

化学平衡論解析を用いた原位置深層地下水水質の推定

穂刈 利之
(技術研究所)

Estimation of In-situ Deep Groundwater Conditions Based upon Chemical Equilibrium Analysis

by Toshiyuki Hokari

Abstract

Essential in assessment for chemical species migration in the underground are spatial distributions of ion contents and pH and redox potential as physicochemical parameters of in-situ groundwater. A problem is that data on deep groundwater conditions has been generally procured with pumping up, sampling and analyzing the groundwater on the surface, which is proved to be different from the in-situ one. This paper developed an estimation method of the pH and redox potential of the in-situ groundwater in the basis of chemical equilibrium analysis of geochemical modeling with groundwater data measured on the surface. The method was evaluated in comparison of estimates and data of a pumping test which monitored the in-situ physicochemical parameters in course of the borehole investigations of Horonobe Underground Rock Laboratory site, Japan Atomic Energy Agency. The method was applied to the pumping test data at the site to estimate the distributions of the pH and redox potential. PH shows a tendency for acidity with the depth and redox potential converges to approximately -220 mV under 300 m depth.

概 要

地中の物質移行評価においては地下水の水質や物理化学パラメータとして pH や酸化還元電位の分布が重要となる。地下の水質データは一般に試錐孔から地下水を揚水して地上において採水・分析されるため原位置（地下水の賦存環境）の地下水水質とは異なるという問題がある。本研究では地上において測定した水質データから地球化学的モデリングによる化学平衡解析を用いて、原位置地下水の pH、酸化還元電位を推定する手法を提案する。日本原子力研究開発機構の幌延深地層研究計画（当計画）の試錐調査において、原位置物理化学パラメータ観測も実施された揚水試験データに適用し、実測データとの比較により当手法の妥当性を確認した。また、当計画において原位置物理化学パラメータ観測が実施されていない他の揚水試験データに当手法を適用し、原位置の pH、酸化還元電位分布の推定を行った結果、pH は深度とともに酸性側にシフトする傾向が、酸化還元電位は深度 300 m 以下では約-220 mV に安定する傾向が見られ、当手法の有効性を確認できた。

§ 1. はじめに

近年、地下深部の水理学的および地球化学的な安定性に期待して、放射性廃棄物の地層処分や温室効果ガスの一つである CO₂ の地中貯留などのプロジェクトが進んでいる。これらの物質は長期に亘って生活圏である地表から隔離される必要があり、その可能性を評価するには、所定の深度（原位置）における地質環境を精度よく把握する必要がある。特に物質移行の媒体となりうる地下水の性質は重要である。地下水に係る特性として、水理特性や地球化学的特性が挙げられる。従来、地下水の水質を把握するためには、ボーリング孔を掘削し、揚水により掘削水の影響を除去した後、採水・分析を行ってきた。しかし、地表での分析では、

酸化還元状態、温度、圧力などの環境が地下深部と異なるため、原位置の pH や酸化還元電位を正しく測定できないことがわかってきた¹⁾。原位置の地下水は一般に還元状態にあり、かつ高圧下にあるため二酸化炭素などのガスを多く溶存している。これが地表に揚水されると測定機器への大気混入の影響を除去することが困難なため酸化状態を示し、また減圧による脱ガスのため pH が上昇することが多い。

図-1 に pH、酸化還元状態によって U 元素の化学種が変化する例を示す。なお、縦軸の Eh は標準水素電極に対する酸化還元電位を示す。溶液の酸化還元電位は 2 本の電極間の起電力によって知ることができるが、使用する電極によって値が異なるため測定値の比較が困難である。そこで、電極の 1 本に水素電極を用いた時

の値 Eh に換算して表示することが多い。原位置の地下環境は一般に還元状態 (Eh 値が低い程還元状態が強い) にあり、この状態では U は UO_2 として結晶化しているため地下水による移行はないものと考えられる。しかし、原位置近傍まで掘削するなどして地下環境が酸化状態 (Eh 値が高い程酸化状態が強い) になった場合 U は化学種 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ などの形態を取り、水溶性となるために地下水とともに移行するものと評価される。以上のように、原位置 pH, Eh を把握することは物質移行評価において非常に重要であることがわかる。

また、原位置地下水を揚水しても地表で測定する既存方法では、地下水は酸化状態を示すことが多いため U の化学種は水溶性であり地下水と共に移行すると評価されてしまう。このような誤った評価をしないためには原位置で pH, Eh を測定できるよう開発された採水方法¹⁾が適しているが、特殊な装置が必要であるため、地表で測定する既存方法と比較して多くの工期・費用が必要となる。そのため、既存の採水方法で得られたデータから原位置における pH, Eh が推定できれば便利である。

本論文では、地球化学モデルによる化学平衡論解析を用いた原位置 pH, Eh の推定手法を提案する。そして、日本原子力研究開発機構(JAEA)の幌延深地層研究計画³⁾で実施された揚水試験データに適用し、本手法の妥当性と有効性を示す。

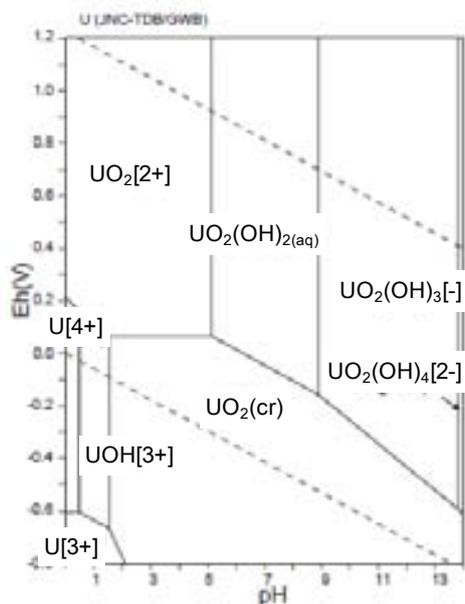


図-1 pH と Eh による元素の化学種形態の一例²⁾

まず、§ 2 では、幌延深地層研究計画で実施された揚水試験の概要と取得されたデータの特徴を述べる。§ 3 では、提案する地球化学モデリングによる化学平衡

論解析の詳細を示し、本手法を地上および原位置で物理化学パラメータ観測が実施された揚水試験データに適用することにより本手法の妥当性を示す。§ 4 では、原位置で物理化学パラメータ観測が実施されていない揚水試験データ群に本手法を適用し、幌延サイトの原位置 pH, Eh 分布を推定した結果についても報告する。

