



炭酸塩鉱物の同位体組成に基づく pH条件の長期安定性の解析手法

岩月 輝希 吉田 英一 濱 克宏
リチャード・メトカルフェ

東濃地科学センター

資料番号：8-5

Study on pH Conditions in Deep Underground by Using Isotopic
Analysis of Carbonate Minerals

Teruki IWATSUKI Hidekazu YOSHIDA Katsuhiro HAMA
Richard METCALFE
Tono Geoscience Center

岐阜県東濃地域の土岐花崗岩を対象として、割れ目充填鉱物（主に方解石）の化学組成・同位体組成に基づき、地下深部の地球化学的状態の長期的変遷についての予察的検討を行った。その結果、化学組成・同位体組成から、方解石の起源として、熱水起源、海水起源、天水起源が考えられた。海成の方解石の存在は、その領域が方解石沈澱後、千数百万年間にわたって方解石の溶けることのない弱アルカリ性のpH条件にあった可能性を示しており、方解石の同位体組成を解析することによりpH環境の長期的変遷について解析する手法を示すことができた。

This study was undertaken to develop a method for evaluating geochemical environments in deep granitic basement rocks. The method involves analyzing fracture-filling minerals to determine their isotopic compositions. A preliminary isotopic investigation ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, ^{14}C activity) of the groundwater and fracture-filling calcite in granite at the Tono research site, central Japan, was conducted. The isotopic compositions were used, together with geological evidence for the history of the Tono area, to infer the origins of the waters from which the calcite precipitated. These waters were: hydrothermal solutions, relatively 'old' fresh water, seawater, and present groundwater. The investigation methods were very valuable for evaluating the temporal variations of geochemical conditions deep underground. The isotopic evidence for seawater is so far the most direct evidence that seawater penetrated into the granite in this area in the past.

キーワード

炭酸塩鉱物、同位体組成、pH条件、長期安定性、花崗岩、 ^{14}C

Calcite, Carbon Isotope Composition, pH Condition, Geohistory, Granite, ^{14}C

1. はじめに

東濃地科学センターでは地層科学研究の一環として、深部地下環境の長期的変遷にかかわる研究を行っている。この研究においては、地下水の流動状態や地球化学的状態がどう変化してきたかという情報が不可欠である。岐阜県東濃地域(図1)においては、これまでにウラン鉱床が胚胎している堆積岩を対象に、古水理地質学的研究のフレームワークの提案と、そのための地質学・水理学・地球化学的データの編集が行われている(Yusa et al., 1993¹⁾)。一方、本地域の基盤をなす花崗岩については、地質学・水理学・地球化学的な調査

研究が実施されており、特に、地球化学的研究分野においては、これまでに原位置における地下水の水質や物理化学パラメータを基に、地下深部のpHや酸化還元電位(以下、Eh)それに寄与する主要な化学反応(水・鉱物反応)が明らかになってきている²⁾。しかしながら、調査により明らかになったpHやEhなどの地球化学的状態の長期的変遷についての考察は、いまだなされていない。

地下深部の地球化学的状態は、主に地下水と地下水の流動経路沿いにある岩石中の鉱物との反応により形成される。そのため流動経路沿いの鉱物の溶解や沈殿といった地球化学のプロセスを調べ

