

## 地殻表層部における希土類元素の挙動—東濃ウラン鉱床周辺の場合

上 岡 晃\*

KAMIOKA, Hikari (1991) Behavior of rare earth elements during water-rock interaction in the earth's surface environment—a study around the Tono uranium deposits. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 42 (5), p. 275-287, 6 fig., 1 tab.

**Abstract**: Abundances of REE are measured for ground water, river water and weathered granitic rocks which were collected around the Tono uranium deposits, Gifu prefecture. Analytical methods employed are isotope dilution mass spectrometry for water samples and instrumental neutron activation analysis for rocks. Results are discussed in terms of chemical properties of REE.

REE contents of ground water samples are as low as several ppt or less, while river waters have higher REE contents by about two orders of magnitude. To explain these differences, Eh-pH diagrams for some REE are constructed based on the thermodynamical data. Analysed ground water samples are characterised by reducing and alkaline conditions (Eh = -0.1 ~ -0.2 V, pH = 9). Observed low concentrations of REE for ground water are well explained by Eh-pH diagrams. At above condition, REE precipitate as hydroxide, carbonate or oxide, then aqueous phase is kept in very low REE concentrations. As for river water, REE are proved to be undersaturated at observed conditions (Eh = +0.2V, pH = 6 ~ 6.5) except Ce, which is oxidized to insoluble tetravalent state.

Chondrite normalized REE abundance patterns show several features. For river water, selective depletion of Ce (negative anomaly) are observed just as suggested from Eh-pH diagrams. REE patterns of ground water show distinct zigzag patterns among heavy REE. This is thought to be the reflection of lanthanide tetrad effect and might be formed when REE dissolve into aqueous phase by water-rock interaction.

Weathered granitic rocks and relatively fresh ones from the same outcrop show clear difference in REE patterns each other. Weathered samples are found to have Ce negative anomaly. This indicates the mobilization and re-adsorption of REE in oxidizing condition during the weathering of granitic rocks at earth's surface environment.

### 要 旨

東濃ウラン鉱山及びその周辺地域において、地下水・河川水及び風化花崗岩類中のREE濃度を同位体希釈質量分析法及び放射化分析法によって測定し、それらの挙動をナチュラルアナログの観点から検討した。鉱山坑内で採取された地下水中の濃度はpptレベル以下であり、一方河川水では、地下水に比べて2桁以上高いことがわかった。これは、観測されたEh-pH条件からの予想と良く合う。また、河川水のREEパターンにおいては、負のCeアノマリーがみられ、Ceの酸化による選択的除去が示唆される。一方、地下水のREEパターンでは、テトラド効果によるものと見られる特徴的なジグザグが観測された。さらに、風化花崗岩試料においても負のCeアノマリーが見られた。これは、花崗岩の風化過

程において、酸化的な条件でのREEの移動・再吸着が起こったことを示唆する。

### 1. 緒 言

高レベル放射性廃棄物中には、ウランの中性子捕獲反応によって生成したネプツニウム・プルトニウム・アメリシウム・キュリウム等、各種の超ウラン元素が含まれている。これらの中には、半減期が数千年-数万年以上と長いものも多く、高レベル放射性廃棄物の地層処分には当たっては、これらの核種の地層中での挙動に関する知見を得ることが必要不可欠である。

これらは、天然にはほとんど存在しない元素であるた

**Keywords**: rare earth element, natural analogue, high level radioactive waste, Tono mine, ground water, river water, weathered granitic rock, Ce-anomaly, lanthanide tetrad effect, Eh-pH diagram, water-rock interaction, isotope dilution mass spectrometry, instrumental neutron activation analysis

\*地殻化学部

め、挙動を調べるためには、イオン半径・酸化状態・配位や錯形成の性質等、物理化学的性質の類似した元素を用いる必要がある。これらの核種のうち、3個のアメリカシウム及びキュリウムについては、核外電子構造の類似性から、希土類元素(REE)、特にネオジム等の軽希土がナチュラルアナログとして有用であることが知られている(Lei *et al.*, 1986; Krauskopf, 1986; Brookins, 1986; Kamineneni, 1986)。本研究では、動力炉・核燃料開発事業団中部事業所の協力を得て、同所の東濃ウラン鉱山坑内及びその周辺地域において、ボーリング孔より流出する地下水や地表の河川水中の希土類元素の分析を行い、その挙動を考察した。また、鉱床中のウランの供給源と考えられる花崗岩類及びその風化生成物についても、希土類元素を始めとする微量成分の定量を行い、検討した。

## 2. 試料及び分析法

### 2.1 試料

本研究で使用した試料は、次のようなものである。採取位置は第1図a, bに示す。

地下水：坑内ボーリング孔のうち、本延70m(No.1)・本延120m(No.2)・下盤No.4(No.3)の3ヶ所。坑外の松野池付近のボーリング孔松野池1号(No.4)、白狐温泉(No.5)。坑内試料は、いずれも基盤の花崗岩風化帯から得られる水と考えられる。ボーリング孔からの流出量は、本延の2ヶ所が毎分1.5-2リットル、下盤No.4が毎分0.1リットル程度である。坑外試料についても、両者とも花崗岩中に滞留する水であり、水量は松野池1号が1リットル毎分、白狐温泉が45リットル毎分程度である。

河川水：基盤の花崗岩が露出する地域を流れる柄石川(Loc. 1)、及び第三系の瀬戸層群・瑞浪層群上を流れる正馬様洞(Loc. 2)の2ヶ所。

花崗岩及びその風化生成物：瑞浪市鴨の巣地区の地表における花崗岩風化露頭にて採取された、マサ化したものと比較的新鮮なものそれぞれ4個ずつ。

### 2.2 分析法

水試料については、約1リットルを必要に応じて過(0.2 $\mu$ m, 0.45 $\mu$ m, 1.0 $\mu$ mの各種メンブランフィルター使用)してポリビン中へ採取し、直ちに6N塩酸を加えてpH-1.5とすることにより、容器壁への重金属の吸着を防いだ。

その後、実験室においてパイレックスビーカーへ移し、REE濃縮同位体(スパイク)を加えて充分混合した後、Fe<sup>3+</sup>水溶液とアンモニア水を添加し、ホットプレ

ート上40°Cで一晩放置してFe(OH)<sub>3</sub>と共沈させることにより、REEを分離した。次に、遠心分離によって集められた沈殿は、塩酸に溶解後、陽イオン交換樹脂(BIO-RAD製AG50W-X8)0.6mlを充填した石英製カラムに吸着させ、2N塩酸5.5mlで鉄を溶出させ、6N塩酸0.8mlで重希土を、2.5mlで軽希土を、それぞれ回収した。

以上のようにして抽出されたREEは、レニウムフィラメントに塗布し、表面電離型質量分析計(VG MICROMASS 30 54R)を用いた同位体希釈法によって定量した。

