

地下水水質の形成過程の基礎的数値解析

佐々木宗建¹

Munetake Sasaki (2008) Basic numerical analysis of genesis of groundwater chemistry. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 59(1/2), p.117 - 122, 4 figs, 2 tables.

Abstract: Basic numerical analysis on interactions between groundwaters and rocks concerned with the geological repository of nuclear waste in Japan were conducted in order to understand the chemical evolution processes of groundwaters. The evolution processes of groundwaters in granite and muddy sediment were examined, and the influence of heat to groundwaters was discussed. And cautions in application of numerical simulation to water-rock interaction modeling were summarized.

Keywords: granite, sedimentary rock, groundwater, geochemistry, numerical simulation

要 旨

本邦での放射性核廃棄物の地層処分が対象とする花崗岩地域と堆積岩地域に賦存する地下水の水質形成過程を把握する目的で、基本的な流体/岩石反応系に関する地化学的数値解析実験を行った。実験では花崗岩地域のNa-HCO₃型水質と堆積岩地域のNa-Cl型水質の形成過程などが模擬され、水質への熱の影響も検討された。また、地化学的数値解析手法の流体/岩石反応系のモデリングへの適用における留意点が整理された。

1. はじめに

地化学的数値解析手法は、地球科学分野(地下水、温泉、地熱、鉱床、火山など)における地化学的反應過程を考察する手段として広く利用されてきた(Helgeson, 1969; Lichtner *et al.*, 1996; Lasaga, 1998)。近年、地球環境の保全の観点から人間活動によって引き起こされる自然破壊や環境汚染の評価や予測などにも活用され始め、特に長期予測が必要な放射性核廃棄物の地層処分やCO₂の地中貯留の分野では必須の手段となっている。地化学的数値解析に用いられるソフトウェアは一般に、地化学成分間の反応を解析するコード、熱力学的データベース(化学種の溶解度や鉱物の反応速度など)、流体流動を解析するコード、計算結果を可視化するコードで構成され、開発分野や開発段階によって取り扱える温度、圧力、流体流動状態、地化学成分種、平衡論的処理か速度論的処理かなどが異なっている。地化学的数値解析手法の放射性核廃棄物の地層処分分野への適用として、(i)湧水や坑井水への地化学温度計の適用による貯留層温度の推定、(ii)地下水水質を形成した流体/岩石反応過程の推定、

(iii)流体流動を考慮した速度論的処理による地下水水質の形成期間の推定、(iv)放射性核種を含む地化学成分の移流・拡散・吸着などの物理化学的挙動の推定、などが考えられる。

本邦での放射性核廃棄物の地層処分対象は花崗岩地域と堆積岩地域の2つに大別され(島崎ほか, 1995; 吉田, 2003), 両地域では基本的に造岩鉱物種と地下水の起源が異なるため、賦存する地下水水質も相違している(瀬尾・清水, 1992; 佐々木, 2004; 地質調査総合センター, 2007)。例えば、花崗岩地域の地下水は一般に、浅部では天水起源の弱酸性・中性で酸化的なCa・Na-HCO₃型水質を、深部では弱アルカリ性で還元的なNa-HCO₃型水質を呈し(瀬尾・清水, 1992), 更に深部ではCa・Na-Cl型水質を呈する可能性がある(Fritz and Frappe, 1987)。これに対し、堆積岩地域の地下水は、海水由来のNa(・Mg)-Cl型水質を基本として、天水と混合したNa-Cl・HCO₃型水質や加熱されたNa・Ca-Cl型水質(Sakai and Matsubaya, 1974)、化石海水由来のNa-Cl型水質と、これが天水と混合したNa-Cl・HCO₃型水質(水谷, 1995)、グリーンタフ地域に賦存するNa・Ca-Cl・SO₄型水質と、これが硫酸還元されたNa・Ca-Cl型水質や陽イオン交換されたNa-Cl・SO₄型水質(松葉谷, 1991)、油田塩水のNa・Ca-Cl型~Na-HCO₃型水質(Collins, 1975)など、多様な水質を呈する。

