

地球化学 34, 91-101 (2000)  
Chikyukagaku (Geochemistry) 34, 91-101 (2000)

報 文

## 1995年兵庫県南部地震前後における神戸地下水中の Sr 同位体比および親石元素組成の変化

井上睦夫<sup>\*+</sup>・杉本幸司<sup>\*\*</sup>・中村昇<sup>\*\*\*</sup>・小村和久<sup>\*\*\*</sup>

(1999年3月16日受付, 1999年12月2日受理)

### Temporal variations of Sr isotopes and lithophile element compositions of Kobe groundwater before and after the 1995 Kobe earthquake

Mutsuo INOUE<sup>\*+</sup>, Koji SUGIMOTO<sup>\*\*</sup>,  
Noboru NAKAMURA<sup>\*\*\*</sup> and Kazuhisa KOMURA<sup>\*\*\*</sup>

- \* Division of Environmental Sciences, Graduate School of Science and Technology,  
\*\* Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science,  
Kobe University, Rokkodai-cho 1-1, Nada, Kobe, Hyogo 657-0013, Japan  
\*\*\* (+ Present address), Low Level Radioactivity Laboratory (LLRL),  
Faculty of Science, Kanazawa University, Tatsunokuchi,  
Ishikawa 923-1224, Japan

In order to investigate the chemical variations before and after the 1995 Kobe earthquake, 59 water samples from three commercial and one domestic wells in Kobe City were analyzed for  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio and concentrations of lithophile elements (Mg, Ca, Sr, Ba and U).

First, we examined the influences of collection and treatment processes on chemical compositions of commercial water. We assumed that original changes of chemical features were preserved for the water samples from two of the four wells studied.

Concentrations of dissolved ions in water from a well (*M*) appeared monotonously decreasing for 15 months before and after the Kobe earthquake. During this period, the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio and concentration ratios of lithophile elements were kept substantially constant. Then anomalies of chemical and isotopic compositions occurred after 9 months of the earthquake. Another well (*S*) shows the marked anomaly of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratio along with the change of chemical compositions just 3 days before the Kobe earthquake.

Geochemical changes of dissolved metallic species, particularly Sr isotopes in groundwater may provide significant informations to understand the local changes of hydrological circumstances associated with the Kobe earthquake.

**Key words:** the 1995 Kobe earthquake, groundwater, Sr isotopes, lithophile elements, two-components mixing

- \* 神戸大学自然科学研究科環境科学  
\*\* 神戸大学理学部地球惑星科学科  
〒657-0013 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1  
\*\*\* (+現在), 金沢大学理学部附属低レベル放射  
能実験施設  
〒923-1224 石川県能美郡辰口町和気

### 1. はじめに

地下水の地球化学的情報, 特に化学組成・同位体組成の変動は, 地殻上層部の活動(岩石破壊など)を議論する上で重要な制約をもたらす。これは地震の予知にも応用され, アメリカ, 旧ソ連, 中国などではこれ

まで多くの研究がなされてきた (King *et al.*, 1981; Barsukov *et al.*, 1984/85; Li *et al.*, 1984/85)。また日本においてもラドン濃度 (Wakita *et al.*, 1980) をはじめ、塩化物イオン濃度 (Koizumi *et al.*, 1985),  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  (Kawabe, 1984/85),  $\text{D}/\text{H}$  (Kita *et al.*, 1980), および  $^{3}\text{He}/^{4}\text{He}$  比 (Sano *et al.*, 1986) は、地震発生と揮発成分との相関に重要な知見をもたらしてきた。

そして1995年1月17日午前5時46分、突如として阪神・淡路地区を襲った兵庫県南部地震 (M7.2) は、近代都市直下型で近年まれにみる大災害となったことは記憶に新しく、地震直後から水文学、地球化学など様々な方面から多くの報告がなされてきた (e.g., King *et al.*, 1995; 藤森ほか, 1995)。地下水の化学組成に関しても、ラドン濃度 (Igarashi *et al.*, 1995) や塩化物イオンなど溶存イオン濃度の異常 (Tsunogai and Wakita, 1995; 佐藤, 高橋, 1997) が明らかにされ、それぞれ地震により形成された岩石の亀裂表面と地下水との反応 (クラックモデル) および起源の異なる地下水の混入 (2成分混合モデル) で説明された。

ここで地震に伴い破壊された岩盤と地下水の相互作用があれば、揮発成分のみならず、地下水中の溶存成分や一部の重金属成分の濃度および同位体組成の変動にも、その影響が現れると期待される。本研究では地震前後における地下水の Sr 同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比) およびアルカリ土類金属元素 (Mg, Ca, Sr, Ba) 濃度

に加え、神戸六甲花崗岩地域で著しく高い値を示すウラン濃度 (黒田ほか, 1981) の経時変動についても注目する。本稿においては神戸市内で採取された市販用ミネラルウォーターに化学組成の情報が保存されているかどうかを、採取方法および飲料用処理の2点から検討した後、これら組成変動が地震前後の地下水/岩石の相互作用や流動メカニズムにどのような制約をもたらすのかを議論する。

## 2. 試料と実験

### 2.1 地下水試料

地下水試料について Table 1 に、また採取場所を Fig. 1 にまとめた。

本研究においては、兵庫県南部地震前後の1991年から1997年の約7年間に神戸市内4地点から採取された地下水 (採取地点ごとに M-, K-, O-, そして S-シリーズとする) を対象にした。今回分析した試料は4シリーズ59個で、そのうち13個は94年, 24個は95年, 16個は96年と、大部分は地震前後の3年間に採取されたものである (商用飲料水については、ボトルに記された製造日を採取日とした)。

地下水試料の採取地点は全て神戸市内で、淡路島の震央からおよそ20 km 離れて位置する。O-シリーズの地下水は、六甲山系の麓に広がる堆積層の土粒子間をみだしている空隙水で、神戸市灘区の地下100 m の

Table 1 Groundwater samples obtained from four wells in Kobe City.

