

博 士 論 文

鉍物・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

穂 刈 利 之

要 旨

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児する地下水である：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。

Abstract

Since geological disposal of radioactive wastes and sequestration of carbon dioxide utilise deep underground rock as a waste isolation region for very long periods of time, the geochemical characteristics of these deep underground regions must be understood for safety assessments. Especially important are the pH and oxidation-reduction potential (ORP) of groundwater for safety assessments of the migration properties of isolated species. Measured pH and ORP values, however, vary greatly depending on the measuring environment. Recent developments in measurement technology have revealed that there are actually great differences between the values measured in-situ versus those measured at the surface. Although in-situ measurements are very accurate, they suffer from being much more expensive and take longer to conduct. This research developed a method for estimating reliable in-situ water conditions on the basis of physical/chemical parameters and analytical data of groundwater sampled at the surface using existing pumping tests.

The contents and results of this research are summarised as follows.

(1) A review of existing geochemical investigations

Evaluation methods for underground redox states were assessed by means of a review of existing geochemical investigations. As a result, it was found that ORP measurements using electrodes in boreholes are the main evaluation method. The following procedures were recommended for ORP measurements: In drilling a borehole, to mix a fixed content of tracer in the drilling mud, and to quantitatively evaluate the effect of the drilling mud on groundwater samples obtained in pumping tests; to measure the pH and ORP in-situ, and to measure them for more than two weeks if possible so as to purge the effect of the drilling mud and attain equilibrium between the groundwater and the electrodes; to measure concentrations of major redox couples and to estimate in-situ redox reactions using measured values of the pH and ORP and theoretical values calculated from concentrations of the redox couples.

(2) Development and application of a geochemical pumping test to measure groundwater conditions in-situ.

In order to obtain reliable data on in-situ water conditions, this geochemical pumping test was developed to allow for measurement of in-situ physical/chemical parameters (pressure, temperature, electrical conductivity (EC), pH, ORP, dissolved oxygen (DO)) using a chemical probe proven to perform at 1000-m pressure, and to enable water sampling at the in-situ pressure by developing sampler bottles proven to perform at 1000-m pressure. The geochemical pumping test was conducted at the Horonobe

Underground Research Centre of Japan Atomic Energy Agency (JAEA). This test measured the physical/chemical parameters both at depths of approximately 600 m and at the surface, which showed that there were great differences in pH and ORP values between the two. The water sampling at the in-situ pressure allowed for improved measurement accuracy for gas/water ratios and gas contents, and analysis of the redox couples concentrations, such as iron cations.

(3) Development of a means of estimating in-situ water conditions based on the geochemical equilibrium simulation

Using the input data obtained at the surface - namely water temperature, pH, content levels for the following ions: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} ; the gas/water ratio and gas contents - a means of estimating the water conditions under the in-situ pressure and temperature conditions were analysed based on the geochemical equilibrium calculation. PHREEQC (U. S. Geological Survey) was used in the geochemical equilibrium calculation. As a result, the pH and ORP values obtained using this calculation were significantly different from those measured in-situ.

Next, in order to improve the estimation accuracy, in-situ reactions of minerals identified in the core analysis were taken into consideration. Carbonate minerals could affect the groundwater pH, and calcite and siderite were identified at this site. When equilibrium curves were drawn by inputting activities obtained in the PHREEQC equilibrium calculation for those of species concerning those mineral reactions and a CO_2 dissolution reaction, the in-situ pH value was plotted on the equilibrium curves of the calcite and siderite reactions. It was found that the in-situ pH equilibrium reactions were concerned with carbonate minerals of calcite and siderite. As minerals affecting the ORP, pyrite and siderite were identified at this site. When equilibrium curves were made in the same manner as for pH after eight redox reactions including pyrite and siderite were selected, the equilibrium potentials varied from each other. By thermodynamically estimating the predominant reaction using Gibbs reaction energy, it was shown that a pyrite redox reaction predominated. The in-situ ORP value was plotted on the equilibrium curves of the sulphate/sulphide ions and goethite/siderite. It was estimated that the redox reaction of pyrite was predominant, with the sulphate and sulphide ions resulting from that reaction being in a redox equilibrium, while the iron-containing minerals - pyrite, siderite and goethite - attained redox equilibrium with each other.

As mentioned above, a new method of in-situ pH-ORP estimation, which added the in-situ mineral reactions to the geochemical equilibrium calculation, was devised and applied to a geochemical pumping test. As a result, those estimates of pH 6.20 and ORP_SHE (potential relative to the standard hydrogen electrode) -173 ~ -189 mV proved

to be in good accordance with the measured values of pH 6.20 and ORP_SHE -166 mV. It was demonstrated that this new method enabled very reliable estimates of in-situ water conditions.

(4) Application of the new estimation method

This estimation method was used to estimate the distributions of in-situ pH and ORP at the Horonobe site. Pumping tests were performed at 28 intervals for 11 boreholes (depths from 470 m to 1020 m) drilled from the surface at this site. Twenty-seven of 28 were existing pumping tests and one was a geological in-situ pumping test. After pumping tests were examined in terms of the data quality for the tests, sampling methods for groundwater and free gasses, and then this estimation method was applied to 14 pumping tests selected from the 28 tests. As a result, it was found that at the Horonobe site, which covers an area of approximately 2 km x 2 km at depths of around 600 m, the in-situ pH estimates had a tendency towards acidity with depth from approximately 7 to 6.2, and that the in-situ ORP_SHE estimates showed stable reduction states of approximately -300 mV to -200 mV below depths of about 200 m. This pH tendency was in accordance with the measurement result that the free gas content of CO₂ increased with depth.

