

廃棄物ガラスの長期浸出挙動に関するナチュラルアナログ研究

—富士および伊豆大島の火山ガラスの風化変質—

1990年1月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂 1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Evaluation and Patent Office

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo, Japan

©動力炉・核燃料開発事業団 1990

廃棄物ガラスの長期浸出挙動に関するナチュラルアナログ研究

—富士および伊豆大島の火山ガラスの風化変質—

新井 隆*, 湯佐泰久*, 亀井玄人*

要 旨

高レベル放射性廃棄物地層処分の研究において、廃棄物ガラスの超長期にわたる浸出挙動の評価は重要なテーマの一つである。そのため化学組成が類似する火山ガラスの天然環境下での変質現象の研究（ナチュラルアナログ研究）を行った。

富士火山及び伊豆大島火山の降下火砕堆積物の中から、玄武岩質ガラスの数百年～数千年にわたる風化変質事例を選び出し、現地調査・地下水分析・SEM観察・EPMA分析等を行った。その結果次のことが分かった。

- (1) 古気候学の文献調査から過去3000年間の気温と降水量は、現在とほぼ同一と見なす事ができた。
- (2) 測定された地下水のイオン濃度は、変質層の形成に伴うガラスからの元素の浸出量と降水量に基づいて計算される濃度とほぼ一致した。
- (3) 変質生成物は廃棄物ガラスの室内浸出実験の場合と類似していた。
- (4) 変質に関与した地下水は、富士の場合Ca(Mg)-HCO₃型、大島ではNa-Cl型であり、水質や塩分濃度に違いがあった。しかし、変質速度には大きな差は認められず、1000年につき数 μm であった。
- (5) 地下水のSiO₂濃度が増加すると変質速度は低下する傾向があった。

* 東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室

目 次

I. はじめに	1
II. 研究試料の条件	3
III. 調査地域の条件	4
IV. 選定された研究試料	5
V. 調査方法	10
1. スコリア試料の分析	10
2. 地下水の採取と分析	10
VI. 環境条件の検討	14
1. 変質期間中の気候の変動	14
2. 近年の気候データに基づく環境条件の推定	14
3. 変質に関与した地下水の(化学的)性質	19
VII. 試料の性状及び変質状態	23
1. 物理特性と化学組成	23
2. 変質層の形態及び構成物質	23
3. 変質層の厚さ及び変質速度	30
4. 変質層の化学組成	34
VIII. 考 察	35
1. 変質層の厚さと地下水の組成の関係	35
2. ガラス組成の変質速度への影響	40
3. 地下水組成の変質速度への影響	42
4. 変質層構成鉱物と地下水組成の関係	44
5. 廃棄物ガラスの浸出率との比較	45
IX. 結 論	48
X. 今後の予定	49
XI. 謝 辞	50
XII. 参考文献	51

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分は、地層を利用して廃棄物を人間の生活圏から安全に隔離しようとする技術である。具体的には廃棄物ガラス、キャニスター、オーバーパック、緩衝材などからなる人工バリアと天然バリア（地層）とを組み合わせた多重バリアからなるシステムが考えられている。このような地層処分システムの長期にわたる安全性を確認（性能評価）するにあたっては、室内実験や野外実験の結果が用いられるが、これらは試験期間に限界がある。一方、天然環境下で超長期の時間スケールで実際に進行した現象の中から、地層処分システムの長期的挙動を理解し、より信頼性の高い性能予測を行う上で有益な類似現象を抽出し調査・研究する方法（ナチュラルアナログ研究）があり、その重要性が認識されつつある。

高レベル廃棄物の地層処分の研究として地下水による廃棄物ガラスの変質や元素の浸出挙動を把握することは重要なテーマであり、ガラスのナチュラルアナログ研究として様々な環境下での天然ガラスの変質について調べた研究が報告されている^{1),2)}。これらの研究の多くは廃棄物ガラスとシリカ含有量が類似していることから、玄武岩質ガラスを研究対象としている。実験室における浸出試験で廃棄物ガラスの表面に形成される変質層は、天然で玄武岩質ガラスに形成される変質層に類似していることが報告されており³⁾、玄武岩質ガラスは変質層構成鉱物、変質層形態、実験室における変質速度の点で、廃棄物ガラスに類似しているとされている⁴⁾。これまでに研究されている玄武岩質ガラスは、主に海底^{5),6),7)}や水河の下^{7),8)}の水中自破碎溶岩（注1）であるが、これらの研究で報告されている変質速度は、 $0.001\sim 30\mu\text{m}/1000\text{y}$ と非常に大きな差がある。これらの変質速度の差は、主に温度、水質、地下水の供給量等の環境条件の差に起因するものと考えられ、ガラスの変質挙動に大きく影響する環境条件をどの程度まで定量的に把握できるかが重要な問題となる。しかし、既存の研究は数万～数百万年前に形成された火山ガラスを調査対象にしており、その環境条件を定量的に把握しているとは言いがたい。

本研究では、環境条件を可能な限り定量的に把握することを基本方針とし、既存の研究で対象とされてきた火山ガラスと異なる数百～約三千年前の降下火砕堆積物（注2）中の火山ガラスに注目した研究を開始した。本報告ではこれらの考え方と今までに得られた成果について報告する。これらの成果の一部はすでに1988年原子力学会年会⁹⁾、1988年MRSシンポジウム¹⁰⁾、1989年原子力学会秋の大会¹¹⁾等で発表している。

（注1） 水中自破碎溶岩とは、水中に噴出し急冷によって破碎された溶岩で、主に火山ガラスで構成されている。

（注2） 降下火砕堆積物（pyroclastic fall deposit）とは、火山活動の際に火口から放出された火山碎屑物が地表に落下して生じた堆積物のことである。また、火山碎屑物のうち、ガラス質・多孔質であって、玄武岩質な組成のものはスコリア（scoria）、同じく流紋岩質なものは軽石（pumice）と呼ばれている。

本研究は人工バリアに関するナチュラルアナログ研究の一環として実施しているものである。その研究の意義や性能評価との関係などについては、既に「動燃事業団におけるナチュラルアナログ研究」¹²⁾としてまとめてあるので、それを参照されたい。

Ⅱ．研究試料の条件

火山ガラスの変質に関するナチュラルアナログ研究を行う場合、その対象とする試料の条件として、化学組成が廃棄物ガラス（硼珪酸ガラス）に類似していることが挙げられる。既に述べたようにシリカ含有量からみた場合、天然ガラスのなかで最も廃棄物ガラスに類似した組成を示すのは玄武岩質ガラスである。

また、天然における火山ガラスの変質現象を、廃棄物ガラスの実験結果と定量的に比較するためには、実験結果に対応する環境条件が可能な限り定量的に把握されなければならない。しかし、天然の現象は古くなればなるほどさまざまな要因が重複し、その環境条件も複雑でかつ変動することが多くなって、把握出来る可能性が少なくなる。逆に、若い試料になればなるほどその受けた履歴も単純になるとともに現在の状況から把握できる可能性が高くなり、得られた値の信頼性も高くなると言える。

さらに、その実験期間に相当する変質時間も可能な限り定量的に把握されなければならない。降下火砕堆積物には火山ガラスが非常に多く含まれている。そして、我が国では降下火砕堆積物の研究、特にその噴出年代に関する研究（Tephrochronology）が盛んであって、その豊富なデータが変質期間を示すデータとして利用できる。したがって、降下火砕堆積物に含まれている火山ガラスはナチュラルアナログ研究の対象として極めて適したものと見なされる。

以上をまとめると、研究試料の条件として、

- (1) 化学組成が廃棄物ガラス（硼珪酸ガラス）に類似していること、
- (2) 環境条件が把握されること、
- (3) 変質期間が把握されること、

といった点が挙げられる。これを満足するものとして、(1)玄武岩質ガラスを含む、(2)若い（数百～約三千年前の）、(3)降下火砕堆積物を選定した。数百～約三千年前としたのは、環境条件に大きく影響する気候条件は約三千年前までは現在の気候条件とほぼ同様であったと考えられるからである（詳細はⅥ．「環境条件の検討」で述べる）。

これらの条件を満足するものとして、文献調査を実施し専門家の意見も参考にして、富士火山の噴出物で、280年前（注）に噴出した宝永スコリア（略号：HS）と2800年前に噴出した砂沢スコリア（略号：ZS）（宮地¹³⁾及び町田¹⁴⁾）、及び伊豆大島火山の噴出物で880年前に噴出したN1スコリア（略号：N1）と1240年前に噴出したN4スコリア（略号：N4）（Nakamura^{15),16)}、田沢¹⁷⁾、及び一色¹⁸⁾）を選んだ。富士のスコリアの組合せには変質期間に約10倍の違いがある。そして大島のスコリアはそのほぼ中間の期間になっている。

さらに火山ガラスの化学組成が変質挙動に与える影響について検討することを目的としてシリカ含有量の多い宝永軽石（280年前、略号：HP）についても研究対象とした。

（注） 本報告では年代は1989年を基準とした。

Ⅲ．調査地域の条件

調査地域の条件として、まず(1)気候学的データが利用できること、が挙げられる。具体的には測候所近くに試料採取地点が位置するのが望ましい。これはⅥ章の「環境条件の検討」で議論するように、変質期間中の気候が近年の気候と大きな差がないと見なされるので、ガラスの変質に関与する環境条件のうち、温度、地下水の供給量や水質は試料採取地点付近の気候から見積もることができるからである。

一方、降雨量等の気候データは局所的な地形の変化などによっても変化することが小気候学(Microclimatology)と呼ばれる分野の研究で分かっている。したがって、(2)試料採取地点の地形が測候所とほとんど同じであること、も調査地域の条件になる。

また、(3)ガラスの変質に関与した水、すなわち地下水も採取できることが望ましい。具体的には試料採取地点で湧水が得られるのが望ましい(ただし、後で述べるように各地の調査の結果、湧水が得られる個所は非常に限られていることがわかったので、浸透水や間隙水の採取を行った。)。

さらに、(4)調査地点については地層断面が露出し、スコリア層等の層序や噴出年代が詳細に解明されており対象とするスコリアが判定できることが重要である。

このような条件を満足する地域として、宝永スコリアと砂沢スコリアについては静岡県小山町の富士火山の裾野を、N1スコリアとN4スコリアについては伊豆大島火山の西方の裾野を選んだ。

Ⅳ．選定された研究試料

前述のように研究試料・調査地域の条件を検討した結果、研究試料として富士山麓と伊豆大島から、表Ⅳ-1に示す5種類のスコリア及び軽石を選定した。なお宝永スコリアは層厚が厚いため、深度を変えて4箇所から試料を採取し、合計8試料のスコリア及び軽石を研究試料とし、これらの粒子を構成するガラスを研究対象とした。

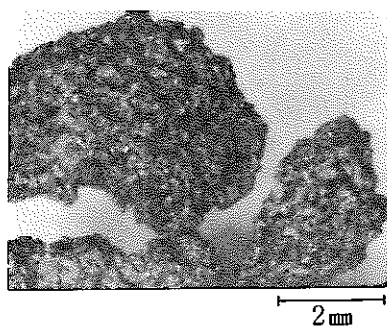
これらのスコリア及び軽石は、多数の気泡を持つ直径数mm～数cmの粒子である。スコリアはシリカの含有量が少なく黒色で、斜長石等の結晶を伴っており、軽石はシリカの含有量が多く白色で、ほとんど結晶を含んでいない(写真Ⅳ-1)。

富士山麓、伊豆大島それぞれの試料採取地を図Ⅳ-1, 2, 写真Ⅳ-2, 3, 4に、また現地調査に基づいて作成した柱状図を図Ⅳ-3, 4に示す。試料は、地表からの深度6cm～6.8mの柱状図に示した位置から採取されたものである。

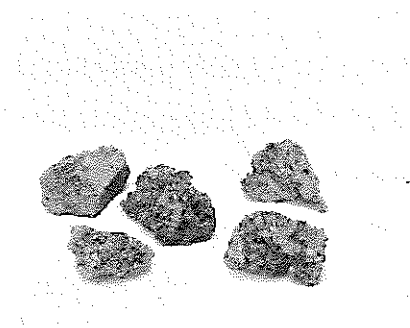
柱状図中の地層の名称及び年代は、図Ⅳ-3は宮地¹³⁾及び町田¹⁴⁾、図Ⅳ-4はNakamura^{15),16)}、田沢¹⁷⁾及び一色¹⁸⁾によって報告されているものに従った。HS及びHPは歴史的記録により1707年(約280年前)に噴出したことが確認されており、ZSはその直下に分布する堆積層の¹⁴C年代から約2800年前の噴出物であるとされている(宮地¹³⁾)。N1及びN4は、出土した遺物や歴史的記録から、前者の堆積年代は約880年前、後者の堆積年代は約1240年前と考えられている(Nakamura¹⁶⁾)。

表Ⅳ-1 研究試料

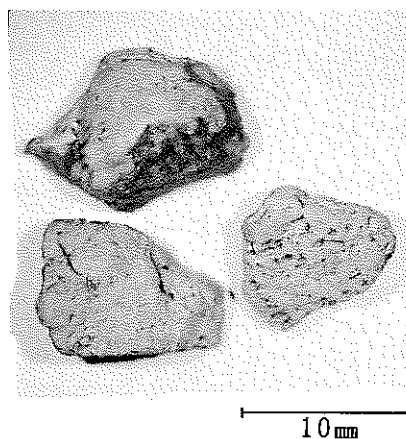
採取地 (噴出源)	試料名称	略称	採取深度 (m)	変質期間 (y)	
富士山麓 (富士火山)	宝永スコリア	HS	HS4	0.06	280
			HS3	0.35	280
			HS2	0.95	280
			HS1	1.65	280
	宝永軽石	HP	2.1	280	
	砂沢スコリア	ZS	6.8	2800	
伊豆大島 (伊豆大島火山)	N1スコリア	N1	4.7	880	
	N4スコリア	N4	6.8	1240	



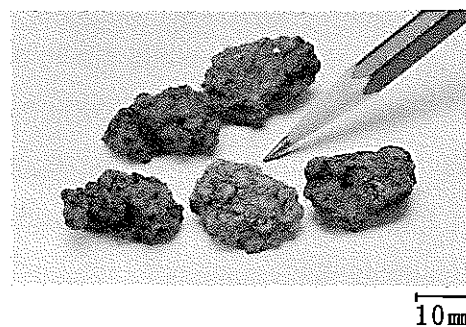
宝永スコリア (HS2)



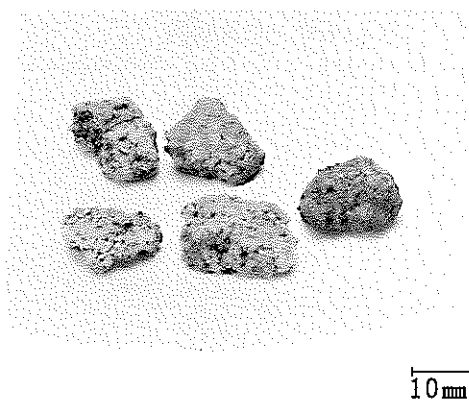
N1スコリア



宝永軽石 (HP)



N4スコリア



砂沢スコリア (HZ)