本研究では、地化学的数値解析手法を用いて花崗岩地域と堆積岩地域の基本的な地下水水質を形成し得るかどうかが試験するとともに、手法上の留意点を整理した(佐々木, 2005; 2006)。

2. 模擬実験

実験は、(a) 天水と花崗岩の反応、(b) 海水と泥質

¹地圏資源環境研究部門(AIST, Geological Survey of Japan, Institute for Geo-Resources and Environment)

堆積物の反応, (c) 変質海水と天水の混合, (d) 高温下での地下水と花崗岩の反応, について行った. 数値解析ソフトには市販のThe Geochemist's Workbench (Bethke, 1996) を用いた. 実験は, (a)・(b)・(d) では地下水1 kgに岩石粉末を少量ずつ, (c) では変質海水1 kgに天水を少量ずつ添加していき, 添加毎に地化学的平衡状態にある鉱物種と水質とを算出していった. 水質と岩石組成の初期値は文献値を参照したが, 文献値に不足がある際には妥当と考えられる仮想値を設定した(第1表, 第2表). また, 鉱物種は熱力学的データベースに搭載の全種(624種)を対象としたが, 地質学的に妥当でないと思われる鉱物種が選択された場合には, それらを適宜除外して再計算を行った.

2.1 天水と花崗岩の反応

本邦の河川水の平均水質(小林, 1971)と花崗岩の平均化学組成(Aramaki et al., 1972)とを初期値に用いた. 実験結果を第1図に示した. 第1図では横軸が花崗岩の添加量であり, 右へ行くほど流体/岩石比は低下する. 本河川水は初期値において石英とスメクタイト(含Caノントロナイト)に飽和しており, 花崗岩を添加していくとこれらに加えてカオリナイト・白雲母・方解石・スメクタイト類(含Mg・Naノントロナイトとサポナイト)が順に晶出し, 更に添加すると還元状態へと移行して黄鉄鉱が晶出しその後に曹長石とカリ長石とが晶出した. この間に, 水質は中性(pH 6.8)のCa・Na-HCO₃・SO₄・Cl型からアルカリ性(pH<9.2)のNa-HCO₃型へと移行した. 本実験ではCO₂分圧を初期値で一定に緩衝して行ったが, CO₂分圧をより低く初期設定するとpH(<10.7)は更に上昇しNa-OH型水質が形成され, 逆に, CO₂分圧をより高く初期設定するとpHの上昇が若干抑制される. 以上の結果から, 花崗岩地域深部に賦存するNa-HCO₃型水質の地下水はCO₂の供給量に依存するが, 比較的普遍なものであると言える.

2.2 海水と泥質堆積物の反応

海水組成(北野, 1995)と泥質堆積物の化学組成(Terashima et al., 2002)とを初期値に用いた. ただし, 堆積物中の炭素量は0.8 wt%に変更した. 実験結果を第2図に示した. 本海水は初期値においてスメクタイト類(含Naノントロナイトとサポナイト)に飽和しており, 堆積物を添加していくとイライト・カルセドニー・黄鉄鉱が晶出し, その後に方解石・曹長石・アナイトが晶出した. SO₄/H₂SとCO₂/CH₄の酸化還元は添加量100 g付近で生じた. これらの反応の間, pHは6.9~7.5の

第1表 地下水水質の初期値.

Table 1 Initial chemical compositions of groundwaters.

	River water ^{*1}	Seawater ^{*2}
pH	6.8	7.9
Temp. (°C)	25	25
log fO ₂ (bars)	-0.70	-0.70
log fCO ₂ (bars)	-2.3	-3.5
Na ⁺ (mg/kg)	6.7	10500
K ⁺ (mg/kg)	1.2	380
Ca ²⁺ (mg/kg)	8.8	400
Mg ²⁺ (mg/kg)	1.9	1300
Fe ²⁺ (mg/kg)	0.24	0.0020
Al ³⁺ (mg/kg)	0.0001	0.0020
SiO ₂ (mg/kg)	19	6.0
Cl ⁻ (mg/kg)	5.8	19050
HCO ₃ ⁻ (mg/kg)	15	158
SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	11	2650
water type	Ca・Na-HCO ₃ ・SO ₄ ・Cl	Na (・Mg) -Cl

Remarks, ^{*1} after Kobayashi (1971), ^{*2} after Kitano (1995), and italic: assumed.