	<i>O-series</i>	<i>K-series</i>	<i>M-series</i>	<i>S-series</i>
type	pore water	crack water	crack water	crack water
site	Nada-ku, Kobe 100m deep well	Chuo-ku, Kobe Shin-Kobe tunnel	Chuo-ku, Kobe <20m deep well	Chuo-ku, Kobe 80m deep well
pH	7.4	7.3	7.9	7.2
treatment	filtration 0.2 $\mu\text{m}$	heating 90-93 $^{\circ}\text{C}$ , 3 min.	heating 95 $^{\circ}\text{C}$ , 2 min.	untreated not for commercial
year	number of samples analyzed			
'91	1	0	0	0
'92	0	0	1	0
'93	0	0	0	0
'94	5	1	6	1
'95	8	4 (+1*)	6 (+1*)	4
'96	12	2	2	0
'97	2	1	1	0
Total	28	8 (+1)	16 (+1)	5

\*Sample without any treatment for drinking

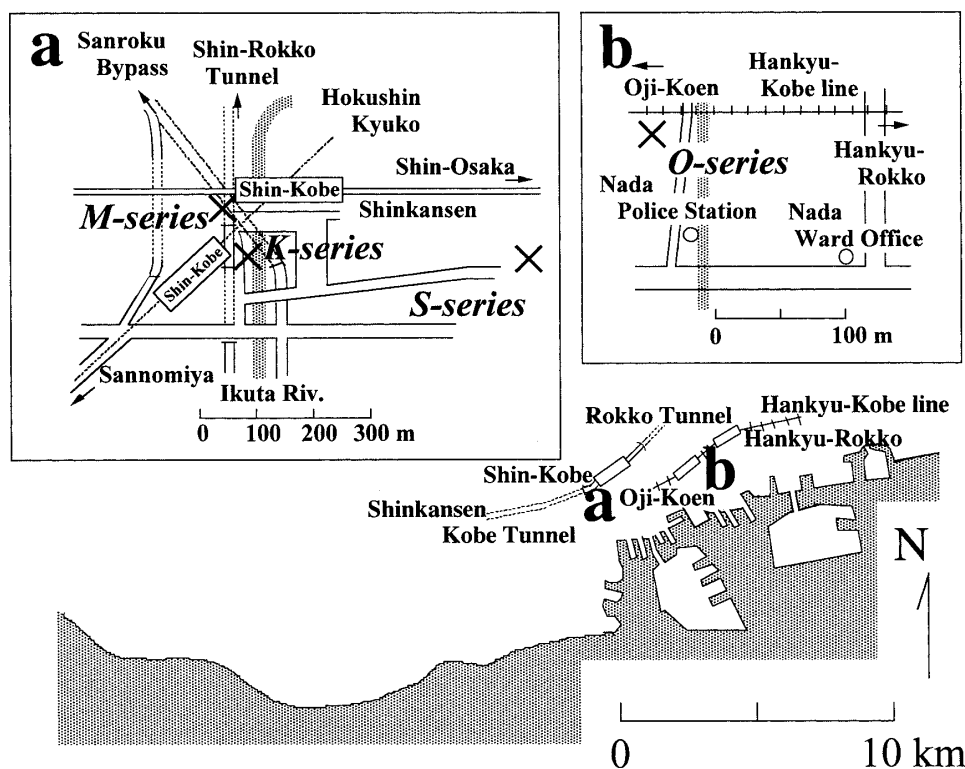


Fig. 1 Locations of four sampling sites for groundwater (O-, K-, M- and S-series) in Kobe City, Hyogo Prefecture.

井戸より採取された。M-, S-, K-シリーズは神戸市中央区の深さ<math>20\text{ m}</math>,  $80\text{ m}</math>の井戸, および新神戸トンネルの内部で採取された, 岩石の亀裂や断層の破碎帯に存在するれっか水である。これらが採取された地域は, 神戸市の布引, 烏原両貯水池付近でみられる, 石英, カリ長石, 斜長石 (アノーサイト;  $30\sim 47$ ), 黒雲母および角閃石などから構成される布引花崗閃緑岩, もしくは石英, カリ長石, 斜長石, 黒雲母を主成分鉱物とする六甲花崗岩からなる (笠間, 1968)。$

なお O-, K-, M-シリーズの地下水はプラスチックボトルなどに詰められた市販のミネラルウォーターで, 各シリーズごとに異なった飲料用の処理が施されている。K-, M-シリーズ試料は製造過程においてそれぞれ  $3\text{ 分間}90\sim 93\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $2\text{ 分間}95\text{ }^{\circ}\text{C}$  で加熱され, O-シリーズ試料は  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  フィルターのろ過による処理がおこなわれている。本研究では飲料用処理による化学組成への影響を調べるため, K-, M-シリーズの未処理試料 (M-1, K-4-2) も, 他の試料と同様に分析した。S-シリーズについてのみ一般家庭の井戸水で, 採取した試料を直接分析に用いた。

これら飲料用水においては岩片 (土粒子など) 混入の可能性も考えられるが, 一方で保存中の結晶生成による組成への影響も心配された。本研究では飲料用水を特にフィルターろ過することなく直接測定に用いたが, 岩片混入による濃度への影響を監視し, そのようなデータを考察から除外するため, 全シリーズにおいて同じボトルからの試料 (M-シリーズでは孔径  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  フィルターでろ過したもの) を同様の手順で再測定し, その濃度変動の再現性を確認した。なお測定前に肉眼で沈殿が確認された試料, M-15, M-17については, 元素濃度の分析をおこなわなかった。

## 2.2 実験

**2.2.1 Sr 同位体比分析** マルチコレクタ方式の表面電離型質量分析計 (Thermal Ionization-Mass Spectrometer, TI-MS; Finnigan Mat-262) を用い, 以下に述べる手順で49試料の精密分析をおこなった。

地下水試料  $3\text{ ml}$  程度に  $\text{HNO}_3$  を加え乾固した後, 残渣を溶解するため  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}_4$  を加え, 再乾固した。これを  $1\text{ M HCl } 50\text{ }\mu\text{l}$  により完全に融解し, 陽イオン交換樹脂 (AG 50WX-12,  $200\sim 400\text{ mesh}$ ) によ

るストロンチウムの化学分離をおこなった。このストロンチウムのうち100 ng相当を、5 Aで25分間空焼きしたタングステン(W)フィラメントに塗布したが、この際にはタンタル酸化物( $Ta_2O_5$ )懸濁液を活性剤として用いた(Birck, 1986)。プレヒート(フィラメント電流 $\sim 3.3$  Aで1時間程度)の後、30 $\sim$ 60分かけ $^{88}Sr$ のシグナルが2 V(4.0 $\sim$ 4.25 A)になるのを目安に、40ブロック(一部20ブロック)(11スキャン/1ブロック)の測定を開始した。

