処分環境下でのガラス変質に関するナチュラルアナログ研究

(Ⅱ)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2004年2月

株式会社 ダイヤコンサルタント

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49 核燃料サイクル開発機構 技術展開部 技術協力課 電話:029-282-1122(代表) ファックス:029-282-7980 電子メール:jserv@jnc.go.jp

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

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute) 2004 処分環境下でのガラス変質に関するナチュラルアナログ研究(Ⅱ)

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

二口 克人 *, 廣木 峰也 *, 桜本 勇治 *

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分に係わるナチュラルアナログ研究の一環として,火山ガラスの変質性状に関する調査を実施した。

平成15年度の研究では、ボーリングコアの火山ガラスの変質データ、沸石合成の国内外の室 内実験データを収集し、平成14年度の研究において収集された火山ガラスの沸石化にかかわる 温度と有効被熱時間に関するデータに追加した。

地層中に埋没したガラスとして,既存ボーリング孔のコア試料に含まれる火山ガラスを選定し, 偏光顕微鏡観察と埋没史の検討を行った。さらに既往文献から,天然の火山ガラスの斜プチロル 沸石への変質割合,堆積温度,堆積時間の情報と,室内合成実験による変質割合,合成に要する 時間,温度環境の情報を収集し,斜プチロル沸石への転換のための活性化エネルギー,頻度因子 についての算出・検討を行った。

その結果,天然事例と合成実験事例からガラスの斜プチロル沸石への転換のための活性化エネ ルギーとして 176.27kJ/mol が得られた。

本報告書は株式会社ダイヤコンサルタントが核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室:東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分バリア性能研究 グループ

※ 株式会社ダイヤコンサルタント

Natural Analogue Studies(second) of Long Term Alteration of Volcanic Glass under the High Level Radioactive Waste Disposal Conditions

(Document Prepared by Other Organization, Based on the Trust Contract)

Katsuhito Futakuchi 💥 Minenari Hiroki 💥,and Yuji Sakuramoto 💥

Abstract

The alteration characteristics of volcanic glass in geological medium are investigated as natural analogues of geological disposal of high-level radioactive wastes.

For the study of alteration of volcanic glass, literature survey, petrographical observation by using optical microscope and burial history analysis were carried out.

The volcanic glasses were collected from a borehole, which had been drilled in the Kanto region by the National Research Institute for Earth Science. The volcanic glass was not altered in thin sections.

The activation energy for changing volcanic glasses into clinoptilolite was calculated from rate of alteration of volcanic glasses on previous references.

This study leads to the following conclusion.

The activation energy was calculated for changes from volcanic glasses to clinoptilolite is 176.27kJ/mol.

This work was performed by Dia Consultants Co. Ltd under contract with Japan Nuclear Cycle Development Agency.

JNC Liaison : Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

※ Dia Consultants Geoengineering Department

目 次

1.	はじめに1
2.	火山ガラス沸石への変質に関するデータベース作成2
3.	長期埋没ガラスの変質プロセスの解明5
é	3.1 試料の選定5
ć	3.2 ガラスの埋没環境6
	3.2.1 横浜孔周辺の地形・地質
	3.2.2 市原孔周辺の地形・地質10
	3.2.3 試料の埋没史14
4.	偏光顕微鏡観察
2	1.1 方法
2	1.2 結果
5.	考察
6.	おわりに
7.	参考文献

図目次

図 3.2- 1	横浜孔付近の地形図	6
図 3.2- 2	横浜孔付近の地質図	7
図 3.2- 3	横浜孔付近の地質層序	
図 3.2- 4	横浜孔総合柱状図	9
⊠ 3.2− 5	市原孔付近の地形図	
⊠ 3.2− 6	市原孔付近の地質図	
図 3.2- 7	' 市原孔付近の地質層序	
図 3.2- 8	市原孔総合柱状図	13
図 3.2- 9	横浜孔層序細区分案	16
図 3.1-10) 市原孔層序細区分案	
図 3.2-11	三浦半島と南房総半島中部における三浦層群の層序と時代	
図 3.2-12	2 上総層群のシーケンス層序	19
⊠ 4.2−1	横浜孔の試料の偏光顕微鏡写真(100 倍)	21
⊠ 4.2−2	市原孔の試料の偏光顕微鏡写真(100 倍)	22
⊠ 5-1	基礎試錐「相馬沖」の微化石分析結果	24
⊠ 5-2	第三紀及び第四紀年代尺度	25

表 目 次

表 2-1	天然事例によるガラスの斜プチロル沸石への転換温度、時間	『データ		3
表 2-2	室内合成実験によるガラスの斜プチロル沸石への転換温度,	時間データ	,	4
表 3.1-1	長期間地層中に埋没していたガラスの変質プロセスの検討用]試料		5
表 5-1	Ogihara(2000), Dongyuan <i>et al.</i> (1998)のガラスの残存率,	反応時間,	環境温度	25