In the above analysis, it was estimated that the in-situ groundwater at the Horonobe site may be governed by a redox reaction of sulphate/sulphide ions. On the other hand, groundwater in the eastern Kanto District was reported to be governed by a redox reaction of solid sulphur/sulphide. The groundwater in two different regions, the eastern Kanto District and northern Hokkaido, was found to be governed by redox couples of sulphur. In order to study the possibility that groundwater in Japan is governed by redox couples of sulphur, redox reactions of deep groundwater in Japan were analysed. The groundwater analysed had evolved in various rocks as follows – In terms of geological periods: the Jurassic, Cretaceous, Neogene and Quaternary Periods; As lithological classifications: sedimentary, igneous and metamorphic rocks. After groundwater from more than 70 locations was chosen from a groundwater database for Japan, the in-situ groundwater pH and ORP were estimated using the newly developed method. Since Fe, S and C are abundant in the crust and are elements involved in redox reactions (having multiple valence states), after seven redox reactions that include those elements were assumed, a predominant redox reaction was thermodynamically estimated in terms of Gibbs reaction energy. It was shown that a redox reaction of pyrite/SO₄²⁻ predominated, which was confirmed by a result that the estimated in-situ pH and ORP values were plotted on an equilibrium curve of pyrite and SO₄²⁻. Based upon the foregoing, it was deduced that the pyrite / SO₄²⁻ redox reaction likely governs the in-situ redox condition of groundwater in Japan.

This research devised a method for estimating in-situ pH and ORP using geochemical data measured at the surface. This method could be applied to as follows:

(1) In selecting potential sites for radioactive wastes disposal facilities, a literature survey must first be performed. This method permits estimations of in-situ groundwater condition distributions based on the existing groundwater database.

(2) In preliminary investigations, which are to be performed from the surface, the cost and time taken to estimate the in-situ pH and ORP distributions at a potential site are expected to be optimised by using a combination of expensive in-situ measurement pumping tests and cheaper existing pumping tests.

目次

1. 研究の背景と目的	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	7
2. 地下水の酸化還元電位に関する既存の知見	9
2.1 地下水の酸化還元状態の評価	9
2.2 ボーリング孔による地下水調査	14
2.3 電極による地下水の ORP 測定	18
2.4 まとめ	22
3. 地球化学的揚水試験による水質データの取得	23
3.1 地下水水質データの取得方法	23
3.2 採水・分析結果	32
4. 地球化学的平衡解析を用いた原位置水質推定手法の構築	39
4.1 地球化学計算コードの調査	41
4.2 地球化学的揚水試験データによる原位置水質推定手法の適用性検討	49
4.2.1 地球化学的平衡解析の入力データ	49
4.2.2 地球化学的平衡解析手法	56
4.2.3 地球化学的平衡解析の結果および考察	56
4.2.4 原位置鉱物反応による検討	62
4.3 まとめ	70
5. 幌延サイトにおける原位置水質分布の推定	73
5.1 既存地下水水質情報の整理	73
5.2 複数データによる原位置水質分布の推定	92
5.2.1 原位置 pH, ORP 分布	92
5.2.2 pH-ORP ダイアグラムによる原位置水質の検討	102
5.2.3 Gibbs エネルギーによる原位置水質の検討	109
5.3 まとめ	112
6. 日本の深部地下水の原位置酸化還元反応の推定	115
6.1 原位置酸化還元反応の推定の背景	115
6.2 推定方法	117
6.3 推定結果および考察	128
6.4 まとめ	138
7. 結論	139
謝辞	143
参考文献	145

図目次

図-1.1.1	ウランのイオン形態変化(U-O-H system, total U=1x10 ⁻¹⁰ mol/kg, 298.15 K, 1x10 ⁵ Pa) (竹野、2005)	2
図-1.1.2	従来の水質調査の流れ	3
図-1.1.3	既存の水質データ取得装置の概要	4
図-1.1.4	原位置水質調査装置の概要	5
図-1.1.5	原位置および地表における pH, ORP の観測値 (穂刈・國丸、2008)	6
図-2.1.1	英国における帯水層調査の例その 1 (Smedley & Edmunds, 2002)	10
図-2.1.2	英国における帯水層調査の例その 2 (RB: 酸化還元境界) (Smedley & Edmunds, 2002)	11
図-2.2.1	原位置と地表における ORP 観測値の経時変化(Ii <i>et al.</i> , 1997)	16
図-2.2.2	熱力学的に計算される様々な酸化還元反応の平衡電位と実測された酸化還元電位 (岩月ほか、2009)	17
図-2.3.1	様々な酸化還元対から計算された酸化還元電位と実測値 (点線は両者の一致を示す) (Lindberg and Runnells, 1984)	19
図-2.3.2	pH-ORP プロットにおける実測値と固体イオウ/溶存硫化水素の平衡線 (関ほか、2004)	20
図-3.1.1	幌延深地層研究計画における試錐孔配置および地質	24
図-3.1.2	地球化学的揚水試験装置概要	25
図-3.2.1	HDB-11 孔における水質観測データ(1)	33
図-3.2.2	HDB-11 孔における水質観測データ(2)	34
図-3.2.3	地球化学的揚水試験結果のヘキサダイアグラム	37
図-3.2.4	地球化学的揚水試験結果のパイパーダイアグラム	38
図-3.2.5	地球化学的揚水試験結果の重酸素・重水素	38
図-4.1.1	原位置水質推定手法の概要	39
図-4.1.2	PHREEQC のデータベースの一部	46
図-4.2.1	温度検層測定結果	52
図-4.2.2	原位置プローブ挿入時における物理化学パラメータ測定結果	53
図-4.2.3	HDB-11 孔の間隙水圧の深度分布	55
図-4.2.4	圧力・温度変化に伴う溶存イオンの変化	57
図-4.2.5	圧力・温度変化に伴う地下水性質の変化	58
図-4.2.6	原位置と地上とで ORP が一致する例	61
図-4.2.7	炭酸および炭酸塩鉱物の反応による pH の解析	63
図-4.2.8	熱力学的に計算される様々な酸化還元反応の平衡電位と実測された ORP(TS=1x10 ⁻⁷ mol/kg)	66