本稿で議論するデータは、 $^{86}Sr/^{88}Sr$ 比を0.1194(Steiger and Jaeger, 1977)に規格化して、 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比の質量差別効果を補正したものである。 $^{87}Sr$ への $^{87}Rb$ の影響はほとんどの場合無視できる程度であったが、必要な場合には補正した。質量分析計による各試料の $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比の測定誤差は0.02% ( $2\sigma_m$ )前後であった。なお、本研究における一連の同位体分析において、ストロンチウム標準試料(SRM 987)の $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比の測定を同様におこなったところ、14回測定の平均値は $0.710243 \pm 0.000011$  ( $2\sigma_m$ )であった。

**2.2.2 親石元素濃度測定** 地下水試料中のマグネシウム、カルシウム濃度については蒸留水で10倍程度に希釈した試料溶液を調製し、誘導結合型プラズマ発光分光分析計(Induced Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES; 島津社製 ICP-1000IV, 一部セイコー社製 SRS-1200VR)により測定した。ICP-AES(SRS-1200VR)の測定精度はマグネシウム、カルシウムともに1%前後であった。

一方ストロンチウム、バリウムおよびウランの定量には、四重極型 ICP 質量分析計(Induced Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS; 横河社製 PMS-2000)を使用した。地下水試料を $\sim 0.5$  M  $HNO_3$ 溶液に調製した後、マトリクス効果および測定時のカウント強度の変動を補正するため、ストロンチウム、バリウム、ウランに対し、それぞれ一定量の $^{89}Y$ ,  $^{138}Ba$ (O-シリーズのみ $^{93}Nb$ ,  $^{115}In$ )および $^{209}Bi$ を内部標準溶液として加えた。これら ICP-MS における測定精度はそれぞれ $< 1\%$ ,  $\sim 1\%$ および $\sim 2\%$ と、地下水試料の濃度の変動幅から考えて問題はない。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 飲料用処理の影響

本研究での地下水試料における TI-MS, ICP-AES および ICP-MS の測定結果を Table 2 にまとめた。

加熱処理の影響を調べるため、同日(95.10.30)に

採取された M-シリーズ未処理試料(M-1)と、加熱処理済み試料(M-2)の測定結果を比較した(Fig. 2)。その結果、マグネシウムにはほとんど影響がみられなかったが、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムについては処理後に10 $\sim$ 20%、ウランについては25%程度の濃度の低下がみられた。それに対して Sr 同位体比には処理の影響が全くみられなかった。M-シリーズの地下水は、飲料用として全試料に対して同一条件で処理されているが、これら溶存イオン濃度の低下が常に一定であるかどうかを確認する必要がある。この濃度低下は加熱処理過程における炭酸カルシウムの生成量、すなわちカルシウム、炭酸イオン濃度および加熱時間に依存する。M-シリーズ試料においては、カルシウム濃度の高低にかかわらず、処理の影響がほとんどみられなかったマグネシウムをはじめとする親石元素濃度間に相関がみられ(化学組成の変動が比較的安定している M-4 $\sim$ M-13 の10試料における相関係数: Mg-Ca,  $r=0.94$ ; Sr-Ca,  $r=0.93$ ; Ba-Ca,  $r=0.35$ ; U-Ca,  $r=0.82$ )、さらに金属イオン濃度ほど処理の影響を受けていない陰イオン(例えば、塩化物イオンでは M-1 と M-2 における濃度比が1.00であった。未発表データ)とも強い相関が示された(Cl-Ca,  $r=0.94$ )。例外的にバリウムには議論の余地があるにせよ、基本的には元々の地下水の組成変動の情報は失われていないと考えられる。

一方 K-シリーズについては未処理の試料, K-4-2 と同日に採取された試料が入手できなかったことから、処理の影響は明らかではない。本稿では加熱処理によりほとんど影響を受けないと考えられる Sr 同位体比の変動についてのみ議論する。

O-シリーズについては、50 m 離れた化学組成の異なる2つの井戸水を一定比率で混合した後、フィルターろ過処理がなされている。しかし同じ供給地点における地震被害による混合比率の変化が指摘されており(Tsunogai and Wakita, 1996)、本試料においてもこの採取過程での問題は解決していない。

#### 3.2 化学組成の経時変化と地震

地下水の溶存イオン濃度は、物理的、化学的および生物的作用など様々な要因に左右されるが、ここで岩石からの溶出成分の影響が大きければ、岩石/地下水相互作用の化学情報から(活断層地域の)岩石圏の物理および化学的狀態を探ることが可能となる。特に Sr 同位体比の変動は、地下水の環境変化を反映する

Table 2 Isotopic and chemical compositions of O-, K-, M- and S-series groundwater from the Rokko area, Kobe City.