1. はじめに

圧縮ベントナイト中の廃棄体ガラスの長期変質挙動に関するナチュラルアナログ研究として、これ までに南房総鴨川地域に分布する泥質岩中の火山ガラスの変質状態ならびに変質環境条件の調査が 実施されてきた。調査対象とされた火山ガラスは南関東に広く分布する上総層群大田代層中の「O8」 と呼ばれる凝灰岩質鍵層に含まれるスコリアガラスである。この調査では、スコリアガラスが泥質岩 中に取り込まれ、約 100 万年間変質しなかった事が判明している。また財団法人防災科学技術研究 所(現在の独立行政法人防災科学技術研究所、以降、防災科学技術研究所と呼称)によって掘削された 15 孔のボーリング孔のうち、比較的南房総鴨川に近い横浜孔と市原孔に認められた凝灰岩類を対象 とした火山ガラスの変質についての調査では次のことが判明している。

- ① ガラスの変質生成物と考えられる自生鉱物は、横浜孔深度 2000.12~2000.18m の試料において確認され、その変質生成物は斜プチロル沸石およびモンモリロナイトである。
- ② 当該深度の温度条件は、既往文献による温度検層結果から約70℃であり、約50万年前以降から現在まで変化していないと判断される。

平成14年度には、続成作用による火山ガラスの変質に関して、温度、埋没時間、地下水環境をキ ーワードとして文献調査が実施され、火山ガラスの斜プチロル沸石への変質に係る温度、時間、深度 についてのデータが整理されている。また上記の横浜孔深度2000.12~2000.18m,2006.34~ 2006.37mの試料を用いて、偏光顕微鏡観察による火山ガラスの変質状況の調査、希釈法によるコア に残されている水質情報取得や横浜孔近傍の深部地下水の水質分析、微化石分析が行われ、次のこと が判明している。

- 希釈法により抽出した横浜孔のボーリングコアの間隙水水質分析により、当該火山ガラスの 変質に関与した水は化石海水に近い地下水であった。
- ② 約 50 万年前から現在までの時間,温度約 70℃で化石海水に近い組成の地下水環境下では火 山ガラスはすべて変質し、モンモリロナイトおよび斜プチロル沸石が形成されている。
- ③ コア試料に含まれる火山ガラスは全て変質し、モンモリロナイトおよび斜プチロル沸石に変 化しているため、活性化エネルギーの検討は不可能であった。

これらを踏まえて、平成 15 年度の研究では、平成 14 年度に作成された火山ガラスの斜プチロル 沸石への変質に関するデータに、ボーリングコア中の火山ガラスの変質データおよび沸石の合成 実験によるデータを追加することによって、温度と有効被熱時間の関係の一般化をめざした。また上 述のように横浜孔の深度約 2000m のコア試料に含まれる火山ガラスは全て変質しており、活性化エ ネルギーの検討が不可能であったことから、平成 15 年度は横浜孔の深度約 1003m および市原孔の 深度約 2038m のコア試料に含まれる火山ガラスについて偏光顕微鏡観察を行い、変質割合を検討し た。さらに既往文献から埋没ガラスの斜プチロル沸石への変質割合、環境温度、堆積時間の情報を収 集し、天然事例 1 件、斜プチロル沸石の合成実験 1 件から火山ガラスの沸石化における活性化エネ ルギーの検討を行った。

- 1 -

2. 火山ガラスの沸石への変質に関するデータベース作成

平成 14 年度の研究では、火山ガラスの斜プチロル沸石への変質について、「火山ガラスの斜プチロ ル沸石への転換は有効被熱時間 5Ma.で 41℃, 2Ma.で 50℃, 0.5Ma.で 60℃」との知見が得られて いる。しかし放射性廃棄物の処分環境を考慮すると、0.5Ma.より短い期間の火山ガラスの斜プチロ ル沸石への変質についてのデータを検討する必要がある。そこで文献調査を行い、国内外の沸石の合 成実験のデータを収集することとした。

その結果斜プチロル沸石の環境温度,時間,変質割合の情報が明示されていた文献として Ogihara(2000)と Dongyuan *et al.*(1998)を得た。

文献から得られたデータを平成 14 年度の研究のデータに追加し,表 2-1,表 2-2 に示す。また 得られた温度,時間データを Ogihara(2000)は基礎試錐「相馬沖」のカッティングスに含まれる火山 ガラスの変質状況について,深度 1000m で 45℃の温度条件で火山ガラスの 90%が斜プチロル沸石 に変質しているとしている。Dongyuan *et al.*(1998)は室内実験による斜プチロル沸石への変質につ いて温度,時間のデータを記載している。ただし Dongyuan *et al.*(1998)では合成実験時に Li を添加 しており,天然での火山ガラスからの斜プチロル沸石への反応とは異なる条件である可能性がある。