写真Ⅳ-1 研究対象としたスコリア及び軽石



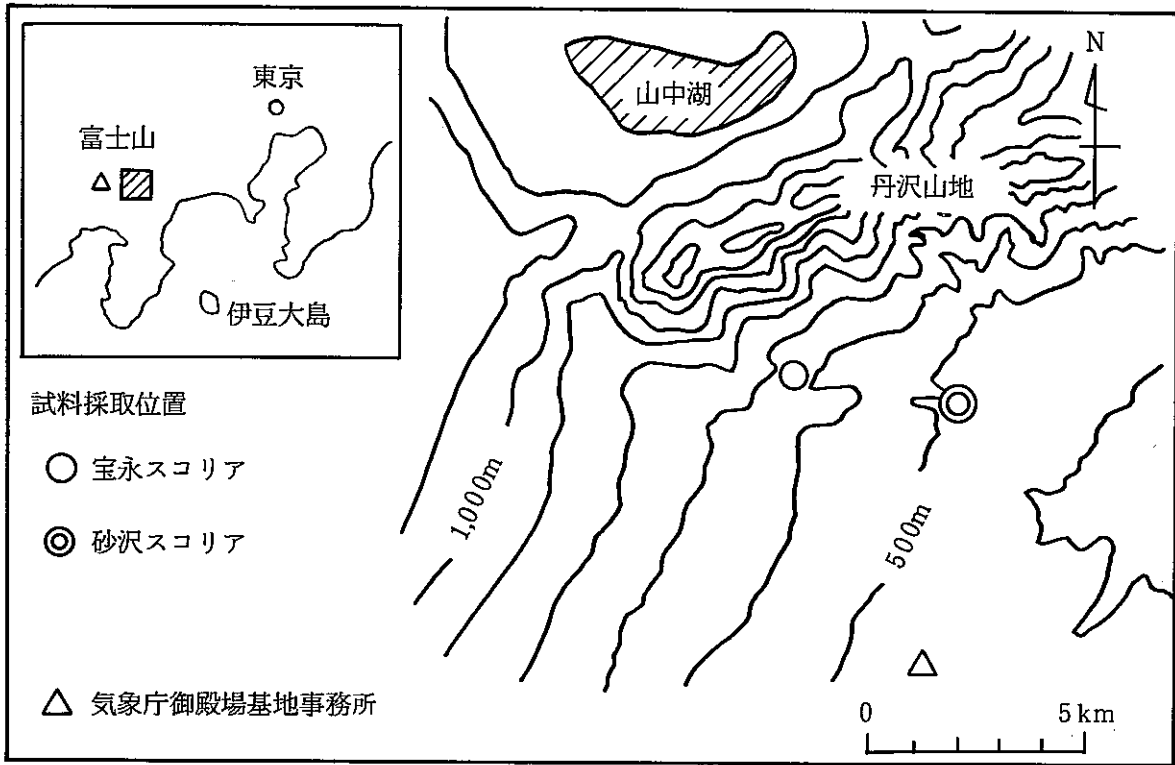
写真Ⅳ-2 宝永スコリア採取地点



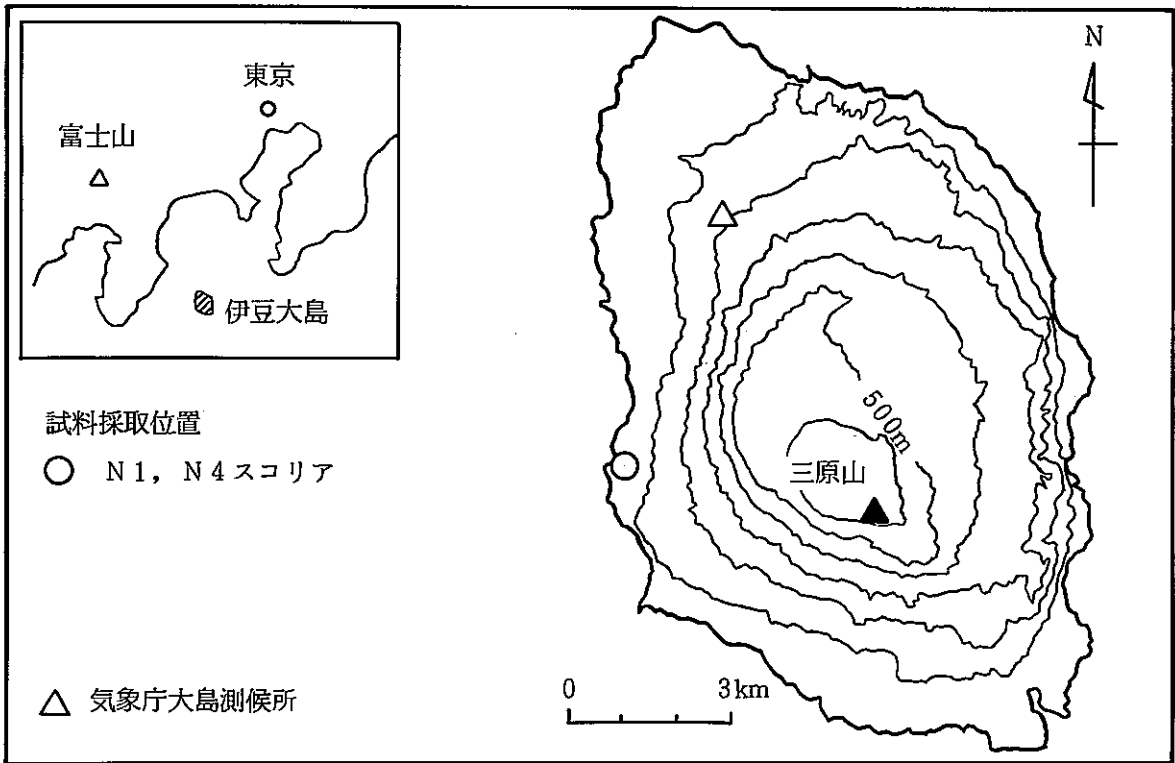
写真Ⅳ-3 砂沢スコリア採取地点



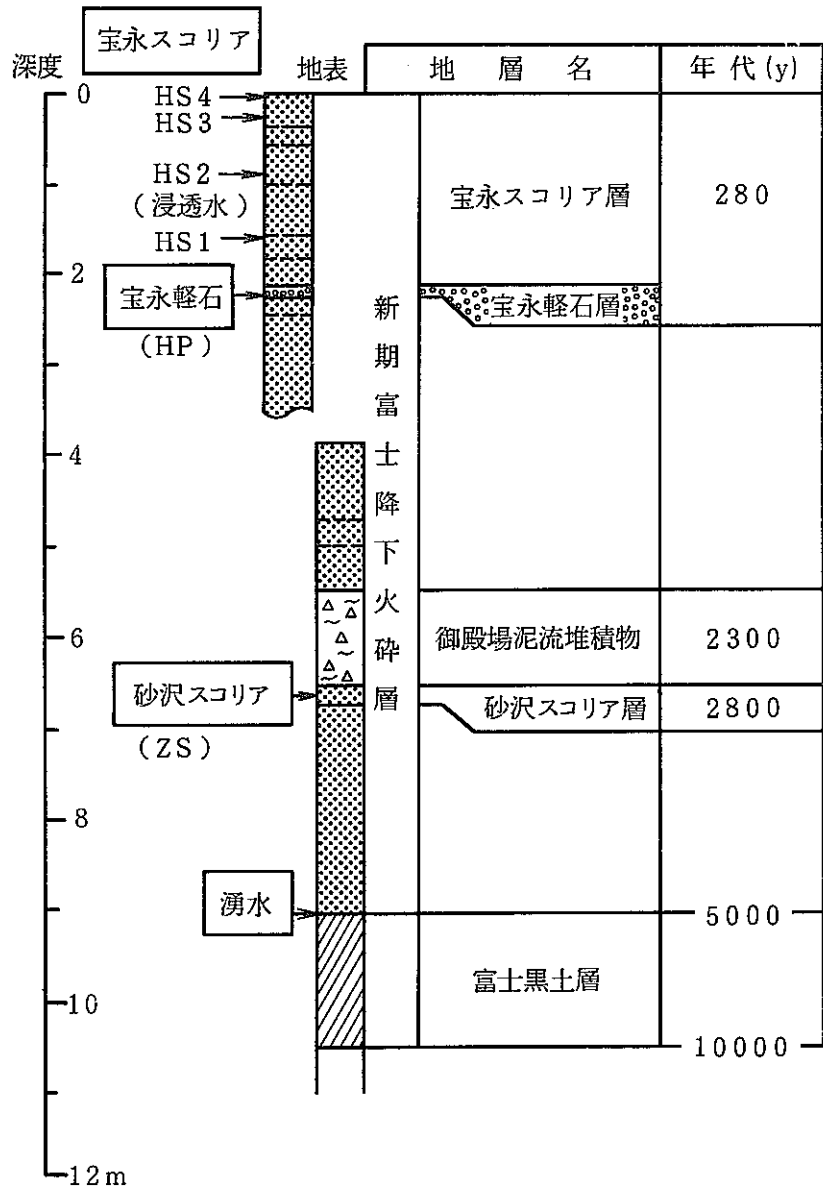
写真Ⅳ-4 大島N1, N4スコリア採取地点



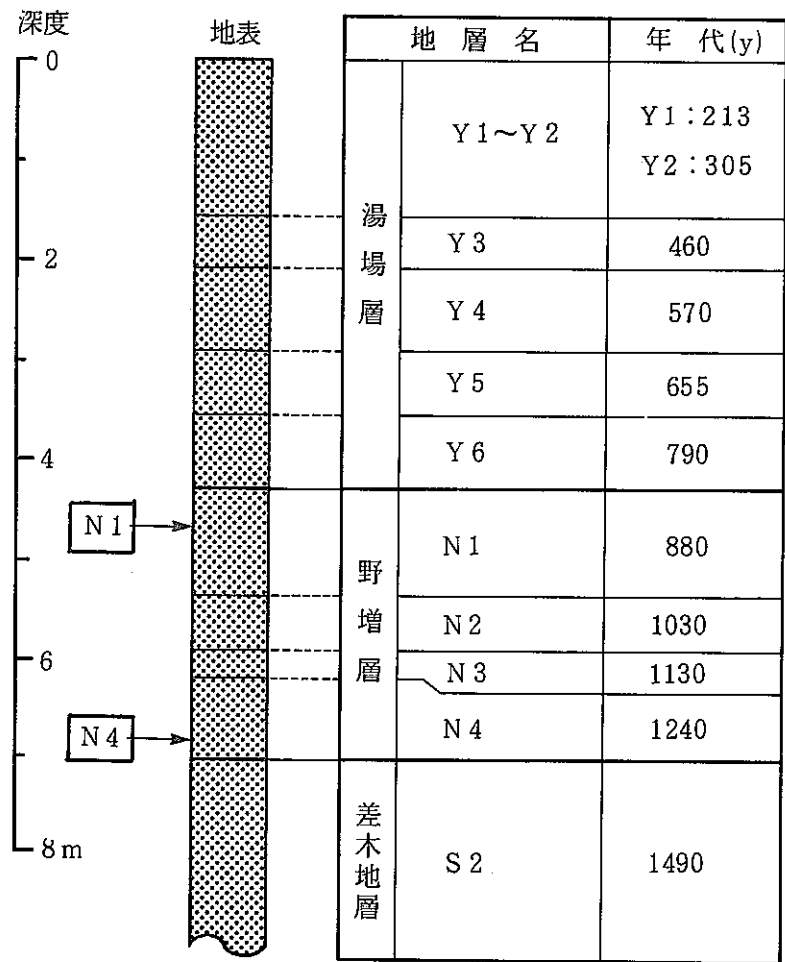
図Ⅳ-1 試料採取位置図(富士)



図Ⅳ-2 試料採取位置図(伊豆大島)



図IV-3 試料採取地点柱状図(富士)



図IV-4 試料採取地点柱状図(伊豆大島)

V. 調査方法

1. スコリア試料の分析

スコリア試料の含水比は、野外で採取後水分が失われないように密閉し持ち帰った試料を秤量し、110℃の恒温乾燥器で15時間乾燥させた後にもう一度秤量し、乾燥前後の重量から求めた。粒度分布は、試料を一週間風乾したのち、JIS規格標準網フルイ(75 μ m~19mmまでの10段階フルイ)を用いて測定した。

ガラスの組成分析は、X線マイクロアナライザー(EPMA)(JAX-8600, 日本電子株)を用いてビーム径30 μ mで行った。ガラスの変質層については、偏光顕微鏡, EPMA(ビーム径3 μ m), エネルギー分散型X線分光分析装置(EDS)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM)(ISI-DS130, 株明石製作所)を用いて、観察または分析した。

変質層の厚さの測定は、スコリアを破断し、破断面のSEM像の観察を行い、変質層の真の厚さが観察される部分の写真を撮影し、写真上で測定を行った。

また透過型電子顕微鏡(TEM)(JEM-2000EX, 日本電子株), 加速電圧200kV, 制限視野領域約 ϕ 700nm, EDS分析領域約 ϕ 50nm)を用いて変質層の構造を観察し、制限視野回析法で変質層構成物質を分析し鉱物の同定を行った。試料はスコリアを乾燥後、エポキシ樹脂を含浸・固化させ超ミクロトーム法で変質層断面試料を切り出し、変質層の構造を破壊することなく、変質層断面各部の構成物質を観察した。

2. 地下水の採取と分析

(1) 採取方法

地下水は以下の4種類の方法により採取した。

(a) 湧水の採取

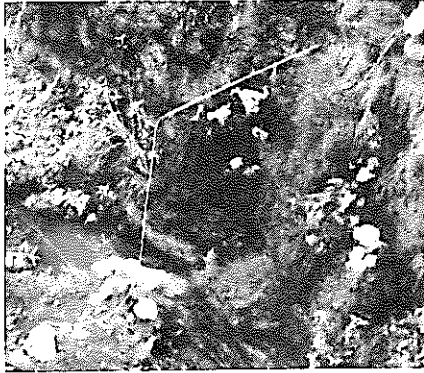
砂沢スコリア採取地点の下方約2.5mの位置の富士黒土層上面(図Ⅳ-3)から湧出する地下水を採取し(写真Ⅴ-1), 現地で採水後直ちに水温, 電気伝導度, pH, Ehの測定を実施した。

(b) 浸透水の採取

多数の地下水採取孔を開けた塩化ビニールパイプ製の集水器(図Ⅴ-1)を作成し、宝氷スコリア層(HS2)中の深度約1mの位置(図Ⅳ-3)に埋設して長期間放置し、スコリア層中を浸透し流下する地下水を採取した(写真Ⅴ-2)。

(c) 減圧法による間隙水の採取

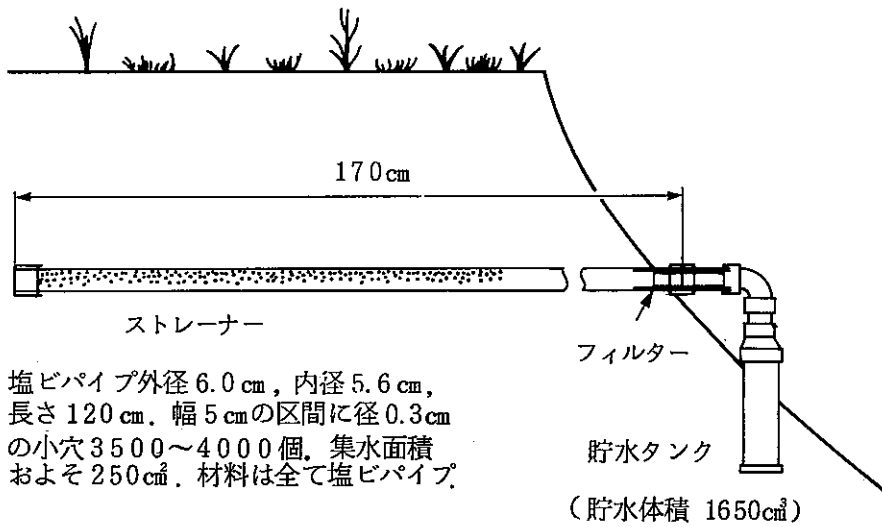
スコリアを水分が蒸発しないように密封して持ち帰り、図Ⅴ-2に示す吸引装置を準備し、スコリアを漏斗に入れ漏斗の口をゴム栓でふたをした後、真空ポンプで吸引鐘内を4.5mmHg程度に減圧し、密閉保管していたスコリア試料から間隙水を分離した(この方法を“減圧法”



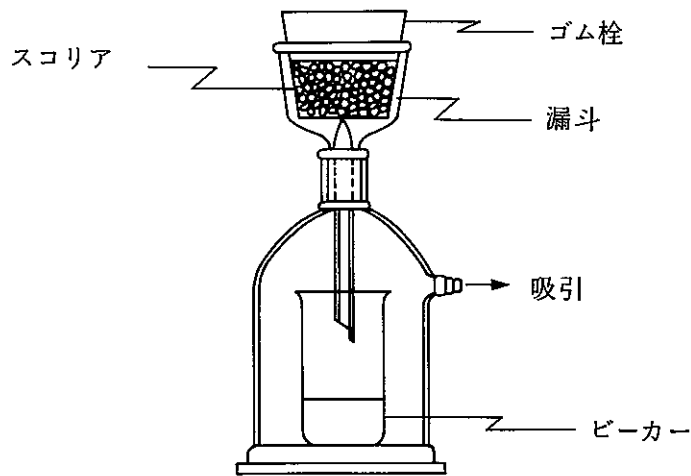
写真V-1 湧水の採取



写真V-2 浸透水集水器の設置状況



図V-1 浸透水集水器



図V-2 減圧法間隙水採取器

と仮称する。)なおこの方法では採取される間隙水の量は1kgの試料あたり100mℓ弱である。

(d) 希釈法による間隙水の採取

スコリアを水分が蒸発しないように密封して持ち帰り、試料1kgに1ℓの蒸留水を加え、1時間振とうした後にその溶液を採取して分析試料とした。この溶液の分析結果に希釈前の試料の自然含水比から求まる希釈倍率を掛けて、希釈前の間隙水の組成を算出した(この方法を“希釈法”と仮称する)。

(2) 各採取法の特徴とその利用

地下水の試料としては湧水が最も直接的で良好なデータが得られ、また採取の手間もかからないが、湧水が得られる地点は極めて限定されており、今回の調査では砂沢スコリア採取地点付近だけであった。宝水スコリア採取地点では集水器による浸透水の採取を試み、減圧法により採取した間隙水の組成との比較を行った。集水器の設置も困難な大島の試料採取地点については、簡便な手法として減圧法による間隙水の採取を実施した。また富士の試料については、変質層のイオン交換やスコリア粒子表面付近でのコロイド等の沈澱物質の挙動について調べるため、希釈法による間隙水の採取も行った。

なお地下水組成の季節変化を調べるため、湧水、浸透水についてはそれぞれ夏期と冬期に採水を実施した。

(3) 分析方法

採取した地下水については、水温、電気伝導度、pH、Ehを測定した後、工業用水試験方法(JIS K0101)に基づいて、Na、K、Ca²⁺、全Fe、HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻及びSiO₂について化学組成の分析を行った。これらの水質分析方法を水温、電気伝導度の測定項目とともに表V-1にまとめた。

表V-1 水質分析方法

分 析 項 目		分 析 方 法
記 号	名 称	
T, °C	水 温	標準温度計で補正した1/10度目盛の水銀温度計にて測定
EC, $\mu\text{S}/\text{cm}$	電 気 伝 導 度	電気伝導計により測定し、1°Cにつき2%の温度補正を施し、25°Cにおける電気伝導度を $\mu\text{S}/\text{cm}$ で求めた。
pH	水素イオン濃度	pHメーターにより測定
Eh	酸化還元電位	ORPメーターにより測定
Alkalinity (HCO_3^-)	アルカリ度 (炭酸水素イオン)	BCG-MR(ブロムクレゾールグリーン—メチルレッド) 混合指示薬を用いて、0.05N HClで滴定
Cl^-	塩素イオン	吸光光度法
SO_4^{2-}	硫酸イオン	吸光光度法 (クロム酸バリウム—ジフェニルカルバジド法)
Na^+	ナトリウムイオン	フレイム光度法
K^+	カリウムイオン	"
Ca^{2+}	カルシウムイオン	原子吸光法
Mg^{2+}	マグネシウムイオン	"
T-Fe	全 鉄	"
SiO_2	ケ イ 酸	吸光光度法(モリブデン黄法)

Ⅵ 環境条件の検討

変質に関係する主要な環境条件としては、①ガラス試料の置かれていた温度、②変質に関与した地下水の供給量及び③その水質が考えられる。ここではガラス試料の変質期間中のこれらの環境条件について検討する。

