

東濃ウラン鉱床周辺堆積岩中炭酸塩鉱物の 希土類元素に関する地球化学的研究

——高レベル放射性廃棄物地層処分にに関するナチュラルアナログ研究の例——

土 橋 竜 太*・鹿 園 直 建*

(2007年12月15日受付, 2008年6月30日受理)

Geochemical study of rare earth elements in carbonate minerals in sedimentary rocks around Tono uranium deposit, central Japan

——An example of natural analogue study of geological disposal of
high-level nuclear waste——

Ryuta DOBASHI* and Naotatsu SHIKAZONO*

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Keio University,
3-14-1, Hiyoshi Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan

Carbonate minerals are ones of the most ubiquitous authigenic minerals in the sedimentary rocks. Therefore, we studied these minerals in order to clarify the retardation effect of radioactive elements, Am and Cm due to the incorporation of rare earth elements into carbonates.

The light rare earth element concentrations of carbonates in the sedimentary rocks in Tono uranium mine area, central Japan, are high compared to those of the bulk rock. Since light rare earth elements are chemical analogues to Am and Cm, it is likely that carbonates easily incorporate them. Therefore, it is expected that incorporation of Am and Cm into carbonates can retard long-term migration of these elements.

Calculations of the partitioning of rare earth elements between carbonates and groundwater suggest that the ionic radius and charge influence significantly the incorporation of Am and Cm into carbonates under actual underground geological environment.

Key words: carbonate, rare earth elements, partitioning, ionic radius, uranium deposit, natural analogue study

1. はじめに

わが国における高レベル放射性廃棄物とは原子力発電の使用済み核燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃液をガラスで固化したガラス固化体である。地層処分においては、このガラス固化体を金属からなる

* 慶應義塾大学理工学研究科開放環境科学専攻環境資源エネルギー専修

〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

オーバーパックおよび主として粘土鉱物からなる緩衝材によって覆った人工バリアと、地層という天然バリアからなる多重バリアシステムによる処分方法が考えられている。天然バリアでは、岩石中の鉱物による放射性核種の吸着、取り込み、岩石中へのマトリックス拡散等により放射性核種の移行を遅らせる効果（遅延効果）が働くため、天然バリアは放射性核種を人間・生物圏から隔離する能力を持っている。高レベル放射性廃棄物（使用済み核燃料）の放射線量レベルが自然の

1993; Utada, 2003)。以下ではこれらの研究成果に基づいて、調査地域の地質概要を示す。

鉍床は各堆積盆地に発達するチャンネル構造と呼ばれる基盤花崗岩と新第三紀層との不整合面の凹所に形成されている（動燃，1994）。すなわちおおむね新第三紀層堆積前の古河川系によって形成された構造と堆積物に強く規制されて分布している（糸魚川，1974）。鉍床の母岩は土岐夾炭層の礫岩，アルコース砂岩，炭質砂岩，凝灰質砂岩，泥岩および明世累層の含軽石凝灰質砂岩，細礫礫岩等である（動燃，1994）。本地域では，土岐川北方域の土岐盆地北部から可児盆地東部にかけて，10余の鉍床が発見されている（Doi *et al.*, 1975; 小林，1989）。本研究ではもっとも規模の大きい月吉鉍床付近の堆積岩を研究対象とした。

月吉鉍床の地質は先新第三紀花崗岩類を基盤として，これを不整合に覆う中新世瑞浪層群，さらにこれらを不整合に覆う鮮新世瀬戸層群からなる。瑞浪層群は下位より土岐夾炭層下部層，同累層上部，明世累層，宿洞累層および生俵累層が分布している（糸魚川，1974）。

本地域の瑞浪層群は新第三紀層堆積前の古河川系によって形成されたチャンネル構造を埋めた形で，隆起・沈降を繰り返しながら堆積した。このチャンネル構造は走向がほぼ東西の月吉断層によって規制されている（糸魚川，1974）。

本地域の新第三紀層の基盤である花崗岩類は，白亜紀末～古第三紀の土岐花崗岩であり，粗～細粒黒雲母花崗岩が卓越している。一般に本花崗岩は深層風化を受けており，不整合面下10 m 位までは脆弱である。またしばしば，粘土化，緑泥石化の変質および黄鉄鉱の鉍染ならびに多くの方解石細脈が認められている（Utada, 2003）。

土岐夾炭累層はこの地域で産する亜炭の母岩である。本郷累層（糸魚川，1974）の一部まで含んだ瑞浪層群下部の淡水成堆積層にあたる。土岐夾炭累層下部層は基盤の花崗岩類を不整合に覆い，その分布はほぼ月吉チャンネルと一致している（糸魚川，1974）。基底層は一般に礫岩であり，層厚は30 m に達する。この礫岩の上位は砂岩か砂質泥岩で構成され，亜炭層とごく一部凝灰岩をはさむ（動燃，1994）。

土岐夾炭累層上部層は灰緑色凝灰質砂質泥岩～泥質砂岩から構成され，風化すると黄色化し脆弱になる，通称「鬼サバ」と呼ばれる特徴的岩相が発達してい

る。これは層厚変化の激しい砂質軽石凝灰岩層であり，大きな軽石および黒色火山岩片が多量に含まれ，斑状の外観を呈する地層で，最大層厚は60 m と推定されている（動燃，1994）。また，上部では炭質物片を含み，典型的鬼サバを欠く場合でも軽石に富み，軽石凝灰岩，細粒凝灰岩を伴うことがある。

明世累層は土岐盆地全域に広く分布し，下部には礫岩，砂岩，泥質細粒砂岩が発達するが，一般に火山性物質が多く，細粒～中粒の凝灰質砂岩，凝灰質泥岩を主体としており，数枚の凝灰岩を挟在する海成層である（糸魚川，1974）。

生俵累層は基底層に名滝礫岩（糸魚川，1974）と呼ばれる礫岩～砂岩を挟在する厚いシルト岩である。シルト岩は海綿化石，ういの棘化石，珪藻化石に富み，貝化石も産する。層厚は50 m 以上である（糸魚川・津田，1985; 糸魚川，1992）。

瀬戸層群は下位より土岐口陶土層および土岐砂礫層からなる。土岐口陶土層は本地域における陶土鉍床を形成しており，その分布範囲は偏っている（動燃，1994）。

3. 試料，および分析方法

3.1 試料

本研究で用いた試料は東濃ウラン鉍床地域の月吉鉍床付近から得られたボーリングコア（岐明4, 6, 26, 42, 63, 84, 90, 112, 114, 115, 116, 117, 120, 121, 123, 137, 141, 151, 171, 229号），および月吉断層から離れたところのボーリングコア（MSB-2, MSB-3）の計22本から，炭酸塩鉍物の多く含まれる部分（主に土岐累層下部，このほかに土岐累層上部，明世累層，基盤花崗岩）を計89ヶ所において各約100～200 g の試料を採取した。Fig. 2に研究対象ボーリングコアの位置を示す。各ボーリングは，堆積岩（瀬戸，生俵，明世，土岐累層）を対象になされており，基盤岩（花崗岩）に達したところで掘削を終了している。深さは各ボーリングにより異なるが，おおむね200 m 弱である。各試料の採取深度はTable 1～4のサンプル番号中に記した。

3.2 分析方法

3.2.1 鉍物の同定 粉末にした岩石試料を用いて粉末X線回折法（XRD）により鉍物の同定を行った。分析条件は以下の通りである。使用装置：RINT 1500，管球：Cu-K α ，電圧：40 kV，電流：20 mA，スキャンスピード：4.00°/min，測定範囲：4°～40°。

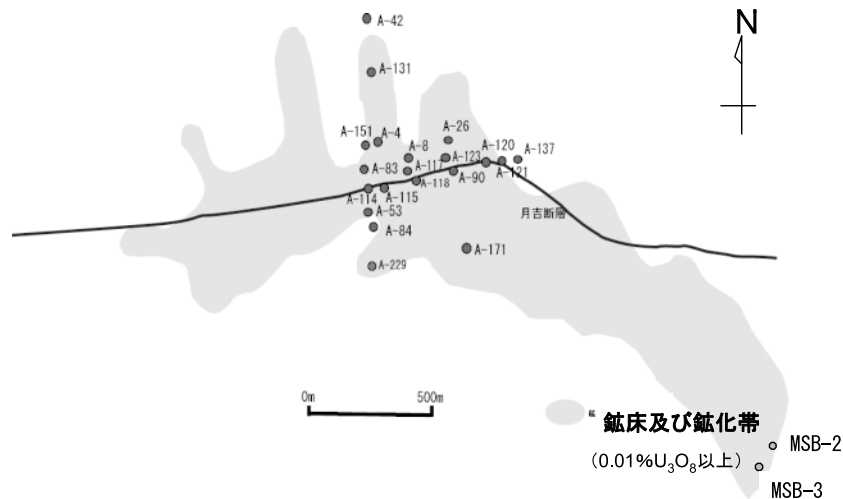


Fig. 2 Sampling point of boreholes.

