

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アナログにおける年代測定の検討

3.1.1 目的

ナチュラアナログ研究は、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、沈み込み帯で特徴づけられるテクトニクスの場合、**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℃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、あるいは炭酸塩層やその直下の堆積物の年代決定から、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。

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し、碎屑性堆積物に浸出している **Active Type** のナチュラアナログサイトである。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、断裂系充填物の炭酸塩鉱物（方解石）への適用可能性を示した TL 年代測定が適用可能かを検討する必要がある。また、炭酸塩中の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、 ^{14}C 法年代による年代や堆積環境の推定を試みる。

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実用性

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) オフィオライトー水相互作用（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] (ix) LA-ICP-MS (K-Ar) (x) EPMA (xi) CHIME [8000 万年~] (xii) SHRIMP (U-Pb)	(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）		

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ベントナイトやベントナイト質堆積物への高アルカリ地下水の浸透開始・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では、ルソン島の **Fossil Type** のナチュラルアナログで適用した炭酸塩鉱物の TL 年代測定法について、**Active Type** のナチュラルアナログを確認した Narra3-2 地点の碎屑性堆積物の上部に堆積する炭酸塩層への適用可能性について検討する。ルソン島のナチュラルアナログで対象としたのは、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方解石だったのに対し、パラワン島ナチュラルアナログでは、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。また、不純物等も含むため、TL 法の適用が難しい可能性もある。したがって、このような炭酸塩鉱物の TL 特性を把握し、高アルカリ地下水による炭酸塩層の生成年代の評価への適用可能性を検討する。

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（Narra3-2 地点）では、3ヶ所のトレンチ（トレンチ3～5）では、放射性炭素(^{14}C)年代測定に供することが可能な、炭酸塩層あるいはその炭酸塩層や碎屑性堆積物中に木片、貝殻、腐葉土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。

そこで、これらトレンチの内壁から採取した1件の炭酸塩、4件の木片（植物遺体）と3件の貝殻、2件の土壌を対象に、それら放射性炭素を含む動植物や鉱物の埋没・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スメクタイト（サポナイトやノントロナイト）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。

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）では、Narra のナチュラルアナログのアルカリ地下水が浸出し始めた年代を把握するため、Narra3-2 地点で掘削したトレンチから採取した試料を対象とする。

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石灰華の堆積層に対して、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、平成 27 年度[1]にトレンチ 1 で鉛直方向に採取した 10 試料である（図 3.1.3-1）。これらの炭酸塩試料は、降雨等の影響でゆるく堆積しているため、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、今年度掘削した各トレンチ（トレンチ 3～5）から採取した。トレンチ 3 からは、碎屑性堆積物中のカワニナの貝殻(PWT03-16-Rh-015)、木片(PWT03-16-Rh-016)、底部の土壌(PWT03-16-Rh-017)を採取した（図 3.1.3-2）。トレンチ 4 からは、碎屑性堆積物との境界に近い炭酸塩層中からカワニナの貝殻（PWT04-16-Rh-008：図 3.1.3-4）、木片(PWT04-16-Rh-007)、を採取した（図 3.1.3-3）。トレンチ 5 からは、碎屑性堆積物との境界に近い炭酸塩層中からカワニナの貝殻(PWT05-16-Rh-006)、炭酸塩(PWT05-16-Rh-007：図 3.1.3-6)、木片(PWT05-16-Rh-007B)を、碎屑性堆積物中から木片(PWT05-16-Rh-005)、底部の土壌(PWT05-16-Rh-014)を採取した。

貝殻は特定の層に集中して存在しており（図 3.1.3-4）、現在も生息するカワニナ（図 3.1.3-5）と同種の貝殻である。

炭酸塩、土壌、木片は、超音波洗浄やメス、ピンセット等で異物を取り除いている。土壌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。



図 3.1.3-1 トレンチ 1 での炭酸塩試料（Rc-01~10A）の採取位置（●は貝殻を確認した層）

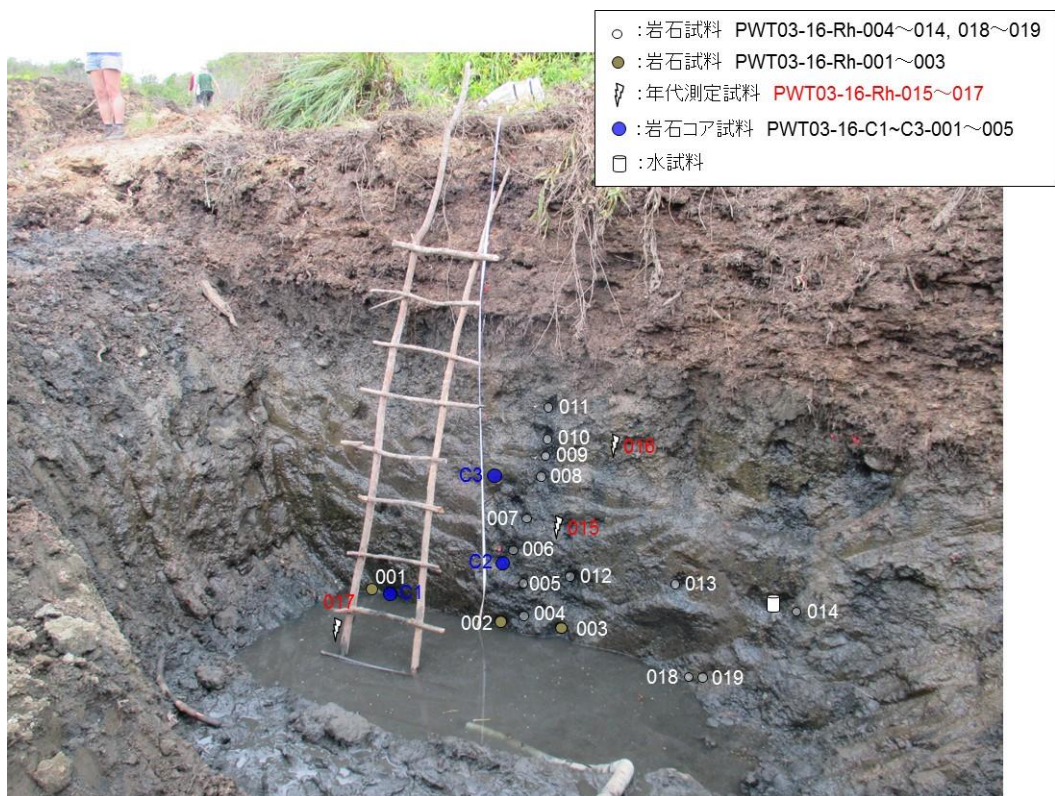


図 3.1.3-2 トレンチ 3 での ^{14}C 年代測定用試料の採取位置 (赤字の 015~017)



図 3.1.3-3 トレンチ 4 での ^{14}C 年代測定用試料の採取位置 (赤字の 007~008)



トレンチ 5 での ^{14}C 年代測定用試料の採取位置（赤字の 005~007, 014）



図 3.1.3-4 カワニナの貝殻（トレンチ 4）



図 3.1.3-5 Narra3-2 地点のアルカリ地下水が流出する河川に現在も生息するカワニナ



図 3.1.3-6 トレンチ 5 の炭酸塩試料（前処理時）

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[2][3]。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。

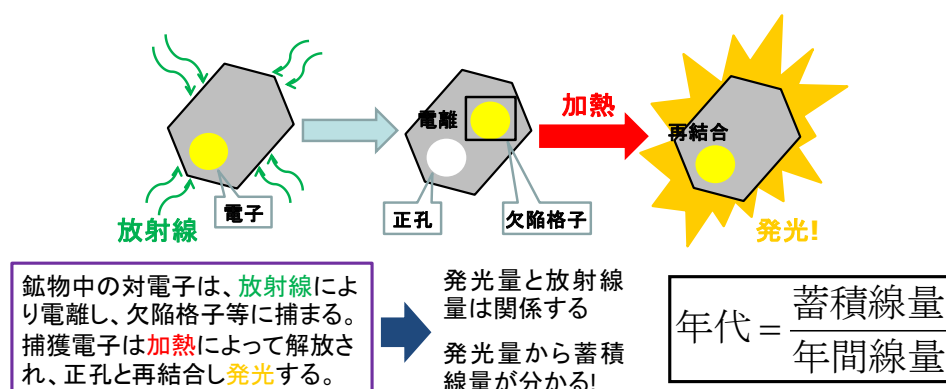


図 3.2.1-1 熱ルミネセンス年代測定の概念

(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[3]。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[4]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。

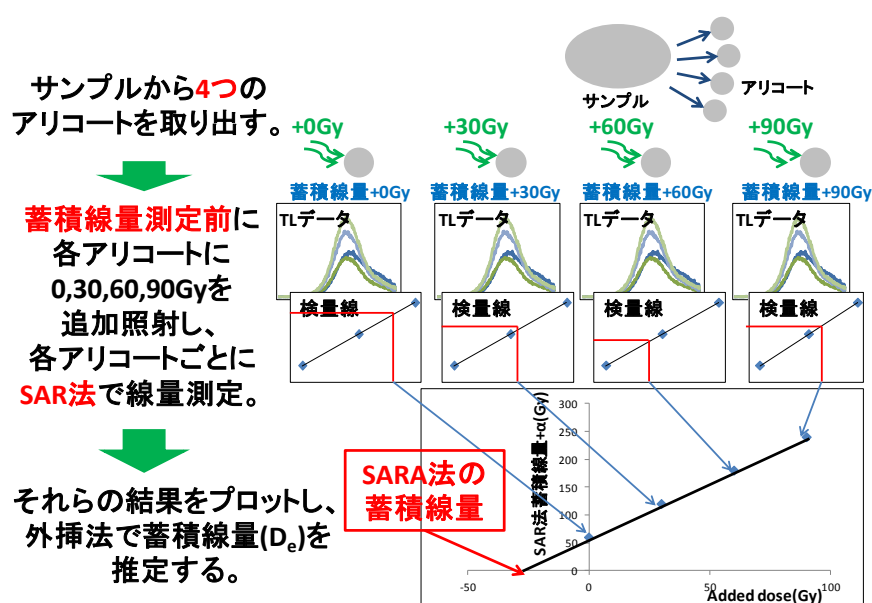


図 3.2.1-2 SARA 法の実施手順のイメージ

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

熱ルミネセンスカラー画像(Thermoluminescence Color Image: 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: RTL) 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(Laser Ablation ICP-MS)を用いて測定する。

1) 年間線量算出

Ito et al. (2009)[5]の式から年間線量を算出する。

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

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

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

$$+ \frac{0.113 \times U(\text{ppm}) + 0.0476 \times Th(\text{ppm}) + 0.202 \times K_2O(\%)}{1 + 1.14 + W.C.} \times c \quad (3.2.1-2)$$

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 μm 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)[6]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[7][8]や、不純物濃度[9][10]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)[9]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)[10]は Medlin(1968)[9]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[11]。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)[12]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変化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。

そこで、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た。平成 27 年度[1]は炭酸塩合成法の吟味および合成された炭酸塩鉱物の鉱物組み合わせ、化学組成、発光の温度情報の詳細調査を行うとともに、主として γ 線に対する反応を調べた。今年度はさらに合成炭酸塩の化学組成のバリエーションを増やし 2 つの元素を混入したものを新たに作成した。平成 27 年度の合成した試料も含め、 γ 線に対する反応を追加で調べ化学組成との関係について明らかにするとともに、 β 線に対する反応を調査した。

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。

微量元素を添加しない試料を 1 つ(Pure calcite)、Mn のみを添加した試料を 5 つ(single 1-5)、Mg のみを添加した試料を 3 つ(single6-8)、Fe のみを添加した試料を 3 つ(single9-11)、合成した。また Mn と Mg を添加した試料を 6 つ(Dual1-6)、Mn と Fe を添加した試料を 6 つ(Dual7-12)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 合成方解石の作成初期条件と Mg, Mn, Fe 濃度

Sample	合成実験の初期条件							1,2 生成カルサイトの元素組成		
	Ion exchanged water (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)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)
No Dope	900	50	50	-	-	-	-	-	-	-
Single1	900	50	50	-	0.005	-	-	-	5.30±0.32	-
Single2	900	50	50	0.005	-	-	-	-	53.8±4.6	-
Single3	900	50	49.95	0.05	-	-	-	-	609±350	-
Single4	900	50	49.5	0.5	-	-	-	-	5220±180	-
Single5	900	50	45	5	-	-	-	-	58300±2100	-
Single6	900	50	49.95	-	-	0.05	-	201±47	-	-
Single7	900	50	49.5	-	-	0.5	-	1560±340	-	-
Single8	900	50	45	-	-	5	-	11800±200	-	-
Single9	900	50	49.95	-	-	-	0.05	-	-	428±357
Single10	900	50	49.5	-	-	-	0.5	-	-	8210±2320
Single11	900	50	45	-	-	-	5	-	-	169000±39000
Dual1	900	50	49.95	-	0.005	0.05	-	214±11	5.79±0.33	-
Dual2	900	50	49.5	-	0.005	0.5	-	1630±20	5.46±0.18	-
Dual3	900	50	49.95	0.005	-	0.05	-	228±5	57.9±1.9	-
Dual4	900	50	49.5	0.005	-	0.5	-	1570±40	50.2±1.6	-
Dual5	900	50	49.9	0.05	-	0.05	-	211±8	548±42	-
Dual6	900	50	49.5	0.05	-	0.5	-	1960±50	532±9.7	-
Dual7	900	50	49.95	-	0.005	-	0.05	-	4.31±0.27	430±30
Dual8	900	50	49.5	-	0.005	-	0.5	-	5.37±0.56	4330±530
Dual9	900	50	49.95	0.005	-	-	0.05	-	42.0±3.9	416±50
Dual10	900	50	49.5	0.005	-	-	0.5	-	49.8±1.9	4190±180
Dual11	900	50	49.9	0.05	-	-	0.05	-	515±14	859±20
Dual12	900	50	49.5	0.05	-	-	0.5	-	557±18	8730±930

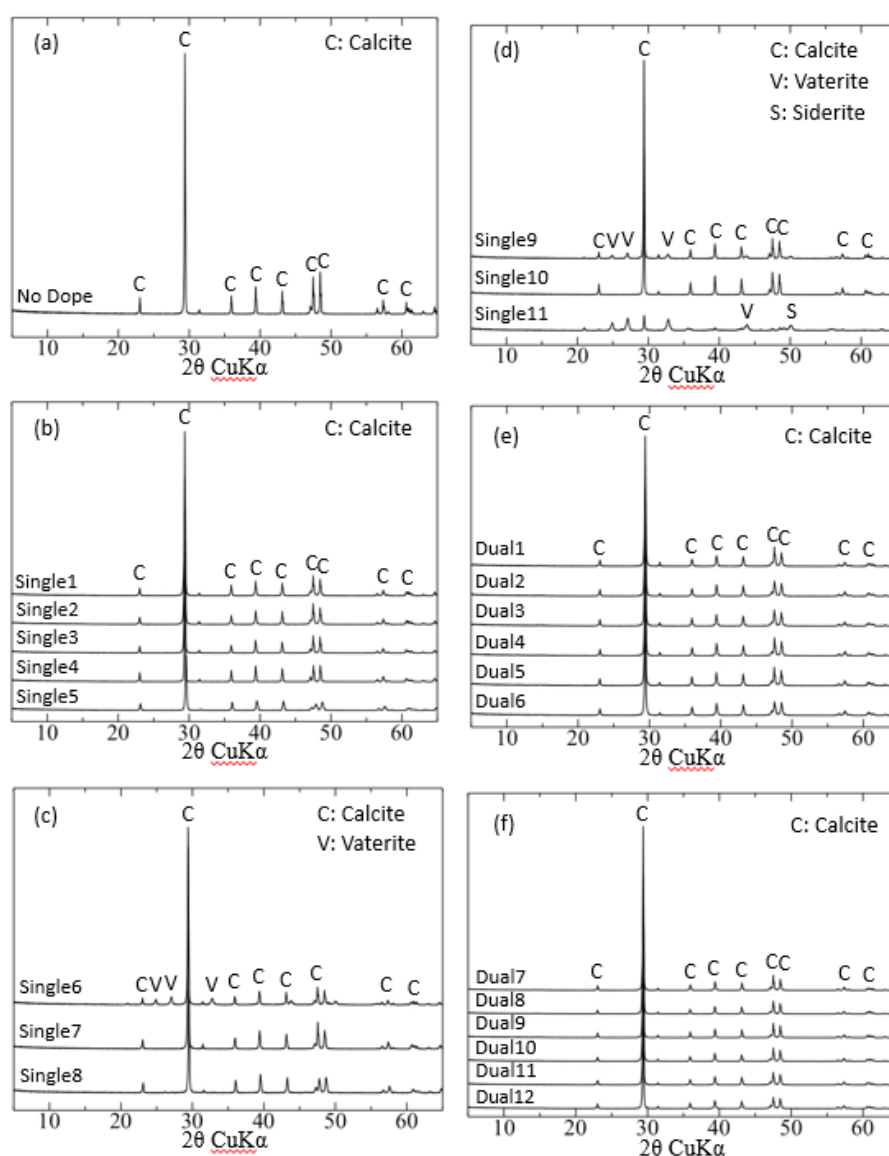
1. Mg, Mn, Fe濃度の誤差 (2 σ) は LA-ICP-MSによる繰り返し測定を4回行い求めた。

2. 化学組成としては添加元素のみ挙げてある。

(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。Mg を添加した試料 1 つ(single6)、および Fe を添加した試料 2 つ(single9, 11)を除いて、純方解石であることを確認した (図 3.2.3-1)。Mg を添加した試料(single6)と Fe を添加した試料のうちひとつ(single9)は方解石とファテライトピークを、高濃度の Fe を添加した試料(single11)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。また高濃度の Fe を添加した試料については、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。single6 と 11 については、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[13]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 Fe を高濃度で添加した試料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。



(a) 添加元素なし, (b) Single1-Single5 (Mn 添加), (c) Single6-Single8 (Mg 添加), (d) Single9-Single11 (Fe 添加), (e) Dual1-Dual6 (Mn と Mg 添加) and (f) Dual7-Dual12 (Mn と Fe 添加) (濃度詳細は表 3.2.3-1 参照)

図 3.2.3-1 合成方解石の 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、図 3.2.3-3 及び表 3.2.3-1 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 ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{39}K , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{62}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zn , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U である。

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成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 3.2.3-4 及び表 3.2.3-1）。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、図 3.2.3-3）。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 Mn を添加した single3、Mg を添加した single6、Fe を添加した single11 の Ni と Cu は高い濃度示した。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。

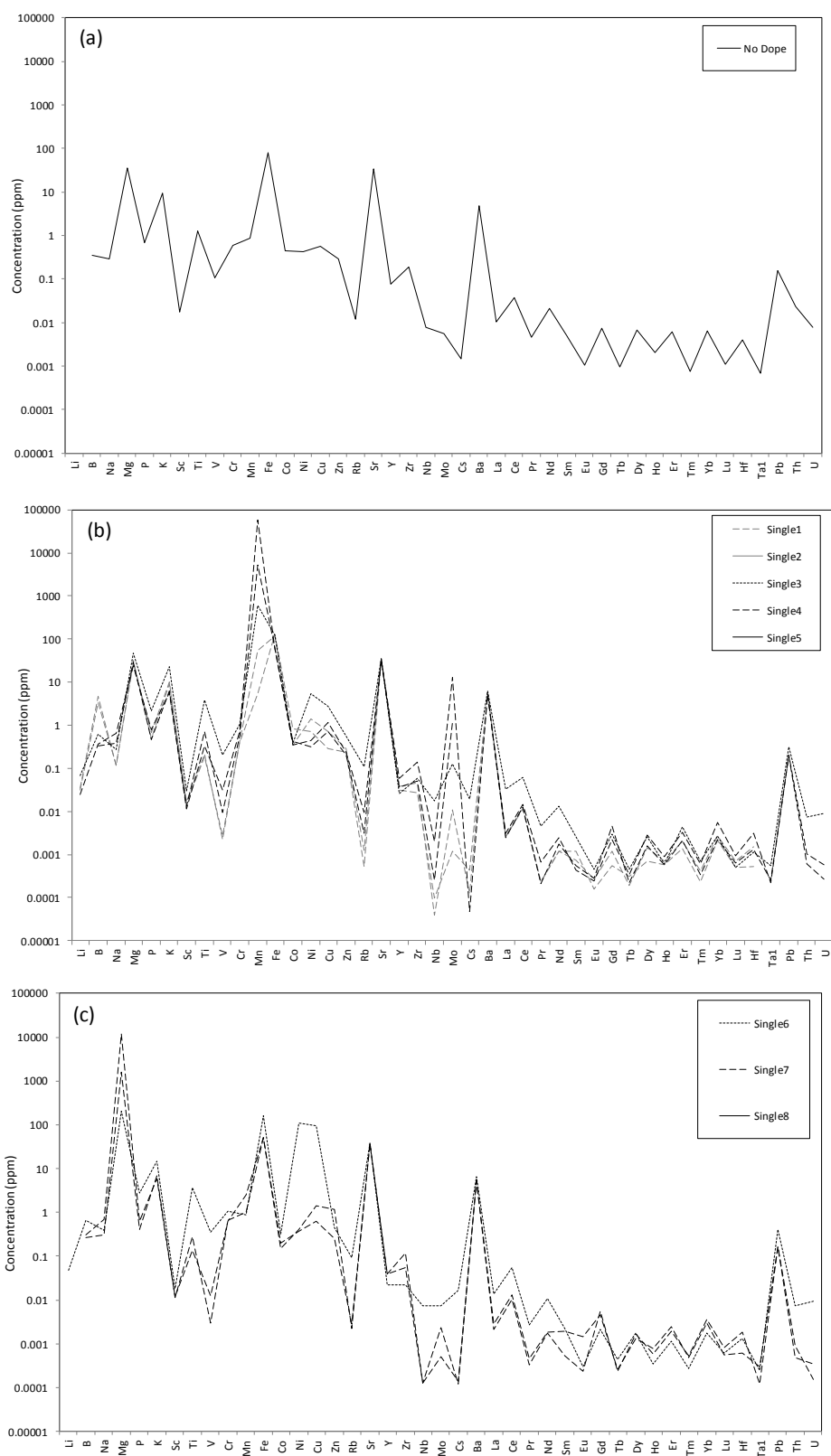
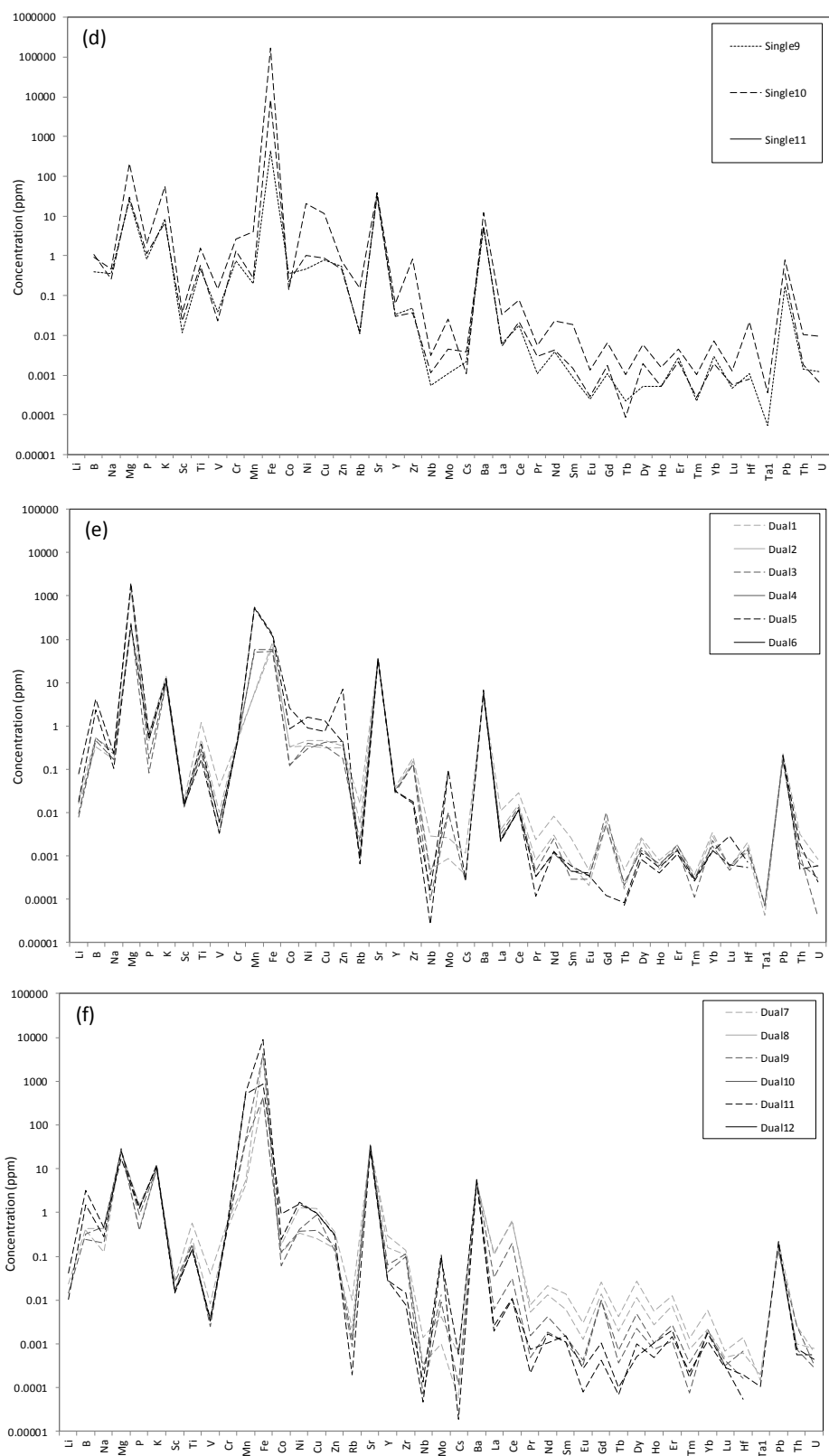
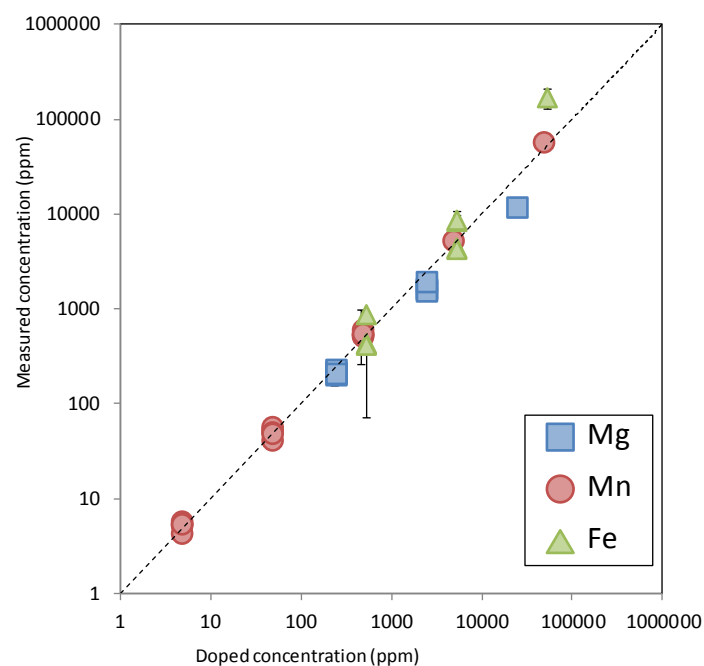


図 3.2.3-2 LA-ICP-MS による合成方解石の微量元素測定結果 (その 1)



(d) Single9-Single11 (Fe 添加), (e) Dual1-Dual6 (Mn と Mg 添加), (f) Dual7-Dual12 (Mn と Fe 添加) (濃度詳細は表 3.2.3-1 参照)

図 3.2.3-3 LA-ICP-MS による合成方解石の微量元素測定結果 (その 2)



※点線は 1:1 を示す。

図 3.2.3-4 添加濃度と測定濃度の関係

(4) 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。本試験を実施している、金沢大学環日本海域環境研究センター地球年代学グループでは、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[14]、より小さい値とする論文もある（0.04, [15]参照）。方解石においては、天然試料の分析に基づく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 60Co-γ線照射装置を用いた。γ線照射実験は2回に分けて実施し、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ッ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。γ線照射を行った試料の熱ルミネッ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を調べ検量線を作成する SAR 法[16]にて等価線量を計算した。γ線と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 線熱ルミネッセンスの発光効率 (γ efficiency)を求めた。

2) β 線照射実験

β 線源として、ディスク型の ^{90}Sr 線源 (^{90}Sr から ^{90}Y の壊変で 0.55 MeV、 ^{90}Y から ^{90}Zr への壊変で 2.3 MeV, 10 kBq, 公益社団法人日本アイソトープ協会) を利用した。2つの線源を用い B1、B2 とした。それぞれの線源による線量は石英の照射および熱ルミネッセンス測定により 0.0275 ± 0.0003 and 0.0305 ± 0.0003 Gy/hour と決定した。線量決定したのと同じ方法で合成方解石の照射を行い、 γ 線照射実験と同様に SAR 法で等価線量を求め X 線に対する β 線熱ルミネッセンスの発光効率(β efficiency)を求めた。

(5) 実験結果

ルミネッセンスの発光効率の測定結果を表 3.2.3-2 にまとめた。 γ 線、 β 線ともに発光効率は 1 より低く、これは X 線源の線量決定に利用した石英と、分析対象の方解石との、構成元素の違いから来ると思われる。石英に比べて方解石では構成元素の質量数が高い(重い)ため、放射線と物質との相互作用における γ 線(1.2 MeV, 1.3 MeV)と X 線(0.059 MeV)のエネルギーの違いの影響がより大きいことがその原因だと考えられる。

次に、天然方解石のデータも合わせて、 β 線熱ルミネッセンスの発光効率と γ 線熱ルミネッセンスの発光効率の関係をみた(図 3.2.3-5)。おおむね 1 : 1 の関係を示すが、天然試料や Fe 濃度が高い試料では、大きく外れる試料もあった。そこでそれぞれの発光効率と化学組成の関係を調べた。

ルミネッセンス発光の原因微量元素と考えられている Mn 濃度の対数に対して γ 線熱ルミネッセンスの発光効率プロットしたところ、おおむね負の傾きを持つ直線上に載った(図 3.2.3-6)。しかしながら、Fe や Mg を一緒に添加した試料では、直線の下側にプロットされる場合が多い。そこで Mn, Fe, Mg 濃度の総和に対してプロットしたところ(図 3.2.3-7)、より相関が良くなった。これらの微量元素の量を測定することにより、 γ 線熱ルミネッセンスの発光効率を類推することが可能であると考えられる。

β 線熱ルミネッセンスの発光効率も同様に Mn 濃度の対数に対してプロットした(図 3.2.3-8)。Mn のみを添加した試料は概ね直線に載るものの、2 元素を添加した試料や天然試料はその周辺にばらつき、あまりいい相関は得られなかった。そこで Mn, Fe, Mg 濃度の総和に対してプロットした(図 3.2.3-9)ところ、同様に Mn のみを添加した試料は概ね直線に載ったが、他の試料はその直線の上部に分布する結果となった。そこで Mn, Fe, Mg 濃度の総和をさらに Fe で割った値を横軸にプロットしたところ(図 3.2.3-10)最も相関が良くなった。方解石はカソードルミネッセンスを生じることが知られており、Fe はカソードルミネッセンスを抑制する働きを示す[12]。Fe 濃度が分母にあることは、Fe 濃度が高いと β 線熱ルミネッセンスの発光効率が高くなることをしめし、カソードルミネッセンスとして放出されるはずのエネルギーがとどまることにより、熱ルミネッセンスとして発光されていると考えることができる。

表 3.2.3-2 β線およびγ線熱ルミネッセンス発光効率

Sample	Beta ray					Gamma ray				
	Beta ray source	Irradiation time (hour)	² Given dose (Gy)	² Measured dose (Gy)	Beta efficiency	Irradiation date	Irradiation time (minute)	³ Given dose (Gy)	⁴ Measured dose (Gy)	Gamma efficiency
No Dope	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	116±1	¹ UD	¹ UD
Single1	B1	742	20.8±2.1	6.74±0.67	0.324±0.032	2015/10/15	13.7	133±1	52.8±2.5	0.398±0.019
Single2	B2	765	23.7±2.4	6.60±0.66	0.278±0.028	2015/10/15	13.7	131±1	43.1±3.4	0.329±0.026
Single3	B1	625	17.5±1.8	2.98±0.30	0.170±0.017	2015/10/15	13.7	130±1	35.2±1.3	0.272±0.010
Single4	B2	931	28.9±2.9	3.52±0.35	0.122±0.012	2015/10/15	13.7	129±1	15.9±1.0	0.123±0.007
Single5	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	128±1	14.7±1.0	0.115±0.008
Single6	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	127±1	¹ UD	¹ UD
Single7	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	126±1	¹ UD	¹ UD
Single8	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	126±1	¹ UD	¹ UD
Single9	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	125±1	¹ UD	¹ UD
Single10	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	124±1	¹ UD	¹ UD
Single11	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	123±1	¹ UD	¹ UD
Dual1	—	—	—	—	—	2016/2/23	14.3	199±10	59.7±6.7	0.300±0.037
Dual2	—	—	—	—	—	2016/2/23	14.3	194±10	65.1±3.2	0.335±0.012
Dual3	B1	1560	43.7±4.4	11.8±0.12	0.270±0.027	2016/2/23	14.3	190±10	41.4±1.1	0.218±0.012
Dual4	B1	689	19.3±1.9	3.30±0.33	0.171±0.017	2016/2/23	14.3	186±10	43.3±1.8	0.233±0.015
Dual5	B2	669	20.7±2.1	3.54±0.35	0.171±0.017	2015/10/15	13.7	123±1	29.4±1.8	0.240±0.015
Dual6	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	121±1	27±0.7	0.223±0.006
Dual7	—	—	—	—	—	2016/2/23	14.3	181±9	54.0±2.6	0.299±0.021
Dual8	—	—	—	—	—	2016/2/23	14.3	177±9	34.0±1.0	0.193±0.011
Dual9	B2	1650	51.1±5.1	24.6±2.5	0.481±0.048	2016/2/23	14.3	172±9	43.2±1.0	0.251±0.014
Dual10	—	—	—	—	—	2016/2/23	14.3	168±8	32.2±1.3	0.192±0.012
Dual11	B2	1660	51.4±5.1	14.3±1.4	0.278±0.028	2015/10/15	13.7	119±1	30.3±1.0	0.253±0.009
Dual12	—	—	—	—	—	2015/10/15	13.7	118±1	27.3±0.8	0.232±0.007

1. Fe および Mg を添加した試料はほとんど発光しなかったため、線量を測定できなかった。
2. β線照射は1試料でのみ可能だったので、誤差として10%を見込んだ。
3. γ線照射量の誤差 (2σ) は線量計として分析した石英試料を2〜3回測定して求めた。
4. γ線照射試料の誤差 (2σ) は各試料3測定行い求めた。

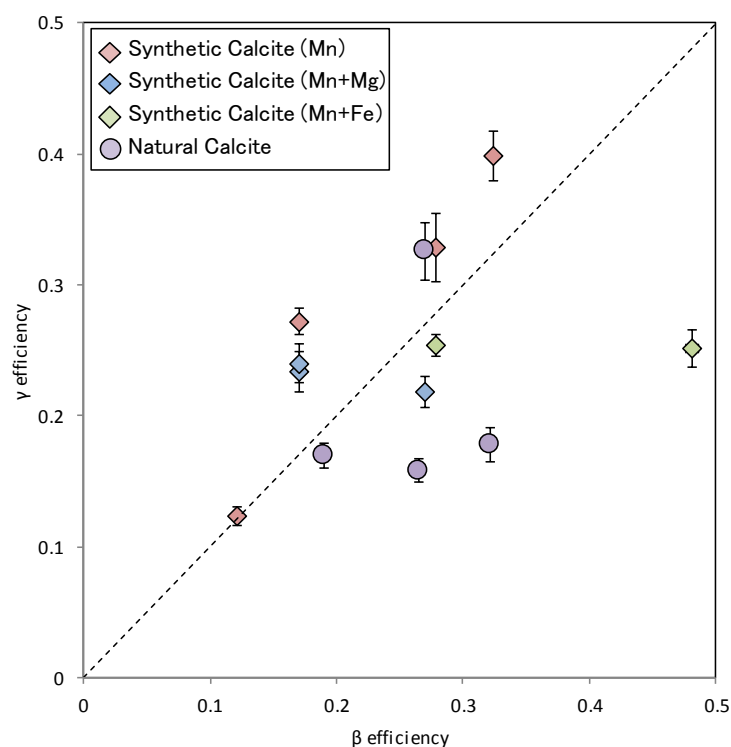


図 3.2.3-5 β線熱ルミネッセンス発光効率とγ線熱ルミネッセンス発光効率の関係

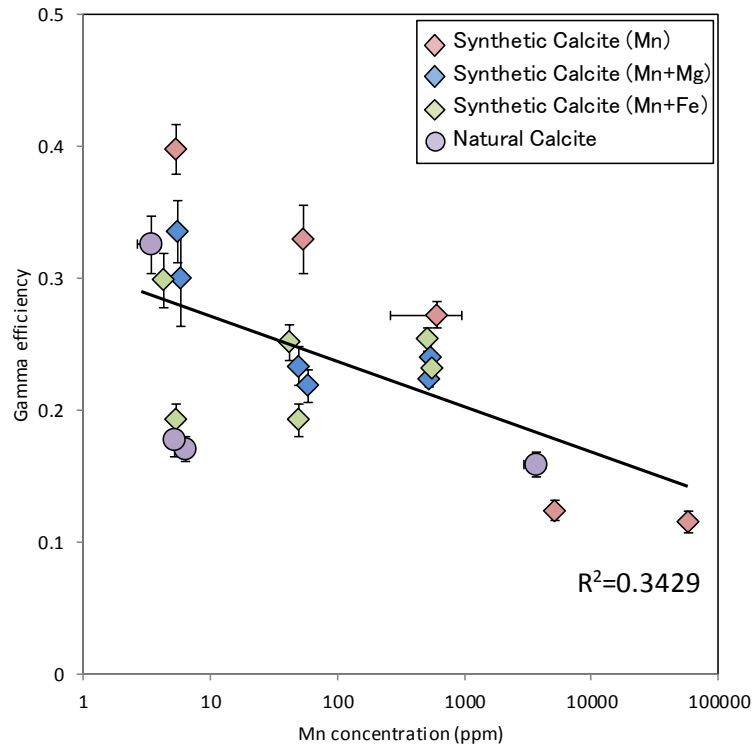


図 3.2.3-6 γ 線熱ルミネッセンス発光効率と Mn 濃度の関係

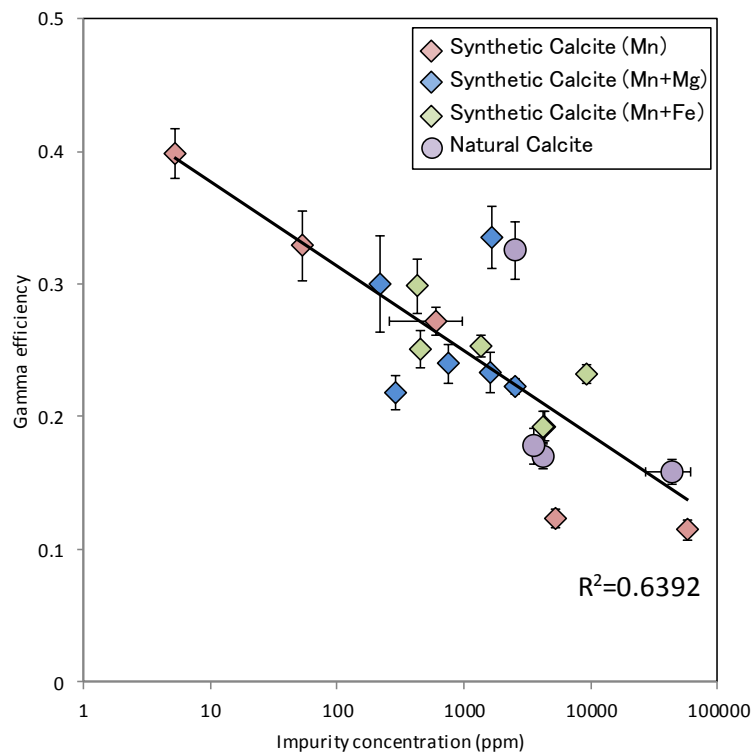


図 3.2.3-7 γ 線熱ルミネッセンス発光効率と Mn, Fe, Mg 濃度の総和との関係

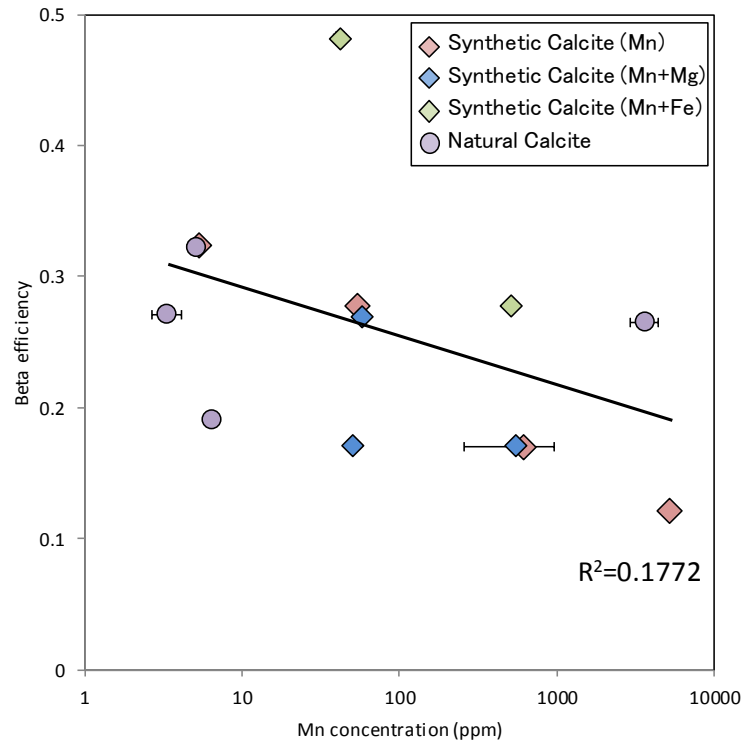


図 3.2.3-8 β 線熱ルミネッセンス発光効率と Mn 濃度の関係

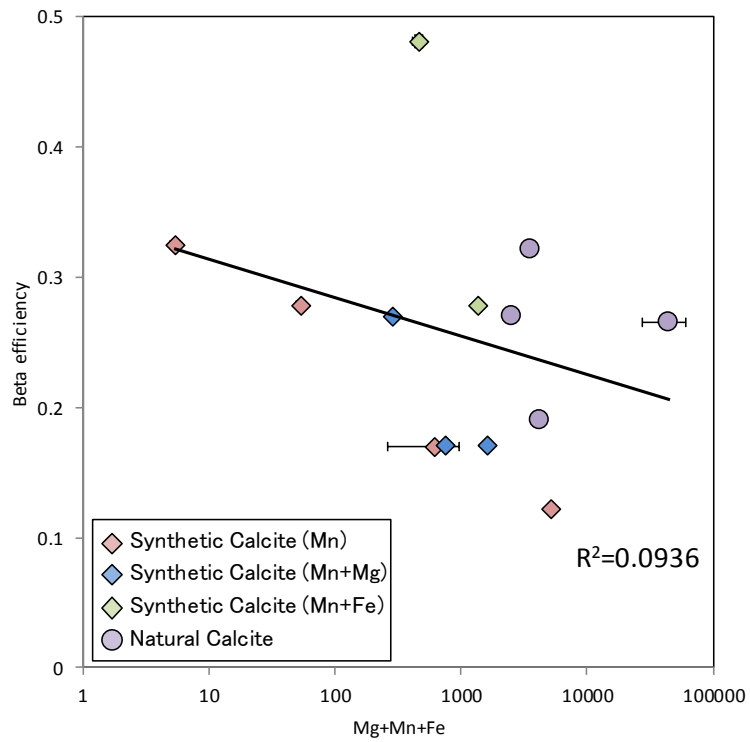
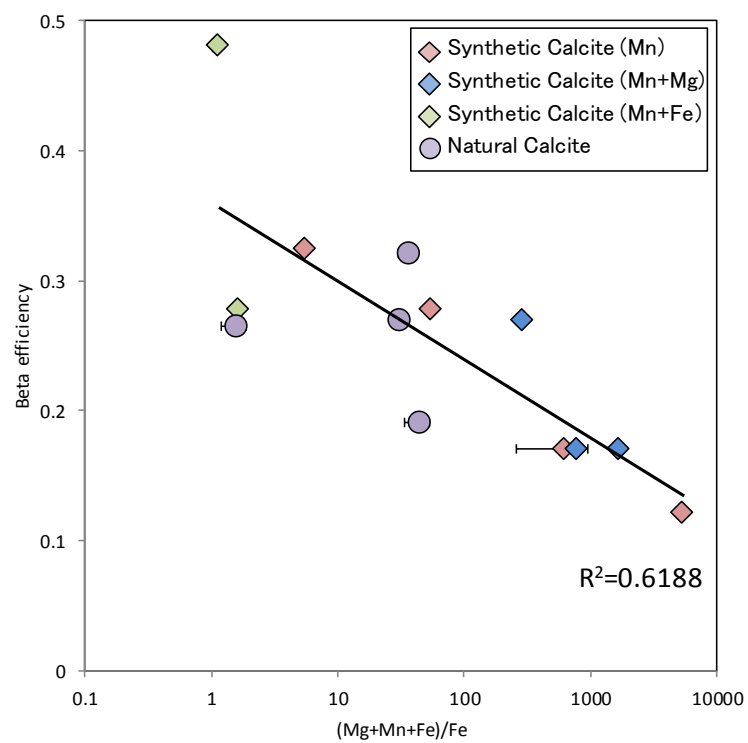


図 3.2.3-9 β 線熱ルミネッセンス発光効率と Mn, Fe, Mg 濃度の総和との関係



※Fe を添加していない試料については Fe で割っていない値を採用。

図 3.2.3-10 β線熱ルミネッセンス発光効率と (Mg+Mn+Fe)/Fe との関係

3.2.4 パラワン島の炭酸塩試料の年代測定

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代測定を試みた。平成 27 年度[1]の研究において、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。SAR 法により X 線による人工放射線で求めた検量線を利用し蓄積線量を求めたが、その際の問題点として、熱ルミネッセンスの形状が大きく変化し、正しく蓄積線量を求められているかどうか疑義が残った。そこで新に付加線量(Multi aliquot additive dose: MAAD)法、および SARA(single aliquot regeneration and added dose)法を試し、蓄積線量を求めた。

付加線量(MAAD)法は天然試料をいくつかのサブ試料に分けた後、そのサブ試料に異なる人工放射線をあてて線量を追加したものを用意し、検量線を得る方法である。横軸に追加放射線量、縦軸にルミネッセンス量を取り、ルミネッセンスシグナル強度から蓄積線量を求める。一方、SARA 法の場合は検量線を得る際に縦軸を測定線量とする。測定線量は各試料を SAR 法で分析することによって得る。

図 3.2.4-1 及び図 3.2.4-2 に PWT01-15-Rc-010A の発光曲線を示す。付加線量として 50Gy, 300Gy, 500Gy 与え、何も付加していない試料も含め、各試料 3 つずつ測定を行った。

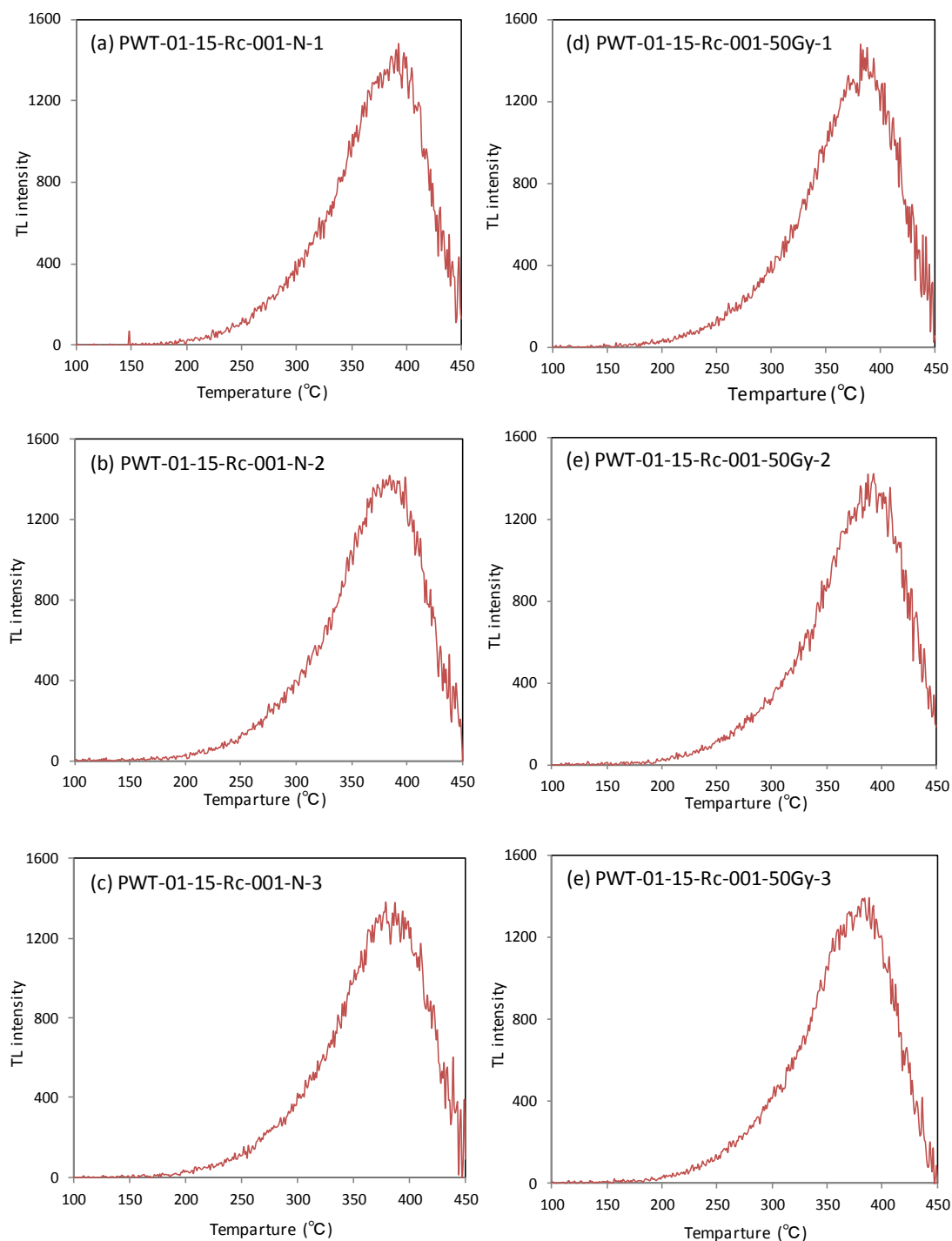
これらの発光曲線には大きな違いが見受けられなかったため、各試料から 1 つデータを選び重ねて比較を行うと (図 3.2.4-3)、かろうじて 240 度前後のシグナルが、付加線量に相関して増加していることが見て取れる。そこで 200 度から 280 度の TL シグナルを積算し、蓄積線量を求めたところ (図 3.2.4-4) 約 1350Gy となった。一方最も高いシグナル強度を示す 360-400 度のシグナルを用いたところ、付加線量に対する相関はみられず、蓄積線量を求めることができなかった (図 3.2.4-5)。

次に SARA 法のために、付加線量のない試料 (図 3.2.4-6、図 3.2.4-7)、および 300Gy 付加した試料 (図 3.2.4-8)、500Gy 付加した試料 (図 3.2.4-9) を SAR 法で分析した。その結果を付加線量に対してプロットしたところ (図 3.2.4-10)、相関関係を得ることができなかった。この原因として、SAR 法で蓄積線量を求める際に必要な検量線は、熱ルミネッセンスシグナルを得るための加熱を経験した試料で求めていることが挙げられる。加熱によって熱ルミネッセンスの発光曲線が大きく変動している (図 3.2.4-6～図 3.2.4-10)。

本試料は主として方解石からなっている試料であるが、微量の貝化石の混入が報告されている。天然試料の発光曲線はアラゴナイト (サンゴ) の標準試料 (図 3.2.4-11) と類似している。貝化石は主としてアラゴナイトからなり、アラゴナイトの熱ルミネッセンスの発光が著しいことから、このような結果が得られていると思われる。アラゴナイトは一度熱ルミネッセンス測定を経ると方解石へ変化しそのために人工放射線をあてて測定すると発光曲線は方解石と同様の発光曲線を示すようになる (図 3.2.4-12)。XRD 分析によってもこの鉱物種の変化は確認できる (図 3.2.4-13)。この鉱物種の変化のため SARA 法では適切な蓄積線量の決定が不可能であると考えられる。

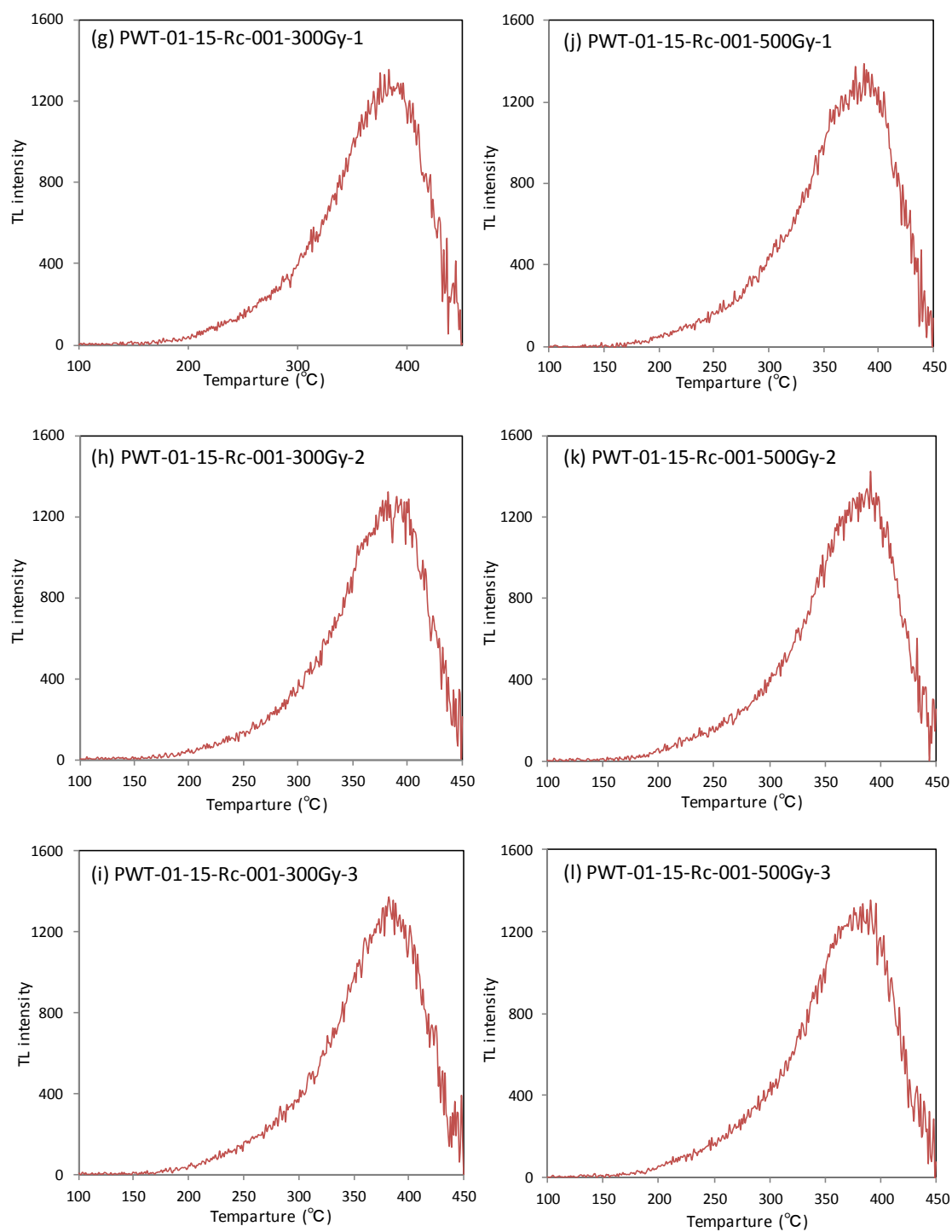
一方、付加線量(MAAD)法では直接ルミネッセンス強度で検量線を求めるので、このような鉱物種の変化を受けていないため、蓄積線量を求めることが可能であった。しかし最も高い 360-400

度のシグナルは線量を与えても変化がないため、飽和している可能性がある。このことは 200 度から 280 度の TL シグナルによる蓄積線量が 約 1350Gy と高い値を示したことから整合的である。ただし、この値が貝化石由来である可能性が高いことを考えると、この蓄積線量から求められる年代は、炭酸塩鉱物が流体から沈積し生成された年代ではなく、混入物の年代であると考えられる。



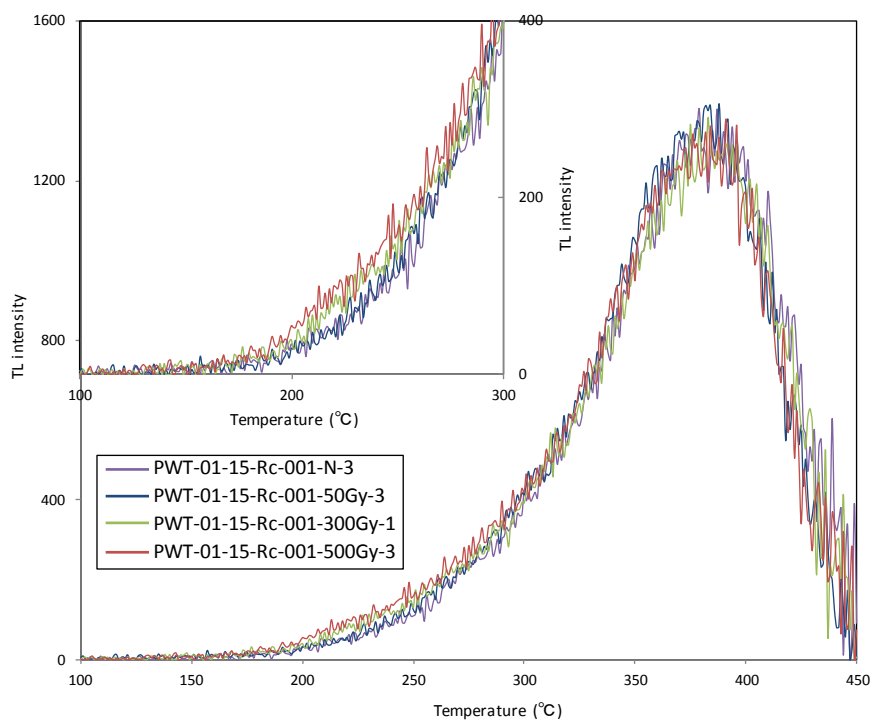
※(a)(b)(c)は追加照射なし、(d)(e)(f)は 50Gy 追加照射

図 3.2.4-1 PWT-01-15-Rc-001 の蓄積線量に対する TL グロー曲線 (その 1)



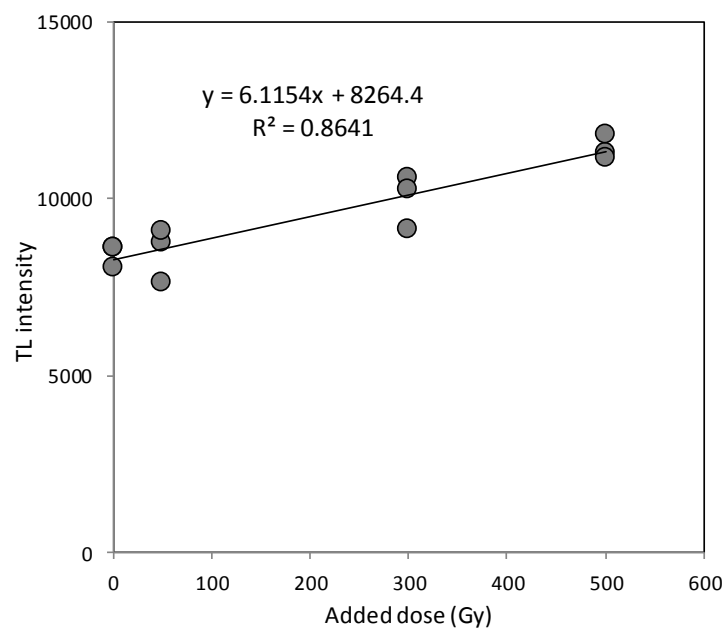
※(g)(h)(i)は 300Gy 追加照射、(j)(k)(l)は 508Gy 追加照射

図 3.2.4-2 PWT-01-15-Rc-001 の蓄積線量に対する TL グロー曲線 (その 2)



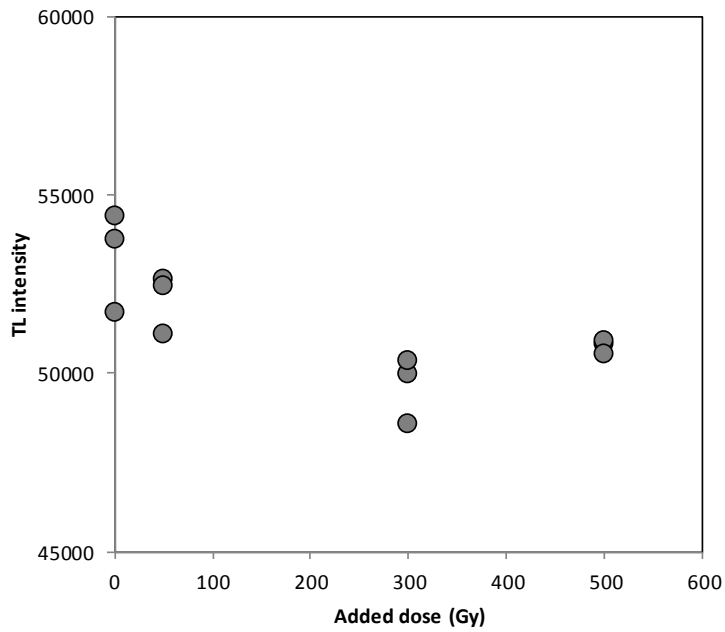
※左上図は拡大図。追加照射量増加とともに 240℃周辺の TL 量は増加する。しかし、380℃ピークの TL 量と追加照射量に相関関係はなかった。

図 3.2.4-3 PWT-01-15-Rc-001 の蓄積線量に対する TL グロー曲線



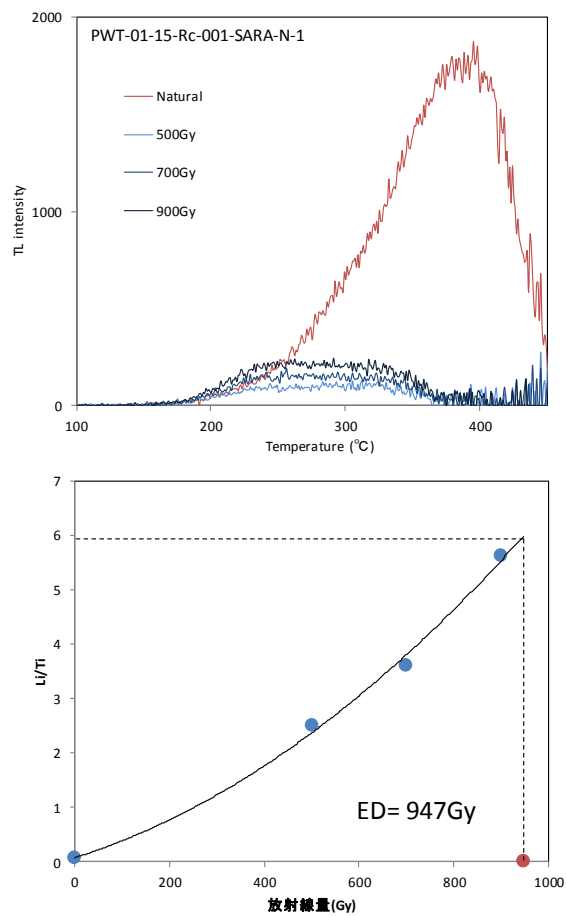
※MAAD 法により蓄積線量は 1350Gy を示した。

図 3.2.4-4 追加放射線量(Gy)に対する 200-280℃間の TL 量の積算値



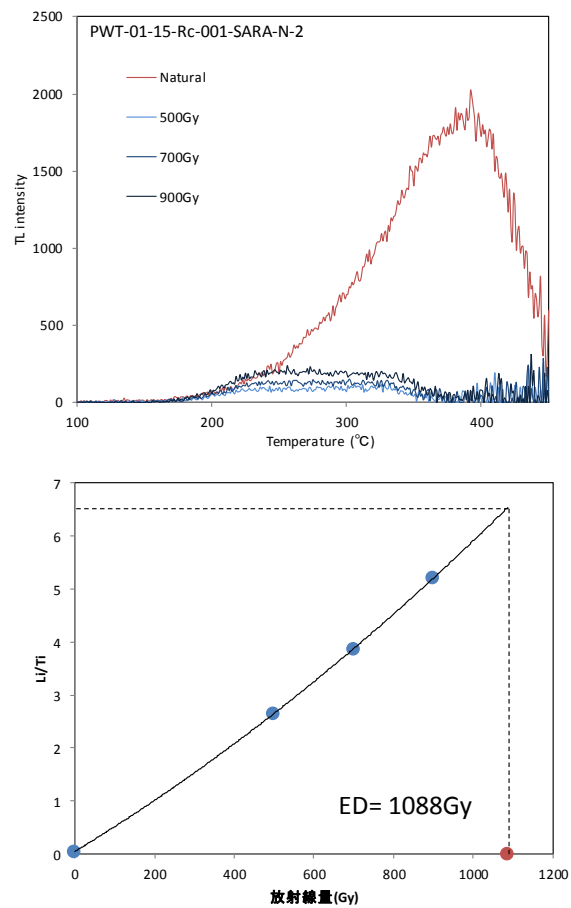
※相関関係は示さない。

図 3.2.4-5 追加放射線量に対する 360-400℃間の TL 量の積算値



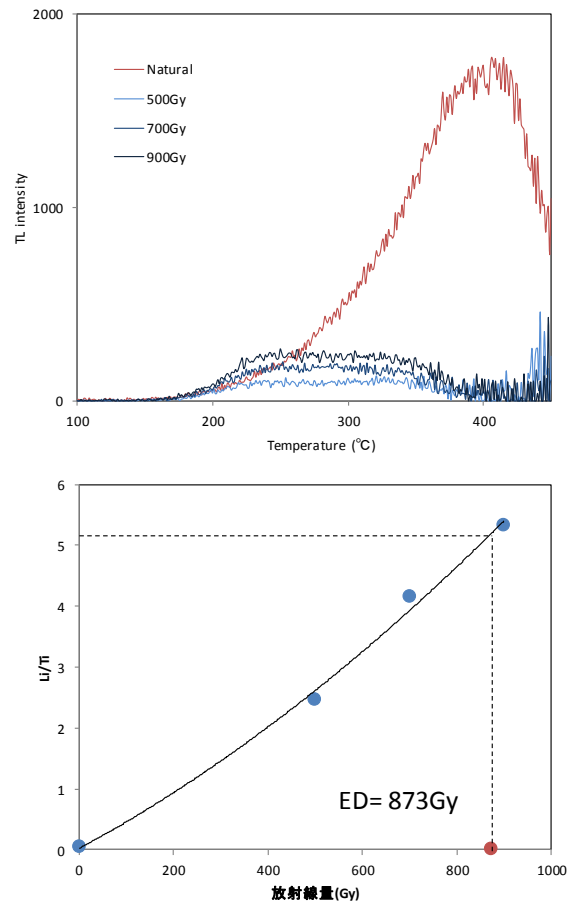
TL グロー曲線と検量線。測定前に試料への追加照射は行っていない。赤丸は蓄積線量を示す。

図 3.2.4-6 SAR 法を用いての蓄積線量測定の結果



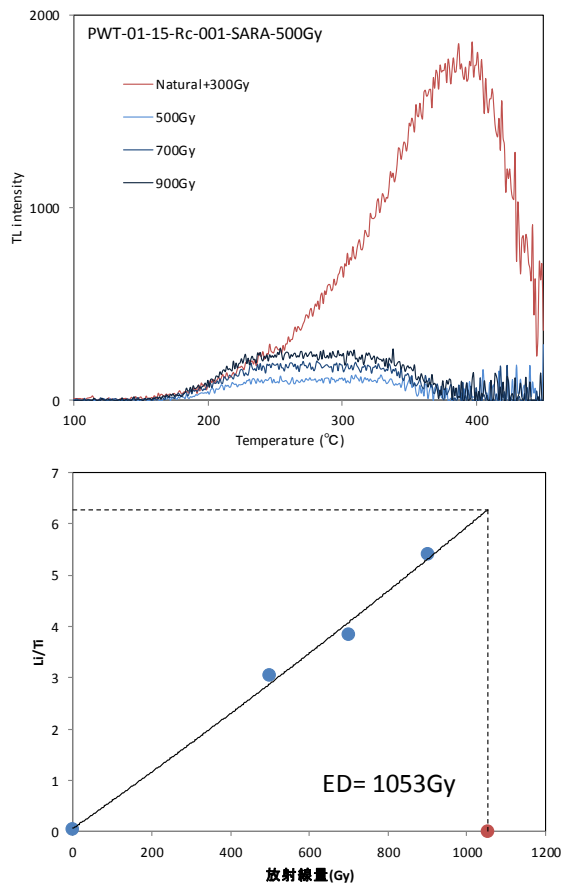
TL グロー曲線と検量線。測定前に
試料への追加照射は行っていな
い。赤丸は蓄積線量を示す。

図 3.2.4-7 SAR 法を用いての蓄積線量測定の結果



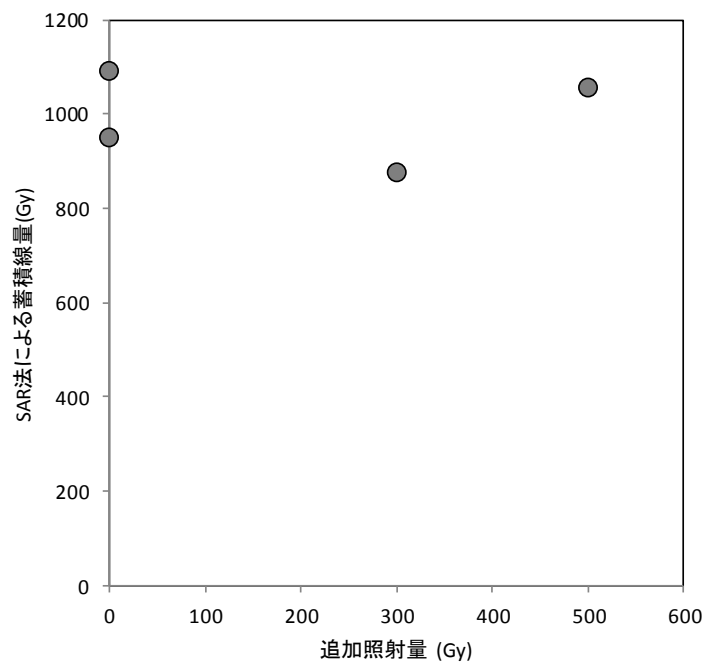
TL グロー曲線と検量線。測定前に
試料へ 300Gy 追加照射を行って
いる。赤丸は蓄積線量を示す。

図 3.2.4-8 SAR 法を用いての蓄積線量測定の結果



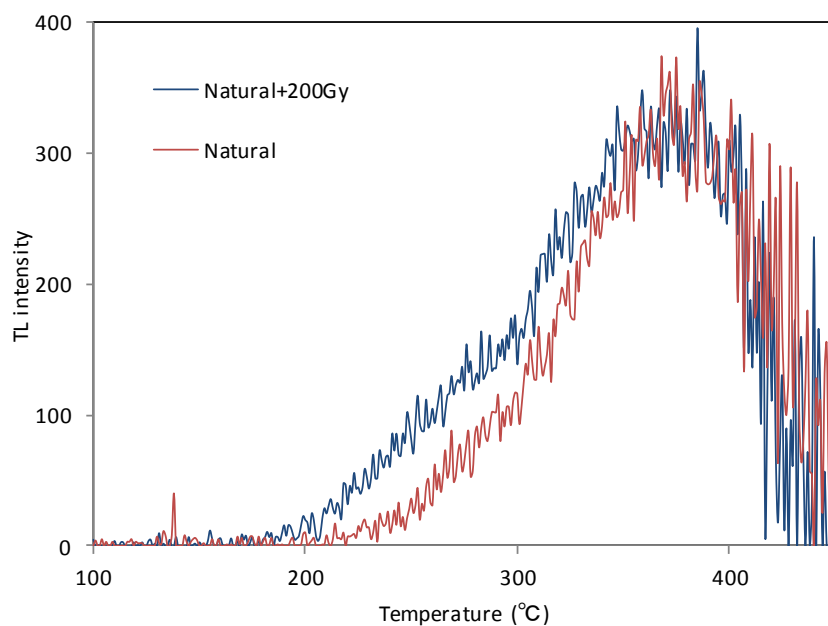
TL グロー曲線と検量線。測定前に
試料へ 500Gy 追加照射を行って
いる。赤丸は蓄積線量を示す。

図 3.2.4-9 SAR 法を用いての蓄積線量測定の結果



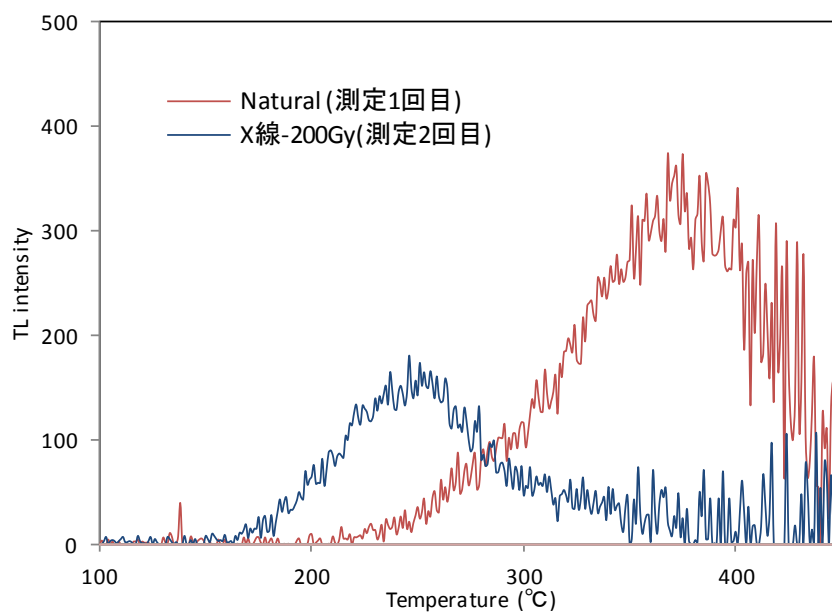
※追加照射量と SAR 法によって求められた蓄積線量に相関関係はなかった。

図 3.2.4-10 SARA 法による結果



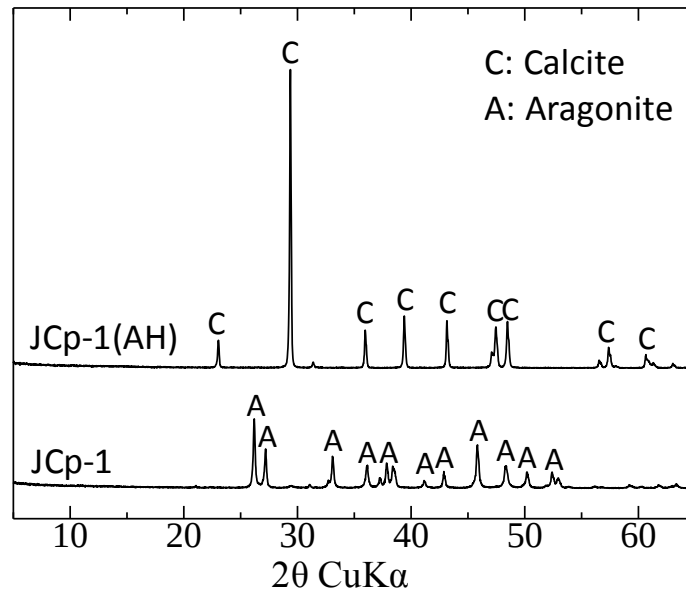
※追加照射によって 250°C 周辺の TL 量は増加するが、380°C ピークの TL 量は変化しない。

図 3.2.4-11 GSJ CRM JCp-1 (サンゴ)の TL グロー曲線



※測定 1 回目と 2 回目でグロー曲線の形が大きく変化する。

図 3.2.4-12 GSJ CRM JCp-1 (サンゴ)の TL グロー曲線



※JCp-1(AH)は 450℃で 30 分間アニーリングした試料。霰石であった JCp-1 が加熱によって方解石へと変質する。

図 3.2.4-13 GSJ CRM JCp-1(サンゴ)の XRD パターン

年間線量を求めるための上述の基礎実験は方解石を対象としたものであり、今回のアラゴナイト由来のルミネッセンスシグナルで求めた蓄積線量に対しては有効でない可能性があるが、参考までに、放射性元素濃度と次式[17][15][5]より当該試料の年間線量を求めた。

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

ここで、 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 α 線熱ルミネッセンス発光効率 (α efficiency)、 β 線熱ルミネッセンス発光効率 (β efficiency)、 γ 線熱ルミネッセンス発光効率 (γ efficiency) である。

PWT01-15-Rc-001 の化学組成は平成 27 年度の報告書[1]より Mn 濃度 5.8ppm、Fe 濃度 302ppm、Mg 濃度 5690ppm である。図 3.2.3-7、 K_{γ} は約 0.2、図 3.2.3-10 より K_{β} は約 0.28 とし、 K_{α} は測定中のため、天然方解石によって得られた値を利用した。宇宙線の寄与は、Prescott and Hutton (1994)[6]の式を用いて算出した。

年間線量の結果を表 3.2.4-1 に示す。この年間線量の値より、付加線量法による年代値は約

4 Ma となった。しかしながら、本試料は熱ルミネッセンスの特徴から、求める分析に適していないこと、また、利用した 200 度から 280 度の TL シグナルは飽和した 360-400 度のシグナルの裾野により過剰評価している可能性があること、年間線量計算に必要な発光効率が鉱物種の違いから、不適切である可能性があることを考えると、本年代値の取り扱いには注意が必要である。

表 3.2.4-1 試料の年間線量

Sample	U (ppm)	Th (ppm)	Rb (ppm)	K ₂ O (wt%)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)
PWT01-15-Rc-001	0.146	0.250	0.636	0.394	5590	5.81	302
Sample	W.C.	Alpha efficiency	Beta efficiency	Gamma efficiency	Cosmic ray	Annual dose (mGy/year)	
PWT01-15-Rc-001	0.49	0.23	0.28	0.20	0.19	0.31	

* U, Th, Rb, K, Mn, Fe, Mg濃度は平成27年度[1]に実施したICP-MSの分析データ

* K₂O濃度は全て酸化していると仮定した値

3.3 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(^{14}C)は時間とともに壊変し、その半減期は 5,730 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。

動植物が生き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 地区ナチュラルアナログサイトである Narra3-2 地点のトレンチで採取した炭酸塩、木片、貝殻、腐葉土の炭素同位体を定量し、放射性炭素年代を算出する[18][19][20]。

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[21]。に AMS 装置の概要を表 3.3.2-1 示す。

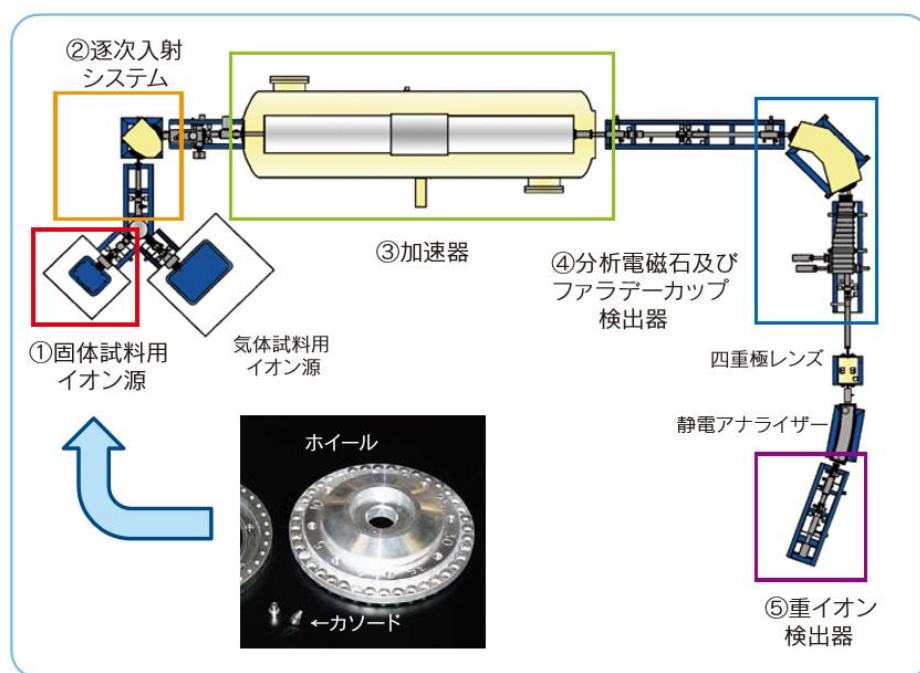


図 3.3.2-1 AMS 装置（ペレトロン年代測定装置）図[21]

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 測定の内容を表 3.3.2-2 に示す。

表 3.3.2-2 AMS 測定の内容

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。

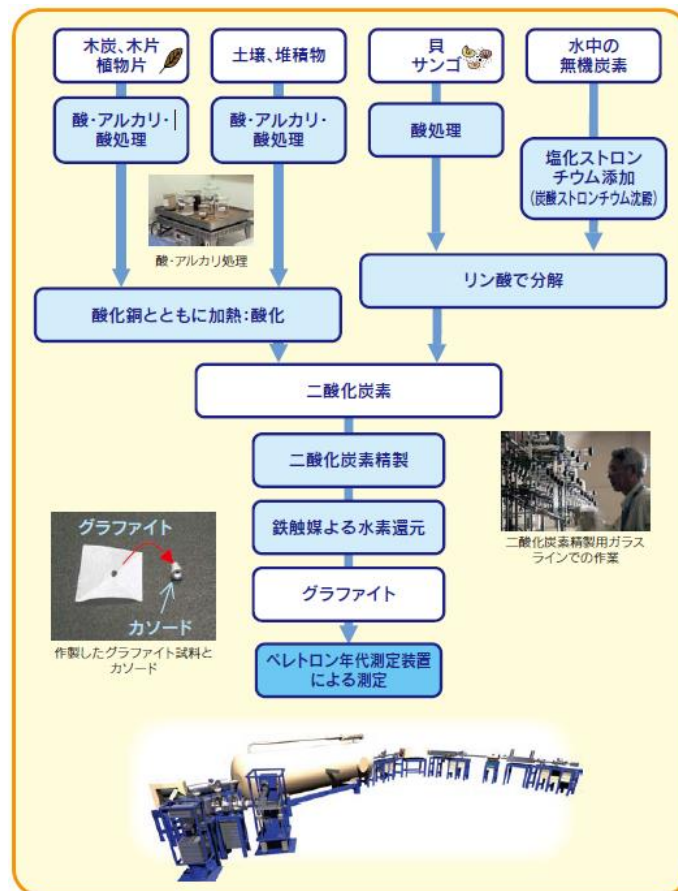


図 3.3.2-2 AMS 測定における放射性炭素年代測定のための試料調整方法[21]