	date		<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr		Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	Sr (mg/l)	Ba (μg/l)	U (μg/l)
	y. m. d	atom. ratio	2σ <sub>m</sub>	δ <sup>87</sup> Sr (‰)*					
O-1	91. 7.17	0.708301	0.000014	-1.27	5.12	25.2	0.130	9.55	0.321
O-2-2	94.11.16	0.708293	0.000014	-1.28	5.18	25.8	0.132	8.48	0.0216
O-3	94.11.21	0.708312	0.000009	-1.25	5.15	25.8	0.131	8.43	0.0214
O-4-1	94.12. 2	0.708294	0.000015	-1.28	5.17	26.2	0.135	9.15	0.0169
O-4-2	94.12. 9		n. d.		5.19	26.3	n. d.	n. d.	0.0160
O-5	94.12.23	0.708314	0.000012	-1.25	5.11	26.1	0.134	8.71	0.0183
O-6	95. 1.11	0.708296	0.000014	-1.27	5.25	26.3	0.134	8.59	0.0189
O-7	95. 5.11	0.708311	0.000013	-1.25	5.26	26.7	0.135	8.78	0.00496
O-8	95. 8. 4	0.708329	0.000013	-1.23	5.30	25.9	0.128	8.00	0.0393
O-10-1	95. 8.25	0.708296	0.000017	-1.27	5.22	26.5	0.132	8.55	0.0376
O-10-2	95. 9. 7	0.708323	0.000013	-1.24	5.17	25.8	0.129	8.25	0.0297
O-9	95. 9.20	0.708324	0.000014	-1.24	5.27	26.0	0.129	8.14	0.0335
O-11-1	95.10. 5		n. d.		5.27	26.2	0.136	8.34	0.0296
O-11-2	95.10. 6	0.708342	0.000017	-1.21	5.26	26.2	0.134	8.31	0.0285
O-12	96. 2.17	0.708298	0.000011	-1.27	5.30	27.7	0.140	8.97	0.00274
O-13	96. 3. 5		n. d.		5.25	27.2	0.139	8.83	0.00672
O-14	96. 4. 2	0.70831	0.000011	-1.25	5.19	26.6	0.134	8.34	0.00610
O-15	96. 4.26		n. d.		5.22	26.7	0.135	8.17	0.00888
O-16	96. 5.24	0.708306	0.000012	-1.26	5.13	26.5	0.135	8.40	0.00882
O-17	96. 6.18		n. d.		5.08	26.0	0.135	8.20	0.0111
O-18	96. 7.30	0.708314	0.000010	-1.25	5.26	26.8	0.137	8.49	0.0166
O-19	96. 8.29		n. d.		5.31	27.4	0.139	8.71	0.0142
O-20	96. 9.18		n. d.		5.48	27.6	0.140	8.63	0.0201
O-21	96. 9.26	0.708302	0.000016	-1.27	5.50	28.2	0.143	8.97	0.0204
O-22	96.10.31		n. d.		5.57	28.3	0.144	8.62	0.0174
O-23	96.12.19	0.708305	0.000009	-1.26	5.46	28.3	0.143	9.36	0.0157
O-24	97. 1.23		n. d.		5.56	28.2	0.143	8.78	0.0145
O-25	97. 3.26	0.708315	0.000011	-1.25	5.25	26.8	0.137	8.56	0.00300
K-2	94. 9. 9	0.708250	0.000012	-1.34	8.95	38.2	0.297	19.1	8.04
K-3-1	95. 5.11	0.708290	0.000009	-1.28	8.94	39.4	0.296	15.1	9.40
K-3-2	95. 5.16		n. d.		8.71	37.9	0.283	14.5	8.84
K-3-3	95. 5.26	0.708301	0.000012	-1.27	8.54	37.1	0.276	14.2	8.57
K-4-1	95. 9.28	0.708276	0.000008	-1.30	8.51	36.9	0.277	15.2	7.69
K-4-2 **	95.10.26	0.708332	0.000013	-1.22	13.5	66.5	0.465	19.7	17.3
K-5	96. 8. 9	0.708278	0.000008	-1.30	8.58	37.8	0.277	16.0	7.66
K-6	96.11.26	0.708293	0.000009	-1.28	7.33	28.9	0.227	13.6	5.22
K-7	97. 2. 5	0.708277	0.000009	-1.30	8.43	36.6	0.268	16.4	7.43

重要な指標となる。なお循環性地下水の供給源である降水中のストロンチウム濃度 (0.02~1.3 μg/l; Yamasaki *et al.*, 1994) は、地下水 (0.1~0.3 mg/l) に比べ著しく低いことから、その同位体比は地下または地表の鉱物の特徴を反映するとみなした。

O-, K-, M-およびS-シリーズのSr同位体比(シリーズの<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr比の平均値はそれぞれ0.70831,

0.70829, 0.70831, 0.70818) は、同一地域で採取されたこともあり大きな差がみられなかった。しかし本稿で議論するM-シリーズ(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr=0.708247~0.708359)とS-シリーズ(0.708108~0.708230)の同位体比は明確に区別され、その経時変動も採取地点独自の特徴を示した。

一方地震による地下水の濃度変動に関しては、主要

Table 2 (Continued).

M-3	92.6.16	0.708314	0.000012	-1.25	5.22	26.6	0.201	11.0	14.1
M-4	94.2.15	0.708319	0.000013	-1.24	5.92	30.2	0.239	13.1	18.7
M-5	94.3.16	0.708311	0.000013	-1.25	6.02	29.0	0.214	10.5	16.5
M-6	94.11.2	0.708318	0.000011	-1.24	5.25	27.4	0.206	10.5	16.1
M-8	94.11.27	0.708320	0.000012	-1.24	4.97	26.4	0.194	10.6	14.5
M-7	94.11.28	0.708303	0.000015	-1.26	5.07	26.4	0.204	10.9	14.7
M-9	94.12.29	0.708316	0.000011	-1.25	5.09	25.2	0.190	12.3	14.2
M-10	95.2.24	0.708306	0.000012	-1.26	4.88	25.3	0.195	10.2	15.4
M-11	95.2.27	0.708335	0.000015	-1.22	4.89	24.6	0.190	11.3	15.4
M-12	95.4.21	0.708303	0.000013	-1.26	4.66	24.1	0.194	9.81	15.1
M-13	95.4.28	0.708318	0.000012	-1.24	4.50	24.6	0.185	11.7	13.5
M-14	95.10.12	0.708255	0.000012	-1.33	6.37	24.8	0.213	9.41	7.25
M-1 **	95.10.30	0.708247	0.000012	-1.34	6.42	32.0	0.264	11.3	10.2
M-2	95.10.30	0.708247	0.000014	-1.34	6.48	25.6	0.223	9.88	7.52
M-15 ***	96.1.9	0.708288	0.000008	-1.29	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
M-17 ***	96.1.30	0.708359	0.000008	-1.19	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
M-new	97.10.7	0.708280	0.000008	-1.30	n. d.	n. d.	0.237	11.9	n. d.
S-5	94.11.?	0.708230	0.000011	-1.37	9.06	32.2	0.191	27.4	0.641
S-1	95.1.14	0.708108	0.000012	-1.54	10.8	32.1	0.248	27.8	0.597
S-2	95.2.20	0.708208	0.000011	-1.40	9.08	31.5	0.193	27.2	0.657
S-3	95.2.25	0.708213	0.000013	-1.39	8.78	30.8	0.186	26.6	0.555
S-4	95.10.31	0.708163	0.000013	-1.46	9.19	30.9	0.197	26.3	0.664

\* $\delta^{87}\text{Sr}$  value was obtained from the following equation,

$$\delta^{87}\text{Sr} = \left[ \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{sample}}}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{STD}}} - 1 \right] \times 1000 (\text{‰}), \text{ and } (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{STD}} \text{ value is } 0.70920.$$

\*\*K-4-2 and M-1 samples were preserved without any treatment for drinking.

