地 球 化 学 **40**, 33–45（2006）
Chikyukagaku（Geochemistry）**40**, 33–45（2006）

報 文

地下深部における地球化学的環境の長期的変遷

――炭酸塩鉱物中の微量元素に基づく解析例――

水 野 崇*・岩 月 輝 希*

（2005年12月５日受付，2006年２月23日受理）

Long-term stability of geochemical environment at deep underground

――Case study of minor elements in carbonate minerals――

Takashi MIZUNO* and Teruki IWATSUKI*

* Geological Isolation Research and Development Directorate, Japan Atomic Energy Agency, 1-64 Akeyo-cho, Gifu 509-6132, Japan

Fracture-filling and fracture-lining calcites may preserve a signature of the chemical evolution process of groundwaters. To develop a methodology for assessing the paleo-hydrogeological evolution of groundwater systems, especially with respect to understanding variations in redox conditions, calcite fracture mineralization was studied using two deep boreholes (ca. 500 m and 1,000 m) drilled in the Tono area of central Japan. Calculated Eh values based on the variations of Uand Fe concentration in calcite were plotted in the range from －180 mV to －275 mV, from －104 mV to －268 mV, respectively in the case of pH＝8. By combining the content of U and Fe of calcite, based on the cathodluminescence characteristics, it is suggested that the redox conditions have varied with a range of 90 mV as the calcite grew in the evolving groundwater in each studied grains. Thus, the present study suggests that redox conditions in this area may have changed little. Therefore, redox-condition of groundwater will be kept in reduction condition during calcite precipitation. It is shown that the methodology carried out in this study is useful for assessing the long-term hydrochemical evolution process.

Key words: calcite, redox condition, cathodoluminescence, rare earth element

1．はじめに

日本原子力研究開発機構では，深地層の地質環境を調査・解析・評価する手法および技術を開発することを目的とする地層科学研究を実施している。特に地下水の地球化学的な研究においては，現在の化学的環境（特にpHや酸化還元電位）のみでなく，その長期的変遷を推測する技術の開発についても検討を行っている。地下水の滞留時間の範囲内でこのような研究を行う際には，地下水の環境同位体の測定や化学分析など，既存の手法が有効であることがわかっている。他方，地下水の滞留時間を越える時間スケールでこのような研究を行うためには，水―鉱物反応時に地下水の化学的環境を反映して沈殿した二次鉱物を用いることが有効と考えられる。そのような鉱物として，炭酸塩鉱物（特に方解石）は岩石中に一般的に産出する鉱物であり，低温環境下においても沈殿を形成するため，沈殿時の地下水の化学的環境を保存していると考えられ，方解石が沈殿した時代の地下水の化学的環境（pH，酸化還元状態および化学組成）を推察するための指標として利用できる可能性がある。炭酸塩鉱物を用いて地下水の長期的な変遷を推察した研究事例としては，Wikberg（1997），Wallin and Peterman

* 日本原子力研究開発機構　地層処分研究開発部門
〒509-6132　岐阜県瑞浪市明世町山野内1-64

（1999）が挙げられる。これらの研究では，スウェーデンの Äspö および Laxemar 地域の結晶質岩中の割れ目に産する方解石の酸素，水素，ストロンチウム同位体組成を分析し，塩水環境における地下水の起源の変遷を明らかにしている。また，Metcalfe *et al.*（1998）および Milodowski *et al.*（1998）はイギリスの Sellafield 地域において，方解石の試料に陰極線を照射することにより観察できるカソードルミネッセンス（CL）を利用して，海水と淡水のそれぞれから沈殿したと考えられる方解石の結晶形がいずれも保存されていることを確認し，塩淡境界に産出する方解石の結晶形が地下水の塩濃度とともに変化すること示した。一方，Iwatsuki *et al.*（2002）は岐阜県東濃地域の花崗岩中の割れ目表面に産する方解石の結晶形，炭素・酸素同位体組成および地史に基づいて，地下水の pH の長期的変遷を推測する手法を示した。これらの研究では，主に方解石を沈澱させた地下水の起源（海水，淡水，熱水など）および地史との関連を考察することに重点が置かれている。

他方で Arthur *et al.*（2006）は，方解石沈殿時に結晶内に取り込まれる微量元素と地下水間の分配係数に着目し，方解石中の微量元素濃度から沈殿時の酸化還元電位を推測する手法を予察的に示した。その他，炭酸塩鉱物を対象として，沈殿時の地下水の化学的環境の変遷を推察するための指標として，希土類元素（REE）の有用性が知られており，これまでにも過去の海洋における化学環境の変遷を推察することを目的として，石灰岩―海水間の REE の挙動を実験で確認することによって，石灰岩形成時の海水の組成を推察するための研究が行われてきている（Terakado and Masuda, 1988; Zhong and Mucci, 1995; Tanaka *et al.*, 2004）。また，炭酸塩鉱物で観察できる CL の明るさがマンガンおよび鉄の濃度の変化に依存していることから，この関係を利用して，方解石沈殿時の酸化還元電位の推察が試みられてきた（Oglesby, 1976; Carpenter and Oglesby, 1976; Frank *et al.*, 1982; Barnaby and Rimstidt, 1989）。Machel（2000）は，これらの方法による酸化還元電位の推察が，沈殿速度やイオン活動度等のパラメータを明確に設定できないために不完全であることを指摘しているものの，CL の明るさは酸化還元電位の変化に応じて変化していることを定性的に示している。

本研究では，以上の研究結果を踏まえ，陸域地下深部の地球化学的環境，特に酸化還元環境の変遷について推察する手法を構築することを目的として，岐阜県東濃地域において方解石の結晶内の不均一性を分析し，方解石中に保存されている結晶形成（沈殿）過程の履歴を把握するとともに，履歴毎に微量元素分析を行うことで，結晶内に保存されている酸化還元環境の変遷の評価を試みた。

2．研究方法

本研究では，方解石の結晶内部の不均質性を考慮した分析を行うために，CL を用いて不均質性を観察し，同一結晶内において地下水の化学的条件の変化を反映した沈殿部分を区分し，それぞれの沈殿時期における地球化学的環境を推察することを試みた。方解石中の CL の明るさは，主に鉄やマンガン等，重金属元素の濃度によって支配されている（Frank *et al.*, 1982）。地下水中での重金属元素の挙動は，酸化還元電位の変化を反映することから，方解石中で CL の明るさに差が認められた場合には，沈殿の過程で酸化還元電位が変化した可能性がある。本研究では CL の明るさが異なる箇所で微少領域の分析を行い，ウランおよび鉄の濃度に基づき，Arthur *et al.*（2006）が示した方法によって，酸化還元電位（Eh）を計算した。また，計算に用いた各平衡定数についても Arthur *et al.*（2006）の値を用いた。これらの値について，地下水中の活量係数は地下水中のイオン濃度が低いため（イオン強度＝0.03 mol/L），1としている。具体的な算出方法は以下の通りとなる。

①地下水中のカルシウム濃度を以下の(1)式に基づきの算出：

$$[Ca]=K_{cc}\left(\frac{[H^+]^2}{K_1P_{co_2(g)}}+\frac{1}{K_2}+\frac{[H^+]}{K_3}\right) \quad (1)$$