1. 変質期間中の気候の変動

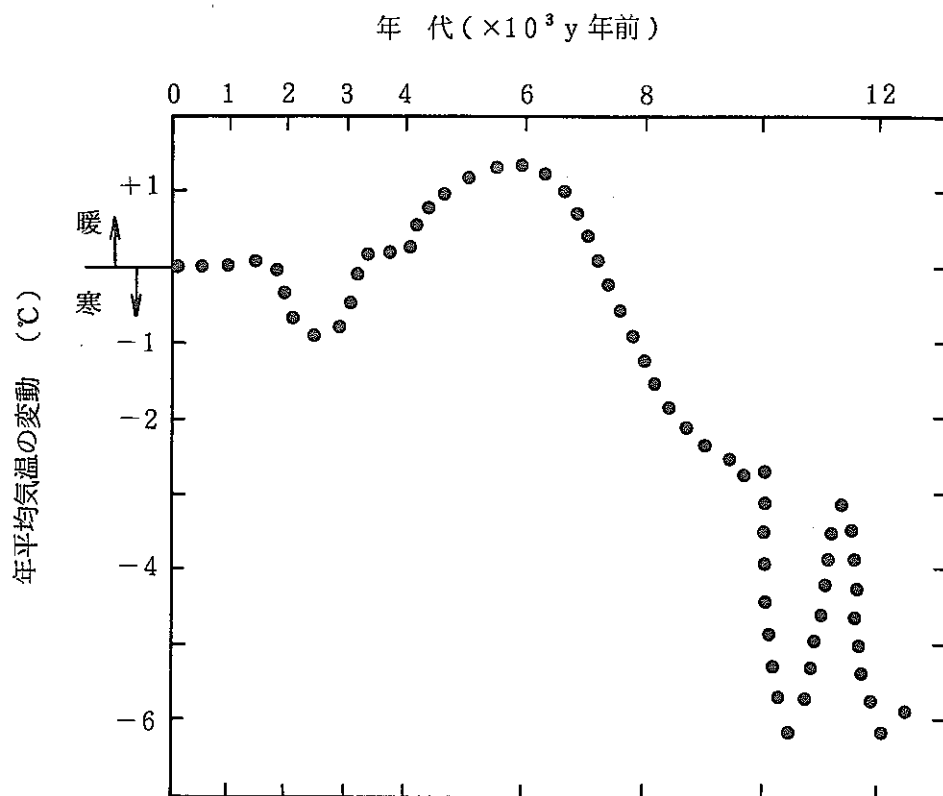
変質期間中の環境条件について検討するためには、まず温度や地下水の供給量に大きな影響を与える変質期間中の気候条件を明確に把握しておくことが必要である。過去の気候の変動については、古気候学(Paleoclimatology)と呼ばれる分野で研究の対象とされており、地層中に残された海水準変動の記録、花粉分析、歴史記録の解析等と言った手法を通じて、様々な検討が行われている。図Ⅵ-1(安田¹⁹⁾)はこのような研究の成果をまとめたものであるが、約2000～3000年前に現在の年平均気温を基準にして約-1℃の寒冷期、約6000年前を中心に約+1℃の温暖期、そして約10000年より以前には約-3～-6℃の氷河期が示されている。この図によれば、現在より3000年程度前までの富士及び大島の火山ガラスの変質に関係する期間の長期的(数十～数百年オーダーの)平均気温の変化は1℃程度と極めて少なく、この期間と近年の長期的平均気温はほとんど同じものと考えることができる。また前島²⁰⁾は歴史記録に基づき、17世紀後半から19世紀前半にかけての200年間の気温の平年値(注)の変動幅は約1.5～2.0℃であることを示した。このデータから、数百年オーダーの長期的な気温の平均値と数十年オーダーの平年値との差は小さいことがわかる。以上のことから、ガラスの変質期間中の年平均気温の変動は近年のものと同様で、その変動幅は数℃以下と見なすことが出来ると結論される。

降水量の過去の変動に関しては、気温に比べて直接的データが少ない。気象観測データや歴史資料によれば、年平均降水量の変動幅は年平均気温の変動幅に比べて大きい、気温と降水量の間には相関があるとされている(山本²¹⁾)。また長期的気候変化において、 10^6km^2 程度の地域の規模でみると1～2℃程度の変動に対して降水量の変動は±10～20%程度となるという(根本²²⁾)。したがって気温に大きな変化の認められなかった約3000年前までの期間においては、降水量にも大きな変化は無かったものと推定される。

(注) 平年値とは30年間の平均値を言う

2. 近年の気候データに基づく環境条件の推定

変質期間中の気候が近年の気候と大きな差が無いとすれば、試料採取地点付近の年平均気温や年間降水量のデータに基づいて、概略の変質期間中の温度と地下水の供給量の条件を見積もることが可能となる。図Ⅳ-1、図Ⅳ-2に示したように、今回のガラス試料採取地点から数kmの



図VI-1 年平均気温の経時変化(安田¹⁹⁾)

距離に気象庁の測候所があり、これらの測候所の気象データが環境条件の推定に利用できる。

(1) 変質温度

(a) 気温と地中温度の関係

年平均地中温度は、一般に年平均気温よりやや高い値となる。大和田²³⁾は年平均気温と年平均地中温度の関係を実測データに基づいて示した。これによると年平均気温 12.7°C (平年値)の御殿場と年平均気温 14.9°C (平年値)の大島における深度 $1\sim 3\text{ m}$ の年平均地中温度は、年平均気温より $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 高くなっているものと推定される。したがってこの増加分を考慮すると年平均地中温度は、富士で約 14°C 、大島で約 16°C 程度と考えられる。

(b) 地中温度の日較差と年較差

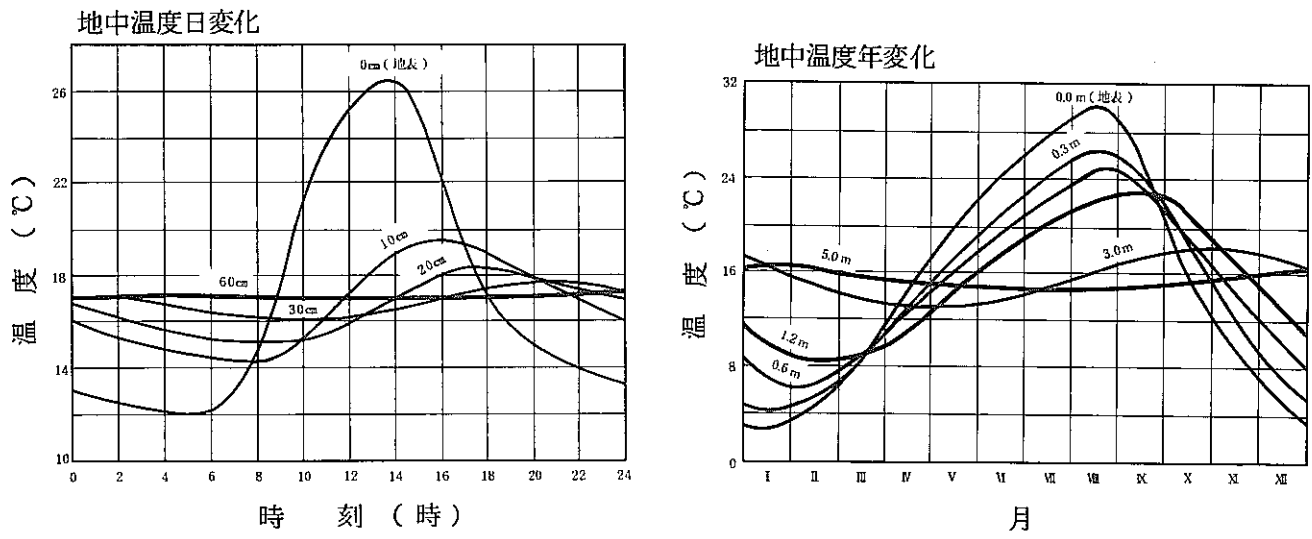
地表付近の地中の温度は大気の温度変化の影響を受けて変動する。地中温度の日変化(日較差)は、深度 60 cm 以深ではほとんど認められないが、地中温度の年変化(年較差)は気温の年変化の $\pm 35\%$ 程度あり、変動がほとんど認められなくなるのは、 5 m 以上の深度になってからである(図Ⅵ-2(小平²⁴⁾)。一方火山ガラスの噴出年代及びそれらの上に堆積している地層の層厚と堆積年代の調査の結果、火山ガラスの堆積時から現在までの埋没深度の履歴(図Ⅵ-3)が明らかになり、堆積時から現在までの期間の大半は約 1 m 以上の深度にあったことがわかった。したがってこれらのガラスに関しては、気温の日較差の影響は少ないものの、年較差に起因する地中温度の変動については考慮する必要がある。

冬季の月平均気温は御殿場では約 2°C 以上、大島では約 6°C 以上であるため、極めて地表に近く日変化の影響を強く受ける部分以外は冬季においても凍結の可能性はない。また年間の月平均気温の変動幅は、年平均気温を中心に御殿場、大島共に $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 程度である。前述の議論に従えばこのような地点の地中温度は年平均気温 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 程度以下になるものと考えられる。年平均気温の変動幅は図Ⅵ-4, 5に示されているように、いずれも 2°C 以内の範囲に納まっている。したがって変質温度は、年平均地中温度を中心として数 $^{\circ}\text{C}$ 以内の変動範囲におさまるものと考えられ、年平均地中温度をもって代表させることができる。

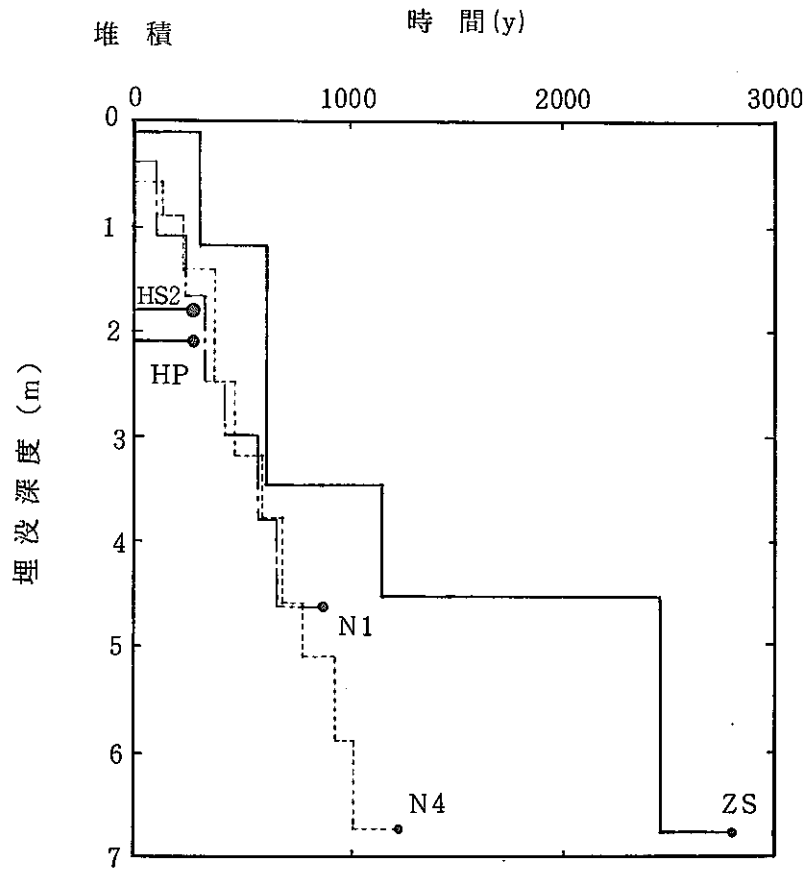
以上のことから変質期間の環境条件としての温度は、富士火山ガラスでは約 14°C 、大島火山ガラスでは約 16°C で両地点ともにほぼ等しく、温度の変動幅は数 $^{\circ}\text{C}$ 以内であると結論される。

(2) 地下水供給量

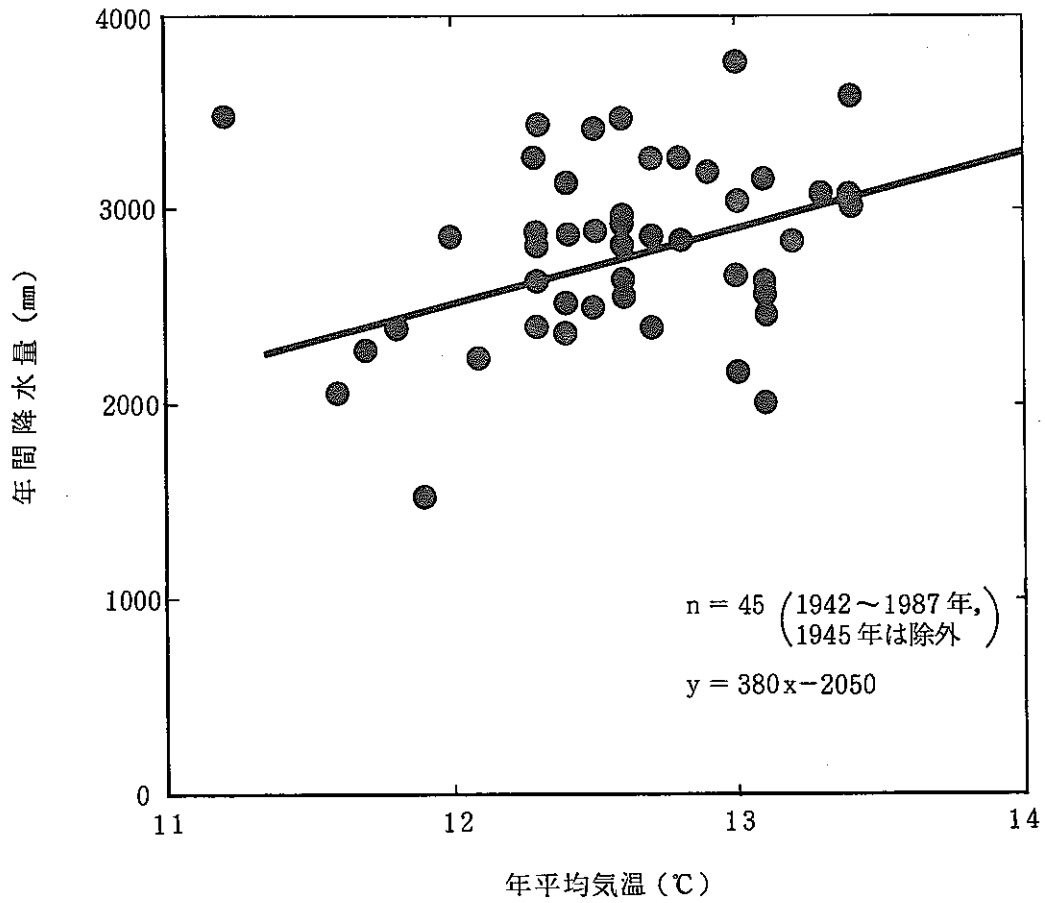
図Ⅵ-4, 5の富士及び大島の近年の降水量の分布をみると、降水量の変動幅は $\pm 1000\text{ mm}$ 程度とやや大きく、また降雨は間欠的であることから、堆積したスコリアが一時的に乾燥した環境条件に置かれることも考えられる。しかし、野外での観察によれば深度 1 m の地点のスコリアは年間を通じて湿潤状態にあり、その含水比は 20% 程度であることがわかった。したがってガラスは長期間乾燥状態に置かれたことはなく、変質期間の大半は常に地下水と接触していたものと推定される。



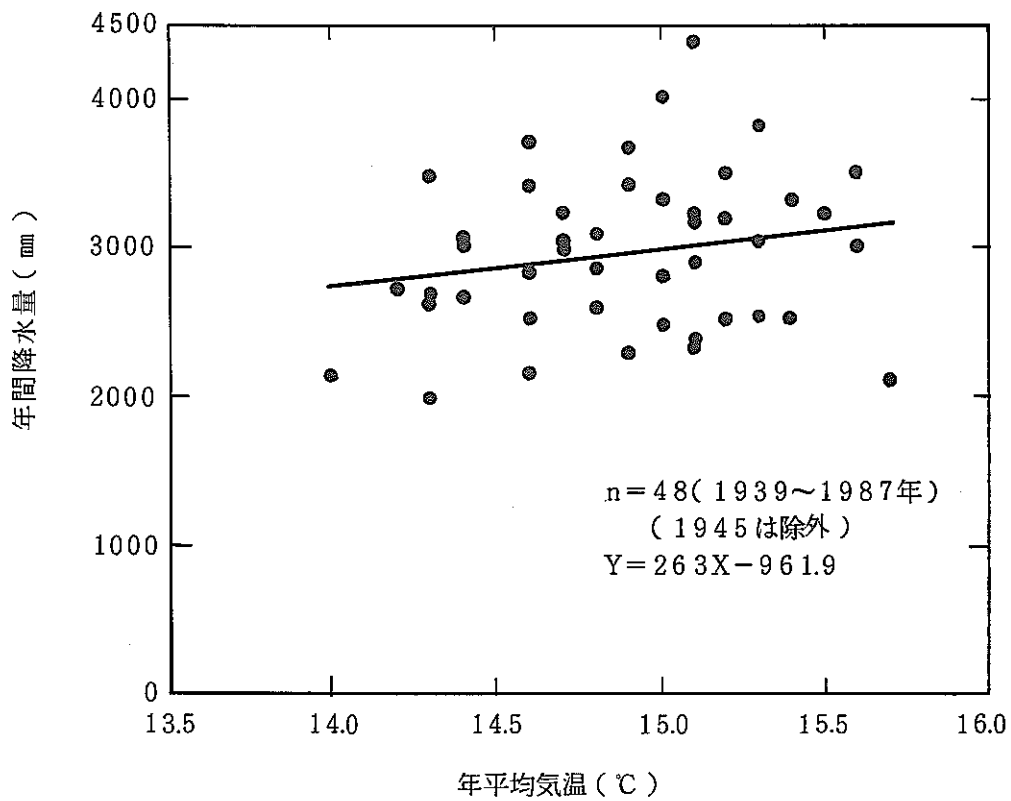
図VI-3 地中温度の日変化及び年変化²⁴⁾



図VI-3 火山ガラスの埋没履歴



図Ⅵ-4 富士の年平均気温・年間降水量の分布



図Ⅵ-5 大島の年平均気温・年間降水量の分布

調査対象としたガラスの分布する地域は排水性が良く、降雨の表面流出量は無視できるものと考えられるので、地下水浸透量は降水量から蒸発散量を差し引くことによって求められる。ガラスがいずれも地下水位面より上に位置していることからガラスへの地下水の供給量はこの地下水浸透量に等しいとみなすことができる。