(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 地区のナチュラルアナログ試料の放射性炭素年代

平成 27 年度[1]に実施した Narra3 地区のトレンチ 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 ^{14}C 年代は約 4,500 年であった。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ことから、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。

今年度は、高アルカリ地下水湧水の時間スケールに関連する堆積性炭酸塩岩や碎屑性堆積物の堆積年代（あるいは生成年代）を多様な材料による測定からより正確に見積もるため、放射性炭素を含有する、木片、貝殻、腐葉土（フミン酸、ヒューミン）、炭酸塩の放射性炭素年代測定を実施した。対象となる試料は、木片は、碎屑性堆積物中から 3 試料（トレンチ 3～5：PWT03-16-Rh-016, PWT04-16-Rh-007, PWT05-16-Rh-005）、炭酸塩中から 1 試料（トレンチ 5：PWT05-16-Rh-007B）、カワニナの貝殻は碎屑性堆積物中から 1 試料（トレンチ 3：PWT03-16-Rh-015）、炭酸塩中から 2 試料（トレンチ 4 及び 5：PWT04-16-Rh-008, PWT05-16-Rh-006）、腐葉土は碎屑性堆積物中から 2 試料（トレンチ 3 及び 5：PWT03-16-Rh-017, PWT05-16-Rh-014）、炭酸塩そのものを 1 試料（トレンチ 5：PWT05-16-Rh-007）である。

これら全 10 試料の放射性炭素による絶対年代の測定結果を表 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米国国立標準・技術研究所（NIST: National institute of standards and technology）によって作製されたシュウ酸（NIST OxII）、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。

図 3.3.3-1 に Narra3 地区のトレンチの位置関係、図 3.3.3-2～図 3.3.3-4 に各トレンチの試料採取位置と放射性炭素年代を示す。

各種試料の放射性炭素年代測定結果から、トレンチの底部付近で採取した試料（フミン酸・ヒューミン）が、最も古い年代を示していることがわかる。これは、碎屑性堆積物に取り込まれた木片が、長い時間での十分な腐植作用のもと熟成し、土壌化した過程を示すものと考えられる。この土壌化過程は、化学的・物理学的・水理的・生物学的な現象の総体を意味するものである。したがって、これらの放射性炭素年代値から、各トレンチにおいて木片の堆積層準（埋没深度）と時間との対応が整合的である。つまり、下位の木片は上位のものと比べて年代が古いということが言える。各トレンチの木片の ^{14}C 年代を比較すると、トレンチ 3 (4669 $\pm$ 48 年: PWT03-16-Rh-016)、トレンチ 4 (3681 $\pm$ 48 年: PWT04-16-Rh-007)、トレンチ 5 (2443 $\pm$ 46 年: PWT05-16-Rh-005) の順で古いということが言える。このことから、オフィオライトの浸食・運搬・堆積過程が、これらの期間にわたり断続的に生じていたと考えられる。

貝殻については、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のソデカワニナ (*Faunas ater*) またはタイワンカワニナ (*Melanoides turbercula*) の貝殻であり、これらはいずれも現生種で（図 3.1.3-5 参照）、小河川～湖沼まで広く分布している。また、いずれも砂泥底に棲息

する種類である。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。トレンチ3の貝殻（PWT03-16-Rh-015）は図 3.3.3-2 のように木片（4669 ± 48 年：PWT03-16-Rh-016）よりも深い碎屑性堆積物から採取したもので、その ^{14}C 年代は 5203 ± 62 年であった。トレンチ4の貝殻（PWT04-16-Rh-008）は基盤岩との境界付近の炭酸塩中から採取したもので、その ^{14}C 年代は 3725 ± 48 年であり、層序と逆で、碎屑性堆積物の木片（3681 ± 48 年：PWT04-16-Rh-007）よりも古い年代であった。トレンチ5の貝殻（PWT05-16-Rh-006）も基盤岩との境界付近の炭酸塩中から採取したもので、その ^{14}C 年代は 2401 ± 46 年であり、こちらは堆積層準と一致し、碎屑性堆積物の木片（2443 ± 46 年：PWT05-16-Rh-005）よりも新しい年代であった。ただし、トレンチ4及び5の炭酸塩中の貝殻の年代は、碎屑性堆積物中のそれぞれの木片の年代と大差は見られなかった。

腐葉土については、トレンチ3（9939 ± 58 年：PWT03-16-Rh-017 フミン酸）、トレンチ5（9587 ± 56 年：PWT05-16-Rh-014 フミン酸）であり、やはりトレンチ3の方がやや古いものの木片や貝殻ほどの差は見られない。したがって、超塩基性岩を起源とする碎屑物が堆積してから約1万年程度は経過しているものと推測される。

炭酸塩については、アルカリ地下水と大気中の炭酸ガスとの相互作用により方解石の沈殿によって形成したものが主と考えられるため、アルカリ地下水との接触期間という意味では、もっとも直結する年代と考えられる。トレンチ5の炭酸塩は碎屑性堆積物との境界付近から採取した試料である（図 3.3.3-4 参照）。この炭酸塩は、木片等の不純物を含んでおり（図 3.3.3-5 左写真）、内部に核となる炭酸塩鉱物（図 3.3.3-5 右写真）が不純物等を含んでさらにあとから固形化した状態であるため、年代測定に供した炭酸塩試料（PWT05-16-Rh-007）は、これらの不純物を取り除き、図 3.3.3-5 右写真に示すような核の炭酸塩鉱物を取り出したものである。また、炭酸塩に取り込まれている木片（PWT05-16-Rh-007B）も分離して、年代測定した。炭酸塩鉱物（PWT05-16-Rh-007）の ^{14}C 年代は 1965 ± 46 年であった。このことから、高アルカリ地下水が少なくとも 2000 年程度は碎屑性堆積物に浸出し、その期間アルカリとの相互作用が続いていると考えられる。また、木片（PWT05-16-Rh-007B）の ^{14}C 年代は 1209 ± 46 年であった。これは、不純物を含みながら2次的に炭酸塩で固結した年代を示していると考えられ、アルカリ地下水が連続して流出している間にさらに古い時代に生成した炭酸塩や不純物を固結しながら堆積したのと考えられる。

表 3.3.3-1 パラワン島 Narra3-2 地区トレンチ 3～5 の各試料の放射性炭素年代測定結果

受付番号 700				測定結果 Results							
測定日 平成29年 1月 6日				JAEA-AMS-TONO							
No	ユーザー試料ID	施設試料ID	試料種 [†]	δ ¹³ C value (‰)	pMC ^{††}	不確かさ ^{†††}		¹⁴ C age (BP) ^{††††}	不確かさ ^{†††}		
	User's sample ID	Lab's sample ID	Type [†]				UNC ^{†††}			UNC ^{†††}	
1	-	OXII	OXII	-18.42	134.07	±	0.60	-	±	-	
2	-	OXII_12573_1	OXII	-18.21	132.01	±	0.70	-	±	-	
3	-	OXII_12573_2	OXII	-18.21	133.77	±	0.70	-	±	-	
4	-	OXII_12574_1	OXII	-18.63	137.20	±	0.73	-	±	-	
5	-	OXII_12574_2	OXII	-18.63	133.33	±	0.70	-	±	-	
6	-	C1	C1	2.42	1.32	±	0.02	-	±	-	
7	-	C1_12576_1	C1	2.42	1.32	±	0.05	-	±	-	
8	-	C1_12576_2	C1	2.42	1.33	±	0.03	-	±	-	
9	-	C2_12311_1	C2	-8.22	41.45	±	0.27	-	±	-	
10	-	C2_12311_2	C2	-8.22	41.48	±	0.26	-	±	-	
11	-	C5_12578_1	C5	-25.19	22.80	±	0.18	-	±	-	
12	-	C5_12578_2	C5	-25.19	22.84	±	0.17	-	±	-	
13	PWT03-16-Rh-015	UNK_12426_1	UNK	-15.33	52.32	±	0.40	5203	±	62	
14	PWT03-16-Rh-016	UNK_12427_1	UNK	-24.86	55.92	±	0.34	1669	±	48	
15	PWT03-16-Rh-017フミン酸	UNK_12428_1	UNK	-15.89	29.02	±	0.21	9939	±	58	
16	PWT03-16-Rh-017ヒューミン	UNK_12429_1	UNK	-17.02	29.82	±	0.21	9721	±	57	
17	PWT04-16-Rh-007	UNK_12430_1	UNK	-24.50	63.24	±	0.37	3681	±	48	
18	PWT04-16-Rh-008	UNK_12431_1	UNK	-15.45	62.89	±	0.37	3725	±	48	
19	PWT05-16-Rh-005	UNK_12432_1	UNK	-25.07	73.78	±	0.42	2443	±	46	
20	PWT05-16-Rh-006	UNK_12433_1	UNK	-15.76	74.17	±	0.42	2401	±	46	
21	PWT05-16-Rh-007	UNK_12434_1	UNK	-17.41	78.30	±	0.44	1965	±	46	
22	PWT05-16-Rh-007B	UNK_12435_1	UNK	-34.09	86.02	±	0.49	1209	±	46	
23	PWT05-16-Rh-014フミン酸	UNK_12436_1	UNK	-16.41	30.32	±	0.21	9587	±	56	
24	PWT05-16-Rh-014ヒューミン	UNK_12437_1	UNK	-17.20	30.09	±	0.21	9647	±	56	
25	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
26	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
27	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
28	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
29	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
30	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
31	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
32	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
33	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
34	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
35	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
36	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
37	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
38	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
39	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
40	-	-	-	-	-	±	-	-	±	-	
† 試料種Type. UNK: Unknown(未知試料)											
†† pMC: percent Modern Carbon											
††† 不確かさ: 1σ標準偏差. UNC(Uncertainty): 1σ standard deviation.											
†††† ¹⁴ C ageは丸められておりません。この丸めを行う場合、通常、放射性炭素年代の記載に関する慣例より、不確かさが±50年より大きい場合は10年、それ以下の場合は5年で丸められます。											



図 3.3.3-1 Narra3 地区調査エリアのトレンチ及び試錐孔の位置図



図 3.3.3-2 Narra3 地区トレンチ 3 の試料採取位置と炭素 14 年代



図 3.3.3-3 Narra3 地区トレンチ 4 の試料採取位置と炭素 14 年代



図 3.3.3-4 Narra3 地区トレンチ 5 の試料採取位置と炭素 14 年代



図 3.3.3-5 炭酸塩試料（PWT05-16-Rh-007）の前処理の状況

3.4 まとめ

パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログは現在もアルカリ地下水が湧出する Active Type のサイトであり、高アルカリ地下水が湧出した初期の年代がわかれば、反応時間の最小値として時間スケールを評価することが可能である。ナチュラルアナログサイトである Narra3-2 地点のトレンチでは、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木片や貝殻見られ、放射性炭素年代法の適用が可能である。また炭酸塩そのものも放射性炭素年代法だけでなく TL 年代測定法の適用可能性がある。また、碎屑性堆積物の堆積年代についても、その堆積層で見られる木片、貝殻、土壌の放射性炭素年代測定から推測することが可能である。このような観点から、木片、貝殻、腐葉土、炭酸塩の放射性炭素年代測定を実施した。

各種試料の放射性炭素年代測定結果から、トレンチの底部付近で採取した試料（フミン酸・ヒューミン）が最も古い年代を示していることから、碎屑性堆積物に取り込まれた木片が、長い時間での十分な腐植作用のもと熟成し、土壌化した過程を示すものと考えられる。したがって、これらの放射性炭素年代値から、各トレンチにおいて木片の堆積層準（埋没深度）と時間との対応が整合的である。各トレンチの木片の ^{14}C 年代を比較すると、トレンチ 3（ 4669 ± 48 年：PWT03-16-Rh-016）、トレンチ 4（ 3681 ± 48 年：PWT04-16-Rh-007）、トレンチ 5（ 2443 ± 46 年：PWT05-16-Rh-005）の順で古いということが言え、オフィオライトの浸食・運搬・堆積過程が、これらの期間にわたり、断続的に生じていたと考えられる。貝殻については、亜熱帯～熱帯の淡水～汽水産に広く分布するカワニナの貝殻であり、碎屑性堆積物から採取したトレンチ 3 の貝殻（PWT03-16-Rh-015）は 5203 ± 62 年、であった。基盤岩との境界付近の炭酸塩中から採取したトレンチ 4 の貝殻（PWT04-16-Rh-008）は 3725 ± 48 年、トレンチ 5 の貝殻（PWT05-16-Rh-006）は 2401 ± 46 年であった。ただし、トレンチ 4 及び 5 の炭酸塩中の貝殻の年代は碎屑性堆積物中のそれぞれの木片の年代と大差は見られなかった。また、腐葉土については、トレンチ 3（ 9939 ± 58 年：PWT03-16-Rh-017 フミン酸）、トレンチ 5（ 9587 ± 56 年：PWT05-16-Rh-014 フミン酸）であり、超塩基性岩を起源とする碎屑物が堆積してから約 1 万年程度は経過しているものと推測される。

炭酸塩については、アルカリ地下水により方解石の沈殿によって形成したものが主と考えられるため、アルカリ地下水との接触期間という意味では、もっとも直結する年代と考えられる。炭酸塩鉱物(PWT05-16-Rh-007)の ^{14}C 年代は 1965 ± 46 年であった。このことから、高アルカリ地下水が少なくとも 2000 年程度は碎屑性堆積物に浸出し、その期間アルカリとの相互作用が続いていると考えられる。また、木片(PWT05-16-Rh-007B)の ^{14}C 年代は 1209 ± 46 年であった。これは、不純物を含みながら 2 次的に炭酸塩で固結した年代を示していると考えられ、アルカリ地下水が連続して流出している間にさらに古い時代に生成した炭酸塩や不純物を固結しながら堆積したのと考えられる。

一方、トレンチ 1 の炭酸塩については、ルソン島の Fossil Type のナチュラルアナログで適用した TL 年代の適用について、合成方解石による TL 特性に係る試験から年代評価に係る年間線量計算の関係式の改良を加えて、Narra の試料の TL 年代評価に適用した。その結果、Narra のト

レンチで採取した炭酸塩は主として方解石であるが、微量の貝化石の混入しているため、その発光曲線はアラゴナイト（サンゴ）の標準試料と類似している。アラゴナイトは一度熱ルミネセンス測定を経ると方解石へ変化しそのために人工放射線をあてて測定すると発光曲線は方解石と同様の発光曲線を示すようになる。この鉱物種の変化のため SARA 法では適切な蓄積線量の決定が不可能であると考えられる。

本ナチュラルアナログでは、アルカリ地下水との反応時間の観点から、炭酸塩の生成年代である炭酸塩鉱物(PWT05-16-Rh-007)の ^{14}C 年代として 1965 ± 46 年、というのが直接評価された最も必要な年代データである。ただし、蛇紋岩化作用による高アルカリ地下水の生成環境を考えると、さらに古い時代からアルカリ地下水が浸出していたと考えることもでき、さらに炭酸塩試料を中心に幅広く年代測定を実施して、反応した時間スケールを評価することが残された課題である。

[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 27 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) -ナチュラルアナログ調査- (2016).
- [2] 兼岡一郎: 年代測定概論. 東京大学出版会 (1998).
- [3] 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).
- [4] Duller, G.A.T., Penkman, K.E.H. and Wintle, A.G.: Assessing the potential for using biogenic calcites as doseimeters for luminescence dating. *Radiation Measurements*, **44**, 429-433 (2009).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] Townsend, P.D., Luff, B.J. and Wood, R.A.: Mn^{2+} Transitions in the TL emission spectra of calcite. *Radiation Measurement*, **23** (2/3), 433-440 (1994).
- [11] 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).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] Aitken, M.J.: *Thermoluminescence dating*. Academic Press, London, 357 (1985).
- [15] 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).
- [16] 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).
- [17] Adamiec, G. and Aitken, M.: Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*, **16**, 37-50 (1998).
- [18] 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).
- [19] 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, 3-30 (2014), ISBN 978-953-51-1643-1, InTech.
<http://www.intechopen.com/books/geochronology-methods-and-case-studies>
- [20] 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).

[21] 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長期変質プロセスとナチュラルアナログ

4.1 パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログ

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。

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平成 27 年度の調査[1]で確認された。この Narra 地区のナチュラルアナログで確認したスメクタイトは 3 八面体型のサポナイトであるが、オフィオライトライト（玄武岩ガラス）とベントナイト界面での鉄の供給がある Fossil Type のナチュラルアナログサイトである Saile 鉱山では、Ca モンモリロナイト主要鉱物とするベントナイトのアルカリ変質によりサポナイトが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、様々な鉄製の部材とセメント系の充填材や構造躯体が共存する 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、このフィリピンでみ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ができる。

鉄が影響するベントナイト－セメント相互作用によるアルカリ変質反応において、モンモリロナイトからサポナイトへの変質が生じ、アルカリ環境可で安定であるとすれば、モンモリロナイトに比べ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る。したがって、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 ナチュラルアナログ試料の鉱物組成及び組織に関する分析・観察

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 Narra3-2 地点で掘削したトレンチ壁面から採取した粘土試料の 5 試料（トレンチ 3 : PWT03-16-Rh-004, PWT03-16-C1-004、トレンチ 4 : PWT04-16-Rh-006, -009、トレンチ 5 : PWT05-16-Rh-008, -010）について、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

回収された試料はすべて未固結の泥状であった。そのため、そのまま凍結乾燥を行い、エポキシ樹脂（ペトロポキシ 154）による真空樹脂包埋を行った。アイソメットカッターによってスライスした試料を再び同一樹脂でスライドガラス(28x48 mm)上に固定し、エタノールを用いて#4000 のバフ研磨を行い、エタノール中で超音波洗浄したものを炭素蒸着して EPMA 分析試料とした。試料はマクロ観察をイメージスキャナーで行い、分析対象領域の選定に役立てた。図 4.2.2-1、図 4.2.2-2 にはその画像を示す。

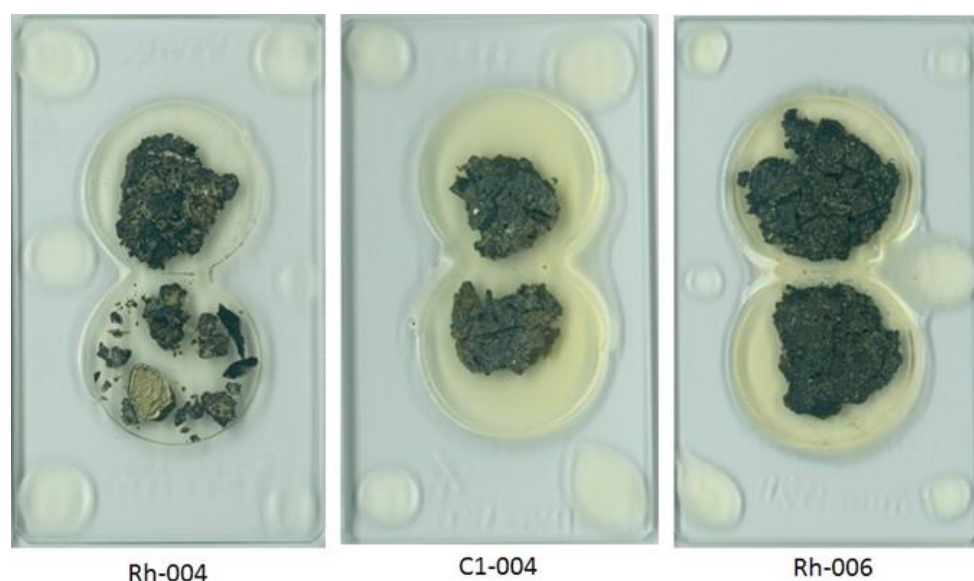


図 4.2.2-1 EPMA 分析用に準備した研磨片試料（その 1）

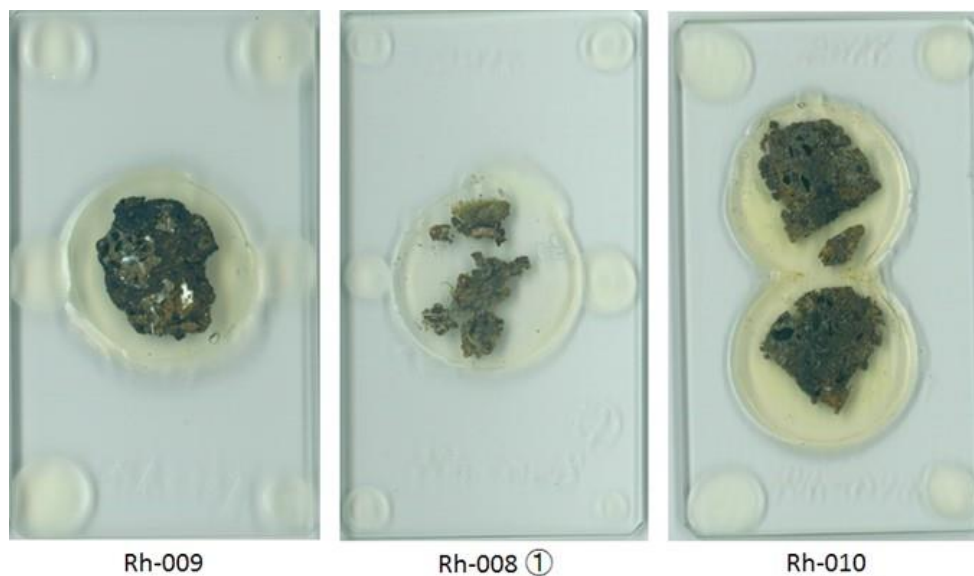


図 4.2.2-2 EPMA 分析用に準備した研磨片試料（その 2）

(2) 分析手法

EPMA 分析には、JEOL JXA-8200 を用いた（図 4.2.2-3）。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。

μ -XRD 分析には Rigaku Rint-Rapid を用いた。Cu $K\alpha$ 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 μm 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。



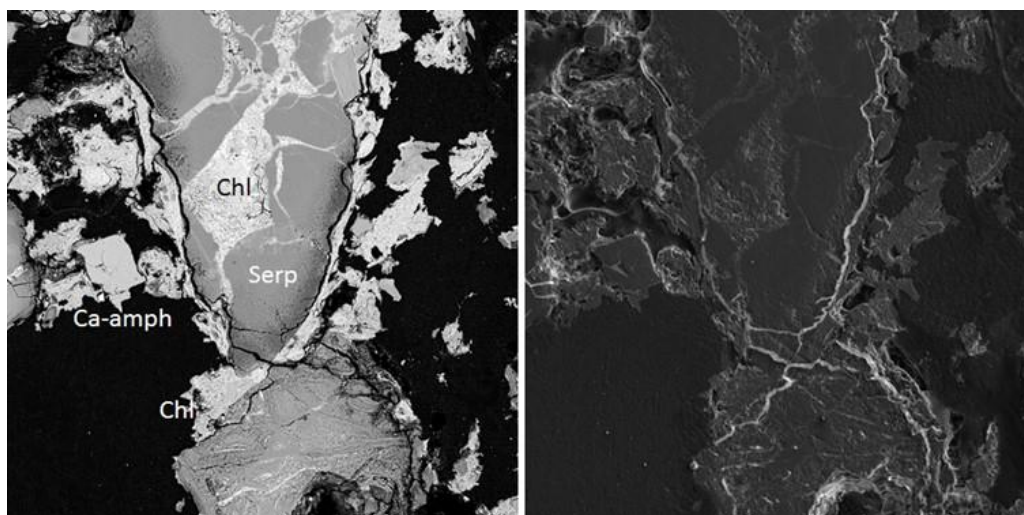
図 4.2.2-3 試料の分析と観察に用いた分析装置(EPMA)

4.2.3 元素マッピング

各試料において、EPMA を用いたマッピング分析を行った。測定条件は、掃引時間 10 ms/pixel でのステージスキャンによる反射電子線像(BEI)、二次電子線像(SEI)、Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn, Ni, Cr, O, Cl, S, C で、測定視野はすべて 1x1 mm² で、1000x1000pixel²での測定であった。以下に結果を示す。

(1) PWT03-16-Rh-004

緑泥石(Chl; Chlomite)に交代されつつある蛇紋石(Serp; Serpentine)に注目して元素マッピングを行った。マッピングエリアの鉱物の産状と元素分布をそれぞれ図 4.2.3-1、図 4.2.3-2 に示す。



Ca 角閃石(Ca-amph; Ca-amphibole)

図 4.2.3-1 PWT03-16-Rh-004 のマッピングエリアの BEI (左) と SEI (右)

この亀裂充填式に緑泥石化した蛇紋石はリム部で **Mg** が乏しくなっており、これは黄色のラインにおける **Fe** の輝度分布からも明らかである。

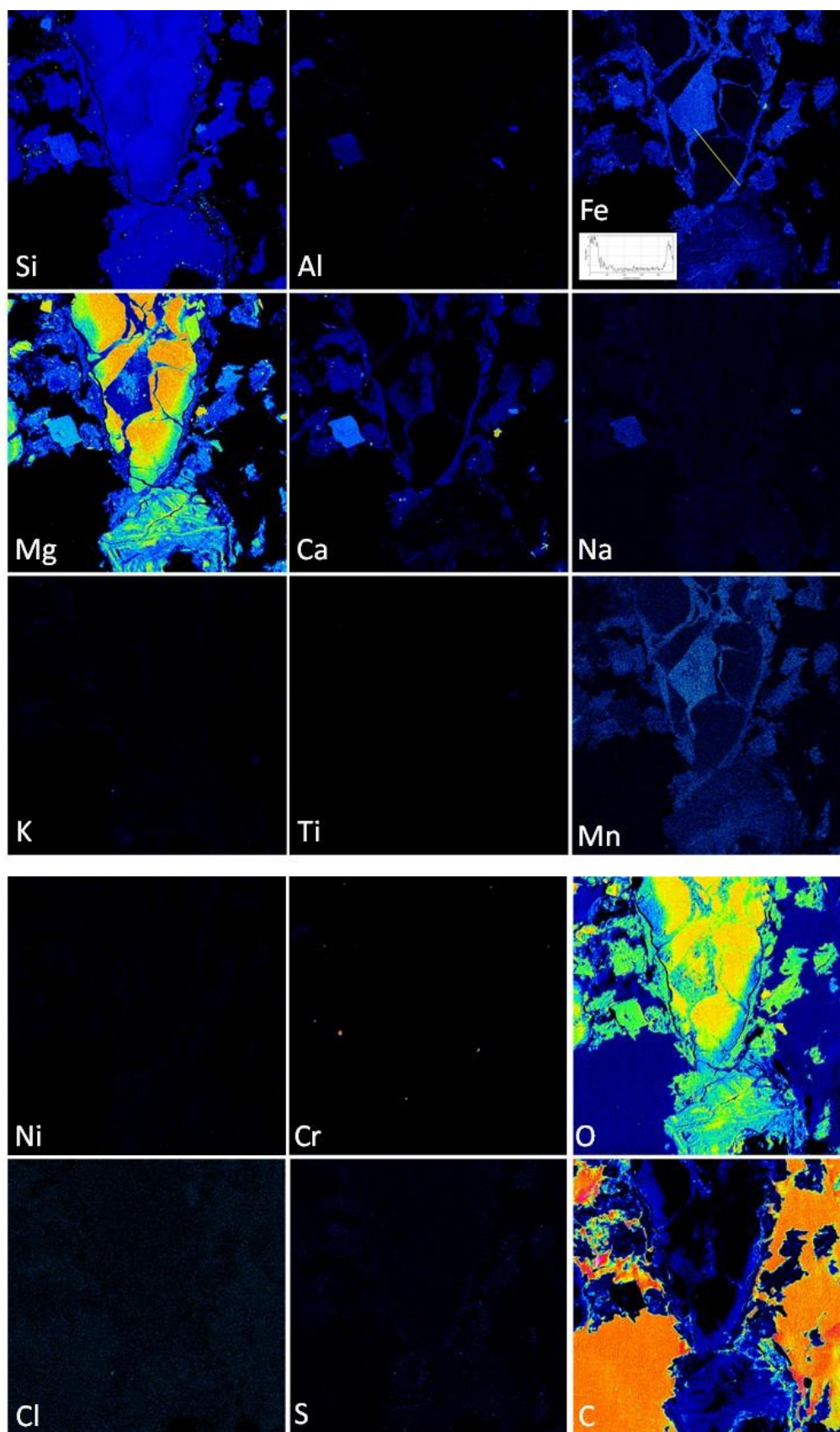
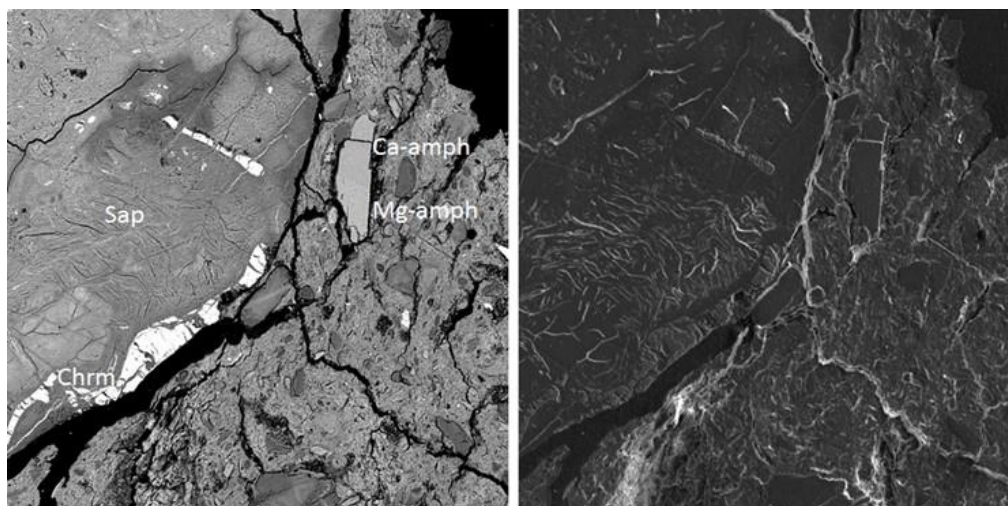


図 4.2.3-2 PWT03-16-Rh-004 の元素分布

(2) PWT03-16-C1-004

サポナイト(Sap; Saponite)へと交代されつつある、部分的に蛇紋石を残している緑泥石に注目して元素マッピングを行った。マッピングエリアの鉱物の産状と元素分布をそれぞれ図 4.2.3-3、図 4.2.3-4 に示す。



Mg 角閃石(Mg-amph; Mg-amphibole)

図 4.2.3-3 PWT03-16- C1-004 のマッピングエリアの BEI (左) と SEI (右)

クロム鉄鉱（クロマイト(Chrm; Chromite)）の内部は Cr の不均質が認められる。おそらく溶解時に溶解度の小さい FeCr_2O_4 成分が選択的に残留する不調和溶解をしていたものと推察される。また、サポナイトはパッチ状に Fe-Ca に富む組成に変化しており、これは Ca 系アルカリ地下水によるものと示唆される。

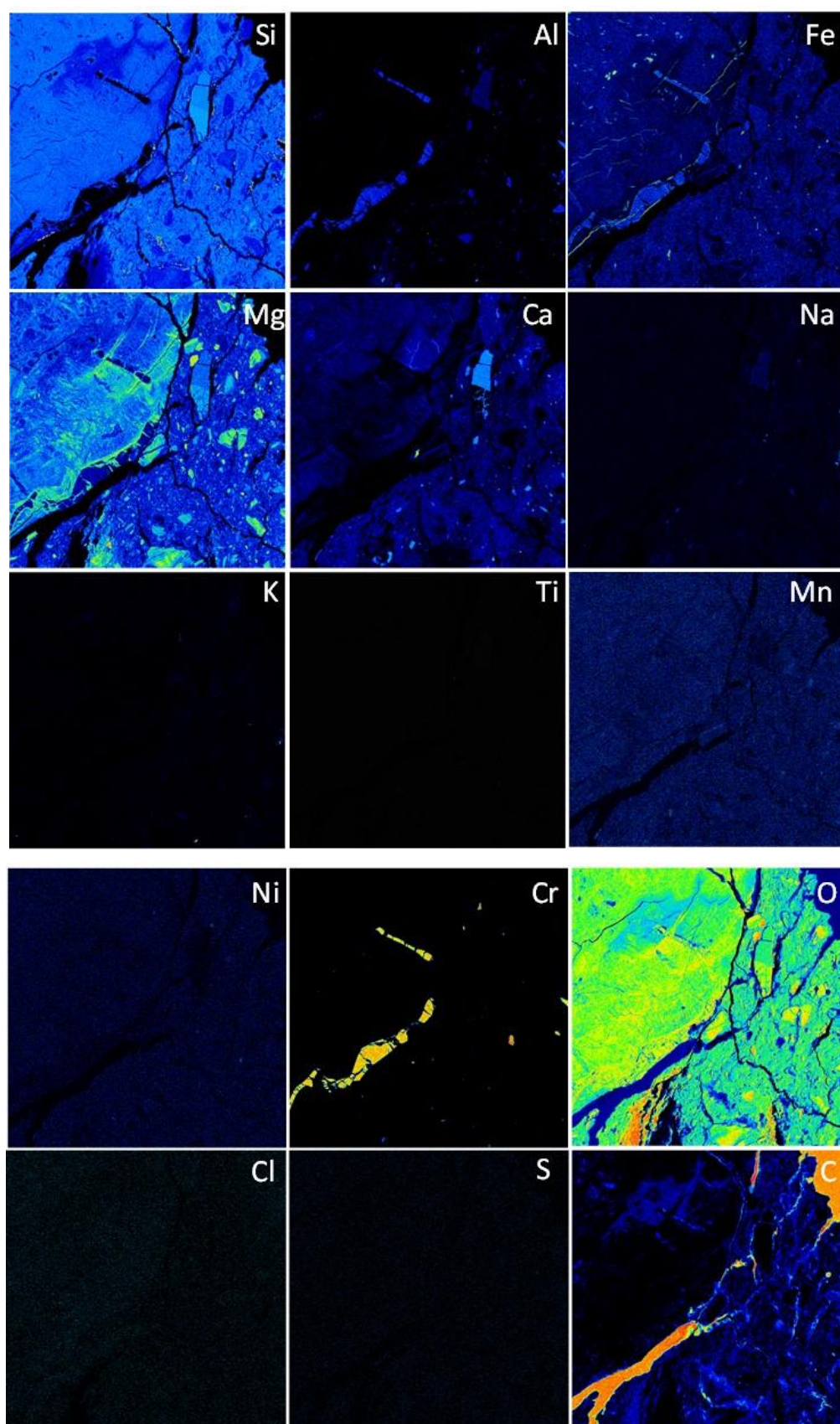


図 4.2.3-4 PWT03-16- C1-004 の元素分布

(3) PWT04-16-Rh-006

リムがサポナイト化した、残存する斜方輝石(Opx; Orthopyroxene)を含む蛇紋石に着目して元素マッピングを行った。マッピングエリアの鉱物の産状と元素分布をそれぞれ図 4.2.3-5、図 4.2.3-6 に示す。

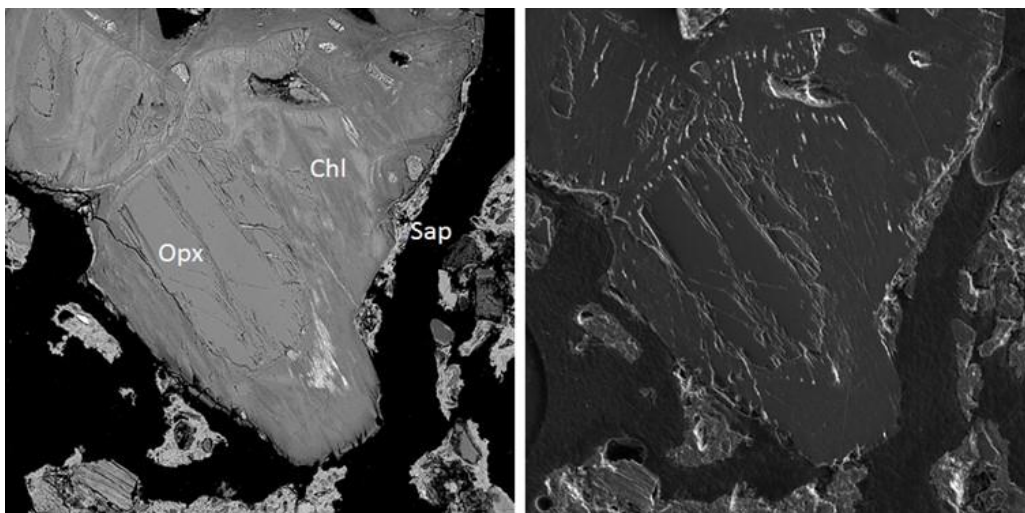


図 4.2.3-5 PWT04-16-Rh-006 のマッピングエリアの BEI (左) と SEI (右)

斜方輝石が緑泥石化しており、斜方輝石内部には組成の不均質はないが、緑泥石は Fe, Ca において不均質が顕著である。

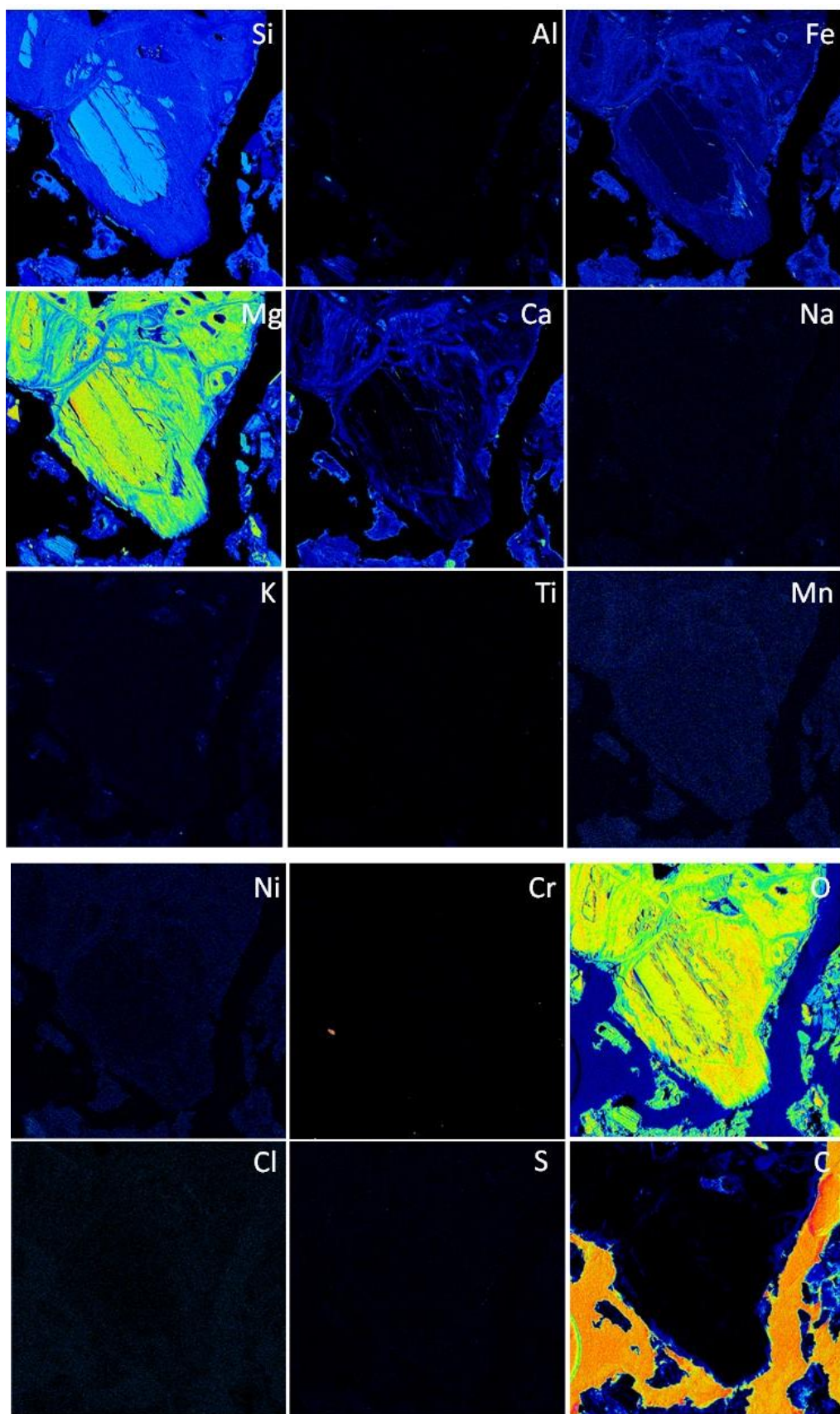


図 4.2.3-6 PWT04-16-Rh-006 の元素分布

(4) PWT04-16-Rh-009

蛇紋石粒子と Ca に富むマトリクスおよび、その空隙を充填するカルシウムシリケート水和物（以降は C-S-H(CSH; Calcium Silicate Hydrate)）相に着目して元素マッピングを行った。マッピングエリアの鉱物の産状と元素分布をそれぞれ図 4.2.3-7、図 4.2.3-8 に示す。

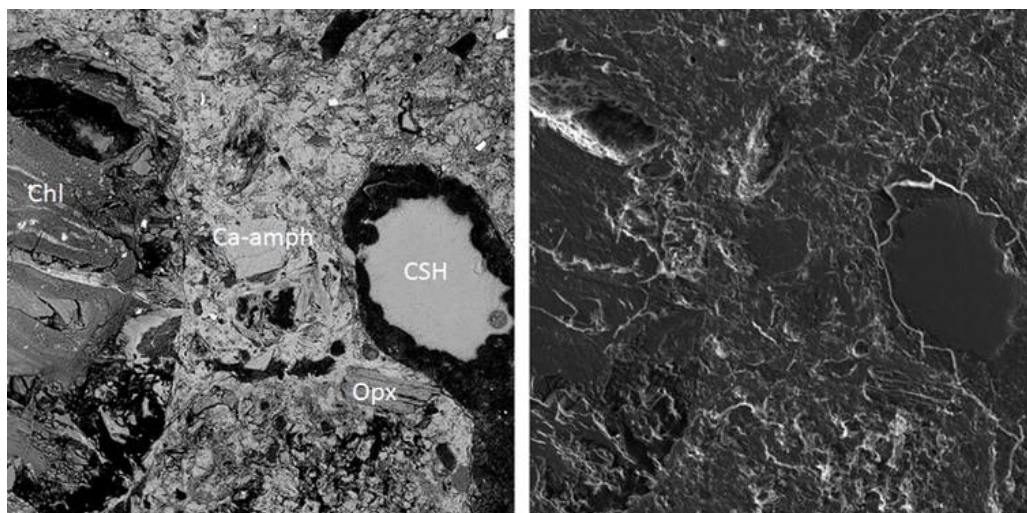


図 4.2.3-7 PWT04-16-Rh-009 のマッピングエリアの BEI（左）と SEI（右）

C-S-H の沈殿が進行する過程で、緑泥石の Fe, Ca が不均質化している。

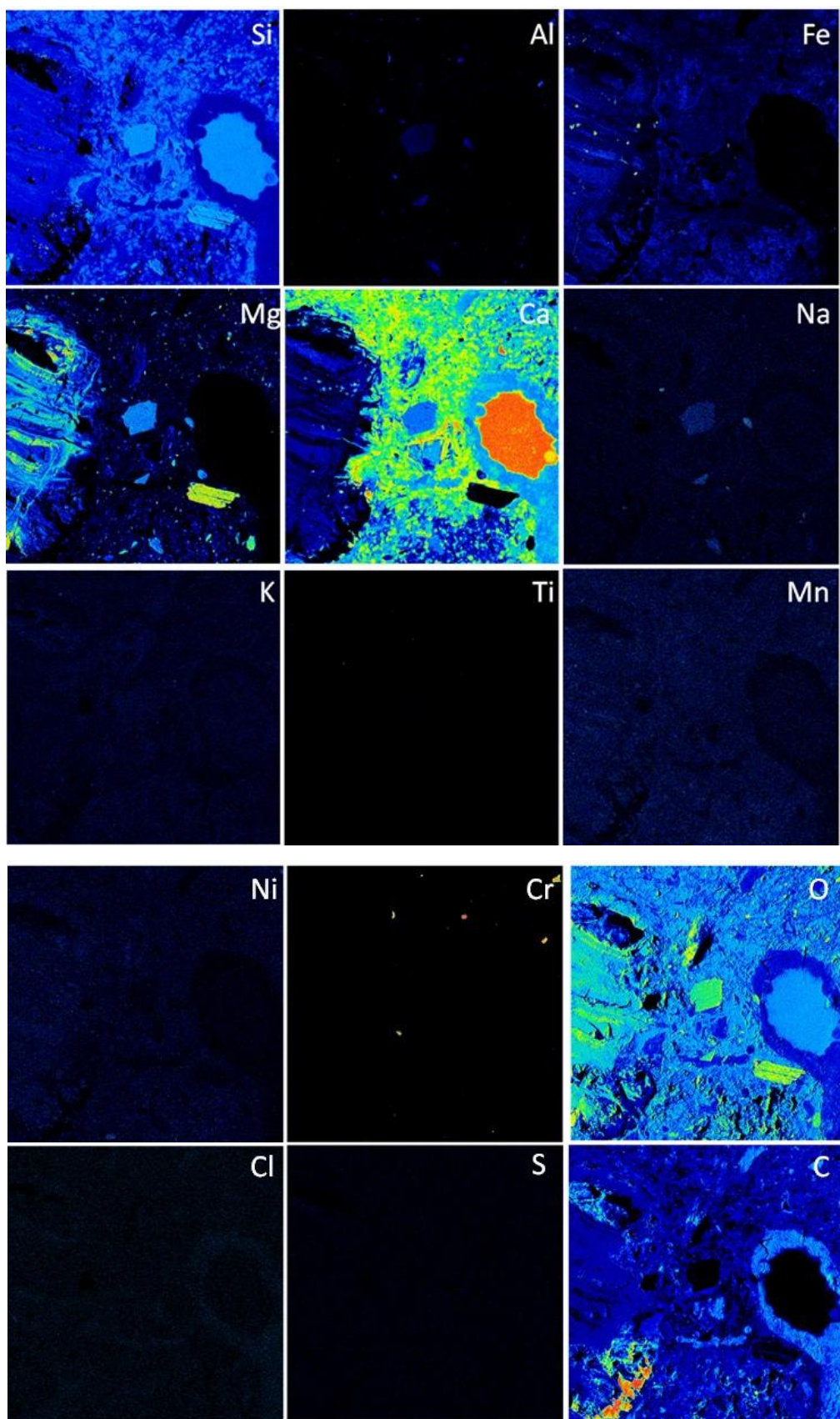
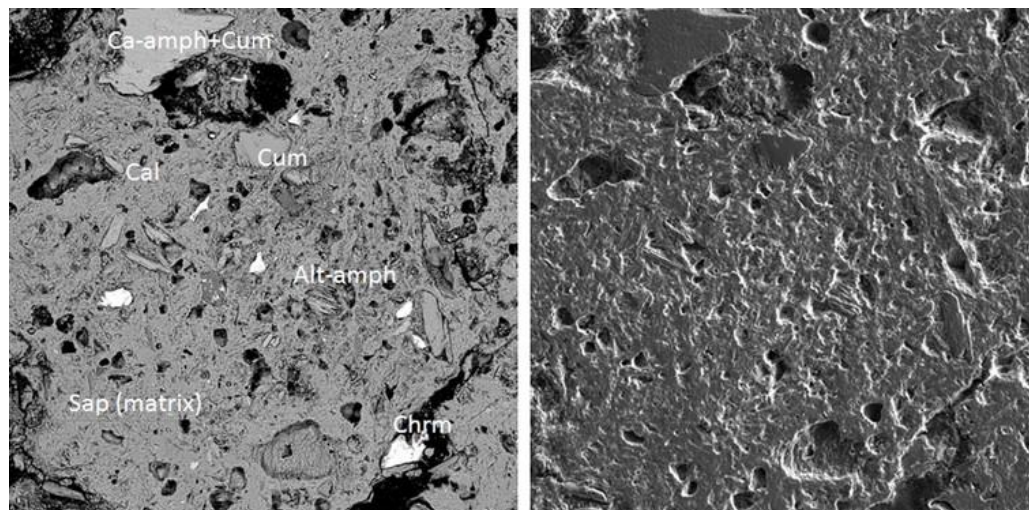


図 4.2.3-8 PWT04-16-Rh-009 の元素分布

(5) PWT05-16-Rh-008

Ca 鉱物に富むマトリクスに注目して元素マッピングを行った。マッピングエリアの鉱物の産状と元素分布をそれぞれ図 4.2.3-9、図 4.2.3-10 に示す。



カミントン閃石（カミングトナイト(Cum; Cummingtonite)）

図 4.2.3-9 PWT05-16-Rh-008 のマッピングエリアの BEI（左）と SEI（右）

碎屑性のマフィック鉱物（輝石と角閃石(Alt-amph; Altered Amphibole（スポット分析値から、角閃石的であるが、EPMA 分析値のトータルが低く、水和している角閃石ということで変質角閃石とした。））とそれらを固着する方解石、サポナイトのマトリクスが確認できる。

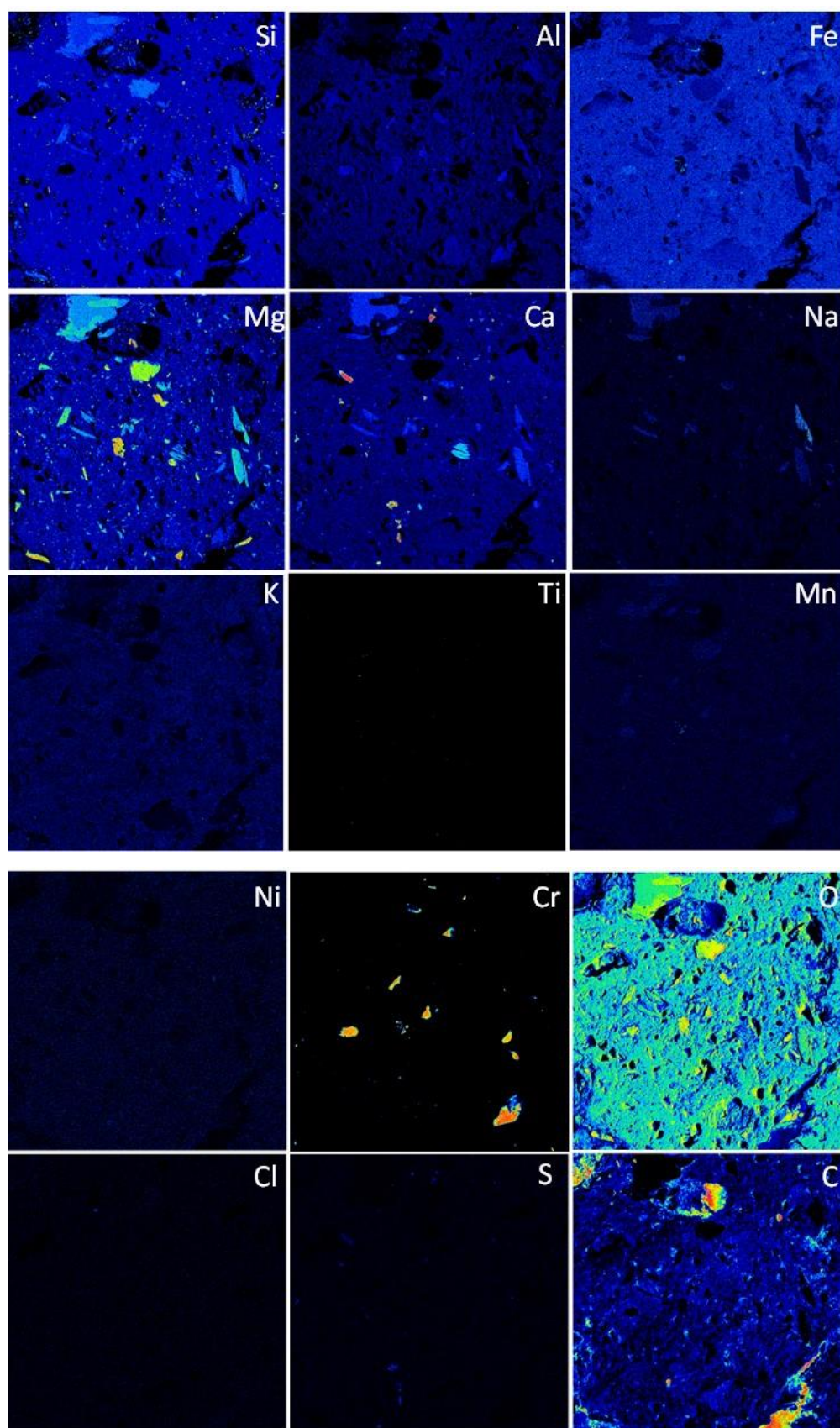


図 4.2.3-10 PWT05-16-Rh-008 の元素分布

(6) PWT05-16-Rh-010

ノントロナイト(Nont; Notronite)に富むマトリクス中の緑泥石粒子に注目して元素マッピングを行った。マッピングエリアの鉱物の産状と元素分布をそれぞれ図 4.2.3-11、図 4.2.3-12 に示す。

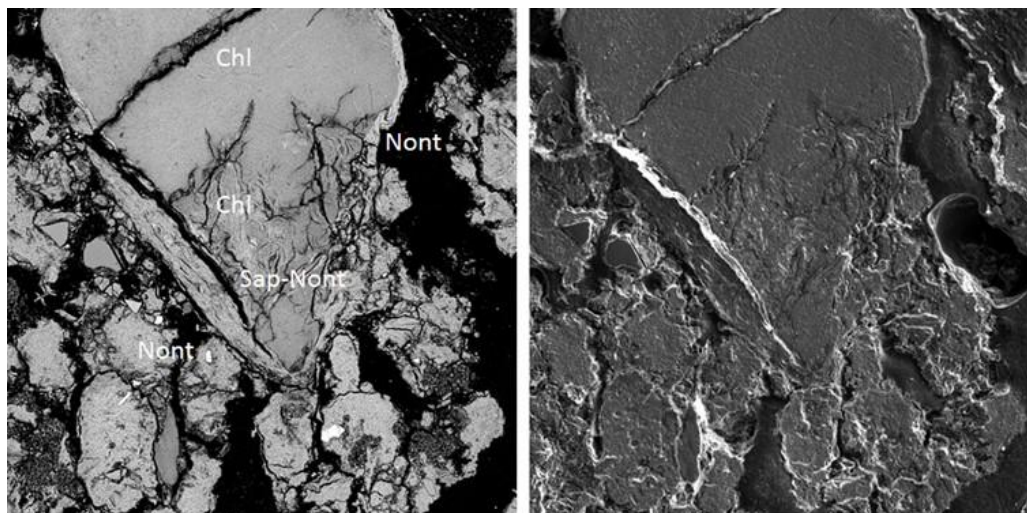


図 4.2.3-11 PWT05-16-Rh-010 のマッピングエリアの BEI (左) と SEI (右)

緑泥石はリムがノントロナイト質のス멕タイト化している。また内部へと走る亀裂に沿って Mg から Fe や Ca への置換が進行している。

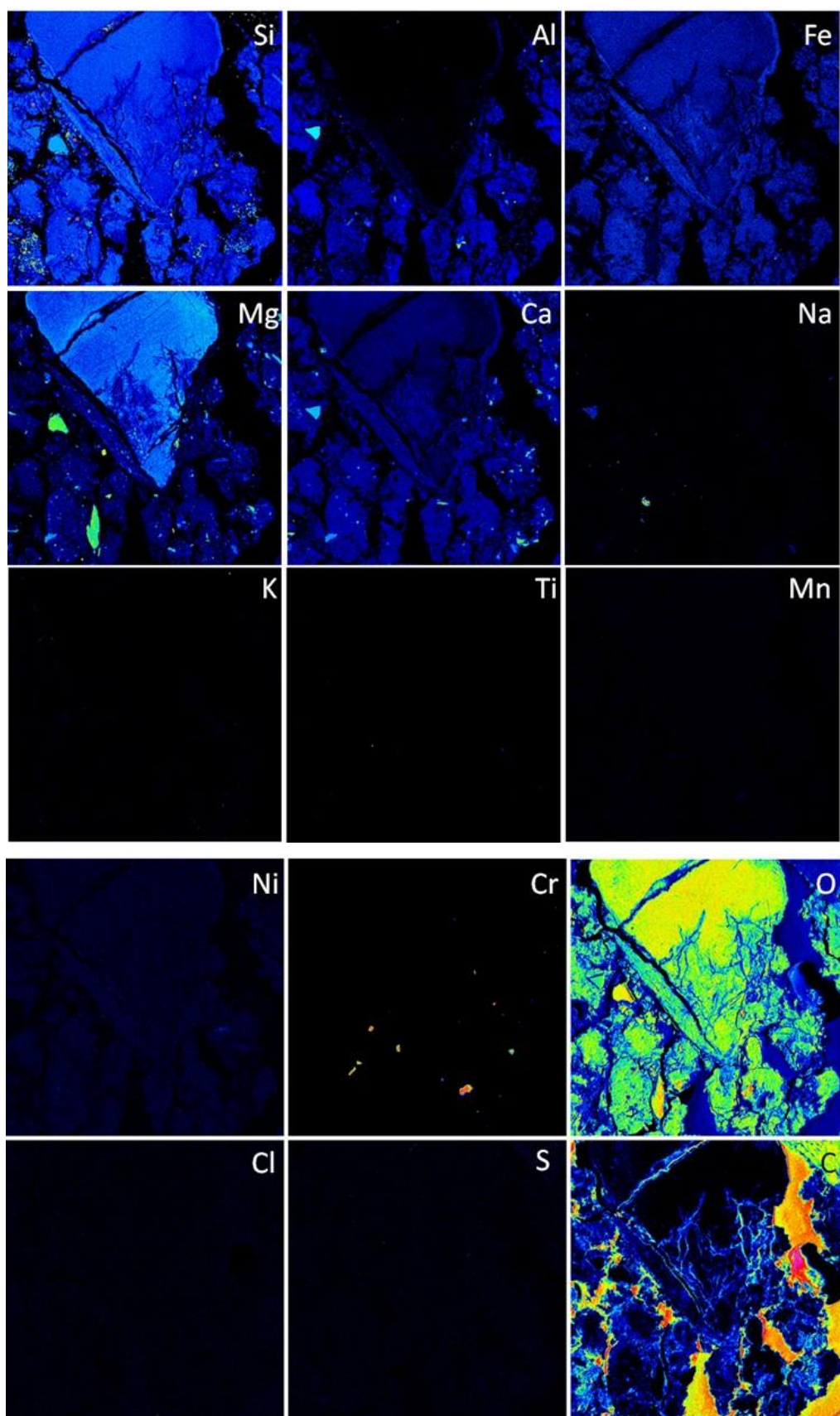


図 4.2.3-12 PWT05-16-Rh-010 の元素分布

4.2.4 微視的観察

EPMA の SEI(Secondary Electron Image; SEM と同画像)-BEI(Backscattered Electron Image) 観察機能を用いて、鉱物産状観察とスポット分析を行った。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。

各鉱物の化学組成については 4.2.5 項で詳述する。

(1) PWT03-16-Rh-004

図 4.2.4-1～図 4.2.4-6 に SEI-BEI 画像を示す。

FeO を含むかんらん石(Olivine)や斜方輝石が蛇紋石化する過程では、磁鉄鉱 (マグネタイト (Mag; Magnetite, Fe_3O_4)) の沈殿を伴う。また初期に共存していたスピネル (クロマイト) も蛇紋石化過程でわずかに溶解し、その結果、生成する蛇紋石は組成の不均質が残る (図 4.2.4-1)。また、さらに高温過程では変質が進み、緑泥石が形成される。それはリムから起こるだけでなく、パッチ状に内部を変質させることが多い (図 4.2.4-1)。

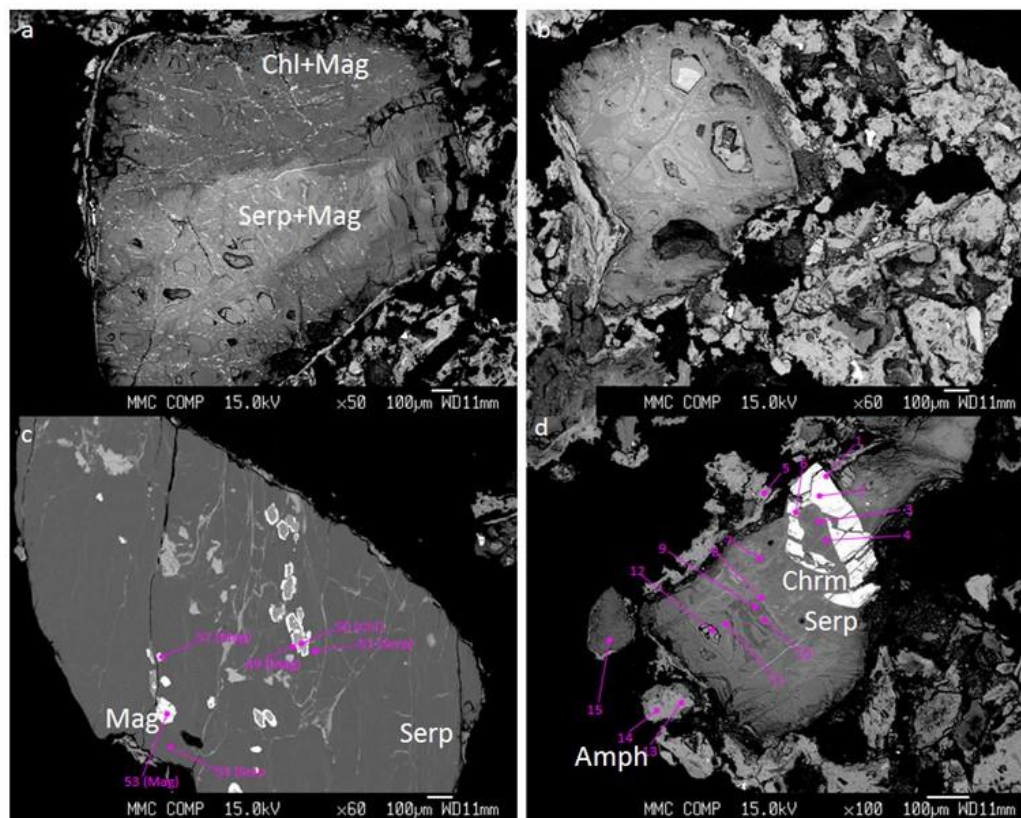


図 4.2.4-1 PWT03-16-Rh-004 の微視的観察 (その 1)

角閃石は溶解度が小さく、特にアルカリ条件では安定であるが、おそらく高温で緑泥石化し、さらにサポナイトにまで変質している様子が観察された (図 4.2.4-2)。サポナイトは Si に富む組成のスチープンサイト(Stev; Stevensite)を伴っており、複雑な溶液条件が推察される。

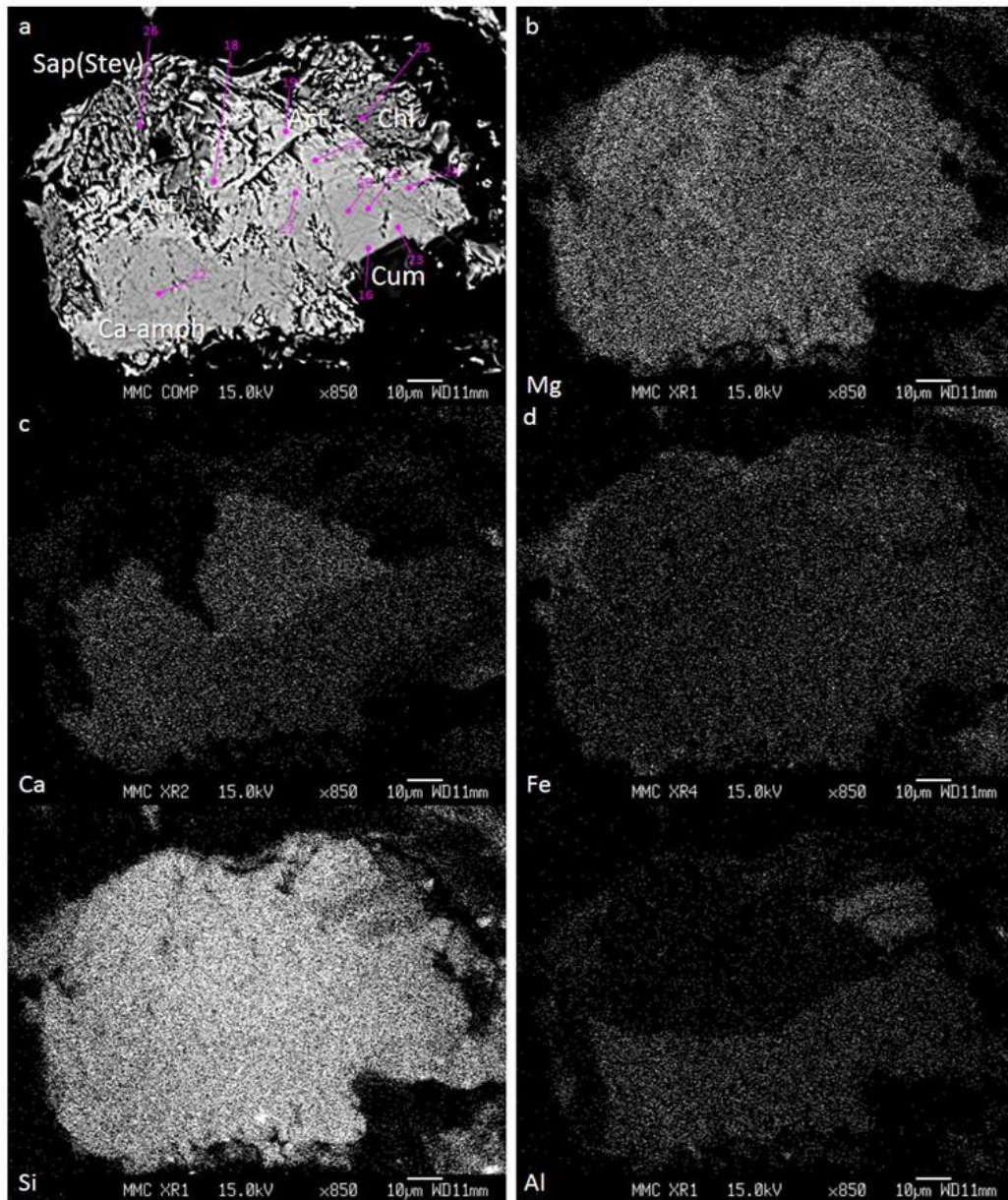


図 4.2.4-2 PWT03-16-Rh-004 の微視的観察（その 2）

角閃石は Ca 角閃石と Mg 角閃石が共存しており、それらが周縁部から緑泥石化し、最後にサポナイトやスチープンサイトに変化している（図 4.2.4-3）。

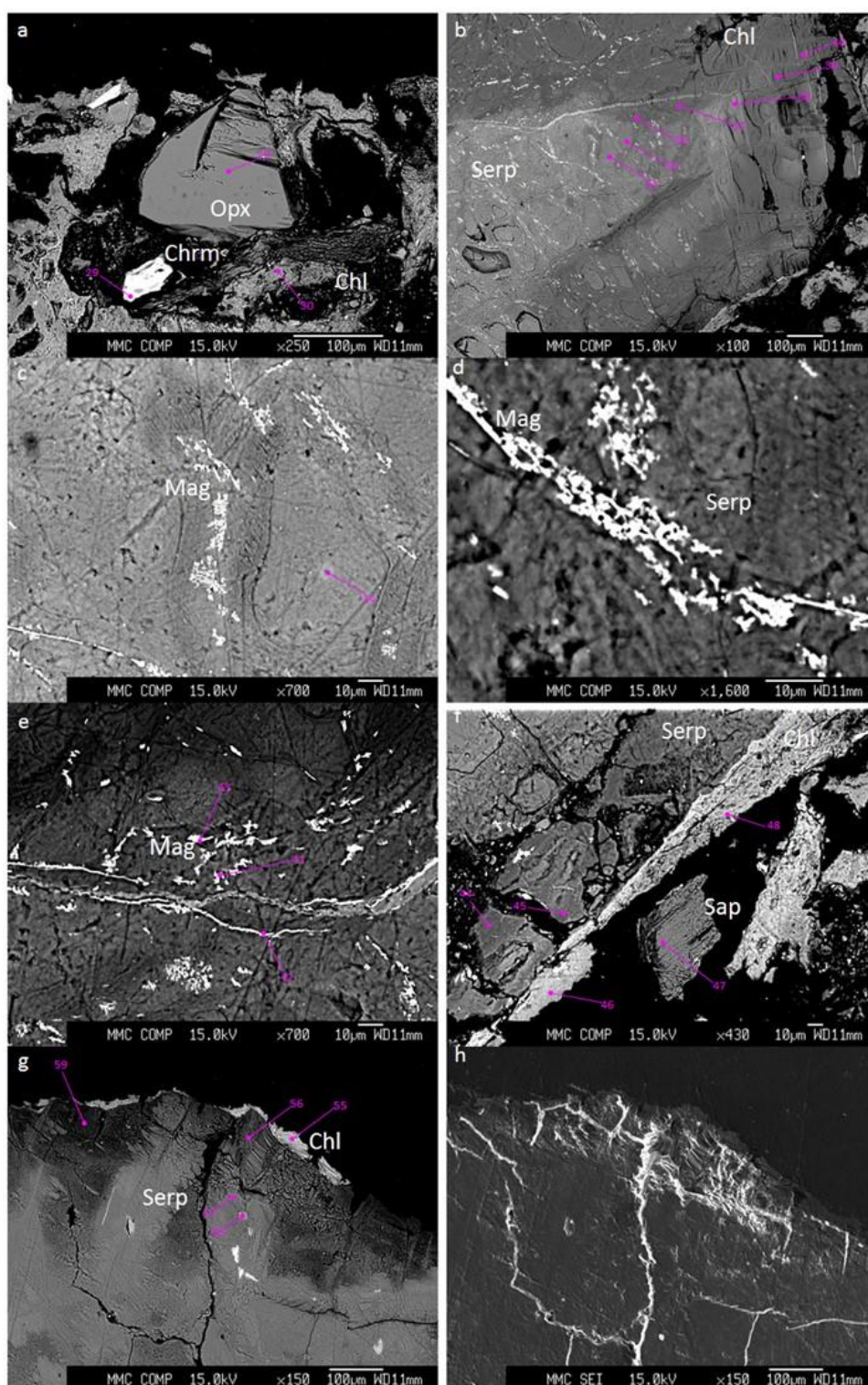


図 4.2.4-3 PWT03-16-Rh-004 の微視的観察（その 3）

マフィック鉱物（斜方輝石もしくはかんらん石）は蛇紋石化する過程で Fe 成分を磁鉄鉱として析出させている。その蛇紋石もつぎに緑泥石化し、さらにサポナイト化している（図 4.2.4-4）。緑泥石は最終的には Fe に富み、蛇紋石粒子のリムやマトリクスを構成している（図 4.2.4-4）。

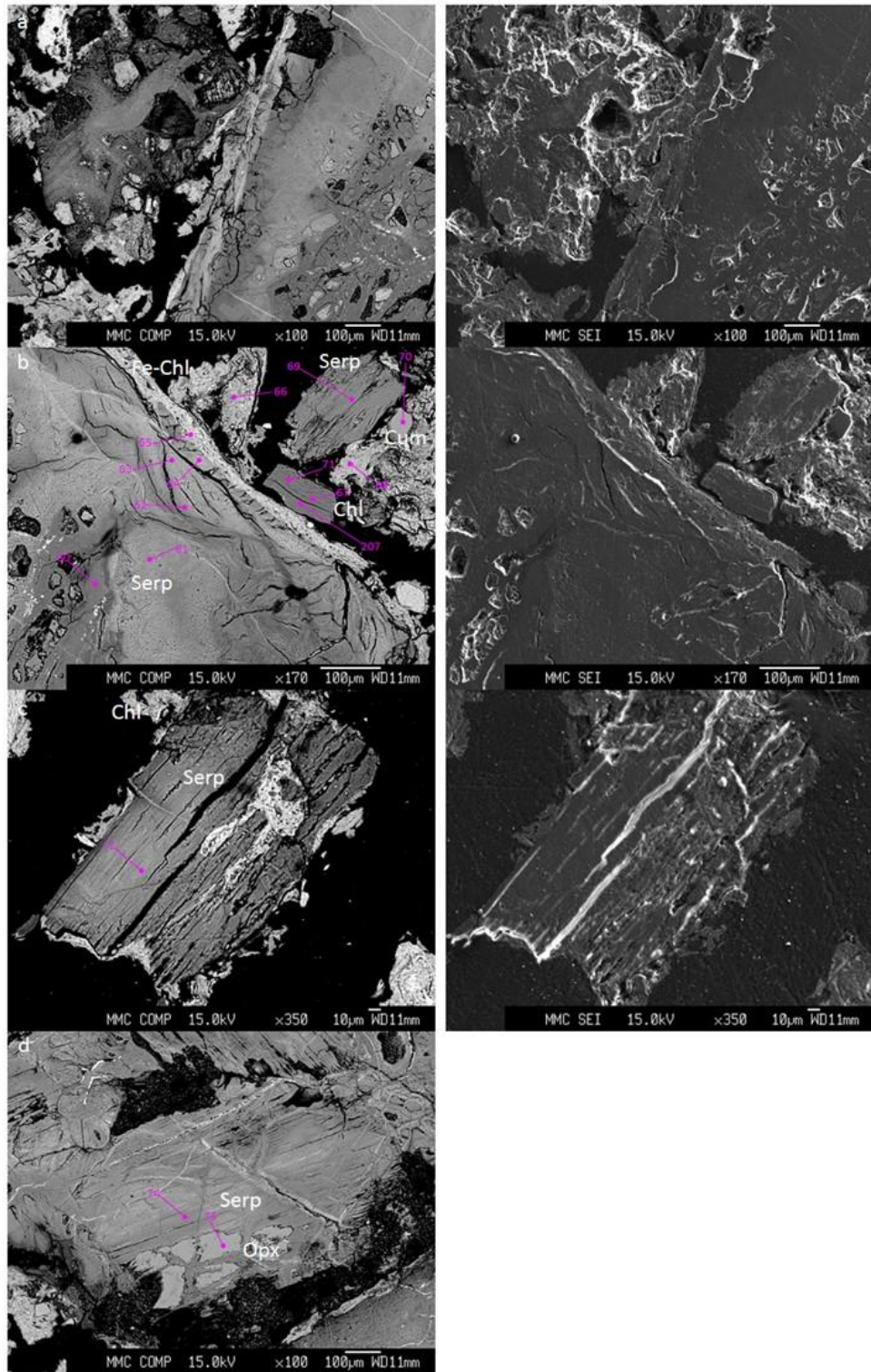


図 4.2.4-4 PWT03-16-Rh-004 の微視的観察（その 4）

マトリクスを構成する緑泥石は Fe に富む（図 4.2.4-5）。

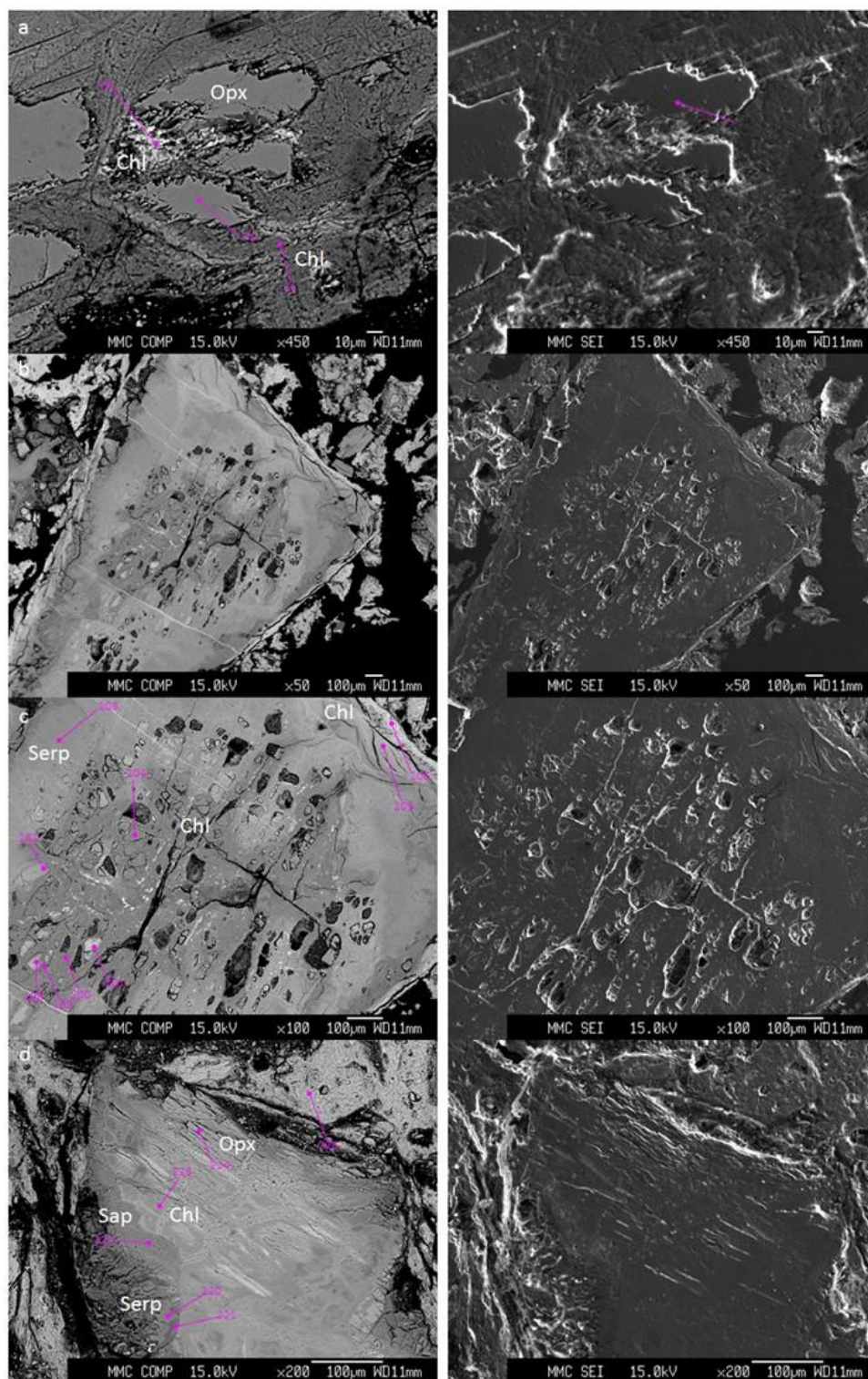


図 4.2.4-5 PWT03-16-Rh-004 の微視的観察（その 5）

蛇紋石は緑泥石のパッチ状変質を被っており、その過程で、最外縁部が Fe に枯渇した組成不均質を形成している（図 4.2.4-6）。マトリクス中には C-S-H のウニ殻構造がみられる（図 4.2.4-6）。これはカードハウス構造のトバモライトと異なり、セメントでは短期材齢でみられ

る C-S-H Type I の特徴である急速沈殿組織とみられる。このことから、この C-S-H が比較的最近に沈殿したものであることが推察される。

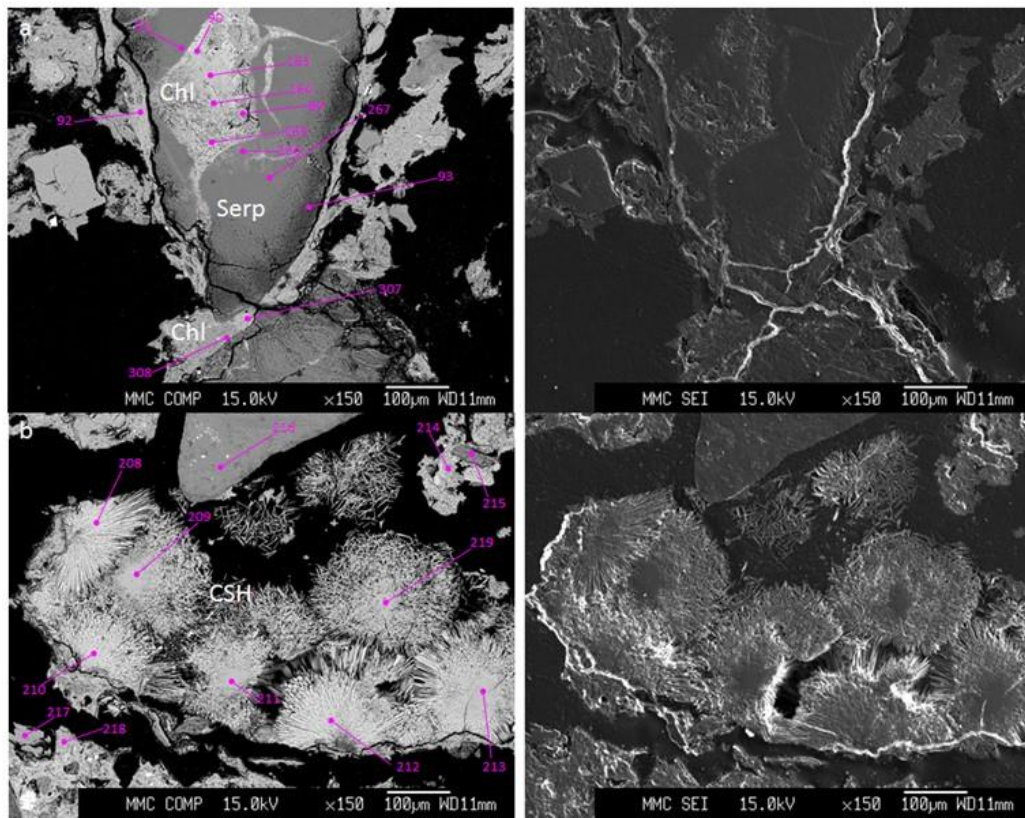


図 4.2.4-6 PWT03-16-Rh-004 の微視的観察（その6）

(2) PWT03-16-C1-004

図 4.2.4-7～図 4.2.4-8 に SEI-BEI 画像を示す。

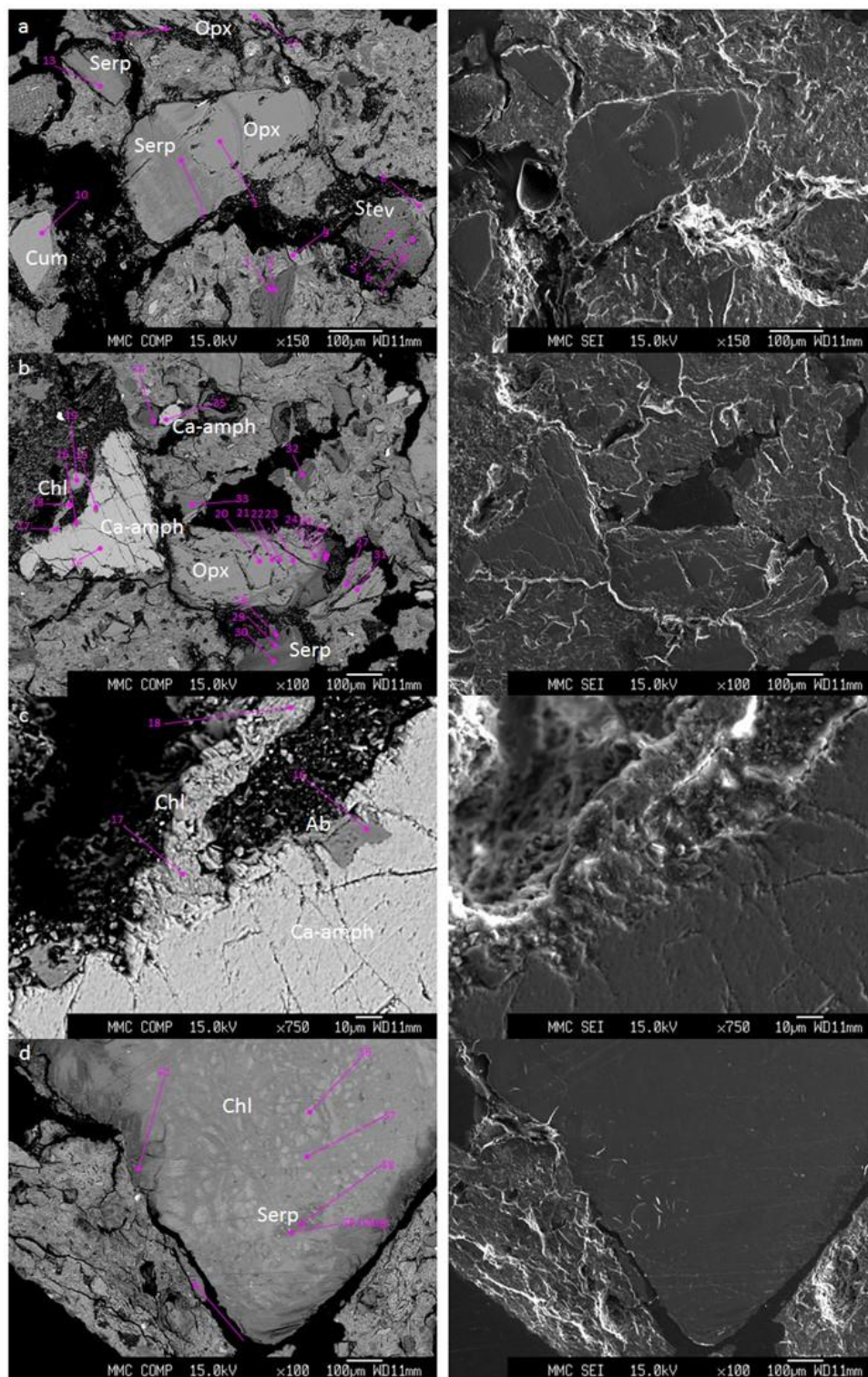


図 4.2.4-7 PWT03-16- C1-004 の微視的観察（その 1）

図 4.2.4-7 及び図 4.2.4-8 でみられる、斜方輝石が蛇紋石に交代され、それが緑泥石に交代されていく過程では、Si が余剰となり、また Al を必要とする。角閃石のリムが緑泥石に代わっていることから、Al のソースとしては角閃石が担っていると考えられ、また、余剰 Si はサポナイトもしくはスチープンサイトの形成によって消費されていると思われる。