ここで，K_{CC} は $CaCO_3(c)+H^+=Ca^{2+}+HCO_3^-$ の平衡定数$10^{1.85}$，K_1は $CO_2(g)+H_2O(l)=H^++HCO_3^-$ の平衡定数$10^{-7.81}$，K_2は $CaCO_3(aq)+H^+=Ca^{2+}+HCO_3^-$の平衡定数$10^{7.0}$，$K_3$は $CaHCO_3^+=Ca^{2+}+HCO_3^-$の平衡定数$10^{-1.05}$である。また，［Ca］は地下水中の全 Ca^{2+}化学種濃度，［H^+］は H^+濃度である。$P_{CO_2(g)}$については，これまでの東濃地域での研究から経験的に得られた以下の相関式（Arthur *et al.*, 2006）を用いる。

$$P_{CO2(g)}=-5.5303+1.7172\,pH-0.17628\,pH^2 \quad (2)$$

pH については，これまでの東濃地域での地下水の pH が概ね８から10の範囲を示すことから，８，９，

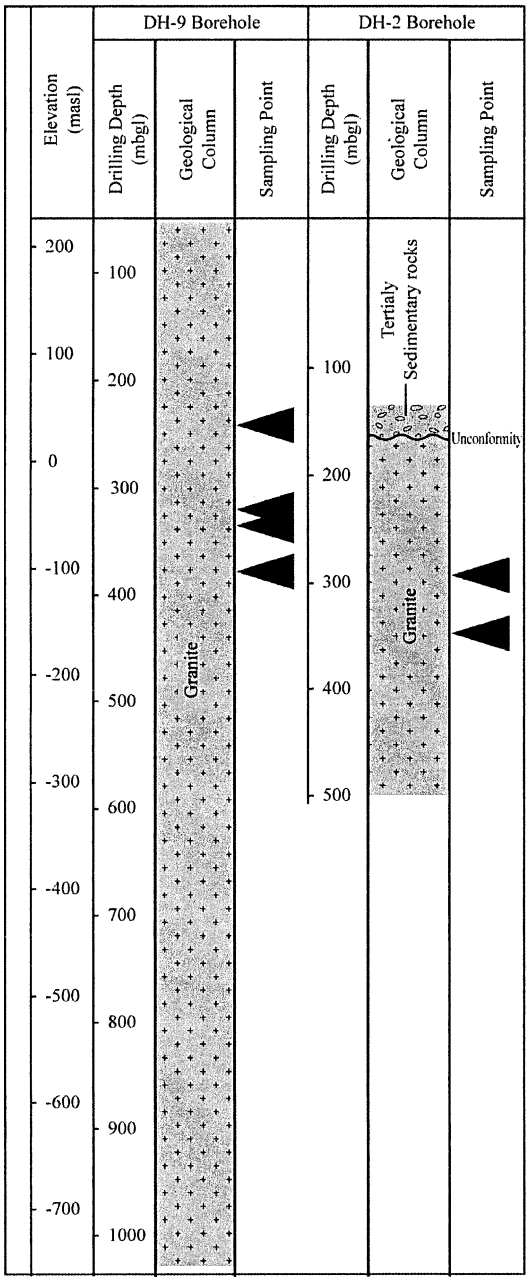

Fig. 1　Sampling points and geological overviews of DH-2 and DH-9 boreholes. Note that "masl" means *meters above sea level*, "mbgl" means *meters below ground level*.

10のそれぞれを設定して計算した。

以上のpH，K_1，K_2，K_3，$P_{CO2(g)}$の値を(1)式に代入し，［Ca］を求めた。

②方解石ー地下水間の中のウランおよび鉄の分配平衡から(3)式，(4)式が成り立つため，それぞれの元素の分配係数（Curti, 1999）を用いて地下水中の６価ウランおよび２価鉄濃度を(3)式，(4)式に基づき算出：

$$[U(VI)]=\frac{X^{CC}_{U}[Ca]}{X^{CC}_{Ca}\lambda^{CC}_{U}} \quad (3)$$

ここで，X^{CC}_{U}はウランの方解石中におけるモル分率，X^{CC}_{Ca}はカルシウムの方解石中におけるモル分率，λ^{CC}_{U}はウランが方解石へ共沈する際の分配係数0.04（Curti, 1999）である。また，ここで，［U(VI)］は溶液中地下水中の全６価ウラン化学種濃度である。これらから，(3)式に①で求めた［Ca］，方解石中のウラン濃度およびカルシウム濃度より求めることができるX^{CC}_{U}，X^{CC}_{Ca}およびλ^{CC}_{U}を用いて［U(VI)］を推定した。

$$[Fe(II)]=\frac{X^{CC}_{Fe}[Ca]}{X^{CC}_{Ca}\lambda^{CC}_{Fe}} \quad (4)$$

ここで，X^{CC}_{Fe}は鉄の方解石中におけるモル分率，X^{CC}_{Ca}はカルシウムの方解石中におけるモル分率，λ^{CC}_{Fe}は鉄が方解石へ共沈する際の分配係数2.7（Curti, 1999）である。また，［Fe(II)］は溶液中地下水中の全２価鉄化学種濃度である。(4)式に［Ca］，X^{CC}_{Fe}，X^{CC}_{Ca}およびλ^{CC}_{Fe}を代入して，［Fe(II)］を求めた。

③地下水中でのウランおよび鉄の酸化還元反応について以下の反応式とこれらの化学平衡を仮定：

$$UO_2(am)=UO_2^{2+}+2\,e^- \quad (5)$$

$$Fe^{2+}+3\,H_2O=Fe(OH)_3+3\,H^++e^- \quad (6)$$

④酸化還元反応式中の化学種であるUO_2^{2+}およびFe^{2+}を(3)式および(4)式の結果に基づき(7)式より算出：

$$[UO_2^{2+}]=\frac{[U(VI)]}{\left(1+\frac{1}{K_4[H^+]^3}+\frac{K_1^2P^2_{CO2(g)}}{K_5[H^+]^4}+\frac{K_1^3P^3_{CO2(g)}}{K_6[H^+]^6}\right)} \quad (7)$$

ここで，K_4は$UO_2(OH)_3^-+3\,H^+=UO_2^{2+}+3\,H_2O(l)$の平衡定数$10^{19.25}$，$K_5$は$UO_2(CO_3)_2^{2-}+2\,H^+=UO_2^{2+}+2\,HCO_3^-$の平衡定数$10^{3.75}$，$K_6$は$UO_2(CO_3)_3^{4-}+3\,H^+=UO_2^{2+}+3\,HCO_3^-$の平衡定数$10^{-1.05}$である。

$$[Fe^{2+}]=\frac{[Fe(II)]}{\left(1+\frac{K_7}{[H^+]}+\frac{K_8K_1P_{CO2(g)}}{[H^+]}+\frac{K_9K_1P_{CO2(g)}}{[H^+]^2}\right)} \quad (8)$$

ここで，K_7は$Fe^{2+}+H_2O=FeOH^++H^+$の平衡定数$10^{-9.3}$，K_8は$Fe^{2+}+HCO_3^-=FeHCO_3^+$の平衡定数$10^{2.7}$，$K_9$は$Fe^{2+}+HCO_3^-=FeCO_3(aq)+HCO_3^-+H^+$の平衡定数$10^{-5.6}$である。

⑤(5)式および(6)式の酸化還元反応から得られる以下の

⑼および⑽式に基づきEhを算出：

$$Eh = 0.193 + 0.03 \log [UO_2^{2+}] \quad (9)$$

$$Eh = E^{0*} - 0.059(3\,pH + \log[Fe^{2+}]) \quad (10)$$

⑽中のE^{0*}は$Fe(OH)_3$を細粒針鉄鉱と仮定した電位値0.836（Arthur *et al.*, 2006）を用いた。

Ehを計算するために方解石中のウランおよび鉄の定量分析と同時に，REEの分析も併せて行った。REEは一般的に3価の元素であるが，セリウム，ユウロピウムは他のREE元素と異なり，酸化還元環境の変化に応じてそれぞれ，3価以外に4価および2価の価数をとるため，過去の酸化還元環境を反映しているとも考えられる。そのため，これら酸化還元状態を反映する元素の挙動から酸化還元環境を推察する指標とし，ウランおよび鉄の濃度から得られるEhの値と併せて検討する。