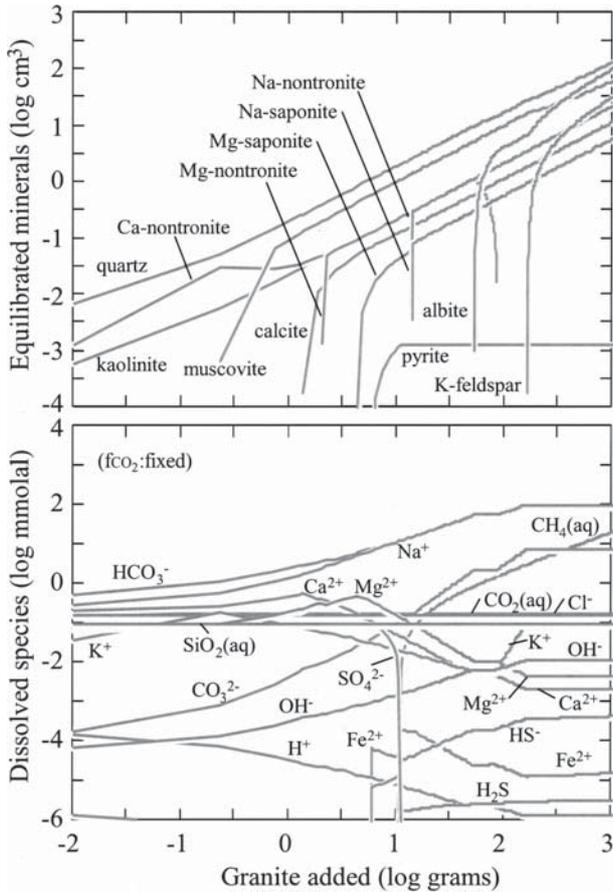
第2表 岩石化学組成の初期値.

Table 2 Initial chemical compositions of rocks.

	Granite ^{*1} (DI=85)	Sediment ^{*2} (JMS-1)	Sediment (for ion exchange)
SiO ₂ (wt.%)	73.55	53.74	porosity 0.4
TiO ₂ (wt.%)	0.23 #	0.7 #	CEC (meq/100g) 20
Al ₂ O ₃ (wt.%)	14.20	15.82	density (g/cm ³) 2.5
Fe ₂ O ₃ (wt.%)	0.76	4.54	capacity (eq) 0.75
FeO (wt.%)	1.42	2.12	
MnO (wt.%)	0.05 #	0.102 #	Exchange coefficient ^{*3}
MgO (wt.%)	0.55	2.87	K _{K/Na} 7.9x10 ⁻²
CaO (wt.%)	1.84	2.13	K _{Ca/Na} 2.2x10 ⁻¹
Na ₂ O (wt.%)	3.82	4.07	K _{Mg/Na} 3.1x10 ⁻¹
K ₂ O (wt.%)	3.59	2.24	K _{H/Na} 1.3x10 ⁻⁶
P ₂ O ₅ (wt.%)	-	0.18 #	
LOI (wt.%)	-	10.40 #	
H ₂ O ⁺ (wt.%)	-	6.79 #	
Cl (wt.%)	-	2.69 #	
C(T) (wt.%)	-	1.69	
S(T) (wt.%)	-	1.32	
Fe ₂ O ₃ (T) (wt.%)	-	6.90 #	

Remarks, ^{*1} after Aramaki et al. (1972), ^{*2} after Terashima et al. (2002), # not used in simulation, and ^{*3} after Appelo (1994).

