

2014年7月7日

「東北電力東通原子力発電所敷地内破碎帯の調査に関する有識者会合」の有識者各位殿

東北大学名誉教授 大槻憲四郎

## 第8回有識者会合での“不動元素法”に関する報告と議論に関する吟味 コメント (その5)

第8回有識者会合において、東北電力から紹介された不動元素法 (Ti 濃度変化法と称するより不動元素法の方がより適切なので、以後、後者の名称を用いる) に関する20編ほどの論文が紹介された。これら大部分とその他の論文を読み、以下に不動元素法に関して吟味した結果を取りまとめた。参考になれば幸いである。

### 1. 不動元素法による体積歪解析の原理

この方法の原理は mass balance 基づく至って簡単なものである。密度が  $\rho_p$ 、その中の任意の元素  $j$  の濃度が  $C_{j,p}$  (g/g) である protolith (原岩) が風化し、密度が  $\rho_w$  (g/cm<sup>3</sup>)、元素濃度が  $C_{j,w}$  に変化したとする。密度と元素濃度の変化を支配するのは、風化過程での元素  $j$  の flux  $\tau_{j,w}$  (g/g、流入が正) と体積歪  $\varepsilon_w$  (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>、膨張が正) のみである。この関係は、以下のように表わされる。

$$\frac{C_{j,w}}{C_{j,p}} = \frac{\rho_p}{\rho_w} \cdot \frac{1 + \tau_{j,w}}{1 + \varepsilon_w} \quad \text{-----(1)}$$

$\rho_p$  と  $C_{j,p}$  の値としては近傍の未風化の protolith のそれらを代用し、 $\rho_w$  と  $C_{j,w}$  に関しては実測値を得ることができる。したがって、未知数は  $\tau_{j,w}$  と  $\varepsilon_w$  の2つで、どちらか一方が何らかの方法で解れば、式(1)は解ける。例えば、元素  $j$  が風化によって全く移動しないなら ( $\tau_{j,w} = 0$ )、下の(2)式が成り立つ。

$$\varepsilon_w = \frac{\rho_p}{\rho_w} \cdot \frac{C_{j,p}}{C_{j,w}} - 1 \quad \text{-----(2)}$$

式(2)から求められる  $\varepsilon_w$  が不動元素法による“体積歪”である。なお、式(1)に式(2)で求めた  $\varepsilon_w$  を代入して  $\tau_{j,w}$  を計算することもできる。上記の式(1)と(2)は Brimhall and Dietrich (1987)が初めて定式化したようだが、Brimhall et al. (1991a)はこれを丁寧に解説している。その後の論文 (Brimhall et al., 1991b; White, 1995 など) では式(1)と(2)の要約が簡潔に紹介され、適用・拡張が行われているものの、式(2)の不動元素法そのものに関しては進歩は見られない。

## 2. “不動元素”の易動度 (mobility) に関する吟味

言うまでも無く、 $\tau_{j,w} = 0$  が厳密に成り立つ理想的な不動元素は存在しないので、古くから動きにくい元素として知られている Zr、Ti、Nbなどを“不動元素”の代用として用いることになる。したがって、体積歪 $\varepsilon_w$ の精度は、一重に代用不動元素の易動度にかかっているのだが、それを精度よく知ることは困難なようである。第8回有識者会合の折に東北電力がパワーポイントで示した20編ほどの論文の中、Nesbit (1979)と Chesworth et al. (1981)、Hill et al. (2000)は、原岩と風化岩との化学組成を比較して元素の定性的 mobilityを推定しているに過ぎず、Brimhall and Dietrich (1987)、Brimhall et al. (1991a, b)、White and Brantley (1995)、White et al. (1998)、Anderson et al. (2002)、White (2002)、Sak et al. (2004, 2010)、Buss et al. (2008)、Yoshida et al. (2011)は、機械的に式(2)を適用して $\varepsilon_w$ を求めただけか、式(2)から求めた $\varepsilon_w$ を式(1)に代入して $\tau_{j,w}$ を求め、その大きさが一般に考えられている元素易動度の順番といかに consistent かによって不動元素法の妥当性を間接的にチェックしているに過ぎない。これでは代用不動元素の実際の易動度は、定量的には分かりようがないのである。