花崗岩類及びその風化生成物については、粉碎後、100-130mg程度を内径4.5mm、長さ5cmの石英管に封入し、中性子放射化分析により、微量成分を中心とする30数元素について定量した。

中性子照射は、日本原子力研究所JRR-4のT照射孔(熱中性子フラックス $8 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>)で40分間行った。γ線スペクトルの測定は、照射1週間後及び1ヶ月後、それぞれ9000-12000秒の積算時間で行った。なお、試料調製及び分析操作等の詳細は、田中ほか(1988)、上岡・田中(1989)に述べられている通りである。

### 2.3 分析操作に伴うブランク

水中のREEは、一般に非常に低濃度であるため、分析にあたってはブランク量を見積っておく必要がある。分析にともなうブランク混入の原因は、使用される試薬からの他、サンプル保存容器や分離操作を行う器具からの溶出、空気中のほこりから、等が考えられる。これらのうちほこりについては、分析操作がクリーンルーム中で行われることから、無視できると思われる。従ってそれ以外につき、以下のように4通りの分析操作を行うことによってブランク量の見積りを行った。

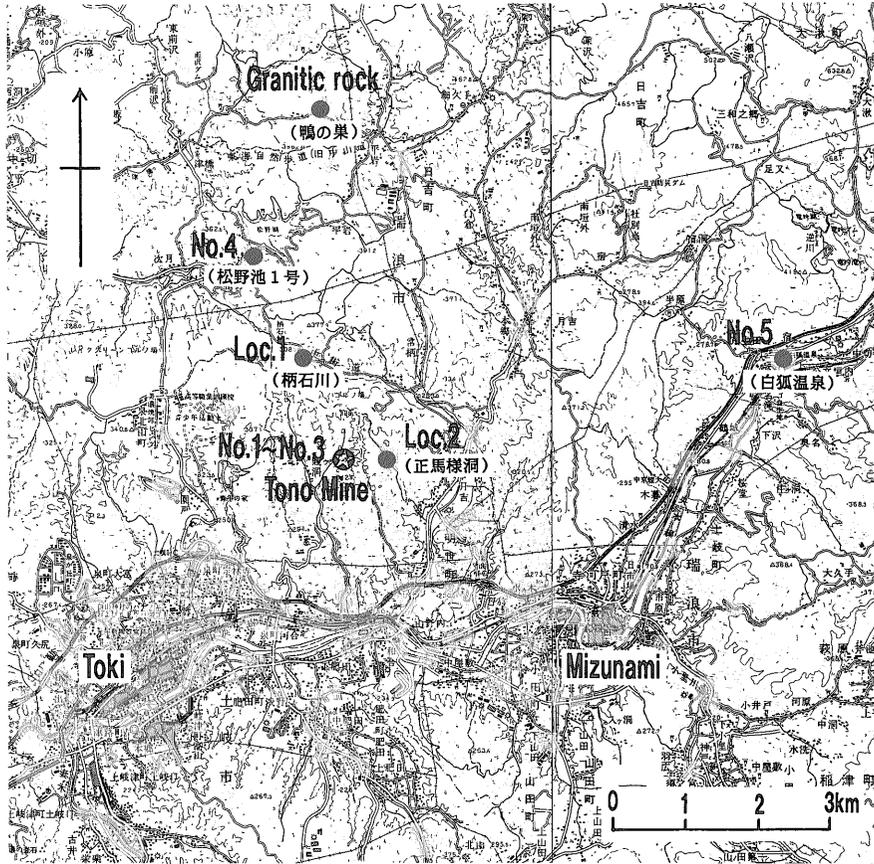
①試薬ブランク：テフロンピーカー中に、REEスパイクとともに実際の分析に使用される量の塩酸・鉄溶液・アンモニア水をいれ、イオン交換分離。

②分析操作トータルブランク：超純水(ミリポア製MILLI-Q SPによる)をサンプリング用1リットルポリビンにいれ、6N塩酸5mlを加えて約2カ月室温で放置後、2.2で述べた通常の操作で分離。

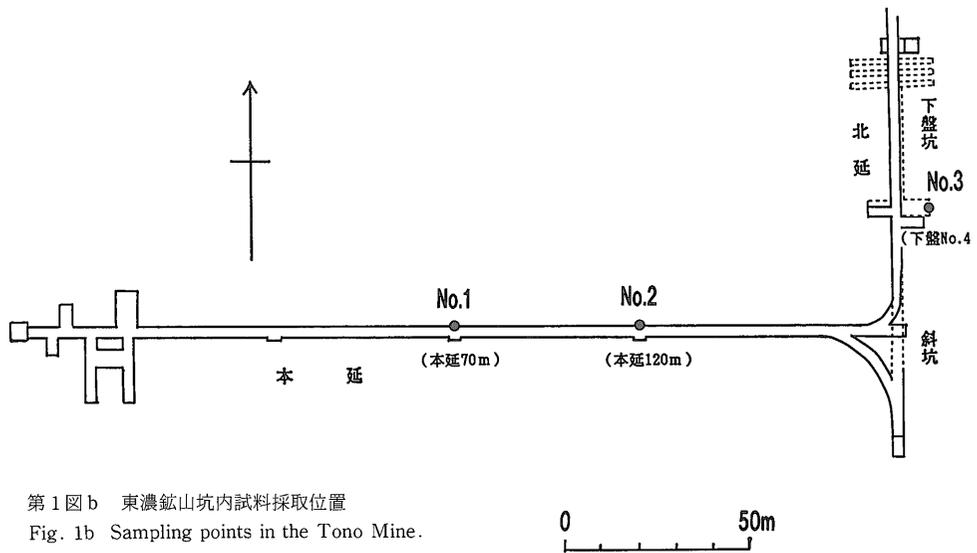
③ポリビンからの溶出：上記と同様に超純水に塩酸を加え、ポリビン中で20日間保存後、テフロンビン中で共沈させ、イオン交換分離。

