

第3章 年代測定による反応時間の評価

3.1 フィリピンでのナチュラルアナログにおける年代測定の検討

3.1.1 目的

ナチュラルアナログ研究は、自然界に存在する類似現象に着目し、特に室内実験など他の方法で直接評価できない長期現象を直接観察し、地層処分の性能評価に役立てるという役割を担っている。そのため、その類似現象やそこまでに至るプロセスの時間スケールを把握することは極めて重要な課題であると位置づけられる。

フィリピンは日本と同様に島弧型の変動帯に属しているため、Zambales オフィオライトや Palawan オフィオライトに代表される様々なオフィオライトが沈み込み帯で特徴づけられるテクトニクス場に広く分布している。その一般層序は年代の古い順にかんらん岩・斑レイ岩・輝緑岩岩脈・玄武岩枕上溶岩・堆積層で構成されている。また、オフィオライトの超塩基性岩と天水との反応（蛇紋岩化作用）により生成された高アルカリ地下水が断裂系に沿ってベントナイト層に浸出している地域は、高アルカリ水によるベントナイトの変質プロセスを研究するのに適した調査サイトである。

このような地質構造を有するナチュラルアナログサイトにおいて最も把握すべき時間スケールは、オフィオライト蛇紋岩化作用などに伴う高アルカリ環境下のベントナイトの変質過程における①ベントナイト胚胎層（スメクタイトを含有する泥（粘土）質堆積物）の堆積時期及び埋没・続成変質作用の時期、②高アルカリ地下水の生成時期（滞留時間）、③高アルカリ地下水のベントナイト層への侵入・浸透時期、④高アルカリ地下水によるベントナイト層の変質帯の形成時期、である。これらの年代評価の適用性の検討のために、放射年代測定手法の適用性を整理した（表 3.1.1-1）。

ベントナイトの変質プロセスの時間スケールを把握するためには、ベントナイトの変質帯の形成時期を直接測定することが望ましい。しかしながら、ベントナイト変質プロセスの温度が低いことが推定されるため（150°C以下）、熱年代学的手法によってベントナイトの変質年代を直接測定することは難しい。またベントナイトの変質で生じた鉱物に適した年代測定法にも乏しく、適用できる手法は極めて限定されている。そのため本事業のナチュラルアナログ調査においては、蛇紋岩作用によるアルカリ地下水生成プロセスに着目し、高アルカリ地下水の痕跡が残る断裂系充填物や堆積物等の炭酸塩鉱物の年代決定から、この地域でいつ頃から高アルカリ地下水が湧出し、それによる変質が起こっていたかを推定することを目的として年代測定法について検討する。

断裂系充填物に含まれる炭酸塩鉱物（方解石）については、高アルカリ地下水が閉塞される最終期に CO₂ に接して形成したと考えられることから、方解石の生成年代から高アルカリ地下水の閉塞時期を推定することのために、これまで熱ルミネッセンス（TL）法による年代測定を検討し、その適用可能性を示したが、さらに、評価年代の精度向上（鉱物組成や産状等の影響）を図る必

要がある。

Palawan 島の Narra 地区の調査サイトは、高アルカリ地下水が現在も湧出する Active Type のナチュラルアナログ（候補¹）サイトである。ここでは、アルカリ地下水によって形成した炭酸塩鉱物（石灰華（トラバーティン））が層状に重なって堆積しており、そのような炭酸塩鉱物に TL 年代が適用可能かを検討する必要がある。また、炭酸塩中には木根等の有機物の層や貝等の生物の遺骸が保存されているため、¹⁴C 法年代による年代や堆積環境の推定が重要な課題である。

¹ 今年度のフィールド調査時点では候補サイトであったが、今年度の調査結果から Active Type のナチュラルアナログ（高アルカリ地下水がスメクタイトを含有する堆積物と接触している露頭）が確認され、当該サイトは今後 Active Type のナチュラルアナログサイトといえることとなった（第 2 章参照）。

表 3.1.1-1 フィリピンのナチュラルアナログにおける放射年代測定の適用性

放射年代測定内容	放射年代測定のための試料仕様	放射年代測定法			備考<可能な分析依頼先>
		液相	固相(鉱物/全岩)	放射年代測定法[測定年代範囲]	
1. ベントナイト胚胎層スメクタイトを含有する泥(粘土)質堆積物の堆積時期及び埋没・続成変質作用の時期	(1) ベントナイト層における未変質部の主要構成鉱物 (2) ベントナイト層を構成する主要構成鉱物		(i) ベントナイト層の未変質な鉱物 1) 主要構成鉱物 ➢ 斜長石 ➢ 黒雲母・絹雲母 ➢ 石英 ➢ (火山ガラス・軽石) 2) U-Th 含有の副成分鉱物 ➢ ジルコン ➢ モナザイト ➢ アラナイト ➢ ゼノタイム ➢ 燐灰石 3) その他 ➢ 化石 (ii) ベントナイトを構成する変質鉱物 ➢ ベントナイトと共生関係にある鉱物	(i) K-Ar [10,000~30 億年] (ii) U-Pb [100 万~45 億年] (iii) Rb-Sr [6,000 万~45 億年] (iv) ESR [1,000~100 万年] (v) FT [50 万~10 億年] (vi) OSL [0~50 万年] (vii) TL [0~50 万年] (viii) LA-ICP-MS (U-Pb) (ix) Ar-Ar (x) CHIME [8000 万年~]	※ 閉鎖温度放射年代(年代値) (ii) SHRIMP<広島大> (ix) <産総研> (x) サブグレイン年代<名古屋大>
2. 高アルカリ地下水の生成時期(滞留時間)	(1) オフィオライト-水相互作用(蛇紋岩化作用) ① オフィオライト基盤岩中の断裂系に伴う地下水(湧水) ② 試錐孔(オフィオライト岩盤内)の地下水(深層地下水)	地下水		(i) ¹⁴ C [500~40,000 年] (ii) ³⁶ Cl [50,000~200 万年] (² H(D), ¹⁸ O (涵養源・起源))	(i) <名古屋大/(JAEA・TGC)> (ii) <電中研/オーストラリア国立大> <地球化学研究所等>
3. 高アルカリ地下水のベントナイト層への侵入・浸透時期	(1) オフィオライト岩体中の断裂帯(高アルカリ地下水の水路)の変質部 (2) ベントナイト層中の断裂帯(高アルカリ地下水の水路)の変質部 (3) 試錐孔内での断裂帯の変質部		(i) 断裂帯の充填物 ➢ 粘土鉱物他 ➢ 蛇紋石 ➢ 斜長石(曹長石) ➢ 方解石	(i) K-Ar [10,000~30 億年] (ii) U-Pb [100 万~45 億年] (iii) Rb-Sr [6,000 万~45 億年] (iv) ESR [1,000~100 万年] (v) FT [50 万~10 億年] (vi) OSL [0~50 万年] (vii) TL [0~50 万年] (viii) U-Th [0~50 万年]	(v) <金沢大> (vi) <金沢大> (vii) <金沢大>
4. 高アルカリ地下水によるベントナイト層の変質帯の形成時期	(1) オフィオライト岩体の上部層(枕状溶岩)の変質部 (2) ベントナイト層の変質(変質ハロー)部 (3) 試錐孔内でのベントナイト層の変質(変質ハロー)部		(i) タキライト層の変質部 ➢ 玄武岩質ガラス ➢ 粘土鉱物他 ➢ 斜長石 (ii) ベントナイト層の変質ハロー部 ➢ 粘土鉱物他 ➢ 蛇紋石 ➢ 斜長石 ➢ ジルコン他(U-Th 含有の副成分鉱物)	(ix) LA-ICP-MS (K-Ar) (x) EPMA (xi) CHIME [8000 万年~] (xii) SHRIMP (U-Pb)	

ESR : Electron Spin Resonance, FT : Fission Track, OSL : Optically Stimulated Luminescence, TL : Thermal Luminescence,

CHIME : Chemical Th-U-total Pb Isochron Method, SHRIMP : Sensitive High Resolution Ion-MicroProbe, LA-ICP-MS : Laser Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

3.1.2 パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログにおける年代測定の検討概要

Active Type のナチュラルアナログサイトにおける把握すべき時間スケールは、パラワンオフィオライトを構成する超塩基性岩と地下水との相互作用に蜜接に關与する蛇紋岩化作用に随伴して生成される高アルカリ地下水環境下でのベントナイトやベントナイト質堆積物の主要構成鉱物（主に、モントモリロナイト、沸石、長石、石英など）の変質反応プロセスを時空間で理解することである。そのためには、①高アルカリ地下水の起源・変遷プロセス、②高アルカリ地下水のベントナイトやベントナイト質堆積物への浸透開始・滞留時間などを規制する水理学的場と地球化学場の状態変化（変遷）、③高アルカリ地下水環境下での主要構成鉱物の変質反応プロセス（変質反応パス）・二次鉱物の形成プロセス、④その長期安定性などに係わるそれぞれの時間スケールを地球科学的・岩石鉱物学的根拠・水理学・地下水の地球化学的特性のもと時間スケールを検討することが必要である。

パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログにおける年代測定では、昨年まで試行してきた炭酸塩鉱物の TL 年代測定法の適用可能性について検討する。昨年まで検討したルソン島の Fossil Type のナチュラルアナログサイトでは、高アルカリ地下水の湧出経路となっている断裂系の充填物である炭酸塩鉱物（方解石）を対象に、その方解石の生成年代から高アルカリ地下水の閉鎖時期を推定した。パラワン島 Narra 地区では、明らかに高アルカリ地下水から化学的沈殿プロセスで析出し、その後の固結・堆積プロセスで熟成された炭酸塩鉱物であり、比較的若い試料であり、また固結度も低いため、TL 法の適用が難しい可能性もある。このような炭酸塩鉱物の TL 特性を検討・把握し、高アルカリ地下水の生成・進化プロセスに係わる時間スケールの検討を実施した。

また、高アルカリ地下水が湧水・流出している炭酸塩鉱物が広く分布している平坦地での 2ヶ所のトレンチ（トレンチ 1 及び 2）では、炭酸塩層や碎屑性堆積物中に木根や貝殻が存在することを確認した。これらの年代を明らかにできれば、アルカリ地下水の反応時間（特に Narra 地区は Active Type のサイトであるため、いつから高アルカリ地下水が供給されているかがわかれば現在までの時間が反応時間といえる。）を推測することが可能である。また、生物の生息環境がわかれば、碎屑性堆積物や炭酸塩層の堆積環境が把握できる。

そこで、これらトレンチの内壁から採取した 4 件の植物遺体（木根）と 3 件の貝殻を対象に、それら木根の埋没・堆積時の絶対年代取得のために放射性炭素(^{14}C)年代測定と、貝殻による年代推定とその棲息環境による当時の堆積環境（古環境）などについて考察を行った。

これらのデータによる総合的な考察から、高アルカリ地下水の流動場や浸透・滞留時間スケールの推定が可能となり、炭酸塩鉱物の下位にあり、パラワンオフィオライト基盤岩の直上に累重する碎屑性堆積物を構成している三八面型スメクタイト（サポナイト）のアルカリ変質反応プロセス（変質反応パス）の時間スケールの設定を検討する。合わせて、高アルカリ地下水環境下で化学的沈殿相として析出した C-S-H の組成・産状特性などから、高アルカリ地下水環境の保持とその状態変遷を考察することにより、スメクタイトのアルカリ変質反応プロセスを時空間的に理解する。

3.1.3 年代測定のための試料

今年度の年代測定（①炭酸塩鉱物の TL 法による絶対年代測定、②埋没木根の放射性炭素（ ^{14}C ）による絶対年代測定、③貝による棲息環境と年代推定）のために、トレンチ 1 では、①10 件、②1 件、③2 件、トレンチ 2 では、②3 件、③1 件の試料を採取した。

TL 年代測定用の試料は、水平方向に数層の堆積構造が見られるトラバーチンに対して、深度方向に炭酸塩鉱物が生成した時間の差を評価するために、鉛直方向に 10 試料採取した（図 3.1.3-1）。TL 用試料は当初コアドリルで採取する予定であったが、降雨等の影響により炭酸塩層がゆるく堆積しており、ドリルでの採取が困難であったため、シャベルで固定し、できるだけ光曝しないように容器に封入して採取した。

^{14}C 年代測定用の試料は、トレンチ 1 で見られた、炭酸塩の堆積物の間に貝化石や木根を含む黒色の炭化物の層（10～30cm の厚さで 3 層程度）の内、図 3.1.3-2 に示す数十 cm 程度の木根が大量に混在していた下部の層から 1 試料、図 3.1.3-3 に示すトレンチ 2 の粘土試料に混在している数 cm 程度の木根を 2 試料、及び下部の腐葉土を含む粘土質堆積物を 1 試料採取した。なお、粘土質堆積物は分析の前処理において、腐植性炭酸塩質堆積物と腐植質堆積物に分離している。

貝殻は特定の層に集中して存在しており、すべて図 3.1.3-4 に示すような巻貝である。トレンチ 1 から 2 試料（採取位置は図 3.1.3-1 参照）、トレンチ 2 から 1 試料（採取位置は図 3.1.3-3 参照）を採取した。

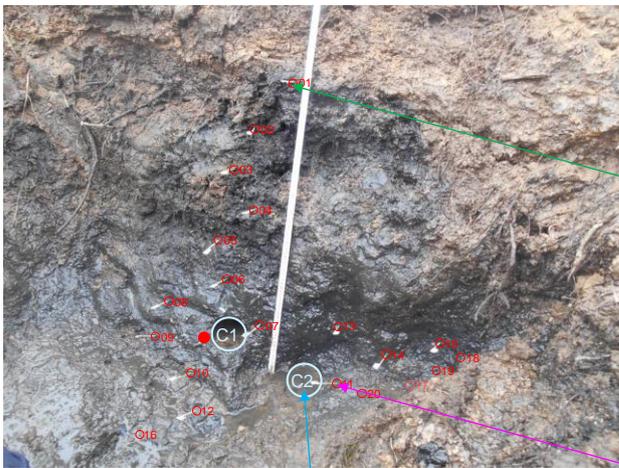


図 3.1.3-1 トレンチ 1 での TL 用の炭酸塩試料（Rc-01～10A）及び貝（●）の採取位置

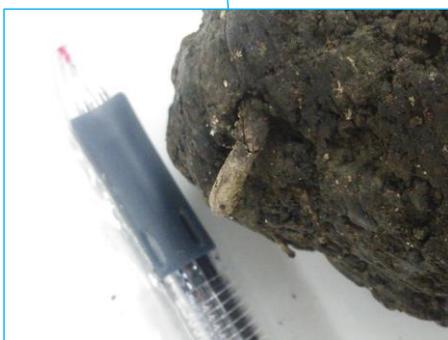


PWT01-15-Rh-025

図 3.1.3-2 トレンチ 1 での ^{14}C 年代測定用の木根試料の採取位置



PWT02-15-Rh-001



PWT02B-15-C2-0



PWT02-15-Rh-011

図 3.1.3-3 トレンチ 2 での ^{14}C 年代測定用試料及び貝 (●) の採取位置



図 3.1.3-4 トレンチ 1 (PWT01-15-Rh-004) で採取した貝

3.2 方解石の熱ルミネセンス年代測定

3.2.1 熱ルミネセンス年代測定法

熱ルミネセンス (Thermoluminescence: TL) 年代測定法とは、環境放射能により放射線を受けた鉱物を加熱するときに出るルミネセンス (発光) の量から年代を算出する方法である。試料自体にウランやカリウムなどの放射性核種をほとんど含まなくても年代測定が可能である。

U,Th,K 等の放射性元素からの放射線 (α,β,γ 線) や宇宙線が鉱物に照射されると、鉱物を構成する原子の電子が電離する。電子が欠けた部位をルミネセンスセンター (正孔) と呼ぶ。電離した電子の大部分はすぐに元の状態になるが、一部は欠陥光子や不純物に捕らえられ捕獲電子と成る。図 3.2.1-1 のように捕獲電子は加熱や光の照射等の刺激を与えることにより解放され、正孔と再結合し、この際にルミネセンス現象が起こる。熱による発光を熱ルミネセンス、光による発光を光励起ルミネセンス (Optically stimulated luminescence) と呼ぶ。

ルミネセンス量は今まで鉱物が受けた放射線量 (蓄積線量) に比例するので、ルミネセンス量を調べることで蓄積線量を求めることができる。鉱物周囲の自然放射線の強さを基にすれば、蓄積線量との関係から時間情報 (経過年代) を知ることができる。式では次のように表せる。

$$\text{年代} = \text{蓄積線量} / \text{年間線量} \quad (3.2.1-1)$$

年間線量は 1 年間に鉱物が受ける放射線の量であり、鉱物周囲の自然放射線の強さ、すなわち放射性元素の濃度より算出する。TL 法は数十万年までの年代を対称にできる[1][2]。アルカリ地下水の湧出は現在も続いており、対象とするイベントの年代域が若いことが期待される。蓄積線量及び年間線量は以下の手順により算出する。

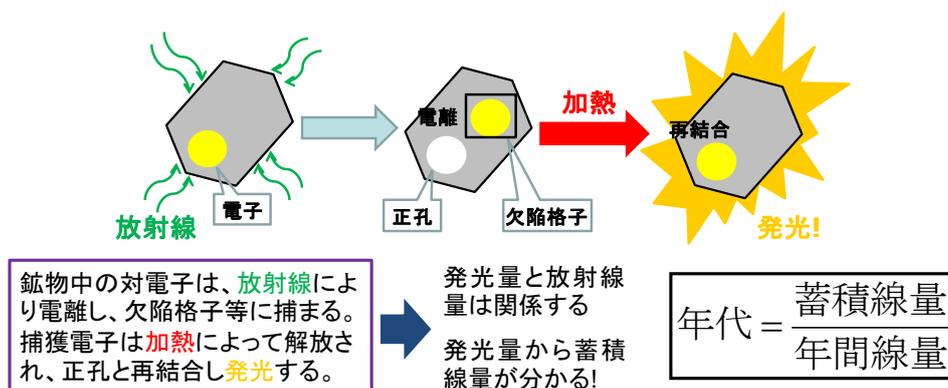


図 3.2.1-1 熱ルミネセンス年代測定概念

(1) 蓄積線量測定

サンプルの蓄積放射線量を求めるための実験過程の詳細を以下に述べる。

1) SARA 法

ルミネセンス年代測定法による蓄積線量の算出は、人工放射による線量とルミネセンス測

定で得たシグナル強度の関係を求める検量線を引き、その検量線を利用して天然放射線による蓄積線量を求めるというものである。検量線をどのように求めるかに依存していろいろな算出法があり、その中で近年一般的に用いられているのは、SAR (single-aliquot regenerative-dose) 法である[2]。SAR 法とは、サンプルから1つのアリコートを取り出し、“線量を与える(本照射)(天然ルミネセンス測定時はなし)ープレヒート・TL測定ー一定線量照射(テスト照射)ープレヒート・TL測定”の手順を繰り返し行い検量線を引く方法である。なお、プレヒートとは、人工照射後に生成する不安定なシグナルを除去するために行う手順である(表 3.2.1-1 参照)。つまり、1つのアリコートのみで、既知の人工照射とルミネセンス測定から検量線を求め、その検量線に天然ルミネセンスを内挿し、蓄積線量を得る方法である。テスト照射は繰り返しの加熱と放射線照射に伴う試料の感度変化の補正のために行う手順である。

しかし、SAR 法では方解石等で生じるとされる最初の加熱(天然ルミネセンス測定)後の重大な感度変化[3]が問題になってしまう。そこで、今回の測定ではこの感度変化を無視できるSARA (single-aliquot regeneration and added-dose) 法を使用した。SARA 法の手順を以下に記述する。

SARA 法では、1つのサンプルから4~5アリコートを取り出し、各アリコートに特定量の放射線(今回は0, 30, 60, 90Gy または0, 30, 60, 90, 120Gy)を照射する。追加照射後に各アリコートの蓄積線量をSAR法で測定し、追加照射量の関数としてSAR法蓄積線量を図示することにより蓄積線量を求める方法である(図 3.2.1-2 参照)。感度変化が起きていない場合、描かれた直線の傾きは1になるが、負の感度変化(最初の加熱によって線量に対する発光量が減少すること)が場合は傾きが >1 に、反対に正の感度変化(最初の加熱によって線量に対する発光量が増加すること)が起きた場合は傾きが <1 になる。

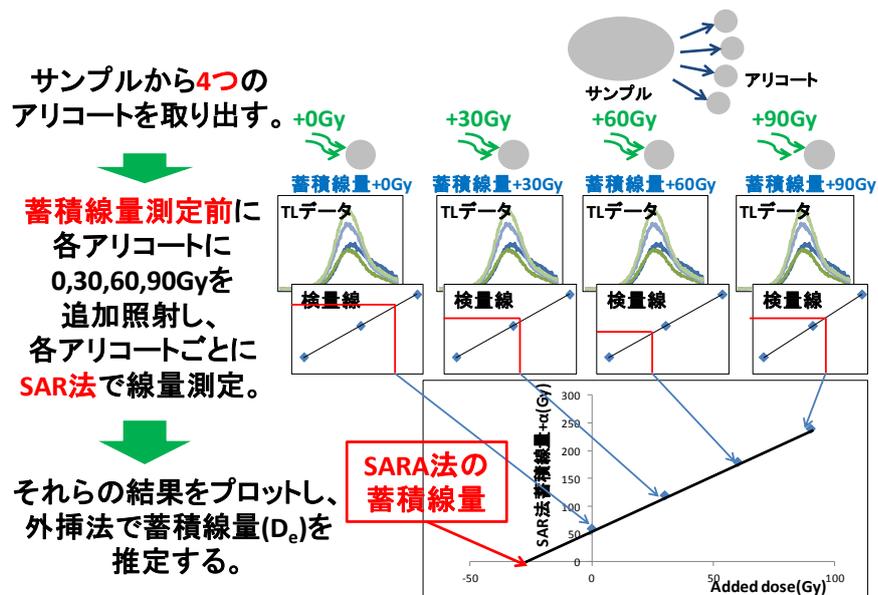


図 3.2.1-2 SARA 法の実施手順のイメージ

表 3.2.1-1 SAR 法手順

1. X線を照射する
2. プレヒート(200℃,240秒)
3. RTL測定(L _i)
4. テスト照射する
5. カットヒート(200℃,240秒)
6. RTL測定(T _i)
7. 1に戻る

2) TL測定条件

TLCI 撮影からサンプルの熱ルミネセンスが最も多い赤色熱ルミネセンス (Red Thermoluminescence) を測定する。RTL 測定のため、受光波長域を約 600-650nm にする透過フィルター (R60, hoya+IRC-65L, kenko) を付けた光電子増倍管 (浜松フォトニクス, 受光波長域 300-850nm, ピーク 420nm) を使用する。TL 測定温度は 100-400℃、加熱率は 1℃/s で行う。追加照射は 0, 30, 60, 90Gy または 0, 30, 60, 90, 120Gy を照射する。人工的に放射線を照射するために、線量率 0.12Gy/s の X 線を利用する。プレヒートは 200℃、240 秒間とする。本照射、テスト照射は各アリコートに適当量を照射する。

3) 蓄積線量誤差

周囲の岩石との距離や沈積した年代の差のため、採取位置によって蓄積線量が異なると考えられるため複数の位置・深さから試料を採取し、蓄積線量を評価する。採取場所の差異による蓄積線量誤差を最小にするため、各位置の各アリコート測定を 1 回ずつにする。

(2) 年間線量測定

年間線量の測定には、試料採取場所に線量計を置き直接測定する方法と、試料中と試料周囲の放射性元素濃度から測定する方法がある。今回は後者の方法を利用し年間線量を求める。年間線量計算に必要な放射性元素は U, Th, Rb, K である。これらの濃度を XRF、EPMA、LA-ICP-MS を用いて測定する。

1) 年間線量算出

Ito et al. (2009)[4]の式から年間線量を算出する。

$$\text{Annual dose (Gy/year)} = D_{\alpha} + D_{\beta} + D_{\gamma}$$

$$= \frac{2.18 \times U(\text{ppm}) + 0.6111 \times Th(\text{ppm})}{1 + 1.5 \times W.C.} \times a$$

$$+ \frac{0.146 \times U(\text{ppm}) + 0.0273 \times Th(\text{ppm}) + 0.00038 \times Rb(\text{ppm}) + 0.649 \times K_2O(\%)}{1 + 1.25 + W.C.} \times b$$

$$+ \frac{0.113 \times U(\text{ppm}) + 0.0476 \times Th(\text{ppm}) + 0.202 \times K_2O(\%)}{1 + 1.14 + W.C.} \times c$$

ここで、 D_α , D_β , D_γ はそれぞれ α 崩壊、 β 崩壊、 γ 崩壊からの放射線に基づく年間線量である。 a は有効 α 線量、w.c.は含水比である。なお、年間線量の算出において以下のことに留意する。

a. D_α の項

α 線の飛程範囲はおよそ $10\mu\text{m}$ である。このため、年代測定を行う方解石自身からの α 線のみを考慮し、玄武岩からの α 線はないものと仮定する。

b. W.C. (含水比)

現在までの試料の保存場所・状態が分からない場合は、正確な含水比を得ることができないとして含水比を 0 と仮定した。

c. U、Th、Rb 濃度

LA-ICP-MS 測定では ^{29}Si , ^{43}Ca , ^{85}Rb , ^{86}Sr , ^{87}Rb , ^{88}Sr , ^{232}Th , ^{234}U , ^{238}U の濃度を測定し、これらの結果から各放射性同位体の同位体存在比率を用いて U, Th, Rb 濃度を算出する。 ^{85}Rb は Rb の 72.17%、 ^{238}U は U の 99.2745%、 ^{232}Th は Th の 100%を占める存在比率であるため、U, Th, Rb 濃度は測定した濃度の存在比率の逆数をかけることから算出する。

d. 宇宙線

年間線量を考慮するには、宇宙線の寄与を考えなければならない。Prescott and Hutton (1994)[5]の式を用いて宇宙線の算出を行う。

2) 年間線量誤差

年間線量(AD)の誤差については以下の誤差伝播の式を用いて算出する。ここで σ_{AD} 、 σ_U 、 σ_{Th} 、 σ_{Rb} はそれぞれ年間線量の相対誤差、U 濃度の相対誤差、Th 濃度の相対誤差、Rb 濃度の相対誤差である。以下の式により算出した年間線量の相対誤差をもとに年間線量の誤差を算出する。

$$\sigma_{AD}^2 = \sigma_U^2 + \sigma_{Th}^2 + \sigma_{Rb}^2 \quad (3.2.1-3)$$

3.2.2 今年度の検討概要

炭酸塩熱ルミネセンス年代測定は、石英を利用する熱ルミネセンス年代測定と比較し利用例が少ない。これは炭酸塩熱ルミネセンス特性が加熱による物性変化の影響[6][7]や、不純物濃度[8][9]等に大きく依存しそれらの影響の補正について理解がすすんでいないことが原因と考えられる。Medlin (1968)[8]は、炭酸塩の発光は Mn^{2+} イオンサイトの遷移が主な原因であり、そのため鉱物中の Mn 濃度によって TL 特性が変化することを示した。Townsend et al., (1994)[9]は Medlin (1968)[8]の研究結果を基に、高 Mn 濃度の天然方解石、Mn 濃度や他元素濃度の低い Iceland Spar、および合成方解石を、温度 20-400°C、波長 200-800nm 範囲で TL 測定を行った結果、Mn 以外の不純物濃度によっても TL 特性が変化することを示した。

Mn 以外の元素では U 濃度が方解石熱ルミネセンスに大きく影響するという報告もある[10]。また微量元素の有無により熱ルミネセンス特性が変化することも示されている。

塚本(1994)[11]は、方解石カソードルミネセンスの発光促進元素として Mn が、発光抑制作用として Fe が最も重要な元素とし、これらの量比によって発光量が増減することを示している。カソードルミネセンスと熱ルミネセンスは励起エネルギー以外の発光メカニズムは同様なので、方解石熱ルミネセンスにおいても発光抑制の役割を果たす元素が存在し、それらが発光量に影響を及ぼすことが考えられる。

そこで発光メカニズムの理解をすすめるために、炭酸塩の化学組成と発光特性の関連の調査が必要である。天然炭酸塩を用い化学組成を測定するとともに、発光特性研究、とくに各種放射線によりルミネセンスサイトが形成される効率に関して調査を行ったところ、Mn, Fe, Mg 濃度が発光特性に大きく寄与を与える可能性が明らかになった。また β 線、 γ 線によるルミネセンスサイト形成効率と、 α 線によるルミネセンスサイト形成効率は挙動が全く異なっていた。しかしながら天然の試料ではいろいろな元素が微量に混入し、支配要因を定量的に特定するのが難しい。

そのため、化学組成をコントロールした炭酸塩を合成し、その発光特性を調べるとともに、パラワン島の Narra 地区のトラバーチンが層状に重なって堆積しているナチュラルアナログサイトから採取した炭酸塩鉱物の TL 年代の算出に関する検討を実施した。

3.2.3 炭酸塩の発光特性

(1) 方解石の合成

微量元素の濃度を調整し、方解石を合成した。

方解石合成のための基礎試薬として、炭酸ナトリウム（純度>99.8 wt% 試薬特級, Wako）、塩化カルシウム（純度>95.0 wt%, 試薬特級, Wako）、塩化鉄(II)（純度>99.0-102.0 wt%, 試薬特級, Wako）、塩化マグネシウム（純度>98.0 wt%, 試薬特級, Wako）、塩化マンガン（純度>99.0 wt%, 試薬特級, Wako）を用いた。

カルシウム溶液に微量元素(Fe, Mg, Mn)を添加した混合溶液に炭酸ナトリウム溶液を添加し、マグネティックスターラーを用いて室温で24時間攪拌させた。攪拌後、孔径0.2 μ mのフィルターを用いて減圧ろ過を行い、イオン交換水を注ぐことで沈殿物を洗浄した。

Mgのみを添加した試料を3つ(Mg1, Mg2, Mg3)、Mnのみを添加した試料を5つ(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5)、Feのみを添加した試料を3つ(Fe1, Fe2, Fe3)、微量元素を添加しない試料を1つ(Pure calcite)合成した。またMnとMgを添加した試料を2つ(Dual1, Dual2)、MnとFeを添加した試料を2つ(Dual3, Dual4)合成した。合成の際の試薬の混合比を表3.2.3-1に示す。

表 3.2.3-1 各合成試料の溶液組み合わせ

Sample	イオン交換水(ml)	1M-NaCO ₃ (ml)	1M-CaCl ₂ (ml)	1M-MnCl ₂ (ml)	0.1M-MnCl ₂ (ml)	1M-MgCl ₂ (ml)	1M-FeCl ₂ (ml)
Pure calcite	900	50	50	-	-	-	-
Mn1	900	50	50	-	0.005	-	-
Mn2	900	50	50	0.005	-	-	-
Mn3	900	50	49.95	0.05	-	-	-
Mn4	900	50	49.5	0.5	-	-	-
Mn5	900	50	45	5	-	-	-
Mg1	900	50	49.95	-	-	0.05	-
Mg2	900	50	49.5	-	-	0.5	-
Mg3	900	50	45	-	-	5	-
Fe1	900	50	49.95	-	-	-	0.05
Fe2	900	50	49.5	-	-	-	0.5
Fe3	900	50	45	-	-	-	5
Dual1	900	50	49.9	0.05	-	0.05	-
Dual2	900	50	49.5	0.05	-	0.5	-
Dual3	900	50	49.9	0.05	-	-	0.05
Dual4	900	50	49.5	0.05	-	-	0.5

(2) 合成試料の鉱物組成

合成した試料は、粉末X線回折を用いて鉱物同定を行った。Fe1、Mg1、Fe3を除いて、純方解石であることを確認した(図3.2.3-1)。Fe1とMg1は方解石とファテライトピークを、Fe3は方解石や霰石、シデライト、ファテライトの複数のピークを示した。ファテライトが生

じる原因としては試料の攪拌不足が考えられる。また Fe3 については、Fe を多く添加したことで、方解石中の不純物としてではなく、Fe の炭酸塩鉱物としてシデライトが晶出したと思われる。Mg1 と Fe1 に関しては、方解石ピークに比べてファテライトのピークが小さいことや、ファテライトは加熱することで方解石に転移することから[12]、方解石の熱ルミネッセンス実験への影響は小さいと考えられる。しかし Fe3 は方解石ピークとファテライトのピーク強度が同じくらいであり、また Fe 炭酸塩鉱物であるシデライトが存在することから、微量元素濃度と熱ルミネッセンス特性の関係を評価する上で方解石以外の鉱物の影響を考慮する必要があると考えられる。

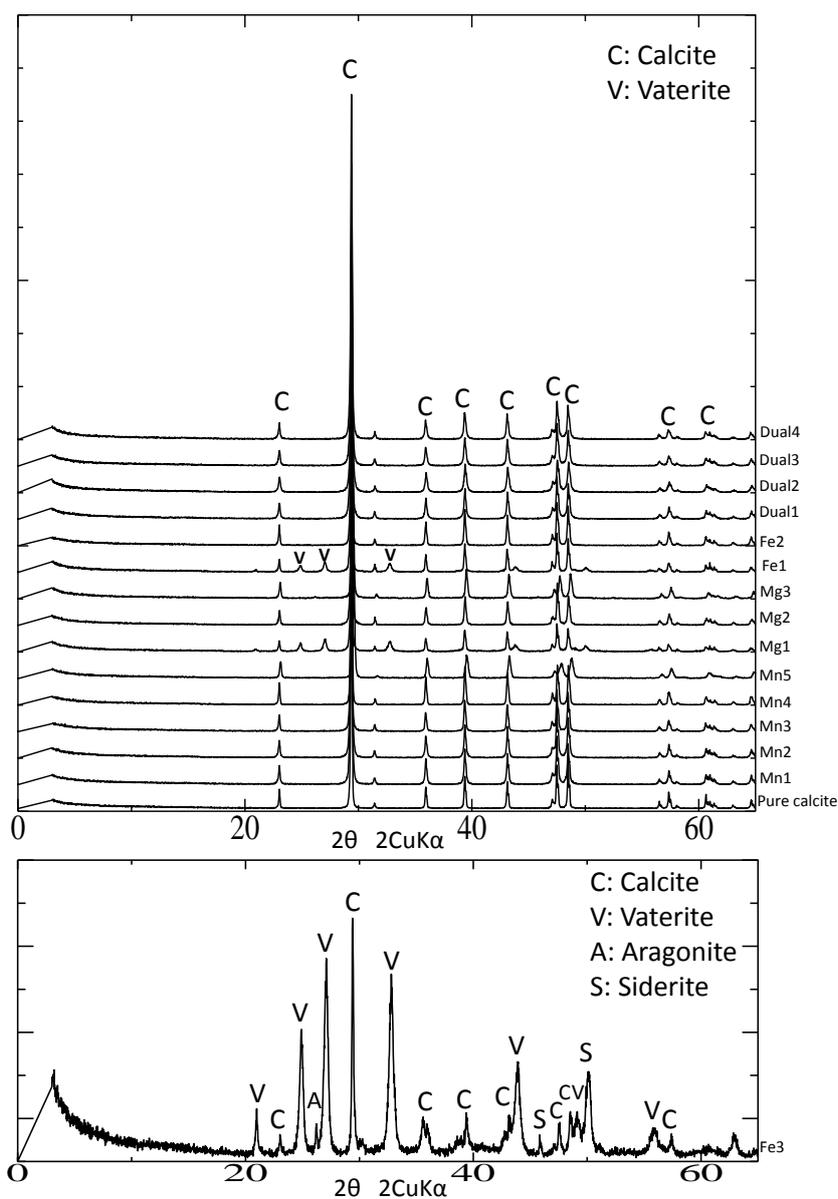
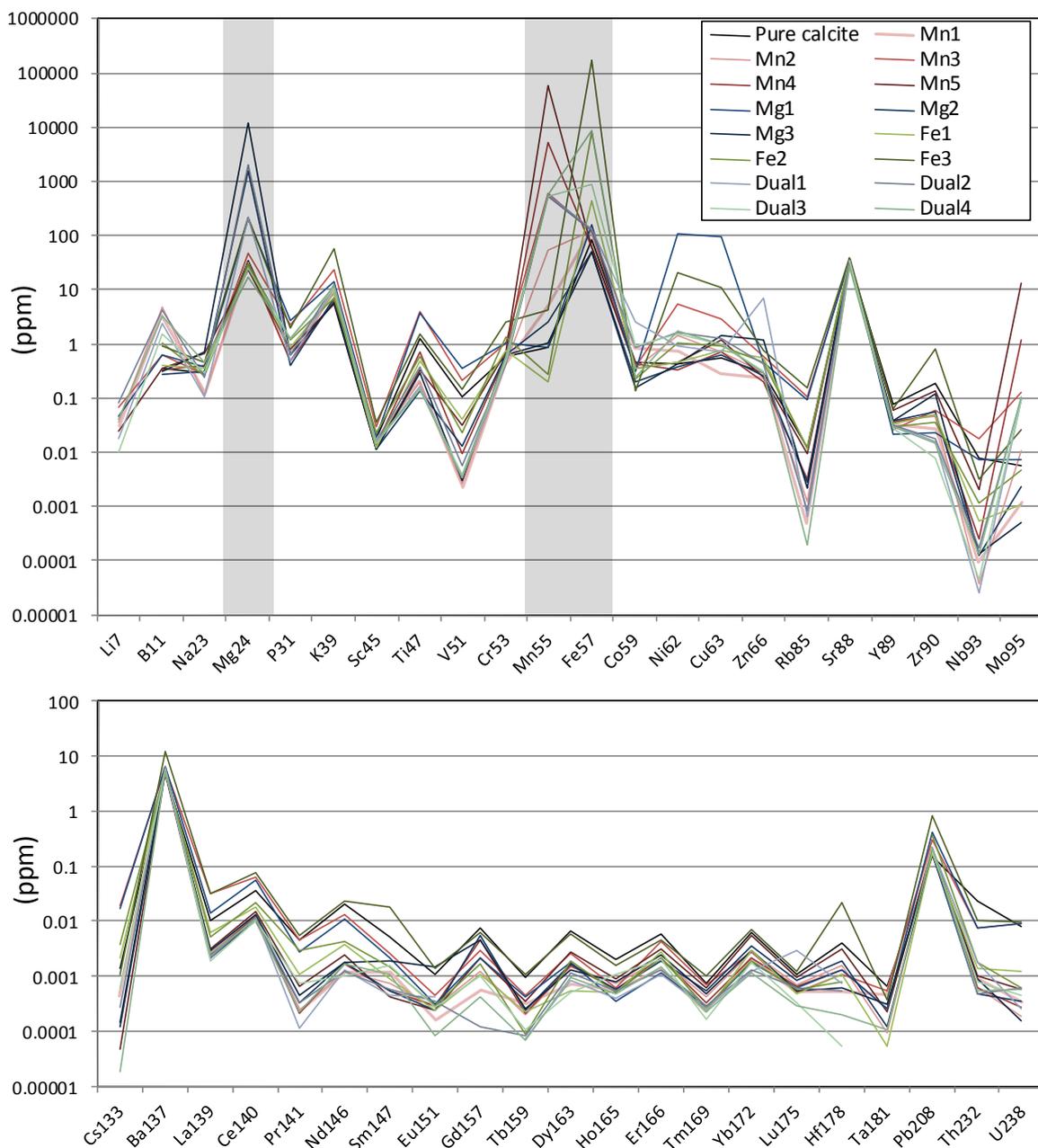


図 3.2.3-1 合成した方解石の XRD パターン

(3) 微量元素濃度測定

LA-ICP-MS を用いて、合成した方解石の微量元素濃度を調べた（図 3.2.3-2 及び表 3.2.3-2 参照）。測定装置は金沢大学理工学域の 7500S Agilent を用いた。外部標準試料として NIST610 を用いた。測定した元素濃度は ${}^7\text{Li}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{29}\text{Si}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{39}\text{K}$, ${}^{42}\text{Ca}$, ${}^{43}\text{Ca}$, ${}^{45}\text{Sc}$, ${}^{47}\text{Ti}$, ${}^{51}\text{V}$, ${}^{53}\text{Cr}$, ${}^{55}\text{Mn}$, ${}^{57}\text{Fe}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{62}\text{Ni}$, ${}^{63}\text{Cu}$, ${}^{66}\text{Zn}$, ${}^{85}\text{Rb}$, ${}^{88}\text{Sr}$, ${}^{89}\text{Y}$, ${}^{90}\text{Zn}$, ${}^{93}\text{Nb}$, ${}^{95}\text{Mo}$, ${}^{133}\text{Cs}$, ${}^{137}\text{Ba}$, ${}^{139}\text{La}$, ${}^{140}\text{Ce}$, ${}^{141}\text{Pr}$, ${}^{146}\text{Nd}$, ${}^{147}\text{Sm}$, ${}^{151}\text{Eu}$, ${}^{157}\text{Gd}$, ${}^{159}\text{Tb}$, ${}^{163}\text{Dy}$, ${}^{165}\text{Ho}$, ${}^{166}\text{Er}$, ${}^{169}\text{Tm}$, ${}^{172}\text{Yb}$, ${}^{175}\text{Lu}$, ${}^{178}\text{Hf}$, ${}^{181}\text{Ta}$, ${}^{208}\text{Pb}$, ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{238}\text{U}$ である。



※影の部分は添加した元素

図 3.2.3-2 合成した試料の微量元素濃度

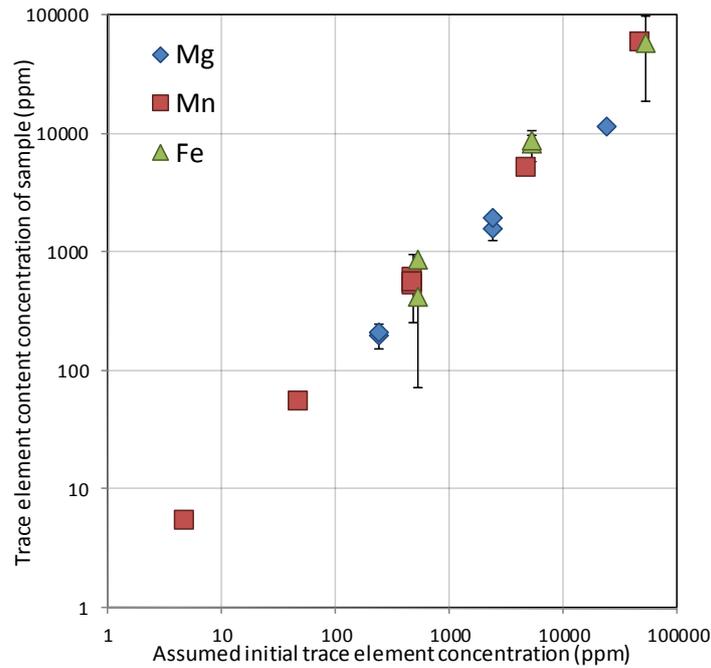
表 3.2.3-2 合成した試料の Mg, Mn, Fe 濃度

Doping element	Sample	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)
No	Pure calcite	35.3	0.854	81.2
Mn	Mn1	28.1	5.30	127
	Mn2	31.7	53.8	118
	Mn3	47.1	609	121
	Mn4	29.3	5220	62.3
	Mn5	23.7	58300	60.1
Mg	Mg1	201	0.879	157
	Mg2	1600	2.46	50.6
	Mg3	11800	1.03	50.6
Fe	Fe1	25.8	0.200	428
	Fe2	29.5	0.276	8210
	Fe3	20.6	0.958	58200
Mn+Mg	Dual1	211	548	130
	Dual2	1960	532	119
Mn+Fe	Dual3	25.0	515	859
	Dual4	17.3	557	8740

合成試料は粉末試料であるため、直接レーザー照射を行うと粉末が舞い上がり、シグナルが不安定になる原因や機器の故障に繋がる。そこで試料を固形にする必要がある。本研究では粉末試料を圧縮し、ペレット形状にして LA-ICP-MS 測定を行った。直径 8mm のアルミニウムパイプを高さ 2.5mm に切ったサンプルホルダーの中に粉末試料を入れ、タングステンカーバイドで挟み、300kN の圧力を 1 分間かけることでペレットを作成した。

各試料とも添加した微量元素の濃度は無添加の試料に比して増加しており、方解石に取り込まれたことが確認された (図 3.2.3-3 及び表 3.2.3-2)。Mg、Mn、Fe の添加量をオーダー単位で変えると混入量もオーダー単位で変化する。Sr、Ba は添加していないにもかかわらず、全試料で高い濃度を示す (図 3.2.3-2)。Sr、Ba は試薬として利用した塩化カルシウムまたは炭酸ナトリウム中に多く含まれていることが考えられる。同様に Mg を添加していない試料でも Mg 濃度が、Fe を添加していない試料でも Fe 濃度が比較的高いことから塩化カルシウムまたは炭酸ナトリウムに Mg、Fe も含まれていると考えられる。Mo は Mn を添加した試料のみ比較的高い濃度を示し、Mn 添加量に応じて Mo も増加する。したがって塩化マグネシウム中に Mo が混入していることが考えられる。また他の合成方解石と比して Mg1、Fe3、Mn3 の Ni と Cu は高い濃度を示した。この Ni と Cu は添加元素や添加量との関係性はないため、方解石合成時もしくは LA-ICP-MS 測定用のペレットを作成したときに混入したものと考えられる。

合成方解石には試薬由来の意図していない元素が混入することが明らかになったが、一部を除き各合成方解石間で混入量に大きな差はなかった。そのため添加元素濃度と熱ルミネッセンス特性の関係を評価する上で、混入の影響は無視できると考えられる。Mo に関しては Mn と区別して評価する必要がある。Mg1、Fe3、Mn3 の熱ルミネッセンス特性の評価の際には、Ni と Cu の混入も考慮していく。



※複数元素を添加した試料(Dual1, Dual2, Dual3, Dual4)については添加元素毎にプロット

図 3.2.3-3 添加した微量元素量と合成した試料中に含まれる微量元素濃度

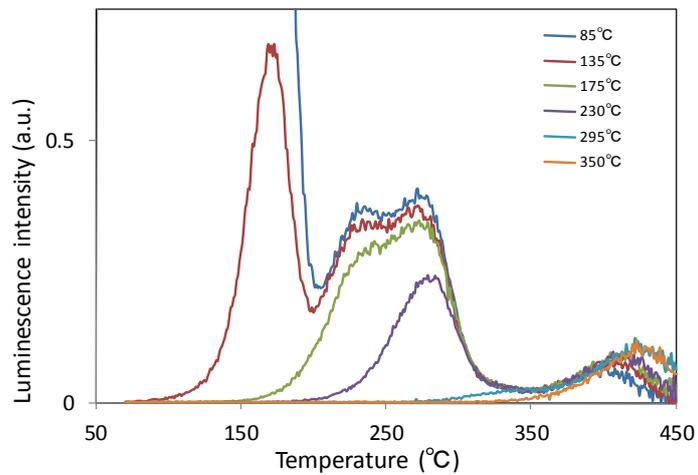
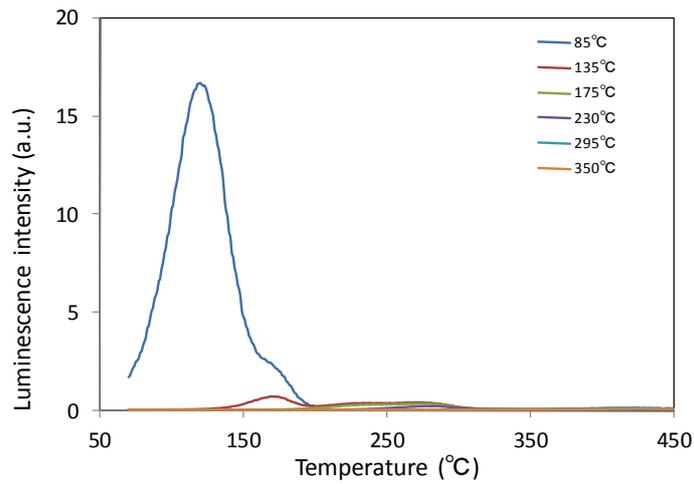
(4) 発光ピーク温度測定

熱ルミネッセンスのピークは 100-450°C間に複数存在し、複数のピークが見かけ上1つのピークとして現れることもある[13]。各ピークで放射線量に対する発光効率が異なる可能性があるため、発光ピーク数を明らかにする T_m - T_{stop} 法[14]を用いて発光ピーク温度を同定した。

X線 100Gy を照射した試料を T_{stop} °Cまで加熱し、その後室温まで冷やしてから再び加熱し残った TL グロー曲線を測定する。残存 TL グロー曲線の最初のピーク温度を T_m °Cとして記録する。この作業を繰り返し行い、 T_{stop} °Cに対する T_m °Cをプロットすることでピーク数を測定した。

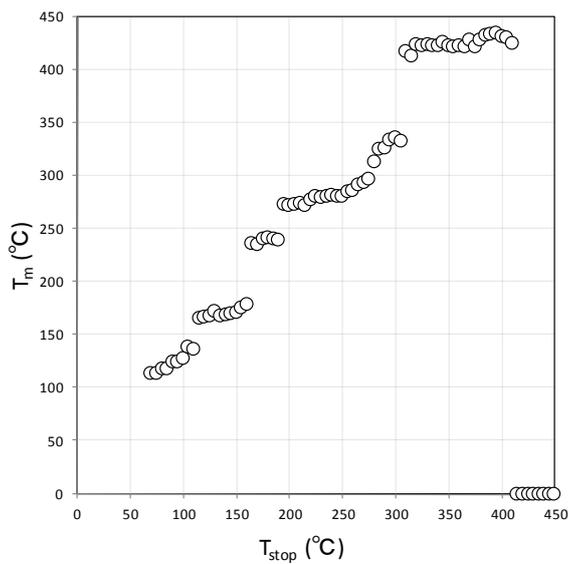
試料には Mn3 を用いた。測定温度は 70-450°C、加熱率は 1°C/s、 T_{stop} °Cの間隔は 5°Cとした。

測定の結果、Mn3 のピーク温度は 120、170、240、280、330、420°Cの 6 つであった(図 3.2.3-4、図 3.2.3-5)。低温度ピークは熱的に不安定であるため、本研究では 240、280、330、420°Cの 4 ピークに着目し評価を行った。



※(b)(a)の拡大図。 ※※曲線名の温度は T_{stop} °Cを表す。

図 3.2.3-4 T_m - T_{stop} 法における TL グロー曲線



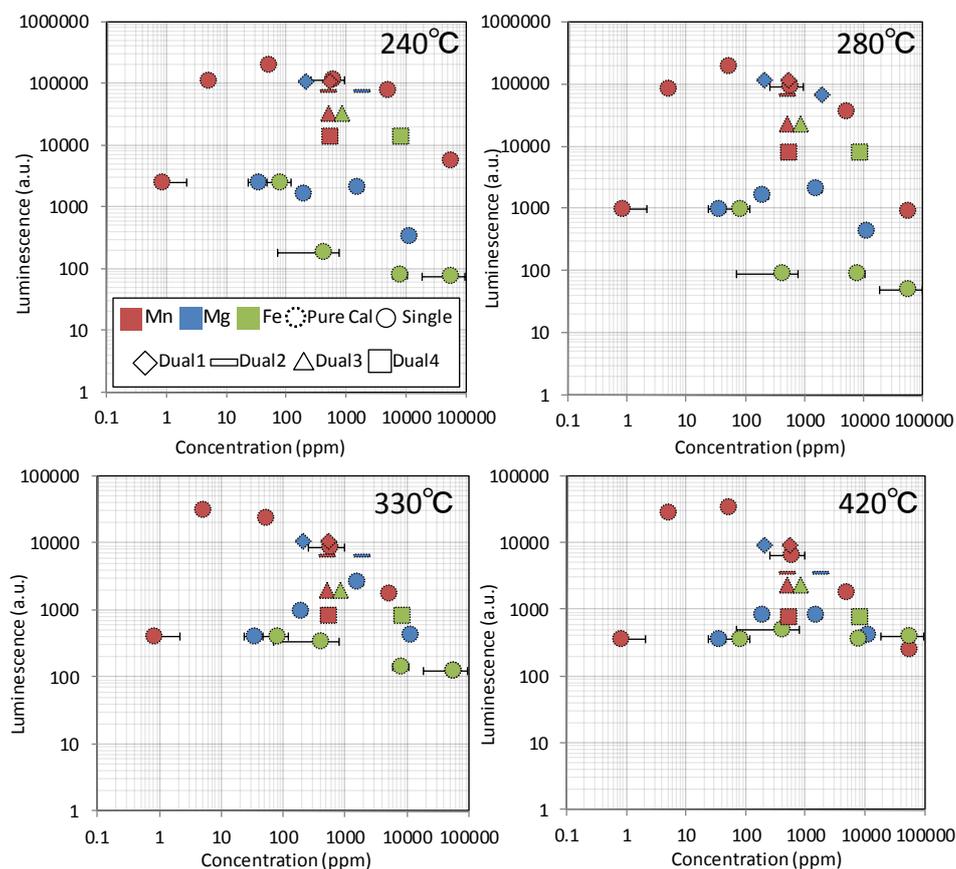
安定領域がピーク温度を示し、
120, 170, 240, 280, 330, 420°Cの
ピークが認められた。

図 3.2.3-5 T_m - T_{stop} 法におけるアニーリング温度 T_{stop} と初期ピーク温度 T_m

(5) 発光量測定

各合成方解石試料に X 線を 100Gy 照射し、熱ルミネッセンス測定を行うことで発光量の評価を行った。発光量は $T_m \cdot T_{stop}$ 法で求めた 240、280、330、420°C ピークで測定した。

各合成方解石の発光量をピーク温度毎に評価したものを図 3.2.3-6 に示す。Pure calcite と単元素添加試料(Single)では、240、280、420°C ピークは 100ppm まで、330°C ピークでは 10ppm まで、発光量と Mn 濃度が相関関係を示し、それ以降は逆相関関係を示した。Fe 濃度は、420°C ピークを除いた全てのピークで発光量と逆相関関係を示した。また、Mg 濃度と発光量についての相関は見られなかった。また二元素添加試料(Dual1, Dual2, Dual3, Dual4)に関しては、Mn のみを添加した試料と Mn+Mg を添加した試料(Dual1, Dual2)では発光量に大きな差は見られなかったが、Mn+Fe を添加した試料(Dual3, Dual4)はこれらの結果より発光量が低くなった。さらに Fe 濃度が高い程、発光量が低い値を示した。これらの結果より、方解石熱ルミネッセンスの発光量は、ピーク温度に関わらず、Mn はある量 (~10ppm) まではアクチベーター (発光量増加要因) として、Fe はクエンチャー (発光量抑制要因) としての効果を持つことが明らかになった。



微量元素濃度は方解石に添加した微量元素の濃度を表す。各ピーク(240, 280, 330, 420°C)で評価を行った。Pure cal は Pure calcite、Single は単元素添加試料(Mg1, Mg2, Mg3, Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5, Fe1, Fe2, Fe3)を示す。

図 3.2.3-6 微量元素濃度と発光量

(6) α 線、 β 線、 γ 線、X線照射

濃度調整した方解石を用い、 α 線、 β 線、 γ 線、X線を照射し、方解石熱ルミネセンス特性を調べる。ルミネセンス測定装置では、蓄積線量測定の際に必要な放射線の人工照射（再現照射）とそのルミネセンス量の関係から求める検量線の作成に、再現照射としてX線源もしくは β 線源を利用する。本研究室ではX線を利用して検量線を引いている。石英ではX線と自然放射線（ β 、 γ 線）の間に放射線量に対するルミネセンス量の差はないことが先行研究で示されている。 α 線については概ね0.15の発光効率であると考えられているが[15]、より小さい値とする論文もある(0.04, [16]参照)。方解石においては、天然試料の分析に基づくと各放射線に対するルミネセンス効率は化学組成に依存していると考えられるため、濃度調整を行った合成方解石に放射線照射を行った。

1) γ 線照射実験

γ 線照射は京都大学原子炉実験所(KUR)の ^{60}Co - γ 線照射装置を用い行った。 γ 線照射を行った試料の熱ルミネセンスを測定したのち、X線源による人工線量と発光量の関係調べて検量線を作成するSAR法[17]にて等価線量を計算した。 γ 線で与えた線量と測定した等価線量を比較してX線に対する γ 線熱ルミネセンスの発光効率(c-x-value)を求めた。

γ 線照射実験は2015年10月15日に行った。 γ 線照射量が100Gyになるように照射実験を行ったが、放射線のゆらぎや試料の配置によって照射量がずれる可能性を考慮し、X線と γ 線間に放射線量に対する熱ルミネセンス量に差がない石英を同時に照射・測定し、 γ 線照射量を評価した。

Pure calcite、Mg1、Fe1、Mn1、Mn2、Mn3、Mn4、Mn5、Dual1、Dual2のTLグロー曲線と放射線反応曲線を図3.2.3-7～図3.2.3-16に、c-x-valueを表3.2.3-3に示す。放射線反応曲線、およびc-x-valueの計算には全ての試料に存在した240°Cピークを用いた。

合成方解石と天然方解石を用いて、Mn濃度とc-x-valueの関係を評価した(図3.2.3-17)。Mnを添加した試料(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5, Dual1, Dual2)のc-x-valueは無添加のPure calcite(0.60)やMgのみを添加したMg1(0.70)と比較して、0.12-0.40と低い値を示した。また、同程度のMnを添加した試料(Mn3; 0.27, Dual1; 0.23, Dual2; 0.23)を比較すると、Mgを同時に添加したDual1、Dual2が若干低い値を示したもののMg濃度による差は見られなかった。

Mn濃度とc-x-valueは逆相関関係を示した。合成方解石の5.3ppm(Mn1)から609ppm(Mn3)は線形関係を示し、天然方解石との結果とも一致している。609ppmから5220ppm(Mn4)にかけてc-x-valueが大きく減少している。Mn濃度が高くなると発光量が減少するため、Mn炭酸塩が形成されることによって、発光量の減少およびc-x-valueの変化が生じると考えられる。これらの結果より、Mnはc-x-valueを低くする効果を持ち、Mg混入がルミネセンス効率に与える影響はMnに比べて無視できる程度であると考えられる。以上の結果は240°Cピークで得たものであるが、異なる温度で評価するとMn濃度とc-x-valueの傾向は同じであるが、数値そのものはやや変動する。そのため、天然試料にこの値を応用

する際には、同じ温度で発光するシグナルを利用する必要がある。

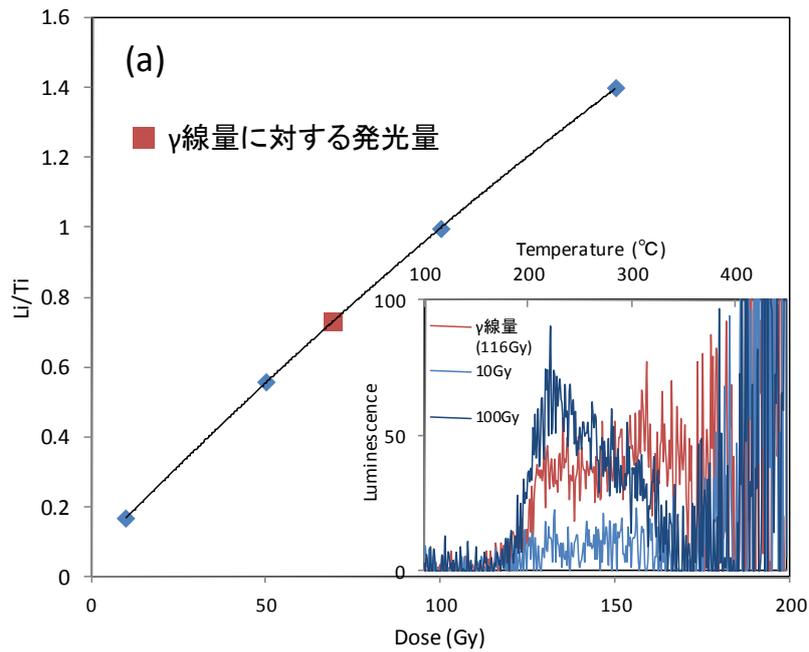


図 3.2.3-7 TL グロー曲線と放射線反応曲線(Pure calcite)

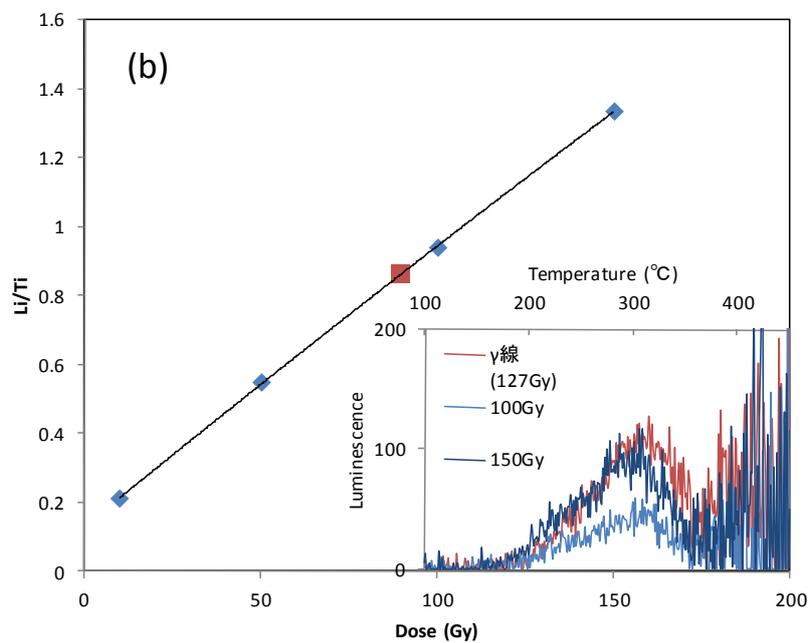


図 3.2.3-8 TL グロー曲線と放射線反応曲(Mg1)

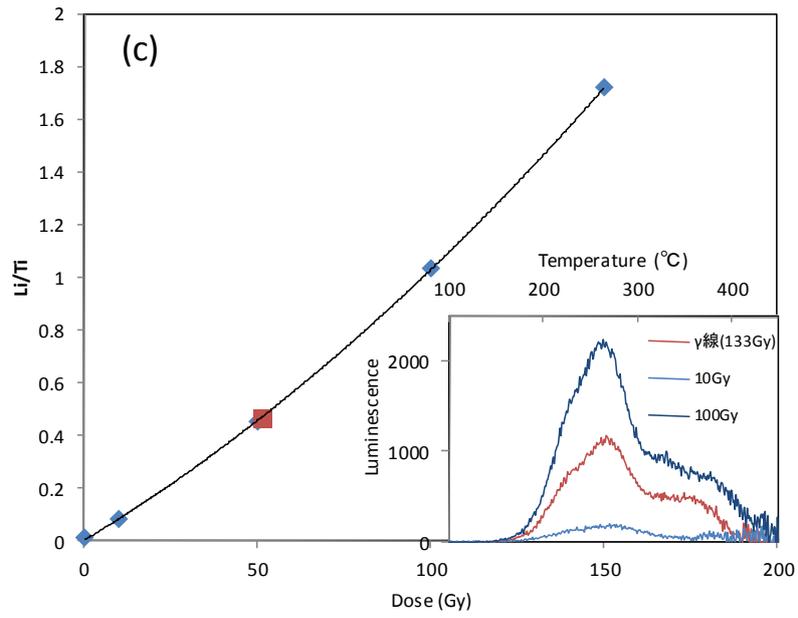


図 3.2.3-9 TL グロー曲線と放射線反応曲(Mn1)

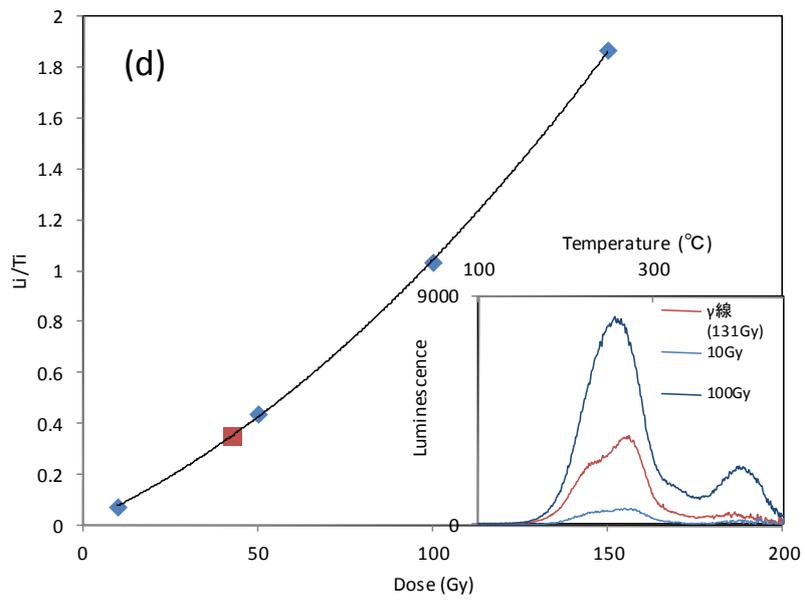


図 3.2.3-10 TL グロー曲線と放射線反応曲(Mn2)

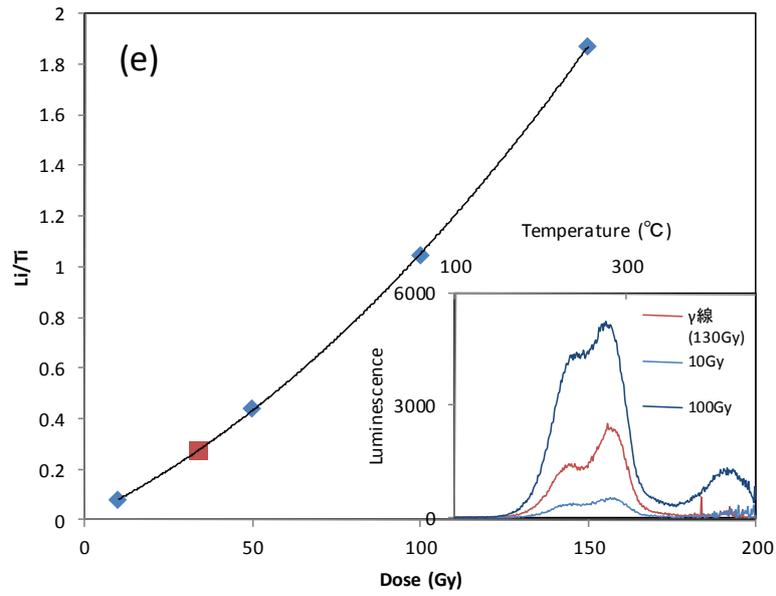


図 3.2.3-11 TL グロー曲線と放射線反応曲(Mn3)

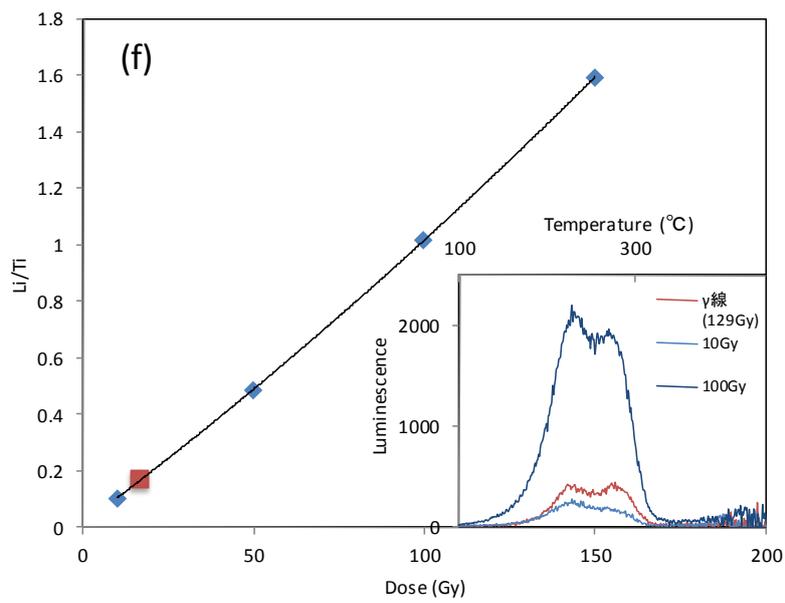


図 3.2.3-12 TL グロー曲線と放射線反応曲(Mn4)

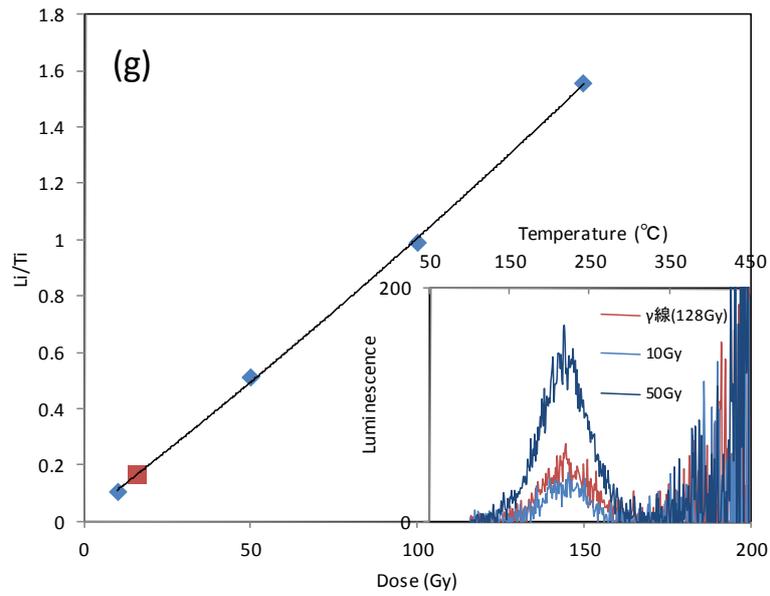


図 3.2.3-13 TL グロー曲線と放射線反応曲(Mn5)

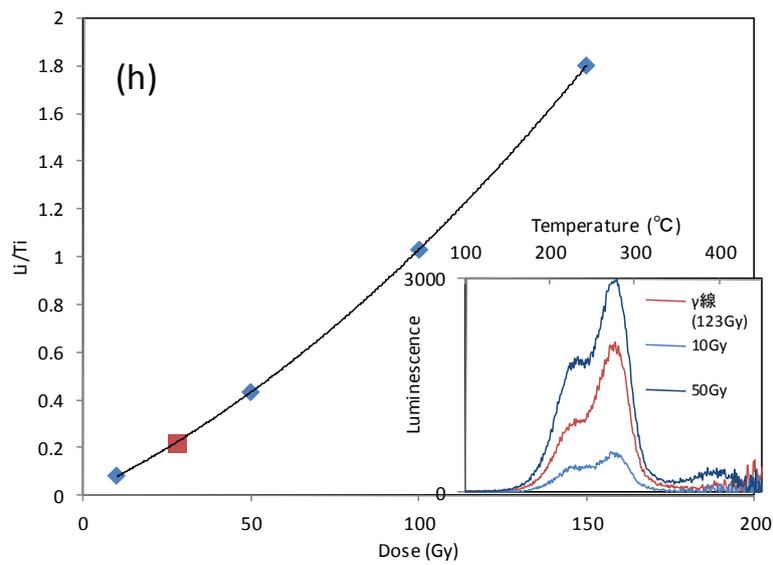


図 3.2.3-14 TL グロー曲線と放射線反応曲(Dual1)

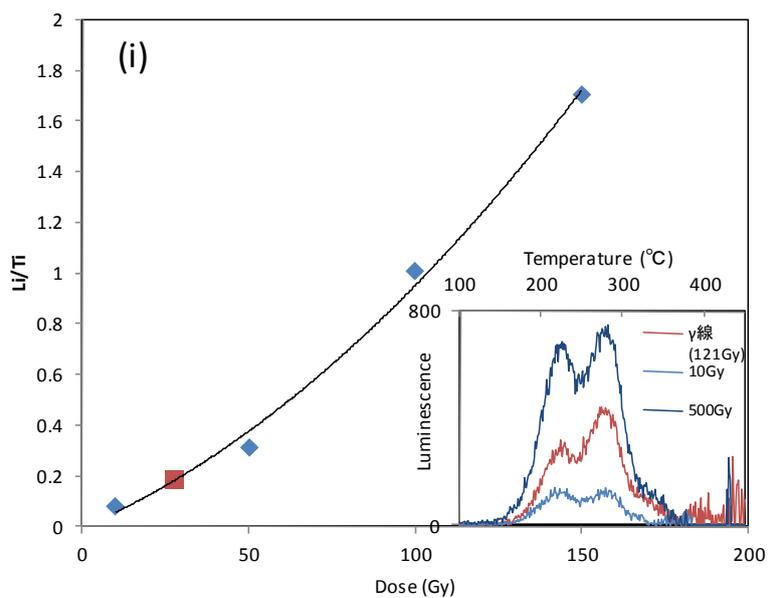
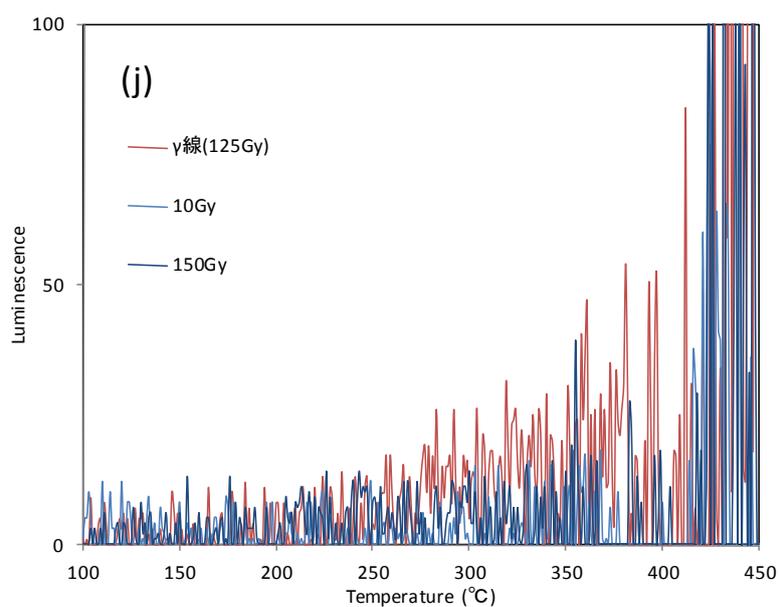


図 3.2.3-15 TL グロー曲線と放射線反応曲(Dual2)



※Fe1 はほとんど発光を示さなかったため、発光量なし(No TL)とした。

図 3.2.3-16 TL グロー曲線と放射線反応曲(Fe1)

表 3.2.3-3 合成方解石の c-x-value

Sample	γ 線照射量(Gy)	等価線量(Gy)	c-x-value
Pure calcite	116	69.3	0.60
Mg1	127	89.5	0.70
Fe1	125	No TL	-
Mn1	133	52.8	0.40
Mn2	131	43.1	0.33
Mn3	130	35.2	0.27
Mn4	129	15.9	0.12
Mn5	128	14.8	0.12
Dual1	123	27.9	0.23
Dual2	121	27.6	0.23

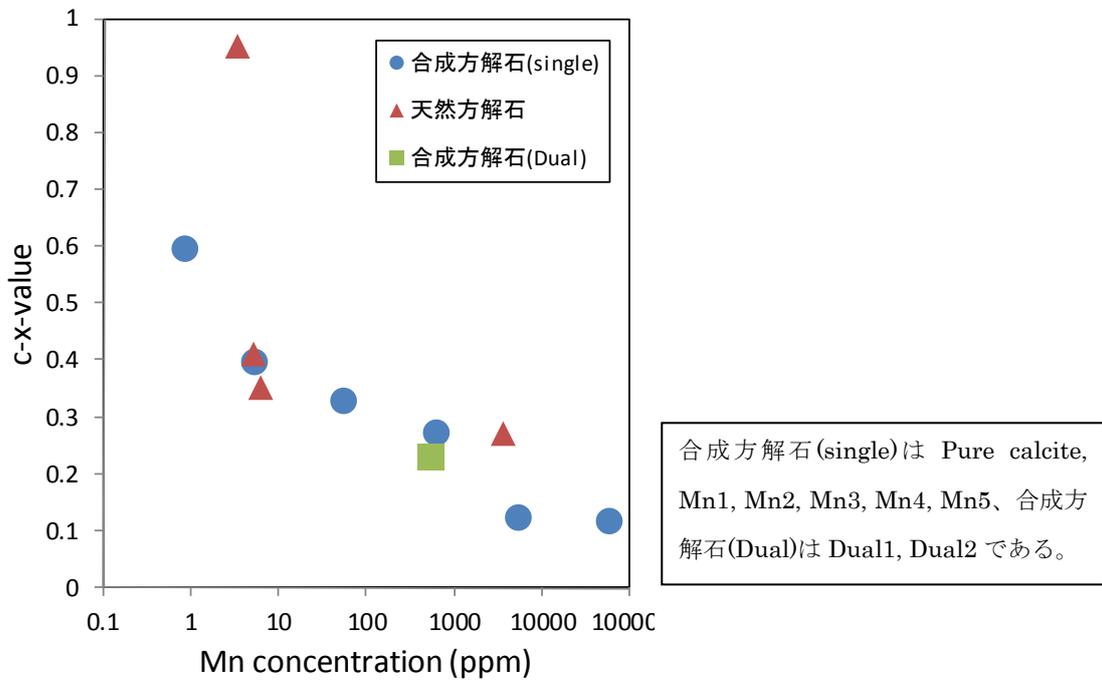


図 3.2.3-17 Mn 濃度と c-x-value

3.2.4 パラワン島の炭酸塩試料の年代測定

今年度 TL 年代に供するフィリピンパラワン島のナチュラルアナログ試料は、図 3.1.3-1 に示す Narra 地区トレンチ 1 で採取した炭酸塩試料のうち表層部の PWT01-15-Rc-001 と最深部の PWT01-15-Rc-010A の 2 試料を対象とする。

3.2.3 で示したように炭酸塩中の化学組成が TL 特性に影響するため、今年度採取した鉱物特性及び鉱物化学特性についてまず調べたのちに、SARA 法による TL 年代測定を実施する。

(1) 鉱物学的特性 (XRD)

トレンチ 1 から採取した PWT01-15-Rc-001~010A の X 線回折測定を実施した。なお、試料調整及び分析方法は第 2 章(2.2.4 (2))に記載した方法と同じである。図 3.2.4-1~図 3.2.4-10 に X 線回折チャートを示す。

これらの試料は方解石である他の鉱物は同定されなかった。

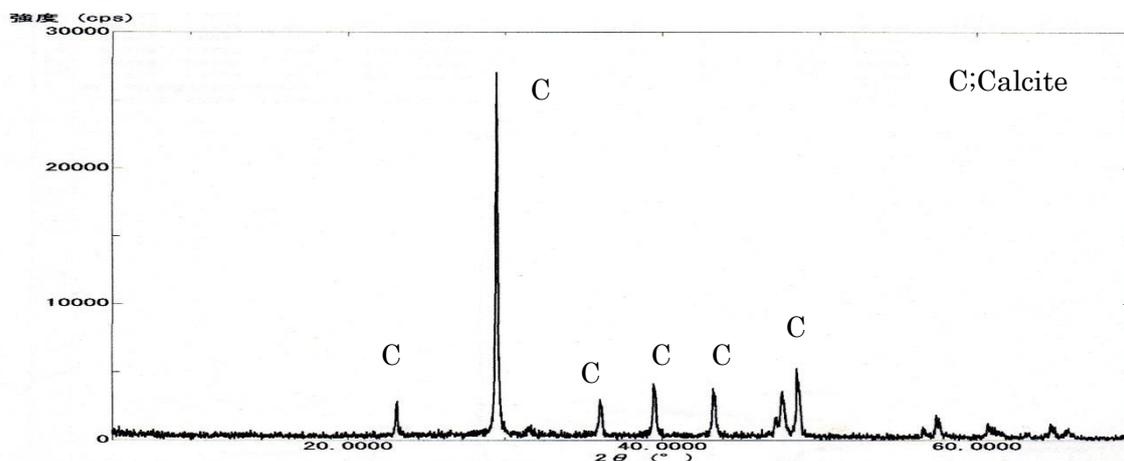


図 3.2.4-1 PWT01-15-Rc-001 の XRD チャート

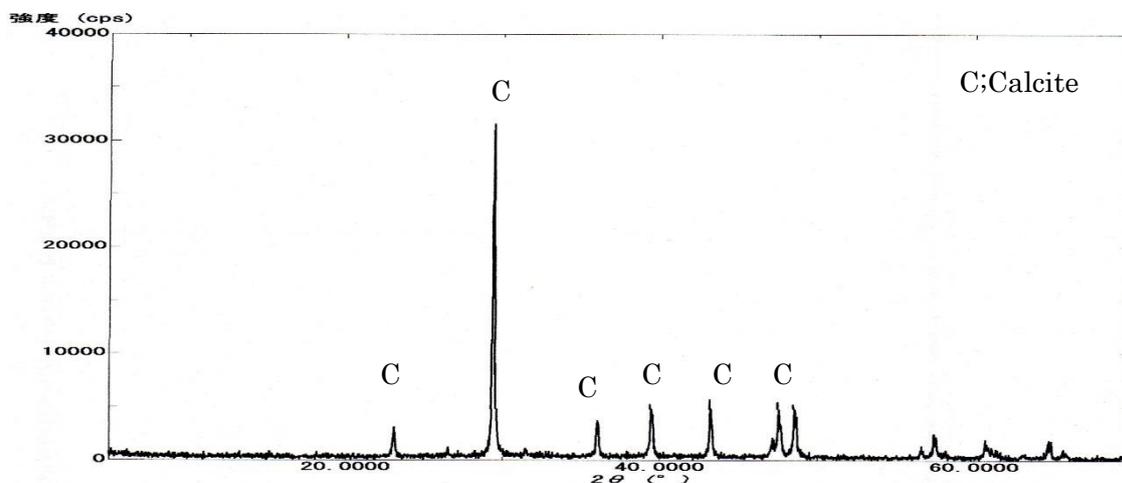


図 3.2.4-2 PWT01-15-Rc-002 の XRD チャート

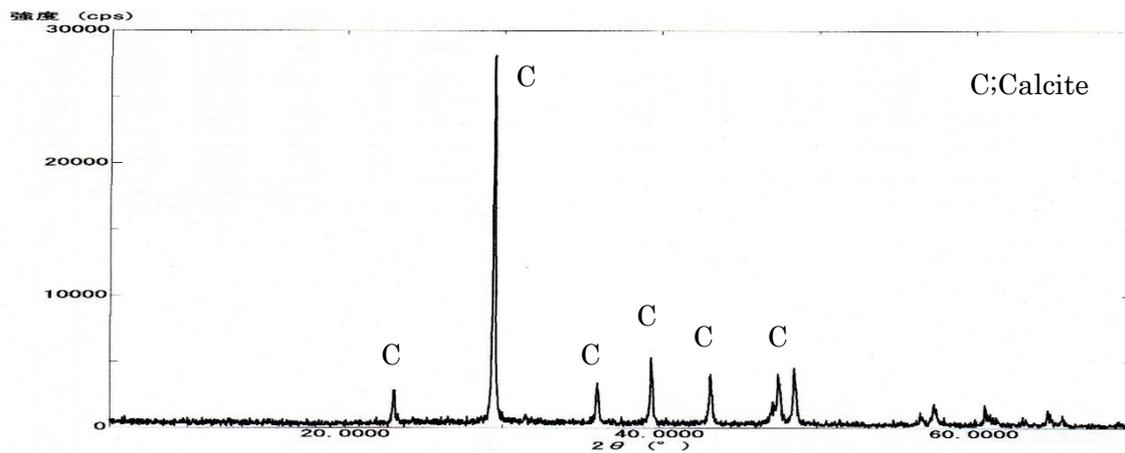


図 3.2.4-3 PWT01-15-Rc-003 の XRD チャート

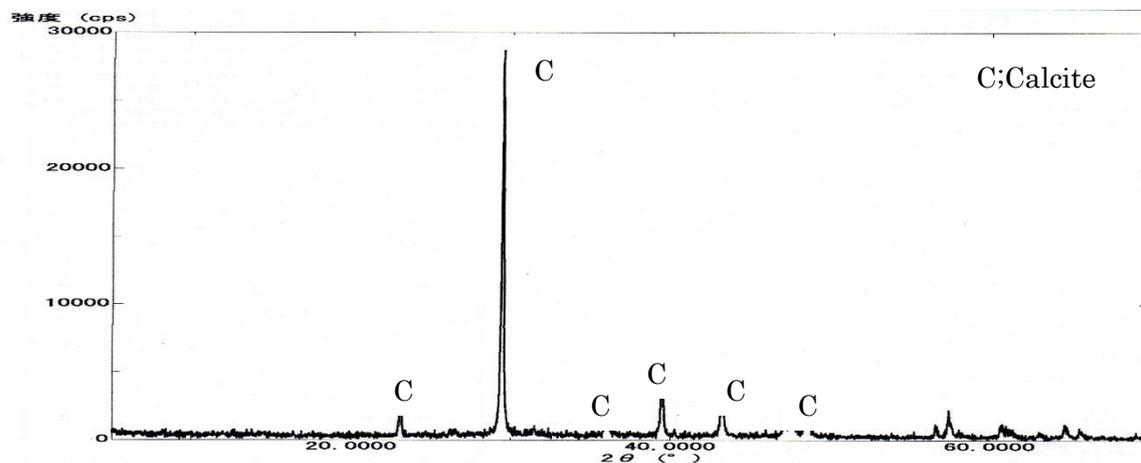


図 3.2.4-4 PWT01-15-Rc-004 の XRD チャート

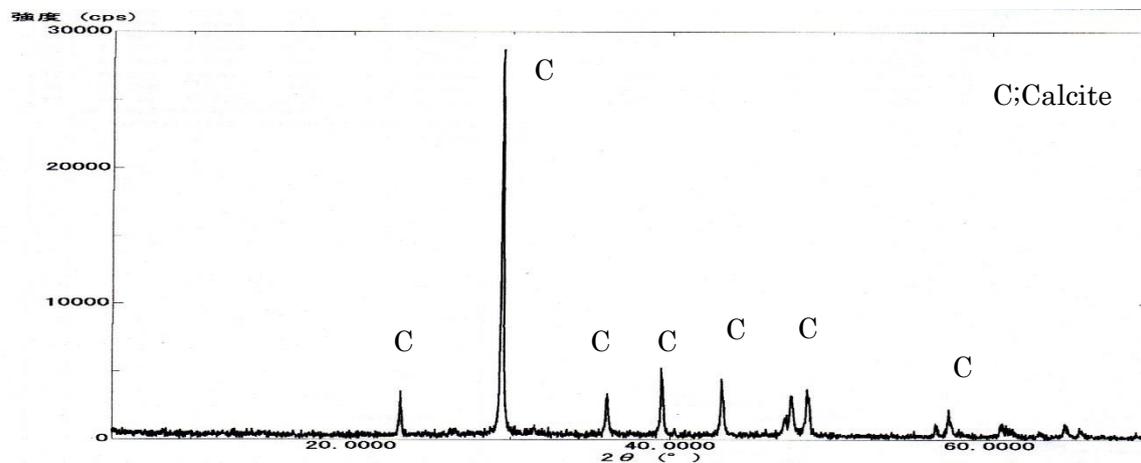


図 3.2.4-5 PWT01-15-Rc-005 の XRD チャート

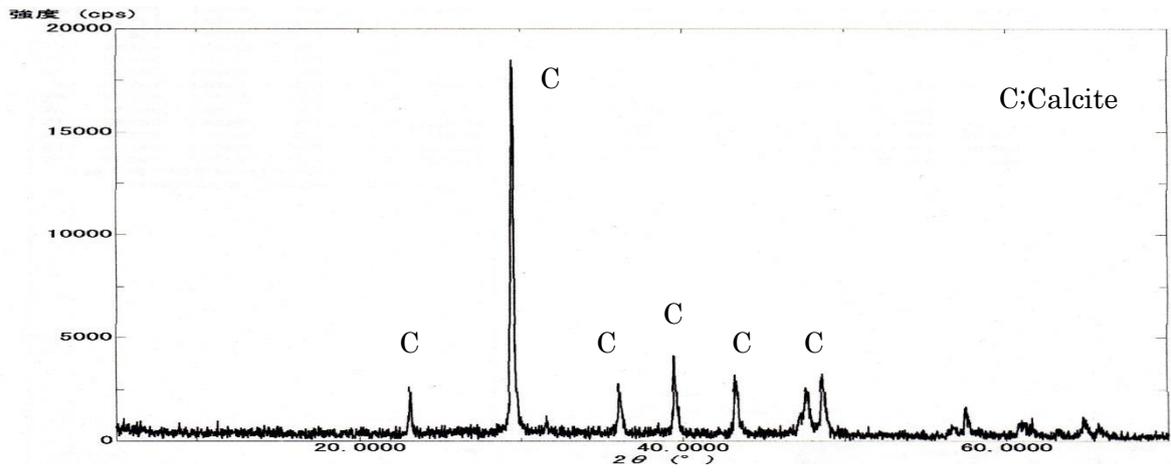


図 3.2.4-6 PWT01-15-Rc-006 の XRD チャート

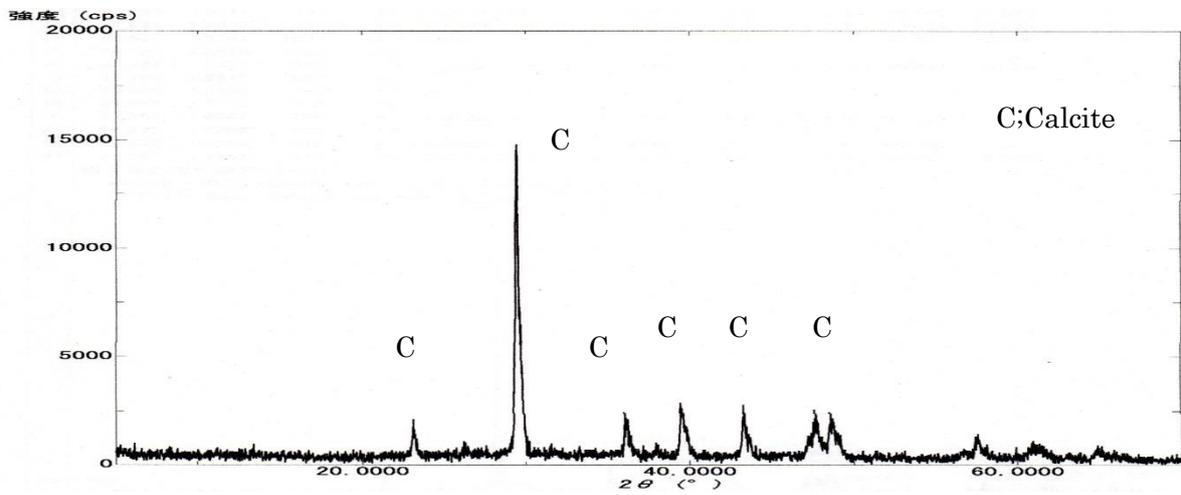


図 3.2.4-7 PWT01-15-Rc-007 の XRD チャート

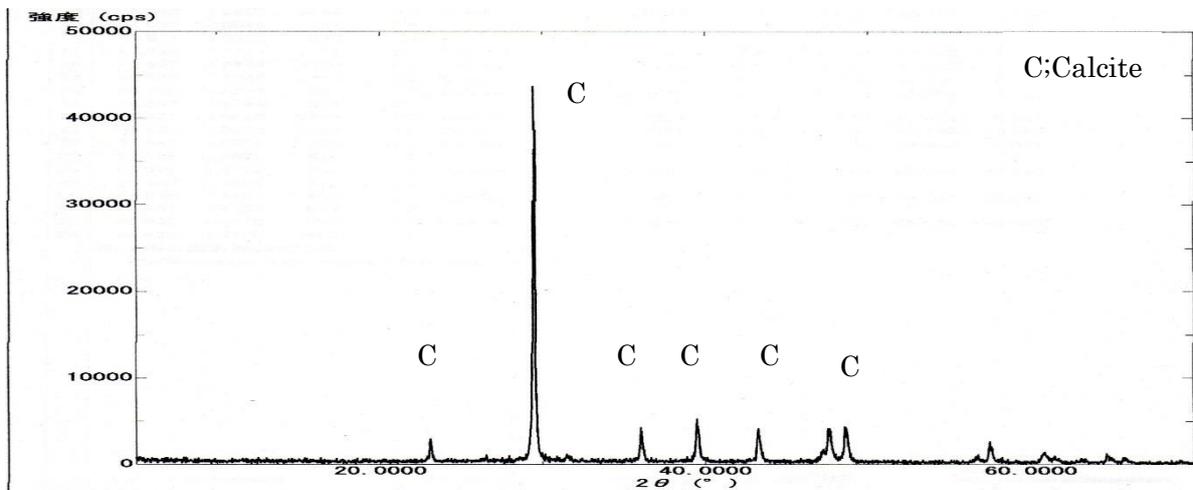


図 3.2.4-8 PWT01-15-Rc-008 の XRD チャート

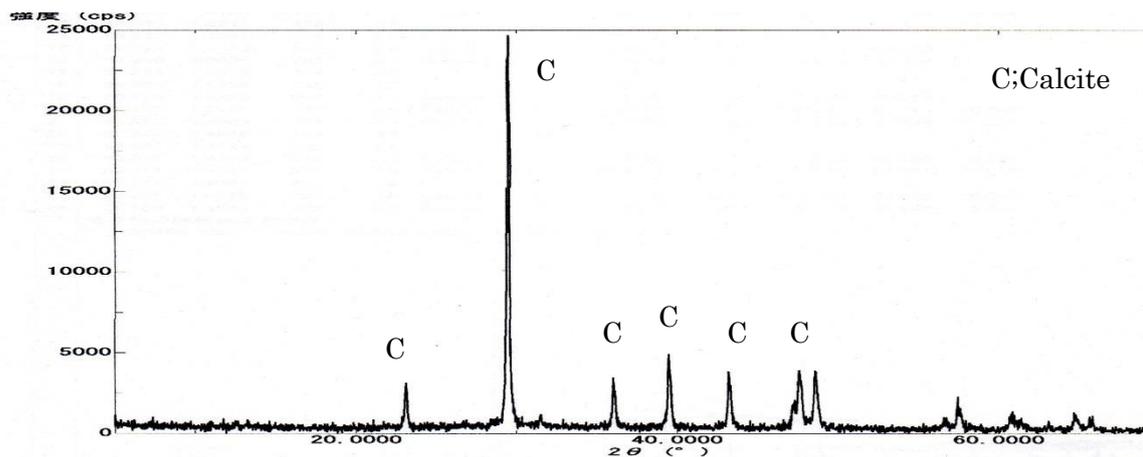


図 3.2.4-9 PWT01-15-Rc-009 の XRD チャート

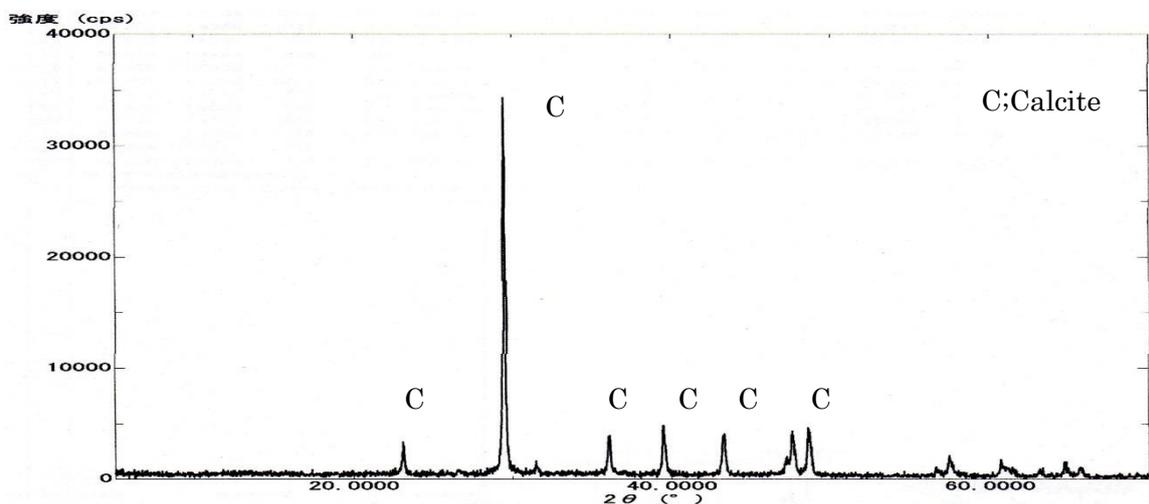


図 3.2.4-10 PWT01-15-Rc-010A の XRD チャート

(2) 誘導プラズマ質量分析 (ICP-MS) 及び Si 濃度分析

同じくトレンチ 1 の炭酸塩の 10 試料について、ICP-MS により主成分・微量成分分析を行った。全ケイ素アルカリ溶融脱水法で定量した Si 濃度と合わせてにそれらの結果を表 3.2.4-1 に示す。