本研究に用いた試料は，岐阜県東濃地域に分布する土岐花崗岩に掘削したボーリング孔（DH-2号孔，DH-9号孔）のボーリングコアの割れ目表面から採取した方解石である（Fig. 1）。土岐花崗岩は白亜系（68 Ma; Suzuki and Adachi, 1998）の花崗岩であり，新第三系の瑞浪層群が不整合で覆っている。瑞浪層群は地層中より産出する化石により，下位は湖成層，上位は海成層であることが明らかにされている（糸魚川, 1974）。

試料の採取は実体顕微鏡を用いてハンドピッキングにより行い，結晶形を確認しながら深度約320 mから640 mの範囲から6試料を採取した。採取した試料は，エポキシ樹脂に埋設した後，結晶の伸長方向もしくは沈殿している割れ目表面に垂直な面で研磨片を作成し，分析用の試料とした。方解石中の不均質性を確認し，分析箇所を決定するためのCLの観察は，Technosyn社製 Model 8200 Mark II cold-cathode cathodoluminoscope stageを偏光顕微鏡に取り付け，デジタルカメラにて撮影を行った。また，CLの明るさに影響を与える元素の濃度を把握するために，EPMAを用いた元素マッピングを行った。元素マッピングはCameca社製SX 50 microprobeを使用し，15 kV，100 nAの条件下で，2 μmのビーム径で行った。各元素の定量分析には，イギリス地質調査所（British Geological survey）が製作した熱溶融型質量分析計（LAMP（Laser Ablation MicroProbe）－ICP-MS）を使用し，Chereny and Cook（1993）の方法に従って分析を行い，標準試料としてNIST SRM 613ガラスを用いた。LAMP-ICP-MSは，紫外線レーザーと光学顕微鏡から構成されるシステムを，VG Elemental社製四重極型質量分析計Plasmaquad 2+に接続し，プラズマ化した元素を不活性アルゴンガスによって分析部へと導入する。試料を気化させるためのレーザーは波長が266 nmである。レーザーの径は，2 μm～40 μmの範囲で調整が可能であるが，本研究においてはウラン等の微量元素の分析を行うことを考慮し，40 μmのレーザー径を用いた。LAMP-ICP-MSでは，任意のイオン質量に対する相対的な各イオンの質量を測定することができる。今回の分析では，分析を行う試料が全て方解石であることを考慮し，内標準の元素としてカルシウムを用いて，その濃度は純粋な方解石の理論値である400,000 ppmとして分析値を算出した。

3．試料および分析箇所の決定

方解石中に保存された化学的環境の変化の履歴を把握し，酸化還元環境の変遷を推察するためには，方解石が化学的環境の異なる複数の地下水から沈澱している必要があり，また，それらの異なる化学的環境が結晶形やCLの変化によって確認できることが理想的である。Iwatsuki *et al.*（2002）は，同位体比と結晶形，地史に基づく解析から花崗岩中の割れ目表面の方解石を沈殿させた地下水が，熱水，海水，淡水および海水と淡水の混合による地下水に区分できることを示した。本研究ではこれらの履歴を保存した方解石を分析対象とするため，結晶形の確認，結晶内部における結晶形の変化および組成累帯構造もしくは不均質性を明らかにすることを目的として，CLによる予察的な観察を行った。試料のCL像をFig. 2に示す。各試料の試料名は採取したボーリング孔と深度を示す。今回採取した試料においては結晶内で結晶形が変化し，地下水の変遷が推察できるような試料は確認できなかった。唯一DH-2 430の試料のみが自形の結晶形を保ち，伸長した結晶形を示した。Folk（1974），Milodowski *et al.*（1998）は方解石の結晶形と地下水の化学組成の相関性について言及し，伸長した結晶形を示す方解石が，塩濃度の高い地下水から沈殿したことを示している。したがって，DH-2 430についても，塩濃度の高い地下水から沈殿した可能性がある。他の試料については，花崗岩中の割れ目を充填する方解石脈の一部である。DH-9 664を除いては，割れ目

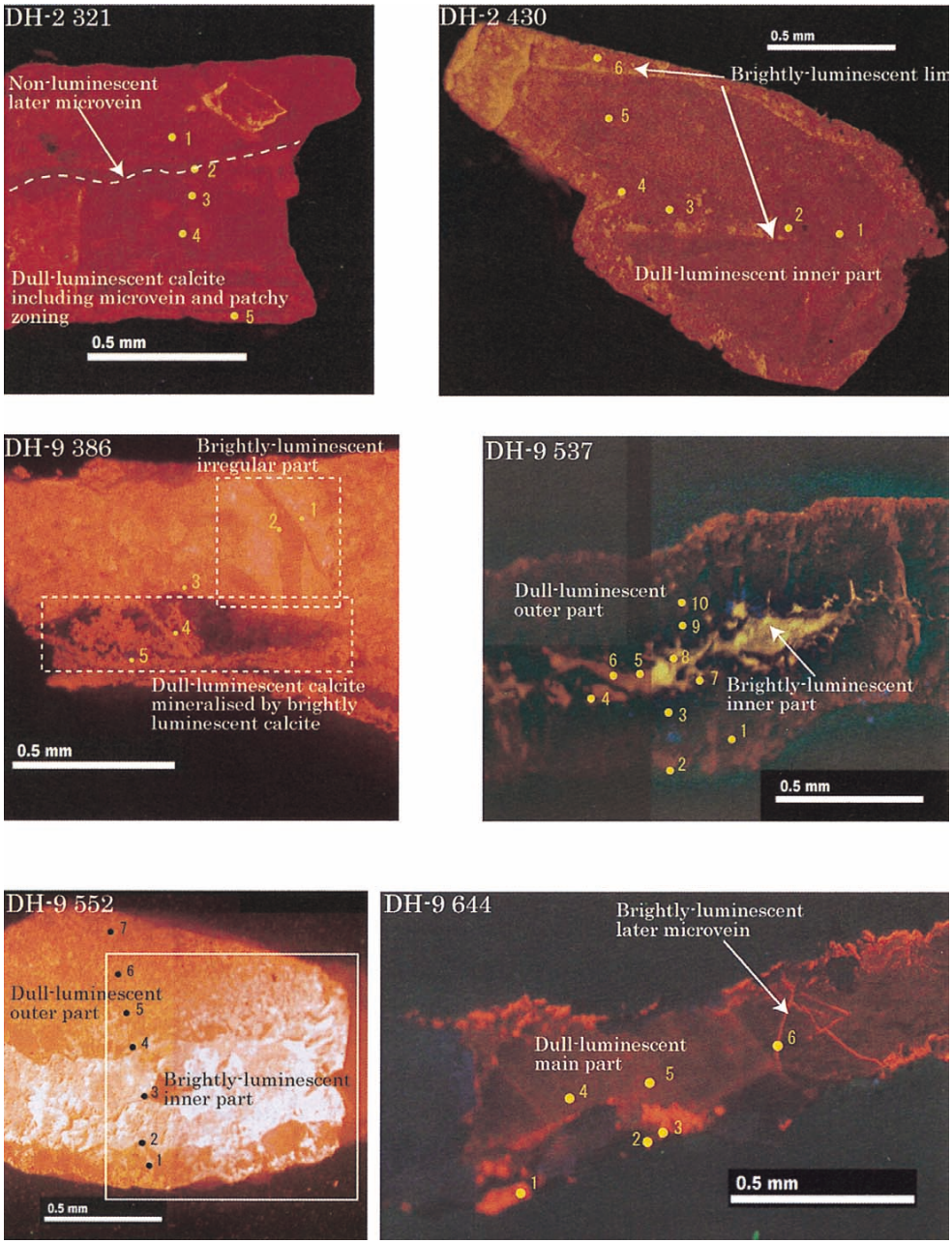

Fig. 2　Cathodoluminescence microscope photomicrographs of sampled calcite. Each point and number on images indicates analysis point and analysis number of LAMP-ICP-MS, respectively. An area bounded by white solid line in sample of DH-9 552 is micro-chemicaly map area shown in Fig. 5.