これらの地域の蒸発散量は $0.08 \text{ l/cm}^2/\text{y}$ ²⁵⁾ と推定されるので、この値を用いて富士の年平均降水量（平年値） 2800 mm/y 及び大島の年平均降水量（平年値） 2900 mm/y からの概略の年間地下水供給量を求めると、以下のように富士、大島共にほぼ同じ値となる。

$$\text{富士火山ガラス} : 0.28 - 0.08 = 0.20 (\text{l/cm}^2/\text{y})$$

$$\text{大島火山ガラス} : 0.29 - 0.08 = 0.21 (\text{l/cm}^2/\text{y})$$

3. 変質に関与した地下水の（化学的）性質

ガラスの変質に関与した水の性質の検討は、火山ガラスのナチュラルアナログ研究にとって重要な項目である。今回の調査では、V. の調査方法の章で述べたように、火山ガラスの試料を採取した地点から様々な方法で地下水を採取しその分析を実施した。分析結果を表VI-1に示す。また図VI-6にこれらの水質のヘキサダイアグラムを示す。

なお希釈法によるHS2の間隙水の分析値と浸透水の分析値とを比較した結果、

- ① 総イオン当量濃度はほぼ同じ、
- ② 陽イオン濃度は希釈法による値がCaについては小さく、Naについては大きい、
（変質物質によるイオン交換の影響と考えられる。）
- ③ 陰イオン濃度はほぼ同じ、
- ④ SiO_2 濃度は希釈法による値が大きい、
（非晶質シリカの沈澱物の影響と考えられる）

となっていることが分かった。したがって希釈法では、溶存イオンの総量の把握は可能であるが、各陽イオンや SiO_2 濃度の評価には適さないと考えられたため、湧水や浸透水が得られない地点の地下水の分析には減圧法を用いた。

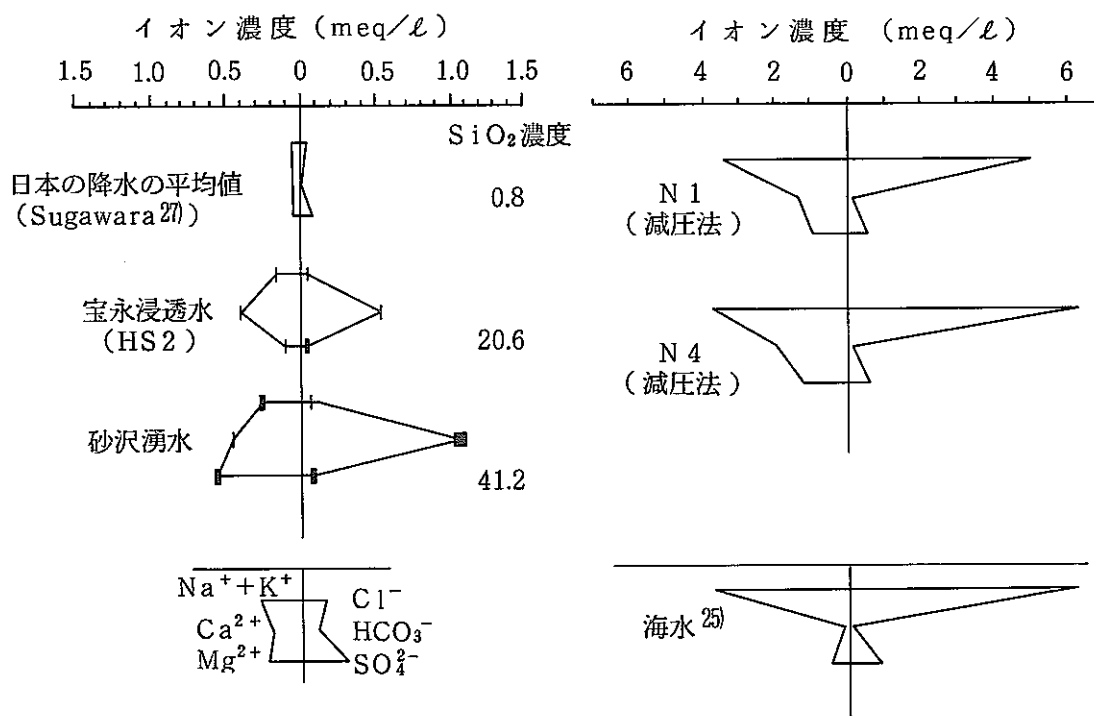
地下水の水質には季節変動がある可能性があるが、今回調査対象としたものには、浸透水、湧水共に夏期と冬期の水質の間にはほとんど有意な差は認められず、季節による水質の変動は小さいことがわかった。（小坂ら²⁶⁾も地表付近の浸透水の組成の年間変動について同様の結果を示している。）

(1) 富士と伊豆大島の地下水組成の比較

宝永スコリアの浸透水と減圧法による間隙水の分析値を比較すると、イオン濃度の値及びヘキサダイアグラムの示す水質パターンは共にほぼ似た値と傾向を示しており、減圧法によって変質に関与した水の性質の評価が可能であることがわかった。伊豆大島では、直接原位置で地下水を採取することは出来なかったため、減圧法による間隙水の組成を比較した。

表Ⅵ-1 地下水の化学組成

試料	化学組成 (mg/l)										pH	Eh (mV)
	Na	K	Ca	Mg	Fe	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂			
富士 HS2 間隙水	4.4	1.7	5.3	1.3	—	24.4	6.5	4.1	34.2	—	—	
HS2 浸透水 (平均値)	3.1	1.1	8.2	1.1	—	33.0	2.4	1.6	20.6	7.4	—	
(採取日 1988. 8.19)	3.0	1.3	8.1	1.1	—	33.0	2.0	1.7	18.2	7.5	—	
(採取日 1988.12. 9)	3.2	0.9	8.2	1.1	—	33.0	2.8	1.4	22.9	7.3	—	
ZS 湧水 (平均値)	5.0	1.4	8.9	6.9	2.9	66.7	4.4	2.6	41.2	7.1	179	
(採取日 1987. 8. 7)	4.8	1.3	8.7	6.6	2.9	67.1	4.7	2.8	36.1	7.0	178	
(採取日 1988. 6.26)	5.2	1.6	8.9	7.1	—	69.0	3.2	2.4	45.0	7.1	181	
(採取日 1988.12.24)	5.0	1.3	9.0	6.9	—	64.0	5.2	2.7	42.6	7.2	177	
大島 N1 間隙水	78.0	2.9	27.0	11.9	3.2	7.6	26.9	176	51.5	(6.0)	—	
N4 間隙水	86.0	3.7	40.2	15.3	4.0	6.1	26.1	222	47.7	(6.0)	—	
降水 (日本の平均) ²⁷⁾	1.1	0.3	1.0	0.4	0.2	—	4.5	1.1	0.8	—	—	
海水 ²⁵⁾	10560	400	380	1270	—	140	2650	18980	—	8.0	—	



図Ⅵ-6 間隙水および湧水のヘキサダイアグラム

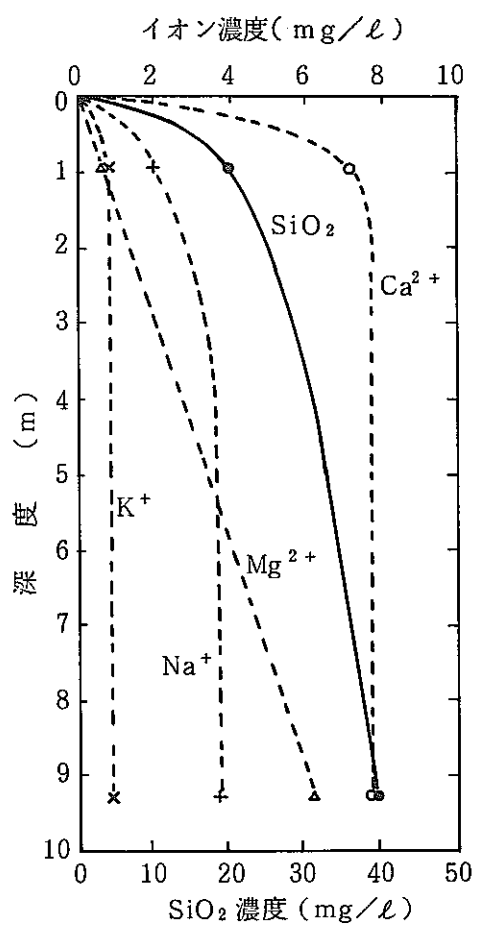
図Ⅵ-6から分かるように、富士の地下水はCa(Mg)-HCO₃型であるのに対し、伊豆大島の地下水は、Na, Cl, SO₄, Ca, Mg等が多く、HCO₃の少ないNa-Cl型の水質となっている。またほとんどのイオン濃度について伊豆大島の地下水が富士の地下水よりも1桁程度高い値を示す。この点が水質に関する両地点の顕著な差となっている。

図Ⅵ-6には海水の化学組成のヘキサダイアグラムも示したが、そのパターンは伊豆大島の間隙水のパターンに類似している。一方、後で述べるように富士と伊豆大島の火山ガラスの化学組成は互いによく似ていることから、富士と伊豆大島の間隙水の組成の差は、主に両地点の海からの距離の差に起因するもので、伊豆大島の場合は海に近いいため風送塩（海水中の塩分が飛沫となって風により運ばれたもの）の量が多いため間隙水中の塩分濃度が大きくなっているものと考えられる。

(2) 深度の増加に伴う水質の変化

富士の地下水の水質分析結果に見られる、地下水の採取深度の増加に伴う水質変化は以下のとおりである。まず地層と接する以前の降水については、富士における分析結果はないが、降水の組成値の変動は小さく、海水の影響の強い海岸部の地点以外では、日本の平均的降水²⁷⁾の組成(表Ⅵ-1)にはほぼ一致するものと考えられる。この日本の平均的降水のデータは1961年に日本各地の38地点で得られたサンプルの分析結果の平均値で、大気汚染の影響は少ない。このデータと深度1mのHS2の浸透水、深度約9mのZS下方からの湧水の化学組成とを比較すると、降水、浸透水、湧水の順にpHはアルカリ性側にシフトし、Na⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻等のイオン濃度及びSiO₂濃度が高い値となっていくことがわかった(表Ⅵ-1, 図Ⅵ-7)。

このような水質の変化は、深度の増加に伴って主にガラスからの浸出成分が地下水中に付加されることにより、地下水中の浸出成分の濃度が大きくなるためと考えられる。



図VI-7 深度と地下水組成の関係

(地下水組成から降水の組成を引き
地層からの浸出成分をプロットした)

Ⅶ 試料の性状及び変質状態

1. 物理特性と化学組成

HS2, ZS, N1, 及びN4の各スコリアについて、それぞれの湿潤密度、含水比、及び粒度分布を表Ⅶ-1に示す。また各ガラスのEPMAで求めた化学組成を表Ⅶ-2に示す。SiO₂含有量はHS2, ZS, N1, 及びN4のスコリアを構成するガラスについては53~59wt%の範囲にあり、HPでは約64wt%である。なおHS1, 3, 4の化学組成については分析を実施していないが、HS2とほぼ同時期に噴出したものであり、中村他²⁸⁾のデータによると化学組成はほぼHS2に等しいものと考えることができる。

2. 変質層の形態及び構成物質

肉眼による観察では、HS, HPには変質の兆候は認められないが、ZSには粒子表面に黄褐色の変質物質が認められ、またN1, N4にはわずかに変質物質が認められる。なお粒子内部にはいずれの試料についても変質の兆候は認められない。

試料の切断面を偏光顕微鏡で観察すると、ZS, N1, N4では、赤褐~黄褐色の変質層が見られるが、HSやHPではそのような変質層はほとんど識別できない。スコリアの切断面の偏光顕微写真の一例を写真Ⅶ-1に示す。

写真Ⅶ-2には、各試料の破断面のSEM像を示す。280年前に噴出したHSやHPの変質層は主に細かい粒状の物質(TEMによる分析結果では非晶質物質)から成り、その表面には数十nmの粒状の変質物質(TEMによる分析結果では針鉄鉱)が観察された。一方880年前のN4の変質層には、粒状の変質物質の表面を被ってフレーク状の変質鉱物(TEMによる分析結果ではスメクタイト)が見られた。この鉱物は年代の古いN4やZSではより顕著に発達していた。また地下水の組成の異なる環境条件下で変質した富士のZSと大島のN1, N4の間には、特に構成鉱物等の差は認められなかった。

なおこれらの火山ガラスの変質層の形態は、浸出試験後の廃棄物ガラス表面に類似している^{29), 30)}(写真Ⅶ-3(広瀬³¹⁾)。

ZS, N1, N4の玄武岩質火山ガラスの変質層をTEMで観察すると、未変質のガラスから変質層表面に向かって、

- ① Siを主とし、Al, Ca, Fe等を伴う非晶質物質
- ② 水酸化鉄鉱物(針鉄鉱: FeO·OH) ————— 粒状の形態の鉱物
- ③ スメクタイト ————— フレーク状の形態の鉱物

の順に変質鉱物が形成されていることがわかった(写真Ⅶ-4)。ただし宝永スコリアの変質層にはスメクタイトは見られず粒状の形態を示す水酸化鉄の結晶が表面に露出している(写真Ⅶ-5)。これらの変質物質の同定は、制限視野回折像とEDSによる元素分析結果等に基づいて行

表VII-1 スコリアの物性値

試料	湿潤密度 (g/cm ³)	含水比 (%)	粒径分布 (wt%)						
			-0.074	-0.25	-0.84	-2.00	-4.76	-9.52	-19.1(mm)
富士 HS2	1.14	19.1	1.0	0.8	6.3	31.0	44.2	15.3	1.4
	ZS	0.94	29.7	3.7	6.0	11.9	17.7	26.1	26.0
大島 N1	0.88	13.2	4.7	12.2	16.7	15.8	20.9	21.6	8.1
	N4	0.80	28.6	1.3	6.8	13.8	18.9	26.8	26.5

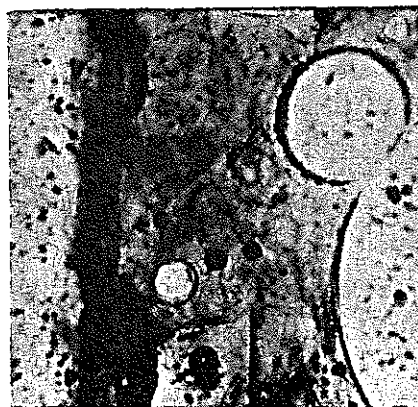
表VII-2 ガラスの化学組成

試料	組成 (wt%)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Li ₂ O	
富士 HS2	58.9	1.0	15.9	6.9	3.8	6.8	2.6	0.6	-	-	
	ZS	52.8	1.5	14.7	10.2	4.5	8.0	2.9	0.9	-	-
	HP	64.2	0.9	13.6	6.9	1.4	3.9	2.8	2.3	-	-
大島 N1	53.7	1.4	13.0	15.6	3.4	8.8	2.3	0.5			
	N4	53.0	1.4	13.1	15.3	4.4	8.4	3.9	0.5		
廃棄物ガラス											
(P0798)	46.6	-	5.0	2.0	-	3.0	10.0	-	14.2	3.0	

* 全鉄をFe₂O₃で表した値

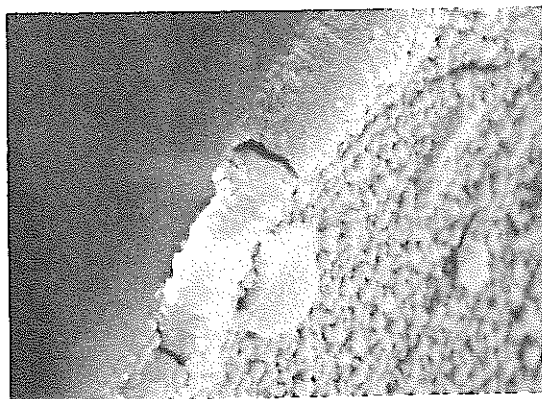


宝永スコリア(HS2) $20\mu\text{m}$



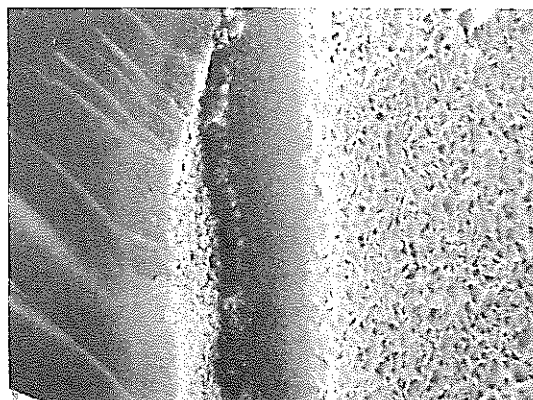
砂沢スコリア(ZS) $20\mu\text{m}$

写真Ⅶ-1 変質層の偏光顕微鏡写真(薄片)