図-4.3.1	HDB-11 孔の地球化学的揚水試験による原位置地下水水質推定手法の検証	72
図-5.1.1	HDB-3 孔(160.5-200.45m)の揚水試験における流量	78
図-5.1.2	HDB-4 孔(218.45-236.53m)の揚水試験における流量	79
図-5.1.3	HDB-4 孔(281.45-299.25m)の揚水試験における流量	81
図-5.1.4	HDB-4 孔(371.9-406.5m)の揚水試験における流量	82
図-5.1.5	HDB-4 孔(407.9-520m)の揚水試験における流量	83
図-5.1.6	HDB-5 孔(331.22-402.23m)の揚水試験における流量	84
図-5.1.7	HDB-6 孔(280.95-312.00m)の揚水試験における流量	85
図-5.1.8	HDB-6 孔(363.95-409.00m)の揚水試験における流量	86
図-5.1.9	HDB-8 孔(168.01-184.06m)の揚水試験における流量	87
図-5.1.10	HDB-9 孔(216.90-257.50m)の揚水試験における流量	88
図-5.1.11	HDB-10 孔(41.33-59.88m)の揚水試験における流量	89
図-5.1.12	HDB-10 孔(445.84-469.89m)の揚水試験における流量	90
図-5.1.13	HDB-11 孔(171.00-237.05m)の揚水試験における流量	91
図-5.2.1	原位置水質解析のための入力データの一例	93
図-5.2.2	pH, ORP の地上測定値と原位置推定値	94
図-5.2.3	原位置 pH, ORP の推定値分布	95
図-5.2.4	D-1 孔のヘキサダイアグラム	96
図-5.2.5	D-1 孔の重酸素・重水素の相関	96
図-5.2.6	D-1 孔の pH に対する鉱物反応の影響	97
図-5.2.7	D-1 孔の ORP に対する鉱物反応の影響	98
図-5.2.8	遊離ガスと pH, ORP の関係	99
図-5.2.9	HDB-11 孔における間隙水中の塩素イオン濃度分布	101
図-5.2.10	炭素の pH-ORP ダイアグラム (TIC=4x10 ⁻² mol/kg)	103
図-5.2.11	Fe ²⁺ および TIC 濃度	104
図-5.2.12	鉄の pH-ORP ダイアグラム(Fe ²⁺ =1x10 ⁻⁶ mol/kg, TIC=4x10 ⁻² mol/kg)	105
図-5.2.13	鉄の pH-ORP ダイアグラム(Fe ²⁺ =4x10 ⁻⁵ mol/kg, TIC=4x10 ⁻² mol/kg)	106
図-5.2.14	イオウの pH-ORP ダイアグラム (TS=3x10 ⁻⁵ mol/kg)	107
図-6.1.1	pH-ORP プロットにおける実測値と固体イオウ/ 溶存硫化水素の平衡線 (関ほか、2004)	116
図-6.1.2	幌延サイトにおけるイオウの pH-ORP ダイアグラム(TS=3x10 ⁻⁵ mol/kg)	116
図-6.2.1	使用した地下水データの位置	118

図-6.3.1	日本各地の地下水の原位置 pH-ORP 推定値	128
図-6.3.2	原位置酸化還元反応の推定例	137
図-7.1.1	原位置地下水水質の調査システムの提案	141

表目次

表-1.1.1	水質調査方法の種類と特徴	7
表-3.1.1	地上観測機器仕様	29
表-3.1.2	地上観測センサ仕様	30
表-3.1.3	原位置センサの仕様	30
表-3.1.4	分析方法	31
表-3.1.5	アルカリ度換算表	31
表-3.2.1	物理化学パラメータの観測結果一覧	32
表-3.2.2	ガス/水比測定データ一覧	35
表-3.2.3	ガス組成分析結果	35
表-3.2.4	地下水試料の化学成分分析値	36
表-4.1.1	主要な地球化学モデリング用プログラムの機能	41
表-4.2.1	地球化学的揚水試験における物理化学パラメータ一覧	51
表-4.2.2	地球化学的揚水試験区間における水理試験の圧力値	54
表-4.2.3	pH, ORP の推定値と実測値	59
表-4.2.4	地球化学的揚水試験における原位置酸化還元反応の Gibbs 反応エネルギー	68
表-4.3.1	原位置 pH と ORP の推定結果	71
表-5.1.1	揚水試験データの整理	74
表-5.1.2	解析を行う揚水試験のデータ	75
表-5.1.3	解析を行う揚水試験の地下水分析データ	76
表-5.2.1	原位置における Gibbs の反応エネルギー一覧	110
表-6.2.1	地下水データ一覧	120 - 127
表-6.3.1	地下水の酸化還元状態を決める主要元素	128
表-6.3.2	Gibbs の反応エネルギーによる検討結果一覧	131 - 135

1. 研究の背景と目的

1.1 研究の背景

環境への影響が予想される大規模な事業を行うに当たっては、先ず事前調査によって初期データを取得し、それに基づいて事業による環境影響評価が実施される。その事業が放射性廃棄物処理施設の場合、特に建設後の閉鎖性能が重要であるため、施設の腐食や物質移行などの処分物質の漏洩予測評価に重点が置かれる。これを行うには施設建設位置（以下原位置と言う）における水理・地球化学特性が必要である。例えば、物質移行評価においては図-1.1.1（竹野、2005）に示すように、地下水の pH と酸化還元電位 (Oxidation-Reduction Potential; ORP) が重要な変数となる。つまり、ウランの場合地下深部の還元環境では UO_2 という酸化物の形態で沈殿するため、地下水とともに移行する可能性は少ないが、掘削等で大気に触れるなどして酸化環境になると、 UO_2^{2+} , $UO_2(OH)_2$, $UO_2(OH)_3^-$, $UO_2(OH)_4^{2-}$ などの形態で水に溶解し、地下水とともに移行する可能性が高くなる。また、人工バリアの影響により高 pH 環境である場合、還元環境にあっても $UO_2(OH)_3^-$ の形態となり水に溶解し、地下水とともに移行する可能性が高くなる。

なお、図-1.1.1 では横軸は pH、縦軸は Eh となっている。Eh は標準水素電極に対する酸化還元電位を表すが、慣習的に理論的（熱力学的）に算出されたものに対して用いられる。したがって、本研究においても酸化還元反応から熱力学的に算出された、標準水素電極に対する酸化還元電位を Eh と表すこととする。