\*\*\*Deposits were seen in the glass bottom.

"n. d." denotes "not determined".

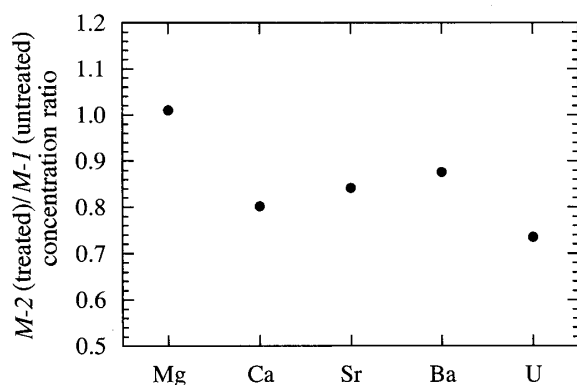


Fig. 2 Effect of treatments for drinking. Concentration ratio of M-2 (treated) and M-1 (untreated).

溶存イオンで多くの研究がなされてきたのに対し (e.g., Rojstaczer *et al.*, 1995), ウランについての報告は多くない (脇田, 1978)。本研究の結果, M-, S- シリーズの地下水におけるマグネシウム (5.3, 9.4 mg/l), カルシウム (26, 32 mg/l), ストロニウム (0.21, 0.20 mg/l), バリウム (11, 27  $\mu\text{g/l}$ ) およびウラン濃度 (14, 0.62  $\mu\text{g/l}$ ) (それぞれシリーズ平均値) には, M-シリーズの加熱処理の影響を考慮しても, 採取地点間で差がみられ, これは地域ごとのばらつきが大きいとされるウラン濃度 (0.0004~8  $\mu\text{g/l}$ ; 小藤, 山本, 1999) で特に顕著であった。ウランは酸化還元状態, pH および地下水組成により存在状態 (化学種), すなわち地下水に対する溶解度が異なることから (Langmuir, 1978; Kanai, 1988), この濃度差は両採取地点での環境の違いを反映していると考えられる。

今回の親石元素の濃度変動は, 季節変化や降水量よ

りも、むしろSr同位体比との関連を示した。地下水の化学組成については周囲の岩質、特に長石の組成が大きな影響を及ぼすとされており(玉利ほか, 1988), これと地震との関係に興味もたれる。以下に本研究の測定結果が、地下水の環境変化に対しどのような制約をもたらすのかを、採取地点別に議論する。

**3.2.1 O-シリーズ** 先述したように化学組成の異なる2つの井戸水の混合比に問題が残る。ここでは2地点(A, B地点)の地下水において類似した濃度比および経時変動を示したSr/Ca比(95年1月から4月に採取された試料15セットそれぞれの濃度比におけるB地点/A地点比,  $(\text{Sr}/\text{Ca})_B/(\text{Sr}/\text{Ca})_A = 0.96 \sim 1.00$ ; Tsunogai and Wakita, 1996)が、混合比変化の影響を最も受けにくいと考えた。

O-シリーズ地下水におけるSr/Ca濃度比をSr同位体比( $\delta^{87}\text{Sr}$ ; 2地点における変動の類似性の確認はなされていない)とともにFig. 3に示した。今回得られた1994年11月から1997年3月にわたるSr/Ca比およびSr同位体比は、M-, S-シリーズの場合に比べ比較的安定しているが( $\text{Sr}/\text{Ca} = 4.9 \sim 5.2 \times 10^{-3}$ ;  $\delta^{87}\text{Sr} = -1.28 \sim -1.21\%$ ), 兵庫県南部地震以降の半年間においては、Sr/Ca比がやや小さな値を示した(これにはSr同位体比の変動も伴っているようにみえる)。しかし残念ながら採取過程の問題に加え、大部分の試料が地震後4か月以降のものであることから、これらの変動と地震との関係は明らかではない。

**3.2.2 K-シリーズ** 1994年9月から1997年2月にわたるK-シリーズ地下水のSr同位体比の変動をFig. 4に示した。ここでみられた変動幅( $\delta^{87}\text{Sr} = -1.34 \sim -1.22\%$ )は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の測定誤差( $2\sigma_m = 0.02\%$ )から十分議論に値するものであった。 $\delta^{87}\text{Sr}$ の経時変動は不規則で、この地点への地下水の供給源が常時安定していないことを示唆したが、兵庫県南部地震との関係について議論するには至らなかった。

この理由として、第一にK-シリーズ地下水を取り巻く環境の地震に対する反応が小さく、地下水組成への影響が現れなかったことがあげられる。ある地域では前兆的变化が顕著である元素も、他では全く効果がなかった例は多くある(e.g., Wakita *et al.*, 1991)。第二に地下水組成の異常が長期間に及ばなかったため、地震前後の8ヶ月間の試料が入手できなかったこの井戸では、異常が捕捉できなかった可能性もある。地下水の主要イオン濃度については、地震前後半年以上にわたる変動(1995年兵庫県南部地震; Tsunogai and

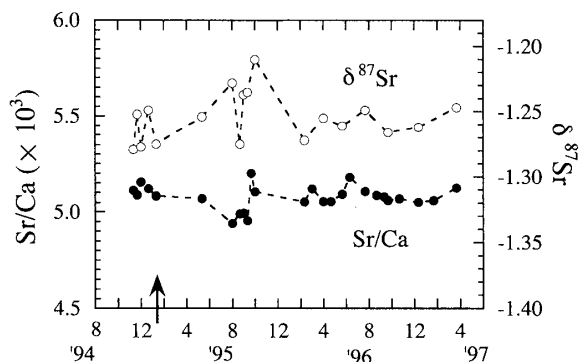


Fig. 3 Temporal variations of Sr/Ca ratio and  $\delta^{87}\text{Sr}$  value of O-series groundwater during the period from November 1994 to March 1997. The arrow indicates the date of the 1995 Kobe earthquake.