深度 (GL-m)	温度 (℃)	有効被熱時間 (Ma.)	年代 (Ma.)	自生鉱物	地名	出典	備考
1490	62	3.7		斜プチロル沸石	「浜勇知」	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	「稚内」	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	「遠別」	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	「南幌」	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	「軽舞」	佐々木,藤岡(1982)	
2140	61			斜プチロル沸石	「新冠」	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	静内SK4	佐々木,藤岡(1982)	
1098	44	2.9	6.4	斜プチロル沸石	MITI TOYOKORO	佐々木(1990)	
1465	42	5.0	8.5	斜プチロル沸石	MITI TOKACHI-OKI	佐々木(1990)	
1080	62	2.3		斜プチロル沸石	「沢目沖」	佐々木,藤岡(1982)	
1400	63	1.5		斜プチロル沸石	能代GS1	佐々木 藤岡(1982)	
1080	63	2.6		科プチロル連石	亩能代R1	佐々木 藤岡(1982)	
840	59	2.0		科プチロル連石	★能代R1	佐々木 藤岡(1982)	
040	50	0.0		パノノロル油石	内尼(KI	住々木,藤岡(1982)	
1290	61	2.3		ポノノロル滞石	アド回JKI デ津内CV1	佐々木,藤岡(1902)	
1360	01	2.0		科ノナロル佛石	供伐PJSK1 田岡CV1	佐々木,藤岡(1962)	
				料ノナロル滞石	無両5K1	佐々木,藤岡(1982) 佐、土 茲図(1999)	
				科ノナロル滞石	「野石泙」	佐々木, 藤岡(1982)	
				斜フナロル滞石	五明光SK1	佐々木,滕岡(1982)	
1080	63	2.4		斜ブチロル沸石	宮沢SK1	佐々木,滕尚(1982)	
1080	62	3.2		斜ブチロル沸石	野石SK1	佐々木, 滕尚(1982)	
950	64			斜プチロル沸石	申川SK13	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	橋本SK1	佐々木,藤岡(1982)	
780	57	3.5		斜プチロル沸石	琴川SK1	佐々木,藤岡(1982)	
1000	60	3.3		斜プチロル沸石	福川SK1	佐々木,藤岡(1982)	
950	57	3.7		斜プチロル沸石	西大潟SK7D	佐々木,藤岡(1982)	
1230	64	2.6		斜プチロル沸石	東脇本SK1	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	新城川AK1	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	南高野R1	佐々木,藤岡(1982)	
1140	62	3.3		斜プチロル沸石	西八橋R1	佐々木,藤岡(1982)	
1080	63	4.0		斜プチロル沸石	「西目沖」	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	枡川SK1	佐々木,藤岡(1982)	
1210	58	0.2	1.1	斜プチロル沸石	NOSHIRO GS-1	佐々木(1990)	
-	-	-	-	斜プチロル沸石	KUROOKA SK-1	佐々木(1990)	
1070	58	1.0	3.5	斜プチロル沸石	NISHIYABASE R-1	佐々木(1990)	
620	53	1.5	3.5	斜プチロル沸石	HIGASHIKISAGATA R1	佐々木(1990)	
1900	64	1.4		斜プチロル沸石	「下五十嵐」	佐々木,藤岡(1982)	
				斜プチロル沸石	「大淵」	佐々木,藤岡(1982)	Hiatus
				斜プチロル沸石	蒲原GS2	佐々木,藤岡(1982)	
1520	68	1.3		斜プチロル沸石	「升潟」	佐々木,藤岡(1982)	Hiatus
1600	69	2.2		斜プチロル沸石	「日週」	佐々木 藤岡(1982)	intertub
1400	69	2.2		メンジェン・いる ション・いる	「吉田」	佐々木 藤岡(1982)	
1630	65	2.0		ペプチロル連石	「青人」	佐々木 藤岡(1982)	
1030	00	2.3		ダイチャル油工	「石山」	佐ヶ木 藤岡(1009)	
1000	60	0.9	0 0	パノノビル切口 ダプチロル油工	· 北京小队」	に上へ / 、 / 旅回 (1304) 佐々木 (1000)	
1900	00	0.3	0.8	がノノロル御石	MITI OHDUCHT	たって(1990)	
1050	-	- 0.1	-	料ノブロル佛石	MITI UHBUCHI	佐々木(1990)	
1253	60	0.1	0.5	おノフロル価白	NAMBAKA 65-2	注べ个(1990)	
1400	58	0.2	0.7	料ノナロル滞石	MITI ISUKIGATA	佐々木(1990)	
1524	63	0.1	0.7	料ノナロル滞石	MITI MASUGATA	佐々不(1990)	
1420	- 56			料ノナロル滞石		〒例(1978)	
1260	56			科フナロル滞石	NTWT I MU	Aoyagi and Kazama(1980	
800	41			斜フナロル滞石	MIT1大淵	取局(1978)	無補正の温度
1900	49			斜ブチロル沸石	MITIト五十嵐	敗島(1978)	無補正の温度
1050	45			斜プチロル沸石	MITI升潟	飯島(1978)	無補正の温度
1000	60			斜プチロル沸石	八橋油田	飯島(1978)	無補正の温度
635	30			斜プチロル沸石	MITI浜勇知	飯島(1978)	無補正の温度
	44			斜プチロル沸石		歌田(1997)	
1000	45			斜プチロル沸石(90%)	MITI相馬沖	0gihara(2000)	