また、希土類元素パターンをサンプリングした深度ともに図 3.2.4-11 に示す。

表 3.2.4-1 ICP-MS 及び全ケイ素アルカリ溶融脱水法による主成分・微量成分分析結果

Location	PWT01-15-Ro-001	PWT01-15-Ro-002	PWT01-15-Ro-003	PWT01-15-Ro-004	PWT01-15-Ro-005	PWT01-15-Ro-006	PWT01-15-Ro-007	PWT01-15-Ro-008	PWT01-15-Ro-009	PWT01-15-Ro-010A
Na (wt.%)	2.47	4.08	4.10	3.77	2.73	2.70	2.79	2.02	1.98	2.16
Mg	0.56	0.22	0.07	0.35	1.33	1.19	2.77	1.21	0.63	0.68
Al	0.85	1.52	1.55	1.45	1.14	1.08	1.16	0.79	0.80	0.95
P	b.d.1	b.d.1	b.d.1	0.00	b.d.1	b.d.1	b.d.1	b.d.1	b.d.1	b.d.1
K	0.22	0.22	0.27	0.25	0.05	0.08	0.06	0.07	0.07	0.08
Ca	39.40	37.63	38.31	39.17	41.67	41.92	39.88	39.53	39.74	38.86
Sc (ppm)	0.30	0.47	0.51	0.57	0.73	0.88	1.01	0.52	0.63	2.07
Ti (wt.%)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
V (ppm)	b.d.1	2.11	0.54	0.63	0.84	1.73	2.13	0.67	1.46	5.77
Cr	8.87	5.65	11.49	31.64	13.58	40.63	53.02	13.13	23.94	235.21
Mn (ppm)	5.81	8.23	9.07	41.74	27.05	79.69	312.37	22.87	79.96	86.48
Mn (wt.%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.01	0.01
Felwt%	0.03	0.04	0.04	0.14	0.10	0.38	0.46	0.08	0.22	0.68
Felppm	302	350	374	1403	1007	3827	4649	816	2160	6828
Co (ppm)	0.67	1.01	1.17	4.04	2.15	4.41	8.95	1.84	7.78	31.78
Ni	b.d.1	b.d.1	b.d.1	b.d.1	b.d.1	b.d.1	34.39	b.d.1	b.d.1	378.77
Cu	3.43	4.39	4.87	4.66	2.82	3.73	4.55	2.54	3.16	4.22
Zn	58.99	34.60	34.41	36.22	31.20	34.47	43.30	27.90	44.75	47.28
Ga	31.24	31.88	37.95	34.23	0.71	4.23	0.67	1.22	3.59	1.28
As	2.07	4.91	4.84	4.50	3.89	4.18	3.99	3.12	3.25	3.78
Rb	0.64	0.74	0.84	0.79	0.95	1.03	0.86	1.03	0.84	0.91
Sr	741.61	689.82	643.28	735.60	676.99	778.15	601.82	701.56	739.91	629.51
Y	0.81	1.68	1.74	1.57	1.37	1.38	1.40	0.95	1.03	1.16
Zr	27.24	83.67	77.95	86.35	299.00	260.81	299.29	191.41	127.41	217.55
Nb	0.02	0.03	0.03	0.03	0.43	0.17	0.40	0.25	0.09	0.36
Mo	1.43	2.35	2.37	2.22	1.64	1.75	1.66	1.22	1.28	1.38
Cs	0.17	0.47	0.24	0.26	0.49	0.56	1.12	0.37	0.80	0.51
Ba	2243.74	2319.83	2760.80	2491.93	51.13	302.23	47.95	88.36	258.11	92.66
La	0.45	0.95	0.99	0.90	0.80	0.81	0.83	0.64	0.64	0.69
Ce	0.90	1.93	1.87	1.71	1.58	1.53	1.63	1.11	1.18	1.36
Pr	0.12	0.23	0.24	0.22	0.19	0.19	0.21	0.15	0.15	0.18
Nd	0.34	0.72	0.73	0.68	0.60	0.63	0.65	0.42	0.48	0.55
Sm	0.08	0.15	0.18	0.16	0.12	0.13	0.13	0.09	0.11	0.12
Eu	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03
Gd	0.09	0.18	0.18	0.15	0.12	0.15	0.13	0.09	0.11	0.14
Tb	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
Dy	0.10	0.24	0.24	0.23	0.18	0.18	0.19	0.13	0.14	0.18
Ho	0.03	0.06	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.03	0.03	0.04
Er	0.10	0.20	0.21	0.18	0.15	0.15	0.17	0.12	0.12	0.15
Tm	0.02	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
Yb	0.13	0.28	0.28	0.25	0.22	0.21	0.22	0.15	0.16	0.19
Lu	0.02	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.03	0.03
Hf	0.30	0.85	0.78	0.81	4.44	3.50	4.27	2.52	1.66	3.12
Ta	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W	0.53	1.59	1.27	2.22	1.50	139.47	1.48	13.54	12.69	1.98
Pb	8.12	15.30	6.93	7.19	8.89	7.62	27.54	10.47	7.63	10.37
Th	0.25	0.51	0.52	0.47	0.37	0.38	0.38	0.26	0.27	0.31
U	0.15	0.32	0.31	0.28	0.36	0.35	0.34	0.34	0.25	0.35
SiO ₂ (g/kg)	232	409	427	388	421	361	435	525	537	894

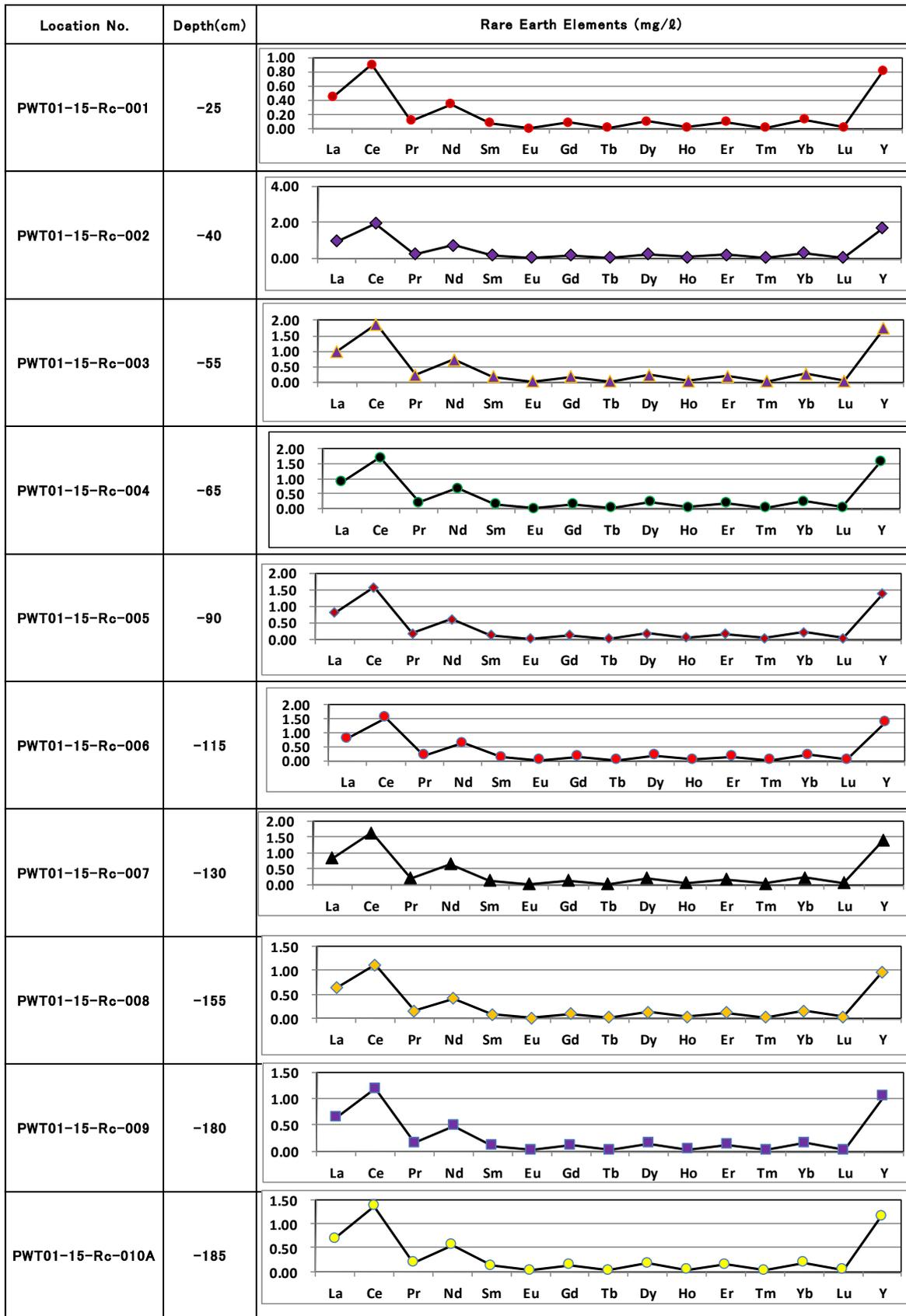


図 3.2.4-11 トレンチ 1 の炭酸塩試料の希土類元素パターン

(3) TL 法年代測定結果と考察

フィリピンパラワン島の Narra 地区の調査サイトで採取した炭酸塩試料の年間線量を、放射性元素濃度と (4.2.1-2) 式を炭酸塩試料にも適用できるように改良した次式[4][16][18]から求めた。:

$$\begin{aligned} \text{Annual dose (mGy/year)} &= D_{\alpha} + D_{\beta} + D_{\gamma} + D_{\text{cosmic}} \\ &= \frac{2.18 \times U(\text{ppm}) + 0.6111 \times Th(\text{ppm})}{1 + 1.5 \times W.C.} \times K_{\alpha} \\ &+ \frac{0.146 \times U(\text{ppm}) + 0.0273 \times Th(\text{ppm}) + 0.00038 \times Rb(\text{ppm}) + 0.649 \times K_2O(\%)}{1 + 1.25 \times W.C.} \times K_{\beta} \\ &+ \frac{0.113 \times U(\text{ppm}) + 0.0476 \times Th(\text{ppm}) + 0.202 \times K_2O}{1 + 1.14 \times W.C.} \times K_{\gamma} + D_{\text{cosmic}} \end{aligned}$$

D_{α} 、 D_{β} 、 D_{γ} は α 線、 β 線、 γ 線、宇宙線の 1 年間の線量率を表す。W.C. は含水比、 K_{α} 、 K_{β} 、 K_{γ} は a-x-value、b-x-value、c-x-value である。

PWT01-15-Rc-001 から PWT01-15-Rc-010A の Mn 濃度範囲 (5.3-312.4ppm : 表 3.2.4-1 参照) は、合成試料を用いた基礎実験で Mn 濃度と c-x-value が線形関係を示す範囲 (図 3.2.3-17; 5.3-609ppm) と一致する。そこで、本測定ではこの線形関係を用いて各試料の Mn 濃度から c-x-value を算出した。a-x-value、b-x-value に関しては測定中のため、天然方解石によって得られた Mn 濃度と a-x-value、b-x-value の関係を用いて算出した (図 3.2.4-12)。宇宙線の寄与は、Prescott and Hutton (1994)[5]の式を用いて算出した。

年間線量の結果を表 3.2.4-2 に示す。各試料間に、放射性元素や Mn 濃度、含水比、宇宙線量率に大きな差はなかったため、年間線量率にも大きな差はなかった(0.36-0.50mGy/year)。

本測定では、表層部の PWT01-15-Rc-001 と最深部の PWT01-15-Rc-010A の蓄積線量を測定し、年代を算出した (図 3.2.4-13~図 3.2.4-14、表 3.2.4-2)。その結果、PWT01-15-Rc-001 の年代は 988ka、PWT01-15-Rc-010A では 173ka となった。

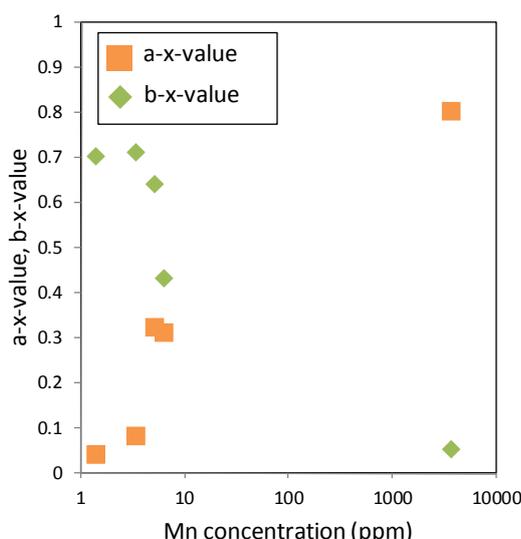
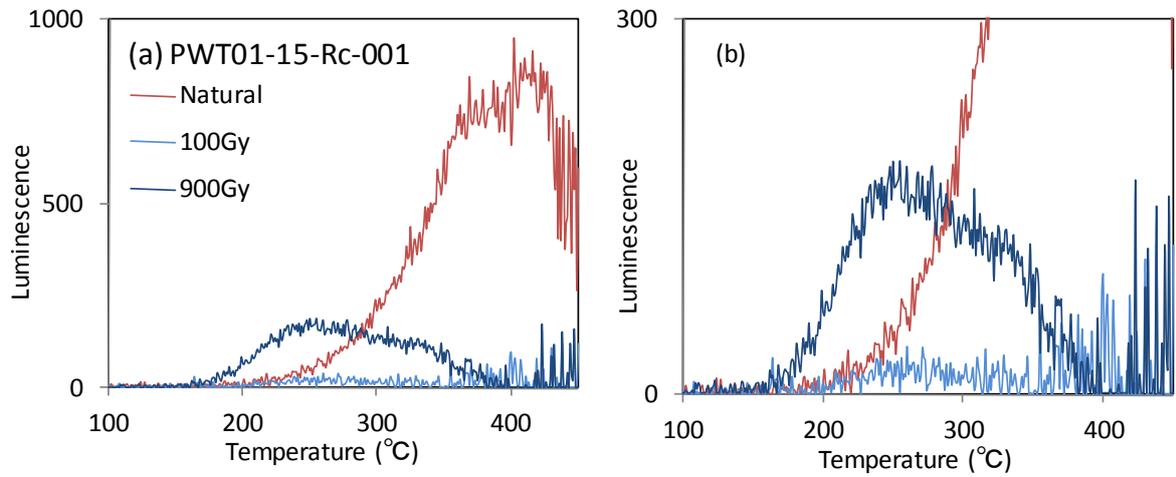


図 3.2.4-12 Mn 濃度と a-x-value, b-x-value

表 3.2.4-2 各試料の年代に関するパラメータ

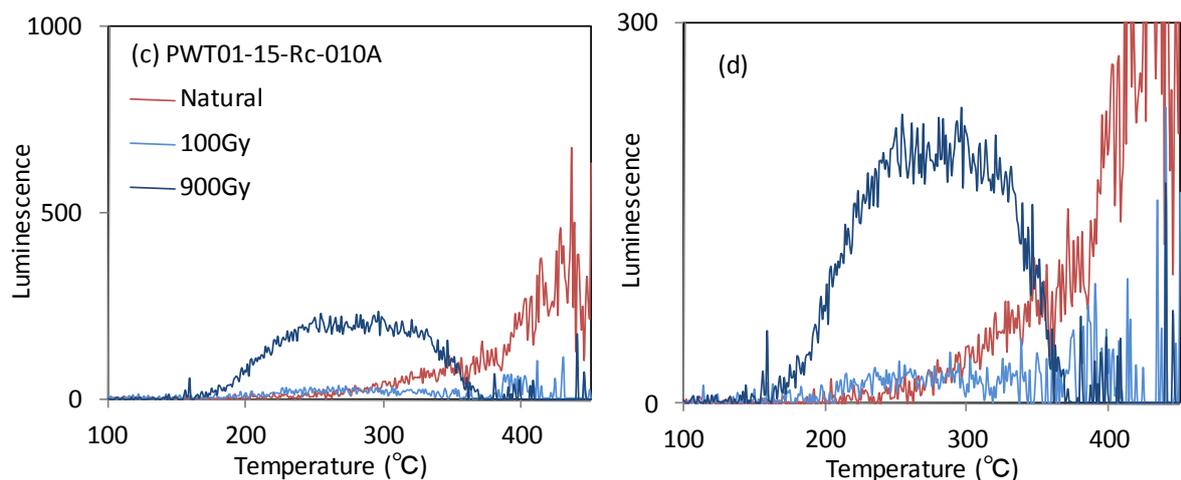
Sample	U (ppm)	Th (ppm)	Rb (ppm)	K ₂ O (%)	Mn (ppm)	含水比	a-x-value	b-x-value	c-x-value	Cosmic ray (mGy/year)	Annual dose (mGy/year)	Equivalent dose (Gy)	TL age (ka)
PWT01-15-Rc-001	0.15	0.25	0.64	0.39	5.8	0.49	0.23	0.51	0.39	0.19	0.36	360	988
PWT01-15-Rc-002	0.32	0.51	0.74	0.41	8.2	0.79	0.26	0.45	0.38	0.18	0.40		
PWT01-15-Rc-003	0.31	0.52	0.84	0.49	9.1	0.45	0.27	0.43	0.38	0.18	0.48		
PWT01-15-Rc-004	0.28	0.47	0.79	0.45	41.7	0.60	0.41	0.25	0.34	0.17	0.44		
PWT01-15-Rc-005	0.36	0.37	0.95	0.10	27.0	0.64	0.37	0.29	0.35	0.16	0.39		
PWT01-15-Rc-006	0.35	0.38	1.03	0.15	79.7	0.82	0.47	0.20	0.32	0.16	0.40		
PWT01-15-Rc-007	0.34	0.38	0.86	0.11	312.4	0.70	0.59	0.12	0.28	0.15	0.46		
PWT01-15-Rc-008	0.34	0.26	1.03	0.13	22.9	0.74	0.35	0.31	0.36	0.15	0.33		
PWT01-15-Rc-009	0.25	0.27	0.84	0.13	80.0	0.54	0.47	0.20	0.32	0.14	0.35		
PWT01-15-Rc-010A	0.35	0.31	0.91	0.14	86.5	0.28	0.48	0.19	0.32	0.14	0.50	86	173

*U, Th, Rb, K, Mnの濃度はICP-MSの計測値(表3.2.4-1)
 *K₂Oはkが全て酸化していると仮定した値



※(b)は(a)の拡大図

図 3.2.4-13 PWT01-15-Rc-001 の TL グロー曲線



※(d)は(c)の拡大図

図 3.2.4-14 PWT01-15-Rc-010A の TL グロー曲線

今回、暫定的に年代測定を行ったが、正確な年代を求めるにはいくつか考慮する課題がある。以下に課題をまとめる。

- ① 方解石では、最初の加熱(Natural 測定)の際に大きな感度変化が生じ、年代が過大評価、もしくは過小評価される可能性がある。SARA(single- aliquot regeneration and added-dose)法[7]を用いる事で感度変化を補正できるが、本測定ではそれを行っていないこと。
- ② 本測定では、240°Cピークを用いて蓄積線量測定を行った。しかし、ピーク分離を行わなかったため、高いルミネッセンス強度を示す 330、420°Cピークの影響を受け、蓄積線量が過大評価されている可能性があること。
- ③ PWT01-15-Rc-001、PWT01-15-Rc-010A とともに試料中に微量ながら貝等の生物起源のアラゴナイトが含まれている可能性がある。アラゴナイトは加熱することで方解石に転移する。熱ルミネッセンス測定中に、アラゴナイトが方解石に転移し、熱ルミネッセンス感度が大きく変化する可能性があるため、アラゴナイトと方解石の TL 特性を考慮し、補正する、もしくは方解石とアラゴナイトを分別し測定する必要があること。

PWT01-15-Rc-001、PWT01-15-Rc-010A とともに年代測定に必要な発光量を示しているため、上記の課題をクリアすることでより正確な年代を測定できると考えられる。

3.3 埋没木根の放射性炭素年代法による年代測定

3.3.1 放射性炭素年代法の概要と実施概要

放射性炭素と ^{14}C は時間とともに壊変し、その半減期は 5730 年である。これを利用する方法が放射性炭素年代法で、現代から数万年前の年代範囲を対象とする年代測定のうち最も精度の高い年代測定法の 1 つである。

動植物が活着している間は光合成や呼吸を行うため大気中とほぼ同じ割合の炭素同位体を含むが、動植物の死後は、大気との交換が止まり、体内に残った ^{14}C のみが時間とともに減少していくため、試料中の ^{14}C 濃度を測定することにより年代値を推定することができる。

ここでは、国立研究開発法人日本原子力機構の東濃地科学センター土岐地球年代学研究所において、当研究所の加速器質量分析 (Accelerator Mass spectrometry: AMS) 装置 (ペレトロン年代測定装置) を用いて、パラワン島 Narra 地区のトレンチで採取した埋没木根の炭素同位体を定量し、放射性炭素年代を算出する[19][20][21]。

3.3.2 AMS による放射性炭素年代測定

(1) AMS 装置と測定手法

今回利用する AMS 装置（ペレトロン年代測定装置）（図 3.3.2-1）は ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{129}I の放射性同位体の測定が可能である。今回実施する放射性炭素 (^{14}C) 年代測定では、試料は、カソードに詰められた後、ホイールに充填され、固体試料用イオン源①にセットされる。試料は、そこでイオン化された後、逐次入射システム②で同位体ごとに分離され、加速器③に送られる。加速器では、二段階のイオンの加速が行われ、検出器に運ばれる。 ^{12}C 及び ^{13}C はファラデーカップ検出器④で、量の少ない ^{14}C は重イオン検出器⑤で検出される[22]。に AMS 装置の概要を表 3.3.2-1 示す。

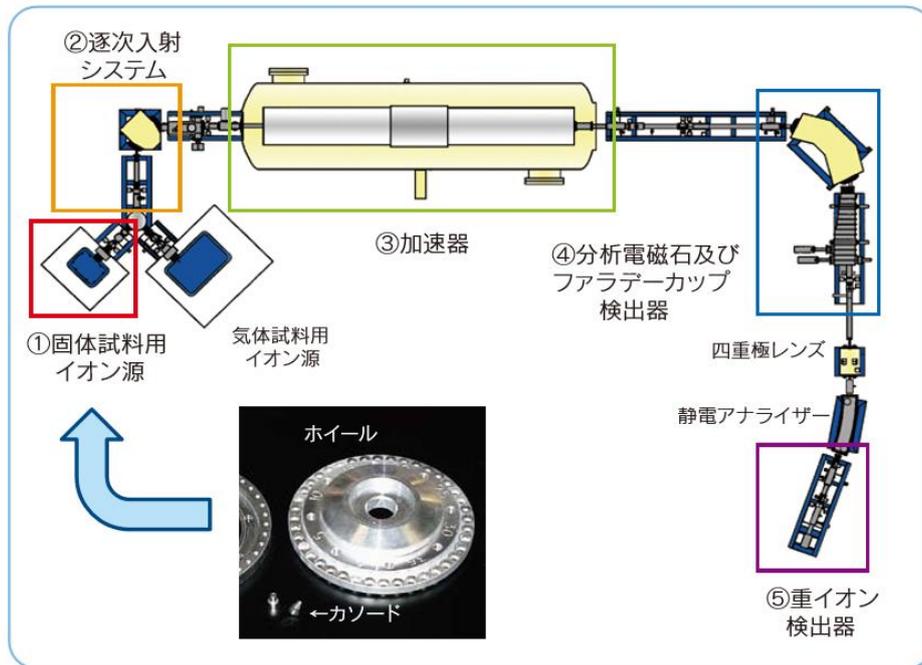


図 3.3.2-1 AMS 装置（ペレトロン年代測定装置）図[22]

表 3.3.2-1 AMS 装置の概要

名称	JAEA-AMS-TONO
製造元	National Electrostatics Corp. (USA)
加速器	ペレトロン 5MV 15SDH-2
最大加速電圧	5 MV
最大電流	1 μA
最小試料量	数 mg (炭素の場合)
年代測定範囲	最大約 6 万年前まで (炭素の場合)
測定所要時間	1 試料あたり約 1 時間程度 (炭素の場合)

放射性炭素同位体を対象とした基本的な AMS 測定 の条件を 表 3.3.2-2 に示す。

表 3.3.2-2 AMS 測定 の条件

同位体比 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	
加 速 電 圧	4.5 メガボルト (イオンエネルギーは 22.5 メガ電子ボルト)
検出イオン (方法)	$^{12}\text{C}^{4+}$, $^{13}\text{C}^{4+}$ (以上, ファラデーカップ), $^{14}\text{C}^{4+}$ (ΔE 電離箱)
測 定 時 間	1 サイクル約 0.1s (^{12}C : 0.3 ms + ^{13}C : 0.9 ms + ^{14}C : 98.6 ms) × 約 3600 サイクル (6 分) × 繰り返し約 10 回。 したがって ^{14}C 測定時間は約 1 時間。

(2) 試料調整

試料は、洗浄、酸・アルカリ処理後に燃焼法によって二酸化炭素を回収し、これを鉄触媒による水素還元法によって炭素粉末 (グラファイト) にして、AMS 測定に用いられる。図 3.3.2-2 に試料調整の流れを示す。

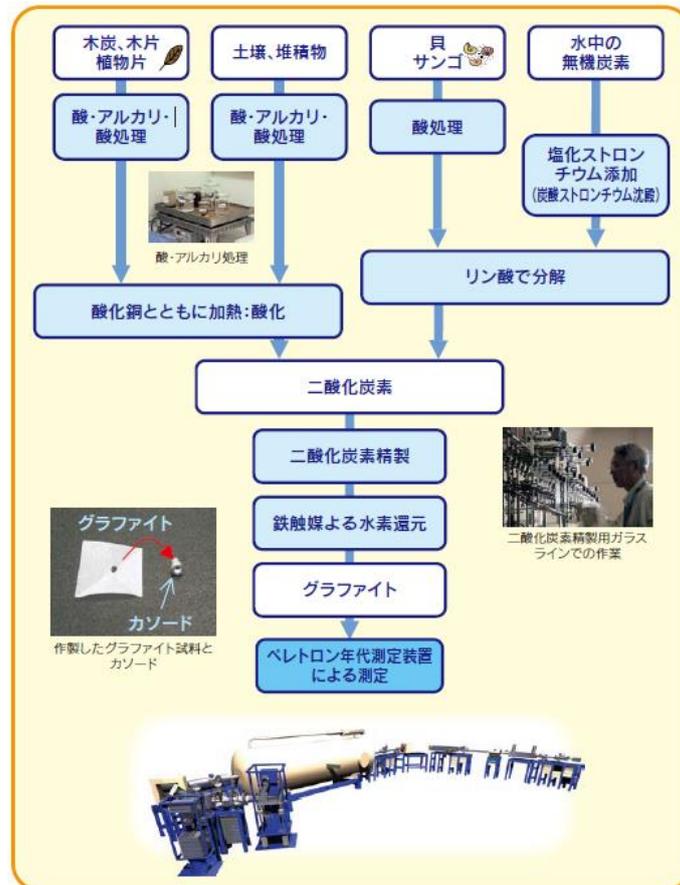


図 3.3.2-2 AMS 測定における放射性炭素年代測定のための試料調整方法[22]

(3) ^{14}C 年代の算出

AMS 装置で測定した同位体比 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ から、次式により年代を算出する。

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{N}{N_0} \right] = \frac{T_{1/2}}{0.693} \ln \left[\frac{N}{N_0} \right] = -8033 \ln \left[\frac{N}{N_0} \right] = -8033 \ln \left[\frac{R_{SA}}{f \times R_{STD}} \right]$$

$T_{1/2}$: ^{14}C の半減期=5730 年

λ : ^{14}C の崩壊定数

N : 現代炭素の ^{14}C 濃度

N_0 : 未知試料の ^{14}C 濃度

f : 標準試料によって決定される定数

R_{STD} : 標準試料の同位体比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ または $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$)

R_{SA} : 未知試料の同位体比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ または $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$)

(3.3.2-1)

同位体比の正確さを確認するため、IAEA 国際標準試料を同時に測定している。その pMC (percent Modern Carbon) 単位の ^{14}C 濃度の測定値と標準値の差が標準値の 1% 以内にある事をもって測定データが妥当であると判断する。

^{14}C のバックグラウンドの由来は主に並列する他のカソードからの汚染と試料調整の際の現代炭素の汚染によると考えられる。 ^{14}C のバックグラウンドによる ^{14}C 年代の補正は次式で表される。

$$t = -8033 \ln \left[\frac{(R_{SA} \times D_{SA} - R_B \times D_B)}{f \times (R_{STD} - R_B)} \right]$$

R_B : バックグラウンド試料の同位体比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ または $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$)

D_B : バックグラウンド試料の炭素同位体分別による補正係数

(3.3.2-2)

3.3.3 パラワン島 Narra 地区トレンチの埋没木根の放射性炭素年代

図 3.1.3-2 に示すように、トレンチ 1（深度：約 2.8m）における埋没木根（試料番号：PWT01-15-Rh-25 / 深度 約 2.8m）の分布は、散在的で、空間的な連続性に乏しいが、トラバーチンが沈殿・堆積（成層）・固結した多孔質で縞状な堆積性炭酸塩岩の堆積面（層理面）に整合的である。また、トレンチの下部に向かって、埋没木根が塊状的に分布する傾向を示し、それらの埋没木根それ自身と近傍での炭化作用の影響があり、一部腐植化作用（黒色）が観察される。

一方、トレンチ 2（深度：約 1.8m）における埋没木根（PWT02-15-Rh-001；地表近傍、PWT02-15-Rh-011<パラワンオフィオライト基盤岩から上位約 80cm>の試料で 2 分割：①腐植性炭酸塩質堆積物試料<PWT02-15-Rh-011-①>と②腐植質堆積物<PWT02-15-Rh-011-②>、PWT02B-15-C2-0：パラワンオフィオライト基盤岩の直上>）の 4 試料である。この埋没木根の分布は、トレンチ 1 のものと大きな差異はないが、腐植化作用が顕著でその腐植化による黒色化（還元環境）が床面（基盤岩）から上位約 80cm まで観察される。

これらの 5 試料についての放射性炭素による絶対年代測定結果を表 3.3.3-1 に示す。なお、標準試料として木（IAEA C5）、同位体比補正の標準試料としてシュウ酸（HOxII, SRM-4990C：National institute of standards and technology (NIST)）、バックグラウンド補正の標準試料として大理石（IAEA C1）を用いている。また、解析は AMS 装置製造元より提供されている解析ソフト（NEC AMS Analysis Program “abc” Ver.6.1）を使用している。

これらの年代測定値を考察する上で、最初にトレンチ 1 及び 2 からの堆積性炭酸塩岩（一部、堆積性炭酸塩鉱物質堆積物）とトレンチ 2 からの碎屑性堆積物（トレンチ 2：PWT02-15-C2-0）が採取された場所の地形・深度の位置関係および、それぞれの堆積環境を考慮することが必要である。

まず地形的位置関係については、図 3.3.3-1 に示すようにトレンチ 1（標高：約 61m）は、パラワンオフィオライト起源でその母岩の断裂系に沿って上昇してきた高アルカリ湧水地点に近く、現状の湧水地点から約 80m 離れた東へ緩傾斜する扇状的な平坦地にある。一方、トレンチ 2（標高：約 58m）は、トレンチ 1 からさらに東へ約 40m 離れ、この平坦地が東に低角度で傾斜する地形変換地点のほぼ縁に位置している。このことから、両者の高低差は、約 3m（地形勾配：0.075）である。

次に、この平坦地を構成する炭酸塩鉱物を主体とする堆積性炭酸塩岩（一部、堆積性炭酸塩鉱物質堆積物）の堆積構造は、殆ど水平な層状構造を示すことから、その堆積環境は、パラワンオフィオライト基盤岩の穏やかな隆起・風化・浸食作用のもとで、静的な沈殿・堆積・固結プロセスを経たものと考えられる。

また、トラバーチン起源の炭酸塩鉱物主体で、固結化が余り進んでいない堆積性炭酸塩質沈殿物は、まず早期に高アルカリ湧水地点とその周辺の凹部に化学沈殿物として堆積し始めたことが想定される。その後、化学沈殿量と移動・運搬のための湧水量・湧水速度・湧水方向などに規制されながら緩斜面前方に運搬・移動し、地形的に凹部に優先的に堆積・固結プロセスが繰り返し生じたものと推察される。

表 3.3.3-1 パラワン島 Narra 地区トレンチの埋没木根の放射性炭素年代測定結果

測定日 平成27年 11月 27日		JAEA-AMS-TONO											
No	ユーザー試料ID	施設試料ID	試料種†	$\delta^{13}\text{C}$ value (‰)	pMC ^{††}	不確かさ ^{†††}		¹⁴ C age (BP) ^{††††}	不確かさ ^{†††}		暦年代較正した年代範囲 ^{†††††}		
	User's sample ID	Lab's sample ID	Type [†]			UNC ^{†††}	UNC ^{†††}		1 σ 暦年代範囲	2 σ 暦年代範囲			
1	-	OXII	OXII	-17.80 *	134.07	±	1.12	-	±	-			
2	-	OXII_11627_1	OXII	-15 *	135.67	±	1.39	-	±	-			
3	-	OXII_11627_2	OXII	-20 *	132.97	±	1.27	-	±	-			
4	-	OXII_11628_1	OXII	-26 *	134.38	±	1.38	-	±	-			
5	-	OXII_11628_2	OXII	-11 *	133.29	±	1.23	-	±	-			
6	-	C1	C1	8 *	0.08	±	0.01	-	±	-			
7	-	C1_11626_1	C1	11 *	0.08	±	0.01	-	±	-			
8	-	C1_11626_2	C1	6 *	0.09	±	0.01	-	±	-			
9	-	C5	C5	-20 *	23.05	±	0.23	-	±	-			
10	-	C5_11629_1	C5	-23 *	23.05	±	0.26	-	±	-			
11	-	C5_11629_2	C5	-17 *	23.07	±	0.23	-	±	-			
12	PWT01-15-Rh-025	UNK_11589_1	UNK	-26.41	56.73	±	0.58	4554	±	82	3486(2.7%)3474calBC 3372(27.7%)3264calBC 3243(37.8%)3102calBC	3621(0.5%)3609calBC 3522(94.9%)3012calBC	
13	PWT02B-15-C2-0	UNK_11590_1	UNK	-28.40	81.18	±	0.83	1675	±	82	250(63.4%)429calAD 495(3.2%)508calAD 520(1.6%)527calAD	141(4.1%)197calAD 208(91.3%)553calAD	
14	PWT02-15-Rh-001	UNK_11591_1	UNK	-27.69	84.40	±	0.78	1363	±	75	605(58.8%)714calAD 744(9.4%)765calAD	542(90.1%)779calAD 790(5.3%)868calAD	
15	PWT02-15-Rh-011-①フミン	UNK_11592_1	UNK	-27.21	74.47	±	0.71	2368	±	77	735(10.3%)689calBC 663(3.1%)648calBC 547(54.9%)375calBC	768(90.4%)354calBC 291(5.0%)232calBC	
16	PWT02-15-Rh-011-②ヒューミン	UNK_11593_1	UNK	-28.26	74.05	±	0.76	2413	±	82	747(16.1%)685calBC 666(6.0%)642calBC 555(46.1%)401calBC	784(95.4%)381calBC	

※ $\delta^{13}\text{C}$: 通常 安定同位体比質量分析装置の測定結果。ただし、“*”印がつくものは AMS 装置による測定値。

※※pMC ¹⁴C/¹²C, ¹⁴C/¹³C : pMC (percent Modern Carbon)値 (単位は%)。

※※※¹⁴C 年代 (Libby Age) : Libby の半減期 5568 年を用いて算出した放射性炭素年代 (単位は年)。また、不確かさは 1 σ の標準偏差で示す。

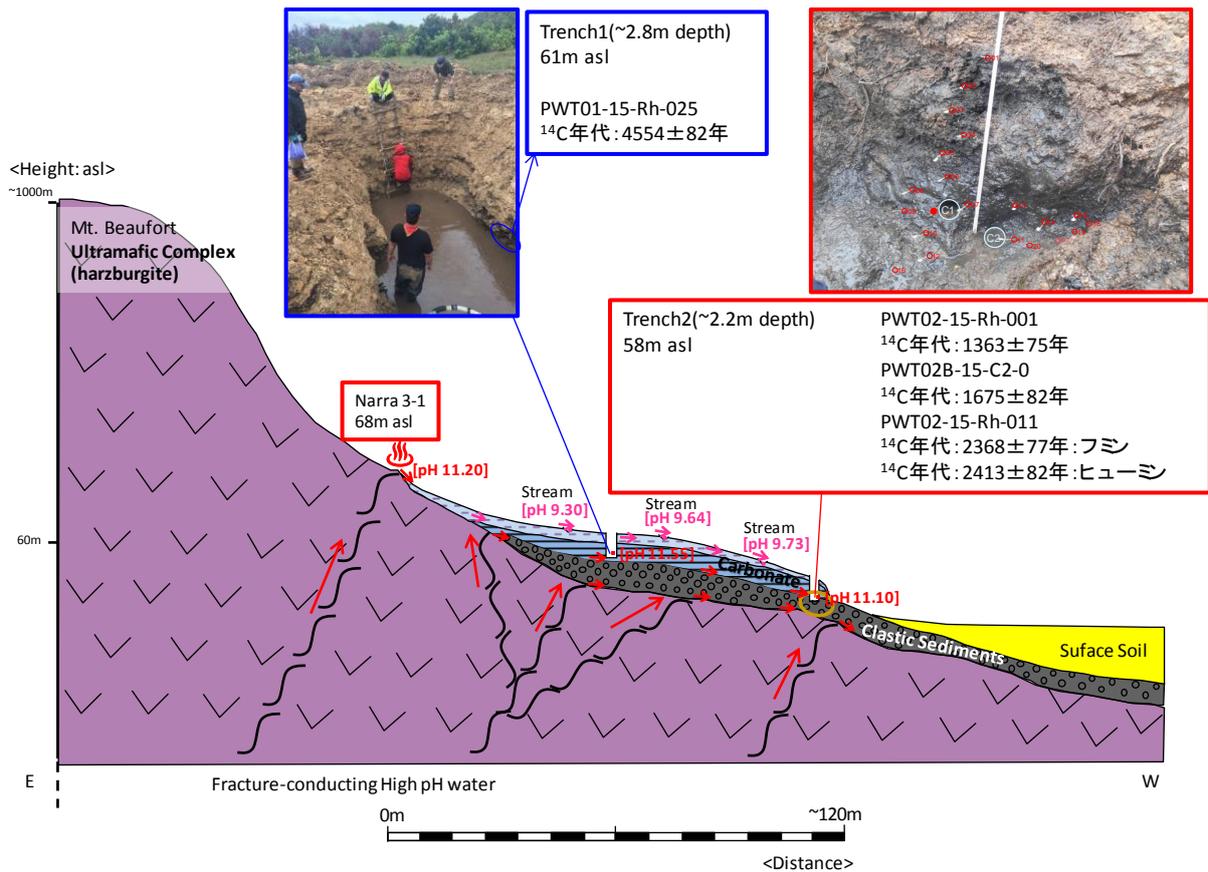


図 3.3.3-1 パラワン島 Narra 地区トレンチサイト周辺の模式層序学的断面図

この結果、トレンチ1での層厚は2.8m深度（トレンチ1の底面には、パラワンオフィオライト基盤岩に達していない）より厚いことが推察される。一方、トレンチ2では1.8m深度で基盤岩に達している。このことは、これらの堆積性炭酸塩岩は、トレンチ1周辺では厚く堆積し、東へ約40m離れたトレンチ2周辺ではその層厚が薄いことになる。つまりトレンチ1の深部に堆積した堆積性炭酸塩岩は、トレンチ2のものと比較すると古いことが解釈できる。

これらのことから、トレンチ1の床面近傍の試料（PW01-15-Rh-025:深度約2.8m）の埋没木根年代が、最も古い(4554±82 BP)。この事実は、地形的にも堆積作用などの観点から合理的に叶うものである。さらに、単純計算から求める堆積速度は、約0.06cm/year (2.8m/4554y)程度であると見積もられる。

トレンチ2では、パラワンオフィオライト基盤岩から直上約80cmに位置する腐植質・泥質堆積物(PWT02-15-Rh-011-①)と腐植質・堆積性炭酸塩鉱物質堆積物(PWT01-15-Rh-001-②)からの埋没木根が最も古い(2368±77~2413±82 BP)。最も新しい(若い)のは、地表近傍の堆積性炭酸塩鉱物質堆積物(PWT02-15-Rh-001)からの埋没木根年代が、1363±75 BPである。

しかし、最下位(パラワンオフィオライト基盤岩の直上)に位置している碎屑性堆積物からの埋没木根が、1675±82 BPの年代を取得した。層準的に考察すればトレンチ2では最古であることが考えられる。このことの解釈としては、この碎屑性堆積物の分布や堆積構造などを考察すること

が必要である。この堆積物は基盤岩の直上（近傍）に累重し、その性状は他の堆積物とは明瞭な境界を有するパラワンオフィオライトの細礫（岩片・鉱物片）を含有する固結度の弱い礫層である。その産状は塊状である。これらの観察から、この礫層は、パラワンオフィオライトが機械的風化により破碎・碎片（碎屑構造）となり運搬・篩別などを受けて集積された風化残留堆積物であると考えられる。さらに、この碎屑性堆積物の運搬・堆積（集積）の力学的営力とそのプロセスは、パラワンオフィオライト基盤岩の特質が深く関与している。それはこの基盤岩が、比較的進んだ蛇紋岩質であることである。この蛇紋岩化作用が地滑りの営力を具備しているということである。

従って、この碎屑性堆積物は、小規模な地滑りがその成因的なメカニズム・プロセスにより形成されたものと示唆される。

この埋設木根が碎屑性堆積物中のものということから、おそらく碎屑・運搬過程で比較的若い木根を取り込んで基盤岩上に局所的に再堆積したものと示唆される。今後、より正確な埋設木根の堆積年代については、粉碎された化石の鑑定が鍵になる。ただし、これらの埋設木根の植物鑑定はしていないが、恐らくマングローブ様の植物遺体と推察される。

堆積環境については、後述する貝の棲息環境とその年代推定の解釈で考察する。

3.4 貝（化石）による生息環境と年代推定

今年度採取した貝試料は、トレンチ1（PWT01-15-Rh-004：地表から約1m、PWT01-15-Rh-008：地表から約2.2m）から2試料（堆積性炭酸塩岩または堆積性炭酸塩鈹物質堆積物）と、トレンチ2（PWT02-15-HU-019：パラワンオフィオライト基盤岩直上）からの1試料（碎屑性堆積物）である。

これらの貝の分布については、トレンチ1では比較的ルーズで、多孔質な堆積性炭酸塩鈹物質堆積物中に特定され、その産状には、連続性が観察されないが、小児の頭程度のスポット状で、不規則な散在の埋没形状（密度の小さいコロニー）を示す。その個体数は約10個程度で、貝自体は新鮮で若干の色合いが見られ、貝の中には、化学沈殿物様の炭酸塩鈹物様なもので充填されている。

一方、トレンチ2での貝の分布は、トレンチ1との差異はないが、貝はすべて碎屑性堆積物の黒色腐植質な泥層に観察される。ただ、碎屑性堆積物中にも貝の存在が観察されたが、破碎程度が激しく鑑定上必要な形状確認が困難であった。

貝の鑑定については、豊橋市自然史博物館・学芸員（動物化石担当）・芳賀拓真博士の協力を頂いた。貝鑑定用の試料は図 3.1.3-4 に示す。

鑑定結果については、これらの貝はトゲカワニナ科のソデカワニナ(*Faunas ater*)とタイワンカワニナ(*Melanoides turbercula*)の2種類であると同定された。これらはいずれも現生種（今でもフィリピンに普通に棲息）で、その棲息環境は、亜熱帯～熱帯の淡水～汽水産に広く分布するトゲカワニナ科に属す巻貝である。

さらに、これらは小河川～湖沼まで広く分布するために微小棲息環境を限定することは難しい。ただ、砂泥底に棲息する種類なので、決して流れの強い環境ではない。ソデカワニナは、乾季でも水深のある泥底にも棲息する能力を持ち合わせている。また、トゲカワニナの多くは幼生が海に流れ出て、また河川に戻ってくる両側回遊をするので、少なくとも棲息環境（場）として海との接続があったことがいえる。特に、ソデカワニナがその傾向が顕著である。

また、貝殻のコロージョンや殻内の基質から判断すると、かなり新しい時代の化石（経験的には数千年オーダー）ではないかと推察されている。さらに、殻内のユニークな石灰質様な沈殿物の存在である。これは殻のゴツゴツとした無機的な形状から、死後埋没過程で沈着したものと推察されている。このことは堆積性炭酸塩岩の堆積環境と整合的である。

特に、貝の棲息環境による推定年代のオーダーとしては、放射性炭素年代測定値との違和感はない。

3.5 まとめ

今年度調査したパラワン島 Narra 地区のトレンチサイトでは、アルカリ地下水によって生成・堆積した炭酸塩の年代にかかわる埋没木根や貝（化石）が見つかったことから、炭酸塩の TL 年代測定に加え、新たに埋没木根の放射性炭素による絶対年代測定と、貝（化石）の鑑定による種の同定から棲息環境による堆積環境と棲息期間による相対的な年代推定を実施した。

特に、トレンチ 1 の最下部（深度約 2.8m）を構成する堆積性炭酸塩岩層中の埋没木根の放射性炭素による絶対年代として、約 4,500 年前(4554±82BP)の年代値を取得した。この年代値は、埋没木根の母岩がパラワンオフィオライト起源の高アルカリ湧水からの化学的沈殿により形成された堆積性炭酸塩岩であり、その時棲息していたあるいは遺体としての植物木根が沈殿・堆積・固結プロセス中に取り込まれたものと考えられる。

従って、この埋没木根の賦存（産状）は高アルカリ地下水湧水の時間スケールと見做すことが出来る。つまり、過去約 4,500 年前より高アルカリの湧水が始動していたことになる。

しかし、この埋没木根を含有している堆積性炭酸塩岩はパラワンオフィオライト基盤岩の直上に累重しているものでないことから、高アルカリ湧水の時間スケール（始動開始時期）はより古くなることを見込まれる。さらに、現在、トレンチ 1 及び 2 の壁面からの湧水は pH>11 で、その pH は、パラワンオフィオライト起源の湧水源のものとはほぼ同じである。

また、パラワンオフィオライト基盤岩の直上に累重している碎屑性堆積物とその中位にある堆積性炭酸塩岩および、最上位にある堆積性炭酸塩鉱物質堆積物に含有される貝（化石）は、亜熱帯～熱帯の淡水～汽水の砂泥底に棲息する現生種の巻貝（ソデカワニナとタイワンカワニナ）である。生態的には、幼生中は海に出てまた、河川に戻る両側回遊の活動を行うことから、海との連結性があり、トレンチ周辺の地質環境や堆積環境を推察する上で有効である。ただ現生種ということで棲息期間（年代）を決めることは難しいが、経験的には数千年程度の時間スケールであることが推定される。この時間スケールは放射性炭素測定による絶対年代値の枠内である。

一方、炭酸塩の TL 年代測定では、合成鉱物による基礎実験で確かめられた、炭酸塩の Mn 濃度と TL 特性の関連性を踏まえ、対象試料の Mn 濃度から TL 年代を補正する係数を算出した。これを用いて、パラワン島 Narra 地区のトレンチサイトの炭酸塩試料の TL 年代を評価した結果、表層部の PWT01-15-Rc-001 の年代は 988ka、最深部の PWT01-15-Rc-010A では 173ka となった。上記の ¹⁴C 年代を求めた木根が炭酸塩の形成とともに埋没したと考えると、図 3.5.1-1 から明らかのように両者の隔たりは大きく、さらに検討が必要である。ただし、これまで実績を積んできた Saile 鉱山の基盤岩の亀裂中のカルサイトや Bigbiga の石灰質砂岩（あるいは石灰岩）のボーリングコアに比べると、今回の試料は含水率が高く分析資料としての状態は極めて悪かったことも原因一つとしてあげられる。

Narra 地区のナチュラルアナログにおける年代測定の今後の課題は、パラワンオフィオライトの直上に累重する碎屑性堆積物と、黒色の腐植性炭酸塩質堆積物か腐食性堆積物に含有される動植物化石による絶対年代測定値と相対年代測定を行い、より現実的な高アルカリ湧水の始動時間を明らかにして、これらの堆積物に含有される粘土鉱物（主に、スメクタイト他）の高アルカリ

地下水環境下でのアルカリ変質反応とその反応経路および、長期安定性に関する時間枠（時間スケール）を設定することである。つまり、ナチュラルアナログ（自然系）に対する時間枠の設定を行うことである。

また、TL年代測定では、今年度の測定結果を踏まえ、正確な年代を求めるために以下の課題があげられる。

- ① 方解石では、最初の加熱（Natural測定）の際に大きな感度変化が生じ、年代が過大評価、もしくは過小評価される可能性がある。SARA法を用いる事で感度変化を補正できるが、本測定ではそれを行っていないこと。
- ② 本測定では、240°Cピークを用いて蓄積線量測定を行ったが、ピーク分離を行わなかったため、高いルミネッセンス強度を示す330、420°Cピークの影響を受け、蓄積線量が過大評価されている可能性があること。
- ③ PWT01-15-Rc-001、PWT01-15-Rc-010Aともに試料中に微量ながら貝等の生物起源のアラゴナイトが含まれている可能性がある。アラゴナイトは加熱することで方解石に転移する。熱ルミネッセンス測定中に、アラゴナイトが方解石に転移し、熱ルミネッセンス感度が大きく変化する可能性があるため、アラゴナイトと方解石のTL特性を考慮し、補正する、もしくは方解石とアラゴナイトを分別し測定する必要があること。

ただし、今回のトレンチ試料でも年代測定に必要な発光量を示していることは確認できたため、上記の課題をクリアすることでより正確な年代を測定できると考えられる。

また、今回のサイトでは幸いなことに植物や貝などの有機物が、アルカリ地下水の浸出開始時間と関連する炭酸塩の堆積物中にあることから、反応時間の推定においてこれら有機物の¹⁴C年代測定等を適用することができたが、粘土鉱物の変質を対象とするこのナチュラルアナログで適用可能な年代測定法は本質的には限定されており、TL年代の検討も引き続き重要な課題として継続すべきだと考えている。



図 3.5.1-1 トレンチ 1 の年代測定結果

参考文献

- [1] 兼岡一郎: 年代測定概論. 東京大学出版会 (1998).
- [2] 橋本哲夫: ルミネッセンス (発光) で探る古代情報. 新潟日報事業社 (2005).
- [3] Duller, G.A.T., Penkman, K.E.H. and Wintle, A.G.: Assessing the potential for using biogenic calcites as dosimeters for luminescence dating. *Radiation Measurements* 44, 429-433 (2009).
- [4] Ito, K., Hasebe, N., Sumita, R., Arai, S., Yamamoto, M., Kashiwaya, K., and Ganzawa, Y.: LA-ICP-MS analysis of pressed powder pellets to luminescence geochronology. *Chem. Geol.* 262, 131-137 (2009).
- [5] Prescott, J.R. and Hutton, J.T.: Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: Large depths and long-term variations. *Radiation Measurements* 23(2/3), 497-500 (1994).
- [6] Roque, C., Guibert, P., Vartanian, E., Bechtel, F. and Schvoerer, M.: Thermoluminescence dating of calcite: study of heated limestone fragments from Upper Paleolithic layers at Combe Sauniere. Dordogne, France. *Quaternary Science Reviews* 20, 935-938 (2001).
- [7] Buylaert, J.P., Murray, A.S., Huot, S., Vriend, M.G.A., Vandenberghe, D., De Corte, F. and Van Den Haute, P.: A comparison of quartz OSL and isothermal TL measurements on chinese loess. *Radiation Protection Dosimetry* 119(1-4), 474-478 (2006).
- [8] Medlin, W.L.: The nature of traps and emission centers in thermoluminescent rock materials. In *Thermoluminescence of Geological Materials* (Edited by D.J. McDougall), Ch.4. Academic Press, New York (1968).
- [9] Townsend, P.D., Luff, B.J. and Wood, R.A.: Mn²⁺ Transitions in the TL emission spectra of calcite. *Radiation Measurement* 23(2/3), 433-440 (1994).
- [10] Valle-Fuentes, F.J., Garcia-Guinea, J., Cremades, A., Correcher, V., Sanchez-Moral, S., Gonzalez-Martin, R., Sanchez-Munoz, L. and Lopez-Arce, P.: Low-magnesium uranium-calcite with high degree of crystallinity and gigantic luminescence emission. *Applied Radiation and Isotopes* 65, 147-154 (2007).
- [11] 塚本斉: ルミネッセンス顕微鏡・分光分析を利用した岩石・鉱物の研究. *地質ニュース* 474, 46-56 (1994).
- [12] 山口喬, 村川和則: 球形炭酸カルシウム(バテライト)の生成と水中におけるカルサイトへの転移. *材料*. 30(336), 856-860 (1981).
- [13] Macedo, Z.S., Valerio, M.E.G. and Lima, J.F.: Thermoluminescence mechanism of Mn²⁺, Mg²⁺ and Sr²⁺ doped calcite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60, 1973-1981 (1999).
- [14] McKeever, S.W.S.: On the Analysis of Complex Thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into Individual Peaks. *Phys. Tat. Sol. (a)* 62, 331-340 (1980).
- [15] Aitken, M.J.: *Thermoluminescence dating*. Academic Press, London, 357 (1985).
- [16] Stokes, S., Ingram, S., Aitken, M.J., Sirocko, F., Anderson, R. and Leuschner, D.: Alternative chronologies for Late Quaternary (Last Interglacial-Holocene) deep sea sediments via optical dating of silt-sized quartz. *Quaternary Science Reviews* 22, 925-941 (2003).
- [17] Murray, A.S. and Wintle, A.G.: Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurements* 32, 57-73 (2000).
- [18] Adamiec, G. and Aitken, M.: Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL* 16, 37-50 (1998).
- [19] Saito-Kokubu, Y., Nishizawa, A., Suzuki, M., Ohwaki, Y., Nishio T., Matsubara, A., Saito, T., Ishimaru, T., Umeda, K. and Hanaki, T.: Current status of the AMS facility at the Tono Geoscience Center of the Japan Atomic Energy Agency, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 294, 43-45 (2013).
- [20] Matsubara, A., Saito-Kokubu, Y., Nishizawa, A., Miyake, M., Ishimaru, T. and Umeda, K.: Quaternary Geochronology using Accelerator Mass Spectrometry (AMS): Current Status of the AMS System at the Tono Geoscience Center, In *Geochronology - Methods and Case Studies*, edited by J. van Mourik, pp. 3-30 (2014), ISBN 978-953-51-1643-1, InTech. <http://www.intechopen.com/books/geochronology-methods-and-case-studies>

[21] Saito-Kokubu, Y., Matsubara, A., Miyake, M., Nishizawa, A., Ohwaki, Y., Nishio, T., Sanada, K. and Hanaki, T.: Progress on multi-nuclide AMS of JAEA-AMS-TONO, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 361, 48-53 (2015).

[22] ペレトロン年代測定装置ホームページ

<http://www.jaea.go.jp/04/tono/shisetsu/pere/pere.htm>

第4章 アルカリ環境下でのベントナイトの長期変質プロセス

4.1 パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログ

Active Type におけるベントナイトのアルカリ変質反応により形成される変質鉱物の鉱物学的・鉱物化学的特性に係る地球化学的プロセスを考察する上で、その要因（トリガー）となるアルカリ地下水の流動特性と地球化学的特性の理解に向けた取り組みにおいて、これまでの調査・研究結果に基づき重要度の高い課題への取り組みを明確にすることが必要である。

ルソン島の Fossil Type のナチュラルアナログでは、ベントナイトのアルカリ変質反応の規模（範囲・程度）が当初の予想に反して限られた狭い範囲（オフィオライトとベントナイトの界面）に限定されていたことが確認された。しかしながら地下水の地球化学特性や流動特性が変質プロセスの過程でどのように変遷していくのかは明らかにできない。また、反応時間の評価もアルカリ地下水との反応が始まった時間と止まった時間の両者を評価するのは難しい。

このような Fossil Type のナチュラルアナログの限界に対して、Active Type のナチュラルアナログでは、これらを明らかにできる可能性があり、特にベントナイトとアルカリ溶液との変質反応による、変質鉱物の形成プロセスでの固相変化である、主に陽イオン交換で代表されるネオトランスフォーム（結晶縁での交代・置換など）および、モンモリロナイトやシリカ鉱物などの溶解-沈殿反応による二次鉱物の形成（結晶核の誕生-結晶核の成長-熱力学的に安定な鉱物の生成）について、その現象理解に基づき、ベントナイトの長期健全性やそこで得た実データを用いた解析モデルの改良にまで展開することが期待される。

第2章で記載したように、パラワン島 Narra 地区では、pH11 を超える高アルカリ地下水がスメクタイトに浸出している Active Type のナチュラルアナログサイトが確認された。この Narra 地区に分布するスメクタイトは3八面体型のサポナイトであるが、オフィオライトから鉄の供給があり、それによる溶存鉄成分を含むアルカリ地下水の環境下であった Fossil Type のナチュラルアナログサイトでは、サポナイトがモンモリロナイトの変質鉱物として生成されたことを確認している。このような現象が、鉄製の廃棄体容器や構造躯体とセメント系の充填材が共存する TRU 廃棄物の人工バリアシステムにおいて、緩衝材中のモンモリロナイトの鉄-アルカリ相互作用による変質過程で生じる可能性は十分考えられることから、このフィリピンで見られる天然現象を鉄-セメント-緩衝材の相互作用のナチュラルアナログとしてみることができる。

モンモリロナイトからサポナイトへの変質では膨潤性等は少し落ちるかもしれないが、同じスメクタイト族の粘土鉱物への変質であり、沸石化やイライト化に比べれば極端な緩衝材の機能喪失の可能性は小さいと見込まれ、このスメクタイトのアルカリ環境下での安定性も、ナチュラルアナログで観察することが重要である。

4.2 トレンチ試料の鉱物・化学分析

4.2.1 分析項目

鉱物の組成および構造・組織（性状、共生関係）などの観察・同定・元素分布からアルカリ地下水の生成やアルカリ地下水との相互作用による変質プロセスを明らかにするために、パラワン島 Narra 地区のアルカリ地下水が浸出しているトレンチ 2 の壁面から採取した粘土試料の 5 試料（そのうち PWT02-15-Rh-020 はオフィオライト基盤岩のハルツバージャイト）とコアドリルで採取した粘土試料の 4 試料について、走査電子顕微鏡(FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)観察、電子線プローブマイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)による元素マッピング観察、鉱物のスポット定量分析、鉱物のマイクロ X 線回折(Micro X-ray Diffraction: μ -XRD (マイクロ XRD))分析を実施した。

4.2.2 分析手法

(1) 試料調製

フィリピン、パラワン島 Narra 地区のトレンチから採取した試料を一晩 60–100°C 恒温槽内で乾燥後に真空乾燥させて、その後に樹脂包埋して鏡面研磨した。試料の写真を図 4.2.2-1 に示す。これらへ炭素蒸着を施し、EPMA 分析に供した。また、この EPMA 試料の分析面を共有する切断試料は μ -XRD 分析に供した。また樹脂包埋する直前の乾燥試料も μ -XRD 分析に用いた。これらの試料の観察・分析を実施し、鉱物組成に係わるデータを取得・評価し、鉱物のアルカリ変質に関する知見を抽出した。

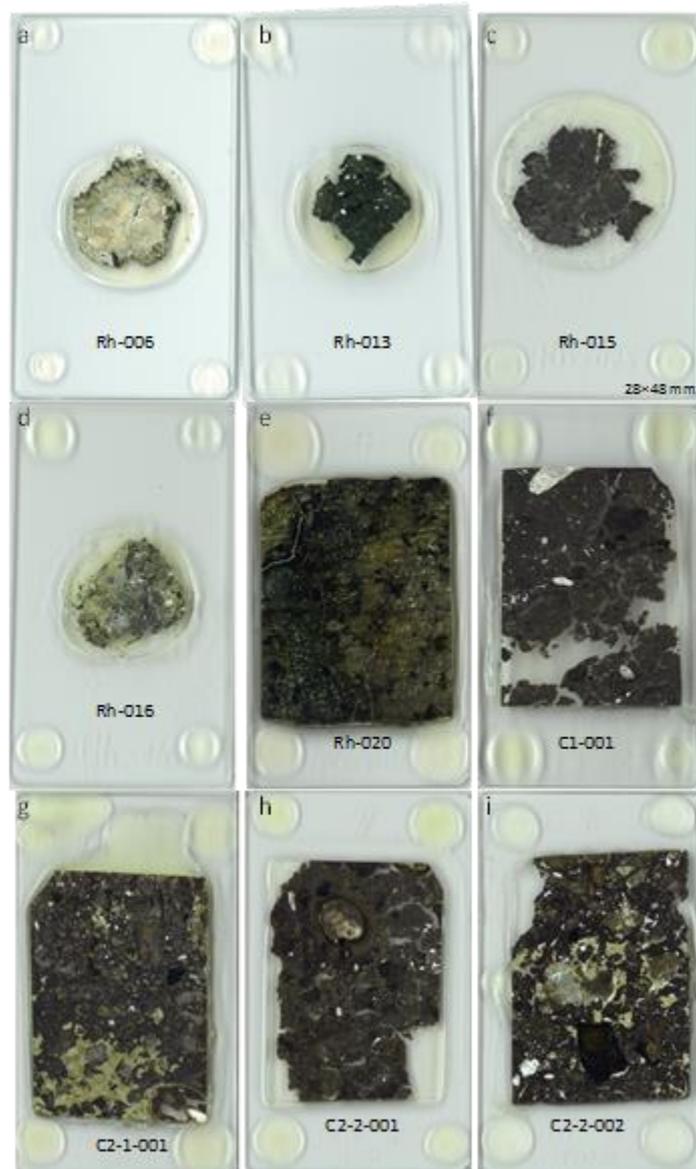


図 4.2.2-1 EPMA 分析試料

(2) 分析手法

EPMA 分析には、JEOL JXA-8200 を用いた (図 4.2.2-2 a)。観察および分析時の電子線加速電圧は 15 kV であり、定量分析時の試料電流は 12 nA を、マッピング分析の際は 20 nA を用いた。定量法は Oxide ZAF 補正法に基づき、酸化物結晶を標準試料としている。SEM 観察には EPMA と FESEM (JEOL JSM-6700F) を用いた (図 4.2.2-2 b)。 μ -XRD 分析には Rigaku Rint-Rapid を用いた。Cu K α 線管球の出力は加速電圧 40 kV、照射電流 30 mA であった。試料への照射 X 線ビーム径は 300 μ m で、ビデオカメラ観察しながら位置決めした。取得したデバイシェラー回折線の補正には、同条件で測定した NIST Si 標準試料のピークを用いている。

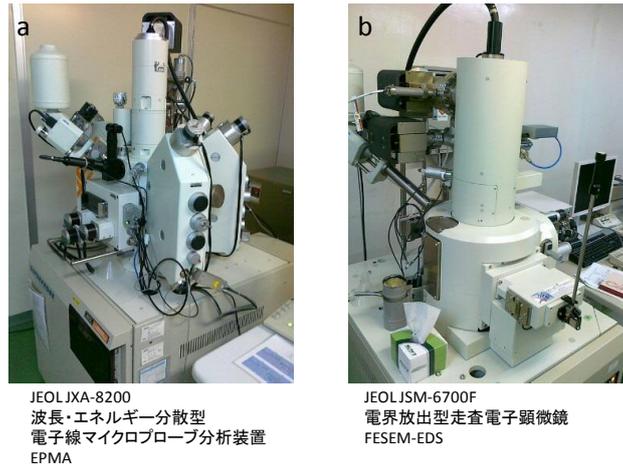


図 4.2.2-2 試料の分析と観察に用いた分析装置(a: EPMA; b: FESEM-EDS)

(3) 試料の分析情報

EPMA 元素マッピングは全て 1024×1024 ピクセルの画像解像度で行った。各マッピングエリアは表 4.2.2-1 に示す通りである。またスポット定量分析や XRD 分析についてもここに示した点数で行った。

表 4.2.2-1 試料の分析情報

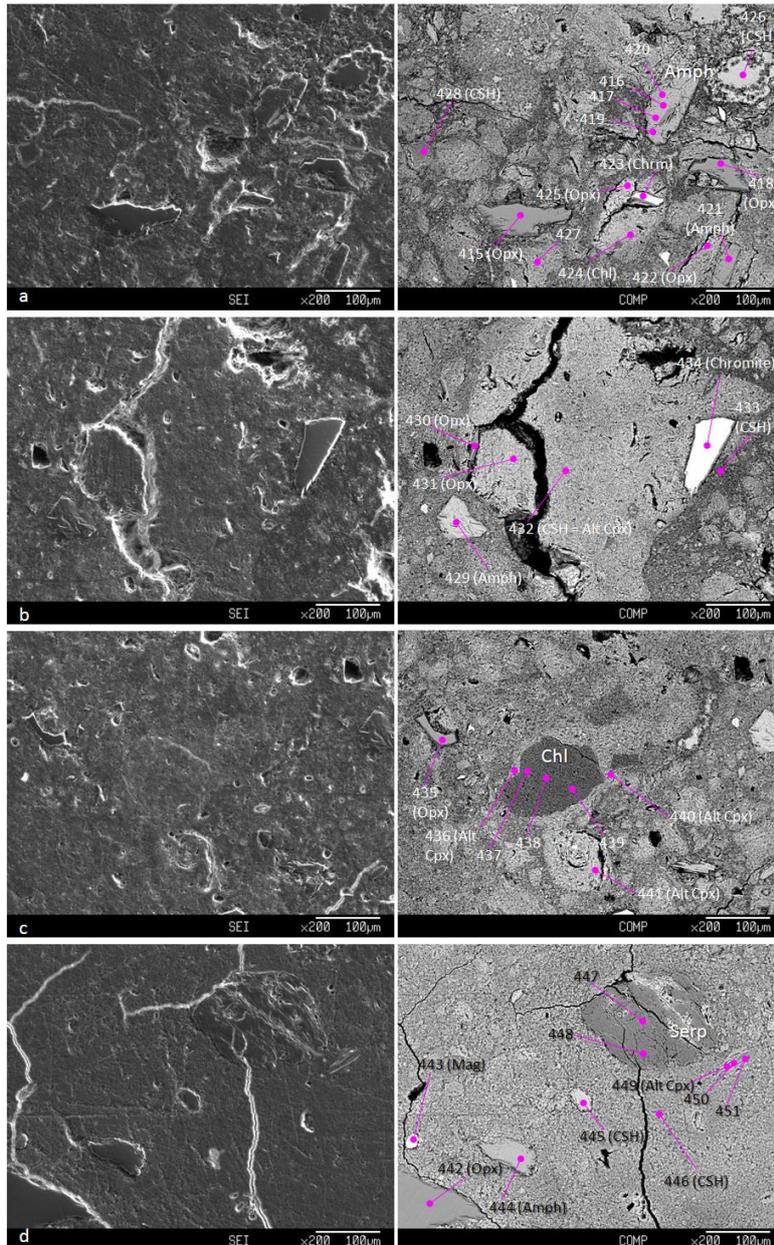
Sample ID	Thin section No.	Specimen ID	Sample status	Rock type	EPMA mapping area	EPMA spot analysis	XRD analysis
PWT02-15-Rh-006	11	Rh-006	Fresh mud	Mud with concretion	4.096×4.096 mm ²	37	3
PWT02-15-Rh-013	12	Rh-013	Fresh mud	Mud with CSH tube	1.024×1.024 mm ²	35	2, 3
PWT02-15-Rh-015	9	Rh-015	Fresh mud	Mud with CSH tube	512×512 μm ² 512×512 μm ²	38	5
PWT02-15-Rh-016	10	Rh-016	Fresh mud	Mud with CSH tube	166.8×166.8 μm ² 512×512 μm ² 1024×1024 μm ²	129	3
PWT02-15-Rh-020	4	Rh-020	Resin sealed	Herzbergite	2048×2048 μm ²	97	2
PWT02B-15-C1-001	5	C1-001	Resin sealed	Mud	2048×2048 μm ²	24	7
PWT02B-15-C2-1-001	6	C2-1-001	Resin sealed	Mud	10.24×10.24 mm ² 10.24×10.24 mm ²	43	Not analyzed
PWT02B-15-C2-2-001	7	C2-2-001	Resin sealed	Mud with concretion	Not analyzed		Not analyzed
PWT02B-15-C2-2-002	8	C2-2-002	Resin sealed	Mud	10.24×10.24 mm ² 4096×4096 μm ²	80	4

4.2.3 鉱物産状の SEI-BEI 観察

EPMA の SEI(Secondary Electron Image; SEM と同画像)-BEI(Backscattered Electron Image) 観察機能を用いて、鉱物産状の観察を行った。以下に試料ごとの観察結果を示す。なお、画像中の数字はスポット定量分析位置を示している。

(1) PWT02-15-Rh-006

図 4.2.3-1～図 4.2.3-3 に SEI-BEI 画像を示す。



(a : C-S-H 鉱物と斜方輝石, b : 緑泥石, c : 変質した斜方輝石, d : C-S-H 鉱物に取り囲まれる緑泥石と斜方輝石)

図 4.2.3-1 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-006 その 1)

(2) PWT02-15-Rh-013

図 4.2.3-2～図 4.2.3-3 に SEI-BEI 画像を示す。

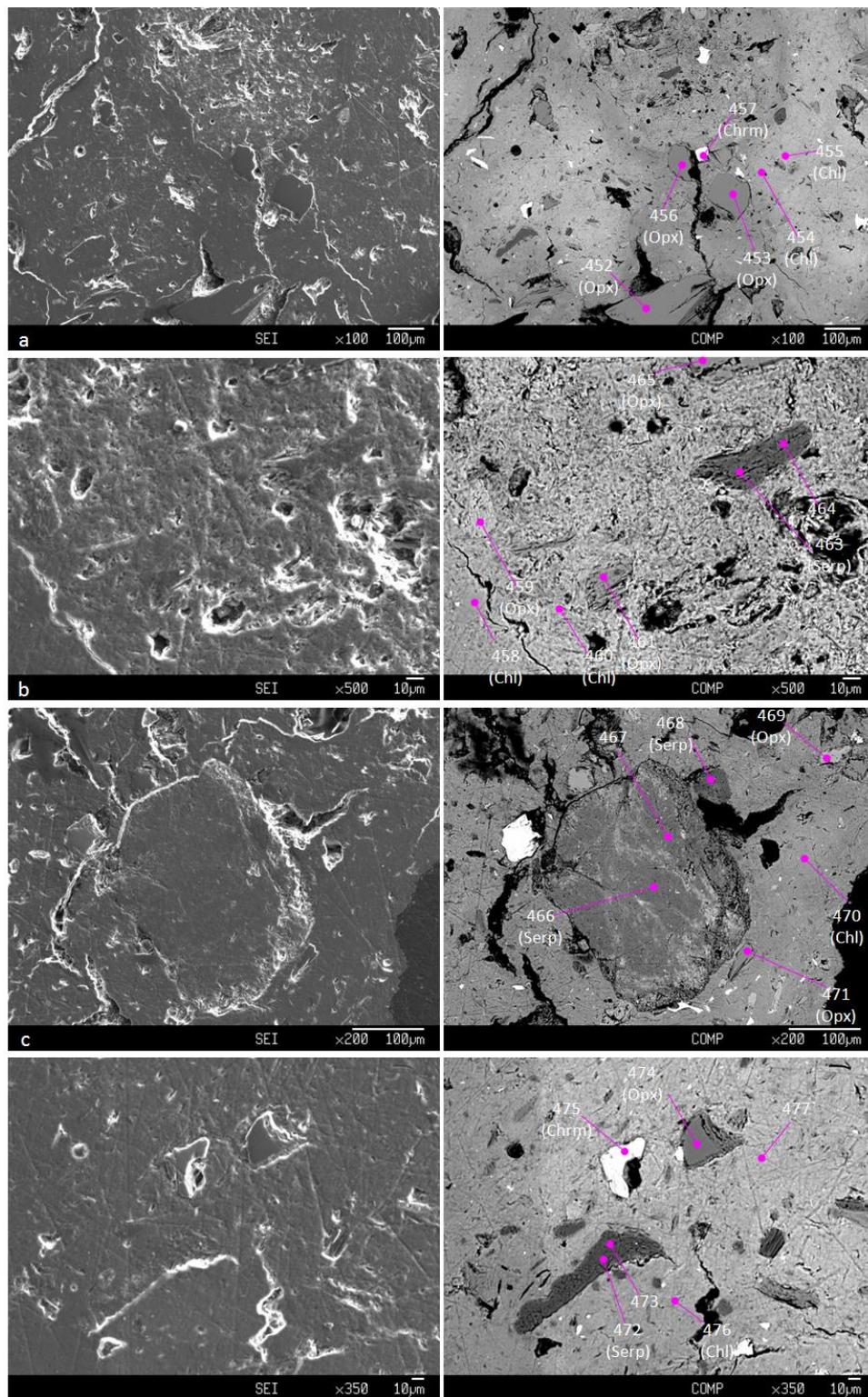


図 4.2.3-2 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-013 その1)

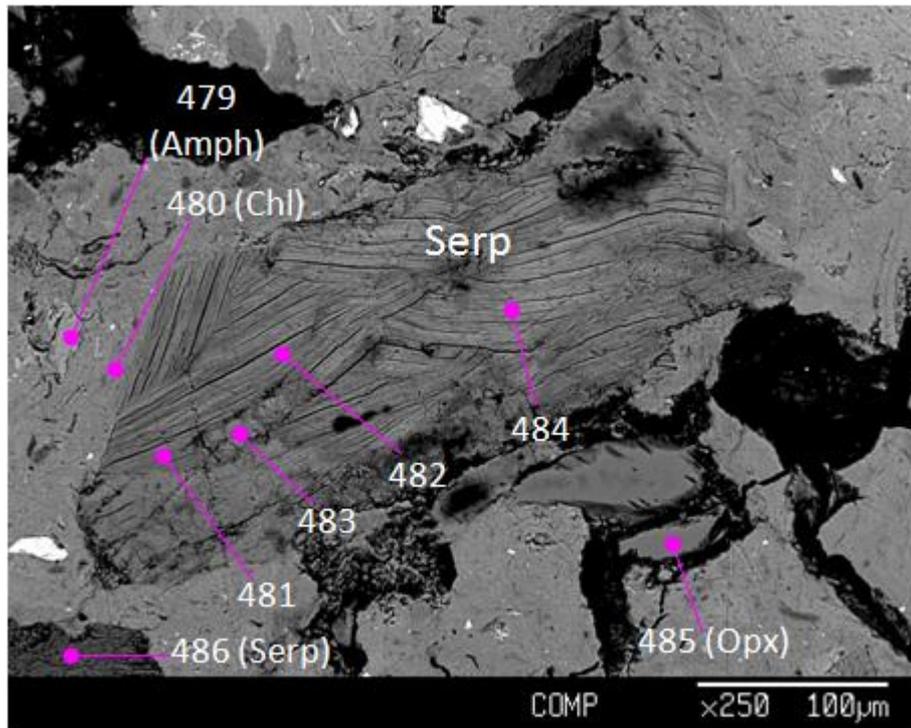


図 4.2.3-3 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-013 その2)

(3) PWT02-15-Rh-015

図 4.2.3-4～図 4.2.3-5 に SEI-BEI 画像を示す。

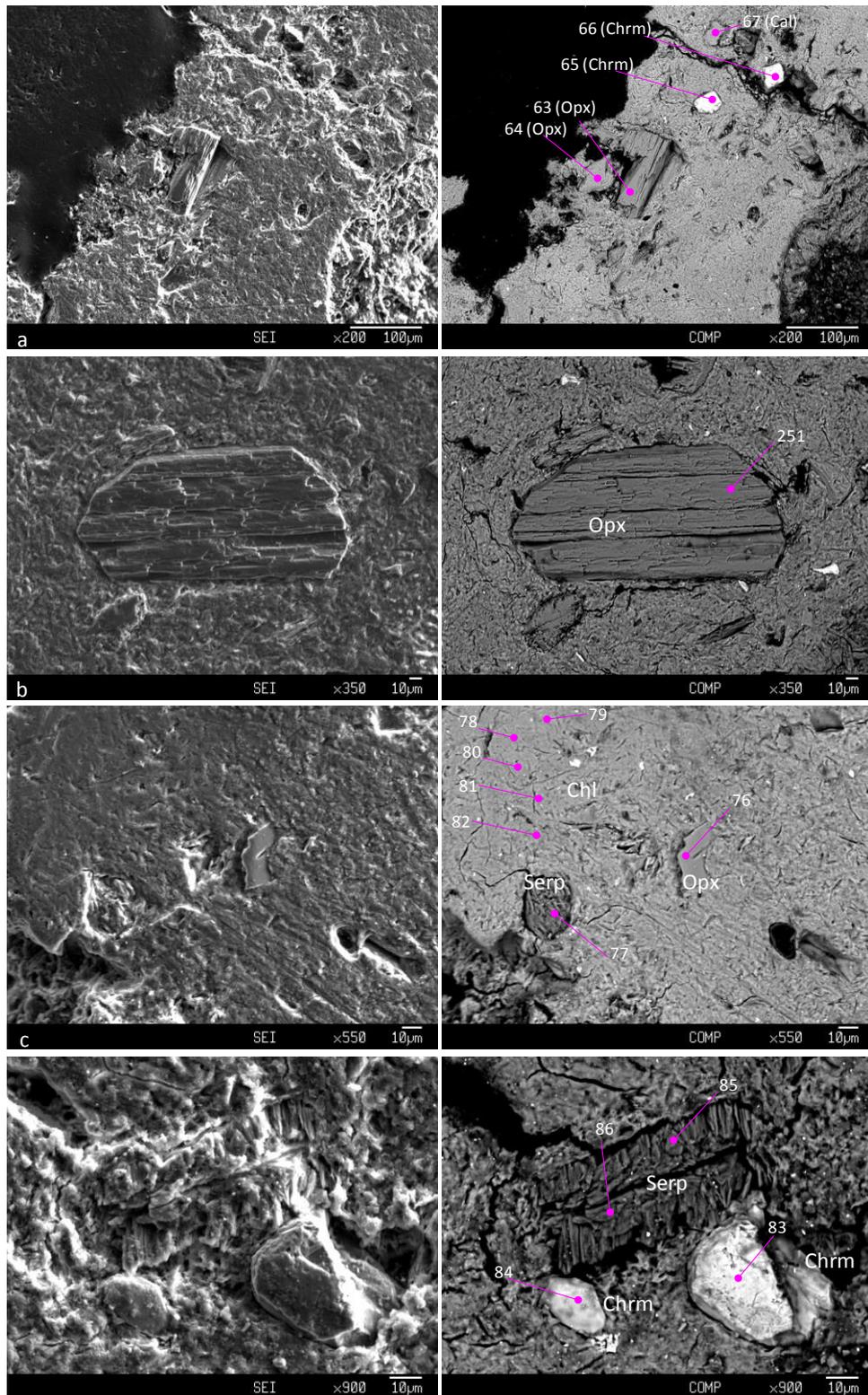


図 4.2.3-4 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-015 その1)

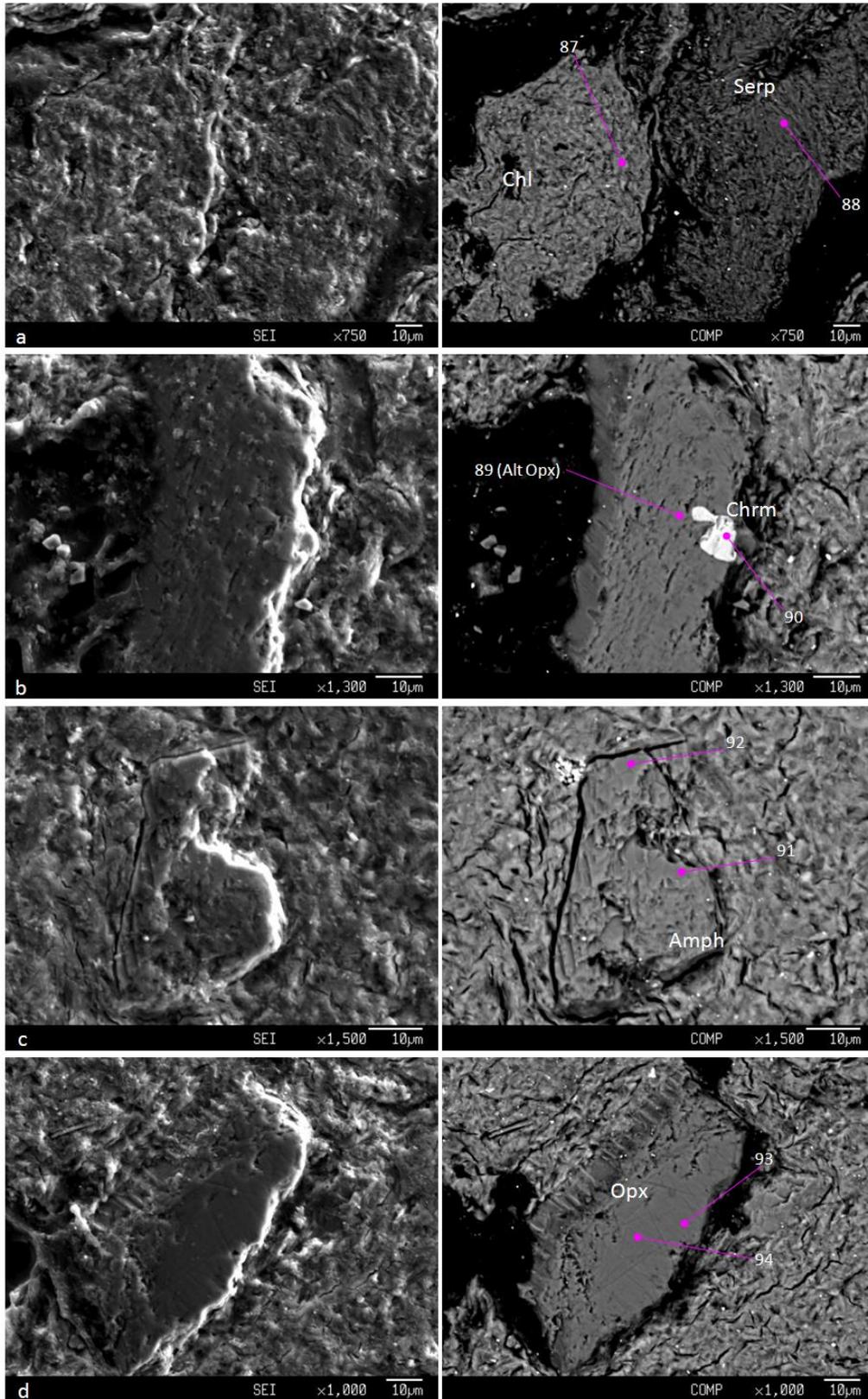
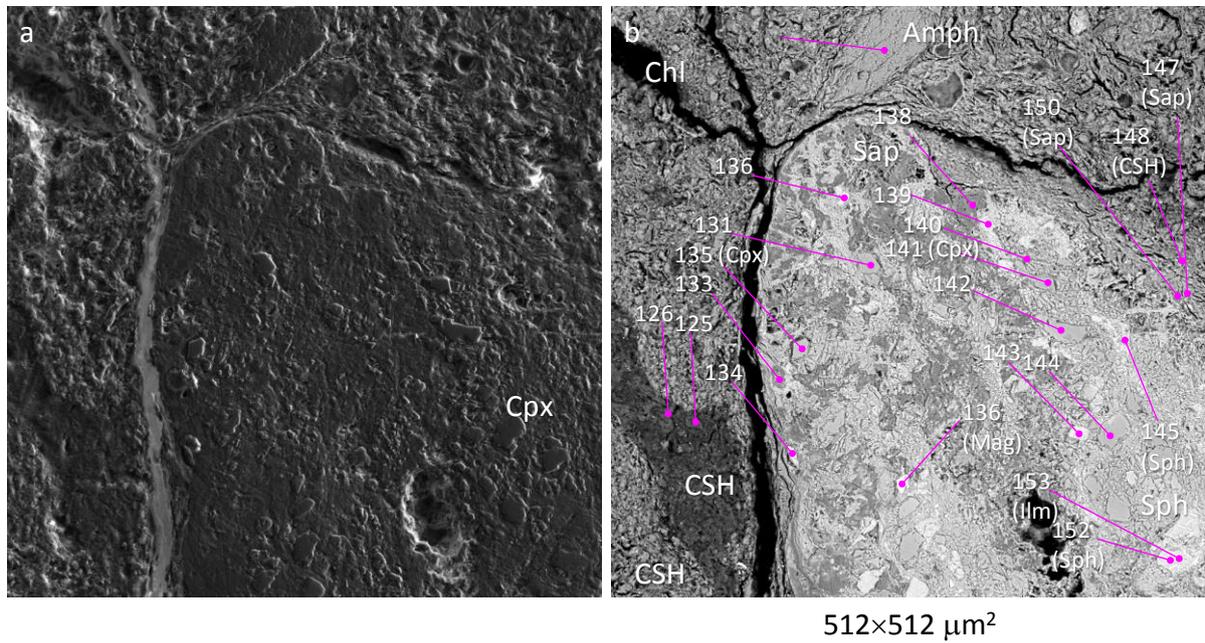


図 4.2.3-5 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-015 その2)

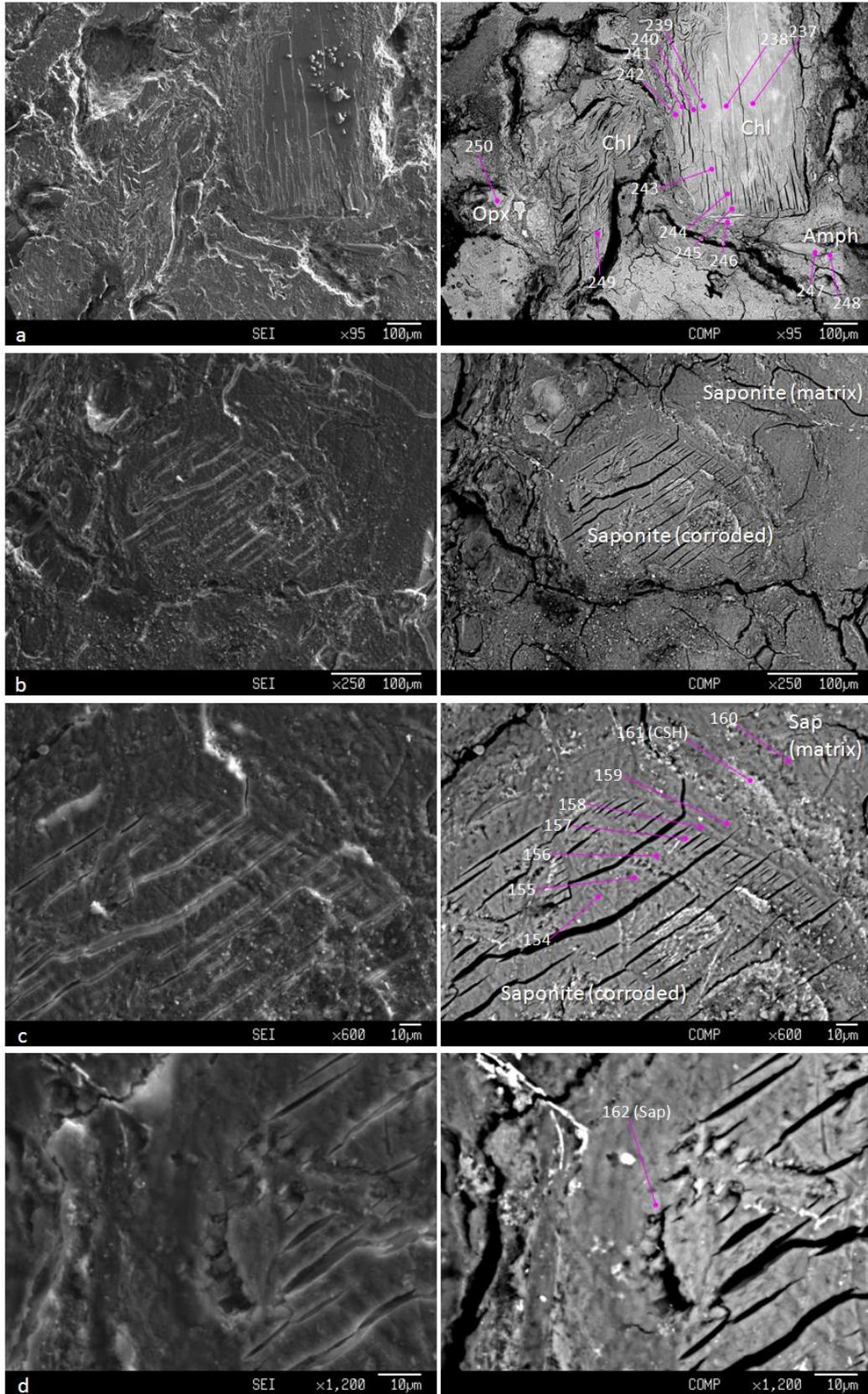
(4) PWT02-15-Rh-016

図 4.2.3-6～図 4.2.3-10 に SEI-BEI 画像を示す。



(Cpx→Sap 及び C-S-H と共生する Sap)

図 4.2.3-6 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-016 の Ca 鉱物に富む岩片、その1)



(b, c : 斜方輝石→サポナイトへの交代と C-S-H と共生するサポナイト)

図 4.2.3-7 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-016、その2)