測定された酸化還元電位については ORP と表記されることが多い。そのため、本研究においては測定された酸化還元電位および一般的な意味での酸化還元電位を ORP と表すこととする。

水溶液の ORP は比較電極と金属電極間の電位差として測定される。この場合、比較電極によってその電位差は変化するため、比較電極を標準水素電極とした場合の値を特に ORP_SHE (Standard Hydrogen Electrode: SHE) と呼んでおり、他の溶液の ORP と比較する際に用いられる。したがって、本研究においても、測定された酸化還元電位を標準水素電極に対する値に換算したものを ORP_SHE と表すこととする。

なお、文献から引用した酸化還元電位が標準水素電極に対する値か否かが不明な場合は ORP とだけ表すこととした。また、酸化還元電位の表記は引用した文献の表記通りとした。

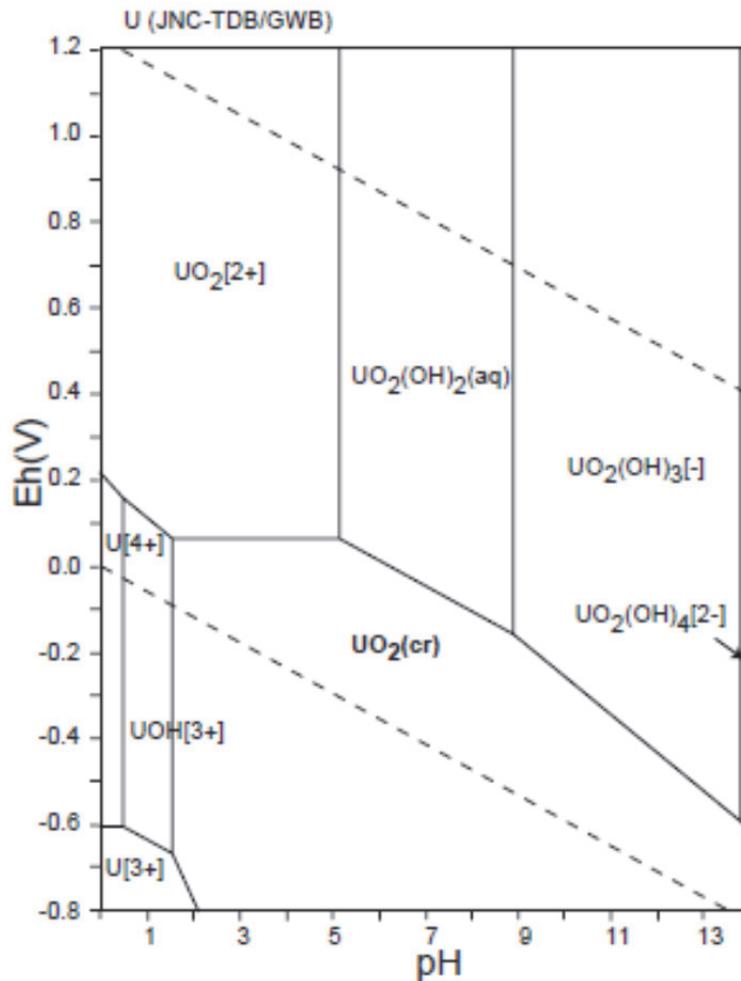


図-1.1.1 ウランのイオン形態変化(U-O-H system, total U=1x10⁻¹⁰ mol/kg, 298.15 K, 1x10⁵ Pa) (竹野、2005)

地球化学特性調査は従来地下水水質調査として次のように行われてきた (図-1.1.2)。すなわち、対象岩盤にボーリング孔を穿孔した後、所定深度から揚水し、孔口において物理化学パラメータの測定および採水・分析を行うものである。現在までにこのように取得されたデータは膨大で、その成果の一部はデータベース化され、一般に利用可能となっている。そのための装置の概要を図-1.1.3に示す。

また近年、地下の水理学的および地球化学的な安定性 (梅田ほか、2005) に期待して、放射性廃棄物の地層処分 (原子力発電環境整備機構、2004) や温室効果ガスの一つであるCO₂の地中貯留 (薛・松岡、2008) などの調査研究が進められており、その環境影響評価を行うに当たっては従来よりも対象深度が深くかつ時間スケールが長期に渡るため、より品質の高い水質データが求められるようになってきた。そこで、物理化学パラメータの原

位置測定手法や原位置封圧採水・分析手法が開発されるようになった。そのための装置の概要を図-1.1.4 に示す。

その結果、温度・圧力環境の相違および大気との接触による地下水の酸化などの原因のため、原位置水質、特に物質移行評価において重要な変数である pH と ORP の測定が従来の手法では精度よくできないことが明らかになってきた（例えば、Wikberg *et al.*, 1987; Grenthe *et al.*, 1992; li *et al.*, 1997）。pH, ORP に関する測定例を図-1.1.5（穂刈・國丸、2008）に示す。地上での観測値と原位置の値は pH, ORP ともに異なっていることが確認できる。ORP に関して言えば、地上での観測値と原位置の値は採水量の増加とともに近づく傾向は認められるものの、ORP の地上での値は原位置の値よりも酸化側にあることが確認できる。つまり、従来手法で取得したデータは地下深部の施設の設計に使用するには正確ではない可能性が出てきた。