もし、不動元素法で求めた体積歪の精度を吟味したければ、別途歪解析を行う他はない。それで正しい体積歪が分かれば、代用不動元素の正しい易動度も知ることができよう。第8回有識者会合の折に東北電力は、ペグマタイト脈の折れ曲がりから花崗岩の体積が1.5倍膨張したとする Folk and Patton (1982)の論文を紹介した。このようなアプローチが不可欠なのだが、この論文以来、この種の論文は見当たらない。付言すれば、Folk and Patton (1982)では脈が1本だけなので、これでは正しい歪を復元できない。どこでも実施可能な歪解析法が無いわけではなからう。

## 3. “不動元素”が mobile である証拠の存在

遷移金属の mobility に関して Brimhall et al. (1991a)は次のように述べている。“The underlying reason for the stability of minerals like rutile comes directly from electronic structure of transition metals in the Periodic Table. Oxides of these metals have standard state enthalpies of formation from the elements which increase systematically from left to right across groups with a given period of the Periodic Table as d-orbitals are successively filled. The most stable, and hence least soluble minerals, are those with the lowest enthalpy. These are minerals containing Ti, Zr, Y, Nb, which are on the left side of the transition metals.” 付け加えれば、Brantley and White (2009)や多くの研究者が述べているように、溶解度は孔隙水中の酸素、プロトン、有機酸などの濃度によって元素毎に変化するし、移動の易さは間隙水の移動速度などにも依存するだろうから、選ばれる代用不動元素は研究対象(論文)毎に多少異なっている(例えば、ZrよりTiが良いだとか、その逆だとか)。実際、White (1995)は“Considerable disagreement occurs in the

literature as to the mobility of specific elements under differing weathering regimes”と述べている。

上記のような事情があるために、代用不動元素の易動度を知ることは容易でないが、Pe-Piper et al. (2011) は、代用不動元素として最もよく用いられる Ti さえも移動していることを示す確かな証拠を示している。彼らによれば、孔隙を埋めたり、植物化石片を置換したりして、自生のチタン鉱物が堆積岩の中に生成しているのである。Texture から、地中微生物の働きに助けられて、地表直下での初期続成作用で生成したらしいと判断されている。この論文中のレビューには、他にも同様の事例が見つかったこと、Ti の溶解度は低い pH (4 以下) では F や有機酸との錯体を、高い pH (8 以上) では P との錯体を作って増加すること、 $T^{+4}$  は短距離だけ移動して沈殿するらしいことなどが述べられている。そして、ある条件下では、Ti が不動元素であるとか、堆積岩中のルチルなどのチタン鉱物が全て砕屑性起源だとする仮定は成り立たないと結論している。

#### 4. 等体積過程 vs 体積変化過程

論文毎に consistent とは見えない解析結果が出されていることが、不動元素法の信頼性を疑う理由のひとつである。北米 Georgia 州の Panola では密度  $2.5 \text{ g/cm}^3$  の花崗閃緑岩が 20~31% 密度低下しても等体積風化 (White, 2002)、プエルトリコ Rio Icacos では密度  $2.7 \text{ g/cm}^3$  の石英閃緑岩が 47~60% も密度低下しても等体積風化 (White et al., 1998)、Costa Rica の河岸段丘中の玄武岩礫の風化では、密度が 50% 減少しても等体積風化 (Sak et al., 2004)、プエルトリコ Rio Blanco の石英閃緑岩の球状風化では、密度は core stone の  $2.7 \text{ g/cm}^3$  から rindlet (玉ねぎの殻の部分) の  $1.8 \text{ g/cm}^3$  に変わるが、基本的に等体積過程 (Buss et al., 2008) であるという。Sak et al. (2010) によれば、第四紀火砕流堆積物の上に生じた土壌 B horizon に含まれる安山岩礫の密度は core の  $2.6 \text{ g/cm}^3$  から rim の  $1.4 \text{ g/cm}^3$  まで減少するが、等体積過程と仮定して Ti を基準とした各種イオンの易動度は常識とほぼ一致したという。Yoshida et al. (2011) は段丘堆積物中の玄武岩礫の風化を研究し、core → weathering front → rim の順に  $\text{TiO}_2$  が増加し、孔隙率も数% → 25-30% → 42-53% と増加するが、等体積的变化とみてよいという。

