5 結果	3 7
3.5.1 溶液分析	3 7
3.5.2 XRD 分析.....	3 9
3.5.3 産状観察	4 3
3.5.4 熱力学計算.....	4 4
3.6 考察	4 6
3.6.1 調査地を流れる水と炭酸塩層の起源.....	4 6
3.6.2 堆積層中の一次鉱物	4 7
3.6.3 調査地で観察できる地球化学反応と NA 研究サイトとしての成立性	4 8
3.7 結論	4 9
第 4 章 調査地の環境変遷とシリケート水和物の生成環境.....	5 0
4.1 背景と目的	5 0
4.2 対象とする試料と空間分布の表し方	5 0
4.3 方法	5 1
4.4 結果	5 3
4.4.1 炭素の同位体分析.....	5 3
4.4.2 全岩 XRD 分析	5 5

4.4.3	基質の組成分析	5 8
4.4.4	水簸試料の XRD 分析.....	6 1
4.4.5	熱力学計算.....	6 4
4.5	考察	6 4
4.5.1	堆積年代と堆積環境	6 4
4.5.2	Fe や Mg に富むシリケート水和物.....	6 5
4.5.3	Ca に富むシリケート水和物	6 6
4.6	結論	6 7
第 5 章	Fe や Mg に富むシリケート水和物の鉱物学的特徴と生成過程.....	6 9
5.1	背景と目的	6 9
5.2	試料と方法	6 9
5.3	結果	7 1
5.3.1	化学組成	7 1
5.3.2	加熱処理前後の XRD 分析	7 3
5.3.3	メスバウアー分光分析	7 5
5.3.4	IR 分析.....	7 7
5.3.5	酸処理後やアルキルアンモニウム交換処理後の XRD 分析と化学組成	7 8
5.4	考察	8 1
5.4.1	Fe-Mg-Si 相の鉱物学的特徴	8 1
5.4.2	Fe-Mg-Si 相の生成過程.....	8 8
5.4.3	ノントロナイト様鉱物の鉱物学的特徴	9 1
5.4.4	ノントロナイト様鉱物の生成過程	9 2
5.5	結論	9 4
第 6 章	放射性廃棄物処分施設におけるベントナイト周辺でのアルカリ変質反応とそれに対する本研究からの示唆.....	9 5

6.1 背景	9 5
6.2 目的	9 7
6.3 方法	9 7
6.4 実験的検討のレビュー	9 7
6.4.1 室内実験	9 8
6.4.2 原位置試験.....	1 0 2
6.4.3 実験的検討のまとめ	1 0 5
6.5 二次鉱物の長期安定性と鉱物変遷.....	1 1 0
6.5.1 マグネシウムもしくは鉄含有ケイ酸塩鉱物.....	1 1 0
6.5.2 カルシウム含有ケイ酸塩鉱物.....	1 1 2
6.5.3 ゼオライト.....	1 1 4
6.5.4 二次鉱物の変遷がバリア性能へ与える影響.....	1 1 5
6.6 ベントナイトのアルカリ変質反応で考慮すべき二次鉱物リストの作成と活用方法	1 1 6
6.7 結論	1 1 9
第 7 章 結論.....	1 2 0
謝辞.....	1 2 3
引用文献	1 2 4

表目次

Table. 1	TRU 廃棄物の緩衝材に求められる設計要件.....	2
Table. 2	高温熱変成を受けた泥灰岩付近に産出するアルカリ水の水質.....	1 2
Table. 3	オフィオライト岩体付近に産出するアルカリ水の水質.....	1 4
Table. 4	アルカリ塩湖の水質.....	1 6
Table. 5	天然のアルカリ環境下で生成した二次鉱物.....	2 8
Table. 6	溶液の温度、pH、ORP と溶存イオン濃度.....	3 7
Table. 7	飽和指数の計算を行った鉱物のリスト.....	4 5
Table. 8	試料の説明と XRD 分析より得られた 14 Å 粘土の d 値.....	6 3
Table. 9	Fe や Mg に富むシリケート水和物の化学組成比の中央値.....	7 3
Table. 10	メスバウアーパラメーター.....	7 7
Table. 11	先行研究におけるベントナイトのアルカリ変質反応のシナリオ上選定した 鉱物のリスト*.....	9 6
Table. 12	ベントナイト系材料のアルカリ変質反応に関する室内実験のまとめ.....	1 0 7
Table. 13	ベントナイト系材料もしくは粘土岩のアルカリ変質反応に関する原位置試 験のまとめ.....	1 0 9
Table. 14	本調査地において認められた二次鉱物とその堆積年代.....	1 1 0
Table. 15	NA 研究と実験的検討それぞれにおいて考慮する必要があると示唆された二次 物.....	1 1 8

図目次

Fig. 1	TRU 廃棄物における人工バリア材料の概念図.....	2
Fig. 2	スメクタイトの構造と膨張挙動のイメージ図.	3
Fig. 3	ベントナイトのアルカリ変質反応における各反応プロセスとその関係性.....	5
Fig. 4	室内実験や原位置試験、ナチュラルアナログ(NA)研究が対象とする反応期間と 観測できる化学条件の多様性に関する概念図.	6
Fig. 5	高温熱変成を受けた泥灰岩付近に産出するアルカリ水質 (Table. 2) に関する トリリニア・ダイアグラム.....	1 2
Fig. 6	オフィオライト岩体付近に産出するアルカリ水質 (Table. 3) に関するトリリ ニア・ダイアグラム.....	1 5
Fig. 7	アルカリ塩湖の水質 (Table. 4) に関するトリリニア・ダイアグラム.....	1 7
Fig. 8	各サイトで産出するアルカリ水に関するトリリニア・ダイアグラム.....	1 8
Fig. 9	放射性廃棄物処分で想定されるアルカリ環境と各サイトの類似性.....	2 0
Fig. 10	調査地の航空図 (Google Earth 2020)	3 2
Fig. 11	Narra3-1 において認められたアルカリ水の湧出.....	3 2
Fig. 12	Narra3-1 と Narra3-2 の概念図と試料採取場所.....	3 3
Fig. 13	トレンチの写真: (a) T3 のトレンチ壁面; (b) T7 のトレンチ壁面.	3 3
Fig. 14	トレンチやドリルホールを示す平面図.	3 4
Fig. 15	ST2 の露頭の様子.....	3 4
Fig. 16	湧水量の推定後の T5 の様子.....	3 5
Fig. 17	アルカリ地下水のヘキサダイアグラム.	3 8
Fig. 18	表層水のヘキサダイアグラム.....	3 8
Fig. 19	T4-2 の XRD プロファイル.	3 9
Fig. 20	T3-2 の XRD プロファイル.	4 0
Fig. 21	T2-18 の XRD プロファイル.	4 0

Fig. 22	T8-3 の XRD プロファイル.	4 1
Fig. 23	T7-2 の XRD プロファイル.	4 1
Fig. 24	DH4-3 の XRD プロファイル.	4 2
Fig. 25	ST2-1 の XRD プロファイル.	4 2
Fig. 26	粒子状鉱物の反射電子像: (a) T2-2; (b) DH3-1; (c) DH4-9; (d) DH3-1; (e) DH3-6; (f) T2-2.	4 3
Fig. 27	基質の反射電子像: (a) T3-4; (b) T3-2.	4 4
Fig. 28	一次鉱物の候補とブルーサイトに対するアルカリ地下水の飽和指数.	4 6
Fig. 29	A-a 断面と B-b 断面を示す平面図.	5 1
Fig. 30	試料採取深度と堆積物中のヒューミンの ^{14}C 年代値の関係.	5 4
Fig. 31	ヒューミンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の等高線図: (a) A-a 断面; (b) B-b 断面.	5 4
Fig. 32	A-a 断面における各鉱物の XRD ピーク強度の等高線図: (a) 蛇紋石; (b) 斜方輝石; (c) 角閃石; (d) カルサイト; (e) $14\text{ \AA}$ トバモライト; (f) $14\text{ \AA}$ 粘土.	5 6
Fig. 33	B-b 断面における各鉱物の XRD ピーク強度の等高線図: (a) 蛇紋石; (b) 斜方輝石; (c) 角閃石; (d) カルサイト; (e) $14\text{ \AA}$ トバモライト; (f) $14\text{ \AA}$ 粘土.	5 7
Fig. 34	T3-2 試料の基質中の化学組成比.	5 8
Fig. 35	各試料における Fe や Mg に富むシリケート水和物の化学組成; (a) $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比; (b) $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比.	5 9
Fig. 36	Fe や Mg に富むシリケート水和物の $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比の中央値(a,c)と $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の中央値(b,d)の等高線図: (a,b) A-a 断面; (c,d) B-b 断面. ...	6 0
Fig. 37	各試料における Ca に富むシリケート水和物の Ca/Si 比.	6 1
Fig. 38	水簸試料の EG 処理前後の XRD プロファイルと 060 反射; (a,b): DH1-7; (c,d): DH1-4; (e,f): DH4-9.	6 2
Fig. 39	$14\text{ \AA}$ 粘土の EG 処理後の d_{001} と d_{060}	6 3
Fig. 40	海水や淡水とアルカリ地下水を混合した際の地球化学計算: (a) 混合溶液の pH 変化; (b) 生成物.	6 4

Fig. 41 異なる深度から採取した Fe や Mg に富むシリケート水和物の化学組成: (a) Ca/(Si+Al)比; (b) (Fe+Mg)/(Si+Al)比; (c) (Fe+Mg+Al)/Si 比; (d) Fe/Mg 比; (e) Al/(Si+Al)比.	7 2
Fig. 42 250 °C に加熱前後の Fe-Mg-Si 相の XRD プロファイル.	7 4
Fig. 43 250 °C に加熱前後のノントロナイト様鉱物の XRD プロファイル.	7 4
Fig. 44 メスバウアースペクトル: (a) DH1-7; (b) DH1-4; (c) DH4-9.	7 6
Fig. 45 IR スペクトル.	7 8
Fig. 46 酸処理後の Type-I Fe-Mg-Si 相 (DH1-7) の 250 °C へ加熱前後の XRD プロファイル.	7 9
Fig. 47 酸処理もしくはアルキルアンモニウム交換処理前後の Type-I Fe-Mg-Si 相 (DH1-7) の化学組成: (a) (Fe+Mg)/(Si+Al)比; (b) (Fe+Mg+Al)/Si 比; (c) Fe/Mg 比; (d) Ca/(Si+Al)比.	8 0
Fig. 48 アルキルアンモニウム交換処理前後の Type-I Fe-Mg-Si 相 (DH1-7) の XRD プロファイル.	8 1
Fig. 49 緑泥石の結晶構造.	8 4
Fig. 50 Fe-Mg-Si 相の結晶構造のイメージ図.	8 5
Fig. 51 異なる深度で認められた Fe-Mg-Si 相の構造のイメージ図.	9 1
Fig. 52 マグネシウムもしくは鉄含有ケイ酸塩鉱物の鉱物変遷時期.	1 1 2
Fig. 53 カルシウム含有ケイ酸塩鉱物の鉱物変遷時期.	1 1 4

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 放射性廃棄物の処分とベントナイトの役割

原子力発電に伴い発生した放射性廃棄物は、浅地中処分、中深度処分、地層処分などといった廃棄物の種類に応じた方法で放射性物質を隔離することが検討されている。これらの処分方法では、放射性物質の隔離をより確実にするため、放射性廃棄物を地下環境に埋めるだけでなく、廃棄物の周囲に人工的な対策が施される。このとき廃棄物の周囲に設置されるものを、人工バリア材料と呼ぶ。例えば、TRU 等廃棄物の廃棄体パッケージの周囲には、緩衝材や埋め戻し材、構造躯体、廃棄体パッケージ間充填材、廃棄体パッケージ内充填材といった人工バリア材料や施工に必要な構造物が使用されることが検討されている(NUMO, 2018) (Fig. 1)。緩衝材としてはベントナイトを主とする材料の使用が検討されている。また、構造躯体や廃棄体パッケージ間充填材、廃棄体パッケージ内充填材などにセメント系材料を、廃棄体パッケージ容器や構造躯体中の鉄筋では金属材料が使用されることが検討されている(NUMO, 2018)(Fig. 1)。

この内、緩衝材には、低透水性やコロイドろ過能、自己修復性、製作施工性といった性能が求められている(NUMO, 2018) (Table. 1)。特に、放射性核種の移動媒体である地下水の流れを抑制する低透水性は、大半の処分方法においても期待される重要なバリア性能のひとつである。この性能は、ベントナイトの構成鉱物であるスメクタイト族のモンモリロナイトが担っている。ベントナイトは、モンモリロナイトと随伴鉱物から構成される粘土岩である。スメクタイト族の鉱物は、八面体シートが四面体シートに挟まれた 四面体–八面体–四面体 (Tetrahedral – Octahedral – Tetrahedral ; TOT) シートが層状に積み重なった構造をしており、層間に交換性陽イオンを有する。水和すると層間に水分子が入り、層間が膨張する性質を持つ(Fig. 2)。このスメクタイト族の鉱物に特徴的な性質に由来して、ベントナイトは低透水性を有する。

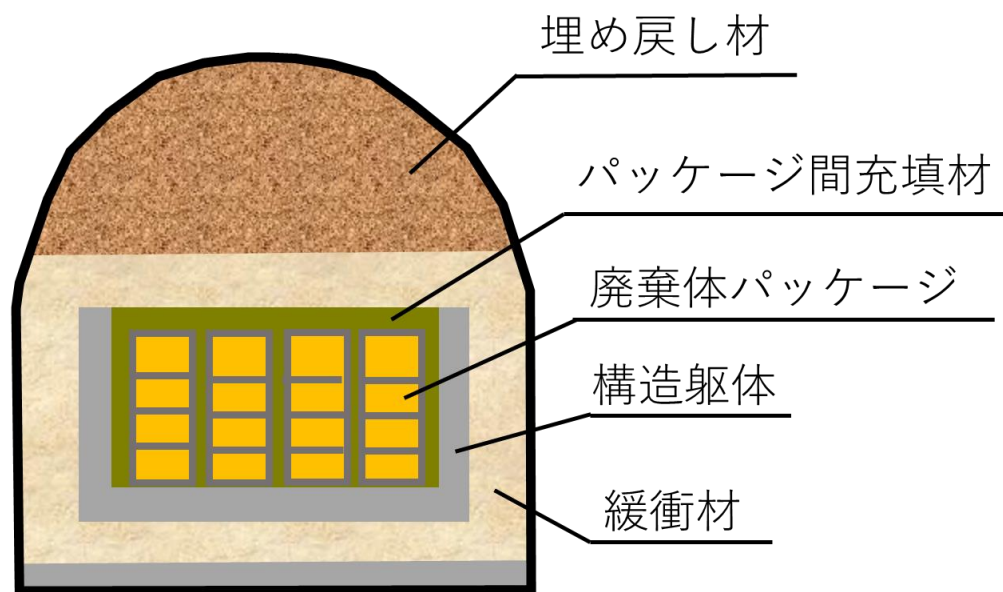


Fig. 1 TRU 廃棄物における人工バリア材料の概念図.

Table. 1 TRU 廃棄物の緩衝材に求められる設計要件.

設計要件*	内容*
低透水性	緩衝材中の地下水の流れを抑制し、放射性物質の移行を遅延すること
コロイドろ過能	放射性物質がコロイドとして移行することを防止すること
自己修復性	ガス発生による亀裂が生じたとしても閉塞できること
製作施工性	既存の技術もしくは近い将来実現可能と考えられる技術に基づき製作施工が可能であること

* NUMO (2018)による図表を一部修正

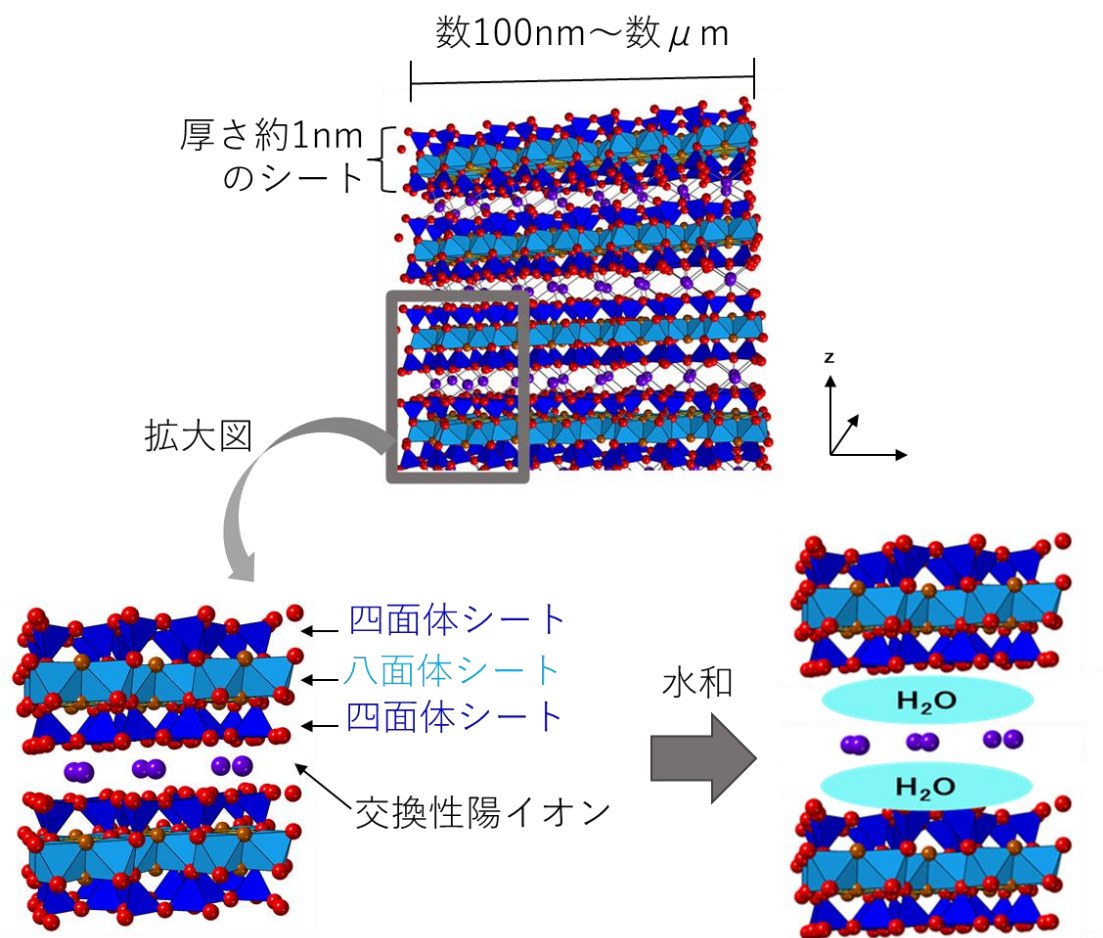


Fig. 2 スメクタイトの構造と膨張挙動のイメージ図.

1.1.2 ベントナイト周辺でのアルカリ変質反応に関する懸念と二次鉱物の影響

人工バリア材料として用いられるセメント系材料は変質により、pH 10 – 13.5 で Na^+ や K^+ 、 Ca^{2+} イオンに富むアルカリ間隙水を生じさせることが知られている (Andersson et al., 1989; García Calvo et al., 2010)。一方、廃棄体の発熱や地温による温度上昇により、緩衝材の最高温度が $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ を超えないように設計させることが検討されている (NUMO, 2018)。これらのことから、放射性廃棄物処分施設内のベントナイト周辺では、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の低温・アルカリ環境における変質が生じることが想定される。

モンモリロナイト等のベントナイトを構成する鉱物は、アルカリ環境下で溶解する (e.g., Nakayama et al., 2004; Rozalén et al., 2008)。ベントナイトの構成鉱物が溶解すると、間隙率が増加したり、緩衝材の主な性能を担うモンモリロナイト含有量が減少する。このことにより、緩衝材の透水性が増加することが懸念される (Fig. 3)。そのため、ベントナイト

のアルカリ環境下における変質反応（以下、アルカリ変質反応と記載）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。この内、ベントナイト構成鉱物の溶解反応は、上述の通り、間隙率の増加やモンモリロナイト含有率の減少により、透水性の増加に繋がる(Fig. 3)。そのため、アルカリ環境下におけるベントナイトの構成鉱物の溶解速度に関する研究は今までに数多く実施されてきた(e.g., Cama et al., 2000; Yokoyama et al., 2005; 渡邊 & 横山, 2016)。例えば、溶解反応等により溶液中の溶存 Si イオン濃度が上昇すると、モンモリロナイトの溶解速度が遅くなることが知られている(Cama et al., 2000)。一方、二次鉱物の沈殿反応も、透水性を含む性能に影響を与える。例えば、二次鉱物の生成は空隙率の減少に繋がる。また、ベントナイト間隙水の pH や溶存イオン濃度は二次鉱物の生成により変化する可能性がある。具体的には、間隙水の pH 上昇や溶存 Si イオン濃度の減少はベントナイト中の鉱物の溶解反応の促進に繋がる一方、空隙の減少や間隙水の pH 低下は鉱物の溶解反応の抑制に繋がる(Fig. 3)。つまり、二次鉱物の生成は、ベントナイトのアルカリ変質反応を抑制する場合も促進する場合もある(Savage et al., 2007)。そのため、ベントナイトのアルカリ変質反応による透水性の変化を評価する際には、アルカリ環境下で生じる二次鉱物の鉱物種や生成条件を把握することが重要である。

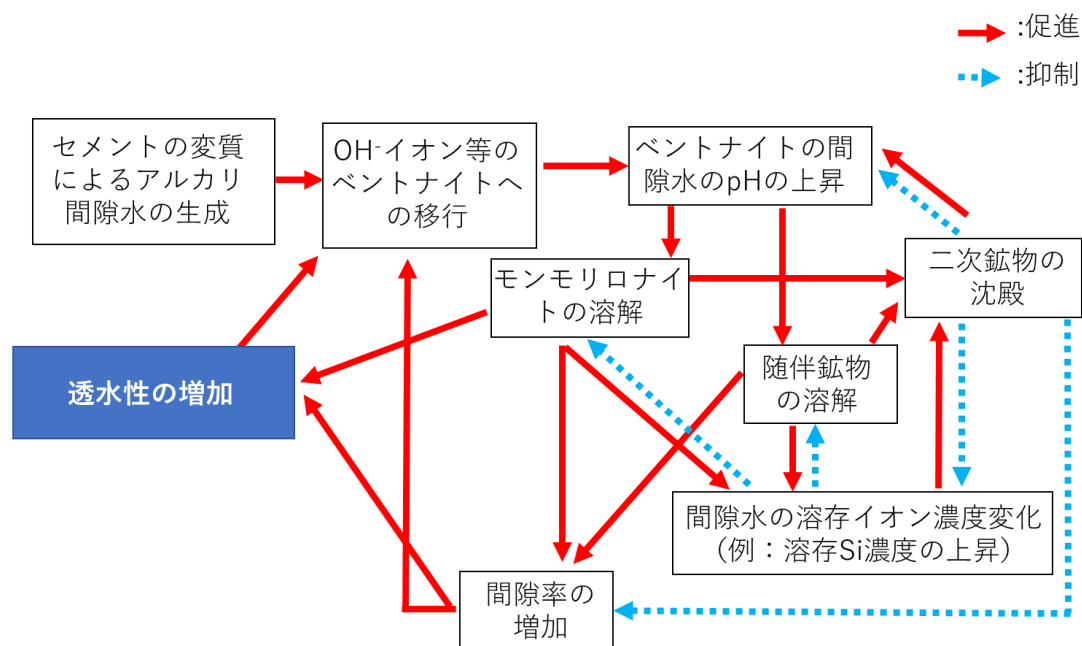


Fig. 3 ベントナイトのアルカリ変質反応における各反応プロセスとその関係性.

1.1.3 ベントナイトのアルカリ変質反応の現象理解に資する各研究方法の比較

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とそれに伴う透水性などの性能を評価すべき期間は長期に渡る。また、想定すべき化学条件も多様である。ベントナイトのアルカリ変質反応に関する現象理解に向けた研究方法としては、室内実験、原位置試験、ナチュラアナログ(NA)研究といった研究方法が存在する。各研究方法では、取得できるデータ数や化学条件の多様性や、観測できる反応期間が異なる(Fig. 4)。

室内実験は、実験条件をコントロールした系で実験が可能であり、多様な化学条件下でパラメーターを振った検討ができる。一方、実際の処分施設で起こる反応より単純化した小規模な系で実施せざるを得ず、実験期間も長くて数十年と短期間である。さらに、実験可能な期間内に反応を観測するために、温度を上昇させたり、固液比を調整したりすることにより、反応を加速することも多い。そのため、放射性廃棄物処分施設で起こりうる複雑な系での緩慢な長期間の反応との隔たりが大きいことが課題である。

原位置試験は天然の場を用いた実験であり、例えば、地下の空洞にて岩盤中にベントナイト等を使用した供試体を埋め込むことにより実施される(e.g., Fernández et al., 2017; Yokoyama et al., 2021)。原位置試験では、実験期間中の溶液の準備などが必要ないため、室内実験より長い期間の実施が比較的容易である。また、天然の複雑な化学条件・物質条

件下で生じる試験体の緩慢な変質を直接的に調べることが可能である。一方、室内試験ほど数多くの実験を実施することが困難であるため、取得できるデータの多様性は室内実験より少ない。

NA 研究では、天然事象に対して放射性廃棄物処分施設との類似性を有する箇所を見出し、その箇所の試料採取と分析を行う。天然で起きている反応を対象とするため、室内実験や原位置試験より長期の反応を観測することが可能である。放射性廃棄物処分では人工バリア材料の性能評価を長期間実施する必要があるため、この時得られる長期反応に関する知見は重要となる。しかし、NA 研究では調査サイトとして成立するサイト数、つまり、取得できるデータ数や化学条件の多様性は限られていることが課題である。

ベントナイトのアルカリ変質反応による性能変化を評価するためには、多様な化学条件下の長期間の現象を評価することが必要である。そのためには、室内実験や原位置試験、NA 研究といった異なる研究方法から得られた知見を組み合わせることにより、多様な化学条件下の長期間の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。

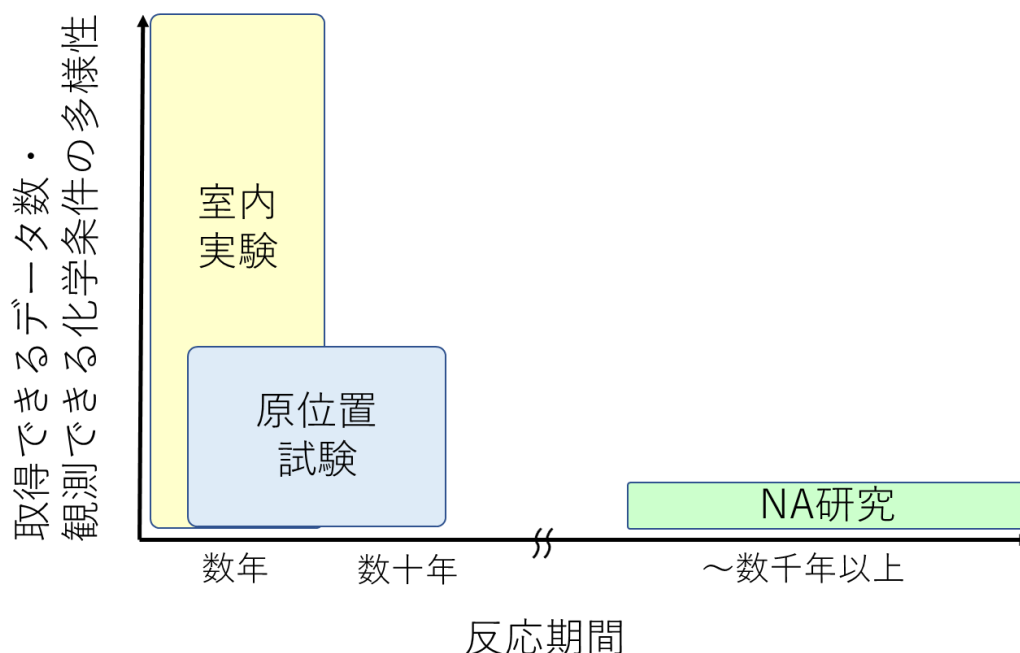


Fig. 4 室内実験や原位置試験、ナチュラルアナログ(NA)研究が対象とする反応期間と観測できる化学条件の多様性に関する概念図。

1.1.4 ベントナイトのアルカリ変質反応に関する NA 研究の課題とアプローチ方法

ベントナイトのアルカリ変質反応を理解するためには、室内実験や原位置試験、NA 研究といった異なる研究方法から得られた知見を組み合わせる理解することが重要である。しかし、NA 研究では調査サイトとして成立するサイト数が少なく、取得できるデータ数や化学条件の多様性は限られていることが課題であった。ベントナイトのアルカリ変質反応に関する既往の NA 研究は以下の 3 つの調査例に限られていた。

(I) ヨルダンの Khushaym Matruk では、粘土含有量の高い岩石とアルカリ水がかつて反応しており、その反応による二次的な再結晶や粘土に富む基質における鉱物学的進化が認められている(Pitty & Alexander, 2011)。なお、この観測において、高温熱変成作用による影響が付加されている可能性は否定できないとされている。

(II) フィリピンのザンバレスオフィオライトの近辺では、pH 9.3 - 11.6 のアルカリ水が認められており、近接する Saile 鉱山のベントナイト層の露頭では、アルカリ水と反応した形跡痕が報告されている。ベントナイトに繋がる枕状溶岩中の割れ目中には、蛇紋石(クリソタイル)やカルサイトが存在しており、アルカリ水が割れ目を流路として浸出した可能性が考えられている。蛇紋石が埋める割れ目とベントナイト層の境界部分では、ベントナイトの変質が二層に分かれて観察されている。割れ目側では、Ca - ゼオライト (ヒューランドイト、クリノプチロライト)とシリカ鉱物、カリ長石の生成が、未変質ベントナイト側では、カリ長石、針鉄鉱、ノントロナイトの生成が報告されている(藤井ら, 2014)。

(III) キプロスの Troodos オフィオライトの調査地付近では pH 7 - 11 のアルカリ水が認められている。また、近接するベントナイトでは、反応に寄与した溶液は採取できなかったものの、アルカリ水との反応によって変質したと考えられる数センチに限定された変質帯が認められている。そこでは 10^5 - 10^6 年の間に、初期鉱物として存在していたスメクタイトの変質により Fe 含有パリゴルスカイトが生成したことが考えられている(Milodowski et al., 2016)。

上記の研究例のように、ベントナイトのアルカリ変質反応に関する NA 研究を実施したい場合、ベントナイトもしくは粘土鉱物を多く含む岩石にアルカリ水が反応したサイトを NA 研究の調査対象とするのが一般的である。実際に、高アルカリ地下水の NA 研究として有名なヨルダンのマカーリンでは、粘土鉱物と反応していなかったため、粘土 - 高アルカリ水の相互作用に関しては曖昧な知見しか得られなかったと報告されている(Pitty & Alexander, 2011)。しかし、ベントナイトもしくは粘土鉱物を多く含む岩石とアルカリ水が

反応している天然サイトの数は極めて限られている。NA 研究の実施数を増やすためには、従来の NA 研究の調査対象として一般的に考えられてきたサイトのみならず、NA 研究の調査対象となるサイト数を拡大することが重要と考えられる。

NA 研究の調査対象として、先行研究では、処分システムへの反映先が明確であれば、システムの類似性は局所的で良いというスタンスで、天然プロセスを定量的に理解し実証する NA 研究を進めることが重要だと指摘されている(吉田ら, 2010)。つまり、天然で起きている反応プロセスの一部が、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れば、そこから重要な長期の知見が得られると考えられる。ベントナイトのアルカリ変質反応によって生じる二次鉱物の生成反応の理解を目的とした場合には、アルカリ環境における二次鉱物の生成プロセスが放射性廃棄物処分施設で起こると想定される反応プロセスの一部と類似していれば、NA 研究の調査サイトとなる可能性が考えられる。この観点では、反応に寄与する一次鉱物が必ずしもベントナイトに含まれる一次鉱物でなくても、NA 研究の調査対象となる。

1.2 本研究の目的

本研究では、天然の低温・アルカリ環境下で生じる二次鉱物に着目し、その鉱物種や生成条件、生成反応に関して調査することにより、放射性廃棄物処分施設のベントナイト周辺で想定されるアルカリ変質反応、特に、二次鉱物の生成に関して理解することを目的とする。

第2章 天然の低温・アルカリ環境下で生成した二次鉱物に関する

レビュー

2.1 背景

放射性廃棄物処分に関わる NA 研究では、処分施設で生じる反応プロセスと類似の天然事象を調査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関する NA 研究では、その変質反応プロセスもしくはその一部と類似した天然事象に着目し、それを観測、調査可能なサイトを見出すことが肝要である。この観点において、調査サイトの岩石やそれを構成する鉱物は、ベントナイト中の一次鉱物でなくとも、有用な知見を得ることができると考えられる。具体的には、ベントナイトのアルカリ変質反応によって生じる二次鉱物の生成反応の理解を目的とする場合、NA 研究の調査サイトとしては、アルカリ環境下で二次鉱物が低温で生成しているサイトを対象とすれば有用な知見を得ることができる。

天然のアルカリ環境における地球化学反応に関する知見は、酸性環境下における知見数には劣るものの、幾つもの論文が発表されている。上述の観点でこれらの知見を整理することは、ベントナイトのアルカリ変質反応によって生じる二次鉱物の生成反応に関する NA 研究の現状把握に繋がるとともに、今後の NA 研究の調査サイトの探索にも活用できる。

2.2 目的

本章では、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知見を整理する。これにより、ベントナイトのアルカリ変質反応によって生じる二次鉱物の生成反応に関する NA 研究の現状を把握すること、また、今後拡充すべき天然事象の知見の抽出を行うことを目的とする。

2.3 方法

天然の低温・アルカリ環境下における地球化学、特に二次鉱物の鉱物種にて記載のある英語もしくは日本語の査読付き論文や報告書を文献調査の対象とした。具体的には、後

述するように、天然のアルカリ環境として、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 3 つについて既往の知見を整理した。なお、本章では、上記の対象を満たす論文 29 編を整理した。

2.4 各地質環境で産するアルカリ水と放射性廃棄物処分施設との類似性

2.4.1 アルカリ環境が生じる地質的要因

天然における低温でアルカリ水が産出するサイトを文献調査した結果、アルカリ水が産出する主な地質環境として、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 3 つが挙げられた。

高温熱変成を受けた泥灰岩はヨルダンにおいて認められている。北ヨルダンのマカーリンでは、pH12 以上のアルカリ水の産出が報告されている(Khoury et al., 1992)。ここでは、有機物の燃焼により、炭酸カルシウムを主成分とする岩石が高温熱変成することにより、セメントクリンカーとして認められる鉱物が生成したと考察されている(Martin et al., 2016)。この天然のセメントと地下水の反応により、pH12 以上のアルカリ水が生成したと考えられている(Pitty & Alexander, 2011)。

オフィオライト岩体の超塩基性岩付近におけるアルカリ水の産出は世界中で報告されている(Barnes & O'Neil, 1969, 1978)。超塩基性岩付近で認められるアルカリ水の水質は、 Mg-HCO_3 タイプと Ca-OH タイプの 2 つに分けられる(Barnes & O'Neil, 1969)。 Mg-HCO_3 タイプのアルカリ水は pH が 7 – 9 程度であり、 Ca-OH タイプでは pH が 10 – 12 である(Barnes & O'Neil, 1969; Bruni et al., 2002)。また、2 つのタイプのアルカリ水が混合することにより中間の水質を示すアルカリ水(Mix タイプ)の産出も報告されている(Giampouras et al., 2020)。これらのアルカリ水は天水起源であると考えられており、先行研究では岩石 – 水相互作用により異なる溶液組成のアルカリ水が生成するメカニズムについて考察されている(Bruni et al., 2002)。それによると、大気に開放された場において、初期の水が超塩基性岩と反応することにより Mg-HCO_3 タイプのアルカリ水が生成すると報告されている。一方、 Ca-OH タイプのアルカリ水は、二酸化炭素の影響が少ない場所で超塩基性岩と反応することにより生成すると考えられている。

アルカリ塩湖の水質は、湖水の蒸発プロセスにより形成されたと考えられている

(Barbiéro et al., 2002; Darragi & Tardy, 1987)。ブラジルのパンタナル湿地帯にあるアルカリ塩湖の場合では、 Na^+ イオンや炭酸イオンは蒸発プロセスに伴い濃度が徐々に上昇するのに対し、 Ca^{2+} や Mg^{2+} イオンは沈殿反応が起きることにより濃度は低下することが報告されている。沈殿物は、カルサイトや Mg 含有カルサイト、Mg 含有ケイ酸塩鉱物が報告されている。このような蒸発プロセスに応じ、湖水の pH は約 7 から 10 にまで上昇することでアルカリ塩湖の水質が形成されている(Barbiéro et al., 2002)。

2.4.2 各サイトで生成するアルカリ水の水質の特徴

各サイトにおける二次鉱物の生成反応を理解するために、まず、各サイトで生成するアルカリ水の水質の特徴を理解することが重要である。そこで、ここで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 3 つの地質環境で産出するアルカリ水の水質の特徴を整理した。

2.4.2.1 高温熱変成を受けた泥灰岩付近

北ヨルダンのマカーリンでは、東部と西部でそれぞれアルカリ水が産出していることが報告されており(Khoury et al., 1992)、それらの水質を Table. 2 に整理した。アルカリ水の pH はすべて 12 を超える高アルカリであった (Table. 2)。これらのアルカリ水の主な溶存陽イオンは Ca^{2+} であり、陰イオンは SO_4^{2-} イオンに富んでいることがわかる(Fig. 5)。また、共通して、 Mg^{2+} イオンや HCO_3^- イオン、 CO_3^{2-} イオンは濃度が低い(Fig. 5)。東部と西部で水質が異なっている点として、西部では Na^+ イオンと K^+ イオンが若干富んでいることと、東部では Cl^- イオンが若干富んでいることが挙げられる(Fig. 5)。

Table. 2 高温熱変成を受けた泥灰岩付近に産出するアルカリ水の水質.

試料名	pH ***	Ca ²⁺ *	Mg ²⁺ *	Na ⁺ *	K ⁺ *	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻ **	SO ₄ ²⁻ *	Cl ⁻ *	引用文献	備考
M1-7	12.5	622	< 0	34	16	2	284	68	Khoury et al. (1992)	Eastern discharge zone
MQ-5	12.4	1050	< 0	132	613	6	1481	51	Khoury et al. (1992)	Western discharge zone
MQ-6	12.5	1120	< 2	193	771	1	1671	45	Khoury et al. (1992)	Western discharge zone

* 溶存イオン濃度の単位は ppm で示す。また、溶存イオン濃度は整数値で記載している。

** CO₃²⁻イオン濃度を HCO₃⁻+CO₃²⁻濃度 [ppm]として記載している。また、HCO₃⁻+CO₃²⁻の ppm を求める際は、CO₃²⁻イオンの分子量を使用して計算した。

*** pH は小数点以下 1 桁で記載している。

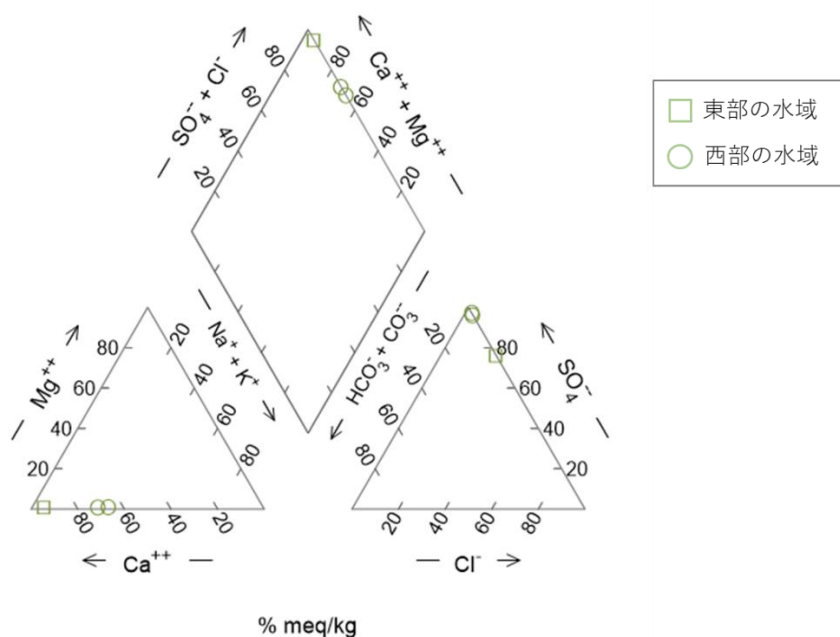


Fig. 5 高温熱変成を受けた泥灰岩付近に産出するアルカリ水質 (Table. 2) に関するトリニア・ダイアグラム.

溶存イオン濃度の最大値が記載されている場合は、その最大値を使って図に表した。

2.4.2.2 オフィオライト岩体付近

イタリアやノルウェー、オマーンにあるオフィオライト岩体付近で産出するアルカリ水の水質を Table. 3 に整理した (Bruni et al., 2002; Giampouras et al., 2020; Okland et al., 2012)。これらのアルカリ水の水質は、Ca-OH タイプ、Mg-HCO₃ タイプ、Mix タイプに分類される。

オフィオライト岩体付近で認められる Ca-OH タイプのアルカリ水は、pH が 11 を超えるものが多い (Table. 3)。溶存陽イオンとしては、Ca²⁺イオンもしくは Na⁺イオンに富んでおり、共通して Mg²⁺イオンが少ない (Table. 3, Fig. 6)。一方、溶存陰イオン濃度では、Cl⁻イオンに富んでおり、次に SO₄²⁻イオンに富んでいた。また、HCO₃⁻や CO₃²⁻イオン濃度は少ない (Fig. 6)。

Mg-HCO₃ タイプのアルカリ水の pH は、Ca-OH タイプのアルカリ水より比較的低く、pH は 10 以下であり、9 付近のものが比較的多い (Table. 3)。溶存陽イオンは、Mg²⁺に富んでおり、試料によっては Na⁺に富むものも認められた。また、共通して Ca²⁺イオンは少ない (Table. 3, Fig. 6)。溶存陰イオンでは、HCO₃⁻+CO₃²⁻イオンに富んでおり、次に Cl⁻イオンに富んでいた。SO₄²⁻イオンは少ない (Fig. 6)。

Mix タイプのアルカリ水の pH は、Ca-OH タイプと Mg-HCO₃ タイプのアルカリ水の中間の値を示すものが多い (Table. 3)。溶存陽イオンは、試料によって Mg²⁺イオンもしくは Na⁺イオンに富んでおり、それらのイオンの割合には幅があった (Table. 3, Fig. 6)。また、共通して Ca²⁺イオン濃度は比較的低かった (Fig. 6)。一方、溶存陰イオンは、Cl⁻イオンもしくは HCO₃⁻+CO₃²⁻イオンに富んでおり、それらのイオンの割合にも試料による幅が認められた (Fig. 6)。また、SO₄²⁻イオンは全体的に少なかった (Fig. 6)。

Table. 3 オフィオライト岩体付近に産出するアルカリ水の水質.

