

方解石中の金属元素濃度に基づく地下深部の酸化還元状態の推察

Calculation for paleo-redox condition in deep underground based on metal elements in the calcite

水野 崇[1]; 岩月 輝希[1]

Mizuno Takashi[1]; Teruki Iwatsuki[1]

[1] サイクル機構 東濃

[1] JNC Tono

東濃地科学センターでは、地下深部の長期的な地球化学環境の変遷を推測するための手法開発を行っている。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性質を反映して沈殿する鉱物を用いることが有効と考えられる。そのため、三次元的な地下水の流動状態を考慮しながら流動経路にあたる割れ目などから鉱物試料を採取し、観察・分析を行い、更にその鉱物について時間軸を与えることで、地質学的な時間スケールで地球化学環境の変遷を推測する手法を構築できる可能性がある。特に炭酸塩鉱物（主に方解石）は低温な環境下においても沈殿を形成することや、岩石中に一般的に産出する鉱物であるため、方解石が沈殿した時代の地下水水質を推察するための指標として利用できることがわかっている。方解石の沈殿反応は溶液の pH に依存し、更に溶液の化学組成が変化した場合には層状にその変化を記録することで結晶中に組成累帯構造が形成される。また、断層活動等により割れ目に沈殿していた方解石が粉碎され、新たな沈殿の核となることで結晶内に化学組成の不均質性が生じることがある。これらのことから、組成累帯構造や不均質性を考慮して分析を行うことで、沈殿時の地下水水質の変化について、より詳細な情報を取得できる可能性がある。この組成累帯構造および不均質性は、肉眼や偏光顕微鏡で観察することができないが、試料に陰極線を照射することにより観察されるカソードルミネッセンス像（以下、CL 像）において容易に確認できる。CL 像は、主に結晶中の金属元素等の濃度差により、ルミネッセンスの色や明るさが変化する。また、方解石の沈殿が形成される時、溶液中の微量元素がある分配係数に従って方解石内に共沈することから、酸化還元電位を反映しやすい金属元素に注目し、方解石中の金属元素濃度から方解石沈殿時の溶液中の金属元素濃度を求め、その金属元素の酸化還元平衡式を仮定することで、方解石が沈殿した時点の酸化還元電位を推測することができる。本研究では花崗岩の割れ目表面に産する方解石を対象として、CL 像の観察により結晶中の累帯構造を確認するとともに、金属元素濃度に基づいた方解石沈殿時の地下水の酸化還元電位の推察を試みた。

解析対象の試料には、岐阜県東濃地域に分布する土岐花崗岩に掘削された深層ボーリング孔において、深度約 300m から 700m までの割れ目表面から採取した方解石 4 試料を用いた。これらの方解石は、これまでの結晶形態や同位体組成に基づく研究から、中新世の海水から沈殿した可能性が高いことが示されている。試料は樹脂に包埋して研磨片を作成し、CL 像の観察および酸化還元状態を反映しやすい U と Fe 濃度の定量分析を行った。CL 像の観察は陰極線の照射機を偏光顕微鏡に取り付けて観察した。U と Fe の分析には LAMP (Laser Ablation Micro Probe) -ICP-MS を用いた。

CL 像の観察の結果、全ての試料において組成累帯構造もしくは不均質性が確認できた。この結果は、観察した方解石の沈殿過程で水質が変化した可能性を示唆している。LAMP-ICP-MS による分析の結果、U および Fe の濃度はそれぞれ 0.03ppm ~ 50ppm, 350ppm ~ 28,793ppm の範囲を示した。この濃度に基づき計算される酸化還元電位は、pH を現在の地下水と同様の 8 ~ 10 と仮定した場合、それぞれ -181mV ~ -419mV, -155mV ~ -383mV と見積もられ、方解石の沈殿した環境が還元的環境であったことを示している。また、各結晶内における酸化還元電位の変化に注目すると、pH を固定して計算した場合、結晶内の不均質性に対応して最大で約 100mV 程度変化しており、これは水質の変化に対応して酸化還元電位が変化したと考えられる。上述した深度における現在の地下水の酸化還元電位は約 -270 ~ -400mV であり、酸化的条件下での沈殿を示す方解石の沈殿は観察されなかったことから、酸化還元状態については還元条件が長期的に保持されていた可能性が高いと考えられる。