④パイレックスビーカーからの溶出：超純水を直接テフロンビンに取り、塩酸を加えた後、パイレックスビーカー中で共沈させ、イオン交換分離。

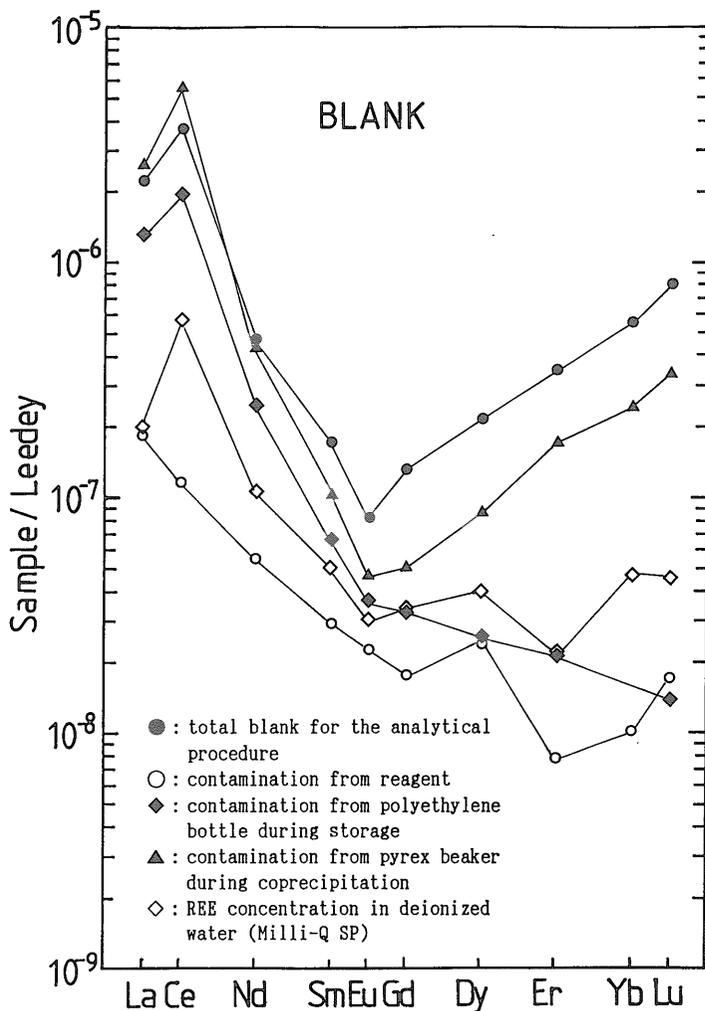
また、超純水そのもののREE濃度も、直接テフロン



第1図a 試料採取位置 (国土地理院発行5万分の1地形図「美濃加茂・恵那」より)  
Fig. 1a Locality map for water and rock samples.



第1図b 東濃鉏山坑内試料採取位置  
Fig. 1b Sampling points in the Tono Mine.



第2図 分析操作に伴って混入するREEブランク量  
試料量1リットルのときの濃度に換算したもの

Fig. 2 Blank level of REE for the analytical procedure.  
Estimated blank is converted into the concentration in 1 liter of sample.

ビンに取り、その中で共沈操作を行うことによって求めた。この値を②-④の値から差し引くことにより、それぞれのブランク量を見積った。それらの結果を第2図に、REE存在度パターンとして示す。これは、コンドライト隕石中の含有量(Masuda *et al.*, 1973)で規格化し、原子番号順に対数スケールでプロットしたものである(Masuda, 1962)。なお、溶出量及び試薬ブランクは、試料量を1リットルとしたときに相当する濃度に換算したものである。

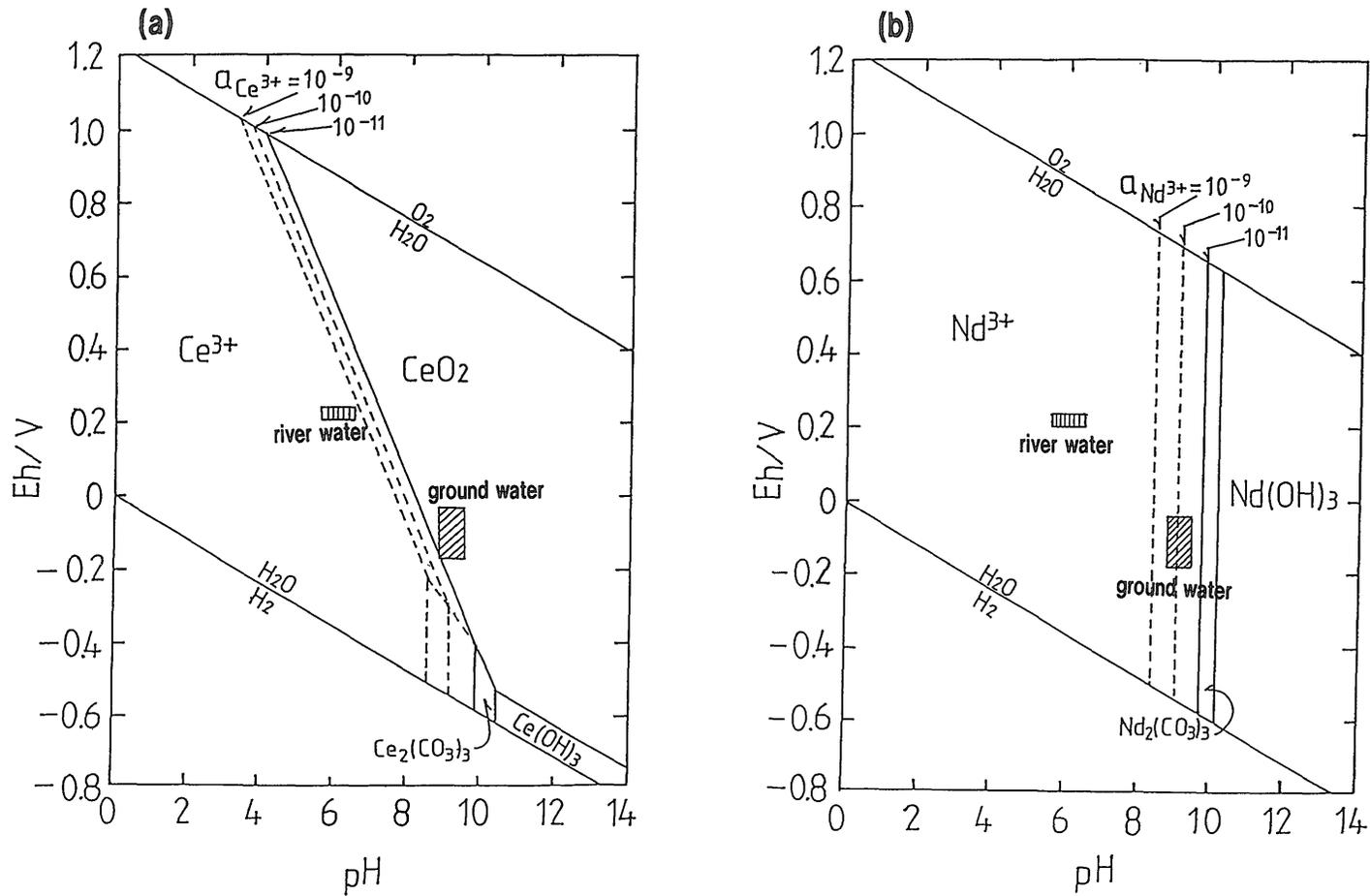
第2図より、試薬のブランクに比べて、ポリビンやパイレックスビーカー器壁からの溶出量は比較的多いこと