§ 2. 揚水試験概要

2.1 試験実施地点の地質と水質³⁾

図-2 に、JAEA が北海道幌延町において実施している幌延深地層研究計画の調査ボーリング孔の位置と周辺の地質を示す。後述する本手法の妥当性確認のために使用した揚水試験データは HDB-11 孔と呼ばれる深度 1020m の鉛直孔で得られたものである。ボーリング孔における地質は、地表から深度 460m までは声間層、それ以深は稚内層に区分されている。声間層は珪藻質泥岩から、稚内層は硬質頁岩からなる。

調査地域の地下水水質については次のように考えられている。

- 表層付近には溶存成分が少ない淡水系の地下水が分布し、深度が深くなるにしたがい溶存成分が多い塩水系の地下水が分布している。
- これらの 2 種類の地下水が混合することで、現在の地下水水質が形成されている。



図-2 試験孔位置および地質

2.2 水質観測方法⁴⁾

水質観測に先立ち水理試験が実施された。その結果、試験深度約 GL-600 m (区間長約 40 m) において、平衡水位約 GL+5m、透水係数約 2E-8 m/s、比貯留量約 4E-5 /m が得られた。

続いて揚水・水質観測および封圧採水が行われた。孔内試験装置の概要を図-3に示す。観測項目は、水圧、pH、水温、溶存酸素量(DO)、電気伝導度(EC)、Ehであった。水圧は原位置のみ、その他のデータは地表と原位置の両方で観測された。

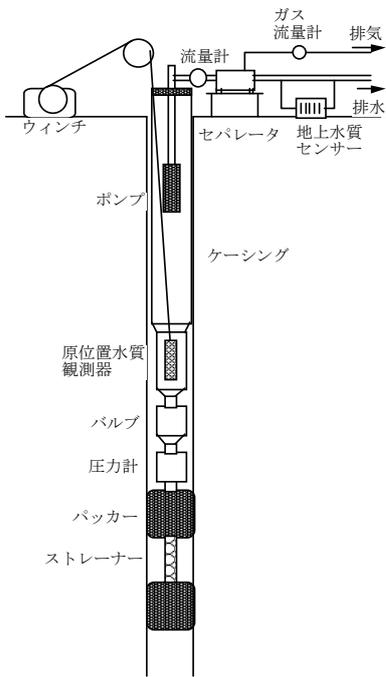


図-3 揚水時の試験装置編成⁴⁾

2.3 水質観測結果⁴⁾

原位置および地上における水質観測結果の一例を図-4～図-6に示す。横軸は揚水量と試験区間内の体積 (約 0.76 m³) の比を表し、縦軸は pH (図-4)、EC (図-5)、Eh (図-6) をそれぞれ示す。

採水過程は、比較的短時間 (1.5 日) の揚水と封圧採水の組を 5 回と長時間 (7 日) の揚水と封圧採水からなる。封圧採水実施時は水質センサを孔内より引き揚げているため、グラフ上の物理化学パラメータのデータは途切れている。

なお、図-4～図-6中の凡例における IN-SITU は原位置における観測値、GROUND は地表での観測値を示す。また図-6中の GROUND(Pt)、GROUND(Au)は地表にお

ける Eh センサの電極が Pt である場合の観測値と電極が Au である場合の観測値をそれぞれ示している。

地上と原位置において温度が異なるため、EC 値を比較できるように式(1)により 25°Cの値に補正している⁷⁾。また、酸化還元電位は、使用電極の特性により測定値を標準水素電極との電位差(Eh)に変換している。

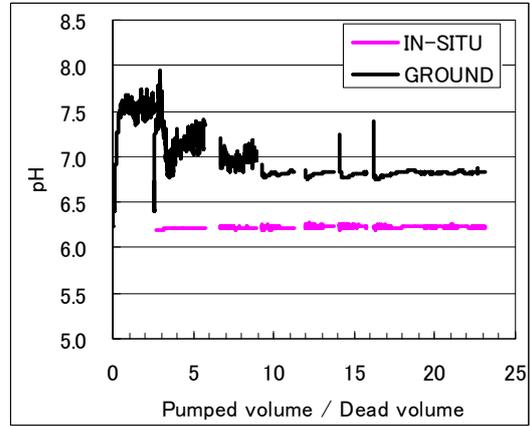


図-4 pHの観測結果⁴⁾

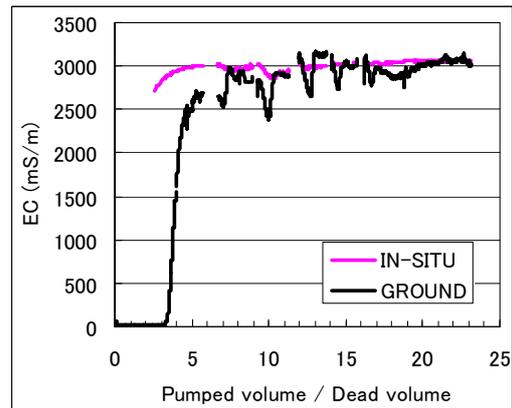


図-5 ECの観測結果 (穂刈・国丸⁴⁾より一部修正)