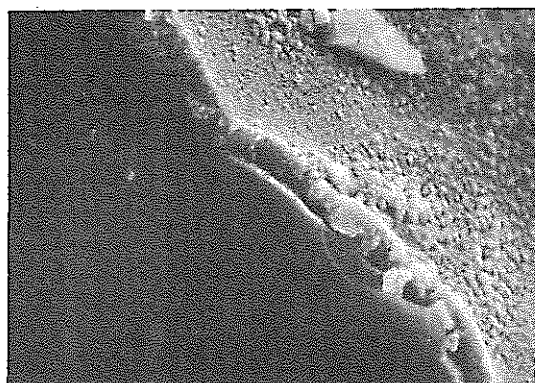
宝永スコリア (HS4) 断面

1 μm



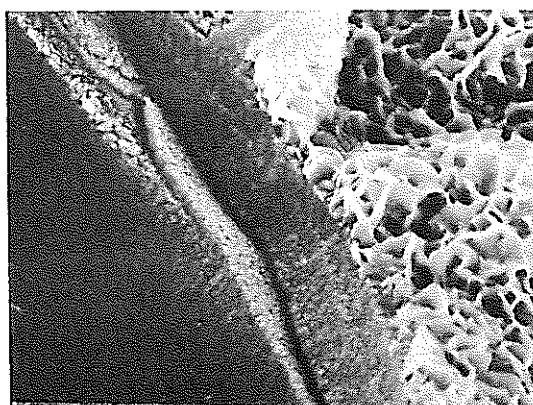
N1スコリア断面

1 μm



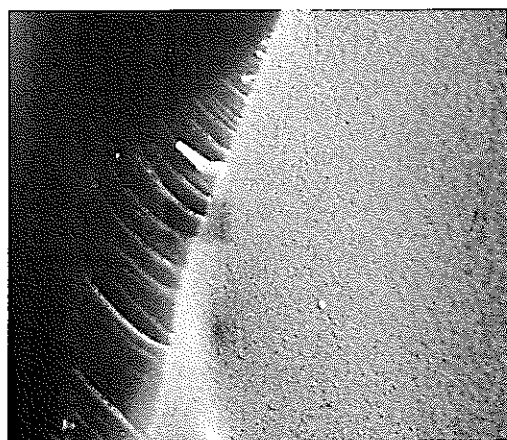
宝永スコリア (HS2) 断面

1 μm



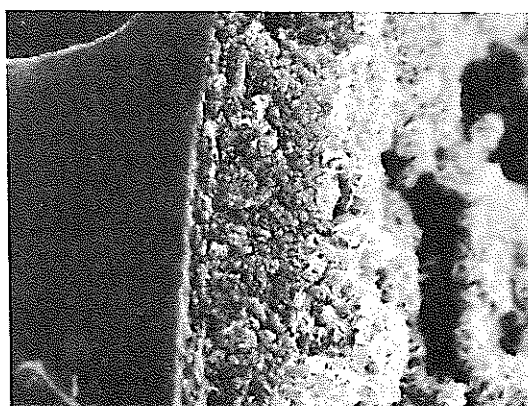
N4スコリア断面

1 μm



宝永軽石 (HP) 断面

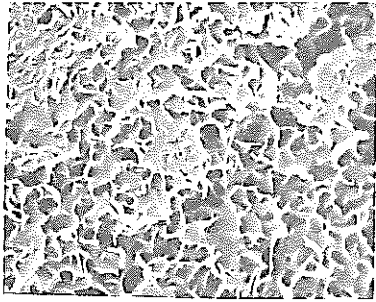
1 μm



砂沢スコリア (ZS) 断面

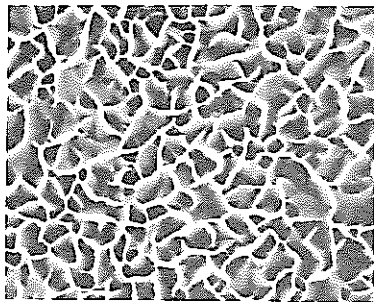
2 μm

写真Ⅶ-2 変質層のSEM写真



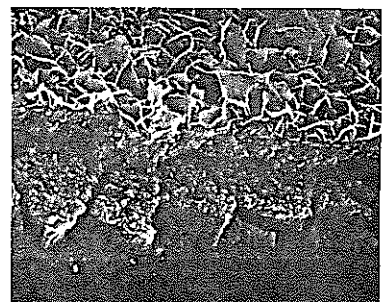
1 μm

Z S 変質層表面



1 μm

廃棄物ガラス変質層表面³¹⁾

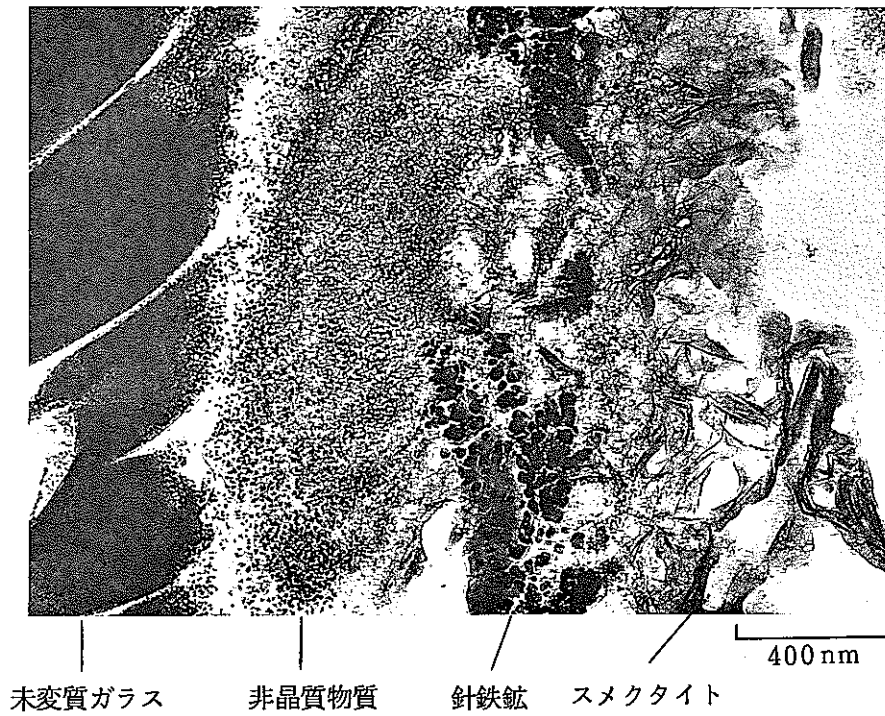


1 μm

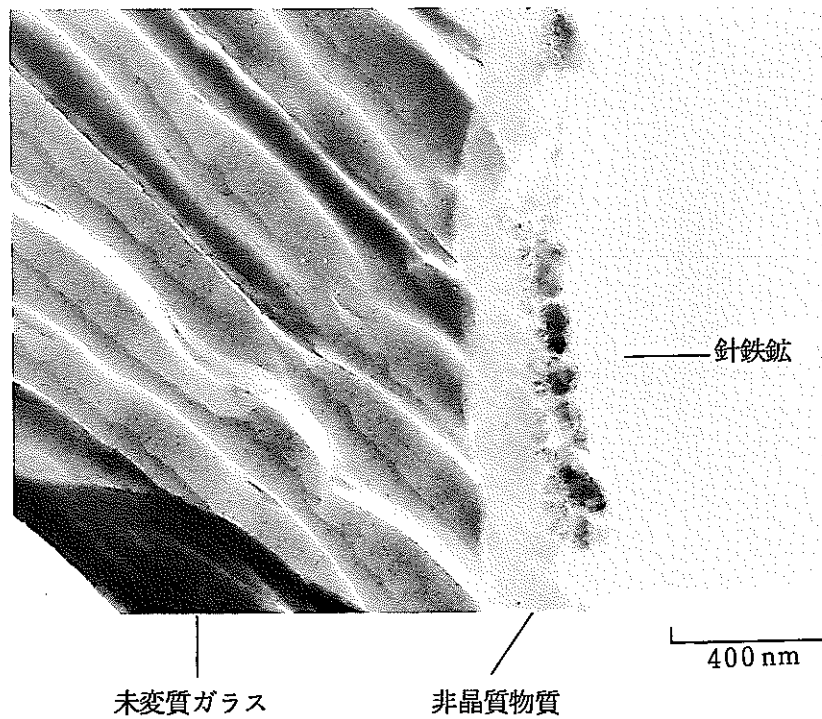
廃棄物ガラス変質層断面³¹⁾

(P0798, 90℃, 28日間の浸出試験後の試料)

写真Ⅶ-3 天然ガラスと廃棄物ガラスの変質層



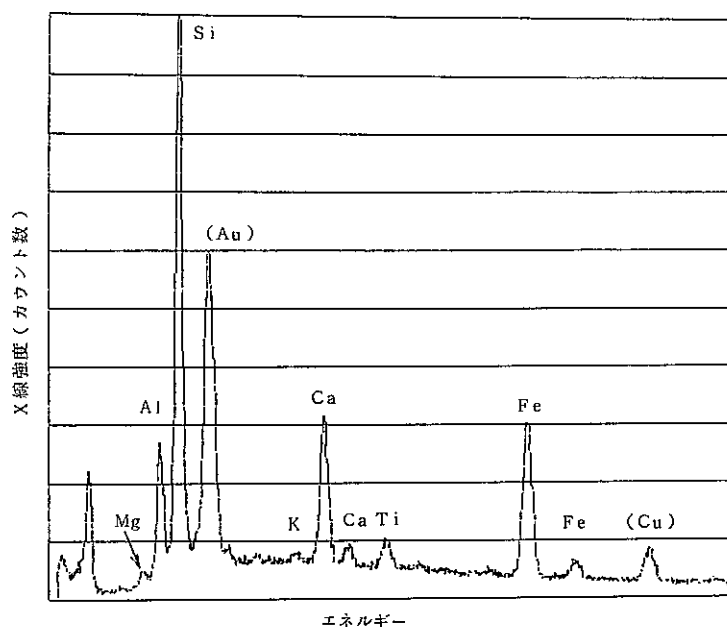
写真Ⅶ-4 N4スコリア断面TEM写真



写真Ⅶ-5 宝永スコリア(HS2)断面TEM写真

われた。変質層表面のフレーク状の鉱物がスメクタイトと考えられる理由は以下のとおりである。

- ① 制限視野回折像がスメクタイトのものと一致する。
- ② 高倍率のTEM像で観察される結晶面間隔が10～15 Åで、この値はスメクタイトの結晶面間隔の範囲に入る。
- ③ EDSによる分析結果に基づくAl/Si原子数比は約0.42で、この値はスメクタイトのAl/Si原子数比の範囲に入る(図VII-1, 表VII-3)。



図VII-1 砂沢スコリア変質層表面のEDS分析結果

表VII-3 EDS分析による変質層のAl/Si比

	Al/Si 原子数比
宝永スコリア変質層	0.57
砂沢スコリア変質層	0.44
クニピアF*	0.44
(参考)	(文献値)
スメクタイト	0.09~0.63
ノントロナイト	0.09
サポナイト	0.09
モンモリロナイト	0.42
バイデライト	0.63
カオリン鉱物	1.0
アロフェン	1.0~2.0
イモゴライト	2.0

*クニミネ工業(株)の商品名
ほぼ純粋なモンモリロナイトよりなる。

3. 変質層の厚さ及び変質速度

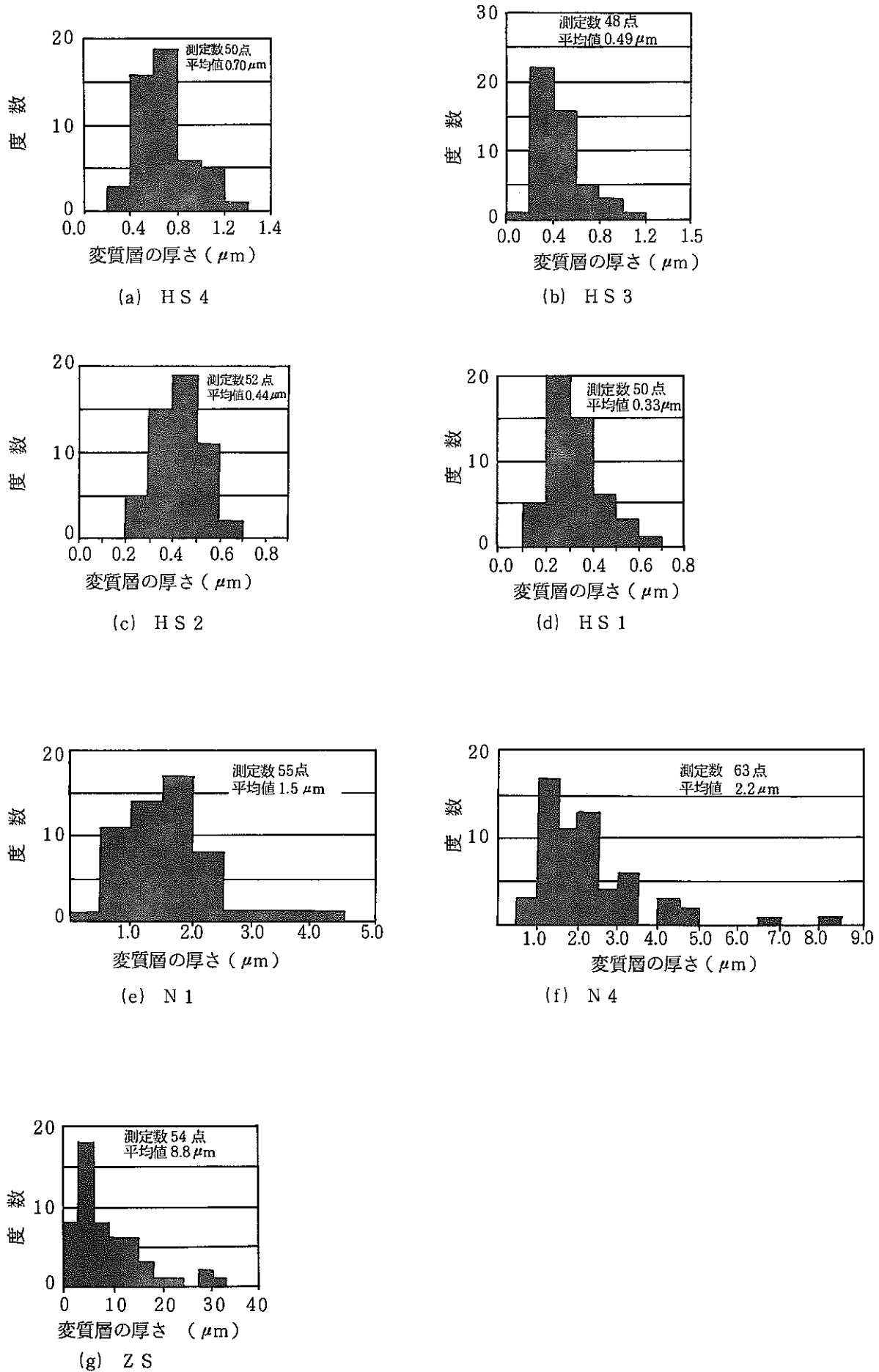
変質層は粒子表面と、粒子内部に含まれている気泡（マグマの発泡の際に生じたもの）の壁面の双方に見られるが、その厚さは粒子表面の方が気泡壁面よりも厚い。粒子表面について行ったガラスの変質層の厚さの測定データを図Ⅶ-2にヒストグラムとしてまとめた。

各試料の変質層の平均厚さ及びこの平均厚さと変質期間から求めた変質速度を表Ⅶ-4に示す。火山ガラスの変質層の厚さは年代が古くなるに従って厚くなるのがわかる。なお、HPについては変質層が薄く、SEM写真上での厚さ測定がほとんど不可能であった。写真Ⅶ-2は、変質層が比較的厚いものであるが、この場合でもその厚さは $0.02\ \mu\text{m}$ 程度であった。この値はHS1の変質層の厚さの $1/10$ 程度である。両者の環境条件に差は認められないので、このような差は両者の組成が異なっていること、特にHPのシリカ含有量がHS1より高いことに起因するものと考えられる。

スコリアを構成する玄武岩質火山ガラスの変質速度は、 $1\sim 3\ \mu\text{m}/1000\text{y}$ 程度であることがわかった。富士山と伊豆大島の試料の変質速度は両者ともに同程度であり、地下水の水質の差は変質速度に大きな影響を与えてはいないと言える。またHSの変質速度は埋没深度が浅いものほど大きい値を示した。

HPについては、前述のようにSEM写真上では正確な厚さ測定ができなかったが、最も変質層が発達しているもので厚さ $0.05\ \mu\text{m}$ 程度であることから、変質速度は $0.2\ \mu\text{m}/1000\text{y}$ 以下であると考えられ、玄武岩質火山ガラスの変質速度より1オーダーは遅くなっている。

これまでに玄武岩質ガラスの変質速度に関しては、海底で $10^3\sim 10^6$ 年の変質期間を経た試料が研究対象とされている。その変質速度は埋没深度が浅く比較的水の接触量が多い（水中の SiO_2 含有量が小さい）もので $3\sim 20\ \mu\text{m}/1000\text{y}$ 、埋没深度が深く水の接触量が少ない（水中の SiO_2 含有量が多い）もので $0.1\ \mu\text{m}/1000\text{y}$ 程度とされている³²⁾。富士・大島の玄武岩質ガラスの変質速度は、前者のデータに近い値となっている（図Ⅶ-3）。