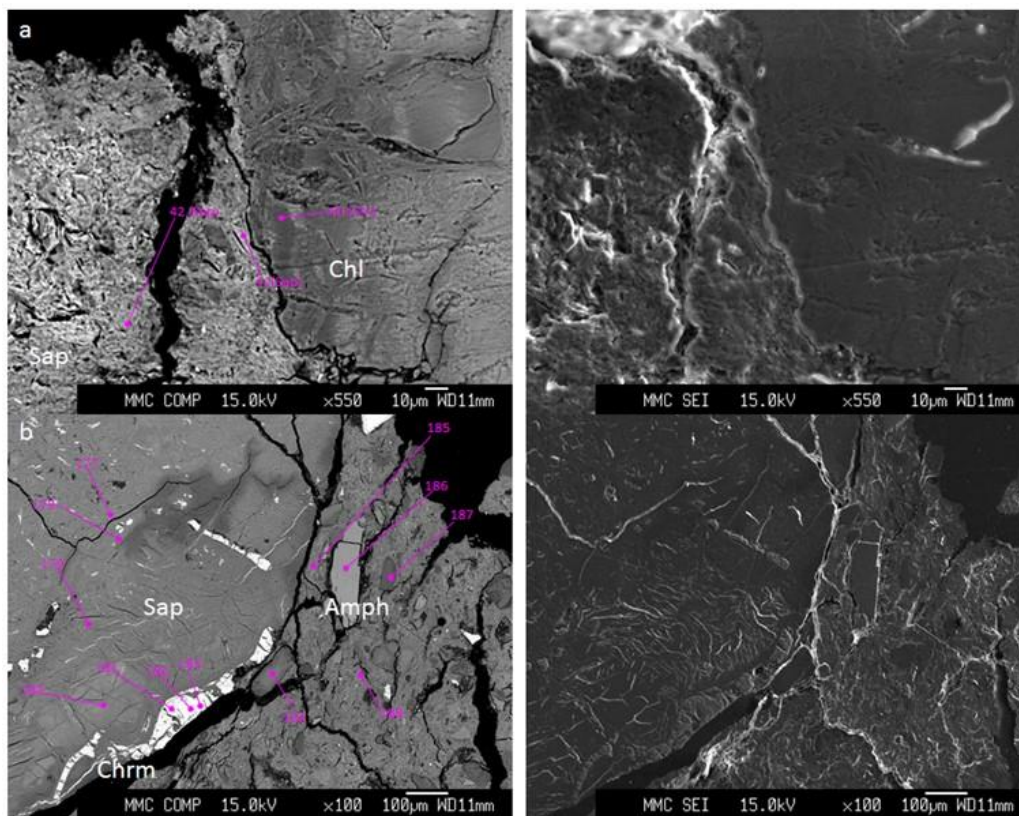


図 4.2.4-8 PWT03-16- C1-004 の微視的観察（その 2）

(3) PWT04-16-Rh-006

図 4.2.4-9～図 4.2.4-12 に SEI-BEI 画像を示す。

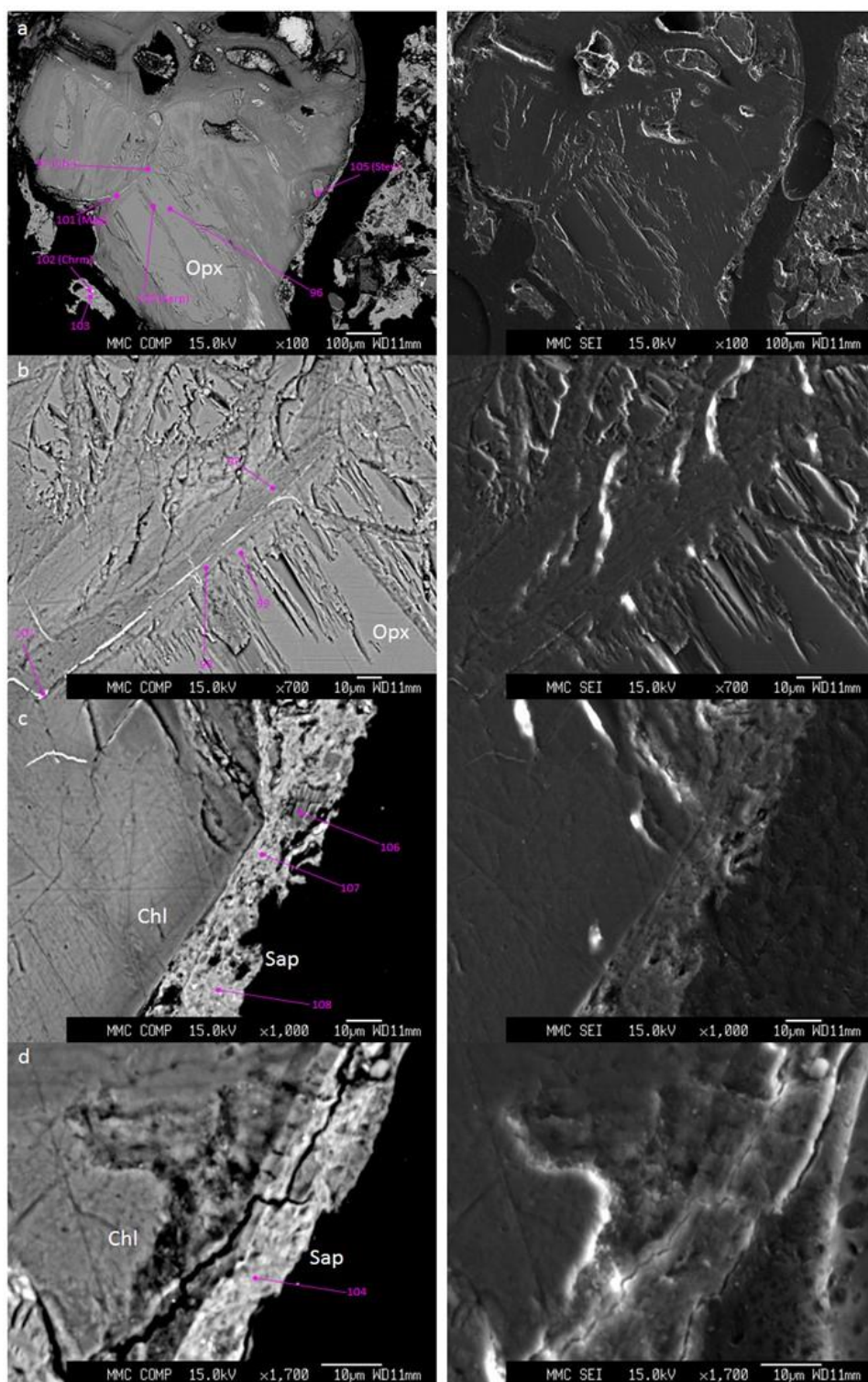


図 4.2.4-9 PWT04-16-Rh-006 の微視的観察（その 1）

図 4.2.4-9 及び図 4.2.4-10 のように緑泥石粒子の内部には斜方輝石がコアとして残留している。この緑泥石のリムは最後に沈殿したサポナイトが覆っている。

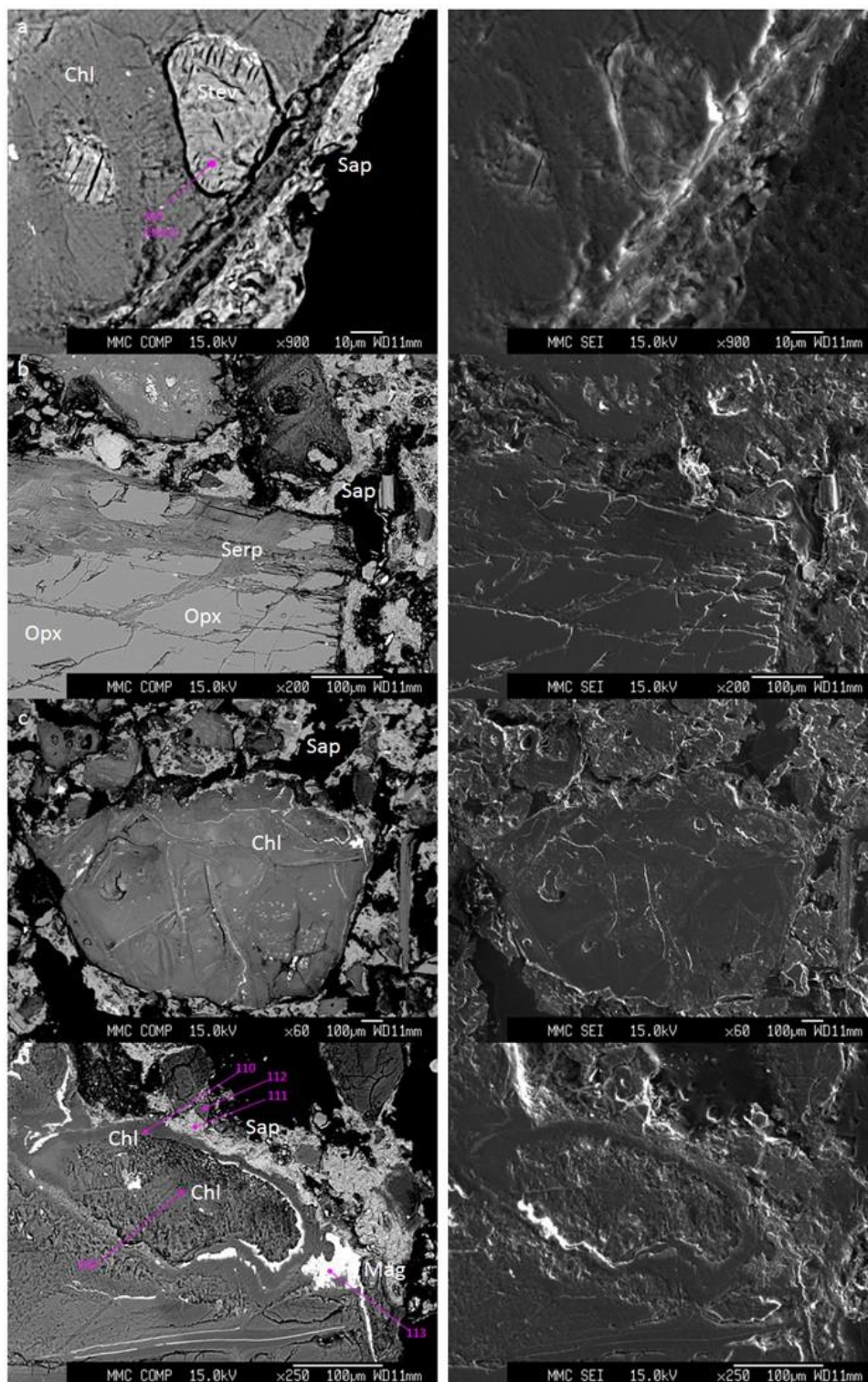


図 4.2.4-10 PWT04-16-Rh-006 の微視的観察（その 2）

サポナイトで覆われる前に緑泥石は先にスチーブンサイトに変質している（図 4.2.4-11）。

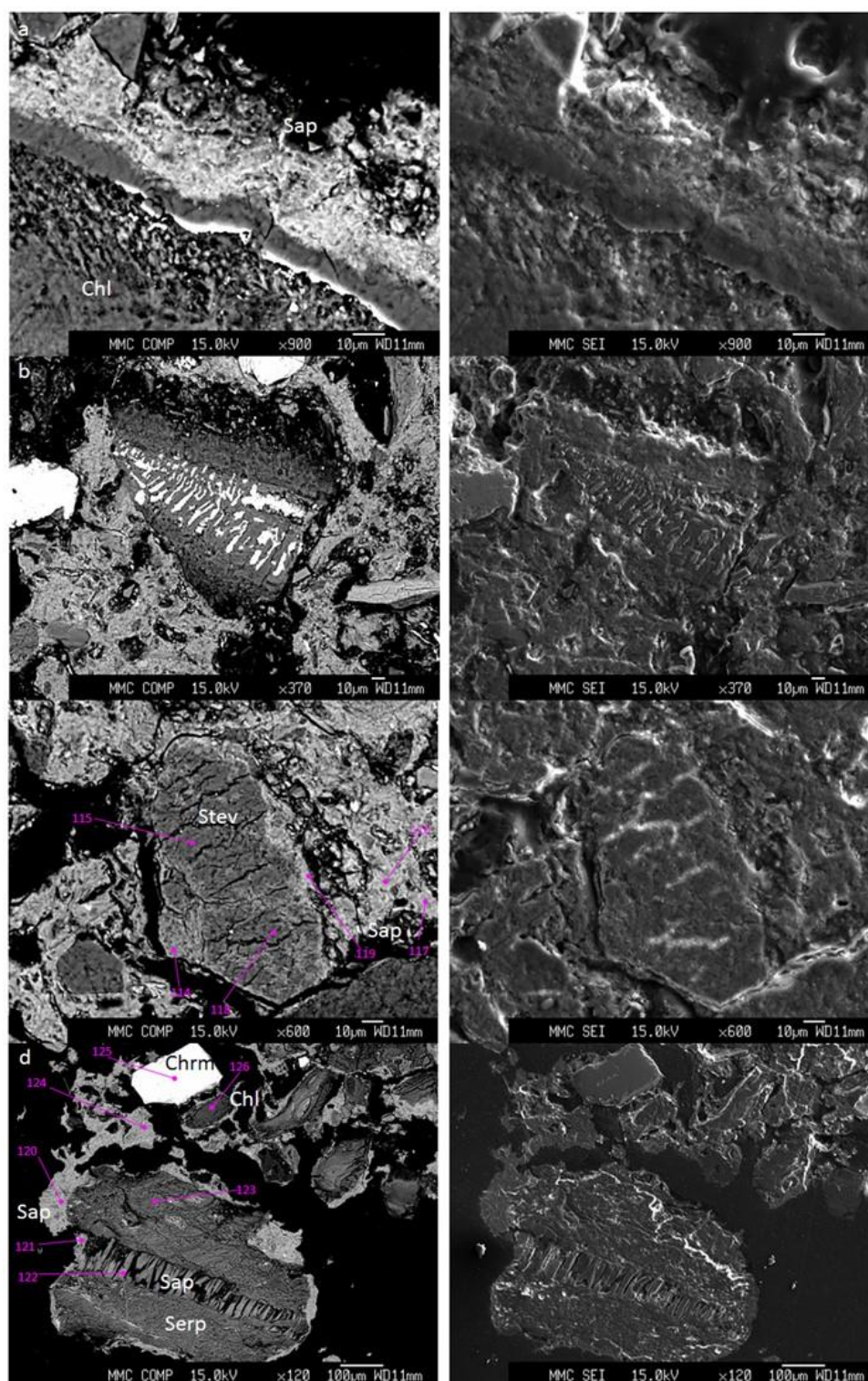


図 4.2.4-11 PWT04-16-Rh-006 の微視的観察（その 3）

斜方輝石から蛇紋石、緑泥石を経てサポナイトへと変質が進行したことを表している（図 4.2.4-12）。

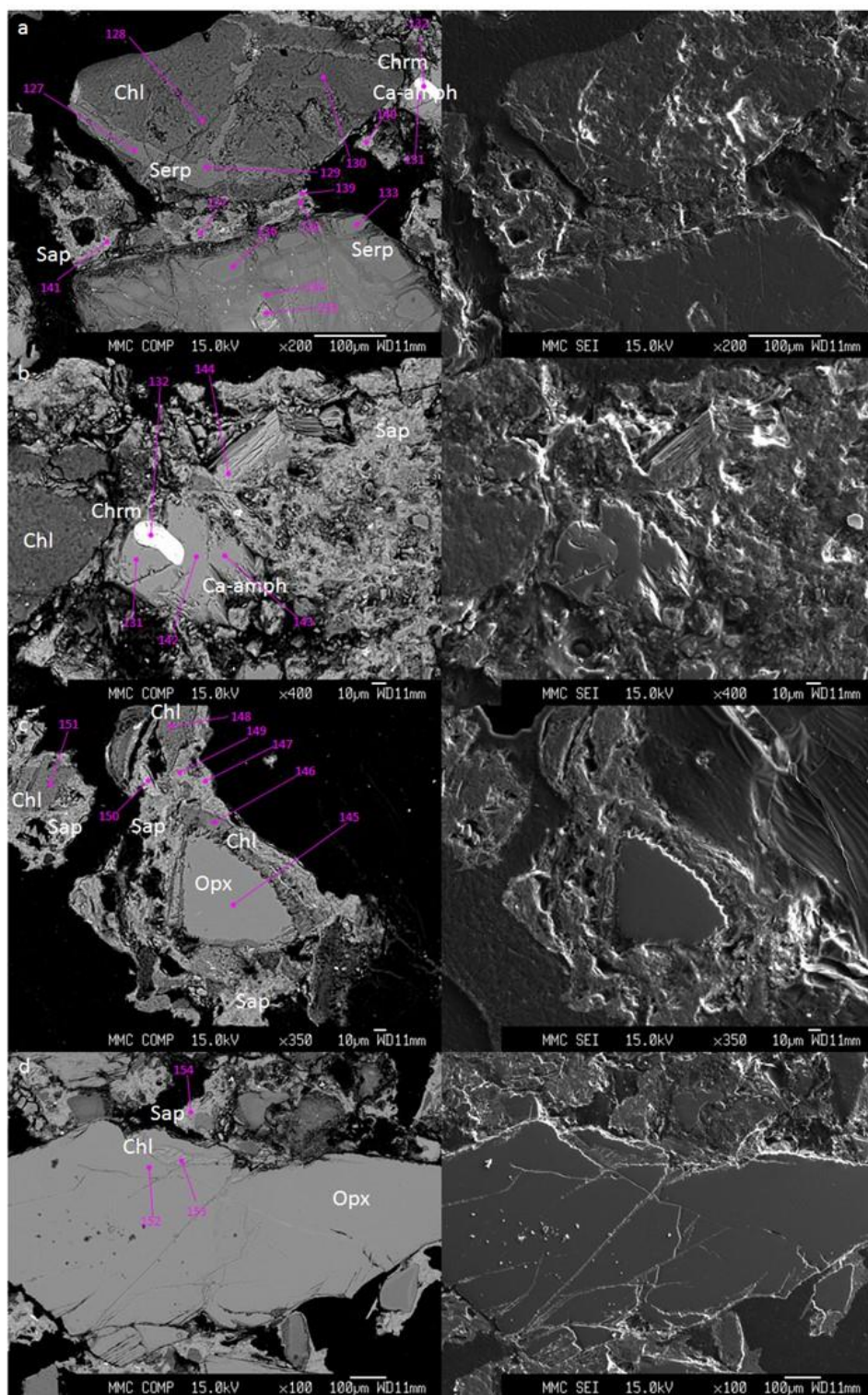


図 4.2.4-12 PWT04-16-Rh-006 の微視的観察 (その4)

(4) PWT04-16-Rh-009

図 4.2.4-13～図 4.2.4-14 に SEI-BEI 画像を示す。

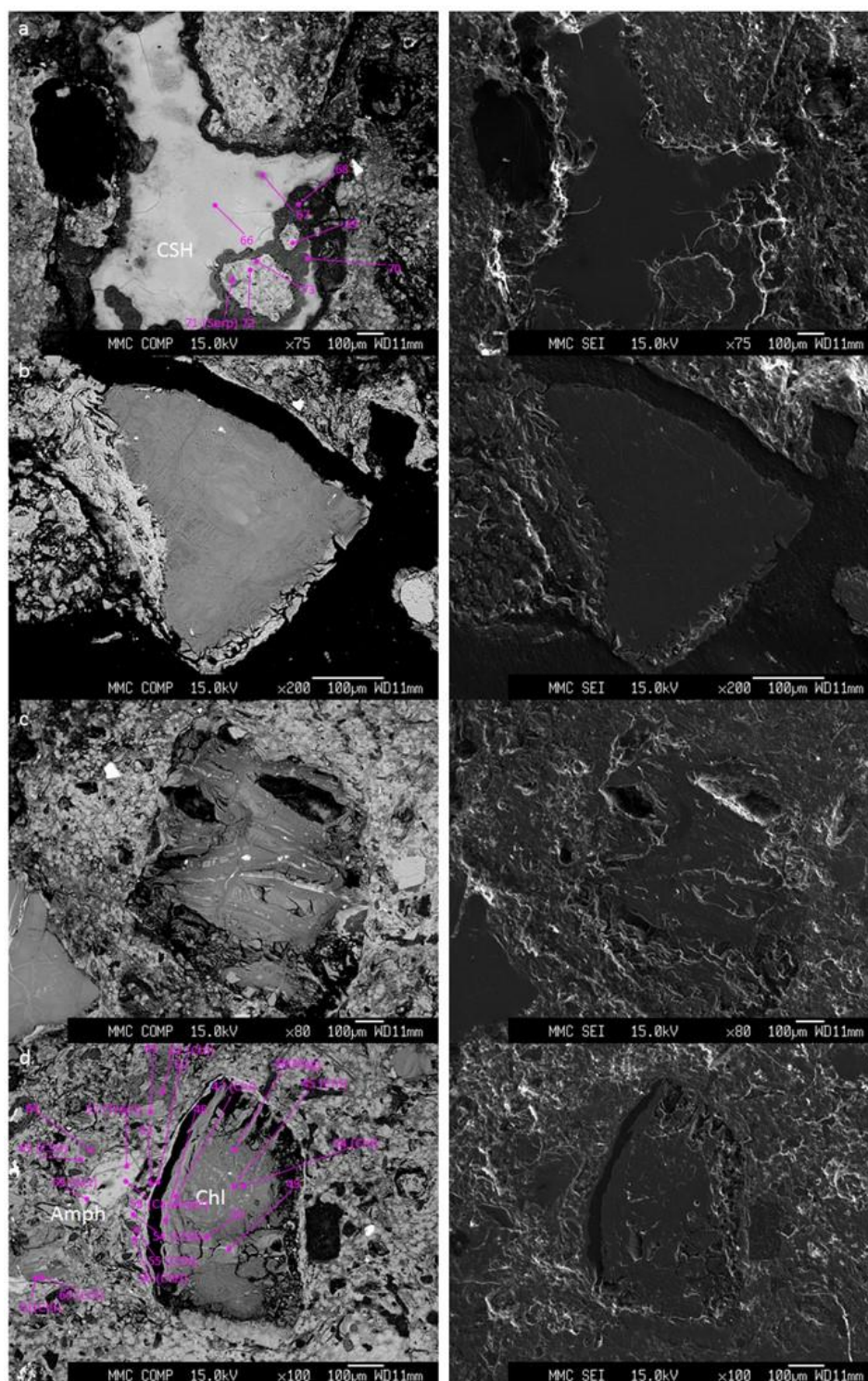


図 4.2.4-13 PWT04-16-Rh-009 の微視的観察（その 1）

図 4.2.4-13 及び図 4.2.4-14 から、C-S-H はマトリクスに豊富に含まれる Ca 角閃石関係があると思われる。C-S-H を沈殿させた溶液は緑泥石を溶解し、リムがポーラスになっている。しかし、この試料にはサポナイトが認められない。

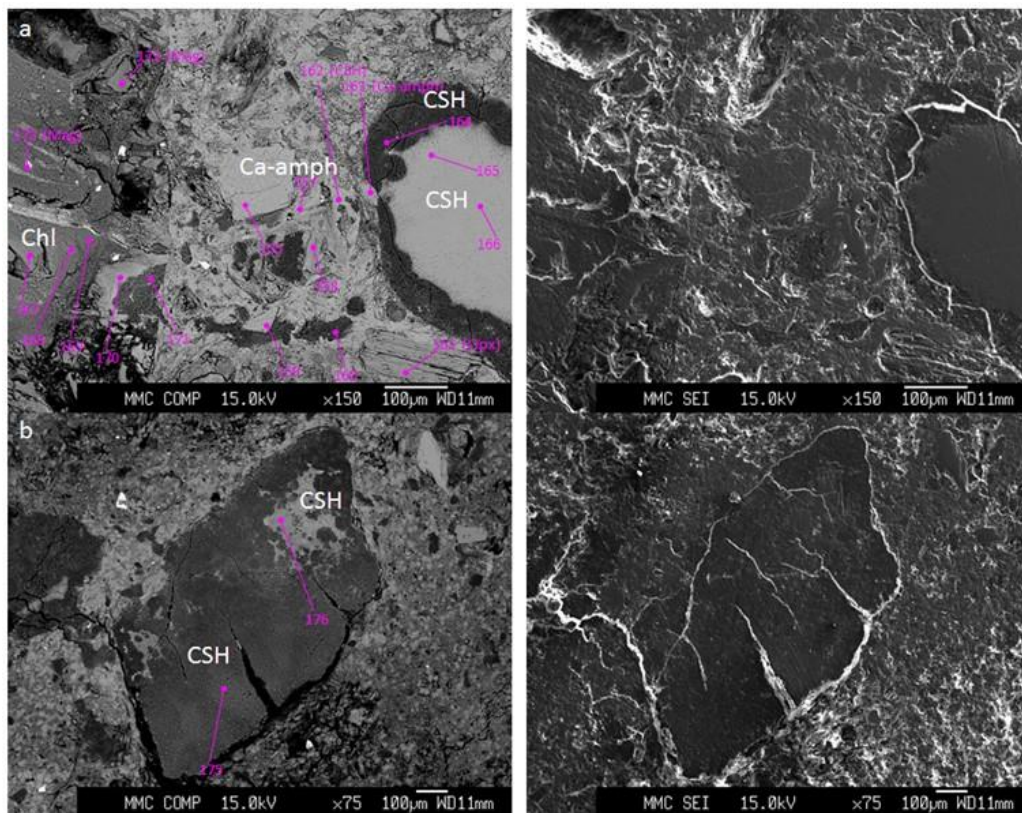


図 4.2.4-14 PWT04-16-Rh-009 の微視的観察（その 2）

(5) PWT05-16-Rh-008

図 4.2.4-15～図 4.2.4-17 に SEI-BEI 画像を示す。

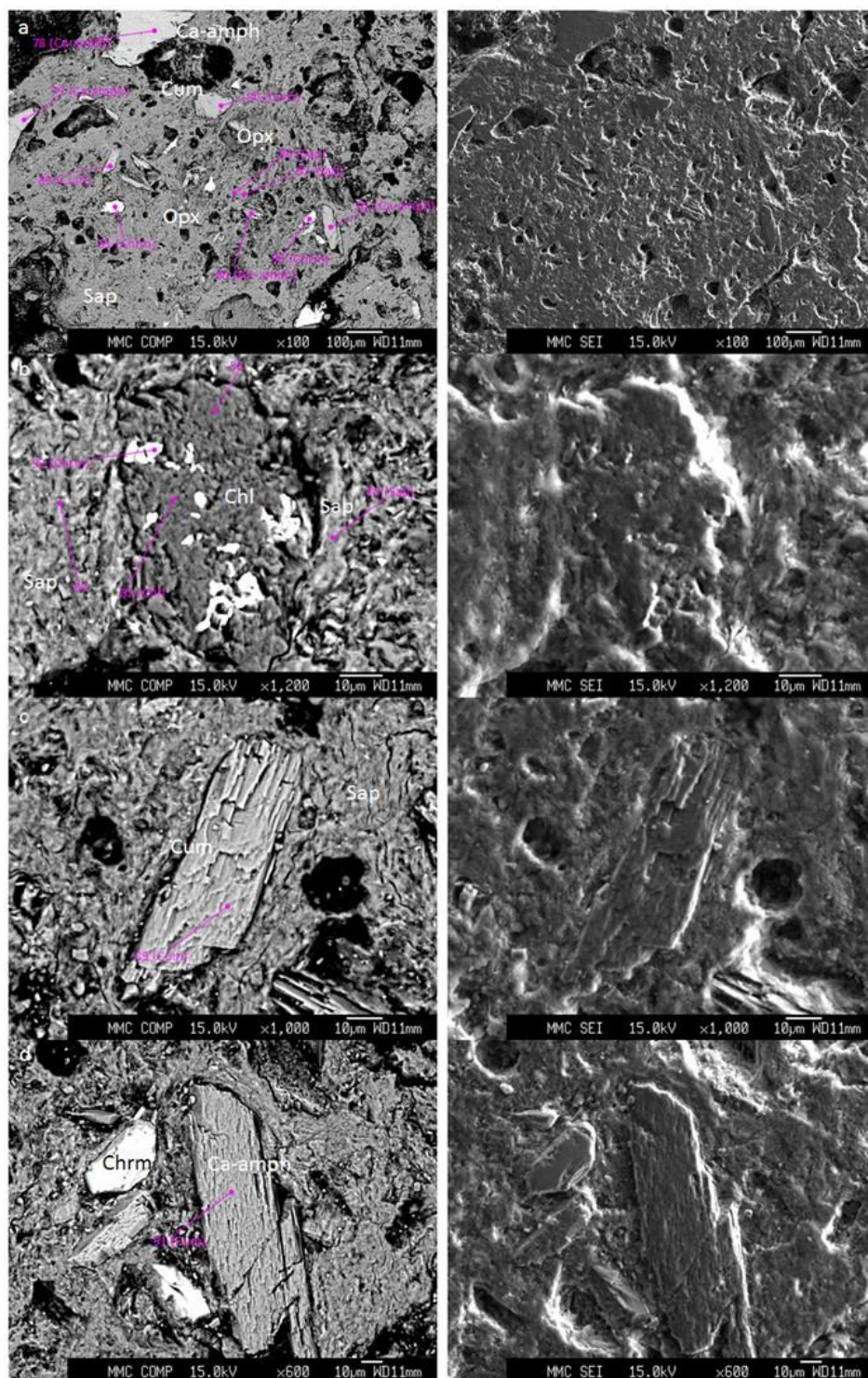
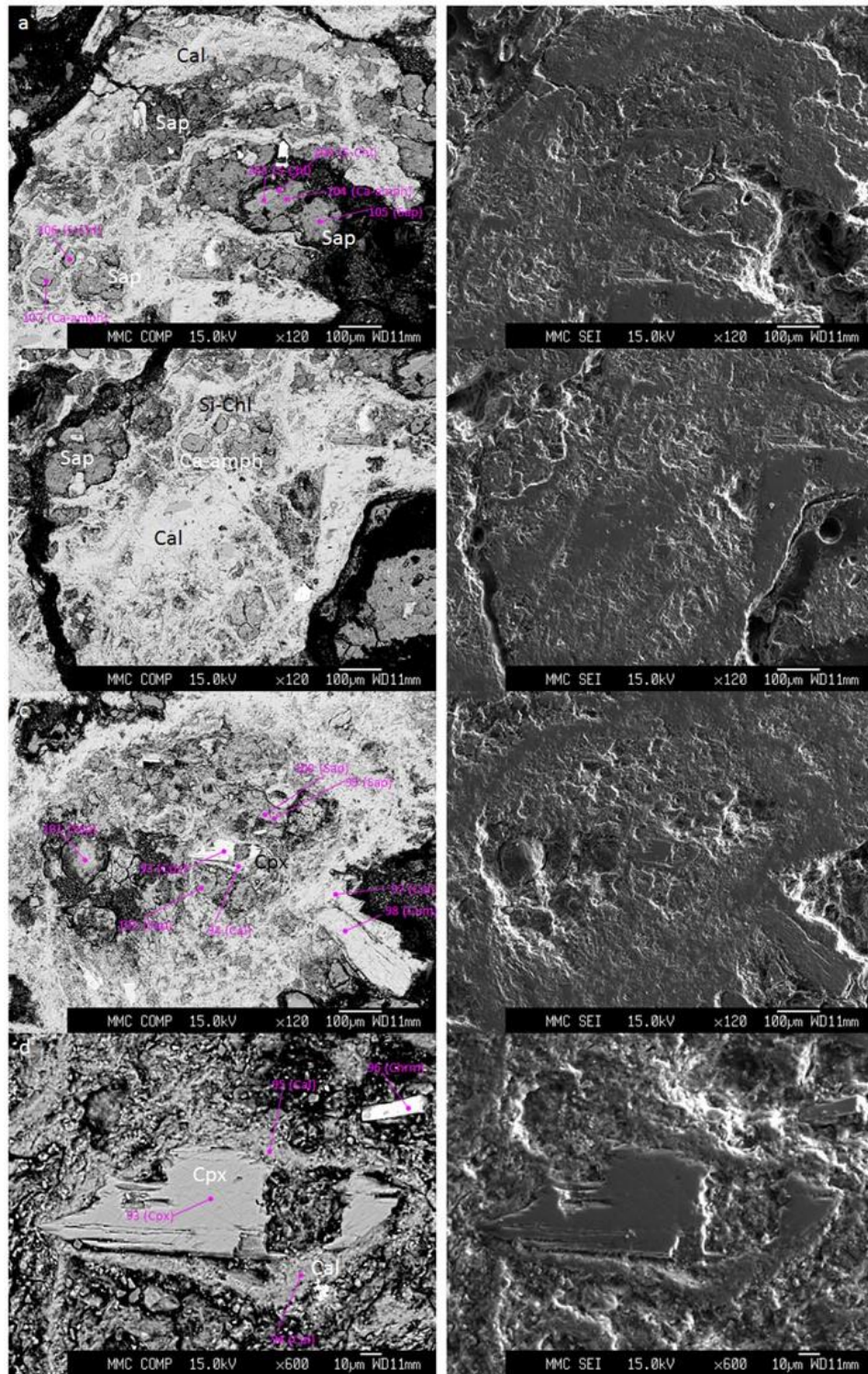


図 4.2.4-15 PWT05-16-Rh-008 の微視的観察（その 1）

図 4.2.4-15～図 4.2.4-17 から、碎屑性の角閃石とクロム鉄鉱、緑泥石がサポナイト化しているが、最終的には図 4.2.4-16 や図 4.2.4-17 のように方解石によって固結している。この方解石（カルサイト(Cal; Calcite)）を沈殿させた溶液はシリカ成分を含んでいたのか、この試料の緑泥石はみな Si 成分に富む。



単斜輝石(Cpx; Clinopyroxene)

図 4.2.4-16 PWT05-16-Rh-008 の微視的観察（その 2）

(6) PWT05-16-Rh-010

図 4.2.4-18～図 4.2.4-23 に SEI-BEI 画像を示す。

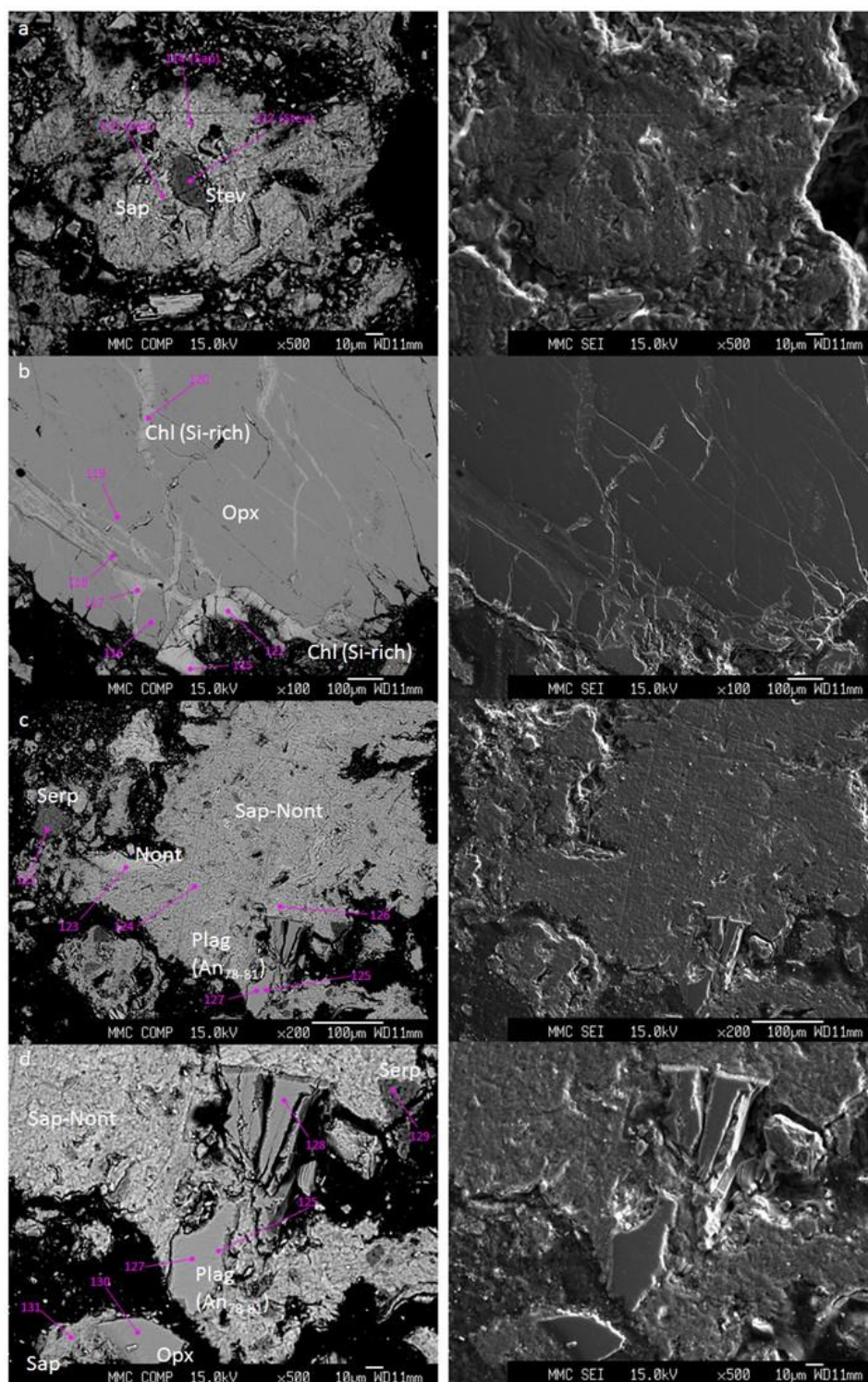


図 4.2.4-18 PWT05-16-Rh-010 の微視的観察（その 1）

図 4.2.4-18 に示すように、マトリクス中にはサポナイトに覆われるリムが溶解したスチーブンサイトが確認された。この試料のス멕タイトは2八面体型で Fe に富むノントロナイト成分の多いス멕タイトである。サポナイト成分とノントロナイト成分が混在した組成的特徴を示しており、記載上はサポナイト質ノントロナイト(Sap-Nont)としている（図 4.2.4-18 及び図 4.2.4-21）。緑泥石はシリカ成分に富む。

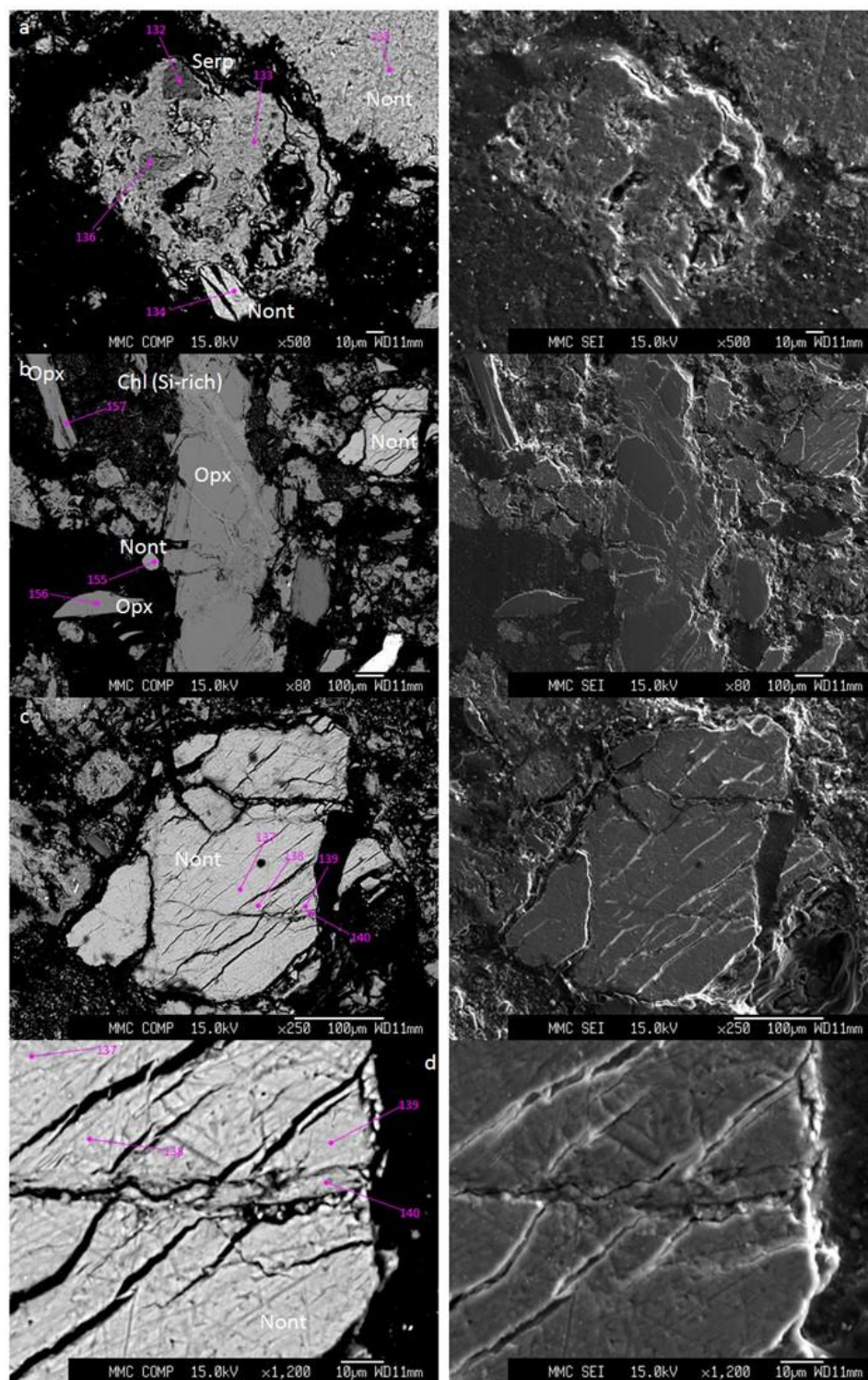


図 4.2.4-19 PWT05-16-Rh-010 の微視的観察（その2）

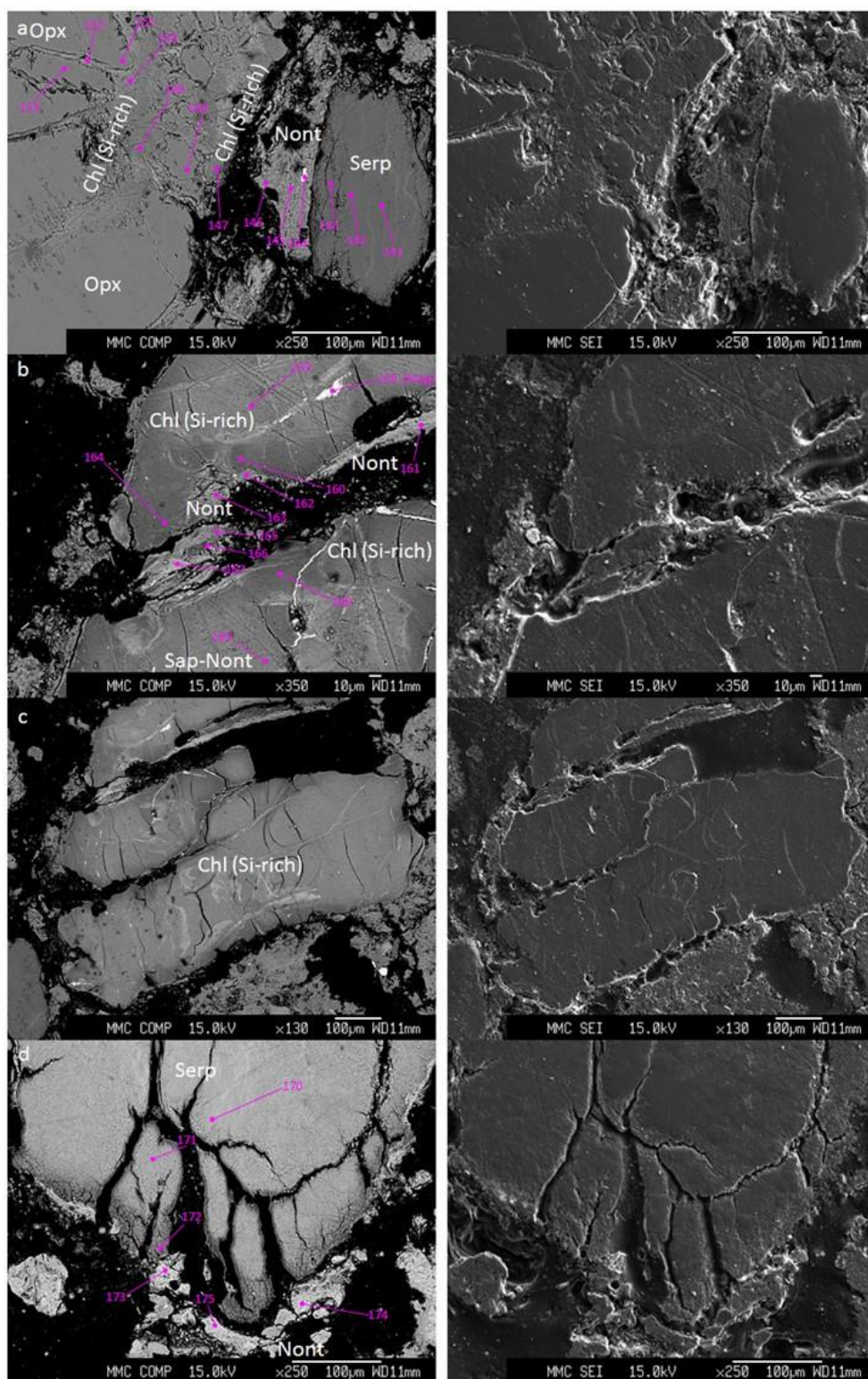
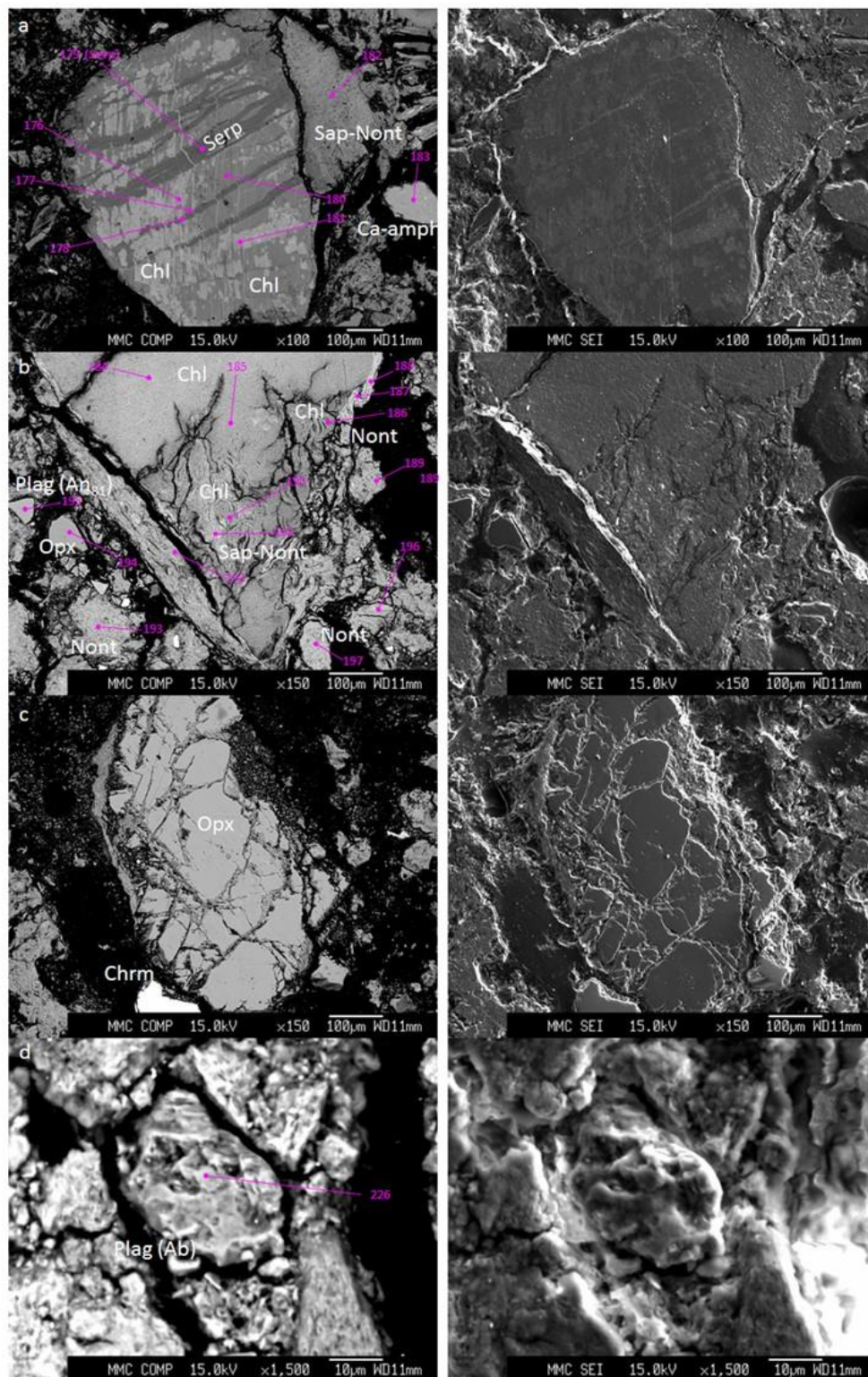
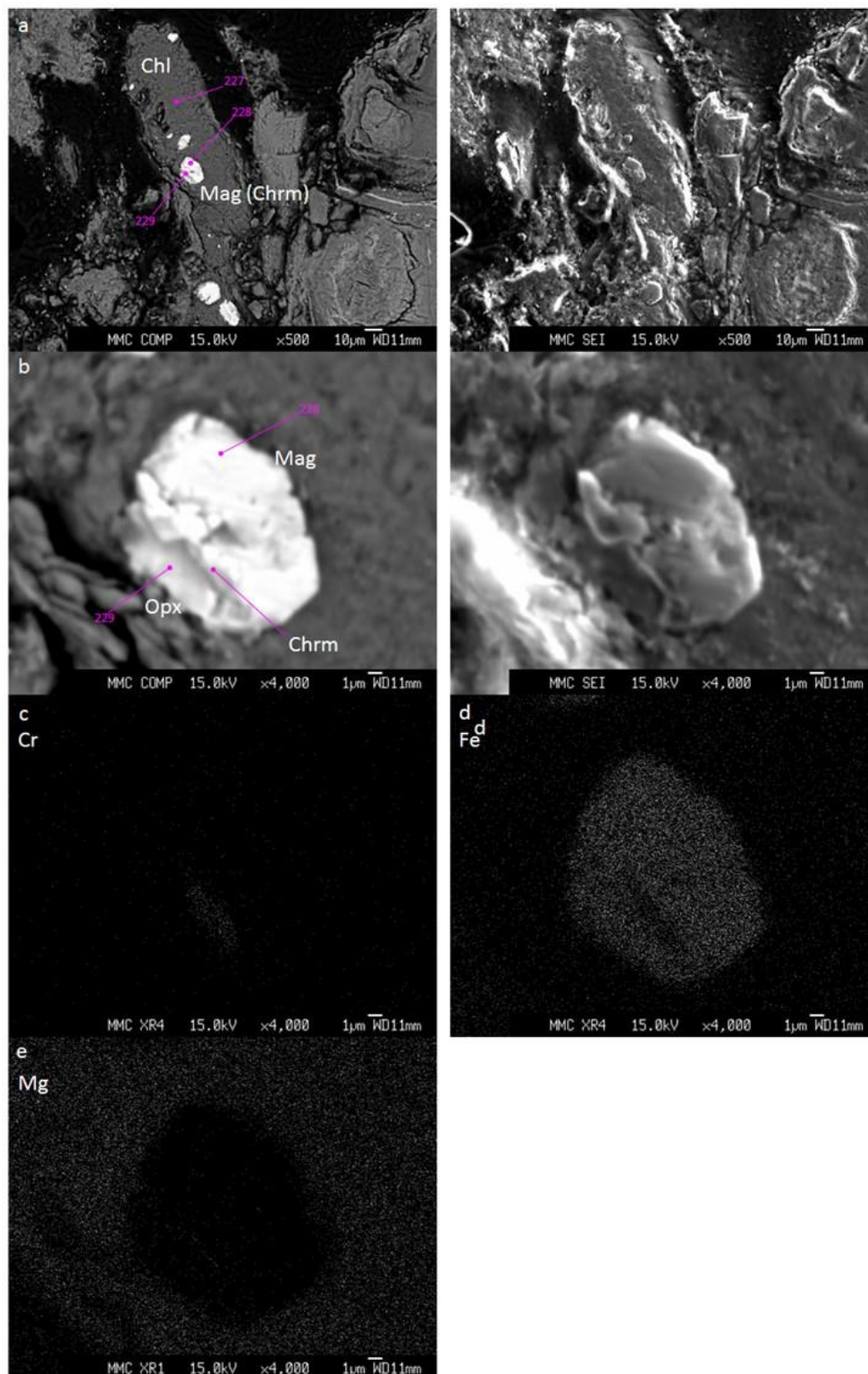


図 4.2.4-20 PWT05-16-Rh-010 の微視的観察 (その3)



斜長石(Plag; Plagioclase)、曹長石 (Ab; Albite)

図 4.2.4-21 PWT05-16-Rh-010 の微視的観察 (その4)



(c~d はそれぞれ b の Cr, Fe, Mg 分布)

図 4.2.4-22 PWT05-16-Rh-010 の微視的観察 (その 5)

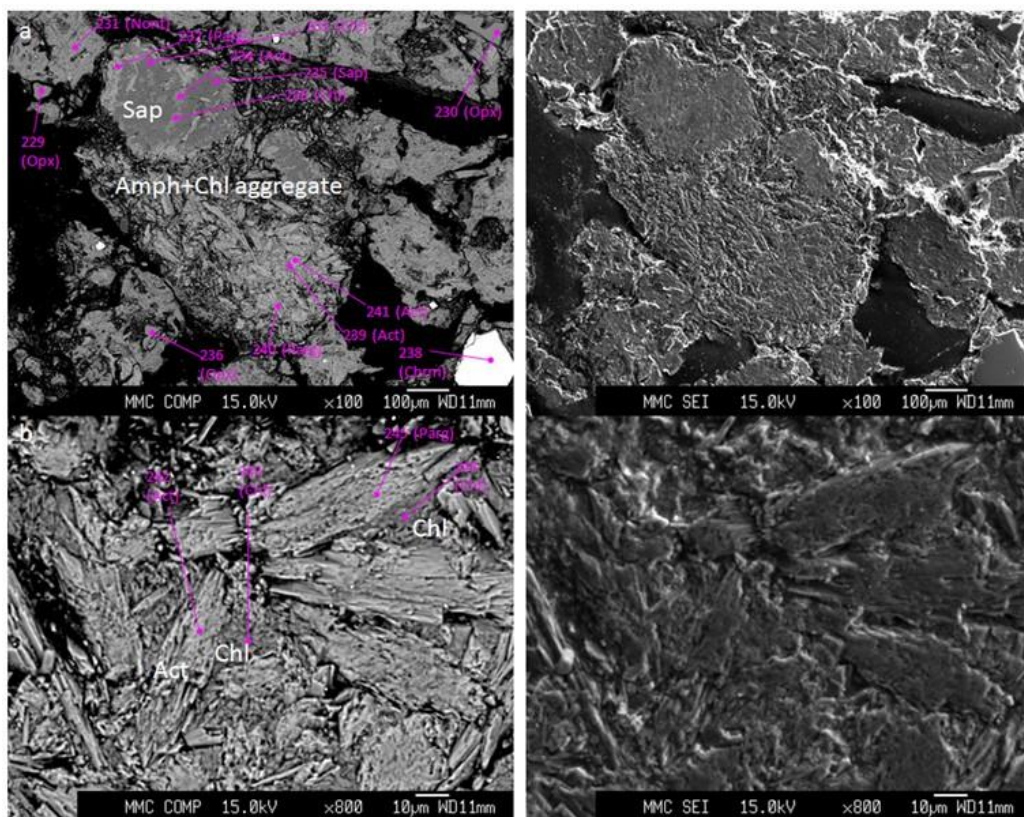


図 4.2.4-23 PWT05-16-Rh-010 の微視的観察（その 6）

4.2.5 鉍物化学組成

以下に、パラワン試料の EPMA 分析結果を鉍物ごとに記載する。

(1) スピネル鉍物

試料に見られるスピネル鉍物は磁鉄鉍とクロマイト質スピネル（クロム鉄鉍）である。これらの EPMA スポット分析値を表 4.2.5-1 に示す。スピネルは $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 固溶体組成を示しており、マフィック鉍物内部に包有されている。これらは輝石と共存しているもの、これらが蛇紋石や緑泥石化した内部に、元の成長や後の溶解組織を示した産状で存在している。クロム鉄鉍（クロマイト）について、各トレンチの Cr 組成の違いを図 4.2.5-1 に示す。Cr はスピネル構造の陽イオン 4 配位サイトのおよそ半分以上を占有していることがわかる。上位（表層）の試料は下位（基盤岩との界面に近い深部）の試料よりも Cr 含有量が小さい傾向が各トレンチで確認できる。

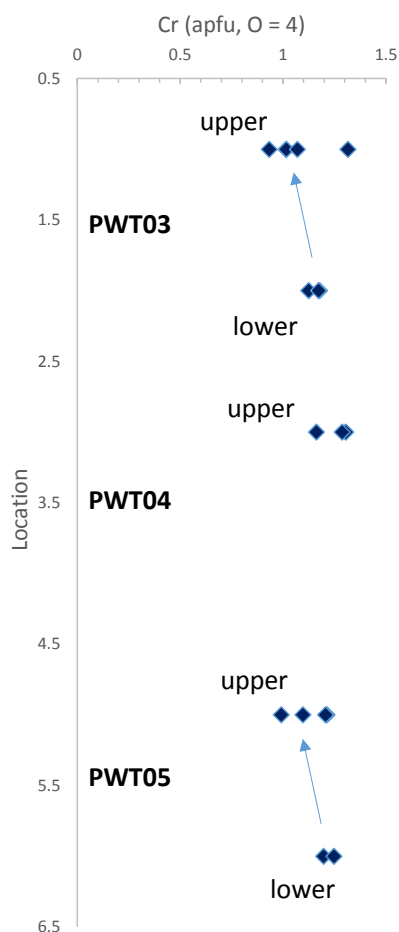


図 4.2.5-1 トレンチごとのクロム鉄鉍の Cr 組成の比較

表 4.2.5-1 スピネルの分析値

Seq#	26	27	28	34	37	38	1	2	6	14	16	39	181	182	183	101	113	102	125	132	46	173	66	75	77	81	213	143	129	223
Spot#	Rh-004_41	Rh-004_42	Rh-004_43	Rh-004_49	Rh-004_52	Rh-004_53	PWT03_Ph-004_001	PWT03_Ph-004_2	PWT03_Ph-004_6	Rh-004_29	Rh-004_31	C1-004_39	C1-004_181	C1-004_182	C1-004_183	Rh-006_101	Rh-006_113	Rh-006_102	Rh-006_125	Rh-006_132	Rh-009_46	Rh-009_173	Rh-008-1_81	Rh-008-1_90	Rh-008-1_92	Rh-008-1_96	Rh-010_228	Rh-010_158	Rh-010_144	Rh-010_238
X (mm)	69.954	69.937	69.954	63.421	63.958	63.928	69.482	69.478	69.548	68.693	68.728	71.49	70.795	70.747	70.719	40.971	36.84	41.03	45.414	41.955	15.011	14.377	41.557	40.988	41.383	41.428	16.512	13.935	12.668	10.776
Y (mm)	63.373	63.398	63.359	62.948	62.99	63.219	64.622	64.641	64.696	64.239	64.031	51.155	62.019	62.026	62.012	68.151	64.365	68.41	52.46	69.085	60.759	63.493	65.551	65.568	65.513	62.011	54.485	61.675	64.912	48.858
Z (mm)	11.447	11.447	11.447	11.455	11.455	11.455	11.457	11.458	11.451	11.46	11.452	11.972	11.937	11.937	11.937	12.007	11.986	11.998	12.051	11.984	11.784	11.751	11.203	11.201	11.203	11.208	11.817	11.811	11.812	11.759
mineral	Mag	Mag	Mag	Mag	Mag	Mag	Chrm	Chrm	Chrm	Chrm	Chrm	Mag	Chrm	Chrm	Chrm	Mag	Mag	Chrm	Chrm	Chrm	Mag	Mag	Chrm	Chrm	Chrm	Chrm	Mag	Mag	Chrm	Chrm
Oxide wt. %																														
SiO2	8.17	12.50	0.96	0.05	0.04	0.07	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	13.08	0.04	0.02	0.02	13.13	0.37	0.03	0.04	0.07	5.57	1.87	0.00	0.04	5.40	0.08	0.07	17.45	0.14	0.03
Al2O3	0.07	0.11	0.04	0.00	0.00	0.00	23.86	23.80	26.31	18.04	26.67	0.59	23.43	22.07	21.89	0.36	0.00	22.74	19.57	16.49	0.22	0.09	17.72	23.30	0.77	22.60	0.01	1.09	16.91	17.29
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.04	0.01	0.00	0.02	0.08	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.41	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
FeO	74.49	69.55	82.97	89.58	89.81	90.66	22.04	21.96	21.86	18.06	16.39	65.90	22.86	23.08	22.64	69.21	86.03	19.50	17.11	24.54	76.50	84.88	22.06	18.24	42.01	22.68	89.66	57.44	20.45	19.62
Cr2O3	0.05	0.10	0.04	0.00	0.00	0.00	41.02	40.90	38.30	54.17	45.29	0.13	48.64	50.33	49.62	0.08	0.02	48.17	55.11	50.76	0.02	0.09	46.84	44.80	37.98	38.81	0.48	0.09	41.53	47.24
NiO	0.11	0.16	0.10	0.04	0.07	0.06	0.08	0.23	0.23	0.11	0.12	0.84	0.11	0.07	0.11	0.16	0.22	0.10	0.05	0.14	0.46	0.15	0.09	0.09	0.09	0.09	0.26	2.72	0.05	0.08
MnO	0.41	0.30	0.36	0.08	0.08	0.09	0.24	0.20	0.23	0.23	0.23	0.25	0.21	0.19	0.20	0.18	0.35	0.18	0.18	0.23	0.46	0.15	0.19	0.18	1.23	0.21	0.09	0.19	0.27	0.26
MgO	5.28	9.85	2.36	0.17	0.20	0.24	12.16	12.03	12.87	12.43	12.57	15.27	12.17	11.25	11.41	13.43	0.40	11.44	12.72	9.48	0.96	0.46	10.96	12.88	3.31	12.02	0.44	7.45	8.48	10.99
CaO	0.83	0.96	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.07	0.45	0.01	0.01	0.00	0.94	0.08	0.04	0.00	0.14	1.33	0.47	0.03	0.09	0.29	0.47	0.00	2.80	0.16	0.00
Na2O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.02	0.00	0.01	0.10	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
K2O	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00
Total	89.44	93.54	87.07	89.91	90.18	91.13	99.45	99.16	99.81	103.12	101.38	96.61	107.51	107.06	105.92	97.54	87.56	102.21	104.77	101.90	85.54	88.19	97.91	99.62	91.76	96.96	90.99	89.28	88.03	95.50
Structural formula																														
O	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Si	0.371	0.502	0.051	0.002	0.002	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.490	0.001	0.001	0.001	0.494	0.020	0.001	0.001	0.002	0.281	0.098	0.000	0.001	0.217	0.003	0.004	0.688	0.005	0.001
Al	0.004	0.005	0.002	0.000	0.000	0.000	0.881	0.881	0.956	0.653	0.940	0.026	0.808	0.770	0.771	0.016	0.000	0.818	0.691	0.624	0.013	0.006	0.685	0.850	0.037	0.861	0.000	0.051	0.727	0.681
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	2.831	2.336	3.672	3.977	3.974	3.967	0.577	0.577	0.564	0.464	0.410	2.065	0.559	0.571	1.173	3.892	0.498	0.429	0.658	3.232	3.714	0.605	0.472	1.412	0.613	3.915	1.894	0.624	0.548	
Cr	0.002	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	1.016	1.016	0.933	1.316	1.071	0.004	1.125	1.178	1.173	0.002	0.001	1.162	1.306	1.288	0.001	0.004	1.215	1.097	1.207	0.992	0.020	0.003	1.198	1.248
Ni	0.004	0.005	0.004	0.002	0.003	0.003	0.002	0.006	0.006	0.003	0.003	0.026	0.003	0.002	0.003	0.005	0.010	0.002	0.001	0.004	0.018	0.006	0.002	0.002	0.003	0.002	0.011	0.086	0.001	0.002
Mn	0.016	0.010	0.016	0.004	0.003	0.004	0.006	0.005	0.006	0.006	0.006	0.008	0.005	0.005	0.005	0.006	0.016	0.005	0.004	0.006	0.020	0.007	0.005	0.005	0.042	0.006	0.004	0.006	0.008	0.007
Mg	0.358	0.590	0.186	0.013	0.016	0.018	0.568	0.564	0.591	0.569	0.560	0.853	0.530	0.497	0.508	0.754	0.032	0.521	0.568	0.454	0.072	0.036	0.536	0.594	0.199	0.579	0.034	0.438	0.461	0.547
Ca	0.040	0.042	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.018	0.000	0.000	0.000	0.038	0.004	0.001	0.000	0.005	0.072	0.026	0.001	0.003	0.012	0.016	0.000	0.118	0.006	0.000
Na	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.003	0.001	0.000	0.001	0.010	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
K	0.002	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	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000
Total	3.627	3.494	3.947	3.998	3.998	3.996	3.051	3.050	3.056	3.015	2.993	3.494	3.034	3.026	3.028	3.497	3.985	3.010	3.001	3.043	3.711	3.898	3.051	3.025	3.159	3.071	3.987	3.286	3.034	3.035
Xchrm							0.498	0.499	0.457	0.657	0.541		0.556	0.584	0.581			0.581	0.655	0.636			0.595	0.545	0.651	0.485			0.596	0.616

(2) 輝石

輝石は 2 種類（単斜輝石: Cpx、斜方輝石: Opx）が確認された。Ca-Mg-Fe 輝石ダイアグラムを図 4.2.5-2 に示す。トレンチ 5 の上位試料では単斜輝石、斜方輝石ともに Fe に富む組成が確認できる。源岩のマフィック鉱物化学組成においてトレンチごとに違いがあることがわかる。

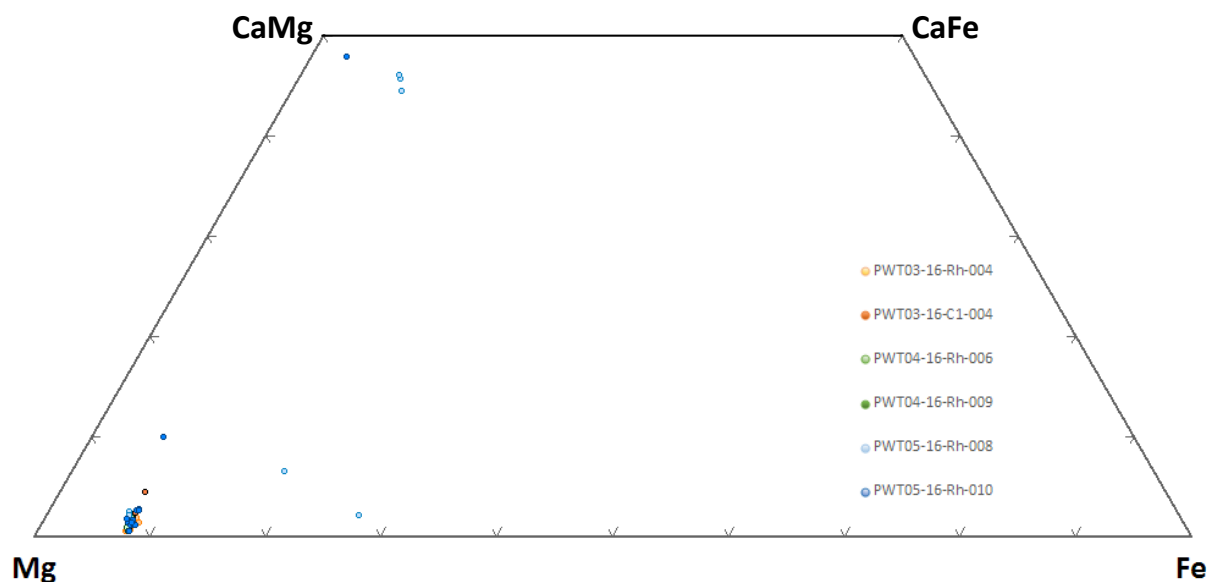


図 4.2.5-2 輝石の Ca-Mg-Fe 化学組成ダイアグラム

さらに、輝石の Al(4)に対するチェルマク輝石成分(Al(6)と Cr)の対応および、En 組成（頑火輝石(Enstatite, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)の組成（Ca-Mg-Fe ダイアグラムでの Mg の量比））と Ni の関係を示すプロットを図 4.2.5-3 に示す。

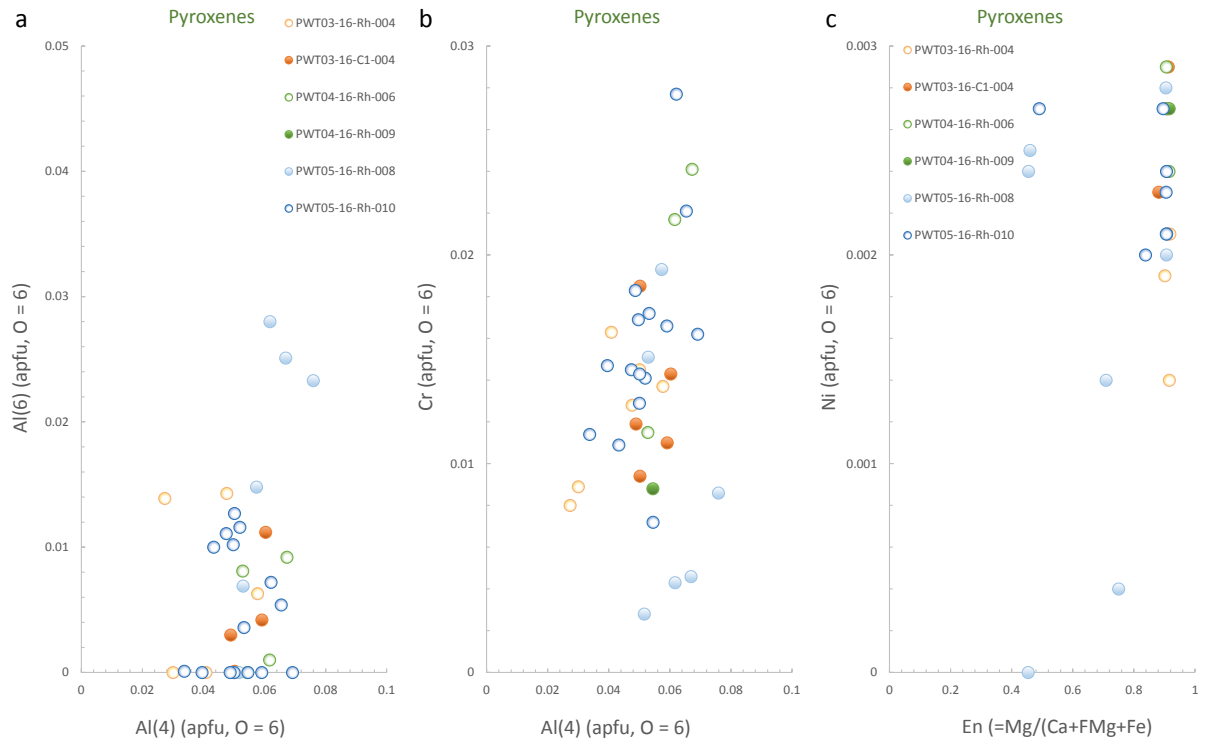


図 4.2.5-3 輝石の組成プロット(a: Al(4) vs. Al(6); b: Al(4) vs. Cr; c: En vs. Ni)

トレンチ 5 上位試料は Fe に富むものが確認されているが、単斜輝石で Al(6)に富むものがある以外は、ほとんどその組成変化は狭い範囲にとどまる。分析値を表 4.2.5-2 にリストする。

表 4.2.5-2 輝石の化学組成

Seq#	13	55	58	60	202	209	1	11	12	20	31	96	145	152	161	78	96	236	239	241	294	295	201	204	113	115	113	136	137	138	139	141	142	179	214	215	221	
Spot#	Rh-004_28	Rh-004_70	Rh-004_73	Rh-004_75	Rh-004_217	Rh-004_224	C1-004_1	C1-004_11	C1-004_12	C1-004_20	C1-004_31	Rh-006_96	Rh-006_145	Rh-006_152	Rh-009_161	Rh-008-1_93	Rh-008-1_111	Rh-008-1_251	Rh-008-1_254	Rh-008-1_256	Rh-008-2_309	Rh-008-2_310	Rh-010_116	Rh-010_119	Rh-010_128	Rh-010_130	Rh-010_148	Rh-010_151	Rh-010_152	Rh-010_153	Rh-010_154	Rh-010_156	Rh-010_157	Rh-010_194	Rh-010_229	Rh-010_230	Rh-010_236	
X (mm)	68.574	68.557	68.272	68.141	67.371	68.357	66.966	66.902	67.071	69.655	69.42	40.774	43.577	40.159	13.766	41.525	38.888	38.88	39.331	39.57	38.512	37.958	17.636	17.73	13.701	13.79	12.815	12.878	12.878	12.948	12.721	13.348	13.476	15.566	11.85	10.749	11.582	
Y (mm)	64.123	56.145	54.156	54.189	48.751	49.29	61.215	60.955	60.982	53.579	53.672	68.244	68.867	50.256	63.81	62.054	59.292	59.341	59.548	59.502	17.19	17.029	65.623	65.319	65.749	65.882	64.905	64.785	64.785	64.795	65.026	64.979	64.342	55.129	48.21	48.051	48.785	
Z (mm)	11.46	11.456	11.46	11.462	11.463	11.458	12.041	12.032	12.03	12.009	12.009	12.007	11.994	12.04	11.751	11.208	11.189	11.184	11.179	11.177	11.351	11.358	11.851	11.851	11.811	11.811	11.814	11.824	11.819	11.821	11.812	11.822	11.819	11.818	11.769	11.747	11.755	
Mineral	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	
Oxide wt.%																																						
SiO ₂	57.19	55.58	56.39	55.55	57.86	57.77	57.44	56.53	56.97	55.73	56.18	56.37	55.75	55.60	56.96	51.51	51.81	51.14	56.56	57.88	54.60	57.21	56.14	56.14	54.41	56.43	56.18	54.84	54.88	55.00	52.54	56.24	56.06	57.27	54.44	56.86	56.43	
Al ₂ O ₃	0.67	1.55	0.95	0.82	1.02	1.55	1.00	1.28	1.25	1.54	1.76	1.50	1.87	1.52	1.15	2.25	2.04	2.07	1.78	0.49	0.89	1.49	1.74	1.70	0.75	0.86	1.30	1.52	1.40	1.52	0.67	1.54	1.46	1.42	0.79	0.90	1.43	
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.07	0.11	0.29	0.32	0.03	0.00	0.16	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	
FeO	5.53	5.72	5.44	5.42	5.25	5.36	5.29	5.10	5.23	5.30	5.21	5.15	5.09	5.52	5.49	5.34	5.90	4.79	16.31	12.48	5.00	5.07	4.87	5.23	5.51	5.38	5.41	4.27	1.92	1.92	5.26	5.24	5.39	5.22	5.66	5.35		
Cr ₂ O ₃	0.33	0.50	0.59	0.52	0.30	0.48	0.35	0.44	0.68	0.40	0.53	0.42	0.88	0.79	0.32	0.29	0.15	0.16	0.71	0.00	0.10	0.56	0.81	1.02	0.46	0.67	0.40	0.50	0.52	0.58	0.50	0.52	0.62	0.64	0.40	0.27	0.61	
NiO	0.08	0.11	0.07	0.08	0.08	0.05	0.11	0.08	0.12	0.10	0.10	0.09	0.10	0.11	0.10	0.08	0.00	0.08	0.10	0.05	0.01	0.07	0.12	0.11	0.12	0.12	0.09	0.07	0.08	0.07	0.09	0.08	0.10	0.16	0.11	0.12	0.12	
RhO	0.08	0.10	0.07	0.09	0.09	0.08	0.07	0.07	0.08	0.11	0.07	0.06	0.05	0.06	0.05	0.11	0.07	0.09	0.05	0.21	0.14	0.07	0.07	0.08	0.09	0.09	0.08	0.09	0.07	0.07	0.07	0.07	0.09	0.06	0.09	0.06	0.06	
MgO	35.55	34.49	34.72	35.16	35.69	35.98	36.45	34.20	35.11	35.21	34.95	35.41	34.80	34.70	36.28	15.98	15.94	15.98	34.84	24.07	28.62	35.54	35.25	34.90	34.52	35.06	34.47	33.96	33.85	32.29	17.70	34.68	34.17	35.17	33.86	36.54	35.47	
CaO	0.43	0.75	0.41	0.35	0.41	0.72	2.42	1.35	0.50	1.02	0.50	0.85	1.04	0.36	22.35	22.48	21.51	1.35	1.03	3.53	1.17	0.78	0.98	0.66	1.44	0.65	0.62	0.64	5.33	24.09	0.93	1.46	1.48	0.34	0.34	0.78		
Na ₂ O	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.31	0.19	0.20	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
K ₂ O	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Total	99.86	98.84	99.26	98.27	100.64	101.70	101.43	100.16	100.81	98.88	99.81	99.58	99.45	98.94	100.83	98.69	98.29	97.44	100.24	100.06	100.52	101.15	99.99	99.80	96.25	99.89	98.89	97.02	96.83	99.13	97.58	99.34	99.18	101.58	95.26	100.77	100.25	
Structural formula																																						
O	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	
Si	1.970	1.942	1.959	1.950	1.973	1.952	1.950	1.951	1.950	1.941	1.940	1.947	1.933	1.938	1.946	1.924	1.938	1.933	1.943	2.073	1.948	1.947	1.935	1.938	1.950	1.951	1.957	1.948	1.953	1.951	1.961	1.950	1.950	1.947	1.966	1.946	1.941	
Al	0.027	0.064	0.039	0.034	0.041	0.062	0.040	0.052	0.050	0.063	0.072	0.061	0.077	0.063	0.046	0.099	0.090	0.092	0.072	0.021	0.038	0.060	0.071	0.069	0.032	0.035	0.053	0.064	0.059	0.063	0.029	0.063	0.060	0.057	0.034	0.036	0.058	
Ti	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	0.002	0.009	0.008	0.009	0.001	0.000	0.004	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	0.159	0.167	0.158	0.159	0.150	0.151	0.150	0.147	0.150	0.155	0.150	0.149	0.148	0.150	0.146	0.138	0.136	0.138	0.149	0.372	0.142	0.146	0.141	0.156	0.151	0.161	0.160	0.161	0.125	0.060	0.153	0.152	0.153	0.158	0.162	0.154		
Cr	0.009	0.014	0.016	0.015	0.008	0.013	0.009	0.012	0.019	0.011	0.014	0.012	0.024	0.022	0.009	0.009	0.004	0.005	0.019	0.000	0.003	0.015	0.022	0.028	0.013	0.018	0.011	0.014	0.015	0.016	0.015	0.014	0.017	0.017	0.011	0.007	0.017	
Ni	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.000	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.005	0.003	0.003	
Mn	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	0.003	0.002	0.007	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	
Mg	1.826	1.797	1.798	1.840	1.814	1.813	1.845	1.760	1.792	1.828	1.799	1.824	1.799	1.803	1.807	0.880	0.889	0.901	1.784	1.265	1.523	1.803	1.811	1.796	1.844	1.807	1.800	1.798	1.796	1.690	0.985	1.792	1.772	1.782	1.823	1.863	1.819	
Ca	0.016	0.028	0.038	0.023	0.013	0.015	0.026	0.089	0.050	0.019	0.038	0.019	0.032	0.019	0.013	0.895	0.901	0.871	0.050	0.039	0.135	0.043	0.029	0.036	0.025	0.053	0.024	0.024	0.024	0.025	0.201	0.963	0.034	0.054	0.054	0.013	0.013	
Na	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.022	0.014	0.015	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.004	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	
K	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	0.000	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	0.001	0.000	0.000	
Total	4.013	4.020	4.013	4.027	4.003	4.011	4.026	4.017	4.016	4.022	4.016	4.017	4.017	4.019	4.026	4.025	4.014	4.017	4.012	3.917	4.027	4.016	4.013	4.028	4.022	4.011	4.014	4.011	4.010	4.019	4.012	4.012	4.012	4.012	4.012	4.012	4.012	4.012
Al(4)	0.030	0.058	0.041	0.050	0.027	0.048	0.050	0.049	0.050	0.050	0.059	0.060	0.053	0.067	0.062	0.054	0.067	0.057	0.073	0.052	0.053	0.065	0.062	0.050	0.049	0.043	0.052	0.047	0.069	0.040	0.050	0.050	0.053	0.034	0.055	0.059		
Al(6)	0.000																																					