表 2-1 天然事例によるガラスの斜プチロル沸石への転換温度,時間データ

温度 (℃)	有効被熱時間 (hour)	自生鉱物	出典	備考
190	194	斜プチロル沸石(50%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
160	98	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
140	144	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
160	98	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	60	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	84	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
190	106	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	95	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	125	斜プチロル沸石(70%), 方沸石(20%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
190	165	斜プチロル沸石 (100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	60	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	92	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	112	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
190	91	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
190	118	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
190	109	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
190	71	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
190	95	斜プチロル沸石 (80%),,.方沸石(16%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	94	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	100	斜プチロル沸石(100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
180	68	斜プチロル沸石 (100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
185	84	輝沸石 (100%)	Dongyuan Zhao <i>et al</i> . (1998)	沸石合成実験
150	336	斜プチロル沸石(100%)	Craig D. williams(1997)	沸石合成実験
200	600	斜プチロル沸石	Yoshiaki Goto(1977)	沸石合成実験, 圧力条件15atm

表 2-2 室内合成実験によるガラスの斜プチロル沸石への転換温度,時間デ

3. 長期埋没ガラスの変質プロセスの解明

長期間地層中に埋没していたガラスの変質プロセスを解明するため,既往ボーリングコア試料を用いて埋没環境の調査と活性化エネルギーの検討を行った。

3.1 試料の選定

防災科学技術研究所によって掘削された横浜孔,市原孔のボーリングコア試料から長期間地層中に 埋没していたガラスの変質プロセスの検討用の試料を選定した。試料は鈴木・小村(1999)に示された 横浜孔,市原孔の採取コアー覧表とボーリング柱状図をもとに火山ガラスの出現が期待できる深度を 選び,防災科学技術研究所に保管されているコアを直接観察して採取した。採取した試料を表 3.1-1 に示す。また同表には岩質や肉眼的な特徴を併記した。

表 3.1-1 長期間地層中に埋没していたガラスの変質プロセスの検討用試料

孔名	上限深度	下限深度	主岩質	詳細な特徴
横浜孔	1003.47m	1003.53m	泥質岩	虫食い状砂岩,スコリア点在
市原孔	2038.17m	2038.20m	泥質岩	軽石散在,一部凝灰質泥岩

3.2 ガラスの埋没環境

3.2.1 横浜孔周辺の地形・地質

横浜孔は,防災科学技術研究所によって神奈川県横浜市旭区川井宿で掘削された孔口標高 61.6m, 深度 2045.0m のボーリング孔である。横浜孔の位置を図 3.2-1 に示す。

横浜孔付近は,標高 80m 程度の丘陵地を北東に延びる帷子川の支流が浸食して形成された谷部 に位置している。



図 3.2-1 横浜孔付近の地形図 国土地理院発行 1/25000 地形図横浜西部に一部加筆

横浜孔付近の地質図を図 3.2-2 に,横浜孔付近の地質層序を図 3.2-3 に示す。また,鈴木・小村 (1999)による横浜孔の総合柱状図を図 3.2-4 に示す。

横浜孔付近の丘陵地の地表付近は、いわゆる関東ローム層が堆積しているが、それらを開析する 谷部斜面には中期更新世の相模層群が露出する。

図 3.2-4 によれば,深度 10m までが相模層群,10~1370m までが更新世~鮮新世の上総層群で,1370m 以深が鮮新世~中新世の三浦層群である。図 3.2-4 の横浜孔の柱状図の右端欄に示される温度検層結果によれば,孔底で約 70℃である。なお上総層群および三浦層群はいずれも海成層である。





岡(1991) から引用



図 3.2-3 横浜孔付近の地質層序 三梨・菊地(1982)から引用



横浜(YOKOHAMA)

図 3.2-4 横浜孔総合柱状図

鈴木・小村(1999)から引用

3.2.2 市原孔周辺の地形・地質

市原孔は,千葉県市原市国本桜の谷に掘削された孔口標高 92.4m, 深度 2034.0m のボーリング孔で ある。市原孔付近の地形を図 3.2-5 に示す。

市原孔付近は,標高 200m 程度の丘陵地からなるが,標高のわりには谷が急峻である特徴を有している。



図 3.2-5 市原孔付近の地形図 国土地理院発行 1/25000 地形図大多喜に一部加筆

市原孔付近の地質図を図 3.2-6 に,市原孔付近の地質層序を図 3.2-7 示す。また,鈴木・小村(1999) による市原孔の総合柱状図を図 3.2-8 に示す。