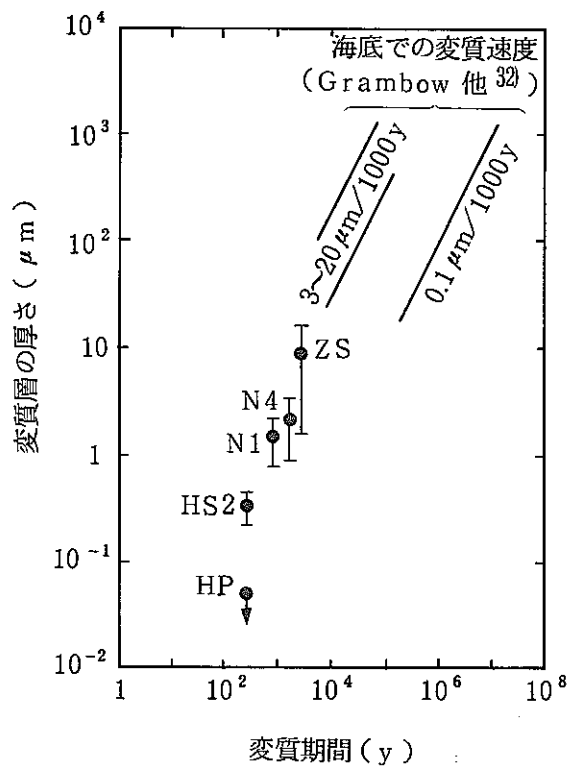
図VII-2 変質層の厚さの測定結果

表Ⅶ-4 変質層の厚さと変質速度

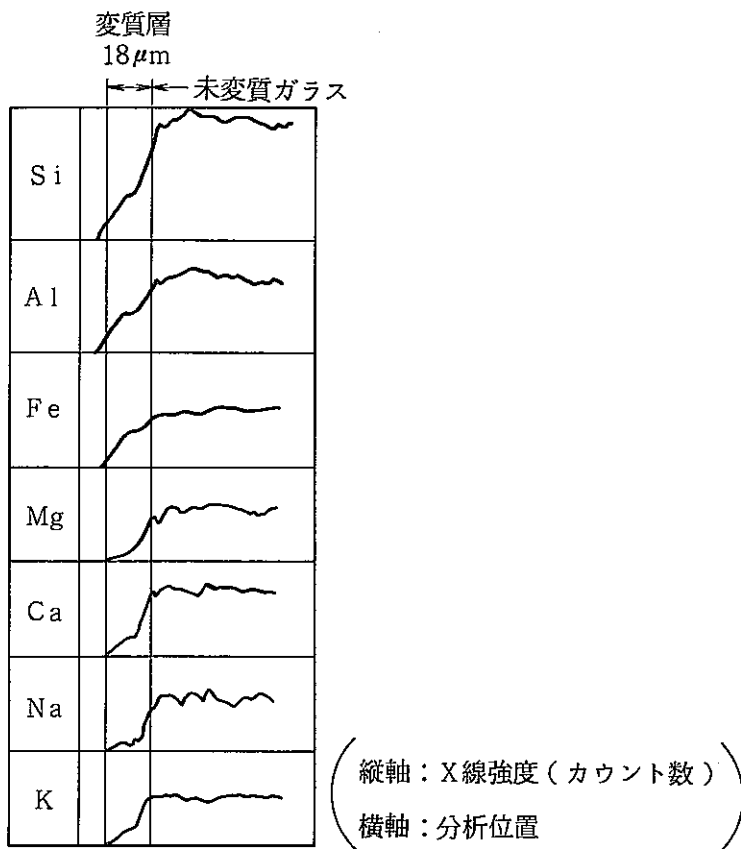
試料	埋没深度 (m)	変質期間 (y)	変質層厚さ (μm)	変質速度 ($\mu\text{m}/1000\text{y}$)	変質物質		
					針鉄鉱	非晶質物質	スメクタイト
(富士)							
HS4	0.06	280	0.70	2.5	+	+	-
HS3	0.35	280	0.49	1.8	+	+	-
HS2	0.95	280	0.44	1.6	+	+	-
HS1	1.65	280	0.33	1.2	+	+	-
HP	2.1	280	0.05以下	0.2以下	?	?	?
ZS	6.8	2800	8.8	3.1	+	+	+
(大島)							
N1	4.7	880	1.5	1.7	+	+	+
N4	6.8	1240	2.2	1.8	+	+	+

+ : 有り, - : 無し,

? : 変質層が薄く詳細不明



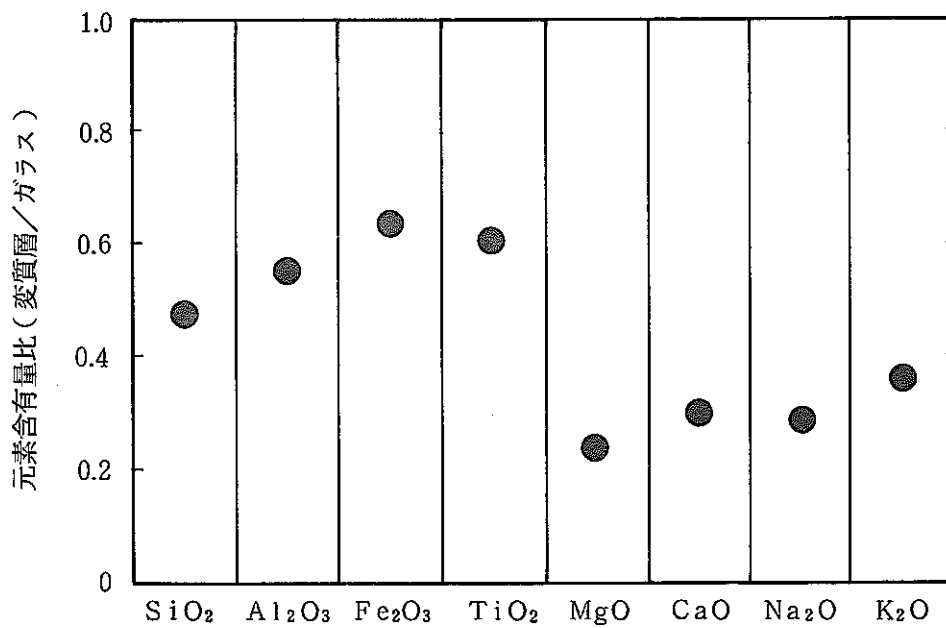
図VI-3 変質期間と変質層の厚さの関係



図VI-4 EPMAによるZS変質層の線分析結果

4. 変質層の化学組成

スコリアのうちで変質層が最もよく発達したZ S についての変質層断面のEPMAによる線分析の結果を図VII-4に示す。未変質ガラス部から変質層表面に向かい、X線強度の低下が見られるが、これは変質層におけるH₂O含有量増加を反映しているものと考えられる。変質層中の各元素濃度はいずれも未変質ガラス部に比べて減少する傾向にあるが、特にMg, Ca, Na, Kのようなアルカリやアルカリ土類元素は、Si, Al, Fe及びTiのような3価や4価の元素に比べて減少の程度が大きい(図VII-5)。



図VII-5 Z Sの変質層とガラスの各元素の含有量比(EPMAによるカウント数比)

Ⅷ 考 察

1. 変質層の厚さと地下水の組成の関係

スコリア層中の地下水は変質に伴ってスコリアから浸出した成分を含んでいる。このような地下水の組成についての検討は、変質環境条件と言う側面からばかりでなく、浸出量の見積もりと言う観点からも、変質層についての検討と同様にガラスのナチュラルアナログ研究における重要なテーマと考えられる。砂沢スコリア(ZS)採取地点で採取された湧水の組成(表Ⅶ-1)とZSの変質層の組成と厚さの測定に基づいて推定された地下水中への元素の放出量の関係について以下に定量的検討を行う。

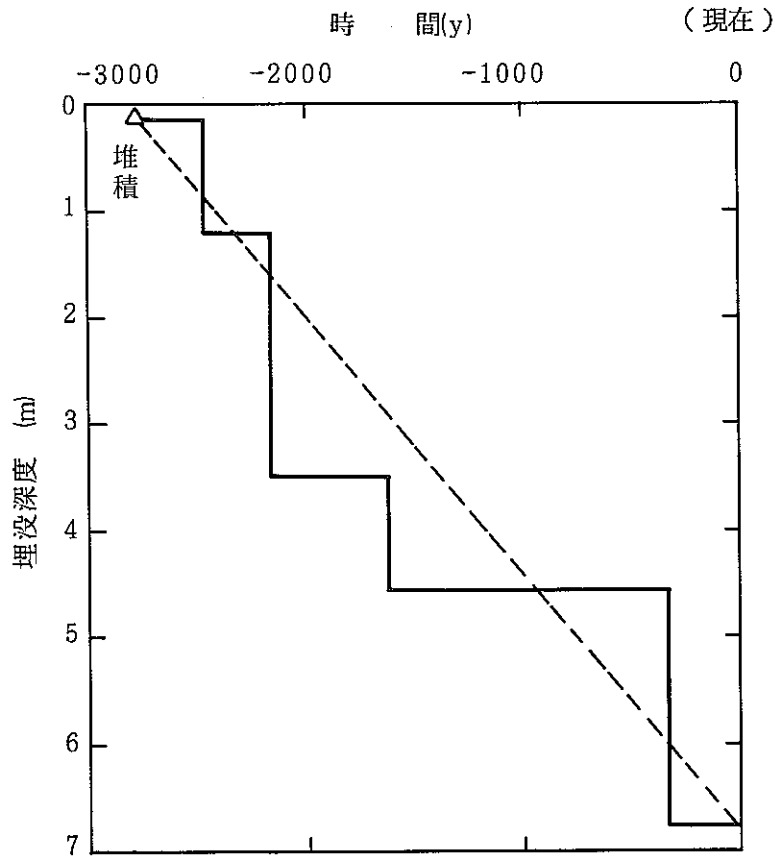
(1) 前提条件

ここでは次の各項を仮定した上で議論を進める。

- ① ZS採取地点においてZSの上位に分布する全ての堆積物は同じ変質挙動を示す(単位体積当りの元素の放出量は条件が同じならば同一と考える)。ZS上位の堆積物は、10cm程度の厚さの軽石層が存在する他は全て玄武岩質でZSと同様な組成の堆積物から構成されているので、この仮定はそれほど非現実的なものではないと言える。
- ② 堆積物の堆積速度は一定で、ZS噴出後の2800年間で680cmの深度まで埋没していることから、 $680/2800$ (cm/y)とする。ZSの埋没履歴を図Ⅶ-1に示したが、この図に見られるように、堆積速度一定という仮定(図中の破線)は大まかには埋没履歴を近似していると言える。
- ③ ガラスの変質は等体積的な反応と考える^{33), 34)}。変質前のガラスの表面と変質層形成後の表面の位置は変わっていないものと仮定する。
- ④ 玄武岩質ガラスの密度は 2.8 (g/cm³)とする³⁵⁾。
- ⑤ スコリア粒子の比表面積は 80 (cm²/cm³)とする。これはスコリア粒子の粒度試験結果に基づき、立方体の形状の粒子を仮定して算出した値である(表Ⅶ-1)。
- ⑥ 1年間の単位面積当りの地下水流量はⅥ章2.(2)で述べた結果から 0.2 (ℓ/cm²/y)とする。
- ⑦ 降水の組成は、日本の降水の平均組成²⁷⁾とする(表Ⅶ-1)。
- ⑧ ZS(深度6.8m)の周囲を流下する地下水の組成は、約2m下から採取された湧水の組成と同じとする。またこの組成は年間を通じて一定と考える。

(2) 地下水によって運び去られた元素の重量

雨水がスコリア粒子の間隙を浸透流下しながらガラスから放出された元素を溶かし込んで湧水として出て来る過程を考えると、1年間に地下水によってその浸透流下区間から運び去られる単位面積当たりの元素の重量(C_{tw} (mg/cm²/y))は、測定された湧水の化学組成に基づいて以下の式で表される。



図VIII-1 ZSの埋没履歴

表VIII-1 スコリア粒子の比表面積

立方体の辺の長さ*	比表面積**	構成比*	1 cm ³ 中の表面積
(mm)	(cm ² /cm ³)	(vol%)	(cm ²)
14.3	4.20	8.6	0.36
7.10	8.45	26.0	2.20
3.38	17.8	26.1	4.63
1.42	42.3	17.7	7.48
0.545	110	11.9	13.1
0.162	370	6.0	22.2
0.074	810	3.7	30.0
	総計	100.0	79.97

* 粒度分布試験結果(表VII-1)に基づく。

** 最も密に充填されたケースを考えると、立方体の辺の長さをX(mm)として比表面積は $6(\text{cm}^2/\text{cm}^3) \times 10(\text{mm}) \div X(\text{mm})$ となる。

$$C_{tw} = (C_s - C_r) \cdot W$$

ここで

C_s : 湧水中の元素濃度 (mg/l) (表Ⅷ-1)

C_r : 雨水中の元素濃度 (mg/l) (表Ⅷ-1)

W : 1年間の単位面積当りの地下水流量 (l/cm²/y)

Naの場合についてこの値を計算してみると次の様になる。

$$\begin{aligned} C_{tw} &= [4.8(\text{mg/l}) - 1.1(\text{mg/l})] \times 0.2(\text{l/cm}^2/\text{y}) \\ &= 0.74(\text{mg/cm}^2/\text{y}) \end{aligned}$$

(3) 変質層の分析に基づく元素の放出量

単位体積当りのZSからの元素の総浸出量 (L (mg/cm³)) は、以下の式で表される。

$$L = D \cdot C_g \cdot (1 - R) \cdot S \cdot T_k$$

ここで D : ガラスの密度 (g/cm³)

C_g : ガラス中の重量元素含有率 (表Ⅶ-2より算出)

R : 未変質ガラスに対する変質層の重量元素含有量の比率 (図Ⅷ-5)

S : スコリア粒子の比表面積 (cm²/cm³)

T_k : 変質層の厚さ (μm)

単位体積当りのZSからのNaの総浸出量 (L_{Na}) は、未変質ガラスに対する変質層中のNa含有量の比率 (R_{Na}) が0.29 (図Ⅷ-5) であるので、次のようになる。

$$\begin{aligned} L_{Na} &= 2.8(\text{g/cm}^3) \times 0.021 \times (1 - 0.29) \times 80(\text{cm}^2/\text{cm}^3) \times 8.8(\mu\text{m}) \\ &= 2.9(\text{mg/cm}^3) \end{aligned}$$

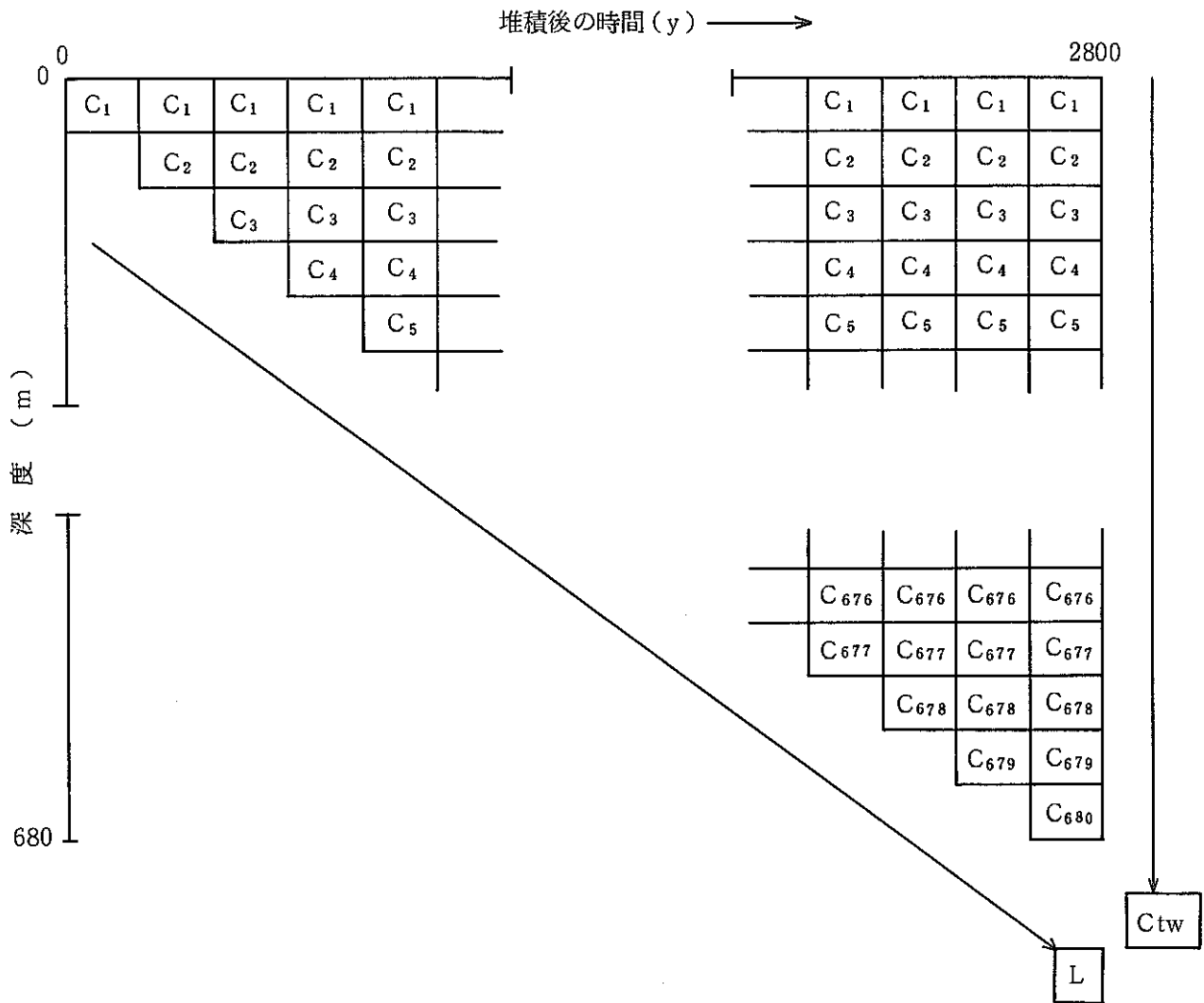
ここでZSが地表に堆積した後深度1cmずつ埋没していく状況 (すなわち2800/680=4.12(y)の時間間隔) を考え、ZSからの元素の総浸出量と湧水中の元素濃度の関係について検討する。図Ⅷ-2に示したように、この4.12年間における深度kからk-1(cm)の地点に埋没している単位体積のスコリアからの元素の浸出量を C_k (mg/cm³) とすると、現在の深度に達するまでにスコリアは、地表からその深度までの全ての深度を経験していることから、

$$L = \sum_{k=1}^{680} C_k \tag{1}$$

となる。一方前述の仮定(1)に基づけば、

$$\sum_{k=1}^{680} C_k = C_{tw} \times 4.12 \tag{2}$$

である。したがって式(1), (2)より



- C_k (mg/cm³) : 4.1 2年間における深度 k から k - 1 (cm) の地点に埋没している単位体積のスコリアからの元素の浸出量
- L (mg/cm³) : 単位体積当りのスコリアからの元素の総浸出量
- C_{tw} (mg/cm²/y) : 1年間に地下水によって運び去られる単位面積当たりの元素の重量