試料名	産出地	pH ****	Ca ²⁺ *	Mg ²⁺ *	Na ⁺ *	K ⁺ *	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻ **	SO ₄ ²⁻ *	Cl ⁻ *	引用文献	備考
V18	イタリア	11.4	23	0	17	2	2	4	12	Bruni et al. (2002)	Ca-OHタイプ
BR1	イタリア	11.9	47	0	24	3	1	0	21	Bruni et al. (2002)	Ca-OHタイプ
L43	イタリア	11.5	49	0	28	5	3	0	19	Bruni et al. (2002)	Ca-OHタイプ
S70	イタリア	11.4	36	0	5	2	1	18	23	Bruni et al. (2002)	Ca-OHタイプ
C11	イタリア	10.5	3	6	13	2	20	25	23	Bruni et al. (2002)	Ca-OHタイプ
A1	イタリア	11.6	44	0	13	1	2	13	27	Bruni et al. (2002)	Ca-OHタイプ
Gw1	ノルウェー	9.6	2	7	10	0	30	3	15	Okland et al. (2012)	Mg-HCO ₃ タイプ
Gw2	ノルウェー	9.0	1	10	12	0	44	4	18	Okland et al. (2012)	Mg-HCO ₃ タイプ
Gw3	ノルウェー	8.8	1	10	13	0	48	4	19	Okland et al. (2012)	Mg-HCO ₃ タイプ
OM15-1W	オマーン	8.2	15	61	20	1	283	36	35	Giampouras et al. (2020)	Mg-HCO ₃ タイプ
OM15-2W	オマーン	8.8	13	59	23	1	242	46	43	Giampouras et al. (2020)	Mg-HCO ₃ タイプ
OM15K-2W	オマーン	9.4	7	174	389	11	880	62	589	Giampouras et al. (2020)	Mg-HCO ₃ タイプ
OM15K-7W	オマーン	8.2	17	69	26	1	349	34	50	Giampouras et al. (2020)	Mg-HCO ₃ タイプ
OM15K-23W	オマーン	9.3	10	33	37	2	151	28	59	Giampouras et al. (2020)	Mg-HCO ₃ タイプ
OM15-4W	オマーン	11.7	72	0	120	5	60	0	182	Giampouras et al. (2020)	Ca-OHタイプ
OM15-9W	オマーン	11.6	64	0	112	5	60	1	171	Giampouras et al. (2020)	Ca-OHタイプ
OM15K-1W	オマーン	12.0	78	0	139	6	79	1	183	Giampouras et al. (2020)	Ca-OHタイプ
OM15K-3W	オマーン	12.2	67	0	144	6	80	1	190	Giampouras et al. (2020)	Ca-OHタイプ
OM15K-4W	オマーン	12.1	68	0	140	5	85	1	184	Giampouras et al. (2020)	Ca-OHタイプ
OM15K-9W	オマーン	11.9	82	0	144	6	23	0	186	Giampouras et al. (2020)	Ca-OHタイプ
OM15K-11W	オマーン	12.1	78	0	164	6	100	0	211	Giampouras et al. (2020)	Ca-OHタイプ
OM15K-14W	オマーン	12.1	82	0	158	6	102	0	195	Giampouras et al. (2020)	Ca-OHタイプ
OM15-3W	オマーン	11.2	6	14	92	4	43	12	143	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15-5W	オマーン	9.5	18	49	37	2	219	39	64	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15-6W	オマーン	9.7	17	46	43	2	226	36	73	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15-8W	オマーン	10.5	6	29	70	3	94	22	110	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15-11W	オマーン	10.7	8	26	77	3	80	20	115	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15-12W	オマーン	10.5	6	25	77	3	87	21	117	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-5W	オマーン	11.7	24	9	119	5	70	6	166	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-6W	オマーン	10.7	14	18	106	4	121	12	148	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-8W	オマーン	9.8	12	34	85	3	191	20	119	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-10W	オマーン	10.4	14	22	100	4	106	14	138	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-13W	オマーン	11.2	7	25	99	4	115	17	134	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-16W	オマーン	11.6	20	5	126	5	61	10	160	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-18W	オマーン	11.5	18	4	127	5	61	9	163	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-19W	オマーン	10.4	5	0	200	8	105	1	269	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-20W	オマーン	11.5	18	3	131	5	n.p.m ***	8	166	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-21W	オマーン	11.5	14	2	135	5	n.p.m ***	7	170	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ
OM15K-22W	オマーン	11.1	6	2	139	5	60	8	173	Giampouras et al. (2020)	Mixタイプ

* 溶存イオン濃度の単位は ppm で示す。また、溶存イオン濃度は整数値で記載している。

** HCO₃⁻+CO₃²⁻濃度は DIC の値を使用し、ppm は CO₃²⁻イオンの分子量を用いた。

*** n.p.m は Not possible to measure の略称として使用している。

**** pH は小数点以下 1 桁で記載している。

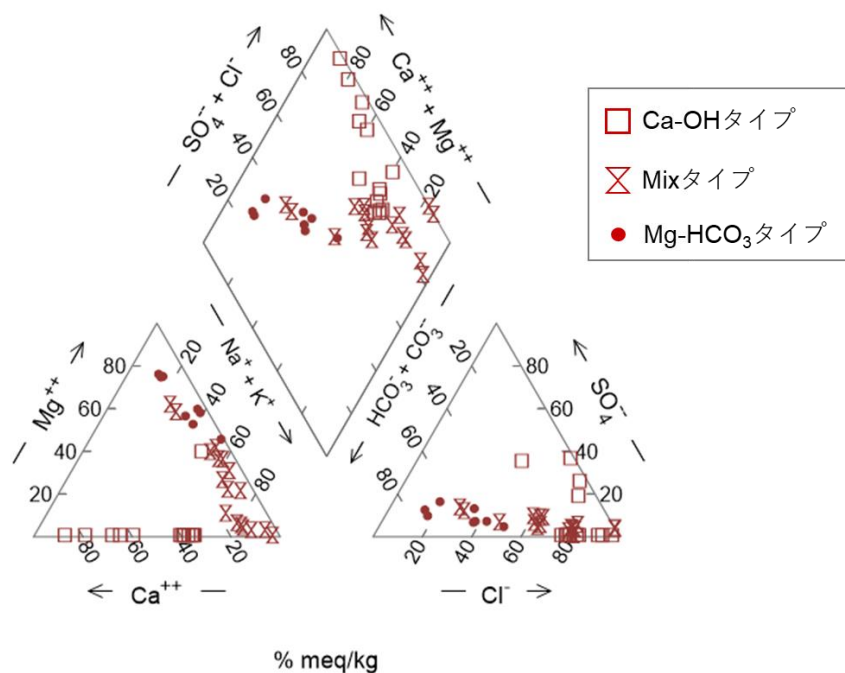


Fig. 6 オフィオライト岩体付近に産出するアルカリ水質 (Table. 3) に関するトリリニア・ダイアグラム.

溶存イオン濃度で“n,p,m”と記載されている値は、0 ppm として図を作製した.

2.4.2.3 アルカリ塩湖

アルカリ塩湖を含む、天然に産する様々な pH の高塩濃度の水は、先行研究でレビューされている(井上, 2004)。ここでは、先行研究で整理された水質の内、pH 9 を超えるアルカリ塩湖の水質データのみを抽出し(Table. 4)、その特徴を整理した。その結果、アルカリ塩湖の pH は高いもので pH 10 程度であった(Table. 4)。溶存陽イオンとしては、共通して Na⁺と K⁺に富んでいる特徴が認められた(Fig. 7)。また、溶存陰イオンは試料によって大きく異なっていることがわかった(Fig. 7)。

Table. 4 アルカリ塩湖の水質.

試料名 ***	pH **	Ca ²⁺ *	Mg ²⁺ *	Na ⁺ *	K ⁺ *	HCO ₃ ⁻ +CO ₃ ²⁻ *	SO ₄ ²⁻ *	Cl ⁻ *
Shamo Lake	9.1	4	8	265	18	567	5	65
Awasa Lake	9.2	5	5	212	33	520	1	30
Bolivian Lakes	9.2	65	34	3590	212	131	5070	2250
Surprise Valley	9.2	11	31	4090	11	2074	900	4110
Qinghai Lake	9.2	13	798	3973	158	1200	2380	5850
Langano Lake	9.2	3	1	474	25	786	25	180
Magadi Lake	9.3			11400	204	16980	171	5430
Turkana Lake	9.3	4	2	743	20	1210	38	447
Olduvai	9.4	3	2	748	212	975	207	281
Rhodes Marsh	9.5	17	1	3680	102	671	2590	3070
Mono Lake	9.6	5	34	21500	1170	15710	7380	13500
Abiata Lake	9.6	2	1	4460	192	8424	14	1915
Shalla Lake	9.6	4	1	7022	275	13347	156	3205
Honey Lake	9.7			18300	1630	13510	12100	9680
Magadi Lake	9.7	0	0	10400	122	13240	197	5300
Chad Lake	9.7	36	6	707	95	161	110	35
Abert Lake	9.8			119000	3890	60300	9230	115000
Chad Lake	9.9	5	3	25990	3179	26840	23208	10370
Manyara Lake	9.9	8	4	4100	20	4614	252	1620
Chad Lake	10.0	6	2	89700	8696	129930	66384	21939
Alkali Valley	10.1			117000	8850	93910	46300	45700
Chad Lake	10.3	7	13	1668	273	3965	120	432
Magadi Lake	10.5	0	0	106000	1580	88600	1680	64500

* 溶存イオン濃度の単位は ppm で示す。また、溶存イオン濃度は整数値で記載している。

** pH は小数点以下 1 桁で記載している。

*** アルカリ塩湖の水質データは、井上 (2004) で整理された水質の内、pH 9 を超えるアルカリ塩湖の水質データのみを抽出した。

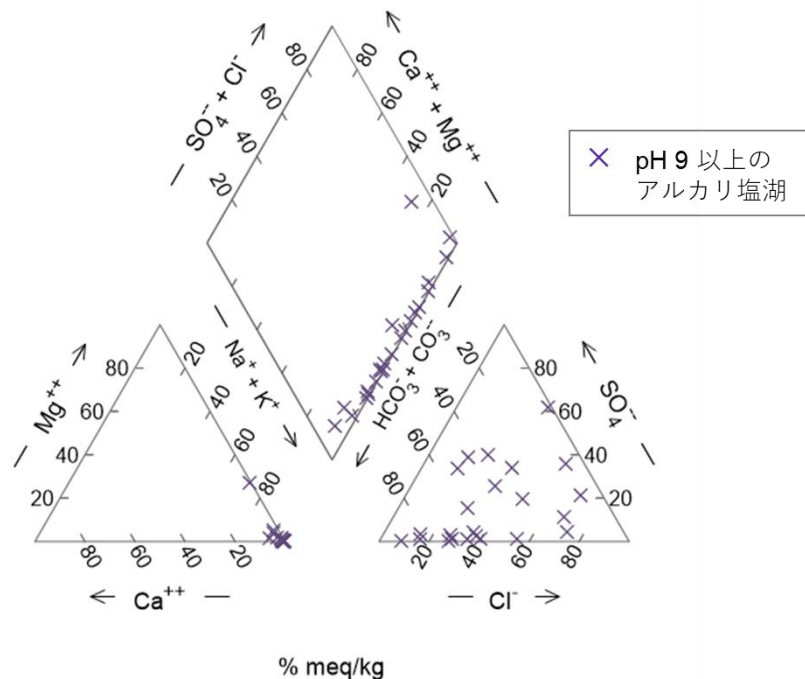


Fig. 7 アルカリ塩湖の水質 (Table. 4) に関するトリリニア・ダイアグラム.

2.4.2.4 地質環境ごとのアルカリ水の水質比較

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 3 つのサイトで産出するアルカリ水の水質の特徴を比較するために、Fig. 5 や Fig. 6、Fig. 7 に示したデータを統合したトリリニア・ダイアグラムを作図した(Fig. 8)。

最も pH が高いアルカリ水は、高温熱変成を受けた泥灰岩付近で産出しており、その pH は 12.5 程度であった(Table. 2)、次に pH が高いのは、オフィオライト岩体付近の Ca-OH タイプのアルカリ水であった(Table. 3)。これらのアルカリ水の共通点のひとつは、 Ca^{2+} イオンに富んでいるという点である。 Ca^{2+} イオンが最も富むのは、高温熱変成を受けた泥灰岩付近の東部の水域であり、西部の水域やオフィオライト岩体付近の Ca-OH タイプでは、 Na^+ もしくは K^+ が一定量含まれるものが見られた。また、 Mg^{2+} はどちらも濃度が低いことがわかる。一方、陰イオンは、高温熱変成を受けた泥灰岩付近のアルカリ水では SO_4^{2-} イオンに富んでおり、オフィオライト岩体付近の Ca-OH タイプのアルカリ水では Cl^- イオンに最も富んでいた。どちらも HCO_3^- や CO_3^{2-} イオンが少ないという共通点が認められた(Fig. 8)。

オフィオライト岩体付近の Mix タイプのアルカリ水は、上記 2 つに次いで高い pH (pH

9.5 – 11.6) を示した (Table. 3)。Mix タイプのアルカリ水は、上記の高温熱変成を受けた泥灰岩付近のアルカリ水や、オフィオライト岩体付近の Ca-OH タイプのアルカリ水とは異なり、溶存陽イオンは Ca^{2+} に乏しく、 Mg^{2+} イオンもしくは Na^+ イオンが富んでいた。また、溶存陰イオンは $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ イオンに比較的富んでいた。

オフィオライト岩体付近の Mg-HCO_3 タイプのアルカリ水の pH は 9 程度であり (Table. 3)、アルカリ塩湖では調査地によって pH は異なっていたが、高いもので pH10 程度であった (Table. 4)。これらのアルカリ水は、上述したものより比較的 pH が低い傾向が認められた。 Mg-HCO_3 タイプのアルカリ水では、他の産出地のアルカリ水と比べ、 Mg^{2+} イオンが主要な溶存陽イオンである点が特徴的である (Fig. 8)。また、アルカリ塩湖では、他の産出地と比較し、 Mg^{2+} イオンや Ca^{2+} イオンに乏しく、 Na^+ と K^+ イオンに富んでいる点が特徴的である (Fig. 8)。

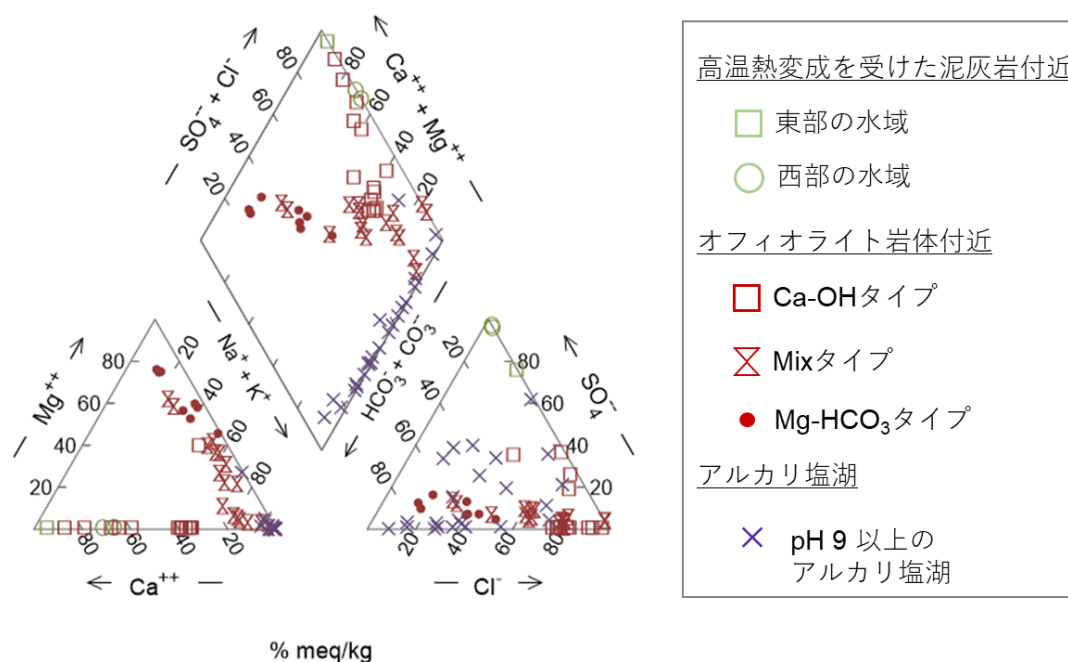


Fig. 8 各サイトで産出するアルカリ水に関するトリリニア・ダイアグラム.

2.4.3 放射性廃棄物処分で想定されるアルカリ環境との類似性

人工バリア材料として使用されるセメント系材料に由来する間隙水の pH は 10.4 –

13.5 であり、セメント系材料の種類によって幅広い値を示すことが知られている (Andersson et al., 1989; García Calvo et al., 2010)。これらのアルカリ間隙水は、 Na^+ や K^+ 、 Ca^{2+} イオンに富む傾向がある (Andersson et al., 1989; García Calvo et al., 2010)。アルカリ水は、ベントナイトと反応することにより pH が低下する。そのため、セメント系材料との界面近傍では高アルカリ条件下である一方、遠方では比較的低い pH 条件となる。つまり、pH 条件の空間分布が生じることが予想される (Savage, 2011)。また、人工バリア材料間の界面より遠方では周囲の地下水の水質の影響を大きく受ける。例えば、TRU 廃棄物処分施設ではその概念図より (Fig. 1)、セメント系材料界面より遠方においてベントナイト側からの地下水の浸透の影響を受ける化学環境が生じることが予想される (Fig. 9)。上記の通り、放射性廃棄物処分施設のベントナイト周辺では pH が時空間的に変化するため、高アルカリ～低アルカリ条件までの幅広い化学環境下で生成し得る二次鉱物を理解することが重要と考えられる。

高温熱変成を受けた泥灰岩付近で産出するアルカリ水 (pH 12.5 程度) や、オフィオライト岩体付近で産出する Ca-OH タイプのアルカリ水 (pH 11 を超えるものが多い) は、 Ca^{2+} イオンに富んでいた (Fig. 8)。また、 Na^+ もしくは K^+ が一定量含まれるものも認められている (Fig. 8)。そのため、これらのサイトで観測できる二次鉱物の生成反応は、セメント系材料近傍におけるベントナイトのアルカリ変質反応と、そのプロセスの一部が類似していると考えられる (Fig. 9)。

アルカリ塩湖の水質は、高いもので pH 10 程度であり、上述の 2 つよりも低い pH を示した。また、これらの水は、 Na^+ と K^+ イオンに富んでいた (Fig. 8)。放射性廃棄物処分施設のセメント系材料より遠方では、比較的低い pH 条件下でベントナイトの変質反応が進行すると想定される。そのため、このサイトで観測できる二次鉱物の生成反応は、セメント系材料の界面より遠方におけるベントナイトのアルカリ変質反応と、そのプロセスの一部が類似していると考えられる (Fig. 9)。

オフィオライト岩体付近に産出する Mg-HCO_3 タイプのアルカリ水は pH が 9 程度であった。また、これらの水は、 Mg^{2+} イオンや $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ イオンに富んでいた (Fig. 8)。そのため、このサイトで観測できる二次鉱物の生成反応は、セメント系材料の界面より遠方、かつ、 Mg^{2+} イオンに比較的富む地下水 (海水由来の地下水など) の影響を受ける箇所のベントナイトのアルカリ変質反応と、そのプロセスの一部が類似していると考えられる (Fig. 9)。

一方、Mix タイプのアルカリ水の pH は、Ca-OH タイプと Mg-HCO₃ タイプのアルカリ水の中間の値を示すものが多いことがわかった(Table. 3)。また、多くの溶存イオンも Ca-OH タイプと Mg-HCO₃ タイプのアルカリ水の中間の特徴を示した(Fig. 8)。この特徴から、このサイトで観測できる二次鉱物の生成反応は、放射性廃棄物処分施設における Ca-OH タイプと Mg-HCO₃ タイプのサイトがそれぞれ類似性を有する箇所の中間部分で想定されるベントナイトのアルカリ変質反応と、そのプロセスの一部が類似すると考えられる(Fig. 9)。

以上のように、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 3 つの地質環境で生じるアルカリ環境は、放射性廃棄物処分施設のベントナイト周辺で想定される pH 条件と幅広に類似すると考えられた(Fig. 9)。そのため、上述したサイトで生じた二次鉱物に関する知見は、放射性廃棄物処分施設で想定すべき二次鉱物の鉱物種や生成条件などの特定に有用であると考えられる。

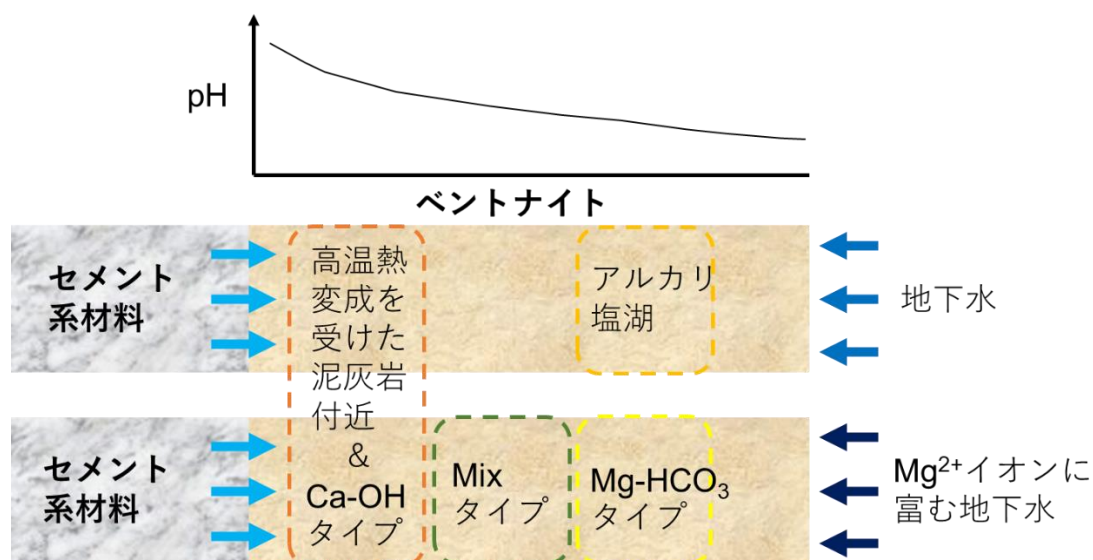


Fig. 9 放射性廃棄物処分で想定されるアルカリ環境と各サイトの類似性。

2.5 各サイトで生成する二次鉱物

ここでは各サイトで報告されている地球化学反応、特に二次鉱物の生成反応に関して、アルカリ水の水質ごとに整理した。

2.5.1 高温熱変成を受けた泥灰岩付近

Martin et al. (2016)では、北ヨルダンのマカーリンの東部の水域において認められる pH12.5 程度のアルカリ水 (Table. 2)が流れる坑道から採取した試料の岩石学的観察について報告している。ここでは、割れ目やバイオミクライトに隣接する箇所において、アルカリ水から C-A-S-H (calcium-aluminium-silicate-hydrate)が沈殿していた。また、アルカリ水がより S に富む溶液に進化することにより、エトリンガイトやソーマサイトが Al 供給量に応じてそれぞれ沈殿していた。アルカリ水の発生源から遠い場所では、pH が急激に低下することにより、チャバサイトと考えられるゼオライトが沈殿していた。上記の反応後にも炭酸化は進行しており、特に非晶質な C-A-S-H ゲルは炭酸化の影響を受けやすく、C-A-S-H ゲルが Si と Al に富むゲルとカルサイトの混合物に変質していた。

2.5.2 オフィオライト岩体付近

2.5.2.1 Ca-OH タイプ

オマーンオフィオライトでは、Ca-OH タイプのアルカリ水の湧出地において、大気中の二酸化炭素との反応やアルカリ水の蒸発プロセスにより、アルカリ水の溶存 Mg/Ca イオン比が低い環境下で、カルサイトが生成していたことが報告されている (Giampouras et al., 2020)。

イタリアのボルトリでは、Ca-OH タイプのアルカリ水による蛇紋岩の変質反応について報告されている。変質により粘土鉱物が生成しており、この粘土鉱物の化学組成から、蛇紋石とサポナイト、セピオライトとの混合物である可能性が示唆されている。このことから、サポナイトやセピオライトは蛇紋石を置き換えるように生成したか、蛇紋石とともに生成した可能性が考えられている (Schwarzenbach et al., 2013)。

2.5.2.2 Ca-OH タイプと Mg-HCO₃ タイプの混合

上記とは別のオマーンオフィオライトのサイトでは、Ca-OH タイプのアルカリ水が Mg-HCO₃ タイプの河川水と混合することにより、アラゴナイトやカルサイト、Mg-Al 系の層状複水酸化物 (LDH)、ブルーサイトが生成していたことが報告されている。炭酸塩鉱物は、Ca-OH タイプのアルカリ水への河川水の混合割合によって鉱物種が決まっており、

Ca-OH タイプのアルカリ水の湧出口付近においてはカルサイト、Mg-HCO₃ タイプの河川水の混合が大きい箇所においてはアラゴナイトが認められている(安楽ら, 2017)。また、Ca-OH タイプのアルカリ水の溶存 Al イオン濃度によっても生成物の鉱物種が決まっていた。具体的には、溶存 Al イオンが乏しい Ca-OH タイプのアルカリ水と Mg-HCO₃ タイプの河川水の混合ではブルーサイトが、溶存 Al イオンに比較的富む場合だと LDH の生成が認められた。LDH の層間には Si が陰イオンとして存在していることが認められている。さらには、非晶質なマグネシウムシリケート水和物 (Magnesium-silicate-hydrate; M-S-H) が生成している可能性も示唆されている(安楽ら, 2017)。

2.5.2.3 Mg-HCO₃ タイプ

オマーンオフィオライトにおける Mg-HCO₃ タイプのアルカリ水の湧出地では、様々な水和マグネシウム(ヒドロキシ)炭酸塩の沈殿が認められている。ネスケホナイトは Mg-HCO₃ タイプのアルカリ水の蒸発によって生成し、ダイピンジャイトやハイドロマグネサイトへ変化していた(Giampouras et al., 2020)。

日本の神居古潭における超塩基性岩体においても Mg-HCO₃ タイプのアルカリ水が認められている(Nishiki et al., 2020)。pH 10.34 の比較的高い pH の Mg-HCO₃ タイプの湧出水と pH 9.69 の Mg-HCO₃ タイプの表層水が混合する箇所の堆積物には、LDH が認められている。一方、pH 10.67 で Ca イオンを比較的多く含む Mg-HCO₃ タイプの湧出水と pH 9.57 の Mg-HCO₃ タイプの表層水が混合する箇所の堆積物には、アラゴナイトが認められている。さらには、LDH やアラゴナイトの他にも、堆積性の蛇紋石の周辺に、低結晶性のクリソタイルと考えられる M-S-H の生成が報告されている(Nishiki et al., 2020)。

ニュージーランドの少なくとも 7000 年前に堆積したオフィオライトのメランジュ中の割れ目には、Fe 含有クリソタイルや少量の擬ペーナイトと考えられる非晶質のアルミナが認められた(Craw et al., 1987)。これらは、しばしば、カルサイトと共存していたことが報告されている。堆積物から染み出した水の pH は 9 程度であった。観察された Fe 含有クリソタイルは、堆積性のリザーダイトとアルカリ水が反応することにより生成したと考えられている。また、割れ目近傍で観察されたマグネタイトやパイライトには酸化の痕跡が認められなかったため、クリソタイルは比較的還元的な環境で生成したと考えられている(Craw et al., 1987)。

ノルウェーの Feragen 超塩基性岩体は、超塩基性岩の断片が混じった珪長質性の氷成

堆積物によって覆われている。ここでは、堆積物中の石英の溶解反応とその溶液の蒸発プロセスに伴いアモルファスシリカが沈殿し、それが超塩基性岩の風化によって生成した Mg に富むアルカリ水(i.e., Mg-HCO_3 タイプのアルカリ水)と反応することにより M-S-H が沈殿していると報告されている(De Ruiter et al., 2021)。M-S-H の Mg/Si 比は 0.9 – 1.1 であり、カリ長石の溶解に伴い生成した M-S-H では Mg が比較的少なく、Al に富む傾向が認められている(De Ruiter & Austrheim, 2018)。

同じくノルウェーの Leka オフィオライト複合岩体においても pH 8.2 – 9.4 の Mg-HCO_3 タイプのアルカリ水の産出が報告されている(Okland et al., 2012)。これらのアルカリ水は、蛇紋石やブルーサイト、カルサイトの溶解と、クリソタイルやハイドロマグネサイトの沈殿によって生成したと考えられている。ハイドロマグネサイトは少量のアラゴナイトと共存していた。さらには、Fe(II)含有ブルーサイトの溶解により水酸化鉄の生成が推察されている(Okland et al., 2012)。

オマーンオフィオライトでは、部分的に蛇紋岩化したカンラン岩の表層での変質反応が報告されている(Mayhew et al., 2018)。ここでは、溶液組成は明確でないものの、Mg に富む pH 8 程度のアルカリ水(i.e., Mg-HCO_3 タイプのアルカリ水)が反応に寄与したことが推定されている。この変質反応では、蛇紋石や Fe(II)含有ブルーサイトの溶解、Fe(III)水酸化物や炭酸塩の生成、蛇紋石中の酸化した Fe 含有量の増加などが生じていたと報告されている。さらに、クロマイトは Cr に富むマグネタイトに変質し、その後緑泥石に変質したことも示唆されている(Mayhew et al., 2018)。

2.5.2.4 Mix タイプ

オマーンオフィオライトでは、Mix タイプの高い溶存 Mg/Ca イオン比であるアルカリ水の池も認められており、そこではアラゴナイトに富んだ沈殿物が認められている。また、カルサイトやブルーサイト、少量の LDH が所々アラゴナイトに付着していたことが報告されている。ここでは、池の水面においてアラゴナイトが成長し、その後、水面を覆ったアラゴナイトを基板としてブルーサイトやカルサイトが生成したと考えられている(Giampouras et al., 2020)。

2.5.3 アルカリ塩湖

アメリカのネバダ州にあるティールズ・マーシュには、凝灰岩質の堆積物が堆積するアルカリ塩湖がある。アルカリ塩水の pH は 9 – 10 であった。流紋岩質ガラスとアルカリ塩水の反応により、含水アルカリアルミノケイ酸塩ゲルが生成し、その後 1000 年以内にフィリップサイト(低い Si/Al 比を有するゼオライト)が形成されたことが報告されている(M. W. Taylor & Surdam, 1981)。また、アナルサイムもフィリップサイトに付随して認められたことから、フィリップサイトと Na に富む塩水の反応によりアナルサイムが生成したと考察されている。また、クリノプチロライトは微量にしか認められていない。フィリップサイトやアナルサイムに加え、ゲイリュサック石やシアースレス石もまた主な自生鉱物として認められている(M. W. Taylor & Surdam, 1981)。

アメリカのカリフォルニア州のサールズ湖では、320 万年に渡って堆積した湖底堆積物の調査が行われた(R. L. Hay et al., 1991; Richard L. Hay & Guldman, 1987)。693.4 m に渡る堆積物から成るドリルコア試料は、3 つの続成作用のゾーンに分けられた。上層 (0 – 291.1 m) では、pH 9 – 10 の間隙水が、碎屑性のモンモリロナイトやカオリナイトと反応し、Mg 含有スメクタイトや Fe 含有イライト、カリ長石、アナルサイムが生成していた(R. L. Hay et al., 1991)。フィリップサイトは深度 19.9 m で認められている(R. L. Hay et al., 1991)。また、同調査地の他の先行研究においても、フィリップサイトは深度 20.4 – 32.6 m の流紋岩質凝灰岩において認められている(R. L. Hay & Moiola, 1963)。中層 (291.1 – 541.6 m) では、上層よりも pH が低いものの pH 9 を超える間隙水と碎屑性のモンモリロナイトが主に反応し、上層よりも少量の同様の自生鉱物が生成していたと考えられている。Mg 含有スメクタイトと Fe 含有イライトは各試料でどちらかが富む傾向が認められており、それぞれ還元的、酸化的な環境で生成した可能性が示唆された。一方、カリ長石は Fe 含有イライトが富む試料において認められ、これらの鉱物はある程度類似した環境下で生成したことが示唆されている。堆積年代が約 4 万 2 千年前であることを示す試料においてカリ長石が認められていることから、カリ長石の生成はこの約 4 万 2 千年以内に起きたことが考えられた(R. L. Hay et al., 1991)。下層 (541.6 – 693.4 m) では、45 – 85 °C で pH 7.5 – 8 の間隙水とガラス質火山灰が反応し、モンモリロナイトやクリノプチロライト、硬石膏、少量のオパールが生成していた(R. L. Hay et al., 1991; Richard L. Hay & Guldman, 1987)。ここでは、最初にモンモリロナイトが生成することにより間隙水の pH や SiO₂ の活量、(Na⁺+K⁺)/H⁺活量比が上昇し、それに伴いクリノプチロライトが生成したと考えられている。最も深い試料においてはアナルサイムが認められていたが、これはクリノプチロライトが

アナルサイムに置き換わったことを示していると考えられている(Richard L. Hay & Guldman, 1987)。

アメリカのニューメキシコ州にあるコロラド高原では、ジュラ紀後期に堆積した火山灰が低温で変質したことにより生成した自生鉱物の変化について報告されている(Turner & Fishman, 1991)。間隙水が涵養される湖の周縁部では、自生のスメクタイトが認められている。この場所に隣接するより湖の中央部では、スメクタイトに加え、クリノプチロライトが主要な自生鉱物として認められている。このクリノプチロライトは、その産状から火山灰から直接生成したことが考えられた。クリノプチロライトが認められた場所に隣接するさらに中央部では、アナルサイムやカリ長石、様々な割合のイライト・スメクタイト混合層鉱物、緑泥石、石英、カルセドニーが自生鉱物として認められている。自生のカリ長石は緑泥石を覆うように産していたため、緑泥石はカリ長石より早い時期に生成した可能性が示唆された。湖の最も中央部では、アルバイトや緑泥石、イライト層に富んだイライト・スメクタイト混合層鉱物、石英、カルセドニーが認められている。これらの自生鉱物の分布は、湖底堆積物と水の相互作用による pH とイオン強度の上昇により特徴付けられる各場所の化学条件によって決まっていることが考えられた(Turner & Fishman, 1991)。

タンザニアの古オールドバイ湖においても、湖の遠縁部—近縁部—湖中央部における自生鉱物分布の変化が報告されている(Lindsay J. MacHenry, 2010)。湖の遠縁では、スメクタイト質の粘土鉱物が主要な自生鉱物として、ある一定量のゼオライトと共に認められている。火山ガラスの変質は溶液のイオン強度とアルカリ度の上昇に繋がり、それによりスメクタイト質の粘土鉱物がまず生成したことが考えられた。近縁部では、チャバサイトとフィリップサイトが主に産していた。湖の水位によってイオン強度とアルカリ度が変動することにより、チャバサイトとフィリップサイトは粘土表面に核形成したと考えられている。溶液の pH と K^+ イオンの活量が最も高い湖の中央部では、主にフィリップサイトとカリ長石が存在していた。スメクタイト質の粘土鉱物は近縁部や湖中央部においても残存していたものの、化学組成は遠縁部で認められたものと異なっていた。粘土鉱物が主に存在していた遠縁部では、スメクタイト質の粘土鉱物は Al に富んでおり、一方、近縁部や中央部といったゼオライトに富む場所では、スメクタイト質の粘土鉱物は Mg や Fe、Ti に富んでいた(Lindsay J. MacHenry, 2010)。

アメリカのオレゴン州にあるアバート湖の pH は 9.7 であると報告されている(Phillips & Van Denburgh, 1971)。玄武岩から流紋岩までの火山岩が風化し、モンモリロナイトやモンモリロナイト・イライト混合層鉱物などが碎屑物として湖に供給されている(Jones &

Weir, 1983)。碎屑性粘土はアルカリ性の塩水との反応し、自生のイライトや 3 八面体型の Mg に富むスメクタイト(おそらくスティーブンサイト)が混合層鉱物として形成された(Jones & Weir, 1983)。

ブラジルのパンタナル湿地帯では、アルカリ塩湖を囲む土壌中の粘土鉱物の分布について報告されている(Barbiero et al., 2016; Furquim et al., 2008, 2010)。この土壌の pH は 9.2 から 10.9 であった。自生の 3 八面体型スメクタイトが富む場所は湖に近い土壌の上層であり、ここでは、Fe や Al イオンが有機物コロイドに結合しており、これらのイオンが粘土鉱物の生成に寄与できなかったことが示唆されている。一方、湖から数メートル離れた下層は自生の 2 八面体型雲母に富んでおり、ここでは、有機物の無機化により粘土鉱物の生成に利用可能な Fe や Al イオンが放出されたことが示唆された(Barbiero et al., 2016)。湖に近い土壌の上層で認められた自生の 3 八面体型スメクタイトは、Al 含有量の違いからサポナイト質鉱物とスティーブンサイト質鉱物と呼ばれ、それらは溶液から直接沈殿したことが考えられた(Furquim et al., 2008)。一方、自生の 2 八面体型雲母は、Fe³⁺に富む雲母(鉄イライトとグロコナイト)と少量のイライトであった。これらは Si に富む非晶質物質と共存しており、ネオフォーメーションにより形成されたと考えられている(Furquim et al., 2010)。さらには、そのうちのいくつかは、乾湿繰返しにより鉄含有バイデライトに変質したことが考えられている(Furquim et al., 2008)。

チャドのヨア湖は pH が 9.3 を超えるアルカリ塩湖である(Darragi & Tardy, 1987)。ここでは、スティーブンサイトとアモルファスシリカが、アラゴナイトや塩化ナトリウム、塩化カリウムを初めとする様々な塩鉱物と共に認められている。スティーブンサイトはアモルファスシリカと共に産しており、産状からスティーブンサイトはアモルファスシリカよりも先に沈殿した可能性が示唆されている(Darragi & Tardy, 1987)。

2.6 放射性廃棄物処分施設で想定されるアルカリ変質反応

2.4.3 で記載したことを前提にすると、高温熱変成を受けた泥灰岩付近で産出するアルカリ水や、オフィオライト岩体付近の Ca-OH タイプのアルカリ水が産出するサイトで観測できる二次鉱物の生成反応は、セメント系材料近傍におけるベントナイトのアルカリ変質反応と、そのプロセスの一部が類似していると考えられる(Fig. 9)。2.5 でレビューした先行研究をまとめると、ここでは、C-A-S-H やカルサイト、エトリンガイト、ソーマサイト、サポナイト、セピオライトが生成する可能性が示唆された(Table. 5)。

アルカリ塩湖で観測できる二次鉱物の生成反応は、セメント系材料の界面より遠方におけるベントナイトのアルカリ変質反応と、そのプロセスの一部が類似していると考えられた(Fig. 9)。そのため、このような場では、ゼオライト系鉱物（含水アルカリアルミノケイ酸塩ゲル、フィリップサイト、アナルサイム、クリノプチロライト、チャバサイト）やスメクタイト（サポナイト、スティーブンサイト、モンモリロナイト等）、緑泥石、Fe 含有イライト、グロコナイト、イライト、アルバイト、カリ長石、 SiO_2 鉱物等が生成する可能性が示唆された(Table. 5)。セメント系材料近傍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性を有すると考えられた高温熱変成を受けた泥灰岩付近では、アルカリ発生源の遠方においてチャバサイトの生成が認められている(Table. 5)。このことは、セメント系材料の界面より遠方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性を有すると考えられたアルカリ塩湖においてもチャバサイトの生成が報告されていることと整合的である(Table. 5)。

オフィオライト岩体付近に産出する Mg-HCO_3 タイプのアルカリ水が認められているサイトで観測できる二次鉱物の生成反応は、セメント系材料の界面より遠方、かつ、 Mg^{2+} イオンに比較的富む地下水（海水由来の地下水など）の影響を受けた箇所におけるベントナイトのアルカリ変質反応と、そのプロセスの一部が類似していると考えられた(Fig. 9)。そのため、このような場では、クリソタイルや M-S-H、緑泥石、LDH、水酸化鉄、マグネタイト、水和マグネシウム（ヒドロキシ）炭酸塩、アラゴナイトが生成する可能性が示唆された(Table. 5)。

一方、Mix タイプのアルカリ水が認められているサイトは、Ca-OH タイプと Mg-HCO_3 タイプの中間箇所と類似性を有することが考えられた(Fig. 9)。また、Ca-OH タイプと Mg-HCO_3 タイプの混合が生じた調査サイトは、セメント間隙水と地下水の混合が想定される箇所と類似性を有すると報告されている(安楽ら, 2017)。このような場では、アラゴナイトやカルサイト、ブルーサイト、LDH が生成する可能性が示唆された(Table. 5)。

Table. 5 天然のアルカリ環境下で生成した二次鉱物.

地質環境	アルカリ水のタイプ	放射性廃棄物処分施設で想定されるアルカリ環境との類似性	二次鉱物
高温熱変成を受けた泥灰岩付近 オフオライト岩体付近	高温熱変成を受けた泥灰岩付近	セメント系材料の界面に比較的近い箇所	カルシウム含有ケイ酸塩鉱物 C-A-S-H アルミニウム含有ケイ酸塩鉱物 チャバサイト（アルカリ水の発生源から遠方） 炭酸塩鉱物 カルサイト 硫酸塩鉱物 エトリンガイト ソーマサイト
	Ca-OH タイプ		マグネシウム含有ケイ酸塩鉱物 サポナイト セピオライト 蛇紋石（？） 炭酸塩鉱物 カルサイト
	Mix タイプ	Ca-OH タイプのサイトが類似性を有する箇所と Mg-HCO ₃ タイプのサイトが類似性を有する箇所の中間箇所	炭酸塩鉱物 アラゴナイト カルサイト その他 ブルーサイト LDH
	Ca-OH タイプと Mg-HCO ₃ タイプの混合	セメント間隙水と地下水の混合が想定される箇所（安楽ら, 2017）	炭酸塩鉱物 アラゴナイト その他 LDH ブルーサイト
	Mg-HCO ₃ タイプ	放射性廃棄物処分施設におけるセメント系材料の界面より遠方、かつ、Mg ²⁺ イオンに比較的富む地下水（海水由来の地下水など）の影響を受けた箇所	マグネシウム含有ケイ酸塩鉱物 クリソタイル（+非晶質のアルミナ？） クリソタイルライクな M-S-H M-S-H 緑泥石 炭酸塩鉱物 水和マグネシウム（ヒドロキシ）炭酸塩 アラゴナイト その他 LDH 水酸化鉄 マグネタイト
アルカリ塩湖		放射性廃棄物処分施設におけるセメント系材料の界面より遠方の影響を受けた箇所	アルミニウム含有ケイ酸塩鉱物 含水アルカリアルミノケイ酸塩ゲル フィリップサイト アナルサイム クリノプチロライト チャバサイト Al に富むスメクタイト（モンモリロナイト） アルバイト カリ長石 イライト マグネシウムもしくは鉄含有ケイ酸塩鉱物 Mg 含有スメクタイト（サポナイト、スティーブンサイト） Mg や Fe、Ti に富むスメクタイト イライト—スメクタイト混合層 緑泥石 Fe 含有イライト グロコナイト SiO ₂ 鉱物 オパール 石英 カルセドニー アモルファスシリカ その他 ゲイリュサック石 シアレス石 硬石膏

2.7 今後拡充すべき知見の抽出

本章では、天然の低温・アルカリ環境下で生じる二次鉱物の既往の知見を整理してきた。ここでは、そこから抽出された今後拡充すべき天然事象の知見について議論する。既往の調査サイト数は、オフィオライト岩体付近の Mg-HCO_3 タイプやアルカリ塩湖と比較して、高温熱変成を受けた泥灰岩付近やオフィオライト岩体付近の Ca-OH タイプや Mix タイプが少なかった。高温熱変成を受けた泥灰岩付近のアルカリ水の産出は、ヨルダンにおいてのみ認められており、その調査サイトにおけるアルカリ水と周辺の岩盤の相互作用については既に研究が実施されている(Khoury et al., 1992; Martin et al., 2016; Pitty & Alexander, 2011)。一方、オフィオライト岩体付近のアルカリ水の湧出、特に Ca-OH タイプのアルカリ水の湧出は、世界各地で報告されているにも関わらず、調査数が乏しかった。 Ca-OH タイプのアルカリ水は大気中の二酸化炭素の影響が小さい環境で生じ(Bruni et al., 2002)、アルカリ水が二酸化炭素に触れるような場に湧出すると炭酸塩鉱物を生成する(Giampouras et al., 2020)。その結果としてアルカリ水の pH は低下するため、pH 11 以上の Ca-OH タイプのアルカリ水に伴う調査サイトの研究例が少ないと考えられる。そのため、 Ca-OH タイプのアルカリ水が地下環境で周辺の岩盤と相互作用している NA 研究サイトにおける知見の拡充が、ここで整理した幅広いアルカリ環境で生じる二次鉱物に関する知見の拡充において重要と考えられる。

2.8 結論

本章では、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 3 つの地質環境において産出するアルカリ水の特徴と、そこで生成する二次鉱物に関して既往の知見を整理した。これにより、セメント系材料との界面近傍から遠方まで、ベントナイトのアルカリ変質反応で生成し得る二次鉱物について、天然事象の観点から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が比較的不足しており、その拡充が重要であると考えられた。

第3章 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

3.1 背景

第2章において、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3つの地質環境で生じるアルカリ環境は、放射性廃棄物処分施設のベントナイト周辺で想定されるpH条件と幅広に類似すると考えられた(Fig. 9)。そのため、これらの地質環境における地球化学反応を調査することはNA研究として有用と考えられた。一方、オフィオライト岩体付近で産出するCa-OHタイプのアルカリ水に伴う地球化学反応の知見が比較的不足しており、Ca-OHタイプのアルカリ水が地下環境で周辺の岩盤と相互作用しているサイトにおける知見の拡充が必要であると考えられた。一方、原環センターは、フィリピンのオフィオライト岩体付近の地質調査をしており、フィリピンパラワン島ナラ地区においてCa-OHタイプのアルカリ水の産出を発見した(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2016)。この調査地の地下環境にある試料を採取すれば、大気中の二酸化炭素の影響が少ない環境におけるCa-OHタイプのアルカリ水と岩盤と反応が観測できる可能性がある。

3.2 目的

本章では、フィリピンパラワン島ナラ地区に関して、放射性廃棄物処分施設で想定される高アルカリ環境下の地球化学反応、特に二次鉱物の生成に関するNA研究の調査サイトとしての成立性を検討することを目的とする。

3.3 調査地と試料

調査地は、フィリピン諸島の南西部に位置するパラワン島中央部のナラ地区にある。パラワン島中央部の地質は、Beaufort 超塩基性岩体と Stavely 斑レイ岩、Espina 累層からなるパラワンオフィオライトから主に構成されている(Aurelio et al., 2014)。Beaufort 超塩基性岩体は、蛇紋岩化されたカンラン岩とダナイト岩から、Stavely 斑レイ岩は、等方性

斑レイ岩と層状斑レイ岩から成る(Aurelio et al., 2014)。

調査地では、Fig. 10 に示した Narra3-1 でアルカリ地下水がパラワンオフィオライトの亀裂に沿って湧出しており(Fig. 11)、湧出したアルカリ地下水は表層水として Narra3-2 まで流れていた。Narra3-2 は、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である(Fig. 12)。この扇状地では、基盤岩の上層に堆積層が存在しており、表層は炭酸塩層が覆っていた。炭酸塩層の厚さは扇頂側から扇端側になるにつれ、薄くなっていた(Fig. 13)。

各種試料採取は調査地の Narra3-1、Narra3-2、ST2 で行った(Fig. 10)。Narra3-1 では、亀裂から湧出するアルカリ地下水を採取した。Narra3-2 では、8 つのトレンチ(T1 – T8) と 4 つのドリルホール(DH1 – DH4)を掘削した。それぞれの掘削深度は 1.6~16 m の範囲で行った。T1 が最も扇頂側に位置しており、T6 と T7 は扇端側に位置している(Fig. 14)。その他のトレンチやドリルホールは、それらの間に位置している。基盤岩は最も深い深度まで掘削した DH4 のみにて採取され、深度 11.5 m 以深で認められた。Narra3-2 で掘削したトレンチやドリルホールから採取した固体試料は、深部から順に番号を付けた。例えば、T1 の底部で採取した試料は、「T1-1」と称した。また、Narra3-2 では、トレンチやドリルホールから浸出したアルカリ地下水(T1 – T7 と DH1 – DH4)と表層水(上流、中流、下流)を採取した。ST2 では、アルカリ地下水と反応していない固体試料を採取した(Fig. 15)。

なお、Narra3-2 では、小高い丘に位置する T8 を除くすべてのトレンチとドリルホールで、掘削後にトレンチの壁面やドリルホールの孔からアルカリ地下水が染み出していた。アルカリ地下水の流速は、トレンチに溜まる水量と時間から推定した。T5 のトレンチに溜まるアルカリ地下水は 0.75 日で約 17 m³であった(Fig. 16)。上流側に位置するトレンチ壁面(18 m²)からアルカリ地下水が浸出すると仮定すると、アルカリ地下水の流速は約 1.26 m³/m²/day と推定される。この推定において、雨量の季節的な変化や堆積層の透水性変化による流量変化は考慮していない。しかし、現在の約 1.26 m³/m²/day という大きな値から、調査地では移流が長期に渡り主な物質移行の要因であると予想される。



Fig. 10 調査地の航空図（Google Earth 2020）.