他方、膨張/収縮を報告している論文もある。Brimhall et al. (1991a) は西アフリカのマリのラテライトを扱い、Ti より Zr がより不動元素的で、saprolite の層準では 70~180% の膨張、その上位の carapace の層準では最高 480% もの膨張が推算された。Brimhall et al. (1991b) は北カリフォルニアの段丘群の堆積物断面を研究し、Zr を不動元素と仮定したときの体積変化は、若い段丘では膨張、古くなるにつれて下部から順次収縮が開始するという (4-30ky の段丘では 2m 以浅全てで ~50% もの膨張、40ky の段丘で収縮が開始し、40-240ky の段丘では 0.1-1m に膨張と収縮の境界があり、それ以深では収縮、240ky の段丘では 40% も収縮)。Anderson et al. (2002) はグレイワッケ (かさ密度  $2.3-2.4 \text{ g/cm}^3$ ) 山体の急斜面上の風化を研究し、不動元素として Zr を用いたとき、saprolite (密度  $1.1-1.8$

g/cm<sup>3</sup>)で50-100%膨張、soil(密度0.3-1.1 g/cm<sup>3</sup>)で100-300%膨張であったという。千木良(2002)は、日本の柳生花崗閃岩体の球状風化がcore本体の黄白色帯、その外縁部の白色帯と褐色帯、さらに殻(rindlet)、最も外側マサに区分され、Tiを不動元素と仮定したとき、褐色帯、殻部およびマサ部は50%程度体積膨張したという結果が得られたという。

上記のようなまるで相反する解析結果出てくる原因がよく分からないので、不動元素法の有効性が疑われて当然であろう。不動元素法に誤差が生じる原因の一つは、風化前のprotolith(原岩)の $\rho_p$ と $C_{j,p}$ がどの程度正しいかである(風化岩の原岩そのものは手に入らないので、近傍の同種の未風化岩を原岩とせざるを得ないという事情)。等体積過程であるとの結果を得た研究は、花崗閃緑岩や石英閃緑岩の未風化岩—saprolite、石英閃緑岩の球状風化のcore—rindlet(殻)、段丘堆積物や火砕流堆積物の上に発達する土壤中の玄武岩や安山岩礫のcore—rimに関してであって、正しく原岩(protolith)を特定できている。他方、非等体積過程という結果を得たBrimhall et al. (1991b)では $\epsilon_w$ と $\tau_{j,w}$ を計算する際に、この地域の現在のbeach sandが段丘形成時代と同じ環境で堆積したとみなして、このsandの密度と元素濃度を $\rho_p$ と $C_{j,p}$ の値として採用しているが、これは重大な弱点である。なぜなら、ルチル、イルメナイト、ジルコンは他の重鉱物と同様に、堆積作用で分布が不均質になるからである。同様に非等体積過程という結果を得たAnderson et al. (2002)の研究結果に関しては、saproliteに関するデータが2点にすぎないこと、および断続的に地滑りが起こっていたらしく、それによってsoilが攪乱されたであろうことに留意しなければならない。

以上のように、protolithの $\rho_p$ と $C_{j,p}$ をより正しく特定できる条件が整っていたのは、等体積過程との結論に達した研究事例の方である。しかし、千木良(2002)による花崗閃緑岩の球状風化に関してはprotolithが正しく特定できる条件であったにもかかわらず、体積膨張となった点で例外的である。褐色帯と殻部は50%も体積膨張したにも拘わらず、そのかさ密度は2.6g/cm<sup>3</sup>程度であって、core本体よりわずかに0.1g/cm<sup>3</sup>程度小さいに過ぎない。これは奇妙である。他方、マサ部の体積膨張も約50%なのだが、かさ密度は約2.0 g/cm<sup>3</sup>まで減少している。これら対照的な現象は容易に説明できそうになく、千木良も「50%もの体積膨張の原因は分からない」と述べている。

## 5. 体積変化の原因

風化が体積膨張/収縮を伴うと主張する代表格のBrimhall et al. (1991a, b)は、膨張の主な原因を「木の根の成長→根が枯れて空の孔が残る→地表から流入する碎屑物で充填→新たな木の根の成長→・・・」によるとしていて、粘土鉱物の吸水膨潤に関しては触れられていない。他方、収縮は自荷重によって孔隙がつぶれることに因るとしている。自荷重による収縮はありそうなことだが、根の生長による膨張はどの程度普遍的な現象なのだろうか。Brimhallらは根が枯れて出来た孔を通して、地表からジルコンなどの外来の重鉱物が落ち込んでくるという。そのため、正しい膨張/収縮を見積もるために、外来性のジルコ

