

論文の内容の要旨

論文題目 鉱物・水反応を考慮した地球化学的平衡解析による原位置地下水水質推定手法の開発

氏名 穂刈利之

放射性廃棄物処分や CO₂ の地中貯留のような地下深部を隔離の場として長期に渡って利用する場合、その安全評価には地下深部の地球化学的特性の把握が不可欠となる。特に、封じ込めた物質の移行特性評価にとって重要となるのは地下水の pH, 酸化還元電位(ORP) である。しかし、これらの値は測定される雰囲気極めてセンシティブであり、実際最近の測定技術の発達により、原位置で測定した値と従来の地上で測定した値が大きく異なることが判明してきた。原位置測定手法は精度は高いが、費用が高く、工期が長くなる等の欠点がある。そこで、本研究では通常の揚水により地上でサンプリングされた地下水の物理化学パラメータおよび分析値を用いて原位置の地下水水質を信頼性良く推定可能な手法の開発を行った。

本研究の具体的な内容および成果は以下のようにまとめられる。

(1) 既存水質調査のレビュー

地下の酸化還元状態の評価方法を既存水質調査のレビューにより整理した。その結果、試錐孔を用いた電極法による ORP 測定が主要な評価方法であることがわかった。また、その ORP 測定を行うに当たっては以下が勧められている：試錐孔掘削において掘削水にトレーサを混入して濃度管理し、揚水試験で得られた地下水サンプルに対する掘削水の影響を定量的に評価する；pH, ORP は原位置にて測定し、掘削水影響の低減および電極と地下水間が平衡となるよう可能であれば 2 週間以上の測定を行う；採水・分析によって主要な酸化還元対の濃度を測定し、その酸化還元反応より計算される ORP の値および測定値から原位置酸化還元反応の推定を行う。

(2) 原位置水質測定のための揚水試験法の開発と適用

原位置の信頼性の高いデータを取ることを目的として、当揚水試験において 1000m の耐圧性を持つ水質プローブを使用することで原位置物理化学パラメータ（圧力、水温、EC（電気伝導度）、pH, ORP、DO（溶存酸素））の測定を可能とし、同じく 1000m の耐圧性を持つ採水ボトルを開発することで原位置封圧採水を可能とした。サイトは日本原子力研究開発機構の幌延深地層研究センターである。この試験では約深度 600m の原位置および地上において物理化学パラメータの測定を行い、pH および ORP の値が両者で大きく異なることを確認した。また、原位置封圧採水を行うことで、ガス/水比、ガス組成の測定精度向上および鉄などの酸化還元対の分析を可能とした。

(3) 地球化学的平衡計算に基づく原位置水質推定手法の開発

・地上で得られたデータ（水温、pH、次の溶存化学種濃度:Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻、ガス/水比、ガス組成）を入力値として原位置圧力・温度における水質を地球化学的平衡計算により求める手法の検討を行った。地球化学的平衡計算には PHREEQC（アメリカ地質調査所(USGS)）を用い、上記地上データを入力値とした計算した結果、得られた pH, ORP は、原位置測定値とは大きく異なることがわかった。

・そのため、推定精度の向上を目的として、コア試験で同定された鉱物の原位置での反応を考慮することとした。pH に影響を与える鉱物としては炭酸塩鉱物が考えられ、当サイトでは calcite, siderite が同定されている。これら鉱物の反応と CO₂ の溶解反応に関与する化学種の活量に PHREEQC の平衡計算で得られた値を用いて平衡曲線を作成したところ、原位置実測値は calcite, siderite の平衡曲線上にプロットされた。これより、原位置 pH の平衡反応には calcite, siderite という炭酸塩岩が関与していることがわかった。また、ORP に影響を与える鉱物として当サイトでは pyrite, siderite が同定されている。これら鉱物を含む 8 つの酸化還元反応を選定し、pH と同様にして平衡曲線を作成したところ平衡電位は大きくばらついた。そこで、Gibbs 反応エネルギーにより卓越した反応を熱力学的に推定した結果 pyrite の酸化還元反応が最も卓越していることがわかった。また、原位置 ORP の実測値は硫酸イオン/硫化物イオンおよび goethite/siderite の平衡曲線上にプロットされたことから、原位置では pyrite の酸化還元反応が支配的であり、その反応から生じた硫酸イオンと硫化物イオンが酸化還元平衡にあること、pyrite, siderite, goethite という含鉄鉱物同士が互いに平衡状態にあることが推定された。