がわかる。特にランタン・セリウム等の軽希土については、試料中のREE濃度が隕石による規格化値で $10^{-5}$ を下回る場合、ブランクの影響が無視できなくなる。また、パイレックスビーカー中で共沈操作を行った場合は、重希土のブランクが上がることもわかる。従って、特に低いブランクが要求される場合には、サンプリング容器をテフロンビンとし、共沈操作もその中で行うのが望ましい。

### 3. 分析結果及び考察

#### 3.1 水試料中のREE濃度とEh-pH条件

第1表に、同位体希釈法による分析結果を示す。坑内



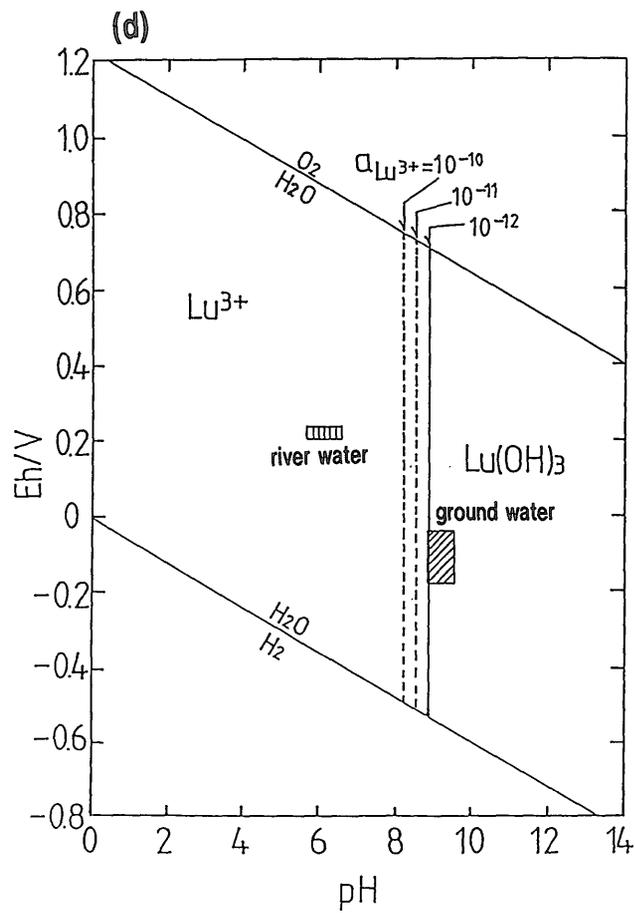
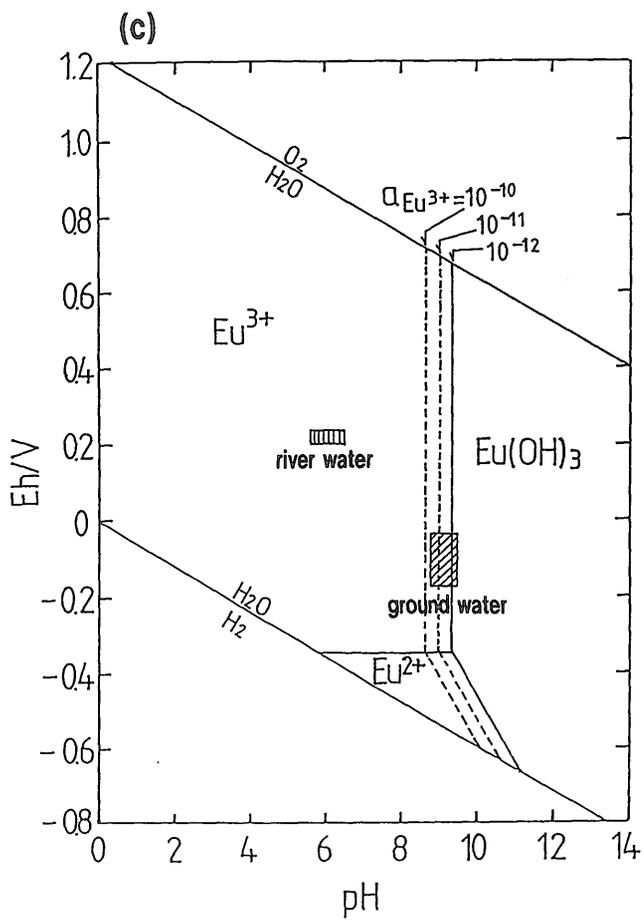
第 3 図 REE の Pourbaix 線図

河川水・坑内地下水の Eh-pH 領域も、それぞれ縦線・斜線で示されている。

a : セリウム, b : ネオジウム, c : ユーロピウム, d : ルテチウム

Fig. 3 Pourbaix diagrams for REE.

Shaded areas represent Eh-pH conditions for ground water and river water. a : Cerium, b : Neodymium, c : Europium, d : Lutetium.



第3図 つづき  
Fig. 3 Continued

第1表 河川水及び地下水中のREEの分析値(ppt).

測定は同位体希釈質量分析法による。個々の値の測定精度は1-3%程度(1σ).

Table 1 Analytical results for water samples measured by isotope dilution mass spectrometry (in ppt).  
Precisions for the data are 1-3% (1σ).

Sample	Filer size(μm)	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	pH	Eh(mV)
Ground water													
No.1	0.2	2.17	5.09	1.79	0.368	0.0425	0.500	0.679	0.602	0.541	0.0946	9.1	-178
No.2	0.2	1.93	5.17	2.30	0.555	0.0846	0.745	0.983	0.924	0.924	0.165	8.8	-38
No.3 a	—	2.88	14.58	2.22	0.435	0.0697	0.562	0.806	0.725	0.656	0.111	9.5	-124
No.3 b	0.2	2.23	7.50	1.982	0.392	0.0623	0.537	0.806	0.755	0.713	0.123	〃	〃
No.3 c	0.45	2.32	10.5	1.68	0.329	0.0546	0.482	0.785	0.746	0.738	0.131	〃	〃
No.3 d	1.0	1.99	7.16	1.77	0.382	0.0761	0.553	0.842	0.808	7.88	0.133	〃	〃
No.4	0.2	9.96	18.9	9.64	2.65	0.200	5.20	8.00	7.04	5.42	0.805	8.1	-149
No.5	0.2	12.6	30.8	2.25	9.33	0.410	22.7	44.4	33.5	18.1	2.21	7.8	-176
River water													
Loc.1a	0.2	141	245	164	38.0	4.14	35.5	30.9	17.9	16.7	2.41	5.6	+230
Loc.1b	—	113	192	120	27.0	3.08	25.5	23.0	12.8	12.0	1.70	5.8	+236
Loc.2	0.2	181	162	238	53.1	10.6	45.5	45.0	26.6	30.4	3.25	6.5	+203