Fig. 11 Narra3-1 において認められたアルカリ水の湧出.

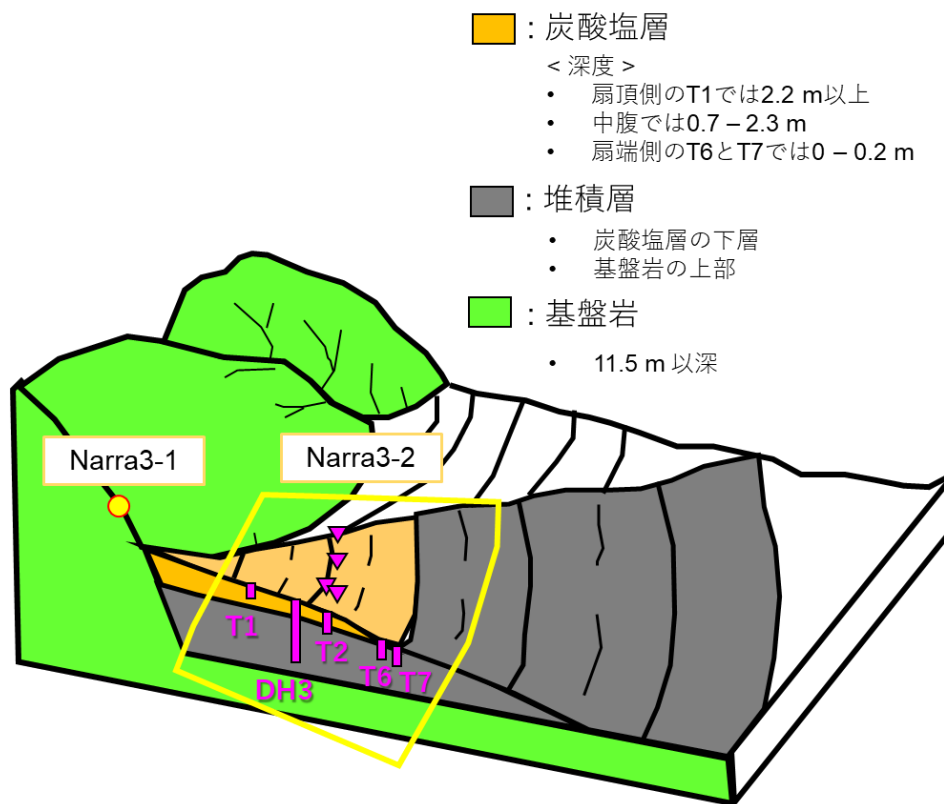
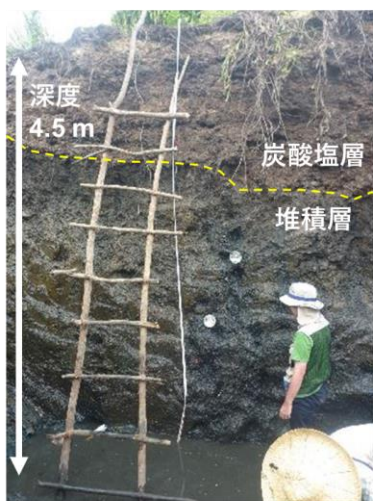


Fig. 12 Narra3-1 と Narra3-2 の概念図と試料採取場所.

(a) T3のトレンチ壁面



(b) T7のトレンチ壁面



Fig. 13 トレンチの写真: (a) T3 のトレンチ壁面; (b) T7 のトレンチ壁面.

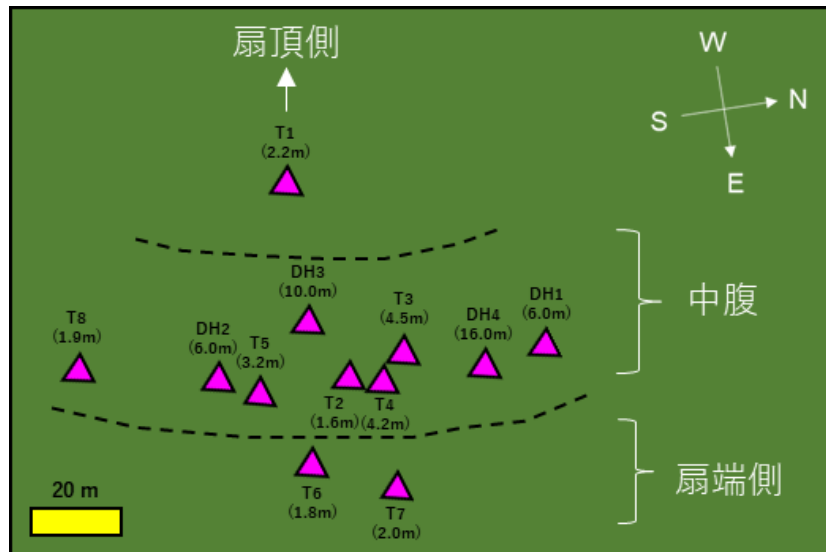


Fig. 14 トレンチやドリルホールの位置を示す平面図.



Fig. 15 ST2 の露頭の様子.



Fig. 16 湧水量の推定後の T5 の様子.

3.4 方法

溶液の温度や pH、ORP は、pH/ORP メーター(堀場製)を用いて試料採取地で測定を行った。アルカリ度は、試料採取日に、0.45 μm 孔径のフッ素樹脂(PTFE)製メンブレンフィルターでろ過した後、試料 50 mL に対し、 HNO_3 を滴定することにより測定した。陽イオン濃度と陰イオン濃度の測定のための試料は、溶液を 0.20 μm 孔径の PTFE 製メンブレンフィルターでろ過したものを分析に供した。Si イオンを除く主要な陽イオンは、原子吸光分析装置(AAS; ZA3300/Z-5010, 日立ハイテクサイエンス製)を用いて測定し、Si イオンは分光光度計(U-1100, 日立ハイテクサイエンス製)を用いて測定した。主要な陰イオンは、イオンクロマトグラフィー(IC; ICS-2100, サーモフィッシャーサイエンティフィック製)を用いて測定した。

固体試料の鉱物組成は、粉碎した試料を用いて作成した不定方位試料に対し、X 線回折法(XRD)を用いて分析した。測定は X 線回折分析装置(SmartLab, リガク製)を使用し、 $\text{CuK}\alpha$ 線源を用いて、管電圧 45 kV、管電流 50 mA、スキャンスピード 2 $^\circ/\text{min}$ 、スキャンステップ 0.02 $^\circ$ の条件で行った。

幾つかの固体試料は、産状観察や組成分析のために岩石薄片を作成した。薄片試料は、樹脂包埋した固体試料から作成した。薄片試料の産状観察と組成分析は、エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した電界放出型走査電子顕微鏡(FESEM-EDS; JSM-7001F, JEOL)を用いて実施した。

アルカリ地下水の各鉱物に対する飽和指数の熱力学計算のため、地球化学モデリングを行うことができる汎用プログラム(The Geochemist's Workbench (GWB; Aqueous Solutions))を使用した。計算に使用した熱力学データベースは、Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM)が提供する“Thermoddem_V1.06d”(2009)を使用した。アルカリ地下水は、Narra3-1 と T1 – T7、DH1、DH3、DH4 で採取したアルカリ地下水の水質データを用いて飽和指数を計算した。飽和指数の計算では、アルカリ地下水の水質は Cl^- イオンで電荷バランスを取り、イオン濃度が 0.01 ppm 以下の場合は 0.01 ppm と仮定して計算を行った。さらに、溶存鉄イオン濃度を溶存 Fe^{2+} イオン濃度として用い、溶存 Fe^{3+} イオンは無視できる程度であると仮定をした上で、 Fe^{2+} 含有鉱物に対する飽和指数を計算した。これらの仮定は、各鉱物に対する飽和指数を若干高く見積もる可能性がある。

3.5 結果

3.5.1 溶液分析

溶液分析の結果を Table. 6 に示す。Narra3-1 に湧出するアルカリ地下水と、Narra3-2 のトレンチやドリルホール掘削後に壁面から浸出していたアルカリ地下水は、pH 11.0 – 11.6 であり、低い Mg、Si、Fe、 HCO_3^- イオン濃度、高い Ca イオン濃度の特徴を有していた (Table. 6)。また、分析したアルカリ地下水の溶液組成はいずれも類似していた (Fig. 17)。一方、Narra3-2 の表層水はアルカリ地下水と異なる特徴を有していた (Fig. 18)。表層水の pH は 9.3 – 9.7 であり、アルカリ地下水より高い Mg、 HCO_3^- イオン濃度を示した (Table. 6)。さらには、表層水の Ca、Mg、 HCO_3^- イオン濃度は上流から下流に向かうにつれ、減少していた (Fig. 18)。

Table. 6 溶液の温度、pH、ORP と溶存イオン濃度.

試料名	T (°C)	pH	ORP (mV)	Na	K	Mg	Fe	Al	Ca	Si	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Narra3-1	38.4	11.20	-850	48.6	2.94	0.02	0.02	0.07	37.5	0.9	29.5	0.18	0.09
T1	30.7	11.55	-130	44.6	2.12	0.02	0.02	0.01	32.2	0.7	25.6	0.08	0.77
DH2	35.9	11.18	-113	50.3	2.66	0.03	0.03	0.16	24.8	5	31.3	0.01	5.6
T5	29.9	11.36	-152	48.2	2.24	<0.01	0.01	0.13	44.8	4.1	27.8	<0.01	3.6
T6	27.2	10.96	-107	50.1	2.18	0.01	0.02	0.16	24.6	5.77	28.5	1.92	9.2
DH3	33.5	11.29	-99	51.2	2.72	0.01	0.02	0.07	33.9	2.8	28.7	0.12	1.2
T2	29.7	11.10	-78	46.1	2.32	0.02	0.02	0.08	26.9	2.5	27.3	0.13	0.67
T7	27.7	11.16	-141	49.1	2.02	<0.01	0.02	0.19	26.8	4.27	28.6	0.63	8.9
T4	33.4	11.17	-30	47.1	2.54	0.02	0.03	0.10	36.4	2.3	28.5	0.21	2.1
T3	33.7	11.37	-111	50.4	2.39	0.01	0.05	0.08	48.5	2.5	27.0	0.02	<0.01
DH4	33.0	11.19	-119	51.8	2.96	0.02	0.03	0.06	22.4	2.9	21.1	0.14	2.8
DH1	30.9	11.08	-79	51.1	3.56	<0.01	0.04	0.07	10.4	8	31.6	0.83	2.3
表層水(上流)	32.5	9.30	120	52.6	2.55	18.0	0.02	<0.01	27.3	11	36.6	0.58	275.5
表層水(中流)	33.2	9.64	120	52.4	2.55	16.0	0.02	<0.01	22.9	10	36.2	0.53	105.9
表層水(下流)	32.4	9.73	115	51.7	2.42	5.00	0.02	<0.01	9.2	4.2	35.3	0.34	100.4

* 溶存イオン濃度の単位は ppm で示す。

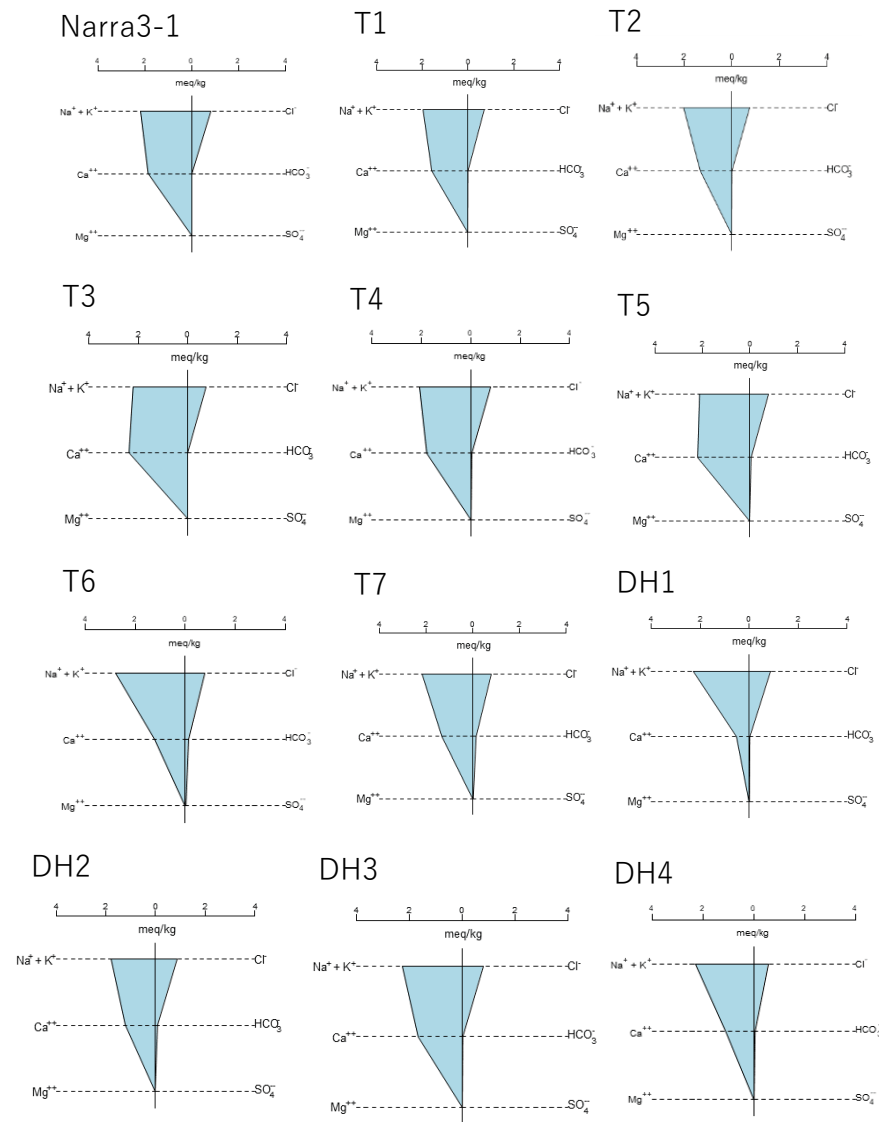


Fig. 17 アルカリ地下水のヘキサダイアグラム.

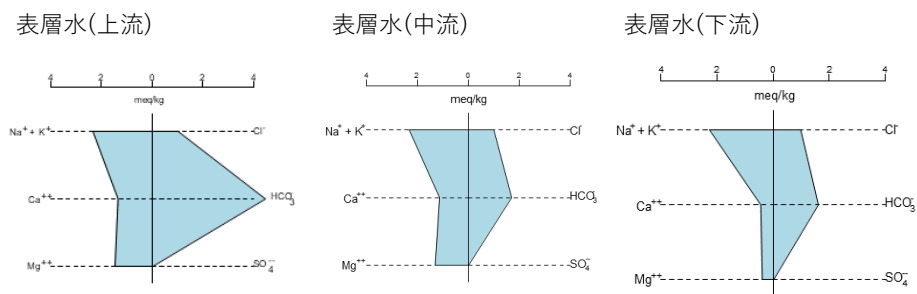


Fig. 18 表層水のヘキサダイアグラム.

3.5.2 XRD 分析

T8 と DH2 から採取した試料と T7-2 を除いた堆積層から採取した試料は主に、14 Å 付近に幅広いピークを有する粘土（以下、14 Å 粘土と記載）と斜方輝石、角閃石、蛇紋石、タルク、緑泥石、カルサイトから構成されていた(Fig. 19)。その内、いくつかの試料においては、14 Å トバモライトも主要な構成鉱物として認められた(Fig. 20)。堆積層を覆う炭酸塩層は、カルサイトのみが認められた(Fig. 21)。一方、T8 と DH2 から採取した多くの試料は、14 Å 粘土と斜長石、単斜輝石、蛇紋石、角閃石から主に構成されていた(Fig. 22)。T7 底部に存在したクリーム色の層から採取した T7-2 は、14 Å 粘土と斜長石、角閃石、蛇紋石から主に構成されていた(Fig. 23)。基盤岩は最も深い深度まで掘削した DH4 の深度 11.5 m 以深で認められ、蛇紋石に富んでおり、14 Å 粘土は認められなかった(Fig. 24)。基盤岩のいくつかの試料においては、ブルーサイトや炭酸塩鉱物も認められた。ST2 で採取した露頭試料は、蛇紋石が主に認められており、14 Å 粘土のピーク強度は試料によって様々であった。また、露頭試料の一部は、斜方輝石、角閃石、マグネタイトを少量含んでいた(Fig. 25)。

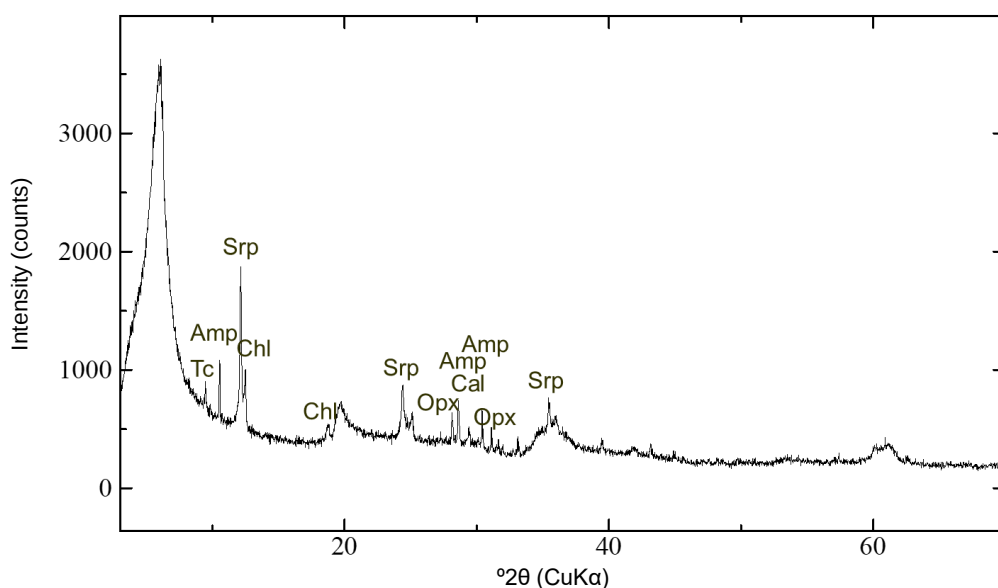


Fig. 19 T4-2 の XRD プロファイル.

Srp – 蛇紋石; Opx – 斜方輝石; Amp – 角閃石; Tc – タルク; Chl – 緑泥石; Cal – カルサイト; Tob – 14 Å トバモライト; Plag – 斜長石; Cpx – 単斜輝石; Mg – マグネタイト.

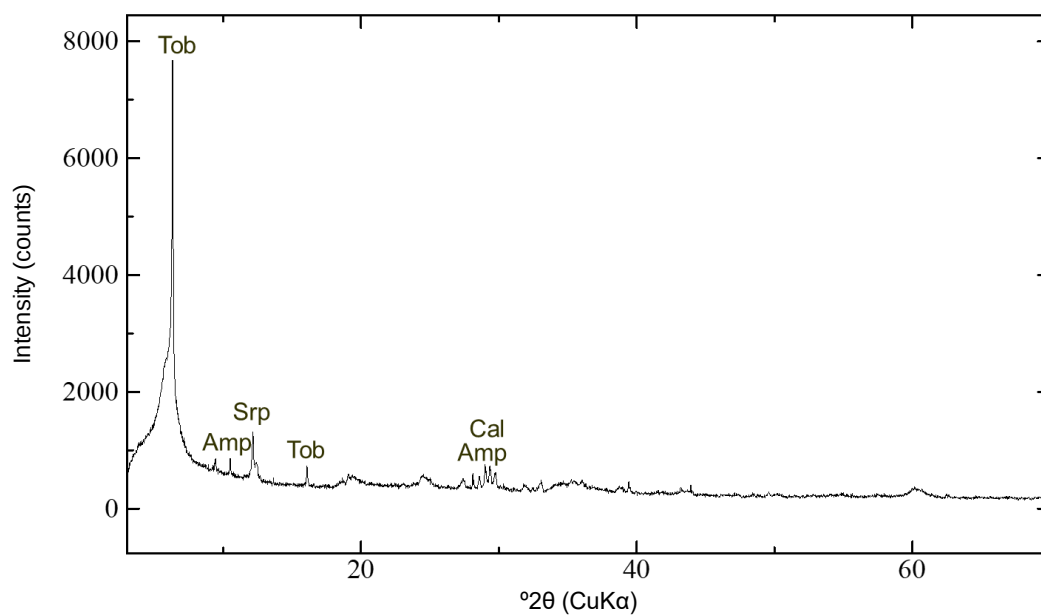


Fig. 20 T3-2 の XRD プロファイル.

凡例は Fig. 19 と同様である.

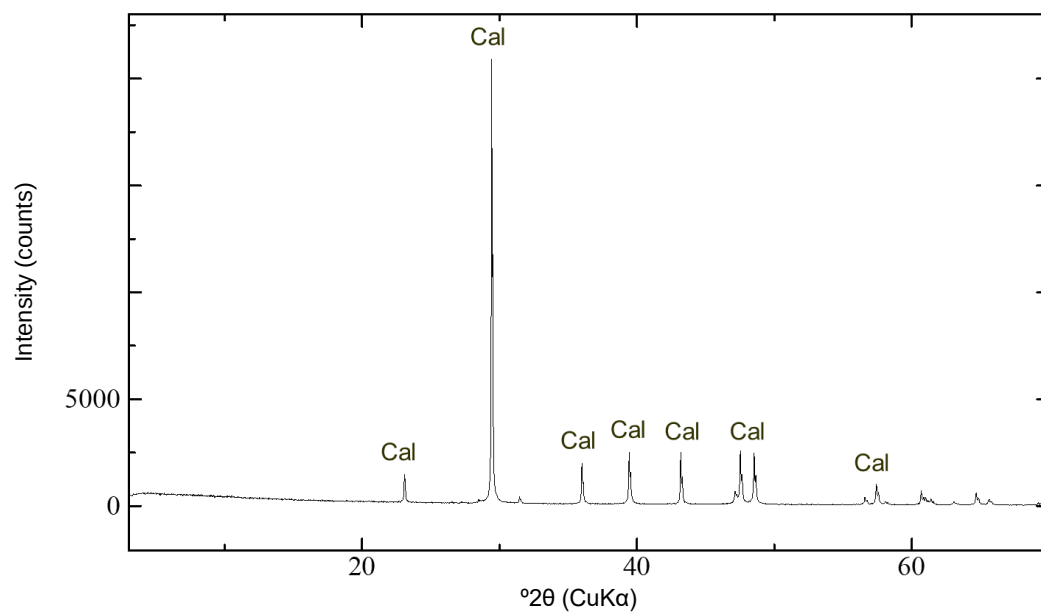


Fig. 21 T2-18 の XRD プロファイル.

凡例は Fig. 19 と同様である.

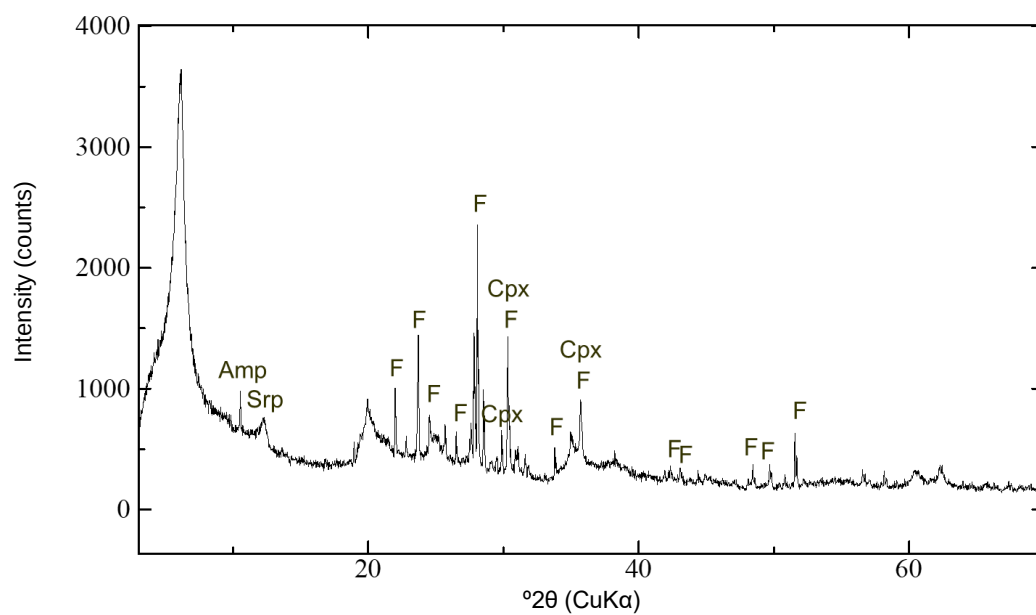


Fig. 22 T8-3 の XRD プロファイル.

凡例は Fig. 19 と同様である.

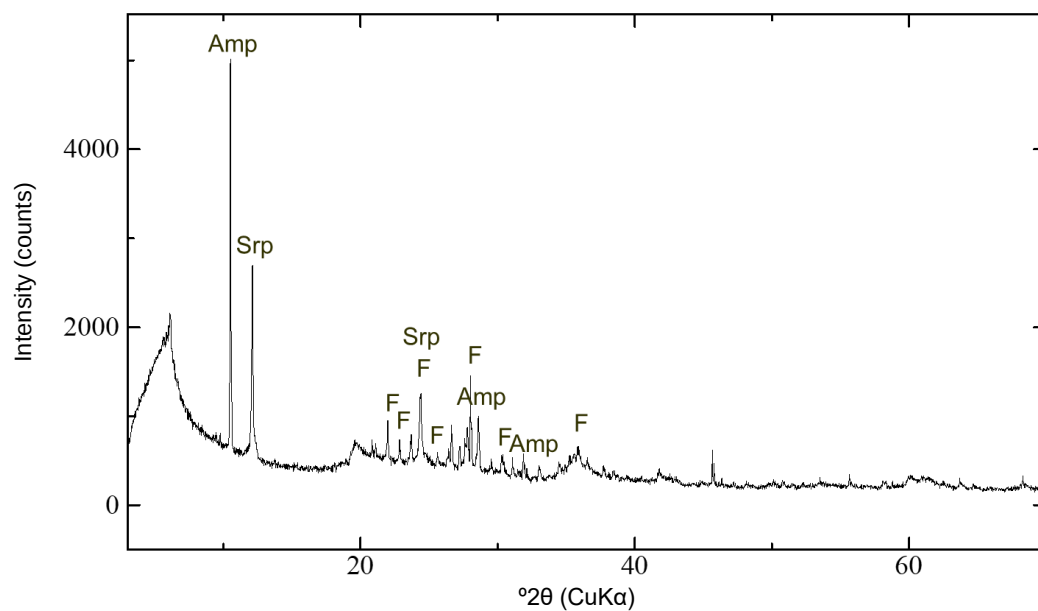


Fig. 23 T7-2 の XRD プロファイル.

凡例は Fig. 19 と同様である.

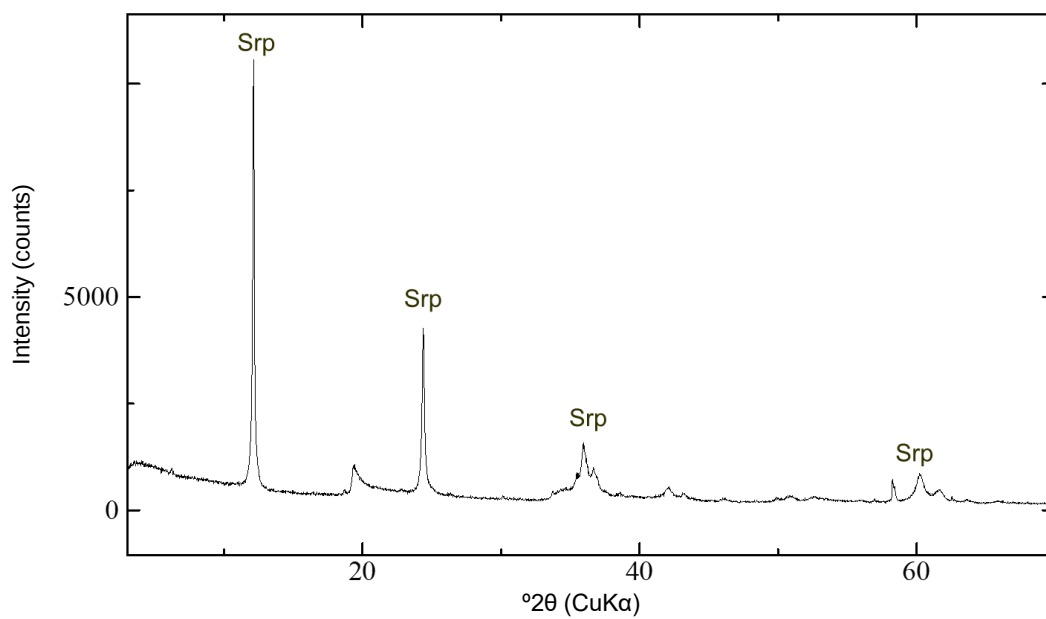


Fig. 24 DH4-3 の XRD プロファイル.

凡例は Fig. 19 と同様である.

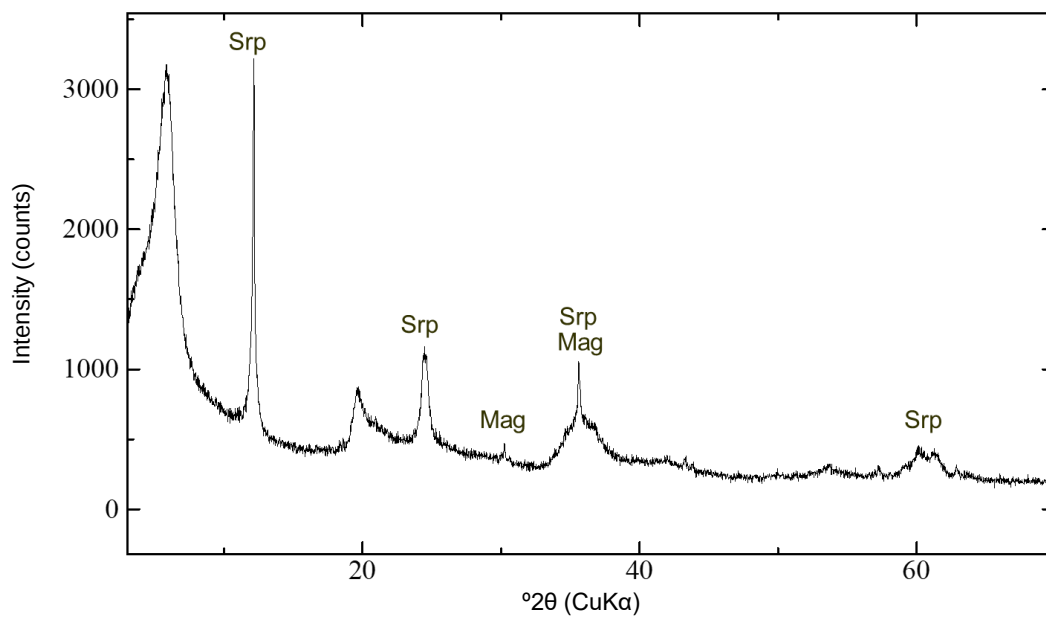


Fig. 25 ST2-1 の XRD プロファイル.

凡例は Fig. 19 と同様である.

3.5.3 産状観察

XRD 分析の結果から鉱物組成が類似する固体試料 (T2、T3、T4、T5、T6、T7、DH1、DH3、DH4) 中の鉱物の産状を調べるため顕微鏡観察を行った。具体的には、T2、T3、T4、T7 (ただし、T7-2 を除く)、DH1、DH3、DH4 について観察を行い、T5 と T6 から採取した試料に対しては薄片試料の作成ができなかったため観察対象から除外した。

粒子状の鉱物としては、斜方輝石や角閃石、蛇紋石、タルク、緑泥石等が認められた (Fig. 26)。斜方輝石や角閃石の多くは、角ばった形状をしていた (Fig. 26 a-c)。蛇紋石やタルクは、斜方輝石と共に産していた (Fig. 26 d,e)。一方、緑泥石は角閃石と共存して認められた (Fig. 26 f)。少量の斜長石やクロム鉄鉱、石英も観察された (Fig. 26 c)。

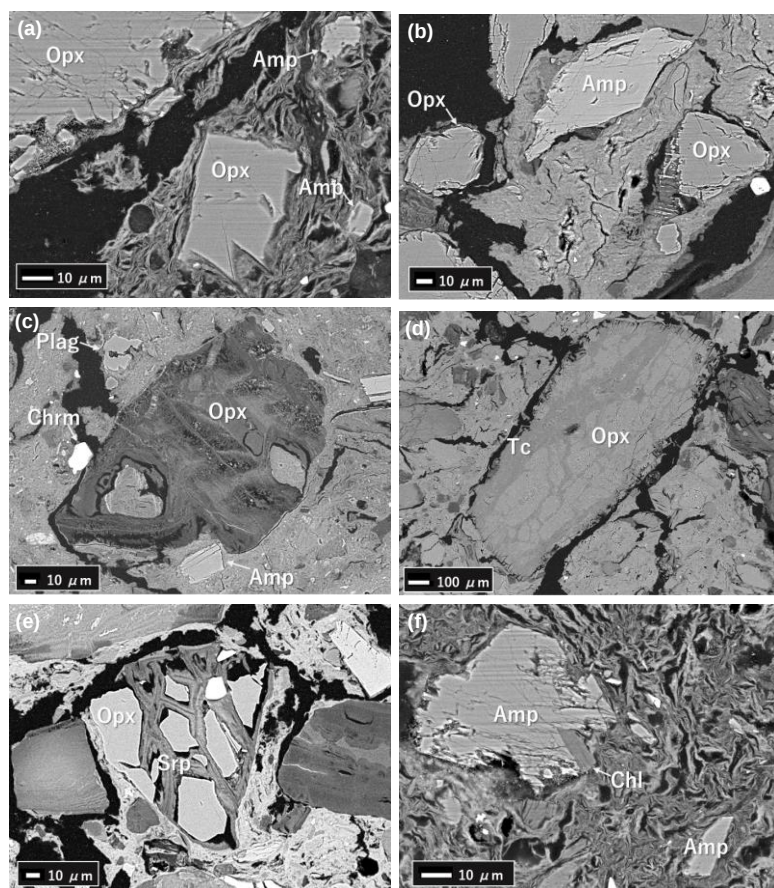


Fig. 26 粒子状鉱物の反射電子像: (a) T2-2; (b) DH3-1; (c) DH4-9; (d) DH3-1; (e) DH3-6; (f) T2-2.

Opx – 斜方輝石; Amp – 角閃石; Srp – 蛇紋石; Tc – タルク; Chl – 緑泥石; Plag – 斜長石; Chrm – クロム鉄鉱.

一方、基質を充填している物質は大きく 2 つに分類された。一つは、Fe や Mg に富むシリケート水和物であり、Si、Fe、Mg と少量の Al、Ca から構成されていた。もう一つは、Ca に富むシリケート水和物であり、主に Si と Ca、少量の Fe から構成されていた。Fe や Mg に富むシリケート水和物は堆積層の全ての試料において認められた一方、Ca に富むシリケート水和物は一部試料のみで認められた。例えば、T3-4 の試料では、Fe や Mg に富むシリケート水和物のみから基質は構成されていた(Fig. 27 a)。一方で、T3-2 の試料では、Fe や Mg に富むシリケート水和物と Ca に富むシリケート水和物の両方が認められた(Fig. 27 b)。Ca に富むシリケート水和物は粒子状鉱物や Fe や Mg に富むシリケート水和物の隙間に沈殿形成している産状が認められ、しばしば Ca に富むシリケート水和物の中にカルサイトが認められた(Fig. 27 b)。

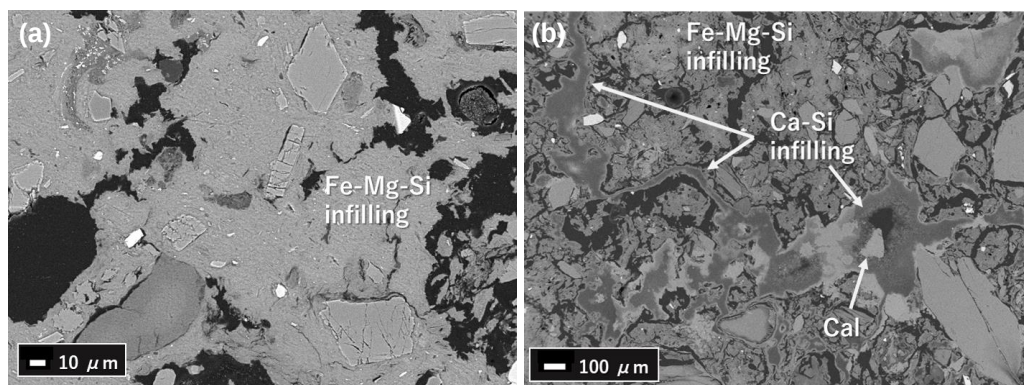


Fig. 27 基質の反射電子像: (a) T3-4; (b) T3-2.

Cal – カルサイト.

3.5.4 熱力学計算

採取したアルカリ地下水の水質データ(Table. 6)を用いて、扇状地の形成時に堆積した可能性がある一次鉱物に対する飽和指数を計算した。具体的には、Narra3-1 と T1 – T7、DH1、DH3、DH4 で採取したアルカリ地下水の水質データを使用した。また、考慮した一次鉱物は、蛇紋石、カンラン石、斜方輝石、単斜輝石、角閃石、タルク、緑泥石、斜長石、石英である。これらは、周囲の地質環境や現存する一次鉱物から、初期堆積物中に存在した可能性があると考えられた鉱物である。詳細は、考察セクションにて後述する。Table. 7 に飽和指数の計算に使用した鉱物のリストを記載する。アルカリ地下水は、蛇紋石、単斜輝石、タルク、緑泥石に対して過飽和であり、斜長石と石英に関して不飽和であった(Fig. 28)。

カンラン石と斜方輝石、角閃石は化学組成によって飽和指数が大きく異なっており、Fe に富むカンラン石や Fe に富む斜方輝石、Fe に富む角閃石 (i.e., ferrotremolite と ferropargasite)、Mg と Ca に富む角閃石 (i.e., tremolite) は過飽和であった。一方、Mg に富むカンラン石や Mg に富む斜方輝石、Mg もしくは Ca や Al に富む角閃石 (i.e., pargasite や cummingtonite、anthophyllite) に対しては不飽和であった。さらに、一次鉱物としては考慮されないものの、ブルーサイトについても同様の計算を行ったところ、不飽和であることが分かった (Fig. 28)。

Table. 7 飽和指数の計算を行った鉱物のリスト.

鉱物種	データベース中の鉱物名	化学組成
蛇紋石	Lizardite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Chrysotile	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
カンラン石	Forsterite	Mg_2SiO_4
	Fayalite	Fe_2SiO_4
斜方輝石	Enstatite, alpha	MgSiO_3
	Ferrosilite, alpha	FeSiO_3
単斜輝石	Diopside	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$
角閃石	Tremolite	$(\text{Ca}_2\text{Mg}_5)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Ferrotremolite	$(\text{Ca}_2\text{Fe}_5)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Pargasite	$\text{Na}(\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Al}_2\text{Si}_6)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Ferropargasite	$\text{Na}(\text{Ca}_2\text{Fe}_4\text{Al})(\text{Al}_2\text{Si}_6)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Cummingtonite	$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Anthophyllite	$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
タルク	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
緑泥石	Clinochlore	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
斜長石	Anorthite	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8$
石英	Quartz, alpha	SiO_2
ブルーサイト	Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$

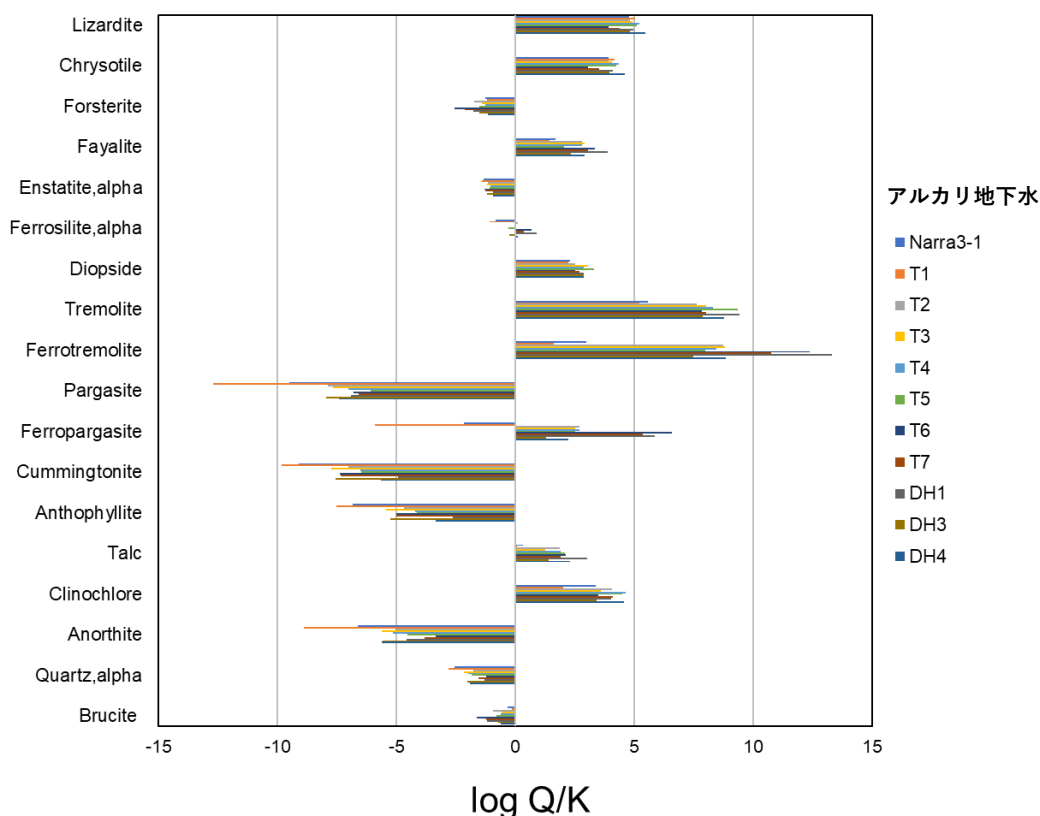


Fig. 28 一次鉱物の候補とブルーサイトに対するアルカリ地下水の飽和指数.

($\log Q/K$; Q – イオン活量積; K – 溶解度積).