3.2.2 全岩希土類元素の定量 粉末にした岩石試料0.05 gを15 ml フッ素樹脂容器に量り取り, HF(46 wt%) = 1 ml, HClO₄(60 wt%) = 0.8 ml, HCl(35 wt%) = 0.5 ml, HNO₃(69%) = 0.5 ml を 加 え, 120°C (ホットプレートの目盛の数値) 程度の低温で一週間温めながら分解した。完全に分解後, MilliQ 水を加え, 再び120°C 程度で温めて蒸発させた。これを3回繰り返し, 酸を飛ばした。その後 HNO₃(69%) = 2.5 ml を加え半日温め, この溶液を MilliQ 水で50 g に定量した。この溶液2 ml に100 ppb の In = 1 ml, 3.5% HNO₃ = 7 ml を加えたものを分析溶液とした。

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) (横河電気社製 HP 4500) を用いて, 岩石試料中の希土類元素の含有量を測定した。

3.2.3 炭酸塩鉱物中希土類元素の定量 炭酸塩鉱物を分解するため, 試料0.2 gを15 ml フッ素樹脂容器に量り取り, 1 M 酢酸溶液10 ml を加えて15時間放置し, 試料を分解した。東洋濾紙の5 C のろ紙でろ過後, ろ液をホットプレート上で加熱し蒸発乾固させた。これに HNO₃ = 2.5 ml を加え半日温め, この溶液を MilliQ 水を加えて50 g に定量した。この試料溶液を ICP-AES と原子吸光法を用いて主成分 (Ca, Mg, Mn, Na, K) を, ICP-MS で希土類元素を測定した。この方法は岡井 (1998) に従った。

4. 分析結果

4.1 鉱物同定の結果

XRD 測定結果より, 岩石中に含まれている各鉱物のピーク相対強度を Table 1 に示した。相対強度はそ

れぞれの鉱物の一番強いピーク強度を100としている。また代表的な XRD チャートの例を Fig. 3 に示す。

主な鉱物は石英と斜長石で, カリ長石, 角閃石, 黒雲母も確認された。石英や斜長石はほとんどの試料において確認でき, 最も多く含まれ岩石の大部分を構成している。しかし, カリ長石は少なく, 角閃石はまれであった。このほかに少量の石膏, 黄鉄鉱がほとんどの試料で確認できた。沸石として, ヒューランダイト, クリノプチロライト, アナルサイム, チャバザイト, モルデナイトが確認できた。特にヒューランダイト, クリノプチロライトは多く見られたが, 深層ほど多く, また土岐累層下部でよく見られた。

炭酸塩鉱物ではカルサイト, ドロマイト, シデライトが確認できた。しかし, 炭酸塩鉱物の多くはカルサイトで, ドロマイト, シデライトはまれであった。

スメクタイトはどの試料でも確認できたが, 明世累層では土岐累層に比べて強度が弱かった。

4.2 炭酸塩鉱物中の主成分元素, 微量元素の分析結果

1 M 酢酸分解法により得られた溶液中の Ca, Mg, Fe, Mn は全て炭酸塩鉱物から溶け出たとし, 成分濃度から炭酸塩鉱物の重量を求めた。Table 2 に炭酸塩鉱物中の主成分元素濃度を示す。また, 炭酸塩を除いたバルク試料中と炭酸塩鉱物中の希土類元素を Table 3, 4 に, 各層の炭酸塩鉱物のコンドライト規格化希土類元素パターン (各層の平均値) を Fig. 4 に示す。

Table 1 Relative intensity of X-ray diffraction.

Sample No.	Formation	Sm	Qz	Pl	Cal	Cli	Heu	Other minerals
112-123.0	T	89	100	26	75	5	n.d.	Cha 8, Gyp 14
114-51.0	A	37	100	75	n.d.	n.d.	n.d.	
114-76.1	UT	67	n.d.	100	45	n.d.	n.d.	
114-90.0	UT	64	100	75	n.d.	n.d.	n.d.	Sid 15
114-115.8	LT	81	12	100	18	n.d.	n.d.	Py 9
114-132.3	LT	100	n.d.	40	45	n.d.	n.d.	
114-133.8	LT	34	36	100	n.d.	n.d.	n.d.	Cha14
114-135.2	LT	44	100	65	25	9	13	
114-136.1	LT	85	100	86	55	n.d.	n.d.	Orth 75
114-172.3	B	49	90	30	100	n.d.	n.d.	Orth35
115-114.0	LT	78	100	35	22	n.d.	n.d.	
115-115.2	LT	2	59	100	5	4	n.d.	Anal 13, Orth 10
115-120.0	LT	100	n.d.	37	n.d.	n.d.	n.d.	
115-123.3	LT	66	37	100	22	n.d.	26	Orth 18
115-124.6	LT	57	100	47	9	n.d.	n.d.	
115-157.0	B	n.d.	100	n.d.	71	n.d.	n.d.	Orth 20
116-7.5	A	18	16	100	23	n.d.	n.d.	Amp 9, Mor 12 Sid 12
116-88.0	LT	12	4	100	4	n.d.	n.d.	Anal 16, Cha 14
116-118.0	B	n.d.	100	37	1	n.d.	n.d.	
116-129.5	LT	6	100	82	9	7	8	Amp 4, Orth 10
117-64.0	UT	77	43	100	9	n.d.	8	
117-70.0	LT	100	n.d.	57	21	n.d.	20	Anal 10, Py 13
117-77.0	LT	100	n.d.	83	13	n.d.	24	Bio 4
117-79.7	LT	63	13	100	30	n.d.	n.d.	Amp 4, Anal 19, Cha 8
117-93.5	LT	68	20	100	16	n.d.	n.d.	Cha 23
117-124.5	LT	5	6	100	4	n.d.	n.d.	Cha 3
117-133.0	LT	2	100	45	2	n.d.	n.d.	
120-40.4	A	72	100	78	n.d.	n.d.	n.d.	Dol 27
120-59.0	A	40	n.d.	53	100	n.d.	n.d.	
120-68.5	UT	57	30	100	22	n.d.	n.d.	Amp 8
120-73.9	UT	23	10	100	10	17	27	Sid 12
120-81.6	LT	80	100	40	n.d.	15	n.d.	
120-87.0	LT	79	100	45	41	n.d.	n.d.	Sid 17
120-89.2	LT	83	15	100	25	n.d.	23	Amp 15, Cha 11
121-127.5	LT	47	100	30	44	n.d.	n.d.	
121-146.0	LT	n.d.	7	100	7	n.d.	n.d.	
123-130.0	LT	66	100	48	20	n.d.	n.d.	
137-54.0	O	57	44	100	24	n.d.	30	Orth 31, Sid 17, Cha 25
137-140.0	LT	1	100	9	7	n.d.	n.d.	
141-118.7	LT	82	n.d.	100	26	n.d.	n.d.	
141-128.0	LT	87	100	28	23	n.d.	n.d.	
141-160.6	LT	n.d.	100	65	15	n.d.	21	Cha 30, Dol 10, Py 13
151-90.0	A	15	39	100	20	n.d.	34	α -Cri 31
151-112.0	UT	5	100	68	2	n.d.	n.d.	
171-50.0	UT	29	8	100	59	n.d.	n.d.	

171-55.5	LT	n.d.	100	42	3	n.d.	n.d.	Orth 10, Mor 9
171-56.1	LT	94	27	100	17	10	n.d.	Cha 18, Py 18
171-85.1	LT	28	83	100	23	4	n.d.	Cha 11, Py 11
171-88.0	LT	12	10	100	4	18	8	Orth 7, Amp 6
229-45.0	A	6	n.d.	100	17	n.d.	n.d.	Gyp 25
229-75.5	UT	31	n.d.	100	20	n.d.	n.d.	
229-105.0	LT	100	n.d.	83	16	n.d.	n.d.	
26-172.1	B	56	100	49	13	n.d.	n.d.	Orth 100
26-172.7	B	2	55	100	32	7	11	Amp 2, Cha 2, Sid 4, Py 3
42-108.8	A	71	57	100	16	n.d.	n.d.	Gyp 38
42-118.0	T	33	100	42	4	n.d.	n.d.	Cha 12, Orth 100
4-75.0	UT	70	n.d.	100	18	20	n.d.	
6-118.6	T	17	8	100	10	4	7	Cha 19
63-110.0	LT	100	n.d.	36	15	n.d.	n.d.	Orth 12, Dol 10
63-113.0	LT	53	39	100	12	n.d.	8	Cha 11, Py 7
63-118.0	LT	65	98	100	25	n.d.	12	Anal 21, Bio 8
83-140.0	T	96	32	100	23	16	41	Orth 12
84-105.5	LT	49	100	62	6	n.d.	11	Amp 11
84-124.5	LT	100	n.d.	75	n.d.	n.d.	n.d.	
90-64.0	T	100	14	61	22	n.d.	20	
90-102.0	T	47	n.d.	100	10	n.d.	24	Orth 37, Cha 42, Sid 8
90-110.0	T	100	n.d.	50	n.d.	20	n.d.	
90-123.0	T	98	6	100	19	n.d.	n.d.	Cha 9
90-123.7	T	58	76	100	14	8	19	Cha 21
MSB2-21	A	100	n.d.	12	3	n.d.	n.d.	Sid 7
MSB2-51	A	100	41	40	21	32	n.d.	α -Cri 35
MSB2-54	A	100	33	52	18	n.d.	68	α -Cri 25, Sid 24
MSB2-57	A	100	17	39	10	10	22	Gyp 10, Py 12
MSB2-77.9	A	100	27	69	20	n.d.	52	α -Cri 73, Dol 10
MSB2-102	T	22	10	100	7	5	n.d.	Amp 8, α -Cri 10
MSB2-133.5	LT	29	22	100	11	11	n.d.	Sid 7
MSB3-5	A	10	9	100	3	6	7	α -Cri 3, Sid 3, Py 2
MSB3-7.1	A	6	25	100	18	5	n.d.	α -Cri 10
MSB3-22.1	A	21	10	100	n.d.	62	n.d.	Sid 7
MSB3-39.7	A	36	13	100	8	9	n.d.	Sid 9
MSB3-64	A	100	32	44	18	n.d.	13	Mor 27, α -Cri 24, Sid 13
MSB3-74.8	A	100	20	69	13	18	n.d.	Orth 30, Sid 8
MSB3-89.3	T	32	10	100	5	13	n.d.	Bio 4, α -Cri 7, Orth 14, Sid 21
MSB3-99.1	T	43	23	100	18	9	n.d.	Sid 5
MSB3-100.8	T	100	n.d.	77	n.d.	12	n.d.	Sid 10, Mag 20, α -Cri 16
MSB3-129.6	T	6	11	100	3	n.d.	6	Py 4
MSB3-131	T	3	60	100	67	n.d.	n.d.	α -Cri 2
MSB3-149	LT	4	18	100	3	n.d.	n.d.	
MSB3-181	LT	1	100	50	1	n.d.	n.d.	Bio 1, α -Cri 3, Sid 1

n.d.: not detected, O: Oidawara, A: Akeyo, T: Toki, UT: Upper Toki, LT: Lower Toki, B: Basement (granite). Sm: smectite, Qz: quartz, Pl: plagioclase, Cal: calcite, Cli: clinoptilolite, Heu: heulandite, Cha: chabazite, Gyp: gypsum, Sid: siderite, Py: pyrite, Orth: orthoclase, Dol: dolomite, α -Cri: α -cristobalite, Anal: analcime, Amp: amphibole, Hb: hornblende, Mor: mordenite, Bio: biotite.