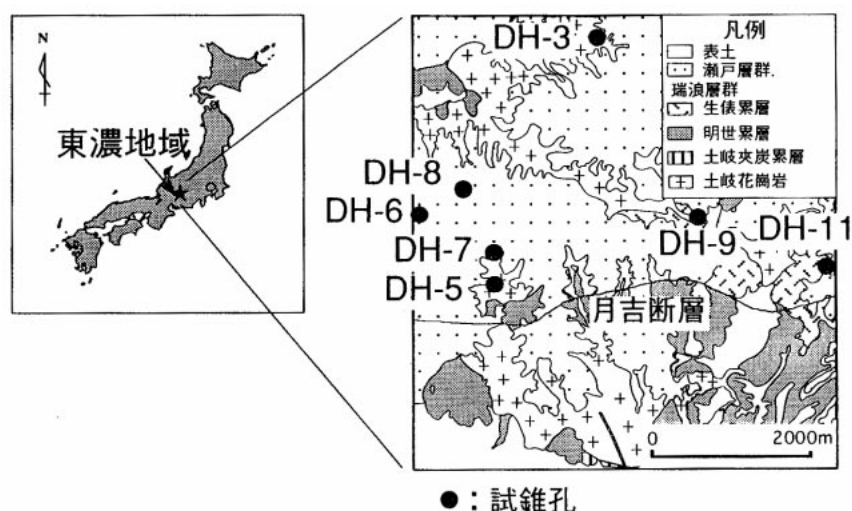


図1 調査地域の地質と試錐孔の配置

ることによって、地下深部の地下水と岩石との相互作用による地球化学的狀態を解析することが可能となる。特に、流動経路沿いに沈殿している炭酸塩鉱物は、地下水のpH条件を反映する重要な鉱物の一つであり、例えば、炭酸塩鉱物の化学組成や同位体組成から、それを沈殿させた水の種類（海水、淡水など）について推測することができる^{3)~6)}。

東濃地域は、これまでの地質調査の結果、過去のある期間、湖底下又は海底下にあったことが明らかになっており、土岐花崗岩の風化表層部に連結した割れ目にも湖水や海水が浸透していた時期があったものと推測される（図2）。したがって、花崗岩の割れ目に沈殿している炭酸塩鉱物の化学組成や同位体組成を調査することによって、湖水や海水がどの程度地下深部まで侵入していたのか、その貯留期間などについても情報を得ることが可能である。

また、炭酸塩鉱物は、一般に地下水が炭酸塩鉱物に対して飽和平衡状態になりやすい弱アルカリ性のpH条件において、安定に存在できると考えられる。そのため、炭酸塩鉱物の沈殿した年代を特定できれば、炭酸塩鉱物が溶解しない弱アルカリ性のpH条件が保持されてきた期間について情報を得ることができると考えられる。

本報告は、東濃地域の土岐花崗岩を対象に行った、割れ目充てん鉱物の化学組成・同位体組成に基づく地球化学的狀態（特にpH条件）の長期的変遷に関する予察的研究について述べたものである。この研究は、地下深部の地球化学環境の長期的安定性を示すために必要な古水理地質学的研究

の一部をなすものであり、割れ目充てん鉱物の化学組成・同位体組成データを用いた研究手法の開発を目的とする。

2. 調査地域の概要

岐阜県東濃地域では、第三紀の堆積岩である瑞浪層群〔下から土岐夾炭層（上部層・下部層）、明世層、生俣層〕と瀬戸層群が、基盤である土岐花崗岩を不整合に覆っている（図2）。土岐夾炭層（上部層）、明世層、生俣層は浅い海で堆積した海成層であることが分っている。これらの地層は、シルトや砂岩、泥岩の互層から成り、貝化石を豊富に含んでいる。土岐夾炭層（下部層）は、湖で堆積した湖成層と考えられており、下部に風化した土岐花崗岩の礫を含んでいる⁷⁾。

時代	年代(Ma)	地層	堆積環境	岩相
鮮新世	0.7-5	瀬戸層群	湖成	礫岩、砂泥互層
中新世	15-16	生俣層	海成	凝灰質泥岩 シルト
		明世層		凝灰質砂岩 シルト質砂岩
		土岐夾炭層 上部層		凝灰質砂岩 礫岩
	18-22	土岐夾炭層 下部層	湖成	砂泥互層 リグナイト 礫岩
白亜紀	72.3	土岐花崗岩		黒雲母花崗岩

図2 東濃地域の地史と堆積環境

土岐花崗岩は、主に中・粗粒の黒雲母花崗岩及び角閃石 - 黒雲母斑岩から構成されており、石英斑岩やアプライト脈の貫入が所々に存在する。また、花崗岩の地表から深部（深度約1,000m）まで、割れ目が観察されている。これらの割れ目は、その規模や表面の岩相などにより緑泥石を多く含む緑色変質を伴う割れ目帯と、カオリナイトを多く含む白色変質を伴う割れ目帯に分類されている⁸⁾。

花崗岩中の地下水の起源は、これまでの水素・酸素同位体比の調査結果から天水起源と考えられている。深度1,000m付近までの地下水の総溶存成分濃度は150mg/程度である。水質は表層付近で中性であり、 $\text{Na}^+ \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{HCO}_3^-$ に富む水質から、深度とともに弱アルカリ性の $\text{Na}^+ \cdot \text{HCO}_3^-$ に富む水質に変化する。このような水質は、主に長石類の溶解反応とそれに続く地下水・粘土鉱物間のイオン交換反応により形成されたものと考えられている⁸⁾。