3.6 考察

3.6.1 調査地を流れる水と炭酸塩層の起源

Narra3-1 で湧出していたアルカリ地下水と Narra3-2 でトレンチやドリルホールを掘削した際に浸出したアルカリ地下水の化学組成は類似していた(Fig. 17)。また、これらのアルカリ地下水は、他の地域のオフィオライト岩体付近において産出が報告されている Ca-OH タイプのアルカリ水と類似していた(第 2 章参照)。このことから、Narra3-1 や Narra3-2 で認められたアルカリ地下水は、パラワンオフィオライトの超塩基性岩と天水が二酸化炭素の影響が小さい場において反応し、生成したものと考えられる。

Narra3-2 を流れる表層水は Narra3-1 に湧出していたアルカリ地下水に由来していることを現地で確認したものの、アルカリ地下水より溶存 Mg^{2+} 、 HCO_3^- イオン濃度が高かつ

た(Fig. 18)。オフィオライト岩体付近では、大気に解放された場における超塩基性岩と天水が相互作用により、 Mg-HCO_3 タイプのアルカリ地表水が生成することが知られている(Bruni et al., 2002)。そのため、Narra3-2 を流れる表層水は、Narra3-1 に湧出するアルカリ地下水と Mg-HCO_3 タイプの地表水が混合することにより、溶存 Mg^{2+} 、 HCO_3^- イオン濃度が高い特徴を示した可能性が考えられた。また、表層水の溶存 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- イオン濃度は上流から下流にかけて減少していた (Fig. 18)。これは炭酸塩鉱物の沈殿によるものと考えられる。つまり、 Ca-OH タイプのアルカリ地下水が大気に開放された地表に湧出したことや、 Mg-HCO_3 タイプの表層水と混合することにより、炭酸塩鉱物が沈殿したと考えられる。このことは、炭酸塩層の厚さが扇頂側から扇端側になるにつれ薄くなっていたこととも整合的である (Fig. 12)。

3.6.2 堆積層中の一次鉱物

Narra3-2 の深度 11.5 m 以深で認められた基盤岩は主に蛇紋石から構成されていた (Fig. 24)。また、周辺の露頭から採取した ST2 は蛇紋石と、少量の斜方輝石や角閃石などから構成されていた (Fig. 25)。これらのことから、Narra3-2 の周囲は高度に蛇紋岩化したカンラン岩やダナイトが存在していることがわかる。Narra3-2 の基盤岩上部に存在する堆積層は、扇状地の南側に位置する T8、DH2 では比較的斜長石や単斜輝石が富んでいるのに対し (Fig. 22)、北側に位置するその他のトレンチやドリルホールでは主に斜方輝石、角閃石、蛇紋石、タルク、緑泥石、カルサイトから構成されていた (Fig. 19)。これらは鉱物組成が明確に異なっていることから、初期の堆積物が異なっていたものと推察される。北側に位置する堆積層の内、T7 底部のクリーム色の層 (T7-2) は他の堆積層とは異なる鉱物組成を有していたが (Fig. 23)、これは、T7-2 が火山灰層であるためと考えられている (原子力環境整備促進・資金管理センター, 2018)。T7-2 を除く堆積層の産状観察では、粒子状の斜方輝石や蛇紋石、タルク、緑泥石が認められ、それらの粒子は角ばった形状であった (Fig. 26)。このことから、堆積物は、Narra3-2 の近くに存在する高度に蛇紋岩化した岩石に由来していることが示唆された。一方で、堆積層では少くない量の斜方輝石や角閃石が認められた。さらには、少量ではあるものの斜長石や石英も認められた。周囲の地質環境として、斑レイ岩もまた貫入岩として局所的に存在していることが認められていることから (原子力環境整備促進・資金管理センター, 2018)、堆積層の初期堆積物は、蛇紋岩化した岩石と斑レイ岩の混合物であったことが考えられる。そのため、初期堆積物中に存在した可能性のある一次鉱物としては、蛇紋石、カンラン石、斜方輝石、単斜輝石、角閃石、タルク、緑

泥石、斜長石、石英が考えられた。

初期堆積物中の一次鉱物がアルカリ地下水に対して溶解するか否かは、各鉱物に対するアルカリ地下水の飽和指数によって予想できる。上述の初期堆積物中に存在した可能性がある一次鉱物が、アルカリ地下水に対して溶解するか否かを以下に考察する。北側に位置する堆積層（T7-2 を除く）には、カンラン石、単斜輝石、斜長石、石英があまり含まれていなかった。アルカリ地下水は Mg に富むカンラン石、斜長石、石英に対して不飽和であったことから (Fig. 28)、これらの鉱物は、アルカリ地下水との反応により溶解した可能性が考えられる。また、アルカリ地下水は Fe に富むカンラン石や斜方輝石に対して過飽和であった (Fig. 28)。このことは、Fe に富むカンラン石や斜方輝石がアルカリ地下水との反応により溶解し消失した可能性を否定するため、これらの鉱物の元々の含有量は小さかったことが示唆された。一方、蛇紋石、タルク、緑泥石は広く認められ (Fig. 26)、かつ、アルカリ地下水はそれらの鉱物に対して過飽和であったことから (Fig. 28)、初期堆積物中に存在していたこれらの鉱物はアルカリ地下水中で安定に存在していたことが示唆された。また、アルカリ地下水は Mg に富む斜方輝石や Mg もしくは Ca や Al に富む角閃石に対して不飽和であったが (Fig. 28)、これらの鉱物も堆積層中に広く認められた (Fig. 26)。このことから、これらの鉱物は比較的遅い溶解速度で反応が進行したか、初期堆積物中における含有量が大きかった可能性が示唆された。

3.6.3 調査地で観察できる地球化学反応と NA 研究サイトとしての成立性

Narra3-2 の地下環境では、Ca-OH タイプのアルカリ地下水が堆積層に浸透していた。堆積層に浸透するアルカリ地下水の流速の推定値が約 $1.26 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ と大きい値を示すことから、Narra3-2 ではアルカリ地下水の移流が長期に渡り主な物質移行の要因であると予想される。北側に位置する堆積層（T7-2 を除く）では、初期に堆積したと考えられる一次鉱物の幾つかがアルカリ地下水に対して不飽和であった (Fig. 28)。そのため、一次鉱物の一部はアルカリ地下水によって溶解したと考えられる。また、堆積物の基質には Fe や Mg に富むシリケート水和物や Ca に富むシリケート水和物といった異なるシリケート水和物が認められた (Fig. 27)。これらのシリケート水和物は、第 4 章で後述する理由から、本調査地の高アルカリ環境において生成したと考えられた。以上より、Narra3-2 では、二酸化炭素の影響が少ない環境において、Ca-OH タイプのアルカリ地下水により一次鉱物が溶解し、それに伴うシリケート水和物の生成反応が進行していると考えられた。

このアルカリ地下水と堆積物の反応によりシリケート水和物が生成する反応プロセスは、放射性廃棄物処分施設で想定されるセメント系材料近傍の高アルカリ環境下で起こる反応プロセスの一部に類似すると考えられる。また、第 2 章に記載した通り、Ca-OH タイプのアルカリ水に伴う地球化学反応の知見が比較的不足しており、知見の拡充が必要であると考えられた。以上のことから、Ca-OH タイプの高アルカリ水に伴いシリケート水和物が生成している本調査地は、セメント系材料近傍で生じる二次鉱物の鉱物種やその生成条件を理解するための NA 研究サイトとして、有用なサイトであると考えられる。

3.7 結論

本章では、Ca-OH タイプのアルカリ水の産出が認められ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。具体的には、扇状地である Narra3-2 におい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、Narra3-2 の地下では、二酸化炭素の影響が少ない環境において、Ca-OH タイプのアルカリ地下水により一次鉱物が溶解し、それに伴い、異なる種類のシリケート水和物が生成していることが考えられた。このアルカリ地下水と堆積物の反応によりシリケート水和物が生成する反応プロセスは、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る。また、第 2 章で議論した通り、本調査地のような高アルカリ条件の天然事象に関する既往の知見は少ない。これらのことから、本調査地は、放射性廃棄物処分施設で想定されるアルカリ環境下の地球化学反応に関する NA 研究サイトとして有用であることが考えられた。

第4章 調査地の環境変遷とシリケート水和物の生成環境

4.1 背景と目的

第3章では、原子力環境整備促進・資金管理センター（2016）で実施されたフィリピンのオフィオライト岩体付近の地質調査結果をもとに、パラワン島ナラ地区の地質や地球化学環境についてトレンチやドリルホールを掘削し、詳細に調査した。その結果、調査地では pH 11 以上の $\text{Ca}\cdot\text{OH}$ 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。このアルカリ地下水と堆積物の反応により二次鉱物が生成する反応プロセスは、放射性廃棄物処分施設で想定される高アルカリ環境下の人工バリア間の反応プロセスに類似すると考えられる。そのため、本調査サイトは、NA 研究サイトとして有用なサイトであると考えられた。

NA 研究には、長期の地球化学反応を理解できる利点がある。また、ナラ地区ではアルカリ地下水と数 m の堆積物が反応しており、堆積層の下部から上部に向けて堆積年代が有意に異なっていれば、異なる反応期間の地球化学反応を同一サイトで調査できる可能性がある。つまり、第1章で図示したように(Fig. 4)、数千年以上のアルカリ環境下での二次鉱物の生成や安定性に関する知見が得られる可能性がある。そこで、本章では、調査地の堆積年代や堆積環境といった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た。

4.2 対象とする試料と空間分布の表し方

本章では、類似した鉱物組成が確認された北側に位置する堆積層に着目し、それらアルカリ地下水と堆積物の相互作用を理解するため深度 11.5 m より浅部から採取した試料を分析対象とした。すなわち、南側に位置する T8 と DH2 から採取した試料および初期の堆積物が異なる T7-2 を除いた試料を分析対象とした。一次鉱物や二次鉱物、堆積年代、堆積環境の空間分布を示すため、分析結果は A-a 断面と B-b 断面で整理した(Fig. 29)。A-a 断面は、アルカリ地下水の流れに直交する方向に切った断面であり、T5 と T2、T4、T3、DH4、DH1 の順にその結果を整理した。B-b 断面は、扇状地の扇頂側から扇端側に沿って切った断面であり、T1 と DH3、T2、T6、T7 の順にその結果を整理した。A-a 断面と B-b 断面は、T2 にて直角に交わっているため、T2 の結果は両断面において示した。

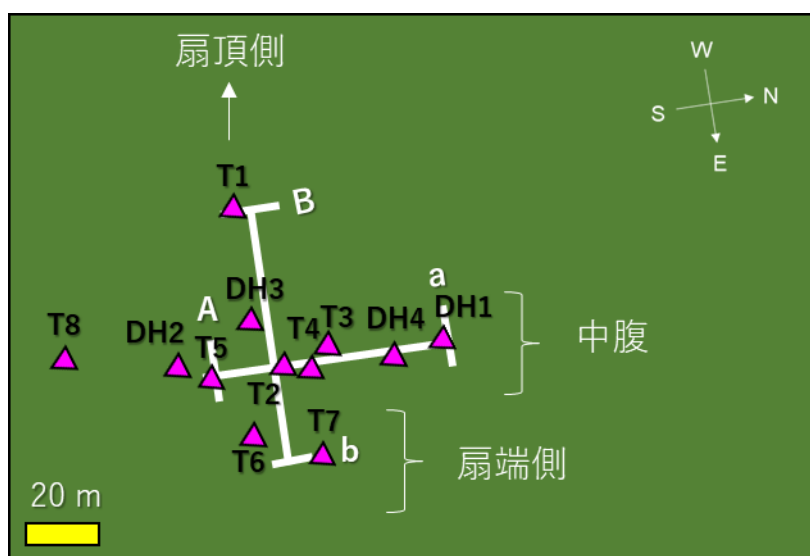


Fig. 29 A-a 断面と B-b 断面を示す平面図.

4.3 方法

堆積物中のアルカリに不溶な有機物であるヒューミンの放射性炭素(^{14}C)年代値と安定炭素同位体比($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)を測定した。有機物の ^{14}C 含有量は、その生物活動の終了後に徐々に減少する。そのため、ヒューミンの ^{14}C 含有量の違いは、堆積年代の違いを示している可能性がある。一方、安定炭素同位体比は、Pee Dee 層という地層に多産するペレムナイト(PDB)という標準試料の同位体比からのずれで示される δ 表記で記載する。先行研究では、海底堆積物中の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は -20‰ であり、淡水域の堆積物の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は -25‰ と報告されている(Degens, 1969)。そのため、ヒューミンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は堆積環境を推定する際に有用な値となることが考えられる。前処理と測定は Beta Analytic 社(マイアミ、USA)にて実施された。ヒューミンは、酸/アルカリ/酸洗浄による前処理(www.radiocarbon.com)によって抽出され、加速器質量分析装置(AMS)により測定された。安定炭素同位体比の値の分布は、A-a 断面と B-b 断面に対して、凸包内をクリギング法により補間し作成した等高線図を用いて表した。

固体試料の鉱物組成は、粉碎した試料を用いて作成した不定方位試料に対し、X 線回折法(XRD)を用いて分析した。測定は X 線回折分析装置(SmartLab, リガク製)を使用し、 $\text{CuK}\alpha$ 線源を用いて、管電圧 45 kV、管電流 50 mA、スキャンスピード $2^\circ/\text{min}$ 、スキャン

ステップ 0.02° の条件で行った。得られた XRD プロファイルに対して、ピーク分離を行い、各鉱物に帰属するピークの強度から、試料中の各鉱物の含有量を推定した。具体的には、7.3 Å のピークは蛇紋石、8.4 Å のピークは角閃石、3.0 Å のピークはカルサイト、14 Å のシャープなピークはトバモライト、14 Å の幅広いピークは 14 Å 粘土に帰属するものとして、その強度から各鉱物の含有量を求めた。斜方輝石に関しては、3.2 Å と 2.9 Å のピーク強度を合計し含有量を求めた。この方法では、鉱物の含有量の正確な定量をすることは難しいものの、各鉱物の相対的な含有量を比較することには有用だと考えられる。ピーク強度のデータは、A-a 断面と B-b 断面に対して、凸包内をクリギング法により補間し作成した等高線図を用いて表した。

幾つかの固体試料は、産状観察や組成分析のために岩石薄片を作成した。具体的には、第 3 章で記載した通りである。薄片試料の産状観察と組成分析は、エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した電界放出型走査電子顕微鏡(FESEM-EDS; JSM-7001F, JEOL)を用いた。基質の化学組成の点分析の結果から、組成比の中央値を求めることにより、試料ごとの差異を比較した。その中央値は、A-a 断面と B-b 断面に対して、凸包内をクリギング法により補間し作成した等高線図を用いて表した。

固体試料中の粒径 2 μm 以下の画分を得るため、粉末試料をイオン交換水に分散させて、遠心分離を用いて水簸した。具体的には、粉末試料をまずイオン交換水に分散させ、1,000 rpm で 4 分間遠心分離した。その時得られた上澄み液をさらに 14,000 rpm で 10 分間遠心分離し、固液分離した。固相を減圧乾燥することにより得られた粒径 2 μm 以下の画分を、以下に示す分析に供した。

水簸試料 10 mg をイオン交換水に分散させ、スライドグラスに塗布し乾燥させることにより定方位試料を作製した。測定は X 線回折分析装置(SmartLab, リガク製)を使用し、CuKα 線源を用いて、管電圧 45 kV、管電流 30 mA、スキャンスピード 5°/min、スキャンステップ 0.01° の条件で行った。分析後は、定方位試料を 60 °C の恒温炉にてエチレングリコール(EG)蒸気に 12 h 以上曝した。14 Å 粘土の膨張性を調べるために、EG 処理後の試料を処理前と同様の条件で XRD 分析を行った。

粘土鉱物の八面体シートが 2 八面体型か 3 八面体型かを判定するため、水簸試料を用いて作成した不定方位試料の XRD 分析を行い、060 反射の位置を調べた。測定は、X 線回折分析装置(SmartLab, リガク製)を使用し、CuKα 線源を用いて、管電圧 45 kV、管電流 30 mA、スキャンスピード 0.3°/min、スキャンステップ 0.01° の条件で行った。

海水や淡水とアルカリ地下水が混合した際の溶液変化とその際に生成する鉱物について理解するため、GWB(Aqueous Solutions)を用いた地球化学計算を行った。計算に使用した熱力学データベースは、BRGM が提供する“Thermoddem_V1.06d”(2009)を使用した。この計算では、溶液がその鉱物に対して過飽和になり次第、瞬時に二次鉱物が生成するように設定している。アルカリ地下水の化学組成は、Narra3-1 で採取したアルカリ地下水の化学組成を用い、Cl⁻イオンで電荷バランスを取った値を代表値として使用した。また、一般的な海水と淡水の溶液組成は先行研究で記載されている値を使用した(Appelo, 1994)。

4.4 結果

4.4.1 炭素の同位体分析

堆積物中のヒューミンの ^{14}C 年代値は試料により異なっており、2,560 – 15,000 ^{14}C yr BP の幅を有していた。さらには、深度と ^{14}C 年代値には線形な相関があり、深度が深くなるほど ^{14}C 年代値は大きい値を示した。この深度と ^{14}C 年代値の相関関係は、扇状地の中腹や扇端側に関わらず認められた(Fig. 30)。

堆積物中のヒューミンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、試料採取場所によって異なっており、-27.27 ‰ – -17.91‰の値を示した。A-a 断面では、深部の $\delta^{13}\text{C}$ 値は海底堆積物と類似の値(-20 ‰)を示し、浅部になるほど徐々に小さい $\delta^{13}\text{C}$ 値に推移し、浅部では淡水域の堆積物(-25 ‰)(Degens, 1969)と類似する値を示した(Fig. 31 a)。一方 B-b 断面は、A-a 断面と異なる傾向を示し、扇端側の浅部における $\delta^{13}\text{C}$ 値は淡水域での堆積物よりも大きい値(-22 ‰ – -24‰)を示した(Fig. 31 b)。

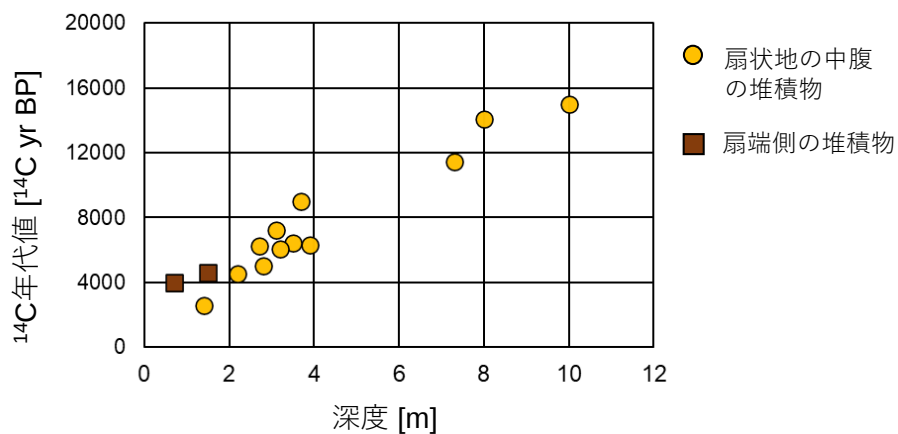
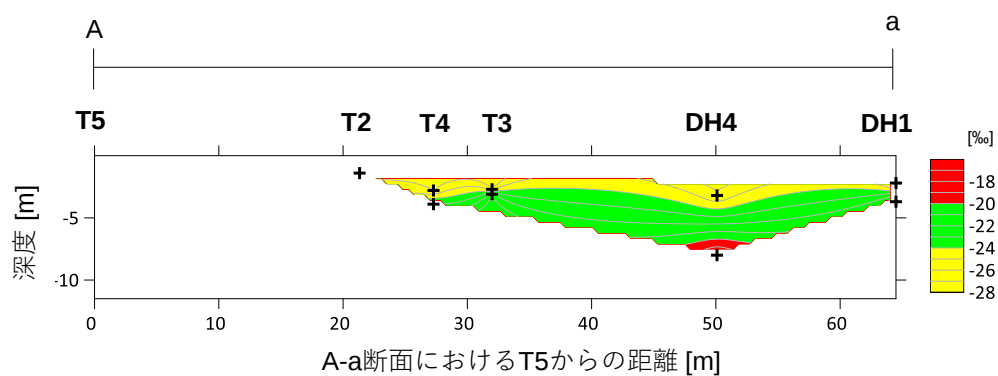


Fig. 30 試料採取深度と堆積物中のヒューミンの ^{14}C 年代値の関係.

(a) A-a断面における $\delta^{13}\text{C}$ 値



(b) B-b断面における $\delta^{13}\text{C}$ 値

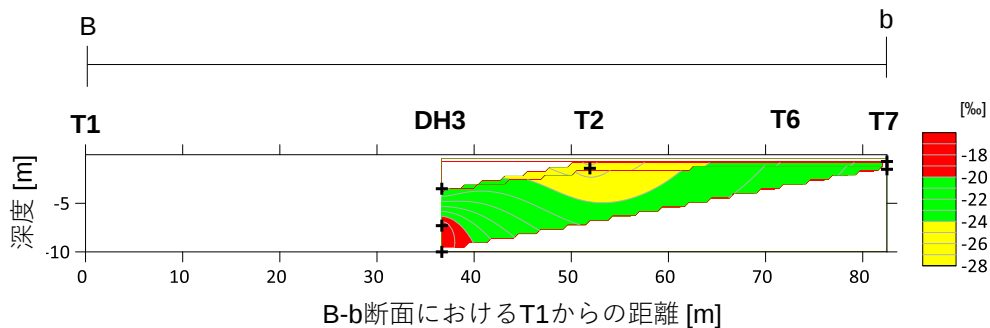


Fig. 31 ヒューミンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の等高線図: (a) A-a 断面; (b) B-b 断面.

＋の凡例は分析試料の採取位置を示す.

4.4.2 全岩 XRD 分析

堆積物を主に構成している蛇紋石、斜方輝石、角閃石、カルサイト、 $14\text{ \AA}$ トバモライト、 $14\text{ \AA}$ 粘土の含有量を、XRD プロファイルのピーク強度から半定量的に求めた。その値を用いて作製した A-a 断面と B-b 断面における各鉱物の分布図を Fig. 32 と Fig. 33 に示す。

A-a 断面において、蛇紋石の含有量は DH4 の深度 $8-10\text{ m}$ と DH1 の深度 4 m 付近において多く、斜方輝石も DH1 の深度 4 m 付近で富んでいた。角閃石の含有量は、T2 と T3、DH4 の深度 $2-3\text{ m}$ と DH1 の深度 4 m 付近において多かった。カルサイトは表層で富んでおり、トバモライトはカルサイトが富む表層の直下である深度 4 m 付近で顕著に認められた。 $14\text{ \AA}$ 粘土は、T5 や T4、T3 から採取した試料や、DH4 の深度 $5-7\text{ m}$ から採取した試料に多く含まれていた (Fig. 32)。

B-b 断面では、蛇紋石や斜方輝石の含有量が DH3 の深度約 $5-7\text{ m}$ で多く、角閃石は DH3 の深度 $2-4\text{ m}$ 付近で多かった。カルサイトに富む表層は、扇頂側から扇端へ向かうにつれ徐々に薄くなっており、T6 や T7 においては深度 2 m 以浅の表層においてもカルサイトの含有量は少なかった。トバモライトはカルサイトが富む表層の直下である深度 4 m 付近で認められた。 $14\text{ \AA}$ 粘土は、T6 や T7 の浅部 ($<2\text{ m}$) で採取した試料に多く含まれていた (Fig. 33)。

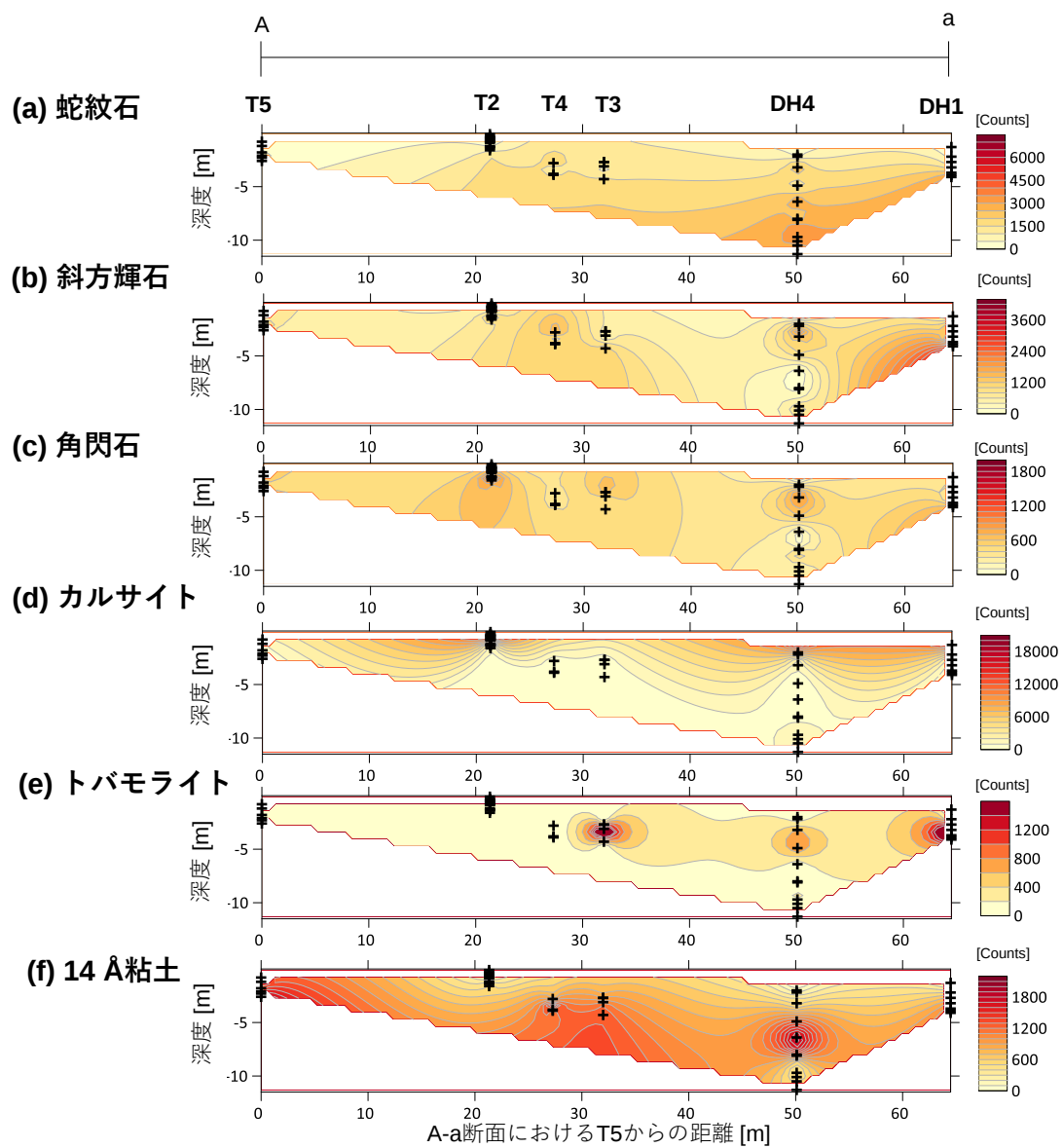


Fig. 32 A-a 断面における各鉱物の XRD ピーク強度の等高線図: (a) 蛇紋石; (b) 斜方輝石; (c) 角閃石; (d) カルサイト; (e) 14 Å トバモライト; (f) 14 Å 粘土.

＋の凡例は分析試料の採取位置を示す.

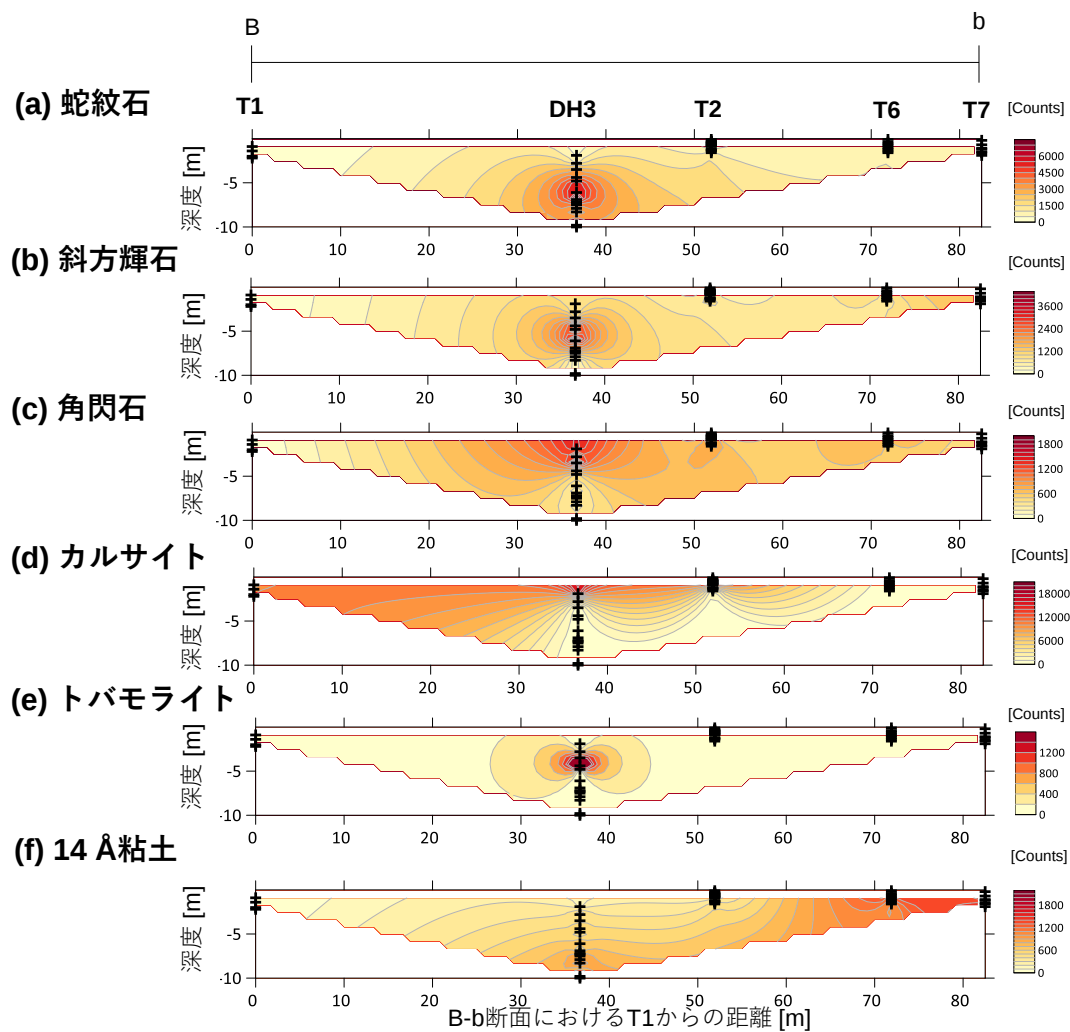


Fig. 33 B-b断面における各鉱物のXRDピーク強度の等高線図: (a) 蛇紋石; (b) 斜方輝石; (c) 角閃石; (d) カルサイト; (e) 14 Å トバモライト; (f) 14 Å 粘土.

＋の凡例は分析試料の採取位置を示す.

4.4.3 基質の組成分析

堆積物中の基質の化学組成を調べた結果を Fig. 34 や Fig. 35、Fig. 36、Fig. 37 に示す。3 章で述べた通り、基質には Fe や Mg に富むシリケート水和物と Ca に富むシリケート水和物が認められ、それらは異なる相として観察された(Fig. 27 b)。一方、一部試料では Fe や Mg に富むシリケート水和物と Ca に富むシリケート水和物が FESEM-EDS 分析からでは見分けることが出来ないほど混合しているものもあった (e.g., T2-2)。Fig. 34 は基質の点分析結果について、横軸に $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比、縦軸に Ca/Si 比をとり整理したグラフである。本章では、Fe や Mg に富むシリケート水和物と Ca に富むシリケート水和物を簡易的に見分けるために、Fe や Mg に富むシリケート水和物は $\text{Ca}/\text{Si} < 0.2$ 、Ca に富むシリケート水和物は $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si} < 0.1$ と区別した (Fig. 34)。

Fe や Mg に富むシリケート水和物は堆積層の全ての試料において認められた。Fe や Mg に富むシリケート水和物の $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比は、試料採取場所によって異なっており、それぞれ 0.5 – 1.5 や 0.3 – 1.3 と幅広い値を示した(Fig. 35)。A-a 断面では、 $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比は深度が増すにつれ減少傾向が認められた(Fig. 36 a, b)。この傾向は B-b 断面における DH3 と T2 でも認められた一方、扇端側では浅部でも $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比が小さい値であった(Fig. 36 c, d)。

Ca に富むシリケート水和物は、XRD 分析において $14 \text{ \AA}$ トバモライトが同定された試料で顕著に認められた(Fig. 32、Fig. 33)。Ca に富むシリケート水和物の Ca/Si 比の四分位範囲は DH4-10($\text{Ca}/\text{Si} < 0.5$)を除くと 0.5 – 0.9 であり、 Ca/Si 比の中央値は 0.69 – 0.84 の間に収まった(Fig. 37)。

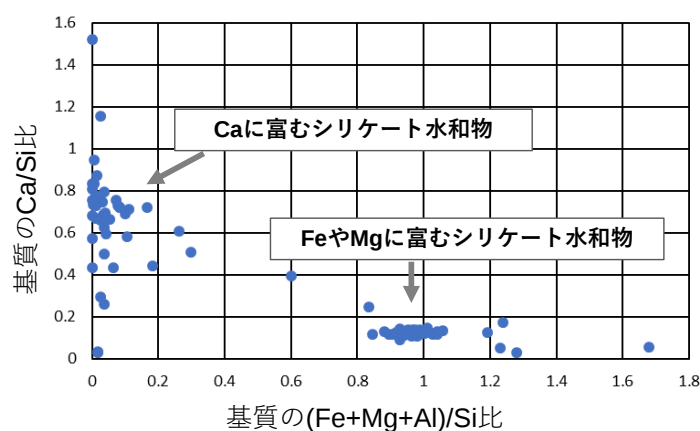


Fig. 34 T3-2 試料の基質中の化学組成比.

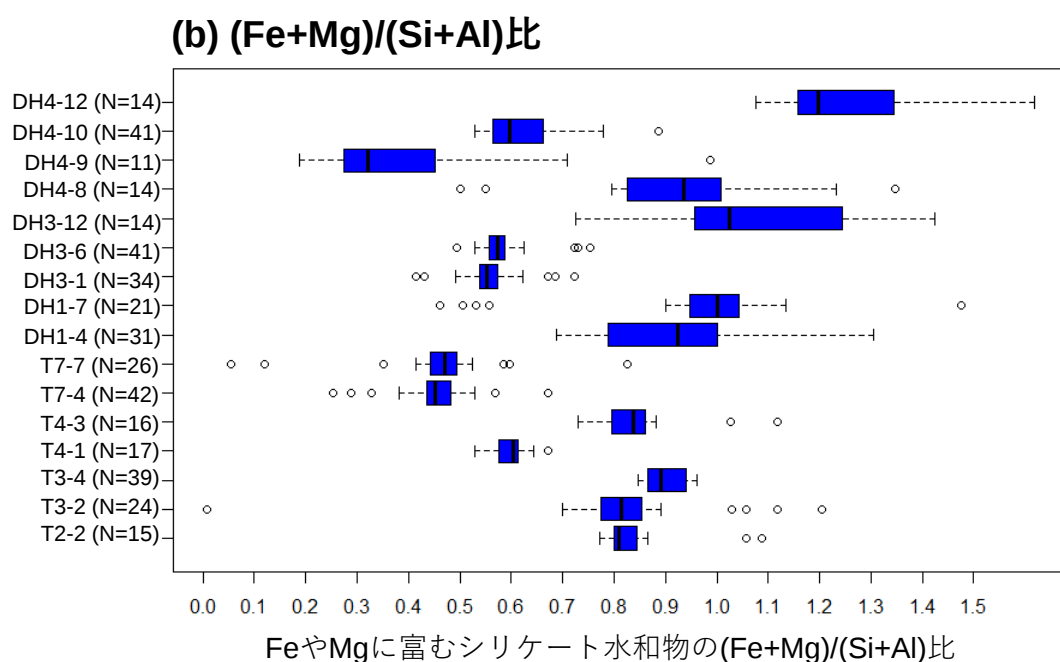
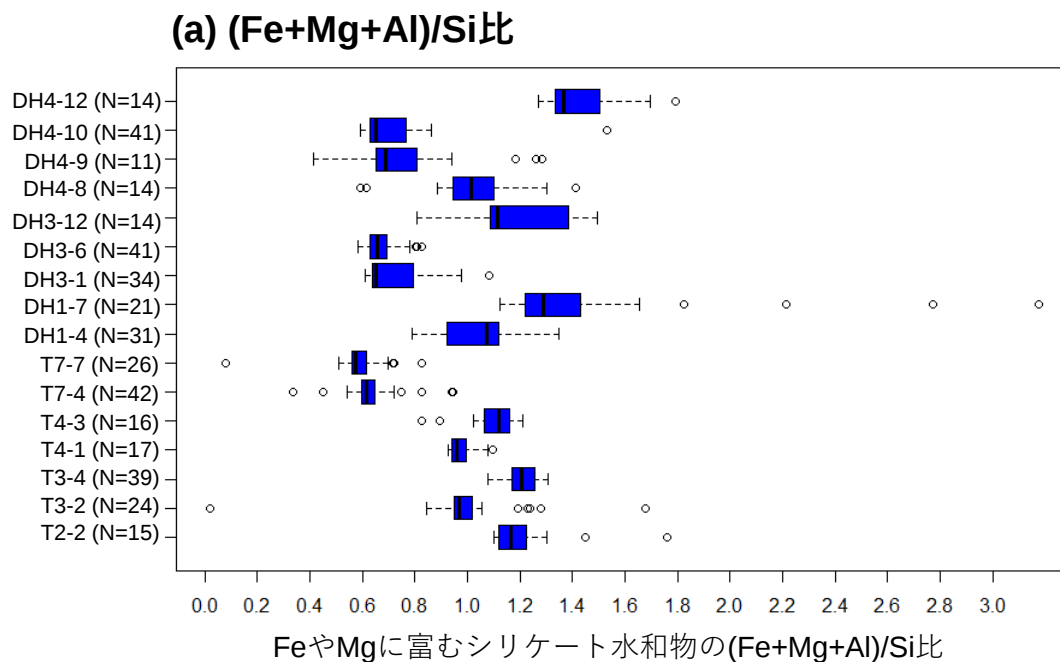


Fig. 35 各試料における Fe や Mg に富むシリケート水和物の化学組成; (a) (Fe+Mg+Al)/Si 比; (b) (Fe+Mg)/(Si+Al)比.

結果は箱ひげ図にて表した. 箱の中央線は中央値を、箱の上辺と下辺はそれぞれ第 1 四分位数と第 3 四分位数(Q1 と Q3)を示す. ひげの上端と下端はそれぞれ $Q1 - 1.5(Q3 - Q1)$ と $Q3 + 1.5(Q3 - Q1)$ で定義した. ひげを外れた値は、独立した点として示している.

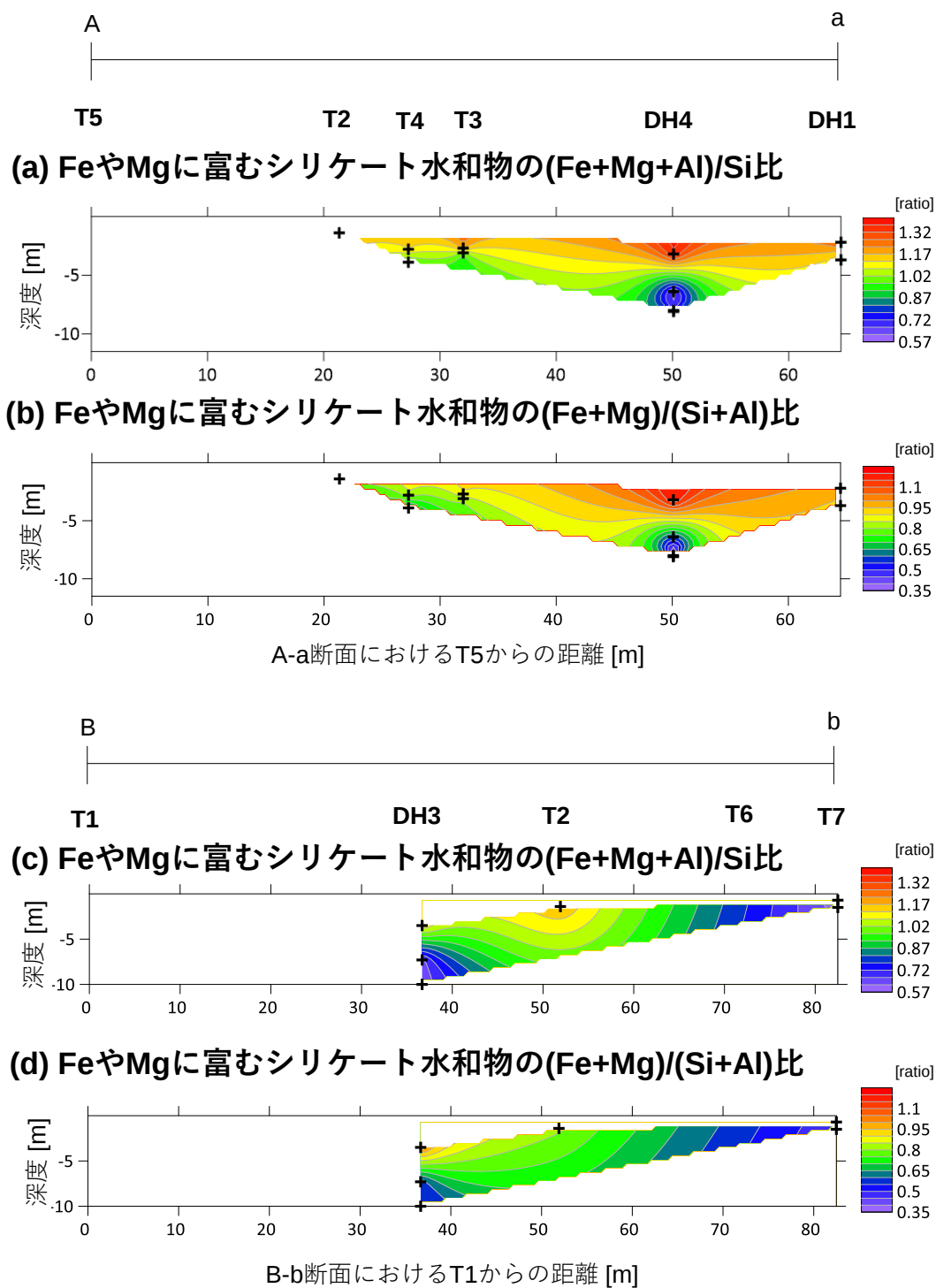


Fig. 36 Fe や Mg に富むシリケート水和物の $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比の中央値(a,c)と $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の中央値(b,d)の等高線図: (a,b) A-a 断面; (c,d) B-b 断面.

＋の凡例は分析試料の採取位置を示す.

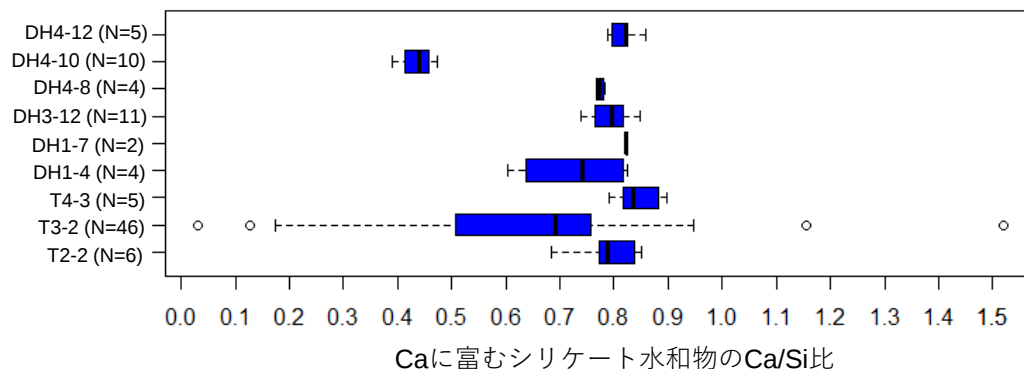


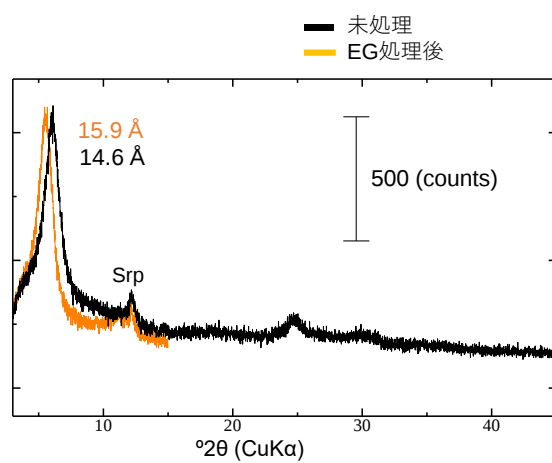
Fig. 37 各試料における Ca に富むシリケート水和物の Ca/Si 比.

結果は箱ひげ図にて表した. 凡例は Fig. 35 と同様である.

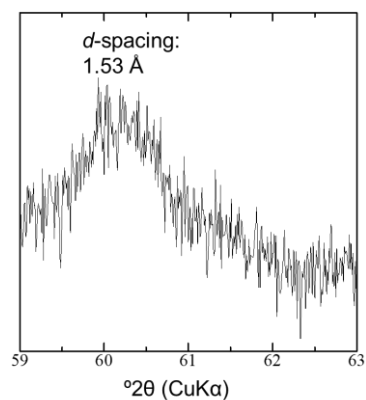
4.4.4 水簸試料の XRD 分析

Fe や Mg に富むシリケート水和物が認められた試料の内、異なる $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を示す 15 試料を選び、水簸試料の XRD 分析を行った。水簸試料は、14 Å 粘土と蛇紋石などの随伴鉱物から構成されていた (Fig. 38 a, c, e)。また、EG 処理後のピーク位置と 060 反射の位置は試料により異なっていた (Fig. 38)。EG 処理後のピーク位置と 060 反射の位置から、14 Å 粘土は二つのタイプに分類することができた。一つは、060 反射の位置が 1.53–1.54 Å であり、EG 処理後のピーク位置が 17 Å より小さい値を示すものである。このタイプは、理想的なスメクタイトの EG 処理後のピーク位置 (17 Å) より小さい膨張性を示すことと、第 5 章で後述するように一般的な粘土鉱物とは異なる特徴を示したことから、本論文では Fe-Mg-Si 相と称する。もう一つは、060 反射の位置が 1.51–1.52 Å であり、EG 処理後のピーク位置が理想的なスメクタイトと同様に 17 Å を示すものである。EG 処理後のピーク位置と 060 反射の位置はスメクタイト族のノントロナイトと同様の特徴を示すことから、本論文ではこれをノントロナイト様鉱物と称する (Table. 8)。T4-1 のみ、Fe-Mg-Si 相とノントロナイト様鉱物両方の特徴を示した (Table. 8)。なお、Fe-Mg-Si 相やノントロナイト様鉱物の鉱物学的特徴の詳細は、第 5 章にて記載する。Fe-Mg-Si 相は、扇状地の中腹に位置するトレンチやドリルホール (i.e., T2, T3, T4, DH1, DH3, DH4) の深度 4 m より浅部に分布していた。一方、ノントロナイト様鉱物は、扇状地の中腹に位置するトレンチやドリルホールの深部や、扇端側に位置するトレンチ (i.e., T7) の浅部で認められた (Fig. 39)。

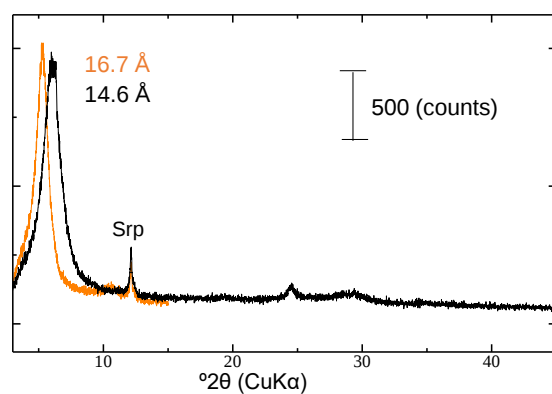
(a) DH1-7



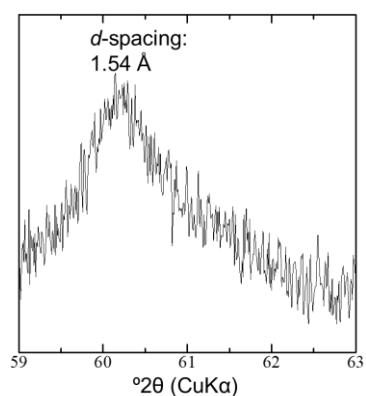
(b) DH1-7の060反射



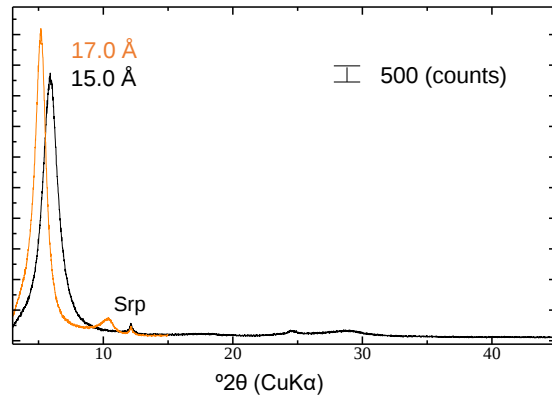
(c) DH1-4



(d) DH1-4の060反射



(e) DH4-9



(f) DH4-9の060反射

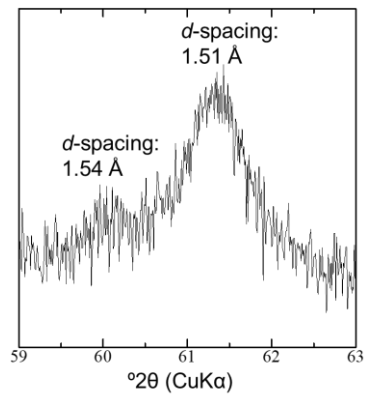


Fig. 38 水簾試料のEG処理前後のXRDプロファイルと060反射; (a,b): DH1-7; (c,d): DH1-4; (e,f): DH4-9.