(3) 斜長石

斜長石はトレンチ 5 においてのみ確認され、An₇₈₋₈₁ (灰長石(Anorthite, CaAl₂Si₂O₈)組成 78~81%) の Ca に富む組成を示した。また、一部、二次的に生成したと思われるアルバイト質長石が確認されたが、構造式上は Na が不足している。化学組成を表 4.2.5-3 示す。

表 4.2.5-3 斜長石の化学組成

Seq#	110	112	180	211
Spot#	PWT05-16-Rh-010_125	PWT05-16-Rh-010_127	PWT05-16-Rh-010_195	PWT05-16-Rh-010_226
X (mm)	13.745	13.758	15.648	15.454
Y (mm)	65.839	65.841	55.085	55.455
Z (mm)	11.807	11.807	11.812	11.806
mineral	Bytownite	Bytownite	Bytownite	Albite?
Oxide wt. %				
SiO ₂	46.73	48.20	50.01	64.32
Al ₂ O ₃	29.89	30.82	32.38	19.88
TiO ₂	0.02	0.00	0.01	0.00
FeO	0.76	0.71	0.63	0.55
Cr ₂ O ₃	0.00	0.07	0.00	0.00
NiO	0.00	0.03	0.03	0.02
MnO	0.01	0.02	0.00	0.00
MgO	0.03	0.01	0.01	0.02
CaO	14.88	15.03	15.42	1.06
Na ₂ O	2.23	2.32	1.97	6.60
K ₂ O	0.03	0.00	0.02	0.08
Total	94.57	97.20	100.47	92.52
Structural formula				
O	8.000	8.000	8.000	8.000
Si	2.264	2.269	2.269	2.994
Al	1.707	1.710	1.732	1.091
Ti	0.001	0.000	0.000	0.000
Fe	0.031	0.028	0.024	0.021
Cr	0.000	0.003	0.000	0.000
Ni	0.000	0.001	0.001	0.001
Mn	0.000	0.001	0.000	0.000
Mg	0.003	0.001	0.001	0.001
Ca	0.772	0.758	0.750	0.053
Na	0.210	0.211	0.173	0.596
K	0.002	0.000	0.001	0.005
Total	4.988	4.981	4.952	4.761
XAn	0.785	0.782	0.811	0.081

NOTE: XAn = Ca/(Ca+Na+K)

(4) 角閃石

角閃石は Ca と Al のソースとして重要である。Ca 角閃石と Mg 角閃石の 2 種類が確認された。

Ca 角閃石 (図 4.2.5-4 参照) は、Ca > 1.5, Na+K < 0.5 apfu の範囲内にあり、Leake et al. (1997)[2] の分類に基づく Al と Na に富むものでチェルマク閃石 (チェルマカイト (Tschermakite)) に近いが、多くは苦土普通角閃石 (Mg ホルンブレンド (Magnesio-hornblende)) と緑閃石 (アクチノライト (Actinolite)) に分類される。トレンチ間ではトレンチ 5 が Al と Fe に富む傾向がある。各トレンチでは上位試料が Al と Fe に富む傾向がある (分類図では左上に分布)。

Mg 角閃石 (図 4.2.5-5 参照) はカミントン閃石(Cummingtonite)からわずかであるが Fe により富むグリュネル閃石 (グリュネライト(Grunerite))、Al の多いゲドライト(Gedrite)組成まで認められる。これらの角閃石の多くはリムが溶解し、もとの形状が失われている風化組織を示す。

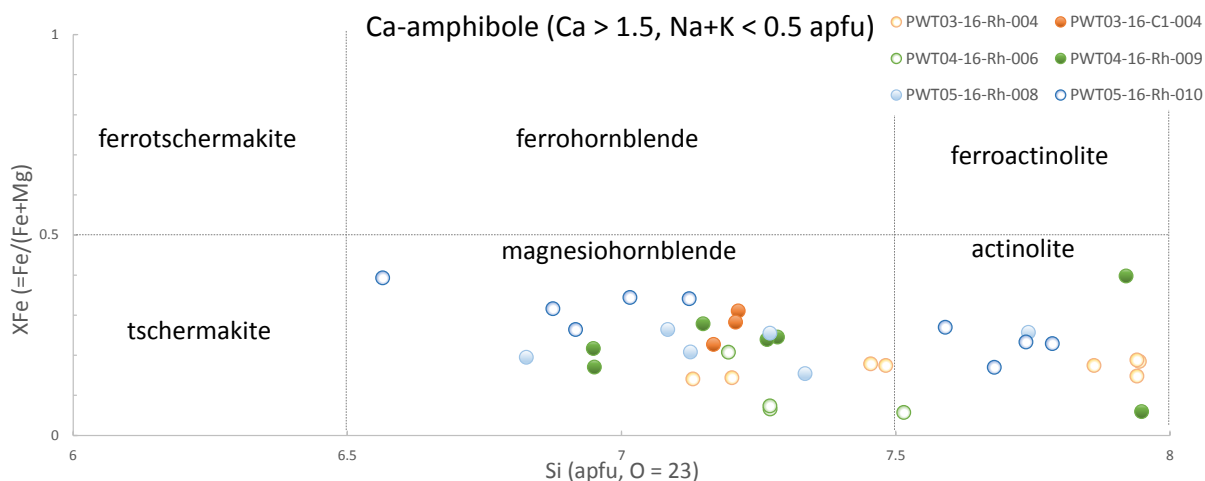


図 4.2.5-4 Ca 角閃石の分類プロット

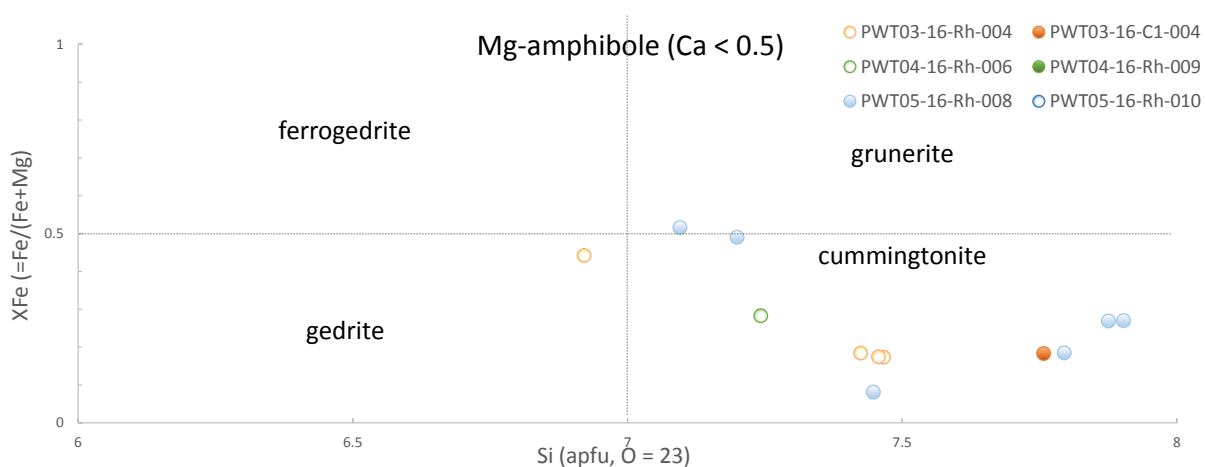


図 4.2.5-5 Mg 角閃石の分類プロット

角閃石の種類と A サイトのアルカリ (Na+K) 組成については、図 4.2.5-6 に示すように、多様な Na+K 組成を示す Ca 角閃石に対し、陽イオン置換の制約上 Na+K に乏しい Mg 角閃石の違いが明瞭に表れている。

また Al(4)の含有量は角閃石の複合置換上不可欠な正電荷欠損となるが、それは Al(6)と Cr といった 3 価の陽イオンの置換によって補償されており、典型的なチェルマカイト($\text{Ca}_2(\text{AlFe}^{3+}\text{Mg}_3)(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)置換を示している。同時に A サイトの Na+K も 0.4 近くまで存在しており、これはエデナイト($\text{NaCa}_2(\text{Mg}_5)(\text{Si}_7\text{Al})(\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)置換で補償されている。両者を複

合させたものがパーガサイト($\text{NaCa}_2(\text{AlMg}_3)(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)置換であるが、この試料における角閃石は比較的 Al には乏しく、一般的に超塩基性岩にみられるようなパーガサイトとは組成が異なっている。おそらく斑れい岩の変成作用の産物だと思われる。

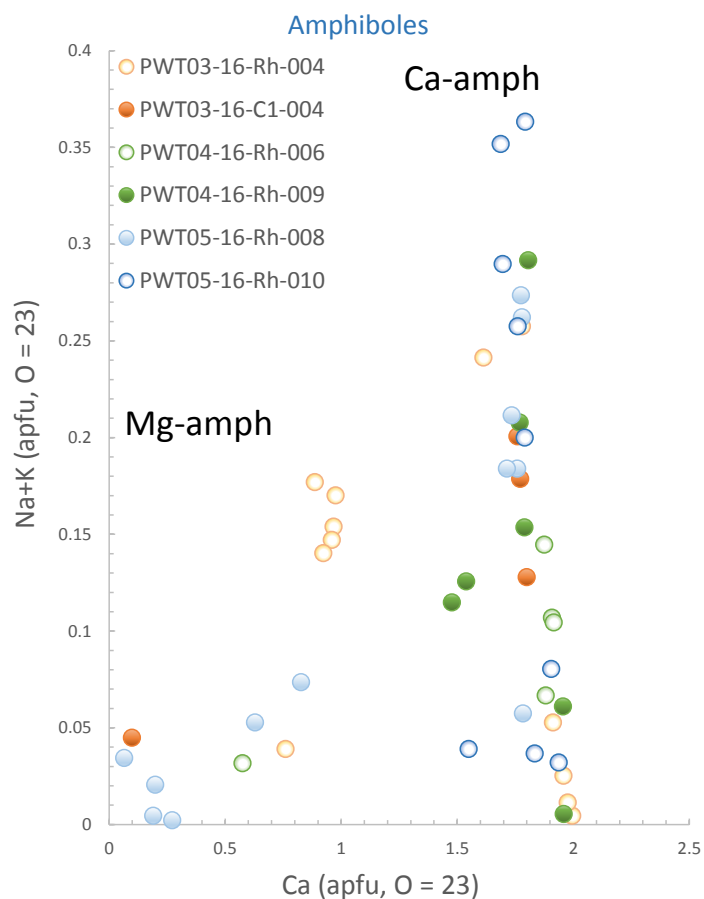


図 4.2.5-6 角閃石の種類と A サイトアルカリ組成

これらの角閃石組成の多様性から、角閃石は変斑れい岩由来と考えられるが、高温での変成過程で角閃石は一部緑泥石化している。この様子がたとえばトレンチ 3 試料(C1-004)に見られるような変質組織として確認され、角閃石から成長した緑泥石は Al に富む組成(2.4 apfu, O = 14)を示している (図 4.2.5-7c)。類似の Al に富む緑泥石は同トレンチ Rh-004 試料において分散状態で確認できる。角閃石の分析値は表 4.2.5-4 と表 4.2.5-5 に示した。

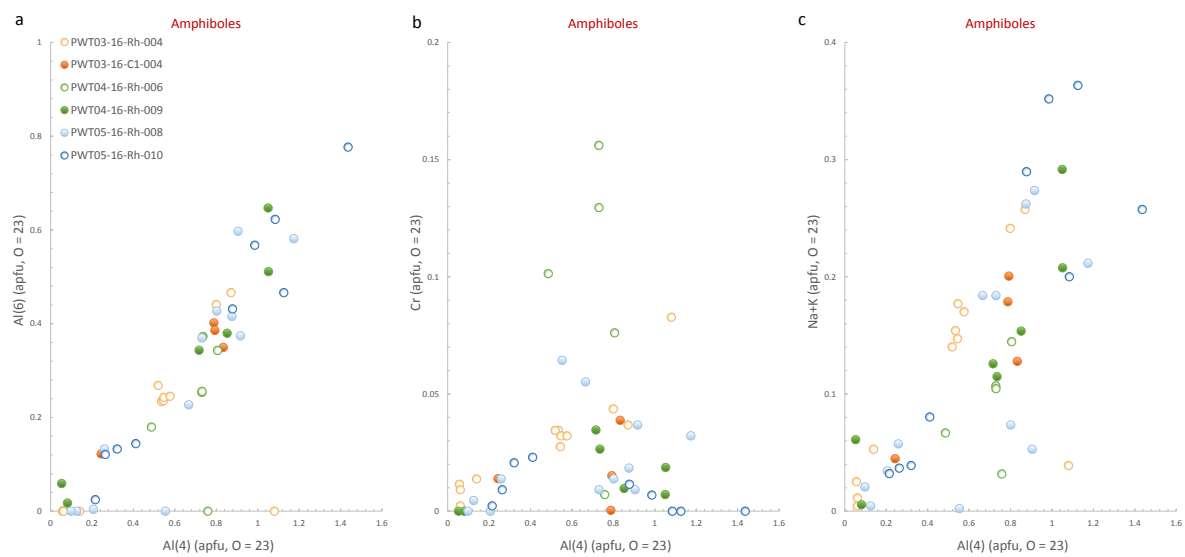


図 4.2.5-7 角閃石の化学組成プロット(a: Al(4) vs. Al(6); b: Al(4) vs. Cr; c: Al(4) vs. Na+K)

表 4.2.5-4 角閃石の分析値（その１）

Seq#	1	2	3	4	5	6	8	9	13	14	7	5	10	14	35	186	112	131	142	143	144	57	58	59	155	156	159	163
Spot#	PWT03_Rh-004_16	PWT03_Rh-004_17	PWT03_Rh-004_18	PWT03_Rh-004_19	PWT03_Rh-004_20	PWT03_Rh-004_21	PWT03_Rh-004_23	PWT03_Rh-004_24	PWT03_Ph-004_13	PWT03_Ph-004_14	PWT03_Rh-004_22	PWT03_Ph-004_5	PWT03_C1-004_10	PWT03_C1-004_14	PWT03_C1-004_35	PWT03_C1-004_186	PWT04_Rh-006_112	PWT04_Rh-006_131	PWT04_Rh-006_142	PWT04_Rh-006_143	PWT04_Rh-006_144	PWT04_Rh-009_57	PWT04_Rh-009_58	PWT04_Rh-009_59	PWT04_Rh-009_155	PWT04_Rh-009_156	PWT04_Rh-009_159	PWT04_Rh-009_163
X (mm)	69.824	69.84	69.86	69.842	69.827	69.825	69.811	69.804	69.812	69.885	69.883	69.615	67.314	70.15	69.95	70.373	36.984	41.958	41.915	41.899	41.893	15.341	15.316	15.43	13.98	13.998	13.98	13.821
Y (mm)	65.156	65.145	65.141	65.127	65.147	65.135	65.153	65.146	65.148	65.177	65.177	64.646	61.396	53.535	53.181	61.669	64.182	69.104	69.107	69.105	69.042	60.75	60.782	60.832	63.513	63.544	63.739	63.523
Z (mm)	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.446	12.024	12	11.993	11.941	11.988	11.984	11.983	11.979	11.978	11.784	11.784	11.784	11.752	11.756	11.751	11.751
mineral																												
Oxide wt. %																												
SiO2	53.562	56.038	56.477	55.93	53.269	55.573	52.669	52.946	51.558	50.663	51.347	42.246	55.986	48.538	49.779	49.799	34.55	55.204	51.774	51.64	47.91	56.715	48.705	52.564	49.961	50.472	47.852	48.614
Al2O3	4.681	0.206	0.37	0.643	4.73	0.354	4.703	4.753	4.832	8.057	7.503	4.48	2.235	6.79	6.901	6.968	0.858	4.146	5.938	5.938	6.489	0.672	7.117	0.55	6.164	6.527	9.131	10.069
TiO2	0.049	0.005	0.024	0.355	0.046	0.027	0.052	0.028	0.049	0.074	0.084	0.042	0.022	0.219	0.207	0.27	0	0.004	0.035	0.03	0.321	0	0.406	0	0.259	0.26	0.236	0.031
FeO	8.649	7.88	6.332	7.534	8.664	7.918	8.521	8.914	8.868	5.704	6.048	21.975	10.745	12.158	11.365	9.261	11.999	2.496	2.693	3.021	7.857	2.523	11.073	15.869	10.344	10.269	8.566	6.546
Cr2O3	0.309	0.111	0.017	0.13	0.249	0.075	0.31	0.287	0.28	0.322	0.395	0.639	0.127	0.003	0.133	0.341	0.043	0.942	1.406	1.164	0.641	0	0.084	0	0.301	0.233	0.163	0.063
NiO	0.097	0.012	0.048	0.1	0.115	0.023	0.1	0.087	0.012	0.077	0.151	0.761	0.045	0.026	0.08	0.073	0.865	0.122	0.078	0.12	0.087	0	0.039	0.122	0.003	0.083	0.063	0.072
MnO	0.104	0.22	0.07	0.147	0.144	0.159	0.12	0.125	0.116	0.087	0.063	0.322	0.098	0.168	0.136	0.059	0.134	0.01	0.029	0.035	0.022	0.052	0.093	0.148	0.066	0.061	0.062	0.032
MgO	23.018	19.445	20.346	19.878	22.94	19.095	22.483	22.901	21.985	19.397	20.02	15.514	26.777	15.105	16.16	17.626	17.036	22.706	21.268	21.156	16.773	22.261	16.046	13.444	17.774	18.283	17.32	17.787
CaO	6.472	12.892	13.244	12.695	6.392	12.905	6.057	5.874	6.321	11.793	10.73	4.326	0.655	11.118	11.333	11.664	2.556	12.892	12.678	12.692	11.644	13.015	11.374	12.13	9.843	9.567	11.367	11.782
Na2O	0.549	0.081	0.021	0.166	0.527	0.034	0.504	0.615	0.576	0.896	0.858	0.046	0.154	0.496	0.557	0.414	0.048	0.246	0.393	0.383	0.438	0.211	0.482	0	0.368	0.338	0.667	1.037
K2O	0.02	0.01	0.001	0.042	0.026	0.007	0.011	0.05	0.044	0.079	0.046	0.121	0.02	0.189	0.24	0.068	0.046	0.011	0	0	0.09	0.021	0.088	0.029	0.117	0.112	0.108	0.023
Total	97.51	96.9	96.95	97.62	97.102	96.17	95.53	96.58	94.641	97.149	97.245	90.472	96.864	94.81	96.891	96.543	68.135	98.779	96.292	96.179	92.272	95.47	95.507	94.856	95.2	96.225	95.555	96.056
Structural formula																												
O	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000
Si	7.466	7.944	7.940	7.861	7.457	7.940	7.482	7.454	7.424	7.130	7.201	6.921	7.757	7.213	7.208	7.168	7.242	7.515	7.271	7.270	7.195	7.948	7.149	7.920	7.284	7.265	6.948	6.950
Al	0.768	0.035	0.062	0.106	0.780	0.060	0.787	0.789	0.821	1.336	1.240	0.865	0.365	1.189	1.178	1.182	0.212	0.665	0.983	0.985	1.149	0.111	1.231	0.098	1.059	1.107	1.563	1.697
Ti	0.005	0.000	0.002	0.037	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.007	0.009	0.005	0.002	0.025	0.023	0.029	0.000	0.000	0.004	0.003	0.036	0.000	0.045	0.000	0.028	0.028	0.026	0.003
Fe	1.007	0.934	0.745	0.886	1.014	0.945	1.012	1.049	1.067	0.672	0.708	3.011	1.245	1.511	1.376	1.115	2.104	0.284	0.316	0.356	0.987	0.296	1.359	2.000	1.261	1.236	1.040	0.783
Cr	0.035	0.012	0.002	0.014	0.028	0.009	0.035	0.032	0.032	0.037	0.044	0.083	0.014	0.000	0.015	0.039	0.007	0.101	0.156	0.130	0.076	0.000	0.010	0.000	0.035	0.027	0.019	0.007
Ni	0.012	0.002	0.005	0.012	0.014	0.002	0.012	0.009	0.002	0.009	0.016	0.101	0.005	0.003	0.009	0.009	0.146	0.013	0.009	0.014	0.011	0.000	0.005	0.015	0.000	0.010	0.007	0.008
Mn	0.012	0.025	0.009	0.018	0.016	0.018	0.014	0.014	0.014	0.012	0.007	0.044	0.012	0.021	0.017	0.007	0.024	0.001	0.003	0.004	0.003	0.006	0.012	0.019	0.008	0.010	0.010	0.004
Mg	4.782	4.110	4.264	4.165	4.786	4.066	4.761	4.807	4.720	4.069	4.186	3.788	5.531	3.346	3.488	3.782	5.323	4.608	4.452	4.440	3.755	4.651	3.511	3.020	3.863	3.923	3.749	3.791
Ca	0.966	1.957	1.994	1.911	0.959	1.976	0.922	0.886	0.975	1.778	1.612	0.759	0.097	1.770	1.758	1.799	0.574	1.880	1.908	1.915	1.874	1.954	1.789	1.958	1.538	1.476	1.769	1.805
Na	0.150	0.023	0.005	0.046	0.143	0.009	0.138	0.168	0.161	0.244	0.232	0.014	0.041	0.143	0.156	0.116	0.020	0.065	0.107	0.105	0.128	0.057	0.137	0.000	0.104	0.094	0.188	0.288
K	0.005	0.002	0.000	0.007	0.005	0.002	0.002	0.009	0.009	0.014	0.009	0.025	0.004	0.036	0.044	0.013	0.012	0.002	0.000	0.000	0.017	0.004	0.017	0.006	0.022	0.021	0.020	0.004
Total	15.205	15.047	15.031	15.067	15.210	15.031	15.173	15.221	15.231	15.307	15.270	15.619	15.073	15.257	15.273	15.257	15.664	15.135	15.209	15.221	15.229	15.027	15.263	15.034	15.203	15.197	15.339	15.340
Al(4)	0.534	0.056	0.060	0.139	0.543	0.060	0.518	0.546	0.576	0.870	0.799	1.079	0.243	0.787	0.792	0.832	0.758	0.485	0.729	0.730	0.805	0.052	0.851	0.080	0.716	0.735	1.052	1.050
Al(6)	0.234	0.000	0.002	0.000	0.236	0.000	0.269	0.243	0.245	0.466	0.441	0.000	0.122	0.402	0.386	0.350	0.000	0.180	0.254	0.256	0.343	0.059	0.380	0.018	0.344	0.373	0.511	0.647
Fe(M4)	1.085	0.083	0.030	0.131	1.099	0.044	1.106	1.157	1.085	0.271	0.411	2.031	1.931	0.308	0.314	0.330	2.604	0.188	0.195	0.202	0.211	0.012	0.321	0.070	0.540	0.606	0.363	0.243
Na+K	0.154	0.025	0.005	0.053	0.147	0.012	0.140	0.177	0.170	0.258	0.242	0.039	0.045	0.179	0.201	0.128	0.032	0.067	0.107	0.105	0.145	0.061	0.154	0.006	0.126	0.115	0.208	0.292
XFe (Ca)		0.185	0.149	0.175		0.189	0.175			0.142	0.145			0.311	0.283	0.228		0.058	0.066	0.074	0.208	0.060	0.279	0.398	0.246	0.240	0.217	0.171
XFe (Mg)	0.174				0.175				0.184			0.443	0.184				0.283											

NOTE: XFe(Ca) = Fe/(Fe+Mg) for Ca-amphibole (Ca > 1.5); XFe(Mg) = Fe/(Fe+Mg) for Mg-amphibole (Ca < 0.5).

表 4.2.5-5 角閃石の分析値 (その2)

Seq#	63	64	65	74	76	83	89	92	232	233	246	94	168	217	219	224	225	226	227	230	231
Spot#	PWT05_Rh- 008-1_78	PWT05_Rh- 008-1_79	PWT05_Rh- 008-1_80	PWT05_Rh- 008-1_89	PWT05_Rh- 008-1_91	PWT05_Rh- 008-1_98	PWT05_Rh- 008-1_104	PWT05_Rh- 008-1_107	PWT05_Rh- 008-1_247	PWT05_Rh- 008-1_248	PWT05_Rh- 008-1_261	PWT05_Rh- 008-1_94	PWT05_Rh- 010_183	PWT05_Rh- 010_232	PWT05_Rh- 010_234	PWT05_Rh- 010_239	PWT05_Rh- 010_240	PWT05_Rh- 010_241	PWT05_Rh- 010_242	PWT05_Rh- 010_245	PWT05_Rh- -010_246
X (mm)	41.463	41.813	41.256	41.568	40.941	41.257	38.724	39.288	38.609	38.774	38.922	37.958	16.039	11.657	11.53	11.229	11.285	11.227	11.285	11.237	11.222
Y (mm)	65.05	65.301	65.251	65.428	65.589	62.23	59.182	59.363	59.832	59.783	59.371	59.382	50.763	48.143	48.224	48.614	48.701	48.613	48.57	48.532	48.555
Z (mm)	11.203	11.203	11.203	11.201	11.201	11.208	11.18	11.189	11.191	11.189	11.177	11.199	11.811	11.757	11.752	11.747	11.755	11.756	11.748	11.755	11.755
mineral																					
Oxide wt.%																					
SiO2	48.821	49.388	56.096	54.757	53.236	53.915	35.752	36.89	50.696	54.483	52.753	48.133	46.575	48.582	56.346	51.637	46.407	52.832	53.993	47.716	43.542
Al2O3	7.546	7.593	1.281	0.609	5.494	0.431	6.419	5.337	6.505	2.339	1.276	10.503	9.149	10.165	2.827	3.204	7.227	2.221	1.41	8.961	12.453
TiO2	0.34	0.154	0.01	0.05	0.253	0.005	0.054	0.034	0.223	0.098	0.009	0.331	0.494	0.018	0.025	0.101	0.427	0.081	0.018	0.301	0.164
FeO	10.558	8.359	11.119	15.328	6.7	15.09	17.722	17.21	10.498	10.954	5.109	7.824	12.222	10.43	7.962	10.875	12.754	9.598	9.689	13.128	14.384
Cr2O3	0.318	0.155	0	0.045	0.508	0	0.052	0.092	0.09	0.125	0.568	0.288	0	0	0.185	0.198	0.101	0.076	0.015	0.061	0
NiO	0	0.045	0.126	0.086	0.081	0.011	0.193	0.305	0.01	0.028	0.091	0.032	0.01	0.063	0.138	0.06	0.044	0.052	0.054	0	0.013
MnO	0.096	0.105	0.222	0.231	0.058	0.249	0.829	0.585	0.146	0.194	0.058	0.062	0.133	0.098	0.111	0.273	0.256	0.223	0.149	0.134	0.131
MgO	16.462	17.749	27.427	23.341	20.567	22.834	9.325	10.028	17.146	17.688	32.281	18.055	14.799	16.259	21.751	16.46	13.802	17.674	18.237	14.016	12.429
CaO	11.402	11.505	0.436	1.222	11.901	1.259	2.955	3.946	11.155	11.714	1.792	11.419	11.324	11.732	10.59	12.091	10.311	11.675	12.537	10.705	10.894
Na2O	0.903	0.9	0.132	0.02	0.608	0.067	0.07	0.109	0.556	0.172	0	0.703	1.139	0.687	0.138	0.226	0.95	0.125	0.09	1.19	0.816
K2O	0.116	0.058	0.004	0.001	0.112	0.01	0.099	0.132	0.162	0.052	0.015	0.101	0.194	0.069	0.017	0.089	0.032	0.01	0.041	0.079	0.101
Total	96.562	96.011	96.853	95.69	99.518	93.871	73.47	74.668	97.187	97.847	93.952	97.451	96.039	98.103	100.09	95.214	92.311	94.567	96.233	96.291	94.927
Structural formula																					
O	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000	23.000
Si	7.084	7.125	7.795	7.875	7.335	7.903	7.096	7.199	7.270	7.742	7.447	6.826	6.875	6.916	7.680	7.590	7.123	7.737	7.786	7.015	6.564
Al	1.290	1.290	0.209	0.104	0.892	0.074	1.502	1.228	1.099	0.391	0.212	1.755	1.592	1.707	0.453	0.554	1.309	0.384	0.239	1.553	2.213
Ti	0.037	0.016	0.000	0.005	0.025	0.000	0.009	0.005	0.023	0.012	0.000	0.035	0.055	0.002	0.002	0.012	0.048	0.009	0.002	0.032	0.018
Fe	1.281	1.007	1.293	1.845	0.773	1.849	2.942	2.808	1.258	1.302	0.603	0.927	1.509	1.242	0.909	1.336	1.638	1.175	1.168	1.615	1.815
Cr	0.037	0.018	0.000	0.005	0.055	0.000	0.009	0.014	0.009	0.014	0.064	0.032	0.000	0.000	0.021	0.023	0.012	0.009	0.002	0.007	0.000
Ni	0.000	0.005	0.014	0.009	0.009	0.002	0.030	0.048	0.002	0.002	0.009	0.005	0.002	0.007	0.016	0.007	0.005	0.007	0.007	0.000	0.002
Mn	0.012	0.014	0.025	0.028	0.007	0.030	0.140	0.097	0.018	0.023	0.007	0.007	0.016	0.012	0.014	0.035	0.032	0.028	0.018	0.016	0.016
Mg	3.560	3.818	5.681	5.005	4.223	4.989	2.760	2.916	3.664	3.747	6.794	3.816	3.257	3.450	4.421	3.606	3.158	3.859	3.919	3.071	2.792
Ca	1.773	1.778	0.064	0.189	1.757	0.198	0.628	0.826	1.714	1.783	0.271	1.734	1.792	1.789	1.548	1.904	1.695	1.833	1.937	1.686	1.760
Na	0.253	0.251	0.035	0.005	0.163	0.018	0.028	0.041	0.154	0.048	0.000	0.193	0.327	0.189	0.037	0.064	0.283	0.035	0.025	0.338	0.239
K	0.021	0.012	0.000	0.000	0.021	0.002	0.025	0.032	0.030	0.009	0.002	0.018	0.037	0.012	0.002	0.016	0.007	0.002	0.007	0.014	0.018
Total	15.353	15.336	15.120	15.070	15.258	15.070	15.169	15.215	15.244	15.074	15.415	15.353	15.458	15.330	15.100	15.150	15.313	15.077	15.111	15.350	15.440
Al(4)	0.916	0.875	0.205	0.125	0.665	0.097	0.905	0.801	0.730	0.258	0.553	1.174	1.125	1.084	0.320	0.410	0.877	0.263	0.214	0.985	1.436
Al(6)	0.374	0.416	0.004	0.000	0.227	0.000	0.597	0.427	0.370	0.133	0.000	0.581	0.466	0.623	0.133	0.144	0.432	0.121	0.025	0.568	0.777
Fe(M4)	0.301	0.294	2.017	1.895	0.319	1.870	1.488	1.315	0.345	0.232	2.477	0.402	0.306	0.335	0.515	0.163	0.324	0.209	0.142	0.308	0.420
Na+K	0.274	0.262	0.035	0.005	0.184	0.021	0.053	0.074	0.184	0.058	0.002	0.212	0.363	0.200	0.039	0.081	0.290	0.037	0.032	0.352	0.258
XFe (Ca)	0.265	0.209			0.155				0.256	0.258		0.195	0.317	0.265	0.170	0.270	0.341	0.233	0.230	0.345	0.394
XFe (Mg)			0.185	0.269		0.270	0.516	0.491			0.081										

(5) 蛇紋石

蛇紋石の組成プロットを図 4.2.5-8 に示す。蛇紋石は XMg 値で 0.6-0.9 の変動幅があるが、後述する緑泥石ほど Fe を獲得していない。多くは内部に微細な磁鉄鉱の沈殿組織を残しており、酸化的な雰囲気では蛇紋石化が進行したと考えられる。トレンチ 3 から 5 へと Fe に富む傾向があり、各トレンチ試料で Fe と Ni, Ca には負の相関がある。

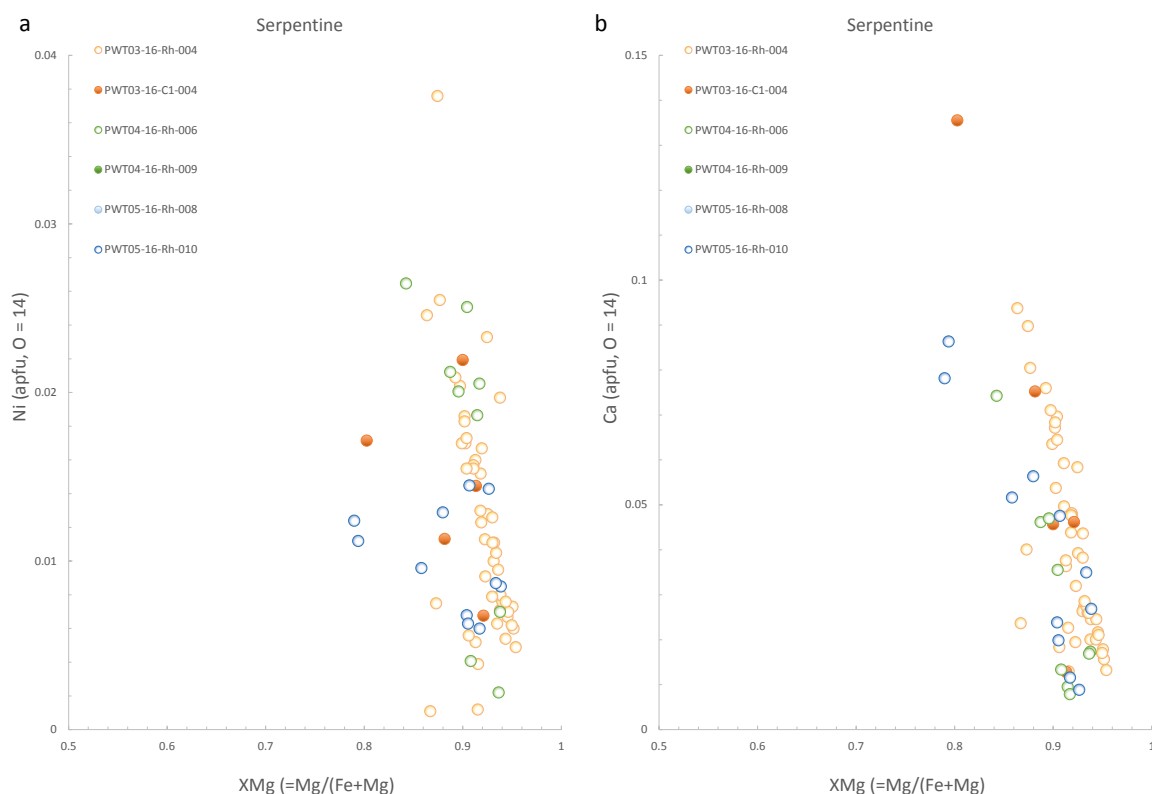


図 4.2.5-8 蛇紋石の組成プロット(a: XMg vs. Ni; b: XMg vs. Ca)

多くの蛇紋石は斜方輝石由来であるが、これらのプロットが示すように Ca や Ni に富むことから、他の鉱物や後のアルカリ変質の影響が考えられる。Ca 成分については通常は緑泥石に富むが、緑泥石化の影響が表れていると思われる。分析値を表 4.2.5-6、表 4.2.5-7 に示す。

表 4.2.5-6 蛇紋石の分析値 (その1)

[illegible]

表 4.2.5-7 蛇紋石の分析値 (その2)

Seq	280	281	282	283	284	285	286	287	2	13	29	33	38	100	123	127	129	133	134	136	148	151	107	117	121	126	127	128	155	156	157	163	164	
Spot#	Rh- 004_295	Rh- 004_296	Rh- 004_297	Rh- 004_298	Rh- 004_300	Rh- 004_301	Rh- 004_302	C1-004_2	C1-004_13	C1-004_29	C1-004_33	C1-004_38	Rh- 006_100	Rh- 006_123	Rh- 006_127	Rh- 006_129	Rh- 006_133	Rh- 006_134	Rh- 006_136	Rh- 006_148	Rh- 006_151	Rh- 010_107	Rh- 010_117	Rh- 010_121	Rh- 010_126	Rh- 010_127	Rh- 010_128	Rh- 010_155	Rh- 010_156	Rh- 010_172	Rh- 010_178	Rh- 010_179		
X (mm)	59.923	54.015	62.153	61.582	63.761	63.909	55.275	59.218	84.395	78.702	70.179	83.841	86.049	84.295	77.251	68.675	70.962	84.91	81.683	84.74	84.947	82.809	85.582	72.091	81.713	88.711	88.599	89.935	83.969	78.318	78.019	89.038	85.282	
Y (mm)	71.56	71.56	71.56	71.56	71.56	71.56	71.56	71.56	67.048	67.18	69.616	69.866	71.452	40.855	45.475	42.36	42.261	42.084	42.169	42.13	43.628	43.736	14.053	13.985	13.992	12.586	12.605	12.644	12.909	12.988	12.977	16.71	16.66	
Z (mm)	11.449	11.449	11.449	11.449	11.449	11.449	11.449	11.449	11.449	12.035	12.026	12.009	12.003	11.972	12.002	12.003	11.984	11.984	11.984	11.984	11.983	11.993	11.993	11.814	11.811	11.811	11.812	11.814	11.814	11.808	11.808	11.808	11.807	11.807
mineral																																		
Oxide wt.%	280	281	282	283	284	285	286	287	2	13	29	33	38	100	123	127	129	133	134	136	148	151	107	117	121	126	127	128	155	156	157	163	164	
SiO2	29.771	27.157	31.01	30.976	31.522	31.52	27.395	29.337	42.741	40.782	36.78	43.696	42.78	39.762	37.67	38.653	38.238	40.503	40.162	39.91	33.023	40.606	43.116	36.319	40.806	44.766	44.715	45.121	42.757	41.07	38.019	44.267	43.562	
Al2O3	0.45	0.386	0.434	0.506	0.521	0.569	0.487	0.527	0.399	0.821	0.153	0.125	0.519	1.117	0.441	0.409	0.419	0.292	0.294	0.263	0.123	0.911	0.042	0.534	0.629	0.22	0.335	0.347	0.898	0.702	0.464	1.335	0.662	
TiO2	0	0.002	0	0	0	0.015	0	0	0.011	0	0	0.001	0	0.014	0.004	0	0	0.024	0.009	0.014	0	0.005	0	0.005	0	0	0	0.011	0	0.005	0	0.016	0.009	
FeO	4.607	4.994	4.669	4.452	5.102	5.321	5.631	5.563	7.612	10.167	5.273	5.693	5.423	6.51	9.281	5.224	5.346	6.197	6.32	6.103	3.87	4.422	5.193	5.273	7.574	6.014	6.822	6.88	12.112	11.862	8.301	4.443	4.516	
Cr2O3	0	0	0	0.008	0.005	0.003	0.005	0.006	0.026	0.075	0.036	0.021	0.034	0.052	0	0.034	0.052	0	0.245	0.019	0.012	0.009	0.002	0.009	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	
NiO	0.333	0.409	0.288	0.338	0.397	0.397	0.401	0.658	0.284	0.397	0.464	0.367	0.176	0.103	0.598	0.446	0.042	0.074	0.611	0.52	0.177	0.055	0.37	0.374	0.134	0.162	0.181	0.17	0.275	0.086	0.217	0.22	0.25	
MnO	0.104	0.118	0.089	0.111	0.103	0.125	0.155	0.144	0.149	0.268	0.153	0.072	0.116	0.04	0.044	0.063	0.041	0.072	0.032	0.05	0.014	0.039	0.069	0.034	0.074	0.074	0.068	0.093	0.077	0.104	0.102	0.027	0.036	
MgO	23.683	19.903	24.567	23.948	24.974	24.756	19.986	21.695	31.747	23.173	26.553	33.609	35.432	36.043	27.822	23.028	25.713	37.216	33.497	37.729	32.663	36.411	36.59	28.729	31.056	37.208	35.998	36.885	26.153	23.55	28.135	37.995	35.477	
CaO	0.904	0.97	0.974	0.947	1.015	1.085	1.149	1.18	1.423	2.349	0.726	0.244	0.898	0.254	1.262	0.728	0.76	0.182	0.652	0.151	0.332	0.318	0.173	0.074	1.03	0.234	0.479	0.403	1.593	1.352	0.875	0.547	0.682	
Na2O	0.017	0.033	0.052	0.035	0.051	0.037	0.019	0.033	0.1	0	0.028	0.002	0.034	0.02	0.028	0.064	0	0	0.039	0.005	0.039	0	0.005	0.036	0.049	0.033	0	0	0.046	0.007	0.026	0.027	0.011	
K2O	0.051	0.043	0.062	0.066	0.071	0.074	0.049	0	0.009	0.02	0.013	0.006	0	0	0.039	0.001	0	0.012	0.002	0	0.042	0.029	0	0.038	0.082	0	0.001	0.02	0.058	0.04	0.042	0.024	0.011	
Total	59.923	54.015	62.153	61.582	63.761	63.909	55.275	59.218	84.395	78.702	70.179	83.841	86.049	84.295	77.251	68.675	70.962	84.91	81.683	84.74	84.947	82.809	85.582	72.091	81.713	88.711	88.599	89.935	83.969	78.318	76.181	89.038	85.282	
Structural formula																																		
O	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000	7.000		
Si	2.066	2.104	2.072	2.087	2.061	2.060	2.087	2.083	2.110	2.196	2.160	2.137	2.053	1.965	2.070	2.292	2.208	1.985	2.046	1.964	1.615	2.012	2.071	2.083	2.085	2.077	2.085	2.074	2.164	2.217	2.096	2.035	2.088	
Al	0.037	0.035	0.034	0.040	0.040	0.044	0.044	0.044	0.023	0.052	0.011	0.007	0.029	0.065	0.029	0.029	0.028	0.017	0.018	0.015	0.099	0.053	0.002	0.036	0.038	0.012	0.018	0.019	0.054	0.045	0.030	0.072	0.037	
Ti	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	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe	0.267	0.324	0.261	0.262	0.279	0.291	0.359	0.330	0.314	0.458	0.229	0.233	0.218	0.269	0.427	0.259	0.258	0.254	0.269	0.251	0.192	0.183	0.209	0.253	0.324	0.233	0.266	0.265	0.513	0.505	0.383	0.171	0.181	
Cr	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	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Ni	0.019	0.026	0.016	0.018	0.020	0.021	0.025	0.038	0.011	0.017	0.022	0.014	0.007	0.004	0.026	0.021	0.020	0.019	0.025	0.021	0.007	0.002	0.014	0.015	0.013	0.006	0.007	0.006	0.011	0.012	0.010	0.009	0.009	
Mn	0.006	0.008	0.005	0.006	0.005	0.007	0.010	0.009	0.006	0.012	0.008	0.003	0.005	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.005	0.005	0.001	0.002	
Mg	2.450	2.298	2.447	2.405	2.434	2.412	2.270	2.296	2.336	1.860	2.325	2.450	2.535	2.656	2.280	2.035	2.213	2.730	2.544	2.767	2.381	2.690	2.619	2.457	2.366	2.573	2.502	2.528	1.973	1.895	2.312	2.604	2.535	
Ca	0.067	0.081	0.070	0.068	0.071	0.076	0.094	0.090	0.075	0.136	0.046	0.013	0.046	0.013	0.074	0.046	0.047	0.010	0.036	0.008	0.017	0.017	0.009	0.048	0.056	0.012	0.024	0.020	0.086	0.078	0.052	0.027	0.035	
Na	0.002	0.005	0.007	0.005	0.007	0.005	0.003	0.005	0.001	0.000	0.003	0.000	0.003	0.002	0.003	0.007	0.000	0.000	0.004	0.000	0.004	0.000	0.001	0.004	0.005	0.003	0.000	0.000	0.005	0.001	0.003	0.002	0.001	
K	0.005	0.004	0.005	0.006	0.006	0.006	0.005	0.006	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002	0.000	0.003	0.005	0.000	0.001	0.004	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	
Total	4.919	4.883	4.917	4.898	4.925	4.923	4.895	4.900	4.879	4.763	4.836	4.859	4.921	4.994	4.917	4.696	4.778	5.006	4.946	5.029	4.987	4.962	4.928	4.901	4.899	4.919	4.906	4.917	4.813	4.762	4.892	4.928	4.892	
Fe+Mg	2.718	2.622	2.708	2.667	2.713	2.703	2.628	2.626	2.651	2.318	2.584	2.683	2.753	2.925	2.706	2.295	2.471	2.974	2.813	3.018	2.539	2.873	2.828	2.710	2.689	2.806	2.769	2.792	2.486	2.400	2.695	2.775	2.716	
XMg	0.902	0.877	0.904	0.902	0.897	0.892	0.864	0.874	0.881	0.802	0.900	0.913	0.921	0.908	0.842	0.887	0.896	0.915	0.904	0.917	0.938	0.936	0.926	0.907	0.917	0.904	0.905	0.794	0.790	0.858	0.938	0.933		

(6) 緑泥石

緑泥石はパラワン試料において最も普遍的な鉱物である。図 4.2.5-9 には XMg 値に対する Ca, XAl 値, Cr の依存性を調べるプロットを示す。XMg 値においては 0.2-0.9 まで幅広い変動が認められる。その Ca 含有量は比較的高く、Fe に富むものほど Ca にも富む。各トレンチにおいて、組成の違いがあり、トレンチ 3 ではやや Mg に富み Ca が少なく、トレンチ 4 では Fe と Ca に富むものが目立つ。

深度と組成にはあまり関係が見られず、緑泥石がオフィオライトの高温過程の変質相であり、後の風化やアルカリ変質による影響を受けていないことが推察される。それは、緑泥石の Fe-Mg-Al-Cr 成分が明瞭な組成トレンドを描いていないことにおいても支持される。もしも後にアルカリ変質によってクロム鉄鉱が溶解した場合はこれらの陽イオン組成はクロム鉄鉱の化学量論比に従って緑泥石に取り込まれ、何らかの相関が表れるはずである。

微細観察とスポット分析から角閃石と共存している緑泥石では Al に富むことがトレンチ 3 試料でわかっている。これらは変斑れい岩形成過程のものである。緑泥石の分析値は表 4.2.5-8 から表 4.2.5-11 に示した。

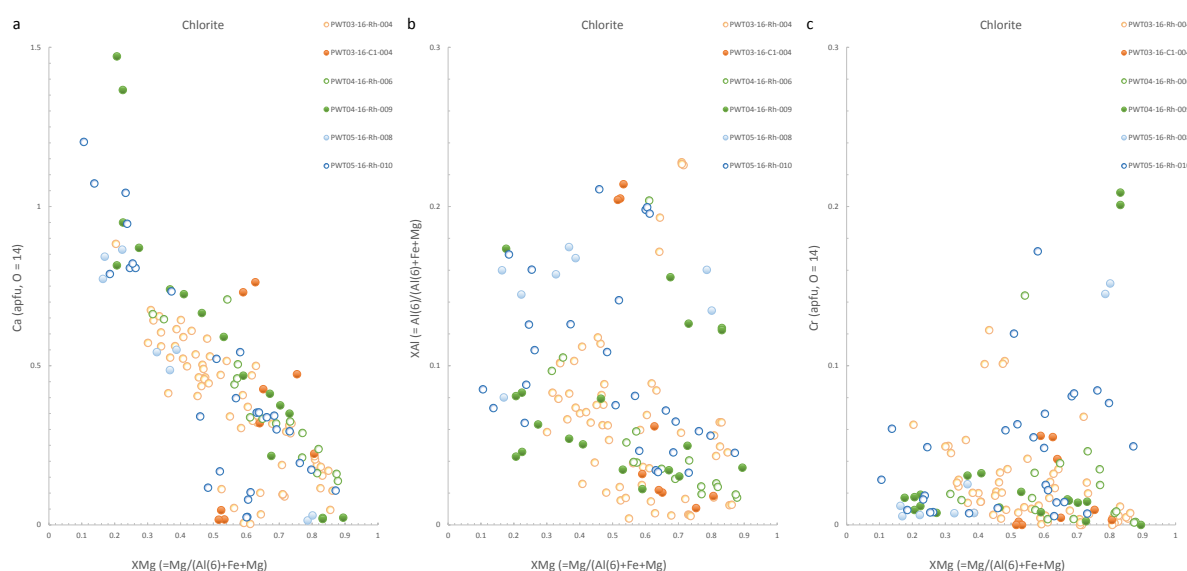


図 4.2.5-9 緑泥石の組成プロット (a: XMg vs. Ca; b: XMg vs. XAl; c: XMg vs. Cr)

表 4.2.5-8 緑泥石の分析値（その1）

Seq#	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	31	33	35	40	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	53	54	52	56	57	59	61	62
Spot#	PW703_Ph-004_8	PW703_Ph-004_9	PW703_Ph-004_10	PW703_Ph-004_11	PW703_Ph-004_12	Rh-004_25	Rh-004_27	Rh-004_30	Rh-004_32	Rh-004_33	Rh-004_34	Rh-004_35	Rh-004_36	Rh-004_37	Rh-004_38	Rh-004_40	Rh-004_46	Rh-004_48	Rh-004_50	Rh-004_55	Rh-004_57	Rh-004_58	Rh-004_59	Rh-004_60	Rh-004_61	Rh-004_62	Rh-004_63	Rh-004_64	Rh-004_65	Rh-004_66	Rh-004_68	Rh-004_69	Rh-004_67	Rh-004_71	Rh-004_72	Rh-004_74	Rh-004_76	Rh-004_77		
X (mm)	69.63	69.627	69.61	69.708	69.747	69.82	69.807	68.527	68.719	68.749	69.703	69.652	69.612	69.502	69.342	69.147	69.546	69.421	63.381	71.263	71.38	71.346	71.645	69.071	68.975	68.918	68.919	68.9	68.891	68.818	68.617	68.649	68.697	68.748	71.054	68.381	68.174	68.092		
Y (mm)	64.896	64.922	64.953	64.965	64.979	65.12	65.123	64.23	64.054	64.082	63.457	63.403	63.35	63.315	63.308	63.163	64.08	63.954	62.943	67.176	67.296	67.322	67.148	56.417	56.391	56.285	56.222	56.211	56.182	56.105	56.216	56.118	56.273	56.242	54.533	54.085	54.158	54.219		
Z (mm)	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.451	11.452	11.452	11.452	11.447	11.447	11.447	11.447	11.447	11.447	11.445	11.445	11.455	11.44	11.44	11.44	11.44	11.456	11.456	11.456	11.456	11.456	11.456	11.456	11.456	11.456	11.456	11.456	11.455	11.46	11.462	11.462		
Mineral																																								
Oxide wt.%																																								
SiO2	33.30	22.64	33.60	34.53	40.64	33.82	37.82	33.21	33.73	38.85	40.55	38.86	30.51	25.20	35.16	29.76	37.74	35.44	37.64	41.09	33.37	24.46	26.08	24.40	38.25	35.27	42.42	33.35	41.98	38.88	31.35	42.55	32.41	33.21	23.23	23.45	26.72	33.77		
Al2O3	0.35	0.34	0.18	0.24	0.61	14.21	13.28	3.01	2.67	3.70	0.28	0.26	0.14	0.12	0.67	0.46	3.58	2.48	0.67	4.02	0.16	0.97	0.18	0.10	0.22	0.50	0.86	0.70	2.30	2.49	2.34	0.54	20.52	20.53	0.37	0.35	0.66	0.59		
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.03	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.08	0.05	0.01	0.02	0.00	0.13	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	0.03	0.02	0.12	0.11	0.03	0.01	0.00	0.00		
FeO	15.61	16.23	11.90	17.70	21.37	12.84	11.41	23.23	27.14	26.00	16.06	14.87	11.94	13.55	23.21	17.26	27.68	25.59	28.13	20.54	5.56	28.74	4.09	14.51	14.06	18.20	18.61	21.72	24.19	21.06	24.41	8.12	4.27	4.61	15.64	16.33	31.76	13.32		
Cr2O3	0.06	0.13	0.04	0.10	0.21	0.53	0.47	0.24	0.46	0.24	0.33	0.23	0.20	0.19	1.09	0.88	0.32	0.08	0.01	0.25	0.02	0.42	0.09	0.23	0.08	0.11	0.05	0.14	0.05	0.23	0.25	0.05	0.00	0.00	0.85	0.70	0.55	0.70		
NiO	0.75	0.63	0.53	0.58	1.13	0.22	0.39	0.77	0.86	0.83	0.99	1.00	0.52	0.79	0.94	0.83	0.90	0.51	0.19	1.31	0.51	1.65	0.61	0.93	0.81	0.82	0.73	0.61	0.38	0.54	0.82	0.25	0.24	0.16	0.74	0.73	0.30	0.61		
MnO	0.47	0.49	0.26	0.43	0.67	0.20	0.15	0.33	0.14	0.36	0.50	0.41	0.42	0.43	0.72	0.48	0.12	0.55	0.32	0.31	0.13	0.46	0.09	0.81	0.73	1.02	0.86	1.04	1.02	0.32	0.50	0.11	0.09	0.07	0.53	0.32	1.04	0.26		
MgO	16.16	6.89	20.15	21.30	19.99	24.75	25.20	7.94	8.05	10.86	24.94	23.52	15.00	8.31	12.52	10.52	9.47	10.32	17.97	12.27	23.32	6.97	18.20	8.38	22.56	12.43	15.90	8.78	13.59	12.30	7.83	29.34	29.23	29.25	7.56	7.53	4.54	20.45		
CaO	2.68	3.19	1.38	2.54	4.27	0.96	0.33	4.40	4.87	4.83	2.86	2.49	2.08	2.27	4.58	2.96	4.69	4.86	0.97	4.05	0.83	4.16	0.88	2.62	2.69	3.82	3.56	4.14	4.40	3.77	4.61	0.44	0.90	0.97	3.13	2.55	5.67	2.34		
Na2O	0.05	0.09	0.02	0.06	0.05	0.03	0.06	0.12	0.10	0.15	0.04	0.06	0.04	0.03	0.15	0.06	0.07	0.11	0.05	0.21	0.05	0.30	0.02	0.03	0.04	0.07	0.06	0.04	0.02	0.17	0.11	0.01	0.19	0.28	0.05	0.00	0.23	0.10		
K2O	0.02	0.03	0.06	0.02	0.06	0.06	0.10	0.09	0.12	0.03	0.05	0.03	0.02	0.10	0.03	0.08	0.11	0.02	0.09	0.00	0.46	0.01	0.00	0.04	0.11	0.09	0.04	0.00	0.17	0.19	0.00	0.12	0.18	0.01	0.03	0.44	0.08	0.08		
Total	69.45	50.68	68.11	77.52	88.99	87.61	89.19	73.38	78.11	85.98	86.58	81.74	60.87	50.91	79.15	63.24	84.67	80.11	85.98	84.14	63.95	68.72	50.25	52.01	79.51	72.35	83.16	70.58	87.94	79.95	72.44	81.41	88.07	89.34	52.15	51.99	71.90	72.10		
Structural formula																																								
O	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000		
Si	4.302	4.263	4.287	4.035	4.171	3.324	3.585	4.260	4.156	4.220	4.145	4.190	4.408	4.522	4.194	4.349	4.211	4.187	4.107	4.392	4.329	3.702	4.312	4.371	4.229	4.446	4.435	4.436	4.370	4.409	4.159	4.335	3.027	3.060	4.225	4.272	3.885	4.137		
Al	0.054	0.076	0.027	0.033	0.074	1.646	1.483	0.455	0.388	0.473	0.034	0.033	0.023	0.025	0.094	0.078	0.471	0.346	0.086	0.506	0.024	0.174	0.036	0.021	0.028	0.074	0.108	0.110	0.282	0.133	0.366	0.065	2.259	2.230	0.080	0.075	0.113	0.085		
Ti	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.003	0.001	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.001	0.001	0.000	0.015	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	1.686	2.556	1.270	1.729	1.834	1.055	0.985	2.493	2.797	2.362	1.373	1.341	1.443	2.232	2.315	2.109	2.583	2.529	2.567	1.836	0.603	3.637	0.565	2.173	1.300	1.919	1.664	2.416	2.106	1.998	2.708	0.692	0.334	0.355	2.379	2.489	3.862	1.365		
Cr	0.006	0.020	0.004	0.009	0.017	0.041	0.035	0.024	0.045	0.020	0.027	0.020	0.023	0.027	0.103	0.101	0.028	0.008	0.001	0.021	0.002	0.050	0.012	0.033	0.007	0.011	0.004	0.015	0.004	0.020	0.007	0.004	0.000	0.000	0.122	0.101	0.063	0.068		
Ni	0.078	0.096	0.054	0.054	0.093	0.017	0.030	0.079	0.085	0.073	0.082	0.086	0.061	0.115	0.090	0.097	0.081	0.048	0.017	0.112	0.053	0.201	0.081	0.133	0.072	0.084	0.063	0.065	0.032	0.049	0.087	0.020	0.018	0.012	0.108	0.107	0.035	0.061		
Mn	0.051	0.079	0.028	0.042	0.058	0.016	0.012	0.035	0.014	0.033	0.044	0.037	0.052	0.065	0.073	0.060	0.011	0.055	0.029	0.038	0.015	0.059	0.013	0.122	0.048	0.109	0.078	0.117	0.089	0.031	0.056	0.039	0.037	0.005	0.082	0.049	0.129	0.027		
Mg	3.111	1.934	3.832	3.711	3.059	3.626	3.560	1.519	1.478	1.759	3.802	3.780	3.230	2.223	2.227	2.292	1.575	1.818	2.922	1.955	4.510	1.572	4.487	2.239	3.719	2.336	2.535	1.741	2.109	2.080	1.550	4.456	4.069	4.017	2.050	2.046	0.983	3.734		
Ca	0.371	0.644	0.188	0.318	0.470	0.101	0.033	0.605	0.643	0.562	0.313	0.288	0.321	0.436	0.585	0.464	0.561	0.615	0.113	0.464	0.115	0.675	0.155	0.503	0.319	0.515	0.408	0.590	0.490	0.458	0.048	0.090	0.095	0.610	0.499	0.883	0.293			
Na	0.013	0.033	0.005	0.015	0.009	0.005	0.011	0.030	0.023	0.032	0.007	0.013	0.010	0.011	0.034	0.017	0.014	0.024	0.010	0.042	0.014	0.089	0.006	0.012	0.009	0.018	0.013	0.010	0.004	0.037	0.028	0.001	0.034	0.050	0.016	0.000	0.066	0.023		
K	0.004	0.007	0.010	0.003	0.008	0.008	0.006	0.016	0.014	0.017	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.002	0.017	0.003	0.003	0.000	0.089	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		
Total	6.676	6.709	6.705	6.951	6.793	6.839	6.664	6.520	6.645	6.554	6.830	6.754	6.576	6.460	6.732	6.573	6.550	6.652	6.856	6.371	6.665	9.166	9.668	9.668	9.759	9.529	9.421	9.509	9.488	9.443	9.072	9.630	9.860	9.853	8.679	8.642	10.101	9.804		
Al(4)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.676	0.415	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	0.00																	

表 4.2.5-9 緑泥石の分析値 (その2)

Seq#	89	90	92	93	185	186	187	190	191	192	199	200	203	210	248	249	250	288	289	290	291	292	293	3	17	18	19	21	22	24	37	184	97	98	99	106	109	114	119	
Spot#	Rh-004_89	Rh-004_90	Rh-004_92	Rh-004_93	Rh-004_200	Rh-004_201	Rh-004_202	Rh-004_205	Rh-004_206	Rh-004_207	Rh-004_214	Rh-004_215	Rh-004_218	Rh-004_225	Rh-004_263	Rh-004_264	Rh-004_265	Rh-004_303	Rh-004_304	Rh-004_305	Rh-004_306	Rh-004_307	Rh-004_308	C1-004_3	C1-004_17	C1-004_18	C1-004_19	C1-004_21	C1-004_22	C1-004_24	C1-004_37	C1-004_184	Rh-006_97	Rh-006_98	Rh-006_99	Rh-006_106	Rh-006_109	Rh-006_114	Rh-006_119	
X (mm)	71.585	71.661	71.757	71.477	69.832	69.77	69.914	68.942	68.91	68.734	66.678	66.654	67.285	68.195	71.623	71.63	71.629	71.56	71.56	71.56	71.56	71.585	71.616	66.869	70.262	70.234	70.201	69.629	69.623	69.53	71.425	70.559	40.876	40.902	40.881	40.414	37.004	35.662	35.603	
Y (mm)	56.827	56.75	56.837	56.975	56.85	56.812	56.6	56.215	56.169	56.29	48.318	48.279	48.773	49.239	56.793	56.844	56.889	57.15	57.155	57.16	57.18	57.18	57.215	61.478	53.488	53.428	53.348	53.581	53.574	53.553	50.957	61.937	68.067	68.098	68.095	68.257	64.275	69.276	69.247	
Z (mm)	11.452	11.449	11.449	11.449	11.455	11.455	11.455	11.455	11.455	11.462	11.469	11.46	11.455	11.458	11.45	11.45	11.45	11.449	11.449	11.449	11.449	11.449	11.448	12.035	11.993	11.995	11.99	12.009	12.009	12.009	11.972	11.933	12.007	12.007	12.007	11.995	11.988	11.96	11.965	
Mineral																																								
Oxide wt.%																																								
SiO2	34.43	38.04	36.07	26.87	30.71	36.69	36.99	37.20	38.89	31.78	35.62	39.69	41.30	39.90	37.78	38.07	35.31	33.22	34.12	30.11	34.53	41.34	43.39	36.86	25.88	27.59	26.52	25.63	31.14	30.32	33.96	39.36	42.46	41.54	34.91	37.37	32.34	36.88	24.86	
Al2O3	1.91	1.89	2.90	0.45	0.20	0.16	0.26	0.67	1.27	20.21	2.40	0.53	2.33	2.08	1.75	1.85	2.10	0.84	0.79	0.67	0.64	4.08	3.16	0.53	19.62	21.04	19.55	1.20	0.79	0.55	0.32	0.61	0.99	1.05	1.15	1.49	0.81	8.54	1.89	
TiO2	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.14	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	
FeO	28.60	24.90	27.24	4.49	19.64	23.87	17.71	17.90	23.53	4.52	20.20	7.40	20.63	21.20	25.42	23.74	25.51	7.54	6.74	6.32	9.15	24.71	14.64	12.12	18.13	17.85	18.95	8.50	13.10	11.86	9.86	8.34	8.45	12.61	14.45	11.72	11.07	10.43	16.18	
Cr2O3	0.51	0.01	0.15	0.04	0.32	0.46	0.35	0.08	0.07	0.02	0.14	0.09	0.21	0.11	0.12	0.02	0.55	0.01	0.06	0.04	0.00	0.18	0.33	0.04	0.03	0.00	0.00	0.40	0.50	0.35	0.09	0.03	0.09	0.44	0.39	0.51	0.03	0.04	0.14	
NiO	0.53	0.04	0.72	0.35	0.97	0.77	1.04	0.73	0.48	0.21	1.25	0.54	0.49	0.60	0.21	0.00	0.90	1.04	0.58	0.55	0.73	0.76	0.60	0.90	0.03	0.03	0.02	0.46	0.67	0.53	0.50	0.31	0.22	0.47	0.60	0.73	0.76	1.28	0.73	
MnO	0.71	0.25	0.75	0.10	0.85	0.32	0.88	0.83	0.87	0.07	0.33	0.15	0.53	0.95	0.38	0.24	0.80	0.18	0.14	0.17	0.18	0.40	0.41	0.51	0.22	0.24	0.28	0.31	0.41	0.32	0.18	0.21	0.06	0.10	0.12	0.11	0.10	0.06	0.08	
MgO	7.78	22.26	10.23	20.32	11.77	16.48	17.16	11.52	11.40	28.45	18.54	28.47	11.03	12.75	20.07	23.04	9.08	24.19	25.05	21.20	23.59	11.73	17.36	13.46	19.55	21.08	19.56	9.60	11.46	12.60	17.65	21.47	24.27	26.30	16.64	21.21	15.24	19.30	4.86	
CaO	4.39	0.06	4.26	1.03	3.59	2.79	4.04	3.55	4.38	0.95	2.52	0.94	3.38	3.73	0.47	0.03	3.17	1.43	1.40	1.38	1.67	4.69	2.95	3.11	0.41	0.16	0.15	4.09	4.79	2.00	3.39	1.81	1.43	1.95	2.50	2.67	2.15	2.95	3.47	
Na2O	0.07	0.00	0.08	0.05	0.11	0.06	0.10	0.13	0.05	0.20	0.04	0.00	0.03	0.03	0.01	0.00	0.09	0.06	0.07	0.03	0.08	0.15	0.07	0.00	0.05	0.00	0.03	0.05	0.06	0.05	0.05	0.00	0.02	0.00	0.04	0.03	0.03	0.02	0.08	
K2O	0.13	0.40	0.07	0.07	0.07	0.09	0.11	0.09	0.03	0.08	0.04	0.04	0.07	0.03	0.00	0.00	0.10	0.14	0.08	0.07	0.09	0.20	0.07	0.02	0.04	0.00	0.02	0.01	0.02	0.06	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04	0.09	
Total	80.07	87.46	82.52	53.77	68.22	81.71	78.64	72.71	80.98	86.61	81.09	77.86	80.03	81.37	86.20	86.99	77.61	68.67	69.03	60.52	70.66	88.27	82.99	67.55	83.96	88.01	85.08	50.35	62.94	58.63	66.03	72.16	78.02	84.47	70.82	79.86	62.55	79.55	52.39	
Structural formula																																								
O	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000
Si	4.189	3.981	4.158	4.171	4.231	4.185	4.268	4.605	4.408	3.023	4.014	4.252	4.637	4.445	4.039	3.981	4.306	4.116	4.158	4.196	4.179	4.301	4.500	4.716	2.755	2.775	2.790	4.462	4.431	4.534	4.427	4.567	4.510	4.221	4.340	4.254	4.475	3.950	4.431	
Al	0.274	0.233	0.395	0.081	0.033	0.021	0.035	0.097	0.171	2.265	0.319	0.067	0.307	0.273	0.221	0.228	0.302	0.122	0.114	0.110	0.091	0.501	0.386	0.080	2.462	2.495	2.425	0.246	0.132	0.096	0.048	0.083	0.123	0.125	0.168	0.199	0.132	1.078	0.397	
Ti	0.000	0.002	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.010	0.002	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	
Fe	3.032	2.179	2.626	0.584	2.263	2.277	1.709	1.853	2.245	0.360	1.904	0.663	1.929	1.976	2.272	2.076	2.602	0.781	0.687	0.786	0.926	2.150	1.270	1.297	1.614	1.502	1.667	1.237	1.559	1.483	1.075	0.806	0.751	1.072	1.504	1.116	1.281	0.935	2.412	
Cr	0.049	0.001	0.014	0.005	0.035	0.042	0.032	0.008	0.006	0.002	0.012	0.008	0.018	0.010	0.002	0.053	0.001	0.006	0.005	0.000	0.015	0.027	0.005	0.002	0.000	0.000	0.005	0.056	0.041	0.010	0.003	0.008	0.035	0.039	0.046	0.004	0.004	0.020		
Ni	0.052	0.003	0.067	0.044	0.107	0.071	0.097	0.073	0.044	0.016	0.113	0.046	0.044	0.054	0.008	0.003	0.057	0.061	0.071	0.063	0.050	0.093	0.003	0.003	0.002	0.065	0.077	0.063	0.052	0.029	0.019	0.038	0.060	0.067	0.085	0.111	0.105			
Mn	0.073	0.023	0.073	0.013	0.100	0.031	0.086	0.087	0.084	0.005	0.031	0.013	0.050	0.089	0.034	0.021	0.083	0.019	0.015	0.020	0.018	0.035	0.036	0.055	0.020	0.021	0.025	0.045	0.049	0.040	0.019	0.021	0.005	0.008	0.013	0.010	0.012	0.006	0.012	
Mg	1.430	3.472	1.758	4.703	2.416	2.802	2.952	2.125	1.940	4.034	1.114	4.548	1.837	2.117	3.198	3.592	1.650	4.468	4.549	4.403	4.256	1.819	2.684	2.568	3.101	3.162	3.068	2.491	2.430	2.808	3.430	3.697	3.843	3.985	3.087	3.600	3.144	3.082	1.292	
Ca	0.572	0.007	0.526	0.171	0.530	0.341	0.500	0.471	0.536	0.096	0.304	0.108	0.405	0.445	0.054	0.003	0.414	0.190	0.183	0.206	0.216	0.532	0.327	0.046	0.017	0.017	0.762	0.731	0.330	0.473	0.224	0.163	0.212	0.334	0.325	0.319	0.138	0.663		
Na	0.017	0.000	0.019	0.014	0.028	0.013	0.021	0.031	0.010	0.036	0.008	0.000	0.005	0.007	0.003	0.000	0.021	0.013	0.016	0.007	0.020	0.030	0.015	0.000	0.010	0.000	0.007	0.017	0.015	0.014	0.012	0.000	0.005	0.000	0.009	0.007	0.008	0.004	0.029	
K	0.020	0.000	0.010	0.014	0.011	0.013	0.016	0.015	0.005	0.009	0.005	0.005	0.010	0.004	0.000	0.000	0.016	0.023	0.012	0.012	0.014	0.027	0.009	0.002	0.005	0.000	0.003	0.024	0.004	0.012	0.005	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.005	0.020		
Total	9.669	9.900	9.649	9.799	9.755	9.797	9.717	9.365	9.480	9.857	9.826	9.712	9.226	9.420	9.847	9.904	9.535	9.839	9.796	9.756	9.792	9.466	9.305	9.242	10.020	9.977	10.012	9.406	9.485	9.411	9.552	9.412	9.429	9.700	9					

表 4.2.5-10 緑泥石の分析値（その3）

Seq#	126	128	130	135	137	138	146	150	153	71	44	45	47	48	49	50	51	52	60	61	62	63	64	73	167	168	169	172	67	68	68	91	93	240	299	300	
Spot#	Rh-006_126	Rh-006_128	Rh-006_130	Rh-006_135	Rh-006_137	Rh-006_138	Rh-006_146	Rh-006_150	Rh-006_153	Rh-009_71	Rh-009_44	Rh-009_45	Rh-009_47	Rh-009_48	Rh-009_49	Rh-009_50	Rh-009_51	Rh-009_52	Rh-009_60	Rh-009_61	Rh-009_62	Rh-009_63	Rh-009_64	Rh-009_73	Rh-009_167	Rh-009_168	Rh-009_169	Rh-009_172	Rh-006_1_82	Rh-006_1_83	Rh-006_1_103	Rh-006_1_106	Rh-006_1_108	1_255	2_314	2_315	
X (mm)	45.294	42.257	42.085	42.161	42.175	42.123	43.602	43.64	40.07	10.345	14.986	15.016	15.184	15.201	15.026	15.083	15.258	15.223	15.547	15.579	15.226	15.252	15.414	10.274	14.384	14.321	14.277	14.228	41.377	41.37	38.77	39.232	38.739	39.304	38.45	38.676	
Y (mm)	52.543	69.136	69.078	69.409	69.279	69.254	68.807	68.782	50.229	62.466	60.795	60.796	60.833	60.886	60.97	60.943	61	60.784	61.052	61.057	60.537	60.588	60.691	62.405	63.625	63.625	63.607	63.352	65.523	65.506	59.169	59.314	59.156	59.383	16.898	16.699	
Z (mm)	12.034	11.984	11.984	11.984	11.983	11.983	11.993	11.993	12.04	11.786	11.784	11.784	11.784	11.784	11.784	11.784	11.784	11.772	11.772	11.78	11.78	11.78	11.786	11.748	11.748	11.748	11.748	11.735	11.193	11.193	11.18	11.189	11.177	11.175	11.343	11.36	
mineral																																					
Oxide wt.%																																					
SiO2	31.10	39.86	35.59	42.99	39.21	30.63	30.39	32.75	41.10	43.98	33.65	31.84	29.63	24.92	30.96	20.05	33.55	34.42	33.52	32.58	34.89	33.00	35.84	35.33	32.77	34.55	33.68	30.87	29.36	32.53	19.40	22.96	22.21	29.02	27.89	27.55	
Al2O3	0.59	0.74	0.72	1.28	0.93	0.87	1.21	2.43	2.13	0.02	1.08	0.72	1.64	1.10	1.82	0.62	2.11	2.43	12.13	11.67	5.24	11.56	0.99	1.44	1.69	1.17	1.19	1.37	16.80	13.81	1.34	2.39	2.79	3.83	3.89	4.25	
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.02	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.02	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.05	0.13	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	0.03	0.04	0.05	0.08			
FeO	9.09	6.31	5.64	17.74	8.55	12.22	13.40	17.79	18.88	5.02	19.12	17.46	24.25	24.55	22.61	15.27	17.11	28.52	3.06	3.06	7.88	10.27	6.27	7.59	25.36	14.52	14.32	20.54	3.72	4.52	17.75	14.72	16.63	14.35	14.40	19.57	
Cr2O3	0.23	0.02	0.02	0.11	0.10	0.14	1.25	0.14	0.39	0.00	0.21	0.08	0.07	0.15	0.09	0.10	0.11	0.13	2.59	2.61	0.16	0.19	0.02	0.16	0.31	0.15	0.16	0.30	1.83	1.96	0.03	0.04	0.08	0.06	0.21	0.06	
NiO	0.62	0.49	0.51	0.65	0.66	0.71	0.71	0.82	0.60	0.15	1.09	0.59	0.71	1.08	0.64	0.81	0.91	0.75	0.19	0.15	0.64	4.20	0.63	0.28	1.18	0.91	0.79	1.30	0.21	0.21	0.22	0.32	0.18	0.26	0.46	0.43	
MnO	0.09	0.06	0.04	0.07	0.06	0.11	0.17	0.05	0.08	0.04	0.14	0.16	0.17	0.19	0.20	0.11	0.16	0.26	0.02	0.04	0.08	0.10	0.06	0.03	0.17	0.08	0.08	0.16	0.02	1.02	0.57	0.91	0.42	0.60	0.75		
MgO	18.66	29.70	25.81	14.74	25.09	9.73	10.02	6.38	16.37	36.11	13.10	14.94	5.60	4.24	3.67	2.35	9.77	5.18	32.14	31.16	22.60	23.02	11.48	1.15	9.04	21.43	18.30	8.74	30.54	31.54	2.24	2.90	2.26	7.00	6.48	6.98	
CaO	1.96	1.22	1.26	4.39	2.03	2.69	4.54	4.31	4.04	0.22	4.36	3.32	5.67	5.43	9.91	3.37	4.70	10.68	0.21	0.17	2.86	1.96	15.94	22.99	5.45	3.00	3.11	4.89	0.13	0.29	3.62	4.16	3.70	3.36	2.88	3.41	
Na2O	0.06	0.05	0.03	0.03	0.07	0.00	0.04	0.05	0.05	0.00	0.03	0.04	0.05	0.05	0.06	0.01	0.09	0.05	0.00	0.00	0.04	0.17	0.06	0.05	0.03	0.05	0.04	0.02	0.01	0.03	0.04	0.07	0.14	0.06	0.11	0.05	
K2O	0.10	0.09	0.10	0.09	0.04	0.01	0.00	0.49	0.02	0.01	0.04	0.05	0.02	0.03	0.03	0.00	0.03	0.10	0.03	0.02	0.04	0.03	0.05	0.02	0.02	0.07	0.08	0.01	0.00	0.00	0.05	0.05	0.08	0.06	0.07	0.05	
Total	62.50	78.54	69.72	82.08	76.73	57.14	61.75	65.25	83.65	85.54	72.81	69.19	67.83	61.73	69.98	42.73	68.53	82.55	83.88	81.46	74.50	84.62	71.35	69.04	76.03	75.93	71.75	68.19	82.63	84.94	45.75	48.24	48.99	58.47	57.03	63.18	
Structural formula																																					
O	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	
Si	4.280	4.213	4.239	4.610	4.303	4.697	4.423	4.581	4.374	4.205	4.255	4.200	4.243	4.069	4.292	4.527	4.438	4.109	3.295	3.299	3.960	3.409	4.418	4.649	4.149	4.046	4.172	4.272	2.945	3.181	4.213	4.451	4.329	4.433	4.398	4.090	
Al	0.096	0.092	0.101	0.161	0.120	0.156	0.208	0.401	0.267	0.002	0.162	0.112	0.276	0.211	0.298	0.165	0.329	0.342	1.405	1.393	0.702	1.408	0.144	0.223	0.252	0.162	0.173	0.223	1.986	1.592	0.344	0.546	0.641	0.690	0.723	0.743	
Ti	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.005	0.004	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.010	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.008	0.009	0.004	0.005	0.009	
Fe	1.046	0.558	0.562	1.591	0.785	1.567	1.631	2.081	1.680	0.401	2.022	1.925	2.905	3.353	2.847	2.884	1.893	2.847	0.251	0.259	0.748	0.888	0.647	0.835	2.686	1.422	1.483	2.378	0.312	0.370	3.224	2.367	2.712	1.833	1.899	2.431	
Cr	0.025	0.002	0.002	0.009	0.009	0.017	0.144	0.016	0.033	0.000	0.021	0.008	0.008	0.019	0.009	0.018	0.011	0.012	0.201	0.209	0.015	0.015	0.002	0.017	0.011	0.014	0.016	0.033	0.145	0.152	0.006	0.006	0.012	0.008	0.026	0.007	
Ni	0.068	0.042	0.049	0.056	0.058	0.087	0.083	0.092	0.052	0.011	0.111	0.063	0.082	0.141	0.071	0.146	0.097	0.072	0.015	0.012	0.059	0.349	0.062	0.030	0.120	0.086	0.079	0.145	0.017	0.016	0.038	0.050	0.028	0.032	0.059	0.052	
Mn	0.011	0.005	0.004	0.006	0.006	0.014	0.021	0.006	0.007	0.003	0.015	0.018	0.021	0.026	0.024	0.021	0.017	0.026	0.001	0.004	0.008	0.009	0.006	0.004	0.018	0.008	0.009	0.019	0.002	0.002	0.188	0.093	0.150	0.055	0.080	0.095	
Mg	3.827	4.680	4.582	2.356	4.105	2.225	2.173	1.330	2.597	5.147	2.469	2.937	1.196	1.032	0.758	0.792	1.926	0.921	4.709	4.704	3.825	3.545	2.111	0.226	1.707	3.741	3.378	1.804	4.566	4.597	0.726	0.839	0.655	1.594	1.522	1.545	
Ca	0.289	0.138	0.161	0.505	0.238	0.442	0.708	0.646	0.460	0.023	0.590	0.469	0.870	0.950	1.472	0.815	0.666	1.366	0.022	0.019	0.350	0.217	2.106	3.241	0.740	0.376	0.412	0.725	0.014	0.030	0.843	0.865	0.773	0.550	0.487	0.543	
Na	0.016	0.010	0.007	0.095	0.016	0.061	0.012	0.013	0.010	0.000	0.007	0.009	0.014	0.015	0.015	0.004	0.022	0.012	0.000	0.000	0.006	0.004	0.014	0.013	0.007	0.012	0.011	0.005	0.003	0.005	0.016	0.028	0.052	0.016	0.032	0.014	
K	0.017	0.012	0.014	0.012	0.005	0.002	0.000	0.067	0.002	0.002	0.006	0.008	0.003	0.006	0.006	0.001	0.006	0.015	0.004	0.003	0.006	0.003	0.007	0.003	0.004	0.011	0.012	0.002	0.001	0.001	0.013	0.012	0.021	0.012	0.014	0.010	
Total	9.677	9.751	9.721	9.313	9.644	9.213	9.405	9.257	9.482	9.795	9.659	9.749	9.621	8.824	9.565	9.379	9.406	9.725	9.904	9.901	9.684	9.888	9.519	9.240	9.714	9.877	9.745	9.604	9.991	9.947	9.619	9.285	9.377	9.228	9.245	9.538	
Al(4)	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	0.705	0.701	0.040	0.591	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.055	0.819	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Al(6)	0.096	0.092	0.101	0.161	0.120	0.156	0.208	0.401	0.267	0.207	0.162	0.112	0.276	0.211	0.298	0.165	0.329	0.342	0.700	0.692	0.662	0.817	0.144	0.223	0.252	0.162	0.173	0.223	0.931	0.773	0.344	0.546	0.641	0.690	0.723	0.743	
XAl	0.019	0.017	0.019	0.039	0.024	0.040	0.052	0.105	0.059	0.036	0.035	0.023																									