市原孔付近の丘陵地は更新世~鮮新世の上総層群が広く分布し,市原孔付近は上総層群の国本層の 模式地となっている。

図 3.2-8 によれば, 孔口から深度 1650m までが更新世〜鮮新世の上総層群で, 1650m 以深が鮮新世〜中新世の三浦層群である。図 3.2-8 の右端欄に示される温度検層結果によれば, 孔底で約 50℃である。なお上総層群および三浦層群はいずれも海成層である。







* 多摩丘陵地区では8層に区分されているが、この表では仮にこの名でよぶ

図 3.2-7 市原孔付近の地質層序 三梨・菊地(1982)に一部加筆



市原(ICHIHARA)

鈴木・小村(1999)から引用 - 13 -

3.2.3 試料の埋没史

横浜孔および市原孔から採取した試料の埋没史検討のために、まず、それぞれのボーリング孔に出 現する層群単位の対比を、累層単位に細区分することを試みた。鈴木・小村(1999)では微化石分析の 結果が示されていないので、地質調査所発行の5万分の1地質図幅「横浜」(三梨・菊地、1982)に示 されている近傍の断面図や日本油田・ガス田図 4「富津-大多喜」(地質調査所、1961)に示されてい る層序断面図を参考にして、岩質の変化や層厚等に注目して、横浜孔と市原孔の上総層群および三浦 層群を細区分した。

図 3.2-9 に横浜孔,図 3.2-10 に市原孔の層序の区分案をそれぞれ示す。

横浜孔では、下位から逗子層、池子層(以上三浦層群)、浦郷層、野島層、大船層、上星川層(以上 上総層群)の順に累重すると推定される。

市原孔では、下位から安野層(以上三浦層群),黒滝層,黄和田層,大田代層,梅ケ瀬層,国本層(以上上総層群)の順に累重すると推定される。

次に、それぞれの孔での地史について検討する。

横浜孔では三浦層群の逗子層そして池子層の堆積後に、いわゆる黒滝不整合の形成を経て、一連の 上総層群が堆積している。そして、長沼不整合の形成の後に相模層群が堆積している。

三浦層群は横浜孔近傍においては露出しておらず,三浦半島に比較的広く地表分布が認められる。 図 3.2-11 に示すように,三浦半島北部における逗子層から池子層は,石灰質ナノ化石による時代が CN9~CN12a 付近であり(蟹江・笹原,1991),Okada and Bukry(1980)の編年によれば 7.0~2.5 Ma. の範囲である。この間の堆積環境としては,隣接する横須賀地域では上部漸深海帯下部~中部漸深海 帯(500~2,000m)とされており,池子層内で上位ほど水深が増す傾向にあるとされている(江藤ほか 3 名,1998)。

三浦層群と上位の上総層群との間は、黒滝不整合と呼ばれる不整合が認められる。房総半島の上総 層群のシーケンス層序を検討した伊藤(1992)によれば(図 3.2-12)、黒滝不整合面の上位に上総層群 が堆積し始めた時代は房総半島東部で 2.4Ma.頃、中・西部で 1.8Ma.頃と考えられる。横浜地域の上 総層群は房総半島西部の上総層群と対応するため、浦郷層の堆積開始は 1.8Ma.頃と推定される。上総 層群と相模層群との間の長沼不整合は、相模層群が房総半島側の下総層群に対比されていることから、 房総半島での上総層群と下総層群の間の不整合に対比され、その形成年代は上総層群の上限の年代(約 0.45Ma.;伊藤、1992)以降に形成されたと推定される。この間の横浜孔付近の上総層群は、浅海から 半深海をへて(浦郷層から大船層)再度浅海化していったと考えられている(三梨・菊地、1982)。

市原孔近傍においては、地表に直接上総層群が露出していることから、市原孔の層序は伊藤(1992) に示されたシーケンス層序図の養老川ルートの位置にほぼ相当すると判断される。市原孔の孔口は図 3.2-4 に示したように、ほぼ国本層の Ku3 付近の層序に相当するので、市原孔に出現している上総 層群の堆積環境は、下位から上位に向かって、深海平坦面から海底扇状地を経て一部陸棚環境にあっ たと読みとることができる。

市原孔における三浦層群および上総層群の堆積年代については,基本的には横浜孔と同様の状況を 想定することになる。すなわち,市原孔の孔口が国本層であっても,基本的に長沼不整合形成までの 地史的変遷は共通と考えられる。

黒滝不整合と長沼不整合の形成は、伊藤(1992)に記述されているように、堆積盆の発達にプレート の運動変化が影響しており、黒滝不整合の形成は 2.6Ma.頃の天皇海山列の屈曲(太平洋プレートの運 動方向の変化)、長沼不整合の形成はおよそ 0.5Ma.頃の日本海東縁での新生海溝の発生に関連すると

いう,広域応力場の変化に対応したものとであると考えられている。また,このおよそ 0.5Ma.頃の応力場変化以降から現在まで,応力場の状況が変わらないことから,長沼不整合以降の応力場は現在まで同様であると推定されている(例えば核燃料サイクル開発機構, 1999)。