3. サンプリング及び分析手順

東濃地域で行われている地下水流動研究用に掘削された深度500～1,000mの試錐孔（図1）の試錐コアを利用し、花崗岩の割れ目表面に沈殿している炭酸塩鉱物を採取した。これらの試錐孔では、パッカーシステムを使用した採水方法⁸⁾により、深度1,000mまでの地下水試料を採取し、化学分析、同位体分析を行うと同時に、原位置の物理化学パラメータ（温度・電気伝導度・pH・Eh・溶存酸素濃度）の測定が行われている²⁾。

本研究では、得られた炭酸塩鉱物試料について、SEM・EDS（走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型X線分析装置）、EPMA（電子プローブマイクロアナライザー）による鉱物の結晶形や表面構造の観察、化学組成分析を行うとともに、質量分析計・タンデム型加速器質量分析計により同位体組成〔炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）・酸素同位体比（ $\delta^{18}\text{O}$ ）・放射性炭素濃度（ ^{14}C ）〕分析を行っており、それらの結果に基づき、総合的に炭酸塩鉱物の起源について解析している。本報告では、これまでにデータの得られている炭酸塩鉱物〔主に方解石（ CaCO_3 ）〕の化学組成と同位体組成に関する研究結果について述べることとする。

方解石は真空ライン中においてリン酸と反応させ炭酸ガスを回収し、質量分析計により、その炭素・酸素同位体比（ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \cdot ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ）の測定を行った⁹⁾。測定結果については各々 δ 値（ $\delta^{13}\text{C} \cdot \delta^{18}\text{O}$ ）で表す。なお δ 値の定義は以下の

通り。

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{試料}} / \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{国際標準試料}} \right) - 1 \right) \times 10^3 \text{‰}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{\text{試料}} / \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{\text{国際標準試料}} \right) - 1 \right) \times 10^3 \text{‰}$$

$\delta^{13}\text{C}$ の国際標準試料：PDB（アメリカPee Dee層から得られた矢石化石）

$\delta^{18}\text{O}$ の国際標準試料：SMOW（標準平均海水）

測定精度は $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ に対して $\pm 0.2\text{‰}$ である。

また、生成した炭酸ガスの一部を還元、グラフアイト化し、タンデム型加速器質量分析計¹⁰⁾により ^{14}C 濃度を測定した。

4. 結果

化学組成、同位体組成の分析はSEM・EDS分析により鉱物の表面構造・化学組成から割れ目表面に沈殿していると確認された方解石について行った。これらの方解石は、割れ目表面をフィルム状に覆うように沈殿しており、六方晶、C軸方向に長大化した自形結晶や層状に割れ目に張り付いた他形の沈殿も観察される。これらの様々な沈殿状態は起源となった水の化学組成や温度・圧力環境等を反映していると予想され、地下深部の地球化学的状态を知るために極めて重要な情報をもたらすと考えられる。

4.1 方解石の炭素同位体組成

地下水中の溶存無機炭素及び方解石の炭素・酸素同位体組成を表1に示す。溶存無機炭素の炭素同位体比は表層水で $-20 \sim -16\text{‰}$ 、地下水で $-18 \sim -14\text{‰}$ の範囲にある。方解石の炭素同位体比は約 $-29 \sim +3 \text{‰}$ にばらついている。これらの方解石を沈殿させた溶存無機炭素の同位体比は、方解石と溶存無機炭素間の同位体分別係数¹¹⁾から、表1のように求められる。また、一部の方解石について最大4.5pMC（%Modern Carbon：世界的核実験が始まる前の大気中の ^{14}C 濃度を100としたパーセンテージ）の ^{14}C が検出されている。

4.2 方解石の化学組成

割れ目表面に沈殿している方解石の化学組成は、その起源となった水の化学組成を反映している。特にCaと同様の価数（2価）あるいはイオン半径を持つ元素がCaの代わりに結晶中に含まれていることが予想される。方解石の化学組成に