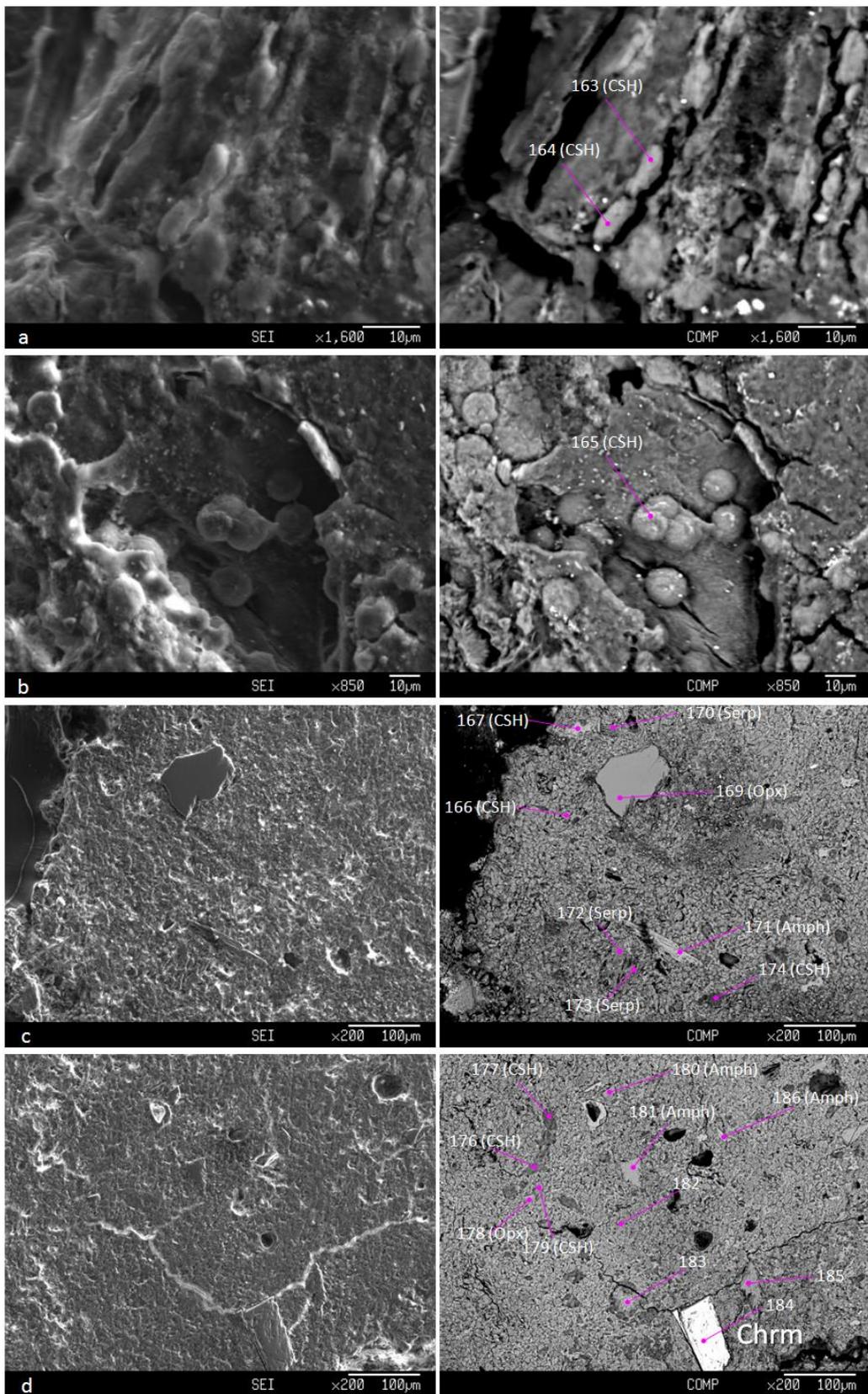
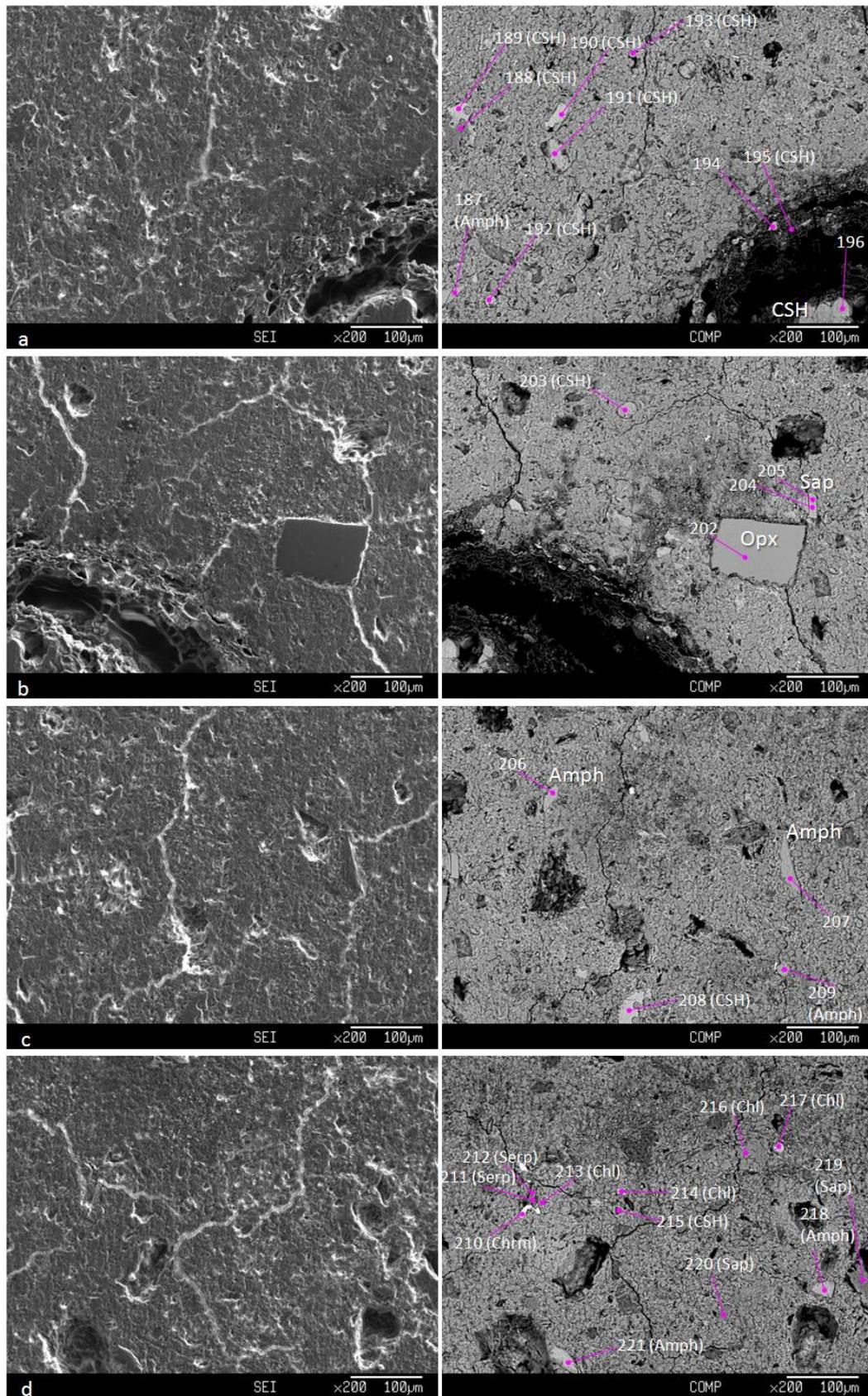
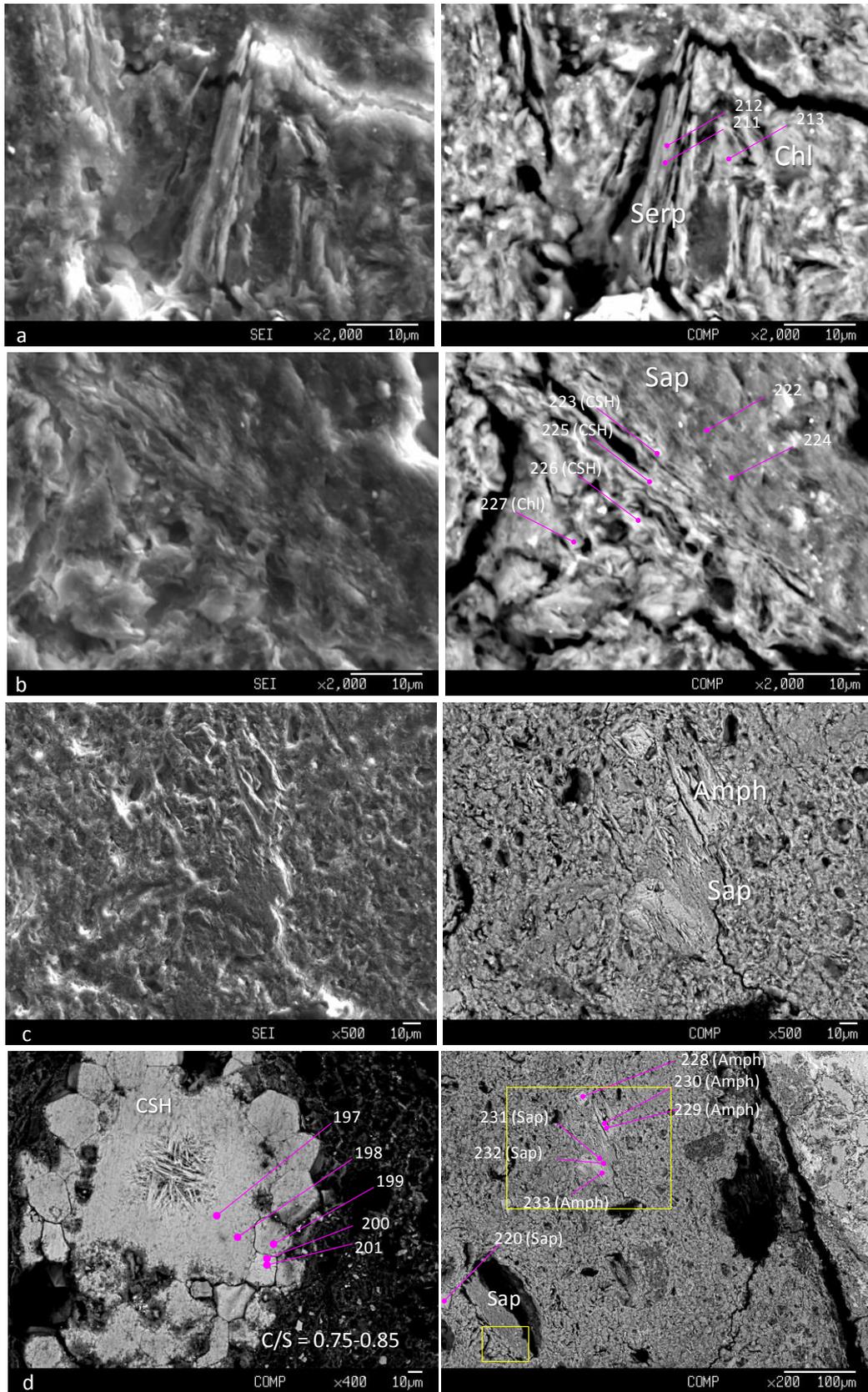


図 4.2.3-8 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-016、その 3)



(b : 斜方輝石→サポナイトへの交代, d : 角閃石→サポナイトへの交代)

図 4.2.3-9 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-016、その 4)



(c : 角閃石→サポナイトへの交代)

図 4.2.3-10 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-016、その 5)

(5) PWT02B-15-C1-001

図 4.2.3-11～図 4.2.3-13 に SEI-BEI 画像を示す。

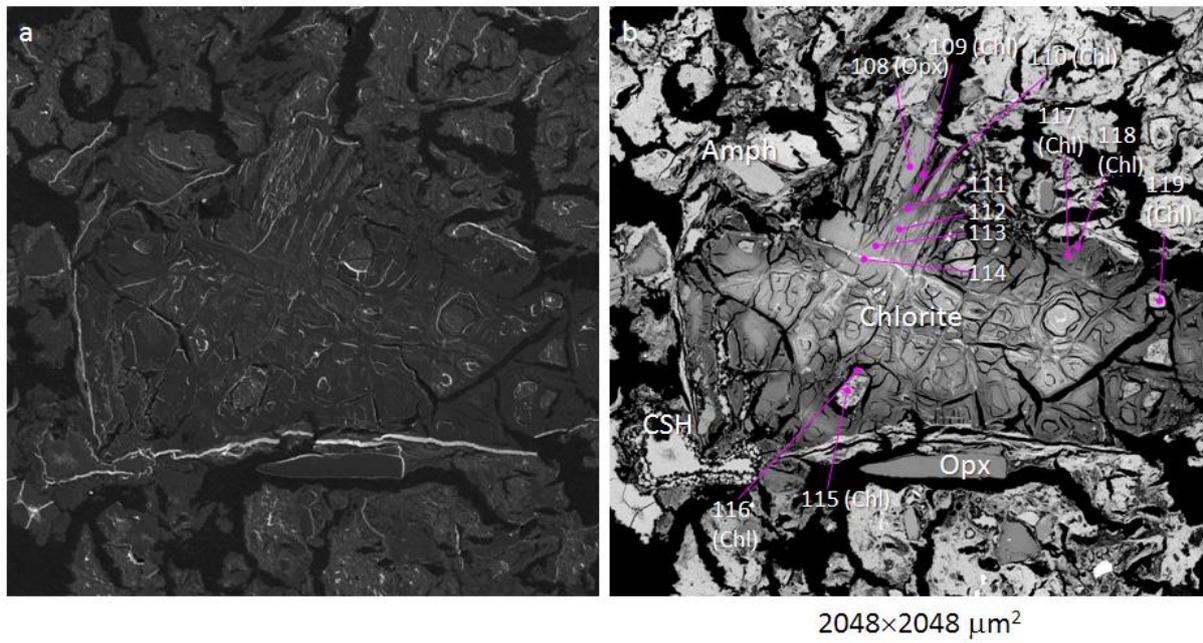


図 4.2.3-11 SEI-BEI 観察(PWT02B-15-C1-001、その1)

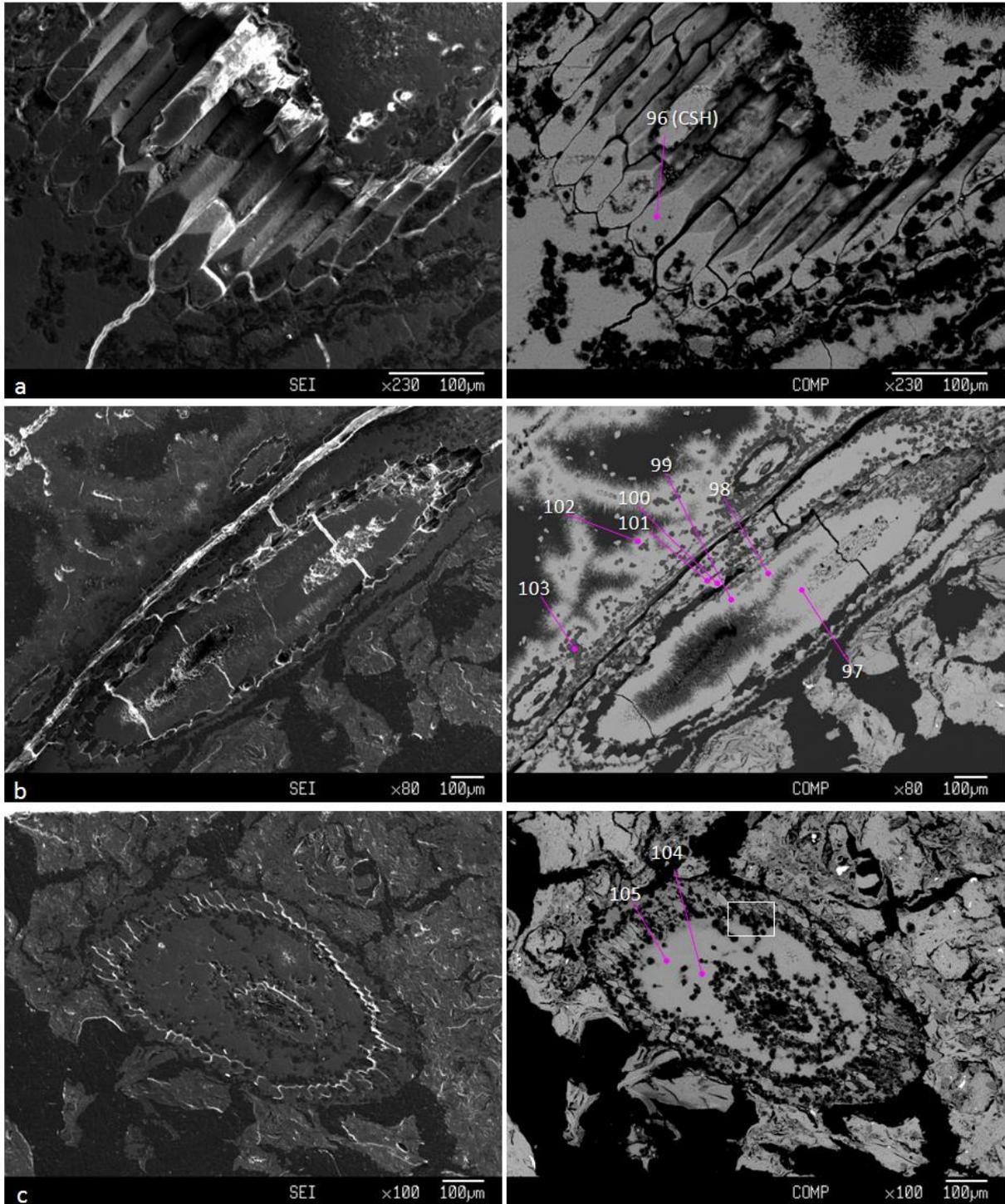
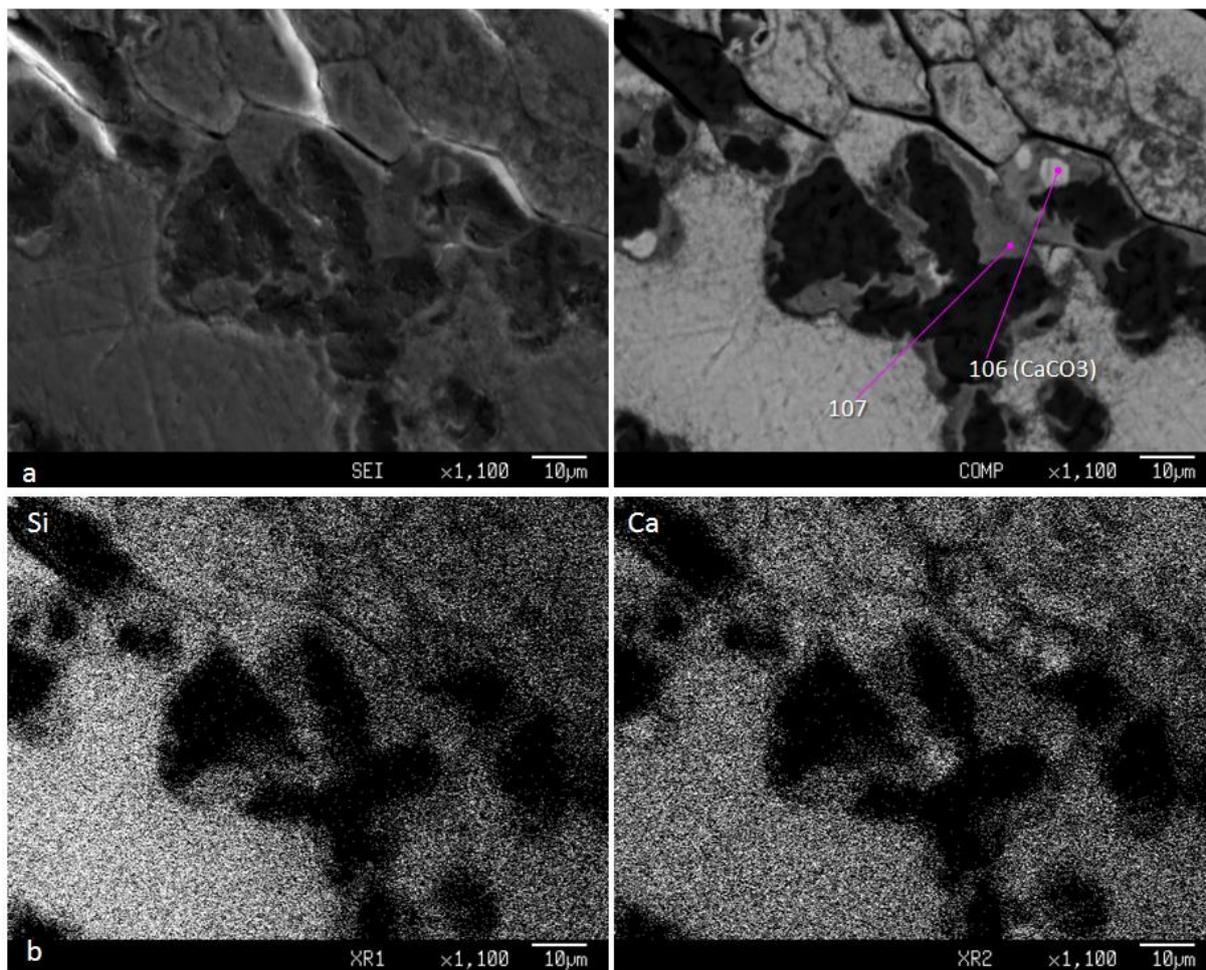


図 4.2.3-12 SEI-BEI 観察(PWT02B-15-C1-001、その2)



(a : CSH 鉱物に共存する CaCO_3 , b: Si and Ca maps)

図 4.2.3-13 SEI-BEI 観察(PWT02B-15-C1-001、その3)

(6) PWT02B-15-C2-1-001

図 4.2.3-14～図 4.2.3-15 に SEI-BEI 画像を示す。

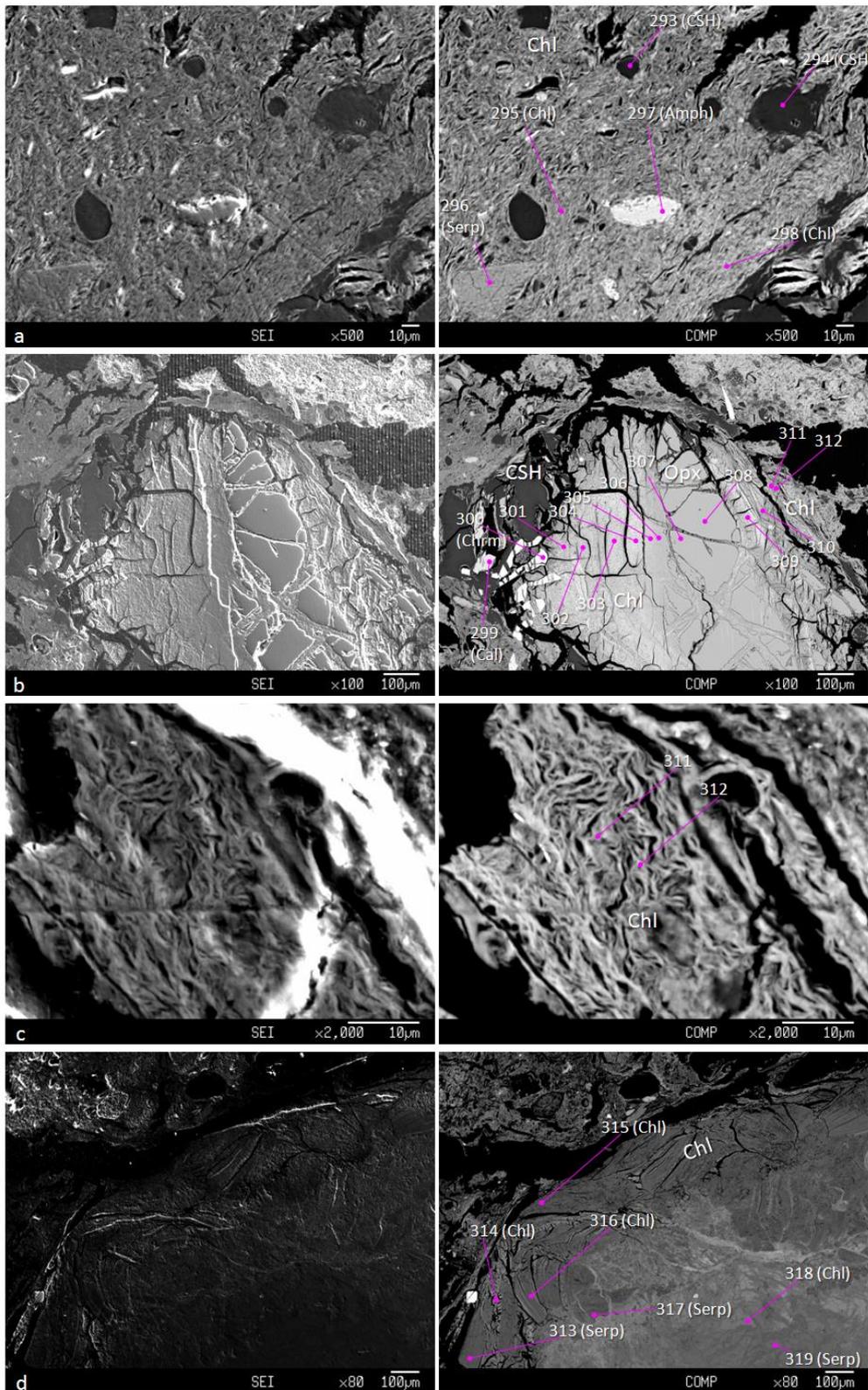
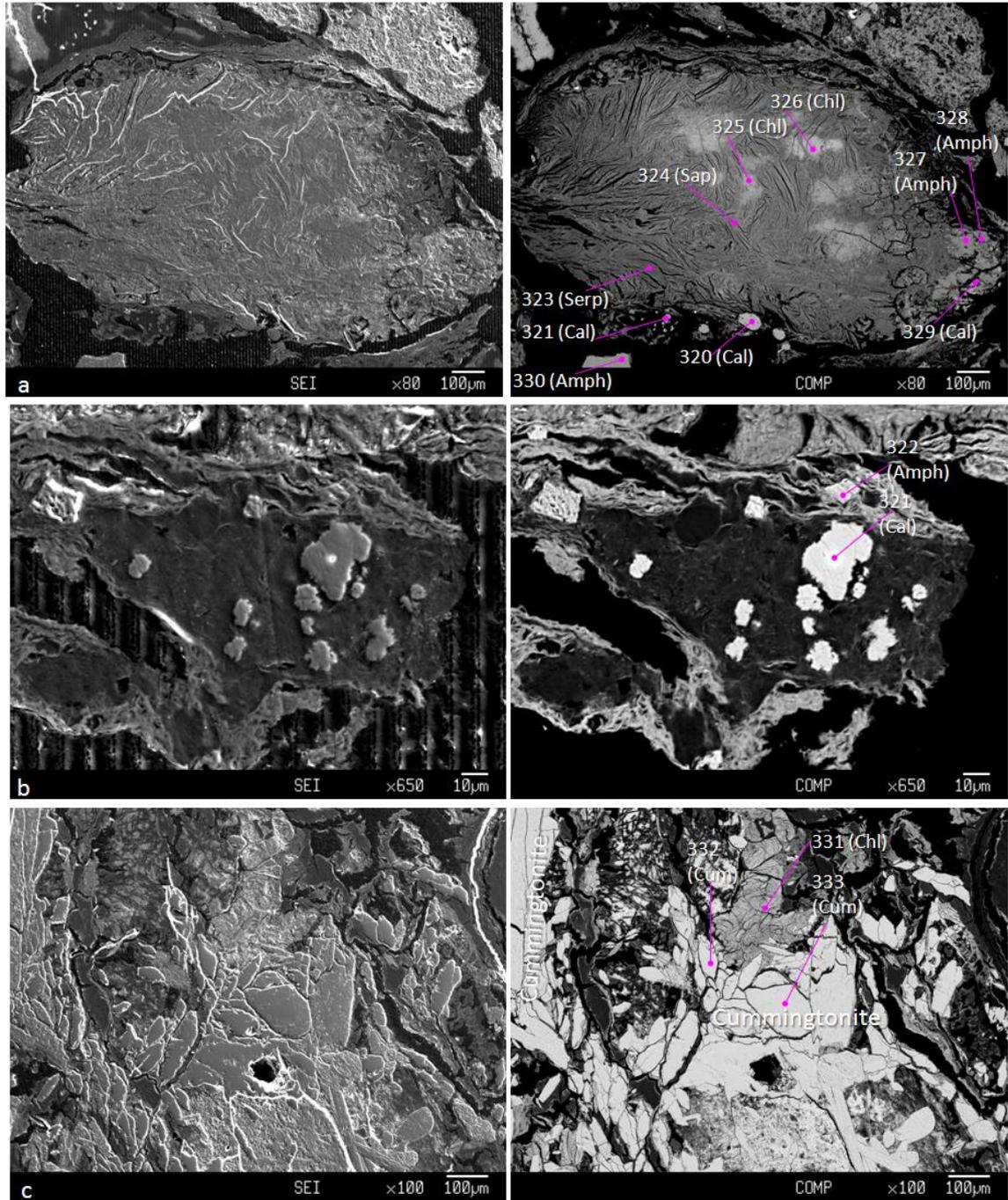


図 4.2.3-14 SEI-BEI 観察(PWT02B-15-C2-1-001、その1)



(a : 緑泥石とサポナイト (緑泥石→サポナイトへの交代) , b : CaCO_3 , c : 緑泥石と共存するカミングトン閃石)

図 4.2.3-15 SEI-BEI 観察(PWT02B-15-C2-1-001、その2)

(7) PWT02B-15-C2-2-002

図 4.2.3-16～図 4.2.3-19 に SEI-BEI 画像を示す。

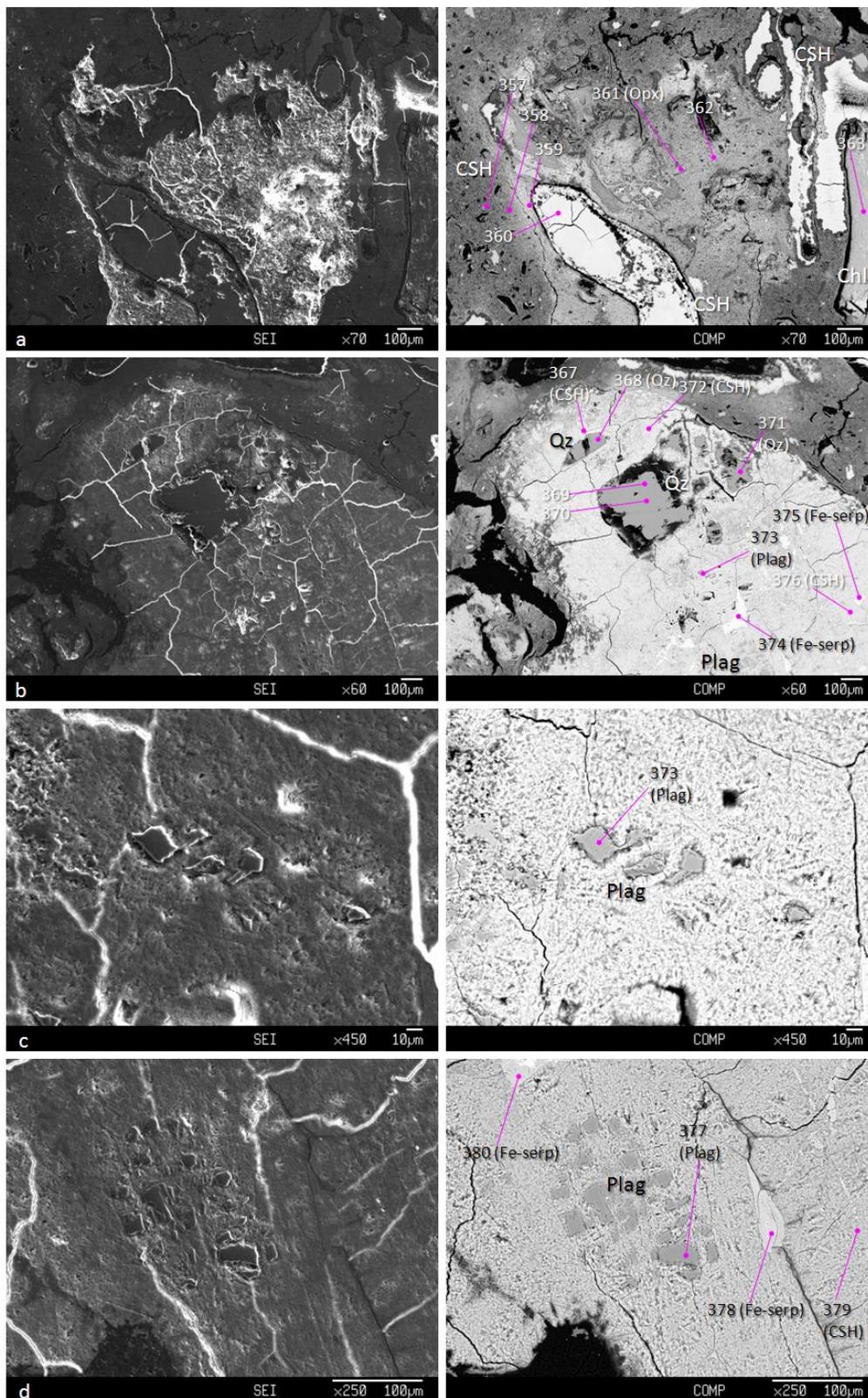
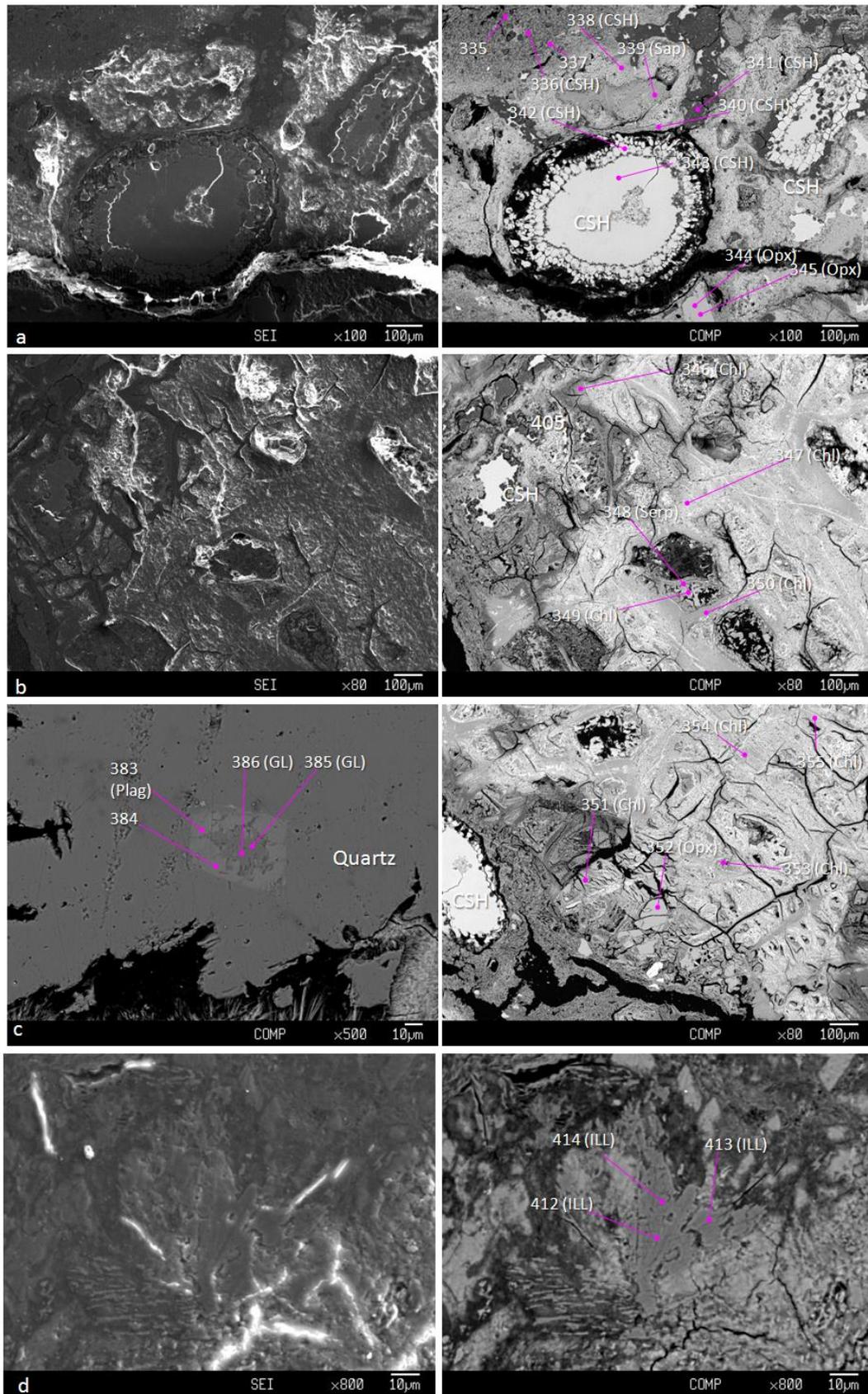
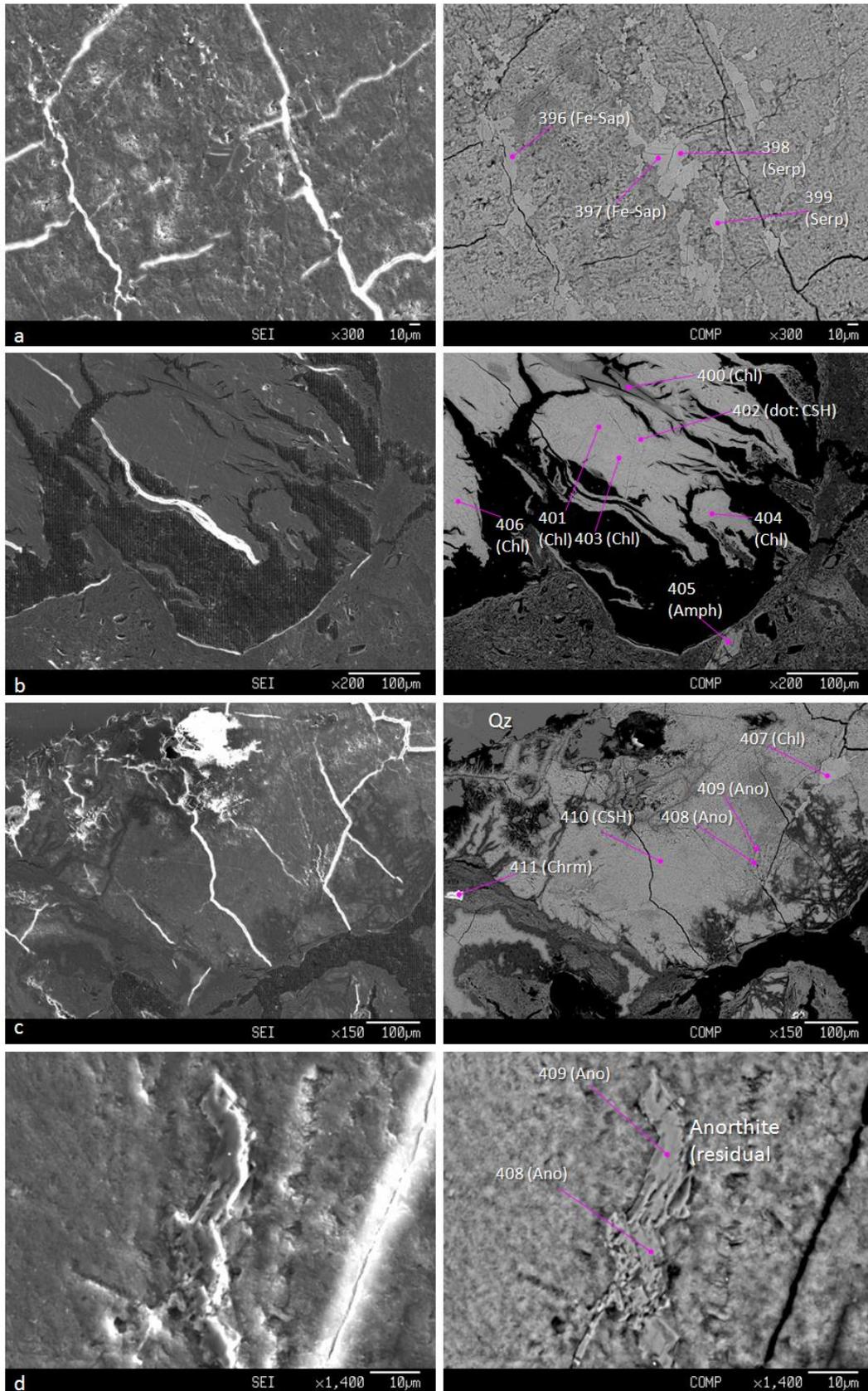


図 4.2.3-16 SEI-BEI 観察(PWT02B-15-C2-2-001、その1)



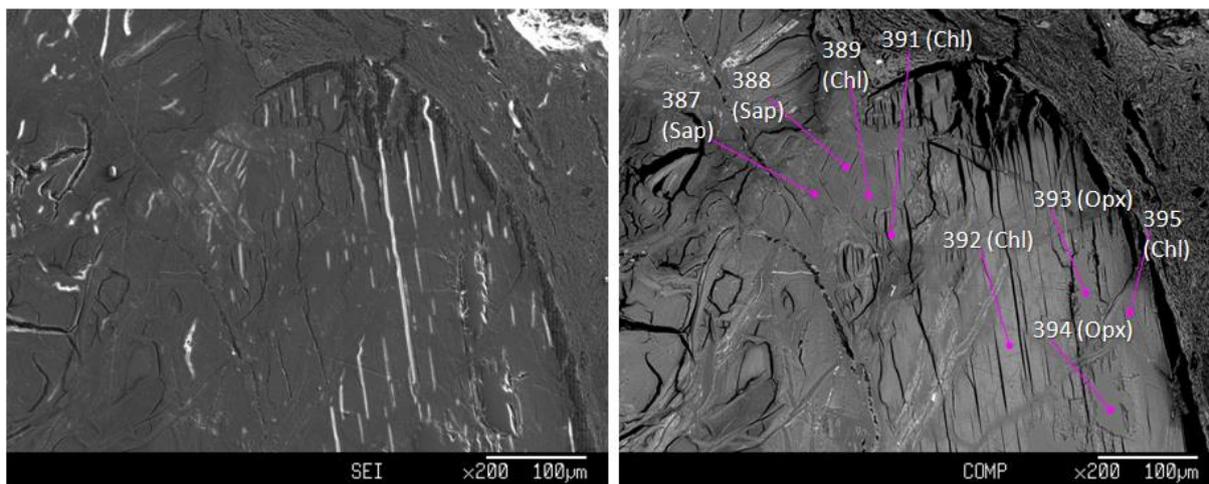
(a : C-S-H と共生するサポナイト)

図 4.2.3-17 SEI-BEI 観察(PWT02B-15-C2-2-001、その 2)



(a : 粒子間の鉄サポナイトの生成と蛇紋石→鉄サポナイトへの交代)

図 4.2.3-18 SEI-BEI 観察(PWT02B-15-C2-2-001、その3)



(斜方輝石→鉄サポナイトへの交代)

図 4.2.3-19 SEI-BEI 観察(PWT02B-15-C2-2-001、その 4)

(8) PWT02-15-Rh-020

図 4.2.3-20～図 4.2.3-23 に SEI-BEI 画像を示す。

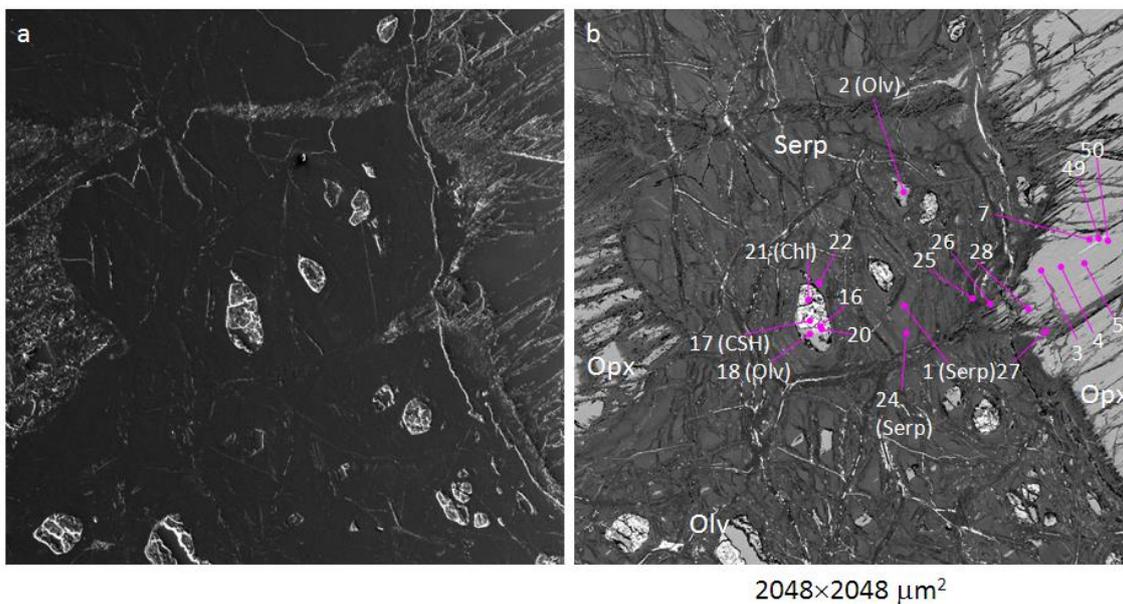
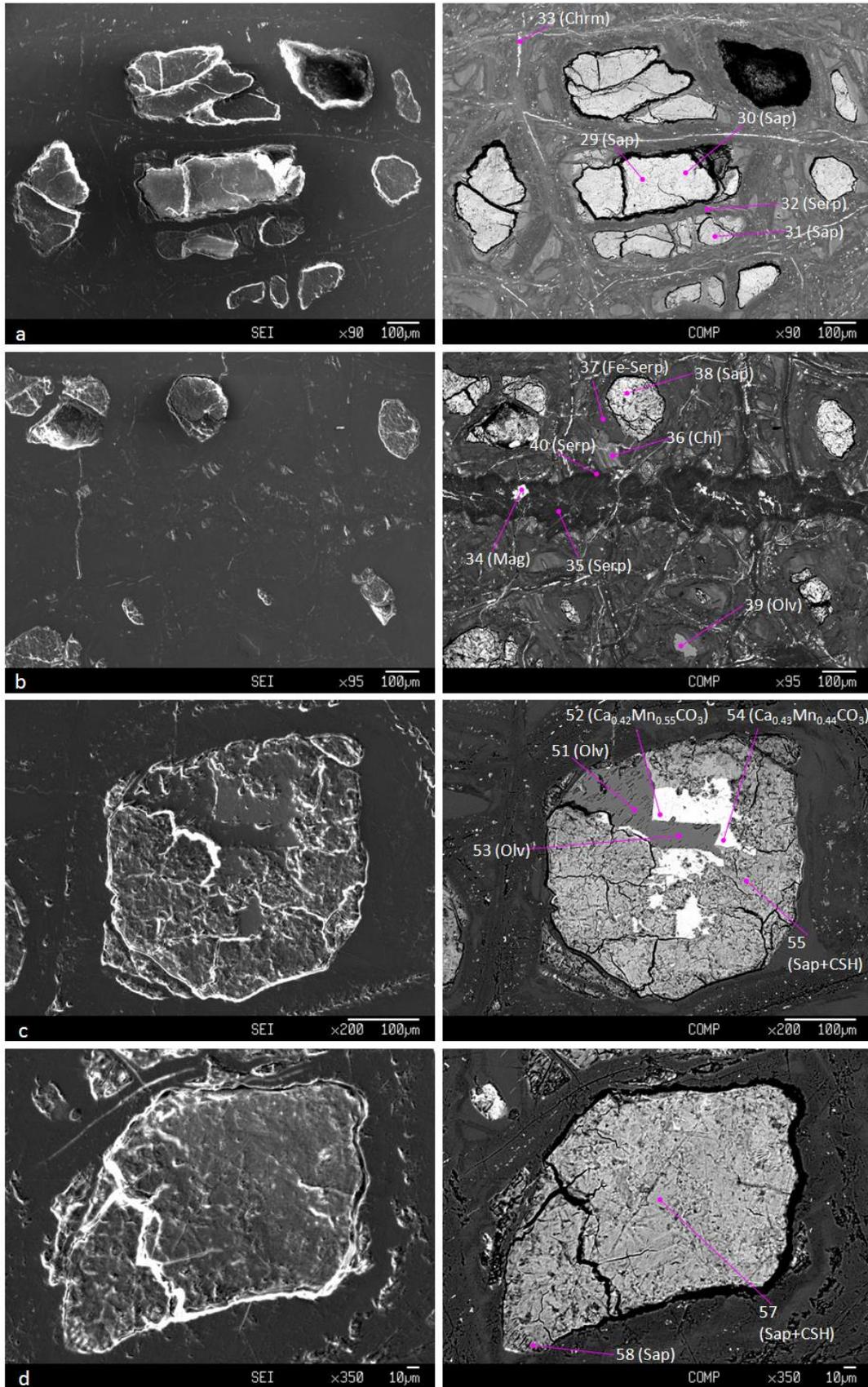


図 4.2.3-20 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-020、その 1)



(a : 斜方輝石→鉄サポナイトへの交代)

図 4.2.3-21 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-020、その2)

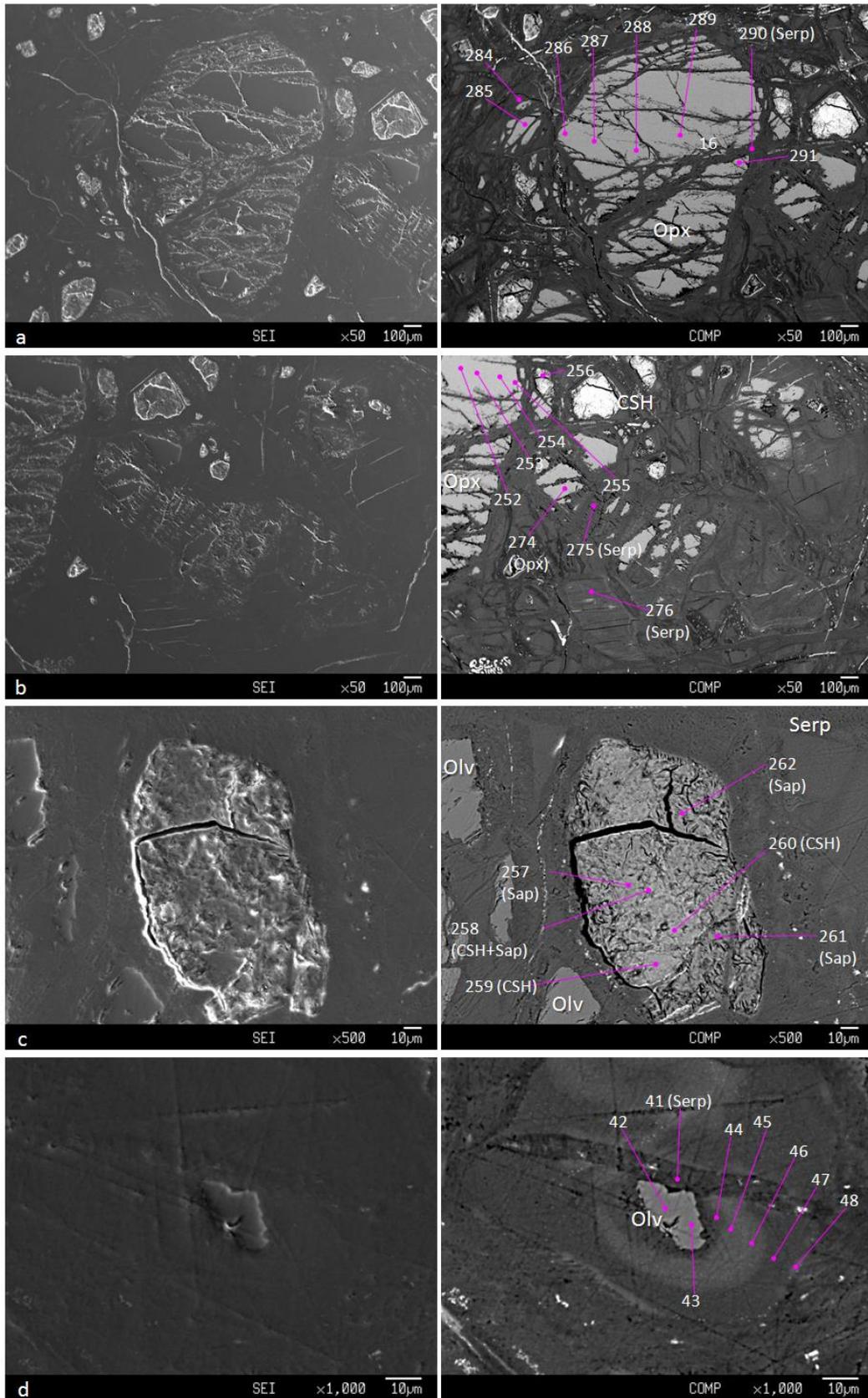
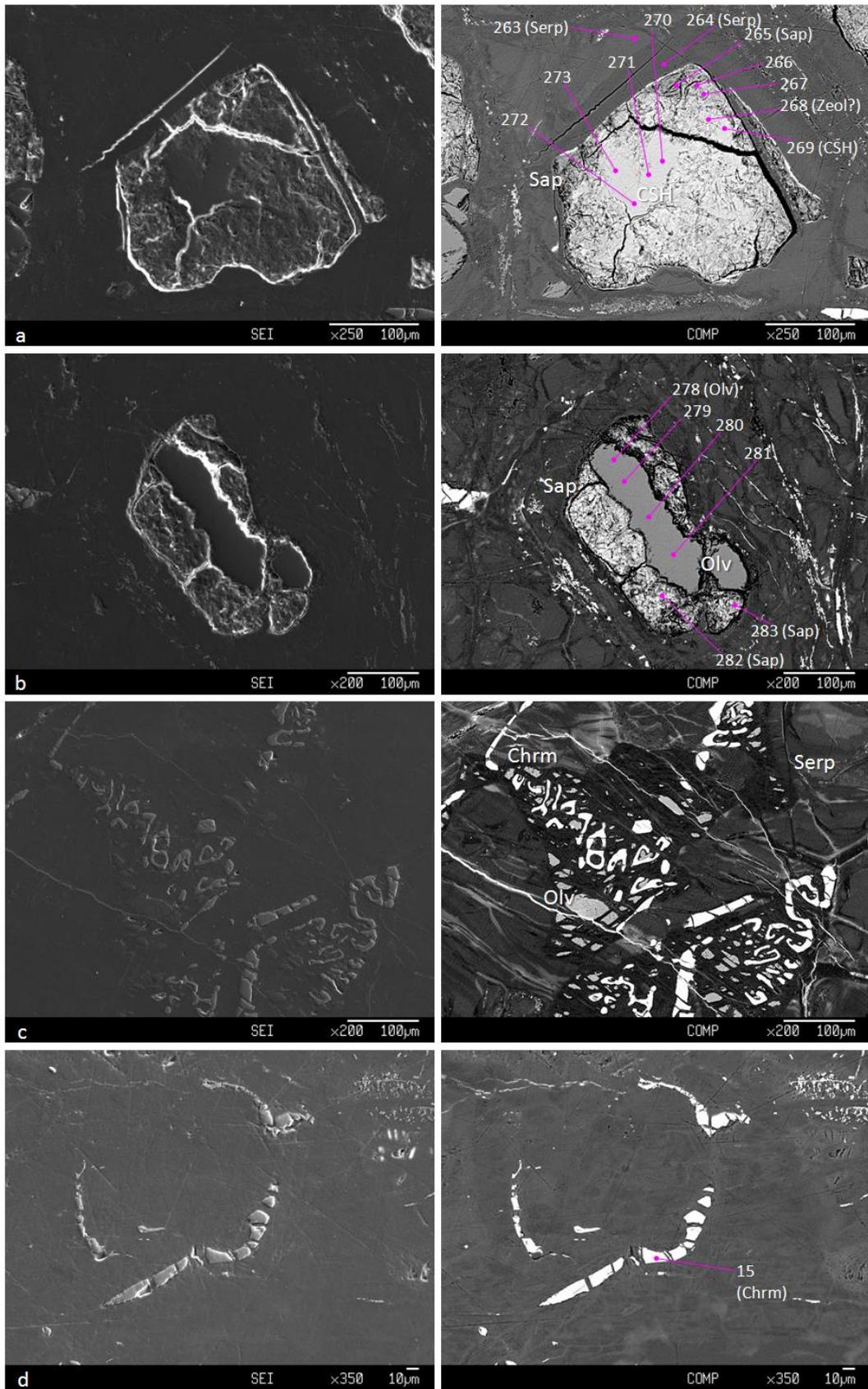


図 4.2.3-22 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-020、その 3)



(a : 斜方輝石→サポナイトへの交代, b : かんらん石→サポナイトへの交代)

図 4.2.3-23 SEI-BEI 観察(PWT02-15-Rh-020、その 4)

4.2.4 元素マッピング

EPMA のマッピング機能を用いて、各試料における特定視野の SEI-BEI および特性 X 線 ($K\alpha$) の画像を表 4.2.2-1 に示した領域と分解能で撮影した。各試料について以下に列記する。

(1) PWT02-15-Rh-006

マッピング視野における SEI-BEI 画像を図 4.2.4-1 に、元素分布を図 4.2.4-2～図 4.2.4-5 に示す。

試料面を大きく占める白色の領域は、コンクリーションによるものであり、空隙が少なく緻密な結晶で構成されていることがわかる (図 4.2.4-1)。初生鉱物として、輝石類や角閃石など源岩由来のマフィック鉱物が残存しているが、視野中央部に位置する粘土は、それを取り巻く C-S-H 系鉱物で固結している。反射電子線像 BEI の輝度が高いことから Ca に富むことがわかる。

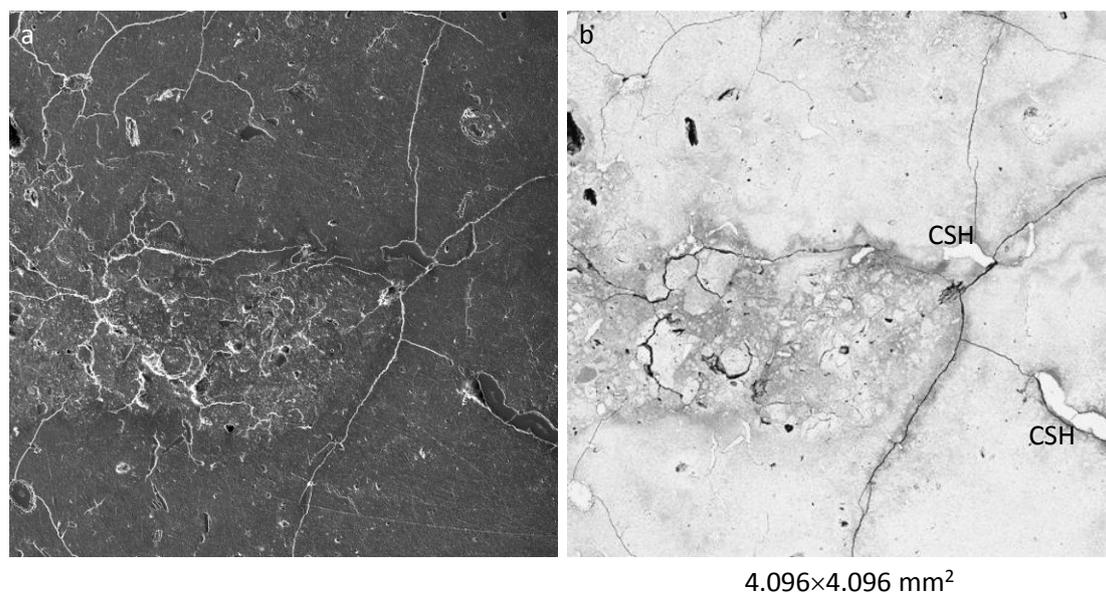


図 4.2.4-1 PWT02-15-Rh-006 のマッピング視野における SEI(a)と BEI(b)

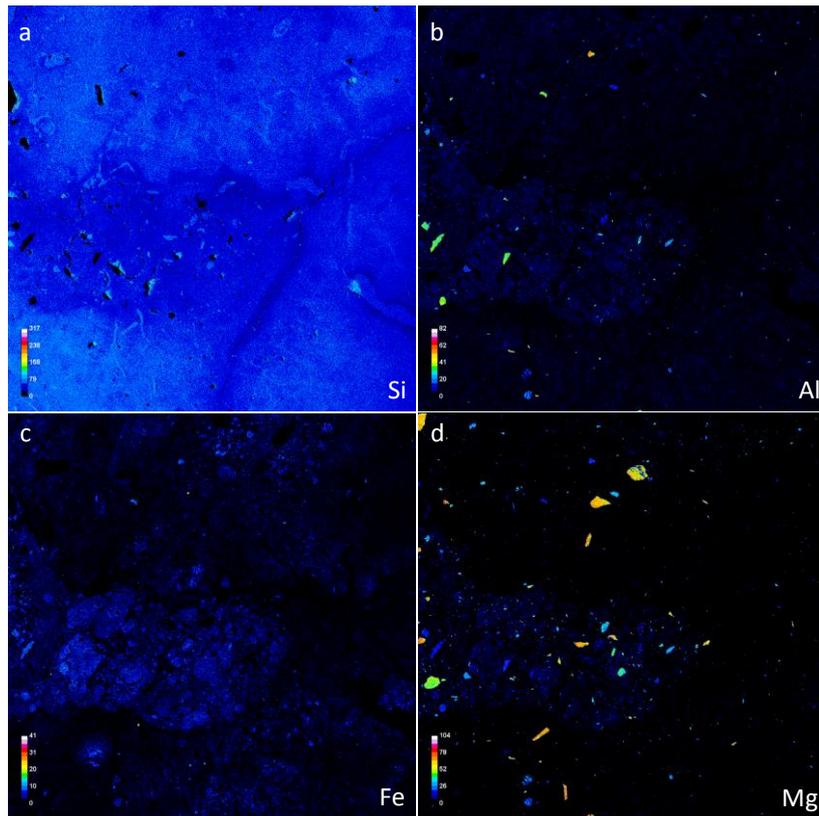


図 4.2.4-2 PWT02-15-Rh-006 の元素分布(その 1、a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

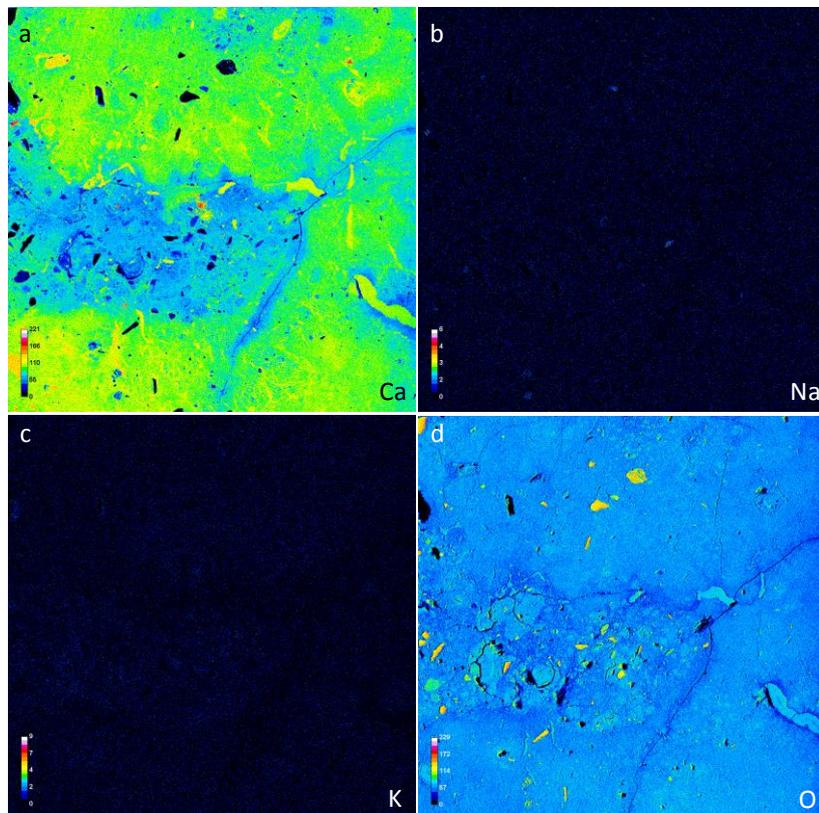


図 4.2.4-3 PWT02-15-Rh-006 の元素分布(その 2、a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

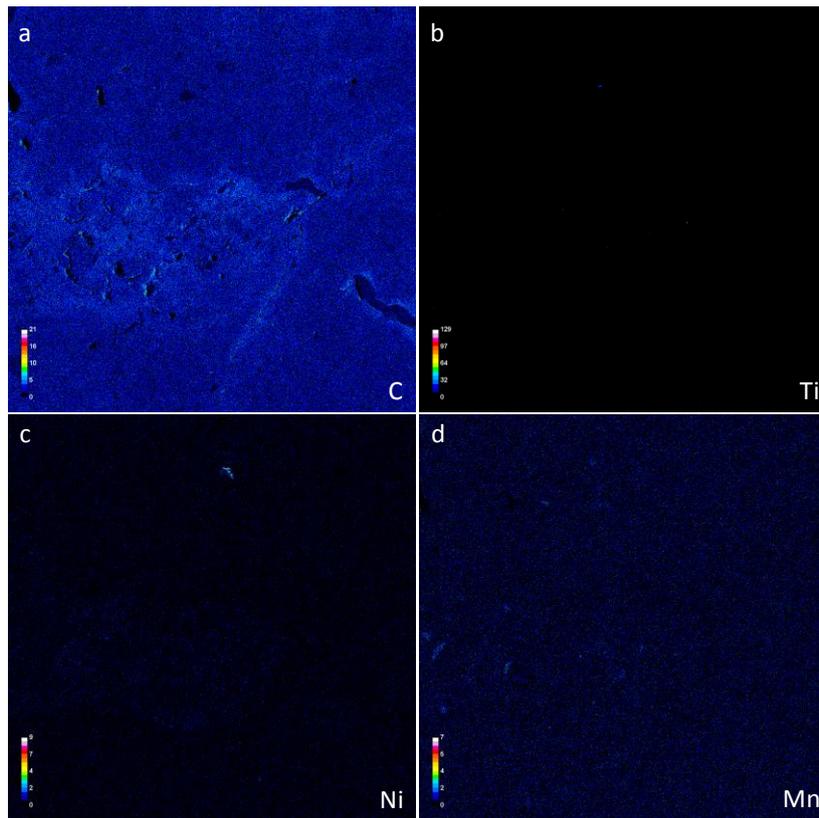


図 4.2.4-4 PWT02-15-Rh-006 の元素分布(その 3、a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)

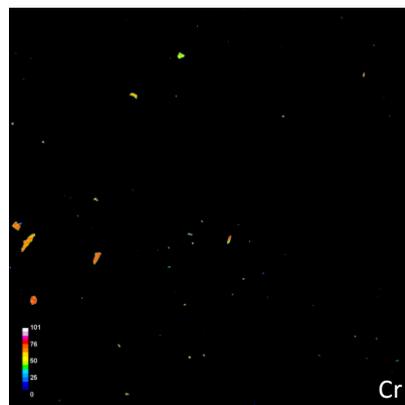


図 4.2.4-5 PWT02-15-Rh-006 の元素分布(その 4、Cr)

(2) PWT02-15-Rh-013

マッピング視野における SEI-BEI 画像を図 4.2.4-6 に、元素分布を図 4.2.4-7～図 4.2.4-10 に示す。

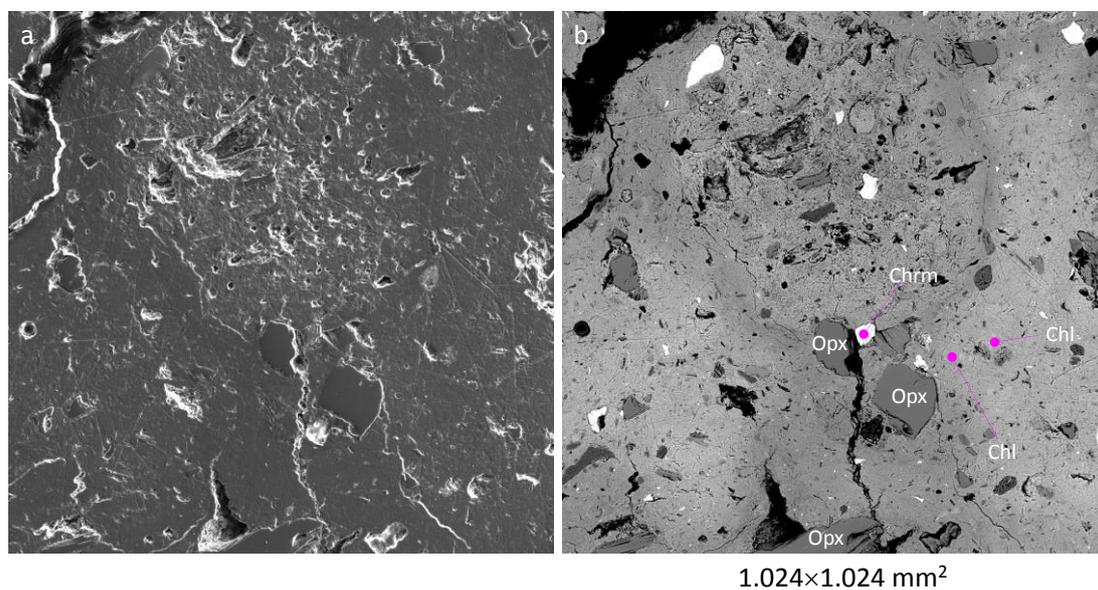


図 4.2.4-6 PWT02-15-Rh-013 のマッピング視野における SEI(a)と BEI(b)

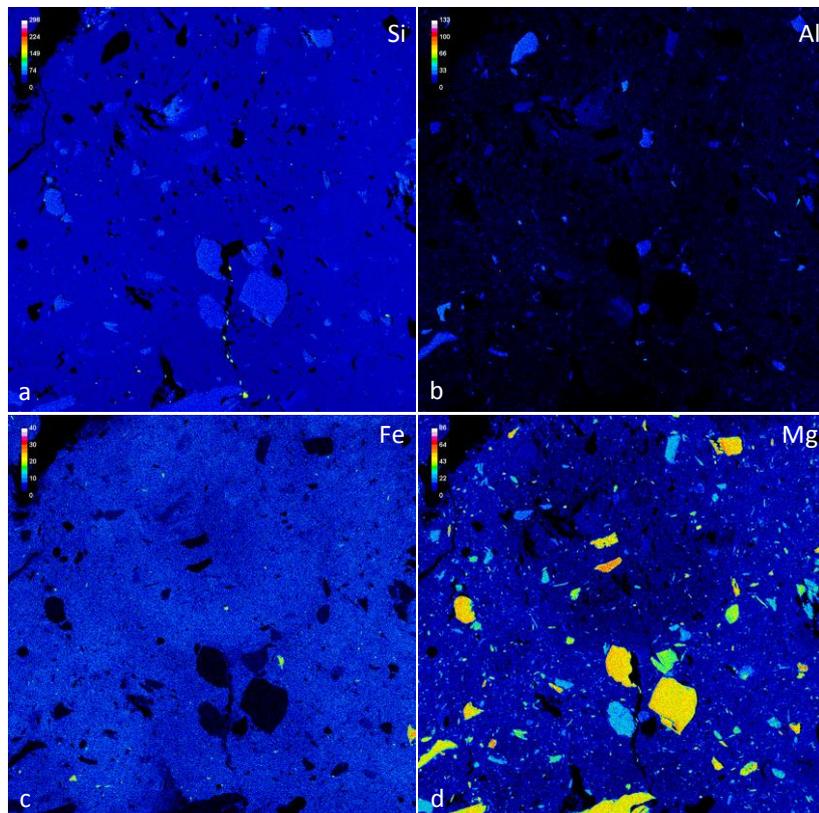


図 4.2.4-7 PWT02-15-Rh-013 の元素分布(その 1、 a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

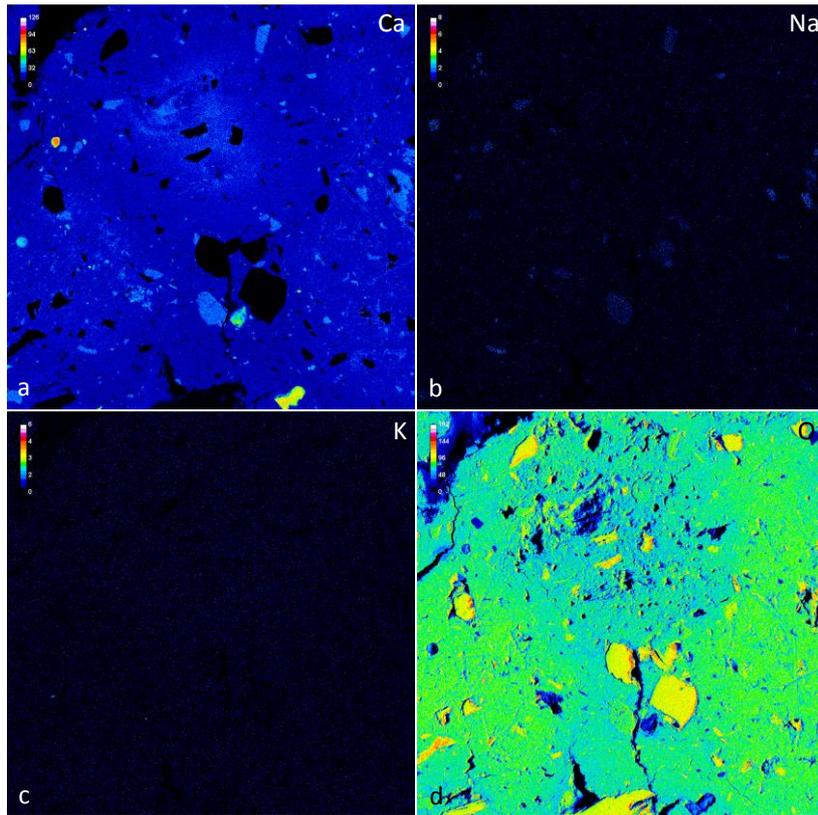


図 4.2.4-8 PWT02-15-Rh-013 の元素分布(その 2、 a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

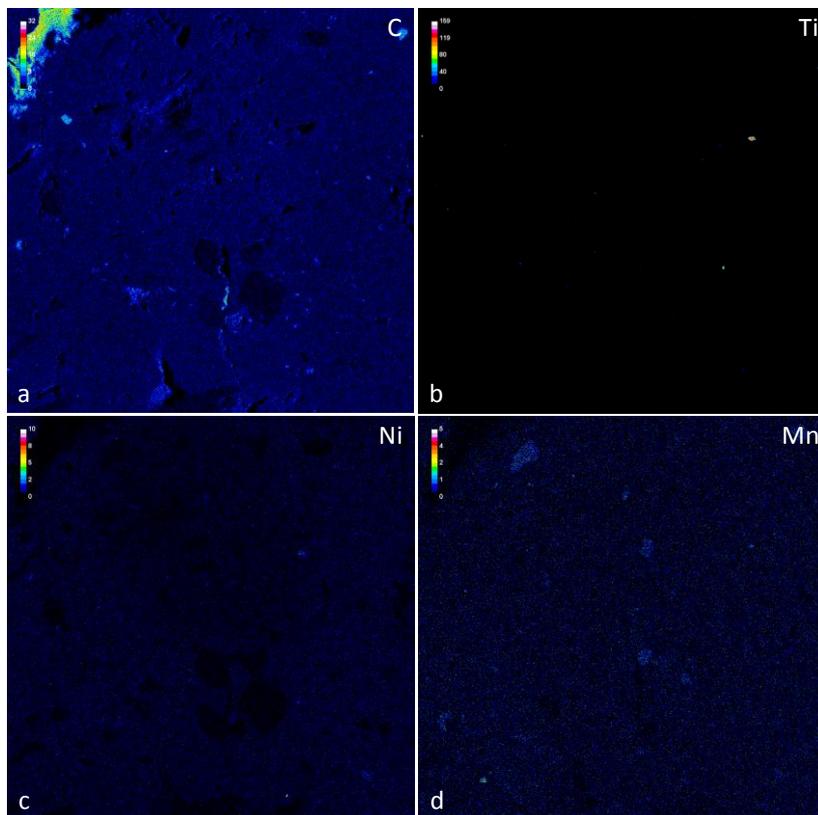


図 4.2.4-9 PWT02-15-Rh-013 の元素分布(その 3、 a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)

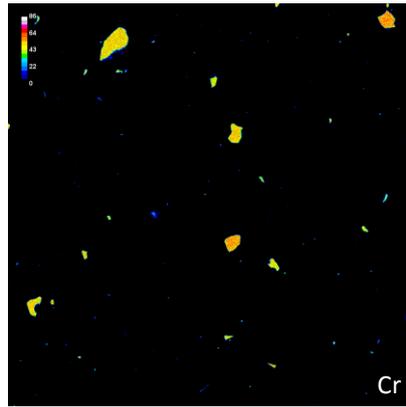


図 4.2.4-10 PWT02-15-Rh-013 の元素分布(その 4、Cr)

(3) PWT02-15-Rh-015

マッピング視野における SEI-BEI 画像を図 4.2.4-11 と図 4.2.4-15 に、元素分布を図 4.2.4-12～図 4.2.4-14 及び図 4.2.4-16～図 4.2.4-19 に示す。

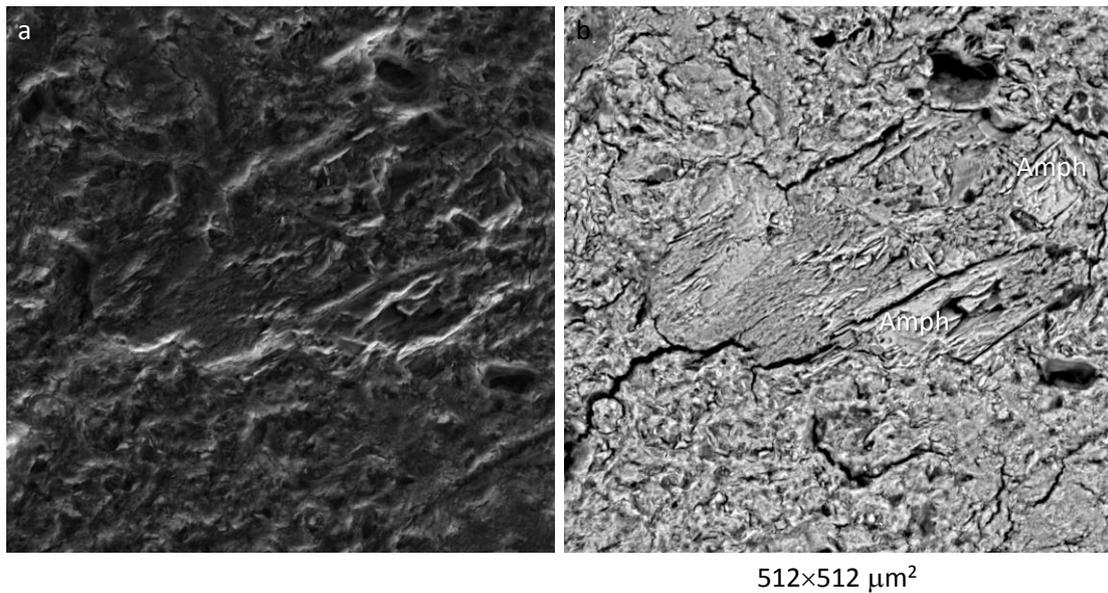


図 4.2.4-11 PWT02-15-Rh-015 のマッピング視野 1 における SEI(a)と BEI(b)

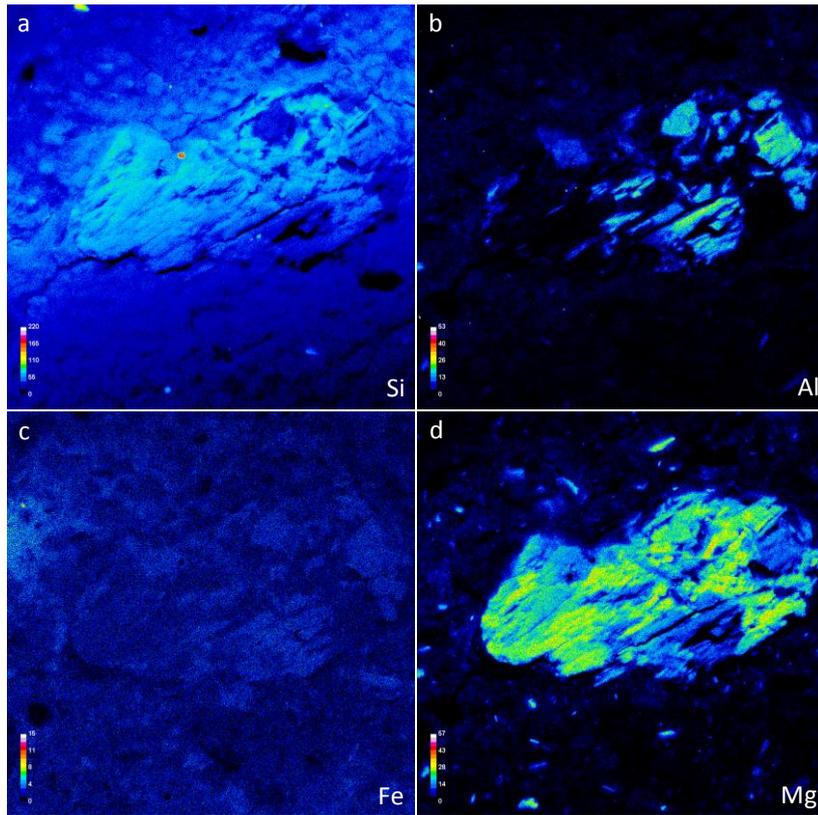


図 4.2.4-12 PWT02-15-Rh-015 の視野 1 における元素分布(その 1 a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

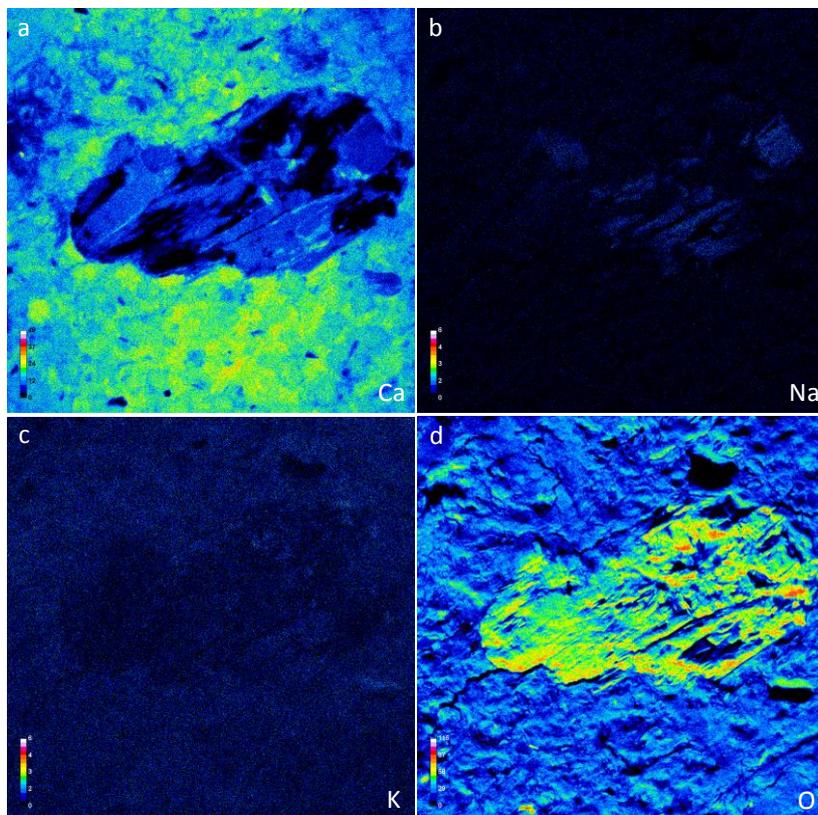


図 4.2.4-13 PWT02-15-Rh-015 の視野 1 における元素分布(その 2、 a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

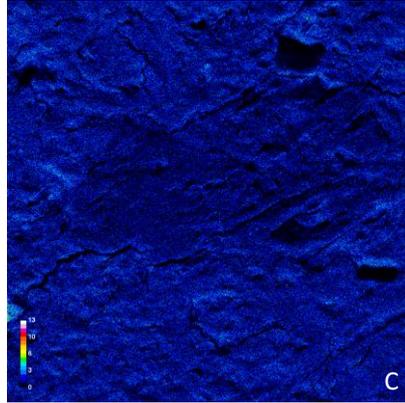


図 4.2.4-14 PWT02-15-Rh-015 の視野 1 における元素分布(その 3、C)

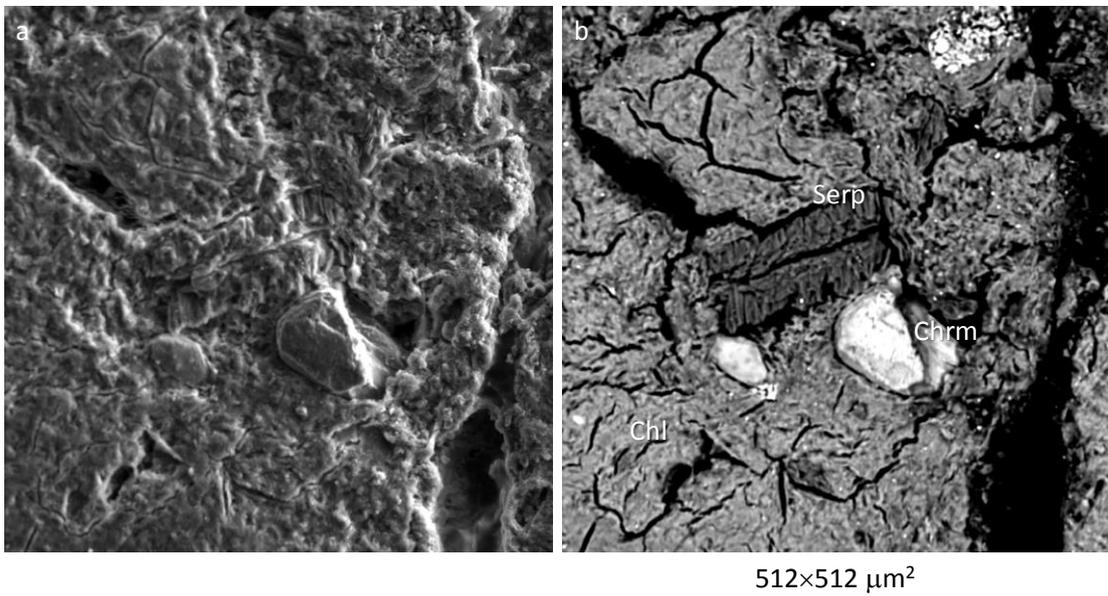


図 4.2.4-15 PWT02-15-Rh-015 のマッピング視野 2 における SEI(a)と BEI(b)

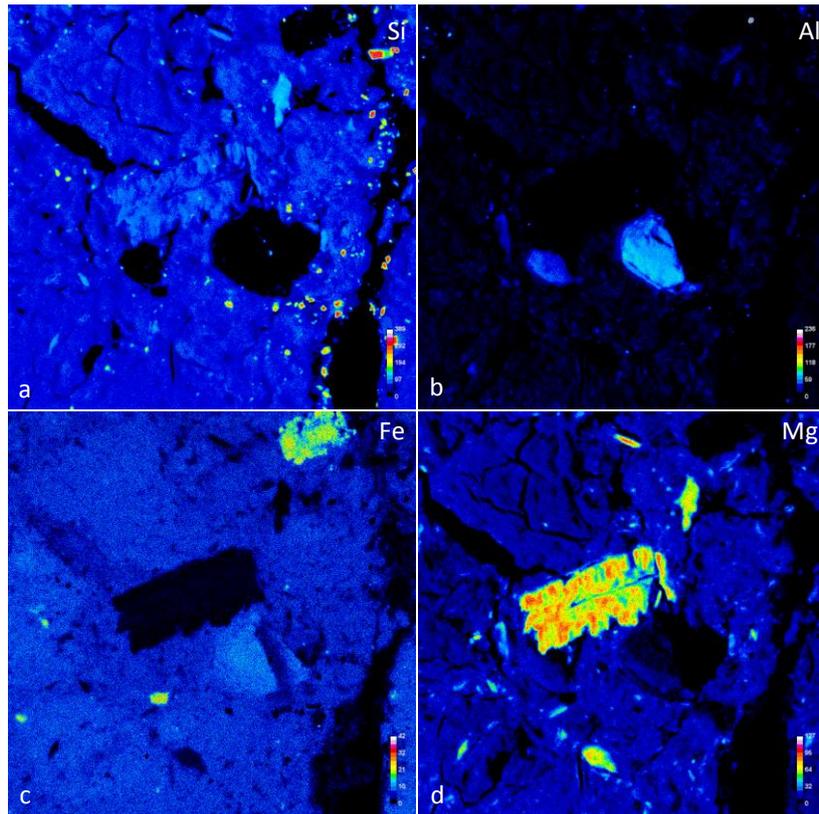


図 4.2.4-16 PWT02-15-Rh-015 の視野 2 における元素分布(その 1、a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

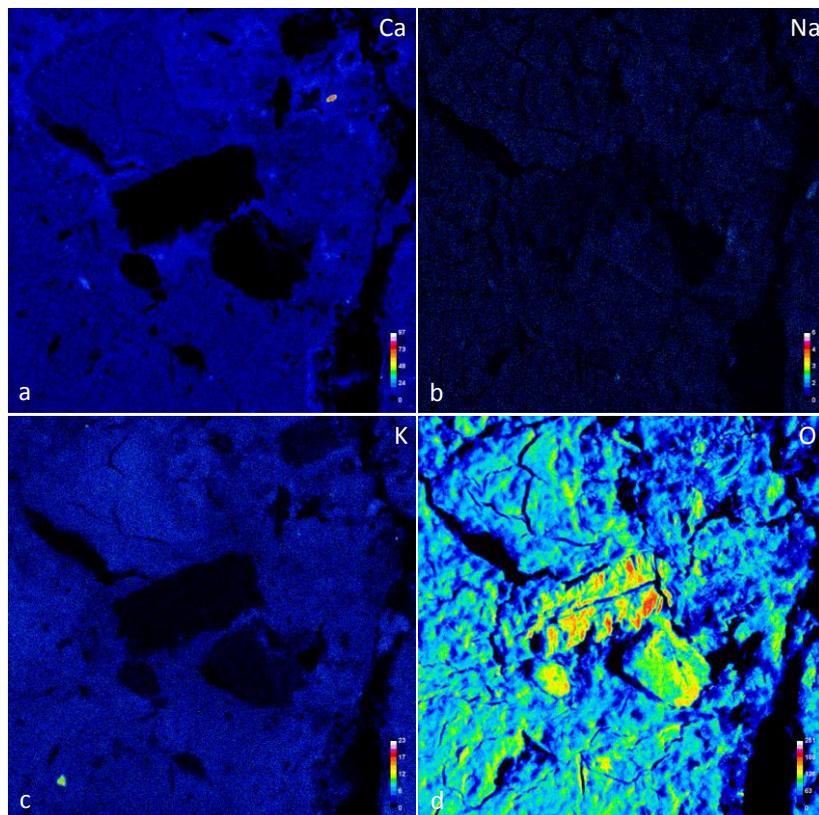


図 4.2.4-17 PWT02-15-Rh-015 の視野 2 における元素分布(その 2、a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

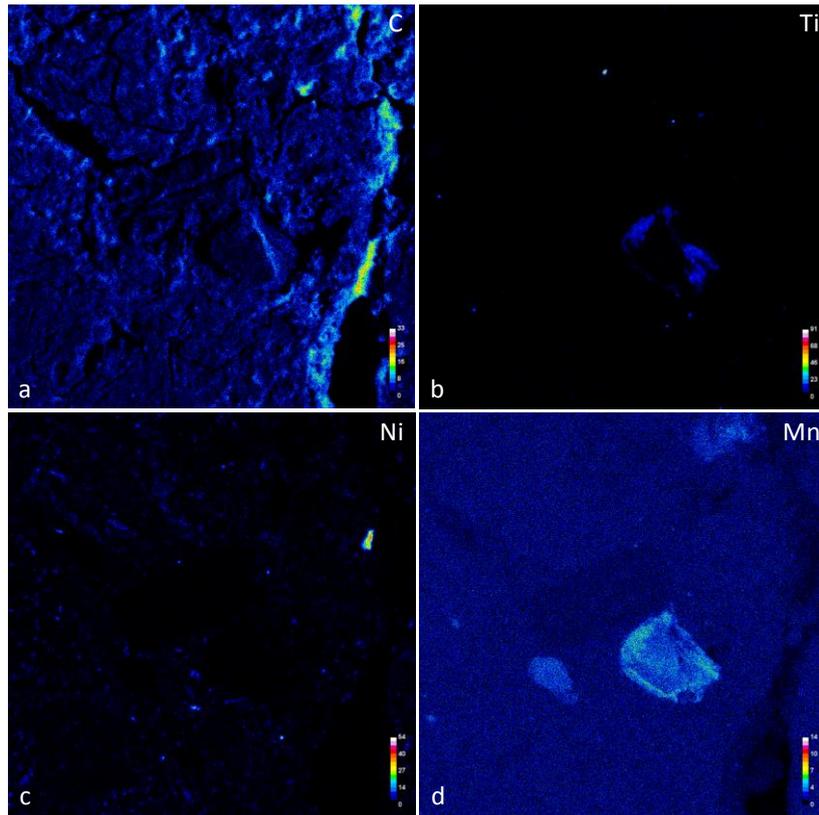


図 4.2.4-18 PWT02-15-Rh-015 の視野 2 における元素分布(その 3、a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)

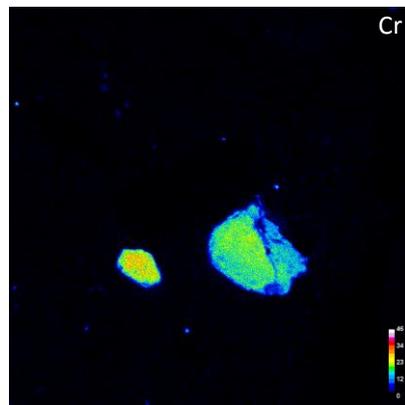
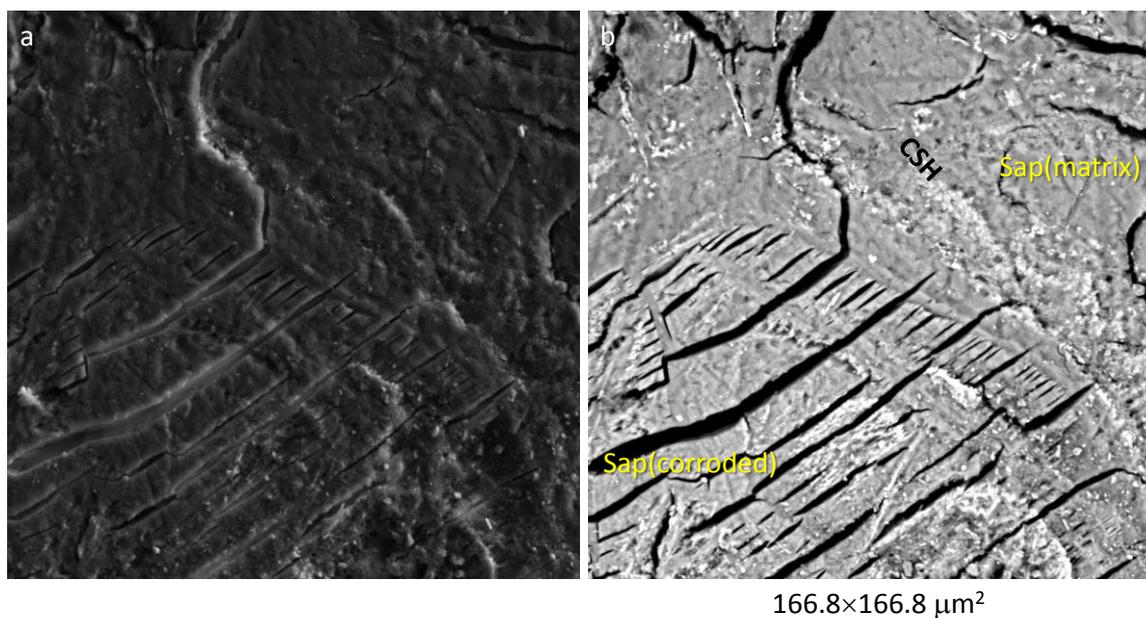


図 4.2.4-19 PWT02-15-Rh-015 の視野 2 における元素分布(その 4、Cr)

(4) PWT02-15-Rh-016

マッピング視野における SEI-BEI 画像を図 4.2.4-20 に、元素分布を図 4.2.4-21～図 4.2.4-23 に示す。

斜方輝石を交代したサポナイトと C-S-H と共生するマトリクス部のサポナイトの産状がみられる。この C-S-H は低温の高アルカリ溶液との反応で沈殿したものであり、C-S-H と共生するサポナイトも低温の高アルカリ溶液により斜方輝石が変質して生じたものと考えられる。



(Opx→Sap 及び C-S-H と共生する Sap)