Sample No. A-B means A: drill-core (Fig. 2) B: depth (m).

Relative intensity value for each mineral was calculated from the maximum intensity for each mineral.

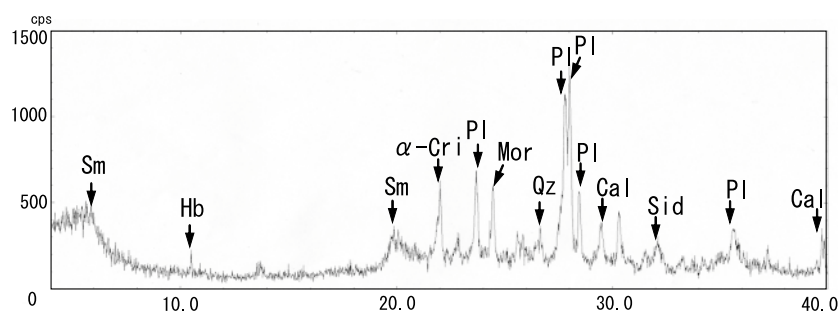


Fig. 3 A Result of X-ray diffraction analysis (Sample 116-7.5). Sm: smectite, Hb: hornblende, α -Cri: α -cristobalite, Pl: plagioclase, Mor: mordenite, Qz: quartz, Sid: siderite, Cal: calcite, Anal: analcime.

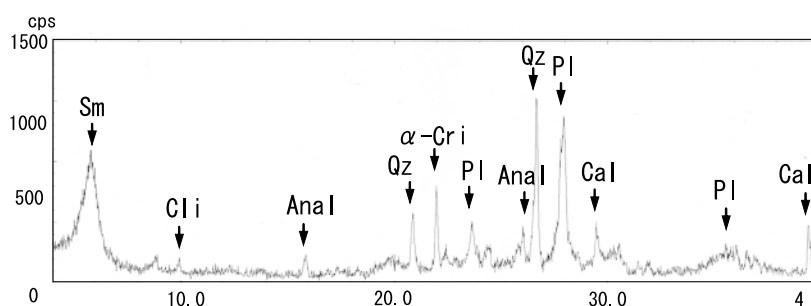


Fig. 3 B Result of X-ray diffraction analysis (Sample 63-118.0).

5. 考 察

5.1 炭酸塩鉱物のコンドライト規格化希土類元素パターンとテトラド効果

Fig. 4に示したコンドライト規格化希土類元素パターンにはテトラド効果がみられる。テトラド効果とは希土類元素の物理化学的パラメーターが、原子番号順に La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho, Er-Tm-Yb-Lu と4つずつを組とする4本の曲線で表されるというものである (Peppard *et al.*, 1969)。Ce 異常, Eu 異常, Pm のデータの不足により軽希土類元素側でははっきり現れないことが多く, 3番目と4番目, 特に3番目に強く現れることが多い (Kawabe *et al.*, 1999)。

テトラド効果を見分ける指標として以下の式が用いられる。

$$(Dy)_{CN}/(Dy^*)_{CN} = (Dy)_{CN} / \{(Gd)_{CN}^{1/3}(Ho)_{CN}^{2/3}\} \quad (1)$$

ここで, $(Dy)_{CN}$, $(Gd)_{CN}$, $(Ho)_{CN}$: コンドライトで規格化した値。

$(Dy)_{CN}/(Dy^*)_{CN} > 1$ なら M 型, $(Dy)_{CN}/(Dy^*)_{CN} < 1$ なら W 型のテトラド効果を示す (Irber, 1999)。

東濃ウラン鈹床では花崗岩と地下水の水-岩石反応により花崗岩から希土類元素が地下水へと溶出し, 花崗岩では M 型テトラド効果, 地下水では W 型テトラド効果が見られる。また, 花崗岩から溶けた希土類元素が地下水により堆積岩中へ運ばれて, 堆積岩には W 型のテトラド効果が見られることが明らかにされている (Takahashi *et al.*, 2002)。よって, 炭酸塩鉱物中の希土類元素のテトラド効果を見ることで, 炭酸塩鉱物の起源を知ることができる。

Fig. 5には炭酸塩鉱物の $(Dy)_{CN}/(Dy^*)_{CN}$ は1付近, または1以下 (W 型) であることが示されている。よって炭酸塩鉱物中の希土類元素パターンは地下水と同じ W 型か, テトラド効果が現れていないことを示しており, M 型のテトラド効果が現れている試料は無い。また, バルク試料より炭酸塩鉱物の方が W 型が強く現れている (Fig. 5)。炭酸塩鉱物は自生鉱物であり源岩中にはあまり含まれていないことから, 希土類元素は炭酸塩鉱物中に地下水から取り込まれたと考え

Table 2 Major element concentration of carbonate minerals.

Sample No.	Ca	Mg	Fe	Mn	Na	K	炭酸塩の抽出量(g)
112-123.0	37.3	1.52	0.76	0.74	1.64	0.23	1.78E-02
114-115.8	33.1	4.04	1.38	0.19	6.68	12.7	5.64E-03
114-132.3	36.7	1.44	1.65	0.94	1.76	0.22	2.30E-02
114-133.8	28.6	3.88	6.89	0.40	6.22	11.1	4.34E-03
114-135.2	34.3	1.92	3.15	0.54	2.69	7.60	7.92E-03
114-136.1	22.1	4.48	14.1	0.47	4.66	0.74	6.24E-03
114-172.3	11.9	9.66	17.74	n.d.	1.68	8.01	1.32E-02
114-51.0	31.5	3.35	4.67	0.40	8.15	1.03	2.13E-03
114-76.1	40.1	n.d.	0.76	n.d.	10.33	2.33	2.52E-03
114-90.0	37.6	1.61	0.30	n.d.	7.69	1.07	3.47E-03
115-114.0	14.4	9.64	14.8	0.08	8.49	6.15	8.78E-03
115-115.2	32.1	3.39	3.06	0.13	11.4	31.85	1.97E-03
115-120.0	20.4	9.96	7.03	n.d.	1.14	0.21	6.90E-03
115-123.3	38.4	0.79	0.70	1.11	1.07	0.14	2.58E-02
115-124.6	30.6	3.96	4.45	0.26	5.81	13.27	4.72E-03
115-157.0	39.7	n.d.	0.38	0.12	0.07	0.16	5.46E-02
116-118.0	17.7	1.56	23.9	0.36	26.0	18.5	2.57E-04
116-129.5	33.7	1.94	3.92	0.37	6.59	16.1	3.62E-03
116-7.5	37.8	1.18	0.28	0.29	3.18	3.86	7.26E-03
116-88.0	36.2	2.03	0.33	0.82	1.59	12.4	7.77E-03
117-124.5	27.4	5.29	5.85	0.43	6.44	18.5	2.02E-03
117-133.0	34.1	2.10	3.10	0.45	1.66	4.57	2.57E-03
117-64.0	34.0	3.48	1.19	0.24	3.82	11.6	4.77E-03
117-70.0	34.4	3.03	1.20	0.49	4.70	14.4	6.89E-03
117-77.0	34.5	2.71	1.80	0.23	5.32	14.2	4.78E-03
117-79.7	22.9	8.02	6.82	0.37	2.51	2.39	1.04E-02
117-93.5	33.3	2.71	2.82	0.67	4.44	9.69	6.40E-03
120-40.4	36.9	1.83	0.68	0.09	6.23	1.48	3.09E-03
120-59.0	38.0	0.80	0.92	0.15	6.16	13.7	3.82E-03
120-68.5	38.7	0.66	0.34	0.12	5.02	13.5	3.81E-03
120-73.9	37.0	1.64	0.60	0.22	5.29	23.9	3.19E-03
120-81.6	34.0	2.49	3.12	n.d.	6.57	1.38	6.72E-03
120-87.0	10.9	6.04	25.04	n.d.	4.48	1.87	1.28E-02
120-87.0	33.0	2.19	4.88	n.d.	6.77	0.86	6.04E-03
120-89.2	32.5	2.50	4.60	0.22	5.68	13.8	6.06E-03
121-127.5	39.5	0.16	0.38	0.35	0.83	0.16	3.37E-02
121-127.5	38.5	0.40	0.52	0.68	1.12	2.03	2.86E-02
121-146.0	33.4	3.33	2.05	0.23	1.22	5.83	8.05E-03
123-130.0	33.7	3.20	2.33	0.75	4.24	0.75	7.71E-03
137-140.0	38.5	0.15	0.50	1.11	0.78	1.33	1.37E-02
137-54.0	35.8	1.91	1.53	0.17	6.25	6.36	3.35E-03
141-118.7	36.2	2.27	0.90	n.d.	6.61	0.49	6.76E-03
141-128.0	33.7	3.15	2.40	1.22	3.85	0.39	1.17E-02
141-160.6	39.8	0.17	0.08	0.84	1.09	0.11	2.47E-02
151-112.0	37.2	0.45	1.39	1.29	0.77	1.83	1.87E-02

Weight% for Ca, Mg, Fe, and Mn, and ppm for Na and K.