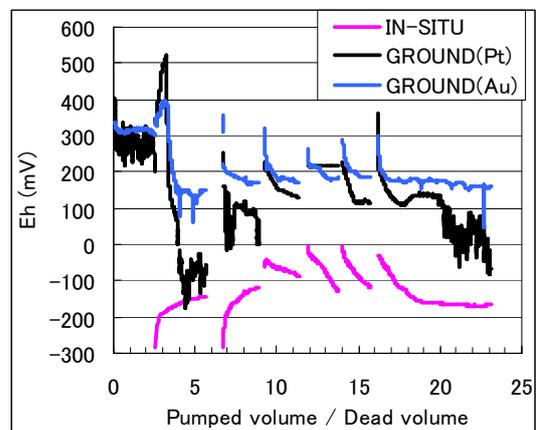


図-6 Ehの観測結果⁴⁾

$$EC_{25} = EC_t / [1 + 0.02 \times (t - 25)] \quad (1)$$

ここで EC_{25} : 25°Cの伝導度、 EC_t : t °Cの伝導度、 t : 温度(°C)、である。

穂刈・國丸⁴⁾によれば、原位置圧力は初期値約 5960 kPa、採水中は 5775 kPa 程度と安定しており、温度は原位置では約 35°Cと安定するのに対し、地上では 0~15°Cと変動した。DO は原位置、地上ともゼロを示した。

採水量とともに物理化学パラメータは安定に向かう傾向を見せており、EC は地表での値と原位置での値が一致する一方、pH および Eh は地上の値と原位置の値が異なっている。

地表では大気に接触する前の地下水を計測していること、また DO がゼロであることから、地表の値に対する大気の影響を最低限に抑えたと考えられる。また、各物理化学パラメータは温度補正しているため、地表と原位置の温度差が原因とも考えにくい。すると、原位置と地表の水質の差は、圧力の差に起因すると考えられる。圧力差によって生じる現象の一つに、原位置地下水が地上へ揚水されることにより減圧されて生じる遊離ガスの発生がある。

その遊離ガスの測定結果を表-1に示す。測定値は、地表におけるガスと地下水の流量測定(表-1の揚水1~揚水5) および、水上置換法と耐圧容器を使用した封圧サンプルの実験室内測定(表-1の採水1~採水5)により求めた。封圧サンプルは容量約 1L の耐圧ボトルを原位置に設置し、原位置の水圧を保持した地下水を採取したものである。それを実験室において大気と非接触の閉鎖系の中で圧力を開放して、ガス量・地下水量を測定した。表-1においては、地表における流量測定で求めた流量を揚水量とガス流量として、また封圧サンプルから求めた容量を水量とガス量として表示している。ガス/水比(GWR)は、前者の場合ガス流量と揚水量の比として、後者の場合ガス量と水量の比として計算した。

その結果、GWR は流量測定(表-1の揚水1~揚水5)では 0.87~1.35、封圧サンプル(表-1の採水1~採水5)では 1.39~1.58 であり、測定方法により値が異なった。これは、揚水終了後に封圧採水を行っていることに加えて原位置から地上へと揚水されるのに時間を要することが原因と考えられる。つまり、流量測定における地下水は封圧サンプルと比較して揚水に要する時間の分だけ新しい水ということになる。これは後にも述べるが、同じ測定方法でも時間の経過とともに GWR が上昇していることと整合する。また、水上置換法と耐圧容器を使用した方法で値が若干異なるのは、水上置換用の水に遊離ガスが溶けるためと考えられる。

揚水中は水圧がほぼ一定となるよう制御したため、揚水量は時間経過とともに低下する傾向を示していた。

一方、GWR は流量計測および封圧採水においても上昇する傾向を示している。これは、揚水の進行とともに原位置で遊離ガスが発生し、ガスの相対浸透率が増加するためと考えられる。

表-1中の採水* (最後の封圧採水) サンプルのガス成分と地下水成分を表-2および表-3に示す。遊離ガスの成分はCH₄が約 3/4 と CO₂が約 1/4 である。これらのガスが減圧によって地下水から遊離したために原位置と地表とで pH, Eh が異なったものと考えられる。

表-1 ガス/水比測定結果⁴⁾

	測定方法	揚水量 L/m	水量 m ³	ガス流量 NL/m	ガス量 m ³	ガス/水 比	備考
水理試験	流量計	1.65		1.85		1.12	
	容積法	1.596		2.098		1.31	
揚水1	流量計	1.05		1.07		1.02	地上測定
採水1	水上置換		1020.0		1546.6	1.52	原位置採取
	耐圧容器		1025.6		1607.6	1.57	
			1024.1		1525.0	1.49	
揚水2	流量計	0.79		0.69		0.87	地上測定
揚水3	流量計	0.72		0.91		1.26	地上測定
採水3	水上置換		1024.7		1494.4	1.46	原位置採取
	耐圧容器		1024.7		1588.6	1.55	
			1026.5		1532.8	1.49	
揚水4	流量計	0.64		0.77		1.20	地上測定
揚水5	流量計	0.59		0.76		1.29	地上測定
採水5	水上置換		1019.4		1412.3	1.39	原位置採取
	耐圧容器		1026.4		1497.3	1.46	
			1022.9		1570.8	1.54	
揚水*	流量計	0.51		0.69		1.35	地上測定
採水*	耐圧容器		1027.0		1620.9	1.58	原位置採取
			1023.8		1604.9	1.57	

表-2 遊離ガス成分測定結果⁴⁾

O ₂	%	0
N ₂	%	0
CO ₂	%	26.3
Ar	%	0.04
CH ₄	%	73.6
C ₂ H ₆	%	0.015
H ₂ S	ppm	0

表-3 地下水成分測定結果⁴⁾

Na ⁺	mg/L	6600
K ⁺	mg/L	140
NH ₄ ⁺	mg/L	200
Ca ²⁺	mg/L	250
Mg ²⁺	mg/L	170
I ⁻	mg/L	29
Si ₄ ⁺	mg/L	27
Fe(III)	mg/L	<0.05
Fe(II)	mg/L	2.3
F ⁻	mg/L	0.1
Cl ⁻	mg/L	10000
Br ⁻	mg/L	78
HCO ₃ ⁻	mg/L	2200
SO ₄ ²⁻	mg/L	<0.2
B ³⁺	mg/L	120
M alkalinity	meq/L	43.6

§ 3. 地球化学モデリングによる化学平衡解析

3.1 解析手法

地下における水質の形成機構を理解する一助として、ある環境における化学種組成を地球化学モデリングに基づく熱力学計算によって求めることができる。地球化学モデリングの解析コードは数種類あるが、それらについては千葉⁸⁾が詳しい。本研究では USGS (米国地質調査所: U.S. Geological Survey) において公開されている解析コード PHREEQC を用いて、地表における水質データから原位置における pH, Eh の推定を試みた。