図 4.2.4-20 PWT02-15-Rh-016 のマッピング視野 1 における SEI(a)と BEI(b)

界面が溶解した単結晶サポナイトの内部は複雑なパッチ状ゾーニングを示している。内部に残存する Fe に富む領域と、周縁部に発達する Mg に富む領域とがある。Mg に富むサポナイトリムは Ca にも富む。マトリクス中のサポナイトは Mg に富む。

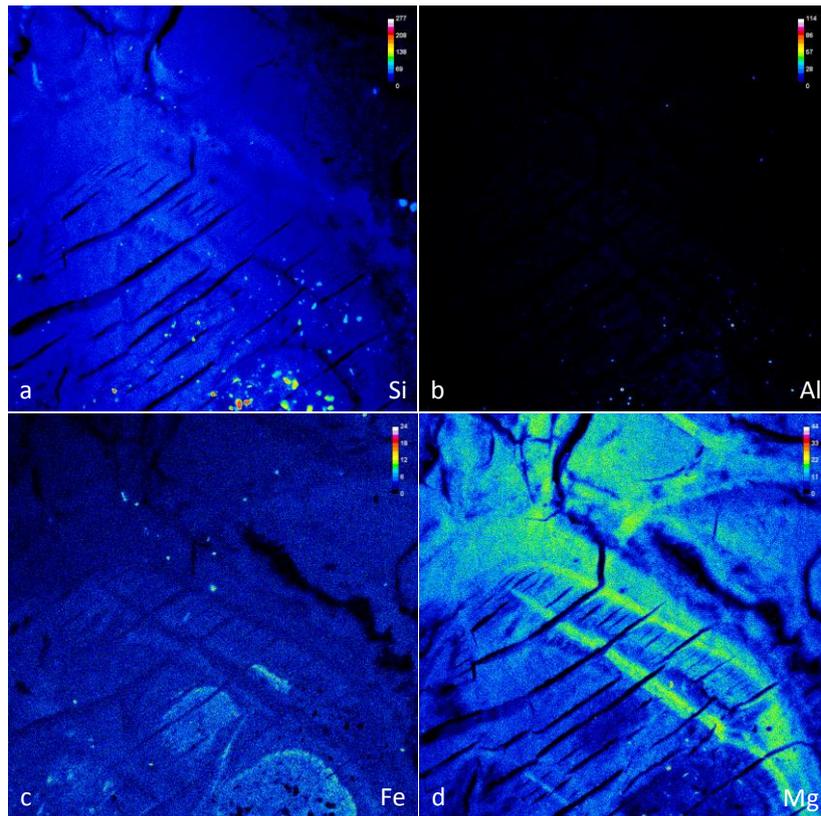


図 4.2.4-21 PWT02-15-Rh-016 の視野 1 における元素分布(その 1、a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

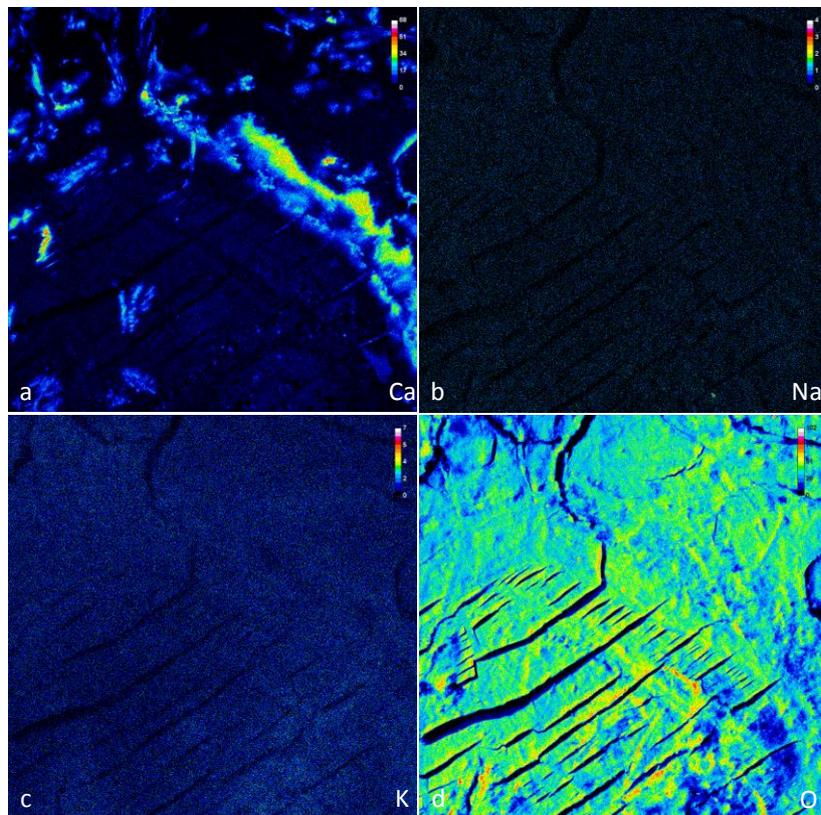


図 4.2.4-22 PWT02-15-Rh-016 の視野 1 における元素分布(その 2、a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

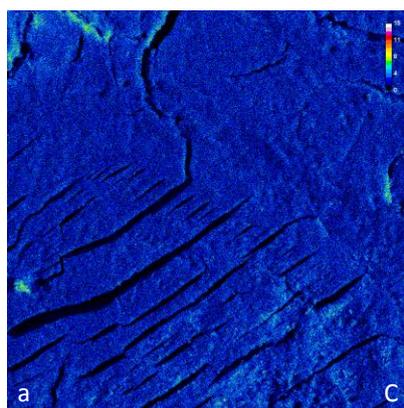
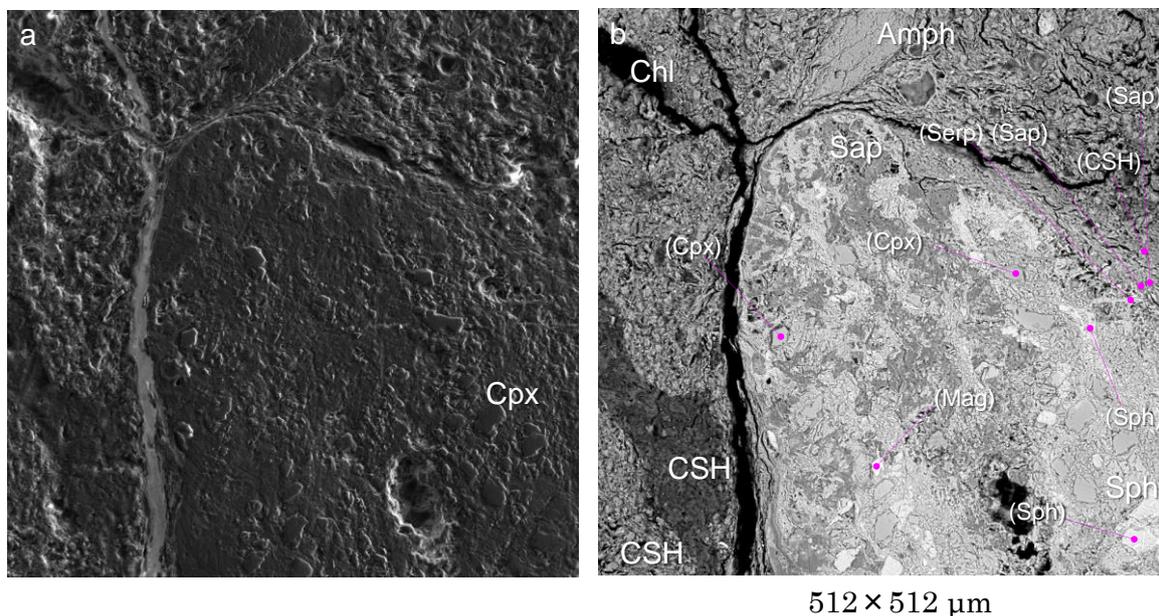


図 4.2.4-23 PWT02-15-Rh-016 の視野 1 における元素分布(その 3、C)

つぎに、Ca に富む造岩鉱物（スフィーン、単斜輝石）に濃集する岩片と粘土の界面の観察を行った。図 4.2.4-20 にその SEI-BEI 結果を示す。

Ca に富むこの単斜輝石の周縁部でサポナイト化が起きている。このサポナイトと C-S-H の共生関係がみられることから、低温蛇紋岩化作用により生成された高アルカリ溶液によりサポナイト化（Cpx→Sap）が起きたと考えられる。



(Cpx→Sap 及び C-S-H と共生する Sap)

図 4.2.4-24 PWT02-15-Rh-016 のマッピング視野 2 における SEI(a)と BEI(b)

この元素分布を図 4.2.4-25～図 4.2.4-27 にマップデータとして示す。

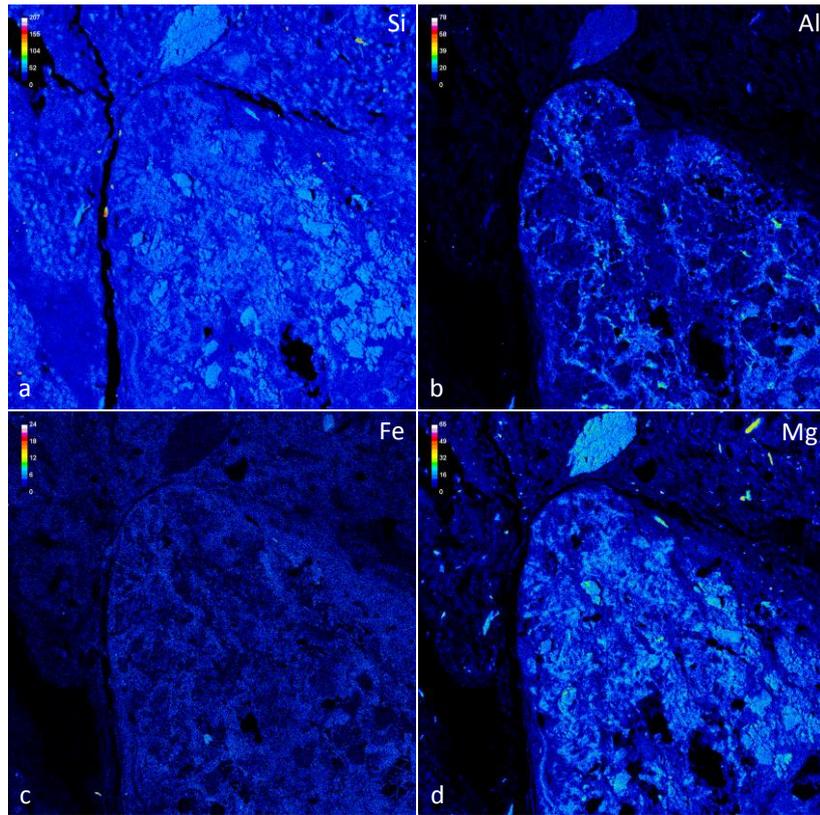


図 4.2.4-25 PWT02-15-Rh-016 の視野 2 における元素分布(その 1、a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

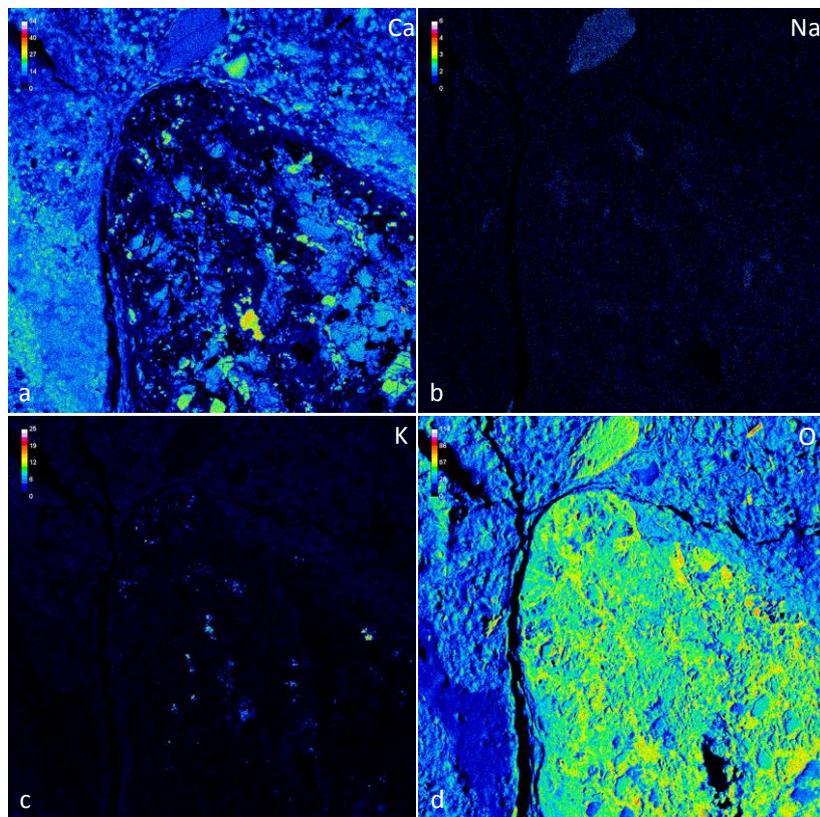


図 4.2.4-26 PWT02-15-Rh-016 の視野 2 における元素分布(その 2、a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

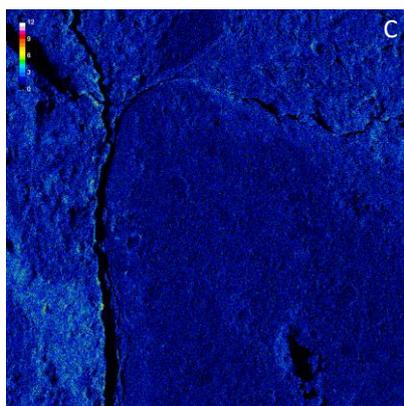


図 4.2.4-27 PWT02-15-Rh-016 の視野 2 における元素分布(その 3、C)

最後に、緑泥石の Fe-Ca 反応が確認できる観察を行った。その SEI-BEI 結果を図 4.2.4-28 に示す。粗粒な緑泥石結晶が周縁部から Fe-Ca 型化しており、同時に K にも富化していることがわかる。その空隙は最終的に C-S-H 鉱物の沈殿物で占められている。

この元素分布を図 4.2.4-29～図 4.2.4-32 にマップデータとして示す。

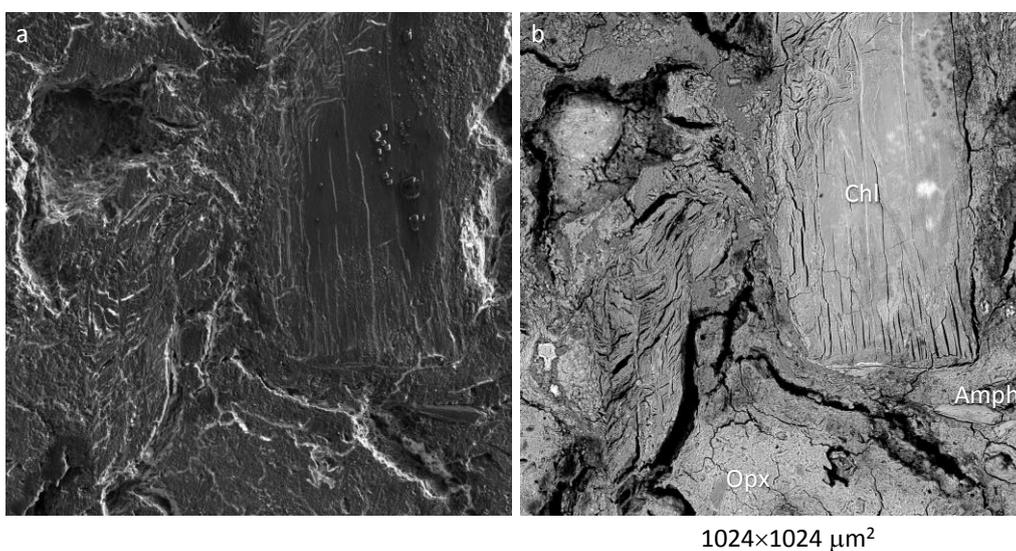


図 4.2.4-28 PWT02-15-Rh-016 のマッピング視野 3 における SEI(a)と BEI(b)

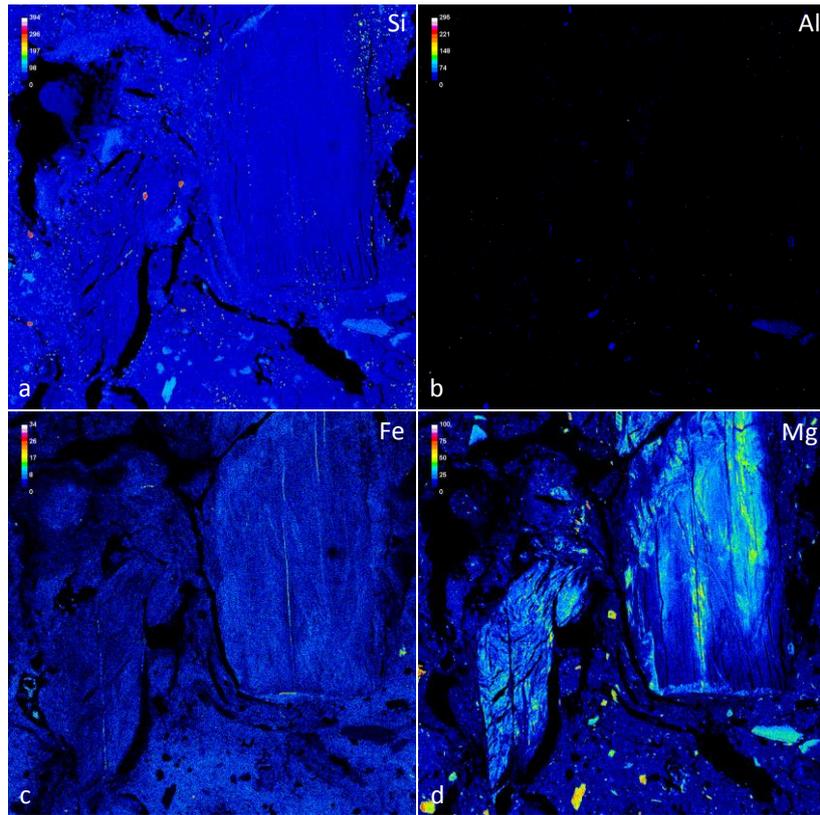


図 4.2.4-29 PWT02-15-Rh-016 の視野 3 における元素分布(その 1、a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

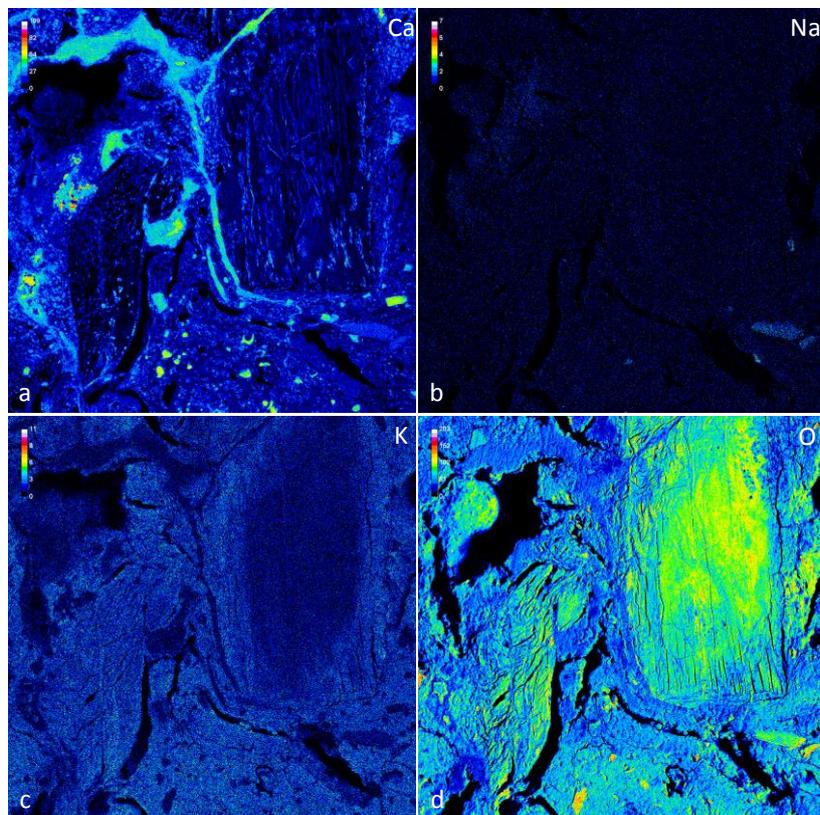


図 4.2.4-30 PWT02-15-Rh-016 の視野 3 における元素分布(その 2、a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

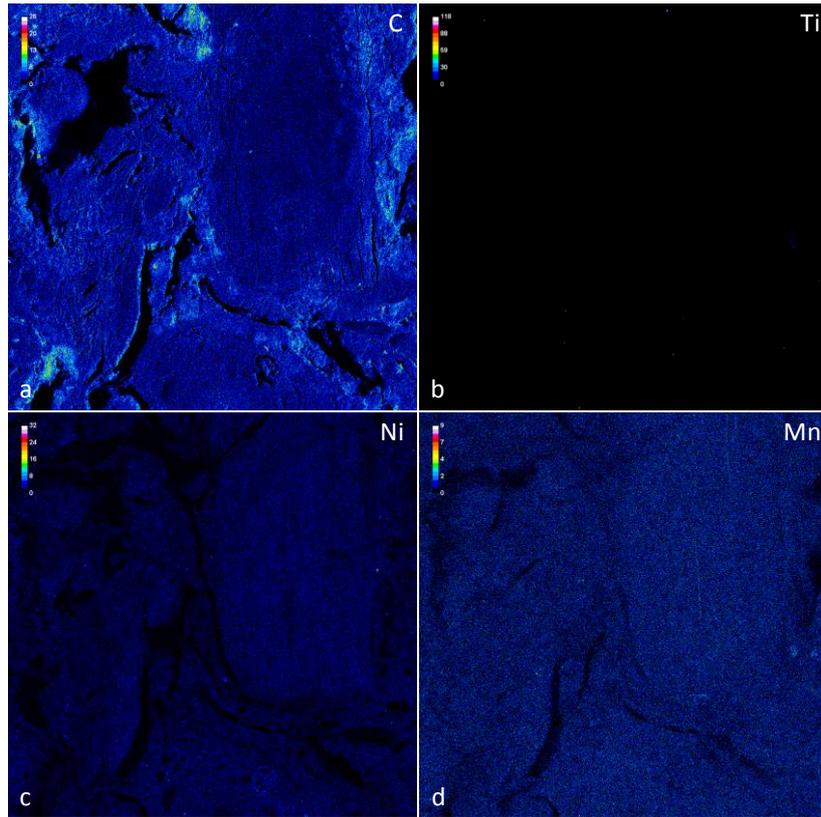


図 4.2.4-31 PWT02-15-Rh-016 の視野 3 における元素分布(その 3、a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)

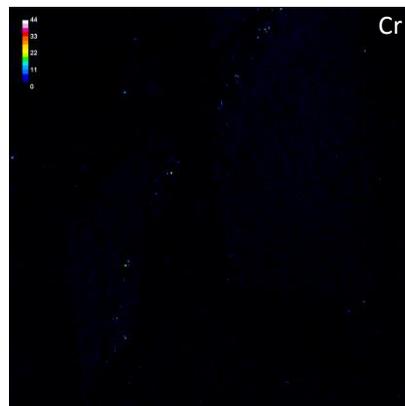


図 4.2.4-32 PWT02-15-Rh-016 の視野 3 における元素分布(その 3、Cr)

(5) PWT02B-15-C1-001

マッピング視野における SEI-BEI 画像を図 4.2.4-33 に、元素分布図 4.2.4-34～図 4.2.4-37 に示す。

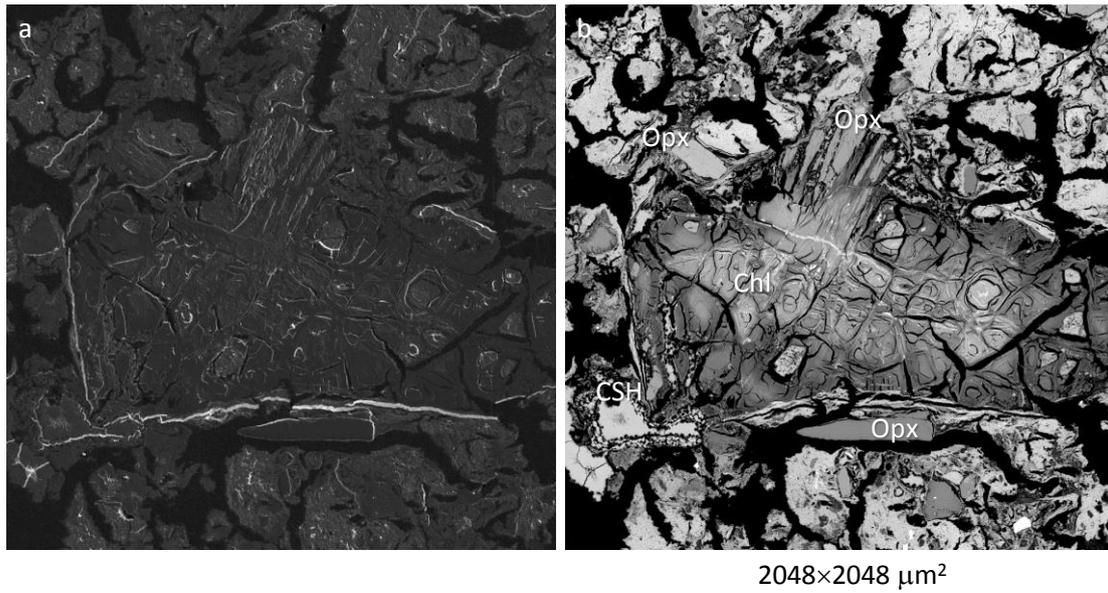


図 4.2.4-33 PWT02B-15-C1-001 のマッピング視野における SEI(a)と BEI(b)

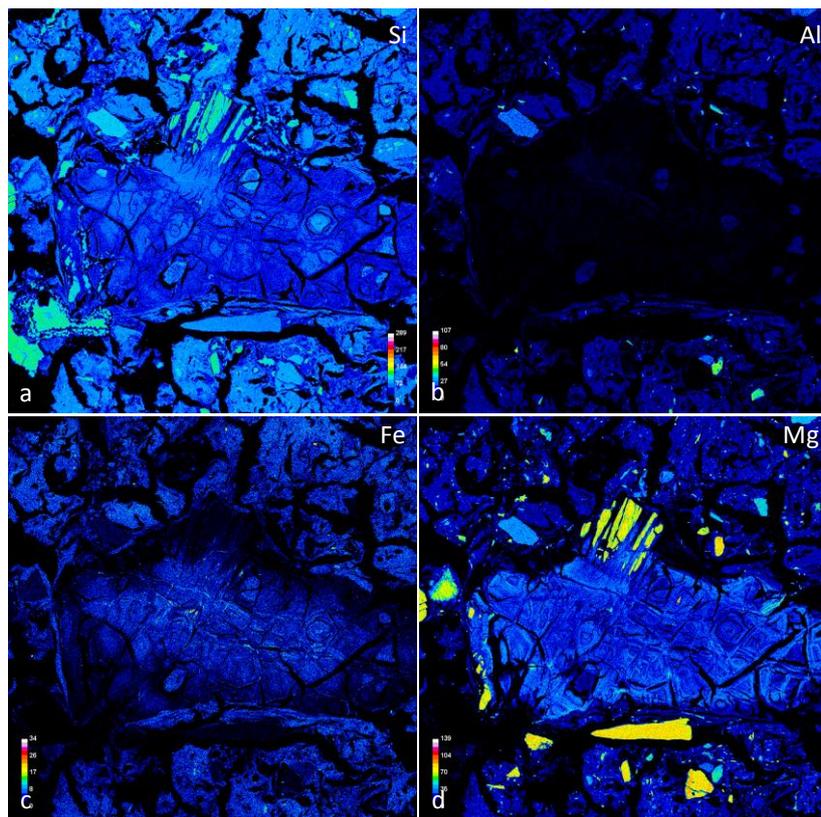


図 4.2.4-34 PWT02B-15-C1-001 の元素分布(その 1、a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

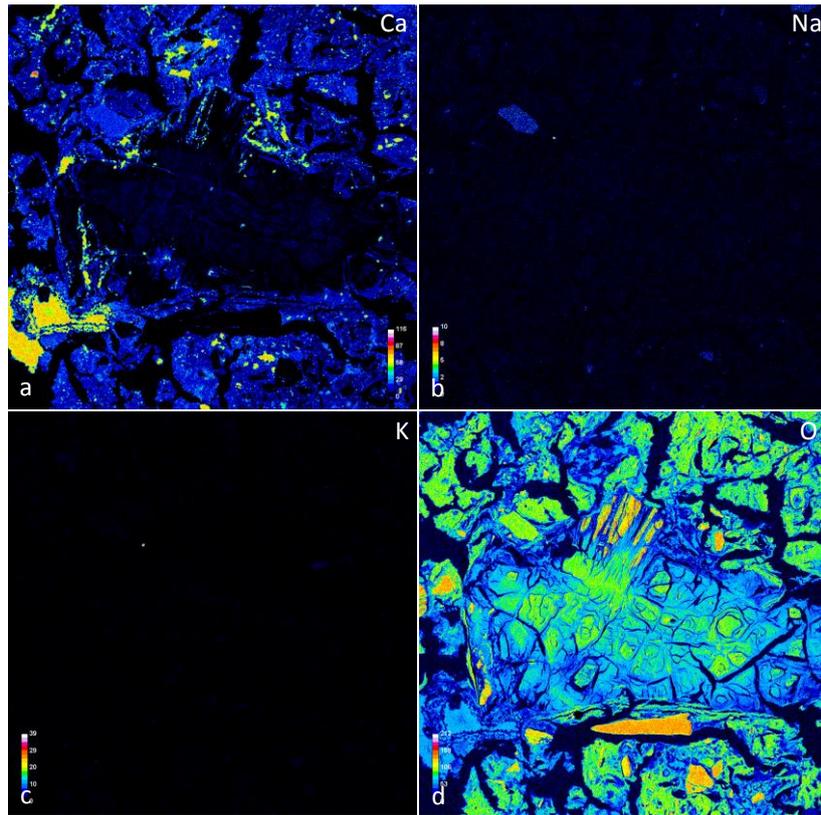


図 4.2.4-35 PWT02B-15-C1-001 の元素分布(その 2、a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

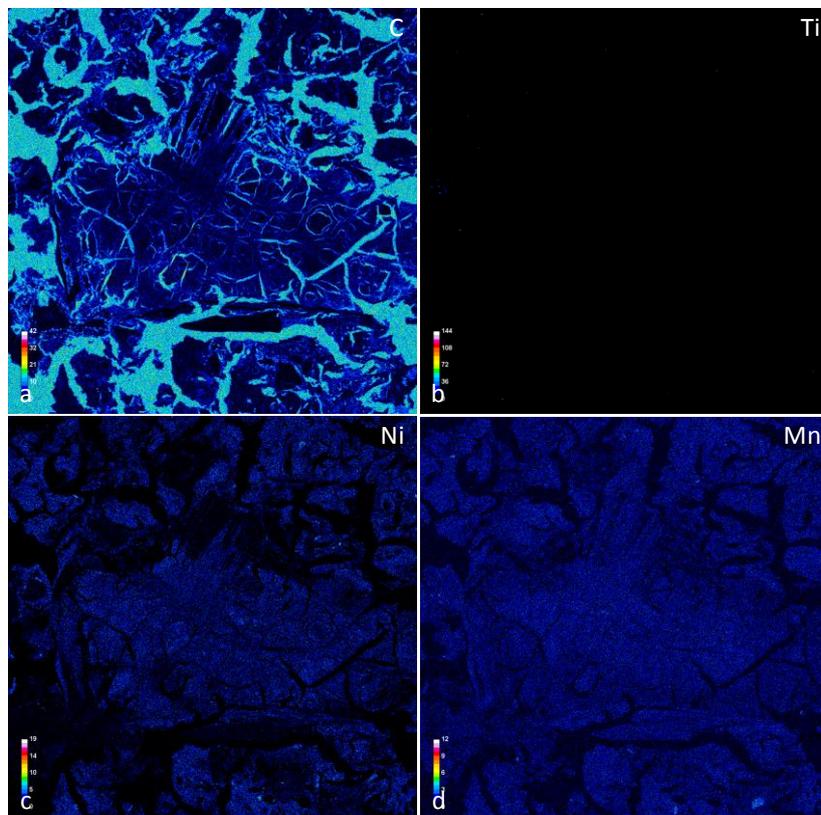


図 4.2.4-36 PWT02B-15-C1-001 の元素分布(その 3、a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)

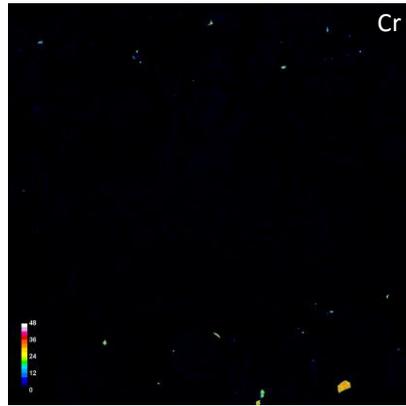


図 4.2.4-37 PWT02B-15-C1-001 の元素分布(その 4、Cr)

(6) PWT02B-15-C2-1-001

マッピング視野における SEI-BEI 画像を図 4.2.4-38 と図 4.2.4-43 に、元素分布を図 4.2.4-39～図 4.2.4-42 と図 4.2.4-44～図 4.2.4-47 に示す。

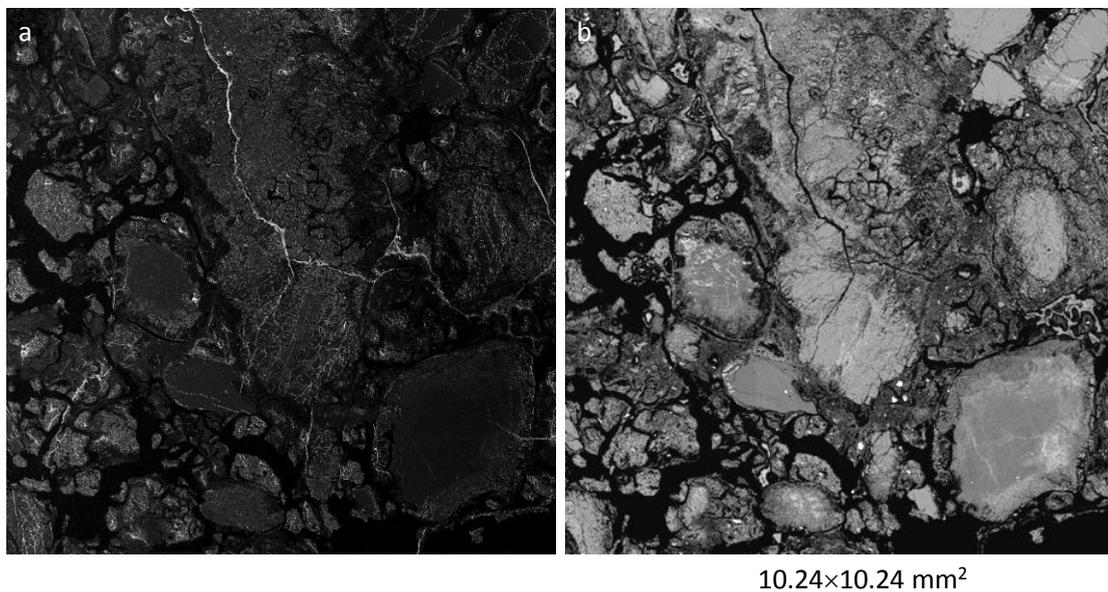


図 4.2.4-38 PWT02B-15-C2-1-001 のマッピング視野 1 における SEI(a)と BEI(b)

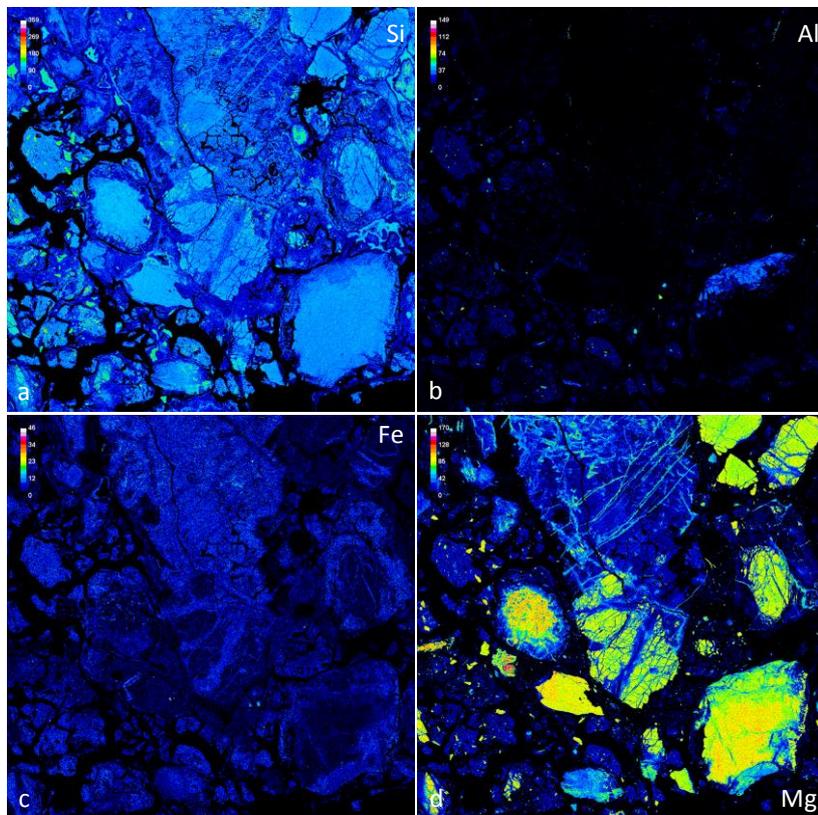


図 4.2.4-39 PWT02B-15-C2-1-001 の視野 1 の元素分布(その 1 a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

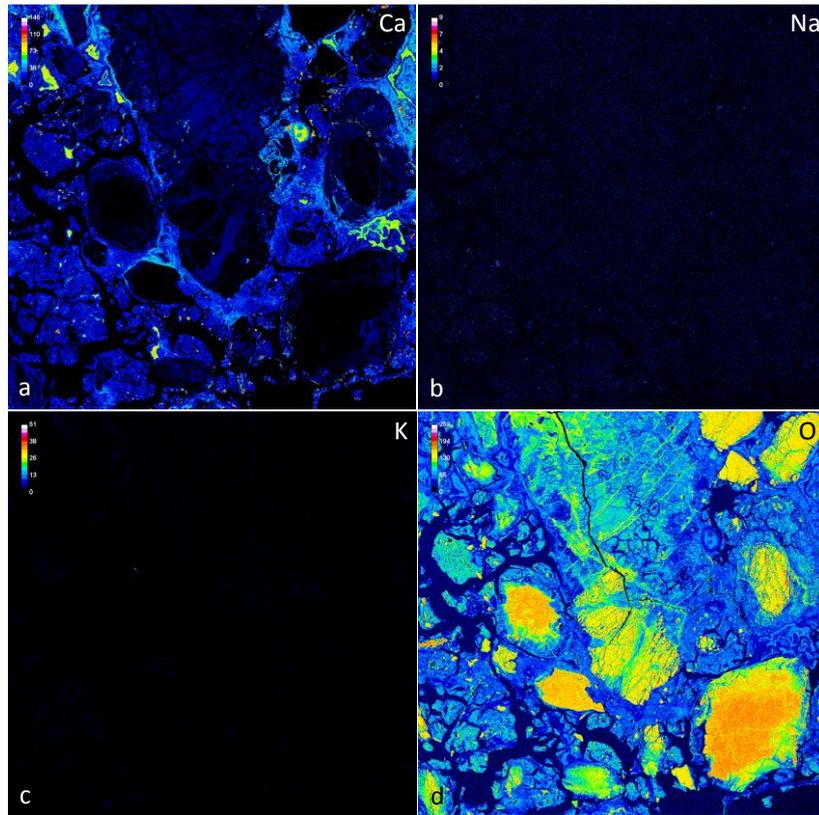


図 4.2.4-40 PWT02B-15-C2-1-001 の視野 1 の元素分布(その 2、a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

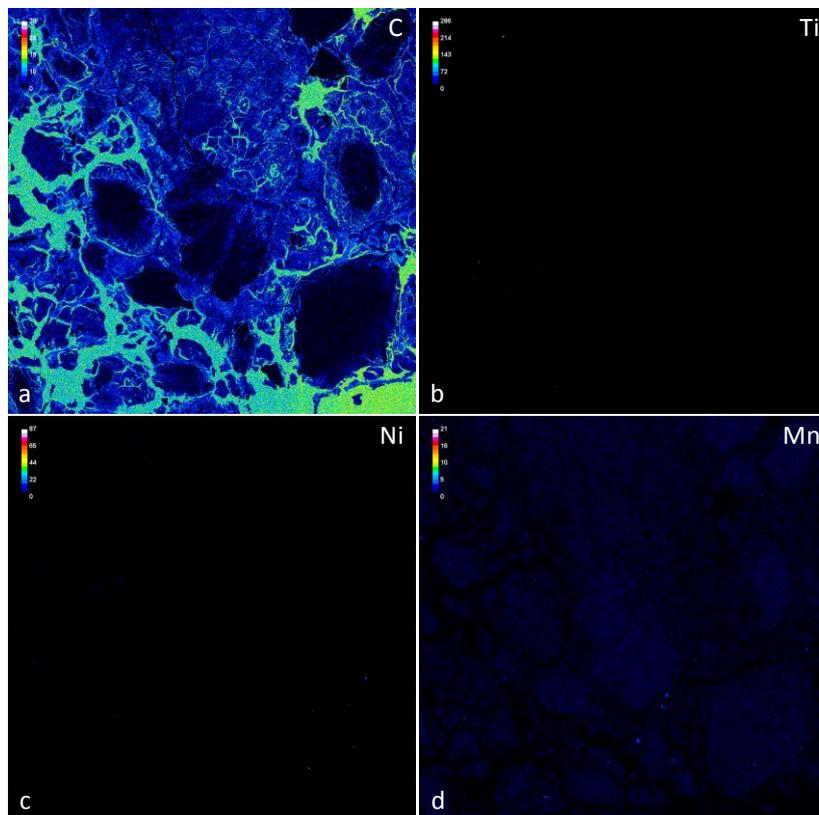


図 4.2.4-41 PWT02B-15-C2-1-001 の視野 1 の元素分布(その 3、a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)

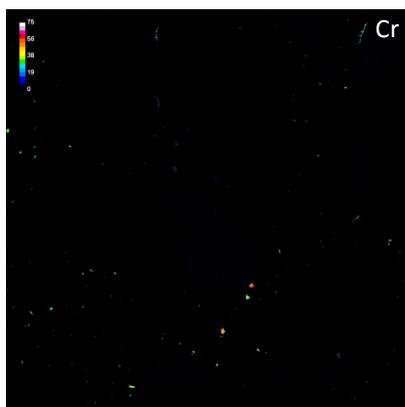
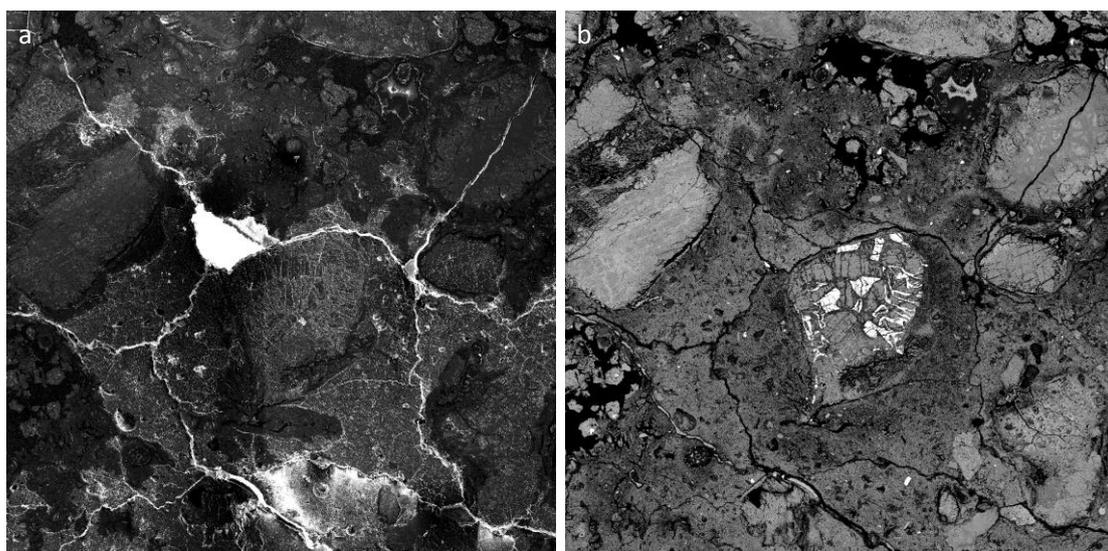


図 4.2.4-42 PWT02B-15-C2-1-001 の視野 1 の元素分布(その 4、Cr)



10.24×10.24 mm²

図 4.2.4-43 PWT02B-15-C2-1-001 のマッピング視野 2 における SEI(a)と BEI(b)

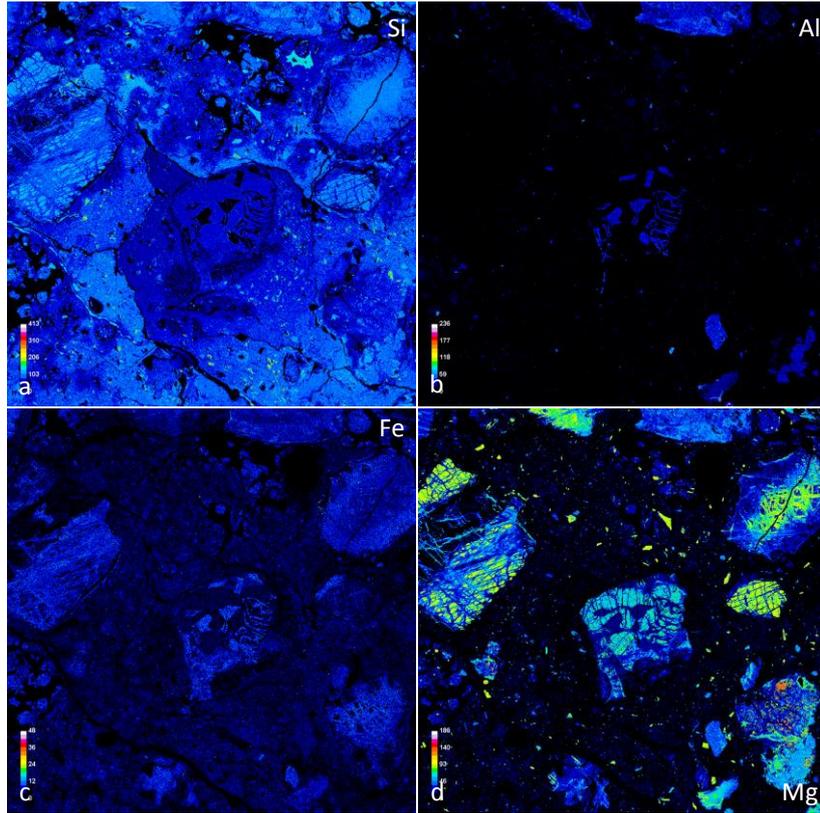


図 4.2.4-44 PWT02B-15-C2-1-001 の視野 2 の元素分布(その 1、 a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

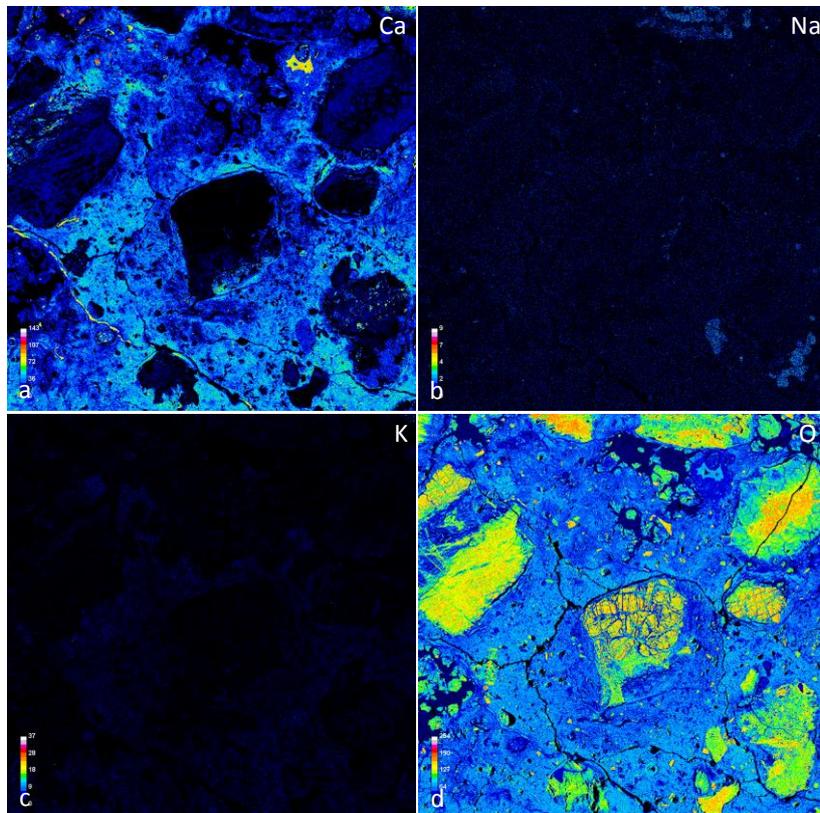


図 4.2.4-45 PWT02B-15-C2-1-001 の視野 2 の元素分布(その 2、 a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

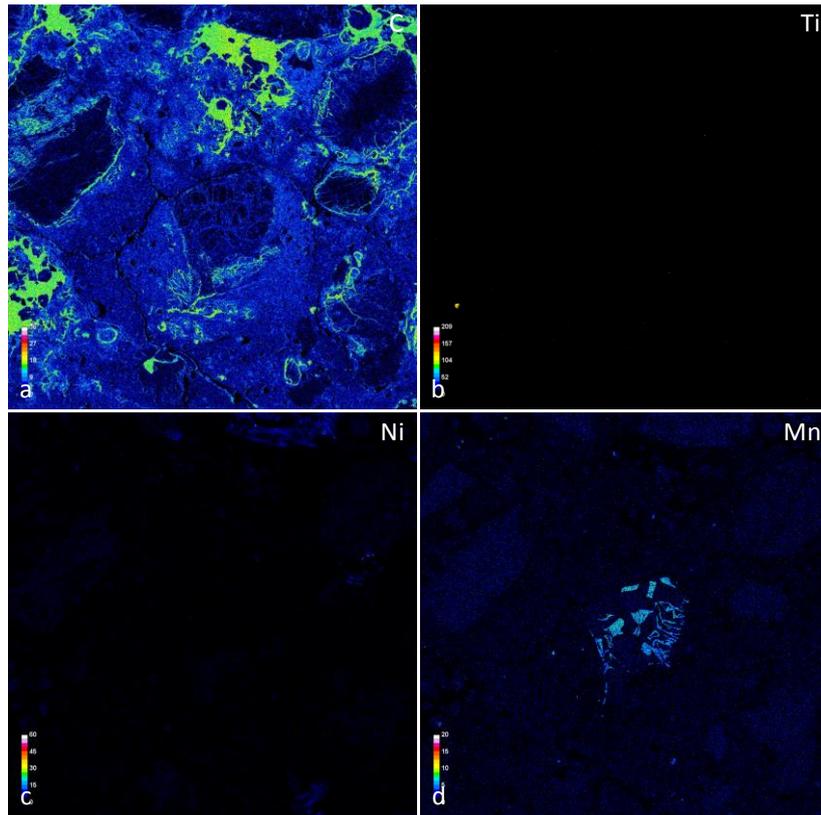


図 4.2.4-46 PWT02B-15-C2-1-001 の視野 2 の元素分布(その 3、a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)

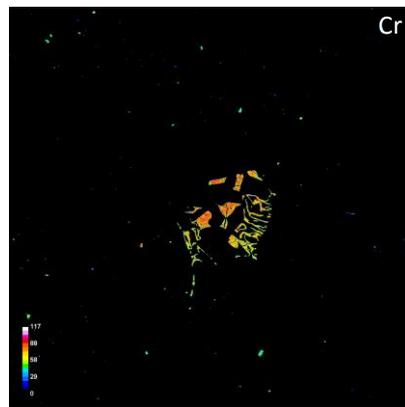


図 4.2.4-47 PWT02B-15-C2-1-001 の視野 2 の元素分布(その 4、Cr)

(7) PWT02B-15-C2-C2-2-002

マッピング視野における SEI-BEI 画像を図 4.2.4-48 と図 4.2.4-53 に、元素分布を図 4.2.4-49～図 4.2.4-52 と図 4.2.4-54～図 4.2.4-57 に示す。

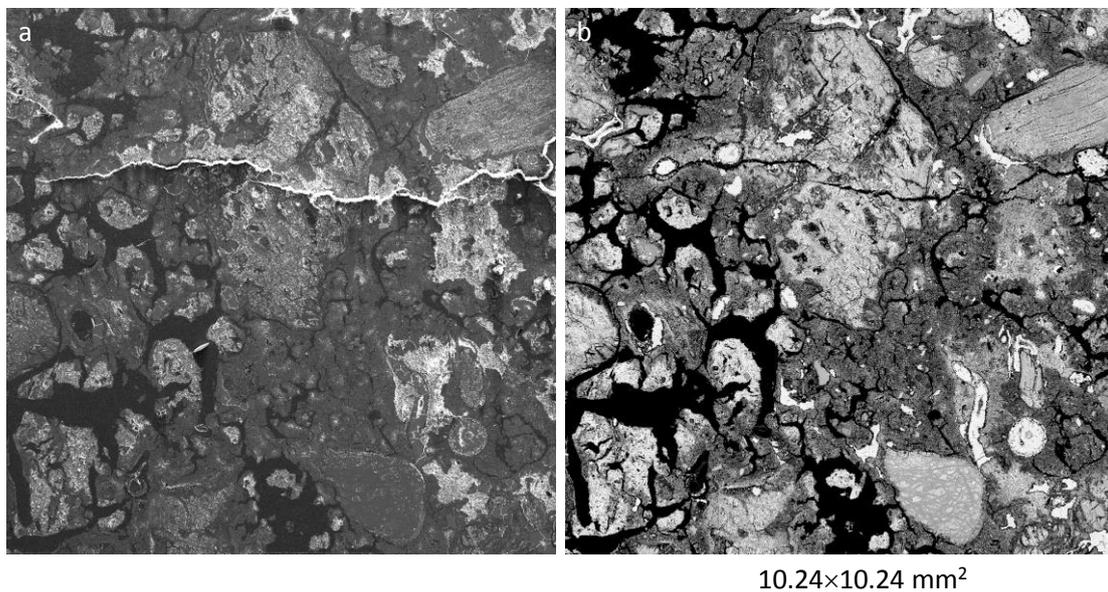


図 4.2.4-48 PWT02B-15-C2-2-002 のマッピング視野 1 における SEI(a)と BEI(b)

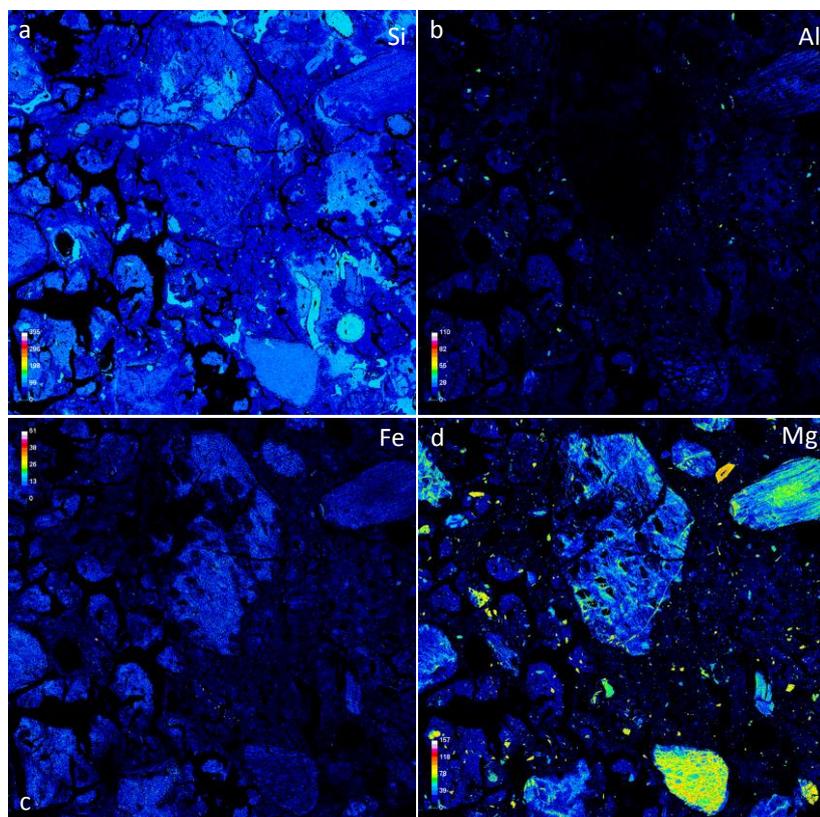


図 4.2.4-49 PWT02B-15-C2-2-002 の視野 1 の元素分布(その 1、a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

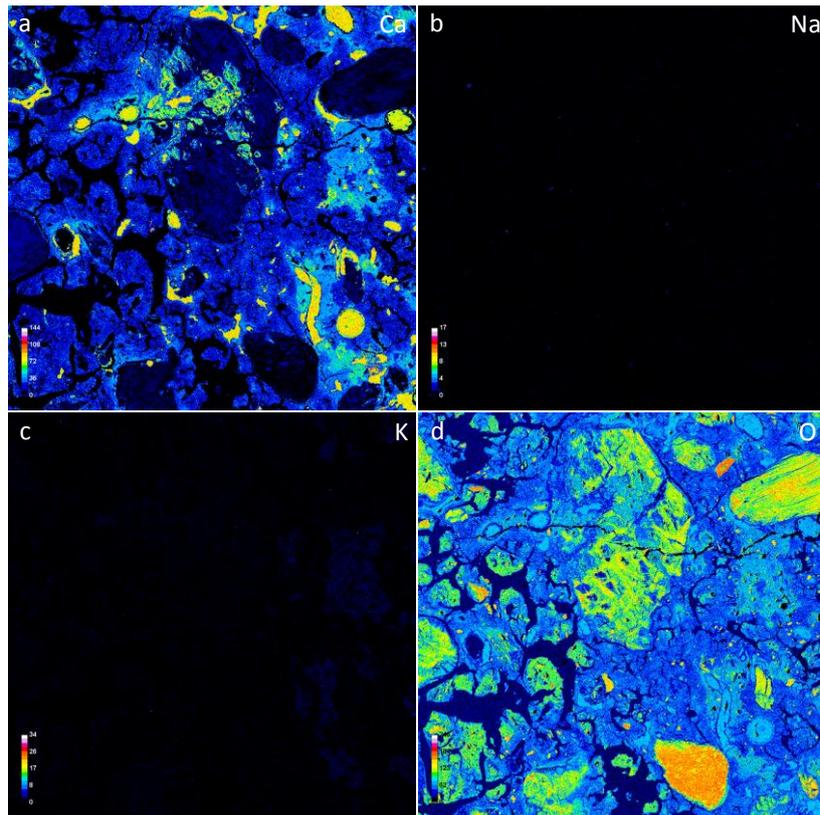


図 4.2.4-50 PWT02B-15-C2-2-002 の視野 1 の元素分布(その 2、 a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

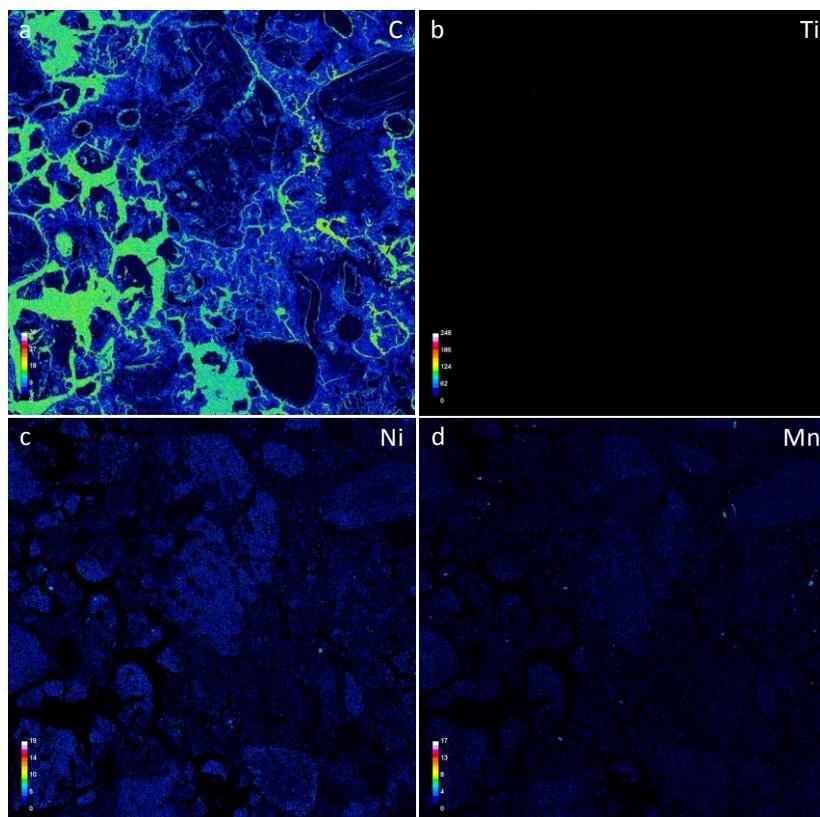


図 4.2.4-51 PWT02B-15-C2-2-002 の視野 1 の元素分布(その 3、 a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)

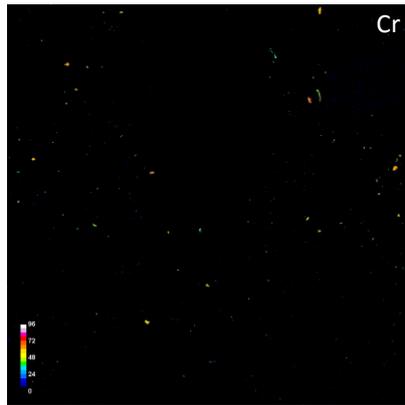


図 4.2.4-52 PWT02B-15-C2-2-002 の視野 1 の元素分布(その 4、Cr)

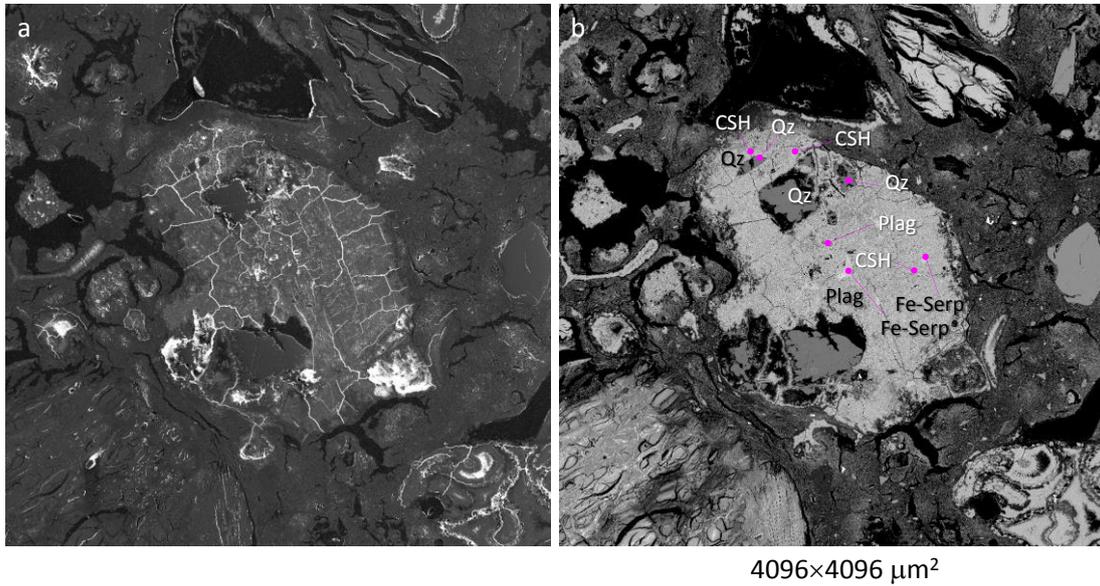


図 4.2.4-53 PWT02B-15-C2-2-002 のマッピング視野 2 における SEI(a)と BEI(b)

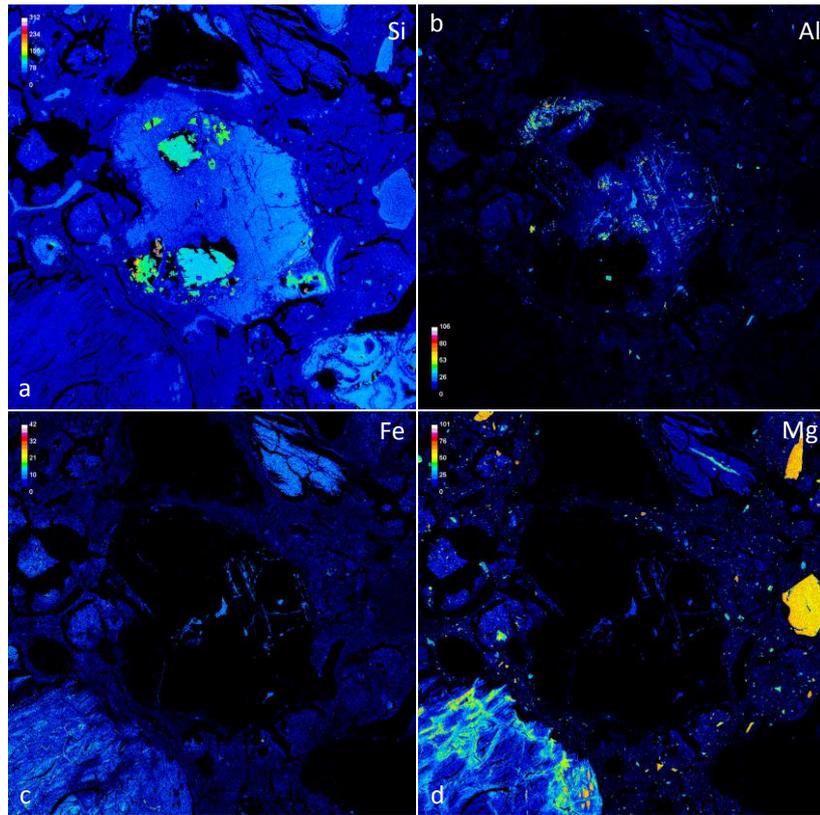


図 4.2.4-54 PWT02B-15-C2-2-002 の視野 2 の元素分布(その 1、 a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

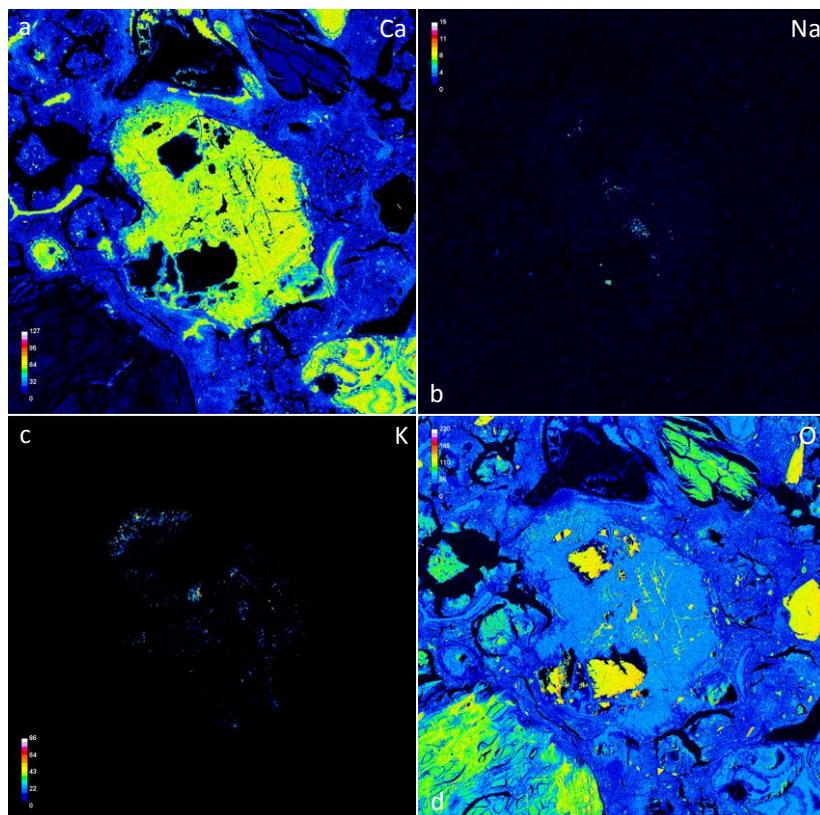


図 4.2.4-55 PWT02B-15-C2-2-002 の視野 2 の元素分布(その 2、 a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

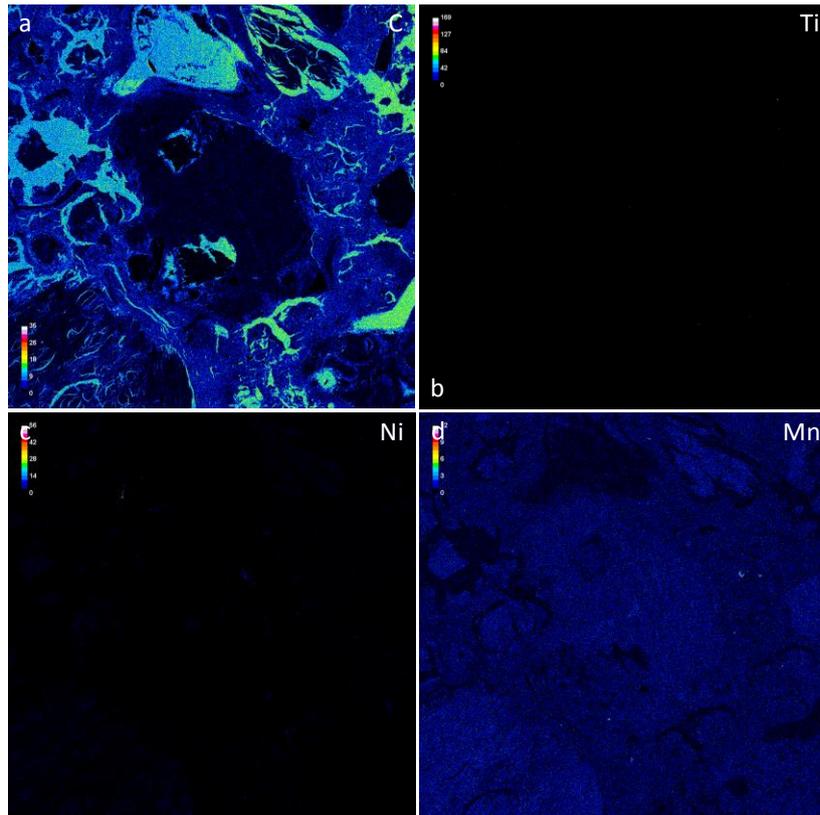


図 4.2.4-56 PWT02B-15-C2-2-002 の視野 2 の元素分布(その 3、a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)

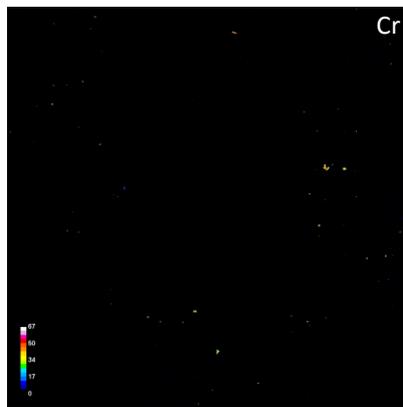


図 4.2.4-57 PWT02B-15-C2-2-002 の視野 2 の元素分布(その 4、Cr)

(8) PWT02-15-Rh-020

マッピング視野における SEI-BEI 画像を図 4.2.4-58 に、元素分布を図 4.2.4-59～図 4.2.4-62 に示す。

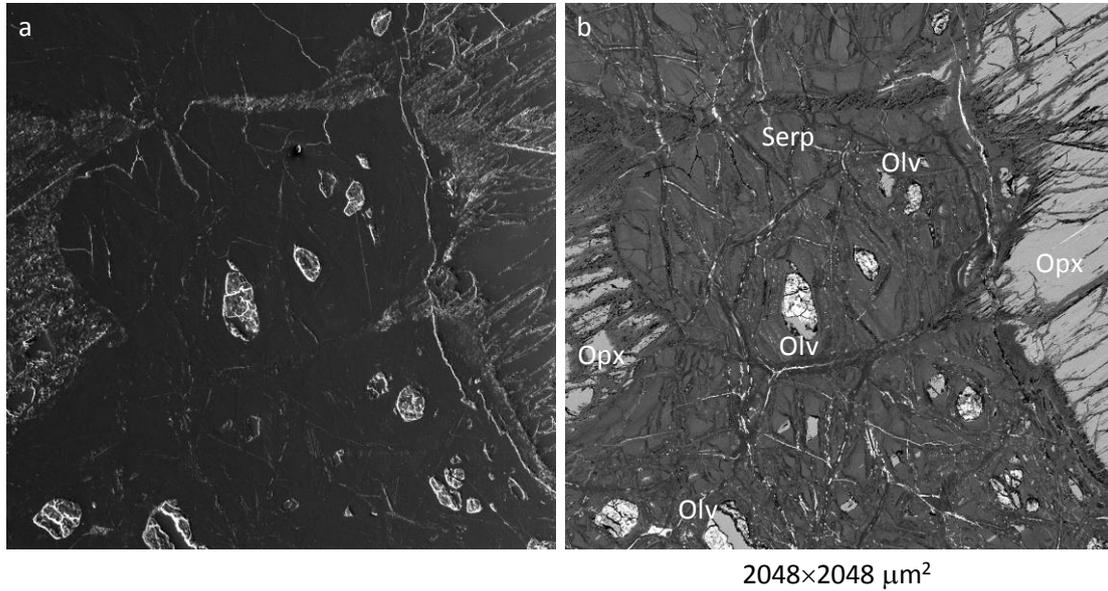


図 4.2.4-58 PWT02-15-Rh-020 のマッピング視野における SEI(a)と BEI(b)

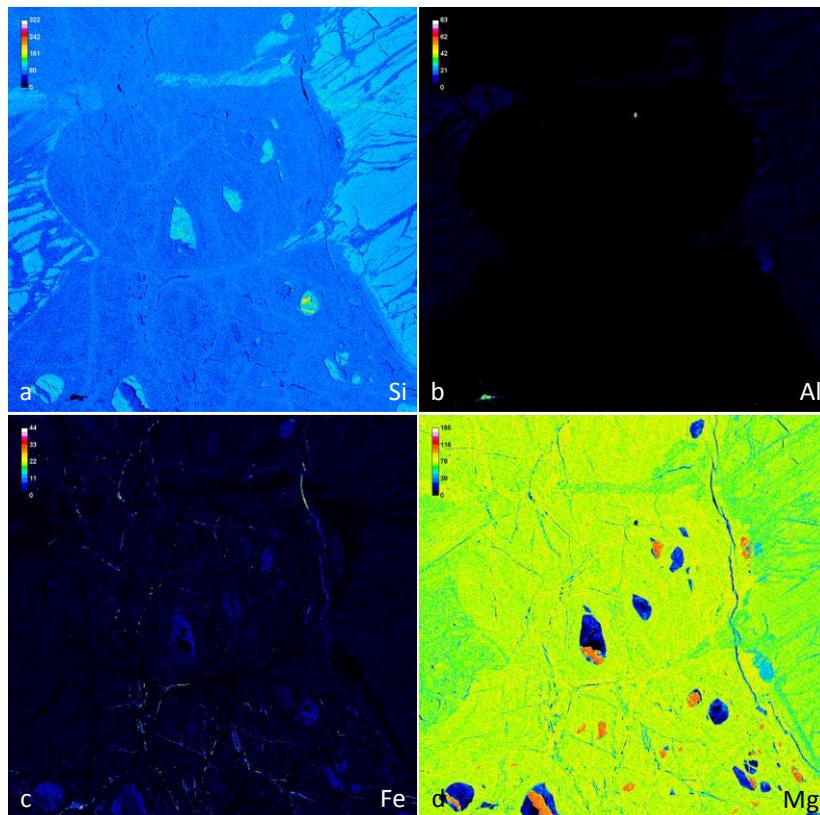


図 4.2.4-59 PWT02-15-Rh-020 の元素分布(その 1、a: Si; b: Al; c: Fe; d: Mg)

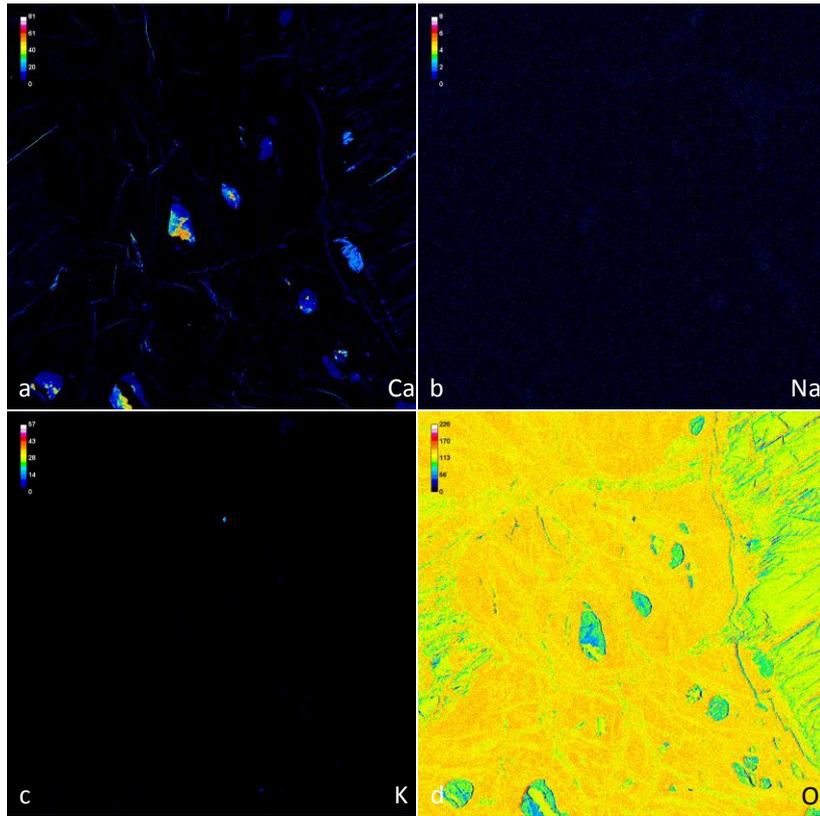


図 4.2.4-60 PWT02-15-Rh-020 の元素分布(その 2、a: Ca; b: Na; c: K; d: O)

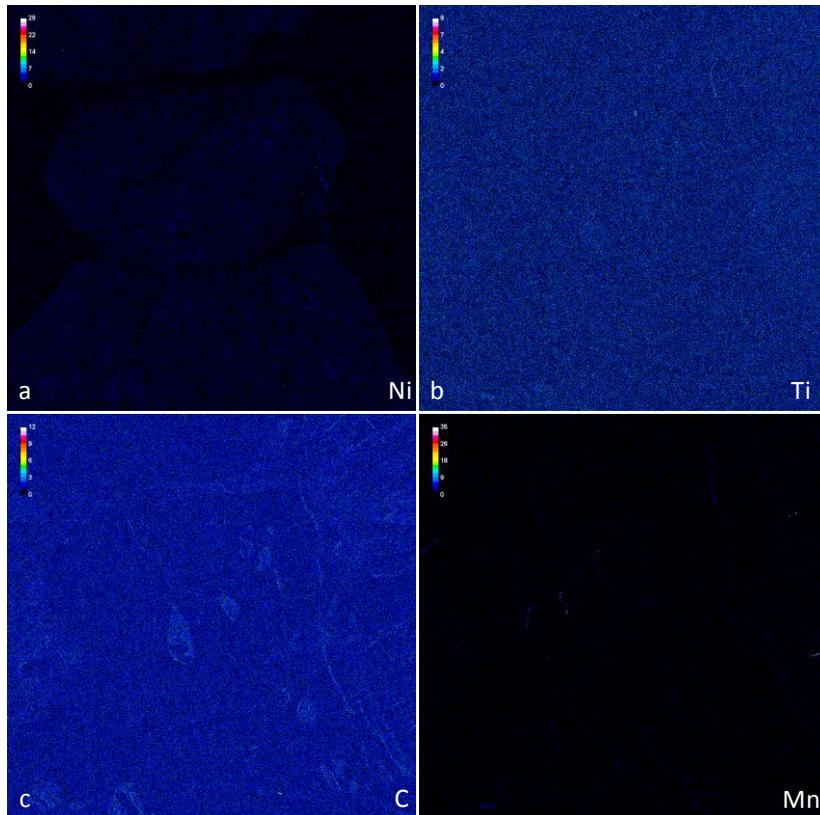


図 4.2.4-61 PWT02-15-Rh-020 の元素分布(その 3、a: C; b: Ti; c: Ni; d: Mn)



図 4.2.4-62 PWT02-15-Rh-020 の元素分布(その 4、Cr)

4.2.5 鉱物化学組成

以下に、パラワン試料の EPMA 分析結果を鉱物ごとに記載する。

(1) 石英

石英は PWT02B-15-C2-2-002 試料にのみ確認でき、微量元素としてわずかに Al, Fe を含むこと、メルト包有物が確認できることから (図 4.2.5-1 参照)、この石英は火山岩斑晶鉱物であると考えられる。石英の化学組成とメルト包有物の化学組成をそれぞれ、表 4.2.5-1 と表 4.2.5-2 に示す。石英は風化や粘土の変質反応の過程においても別の鉱物には変化しない鉱物である。そして、そこに含まれているガラス質の包有物も、そういう反応からは隔離しているため、オリジナルな化学組成を維持していると考えられる。

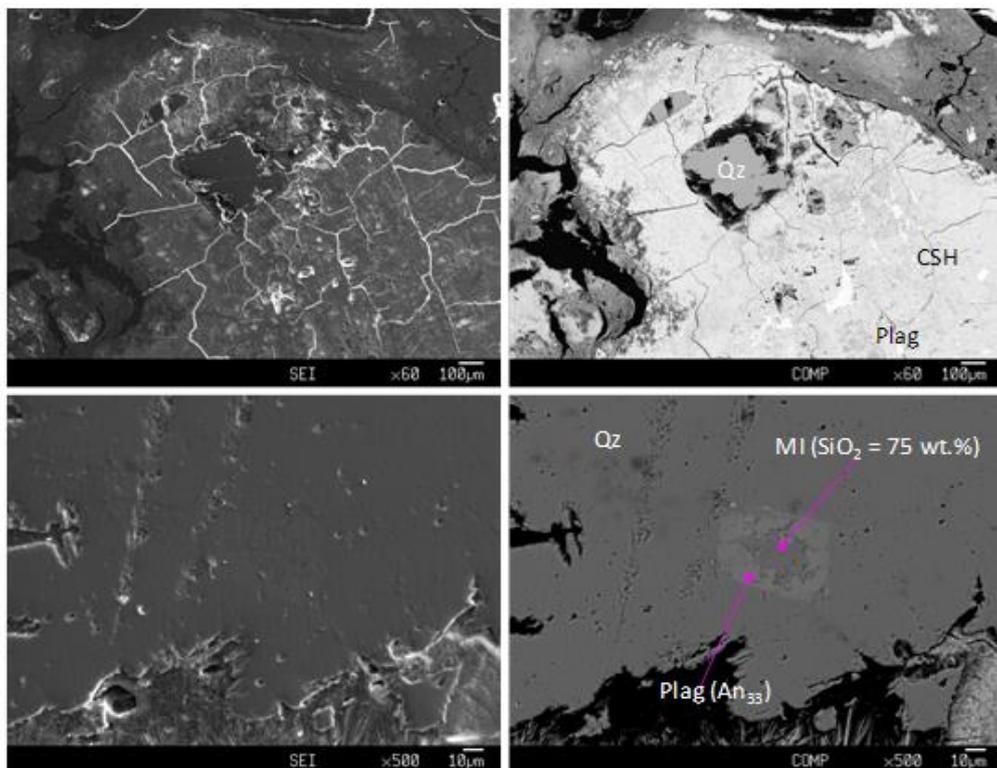


図 4.2.5-1 メルト包有物をもつ石英の産状

表 4.2.5-1 石英の化学組成

Stage position					
x (mm)	30.969	30.743	30.737	30.283	30.604
y (mm)	26.101	26.292	26.407	26.248	27.681
z (mm)	11.878	11.882	11.882	11.877	11.869
Depth	7	7	7	7	7
Sample ID	C2-2-002	C2-2-002	C2-2-002	C2-2-002	C2-2-002
Spot#	368	369	370	371	381
Oxide wt.%					
SiO ₂	99.508	99.301	98.650	99.013	99.514
Al ₂ O ₃	0.011	0.011	0.000	0.000	0.018
TiO ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013
FeO	0.040	0.000	0.017	0.003	0.007
Cr ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.017	0.024
NiO	0.084	0.000	0.000	0.000	0.000
MnO	0.002	0.000	0.010	0.000	0.000
MgO	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000
CaO	0.067	0.026	0.000	0.061	0.006
Na ₂ O	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000
K ₂ O	0.032	0.000	0.000	0.002	0.007
Total	99.744	99.347	98.685	99.096	99.589
Cation (O = 2)					
Si	0.999	1.000	1.000	1.000	1.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	1.001	1.000	1.000	1.000	1.000

(2) ガラス

石英斑晶中に見られたメルト包有物の化学組成から、この石英は流紋岩からデイサイト組成の珪長質マグマから晶出したものであることがわかる。

表 4.2.5-2 メルト包有物の化学組成

Stage position				
x (mm)	30.551		30.553	
y (mm)	27.686		27.687	
z (mm)	11.869		11.868	
Depth	7		7	
Sample ID	C2-2-002		C2-2-002	
Spot#	385		386	
Oxide wt.%				
SiO ₂	73.182	70.945	75.361	72.840
Al ₂ O ₃	21.100	20.455	21.222	20.512
TiO ₂	0.011	0.011	0.000	0.000
FeO	0.033	0.032	0.043	0.042
Cr ₂ O ₃	0.006	0.006	0.042	0.041
NiO	0.180	0.174	0.000	0.000
MnO	0.008	0.008	0.021	0.020
MgO	0.006	0.006	0.005	0.005
CaO	0.244	0.237	0.102	0.099
Na ₂ O	8.352	8.097	6.608	6.387
K ₂ O	0.031	0.030	0.057	0.055
Total	103.153	100.000	103.461	100.000

(3) 炭酸塩

炭酸塩は PWT02-15-Rh-015、PWT02-15-Rh-020、PWT02B-15-C2-1-001 試料において確認できた。PWT02-15-Rh-020 の炭酸塩はロードクロサイト成分(XMn)がおよそ 0.5 含まれていて、炭酸塩を沈殿させた変質流体には Mn が含まれていたことがわかる。また、PWT02-15-Rh-015、PWT02B15-C2-1-002 試料の Ca 炭酸塩には Fe が多い特徴がある。

表 4.2.5-3 炭酸塩の化学組成

Stage position									
x (mm)	49.522	49.458	63.625	63.528	15.161	10.497	10.752	9.8	
y (mm)	16.869	17.004	60.646	60.684	60.414	60.727	60.721	60.614	
z (mm)	11.568	11.565	12.112	12.112	11.94	11.921	11.921	11.922	
Depth	2	2	4	4	6	6	6	6	
Sample ID	Rh-015	Rh-015	Rh-020	Rh-020	C2-1-001	C2-1-001	C2-1-001	C2-1-001	
Spot#	67	70	52	54	299	320	321	329	
Oxide wt.%									
SiO2	1.956	1.123	0.069	1.561	3.187	9.354	10.630	3.643	
Al2O3	0.121	0.119	0.004	0.000	0.428	0.708	0.503	0.295	
TiO2	0.004	0.012	0.000	0.028	0.000	0.011	0.000	0.015	
FeO	1.349	0.985	0.217	0.482	2.833	6.213	0.685	2.445	
Cr2O3	0.023	0.000	0.000	0.024	0.204	0.042	0.001	0.035	
NiO	0.535	0.138	0.000	0.449	0.301	0.327	0.151	0.382	
MnO	0.000	0.004	28.658	26.057	0.000	0.026	0.000	0.005	
MgO	0.217	0.092	0.651	1.373	0.208	0.952	0.100	0.842	
CaO	56.087	56.320	17.362	20.106	49.362	46.052	54.388	52.975	
Na2O	0.039	0.006	0.042	0.000	0.049	0.003	0.000	0.091	
K2O	0.013	0.014	0.014	0.006	0.000	0.000	0.007	0.000	
Total	60.344	58.813	47.017	50.086	56.572	63.688	66.465	60.728	
Cation (O = 1)									
Si	0.030	0.018	0.002	0.032	0.050	0.123	0.131	0.053	
Al	0.002	0.002	0.000	0.000	0.008	0.011	0.007	0.005	
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe	0.017	0.013	0.004	0.008	0.038	0.068	0.007	0.030	
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	
Ni	0.007	0.002	0.000	0.007	0.004	0.003	0.002	0.005	
Mn	0.000	0.000	0.549	0.445	0.000	0.000	0.000	0.000	
Mg	0.005	0.002	0.022	0.041	0.005	0.019	0.002	0.018	
Ca	0.908	0.944	0.421	0.434	0.837	0.647	0.717	0.831	
Na	0.001	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Total	0.970	0.982	1.000	0.968	0.945	0.872	0.866	0.945	
XCa	0.976	0.984	0.423	0.468	0.952	0.881	0.988	0.945	
XMn	0.000	0.000	0.551	0.479	0.000	0.000	0.000	0.000	

NOTE: XCa = Ca/(Ca+Mg+Mn+Fe); XMn = Mn/(Ca+Mg+Mn+Fe)

(4) スピネルとかんらん石

未変質のかんらん石は PWT02-15-Rh-020 においてのみ観察できる。その化学組成は、 $XMg > 0.9$ とフォルステライト (Forsterite : 苦土かんらん石) であり、典型的な超塩基性岩のかんらん石の組成を示す。一方で、共存するスピネル (Spinel) ($MgAl_2O_4$) はほとんどすべての試料において確認できるが、多くは Cr と Fe に富むクロマイト (Chromite : クロム鉄鉱) 成分 ($FeCr_2O_4$) が支配的である。PWT02-15-Rh-015 試料のスピネルはクロマイト成分が大きく変化しているが、それ以外はだいたい $XCr, XMg = 0.5$ 近傍に集中している。