151-90.0	36.1	1.88	1.19	0.33	1.60	15.0	3.04 E-03
171-50.0	36.1	1.56	1.64	0.39	10.4	14.8	3.50 E-03
171-55.0	22.1	5.24	12.31	0.48	16.3	13.4	1.09 E-03
171-56.1	31.8	4.74	1.61	0.32	5.37	13.9	5.63 E-03
171-85.1	34.9	2.12	1.98	0.68	2.03	5.16	9.51 E-03
171-88.0	27.8	3.23	8.31	0.90	7.70	19.8	3.91 E-03
229-105.0	31.6	5.47	1.06	0.22	7.35	1.13	5.61 E-03
229-45.0	39.9	0.00	0.16	0.00	19.2	5.45	1.15 E-03
229-75.5	35.2	2.82	1.19	0.78	7.86	0.99	3.56 E-03
26-172.1	28.6	5.36	4.47	0.35	8.19	12.52	5.22 E-03
26-172.7	38.8	0.21	0.59	0.57	0.88	3.33	1.38 E-02
42-108.8	37.7	0.95	0.84	0.29	6.23	17.3	4.20 E-03
4-75.0	32.4	3.97	2.61	0.84	8.96	1.09	5.23 E-03
6-118.6	33.0	3.75	1.71	0.43	5.66	13.0	4.97 E-03
63-110.0	33.8	3.68	1.03	0.27	3.84	12.0	5.77 E-03
63-113.0	33.4	3.95	1.03	0.26	4.51	11.5	4.96 E-03
63-116.0	34.4	2.34	2.23	0.56	2.73	8.00	7.61 E-03
63-118.0	37.1	1.04	1.43	0.31	6.46	17.6	2.79 E-03
83-140.0	29.7	4.79	3.93	0.48	6.11	17.3	5.54 E-03
84-105.5	29.0	5.79	3.59	0.23	9.85	1.00	3.12 E-03
84-124.5	39.2	0.27	0.65	1.18	0.13	0.02	8.10 E-02
84-125.5	23.5	4.94	11.67	0.55	6.86	0.52	5.56 E-03
90-102.0	37.7	1.35	0.32	0.23	4.56	12.5	3.81 E-03
90-110.0	30.7	5.37	2.23	1.47	11.7	1.18	4.62 E-03
90-123.0	31.9	4.27	2.29	0.35	6.03	16.3	4.90 E-03
90-123.7	30.4	5.04	2.83	0.31	3.93	13.4	5.46 E-03
90-64.0	36.1	2.08	0.66	0.43	5.22	9.91	3.91 E-03
MSB2-102.0	29.8	4.09	5.13	0.39	1.43	123.8	3.78 E-03
MSB2-133.5	29.9	n.d.	8.22	n.d.	1.84	5.99	3.64 E-03
MSB2-51.0	29.9	4.98	3.24	0.61	1.08	13.8	4.32 E-03
MSB2-54.0	30.2	4.50	3.65	0.66	2.03	17.9	4.38 E-03
MSB2-57.0	33.3	3.46	1.79	0.48	0.63	23.0	3.52 E-03
MSB2-77.9	30.2	3.06	6.36	0.39	1.55	8.67	7.28 E-03
MSB3-100.8	31.5	3.39	4.14	0.46	0.45	4.52	6.32 E-03
MSB3-129.6	26.5	3.42	10.1	0.48	1.98	6.20	3.62 E-03
MSB3-131.0	38.9	0.14	0.22	0.88	0.09	1.17	3.22 E-02
MSB3-149.0	20.2	2.73	18.7	0.70	1.22	2.07	4.32 E-03
MSB3-181.0	32.9	1.10	6.17	0.60	0.77	4.85	1.49 E-03
MSB3-22.1	32.0	3.48	3.50	0.41	0.33	6.96	6.10 E-03
MSB3-39.7	34.8	2.37	2.01	0.35	0.40	14.7	2.43 E-03
MSB3-5.0	31.5	3.90	3.21	0.53	2.76	1.62	3.69 E-03
MSB3-64.0	34.1	2.50	2.65	0.35	0.45	12.2	4.20 E-03
MSB3-7.1	34.0	2.27	2.72	0.75	0.80	1.09	9.04 E-03
MSB3-74.8	32.4	2.87	4.06	0.33	1.17	17.2	4.87 E-03
MSB3-89.3	31.2	2.99	5.29	0.38	0.15	8.90	6.50 E-03
MSB3-99.1	35.3	1.62	2.25	0.77	0.11	4.92	9.71 E-03

Table 3 REE concentration of calcite (in ppm).

Sample No.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
112-123.0	14.8	31.7	1.82	12.9	2.69	0.95	3.51	0.45	2.81	0.92	1.72	0.16	2.05	0.22
114-115.8	7.54	22.1	3.16	14.2	3.65	0.63	3.60	0.50	3.02	0.47	1.53	0.24	1.56	0.22
114-132.3	25.2	56.3	6.39	33.3	8.22	2.40	8.18	1.31	7.22	1.42	3.64	0.51	3.47	0.59
114-133.8	2.17	8.71	1.21	6.01	2.16	0.40	2.07	0.34	1.88	0.28	0.97	0.14	0.96	0.17
114-135.2	4.06	10.4	1.09	4.73	1.08	0.22	1.04	0.15	0.70	0.11	0.35	0.06	0.38	0.05
114-136.1	39.0	88.4	2.97	22.6	3.68	1.02	5.76	0.42	3.20	1.99	2.37	0.09	3.77	0.23
114-172.3	33.6	80.3	7.90	36.5	8.22	1.99	7.78	1.27	8.42	1.92	4.88	0.84	6.19	0.95
114-51.0	135.3	330.3	24.4	140.4	30.5	7.79	33.2	4.54	28.4	8.26	15.54	1.72	18.4	1.86
114-76.1	121.1	291.1	23.7	143.9	34.1	8.49	36.8	4.79	32.6	8.54	18.5	2.56	21.5	3.09
114-90.0	133.3	338.5	38.3	209.4	46.8	11.2	43.9	5.74	37.8	8.00	21.2	2.92	22.1	3.28
115-114.0	71.6	156.5	16.5	75.6	16.5	4.34	15.7	2.61	15.4	3.22	8.65	1.34	9.50	1.42
115-115.2	14.4	33.5	5.06	20.4	4.67	0.89	4.40	0.69	3.93	0.70	2.14	0.35	2.31	0.35
115-120.0	56.2	160.8	18.0	92.5	22.9	5.64	21.7	3.44	20.7	4.17	10.6	1.58	11.3	1.63
115-123.3	19.7	41.0	4.33	23.1	5.63	1.36	6.06	1.04	6.05	1.26	3.36	0.51	3.74	0.60
115-124.6	3.74	11.3	1.88	8.78	2.80	0.55	2.49	0.41	2.17	0.33	1.07	0.15	0.95	0.16
115-157.0	7.42	13.4	0.27	1.55	0.10	0.02	0.40	0.02	0.20	0.21	0.24	0.01	0.40	0.03
116-118.0	13.2	30.7	3.98	14.8	3.69	0.16	2.87	0.43	2.21	0.36	1.19	0.19	1.29	0.21
116-129.5	18.1	39.1	5.06	20.4	4.76	0.60	4.34	0.71	4.00	0.68	2.06	0.34	1.92	0.31
116-7.5	55.9	106.7	14.2	66.7	14.3	3.06	17.1	2.59	17.3	3.56	12.1	1.85	12.3	2.13
116-88.0	6.13	15.0	1.85	8.73	2.26	0.60	3.29	0.61	3.94	0.87	2.80	0.43	2.63	0.40
117-124.5	9.66	28.6	4.08	17.9	4.72	0.63	4.17	0.68	3.67	0.60	1.82	0.31	1.94	0.29
117-133.0	8.02	12.6	1.53	4.86	0.80	0.06	0.60	0.10	0.44	0.09	0.23	0.04	0.20	0.02
117-64.0	2.42	6.98	1.09	5.28	1.49	0.35	1.30	0.23	1.09	0.18	0.56	0.09	0.60	0.10
117-70.0	9.16	28.0	4.63	22.4	5.79	1.35	5.14	0.63	3.14	0.46	1.37	0.19	1.30	0.20
117-77.0	5.13	15.6	2.70	13.1	4.12	0.87	3.44	0.55	2.97	0.47	1.40	0.22	1.31	0.23
117-79.7	22.3	79.3	12.0	53.0	12.2	2.77	11.5	1.80	10.2	1.59	4.73	0.75	4.30	0.65
117-93.5	14.3	46.0	6.47	30.1	8.29	1.33	7.91	1.06	6.09	1.01	2.88	0.47	2.86	0.43
120-40.4	61.7	141.8	4.37	45.6	10.3	2.60	13.8	1.50	10.8	4.58	7.25	0.67	9.37	0.97
120-59.0	2.94	7.88	1.29	6.07	1.69	0.35	1.42	0.24	1.25	0.24	0.69	0.11	0.72	0.13