範囲にあり, 水質はNa(・Mg)-Cl型からCH₄を伴いCa・Mg・K成分がほぼ等量のNa-Cl型へと移行した. 本実験で堆積物中の炭素量をより少量に初期設定すると水質はCa濃度がMg濃度より高いCa・Na-Cl型へと移行し, 逆に, 堆積物中の炭素量をより多量に初期設定す



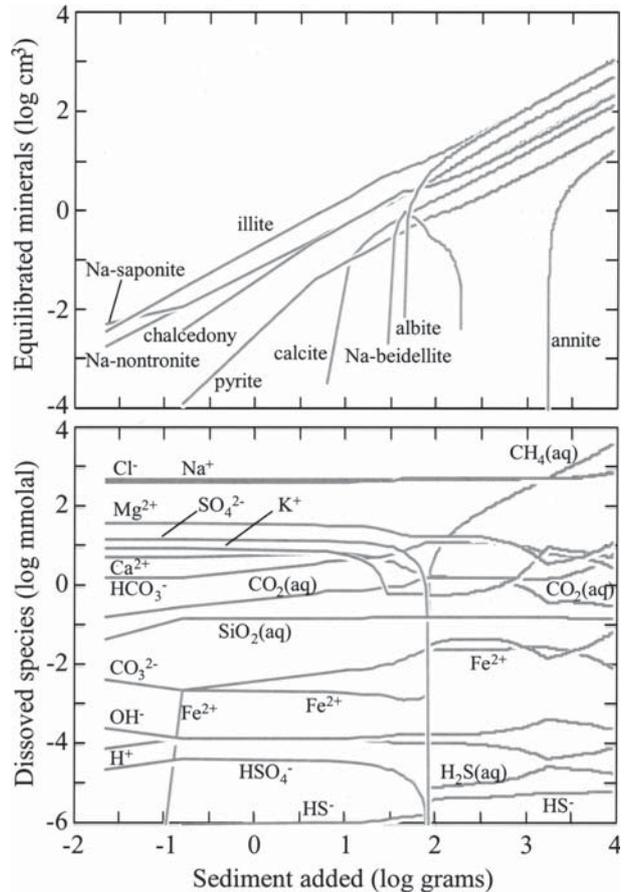
第1図 天水と花崗岩の反応（上図：鉱物種の変化，下図：水質の変化）。

Fig. 1 Interaction of meteoric water with a granite (top: mineral assemblages, bottom: groundwater chemistry).

るとCa濃度がMg濃度より低いNa-Cl・HCO₃型へと移行するので、堆積物中の有機物量が地下水のCa/Mg比に大きく影響すると推定された。歌田（1978）は本邦の堆積岩地域の地下水水質の深度変化を整理し、深度2 km以浅ではCa濃度が増加しK・Mg・SO₄濃度が減少する傾向を認めており、本実験では堆積物からの炭素の寄与が少ない際にこのような傾向が認められた。今後、堆積岩地域の地下水の形成過程をより正確に模擬するために、埋没に伴う脱水と昇温の効果及び微生物による酸化還元作用を考慮する必要がある。

2.3 変質海水と天水の混合

前述2つの実験では地下水のCl濃度は一定であったが、花崗岩体内に高塩濃度の地下水が残留している場合（Fritz and Frapé, 1987）や、海成堆積盆に化石海水が残留している場合には、天水流入時に地下水のCl濃度が変化する。そこで、前述の海水と泥質堆積物との反応で生成した変質海水を天水で希釈する実験を行った。実験では水質変化の要因として岩石の陽イオン交換能のCl濃度依存性を検討した。岩石のイオン交



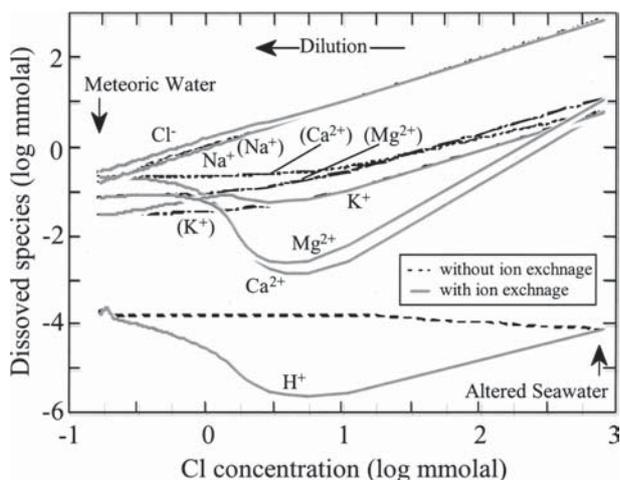
第2図 海水と泥質堆積物の反応（上図：鉱物種の変化，下図：水質の変化）。

Fig. 2 Interaction of seawater with muddy sediment (top: mineral assemblages, bottom: groundwater chemistry).