・以上のように、地球化学的平衡計算に原位置鉱物反応を加えた新たな pH-ORP 推定手法を考案し適用した結果、実測値：pH 6.20, ORP_SHE（標準水素電極に対する電位）-166 mV に対して推定値は pH 6.20, ORP_SHE-173~-189 mV となり、両者が良く一致する結果が得られたことから、開発した手法により原位置水質の信頼性の高い推定が可能であることがわかった。

(4) 開発した手法の適用

推定手法を幌延サイトの原位置水質分布を求めることに適用した。当サイトでは地上から穿孔された 11 本の試錐孔(深度 470~1020 m)の 28 区間において揚水試験が実施され、そのうち通常の揚水試験は 27 区間で、(2)で述べた原位置揚水試験は 1 区間で実施された。その揚水試験のデータの品質、地下水およびガス採取方法等を吟味し、14 の揚水試験を選定し、当手法を適用した。その結果、幌延サイト（約 2km 四方で深度約 600m 程度）においては pH が深度とともに酸性に移行すること（約 7~6.2）、ORP_SHE は深度約 200m 以下では-200~-300mV 程度と安定した還元性を示すことがわかった。pH のこの挙動は深度とともに CO₂ の遊離ガス量が多くなる結果と調和的であった。

また、上記により幌延サイトの地下水が硫酸イオン/硫化物イオンの酸化還元反応に規定されていることが推定された。一方で、東関東地域の深部地下水は固体イオウ/硫化物の酸化還元反応に規定されるとの報告もある。北海道北部と東関東地域と異なる 2 つの地

域の地下水がイオウの酸化還元対に規定されていたことから、日本の地下水に共通した特性か否かを調査し、日本の深部地下水の酸化還元反応に関する検討を行った。対象とした地下水は次のような様々な岩盤に胎胚する地下水である：地質年代としてジュラ紀、白亜紀、新第三期、第四紀；岩種として堆積岩、火成岩、変成岩。地下水データベースから 70 地点以上のサンプルを選択し、開発した手法を適用することで原位置 pH, ORP の推定を行った。地殻での含有量が多く、かつ酸化還元反応に係る元素（複数の価数を持つ元素）は鉄、イオウ、炭素であることから、それらの元素を含む鉱物の酸化還元反応を 7 つ想定し、Gibbs の反応エネルギーにより卓越する反応の検討を行った。その結果、pyrite/SO₄²⁻の酸化還元反応が最も卓越することがわかった。このことは pH-ORP ダイアグラム上で推定した原位置 pH, ORP の値が pyrite/SO₄²⁻の平衡曲線上にプロットされることでも確認できた。以上より、日本の多くの地下水が pyrite/SO₄²⁻の酸化還元反応に規定されている可能性が考えられた。

本研究では以上のように、地上で測定したデータから原位置における水質(特に pH, ORP)を推定する手法を開発した。その適用先として以下が考えられる。

- ・今後の放射性廃棄物処分地の選定においては、先ず文献調査が実施される。当手法によって既存の地下水データから対象サイトの原位置水質分布の推定を行うことが可能となる。
- ・また、概要調査段階（地表からの調査）において、高価な原位置揚水試験と安価な揚水試験を複数組み合わせることで、対象サイトの pH, ORP 分布を適正な費用と工期で推定可能となる。