PHREEQC の水溶性化学種組成の計算では、ある化学種の全モル数を式(2)の質量作用式で表し、Newton-Raphson 法によって解を求めている。この場合水溶性化学種の活量係数は Davies 式(3)で表され、定圧の場合、遊離ガスは式(4)で表される。なお、気体は理想気体と仮定し、かつ気相は理想混合気体と仮定している。

$$n_i = m_i W_{aq} = K_i W_{aq} \frac{\prod_m a_m^{c_{m,i}}}{\gamma_i} \quad (2)$$

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right) \quad (3)$$

$$n_g = N_{gas} \frac{P_g}{P_{total}} = \frac{N_{gas}}{P_{total} K_g} \prod_m a_m^{c_{m,g}} \quad (4)$$

ここで n_i : 水溶性化学種 i のモル濃度、 m_i : 化学種 i の質量モル濃度、 W_{aq} : 水溶液における溶媒水の質量、 K_i : 化学種 i の平衡定数 (温度依存性あり)、 γ_i : 化学種 i の活量係数、 a_m : 化学種 i 中の主要種 m の活量、 $c_{m,i}$: 化学種 i 中の主要種 m の化学量論係数、 M_{aq} : 主要種 m の全数、 A : 温度に依存する定数、 z_i : 化学種 i のイオン価、 μ : 水溶液のイオン強度、 n_g : ガス成分 g のモル数、 N_{gas} : 気相中のガス成分の全モル数、 P_g : ガス成分 g の分圧、 P_{total} : 気相の全圧、 K_g : ガス成分 g の Henry 定数、 $c_{m,g}$: 気液溶解式における水溶性主要化学種 m の化学量論係数、である。

PHREEQC は上記の化学種組成および飽和度の計算以外に、水溶液と鉱物、ガス、固溶体、表面錯体、イオン交換体との化学平衡反応および動的反応 (反応速度) および 1 次元物質移行における各種反応も扱うことができる。

3.2 解析条件

地上において測定された地下水の量・組成・物理化学パラメータおよびガスの量・成分 (表-1~3 参照) が原位置の温度・圧力において元々どのように賦存していたかを知るために PHREEQC で解析を行った。水質の深度依存性を調べるため圧力・温度ともに段階的に上昇させた。圧力分布は水理試験結果より静水圧分布を、温度分布は温度検層結果を用いた⁴⁾。

大気圧条件における地下水の成分は表-3 の分析結果のとおりとし、pH, Eh は穂刈・國丸⁹⁾よりそれぞれ 6.8, -166 mV とした。地下水量は 1L として、水 1L に対するガス量は表-1 より封圧サンプル (耐圧容器) の GWR の平均値 1.5L とした。ガス成分は表-2 より CH₄:75%、CO₂:25% とした。原位置温度・圧力は 2.3 節よりそれぞれ 35°C および 6MPa とした。

3.3 解析結果および考察

主要成分濃度の温度・圧力増加に伴う変化の一例を図-7 に示す。また、温度・圧力増加に伴う溶存ガス濃度 (CH₄, CO₂)、pH, Eh の変化をそれぞれ図-8、図-9、図-10 に示す。横軸は絶対圧力により深度を表している。つまり、左端の値が地表での濃度 (計算値)、右端の値が原位置での推定値に対応する計算値を表す。

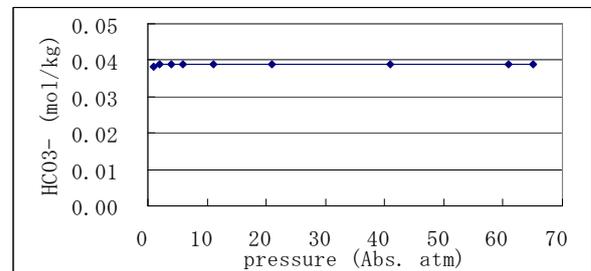


図-7 主要成分の深度変化の例

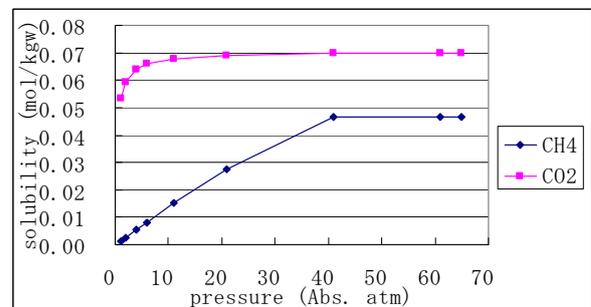


図-8 溶存ガスの深度変化

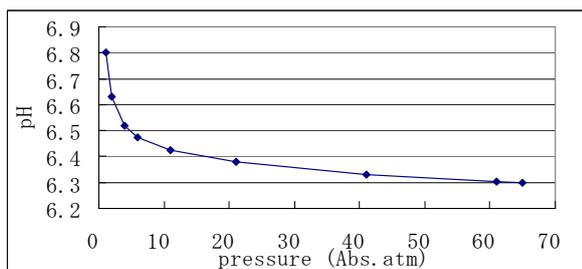


図-9 pHの深度変化

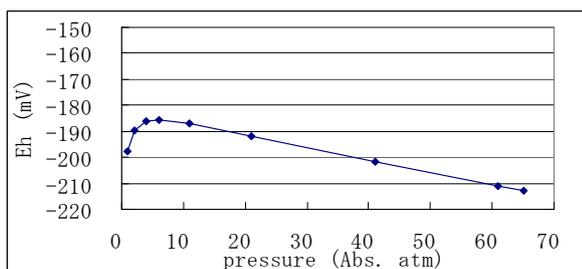


図-10 Ehの深度変化

化学種濃度は式(2)および式(3)によって計算される。図-8におけるCH₄、CO₂のような遊離ガスが系に加わると式(2)、式(3)に式(4)を加えて計算される。図-9におけるpHは式(2)と式(3)で求めたH⁺の活量とpHの定義によって計算される。図-10におけるEhは式(2)と式(3)によりpe (= -log[e⁻] : 定義, [e⁻] : 電子の活量)を求めた後式(5)により換算される。