表 1 地下水中の溶存無機炭酸、割れ目中的方解石と方解石を沈殿させた水の同位体組成

地点	標高 (m)	地下水		方解石			方解石を沈殿させた水
		$\delta^{13}\text{C}$ (‰-PDB)	^{14}C (pMC)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰-SMOW)	^{14}C (pMC)	$\delta^{13}\text{C}^*$ (‰-PDB)
表層水 (n=6)		-18.1 ± 1.9		0.3 ± 1.7			-1.6 ± 1.7
堆積岩中の貝化石 (n=5)							
DH-3	-147			-14.4	22.3		-16.2
DH-3	-307			-14.7	20.8		-16.5
DH-5	41			-17.6	22.6	0.7	-19.4
DH-5	31			-17.6	8.0	0.6	-19.4
DH-5	16			-17.6	14.9	0.8	-19.4
DH-5	-20	-17.5	45.5				
DH-5	-53			-18.2	21.6	0.5	-20.1
DH-5	-165			-26.0	21.0		-27.8
DH-6	-6			-28.6	20.8		-30.4
DH-6	-158			-25.1	23.3	0.6	-26.9
DH-6	-263			-2.2	14.0		-4.0
DH-6	-305			-12.2	19.2	0.4	-14.0
DH-6	-330			-9.2	18.4	0.6	-11.0
DH-6	-461			-20.7	23.8	<0.25	-22.5
DH-6	-481			-15.8	23.6	0.3	-17.6
DH-6	-483			-11.1	18.1	0.4	-12.9
DH-6	-488			-16.0	22.8		-17.9
DH-6	-518			-10.2	21.7		-12.1
DH-6	-540			-16.2	22.7		-18.0
DH-7	-19			-16.5	22.8	<0.25	-18.3
DH-7	-28			-18.6	25.3	0.7	-20.4
DH-7	-131			-9.6	5.9		-11.4
DH-7	-183			-19.2	19.0	1.9	-21.0
DH-7	-224			-10.9	22.3	1.1	-12.7
DH-7	-246			-8.5	7.2		-10.3
DH-7	-297			-12.0	-2.0		-13.8
DH-7	-398			-9.5	14.9	1.8	-11.3
DH-7	-401			-14.5	18.8	1.3	-16.3
DH-7	-496			-7.6	1.6		-9.4
DH-7	-509			-13.5	23.3		-15.4
DH-7	-557			-12.7	25.1		-14.6
DH-7	-615			-14.2	24.5		-16.0
DH-8	67			-17.3	15.8	1.4	-19.1
DH-8	-265			-10.9	20.8	<0.25	-12.7
DH-8	-375	-17.8	36.7				
DH-8	-431			-13.1	14.6	1.0	-14.9
DH-8	-602	-14.5	18.8				
DH-8	-708	-16.9	29.9				
DH-9	92			-16.7	23.1	4.5	-18.5
DH-9	91			-11.1	18.8	0.8	-12.9
DH-9	84			0.1	22.4	<0.25	-1.8
DH-9	52			-11.3	18.6		-13.1
DH-9	-11			-6.8	6.2		-8.6
DH-9	-44			0.3	22.6		-1.5
DH-9	-111			-7.9	18.0		-9.7
DH-9	-196			-3.9	16.7		-5.7
DH-9	-277			-2.3	21.5		-4.1
DH-9	-290			1.2	20.5		-0.6
DH-9	-293			-2.7	21.1		-4.5
DH-9	-295			0.1	22.3		-1.7
DH-9	-361			-1.3	22.3		-3.2
DH-9	-369			-6.2	7.1		-8.0
DH-9	-404			2.4	23.2		0.6
DH-9	-414			-10.5	4.2		-12.4
DH-9	-421			-11.9	20.0		-13.8
DH-9	-429			-10.5	20.8		-12.3
DH-9	-463			-6.7	13.6		-8.6
DH-9	-491			0.7	22.2		-1.1
DH-9	-508			-2.7	20.5		-4.5
DH-9	-517			0.8	21.4		-1.1
DH-9	-559			-6.5	21.2		-8.3
DH-11	-24			-7.7	25.1		-9.5
DH-11	-52			-9.4	-2.5		-11.2
DH-11	-185			-15.7	9.0		-17.5
DH-11	-308			-11.9	19.3		-13.7
DH-11	-319			-13.8	23.4		-15.6
DH-11	-331			-11.9	18.9		-13.7
DH-11	-380			-11.8	21.3		-13.6
DH-11	-386			-11.8	25.7		-13.6
DH-11	-393			-11.9	19.3		-13.7
DH-11	-403			-2.4	21.7		-4.3
DH-11	-409			-5.0	20.2		-6.8
DH-11	-427			-10.7	20.0		-12.6
DH-11	-435			-6.7	20.7		-8.5
DH-11	-497			-4.8	20.1		-6.6