120-68.5	2.09	5.77	1.02	4.66	1.39	0.29	1.24	0.21	1.19	0.22	0.68	0.11	0.75	0.11
120-73.9	16.5	42.1	6.82	31.4	8.01	1.72	7.04	0.94	5.21	0.87	2.53	0.40	2.73	0.41
120-81.6	32.4	74.6	3.91	30.2	7.46	2.22	7.45	0.72	4.54	2.02	2.84	0.15	3.77	0.29
120-87.0	14.0	31.0	0.65	8.52	1.65	0.74	2.71	0.23	1.80	1.04	1.44	0.08	1.92	0.15
120-89.2	3.69	11.4	1.93	9.98	3.07	0.71	2.62	0.42	2.08	0.32	0.94	0.15	1.08	0.16
121-127.5	32.4	63.5	8.18	34.3	7.45	2.07	8.22	1.29	7.80	1.44	4.92	0.80	5.80	0.94
121-127.5	13.3	27.6	2.62	13.6	2.97	0.90	3.29	0.51	3.27	0.76	2.00	0.31	2.48	0.40
121-146.0	42.4	84.2	11.3	49.7	11.2	2.54	13.0	2.21	13.4	2.69	9.34	1.46	9.82	1.64
123-130.0	33.0	74.8	4.53	29.3	6.32	1.78	8.13	1.05	6.91	2.26	4.27	0.50	5.45	0.69
137-140.0	34.7	88.8	10.2	36.2	6.27	0.89	4.41	0.58	2.93	0.44	1.23	0.18	1.10	0.17
137-54.0	2.95	8.04	1.31	6.13	1.84	0.38	1.49	0.29	1.53	0.27	0.78	0.12	0.88	0.15
141-118.7	37.0	93.8	7.42	50.3	13.0	3.48	14.1	1.71	9.56	2.61	4.78	0.45	5.35	0.60
141-128.0	23.3	55.4	4.22	26.7	6.49	1.73	7.19	0.87	5.50	1.54	2.92	0.31	3.22	0.38
141-160.6	19.0	38.0	2.57	11.8	1.58	0.35	1.98	0.20	1.18	0.54	0.74	0.04	0.95	0.06
151-112.0	31.0	76.9	7.62	31.5	7.50	1.50	7.50	1.41	8.54	1.73	5.70	0.91	6.28	0.98
151-90.0	23.6	60.5	7.82	32.5	7.14	1.20	6.82	1.04	5.99	0.98	2.97	0.44	2.65	0.38
171-50.0	4.20	8.73	1.75	7.65	2.15	0.48	1.95	0.34	1.96	0.35	1.01	0.17	1.14	0.18
171-55.0	1.90	4.85	0.76	3.17	1.08	0.16	1.12	0.23	1.16	0.20	0.63	0.11	0.65	0.10
171-56.1	8.26	25.0	3.90	18.9	5.38	1.04	4.42	0.67	3.11	0.47	1.31	0.22	1.44	0.19
171-85.1	6.39	17.9	2.86	14.2	4.32	0.87	3.90	0.68	3.68	0.63	1.91	0.28	1.87	0.31
171-88.0	7.32	21.7	2.76	12.1	2.79	0.52	2.13	0.34	1.46	0.24	0.67	0.10	0.63	0.08
229-105.0	31.8	74.3	2.30	25.5	5.15	1.53	7.43	0.67	4.35	2.34	3.00	0.15	4.48	0.32
229-45.0	488.1	1159.1	113.3	572.2	128.8	29.7	129.7	20.7	117.40	28.4	64.2	8.55	71.5	9.59
229-75.5	48.9	110.6	2.13	28.7	5.15	2.08	10.1	1.11	7.71	3.99	5.92	0.58	9.50	1.05
26-172.1	5.54	13.7	2.11	9.67	2.81	0.58	2.58	0.42	2.31	0.42	1.26	0.19	1.38	0.21
26-172.7	11.0	24.9	3.00	10.4	1.71	0.32	1.37	0.20	1.05	0.17	0.47	0.10	0.52	0.09
42-108.8	1.75	3.38	0.65	2.70	0.93	0.17	0.79	0.13	0.71	0.11	0.45	0.08	0.53	0.10
4-75.0	43.2	106.4	6.52	44.1	9.84	2.71	10.1	1.12	7.00	2.75	4.30	0.36	5.92	0.50
6-118.6	6.44	14.6	2.08	9.88	2.56	0.48	2.74	0.42	2.74	0.45	1.58	0.28	1.72	0.31
63-110.0	3.74	10.7	1.79	8.57	2.74	0.76	2.44	0.38	1.99	0.35	1.12	0.16	1.07	0.19
63-113.0	3.22	9.08	1.44	6.75	2.06	0.38	1.89	0.27	1.51	0.27	0.76	0.13	0.73	0.11
63-116.0	7.30	24.0	3.39	16.1	4.81	0.92	4.45	0.68	3.59	0.64	1.94	0.27	2.04	0.30

63-118.0	0.95	3.46	0.42	1.74	0.56	0.11	0.44	0.08	0.43	0.07	0.20	0.04	0.25	0.05
83-140.0	5.21	13.4	2.17	9.7	2.78	0.60	2.28	0.37	1.79	0.28	0.78	0.11	0.82	0.13
84-105.5	64.3	158.1	7.26	55.3	12.7	2.97	16.90	1.78	11.9	4.56	7.25	0.52	9.10	0.79
84-124.5	5.07	9.98	0.71	3.55	0.66	0.18	0.91	0.13	0.98	0.26	0.65	0.10	0.85	0.12
84-125.5	38.6	93.8	5.62	41.3	11.2	3.54	12.6	1.65	9.73	2.99	5.14	0.55	6.59	0.61
90-102.0	3.95	11.9	1.74	8.32	2.54	0.50	2.16	0.35	1.85	0.34	0.98	0.15	1.08	0.18
90-110.0	43.5	104.3	4.23	34.4	7.48	1.70	10.6	1.26	8.61	3.25	5.76	0.58	8.04	0.93
90-123.0	5.15	15.6	2.20	10.1	2.79	0.51	2.82	0.46	2.35	0.43	1.33	0.21	1.31	0.19
90-123.7	20.7	64.5	7.96	33.8	7.92	1.59	7.71	1.20	6.72	1.06	3.22	0.49	3.09	0.45
90-64.0	0.85	2.59	0.31	1.44	0.41	0.11	0.44	0.08	0.43	0.07	0.24	0.04	0.35	0.06
MSB2-102.0	31.6	104.5	17.2	87.3	28.4	4.47	25.3	3.42	18.3	2.97	8.59	1.43	8.47	1.55
MSB2-133.5	16.5	53.1	7.73	37.8	14.4	1.63	12.4	2.00	12.6	2.19	5.99	0.91	6.67	1.21
MSB2-51.0	36.3	99.3	15.5	75.1	22.3	3.98	18.6	2.51	15.0	2.60	7.65	1.04	6.35	1.30
MSB2-54.0	72.3	191.7	28.9	129.5	33.8	6.68	30.2	3.66	24.5	4.09	12.6	1.97	11.7	2.26
MSB2-57.0	25.7	65.1	10.4	51.6	13.8	2.80	12.0	1.89	8.77	1.71	4.66	0.65	3.97	0.85
MSB2-77.9	35.7	105.9	18.1	86.6	27.5	6.19	23.8	3.37	19.5	3.45	9.36	1.47	9.38	1.65
MSB3-100.8	19.0	61.6	9.82	50.7	14.8	2.81	13.3	1.69	9.51	1.52	4.20	0.67	3.74	0.67
MSB3-129.6	56.2	180.4	28.3	129.6	42.9	5.90	35.3	4.88	32.3	4.93	14.92	2.32	14.2	2.33
MSB3-131.0	38.1	89.6	10.9	44.5	9.48	0.80	9.46	1.31	8.26	1.42	4.23	0.65	3.77	0.64
MSB3-149.0	45.6	113.2	17.9	82.3	25.5	2.33	28.9	4.53	29.4	5.37	16.9	2.74	16.8	3.16
MSB3-181.0	123.3	393.8	39.9	155.8	44.8	3.64	49.6	9.53	68.3	12.81	42.6	7.62	50.4	8.30
MSB3-22.1	61.0	156.5	25.4	109.6	28.1	5.16	25.3	3.42	19.4	3.47	9.29	1.39	8.38	1.45
MSB3-39.7	15.3	42.7	7.05	35.0	11.1	1.58	9.93	5.05	8.65	5.18	4.86	0.70	4.73	0.94
MSB3-5.0	76.1	200.3	31.5	141.9	39.7	7.27	32.1	5.15	26.6	5.14	13.9	2.20	14.4	2.28
MSB3-64.0	29.5	77.3	11.8	57.8	17.1	3.80	14.2	1.96	11.3	2.00	6.04	0.89	5.61	1.06
MSB3-7.1	46.0	114.5	17.6	77.7	20.5	3.72	18.8	4.86	17.9	5.05	10.2	1.73	11.0	2.06
MSB3-74.8	36.1	95.1	15.5	68.5	19.8	3.98	15.4	2.15	11.7	1.96	5.15	0.81	4.81	0.91
MSB3-89.3	25.0	74.3	12.1	56.3	16.0	3.22	12.0	1.67	9.25	1.37	3.85	0.64	4.12	0.66
MSB3-99.1	18.0	51.3	8.4	40.0	11.8	1.86	10.5	1.38	7.53	1.22	3.13	0.47	2.87	0.52

Table 4 REE concentration of bulk rock (in ppm).

Sample No.	Formation	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
112-123.0	T	14.4	28.9	3.07	14.6	3.11	0.90	3.16	0.48	3.11	0.62	1.72	0.24	1.80	0.28
114-132.3	LT	11.1	23.0	2.22	10.7	2.28	0.79	2.48	0.38	2.34	0.52	1.29	0.19	1.44	0.20
114-136.1	LT	11.7	26.4	2.44	11.3	2.50	0.61	2.39	0.41	2.53	0.56	1.45	0.23	1.70	0.27
114-172.3	B	8.27	21.6	2.55	12.2	3.09	0.52	2.51	0.38	2.02	0.45	1.05	0.15	1.37	0.19
114-51.0	A	19.0	39.5	4.51	19.1	3.83	0.96	3.30	0.56	3.38	0.67	1.84	0.29	2.10	0.33
114-76.1	UT	18.7	38.6	4.40	18.8	3.76	0.93	3.41	0.55	3.43	0.66	1.97	0.30	2.07	0.33
114-90.0	UT	20.7	43.3	4.91	21.4	4.12	1.19	3.90	0.65	3.79	0.75	2.19	0.36	2.21	0.35
115-114.0	LT	4.90	12.3	0.86	5.64	1.40	0.29	1.53	0.18	1.07	0.34	0.56	0.06	0.72	0.08
115-120.0	LT	10.3	23.3	2.24	10.5	2.27	0.69	2.34	0.36	2.25	0.50	1.29	0.19	1.47	0.21
115-123.3	LT	9.63	19.5	1.86	9.07	1.92	0.62	2.13	0.37	2.29	0.54	1.36	0.22	1.58	0.23
115-157.0	B	7.67	17.5	0.97	4.67	0.99	0.07	1.19	0.19	1.48	0.42	1.03	0.16	1.34	0.20
120-40.4	A	17.8	39.3	4.35	18.8	3.55	1.13	3.50	0.60	3.58	0.69	1.96	0.31	2.13	0.33
120-81.6	LT	10.6	22.1	2.17	10.7	2.26	0.84	1.99	0.29	1.74	0.42	0.92	0.12	1.03	0.13
120-87.0	LT	8.17	15.1	1.09	5.93	1.13	0.49	1.31	0.18	1.30	0.38	0.83	0.12	0.99	0.14
121-127.5	LT	10.9	22.7	2.26	11.3	2.29	0.74	2.40	0.37	2.27	0.53	1.33	0.19	1.46	0.22
123-130.0	LT	12.6	27.5	2.82	13.4	2.88	0.87	2.91	0.46	2.88	0.61	1.62	0.27	1.83	0.29
141-118.7	LT	10.4	22.2	2.21	10.8	2.37	0.76	2.49	0.37	2.39	0.54	1.36	0.19	1.53	0.22
141-128.0	LT	9.02	19.9	1.80	9.09	2.01	0.66	2.17	0.34	2.08	0.49	1.19	0.17	1.28	0.19
141-160.6	LT	9.74	20.5	1.77	8.48	1.68	0.50	1.91	0.29	1.84	0.46	1.08	0.16	1.34	0.18
229-105.0	LT	11.7	25.9	2.88	13.7	2.88	0.81	2.73	0.44	2.67	0.56	1.43	0.21	1.56	0.24
229-45.0	A	18.0	38.0	4.27	18.8	3.66	0.95	3.36	0.55	3.37	0.65	1.89	0.30	2.11	0.33
229-75.5	UT	16.3	36.3	4.03	17.7	3.52	1.13	3.19	0.52	3.17	0.64	1.75	0.28	1.99	0.31
4-75.0	UT	11.0	24.8	2.24	10.3	1.93	0.59	1.86	0.28	1.84	0.43	1.03	0.15	1.21	0.16
84-105.5	LT	11.7	24.5	2.61	12.0	2.78	0.74	2.78	0.50	3.03	0.62	1.74	0.29	2.00	0.33
84-124.5	LT	7.21	15.0	1.09	5.70	1.21	0.37	1.41	0.21	1.42	0.40	0.93	0.13	1.13	0.15
84-125.5	LT	10.1	22.6	2.24	10.9	2.41	0.80	2.61	0.42	2.53	0.56	1.45	0.21	1.54	0.22
90-110.0	T	13.5	30.6	3.40	15.8	3.45	0.89	3.21	0.56	3.36	0.66	1.86	0.29	2.08	0.34