一方、横浜孔と市原孔における地下水水質の状況を考える。横浜孔については、平成14年度の研究 では、横浜孔のボーリングコアの希釈法による間隙水水質分析により、横浜孔の深度約2000mのボ ーリングコアの変質に関与した地下水は化石海水に近い組成であったと推定されている。市原孔につ いては、市原孔付近が現在も水溶性天然ガス採取地域であることを踏まえると、間隙水は高濃度の塩 水に近いものであり、いわゆる化石海水に近い地下水が現在もなお賦存しているものと推定される。 すなわち、長沼不整合形成以降も、比較的深部においては地下水の淡水化が生じず、少なくとも長沼 不整合以降は現在の間隙水の水質が保持されていたと考えられる。



横浜(YOKOHAMA)

図 3.2-9 横浜孔層序区分案

鈴木・小村(1999)に一部加筆



市原(ICHIHARA)

図 3.2-10 市原孔層序区分案 鈴木・小村(1999)に一部加筆



図 3.2-11 三浦半島と南房総半島中部における三浦層群と時代 蟹江・笹原(1991)から引用



図 3.2-12 上総層群のシーケンス層序 伊藤(1992)から引用

4 偏光顕微鏡観察

4.1 方法

偏光顕微鏡観察に供する薄片の作製は,試料に樹脂を浸透・固化させたのち,油擦りで作製した。 薄片作製においては,SEM-EDSを用いた組成像の観察を考慮して鏡面仕上げとし,カバーガラスを 貼り付けないこととした。作製した薄片を,偏光顕微鏡を用いて観察し,火山ガラスの変質状況を検 討した。

4.2 結果

横浜孔深度 1003.47~1003.53mの試料の偏光顕微鏡による薄片写真を図 4.4-1 に,市原孔深度 2038.17~2038.20m の試料の薄片写真を図 4.4-2 に示す。

横浜孔深度 1003.47~1003.53mの試料,市原孔深度 2038.17~2038.20m の試料ともに偏光顕微 鏡ではガラスの変質は認められなかった。



オープンニコル



0.5mm

図 4.2-1 横浜孔深度 1003.47~1003.53mの試料の偏光顕微鏡写真(100 倍)



オープンニコル



図 4.2-2 市原孔深度 2038.17~2038.20m の試料の偏光顕微鏡写真(100 倍)

5 考察

ガラスの変質割合からの活性化エネルギーの検討は次のように行った。火山ガラスの斜プチロル沸石への変質割合を火山ガラスの残存率(火山ガラス未変質部/火山ガラス全体)として表すと、JNC TN8400 2001-007 より火山ガラスの残存率 X と活性化エネルギーEa の関係は①式のように表される。

 $\ln X = k \cdot t$

X:未変質の火山ガラス割合(%)

k:速度定数

t:反応時間(有効被熱時間 day)

A:頻度因子

Ea:活性化エネルギー (J/mol)

R: 気体定数(8.314J/mol/K)

T:絶対温度(K)

ここで、2つの異なる変質過程のガラスの残存率をそれぞれ X1, X2,反応時間を t1, t2,環境温度 を T1, T2 とすると活性化エネルギーEa は②式で表され、少なくとも 2 つの変質事例を調査すれば 活性化エネルギーを算出することができる。

そこで長期間地層中に埋没した火山ガラスにて検討を行った。横浜孔の深度 1003.47~1003.53m, 市原孔の深度 2038.17~2038.20m の試料では、火山ガラスの変質は認められなかったため、変質割 合を求めることができず、活性化エネルギーの検討を行うことができなかった。そこで文献に記載さ れたガラスの斜プチロル沸石への変質状況から活性化エネルギーについて検討した。

Ogihara(2000)によると基礎試錐「相馬沖」の深度 1000m のボーリングコア中の火山ガラスが斜 プチロル沸石に変質しており、環境温度 45℃の状態で試料中の火山ガラスの 90%が斜プチロル沸石 に変質しているとされている。すなわち環境温度 45℃でガラス残存率は 10%となる。堆積年代につ いては Ogihara(2000)では明記されていないが、加藤(1996)は基礎試錐「相馬沖」の微化石分析を行 っており、それによると基礎試錐「相馬沖」の深度 1000m は浮遊性有孔虫化石分帯 N8 と N9 の境 界付近とされている(図 5-1)。地質調査所報告第 274 号(1991)の「新第三紀及び第四紀年代尺度」 から、浮遊性有孔虫分帯 N8 と N9 の境界付近の地質年代は 15Ma.と推定されている(図 5-2)。そこ で、15Ma.から現在まで環境温度が 45℃で維持されたと仮定して活性化エネルギーの検討条件とし た。また Dongyuan *et al.*(1998)の斜プチロル沸石が環境温度 190℃、反応時間 194 時間で 50%合成 されたとの報告も利用した。計算に使用した Ogihara(2000)、Dongyuan *et al.*(1998)のガラスの残 存率、反応時間、環境温度を表 5-1 に示す。