表面からの距離に伴ってCLが変化していることから，方解石が割れ目を充填しながら沈殿する過程において地下水の化学的環境が変化し，CLの変化に反映されていると考えられる。これらの試料においては結晶形が確認できず，沈殿した地下水の起源を推察できないものの，方解石が沈殿する過程での地下水の化学的環境の変化を把握できる可能性がある。DH-9 664については，他の脈状の試料のようなCLの変化は示さないものの，形成した時代が異なると考えられる細脈が結晶中に発達しており，地下水の変化の履歴を反映している可能性がある。これらのことから，LAMP-ICP-MSによる分析箇所については各試料中のCL

の明るさの変化に基づき決定した。

4．分析結果と考察

4.1 鉄，ウラン濃度による酸化還元環境の推察

LAMP-ICP-MS によるウランおよび鉄の分析結果を Table 1 に示す。ウランおよび鉄の濃度はそれぞれ，0.05 ppm～49.7 ppm，47 ppm～28,773 ppm の幅を示し，各試料内においてもウランでは2桁，鉄では1桁の濃度差があった。ウランと鉄の濃度に相関は認められず，深度に対しても系統的な変化は示さなかった。Fig. 3 にウランおよび鉄の濃度から推察した酸化還元電位の解析結果をまとめたものを示す。

ウランおよび鉄の濃度から推察された酸化還元電位の範囲は，pH を8と仮定した場合，それぞれ－181 mV～－275 mV，－104 mV～－268 mV の範囲を示した。pH が高くなるに従って Eh の計算結果は低い値を示し，pH を10として計算した場合の Eh はそれぞれ－326 mV～－451 mV，－357 mV～－521 mV の範囲を示した（Fig. 3）。また，得られた Eh の値と試料を採取した深度との間に相関は認められなかった。各結晶内においては Fig. 3 に示すとおり，分析箇所のウランおよび鉄の濃度を反映して Eh の計算値が異なっており，DH-9 644の試料ではウランに基づく Eh が結晶内で約90 mV の差を示した。また，各試料において，ウランおよび鉄から求めた Eh の値は多くの分析箇所で一致せず，ある酸化還元電位の値を境界として，結晶内での変化の傾向が逆になる結果を示した。変化の傾向が逆になる Eh の値は各結晶において異なるものの，概ね－200 mV から－250 mV の範囲であった。このことから，方解石沈殿時の地下水中において6価ウランの濃度と2価鉄の濃度との間に相関性があると推測される。この地下水中の6価ウランと2価鉄の挙動を検討するために，分析対象とした方解石試料を採取したボーリング孔から得られた現在の地

Table 1 LAMP-ICP-MS analysis result.

Sample Number	Sample Depth	Analysis Number	Fe (mg/L)	U (mg/L)	Rare Earth Element (mg/L) Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Dy	Er	Yb	Lu	Ce_{CN}/Ce_{CN}*
DH-2 321	321.55	1	47	0.24	420	187	281	33.6	161	39.2	2.44	55.2	29.5	15.6	2.02	0.85
		2	331	2.43	415	66.8	162	22.2	116	33.1	1.99	65.5	48.9	34.6	4.75	1.0
		3	459	0.69	81.9	2.94	8.32	0.96	8.08	3.78	0.26	10.79	9.18	5.33	0.70	1.2
		4	448	0.26	57.4	1.36	4.76	0.71	3.73	1.86	0.11	6.08	4.41	3.74	0.62	1.2
		5	577	0.71	196	22.0	40.9	5.65	37.2	10.5	0.85	20.1	17.6	12.4	2.01	0.88
DH-2 430	430.45	1	5027	0.45	174	129	245	27.5	119	30.5	1.45	24.5	11.0	7.87	1.13	0.99
		2	249	0.27	289	249	496	51.2	202	43.5	2.55	35.9	20.0	14.0	1.74	1.1
		3	291	0.07	180	99.0	220	27.4	118	32.8	1.69	25.9	13.2	8.98	1.36	1.0
		4	264	0.15	150	33.9	95.2	12.3	64.2	21.8	1.27	23.7	12.2	10.6	1.53	1.1
		5	336	0.17	316	365	718	69.4	257	58.1	3.08	42.5	21.2	15.8	1.94	1.1
		6	564	6.43	151	81.0	184	23.5	93.1	27.1	1.72	22.7	11.3	9.82	1.36	1.0
DH-9 386	386.80	1	230	0.48	5.76	0.18	0.33	0.07	0.21	-	-	0.19	0.20	0.24	0.07	0.72
		2	289	0.61	3.70	-	0.23	-	0.24	-	-	0.14	0.19	0.17	0.02	-
		3	2999	2.46	96.5	16.3	30.5	3.45	13.9	5.42	0.50	7.53	6.89	6.12	0.65	0.97
		4	1373	1.67	428	1.66	3.14	0.57	3.42	3.60	1.11	29.6	29.6	40.4	6.51	0.77
		5	3929	3.94	453	8.68	17.2	2.53	13.6	10.3	2.98	49.9	41.1	47.4	8.00	0.88
DH-9 537	537.30	1	10164	1.25	0.31	0.11	0.15	0.04	-	-	-	-	0.09	-	-	0.55
		2	8529	0.06	43.5	6.14	10.5	1.13	5.85	1.69	-	3.31	2.61	2.28	0.30	0.95
		3	10134	0.05	15.5	4.54	5.85	0.64	2.88	0.42	-	1.35	1.09	1.10	0.14	0.78
		4	9531	1.28	0.59	0.15	0.46	0.07	0.15	-	-	-	-	-	-	0.88
		5	5746	0.09	53.0	10.5	13.3	1.80	7.42	1.56	0.10	4.15	3.40	3.38	0.44	0.73
		6	8529	0.06	43.5	6.14	10.5	1.13	5.85	1.69	-	3.31	2.61	2.28	0.30	0.95
		7	10134	0.05	15.5	4.54	5.85	0.64	2.88	0.42	-	1.35	1.09	1.10	0.14	0.83
		8	10366	1.08	0.87	0.10	0.17	0.03	0.06	-	-	-	0.10	0.12	-	0.72
		9	9531	1.28	0.59	0.15	0.46	0.07	0.15	-	-	-	-	-	-	1.1
DH-9 552	552.80	1	4243	0.17	141	51.3	79.3	9.16	39.4	10.6	0.28	16.0	12.6	14.7	1.95	0.88
		2	3454	0.56	201	143	293	32.5	142	32.5	1.06	29.3	17.3	19.9	2.80	1.0
		3	5911	0.26	158	79.5	145	19.3	85.6	32.0	0.98	24.7	15.1	14.0	2.51	0.89
		4	4673	2.14	156	30.5	48.1	6.07	28.2	5.34	0.22	13.7	11.0	12.5	1.78	0.85
		5	6763	22.6	280	202	387	44.2	178	42.0	1.25	44.7	28.5	35.1	5.15	0.98
		6	6616	14.2	246	111	220	28.1	115	29.98	0.78	43.4	30.9	39.9	5.69	0.95
		7	8547	13.4	253	122	241	28.1	119	30.3	0.80	37.5	27.2	33.5	4.88	0.99
DH-9 644	644.70	1	12468	49.7	361	151	362	35.7	164	45.0	6.83	55.7	30.1	33.6	5.46	1.2
		2	28773	7.89	210	44.5	92.4	11.6	52.6	21.0	2.55	34.7	21.1	33.7	4.84	0.98
		3	13495	0.06	199	3.91	13.4	2.22	13.7	8.88	4.73	28.0	21.8	32.3	4.48	1.1
		4	15449	0.04	229	4.02	15.5	2.49	13.4	9.53	5.38	34.5	24.6	31.6	4.41	1.2
		5	13885	0.13	193	13.4	33.9	4.51	20.8	10.6	5.59	26.5	15.9	20.2	2.77	1.0