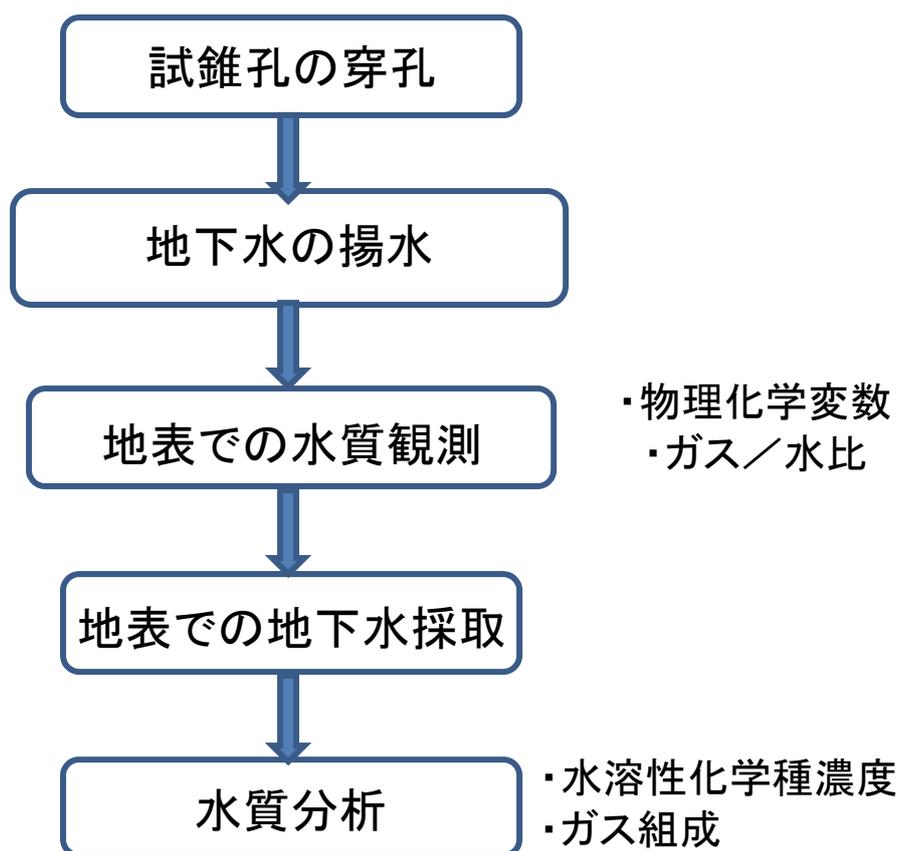


図-1.1.2 従来の水質調査の流れ

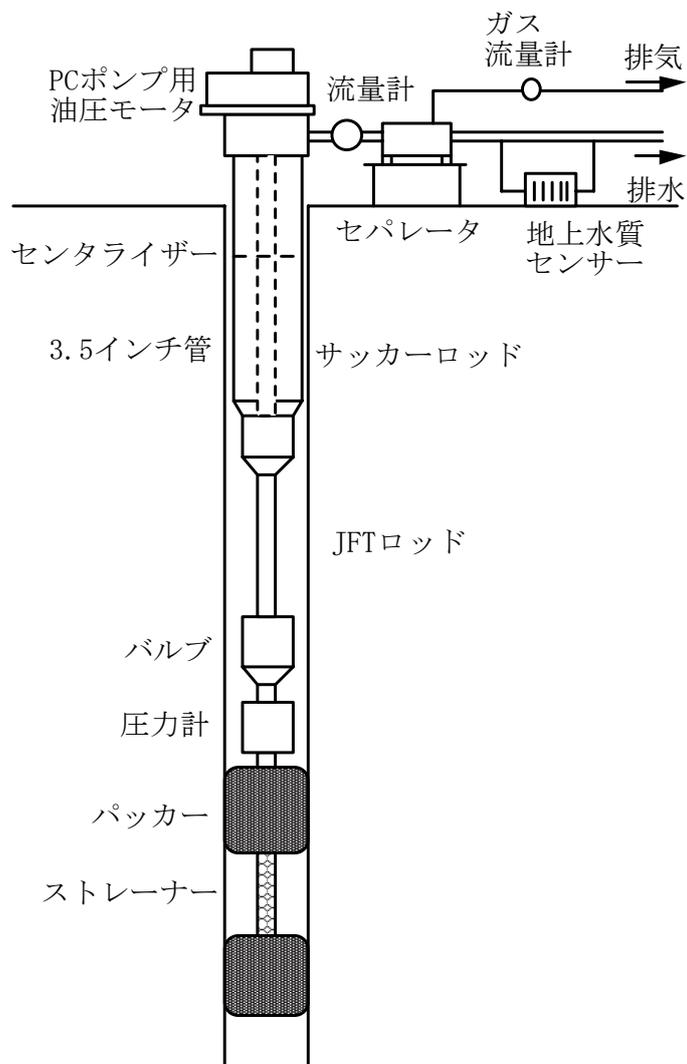


図-1.1.3 既存の水質データ取得装置の概要

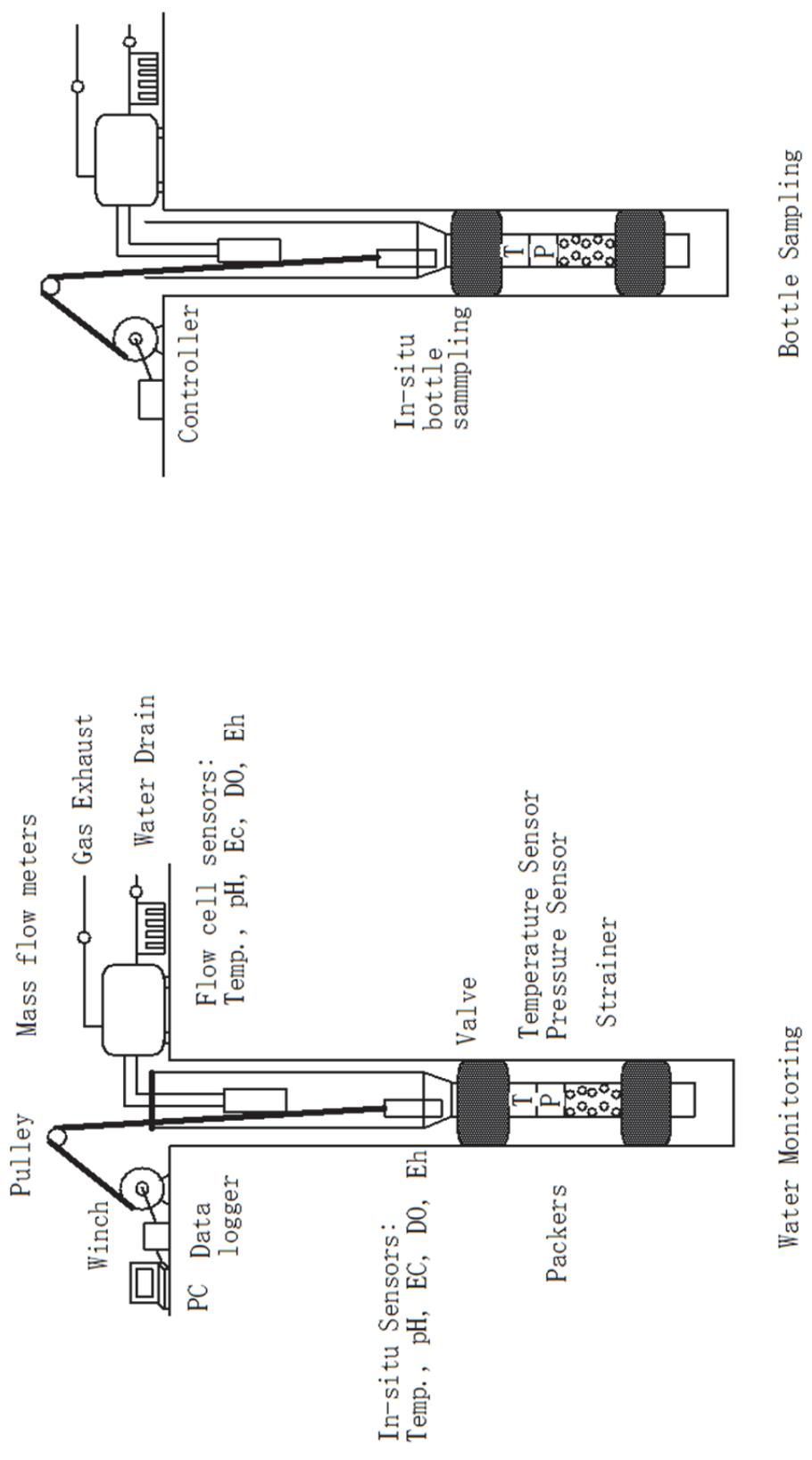


図-1.1.4 原位置水質調査装置の概要

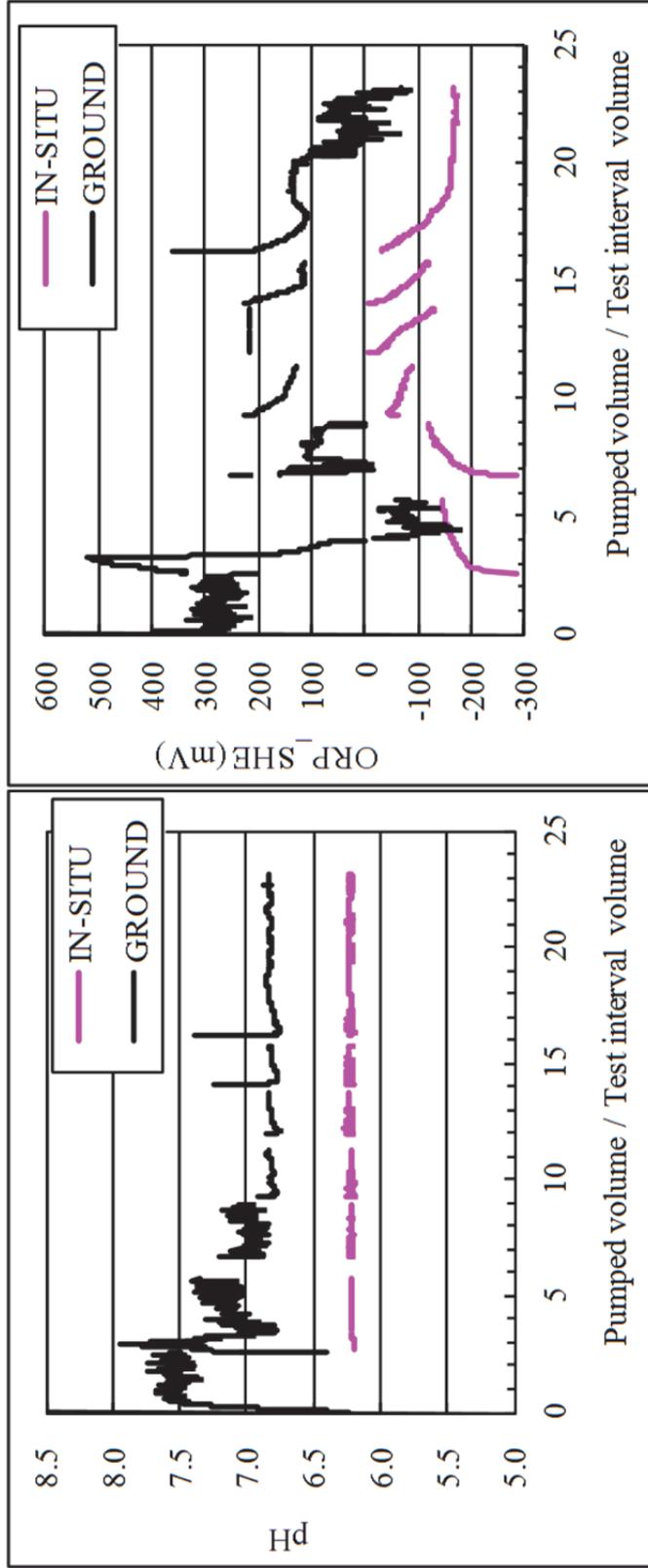


図-1.1.5 原位置および地表における pH, ORP の観測値 (徳刈・國丸、2008)

(左 : pH ; 右 : ORP_SHE)

既存の水質調査手法と近年の原位置水質調査手法の特徴を表-1.1.1 にまとめて示す。

表-1.1.1 水質調査方法の種類と特徴

調査方法	水質観測位置	採水場所	データ品質	実績	費用・工程
原位置手法	原位置	原位置封圧	高い	少ない	高い・長い (既存手法との比較)
既存手法	地上 (flow-through cell)	揚水した地下水の地上採水	大気混入および脱ガスの影響	豊富	