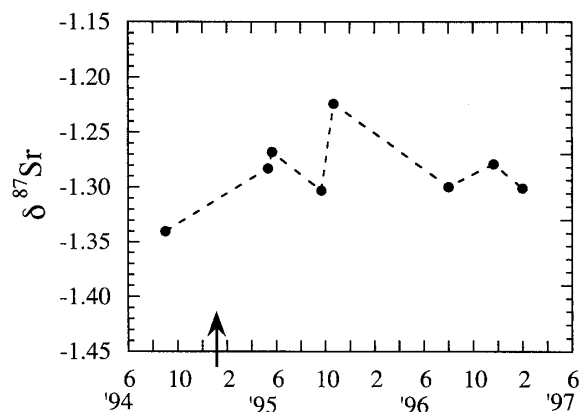


Fig. 4 Temporal variation of  $\delta^{87}\text{Sr}$  value of K-series groundwater during the period from September 1994 to February 1997.

Wakita, 1996)や、地震直前の短期間(1日程度)の異常(旧ソ連; Barsukov *et al.*, 1984/85)が報告されているなど、異常があらわれる時期およびその期間はさまざまである。

**3.2.3 M-シリーズ** 92年6月から97年10月にわたるM-シリーズ地下水の親石元素の濃度変動をFig. 5aに、また地下水の2成分混合の指標として、Sr同位体比をSr/Ca, U/Ca濃度比とともにFig. 5bに示した。M-シリーズにみられる組成変化は、試料の採取時期により以下の2つのトレンドに分類できた。

第一段階(94年2月~95年4月):地震のおよそ1年前の試料, M-4(94.2.15)から溶存イオン(Mg, Ca, Sr, BaおよびU)に共通した濃度の下降がはじまった。その後15ヶ月間にもわたる濃度の減少傾向

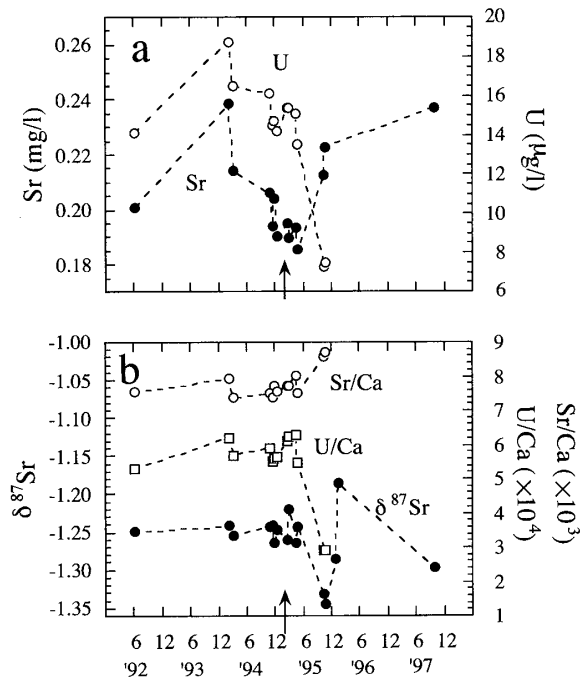


Fig. 5 Long-term variations of a) Sr and U concentrations, and b)  $\delta^{87}\text{Sr}$  with Sr/Ca and U/Ca ratios of groundwater at the M-site before and after the 1995 Kobe earthquake.

は、季節変動では説明しにくい。それに対しこの期間、親石元素の濃度比および Sr 同位体比においては、他のグループと比較しても大きな変動は示さなかった ( $\text{Sr}/\text{Ca} \sim 7.6 \times 10^{-3}$ ;  $\text{U}/\text{Ca} \sim 6 \times 10^{-4}$ ;  $\delta^{87}\text{Sr} = -1.26 \sim -1.22\%$ )。

ここでは岩石/地下水反応時の化学的挙動が異なるとされるアルカリ土類金属元素とウランが類似した変動を示したことを説明しうるメカニズムの構築が必要である。兵庫県南部地震で観測されたラドン濃度の異常はマイクロクラックの形成で説明され (Igarashi *et al.*, 1995), それと同時に六甲地域の湧水量の異常 (藤森ほか, 1995) および地下水の透水性の変化などの報告例もある (Koizumi *et al.*, 1996)。例えばクラック形成による岩石/地下水の接触面積の変化、または湧水量 (岩石/地下水比) の変化に起因する地下水の希釈作用は矛盾がない。

第二段階 (95年10月～): 95年5月から9月に採取された地下水は入手できなかった。M-14 (95.10.12) 以降の試料では、先の濃度のゆるやかな下降に対し、マグネシウム、ストロンチウムは増加、ウランにおいては減少と、それぞれ急激な変動がみられた。Sr 同位体比においても、それまでと比較し大きく変動し

( $\delta^{87}\text{Sr} = -1.34 \sim -1.19\%$ )、これには U/Ca 比のみならず、Sr/Ca 比の分別も伴った (Fig. 5)。六甲山系では異なる組成の地下水が、亀裂群中に数多く存在しているとの報告がある (升本, 1997)。この組成変動の要因として、岩石に生じた亀裂の進行に伴う、周囲の帯水層からの地下水の混入 (多成分混合) が推測される。例えば10月14日には兵庫県南部地震の大きな余震 (M 4.8) が神戸を中心に記録されているなど、他の地震との関係にも興味もたれる。

M-シリーズにおいては95年1月の地震時に突発的な組成変動はみられず、兵庫県南部地震 (もしくはそれ以降の地震) との関係についてはより慎重な議論が要求される。今後地球化学的挙動の異なる他元素、および水文学など他分野からのアプローチが必要であろう。

**3.2.4 S-シリーズ** 地震3日前に採取された試料 (S-1; 95.1.14) において、マグネシウム (+20%)、ストロンチウム濃度 (+30%) の顕著な異常がみられたが、M-シリーズの場合と異なり、1ヶ月後 (S-2; 95.2.20) にはすでに地震以前の値近くに収まった (Fig. 6 a)。一方でカルシウム、バリウム濃度においては、このような変動はなく (<2%)、ウラン濃度についても明らかな異常はみられなかった (Fig. 6 b)。主要なイオン濃度においては地震直前 (5日前) に急激な異常が現れた報告例もあり (Barsukov *et al.*, 1984/85), 今回の結果も地震による可能性が高い。