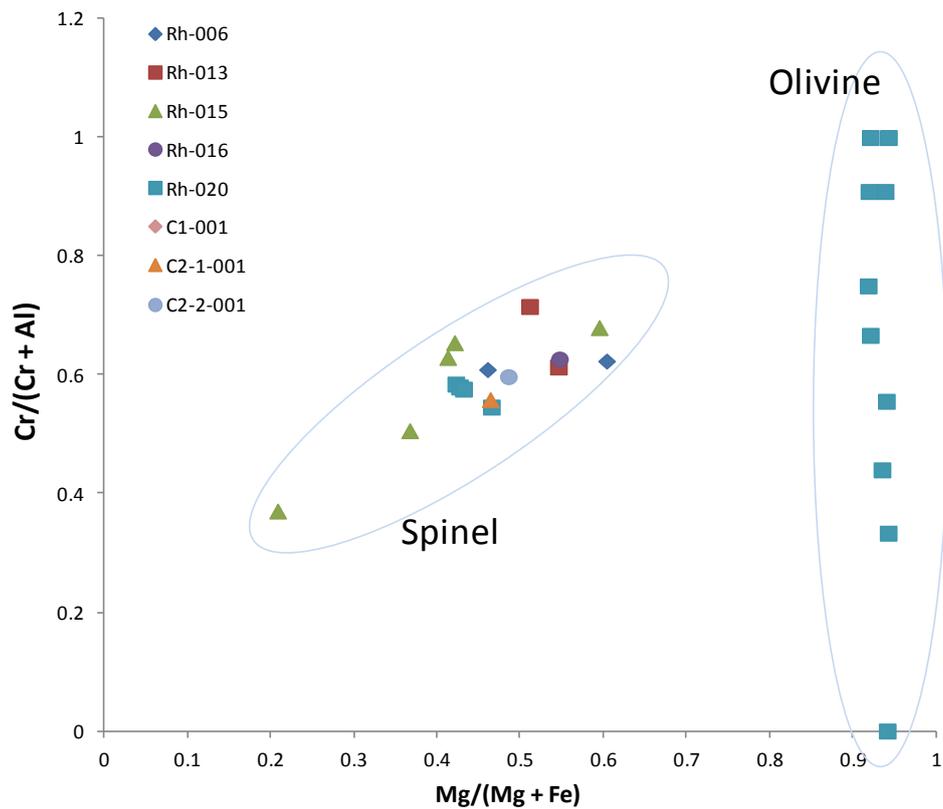


図 4.2.5-2 スピネルとかんらん石の化学組成

これらの分析結果を表 4.2.5-4 に示す。

表 4.2.5-4 スピネルとかんらん石の化学組成

Stage position																														
x (mm)	14.993	15.941	38.636	39.139	49.539	49.454	37.461	37.517	38.736	15.019	70.545	70.538	68.890	70.251	78.423	78.409	70.883	74.533	74.877	63.674	63.613	59.391	71.138	71.117	71.084	71.047	15.010	30.557		
y (mm)	63.050	63.278	16.374	16.526	16.961	16.928	24.279	24.281	25.569	58.286	69.155	68.680	68.400	67.961	53.150	53.153	69.199	67.514	66.257	60.635	60.676	53.485	69.994	70.011	70.062	70.115	60.417	28.022		
z (mm)	11.526	11.510	11.844	11.845	11.564	11.564	11.442	11.442	11.442	11.542	12.099	12.101	12.146	12.105	12.123	12.123	12.085	12.075	12.075	12.112	12.168	12.076	12.076	12.076	12.076	12.076	11.940	11.854		
Depth	0	0	1	1	2	2	2	2	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	6	7	
Sample ID	Rh-006	Rh-006	Rh-013	Rh-013	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-016	Rh-020	Rh-020	Rh-020	Rh-020	Rh-020	Rh-020	Rh-020	Rh-020	Rh-020	Rh-020	C2-1-001	C2-2-002								
Spot#	423	434	457	475	65	66	83	84	90	184	1	2	12	13	14	15	18	39	42	51	53	277	278	279	280	281	300	411		
Oxide wt.%																														
SiO ₂	0.078	0.003	0.045	0.037	0.062	0.064	0.274	0.227	1.770	0.013	39.164	40.675	39.874	0.099	0.105	0.105	40.595	40.925	40.806	40.547	40.971	0.093	41.367	40.748	40.547	40.851	0.027	0.080		
Al ₂ O ₃	20.360	20.491	14.932	20.961	17.083	17.259	30.391	16.888	20.568	18.978	0.042	0.000	0.005	20.461	20.781	21.001	0.000	0.013	0.000	0.013	0.000	0.013	23.034	0.000	0.003	0.004	0.016	22.535	20.105	
TiO ₂	0.006	0.004	0.000	0.000	0.061	0.009	0.086	0.017	0.016	0.000	0.006	0.000	0.006	0.000	0.008	0.013	0.000	0.002	0.007	0.013	0.000	0.002	0.012	0.012	0.010	0.000	0.003	0.012	0.012	
FeO	21.122	15.535	17.579	17.692	18.554	13.103	26.412	17.295	20.358	17.204	4.522	7.128	5.749	23.833	23.997	23.382	7.631	5.699	5.415	5.446	5.555	21.809	8.137	7.880	7.966	7.746	22.828	21.123	21.123	
Cr ₂ O ₃	47.269	50.542	55.935	49.576	48.199	54.608	26.680	42.761	31.413	47.506	0.046	0.000	0.050	42.921	42.721	42.544	0.033	0.026	0.037	0.011	0.000	41.265	0.000	0.052	0.016	0.053	42.486	44.419	44.419	
NiO	0.013	0.000	0.264	0.000	0.076	0.302	1.137	0.696	0.447	0.579	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.253	1.834	2.036	1.564	0.126	0.472	0.996	0.577	0.629	0.118	0.198	0.198	
MnO	0.151	0.164	0.187	0.208	0.406	0.272	0.699	0.264	0.170	0.241	0.053	0.089	0.059	0.286	0.272	0.265	0.089	0.061	0.079	0.162	0.355	0.231	0.090	0.118	0.104	0.086	0.236	0.187	0.187	
MgO	10.158	13.341	10.354	11.978	7.592	10.840	3.916	6.845	6.648	11.708	37.222	50.603	50.496	9.819	10.068	9.998	50.724	51.480	51.233	51.230	51.104	10.685	52.025	51.220	51.111	51.489	11.128	11.235	11.235	
CaO	0.341	0.099	0.023	0.085	0.096	0.085	0.103	0.122	0.171	0.096	0.168	0.020	0.000	0.053	0.012	0.000	0.046	0.007	0.010	0.046	0.069	0.010	0.010	0.016	0.014	0.007	0.078	0.444	0.444	
Na ₂ O	0.000	0.034	0.000	0.000	0.000	0.039	0.047	0.132	0.000	0.035	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.031	0.000	0.000	0.023	0.000	0.010	0.000	0.000	0.055	0.000	0.000	
K ₂ O	0.000	0.000	0.007	0.000	0.011	0.009	0.000	0.012	0.000	0.000	0.004	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.005	0.000	0.000	0.022	0.000	
Total	99.498	100.213	99.326	100.537	92.140	96.590	89.745	85.259	81.561	96.360	81.227	98.522	96.267	97.472	97.964	97.308	99.139	100.476	99.452	99.504	99.618	97.278	102.124	101.055	100.354	100.877	99.494	97.825	97.825	
Cation (apfu, O=4)																														
Si	0.003	0.000	0.002	0.001	0.002	0.002	0.010	0.009	0.068	0.000	1.136	0.999	0.997	0.003	0.003	0.003	0.994	0.990	0.994	0.990	0.997	0.003	0.987	0.985	0.986	0.987	0.001	0.003	0.003	
Al	0.765	0.747	0.571	0.767	0.701	0.661	1.239	0.746	0.925	0.730	0.001	0.000	0.000	0.790	0.797	0.808	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.873	0.000	0.000	0.000	0.001	0.841	0.767	0.767	
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.563	0.402	0.477	0.459	0.540	0.356	0.764	0.542	0.650	0.470	0.110	0.146	0.120	0.653	0.653	0.639	0.156	0.115	0.110	0.111	0.113	0.587	0.162	0.159	0.162	0.157	0.604	0.572	0.572	
Cr	1.191	1.236	1.434	1.217	1.326	1.402	0.730	1.267	0.948	1.226	0.001	0.000	0.001	1.111	1.099	1.098	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	1.050	0.000	0.001	0.000	0.001	1.063	1.136	1.136	
Ni	0.000	0.000	0.007	0.000	0.002	0.008	0.032	0.021	0.014	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.044	0.036	0.040	0.031	0.003	0.009	0.019	0.011	0.012	0.003	0.005	0.005	
Mn	0.004	0.004	0.005	0.006	0.012	0.008	0.021	0.008	0.006	0.007	0.001	0.002	0.001	0.008	0.008	0.007	0.002	0.001	0.002	0.003	0.007	0.006	0.002	0.002	0.002	0.002	0.006	0.005	0.005	
Mg	0.483	0.615	0.501	0.554	0.394	0.525	0.202	0.382	0.378	0.570	1.609	1.853	1.882	0.479	0.488	0.487	1.851	1.857	1.861	1.864	1.854	0.512	1.851	1.846	1.852	1.854	0.525	0.542	0.542	
Ca	0.012	0.003	0.001	0.003	0.004	0.003	0.004	0.005	0.007	0.003	0.005	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.015	0.015	
Na	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.010	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	
Total	3.020	3.010	2.996	3.007	2.983	2.968	3.006	2.990	2.996	3.023	2.863	3.001	3.003	3.046	3.049	3.043	3.006	3.009	3.006	3.010	3.003	3.036	3.013	3.014	3.014	3.013	3.013	3.049	3.046	
XMg	0.462	0.605	0.512	0.547	0.422	0.596	0.209	0.414	0.368	0.548	0.936	0.927	0.940	0.423	0.428	0.433	0.922	0.942	0.944	0.944	0.943	0.466	0.919	0.921	0.920	0.922	0.465	0.487	0.487	
XCr	0.609	0.623	0.715	0.613	0.654	0.680	0.371	0.629	0.506	0.627	0.440	0.000	0.909	0.585	0.580	0.576	1.000	0.556	1.000	0.333	0.000	0.546	0.000	0.909	0.750	0.667	0.558	0.597	0.597	
Mineral	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	Olv	Olv	Olv	Sp	Sp	Sp	Olv	Olv	Olv	Olv	Olv	Sp	Olv	Olv	Olv	Olv	Sp	Sp		

NOTE: XMg = Mg/(Mg+Fe); XCr = (Cr)/(Cr+Al)

(5) 斜長石

斜長石はPWT02B-15-C2-2-002 試料の C-S-H コンクリーション中に溶解残存組織として観察されるのみである。分析結果を表 4.2.5-5 に示す。全ての斜長石は構造式が不完全であり、総陽イオン数が5以下である。これは溶脱しやすいアノーサイト(anorthite : 灰長石)成分 (CaAl₂Si₂O₈)が不調和に失われているためと考えられる。

表 4.2.5-5 斜長石の化学組成

Stage position							
x (mm)	30.482	30.186	30.562	30.556	30.551	30.553	
y (mm)	26.726	27.199	27.676	27.695	27.686	27.687	
z (mm)	11.868	11.868	11.869	11.869	11.869	11.868	
Depth	7	7	7	7	7	7	
Sample ID	C2-2-002	C2-2-002	C2-2-002	C2-2-002	C2-2-002	C2-2-002	
No.	373	377	383	384	385	386	
Oxide wt. %							
SiO ₂	61.574	62.748	61.368	67.138	73.182	75.361	
Al ₂ O ₃	24.884	25.011	26.166	23.682	21.100	21.222	
TiO ₂	0.000	0.006	0.000	0.000	0.011	0.000	
FeO	0.080	0.127	0.053	0.000	0.033	0.043	
Cr ₂ O ₃	0.005	0.000	0.042	0.006	0.006	0.042	
NiO	0.041	0.000	0.152	0.097	0.180	0.000	
MnO	0.004	0.015	0.010	0.013	0.008	0.021	
MgO	0.009	0.010	0.000	0.014	0.006	0.005	
CaO	6.596	6.549	6.954	0.832	0.244	0.102	
Na ₂ O	4.689	4.851	5.667	6.896	8.352	6.608	
K ₂ O	0.134	0.140	0.063	0.057	0.031	0.057	
Total	98.016	99.457	100.475	98.735	103.153	103.461	
Cation (O = 8)							
Si	2.752	2.763	2.694	2.921	3.045	3.093	
Al	1.311	1.298	1.354	1.215	1.035	1.027	
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe	0.003	0.005	0.002	0.000	0.001	0.002	
Cr	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	
Ni	0.002	0.000	0.005	0.003	0.006	0.000	
Mn	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	
Mg	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	
Ca	0.316	0.309	0.327	0.039	0.011	0.005	
Na	0.406	0.414	0.483	0.582	0.674	0.526	
K	0.008	0.008	0.004	0.003	0.002	0.003	
Total	4.799	4.799	4.871	4.764	4.775	4.657	
XAn	0.433	0.423	0.402	0.062	0.016	0.008	
NOTE:	XAn = Ca/(Ca+Na+K)						

(6) 輝石

輝石はこの試料では最も普遍的に出現する鉱物である。その多くは斜方輝石であり、単斜輝石は PWT02-15-Rh-016 のみに観察された。源岩の超塩基性岩としては、ハルツバークジャイトに分類される。Ca-Mg-Fe 三成分輝石プロットでは、PWT02B-15-C2-1-001 と PWT02B-15-C2-2-002 試料の一部で Fe に富む斜方輝石が見られるが、それ以外はまとまった組成に集中していて、源岩の超塩基性岩の輝石の化学組成としては大きな違いは認められない。

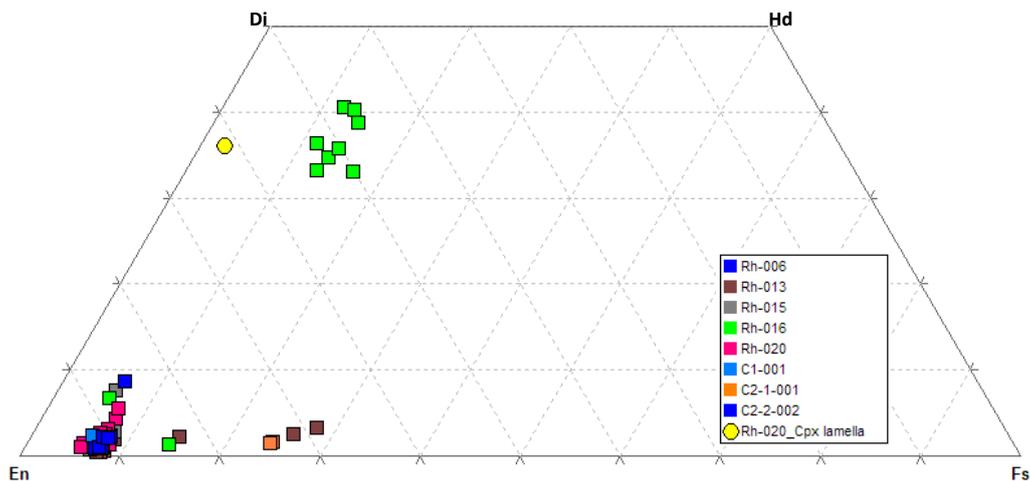


図 4.2.5-3 輝石の組成プロット

4 配位と 6 配位の Al の組成プロットでは、チャルマック輝石成分を示す PWT02-15-Rh-016 試料の単斜輝石以外は、ほぼ同じ組成変動幅を有しており、どの斜方輝石も同一のものと考えていいと思われる。

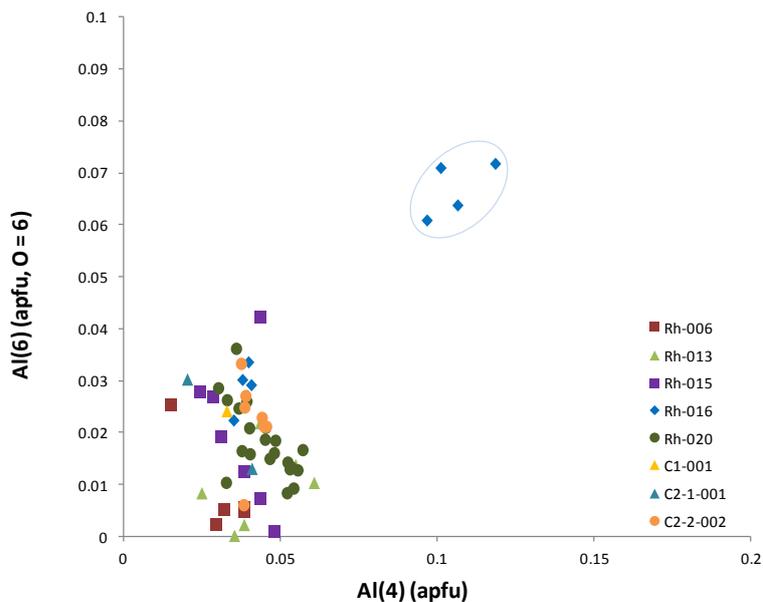


図 4.2.5-4 輝石の Al(4) vs. Al(6)プロット

層序ごとに輝石の Al(4), Al(6)組成を示すと、図 4.2.5-5 のようにプロットされる。PWT02-15-Rh-016 で大きな変動がみられるが、これは単斜輝石が存在するためであり、輝石としてはおおむね一定の組成を表していると考えられる。

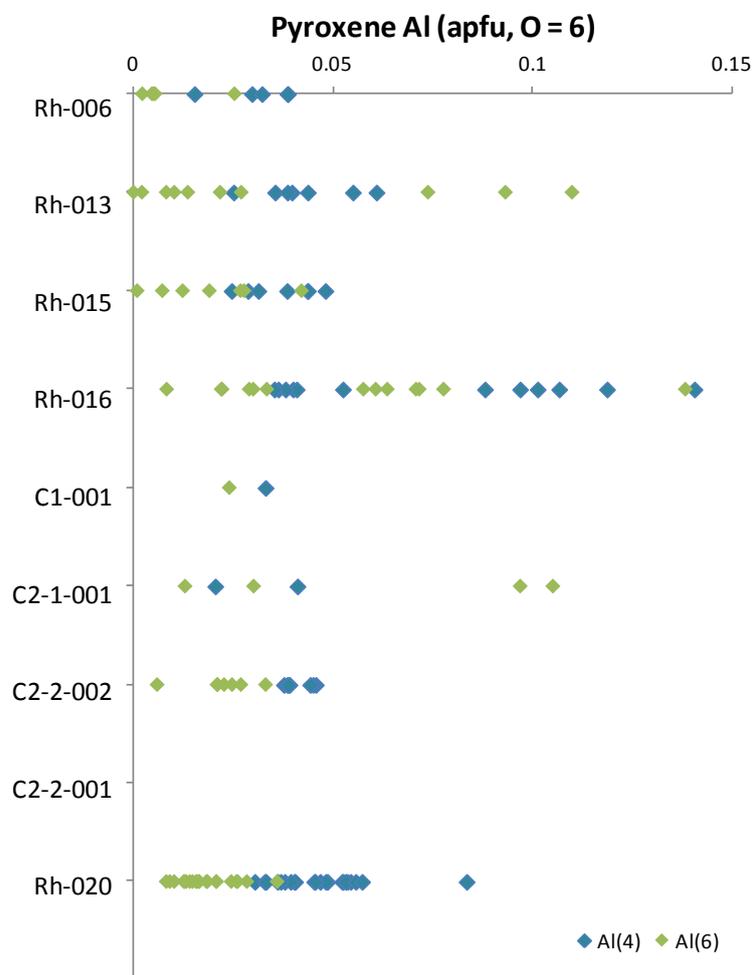


図 4.2.5-5 輝石の Al(4)、Al(6)の層序プロファイル

これらの分析結果を

表 4.2.5-6 及び表 4.2.5-7 に示す。

表 4.2.5-6 輝石の化学組成 (その1)

Stage position																																
x (mm)	15.203	14.888	16.307	16.859	15.003	38.794	38.528	38.686	38.873	38.806	38.745	40.647	40.752	39.074	39.639	50.543	49.659	49.661	36.801	39.458	39.467	48.511	11.992	11.933	11.805	11.791	11.778	11.730	14.953	13.811	16.445	
y (mm)	63.088	63.002	63.286	63.411	61.653	16.806	16.499	16.381	16.176	16.212	16.089	14.852	15.127	16.513	16.660	17.853	17.103	17.108	24.871	27.096	27.102	22.930	53.861	53.789	53.784	53.807	53.848	53.940	58.210	57.889	64.246	
z (mm)	11.524	11.527	11.493	11.487	11.515	11.835	11.844	11.844	11.844	11.841	11.851	11.877	11.877	11.845	11.840	11.569	11.562	11.562	11.443	11.441	11.441	11.519	11.516	11.516	11.509	11.509	11.509	11.509	11.542	11.539	11.525	
Depth	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Sample ID	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-013	Rh-013	Rh-013	Rh-013	Rh-013	Rh-013	Rh-013	Rh-013	Rh-013	Rh-013	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-016	Rh-016	Rh-016							
Spot#	415	418	430	435	442	452	453	456	459	461	465	469	471	474	485	60	62	63	76	93	94	251	135	137	140	141	142	144	185	202	250	
Oxide wt. %																																
SiO ₂	57.583	58.439	58.847	58.002	57.244	57.879	57.277	57.728	55.589	55.222	58.132	57.827	57.687	58.171	56.810	56.502	58.008	57.634	54.460	56.522	56.251	57.534	49.936	50.109	52.118	52.388	50.084	50.482	57.107	57.561	55.816	
Al ₂ O ₃	0.997	1.112	0.805	0.928	1.067	0.884	1.652	0.823	0.763	1.260	1.645	0.796	1.014	1.807	1.698	1.346	1.275	1.246	2.023	1.268	1.234	1.223	4.282	3.821	1.654	1.584	3.517	3.879	1.678	1.426	1.477	
TiO ₂	0.000	0.000	0.001	0.007	0.000	0.005	0.000	0.000	0.031	0.013	0.023	0.026	0.001	0.000	0.020	0.000	0.006	0.019	0.037	0.000	0.026	0.000	0.795	0.629	0.366	0.356	0.683	0.621	0.012	0.007	0.006	
FeO	4.946	5.297	5.286	5.121	5.029	5.410	5.553	5.403	15.902	9.016	5.181	15.849	5.342	5.602	5.867	3.787	4.110	3.956	4.540	4.373	3.903	5.637	8.618	8.097	7.009	8.112	9.987	7.279	3.760	4.262	5.338	
Cr ₂ O ₃	0.432	0.426	0.357	0.312	0.499	0.433	0.444	0.262	0.057	0.057	0.489	0.076	0.411	0.483	0.435	0.556	0.416	0.458	0.747	0.529	0.422	0.543	0.003	0.109	0.077	0.091	0.030	0.044	0.720	0.613	0.621	
NiO	0.056	0.153	0.459	0.000	0.291	0.348	0.194	0.055	0.318	0.222	0.166	0.193	0.056	0.432	0.223	0.386	0.455	0.360	0.307	0.053	0.430	0.096	0.480	0.192	0.227	0.174	0.157	0.400	0.440	0.435	0.105	
MnO	0.057	0.039	0.052	0.029	0.067	0.036	0.040	0.051	0.126	0.090	0.044	0.095	0.046	0.043	0.071	0.147	0.113	0.113	0.118	0.109	0.087	0.101	0.180	0.203	0.226	0.187	0.195	0.179	0.074	0.074	0.102	
MgO	34.784	36.047	36.496	35.897	35.708	35.609	34.939	35.762	21.897	28.260	36.028	24.388	35.415	35.862	34.732	34.685	36.582	35.638	32.467	34.575	32.757	35.127	15.600	17.474	17.934	18.647	16.822	15.876	33.035	34.998	34.164	
CaO	0.511	0.986	0.381	0.930	0.365	0.929	0.333	0.219	1.494	1.041	0.263	1.192	1.328	1.258	1.051	0.557	0.636	0.674	0.913	0.397	3.998	1.596	17.952	16.263	17.398	16.051	15.405	18.912	3.491	1.162	1.306	
Na ₂ O	0.000	0.038	0.005	0.000	0.018	0.000	0.028	0.000	0.074	0.278	0.000	0.137	0.028	0.000	0.028	0.018	0.003	0.038	0.064	0.000	0.003	0.010	0.388	0.176	0.126	0.138	0.227	0.220	0.041	0.000	0.005	
K ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.012	0.007	0.016	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.008	0.029	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.012	0.000	0.000	0.000	
Total	99.366	102.537	102.689	101.238	100.295	101.549	100.460	100.303	96.280	95.459	101.971	100.579	101.336	103.658	100.935	97.984	101.612	100.165	95.676	97.826	99.141	101.884	98.234	97.073	97.135	97.730	97.110	97.904	100.358	100.538	98.940	
Cation (O = 6)																																
Si	1.985	1.961	1.970	1.968	1.962	1.965	1.960	1.975	2.076	2.020	1.956	2.060	1.962	1.939	1.945	1.971	1.957	1.969	1.956	1.976	1.962	1.952	1.881	1.893	1.960	1.959	1.903	1.899	1.962	1.965	1.948	
Al	0.041	0.044	0.032	0.037	0.043	0.035	0.067	0.033	0.034	0.054	0.065	0.033	0.041	0.071	0.069	0.055	0.051	0.050	0.086	0.052	0.051	0.049	0.190	0.170	0.073	0.070	0.158	0.172	0.068	0.057	0.061	
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.023	0.018	0.010	0.010	0.020	0.018	0.000	0.000	0.000	
Fe	0.143	0.149	0.148	0.145	0.144	0.154	0.159	0.155	0.497	0.276	0.146	0.472	0.152	0.156	0.168	0.111	0.116	0.113	0.136	0.128	0.114	0.160	0.272	0.256	0.221	0.254	0.317	0.229	0.108	0.122	0.156	
Cr	0.012	0.011	0.010	0.008	0.014	0.012	0.012	0.007	0.002	0.002	0.013	0.002	0.011	0.013	0.012	0.015	0.011	0.012	0.021	0.015	0.012	0.015	0.000	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.020	0.017	0.017	
Ni	0.002	0.004	0.012	0.000	0.008	0.010	0.005	0.002	0.010	0.007	0.005	0.006	0.002	0.012	0.006	0.011	0.012	0.010	0.009	0.002	0.012	0.003	0.015	0.006	0.007	0.005	0.005	0.012	0.012	0.012	0.003	
Mn	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.004	0.003	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.002	0.002	0.003	
Mg	1.787	1.804	1.822	1.816	1.824	1.802	1.783	1.824	1.219	1.541	1.808	1.295	1.795	1.782	1.773	1.804	1.839	1.815	1.739	1.801	1.703	1.777	0.876	0.984	1.005	1.040	0.953	0.890	1.692	1.781	1.777	
Ca	0.019	0.036	0.014	0.034	0.013	0.034	0.012	0.008	0.060	0.041	0.010	0.046	0.048	0.045	0.039	0.021	0.023	0.025	0.035	0.015	0.149	0.058	0.725	0.658	0.701	0.643	0.627	0.762	0.129	0.043	0.049	
Na	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.005	0.020	0.000	0.010	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.003	0.005	0.000	0.002	0.001	0.028	0.013	0.009	0.010	0.017	0.016	0.003	0.000	0.000	
K	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Total	3.989	4.012	4.009	4.010	4.011	4.012	4.001	4.005	3.909	3.962	4.004	3.927	4.014	4.019	4.015	3.994	4.013	4.001	3.991	3.991	4.008	4.017	4.015	4.009	3.996	4.000	4.007	4.005	3.995	3.998	4.014	
Al(4)	0.015	0.039	0.030	0.032	0.039	0.035	0.040	0.025	-0.076	-0.019	0.044	-0.060	0.039	0.061	0.055	0.029	0.044	0.031	0.044	0.025	0.038	0.048	0.119	0.107	0.040	0.041	0.097	0.101	0.038	0.035	0.052	
Al(6)	0.025	0.005	0.002	0.005	0.005	0.000	0.027	0.008	0.110	0.074	0.022	0.093	0.002	0.010	0.014	0.027	0.007	0.019	0.042	0.028	0.012	0.001	0.072	0.064	0.033	0.029	0.061	0.071	0.030	0.022	0.008	
Xen	0.917	0.907	0.918	0.910	0.921	0.906	0.912	0.918	0.687	0.830	0.921	0.714	0.900	0.899	0.896	0.932	0.930	0.929	0.910	0.927	0.866	0.891	0.468	0.518	0.522	0.537	0.502	0.473	0.877	0.916	0.897	
Xwo	0.010	0.018	0.007	0.017	0.007	0.017	0.006	0.004	0.034	0.022	0.005	0.025	0.024	0.023	0.020	0.011	0.012	0.013	0.018	0.008	0.076	0.029	0.387	0.347	0.364	0.332	0.331	0.405	0.067	0.022	0.025	
Xfs	0.073	0.075	0.075	0.073	0.073	0.077	0.081	0.078	0.280	0.149	0.074	0.260	0.076	0.079	0.085	0.057	0.059	0.058	0.071	0.066	0.058	0.080	0.145	0.135	0.114	0.131	0.167	0.122	0.056	0.063	0.079	

NOTE: Xen = Mg/(Mg+Fe+Ca); Xwo = Ca/(Mg+Fe+Ca); Xfs = Fe/(Mg+Fe+Ca)

(7) 蛇紋石

多くの蛇紋石は Mg に富むが、PWT02B-15-C2-2-002 と PWT02-15-Rh-016 の一部が XMg-Ca プロットにおいて傾向から外れてプロットされる。蛇紋石はかんらん石の水和生成物であるが、かんらん石の XMg とは明らかに異なるこれらの蛇紋石は、変質過程で Fe を含む流体の関与があったことが推察される。

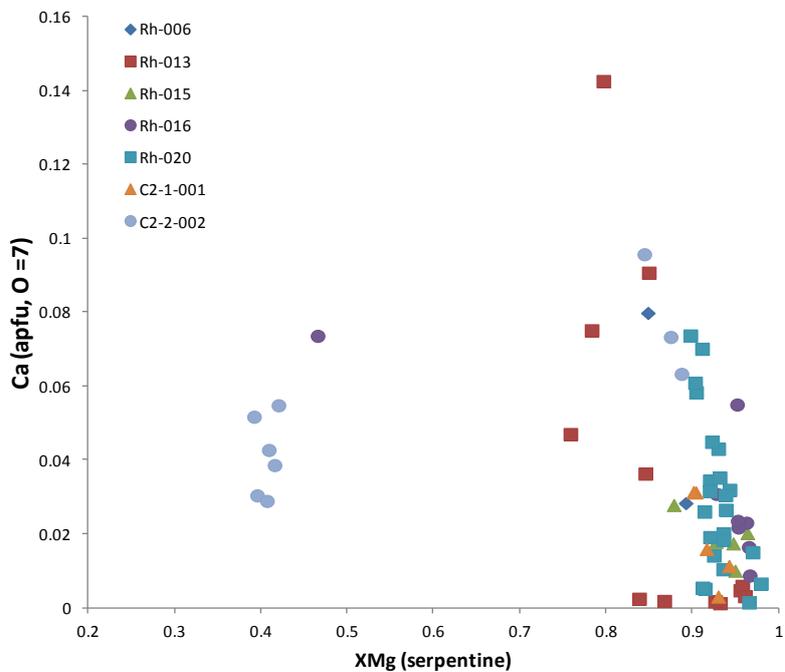


図 4.2.5-6 蛇紋石の組成プロット

表 4.2.5-8 蛇紋石の化学組成 (その1)

Stage position																													
x (mm)	14.656	14.649	38.725	38.713	40.904	40.872	40.799	39.155	39.140	39.923	39.873	39.869	39.726	39.979	36.877	37.483	37.515	40.411	38.739	12.194	11.679	15.736	15.759	15.746	15.728	13.031	13.028		
y (mm)	61.360	61.405	16.147	16.143	15.036	14.952	14.898	16.608	16.598	16.618	16.567	16.590	16.535	16.725	24.900	24.232	24.253	24.462	25.564	53.760	53.830	58.042	57.943	58.248	58.278	57.636	57.634		
z (mm)	11.511	11.511	11.841	11.841	11.877	11.877	11.877	11.837	11.837	11.842	11.842	11.842	11.842	11.837	11.443	11.442	11.442	11.462	11.442	11.509	11.513	11.544	11.544	11.546	11.546	11.528	11.528		
Depth	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Sample ID	Rh-006	Rh-006	Rh-013	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-016	Rh-016	Rh-016	Rh-016	Rh-016	Rh-016	Rh-016	Rh-016	Rh-016												
Spot#	447	448	463	464	466	467	468	472	473	481	482	483	484	486	77	85	86	88	89	128	146	169	170	172	173	211	212		
Oxide wt. %																													
SiO ₂	43.155	44.681	45.561	45.337	36.162	34.812	30.404	30.627	32.298	30.897	33.802	33.271	33.496	46.076	45.798	46.698	41.014	41.057	56.153	43.077	30.806	57.357	38.677	42.383	45.190	39.558	40.779		
Al ₂ O ₃	0.460	0.288	0.093	0.046	10.870	11.266	16.473	15.452	15.917	13.878	11.742	13.971	12.945	0.097	0.311	0.187	0.212	0.288	2.793	0.119	12.375	1.443	0.055	0.027	0.110	9.536	9.039		
TiO ₂	0.006	0.014	0.004	0.011	0.021	0.006	0.036	0.039	0.025	0.261	0.176	0.268	0.247	0.000	0.004	0.000	0.006	0.008	0.004	0.000	0.033	0.005	0.007	0.000	0.000	0.009	0.001		
FeO	10.060	7.243	3.018	2.757	8.370	9.518	8.241	3.945	4.433	7.387	10.097	11.143	12.933	2.835	2.658	3.728	4.503	3.365	6.699	2.338	20.456	4.767	2.701	2.091	2.389	3.144	3.320		
Cr ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000	0.008	0.229	0.029	0.070	0.976	0.827	0.737	0.331	0.706	0.569	0.000	0.000	0.068	0.093	0.054	0.321	0.000	0.128	0.566	0.008	0.010	0.005	3.273	2.990		
NiO	0.166	0.042	0.445	0.222	0.028	0.235	1.076	0.460	0.278	2.635	2.768	5.926	7.561	0.557	1.895	1.965	1.779	0.965	0.762	1.194	23.817	0.563	0.915	1.504	1.232	0.870	0.835		
MnO	0.016	0.046	0.007	0.015	0.072	0.091	0.017	0.000	0.021	0.042	0.044	0.089	0.061	0.000	0.020	0.042	0.056	0.031	0.129	0.034	0.210	0.094	0.027	0.025	0.012	0.020	0.009		
MgO	31.864	34.062	37.449	36.192	31.015	27.896	25.509	30.883	31.830	23.602	22.366	22.730	22.938	40.289	40.939	40.242	32.736	34.672	27.431	34.967	10.036	34.889	31.691	35.091	38.663	36.364	37.706		
CaO	1.542	0.557	0.094	0.116	0.034	0.044	0.662	0.023	0.033	1.614	2.589	1.425	0.899	0.065	0.424	0.212	0.325	0.322	0.615	0.435	1.343	0.720	0.371	0.163	0.332	0.495	1.189		
Na ₂ O	0.079	0.039	0.000	0.010	0.011	0.016	0.019	0.053	0.005	0.416	0.224	0.261	0.204	0.000	0.000	0.023	0.024	0.053	0.268	0.002	0.169	0.000	0.000	0.000	0.000	0.054	0.008		
K ₂ O	0.044	0.014	0.000	0.002	0.008	0.014	0.020	0.061	0.082	0.257	0.158	0.080	0.189	0.000	0.000	0.023	0.029	0.037	0.005	0.017	0.119	0.000	0.000	0.001	0.004	0.000	0.027		
Total	87.392	86.986	86.671	84.716	86.820	83.927	82.527	82.519	85.749	81.726	84.297	89.870	92.042	89.919	92.049	93.188	80.777	80.852	95.180	82.183	99.492	100.404	74.452	81.295	87.937	93.323	95.903		
Cation (O = 7)																													
Si	2.084	2.121	2.125	2.154	1.743	1.747	1.558	1.536	1.557	1.621	1.738	1.636	1.636	2.077	2.037	2.059	2.096	2.076	2.371	2.125	1.577	2.291	2.113	2.115	2.087	1.753	1.762		
Al	0.026	0.016	0.005	0.003	0.618	0.667	0.995	0.913	0.904	0.858	0.712	0.810	0.745	0.005	0.016	0.010	0.013	0.017	0.139	0.007	0.747	0.068	0.004	0.002	0.006	0.498	0.460		
Ti	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.001	0.010	0.007	0.010	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
Fe	0.406	0.288	0.118	0.110	0.337	0.400	0.353	0.165	0.179	0.324	0.434	0.458	0.528	0.107	0.099	0.137	0.193	0.142	0.237	0.096	0.876	0.159	0.123	0.087	0.092	0.117	0.120		
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.001	0.003	0.039	0.032	0.031	0.014	0.027	0.022	0.000	0.000	0.002	0.004	0.002	0.011	0.000	0.005	0.018	0.000	0.000	0.000	0.115	0.102		
Ni	0.006	0.002	0.017	0.009	0.001	0.010	0.044	0.019	0.011	0.111	0.115	0.234	0.297	0.020	0.068	0.070	0.073	0.039	0.026	0.047	0.980	0.018	0.040	0.060	0.046	0.031	0.029		
Mn	0.001	0.002	0.000	0.001	0.003	0.004	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.004	0.003	0.000	0.001	0.002	0.002	0.001	0.005	0.001	0.009	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000		
Mg	2.294	2.411	2.603	2.563	2.229	2.087	1.949	2.308	2.287	1.846	1.714	1.666	1.670	2.708	2.714	2.644	2.494	2.614	1.727	2.571	0.766	2.078	2.581	2.610	2.662	2.402	2.428		
Ca	0.080	0.028	0.005	0.006	0.002	0.002	0.036	0.001	0.002	0.091	0.143	0.075	0.047	0.003	0.020	0.010	0.018	0.017	0.028	0.023	0.074	0.031	0.022	0.009	0.016	0.024	0.055		
Na	0.007	0.004	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002	0.005	0.001	0.042	0.022	0.025	0.019	0.000	0.000	0.002	0.002	0.005	0.022	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.001		
K	0.003	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.004	0.005	0.017	0.010	0.005	0.012	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000	0.001	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002		
Total	4.908	4.872	4.873	4.845	4.944	4.920	4.943	4.992	4.978	4.954	4.909	4.951	4.987	4.920	4.955	4.937	4.897	4.918	4.565	4.872	5.059	4.666	4.885	4.884	4.910	4.943	4.958		
XMg	0.850	0.893	0.957	0.959	0.869	0.839	0.847	0.933	0.928	0.851	0.798	0.784	0.760	0.962	0.965	0.951	0.928	0.948	0.879	0.964	0.467	0.929	0.954	0.968	0.966	0.954	0.953		
Ca	0.080	0.028	0.005	0.006	0.002	0.002	0.036	0.001	0.002	0.091	0.143	0.075	0.047	0.003	0.020	0.010	0.018	0.017	0.028	0.023	0.074	0.031	0.022	0.009	0.016	0.024	0.055		
NOTE	XMg = Mg/(Mg+Fe)																												

表 4.2.5-9 蛇紋石の化学組成 (その2)

Stage position																																									
x (mm)	69.848	70.838	70.506	70.286	70.223	70.000	77.685	74.892	74.768	74.803	74.873	74.858	74.865	74.855	74.845	74.835	74.842	59.618	59.589	59.646	59.631	61.277	60.046	15.292	7.753	7.535	7.306	6.663	49.307	30.296	29.734	30.080	30.364	30.565	31.025	30.990	30.076	30.042			
y (mm)	67.639	69.028	69.214	69.071	69.099	69.196	50.633	67.104	66.837	67.000	66.247	66.261	66.260	66.267	66.271	66.274	66.273	53.173	53.199	53.869	54.362	53.227	53.505	60.177	58.379	58.186	58.238	58.331	16.483	26.902	26.851	27.173	26.999	27.662	28.508	28.472	26.568	26.633			
z (mm)	12.108	12.088	12.088	12.088	12.088	12.093	12.134	12.075	12.075	12.075	12.075	12.075	12.075	12.075	12.075	12.075	12.075	12.163	12.163	12.160	12.157	12.161	12.167	11.934	11.939	11.939	11.938	11.936	11.948	11.863	11.862	11.861	11.868	11.869	11.848	11.846	11.869	11.865			
Depth	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7			
Sample ID	Rh-020	C2-1-001	C2-1-001	C2-1-001	C2-1-001	C2-1-001	C2-2-002																																		
Spot#	8	22	24	25	26	27	32	35	37	40	41	43	44	45	46	47	48	263	264	275	276	284	290	296	313	316	317	319	348	374	375	378	380	382	387	388	398	399			
Oxide wt.%	40.216	40.064	40.324	43.866	38.969	37.373	38.643	44.731	39.878	44.443	43.660	40.101	38.176	40.347	39.336	40.909	40.246	40.438	41.505	40.049	40.252	39.833	40.809	43.684	34.853	33.743	35.848	42.414	39.972	29.163	27.715	27.633	27.274	64.134	45.711	49.752	28.627	29.047			
SiO2	1.270	0.040	0.110	0.104	0.654	1.221	0.006	0.011	0.018	0.036	0.000	0.015	0.000	0.012	0.010	0.000	0.015	0.051	0.001	1.024	1.254	1.468	0.989	0.143	12.704	12.700	10.897	1.403	0.192	16.717	17.440	17.594	17.509	8.111	1.906	2.194	16.098	15.376			
TiO2	0.004	0.000	0.007	0.003	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.001	0.004	0.000	0.006	0.009	0.008	0.012	0.003	0.025	0.008	0.000	0.001	0.002	0.000	0.002	0.009	0.375	0.010	0.022	0.000	0.000			
FeO	5.372	5.134	4.220	2.109	4.406	5.329	6.163	2.358	4.350	1.932	4.028	6.116	4.544	6.270	4.267	4.712	5.695	6.284	4.081	5.865	5.552	5.727	5.256	3.960	5.864	3.850	4.831	6.290	7.807	28.927	30.057	28.461	29.598	8.842	6.667	5.279	28.094	28.691			
Cr2O3	0.629	0.021	0.000	0.018	0.335	0.265	0.022	0.000	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000	0.007	0.000	0.011	0.000	0.041	0.655	0.672	0.496	0.201	0.000	0.047	0.051	0.078	0.054	0.055	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.362	0.427	0.037	0.003			
NiO	0.000	2.114	1.557	0.877	0.280	0.114	3.100	0.570	2.392	0.544	2.629	1.580	2.564	1.667	1.756	3.079	1.972	0.841	0.684	0.053	0.018	0.000	0.184	0.494	0.305	0.236	0.083	0.804	0.816	1.694	0.583	0.745	0.190	0.000	0.813	0.193	1.431	1.996			
MnO	0.091	0.125	0.060	0.023	0.080	0.127	0.021	0.028	0.040	0.034	0.043	0.049	0.063	0.077	0.083	0.096	0.125	0.082	0.073	0.082	0.055	0.059	0.085	0.042	0.022	0.017	0.038	0.034	0.034	0.128	0.114	0.134	0.145	0.265	0.040	0.023	0.152	0.105			
MgO	35.309	36.062	36.960	39.532	34.272	32.412	30.706	38.488	36.377	39.418	38.259	32.856	37.827	33.237	35.529	35.721	33.268	36.947	35.542	35.451	36.415	37.793	35.776	37.140	31.380	29.160	30.158	32.626	30.937	11.588	11.074	11.617	11.433	8.123	20.453	23.611	10.949	10.413			
CaO	0.649	0.264	0.500	0.300	0.634	0.089	1.299	0.027	0.376	0.130	0.641	1.064	0.193	1.121	0.337	0.817	1.289	0.103	0.573	0.490	0.603	0.368	0.854	0.221	0.603	0.055	0.298	0.595	1.321	0.677	0.524	0.943	0.495	7.411	1.712	1.226	0.727	0.881			
Na2O	0.003	0.000	0.023	0.017	0.030	0.079	0.050	0.000	0.013	0.036	0.003	0.000	0.000	0.019	0.049	0.016	0.016	0.021	0.033	0.000	0.000	0.000	0.033	0.000	0.049	0.010	0.061	0.011	0.008	0.031	0.049	0.024	0.083	1.040	0.220	0.182	0.062	0.126			
K2O	0.000	0.020	0.005	0.000	0.000	0.012	0.019	0.007	0.005	0.007	0.018	0.034	0.010	0.010	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000	0.011	0.040	0.060	0.029	0.031	0.036	0.152	0.045	0.030	0.099	0.095	0.011	0.026	0.210	0.272			
Total	83.543	83.844	83.766	86.849	79.670	77.021	80.041	86.220	83.449	86.040	89.313	81.815	83.377	82.767	81.367	85.350	82.651	84.768	82.537	83.689	84.827	85.753	84.195	85.707	85.670	79.907	82.329	84.262	81.179	89.079	87.601	87.093	86.835	98.396	77.995	82.935	86.387	86.910			
Cation (O = 7)	Si	1.992	1.998	1.997	2.051	2.016	2.007	2.046	2.097	1.994	2.081	2.029	2.052	1.924	2.044	2.008	2.010	2.042	1.991	2.065	1.987	1.968	1.931	2.005	2.080	1.684	1.724	1.785	2.082	2.071	1.550	1.503	1.498	1.489	2.612	2.384	2.398	1.568	1.592		
Al	0.074	0.002	0.006	0.006	0.041	0.077	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.060	0.072	0.084	0.057	0.008	0.723	0.765	0.640	0.081	0.012	1.048	1.115	1.119	1.126	0.389	0.123	0.125	1.039	0.993			
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.001	0.000	0.000			
Fe	0.223	0.214	0.175	0.083	0.191	0.239	0.273	0.092	0.182	0.055	0.157	0.262	0.192	0.266	0.182	0.194	0.242	0.259	0.170	0.243	0.227	0.232	0.216	0.158	0.237	0.165	0.201	0.258	0.338	1.286	1.363	1.291	1.351	0.301	0.291	0.213	1.287	1.315			
Cr	0.025	0.001	0.000	0.001	0.014	0.011	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.026	0.026	0.019	0.008	0.000	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.016	0.002	0.000		
Ni	0.000	0.085	0.062	0.033	0.012	0.005	0.132	0.022	0.096	0.021	0.098	0.065	0.104	0.068	0.072	0.122	0.081	0.033	0.027	0.002	0.001	0.000	0.007	0.019	0.012	0.010	0.003	0.032	0.034	0.072	0.025	0.033	0.008	0.000	0.034	0.008	0.063	0.088			
Mn	0.004	0.005	0.003	0.001	0.004	0.006	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.005	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.004	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.006	0.005	0.006	0.007	0.009	0.002	0.001	0.007	0.005			
Mg	2.607	2.681	2.739	2.756	2.644	2.594	2.423	2.689	2.711	2.751	2.651	2.596	2.842	2.511	2.704	2.617	2.516	2.712	2.636	2.622	2.654	2.730	2.620	2.637	2.260	2.220	2.239	2.387	2.389	0.918	0.895	0.939	0.930	0.493	1.590	1.697	0.894	0.851			
Ca	0.034	0.014	0.027	0.015	0.025	0.005	0.074	0.001	0.020	0.007	0.022	0.058	0.010	0.061	0.018	0.043	0.070	0.005	0.031	0.026	0.032	0.019	0.045	0.011	0.031	0.003	0.016	0.031	0.073	0.039	0.020	0.055	0.029	0.323	0.096	0.063	0.043	0.052			
Na	0.000	0.000	0.002	0.002	0.003	0.008	0.005	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.002	0.002	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.001	0.006	0.001	0.001	0.003	0.005	0.003	0.009	0.082	0.022	0.017	0.007	0.013			
K	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.004	0.002	0.002	0.002	0.010	0.003	0.002	0.007	0.005	0.001	0.002	0.015	0.019			
Total	4.959	5.001	5.001	4.946	4.958	4.954	4.957	4.903	5.007	4.920	4.971	4.949	5.076	4.956	4.994	4.991	4.959	5.009	4.936	4.971	4.983	5.018	4.964	4.916	4.957	4.895	4.897	4.878	4.924	4.933	4.944	4.945	4.956	4.226	4.558	4.540	4.923	4.928			
XMg	0.921	0.926	0.940	0.971	0.933	0.916	0.899	0.967	0.937	0.981	0.944	0.905	0.937	0.904	0.937	0.931	0.912	0.913	0.939	0.915	0.921																				

(8) 緑泥石

組成的特徴を図 4.2.5-7 に示す。緑泥石はすべての試料で確認できる。Fe に富むものは Ca にも富む明瞭な組成的傾向が見られる。PWT02-15-Rh-013 は Fe と Ca に富むが、PWT02-15-Rh-016、PWT02-15-Rh-020 はその傾向に従わず Mg と Ca に富むものがある。また Ca 組成は変動が大きく、単一鉱物の組成を表していない可能性（微細な Ca 鉱物が潜在）もある。

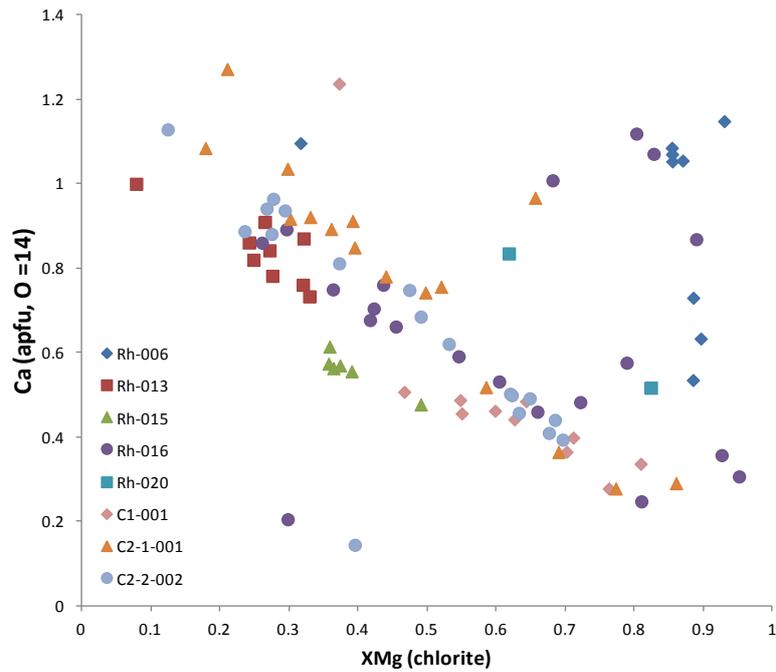


図 4.2.5-7 緑泥石の組成プロット

表 4.2.5-10 緑泥石の化学組成 (その1)

Stage position																										
x (mm)	14.962	14.983	14.976	14.962	14.860	15.038	16.722	16.704	16.629	38.443	38.381	38.880	38.834	40.683	39.074	39.015	39.266	39.965	36.902	36.894	36.890	36.875	36.885	40.470		
y (mm)	62.902	62.921	62.957	62.889	63.151	63.104	63.455	63.467	63.483	16.412	16.375	16.227	16.229	15.000	16.618	16.527	16.562	16.594	24.813	24.81	24.82	24.841	24.863	24.469		
z (mm)	11.524	11.524	11.527	11.526	11.526	11.521	11.489	11.489	11.489	11.835	11.835	11.844	11.841	11.877	11.843	11.843	11.842	11.842	11.443	11.443	11.443	11.443	11.443	11.462		
Depth	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2		
Sample ID	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-013	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015										
Spot#	416	417	419	420	421	424	437	438	439	454	455	458	460	470	476	477	478	480	78	79	80	81	82	87		
Oxide wt. %																										
SiO ₂	53.454	54.603	56.466	53.953	57.633	34.962	38.590	39.393	35.978	38.353	37.807	29.385	33.326	31.331	35.237	37.250	31.914	35.149	34.534	33.403	33.571	33.409	33.867	37.020		
Al ₂ O ₃	5.362	5.489	4.941	5.593	1.993	3.391	0.813	0.708	0.613	5.028	4.208	3.329	4.469	3.924	4.297	4.446	3.421	4.354	4.694	4.612	4.611	4.305	5.095	5.758		
TiO ₂	0.053	0.037	0.042	0.052	0.049	0.013	0.000	0.000	0.002	0.027	0.053	0.038	0.034	0.035	0.018	0.033	0.027	0.032	0.085	0.064	0.064	0.029	0.057	0.070		
FeO	5.887	6.087	5.674	5.995	2.983	25.627	5.661	5.325	5.489	30.446	29.827	31.611	31.979	30.631	30.563	32.296	27.135	30.326	20.627	19.505	20.056	19.783	19.526	18.104		
Cr ₂ O ₃	0.228	0.316	0.270	0.238	0.072	0.203	0.044	0.012	0.062	0.277	0.277	0.259	0.214	0.305	0.303	0.303	0.288	0.371	0.323	0.385	0.359	0.339	0.400	0.549		
NiO	0.168	0.000	0.153	0.097	0.000	1.231	0.664	0.761	0.609	2.230	2.218	1.920	1.547	1.760	1.483	1.765	1.697	1.973	3.528	3.931	3.756	6.409	6.526	5.410		
MnO	0.061	0.036	0.060	0.030	0.042	0.037	0.036	0.031	0.030	0.034	0.033	0.005	0.028	0.027	0.017	0.021	0.017	0.017	0.045	0.041	0.034	0.019	0.081	0.064		
MgO	19.448	20.226	21.388	19.865	22.462	6.667	24.638	25.942	23.795	8.049	8.225	1.515	5.728	5.686	6.402	6.907	7.208	6.141	6.439	6.276	6.298	6.630	7.030	9.799		
CaO	11.861	11.777	12.118	11.847	12.948	8.633	6.197	5.473	4.213	6.716	6.317	6.842	6.820	6.129	6.860	6.712	6.499	7.432	4.312	4.102	4.520	4.230	4.236	3.938		
Na ₂ O	0.418	0.539	0.498	0.513	0.309	0.212	0.038	0.000	0.027	0.044	0.047	0.036	0.117	0.030	0.093	0.115	0.000	0.026	0.334	0.377	0.359	0.253	0.244	0.301		
K ₂ O	0.031	0.053	0.031	0.054	0.028	0.164	0.052	0.051	0.023	0.016	0.006	0.036	0.045	0.034	0.023	0.001	0.000	0.016	0.399	0.330	0.401	0.325	0.344	0.443		
Total	96.971	99.163	101.641	98.237	98.519	81.140	76.733	77.696	70.841	91.220	89.018	74.976	84.307	79.892	85.296	89.849	78.206	85.837	75.320	73.026	74.029	75.731	77.406	81.456		
Cation (O = 14)																										
Si	4.564	4.556	4.587	4.547	4.770	4.143	4.240	4.252	4.260	4.053	4.094	4.008	3.925	3.911	4.036	4.048	3.988	4.014	4.286	4.277	4.254	4.196	4.144	4.182		
Al	0.540	0.540	0.473	0.556	0.194	0.474	0.105	0.090	0.086	0.626	0.537	0.535	0.620	0.577	0.580	0.570	0.504	0.586	0.687	0.696	0.689	0.637	0.735	0.767		
Ti	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.004	0.004	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.008	0.006	0.006	0.003	0.005	0.006		
Fe	0.420	0.425	0.386	0.423	0.207	2.540	0.520	0.481	0.544	2.691	2.701	3.606	3.150	3.198	2.928	2.936	2.836	2.896	2.141	2.089	2.126	2.078	1.998	1.711		
Cr	0.015	0.021	0.017	0.016	0.005	0.019	0.004	0.001	0.006	0.023	0.024	0.028	0.020	0.030	0.027	0.026	0.029	0.034	0.032	0.039	0.036	0.034	0.039	0.049		
Ni	0.012	0.000	0.010	0.007	0.000	0.117	0.059	0.066	0.058	0.190	0.193	0.211	0.147	0.177	0.137	0.154	0.171	0.181	0.352	0.405	0.383	0.648	0.642	0.492		
Mn	0.004	0.003	0.004	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.004	0.004	0.002	0.008	0.006		
Mg	2.475	2.516	2.590	2.496	2.771	1.178	4.036	4.174	4.200	1.268	1.328	0.308	1.006	1.058	1.093	1.119	1.343	1.045	1.191	1.198	1.190	1.241	1.282	1.650		
Ca	1.085	1.053	1.055	1.070	1.148	1.096	0.730	0.633	0.535	0.760	0.733	1.000	0.861	0.820	0.842	0.782	0.870	0.909	0.573	0.563	0.614	0.569	0.555	0.477		
Na	0.069	0.087	0.078	0.084	0.050	0.049	0.008	0.000	0.006	0.009	0.010	0.010	0.027	0.007	0.021	0.024	0.000	0.006	0.080	0.094	0.088	0.062	0.058	0.066		
K	0.003	0.006	0.003	0.006	0.003	0.025	0.007	0.007	0.004	0.002	0.001	0.006	0.007	0.005	0.003	0.000	0.000	0.002	0.063	0.054	0.065	0.052	0.054	0.064		
Total	9.192	9.208	9.206	9.209	9.154	9.646	9.713	9.706	9.699	9.626	9.627	9.715	9.768	9.789	9.671	9.663	9.744	9.678	9.419	9.424	9.454	9.522	9.520	9.469		
XMg	0.855	0.856	0.870	0.855	0.931	0.317	0.886	0.897	0.885	0.320	0.330	0.079	0.242	0.249	0.272	0.276	0.321	0.265	0.358	0.364	0.359	0.374	0.391	0.491		
Ca	1.085	1.053	1.055	1.070	1.148	1.096	0.730	0.633	0.535	0.760	0.733	1.000	0.861	0.820	0.842	0.782	0.870	0.909	0.573	0.563	0.614	0.569	0.555	0.477		

NOTE: XMg = Mg/(Mg+Fe)

表 4.2.5-11 緑泥石の化学組成 (その2)

Stage position																																		
x (mm)	12.241	11.932	11.837	13.021	12.898	12.721	12.554	12.975	12.531	15.672	15.750	15.797	15.840	15.871	15.898	15.788	15.741	15.743	15.722	16.138	70.880	74.735	48.985	49.006	49.039	49.061	49.148	49.180	49.237	49.194	48.490	48.453	48.160	
y (mm)	53.905	53.602	53.754	57.637	57.639	57.580	57.765	57.880	57.842	63.951	63.972	63.972	63.984	63.980	63.985	64.148	64.227	64.271	64.305	64.316	69.072	66.954	49.827	49.854	49.931	49.995	50.072	50.110	50.539	50.505	50.071	50.058	50.266	
z (mm)	11.516	11.519	11.509	11.526	11.526	11.531	11.529	11.532	11.532	11.529	11.529	11.529	11.529	11.529	11.529	11.529	11.529	11.529	11.523	11.513	12.088	12.075	11.830	11.830	11.830	11.830	11.830	11.830	11.830	11.830	11.830	11.830		
Depth	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
Sample ID	Rh-016	Rh-020	Rh-020	C1-001																														
Spot#	124	130	139	213	214	216	219	221	227	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	249	21	36	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	
Oxide wt. %																																		
SiO ₂	35.665	50.324	29.453	36.118	30.700	34.045	44.122	49.941	39.823	30.102	24.810	28.165	29.652	34.750	36.256	32.922	30.827	34.908	29.942	33.658	49.155	38.777	16.473	22.652	19.313	37.542	39.551	43.951	32.642	25.467	20.471	19.645	44.339	
Al ₂ O ₃	7.214	7.231	10.717	8.168	16.990	14.429	2.056	6.633	1.580	1.223	1.071	1.142	2.237	2.856	4.747	2.306	2.331	3.130	2.513	7.015	0.000	0.039	0.692	0.843	0.637	1.968	1.821	2.570	3.050	1.009	0.469	0.297	3.511	
TiO ₂	0.018	0.362	0.066	0.025	0.013	0.000	0.025	0.276	0.015	0.020	0.003	0.000	0.016	0.000	0.012	0.018	0.003	0.009	0.010	0.005	0.015	0.000	0.023	0.008	0.015	0.000	0.000	0.000	0.011	0.011	0.020	0.001	0.016	
FeO	11.062	6.620	24.983	4.124	15.200	2.457	8.727	7.235	4.644	17.566	17.844	20.208	17.218	15.639	11.602	18.317	19.350	14.998	22.841	9.277	8.984	7.392	3.125	6.570	6.876	16.128	16.629	19.846	19.578	12.070	5.729	4.696	16.910	
Cr ₂ O ₃	0.585	0.196	0.150	2.456	0.066	2.415	0.137	0.462	0.081	0.975	0.853	0.579	0.760	0.337	0.678	0.741	0.618	0.635	0.148	1.599	0.000	0.007	0.399	0.610	0.512	0.907	0.500	0.360	0.261	0.289	0.160	0.115	0.424	
NiO	4.623	0.271	25.931	1.736	3.769	1.035	8.281	0.298	2.365	1.519	1.707	1.485	1.590	1.381	1.463	1.952	1.603	1.620	0.919	0.801	3.484	5.760	3.074	4.776	5.538	6.609	5.653	4.069	3.425	7.255	6.184	4.169	6.310	
MnO	0.080	0.140	0.219	0.014	0.098	0.025	0.037	0.094	0.062	0.083	0.084	0.096	0.071	0.057	0.044	0.068	0.089	0.065	0.086	0.032	0.042	0.122	0.053	0.109	0.086	0.192	0.127	0.155	0.144	0.130	0.072	0.090	0.084	
MgO	13.306	17.934	5.956	29.345	16.553	27.414	18.349	16.584	21.112	7.636	4.216	8.125	7.079	10.547	16.913	8.576	6.206	12.864	4.522	22.276	8.176	19.478	7.459	8.694	6.966	13.498	15.666	9.759	6.524	8.216	7.943	8.507	11.616	
CaO	8.527	11.479	1.790	3.373	4.184	2.925	5.349	11.706	7.404	4.880	4.781	4.245	4.487	4.327	3.937	4.662	4.934	4.028	5.596	2.070	7.168	4.205	1.169	1.745	2.042	3.780	3.795	4.472	9.055	2.740	1.739	1.133	4.154	
Na ₂ O	0.003	1.697	0.327	0.000	0.051	0.005	0.125	0.714	0.058	0.056	0.040	0.154	0.124	0.203	0.247	0.103	0.078	0.125	0.236	0.057	0.148	0.028	0.000	0.034	0.018	0.062	0.068	0.154	0.071	0.078	0.000	0.066	0.326	
K ₂ O	0.109	0.077	0.153	0.068	0.024	0.016	0.175	0.087	0.076	0.085	0.113	0.098	0.302	0.183	0.239	0.133	0.142	0.217	0.301	0.260	0.197	0.049	0.008	0.001	0.000	0.020	0.020	0.091	0.053	0.015	0.000	0.000	0.098	
Total	81.192	96.331	99.745	85.427	87.648	84.766	87.383	94.030	77.220	64.145	55.522	64.297	63.536	70.280	76.138	69.798	66.181	72.599	67.114	77.050	77.369	75.857	32.475	46.042	42.003	80.706	83.830	85.427	74.814	57.280	42.787	38.719	87.788	
Cation (O = 14)																																		
Si	3.935	4.381	3.141	3.564	3.147	3.324	4.432	4.455	4.359	4.378	4.319	4.191	4.343	4.428	4.145	4.359	4.370	4.296	4.295	3.749	5.342	4.444	4.419	4.416	4.275	4.278	4.293	4.647	4.163	4.225	4.374	4.489	4.536	
Al	0.938	0.742	1.347	0.950	2.053	1.661	0.243	0.697	0.204	0.210	0.220	0.200	0.386	0.429	0.640	0.360	0.390	0.454	0.425	0.921	0.000	0.005	0.219	0.194	0.166	0.264	0.233	0.320	0.459	0.197	0.118	0.080	0.423	
Ti	0.002	0.024	0.005	0.002	0.001	0.000	0.002	0.019	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.005	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.000	0.001	
Fe	1.021	0.482	2.228	0.340	1.303	0.201	0.733	0.540	0.425	2.137	2.598	2.515	2.109	1.667	1.109	2.028	2.294	1.544	2.740	0.864	0.817	0.709	0.701	1.071	1.273	1.537	1.510	1.755	2.088	1.675	1.024	0.897	1.447	
Cr	0.051	0.014	0.013	0.192	0.005	0.186	0.011	0.033	0.007	0.112	0.117	0.068	0.088	0.034	0.061	0.078	0.069	0.062	0.017	0.141	0.000	0.001	0.085	0.094	0.090	0.082	0.043	0.030	0.026	0.038	0.027	0.021	0.034	
Ni	0.410	0.019	2.224	0.138	0.311	0.081	0.669	0.021	0.208	0.178	0.239	0.178	0.187	0.142	0.135	0.208	0.183	0.160	0.106	0.072	0.305	0.531	0.663	0.749	0.986	0.606	0.494	0.346	0.351	0.968	1.063	0.766	0.519	
Mn	0.008	0.010	0.020	0.001	0.009	0.002	0.003	0.007	0.006	0.010	0.012	0.012	0.009	0.006	0.004	0.008	0.011	0.007	0.011	0.003	0.004	0.012	0.012	0.018	0.016	0.019	0.012	0.014	0.016	0.018	0.013	0.017	0.007	
Mg	2.189	2.327	0.947	4.316	2.529	3.990	2.747	2.205	3.445	1.656	1.094	1.802	1.545	2.004	2.882	1.693	1.311	2.360	0.967	3.699	1.325	3.328	2.983	2.526	2.299	2.293	2.535	1.538	1.240	2.032	2.530	2.898	1.772	
Ca	1.008	1.071	0.205	0.357	0.460	0.306	0.576	1.119	0.868	0.761	0.892	0.677	0.704	0.591	0.482	0.661	0.749	0.531	0.860	0.247	0.835	0.516	0.336	0.365	0.484	0.462	0.441	0.507	1.237	0.487	0.398	0.277	0.455	
Na	0.001	0.287	0.068	0.000	0.010	0.001	0.024	0.124	0.012	0.016	0.014	0.044	0.035	0.050	0.055	0.026	0.021	0.030	0.066	0.012	0.031	0.006	0.000	0.013	0.008	0.014	0.014	0.032	0.018	0.025	0.000	0.029	0.065	
K	0.015	0.009	0.021	0.009	0.003	0.002	0.022	0.010	0.011	0.016	0.025	0.019	0.056	0.030	0.035	0.023	0.026	0.034	0.055	0.037	0.027	0.007	0.003	0.000	0.000	0.003	0.003	0.012	0.009	0.003	0.000	0.000	0.013	
Total	9.577	9.365	10.218	9.868	9.830	9.754	9.463	9.229	9.546	9.475	9.531	9.706	9.465	9.380	9.549	9.445	9.424	9.478	9.543	9.745	8.686	9.559	9.426	9.446	9.599	9.557	9.577	9.200	9.607	9.670	9.550	9.475	9.273	
XMg	0.682	0.828	0.298	0.927	0.660	0.952	0.789	0.803	0.890	0.437	0.296	0.417	0.423	0.546	0.722	0.455	0.364	0.605	0.261	0.811	0.619	0.824	0.810	0.702	0.644	0.599	0.627	0.467	0.373	0.548	0.712	0.764	0.550	
Ca	1.008	1.071	0.205	0.357	0.460	0.306	0.576	1.119	0.868	0.761	0.892	0.677	0.704	0.591	0.482	0.661	0.749	0.531	0.860	0.247	0.835	0.516	0.336	0.365	0.484	0.462	0.441	0.507	1.237	0.487	0.398	0.277	0.455	

NOTE:

表 4.2.5-12 緑泥石の化学組成 (その2)

Stage position	14.938	14.878	14.794	14.737	14.684	14.653	14.410	14.354	14.348	14.331	7.665	7.517	6.754	10.498	10.286	12.031	49.663	49.249	49.294	49.202	49.287	48.791	48.474	45.373	30.975	30.947	30.833	30.703	30.094	29.308	29.330	29.323	29.195	29.557	29.842		
x (mm)	14.938	14.878	14.794	14.737	14.684	14.653	14.410	14.354	14.348	14.331	7.665	7.517	6.754	10.498	10.286	12.031	49.663	49.249	49.294	49.202	49.287	48.791	48.474	45.373	30.975	30.947	30.833	30.703	30.094	29.308	29.330	29.323	29.195	29.557	29.842		
y (mm)	60.384	60.377	60.390	60.385	60.372	60.359	60.302	60.296	60.211	60.215	58.178	57.856	58.254	60.297	60.204	62.318	15.806	16.179	16.513	16.577	17.725	17.647	17.136	18.988	28.483	28.547	28.657	28.642	26.573	25.524	25.577	25.625	25.705	25.691	27.796		
z (mm)	11.940	11.932	11.941	11.938	11.938	11.941	11.943	11.936	11.936	11.936	11.941	11.946	11.937	11.924	11.924	11.913	11.959	11.950	11.937	11.945	11.927	11.925	11.930	11.915	11.846	11.846	11.846	11.846	11.868	11.882	11.881	11.880	11.885	11.879	11.854		
Depth	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
Sample ID	C2-1-001	C2-2-002																																			
Spot#	301	302	303	304	305	306	309	310	311	312	314	315	318	325	326	331	346	347	349	350	351	353	355	363	389	391	392	395	397	400	401	403	404	406	407		
Oxide wt. %	35.733	37.145	38.352	37.702	36.112	37.960	37.337	24.339	27.414	27.199	26.634	27.782	42.671	40.666	25.651	36.590	32.237	39.986	25.533	28.678	24.374	21.422	36.223	36.965	27.385	33.605	33.811	31.471	33.459	35.351	36.377	36.658	36.674	37.047	31.292		
SiO2	2.812	2.671	2.371	2.033	1.258	1.271	2.688	0.926	2.813	3.100	1.758	7.049	1.727	1.284	0.729	6.943	1.507	0.798	0.928	0.429	1.010	0.740	0.593	1.052	0.827	2.363	1.886	1.311	12.297	1.038	3.431	3.562	3.670	4.031	14.195		
TiO2	0.019	0.002	0.002	0.001	0.007	0.014	0.037	0.019	0.013	0.032	0.012	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.006	0.000	0.005	0.000	0.010	0.015	0.006	0.000	0.000	0.016	0.023	0.002	0.000	0.000		
FeO	26.794	27.191	27.581	26.759	20.041	17.076	25.335	14.087	24.695	20.818	24.936	9.768	7.545	21.657	21.111	13.097	21.508	18.969	30.507	17.292	19.781	11.382	20.039	15.233	13.563	21.150	25.375	15.072	27.385	14.466	31.802	34.870	30.299	31.276	28.509		
Cr2O3	1.062	0.754	0.728	0.564	0.391	0.412	0.564	0.154	0.665	0.119	0.179	0.004	0.010	0.162	0.077	0.032	0.063	0.101	0.244	0.229	0.244	0.059	0.133	0.595	0.473	0.604	0.716	0.529	0.000	0.059	0.317	0.284	0.418	0.218	0.000		
NiO	1.619	1.782	0.000	2.028	1.230	0.727	1.389	1.934	0.989	0.802	1.166	1.431	1.023	2.106	1.115	0.597	1.488	1.537	1.066	1.299	1.396	0.874	1.982	1.370	1.322	1.574	2.055	0.913	2.577	0.954	1.374	1.385	1.913	1.415	2.534		
MnO	0.053	0.048	0.081	0.048	0.057	0.102	0.053	0.030	0.049	0.010	0.063	0.036	0.129	0.055	0.103	0.009	0.124	0.117	0.157	0.082	0.083	0.022	0.124	0.054	0.044	0.104	0.121	0.050	0.105	0.047	0.079	0.084	0.086	0.067	0.135		
MgO	6.499	7.544	10.109	11.815	15.882	21.384	8.037	7.834	3.697	4.959	3.052	18.713	26.203	13.189	7.644	14.057	13.701	23.181	2.430	16.745	4.257	6.161	20.775	19.625	12.444	10.713	8.462	13.970	9.337	16.990	6.765	6.036	7.082	6.416	10.463		
CaO	7.288	7.594	7.243	6.687	4.176	3.128	7.290	3.955	8.133	6.381	6.518	1.988	2.660	6.569	5.381	8.171	4.626	4.036	6.812	3.116	5.177	3.059	4.178	3.227	3.049	5.648	6.175	3.453	1.419	3.117	7.339	7.543	7.895	7.964	1.258		
Na2O	0.199	0.134	0.207	0.060	0.093	0.081	0.177	0.083	0.134	0.032	0.133	0.023	0.033	0.051	0.062	0.125	0.007	0.013	0.080	0.046	0.071	0.047	0.000	0.016	0.039	0.055	0.133	0.077	0.080	0.074	0.044	0.071	0.106	0.015	0.088		
K2O	0.145	0.062	0.071	0.014	0.025	0.000	0.050	0.057	0.072	0.054	0.049	0.000	0.031	0.000	0.000	0.031	0.007	0.007	0.033	0.046	0.031	0.027	0.007	0.011	0.020	0.024	0.021	0.020	2.241	0.015	0.018	0.044	0.065	0.003	0.710		
Total	82.223	84.927	86.745	87.711	79.272	82.155	82.957	53.418	68.174	63.506	64.500	66.808	82.032	85.739	61.873	79.652	75.268	88.745	67.798	67.962	56.424	43.799	84.054	78.153	59.166	75.850	78.770	66.872	88.900	72.111	87.562	90.560	88.210	88.452	89.184		
Cation (O = 14)																																					
Si	4.195	4.205	4.196	4.106	4.179	4.122	4.267	4.264	4.002	4.120	4.136	3.620	4.341	4.366	4.056	4.040	4.033	4.068	3.948	3.923	4.237	4.477	3.976	4.203	4.208	4.154	4.146	4.241	3.585	4.331	4.075	4.025	4.061	4.086	3.340		
Al	0.389	0.356	0.306	0.261	0.172	0.163	0.362	0.191	0.484	0.554	0.322	1.083	0.207	0.163	0.136	0.904	0.222	0.096	0.169	0.069	0.207	0.182	0.077	0.141	0.150	0.344	0.273	0.208	1.553	0.150	0.453	0.461	0.479	0.524	1.786		
Ti	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.003	0.001	0.004	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000		
Fe	2.631	2.574	2.523	2.437	1.940	1.551	2.422	2.064	3.015	2.637	3.239	1.064	6.642	1.945	2.792	1.210	2.251	1.614	3.946	1.978	2.876	1.989	1.839	1.449	1.743	2.187	2.602	1.699	2.454	1.482	2.979	3.202	2.806	2.885	2.545		
Cr	0.099	0.068	0.063	0.049	0.036	0.035	0.051	0.021	0.019	0.014	0.022	0.000	0.001	0.014	0.010	0.003	0.006	0.008	0.030	0.025	0.034	0.010	0.012	0.054	0.058	0.059	0.069	0.056	0.000	0.006	0.028	0.025	0.037	0.019	0.000		
Ni	0.153	0.162	0.000	0.178	0.115	0.064	0.128	0.273	0.116	0.098	0.146	0.150	0.084	0.182	0.142	0.053	0.150	0.126	0.133	0.143	0.195	0.147	0.175	0.125	0.163	0.157	0.203	0.099	0.222	0.094	0.124	0.122	0.170	0.126	0.218		
Mn	0.005	0.005	0.008	0.004	0.006	0.009	0.005	0.005	0.000	0.001	0.008	0.004	0.011	0.005	0.014	0.001	0.013	0.010	0.021	0.010	0.012	0.004	0.012	0.005	0.006	0.011	0.013	0.006	0.010	0.005	0.008	0.008	0.008	0.006	0.012		
Mg	1.137	1.273	1.649	1.918	2.740	3.461	1.369	2.046	0.805	1.120	0.707	3.635	3.974	2.111	1.802	2.314	2.555	3.516	0.560	3.415	1.103	1.919	3.399	3.326	2.851	1.974	1.547	2.806	1.491	3.103	1.130	2.808	1.169	1.055	1.665		
Ca	0.917	0.921	0.849	0.780	0.518	0.364	0.893	0.742	1.272	1.036	1.085	0.278	0.290	0.756	0.912	0.967	0.620	0.440	1.129	0.457	0.964	0.685	0.491	0.393	0.502	0.748	0.811	0.499	0.163	0.409	0.881	0.887	0.937	0.941	1.144		
Na	0.045	0.029	0.044	0.013	0.021	0.017	0.039	0.028	0.038	0.009	0.040	0.006	0.007	0.011	0.019	0.027	0.002	0.003	0.024	0.012	0.024	0.019	0.000	0.004	0.012	0.013	0.032	0.020	0.017	0.018	0.010	0.015	0.023	0.003	0.018		
K	0.022	0.009	0.010	0.002	0.004	0.000	0.007	0.013	0.013	0.010	0.010	0.000	0.004	0.000	0.000	0.004	0.001	0.001	0.007	0.008	0.007	0.007	0.001	0.002	0.004	0.004	0.003	0.003	0.306	0.002	0.003	0.006	0.009	0.000	0.097		
Total	9.594	9.602	9.647	9.747	9.729	9.787	9.546	9.648	9.771	9.603	9.715	9.840	9.560	9.551	9.881	9.522	9.854	9.882	9.966	10.040	9.658	9.440	9.981	9.702	9.696	9.652	9.699	9.638	9.800	9.601	9.690	9.741	9.698	9.645	9.824		
XMg	0.302	0.331	0.395	0.440	0.586	0.691	0.361	0.498	0.211	0.298	0.179	0.773	0.861	0.521	0.392	0.657	0.532	0.685	0.124	0.633	0.277	0.491	0.649	0.697	0.621	0.474	0.373	0.623	0.378	0.677	0.275	0.236	0.294	0.268	0.395		
Ca	0.917	0.921	0.849	0.780	0.518	0.364	0.893	0.742	1.272	1.036	1.085	0.278	0.290	0.756	0.912	0.967	0.620	0.440	1.129	0.457	0.964	0.685	0.491														

(9) スメクタイト

パラワン試料ではスメクタイトは蛇紋石や緑泥石よりも少ないが、多くの試料で確認できる粘土鉱物である。多くのスメクタイトは3八面体組成のサポナイトであるが、2八面体のノントロナイトがPWT02-15-Rh-020においてのみ認められ、処分場のベントナイト緩衝材の主要鉱物であるモンモリロナイトは確認できなかった。このPWT02-15-Rh-020ではかんらん石と蛇紋石が多いが、特徴として緑泥石が非常に少ない。このPWT02-15-Rh-020のノントロナイトは最もCaに富む。XMg-Caには負の相関が見られるが、これはCaMg-NaAl複合置換を行うモンモリロナイトの傾向(Caモンモリロナイトは必ずMgに富む)とは異なるものであり、変質流体の化学組成を反映していると考えられる。PWT02-15-Rh-016はサポナイトとしては最もCaに富むが、一部明らかにCaに乏しいものがあり、これはPWT02-15-Rh-015と同一の組成トレンドを示している。PWT02-15-Rh-016のサポナイトは、それらの中間に位置するトレンドも見せており、大きく3つに分けることができる。この試料のCa変質は主に3つのステージで進行したのかもしれない。また、Fe-Caの組成的な関連性より、これらの元素に富む流体がサポナイト、ノントロナイトの組成を最終的には左右していると思われる。PWT02B-15-C2-2-002にはKとFeを持った2八面体粘土のイライトが見られる。

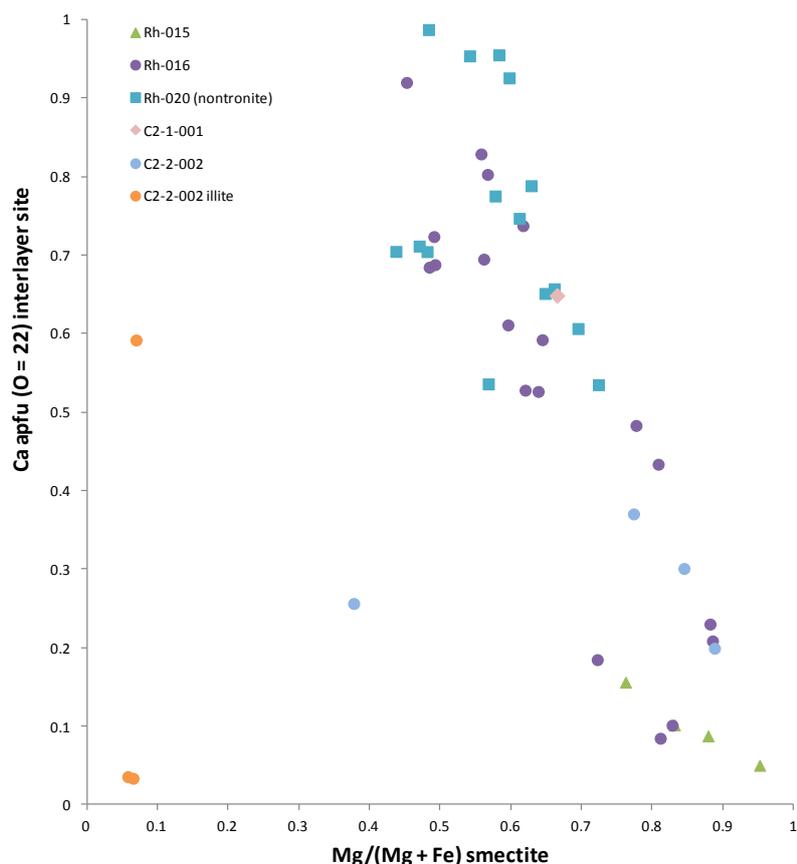


図 4.2.5-8 スメクタイトの組成プロット

表 4.2.5-13 スメクタイトの化学組成 (その1)

Stage position																								
x (mm)	49.708	37.029	38.739	39.418	12.021	11.859	11.668	11.677	8.688	8.67	8.659	8.646	8.641	8.625	8.587	8.773	15.271	13.709	13.712	12.525	12.508	12.516	12.367	12.384
y (mm)	17.071	25.28	25.564	27.086	53.891	53.742	53.814	53.82	59.974	59.964	59.952	59.943	59.939	59.936	59.912	59.99	58.089	57.812	57.81	57.637	57.828	57.832	57.575	57.58
z (mm)	11.566	11.422	11.442	11.441	11.516	11.516	11.513	11.515	11.495	11.495	11.495	11.495	11.495	11.491	11.491	11.497	11.53	11.53	11.526	11.529	11.53	11.53	11.531	11.531
Depth	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Sample ID	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-016																			
Spot#	64	73	89	95	133	138	147	150	154	155	156	157	158	159	160	162	178	204	205	220	222	224	231	232
Oxide wt. %																								
SiO2	59.049	59.034	56.153	54.181	37.449	34.253	41.053	32.949	36.942	33.582	38.167	36.616	36.326	35.852	34.525	31.725	57.221	51.103	50.880	50.797	45.396	41.412	56.935	56.728
Al2O3	0.633	0.868	2.793	0.831	5.044	3.046	1.645	3.145	2.646	3.310	2.089	2.441	1.868	2.033	1.929	2.436	1.550	1.659	1.830	0.622	1.871	1.750	0.519	0.481
TiO2	0.002	0.021	0.004	0.039	0.164	0.110	0.023	0.109	0.015	0.012	0.000	0.005	0.010	0.000	0.002	0.008	0.002	0.019	0.032	0.016	0.007	0.013	0.004	0.016
FeO	9.580	2.602	6.699	11.883	12.962	11.690	12.570	16.484	17.967	16.575	14.885	15.673	16.459	14.692	14.959	16.666	8.121	9.297	8.599	13.192	8.041	8.453	5.215	5.721
Cr2O3	0.071	0.146	0.321	0.113	0.117	0.122	0.008	0.158	0.980	2.777	0.788	0.787	0.620	0.573	0.586	0.623	0.151	0.031	0.057	0.030	0.143	0.167	0.106	0.051
NiO	0.367	0.704	0.762	0.420	3.596	3.380	5.078	4.962	7.135	6.286	8.342	7.200	7.058	5.899	6.880	5.551	0.570	0.525	0.421	0.368	6.835	7.773	0.841	0.552
MnO	0.241	0.001	0.129	0.265	0.084	0.036	0.023	0.074	0.150	0.139	0.143	0.138	0.097	0.090	0.065	0.105	0.147	0.253	0.205	0.281	0.024	0.039	0.047	0.044
MgO	26.597	29.236	27.431	21.425	9.187	8.598	11.536	7.652	9.803	8.987	15.159	11.283	16.349	13.305	12.395	8.801	26.928	22.506	23.339	19.283	19.098	16.574	22.680	24.040
CaO	0.723	0.353	0.615	1.016	4.087	3.522	2.684	4.123	3.475	3.456	3.174	3.480	2.759	3.660	2.926	3.006	0.613	0.530	0.637	1.130	2.537	2.606	1.373	1.533
Na2O	0.000	0.181	0.268	0.094	0.137	0.114	0.082	0.096	0.155	0.137	0.115	0.000	0.076	0.161	0.011	0.140	0.156	0.224	0.252	0.050	0.210	0.151	0.087	0.108
K2O	0.000	0.026	0.005	0.013	0.143	0.087	0.128	0.200	0.045	0.078	0.054	0.098	0.034	0.088	0.064	0.145	0.004	0.011	0.000	0.006	0.192	0.190	0.012	0.035
Total	97.263	93.172	95.180	90.280	72.970	64.958	74.830	69.952	79.313	75.339	82.916	77.721	81.656	76.353	74.342	69.206	95.463	86.158	86.252	85.775	84.354	79.128	87.819	89.309
Cation (O = 22)																								
Si	7.722	7.791	7.452	7.758	7.084	7.282	7.532	6.858	6.821	6.559	6.644	6.820	6.463	6.738	6.727	6.739	7.598	7.599	7.536	7.743	7.235	7.159	8.062	7.936
Al	0.098	0.135	0.437	0.140	1.125	0.763	0.356	0.772	0.576	0.762	0.429	0.536	0.392	0.450	0.443	0.610	0.243	0.291	0.319	0.112	0.352	0.357	0.087	0.079
Ti	0.000	0.002	0.000	0.004	0.023	0.018	0.003	0.017	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.004	0.002	0.001	0.002	0.000	0.002
Fe	1.048	0.287	0.744	1.423	2.051	2.078	1.929	2.870	2.774	2.707	2.167	2.441	2.449	2.309	2.437	2.961	0.902	1.156	1.065	1.682	1.072	1.222	0.618	0.669
Cr	0.007	0.015	0.034	0.013	0.018	0.021	0.001	0.026	0.143	0.429	0.109	0.116	0.087	0.085	0.090	0.105	0.016	0.004	0.007	0.004	0.018	0.023	0.012	0.006
Ni	0.039	0.075	0.081	0.048	0.547	0.578	0.749	0.831	1.060	0.988	1.168	1.079	1.010	0.892	1.078	0.948	0.061	0.063	0.050	0.045	0.876	1.081	0.096	0.062
Mn	0.027	0.000	0.014	0.032	0.014	0.007	0.004	0.013	0.024	0.023	0.021	0.022	0.015	0.014	0.011	0.019	0.017	0.032	0.026	0.036	0.003	0.006	0.006	0.005
Mg	5.185	5.752	5.427	4.573	2.591	2.725	3.155	2.374	2.698	2.616	3.934	3.133	4.336	3.728	3.600	2.787	5.330	4.989	5.153	4.382	4.537	4.271	4.787	5.013
Ca	0.101	0.050	0.087	0.156	0.828	0.802	0.528	0.920	0.688	0.723	0.592	0.695	0.526	0.737	0.611	0.684	0.087	0.084	0.101	0.185	0.433	0.483	0.208	0.230
Na	0.000	0.046	0.069	0.026	0.050	0.047	0.029	0.039	0.055	0.052	0.039	0.000	0.026	0.059	0.004	0.058	0.040	0.065	0.072	0.015	0.065	0.051	0.024	0.029
K	0.000	0.004	0.001	0.002	0.034	0.024	0.030	0.053	0.011	0.020	0.012	0.023	0.008	0.021	0.016	0.039	0.001	0.002	0.000	0.001	0.039	0.042	0.002	0.006
Total	14.226	14.157	14.347	14.176	14.364	14.344	14.316	14.772	14.851	14.880	15.113	14.865	15.313	15.034	15.017	14.951	14.294	14.286	14.333	14.206	14.631	14.696	13.902	14.038
XFe	0.168	0.048	0.121	0.237	0.442	0.433	0.379	0.547	0.507	0.509	0.355	0.438	0.361	0.383	0.404	0.515	0.145	0.188	0.171	0.277	0.191	0.222	0.114	0.118
XMg	0.832	0.952	0.879	0.763	0.558	0.567	0.621	0.453	0.493	0.491	0.645	0.562	0.639	0.617	0.596	0.485	0.855	0.812	0.829	0.723	0.809	0.778	0.886	0.882
Ca IL	0.101	0.050	0.087	0.156	0.828	0.802	0.528	0.920	0.688	0.723	0.592	0.695	0.526	0.737	0.611	0.684	0.087	0.084	0.101	0.185	0.433	0.483	0.208	0.230
Na IL	0.000	0.046	0.069	0.026	0.050	0.047	0.029	0.039	0.055	0.052	0.039	0.000	0.026	0.059	0.004	0.058	0.040	0.065	0.072	0.015	0.065	0.051	0.024	0.029
Species	Sap																							

NOTE: XFe = Fe/(Fe+Mg)

表 4.2.5-14 スメクタイトの化学組成 (その2)

Stage position																								
x (mm)	77.88	77.736	77.654	74.681	63.55	62.361	59.867	59.864	59.827	59.835	59.563	59.546	59.542	71.051	70.956	10.54	50.757	31.025	30.99	30.973	31.166	31.157	31.168	
y (mm)	50.525	50.52	50.718	66.771	60.847	59.054	53.22	53.26	53.289	53.219	53.223	53.222	53.234	70.174	70.167	60.446	14.678	28.508	28.472	28.498	25.95	25.946	25.938	
z (mm)	12.134	12.134	12.134	12.075	12.112	12.12	12.169	12.163	12.163	12.163	12.163	12.163	12.163	12.076	12.084	11.924	11.96	11.848	11.846	11.846	11.875	11.875	11.875	
Depth	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	6	7	7	7	7	7	7	7	
Sample ID	Rh-020	C2-1-001	C2-2-002																					
Spot#	29	30	31	38	56	58	256	257	261	262	265	266	267	282	283	324	339	387	388	390	412	413	414	
Oxide wt. %																								
SiO2	55.088	53.784	54.548	49.500	55.146	57.295	55.198	55.929	57.486	56.266	54.099	56.052	54.382	42.917	58.217	39.811	31.458	45.711	49.752	25.258	46.282	47.798	47.098	
Al2O3	0.012	0.016	0.028	0.016	0.009	0.000	0.006	0.000	0.000	0.007	0.018	0.017	0.018	0.026	0.010	1.987	0.252	1.996	2.194	0.688	34.153	32.215	36.604	
TiO2	0.000	0.006	0.015	0.000	0.019	0.005	0.004	0.010	0.000	0.009	0.000	0.000	0.021	0.010	0.000	0.007	0.000	0.010	0.022	0.015	0.000	0.000	0.000	
FeO	14.811	15.215	16.256	10.321	12.461	10.027	13.515	12.982	12.343	10.673	14.469	14.313	14.389	15.900	16.039	14.262	7.036	6.667	5.279	9.860	0.508	0.836	0.510	
Cr2O3	0.046	0.045	0.000	0.055	0.000	0.031	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.034	0.004	0.122	0.005	0.362	0.427	0.545	0.000	0.000	0.040	
NiO	2.959	3.343	3.471	3.187	2.761	1.474	0.691	0.723	0.603	0.829	0.488	0.801	0.644	0.805	0.759	0.922	0.926	0.813	0.193	1.023	0.124	0.014	0.125	
MnO	0.000	0.000	0.027	0.031	0.106	0.066	0.099	0.108	0.074	0.084	0.019	0.035	0.058	0.048	0.057	0.077	0.016	0.040	0.023	0.089	0.000	0.002	0.008	
MgO	7.728	7.593	7.099	10.694	9.585	14.781	12.863	11.504	15.815	11.716	12.074	11.249	9.555	8.364	11.855	15.929	13.522	20.453	23.611	3.892	0.020	0.035	0.018	
CaO	4.215	4.192	4.205	3.598	4.685	3.404	4.912	4.612	3.956	4.018	5.689	6.004	5.747	4.930	3.461	3.394	1.440	1.712	1.226	1.751	0.227	4.095	0.250	
Na2O	0.000	0.039	0.062	0.092	0.083	0.101	0.087	0.066	0.114	0.105	0.036	0.201	0.208	0.045	0.273	0.000	0.000	0.220	0.182	0.093	0.178	0.076	0.090	
K2O	0.078	0.056	0.026	0.173	0.090	0.092	0.089	0.160	0.165	0.202	0.086	0.121	0.122	0.089	0.251	0.019	0.014	0.011	0.026	0.033	10.210	8.532	9.804	
Total	84.937	84.289	85.737	77.667	84.945	87.276	87.464	86.094	90.556	83.909	86.978	88.793	85.144	73.168	90.926	76.530	54.669	77.995	82.935	43.247	91.702	93.603	94.547	
Cation (O = 22)																								
Si	8.589	8.515	8.527	8.357	8.513	8.398	8.265	8.447	8.219	8.583	8.213	8.318	8.419	8.017	8.408	7.097	7.546	7.494	7.537	8.015	6.347	6.442	6.237	
Al	0.002	0.003	0.005	0.003	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.003	0.003	0.003	0.006	0.002	0.418	0.071	0.386	0.392	0.257	5.520	5.118	5.714	
Ti	0.000	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.003	0.004	0.000	0.000	0.000	
Fe	1.931	2.015	2.125	1.457	1.609	1.229	1.692	1.640	1.476	1.362	1.837	1.776	1.863	2.484	1.937	2.126	1.411	0.914	0.669	2.617	0.058	0.094	0.057	
Cr	0.006	0.006	0.000	0.007	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.017	0.001	0.047	0.051	0.137	0.000	0.000	0.004	
Ni	0.371	0.426	0.436	0.433	0.343	0.174	0.083	0.088	0.069	0.102	0.060	0.096	0.080	0.121	0.088	0.132	0.179	0.107	0.024	0.261	0.014	0.002	0.013	
Mn	0.000	0.000	0.004	0.005	0.014	0.008	0.013	0.014	0.009	0.011	0.002	0.004	0.008	0.008	0.007	0.012	0.003	0.006	0.003	0.024	0.000	0.000	0.001	
Mg	1.796	1.792	1.654	2.691	2.206	3.230	2.871	2.590	3.371	2.664	2.732	2.489	2.205	2.329	2.552	4.233	4.835	4.998	5.332	1.841	0.004	0.007	0.004	
Ca	0.704	0.711	0.704	0.651	0.775	0.535	0.788	0.746	0.606	0.657	0.925	0.955	0.953	0.987	0.536	0.648	0.370	0.301	0.199	0.595	0.033	0.592	0.036	
Na	0.000	0.012	0.019	0.030	0.025	0.029	0.025	0.019	0.032	0.031	0.011	0.058	0.063	0.016	0.076	0.000	0.000	0.070	0.054	0.057	0.047	0.020	0.023	
K	0.016	0.011	0.005	0.037	0.018	0.017	0.017	0.031	0.030	0.039	0.017	0.023	0.024	0.021	0.046	0.004	0.004	0.002	0.005	0.013	1.786	1.467	1.656	
Total	13.415	13.491	13.481	13.672	13.505	13.623	13.756	13.577	13.812	13.451	13.800	13.721	13.620	13.995	13.653	14.687	14.421	14.325	14.268	13.820	13.810	13.742	13.744	
XFe	0.518	0.529	0.562	0.351	0.422	0.276	0.371	0.388	0.305	0.338	0.402	0.417	0.458	0.516	0.432	0.334	0.226	0.155	0.111	0.587	0.934	0.930	0.942	
XMg	0.482	0.471	0.438	0.649	0.578	0.724	0.629	0.612	0.695	0.662	0.598	0.583	0.542	0.484	0.568	0.666	0.774	0.845	0.889	0.413	0.066	0.070	0.058	
Ca IL	0.704	0.711	0.704	0.651	0.775	0.535	0.788	0.746	0.606	0.657	0.925	0.955	0.953	0.987	0.536	0.648	0.370	0.301	0.199	0.595	0.033	0.592	0.036	
Na IL	0.000	0.012	0.019	0.030	0.025	0.029	0.025	0.019	0.032	0.031	0.011	0.058	0.063	0.016	0.076	0.000	0.000	0.070	0.054	0.057	0.047	0.020	0.023	
Species	Nont	Sap	Sap	Sap	Sap	Sap	Illite	Illite	Illite															

NOTE: XFe = Fe/(Fe+Mg)

(10) C-S-H 鉱物

C-S-H 鉱物の存在が今回のナチュラルアナログ試料の最も大きな特徴である。これらの C-S-H 鉱物の C/S 比(= Ca/Si)と微量に含まれている Al 成分(C-A-S-H 成分として)を比較した。構造式はトバモライト $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ に基づき、 $\text{O} = 17$ で計算した。これによると、PWT02-15-Rh-020 は Al-free の C-S-H しか出現しないのに対し、その他の多くはわずかに Al を含んでおり、ジャイロライト成分を持っている。C/S が低下すると Al が増大するのは Si-Al 置換によるものであるが、溶液の Ca-Al 濃度の傾向を反映している可能性がある。同様に、Al vs. Fe, Al vs. Na+K には正の相関があり、これはジャイロライトの Al が Na (K も) とカップリングしているためと思われるが、Fe も Na+K と同じように振る舞っていることを示唆するものである。C-S-H 鉱物の組成はアルカリ変質溶液の組成推定において今後重要な情報となると思われる。例えば、PWT02-15-Rh-016 試料に多く存在する C-S-H 鉱物は、PWT02B-15-C2-2-002 のそれよりも Na+K に富む溶液から沈殿していることが予想される。