$Ce_{CN}/Ce_{CN}^{*}=Ce_{CN}/(La_{CN}Pr_{CN})^{1/2}$

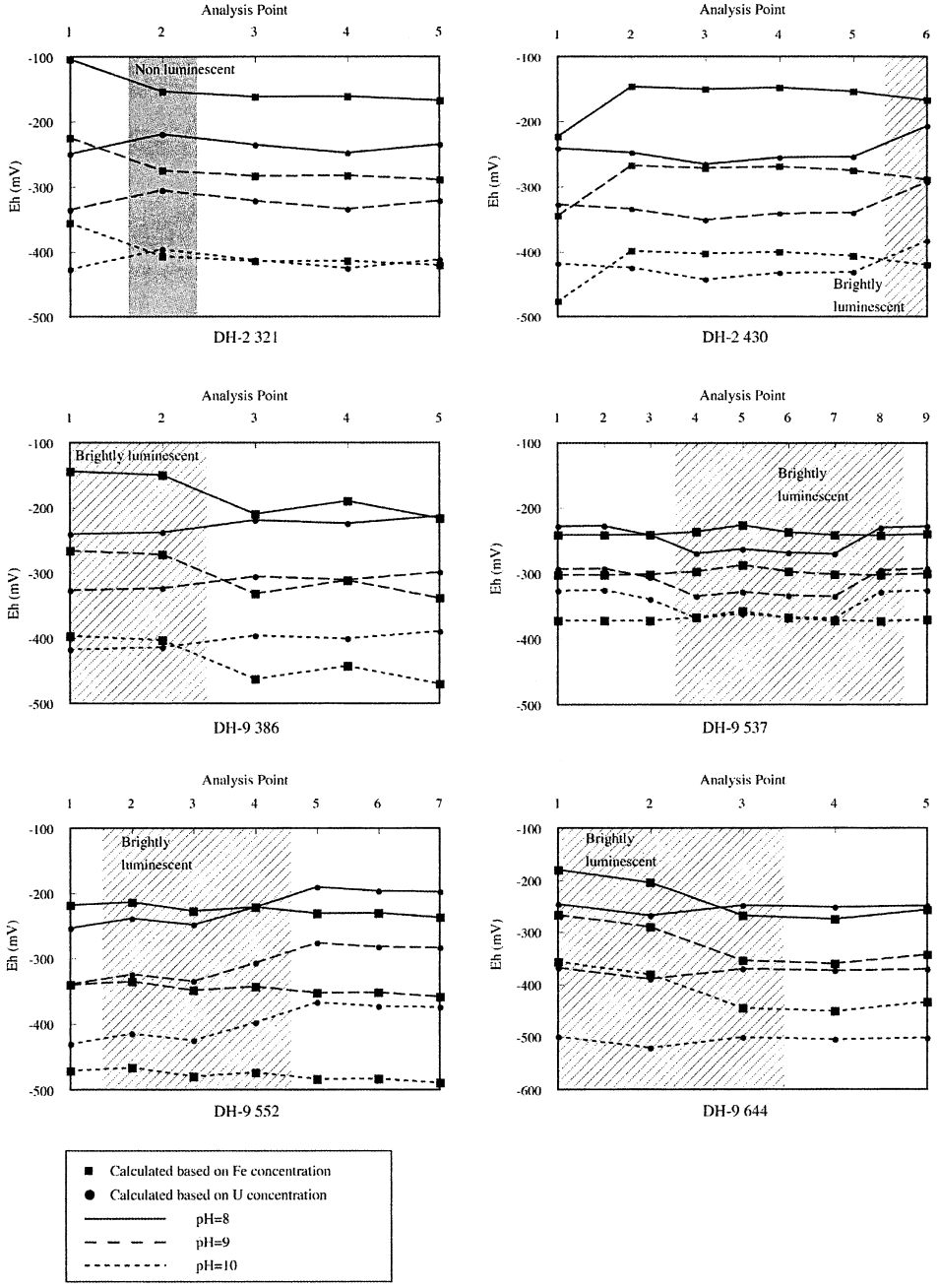

Fig. 3 Calculation results of Eh based on U and Fe concentration in calcite. Each calculation is carried for pH＝8, 9 and 10, respectively.

Table 2 Data set of Tono ground water（Furue *et al.*, 2003）for PHREEQC analysis.

	Chemical Composition (mg/L)															
pH	Temp.	Al	Ca	C	Cl	F	Fe	Mg	Mn	N	K	Si	Sr	Na	S	U (μg/L)
8.5	22.1	0.06	12	39	2.2	2.7	0.46	0.42	0.03	2.9	6.6	7.2	16	20	1.8	0.7

下水のデータ（Table 2）を用いて，PHREEQC（Parkhurst, 1995）によって酸化還元電位が異なる条件でウランおよび鉄の化学種毎の濃度の変化について解析した（Fig. 4）。その結果，ウランでは炭酸錯体および水酸化化合物が，鉄では２価鉄イオン，水酸化化合物，硫化物が，それぞれの元素の主な化学種で

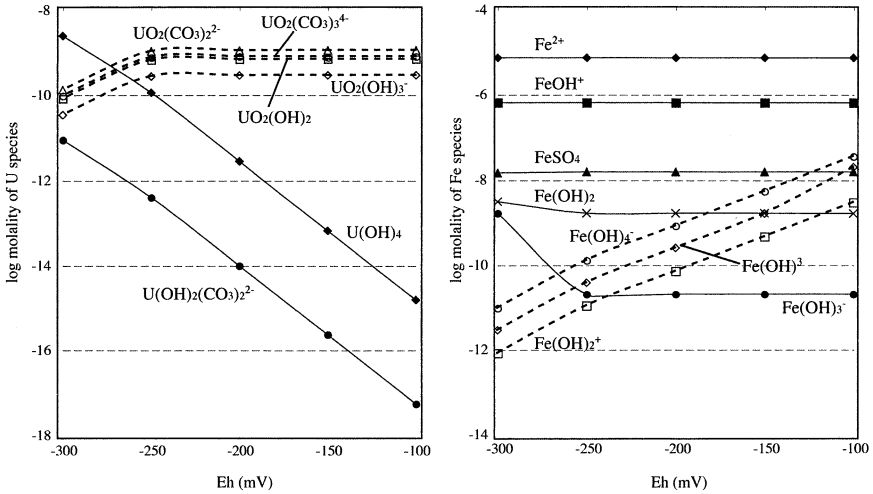

Fig. 4 The calculation results of concentration of each chemical species for U and Fe using PHREEQC. In result of U concentration, solid line shows quadrivalent species and dotted line is hexavalent species. In Fe result, solid line shows divalent species and dotted lines are trivalent species.