$$Eh = \frac{2.303RT}{F} pe \quad (5)$$

ここでEh: 標準水素電極に対する酸化還元電位、R: 気体定数、T: 絶対温度、F: Faraday constantである。

地上において遊離していたガスと地下水を地表環境から原位置環境へと逆行させるにしたがって生ずる現象はCH₄およびCO₂の地下水への溶解である。しかし、主要成分としてNa⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻の濃度変化を検討したところ、図-7と同様に地表における濃度と原位置における値に違いは見られなかった。これは当地点の地下水が塩分濃度において海水の約2分の一程度と濃い水であったためCH₄およびCO₂の溶存による影響が目立たないためである。その中でも比較的CH₄およびCO₂の溶存の影響が出ているのはCa²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻である。Ca²⁺やMg²⁺はCO₂の溶存で生じたCO₃²⁻イオンと結合することでCaCO₃およびCaMg(CO₃)₂として沈殿する傾向があるためその濃度が原位置深度に近づくにしたがって緩く低下していると考えられる。このことはPHREEQCによる解析結果において原位置深度に近づくにしたがっ

て三つの鉱物 Calcite (CaCO₃)、Aragonite (CaCO₃)、Dolomite (CaMg(CO₃)₂)の飽和指数が正、すなわち過飽和であり、沈殿への傾向を示すことと調和的である。また、HCO₃⁻はCO₂の溶存によりその量が増えるため特に浅い地点でその濃度が増加することとなっている。なお、SO₄²⁻は地上での分析値が測定限界以下であったため、濃度をゼロとしており、原位置の値もゼロと推定されたものである。

図-8によると地表において気相として遊離していたCH₄、CO₂ガスは深度増加とともに地下水に溶存し、CO₂では深度約200mにおいて、CH₄では深度約400mにおいてほぼ全量が溶存する結果となった。

図-9によるとpHは深度とともに酸性側へ移行する傾向を示し、地表においてpH6.8であった地下水は原位置ではpH6.3であったことが推定された。pHは深度約50mまで急激に低下し、それ以降は緩やかに低下している。溶存CO₂を含む平衡式を式(6)に示す。

$$K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}][H_2CO_3]} = 10^{-6.3} \quad (6)$$

ここでK: 平衡定数、[a]: 成分aの活量、CO_{2(aq)}: 水溶液中に溶存しているCO₂である。H₂CO₃はCO_{2(aq)}と比較して常温では非常に少量なため、H₂CO₃を無視すると式(7)を得る。

$$pH = 6.3 + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}]} \quad (7)$$

ここで簡単のため活量を濃度で近似して考える。図-7によればHCO₃⁻の濃度は深度によらず一定と見ることができ、図-8によれば溶存CO₂は約50mまで急激に増加した後ほぼ一定と見なせる。上記と式(7)とを合わせて考えると、pHは図-9に示すとおり約50mまで急激に低下することがわかる。また、深度約200m以深でCO₂がほぼ全量溶存してからは、温度上昇によって式(6)の平衡定数が大きくなるためpHは緩やかに低下していく結果となっている。

図-10によるとEhは深度約50mで極大を示した後、深度とともに還元側へと移行する傾向を示した。PHREEQCのデータベースおよびPHREEQCではCH₄/CO₂をC(-4)/C(+4)の酸化還元対として扱っているためこのような結果となったと考えられる。ここで、図-8の溶存ガスの深度変化を詳細に見ると、溶存CH₄は深度約400mまで比較的単調に増加して一定となっている。対して、溶存CO₂は深度約50mまで急激に増加し、それから約200mまで緩やかに増加してからほぼ一定となっている。酸化還元対を考慮すると、酸化側であるCO₂が還元側のCH₄に対して、深度約50mまでは相対的に増加

量が大きいとEhは酸化側に变化したと考えられる。一方、深度約50m以深では還元側のCH₄の方が相対的に増加が大きくなるため、Ehは還元側に变化したと考えられる。計算によれば、大気圧下の地表においてEh -200 mV程度であった地下水は原位置でEh -210 mV程度を示していたと推定された。つまり、pHと異なりEhの場合、圧力変化による脱ガスの影響が小さいという計算結果となっている。

ここで、地表と原位置における実測値と推定値を表-4に示す。なお、地上のEh測定はAu電極とPt電極を用いて行われており両者の値が異なる結果となっている。Wikberg et al.⁹⁾はEh測定を複数の電極によって行い、電極によって応答性が異なることおよびその応答性はglassy carbon, Pt, Auの順であったことを報告している。そのため、ここでは地上のEh値としてここではより応答性の速いとされるPt電極の値を用いた。

pHの推定値は実測値を再現していると考えられる。一方、Ehの推定値については原位置における実測値を再現していると考えられるが、地上における実測値との乖離が認められる。

表-4 pH, Ehの実測値と推定値

		地上	原位置
pH	実測値	6.8	6.2
	推定値	6.8	6.3
Eh (mV)	実測値	-60	-166
	推定値	-198	-213

天然水のEhの計測値は電気化学的計算値とは大きく異なることが一般に知られている。Lindberg and Runnells¹⁰⁾による例を図-11に示す。図中の点線は計測値と計算値が等しい場合の直線である。また、図-11の上の凡例に記号と対応する酸化還元対を示す。なお、添字(aq), (s) : 水溶性、固体、S_{rhom} : 斜方晶硫黄、をそれぞれ示す。ここで、Ehの計算値とはある岩相に胎盃し、ある鉱物種を含み、ある組成の地下水において卓越する酸化還元対を推定し、その反応式から電気化学的に計算される値である。Ehの測定値と計算値が異なる原因として考えられているのは1)Eh測定用の酸化還元電極の不品行、2)酸化還元反応の非平衡、の影響である。

前者に対してはEh測定前後に酸化還元電極の機能確認を行うことで対応している。その方法は、酸化還元電極によって標準溶液(キンヒドロロン溶液を用いることが多い)を計測し、その標準値に対して指示値がある許容範囲(標準溶液の指示書参照、例えば±20mV)にあることで正常としている。後者に対しては図-6の原位置Ehの測定値(最後の揚水)は安定しており見かけ上は平衡にあると考えられる。