表 4.2.5-11 緑泥石の分析値（その４）

Seq#	100	102	103	105	106	132	134	135	144	145	149	150	151	153	161	162	165	166	169	170	171	175	181	212	218	222	228	229
Spot#	Rh-010_115	Rh-010_117	Rh-010_118	Rh-010_120	Rh-010_121	Rh-010_147	Rh-010_149	Rh-010_150	Rh-010_159	Rh-010_160	Rh-010_164	Rh-010_165	Rh-010_166	Rh-010_168	Rh-010_176	Rh-010_177	Rh-010_180	Rh-010_181	Rh-010_184	Rh-010_185	Rh-010_186	Rh-010_190	Rh-010_196	Rh-010_227	Rh-010_233	Rh-010_237	Rh-010_243	Rh-010_244
X (mm)	17.534	17.667	17.762	17.657	17.407	12.778	12.859	12.875	14.009	14.016	14.078	14.04	14.037	13.979	16.726	16.704	16.582	16.545	15.432	15.244	15.066	15.248	14.976	16.528	11.595	11.521	11.278	11.222
Y (mm)	65.742	65.521	65.436	65.056	65.578	64.901	64.881	64.807	61.693	61.732	61.787	61.794	61.804	61.829	50.764	50.793	50.679	50.871	54.888	54.912	54.917	55.096	55.266	54.445	48.121	48.273	48.576	48.539
Z (mm)	11.851	11.851	11.851	11.851	11.851	11.814	11.814	11.821	11.811	11.811	11.811	11.811	11.811	11.811	11.807	11.807	11.807	11.807	11.815	11.811	11.811	11.811	11.799	11.815	11.749	11.757	11.748	11.748
mineral																												
Oxide wt. %																												
SiO2	25.14	34.80	37.39	32.28	31.25	29.22	32.85	35.79	37.22	26.81	23.52	32.80	29.09	17.50	32.18	40.46	39.49	32.87	42.45	39.13	41.38	39.99	34.01	42.09	28.46	28.66	30.68	31.07
Al2O3	1.53	2.06	1.58	1.25	1.46	2.82	2.17	2.30	3.74	2.19	1.60	4.00	3.64	0.98	7.72	2.46	2.38	9.33	1.23	1.09	1.26	2.63	11.51	2.03	19.28	19.50	17.67	16.01
TiO2	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	0.04	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
FeO	20.52	16.08	13.17	14.06	22.15	19.82	13.26	12.17	20.94	17.67	17.22	21.40	18.76	15.19	24.38	9.06	10.22	20.30	16.88	15.11	12.79	13.72	18.09	5.27	13.82	14.17	13.40	12.61
Cr2O3	0.21	1.19	0.89	1.61	0.52	0.41	0.51	0.89	0.08	0.06	0.13	0.09	0.07	0.09	0.67	0.95	1.01	0.74	0.07	0.16	0.09	0.17	0.13	0.63	0.88	0.61	0.32	0.27
NiO	0.80	0.83	0.62	0.77	0.81	0.68	0.58	0.49	0.85	0.73	0.66	0.54	0.65	0.67	1.25	0.68	0.67	1.52	0.54	0.58	0.51	0.54	5.46	0.34	0.20	0.13	0.66	1.53
MnO	0.14	0.08	0.07	0.06	0.13	0.06	0.06	0.06	0.10	0.07	0.07	0.11	0.07	0.07	0.07	0.04	0.06	0.04	0.06	0.08	0.08	0.04	0.16	0.04	0.13	0.10	0.09	0.09
MgO	1.51	11.03	18.69	12.29	2.17	4.34	12.03	19.35	8.71	4.15	3.40	3.43	4.56	2.82	16.17	27.63	24.38	17.38	17.84	16.44	22.22	19.09	14.12	30.84	23.39	23.63	23.25	22.52
CaO	6.45	3.80	2.77	3.74	6.84	5.01	2.73	2.38	5.81	4.53	4.75	5.38	5.11	4.09	0.98	1.59	1.71	1.45	3.10	2.86	2.59	2.90	3.01	1.01	0.23	0.23	0.75	0.94
Na2O	0.07	0.03	0.00	0.00	0.07	0.05	0.02	0.00	0.02	0.12	0.10	0.15	0.10	0.09	0.08	0.00	0.05	0.03	0.05	0.04	0.00	0.03	0.14	0.00	0.02	0.05	0.00	0.03
K2O	0.02	0.02	0.00	0.02	0.06	0.05	0.02	0.01	0.07	0.11	0.07	0.26	0.09	0.07	0.00	0.03	0.06	0.02	0.01	0.03	0.07	0.04	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05
Total	56.40	69.91	75.18	66.09	65.47	62.47	64.25	73.42	77.54	56.44	51.51	68.16	62.14	41.56	83.49	82.90	80.06	83.67	82.23	75.51	80.99	79.16	86.71	82.29	86.41	87.09	86.82	85.12
Structural formula																												
O	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000
Si	4.377	4.454	4.325	4.368	4.574	4.398	4.480	4.221	4.390	4.457	4.374	4.485	4.360	4.162	3.590	4.121	4.193	3.572	4.511	4.521	4.381	4.359	3.588	4.199	2.866	2.864	3.062	3.169
Al	0.315	0.311	0.215	0.199	0.252	0.499	0.349	0.320	0.519	0.430	0.350	0.644	0.644	0.276	1.015	0.295	0.298	1.195	0.154	0.148	0.158	0.337	1.432	0.239	2.289	2.297	2.079	1.925
Ti	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
Fe	2.988	1.721	1.274	1.591	2.710	2.495	1.513	1.200	2.066	2.456	2.678	2.447	2.351	3.023	2.275	0.772	0.908	1.844	1.500	1.460	1.133	1.251	1.596	0.439	1.164	1.184	1.118	1.076
Cr	0.028	0.120	0.081	0.172	0.061	0.049	0.055	0.083	0.007	0.008	0.019	0.009	0.008	0.016	0.060	0.077	0.085	0.063	0.006	0.014	0.007	0.014	0.011	0.049	0.070	0.048	0.025	0.022
Ni	0.112	0.085	0.058	0.083	0.096	0.082	0.064	0.047	0.081	0.097	0.099	0.060	0.079	0.127	0.112	0.056	0.057	0.133	0.046	0.054	0.043	0.047	0.463	0.028	0.016	0.010	0.053	0.125
Mn	0.021	0.009	0.007	0.007	0.016	0.007	0.007	0.006	0.010	0.009	0.010	0.013	0.009	0.014	0.007	0.004	0.006	0.003	0.006	0.008	0.007	0.003	0.014	0.004	0.011	0.008	0.008	0.008
Mg	0.391	2.104	3.223	2.478	0.472	0.973	2.446	3.401	1.532	1.029	0.942	0.700	1.019	1.000	2.689	4.194	3.859	2.815	2.826	2.831	3.507	3.102	2.220	4.587	3.511	3.520	3.459	3.424
Ca	1.203	0.522	0.343	0.543	1.073	0.807	0.399	0.300	0.734	0.807	0.946	0.788	0.821	1.043	0.117	0.174	0.195	0.168	0.353	0.353	0.294	0.339	0.341	0.108	0.025	0.024	0.080	0.103
Na	0.023	0.007	0.000	0.001	0.021	0.016	0.006	0.000	0.005	0.038	0.034	0.040	0.030	0.043	0.018	0.000	0.010	0.006	0.010	0.009	0.000	0.006	0.028	0.000	0.005	0.009	0.000	0.006
K	0.004	0.003	0.000	0.004	0.011	0.010	0.004	0.001	0.011	0.024	0.017	0.045	0.016	0.021	0.000	0.003	0.008	0.002	0.001	0.004	0.009	0.005	0.005	0.003	0.000	0.000	0.001	0.006
Total	9.463	9.335	9.526	9.447	9.286	9.339	9.323	9.578	9.355	9.355	9.468	9.230	9.337	9.724	9.882	9.695	9.621	9.803	9.414	9.404	9.540	9.467	9.702	9.657	9.957	9.967	9.885	9.864
Al(4)	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	0.410	0.000	0.000	0.428	0.000	0.000	0.000	0.000	0.412	0.000	1.134	1.136	0.938	0.831
Al(6)	0.315	0.311	0.215	0.199	0.252	0.499	0.349	0.320	0.519	0.430	0.350	0.644	0.644	0.276	0.605	0.295	0.298	0.766	0.154	0.148	0.158	0.337	1.020	0.239	1.154	1.162	1.141	1.094
XAl	0.085	0.075	0.046	0.047	0.073	0.126	0.081	0.065	0.126	0.110	0.088	0.170	0.160	0.064	0.109	0.056	0.059	0.141	0.034	0.033	0.033	0.072	0.211	0.045	0.198	0.198	0.200	0.196
XMg	0.106	0.509	0.684	0.581	0.137	0.245	0.568	0.691	0.372	0.263	0.237	0.185	0.254	0.233	0.483	0.797	0.762	0.519	0.631	0.638	0.731	0.661	0.459	0.871	0.602	0.600	0.605	0.612

(7) スメクタイト

スメクタイトの組成プロットを図 4.2.5-10 に示す。スメクタイトは PWT04-16-Rh-009 試料以外に含まれており、それらの産状としては蛇紋石やそれを交代する緑泥石のリム、間隙、マトリクスを充填して存在している。スメクタイトの分類としては、最も Fe に富む PWT05-16-Rh-010 試料は 2 八面体のノントロナイトに、それ以外はすべて 3 八面体のサポナイトに分類されるが、これらの XMg 組成としては 0.1-0.9 と非常に幅広い組成変動を示している。トレンチ 3 の上位試料が最も Ca 含有量が小さく、Mg に富む。

各トレンチにおいて、下位の試料には Si に富むスメクタイトであるスチーブンサイトが認められ(図 4.2.5-11)、その粒子の内部にはサポナイトが、またそのリムは溶解している。このことからスチーブンサイトはある時期に存在していた Si に富む流体がサポナイトを交代して生成したが、後に溶解して Fe と Ca に富むサポナイトに変質したと考えられる。スメクタイト全体に見られる Si と Ca の負の相関は、おそらくアルカリ変質の程度を表しており、緑泥石やスメクタイトからの Si の溶脱が Mg, Ca に富む流体によって起きたと考えられる。

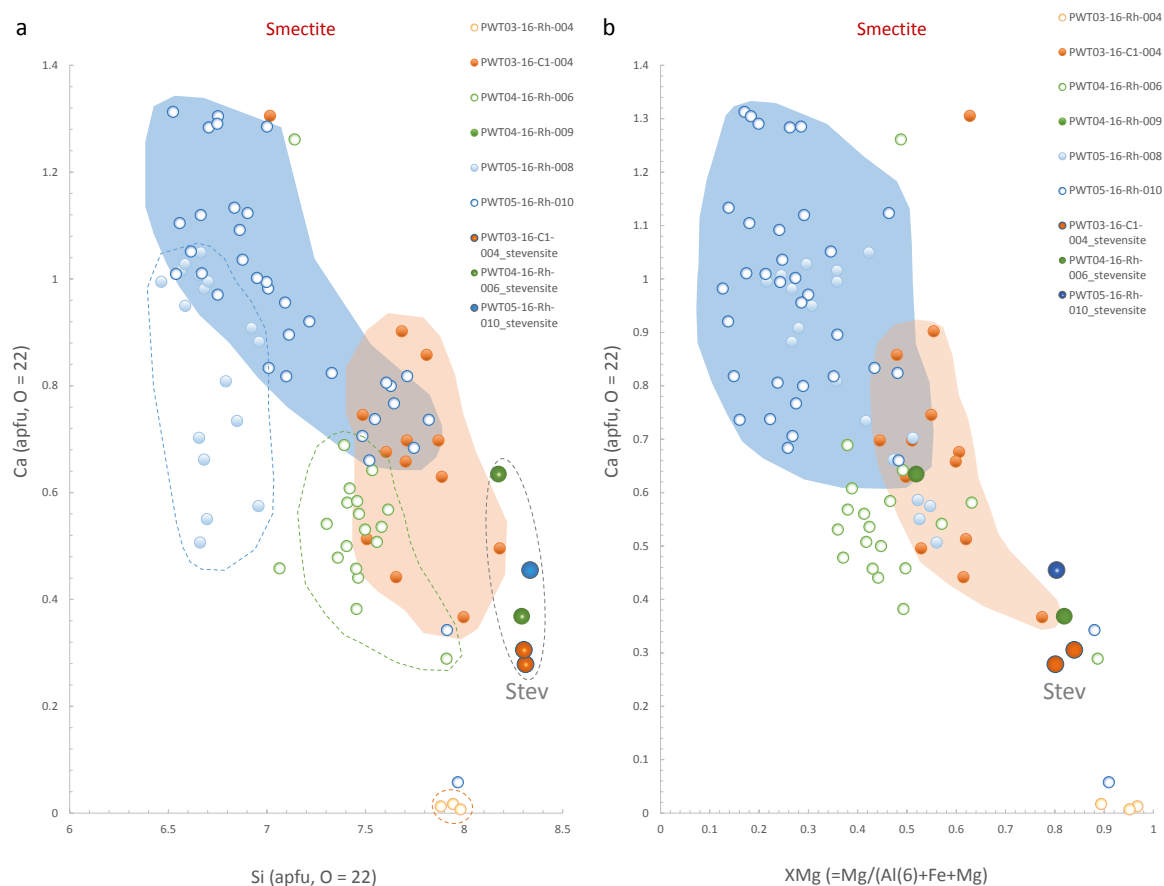


図 4.2.5-10 スメクタイトの組成プロット(a: Si vs. Ca; b: XMg vs. Ca)

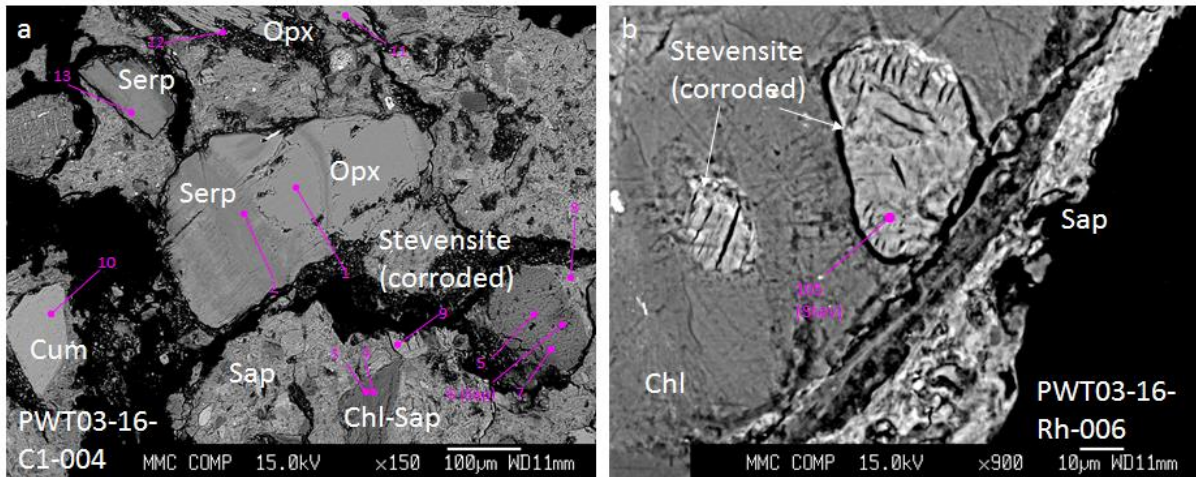


図 4.2.5-11 リムが溶解したスチーブンスサイト(a: PWT03-16-C1-004; b: PWT04-16-Rh-006)

次に、アルカリ変質によって期待される元素の挙動を使って、スメクタイトの微量元素の変化を調べた。試料に普遍的に含まれるクロム鉄鉱は $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 系のスピネル鉱物であり、常温での溶解平衡定数はそれぞれ、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$: $\log k = 37.6295$ 、および $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$: $\log k = 15.1685$ と決して小さくない。また、実際にクロム鉄鉱が磁鉄鉱に包有された産状(図 4.2.4-22)や、溶解組織を示す産状(図 4.2.4-8b)が多数確認できる。従って、これらが高 pH 溶液によって Mg^{2+} , Fe^{2+} , AlO_2^- 成分を生成した可能性は否定できない。また、Ni はスピネル鉱物を含むマフィック源岩鉱物のかんらん石や斜方輝石に含まれているため、これらも同時にアルカリ溶液中に供給されたはずである。そこでこれらの成分の寄与を調べるために EPMA で分析されたこれらの微量成分の組成プロットを試みた(図 4.2.5-12)。

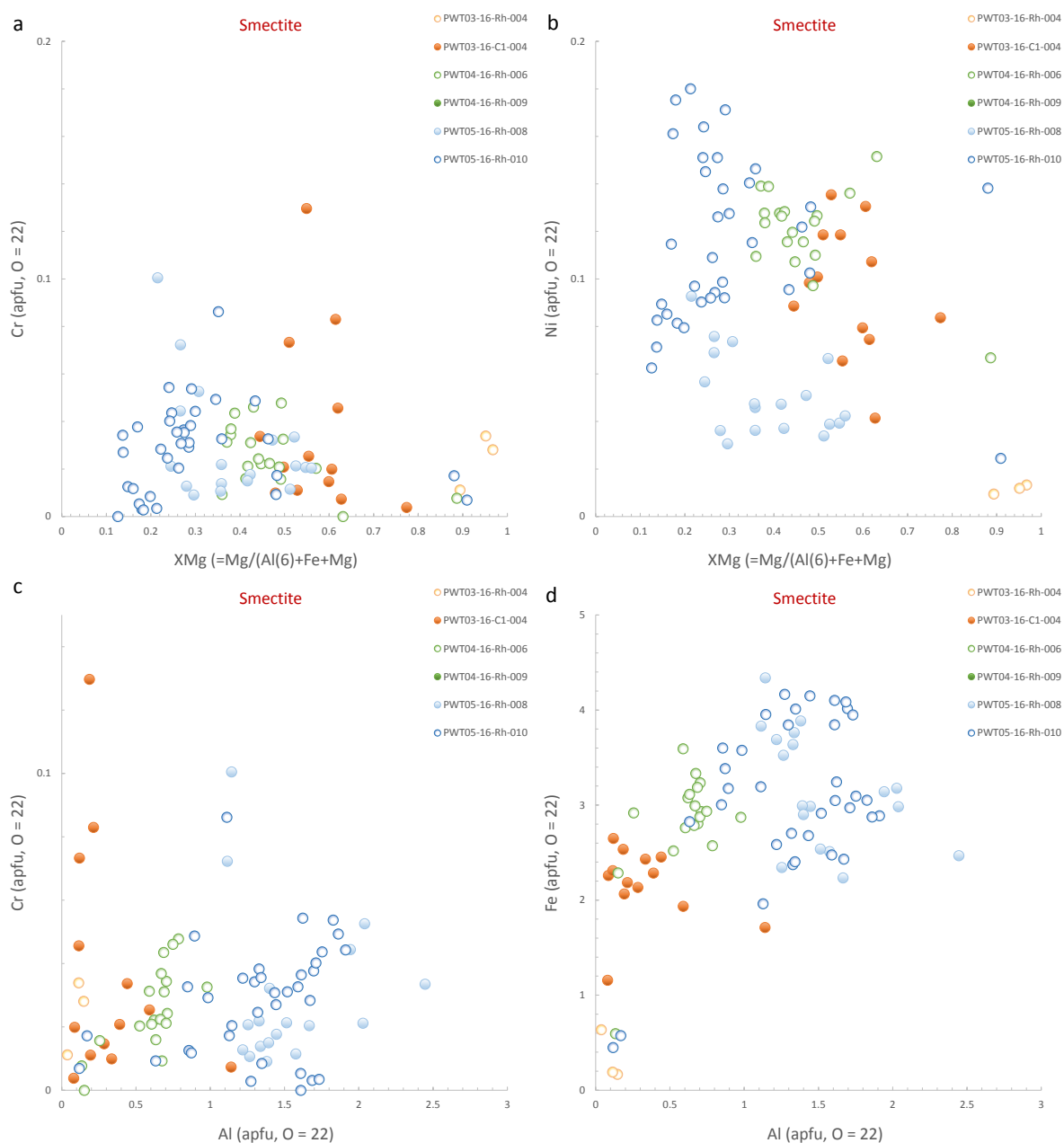


図 4.2.5-12 スメクタイトの微量成分組成プロット(a: XMg vs. Cr; b: XMg vs. Ni; d: Al vs. Cr; d: Al vs. Fe)

主に下位の試料において、トレンチ 5, 4, 3 の順に XMg が大きくなり、Cr 含有量も大きくなっている。このとき Ni は逆に低下傾向を示す。Al はトレンチ 3, 4, 5 の順に多くなっているが、Cr は低下傾向を示す。一方で、Al-Fe においては、正の相関が比較的明瞭に確認できる。これらは $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 系固溶体の影響によるものかもしれない。スメクタイトの分析値を表 4.2.5-12 から表 4.2.5-14 に示した。

表 4.2.5-12 スメクタイトの EPMA スポット分析値（その1）

Seq#	11	32	207	4	6	8	9	27	41	42	177	178	179	180	185	188	5	7	103	104	106	111	116	117	118	107	110	120	121	122	124	139	140	141	147	149	154	105	115
Spot#	Rh-004_26	Rh-004_47	Rh-004_222	C1-004_4	C1-004_6	C1-004_8	C1-004_9	C1-004_27	C1-004_41	C1-004_42	C1-004_177	C1-004_178	C1-004_179	C1-004_180	C1-004_185	C1-004_188	C1-004_5	C1-004_7	Rh-006_103	Rh-006_104	Rh-006_108	Rh-006_111	Rh-006_116	Rh-006_117	Rh-006_118	Rh-006_107	Rh-006_110	Rh-006_120	Rh-006_121	Rh-006_122	Rh-006_124	Rh-006_139	Rh-006_140	Rh-006_141	Rh-006_147	Rh-006_149	Rh-006_154	Rh-006_105	Rh-006_115
X (mm)	69.889	69.465	68.428	66.854	66.587	66.588	66.823	69.44	71.957	72.011	70.94	70.907	70.979	70.974	70.45	70.344	66.625	66.626	41.046	40.336	40.433	36.991	35.575	35.555	35.634	40.415	37.036	45.665	45.618	45.521	45.47	42.126	42.032	42.404	43.616	43.632	40.038	40.389	35.664
Y (mm)	65.125	64.045	49.457	61.474	61.385	61.32	61.42	53.034	51.008	51.043	61.553	61.609	61.81	62.017	61.08	61.928	61.367	61.408	68.424	68.1	68.304	64.202	69.249	69.257	69.273	68.269	64.207	52.776	52.855	52.934	52.614	69.249	69.172	69.321	68.78	68.772	50.111	68.133	69.23
Z (mm)	11.452	11.445	11.458	12.035	12.035	12.035	12.035	12.009	11.962	11.967	11.925	11.925	11.925	11.925	11.933	11.944	12.035	12.035	11.998	11.992	11.995	11.988	11.965	11.965	11.965	11.995	11.988	12.042	12.042	12.042	12.035	11.983	11.983	11.993	11.993	12.04	11.992	11.965	11.965
mineral	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Stevenite	Stevenite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Stevenite	Stevenite
Oxide wt.%																																							
SiO2	59.46	60.96	60.10	28.38	41.31	41.31	50.09	45.28	49.92	40.88	48.30	39.31	50.86	39.38	45.88	49.06	51.32	51.87	48.58	47.92	48.34	45.67	43.30	45.21	49.81	36.05	27.25	44.37	38.38	33.41	47.68	46.80	47.05	44.54	48.46	46.42	42.88	42.83	42.26
Al2O3	0.24	0.96	0.73	0.27	0.35	1.50	1.00	1.89	1.56	5.63	0.63	0.51	1.20	0.83	2.18	3.20	0.40	0.37	4.34	3.41	3.90	3.48	3.50	3.25	0.71	2.59	0.47	5.21	2.60	0.96	3.67	3.53	3.51	3.49	3.82	3.95	2.61	0.98	0.58
TiO2	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.05	0.01	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.04	0.00	0.00	0.03	0.04	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.04	0.00	0.04	0.02	0.00	0.06	0.07	0.01	0.05	0.02	0.00	
FeO	5.71	1.55	1.73	10.09	7.15	15.38	15.14	15.69	16.54	11.93	17.78	16.16	17.37	15.96	17.11	14.78	6.66	5.38	20.06	23.82	22.72	24.29	22.67	22.56	4.49	16.69	10.06	21.58	22.41	15.48	21.11	20.92	22.12	22.89	22.07	21.87	17.69	12.98	4.56
Cr2O3	0.11	0.28	0.32	0.09	0.03	0.07	0.09	0.15	0.12	0.05	0.37	0.47	0.70	0.86	0.25	0.21	0.01	0.09	0.39	0.18	0.20	0.07	0.26	0.12	0.06	0.13	0.00	0.26	0.21	0.09	0.25	0.18	0.29	0.33	0.17	0.36	0.15	0.12	0.00
NiO	0.09	0.13	0.11	0.61	0.54	0.65	1.03	0.72	0.64	0.30	0.86	0.75	0.62	0.78	0.64	0.52	0.61	0.58	0.89	0.86	0.96	0.83	0.93	0.96	0.52	0.61	0.69	0.99	0.90	0.69	1.00	0.90	0.95	1.04	1.01	0.90	0.99	0.61	0.49
MnO	0.05	0.00	0.02	0.36	0.20	0.26	0.37	0.27	0.45	0.22	0.35	0.33	0.24	0.34	0.21	0.16	0.18	0.17	0.12	0.10	0.09	0.14	0.10	0.11	0.10	0.05	0.08	0.07	0.07	0.10	0.06	0.09	0.08	0.12	0.09	0.09	0.14	0.03	0.09
MgO	26.90	29.79	28.23	8.70	14.61	8.41	10.41	9.77	13.86	12.27	16.23	9.44	15.52	10.91	8.65	11.74	16.30	17.29	11.94	10.89	10.66	8.04	7.98	9.17	21.08	8.91	9.65	12.11	7.40	8.38	9.54	10.67	8.31	8.40	9.66	9.88	13.18	8.68	13.65
CaO	0.12	0.09	0.05	2.36	1.77	4.24	2.83	3.37	3.98	7.10	3.08	3.32	2.74	3.66	3.80	5.38	1.61	1.78	2.33	3.02	2.67	3.02	3.77	3.17	1.70	5.95	2.00	2.69	2.33	2.66	3.15	3.42	3.28	3.41	3.04	2.66	2.97	3.10	1.75
Na2O	0.09	0.28	0.10	0.02	0.07	0.14	0.17	0.05	0.09	0.05	0.03	0.05	0.07	0.06	0.05	0.08	0.18	0.13	0.11	0.05	0.04	0.00	0.03	0.04	0.04	0.09	0.00	0.05	0.02	0.00	0.03	0.10	0.06	0.04	0.05	0.07	0.02	0.03	0.05
K2O	0.05	0.06	0.00	0.04	0.12	0.23	0.25	0.13	0.16	0.04	0.07	0.05	0.23	0.02	0.20	0.25	0.13	0.07	0.10	0.06	0.09	0.13	0.07	0.12	0.06	0.07	0.03	0.05	0.04	0.05	0.08	0.07	0.05	0.13	0.12	0.07	0.03	0.08	0.06
Total	92.81	94.11	91.40	50.93	66.13	72.23	81.37	77.33	87.33	78.52	87.69	70.40	89.55	72.79	79.12	85.40	77.40	77.73	88.90	90.36	89.69	85.69	82.61	84.71	78.58	71.13	50.24	87.39	74.04	61.81	86.61	86.69	85.69	84.43	88.55	86.28	80.70	69.47	63.48
Structural formula																																							
O	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000
Si	7.943	7.880	7.980	7.603	7.996	7.808	8.179	7.885	7.702	7.014	7.506	7.708	7.654	7.484	7.869	7.683	8.311	8.302	7.453	7.403	7.461	7.497	7.390	7.466	7.910	7.139	7.407	7.063	7.358	7.533	7.580	7.456	7.613	7.418	7.556	7.451	7.302	8.173	8.291
Al	0.037	0.147	0.114	0.086	0.080	0.335	0.193	0.389	0.284	1.140	0.115	0.119	0.213	0.185	0.440	0.590	0.076	0.070	0.785	0.621	0.710	0.674	0.703	0.632	0.133	0.604	0.151	0.977	0.588	0.255	0.688	0.663	0.669	0.685	0.702	0.747	0.523	0.220	0.133
Ti	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.007	0.001	0.001	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.004	0.005	0.001	0.004	0.002	0.000	0.000	0.004	0.003	0.005	0.000	0.000	0.004	0.005	0.002	0.000	0.007	0.008	0.002	0.006	0.002	0.000
Fe	0.638	0.168	0.192	2.261	1.157	2.432	2.067	2.285	2.135	1.712	2.311	2.650	2.186	2.536	2.454	1.935	0.902	0.720	2.574	3.078	2.933	3.334	3.236	3.115	0.596	2.763	2.288	2.873	3.594	2.919	2.806	2.788	2.994	3.188	2.878	2.937	2.520	2.072	0.749
Cr	0.011	0.028	0.034	0.020	0.004	0.010	0.011	0.015	0.007	0.046	0.073	0.083	0.130	0.034	0.025	0.001	0.011	0.048	0.022	0.024	0.009	0.034	0.016	0.008	0.021	0.000	0.033	0.031	0.016	0.031	0.022	0.037	0.044	0.021	0.046	0.020	0.018	0.000	
Ni	0.010	0.013	0.012	0.131	0.084	0.098	0.136	0.101	0.079	0.041	0.107	0.119	0.075	0.119	0.089	0.066	0.079	0.074	0.110	0.107	0.120	0.110	0.128	0.128	0.067	0.097	0.152	0.127	0.139	0.124	0.128	0.116	0.124	0.139	0.127	0.116	0.136	0.094	0.077
Mn	0.006	0.000	0.002	0.081	0.033	0.041	0.051	0.039	0.059	0.032	0.046	0.054	0.031	0.055	0.030	0.021	0.025	0.023	0.016	0.014	0.012	0.019	0.014	0.015	0.013	0.008	0.017	0.010	0.011	0.019	0.009	0.012	0.010	0.016	0.013	0.012	0.020	0.004	0.015
Mg	5.356	5.740	5.588	3.472	4.214	2.370	2.533	2.535	3.187	3.138	3.760	2.760	3.482	3.090	2.212	2.741	3.916	4.125	2.730	2.508	2.452	1.967	2.030	2.258	4.991	2.629	3.909	2.874	2.114	2.817	2.260	2.535	2.004	2.086	2.245	2.365	3.345	2.470	3.992
Ca	0.017	0.013	0.007	0.676	0.367	0.858	0.496	0.630	0.658	1.306	0.513	0.698	0.442	0.745	0.698	0.902	0.279	0.305	0.382	0.500	0.441	0.531	0.689	0.560	0.289	1.262	0.582	0.458	0.478	0.642	0.536	0.584	0.568	0.608	0.508	0.458	0.542	0.635	0.369
Na	0.023	0.070	0.025	0.013	0.026	0.051	0.052	0.018	0.028	0.016	0.009	0.019	0.020	0.021	0.015	0.026	0.056	0.041	0.032	0.015	0.013	0.001	0.010	0.013	0.013	0.035	0.000	0.017	0.006	0.000	0.009	0.030	0.020	0.012	0.014	0.021	0.005	0.012	0.019
K	0.008	0.009	0.000	0.015	0.030	0.054	0.051	0.029	0.031	0.009	0.014	0.013	0.045	0.005	0.044	0.049	0.027	0.015	0.019	0.012	0.018	0.026	0.016	0.026	0.013	0.019	0.010	0.009	0.009	0.014	0.016	0.014	0.009	0.027	0.023	0.015	0.007	0.020	0.014
Total	14.048	14.070	13.957	14.357	13.991	14.065	13.769	13.933	14.178	14.421	14.426	14.230	14.371	13.904	14.042	13.692	13.685	14.153	14.285	14.186																			

表 4.2.5-13 スメクタイトの分析値（その2）

Seq#	69	70	71	72	84	85	86	87	90	234	242	244	245	235	95	247	296	297
Spot#	Rh-008- 1_84	Rh-008- 1_85	Rh-008- 1_86	Rh-008- 1_87	Rh-008- 1_99	Rh-008- 1_100	Rh-008- 1_101	Rh-008- 1_102	Rh-008- 1_105	Rh-008- 1_249	Rh-008- 1_257	Rh-008- 1_259	Rh-008- 1_260	Rh-008- 1_250	Rh-008- 1_95	Rh-008- 1_262	Rh-008- 2_311	Rh-008- 2_312
X (mm)	41.406	41.329	41.208	41.191	41.413	41.432	41.846	41.582	38.617	38.833	39.615	40.507	40.633	38.748	37.99	38.67	38.176	38.18
Y (mm)	65.527	65.533	65.5	65.505	61.979	61.978	62.076	62.154	59.214	59.757	59.506	59.763	59.661	59.202	59.4	59.768	16.834	16.817
Z (mm)	11.193	11.193	11.201	11.201	11.208	11.208	11.204	11.204	11.18	11.189	11.176	11.184	11.184	11.18	11.199	11.188	11.356	11.36
mineral	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite	Saponite
Oxide wt. %																		
SiO2	35.54	35.46	36.06	34.12	35.94	33.92	31.78	35.65	35.64	36.54	35.95	35.51	36.27	32.33	39.77	31.09	36.96	30.53
Al2O3	9.33	8.75	9.31	11.87	6.17	5.95	5.65	6.56	7.16	7.00	5.49	5.61	6.25	4.83	8.44	5.52	5.02	4.41
TiO2	0.12	0.13	0.12	0.08	0.00	0.08	0.00	0.06	0.08	0.03	0.05	0.04	0.02	0.06	0.05	0.23	0.01	0.01
FeO	19.26	19.94	20.59	16.89	23.81	23.62	22.43	19.11	16.08	16.57	14.49	22.04	18.96	20.62	15.95	16.14	24.34	23.64
Cr2O3	0.36	0.30	0.15	0.24	0.15	0.09	0.06	0.12	0.08	0.15	0.14	0.07	0.10	0.08	0.15	0.19	0.49	0.58
NiO	0.49	0.46	0.38	0.47	0.25	0.30	0.18	0.25	0.23	0.26	0.25	0.31	0.31	0.21	0.32	0.30	0.50	0.53
MnO	0.07	0.13	0.12	0.10	0.68	0.62	0.67	0.63	0.65	0.61	0.41	0.68	0.54	0.75	0.42	0.52	0.46	0.50
MgO	5.79	4.85	4.54	12.04	7.45	7.39	5.29	8.12	10.33	11.12	10.68	6.95	8.19	4.66	13.05	8.33	5.04	3.63
CaO	4.79	4.86	5.09	3.13	5.19	4.88	4.63	5.24	3.51	2.80	2.77	3.95	3.63	3.96	2.82	2.87	4.37	4.23
Na2O	0.09	0.07	0.18	0.16	0.07	0.06	0.15	0.08	0.16	0.09	0.09	0.06	0.05	0.12	0.06	0.10	0.05	0.06
K2O	0.26	0.26	0.33	0.27	0.10	0.09	0.17	0.09	0.27	0.22	0.31	0.09	0.12	0.10	0.28	0.19	0.11	0.07
Total	76.10	75.21	76.86	79.38	79.81	77.00	71.02	75.91	74.18	75.39	70.64	75.32	74.45	67.70	81.31	65.47	77.35	68.19
Structural formula																		
O	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000
Si	6.584	6.681	6.656	5.964	6.564	6.463	6.584	6.663	6.655	6.695	6.956	6.790	6.847	6.920	6.660	6.680	6.958	6.701
Al	2.038	1.942	2.027	2.446	1.328	1.337	1.380	1.445	1.575	1.513	1.253	1.264	1.392	1.218	1.666	1.398	1.114	1.142
Ti	0.017	0.019	0.017	0.011	0.000	0.012	0.000	0.008	0.011	0.005	0.007	0.006	0.003	0.010	0.006	0.037	0.002	0.002
Fe	2.984	3.142	3.179	2.469	3.638	3.764	3.886	2.987	2.512	2.539	2.344	3.525	2.994	3.690	2.234	2.901	3.832	4.340
Cr	0.053	0.044	0.021	0.034	0.022	0.014	0.009	0.018	0.012	0.021	0.021	0.011	0.015	0.013	0.020	0.032	0.072	0.101
Ni	0.074	0.069	0.057	0.067	0.036	0.046	0.031	0.037	0.034	0.039	0.039	0.048	0.047	0.036	0.042	0.051	0.076	0.093
Mn	0.011	0.021	0.018	0.015	0.106	0.100	0.118	0.099	0.102	0.095	0.067	0.111	0.086	0.136	0.060	0.095	0.074	0.092
Mg	1.598	1.363	1.251	3.138	2.028	2.099	1.633	2.264	2.877	3.036	3.082	1.982	2.306	1.486	3.258	2.668	1.414	1.188
Ca	0.950	0.982	1.007	0.586	1.016	0.995	1.028	1.050	0.703	0.551	0.575	0.809	0.734	0.908	0.507	0.662	0.882	0.996
Na	0.033	0.027	0.063	0.055	0.025	0.021	0.061	0.031	0.059	0.031	0.033	0.022	0.018	0.051	0.018	0.040	0.017	0.025
K	0.061	0.062	0.077	0.060	0.023	0.022	0.045	0.022	0.065	0.052	0.077	0.022	0.029	0.027	0.061	0.051	0.027	0.020
Total	14.400	14.351	14.373	14.844	14.785	14.872	14.775	14.624	14.603	14.576	14.455	14.589	14.470	14.493	14.531	14.614	14.469	14.699
Al(4)	1.416	1.319	1.344	2.036	1.436	1.537	1.416	1.337	1.345	1.305	1.044	1.210	1.153	1.080	1.340	1.320	1.042	1.300
Al(6)	0.622	0.624	0.683	0.409	0.000	0.000	0.000	0.108	0.230	0.207	0.209	0.054	0.239	0.138	0.325	0.078	0.072	0.000
SumM	5.357	5.281	5.226	6.142	5.830	6.034	5.677	5.521	5.777	5.942	5.770	5.736	5.689	5.508	5.946	5.861	5.542	5.816
XMg	0.307	0.266	0.245	0.522	0.358	0.358	0.296	0.422	0.512	0.525	0.547	0.356	0.416	0.280	0.560	0.472	0.266	0.215

表 4.2.5-14 スメクタイトの分析値 (その3)

Seq#	220	108	109	130	111	116	118	119	120	122	123	124	125	131	140	146	147	148	152	154	158	159	160	167	172	173	174	176	177	178	98	99	182	114	216	97	
Spot#	Rh- 010_235	Rh- 010_123	Rh- 010_124	Rh- 010_145	Rh- 010_126	Rh- 010_131	Rh- 010_133	Rh- 010_134	Rh- 010_135	Rh- 010_137	Rh- 010_138	Rh- 010_139	Rh- 010_140	Rh- 010_146	Rh- 010_155	Rh- 010_161	Rh- 010_162	Rh- 010_163	Rh- 010_167	Rh- 010_169	Rh- 010_173	Rh- 010_174	Rh- 010_175	Rh- 010_182	Rh- 010_187	Rh- 010_188	Rh- 010_189	Rh- 010_191	Rh- 010_192	Rh- 010_193	Rh- 010_193	Rh- 010_113	Rh- 010_114	Rh- 010_129	Rh- 010_231	Rh- 010_112	
X (mm)	11.428	13.951	13.834	12.686	13.715	13.837	13.942	13.944	13.857	12.296	12.279	12.219	12.224	12.716	13.156	13.851	14.006	14.033	14.065	13.994	12.972	12.814	12.913	16.323	15.023	14.991	14.981	15.276	15.359	15.494	12.619	12.609	15.092	13.647	11.759	12.696	
Y (mm)	48.172	65.661	65.691	64.927	65.702	65.889	65.794	65.876	65.733	64.392	64.407	64.408	64.419	64.918	64.836	61.703	61.747	61.766	61.821	61.899	62.557	62.594	62.622	50.474	54.874	54.845	55.028	55.133	55.169	55.314	71.14	71.109	55.339	65.742	48.103	71.132	
Z (mm)	11.755	11.814	11.814	11.814	11.807	11.811	11.811	11.811	11.811	11.8	11.8	11.8	11.8	11.814	11.812	11.811	11.811	11.811	11.811	11.811	11.808	11.809	11.809	11.8	11.811	11.811	11.811	11.811	11.811	11.811	11.789	11.789	11.794	11.811	11.751	11.789	
mineral	Saponite	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Saponite	Saponite	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Sap-Nont	Saponite	Sap-Nont	Stevensite	
Oxide wt. %																																					
SiO2	59.43	38.69	42.28	43.55	39.96	33.99	38.39	44.83	40.02	37.77	38.84	38.55	42.81	39.73	38.36	35.93	32.03	33.83	36.58	35.91	44.95	41.09	40.49	41.46	42.62	46.69	47.28	42.58	40.45	45.05	46.66	42.84	52.78	42.78	44.26	40.34	
Al2O3	0.74	8.53	10.15	8.26	8.64	6.82	9.17	6.84	9.31	8.23	8.73	7.89	8.34	8.24	6.87	5.75	4.64	4.04	6.19	3.74	5.71	8.09	7.36	3.03	4.01	4.41	6.98	4.60	5.37	7.32	6.87	5.79	7.76	0.78	8.31	0.63	
TiO2	0.02	0.05	0.13	0.08	0.13	0.08	0.09	0.08	0.09	0.00	0.00	0.03	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06	0.07	0.01	0.02	0.05	0.05	0.03	0.05	0.08	0.05	0.06	0.09	0.04	0.07	0.00	
FeO	4.01	28.49	21.64	18.14	21.51	19.23	19.96	28.57	21.93	28.16	28.05	28.36	28.11	20.18	27.86	26.51	22.59	20.68	26.01	18.70	14.03	21.57	19.91	19.13	23.80	24.17	17.60	23.08	21.77	19.29	19.84	17.34	19.60	3.72	17.96	4.39	
Cr2O3	0.06	0.28	0.35	0.25	0.32	0.34	0.36	0.27	0.41	0.02	0.03	0.04	0.00	0.29	0.19	0.02	0.12	0.18	0.06	0.22	0.13	0.27	0.22	0.07	0.09	0.09	0.30	0.37	0.62	0.23	0.19	0.25	0.31	0.12	0.21	0.09	
NiO	0.23	0.85	0.99	1.12	1.05	0.93	1.02	0.55	1.28	1.26	1.33	1.16	0.48	1.16	0.58	0.54	0.65	0.59	0.54	0.79	0.97	1.11	0.98	0.72	0.62	0.63	0.71	0.72	0.82	0.71	0.69	0.88	0.78	0.93	0.71	0.76	
MnO	0.02	0.07	0.05	0.08	0.06	0.05	0.05	0.06	0.06	0.11	0.10	0.10	0.08	0.08	0.07	0.13	0.09	0.08	0.08	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.06	0.06	0.07	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05	0.01	0.06	0.01
MgO	26.71	3.44	6.37	7.30	4.75	3.92	6.88	2.87	5.85	3.66	4.54	3.56	2.63	4.48	2.66	3.35	4.50	4.62	3.69	9.04	9.76	5.38	5.40	9.93	2.68	3.11	5.63	9.92	7.04	5.30	4.64	4.90	5.54	17.46	4.09	12.07	
CaO	0.40	7.27	5.67	5.12	5.62	5.05	5.70	5.34	6.28	5.94	5.60	5.46	5.60	5.27	5.94	6.48	5.73	5.80	6.53	5.46	3.68	5.53	5.10	4.35	4.22	4.10	4.63	4.73	4.35	3.97	4.62	4.01	4.35	1.73	4.04	2.06	
Na2O	0.05	0.06	0.09	0.06	0.03	0.18	0.12	0.09	0.08	0.09	0.13	0.07	0.08	0.09	0.14	0.22	0.14	0.18	0.18	0.10	0.08	0.15	0.12	0.01	0.09	0.14	0.28	0.06	0.07	0.05	0.14	0.08	0.10	0.06	0.07	0.08	
K2O	0.01	0.14	0.14	0.11	0.13	0.24	0.20	0.08	0.13	0.09	0.06	0.16	0.20	0.22	0.20	0.29	0.37	0.34	0.26	0.11	0.21	0.19	0.28	0.01	0.12	0.10	0.16	0.08	0.10	0.13	0.11	0.12	0.16	0.05	0.11	0.09	
Total	91.67	87.86	87.87	84.06	82.20	70.81	81.93	89.57	85.43	85.32	87.40	85.37	88.32	79.81	82.86	79.21	70.86	70.32	80.12	74.11	79.65	83.51	79.97	78.77	78.33	83.56	83.67	86.22	80.68	82.16	83.84	76.33	91.51	67.65	79.00	60.49	
Structural formula																																					
O	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	22.000	
Si	7.967	6.522	6.749	7.110	6.875	6.861	6.613	7.214	6.663	6.556	6.538	6.668	7.005	6.997	6.834	6.751	6.704	6.999	6.747	6.900	6.747	6.900	6.940	6.900	7.328	7.710	7.819	7.627	7.008	7.097	7.483	7.604	7.643	7.744	7.912	7.547	8.333
Al	0.117	1.695	1.910	1.589	1.752	1.622	1.861	1.297	1.826	1.685	1.731	1.608	1.609	1.711	1.442	1.273	1.145	0.984	1.346	0.846	1.127	1.612	1.518	0.632	0.856	0.871	1.328	0.893	1.111	1.432	1.319	1.218	1.341	0.169	1.670	0.152	
Ti	0.002	0.006	0.015	0.010	0.016	0.011	0.012	0.009	0.011	0.000	0.001	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.008	0.010	0.002	0.003	0.006	0.006	0.004	0.007	0.010	0.006	0.008	0.010	0.005	0.010	0.000	
Fe	0.449	4.017	2.890	2.476	3.095	3.246	2.876	3.845	3.053	4.088	3.949	4.103	3.846	2.973	4.150	4.166	3.954	3.578	4.012	3.005	1.963	3.050	2.915	2.827	3.601	3.385	2.375	3.177	3.194	2.680	2.704	2.587	2.405	0.575	2.432	0.758	
Cr	0.007	0.038	0.044	0.033	0.044	0.054	0.049	0.034	0.054	0.003	0.003	0.005	0.000	0.040	0.027	0.003	0.020	0.029	0.008	0.033	0.017	0.036	0.031	0.009	0.013	0.012	0.038	0.049	0.086	0.031	0.025	0.035	0.036	0.017	0.028	0.014	
Ni	0.025	0.115	0.128	0.146	0.145	0.151	0.140	0.071	0.171	0.175	0.180	0.161	0.063	0.164	0.083	0.081	0.109	0.099	0.080	0.122	0.130	0.151	0.138	0.103	0.089	0.085	0.092	0.096	0.115	0.094	0.090	0.126	0.092	0.138	0.097	0.126	
Mn	0.002	0.010	0.006	0.011	0.009	0.008	0.007	0.008	0.008	0.017	0.015	0.014	0.011	0.012	0.011	0.020	0.015	0.014	0.013	0.009	0.008	0.009	0.005	0.008	0.010	0.010	0.007	0.006	0.007	0.007	0.006	0.009	0.006	0.001	0.009	0.001	
Mg	5.337	0.866	1.517	1.776	1.218	1.180	1.766	0.689	1.452	0.947	1.140	0.919	0.641	1.176	0.706	0.938	1.403	1.424	1.015	2.590	2.433	1.357	1.409	2.615	0.724	0.776	1.353	2.434	1.841	1.312	1.127	1.302	1.213	4.814	1.040	3.717	
Ca	0.058	1.313	0.971	0.896	1.037	1.092	1.052	0.921	1.120	1.105	1.010	1.011	0.982	0.995	1.134	1.305	1.284	1.286	1.291	1.124	0.660	1.002	0.956	0.824	0.818	0.736	0.800	0.833	0.818	0.706	0.806	0.767	0.684	0.343	0.738	0.455	
Na	0.012	0.019	0.029	0.018	0.011	0.069	0.041	0.029	0.026	0.030	0.042	0.022	0.026	0.031	0.047	0.082	0.058	0.071	0.064	0.036	0.027	0.051	0.041	0.003	0.031	0.044	0.086	0.020	0.022	0.016	0.044	0.029	0.027	0.021	0.024	0.030	
K	0.001	0.030	0.029	0.024	0.029	0.061	0.044	0.017	0.027	0.019	0.012	0.034	0.041	0.049	0.046	0.069	0.098	0.089	0.061	0.026	0.045	0.041	0.063	0.002	0.027	0.021	0.033	0.017	0.023	0.027	0.023	0.027	0.030	0.011	0.024	0.023	
Total	13.976	14.630	14.267	14.090	14.231	14.355	14.463	14.134	14.413	14.625	14.621	14.550	14.224	14.158	14.479	14.688	14.791	14.574	14.638	14.691	13.938	14.266	14.178	14.352	13.881	13.766	13.744	14.536	14.321	13.798	13.752	13.751	13.587	14.006	13.619	13.610	
Al(4)	0.033	1.478	1.251	0.890	1.125	1.139	1.387	0.786	1.337	1.444	1.462	1.332	0.995	1.003	1.166	1.249	1.296	1.001	1.253	1.100	0.481	1.051	0.910	0.672	0.290	0.181	0.373	0.992	0.903	0.517	0.396	0.357	0.257	0.088	0.454	0.000	
Sum(6)	0.084	0.217	0.659	0.699	0.627	0.482	0.474	0.511	0.489	0.241	0.269	0.276	0.614	0.708	0.275																						

(8) 方解石

方解石はトレンチ 5 の Rh-008 試料にのみ確認された。分析値を表 4.2.5-15 に示した。

表 4.2.5-15 方解石の分析値

Seq#	79	80	82	94	95	237	238	243	298
Spot#	Rh-008-1_94	Rh-008-1_95	Rh-008-1_97	Rh-008-1_109	Rh-008-1_110	Rh-008-1_252	Rh-008-1_253	Rh-008-1_258	Rh-008-2_313
X (mm)	41.489	41.506	41.262	39.058	38.985	38.93	39.387	40.179	38.243
Y (mm)	62.094	62.033	62.159	59.187	59.302	59.447	59.614	59.727	16.8
Z (mm)	11.208	11.208	11.208	11.189	11.189	11.176	11.179	11.186	11.35
mineral	calcite	calcite	calcite	calcite	calcite	calcite	calcite	calcite	calcite
Oxide wt. %									
SiO ₂	0.351	0	0	0.853	0	0	0	0	1.665
Al ₂ O ₃	0.197	0.066	0.002	0.385	0	0.004	0.013	0.015	0.26
TiO ₂	0.009	0	0.005	0	0	0	0.018	0.007	0
FeO	1.127	0.518	0.052	1.569	0.078	0.02	0.036	0.106	0.942
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0.004	0	0	0	0	0.024
NiO	0.019	0.023	0.034	0.058	0	0.005	0.008	0.008	0.021
MnO	0.09	0.022	0	0.091	0.015	0.014	0	0.012	0.047
MgO	0.299	0.157	0	0.516	0.002	0	0.005	0.014	0.14
CaO	55.369	56.058	63.695	54.636	57.246	58.74	58.79	57.31	54.542
Na ₂ O	0	0.074	0.037	0	0.022	0.002	0.031	0.016	0
K ₂ O	0.002	0.003	0.005	0.021	0	0	0	0.001	0.003
Total	57.463	56.921	63.83	58.133	57.363	58.785	58.901	57.489	57.644
Structural formula									
O	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Si	0.006	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.026
Al	0.004	0.001	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.015	0.007	0.001	0.021	0.001	0.000	0.001	0.001	0.012
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Mg	0.007	0.004	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
Ca	0.959	0.985	0.998	0.927	0.998	0.999	0.998	0.997	0.923
Na	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	0.992	1.001	1.001	0.983	1.000	1.000	1.000	1.000	0.971
XC _a	0.977	0.989	0.999	0.966	0.999	1.000	0.999	0.998	0.983
XFe	0.015	0.007	0.001	0.022	0.001	0.000	0.001	0.001	0.013
XMg	0.007	0.004	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004

NOTE: XC_a = Ca/(Ca+Fe+Mg); XFe = Fe/(Ca+Fe+Mg); XMg = Mg/(Ca+Fe+Mg)

(9) C-S-H 鉱物

C-S-H 鉱物はトレンチ 3 と 4 において確認された。トレンチ 3 の Rh-004 試料では放射状に成長する羽毛状の C-S-H 結晶が確認されている (図 4.2.4-6b) が、トレンチ 4 では空隙をのっぺりと充填する産状を示している (図 4.2.4-13a)。また後者は充填物の周囲が水和したリムに包まれており、C-S-H 鉱物として熟成段階で 2 相に分離しているように見える。C/S 比 (Ca/Si モル比) はトレンチ 3 試料では 0.70 から 0.83 の範囲を示しており、C-S-H 鉱物がトバモライト (Tobermorite) からジャイロライト (Gyrolite) であることがわかる。トレンチ 4 試料ではさらに大きな組成変動があり、ジャイロライトよりも C/S 比が小さい組成への変動が見られる。

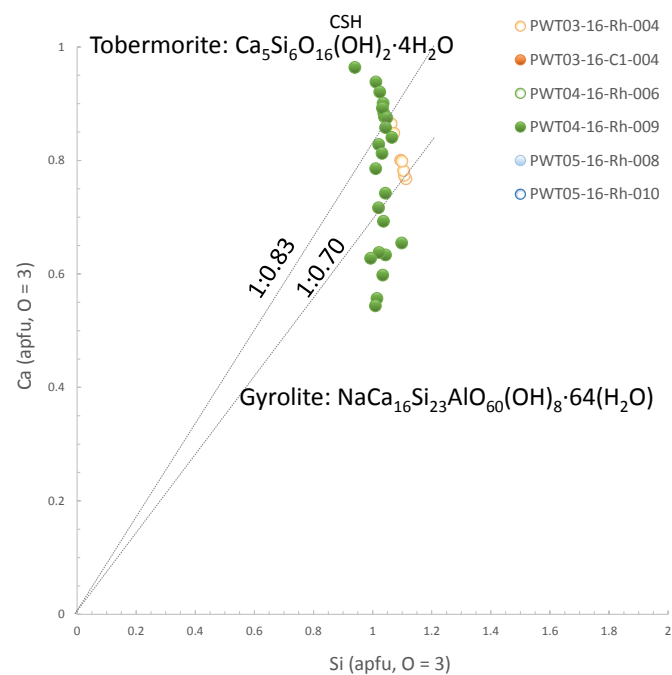


図 4.2.5-13 C-S-H の Si vs. Ca プロット

この C/S 比の変化は C-S-H 鉱物に含まれる Al 成分と対応しており、 $\text{C/S} < 0.7$ のものは Al に富み、同時に Na+K にも富む。Si の含有量は変化に乏しいので、ジャイロライト置換の $2\text{Ca} \rightleftharpoons \text{NaAl}$ が考えられる。

C-S-H 鉱物の分析値を表 4.2.5-16 に示す。

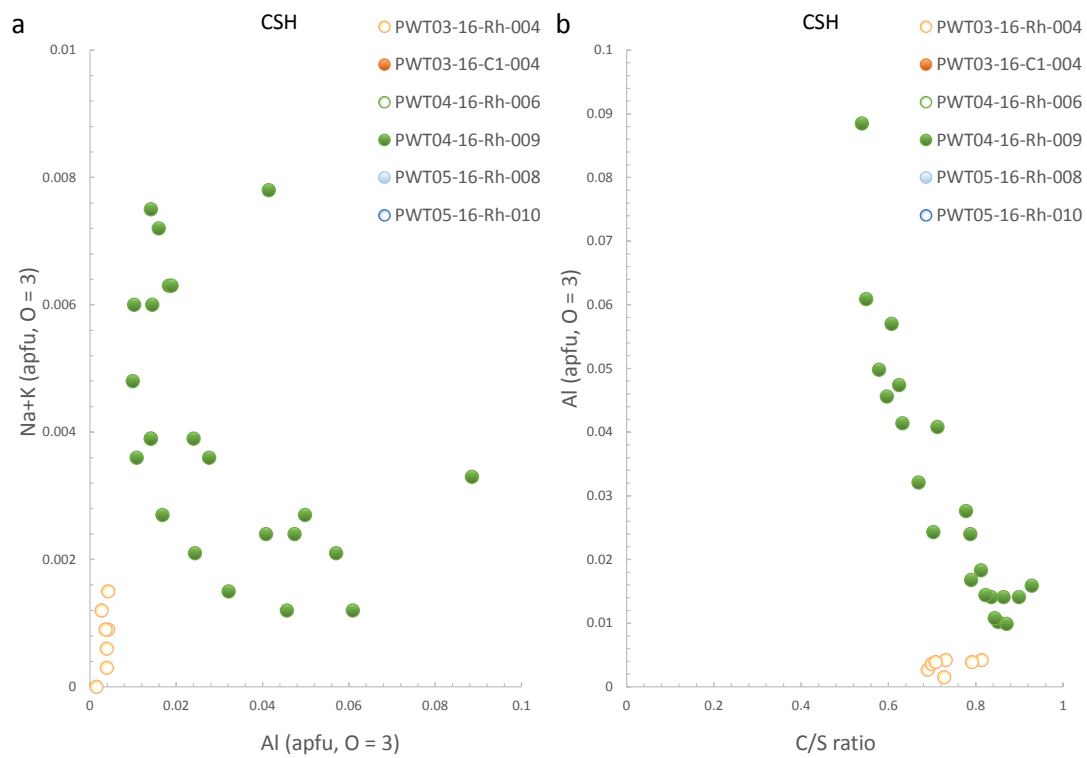


図 4.2.5-14 C-S-H 鉱物の化学組成プロット(a: Al vs. Na+K; b: C/S ratio vs. Al)

表 4.2.5-16 C-S-H 鉱物の分析値

Seq#	193	194	195	196	197	198	204	54	55	56	65	66	67	68	69	70	72	53	157	158	160	162	164	165	166	170	171	174	175	176
Spot#	Rh-004_208	Rh-004_209	Rh-004_210	Rh-004_211	Rh-004_212	Rh-004_213	Rh-004_219	Rh-009_54	Rh-009_55	Rh-009_56	Rh-009_65	Rh-009_66	Rh-009_67	Rh-009_68	Rh-009_69	Rh-009_70	Rh-009_72	Rh-009_53	Rh-009_157	Rh-009_158	Rh-009_160	Rh-009_162	Rh-009_164	Rh-009_165	Rh-009_166	Rh-009_170	Rh-009_171	Rh-009_174	Rh-009_175	Rh-009_176
X (mm)	67.252	67.196	67.252	67.026	66.859	66.633	66.768	15.305	15.296	15.293	15.45	10.422	10.224	10.104	10.116	10.066	10.278	15.24	13.926	13.906	13.878	13.87	13.792	13.698	13.659	14.22	14.173	13.884	12.892	12.714
Y (mm)	48.406	48.484	48.616	48.65	48.717	48.661	48.525	60.879	60.915	60.949	60.727	62.153	62.082	62.201	62.328	62.4	62.423	60.794	63.554	63.627	63.746	63.537	63.443	63.477	63.53	63.666	63.671	63.581	62.76	62.221
Z (mm)	11.469	11.47	11.465	11.469	11.461	11.468	11.463	11.784	11.784	11.784	11.78	11.79	11.79	11.79	11.79	11.786	11.786	11.784	11.751	11.751	11.751	11.751	11.751	11.756	11.756	11.748	11.748	11.747	11.76	11.772
mineral	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH	CSH
Oxide wt. %																														
SiO2	44.18	49.91	49.11	45.56	49.91	47.88	47.32	43.94	34.89	41.20	42.98	44.59	37.39	28.07	44.51	29.51	45.21	23.24	35.13	43.61	21.66	51.65	19.01	37.94	39.99	41.70	32.63	33.05	36.45	29.95
Al2O3	0.15	0.11	0.16	0.14	0.14	0.14	0.05	1.80	0.29	2.10	1.43	0.60	0.50	0.43	2.06	0.24	3.36	0.20	0.81	1.72	0.43	1.82	0.22	0.44	0.45	1.09	1.15	0.67	0.43	0.51
TiO2	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.03	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00
FeO	0.08	0.05	0.12	0.05	0.12	0.07	0.08	9.10	0.79	10.48	3.53	0.11	0.49	2.55	7.58	0.37	8.98	0.60	4.73	4.69	1.17	1.83	0.32	0.27	0.22	5.54	9.08	5.06	0.73	4.49
Cr2O3	0.00	0.02	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.03	0.01	0.18	0.00	0.08	0.05	0.04	0.10	0.03	0.01	0.01	0.15	0.06	0.11	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.33	0.05	0.47	0.16	0.04	0.02	0.07	0.28	0.00	0.55	0.02	0.13	0.35	0.09	0.12	0.03	0.04	0.02	0.13	0.19	0.33	0.01	0.04
MnO	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.12	0.00	0.12	0.09	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.06	0.01	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.06	0.03	0.02	0.00
MgO	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	1.92	0.04	2.57	0.89	0.00	0.01	0.36	1.07	0.00	3.58	0.02	0.65	4.21	0.46	1.34	0.00	0.01	0.01	1.65	1.77	1.35	0.28	0.13
CaO	33.55	32.15	33.51	33.65	32.57	31.64	32.12	23.71	27.70	21.11	28.56	32.84	32.39	21.27	25.23	23.97	22.74	18.29	25.49	25.41	15.92	28.73	15.32	31.83	31.17	26.03	19.25	21.68	27.98	28.68
Na2O	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.05	0.01	0.04	0.01	0.09	0.06	0.04	0.03	0.06	0.02	0.04	0.03	0.00	0.02	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.01	0.07	0.04
K2O	0.03	0.00	0.05	0.01	0.01	0.02	0.00	0.03	0.08	0.03	0.01	0.08	0.07	0.04	0.01	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06	0.01	0.06	0.06	0.05	0.01	0.14	0.03	0.06	0.10
Total	78.02	82.29	82.97	79.48	82.90	79.78	79.59	81.06	63.91	78.09	77.72	78.27	70.98	52.87	80.85	54.19	84.78	42.45	67.20	80.12	39.83	85.63	35.01	70.64	71.96	76.45	64.37	62.32	66.03	63.93
Structural formula																														
O	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Si	1.063	1.112	1.095	1.072	1.107	1.105	1.099	1.034	1.038	1.014	1.043	1.065	1.011	1.021	1.043	1.035	1.009	1.040	1.010	1.022	1.032	1.098	1.033	1.024	1.048	1.036	0.993	1.020	1.043	0.940
Al	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.002	0.050	0.010	0.061	0.041	0.017	0.016	0.018	0.057	0.010	0.089	0.011	0.028	0.047	0.024	0.046	0.014	0.014	0.014	0.032	0.041	0.024	0.014	0.019
Ti	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	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Fe	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.179	0.020	0.216	0.072	0.002	0.011	0.078	0.149	0.011	0.168	0.023	0.114	0.092	0.047	0.033	0.014	0.006	0.005	0.115	0.231	0.131	0.017	0.118
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.003	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.006	0.001	0.009	0.003	0.001	0.000	0.002	0.005	0.000	0.010	0.001	0.003	0.007	0.003	0.002	0.001	0.001	0.000	0.003	0.005	0.008	0.000	0.001
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000
Mg	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.068	0.002	0.095	0.032	0.000	0.000	0.020	0.037	0.000	0.119	0.001	0.028	0.147	0.033	0.043	0.000	0.000	0.000	0.061	0.080	0.062	0.012	0.006
Ca	0.865	0.768	0.800	0.848	0.774	0.782	0.799	0.598	0.883	0.557	0.743	0.841	0.938	0.828	0.634	0.901	0.544	0.877	0.786	0.638	0.813	0.655	0.892	0.921	0.875	0.693	0.628	0.717	0.858	0.964
Na	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.003	0.000	0.002	0.000	0.005	0.005	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.000	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002
K	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.003	0.001	0.000	0.002	0.002	0.002	0.000	0.003	0.001	0.002	0.001	0.001	0.004	0.000	0.005	0.002	0.002	0.000	0.005	0.001	0.002	0.004
Total	1.936	1.886	1.904	1.927	1.891	1.894	1.901	1.941	1.960	1.956	1.938	1.928	1.985	1.973	1.929	1.962	1.946	1.956	1.976	1.956	1.957	1.879	1.964	1.971	1.947	1.947	1.989	1.967	1.952	2.054
C/S	0.814	0.690	0.731	0.791	0.699	0.708	0.727	0.578	0.851	0.549	0.712	0.789	0.928	0.812	0.607	0.870	0.539	0.843	0.778	0.624	0.788	0.596	0.864	0.899	0.835	0.669	0.632	0.703	0.822	1.026
Na+K	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.003	0.006	0.001	0.002	0.003	0.007	0.006	0.002	0.005	0.003	0.004	0.004	0.002	0.004	0.001	0.008	0.004	0.004	0.002	0.008	0.002	0.006	0.006
NOTE:	C/S = Ca/Si																													

4.2.6 マイクロ XRD 分析

(1) 試料の観察とマイクロ XRD 分析

XRD 測定装置は、Rigaku 社製 Rint-rapid で、試料は真空乾燥後のチップを両面テープで試料ホルダー先端に固定した。X 線スポットにフォーカスされたビデオカメラで観察を行いながら測定スポットを決定した。測定視野は X 線コリメーターの内径である 300 ミクロンである。測定視野を図 4.2.6-1～図 4.2.6-6 に示す。

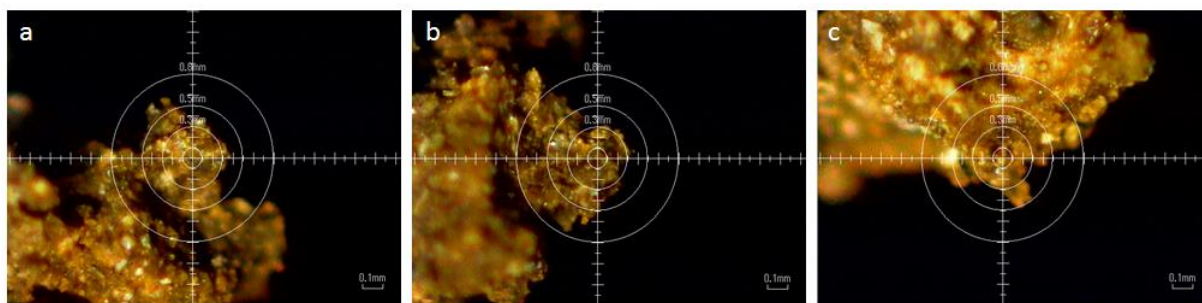


図 4.2.6-1 PWT03-16-Rh-004 のマイクロ XRD スポット領域(a: spot1; b: spot2; c: spot3)

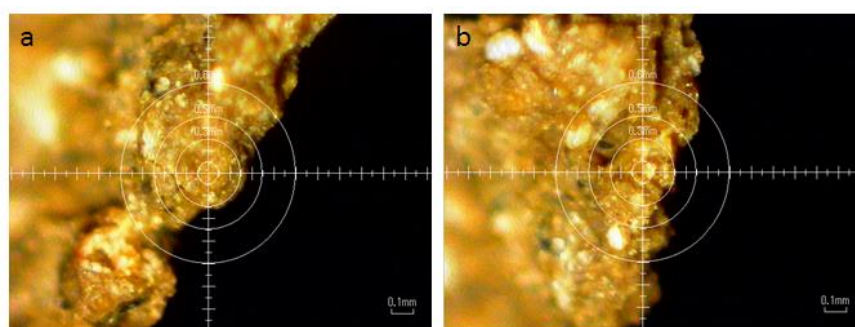


図 4.2.6-2 PWT03-16-C1-004 のマイクロ XRD スポット領域(a: spot1; b: spot2)

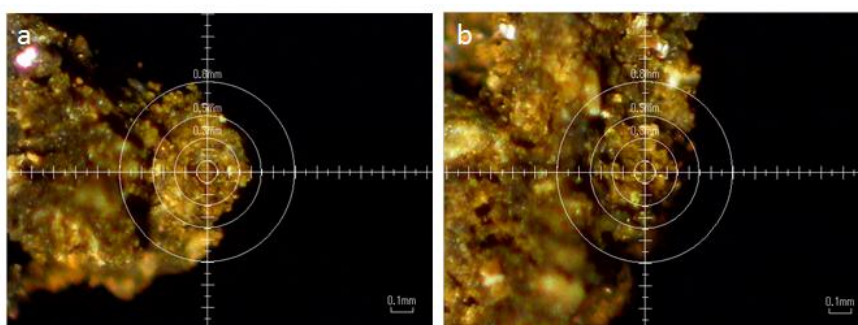


図 4.2.6-3 PWT04-16-Rh-006 のマイクロ XRD スポット領域(a: spot1; b: spot2)

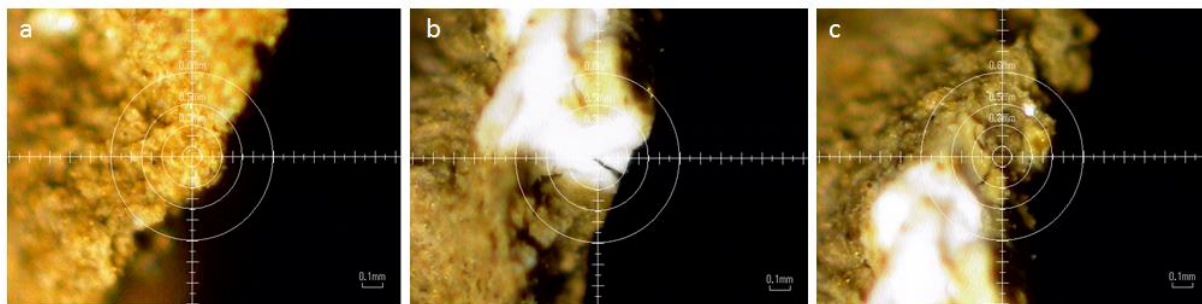


図 4.2.6-4 PWT04-16-Rh-009 のマイクロ XRD スポット領域(a: spot1; b: spot2; c: spot3)

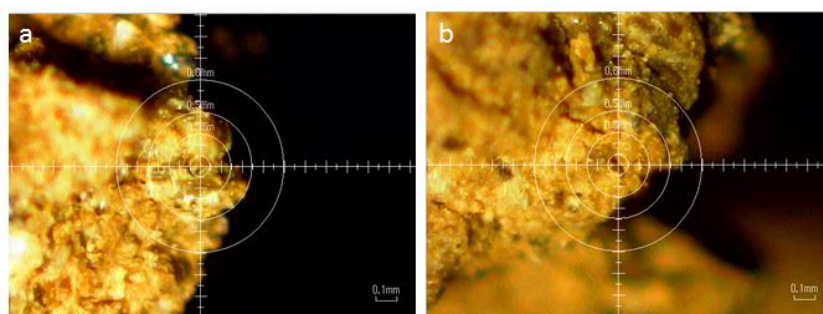


図 4.2.6-5 PWT05-16-Rh-008 のマイクロ XRD スポット領域(a: spot1; b: spot2)

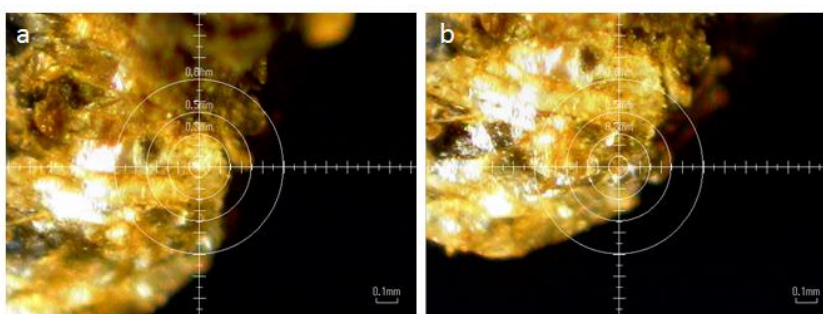


図 4.2.6-6 PWT05-16-Rh-010 のマイクロ XRD スポット領域(a: spot1; b: spot2)

(2) 測定結果

マイクロ XRD 測定データを参照ピークとともに図 4.2.6-7 に、測定データに基づく鉱物同定結果を表 4.2.6-1 にそれぞれ示す。

トレンチ間の違いが顕著に表れるのが、輝石とスメクタイトの鉱物種である。輝石においては、砕屑物の原岩がハルツバージャイトであるため、斜方輝石に富んでいるが、トレンチ5の PWT05-16-Rh-008 では単斜輝石が同定されている。一方、スメクタイトについては、トレンチ3及び4ではサポナイトがメジャーでスチープンサイトも同定されるが、トレンチ5ではサポナイトあるいはノントロナイトに富むものもある(PWT05-16-Rh-010)。

これらの結果は 2.6.3 岩石鉱物学的調査のバルク XRD の結果と整合している。

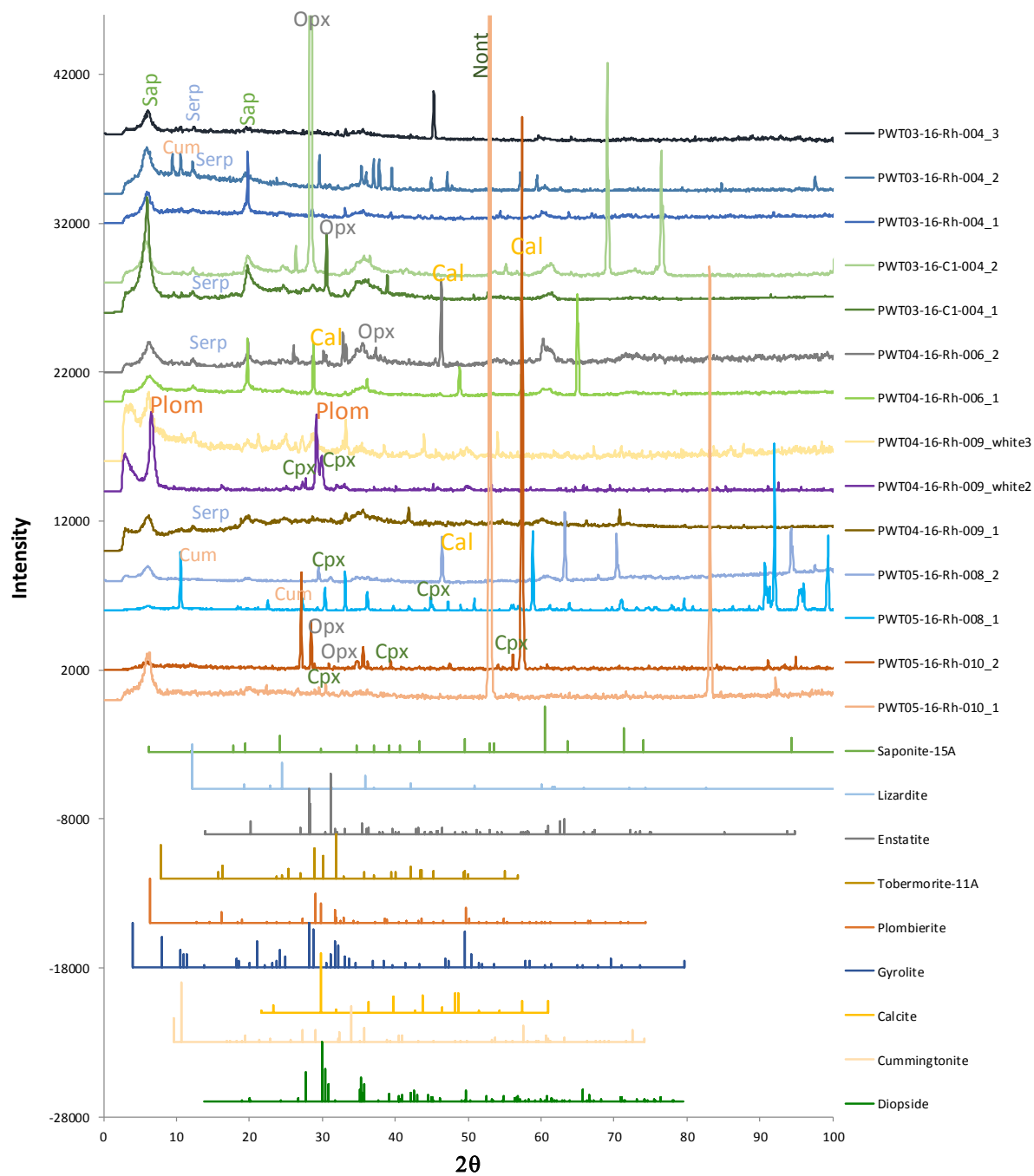


図 4.2.6-7 全試料のマイクロ XRD 測定データ比較

表 4.2.6-1 マイクロ XRD による鉱物同定結果

Sample ID	Chrm	Mag	Cpx	Opx	Serp	Plag	Ca-Amph	Cum	Act	Chl	Stev	Sap	Nont	Cal	C-S-H	Unknown
トレンチ3																
PWT03-16-Rh-004	○	○	×	◎	○	×	○	○	○	◎	○	◎	×	×	◎	
PWT03-16-C1-004	○	○	×	◎	○	○	○	○	○	○	○	◎	×	×	×	
トレンチ4																
PWT04-16-Rh-006	○	○	×	◎	○	○	○	○	○	×	○	◎	×	×	×	
PWT04-16-Rh-009	○	○	×	◎	○	○	○	○	○	×	×	◎	×	○	◎	
トレンチ5																
PWT05-16-Rh-008	○	×	◎	○	×	×	○	○	○	◎	×	◎	×	◎	×	
PWT05-16-Rh-010	○	○	○	○	○	○	◎	×	○	◎	×	○	◎	×	×	

凡例

Chrm: クロム鉄鉱(クロムスピネル)<Chromite>

Cpx: 単斜輝石<Clinopyroxenes>

Serp: 蛇紋石<Serpentine>

Ca-Amph: Ca角閃石<Ca-Amphibole>

Act: アクチノ閃石(緑閃石)<Actinolite>

Stev: スチーブンサイト<Stevensite>

Nont: ノントロナイト<Nonttronite>

C-S-H: カルシウムシリケート水和物<Calcium Silicate Hydrate>

Mag: 磁鉄鉱<Magnetite>

Opx: 斜方輝石<Orthopyroxenes>

Plag: 斜長石< Plagioclase >

Cum: カミントン閃石<Cummingtonite>

Chl: 緑泥石<Chlomite>

Sap: サボナイト<Saponite>

Cal: 方解石<Calcite>

4.2.7 スメクタイト生成と M・S・H に関する評価

これまでにトレンチ等で確認されたスメクタイトの生成プロセスについて、アルカリ地下水環境下における溶解・沈殿（結晶化）反応による碎屑性堆積物中に含まれる一次鉱物の変質やアルカリ溶液からの沈殿で形成されたようなアルカリ変質によるものの他に、アルカリとの反応より前に超塩基性岩の碎屑物の堆積過程における風化作用によって生成したことも十分考えられる。これらは、顕微鏡による産状観察のみで判別することが難しい。そのため、ここではアルカリの影響を受けていないスメクタイトとトレンチ等のアルカリ環境下のスメクタイトとを比較することで、その差やアルカリ環境でのスメクタイトの生成プロセスについて、評価・考察した。

(1) X 線回折によるスメクタイトの同定

1) 分析試料

風化作用によるスメクタイト生成を確認するために、アルカリの影響を受けていない碎屑性堆積物として、図 4.2.7-1 に示すトレンチ調査等を実施した Narra3.2 地点背後のアクセス道路沿いの露頭（PWNRO01 地点：図 4.2.7-2 参照）から試料を採取した。

この PWNRO01 地点の露頭から採取した試料を 1 件(PWNRO01-16-Rh-001)、図 4.2.7-3 に示す DH04 孔の試錐コア試料から採取した試料を 2 件(PWDH4-16-HU-006, -010)について、0.2~2 μ m に分級して定方位法 XRD 測定用の供試体を作成した。



図 4.2.7-1 アルカリ影響を受けていない碎屑性堆積物の試料採取地点



図 4.2.7-2 Narra3.2 地点背後の PWNRO01 地点の露頭

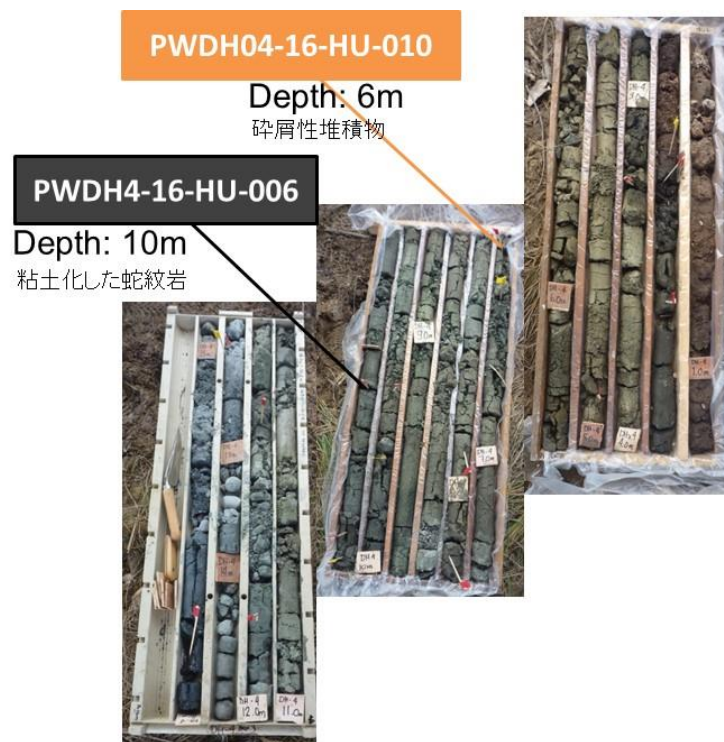


図 4.2.7-3 DH04 孔コアからの分析試料のサンプリング位置

2) スメクタイトの同定

これら 3 試料についてスメクタイトが含まれるかどうかを調べるために、定方位法の XRD 測定において、エチレングリコール(EG)置換処理で生じる底面間隔の拡大による 001 面ピーク位置の低角側へのシフトが生じるかを確認した。

図 4.2.7-4～図 4.2.7-6 に定方位測定およびエチレングリコール処理試料の定方位測定結

果を示す。碎屑性堆積物の PWDH4-16-HU-010 だけでなく、粘土化した蛇紋岩（基盤岩）(PWDH4-16-HU-006)や露頭の堆積物(PWNRO01-16-Rh-001)においてもピークシフトが見られ、いずれの試料もスメクタイトが存在することを確認した。

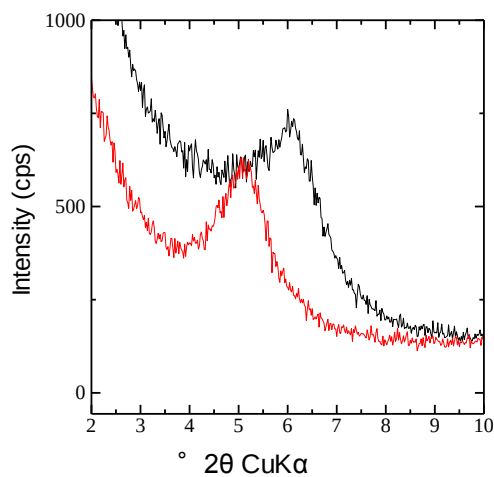


図 4.2.7-4 PWNRO01-16-Rh-001 の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定

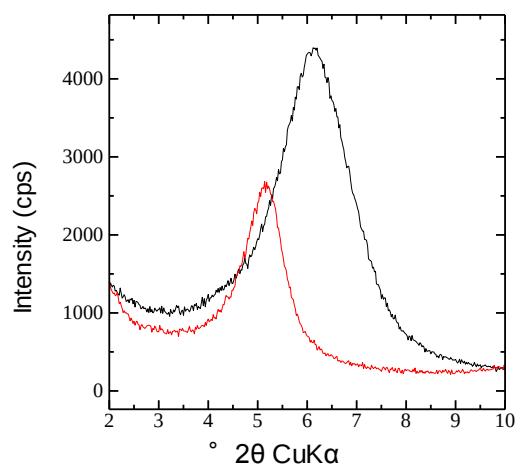


図 4.2.7-5 PWDH4-16-HU-010 の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定

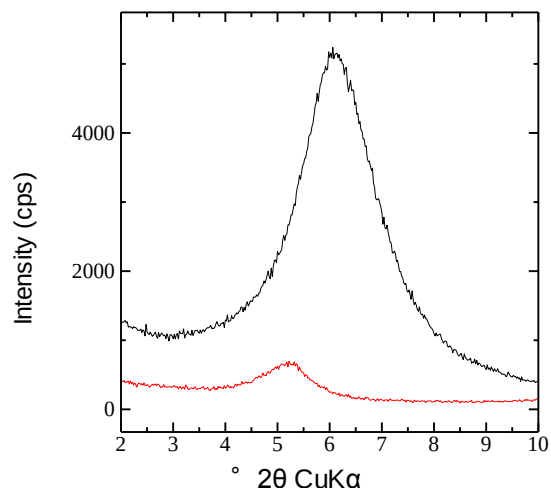


図 4.2.7-6 PWDH4-16-HU-006 の定方位測定および EG 処理試料の定方位測定

次に、Christidis et al. (2013)[3]によって示されている方法で、スチーブンスサイトの生成を確認する。この方法は、500℃、90 分間の加熱処理後にエチレングリコール処理した試料の XRD プロファイルを加熱処理していないエチレングリコール処理試料の XRD プロファイルと比較することで、スチーブンスサイトが加熱処理によってピメライト様の(pimelite-like)構造に変化したピークの有無から、スチーブンスサイトの存在を判別するものである。

EG 処理試料の XRD プロファイル（黒線）と加熱処理後に EG 処理した試料の XRD プロファイル（赤線）を合わせた結果を図 4.2.7-7～図 4.2.7-9 に示す。その結果、DH04 のコア試料と露頭試料のスメクタイトの熱に対する挙動は明らかに異なる。DH04 コア試料にみられるスメクタイトには、スチーブンスサイトが含まれるとみられ、アルカリとの相互作用のない露頭試料ではスチーブンスサイト特有の pimelite-like 構造のピークが見られないことから、このスチーブンスサイトが高アルカリ水によって生成した可能性が示唆される。

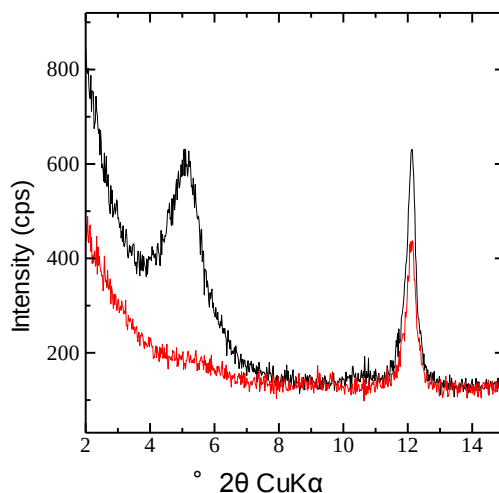
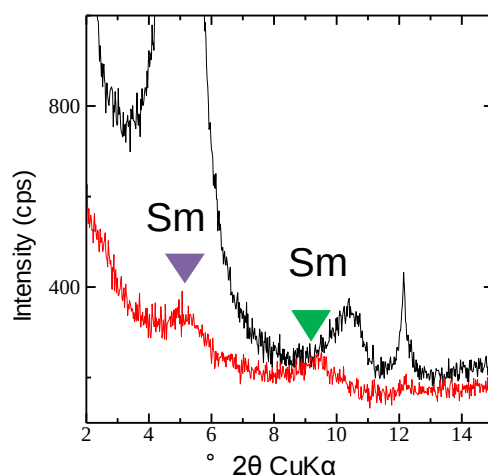
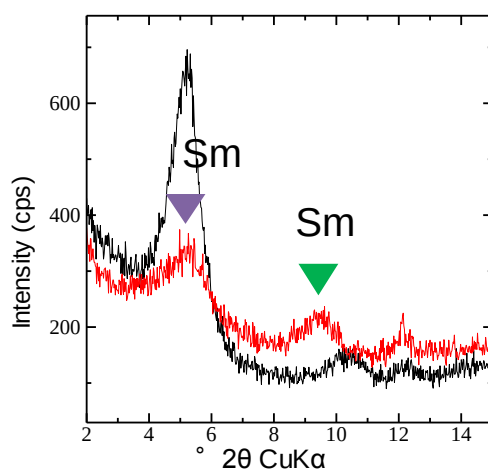