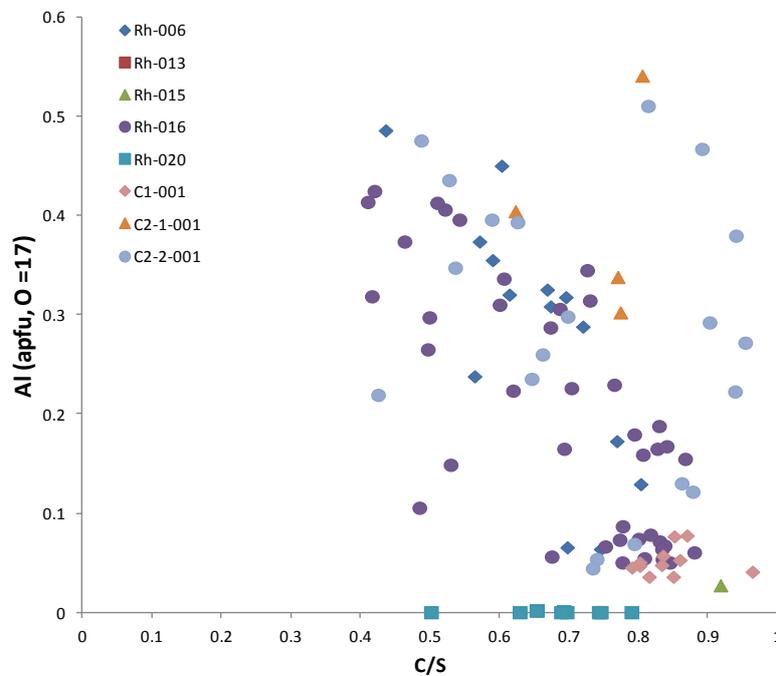


図 4.2.5-9 C-S-H 鉱物の組成プロット

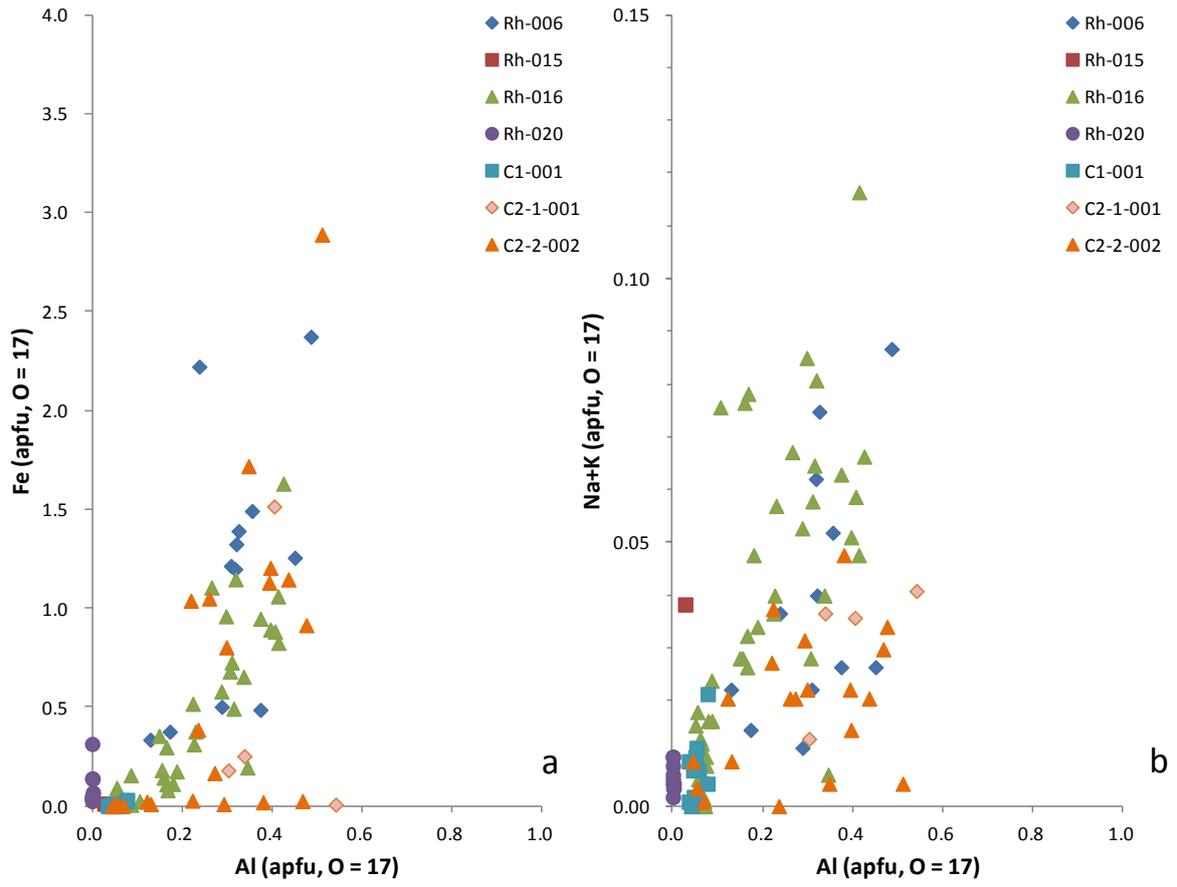


図 4.2.5-10 C-S-H 鉱物の微量元素(a: Fe; b: Na+K)

表 4.2.5-15 C-S-H 鉱物の化学組成 (その1)

Stage position															
x (mm)	14.896	14.845	15.176	15.367	16.253	16.149	15.919	16.747	16.596	16.625	14.747	14.625	14.509	14.487	50.222
y (mm)	63.132	62.861	63.139	62.983	63.299	63.314	63.344	63.461	63.47	63.614	61.484	61.491	61.424	61.421	18.001
z (mm)	11.526	11.526	11.514	11.509	11.493	11.505	11.505	11.489	11.489	11.489	11.511	11.511	11.511	11.511	11.561
Depth	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
Sample ID	Rh-006	Rh-015													
Spot#	422	426	427	428	431	432	433	436	440	441	445	446	450	451	59
Oxide wt. %															
SiO ₂	37.657	53.079	37.242	38.196	36.620	40.496	37.076	38.821	38.734	38.124	50.055	44.664	44.376	42.471	41.859
Al ₂ O ₃	1.878	0.473	2.039	0.717	1.349	1.884	1.769	1.905	2.710	2.989	0.441	1.114	2.556	1.838	0.165
TiO ₂	0.026	0.000	0.007	0.015	0.023	0.018	0.011	0.016	0.000	0.020	0.000	0.011	0.002	0.016	0.000
FeO	11.313	0.368	12.076	2.625	17.770	10.442	10.314	10.138	10.645	20.556	0.310	3.429	4.693	4.514	0.110
Cr ₂ O ₃	0.072	0.000	0.152	0.037	0.097	0.061	0.339	0.078	0.112	0.135	0.026	0.033	0.336	0.117	0.022
NiO	0.798	0.097	0.769	0.138	0.862	0.632	0.343	0.865	0.728	1.025	0.028	0.069	0.525	0.000	0.044
MnO	0.012	0.012	0.015	0.000	0.018	0.004	0.015	0.000	0.012	0.019	0.000	0.010	0.012	0.005	0.004
MgO	0.848	0.012	2.553	0.191	1.002	0.750	0.743	1.776	3.402	4.269	0.018	0.424	8.977	3.301	0.074
CaO	23.552	34.625	20.554	28.684	19.329	25.509	21.297	25.251	21.850	15.564	34.910	32.109	23.718	28.599	35.926
Na ₂ O	0.135	0.000	0.090	0.026	0.051	0.035	0.000	0.152	0.009	0.246	0.000	0.006	0.077	0.000	0.097
K ₂ O	0.193	0.032	0.138	0.073	0.116	0.072	0.202	0.111	0.134	0.123	0.000	0.077	0.046	0.066	0.066
Total	76.484	88.698	75.635	70.702	77.237	79.903	72.109	79.113	78.336	83.070	85.788	81.946	85.318	80.927	78.367
Cation (O = 17)															
Si	5.537	6.243	5.505	5.843	5.477	5.634	5.695	5.489	5.466	5.264	6.138	5.868	5.510	5.653	5.789
Al	0.326	0.065	0.355	0.129	0.238	0.309	0.320	0.318	0.451	0.486	0.064	0.173	0.374	0.288	0.027
Ti	0.003	0.000	0.001	0.002	0.003	0.002	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000
Fe	1.391	0.037	1.493	0.336	2.223	1.215	1.325	1.199	1.256	2.374	0.031	0.377	0.487	0.502	0.013
Cr	0.009	0.000	0.018	0.004	0.011	0.007	0.041	0.009	0.013	0.014	0.003	0.003	0.033	0.012	0.003
Ni	0.094	0.009	0.092	0.017	0.104	0.071	0.043	0.099	0.082	0.114	0.003	0.008	0.053	0.000	0.005
Mn	0.002	0.001	0.002	0.000	0.003	0.001	0.002	0.000	0.002	0.003	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.186	0.002	0.563	0.043	0.224	0.156	0.170	0.374	0.716	0.879	0.003	0.083	1.662	0.655	0.015
Ca	3.710	4.364	3.256	4.702	3.097	3.803	3.505	3.826	3.304	2.303	4.587	4.521	3.155	4.078	5.324
Na	0.038	0.000	0.026	0.008	0.014	0.009	0.000	0.042	0.003	0.065	0.000	0.002	0.019	0.000	0.026
K	0.037	0.005	0.026	0.014	0.022	0.013	0.040	0.020	0.024	0.021	0.000	0.013	0.008	0.011	0.012
Total	11.331	10.727	11.335	11.099	11.416	11.218	11.143	11.377	11.316	11.527	10.829	11.050	11.300	11.202	11.215
C/S	0.670	0.699	0.591	0.805	0.566	0.675	0.616	0.697	0.604	0.437	0.747	0.770	0.573	0.722	0.920
Na+K	0.075	0.005	0.052	0.022	0.037	0.022	0.040	0.062	0.026	0.087	0.000	0.014	0.026	0.011	0.038
Al	0.326	0.065	0.355	0.129	0.238	0.309	0.320	0.318	0.451	0.486	0.064	0.173	0.374	0.288	0.027

表 4.2.5-17 C-S-H 鉱物の化学組成 (その3)

Stage position																									
x (mm)	70.842	70.876	70.839	59.859	59.838	59.52	59.596	59.605	59.615	59.637	46.964	45.432	45.516	45.621	45.673	45.724	45.9	46.088	48.992	49.076	48.853	15.16	15.118	15.245	11.92
y (mm)	69.175	69.172	69.179	53.304	53.286	53.277	53.308	53.333	53.355	53.325	46.92	46.074	46.004	46.08	46.032	46.029	45.902	46.241	44.422	44.389	44.285	60.076	60.078	60.139	62.884
z (mm)	12.085	12.085	12.084	12.163	12.163	12.163	12.163	12.163	12.163	12.163	11.837	11.844	11.844	11.844	11.844	11.844	11.844	11.85	11.849	11.849	11.848	11.934	11.934	11.934	11.91
Depth	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6
Sample ID	Rh-020	C1-001	C2-1-001	C2-1-001	C2-1-001	C2-1-001																			
Spot#	16	17	20	259	260	269	270	271	272	273	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	107	293	294	295	334
Oxide wt. %																									
SiO2	55.237	52.256	55.736	44.519	51.074	45.574	48.110	45.371	49.047	50.382	48.324	47.070	47.488	50.075	49.234	49.895	49.003	23.244	43.583	40.516	26.744	14.104	15.188	29.736	48.782
Al2O3	0.010	0.014	0.002	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.391	0.310	0.243	0.317	0.335	0.350	0.244	0.256	0.328	0.248	0.301	0.693	0.664	1.904	3.896
TiO2	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.005	0.011	0.013	0.004	0.006	0.006	0.020	0.024	0.006
FeO	0.374	0.675	0.374	1.197	2.913	1.205	0.438	0.337	0.246	0.463	0.054	0.098	0.044	0.000	0.038	0.000	0.003	0.114	0.000	0.035	0.173	0.728	0.560	10.050	0.079
Cr2O3	0.000	0.027	0.028	0.004	0.026	0.031	0.000	0.005	0.035	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.019	0.000	0.017	0.030	0.000	0.016	0.012	0.000	0.000	0.108	0.000
NiO	0.000	0.000	0.218	0.035	0.184	0.000	0.035	0.000	0.088	0.000	0.000	0.000	0.000	0.079	0.000	0.044	0.000	0.035	0.096	0.114	0.280	0.026	0.105	0.556	0.197
MnO	0.010	0.076	0.018	0.464	0.650	0.113	0.044	0.052	0.036	0.113	0.000	0.000	0.007	0.000	0.026	0.022	0.006	0.004	0.017	0.000	0.011	0.006	0.000	0.007	0.002
MgO	0.159	0.095	0.156	0.027	0.382	0.116	0.070	0.061	0.047	0.058	0.002	0.000	0.005	0.016	0.002	0.021	0.000	0.032	0.020	0.004	0.016	0.010	0.000	2.519	0.033
CaO	33.775	31.926	32.797	29.006	23.961	29.522	33.427	33.513	34.210	32.444	37.739	35.293	37.748	37.011	38.370	37.419	37.360	18.508	35.030	36.509	21.751	10.158	10.994	17.324	36.736
Na2O	0.017	0.017	0.017	0.028	0.000	0.003	0.037	0.011	0.040	0.008	0.023	0.000	0.034	0.025	0.000	0.034	0.000	0.009	0.043	0.000	0.037	0.032	0.000	0.052	0.077
K2O	0.000	0.000	0.010	0.002	0.024	0.016	0.000	0.019	0.000	0.000	0.009	0.012	0.000	0.003	0.009	0.010	0.004	0.000	0.000	0.002	0.022	0.021	0.025	0.077	0.151
Total	89.582	85.099	89.356	75.282	79.214	76.586	82.163	79.369	83.749	83.468	86.545	82.783	85.586	87.526	88.039	87.795	86.642	42.243	79.130	77.448	49.353	25.784	27.556	62.357	89.959
Cation (O = 17)																									
Si	6.377	6.364	6.428	6.223	6.599	6.242	6.168	6.069	6.167	6.293	5.959	6.035	5.938	6.060	5.967	6.032	6.015	5.897	5.906	5.704	5.844	5.845	5.878	5.362	5.749
Al	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.057	0.047	0.036	0.045	0.048	0.050	0.036	0.077	0.053	0.041	0.077	0.338	0.303	0.405	0.541
Ti	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000	0.001	0.002	0.006	0.003	0.001
Fe	0.036	0.069	0.036	0.140	0.315	0.138	0.047	0.037	0.026	0.048	0.006	0.010	0.004	0.000	0.004	0.000	0.000	0.024	0.000	0.004	0.031	0.252	0.181	1.516	0.008
Cr	0.000	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.002	0.006	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.015	0.000
Ni	0.000	0.000	0.020	0.004	0.019	0.000	0.003	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.004	0.000	0.007	0.010	0.013	0.049	0.009	0.032	0.081	0.019
Mn	0.001	0.008	0.002	0.055	0.071	0.013	0.005	0.006	0.004	0.012	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.000	0.002	0.002	0.000	0.001	0.000
Mg	0.027	0.017	0.027	0.006	0.074	0.024	0.014	0.012	0.009	0.011	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	0.003	0.000	0.012	0.004	0.001	0.005	0.006	0.000	0.677	0.006
Ca	4.178	4.167	4.053	4.344	3.318	4.332	4.592	4.803	4.609	4.342	4.987	4.848	5.058	4.799	4.983	4.847	4.913	5.031	5.086	5.508	5.092	4.511	4.559	3.347	4.638
Na	0.003	0.004	0.003	0.008	0.000	0.001	0.009	0.003	0.009	0.002	0.005	0.000	0.009	0.006	0.000	0.008	0.000	0.004	0.011	0.000	0.015	0.026	0.000	0.018	0.018
K	0.000	0.000	0.002	0.000	0.004	0.003	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.006	0.011	0.013	0.018	0.023
Total	10.625	10.634	10.574	10.781	10.402	10.758	10.838	10.934	10.837	10.708	11.016	10.943	11.048	10.922	11.008	10.949	10.968	11.062	11.073	11.274	11.127	11.002	10.972	11.444	11.002
C/S	0.655	0.655	0.631	0.698	0.503	0.694	0.744	0.791	0.747	0.690	0.837	0.803	0.852	0.792	0.835	0.804	0.817	0.853	0.861	0.966	0.871	0.772	0.776	0.624	0.807
Na+K	0.003	0.004	0.005	0.008	0.004	0.003	0.009	0.006	0.009	0.002	0.007	0.002	0.009	0.007	0.002	0.009	0.001	0.004	0.011	0.000	0.021	0.037	0.013	0.036	0.041
Al	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.057	0.047	0.036	0.045	0.048	0.050	0.036	0.077	0.053	0.041	0.077	0.338	0.303	0.405	0.541

表 4.2.5-18 C-S-H 鉱物の化学組成 (その4)

Stage position																				
x (mm)	51.182	51.09	51.041	50.835	50.694	50.643	50.836	50.832	46.911	46.827	46.735	46.626	45.95	31.093	31.101	31.107	30.698	29.779	29.973	29.285
y (mm)	14.473	14.505	14.533	14.608	14.767	14.743	14.838	14.907	19.011	18.988	18.999	19.015	18.811	25.802	25.865	25.865	26.08	26.914	27.169	25.601
z (mm)	11.96	11.959	11.958	11.962	11.961	11.961	11.959	11.959	11.914	11.913	11.914	11.914	11.914	11.876	11.876	11.876	11.876	11.859	11.864	11.881
Depth	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Sample ID	C2-2-002																			
Spot#	335	336	337	338	340	341	342	343	357	358	359	360	362	365	366	367	372	376	379	402
Oxide wt.%																				
SiO2	23.830	25.883	28.609	38.069	34.211	19.034	48.820	49.596	21.128	32.065	34.463	47.812	41.419	19.879	40.730	32.430	44.188	42.147	44.922	27.807
Al2O3	0.919	0.882	1.722	1.314	1.523	0.337	0.362	0.300	1.146	1.926	2.228	0.463	2.978	0.830	0.770	1.084	1.923	2.440	3.179	2.668
TiO2	0.034	0.026	0.038	0.001	0.022	0.007	0.005	0.005	0.026	0.015	0.017	0.000	0.029	0.000	0.002	0.000	0.011	0.011	0.000	0.003
FeO	5.237	5.888	6.972	3.031	5.779	0.088	0.128	0.000	7.984	8.259	8.255	0.040	8.074	0.718	0.084	0.191	0.094	0.178	0.241	21.284
Cr2O3	0.066	0.036	0.145	0.000	0.055	0.052	0.000	0.000	0.104	0.088	0.124	0.000	0.167	0.042	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.175
NiO	0.454	0.634	0.948	0.525	0.358	0.041	0.000	0.000	0.561	0.576	0.563	0.000	0.467	0.000	0.124	0.000	0.000	0.193	0.000	0.835
MnO	0.028	0.021	0.043	0.051	0.025	0.000	0.015	0.002	0.040	0.029	0.040	0.007	0.037	0.016	0.001	0.002	0.000	0.000	0.007	0.082
MgO	0.555	7.139	1.708	3.749	1.310	0.024	0.002	0.000	2.029	2.256	2.426	0.000	6.411	0.111	0.029	0.011	0.014	0.010	0.188	1.961
CaO	14.754	10.301	16.749	23.013	22.341	15.625	33.785	34.045	10.600	17.663	17.008	35.500	18.885	17.721	32.835	28.469	37.275	37.047	37.435	21.158
Na2O	0.022	0.060	0.025	0.000	0.052	0.028	0.000	0.028	0.000	0.000	0.012	0.000	0.030	0.009	0.000	0.051	0.025	0.048	0.034	0.000
K2O	0.032	0.010	0.053	0.001	0.025	0.008	0.022	0.010	0.012	0.065	0.077	0.007	0.153	0.042	0.045	0.091	0.157	0.213	0.136	0.021
Total	45.931	50.880	57.012	69.754	65.701	35.244	83.139	83.986	43.630	62.942	65.213	83.829	78.650	39.368	74.625	62.329	83.687	82.287	86.142	75.994
Cation (O = 17)																				
Si	5.717	5.459	5.547	5.794	5.685	5.814	6.165	6.188	5.443	5.597	5.726	6.042	5.614	5.533	5.855	5.651	5.692	5.562	5.607	4.515
Al	0.260	0.219	0.394	0.235	0.298	0.122	0.054	0.044	0.348	0.396	0.436	0.069	0.476	0.272	0.130	0.223	0.292	0.380	0.468	0.511
Ti	0.006	0.004	0.006	0.000	0.003	0.002	0.001	0.001	0.005	0.002	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
Fe	1.051	1.039	1.131	0.386	0.803	0.022	0.014	0.000	1.720	1.205	1.147	0.004	0.915	0.167	0.010	0.028	0.010	0.020	0.026	2.891
Cr	0.013	0.006	0.022	0.000	0.008	0.013	0.000	0.000	0.021	0.012	0.016	0.000	0.018	0.009	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022
Ni	0.088	0.108	0.148	0.065	0.048	0.010	0.000	0.000	0.116	0.081	0.076	0.000	0.051	0.000	0.014	0.000	0.000	0.020	0.000	0.109
Mn	0.006	0.003	0.007	0.007	0.003	0.000	0.002	0.000	0.009	0.004	0.006	0.001	0.004	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.011
Mg	0.199	2.245	0.494	0.851	0.325	0.011	0.000	0.000	0.779	0.587	0.601	0.000	1.295	0.046	0.006	0.003	0.003	0.002	0.035	0.474
Ca	3.793	2.328	3.480	3.753	3.977	5.114	4.571	4.552	2.926	3.304	3.028	4.807	2.743	5.285	5.058	5.315	5.146	5.239	5.007	3.681
Na	0.010	0.025	0.009	0.000	0.017	0.017	0.000	0.007	0.000	0.000	0.004	0.000	0.008	0.005	0.000	0.017	0.006	0.012	0.009	0.000
K	0.010	0.003	0.013	0.000	0.005	0.003	0.003	0.002	0.004	0.014	0.016	0.001	0.026	0.015	0.009	0.020	0.026	0.036	0.021	0.004
Total	11.151	11.438	11.251	11.089	11.172	11.127	10.810	10.793	11.370	11.204	11.057	10.924	11.154	11.336	11.084	11.257	11.177	11.272	11.174	12.220
C/S	0.663	0.427	0.627	0.648	0.700	0.880	0.741	0.736	0.538	0.590	0.529	0.796	0.489	0.955	0.864	0.941	0.904	0.942	0.893	0.815
Na+K	0.020	0.027	0.022	0.000	0.022	0.020	0.003	0.009	0.004	0.014	0.020	0.001	0.034	0.020	0.009	0.037	0.031	0.048	0.030	0.004
Al	0.260	0.219	0.394	0.235	0.298	0.122	0.054	0.044	0.348	0.396	0.436	0.069	0.476	0.272	0.130	0.223	0.292	0.380	0.468	0.511

(11) 角閃石

角閃石は風化によっても変質は起きずにシンプルに溶解していく鉱物として知られており、その風化組織（微細な芝生状の界面を形成する）は電顕観察などでよく知られている。パラワンの超塩基性岩はハルツバージャイト組成を示しているが、そこにはわずかに角閃石が含まれていたと思われる。角閃石はほとんど全ての主要元素を含む鉱物のため、アルカリ溶液の生成時において、Ca, Al, Na のソースとして重要な鉱物と位置づけられる。SEM 観察では、角閃石の表面には無数のエッチピットが確認できる。

パーガサイトはエデナイト置換とチェルマカイト置換の2つの置換が複合した角閃石であるが、パラワンの角閃石はそれぞれの置換を伴っており（図 4.2.5-11 参照）、パーガサイトに分類される。これらの置換のうち、チェルマカイト置換がより強く示されていることから、高压型の角閃石と考えることができる。しかし、PWT02-15-Rh-016、PWT02B-15-C2-1-001 の一部と、PWT02B-15-C2-2-002 の角閃石だけは、低压角閃石であるトレモライト組成を示しており、二次的な角閃石であると思われる。

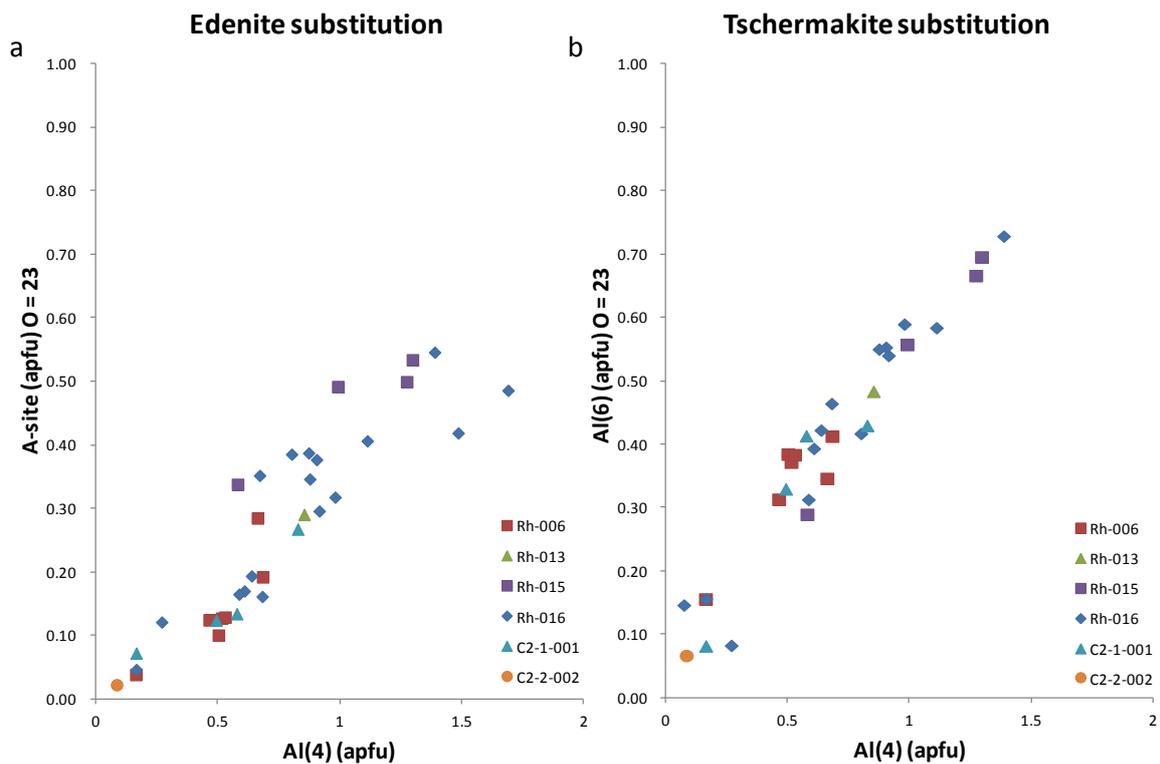


図 4.2.5-11 角閃石の組成プロット(a: エデナイト置換; b: チェルマカイト置換)

角閃石の Al(6)組成は試料の層序ごとに特徴がある。図 4.2.5-12 には垂直方向のプロファイルを示す。PWT02-15-Rh-016 は角閃石の Al(6)が大きく変化しており、高压型のパーガサイトから低压型のトレモライトまで変化が表れている。PWT02-15-Rh-016 をピークにして、その

上下に向かって Al(6)は減少していく傾向にある。角閃石は低温で変質しない鉱物であるため、これは源岩の角閃石が元々持っていた変化であるとみなすことができ、C-S-H 鉱物を大量に沈殿させている PWT02-15-Rh-016 では、パーガサイトからトレモライトまでの変化に富む角閃石が豊富に含まれており、その Ca と Al, Mgなどを溶解によってアルカリ溶液に供給したのであろう。Ca の供給源としても角閃石は重要である。

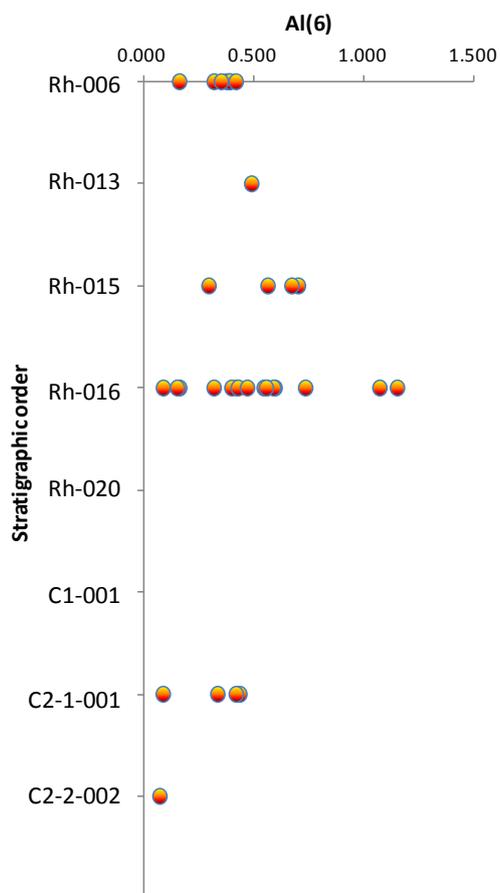


図 4.2.5-12 層序と角閃石の Al(6)の関係

表 4.2.5-19 角閃石の化学組成

Stage position																																						
x (mm)	14.962	14.983	14.976	14.962	14.86	16.353	14.842	39.972	37.069	37.078	39.304	39.317	11.932	15.65	15.163	15.132	14.993	14.792	13.572	13.24	13.241	12.616	12.975	12.409	12.379	12.384	11.746	11.738	15.502	15.439								
y (mm)	62.902	62.921	62.957	62.889	63.151	63.398	61.577	16.551	25.197	25.207	26.691	26.669	53.602	58.256	57.945	58.051	57.999	57.994	57.71	57.831	57.965	57.781	57.88	57.487	57.526	57.583	53.87	53.869	64.393	64.409								
z (mm)	11.524	11.524	11.527	11.526	11.526	11.497	11.514	11.842	11.436	11.436	11.441	11.441	11.519	11.544	11.53	11.537	11.542	11.518	11.526	11.531	11.528	11.535	11.532	11.531	11.531	11.522	11.519	11.525	11.513									
Depth	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3									
Sample ID	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-006	Rh-013	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-015	Rh-016																										
Oxide wt.%																																						
SiO2	53.454	54.603	56.466	53.953	57.633	51.948	50.980	50.499	46.932	47.259	46.381	49.592	50.324	51.895	55.721	49.539	47.861	46.667	51.613	53.179	46.526	52.138	49.941	43.942	43.205	54.509	48.581	47.117	47.411	48.297								
Al2O3	5.362	5.489	4.941	5.593	1.993	6.603	5.944	8.014	11.841	11.564	8.696	4.933	7.231	1.805	2.152	9.398	8.340	9.750	5.993	5.471	12.639	6.369	6.633	14.594	16.466	1.288	3.139	4.691	8.262	8.206								
TiO2	0.053	0.037	0.042	0.052	0.049	0.206	0.143	0.155	0.252	0.255	0.219	0.022	0.362	0.072	0.005	0.251	0.464	0.308	0.357	0.052	0.317	0.230	0.276	0.384	0.366	0.060	0.593	0.825	0.221	0.241								
FeO	5.887	6.087	5.674	5.995	2.983	12.829	7.352	10.238	4.228	4.230	6.672	6.053	6.630	7.174	1.526	4.774	9.693	6.079	6.131	2.078	3.013	5.929	7.235	12.002	12.463	6.937	8.113	7.582	5.837	6.941								
Cr2O3	0.228	0.316	0.270	0.238	0.072	0.087	0.207	0.184	0.223	0.219	0.026	0.046	0.196	0.060	0.342	0.387	0.000	0.300	0.372	0.963	0.420	0.175	0.462	0.049	0.068	0.132	0.030	0.075	0.307	0.093								
NiO	0.168	0.000	0.153	0.097	0.000	0.000	0.014	0.000	0.245	0.551	0.096	0.446	0.271	0.517	0.615	0.430	0.044	0.534	0.480	0.280	0.279	0.079	0.298	0.044	0.000	0.000	0.087	0.148	0.210	0.000								
MnO	0.061	0.036	0.060	0.030	0.042	0.083	0.042	0.091	0.087	0.065	0.136	0.115	0.140	0.089	0.021	0.068	0.173	0.107	0.083	0.044	0.058	0.070	0.094	0.136	0.118	0.137	0.211	0.176	0.083	0.084								
MgO	19.448	20.226	21.388	19.865	22.462	17.258	18.163	16.892	18.341	18.441	15.680	17.043	17.934	17.041	22.803	18.345	14.440	16.943	18.171	20.918	18.439	18.819	16.584	11.644	11.704	17.952	16.301	14.855	17.460	16.476								
CaO	11.861	11.777	12.118	11.847	12.948	9.524	11.697	11.342	11.721	11.968	11.736	12.598	11.479	12.070	13.071	11.984	11.630	11.455	11.561	13.042	12.395	11.959	11.706	10.780	10.818	12.765	16.135	17.927	10.856	11.645								
Na2O	0.418	0.539	0.498	0.513	0.309	0.571	1.058	0.943	1.897	1.626	1.991	1.338	1.697	0.353	0.346	1.194	1.648	1.290	0.842	0.581	1.870	0.828	0.714	1.678	1.747	0.273	0.199	0.214	0.963	1.434								
K2O	0.031	0.053	0.031	0.054	0.028	0.058	0.066	0.028	0.106	0.114	0.096	0.034	0.077	0.018	0.000	0.070	0.164	0.094	0.051	0.065	0.172	0.070	0.087	0.141	0.107	0.039	0.000	0.008	0.123	0.104								
Total	96.971	99.163	101.641	98.237	98.519	99.167	95.666	98.386	95.873	96.292	91.729	92.220	96.331	91.094	96.602	96.440	94.457	93.527	95.594	96.653	96.128	96.666	94.030	95.394	97.062	94.092	93.389	93.618	91.733	93.517								
Cation (O = 23)																																						
Si	7.498	7.485	7.536	7.471	7.836	7.316	7.337	7.147	6.702	6.726	7.008	7.419	7.198	7.835	7.731	7.020	7.095	6.888	7.392	7.414	6.611	7.362	7.318	6.515	6.310	7.925	7.329	7.128	7.085	7.123								
Al	0.886	0.887	0.777	0.913	0.319	1.096	1.008	1.337	1.993	1.940	1.549	0.870	1.219	0.321	0.352	1.570	1.457	1.696	1.002	0.899	2.117	1.060	1.146	2.550	2.835	0.221	0.558	0.837	1.455	1.427								
Ti	0.006	0.004	0.004	0.005	0.005	0.022	0.015	0.016	0.027	0.027	0.025	0.003	0.039	0.008	0.001	0.027	0.052	0.034	0.038	0.003	0.034	0.024	0.030	0.043	0.040	0.007	0.067	0.094	0.025	0.027								
Fe	0.691	0.698	0.633	0.694	0.339	1.511	0.885	1.212	0.792	0.906	0.843	0.757	0.792	0.906	0.177	0.566	1.202	0.750	0.734	0.242	0.358	0.700	0.887	1.488	1.522	0.844	1.024	0.959	0.729	0.856								
Cr	0.025	0.034	0.029	0.026	0.008	0.010	0.024	0.021	0.025	0.025	0.003	0.006	0.022	0.007	0.038	0.043	0.000	0.035	0.042	0.106	0.047	0.020	0.054	0.006	0.008	0.015	0.004	0.009	0.036	0.011								
Ni	0.019	0.000	0.016	0.011	0.000	0.000	0.002	0.000	0.028	0.063	0.012	0.054	0.031	0.063	0.069	0.049	0.005	0.063	0.055	0.031	0.032	0.009	0.035	0.005	0.000	0.000	0.011	0.018	0.025	0.000								
Mn	0.007	0.004	0.007	0.004	0.005	0.010	0.005	0.011	0.010	0.008	0.017	0.015	0.017	0.011	0.003	0.008	0.022	0.013	0.010	0.005	0.007	0.008	0.012	0.017	0.015	0.017	0.027	0.022	0.010	0.010								
Mg	4.066	4.133	4.255	4.100	4.553	3.623	3.897	3.564	3.905	3.913	3.532	3.801	3.824	3.835	4.716	3.875	3.191	3.728	3.879	4.347	3.906	3.631	3.623	2.573	2.548	3.891	3.666	3.350	3.889	3.623								
Ca	1.783	1.730	1.733	1.758	1.886	1.437	1.804	1.720	1.793	1.825	1.900	2.020	1.759	1.952	1.943	1.820	1.847	1.812	1.774	1.948	1.887	1.809	1.838	1.712	1.693	1.989	2.608	2.906	1.738	1.840								
Na	0.114	0.143	0.129	0.138	0.082	0.156	0.295	0.259	0.525	0.449	0.583	0.388	0.471	0.103	0.093	0.328	0.474	0.369	0.234	0.157	0.515	0.227	0.203	0.482	0.495	0.077	0.058	0.063	0.279	0.410								
K	0.006	0.009	0.005	0.010	0.005	0.010	0.012	0.005	0.019	0.021	0.019	0.006	0.014	0.003	0.000	0.013	0.031	0.018	0.009	0.012	0.031	0.013	0.016	0.022	0.020	0.007	0.000	0.002	0.023	0.020								
Total	15.100	15.127	15.124	15.129	15.038	15.192	15.285	15.290	15.534	15.499	15.492	15.338	15.385	15.046	15.121	15.318	15.377	15.406	15.170	15.165	15.546	15.194	15.161	15.419	15.486	14.992	15.352	15.387	15.296	15.346								
Al(4)	0.502	0.515	0.464	0.529	0.164	0.684	0.663	0.853	1.298	1.274	0.992	0.581	0.802	0.165	0.269	0.980	0.905	1.112	0.608	0.586	1.389	0.638	0.682	1.485	1.690	0.075	0.671	0.872	0.915	0.877								
Al(6)	0.384	0.372	0.313	0.383	0.156	0.413	0.346	0.483	0.695	0.666	0.557	0.289	0.417	0.156	0.082	0.589	0.553	0.584	0.393	0.313	0.728	0.422	0.464	1.065	1.145	0.146	-0.113	-0.036	0.540	0.550								
A-site	0.100	0.127	0.124	0.129	0.038	0.192	0.285	0.290	0.534	0.499	0.492	0.338	0.385	0.046	0.121	0.318	0.377	0.406	0.170	0.165	0.546	0.193	0.161	0.419	0.486	-0.008	0.352	0.387	0.296	0.346								
Species	Ede	Ede	Ede	Ede	Trem	Ede	Ede	Ede	Parg	Parg	Ede	Ede	Ede	Trem	Ede	Ede	Ede	Parg	Ede	Ede	Parg	Ede	Ede	Ede	Parg	Trem	Ede	Ede	Ede	Trem								

4.2.6 マイクロ XRD 分析

(1) PWT02-15-Rh-006

図 4.2.6-1 に μ -XRD 測定結果を示す。

蛇紋石 (lizardite で代表) と C-S-H 鉱物である 14Å トバモライト(Plombierite)および 11 Å トバモライト(Tobermorite)のピークが確認できる。

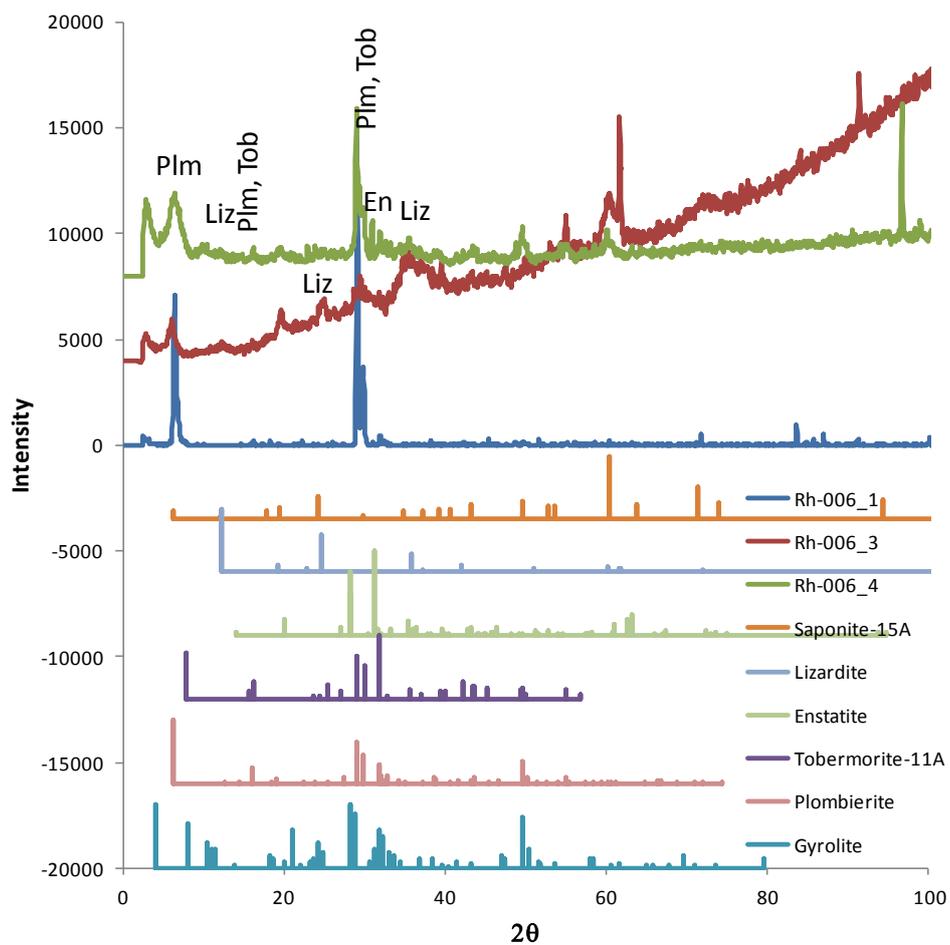


図 4.2.6-1 PWT02-15-Rh-006 の μ -XRD ピーク

(2) PWT02-15-Rh-013

図 4.2.6-2 に μ -XRD 測定結果を示す。

チューブ状の C-S-H 鉱物は 14\AA トバモライト(Plombierite)によくマッチングした回折ピークを示している。また粘土成分の測定結果はサポナイトと蛇紋石のピークが顕著である。

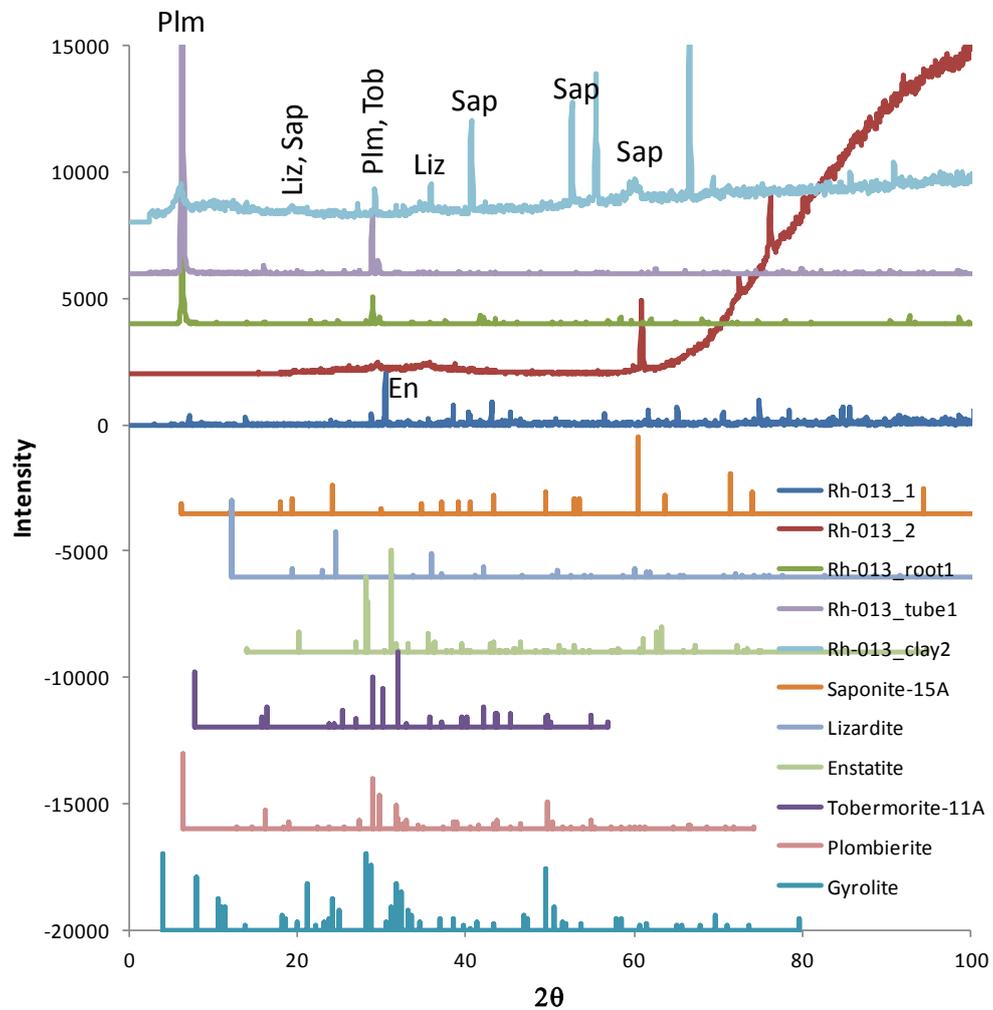


図 4.2.6-2 PWT02-15-Rh-013 の μ -XRD ピーク

(3) PWT02-15-Rh-015

図 4.2.6-3 に μ -XRD 測定結果を示す。

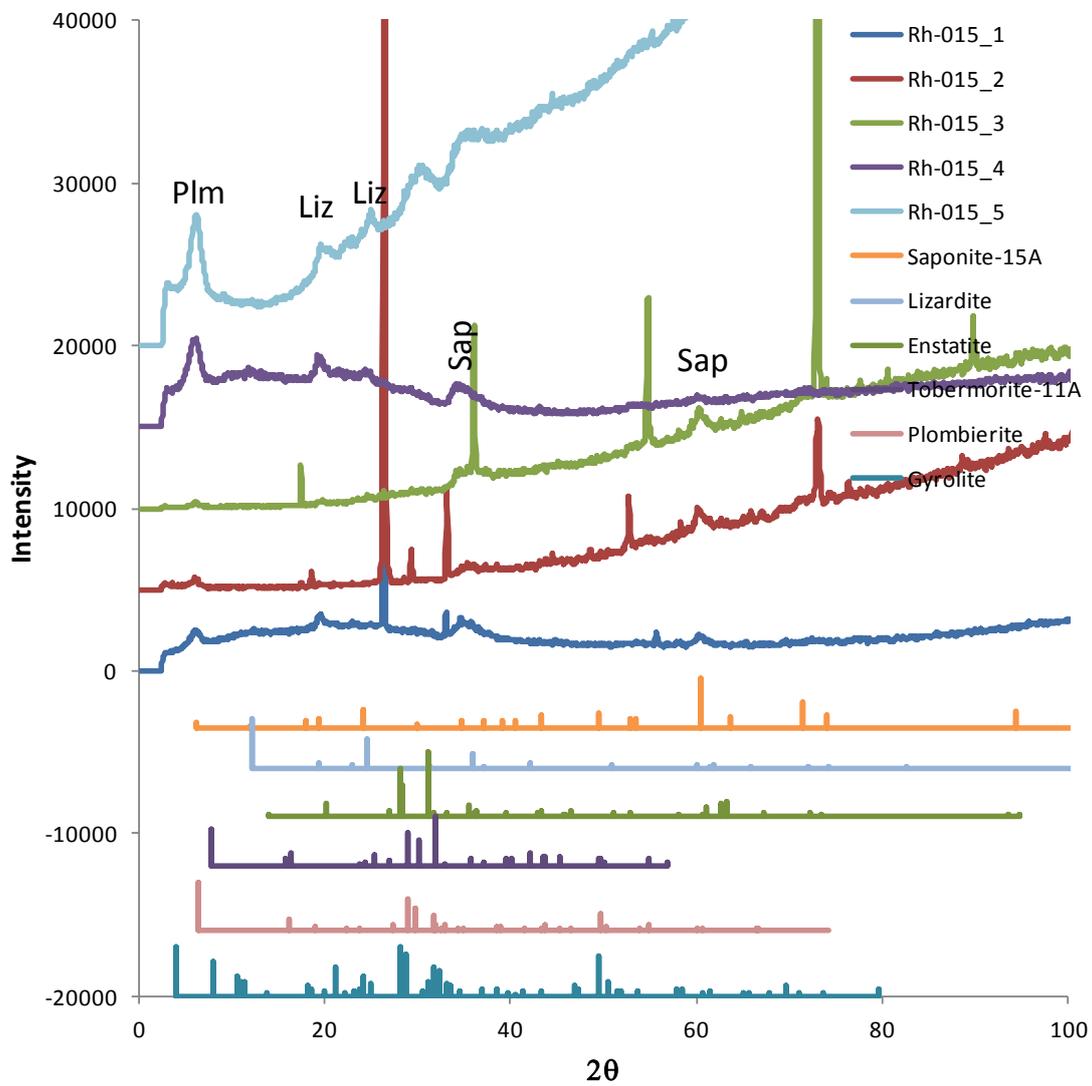


図 4.2.6-3 PWT02-15-Rh-015 の μ -XRD ピーク

(4) PWT02-15-Rh-016

図 4.2.6-4 に μ -XRD 測定結果を示す。

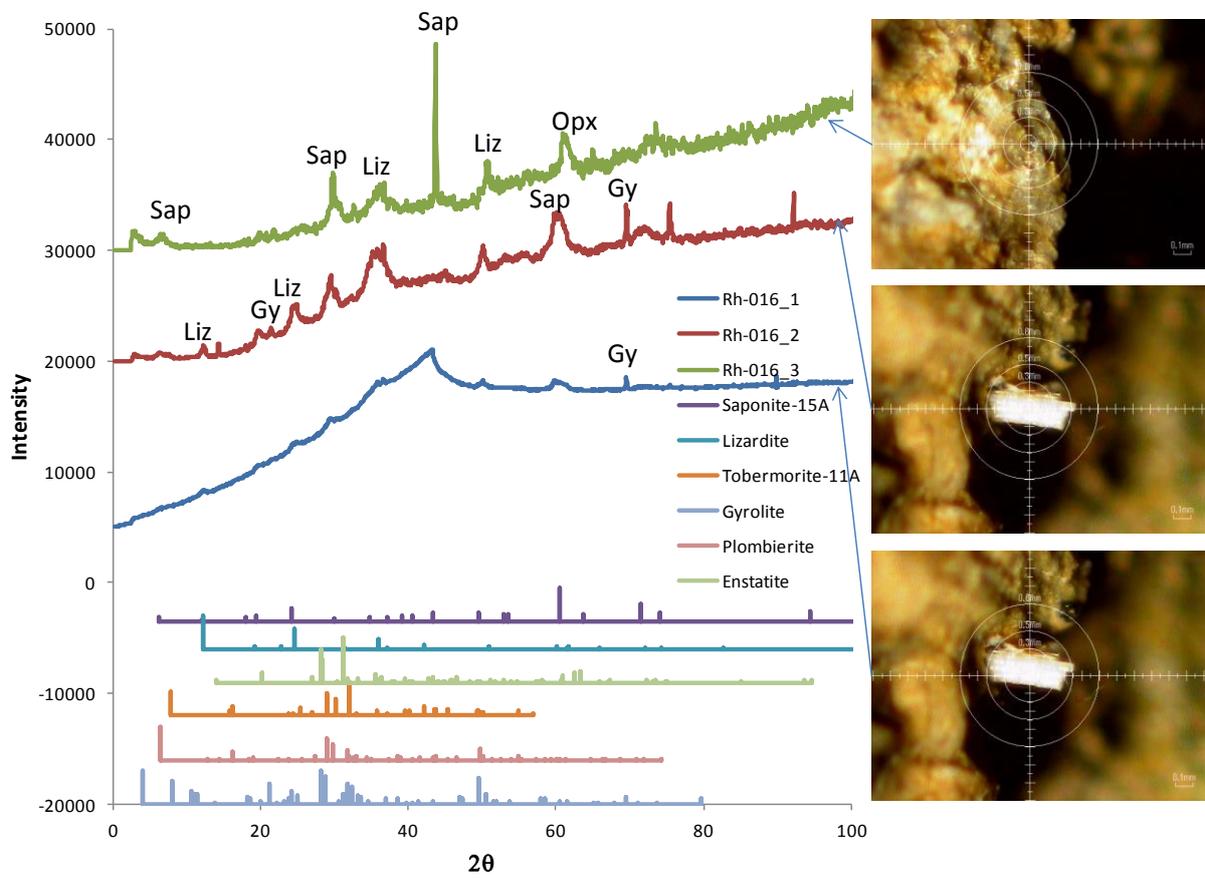


図 4.2.6-4 PWT02B-15-Rh-016 の μ -XRD ピーク

(5) PWT02B-15-C1-001

図 4.2.6-5 に μ -XRD 測定結果を示す。

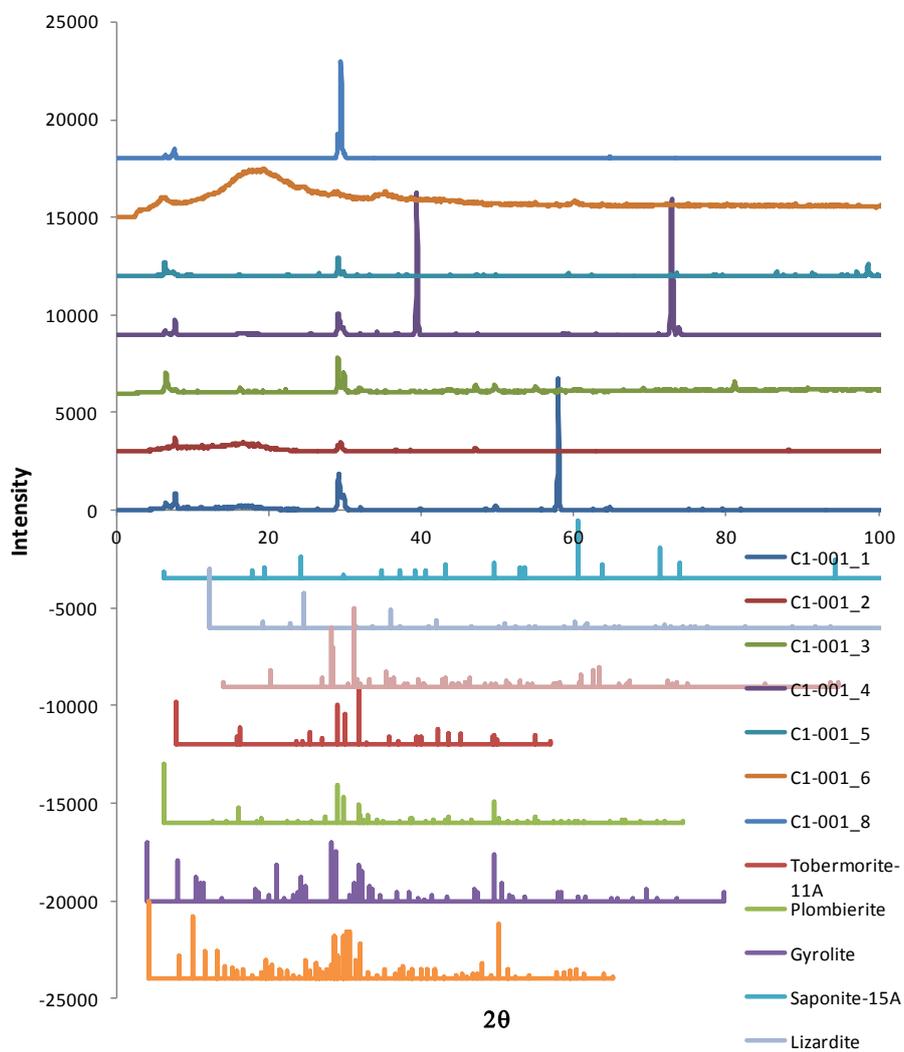


図 4.2.6-5 PWT02B-15-C1-001 試料の μ -XRD ピーク

(6) PWT02B-15-C2-2-002

図 4.2.6-6 に μ -XRD 測定結果を示す。

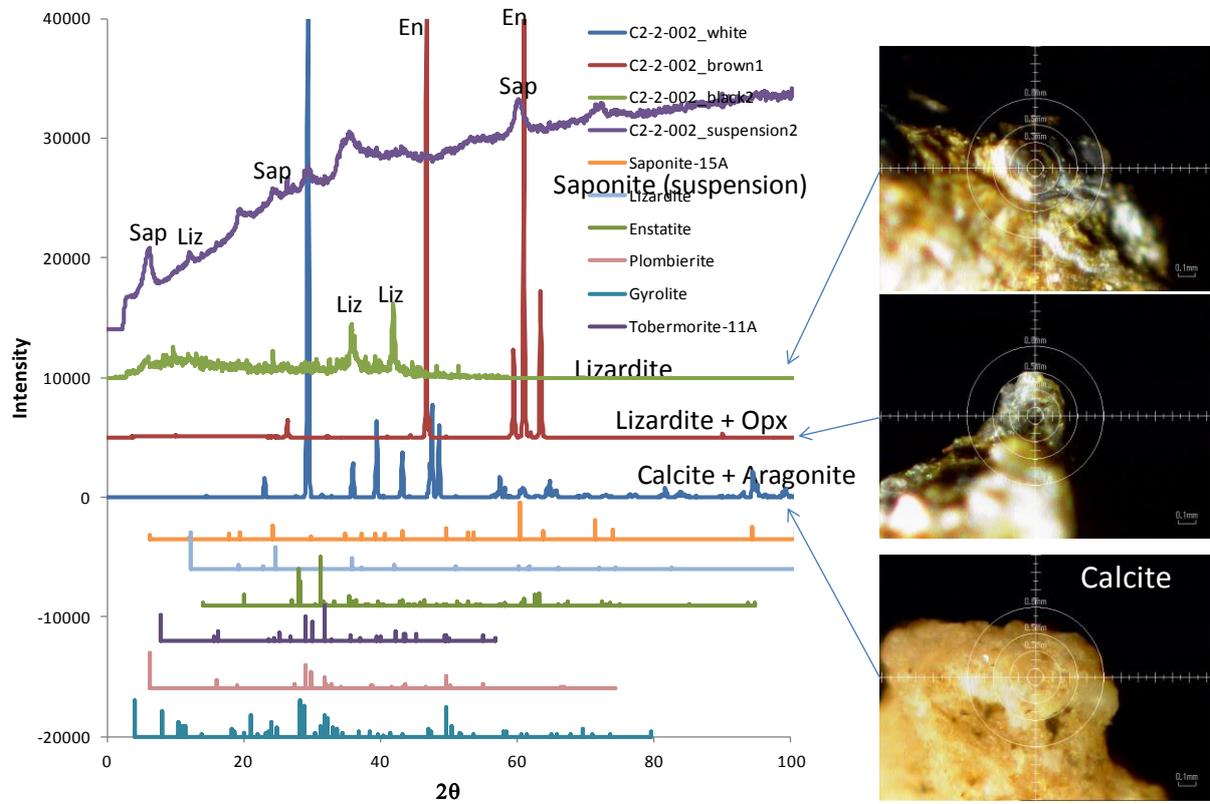


図 4.2.6-6 PWT02B-15-C2-2-002 試料の μ -XRD ピーク

(7) PWT02-15-Rh-020

図 4.2.6-7 に μ -XRD 測定結果を示す。

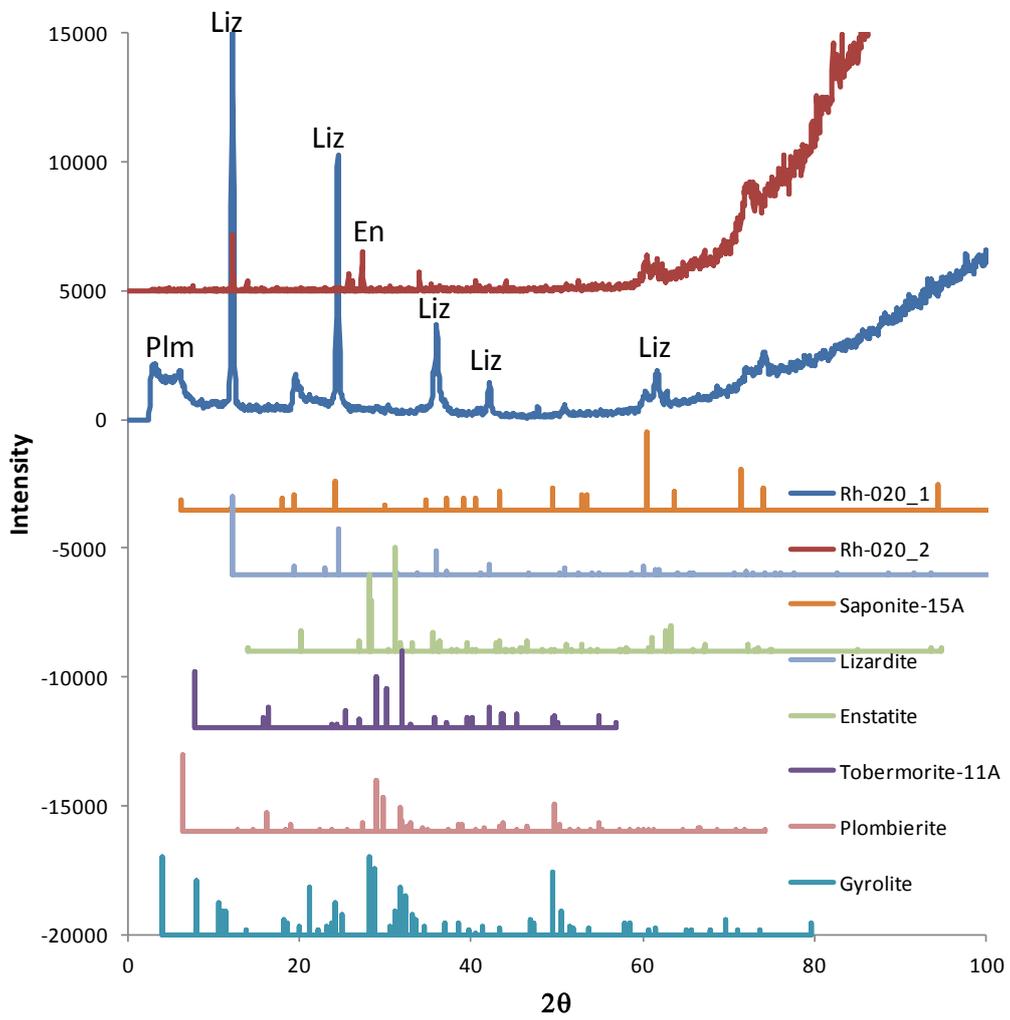


図 4.2.6-7 PWT02-15-Rh-020 の μ -XRD ピーク

4.2.7 偏光顕微鏡観察結果

パラワンオフィオライト基盤岩（1 試料）とこの基盤岩直上に累重する砕屑性堆積物（7 試料）を対象に、偏光顕微鏡観察を実施した（2.6.4 (4)参照）。

観察した試料の主成分鉱物（初生鉱物）と変質鉱物（一部二次鉱物も含む）の鉱物組み合わせ・鉱物組成・組織・共生関係および、基質の微細鉱物と C-S-H 化学沈殿相（水和物）などを改めて以下に示し、表 4.2.7-1 に取りまとめた。

(1) 砕屑性堆積物試料（PWT02-15-Rh-015 [図 2.6.4-91～図 2.6.4-93]）

本試料は基盤岩ら約 40cm 上位に位置する極粗粒の礫層である。基質は、微細な葉片状の粘土質で、径 1.2mm 以下の岩片・鉱物片が散在している。主要構成鉱物は、柱状～亜柱状で、長径 1.2mm 以下の斜方輝石（一部、単斜輝石と固相分離組織を示す）、柱状～亜円状で長径 0.6mm 以下の蛇紋石（主としてアンチゴライト）、亜柱状～柱状で、長径 0.3mm 以下の単斜輝石、Cr-スピネル、亜柱状～柱状で、長径 0.4mm 以下のトレモラ角閃石および、輝石を完全に変質した緑泥石と蛇紋石を交代した緑泥石が観察される。基質は、主としてスメクタイトが卓越し、蛇紋石または、水滑石の風化変質鉱物としてパイロオーライトやコーリングイトが観察される。

また、長径 0.4mm 以下の柱状の植物遺体破片も観察される。

(2) 砕屑性堆積物試料（PWT02-15-Rh-016 [図 2.6.4-94～図 2.6.4-98]）

本試料は、基盤岩より約 20cm 上位に位置する細礫の礫層である。基質は、微細な葉片状～塊状の粘土質で、径 1.5mm 以下の岩片・鉱物片が散在し、一部、径 0.3mm 以下で亜柱状のタルク岩、径 0.4mm 以下の亜柱状の斑レイ岩と、0.17mm 以下の黒色片岩（変形・変質し絹雲母・緑泥石・石墨の鉱物組み合わせ）を含有している。主要構成鉱物は、蛇紋石（リザルダイト・クリソタイル、アンチゴライトで、一部クリソタイルの集合体を形成）、斜方輝石（柱状～亜円状で、径 1.0mm 以下の斜方輝石が、単斜輝石と固相分離組織を示す）、Cr-スピネル（柱状～亜柱状で、径 0.6mm 以下）である。基質は、スメクタイト、蛇紋石（パイロオーライトの風化変質鉱物）、炭酸塩鉱物（殆どが方解石）、C-S-H（トバモライト）と緑泥石からなる微細鉱物の集合帯として観察される。

また、長径 0.9mm、直径 0.2mm 以下の柱状～亜円状植物遺体が、針状で微細な C-S-H 様の炭酸塩鉱物（トバモライト）へ変質・交代されている産状と、針状で束状や放射状に集合する Fe-水滑石などが観察される。

(3) 砕屑性堆積物試料（PWT02-15-Rh-018 [図 2.6.4-99～図 2.6.4-100]）

本試料は基盤岩ら約 40cm 上位に位置する極粗粒の礫層である。基質は、微細な葉片状の粘土質で、径 1.2mm 以下の岩片・鉱物片が散在している。主要構成鉱物は、柱状～亜柱状で、長径 1.2mm 以下の斜方輝石（一部、単斜輝石と固相分離組織を示す）、柱状～亜円状で長径 0.6mm 以下の蛇紋石（主としてアンチゴライト）、亜柱状～柱状で、長径 0.3mm 以下の単斜

輝石、Cr-スピネル、亜柱状～柱状で、長径 0.4mm 以下のトレモラ角閃石および、輝石を完全に変質した緑泥石と蛇紋石を交代した緑泥石が観察される。基質は、主としてスメクタイトが卓越し、蛇紋石または、水滑石の風化変質鉱物としてパイロオーライトやコーリンガイトが観察される。

また、長径 0.4mm 以下の柱状の植物遺体破片も観察される。

(4) 碎屑性堆積物試料 (PWT02B-15-C1-001 [図 2.6.4-101～図 2.6.4-104])

本試料は基盤岩直上に累重する極粗粒で散在するハルツバージャイト質の礫層で、基質は径 4mm 以下のハルツバージャイト質の岩片・鉱物片から構成される。一部、亜角礫上のアクチノ角閃石を含むかんらん石ウェブスライト(斜方・単斜輝石と少量のかんらん石が主成分鉱物)が含まれる。これらの岩片・鉱物片は、上記基盤岩(PWT02-15-Rh-020)の構成鉱物の組成・産状(組織)などとはほぼ同じであるが、自形のかんらん石を交代した緑泥石や、縫合状の斜方・輝石の産状が観察される。

一方、基質は微細な風化鉱物が主体な砂質である。特に、褐色の鉱物は主としてスメクタイトであるが、蛇紋石や水滑石の風化鉱物であるパイロオーライトやコーリンガイトの産状の可能性はある。

また、炭酸塩鉱物(方解石)や C-S-H (トバモライト)の沈殿相が観察される。

(5) 碎屑性堆積物試料 (PWT02B-15-C2-1-001 [図 2.6.4-105～図 2.6.4-108])

本試料は基盤岩直上に累重する主として細礫と少量の中礫が混在するハルツバージャイトの礫層である。基質は径 5mm 以下のハルツバージャイト質と、極少量であるが亜円礫状の径 4mm 以下の斑レイ岩の岩片・鉱物片から構成される。この斑レイ岩の主成分鉱物は斜長石、単斜輝石、石英で構成される完晶質であるが、斜長石の一部はソーシュライト化と、単斜輝石の緑泥石化が観察される。Cr-スピネルや蛇紋岩類の鉱物組成・産状(組織)などについては、上記のものとの相違はない。斜方輝石は、単斜輝石と固相分離(共晶による離溶性ラメラ)組織が観察される。

特徴的な産状として長径 5mm 以下の柱状～亜円状植物木根が観察され、その産状を残存した形状で水滑石と少量の炭酸塩鉱物に置換されている。

一方、基質は微細な風化鉱物が主体な砂質であり、スメクタイトと蛇紋石(一部、パイロオーライトやコーリンガイトおよび、水滑石へ変質)および、緑泥石の微細鉱物が卓越する部分が観察される。

(6) 碎屑性堆積物試料 (PWT02B-15-C2-2-001 [図 2.6.4-109～図 2.6.4-111])

本試料は基盤岩直上に累重する主として細礫と、一部中礫が混在するハルツバージャイト質岩石と、一部トレモラ角閃岩の礫層である。基質は径 5mm 以下の蛇紋石の鉱物片が多数観察される。主要構成鉱物は斜方輝石、Cr-スピネルで、径 0.8mm 以下の斜方輝石は、亜角状で、蛇紋石(リザルダイト・クリソタイル、アンチゴライトから構成され、アンチゴライトが前者の蛇紋石を脈状に横断)に変質している。径 1.8mm 以下のトレモラ角閃石岩は亜円状で、長

柱状のトレモラ角閃石が主体で、粒間を青緑色の緑泥石様鉱物で充填されている。

種子状で楕円形の植物遺体が観察される。

基質は、スメクタイト、蛇紋石の変質鉱物であるパイロオーライト・コーリングイトや水滑石が観察されるが、径 10mm 程度の空隙に菱形のシデライトかドロロマイト様の炭酸塩鉱物が充填している。

また、化学沈殿相である非晶質 C-S-H (トバモライト) も観察される。

(7) 碎屑性堆積物試料 (PWT02B-15-C2-2-002 [図 2.6.4-112~図 2.6.4-113])

本試料は、基盤岩直上に累重する主として細礫と一部中礫が混在するハルツバージャイト質岩石の礫層で、PWT02B-15-C2-2-001 試料の上部のものである。基質は、径 7mm 以下の蛇紋石が散在している。主要構成鉱物は、PWT02B-15-C2-2-001 のものとの差異がないが、斜方輝石と単斜輝石が固相分離組織を示すことと、0.2mm 以下の柱状な単斜輝石が観察される。

基質は、スメクタイト、蛇紋石(変質鉱物のパイロオーライト/コーリングイト)と水滑石や、水酸化鉄様の不透明鉱物が観察される。

また、空隙を Fe-水滑石様の微細鉱物と針状の C-S-H 様鉱物も観察される。

(8) 超塩基性岩石試料 (PWT02-15-Rh-020 [図 2.6.4-114~図 2.6.4-116])

表 4.2.7-1 に示すように、本試料はトレンチ床面から採取されたパラワンオフィオライトの基盤岩であるハルツバージャイト(かんらん石と斜方輝石が主成分鉱物)である。特に、苦鉄質鉱物のかんらん石と斜方輝石が比較的強い蛇紋岩化作用を受けている。蛇紋石鉱物は低温型クリソタイルとリザルダイトおよび、高温型アンチゴライトがメッシュ組織と局所的にブレイデッド・マット組織を示す。この蛇紋岩化作用は、低温型から高温型への環境変化(低温型の蛇紋石を高温型の蛇紋石が脈状に横断)を示すことから、これは広域変成作用か貫入岩による接触変成作用が考えられるが、おそらく、パラワンオフィオライトの定置か、オフィオライトへの後期貫入岩である斑レイ岩や輝緑岩の貫入(岩脈)による高温の場によるものと示唆される。

これらの蛇紋岩化作用に伴いかんらん石を交代した水滑石(ブルーサイト)や斜方輝石を部分交代した滑石(タルク)が観察される。但し、これらの苦鉄質鉱物のコア部分が残存していることから、完全な蛇紋岩そのものではなく、蛇紋岩化が進行したハルツバージャイトである。

また、少量の緑泥石が斜方輝石を交代したリザルダイトをさらに交代し、特徴的な淡緑色を示す。不透明鉱物としては、多形・粒状の Cr-スピネルと、ダスト状でメッシュ組織のリザルダイト中に散在する微量の磁鉄鉱(マグネタイト)が観察される。この後者は、その産状から蛇紋岩化作用により形成された副産物鉱物であることが示唆される。

表 4.2.7-1 偏光顕微鏡観察による岩石鉱物学的特徴

		火成岩 (Igneous Rock)	砕屑性堆積物 (Clastic Sediments)						
試料番号	PWT02-15-Rh-020	PWT02B-15-C1-001	PWT02B-15-C2-1-001	PWT02B-15-C2-2-001	PWT02B-15-C2-2-002	PWT02-15-Rh-016	PWT02-15-Rh-018	PWT02-15-Rh-015	
岩石名 (原岩)	ハルトンバージャイト	砕屑性堆積物 (ハルトンバージャイト質)	砕屑性堆積物 (ハルトンバージャイト質)	砕屑性堆積物 (ハルトンバージャイト質)		砕屑性堆積物	砕屑性堆積物	砕屑性堆積物 (ダナイト質)	
産状 (露頭観察) ・サンプル採取位置 (基盤岩からの距離)	・パラワンオフィオライト (超塩基性複合岩体) ・基盤岩	・極粗粒 (径4mm以下の岩片/鉱物片) ・基盤岩直上	・細礫 (少量の中礫) (径5.5mm以下の岩片/鉱物片) ・基盤岩直上	・細礫、一部中礫 (径5mm以下の蛇紋石多数) ・基盤岩直上	・細礫、一部中礫 (径7mm以下の蛇紋石が散在) ・基盤岩直上	・細粒、基質は粘土質 (径1.5mm以下の岩片・鉱物片) ・基盤岩より約20cm上位	・細粒、基質は粘土質 (径1.2mm以下の岩片・鉱物片) ・基盤岩より約40cm上位	・細粒、基質は粘土質 (径0.9mm以下の岩片・鉱物片) ・基盤岩より約80cm上位	
主成分鉱物	カンラン石 (O1)	メッシュ組織のコア残存 (蛇紋石)	[Ch1]	[sp]	[sp]				
	輝石類	単斜輝石 (CPX)				角状	柱状, [ch1]		
		斜方輝石 (OPX)	他形 [Ch1→Liz→Ant]	[Liz]	CPXと固相分離 (離溶), [Ch1]	亜角粒状	CPXと固相分離	CPXと固相分離, [SP→Ch1]	EN, CPXと固相分離, [Ch1]
	角閃石類	アクチノ角閃石 (AC)		柱状の集合体					
		透角閃石 (TR)				長柱状, [Ch1?] (CPX)		角～亜角粒状	亜角～亜円粒の集合
	長石類	斜長石 (PL)			(はんれい岩: ソシューライト化) [Br, Cb]				
		カリ長石 (K-F)							
		ガーネット (GA)							Mn-rich(?) (ロジン石)
	不透明鉱物	クロム鉄鉱 (CR)	他形(粒状): 径<0.2 mm	他形(亜角～亜円粒状)	角～亜角粒状	角粒状	角粒状	角～亜円粒状	Antと共生 TC脈がメッシュ状に切る
		磁鉄鉱 (MT)	ダスト状(Liz中に散在)				[水酸化鉄鉱物]		
変質鉱物 (二次鉱物)	※蛇紋石類 (S-P類)	リザルダイト (Liz)	(O1)	(O1, OPX・CPX) メッシュ状 (組織)	(OPX, CPX) メッシュ状 (組織)	(O1, OPX) メッシュ状 (組織)	(OPX) メッシュ状 (組織)	(OPX) メッシュ状 (組織)	
		クリソタイル (Chr)		(O1, OPX・CPX) メッシュ状 (組織)	(OPX, CPX)	(O1, OPX)	(OPX)	[SP→Ch1] メッシュ状 (組織)	メッシュ状 (組織) [SP→Ch1] ブレイデッド・マッド状 (組織)
		アンチゴライト (Ant)	脈状 (OP) [Liz→Chr]	晩期の脈 (Liz・chrを切る)	(OPX, CPX) ブレイデッド・マッド状 (組織)	晩期の脈	晩期の脈	晩期の脈 ブレイデッド・マッド状 (組織)	ブレイデッド・マッド状 (組織)
		パイロオーライト (Pya)	(SP, Br)						
		コーリンガイト (Coa)	(SP, Br)						
	滑石 (Tc)	(OPX), 脈状						亜角粒状	亜角～亜円粒状
	水滑石 (Br)	(O1), 脈状	メッシュ状 (組織) (O1, Liz-chr)	(植物片) 《Br > Cb》				(植物片) 微細針状の束/放射状 (Fe-Br)	
化学沈殿物	CSH	トバモライト (TM)		[Cb]と共生		[Cb]と共生	針状	針状	
		ジャイロライト (GY)							
(基質・セメント・マトリックス・粒間孔隙)	粘土鉱物	スメクタイト※ (Sm)		[Pya・Coa・Brと共生]	[SP・Ch1] (PL)	[Pya, Br] (OPX, Sp)	[Sp, Br]と共生, (OPX)	葉片状～塊状, (SP)	[Pya・Coa・Br]と共生
		クロライト (Chl)							
	風化蛇紋石類	パイロオーライト (Pya)			《SP, Br》	《SP, Br》	《SP》	《SP》	
		コーリンガイト (Coa)				《SP, Br》	《SP》	《SP》	
	水滑石 (Br)								
	炭酸塩鉱物 (Cb)			[方解石]		[シゲライト/ドロモイト]		微細～細粒集合体 (SP, Ch1, TM)との共生	微細～粗粒
								角～亜角粒状	

凡例

○ 鉱物の変質・風化特性

[] 変質鉱物

() 先駆鉱物 (初生鉱物)

《 》 風化鉱物

○ 鉱物 (Sm) の生成プロセス

※ Sm (3・八面体 saponite)

(i) パラワンオフィオライト起源 (OPX), (OPX→Ch1), (OPX→Sp)

(ii) デイサイト質 斜長石の斑晶起源 (PL)

○ 鉱物組織

※※ (i) Liz-Chr 蛇紋石 (メッシュ組織)

(ii) Ant 蛇紋石 (ブレイデッド・マッド組織: ★織状組織)

○ 鉱物名

Ch1 緑泥石

Cb 炭酸塩鉱物

EN 頑火輝石

4.3 中央パラワン島・Narra 地区における鉱物変遷モデルの考察

Narra 地区での **Active Type** のナチュラルアナログ有望サイトで掘削したトレンチ 2 より採取したパラワンオフィオライト起源の碎屑性堆積物を対象にアルカリ地下水環境下でのサポナイト形成・成長（熟成）と、変質プロセスを考察し、鉱物変遷モデルについて検討する。特に、アルカリ変質反応により生成された変質鉱物の形成環境（地球化学的場<状態>）・鉱物特性（鉱物組み合わせ・分布・組成・組織・共生関係など）を明らかにし、その形成プロセスについて考察する。

4.3.1 トレンチ 2 採取試料の岩石鉱物学的特徴

ここでは、XRD、 μ -XRD、XRF、偏光顕微鏡観察、EPMA (SEI / BEI)、FESEM-EDS のすべての分析機器による分析に供した試料（基盤岩 1 件：PWT02-15-Rh-020、碎屑性堆積物 7 件：PWT02B-15-C2-2-002, PWT02B-15-C2-1-001, PWT02B-15-C1-001, PWT02-15-Rh-016, PWT02-15-Rh-015, PWT02-15-Rh-013, PWT02-15-Rh-006）を選定して考察する。これらの試料の採取位置を図 4.3.1-1 に改めて示す。

特に、XRD 回析・偏光顕微鏡観察・EPMA 分析による鉱物学的特徴（初生主要鉱物・副成分鉱物・変質鉱物の鉱物組み合わせ・分布・鉱物組成、組織、共生<産状>）などを整理し、表 4.3.1-1 に取りまとめた。なお、これらの試料の岩石鉱物学的特徴などについては、表 4.2.7-1 に示す。これらのとりまとめ表と、EPMA、FESEM-EDS による微細な構造・組織などのデータによる総合的な解析により、サポナイト形成とその地球化学的環境(場)を考察し、変質反応による鉱物変遷モデルを検討する。

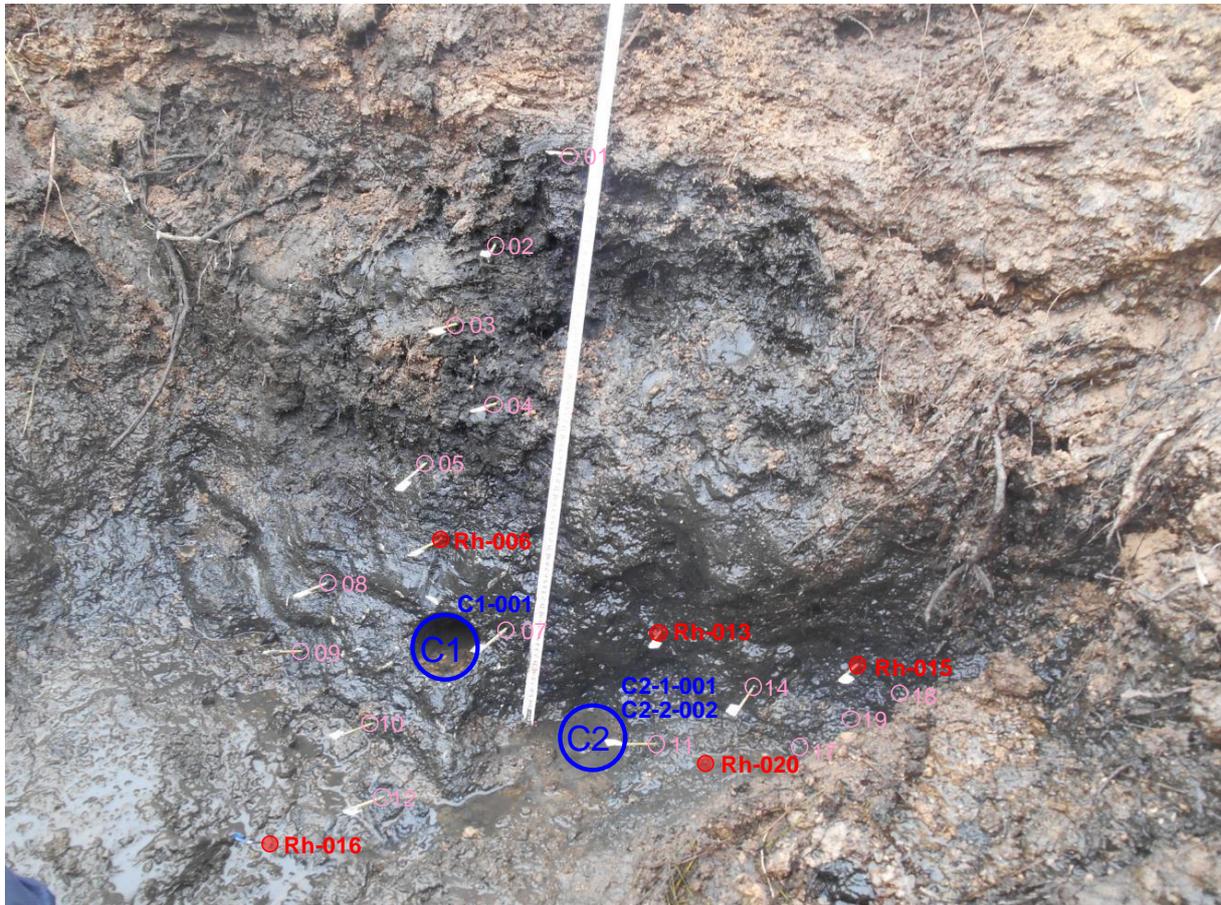


図 4.3.1-1 分析試料の試料採取位置（トレンチ 2）

表 4.3.1-1 トレンチ 2 試料の XRD・偏光顕微鏡・EPMA 分析による岩石鉱物学的特徴

岩質			砕屑性堆積物 (Clastic Sediments)						ペリロライト (基盤岩: ハルカマンラン石/Fe ₉₀)	
試料番号			PWT02-15-Rh-006 (Rh-006)	PWT02-15-Rh-013 (Rh-013)	PWT02-15-Rh-015 (Rh-015)	PWT02-15-Rh-016 (Rh-016)	PWT02B-15-C2-2-002 (C2-2-002)	PWT02B-15-C2-1-001 (C2-1-001)	PWT02B-15-C1-001 (C1-001)	PWT02-15-Rh-020 (Rh-020)
Constituent Minerals	鉱物名	鉱物組成								
	OL	[Fo]						○	○	□ ○ ◎ (未要質かんらん石/Fe ₉₀)
	OPX	[En]	□ ◎	□ ◎	□ ○ ◎	□ ○ ◎	□ ○ ◎ (Fe-rich)	□ ○ ◎ (Fe-rich)	□ ◎	□ ○ ◎
	CPX	[Diop]	□		○	○ (Fe-rich) 成分を含む	○	○		
	AMP	[Trem]	□	□	□ ○	□ ◎	□ ◎	□ ◎	□	□ ○
		[Par]								
		[Tsh]								
		[Ac]							○	
	OP	[Mag]					○			○
		[Cr-Spin]	◎	◎	○ ◎	○ ◎	○ ◎	○ ◎	○ ◎	○ ◎
Others					[Plag] [Qz]	[Plag:ツェーホル石化]				
Altered Mineral (Including Secondary Minerals)	SP	[Liz]	□		□ ○	□ ○ (Fe-rich)	□ ○ (Fe-rich)	□ ○	□ ○	□ ○
		[Chry]			○	○ (Fe-rich)	○ (Fe-rich)	○	○	○
		[Ant]				○	○	○	○	○
		[Pyr]				○	○	○		
		[Coa]				○	○			
	[Br]				○	○	○	○	○	
	[Te]			○					○	
	CLAY	[Chl/Sm]								
		[Sm]	□	□	□ ○	□ ○	□ ○	□ ○	□ ○	□
		[Sap] (3・八面体型Sm)	◎	◎	■ ◎	■ ◎	◎	◎	◎	◎
		[Nont] (2・八面体型Sm)								◎
		[K-Fe Illite]					◎			
	ZEO	[Kao]			□	□	□		□	
		[Cpt, Heu]			□				□	
[Lau]		□	□	□	□	□	□	□	□	
Precipitated Phase	CSH	[Tbz]	□	□	□	□ ○	□ ○	□ ○	□ ○	◎ (Al-free)
		[Gyr]	◎	◎	◎	◎ (Ca・Fe-rich)	◎	◎		
	CB	[Cal]	□	□	□ ○	◎ (Fe > Ca)				
		[Ara]								
		[Sid]						○		
Others	[Gar]					◎				

凡例

XRD □: 粉末 (不定方位) / ■: 定方位-EG処理

- 定性的な量: □ [ごく少量] / □ [少量] / □ [多い]

Petrography ○: 鉱物相 / ○: 基質

EPMA ◎: 鉱物相 / ◎: 基質

Abbreviation:

OL (かんらん石)・Fo (苦土かんらん石), OPX (斜方輝石)・En (頑火輝石),
 CPX (単斜輝石)・Diop (透輝石), AMP (角閃石)・Trem (透閃石)・
 Par (パーガス閃石)・Tsh (ツェルマク閃石)・Ac (緑閃石), Gar (柘榴石),
 OP (不透明鉱物)・Mag (磁鉄鉱)・Cr-Spin (クロム鉄鉱), Plag (斜長石),
 Qz (石英), SP (蛇紋石)・Liz (リザルダイト)・Chry (クリソタイト)・
 Ant (アンチゴライト)・Pyr (パイロオーライト), Coa (コーリンガイト),
 Te (タルク: 滑石), Br (ブルーサイト: 水滑石),
 CLAY (粘土鉱物)・Chl/Sm (緑泥石・スメクタイト混合層)・
 Sm (スメクタイト)・Sap (サポナイト)・Nont (ノントロナイト)・
 Illite (イライト)・Kao (カオリナイト),
 ZEO (沸石)・Cpt (斜ブチロル沸石)・Heu (輝沸石)・Lau (濁沸石),
 CSH (ケイ酸カルシウム水和物)・Tob (トバモライト)・Gyr (ジャイロライト),
 CB (炭酸塩鉱物)・Cal (方解石)・Ara (霏石)・Sid (菱鉄鉱)

4.3.2 地球化学的環境としてのアルカリ地下水の地球化学的特性

Narra 地区のアルカリ湧水の起源（成因）は、パラワンオフィオライト超塩基性複合岩体を構成しているハルツバージャイトと地下水との相互作用過程で生じる蛇紋岩作用と密接に関与している。当地区でのアルカリ泉源(pH 11.1)から東へ約 120m に位置するトレンチ 2 の壁面から現在も湧水(pH 11.3)している。

また、碎屑性堆積物中に自形・柱状の C-S-H 水和物（トバモライト：一部、ジャイロライト成分を固溶）が肉眼でも容易に観察される。これらの C-S-H 水和物は、低温のアルカリ環境下で生成されたものと指摘されている[1]。これらのことからトレンチ 2 壁面からの湧水（アルカリ性 < pH~11.3 >、温度<30~50°C>）は、パラワンオフィオライト超塩基性岩体内での蛇紋岩化作用により形成・進化しながら断裂系（割れ目集中帯など）に沿って上昇し、トレンチ 2 の母岩である碎屑性堆積物層に現在も直接浸水・湧出している。

次に、これらのアルカリ湧水の水質と地球化学的・物理学的パラメーターについて整理する。碎屑性堆積物に湧水・湧出しているアルカリ地下水の地球化学的・物理学的パラメーターは表 2.5.2-2~表 2.5.2-3 に示す。このアルカリ湧水（アルカリ泉源・トレンチ 2 の壁面からの湧水）は、典型的な $\text{Ca}^{2+}\text{-OH}$ タイプの水質で、還元環境下にあり、主要な溶存イオン種として、 Mg^{2+} (~0.12 ppm)・ Si (0.6~1.0 ppm)・ Al^{3+} (0.007~0.008 ppm)・ K^{+} (~2.8 ppm)、そして、 HCO_3^{-} (9.7~10.16 ppm)の濃度は低いが、 Ca^{2+} (34.9~43.6 ppm)・ Na^{+} (~41.6 ppm)・ Cl^{-} (25.7~27.8 ppm)の濃度は比較的高い数値を示す。特に、高 Na・Cl 濃度は化石海水との混和の影響が示唆される。pH は、アルカリ泉源 (Narra3-1)では 11.1、トレンチ 2 の壁面（トレンチ 2 はアルカリ泉源から東下流へ約 120m に位置）からの湧水では 11.3 である。このように pH の変化が小さいことから、降雨水などの表層水による希釈の影響は無視できる。さらに、この両者の水質パターンが酷似していることから、トレンチ 2 壁面からのアルカリ湧水は、源泉のものと連結した流路であることが示唆される。

従って、Narra 地区のトレンチ 2 において、床面のパラワンオフィオライト（ハルツバージャイト）基盤岩と、その直上に累重している碎屑性堆積物に浸出・反応した地下水（溶液）は、上記の地球化学的プロセスにより形成・進化したアルカリ地下水(pH 11.3)である。

また、碎屑性堆積物には、特異的な C-S-H 水和物（主にトバモライト、少量の Al を固溶するジャイロライト成分を固溶）が自形・柱状で観察される。この C-S-H 水和物の産状がアルカリ地下水環境を具備する重要な証拠になる。

これらのアルカリ湧水はこれまでのルソン島のナチュラルアナログにおいても、ザンバレスオフィオライトと地下水との相互作用により形成されたアルカリ湧水と共通的な地球化学的性質を示し、特に、溶存 Mg イオンが極端に少量で、Ca・Na 濃度に富む $\text{Ca}^{2+}\text{-OH}$ タイプの水質、還元環境、発熱（湧水温度：~30°C）、溶存ガス（水素・メタン）などで特徴づけられる。

これらのことから、アルカリ変質反応に寄与した溶液組成は、オフィオライトの初生鉱物である斜方輝石・単斜輝石・カンラン石・角閃石・Cr-スピネルおよび、蛇紋石・緑泥石と、流紋岩質~石英安山岩質岩層の石英・斜長石斑晶である。これらの鉱物からの選択的な溶出可能な成分としては、前者から Ca, Mg, Fe, Si, (Al)、後者からは Si, Al, Na, (K)である。従って、アルカリ変

質反応により形成される鉱物学的変遷については、これらの溶出元素（溶存イオン種）の物質移動（蛇紋岩化過程での溶質移動）における先駆鉱物との変質反応などによる地球化学的場の状態変化（変数）を追跡・理解し、必要に応じて、副成分鉱物や変質鉱物の関与についても併せて考察することが必要である。

特に、ス멕タイトの鉱物変遷（変質反応プロセス<反応経路>）には、溶液中の Al, Si と副次的に Ca, Mg, Fe 濃度・イオン強度・化学種・濃度・活動度などを考慮することが必要である。また、C-S-H 水和物の沈殿反応については、低温環境での Ca/Si 濃度比（CaO/SiO₂比）・飽和度などが重要である。合わせて、C-S-H 水和物と共沈関係が観察・示唆されるサポナイトの形成については、アルカリ地下水環境下での C-S-H 水和物の沈殿反応との係わりに注視してサポナイトの形成プロセスを考察することが必要である。

4.3.3 パラワンオフィオライト起源の碎屑性堆積物の岩石鉱物学的特性

今年度の Narra 地区の調査では、ベントナイト緩衝材の主成分鉱物であるモンモリロナイトのアルカリ地下水環境下での長期的変質反応がみられる、Active Type のナチュラルアナログサイトが特定できることが期待されたが、モンモリロナイトは同定されず同じスメクタイト族であるサポナイトが同定された。ここでは、アルカリ地下水環境下でのサポナイト形成プロセスと地球化学的場（状態）の変化に伴う鉱物変遷モデルを検討・考察する。

一般的であるが、オフィオライトのような超塩基性岩が強力な蛇紋岩化作用により変質した蛇紋岩にはモンモリロナイトが生成されないことが指摘されている。その理由は、高温環境で、バルク組成としての Si と Al の不足のために化学量論的に形成できる地球化学的場でないことが指摘されている[2][3]。

但し、サポナイトは蛇紋石と共存し、交代作用や細粒の連晶（Intergrowth：異種結晶構造）として産状することが報告されている[4]。この組織の産状を示すスメクタイト（サポナイト）の形成は、蛇紋岩化作用が一時期停滞し、その結果、蛇紋石の形成が緩和され、進化したアルカリ地下水との変質反応によって形成されたものと示唆している。また、サポナイトは続成作用により、3・八面体型サポナイト/Fe サポナイト、2・八面体型ノントロナイトと Fe-バイデライトが形成されることが報告されている[5]。