換容量は0.75 eqに、イオン選択係数はAppelo（1994）を採用した。実験結果を第3図に示した。NaとK濃度は変質海水と天水との単純混合の場合とほぼ同じであったが、CaとMg濃度はCl濃度が数mmol/kg付近において極小を示し、pHは極大（8.6）を示した。これら極値の大小とその際のCl濃度とは初期設定する岩石のイオン交換容量とイオン選択係数の値で変化する。K成分についても選択係数の値を変えると極値が現れた。天然の地下水の水質にこのような極値が認められるかどうか今後検証する必要がある。

2.4 高温下での地下水と花崗岩の反応

熱の影響による地下水の水質変化の傾向を把握するために、高温下で種々の水質の地下水を花崗岩と反応させた（第4図）。地下水には（a）降水（本邦平均値：玉置ほか，1991）、（b）河川水（本邦平均値：小林，1971）、（c）海水（北野，1995）、（d）含重炭酸流体（方解石を多量に晶出する温泉水の平均水質：北野，1964）、（e）酸性流体（本邦平均値：後藤，2000）を、



第3図 岩石とのイオン交換下における変質海水と天水の混合。
 Fig. 3 Mixing of meteoric water with altered seawater under a cation exchange condition with a rock.

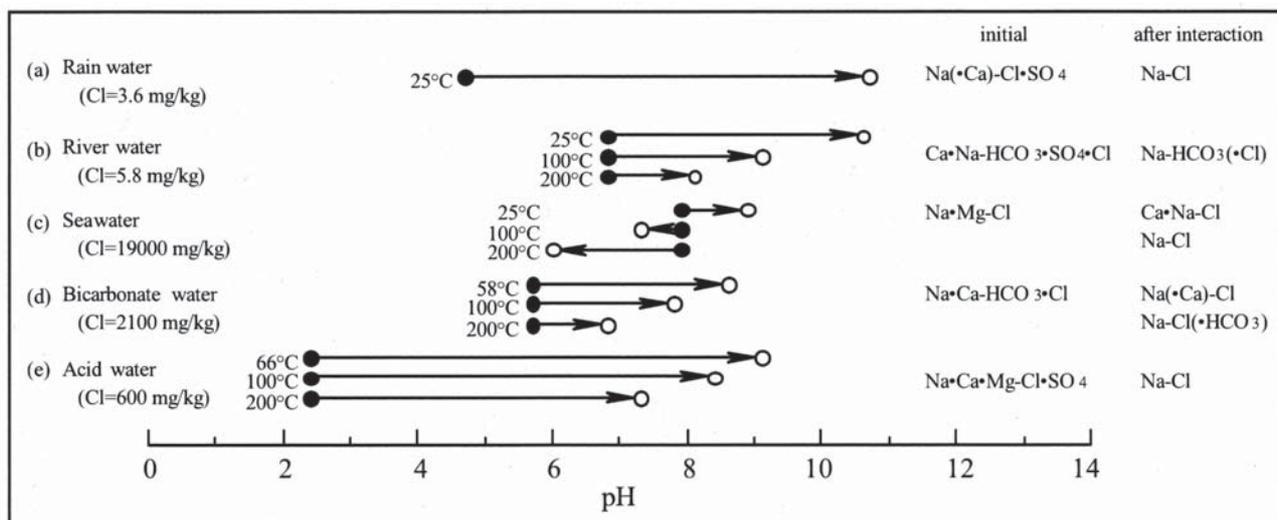
花崗岩の化学組成には Aramaki *et al.* (1972) を用い、反応温度は 25～300 °C の間で一定値とした。実験結果は次の通りであった。(a) 降水の水質は弱酸性の Na·Ca)-Cl·SO₄ 型であったが、反応によってアルカリ性の Na-Cl 型へと変化した。(b) 河川水の水質は pH が 6.8 の Ca·Na-HCO₃·SO₄·Cl 型であったが、反応によって Na-HCO₃(·Cl) 型へと変化した、pH (>8.0) は高温での反応ほど低くなった。(c) 海水の水質は pH が 7.89 の Na·Mg)-Cl 型であったが、反応によって温度 100 °C 以下では Na-Cl 型を経て Ca·Na-Cl 型へ、温度 150 °C 以上では Na-Cl 型へと変化した、pH (5.7～9.1) は高温での反応ほど低くなった。(d) 含重炭酸流体の水質は pH が