ンの効果の補正さえしている。木の根による膨張などという現象が関与しているなら、その補正を欠いた不動元素法による体積変化はますます信頼に足りなくなる。

## 6. 結論

上述のことから明らかなように、不動元素法は、未だ信頼に足る体積歪を推定できるまでに至っていないようである。とくに Pe-Piper et al. (2011) は示唆に富んだ情報を多く含んでいて、最早 Ti が不動元素であるとは安易に言えない。

付言すれば、第 8 回有識者会合における東北電力からの論文紹介の内容は正確とは言えない。それぞれの論文の著者らの研究目的は、岩石の土壌化、大気 CO<sub>2</sub> 濃度変化のバッファラーとしての風化の役割、表層でのアルミや金などの濃集のメカニズム（鉱床学）など多様であって、彼らの関心はむしろ  $\tau_{j,w}$  の方にある。事実、上にコメントしたように、式(2)に関わる代用不動元素の mobility を定量的に吟味した論文は論文リスト中には見当たらない。したがって、不動元素法が先端科学として確立されたものであるというような紹介は不正確である。

---

第 8 回有識者会合で事業者側からなされた説明の中、私のコメントに関わる部分に関して改めてコメントしておく。

### コメント 1：ボーリングコアの膨張の事例紹介

この膨張事例は、元々変質しやすい火山ガラス部、断層破碎帯、および黄鉄鉱の酸化が関係した部分など、コアの全長と比べれば大変局所的であるようだ。従来からの事業者側の主張に従えば、岩盤劣化に伴うという膨張は表層部に普遍的であるべきで、今回の事例紹介はその説明になっていない。

### コメント 2：膨潤組織の SEM 像に関して

私のコメント（その 4）の 3 で Komine & Ogata (2004) によるベントナイトの吸水膨潤状態の SEM 像を引用した。これに対して電中研の中田氏は、それと似た組織が東通にもあると言って示したものは、F-9 断層破碎帯からの“粘土岩”のようなものに関してであった。これではだめで、東北電力の主張に従えば、膨張は断層破碎帯以外の岩盤劣化部でも普通に認められるはずなので、そのような所からの試料に Komine & Ogata (2004) のような組織が普遍的に認められるのかが問題なのである。

### コメント 3：火山ガラス中の TiO<sub>2</sub> の濃度と間隙水中の Ti の挙動に関して

火山ガラス中に TiO<sub>2</sub> が 1wt% 前後含まれるのは、ごく普通のこと。ガラスが溶解すると

き、Ti はどう挙動するかが問題であろう。Ti<sup>+4</sup>として存在し、遅かれ早かれ TiO<sub>2</sub>になるだろうが、このときの TiO<sub>2</sub>は単分子の suspension particle になると思われる。この状態なら間隙水中で拡散するし、間隙水とともに移動もできるはず。問題は Ti<sup>+4</sup>あるいは TiO<sub>2</sub>の超微粒子として存在する時間と移動距離はどの程度かということ。これは火山ガラスに限ったことではなく、例えば角閃石等には Fe のごく一部が Ti に置き換わっていて、角閃石等が溶解する時も上と同じことが想定される。

#### コメント 4：固結破砕帯中の低濃度 Ti の由来は？

私はコメント（その 4）の 5 で、『固結断層破砕帯』中の TiO<sub>2</sub>濃度が母岩よりも 1 桁ほども小さいのである。このことは「Ti は移動しない」と安易に仮定してはならないこと・・・を示している』と述べた。これに対し、電中研の中田氏は『固結断層破砕帯中のセピオライトは変質作用時の熱水から沈殿したもので、この破砕帯の Ti 濃度が低いのは熱水に Ti が含まれていなかったため、このことは Ti が不動元素である証拠である』旨の説明をした。この母岩よりも 1 桁小さい Ti の由来に関しては、熱水が運搬してきた可能性と破砕される前に母岩に含まれていた Ti を熱水が運び残した可能性とが考えられる。いずれにしても、中田氏は固結破砕帯中の Ti の由来を証明しなければならない。