1.2 研究の目的

以上より、当研究では、原位置手法と既存手法とを最適に組み合わせることで、高品質な原位置水質データを適切な費用と工期で得られるようなサイト特性調査手法を提案することを目指す。そのため、当研究の目的は、既存手法で得られた水質データを用いて原位置水質を推定可能な手法を開発することとする。

当研究の成果を、放射性廃棄物処分へ適用するに当たっては次のことが考えられる。

① 予備調査段階：文献調査

既存の地下水データベースを用いて、現地調査をすることなく、対象となるサイトの原位置地下水水質（分布）の推定を行う。その推定結果は線量当量評価による安全評価にとって必要となるものである。

② 概要調査段階：地表からの試錐調査

対象となるサイトにおいて原位置揚水試験と既存の揚水試験を最適に組み合わせることで、そのサイトの原位置水質データ分布を適切な費用と工期で得られるような調査計画を提案する。

2. 地下水の酸化還元電位に関する既存の知見

本章では地下施設の安全評価を行う上で重要な変数のうち ORP に着目し、地下水の ORP の測定・推定方法のレビューを行うことでその信頼性や注意点を把握し、地下深部の ORP としてより適切な値を得るための方法をまとめる。

2.1 地下水の酸化還元状態の評価

サイト特性調査の一環として地下の酸化還元状態を評価した例と得られた知見をいくつか示す。Gascoyne(1997)はカナダ楯状地の結晶質岩の地下水を調査し、地下水組成や ORP は涵養域から流出域へと移行する過程における水-岩石反応によって変化すると報告している。地表付近の涵養域では地下水中の溶存酸素は多量の有機物によって消費されるのに対し、地下深部では岩石マトリクスと割れ目充填鉱物中の豊富な Fe^{2+} と硫化物によって還元されると ORP はおよそ -100mV まで低下し、酸化還元状態は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ に規定されている。Banwart *et al.*(1994)はスウェーデンの Aspo にある Hard Rock Laboratory(HRL)において坑道が鉛直亀裂帯を掘り抜くことによって、深部地下水の水質に変化が見られたのは浅層地下水の浸入のためとしている。しかし、深部地下水は水質変化にも関わらず依然として還元状態を保っており、それは溶存有機炭素、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、chlorite のような Fe^{2+} 含有割れ目充填鉱物が存在するからであると報告している。なお ORP 測定は地上のフローセルにおいて白金、金、炭素という 3 つの電極を用いて行っており、電極の反応性に応じて安定した ORP を取得するのに長時間を要すると述べている。Smedley & Edmunds(2002)は英国において行った帯水層調査の結果として、ORP が 300mV も変化する酸化還元境界が確認され、それを境に SO_4^{2-} 、全 Fe、Mo 等のイオンが深度とともに濃度が増加すること、ORP は滞留時間とともに低下することなどを報告している (図-2.1.1 および図-2.1.2)。

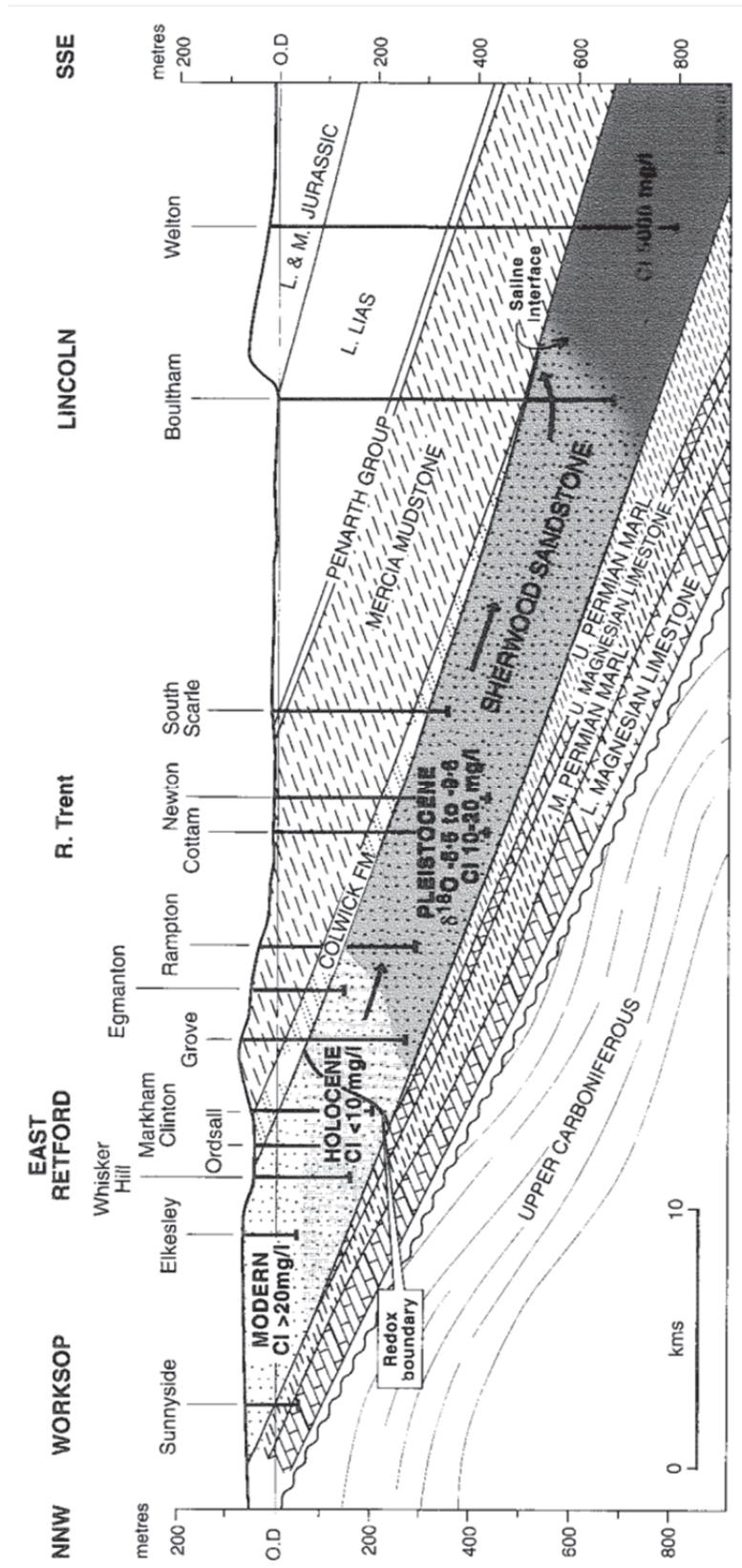


図-2.1.1 英国における帯水層調査の例その1 (Smedley & Edmunds, 2002)