Srp: 蛇紋石.

Table. 8 試料の説明と XRD 分析より得られた 14 Å 粘土の d 値.

トレンチや ドリルホール	試料名	深度 [m]	EG処理後のピーク位置[Å]	060反射の 位置[Å]	14 Å 粘土の呼称
T2	T2-7	0.8	16.0	1.53	Fe-Mg-Si相
	T2-2	1.4	15.4	1.54	Fe-Mg-Si相
T3	T3-4	2.7	16.2	1.54	Fe-Mg-Si相
	T3-2	3.1	16.5	1.54	Fe-Mg-Si相
T4	T4-3	2.8	16.4	1.53	Fe-Mg-Si相
	T4-1	3.9	16.7	1.52 + 1.54	Fe-Mg-Si相 + ノントロナイト様鉱物
T7	T7-7	0.7	17.0	1.51	ノントロナイト様鉱物
	T7-4	1.5	17.0	1.51	ノントロナイト様鉱物
DH1	DH1-7	2.2	15.9	1.53	Fe-Mg-Si相
	DH1-4	3.7	16.7	1.54	Fe-Mg-Si相
DH3	DH3-12	3.5	16.5	1.54	Fe-Mg-Si相
	DH3-6	7.3	17.0	1.51	ノントロナイト様鉱物
	DH3-1	10.0	17.0	1.51	ノントロナイト様鉱物
DH4	DH4-12	3.2	16.2	1.54	Fe-Mg-Si相
	DH4-9	8.0	17.0	1.51	ノントロナイト様鉱物

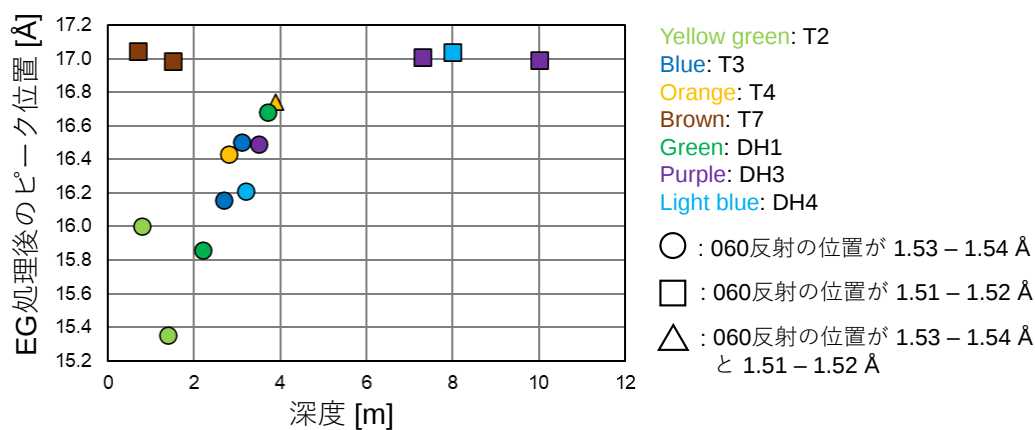


Fig. 39 14 Å 粘土の EG 処理後の d_{001} と d_{060} .

4.4.5 熱力学計算

アルカリ地下水に海水もしくは淡水が混合した際の溶液化学の変化とその際の生成物に関する地球化学計算を行った。アルカリ水に海水もしくは淡水を混合した場合それぞれで、混合溶液の pH や混合により形成される生成物は異なっていた。混合溶液の pH は、海水を混合した場合の方が、小さい混合率でも急激に低下した(Fig. 40 a)。形成される生成物については、海水を混合した場合、最初にブルーサイトが生成し、その後マグネサイトが生成した。一方、淡水を混合した場合は、カルサイトが生成した(Fig. 40 b)。

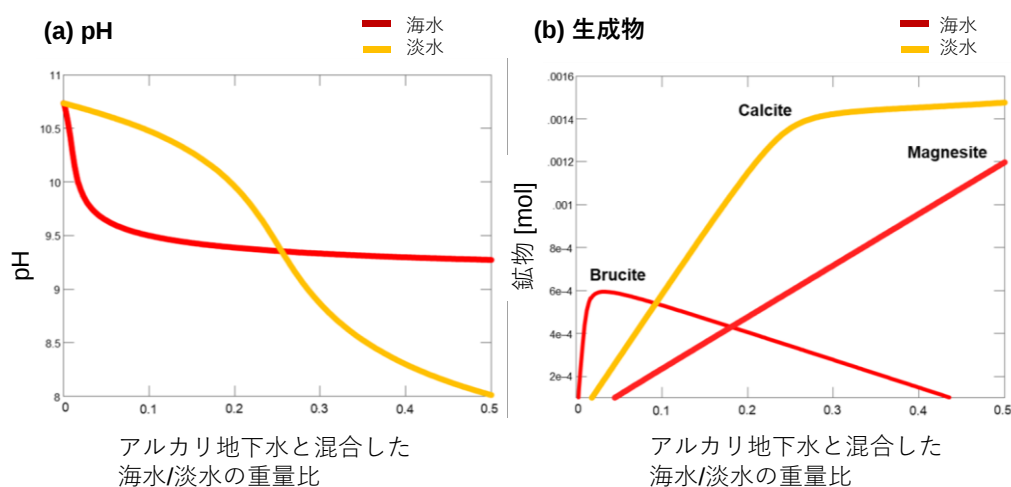


Fig. 40 海水や淡水とアルカリ地下水を混合した際の地球化学計算: (a) 混合溶液の pH 変化; (b) 生成物.

4.5 考察

4.5.1 堆積年代と堆積環境

堆積物中のヒューミンの ^{14}C 年代値は深度が深くなるほど大きい値を示した(Fig. 30)。ヒューミンの ^{14}C 年代値は、古いヒューミンの再堆積によって、堆積年代より大きい値を示す可能性があるものの、 ^{14}C 年代値と深度に相関が認められたことや(Fig. 30)、最も浅部のヒューミンの ^{14}C 年代値は 2560 ^{14}C yr BP を示したことから(Fig. 30)、古いヒューミンの再堆積による堆積年代の過大評価は 2000 — 3000 年程度と小さいことが考えられる。つまり、堆積物中のヒューミンの ^{14}C 年代値は、2000 — 3000 年程度の誤差の範囲で堆積年代

を示していると考えられる。以上のことから、本調査地では、堆積物が約 15,000 年の間、徐々に堆積していたことが考えられた。

次に、堆積物中のヒューミンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の分布から、堆積環境の変遷について考察する。扇状地の中腹では、深部の $\delta^{13}\text{C}$ 値は海底堆積物と類似の値を示し、浅部になるほど徐々に小さい $\delta^{13}\text{C}$ 値に推移し、浅部では淡水域での堆積物と類似した値を示した(Fig. 31 a)。この変化は、陸生有機物の影響の増加や、淡水の重炭酸イオンの増加によるものと考えられる(Degens, 1969)。そのため、 $\delta^{13}\text{C}$ 値のこれらの変化は堆積環境が海水域から汽水域を経て、淡水域へ変化したことを示唆する。一方で、扇端側の浅部における $\delta^{13}\text{C}$ 値は淡水域の堆積物よりも大きい値を示すことから(Fig. 31 b)、ここでは汽水域で堆積していた可能性が示唆された。海水-汽水域から淡水域への変遷は、調査地において認められた貝化石から考察される堆積環境とも整合的である(原子力環境整備促進・資金管理センター, 2017)。

4.5.2 Fe や Mg に富むシリケート水和物

Fe や Mg に富むシリケート水和物は堆積層の全ての試料の基質において認められ、 $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比といった化学組成比は試料採取場所によって異なっていた(Fig. 36)。具体的には、扇状地の中腹の浅部にある Fe や Mg に富むシリケート水和物は大きい $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を示し、中腹の深部や扇端側の浅部にある Fe や Mg に富むシリケート水和物は小さい $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を示した(Fig. 36)。一方、14 Å 粘土は、XRD 分析結果をから Fe-Mg-Si 相とノントロナイト様鉱物に分類された(Table. 8)。分類したこれらの粘土の分布は(Fig. 39)、Fe や Mg に富むシリケート水和物の化学組成比の変化と対応していた。これらのことから、基質で認められた Fe や Mg に富むシリケート水和物は 14 Å 粘土であり、Fe-Mg-Si 相は大きい $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を示すこと、また、ノントロナイト様鉱物は小さい $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を示すことがわかった。

堆積物中のヒューミンの $\delta^{13}\text{C}$ 値より、調査地の堆積環境は、海水域から汽水域を経て、淡水域へ変化したことが示唆された(Fig. 31)。上述した Fe や Mg に富むシリケート水和物のタイプは、この堆積環境と関連があり、淡水域で堆積した堆積物中には Fe-Mg-Si 相が、海水—汽水域で堆積した堆積物中にはノントロナイト様鉱物が分布する傾向があることがわかった。そのため、基質で認められた Fe や Mg に富むシリケート水和物(i.e., Fe-Mg-Si 相とノントロナイト様鉱物)は、調査地に堆積した後に、堆積環境に影響を受けて生成した

可能性が考えられる。

Fe や Mg に富むシリケート水和物の鉱物種が堆積環境に応じて変化していた理由として、表層から淡水もしくは海水の浸透が起きたことが要因として考えられる。一方、第 3 章に記載した通り、調査地の地質環境とアルカリ地下水の起源、堆積層に浸透するアルカリ地下水の流速の推定値から (Fig. 16)、Narra3-2 ではアルカリ地下水の移流が長期に渡り主な物質移行の要因であると考えられた。そのため、各 Fe や Mg に富むシリケート水和物の生成を決定する要因となったアルカリ地下水に対する淡水もしくは海水の混合率は、小さいと考えられる。少量の海水や淡水がアルカリ地下水と混合した際の溶液化学の変化について GWB を用いて計算したところ、海水が混合した際は、淡水を混合した場合と比べ、混合率がわずかでも溶液の pH が急激に低下することがわかった (Fig. 40 a)。この pH の低下が起こるか否かで、Fe や Mg に富むシリケート水和物の鉱物種が決定した可能性が考えられる。つまり、Fe-Mg-Si 相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、ノントロナイト様鉱物は表層からの海水浸透の影響 (pH の低下や溶液組成変化) を受けた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可能性が考えられた。

堆積環境は海水域から淡水域に変化したことが考えられた。この時には、化学条件の変化が起きたことが考えられる。そのため、海水浸透の影響を受けた際に生成した生成物は、堆積環境が淡水域になった際に安定に存在するかどうかを考察した。堆積環境が海水域の場合、ブルーサイトが生成することが示唆された (Fig. 40 b)。一方、現在の堆積層にブルーサイトは認められなかった。また、現在流れるアルカリ地下水はブルーサイトに対して不飽和であった (Fig. 28)。これらのことから、ブルーサイトは、海水の浸透終了後に現在と同様のアルカリ環境になった際に溶解した可能性が考えられる。一方ノントロナイト様鉱物は、海水の浸透終了後の現在でも基質に認められたため、少なくとも数千年の間は現在のアルカリ環境で安定に存在することが示唆された。

4.5.3 Ca に富むシリケート水和物

Ca に富むシリケート水和物は、14 Å トバモライトが同定された試料において顕著に認められ、粒子状鉱物や Fe や Mg に富むシリケート水和物の隙間に沈殿形成していた (Fig. 27 b)。14 Å トバモライトの Ca/Si 比は 0.83 であると報告されており (Bonaccorsi et al., 2005)、調査地の Ca に富むシリケート水和物は、14 Å トバモライトと同程度か若干小さい Ca/Si 比を示した (Fig. 37)。そのため、Ca に富むシリケート水和物は主に 14 Å トバモライトか

ら構成されており、局所的に低い Ca/Si 比を示す部分はカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) 等のような二次鉱物が混合している可能性が示唆された。

Ca に富むシリケート水和物の生成においては、鉱物の溶解による Ca や Si イオンの供給が重要な役割を果たしていることが予想される。カルサイトは表層で富んでおり、Ca-OH タイプのアルカリ地下水が大気開放された地表に湧出したことや、Mg-HCO₃ タイプの表層水と混合することにより形成したと考えられた(第 3 章参照)。地表付近ではカルサイトは形成する一方で、後続する堆積物により地表からの CO₂ の供給が減少した場合、カルサイトは不安定になると考えられる。Ca に富むシリケート水和物であるトバモライトは、カルサイトに富む層の直下で顕著に認められ(Fig. 32、Fig. 33)、また、しばしば Ca に富むシリケート水和物の中にカルサイトが認められた(Fig. 27 b)。これらのことから、トバモライトの生成には、堆積物が継続して堆積することによるカルサイトの溶解することが寄与した可能性が考えられる。他にも、一次鉱物としての角閃石や斜方輝石の溶解による Si や Ca イオンの供給もトバモライトの生成に寄与している可能性がある。一方で、深度 4 m 以深においてトバモライトが認められない理由としては、以下の 2 つの可能性が考えられた。ひとつは、トバモライトの生成に寄与していたカルサイトや角閃石、斜方輝石が溶解により減少し、トバモライトの生成が起きなかった、もしくは、生成が起きたものの溶解した可能性である。もうひとつは、深部の堆積物は海水—汽水域で堆積していたため、表層の海水浸透による化学環境の変化により、トバモライトが生成しない化学条件であった可能性が考えられる。

4.6 結論

本章では、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で、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。

本調査地では約 15,000 年の間、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、二次鉱物は、Fe や Mg に富むシリケート水和物と Ca に富むシリケート水和物に大別された。Fe や Mg に富むシリケート水和物は、XRD 分析結果から、さらに Fe-Mg-Si 相とノントロナイト様鉱物に分類した。Fe-Mg-Si 相は、EG 処理後のピーク位置は 17 Å より小さい値を、060 反射の位置は 1.53 – 1.54 Å を示した。また、Fe-Mg-Si 相の化学組成は比較的大きい (Fe+Mg+Al)/Si 比や (Fe+Mg)/(Si+Al) 比を示し

た。ノントロナイト様鉱物は、EG 処理後のピーク位置は理想的なスメクタイトと同様に $17 \text{ \AA}$ を、060 反射の位置は $1.51 - 1.52 \text{ \AA}$ を示した。ノントロナイト様鉱物の化学組成は比較的小さい $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比を示した。Fe-Mg-Si 相は扇状地の中腹の浅部に分布し、ノントロナイト様鉱物は中腹の深部や扇端側の浅部に分布していた。一方で、Ca に富むシリケート水和物は、主に $14 \text{ \AA}$ トバモライトから構成されており、局所的に C-S-H 等のような低い Ca/Si 比を示す生成物が混合している可能性が示唆された。また、Ca に富むシリケート水和物であるトバモライトはカルサイトが富む表層の直下である深度 4 m 付近に分布していた。

上記の二次鉱物の分布を、一次鉱物や堆積環境などの空間分布と比較することにより、異なるシリケート水和物の生成条件について考察を行った。その結果、Fe-Mg-Si 相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（pH の低下や溶液組成変化）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可能性が考えられた。一方、 $14 \text{ \AA}$ トバモライトは上層に堆積する堆積物により地表からの CO_2 の供給が減少した場所において、カルサイトの溶解を一因として、アルカリ地下水との相互作用の結果生成したことが示唆された。なお、これらのシリケート水和物は、その空間分布等から、堆積物が堆積した後の上記した各相互作用により、現地にて生成したものと考えられた。

第 5 章 Fe や Mg に富むシリケート水和物の鉱物学的特徴と生成過程

5.1 背景と目的

第 4 章では、pH 11 以上のアルカリ地下水が流れる調査地において Fe や Mg に富むシリケート水和物の生成が確認された。また、Fe や Mg に富むシリケート水和物は 2 つのタイプに分類することができ、それぞれ Fe-Mg-Si 相とノントロナイト様鉱物と称した。アルカリ環境下で生成し得る鉱物種を理解するためには、Fe-Mg-Si 相やノントロナイト様鉱物の鉱物学的特徴やその生成に関わる地球化学反応を理解することが重要である。そのため、本章では、フィリピンパラワン島ナラ地区で認められた Fe や Mg に富むシリケート水和物（i.e., Fe-Mg-Si 相とノントロナイト様鉱物）の結晶構造的・化学的な特徴を明らかにし、さらには、その鉱物学的特徴から、Fe や Mg に富むシリケート水和物の生成過程について理解することを目的とする。

5.2 試料と方法

試料は Narra3-2 における T8 と DH2 から採取した試料と T7-2 を除いた深度 11.5 m より浅部から採取した試料を対象とした。分析対象とした試料は、第 4 章と同様である。また、以下に示す分析では、第 4 章に記載した水簾試料を用いた。

Fe や Mg に富むシリケート水和物の化学組成を調べるために、エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した電界放出型走査電子顕微鏡(FESEM-EDS; JSM-7001F, JEOL)を用いて水簾試料の組成分析を実施した。1 試料につき約 50 点の点分析を行い、その値の中央値を用いて化学組成の比較を行った。

Fe や Mg に富むシリケート水和物が脱水した時のピーク変化を調べるために、水簾試料を用いて作成した不定方位試料に対し、250 °C に加熱しながら X 線回折法(XRD)を用いて分析を行った。測定は X 線回折分析装置(SmartLab, リガク製)を使用し、CuK α 線源を用いて、管電圧 45 kV、管電流 30 mA、スキャンスピード 5 °/min、スキャンステップ 0.02 ° の条件、加熱前と、250 °C で 2 時間保った後に実施した。

後述する化学組成等の結果から選択した DH1-7、DH1-4、DH4-9 の計 3 試料を代表試料として、 ^{57}Fe メスバウアー分光分析を行った。メスバウアースペクトルは $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ マトリックス線源を用いて、室温で測定した。ドップラー速度軸の校正には $\alpha\text{-Fe}$ 箔を室温で測定することにより行った。得られたスペクトルは最小二乗法で近似した。メスバウアースペクトルは、3 つのダブルレットで特徴づけた。

赤外線吸収(IR)スペクトルは、フーリエ変換赤外分光分析装置(FT/IR-6100, JASCO)を使用し、錠剤法を用いて室温で測定した。試料は、メスバウアー分光分析を実施した 3 試料と同様のものを使用した。

Fe-Mg-Si 相が認められた DH1-7 の水簾試料に対しては、酸処理とアルキルアンモニウム交換処理を行い、以下に示す分析に供した。水簾試料の酸処理では、試料 50 mg に対して 0.1 M HCl 5 mL を加え、室温で 30 分間分散させた。分散液は、80 %エタノールを用いて数回洗浄を行った。洗浄は、上澄み液に対して硝酸銀を滴下し、白濁しないことを確認した後に終了した。洗浄後の試料は減圧乾燥させて定方位試料とした。乾燥後の試料 10 mg をイオン交換水に分散させ、分散液をシリカガラスに塗布し、乾燥させた。この定方位試料は、 $\text{CuK}\alpha$ 線源を用いて、管電圧 45 kV、管電流 30 mA、スキャンスピード 5 °/min、スキャンステップ 0.01 °で XRD 測定を行った。測定後の試料は 250 °C に設定されたマッフル炉で 2 時間加熱した。加熱後はシリカゲルを入れたデシケーター内で冷却し、加熱後 10 分以内に同様の条件で XRD 分析をした。

DH1-7 の水簾試料を用いたアルキルアンモニウム交換処理は、試料 15 mg に対して 0.1 M のドデシルアミン塩酸塩 ($n\text{C}=12$) 溶液 5 mL を加えることにより実施した。分散液は 65 °C の恒温炉で 2 日間反応させ、遠心分離により固液分離した。固相試料は再度 0.1 M のドデシルアミン塩酸塩溶液 5 mL に分散させ、65 °C の恒温炉で 3 日間反応させた。その後、分散液は 80 %エタノールもしくは 100 %エタノールを用いて数回洗浄を行った。洗浄は、上澄み液に対して硝酸銀を滴下し、白濁しないことを確認した後に終了した。洗浄後の試料をスライドに塗布し、65 °C の恒温炉で 1 時間以上静置することにより乾燥させた。アルキルアンモニウム交換処理試料は、上記と同様の条件で XRD 分析を行った。

酸処理もしくはアルキルアンモニウム交換処理を行った DH1-7 の水簾試料は、未処理の試料と同様に FESEM-EDS を用いて組成分析に供した。各試料につき約 50 点の点分析を行い、処理前後の化学組成は箱ひげ図を用いて比較した。

5.3 結果

5.3.1 化学組成

Fe-Mg-Si 相とノントロナイト様鉱物の化学組成は、主に Fe や Mg, Si, Ca, Al イオンから構成されていた。Table. 8 に示した Fe-Mg-Si 相の $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比は T2-2 を除いて 0.08 – 0.19 であった (Fig. 41, Table. 9)。一方、ノントロナイト様鉱物の $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比は、Fe-Mg-Si 相より低く、0.02 – 0.06 を示した (Fig. 41, Table. 9)。第 4 章では、Fe や Mg に富むシリケート水和物と Ca に富むシリケート水和物を見分けるために、Fe や Mg に富むシリケート水和物は $\text{Ca}/\text{Si} < 0.2$ 、Ca に富むシリケート水和物は $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si} < 0.1$ と区別した (Fig. 34)。しかし、T2-2 の Fe-Mg-Si 相の Ca/Si 比は 0.3 であり、0.2 より大きい値を示した。また、T2-2 における Fe-Mg-Si 相の $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の中央値は、他の試料における Fe-Mg-Si 相より例外的に大きな値を示した (Fig. 41)。これらのことから、T2-2 の水簾試料では Ca に富むシリケート水和物が混在している可能性があり、その影響を排除するために、これ以降は T2-2 を除く試料について議論することとする。

Fe-Mg-Si 相の $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の中央値は深度が深くなるにつれ 1.01 から 0.78 に徐々に減少した (Fig. 41, Table. 9)。一方、ノントロナイト様鉱物ではより低い値であり、0.48 – 0.59 を示した (Fig. 41, Table. 9)。同様に、Fe-Mg-Si 相の $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比の中央値は深度が深くなるにつれ 1.28 から 0.86 に徐々に減少した一方、ノントロナイト様鉱物では 0.57 – 0.67 を示した (Fig. 41, Table. 9)。Fe-Mg-Si 相の Fe/Mg 比の中央値は深度が深くなるにつれ 2.75 から 0.60 へ徐々に減少しており、ノントロナイト様鉱物の Fe/Mg 比の中央値は 0.93 – 1.57 を示した (Fig. 41, Table. 9)。さらに、Fe-Mg-Si 相の $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比の中央値は深度が深くなるにつれ 0.15 から 0.04 に徐々に減少した一方、ノントロナイト様鉱物では 0.03 – 0.06 を示した (Fig. 41, Table. 9)。

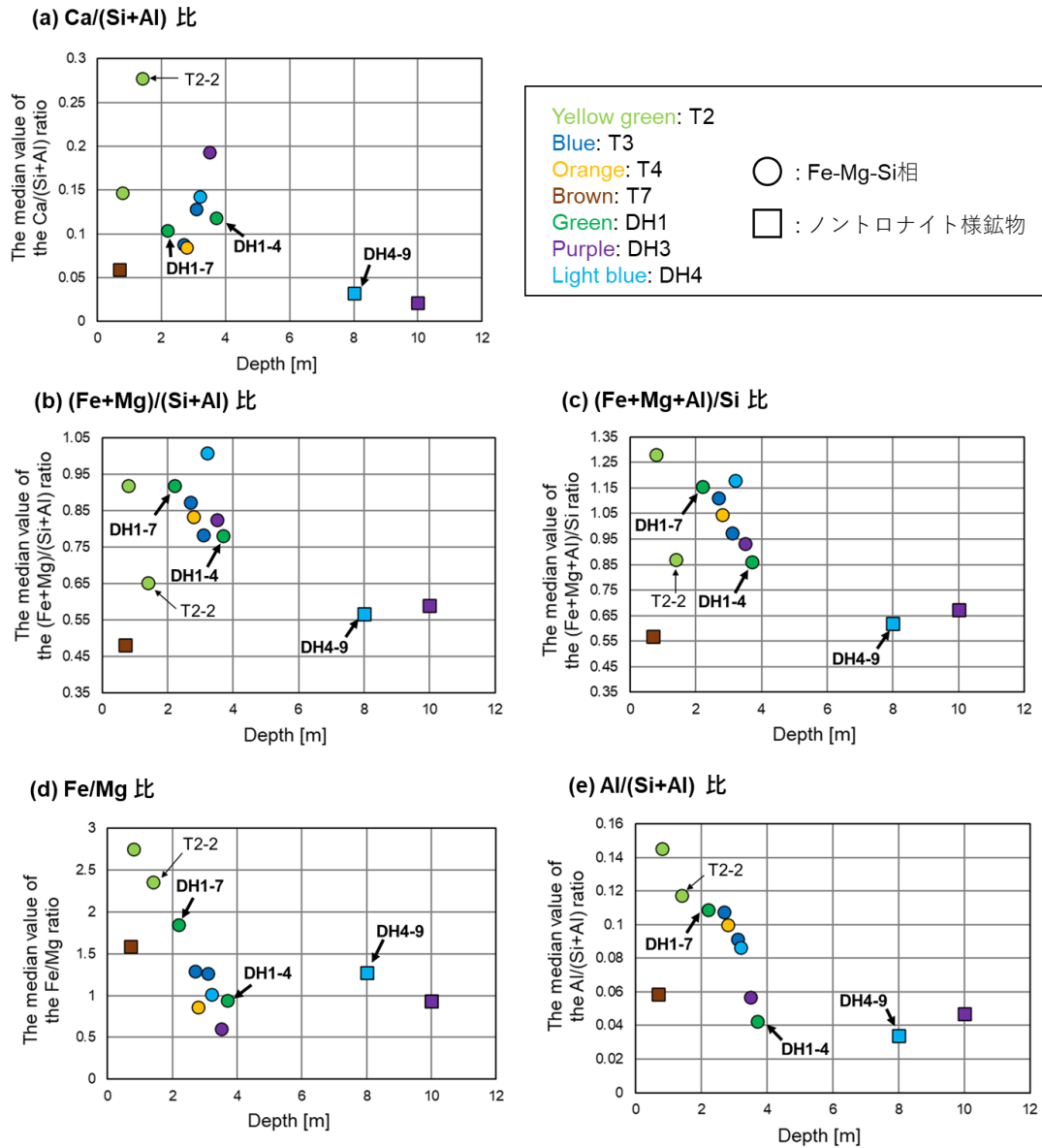


Fig. 41 異なる深度から採取した Fe や Mg に富むシリケート水和物の化学組成: (a) Ca/(Si+Al)比; (b) (Fe+Mg)/(Si+Al)比; (c) (Fe+Mg+Al)/Si 比; (d) Fe/Mg 比; (e) Al/(Si+Al)比.

T2-2 は、本文中に記載の理由により、議論から除外している。

Table. 9 Fe や Mg に富むシリケート水和物の化学組成比の中央値.

試料名	深度 [m]	Ca/(Si+Al) 比	(Fe+Mg)/(Si+Al) 比	(Fe+Mg+Al)/Si 比	Fe/Mg 比	Al/(Si+Al) 比
T2-7	0.8	0.15	0.92	1.28	2.75	0.15
T2-2	1.4	0.28	0.65	0.87	2.36	0.12
T3-4	2.7	0.09	0.87	1.11	1.29	0.11
T3-2	3.1	0.13	0.78	0.97	1.27	0.09
T4-3	2.8	0.08	0.83	1.04	0.86	0.10
T4-1	3.9	-	-	-	-	-
T7-7	0.7	0.06	0.48	0.57	1.58	0.06
T7-4	1.5	-	-	-	-	-
DH1-7	2.2	0.10	0.92	1.15	1.85	0.11
DH1-4	3.7	0.12	0.78	0.86	0.94	0.04
DH3-12	3.5	0.19	0.82	0.93	0.60	0.06
DH3-6	7.3	-	-	-	-	-
DH3-1	10.0	0.02	0.59	0.67	0.93	0.05
DH4-12	3.2	0.14	1.01	1.18	1.01	0.09
DH4-9	8.0	0.03	0.57	0.62	1.28	0.03

5.3.2 加熱処理前後の XRD 分析

DH1-7、T4-3、DH1-4 における Fe-Mg-Si 相の加熱処理前後の XRD プロファイルを Fig. 42 に示す。DH1-7 は深度 2.2 m、T4-3 は深度 2.8 m、DH1-4 は深度 3.7 m から採取した試料である(Table. 9)。Fe-Mg-Si 相の加熱による XRD パターンの変化は深度によって異なっていた。具体的には、DH1-7 の Fe-Mg-Si 相は、250 °C に加熱した際にピークシフトは起こらなかった(Fig. 42 a)。一方、DH1-7 より比較的深部に位置する T4-3 や DH1-4 における Fe-Mg-Si 相は、位置が変化しないピークに加え、約 10 Å の位置にピークが認められた(Fig. 42 b and c)。これ以降は、DH1-7 のような挙動を示す浅部に位置する Fe-Mg-Si 相は Type-I、T4-3 や DH1-4 のような挙動を示す比較的深部に位置する Fe-Mg-Si 相は Type-II と記載する。

DH4-9、DH3-1、T7-7 におけるノントロナイト様鉱物の加熱処理前後の XRD プロファイルを Fig. 43 に示す。DH4-9 は深度 8.0 m、DH3-1 は深度 10.0 m、T7-7 は深度 0.7 m から採取した試料である(Table. 9)。ノントロナイト様鉱物は深度に関わらず、いずれの試料も同様の XRD プロファイルを示し、250 °C に加熱した際には位置が変化しないピークに加え、約 10 Å の位置にピークが認められた(Fig. 43)。

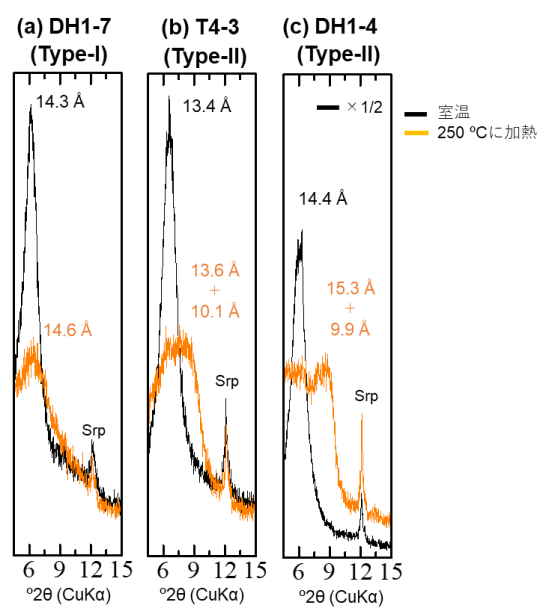


Fig. 42 250 °C に加熱前後の Fe-Mg-Si 相の XRD プロファイル.

(a) DH1-7; (b) T4-3; (c) DH1-4; Srp: 蛇紋石.

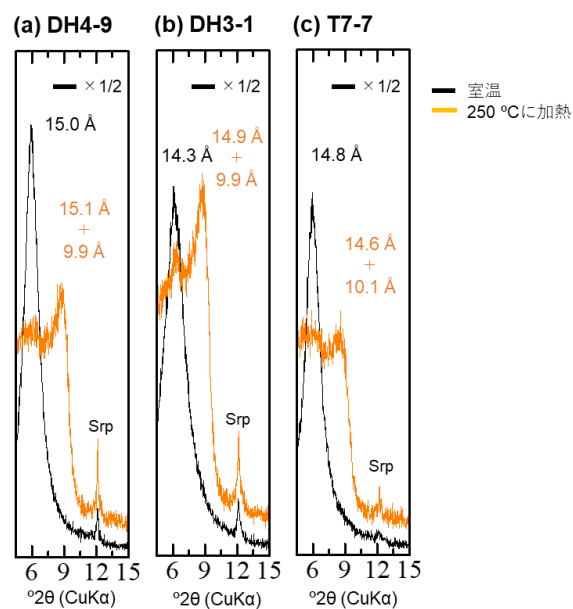


Fig. 43 250 °C に加熱前後のノントロナイト様鉱物の XRD プロファイル.

(a) DH4-9; (b) DH3-1; (c) T7-7; Srp: 蛇紋石.

5.3.3 メスバウアー分光分析

浅部にある Type-I の Fe-Mg-Si 相 (DH1-7) と比較的深部にある Type-II の Fe-Mg-Si 相 (DH1-4) のメスバウアースペクトルは類似していた (Fig. 44 a and b)。これらは主に、2 つの Fe^{3+} のダブルレットから構成されており、それぞれのメスバウアーパラメーターは IS : 0.32 mms^{-1} , QS : $0.59\text{--}0.71 \text{ mms}^{-1}$ と IS : $0.36\text{--}0.37 \text{ mms}^{-1}$, QS : $1.12\text{--}1.15 \text{ mms}^{-1}$ であった。これらの主要なダブルレットに加え、IS : $1.18\text{--}1.24 \text{ mms}^{-1}$, QS : $2.28\text{--}2.55 \text{ mms}^{-1}$ を示す Fe^{2+} のダブルレットも若干認められた (Table. 10)。

ノントロナイト様鉱物 (DH4-9) のメスバウアースペクトルは、Fe-Mg-Si 相とは異なっていた (Fig. 44)。主要な Fe^{3+} のダブルレットのメスバウアーパラメーターは IS : 0.38 mms^{-1} , QS : 0.30 mms^{-1} であった。それに加えて、IS : 0.49 mms^{-1} , QS : 1.23 mms^{-1} の小さな Fe^{3+} のダブルレットや、IS : 1.23 mms^{-1} , QS : 2.24 mms^{-1} の小さな Fe^{2+} のダブルレットも認められた (Table. 10)。

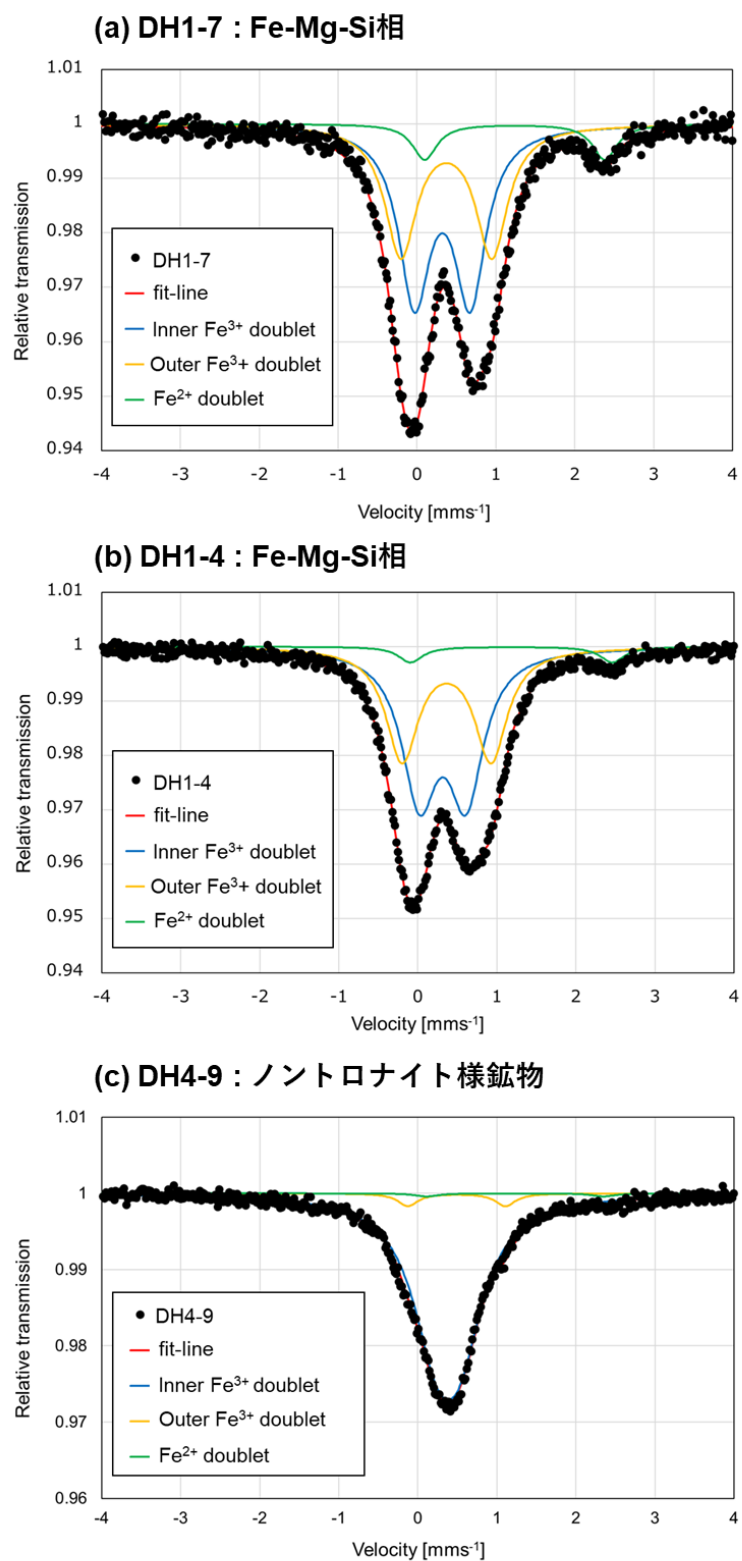


Fig. 44 メスバウアースペクトル: (a) DH1-7; (b) DH1-4; (c) DH4-9.

Table. 10 メスバウアーパラメーター.

DH1-7	IS [mms ⁻¹]	QS [mms ⁻¹]	FWHM [mms ⁻¹]	Area ratio [%]
Inner Fe ³⁺ doublet	+ 0.32	0.71	0.48	52.0
Outer Fe ³⁺ doublet	+ 0.37	1.15	0.49	40.0
Fe ²⁺ doublet	+ 1.24	2.28	0.37	8.0
DH1-4	IS [mms ⁻¹]	QS [mms ⁻¹]	FWHM [mms ⁻¹]	Area ratio [%]
Inner Fe ³⁺ doublet	+ 0.32	0.59	0.54	56.0
Outer Fe ³⁺ doublet	+ 0.36	1.12	0.50	40.0
Fe ²⁺ doublet	+ 1.18	2.55	0.37	4.0
DH4-9	IS [mms ⁻¹]	QS [mms ⁻¹]	FWHM [mms ⁻¹]	Area ratio [%]
Inner Fe ³⁺ doublet	+ 0.38	0.30	0.75	95.0
Outer Fe ³⁺ doublet	+ 0.49	1.23	0.31	4.0
Fe ²⁺ doublet	+ 1.23	2.24	0.36	1.0

5.3.4 IR 分析

メスバウアー分光分析を実施した 3 試料を、IR 分析にも供した。DH1-7 や DH1-4 の Fe-Mg-Si 相や DH4-9 のノントロナイト様鉱物は、3684 cm⁻¹, 3545 cm⁻¹, 3411 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹, 1005–1018 cm⁻¹, 445 cm⁻¹ 付近にバンドが認められた。また、DH1-7 の Fe-Mg-Si 相は 669 cm⁻¹ にもバンドが認められた。820 cm⁻¹, 763 cm⁻¹, 493 cm⁻¹ に位置するバンドは、DH4-9 のノントロナイト様鉱物においてのみ認められた。611 cm⁻¹ に位置する小さなバンドは、DH1-4 の Fe-Mg-Si 相と DH4-9 のノントロナイト様鉱物に認められた。さらには、1425 cm⁻¹ に位置する小さなバンドは DH1-7 と DH1-4 の水簸試料で認められた(Fig. 45)。

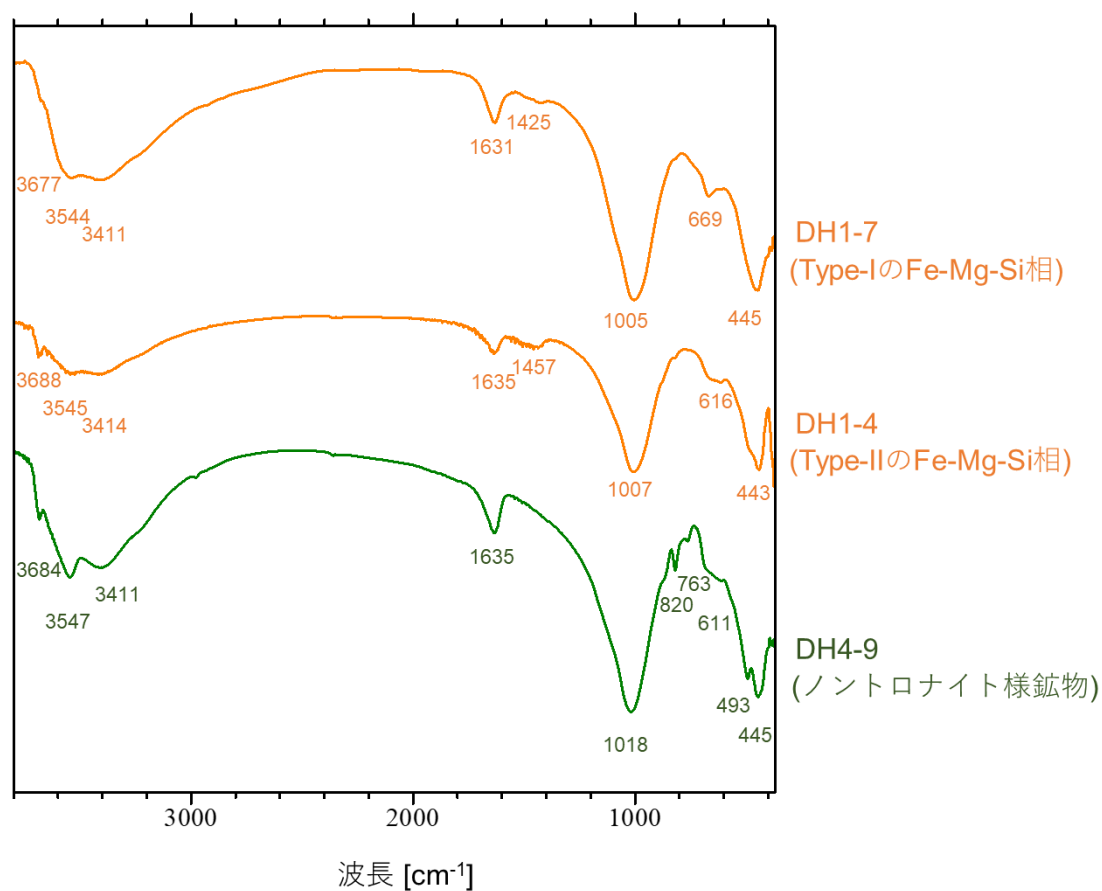


Fig. 45 IR スペクトル.

5.3.5 酸処理後やアルキルアンモニウム交換処理後の XRD 分析と化学組成

DH1-7 の Fe-Mg-Si 相 (Type-I) に対し、0.1 M の HCl を用いて酸処理を実施した。5.3.2 で記載した通り、Type-I の Fe-Mg-Si 相は 250 °C に加熱した際にピーク位置は変化しなかった (Fig. 42 a)。一方、酸処理後の試料を 250 °C で加熱すると、位置が変化しないピークに加え、約 10 Å の位置にピークが認められた (Fig. 46)。酸処理後の DH1-7 の Fe-Mg-Si 相の化学組成は主に Fe, Mg, Si, Al から構成されていた。酸処理前後で化学組成を比較すると、(Fe+Mg)/(Si+Al) 比や (Fe+Mg+Al)/Si 比は酸処理によって減少した (Fig. 47 a and b)。一方、Fe/Mg 比は酸処理によってほとんど変化しなかった (Fig. 47 c)。さらに、Ca イオンは酸処理後には検出されなかった (Fig. 47 d)。

アルキルアンモニウム交換処理を DH1-7 の Fe-Mg-Si 相 (Type-I) に対して実施したところ、001 反射のピークは 14.6 Å から 21.1 Å へシフトした (Fig. 48)。(Fe+Mg)/(Si+Al) 比

や(Fe+Mg+Al)/Si 比、Fe/Mg 比はアルキルアンモニウム交換処理によって大きくは変化しなかった(Fig. 47 a, b, and c)。一方、Ca イオンはアルキルアンモニウム交換処理後には検出されなかった(Fig. 47 d)。

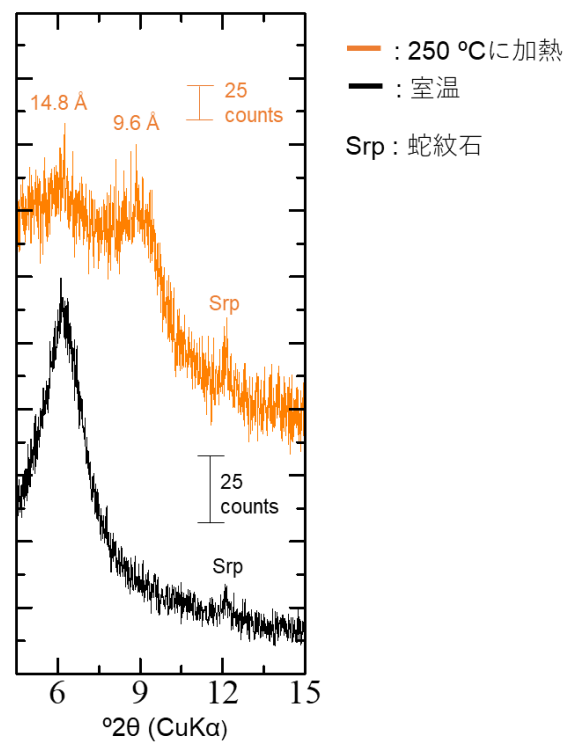


Fig. 46 酸処理後の Type-I Fe-Mg-Si 相 (DH1-7) の 250 °C へ加熱前後の XRD プロファイル.