図-11に示すように地下水のEhの測定値と計算値が多くの場合不一致であることを考慮すると、当手法による原位置Ehの推定値と実測値との間には約50 mV程度の差が認められるが、推定値は実測値を再現していると判断してよいと考えられる。

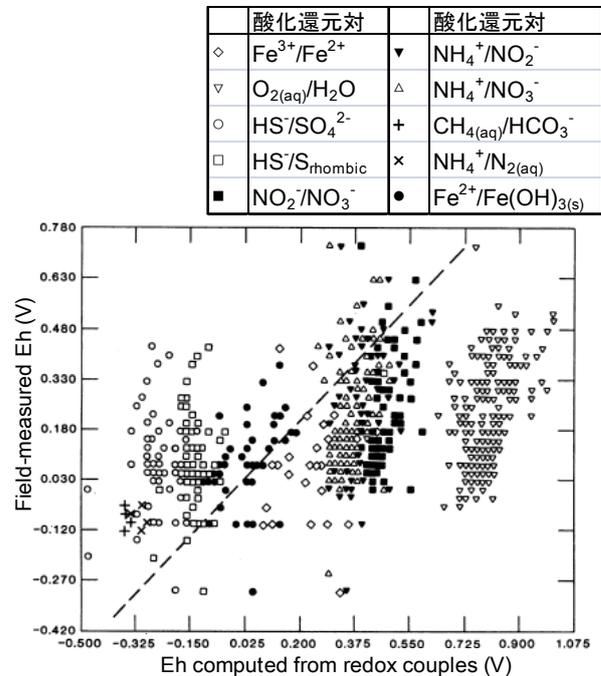


図-11 Ehの測定値と計算値の関係の例⁹⁾

これに対して、地表におけるEh値(Pt電極)は図-6を見ると、未だ安定しておらず低下傾向にある。青山ほか¹¹⁾は、採水開始当初では地上のフローセルによるEh値が+280mV程度と高く、原位置Eh値が-250 mVと低かったものが、30日間という長期間揚水を行った結果両者ともに値が安定し、地上でのEh値は-180 mV程度に低下したのに対し、原位置Eh値は-220 mV程度を示し、両者の差は40mV程度まで減少したと報告している。また、井伊ほか¹²⁾は、地表におけるEhは試験開始前には大気接触または混入による酸化状態であること、揚水によって原位置の地下水が装置内の滞留水を十分排除することで原位置環境におけるEh値を示し始めること、および原位置Eh測定値は採水初期の段階からおおよそ原位置環境を示す値となりうることを報告している。つまり、地表におけるEh値が安定した原位置Eh値を示すには原位置よりも時間を要することになる。以上より、地表におけるEh値はさらに試験時間を長くすれば原位置の値に近い還元状態を示す値、例えば-100~-200mV程度まで低下して安定する可能性がある。

以上から、揚水試験によって得られた地下水および遊離ガスの分析データを用いて地球化学的モデリングによる平衡計算を行うことで原位置のpH, Ehを推定できる

ものと判断した。

§ 4. 原位置 pH, Eh 分布の推定

4.1 既存水質データの整理

次に、幌延深地層研究計画で取得された水質データ⁵⁾から原位置 pH, Eh の分布の推定を行った結果を示す。國丸ほか⁶⁾が整理した幌延深地層研究計画の水質データ⁵⁾を用い、原位置水質の推定が可能となるデータを抽出した。水質データには次のものが含まれる。

- ①調査孔の岩芯抽出水
- ②調査孔における揚水試験
- ③調査孔周辺の河川水
- ④調査孔の掘削水
- ⑤調査孔に設置した観測システムによる採水
- ⑥河川水
- ⑦雨水・雪

一方、原位置水質を推定するのに必要なデータは以下のとおりである。

- ・揚水した地下水の成分分析値
- ・揚水した流体の GWR
- ・遊離ガスの成分組成

既存①～⑦の水質データの中で原位置水質を推定するのに必要なデータを持つのは、上記データの②調査孔における揚水試験データであるため、先ずそのデータの検討を行った。

揚水試験は HDB-1～11 孔の 28 点において実施された。その 28 点において地下水成分・遊離ガス成分の精度を考慮して、次の観点からデータの選別を行った。

- 1) 総揚水量が試験区間+試験装置配管容量を上回っていること (少なくとも原位置地下水が地上に揚水され、その物理化学パラメータが観測され、その地下水が採水分析されていること)
- 2) 遊離ガスの成分・量、GWR が測定されていること (地上での遊離ガスは原位置では地下水に溶存しており、地上での水質観測データが原位置とは異なる要因となっている)
- 3) 総遊離ガス量がセパレータ内の気室容量(80L)を越えていること (遊離ガス成分の分析において大気の影響を非常に強く受けるため、元の成分量を推定することが困難である)

その結果、表-5 に示す 11 点のデータを使用することとした。

原位置水質解析のための入力データの一部を図-12 に示す。凡例における Koetoi, Wakkanai は揚水試験が行われた区間の地質が声問層、稚内層であったことを示している。グラフの縦軸はいずれも地表からの深度であり、図中の線分は揚水試験の区間にそれぞれ対応している。

左図は地下水成分の一例として Cl⁻濃度の深度分布、中図は揚水地下水ならびに遊離ガスデータの一例として

GWR の深度分布、右図は遊離ガス成分の一例として遊離ガス中に占める CH₄ の割合の深度分布である。

表-5 原位置水質解析を行った揚水対象深度

孔名	深度(GL - m)	地層
HDB-3	160.59 - 200.45	声問層
HDB-4	218.45 - 236.53	稚内層
	281.45 - 299.53	稚内層
	371.90 - 406.50	稚内層
	407.90 - 520.00	稚内層
HDB-5	331.22 - 402.23	稚内層
HDB-6	280.95 - 312.00	稚内層
	363.95 - 409.00	稚内層
HDB-8	168.01 - 184.06	稚内層
HDB-11	171.00 - 237.05	声問層
	606.00 - 644.15	稚内層