Sr 同位体比 ( $\delta^{87}\text{Sr} = -1.54 \sim -1.37\%$ ) においても、同じく S-1 に Sr/Ca 濃度比の異常など組成変化を伴う大きな負の異常 ( $\sim -10\%$ ) がみられた (Fig. 6 c)。一般に化学組成の異なる2成分の混合が起こる場合、双方の混合比率により  $\delta^{87}\text{Sr}$  と  $1/\text{Sr}$  の間に相関がみられる (Faure, 1986)。S-シリーズにおける  $\delta^{87}\text{Sr}$  と  $1/\text{Sr}$  の関係は、S-1 の異常が他の帯水層からの地下水の混入 (2成分混合モデル: Thomas, 1988; Tsunogai and Wakita, 1995) によることを示唆する (Fig. 7)。

地下水の Sr 同位体比は、溶解にさらされやすい斜長石の組成を反映するとされ (Li *et al.*, 1989), 国内における花崗岩地域の地下水 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7062 \sim 0.7114$ ) においても、周囲の全岩 ( $0.706 \sim 0.728$ ) よりむしろ斜長石の影響がみられている (Notsu *et al.*, 1991)。このことから地震直前に混入した  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比の小さいストロンチウムは、斜長石成分の溶解が進んだ岩石を起源とすることで説明できる。



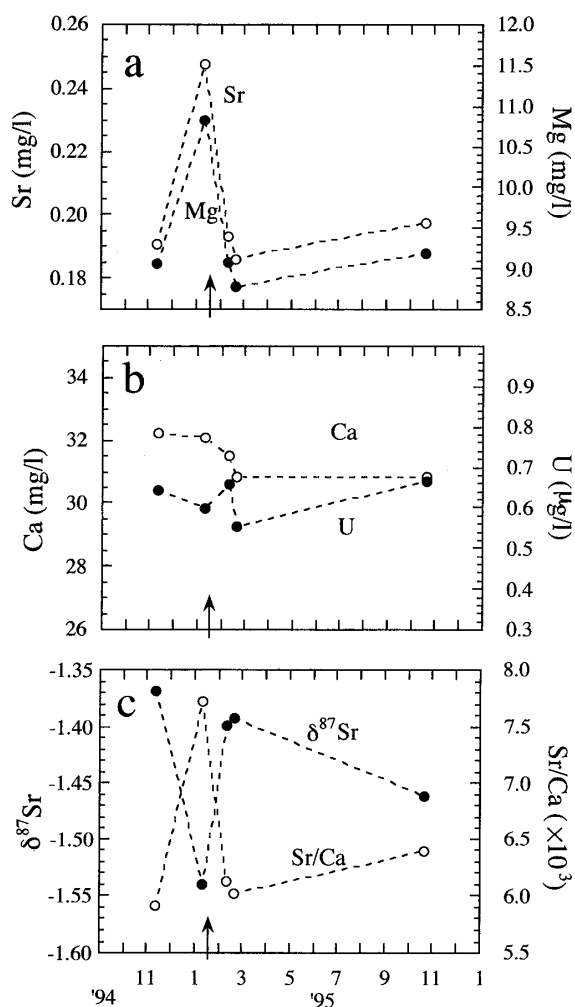


Fig. 6 Temporal variations of a) Sr and Mg, b) Ca and U concentrations, and c)  $\delta^{87}\text{Sr}$  along with Sr/Ca ratio of the S-series groundwater during the period from November 1994 to October 1995.

#### 4. 結 論

M-シリーズ試料については、加熱処理による親石元素の濃度低下の程度（0～25%）にかかわらず、その経時変動に類似性がみられたことから、S-シリーズ（未処理）とともに兵庫県南部地震前後における神戸地下水の組成変動の特徴を保存しているとみなした。一方O-シリーズ、K-シリーズでは、それぞれ試料採取および飲料用処理過程における問題が指摘された。

M-シリーズ：地震前後の15ヶ月間にわたる各イオンに共通した濃度低下の要因としては、Sr同位体

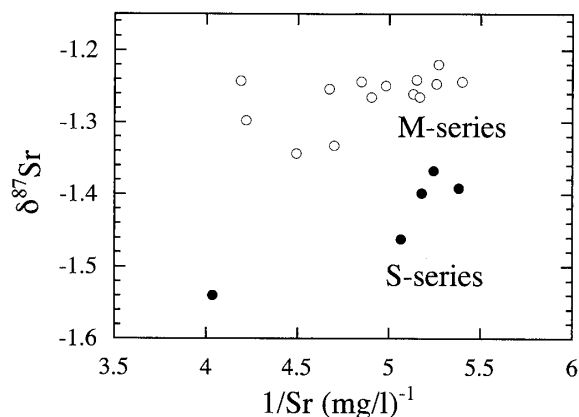


Fig. 7 Relationships between  $\delta^{87}\text{Sr}$  and Sr concentration of Kobe groundwater of M- and S-series. Water samples obtained at the S-site showed the weak correlation between  $\delta^{87}\text{Sr}$  and  $1/\text{Sr}$ .

比、親石元素濃度比が大きく変動しなかったことから、地下における亀裂形成、もしくは地下水の希釈作用が挙げられる。また地震の9ヶ月後以降には化学組成、Sr同位体比の顕著な変動もみられた。しかし95年1月の地震時に突発的な組成変動はみられず、これら組成変動と兵庫県南部地震（もしくはそれ以降の地震）との関係については断言できない。

S-シリーズ：地震直前（95.1.14）にみられたSr同位体比および化学組成の顕著な異常は、地震による岩石の亀裂進行に伴う、他の帯水層からの地下水混入による可能性が大きい。地震直前に混入した $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の小さいストロンチウムは、斜長石成分の溶解が進んだ岩石を起源とすることで説明できる。

#### 謝 辞

神戸大学、森川徳敏氏にはICP-AESの、石川県保健環境センター環境放射線部の皆さまにはICP-MSの使用の際お世話になりました。神戸大学、三澤啓司助教授、金沢大学、山本政儀助教授、小藤久毅氏には有益なご意見を頂きました。また佐藤努氏および匿名の査読者の方々、並びに赤木右氏には本稿査読の際有益なご助言を頂きました。

なお地下水試料の入手については、以下の方々に大変お世話になりました。M-シリーズ、石井憲三郎氏；K-シリーズ、沖勇二氏；S-シリーズ、申守均氏；O-シリーズ、岡村二郎氏、藤野富美子氏、萩尾映子氏、伊東敬祐教授、その他多くの方々にご協力いただきま

した。

ここに改めて謝意を表します。

(1996年3月, 地球惑星科学関連学会合同大会, 1997年9月, 日本地球化学会において一部発表)