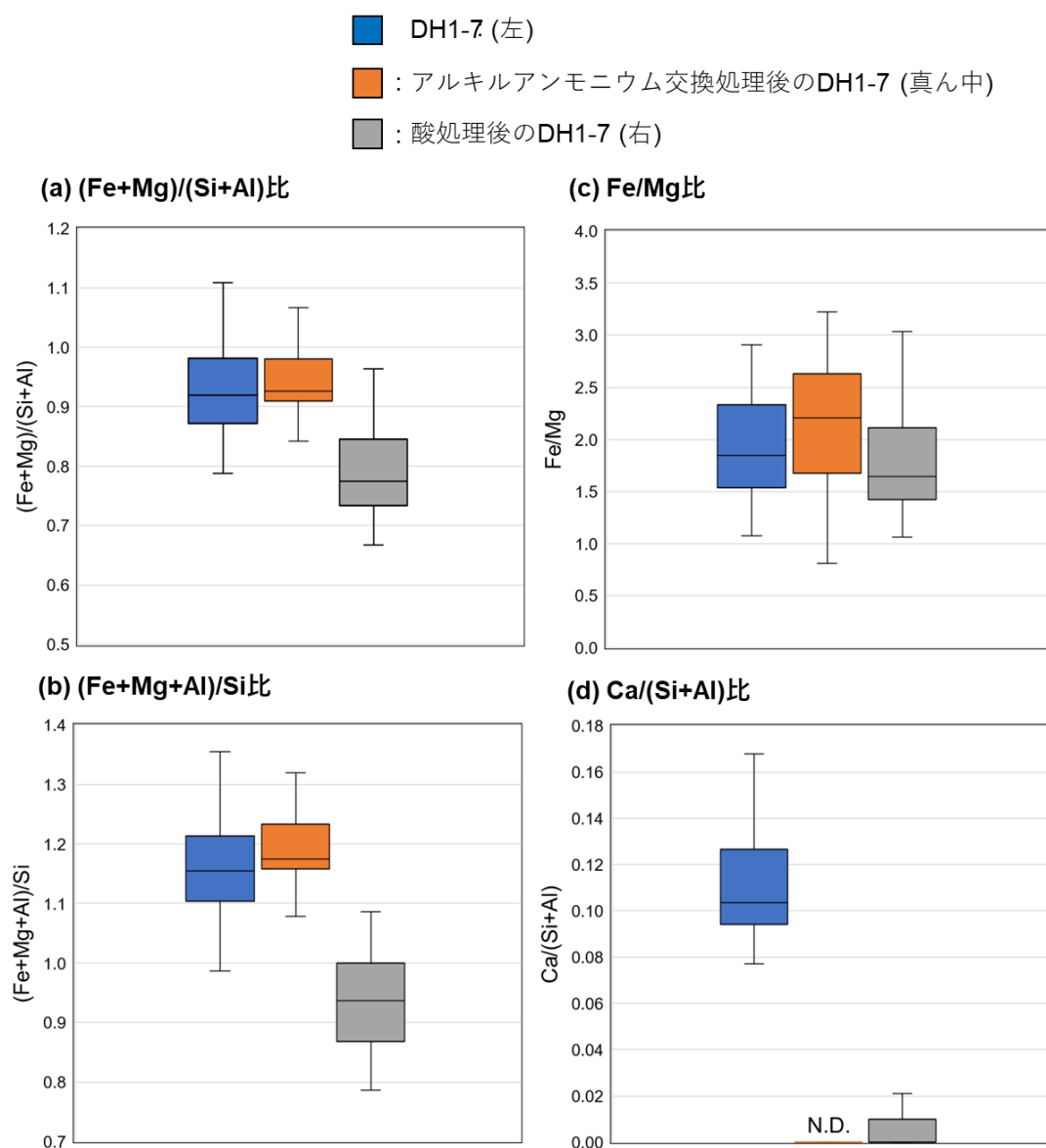


Fig. 47 酸処理もしくはアルキルアンモニウム交換処理前後の Type-I Fe-Mg-Si 相 (DH1-7) の化学組成; (a) $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比; (b) $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比; (c) Fe/Mg 比; (d) $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比.

結果は箱ひげ図にて表した。箱の中央線は中央値を、箱の上辺と下辺はそれぞれ第 1 四分位数と第 3 四分位数(Q1 と Q3)を示す。ひげの上端と下端はそれぞれ $Q1 - 1.5(Q3 - Q1)$ と $Q3 + 1.5(Q3 - Q1)$ で定義した。ひげを外れた値は、プロットしていない。

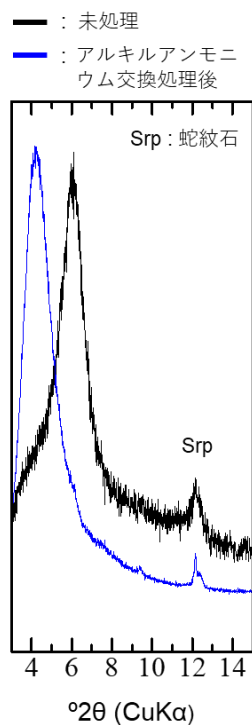


Fig. 48 アルキルアンモニウム交換処理前後の Type-I Fe-Mg-Si 相 (DH1-7) の XRD プロファイル.

5.4 考察

5.4.1 Fe-Mg-Si 相の鉱物学的特徴

5.4.1.1 TOT シートと層間の水酸化物シート

Fe-Mg-Si 相は、 $14 \text{ \AA}$ 付近に幅広いピークを示した (Fig. 38 a and c)。 $14 \text{ \AA}$ 付近にピークを有する粘土鉱物として、緑泥石やスメクタイトが知られている。緑泥石は TOT シートが層状に積み重なり、層間に水酸化物シートを有する (Fig. 49)。一方、スメクタイトは、緑泥石と同様に TOT シートが層状に積み重なり、層間には交換性陽イオンが存在する (Fig. 2)。XRD 分析において、Fe-Mg-Si 相の EG 処理や加熱処理によるピークシフトは、一般的な緑泥石やスメクタイトとは異なっていた。具体的には、Fe-Mg-Si 相は 250°C に加熱した際にピークシフトが起こらなかったピークを示した (Fig. 42)。理想的なスメクタイトであれば脱水時の 001 反射は $10 \text{ \AA}$ を示すため、Fe-Mg-Si 相を加熱時の挙動はスメクタイトとは異なる

る。緑泥石であれば、層間に水酸化物シートがあり、加熱時にも層間が収縮しないため、このような挙動を示す。一方、Fe-Mg-Si 相は EG 処理により膨張性を示しており(Fig. 38 a and c)、この膨張挙動は緑泥石とは異なっていた。先行研究では、EG やグリセロール処理によって膨張性を示し、加熱による脱水時に層間が収縮しない挙動を示すものとして膨潤性クロライトが知られている(Bain & Russell, 1981; Stephen & MacEwan, 1950)。膨潤性クロライトのこれらの挙動は、TOT シートの層間の水酸化物シートが不完全で少量なため、グリセロールが層間に入り膨張性を示すものの、水酸化物シートが部分的に存在するため脱水時に層間が収縮することを妨げているためと考えられている(Bain & Russell, 1981)。膨潤性クロライトの膨張挙動は、スメクタイトと同程度のものもあれば(Bain & Russell, 1981; Stephen & MacEwan, 1950)、スメクタイトより劣るものもあることが知られている(下田, 1974)。この膨潤性クロライトの膨張挙動などの特徴の違いは、層間の水酸化物シートの特徴の違いによるものと考えられている(下田, 1974)。調査地の Fe-Mg-Si 相と膨潤性クロライトは、EG などを用いた溶媒飽和時や加熱時の層間の膨張挙動が類似していることから、Fe-Mg-Si 相も TOT シートの層間に不完全な水酸化物シートを有していると推察される(Fig. 50)。

この推察は、IR やメスバウアースペクトルの同定、さらに酸処理後の試料の分析結果からも支持される。DH1-7 と DH1-4 の Fe-Mg-Si 相の IR スペクトルは、 3545 cm^{-1} , 3411 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} 付近にバンドを示した(Fig. 45)。 3545 cm^{-1} や 3411 cm^{-1} 付近の幅広いバンドは吸着水を含む様々な水酸基の伸縮振動に帰属し、 1635 cm^{-1} 付近のバンドは水の変角振動に相当する(Brindley et al., 1979)。そのため、Fe-Mg-Si 相は水酸基を有しており、水和していることがわかる。さらには、これらの Fe-Mg-Si 相の IR スペクトルは、 3684 cm^{-1} , $1005\text{--}1018\text{ cm}^{-1}$, 445 cm^{-1} 付近にバンドを示し、DH1-7 の Fe-Mg-Si 相は 669 cm^{-1} にもバンドを示した(Fig. 45)。サポナイトやヘクトライトの八面体シート中の水酸基(Mg-OH)は、 3684 cm^{-1} 付近にピークを示す(Madejová, 2003)。 $1005\text{--}1018\text{ cm}^{-1}$ のバンドは、様々な種類のケイ酸塩鉱物で見られる Si-O の振動による強い吸収バンドである(Farmer, 1958; Petit et al., 2015)。 445 cm^{-1} のバンドの近い位置に、蛇紋石の Mg-O の面内変角振動のバンドを示すことが知られている(Yariv & Heller-Kallai, 1975)。DH1-7 の Fe-Mg-Si 相に認められた 669 cm^{-1} のバンドは、いくつかの Mg に富むスメクタイトにおいても認められている(Benhammou et al., 2009; Shimoda, 1971)。上記のように、調査地の Fe-Mg-Si 相は、四面体シートに Si、八面体シートに Mg を有する 3 八面体型の層状ケイ酸塩鉱物と類似していることが示唆された。DH1-4 の Fe-Mg-Si 相では 611 cm^{-1} に小さなバンドが認められ、

DH1-7 では認められなかった(Fig. 45)。このバンドは、合成された 2 八面体型スメクタイトで認められるような、四面体シートの Si-O と八面体シートの Al-O からなる Si-O-Al 結合に起因すると考えられる(Petit et al., 2015)。さらに、Fe-Mg-Si 相に由来する IR バンドに加え、DH1-7 と DH1-4 で認められた 1425 cm^{-1} の小さなバンドから、少量のカルサイトが水簾試料には含まれていると考えられる(Hajji et al., 2017)。

DH1-7 と DH1-4 の Fe-Mg-Si 相のメスバウアースペクトルは、試料の採取深度に関わらず類似しており(Fig. 44 a and b)、2 つの主要な Fe^{3+} のダブルレットを示した(Table. 10)。メスバウアーパラメーターが $\text{IS} : 0.32\text{ mms}^{-1}$, $\text{QS} : 0.59\text{--}0.71\text{ mms}^{-1}$ を示すダブルレットは、先行研究で報告されたノントロナイトの八面体シート中の Fe^{3+} ($\text{IS} : 0.38\text{ mms}^{-1}$, $\text{QS} : 0.63\text{ mms}^{-1}$) と類似の値である(Johnston & Cardile, 1985)。また、緑泥石の層間の八面体シート中の Fe^{3+} ($\text{IS} : 0.34\text{ mms}^{-1}$, $\text{QS} : 0.69\text{ mms}^{-1}$) とも類似する(Czaja et al., 2014)。もう一つの主要な Fe^{3+} のダブルレットは、 $\text{IS} : 0.36\text{--}0.37\text{ mms}^{-1}$, $\text{QS} : 1.12\text{--}1.15\text{ mms}^{-1}$ を示し(Table. 10)、異常に高い QS 値が特徴的であった。この値は、酸化した緑泥石の八面体シート中の Fe^{3+} ($\text{IS} : 0.36\text{ mms}^{-1}$, $\text{QS} : 1.04\text{ mms}^{-1}$) (Kodama et al., 1982) や、酸化した 3 八面体型スメクタイトが有する値 ($\text{IS} : 0.35\text{--}0.38\text{ mms}^{-1}$, $\text{QS} : 0.86\text{--}1.38\text{ mms}^{-1}$) と類似していた(Kohyama et al., 1973; Treiman et al., 2014)。一方、四面体シート中に Fe^{3+} を有する層状ケイ酸塩が示す IS 値は、鉄雲母では 0.17 mms^{-1} (Annersten et al., 1971)、ノントロナイトでは 0.16 mms^{-1} (Johnston & Cardile, 1985)、モンモリロナイトでは $0.03\text{--}0.19\text{ mms}^{-1}$ (Cardile & Johnston, 1986)、緑泥石では $0.10\text{--}0.12\text{ mms}^{-1}$ (Czaja et al., 2014) である。Fe-Mg-Si 相には、これらの IS 値を示すダブルレットは認められなかった(Table. 10)。以上のことから、Fe-Mg-Si 相が有する Fe^{3+} は八面体シート中に存在し、四面体シート中にはほとんど存在しないことが分かった。

酸処理後の Fe-Mg-Si 相の化学組成や XRD 分析の結果は、Fe-Mg-Si 相は TOT シートの層間に水酸化物シートがある構造であるという考察を支持した。IR やメスバウアースペクトルの同定結果から、Fe-Mg-Si 相の八面体シートは Fe^{3+} や Mg が、四面体シートは Si から構成されていることが示された。Al の配位は試料によって異なり、また、少量であるため明確には分らなかったが、 $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比もしくは $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比が Fe-Mg-Si 相の八面体シートと四面体シートの陽イオン数の比を示すと考えられる。酸処理により、DH1-7 の Fe-Mg-Si 相の $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比と $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比は減少したことから(Fig. 46)、八面体シート中の陽イオンが四面体シート中の陽イオンより優先的に減少したことが示唆される。一方、酸処理前後の試料に対して実施した XRD 分析では、室温で測定した

XRD プロファイルに大きな変化は認められなかったものの(Fig. 42 a, Fig. 46)、加熱した際の XRD プロファイルには違いが認められた。具体的には、DH1-7 の未処理の Fe-Mg-Si 相 (Type-I) は 250 °C に加熱した際にピークシフトは起こらなかったが(Fig. 42 a)、酸処理後には 250 °C に加熱した際に位置が変化しないピークに加え、約 10 Å を示すピークが認められた(Fig. 46)。先行研究において、膨潤性クロライトを酸溶液で処理した場合に層間の水酸化物シートが溶解したことが報告されている(Rich & Bonnet, 1975)。そのため、DH1-7 の Fe-Mg-Si 相も酸処理により層間の水酸化物シートが優先的に溶解し、加熱時に層間が収縮して約 10 Å を示すピークが現れたと推測される(Fig. 46)。以上のことから、Fe-Mg-Si 相は TOT シートの層間に Fe や Mg を含有する不完全な水酸化物シートを有しており、その不完全な水酸化物シートが加熱時に層間の収縮を防いでいたと考えられる。

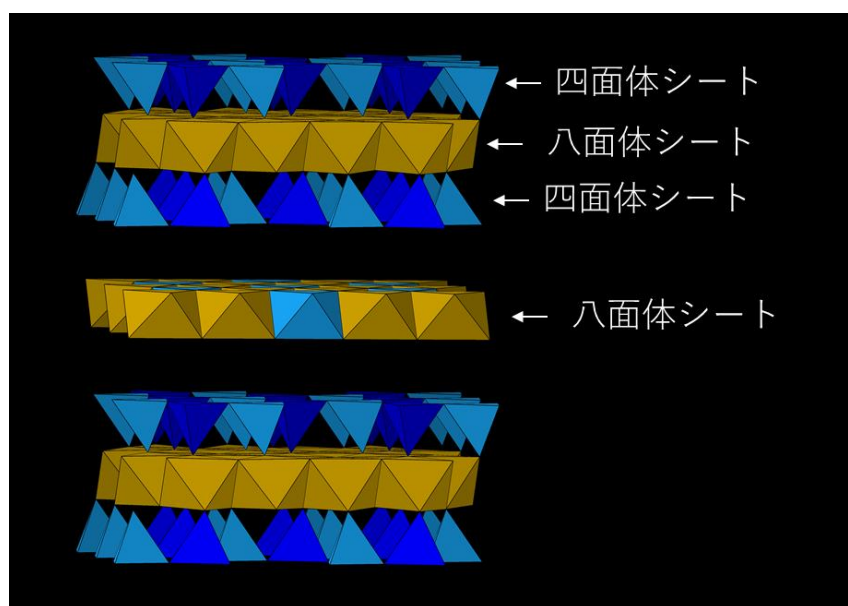


Fig. 49 緑泥石の結晶構造.

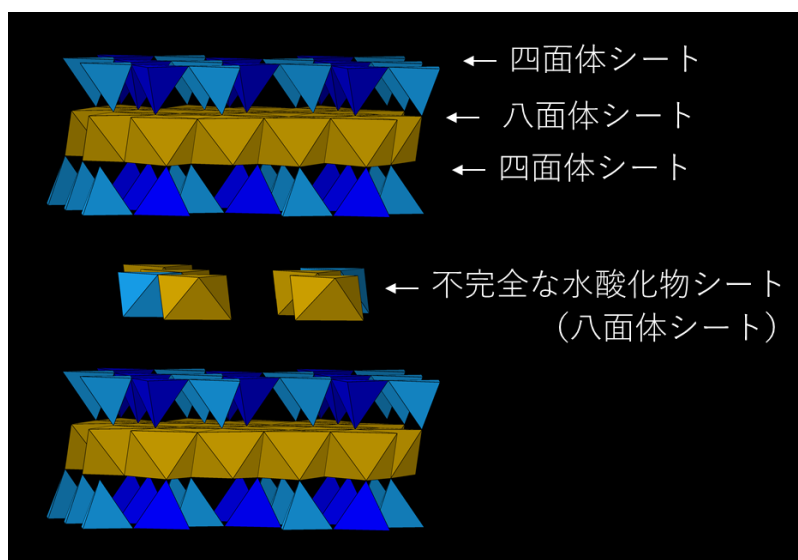


Fig. 50 Fe-Mg-Si 相の結晶構造のイメージ図.

5.4.1.2 異なる深度で採取した Fe-Mg-Si 相における層間の水酸化物シートの違い

Fe-Mg-Si 相の $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比は深度が増すにつれ徐々に減少していた (Fig. 41 b and c)。上述したように、Fe-Mg-Si 相の $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比は八面体シートと四面体シート中の陽イオン数の比を示すため、このことは深度が増すにつれ Fe-Mg-Si 相の八面体シート中の陽イオンが、四面体シート中の陽イオンより、相対的に減少していることを示唆する。また、深度が増すにつれ Fe-Mg-Si 相の EG 処理による膨張性が徐々に増加していた (Fig. 39)。先行研究では膨潤性クロライトの膨張性等の特徴は、層間の水酸化物シートの特徴に依存すると指摘されている (下田, 1974)。以上のことから、深度が増すにつれ、Fe-Mg-Si 相の層間の水酸化物シートの量が減少していると考えられた。Type-II の Fe-Mg-Si 相を加熱した際に位置が変化しないピークに加え、約 10 Å の位置にピークが認められた (Fig. 42 b and c)。このことから、層間の水酸化物シートが減少した Type-II の Fe-Mg-Si 相は、層間の水酸化物シートの有無によって分けられる二つのドメインが存在していると考えられる。

5.4.1.3 Fe-Mg-Si 相に吸着した陽イオンと電荷

アルキルアンモニウム交換処理後の XRD 分析結果と化学組成から、Fe-Mg-Si 相に吸着する陽イオン種について考察する。DH1-7 の Fe-Mg-Si 相は、アルキルアンモニウム交

換処理により 001 ピークが低角にシフトした(Fig. 48)。一般的に、アルキルアンモニウム交換処理はスメクタイトやバーミキュライトの層電荷を調べるために行われる(Oliver et al., 1990)。調査地の Fe-Mg-Si 相は、層間に水酸化物シートが有することから、層電荷について値を求めることはできなかった。しかし、アルキルアンモニウム交換処理によって Fe-Mg-Si 相のピークシフトが起きたことから、アルキルアンモニウムイオンは、陽イオン交換により Fe-Mg-Si 相の層間にインタカレートされたことがわかる。アルキルアンモニウム交換処理による化学組成変化は、Ca イオンの減少のみであった (Fig. 47)。これらのことから、Fe-Mg-Si 相の層間には Ca イオンが吸着しており、それがアルキルアンモニウムイオンとイオン交換したものと考えられた。

Fe-Mg-Si 相の化学組成から、調査地の Fe-Mg-Si 相は同型置換に由来する負電荷のみではなく、八面体シート中の陽イオンの欠陥や異常に多い変異電荷に由来した負電荷を有している可能性が考えられた。5.4.1.1 で記載した Fe-Mg-Si 相中の元素分布から、同形置換で生じる最大の負電荷は、Al イオンが全て四面体シートに存在すると仮定することで求めることができる。Fe-Mg-Si 相の $Al/(Si+Al)$ 比の中央値を基にすると(Table. 9)、DH1-7 における Fe-Mg-Si 相の同形置換による最大負電荷量は 0.44 である。一方、 $Ca/(Si+Al)$ 比の中央値から計算すると(Table. 9)、Ca イオンが吸着することによる正電荷は 0.83 である。同型置換による最大負電荷量と Ca イオン吸着による正電荷のみを考慮した際の電荷バランスの不均衡は、0.83 から 0.44 を引いた + 0.39 であることがわかる。もし、この電荷バランスの不均衡を、ステイーブンサイトのように八面体シート中の 2 価の陽イオンの欠陥で説明しようとする、TOT シートにおける八面体シート中の陽イオンは 2.805 となる。一方で、Fe-Mg-Si 相に負電荷を発生させるもうひとつの要因として、アルカリ環境で負に帯電する変異電荷が考えられる。一般的な粘土鉱物より高い変異電荷を有する可能性としては、Fe-Mg-Si 相の粒子がより小さい粒径であることや、破断面が多いことが考えられる。このことは、Fe-Mg-Si 相の XRD ピークのピーク幅が広く、強度が小さかったことから、その可能性は支持される(Fig. 38 a and c)。そのため、同形置換による負電荷と吸着する陽イオンによる正電荷の電荷バランスの不均衡は、八面体シート中の陽イオンの欠陥や変異電荷によって説明することがより最もらしいと考えられる。酸処理後に Ca イオンが検出されなくなったことは(Fig. 47 d)、酸性条件で負に帯電する変異電荷量が少なくなったことや、酸処理により溶解した Mg や Fe イオンが Ca イオンとイオン交換した可能性が考えられる。さらに、各深度の Fe-Mg-Si 相の $Al/(Si+Al)$ 比と $Ca/(Si+Al)$ 比の中央値から(Table. 9)、八面体シート中の陽イオンの欠陥や変異電荷から生じる負電荷は、全ての深度の Fe-Mg-Si 相に

おいて生じていると考えられる。

5.4.1.4 Fe-Mg-Si 相に含まれる Fe の酸化

Fe-Mg-Si 相の IR スペクトルは上述した通り 3 八面体型の一般的な層状ケイ酸塩鉱物と類似しており(Fig. 45)、 Fe^{3+} に富む 2 八面体型の層状ケイ酸塩鉱物のように 820 cm^{-1} , 763 cm^{-1} , 493 cm^{-1} に位置するバンドは認められなかった(Ogorodova et al., 2014; Petit et al., 2015)。さらに、Fe-Mg-Si 相の 060 反射の位置が $1.53 - 1.54\text{ \AA}$ であり (Table. 8)、これも一般的な 3 八面体型層状ケイ酸塩鉱物と類似する。しかし、メスバウアー分光分析から Fe-Mg-Si 相は Fe^{3+} に富むことがわかっており(Table. 10)、この点は一般的な 3 八面体型層状ケイ酸塩鉱物とは異なる特徴を示す。先行研究では、日本で認められたガラス質の流紋岩質タフにおいて Fe^{2+} 含有スメクタイトが試料採取後急速に酸化したことが報告されている(Kohyama et al., 1973)。同様に、フェリアンサポナイトと呼ばれる酸化した Fe^{2+} 含有スメクタイトがカナダの斑レイ岩のサブロライトや(Kodama et al., 1988)、アメリカの玄武岩において認められている(Treiman et al., 2014)。先行研究で報告されているこれらの酸化した Fe^{2+} 含有スメクタイトは、060 反射の位置が 3 八面体型を示す一方、一定量の Fe^{3+} を含有することが知られている(Kodama et al., 1988; Kohyama et al., 1973; Treiman et al., 2014)。また、これらの酸化した Fe^{2+} 含有スメクタイトの IR スペクトルは、Mg に富む 3 八面体型の層状ケイ酸塩鉱物と類似しており、 $810 - 825\text{ cm}^{-1}$ に現れる Fe^{3+} に富むスメクタイト(i.e., ノントロナイト)に起因するバンドは認められないことが報告されている(Kodama et al., 1988; Kohyama et al., 1973)。以上に述べた調査地の Fe-Mg-Si 相とこれら既往の報告結果との類似性から、Fe-Mg-Si 相中の鉄はもともと 2 価として存在しており、それが酸化したと考えられる。さらに、Fe-Mg-Si 相のメスバウアーパラメーターが示す値は(Table. 10)、酸化した Fe^{2+} 含有スメクタイトや緑泥石が示す値と類似していた(Kodama et al., 1982; Kohyama et al., 1973; Treiman et al., 2014)。この類似点からも、Fe-Mg-Si 相中の鉄はもともと 2 価として存在しており、それが酸化したという考察が支持される。

先行研究では、粘土鉱物中の Fe^{2+} の酸化に伴う電荷の増加を補償するためのメカニズムについて幾つか提案されている。黒雲母の Fe^{2+} の酸化では、水酸基のプロトンの消失と、それに続く八面体シート中の Fe^{3+} イオンの放出により酸化鉄が層間や外部に生成することが報告されている(Farmer et al., 1971)。他の先行研究においても、黒雲母の Fe^{2+} の酸化に伴い八面体シート中の Fe^{3+} イオンの放出が起こることが報告されている(Wilson, 1970)。

Fe²⁺含有スメクタイトでは、八面体シートから放出された Fe³⁺イオンが酸化鉄を形成した可能性が指摘されている(Kodama et al., 1988)。Fe²⁺含有スメクタイトの別の事例では、水酸基のプロトンの消失と結晶構造の収縮が起こったことが報告されている(Kohyama et al., 1973)。Fe 含有 LDH の場合では、構造中の Fe²⁺の酸化に伴いプロトンの消失が起こることが報告されている(Legrand et al., 2003; Mullet et al., 2008)。上記の例から、粘土鉱物中の Fe²⁺が酸化した際には水酸基のプロトンの消失や、八面体シート中の Fe³⁺イオンの放出が起こることが考えられる。この時八面体シートから放出された Fe³⁺イオンは、層間もしくは外部に酸化鉄を形成する。

調査地の Fe-Mg-Si 相の場合も同様に、Fe²⁺が酸化した際に電荷バランスを補償するために構造的な変化が起きていると考えられる。もし、酸化により八面体シートの Fe³⁺イオンより Mg イオンより優先的に放出され(Farmer et al., 1971)、その Fe³⁺イオンが層間に水酸化物シートを形成した場合、Fe-Mg-Si 相の TOT シートよりも層間の水酸化物シートの方が Fe に富んでいるはずである。しかし、層間の水酸化物シートを優先的に溶解させた酸処理では、酸処理前後で Fe/Mg 比に大きな変化は認められなかった (Fig. 47 c)。このことから、酸化によって生じた構造的な変化のメカニズムとして、八面体シートからの Fe³⁺イオンの放出と層間の水酸化物シートの形成は起きていないと考えられる。また、八面体シートからの Fe³⁺イオンの放出によって外部に酸化鉄が形成した可能性もあり得るものの、酸化鉄は今までの分析から認められていない。そのため、Fe³⁺イオンの放出による酸化鉄の形成は、起きていたとしても極めて少量であることが考えられる。以上のことから、調査地の Fe-Mg-Si 相は、Fe³⁺イオンの放出よりも水酸基のプロトンの消失が主要なメカニズムとなり、酸化による正電荷の増加を補償したと考えられる。

5.4.2 Fe-Mg-Si 相の生成過程

ここでは、Fe-Mg-Si 相の生成過程について考察する。まず、調査地の浅部で認められた Type-I の Fe-Mg-Si 相については、堆積物の堆積年代が数千年より若い値を示す試料が調査地では確認されなかったため(Fig. 30)、その生成過程を今回の分析結果から明らかにすることはできない。しかし、既往の知見をもとにすると、それらは、アルカリ地下水と堆積物の反応により直接生成した可能性や、実験室で合成されたような非晶質もしくは極めて低結晶性な Fe²⁺-Si 共沈物(A Decarreau & Bonnin, 1986)やマグネシウムシリケート水和物(M-S-H)(Nied et al., 2016)を前駆物質として生成した可能性などが考えられる。

次に、Type-I から Type-II の Fe-Mg-Si 相に至る生成過程は、これまでの分析結果等から、アルカリ地下水と堆積物の相互作用中に起こったと考察することができる。Type-I から Type-II への Fe-Mg-Si 相の鉱物学的変化は、EG 処理による膨張性が深度に伴い徐々に大きくなることや、 $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比、 Fe/Mg 比が深度に伴い徐々に減少することであった(Fig. 39, Fig. 41)。一方、第4章では、深度と堆積年代には線形な相関があり、深度が深くなるほど徐々に堆積年代が大きな値を示す傾向が認められた (Fig. 30)。堆積物は堆積直後にアルカリ地下水と反応を始めたと想定すると、より深い堆積物の方がより長い期間アルカリ地下水と相互作用していたと考えられる。そのため、Fe-Mg-Si 相の特徴は、アルカリ地下水と堆積物の反応期間に応じて変化したことが示唆された。

5.4.1.2 で議論したように、Fe-Mg-Si 相の深度に伴う EG 処理による膨張性や、 $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比と $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比の変化は、層間の水酸化物シートが徐々に減少したことによるものと考えられた。さらに、より深部に位置する Type-II の Fe-Mg-Si 相は、層間の水酸化物シートの有無によって分けられる二つのドメインが存在すると考えられた。これらのことから、Fe-Mg-Si 相の Type-I から Type-II への変化は、Type-I の Fe-Mg-Si 相の層間の水酸化物シートが深度と共に相対的に減少し、一部、スメクタイトに似た層間に水酸化物シートを有さないドメインを形成することで進行したと考えられる(Fig. 51)。このような層間の水酸化物シートの相対的な減少を引き起こした要因のひとつとして、一次鉱物の鉱物組成がアルカリ地下水との反応で変化したことが挙げられる。3.6.2 では、例えば、初期堆積物中に存在していた Mg に富むカンラン石は、アルカリ地下水により溶解した可能性が示唆された。カンラン石が溶解した後に残存する一次鉱物としては、カンラン石よりも低い $(\text{Mg}+\text{Fe})/\text{Si}$ 比を有する輝石や角閃石である。もしこのような残存する一次鉱物の組成変化 (Si 比の増加) が Fe-Mg-Si 相を徐々に変化させる要因となるならば、Fe-Mg-Si 相もまた徐々に低い $(\text{Fe}+\text{Mg})/\text{Si}$ 比を示すものと考えられる。さらに、調査地の堆積層中での Ca イオンの挙動が Type-I から Type-II への変化に寄与している可能性も考えられた。第3章、第4章で述べた通り、調査地の表層ではアルカリ地下水中の Ca イオンはカルサイトの生成に消費されていた。そのカルサイトは、後続する堆積作用により地表からの二酸化炭素の供給が限定され、堆積層下層では溶解していた。このカルサイトの溶解による Ca イオンの供給が、Fe-Mg-Si 相の層間の交換性 Ca イオンの増加と水酸化物シートの減少をもたらした可能性が考えられた。

一方、深度が増すにつれ Fe-Mg-Si 相の Fe/Mg 比は徐々に減少した (Fig. 41 d)。このことは、層間の水酸化物シートの減少では説明できなかった。これは、上述した通り、酸

処理前後で Fe/Mg 比が大きく変化しなかったことから (Fig. 47)、Fe-Mg-Si 相の TOT 層の八面体シートと層間の水酸化物シートは類似の Fe/Mg 比を有していると考えられるためである。そのため、深度に伴う Fe/Mg 比の変化は、TOT シートの Fe/Mg 比が徐々に減少していることが要因と考えられた (Fig. 51)。深度に伴うこれらの特徴変化も、アルカリ地下水と各深度の堆積物の反応によって生じたものと推察されるが、調査地の初期堆積物や採取した固体試料の鉱物組成に関する定量的な情報に限りがあるため、TOT シートの Fe/Mg 比の変化については、その要因を明確にすることはできなかった。

次に、Fe-Mg-Si 相の酸化が起きたタイミングについて考察する。メスバウワーパラメーターは、Fe-Mg-Si 相の構造中の Fe^{2+} の酸化を示唆した (Table. 10)。これは、浅部の Fe-Mg-Si 相も比較的還元的な環境で生成したことを示唆する。浅部の Fe-Mg-Si 相が比較的還元的な環境で生成した時は、深部の堆積物も還元環境であったことが予想される。また、その時には既に、アルカリ地下水と堆積物の相互作用によって、深度に伴う Fe-Mg-Si 相の特徴変化が進んでいたと考えられる。つまり、深度による Fe-Mg-Si 相の特徴変化は、酸化前に既に起こっていたはずである。これらのことから、Fe-Mg-Si 相は、例えば試料採取時など、深度による特徴変化が生じた後に酸化が生じたことが考えられる。

以上より、Fe-Mg-Si 相の生成過程がまとめると、まず、Type-I の Fe-Mg-Si 相は、アルカリ地下水と堆積物との反応により直接生成した可能性や、前駆物質を介して生成した可能性が考えられた。次に、Type-I の Fe-Mg-Si 相は、アルカリ地下水と堆積物の相互作用中に層間の水酸化物シートの減少や、TOT 層の Fe/Mg 比の減少が起き、Type-II の Fe-Mg-Si 相に変化していった。その後、例えば試料採取時などに Fe-Mg-Si 相の酸化が起きたことが示唆された。

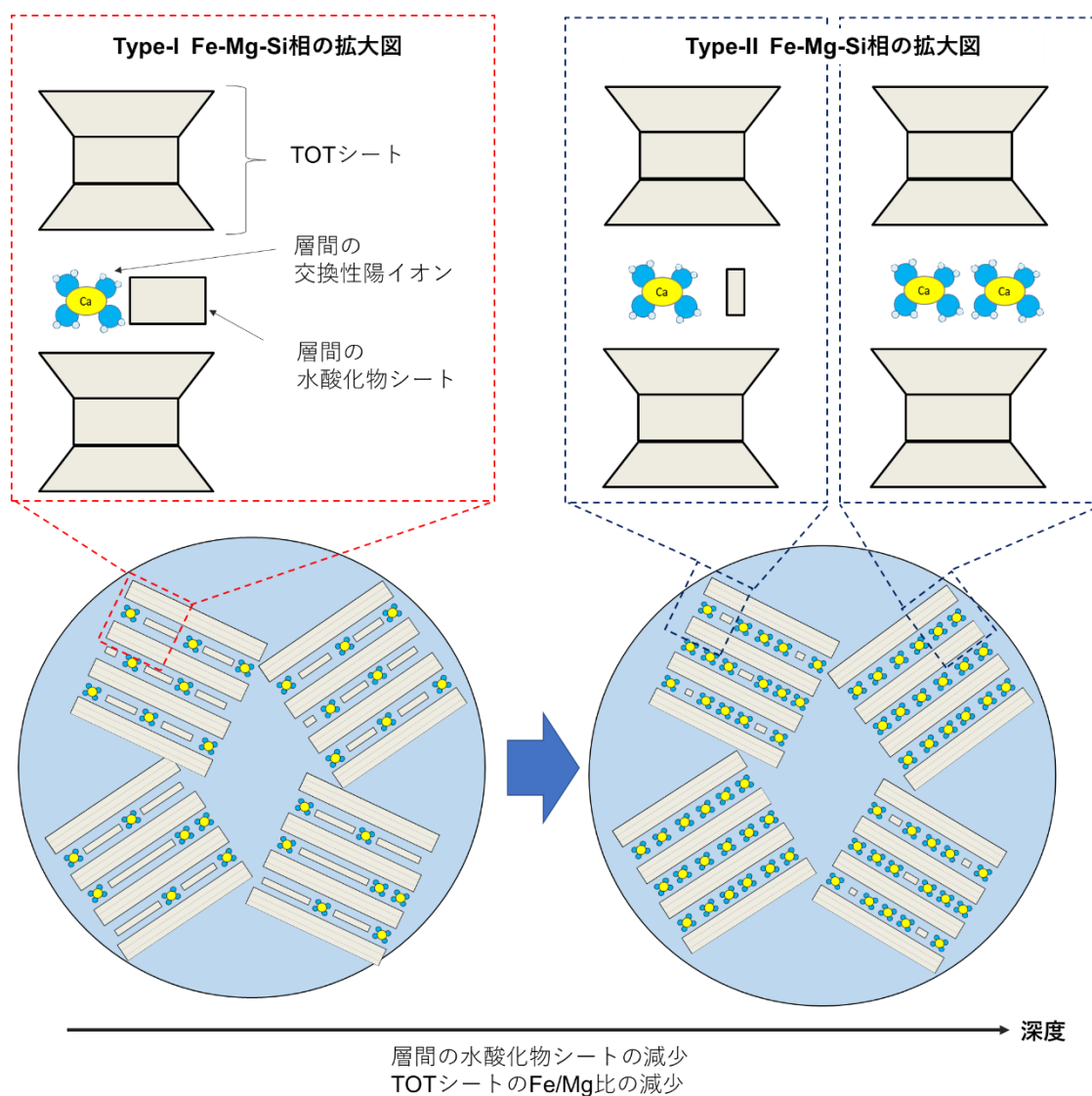


Fig. 51 異なる深度で認められた Fe-Mg-Si 相の構造のイメージ図.

5.4.3 ノントロナイト様鉱物の鉱物学的特徴

IR スペクトルにおいて、 820 cm^{-1} 、 763 cm^{-1} 、 493 cm^{-1} に位置するバンドは、ノントロナイト様鉱物においてのみ認められた(Fig. 45)。 820 cm^{-1} に認められたバンドは、ノントロナイトの $\text{Fe}^{3+}\text{--OH--Fe}^{3+}$ 振動に由来することが知られている(Ogorodova et al., 2014)。 763 cm^{-1} のバンドは同定することは出来なかったが、類似のバンドが Si, Al, Fe^{3+} が存在する系で合成された 2 八面体型スメクタイトにおいても認められている(Petit et al., 2015)。 493 cm^{-1} のバンドは、ノントロナイトの四面体シートと八面体シートの結合部の Si--O--Fe^{3+} に

起因すると考えられる(Ogorodova et al., 2014)。820 cm^{-1} , 763 cm^{-1} , 493 cm^{-1} に位置するバンド以外は、Fe-Mg-Si 相においても認められており、Mg と Al が八面体シートに、Si が四面体シートに存在することを示唆する。Fe-Mg-Si 相とは異なり、ノントロナイト様鉱物は、Mg 含有の 3 八面体型層状ケイ酸塩鉱物に帰属するバンドに加え、 Fe^{3+} に富む 2 八面体型層状ケイ酸塩鉱物で報告されているバンドも認められた。

ノントロナイト様鉱物のメスバウアースペクトルは Fe-Mg-Si 相のスペクトルとは明確に異なっており(Fig. 44)、主要な Fe^{3+} のダブルレットが一つ認められた(Table. 10)。メスバウアーパラメーターが IS : 0.38 mms^{-1} , QS : 0.30 mms^{-1} を示すダブルレットは、ノントロナイトの八面体シートの Fe^{3+} の値(IS : 0.38 mms^{-1} , QS : 0.25 mms^{-1})と類似していた(Johnston & Cardile, 1985)。加えて、 Fe^{3+} の小さいダブルレットも認められており、メスバウアーパラメーターは IS : 0.49 mms^{-1} , QS : 1.23 mms^{-1} を示した(Table. 10)。この値は、緑泥石の TOT シートにおける八面体シート中の Fe^{3+} の値(IS : 0.41 mms^{-1} , QS : 1.03 mms^{-1})と類似していた(Zazzi et al., 2006)。また、ノントロナイトの層間の Fe^{3+} イオンの値(IS : 0.48 mms^{-1} , QS : 1.94 mms^{-1})とも類似していた(Johnston & Cardile, 1985)。以上のことから、調査地のノントロナイト様鉱物に認められた主な Fe^{3+} は、理想的なノントロナイトの八面体シート中に存在する Fe^{3+} と類似の環境に存在することが示唆された。

IR とメスバウアースペクトルの同定結果に加え、XRD 分析における 060 反射の位置や化学組成の結果から、ノントロナイト様鉱物は Fe^{3+} に富む 2 八面体型の八面体シートを有しており、かつ、 Fe^{3+} と Mg イオンを主要な陽イオンとして八面体シートに含むことがわかった。さらに、ノントロナイト様鉱物の EG 処理による膨張性はスメクタイトと同様であり、 d_{001} は 17 Å を示した(Table. 8)。これらの結果は、調査地のノントロナイト様鉱物はスメクタイト族のノントロナイトであることを示す。一方で、ノントロナイト様鉱物を 250 °C に加熱した際には約 10 Å のピークに加え、位置が変化しないピークも認められた(Fig. 43)。このことは、理想的なノントロナイトとは異なる相が存在することを示唆する。Fe-Mg-Si 相の場合と同様に考えると、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ることが考えられる。つまり、ノントロナイト様鉱物は、一部、層間に水酸化物シート有するノントロナイトであることがわかった。

5.4.4 ノントロナイト様鉱物の生成過程

ノントロナイト様鉱物のメスバウアースペクトルは Fe-Mg-Si 相のスペクトルとは明

確に異なっていた(Fig. 44)。第 4 章では、Fe-Mg-Si 相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可能性が考えられた。そのため、ノントロナイト様鉱物と Fe-Mg-Si 相で Fe サイトに関するメスバウアースペクトルが明確に異なっていたことは、それぞれが異なる化学環境下で生成したことに起因すると考えられる。

先行研究では、ノントロナイトの生成過程について、主に以下の 3 つが提案されている。(1) ノントロナイトは、 Fe^{2+} 含有沈殿物が最初に沈殿し、その後それが酸化することにより生成することがある(A Decarreau & Bonnin, 1986; Alain Decarreau et al., 2008)。(2) Fe に富む 2 八面体型の粘土鉱物は、溶存 Fe^{3+} イオンと、少なくとも一定量の溶存 Mg イオンが共存する系生成することがある(Gainey et al., 2017)。(3) ノントロナイトは、生成速度が遅いものの、 Fe^{3+} イオンを含み、かつ、 Fe^{2+} や Mg イオンを含まない溶液からも低温で生成することがある(A Decarreau et al., 1987)。

調査地のノントロナイト様鉱物の場合、その化学組成に一定量の Mg が含まれるため(Fig. 41 d)、(3)の生成過程を経て生成したことは考えにくい。さらに、(1)の生成過程で生成したとすると、2 八面体型の八面体シートに変化するために Fe^{3+} イオンの放出と、層間もしくは外部での酸化鉄の形成が起こっているはずである。仮に、放出された Fe^{3+} イオンが層間で酸化鉄を形成していた場合、酸化前後で化学組成の変化は生じない。つまり、酸化後でも理想的な 3 八面体型スメクタイトと同じ四面体シートと八面体シートの陽イオン数の比を有するはずである。しかし、調査地のノントロナイト様鉱物の $(\text{Fe}+\text{Mg})/(\text{Si}+\text{Al})$ 比や $(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al})/\text{Si}$ 比は、理想的な 3 八面体型スメクタイトが示す 0.75 よりも低い値を示した(Fig. 41 b and c)。このことから、放出された Fe^{3+} イオンが層間で酸化鉄を形成していた可能性は否定される。さらに、現在までの分析で TOT 層の層間外で酸化鉄の形成は認められていない。これらのことから、(1)の生成過程は、調査地のノントロナイト様鉱物に対しては考えにくい。以上のことから、ノントロナイト様鉱物は、溶存 Fe^{3+} イオンと Mg イオンが共存する環境下で直接沈殿した可能性が考えられる(i.e., (2)の生成過程)。

調査地のノントロナイト様鉱物は、深度による膨張性や化学組成の顕著な変化は認められなかった(Fig. 39, Fig. 41)。このことは、調査地で観測された時間スケールにおいて、ノントロナイト様鉱物の鉱物学的変化は起こらなかったことを示唆する。すなわち、ノントロナイト様鉱物は、その生成に寄与した海水の浸透が終了した後数千年の間は、現在のアルカリ環境下で安定に存在していたことが示唆された。

5.5 結論

本章では、アルカリ環境下で生成し得る鉱物種を理解するために、フィリピンパラワン島ナラ地区のアルカリ環境下で生成していた Fe-Mg-Si 相とノントロナイト様鉱物の結晶構造的・化学的な特徴を明らかにし、さらには、その鉱物学的特徴から、これらの粘土の生成過程を明らかに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 Ca イオンを含む構造であった。Fe-Mg-Si 相中の Fe はもともと 2 価として存在していたと考えられた。また、アルカリ地下水と堆積物の相互作用により、Fe-Mg-Si 相の特徴は、徐々に変化していた。具体的には、Fe-Mg-Si 相の層間の水酸化物シートが相対的に減少し、また、TOT 層の Fe/Mg 比が徐々に減少していた。このような鉱物学的変化が起きた後、例えば試料採取時に、酸化が起きたことが考えられた。

ノントロナイト様鉱物は、ノントロナイトの層間に一部、水酸化物シートがある構造であった。ノントロナイト様鉱物は、Fe-Mg-Si 相とは異なる化学環境で、溶存 Fe^{3+} イオンと Mg イオンの共存下で生成したことが示唆された。深度に応じた鉱物学的特徴の変化は認められなかったことから、少なくとも調査地で観察できた期間（数千年間）においては、現在のアルカリ環境下で安定に存在していたことがわかった。

第 6 章 放射性廃棄物処分施設におけるベントナイト周辺でのアルカリ変質反応とそれに対する本研究からの示唆

6.1 背景

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とそれに伴う透水性などの性能を評価すべき期間は長期に渡る。このことから、ベントナイトの性能変化を科学的に確からしく予測するためには、実験的検討を超える長期間の現象を理解することが必要である。第 1 章で議論した通り、二次鉱物の生成反応は、ベントナイトのアルカリ変質反応やそれに伴う透水性変化に影響を与える(Fig. 3)。そのため、実験的検討を超えた長期的な二次鉱物の安定性や変遷を理解することが重要と考える。このためには、室内実験や原位置試験といった実験的検討のみならず、長期反応が観測可能な NA 研究から得られた知見を組み合わせることが有用である。本研究では天然の低温・アルカリ環境下で生じる二次鉱物の生成反応に関して調査を進めてきた。本研究で得た知見は、ベントナイトのアルカリ変質反応により生成する二次鉱物の長期安定性やその変遷の理解に資することが出来ると考える。

他方、ベントナイトのアルカリ変質反応に関する予測解析において考慮する二次鉱物の網羅性を示すという観点でも、実験的検討と NA 研究から得られた知見を組み合わせることが重要と考える。実験的検討、特に室内実験では、変質反応で考慮すべき事象を抽出した上で、それを評価可能な実験方法が選択される。そのため、室内実験で得られた知見のみでは、実際には影響を与えうる事象が検討されていない可能性が懸念される。これに対し、NA 研究から得られた知見を加えることは、変質反応において考慮すべき事象の不足の有無を確認することに繋がると考える。言い換えれば、予測解析で設定した二次鉱物の網羅性を示すことに資する可能性が考えられる。例えば、浅地中ピット処分におけるベントナイトのアルカリ変質反応に関する予測解析では、既往の実験的検討や天然事象に基づきベントナイトのアルカリ変質反応において生じ得る二次鉱物についてまとめた小田ら(2005)を基に(Table. 11)、考慮する二次鉱物を選定している(日本原燃株式会社, 2021)。放射性廃棄物処分事業は今後も続いていくことから、随時最新の知見を加えていくことが重要である。

Table. 11 先行研究におけるベントナイトのアルカリ変質反応のシナリオ上選定した鉱物のリスト*.