図Ⅷ-2 スコリアからの元素の浸出量と地下水により運び去られる元素の重量の関係

$$L = C_t w \times 4.12 = (C_s - C_r) \times W \times 4.12$$

よって、

$$C_s = L / (4.12 \times W) + C_r$$

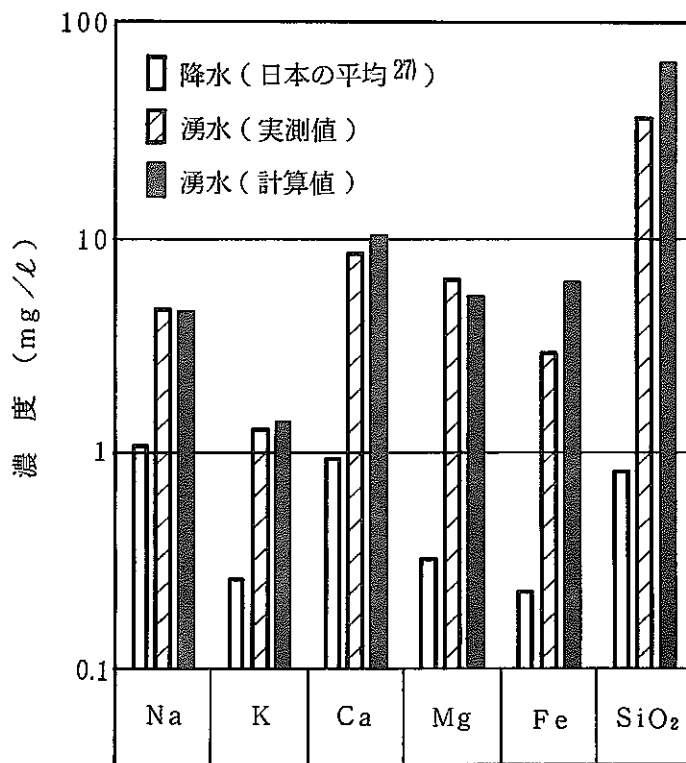
という関係が得られる。この式から湧水中のNa濃度(C_{sNa})を計算すると、

$$\begin{aligned} C_{sNa} &= 2.9(\text{mg}/\text{cm}^3) / [4.12(\text{y}/\text{cm}) \times 0.2(\text{l}/\text{cm}^3/\text{y})] + 1.1(\text{mg}/\text{l}) \\ &= 4.6(\text{mg}/\text{cm}^3) \end{aligned}$$

となり、この値は表Ⅵ-1に示されている湧水中のNa濃度の実測値(4.8(mg/l))とほぼ一致する。

同様にして変質層の分析結果から予想される地下水中の各元素濃度を計算し、湧水の実測値と比較した結果を図Ⅷ-3に示す。FeやSiO₂の濃度は、変質層からの浸出量に基づく湧水の元素濃度の計算値が実測値より大きくなっているが、その他の成分については、実測値と計算値は概略一致している。FeやSiO₂は溶解度が小さいため間隙水中にコロイド等として沈澱しているものと考えられるが、この検討ではこのような点が考慮されていないため、実測値と計算値に差が生じたものと思われる。

以上の検討結果は、地下水の組成がガラスと雨水との反応によって説明されることを示すものである。またこの結果から、今回調査対象とした条件下ではほぼ等体積的にガラスから変質層への変化が起きていることが確かめられた。したがってこのような条件下では、変質層の分析検討によって、地下水中に溶け出して運び去られた元素量の推定が可能であると言える。



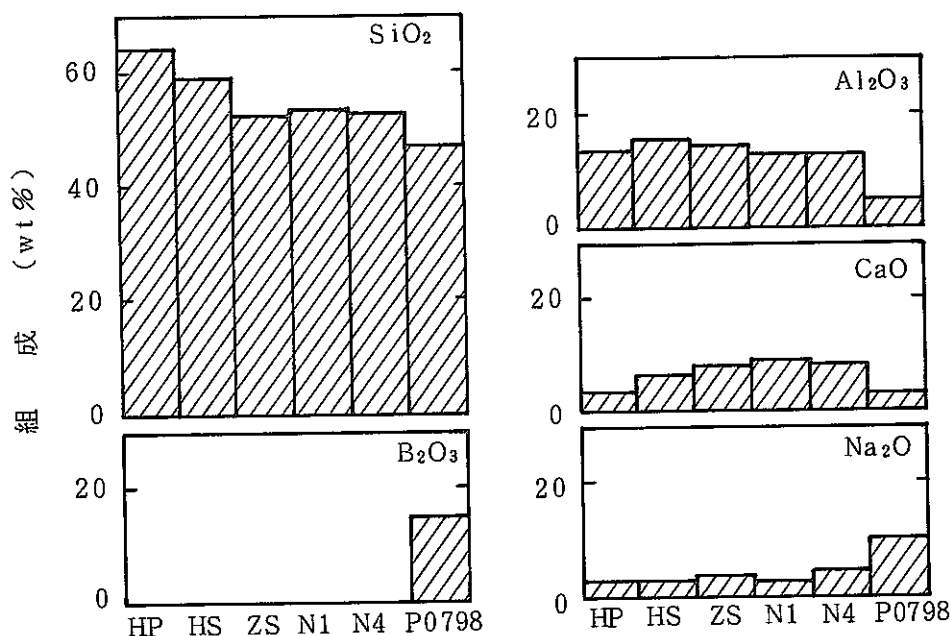
図Ⅷ-3 変質層のデータに基づく湧水の組成の計算値と実測値の比較

2. ガラス組成の変質速度への影響

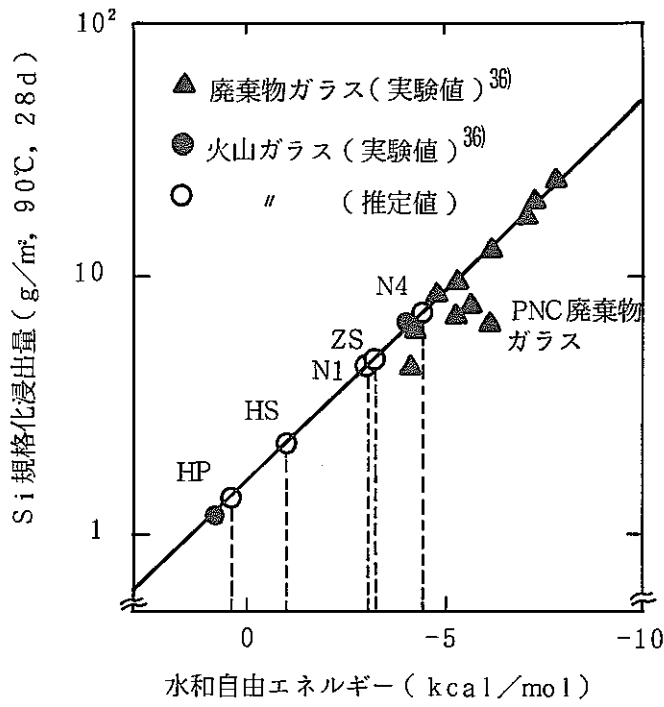
今回調査した火山ガラスと廃棄物ガラスの主な化学組成を比較し、図Ⅷ-4に示した。ガラスのシリカ含有量は、廃棄物ガラスに近い50%程度の玄武岩質ガラスから65%程度の流紋岩質ガラスまで様々なものがある。また、その他の成分の含有量もガラスによって異なり、火山ガラスと廃棄物ガラスではホウ素やナトリウム等の含有量が大きく異なっている。このような組成の差は、浸出速度に大きな影響を与えることが考えられる。

実験室で求められたガラスのSi規格化浸出量(28日間)とガラスの化学組成から計算される水和自由エネルギーの間には、図Ⅷ-5の直線の様な関係があるとされている³⁶⁾。今回調査した火山ガラスの水和自由エネルギーを計算し、この直線関係に基づいて浸出量を推定すると、シリカ含有量の少ない玄武岩質ガラスの浸出量は動燃の模擬廃棄物ガラスと同程度、そして、流紋岩質ガラスの浸出量はその1/10程度となる(図Ⅷ-5)。

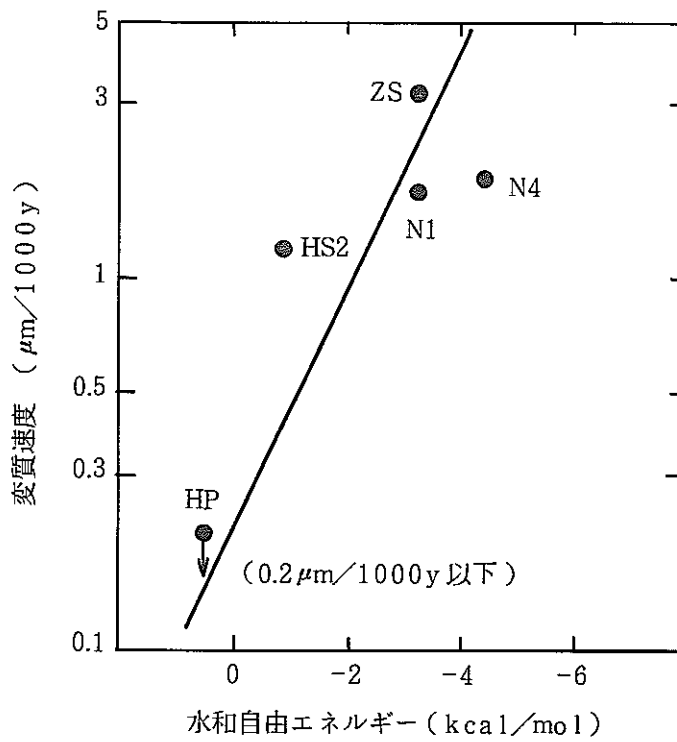
今回の調査結果に基づいて、天然における火山ガラスの変質速度と水和自由エネルギーとの関係を整理すると、図Ⅷ-6の様に水和自由エネルギーが小さいほど変質速度が速くなる傾向が認められ、実験室で認められる関係とはほぼ同様な傾向が天然における長期の変質現象においても確認された。



図Ⅷ-4 火山ガラスと廃棄物ガラス(P0798)の化学組成の比較



図Ⅷ-5 ガラスの水和自由エネルギーと浸出量の関係



図Ⅷ-6 火山ガラスの水和自由エネルギーと変質速度

3. 地下水組成の変質速度への影響

図Ⅷ-6では、細かく見るとHS1とN4の変質速度が全体の傾向からのズレが大きいが、この原因は地下水組成の差に起因するものと考えられる。ガラスの浸出速度は浸出液中のシリカ濃度に依存することが実験的に示されているが、先に環境条件の項で述べたように、浸出液に相当する地下水のSi濃度は深度と共に増加するため、火山ガラスがどのような深度で変質したかが変質速度に大きく影響することが予想される。各火山ガラスの埋没深度と時間の関係は図Ⅵ-2に示した通りで、HS1が比較的浅部のシリカ濃度の低い環境条件、N4が比較的深部のシリカ濃度の高い環境条件で変質したものであることがわかる。この様な埋没深度の差が浸出速度に影響し図Ⅷ-6における全体の傾向からのズレを生じているものと考えられる。

この点を更に明確にするために、280年前に噴出した厚い宝永スコリア(HS)層を対象に、深度6cmから165cmまでの4箇所からサンプリングを行い、変質層の厚さと深度の関係を調べた。HSは全体が1カ月以内の短期間に堆積したもので、これらの試料は化学組成も変質期間もほぼ同じで、地下水組成だけが異なった環境条件に置かれていたものである。したがって変質層の厚さの差は、環境条件の変質速度への影響を示すものと考えられる。

測定結果を整理すると図Ⅷ-7の通りで、深度の増加(地下水中のSi濃度の増加)に伴って変質層の厚さが減少する傾向が認められた。なお変質層には特に形態上の差は認められなかった。既に述べたように深度の浅い部分は深い部分に比べ、地下水中のシリカ濃度が低くなっており、主にこのために浅所では変質速度が速く、厚い変質層が形成されているものと考えられる。

ガラスの浸出速度を律速するシリカの溶解反応は、一般に以下に示す式に従う1次反応としてモデル化されている³⁷⁾。

$$r_m = K^+ (1 - IAP / K^*) \quad \text{ここで } r_m : \text{反応速度}$$

$$K^+ : \text{反応速度定数}$$

$$IAP : \text{H}_4\text{SiO}_2 \text{ の活量}$$

$$K^* : \text{平衡定数}$$

HS1~4の変質速度の差がこのモデルでうまく説明されるかを調べるために、以下の仮定に基づいて検討を行った。

- ① r_m を変質層形成速度と考える。
- ② K^+ 及び K^* は温度、pH等により変化するが、HS1~4に関しては条件はほぼ同じなのでこれらの値は一定と仮定する。
- ③ SiO_2 の溶解度は $60\text{mg}/\ell$ とする。

この値は $\text{SiO}_2(\text{glass}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ の溶解反応を考えて、以下に示すようにTardyら³⁸⁾ 及びDrever³⁹⁾ のデータ(いずれも25℃、1気圧のデータ)を用いて算出した。

$$\Delta G_f^0 \text{SiO}_2(\text{glass}) = -203.3 \text{ kcal/mol} = -850.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^0 \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}) = -312.5 \text{ kcal/mol} = -1307.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f^0 \text{H}_2\text{O}(\text{liquid}) = -56.65 \text{ kcal/mol} = -237.0 \text{ kJ/mol}$$

これらの熱力学データより反応の平衡定数を求めると、

$$\ln K^* = -\Delta G^0 / RT$$

$$\begin{aligned} \ln K^* &= -[-850.6 - 2 \times 237.0 - (-1307.5)] / (8.314 \times 10^{-3} \times 298.2) \\ &= -6.90 \end{aligned}$$

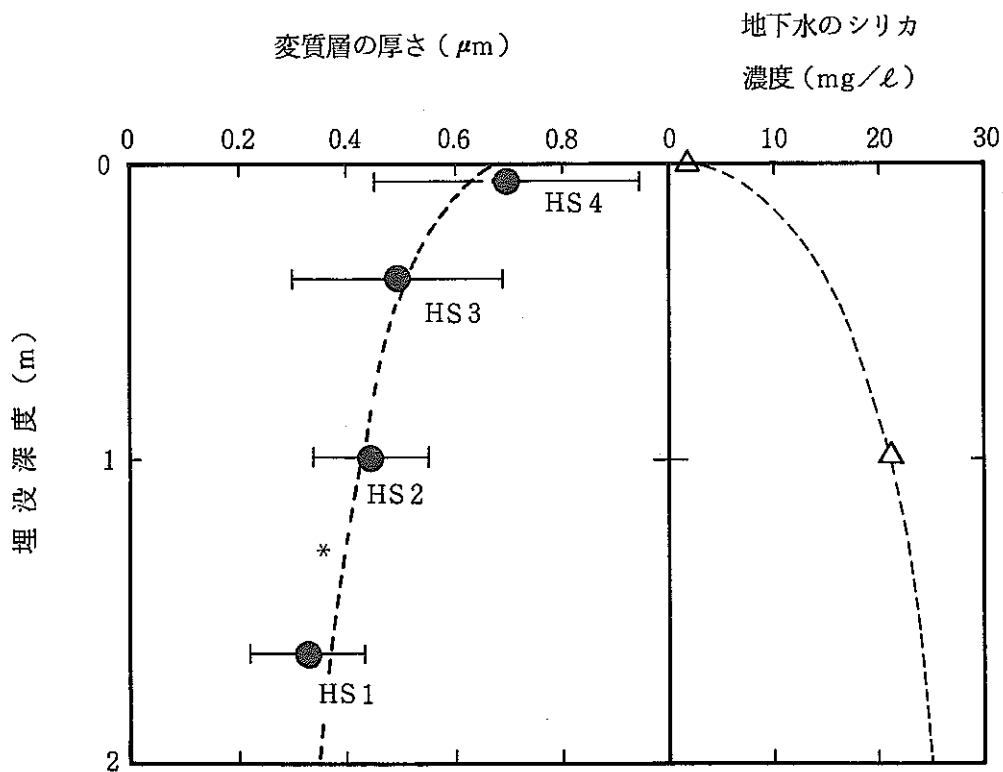
となり、 H_4SiO_4 の活量は 0.00100 となる。したがって SiO_2 の溶解度は約 60 mg/ℓ となる。なおこのガラスの溶解度の値は、 $\text{SiO}_2(\text{glass})$ と $\text{SiO}_2(\text{amorphous})$ の溶解度の中間の値である。

④ K^* は HS 2 の変質速度から逆算した値を用いる（したがって r_m は絶対値ではなく HS 2 を基準とした相対値）。

⑤ IAP (H_4SiO_4 の活量) は地下水の分析値から推定された図 VIII-7 のシリカ濃度の曲線から求める。

この結果、HS 2 の変質速度を 1 とすると、HS 1 は 0.9、HS 4 は 1.4 となり、図 VIII-7 の * 印で示したような深度と変質層の厚さとの関係が得られた。この関係は実際に測定された変質層の厚さが示す傾向にほぼ一致しており、このモデルで HS の変質挙動を説明することが出来る。