### 文 献

- Barsukov, V. L., Varshal, G. M. and Zamokina, N. S. (1984/85) Recent results of hydrogeochemical studies for earthquake prediction in the USSR. *Pure Appl. Geophys.* **122**, 143-156.
- Birck, J. L. (1986) Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: Application to Rb-Sr chronology. *Chem. Geol.* **56**, 73-83.
- Faure, G. (1986) Isotope systematics in two-component mixtures. In: *Principles of isotope geology*, Jhon Wiley and Sons, pp. 141-153.
- 藤森邦夫, 山本剛靖, 石井紘 (1995) 1995年兵庫県南部地震に関連した地殻変動と湧水量変化—六甲高雄観測室における観測—。月刊地球, 号外No. **13**, 148-153.
- Igarashi, G., Saeki, S., Takahata, N., Sumikawa, K., Tasaka, S., Sasaki, Y., Takahashi, M. and Sano, Y. (1995) Ground-water radon anomaly before the Kobe earthquake in Japan. *Science* **269**, 60-61.
- Kanai, Y. (1988) Behavior of uranium-238 and its daughter nuclides in the Masutomi spring, Yamanashi Prefecture, central Japan. *Geochim. J.* **22**, 285-292.
- 笠間太郎 (1968) 六甲山地の花崗岩類。地質学雑誌, **74**, 147-158.
- Kawabe, I. (1984/85) Anomalous changes of  $CH_4/Ar$  ratio in subsurface gas bubbles as seismogeochemical precursors at Matsuyama, Japan. *Pure Appl. Geophys.* **122**, 194-214.
- King, C. -Y., Evans, W. C., Presser, T. and Husk, R. H. (1981) Anomalous chemical changes in well waters and possible relation to earthquakes. *Geophys. Res. Lett.* **8**, 425-428.
- King, C. -Y., Koizumi, N. and Kitagawa, Y. (1995) Hydrogeochemical anomalies and the 1995 Kobe earthquake. *Science* **269**, 38-39.
- Kita, I., Matsuo, S., Wakita, H. and Nakamura, Y. (1980) D/H ratios of  $H_2$  in soil gases as an indicator of fault movements. *Geochem. J.* **14**, 317-320.
- 小藤久毅, 山本政儀 (1999) ミネラルター中のウラン濃度. *Radioisotopes*, **48**, 31-33.
- Koizumi, N., Yoshioka, R. and Kishimoto, Y. (1985) Earthquake prediction by means of change of chemical composition in mineral spring water. *Geophys. Res. Lett.* **12**, 510-513.
- Koizumi, N., Kano, Y., Kitagawa, Y., Sato, T., Takahashi, M., Nishimura, S. and Nishida, R. (1996) Groundwater anomalies associated with the 1995 Hyogo-ken Nanbu earthquake. *J. Phys. Earth* **44**, 373-380.
- 黒田和男, 坂巻幸雄, 望月常一, 小尾五明 (1981) 断層帯を伴う花崗岩に付随する地下水・湧水の水質について. 応用地質, **22**, 118-131.
- Langmuir, D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 547-569.
- Li, G., Jiang, F., Wang, J. and Zhang, P. (1984/85) Preliminary results of seismogeochemical research in China. *Pure Appl. Geophys.* **122**, 218-230.
- Li, W., Franklyn, M. T., McNntt, R. H., Schwarcz, H. P., Gascoyne, M., Kamineni, D. C. and Frape, S. K. (1989) A Sr isotopic study of the Eye-Dashwa Lake pluton, Ontario and the Lac du Bonnet pluton, Manitoba: plagioclase/water reaction. In: *water-Rock Interaction WRI-6* (ed. D. L. Miles), A. A. Balkema Publ., pp. 441-444.
- 升本一彦 (1997) トンネル湧水の化学特性による岩盤内地下水流動評価. 月刊地球, **19**, 326-331.
- Notsu, K., Wakita, H. and Nakamura, Y. (1991) Strontium isotopic composition of hot spring and mineral spring waters, Japan. *Appl. Geochem.* **6**, 543-551.
- Rojstaczer, S., Wolf, S. and Michel, R. (1995) Permeability enhancement in the shallow crust as a cause of earthquake-induced hydrological changes. *Nature* **373**, 237-239.
- Sano, Y., Nakamura, Y., Wakita, H., Notsu, K. and Kobayashi, Y. (1986)  $^3He/^4He$  anomalies associated with the 1984 western Nagano earthquake

- : Possibly induced by a diapiric magma. *J. Geophys. Res.* **91**, 12291-12295.
- 佐藤努, 高橋誠 (1997) 淡路島の異常湧水の化学組成変化—1995年兵庫県南部地震による影響—. *地球化学*, **31**, 89-98.
- Steiger, R. H. and Jaeger, E. (1977) Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, 359-362.
- 玉利祐三, 辻治雄, 日下譲 (1988) 岩質と陸水の水質との関係—岩石の溶出実験による解析—. *地球化学*, **22**, 139-147.
- Thomas, D. (1988) Geochemical precursors to seismic activity. *Pure Appl. Geophys.* **126**, 241-266.
- Tsunogai, U. and Wakita, H. (1995) Precursory chemical changes in ground water: Kobe earthquake, Japan. *Science* **269**, 61-63.
- Tsunogai, U. and Wakita, H. (1996) Anomalous changes in groundwater chemistry —Possible precursors of the 1995 Hyogo-ken Nanbu earthquake, Japan—. *J. Phys. Earth* **44**, 381-390.
- 脇田宏 (1978) ソ連の地球化学的地震予知. *自然*, **33** (10), 75-83.
- Wakita, H., Nakamura, Y., Notsu, K., Noguchi, M. and Asada, T. (1980) Radon anomaly: A possible Precursor of the 1978 Izu-Oshima-kinkai earthquake. *Science* **207**, 882-883.
- Wakita, H., Igarashi, G. and Notsu, K. (1991) An anomalous radon decrease in groundwater prior to an M 6.0 earthquake: A possible precursor? *Geophys. Res. Lett.* **18**, 629-632.
- Yamasaki, S., Tsumura, A. and Takaku, Y. (1994) Ultratrace elements in terrestrial water as determined by high-resolution ICP-MS. *Microchem. J.* **49**, 305-318.