ここで,反応時間 t1, t2, 埋没温度 T1, T2, 気体定数 R およびガラスの残存率 X1, X2 を②式に代

-23 -

入し、火山ガラスの斜プチロル沸石への変質の活性化エネルギーEa として 176.27kJ/mol を得た。 また①式に活性化エネルギー176.27kJ/mol, Ogihara(2000)のガラスの残存率 10%, 環境温度 45℃, 反応時間 15Ma.を代入して頻度因子 A を求めると、3.68×10¹⁹となる。よって火山ガラスの変質に ついての地層処分地域の温度が既知であるならば、①式から火山ガラスが斜プチロル沸石へどの程度 変質するか、ある割合に変質するまでに要する時間がどれくらいかを推定することが可能になると考 えられる。

ただし、本検討では Ogihara(2000)の基礎試錐「相馬沖」の堆積年代をガラスの反応時間と仮定し ているため、実際の有効被熱時間よりも大きく見積もっている可能性がある。また Dongyuan *et al.*(1998)の斜プチロル沸石の合成実験では Li を添加しており、斜プチロル沸石の陽イオン構成が天 然の斜プチロル沸石と異なる可能性があることに注意する必要がある。



基礎試錐「相馬沖」

NEOGENE and QUATERNARY							TIME	SALE ¹⁾			
	AG	F	M st	lagn rati	eto igra	- phy	2) Planktonic	Nanno	fossil	Padioloria ⁵⁾	Diatom ⁶⁾
Ma	n u .		Anomary	Polarity	Epoch	Chron	Foramini - fera	CN ³⁾	NN ⁴⁾	Kaulololla	Diatoin
["]	NE O	Ţ.	1		unhes		N23	CN15 b	NN21 NN20	B. aquilonaris	N. seminae
1	IST CE	CX N			Br	C1		CN14		A. angelinum	R. curuirostris
1	PLE	EARI	0		uyama		N22	CN12	NN19	E. matuyamai	A. oculatus
2-	NE	TE	4		Mat	C2	2/ N23/	$\frac{c}{c}$	NN18 NN17	L. heteroporos	N. koizumii
3-	OCE	LA	2A		Gauss	C2A		CN12 <u>D</u>	NN16	C. Janaii	N. koizumii N. kamtschatica
-	ΓI	RLY	3		bert	~	N19	CN11	NN15	S. longu	N hamtschatica
5-	щ	EA	ЗA		Gil 2	C3	N18	CN10	NN12	S. peregrina	IV. kamischatica
		(T)			6	СЗА	N17	CN 9	NN11	······	R. californica
		LT I	4	_	8	C4			NINI10	0. penultimus	T. schraderi
		L/	4A		10	C4A	N16	CN 0	ININIU	0. antepenultimus	D. katayamae D. dimorpha
10-			5		11	07	N15	$\frac{\text{CN 7} - \frac{2}{a}}{2}$	NN 9	?	T. yabei
<u> </u>					12	CS	N14	CN 6	NN 8	C. petterssoni	
_	I E	ы	5A		13		<u>N13</u>	ь	NN 7	h	D. praedimorpha
-	2 (F)	DI			14	C5A	N12	CN 5		-	C ninchania
-	- D	ΠD					N11			D. alata	D. hvalina
15-	0	М	5B		15		N 9	CN 4	NN 5		D. lauta
_	I					C5B	N 8		+		D, praelauta
-	М		5C		10	C5C	N 7	CN 3	NN 4	C. costata	C. kanayae
-			5D		17	C5E	<u>N6</u>	CN 2	NN 3	S. wolffii	T. fraga
_		ΓX	5E		18	C5E	2		´	~	
20-		A R	6		19	C6	N 5	1		S. delmontensis	
-		E	6A		20	-	-	1	NN 2		
-					21	C6A]	C. tetrapera	T. spinosa
-			6B		22	C6E	3 N 4	b b	NN 1	L. elongata	-
-	OLI C	GO- ENE	-6C		23	C6C	P22	CP19 E	NP25	D. ateuchus	unzoned
-25-		1) Co	mn	iled	af	ter	Oda(1986)	1	4) Mari	ini (1971)	
		and	1 E	Berg	gre	en e	et al. (1985)		5) Ried	el and Sanfilipo	(1978),
		2) Blo	W	(19	69) nd	p1	(1090)		Saka	ii (1980) Reynold (1986)	ls (1980)
		3) Ok	ada	a à	nd	Bul	(1980)		O AKID	a (1986)	

図 5-2 第三紀及び第四紀年代尺度

地質調査所(1991)から引用

表 5-1 Ogihara(2000), Dongyuan et al.(1998)のガラスの残存率,反応時間,環境温度

文献名	ガラス残存率(%)	反応時間(day)	環境温度(K)	備考
Ogihara(2000)	10	5475000000	318.15	天然事例
Dongyuan <i>et al.</i> (1998)	50	8.083333333	463.15	室内合成実験