あった。それぞれの化学種の濃度については，4価ウランおよび3価鉄の溶存化学種は酸化還元電位とよい相関を示す。しかし，6価ウランと3価鉄の化学種の濃度は酸化還元電位との相関を示さず，6価ウランの化学種は，約−250 mV より還元的な環境では濃度が減少し，2価鉄の $Fe(OH)_2$ および $Fe(OH)_3^-$ は，約−250 mV より還元的な環境では濃度が増加することが認められた。土岐花崗岩中では，浅深度の割れ目に産する黄鉄鉱の溶解が確認されており（Iwatsuki and Yoshida, 1999），黄鉄鉱の溶解より2価鉄が地下水に供給されている可能性があること，また UO_2^{2+} が地下水中で平衡状態であることを考慮すると，以下の Fe^{2+} が UO_2^{2+} を4価ウランへと還元する反応を仮定することで，ウランと鉄の濃度から得られた Eh の値の差および PHREEQC による解析結果が説明できる。

$$2\,Fe^{2+}+UO_2^{2+}+4\,H^+=2\,Fe^{3+}+U^{4+}+2\,H_2O \qquad (11)$$

ウランと鉄から推察した酸化還元電位が大きく異なる分析箇所では，そのような酸化的な地下水によって黄鉄鉱が溶解する環境で方解石が形成された可能性がある。酸化的な地下水による黄鉄鉱の溶解に伴う2価鉄の溶脱が起こる環境として，鉄の化学種の Eh-pH ダイアグラム（Fig. 5）では，pH を8と仮定した場合，地下水の酸化還元電位が約−250 mV より酸化的であることが求められる。このことは，本研究で，pH を8に設定して計算した酸化還元電位が，ウランと鉄

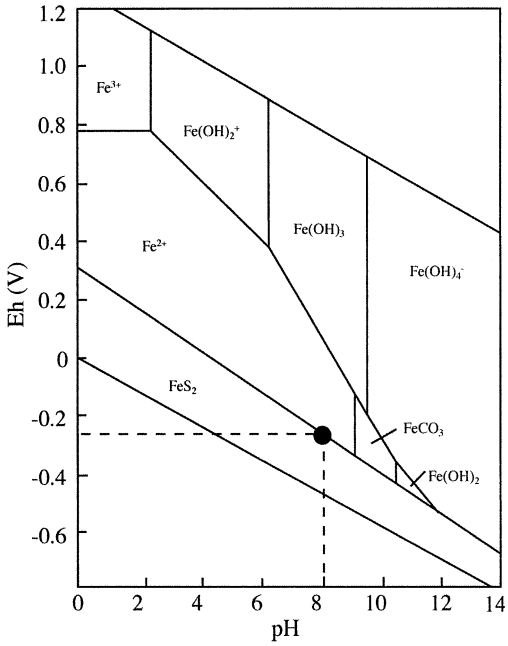

Fig. 5 Eh-pH diagram for iron chemical species. Total iron; 1.34×10^{-4}mM, Total Sulfur; 1.77×10^{-3}mM, Total Carbon; 1.95 mM, Temperature; 19 ℃.

で概ね−200 mV を境にしてそのパターンが対称的になった結果と矛盾しない。つまり，式(5)の酸化還元平衡式による酸化還元反応を仮定した場合，地下水の酸化還元電位が約−200 mV より酸化的な環境で沈殿した方解石は，酸化還元電位を推察するための酸化還元

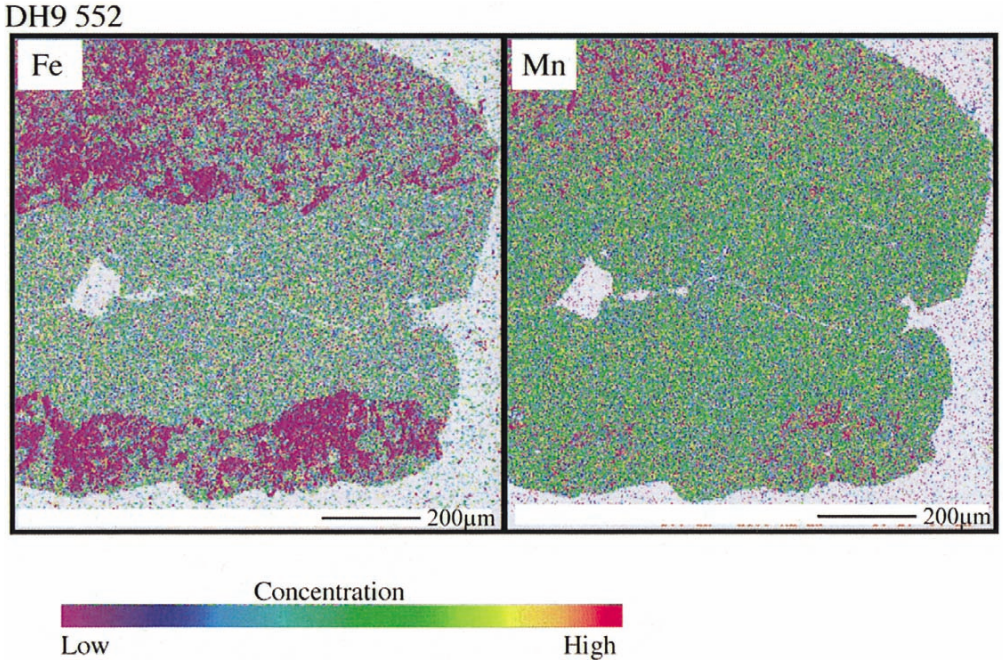

Fig. 6 The micro-chemical mapping result of Fe and Mn concentrations in area of sample DH-9 552 shown in Fig. 1

反応式が平衡を保っておらず，ウランおよび鉄それぞれから推察した酸化還元電位に差が生じたと考えられる。また，ほとんどの試料において，ウランから計算された酸化還元電位が，鉄から計算された酸化還元電位よりも還元的な結果を示した。これは，Eh の値を計算するために用いる２価鉄が式(6)による酸化還元反応により消費されるためだけでなく，pH を８と仮定した場合，地下水の酸化還元電位が約−200 mV より還元的になった場合は，FeS_2として沈殿し，２価鉄が消費されるためであると考えられる。これらのことから，推察した酸化還元電位は，ウランから求めた値は還元側，鉄から求めた値は酸化側に，実際の値よりもずれている可能性がある。従って，実際の方解石沈殿時の酸化還元電位は，これらの不確実性を考慮しなければならない。

一方，各結晶内における Eh の計算値の変化は，観察した CL の変化に対応している。DH−2 430の試料を除いては，CL の明るい箇所でウラン濃度に基づく Eh の値が CL の暗い箇所よりも低い値を示す傾向があった。DH−9 552の試料において，この関係が最も明瞭に確認でき，この場合の CL の明るさの変化に伴う Eh の差は，約50 mV 程度であった。DH−9 552の試料における元素マッピング（Fig. 6）では，CL の明るい箇所で鉄およびマンガンのそれぞれの濃度が高い結果を示した。このことは，それぞれの元素が２価の状態で地下水中に多く存在していたと考えられ，方解石中のウランの濃度に基づく計算の結果から得られた Eh が，より還元的な値を示すことと矛盾しない。

4.2 REE 濃度による酸化還元環境の推察

LAMP-ICP-MS による REE の分析結果を Table 1 に合わせて示す。また，各分析箇所での測定値を，コンドライトで規格化した REE の規格化パターンを Fig. 7 に示す。規格化には Anders and Grevesse（1989）のコンドライトの分析値を用いた。分析の結果，方解石中の REE 存在度パターンは２つに分類できた。１つは軽希土類元素（LREE）に富み，負の Eu 異常を示す REE 存在度パターンであり，この REE 存在度パターンが支配的であった。他方は重希土類元素（HREE）に富み，負の Eu 異常を示さない，もしくは異常の程度が小さい存在度パターンである。これら２つのパターンに試料の深度との相関性は認められず，それぞれの REE 存在度パターンが結晶内で共存している。このことは，少なくとも化学的性質の異なる２種類の地下水が土岐花崗岩中に存在し，それぞれの地下水から方解石が沈殿した可能性を示唆する。Takahashi *et al.*（2002）は，土岐花崗岩と土岐花崗岩中の地下水の REE 濃度を分析し，土岐花崗岩中の地下水の REE 存在度パターンが，水−岩石反