図 4.2.7-7 PWNRO01-16-Rh-001 の加熱処理による（EG 処理）XRD プロファイルの変化



(▼は加熱処理によって変化した pimelite-like 構造のピーク)

図 4.2.7-8 PWDH4-16-HU-010 の加熱処理による (EG 処理) XRD プロファイルの変化



(▼は加熱処理によって変化した pimelite-like 構造のピーク)

図 4.2.7-9 PWDH4-16-HU-006 の加熱処理による (EG 処理) XRD プロファイルの変化

最後に、これら 0.2~2 μm に分級したサンプルの XRD プロファイルについて、006 面の観察によるスメクタイトの分類ができるかを調べた。ここで、2 八面体型スメクタイト (モンモリロナイト・バイデライト) は 060 面の d 値が 1.49~1.50 $\text{\AA}$ であり、2 八面体型スメクタイトのノントロナイト及び 3 八面体型スメクタイトのスチーブンサイトは 060 面の d 値が 1.51~1.52 $\text{\AA}$ で区別される。また、3 八面体型スメクタイトの場合は 060 面の d 値は 1.52~1.54 $\text{\AA}$ であり、CuK α 線の場合、その回折によるピーク位置 (2θ) は 60° 程度である。

図 4.2.7-10 に全試料の 060 反射の XRD プロファイルを示す。DH04 孔コア試料でみられる 1.51~1.52 $\text{\AA}$ (2θ : $61.0^\circ \sim 61.5^\circ$) のピークについて、ノントロナイトが表層に近く炭酸分圧の高い条件のみで生成することを考慮すると、スチーブンサイトの生成が考えられるが、これ

は前述した加熱処理によるスメクタイトの同定結果と整合的である。

一方、高アルカリ水と反応していなかった露頭試料でのみ 2 八面体型スメクタイトのピークが見られ、風化過程でモンモリロナイトあるいはバイデライトのような 2 八面体型スメクタイトの生成とアルカリ環境での溶解の可能性について、さらに詳細に調べる必要がある。

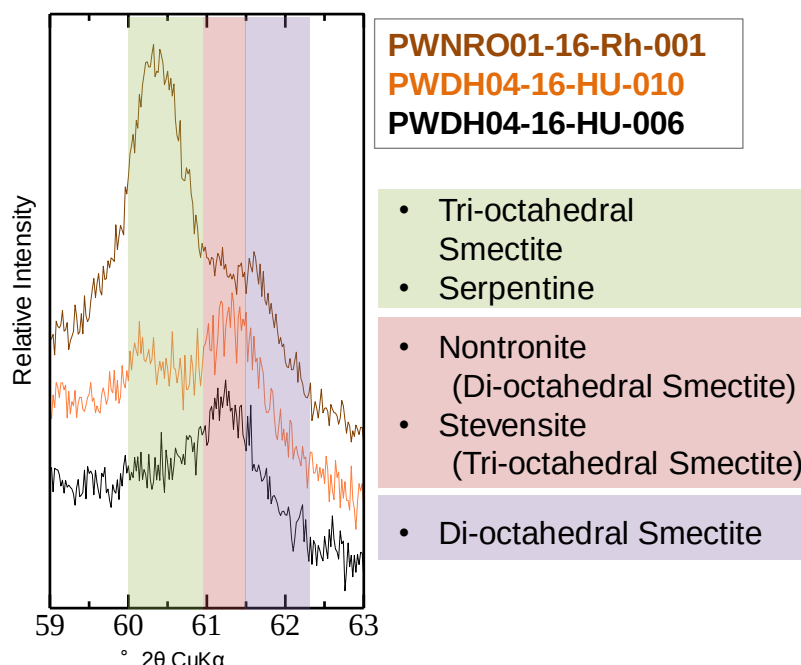


図 4.2.7-10 060 反射の XRD プロファイル

(2) $M^{+}4Si-3R^{2+}$ 化学系解析による 3 八面体型スメクタイトの同定

EPMA スポット分析値を利用した 3 八面体スメクタイトを構成する 3 成分の化学系のダイアグラム($M^{+}4Si-3R^{2+}$ Diagram)による鉱物同定について検討した。この解析方法では、 M^{+} (層間陽イオン: $M^{+} = 2Ca^{2+} + Na^{+} + K^{+}$)、 $4Si$ (四面体の Si の四分の一: $4Si = Si / 4$)、 $3R^{2+}$ (八面体の陽イオン (3 八面体型スメクタイトの八面体の陽イオンは全て 2 価) の三分の一: $(Fe^{2+} + Mg^{2+} + Mn^{2+}) / 3$) を座標軸にとった三角ダイアグラム上において、スポット分析で得られた化学組成値が 3 八面体スメクタイト領域の $3R^{2+}$ に富む辺か $4Si$ に富む辺にプロットされるかを判別することで、前者はサポナイト、後者はスチーブンサイトと分類できる[4][5]。

この $M^{+}4Si-3R^{2+}$ 化学系解析の対象とした試料は、前述の X 線回折を実施した DH04 孔の碎屑性堆積物(PWDH4-16-HU-010)である。まず、EPMA による鉱物の組成および構造・組織 (性状、共生関係) などの観察・同定を実施した。その結果得られた 3 八面体型スメクタイトと同定されたスポット分析値を $M^{+}4Si-3R^{2+}$ ダイアグラム上にプロットした。

図 4.2.7-11 に示すかんらん石や輝石等の一次鉱物から生成したスメクタイトは、図 4.2.7-12 のように $3R^{2+}$ に富む辺上にプロットされたことから、これらのスメクタイトはサポナイトと同定された。一方、の産状を示すスメクタイトは、のように $4Si$ に富む辺上にプロットされたことから、これらはスチーブンサイトである。これらのスチーブンサイトの産状からは、

C-S-H を伴うような明らかにアルカリ溶液の沈殿から生成したような産状はみられない。ただ、前述した XRD 分析からも示されたように、スチープンサイトの形成にはアルカリ溶液による反応の可能性が高く、さらに他の試料についても、産状観察と化学系解析を実施して、スメクタイト生成プロセスを明らかにする必要がある。

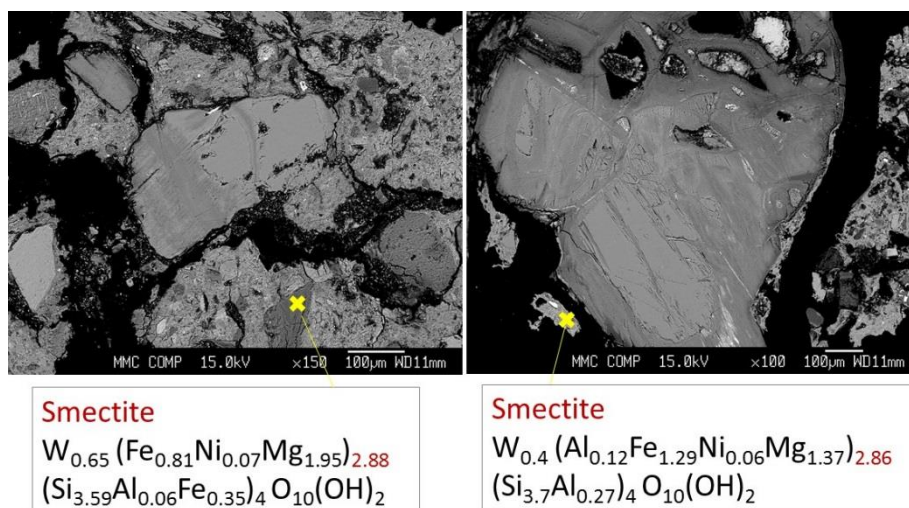
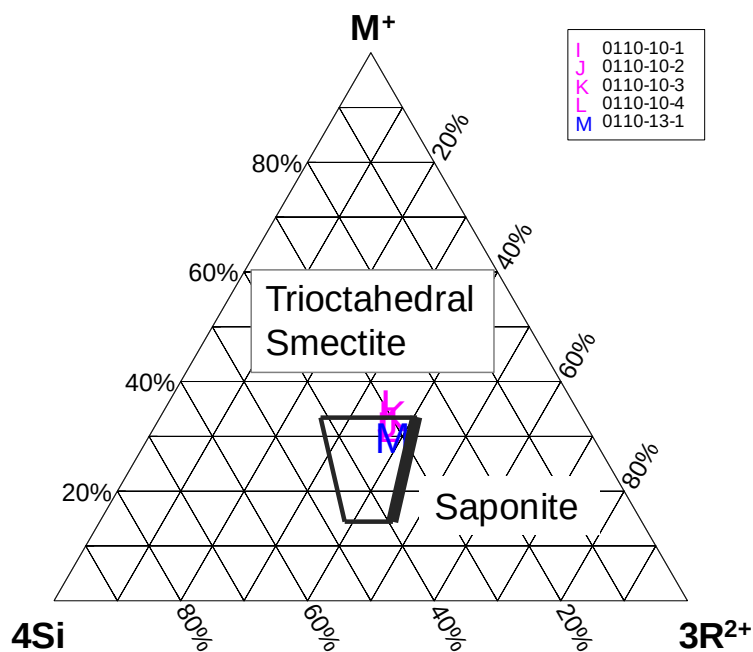


図 4.2.7-11 一次鉱物から生成したスメクタイト（サポナイト）（PWDH4-16-HU-010）



I~L: かんらん石から生成したスメクタイト、M: 輝石から生成したスメクタイト

図 4.2.7-12 一次鉱物から生成したスメクタイトの $M^+-4Si-3R^{2+}$ ダイアグラムによる解析結果

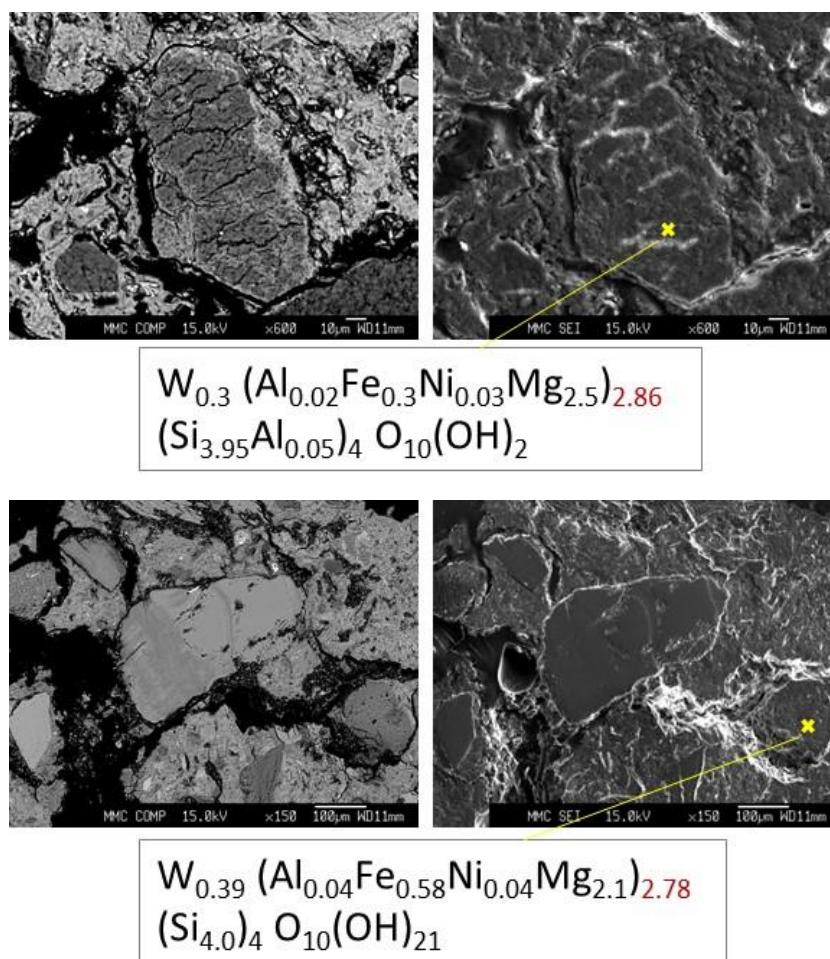


図 4.2.7-13 スチープンサイトと同定されたスメクタイトの産状(PWDH4-16-HU-010)

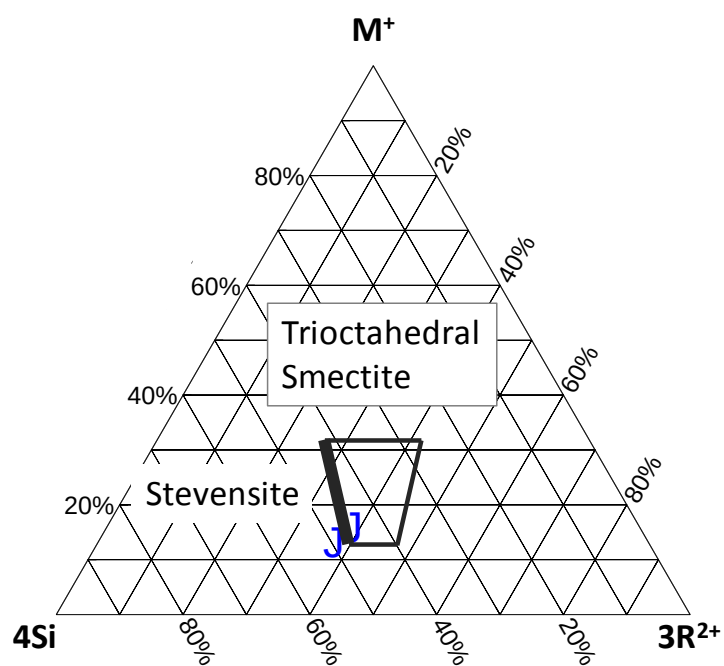


図 4.2.7-14 図 4.2.7-13 のスメクタイトの $M^{+}-4Si-3R^{2+}$ ダイアグラムによる解析結果

(3) 地球化学計算による Mg-Si 系非晶質物質の安定相図

高アルカリ溶液からスチープンサイトのような Mg 系のスメクタイトが安定相として生成するのかについて、GWB(The GEOCHEMIST'S WORKBENCH)[6]による地球化学計算による Mg-Si 系の安定相について解析した。なお、使用したデータベースは GWB に付属する thermo.tdat である。

GWB で解析した Mg-Si 系非晶質物質の安定相図上に Narra3 地区で採取した高アルカリ地下水の実測値をプロットした結果を図 4.2.7-15 に示す。

高アルカリ溶液により鉱物から溶解した Mg は Si と結びつきやすいことが知られており、Nied et al. (2016)[7]は $M_3S_4H_5$ や $M_3S_2H_5$ の組成をもつ M-S-H(Magnesium Silicate Hydrate) においてシリカの重合を確認している。図 4.2.7-15 の結果から、Narra3 地区の高アルカリ地下水が M-S-H($M_3S_2H_5$)との境界付近にプロットされることから、高アルカリ地下水の溶存 Mg, Si 濃度は M-S-H によって規定されているといえる。したがって、この結果からアルカリ溶液から沈殿形成して生成していたスメクタイトは M-S-H がその前駆体になっていると考えられる。スチープンサイトについてはアルカリ溶液から生成した明確な詳細観察による証拠はつかめていないが、アルカリ溶液からの沈殿から生成していたものがあれば、それは M-S-H の沈殿形成からスメクタイト化した可能性がある。

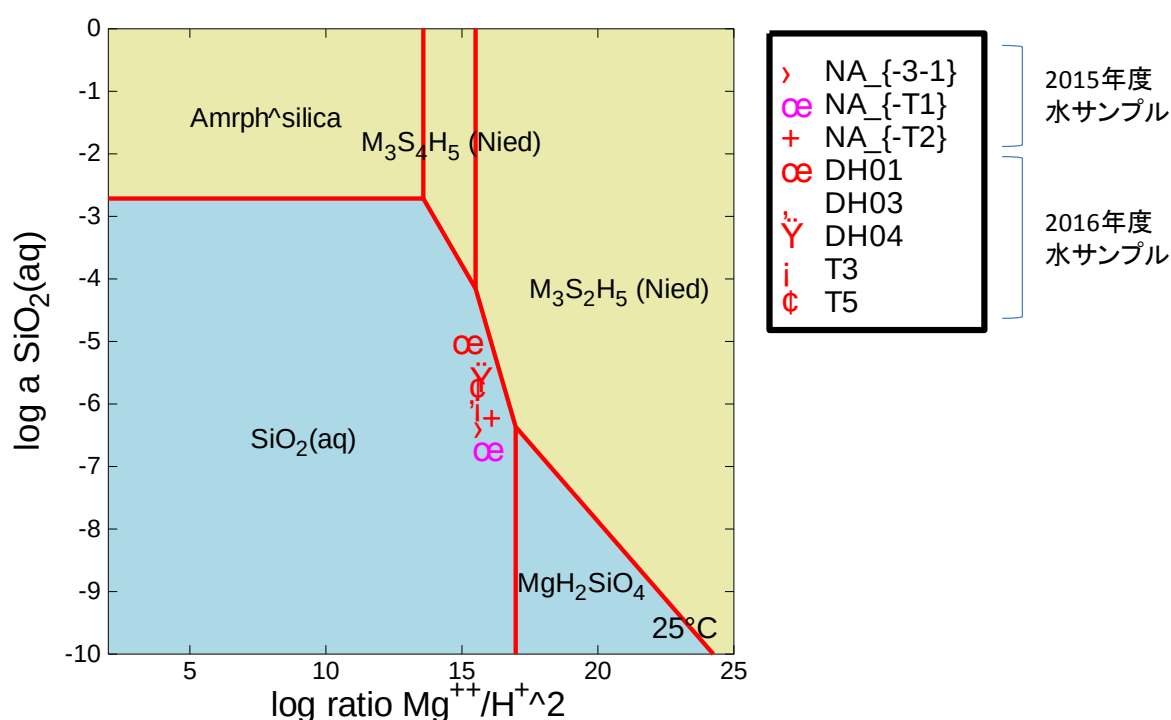


図 4.2.7-15 Narra3 地区のアルカリ地下水条件での Mg-Si 系非晶質物質の安定相

4.3 スメクタイトの形成環境と形成プロセス

平成 27 年度[1]にパラワン島・中央部に位置する Narra 地区（調査対象地区）においてナチュラアナログ(NA)サイトとして有望な 2 地点でトレンチ調査を実施した。その結果、トレンチ 2 で母層である碎屑性堆積物・下部層に挟在する暗黒色の粘土質堆積物にスメクタイト（主に、サポナイト、Fe-サポナイトと一部ノントロナイト）および、肉眼観察可能な C-S-H 固相（準安定固相でトバモライト～ジャイロサイトの組成）が同定・観察された。この碎屑性堆積物中にはアルカリ地下水（pH 11 以上）が現在でも湧水していること、更に特徴的な C-S-H 固相がアルカリ地下水環境で安定であることと合わせて、このスメクタイトがアルカリ地下水環境下での鉱物学的変遷プロセスを地球化学的場の状態変化のもとで考察することが出来る。このことは、NA としての有効性が「処分システムのあるプロセスに指向した部分アナログ (Process Oriented Analogue)」として成立し、アルカリ地下水環境下でのスメクタイトの鉱物学的変遷（風化・変質反応プロセス）の理解のもと、スメクタイトの長期安定性の評価にとって重要なデータ・知見を提供するものである。

一般的であるが、スメクタイトの鉱物学的変遷に係わる主要な現象と鉱物学的・鉱物化学的プロセスは、前駆鉱物の構造を保存した①層間陽イオン交換と、層間物質の吸着・固定 (Transformation)、②スメクタイトの溶解・沈殿（結晶化）反応による全たく新たな鉱物（二次鉱物）の形成 (Neotransformation) がある。

Narra サイトで同定・観察されたスメクタイトは、図 4.3.1-1 に示すようにパラワンオフィオライト（超苦鉄質複合岩体）が定置後(33~23 Ma[8][9])、地表に露出し、風化作用（浸食・破碎・削離・運搬・沈積・堆積/再堆積プロセス）により供給された碎屑性堆積物（堆積性の超苦鉄質岩礫あるいは、超苦鉄質岩起源鉱物粒子）の堆積過程で形成された風化起源のものと、その後、この風化作用で形成されたスメクタイトが、母層であるこの碎屑性堆積物の固結過程（岩石化）で、図 4.3.1-2 に示すような蛇紋岩化作用により生成・進化したアルカリ地下水との接触によりアルカリ変質反応の地球化学的場（系）に晒されたものとに区別できる。このようなアルカリ地下水環境下でのスメクタイトの鉱物学的変遷プロセスを理解することが、スメクタイトの長期安定性の評価に寄与するものである。

ここでは、スメクタイトの形成・進展を明らかにするために、地球化学的場の状態変化（状態変遷）と鉱物変遷に係る主要な現象を理解することが重要である。そのために、スメクタイト含有の碎屑性堆積物の岩石鉱物学的特性、岩石化学的特性とアルカリ湧水の地球化学的特性を理解し、スメクタイト形成環境とスメクタイトの鉱物学的変遷を考察する。

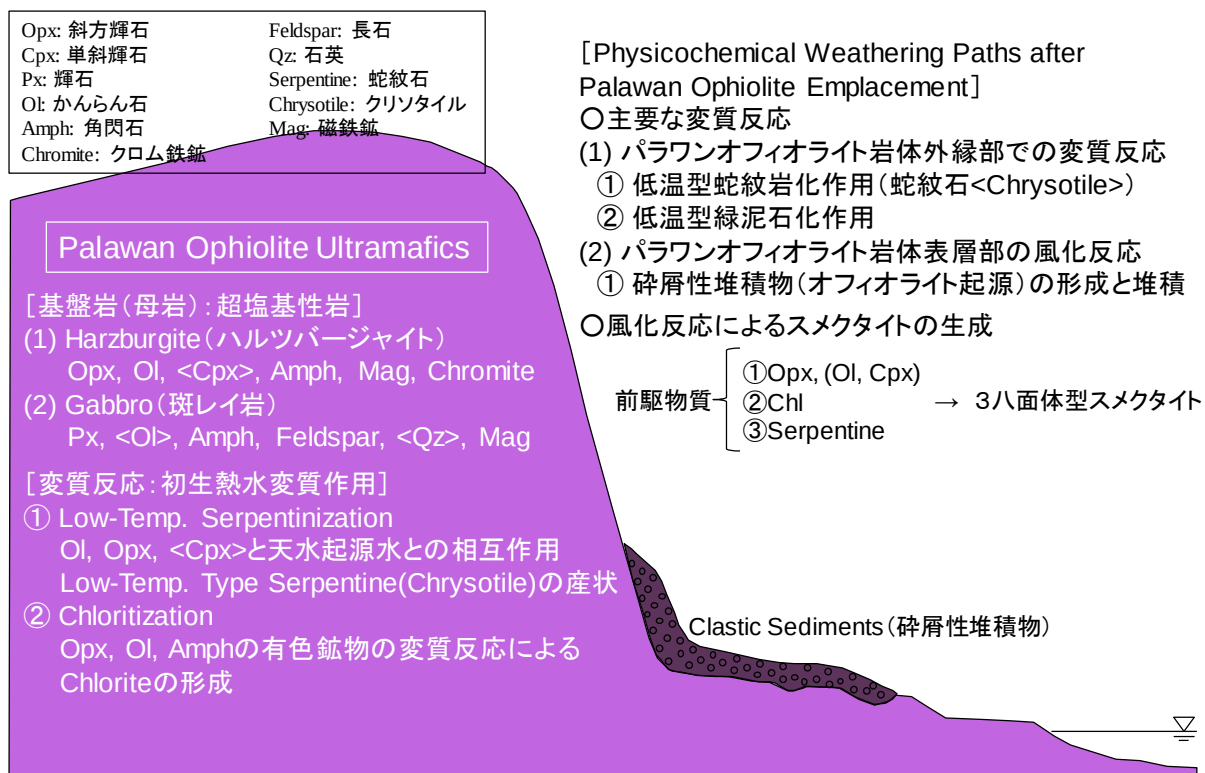


図 4.3.1-1 パラワンオフィオライトの地質構造学的発展と碎屑性堆積物のスメクタイトの形成モデル (パラワンオフィオライトの定置、風化、堆積)

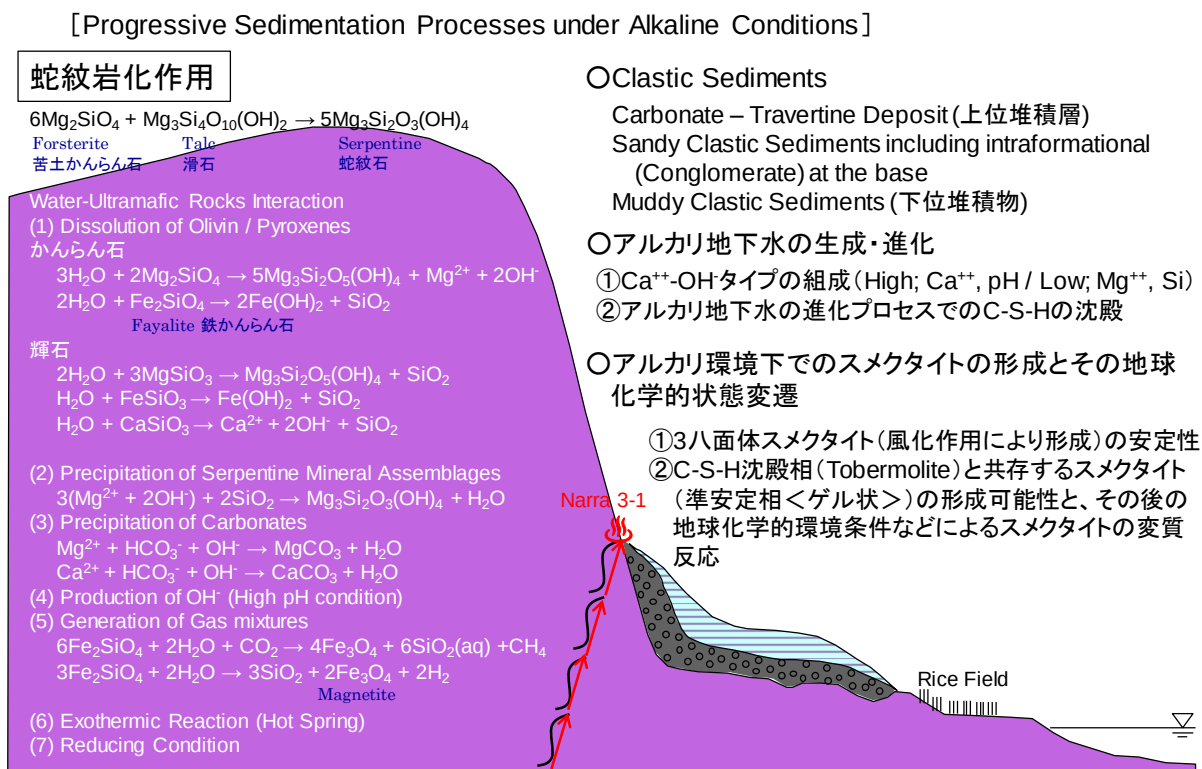


図 4.3.1-2 パラワンオフィオライトの地質構造学的発展と碎屑性堆積物のスメクタイトの形成モデル (碎屑性堆積物と高アルカリ地下水の相互作用)

4.3.1 スメクタイト含有砕屑性堆積物の岩石鉱物学的特性

今年度実施した3サイトのトレンチ調査（トレンチ3，4，5）と4サイトでの試錐調査（試錐孔(DH01, 02, 03, 04)）で採取した39試料のXRDによる鉱物同定結果および、各トレンチから採取した6試料の偏光顕微鏡観察結果と合わせて、スメクタイト含有の砕屑性堆積物の岩石鉱物学的特性を検討する。

砕屑性堆積物中のスメクタイトの形成は、原岩（母岩）である超苦鉄質複合岩中の主要苦鉄鉱物の斜方輝石・かんらん石と少量の単斜輝石との水和反応による低温の蛇紋岩化作用と、比較的低温での緑泥石化作用により、前者は蛇紋石・ブルース石・磁鉄鉱、後者は緑泥石が生成されている。これらの苦鉄質鉱物、変質鉱物、風化鉱物が出発物質（前駆鉱物も含む）としてスメクタイト形成の地球化学的な場を提供しているものと想定される。その後の累進的な風化・変質反応過程で、蛇紋岩化された超苦鉄質岩起源の砕屑物（砕屑性蛇紋岩）の蛇紋石や緑泥石などがスメクタイトに交代・置換されていることや、前駆鉱物の溶解・沈殿反応によりスメクタイトの形成・進展が観察される。このような風化・変質反応によるスメクタイトの形成・進展については数多く報告されている[10][11][12][13]。

(1) 偏光顕微鏡観察による岩石鉱物学的特性

スメクタイトの形成・進展の環境条件を考察する上で、スメクタイト形成に寄与した母層である原岩（パラワンオフィオライト：超苦鉄質複合岩体）と、パラワンオフィオライトの定置後の風化作用により形成された砕屑性堆積物（または、砕屑性堆積層）の岩石鉱物学的特性を把握することが必要である。

Narraサイトに分布する原岩は典型的なマントル起源のオフィオライト火成岩類で、主にハルツバージャイトと、少量のレールゾライトで代表されるいわゆる超苦鉄質複合岩体(Beaufort Ultramafic Complex)で、その後貫入したスタバーリイ斑れい岩(Staverville Gabbro)の岩脈・岩床で構成されている[8][14]。前者の主要鉱物組成は、斜方輝石・かんらん石・単斜輝石・Ca-角閃石類・クロム鉄鉱／磁鉄鉱と、変質鉱物としては蛇紋石・滑石と、緑泥石で、少量の斜長石で構成されている。さらに、前者はシリカ成分に不飽和な超苦鉄質岩石で $Mg \cdot (Fe)$ に富み、 $Al \cdot (Ca)$ に比較的乏しい特徴的なバルク組成特性を示す。

一方、後者の斑れい岩は唯一トレンチ内の層内礫岩層からの試料である。

今年度、トレンチ4及び5で観察された層内礫岩層から採取した2試料の斑れい岩と、3試料の砕屑性堆積物（トレンチ3から2試料、トレンチ4及び5から各1試料）の偏光顕微鏡観察結果に基づき岩石鉱物学的特性を表4.3.1-1に取りまとめた。

トレンチ4及び5の西壁から採取した層内礫岩は、砕屑性堆積物・下部層に位置し、礫分布密度が乏しく、その産状に規則性のない層内礫岩層を構成している。この層内礫層は、おそらく、緩慢な平坦地形面に水量が多くない浅いクリーク（小川）が分布する小規模な氾濫性堆積物（層）の礫層として取り込まれたものと考えられる。礫岩は暗緑色から暗灰色の塊状で扁平な人指サイズの小さな礫岩である。これらの礫岩には、灰白色の脈状な繊維状鉱物が観察される。これらの礫岩の主要な構成鉱物は、斜方輝石・珪灰石・透角閃石で、少量であるが滑石と、

一部苦鉄質鉱物の交代反応による緑泥石及び特異的である自形から半自形のジルコンが観察される。但し、これらの構成鉱物から一般的な斑れい岩特有の岩石鉱物学的特性が乏しく、石灰質なケイ酸塩鉱物(例えば、スカルン鉱物)を形成するようなCa-富む熱水による交代作用を受けた岩石(例えば、珪灰岩)の可能性もある。仮に、この礫岩が斑れい岩起源であれば、スメクタイトを形成する上でのバルク組成としての、 $Al \cdot Ca \cdot Si \cdot Mg$ の供給源としては好ましい形成環境を提供することになる。

一方、2試料の碎屑性堆積物・下部層の泥質(粘土質)な碎屑性堆積物(PWT03-16-C1-004, PWT03-16-C2-001)の構成鉱物は、基本的には原岩の岩石鉱物学的特性を反映し、多くの苦鉄質鉱物(斜方輝石・かんらん石・単斜輝石)は蛇紋岩化作用による蛇紋石化が進んでいる。この蛇紋石はメツシュ組織が卓越していることから、主に低温型のクリソタイルと少量のリザルダイトであるが、局部的であるが、極少量の綾織組織を示すアンチゴライト(高温型)が混在している。また、苦鉄質鉱物である角閃石(透角閃石・アクチノ角閃石)の大部分は緑泥石へ変質している。これらの変質プロセスは、前駆鉱物の結晶構造を残存した固体状態で、反応縁や角閃石を取り巻くような交代・置換反応である。

粘土鉱物の産状については、碎屑性堆積物の基質を充填するものと、主に、蛇紋岩質岩石の蛇紋石粒間(間隙)を充填する2つのタイプがある。主要な粘土鉱物はスメクタイト(3八面体型サポナイト)で、主に蛇紋石・透角閃石・緑泥石などからの交代・置換反応で形成されたものと考えられる。このスメクタイトの形成にとって、角閃石・緑泥石・斜方輝石からの $Al \cdot Mg \cdot Si \cdot Ca$ の供給源として提供したものと考えられる。

2試料の碎屑性堆積物・上部層の砂質な碎屑性堆積物(PWT04-16-Rh-009, PWT05-16-Rh-010)の構成鉱物は泥質堆積物と大きな差異はないが、この堆積物に斑れい岩起源の斜長石が唯一観察される。この斜長石は、長柱状から柱状の自形を示し、緑泥石やスメクタイトへ変質している。このスメクタイト形成にとって、斜長石は $Al \cdot Si \cdot Ca \cdot Na$ の供給源として容易に寄与するものである。

全体的に、いろいろな深度から木根が産出しているが、傾向としては下位へ行く程木根の小型化と、埋没による炭化作用(土壌化)の進展が観られ、その結果、より還元環境維持に寄与しているものと考えられる。顕微鏡スケールであるが、この木根の内部に、 $C-S-H$ 固相の沈殿が観察される。特に、泥質な碎屑性堆積物中に顕微鏡スケールの $C-S-H$ 固相と共生関係を示すシリカ鉱物がコロフォーム状に成長を示しているのが観察される。これはアルカリ地下水環境下での $C-S-H$ 準安定相からの析出(結晶成長)を示す証拠になり得るものである。さらに、この $C-S-H$ 固相と共存状態を示すスメクタイトが観察されている。このスメクタイトはこのアルカリ地下水環境下における新たなスメクタイトの形成を示唆するものである。

これらの偏向顕微鏡観察結果から、砂質な碎屑性堆積物中のスメクタイトは、原岩の風化作用でのスメクタイトの形成・進展に、泥質な碎屑性堆積物では、アルカリ地下水環境下でのスメクタイト形成・進展を考察するための鉱物学的・地球化学的な場(環境状態)を具備するものと示唆される。

表 4.3.1-1 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		PWT05-16-Rh-016	PWT05-16-Rh-017	PWT03-16-C1-004	PWT03-16-C2-001	PWT04-16-Rh-009	PWT05-16-Rh-010
岩石名 (原岩)		堆灰石含有岩*	堆灰石含有岩*				
産状 (露頭産状) ・サンプル採取位置		・露層の礫 ・トレンチ 5、深度約3m	・露層の礫 ・トレンチ 5、深度約3m	・暗黒色の粘土質 ・トレンチ 3 底部、深度約4m	・暗黒色の砂質堆積物 ・トレンチ 3 の底部、深度約4m	・淡褐色の砂質堆積物 ・トレンチ 4 の底部、深度約4m	・淡褐色の砂質堆積物 ・トレンチ 5 の底部、深度約2.5m
主成分鉱物	カンラン石 (Ol)			仮像 [Ol→SP]			
	単斜輝石 (Cpx)			仮像 (半自形・粒状) [Opx(Cpx)→SP]	仮像 [Opx, (Cpx)→Chl+SP]	Crのシンプレクタイトを伴う [Cpx→Chl]	Opx(Cpx)→SP
	斜方輝石 (Opx)		他形・半自形				
	珪灰石 (Wo)	長柱状・束状	柱状・束状、湾曲 (波動消光)				
	アークチノ角閃石 (Act)			顕著な多色性	多色性 [Cpx→Act]		
	透角閃石 (Tr)		柱状 (自形)	長柱状 (Chlを随伴)	長柱状で集合 (Tr→Chl)	長柱状	
	斜長石 (Pl)					自形珪晶 (仮像) [Pl→Chl→Sm]	長柱状→柱状 (半自形)
	カリ長石 (K-F)						
	石榴石 (Ga)						
	クロム鉄鉱 (Cr)			半自形 (Cr/Al比からダナイト、ハルツパージャイト、レールズライト由来)	半自形	粒状 (半自形)	
	磁鉄鉱 (Mt)						
	ジルコン (Zr)	自形・半自形					
	シリコ鉄鉱 石英 (Qtz)						半自形
変質鉱物 (二次鉱物)	※蛇紋石 (蛇 S P 類)	リザルダイト (Liz)		歪角→円礫、メッシュ組織	メッシュ組織、ブレイグッドマット組織	メッシュ組織	メッシュ組織 (沈殿性蛇紋石(クリスタイル))
		クリソタイル (Chr)					
		アンチゴライト (Ant)		ブレイグッドマット組織の産状	少量の粒子	脈状	
		パイロオーライト (Pya)					
		コーリンガイト (Coa)					
		滑石 (Tc)					脈状
		水滑石 (Br)	微細なフレーク状の集合体	縞状構造 (蛇紋石を充填)	SP→Br	縞状・繊維状 [Fe-Br<?>]、溶解痕 (溶解孔隙) の沈殿相	
化学沈殿物	CSH	トバモライト (Tm)			植物片の孔隙充填		
		ジャイロライト (Gy)					
(基質・マゼメント・グリス・粒間孔隙)	粘土鉱物	スメクタイト※ (Sm)		集合状 (基質)	集合状 (基質)	淡褐色・微細集合状 (基質)	淡褐色・微細集合状 (基質)
		クロライト (Chl)	板状	集合粒子			Opx・SP→Chl
	風化蛇紋石類	パイロオーライト (Pya)					
		コーリンガイト (Coa)					
		水滑石 (Br)					
		炭酸塩鉱物 (Cb)					SP間の充填 (放射状)
肉眼的特徴		暗緑色の塊状岩、基質に微細で薄板状の粘土鉱物が生成、灰白色鉱物が粒間充填や脈状に産出。	緑灰色の塊状・緻密な火成岩、暗緑色のクロットが散在 (φ≒5mm以下)、灰白色主細脈の産状。	砕屑物の基質を新鮮で青緑色の粘土状物質が充填。	褐色の軟質砂礫 (砕屑性堆積物)、蛇紋石粒子の散在。植物遺体、黒色の基質 (粘土質)。	褐色でやや固結 (岩石化) した砕屑岩<?>。円礫とれた蛇紋石の散在。植物遺体<?>。	淡褐色の砕屑物が多い堆積物
岩石組織		ネマトプラスティック組織	デカッセイト組織 (珪灰石とトセラ閃石)	基質は、褐色～暗褐色で微細な風化鉱物で充填	基質に白色透明のシリカ鉱物 (オパールA<?>) がコロフォーム状に成長 (溶解→再沈殿)	基質に黒色の粘土充填、縞粒状のオパール<?>充填	
備考		スカルンの可能性と高塩型のロジン岩の可能性もある。	PWT05-16-Rh-016に類似、Trの緻密な集合体からなるという点でキアタイトの可能性もある。	砕屑物混りの蛇紋岩質細粒堆積物	砕屑物混りの蛇紋岩質細粒堆積物	砕屑物混りの蛇紋岩質細粒堆積物	緑色玄武岩 (Chl・ブドウ石<?>の産状)

凡例

○鉱物の産状・風化特性

[] 変質鉱物

() 先駆鉱物 (初生鉱物)

《 》 風化鉱物

○鉱物 (Sm) の産成プロセス

※ Sm (3・八面体saponite)

(1) パラワンオフィオライト起源

(Opx) : (Opx→Chl), (Opx→SP)

(Cpx) : (Cpx→Act)

(ii) デイサイト質 斜長石の廣晶起源 (Pl)

* 原岩が斑れい岩や玄武岩の可能性

(2) XRD 回折による鉱物学的特性

前述したように、3 サイトのトレンチ（トレンチ 2、3、4）の壁面から採取した 21 試料と、4 孔の試錐コアから採取した 17 試料に対して全岩の X 線回折分析（定方位法・不定方位法）による鉱物同定結果については報告している。

ここでは、特にスメクタイトの組成・構造と、緑泥石との判別をするために、エチレングリコール法（EG 法）による(001)面のピーク位置・d 値（Å）によるピークシフトなどによる同定・解析結果をもとに検討・解析する。その検討・解析の試料内訳は、13 件の試錐コアと、15 件のトレンチ試料（参照のためにトレンチ 2 から 1 件(PWT02-15-Rh-016)）である。

また、EPMA による鉱物組成・共生関係・変質プロセス・組織などを検討した 6 試料（3 トレンチから各 2 試料）に対しては、 μ -XRD による詳細な主要な鉱物の同定・組織の観察を行った。それらの結果の取りまとめを表 4.3.1-2～表 4.3.1-4 に示す。

最初に、試錐コア（13 件の採取試料）の鉱物同定結果を検討・解析する。ここでは、パラワンオフィオライト基盤岩の変質部・粘土化帯と碎屑性堆積物からの採取試料を対象にスメクタイトの形成・進展を検討する。但し、DH02 孔（PWDH02-16-Rh-007）、DH03 孔（PWDH03-16-Rh-009）、DH04 孔（PWDH04-16-Rh-012/013/015）の試錐コアは除外する。

スメクタイトの母層である碎屑性堆積物の中で、DH02 孔からの試錐コア 2 件（PWDH02-16-Rh-001/003）のみが上位砂質部と下位泥質部の漸移部に位置する碎屑性堆積物である。殆どのスメクタイトは、3 八面体型サポナイトであり、泥質な碎屑性堆積物ほど熟成（オストワルト熟成）しているものと解析される。ただ、試錐 2 孔からの試錐コア 2 件（PWDH02-16-Rh-003/005）のみが 2 八面体型を示し、かつ、共存鉱物として唯一斜長石が同定されている。

また、緑泥石や C-S-H 固相は、泥質な碎屑性堆積物に多く観察される傾向がある。

碎屑性堆積物を構成している蛇紋石・輝石・角閃石・炭酸塩鉱物などの産状に特徴的な差異はないが、これらの共生鉱物のモード比が、バルク組成を変化させ、その結果、モード比の高い泥質な碎屑性堆積物の方がスメクタイトの形成・進展に優位性を与えているように考えられる。

次に、トレンチ壁面から採取した碎屑性堆積物の鉱物同定結果を検討・解析する。なお、砂質な碎屑性堆積物は、トレンチ 3 からの 4 試料（PWT03-16-Rh-006, Rh-009, Rh-011, Rh-012）、トレンチ 4 からの 1 試料（PWT04-16-Rh-002）、トレンチ 5 からの 3 試料（PWT05-16-Rh-004, Rh-008, Rh-012）である。

殆どのスメクタイトは、3 八面体型のサポナイトで、一部、トレンチ 5 からの 3 試料（PWT05-16-Rh-004, Rh-010, Rh-012）の中で、砂質な碎屑性堆積物に 2 八面体型のスメクタイトが同定されている。

また、緑泥石も試錐コア試料と同様に、泥質な碎屑性堆積物に優勢である。

最後に、EPMA で観察・同定・分析したトレンチ試料の μ -XRD による鉱物同定結果を検討・解析する。ここで注目すべき点は、2 八面体型スメクタイトのスチーブンサイトの同定である。この産状は、すべてのトレンチの泥質な碎屑性堆積物に優勢に同定されているが、3 八面体型サポナイトと斜方輝石とが共生関係にある。このスチーブンサイトの形成によって、碎屑性堆積物のアルミナ成分に乏しい地球化学的な場（状態）が環境条件になっているために、Al 成分

に乏しいスチーブンサイトが形成されたものと示唆される。

一方、ノントロナイトは、トレンチ5のみ同定され、緑泥石と透角閃石と共生している。

これらの鉱物学的特性（組成・鉱物組み合わせ・共生関係など）からスメクタイトの形成・進展を解析すると、パラワンオフィオライト定置後のいわゆる風化過程で、パラワンオフィオライト起源である砂質で粗粒の碎屑性堆積物中で固体状態の交代・置換反応により形成された2八面体型（おそらく、モントモリロナイトの可能性）と、3八面体スメクタイト（サポナイト）、その後、アルカリ地下水環境下で形成・進展（オストワルド熟成）した3八面体型スメクタイト（Mg-Fe-Alサポナイト、Feサポナイト）と2八面体型スメクタイトのノントロナイト、そして、溶液－沈殿反応で形成されたスチーブンサイトとFeサポナイトが考えられる。

表 4.3.1-2 試錐コア試料のX線回折による鉱物同定結果

試料	粘土鉱物		角閃石	輝石	蛇紋石	C-S-H	炭酸塩 鉱物	その他
	スメクタイト	緑泥石	—	斜方輝石	クリソタイル	14 Å トバモライト	方解石	
	Smectite	Chlorite	Amphibole	Orthopyroxene	Chrysotile	14 Å Tobermorite	Calcite	
PWDH01-16-Rh-005	● (3・八面体型)	●	△	△	○	△	△	
PWDH01-16-Rh-006	● (3・八面体型)	▲	○	△	○		△	
PWDH02-16-Rh-001	● (3・八面体型)	▲	△	△	○		○	
PWDH02-16-Rh-003	○ (2・八面体型)	○	○	△	△		△	斜長石 △
PWDH02-16-Rh-005	○ (2・八面体型)	○	○	○(Cpx△)	△		△	斜長石 ○
PWDH02-16-Rh-007	○ (2・八面体型)	○	○	○	○		△	
PWDH03-16-Rh-001	▲ (3・八面体型)	●	○	△	○	△	△	
PWDH03-16-Rh-006	▲ (3・八面体型)	●	○	○	○		△	ギrol石 ○
PWDH03-16-Rh-009	●	▲	○	○	○			
PWDH04-16-Rh-001	○ (3・八面体型)	○	○	○	○		○	
PWDH04-16-Rh-012	● (3・八面体型)	▲	○	○(Cpx△)	○		○	
PWDH04-16-Rh-013					○			磁鉄鉱, スピネル △ ○
PWDH04-16-Rh-015					○		マグネサイト ○	磁鉄鉱, 硫化鉄 ○ ○

※黒塗り印は定方位分析及びエチレングリコール処理を実施して鉱物同定

表 4.3.1-3 トレンチ試料の X 線回折による鉱物同定結果

試料	粘土鉱物		角閃石	輝石	蛇紋石	C-S-H	炭酸塩 鉱物	沸石
	スメクタイト Smectite	緑泥石 Chlorite	— Amphibole	斜方輝石 Orthopyroxene	クリソタイル Chrysotile	14 Å トバモライト 14 Å Tobermorite	方解石 Calcite	濁沸石 Laumontite
PWT02-15-Rh-016	● (3・八面体型)	▲	△	△	○	△	△	△
PWT03-16-Rh-004	● (3・八面体型)	●	○	△	○	△	△	△
PWT03-16-Rh-006	○ (3・八面体型)	○	△	○	○	△	△	△
PWT03-16-Rh-009	○ (3・八面体型)	○	△	△	○	△	△	△
PWT03-16-Rh-011	○ (3・八面体型)	○	○	△	○		○	△
PWT03-16-Rh-012	○ (3・八面体型)	○	○	○	○		△	△
PWT03-16-Rh-019					△			
PWT03-16-C1-002	●	●	○	○	○		△	△
PWT03-16-C1-004	●	●	○	○	○		△	△
PWT03-16-C2-002	○ (3・八面体型)	○	○	△	○	△	△	△
PWT04-16-Rh-002	○ (3・八面体型)	○	△	○	○		△	△
PWT04-16-Rh-006	○	○	○	△	○		△	△
PWT04-16-Rh-009	▲ (3・八面体型)	●	△	△	○	△	△	△
PWT05-16-Rh-004	○ (2・八面体型)	○	○	△	△		△	△
PWT05-16-Rh-008	○ (3・八面体型)	○	○	○	△		○	△
PWT05-16-Rh-010	● (2・八面体型)	●	△	△	△		△	△
PWT05-16-Rh-012	○ (2・八面体型)	○	○	△	○		△	△
PWT05-16-Rh-016		○				(柘榴石△)		
PWT05-16-C1-001	○ (2・八面体型)	○	△	△	○		△	△
PWT05-16-C2-001	○ (2・八面体型)	○	△	○	○		△	△

※黒塗り印は定方位分析及びエチレングリコール処理を実施して鉱物同定

表 4.3.1-4 トレンチ試料のマイクロ XRD による鉱物同定結果

Sample ID	Chrm	Mag	Cpx	Opx	Serp	Plag	Ca-Amph	Cum	Act	Chl	Stev	Sap	Nont	Cal	C-S-H	Unknown
トレンチ3																
PWT03-16-Rh-004	○	○	×	◎	○	×	○	○	○	◎	○	◎	×	×	◎	
PWT03-16-C1-004	○	○	×	◎	○	○	○	○	○	○	○	◎	×	×	×	
トレンチ4																
PWT04-16-Rh-006	○	○	×	◎	○	○	○	○	○	×	○	◎	×	×	×	
PWT04-16-Rh-009	○	○	×	◎	○	○	○	○	○	×	×	◎	×	○	◎	
トレンチ5																
PWT05-16-Rh-008	○	×	◎	○	×	×	○	○	○	◎	×	◎	×	◎	×	
PWT05-16-Rh-010	○	○	○	○	○	○	◎	×	○	◎	×	○	◎	×	×	

4.3.2 XRF 分析による岩石化学的特性

トレンチ及び試錐調査で採取した試料のうち、XRD による鉱物同定に供した試料すべてを対象に XRF によるバルク組成の化学分析を実施した。ここでは、砕屑性堆積物中のスメクタイトの形成・進展の深く関与している地球化学的な形成環境を理解するために、全岩のバルク組成による岩石化学的特性を検討・解析する。

スメクタイトの形成・進展を考察する上で、地球化学的場の提供する主要な初生鉱物は、砕屑性堆積物の原岩であるパラワンオフィオライト超苦鉄質複合岩体を構成する斜方輝石・かんらん石・単斜輝石・少量の Ca-角閃石・クロム鉄鉱・磁鉄鉱そして、極少量の斜長石である。更に、この原岩と水和反応（特徴的な蛇紋岩化作用）により形成された蛇紋石（主に、低温型のクリソタイル）、滑石、磁鉄鉱などである。更に、この蛇紋岩化作用に随伴したとされる比較的低温での緑泥石化作用により形成された緑泥石である。また、アルカリ地下水環境下で沈殿（結晶化）した準安定固相の C-S-H 固相も考慮することとする。

砕屑性堆積物（層）におけるスメクタイトの形成・進展のための地球化学的な場として想定出来るバルク成分は、主に苦鉄質鉱物からの MgO、FeO、SiO₂、少量の CaO、極少量の Al₂O₃ とアルカリ成分などである。特に、アルミ成分・シリカ成分の濃度とそれらの地球化学的挙動（活動度）がスメクタイト形成にとって必要不可欠な成分になる。

これらのバルク成分からのスメクタイト形成・進展を検討するために、スメクタイトの化学成分である SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、Fe₂O₃ の 5 成分に特化した地球化学的挙動(Harker's diagram)を図 4.3.2-1 及び図 4.3.2-2 に示す。

SiO₂/Al₂O₃—MgO 関係図（図 4.3.2-2 下図）からは、トレンチ・試錐から採取した試料は、全体的に正の相関があり、MgO 増加に伴い、シリカ成分に対してのアルミナ成分が減少する傾向を示す。つまり、MgO と Al₂O₃ は負の相関を示す。従って、スメクタイト形成にとってこれらの 3 成分(MgO, SiO₂, Al₂O₃)が好ましい環境条件にあることが示唆される。

SiO₂/Al₂O₃—CaO 関係図（図 4.3.2-2 中図）からは、全体として相関性に乏しく散在し、CaO 濃度とシリカ成分・アルミナ成分との相関が悪い。このことから、スメクタイト形成のための CaO 成分の優位性が弱いことを示唆するものである。

SiO₂/Al₂O₃—Fe₂O₃ 関係図（図 4.3.2-2 上図）からは、全体として弱い負の相関があり、スメクタイト形成のための Fe₂O₃ はシリカ成分・アルミナ成分の増減に係わりなく優位性も弱いことを示唆するものである。

これらの 5 成分の地球化学的挙動から、スメクタイト形成・進展にとって、MgO、SiO₂、Al₂O₃ の 3 成分が必須成分であることが言えそうである。但し、アルミナ成分に富む試料は、トレンチ 5 と DH02 孔に限定されている。この事実から、恐らくスメクタイトの組成上、Al 成分に乏しいスメクタイトの形成環境がローカルな場としてあることが示唆されそうである。

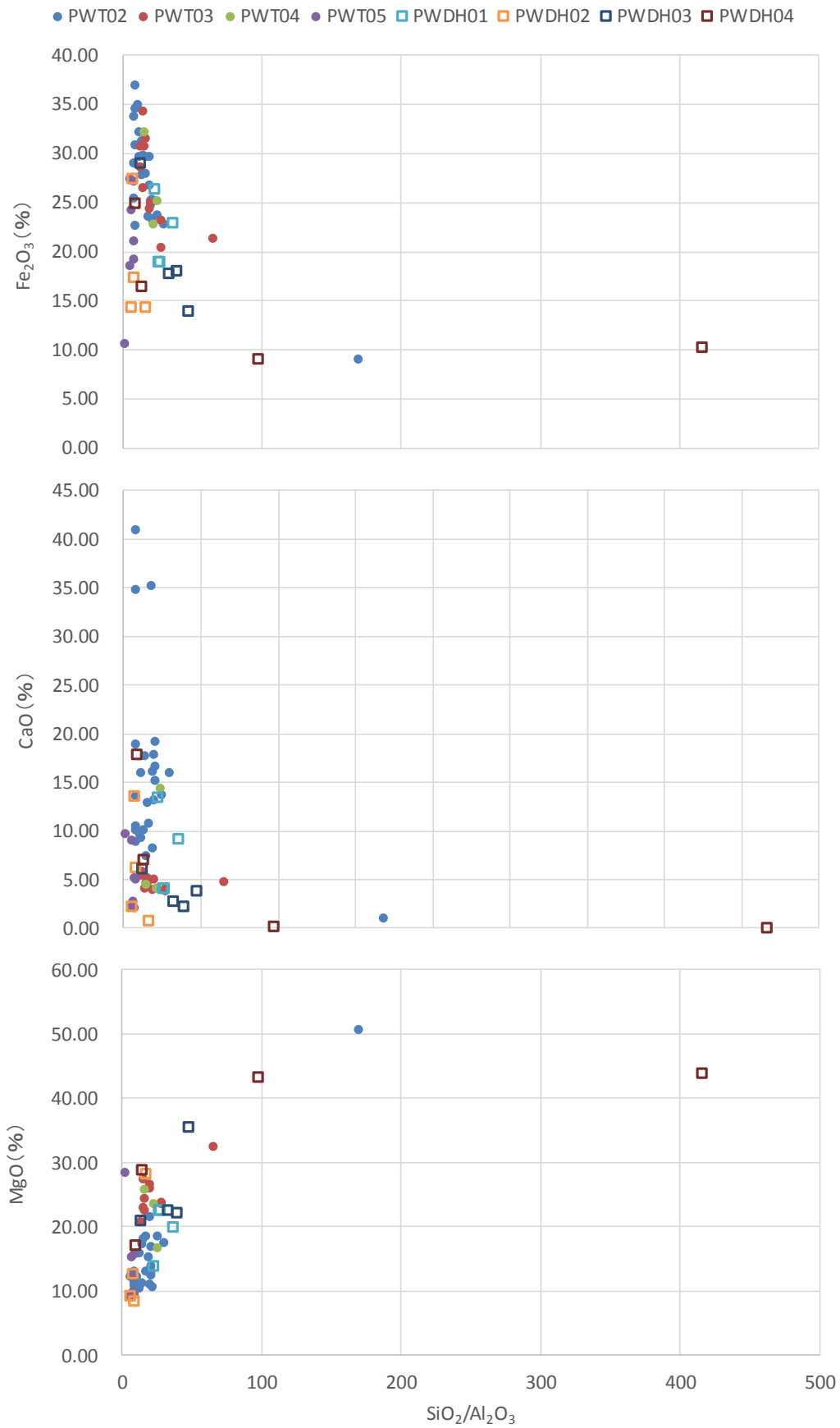


図 4.3.2-1 XRF 測定に基づく化学成分相互の相関($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ — MgO , CaO , Fe_2O_3)

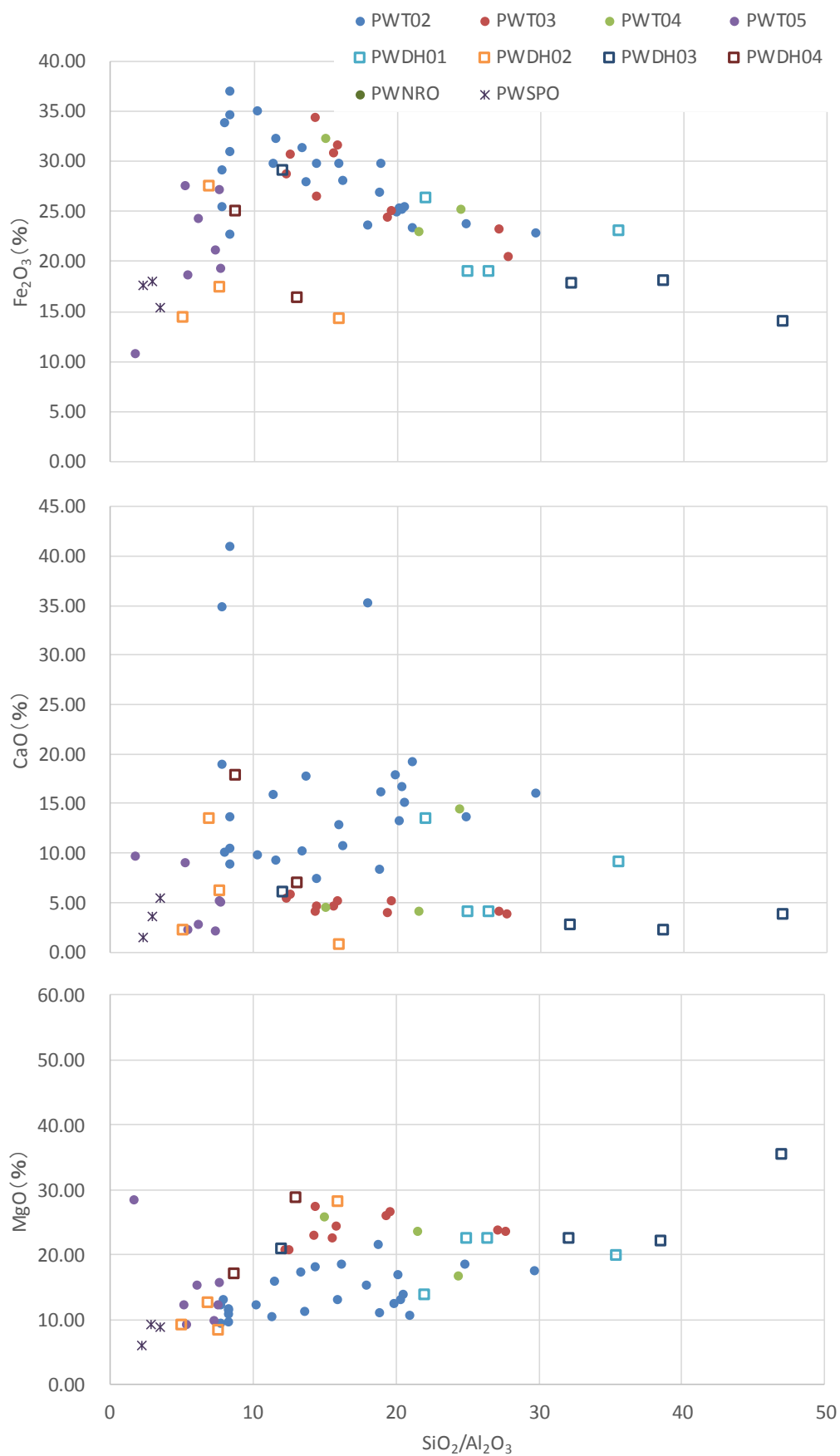


図 4.3.2-2 XRF に基づく化学成分相互の相関($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ — MgO , CaO , Fe_2O_3) (拡大図)

4.3.3 アルカリ湧水（地下水）の地球化学的特性

Narra サイトにおけるアルカリ湧水の流動系は、パラワンオフィオライト基盤岩の断裂系より湧水する裂隙水が、当サイトのアルカリ源泉地点(Narra3-1)を基点として、東方に開いた河川系扇状地様の緩慢な傾斜に沿って表層部を流下（ここでは表層水と呼称する）している。

表層地質は、前述しているように、表層部はトラバーチン（石灰華）起源のルーズな炭酸塩沈殿物である。局所的ではあるが深部へ向かって固結化（岩石化）が進み、炭酸塩堆積層または、塊状の炭酸塩岩が観察される。

また、平成 27 年度に開削したトレンチ 1～2 と平成 28 年度に開削したトレンチ 3～5 及び試錐調査での 4 孔において、アルカリ湧水位置（湧水源）は、トレンチではトレンチ 1 を除き、炭酸塩堆積物（一部、炭酸塩岩）と下位の砂質で粗粒な碎屑性堆積物の境界及び、砂質な碎屑析堆積物と泥質な碎屑性堆積物の境界付近からである。これらのアルカリ湧水をここでは、浅層アルカリ地下水(pH > 11)と呼称する。

また、表層水を試錐掘削時に使用したにも拘わらず、すべての試錐孔内水は、アルカリ地下水(pH > 11)である。これらの事実から、浅層アルカリ地下水は、独立した水理場での流動系を保持しているものと考えられる。

一方、細いクリークを流下している表層水は弱アルカリ性（pH:上流は 9.2、中流は 9.6、下流は 9.6）を示す。この pH の差異は、浅層地下水のアルカリ湧水とは異なる水理場と流動系を持ち、降雨水との混和による希釈と、溶存している炭酸イオンによる緩衝により低減されたものと考えられる。

このアルカリ地下水の水理場やその流動系から、アルカリ地下水との確実な接触（貯留）は、碎屑性堆積物の下部層・下位の泥質な碎屑性堆積物であり、上位の砂質で粗粒な碎屑性堆積物は、一連の風化プロセスでの水理場と地球化学的な場（環境）であることが示唆される。

次に、これらの湧水（地下）の地球化学的特性を表 4.3.3-1 及び図 4.3.3-1 に示す。

図 4.3.3-1 のヘキサダイアグラムから、トレンチ内からの湧水組成は、一部炭酸・炭酸水素イオン濃度に若干の差はあるが、全体としての水質パターンは類似し、Narra サイトのアルカリ源泉のものと酷似している。

また、アルカリ成分や塩素イオン濃度は、おそらく海水の影響を受けた証拠として考えられる。更に、殆ど検出限界濃度の Mg イオンは、世界的にオフィオライト起源のアルカリ湧水（地下水）組成に確認される普遍的な特性である。

このことから、アルカリ地下水環境下でのスメクタイト形成・進展についての考察は、泥質な碎屑性堆積物が有効であることが示唆される。

表 4.3.3-1 ナチュラルアナログ調査地点（パラワン島及びビルソン島）の水質分析結果

Site	Palawan Riotuba- Waterfall	Palawan Brooke's Point - 7 Falls	Palawan Narra -1 Hot Spring	Palawan Narra -3.1 Hot Spring	Palawan Narra -3.1 Hot Spring	Palawan Narra -3.2 Trench3	Palawan Narra -3.2 Trench4	Palawan Narra -3.2 Trench5	Luzon Poonbato	Luzon Maneluag Hot Spring - M1	Luzon Bigbiga - Well-1	Low alkali cement leachates (PNC 1997)*
採取年 Sample No.	2015 Riotuba Mine O	2015 7 Falls 1 O	2016 Narra1 San Isidro O	2015 Narra3-1 O	2016 Narra3-1 O	2016 Narra3-2 Trench3 O	2016 Narra3-2 Trench4 O	2016 Narra3-2 Trench5 O	2013 P-2 G	2013 M1 G	2014 Well1 G	1997
pH	10.01	9.31	10.64	11.16	11.37	11.37	11.17	11.36	11.41	10.80	9.52	11.09
ORP(Eh) [mV]	119	-387	-270	-450	-867	-111	-30	-152	-111	-420	8	-
Temp [°C]	29.3	37.9	39.3	38.6	38.5	33.7	33.4	29.9	28.0	32.9	29.2	60
CH ₄ [ppm]	0	0	>700	0	200	0	0	0	> 5000	2090	0 (0~560)	-
H ₂ [ppm]	0	0	0	0	0	0	0	0	50~1320	0 (0~62)	0 (0~130)	-
Na ⁺ [ppm]	2.00	164	78.0	48.6	50.4	50.4	47.1	48.2	24.3	26.3	100.6	43
K ⁺ [ppm]	0.44	3.38	0.60	2.94	2.36	2.39	2.54	2.24	1.45	0.375	1.05	13
Ca ²⁺ [ppm]	5.00	3.80	3.70	37.5	50.6	48.5	36.4	44.8	92.5	29.9	1.63	16.8
Mg ²⁺ [ppm]	16.4	1.31	0	0.02	0.01	0.01	0.02	<0.01	0.24	0.03	0.02	-
Si ²⁺ [ppm]	< 0.5	31	38	0.9	0.29	2.9	2.3	4.1	11	17	72.3	-
Al ³⁺ [ppm]	< 0.01	< 0.01	0.29	0.07	0.13	0.08	0.10	0.13	1.41	1.05	0.97	0.3
Fe ⁽²⁺³⁺⁾ [ppm]	0.08	0.02	0.01	0.02	0.01	0.05	0.03	0.01	0.18	< 0.001	0.0058	-
Cl ⁻ [ppm]	28.6	162	58.8	29.5	28.0	27.0	28.5	27.8	12.9	17.8	4.50	-
SO ₄ ²⁻ [ppm]	0.03	15.7	2.56	0.18	0.05	0.02	0.21	<0.01	0.05	0.364	48.0	-
HCO ₃ ^{**} [ppm]	21.2	121.0	11.3	0.09	0.5	<0.1	25.5	3.6	1.6	30.0	135.6	-

* wt % - Portlandite Cement: Silica Fume: Fly Ash=40: 20: 40

**HCO₃⁻ -アルカリ度滴定結果から算出したHCO₃⁻ + CO₃²⁻の値

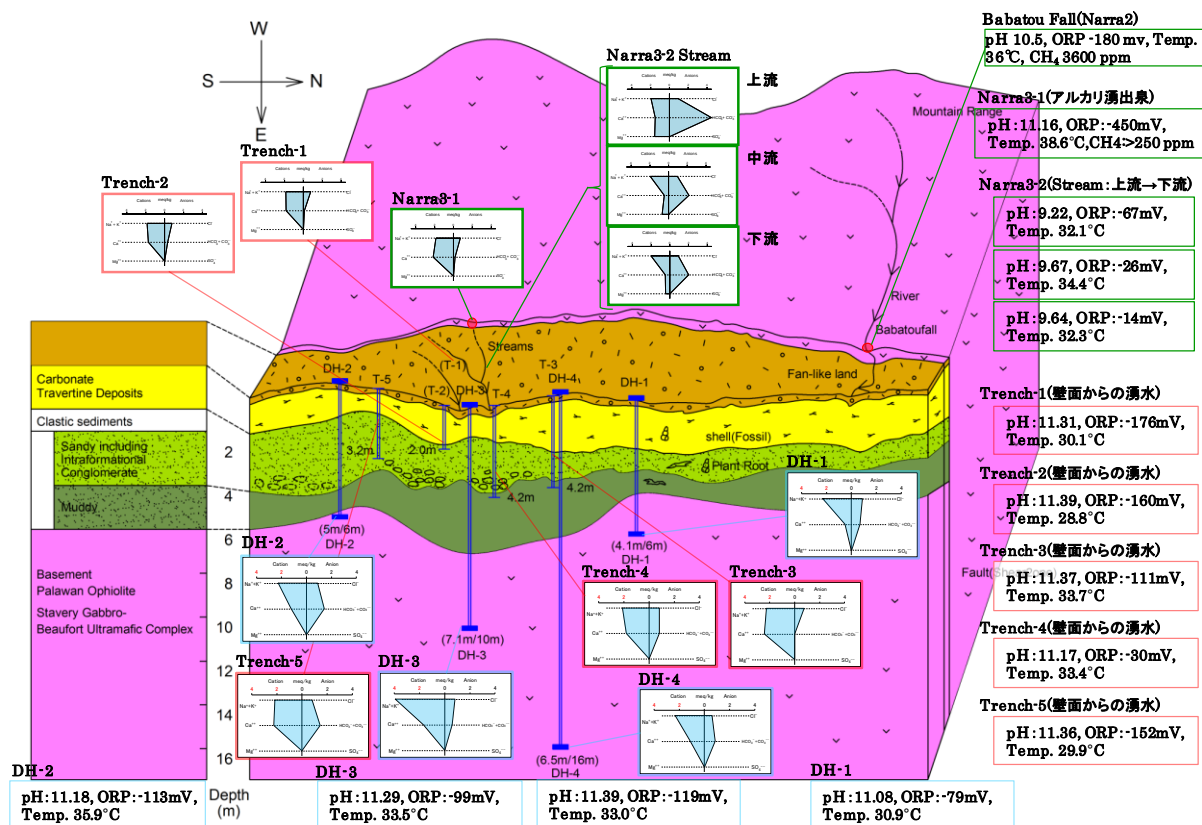


図 4.3.3-1 Narra3 調査地区の模式層序学的断面図と地下水（湧水）の水質

4.3.4 オフィオライト・塩基性岩起源の碎屑性堆積物中のスメクタイトの形成・進展

最初に、Narra サイトに分布するパラワンオフィオライト起源の碎屑性堆積物で同定・観察されたスメクタイトの形成・進展を考察する上で、同様なテクトニクス場の地質鉱物学的・地球化学的環境に類似している事例研究を文献調査し、その結果を要約する。

ここでは、いわゆる超苦鉄質岩石の風化・変質過程で形成されるスメクタイトの産状が数多く報告されている文献調査を活用して、Narra サイトで確認されてスメクタイトの形成プロセスと、その地球化学的な場（形成環境）を比較・参考できるデータ・知見を取得する。

一般的に、超苦鉄質岩石（玄武岩・斑レイ岩・橄欖岩で代表されるオフィオライト複合岩体など）の風化作用により、スメクタイトを含む種々の粘土鉱物が形成されることが数多く報告されている[12][15]。

表層地下水系パスに密接に関係する風化作用では、早期は陽イオン溶出する層状のケイ酸塩鉱物の生成で始まり、晩期は針鉄鉱・カオリン鉱物のような Mg-Fe または Al の端成分鉱物で示される風化鉱物の形成が一般的である。

但し、風化過程では、天水起源の表層水の水質（組成）が、ローカルな pH, Eh であっても風化プロセスにとって極めて重要な役割を演じる因子である。仮に、この風化プロセスを速度論的に考察するなら、原位置での表層水（天水起源）の組成と酸素分圧の測定が不可欠である。

最初に、超苦鉄質鉱物の代表的初生鉱物（輝石、かんらん石、角閃石など）の風化作用とその風化プロセス（一部メカニズム）について、特に、風化過程で重要因子である溶解プロセスや、その結果としての風化変質鉱物の形成について検討する。風化プロセスは、新鮮な母岩の岩石学的・鉱物学的・地球化学的パス（岩石から土壌）を水平・垂直方向に展開し、①母岩の鉱物学・岩石学、②表層系（開放系・閉鎖系）、間隙タイプ・サイズ、地下水賦存状態、③二次鉱物の鉱物学的・構造配列（溶解メカニズムと溶解速度）に着目して風化プロセスにおける鉱物学的・岩石学的・地球化学的に考察することである。原理的には風化に伴う溶液パスは物理化学的な状態に強く依存することが解っているので、それらの風化段階については、早期では鉱物粒内の腐蝕（粒界・縁・割れ目・双晶境界・転移など）が生起する。さらに、風化プロセスでの鉱物の割れ目の発達、透水性、地下水の浸水速度、透過水量・流速などにより支配されるために、その結果、風化作用を大きく規制することになると指摘されている[16]。

風化プロセスにおける重要な鉱物溶解プロセスは、既存鉱物（前駆鉱物）の結晶構造学的方位を維持して転移的置換(Topotactic Replacement)する現象である。例えば、鉱物の溶出は表層水の pH に依存して、アルカリ土類元素が溶出する。また、サポナイトが、高 pH で中粒の堆積物（岩）に産状・観察される。

一方、土壌中では、バーミュキライトがサポナイトより優勢に産状する[17]。また、Kolel 斑レイ岩中の輝石の風化生成物については、その風化プロセスを代表する鉱物が、スメクタイト→緑泥石→針鉄鉱に変換していることが報告されている[18]。Al に乏しいスメクタイトの好ましい形成環境は、地球化学的に微少な環境(Micro-environment)である岩片質な碎屑性堆積物で、ハロイサイトは土壌的な環境を好むと指摘されている[19]。

次に、輝石の溶解による二次鉱物の形成に関する熱力学的シミュレーション によるアプローチ

を紹介する。溶解については理論的な調和溶解とし、速度論的效果（影響）は考慮しない。また、初生の pH、 $O_2 \cdot CO_2$ フガシティー、温度、開放系で限定された溶液と、既知鉱物の混合相を対象としている。両輝石の二次鉱物の形成は、連続的な置換による「Fe・Al 含有生成物（針鉄鉱・カオリン・スメクタイト）」の形成であるとしている。粘土鉱物の固溶体組成を著しく支配するのが酸素分圧と、Al-含有量であると指摘している[10]。

次に、実験事例を取り上げてみる。この実験では pH6 で、非化学量論的に Ca, Mg, Si が溶脱する実験結果では、頑火輝石（Enstatite, 斜方輝石）では Mg が Si より多く溶脱し、透輝石（Diopside, 単斜輝石）では、Mg/Si が一定であれば、Ca が Mg, Si より優先的に溶脱、普通輝石（Augite, 単斜輝石）では Mg は、Ca より優先的に溶脱する。なお、溶脱陽イオンは、 H^+ か H_3O^+ のいずれかに交換（陽子化された表層面）され、比較的ではあるが Ca あるいは Mg-溶出層は輝石の表面に生起する。

また、非晶質物質は水和相または陽子化された表層面に発達する。この非晶質物質は閉じた系として表現され、例えば、サポナイトが地下水面や下降斜面付近に観察されることがその一例である[10]。

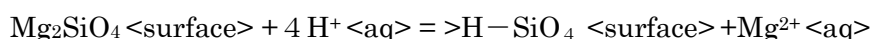
次に、超苦鉄質岩石のラテライト化作用プロセスでの初生両輝石の溶解・沈殿を考えてみる。一般的であるが斜方輝石は単斜輝石より早く風化される。その理由として、単斜輝石はタルク様鉱物相を伴い、好都合な格子適合層を備えているからと示唆している。このことは、単斜輝石が斜方輝石より転移制限表面を形成し易いからであると解釈でき、その事例として、透輝石の風化程度は 2 倍であるために均質な鉄サポナイトを形成すると指摘している[16]。

また、頑火輝石や透輝石が部分的に熱水変質を受けると緑泥石に、そして温度依存性があるが、最終的には緑泥石-バーミキュライト（苦土蛭石）と、副成分鉱物として針鉄鉱の仮像様な弱い空隙性のある鉱物に置換される[20]。

普通輝石の風化作用は、調和溶解によりネットワーク状に組織されたバーミキュライトと非晶質物質を形成するが、いかなる漸移ゲル相は形成しない。つまり、これらの非晶質物質は、予測される水和相か、陽子化された表層面の発達過程での未成熟な風化生成物であると解釈できる[21]。

次に、かんらん石の風化プロセスについて紹介する。かんらん石の風化・分解作用の晩期には、3 八面体スメクタイトとハロイサイト（ハロイ石）が随伴する。一般的であるが、早期生成されたスメクタイトは、3 八面体構造を示すが、風化作用が進むと 2 八面体型のバイデライト-ノントロナイト様鉱物に置換される。更に風化作用が進むと、これらのスメクタイトは非晶質で、より結晶化した酸水素酸化物(Oxyhydroxides)に置換されてしまう。この形成環境はより開いた系で平衡反応からかなり離れた状態であると考えられる。かんらん石の溶解速度は、鉱物自身の組成、結晶学、転位、密度、微細な組織特性と、外部環境としては、溶液組成・pH、イオン活動度、Eh などに支配され、酸性環境では b - 軸に沿ってより溶解し易い。つまり、溶解は、(010), (hk0), (hk0)に平行に食凹(etch pits)を形成しながら生起すると指摘されている[22]。

一方、ややアルカリ環境下では、シリカに富んだ複雑な先駆物質が下記の反応により、 Mg^{2+} イオンを伴う H^+ イオンの置換を通して鉱物表面に形成することが指摘されている[23]。;



これらの事象から、複雑な表層部の分解については、酸性環境では苦土かんらん石溶解制限の速度制限段階にあり、苦土かんらん石の鉱物粒は特徴的に食刻される。かんらん石のこのような食刻兆候と構造的溶解の関係についても検討されている[24]。

次に、共生鉱物としての輝石、かんらん石と角閃石の風化作用について紹介する。風化したスカルン鉱物であるヘデンベルグ輝石のノントロナイトへの変換プロセスとそのメカニズムは、最初に $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot \text{Si}^{4+}$ イオンが溶出・消失し、その後、 Fe^{2+} イオンの酸化・水和反応の結果、4配位の Si と 8 配位 Fe^{3+} の鎖の再結合が進み、{010} 輝石の鎖へ移動し、ノントロナイト様滑石のユニットを形成したものである。頑火輝石の場合は、滑石への転移反応（輝石の(001), (100), (010) が、それぞれが滑石の (100), (001), (010) に対応）があることが指摘されている。更なる風化作用により、優先的にスメクタイトによる滑石の置換や、時折、スメクタイト→緑泥石への置換により消失するような進行的な関係を示すことが指摘されている[25]。

また、風化した斑レイ岩中の普通輝石・紫蘇輝石(Hypersthene)はバーミュキュライトの仮像として産状することが指摘されている[21]。

輝石・角閃石の溶解に対する表層制御メカニズムは、風化鉱物粒に普遍的に食刻が観察されることである。普通輝石・普通角閃石は、かんらん石と比べて溶解が弱く安定であるが、斜方輝石は粘土化され易く、スメクタイト（2 八面体型のバイデライト・ノントロナイト、3 八面体型のサポナイト）に置換され易いと指摘されている[26]。

次に、Narra サイトの碎屑性堆積物にみられる極めて少量である斜長石・カリ長石の風化作用について紹介する。これらの長石類の風化作用により、Ca-K-Fe を含有するスメクタイトへ置換し、更なる風化作用により、ハロイサイト・ギブサイト（ギブス石）へ置換し、最終的にはサプロライトに置換される。風化作用に伴う長石類の溶解は、溶出層の仮説（Si・Al イオンに対する陽イオンの溶出制限）が適応され、最初にこれらの陽イオンが H^+ イオンに置換され、長石内部からの固体状態メカニズムにより外部の溶液 に溶出層を通して拡散していくことが指摘されている[27]。

長石の溶解（溶解速度）は、Na に富む曹長石より Ca に富む灰長石が溶解し易く、酸性環境下では溶解を促進する。これは錯体の性質より、むしろ高プロトン濃集を促すからである。また、長石溶解における転位と微細構造への影響については、転位と欠陥から転位と溶解速度の関係を明らかにすることと、風化作用に伴う溶液の飽和度にも深く関与している。特に、微細組織の代表であるカリ長石中の曹長石の微細なラメラ組織がその良い事例である。長石類の一般的な風化生成物は、ハロイサイト、カオリン、ギブサイトの産状で、灰曹長石の場合では、カオリン＋スメクタイトである。

次に、変質鉱物としての緑泥石の風化・変質作用は、豪州の北部準州にある Koongarra ウラン鉱床の表層部（酸化帯）での詳細な研究がある。風化帯の母岩は石英 - 雲母片岩で、外側（地表）に向かって；緑泥石→緑泥石 - バーミュキュライト（中間層）/ 中間地層→バーミュキュライト（カオリン）＋細粒の Fe-酸化物に分帯される。このバーミュキュライトの形成プロセスは、Fe, Mg の消費 と若干の Al の消失により特徴付けられている[28]。その詳細なメカニズムは、滑石シートの非化学量論的な優先的溶解によると指摘している[29]。

玄武岩の場合では、緑泥石の転移から規則型中間層緑泥石を経てバーミュキュライト（コーレン

サイト）へと変換すると指摘されている[30]。

最後に、超苦鉄質岩の主要な構成鉱物（斜方輝石・かんらん石・単斜輝石・角閃石・長石）と特徴的な変質鉱物（蛇紋石・緑泥石）の風化・アルカリ変質反応による風化生成物（主に粘土鉱物）について取りまとめる。

風化した岩石プロファイルの基底部における特別に閉じた系・平衡に近い環境では、かんらん石、両輝石、角閃石、緑泥石は、定方位の膨潤性 3 八面体型粘土鉱物（スメクタイト、パーミキュライト、中間層雲母など）へ転移している。その産状は先駆鉱物の仮像である。それらに加えて、Fe-鉱物（針鉄鉱・赤鉄鉱）の産状である。このような鉱物学的方位（配位）の特徴は、前駆鉱物組成と風化生成物の結晶構造（結晶学的方位）に密接な関係を保持しているからである。それは風化岩の長石分解による粘土鉱物の形成において、前駆鉱物の結晶構造を支配するフレームワークに支配され層状構造へ余儀なくされるためである。例えば、長石からスメクタイトまたは、ハロイサイトの変換などが例示的な事例である。

非層状のケイ酸塩鉱物の表面での水による溶解現象については、残存表層の形（鉱物溶解速度を支配する表層の厚さ）と、これらの残存層の欠如した中間の鉱物表面での溶解に対する非調和溶解と調和溶解に依存し、さらに、構造上の転位と欠陥サイトでの優先的溶解や、転位による密度変化と溶解速度間に内在する何らかの関係を明らかにするために数多くの議論がされているのが現状である。

今後は、特定の鉱物の風化状態のもと、かんらん石、両輝石、角閃石などの苦鉄質鉱物を対象に、水（アルカリ湧水）による溶解プロセスで形成される陽イオン溶出制限とその現象を適切に理解することが先決である。具体的には、Ca に富む斜長石の溶解、Na に富む斜長石とカリ長石のそれぞれの表層の厚さ、風化プロセスでの陽イオンのプロトンの減少、これらの初生鉱物の溶解が調和溶解または、非調和溶解になる現象を明らかにすることが求められている。

Narra サイトでの超苦鉄質複合岩類（原岩） 起源である碎屑性堆積物の風化作用による風化生成物と、アルカリ地下水環境下での溶解・沈殿反応による変質生成物について考察する。 前述しているように、風化生成物である碎屑性堆積物は、原岩の主要な初生鉱物（斜方輝石・かんらん石・単斜輝石・角閃石）と、2 つの特徴的な変質反応（①岩石－水相互作用である水和反応による蛇紋岩化作用、②熱水環境下での緑泥石化作用）で形成された前者の蛇紋石（ほとんどがクリソタイル）と後者の緑泥石で構成されている。