さらに、蛇紋岩化した超塩基性岩と地下水との相互作用により形成されたアルカリ地下水と河川系堆積物との変質反応で、Fe²⁺ - Mg²⁺サポナイトの形成が報告されている[6][7]。これらのサポナイト含有の堆積物（母岩）は、蛇紋岩化作用の影響を受けた複数のオフィオライト岩質の風化・運搬・混合・堆積した碎屑性堆積物で特徴づけられ、オフィオライト基盤岩との境界部に胚胎していることが共通した岩石鉱物学のおよび地質環境を示すことが指摘されている。

Narra 地区の地質環境および岩石学的特徴については、中央パラワン島を構成するパラワンオフィオライト（基盤岩）の初生鉱物は、表 4.3.3-1 に示すように、主に苦土カンラン石 (F₀₉₀F_{a10})、斜方輝石 (En: 頑火輝石) と、ごく少量の単斜輝石 (Dip: 透輝石)、角閃石 (Trem: 透角閃石、Par: パーガス角閃石)、Cr-スピネル・磁鉄鉱から構成されている。

また、支配的な変質作用として、苦鉄質鉱物（カンラン石と斜方輝石）の蛇紋岩化作用が観察されるが、特に、カンラン石が未変質な形状・組織を示すことから、基盤岩の蛇紋岩化作用の程度が著しいものでないことが言える。この初期の蛇紋岩化作用は、低温型リザダイト、クリソタイルで代表され、その後形成された少量の脈状の高温型アンチゴライトが観察される。これらの蛇紋石族は、二次的な風化・変質作用により、パイロオーライトとコーリンガイトの鉱物も観察される。さらに、蛇紋岩化作用に伴う副次的生成鉱物としては、タルク（滑石）、ブルーサイト（水滑石）、方解石、磁鉄鉱が共生している。

一方、蛇紋岩化作用過程に随伴したと考えられる初生鉱物の変質反応による鉱物組成変化や変質生成物（変質鉱物）については、前者では、斜方輝石の Fe-型化 (Fs (Ferrosilite: フェロシライト (鉄珪輝石)) 成分に富む傾向) や蛇紋石の Ca-Mg 成分から Fe 成分へ変化する傾向がある。角閃石は、透角閃石からエデナイトとチェルマカイト置換が複合したパーガサイトに組成変化している。後者の変質鉱物は苦鉄質鉱物の緑泥石化作用でその組成変化は、Ca-Fe と Mg-Ca が見ら

れるが、Ca 組成変化が著しいことが特徴である。この Ca に富む領域は、微細な Ca-鉱物が潜在しているように示唆される。また、少量であるが、緑泥石/スメクタイト混合層・イライトの存在が想定されそうである。

Narra 地区のトレンチ 2 でサポナイトの産状が観察される砕屑性堆積物は成因的に 2 つの異なる起源のもと形成されたものと考えられる。一つは、パラワンオフィオライトの岩片・その複数鉱物片で構成される砕屑性堆積物である（パラワンオフィオライト起源：主にハルツバージャイト）。これらは、比較的粗粒な鉱物間を充填する基質があり、苦鉄質鉱物（斜方輝石・カンラン石・角閃石）や蛇紋石・緑泥石などの変質鉱物である。もう一つは、少量ではあるが石英・斜長石斑晶である（流紋岩質～石英安山岩質噴出岩起源：中性～酸性凝灰岩）である。サポナイトの形成には化学量論的に Si, Al と Mg, Ca の供給鉱物の貢献が不可欠であるが、前述したようにモンモリロナイトが形成する環境に比べると Si, 特に Al に乏しく、そのような環境であるためサポナイトが形成したともいえる。

表 4.3.3-1 Narra 地区トレンチの砕屑性堆積物のスメクタイトの生成に関する鉱物変遷過程

Lithology	Primary Mineral [初期構成鉱物]	Water - Rock Interaction		Reaction with Hyperalkaline Groundwater		
		Serpentinization	Low-Temperature Diagenesis Alteration			
Travertine [石灰華:化学沈殿物] Carbonate [炭酸塩岩]	凡例 Sap: サポナイト<Saponite> Oz: 石英<Quartz> Plagioclase: 斜長石 Ol: かんらん石<Olivine> Opx: 斜方輝石<Orthopyroxenes> Cpx: 単斜輝石<Clinopyroxenes> Amph: 角閃石<Amphibole> Cr-Spinel: クロムスピネル Nont: ノントロナイト<Notronite> Mag: 磁鉄鉱<Magnetite> Serp: 蛇紋石<Serpentine> Bru: ブルーサイト、水滑石<Brucite> Talc: タルク、滑石 Chl: 緑泥石<Chlomite> Cal: 方解石<Calcite> Aragonite: アラゴナイト、霏石			Calcite	Calcite (Aragonite)	
Clastic Sediment [砕屑性堆積物]	Pyroclastics [火山砕屑物]	(Qz) (Plagioclase)*	*は高アルカリ地下水との反応でサポナイトを生成した元の鉱物		溶存イオン種	Smectite (Saponite)の形成
	Ophiolite Derivatives [オフィオライトから派生した堆積物]	Ol* Opx** (Cpx)* (Amph)* [Cr-Spinel] [Magnetite]	Serpentine* Brucite Talc Magnetite	Chlorite	(Si ⁴⁺) (Ca ²⁺) (Al ³⁺) Mg ²⁺ Ca ²⁺ Si ⁴⁺ (Al ³⁺) Fe ²⁺	Saponite (tri-octahedral smectite) [3・八面体型スメクタイト] [X _{0.33} (Mg ₃ (Al _{0.33} Si _{3.67})O ₁₀ (OH) ₂)] C-S-H Fe-Saponite (tri-octahedral smectite) [X _{0.33} (Mg,Fe) ₃ (Al _{0.33} Si _{3.67})O ₁₀ (OH) ₂] C-S-H
	Palawan Ophiolite (Harzbergite) [ハルツバージャイト:斜方輝石かんらん岩]	Ol Opx (Cpx) (Amph) [Cr-Spinel] [Magnetite]	Serpentine Brucite Talc Magnetite	Chlorite	(Nontronite) (Saponite) (C-S-H)	

4.3.4 アルカリ地下水環境下でのサポナイトの形成プロセスとサポナイト形成環境に関わる構造発達史

今年度調査した Narra 地区の碎屑性堆積物からは、スメクタイト族であるサポナイトが同定された。一般的には、スメクタイト族のモンモリロナイトやサポナイトの形成には、Si-Al や Mg-Fe 成分が必要である。従って、これらの鉱物形成に密接に関与する鉱物は、パラワンオフィオライト起源であるハルツバージャイトを構成する斜方輝石・単斜輝石・カンラン石・角閃石・磁鉄鉱・Cr-スピネルと二次的変質鉱物である蛇紋石・緑泥石と、火山噴出岩起源である石英・斜長石である。これらの鉱物とアルカリ溶液との変質反応により、サポナイト形成が生起するものと考えられる。

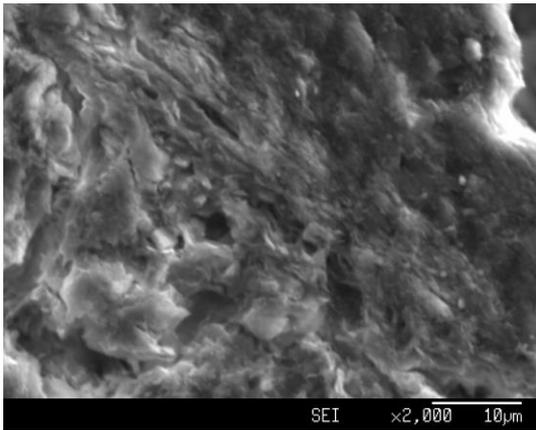
ここでは、上記鉱物の変質反応により形成されたものと考察されるサポナイトに着目し、鉱物間の形状・組織・共生関係などに基づき、アルカリ地下水環境下でのサポナイトの形成プロセス、サポナイトが形成環境に関わる地質構造学的発展とその環境でのサポナイトの鉱物学的変遷モデルを考察する。

(1) サポナイトの形成プロセス

サポナイトの形成プロセスを考察するために、偏光顕微鏡・EPMA/FESEM・ μ -XRD, XRD, XRF によるサポナイトの産状（鉱物組み合わせ・分布・組織・共生関係など）による鉱物学的特徴と鉱物組成による鉱物化学的特徴に特化して考察する。特に、サポナイトの産状については、鉱物・組成・分布・組織・共生などの解析が不可欠であるために EPMA (SEI ; 二次電子像で SEM と同画像、SEM : 後方散乱電子像) /FESEM による分析が有効である。

偏光顕微鏡・EPMA/FESEM 観察により、アルカリ地下水環境下でのサポナイトの形成には、①苦鉄質鉱物（主に、斜方輝石で、少量の単斜輝石と極少量のカンラン石・角閃石・蛇紋石）の置換プロセス（図 4.3.4-1～図 4.3.4-8）で、その産状は部分的交代と全面的置換（元の結晶の骨格維持）である固相変化(Transformation)である。後者のケースでは先駆鉱物である苦鉄質鉱物の仮像として観察される。②-(i)鉱物（苦鉄質鉱物・緑泥石）粒子間のマトリックス（空隙・微小割れ目・劈開）の充填プロセス（図 4.3.4-3 / 図 4.3.4-6）と、②-(ii)C-S-H 水和物（炭酸塩鉱物<主に方解石>も伴う）と共沈プロセス（図 4.3.4-1 / 図 4.3.4-2）で示唆される溶解-沈殿反応(Neof ormation) が考えられる。

二次電子線像(SEI)



反射電子線像(BEI)

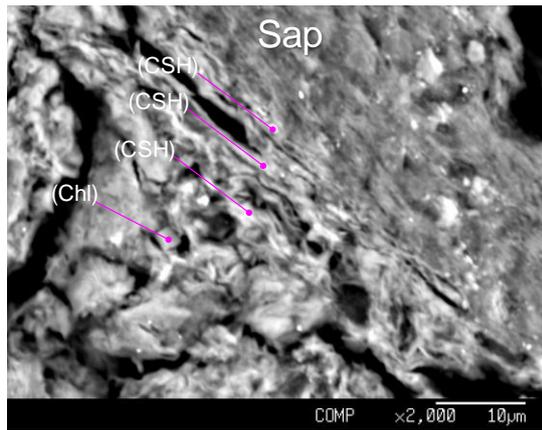
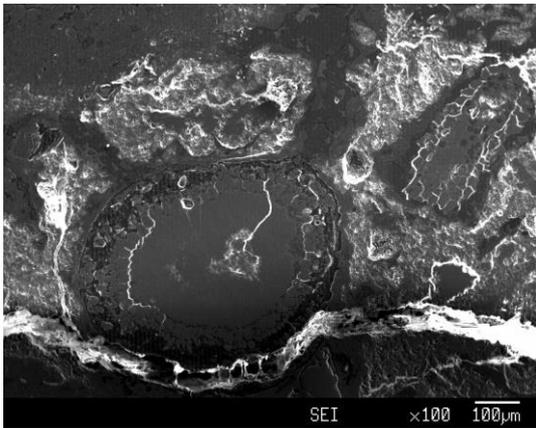


図 4.3.4-1 C-S-H と共生するサポナイト (PWT02-15-Rh-016)

二次電子線像(SEI)



反射電子線像(BEI)

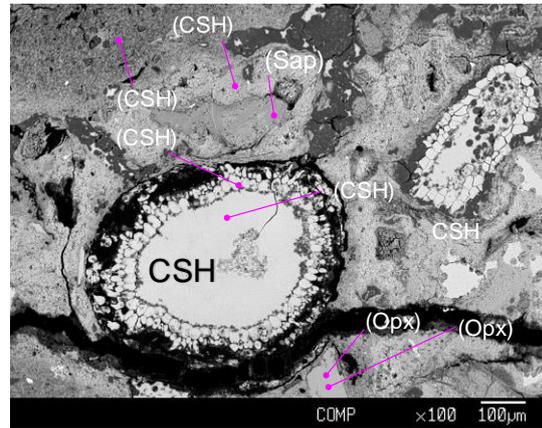
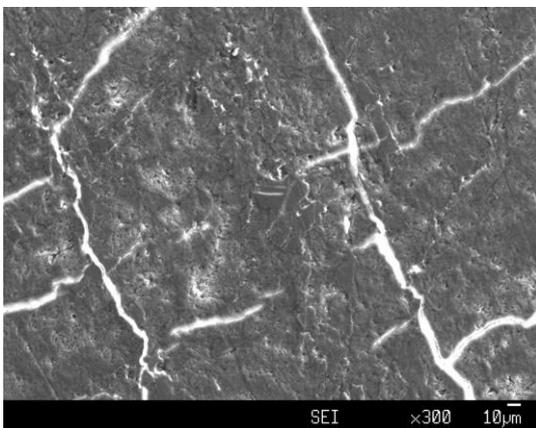


図 4.3.4-2 C-S-H と共生するサポナイト (PWT02B-15-C2-2-001)

二次電子線像(SEI)



反射電子線像(BEI)

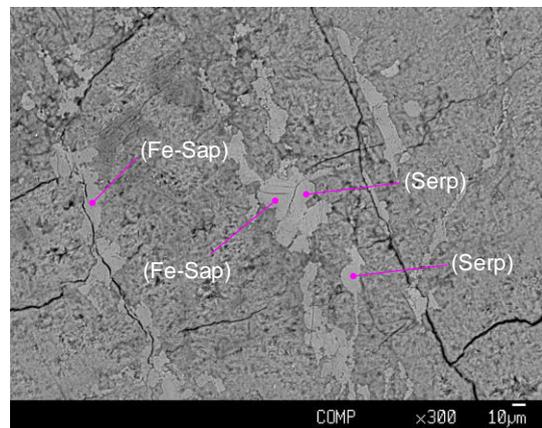
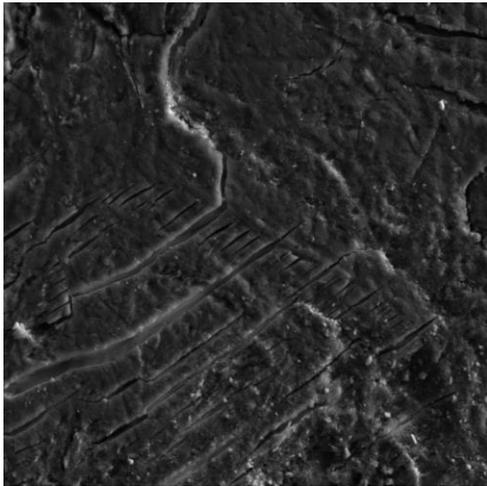


図 4.3.4-3 粒子間に成長する Fe-サポナイト (PWT02B-15-C2-2-001)

二次電子線像(SEI)



反射電子線像(BEI)

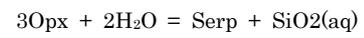
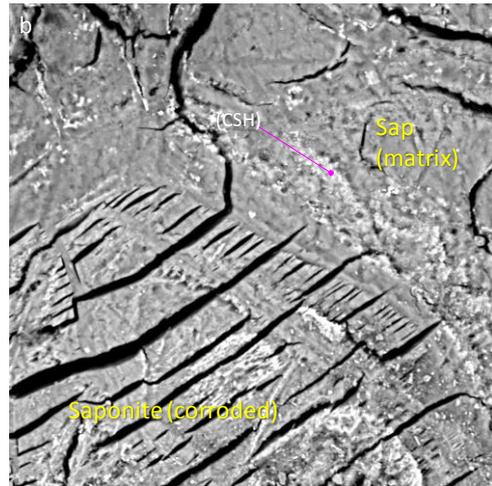


図 4.3.4-4 斜方輝石を置き換えるサポナイトと C-S-H と共生するサポナイト (PWT02-15-Rh-016)

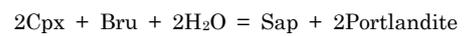
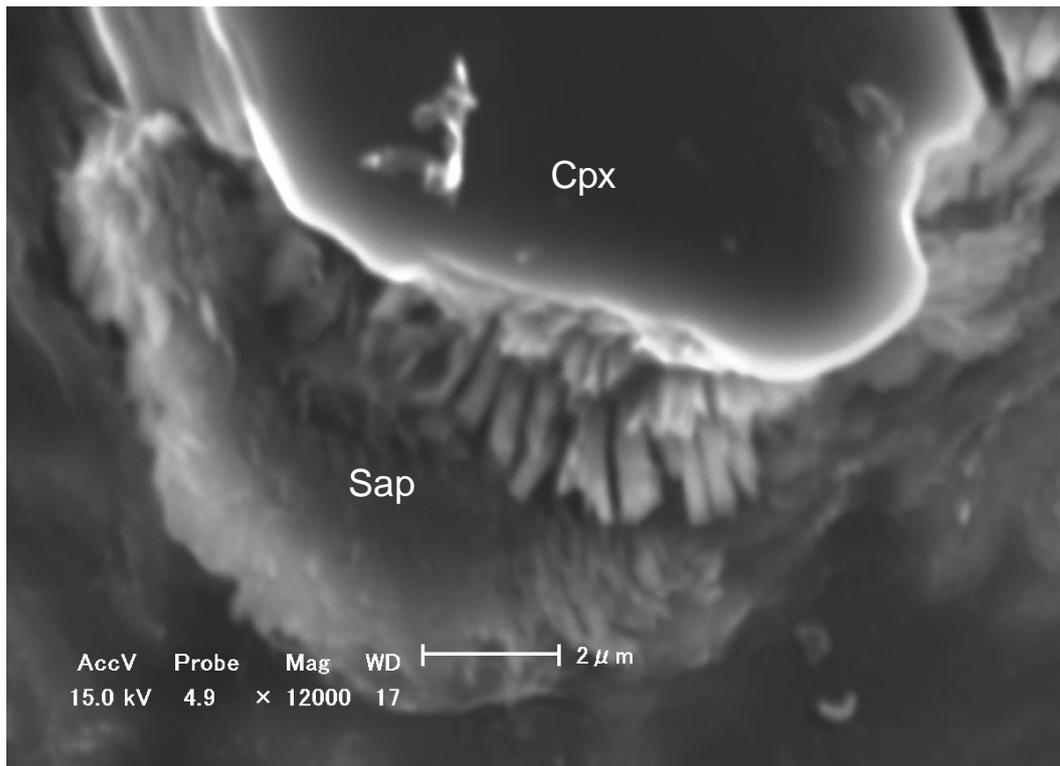
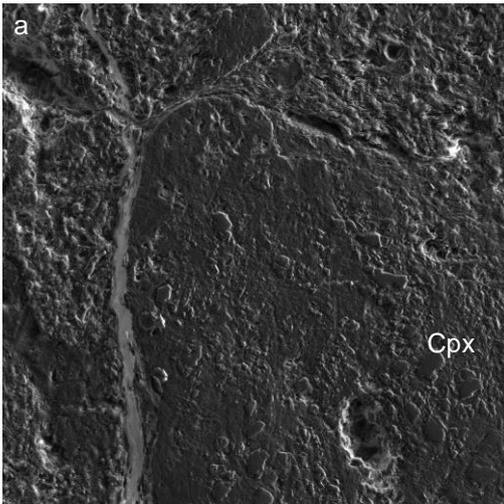


図 4.3.4-5 単斜輝石から成長するサポナイト (PWT02-15-HU-001)

二次電子線像(SEI)



反射電子線像(BEI)

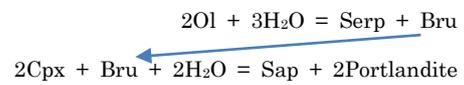
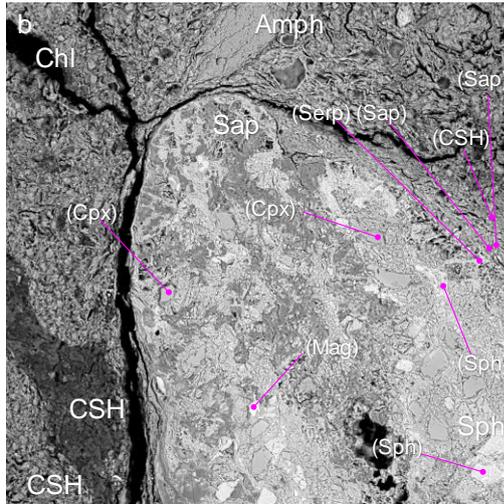
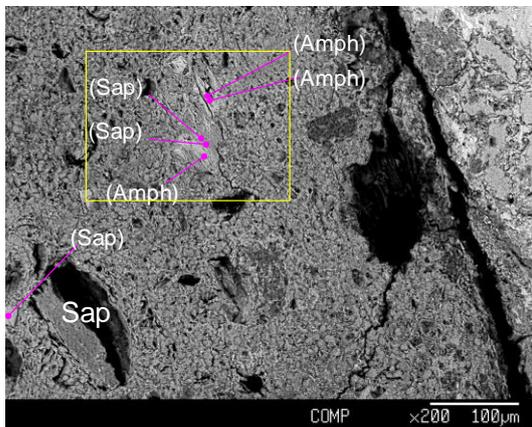


図 4.3.4-6 単斜輝石を置き換えるサポナイトと粒子間に成長するサポナイト (PWT02-15-Rh-016)

反射電子線像(BEI)



反射電子線像(BEI)

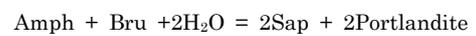
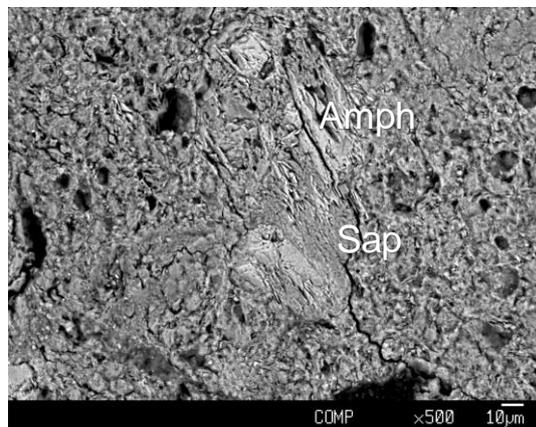


図 4.3.4-7 角閃石からのサポナイトの生成 (PWT02-15-Rh-016)

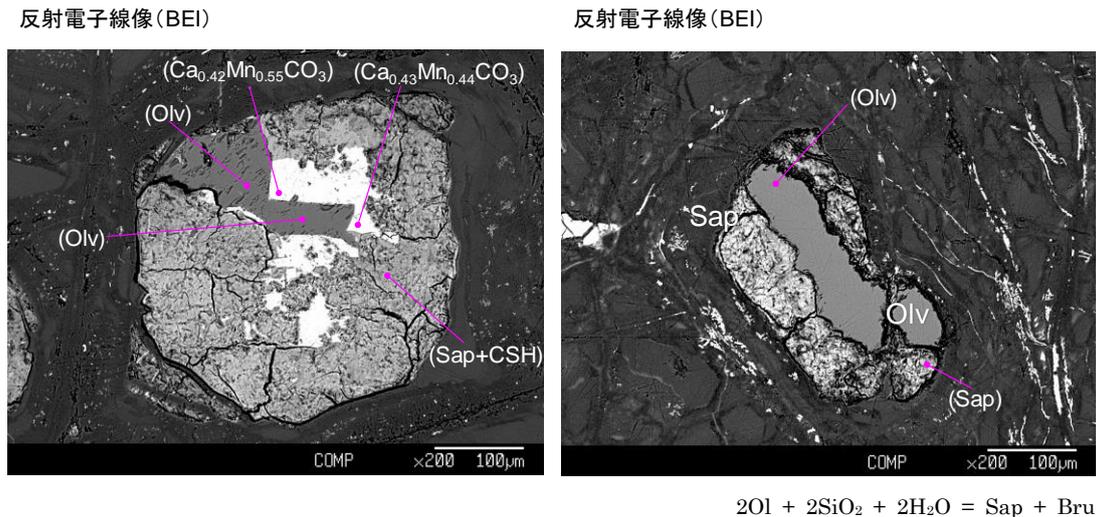


図 4.3.4-8 かんらん石を置き換えるサポナイト (PWT02-15-Rh-020)

(2) サポナイト形成環境の地質構造学的発達史

Narra 地区の碎屑性堆積物のスメクタイト（鉄サポナイト）生成に関する鉱物変遷過程の考察（表 4.3.3-1 参照）に基づき、パラワンオフィオライトの地質構造学的発展と碎屑性堆積物のスメクタイトの形成モデルを時系列で図 4.3.4-9～図 4.3.4-13 に示す。

図 4.3.4-9 に示すように、中央・南部パラワン島の基盤岩であるパラワンオフィオライト（ハルツバージャイト質超塩基性岩体）が、広域的テクトニクス変遷プロセスのもと陸性堆積物（Panas 累層、Panadian 累層）に押しつぶされるように、33～23 Ma に定置・隆起し、陸地化が始動した。

おそらくその前後に、パラワンオフィオライトと天水起源と思われる地下水との相互作用により蛇紋岩化作用が活発化し、その結果、蛇紋石、滑石、水滑石、磁鉄鉱等が沈殿するとともに、高アルカリ性（pH > 11）地下水が形成され、その組成が進化しながら断裂系に沿って湧水した（図 4.3.4-10）。

その後、定置したパラワンオフィオライトは、風化→浸食→移動→（運搬）→堆積サイクルを繰り返しながら、碎屑性堆積物を累積していった。この碎屑性堆積物は主にパラワンオフィオライト起源のものと、少量ではあるが流紋岩質～石英安山岩質噴出岩の石英・斜長石の斑晶から構成されている。この堆積物は円磨度の少ない苦鉄質鉱物礫を含有することから、遠くから運搬されたというより、現地性のものと解釈される。また、断裂系に沿って湧水した高アルカリ地下水の湧水口には少量の随伴する炭酸塩沈殿物（トラバーチン）が堆積した（図 4.3.4-11）。

さらにその後、碎屑性堆積物と蛇紋岩化作用により浸出した高アルカリ地下水との相互作用による粘土化の過程で、碎屑性堆積物に含有する斜方輝石、少量の単斜輝石、極少量のカンラン石・角閃石・蛇紋石のアルカリ変質によりサポナイトが生成した。また、アルカリ浸出地点で発達したトラバーチンが、沈殿後荷重などによる圧密作用を受け、下部の方ほど炭酸塩岩への岩石化が進展していった（図 4.3.4-12）。また、この炭酸塩岩や碎屑性堆積物中で採取した貝や木根等から、その堆積環境は海水の干満の影響を受ける沿岸域と考えられる。

現状は図 4.3.4-13 に示すように、高アルカリ地下水は湧水地点 (Narra3-1) を源泉として、トレンチ 1、2 においても壁面より高アルカリ地下水が湧水し、降雨水との混合はほとんどないものと考えられる。

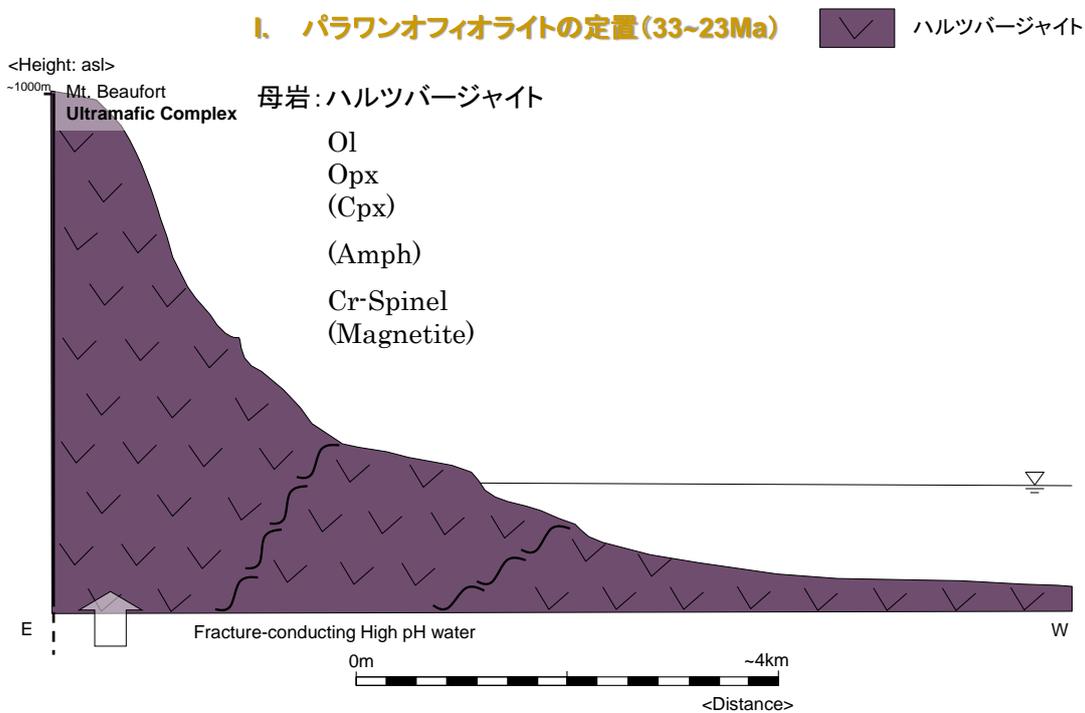


図 4.3.4-9 パラワンオフィオライトの地質構造学的発展と碎屑性堆積物のスメクタイトの形成モデル (I. パラワンオフィオライトの定置)

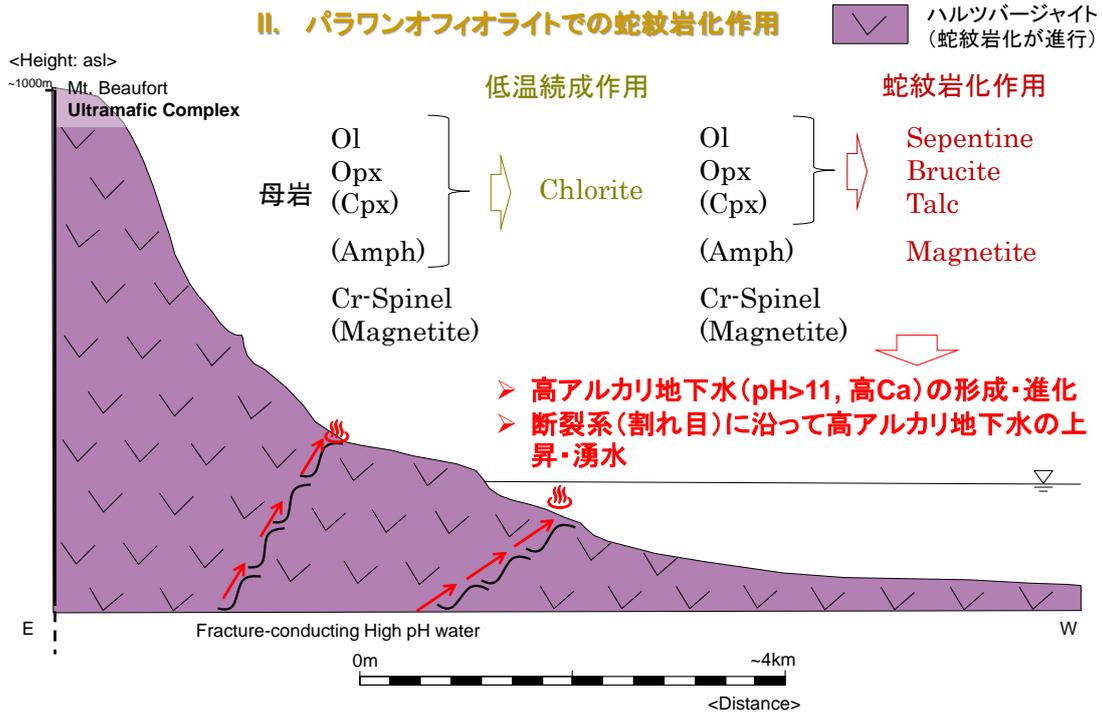


図 4.3.4-10 パラワンオフィオライトの地質構造学的発展と碎屑性堆積物のスメクタイトの形成モデル (II. パラワンオフィオライトでの蛇紋岩化作用)

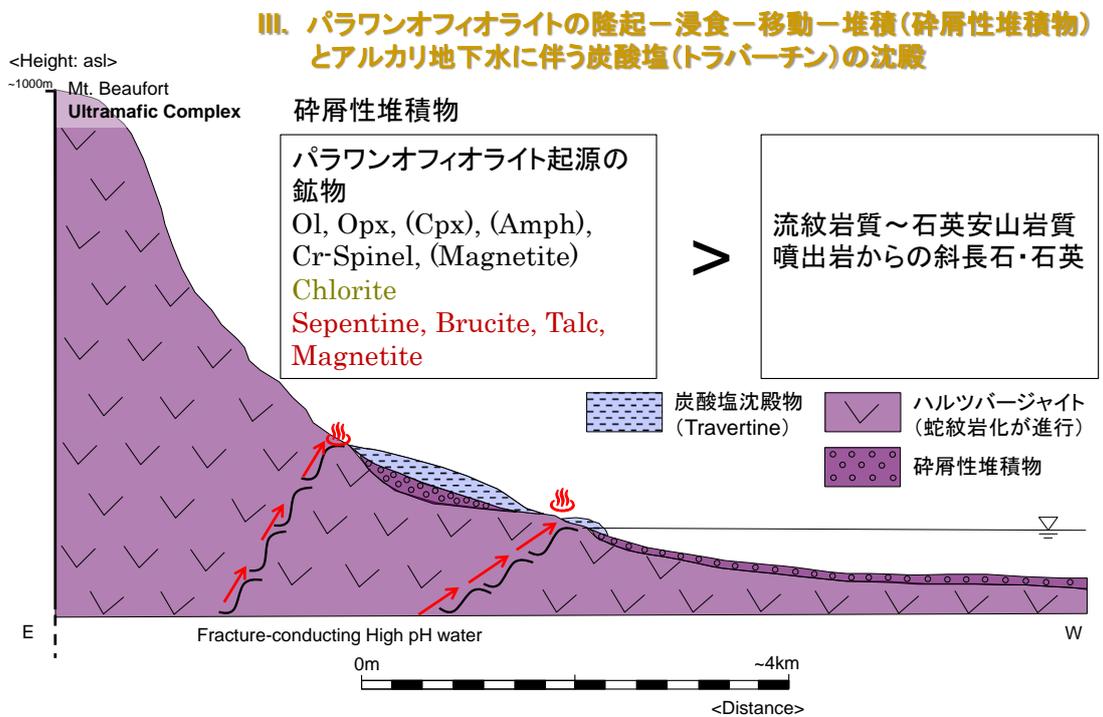


図 4.3.4-11 パラワンオフィオライトの地質構造学的発展と碎屑性堆積物のスメクタイトの形成モデル (III. パラワンオフィオライトの隆起—浸食—移動—堆積(碎屑性堆積物)とアルカリ地下水に伴う炭酸塩(トラバーチン)の沈殿)

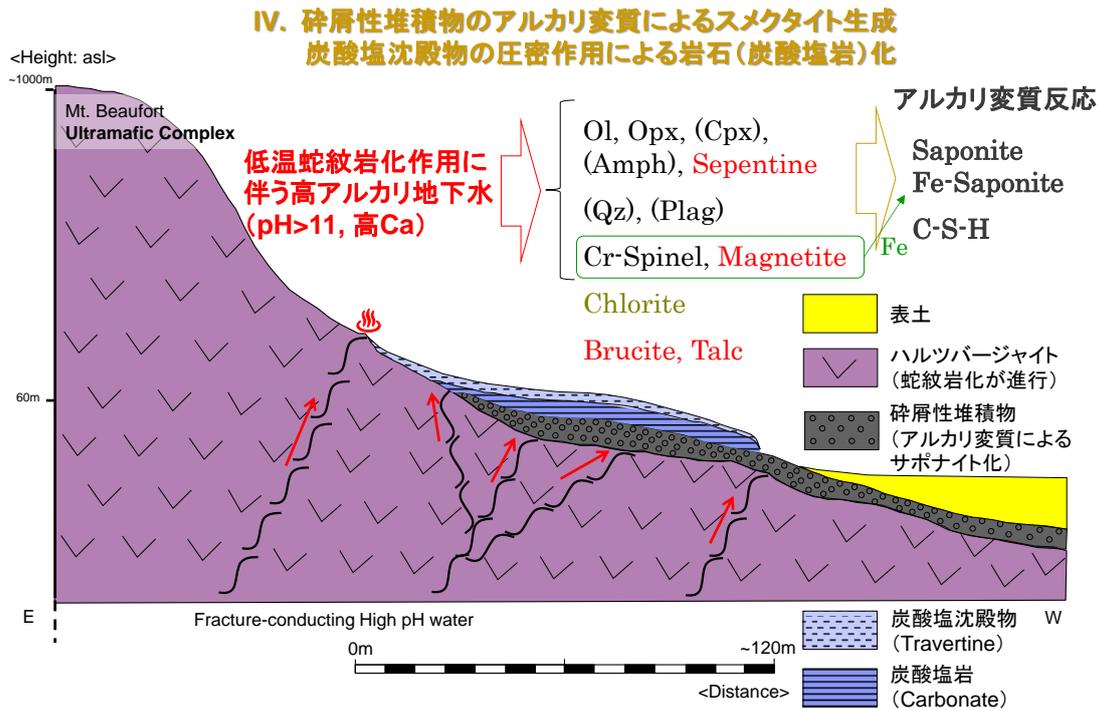


図 4.3.4-12 パラワンオフィオライトの地質構造学的発展と碎屑性堆積物のスメクタイトの形成モデル (IV. 碎屑性堆積物のアルカリ変質によるスメクタイト生成と炭酸塩沈殿物の圧密作用による岩石(炭酸塩岩)化)

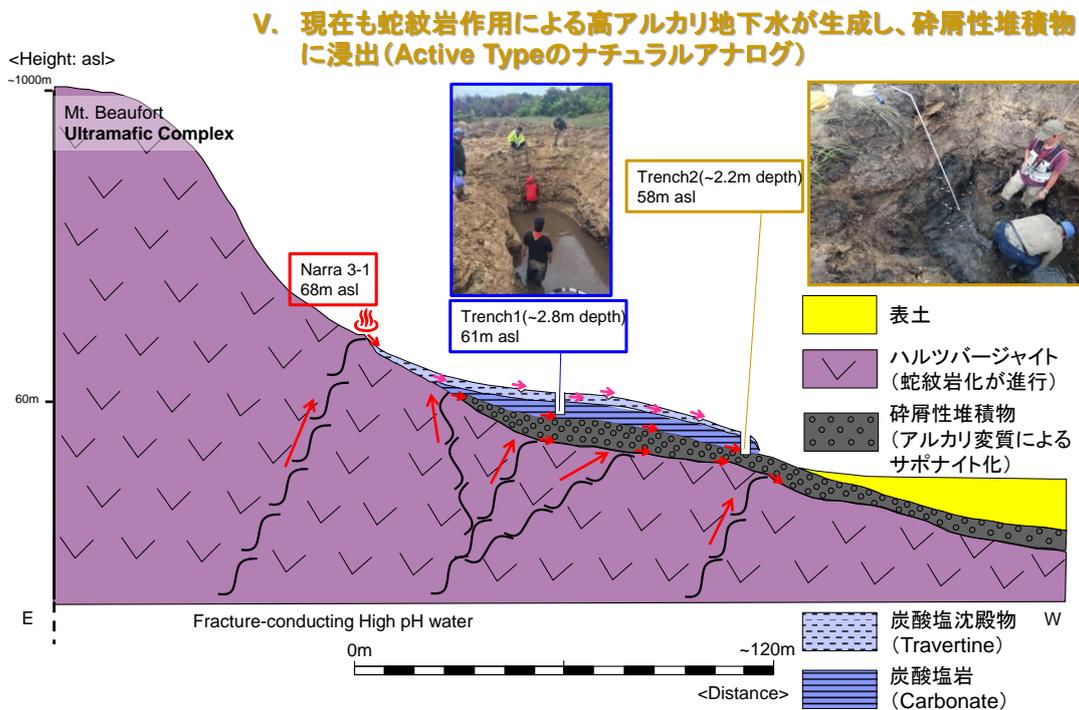


図 4.3.4-13 パラワンオフィオライトの地質構造学的発展と碎屑性堆積物のスメクタイトの形成モデル (V. 現在も蛇紋岩作用による高アルカリ地下水が生成し、碎屑性堆積物に浸出 (Active Type のナチュラルアナログ))

(3) サポナイトの鉱物変遷モデル

ここでは、サポナイト形成プロセスとその地球化学的環境（場）を考察し、サポナイトの鉱物変遷パスを明らかにして、その鉱物変遷モデルの作成を試みる。

最初に、アルカリ地下水の地球化学的環境であるが、まず流動系を考慮した水理地質構造場（水理場）としての流路はアルカリ泉源(pH 11.1)からの湧水がトレンチ 2 内に連結していて、現在もアルカリ湧水(pH 11.3)が浸出している。この水理場としての連結証拠は、水質パターンが Ca-OH タイプで、主要な物理化学的パラメーターが酷似しているからである（図 2.5.2.20）。

さらに、注目すべきことは、トレンチ 2 の碎屑性堆積物中に自形・柱状の C-S-H の沈殿相（固相）として肉眼的に観察できることである。この事実は、まさに低温・アルカリ環境を示す地球化学的場を長期的に維持していることにもなり、現在もサポナイトの形成・熟成および、変質反応に係わりあっている状態にあるということである。

次に、碎屑性堆積物中のサポナイト形成の地球化学的場（地質環境）とその場の状態変化を考慮して、アルカリ変質反応による鉱物変遷モデルの考察を試みる。

アルカリ地下水の形成・進化とサポナイトの変質反応による鉱物学的変遷モデルを作成するためには、サポナイト形成の地球化学的場としての溶液化学特性とその状態変化を考察してみる。

まず、サポナイト形成に深く関与する鉱物とアルカリ地下水との相互作用（溶解）による主要な溶液（地下水）タイプは、①オフィオライト起源の「Ca²⁺-Mg²⁺タイプ [Ca-Mg-Fe-Al-(OH)]」、②流紋岩質～石英安山岩質噴出岩起源の「Ca²⁺-Si⁴⁺タイプ [Ca-Si-Al-(Na+K)-(OH)]」と、新たな C-S-H 水和物の沈殿相を促す③Ca-Si-OH タイプ[Ca-Si-Al-(OH)]が示唆される。このような地球化学的環境下では、①の苦鉄質鉱物（斜方輝石・単斜輝石・角閃石・カンラン石）、変質鉱物（蛇紋石・緑泥石）と Cr-スピネルおよび、②斜長石が低温状態（続成作用が進展できる温度）のもとアルカリ地下水との変質反応（続成作用も含む）などが進展した。その結果、①と②の母岩である碎屑性堆積物で同定された 3・八面体型サポナイト→3・八面体型 Fe サポナイトへの鉱物変遷プロセスになったものと示唆される。

さらに、今年度観察された C-S-H と共沈関係（図 4.3.4-1 / 図 4.3.4-2）にあると考えられるサポナイトの産状である。この事実は、アルカリ溶液からの沈殿相として新たに形成されたものと示唆される。偏光顕微鏡や EPMA などの観察から、2 タイプの地球化学的プロセスが考えられる。1つのプロセスは、Ca-Si-(Al)-(OH)の過飽和溶液からの沈殿、2つのプロセスは、ブルーサイトや埋没木根骨格への化学的沈殿である。

但し、C-S-H の化学的沈殿相は、これらのサポナイトの形成に寄与されたにも拘わらず、過剰な溶存 Ca²⁺・Si⁴⁺と(OH⁻)濃度により沈殿し、恐らく低温環境での化学沈殿相として核の発生—成長—熟成（オストワルド熟成）段階のもと、主にトバモライトで特徴づけられる自形で柱状結晶に成長したと考えられる。

4.4 まとめ

パラワン島 Narra 地区のアルカリ地下水が浸出しているトレンチ 2 の壁面から採取した粘土質の碎屑性堆積物からの 5 試料（そのうちオフィオライト基盤岩の岩石試料が 1 試料）とコアドリルで採取した基盤岩に近い礫を含む粘土質の碎屑性堆積物からの 4 試料について、FESEM 観察、EPMA による元素マッピング観察、鉱物のスポット定量分析、鉱物の μ -XRD 分析を実施し、アルカリ変質プロセスに関わる鉱物組成や化学組成の変遷過程について調べた。

パラワン島の Narra 地区のトレンチで確認された pH11.3 のアルカリ環境下にある碎屑性堆積物のスメクタイト（サポナイト）は、C-S-H との共生関係から、現在も見られる低温蛇紋岩化作用による高アルカリ地下水との反応によって形成されたと考えられる。その生成過程では、碎屑性堆積物の超塩基性岩起源のかんらん石、斜方輝石、少量の単斜輝石、角閃石と蛇紋石及び少量の石英、斜長石と高アルカリ地下水との反応であり、かんらん石、輝石に加え Cr-スピネル、マグネタイト等のマフィック鉱物から供給される Fe によって鉄サポナイトが生成したものと示唆される。

スメクタイトが高アルカリ地下水によって生成するこのサイトの地質構造学的発展は、①パラワンオフィオライト（ハルツバージャイト質超塩基性岩体）の定置・隆起、②蛇紋岩化作用がに伴う蛇紋石、滑石、水滑石、磁鉄鉱等の沈殿と高アルカリ性（pH > 11）地下水の形成、③パラワンオフィオライトの風化→浸食→移動→（運搬）→堆積サイクルによる碎屑性堆積物の累積と炭酸塩沈殿物（トラバーチン）の堆積、④碎屑性堆積物に含有する斜方輝石、少量の単斜輝石、極少量のかんらん石・角閃石・蛇紋石のアルカリ変質によるサポナイトの生成と炭酸塩沈殿物の圧密作用による岩石（炭酸塩岩）化、⑤現在の環境（蛇紋岩化作用による高アルカリ地下水の生成と碎屑性堆積物への浸出が継続）と解釈することができる。

このような天然現象が TRU 廃棄物の地層処分のどのナチュラルアナログといえるのか。Narra 地区でみられるスメクタイトにかかわる長期現象は、図 4.4.1-1 に示す Fossil Type のナチュラルアナログのように、火山性碎屑物を起源とし続成作用でできたベントナイトに、ベントナイト化後に高アルカリ地下水が過去に浸出したのではなく、アルカリ溶液によりスメクタイト（サポナイト）が生成したものである。したがって、TRU の地層処分における充填材等のセメント系材料の高アルカリ浸出水に廃棄体容器等から鉄成分が付加され、それがベントナイトとの長期相互作用どうなるのか（アルカリ変質による鉱物変遷、変質による緩衝材の機能への影響）に関するナチュラルアナログとして解釈するのは困難である。しかしながら、この Narra 地区のサイトでみられるスメクタイトが生成する環境は、高アルカリ溶液がモンモリロナイトを溶解させ非膨潤性の鉱物である沸石等に変質させるだけでなく、モンモリロナイトと同じ膨潤性等の特性を有する別のタイプのスメクタイト（鉄サポナイト）が形成されることを意味し、当然そのような環境ではこの鉄サポナイトは長期間安定に存在する。したがって、Narra 地区の天然現象は、TRU の地層処分場の充填材等のセメント系材料の高アルカリ浸出水に廃棄体容器等から鉄成分が付加されることが想定される人工バリアシステムで、どのような条件でサポナイトが生成し、スメクタイトが安定に存在することになるのかの手がかりとなり得る、絶好のナチュラルアナログであるとだと位置づけられることができる。

さらに、このナチュラルアナログは Active Type であることから、①アルカリ変質反応に寄与する高アルカリ地下水は、低温蛇紋岩化作用により現在も湧出しているため、その地球化学特性を現地調査により直接把握できる、②炭酸塩や堆積物の年代測定が可能であり、アルカリ地下水との反応時間が推測できる、という利点もあげられる。

また、このサイトでみられるサポナイトが人工バリアシステムのナチュラルアナログというためには、苦鉄質(Mafic)の構成鉱物とアルカリとの反応によってだけでなく、珪長質(Felsic)の鉱物が多く含まれる人工バリアのベントナイト緩衝材のアルカリ変質でも生成するかが重要なポイントであるが、少なくともモンモリロナイトが主要鉱物であるベントナイトとアルカリ地下水との反応により、直下の玄武岩ガラスからアルカリで溶脱した鉄成分も加わり、二次鉱物として鉄サポナイトが生成したが、Fossil Type であるルソン島の Saile 鉱山のナチュラルアナログで確認している（この数 mm の変質ベントナイトでしか鉄サポナイトはみられない）。このことから、アルカリ環境下での鉄サポナイトの生成は人工バリアシステムにおいても生じることが十分予測され、このナチュラルアナログにおいて、鉄-アルカリ-ベントナイト相互作用の地球化学計算による評価も合わせて評価することが重要な課題である。

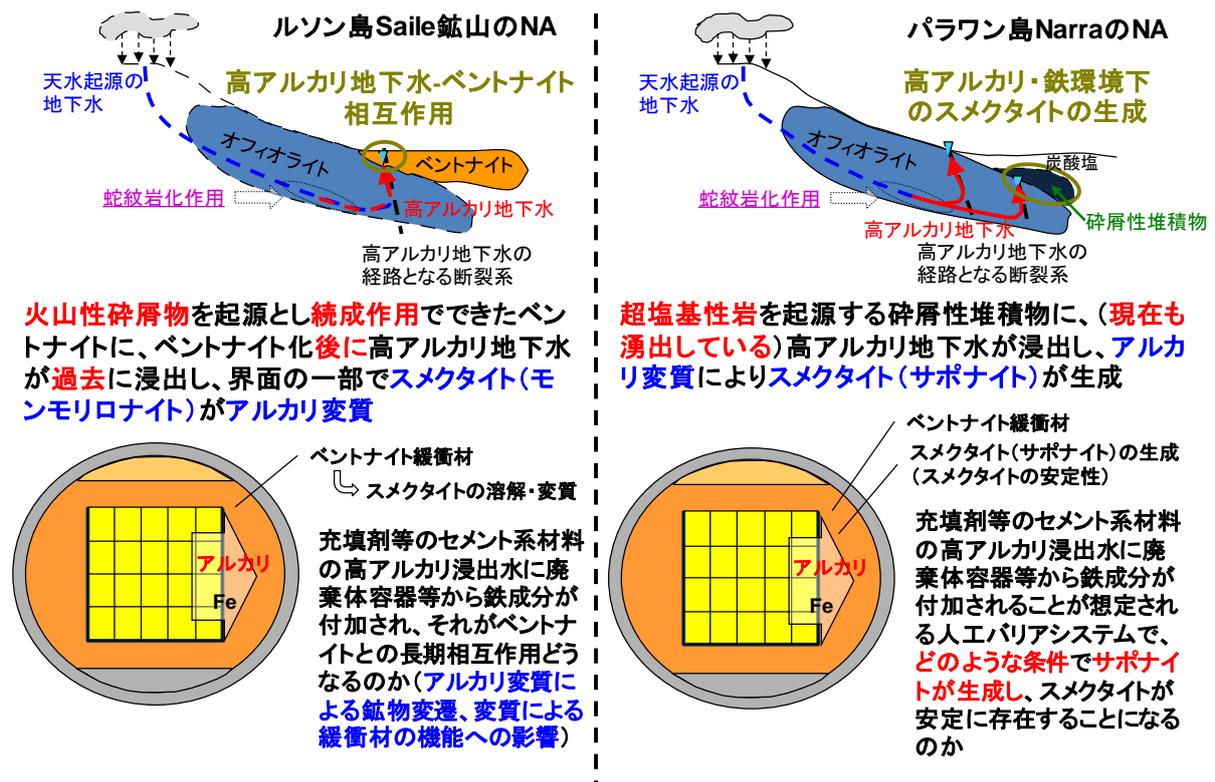


図 4.4.1-1 処分環境とのアナログ性

[参考文献]

-
- [1] 平尾宙(2005):トバモライト. セメントの性質 29. C³クリップポート[セメント化学編], 社団法人セメント協会, 65-66.
- [2] Evance, B.W. (2008): Control of the products of serpentinization by the Fe²⁺ Mg-1 Exchange potential of olivine and orthopyroxene. *Jour. of Petrology*, **49**, 1873-1887.
- [3] Evance, B.W., Hattori, K, and Baronnet, A. (2013): Serpentinite: What, Why, Where. *Elements*, **9**, 99-106.
- [4] Schwarzenbach, E.M., Fruh-Green. G.L., Bernaconi, S.M., Alt, J.C. and Plas, A. (2013): Serpentinization and the incorporation of Carbon: A study of two ancient peridotite-hosted hydrothermal systems. *Chem. Geol*, **351**, 115-133.
- [5] Bristow, T.F. and Kennedy, M.J. (2008): Mechnisms and Conditions of Saponite Production in the Precambrian Doushantuo Formation. *Martian Phyllosilicates. Records of Aqueous Processes*.
- [6] Boschetti, T. and Toscani, L. (2008): Springs and streas of the Taro-Ceno Valleys (Northern Apennine, Italy): Reaction path modelling of waters interacting with serpentinized ultramafic rocks. *Chem. Geology*, **257**, 76-91.
- [7] Manuella, F.C., Carbone, S., and Barreca, G. (2012): Origin of Saponite-Rich Clays in a fossil Serpentinite-Hosted Hydrothermal System In The Crustal Basement Of The Hyblean Plateau (Sicily, Italy). *Clays and Clay Minerals*, **60**(1), 18-31.

第5章 地球化学シミュレーションモデルによる変質解析

5.1 目的

5.1.1 これまでの背景

TRU 廃棄物処分場ではセメント系材料とベントナイトが接して設置される可能性が高い。そのため、実際の処分場を模擬したセメント-ベントナイト接触試料に対して数多くの変質加速実験が実施されてきた。また、その実験結果を再現することを目的として次元反応輸送モデリングが行われ、モデルや熱力学データベースの検証がなされてきた。しかし、短期間の室内実験（カラム変質実験等）結果さえも十分再現できない場合も多く、現在でも課題が残されている。また、短期間の室内実験やそこで得られたデータを用いた検証だけでは、天然環境での処分場の長期現象を予測するには不十分で、ベントナイトの長期性能評価には実際の天然環境で生じた長期間の反応（鉱物変質の変遷等）をも説明可能なモデルが必要不可欠である。

本事業において、フィリピン国ルソン島西部の Saile ベントナイト・沸石鉱山のトレンチ調査により、Fossil Type の高アルカリ地下水-ベントナイト相互作用の痕跡が観察可能な、オフィオライト最上位の枕状溶岩とベントナイトの接触界面が見つかり、平成 24 年度までに鉱物変質の変遷の空間的な情報が得られた。残念ながら、現在までにその鉱物変質の変遷の時間的な情報は得られていないが、上述のモデル検証に値する空間的な情報は得られている。それゆえに、現在得られている反応輸送モデルや構成式、熱力学的データベースで、上述の鉱物変質の変遷の空間分布を説明可能かどうかの検証を実施してゆく作業が必要となる。

引き続き平成 26 年度[1]までの検討により、ベントナイトに含まれる主成分のモンモリロナイトや随伴鉱物の玉髄、灰長石、方解石の溶解だけでなく、カギを握る二次鉱物のカリ長石と Fe-サポナイトの溶解・沈殿を速度論的に取り扱った計算により、変質ベントナイト中で生成する二次鉱物（カリ長石、鉄サポナイト、沸石）の鉱物組み合わせを再現するために、それらの二次鉱物の生成は平衡論的、溶解は速度論的に取り扱う必要性が示唆された。ただし、本質的にはベントナイトのアルカリ変質反応については、反応に寄与するアルカリ溶液の①拡散速度と②鉱物の溶解・生成（沈殿）の反応速度の大きさによって平衡論と速度論の取り扱いが決まるものと考えられる。したがって、ナチュラルアナログにおける拡散速度を評価し、これと生成する鉱物の反応速度との関係を明らかにし、変質解析への適用を検討することが、重要な課題であると考えられる。

また、Saile 鉱山ではアルカリ変質鉱物として、鉄モンモリロナイト、鉄サポナイト、ノントロナイトが同定されているが、Narra ではアルカリ環境下で鉄サポナイトが生成するサイトが確認され、フィリピンのナチュラルアナログが TRU 廃棄物の人工バリアシステムにおけるアルカリ溶液と鉄が供給される環境でのスメクタイトが安定性を示す可能性が高いことが示された。しかしながら、その地球化学計算による評価に必要な鉄含有粘土鉱物の熱力学データは十分ではなく、そのデータ整備と検証も重要な課題である。

5.1.2 実施内容

本年度は、地球化学モデルにおけるアルカリ環境下のベントナイトの変質解析に今後必要となる鉄含有粘土鉱物の熱力学データについて、既存のデータベースを調査してその適用性について検討する。

また、これまでの地球化学計算の検討結果を踏まえ、拡散速度と生成する鉱物の反応速度との関係について、拡散速度（拡散係数）を変化させた解析を行う。また、二次鉱物の設定について、これまでナチュラルアナログでの解析において設定した二次鉱物（試験で観察されている鉱物）設定と、TRU2[2]の二次鉱物設定[3]の比較・考察を行う。

5.2 鉄含有粘土鉱物の熱力学データ

5.2.1 既存の熱力学データベースの調査

粘土鉱物の熱力学的取り扱いの難しさについては、相律に従わないのではないか、非平衡状態での存在ではないのかという不確実性を含むことがあげられる。それに加え、鉄含有粘土鉱物の熱力学的データの整備が不十分である。

そこで、既存の熱力学データベースの鉄スメクタイトの熱力学データについて調査した。各データベースと整備されている鉄スメクタイトを図 5.2.1-1 に示す。

- LLNL(ローレンスリバモア国立研究所)
Smectite-high-Fe-Mg, Smectite-low-Fe-Mg
- Termodem(フランス地質調査所)
Saponite(FeK, FeNa, FeCa, FeMg)
- Wateq4
Montmorillonite-Aberdeen, BelleFourche
- PHREEQC
なし
- MINTEQ
なし
- 140331g0(JAEA)
なし
- Wilson et al. (2006a)
Fe(2+)-beidellite, Fe(2+)-Fe-saponite, Fe(2+)-Mg-saponite,
Fe(2+)-montmorillonite, Fe-nontronite, Na-Fe(2+)-saponite,
Na-nontronite

図 5.2.1-1 各データベース内の鉄スメクタイト

5.2.2 パラワン島 Narra 地区の高アルカリ環境の安定相の評価

各データベースにおいて、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の安定相図を GWB (Geochimist's WorkBench[4]) を用いて書き出し、それにパラワン島 Narra 地区の高アルカリ地下水の実測値をプロットし、Narra 地区のナチュラルアナログサイトでの鉄含有粘土鉱物の安定相を評価した。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の結果を図 5.2.2-1 に、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の結果を図 5.2.2-2 に、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系 (横軸 SiO_2) の結果を図 5.2.2-3 に示す。

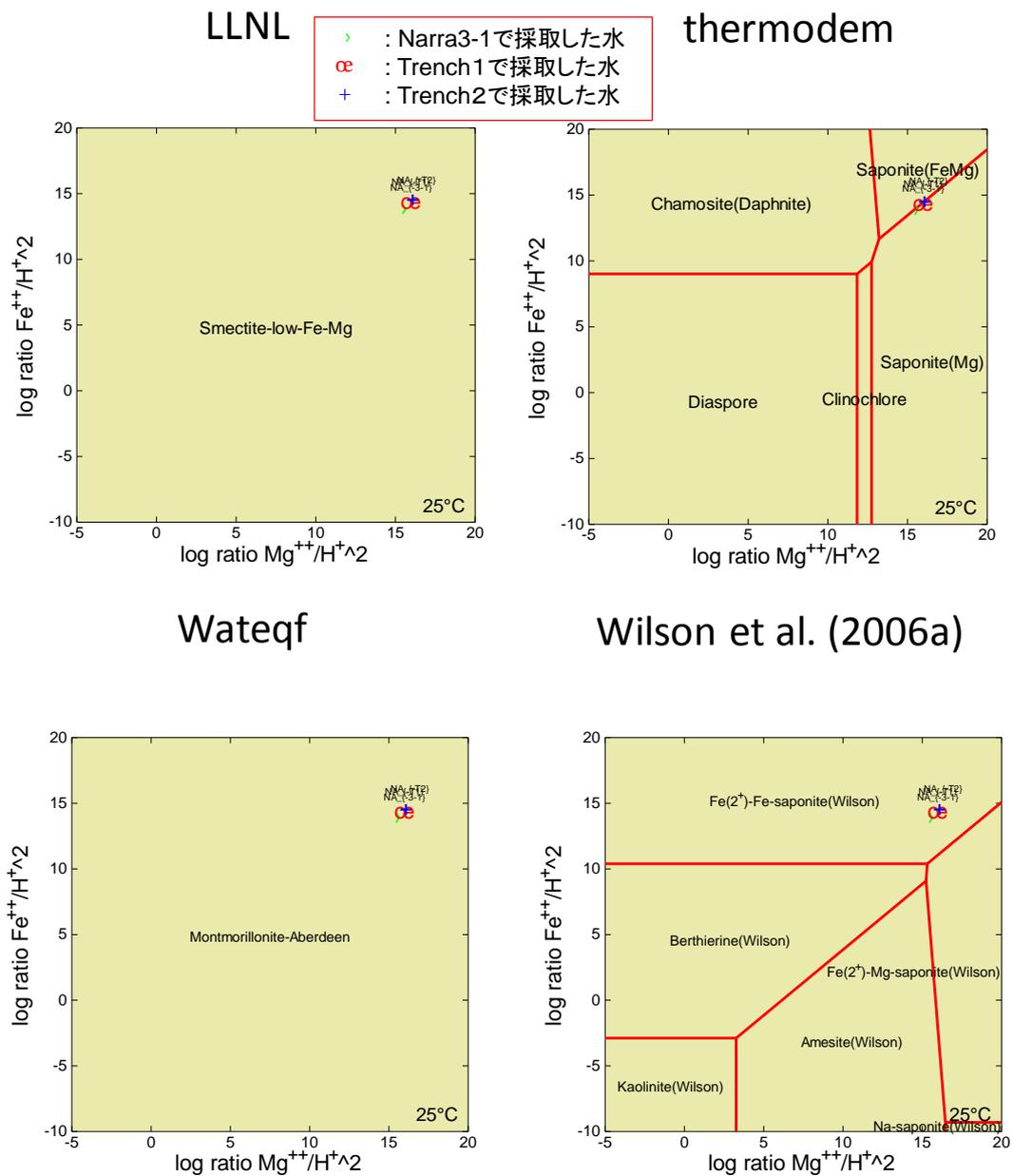
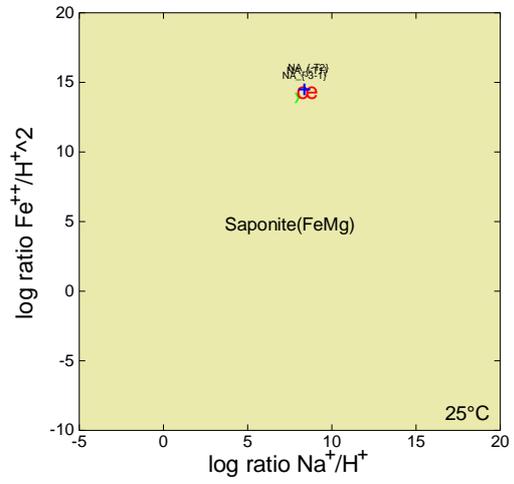
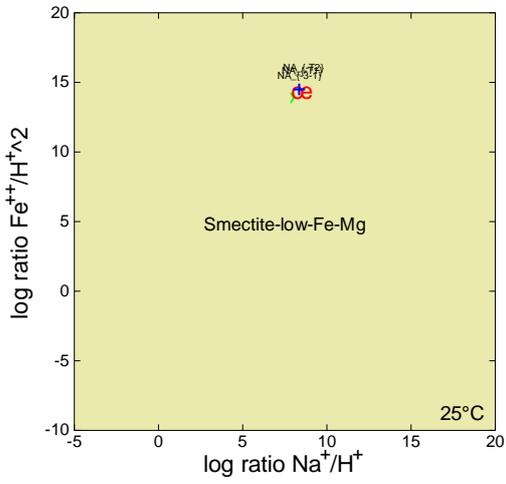


図 5.2.2-1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の安定相図

LLNL

- > : Narra3-1で採取した水
- œ : Trench1で採取した水
- + : Trench2で採取した水

thermodem



Wateqf

Wilson et al. (2006a)

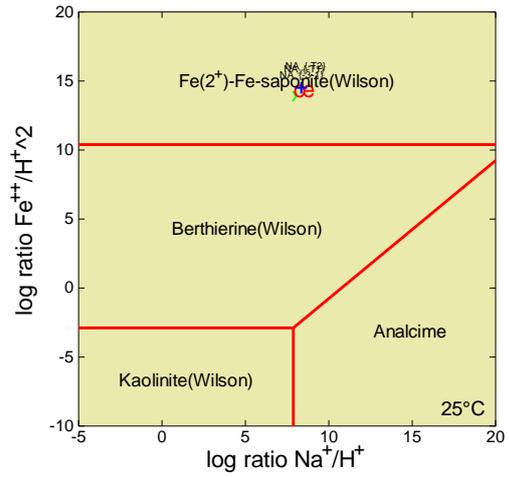
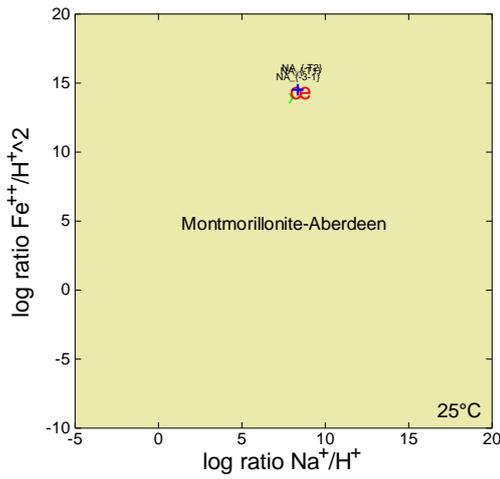


図 5.2.2-2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の安定相図

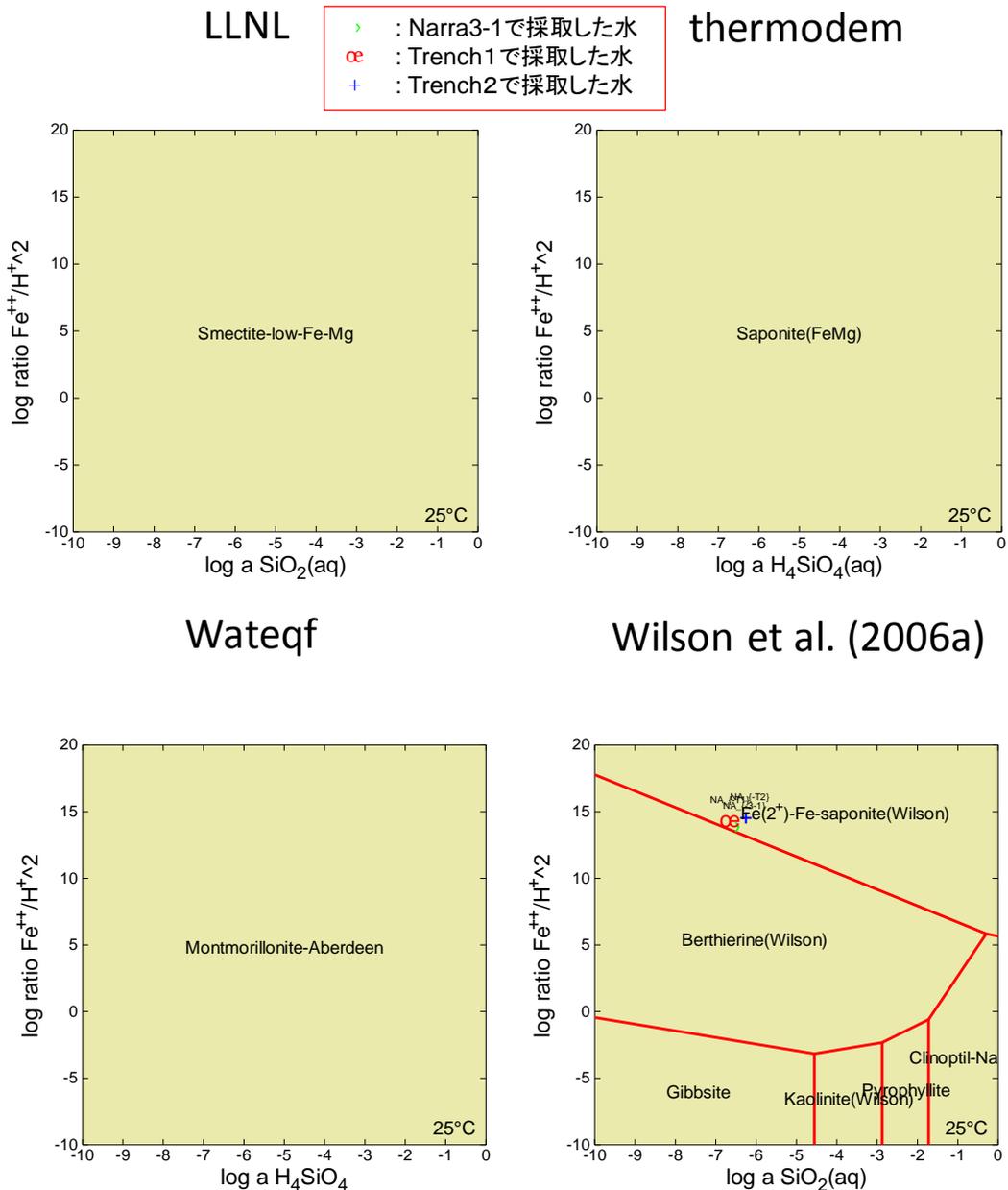


図 5.2.2-3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系 (横軸 SiO_2) の安定相図

これらの結果から、鉄スメクタイトの熱力学データがもっとも多い Wilson et al. (2006a)[5]の熱力学データセットでは、Narra で採取したいずれの溶液もサポナイトの安定な領域にプロットされていることから、平衡論において、高アルカリ水による変質や溶液からの沈殿によって鉄サポナイトが安定相として生成したことを示し、これはパラワン島 Nara 地区の高アルカリ泉が観測された超塩基性岩堆積物で認められた結果と一致した。

また、Wilson et al. (2006b)[6]では図 5.2.2-4 にのように室内実験で得られたデータが Wilson et al. (2006a)[5]のデータベースで説明可能であることが示されている。

したがって、当面は、Wilson et al. (2006a)[5]の鉄含有粘土鉱物の熱力学的データセットを使用して、一次元輸送反応モデリングを実施することが好ましいと考えられる。

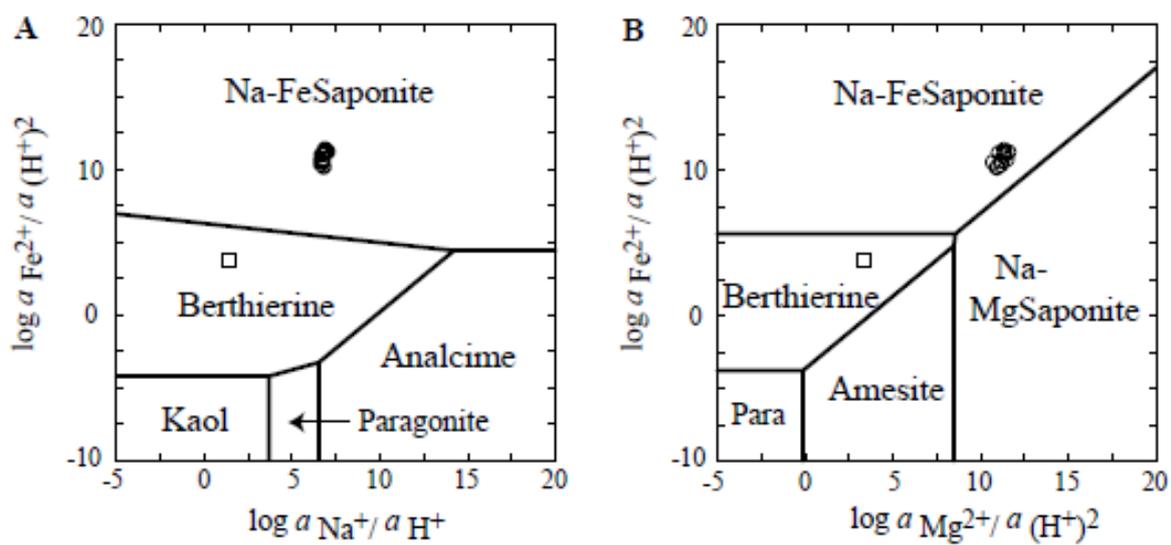


図 5.2.2-4 Wilson et al. (2006a)[5]の熱力学データセットの室内実験による検証[6]

5.3 地球化学反応輸送モデル

5.3.1 地球化学反応輸送モデルで再現することを目標にした二次鉱物の空間分布

ベントナイトの長期性能評価において、実際の天然環境で生じた長期間の反応（鉱物変質の変遷等）をも説明可能なモデルが必要不可欠であるため、ナチュラルアナログを活用した数値シミュレーションモデルの向上を目的とした変質解析の検討を行っている。

このような目的のもと、フィリピン国ルソン島北西部の **Fossil Type** のナチュラルアナログサイトである **Saile** 鉱山のトレンチで確認した、高アルカリ地下水との相互作用によりベントナイトと枕状溶岩の接触部の 1~5mm のベントナイトの変質帯における天然事象を対象として、地球化学-物質移行計算コードによる変質解析を行った。

この枕状溶岩とベントナイトの接触界面では（図 1.3.4-6）、界面の枕状溶岩のガラス部分が変質していると共に、界面の接触部であるベントナイトも高アルカリ地下水と反応して溶解し低密度となるとともに、Fe-サポナイトやカリ長石の生成が認められる。このベントナイト変質部よりも 1-5mm 程度の下流側には、ノントロナイトと針鉄鉱で特徴付けられる鉄濃集帯が観察され、X線 CT 観察により鉄濃集帯部は空隙が減少して高密度になっていた。

以上から、高アルカリ地下水との反応前は図 5.3.1-1 に示すような鉱物組成であったものが、反応が終結した際は図 5.3.1-2 のような鉱物組成と空間分布になったと考えた。したがって、本検討で実施する地球化学反応輸送モデルでは図 5.3.1-2 に示す鉱物組成と空間分布を再現することを最終的な目標としている。

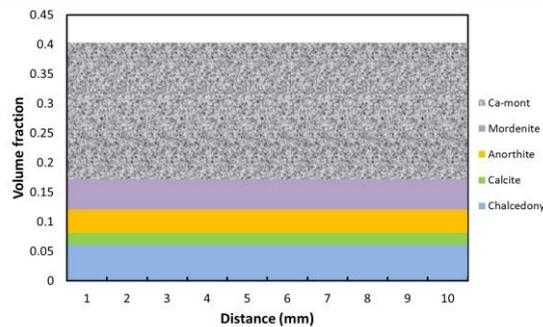


図 5.3.1-1 Saile 鉱山ベントナイトの初期状態におけるベントナイト中の鉱物空間分布

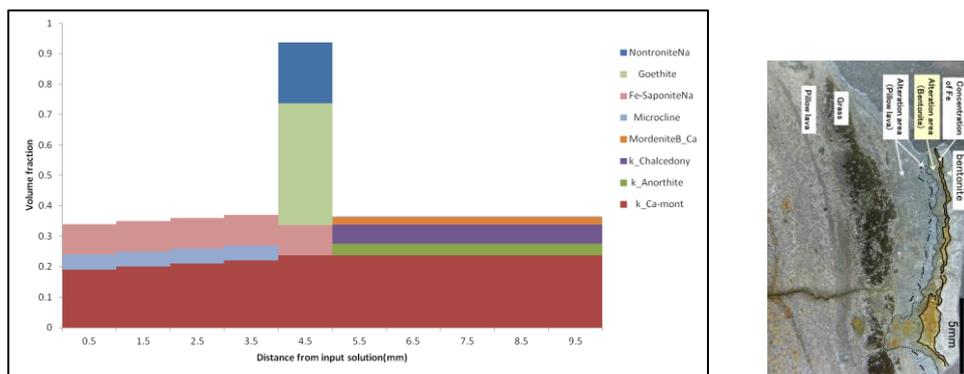


図 5.3.1-2 枕状溶岩と接するベントナイトの界面（右写真）で観察された変質後の鉱物組成

5.3.2 インプットする高アルカリ溶液の組成

今回の地球化学モデリングの概要およびセッティングは平成 24 年度[7]および平成 26 年度[1]に報告した「地球化学反応輸送モデルの概要」の内容と同様のものである。しかし、本年度は二次生成鉱物として考慮する鉱物の種類と分布を観察結果に合わせ、その生成ためにインプットする高アルカリ溶液の組成を考慮するとともに、二次鉱物の溶解・沈殿過程を平衡論的および速度論的に取り扱い比較することとした。

平成 24 年度[7]に実施した検討によって、Saile 鉱山近傍の Manleluag 温泉保養施設や Poonbato 地区における高アルカリ泉の実測データを使用しても、測定地点の化学組成の違いが解析結果に与える影響は小さかった。

そこで平成 25 年度[8]は、はじめに実測データとして Manleluag の高アルカリ泉の溶液データ (Manleluag 温泉の中で最も pH が高かったもの) を用いた。しかし、実際の地表で採水する高アルカリ水は、カンラン石の低温蛇紋岩作用により発生したものが断裂系に沿って亀裂を通過した後のものであり、その蛇紋岩化に際して Mg や Fe とシリカが消費されるため、かんらん岩の水和反応で生成する溶液に比べて溶存 Mg や Fe が少ない。上述のように、界面での反応では鉄を主成分とするスメクタイトである鉄サポナイトやノントロナイト、鉄水酸化鉱物の針鉄鉱の生成が認められているので、亀裂を上昇し枕状溶岩中のガラスの Fe を溶脱させた溶液より溶存 Fe 濃度が低い可能性が高い。

そこで、地表に湧出する前の高アルカリ地下水として、岩石学的研究に関する報告の多いオマーンのかんらん岩の鉱物組成と典型的な雨水を反応させ、Fe 鉱物の沈殿を suppress して計算した地下水組成を反応高アルカリ地下水として用いた。

具体的な方法は、オマーンの低温蛇紋岩化作用と高アルカリ地下水の生成に関する先行研究である秋田 (2002)[9]を参考にした。まず、典型的な雨水 1kg の反応溶液として用意し、その 900g が蒸発した 25°C の溶液がかんらん岩と反応する地下水と設定した (表 5.3.2-1 を参照)。この蒸発の過程で生成した沈殿物は、セピオライト (Sepiolite) ・水苦土石 (Hydromagnesite) ・方解石等であり、オマーンオフィオライトの亀裂に生成している二次鉱物と一致している。ちなみに、蒸発後の Na ・ Cl 濃度は 10 倍となっている。

次に、上で求めた反応溶液にかんらん岩の構成鉱物を添加する計算を行った。このシミュレーションでは、かんらん岩の構成鉱物は少しずつ添加され、添加された鉱物はその都度溶解度に従って瞬時に溶解すると共に、過飽和になった鉱物は瞬時に沈殿する設定となっている。ここでの構成鉱物の添加量は、地下にしみこんだ地表水が徐々に水みちのかんらん岩と反応することを模擬している。このとき添加されるかんらん岩の構成鉱物は松影 (1999)[10]によって報告された鉱物の EPMA 定量分析とモード組成測定を参考に設定した。GWB の熱力学データセットには、かんらん岩の構成鉱物の端成分鉱物しか含まれていないため、固溶体は端成分鉱物の混在物として表現した。苦土かんらん石 (Forsterite)、鉄かんらん石 (Fayalite)、頑火輝石 (Enstatite)、鉄紫蘇輝石 (Ferrosilite)、透輝石 (Diopside) を組み合わせて、松影(1999)[10]の分析値をできるだけ忠実に再現した鉱物組み合わせのモデリングをかんらん岩の組成とした (表 5.3.2-2)。かんらん岩として添加される鉱物比は Forsterite : Fayalite : Enstatite : Ferrosilite : Diopside = 0.79 :

0.08 : 0.11 : 0.01 : 0.01 である。

今回行ったモデリングでは、最終的にかんらん岩の構成鉱物を 2mol 反応させている。なお、高アルカリ泉は大気に対して閉鎖的な環境に置かれていたと考えられるので、それを模擬するためにかんらん岩と反応溶液の反応過程において二酸化炭素の供給がないように設定した。すなわち、系に存在する二酸化炭素やメタン等の炭素種はスタートの反応溶液に含まれていたもののみとなる。

表 5.3.2-1 解析に用いた溶液データ

		溶液 1	溶液 2
pH		11.08	12.1
Temp.(°C)		34.0	25.0
pe		-12.1	-13.2
溶液濃度 (ppm)	Na ⁺	1.58	126
	K ⁺	0.280	13
	Ca ²⁺	23.6	379
	Si ⁴⁺	11.5	0.0179
	Al ³⁺	20.3	1.52x10 ⁻³
	Mg ²⁺	0.17	7.04x10 ⁻⁴
	Fe ⁺ (2+, 3+)	0.001	0.0475
	HCO ₃ ⁻	73.5	0.001
	Cl ⁻	charge balance	

表 5.3.2-2 高アルカリ地下水生成のモデルに用いたかんらん岩の鉱物組成データ

Minerals	Chemical formula	(wt%)
Forstelite	Mg ₂ (SiO ₄)	79
Fayalite	Fe ₂ (SiO ₄)	8.0
Enstatite	Mg ₂ Si ₂ O ₆	11
Ferrosilite	FeMgSi ₂ O ₆	1.0
Diopside	CaMg(Si ₂ O ₆)	1.0

5.3.3 解析条件

解析プログラムは、地球化学反応と物質輸送現象を連成させた地球化学計算コード PHREEQC[11]及び、PHREEQC-TRANS[2]を使用する。鉱物変化による空隙率の変化及び拡散係数変化を反映することができる。

(1) ベントナイト基本物性

本検討における解析条件の初期条件として、平成 23 年度[12]に取得した物性値（スメクタイト（モンモリロナイト）含有率：60%、乾燥密度：1.1 g/cm³、間隙率：60%）を使用する。この物性値から、ベントナイト部の初期鉱物組成を設定する。ベントナイト構成鉱物含有割合として、Na 型モンモリロナイト 60wt%、随伴鉱物として方解石 5wt%、モルデン沸石（Mordenite）を 10wt%、斜長石として灰長石 5wt%、非晶質シリカとして玉髄を 10wt%とした。初期鉱物組成を表 5.3.3-1 に示す。

表 5.3.3-1 ベントナイトの初期鉱物組成

鉱物		含有率 (wt%)	初期濃度 (mol/L _{water})
モンモリロナイト	Na-Mont	60	3.00
方解石	Calcite	5	0.92
モルデン沸石	Mordenite	10	0.41
灰長石	Anorthite	5	0.33
玉髄	Chalcedony	10	3.05

(2) 解析体系

解析は、図 5.3.3-1 に示すような 1 次元の体系で行った。上流側を地下水組成固定境界とし、下流側は自由流出境界とした。なお、本検討では物質移行は拡散のみを考慮し、移流による物質移行は考慮しない。ベントナイト部の拡散係数は昨年度と同様に、 $4.71 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ とした。

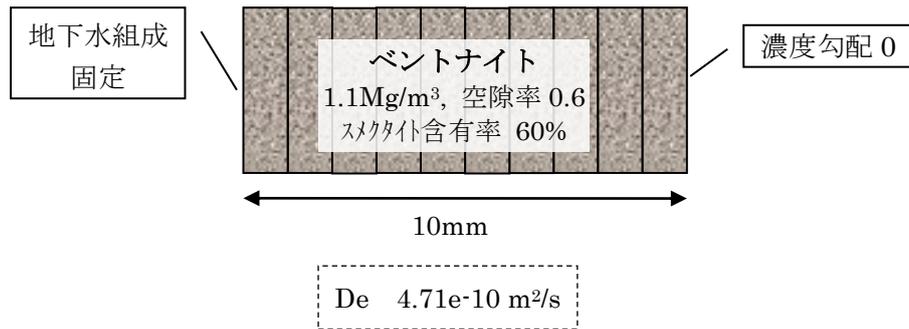


図 5.3.3-1 解析体系概念図

(3) 熱力学データベース

熱力学データベースは昨年度まで検討に使用していた熱力学データベースである、フランスの地質調査所 (BRGM) が公表している Thermoddem[13]を用いることとする。

解析にあたり、表 5.3.2-1 の地下水組成について、Thermoddem にて電荷バランスを調整した溶液組成を表 5.3.3-2 に示す。

表 5.3.3-2 解析に用いた溶液データ

		溶液 1	溶液 2
温度	℃	34	25
pH		11.08	12.1
pe		-12.1	-13.2
Na	mol/l	2.42E-3 *	5.48E-3
K		7.16E-6	3.32E-4
Ca		5.89E-4	9.46E-3
Si		4.09E-4	6.37E-7
Al		7.52E-4	5.63E-8
Mg		6.99E-6	2.90E-8
Fe		1.79E-8	8.51E-7
C		1.20E-3	1.64E-8
Cl		0.0	8.79E-3 *

*電荷バランスを調整 (溶液 1 においては Na で調整、溶液 2 においては Cl で調整)

(4) 二次鉱物と鉱物の反応速度

二次鉱物は、実際にトレンチ試料で観察されている鉱物であるノントロナイトおよび針鉄鉱、カリ長石のマイクロクリン (Microcline)、沸石類の輝沸石、斜プチロル沸石、モルデン沸石を設定する。

なお、計算に考慮した二次鉱物について、表 5.3.3-3 に示す。

表 5.3.3-3 考慮した二次鉱物とモル体積 (JNC-TDB.TRU に含有されるもの)

鉱物		モル体積 (L/mol)
針鉄鉱	Goethite	0.0208
微斜長石	Microcline	0.109
モルデン沸石	MordeniteB_Ca	0.210
ノントロナイト	NontroniteCa	0.138
	NontroniteK	0.141
	NontroniteMg	0.138
	NontroniteNa	0.139
鉄サポナイト	Fe-SaponiteCa	0.140
	Fe-SaponiteK	0.143
	Fe-SaponiteMg	0.140
	Fe-SaponiteNa	0.141

昨年度の解析検討と同様に、初期鉱物や二次鉱物の溶解や沈澱については速度論を考慮する。

モンモリロナイトの溶解速度式は、温度と pH の影響を考慮した Sato 式と飽和度の影響を考慮した Oda 式を組み合わせた Sato-Oda 式を考慮した。Oda 式は、pH12.1(70°C)の実験で求められた溶解速度に対する飽和の影響を表現した経験式である。

Sato 式

$$f(\text{OH}^-) = \left(4.74 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-39.6/RT} \cdot \frac{177 \cdot e^{20.4/RT} \cdot a_{\text{OH}^-}}{1 + 177 \cdot e^{20.4/RT} \cdot a_{\text{OH}^-}} + 1.70 \cdot e^{-69.7/RT} \cdot \frac{0.0297 \cdot e^{23.5/RT} \cdot a_{\text{OH}^-}}{1 + 0.0297 \cdot e^{23.5/RT} \cdot a_{\text{OH}^-}} \right)$$

Oda 式

$$f(\Delta G_r) = 1 - \exp\left(-2.56 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{\Delta G_r}{2RT}\right)^3\right)$$

ここで、

R : 気体定数 [J/K/mol]

T : 絶対温度 [K]

a_{OH^-} : 水酸化物イオンの活量

$f(\Delta G_r)$: 反応のギブス自由エネルギー変化の関数

モンモリロナイトの溶解速度は、次のように表す。

$$\text{モンモリロナイトの溶解速度} = f(\text{OH}^-) \cdot A_{\text{min}} \cdot f(\Delta G_r)$$

ここで、 A_{min} は鉱物の反応表面積(m^2/dm^3)である。モンモリロナイトの比表面積として Yokoyama et al. (2005)[14] にて算出された $7(\text{m}^2/\text{g})$ を使用した。

モンモリロナイト以外の鉱物の溶解速度として、セメントとベントナイト界面の現象を取り扱っている Marty et al.(2013)[15] と同様の速度論的な取り扱いとする。鉱物の反応速度一般式には様々なものがあるが、広い pH 領域によって異なる溶解様式をとる鉱物の場合には、以下の式で溶解速度を表現することが多い (Lasaga et al. (1994)[16] と Palandri and Kharaka (2004)[17])。

$$\begin{aligned} \text{Rate} = & \left(k_{25}^{\text{nu}} \cdot \exp\left[\frac{-E_a^{\text{nu}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] + k_{25}^{\text{H}} \cdot \exp\left[\frac{-E_a^{\text{H}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] \cdot a_{\text{H}^+}^{\text{nH}} + k_{25}^{\text{OH}} \right. \\ & \left. \cdot \exp\left[\frac{-E_a^{\text{OH}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] \cdot a_{\text{OH}^-}^{\text{nOH}} \right) \cdot A_{\text{min}} \cdot |1 - \Omega^\theta|^\eta \end{aligned}$$

ここで、 k は速度定数 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)、上付き文字の nu と H、OH はそれぞれ中性と酸性、アルカリ性における反応を示している。 a_{H^+} は H^+ の活動度であり、 n は指数である。 E_a は反応の活動エネルギー (J/mol) である。 A_{min} は鉱物の反応表面積(m^2/dm^3)である。 θ と η は定数を表している。灰長石とカリ長石と鉄サポナイトの速度パラメータを表 5.3.3-4 に示す。

表 5.3.3-4 25℃における速度論パラメータ

	灰長石 *1	カリ長石 *2	鉄サポナイト *3
A_{\min} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	0.24	0.1	8.5
$\text{Log } k_{25}^{\text{nu}}$ ($\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1}$)	-12.1	-14	-13
E_a^{nu} (kJ mol^{-1})	61.1	-	-
$\text{Log } k_{25}^{\text{H}}$ ($\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1}$)	-9.47	-	-
E_a^{H} (kJ mol^{-1})	64.3	-	-
nH	0.335	-	-
$\text{Log } k_{25}^{\text{OH}}$ ($\text{mol m}^{-2} \text{sec}^{-1}$)	-9.38	-	-
E_a^{OH} (kJ mol^{-1})	60.6	-	-
nOH	-	-	-
Θ	1	1	1
η	1	1	1

*1 Chou and Wollast (1984) [18] ; Chou and Wollast (1985) [19] ; Burch et al.(1993) [20] ; Hellmann (1994) [21] ; Knauss and Copenhaver,(1995) [22] ; Alekseyev et al.(1997) [23] ; Hellmann and Tisserand (2006) [24]

*2 Inskeep and Bloom (1985) [25] ; Lioliou et al.(2007) [26]

*3 Marty et al.(2013) [15]

(5) 計算ケース

本年度の計算では、初期鉱物はモンモリロナイトと灰長石について溶解速度を設定し、他の初期鉱物については瞬時平衡を仮定する。

二次鉱物については、表 5.3.3-3 に示した二次鉱物全てを平衡論で取り扱うケースと、カリ長石と鉄サポナイトに溶解速度を設定したケースを考慮する。カリ長石と鉄サポナイトに溶解速度を設定する場合、沈澱速度は非常に大きい値となるようにした。

また、解析メッシュサイズや反応速度定数は変更せず、拡散係数を変化させた計算ケースを設定する。なお、拡散係数は、第 2 次 TRU レポートにおいてベントナイト系材料に用いられている次の関係式[2]に従って変化させる。

ベントナイト系材料の実効拡散係数

$$De=2.27 \times 10^{-9} \varepsilon n$$

$$n=2.22fs0.13+1$$

fs : モンモリロナイト含有割合

ε : 間隙割合

表 5.3.3-5 計算ケース

ケース	地下水組成	拡散係数	二次鉱物	
			カリ長石及び鉄サポナイト	その他の二次鉱物
M1-1	溶液 1	一定 (4.71e-10 m ² /s)	平衡論	平衡論
M1-2	溶液 2	一定 (4.71e-10 m ² /s)	平衡論	平衡論
M1-3	溶液 1	空隙率関係式	平衡論	平衡論
M1-4	溶液 2	空隙率関係式	平衡論	平衡論
M1-5	溶液 1	空隙率関係式 (1 桁小)	平衡論	平衡論
M1-6	溶液 2	空隙率関係式 (1 桁小)	平衡論	平衡論
M1-7	溶液 1	空隙率関係式 (2 桁小)	平衡論	平衡論
M1-8	溶液 2	空隙率関係式 (2 桁小)	平衡論	平衡論
M2-1	溶液 1	空隙率関係式	溶解速度	平衡論
M2-2	溶液 2	空隙率関係式	溶解速度	平衡論
M2-3	溶液 1	空隙率関係式 (1 桁小)	溶解速度	平衡論
M2-4	溶液 2	空隙率関係式 (1 桁小)	溶解速度	平衡論
M2-5	溶液 1	空隙率関係式 (2 桁小)	溶解速度	平衡論
M2-6	溶液 2	空隙率関係式 (2 桁小)	溶解速度	平衡論

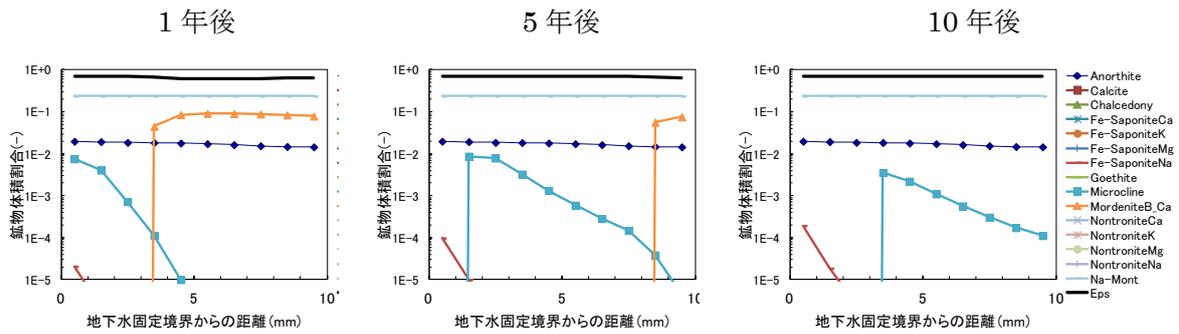
5.3.4 解析結果

(1) カリ長石及び鉄サポナイトについて平衡論で取り扱ったケース

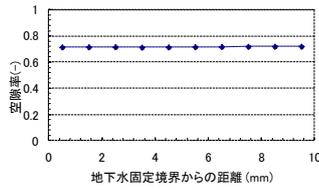
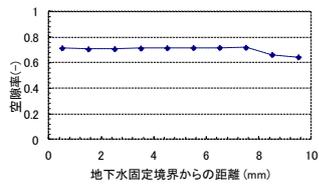
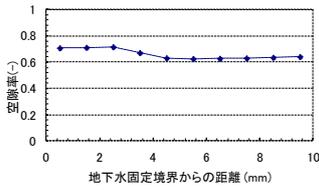
計算ケース M1-1~M1-8 (二次鉱物の反応は平衡論) について、1 年、5 年、10 年、20 年、50 年、100 年後の固相体積分布を図 5.3.4-1 から図 5.3.4-8 に示す。