なお地表付近では、地中温度の変動幅も大きくなっているものと考えられ、HS 4 の変質層が特に厚くなっているのはこの理由も考えられる。



* シリカ濃度に関する 1 次反応モデルによる計算値

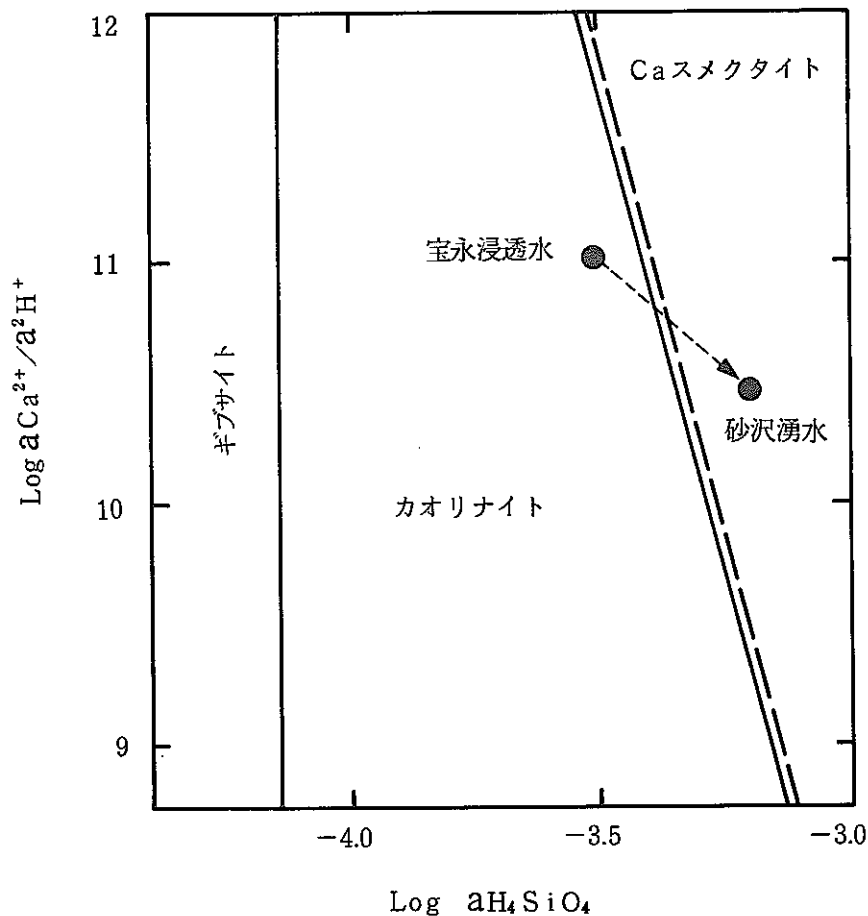
図 VIII-7 HS の埋没深度と変質層の厚さ

4. 変質層構成鉱物と地下水組成の関係

これまでの考察は変質速度を中心として述べてきたが、廃棄物ガラスの浸出挙動を考える上では、変質層にどのような物質が形成されるかと言った点も重要な問題となる。この理由は、①変質層に形成される物質により、周囲の地下水のpHや組成が変化し、ガラスの浸出速度や核種の溶解度が影響を受ける、②核種の収着・鉱物化等が起きるといったことが考えられるためである。

変質層の構成鉱物に関しては、地球化学コードによる詳細な検討を別途行う計画であるが、ここでは従来から地球化学の分野で一般的に用いられている平衡図により変質層構成鉱物の安定性について検討する。

変質層の構成鉱物には、Ⅶ章2で述べたようにHS1～4とZS、N1、N4の間に顕著な差が認められ、後者のグループにはスメクタイトが形成されている。両グループの代表としてHS2の浸透水とZSの湧水の組成をCaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O系の平衡図(25℃)³⁹⁾にプロットしたものが図Ⅷ-8である。HS2の浸透水の組成はカオリナイトの安定領域に入り、ZSの湧水の組成はCaスメクタイト(バイデライト)の安定領域に入っている。なおこれらの地下水の組成に対しては、Naスメクタイト(モンモリロナイト)やMgスメクタイト(サポナイト)に比較してCaスメクタイトが最も形成され易いと考えられるため、CaOを含む系の平衡図を示した。



図Ⅷ-8 地下水の組成とスメクタイトの安定性

この結果はHS2の変質層にカオリナイトが認められない点で問題があるが、これはこの平衡図の中では、HS2の変質層に見られるようなAlとSiからなる非晶質物質が考慮されていないためと考えられる。一方スメクタイトの安定性に関しては、この図は今回の調査事例と整合的である。またCaスメクタイトが熱力学的に最も安定であると考えられる点も、①ZSの変質層表面のフレーク状部(スメクタイトから成る)にはCaが多く(図VII-1)、②ZSの湧水にはHS2の浸透水に比べて相対的にCaが少ない(VI-7)、といったCaの沈澱を示唆する事実と対応している。

なお変質層の構成鉱物としては針鉄鉱も認められているが、このような鉱物はガラスからの溶存成分の少ない溶液中(埋没深度の浅い所の地下水中)で最初に形成され、ガラスからの溶存成分の増加の結果スメクタイトが生成されるようになっても安定に存在し続けることが地球化学コードを用いた計算により示されており⁴⁰⁾、今回の調査結果はこの計算結果と矛盾しないものであると言える。

5. 廃棄物ガラスの浸出率との比較

(1) ガラスの組成の差

玄武岩質ガラスはガラス固化体の組成と比較すると、表VII-2に示したように、SiO₂含有量に関しては類似しているが、B₂O₃やNa₂O等の含有量はかなり異なっている。このような組成の差はガラスの浸出特性に影響を与える可能性があり、ナチュラルアナログ研究を定量的に進めていく上では、この点に関する検討が必要である。

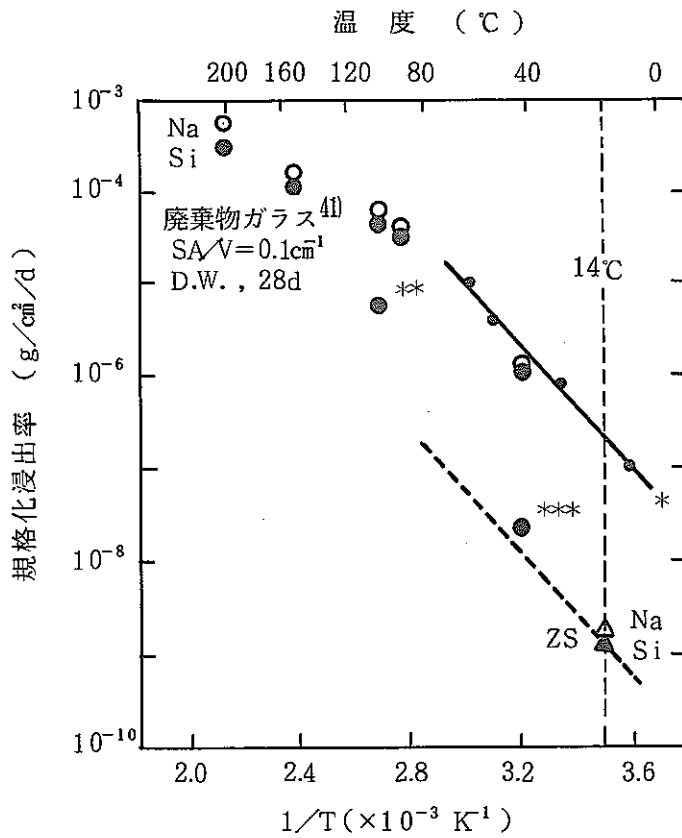
玄武岩質ガラスの浸出率は実験的に測定された例があり⁴⁰⁾、廃棄物ガラスの浸出率とほぼ同程度の値が報告されている。またPlodinec他³⁶⁾の化学組成に基づく熱力学的検討からも、両者の浸出率の差はほとんどないものと考えられる。

動燃の模擬廃棄物ガラス⁴¹⁾とCrovisier他の玄武岩質ガラスの浸出試験の結果をアレニウス図にプロットすると図VIII-9のようになり、浸出における見掛けの活性化エネルギーも廃棄物ガラスで60KJ/mol(図VIII-9のデータより)、玄武岩質ガラスで65KJ/mol⁴⁰⁾とほぼ等しく、両者の浸出率の変化は温度変化に対してもほぼ同じものと考えられることができる。

以上のことから玄武岩質ガラスの長期の浸出のデータに基づいて、温度の差も考慮して、廃棄物ガラスの長期の浸出を議論することが可能となる。

(2) 玄武岩質ガラスの浸出率

火山ガラスの中でも廃棄物ガラスに近い浸出率を持つと考えられる玄武岩質ガラスの規格化浸出率について、ここでは変質層が最も厚く変質層中の元素分布が求められているZSを例にとって検討し、廃棄物ガラスの室内試験結果との対比を行う。



*玄武岩質ガラスの室内実験データ⁴⁰⁾
 試験期間：2年 * 試験期間：1年

図Ⅷ-9 天然における火山ガラスと実験室における廃棄物ガラスの規格化浸出率

火山ガラスを構成する元素Aの規格化浸出率は以下の式から求められる。

$$NL_A = \frac{D \cdot C_{gA} \cdot (1 - R_A) \cdot Tk}{C_{gA} \cdot T} = \frac{D \cdot (1 - R_A) \cdot Tk}{T}$$

ここで NL_A : 元素Aの規格化浸出率 ($g/cm^2/d$)

D : ガラスの密度 (g/cm^3)

C_{gA} : ガラス中の重量元素含有率 (表VII-2より算出)

R_A : 未変質ガラスに対する変質層の重量元素含有量の比率 (図VII-5)

T : 変質時間 (d)

Tk : 変質層の厚さ (cm)

火山ガラスを構成する元素の中からガラスの骨格を構成する主要元素であるSiと、ガラスからの浸出後には比較的固相として沈澱しにくい元素であるNaについて規格化浸出率を求めると以下ようになる。

① Siの規格化浸出率

$$NL_{Si} = \frac{2.80 \times (1 - 0.48) \times 8.8 \times 10^{-4}}{2800 \times 365} = 1.2 \times 10^{-9} \text{ (g/cm}^2\text{/d)}$$

② Naの規格化浸出率

$$NL_{Na} = \frac{2.80 \times (1 - 0.29) \times 8.8 \times 10^{-4}}{2800 \times 365} = 1.7 \times 10^{-9} \text{ (g/cm}^2\text{/d)}$$

これらの値と廃棄物ガラスの規格化浸出量との関係を図VIII-9に示した。実験室で求められている玄武岩質ガラスの活性化エネルギーが天然の場合にもあてはまるとすると(図中の破線)、今回の調査結果から求められた玄武岩質ガラスの浸出率は、実験室で求められた廃棄物ガラスの長期の浸出率に近いと言える。

実験室で形成される廃棄物ガラスの変質層と天然の玄武岩質ガラスの変質層の性状及び浸出率が類似していることから、実験室で研究されている廃棄物ガラスの浸出現象は、長期においてもほぼ同じメカニズム・反応速度で進行するものであり、実験室のデータに基づいて予測可能な現象であるものと考えられる。

XI 結 論

廃棄物ガラスのナチュラルアナログ研究を行う場合、その対象とする試料の条件として、①化学組成の類似した玄武岩質ガラス、②環境条件の履歴が単純明快、③タイムスケールが明確、と言った点が考えられる。これを満足するものとして、比較的新しい火山ガラスを中心に調査を進め、富士火山及び伊豆大島火山の280~2800年前に噴出した火山ガラスを研究対象として選定した。

また調査地域の条件として、①気候学的データがあり、②地形的変化があまりなく、③地下水の採取が可能な点、を考慮し試料採取地点を選定した。

富士火山及び大島火山の火山ガラスのナチュラルアナログ研究の結果、以下のことがわかった。

(1) 変質温度・地下水供給量

古気候学の文献調査から、過去3000年間の気温と降水量は現在とほぼ同一と見なす事ができた。

(2) 地下水の水質と変質層の関係

地下水の水質及び火山ガラスの変質状態の分析に基づいてマスバランスについて検討した結果、この変質現象は雨水と火山ガラスとの相互作用として説明することができた。

上記の(1)と(2)から、これらの火山ガラスの風化変質現象は、廃棄物ガラスの室内浸出実験と対比可能な、自然の行った長期の浸出実験とみなすことができた。

(3) 廃棄物ガラスとの類似性

自然条件下における長期の変質によって形成された火山ガラスの変質層（その形態・鉱物組成）は、室内浸出実験による廃棄物ガラスの変質層に類似しており、火山ガラスの変質現象はナチュラルアナログとみなすことができた。

(4) 変質層の性状

変質期間の増加に伴い変質層の厚さは増加することが分かった。また、地下水中のSi濃度が増加すると変質層表面にはスメクタイトが形成されることが分かった。

(5) ガラスの組成の浸出への影響

実験室で認められている関係と同様の傾向が認められた。

(6) 地下水組成の浸出への影響

伊豆大島の試料の変質に関与した地下水は、富士に比べて塩分濃度が高かったが、これらの試料の変質速度や変質層の形態、構成物質には明瞭な差は認められなかった。

スコリアの埋没深度が増加すると変質速度が低下することが分かった。これはガラスの変質速度を律する地下水中のSiO₂濃度が増加するためと考えられる。

(7) 浸出試験結果との比較

玄武岩質火山ガラスの変質速度（変質層の平均形成速度）は数 $\mu\text{m}/1000\text{y}$ であり、この値は温度の影響等を考慮すると、廃棄物ガラスの室内での長期の浸出試験結果とほぼ一致することが分かった。

X 今後の予定

- (1) 合成火山ガラスの室内浸出試験を行い，廃棄物ガラスの室内浸出試験結果と比較し，両者の挙動の類似性について検討する。
- (2) 環境条件の異なった試料（塩分濃度やシリカ濃度のさらに高い地下水中等のもの）や処分環境条件に類似した環境条件の試料について調査し，環境条件の影響について検討する。
- (3) より年代の古い火山ガラスについての調査し，より長期における浸出挙動・変質層構成物質を明らかにする。
- (4) 地球化学モデルを用いて平衡論的側面から変質層の構成物質や地下水組成について検討する。

XI 謝 辞

東京都立大学理学部の町田洋教授や元伊豆大島測候所の田沢堅太郎氏には、調査地点の選定に当たって詳しい情報を教えていただいた。現地での地質調査や試料の採取・分析などについてはダイヤコンサルタント㈱の高野仁氏や桜本勇治氏に協力していただいた。静岡大学理学部の黒田直教授には、富士火山の宝永噴出物に関する未発表データを教えていただいた。また名古屋大学理学部の鈴木和博助教授からはE P M A標準試料をいただいた。以上の方々に心から感謝いたします。

XII 参 考 文 献

- 1) R.C.Ewing and M.J.Jercinovic, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol.X, 67(1987)
- 2) W.Lutze, B.Grambow, R.C.Ewing and M.J.Jercinovic, Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal, edited by B.Come and N.A.Chapman, 142(1987)
- 3) C.C.Allen, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol.V, 44(1982)
- 4) W.Lutze, G.Malow, R.C.Ewing, M.J. Jercinovic and K.Keil, Nature, 314, 252(1985)
- 5) H.Hekinian and M.Hoffert, Marine Geology, 19, 91(1975)
- 6) W.B.Bryan and J.G.Moore, Geol. Soc.Amer.Bull., 88, 556(1977)
- 7) B.Grambow, M.J.Jercinovic, R.C.Ewing and C.D.Byers, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol.K, 263(1986)
- 8) M.J.Jercinovic and R.C.Ewing, JSS Project Technical Report, 88-01, 21(1988)
- 9) 湯佐 泰久 他, 日本原子力学会, 昭和63年年会, G41(1988)
- 10) T.Arai et al., Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol. XII, 73(1989)
- 11) 新井 隆 他, 日本原子力学会, 平成1年秋の大会, J56(1989)
- 12) 財津 和久 他, 動燃事業団におけるナチュラルアナログ研究, PNC N4410 89-004(1989)
- 13) 宮地 直道, 地質学雑誌, 64, 6, 433(1988)
- 14) 町田 洋, 地学雑誌, 73, 23(1964)
- 15) K.Nakamura, Sci.Rep.Coll., General Educ., Univ.Tokyo, 10, 125(1960)
- 16) K.Nakamura, Bull.Earthq.Res.Inst., Univ.Tokyo, 42, 649(1964)
- 17) 田沢 堅太郎, 火山第2集, 25, 3, 137(1980)
- 18) 一色 直記, 大島地域の地質, 地域地質調査研究報告(5万分の1図幅)地質調査所(1984)
- 19) 安田 喜憲, 環境考古学事始め(1980)
- 20) 前島 郁雄, 地学雑誌, 93, 7, 413(1984)
- 21) 山本 武夫, 天気, 27, 2, 77(1980)
- 22) 根本 順吉, 図説気象学, 120(1982)
- 23) 大和田 道夫, 地理学評論, 42, 2, 329(1969)
- 24) 小平 吉男, 物理数学(1984)

- 25) 福岡 正巳 他, 地下水ハンドブック, (1979)
- 26) J.Ossaka, N.Otuka, J.Hirabayasi, K.Okada and K.Matsui, Nendo Kagaku, 24, 116(1984)
- 27) S.Sugawara, Chemistry of the Earth' Crust, 2, 501(1967)
- 28) 中村 利廣 他, 火山, 31, 4, 253(1986)
- 29) J.F.Flintoff and A.B.Harker, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol.VIII, 147(1985)
- 30) J.L.Nogues, E.Y.Vernaz and N.Jacquet-Francillon, Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol.VIII, 89(1985)
- 31) 広瀬 郁朗, 未公開資料
- 32) B.Grambow et al., Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol.VIII, 263(1985)
- 33) M.J.Jercinovic and R.C.Ewing, JSS Project Technical Report, 88-01, 21(1988)
- 34) R.Cowan and R.C.Ewing, Microbeam Analysis-1986, edited by A.D. Roming Jr. and W.F.Chambers, 131(1986)
- 35) 小野寺 透 他, 岩の工学的性質と設計・施工への応用, (1974)
- 36) M.J.Plodinec et al., Nuclear Waste Management, Advances in Ceramics Vol.8, 491(1984)
- 37) 佐々木 憲明 他, 高レベル廃棄物ガラス固化体の浸出モデルの調査, PNC N8420 88-005 (1988)
- 38) Y.Tardy, Soil Mineral Weathering, edited by J.A.Kittrick, 212(1986)
- 39) J.I.Drever, The Geochemistry of Natural Waters(1988)
- 40) J.L.Crovisier et al., Scientific Basis for Nuclear Waste Management Vol.VIII, 273(1985)
- 41) 園部 一志, 未公開資料