ボーリング孔(No.1, No.2, No.3)から採取された地下水試料中のREEは、いずれも pptレベル以下と、非常に低濃度である。これに対し地表の河川水では、一般に数10-100ppt前後と、地下水に比べて約2桁高い濃度となっている。

REEが水溶液から除去される機構の一つとして、水酸化物・炭酸塩・酸化物等の難溶性化合物を形成して沈殿することが考えられる。どのような条件でそれらの沈殿が生じ得るかを予測するため、いくつかのREEにつき、25°C・1atmにおける標準生成自由エネルギーのデータ(Wagman *et al.*, 1983; Brookins, 1983)に基づいて Pourbaix線図(Eh-pH図)を作成した。第3図a-dにそれらを示す。図には、平衡論に基づいて求められたREE化合物各種の卓越する領域が、水の安定領域とともに示されている。なお、計算に用いた溶存REEの活量は、第1表の分析結果より、ネオジウム・セリウムが $10^{-11}$ - $10^{-9}$ 、ユーロピウム・ルテチウムが $10^{-12}$ - $10^{-10}$ とした。この下限・上限は、それぞれ、地下水・地表水中のREE濃度にほぼ相当する。また、地下水の水質分析データより、溶存全炭酸の活量は、 $10^{-3}$ とした。

水試料のpH及びEhの実測値は第1表より、地下水につき、9前後・-0.1~-0.2V、地表水につき、6~6.5・+0.2V程度である。第3図には、これらの値も合わせて示されている。地下水の場合それぞれ、セリウムは酸化物(4価)、ネオジウムは炭酸塩、ユーロピウムとルテチウムは水酸化物の境界付近であり、水中の濃度がそれら

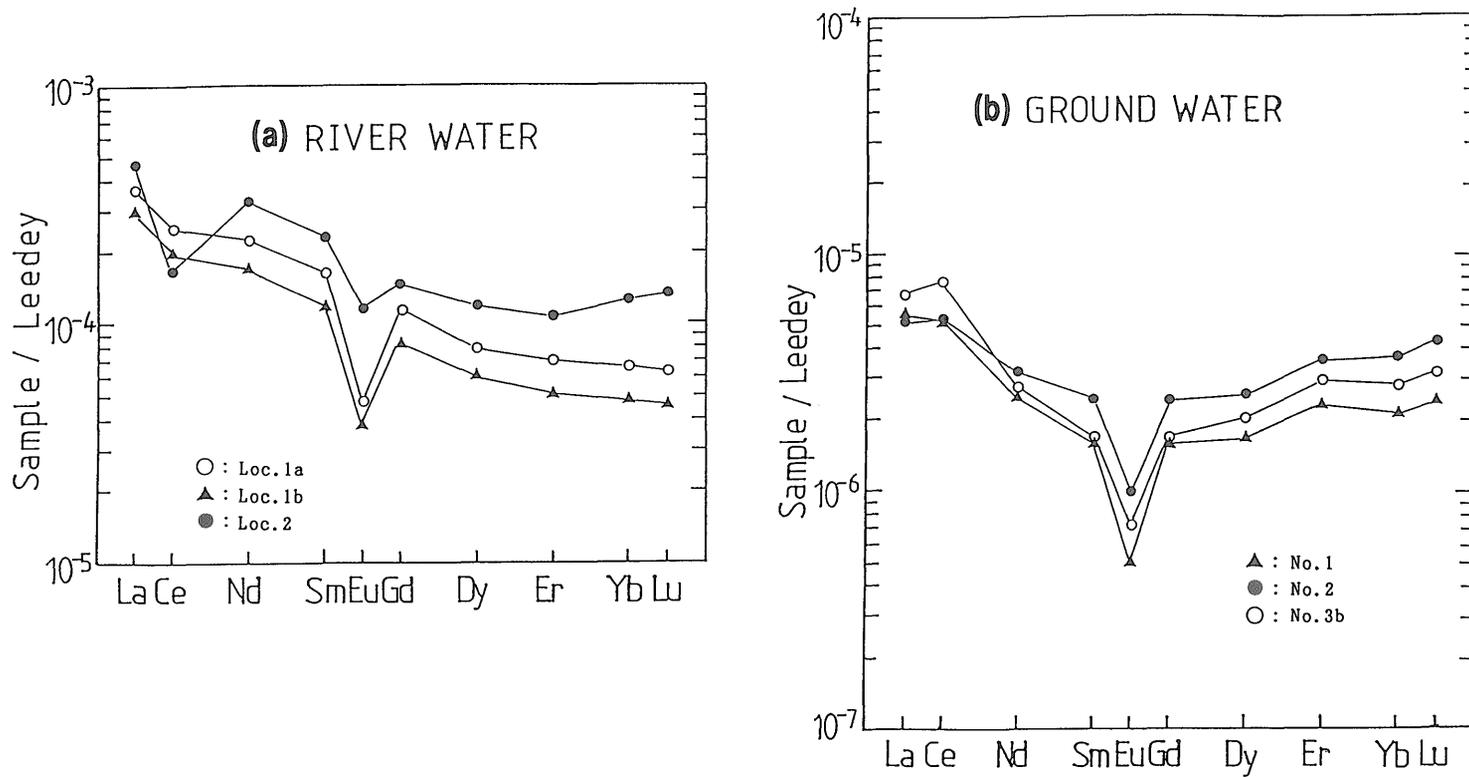
によってほぼ支配されている可能性が高い。一方地表水では、セリウムのみ酸化物(4価)の境界付近であるが、他はすべてフリーイオン(3価)の領域に深く入っており、実測された濃度ではセリウムを除いて不飽和であることがわかる。従って地表水の場合には、セリウムのみが4価へと酸化されることにより、選択的に液相から除かれ得る。

なお、地表水中の全炭酸濃度は地下水より1桁低く、計算に用いる活量は $10^{-4}$ 程度とする必要がある。その場合、ユーロピウム及びルテチウムについては第3図と変わらない。セリウムは、フリーイオンの活量が $10^{-9}$ のとき、炭酸塩の領域がpH9.48-9.66と、縮小する。また、ネオジウムについては、炭酸塩の領域が消失し、フリーイオンと水酸化物との境界がpH9.20となる。いずれの場合も、地表水のEh-pH条件では、上の議論に影響はない。