* 方解石 - 水間の同位体分別係数 $\alpha = 1.00185$ at 20 (Emrich et al., 1970)
空欄はデータなし。

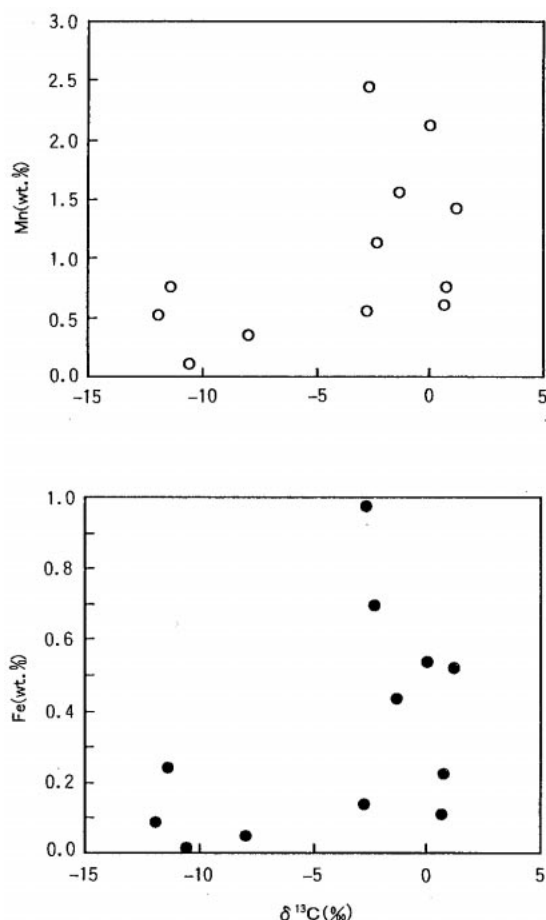


図3 方解石中の鉄、マンガン濃度と炭素同位体比の相関 (DH-9号孔)

起源となった溶液の違いによる特徴がないかどうか明らかにするために、幅広い炭素同位体比を示すDH-9号孔の試料を対象にEPMAによる組成分析を行った。その結果、炭素同位体比が0‰に近づくほど、Mn、Fe含有量が高くなる傾向が見られた(図3)。

5. 考察

東濃地域の地史を考慮すると、割れ目中に沈殿している方解石の起源として、

花崗岩の貫入活動に伴う熱水

湖成層の土岐夾炭累層下部層及び瀬戸層群が堆積した時代の湖水

海成層の明世累層、生俵累層が堆積した時代の海水

その後の天水起源の地下水

等が考えられる。

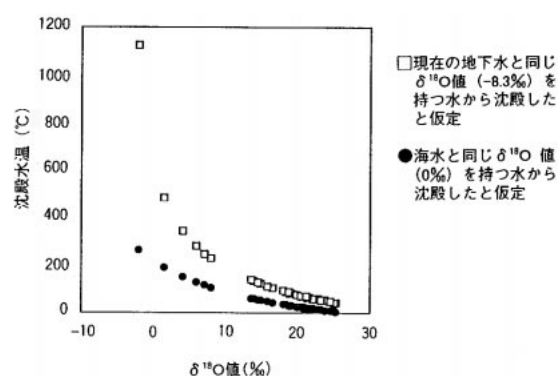


図4 沈殿水温と方解石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の相関

沈殿水温は、方解石の酸素同位体比と現在の地下水又は海水の酸素同位体比から得られる分別係数 α により計算した。 $1000 \alpha = 2.78 \times (10^6 \times T^{-2}) - 3.39$
(O'Neil, 1969)

5.1 酸素同位体比に基づく方解石の沈殿温度の推測

方解石が溶液から沈殿する時の方解石 - 溶液間の酸素同位体分別係数は、温度の関数で表され、O'Neil et al(1969)¹²⁾によって次のように求められている。

$$1000 \ln \alpha = 2.78(10^6 T^{-2}) - 3.39$$

α : 分別係数

T : 温度 (K)

方解石が淡水あるいは海水から沈殿したとして、各々の水の酸素同位体比を淡水: -8.3‰ (現在の地下水の値)、海水: 0‰と仮定すると、方解石の酸素同位体比から、その沈殿水温を図4のように求められる。酸素同位体比が-2~10‰の方解石は約20‰周辺の値を示すものに比べ、数十~数百以上高い温度条件下で沈殿したと計算される。

一方、熱水を伴う水 - 岩石反応により方解石が沈殿した場合、その酸素同位体比は岩石の値に近づくことが示されている¹³⁾。一般的な花崗岩の酸素同位体比は約-4~13‰であり¹⁴⁾、酸素同位体比が-2~10‰の方解石が熱水から沈殿したという仮説と矛盾しない。また、沈殿温度のばらつきは、複数回の熱水の貫入あるいは場所ごとの沈殿温度の違いを反映していると推測される。