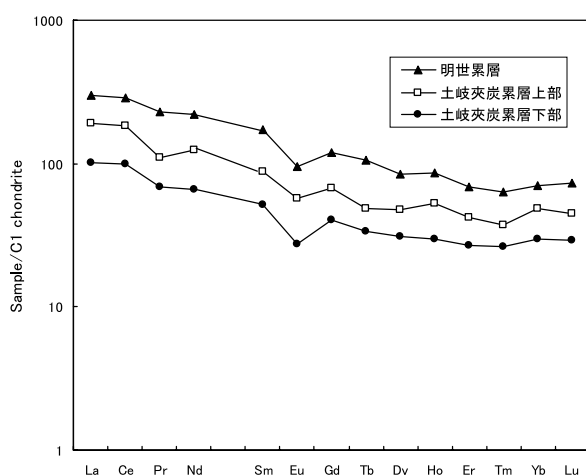


Fig. 4 The average chondrite-normalized REE pattern of the carbonate in Akeyo and Toki upper and lower formations.

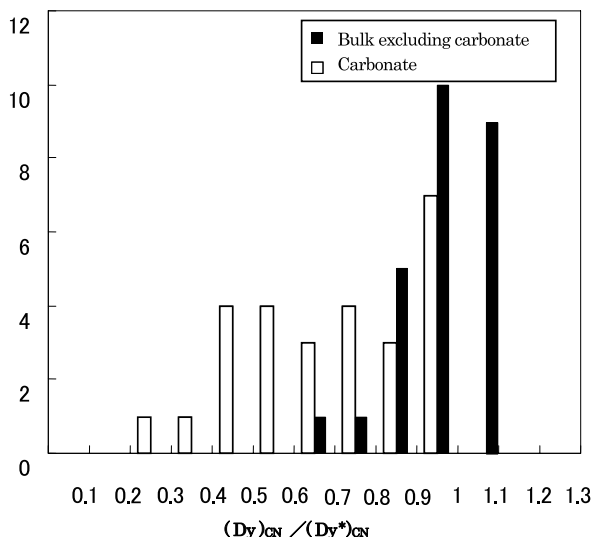


Fig. 5 Comparison of $(Dy)_{CN} / (Dy^*)_{CN}$ of carbonate mineral with that of bulk rock.

られる。

Fig. 4から、炭酸塩鉱物中には軽希土類元素が中・重希土類元素に比べて濃縮していることがわかる。高レベル放射性廃棄物に含まれている Am, Cm 等は希土類元素の中でも特に軽希土類元素と類似しているので、炭酸塩鉱物は Am や Cm を多く取り込むと考えられる。

また、Fig. 4の各層の平均パターンは類似しており、値は明世累層が比較的大きい。明世累層の希土類元素濃度は土岐累層の希土類元素濃度よりも高く、これは源岩中の希土類元素濃度の相違を反映した可能性

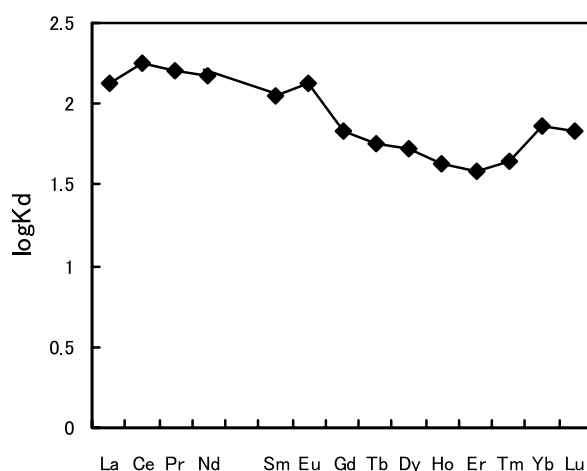


Fig. 6 The average groundwater-normalized REE pattern.

がある。各層のパターンは似ているので、希土類元素の分別は同じように起こったと考えられる。

5.2 分配係数

5.2.1 炭酸塩鉱物中の希土類元素、特に Ce の分配係数の特徴 カルサイトに対する希土類元素の分配実験の結果より、Ce は希土類元素の中で最もみかけの分配係数が大きく、Nd も希土類元素の中では大きい方といえる (Zhong and Mucci, 1995; Curti, 1999)。みかけの分配係数 ($Kd(REE)$) は次式で定義される。

$$Kd(REE) = (X_{Me}[Ca]) / (X_{Ca}[Me]) \quad (2)$$

ここで、 X_{Me} , X_{Ca} : Me, Ca のカルサイト中のモル分率, $[Ca]$, $[Me]$: Ca, Me の溶液中のモル濃度。

Table 5に示されるように、Ce の値が2405と非常に大きな値を示している。これは Ce が Ca のイオン半径に非常に近いためであると考えられる。Ca のイオン半径は100 pm, Ce のイオン半径は101.0 pm である。分配係数は必ずしもイオン半径が近いと大きくなるものではなく、電荷の違いや端成分のもつ構造的・特性等によって値が変わってくる。しかし希土類元素は元素の基底状態での電子配置に f 軌道がはじめて姿を現す元素であり、化学的性質はきわめて一様である。La から Yb は一様に +3 の酸化状態を取りやすい。これは原子の内殻の外側の電荷に対して 4f 電子が極めて敏感で、電荷が +3 より高くなると 4f 電子がしっかりと保持されて化学反応には通常利用できなくなるためと考えることができる。このような類似性のため、イオン半径の違いにより分配係数が決まることが考えられる。

Table 5 Apparent partition coefficient of REE (Curti, 1999).

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb
2340	2405	2220	1080	1270	800	795	335	250	130	100	65

Fig. 4から炭酸塩鉱物中にCeやNdが濃縮しており、特にCeの濃縮が顕著であることがわかる。これはCeのカルサイトに対する分配係数が大きいことと、Ceが例外的な酸化状態をとることの2点によるためであろう。希土類元素にはいくつか異常な酸化状態があり、そのような状態がよく見られるのは、イオンの副殻が空になる時(f^0)、半分充满するとき(f^7)、またはすべて充满するとき(f^{14})である。 f^7 イオンであるCe³⁺は、 f^0 イオンのCe⁴⁺に酸化され得る。このような酸化還元状態の変化に伴って、Ce⁴⁺が酸化物や水酸化物となり、炭酸塩鉱物と共沈することがある。しかし、少なくとも現在の地下水の希土類元素パターン(Takahashi *et al.*, 2002)には、Ceの負の異常があまり見られないことから、沈殿物が生成した可能性は低いと考えられる。一方で、古い時代の地下水ではこのようなことが起こったとも考えられるので、今後の詳しい検討が必要である。

5.2.2 分配係数に対するイオン半径、電荷、スペシエーションの影響 炭酸塩鉱物への分配反応を考察するために各元素の分配係数を求めた。地下水データとして不整合面付近に帯水する地下水データ(Takahashi *et al.*, 2002)を用いた。求められた希土類元素分配パターン(元素濃度の平均値)をFig. 6に示す。

この分配係数と分配パターンは、様々な要因により決められるが(鹿園, 2002; 田中, 2005; 金井, 2007)、以下では、イオン半径、電荷、スペシエーションと分配係数、分配パターンとの関係についての考察を行う。

現在の地下水の希土類元素パターン(Takahashi *et al.*, 2002)には、Euの負の異常がみられる。Ce, Prで分配係数が最大で、イオン半径がCaに近い軽希土類元素の分配係数が大きく、Caよりも小さい重希土類元素は分配係数が小さい。ここで見られる傾向は、Table 5に示したこれまでの実験結果と調和的である。すなわち、共に軽希土類元素の分配係数が中・重希土類元素のそれより大きく、Ceの分配係数が最大である。ただし、Fig. 6に見られるEuの正異常は、Curti (1999)ではみられていない。また、Curti

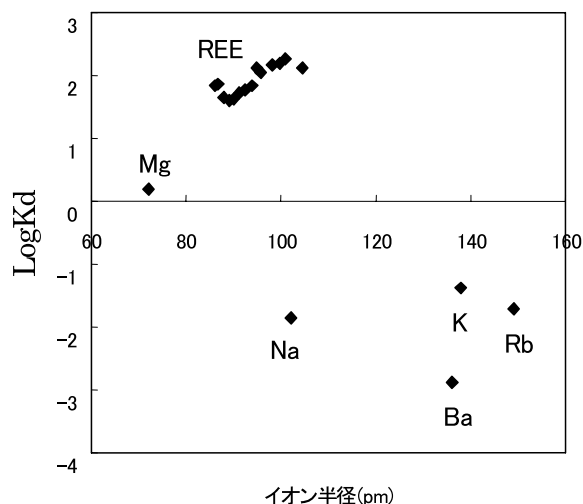


Fig. 7 Ionic radius vs apparent partition coefficient. Apparent partition coefficient is taken from Curti (1997).