アルミノ珪酸塩, 珪酸塩, アルミン酸塩		
条件	主な鉱物**	
	準安定相	安定相
K-(Na,Ca,Mg)-Al-Si-H ₂ O 系	フィリップサイト(K+Na>Ca)	イライト カリ長石
Na-(K,Ca)-Al-Si-H ₂ O 系	フィリップサイト(Na, K, Ca) クリノタイロライト(Na, K, Ca)	アナルサイム (Na)
Ca-(Na,K)-Al-Si-H ₂ O 系	クリノタイロライト(Ca, Na, K) ヒューランダイト(Ca>Na+K)	ローモンタイト (Ca)
Ca-(Al)-Si-H ₂ O 系	C-S-H ゲル C ₃ ASH ₄ ***	トバモライト ジェナイト アフィライト
Ca-Al-(SO ₄ ,Cl)-H ₂ O 系	エトリンガイト モノサルフェート フリーデル氏塩	
Mg-Al-CO ₃ -H ₂ O 系	ハイドロタルサイト	
Mg-Si-H ₂ O 系	セピオライト	
水酸化物, 炭酸塩など		
条件	主な鉱物	
Ca,Mg-OH 系	ポルトランダイト ブルーサイト	
Ca,Mg-CO ₃ 系	カルサイト ドロマイト	

* 小田ら(2005)を基に作成.

** 鉱物名に記した () 内は、沸石のアルカリ、アルカリ土類元素の組成を表す.

*** C₃ASH₄ : 3(CaO) Al₂O₃ SiO₂ 4(H₂O)

6.2 目的

本章では、ここまで議論してきた天然事象の知見と、ベントナイトのアルカリ変質反応に関する実験的検討の知見を統合することにより、放射性廃棄物処分におけるベントナイトのアルカリ変質反応において考慮すべき二次鉱物の鉱物種とその変遷時期を理解することを目的とする。

6.3 方法

本章ではまず、ベントナイト系材料のアルカリ変質実験に関する既往の知見を整理する。文献調査では、ベントナイト系材料にアルカリ溶液を反応させた室内実験や、ベントナイト系材料もしくは粘土岩にセメント系材料を反応させた室内実験と原位置試験を調査対象とした。なお、本章では、上記を満たす英語もしくは日本語の査読付き論文や報告書を対象とし、論文 20 編を整理した。

次に、本調査地で認められた天然事象と実験的検討を比較・統合することにより、ベントナイトのアルカリ変質反応に伴うマグネシウムもしくは鉄含有ケイ酸塩鉱物やカルシウム含有ケイ酸塩鉱物、ゼオライトの長期安定性やその変遷時期を理解した。また、ベントナイト周辺のアルカリ変質反応で考慮すべき二次鉱物の鉱物種を網羅的に整理した。

6.4 実験的検討のレビュー

NA 研究で得られた知見と比較・統合するため、ここでは、実験的検討から得られた既往の知見を整理する。NA 研究のレビューでは、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、反応に寄与する一次鉱物の鉱物種による制限を設けなかった。一方、ベントナイト系材料のアルカリ変質に関する実験的検討では、様々なパラメーターを振った実験が数多く実施されている。そのため、既往の実験的検討に関するレビューでは、一次鉱物をベントナイト系材料に限定しても、多様な化学条件下で生成する二次鉱物の知見が収集可能であると考えられる。以上のことから、ここでは、ベントナイト系材料もしくは粘土岩のアルカリ変質実験において生成した二次鉱物について整理した。

二次鉱物の生成条件を理解する際には、反応に寄与した溶液組成が重要となる。そのため、室内実験において使用した溶液が NaOH 溶液、Ca(OH)₂ 溶液、KOH 溶液、それらの混合溶液の場合にわけて整理を行った。また、これらに加えて、ベントナイトもしくは

粘土岩とセメント系材料を接触させた室内実験や原位置試験についても整理した。

6.4.1 室内実験

6.4.1.1 NaOH 溶液を用いた室内実験

pH 12 または 14 の NaOH 溶液中に締固めベントナイトを 60 °C で 4 週間浸漬させた後、23 °C で 1 週間透水試験を行うことを約 1 年間繰り返した変質実験が報告されている(横山 & 中村, 2010)。pH 12 の NaOH 溶液を用いた場合、ドロマイトの溶解やモンモリロナイトの交換性陽イオンの Ca^{2+} イオンの微増と Na^{+} イオンの減少が認められたものの、その他の顕著な鉱物学的変質や透水性の変化は認められていない。一方、pH 14 の NaOH 溶液を用いた場合、石英やクリノプチロライト、ドロマイト、パイライトが溶解し、フィリップサイトやアナルサイムが生成していた。また、供試体下部付近で Mg の濃縮や、Ca が供試体中に不定型に濃縮した箇所が認められ、Mg 含有鉱物や CSH の生成が推測されている。さらに、モンモリロナイトのバイデライト化が認められたと報告されている。これらの変質により、透水性は増加していた。

ベントナイト 15 wt%とケイ砂 85 wt%の混合土を締め固めた供試体に対し、pH 13.3 の NaOH 溶液を断続的に通水する透水試験が 50 °C で約 2 年間実施された(横山ら, 2011)。その結果、モンモリロナイトのバイデライト化や、モンモリロナイトやその他の鉱物の溶解が認められた。この実験では、二次生成物の生成は X 線回折測定からは認められなかった。これらの変質により透水性は増加していた。

フランスの Callovo-Oxfordian 頁岩の粘土区画を pH 10, 12, 14 の NaOH 溶液と反応させたバッチ式実験が、60, 90, 120 °C で最大 168 時間実施された(Ramírez et al., 2005)。pH 10 の条件下では、分析結果から鉱物学的な変質は認められていない。pH 12 の条件下では、スメクタイトの溶解が認められている。pH 14, 120 °C の条件下では、スメクタイトの溶解やフィリップサイト、アナルサイム、チャバサイトの生成が認められている。また、バイデライト化が生じた可能性も示唆されている(Ramírez et al., 2005)。

6.4.1.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を用いた室内実験

pH 12 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中に締固めベントナイトを 60 °C で 4 週間浸漬させた後、23 °C で 1 週間透水試験を行うことを約 1 年間繰り返す実験が実施された(横山 & 中村, 2010)。

この実験では、モンモリロナイトの交換性陽イオンの Ca^{2+} イオンの微増と Na^{+} イオンの減少が認められたものの、その他の顕著な鉱物学的変質や透水性の変化は認められなかった。

交換性陽イオンを Mg^{2+} に置換した締固めベントナイトに対し、pH 12.5 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液と接触させた拡散実験が 60 °C で最大 12 か月(Fernández et al., 2009)、90 °C で最大 18 ヶ月実施された(Fernández et al., 2013)。この拡散実験では、ベントナイトの顕著な変質は認められなかった(Fernández et al., 2009, 2013)。

交換性陽イオンを Ca^{2+} に置換したベントナイト 15 wt%とケイ砂 85 wt%の混合土を締め固めた供試体に対し、pH 12 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を断続的に通水する透水試験が 50 °C で約 2 年間実施された(横山ら, 2011)。この実験では、モンモリロナイトやクリストバライトの溶解や、Al 含有 C-S-H と若干のカルサイトの沈殿が認められた。また、モンモリロナイトのバイデライト化が認められた。これらの変質により、透水性は低下した。

フランスの Callovo-Oxfordian 頁岩の粘土区画を pH 10, 12, 12.6 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液と反応させたバッチ式実験が、60, 90, 120 °C で最大 168 時間実施された(Ramírez et al., 2005)。pH 10, 12 の条件下では、分析結果から鉱物学的な変質は認められていない。pH 12.6, 120 °C の条件下では、スメクタイトの溶解や (11 Å) トバモライト、加藤柘榴石、ポルトランドイト、石膏、カルサイトの生成が認められている(Ramírez et al., 2005)。

6.4.1.3 KOH 溶液を用いた室内実験

モンモリロナイトやバイデライト成分を含むモンモリロナイトを 0.1 – 4 M の KOH 溶液に 35 °C もしくは 80 °C で浸漬したバッチ式実験が行われている(Bauer & Velde, 1999)。その実験では、まず、モンモリロナイトの溶解が起き、次に、イライト – スメクタイト混合層鉱物が生じた。しかし、イライト – スメクタイト混合層鉱物は溶解—沈殿反応の中間生成物であり、さらに反応が進むと、イライトが別の相として生成し、Kl – ゼオライト、フィリップサイト、カリ長石と石英が続いて生成した。カリ長石と石英は、室温で 9 年間変質させた試料において認められた(Bauer & Velde, 1999)。

pH 12 または 14 の KOH 溶液中に締固めベントナイトを 60 °C で 4 週間浸漬させた後、23 °C で 1 週間透水試験を行うことを約 1 年間繰り返した実験が実施された(横山 & 中村, 2010)。pH 12 の KOH 溶液を用いた場合、モンモリロナイトの交換性陽イオンの K^{+} や Ca^{2+} イオンの増加と Na^{+} イオンの減少や、膨潤性を示さないイライトに類似した成分を 40 %程

度含むイライト－スメクタイト混合層鉱物が生成した。また、変質による透水性の増加も認められた。一方、pH 14 の KOH 溶液を用いた場合、石英やクリノプチロライト、カルサイト、ドロマイト、パイライトの溶解と、フィリップサイトやカリ長石の生成が認められた。さらに、pH 12 の溶液を用いた場合と同程度もしくはそれ以上の非膨潤性成分を有するイライト－スメクタイト混合層鉱物の生成や、モンモリロナイトのバイデライト化が認められた。これらの変質により透水性は増加した。

フランスの Callovo-Oxfordian 頁岩の粘土区画を pH 10, 12, 14 の KOH 溶液と反応させたバッチ式実験が、60, 90, 120 °C で最大 168 時間実施された(Ramírez et al., 2005)。pH 10 の条件下では、分析結果から鉱物学的な変質は認められていない。pH 12 の条件下では、スメクタイトの溶解が認められている。pH14, 120 °C の条件下では、スメクタイトの溶解やチャバサイトの生成が認められている。また、バイデライト化が生じた可能性も示唆されている(Ramírez et al., 2005)。

6.4.1.4 混合溶液を用いた室内実験

ベントナイトやモンモリロナイトと Na⁺や K⁺、Ca²⁺を含むアルカリ溶液を混合したバッチ式変質実験が 35 °C もしくは 60 °C、90 °C で最大 365 日間実施された(Ramírez et al., 2002; Villa et al., 2001)。実験後の溶存 Si 濃度はモンモリロナイトを用いた実験よりベントナイトを用いた実験の方が高かった。また、カリ長石や火山ガラスの実験前後の産状から、高アルカリ環境ではモンモリロナイトだけでなく、カリ長石や火山ガラスの溶解も生じていることが報告されている。実験後のモンモリロナイトの交換性陽イオンは、Ca²⁺や K⁺が最も安定であり、Mg²⁺はイオン交換により排出されていた。また、Na⁺は実験後溶液の主要な溶存陽イオンであった。変質による生成物は、ゼオライトとマグネシウムケイ酸塩が主であった(Ramírez et al., 2002)。ゼオライトは主にフィリップサイトが認められた。Na⁺に富む pH 13.5 のアルカリ溶液を用いた場合、90 °C で 30 日間実験した試料ではフィリップサイトが、90 °C で 90 日間実験した試料ではフィリップサイトに加えアナルサイムが認められている(Ramírez et al., 2002; Villa et al., 2001)。また、K⁺に富み Na⁺や Ca²⁺が溶存する pH 13.5 のアルカリ溶液を用いた場合、35 °C で 360 日間実験した試料でフィリップサイトが認められている(Villa et al., 2001)。マグネシウムケイ酸塩については、その鉱物種等は不明のままであったが、pH や温度によって生成が加速されることが報告されている。K⁺に富むアルカリ溶液を用いた場合では、イライト－スメクタイトの混合層鉱物が形成

されていたが、イライト層の割合は K^+ 濃度に依存しており、温度や時間によっては変化しなかった。さらに、非晶質な C-S-H ゲルが生成されている可能性も考えられた(Ramírez et al., 2002)。

交換性陽イオンを Mg^{2+} に置換した締固めベントナイトに対し、 K^+ や Na^+ に富んだ pH 13.5 のアルカリ水と接触させた拡散実験が 60 °C で最大 12 か月(Fernández et al., 2009)、90 °C で最大 18 ヶ月実施された(Fernández et al., 2013)。60 °C における実験では、モンモリロナイトの層間にブルーサイト層を有するクロライト様生成物や、ブルーサイト、Mg に富むスメクタイト、K に富むゼオライトの生成が認められている(Fernández et al., 2009)。一方、90 °C で 18 ヶ月反応させた後の試料では、モンモリロナイトの層間にブルーサイト層を有するクロライト様生成物が生じていた(Fernández et al., 2013)。

ポルトランダイト共存下、かつ、0.1 – 0.5 M の NaOH 溶液(pH 12.90 – 13.52)中におけるベントナイトのバッチ式変質実験が 25 – 200 °C の広範囲な温度条件で、30 – 540 日間実施された(Sánchez et al., 2006)。この実験では、モンモリロナイトの溶解に伴い、ゼオライト(Si に富むアナルサイム(125 – 200 °C)やフィリップサイト(75 °C))や、サポナイト、カルシウム水和ケイ酸塩(ゲル状の C-S-H(25 – 125 °C)や 11 Å トバモライト(125 – 200 °C)、ジャイロライト(200 °C))といった鉱物の生成が認められた。ポルトランダイトを用いなかった系と比較して(Ramírez et al., 2002)、溶存 Si イオン濃度が低い値を示したため、カルシウム水和ケイ酸塩の生成が溶存 Si イオン濃度に影響を与えていることが考えられた。また、低温条件下(25 – 75 °C)では、高温条件下(125 – 200 °C)の場合と異なり、溶存 Al/Si イオン比はモンモリロナイトの Al/Si 比よりも高い値を示した。これは、低温条件下(25 – 75 °C)において、Ca-Si 相の生成の方が Al-Si 相の生成より卓越して起きていることによると考えられた。アナルサイムや High-Si アナルサイム、Ca-サポナイト、トバモライト、C-S-H、C-A-S-H に対する実験後(540 日)の溶液の飽和指数を調べたところ、サポナイトを除く全ての鉱物は平衡に近いことがわかった。また、サポナイトに対しては過飽和であった。これらの鉱物は低温では認められていないものがあるものの、低温でも遅い速度で同様の鉱物が生成する可能性が示唆された(Sánchez et al., 2006)。

6.4.1.5 セメント系材料を用いた室内実験

締固めベントナイトと高アルカリコンクリートを接触させ、ベントナイト側を 100 °C に加熱し、高アルカリコンクリート側から塩水を通水した実験が最大 6.5 年間実施された

(Fernández et al., 2016)。この実験では、ベントナイトとコンクリートの界面の温度は約 40 °C であった。ベントナイトとコンクリートの界面では、C-A-S-H やカルサイト、少量のアラゴナイトが生成していた。また、ベントナイトやモンモリロナイトの粉末とポルトランドサイトを水中で、60 °C もしくは 120 °C で加熱しながら 2 ヶ月間反応させたバッチ式実験も実施されており、60 °C では同様に C-A-S-H の生成が認められた。120 °C では、Al-トバモライトも認められた(Fernández et al., 2016)。

締固めベントナイトに異なる種類のセメントモルタルを接触させ、23 °C で花崗岩質地下水を 6 – 18 ヶ月通水した実験が行われている(González-Santamaría et al., 2021)。使用されたセメントモルタルは、pH 11 以下の低アルカリ性セメントと、pH 12 以上の高アルカリ性セメント、さらに、高アルカリ性セメントに 10 %の石灰岩を加えた 3 種類である。実験前後のベントナイトを SEM-EDX を用いて調べたところ、全ての実験において Mg の増加が認められ、それは特に高アルカリ性セメントを使用した 2 種類のセメントモルタルにおいて顕著であった。この Mg の増加は、M-S-H や 3 八面体型スメクタイト等の生成によるものと考えられている。一方、Ca の増加は高アルカリ性セメントに 10 %の石灰岩を加えたセメントモルタルを用いた試料にて顕著に認められ、Ca 含有炭酸塩の生成が考えられた。

6.4.2 原位置試験

6.4.2.1 スイスのモンテリ岩盤研究所

スイスのモンテリ岩盤研究所では、粘土岩(OPA)中にベントナイトやセメント系材料を設置した原位置試験が実施されており、ベントナイトとコンクリートの 5 年と 10 年間の相互作用について報告されている(Yokoyama et al., 2021)。ベントナイトは高密度なペレットと粉末を混合したものであり、コンクリートは、OPC と LAC の 2 種類である。OPC と LAC 共に、セメント系材料界面付近のベントナイトでは、クリストバライトやジプサムの溶解、Mg 含有鉱物や Ca 含有鉱物の生成が認められた。また、OPC とベントナイトの界面においては、カルサイトの生成が認められた。ベントナイトを飽和させるために使用した人工間隙水や粘土岩中の間隙水に含まれる S や Cl イオンは、セメント系材料側にて生成物として沈殿していることが推察されている。これらの変質反応は 5 年経過後試料で既に認められており、その後の 5 年間では反応が顕著には進行していないことがわかった。さらに、モンモリロナイトのイライト化やバイデライト化、層電荷の増加などの変質は 10 年経過後試

料においても認められていない。

同原位置試験では、OPA とコンクリート(OPC と ESDRED、LAC) の 2.2 年と 4.9 年間の相互作用についても報告されている(Dauzeres et al., 2016; Jenni et al., 2014; Lerouge et al., 2017; Mäder et al., 2018)。また、OPA とセメントペースト (Portland セメントペーストと ESDRED セメントペースト) の 3.2 年間の相互作用も報告されている(Bernard et al., 2020)。

OPC と OPA の 2.2 年間の相互作用では、界面近傍の OPC においてカルサイトの生成により空隙率の減少が起きていた(Jenni et al., 2014)。また、ハイドロタルサイトの生成が推察された。S イオンは OPC へ拡散し、OPA との界面より少しセメント側でモノサルフェートが、それよりさらにセメント側でエトリンガイトの生成が起きたことが考えられている。一方、界面近傍の OPA では、カルサイトの生成や、パイライトの表面の酸化によるヘマタイトの生成 (S イオンの供給に繋がる) が起きていると考えられている。また、交換性 Mg イオンの減少と、Na イオンの増加が認められている(Jenni et al., 2014)。この実験では、OPC 打設時に OPA が乾燥していたため OPC の水和が 2 段階で起きた可能性が考えられており、その影響を受けた相互作用を観測している可能性が指摘されている(Mäder et al., 2018)。OPC と OPA の 4.9 年間の相互作用による OPC の変質では、クリンカーは全て水和しており、Mg に富む層は認められなかったものの、カルサイトの生成層や S に富む層は認められている。OPA では、界面から少し離れた箇所において Mg に富む層が認められており、Mg 含有水酸化物 (e.g., ブルーサイト)の沈殿が推察されている(Mäder et al., 2018)。

Portland セメントペースト (PC)と OPA の 3.3 年間の相互作用では、OPA を接する PC 側においてポルトランダイトやエトリンガイト、C-S-H の溶解が認められている。また、LDH-ライクな相の生成が示唆された。一方、PC と接する OPA 側では、界面から少し離れた箇所において Mg 含有鉱物の沈殿が示唆されており、Mg 含有鉱物は M-S-H もしくは準非晶質な Mg 含有 LDH であることが考えられた。他の先行研究とは異なり、界面におけるカルサイトの生成は認められなかった(Bernard et al., 2020)。

ESDRES と OPA の 2.2 年間の相互作用では、ESDRES 側においてカルサイトが生成していた。また、OPA との界面近傍ではハイドロタルサイトの生成が、よりセメント側では M-S-H の生成が推察された。一方、界面近傍の OPA では、Mg に富む層が認められている(Jenni et al., 2014)。ESDRES と OPA の 4.9 年間の相互作用では、ESDRES の変質として、Ca や S が乏しい領域と、Mg に富む層が認められている(Mäder et al., 2018)。3—4

mm Mg の濃集は、OPA との界面表面ではなく、変質領域の中心で Mg に富む傾向が認められている(Dauzeres et al., 2016)。ここでは、C-S-H の脱カルシウムと、エトリンガイトの溶解、ゲル状構造の M-S-H の生成が起きていることが考えられた(Dauzeres et al., 2016)。4.9 年間の相互作用による OPA の変質として、界面近傍における Mg に富む層が認められており、ここでは Mg 含有水酸化物 (e.g., ブルーサイト) の沈殿が推察されている(Mäder et al., 2018)。

ESDRED セメントペーストと OPA の 3.2 年間の相互作用では、ESDRED セメントペーストにおいて C-S-H とエトリンガイトの溶解が認められている。また、界面ではカルサイトの生成が認められており、M-S-H の生成も示唆されている。M-S-H の生成は、界面近傍の OPA 側においても示唆されている。さらには、N-(A-)S-H や K-(A-)S-H の生成の可能性についても議論されている(Bernard et al., 2020)。

LAC と OPA の 2.2 年間の相互作用では、カルサイトやモノサルフェート、M-S-H の生成が推察された。一方、界面近傍の OPA では、Mg に富む層が認められている(Jenni et al., 2014)。LAC と OPA の 4.9 年間の相互作用の界面では、OPA と接触している LAC において、2—4 mm の Mg の濃集が認められている(Dauzeres et al., 2016)。ここでは、C-S-H の脱カルシウムと、エトリンガイトの溶解、ゲル状構造の M-S-H の生成が報告されている(Dauzeres et al., 2016)。一方、同試料における OPA との界面近傍での LAC では、Mg 含有ス멕タイトや Mg 含有ス멕タイトの層間にブルーサイト層(水酸化物シート)を有する二次鉱物、カルサイト、低い Ca/Si 比の C-S-H が生成していることが考えられた。また、界面近傍の粘土岩では石膏の生成も推察された(Lerouge et al., 2017)。

6.4.2.2 フランスのトゥルヌミール地下研究所

フランスのトゥルヌミール地下研究所で実施された粘土岩と OPC セメントペーストの 70 °C における 1 年間の相互作用が報告されている(Lalan et al., 2016)。この相互作用では、粘土岩と OPC セメントペーストの間隙に、(K に富む)フィリップサイトや (11 Å) トバモライト、C-A-S-H、カルサイトの生成が認められている。また、界面付近の OPC セメントペースト側ではエトリンガイトやカルサイトの生成が認められている(Lalan et al., 2016)。

6.4.2.3 スイスの地下研究所

スイスのグリムゼルにある地下研究所では、花崗岩中にベントナイトと吹付コンクリート（CEM-II-タイプ）設置した原位置試験が実施されており、13 年間の相互作用について報告されている(Fernández et al., 2017, 2018)。ベントナイトとコンクリートの界面では、エトリンガイトや Mg 含有ケイ酸塩鉱物の生成が認められている。また、カルサイトや石膏、C-(A-)S-H の生成が推察された(Fernández et al., 2017)。界面のベントナイト側で認められた Mg 含有ケイ酸塩鉱物は、モンモリロナイトの層間にブルーサイト層を有するクロライト様生成物と蛇紋石様生成物である可能性が考えられた(Fernández et al., 2018)。

6.4.3 実験的検討のまとめ

これまでに整理した通り、実験的検討では、セメント間隙水を模擬した溶液もしくはセメント系材料とベントナイト系材料の一連の化学反応を直接的に観測している。実験によっては、放射性廃棄物処分施設で想定される温度よりも高く設定しているものがあるものの、これらは低温での反応を加速していると見做すことができる場合がある。そのため、上述の実験的検討で観測された化学反応は、放射性廃棄物処分施設におけるセメント系材料近傍のベントナイトのアルカリ変質反応プロセスと類似すると考えられる。

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「スメクタイトの鉱物学的特徴の変化」、「二次生成物の沈殿」に代表される反応が含まれている(横山ら, 2006)。この内、構成鉱物の溶解は、ベントナイトやモンモリロナイトの状態（粉末試料や締固め試料）などにより、その程度に違いはあるものの、いずれの実験においても進行していると考えられる。一方、スメクタイトの鉱物学的特徴の変化や二次生成物の沈殿については、実験条件により異なっていた。そこで、これら 2 つに関する実験内容を Table. 12 や Table. 13 にまとめた。スメクタイトの鉱物学的特徴の変化は、バイデライト化やイライト化、モンモリロナイト層間のブルーサイト層の形成が認められている(Table. 12, Table. 13)。他方、生成した二次鉱物としては、マグネシウム含有ケイ酸塩鉱物やカルシウム含有ケイ酸塩鉱物、アルミニウム含有ケイ酸塩鉱物、カルシウム含有炭酸塩鉱物、ブルーサイト、石英、S 含有鉱物、Cl 含有鉱物が認められている(Table. 12, Table. 13)。マグネシウム含有ケイ酸塩鉱物は、Mg 含有スメクタイトや、Mg 含有スメクタイトの層間に水酸化物シートを有する生成物、M-S-H、蛇紋石様鉱物の生成が議論されており、カルシウム含有ケイ酸塩鉱物は、C-(A-)S-H や(Al-, 11 Å)トバモライト、ジャイロライト等の生成が認

められている(Table. 12, Table. 13)。また、アルミニウム含有ケイ酸塩鉱物では、ゼオライトやイライト、カリ長石が認められている(Table. 12)。この内、ゼオライトは、フィリップサイトやアナルサイム、チャバサイトが認められている(Table. 12)。

Table. 12 ベントナイト系材料のアルカリ変質反応に関する室内実験のまとめ.

アルカリ源	pH / 濃度	期間	温度 [°C]	スメクタイトの鉱物学的特徴の変化 (交換性陽イオン交換反応を除く)	二次鉱物	引用文献
NaOH	12	約1年	60 / 23	—	—	横山 & 中村 (2010)
NaOH	14	約1年	60 / 23	バイデライト化	フィリップサイト アナルサイム Mg 含有鉱物 Ca 含有鉱物 (C-S-H)	横山 & 中村 (2010)
NaOH	13.3	約2年	50	バイデライト化	—	横山ら (2011)
NaOH	10–12	最大168時間	60 / 90 / 120	?	?	Ramírez et al. (2005)
NaOH	14	最大168時間	60 / 90 / 120	バイデライト化 (120 °C)	フィリップサイト (120 °C) アナルサイム (120 °C) チャバサイト (120 °C)	Ramírez et al. (2005)
Ca(OH) ₂	12	約1年	60 / 23	—	—	横山 & 中村 (2010)
Ca(OH) ₂	12.5	最大12ヶ月	60	—	—	Fernández et al. (2009)
Ca(OH) ₂	12.5	最大18ヶ月	90	—	—	Fernández et al. (2013)
Ca(OH) ₂	12	約2年間	50	バイデライト化	Al 含有 C-S-H カルサイト	横山ら (2011)
Ca(OH) ₂	10–12	最大168時間	60 / 90 / 120	?	?	Ramírez et al. (2005)
Ca(OH) ₂	14	最大168時間	60 / 90 / 120	—	(11 Å)トバモライト (120 °C) 加藤柘榴石 (120 °C) ポルトランタイト (120 °C) 石膏 (120 °C) カルサイト (120 °C)	Ramírez et al. (2005)
KOH	0.1–4 M	最大9年間	35 / 80	イライト化	イライト Kl-ゼオライト フィリップサイト カリ長石 石英	Bauer & Velde (1999)
KOH	12	約1年	60 / 23	イライト化	—	横山 & 中村 (2010)
KOH	14	約1年	60 / 23	イライト化 バイデライト化	フィリップサイト カリ長石	横山 & 中村 (2010)
KOH	10–12	最大168時間	60 / 90 / 120	?	?	Ramírez et al. (2005)
KOH	14	最大168時間	60 / 90 / 120	バイデライト化	チャバサイト (120 °C)	Ramírez et al. (2005)

Table. 12 の続き.

アルカリ源	pH / 濃度	期間	温度 [°C]	スメクタイトの鉱物学的特徴の変化 (交換性陽イオン交換反応を除く)	二次鉱物	引用文献
Na ⁺ や K ⁺ 、Ca ²⁺ が溶存するアルカリ溶液	10.0 — 13.5	最大 1 年	35 / 60 / 90	イライト化 (K ⁺ イオン濃度に依存)	フィリップサイト (Na ⁺ に富む pH 13.5 の初期溶液で 90 °C 30 日以上, もしくは K ⁺ に富む pH 13.5 の初期溶液で 35 °C 360 日以内) アナルサイム (Na ⁺ に富む pH 13.5 の初期溶液で 90 °C 90 日以上) マグネシウムケイ酸塩 C-S-H	Ramírez et al. (2002) Villa et al. (2001)
K ⁺ や Na ⁺ が溶存するアルカリ溶液	13.5	最大 12 ヶ月	60	層間にブルーサイト層の形成	ブルーサイト Mg に富むスメクタイト K に富むゼオライト	Fernández et al. (2009)
K ⁺ や Na ⁺ が溶存するアルカリ溶液	13.5	最大 18 ヶ月	90	層間にブルーサイト層の形成	—	Fernández et al. (2013)
NaOH (ポルトランドイト共存下)	13.9 — 13.5 2	30 – 540 日	25	—	サボナイト C-S-H	Sánchez et al. (2006)
			75	—	サボナイト C-S-H フィリップサイト	Sánchez et al. (2006)
			125	—	サボナイト C-S-H 11 Å トバモライト アナルサイム	Sánchez et al. (2006)
			200	—	サボナイト 11 Å トバモライト ジャイロライト アナルサイム	Sánchez et al. (2006)
高アルカリコンクリート	—	最大 6.5 年	100 (界面近傍では 40)	—	C-A-S-H カルサイト アラゴナイト	Fernández et al. (2016)
ポルトランドイト	—	2 か 月	60	—	C-A-S-H	Fernández et al. (2016)
	—		120	—	C-A-S-H Al-トバモライト	Fernández et al. (2016)
セメントモルタル	—	6 – 18 ヶ月	23	—	Mg 含有鉱物 (M-S-H やスメクタイト?) Ca 含有炭酸塩	González-Santamaría et al. (2021)

Table. 13 ベントナイト系材料もしくは粘土岩のアルカリ変質反応に関する原位置試験の
まとめ.

アルカリ源	一次鉱物	期間	温度 [°C]	スメクタイトの学的特徴化 (交換性陽イオン交換は除く)	二次鉱物	引用文献
OPC コンクリート	ベントナイト	5y 10y	—	—	Mg 含有鉱物(M-S-H?) カルサイト S 含有鉱物 Cl 含有鉱物	Yokoyama et al. (2021)
LAC コンクリート	ベントナイト	5y 10y	—	—	Mg 含有鉱物(M-S-H?) Ca 含有鉱物 S 含有鉱物 Cl 含有鉱物	Yokoyama et al. (2021)
OPC コンクリート	粘土岩 (OPA)	2.2y	—	—	カルサイト ハイドロタルサイト モノサルフェート エトリンサイト ヘマタイト (パイライトの表面酸化)	Jenni et al. (2014)
		4.9y	—	—	カルサイト S に富む層 Mg 含有水酸化物 ?(e.g., ブルーサイト; 界面より少し離れた OPA 側)	Mäder et al. (2018)
Portland セメントペースト	粘土岩 (OPA)	3.3y	—	—	LDH-ライクな相 M-S-H もしくは準非晶質な Mg 含有 LDH (界面より少し離れた OPA 側)	Bernard et al. (2020)
ESDRED コンクリート	粘土岩 (OPA)	2.2y	—	—	カルサイト ハイドロタルサイト M-S-H (セメント側) Mg に富む層 (界面近傍の OPA 側)	Jenni et al. (2014)
		4.9y	—	—	M-S-H (セメント側) Mg 含有水酸化物 ? (e.g., ブルーサイト; 界面近傍の OPA 側)	Mäder et al. (2018) Dauzères et al. (2016)
ESDRED セメントペースト	粘土岩 (OPA)	3.2y	—	—	カルサイト M-S-H N-(A-)S-H? K-(A-)S-H?	Bernard et al. (2020)
LAC コンクリート	粘土岩 (OPA)	2.2y	—	—	カルサイト モノサルフェート M-S-H Mg に富む層 (界面近傍の OPA 側)	Jenni et al. (2014)
		4.9y	—	—	M-S-H	Dauzères et al. (2016)
		—	—	—	Mg 含有スメクタイト 層間にブルーサイト層を形成した Mg 含有 スメクタイト カルサイト C-S-H 石膏(?)	Lerouge et al. (2017)
OPC セメントペースト	粘土岩 (Tournemire argillite)	1y	70	—	C-A-S-H (11 Å) トバモライト (K に富む) フィリップサイト カルサイト エトリンサイト	Lalan et al. (2016)
吹付コンクリート (CEM-II-タイプ)	ベントナイト	13y	15— 35	層間にブルーサイト層の形成	蛇紋石様鉱物 エトリンサイト カルサイト 石膏 C-(A-)S-H	Fernández et al. (2017, 2018)

6.5 二次鉱物の長期安定性と鉱物変遷

ここでは、天然事象と実験的検討から得られた知見を比較・統合することにより、ベントナイトのアルカリ変質反応により生じ得る二次鉱物の長期安定性やその変遷を理解した。なお、その際には、反応時間を踏まえた上で整理することが重要である。本調査地の場合、その二次鉱物が認められた堆積物の堆積年代が、アルカリ地下水と堆積物の反応期間を示唆すると考えられた（第4章参照）。そのため、本調査地において認められた二次鉱物と、その二次鉱物が認められた堆積物の堆積年代の範囲を Table. 14 に示す。

Table. 14 本調査地において認められた二次鉱物とその堆積年代.

二次鉱物	堆積年代* [年]
Fe-Mg-Si 相（スメクタイトのドメイン無し）	1,900 — 4,520
Fe-Mg-Si 相（スメクタイトのドメイン有り）	5,060 — 9,010
14 Å トバモライト	2,560 — 9,010
ノントロナイト様鉱物	4,010 — 15,000

* 第4章の結果を基に作成

6.5.1 マグネシウムもしくは鉄含有ケイ酸塩鉱物

ベントナイト系材料や粘土岩のアルカリ変質反応に関する実験的検討により生成したマグネシウム含有ケイ酸塩鉱物の鉱物種は、Mg 含有スメクタイトや、Mg 含有スメクタイトの層間に水酸化物シートを有する二次鉱物、M-S-H、蛇紋石様鉱物が議論されている (Table. 12, Table. 13)。スイスのモンテリ岩盤研究所で実施されている原位置試験では、LAC コンクリートと粘土岩の 4.9 年間の相互作用により、Mg 含有スメクタイト（少量の Fe も含有）の生成が確認されている (Lerouge et al., 2017)。また、Mg 含有スメクタイトと共存して、Mg 含有スメクタイトの層間に水酸化物シートを有する二次鉱物の生成が推察されている (Lerouge et al., 2017)。他方、Dauzeres et al. (2016) では、同試料における二次鉱物として、M-S-H を報告している。M-S-H は低結晶性であり、その構造は明瞭ではないものの、層状ケイ酸塩鉱物と類似の構造であることが指摘されている。例えば、Roosz et al. (2015) では、M-S-H は微結晶な TOT 構造であり、Mg/Si 比が 0.6 から 1.2 に大きくなるほど四面体シートの欠陥が多くなると報告している。また、Pedone et al. (2017) では、M-S-H は、水分子が T-O や T-O-T 層に挟まれた構造だと報告している。このような M-S-H とスメ

クタイトの構造の類似性から、数年経過後試料において生成していたマグネシウムケイ酸塩鉱物の鉱物種の区別が困難となっていることが考えられる。一方、ベントナイト系材料のアルカリ変質反応による蛇紋石様鉱物の生成の報告事例は珍しいものの、ベントナイトと吹付コンクリート（CEM-II-タイプ）の13年間の相互作用による生成物として推察されている(Fernández et al., 2018)。以上をまとめると、生成したマグネシウム含有ケイ酸塩鉱物の同定に明瞭ではない点があるものの、既往の知見からは、マグネシウム含有ケイ酸塩鉱物の鉱物種に対する時間依存性は認められず、数年～十年程度の反応により生成すると報告されていた。

低温のアルカリ環境における天然事象では、オフィオライト岩体付近に産出するCa-OHタイプとMg-HCO₃タイプのアルカリ水の産出地や、アルカリ塩湖において、マグネシウムもしくは鉄含有ケイ酸塩鉱物の生成が報告されていた（Table. 5、第5章参照）。また、これらの鉱物種は、生成環境に応じて決まる傾向が認められた。具体的には、MgもしくはFe含有スメクタイトはオフィオライト岩体付近のCa-OHタイプのアルカリ水の産出地やアルカリ塩湖で（Table. 5、第5章参照）、スメクタイトの層間に水酸化物シートを有する二次鉱物はCa-OHタイプのアルカリ水の産出地で(i.e., Fe-Mg-Si相、第5章参照)、M-S-Hや蛇紋石（クリソタイル）はMg-HCO₃タイプのアルカリ水の産出地で認められた（Table. 5）。反応時間に関して報告している知見が乏しかったため、これらの鉱物種の時間依存性の有無については明らかでないものの、蛇紋石は7,000年以内に(Craw et al., 1987)、スメクタイトのドメインが無いFe-Mg-Si相は4,520年以内に、Fe-Mg-Si相中のスメクタイトのドメインは5,060 — 9,010年以内に、ノントロナイト様鉱物は4,010 — 15,000年以内に生成していた（Table. 14）。

先述の通り、実験的検討や天然事象ともに、マグネシウムもしくは鉄含有ケイ酸塩鉱物の鉱物種に関する時間依存性は認められなかった。しかし、M-S-Hは、その構造から層状ケイ酸塩鉱物の前駆物質と考えられている。また、Fe²⁺とSiの共沈物（以下、F-S-Hと記載する。）もまた、層状ケイ酸塩鉱物と構造が類似する低結晶性物質である(Francisco et al., 2020)。M-S-HやF-S-Hが安定に存在する期間は明らかではないものの、これらは低温条件下で即座に生成することと、その構造から、条件によってはマグネシウムもしくは鉄含有層状ケイ酸塩鉱物の前駆物質として初期に生成する可能性が考えられる。一方、MgもしくはFe含有スメクタイトや、その層間に水酸化物シートを有する二次鉱物は、実験的検討と天然事象それぞれで認められており、数年後から数千年以上、長期的に安定に存在する可能性が示唆された。蛇紋石は、7,000年以内に生成することが示唆された（Fig. 52）。

なお、スメクタイトの層間に水酸化物シートを有する二次鉱物や蛇紋石は、ベントナイト系材料のアルカリ変質反応による生成の報告事例は珍しく、その生成条件の検討が引き続き必要と考える。

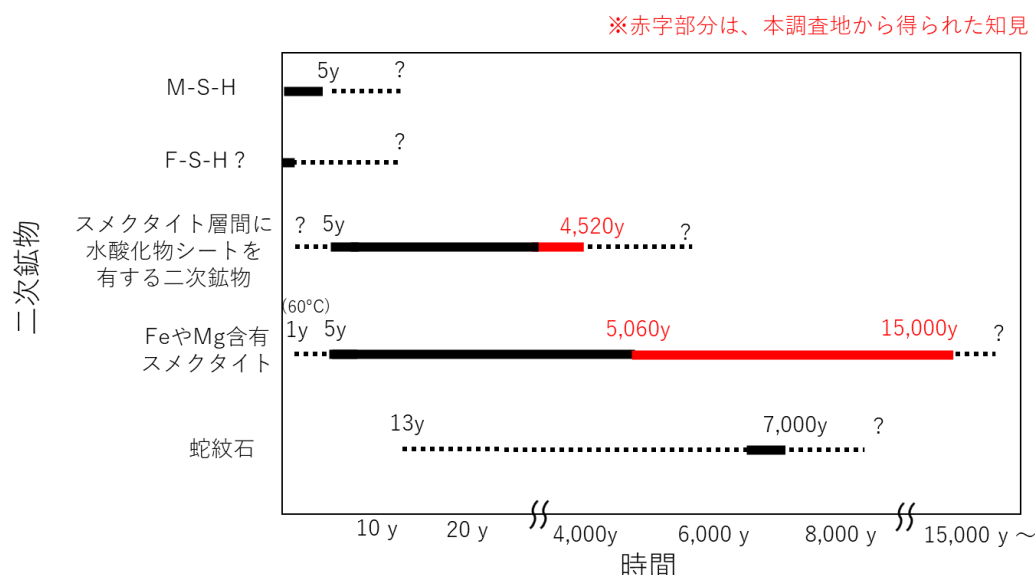


Fig. 52 マグネシウムもしくは鉄含有ケイ酸塩鉱物の鉱物変遷時期.