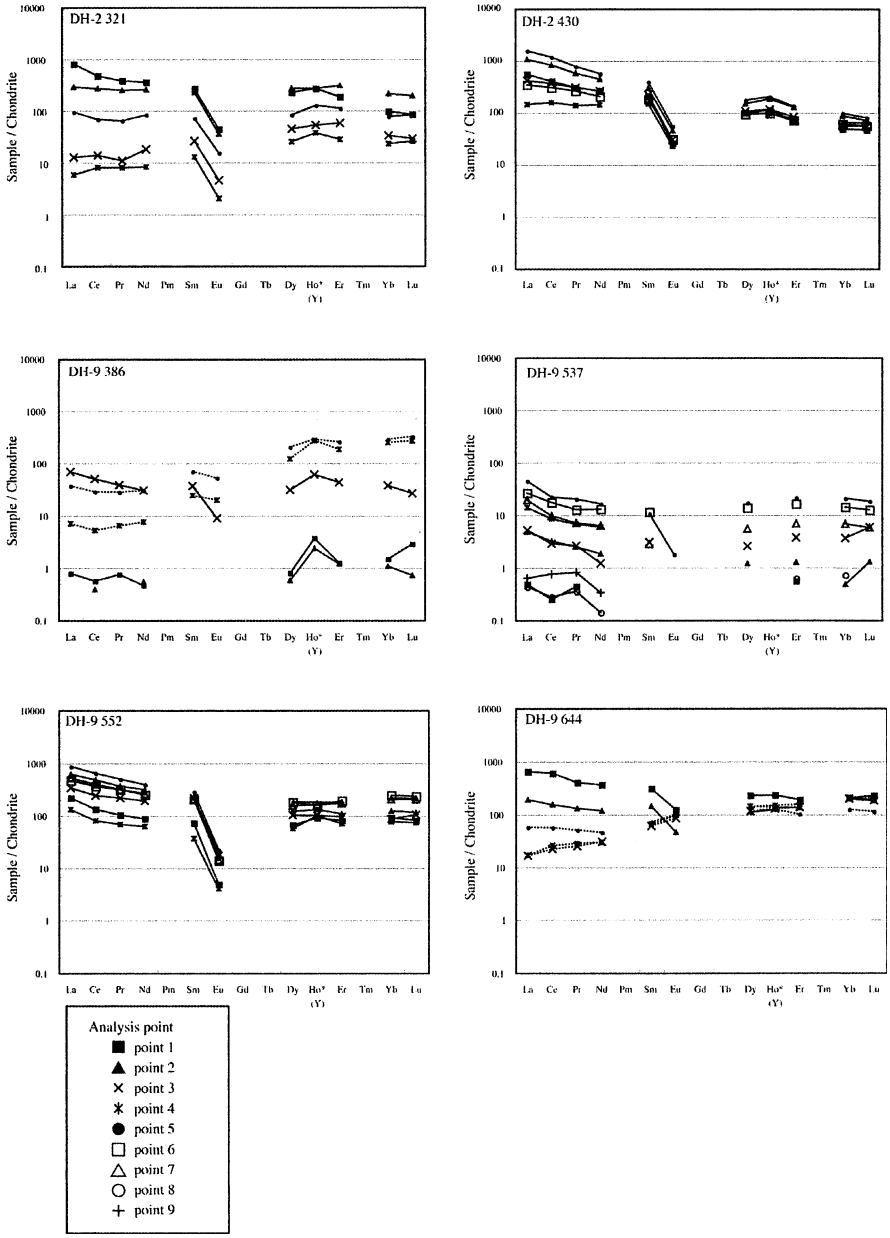

Fig. 7 Chondrite-normalized REE patterns of sampled calcite. Each analysis point coincides with numbers on Fig. 1. Dominant normalized REE pattern of sampled calcite is characterized by enrichment of LREE and negative Eu anomaly (solid line). However, different pattern enriched in HREE and no Eu anomaly is also found (dotted lines).

応によって形成されていることを示した。両者のREE存在度パターンは，負のEu異常を持ち，下に凸のテトラドを示す点で共通している。この特徴は，方解石中のREE存在度パターンにおいて，LREEに富むREE存在度パターンとも同様であることから，方解石中のLREEに富むREE存在度パターンは，水―岩石反応によって形成された地下水中のREE存在度パターンを反映していると考えられる。他方，HREEに富むREE存在度パターンが存在する原因については，現在の地下水とは異なる起源を持つ地下水や，LREEに富む存在度パターンよりもREEの濃度が低いことから，水―岩石反応の程度が比較的小さい地下水から方解石が沈殿した可能性が考えられる。また，Tanaka *et al.*（2004）および田中（2005）は，水

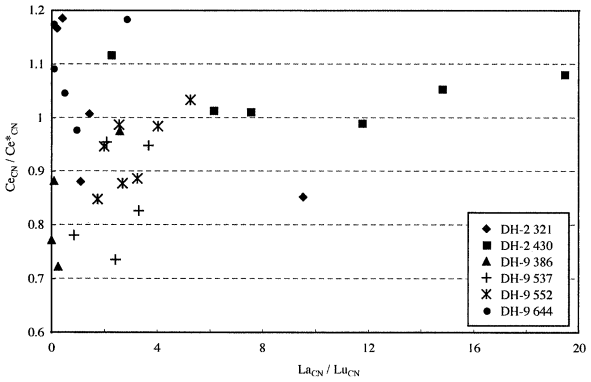

Fig. 8　Ce_{CN}/Ce_{CN}^{*} vs. La_{CN}/Lu_{CN} plots of all analysis points.

溶液―方解石間のREEの分配において，pHや全炭酸濃度の変化に伴う溶液中のREE炭酸錯体効果の変化が重要であることを明らかにしている。Tanaka *et al.*（2004）の実験では，pHの変化によってREEの錯体種が変化する結果が得られていることから，方解石中のREE存在度パターンは，pHや全炭酸濃度の変化にも依存すると考えられる。ただし，いずれのREE存在度パターンにおいてもCe異常の程度を示す$Ce_{CN}/Ce_{CN}^{※}$（$=Ce_{CN}/(La_{CN}Pr_{CN})^{1/2}$）は0.4から1.2の範囲を示し（Fig. 8），大きなCe異常は認められない。セリウムは酸化的な溶液中では，3価から4価へ酸化し，CeO_2として沈殿することで負のCe異常を生じる（Fleet, 1984）。このことから，どちらの存在度パターンを示す方解石においても，現在の地下水と同様な還元環境で沈殿したと考えられ，そのような環境が保持されてきたことが示唆される。

4.3　酸化還元電位の長期的な変遷

本研究の結果より，各方解石結晶内にはCLに反映される化学組成の不均質性が認められ（Fig. 2），この変化は地下水中の化学的環境の変化に依存していると考えられる。各試料内におけるウランおよび鉄の濃度から計算された酸化還元電位は，方解石結晶中のCLの変化と相関性を示しており，地下水の地球化学的環境の変化に伴って，酸化還元電位が変化していたことを示している可能性がある。試料中の酸化還元電位の変化については，pHを一定と仮定した場合，最大で約90 mV程度の差が認められた。このことは，CLに影響を与えるような地下水の化学的環境の変化があった場合においても，酸化還元電位は還元環境を保持していたことを示唆する。REEを対象とした酸化還元電位の解析結果は，地下水の化学的環境の変化は認められたものの，酸化還元環境には大きな変化がなかった可能性を示しており，これらの結果は調和的である。ただし，分析対象の試料で唯一自形を呈した呈するDH-2 430の試料においても，ウラン濃度に基づくEhの計算値に約60 mVの差が認められるた。この試料は伸長した結晶形を示し，CLの変化は認められるものの，その他の結晶形を保存していないことから，結晶の沈殿過程において地下水が高い塩濃度を保持し，地下水の化学的環境は比較的に安定していた可能性があると考えられる。そのため，DH-2 430の試料の内部で認められた酸化還元電位の変化は，方解石が沈殿する過程での地下水の酸化還元電位の変化か，本手法の持つ不確実性による見積もり誤差のどちらか，もしくはその両方を示していると考えられる。このことを明らかにするためには，今後，連続的に結晶形の変化する試料や，結晶形の異なる複数の試料を分析することによって，地下水の化学的環境の変化と酸化還元電位の関係についての情報をより詳細に取得する必要がある。