6 おわりに

これまでの調査で、地層中に長期間置かれ続けてきたと考えられるボーリングコア中の火山ガラス について、 次のことが明らかになっている。

- ・ 文献調査による火山ガラスの斜プチロル沸石への変質条件は有効被熱時間 5Ma.で 41℃,
 2Ma.で 50℃, 0.5Ma.で 60℃である。
- ・ 横浜孔のボーリングコア深度 2000.12~2000.18m の火山ガラスについて,約 0.5Ma.から現
 在までの間,温度 70℃の状態で火山ガラスは全て変質し、モンモリロナイト、斜プチロル
 沸石が形成されていた。
- 横浜孔のコアの希釈法による間隙水の水質推定,および横浜孔近傍の深部地下水の水質分析 結果より、当該火山ガラスの変質に関与した水は化石海水に近い組成の地下水である。
- 横浜孔のコア試料の採取層準の年代について、微化石分析を実施することによって 3.65~ 4.2Ma.の堆積と限定された。

これらを受けて今年度の研究では横浜孔深度 1003.47~1003.53m, 市原孔深度 2038.17~2038.20mの試料の偏光顕微鏡観察を行ったが, 試料中の火山ガラスは変質していなかった。そこで Ogihara(2000)と Dongyuan *et al.*(1998)よるガラスの斜プチロル沸石への変質状況から活性化エネ ルギーEa を検討し, Ea として 176.27 kJ/mol, 頻度因子 A として 3.68×10¹⁹を得た。

本検討では Ogihara(2000), Dongyuan *et al.*(1998)の2例から活性化エネルギー,頻度因子を試 算したが,Ogihara(2000)の例では試料中の堆積年代を反応時間と仮定したこと,Dongyuan *et al.*(1998)では斜プチロル沸石の合成にLiを添加していることから,計算した活性化エネルギー,頻 度因子は一般的とは言い難い。今後,反応時間,変質割合,環境温度の明確な天然事例の試料を入手, 分析し,火山ガラスの斜プチロル沸石への転換の活性化エネルギーの一般化を検討する必要がある。

謝辞:本研究で使用したボーリングコア試料は独立行政法人防災科学研究所殿よりご提供いただいた。 ここに記して謝意を表す。

- Dongyuan Zhao, Rosemarie Szostak, and Larry Kevan : "Role of alkali-met al cations and seed in the synthesis of silica-rich heulandite-type zeolites", Journal of Materials Cemistry, 8(1), pp.233-239, (1998)
- Craig D.Williams : "Synthesis of pure clinoptilolite without the use of seed crystals", Chem Commun. (1997)
- Yoshiaki Goto : "Synthesis of clinoptilolite", American mineralocist, Vol.62, pp.330-332, (1977)
- Aoyagi, K. and Kazama, T. : "Transformational changes of clay minerals, zeolites and silica minerals during diagenesis.", Sediment logy, v.27, pp.179-188. (1980)
- 佐々木 詔雄: "本邦油田地域の後期新生海成層における沸石化作用",石油技術協会誌 Journal of the Japanese Association of Perroleum Technologists, v.55, No.1, pp.1-14, (1990)
- 岡 重文: "関東地方南西部における中・上部更新統の地質",地質調査所月報, v.42, No.11, pp.553-653. (1991)
- 三梨 昴, 菊地 隆男: "横浜地域の地質", 地域地質研究報告, 地質調査所, 105p. (1982)
- 鈴木 宏芳,小村 健太郎: "関東地域の孔井データ資料集",防災科学技術研究所研究資料,第191 号,80p. (1999)
- 蟹江 康光, 笹原 由紀: "三浦半島と房総半島中部の三浦層群の層序", 月刊 地球, v.13, No.1, pp.11-14. (1991)
- Okada. H and Bukry, D. : "Supplementary modification and introduction of code numbers to the low-latitude coccolith biostratigraphic zonation.", Marine Micropaleontology, v.5, pp.321-325. (1980)
- 江藤 哲人, 矢崎 清貫, ト部 厚志, 磯部 一洋: "横須賀地域の地質", 地域地質研究報告, 地質調 査所, 128p. (1998)
- 伊藤 慎: "上総相群の堆積シーケンス",地球環境の復元-南関東のジオ・サイエンス,(株)朝倉 書店, pp.120-134. (1992)
- 核燃料サイクル開発機構: "わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性-地層 処分研究開発第2次取りまとめ- 分冊1 我が国の地質環境", JNC TN1400 99-021, pp.II-1-II-53. (1999)
- 加藤 進, 秋葉 文雄, 守谷 成博: "相馬沖海域における上部白亜系・新生界の層序と地質構造", 地質学雑誌, 第 102 巻, 第 12 号, pp.1039-1051, (1996)
- Shigenori Ogihara : "Composition of Clinoptilolite formed from Volcanic Glass during Burial Diagenesis", Clays and Clay Minerals, Vol48, No.1, pp.106-110, (2000)
- 地質調査所編: "日本の新生界層序と地史", 地質調査所報告第274号, 29p. (1991)