### 3.2 水試料のREE存在度パターン

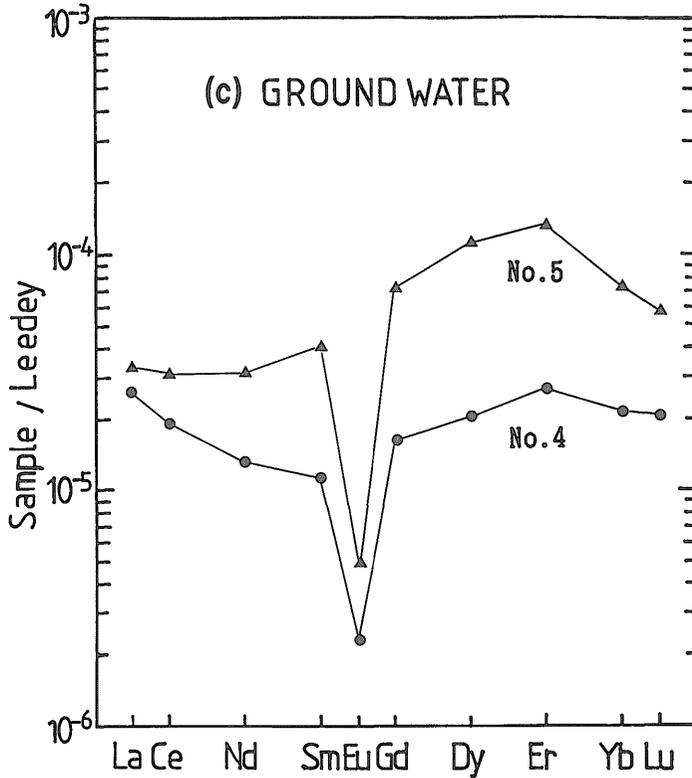
第4図a-cに、水試料のREE存在度パターンを示す。頁岩・花崗岩・玄武岩等、大部分の堆積岩や火成岩などでは、このパターンは、2価になり得るユーロピウムを除いて、滑らかな線で結ばれることが知られている(Henderson, 1984)。岩石からREEが溶出し、現在の水質が形成される過程でのREE相互の挙動の差は、その存在度パターンに、供給源となった岩石のパターンとの差異として反映される。

まず、地表水のREEパターン(第4図a)に着目する



第 4 図 河川水及び地下水の REE 存在度パターン  
a : 河川水, b : 地下水(坑内ボーリング孔), c : 地下水(坑外).

Fig. 4 REE abundance patterns of water samples.  
a : river water, b : ground water (in the Tono Mine), c : ground water (outside of the Tono Mine).



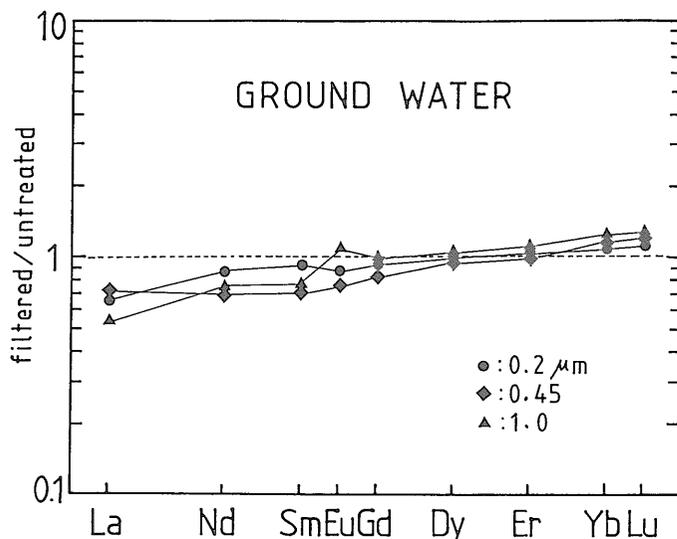
第4図 つづき  
Fig. 4 Continued

と、いずれも、セリウムが隣接するランタンとネオジムの内分点に比べて低くなっている(負のアノマリー)ことが分かる。これは、通常の岩石では見られない特徴であり、Pourbaix線図から予想されるように、セリウムの酸化による選択的除去が起こっていることが示唆される。ユーロピウムにも負のアノマリーがみられるが、これは、REEの供給源となった岩石に由来するものであろう。

一方、坑内ボーリング孔から得られた地下水のREEパターン(第4図b)では、セリウムの負のアノマリーは見られず、逆に正のアノマリーが若干あるように見える。2.3で述べたように、分析操作にともなって混入するセリウムのブランク量は他のREEと比べて相対的に多いため、セリウム濃度数ppt程度の試料ではその影響が無視できず、見かけ上、正のアノマリーが出てしまう可能性がある。見積られたブランク量を差し引くと、本延70m及び120mの試料については、負のアノマリーとなるが、下盤No 4では、正のアノマリーのままであり、現段階では地下水試料にセリウムアノマ

リーが存在するかどうかに対する結論は得られない。これについては、テフロン製のサンプリング容器を使用し、共沈操作もその中で行うことによってさらにブランク値を下げた分析を行う必要がある。ただ、Pourbaix線図からは、これら地下水のEh-pH条件で、セリウムの選択的除去が起こる可能性も充分考えられる。

地下水のREEパターンのもう一つの特徴として、ガドリニウム以降の重希土側において、ディスプロシウム及びイッテルビウムを谷とするジグザグが見られることが挙げられる。このような特徴は、海水あるいはそこで生成した石灰岩などのREEパターンにも顕著にみられるものである(Goldberg *et al.*, 1963; Elderfield *et al.*, 1982; 上岡ほか, 1984)。これは、REEの物理化学的性質として知られるテトラド効果を反映するものと考えられる(Masuda and Ikeuchi, 1979; Masuda *et al.*, 1987)。テトラド効果とは、溶媒抽出における分配係数等、REEの様々な物理化学的パラメーターが、原子番号順に4つつづつを組とする4本の曲線で表されるというものである(Peppard *et al.*, 1969)。これは、REEの特



第5図 異なる孔径のフィルター処理による分析値の比較  
 坑内ボーリング孔試料(No. 3)につき、フィルター処理しない場合の分析値との比として示す。  
 Fig. 5 The effect of filtering for ground water.  
 REE concentrations of filtered ground water (No.3) normalized by untreated one are shown.