また，Heydari and Moore（1993）は，地下水の空間的な不均質性について考察し，方解石中に確認できる不均質性がどの程度の空間的な領域の地下水の組成を反映しているかについての問題を提起している。そのため，今後はより広い範囲から試料を採取し解析を行い，試料の空間的な代表性についてのも検討が必要であると考えられる。

5．ま と め

方解石中のウランおよび鉄の濃度から，酸化還元平衡式を仮定して求められた酸化還元電位は，pHを8と仮定した場合，概ね−100 mVから−300 mVの範囲を示し，pHの条件を9，10と変化させるに従い，酸化還元電位は低くなる傾向を示した。結晶中の各分析箇所における計算されたEhの値は，観察したCLの変化に伴って変化していた。この場合の酸化還元電位での変化幅は最大で約90 mV程度であったため，方解石の形成過程で酸化還元電位には90 mV程度の変化があったと考えられる。

一方，REEの分析結果からは，2つの異なるREE存在度パターン規格化パターンが認められた。ただし，どちらの規格化パターンにおいても，Ce異常から考えられる酸化還元電位の変化は認められなかったことから，規格化パターンの変化が地下水の化学的環境の変化を反映していると考えた場合，そのような地

下水の変化があっても酸化還元電位は大きく変化しなかったと考えられる。

今後は地下水の化学的環境の変化と酸化還元電位の変化の相関性について，より詳細な情報を取得することにより，本手法による地下水の化学的環境の変遷をより確実なものにできると考えられる。

謝 辞

本論文を作成するにあたり，貴重なご意見を賜りました慶應義塾大学の鹿園直建教授および匿名の査読者に感謝いたします。

引用文献

Anders, E. and Grevesse, N. (1989) Abundances of elements: meteoric and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197–214.

Arthur, R. C., Iwatsuki, T., Sasao, E., Metcalfe, R., Amano, K. and Ota, K. (2006) Geochemical constraints on the origin and stability of the Tono uranium deposit, Japan. *Geochem.: Explor., Environ., Anal.* **6**, 1–16.

Barnaby, R. J. and Rimstidt, D. J. (1989) Redox condition of calcite cementation interpreted from Mn and Fe contents of authigenic calcite. *Geol. Soc. Am. Bull.* **101**, 795–804.

Carpenter, A. B. and Oglesby, T. W. (1976) A model for the formation of luminescently zoned calcite cements and its implications. *Geol. Soci. Ame. Abst. with Prog.* **8**, 469–470.

Chenery, S. and Cook, J. M. (1993) Determination of Rare Earth Element in single mineral grains by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Jour. Anal. Atom. Spec.* **8**, 299–303.

Curti, E. (1999) Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Appl. Geochem.* **14**, 433–445.

Fleet, A. J. (1984) Chapter 10. Aqueous and sedimentary geochemistry of rare earth element. In: *Rare Earth Geochemistry. Development in Geochemistry Series 2* (ed. Henderson, P.), 342–373 .

Folk, R. L. (1974) The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *Jour. Sed. Petrol.* **44**, 40–53.

Frank, J. R., Carpenter, A. B. and Oglesby, T. W. (1982) Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the Taum Sauk limestone (upper Cambrian), southeast Missouri. *Jour. Sed. Petrol.* **52**, 631–638.

Furue, R., Iwatsuki, T., Mizuno, T. and Mie, H. (2003) Data book on groundwater chemistry in the Tono area. JNC TN 7450 2003-001.

Heydari, E. and Moore, C. H. (1993) Zonation and geochemical patterns of burial calcite cements: upper Smackover formation, Clarke county, Mississipi. *Jour. Sed. Pet.* **63**, 44–60.

糸魚川淳二（1974）瑞浪層群の地質．瑞浪市化石博物館研究報告，**1**，3–7.

Iwatsuki, T. and Yoshida, H. (1999) Groundwater chemistry and fracture mineralogy in the basement granitic rock in the Tono area, Gifu Prefecture, Japan-Groundwater composition, Eh evolution analysis by fracture filling minerals. *Geochem. Jour.* **33**, 19–32.

Iwatsuki, T., Satake, H., Metcalf, R., Yoshida, H. and Hama, K. (2002) Isotopic and morphological features of fracture calcite from granitic rocks of the Tono area, Japan: a promising paleohydrogeological tool. *Appl. Geochem.* **17**, 1241–1257.

Machel, G. H. (2000) Application of Cathodoluminescence to Carbonate Diagenesis. In: *Cathodoluminescence in Geoscience, Springer* (ed. Pagel, M), 271–302 .

Metcalfe, R., Hooker, P. J., Darling, W. G. and Mildowski, A. E. (1998) Dating Quaternary groundwater flow events: a review of available methods and their application. In: *Dating and duration of Fluid Flow and Fluid-Rock interaction Special Publications 144* (ed. Parnell, J.), Geol. Soc. London 233–260.

Mildowski, A. E., Gillespie, M. R., Fortey, N. J., Shephered, T. J., Pearce, J. M. and Metcalfe, R. (1998) The petrology and paragenesis of fracture mineralization in she sellafield area, west

Cumbria. *Proc. York. Geol. Soc.* **52**, 215–241.

Oglesby, T. W. (1976) A model for the distribution of manganese, iron, and mangnesium in authigenic calcite and dolomite cements in the Upper Smackover Formation in eastern Mississippi. M. S. thesis, Columbia, Missouri, University of Missouri, 122

Parkhurst, D. L. (1995) PHREEQC -A computer program for speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations. *U.S. Geological Survey, Water-Resouces Investigations Report* 95–4227.

Suzuki, K. and Adachi, M. (1998) Denudation history of the high T/P Ryoke metamorphic belt, southwest Japan: constraints from CHIME monazite ages of gneisses and granitoids. *Jour. Met. Geol.* **16**, 23–37.

Takahashi, Y., Yoshida, H., Sato, N., Hama, K., Yusa, Y. and Shimizu, H. (2002) W- and M- type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chem. Geol.* **184**, 311–355.

Tanaka, K., Ohta, A. and Kawabe, I. (2004) Experimental REE partitioning between calcite and aqueous solution at 25℃ and 1 atm: Constraints on the incorporation of seawater REE into seamount-type limestones. *Geochem. Jour.* **38**, 19–32.

田中万也（2005）海成石灰岩と分配係数を用いた古代海水の希土類元素存在殿新しい推定法. 地球化学, **39**, 65–72.

Terakado, Y. and Masuda, A. (1988) The coprecipitation of rare-earth elementswith calcite and aragonite. *Chem. Geol.* **69**, 103–110.

Wallin, B. and Peterman, Z. (1999) Calcite fracture fillings as indicators of paleohydrology at laxemar at the Aspo Hard Rock Laboratory, Southern Sweden. *Appl. Geochem.* **14**, 953–962.

Wikberg, P. (1997) Äspö hard Rock Laboratory. Proc. Workshop on Hydrochemical Stability and Origin and Evolution of Deep Saline Groundwaters, Male, Sweden, 17–18 March 1997, SKB Progress Report HRL-97–25.

Zhong, S. and Mucci, A. (1995) Partitioning of rare-earth elements (REE) between calcite and seawater solutions at 25 ℃, 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 443–453.