6.5.2 カルシウム含有ケイ酸塩鉱物

実験的検討で観測された化学反応は、放射性廃棄物処分施設におけるセメント系材料近傍のベントナイトのアルカリ変質反応プロセスと類似すると考えられた (6.4.7 参照)。これらの実験的検討では、ベントナイトのアルカリ変質に伴い C-S-H や C-A-S-H、トバモライト (11 Å トバモライトや Al-トバモライト)、ジャイロライトが生成することが報告されている。また、これらの鉱物種は、温度条件や反応時間によって決まる傾向があった (Table. 12, Table. 13)。例えば、ベントナイトやモンモリロナイトが Na^+ や Ca^{2+} イオンを含むアルカリ溶液と反応した場合やセメント系材料と反応した場合、低温では C-S-H もしくは C-A-S-H の生成が報告されることが多い (Fernández et al., 2016; Ramírez et al., 2002; Sánchez et al., 2006; 横山ら, 2011; 横山 & 中村, 2010)。一方、同様の化学条件で高温で反応させると、トバモライトやジャイロライトの生成が報告されていた。具体的には、120 °C 以上では 11 Å トバモライトや Al-トバモライト (Fernández et al., 2016; Sánchez et al.,

2006)、200 °C 以上ではジャイロライトの生成が報告されている(Sánchez et al., 2006)。比較的低温条件下でトバモライトの生成が報告されている実験的検討としては、セメント系材料と粘土岩の 70 °C における相互作用に関する原位置試験がある。この条件下では、1 年以内に C-A-S-H とともに (11 Å) トバモライトが生成することが報告されている(Lalan et al., 2016)。カルシウム含有ケイ酸塩鉱物の鉱物種の温度・時間依存性は、低温でのベントナイトのアルカリ変質反応に伴うカルシウム含有ケイ酸塩鉱物の生成速度の違いを示している可能性が考えられる。

低温・短期間で生成していた C-S-H や C-A-S-H は、合成実験によりその構造が調べられている。例えば、Ca/Si 比が 1.4 以下の場合には不完全な結晶構造の 14 Å トバモライト(Taylor, 1997)、1.4 以上の場合には不完全な結晶構造のジェナイトに類似することが知られている(Gard & Taylor, 1976)。また、C-S-H は構造中に Al を取り込み、C-A-S-H を生成することが知られている(L'Hôpital et al., 2015)。このような C-(A-)S-H とトバモライトの構造の相違点からも、C-(A-)S-H は準安定相鉱物であり、トバモライトが安定相鉱物である可能性が示唆される。

低温のアルカリ環境における天然事象では、セメント系材料近傍におけるベントナイトのアルカリ変質反応と類似性を有すると考えられたサイトにおいて(Fig. 9)、カルシウム含有ケイ酸塩鉱物の生成が認められていた。具体的には、高温熱変成を受けた泥灰岩で産出するアルカリ水やオフィオライト岩体付近に産出する Ca-OH タイプのアルカリ水に伴い、C-(A-)S-H や 14 Å トバモライトの生成が認められていた(第 2 章、第 4 章参照)。その内、本調査地で認められた 14 Å トバモライトの生成反応は、その堆積年代から 2,560 — 9,010 年間の反応により起きていたことが考えられた (Table. 14)。他方、反応に寄与したアルカリ溶液組成は報告されていないものの、高アルカリ環境が想定されるセメント系材料中において Al-トバモライトの生成時期が報告されている。例えば、Maruyama et al. (2021)では、セメント系材料中で Al-トバモライトが 40 – 55 °C の条件下で 16.5 年以内に生成していることが報告されている。また、Jackson et al. (2017)では、ローマセメントと海水の 2000 年間の低温での反応によって Al-トバモライトが生成することが報告されている。以上のことから、ベントナイトのアルカリ変質反応により、準安定相鉱物の C-(A-)S-H が生じた後、数千年以内に安定相鉱物の各種トバモライトへの鉱物変遷が起きる可能性が考えられる (Fig. 53)。

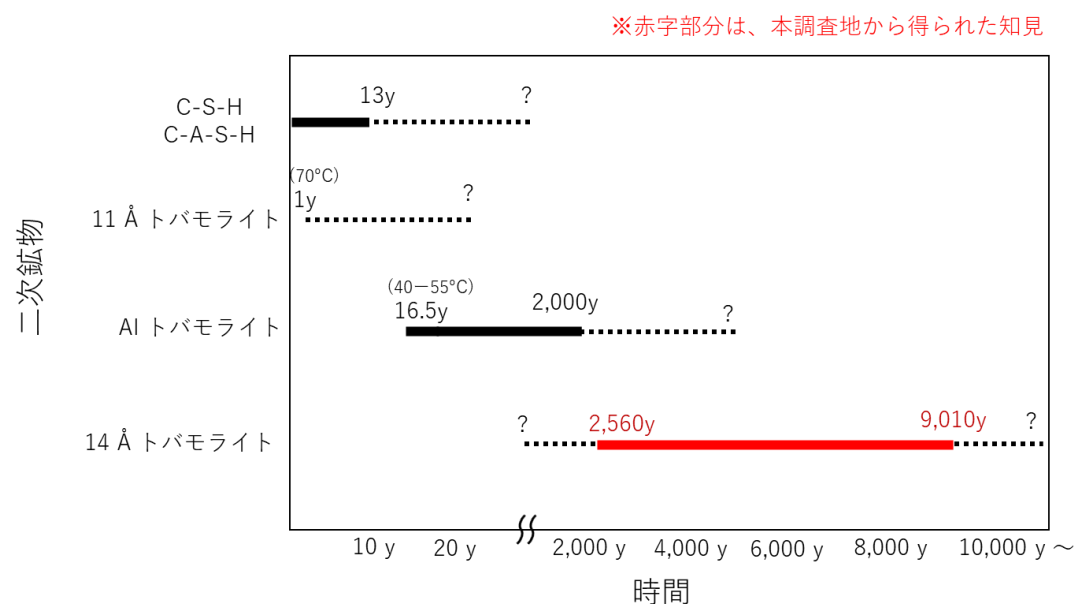


Fig. 53 カルシウム含有ケイ酸塩鉱物の鉱物変遷時期.

6.5.3 ゼオライト

実験的検討では、ベントナイトのアルカリ変質に伴いフィリップサイトやアナルサイト、チャバサイトが生成することが報告されている。これらの内、生成が多く報告されているフィリップサイトとアナルサイトは、温度条件や反応時間によってその鉱物種が決まる傾向が認められた (Table. 12)。広範囲な温度条件での実験では、フィリップサイトは低温 (75 °C) で、アナルサイトは高温 (125 – 200 °C) で生成したと報告されている (Sánchez et al., 2006)。また、90 °C の実験では 30 日経過後にはフィリップサイトが、90 日経過後にはフィリップサイトに加えアナルサイトも認められている (Ramírez et al., 2002)。このような鉱物種の温度・時間依存性から、低温でのベントナイトのアルカリ変質反応に伴い生成するゼオライトの内、フィリップサイトは準安定相鉱物であり、アナルサイトが安定相鉱物である可能性が示唆される。

低温のアルカリ環境における天然事象では、アルカリ塩湖においてフィリップサイトやアナルサイト、クリノプチロライト、チャバサイトといった各種ゼオライトの生成が認められていた (Table. 5)。例えば、ティールズ・マーシュでは、含水アルカリアルミノケイ酸塩ゲルを前駆物質として、1000 年以内にフィリップサイトが生成し、その後アナルサイトが生成したことが報告されている (Taylor & Surdam, 1981)。一方、サールス湖では、生成したクリノプチロライトがその後、アナルサイトに置き換わったことが推察されている

(Hay & Guldman, 1987)。このように、天然の低温条件下における化学反応においても、ゼオライトの鉱物種は時間によって決まる傾向が認められ、アナルサイムは安定相鉱物として比較的後期に生成することが示唆された。

実験的検討と天然事象ともに、フィリップサイトは準安定相鉱物であり、アナルサイムが安定相鉱物である可能性が示唆された。しかし、これらの鉱物変遷に要する時間スケールは、実験的検討と天然事象で異なっていた。具体的には、実験的検討では低温(23 – 60 °C)において 1 年以内にアナルサイムの生成が報告されている一方で(横山 & 中村, 2010)、天然事象ではゲル状の前駆物質を経て 1000 年以内にフィリップサイトが生成した後に、アナルサイムが生成したことが報告されている(Taylor & Surdam, 1981)。このように鉱物変遷の時間スケールが異なっていた理由として、温度条件のみならず、pH 条件が異なっていることが要因である可能性が考えられる。つまり、pH 14 の実験的検討での鉱物変遷は比較的速い一方で(横山 & 中村, 2010)、pH 9 – 10 の天然事象での鉱物変遷は比較的遅かった可能性が考えられる。放射性廃棄物処分施設では、セメント系材料からの距離により、pH 条件の空間分布が生じることが予想される(Savage, 2011)。そのため、ゼオライト鉱物種の鉱物変遷の時間スケールを予測する際には、セメント系材料からの距離による pH 条件を考慮することが重要だと考える。

6.5.4 二次鉱物の変遷がバリア性能へ与える影響

6.5.1 – 6.5.3 において、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を評価すべき期間内に、二次鉱物は鉱物変遷する可能性が示唆された。第 1 章で議論したように、ベントナイトのアルカリ変質反応に伴う二次鉱物の生成によって、空隙が減少し、透水性が低下すれば、ベントナイトの変質反応の抑制に繋がる可能性がある(Fig. 3)。実際に、実験的検討において、ベントナイトのアルカリ変質反応に伴う C-S-H の生成により、透水性が低下したことが報告されている(横山ら, 2011)。しかし、本研究で示唆された二次鉱物の変遷が起きた場合、透水性はさらに変化することが予想される。そのため、ベントナイトのアルカリ変質反応を予測する際は、二次鉱物の変遷を考慮することが重要と考えられる。

6.6 ベントナイトのアルカリ変質反応で考慮すべき二次鉱物リストの作成と活用方法

ここでは、天然事象と実験的検討から得られた知見を統合することにより、ベントナイトのアルカリ変質反応に伴い生じる二次鉱物の鉱物種を網羅的に整理した(Table. 15)。小田ら(2005)において選定された二次鉱物のリストと比較して(Table. 11)、特に、マグネシウムや鉄含有ケイ酸塩鉱物の鉱物種に関する知見を更新できた(Table. 15)。ベントナイトのアルカリ変質反応に関する予測解析は、目的に応じて様々な想定(鉱物組成、化学環境、温度、評価期間など)で実施される。これらは、将来的に決まる放射性廃棄物処分施設の形態や処分地の地球化学環境に依ると考えられる。そのため、予測解析において考慮する二次鉱物もまた、想定に応じて選定する必要がある。そのような二次鉱物の選定時に、Table. 15 で示した二次鉱物リストは有用だと考えられる。以下では、二次鉱物リストを解析的検討で使用する場合の留意点について取り纏める。

既往の天然事象を整理した Table. 5 や実験的検討を整理した Table. 12 から分かるように二次鉱物の種類は周辺環境の溶液条件(pH や溶液組成)に依存する。事実、フィリピンパラワン島ナラ地区では、堆積環境(淡水域または海水域)に依存して Fe-Mg-Si 相とノントロナイト様鉱物がそれぞれ生成していた。本研究で更新した二次鉱物リストは広範な化学条件下で生成する二次鉱物を整理している。そのため、予測解析で想定する化学環境に対応した二次生成物を選定することが肝要である。

次に、更新した二次鉱物リストを活用する際には、報告されている二次鉱物の生成温度に留意する必要がある。更新した二次鉱物リストには実験的検討のみで生成が観察され、かつ、高温条件下で生成が認められている二次鉱物(e.g., ジャイロライト)も含まれる。このように高温条件下の実験的検討でのみ認められている二次鉱物も、条件によっては低温条件下でも長期の反応期間を経て生成する可能性があるものの、ジャイロライトに関する低温での生成反応について報告されている文献は見つからなかった。そのため、予測解析ではその選定に留意する必要がある。

また、更新した二次鉱物リストには、低温条件下での生成が報告されているものの、生成速度が比較的遅いものも含まれる(6.5 参照)。しかし、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を科学的に確からしく予測すべき期間は長期にわたるため、化学条件によっては評価すべき期間内にそれらが生成する可能性もある。これらの二次鉱物は、処分施設の形態や処分地の地球化学環境のみならず、評価すべき期間等も考慮して選定する必要がある。この過程では、6.5 でまとめた鉱物変遷時期に関する知見が有

用と考える。

最後に、予測解析において二次鉱物を設定するためには、鉱物の熱力学データが必要となる。しかし、更新した二次鉱物リストの全ての鉱物で熱力学データがそろっているわけではない。既往の熱力学データが存在し、かつ、予測解析にて考慮する必要があると選定された二次鉱物は、予測解析で考慮されるべきである。一方、予測解析にて考慮する必要があると選定されたものの、熱力学データがないものについては、今後、その熱力学データを新たに取得するか、もしくは、既存の熱力学データを用いた代用を検討する必要がある。

Table. 15 NA 研究と実験的検討それぞれにおいて考慮する必要が示唆された二次鉱物.

	鉱物種のタイプ	考慮する必要が示唆された二次鉱物
NA 研究と実験的検討の両方で生成が示唆された二次鉱物	Mg もしくは Fe 含有ケイ酸塩鉱物	Fe もしくは Mg 含有 TOT 層の層間に水酸化物シートを形成した二次鉱物 * Mg 含有スメクタイト * イライト—スメクタイト混合層 *
	Ca 含有ケイ酸塩鉱物	C-(A-)S-H
	Al 含有ケイ酸塩鉱物 (ゼオライト)	フィリップサイト アナルサイム チャバサイト *
	Al 含有ケイ酸塩鉱物 (ゼオライト以外)	イライト カリ長石
	SiO ₂ 鉱物	石英 *
	炭酸塩鉱物	カルサイト アラゴナイト *
	硫酸塩鉱物	エトリンガイト
	その他	ブルーサイト
NA 研究のみで生成が示唆された二次鉱物	Mg もしくは Fe 含有ケイ酸塩鉱物	クリソタイル * M-S-H * 緑泥石 * セピオライト Fe 含有スメクタイト * Fe 含有イライト * グロコナイト *
	Ca 含有ケイ酸塩鉱物	14 Å トバモライト
	Al 含有ケイ酸塩鉱物 (ゼオライト)	含水アルカリアルミノケイ酸塩ゲル * クリノブチロライト
	Al 含有ケイ酸塩鉱物 (ゼオライト以外)	Al 含有スメクタイト * アルバイト *
	SiO ₂ 鉱物	オパール * カルセドニー * アモルファスシリカ *
	炭酸塩鉱物	水和マグネシウム (ヒドロキシ) 炭酸塩
	硫酸塩鉱物	ソーマサイト *
	その他	硬石膏 * LDH * 水酸化鉄 * マグネタイト * ゲイリュサック石 * シアース石 *
	Mg もしくは Fe 含有ケイ酸塩鉱物	—
	Ca 含有ケイ酸塩鉱物	11Å トバモライト ジャイロライト ** Al-トバモライト 加藤柘榴石 *
実験的検討のみで生成が示唆された二次鉱物	Al 含有ケイ酸塩鉱物 (ゼオライト)	K に富むゼオライト Kl-ゼオライト *
	Al 含有ケイ酸塩鉱物 (ゼオライト以外)	—
	SiO ₂ 鉱物	—
	炭酸塩鉱物	—
	硫酸塩鉱物	石膏 *
	その他	ボルトランダイト

* 小田ら (2005)で報告されている二次鉱物リスト(Table. 11)で選定されていない鉱物

** 低温条件下での生成が報告されていない二次鉱物

6.7 結論

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を科学的に確からしく予測するためには、実験的検討と NA 研究から得られた知見を組み合わせることが重要と考えられる。本章では、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関する既往の知見を整理した。また、この実験的検討に関する知見と第 2—5 章で取り扱った NA 研究から得られた知見とを統合することにより、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において考慮すべき二次鉱物の鉱物種やその変遷時期を理解した。具体的には、ベントナイトのアルカリ変質反応に伴い生じ得るマグネシウムもしくは鉄含有ケイ酸塩鉱物やカルシウム含有ケイ酸塩鉱物、ゼオライトの鉱物種ごとの長期安定性や鉱物変遷時期を考察した。また、ベントナイトのアルカリ変質反応において考慮すべき二次鉱物を網羅的にまとめた二次鉱物のリストを作成した。さらに、この二次鉱物リストを解析的検討で使用する場合の留意点についても取り纏めた。

第 7 章 結論

本研究では、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に関する NA 研究として、アルカリ環境下における二次鉱物の生成に関する天然事象を調べた。さらに、NA 研究から得られた知見と既往の実験的検討の知見を統合することにより、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を整理した。以下にそれぞれの章についてまとめ、本研究の結論を述べる。

第 2 章では、放射性廃棄物処分施設で想定されるアルカリ環境と類似する天然環境を対象に、そこで生成が認められる二次鉱物の鉱物種や生成条件等について既往の研究をレビューした。具体的には、高温熱変成を受けた泥灰岩付近や、オフィオライト岩体付近、アルカリ塩湖を対象に、低温・アルカリ環境下の地球化学反応に関して既往の知見を整理した。その結果、放射性廃棄物処分で想定される種々のアルカリ環境に対応した NA 研究サイトから、それぞれの環境下で生成した二次鉱物の鉱物種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が産出する環境（セメント系材料近傍のアルカリ環境と類似）における地球化学反応の理解が重要であると考えられた。

第 3 章では、先行調査の結果をもとに選定した Ca-OH タイプのアルカリ水が産出する調査サイト（フィリピンパラワン島ナラ地区）について、ベントナイトのアルカリ変質反応に関する NA 研究サイトとしての成立性を調べた。本調査地は、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であり、扇頂側上流で Ca-OH タイプのアルカリ水が産出していた。ここでトレンチやドリルホールを掘削し、試料を採取した。試料を分析した結果、調査地の地下環境では、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プロセスは、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とそのプロセスの一部が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、調査地全体の地球化学環境と各シリケート水和物の生成環境を理解した。本調査地では約 15,000 年前から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の影響を受けていると考えられた。具体的には、Fe-Mg-Si 相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（pH の低下や溶液組成の変化）を受けた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可能性が考えられた。一方で、14 Å トバモライトは上層に堆積する堆積物により地表からの CO₂ の供給が制限されることでカルサイトの溶解が生じ、それが一因となってカルサイト層の下部に生成したことが示唆された。

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、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を有する構造の鉱物であった。また、Fe-Mg-Si 相の鉱物学的特徴は、アルカリ地下水と堆積物の相互作用によりその特徴が徐々に変化していた。具体的には、Fe-Mg-Si 相の層間の水酸化物シートが相対的に減少し、また、TOT 層の Fe/Mg 比が徐々に減少した。Fe-Mg-Si 相を構成する Fe は、元々 2価であったと考えられたが、上記の鉱物学的変化が起きた後、酸化したと考えられた。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を有する構造であった。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 Fe³⁺ イオンと Mg イオンの共存下において生成したことが示唆された。ノントロナイト様鉱物は、いずれの深度においても同様の鉱物学的特徴を示したことから、少なくとも調査地で観察できた期間においては、現在のアルカリ環境下で安定に存在していたことがわかった。

第 6 章では、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関する既往の知見を整理した。この実験的検討に関する知見と NA 研究から得られた知見とを統合することにより、ベントナイト周辺で想定されるアルカリ変質反応に伴う二次鉱物の鉱物種やその変遷時期を理解した。ベントナイトのアルカリ変質に関する解析的な検討は、目的に応じて様々な想定（鉱物組成、化学環境、温度、評価期間など）で実施される。そのため、本章で得られた知見を解析的検討で使用する場合の留意点についても取り纏めた。

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を、現象論をもとに科学的に確からしく予測するためには、多様な化学条件下の長期間の現象を理解することが必要である。そのため、室内実験や原位置試験、NA 研究といった異なる研究方法から得られた知見を組み合わせることが肝要である。本研究では、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。また、NA 研究と既往の実験的検討双方から得られた知見を統合し、ベントナイトのアルカリ変質反応で考慮すべき二次鉱物の鉱物種やその変遷時期を理解した。さらに、本研究で得られた知見を解

析的検討で使用する場合の留意点についても取り纏めた。これらは、放射性廃棄物処分施設の長期状態変遷を解析的に予測する際に、考慮すべき二次鉱物の選定や、その設定の妥当性説明に役立つものと期待する。

謝辞

本論文は筆者が北海道大学大学院工学院環境循環システム専攻博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。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頂いた同専攻教授佐藤努先生に心から感謝の意を表する。また、電力中央研究所 横山信吾氏には、終始懇切丁寧にご指導・ご助言頂いた。同専攻准教授大竹翼先生、ならびに同専攻助教菊池亮介先生には、多くの有益なご助言を頂いた。ここに深謝の意を表する。

本研究は経済産業省資源エネルギー庁からの委託事業である地層処分技術調査等事業（TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発）のナチュラルアナログ調査の一環として採取した試料を使用させて頂いた。ここに記して、謝辞を申し上げる。原子力環境整備促進・資金管理センター 藤井直樹氏には、採取した試料の採取や分析結果の議論において、多くのご協力頂いた。電力中央研究所 渡邊保貴氏には、結果の議論において有益なご助言頂いた。電力中央研究所 湊大輔氏には、試料の分析においてご協力頂いた。環境地質学研究室 西木悠人氏には、結果の議論等で多くのご協力頂いた。また、環境地質学研究室秘書の星祥恵氏には、事務手続きについて支援して頂いた。ここに心からの感謝の気持ちとお礼を申し上げます。最後に、大学院への進学を応援して下さった家族に深く感謝します。

引用文献

- Andersson, K., Allard, B., Bengtsson, M., & Magnusson, B. (1989). Chemical composition of cement pore solutions. *Cement and Concrete Research*, 19, 327–332.
- Annersten, H., Devanarayanan, S., Häggström, L., & Wäppling, R. (1971). Mössbauer study of synthetic ferriphlogopite $\text{KMg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. *Physica Status Solidi (B)*, 48(2), K137–K138. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220480260>
- Appelo, C. A. J. (1994). Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer. *Water Resources Research*, 30(10), 2793–2805. <https://doi.org/10.1029/94WR01048>
- Aurelio, M. A., Forbes, M. T., Joy, K., Taguibao, L., Savella, R. B., Bacud, J. A., Franke, D., Pubellier, M., Savva, D., Meresse, F., Steuer, S., & Carranza, C. D. (2014). Middle to Late Cenozoic tectonic events in south and central Palawan (Philippines) and their implications to the evolution of the south- eastern margin of South China Sea: Evidence from onshore structural and offshore seismic data. *Marine and Petroleum Geology*, 58, 658–673. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.12.002>
- Bain, D. C., & Russell, J. D. (1981). Swelling minerals in a basalt and its weathering products from Morvern, Scotland: II. Swelling chlorite. *Clay Minerals*, 16(2), 203–212. <https://doi.org/10.1180/claymin.1981.016.2.08>
- Barbiero, L., Berger, G., Rezende Filho, A. T., Meunier, J. F., Martins-Silva, E. R., & Furian, S. (2016). Organic control of dioctahedral and trioctahedral clay formation in an alkaline soil system in the pantanal wetland of Nhecolândia, Brazil. *PLoS ONE*, 11(7), 1–23. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0159972>
- Barbiéro, L., De Queiroz Neto, J. P., Ciornei, G., Sakamoto, A. Y., Capellari, B., Fernandes, E., & Valles, V. (2002). Geochemistry of water and ground water in the Nhecolândia, pantanal of mato grosso, Brazil: Variability and associated processes. *Wetlands*, 22(3), 528–540. [https://doi.org/10.1672/0277-5212\(2002\)022\[0528:GOWAGW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1672/0277-5212(2002)022[0528:GOWAGW]2.0.CO;2)
- Barnes, I., & O'Neil, J. R. (1969). The Relationship between Fluids in Some Fresh Alpine-Type Ultramafics and Possible Modern Serpentinization, Western United States. *Geological Society of America Bulletin*, 80(October), 1947–1960.
- Barnes, I., & O'Neil, J. R. (1978). Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 144–145.

http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_5/b_fdi_08-09/09131.pdf

- Bauer, A., & Velde, B. (1999). *Smectite transformation in high molar KOH solutions*. 34, 259–273.
- Benhammou, A., Tanouti, B., Nibou, L., Yaacoubi, A., & Bonnet, J. P. (2009). Mineralogical and physicochemical investigation of mg-smectite from jbel ghassoul, Morocco. *Clays and Clay Minerals*, 57(2), 264–270. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570212>
- Bernard, E., Jenni, A., Fisch, M., Grolimund, D., & Urs, M. (2020). Micro-X-ray diffraction and chemical mapping of aged interfaces between cement pastes and Opalinus Clay. *Applied Geochemistry*, 115(October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104538>
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., & Kampf, A. R. (2005). The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C-S-H phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3), 505–512. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00116.x>
- Brindley, G. W., Bish, D. L., & Wan, H. M. (1979). Compositions, structures, and properties of nickel-containing minerals in the kerolite-pimelite series. *American Mineralogist*, 64(5–6), 615–625.
- Bruni, J., Canepa, M., Chiodini, G., Cioni, R., Cipolli, F., Longinelli, A., Marini, L., Ottonello, G., & Vetusch, M. (2002). Irreversible water – rock mass transfer accompanying the generation of the neutral , Mg – HCO₃ and high-pH , Ca – OH spring waters of the Genova province , Italy. *Applied Geochemistry*, 17, 455–474.
- Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., & Lasaga, C. A. (2000). *Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8*. 64(15), 2701–2717.
- Cardile, C. M., & Johnston, J. H. (1986). ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of montmorillonites: a new interpretation. *Clays & Clay Minerals*, 34(3), 307–313. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340311>
- Craw, D., Landis, C. A., & Kelsey, P. I. (1987). Authigenic chrysotile formation in the matrix of Quaternary debris flows, northern Southland, New Zealand. *Clays & Clay Minerals*, 35(1), 43–52. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1987.0350106>
- Czaja, M., Kadziolka-Gaweł, M., Lisiecki, R., Budył-Gajowska, S., & Mazurak, Z. (2014). Luminescence and other spectroscopic properties of purple and green Cr-clinochlore. *Physics and Chemistry of Minerals*, 41(2), 115–126. <https://doi.org/10.1007/s00269-013-0629-x>

- Darragi, F., & Tardy, Y. (1987). Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes. *Chemical Geology*, 63(1–2), 59–72. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90074-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90074-X)
- Dauzeres, A., Achiedo, G., Nied, D., Bernard, E., Alahrache, S., & Lothenbach, B. (2016). Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment — solid characterizations and modeling. *Cement and Concrete Research*, 79, 137–150. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.002>
- De Ruiter, L., & Austrheim, H. (2018). Formation of magnesium silicate hydrate cement in nature. *Journal of the Geological Society*, 175, 308–320. <https://doi.org/https://doi.org/10.1144/jgs2017-089>
- De Ruiter, L., Gunnæs, A. E., Dysthe, D. K., & Austrheim, H. (2021). Quartz dissolution associated with magnesium silicate hydrate cement precipitation. *Solid Earth*, 12(2), 389–404. <https://doi.org/10.5194/se-12-389-2021>
- Decarreau, A., & Bonnin, D. (1986). SYNTHESIS AND CRYSTALLOGENESIS AT LOW TEMPERATURE OF FE (III) -SMECTITES BY EVOLUTION OF COPRECIPITATED GELS: EXPERIMENTS IN PARTIALLY REDUCING CONDITIONS. *Clay Minerals*, 21, 861–877.
- Decarreau, A., Bonnin, D., Badaut-trauth, D., Couty, R., & Kaiser, P. (1987). SYNTHESIS AND CRYSTALLOGENESIS OF FERRIC SMECTITE BY EVOLUTION OF SI-FE COPRECIPITATES IN OXIDIZING CONDITIONS. *Clay Minerals*, 2, 207–223.
- Decarreau, Alain, Petit, S., Martin, F., Farges, F., Vieillard, P., & Joussein, E. (2008). Hydrothermal synthesis, between 75 and 150°C, of high-charge, ferric nontronites. *Clays and Clay Minerals*, 56(3), 322–337. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560303>
- Degens, E. T. (1969). *Biogeochemistry of stable carbon isotopes* (G. Eglinton & M.T.J.Murphy (eds.)). Organic Geochemistry. Springer.
- Farmer, V. C. (1958). The infra-red spectra of talc, saponite, and hectorite. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 31(241), 829–845. <https://doi.org/10.1180/minmag.1958.031.241.03>
- Farmer, V. C., Russell, J. D., McHardy, W. J., Newman, A. C. D., Ahlrichs, J. L., & Rimsaite, J. Y. H. (1971). Evidence for loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites. *Mineralogical Magazine*, 38(294), 121–137. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.294.01>
- Fernández, R., González-Santamaría, D., Angulo, M., Torres, E., Ruiz, A. I., Turrero, M. J.,

- & Cuevas, J. (2018). Geochemical conditions for the formation of Mg silicates phases in bentonite and implications for radioactive waste disposal. *Applied Geochemistry*, 93, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.03.012>
- Fernández, R., Mäder, U., Rodríguez, M., Virgildela Villa, R., & Cuevas, J. (2009). Alteration of compacted bentonite by diffusion of highly alkaline solutions. *European Journal of Mineralogy*, 21(4), 725–735. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1947>
- Fernández, R., Ruiz, A. I., & Cuevas, J. (2016). Formation of C-A-S-H phases from the interaction between concrete or cement and bentonite. *Clay Minerals*, 51, 223–235. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.2.09>
- Fernández, R., Torres, E., Ruiz, A. I., Cuevas, J., Alonso, M. C., García Calvo, J. L., Rodríguez, E., & Turrero, M. J. (2017). Interaction processes at the concrete-bentonite interface after 13 years of FEBEX-Plug operation. Part II: Bentonite contact. *Physics and Chemistry of the Earth*, 99, 49–63. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2017.01.009>
- Fernández, R., Vigil de la Villa, R., Ruiz, A. I., García, R., & Cuevas, J. (2013). Precipitation of chlorite-like structures during OPC porewater diffusion through compacted bentonite at 90°C. *Applied Clay Science*, 83–84, 357–367. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.021>
- Francisco, P. C. M., Mitsui, S., Ishidera, T., Tachi, Y., Doi, R., & Shiwaku, H. (2020). Interaction of FeII and Si under anoxic and reducing conditions: Structural characteristics of ferrous silicate co-precipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.11.009>
- Furquim, S. A. C., Barbiéro, L., Graham, R. C., de Queiroz Neto, J. P., Ferreira, R. P. D., & Furian, S. (2010). Neoformation of micas in soils surrounding an alkaline-saline lake of Pantanal wetland, Brazil. *Geoderma*, 158(3–4), 331–342. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.05.015>
- Furquim, S. A. C., Graham, R. C., Barbiero, L., de Queiroz Neto, J. P., & Vallès, V. (2008). Mineralogy and genesis of smectites in an alkaline-saline environment of Pantanal wetland, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, 56(5), 579–595. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560511>
- Gainey, S. R., Hausrath, E. M., Adcock, C. T., Ehlmann, B. L., Xiao, Y., Bartlett, C. L., Tschauner, O., & Hurowitz, J. A. (2017). Clay mineral formation under oxidized conditions and implications for paleoenvironments and organic preservation on Mars. *Nature Communications*, 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01235-7>

- García Calvo, J. L., Hidalgo, A., Alonso, C., & Fernández Luco, L. (2010). Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories. Resistance against ground waters aggression. *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1290–1297.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.008>
- Gard, J. A., & Taylor, H. F. . (1976). Calcium silicate hydrate (II). *Cement and Concrete Research*, 6, 667–678. <https://doi.org/10.1021/j150514a017>
- Giampouras, M., Garrido, C. J., Bach, W., Los, C., Fussmann, D., Monien, P., & García-Ruiz, J. M. (2020). On the controls of mineral assemblages and textures in alkaline springs, Samail Ophiolite, Oman. *Chemical Geology*, 533(December 2019), 119435.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119435>
- González-Santamaría, D. E., Justel, A., Fernández, R., Ruiz, A. I., Stavropoulou, A., Rodríguez-Blanco, J. D., & Cuevas, J. (2021). SEM-EDX study of bentonite alteration under the influence of cement alkaline solutions. *Applied Clay Science*, 212.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106223>
- Hajji, S., Turki, T., Boubakri, A., Amor, M. Ben, & Mzoughi, N. (2017). Study of cadmium adsorption onto calcite using full factorial experiment design. *Desalination and Water Treatment*, 83(July), 222–233. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21079>
- Hay, R. L., Guldman, S. G., Matthews, J. C., Lander, R. H., Duffin, M. E., & Kyser, T. K. (1991). Clay mineral diagenesis in core KM-3 of Searles Lake, California. *Clays and Clay Minerals*, 39(1), 84–96. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1991.0390111>
- Hay, R. L., & Moiola, R. J. (1963). Authigenic Silicate Minerals in Searles Lake, California. *Sedimentology*, 2(4), 312–332. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1963.tb01222.x>
- Hay, Richard L., & Guldman, S. G. (1987). Diagenetic Alteration of Silicic Ash in Searles Lake, California. *Clays and Clay Minerals*, 35(6), 449–457.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1987.0350605>
- Jackson, M. D., Mulcahy, S. R., Chen, H., Li, Y., Li, Q., Cappelletti, P., & Wenk, H. R. (2017). Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete. *American Mineralogist*, 102(7), 1435–1450. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5993CCBY>
- Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., & Schwyn, B. (2014). In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay. *Physics and Chemistry of the Earth*, 70–71, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.11.004>
- Johnston, J. H., & Cardile, C. M. (1985). Iron Sites in Nontronite and the Effect of Interlayer

- Cations From Mössbauer Spectra. *Clays and Clay Minerals*, 33(1), 21–30.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1985.0330103>
- Jones, B. F., & Weir, A. H. (1983). Clay minerals of Lake Abert, an alkaline, saline lake (Oregon). *Clays & Clay Minerals*, 31(3), 161–172.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310301>
- Khoury, H. N., Salameh, E., Clark, I. D., P.Fritz, W.Bajjali, Milodowski, A. E., Cave, M. R., & Alexander, W. R. (1992). A natural analogue of high pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan. I: introduction to the site. *Journal of Geochemical Exploration*, 46, 117–132.
- Kodama, H., De Kimpe, C. R., & Dejou, J. (1988). Ferrian saponite in a gabbro saprolite at Mont Megantic, Quebec. *Clays & Clay Minerals*, 36(2), 102–110.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360202>
- Kodama, H., Longworth, G., & Townsend, M. G. (1982). A Mössbauer investigation of some chlorites and their oxidation products. *Canadian Mineralogist*, 20(4), 585–592.
- Kohyama, N., Shimoda, S., & Sudo, T. (1973). Iron-rich saponite (ferrous and ferric forms). *Clays and Clay Minerals*, 21(4), 229–237. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1973.0210405>
- L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Le Saout, G., Kulik, D., & Scrivener, K. (2015). Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. *Cement and Concrete Research*, 75, 91–103.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.007>
- Lalan, P., Dauzères, A., De Windt, L., Bartier, D., Sammaljärvi, J., Barnichon, J. D., Techer, I., & Detilleux, V. (2016). Impact of a 70 °C temperature on an ordinary Portland cement paste/claystone interface: An in situ experiment. *Cement and Concrete Research*, 83, 164–178. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.001>
- Legrand, L., Maksoub, R., Sagon, G., Lecomte, S., Dallas, J. P., & Chaussé, A. (2003). Electroanalytical and Kinetic Investigations on the Carbonate Green Rust-Fe(III) Redox System. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), B45.
<https://doi.org/10.1149/1.1534096>
- Lerouge, C., Gaboreau, S., Grangeon, S., Claret, F., Warmont, F., Jenni, A., Cloet, V., & Mäder, U. (2017). In situ interactions between Opalinus Clay and Low Alkali Concrete. *Physics and Chemistry of the Earth*, 99, 3–21. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2017.01.005>
- Lindsay J. MacHenry. (2010). *Element distribution between coexisting authigenic mineral phases in argillic and zeolitic altered tephra, Olduvai Gorge, Tanzania*. 58(5), 627–643.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580504>

- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- Mäder, U., Jenni, A., Lerouge, C., Gaboreau, S., Miyoshi, S., Kimura, Y., Cloet, V., Fukaya, M., Claret, F., Otake, T., Shibata, M., & Lothenbach, B. (2018). 5-year chemico-physical evolution of concrete–claystone interfaces, Mont Terri rock laboratory (Switzerland). *In Mont Terri Rock Laboratory, 20 Years, Birkhäuser, Cham*, 309–329. <https://doi.org/10.1007/s00015-016-0240-5>
- Martin, L. H. J., Leemann, A., Milodowski, A. E., Mäder, U. K., Münch, B., & Giroud, N. (2016). A natural cement analogue study to understand the long-term behaviour of cements in nuclear waste repositories: Maqarin (Jordan). *Applied Geochemistry*, 71, 20–34. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.009>
- Maruyama, I., Rymeš, J., Aili, A., Sawada, S., Kontani, O., Ueda, S., & Shimamoto, R. (2021). Long-term use of modern Portland cement concrete: The impact of Al-tobermorite formation. *Materials and Design*, 198. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109297>
- Mayhew, L. E., Ellison, E. T., Miller, H. M., Kelemen, P. B., & Templeton, A. S. (2018). Iron transformations during low temperature alteration of variably serpentized rocks from the Samail ophiolite, Oman. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222, 704–728. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.11.023>
- Milodowski, A. E., Norris, S., & Alexander, W. R. (2016). Minimal alteration of montmorillonite following long-term interaction with natural alkaline groundwater : Implications for geological disposal of radioactive waste. *Applied Geochemistry*, 66, 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.016>
- Mullet, M., Guillemin, Y., & Ruby, C. (2008). Oxidation and deprotonation of synthetic FeII-FeIII (oxy)hydroxycarbonate Green Rust: An X-ray photoelectron study. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(1), 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.026>
- Nakayama, S., Sakamoto, Y., Yamaguchi, T., Akai, M., Tanaka, T., Sato, T., & Iida, Y. (2004). Dissolution of montmorillonite in compacted bentonite by highly alkaline aqueous solutions and diffusivity of hydroxide ions. *Applied Clay Science*, 27(1–2), 53–65. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.12.023>
- Nied, D., Enemark-rasmussen, K., Hopital, E. L., Skibsted, J., & Lothenbach, B. (2016). Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H). *Cement and Concrete Research*, 79, 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.10.003>
- Nishiki, Y., Sato, T., Katoh, T., Otake, T., & Kikuchi, R. (2020). Precipitation of Magnesium

- Silicate Hydrates in Natural Alkaline Surface Environments. *Clay Science*, 24, 1–13.
<https://doi.org/10.11362/jcssjclayscience.24.1>
- NUMO. (2018). 包括的技術報告：わが国における安全な地層処分の実現 一適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築ー レビュー版.
- Ogorodova, L. P., Kiseleva, I. A., Melchakova, L. V., Vlgasina, M. F., Krupskaya, V. V., & Bugel'skii, Y. Y. (2014). Thermodynamic properties of Fe-rich smectite-nontronite. *Geochemistry International*, 52(5), 421–427.
<https://doi.org/10.1134/S0016702914030057>
- Okland, I., Huang, S., Dahle, H., Thorseth, I. H., & Pedersen, R. B. (2012). Low temperature alteration of serpentinized ultramafic rock and implications for microbial life. *Chemical Geology*, 318–319, 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.015>
- Olis, A. C., Malla, P. B., & Douglas, L. A. (1990). The rapid estimation of the layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion. *Clay Minerals*, 25(1), 39–50. <https://doi.org/10.1180/claymin.1990.025.1.05>
- Pedone, A., Palazzetti, F., & Barone, V. (2017). Models of Aged Magnesium-Silicate-Hydrate Cements Based on the Lizardite and Talc Crystals: A Periodic DFT-GIPAW Investigation. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(13), 7319–7330.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00708>
- Petit, S., Decarreau, A., Gates, W., Andrieux, P., & Grauby, O. (2015). Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al-Fe³⁺ chemical series. Part II: Crystal-chemistry. *Applied Clay Science*, 104(February), 96–105.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.014>
- Phillips, K. N., & Van Denburgh, A. S. (1971). Hydrology and geochemistry of Abert, Summer, and Goose Lakes and other closed-basin lakes in south-central Oregon. *US Government Printing Office*.
- Pitty, A. F., & Alexander, W. R. (2011). A natural analogue study of cement buffered, hyperalkaline groundwaters and their interaction with a repository host rock IV: an examination of the Khushaym Matruk (central Jordan) and Maqarin (northern Jordan) sites. In *NDA-RWMD Technical Report*.
- Ramírez, S., Vieillard, P., Bouchet, A., Cassagnabère, A., Meunier, A., & Jacquot, E. (2005). Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study. *Applied Geochemistry*, 20(1), 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.03.009>

- Ramírez, Susana, Cuevas, J., Vigil, R., & Leguey, S. (2002). Hydrothermal alteration of “ La Serrata ” bentonite (Almeria , Spain) by alkaline solutions. *Applied Clay Science*, 21, 257–269.
- Rich, C. I., & Bonnet, J. A. (1975). Swelling chlorite in a soil of the Dominican Republic. *Clays and Clay Minerals*, 23(2), 97–102. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230203>
- Roosz, C., Grangeon, S., Blanc, P., Montouillout, V., Lothenbach, B., Henocq, P., Giffaut, E., Vieillard, P., & Gaboreau, S. (2015). Crystal structure of magnesium silicate hydrates (M-S-H): The relation with 2 : 1 Mg – Si phyllosilicates. *Cement and Concrete Research*, 73, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.014>
- Rozalén, M. L., Huertas, F. J., Brady, P. V., Cama, J., García-Palma, S., & Linares, J. (2008). Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17), 4224–4253. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.065>
- Sánchez, L., Cuevas, J., Ramírez, S., León, D. R. De, Fernández, R., Vigil, R., Villa, D., & Leguey, S. (2006). *Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement – bentonite interface*. 33, 125–141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.008>
- Savage, D. (2011). A review of analogues of alkaline alteration with regard to long-term barrier performance. *Mineralogical Magazine*, 75(4), 2401–2418. <https://doi.org/10.1180/minmag.2011.075.4.2401>
- Savage, D., Walker, C., Arthur, R., Rochelle, C., Oda, C., & Takase, H. (2007). Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(1–7), 287–297. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2005.08.048>
- Schwarzenbach, E. M., Lang, S. Q., Früh-Green, G. L., Lilley, M. D., Bernasconi, S. M., & Méhay, S. (2013). Sources and cycling of carbon in continental, serpentinite-hosted alkaline springs in the Voltri Massif, Italy. *Lithos*, 177, 226–244. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.07.009>
- Shimoda, S. (1971). Mineralogical studies of a species of stevensite from the Obori mine, Yamagata Prefecture, Japan. *Clay Minerals*, 9(2), 185–192. <https://doi.org/10.1180/claymin.1971.009.2.04>
- Stephen, I., & MacEwan, D. M. C. (1950). “Swelling Chlorite.” *Geotechnique*, 2(1), 82–83. <https://doi.org/10.1680/geot.1950.2.1.82>
- Taylor, H. F. . (1997). *Cement chemistry, 2nd edition, Thomas Telford*.

https://doi.org/10.1142/9781860949982_0010

Taylor, M. W., & Surdam, R. C. (1981). Zeolite Reactions in the Tuffaceous Sediments At Teels Marsh, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 29(5), 341–352.

<https://doi.org/10.1346/CCMN.1981.0290504>

Treiman, A. H., Morris, R. V., Agresti, D. G., Graff, T. G., Achilles, C. N., Rampe, E. B., Bristow, T. F., Ming, D. W., Blake, D. F., Vaniman, D. T., Bish, D. L., Chipera, S. J., Morrison, S. M., & Downs, R. T. (2014). Ferrian saponite from the Santa Monica Mountains (California, U.S.A., Earth): Characterization as an analog for clay minerals on Mars with application to Yellowknife Bay in Gale Crater. *American Mineralogist*, 99, 2234–2250.

http://www.minsocam.org/msa/ammin/toc/2015/open_access/AM100P0824.pdf
<http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1607098113>
<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1239505>
<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1238932>

Turner, C. E., & Fishman, N. S. (1991). Jurassic Lake T'oo'dichi': a large alkaline, saline lake, Morrison Formation, eastern Colorado Plateau. *Geological Society of America Bulletin*, 103(4), 538–558.

[https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1991\)103<0538:JLTODA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1991)103<0538:JLTODA>2.3.CO;2)

Vigil de la Villa, R., Cuevas, J., Ramírez, S., & Leguey, S. (2001). Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite. *European Journal of Mineralogy*, 635–644.

<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0635>

Wilson, M. J. (1970). A STUDY OF WEATHERING IN A SOIL DERIVED FROM A BIOTITE-HORNBLENDE I. WEATHERING OF BIOTITE. *Clay Minerals*, 8(291).

Yariv, S., & Heller-Kallai, L. (1975). The relationship between the i.r. spectra of serpentines and their structures. *Clays and Clay Minerals*, 23(2), 145–152.

<https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230210>

Yokoyama, S., Kuroda, M., & Sato, T. (2005). Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline conditions. *Clays and Clay Minerals*, 53(2), 147–154.

Yokoyama, S., Shimbashi, M., Minato, D., Watanabe, Y., Jenni, A., & Mäder, U. (2021). Alteration of Bentonite Reacted with Cementitious Materials for 5 and 10 year in Mont Terri Rock Laboratory. *Minerals*, 11(251).

Zazzi, Å., Hirsch, T. K., Leonova, E., Kaikkonen, A., Grins, J., Annersten, H., & Edén, M.

- (2006). Structural investigations of natural and synthetic chlorite minerals by x-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and solid-state nuclear magnetic resonance. *Clays and Clay Minerals*, 54(2), 252–265. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540210>
- 下田右. (1974). いわゆる膨潤性緑泥石の 2, 3 の性質. 粘土科学, 14(3), 79–89.
- 井上厚行. (2004). 高塩濃度, 高アルカリ環境における粘土鉱物の生成と変化 —放射性廃棄物地層処分環境におけるベントナイト緩衝材の変質に関連して—. 粘土科学, 43(3), 145–161.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター. (2016). 平成27年度 地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター. (2017). 平成28年度 地層処分技術調査等事業TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書.
- 原子力環境整備促進・資金管理センター. (2018). 平成29年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に 関する技術開発事業 TRU廃棄物処理・処分技術高度化開発報告書.
- 吉田英一, 北山一美, 佐藤努, & 小林容子. (2010). ナチュラルアナログ; 自然に学ぶ地層処分数万年先を予測する工学技術とは? 第 1 回. *Atomos*, 52(9), 553–558. https://doi.org/10.3327/jaesjb.52.9_553
- 安楽総太郎, 松原勇武, 森本和也, & 佐藤努. (2017). オマーンオフィオライトに湧出する高アルカリ泉周辺における二次鉱物の生成とその要因. 粘土科学, 55(2), 17–30.
- 小田治恵, 佐々木良一, David, S., Randolph, C. A., & 本田明. (2005). 緩衝材の鉱物学的長期変遷シナリオ (研究報告) . *JNC TN8400 2005-020*.
- 日本原燃株式会社. (2021). 廃棄物埋設施設における許可基準規則への適合性について.: 第十二条 監視測定設備 添付資料1 参考資料2 移行抑制機能の監視及び測定の具体的な方法の例.
- 横山信吾, & 中村邦彦. (2010). 放射性廃棄物処分におけるベントナイト系材料のアルカリ溶液による変質挙動 (その 1) —アルカリ性の各種溶液に浸漬した締固めベントナイトの鉱物学的な変質と透水性の変化—. 電力中央研究所報告, N09015.
- 横山信吾, 中村邦彦, 田中幸久, & 廣永道彦. (2006). ベントナイトのアルカリ変質に関する文献調査. 電力中央研究所報告, N05042.
- 横山信吾, 中村邦彦, 田中幸久, & 廣永道彦. (2011). 放射性廃棄物処分におけるベントナイト系材料のアルカリ溶液による変質挙動 (その 2) —アルカリ溶液の種類がベントナイト混合土の透水性へ及ぼす影響—. 電力中央研究所報告, N10037.
- 渡邊保貴, & 横山信吾. (2016). アルカリ環境下におけるカルセドニーの溶解特性 —ベントナイト系人工バリアの鉱物変遷評価のための検討—. 電力中央研究所報告, N15008.

藤井直樹, 山川稔, 鹿園直建, & 佐藤努. (2014). フィリピン国・ルソン島北西部に分布するザンバレスオフィオライトで生成されたアルカリ溶液との反応によって変質されたベントナイトの地球化学的・鉱物化学的特性. 地質学雑誌, 120(10), 361–375.