殊な電子構造に由来するものと考えられ、4f電子どうしの反発や軌道角運動量等による説明が試みられているが(Nugent, 1970; Sinha, 1975), いまだに解決していない。このテトラド効果により、REEパターンは、下に凸な曲線の集まりとなると考えられるが、ホルミウム・ツリウム等、同位体希釈法で測定できない元素がプロットされてないため、見かけ上ジグザグとなる。また、軽希土側においては、セリウムやユーロピウムのアノマリーのために、テトラド効果ははっきりしなくなる。このようなジグザグパターンがどのようなプロセスで形成されるかははっきりしないが、おそらく水-岩石反応でREEが水中へと溶出する際にできるのであろう。ただ、地表水では、はっきりしたジグザグパターンはみられず、水-岩石反応の条件や反応時間等の因子が影響するのも知れない。

第4図cは、白狐温泉(No.4)及び坑外ボーリング孔(No.5)試料のREEパターンである。両者には、相対的な重希土の濃縮、エルビウムでの折れ曲がり、ユーロピウムの大きな負アノマリー等の共通した特徴が見られ、水質形成条件の類似性が示唆される。また、濃度は坑内地下水より約1桁高いが、これはpH~8と坑内より低いことから理解できる。ただ、坑内同様、土岐花崗岩中に滞留すると考えられる水であるにもかかわらず、このように異なるパターンとなる原因については、今後水質や水理学的データと合わせて検討する必要がある。

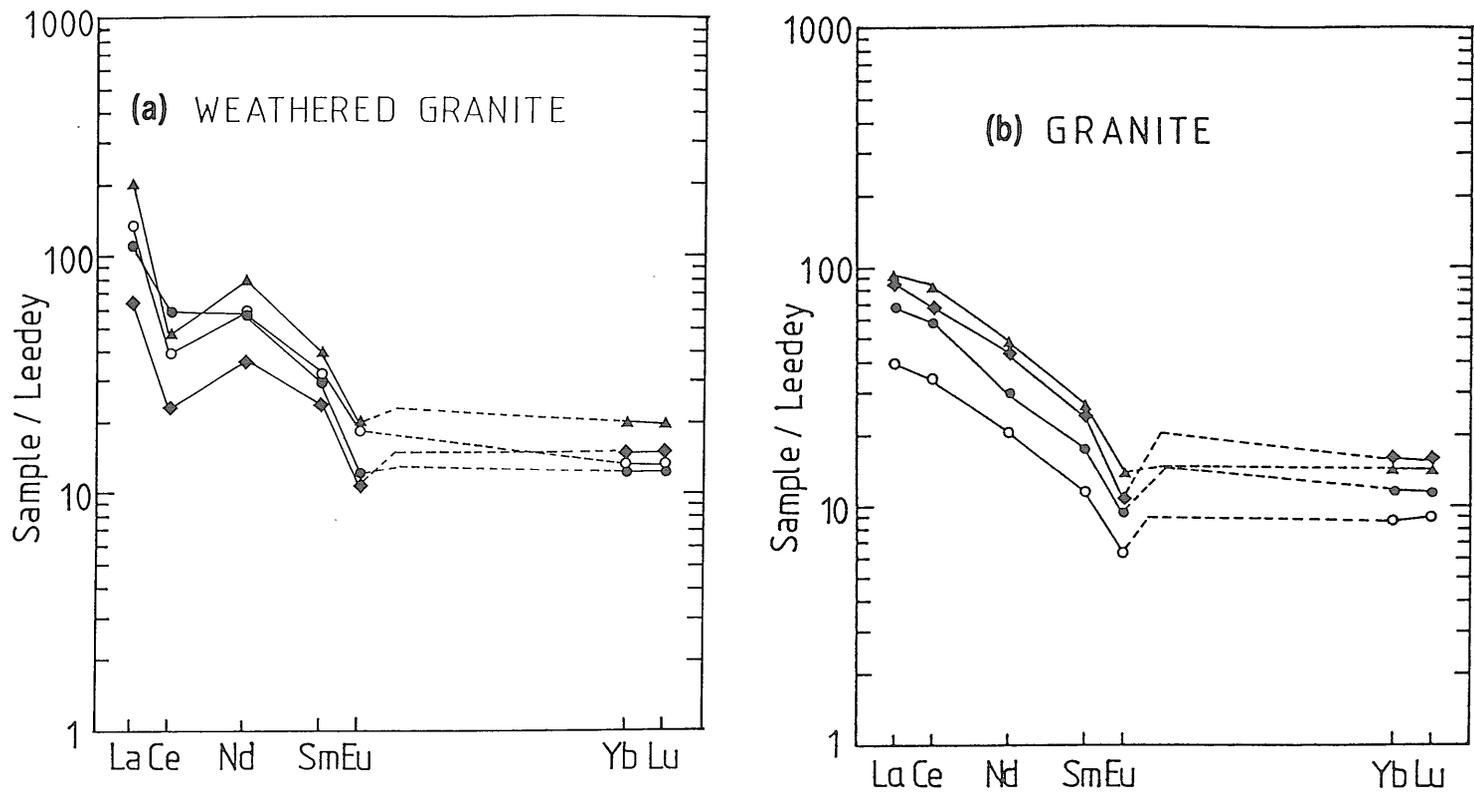
ろう。

### 3.3 溶存状態以外でのREEの移動の可能性

さて、Pourbaix線図は以上のように、観測される濃度を比較的良く説明するが、考慮した化学種以外の情報は何も与えないこと、あくまでも熱力学的安定性を示すものであって反応速度論的視点は含まれないこと、等の問題があり、現実の系にあてはめる場合には限界がある。例えば、炭酸塩に対して水酸化物が準安定となるような領域でも、もし速度論的に水酸化物の生成の方が有利であれば、まずそちらの沈殿を生じることになる。あるいは、REEが濃度的には不飽和であっても、鉄やアルミニウムの水酸化物の沈殿を生じるような条件であれば、それらとともに共沈する可能性がある。

さらに、ナチュラルアナログの視点から重要になってくるのは、どういう形態であれ、元素の移動がどの程度起こるか、という点である。水を介した元素の移動は、溶存イオンとして以外に、コロイドや浮遊粒子等の固相によっても起こり得る。そこで、坑内ボーリング孔(No.3)試料につき、0.2μm・0.45μm・1.0μmのメンブランフィルターを通した場合及びフィルター処理をしない場合、の4通りの分析を行い、分析値を比較検討した。なお、濾過時にはフィルターが目詰まりを起こすほどの浮遊物は認められなかった。

第5図は、フィルター処理をしない場合の値で規格化したREEパターンである。セリウムについては、ブラ



第6図 花崗岩及びその風化生成物のREE存在度パターン  
測定は中性子放射化分析による。a: マサ化したもの, b: 同一露頭で比較的フレッシュなもの。  
Fig. 6 REE abundance patterns of granitic rocks and their weathered products collected from the same outcrop. REE concentrations are measured by neutron activation analysis.  
a: weathered granitic rocks. b: relatively fresh granitic rocks.