Narra サイトの碎屑性堆積物の風化・変質作用は、表層付近の風化部と、溶脱環境を示す下位の泥質部（一部土壌化）の露頭でそれぞれ観察される。風化・変質作用の程度は風化過程での岩片の大きさや表層水などとの接触時間・組成・pH・Eh などの地球化学的環境に支配される。特に、碎屑程度による岩片の大きさとして、超苦鉄質岩石そのものの岩片か、鉱物片（鉱物サイズ）であるかで風化・変質作用により形成される風化・変質鉱物組織の差異が観察される。碎屑程度が鉱物サイズであれば、風化・変質反応による変質鉱物は、本来の初生鉱物の結晶学的骨格を保持して、個々に自形または半自形の形状を示す交代・置換の組織になる。

一方、細粒化された苦鉄質鉱物（有色鉱物：斜方輝石・かんらん石・単斜輝石・角閃石など）の風化・変質過程で、アルカリ湧水による溶解・沈殿反応による二次鉱物が形成する特徴的な組織（鉱物粒間の充填や、流理形状での結晶成長など）が観察される。

前者はパラワンオフィオライトの比較的低温の初生熱水変質作用（蛇紋岩化作用と緑泥石化作用）を受け、その後、風化過程で形成された碎屑性堆積物中の鉱物サイズでの風化プロセスで数多く観察される苦鉄質鉱物の交代・置換反応によるスメクタイトの形成である。後者は、変質鉱物（主に蛇紋石や緑泥石など）の交代・置換（変換）やアルカリ湧水（地下水）との溶解・沈殿反応によるスメクタイトの形成である。

(1) 碎屑性堆積物中のスメクタイトの鉱物学的特性

碎屑性堆積物の風化・変質反応プロセスで形成されたスメクタイトの鉱物学的特徴（形状・共生関係・組織・構造など）について、偏光顕微鏡、 μ -XRD と EPMA（二次電子像・後方散乱電子像）観察結果により検討する。

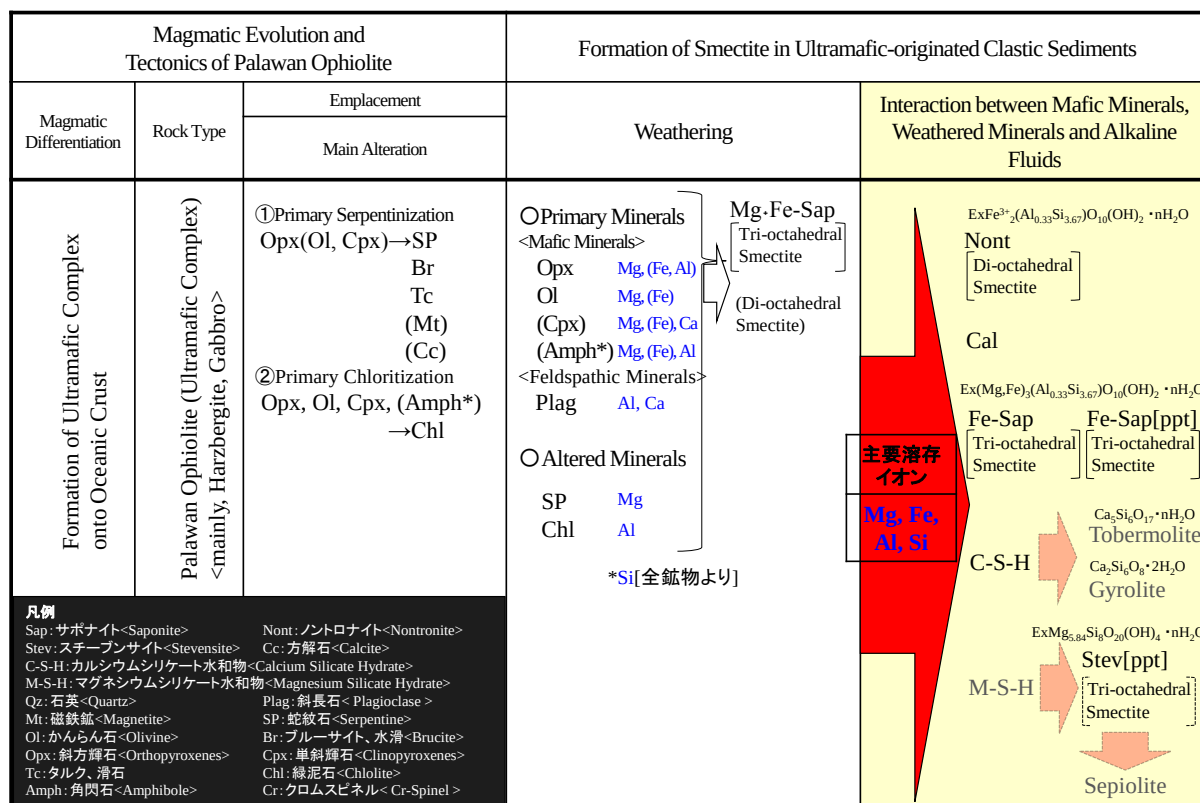
Narra サイトでの碎屑性堆積物に産状するスメクタイトは、風化・変質過程で形成されたものと、アルカリ地下水環境下で形成されたものがある。前者を第 1 世代のスメクタイト、後者を第 2 世代のスメクタイトと便宜上呼称する。これらのスメクタイト形成のための変質反応プロセスは、前駆鉱物（初生苦鉄質鉱物と蛇紋石・緑泥石の変質鉱物）の交代・置換と、前駆鉱物とアルカリ溶液との溶解・沈殿である。更に、過剰な Ca イオンと Si イオンが濃集した C-S-H と共存するアルカリ溶液からの共沈としてスメクタイトの沈殿により形成されたものと想定している。ここでのスメクタイトは、3 八面体型スメクタイトであるサポナイト、3 八面体型スメクタイトで M-S-H を前駆体とするスチーブンサイトと 2 八面体型スメクタイトであるノントロナイトである。

図 4.3.4-1 に示すように、第 1 世代のスメクタイトは、前駆鉱物の斜方輝石・かんらん石・単斜輝石と極少量の角閃石が蛇紋石化作用を受けて変質した蛇紋石と、緑泥石化作用による前駆鉱物の変質した緑泥石が風化・変質作用により、前駆鉱物を完全に交代・置換して形成（変換）されたものと考察できる。

従って、これらの前駆鉱物の風化生成物は、それぞれの鉱物固有の結晶形を保存した仮像を示すことになる。但し、これらの風化生成物が、完全に交代・置換されず前駆鉱物の外縁部に変質反応縁様に交代するものや、細粒化に伴う碎屑による小さな割れ目・劈開を充填するような形状を示すものもある。

また、蛇紋石の外側を緑泥石が取り囲み、その最外縁部にスメクタイトが形成するような鉱物分帯を示すものも観察される。これらの鉱物分帯やその組織などから風化・変質プロセスを解読することが可能になる。また、図 4.3.4-1 に示すように、角閃石が緑泥石やスメクタイトに完全に交代・置換されるものと、部分的に外縁部の変質反応様にスメクタイトが形成されるものもある。さらに、少量であるが、斜長石の交代・置換によりスメクタイトが形成されている。

一般的傾向として、風化・変質反応によるスメクタイト形成に寄与した前駆鉱物は、主に初生鉱物の斜方輝石と変質鉱物の蛇紋石と少量の緑泥石である。これらの前駆鉱物から形成された第 1 世代スメクタイト組成は、原理的に Al に乏しい Mg-(Fe)スメクタイトであると推測できる。



Amph*: Pargasite, (Cummingtonite, Actinolite, Tremolite) ppt: precipitation

図 4.3.4-1 パラワン島 Narra 地区のス멕タイト生成に係る鉱物変遷プロセス

(2) 超苦鉄質砕屑性堆積物中のスチーブンサイトの形成・進展

今年度の調査により、初めて「Al 成分に乏しい 3 八面体型スチーブンサイト」が同定・観察された。このスチーブンサイトの産状について、鉱物学的・鉱物化学的特性に着目し、その形成プロセスと場である地球化学的環境を考察するための手助けとなる文献調査による検討を行った。

文献調査では、Narra サイトの地質構造的（テクトニクス変遷）・岩石鉱物学的・岩石化学的・地下水の地球化学的特性などが共通する、他の地域でのスチーブンサイトの形成・産状（共生関係・組織など）についての参考文献による事例研究結果を比較・検討することとした。

最初に、超苦鉄質複合岩体（オフィオライト）の蛇紋岩化作用に密接に関係して、スチーブンサイトが形成・産状している研究事例が、ギリシャ・中央部に分布する Othrys オフィオライト複合岩体を構成している蛇紋岩の割れ目充填物である蛇紋石を交代して産状する Ni-rich スチーブンサイトである。このスチーブンサイトは 2 タイプの化学的特徴があり、1 つは、Mg-rich, Ni-poor のもの、2 つは Ni-rich のものである。後者は天水起源の浅層環境で形成されたものの解釈している。ただ、これまでにスチーブンサイトの産状報告が少ないのは、スチーブンサイトの不安定性に起因することと、これまでの XRD 同定手法（前処理も含む）が十分でなかったことの要因にあると指摘し、新たな前処理法と XRD 回析図の解析法を提案している[31]。

また、塩基性－超苦鉄質岩石の風化－変質作用や、蒸発岩を随伴する塩湖の湖底堆積物中に

スチーブンサイトやサポナイトのような Mg 成分に富むスメクタイトの産状が報告されている [32][33][34]。

さらに、塩基性－超苦鉄質岩の熱帯特有な風化過程、例えば、ラテライト化作用においても形成されることが報告されている [11][35]。そのスチーブンサイトは無秩序型 Ni-rich 滑石 (Pimelite) であり、Ni は 3 八面体成分であると報告されている。

一方、低温で天水起源の浅成環境で形成された Ni-rich スチーブンサイトは、本質的には Si, Mg と Ni の化学成分のみで、Fe, Al, Ca とアルカリ成分を必要としない Mg-スメクタイトである [36]。

ニュージーランドの蛇紋岩化したかんらん岩岩砕中の自生鉱物として、スチーブンサイトと、共生鉱物として、方解石、アラゴナイト、曹灰針石（ペクトライト）、蛇紋石（クリソタイル）が産状していることが報告されている [37]。

次に参考として熱水作用によるスチーブンサイトの形成については、イタリア・シチリア島の Hyblean 超苦鉄質岩の台地の事例がある。台地の基盤岩はスピネルレールゾライトとハルツバージャイト（80%以上蛇紋岩化作用が進む）で、後期中新世に浅い地殻内に定置したオフィオライト複合岩体である。特に、スチーブンサイトの産状は粘土層（Carlentine 層群：炭化水素を含む粘土）へ泥岩ダイアピルとして貫入している露頭で確認されている。この貫入周辺には蛇紋石と海泡石、随伴鉱物として Fe-サポナイト、炭酸塩鉱物（方解石、少量のアンケライト）、石英、黄鉄鉱、クリソタイル、沸石（フィリップサイト）が産状する。これらの鉱物は特徴的に軽希土元素が多く含有されている。これらの鉱物組み合わせから、生成環境は、高温（350-400℃）で、Si に富んだ熱水と海水の混合であると報告している [38]。

また、かんらん岩と斑れい岩との熱水反応による、Mg-スチーブンサイトの形成反応として；
 $6\text{Mg}^{2+} + 4\text{OH}^- + 8\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} (\text{Mg-stevensite}) + 8\text{H}^+$ を示している [39]。

更に、海泡石（セピオライト）－水系における熱水反応によると、10-20%海泡石含有の出発物質は 240℃、24 時間でスチーブンサイトが形成（セピオライトの溶解後、直接沈殿により形成）される。この反応は温度依存性が顕著であることが報告されている [40]。

一般的であるが、珪灰岩への Mg に富んだ熱水作用による滑石鉱床中にスチーブンサイトの産状が報告されている [41]。

モロッコ国の第三紀苦灰石質湖底堆積物にスチーブンサイトと海泡石（セピオライト）の共生が確認されている。このスチーブンサイトは形状的には湾曲層から羽毛状になり、最終的には海泡石に完全に交代置換されている。形成環境としては乾燥期の場合であれば、相対的にシリカ成分に富み、湖水の pH が小さくなるにつれて安定することが報告されている [42]。

そして、スチーブンサイトがサポナイトへ変換することが報告されている [32]。

これらを取りまとめると、スチーブンサイトの産状からは、Mg/Si 比が大きく、アルカリ環境で、塩基性－超苦鉄質岩石の風化・変質鉱物（蛇紋石などと共生）として、また、高い塩分濃度が好ましいとされる蒸発岩を随伴する塩湖堆積物中に形成・産状する。その形成条件としては、先駆物質（鉱物）の組成、溶液組成・pH、続成・熱水プロセスなどに規制されることが報告されている [34][43]。

以上の文献調査から、スチーブンスサイトの鉱物学的・鉱物化学的特徴から考察すると、主な前駆鉱物としては、蛇紋石 $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ 、セピオライト $[\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 、曹灰針石（ペクトライト） $[\text{Ca}_2\text{NaH}(\text{SiO}_3)_3]$ 、ケロライト $[(\text{Mg}, \text{Ni})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、珪灰石 $[\text{CaSiO}_3]$ などの交代・置換（変換）、沈殿により形成される。形成環境としては天水環境・熱水環境下の両者で、天水の場合はアルカリ地下水環境下のもと Mg に富む（Si/Mg 比が高くない）溶液や、Mg に富む熱水溶液を具備する場であることが示唆される。

(3) Narra サイトの超苦鉄質砕屑性堆積物中のスメクタイトの形成・進展

Narra サイトの基盤岩であるパラワンオフィオライト（超苦鉄質複合岩体）を起源とする砕屑性堆積物に含有しているスメクタイトの形成・進展について、特に、偏光顕微鏡観察、 μ -XRD・EPMA による鉱物組み合わせ・組成・共生・組織・構造などに着目し、スメクタイトの形成・進展を検討する。

最初に、スメクタイトの形成・進展を考察する前提条件としての環境条件と、その状態変遷を想定する。

① 風化段階

パラワンオフィオライトの風化過程で、主に物理的風化作用による機械的な破碎化・運搬—移動・沈殿プロセス

出発物質：低温での蛇紋岩化作用の進んだ超苦鉄質岩類起源の砕屑性堆積物

地下水組成：天水起源組成（一部、蛇紋岩化作用で生成したアルカリ水との混和の可能性）

地球化学的な環境：酸性から中性（可能性）、酸化環境

② 堆積段階

砕屑性堆積物の更なる破碎化と細粒化が進み、移動・堆積（堆積量増加に伴う荷重の結果、不連続的（局所的）ではあるが、固結化が進む）・再堆積し、部分的であるが化学的風化作用の始動プロセス

出発物質：比較的粒径の小さい複数の苦鉄質鉱物や、細かく砕屑された蛇紋岩質岩片の集合体

地下水組成：Ca-OH タイプ（超苦鉄質岩石と水溶液の相互作用（蛇紋岩化作用）により形成）のアルカリ性、若干海水（Cl, K など）の影響

地球化学的な環境：風化段階からの砕屑性堆積物の堆積・荷重による固結化が進み、水和、加水分解、溶解など水を中心とした接触反応で鉱物スケールでの分解・溶脱などの進行、還元環境

更に、砕屑性堆積物に現生化石であるカワニナ（沿岸域で棲息し、淡水・海水を棲み分ける）が観察・同定されていることから、一時期、浅海性（沿岸域）環境下での堆積／再堆積があったことが考えられる。

これらの砕屑性堆積物の岩石鉱物学的・地球化学的特性に拘束されそうなスメクタイトは、風化段階の風化過程で形成されたものと、堆積段階、すなわちアルカリ地下水環境下でのスメクタイトの形成・進展するものとに大別して考察することである。特に、EPMA による分

析結果の中で、スメクタイトの形成・進展プロセスを検討する上で、極めて重要且つ不可欠であるスメクタイトの組成・共生関係・組織・構造などを詳細に観察することが基本になる。

分析試料内訳は、砕屑性堆積物の上位層である砂質な試料は、トレンチ 5 の PWT05-16-Rh-008, -010 の 2 試料、下位層である泥質な試料はトレンチ 3 の PWT03-16-Rh-004, PWT03-16-C1-004 と、トレンチ 4 の PWT04-16-Rh-006, -009 の総数 6 試料である。

トレンチ 5 からの採取した 2 試料の砂質な砕屑性堆積物におけるスメクタイトの産状・共生関係・組織・構造などから判断すると、PWT05-16-Rh-008 試料のスメクタイトは、緑泥石・カミングトナイト (Ca-角閃石)・斜方輝石・単斜輝石を取り囲む様な交代・置換や苦鉄質鉱物の構造を保存した固相置換 (仮像) により形成されたスメクタイトであることが解釈できる。これらのスメクタイトはすべて 3 八面体型のサポナイトである。

また、若干、炭酸塩沈殿物と随伴する砕屑性堆積物では一部、サポナイトの粒間充填物として産状する (図 4.3.4-2 参照)。

PWT05-16-Rh-010 では、Al 成分に乏しいスチーブンサイトがサポナイトに取り囲まれて産状している。この産状から、スチーブンサイトがサポナイトに交代・置換されたものと解釈される。これらのサポナイトは、Fe 成分に富むの成分 (ノントロナイト成分に富む) のサポナイト質ノントロナイトである。また、Ca 成分に富む斜長石 (An₇₈Ab₂₂)、斜方輝石や単斜輝石、緑泥石と Ca-角閃石・緑泥石の微細集合体からの交代・置換によるノントロナイトが形成されている (図 4.3.4-3 及び図 4.3.4-4 参照)。

次に、砕屑性堆積物の下位に位置する泥質な試料について検討する。トレンチ 3 の 2 試料の内、PWT03-16-Rh-004 にはスチーブンサイトが観察される。その産状から、スチーブンサイトは Ca-rich 角閃石を交代・置換しているが、その外縁部では緑泥石が交代・置換している。この 3 者のスチーブンサイト・Ca-rich 角閃石・緑泥石の形成プロセスがかなり複雑のように考えられる。また、蛇紋石を交代・置換によりサポナイトが形成されている (図 4.3.4-5 参照)。

PWT03-16-Rh-C1-004 にもスチーブンサイトが観察される。産状からは斜方輝石の蛇紋石化作用に関与して形成されたように示唆される (図 4.3.4-6 参照)

次に、トレンチ 4 の 2 試料の内、PWT04-16-Rh-006 にもスチーブンサイトが観察される。この産状は、苦鉄質鉱物の仮像から恐らく斜方輝石がサポナイトへ交代・置換か、または同時期にスチーブンサイトが形成されたようにも観察される。また、サポナイトは、蛇紋石・緑泥石の交代・置換により形成されている (図 4.3.4-7 及び図 4.3.4-8 参照)

PWT04-16-Rh-009 では、鉱物粒または蛇紋石片のマトリクスを充填している特徴的な C-S-H が目立つ。

これらの EPMA 観察結果から、ここでのスメクタイトは、3 八面体型サポナイト (Fe-サポナイトも含む) とスチーブンサイトおよび 2 八面体型ノントロナイトである。総合的にスメクタイトの形成・進展を考察すると、マスバランス的には、風化段階では苦鉄質鉱物 (斜方輝石・かんらん石・単斜輝石・角閃石など) と少量な斜長石および、変質鉱物 (蛇紋石・緑泥石) からの Mg-Si-(Fe)-(Ca)-(Al) の供給により 3 八面体型 Mg-(Fe) サポナイトと 2 八面体型スメクタイト (モントモリロナイトの可能性) が形成され、その後、アルカリ地下水環境下では、Fe-サポナイトとノントロナイトおよび、スチーブンサイトが形成されたものと示唆される。また、

鉱物組成的には、アルミナ成分の少ない碎屑性堆積物では Al 成分に富むのスチーブンサイトと、Mg 成分に富み Al 成分に乏しいサポナイトが形成され、比較的にアルミナ成分に富む、例えば、トレンチ 5 の場合は、Fe-サポナイトとノントロナイトが観察・同定されている。

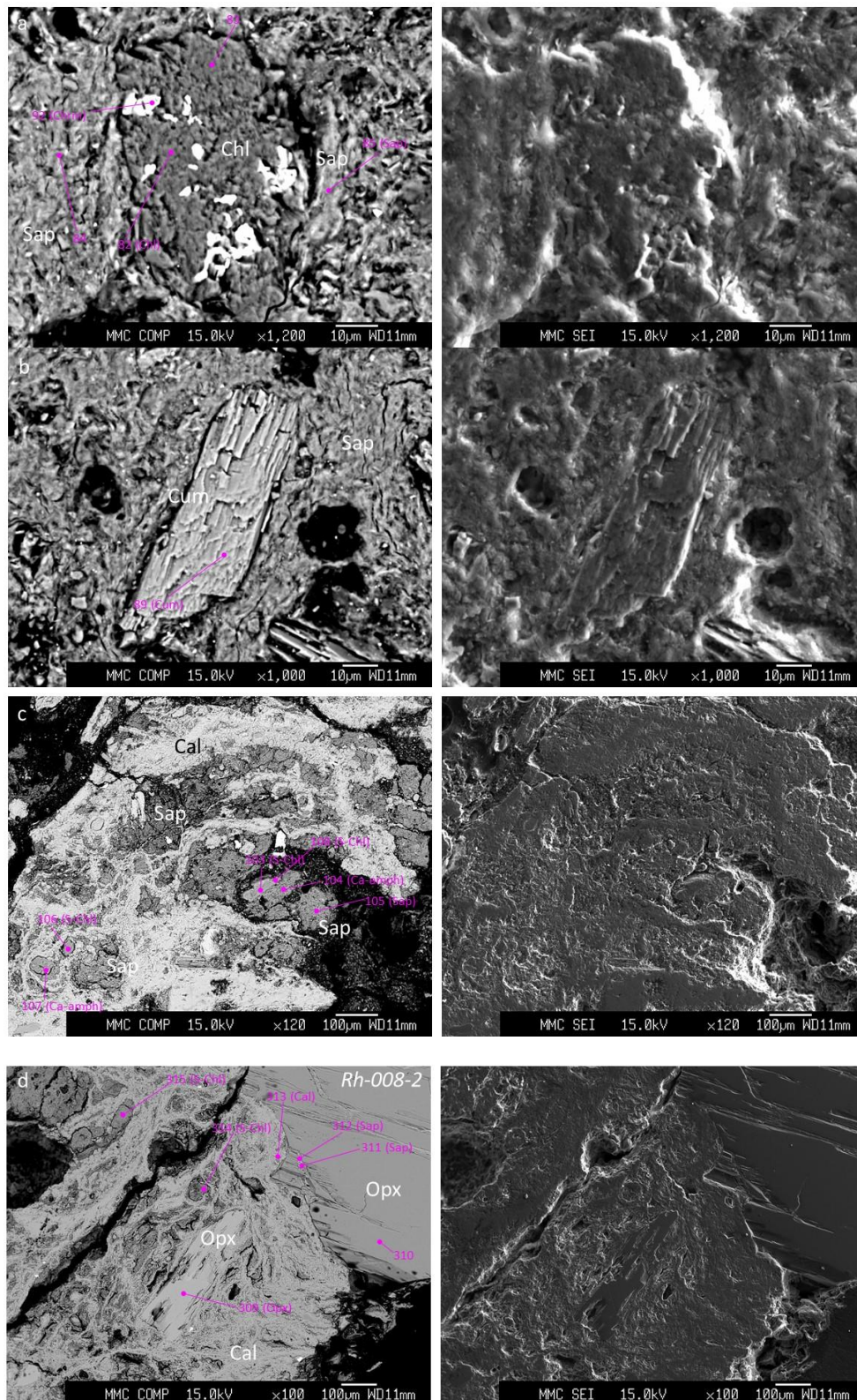


図 4.3.4-2 粒間充填物としてのサポナイトの産状(PWT05-16-Rh-008)

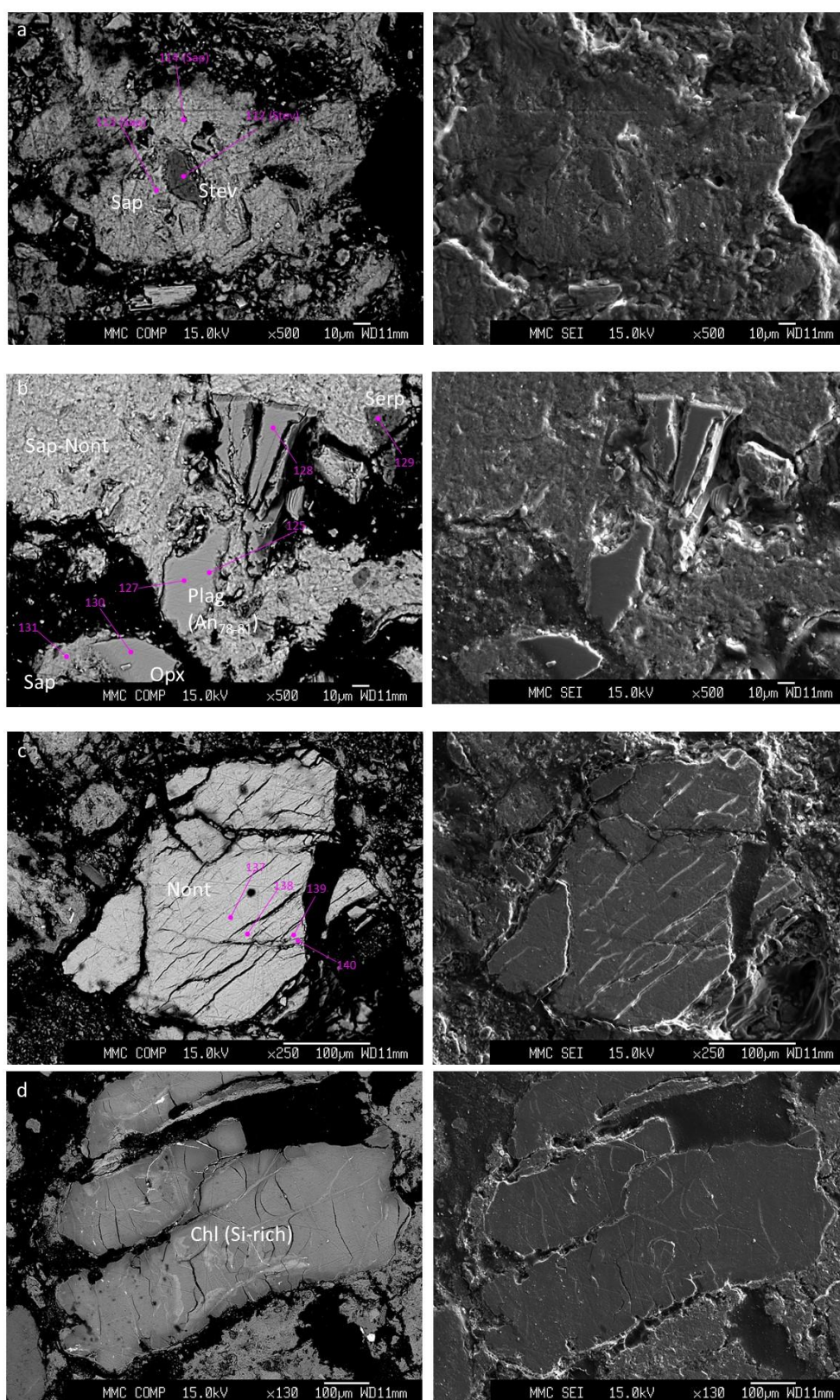


図 4.3.4-3 PWT05-16-Rh-010 のスメクタイトの産状 (その1)

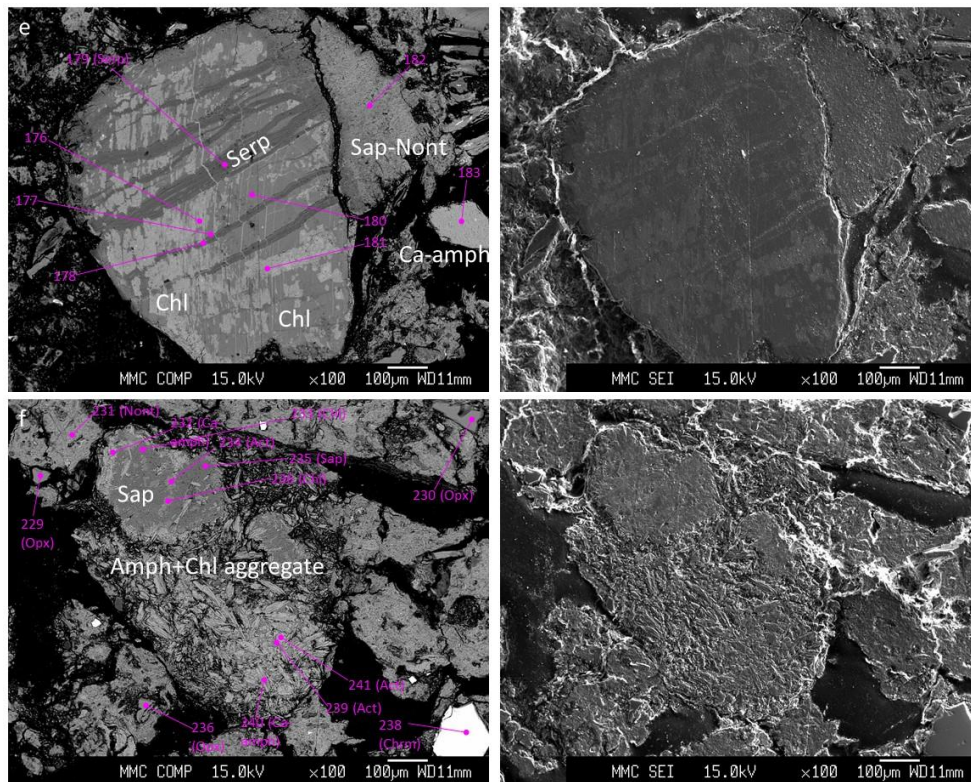


図 4.3.4-4 PWT05-16-Rh-010 のスメクタイトの産状 (その2)

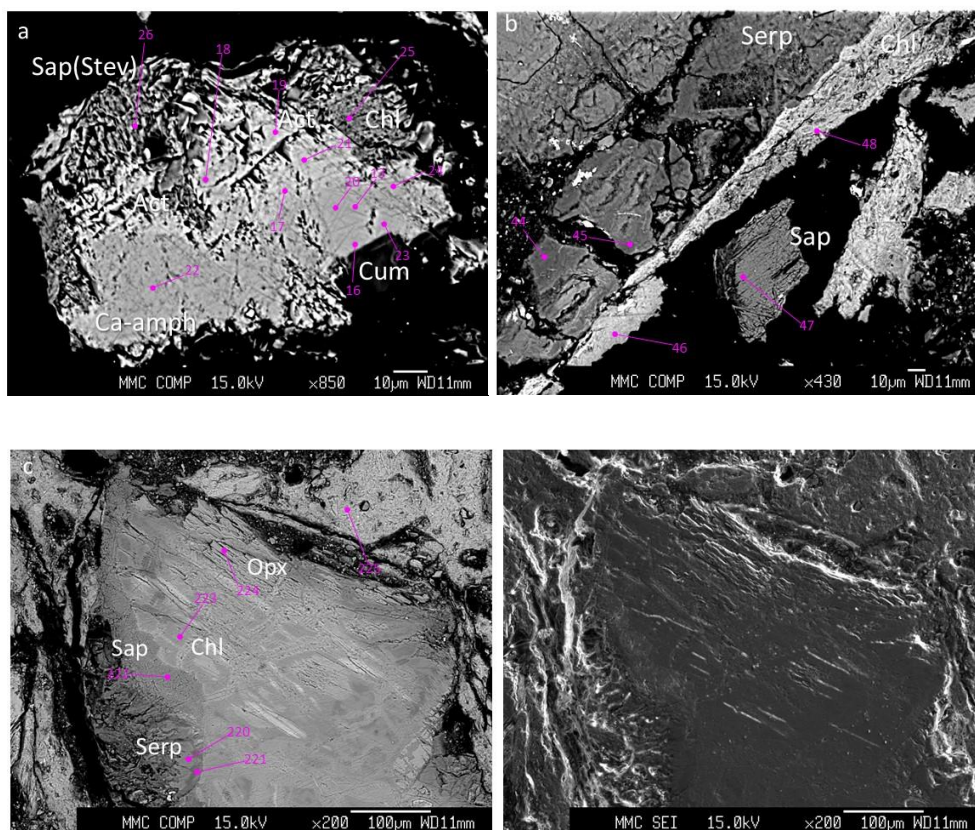


図 4.3.4-5 PWT03-16-Rh-004 のスメクタイトの産状

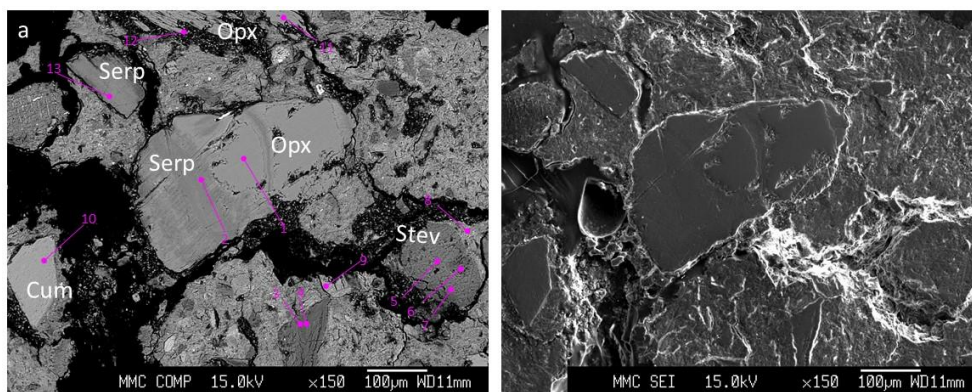


図 4.3.4-6 PWT05-16-C1-004 のスチーブンスサイトの産状

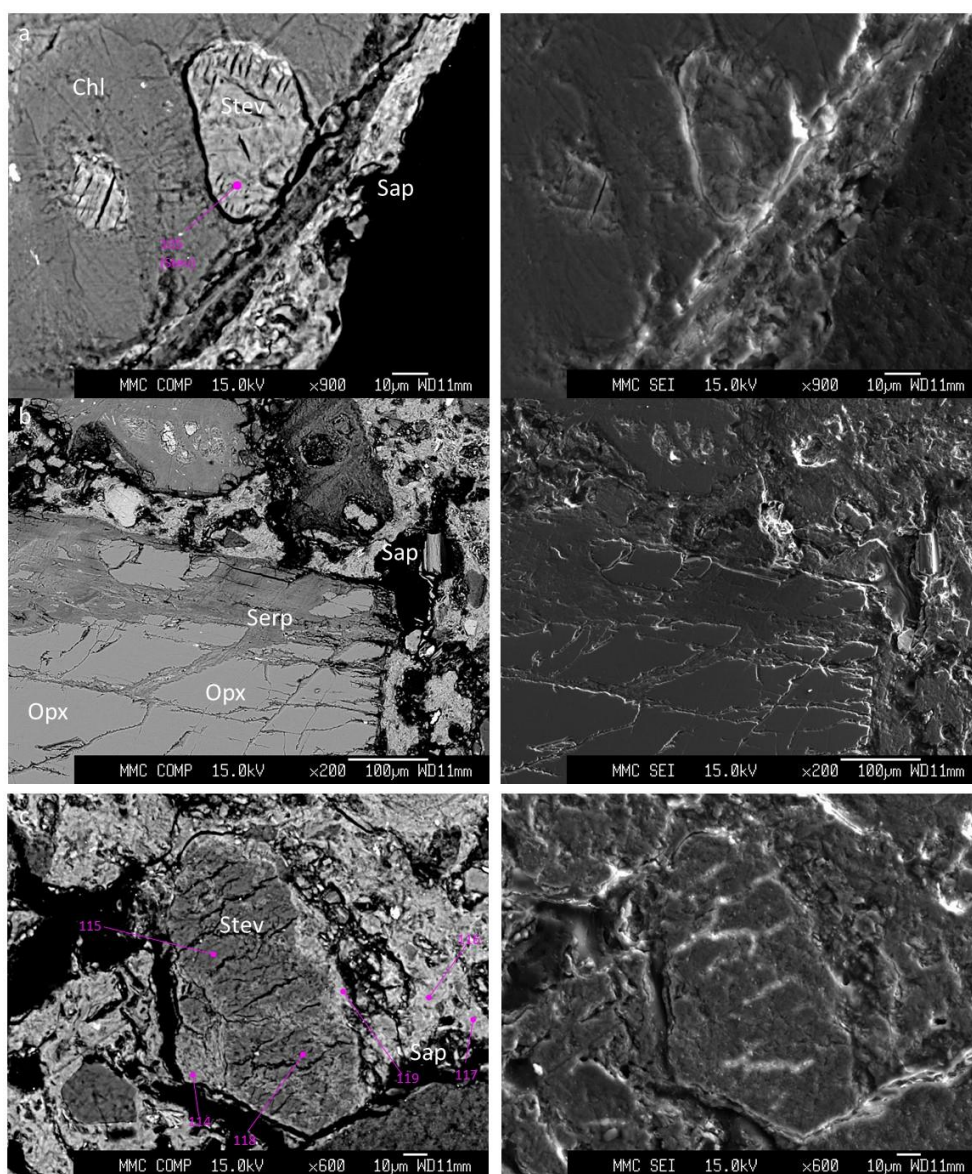


図 4.3.4-7 PWT04-16-Rh-006 のスメクタイトの産状（その1）

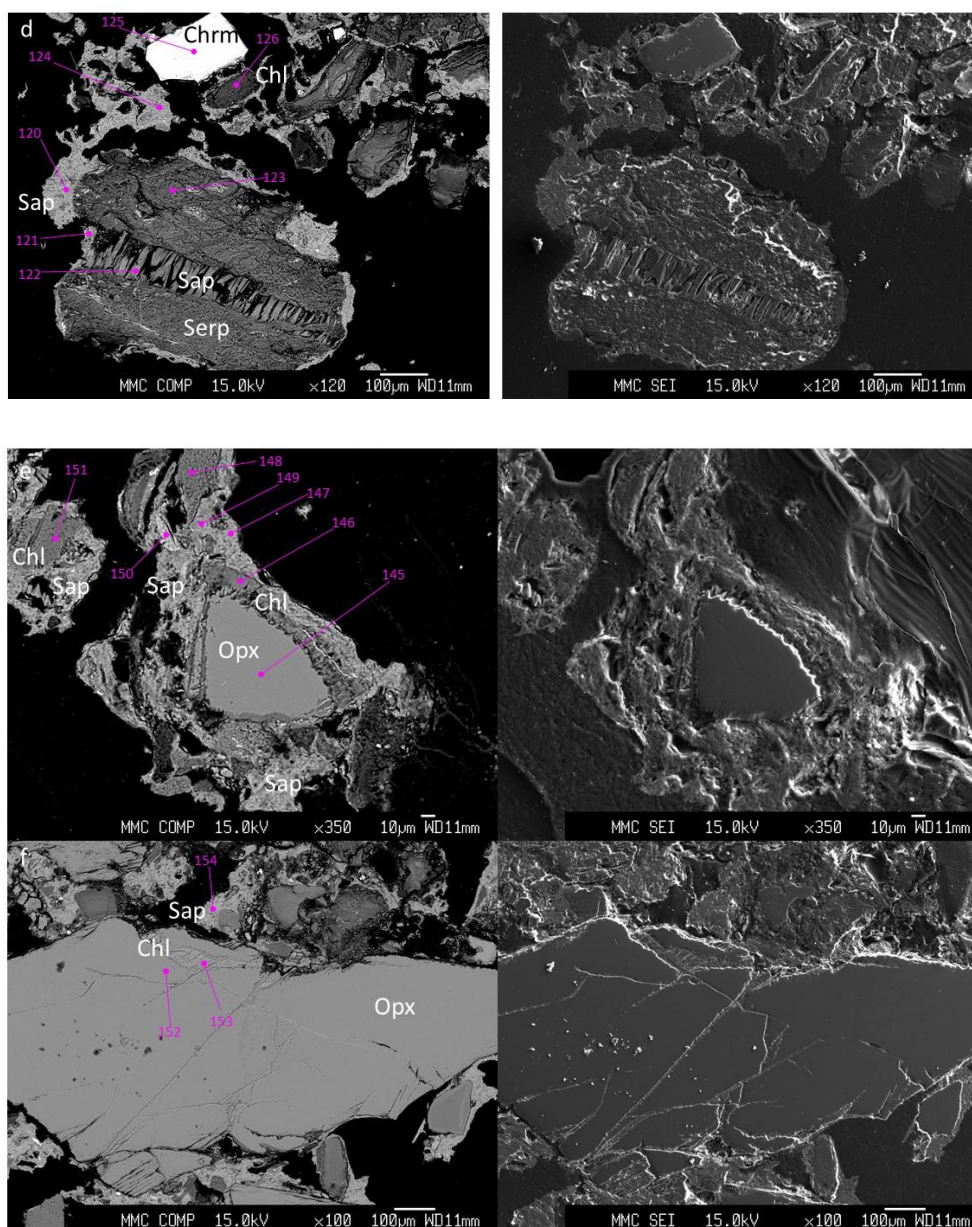


図 4.3.4-8 PWT04-16-Rh-006 のスメクタイトの産状（その 2）

碎屑性堆積物におけるスメクタイトの形成・進展（鉱物学的変遷）を考察する上で、まず、スメクタイトの形成のための出発物質となり得るパラワンオフィオライトの原岩を構成する初生構成鉱物と、その後の岩石－水相互作用で生起した蛇紋岩化作用および緑泥石化作用により形成された変質鉱物の組成とその組成変化を明らかにすることが必要である。それらの鉱物組成としては、前者の初生鉱物は、主要である苦鉄質鉱物（斜方輝石・かんらん石・単射輝石・Ca-/Mg-角閃石）と、少量の斜長石、スピネル鉱物（磁鉄鉱・クロマイト質鉄鉱）で構成されている。後者の変質鉱物は、蛇紋石（低温型のクリソタイル）と緑泥石である。これらの鉱物のバルク組成としては、Mg-Fe-Ca-Si-Al 成分系で代表される。

ここでは、スメクタイトの形成・進展に密接に関連した特定鉱物（前駆鉱物や共生鉱物）の

組成・成因・共生関係・組織・構造などと、その供給源としての必要成分については、EPMA 分析結果から検討・要約する。

1) かんらん石

組成上は苦土かんらん石(Mg_2SiO_4)で、多くは蛇紋石へ変質しており、その蛇紋石化作用の反応生成物として微細な磁鉄鉱物がかんらん石に包含される特徴的な組織を示す。

スメクタイト形成にとって、**Mg, Fe** の供給となり得る。

2) スピネル鉱物

組成上は、 MgAl_2O_4 - FeCr_2O_4 の固溶体関係を示し、産状としては輝石内に包有（共存）しているが、変質した蛇紋石や緑泥石の内部に溶解組織を示すものが観察される。このことは、これらのスピネル鉱物が部分溶解を示唆するものである。また、**Cr** はスピネル構造の陽イオン 4 配位サイトを占有しているが、その組成は変化し、全体的にも一様ではない。

スメクタイト形成にとって、モード比から極少量ではあるが $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3: \sim 26.6 \text{ wt } \%)$, **Mg, Fe** の供給源として期待される。

3) 輝石

組成上は、単射輝石として透輝石（端成分： $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ ）と、斜方輝石として頑火輝石（端成分： $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ ）で構成されている。特に、トレンチ-5 の斜方輝石は、**Fe** に富む組成を示す。全体的には組成変化が一様でない。輝石の 4 配位の **Al** とチェルマック輝石成分の 6 配位の **Al** とには殆ど組成変化がなく、**Al** の含有量にも相関が認められない。

スメクタイト形成にとって、これらの輝石からの $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3: \sim 2.25 \text{ wt } \%)$ の供給源としては少量である。

4) 斜長石

組成上は、**Ca** に富む斜長石(An_{78-81})と、一部少量であるが **Na** に富む斜長石で、原岩は斑レイ岩起源と考えられる。

スメクタイト形成にとって、 $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3: \sim 32.3 \text{ wt } \%)$, **Si, Ca**($\text{CaO}: \sim 15.4 \text{ wt } \%$)の供給源としては重要な鉱物である。

5) 角閃石

組成上は、**Ca**-角閃石（普通角閃石・アクチノ角閃石<陽起石>）、**Mg**-角閃石（カミングトン角閃石）で、その組成上の多様性が特徴である。これらの角閃石は鉱物縁（リム）が溶解しているのが多く観察される。少量であるがその本来の形状を失う構造を示し、一部は緑泥石に交代されている。トレンチ 3 で、このような角閃石を交代して成長した緑泥石は、**Al** に富む組成を示す。また、4 配位の **Al** が 6 配位の **Al** と **Cr** の 3 価の陽イオンと典型的なチェルマック置換を示す。一般的に、**Al** に乏しい角閃石の多くは斑レイ岩起源のものと考えられる。

スメクタイト形成にとって、 $\text{Ca}(\text{CaO}: \sim 12.9 \text{ wt } \%)$, $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3: \sim 12.4 \text{ wt } \%)$, (**Na, K**)の供給源としては大いに期待できる。

6) 蛇紋石

組成上は、低温型のクリソタイルが主要である。**Mg** の含有量に変動幅があるが、**Fe** との交換性はない。多くの蛇紋石は斜方輝石の蛇紋石化作用による形成が卓越している。その内部に沈殿組織を残す微細な磁鉄鉱を伴うのが、かんらん石を交代・置換した蛇紋石である。

これらの蛇紋石は、Fe(FeO: ~12.1 wt %)と、Ni (NiO: ~0.59 wt %)・Ca(CaO: ~2.34 wt %)である。

スメクタイト形成にとって、Mg, Si の供給源として期待される。

7) 緑泥石

組成上は、Mg・Ca・Fe 含有量の変化が顕著で、トレンチ3ではMgに富み、Caが少なく、トレンチ4ではFeとCaに富むのが目立つ。但し、深度とこれらの組成変化の相関は認められないが、トレンチ4で、角閃石と共生している緑泥石はAl(Al₂O₃: ~14.2 wt %)に富む特徴がある。これは斑レイ岩の変質過程で形成されたものと推察される。

スメクタイト形成にとって、Al (Al₂O₃: ~17.6 wt %), Fe (FeO: 28.5 wt %)の供給源として期待される。

8) スメクタイト

スメクタイトの産状は、斜方輝石・かんらん石の蛇紋石化作用により形成された蛇紋石や、それを部分的（蛇紋石縁・微小な割れ目・へき開など）に交代した緑泥石の反応縁を交代・置換したものと、苦鉄質鉱物（角閃石も含む）の粒間やマトリックスを充填して存在するものがある。鉱物組成は、最もFeに富む2八面体型ノントロナイト(PWT05-16-Rh-010)と、スチーブンサイト以外のすべては、3八面体型サポナイトである。組成上では、Mgに広範囲に変化を示すが、トレンチ3の試料の中には、最もCa含有量が小さく、Mgに富む。

今回初めて観察されたSiに富むスチーブンサイトは、すべてのトレンチで確認されたが、碎屑性堆積物・下位層である泥質な岩質に比較的多く産状する傾向がある。また、このスチーブンサイトの中とリムにサポナイトの産状が観察されることから、ある時期にFe, Caに富むサポナイトに変質・変換された可能性が考えられる。

組成上は、全体として、SiとCaの負の相関がある。これはアルカリ変質反応の進展に相応しているものと考えられる。一方、スチーブンサイトは、独立的にSi, Mgに富むことから、(風化過程で形成した)第一世代のスメクタイト(サポナイト)とSi-Mgに富むアルカリ溶液による交代反応により形成されたものと考えられる。

また、スメクタイト形成プロセスを考察するために、苦鉄質鉱物の包有物や自形として普遍的に産状するスピネル鉱物に含有している主要な微量元素(Ni・Cr)の地球化学的挙動を検討してみる。このスピネル鉱物がアルカリ溶液により、Mg, Fe²⁺, Al成分を濃集させる過程で選択的にNiとCrの溶解が生じたものと考えられる。特に、MgとNiとは弱い負の相関がある。このことから初期のスメクタイトはNiが少ないことが想定される。

9) 炭酸塩鉱物

組成上は、ほとんどが方解石で、ドロマイト成分(MgO: ~0.29 wt %)に乏しい。

10) C-S-H

C-S-H固相(準安定相)は、トレンチ3及び4(トレンチ2では目視可能)で確認される。その産状は、トレンチ3では放射状・羽毛状に結晶する特徴的な構造(組織)、トレンチ4では空隙を墨流し状に充填するような2つのタイプに大別される。この充填物の周囲は水和したリム(沈殿生成物)で包まれる特徴的な構造を示す。その組成はトバモライトからジャイロライトと同定される。但し、Ca/Si比の変動幅(0.5~1.02)は大きい。

次に、それらの鉱物と共存していた溶液の地球化学的特性の変化や、スメクタイトの形成環境の変遷（状態変遷）を検討する。特に、スメクタイトの初期の形成段階では、風化過程（酸化環境）での天水起源の地下水は、恐らく、**Mg-Fe-Si-(Al)**成分を地球化学的系に供給し、**Al**に乏しい**Mg**に富むサポナイトを形成した。その後、パラワンオフィオライト起源である還元環境下でアルカリ地下水（**Ca-OH**タイプ水質）が**Mg-Al-Fe**（**Fe**-サポナイトの形成）を消費して、その組成を**Ca-Si**系に変遷させてものと考えられる。この段階では、系の**Al**が化学量論的に新たなスメクタイトの形成にとって十分でないために、**Ca-Si**が濃集（飽和状態）し、その結果、**C-S-H**の沈殿を促したものと考えられる。

4.4 アルカリ地下水環境下でのスメクタイトの地球化学的・鉱物学的安定性

4.4.1 アルカリ地下水環境下でのスメクタイト形成プロセスとその鉱物学的変遷モデル

Narra サイトにおけるパラワンオフィオライト（超苦鉄質複合岩体）のテクトニクス変遷過程で生じた定置後（陸化）の一連の風化作用で形成された碎屑性堆積物（層）に含有するスメクタイトの形成プロセスとその地球化学的な場の状態変化および、超苦鉄質複合岩体との水和反応（蛇紋岩化作用）により生成されたアルカリ地下水（ $\text{pH} > 11$ ）環境下での新たなスメクタイト形成の可能性と既存スメクタイトの変質反応・進展プロセスを検討・考察し、その鉱物学的変遷モデル（変質パス）を提案する。

これまでの分析・解析結果から、スメクタイトの形成・進展プロセスに係る鉱物変遷プロセスとして図 4.4.1-1 にまとめる。

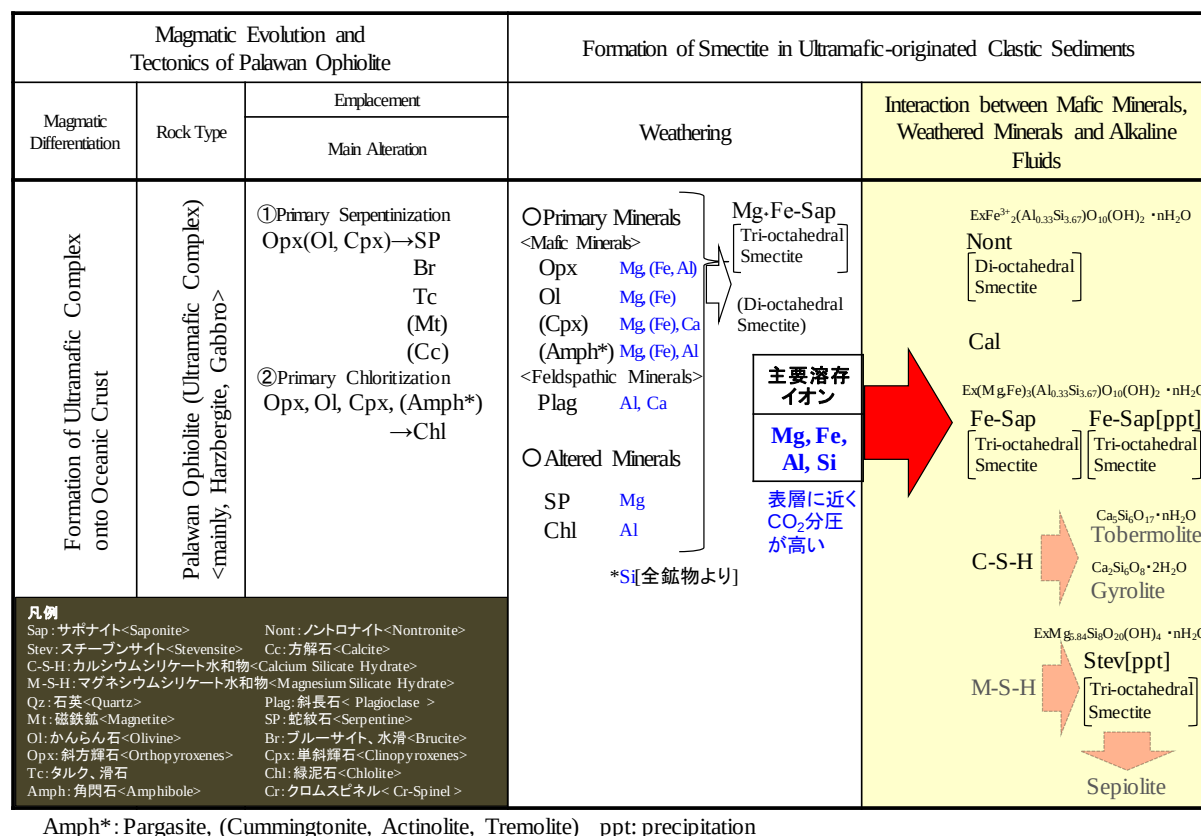


図 4.4.1-1 Narra サイトのスメクタイトの形成・進展に係る変質プロセス

[状態変遷とスメクタイトの形成・進展]

(1) 風化プロセス（酸化状態）

苦鉄質鉱物（出発物質）の交代・置換による、①3 八面体型 Mg-(Fe)サポナイト（Mg-rich/Al-poor サポナイト）、②2 八面体スメクタイト（風化したモンモリロナイトの可能性）の生成

(2) アルカリ地下水環境下プロセス（還元状態、発熱環境<40℃～100℃以下程度>）

出発物質（前駆鉱物と変質鉱物＜低温蛇紋石化作用による蛇紋石、緑泥石化作用による緑泥石＞）の変質反応（変換）による③3 八面体型 Fe サポナイトの生成（一部、溶解・沈殿反応により形成の可能性）、溶液系の飽和状態のもと沈殿・結晶化（オストワルト熟成）した C-S-H または方解石と共生する溶液系での新たな溶解・沈殿反応により形成された④スメクタイト（ゲル状：Ca-Si-Al に富むサポナイト）、溶液系(M-S-H)から沈殿・結晶化した⑤スチーブンサイト（Mg-rich/Al-free スチーブンサイト）か、前駆鉱物（蛇紋石）からの変換によるスチーブンサイトの形成。

これらの同定・観察・解析結果から、パラワンオフィオライト起源の碎屑性堆積物（層）に含有されているスメクタイトの主要な変質反応プロセスは、前駆鉱物（主に苦鉄質鉱物）の構造を保存して、(i)層間陽イオン交換と層間物質の吸着・固定による交代・置換反応（変換：固体状態）と、(ii)既存鉱物（スメクタイト・変質鉱物も含む）の溶解・沈殿（結晶化）反応がある。これらの反応プロセスからは、③、④と⑤のスメクタイトは、(ii)の反応に、他のスメクタイトは(i)の反応による変質反応プロセスに支配されて、形成・進展したものと考えられる。

現状では、①の 3 八面体型 Mg-(Fe)サポナイトと、③の 3 八面体型 Fe サポナイトとの形成と組成変化への明瞭な差異については、現状でのデータからは、断定的な解析・判断が難しい。

さらに、⑤スチーブンサイト形成に係わる溶解／沈殿（結晶化）反応や、蛇紋石からの変換を判断する上での直接的データも十分ではない。この 2 点については、更なるフォローアップが不可欠である。

但し、①と⑤の課題解決としてはスメクタイトの(060)反射の XRD プロファイル(2θ：60~62.5°)による回析図（図 4.2.7-10 参照）での詳細解析が有効である。①については、風化帯の碎屑性堆積物を系統的にサンプリングして、それらの試料の XRD 回折の詳細解析により 2 八面体型スメクタイトと 3 八面体型スメクタイトの判別、⑤は、スチーブンサイトが同定・観察されているアルカリ地下水と接触している碎屑性堆積物の下位層の試料による 2 八面体型スメクタイトの観察・判別が可能となるものと考えている。

また、スメクタイトの形成と進展（組成変化・二次鉱物の形性など）については、共存する溶液（地下水）の主要成分として Mg, Fe, Al, Si の地球化学的挙動、特に、スメクタイトの鉱物学的変遷プロセスについては、固相 - 溶液系の化学量論的検討としてのマスバランスと、新たなスメクタイト形成プロセスを考察する上で、その結晶核の成長にとって、最も重要なシリカとアルミナの活動度(Activity)を考慮することが基本となる。

現状での課題は、①アルカリ地下水環境下での形成が示唆されたスチーブンサイトの形成プロセス、形成環境とその進展、②アルカリ地下水環境下でのノントロナイトと Fe-サポナイトの形成プロセス、形成環境、特に、C-S-H 相と共生するスメクタイトの形成プロセス、形成環境とその進展、③C-S-H 相または、炭酸塩鉱物（主に方解石）の形成によるアルカリ地下水環境への影響（例えば、アルカリ地下水の緩衝性への影響）が挙げられる。

最終年度である次年度は、これらの課題を解決し、処分場環境に模擬できるニアフィールド環境下でのスメクタイトの形成・進展に係わる鉱物学変遷を支配する主な現象を理解し、アルカリ地下水環境下でのスメクタイトの長期安定性評価のための品質保証されたデータ・知見を取りまとめることである。

4.4.2 処分環境とのアナログ性

TRU 廃棄物の地層処分場の人工バリアシステムには、構造躯体や容器内および容器間の充填材等に大量のセメント系材料の使用が考えられており、そのセメント系材料からの高アルカリ浸出水によるスメクタイトの溶解・変質によるベントナイトの不安定化が、緩衝材としての機能が期待される長期にわたりどの程度生じるのかということが本事業の大きな課題である。そのような長期の性能評価にナチュラルアナログを活用して現象理解を深め、長期評価モデルの向上ならびに直接的な証拠（ナチュラルアナログ）そのものによる説明性の向上を図ることを目的としている。そのようなナチュラルアナログの必要要件は、①ベントナイト層（Sediment）あるいはスメクタイトを含有する粘土層、②高アルカリ地下水（Fluid）、③高アルカリ地下水の経路となる断裂系（Fracture）のすべてが存在することである。

パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログサイトの地質環境のコンセプトは図 4.4.2-1 下であり、③オフィオライトの基盤岩の複数の亀裂を流路とする、②pH11 が超える高アルカリが、①スメクタイトを含有する粘土層に今現在も進出しており、このサイトでは前述したような高アルカリ地下水による様々な変質プロセスを確認している。このパラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログと図 4.4.2-1 上の Saile 鉱山のナチュラルアナログの地質環境のコンセプトと比較すると、高アルカリ地下水が作用する初生物質が Saile 鉱山ではベントナイトであるのに対して、パラワン島 Narra 地区ではスメクタイトを含むもののベントナイトそのものではないという点が大きく異なる。すなわち、Saile 鉱山では、ベントナイトと高アルカリ地下水の相互作用そのものを観察することができる非常に単純明快な地質環境条件を有するナチュラルアナログだったのに対し、パラワン島 Narra 地区では、そこで観察される現象すべてが処分場のアナログと直接関連するものではないため、TRU 廃棄物の地層処分場の人工バリアシステムのどのアナログとなるのかを明確に示すことが重要である。

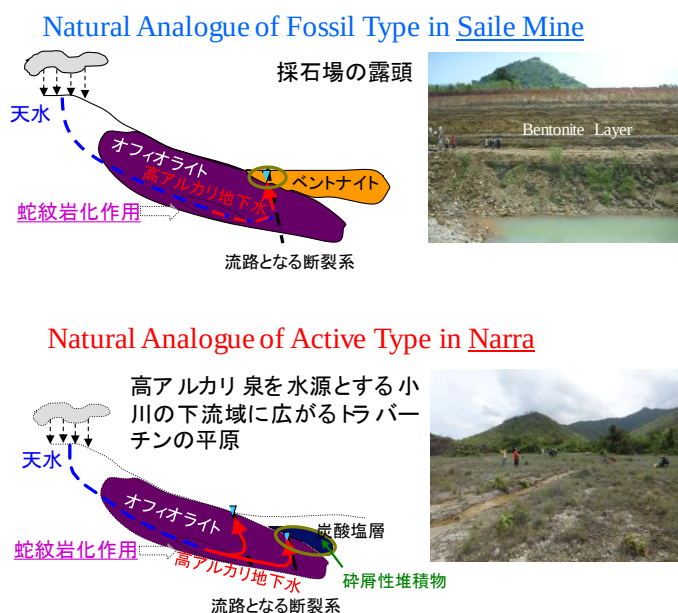


図 4.4.2-1 ナチュラルアナログサイトの地質環境のコンセプト

パラワン島 Narra 地区におけるスメクタイトの生成・変質に係るプロセスはこれまでの分析データに基づき図 4.4.1-1 のようにまとめられる。

TRU 廃棄物の地層処分場でのベントナイトーセメント相互作用による変質過程での最も重要な反応はスメクタイト（2 八面体型のモンモリロナイト）と高アルカリ溶液との相互作用、特に高アルカリによるスメクタイトの溶解である。しかしながら、アルカリ環境は天然ではスメクタイトを生成する環境でもあり、Narra 地区のサイトでもまさにアルカリ溶液から沈殿・成長したスメクタイトが観察されている。したがって、Narra 地区の変質プロセスにおいてナチュラルアナログとなる現象は、図 4.4.1-1 のクリーム色の枠内の変質プロセスである以下の 2 つである。

- ① 風化作用等により形成した 3 八面体型スメクタイトのアルカリ環境下での変質反応と安定性
- ② アルカリ溶液から、C-S-H 沈殿相（あるいは炭酸塩）と共存するスメクタイト（準安定相＜ゲル状＞）の形成とその地球化学的環境条件

もう一点重要なポイントは、本調査ではスメクタイトのアルカリ変質をナチュラルアナログのターゲットとしているが、パラワン島 Narra 地区のサイトでみられるのは、サポナイト、ノントロナイト、スチーブンサイトといった Fe と Mg 成分に富むスメクタイトであることである。処分場の変質プロセスを考えた場合、珪長質成分に富むモンモリロナイトや随伴鉱物で構成されるベントナイトのアルカリ変質で、当ナチュラルアナログサイトで観察される Fe, Mg 成分に富むスメクタイト現実的に生成するののかという点を考慮しなければならない。

ここで、改めてルソン島 Saile 鉱山のナチュラルアナログにおけるアルカリ変質プロセスについて説明する。このサイトでは（Ca-モンモリロナイトを主要鉱物とする）Ca 型ベントナイトに基盤岩（玄武岩質枕状溶岩）の亀裂を流路とする pH11 程度の高アルカリ地下水が接触し、枕状溶岩ーベントナイト界面で 5mm 程度のベントナイトのアルカリ変質が確認された。この微小の変質領域でのアルカリ変質による二次鉱物を同定しており、界面付近の玄武岩ガラスの溶解に伴い溶出した 2 価の Fe イオンの一部が、2・八面体型モンモリロナイトの層間陽イオンである Ca との陽イオン交換反応により Fe 型化（Fe-モンモリロナイト）し、一部は溶解反応を伴い鉄サポナイトとして沈殿し、その後、酸化環境下で余剰の 3 価の Fe が、ノントロナイトと針鉄鉱を晶出（沈殿）させ、特徴的な鉄濃集帯を形成したものである。

この Saile 鉱山でのアルカリ変質プロセスと現状までの知見で得られたパラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログのアルカリ変質プロセスを合わせて図 4.4.2-2 に示す（図 4.4.2-2 の青点線より上が Saile 鉱山、赤点線より下（及びノントロナイトと方解石の生成）が Narra 地区の反応プロセス）。ここでまず着目されるのは、モンモリロナイトを含むスメクタイトのアルカリ変質反応において、Fe イオンの影響を強く受け、Fe を含むスメクタイト等の鉄粘土鉱物が二次鉱物として生成されることである。特に鉄サポナイト等の鉄を含む 3 八面体型スメクタイトについては、Saile 鉱山では、Ca-モンモリロナイトのアルカリ溶液への溶解・沈殿反応により、玄武岩ガラス等から供給される Fe^{2+} を使って鉄サポナイトが生成しているのに対し、Narra 地区では、アルカリ溶液に超塩基性岩起源の碎屑物中の前駆鉱物（初生苦鉄質鉱物と蛇紋石・緑泥石の変質鉱物）に溶解によって供給される Mg, Fe, Al, Si が過飽和になり、C-S-H を伴って鉄サポナイトあ

るいはスチープンサイトが生成している。すなわち、Narra 地区でのアルカリ溶液から鉄を含む 3 八面体型スメクタイトが生成するプロセスは、Saile 鉱山のプロセスと共通していることから、アルカリによってサポナイトのような 3 八面体型スメクタイトが生成するプロセスはベントナイトーアルカリ相互作用でも生じる可能性が高いと考えられる。

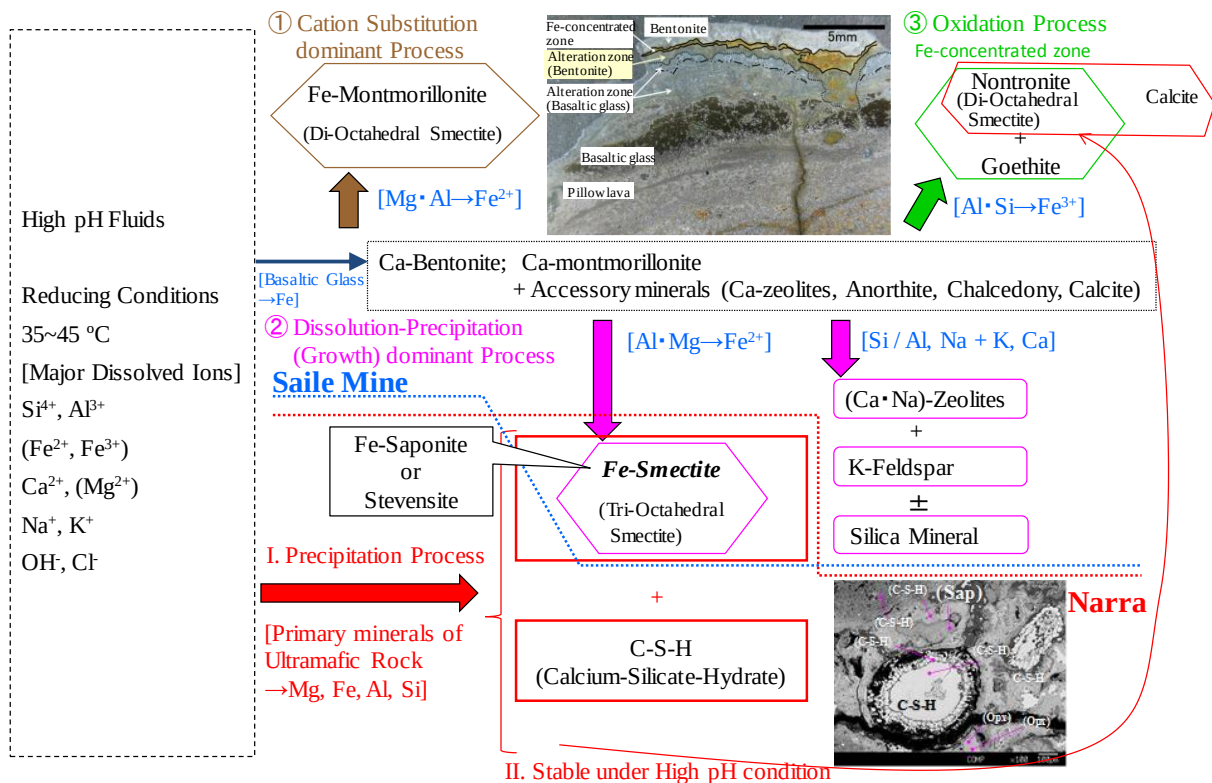


図 4.4.2-2 フィリピンナチュラルアナログのアルカリ変質プロセス（ルソン島 Saile 鉱山の NA とパラワン島 Narra 地区の NA の比較）

TRU 廃棄物の処分環境を考えた場合（図 4.4.2-3 参照）、高 pH での鉄の溶解度は低く、鉄筋コンクリートや鉄製容器のようなベントナイトと直接接していない部材からの鉄の供給によるアルカリ変質は、それほど顕著に起きないと想定できる。しかしながら、施工時には様々な鉄部材が処分場に持ち込まれ、酸化環境での鉄部材の影響が緩衝材に残ったり、あるいは海水環境における Fe, Mg の流入、コロイドによる流入等が生じたりすることが想定され、Narra 地区や Saile 鉱山でみられる Mg, Fe, Al, Si に過飽和なアルカリ溶液による変質反応が、TRU 廃棄物処分場のベントナイト緩衝材においても生じる可能性は十分ある。

したがって、Narra 地区の天然現象は初生物質がベントナイトではないため、TRU 廃棄物処分場の人工バリアシステムのアナログとしては言えないが、その環境でのベントナイトのアルカリ変質プロセスのナチュラルアナログと位置付けることができる。もちろん、Saile 鉱山と合わせることでシステムのナチュラルアナログとして提示することも可能である。

TRU 廃棄物処分場における大量のセメント系材料による高アルカリ環境というのが、スメクタ

イト（モンモリロナイト）の溶解に伴うベントナイトの機能低下・喪失を引き起こすマイナス要因である、一方で、スメクタイトの生成・安定性をもたらすプラスの要因であることがこの Narra 地区のアナログは示している。傍証という意味ではこれで十分かもしれないが、長期挙動の評価に反映させるという意味においてセーフティケースとして活用することを目指すためには、どのような環境条件でスメクタイトが生成し、安定に存在するのかを示せるようなデータを取得することが今後の課題である。

また、還元性のアルカリ地下水との反応であっても、酸化のやや炭酸分圧の高い条件ではノントロナイトや方解石が生成するプロセスも共通している。アルカリ変質反応は閉鎖後長期の問題だけでなく、施工直後から閉鎖後還元環境に移る間の酸化環境でも当然生じる現象であり、方解石の生成とそれの人工バリア変質に及ぼす影響についても、検討が必要な課題である。Narra 地区においても、炭酸塩の生成と環境条件に及ぼす影響や C-S-H の安定性に関する現象についても観察できる可能性は十分あり、今後の課題として取り組む必要がある。

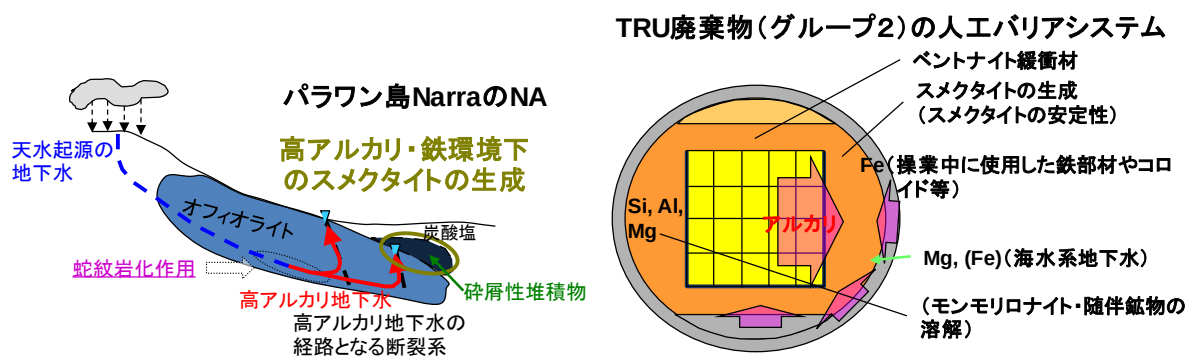


図 4.4.2-3 パラワン島 Narra 地区の天然現象の TRU 廃棄物人工バリアにおけるアナログ性

4.5 まとめ

アルカリの影響を受けていないスメクタイトとトレンチ等のアルカリ環境下のスメクタイトとを比較から、パラワン島の Narra 地区で同定・観察されたスメクタイトは、パラワンオフィオライトが定置後地表に露出し、風化作用（浸食・破碎・削離・運搬・沈積・堆積/再堆積プロセス）により供給された碎屑性堆積物の堆積過程で形成された風化起源のものと、その後、この風化作用で形成されたスメクタイトが、母層であるこの碎屑性堆積物の固結過程（岩石化）で蛇紋岩化作用により生成・進化したアルカリ地下水との接触によりアルカリ変質反応の地球化学的場に晒されたものとに区別できることを明らかにした。

Narra 地区の 3 か所のトレンチの粘土化した碎屑性堆積物から採取した試料の EPMA 分析の結果、スメクタイトの産状としては斜方輝石・かんらん石の蛇紋石化作用により形成された蛇紋石や、それを部分的（蛇紋石縁・微小な割れ目・へき開など）に交代で生成した緑泥石の反応縁を交代・置換したものと、苦鉄質鉱物（角閃石も含む）の粒間やマトリックスを充填して存在するものがある。ここでのスメクタイトは、3 八面体型サポナイト（Fe-サポナイトも含む）とスチーブンサイトおよび 2 八面体型ノントロナイトである。総合的にスメクタイトの形成・進展を考察すると、マスバランス的には、風化段階では苦鉄質鉱物（斜方輝石・かんらん石・単斜輝石・角閃石など）と少量な斜長石および、変質鉱物（蛇紋石・緑泥石）からの Mg-Si-(Fe)-(Ca)-(Al) の供給により 3 八面体型 Mg-(Fe)サポナイトと 2 八面体型スメクタイトが形成され、その後、アルカリ地下水環境下では、Fe-サポナイトとノントロナイトおよび、スチーブンサイトが形成されたものと示唆される。また、鉱物組成的には、アルミナ成分の少ない碎屑性堆積物では Al 成分に乏しいスチーブンサイトと、Mg 成分に富み、Al 成分に乏しいサポナイトが形成され、比較的にアルミナ成分に富む、例えば、トレンチ 5 の場合は、Fe-サポナイトとノントロナイトが観察・同定されている。

XRF 分析に基づく $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO 関係図から、トレンチ・試錐から採取した試料は全体的に正の相関があり、MgO 増加に伴い、シリカ成分に対してのアルミナ成分が減少する傾向を示す。従って、 SiO_2 、 Al_2O_3 、MgO、CaO、 Fe_2O_3 の 5 成分の地球化学的挙動から、スメクタイトの形成・進展にとって、MgO、 SiO_2 、 Al_2O_3 の 3 成分が必須成分であることが言えそうである。但し、アルミナ成分に富む試料は、トレンチ 5 と DH02 孔に限定されている。この事実から、恐らくスメクタイトの組成上、Al 成分に乏しいスメクタイトの形成環境がローカルな場としてあることが示唆される。

上記の分析を含むこれまでの分析・観察結果から、Narra 地区のスメクタイト生成については、風化プロセスにおける、苦鉄質鉱物（出発物質）の交代・置換による、①3 八面体型 Mg-(Fe)サポナイト（Mg 成分に富み Al 成分に乏しいサポナイト）、②2 八面体スメクタイト（風化したモンモリロナイトの可能性）の生成と、アルカリ地下水環境下プロセスにおける、出発物質（前駆鉱物と変質鉱物<蛇紋石・緑泥石>）の変質反応による③3 八面体型 Fe サポナイトの生成、溶液系の飽和状態のもと沈殿・結晶化した C-S-H または方解石と共生する溶液系での新たな溶解・沈殿反応により形成された④スメクタイト（ゲル状: Ca-Si-Al に富むサポナイト）、溶液系(M-S-H)から沈殿・結晶化した⑤スチーブンサイト（Mg 成分に富み Al 成分に乏しいスチーブンサイト）か、

前駆鉱物（蛇紋石）からの変換によるスチーブンサイトの形成があったとみられる。これらのスメクタイトの主要な変質反応プロセスは、前駆鉱物（主に苦鉄質鉱物）の構造を保存して、(i)層間陽イオン交換と層間物質の吸着・固定による交代・置換反応（変換：固体状態）と、(ii)既存鉱物（スメクタイト・変質鉱物も含む）の溶解・沈殿（結晶化）反応があり、③、④と⑤のスメクタイトは、(ii)の反応に、他のスメクタイトは(i)の反応による変質反応プロセスに支配されて、形成・進展したものと考えられる。

TRU 廃棄物の地層処分場でのベントナイトーセメント相互作用による変質過程でのもっと重要な反応はスメクタイト（2 八面体型のモンモリロナイト）と高アルカリ溶液との相互作用、特に高アルカリによるスメクタイトの溶解である。しかしながら、アルカリ環境は天然ではスメクタイトを生成する環境でもあり、Narra 地区のサイトでもまさにアルカリ溶液から沈殿・成長したスメクタイトが観察されている。したがって、Narra 地区の変質プロセスにおいてナチュラルアナログとなる現象は、以下の 2 つである。

- ① 風化作用等により形成した 3 八面体型スメクタイトのアルカリ環境下での変質反応と安定性
- ② アルカリ溶液から、C-S-H 沈殿相（あるいは炭酸塩）と共存するスメクタイト（準安定相<ゲル状>）の形成とその地球化学的環境条件

Saile 鉱山でのアルカリ変質プロセスと現状までの知見で得られたパラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログとの比較で考察すると、Saile 鉱山でまず着目されるのは、モンモリロナイトを含むスメクタイトのアルカリ変質反応において、Fe イオンの影響を強く受け、Fe を含むスメクタイト等の鉄粘土鉱物が二次鉱物として生成されることである。特に、鉄サポナイト等の鉄を含む 3 八面体型スメクタイトについては、Saile 鉱山では、Ca-モンモリロナイトのアルカリ溶液への溶解・沈殿反応により、玄武岩ガラス等から供給される Fe^{2+} を使って鉄サポナイトが生成しているのに対し、Narra 地区では、アルカリ溶液に超塩基性岩起源の碎屑物中の前駆鉱物（初生苦鉄質鉱物と蛇紋石・緑泥石の変質鉱物）に溶解によって供給される Mg, Fe, Al, Si が過飽和になり、C-S-H を伴って鉄サポナイトあるいはスチーブンサイトが生成している。すなわち、Narra 地区でのアルカリ溶液から鉄を含む 3 八面体型スメクタイトが生成するプロセスは、Saile 鉱山のプロセスと共通していることから、アルカリによってサポナイトのような 3 八面体型スメクタイトが生成するプロセスはベントナイトーアルカリ相互作用でも生じる可能性が高いと考えられる。

TRU 廃棄物の処分環境を考えた場合、高 pH での鉄の溶解度は低く、鉄筋コンクリートや鉄製容器のようなベントナイトと直接接していない部材からの鉄の供給によるアルカリ変質は、それほど顕著に起きないと想定できる。しかしながら、施工時には様々な鉄部材が処分場に持ち込まれ、施工時の酸化環境での鉄部材の影響が緩衝材に残ったり、あるいは海水環境における Fe, Mg の流入、コロイドによる流入等が生じたりすることが想定され、Narra 地区や Saile 鉱山でみられる Mg, Fe, Al, Si に過飽和なアルカリ溶液による変質反応が、TRU 廃棄物の地層処分場のベントナイト緩衝材においても生じる可能性は十分ある。

したがって、Narra 地区の天然現象は初生物質がベントナイトではないため、TRU 廃棄物処分場の人工バリアシステムのアナログとしては言えないが、その環境でのベントナイトのアルカリ変質プロセスのナチュラルアナログと位置付けることができる。もちろん、Saile 鉱山と合わせる

ことでシステムのナチュラルアナログとして提示することも可能である。

TRU 廃棄物の地層処分場における大量のセメント材による高アルカリ環境というのが、スメクタイト（モンモリロナイト）の溶解に伴うベントナイト緩衝材の機能低下・喪失を引き起こすマイナス要因である、一方で、スメクタイトの生成・安定性をもたらすプラスの要因であることがこの Narra 地区のアナログは示している。傍証という意味ではこれで十分かもしれないが、長期挙動の評価に反映させるという意味においてのセーフティケースとして活用することを目指すためには、どのような環境条件でスメクタイトが生成し、安定に存在するのかを示せるようなデータを取得することが今後の課題である。

[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 27 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) ―ナチュラルアナログ調査― (2016).
- [2] Leake et al.: Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *American Mineralogist*, **82**, 1019-1037 (1997).
- [3] Christidis, G.E. and Koutsopoulou, E.: A simple approach to the identification of trioctahedral smectites by X-ray diffraction. *Clay Minerals*, **48**, 687-696 (2013).
- [4] Meunier, A., Inoue, A. and Beaufort, D.: Chemiographic Analysis of Trioctahedral Smectite-to-chlorite Conversion Series from the Ohyu Caldera, Japan. *Clays and Clay Minerals*, **39** (4), 409-415 (1991).
- [5] Proust, D., Meunier, A., Fouillac, A.M., Dudoignon, Sturz, A., Charvet, J. and Scott, S.D.: Preliminary Results on the Mineralogy and Geochemistry of Basalt Alteration, Hole 794D1. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 127/128, Pt. 2* (1992).
- [6] <https://www.gwb.com/>
- [7] Nied, D., Enemark-Rasmussen, K., L'Hopital, E., Skibsted, J. and Lothenbach B.: Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H). *Cement and Concrete Research*, **79**, 323-332 (2016).
- [8] Aurelio, M.A. and Pena, R.E., (Eds.): *Geology of the Philippines Tectonics and Stratigraphy*, second ed., vol.1, Mines and Geosciences Bureau, Department of Environment and Natural Resources, Quezon City, Philippines (2010).
- [9] Aurelio, M.A., Franke, D., Savva, D. and Steur, S.: Middle to Late Cenozoic tectonic events in South and central Palawan (Philippines) and their implications to the evolution of the south-eastern margin of south China sea: Evidence. *Marine and Petroleum Geology*, p1-16 (2013).
- [10] Noack, Y., Colin, F., Nahon, D., Delvigne, J. and Michaux, L.: Secondary-Mineral Formation during Natural Weathering of Pyroxene: Review and Thermodynamic Approach. *Amer. Jour. of Science*, **293**, 111-134 (1993).
- [11] Wilson, M. J.: Soil Smectites and related Interstratified Minerals; Recent Developments. In *proceedings of the International Clay Conference, Denver*, 167-173 (1987).
- [12] Wilson, M.J.: Weathering of the primary rock - forming minerals: Processes, products and rates. *Clay Minerals*, **39**, 233-266 (2004).
- [13] Lesovaya, S.N, Goryachkin, S.V. and Polekhovki, Y.S.: Soil Formation and weathering on Ultramafic Rocks in the Mountainous Tundra of the Rai - Iz massif. *Polar Ural Eurasian Soil Science*. **45** (1), 33-44 (2012).
- [14] Forbes, M.T., Mapaye, C.B. and Baculd, J.A.: Structural characterization of off-shore Southwest Palawan, Philippines using the most recent 2D / 3D seismic data. In *Proceedings of Southeast Asia Petroleum Exploration (SEAPEX) Meeting, Manila, Philippines, 6 April* (2011).
- [15] Klopogge, J.T., Komarneni, S. and Amonette, J.E.: Synthesis of Smectite Clay Minerals: Critical Review. *Clays and Clay Minerals*, **47** (5), 529-554 (1999).
- [16] Eggleton, R.A.: The relationships between crystal structure and silicate weathering rates, in Colman, S.M. and Dethier, D.P., editors, *Rates of Chemical weathering of rocks and minerals*: Orlando, Florida, Academic Press Incorporated, 21-40 (1986).
- [17] Smith, W.W.: Weathering in some Scottish basic igneous rocks with reference to soil formation. *Soil Science Journal*. **13**, 202-214 (1962).
- [18] Pion, J.C.: Alteration de massifs cristallins basiques en zone tropicale seche. Etude de quelques toposequences en Haute-Volta: *Sciences Geologiques, Memories*, Vol.57, 220 (1979).
- [19] Glasman, J.R.: Alteration of andesite in wet, unstable soil of Oregon's Western Cascades. *Clays and Clay Minerals*, **30** (4), 253-263 (1982).
- [20] Colin, F., Nahon, D., Trescases, J-J. and Melfi, A.J.: lateritic Weathering of Pyroxenites at Niquelandia, Goias, Brazil: The Supergene Behavior of Nickel. *Economic Geology*, **85**, 1010-1023 (1985).
- [21] Basham, I.R.: Mineralogical changes associated with deep weathering of gabbro in Aberdeenshire. *Clay minerals*, **10**, 189-202 (1974).
- [22] Awad, A., Koster van Groos, A.F. and Guggenheim, S.: Effect of crystallographic direction

-
- on dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64** (10), 1765-1772 (2000).
- [23] Pokrovsky, O.S. and Schott, J.: Forsteritic surface composition in aqueous solutions: A combined potentiometric, electrokinetics and spectroscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64** (19), 3299-3312 (2000).
- [24] Kirby, S.H. and Wegner, M.W.: Dislocation substructure of mantle-derived olivine as revealed by selective chemical etching and transmission electron microscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, **3**, 309-330 (1978).
- [25] Eggleton, R.A. and Boland, J.N.: Weathering of enstatite to talc through a sequence of transitional phases. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 11-20 (1982).
- [26] Nahon, D.B. and Collin, F.: Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. *American Journal of science*, **282**, 1232-1245 (1982).
- [27] Wollast, R.: Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31** (4), 635-648 (1967).
- [28] Murakami, T., Isobe, H., Sato, T. and Ohnuki, T.: Weathering of chlorite in a quartz-chlorite schist. I. Mineralogical and chemical changes. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 244-256 (1996).
- [29] Banfield, J.F. and Murakami, T.: Atomic resolution transmission electron microscope evidence for the mechanism by which chlorite weathers to 1:1 semi-regular chlorite-vermiculite. *American Mineralogist*, **83**, 348-357 (1998).
- [30] Aspandiar, M. F. & Eggleton, R. A.: Weathering of chlorite. II. Reaction and Products in microsystems controlled by the solution avenues. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 699-709 (2002).
- [31] Christidis, G. and Mitsis, I.: A new Ni-rich Stevensite from the Ophiolite Complex of Othrys, Central Greece. *Clays and Clay Minerals*, **54** (6), 653-666 (2006).
- [32] Eberl, D.D., Jones, B.F. and Khoury, H.N.: Mixed-layer Kerolite/Stevensite from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, **30** (5), 321-326 (1982).
- [33] Jones, B.F. and Weir, A.H.: Clay Minerals of Lake Albert, an Alkaline, Saline Lake. *Clays and Clay Minerals*, **31** (3), 161-172 (1983).
- [34] Bodine, M.W.Jr. and Madsen, R.L.: Mixed layer Chlorite/Smectites from Pennsylvanian Evaporate cycle, Grand County, Utah, p.85-93 in *Proceedings of the International Clay Conference*, Denver (1987).
- [35] Bosio, N.J., Hurst, V.J. and Smith, R.L.: Nickeliferous Nontronite, a 15Å Garnierite, at Niquelandia, Goias, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, **23** (5), 400-403 (1975).
- [36] Gerard, P. and Herbillon, A.L.: Infrared Studies of Ni-bearing Clay minerals of the Kerolite-Pimelite Series. *Clays and Clay Minerals*, **31** (2), 143-151 (1983).
- [37] Craw, D., Landis, C.A. and Ielsey, P.I.: Authigenic Chrysotile Formation in the Matrix of Quaternary Debris Flowa, Northern Southland, New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, **35** (19), 43-52 (1987).
- [38] Manuella, F.C., Carbone, S. and Barreca, G.: Origin of Saponite Clays in Fossil Serpentinite-hosted Hydrothermal System in the Crustal Basement of the Hyblean Plateau (Sicily, Italy). *Clays and Clay Minerals*, **60** (1), 18-31 (2012).
- [39] Dekov, V.M., Cuadros, J., Shanks, W.C. and Kosai, R.A.: Deposition of Talc-Kerolite-Smectite at Seafloor Hydrothermal Vent Field: Evidence from mineralogical, geochemical and oxygen isotope studies. *Chemical Geology*, **247**, 171-194 (2008).
- [40] Guven, N. and Carney, L.L.: The Hydrothermal transformation of Sepiolite to Stevensite and The Effect of Added Chlorite and Hydroxides. *Clays and Clay minerals*, **27** (4), 253-260 (1987).
- [41] DeRudder, R.D. and Beck, C.W.: Stevensite and Talc-hydrothermal Alteration Products of Wollastonite. *Clays and Clay Mineral*, **11** (1), 188-199 (1963).
- [42] Chahi, A., Friz, B. Duplay, J. Weber, F. and Lucas, J.: Textural Transition and Genetic Relationship between Precursor Stevensite and Sepiolite in Lacustrine Sediments (Jbel, Rhassoul, Morocco). *Clays and Clay Minerals*, **45** (3), 378-389 (1997).
- [43] Elton, N.J., Hooper, J.J. and Holyer, V.A.D.: An occurrence of stevensite and kerolite in the Devonian Crousa gabbro at Dean Quarry, The lizard, Cornwall, England. *Clay Minerals*, **32** (2), 241-252 (1997).