5.2 炭素同位体比、 ^{14}C 濃度に基づく過去5万年内に沈殿した方解石の同定

酸素同位体比が-2~10‰の方解石試料を除いた各試錐孔の方解石の炭素同位体比は、約-29

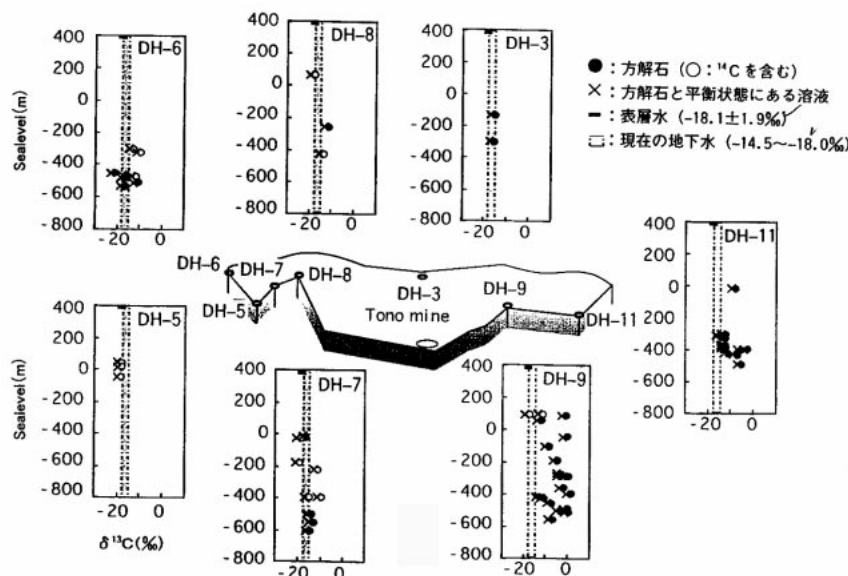


図5 各試錐孔における方解石の炭素同位体組成

~ + 3 ‰ にばらついている (図 5)。このうち DH・5、7 ~ 9 号孔の標高 0 m 付近の方解石は、炭素同位体比が - 20 ‰ 付近の溶存無機炭素から沈殿したと計算される (図 5)。この値は現在の表層水の溶存無機炭素の炭素同位体比とよく一致する。これらの方解石は最大 4.5 pMC の ^{14}C を含んでいる (表 1)。表層水が地下深部へ浸透していく過程においては、長石などのケイ酸塩鉱物の溶解反応により地下水中に Ca イオンが供給される。また、ケイ酸塩鉱物の溶解反応により pH が上昇し、炭酸水素イオン、炭酸イオンに富むようになる。そのため、地下水はある深度から方解石に対して飽和状態になる¹⁵⁾。起源となった水の炭素同位体比が表層水や地下水の溶存無機炭素と同様の値を示し、かつ ^{14}C を含んでいる方解石は、表層水や地下水がより深部へ浸透していく過程で、方解石に対して飽和状態になった深度で沈殿しているものと考えられる^{16), 17)}。また、沈殿した時期は、 ^{14}C の検出限界濃度 (< 0.25 pMC) とその半減期 (約 5,730 年) から考えて、少なくとも過去 5 万年以内と推測される。このような方解石は、DH・6 ~ 8 号孔で標高 0 m 以深においても観察され、高透水性割れ目に沿って、方解石に対して不飽和な水がより深部まで浸透しているものと推察される。

5.3 炭素同位体比・化学組成に基づく海成の方解石の同定

DH・9、11号孔の深部では、地下水の溶存無機炭

素の炭素同位体比と方解石の炭素同位体比が大きく異なり、現在の地下水と方解石が同位体平衡にならないことから、これらの方解石は現在の地下水と異なった炭素同位体比 (- 14 ~ + 1 ‰) を持つ溶存無機炭酸から沈殿したと考えられる。Shikazono and Utada (1997)¹⁸⁾ では、花崗岩を覆う堆積岩 (海成層と湖成層) の方解石の同位体比について、