(1999)では中希土類元素から重希土類元素にかけて、分配係数は徐々に減少しているが、今回の結果では、Yb, Luで高くなっている。幾つかの例外があるものの、以上の傾向より、東濃ウラン鉱床周辺堆積岩中での希土類元素の炭酸塩鉱物への分配反応ではイオン半径の影響が強いと考えられる。

次に、希土類元素とアルカリ元素、アルカリ土類元素のイオン半径の影響を、Fig. 7に示すイオン半径と分配係数(個々の試料でのKd値の平均値)の関係から考察する。この図から、イオン状態の電荷が+3価である希土類元素の分配係数が+1価のアルカリ元素、+2価のアルカリ土類元素等の他の元素に比べ極めて高いことがわかる。また、イオン半径がCaの100 pmよりも小さいか、わずかに大きい範囲ではイオン半径と分配係数には正の相関があり、100 pmよりもイオン半径が大きい範囲では非常に小さい値をとっている。分配反応ではCaサイトと置換するため、Caのイオン半径よりも大きい元素は分配係数が小さくなることが考えられる。一方で、Naのイオン半径はCaに近いのにも関わらず分配係数は非常に小さい。これは、分配メカニズムの違いによるものである。NaはCaと同形置換をしないで、カルサイト表面に作られ

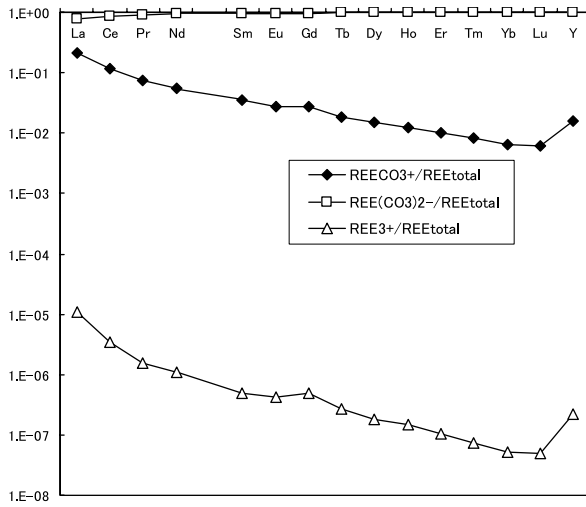


Fig. 8 Fraction of REE species in Tono groundwater.

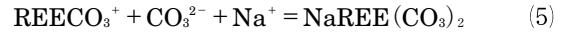
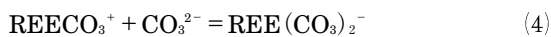
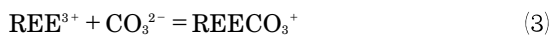
る結晶欠陥に取り込まれるのであろう (Busenberg and Plummer, 1985)。

アルカリ元素では、イオン半径が大きい方が分配係数が大きいようにみえる。これらの元素は水中では水和するが、水和数はイオン半径が大きいほど少ない。よってイオン半径が大きい元素ほど脱水してフリーイオンになる際のエネルギーが小さくなるため、イオン交換が起こりやすく、その結果分配係数が大きいと考えられる。

また、アルカリ土類元素はイオン半径が大きくなるにつれ分配係数が小さくなる。これは Ca とのイオン交換において、イオン半径が大きい元素ほど Ca のサイトに置換しづらく、分配係数が小さくなるためと考えられる。

以上より、イオン半径やイオン状態での電荷が分配反応に対して影響を及ぼすことが考えられる。

(2)式は見かけの分配係数であり、反応式に対応したものではない。したがって pH 等の条件が変わればこの分配係数は変化する。炭酸塩鉱物—水溶液間の希土類元素の分配に対して、水溶液中での希土類元素のスペシエーションが影響を与える。希土類元素は水溶液中でフリーイオンとともに錯体を形成する。地下水では一般に炭酸塩錯体が卓越するので、炭酸塩鉱物への分配反応を考える場合、

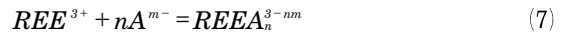


等の反応式が重要になってくる。希土類元素は低温の水中では多くの場合、 REE^{3+} 、 REECO_3^+ 、 $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$ の状態が存在している。そこでまず、水中での全希土類濃度に対するこれらの溶存状態の割合を以下で求める。

希土類元素全濃度は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} [\text{REE}]_{\text{total}} &= [\text{REE}^{3+}] + [\text{REECO}_3^+] + [\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-] \\ &= \left\{ 1 + \sum_A \sum_n \frac{K(A,n) \cdot a^n (A^{m-}) \cdot \gamma(\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-)}{\gamma(\text{REEA}_n^{3-nm})} \right\} \cdot [\text{REE}^{3+}] \\ &= (1 + \theta) \cdot [\text{REE}^{3+}] \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 $[\]$:濃度 (mol/kg $\cdot$ H₂O), A:アニオン, a:活量, γ :活量係数, $K(A,n)$:次の反応の錯体生成定数。



(6), (7)より,

$$\frac{[\text{REE}^{3+}]}{[\text{REE}]_{\text{total}}} = \frac{1}{1 + \theta} \quad (8)$$

$$\frac{[\text{REEA}_n^{3-nm}]}{[\text{REE}]_{\text{total}}} = \frac{K(A,n) \cdot a^n (A^{m-}) \cdot \gamma(\text{REE}^{3+})}{\gamma(\text{REEA}_n^{3-nm}) \cdot (1 + \theta)} \quad (9)$$

(9)式より活量係数、錯体生成定数が分かれば、希土類元素の溶液中での存在状態の割合が分かる。ここで錯体生成定数は Tanaka *et al.* (2004) で与えられている値を用いた。また、活量係数はデービスの式を用いて計算した。デービスの式はイオン強度 (I) が 0.5 以下で成り立つ。東濃地下水のイオン強度を計算すると $I = 0.016$ となり、このイオン強度を上式に代入し計算すると3価の $\gamma = 0.330$, 2価の $\gamma = 0.6111$, 1価の $\gamma = 0.884$ となる

以上の値を(8), (9)式に適用して水溶液中の錯体の存在状態の割合を求めた。その結果を Fig. 8に示す。Fig. 8に示されるように、溶液中では炭酸塩錯体とフリーイオンが共に混在しているために錯体の影響を考慮しなければならない。したがって、より正確な分配係数を得るためには、以下に示す希土類元素の錯体生成定数を用いた補正を行う必要がある (田中, 2005)。

溶液中の希土類元素化学種が REECO_3^+ のみとした場合の分配係数を $K_d(\text{REE})_w$ とすると,



$$K_d(REE)_w = \frac{X_{REECO_3^+} / X_{Ca^{2+}}}{[REECO_3^+] / [Ca^{2+}]} \quad (11)$$

と表される。

ここで、sol：水溶液、cal：カルサイト、X：モル分率。



の平衡定数は、それぞれ、

$$\begin{aligned} K(REECO_3^+) &= \frac{a(REECO_3^+)}{a(REE^{3+}) \cdot a(CO_3^{2-})} \\ &= \frac{\gamma(REECO_3^+) \cdot [REECO_3^+]}{\gamma(REE^{3+}) \cdot [REE^{3+}] \cdot a(CO_3^{2-})} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} K(REE(CO_3)_2^-) &= \frac{a(REE(CO_3)_2^-)}{a(REE^{3+}) \cdot a^2(CO_3^{2-})} \\ &= \frac{\gamma(REE(CO_3)_2^-) \cdot [(REE(CO_3)_2^-)]}{\gamma(REE^{3+}) \cdot [REE^{3+}] \cdot a^2(CO_3^{2-})} \end{aligned} \quad (15)$$

である。

以上より、全希土類元素濃度は次式で表される。

$$\begin{aligned} [REE]_{total} &= [REECO_3^+] \\ &\left\{ 1 + \frac{\gamma(REECO_3^+)}{\gamma(REE^{3+}) \cdot K(REECO_3^+) \cdot a(CO_3^{2-})} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\gamma(REECO_3^+) \cdot K(REE(CO_3)_2^-) \cdot a(CO_3^{2-})}{\gamma(REE(CO_3)_2^-) \cdot K(REECO_3^+)} \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

固相中での希土類元素の存在状態を $REECO_3^+$ と仮定すると

$$\begin{aligned} K_d(REE) &= \frac{X_{REECO_3^+} / X_{Ca^{2+}}}{[REE]_{total} / [Ca^{2+}]} \\ &= K_d(REE)_w = \frac{[REECO_3^+]}{[REE]_{total}} \end{aligned} \quad (17)$$

これより、

$$\begin{aligned} \log K_d(REE)_w &= \log \left\{ 1 + \frac{\gamma(REECO_3^+)}{\gamma(REE^{3+}) \cdot K(REECO_3^+) \cdot a(CO_3^{2-})} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\gamma(REECO_3^+) \cdot K(REE(CO_3)_2^-) \cdot a(CO_3^{2-})}{\gamma(REE(CO_3)_2^-) \cdot K(REECO_3^+)} \right\} \\ &\quad + \log K_d(REE) \end{aligned} \quad (18)$$

と表される。

同じように、

$$K_d(REE)_\theta = \frac{[X_{REE(CO_3)_2^-}] / X_{Ca^{2+}}}{[REE(CO_3)_2^-] / [Ca^{2+}]} \quad (19)$$

とする。これより、

$$\begin{aligned} \log K_d(REE)_\theta &= \log \left\{ \frac{1 + \frac{\gamma(REE(CO_3)_2^-)}{\gamma(REE^{3+}) \cdot a^2(CO_3^{2-}) \cdot K(REE(CO_3)_2^-)}}{\frac{\gamma(REE(CO_3)_2^-) \cdot K(REECO_3^+)}{K(REE(CO_3)_2^-) \cdot \gamma(REECO_3^+) \cdot a(CO_3^{2-})}} \right\} \\ &\quad + \log K_d(REE) \end{aligned} \quad (20)$$

と表される。

(18), (20)式に東濃地下水の γ , aCO_3^{2-} , $K(REE(CO_3)_2^-)$, $K(REE(CO_3)^+)$, 5.3.2で求めた K_d を入れ、求められた $K_d(REE)_w$ の平均パターンを Fig. 9 に、 $K_d(REE)_\theta$ の平均パターンを Fig. 10に示す。分配係数の対数値は分配反応のギブス自由エネルギー変化に対応するため $K_d(REE)_w$, $K_d(REE)_\theta$ は温度や圧

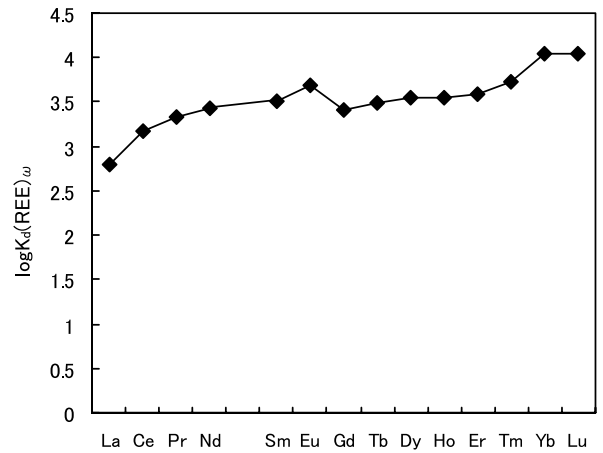


Fig. 9 The average $K_d(REE)_w$.