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 実施概要

5.1.1 これまでの背景

TRU 廃棄物処分場におけるセメントーベントナイト相互作用については、実際の処分場を模擬したセメントー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や、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。このような地球化学モデルでは、短期間の室内実験（カラム変質実験等）結果を再現できる場合でも、複雑なプロセスが絡む天然現象の再現は難しい場合が多く、現在でも課題が残されている。そのため、人工バリアを構成するベントナイトの長期性能評価において、地球化学シミュレーションモデルを使うためには、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）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ー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[1]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。

平成 27 年度[2]までの検討において、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検討してきた。本質的に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について検討した結果、二次鉱物の溶解は、拡散速度より反応速度が十分遅いとみられ、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。

ルソン島の Saile 鉱山のナチュラルアナログ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一方、パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログ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、鉄含有粘土鉱物の生成・溶解に係る熱力学データが重要であるが、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鉄粘土鉱物の安定相図はデータベースによって大きく異なる。

Saile 鉱山のナチュラルアナログだけでなく、TRU 廃棄物地層処分場環境でも生じる可能性のある鉄・アルカリ環境下での変質を考える場合には、整備されつつある鉄スメクタイトの熱力学データ[3][4][5]の適用性を確認する必要がある。

5.1.2 本検討の目的と地球化学反応輸送モデルで再現するナチュラルアナログ

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を検討する。

対象とするナチュラルアナログは、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である。

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。

したがって、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（地球化学—物質移行計算コードによる変質解析）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。

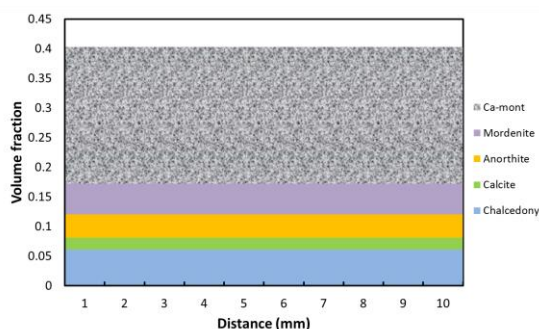


図 5.3.1-1 Saile 鉱山ベントナイトの初期状態におけるベントナイト中の鉱物空間分布

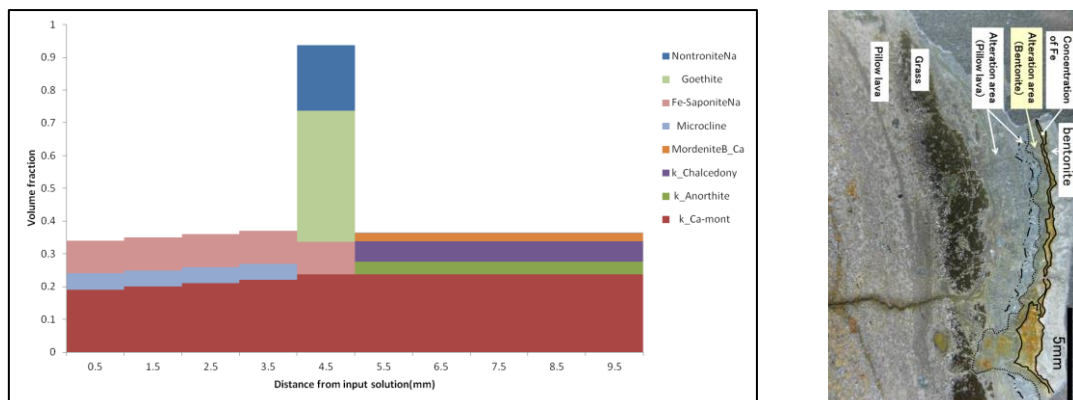


図 5.3.1-2 枕状溶岩と接するベントナイトの界面（右写真）で観察された変質後の鉱物組成

5.1.3 本年度の実施内容

本年度は、平成 27 年度までの検討結果[2]を踏まえ、二次鉱物として生成すると考えられる鉄粘土鉱物の最新の熱力学データを反映し、物質移行と一部反応速度も考慮した地球化学モデルでの変質解析を行う。また、これらの検討結果を踏まえ、パラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログサイトのアルカリ環境下でのスメクタイト（鉄サポナイト）生成や人工バリア長期挙動の評価モデルへの統合に関する課題について整理する。

5.2 地球化学反応輸送モデルによる変質解析

5.2.1 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[6]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[7]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)[8]を参考にした。まず、典型的な雨水 1kg を反応溶液として用意し、そのうち 900g が蒸発した 25℃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[9]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(The GEOCHEMIST WORKBENCH)[11]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、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

5.2.2 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 PHREEQC-TRANS[12][13]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[14]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、空隙率：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。

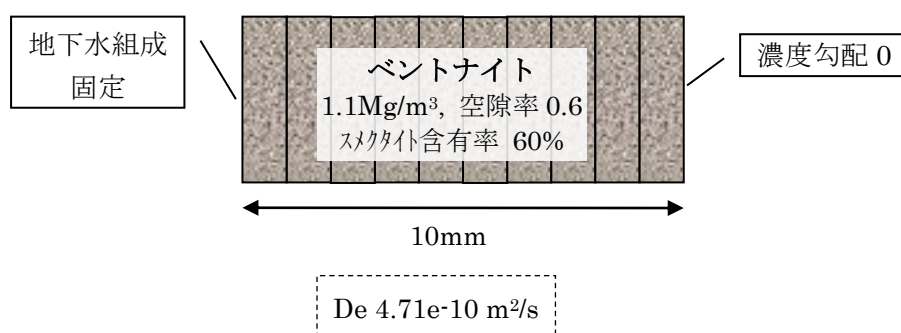


図 5.3.3-1 解析体系概念図

(3) 熱力学データベース

昨年度まで検討に使用していた熱力学データベースは、フランスの地質調査所（BRGM）が公表している Thermoddem[3]である。

ここでは、JAEA 熱力学データベース JAEA_TDB_GWB14_BETA0104[5]を使用する。

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 5.2.3-2 に示す。

表 5.2.3-2 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）

昨年度使用した熱力学データベースと、本年度使用した熱力学データベースにおける固相データについて、表 5.2.3-3 に比較して示す。

表 5.2.3-3 熱力学データの比較

鉱物	昨年度使用 (thermoddem)		JAEA_TDB_Phreeqc14_BETA0104.dat	
モンモリロナイト	Na-mont Mg-Montmorillonite -Na	Na0.66Mg0.66Al3.34Si8O20(OH)4 + 12H+ + 8H2O = 3.34Al+++ + 0.66Mg++ + 0.66Na+ + 8H4SiO4 log_k -4.678	Na-Mont Montmor-Na	Na0.33Mg0.33Al1.67Si4O10(OH)2 + 4 H2O + 6 H+ = .33 Mg+2 + 4 H4SiO4 + 1.67 Al+3 + .33 Na+ log_k 2.037
方解石	Calcite	CaCO3 + 1H+ = 1HCO3- + 1Ca++ log_k 1.847	Calcite	CaCO3 + 1 H+ = 1 Ca+2 + 1 HCO3- log_k 1.849
モルデン沸石	MordeniteB_C a	Ca0.515Al1.03Si4.97O12.3.1H2O + 4.12H+ + 4.78H2O = 1.03Al+++ + 0.515Ca++ + 4.97H4SiO4 log_k -2.313	Mordenite-Ca	Ca4Al8Si40O96(H2O)28 + 32 H+ + 36 H2O = 4 Ca+2 + 8 Al+3 + 40 H4SiO4 log_k -33.804
灰長石	Anorthite	Ca(Al2Si2)O8 + 8H+ = 2Al+++ + 1Ca++ + 2H4SiO4 log_k 25.305	Anorthite	CaAl2Si2O8 + 8 H+ = 2 H4SiO4 + 2 Al+3 + 1 Ca+2 log_k 26.578
玉髄	Chalcedony	SiO2 + 2H2O = 1H4SiO4 log_k -3.454	Chalcedony	SiO2 + 2 H2O = 1 H4SiO4 log_k -3.728
針鉄鉱	Goethite	FeOOH + 2H+ = 0.25O2 + 1Fe++ + 1.5H2O log_k -8.130	Goethite	FeO2H + 2 H+ = 1 Fe+2 + 0.25 O2 + 1.5 H2O log_k -8.5789
微斜長石	Microcline	K(AlSi3)O8 + 4H+ + 4H2O = 1Al+++ + 1K+ + 3H4SiO4 log_k 0.048	Maximum_Micr ocline	KAlSi3O8 + 4 H+ + 4 H2O = 1 Al+3 + 1 K+ + 3 H4SiO4 log_k -0.448
ノントロナイト	NontroniteCa	Ca0.17Fe2Al0.34Si3.66O10(OH)2 + 5.36H+ + 3.64H2O = 0.5O2 + 0.34Al+++ + 0.17Ca++ + 2Fe++ + 3.66H4SiO4 log_k -20.742	Nontronite-Ca	Ca0.165Fe2Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 3.68 H2O + 5.32 H+ = .5 O2 + .165 Ca+2 + .33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 + 2 Fe+2 log_k -18.731
	NontroniteK	K0.33Fe2Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 5.32H+ + 3.68H2O = 0.5O2 + 0.33Al+++ + 2Fe++ + 0.33K+ + 3.67H4SiO4 log_k -22.308	Nontronite-K	K0.33Fe2Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 3.68 H2O + 5.32 H+ = .5 O2 + .33 K+ + .33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 + 2 Fe+2 log_k -19.204
	NontroniteMg	Mg0.17Fe2Al0.34Si3.66O10(OH)2 + 5.36H+ + 3.64H2O = 0.5O2 + 0.34Al+++ + 2Fe++ + 0.17Mg++ + 3.66H4SiO4 log_k -21.394	Nontronite-Mg	Mg0.165Fe2Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 3.68 H2O + 5.32 H+ = .5 O2 + .165 Mg+2 + .33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 + 2 Fe+2 log_k -18.977
	NontroniteNa	Na0.33Fe2Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 5.32H+ + 3.68H2O = 0.5O2 + 0.33Al+++ + 2Fe++ + 0.33Na+ + 3.67H4SiO4 log_k -22.100	Nontronite-Na	Na0.33Fe2Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 3.68 H2O + 5.32 H+ = .5 O2 + .33 Al+3 + 3.67 H4SiO4 + 2 Fe+2 + .33 Na+ log_k -18.414
鉄サポナイト	Fe-SaponiteNa	Na0.33Fe3Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 7.32H+ + 2.68H2O = 0.33Al+++ + 3Fe++ + 0.33Na+ + 3.67H4SiO4 log_k 22.554		

また、昨年度、鉄サポナイト等の鉄鉱物の熱力学データを整理した結果のうち、フランスの地質調査所 (BRGM) の新しいデータベース (thermoddemv1.10_11dec2014[4]) についても、考慮する。

この熱力学データと昨年度用いた熱力学データ (Thermoddem[3]) との比較を表 5.2.2-4 に示す。

表 5.2.2-4 熱力学データの比較(BRGM)

鉱物	昨年度使用 (thermoddem)		phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.dat	
モンモリロナイト	Na-mont Mg-Montmorillonite-Na	Na0.66Mg0.66Al3.34Si8O20(OH)4 + 12H+ + 8H2O = 3.34Al+++ + 0.66Mg++ + 0.66Na+ + 8H4SiO4 log_k -4.678	Montmorillonite(MgNa)	Na0.34Mg0.34Al1.66Si4O10(OH)2 + 6.0H+ + 4.0H2O = 1.66Al+3 + 0.34Mg+2 + 0.34Na+ + 4.0H4SiO4 log_k 3.281
方解石	Calcite	CaCO3 + 1H+ = 1HCO3- + 1Ca++ log_k 1.847	Calcite	CaCO3 + 1.0H+ = 1.0HCO3- + 1.0Ca+2 log_k 1.847
モルデン沸石	MordeniteB_Ca	Ca0.515Al1.03Si4.97O12:3.1H2O + 4.12H+ + 4.78H2O = 1.03Al+++ + 0.515Ca++ + 4.97H4SiO4 log_k -2.313	MordeniteB(Ca)	Ca0.515Al1.03Si4.97O12:3.1H2O + 4.12H+ + 4.78H2O = 1.03Al+3 + 0.515Ca+2 + 4.97H4SiO4 log_k -2.925
灰長石	Anorthite	Ca(Al2Si2)O8 + 8H+ = 2Al+++ + 1Ca++ + 2H4SiO4 log_k 25.305	Anorthite	Ca(Al2Si2)O8 + 8.0H+ = 2.0Al+3 + 1.0Ca+2 + 2.0H4SiO4 log_k 25.305
玉髄	Chalcedony	SiO2 + 2H2O = 1H4SiO4 log_k -3.454	Chalcedony	SiO2 + 2.0H2O = 1.0H4SiO4 log_k -3.456
針鉄鉱	Goethite	FeOOH + 2H+ = 0.25O2 + 1Fe++ + 1.5H2O log_k -8.130	Goethite	FeOOH + 3.0H+ = 1.0Fe+3 + 2.0H2O log_k 0.362
微斜長石	Microcline	K(AlSi3)O8 + 4H+ + 4H2O = 1Al+++ + 1K+ + 3H4SiO4 log_k 0.048	Microcline	K(AlSi3)O8 + 4.0H+ + 4.0H2O = 1.0Al+3 + 1.0K+ + 3.0H4SiO4 log_k 0.044
ノントロナイト	NontroniteCa	Ca0.17Fe2Al0.34Si3.66O10(OH)2 + 5.36H+ + 3.64H2O = 0.5O2 + 0.34Al+++ + 0.17Ca++ + 2Fe++ + 3.66H4SiO4 log_k -20.742	Nontronite(Ca)	Ca0.17Fe1.67Al0.67Si3.66O10(OH)2 + 7.36H+ + 2.64H2O = 0.67Al+3 + 0.17Ca+2 + 1.67Fe+3 + 3.66H4SiO4 log_k -0.027
	NontroniteK	K0.33Fe2Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 5.32H+ + 3.68H2O = 0.5O2 + 0.33Al+++ + 2Fe++ + 0.33K+ + 3.67H4SiO4 log_k -22.308	Nontronite(K)	K0.34Fe1.67Al0.67Si3.66O10(OH)2 + 7.36H+ + 2.64H2O = 0.67Al+3 + 1.67Fe+3 + 0.34K+ + 3.66H4SiO4 log_k -2.296
	NontroniteMg	Mg0.17Fe2Al0.34Si3.66O10(OH)2 + 5.36H+ + 3.64H2O = 0.5O2 + 0.34Al+++ + 2Fe++ + 0.17Mg++ + 3.66H4SiO4 log_k -21.394	Nontronite(Mg)	Mg0.17Fe1.67Al0.67Si3.66O10(OH)2 + 7.36H+ + 2.64H2O = 0.67Al+3 + 1.67Fe+3 + 0.17Mg+2 + 3.66H4SiO4 log_k 0.341
	NontroniteNa	Na0.33Fe2Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 5.32H+ + 3.68H2O = 0.5O2 + 0.33Al+++ + 2Fe++ + 0.33Na+ + 3.67H4SiO4 log_k -22.100	Nontronite(Na)	Na0.34Fe1.67Al0.67Si3.66O10(OH)2 + 7.36H+ + 2.64H2O = 0.67Al+3 + 1.67Fe+3 + 0.34Na+ + 3.66H4SiO4 log_k -1.591
鉄サポナイト	Fe-SaponiteNa	Na0.33Fe3Al0.33Si3.67O10(OH)2 + 7.32H+ + 2.68H2O = 0.33Al+++ + 3Fe++ + 0.33Na+ + 3.67H4SiO4 log_k 22.554	Saponite(FeNa)	Na0.34Mg2FeAl0.34Si3.66O10(OH)2 + 7.36H+ + 2.64H2O = 0.34Al+3 + 1.0Fe+2 + 2.0Mg+2 + 0.34Na+ + 3.66H4SiO4 log_k 29.213

(4) 二次鉱物の選択と鉱物の反応速度

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 5.2.2-5 に示す。

表 5.2.2-5 考慮した二次鉱物とモル体積

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)	0.209
ノントロナイト	Nontronite(Ca)	0.138
	Nontronite(K)	0.141
	Nontronite(Mg)	0.138
	Nontronite(Na)	0.139
鉄サポナイト	Fe-Saponite(Na)	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℃)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。

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

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)[15] 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)[16] 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 [17][18]。

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

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 5.2.2-6 に示す。

表 5.2.2-6 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
$A_{\min}$ (m ² g ⁻¹)	0.24	0.1	8.5
Log k_{25}^{nu} (mol m ⁻² sec ⁻¹)	-12.1	-14	-13
E_a^{nu} (kJ mol ⁻¹)	61.1	-	-
Log k_{25}^H (mol m ⁻² sec ⁻¹)	-9.47	-	-
E_a^H (kJ mol ⁻¹)	64.3	-	-
nH	0.335	-	-
Log k_{25}^{OH} (mol m ⁻² 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) [19]; Chou and Wollast (1985) [20]; Burch et al. (1993) [21]; Hellmann (1994) [22]; Knauss and Copenhagen, (1995) [23]; Alekseyev et al. (1997) [24]; Hellmann and Tisserand (2006) [25]

*2 Inskeep and Bloom (1985) [26]; Lioliou et al. (2007) [27]

*3 Marty et al. (2013) [14]

(5) 計算ケース

昨年度の計算ケース M1-3, M1-4, M2-1, M2-2 を対象として、計算ケースを表 5.2.2-7 のように設定した。

取り扱う熱力学データベースは、JAEA の熱力学データベース JAEA TDB v106 [5]とフランスの地質調査所 (BRGM) のデータベース (thermoddemv1.10_11dec2014) [4]とする。

二次鉱物については、表 5.2.2-5 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（具体的には、反応速度式の符号を逆にし、速度式中の反応表面積を 10^{10} とする）となるようにした。

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[7]に従い、空隙率の変化を考慮する。

ベントナイト系材料の実効拡散係数

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

$$n=2.22fs^{0.13}+1$$

fs : モンモリロナイト含有割合

ε : 空隙割合

表 5.2.2-7 計算ケース

ケース	地下水 組成	拡散係数	二次鉱物		熱力学データ ベース	昨年度の 計算ケース
			カリ長石及び 鉄サポナイト	その他の 二次鉱物		
H28M1-1	溶液 1	空隙率 関係式	平衡論	平衡論	JAEA TDB v106 [11]	M1-3
H28M1-2	溶液 2		平衡論	平衡論		M1-4
H28M2-1	溶液 1		溶解速度	平衡論		M2-1
H28M2-2	溶液 2		溶解速度	平衡論		M2-2
H28M1-1T	溶液 1		平衡論	平衡論	Thermoddem v1.10_11dec2014 [12]	M1-3
H28M1-2T	溶液 2		平衡論	平衡論		M1-4

5.2.3 解析結果

(1) 熱力学データベース：JAEA TDB v106

熱力学データベースは JAEA TDB v106 [5]を使用し、10mm のベントナイト試料が常に地下水と接することによる変質についての計算結果を示す。

二次鉱物について瞬時平衡を想定したケースの計算結果を図 5.2.3-1 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。溶液 1 の計算ケース H28M1-1 (1 年後) では、接触界面から 6.5mm までのモルデン沸石(Mordenite-Ca)は溶解し、それ以深の部分は残存した。溶液 2 では、モンモリロナイトと灰長石以外の随伴鉱物の溶解が早く 1 年後には消失した。

図 5.2.3-2 に示す昨年度の計算結果[2] (熱力学データは Thermoddem[3]) と比較すると、溶液 1 では、随伴鉱物の溶解が早く、カリ長石(Maximum_Microcline)や鉄サポナイト(Saponite-NaFe)の生成が多い傾向にある。溶液 2 では、昨年度の結果[2]では二次鉱物が存在したが、本年度の結果では二次鉱物は生成していなかった。

二次鉱物の溶解速度を考慮したケースの計算結果 (1 年経過後) を図 5.2.3-3 に示す。二次鉱物について瞬時平衡を想定したケース (図 5.2.3-1) と同様に、初期鉱物において溶解速度を考慮したモンモリロナイト(Montmor-Na)、灰長石(Anorthite)以外の初期鉱物は、すみやかに溶解する傾向である。二次鉱物については、生成した鉱物の溶解が緩やかになるぶん、計算ケース H28M1-1, H28M1-2 に比べて、生成量が多くなった。

溶液 1 の、計算ケース H28M2-1 (1 年後) では、モルデン沸石(Mordenite-Ca)の溶解挙動は H28M1-1 (1 年後) と差はなかったが、二次鉱物である鉄サポナイト(Saponite-NaFe)が液相境界側で生成し、また、カリ長石(Maximum_Microcline)も液相境界側に生成した。溶液 2 の H28M2-2 では、H28M1-2 と同様に初期の随伴鉱物は存在していないが、二次鉱物である鉄サポナイト(Saponite-NaFe)とカリ長石(Maximum_Microcline)が存在した。

図 5.2.3-4 に示す昨年度の計算結果[2] (熱力学データは Thermoddem[3]) と比較すると、溶液 1 も溶液 2 においても、変質が早い傾向である。

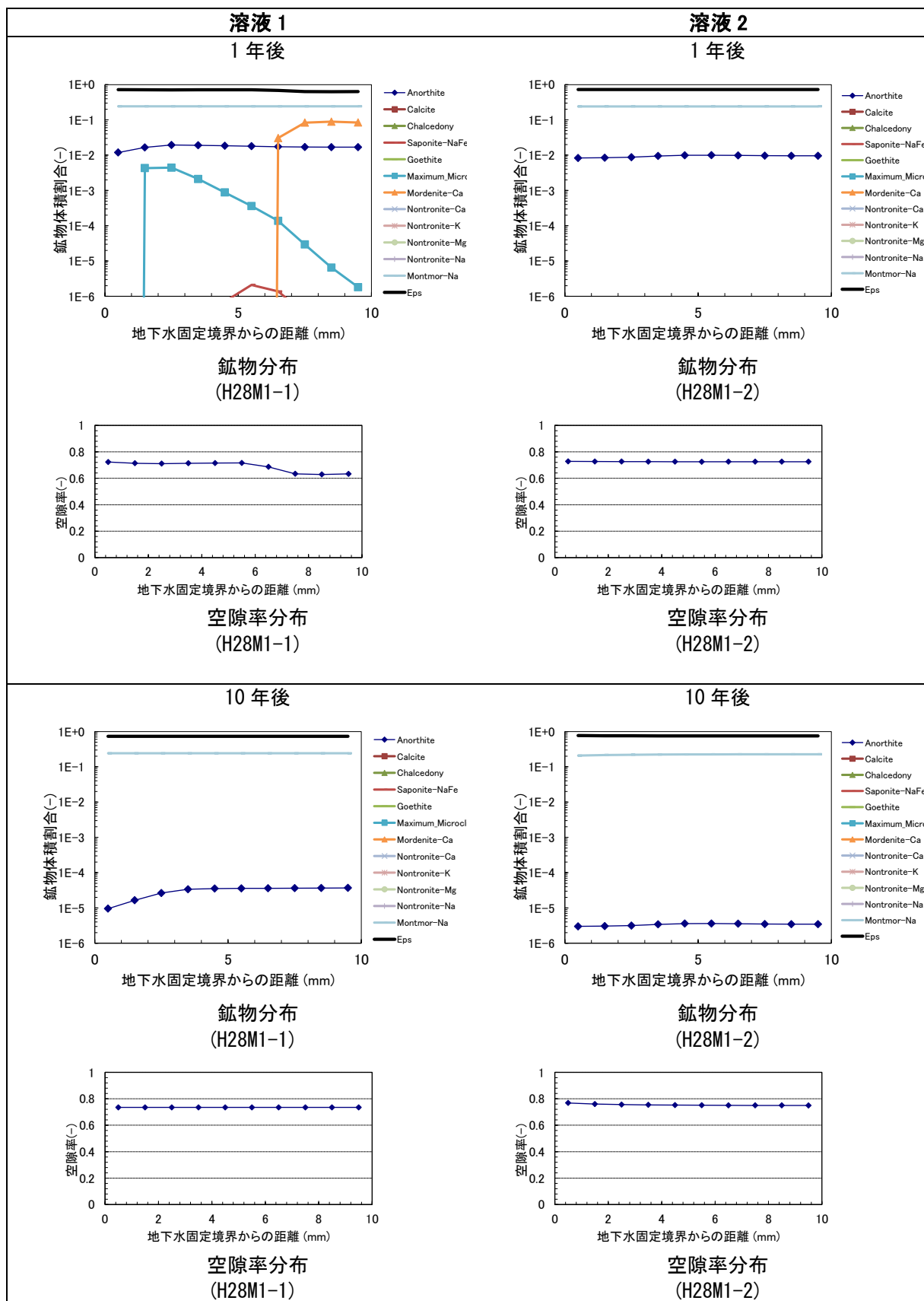


図 5.2.3-1 二次鉱物について瞬時平衡の場合の変質解析結果 (1 年、10 年後の鉱物分布と空隙率)

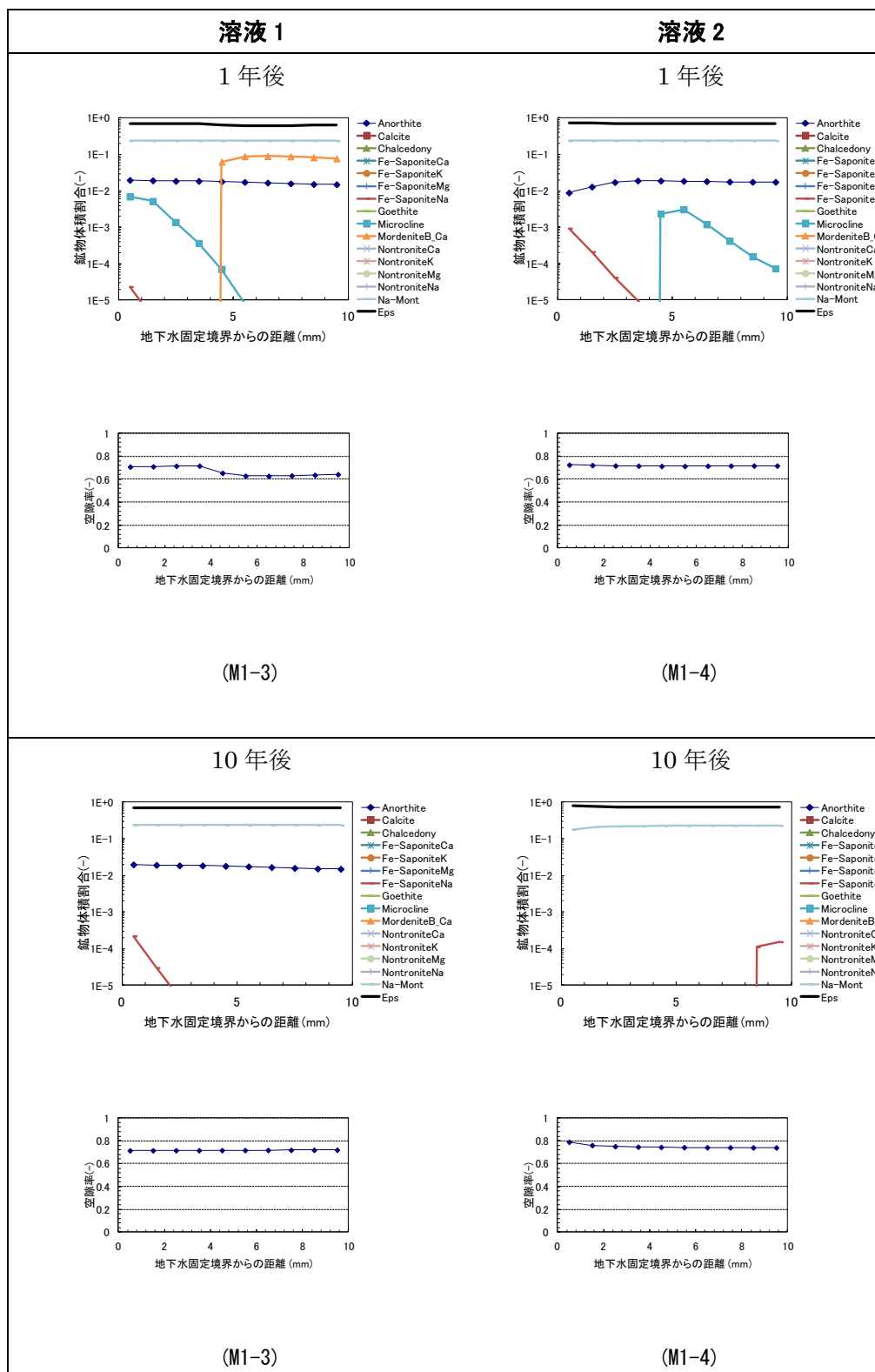


図 5.2.3-2 二次鉱物について瞬時平衡の場合の変質解析結果（昨年度[2]の計算結果）

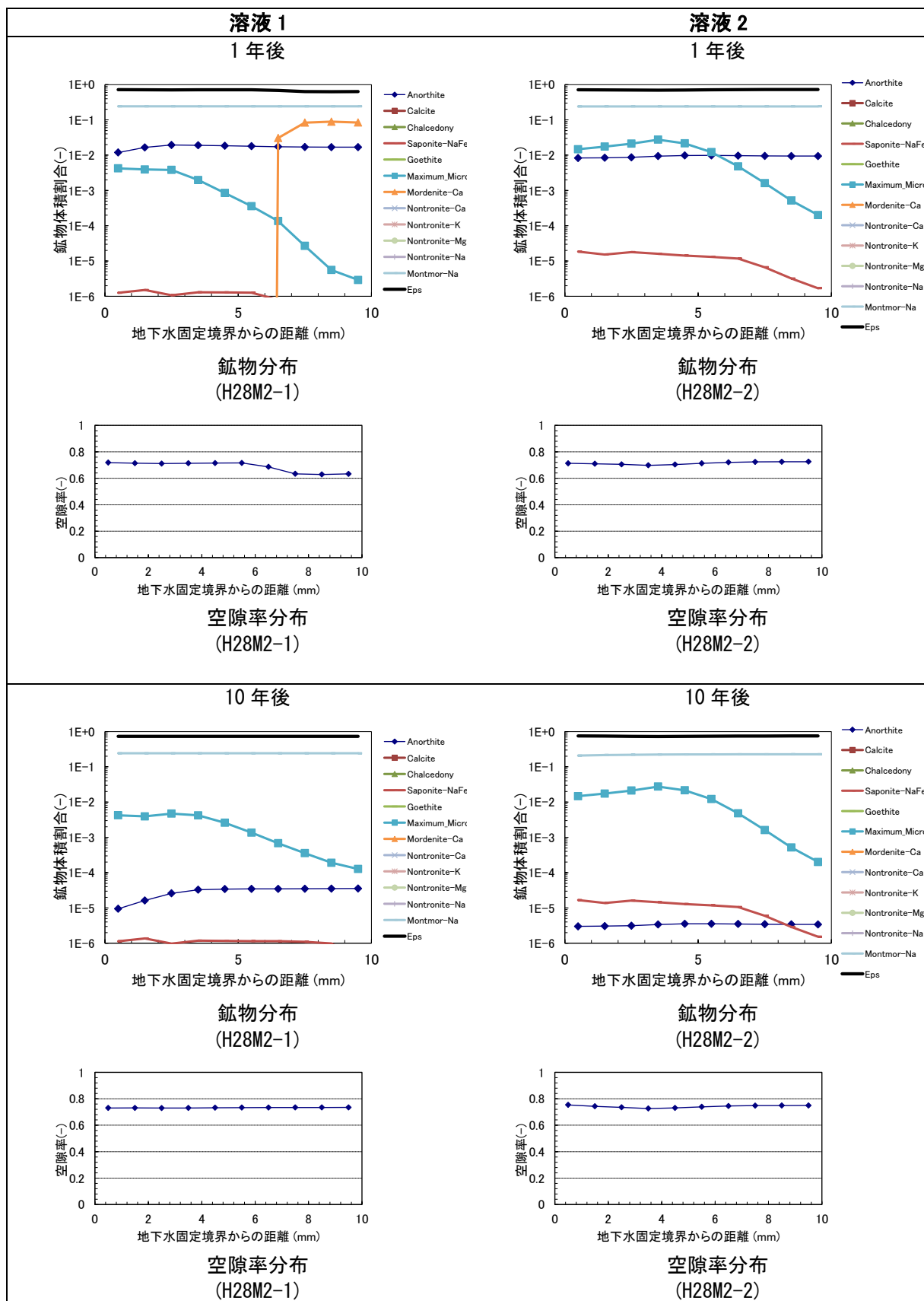


図 5.2.3-3 二次鉱物の溶解速度を考慮した場合の変質解析結果（1 年、10 年後の鉱物分布と空隙率）

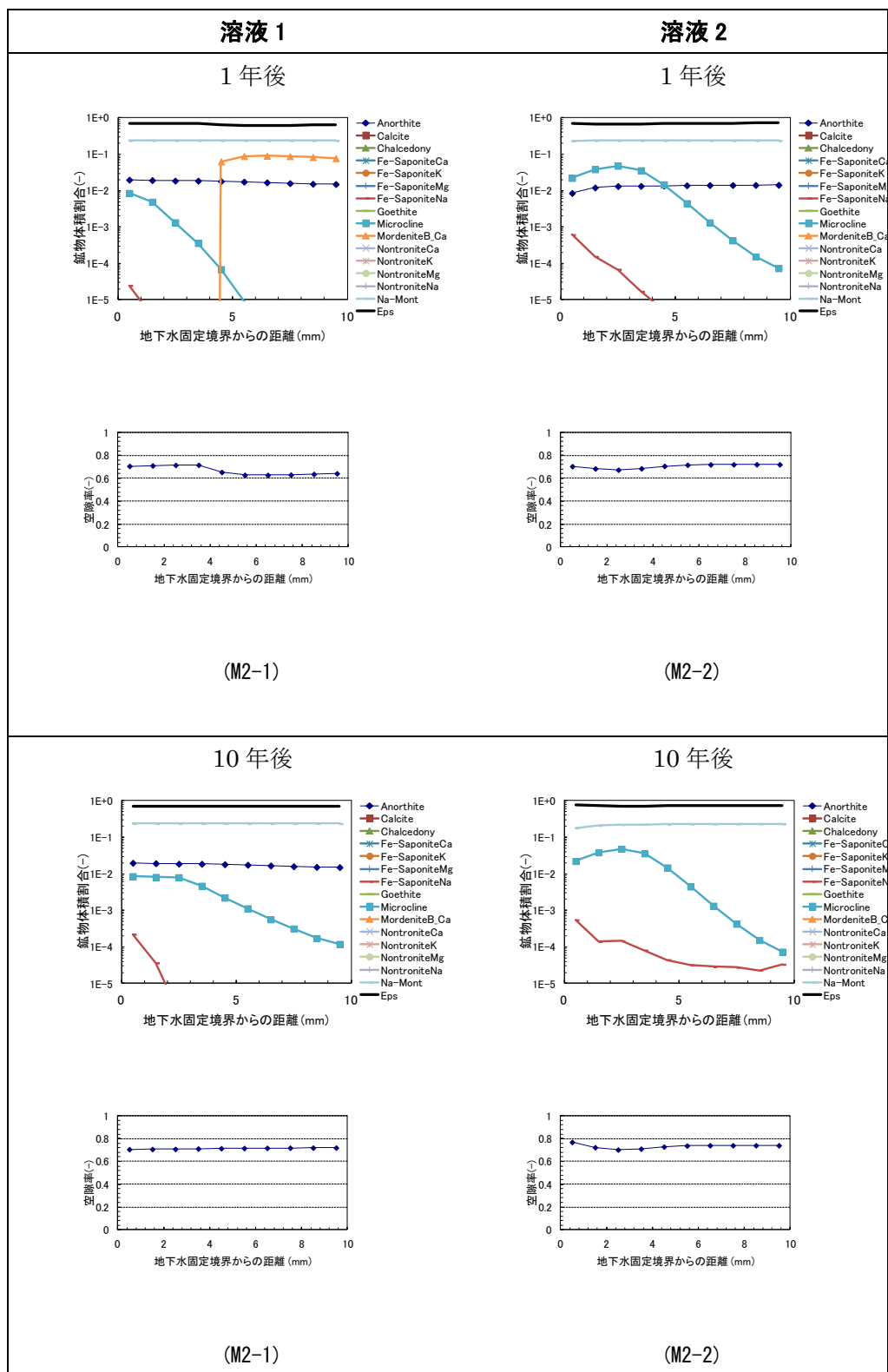


図 5.2.3-4 二次鉱物の溶解速度を考慮した場合の変質解析結果（昨年度[2]の計算結果）

(2) 熱力学データベース：thermoddemv1.10_11dec2014 (BRGM)

熱力学データベースは BRGM の thermoddemv1.10_11dec2014 [4]を使用し、10mm のベントナイト試料が常に地下水と接することによる変質についての計算結果を示す。

二次鉱物について瞬時平衡を想定した場合（計算ケース H28M1-1T, H28M1-2T）の計算結果を図 5.2.3-5 に示す。初期固相のモンモリロナイト(Montmorillonite(MgNa))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。溶液 1 の計算ケース H28M1-1T は、モルデン沸石(MordeniteB(Ca))が半分程度残存した。溶液 2 では、モンモリロナイトと灰長石以外の随伴鉱物の溶解が早く 1 年後には消失しており、二次鉱物として鉄サポナイト(Saponite(FeNa))が存在した。

図 5.2.3-6 に示す昨年度の計算結果[2]（熱力学データは Thermoddem[3]）と比較すると、溶液 1 では、随伴鉱物の溶解が早く、カリ長石(Microcline)や鉄サポナイト(Saponite(FeNa))の生成が多い傾向である。溶液 2 では、昨年度の結果[2]では二次鉱物である鉄サポナイト(Fe-SaponiteNa)とカリ長石(Microcline)が存在したが、本年度の結果ではカリ長石は存在せず、二次鉱物としては鉄サポナイトが生成した。

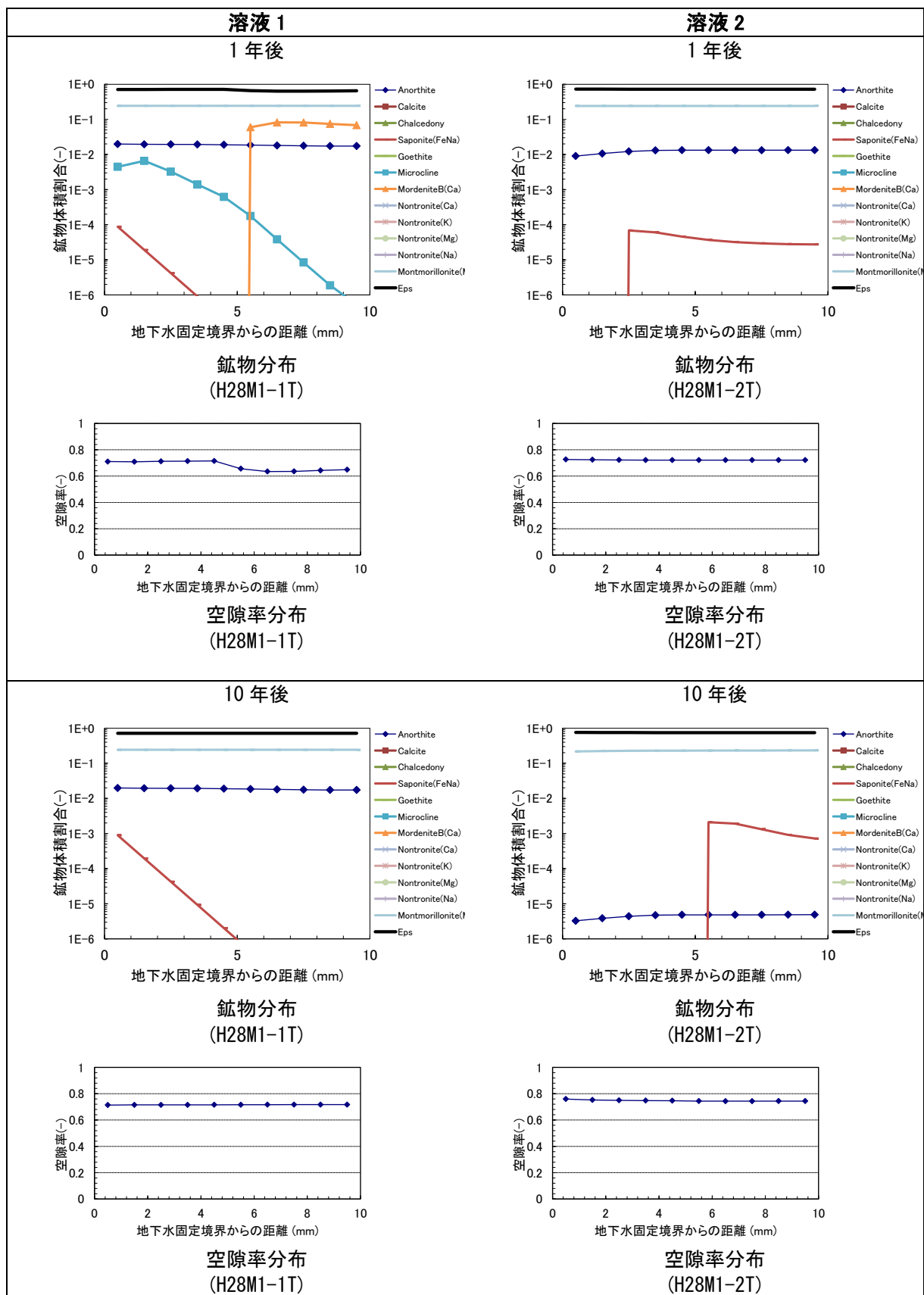


図 5.2.3-5 二次鉱物について瞬時平衡の場合の変質解析結果（1 年、10 年後の鉱物分布と空隙率）

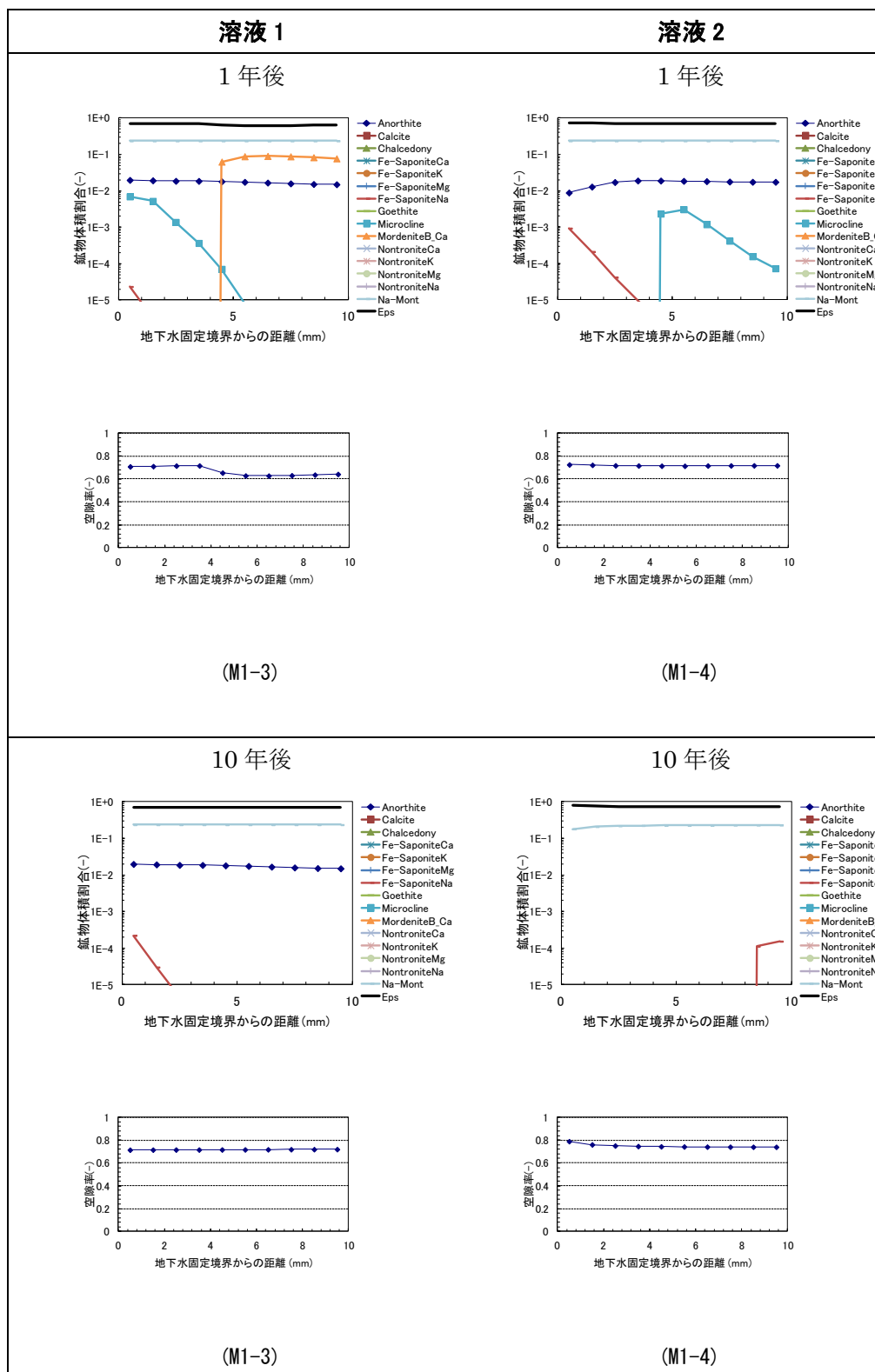


図 5.2.3-6 二次鉱物について瞬時平衡の場合の変質解析結果(昨年度の計算結果[2]) (図 5.2.3-2 と同じ。)

5.2.4 鉄の供給を考慮した検討

これまでの地球化学計算の検討で、ベントナイトが高アルカリ地下水と反応して溶解しつつ鉄サポナイトやカリ長石が生成するような現象について、再現できるモデルについて検討してきた。ここで、対象とされる現象は、変質にともなって低密度になるような現象である。

調査サイトで確認された変質部は、その変質部の下流側にはノントロナイトと針鉄鋼で特徴付けられる鉄濃集帯が観察され、その鉄集合体は空隙が減少して高密度となっていた（図 5.3.1-2 参照）。ここでは、このような、鉄凝集体が形成されるような現象について検討する。

(1) 計算条件

下流側の境界に鉄成分を供給するような境界を設定する。ここでは、下流側に常にマグネタイトの平衡水となるような境界条件を設定する。解析体系は、図 5.3.3-1 から図 5.2.4-1 のように変更となる。

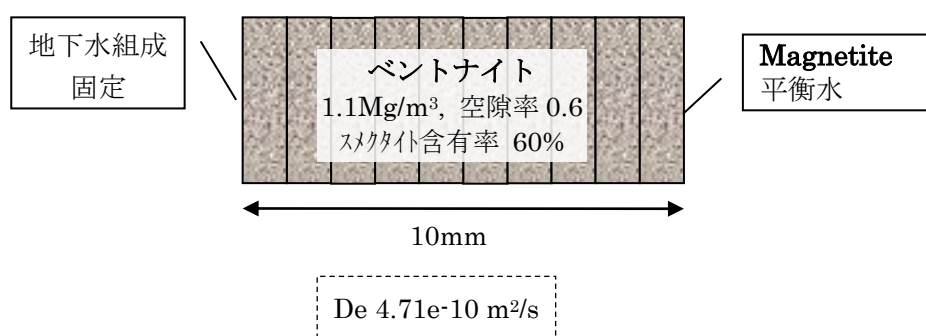


図 5.2.4-1 解析体系概念図（鉄供給）

熱力学データベースは JAEA の熱力学データベース JAEA TDB v106 [5]とする。上記検討のうち、計算ケース H28M1-1 と H28M1-2 を対象として、下流側に鉄（マグネタイト）を考慮する。

表 5.2.4-1 計算ケース（鉄供給）

ケース	地下水組成	下流側境界	拡散係数	二次鉱物		熱力学データベース	表 5.2.2-7 計算ケース
				カリ長石及び鉄サポナイト	その他の二次鉱物		
H28F1-1	溶液 1	Magnetite 平衡水	空隙率	平衡論	平衡論	JAEA TDB v106 [5]	H28M1-1
H28F1-2	溶液 2		関係式	平衡論	平衡論		H28M1-2

(2) 計算結果

計算結果を図 5.2.4-2 に示す。10mm のベントナイト試料が常に地下水と接し、地下水側と反対側からは鉄の供給がある場合についての結果である。二次鉱物については瞬時平衡としたケースである。図 5.2.3-1 の結果に比べて、溶液 1（計算ケース H28F1-1）では、鉄サポナイトの生成が確認できた。さらに時間を経過させて鉄の供給を増やせば、鉄供給側の境界付近の空隙が減少する可能性がある。溶液 2（計算ケース H28F1-2）では、図 5.2.3-1 の結果とほとんど変わらなかった。

Saile 鉱山のナチュラルアナログでは、鉄濃集帯としてノントロナイトと針鉄鋼であった。これらの鉱物は、 Fe^{3+} をもつ鉄鉱物であり、表層からの酸化水や微生物の影響で酸化還元電位が酸化側に変化しているためにこれらの鉄鉱物が生成したと考えられる。酸化還元電位の局所的な変化を現状の地球化学モデルに反映させることが難しいために、今回の計算ではそのような酸化還元電位が変化する条件は入れておらず、そのために、沈殿が見られたのは鉄サポナイトである。アルカリ条件で鉄の溶解度が低いことを考慮すると、鉄を含む鉱物が沈殿し空隙閉塞が起こるために、このモデルのように近傍に鉄を供給する鉱物が存在することがその一因である可能性が、今回の計算から示唆された。

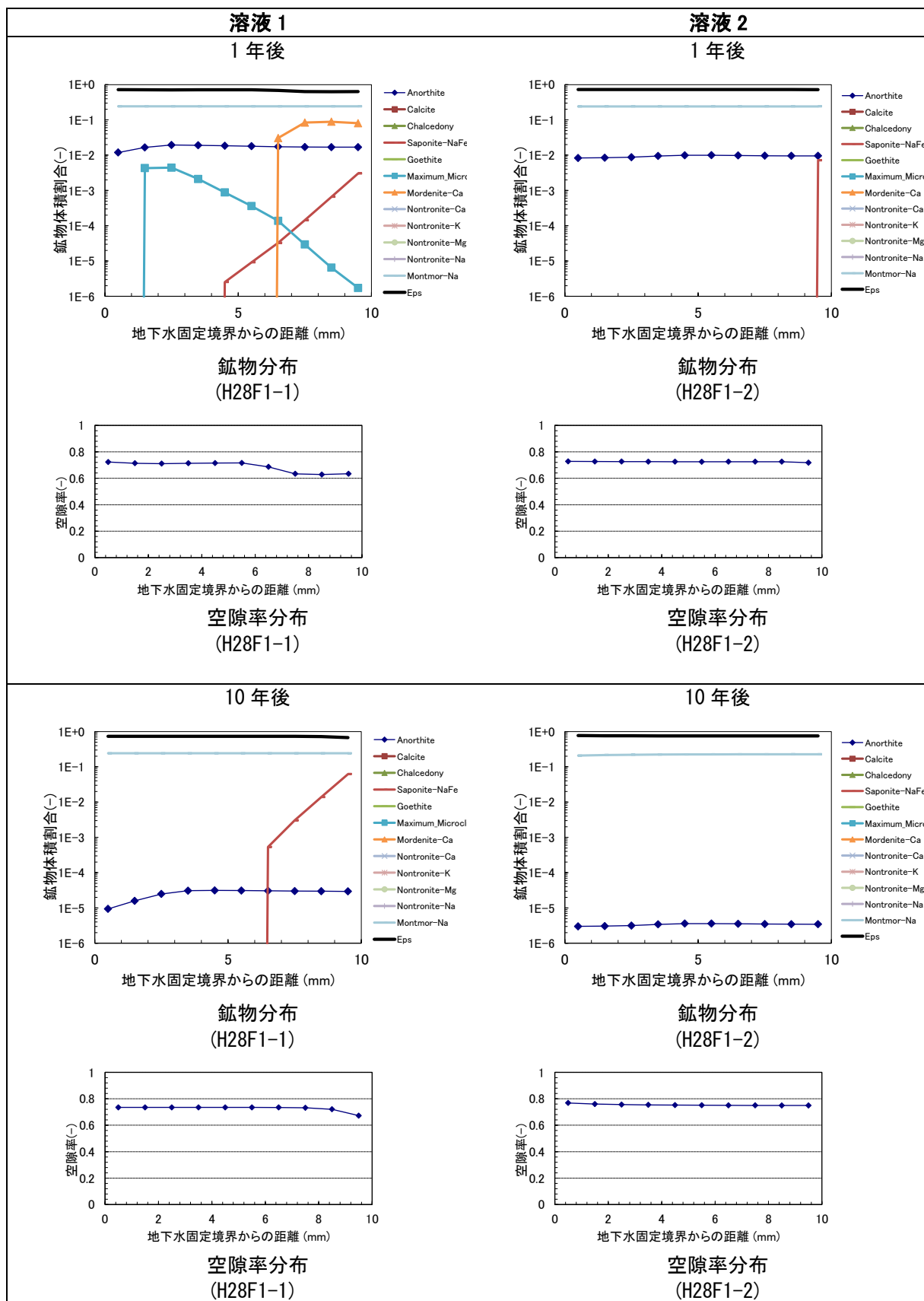


図 5.2.4-2 鉄の供給を考慮した場合の変質解析結果（1 年、10 年後の鉱物分布と空隙率）

5.3 まとめ

ルソン島の 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に鉄が供給される環境でのスメクタイトの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。

本検討では、この Saile 鉱山のナチュラルアナログで確認された鉱物組成とその空間分布を再現することを目的とした、地球化学反応と物質輸送現象を連成させた PHREEQC-TRANS による変質解析を実施している。これまでの検討で二次鉱物（カリ長石、鉄サポナイト、沸石）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、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について検討した結果、二次鉱物の溶解は、拡散速度より反応速度が十分遅いとみられ、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ている。これらの結果を踏まえ、今年度は、二次鉱物として生成すると考えられる鉄粘土鉱物の最新の熱力学データ（フランスの地質調査所(BRGM)の thermoddemv1.10_11dec2014 [12]及び JAEA の JAEA_TDB_GWB14_BETA0104[11])を反映し、物質移行と一部反応速度も考慮した変質解析を実施した。

その結果、二次鉱物をすべて平衡論で扱ったケースと二次鉱物のうちカリ長石及び鉄サポナイトの溶解速度を設定したケースとの比較では、どちらのケースでも初期鉱物において溶解速度を考慮したモンモリロナイト、灰長石以外の初期鉱物は、すみやかに溶解する傾向であり、また、二次鉱物については、生成した鉱物の溶解が緩やかになるぶん、生成量が多くなった。

熱力学データとして Thermoddem[10]を使った計算と比べると、溶液条件によらず変質が早い傾向があるが、二次鉱物やその生成の様子に大きな違いは見られなかった。

いずれの変質解析のケースも、変質に伴って二次鉱物は生成するが、初期鉱物の溶解に伴う密度の低下が見られる。これは実際 Saile 鉱山のアナログとも整合するが、一方で二次鉱物による閉塞は現状の解析条件では生じないと考えられる。そこで、下流側に鉄（マグネタイト）置いて Fe がすぐに供給できるような条件での変質解析を実施した。その結果、これまでのケースに比べ鉄サポナイトの生成がより生じることを確認できた。Saile 鉱山のナチュラルアナログでは、鉄濃集帯でみられたノントロナイトや針鉄鋼は Fe^{3+} をもつ鉄鉱物であり、表層からの酸化水や微生物の影響で酸化還元電位が酸化側に变化しているためにこれらの鉱物が生成したと考えられる。酸化還元電位の局所的な変化を現状の地球化学モデルに反映させることが難しいために、今回の計算ではそのような酸化還元電位が変化する条件は入れておらず、そのために、沈殿が見られたのは鉄サポナイトである。アルカリ条件で鉄の溶解度が低いことを考慮すると、鉄を含む鉱物が沈殿し空隙閉塞が起こるために、このモデルのように近傍に鉄を供給する鉱物が存在することがその一因である可能性が、今回の計算から示唆された。

[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 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 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 平成 19 年度～平成 24 年度の取りまとめ報告書 (2013).
- [2] (公財) 原子力環境整備促進・資金管理センター: 平成 27 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) —ナチュラルアナログ調査— (2016).
- [3] Blanc, P. and Galihnou, H.: *Thermochimie: Estimation des entropies, capacités calorifiques et volumes molaires des phyllosilicates deshydrates et hydrates*, Rapport final. Rapport BRGM/RP-55966-FR (2007).
- [4] http://thermoddem.brgm.fr/IMG/txt/phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.txt.
- [5] 日本原子力研究開発機構 (2014): 平成 25 年度地層処分技術調査等事業セメント材料影響評価技術高度化開発報告書
- [6] (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) —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— (2013).
- [7] (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) —ナチュラルアナログ調査— (2014).
- [8] 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).
- [9] Anraku, S., Morimoto, K., Sato, T. and Yoneda, T.: Formation of Secondary Minerals and Uptake of Various Anions Under Naturally-Occurring Hyperalkaline Conditions in Oman. Proc. ASME. 44083; ASME 2009, 12th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, **2**, 851-856 (2009).
- [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] <http://www.gwb.com/>
- [12] 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 —第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ—. JNC TY1400 2005-013, FEPC TRU-TR2-2005-02, 2005 年 9 月, 根拠資料集 4-2 (2005).
- [13] 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).
- [14] (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) —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— (2012).
- [15] 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).
- [16] 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).
- [17] 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).
- [18] 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).
- [19] 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).
- [20] Chou, L. and Wollast, R.: Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science* **285**, 963-9938 (1985).

-
- [21] 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).
- [22] 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).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] 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

セメントーベントナイト相互作用の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、最も文献調査等でナチュラルアナログの成立要件が高いと評価されたフィリピンルソン島において開始された。

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は、ここで取り扱う課題も含めセメント影響が重要な問題であると位置づけられている。そのため、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）の長期健全性評価に係る検討として、ナチュラルアナログ調査を開始した。本事業では、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、ナチュラルアナログ調査を進めている。

特に、平成 24 年度まで実施してきたルソン島 Saile 鉱山の Fossil Type のナチュラルアナログサイトでは、過去に浸出していたアルカリ地下水の地球化学特性やその反応時間が明確でないことが、解決が困難な課題であった。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平成 27 年度にパラワン島 Narra 地区において確認した。さらに、ナチュラルアナログにおけるアルカリ変質プロセスやそのような反応が生じる環境条件を、フィールド調査のデータに基づき明らかにし、それが TRU 処分場のアナログとしてどう位置付けられるかを示す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地質環境調査（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とナチュラルアナログ（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

5 年のナチュラルアナログ調査の全体計画と平成 27 年度までの調査結果を踏まえ、平成 28 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、気象状況に対応可能な安全の確保と限定された時間でのフィールド調査の効率性を踏まえて検討した。

6.1.2 ナチュラルアナログサイトの地質環境調査

実験ではスメクタイトの溶解が顕著になる 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 Active Type のナチュラルアナログを確認したパラワン島 Narra 地区において、スメクタイトを含有する碎屑性堆積物の分布とその地質構造や高アルカリ地下水流動等を把握することを目的とした試錐調査、アルカリ環境下でのスメクタイトの生成や安定性に関わる現象を直接観察・分析するための試料採取を目的としたトレンチ調査を実施した。

Narra3-1 地点の高アルカリ源泉の南東約 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 地点で調査したすべての試錐孔(DH01~DH04)及びトレンチ 3~5 において、pH11 を超える高アルカリ地下水が浸出している碎屑性堆積物を確認し、高アルカリ地下水が炭酸塩沈殿物の見られる Narra3-2 調査サイト全域の地下に高アルカリ地下水が流動していると考えられる。

試錐調査から、パラワンオフィオライトの基盤深度は現地形、特に、古河川系に規制された地形面起伏の谷様窪み（凹部）に支配されている。つまり、現地形の高まり（凸部）では基盤深度が深くなっている。これらの基盤深度の大きなところでは碎屑性堆積物が厚く堆積し、下部層の層厚が厚く、局所的ではあるが黒色の粘土化が顕著である。これは厚い碎屑性堆積物自身の荷重による圧密作用により緩やかではあるが岩石化が進展していく堆積環境での間隙水との変質反応などによる粘土化が考えられる。

トレンチ調査においては、粘土鉱物生成環境に係る岩石化学的特性から、大部分の試料は、パラワンオフィオライト超苦鉄質複合岩体を構成する苦鉄質岩石のハルツバージャイト（主成分鉱物は斜方輝石、かんらん石で、少量の単斜輝石および、少量のクロム鉄鉱と磁鉄鉱など）起源の碎屑性堆積物のために原岩のバルク組成を反映し、MgO に富み、CaO, Al₂O₃ に著しく乏しく、Na₂O, K₂O にも乏しい。さらに、シリカ成分(SiO₂)に乏しい不飽和な超塩基性岩としての特性がある。これらのことを総合すると、碎屑性堆積物はパラワンオフィオライト超苦鉄質複合岩体が定置後、比較的表層部が風化・浸食・運搬され沈積した現地性の碎屑物であること推察される。しかし、トレンチ 5 及び試錐孔(DH02)の試料は、他のトレンチ、試錐孔とは傾向が異なり、Al₂O₃, SiO₂ 成分に富んでいる。一般的には、粘土鉱物の生成・熟成に好ましいバルク組成としては、SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, FeO と水が必要であり、特にアルミノケイ酸塩鉱物のスメクタイト族粘土鉱物の生成環境においては、SiO₂, MgO に加え、Al₂O₃ が必要であり、トレンチ 5 近傍

ではこのような地球化学的環境があるものと期待される。このような差が生じた原因として、今年度のトレンチでは、平原に形成された河川系の谷を埋めた沿岸域の層内礫層(Intraformational Conglomerate)とみられる礫岩層が局所的にみられた。この礫岩の化学組成の違いにより、碎屑性堆積物のバルク化学組成の違いに影響を与え、トレンチ5の礫岩はその鉱物組成から斑れい岩由来であると見られ、そこに多く存在する斜長石からAlが供給されたとみられる。

XRDによる鉱物分析では、粘土化しているトレンチ及び試錐孔の試料からはほぼすべてで、スメクタイトの明瞭なピーク（定方位XRDパターンのEG処理後のピークシフト）を示した。偏光顕微鏡観察でもすべてのトレンチの碎屑性堆積物で（泥質部砂質部とも）スメクタイトがみられた。不定方位XRDの060面のピーク形状から、Narra3-2地点で採取した試料中に含まれるスメクタイトは、概ね3八面体型であるサポナイトが主であると考えられるが、トレンチ5（及びDH02孔）付近においては、2八面体型であるノントロナイトが含まれる傾向にあった。

6.1.3 年代測定による反応時間の評価

パラワン島 Narra 地区のナチュラアナログは現在もアルカリ地下水が湧出する Active Type のサイトであり、高アルカリ地下水が湧出した初期の年代がわかれば、反応時間の最小値として時間スケールを評価することが可能である。ナチュラアナログサイトである Narra3-2 地点のトレンチでは、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木片や貝殻見られ、放射性炭素年代法の適用が可能である。また炭酸塩そのものも放射性炭素年代法だけでなく TL 年代測定法の適用可能性がある。また、碎屑性堆積物の堆積年代についても、その堆積層で見られる木片、貝殻、土壌の放射性炭素年代測定から推測することが可能である。このような観点から、木片、貝殻、腐葉土、炭酸塩の放射性炭素年代測定を実施した。

各種試料の放射性炭素年代測定結果から、トレンチの底部付近で採取した試料（フミン酸・ヒューミン）が最も古い年代を示していることから、碎屑性堆積物に取り込まれた木片が、長い時間での十分な腐植作用のもと熟成し、土壌化した過程を示すものと考えられる。したがって、これらの放射性炭素年代値から、各トレンチにおいて木片の堆積層準（埋没深度）と時間との対応が整合的である。各トレンチの木片の ^{14}C 年代を比較すると、トレンチ3（ 4669 ± 48 年：PWT03-16-Rh-016）、トレンチ4（ 3681 ± 48 年：PWT04-16-Rh-007）、トレンチ5（ 2443 ± 46 年：PWT05-16-Rh-005）の順で古いということが言え、オフィオライトの浸食・運搬・堆積過程が、これらの期間にわたり、断続的に生じていたと考えられる。貝殻については、亜熱帯～熱帯の淡水～汽水産に広く分布するカワニナの貝殻であり、碎屑性堆積物から採取したトレンチ3の貝殻（PWT03-16-Rh-015）は 5203 ± 62 年、であった。基盤岩との境界付近の炭酸塩中から採取したトレンチ4の貝殻（PWT04-16-Rh-008）は 3725 ± 48 年、トレンチ5の貝殻（PWT05-16-Rh-006）は 2401 ± 46 年であった。ただし、トレンチ4及び5の炭酸塩中の貝殻の年代は碎屑性堆積物中のそれぞれの木片の年代と大差は見られなかった。また、腐葉土については、トレンチ3（ 9939 ± 58 年：PWT03-16-Rh-017 フミン酸）、トレンチ5（ 9587 ± 56 年：PWT05-16-Rh-014 フミン酸）であり、超塩基性岩を起源とする碎屑物が堆積してから約1万年

程度は経過しているものと推測される。

炭酸塩については、アルカリ地下水により方解石の沈殿によって形成したものが主と考えられるため、アルカリ地下水との接触期間という意味では、もっとも直結する年代と考えられる。炭酸塩鉱物(PWT05-16-Rh-007)の ^{14}C 年代は 1965 ± 46 年であった。このことから、高アルカリ地下水が少なくとも 2000 年程度は碎屑性堆積物に浸出し、その期間アルカリとの相互作用が続いていると考えられる。また、木片(PWT05-16-Rh-007B)の ^{14}C 年代は 1209 ± 46 年であった。これは、不純物を含みながら 2 次的に炭酸塩で固結した年代を示していると考えられ、アルカリ地下水が連続して流出している間にさらに古い時代に生成した炭酸塩や不純物を固結しながら堆積したものと考えられる。

一方、トレンチ 1 の炭酸塩については、ルソン島の Fossil Type のナチュラルアナログで適用した TL 年代の適用について、合成方解石による TL 特性に係る試験から年代評価に係る年間線量計算の関係式の改良を加えて、Narra の試料の TL 年代評価に適用した。その結果、Narra のトレンチで採取した炭酸塩は主として方解石であるが、微量の貝化石の混入しているため、その発光曲線はアラゴナイト（サンゴ）の標準試料と類似している。アラゴナイトは一度熱ルミネセンス測定を経ると方解石へ変化しそのために人工放射線をあてて測定すると発光曲線は方解石と同様の発光曲線を示すようになる。この鉱物種の変化のため SARA 法では適切な蓄積線量の決定が不可能であると考えられる。

本ナチュラルアナログでは、アルカリ地下水との反応時間の観点から、炭酸塩の生成年代である炭酸塩鉱物(PWT05-16-Rh-007)の ^{14}C 年代として 1965 ± 46 年、というのが直接評価された最も必要な年代データである。ただし、蛇紋岩化作用による高アルカリ地下水の生成環境を考えると、さらに古い時代からアルカリ地下水が浸出していたと考えることもでき、さらに炭酸塩試料を中心に幅広く年代測定を実施して、反応した時間スケールを評価することが残された課題である。

6.1.4 アルカリ環境下での長期変質プロセスとナチュラルアナログ

アルカリの影響を受けていないスメクタイトとトレンチ等のアルカリ環境下のスメクタイトとを比較から、パラワン島の Narra 地区で同定・観察されたスメクタイトは、パラワンオフィオリイトが定置後地表に露出し、風化作用（浸食・破碎・削離・運搬・沈積・堆積/再堆積プロセス）により供給された碎屑性堆積物の堆積過程で形成された風化起源のものと、その後、この風化作用で形成されたスメクタイトが、母層であるこの碎屑性堆積物の固結過程（岩石化）で蛇紋岩化作用により生成・進化したアルカリ地下水との接触によりアルカリ変質反応の地球化学的場に晒されたものとに区別できることを明らかにした。

Narra 地区の 3 か所のトレンチの粘土化した碎屑性堆積物から採取した試料の EPMA 分析の結果、スメクタイトの産状としては斜方輝石・かんらん石の蛇紋石化作用により形成された蛇紋石や、それを部分的（蛇紋石縁・微小な割れ目・へき開など）に交代で生成した緑泥石の反応縁を交代・置換したものと、苦鉄質鉱物（角閃石も含む）の粒間やマトリックスを充填して存在す

るものがある。ここでのスメクタイトは、3 八面体型サポナイト (Fe-サポナイトも含む) とスチーブンサイトおよび 2 八面体型ノントロナイトである。総合的にスメクタイトの形成・進展を考察すると、マスバランス的には、風化段階では苦鉄質鉱物 (斜方輝石・かんらん石・単斜輝石・角閃石など) と少量な斜長石および、変質鉱物 (蛇紋石・緑泥石) からの $\text{Mg-Si(Fe)-(Ca)-(Al)}$ の供給により 3 八面体型 Mg(Fe) サポナイトと 2 八面体型スメクタイトが形成され、その後、アルカリ地下水環境下では、Fe-サポナイトとノントロナイトおよび、スチーブンサイトが形成されたものと示唆される。また、鉱物組成的には、アルミナ成分の少ない碎屑性堆積物では Al 成分に乏しいスチーブンサイトと、Mg 成分に富み、Al 成分に乏しいサポナイトが形成され、比較的にアルミナ成分に富む、例えば、トレンチ 5 の場合は、Fe-サポナイトとノントロナイトが観察・同定されている。

XRF 分析に基づく $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ 関係図から、トレンチ・試錐から採取した試料は全体的に正の相関があり、MgO 増加に伴い、シリカ成分に対してのアルミナ成分が減少する傾向を示す。従って、 SiO_2 、 Al_2O_3 、MgO、CaO、 Fe_2O_3 の 5 成分の地球化学的挙動から、スメクタイトの形成・進展にとって、MgO、 SiO_2 、 Al_2O_3 の 3 成分が必須成分であることが言えそうである。但し、アルミナ成分に富む試料は、トレンチ 5 と DH02 孔に限定されている。この事実から、恐らくスメクタイトの組成上、Al 成分に乏しいスメクタイトの形成環境がローカルな場としてあることが示唆される。

上記の分析を含むこれまでの分析・観察結果から、Narra 地区のスメクタイト生成については、風化プロセスにおける、苦鉄質鉱物 (出発物質) の交代・置換による、①3 八面体型 Mg(Fe) サポナイト (Mg 成分に富み Al 成分に乏しいサポナイト)、②2 八面体スメクタイト (風化したモンモリロナイトの可能性) の生成と、アルカリ地下水環境下プロセスにおける、出発物質 (前駆鉱物と変質鉱物<蛇紋石、緑泥石>) の変質反応による③3 八面体型 Fe サポナイトの生成、溶液系の飽和状態のもと沈殿・結晶化した C-S-H または方解石と共生する溶液系での新たな溶解・沈殿反応により形成された④スメクタイト (ゲル状: Ca-Si-Al に富むサポナイト)、溶液系(M-S-H)から沈殿・結晶化した⑤スチーブンサイト (Mg 成分に富み Al 成分に乏しいスチーブンサイト) か、前駆鉱物 (蛇紋石) からの変換によるスチーブンサイトの形成があったとみられる。これらのスメクタイトの主要な変質反応プロセスは、前駆鉱物 (主に苦鉄質鉱物) の構造を保存して、(i) 層間陽イオン交換と層間物質の吸着・固定による交代・置換反応 (変換: 固体状態) と、(ii) 既存鉱物 (スメクタイト・変質鉱物も含む) の溶解・沈殿 (結晶化) 反応があり、③、④と⑤のスメクタイトは、(ii) の反応に、他のスメクタイトは(i) の反応による変質反応プロセスに支配されて、形成・進展したものと考えられる。

TRU 廃棄物の地層処分場でのベントナイトーセメント相互作用による変質過程でのもっと重要な反応はスメクタイト (2 八面体型のモンモリロナイト) と高アルカリ溶液との相互作用、特に高アルカリによるスメクタイトの溶解である。しかしながら、アルカリ環境は天然ではスメクタイトを生成する環境でもあり、Narra 地区のサイトでもまさにアルカリ溶液から沈殿・成長したスメクタイトが観察されている。したがって、Narra 地区の変質プロセスにおいてナチュラルアナログとなる現象は、以下の 2 つである。

- ① 風化作用等により形成した 3 八面体型スメクタイトのアルカリ環境下での変質反応と安定

性

- ② アルカリ溶液から、C-S-H 沈殿相（あるいは炭酸塩）と共存するスメクタイト（準安定相＜ゲル状＞）の形成とその地球化学的環境条件

Saile 鉱山でのアルカリ変質プロセスと現状までの知見で得られたパラワン島 Narra 地区のナチュラルアナログとの比較で考察すると、Saile 鉱山でまず着目されるのは、モンモリロナイトを含むスメクタイトのアルカリ変質反応において、Fe イオンの影響を強く受け、Fe を含むスメクタイト等の鉄粘土鉱物が二次鉱物として生成されることである。特に、鉄サポナイト等の鉄を含む 3 八面体型スメクタイトについては、Saile 鉱山では、Ca-モンモリロナイトのアルカリ溶液への溶解・沈殿反応により、玄武岩ガラス等から供給される Fe^{2+} を使って鉄サポナイトが生成しているのに対し、Narra 地区では、アルカリ溶液に超塩基性岩起源の砕屑物中の前駆鉱物（初生苦鉄質鉱物と蛇紋石・緑泥石の変質鉱物）に溶解によって供給される Mg, Fe, Al, Si が過飽和になり、C-S-H を伴って鉄サポナイトあるいはスチーブンスナイトが生成している。すなわち、Narra 地区でのアルカリ溶液から鉄を含む 3 八面体型スメクタイトが生成するプロセスは、Saile 鉱山のプロセスと共通していることから、アルカリによってサポナイトのような 3 八面体型スメクタイトが生成するプロセスはベントナイト-アルカリ相互作用でも生じる可能性が高いと考えられる。

TRU 廃棄物の処分環境を考えた場合、高 pH での鉄の溶解度は低く、鉄筋コンクリートや鉄製容器のようなベントナイトと直接接していない部材からの鉄の供給によるアルカリ変質は、それほど顕著に起きないと想定できる。しかしながら、施工時には様々な鉄部材が処分場に持ち込まれ、施工時の酸化環境での鉄部材の影響が緩衝材に残ったり、あるいは海水環境における Fe, Mg の流入、コロイドによる流入等が生じたりすることが想定され、Narra 地区や Saile 鉱山でみられる Mg, Fe, Al, Si に過飽和なアルカリ溶液による変質反応が、TRU 廃棄物の地層処分場のベントナイト緩衝材においても生じる可能性は十分ある。

したがって、Narra 地区の天然現象は初生物質がベントナイトではないため、TRU 廃棄物処分場の人工バリアシステムのアナログとしては言えないが、その環境でのベントナイトのアルカリ変質プロセスのナチュラルアナログと位置付けることができる。もちろん、Saile 鉱山と合わせることでシステムのナチュラルアナログとして提示することも可能である。

TRU 廃棄物の地層処分場における大量のセメント材による高アルカリ環境というのが、スメクタイト（モンモリロナイト）の溶解に伴うベントナイト緩衝材の機能低下・喪失を引き起こすマイナス要因である、一方で、スメクタイトの生成・安定性をもたらすプラスの要因であることがこの Narra 地区のアナログは示している。傍証という意味ではこれで十分かもしれないが、長期挙動の評価に反映させるという意味においてのセーフティケースとして活用することを目指すためには、どのような環境条件でスメクタイトが生成し、安定に存在するのかを示せるようなデータを取得することが今後の課題である。

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

ルソン島の 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に鉄が供給される環境でのスメクタイトの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。

本検討では、この Saile 鉱山のナチュラルアナログで確認された鉱物組成とその空間分布を再現することを目的とした、地球化学反応と物質輸送現象を連成させた PHREEQC-TRANS による変質解析を実施している。これまでの検討で二次鉱物（カリ長石、鉄サポナイト、沸石）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、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について検討した結果、二次鉱物の溶解は、拡散速度より反応速度が十分遅いとみられ、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ている。これらの結果を踏まえ、今年度は、二次鉱物として生成すると考えられる鉄粘土鉱物の最新の熱力学データ（フランスの地質調査所(BRGM)の thermoddemv1.10_11dec2014 及び JAEA の JAEA_TDB_GWB14_BETA0104) を反映し、物質移行と一部反応速度も考慮した変質解析を実施した。

その結果、二次鉱物をすべて平衡論で扱ったケースと二次鉱物のうちカリ長石及び鉄サポナイトの溶解速度を設定したケースとの比較では、どちらのケースでも初期鉱物において溶解速度を考慮したモンモリロナイト、灰長石以外の初期鉱物は、すみやかに溶解する傾向であり、また、二次鉱物については、生成した鉱物の溶解が緩やかになるぶん、生成量が多くなった。

熱力学データとして Thermoddem を使った計算と比べると、溶液条件によらず変質が早い傾向があるが、二次鉱物やその生成の様子に大きな違いは見られなかった。

いずれの変質解析のケースも、変質に伴って二次鉱物は生成するが、初期鉱物の溶解に伴う密度の低下が見られる。これは実際 Saile 鉱山のアナログとも整合するが、一方で二次鉱物による閉塞は現状の解析条件では生じないと考えられる。そこで、下流側に鉄（マグネタイト）置いて Fe がすぐに供給できるような条件での変質解析を実施した。その結果、これまでのケースに比べ鉄サポナイトの生成がより生じることを確認できた。Saile 鉱山のナチュラルアナログでは、鉄濃集帯でみられたノントロナイトや針鉄鋼は Fe^{3+} をもつ鉄鉱物であり、表層からの酸化水や微生物の影響で酸化還元電位が酸化側に変化しているためにこれらの鉱物が生成したと考えられる。酸化還元電位の局所的な変化を現状の地球化学モデルに反映させることが難しいために、今回の計算ではそのような酸化還元電位が変化する条件は入れておらず、そのために、沈殿が見られたのは鉄サポナイトである。アルカリ条件で鉄の溶解度が低いことを考慮すると、鉄を含む鉱物が沈殿し空隙閉塞が起こるために、このモデルのように近傍に鉄を供給する鉱物が存在することがその一因である可能性が、今回の計算から示唆された。

[参考文献]