5.7 の Na·Ca-HCO₃·Cl 型であったが、反応によって Na·Ca)-Cl 型～Na-Cl(·HCO₃) 型へと変化した、pH (6.5～8.6) は高温での反応ほど低くなった。(e) 酸性流体の水質は pH が 2.39 の Na·Ca·Mg-SO₄·Cl 型であったが、反応によって Na-Cl·SO₄ 型を経て還元状態における Na-Cl 型へと変化した、pH (7.3～9.1) は高温での反応ほど低くなった。以上の結果を基にすると、地下水は高温下で岩石と反応すると中性で還元的な Na-Cl 型水質を呈しやすいと推定される。また、その pH は高温かつ高 Cl 濃度での反応ほどより酸性を示す傾向がある。

3. まとめとおわりに

本研究での基本的な流体 / 岩石反応の実験結果は次のように取りまとめられる。(1) 天水起源の地下水が花崗岩と反応すると、炭酸濃度が低い場合には長石の水和反応でアルカリ性の Na-OH 型水質を示すが、炭酸濃度が高い場合には中性-アルカリ性の Na-HCO₃ 型水質を示す。(2) 海水起源の地下水が堆積物と反応すると、有機物の寄与量に依存して Na-Cl 型、Ca·Na-Cl 型、Na-Cl·HCO₃ 型水質を示すが、反応の間 pH はほぼ中性に保持される。(3) 塩濃度が異なる地下水が混合する際には、岩石とのイオン交換反応によって pH や K·Ca·Mg 濃度が、単純混合の場合とは異なる挙動を示す可能性がある。(4) 高温での花崗岩との反応では地下水は中性の Na-Cl 型水質を呈する傾向があり、pH はより高温かつ Cl 濃度が高いほど酸性に傾きやすい。

本研究では、地下水が熱の影響を受けているかどうかを明示する手法にまでは至っていないが、対象地域の湧水や地下水の水質と本研究の流体 / 岩石反応で形



第4図 高温下での各種の地下水と花崗岩の反応の傾向。
 Fig. 4 Trends of changes of groundwater chemistry through interactions with a granite at high temperatures.

成された地下水水質との対比が推定のための一助とできるかもしれない。

終わりに、本実験過程や既存文献 (Betheke, 1996; 千葉, 1993; 竹野, 2003) を参考に、地化学的数値解析手法上の留意点を以下に整理した。(i) 数値解析に用いる湧水や地下水の水質は正確に分析されている必要がある。特に低流量の湧水では採取/分析の間に pH・Eh・ガス濃度に変化している可能性がある。また、微量な Al・Si・Fe 成分の分析の正確さが、地化学温度計の適用や模擬実験における平衡鉱物種の推定に大きく影響する。(ii) 熱力学的データベースに搭載されている鉱物種は一般に端成分組成であるが、天然系の鉱物種の多くは固溶体組成であり、必要に応じてデータを作成する必要がある。(iii) 対象とする天然系の地化学的反応過程を、平衡論的处理と速度論的处理及び閉鎖系と開放系のどの組み合わせで概念化したらよいか吟味する必要がある。

謝辞: 本稿は、原子力発電環境整備機構の産業技術総合研究所への委託研究の研究成果を修正・再構成・加筆したものである。ここに記して謝意を表す。また、このような情報収集の機会を与えて下さった産業技術総合研究所の玉生志郎氏、文献収集に御協力下さった K2 エンジニアリング株式会社の笠井加一郎氏、本稿の査読で重要な指摘を下された産業技術総合研究所の茂野 博氏に、厚くお礼申し上げます。