#### コメント 5：各元素の flux の深度変化図の意味すること

中田氏は標記のような図を示したが、flux は Ti を不動と仮定して式(1)と(2)から求めたものだから、深度に依らず Ti が flux ゼロの軸上にプロットされるのは当たり前で、これが Ti が不動であることの証拠のごとく説明してはならない。Fe と Al が Flux ゼロの近くにプロットされることも Ti が不動である証拠にはならない（コメント本文の 2 も参照せよ）。

#### コメント 6：体積膨張に関する複数の原因

東北電力は、かつてはモンモリの吸水膨潤説を唱え、今はこれにハロイサイトの結晶成長による膨張説を加えた。これでは説得性に欠ける。「モンモリが○%含まれているので、これによって期待される膨張は△%で、ハロイサイトの含有量は○%なので期待される膨張は△%、不動元素法で推定した Ti 以外の flux は□wt%なので孔隙は X%、これらを total すれば、実質的な膨張は○○%」というように、試料採取地点毎に膨張を定量的に見積もって示さなければならない。

#### 引用文献

- Anderson, S.P., Dietrich, W.E., and Brimhall Jr., G.H., 2002, Weathering profiles, mass-balance analysis, and rates of solute loss: linkages between weathering and erosion in a small, steep catchment. Geol. Soc. Am. Bull., 114, 1143-1158.
- Brantley, S.L. and White, A.F., 2009, Approaches to modeling weathered regolith.

- Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 70, 435-484.
- Brimhall, G. and Dietrich, W.E., 1987, Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 567-587.
- Brimhall, G.H., Lewis, C.J., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G., and Warin, O., 1991a, Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma*, 51, 51-91.
- Brimhall, G.H., Chadwick, O.A., Jewis, C.J., Compston, W., Williams, I.S., Danti, K.J., Dietrich, W.E., Power, M.E., Hendricks, D., and Bratt, J., 1991b, Deformational mass transport and invasive processes in soil evolution. *Science*, 255, 695-702.
- Buss, H.L., Sak, P.B., Webb, S.M., and Brantley, S.L., 2008, Weathering of the Rio Blanco quartz diorite, Luquillo mountains, Puerto Rico: Coupling oxidation, dissolution, and fracturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 4488-4507.
- Chesworth, W., Dejou, J., and Larroque, P., 1981, The weathering of basalt and relative mobilities of the major elements at Belbex, France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1235-1243.
- 千木良雅弘, 2002, 群発する崩壊. 228p., 近未来社.
- Folk, R.L. and Patton, E.B., 1982, Buttressed expansion of granite and development of gus in Central Texas. *Zeitschrift fur Geomorphologie*, 26, 17-32.
- Hill, I.G., Worden, R.H., and Meighan, I.G., 2000, Yttrium: The immobility-mobility transition during basaltic weathering. *Geology*, 28, 923-926.
- Nesbitt, H.W., 1979, Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of granodiorite. *Nature*, 279, 206-210.
- Pe-Piper, G., Karim, A., and Piper, D.J.W, 2011, Authigenesis of titania minerals and the mobility of Ti: New evidence from pro-deltaic sandstones, Cretaceous Scotian basin, Canada. *J. Sed. Tes.*, 81, 762-773.
- Sak, P.B, Fisher, D.M., Gardner, T.W., Murphy, K., and Brantley, S.L., 2004, Rates of weathering rind formation on Costa Rican basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1453-1472.
- Sak, P. B., Navarre-Sitchler, A. K., Miller, C. E., Daniel, C.C., Gaillardet, J., Buss, H. L., Lebedeva, M, I., and Brantley, S. L., 2010, Controls on rind thickness on basaltic andesite clasts weathering in Guadeloup. *Chemical Geol.*, 276, 129-143.
- White, A. F., 1995, Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. *in* Reviews in Mineralogy (Mineralogical Society of America), V.31, *Chemical Weathering Rates of*

*Silicate Minerals*. A. F. White & S. L. Brantley eds., p.407-462)

- White, A.F., Blum, A.E., Schulz, M.S., Vivit, D.V., Stonestrom, D.A., Larsen, M., Murphy, S.F., and Eberl, D., 1998, Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. long-term versus short-term weathering fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 209-226.
- White, A.F., 2002, Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering in saprolites. *Chemical Geology*, 190, 69-87.
- Yoshida, H., Metcalfe, R., Nishimoto, S., Yamamoto, H., and Katsuta, N., 2011, Weathering rind formation in buried terrace cobbles during periods of up to 300 Ka. *Applied Geochem.*, 26, 1706-1721.