初期固相のモンモリロナイト (Montmor-Na) と灰長石 (Anorthite) 以外の随伴鉱物の溶解とともに上流側から空隙率が大きくなった。二次鉱物として、マイクロクリン (Microcline) と鉄サポナイト (Fe-SaponiteNa) が生成するが、さらに時間を経ると生成した二次鉱物も溶解する。また、溶液 1 より溶液 2 のほうが変質は早く、pH の高い溶液のほうがベントナイトの構成鉱物との反応性が高いことがよくわかる。

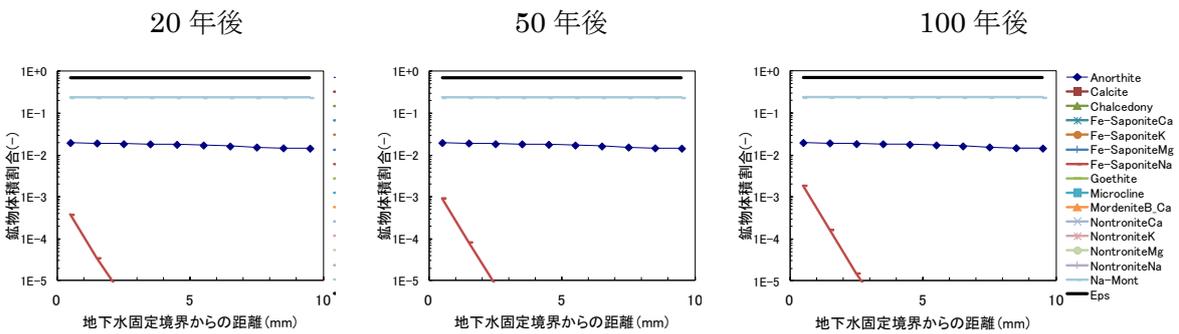
拡散係数を小さくすると、そのぶん変質は遅くなる傾向であった。拡散係数が 1 桁小さい場合、二次鉱物の生成は 10 倍程度遅くなる傾向があるが、反応速度を設定したモンモリロナイトとアノーサイトについては、その効果 (10 倍遅くなる効果) は少ない。ただし、いずれのケースでも二次鉱物の沈殿によって空隙が閉塞するケースは見られず、拡散律速でも基盤岩との界面に近い側から時間とともにモンモリロナイトの溶解に伴う空隙率の上昇が見られた。



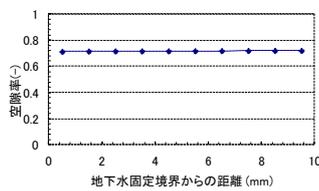
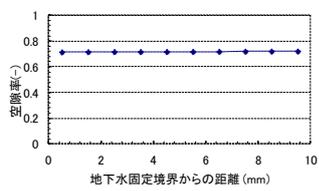
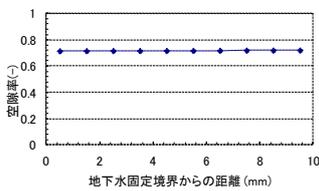
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

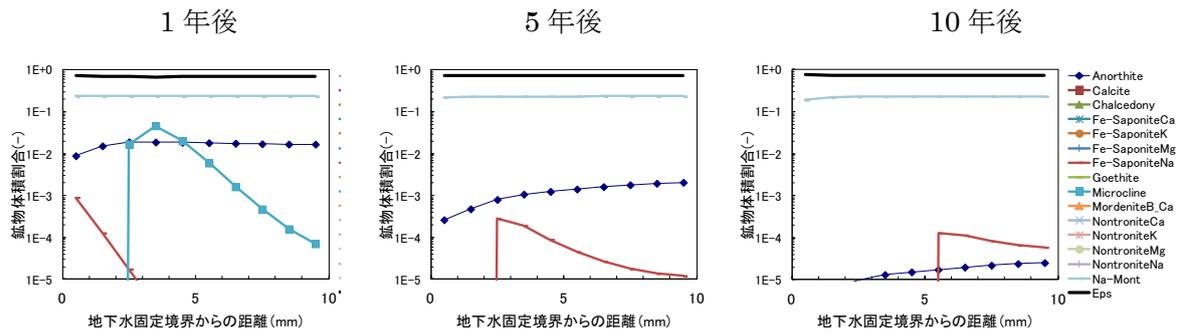


鉱物分布 (縦軸はログ)

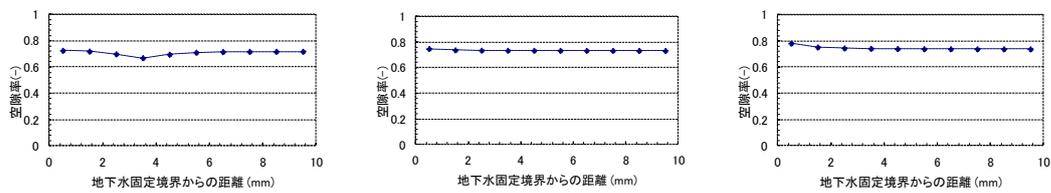


空隙率分布

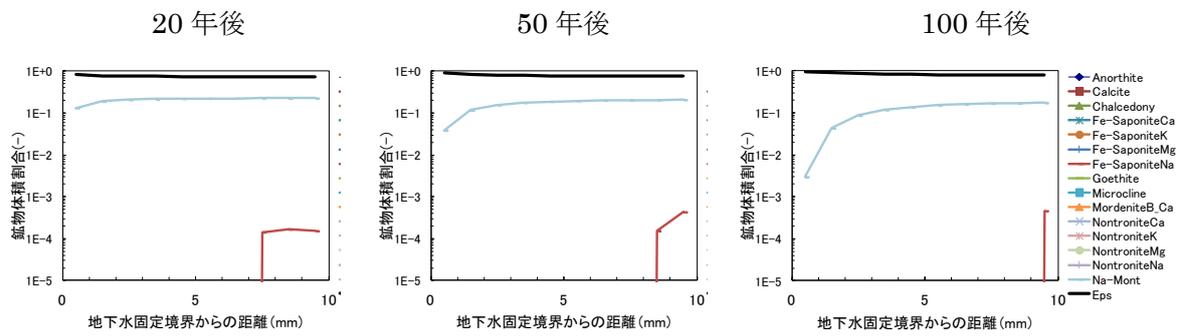
図 5.3.4-1 ケース M1-1 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



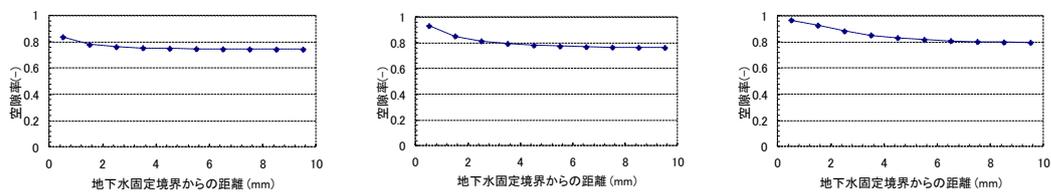
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

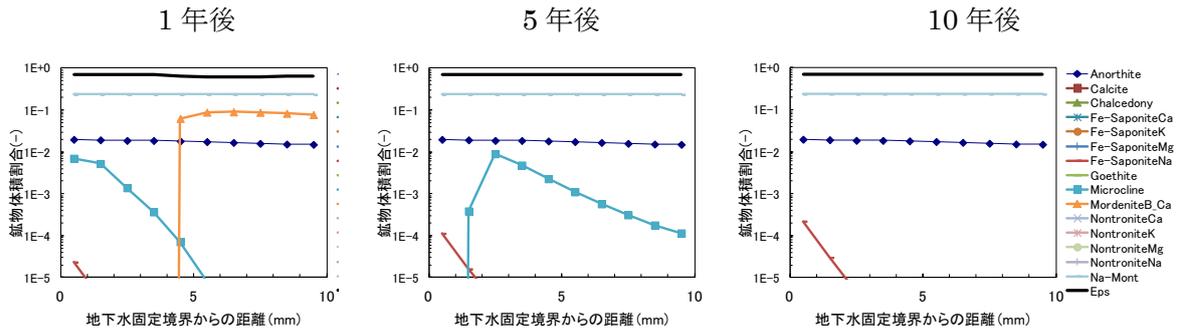


鉱物分布 (縦軸はログ)

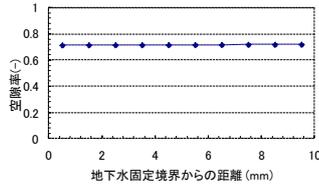
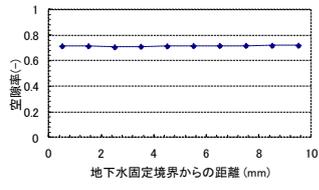
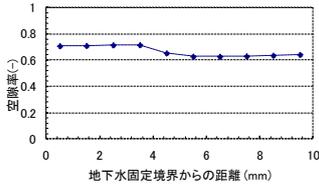


空隙率分布

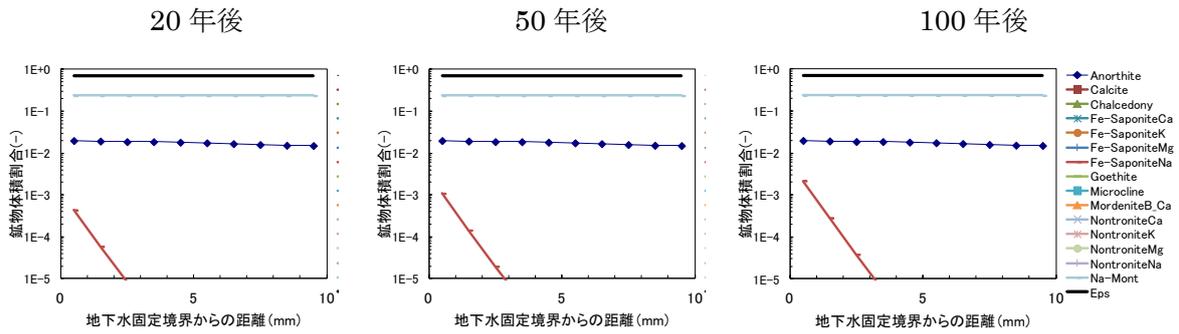
図 5.3.4-2 ケース M1-2 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



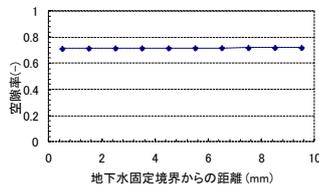
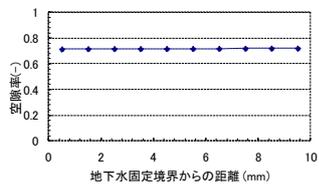
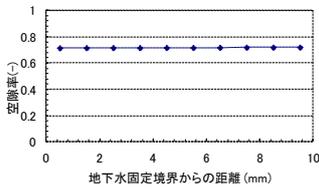
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

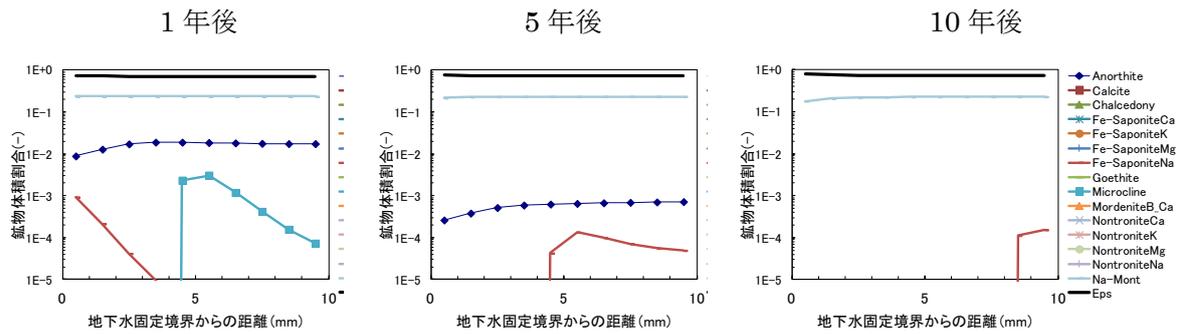


鉱物分布 (縦軸はログ)

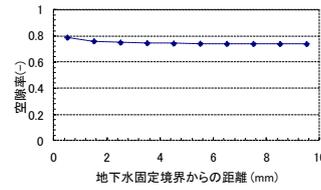
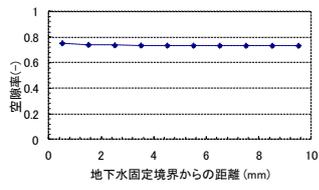
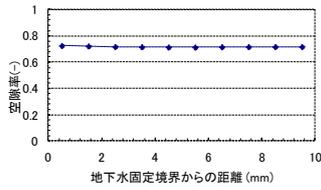


空隙率分布

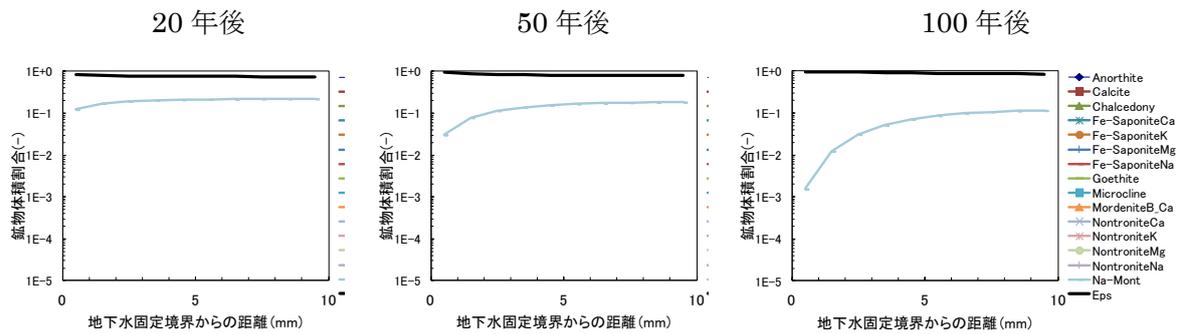
図 5.3.4-3 ケース M1-3 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



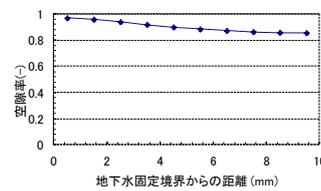
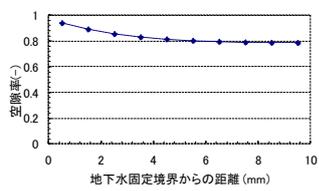
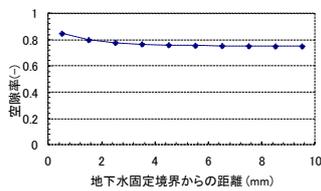
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

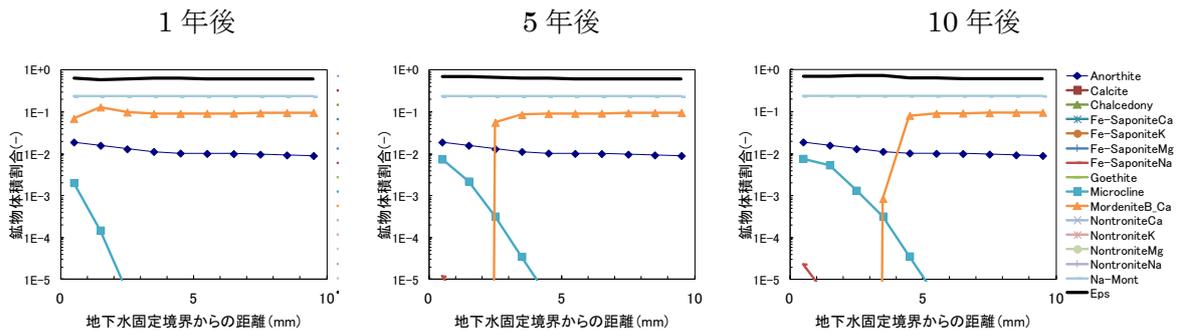


鉱物分布 (縦軸はログ)

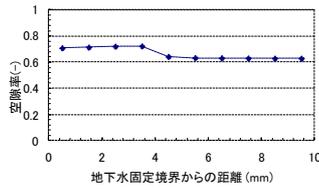
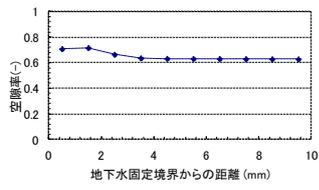
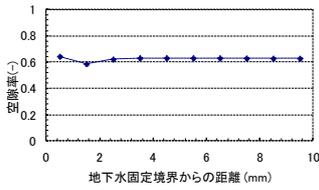


空隙率分布

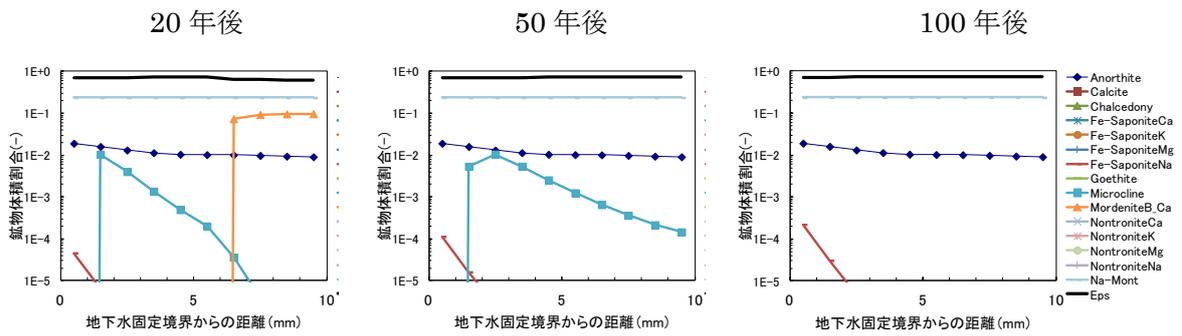
図 5.3.4-4 ケース M1-4 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



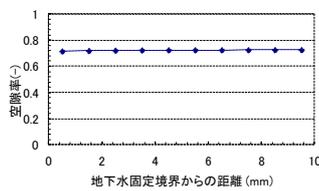
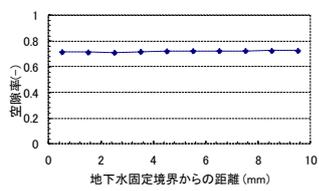
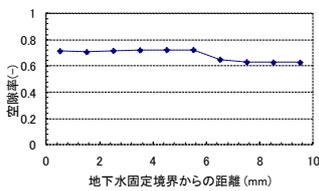
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

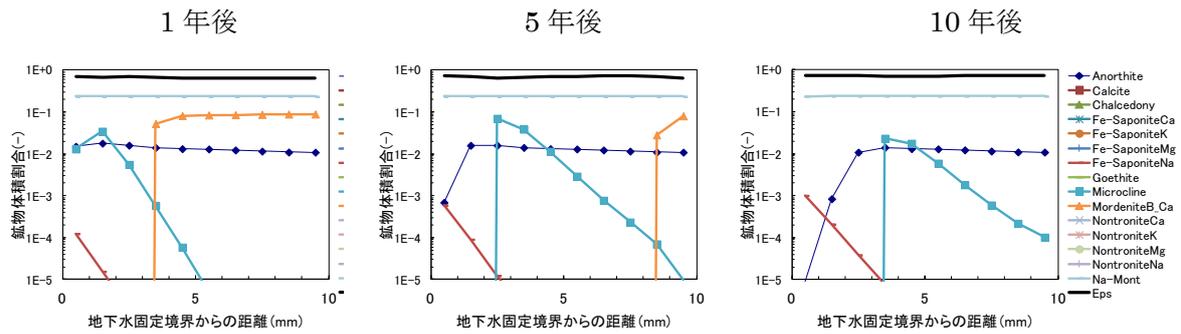


鉱物分布 (縦軸はログ)

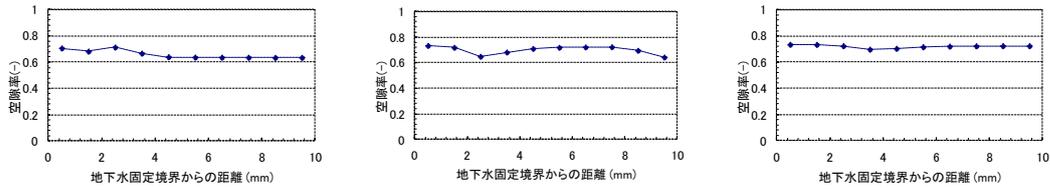


空隙率分布

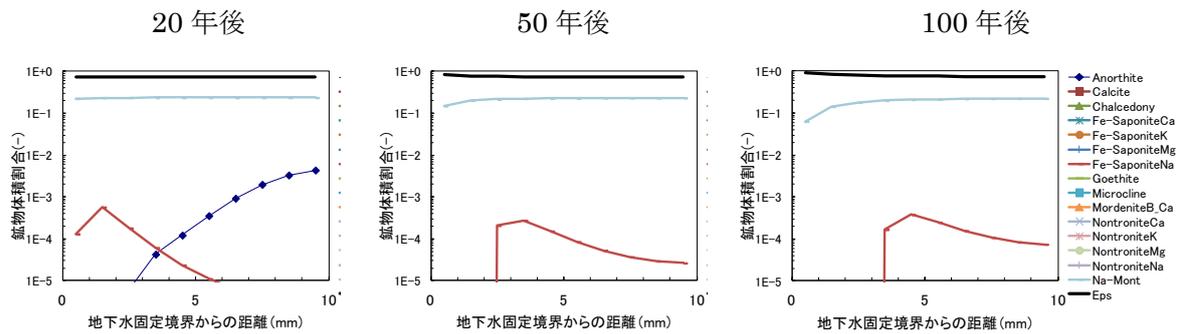
図 5.3.4-5 ケース M1-5 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



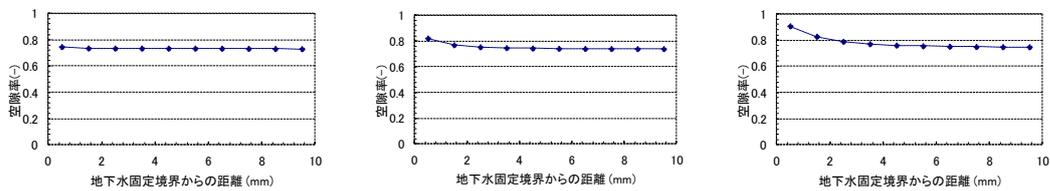
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

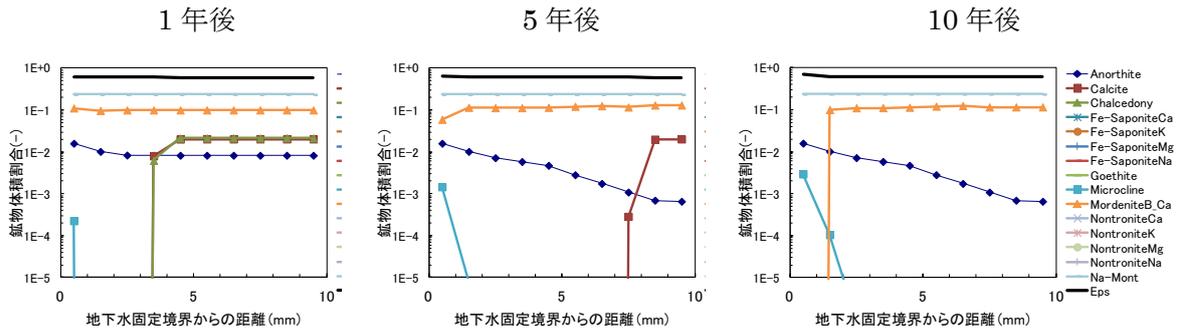


鉱物分布 (縦軸はログ)

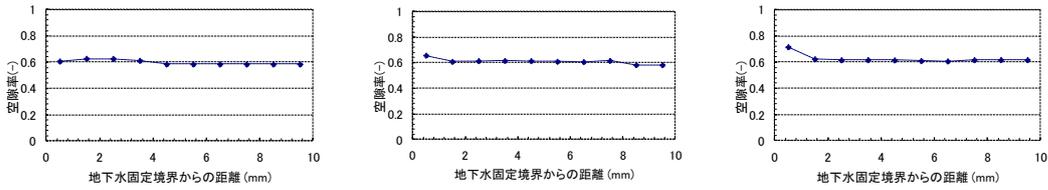


空隙率分布

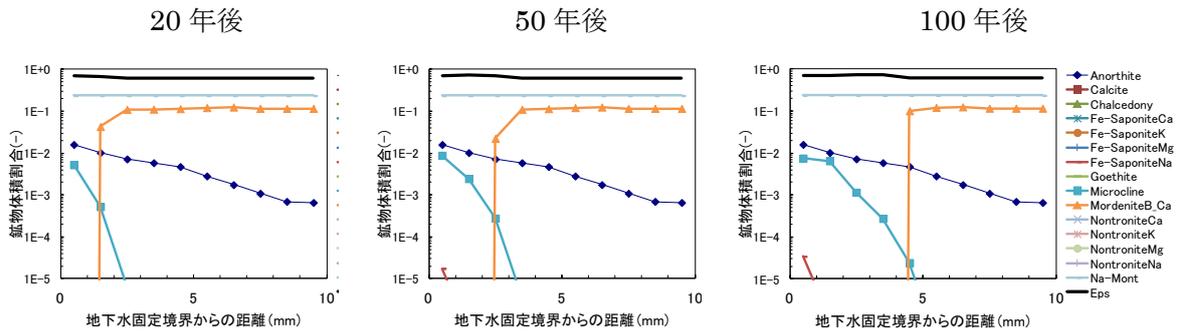
図 5.3.4-6 ケース M1-6 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



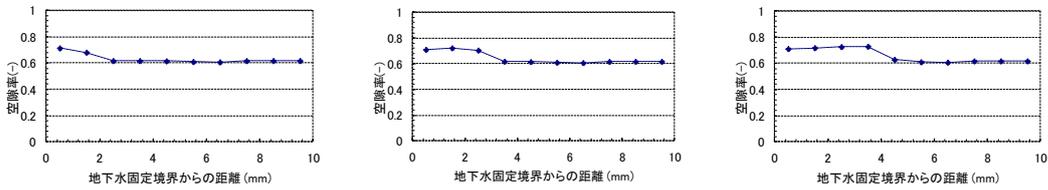
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

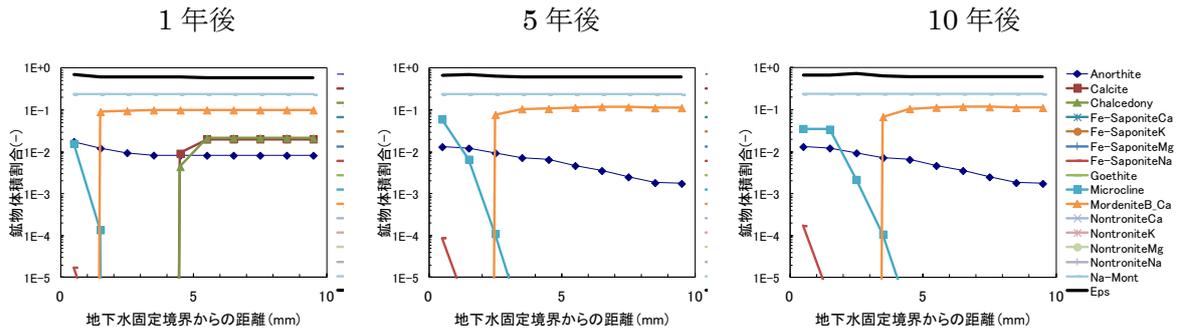


鉱物分布 (縦軸はログ)

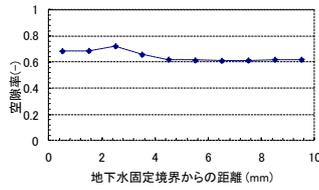
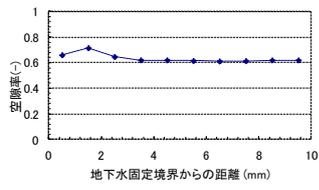
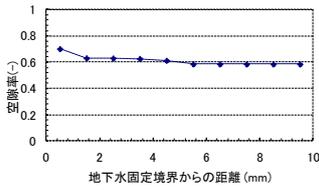


空隙率分布

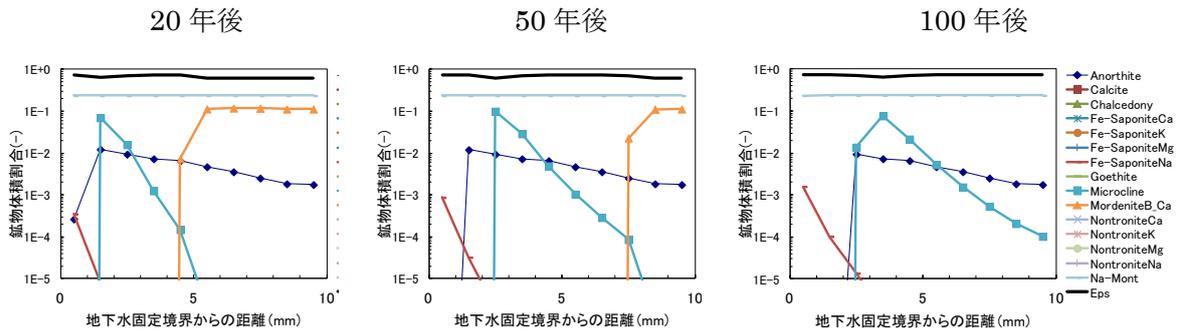
図 5.3.4-7 ケース M1-7 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



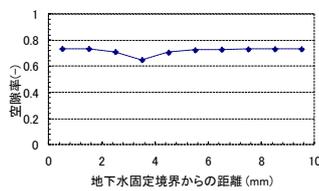
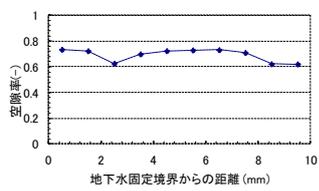
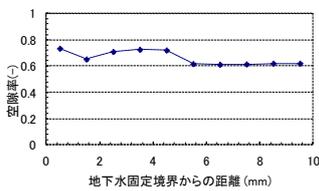
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布



鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

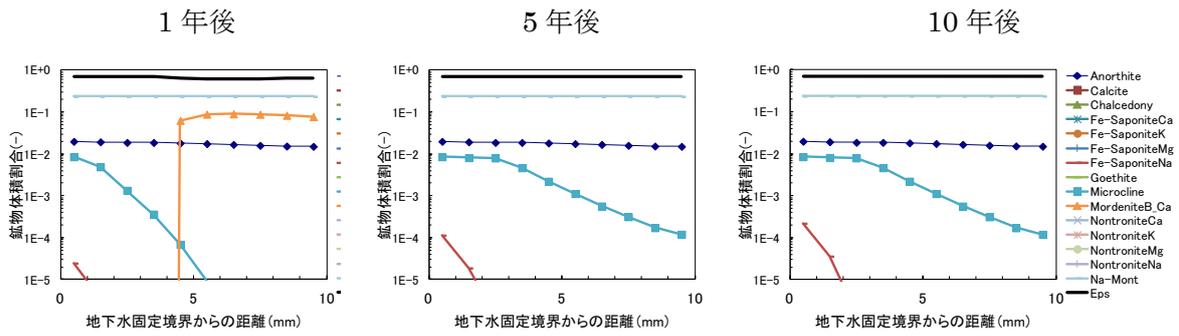
図 5.3.4-8 ケース M1-8 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)

(2) カリ長石及び鉄サポナイトについて溶解速度を適用したケース

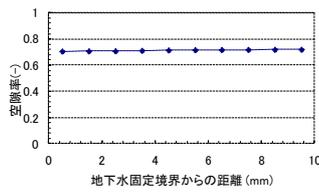
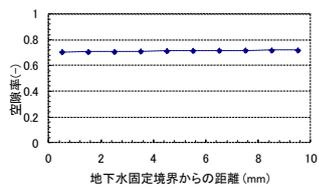
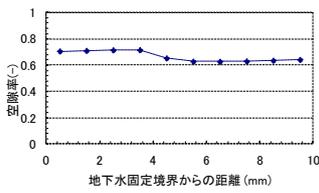
二次鉱物におけるマイクロクリン (Microcline) と鉄サポナイト (Fe-SaponiteNa) について生成は速やかに (沈澱における反応速度として非常に大きい値を設定)、溶解について溶解速度を設定した計算ケース M2-1~M2-6 について、1年、5年、10年、20年、50年、100年後の固相体積分布を図 5.3.4-9 から図 5.3.4-14 に示す。

二次鉱物の溶解速度を設定したため、生成後の溶解が緩やかであった。とくに、カリ長石 (Microcline) の溶解速度が小さい (反応表面積が小さい) ため、生成後ほとんど溶解していない。

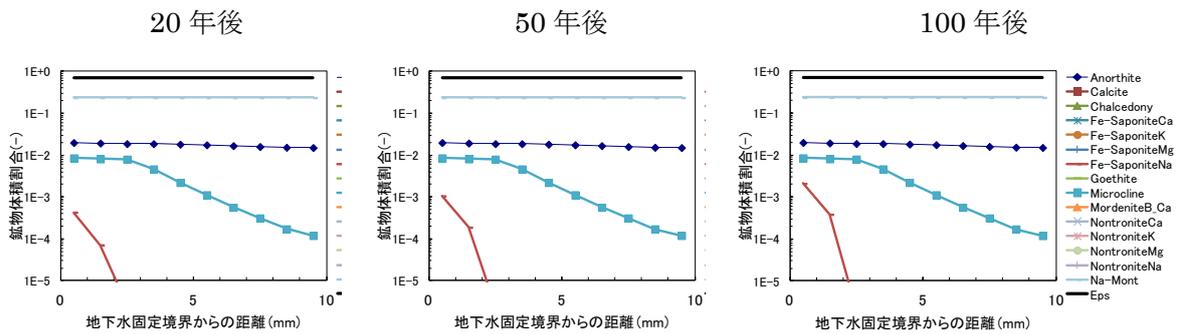
ここで、この変質解析の目標とする図 5.3.1-2 をふまえて計算結果を考察する。図 5.3.1-2 の鉄濃集帯による空隙減少部分より上流側における変質は、モンモリロナイト及び初期固相が溶解して低密度となり、鉄サポナイトとカリ長石が生成している。このような鉱物組成 (モンモリロナイト以外の初期固相の消失と鉄サポナイトとカリ長石の生成) を示すのは、ケース M2-2 (図 5.3.4-10) の 10~100 年後、ケース M2-4 (図 5.3.4-12) の 20 年の上流側と 50~100 年後、ケース M2-6 (図 5.3.4-14) の 100 年後の上流側である。なお、計算ケース M1 シリーズには対応する結果はなかった。すなわち、反応性の高い溶液 2 でカリ長石及び鉄サポナイトについて溶解速度を適用したケースのときである。このときの各固相の量比は経過時間・拡散係数によって異なる。たとえば、ケース M2-2 の 100 年後の上流側では、モンモリロナイト量よりもカリ長石 (Microcline) のほうが多くなっている (他のケース、場所・時間では、モンモリロナイトのほうが多い)。このような固相の量比は、反応速度と拡散速度および経過時間の違いによって異なると考えられる。



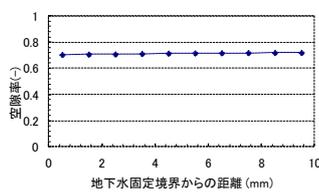
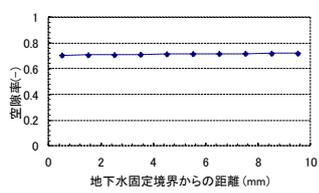
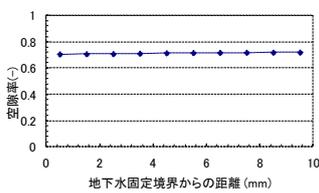
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

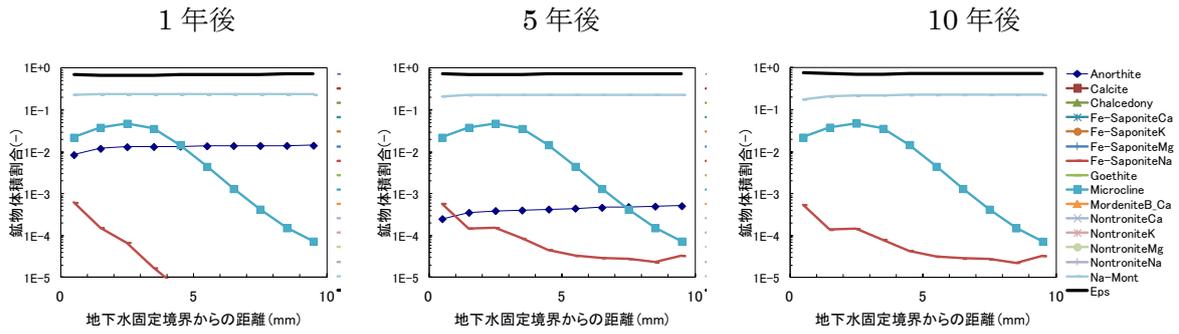


鉱物分布 (縦軸はログ)

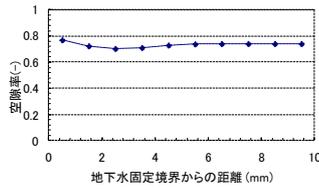
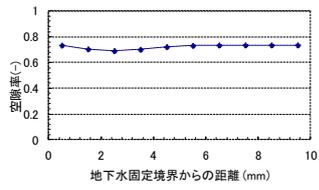
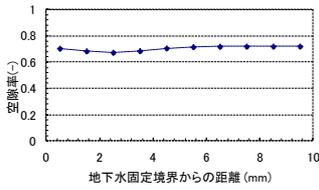


空隙率分布

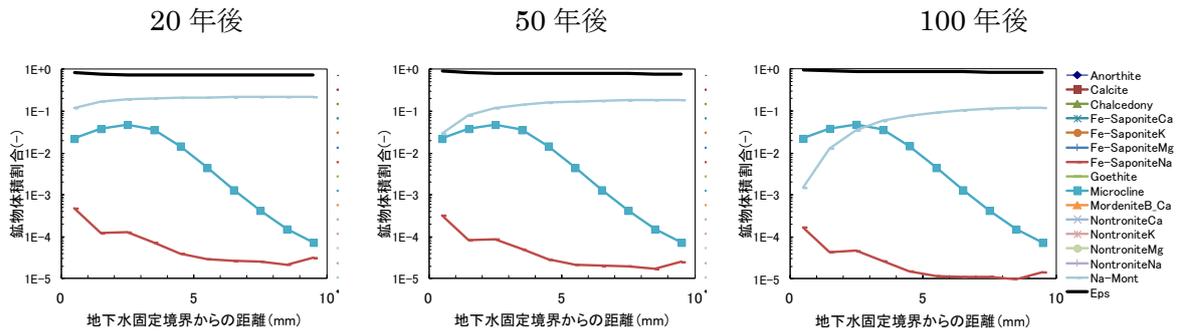
図 5.3.4-9 ケース M2-1 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



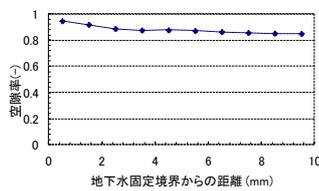
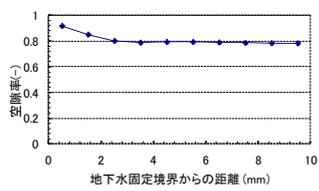
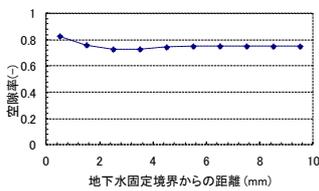
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

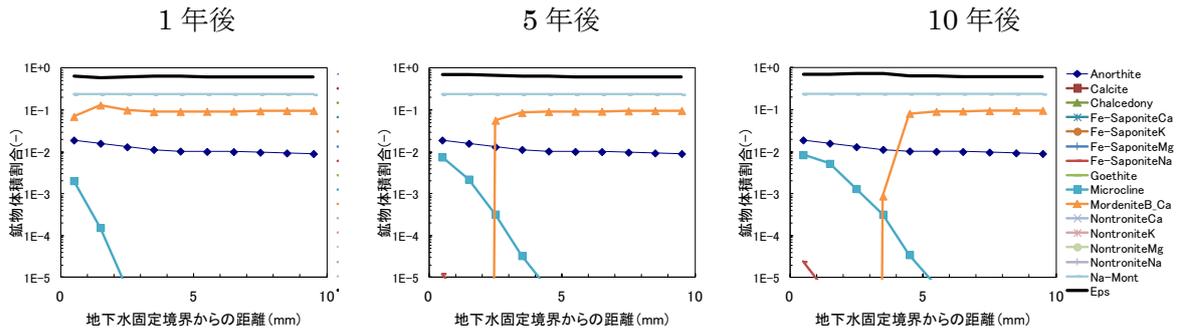


鉱物分布 (縦軸はログ)

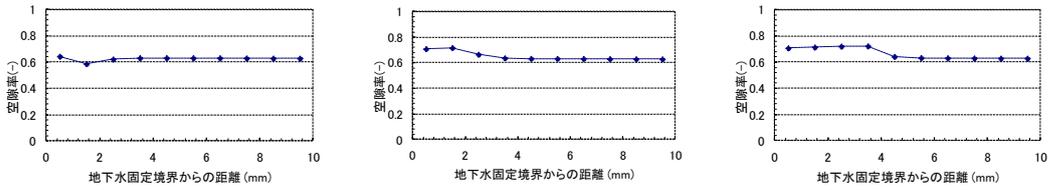


空隙率分布

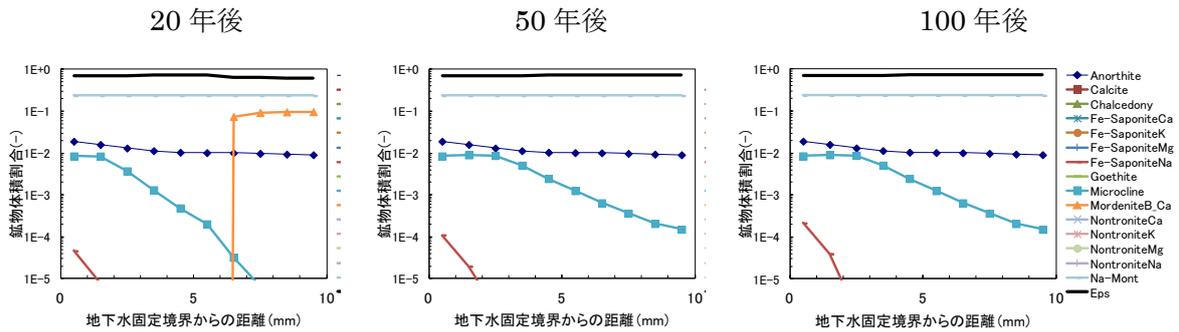
図 5.3.4-10 ケース M2-2 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



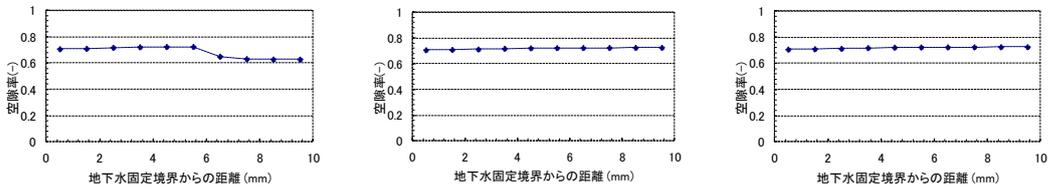
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

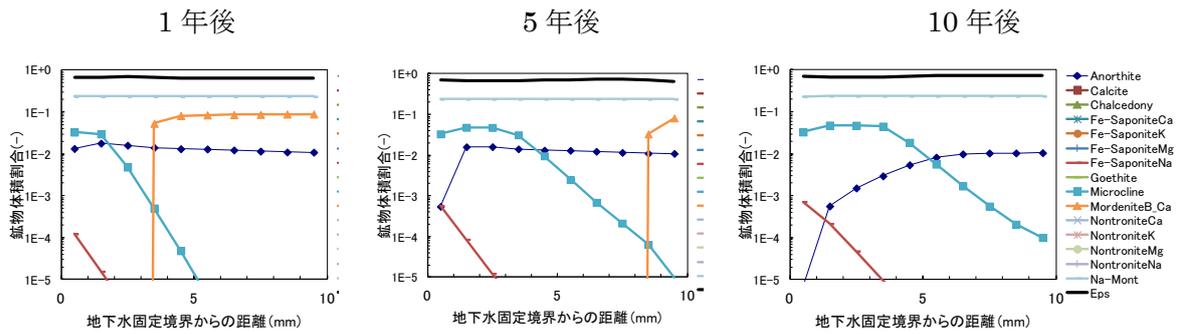


鉱物分布 (縦軸はログ)

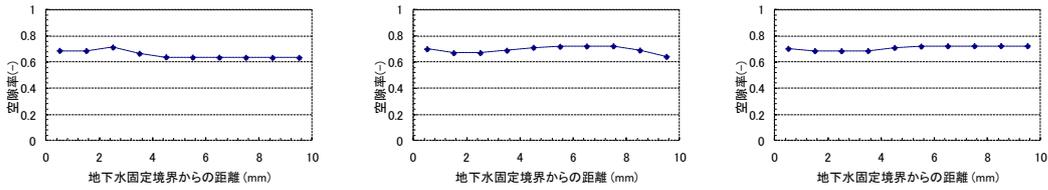


空隙率分布

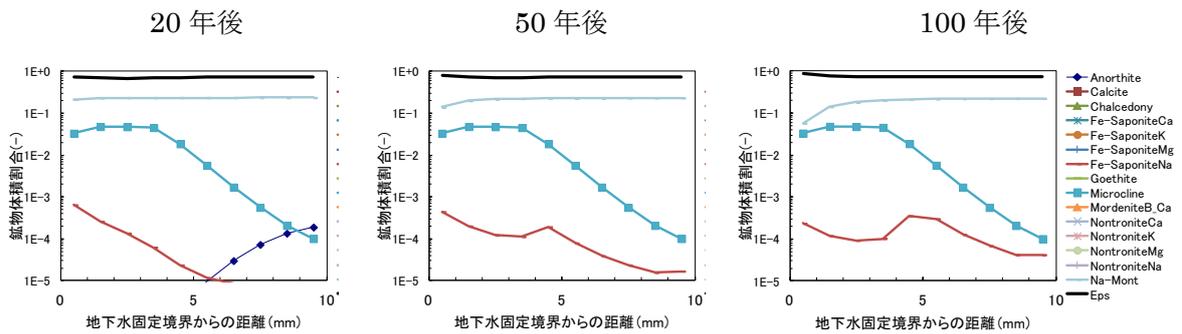
図 5.3.4-11 ケース M2-3 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



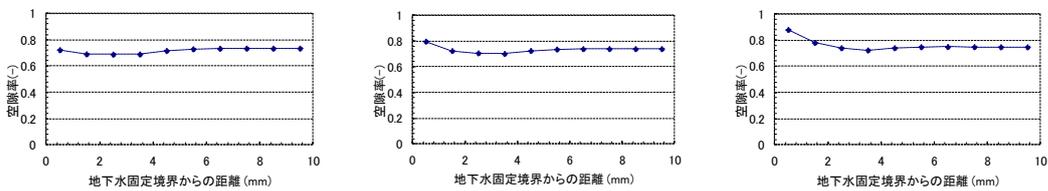
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

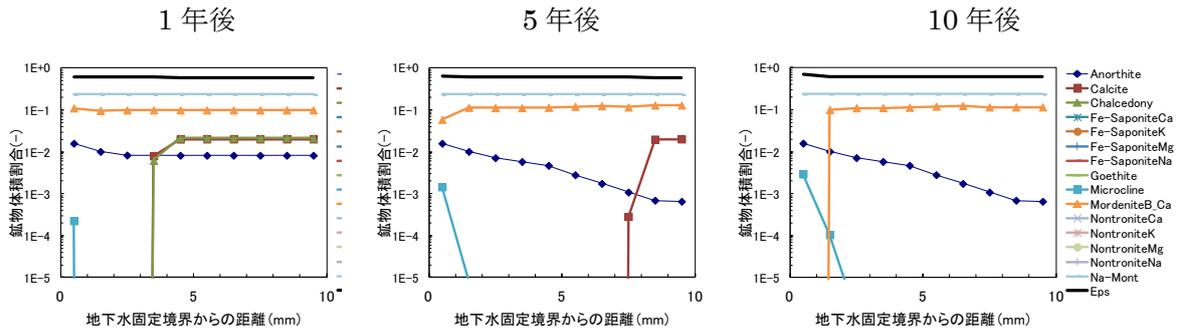


鉱物分布 (縦軸はログ)

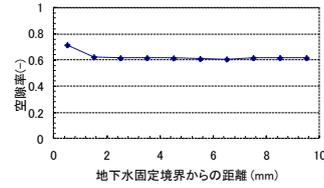
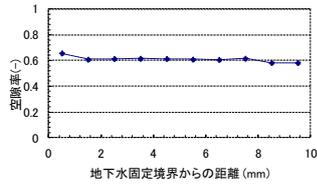
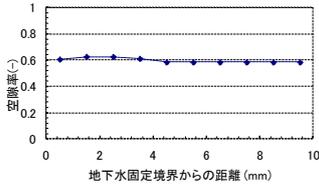


空隙率分布

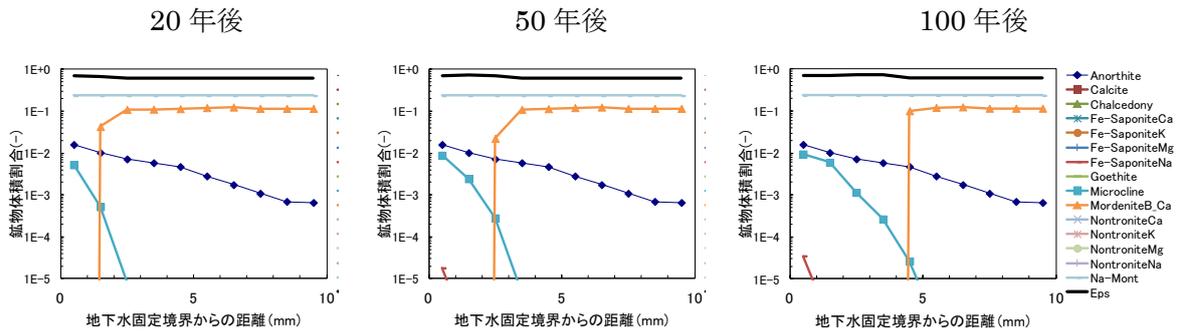
図 5.3.4-12 ケース M2-4 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



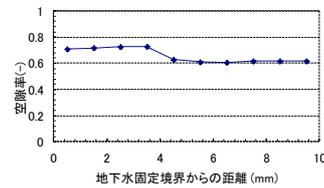
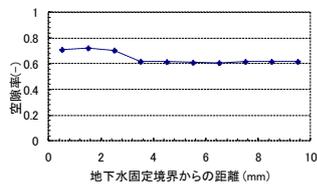
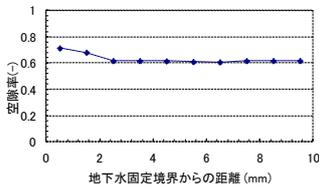
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

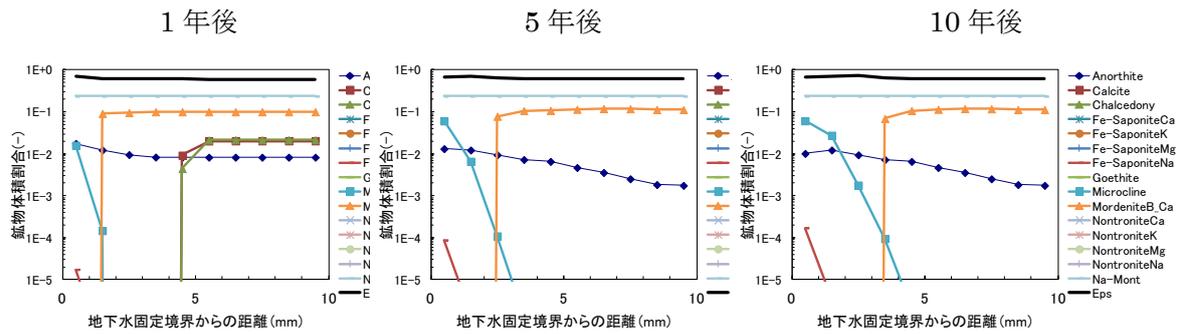


鉱物分布 (縦軸はログ)

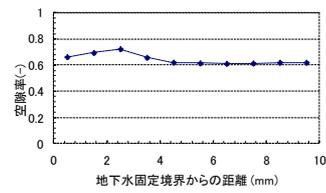
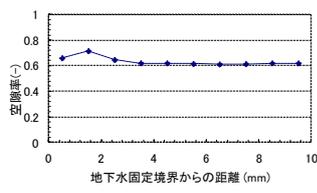
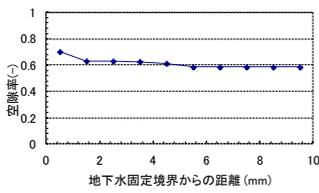


空隙率分布

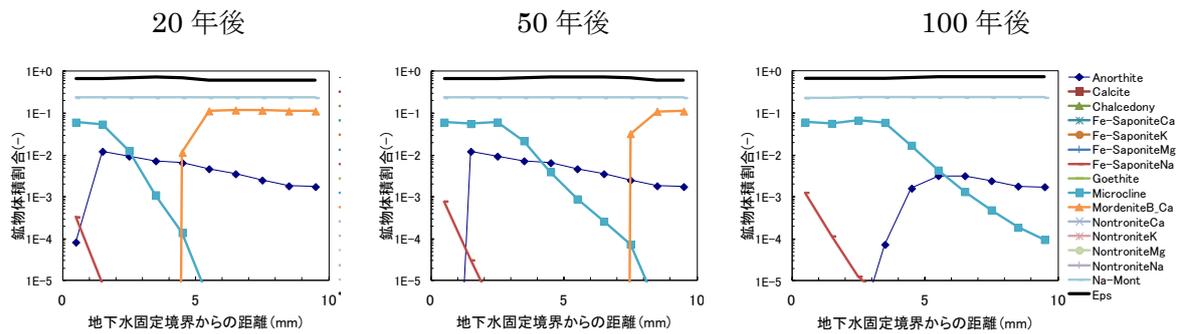
図 5.3.4-13 ケース M2-5 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)



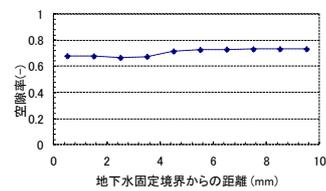
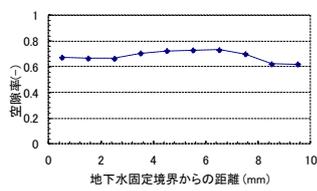
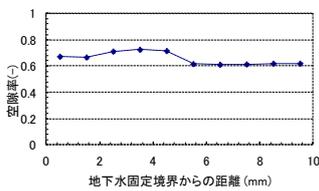
鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布



鉱物分布 (縦軸はログ)



空隙率分布

図 5.3.4-14 ケース M2-6 の変質解析結果 (鉱物の体積分布と空隙率)

(3) 経時変化

比較的変質の早い地下水組成である溶液 2 における計算結果について、地下水境界に接する部分とベントナイト部中心部の固相濃度の経時変化を図 5.3.4-15、図 5.3.4-16 に示す。

上記(1)において考察を行っているが、拡散係数の増加とともに変質が早くなる傾向である。拡散係数が 1 桁小さいと二次鉱物の生成や溶解は 10 倍程度遅くなる傾向があるが、溶解速度を設定した初期固相であるモンモリロナイト (Montmor-Na) と灰長石 (Anorthite) については、その効果 (10 倍遅くなる効果) はやや少ない。なお、二次鉱物については、初期固相の溶解量もその生成挙動に影響すると考えられるため、厳密には拡散速度との関係はリニアではないと考えられる。

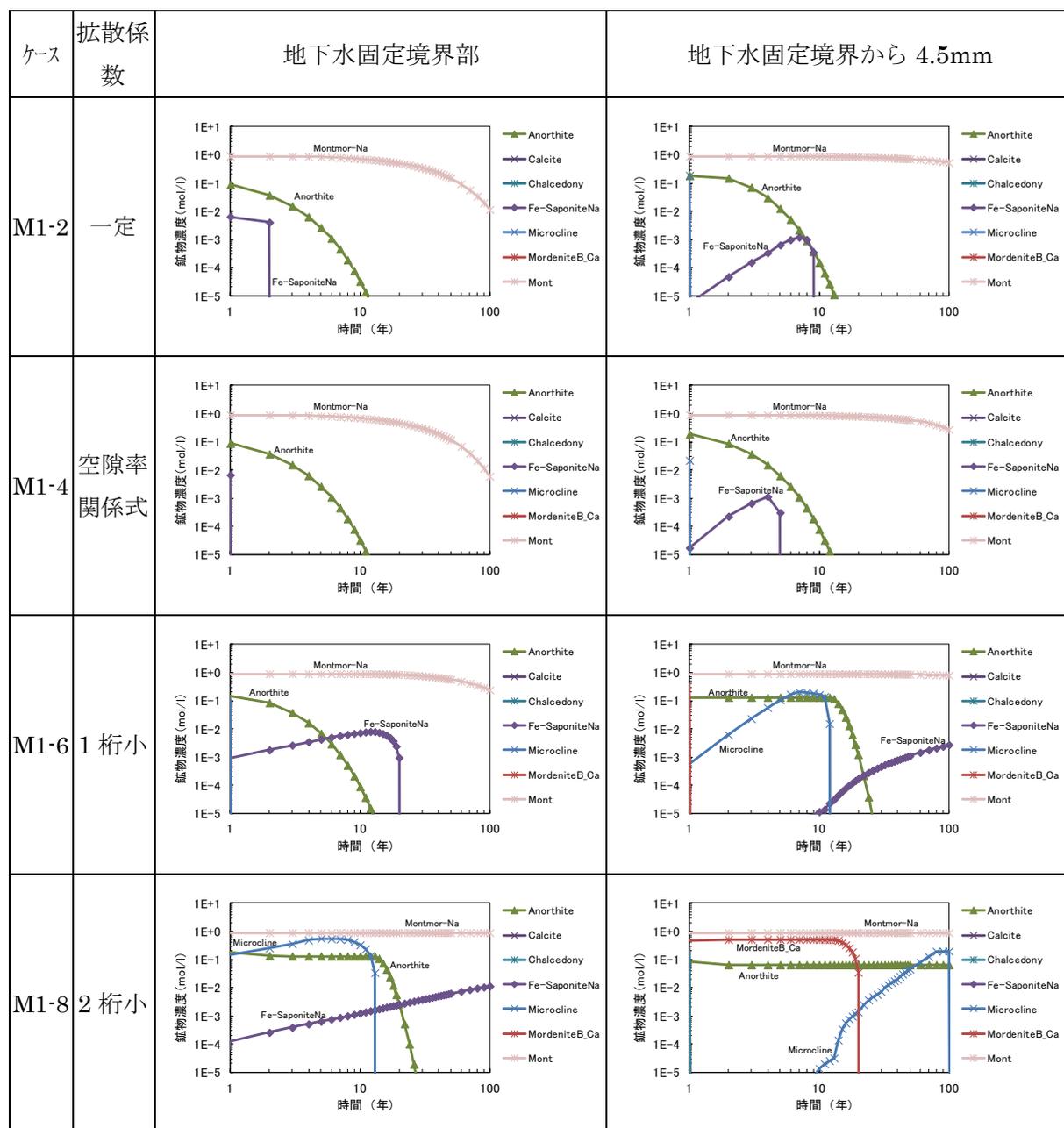


図 5.3.4-15 固相濃度の経時変化 (ケース M1-2, M1-4, M1-6, M1-8)

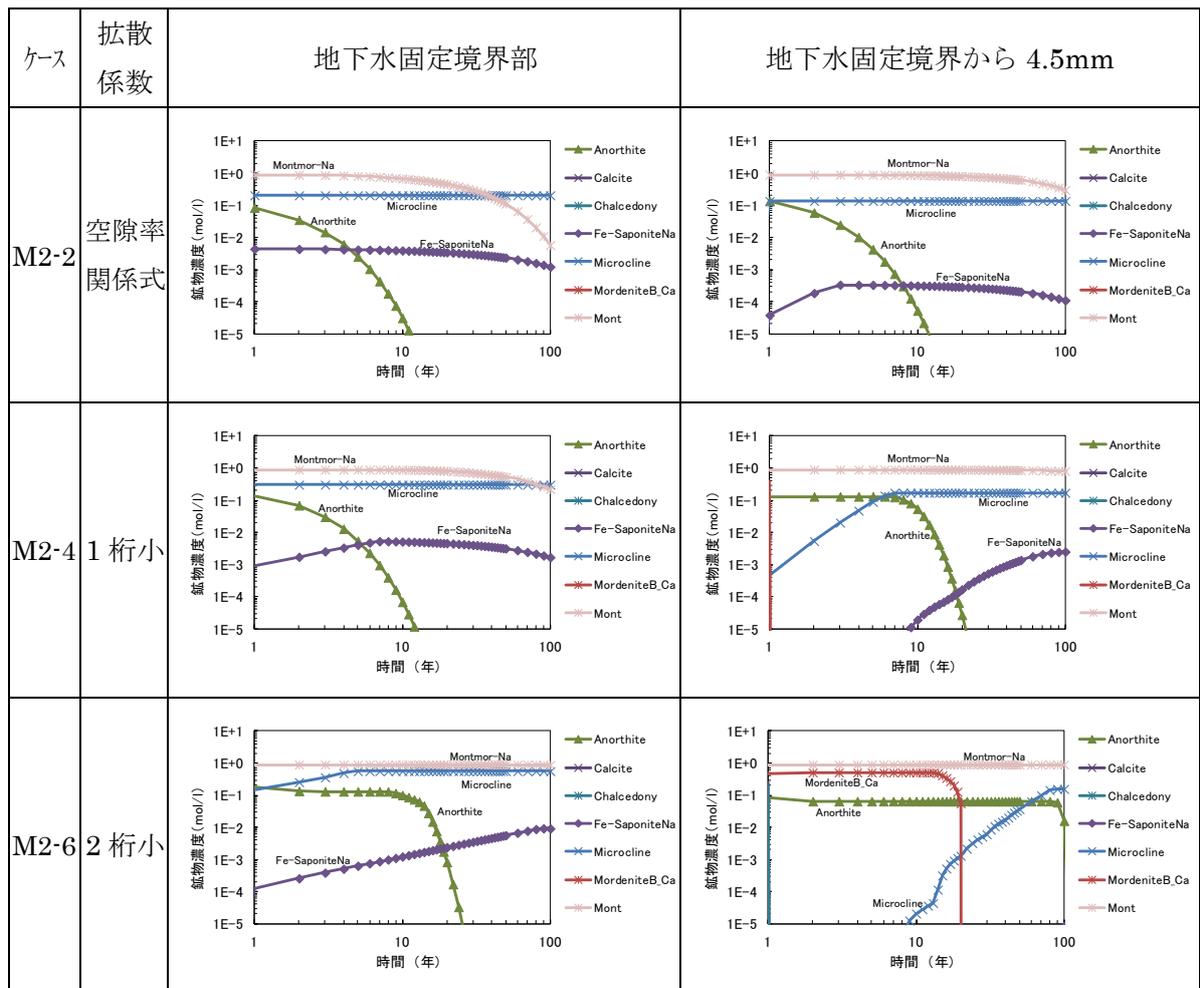


図 5.3.4-16 固相濃度の経時変化 (ケース M2-2, M2-4, M2-6)

5.4 まとめ

Saile 鉱山ではアルカリ変質鉱物として、鉄モンモリロナイト、鉄サポナイト、ノントロナイトが同定されているが、Narra ではアルカリ環境下で鉄サポナイトが生成するサイトが確認され、フィリピンのナチュラルアナログが TRU 廃棄物の人工バリアシステムにおいてアルカリと鉄が供給される環境でのスメクタイトが安定性を示す可能性が高いことが示された。しかしながら、その地球科学計算による評価に必要な鉄含有粘土鉱物の熱力学データは十分ではなく、そのデータ整備と検証も重要な課題である。

現状のデータベースでこれらが十分整備されているものは少なく、このナチュラルアナログや人工バリアシステムの評価に必要な $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の安定相図はデータベースによって大きく異なる。ただし、鉄スメクタイトのデータセットが整備されている Wilson et al. (2006a)[5]の熱力学データセットでは、パラワン島 Narra 地区の高アルカリ地下水の条件では安定相として鉄サポナイトが生成することが示され、このことはフィールドで確認した結果と一致した。また、室内実験で得られたデータでも鉄サポナイトの安定相を確認しており、現状では Wilson et al. (2006a)[5]の鉄含有粘土鉱物の熱力学的データセットを使用して、一次元輸送反応モデリングを実施することが好ましいと考えられる。

二次鉱物（カリ長石、鉄サポナイト、沸石）の鉱物組み合わせを再現するために、それらの二次鉱物の生成は平衡論的、溶解は速度論的に取り扱う必要性が示唆された昨年度[1]の検討について、本質的にはベントナイトのアルカリ変質反応については、反応に寄与するアルカリ溶液の拡散速度と鉱物の溶解・生成（沈殿）の反応速度の大きさによって平衡論と速度論の取り扱いが決まるものと考えられることから、ナチュラルアナログにおける拡散速度を評価し、これと生成する鉱物の反応速度との関係を明らかにすることが当面の重要な課題と位置付けられた。

今年度の変質解析の検討から、反応性の高い pH がより高いアルカリ溶液との反応では、二次鉱物の溶解に反応速度を設定することで、実現象の固相組成・固相分布を再現できる可能性が示唆された。二次鉱物の溶解については、拡散速度より反応速度が十分遅いとみられることから、速度論の適用が妥当かもしれない。ただし、今回のケースではカリ長石と鉄サポナイトの沈殿（生成）・溶解挙動を見るため、二次鉱物として生じると考えられる沸石類は設定していないため、鉄・アルカリ環境下での変質を考える場合には、ベントナイトの構成鉱物が溶解してサポナイトが形成するのか、あるいは沸石が生成するのか、条件によってどちらが支配的になるか見極めることが重要であり、まずは Wilson et al. (2006a)[5]の鉄スメクタイトの熱力学データの適用性を確認する必要がある。その上で、TRU2[2]をはじめアルカリ変質の地球化学計算における二次鉱物の設定について見直しが必要なのかを、ナチュラルアナログ再現解析から検討することが、当面の最も重要な課題である。

[参考文献]

- [1] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター:平成26年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発報告書(第3分冊)ーナチュラルアナログ調査ー(2015).
- [2] 電気事業連合,核燃料サイクル開発機構:TRU 廃棄物処分技術検討書ー第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめー, JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005年9月(2005)、根拠資料集 4-2.
- [3] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター:平成26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(第4分冊)ー人工バリア材料長期挙動評価・人工バリア評価の初期条件の設定ー(2015).
- [4] <https://www.gwb.com/>.
- [5] Wilson, J., Savage, D., Cuadros, J., Shibata, M. and Ragnarsdottir, K.V.: The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(2), 306–322 (2006).
- [6] Wilson, J., Cressey, G., Cressey, B., Cuadros, J., Ragnarsdottir, K.V., Savage, D. and Shibata, M.: The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(2), 323–336 (2006).
- [7] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター:平成24年度放射性廃棄物共通技術調査等事業 放射性廃棄物重要基礎技術研究調査報告書(第3分冊)ー多重バリアの長期安定性に関する基礎情報の収集及び整備ー(2013).
- [8] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター:平成25年度地層処分技術調査等事業 TRU 廃棄物処理・処分高度化開発報告書(第3分冊)ーナチュラルアナログ調査ー(2014).
- [9] 秋田奈生子:オマーンオフィオライトに湧出する高アルカリ泉と沈殿物の地球化学. 金沢大学修士論文, 110 (2002).
- [10] 松影香子・荒井章司:オマーンオフィオライトのマントル〜モホ遷移帯の火成岩岩石学. 月刊地球, **21**(6), 339-344 (1999).
- [11] Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J.: User's guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water-resour. Inv. Rep., 99-4259 (1999).
- [12] (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター:平成23年度放射性廃棄物共通技術調査等事業 放射性廃棄物重要基礎技術研究調査報告書(第3分冊)ー多重バリアの長期安定性に関する基礎情報の収集及び整備ー(2012).
- [13] Blanc, P. and Galihnou, H.: *Thermochimie: Estimation des entropies, capacites calorifiques et volumes molaires des phyllosilicates deshydrates et hydrates*, Rapport final. Rapport BRGM/RP-55966-FR (2007).
- [14] Yokoyama, S., Kuroda, M. and Sato, T.: Atomic force microscopy study of montmorillonite dissolution under highly alkaline conditions. *Clays and Clay Minerals* **53**(2), 147-154 (2005).
- [15] Marty, N.C.M., Munier, I., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Gaboreau, S., Vong, C.Q., Giffaut, E., Cochepin, B. and Claret, F.: Simulation of Cement/Clay Interactions: Feedback on the Increasing Complexity of Modelling Strategies. *Transport in porous media*, **104**, 385-405 (2014).
- [16] Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E. and Nagy, K.L.: Chemical-weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2361-2386 (1994).
- [17] Palandri, J.L. and Kharaka, Y.K.: A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 04-1068 (2004).
- [18] Chou, L. and Wollast, R.: Study of the weathering of albite at room-temperature and pressure with a fluidized-bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2205-2217 (1984).
- [19] Chou, L. and Wollast, R.: Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science* **285**, 963-9938 (1985).
- [20] Burch, T.E., Nagy, K.L. and Lasaga, A.C.: Free-energy dependence of albite dissolution Kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chemical Geology* **105**, 137-162 (1993).

-
- [21] Hellmann, R.: The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 595-611 (1994).
- [22] Knauss, K.G. and Copenhaver, S.A.: The effect of malonate on the dissolution kinetics of albite, quartz, and microcline as a function of pH at 70°C. *Applied Geochemistry* 10, 17-33 (1995).
- [23] Alekseyev, V.A., Medvedeva, L.S., Prisyagina, N.I., Meshalkin, S.S. and Balabin, A.I.: Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1125-1142 (1997).
- [24] Hellmann, R. and Tisserand, D.: Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 364-383 (2006).
- [25] Inskeep, W.P. and Bloom, P.R.: An evaluation of rate equations for calcite precipitation kinetics at pCO₂ less than 0.01 atm and pH greater than 8. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2165-2180 (1985).
- [26] Lioliou, M.G., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G. and Payatakes, A.C.: Heterogeneous nucleation and growth of calcium carbonate on calcite and quartz. *Journal of Colloid and Interface Science* 308, 421 -428 (2007).

第6章 まとめ

6.1 今年度の調査結果のまとめ

本事業で実施したフィリピンにおけるナチュラルアナログは、今後実際に処分事業を進めて行くに当たり、基礎的かつ学際的な知見として処分事業の進捗に貢献し得る諸分野の広範な研究テーマの内、重要な基礎テーマを対象に、大学等の基礎的研究機関等と連携して取り組んでいくことにより、所要の基盤技術を確立することとあわせ、研究成果や収集した情報について広く提供を行い、情報の共有化、知識の普及を図るために、平成 19 年度より「放射性廃棄物重要基礎技術研究調査」の一テーマとして開始された。

ここでナチュラルアナログの対象としているセメントーベントナイト相互作用の問題は、HLW に比べ充填材や構造躯体等多くのセメント系材料を使用されると見込まれる TRU 廃棄物の地層処分において重要な問題であると位置づけられていることから、平成 25 年度より「TRU 廃棄物処理・処分技術高度化開発」において、TRU 廃棄物処分における人工バリア性能評価に係るセメント系材料の影響による人工バリア（ベントナイト）の長期健全性について、ナチュラルアナログ調査を実施することで、アルカリ緩衝材反応による緩衝材の長期変遷に関する直接的な根拠となるデータを取得し、それらフィールドデータと解析モデルを活用したアルカリ変質現象の解釈に基づき、その長期挙動評価の信頼性向上を図ることを目的として、本事業を進めている。

特に、平成 24 年度まで実施してきた Fossil Type のサイトでは環境条件が明確でない（過去に浸出していた）アルカリ地下水の地球化学特性とその反応時間について、それらがより明確に理解できる場として、現在もなおアルカリ性地下水が浸出している Active Type のナチュラルアナログを見つけ出し、そこでの観察、試料採取と分析によりベントナイトの長期のアルカリ変質に関する直接的な根拠となるデータを取得することが重要な課題であると考えている。

上記に示すこれまでの検討で得られた課題を踏まえ、今年度は、ナチュラルアナログ調査として、実施計画策定（6.1.1）、ナチュラルアナログサイトの探査（6.1.2）、年代測定による反応時間の評価（6.1.3）、アルカリ環境下でのベントナイトの長期変質プロセス（6.1.4）、地球化学シミュレーションモデルによる変質解析（6.1.5）、について検討した。以下にその成果をまとめる。

6.1.1 実施計画

平成 25 年度に策定した 5 カ年のナチュラルアナログ調査の全体計画を踏まえ、平成 26 年度ナチュラルアナログ調査の年度計画及びフィリピン国を対象としたフィールド調査の詳細計画を作成した。フィールド調査計画の策定においては、台風等現地の気象状況に対応可能な安全の確保とフィールド調査の効率性を踏まえ、2 チーム編成による調査の実施を反映した。

6.1.2 ナチュラルアナログサイトの探査

5 年間のナチュラルアナログ調査の全体計画と平成 26 年度までの調査結果を踏まえ、平成 27 年度ナチュラルアナログ調査の年度計画及びフィリピン国を対象としたフィールド調査の詳細計画を作成した。フィールド調査計画の策定においては、台風等現地の気象状況に対応可能な安全の確保とフィールド調査の効率性を踏まえ、時間の十分な確保と 2 チーム編成による調査の実施を反映した。

(1) Active Type のナチュラルアナログの特定

pH11 程度の高アルカリ地下水がスメクタイトを含有する粘土質堆積物中に直接浸水しているサイト（コンタクト部）、いわゆる Active Type のナチュラルアナログ、を探査・選定することを目的として、平成 26 年度の概査で pH11 を超えるアルカリ湧水を複数地点で確認したパラワン島中央部の東部沿岸域に位置する Narra 地区を中心に、地質概査、高アルカリ地下水の水理地質学的調査や地球化学的調査およびトレンチ調査などを実施した。

Narra 地区の Narra3-1 地点の高アルカリ源泉（pH11.20）の南東約 100m 下流側に分布する石灰華（Travertine）の平坦地となっている Narra3-2 周辺を対象として露頭調査を行い、2 カ所のトレンチ（トレンチ 1：Narra3-2 の平坦地に注ぐ河川の比較的上流域周辺、トレンチ 2：トレンチ 1 の下流の地形が落ち込んだ先の石灰華の堆積する場所）掘削地点を選定し、トレンチ調査を実施した。

2.0m で基盤岩に達したトレンチ 2 において、基盤岩直上には碎屑性堆積物と思われる粘土層を確認した。このトレンチ 2 を含む 2 ヶ所のトレンチ壁面の浸出水は、pH11 の高アルカリ地下水で流量が多い。またトレンチ 2 の碎屑性堆積物では XRD による鉱物分析からスメクタイトが同定されことから、アルカリ地下水が現在もスメクタイトを含む粘土質堆積物に浸出している Active Type のナチュラルアナログといえる露頭が本事業で初めて確認された。

(2) 高アルカリ地下水の地球科学特性

地下水の地球化学特性と流動特性の観点から、Narra 地区の高アルカリ地下水は、pH と温度が高く、還元性である。また Narra3-1~3-2 地区だけでなく Palawan のアルカリ地下水は総じて Mg 濃度が低く、Ca 濃度が高い蛇紋岩化作用に伴うアルカリ地下水の典型的な特徴を示す。Narra3-2 トレンチの浸透水は Narra3-1 の源泉とほぼ水質が同じであり、一方、表層水と混合しているとみられるアルカリ河川水とは水質が異なる。このことから、Narra3-2 トレンチの浸透水は Narra3-1 源泉の地下水がトラバーチンを上部から下部の方へ浸透したのではなく、Narra3-1 と同様に、高アルカリ地下水が湧出するオフィオライトの亀裂のチャンネルいくつか存在し、そこからの高アルカリ地下水がトラバーチン下の粘土質堆積物に浸透しているものと考えられる。これは、炭酸塩鉱物の縞状構造の形成（透水性が高い層と低い層の成層構造）に伴う固化プロセスにおける続成作用により、炭酸塩岩が深くなるほど熟成され、緻密で割れ目が少ない組織的に安定していくため、炭酸塩質堆積物が不透水層となって上面からの降雨水等の浸透を抑制しているためだと考えられる。

(3) 地質環境

トレンチ 2 の基盤岩直上の碎屑性堆積物は、パラワンオフィオライト（殆どが、ハルツバージャイト）起源の岩片（亜角礫:長径 2cm 以下）の礫と少量の石英安山岩起源の斜長石($Ab_{69}An_{31}$)と石英の斑晶から構成されている。基質は、一部砂質なものもあるが、大部分がシルト質から粘土質を示す。特に、上位層の堆積物（約 20cm の層厚）は細かい層理面が発達する黒色粘土質である。トレンチの西壁の露頭観察、特に、礫種や粒度・構成鉱物・運搬<篩別>・堆積過程などを考慮すると現地性の地滑り堆積物と想定される。

(4) 岩石鉱物学的特性

この碎屑性堆積物に含まれるスメクタイトは、定方位 XRD のエチレングリコール処理によるピークのシフトや 006 面の観察から 3 八面体型スメクタイトであるサポナイトが主であることが同定された。

さらにこのアルカリ地下水と接触していた碎屑性堆積物や基盤岩の薄片の顕微鏡観察から岩石鉱物学的特徴（変質鉱物を含む主要構成鉱物組み合わせ・産状/共生・組織など）について以下のことが明らかになった。

1) 原岩

基盤岩であるパラワンオフィオライトは、単斜輝石を微量含むハルツバージャイト質超塩基性火成岩（斜方輝石かんらん岩）である。

他の碎屑性堆積物(Clastic Sediments)を構成する岩片・鉱物片の原岩は、自形の Cr-スピネルを含有するダナイト質超塩基性火成岩起源（ダンかんらん岩）、透角閃石で特徴づけられるトレモラ角閃岩起源、かんらん石ウェブスライト起源と斑レイ岩起源であると考えられる。これらの原岩は、苦鉄質鉱物の組成とモードによる程度の差はあるが、蛇紋岩化作用が顕著である。

2) 蛇紋岩化作用

超塩基性火成岩と地下水との相互作用過程において、特に超塩基性火成岩の主要構成鉱物であるかんらん石や両輝石で代表される苦鉄質鉱物の蛇紋岩化作用が特筆される。トレンチ 2 の試料からは、高温型アンチゴライトの産状は局所的で、低温型蛇紋石を横断する脈状としてのみ観察される。これら産状関係から、アンチゴライトの形成は低温型蛇紋石の形成後に生じたものと考えられる。この現象は新たな高温環境での形成環境が必要となる。これは、パラワンオフィオライトの定置過程でのテクトニクス変遷過程か、パラワンオフィオライトを構成する斑レイ岩や輝緑岩などの貫入岩による熱の供給によって生じた高温環境が高温型アンチゴライトの生成をもたらしたものと示唆される。

3) 蛇紋岩化作用に伴う水滑石・クリソタイルと地下水との相互作用

このパラワンオフィオライトのハルツバージャイト（斜方輝石かんらん岩）の基盤岩は、炭酸塩鉱物（主に方解石）が少なく、水滑石やクリソタイルが多く含まれる。一般的には蛇

紋岩化作用が進行している超塩基性火成岩体では、地下水（Ca-OH タイプ）は高 Ca になり、その結果、炭酸塩鉱物を多く沈殿する。このことからこの基盤岩は、少なくとも地表近傍ではかんらん石や輝石を消費して蛇紋石などの Mg-鉱物を形成するような地球化学的環境にはないことが示唆される。

一方、碎屑性堆積物を構成する種々の岩片の基質には、少量の炭酸塩鉱物と C-S-H（主にトバモライトなど）が観察される。これは水滑石や蛇紋石の生成後の残液が、Ca や Si に富むようになり析出したものと考えられる。また、植物遺体（木根）を水滑石や C-S-H が置換していることから、高アルカリで、高 Mg/Si 比の地球化学的場と地下水がかなりの時間浸透するような水理場が存在したものと示唆される。基質の 3 八面体型スメクタイト（サポナイト）もこのような環境のもとで形成されたものと考えられる。

(5) 今後の展開

以上の結果を踏まえ、当面の目標であった Active Type のナチュラルアナログサイトを特定することができ、今後ナチュラルアナログ調査として一段階ステップが進み、このナチュラルアナログサイトでのアルカリ変質プロセスの調査を中心に今後展開することとなる。

ただし、アルカリ地下水と接触していたスメクタイトは 2 八面体型のモンモリロナイトではなく 3 八面体型のサポナイトである。サポナイトの生成やアルカリ地下水との相互作用をナチュラルアナログとしてどう位置づけるかを明らかにして、今後の調査を進める必要がある。

6.1.3 年代測定による反応時間の評価

今年度調査したパラワン島 Narra 地区のトレンチサイトでは、アルカリ地下水によって生成・堆積した炭酸塩の年代にかかわる埋没木根や貝（化石）が見つかったことから、炭酸塩の TL 年代測定に加え、新たに埋没木根の放射性炭素による絶対年代測定と、貝の鑑定による種の同定から棲息環境による堆積環境と棲息期間による相対的な年代推定を実施した。

特に、トレンチ 1 の最下部（深度約 2.8m）を構成する堆積性炭酸塩岩層中の埋没木根の放射性炭素による絶対年代として、約 4,500 年前(4554±82BP)の年代値を取得した。この年代値は、埋没木根の母岩がパラワンオフィオライト起源の高アルカリ湧水からの化学的沈殿により形成された堆積性炭酸塩岩であり、その時棲息していたあるいは遺体としての植物木根が沈殿・堆積・固結プロセス中に取り込まれたものと考えられる。従って、この埋没木根の賦存（産状）は高アルカリ地下水湧水の時間スケールと見なすことが出来る。つまり、過去約 4,500 年前より高アルカリの湧水が始動していたことになる。しかし、この埋没木根を含有している堆積性炭酸塩岩はパラワンオフィオライト基盤岩の直上に累重しているものでないことから、高アルカリ湧水の時間スケール（始動開始時期）はより古くなることが見込まれる。さらに、現在、トレンチ 1 及び 2 の壁面からの湧水は pH>11 で、その pH は、パラワンオフィオライト起源の湧水源のものと同様である。

パラワンオフィオライト基盤岩の直上に累重している碎屑性堆積物とその中位にある堆積性炭酸塩岩および、最上位にある堆積性炭酸塩鉱物質堆積物に含有される貝は、亜熱帯～熱帯の淡水

～汽水の砂泥底に棲息する現生種の巻貝（ソデカワニナとタイワンカワニナ）である。生態的には、幼生中は海に出てまた、河川に戻る両側回遊の活動をすることから、海との連結性があり、トレンチ周辺の地質環境や堆積環境を推察する上で有効である。ただ現生種ということで棲息期間（年代）を決めることは難しいが、経験的には数千年程度の時間スケールであることが推定される。この時間スケールは放射性炭素測定による絶対年代値の枠内である。

炭酸塩の TL 年代測定では、合成鉱物を使った基礎実験で炭酸塩の Mn 濃度と TL 特性の関連性がわかったことを踏まえ、対象試料の Mn 濃度から TL 年代を補正する係数を算出した。これを用いて、パラワン島 Narra 地区のトレンチサイトの炭酸塩試料の TL 年代を評価した結果、表層部の炭酸塩の年代は 988ka、最深部の炭酸塩では 173ka となった。上記の ^{14}C 年代を求めた木根が炭酸塩の形成とともに埋没したと考えると、両者の隔たりは大きく、さらに検討が必要である。ただし、これまで実績を積んできた Saile 鉱山の基盤岩の亀裂中のカルサイトや Bigbiga の石灰質砂岩（あるいは石灰岩）のボーリングコアに比べると、今回の試料は含水率が高く分析資料としての状態は極めて悪かったことも原因一つとしてあげられる。

今後は、パラワンオフィオライトの直上に累重する碎屑性堆積物と、黒色の腐植性炭酸塩質堆積物が腐食性堆積物に含有される動植物化石による絶対年代測定値と相対年代測定を行い、より現実的な高アルカリ湧水の始動時間を明らかにして、これらの堆積物に含有される粘土鉱物（主に、スメクタイト他）の高アルカリ地下水環境下でのアルカリ変質反応とその反応経路および、長期安定性に関する時間枠（時間スケール）を設定することである。つまり、ナチュラルアナログ（自然系）に対する時間枠の設定を行うことである。

また、TL 年代測定では、正確な年代を求めるには以下の考慮する課題がある。

- ① 方解石では、最初の加熱（Natural 測定）の際に大きな感度変化が生じ、年代が過大評価、もしくは過小評価される可能性がある。SARA 法を用いる事で感度変化を補正できるが、本測定ではそれを行っていないこと。
- ② 本測定では、 240°C ピークを用いて蓄積線量測定を行ったが、ピーク分離を行わなかったため、高いルミネッセンス強度を示す 330 、 420°C ピークの影響を受け、蓄積線量が過大評価されている可能性があること。
- ③ PWT01-15-Rc-001、PWT01-15-Rc-010A とともに試料中に微量ながら貝等の生物起源のアラゴナイトが含まれている可能性がある。アラゴナイトは加熱することで方解石に転移する。熱ルミネッセンス測定中に、アラゴナイトが方解石に転移し、熱ルミネッセンス感度が大きく変化する可能性があるため、アラゴナイトと方解石の TL 特性を考慮し、補正する、もしくは方解石とアラゴナイトを分別し測定する必要があること。

ただし、今回のトレンチ試料でも年代測定に必要な発光量を示していることは確認できたため、上記の課題をクリアすることでより正確な年代を測定できると考えられる。

また、今回のサイトでは幸いなことに植物や貝などの有機物が、アルカリ地下水の浸出開始時間と関連する炭酸塩の堆積物中にあることから、反応時間の推定においてこれら有機物の ^{14}C 年代等を適用することができたが、このナチュラルアナログで適用可能な年代測定法は限定されており、TL 法による年代測定手法開発は引き続き重要な課題として進めていく。

6.1.4 アルカリ環境下でのベントナイトの長期変質プロセス

Palawan 島 Narra 地区のアルカリ地下水が浸出しているトレンチ 2 の壁面から採取した粘土質の碎屑性堆積物からの 5 試料（そのうちオフィオライト基盤岩の岩石試料が 1 試料）とコアドリルで採取した基盤岩に近い礫を含む粘土質の碎屑性堆積物からの 4 試料について、走査電子顕微鏡観察、電子線プローブマイクロアナライザーによる元素マッピング観察、鉱物のスポット定量分析、鉱物のマイクロ X 線回折分析を実施し、アルカリ変質プロセスに関わる鉱物組成や化学組成の変遷過程について調べた。

パラワン島の Narra 地区のトレンチで確認された pH11.3 のアルカリ環境下にある碎屑性堆積物のスメクタイト（サポナイト）は、C-S-H との共生関係から、現在も見られる低温蛇紋岩化作用による高アルカリ地下水との反応によって形成されたと考えられる。その生成過程では、碎屑性堆積物の超塩基性岩起源のかんらん石、斜方輝石、少量の単斜輝石、角閃石と蛇紋石及び少量の石英、斜長石と高アルカリ地下水との反応であり、かんらん石、輝石に加え Cr-スピネル、磁鉄鉱等のマフィック鉱物から供給される Fe によって鉄サポナイトが生成したものと示唆される。

スメクタイトが高アルカリ地下水によって生成するこのサイトの地質構造学的発展は、①パラワンオフィオライト（ハルツバージャイト質超塩基性岩体）の定置・隆起、②蛇紋岩化作用がに伴う蛇紋石、滑石、水滑石、磁鉄鉱等の沈殿と高アルカリ性（pH > 11）地下水の形成、③パラワンオフィオライトの風化→浸食→移動→（運搬）→堆積サイクルによる碎屑性堆積物の累積と炭酸塩沈殿物（トラバーチン）の堆積、④碎屑性堆積物に含有する斜方輝石、少量の単斜輝石、極少量のかんらん石・角閃石・蛇紋石のアルカリ変質によるサポナイトの生成と炭酸塩沈殿物の圧密作用による岩石（炭酸塩岩）化、⑤現在の環境（蛇紋岩化作用による高アルカリ地下水の生成と碎屑性堆積物への浸出が継続）と解釈することができる。

これらのことから、Narra 地区のナチュラルアナログでは、Fossil Type のナチュラルアナログのように、火山性碎屑物を起源とし続成作用でできたベントナイトに、ベントナイト化後に高アルカリ地下水が過去に浸出したのではなく、このアルカリ環境下でスメクタイト（サポナイト）が生成したため、TRU の地層処分における充填剤等のセメント系材料の高アルカリ浸出水に廃棄体容器等から鉄成分が付加され、それがベントナイトとの長期相互作用どうなるのか（アルカリ変質による鉱物変遷、変質による緩衝材の機能への影響）に関するナチュラルアナログとして解釈するのは困難である。しかしながら、この Narra 地区のサイトでみられるスメクタイトが生成する環境は、高アルカリ溶液がモンモリロナイトを溶解させ非膨潤性の鉱物である沸石等に変質させるだけでなく、モンモリロナイトと同じ膨潤性等の特性を有する別のタイプのスメクタイト（鉄サポナイト）が形成されることを意味し、当然そのような環境ではこの鉄サポナイトは長期間安定に存在する。したがって、Narra 地区の天然現象は、TRU の地層処分場の充填材等のセメント系材料の高アルカリ浸出水に廃棄体容器等から鉄成分が付加されることが想定される人工バリアシステムで、どのような条件でサポナイトが生成し、スメクタイトが安定に存在することになるのかの手がかりとなり得る、絶好のナチュラルアナログであるとだと位置づけられることができる。

さらに、このナチュラルアナログは Active Type であることから、①アルカリ変質反応に寄与

する高アルカリ地下水は、低温蛇紋岩化作用により現在も湧出しているため、その地球化学特性を現地調査により直接把握できる、②炭酸塩や堆積物の年代測定が可能であり、アルカリ地下水との反応時間が推測できる、という利点もあげられる。

また、このサイトでみられるサポナイトが人工バリアシステムのナチュラルアナログというためには、苦鉄質(Mafic)の構成鉱物とアルカリとの反応によってだけでなく、珪長質(Felsic)の鉱物が多く含まれる人工バリアのベントナイト緩衝材のアルカリ変質でも生成するかが重要なポイントであるが、少なくともモンモリロナイトが主要鉱物であるベントナイトとアルカリ地下水との反応により、直下の玄武岩ガラスからアルカリで溶脱した鉄成分も加わり、二次鉱物として鉄サポナイトが生成したが、Fossil Type であるルソン島の Saile 鉱山のナチュラルアナログで確認している（この数 mm の変質ベントナイトでしか鉄サポナイトはみられない）。このことから、アルカリ環境下での鉄サポナイトの生成は人工バリアシステムにおいても生じることが十分予測され、このナチュラルアナログにおいて、鉄-アルカリ-ベントナイト相互作用の地球化学計算による評価も合わせて評価することが重要な課題である。

6.1.5 地球化学シミュレーションモデルによる変質解析

Saile 鉱山ではアルカリ変質鉱物として、鉄モンモリロナイト、鉄サポナイト、ノントロナイトが同定されているが、Narra ではアルカリ環境下で鉄サポナイトが生成するサイトが確認され、フィリピンのナチュラルアナログが TRU 廃棄物の人工バリアシステムにおいてアルカリと鉄が供給される環境でのスメクタイトが安定性を示す可能性が高いことが示された。しかしながら、その地球科学計算による評価に必要な鉄含有粘土鉱物の熱力学データは十分ではなく、そのデータ整備と検証も重要な課題である。

現状のデータベースでこれらが十分整備されているものは少なく、このナチュラルアナログや人工バリアシステムの評価に必要な $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の安定相図はデータベースによって大きく異なる。ただし、鉄スメクタイトのデータセットが整備されている Wilson et al. (2006a)[1]の熱力学データセットでは、パラワン島 Narra 地区の高アルカリ地下水の条件では安定相として鉄サポナイトが生成することが示され、このことはフィールドで確認した結果と一致した。また、室内実験で得られたデータでも鉄サポナイトの安定相を確認しており、現状では Wilson et al. (2006a)[1]の鉄含有粘土鉱物の熱力学的データセットを使用して、一次元輸送反応モデリングを実施することが好ましいと考えられる。

二次鉱物（カリ長石、鉄サポナイト、沸石）の鉱物組み合わせを再現するために、それらの二次鉱物の生成・溶解における平衡論的または速度論的な取り扱いについては、本質的にベントナイトのアルカリ変質反応において、反応に寄与するアルカリ溶液の拡散速度と鉱物の溶解・生成（沈殿）の反応速度の大きさによってその取り扱いが決まるものと考えられることから、ナチュラルアナログにおける拡散速度を評価し、これと生成する鉱物の反応速度との関係を明らかにする必要がある。

今年度の変質解析の検討から、反応性の高い pH がより高いアルカリ溶液との反応では、二次鉱物の溶解に反応速度を設定することで、実現象の固相組成・固相分布を再現できる可能性が示

唆された。二次鉱物の溶解については、拡散速度より反応速度が十分遅いとみられることから、速度論の適用が妥当かもしれない。ただし、今回のケースではカリ長石と鉄サポナイトの沈殿（生成）・溶解挙動を見るため、二次鉱物として生じると考えられる沸石類は設定していないため、鉄・アルカリ環境下での変質を考える場合には、ベントナイトの構成鉱物が溶解してサポナイトが形成するのか、あるいは沸石が生成するのか、条件によってどちらが支配的になるか見極めることが重要であり、まずは Wilson et al. (2006a)[1]の鉄スメクタイトの熱力学データの適用性を確認する必要がある。その上で、アルカリ変質の地球化学計算における二次鉱物の設定について見直しが必要なのかを、ナチュラルアナログ再現解析から検討することが、当面の最も重要な課題である。

[参考文献]

- [1] Wilson, J., Savage, D., Cuadros, J., Shibata, M. and Ragnarsdottir, K.V.: The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(2), 306–322 (2006).