文 献

- Appelo, C. A. J. (1994) Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer. *Water Resources Research*, **30**, 2793-2805.
- Aramaki, S, Hirayama, K. and Nozawa, T. (1972) Chemical composition of Japanese granites, part 2. Variation trends and average composition of 1200 analyses. *Journal Geological Society Japan*, **78**, 39-49.
- Bethke, C. M. (1996) *Geochemical Reaction Modeling*. Oxford University Press Inc., 397p.
- 千葉 仁 (1990) 地熱水の化学種組成の計算—地熱流体への適用と問題点—. 日本地熱学会誌, **12**, 113-128.
- 地質調査総合センター (2007) 日本の熱水系アトラス. 産業技術総合研究所, 111p.
- Collins, A. G.. (1975) Classification of oilfield waters. In *Geochemistry of Oil Field Water* (Development in Petroleum Science, 1), 253-292.
- Fritz, P. and Frape, S. K. (1987) *Saline Water and Gases in Crystalline Rocks* (Geological Association of Canada Special Paper, 33), 259p.
- 後藤達夫 (2000) 日本の酸性温泉の化学的特徴3. 水, **42**, 33-40.
- Helgeson, H., C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, **267**, 729-804.
- 小林 純 (1971) 水の健康診断. 岩波新書, 206p.
- Lasaga, A., C. (1996) *Kinetic Theory in the Earth Science*. Princeton University Press, 811p.
- Lichtner, P., C., Steefel, C., I. and Oelkers, E., H. (1998) *Reactive Transport in Porous Media* (Reviews in Mineralogy, 34), 438p.
- 松葉谷 修 (1991) 熱水の地球化学. 裳華房, 139p.
- 水谷義彦 (1995) 地下水の地化学特性. 放射性廃棄物と地質科学 (島崎英彦・新藤静夫・吉田鎮男編). 東京大学出版会, 123-164.
- Sakai, H. and Matsubaya, O. (1974) Isotopic geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearing on the Kuroko ore solutions. *Economic Geology*, **69**, 974-991.
- 佐々木宗建 (2004) 花崗岩地域の地下水の地化学的特徴. 地調研報, **55**, 439-446.
- 佐々木宗建 (2005) 原子力発電環境整備機構 委託研究報告書「熱・熱水の影響評価手法に関する検討 (その2)」, 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門, 106-137.
- 佐々木宗建 (2006) 原子力発電環境整備機構 委託研究報告書「熱・熱水の影響評価手法に関する検討 (その3)」, 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門, 216-234.
- 瀬尾俊弘・清水和彦 (1992) 我が国における地下水の水質に関するデータの収集・解析. 動力炉・核燃料開発事業団, JNC TN7410 92-017.
- 島崎英彦・新藤静夫・吉田鎮男 (1995) 放射性廃棄物と地質科学. 東京大学出版会, 389p.
- 竹野直人 (2003) 熱水—鉱物平衡プログラム. 資源環境地質学, 資源地質学会, 347-350.
- 玉置元則・加藤拓紀・関口恭一・北村守次・田口圭介・大原真由実・森 淳子・若松伸司・村野健太郎・大喜多敏一・山中芳夫・原 宏 (1991) 日本の酸性雨の化学. 日本化学会誌, 1991 (5), 667-674.
- Terashima, S., Imai, N., Taniguchi, M., Okai, T. and Nishimura, A. (2002) Preparation and preliminary characterization of four new GSJ geochemical reference materials: soils, JSO-1 and JSO-2 soil; and marine sediments, JMS-1 and JMS-2. *Geostandards Newsletter*, **26**, 85-94.

北野 康 (1964) 温泉に産出する炭酸カルシウム沈積物の化学 (その1). 温泉工学会誌, **2**, 44-49.

北野 康 (1995) 新版 水の科学. NHKブックス, 254p.

歌田 実 (1978) 続成作用における地層水の組成変化. 地質学論集, **15**, 151-164.

吉田英一 (2003) 地下環境機能. 近未来社, 174p.

(受付: 2008年1月31日; 受理: 2008年2月7日)