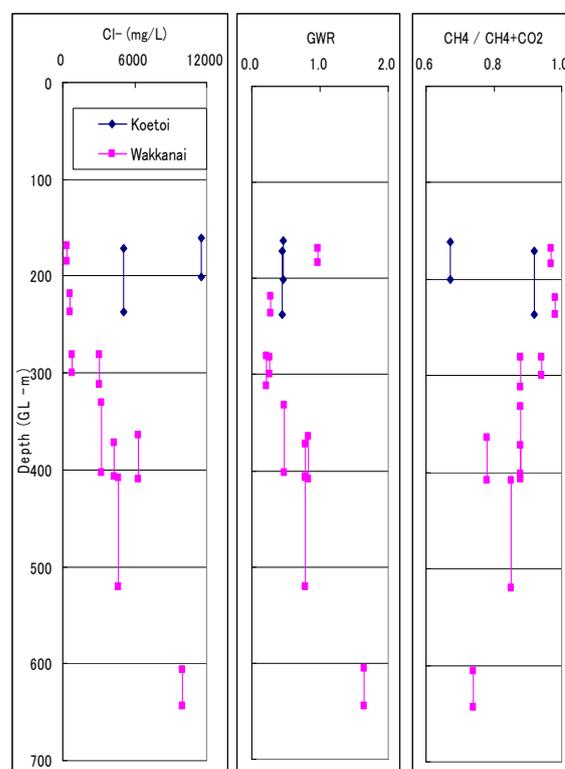


図-12 原位置水質解析用入力データ一例

地下水の溶存成分および GWR は深度とともに増加し、遊離ガス中の CH₄ の割合は深度とともに減少する傾向 (CO₂ の割合が増える傾向) を示している。

揚水試験の GWR は地表における電磁流量計の地下水流量とガス流量のデータから求めた。原位置圧力、地下水流量、ガス流量が定常である場合には一義的に揚水量、ガス流量、GWR の値を決定した。しかし、それらの流量が経時的に変化した場合には、原位置における気液二相流動状況を考慮して原位置における GWR をより反映している値を選定した。

遊離ガスはCH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀, O₂, N₂, CO₂, Ar, H₂S について分析が行われている。その結果主要な成分はCH₄, CO₂であったため、ここでは簡単のため遊離ガスは大部分を縮めるCH₄, CO₂の2成分から構成されるとした。

4.2 原位置 pH, Eh の推定結果および考察

§ 3と同様にして、地上において測定された地下水の量・組成・物理化学パラメータおよびガスの量・成分を原位置における温度・圧力下においたときに水質がどのように変化するか知るために、PHREEQC で解析を行った。圧力・温度ともに地上の条件から原位置の条件へと段階的に上昇させた。圧力分布は水理試験結果より静水圧分布を、温度分布は温度検層結果を用いた⁹⁾。

原位置地下水のpH, Ehの推定分布結果を図-13に示す。

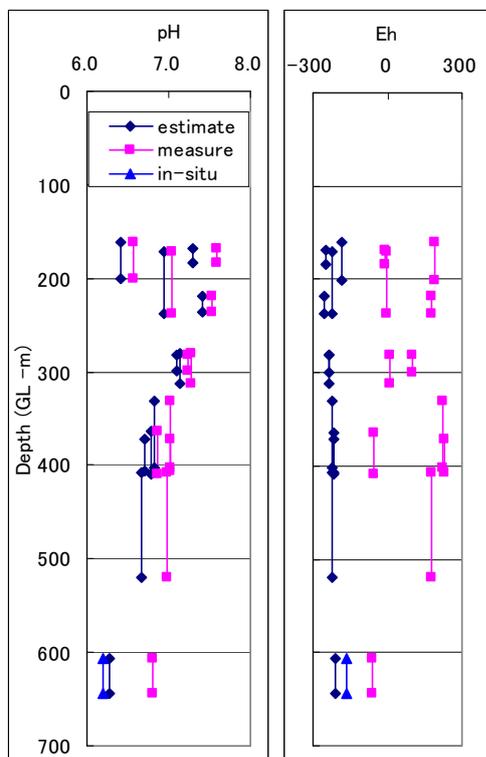


図-13 原位置 pH, Eh の推定分布

図-13は原位置水質推定の効果を見るために、地上における物理化学パラメータの測定値 (measure)と原位置推定値 (estimate)、深度約600mの1点に原位置測定値 (in-situ)を併せて示している。図より揚水試験において地上で観測されたpH, Ehは、本手法により計算した原位置の値と大きく異なっており、地上で観測されたpH, Ehを原位置の値として用いることは適当ではなく、本手法などの適切な方法により推定する必要があると言える。

図-13の原位置推定pH分布を見ると深度200m程度では値がばらついているが、深度300m程度以深では値は安定し、深度の約700mまでは深度とともに酸性側へシフトする傾向を示しており、本手法の適用により地上での測定値から地下のpH分布を推定することができたと言える。また、原位置推定Eh分布はpHと同様に深度200m程度では値がばらついているが、深度300m程度以深では約-220mVと安定する傾向を示すことが推定できる。

なお、pHに関しては地上における観測値が原位置において酸性側へとシフトする傾向を示すのは遊離ガスにCO₂が含まれており、原位置の状態ではCO₂が地下水に溶存するためと考えられる。また、Ehに関しては地上における観測値が概ね酸化状態を示すのに対し、原位置での推定値が還元側へと大きくシフトする傾向を示すが、これは3.3節で述べたように地上においては観測初期に受けた大気の影響が減ずるのに多大な時間を要するためであると考えられる。

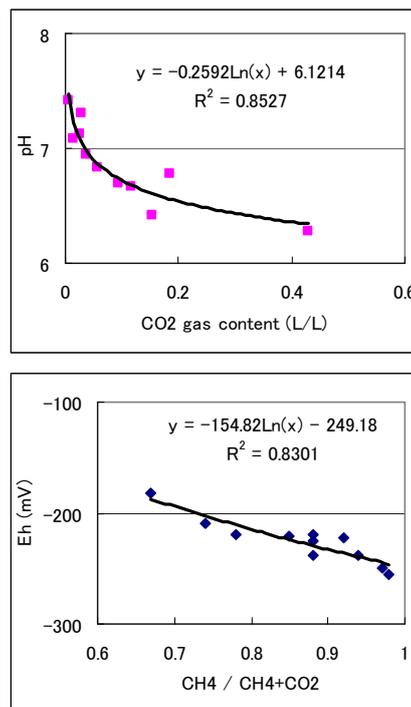
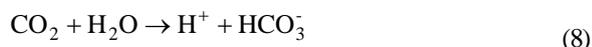