海成層の方解石: $\delta^{13}\text{C} = -11 \sim +3 \text{‰}$

$\delta^{18}\text{O} = +20 \sim +28 \text{‰}$

湖成層の方解石: $\delta^{13}\text{C} = -19 \sim -6 \text{‰}$

$\delta^{18}\text{O} = +18 \sim +24 \text{‰}$

と求め、方解石中の炭素が堆積岩中の有機物や貝化石からもたらされたとしている。DH・9、11号孔の方解石の炭素同位体比は、湖成層あるいは海成層の方解石と同様の値を示し、これらの方解石が堆積岩層が堆積したのと同時期に、湖水あるいは海水から沈殿した可能性を示唆する。この場合、方解石の化学組成や同位体組成は、その時代の湖水や海水の組成を反映していることが考えられる。

湖水起源の方解石については、その時代の湖水中の溶存無機炭素の炭素同位体比が現在の表層水又は湖水と同様に、数 ‰ ~ 十数 ‰ であった可能性があるため、湖成層の堆積と同時期に沈殿した方解石を判別することはできない。一方、海水起源の方解石の同位体比については、各時代の海水の炭素同位体比が比較的よく求められている¹⁹⁾。海成層が堆積した時代 (16・15 Ma) の貝化石の炭素同位体比は、約 0 ~ 2 ‰ 前後である。土岐花崗岩

を覆う海成層（明世累層）においても、貝化石の炭素同位体比は、 $0.3 \pm 1.7\text{‰}$ という値を示している（表 1）。炭素同位体比が 0‰ 付近の値を示す炭素の起源としては、

海成層中の貝化石が溶解して、花崗岩深部まで運ばれている場合

海成層が堆積した時代に花崗岩中に浸透した海水から沈殿した場合

が考えられる。貝化石が溶解して、花崗岩深部まで運ばれている場合は、地下水の炭素同位体比が貝化石（ 0‰ 付近）と地下水（ 20‰ 付近）の中間的な値になり、それから沈殿する方解石は十数‰の値になると思われる。そのため、炭素同位体比が 0‰ 付近の値を示す方解石は海水から沈殿したと推測される。

化学組成の分析結果を見ると、このような炭素同位体比が 0‰ 付近の方解石は、十数‰の炭素同位体比を示す方解石に比べ Mn、Fe の含有量が高いという特徴がある。溶液中の Mn、Fe の化学種は、酸化還元状態によりその価数が変化し、還元的条件において 2 価の状態で存在する。北野(1979)²⁰⁾ は、塩分濃度が高い沿岸部においては陸水から供給された重金属懸濁物が分解、堆積し、汽水中から取り除かれることを示している。また、沿岸堆積物中において、還元的な間隙水中で方解石が生成する過程で Mn が取り込まれて MnCO_3 として沈殿することも示している。

以上のことから、炭素同位体比が 0‰ 付近の方解石は十数‰の値を示すものに比べ、塩分濃度が高く還元的な環境で沈殿したと推測される。このような環境は沿岸の海底で普遍的に見られる環境であり、炭素同位体比が 0‰ 付近の方解石が海水から沈殿したという仮説と矛盾しない。このような海成の方解石の存在は、その領域が方解石沈殿後、千数百万年間にわたって方解石の溶けることのない弱アルカリ性の pH 条件にあった可能性を示す。

図 5 に示される方解石の炭素同位体比の深度分布は、試錐孔毎に異なっており、DH・3、5～8 号孔では、標高 - 600m 付近まで現在の表層水、地下水と同じ炭素同位体比を持つ地下水から沈殿した方解石が観察される。一方、DH・9、11 号孔の深部では、海水起源と考えられる方解石が観察されている。

このような起源の異なる方解石の分布状態は、炭酸塩鉱物の沈殿した年代や割れ目密度、地下水の流動状態など様々な要因による弱アルカリ性の pH 条件の長期的安定性の違いを反映している可

能性がある。言い換えれば、このような情報から地下水の流動状態がどのように変化してきたかという古水理地質学的な情報も得られる可能性がある。

6. おわりに

岐阜県東濃地域において花崗岩の割れ目中の方解石の炭素・酸素同位体組成からその起源を推定し、この地域の地史と統合的に解析することにより pH 環境の長期的変遷や表層環境の地下深部への影響について解析する手法を示すことができた。東濃地域の基盤花崗岩においては、現世の地下水から方解石が沈殿している割れ目がある一方で、方解石の沈殿後、千数百万年間にわたって方解石の溶けることのない化学的条件が維持されている領域がある。このような情報は、地下水の流動状態がどのように変化してきたかという古水理地質学的な研究を行う上で非常に重要である。また、本研究で用いた手法は、東濃地域と同様に地史が明らかになっており、同位体的に特徴のある海水起源の方解石の沈殿があると予想される調査地において、同位体研究により地球化学的状態あるいは水理学的状態の変遷を示すことができるため、地下深部の水理地球化学的状態の長期的変遷を考察する上で、非常に有効な手法となると考えられる。