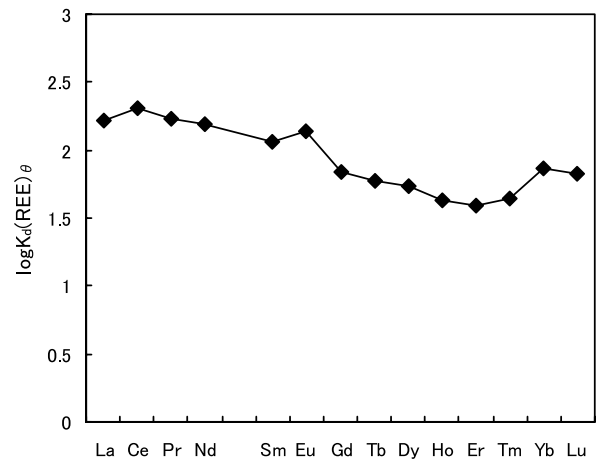


Fig. 10 The average $K_d(REE)_\theta$.

力が一定なら一定値となる。 $Kd(REE)_w$, $Kd(REE)_0$ を比べると $Kd(REE)_w$ は右上がりのパターン, $Kd(REE)_0$ は左上がりのパターンを示している。Fig. 8 に示されたように, 地下水中では希土類元素はほとんど $REE(CO_3)_2^-$ の状態で存在しているため, $Kd(REE)$ は $REE(CO_3)_2^-$ に影響を受け, $Kd(REE)_0$ と同じように左上がりのパターンになっている。ここで $Kd(REE)$ と $Kd(REE)_0$ が同様のパターンとなったことが確認されたため, 上述の希土類元素に関するイオン半径が大きくなると, みかけの分配係数が大きくなるといえる。

なお, 今回の計算では固相中の希土類元素の存在状態の検討が不十分であり, 固相中の活動度係数が考慮されていない。これについては今後の検討が必要である。

6. ま と め

本研究により明らかになった主な点は以下の通りである。

- (1) 炭酸塩鉱物中のコンドライト規格化希土類元素パターンは地下水と同じ W 型のテトラド効果を示した。これより炭酸塩鉱物は地下水から沈殿生成し, 炭酸塩鉱物中の希土類元素は地下水から取り込まれたと考えられる。
- (2) バルク岩石試料に比べ炭酸塩鉱物中には希土類元素が濃集している。また, 希土類元素の中でも特に軽希土類元素が濃集している。これは軽希土類元素のイオン半径が Ca^{2+} のイオン半径に近いことによると考えられる。
- (3) 希土類元素の炭酸塩鉱物に対する分配係数は他の元素 (アルカリ元素, アルカリ土類元素) に比べると非常に高いが, これはイオン半径とイオン状態での電荷による影響であろう。
- (4) 炭酸塩鉱物中の希土類元素は地下水中から取り込まれ, またバルク岩石試料に比べて炭酸塩鉱物中に濃縮していることから, 化学的類似元素である放射性元素 (Am, Cm) も同じように炭酸塩鉱物に取り込まれると考えられる。したがって, 炭酸塩鉱物は放射性元素 (Am, Cm) の移動を遅らせる効果 (遅延効果) があると考えられる。
- (5) 以上のことから, 高レベル放射性廃棄物 (使用済み核燃料) の地層処分によって生じる長期的核種移行に関する安全評価をする際に, 鉱物 (固溶体) 生成による核種遅延効果を考慮しないとけないとい

える。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり, XRD, ICP-AES の分析では東京学芸大学の中田正隆教授, ICP-MS, ICP-AES の分析では産業技術総合研究所の鈴木淳博士, 蓑島佳代博士, 東京大学海洋研究所の井上麻夕里博士にお世話になりました。ボーリングコア採取では原子力開発研究機構の岩月輝希氏, 水野崇氏, 笹尾英嗣氏にお世話になりました。また東京大学名誉教授の歌田実先生にはボーリングコア試料の粉末 X 線回折結果について教えていただきました。広島大学田中万也博士, 匿名査読者からは原稿に関し, 多くのコメント, 間違いの指摘を受けました。以上の方々に感謝致します。

引用文献

- Busenberg, E. and Plummer, L. N. (1985) Kinetic and thermodynamic factors controlling the distribution of SO_4^{2-} and Na^+ in calcites and selected aragonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 713-725.
- Curti, E. (1999) Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Applied Geochemistry* **14**, 433-445.
- Doi, K., Hirano, S. and Sakamaki, Y. (1975) Uranium mineralization by groundwater in sedimentary rocks. *Economic Geology* **70**, 628-645.
- 動力炉・核燃料開発事業団中部事業所 (1994) 日本のウラン資源, 85-145.
- Elzinga, E. J., Reeder, R. J., Withers, S. H., Peale, R. E., Mason, R. A., Beck, K. M. and Hess, W. P. (2002) EXAFS study of rare-earth element coordination in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2875-2885.
- Irber, W. (1999) The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 489-508.
- 糸魚川淳二 (1974) 瑞浪層群の地質. 瑞浪化石博研報, **1**, 9-42.

- 糸魚川淳二 (1992) 海の古環境の復元—軟体動物化石になる—。豊橋市自然史博研報, **2**, 41–52.
- 糸魚川淳二・津田禾粒 (1985) 中新世熱帯系貝殻群集の古生態特性—特にマングローブ沼群集について。瑞浪市化石博物館専報, **6**, 171–182.
- 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 and Eh evolution analysis by fracture filling mineral. *Geochemical Journal* **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. *Applied Geochemistry* **17**, 1241–1257.
- 金井豊・坂巻幸雄・瀬尾俊弘 (1991) 岐阜県東濃地域におけるウラン系列核種の挙動とナチュラアナログとしての有用性。地質調査所月報, **42**, 249–266.
- 金井豊 (2007) 炭酸塩による放射性核種の吸着に関する研究—研究の現状と課題—。地球化学, **41**, 1–16.
- Kawabe, I., Ohta, A., Ishii, S., Tokumura, M. and Miyauchi, K. (1999) REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides. *Geochemical Journal* **33**, 167–179.
- 小林孝男 (1989) 岐阜県可児盆地東部の地質とウラン鉍化作用。鉍山地質, **39**, 79–94.
- Lakshtov, L. Z and Stipp, S. L. S. (2004) Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 819–827.
- 水野崇・岩月輝希 (2006) 地下深部における地球化学的環境の長期的変遷—炭酸塩鉍物中の微量元素に基づく解析例—。地球化学, **40**, 33–45.
- 岡井貴司 (1998) 分別溶解／誘導結合プラズマ発光分析法による炭酸塩岩石標準試料中の炭酸塩態成分の定量。分析化学, **47**, 455–458.
- Peppard, D. F., Manson, G. W. and Lewey, S. (1969) A tetrad effect in the liquid-liquid extraction or-dering of lanthanide (III). *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* **31**, 2271–2272.
- Shannon, R. D. and Prewitt, C. T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica section B* **25**, 925–946.
- Shikazono, N. and Utada, M. (1997) Stable isotope geochemistry and diagenetic alteration associated with the Tono sandstone-type uranium deposit in Japan. *Mineralium Deposita* **32**, 596–606.
- 鹿園直建 (2002) 水溶液—無機・生体鉍物間微量元素分配とその環境問題への応用。岩石鉍物科学, **31**, 197–207.
- 鹿園直建・武藤逸紀 (2004) 硫黄同位体から推定した第三紀中新世瑞浪層群の堆積・続成環境。地質学雑誌, **110**, 363–371.
- 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. *Chemical Geology* **184**, 311–335.
- Tanaka, K., Ohta, A. and Kawabe, I. (2004) Experimental REE partitioning between calcite and aqueous solution at 25°C and 1 atm: Constraints on the incorporation of seawater REE into seamount-type limestones. *Geochemical Journal* **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度の新しい推定法。地球化学, **39**, 65–72.
- Terakado, Y. and Masuda, A. (1988) The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chemical Geology* **69**, 103–110.
- Utada, M. (2003) Smectite-zeolite envelope surrounding the Tsukiyoshi uranium deposit, Central Japan: A natural analogue study. *Resource Geology* **53**, 293–304.
- 吉田英一 (1996) ナチュラアナログ研究の再考—東濃ウラン鉍床における研究を例にして—。放射性廃棄物研究, **2**, 93–103.
- Yusa, Y. and Yamakawa, M. (1992) Tono in situ research facilities for studies of the geological environment. Guidebook of 29th IGC field trip B 18.

- Yusa, Y., Ishimaru, K., Ota, K. and Ueda, R. (1993) Geological and geochemical indications of paleo-hydrogeology in Tono uranium deposits, Japan. TR-GE-93-03, PNC TN 7410 94-015, 68 P.
- Zhong, S. and Mucci. A. (1995) Partitioning of rare earth elements (REE) between calcite and seawater solutions at 25°C, 1atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 443–453.