図-14 遊離ガスと pH, Eh の関係

以上の結果からpH, Ehの変化、特にpHの変化は遊離ガスとの相関を示すことが予想できる。そこで図-12および図-13から求められたpH, Ehと遊離ガスの関係を図-14に示す。なお、原位置水質推定のための水質解析では地上において遊離していたガスは原位置では地下水中に全量溶存する結果となった。

図-14の上はpHと遊離CO₂ガス量(揚水1Lにつき遊離するCO₂ガスの容量L)の関係、下はEhと遊離ガス中のCH₄の割合の関係である。上図から遊離CO₂ガス量

が増加すると原位置推定 pH は酸性側にシフトすることがわかる。これは、原位置において溶存する CO₂ 量が増加し、地下水への溶解反応：式(8)によって水素イオン量が増えるためと考えられる。



また、下図の原位置推定 Eh は遊離ガス中の CH₄ の割合が減ると酸化側にシフトすることが示している。これは今回遊離ガスを CH₄、CO₂ の 2 成分と単純化したことと、PHREEQC の計算でその 2 成分を酸化還元対として扱うためであると考えられる。

以上より、原位置物理化学パラメータのうち pH, Eh を推定するに当たっては、揚水における観測データ、地下水分析データに加えて、遊離ガス成分・量のデータが必要であることがわかる。

§ 5. おわりに

試錐孔から揚水した地下水を地表において観測・分析したデータから地球化学モデリングによる化学平衡解析を行うことで原位置 pH, Eh の推定を行う手法を提案した。

幌延深地層研究計画において深度約 600 m の地点から地下水を揚水しながら原位置および地表で物理化学パラメータを観測する揚水試験のデータを入力値として平衡論解析により原位置における水質の再現を試みた。その結果、次の知見が得られた。

- 1) 当試錐孔の地下水の成分組成は地表と深度約 600 m の原位置とではほとんど変化しないと考えられる。
- 2) 原位置における pH, Eh の観測値と推定値を比較検討した結果、当手法により原位置の pH, Eh の値を再現できると考えられる。

<参考文献>

- 1) 井伊博行、堀江芳博、石井卓、嶋田純、渡辺和博：“原位置での地下水の採水・測定装置の開発”，地下水技術、Vol.39, No 2, 1997, pp.1~7
- 2) 竹野直人：“Eh-pH 図アトラス 熱力学データベースの相互比較”，地質調査総合センター研究資料 No.419、産業技術総合研究所、2005。
- 3) 核燃料サイクル開発機構：“幌延深地層研究計画 平成 16 年度調査研究成果報告”，2005, pp 14~17
- 4) 穂刈利之、國丸貴紀：“地下水の物理化学パラメータの原位置測定値と地上測定値について”，日本地下水学会 2008 年春季講演会講演要旨、2008, pp.54~59
- 5) 穂刈利之、國丸貴紀：“原位置地下水の物理化学パラメータ分布の推定”，日本地下水学会 2008 年秋季講演会講演要旨、2008, pp.294~299
- 6) 國丸貴紀、柴野一則、操上広志、戸村豪治、原稔、山本肇：“幌延深地層研究計画における地下水、河川水および降水の水質分析”，JAEA-Data/Code 2007-015, 2007, pp.1~81
- 7) JIS K 0400-13-10：“水質—電気伝導率の測定”，日本規格協会、1999
- 8) 千葉仁：“地下水水質の基礎”，日本地下水学会編、理工図書、2000, pp.29~42。
- 9) Wikberg P, Axelsen K. and Fredlund F: “Deep Groundwater Chemistry”, SKB Technical Report 87-07, 1987
- 10) Lindberg R. and Runnells D.D.: “Ground Water Redox Reactions: An Analysis of Equilibrium State Applied to Eh Measurements and Geochemical Modeling”, Science, Vol. 225, pp. 925-927, 1984
- 11) 青山成夫、石井卓、堀江芳博、安達達男、井伊博行：“深部地下水の地化学特性調査（動力炉・核燃料開発事業団 契約業務報告書）”，清水建設株式会社、JNC TJ1400 99-005、1991

次に、幌延深地層研究計画における上記揚水試験以外の複数の揚水試験で得られた地下水および遊離ガスの分析結果および物理化学パラメータの観測データを元に当手法により原位置地下水の pH, Eh 分布の推定を行った。その結果、次の知見が得られた。

- 3) 当該地域の地下水の pH, Eh は深度 300 m 以深ではばらつきが少なくなり安定した分布を示すと考えられる。
- 4) 当該地域の地下水の pH は深度とともに酸化側へと向かう傾向を示し、深度約 700 m では 6.2 程度となる。
- 5) 当該地域の地下水の Eh は深度の増加とともに -220 mV 程度で安定すると推定できる。

今回の課題は、当手法の検証用データつまり原位置観測値が 1 点と少ないことである。したがって、当手法の有効性を確認するには検証用データを増やすか、異なった観点からの検討が必要である。後者の検討として今後考えていることを以下に記す。

当該地域の試錐孔では揚水試験以外にも広範な調査が行われている。先ず岩芯の岩石・鉱物学的試験結果および地下水組成から起こりうる鉱物-地下水反応を選定する。次に、各反応の自由エネルギーを評価することで、原位置において卓越する酸化還元反応の推定を行う。そして、その酸化還元反応とそれから熱力学的に計算される酸化還元電位と本解析結果を合わせて検討することで原位置 pH, Eh の推定精度高めていく予定である。

謝辞

本検討にあたり、日本原子力研究開発機構 岩月輝希様 國丸貴紀様には貴重な助言を頂きました。末筆ながら大変感謝申し上げます。