今後、方解石の沈殿状態や結晶形態の観察データに基づき、方解石を沈殿させた水の化学組成や温度・圧力環境等を推察し、手法の信頼性を向上させていくとともに、弱アルカリ性の pH 条件が長期間維持されるための、主要な要因を明らかにしていく予定である。

参考文献

- 1) Y. Yusa, K. Ishimaru, K. et al. : Geological and geochemical indicators of paleohydrogeology in Tono uranium deposits, Japan, In: Paleohydrogeological Methods and their Applications. Proc. NEA Workshop, Paris, 9-10 Nov. 1992, OECD, Paris, p.117-146 (1993).
- 2) JNC : " H12 project to establish technical basis for HLW disposal in Japan -Supporting Report 1 Geological environment in Japan- ", JNC TN 1400 99-011 (1999).
- 3) S. K.Frape, A. R.Blyth et al. : " A comparison of calcite fracture mineralogy and geochemistry for the Canadian and Fennoscandian Shields ", Water-Rock Interaction, Kharaka and Marst (eds) Balkema, Rotterdam, p.787-791 (1992).
- 4) P.Wikberg : " Aspo Hard Rock Laboratory ", Proc. from Workshop on Hydrochemical Stability and Origin and Evolution of Deep Saline Groundwaters (1997).
- 5) A.Blyth, S.Frape et al. : " An isotopic and fluid inclusion study of fracture calcite from borehole OL-KR1 at the Olkiluoto site, Finland ", POSIVA Report 98-04 (1998).

- 6) B.Wallin, Z.Peterman et al. : " Calcite fracture fillings as indicators of paleohydrology at Laxemar at the Aspo Hard Rock Laboratory, southern Sweden ", *Applied Geochemistry*, 14 , p.953-962 (1999).
- 7) Y.Sakamaki : " Geological environments of Ningyo-Toge and Tono uranium deposit, Japan, Geological environments of sand-stone type uranium deposits ", *IAEA-TECDOC*, 328 , p.135-154 (1985).
- 8) T.Iwatsuki, H.Yoshida : " Water chemistry and mineralogy of fracture systems in the basement granite in the Tono uranium mine area, Gifu Prefecture, central Japan ", *Geochemical Journal* , 33 , p.19-32 (1999).
- 9) Y.Mizutani, K.Yamamoto : " Sources of dissolved carbonates in the shallow groundwater of the Tonami plain, Toyama ", *Journal of groundwater hydrology* , 35 , p.77-86 (1993).
- 10) S.Itoh, S.Xu et al. : " Accelerator mass spectrometry facility in JNC Tono Geoscience Center, Japan ", *Proc. of International Workshop on Accelerator Mass Spectrometry* , p.195-199 (1999).
- 11) K.Emrich, D.Enhalt et al. : " Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate ", *Earth and planetary science letters* 8 , p.363-371 (1970).
- 12) J. R. O'Neil, R.Crayton et al. : " Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates ", *Journal of chemical physics* , 51 , p.5547-5558 (1969).
- 13) 鹿園直建 : " 地球システムの化学 ", 東京大学出版会 ,(1997).
- 14) J.Hoefs : " Stable isotope chemistry ", Springer (1997).
- 15) C. D.Curtis, M. L. Coleman et al. : " Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions ", *Geochimica. Cosmochimica. Acta* , 50 , p.2321-2334 (1986).
- 16) T.Paces : " Chemical characteristics and equilibration in natural water-felsic rock-CO₂ system ", *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 36 , p.217-240 (1972).
- 17) T.Paces : Steady-state kinetics and equilibrium between groundwater and granitic rock , *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 37 , p.2641-2663 (1973).
- 18) N.Shikazono, M.Utada : " Stable isotope geochemistry and diagenetic mineralization associated with the Tono sandstone-type uranium deposit in Japan ", *Mineralium Deposita* , 32 , p.596-606 (1997).
- 19) J.Veizer, D.Ala et al. : " ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater ", *Chemical Geology* , 161 , p.59-88 (1999).
- 20) 北野 康 : " 地球環境の化学 ", 裳華房 ,(1979).