ングの影響が大きいと考えられるため、図からは除いてある。ディスプロシウム以降の重希土側ではほとんど差は見られず、少なくとも $0.2\mu\text{m}$ より大きいコロイド粒子等による移動はないことがわかる。一方、軽希土側ではフィルターをかけた方が濃度がやや低くなる傾向が見られる。例えば、フィルター処理しない場合に対して、ランタンで60-70%、ネオジウムで70-90%程度の値となっている。ただ、フィルターサイズに対する系統的な傾向は認められないため、粒子を介したREEの移動が起こっているかどうかは結論づけられない。これについては、セリウムも含め、今後、より低ブランクでの測定によるデータ蓄積の必要がある。

地表水についても、柄石川の試料につき $0.2\mu\text{m}$ のフィルターをかけた場合(Loc. 1a)、及びフィルター処理しない場合(Loc. 1b)のデータが得られている。採取日は、前者は1986年5月で水量は比較的多く、後者が1987年2月の渇水期と、異なっている。このため単純な比較はできないが、両者のREEパターン(第4図a)は、ほとんど変わらない。濃度は、むしろフィルターをかけた方が高めである。濾過時にはフィルターが目詰まりもなかったことから、おそらく $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子を介した移動は、この場合には生じてないとみて良いであろう。ただ、地表水の場合は大雨等による水量や流速の変化の影響を受けやすく、移動量を見積るためには様々な条件でのデータ蓄積が望まれる。

### 3.4 風化花崗岩試料のREE存在度パターン

地下水中のREEは、水-岩石相互作用によって岩石が風化・変質する過程で液相中に放出されたものと考えられる。従って、地層中でのREEの移動を考える際には、風化に伴う固相中での挙動も重要な情報を与える。そこで、土岐花崗岩の風化露頭において、マサ化した試料及び同一露頭で比較的フレッシュな試料を採取し、中性子放射化法によって微量成分を中心とする分析を行った。

それらのREEパターンを第6図a, bに示す。濃度はいずれも隕石による規格化値で10-100程度と大きな差はないが、マサの方にはすべてセリウムの負アノーマリーが見られる。これは、花崗岩の風化時において、セリウムの酸化が起こるような条件でのREEの移動及び再吸着が起きていることを示唆する。今後、試料を鉱物・粒度によって分離して分析し、セリウムアノーマリーを支配する相を同定することにより、移動・吸着のメカニズムを明らかにする必要がある。また、同位体希釈法による分析を行い、重希土側のREEパターンにテトラド効果が見られるかを検証することも、移動のメカニズムを考えるうえで有用であろう。

## 4. ま と め

東濃ウラン鉱床周辺の地下水・河川水・花崗岩及び風化生成物中のREEの分析結果より、以下のことがわかった。

①坑内ボーリング孔から採取された地下水中のREE濃度は、いずれもpptレベル以下と、非常に低い。このような濃度は、Pourbaix線図より、セリウムは酸化物(4価)、ネオジウムは炭酸塩、ユーロビウムやルテチウムは水酸化物、等によって支配されていると推定される。

②河川水中のREE濃度は数10-100ppt前後と、地下水に比べて約2桁高い。測定されたEh-pHからは、セリウムのみ4価の酸化物となって液相から除かれ得るが、他は観測された濃度でも不飽和であることが予想される。

③河川水のREE存在度パターンにおいては、セリウムの負のアノーマリーが見られ、Pourbaix線図から予想されるように、セリウムの酸化による選択的除去が起こっていると考えられる。

④坑内ボーリング孔地下水試料のREEパターンでは、セリウムアノーマリーははっきりとは認められないが、ガドリニウム以降の重希土側において、テトラド効果によるものと思われる特徴的なジグザグパターンが見られる。

⑤坑内地下水について、孔径 $0.2\mu\text{m}$ ・ $0.45\mu\text{m}$ ・ $1.0\mu\text{m}$ の3種のフィルターを通した場合及びフィルター処理しない場合、の4通りの分析を行った結果、大部分のREEで差は小さく、 $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子を介して移動するREEの割合は少ないと考えられる。

⑥河川水(柄石川)について、 $0.2\mu\text{m}$ のフィルターをかけた場合とかけない場合について比較したが、粒子を介したREEの移動は認められなかった。

⑦地表露頭にて採取された花崗岩及びその風化生成物(マサ)を分析した結果、マサの方のみセリウムの負アノーマリーが見られることがわかった。これは、花崗岩の風化時、酸化的な条件でのREEの移動・再吸着が起こったことを示唆する。

## 文 献

Brookins, D.G.(1983) Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25°C and one Bar Pressure. *Geochem. J.*, vol. 17, p. 223-229.

——— (1986) Natural analogues for radwaste disposal: elemental migration in igneous

- contact zones. *Chem. Geol.*, vol. 55, p. 337-344.
- Elderfield, H. and Greaves, M.J. (1982) The rare earth elements in seawater. *Nature*, vol. 296, p. 214-219.
- Goldberg, E.D. and Koide, M. (1963) Rare-earth distributions in the marine environment. *J. Geophys. Res.*, vol. 68, p. 4209-4217.
- Henderson, P. ed. (1984) Rare earth element geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 510 p.
- Kamineni, D.C. (1986) Distribution of uranium, thorium and rare-earth elements in the Eye-Dashwa lakes pluton—a study of some analogue elements. *Chem. Geol.*, vol. 55, p. 361-373.
- 上岡 晃・川上 紀・清水 洋・増田彰正 (1984) いくつかの石灰岩中の希土類元素存在度パターンの特徴. 1984年度日本地球化学会年会講演要旨集. p. 180.
- ・田中 剛 (1989) 機器中性子放射化法による地質試料の分析とその問題点—地質調査所岩石標準試料による検討—. *地質雑*, vol. 95, p. 835-850.
- Krauskopf, K.B. (1986) Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements. *Chem. Geol.*, vol. 55, p. 323-335.
- Lei, W., Linsalata, P., Franca, E.P. and Eisenbud, M. (1986) Distribution and mobilization of cerium, lanthanum and neodymium in the Morro do Ferro basin, Brazil. *Chem. Geol.*, vol. 55, p. 313-322.
- Masuda, A. (1962) Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, vol. 10, p. 173-187.
- , Nakamura, N. and Tanaka, T. (1973) Fine structure of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochem. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 239-248.
- and Ikeuchi, Y. (1979) Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem. J.*, vol. 13, p. 19-22.
- , Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takenaka, T. (1987) Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M. *Geochem. J.*, vol. 21, p. 119-124.
- Nugent, L.J. (1970) Theory of the tetrad effect in the lanthanide(III) and actinide(III) series. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 32, p. 3485-3491.
- Peppard, D.F., Mason, G.W. and Lewey, S. (1969) A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanide(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 31, p. 2271-2272.
- Sinha, S.P. (1975) Gadolinium break, tetrad and double-double effects were here, what next?. *Helvetica Chim. Acta*, vol. 58, p. 1978-1983.
- 田中 剛・上岡 晃・山中宏青 (1988) 放射化分析用放射線自動計測・解析システムの開発と岩石標準試料の分析. *地調月報*, vol. 39, p. 537-557.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Bailey, S.M., Halow, I., Churney, K.L. and Nuttal, R.H. (1983) Selected values of chemical thermodynamic properties. In Weast, R.C. ed.: *CRC handbook of chemistry and physics 64th edition*. CRC Press, Florida, D-50—D-93.

(受付: 1991年2月6日; 受理1991年4月24日)