Sherwood 砂岩帯水層を含む地質断面図と調査試験孔 (地下水を揚水した後、水室観測をフローセルにて実施)

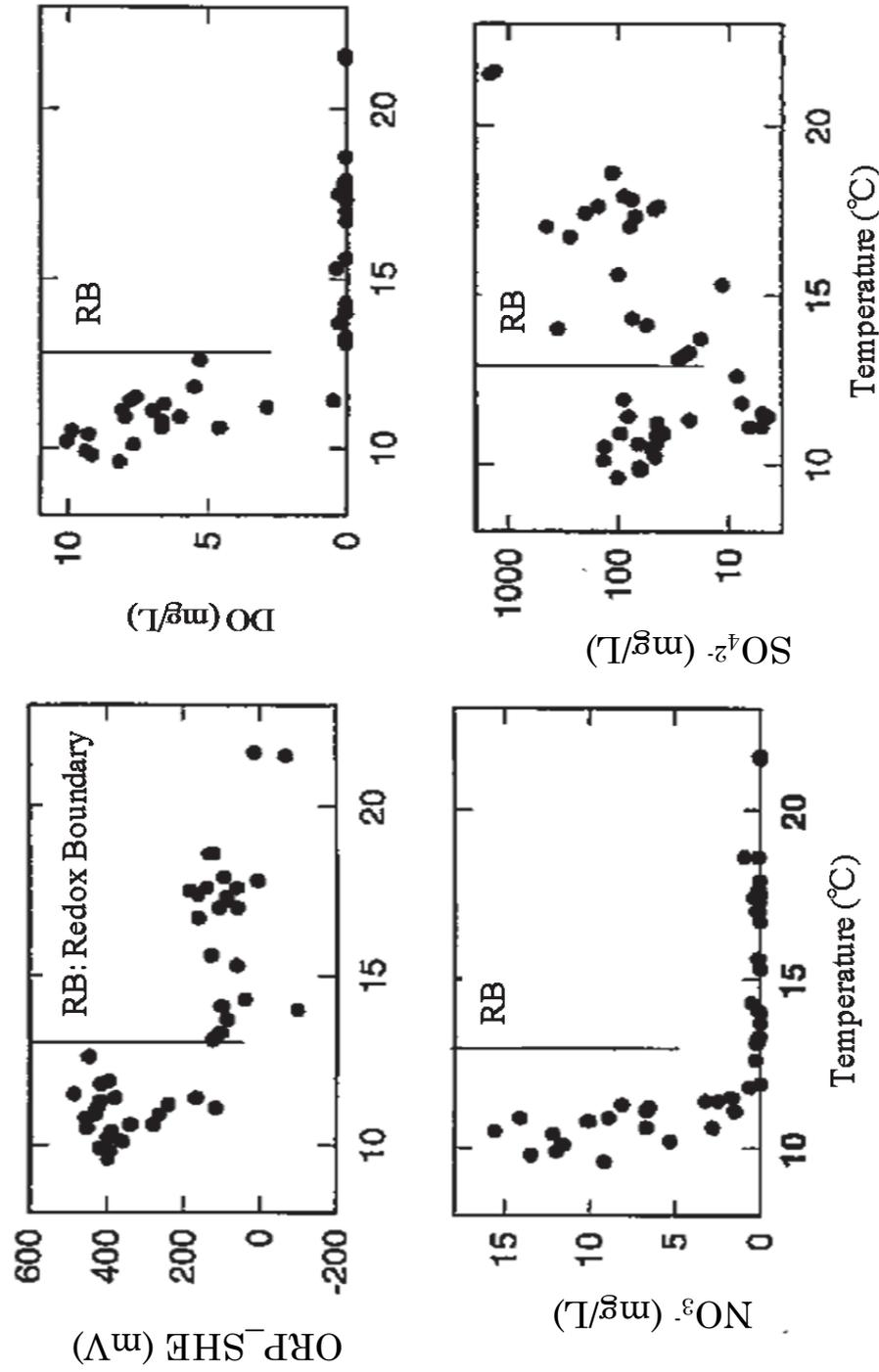


図-2.1.1.2 英国における帯水層調査の例その2 (RB: 酸化還元境界) (Smedley & Edmunds, 2002)
 温度 (地下水滞留時間に相当) と酸化還元に関する物理量

Tarits *et al.*(2006)は、フランス北西部の亀裂性花崗岩における硝酸性窒素の酸化還元状態について報告している。ORP 測定は行っていないが帯水層で揚水を行ったところ、ある区間では硝酸塩の還元と硫酸塩の増加が見られた、つまり酸素消費増大による脱窒化反応(還元反応)が起こったことが述べられている。Gomez *et al.*(2006)はスペイン中央部に位置する3つのウラン鉱山(花崗岩および片岩)において水理化学調査を行った結果を報告している。まず、地下水を揚水し地上のフローセルで pH, ORP, 溶存酸素(DO)、電気伝導度(EC)等を観測し、値の安定を確認したのち採水・分析を行っている。分析データを pH-ORP 図で整理し、調査域を大気接触環境、遷移帯、大気非接触環境の3つに分け、ほとんどのデータが遷移帯に属すると述べている。その酸化還元状態は地球化学計算コード EQ3/6 で解析した結果硫と鉄鉱、磁鉄鉱、水酸化鉄の平衡により維持され、ORP の計算値-164mV は実測値-300-0mV と調和的であるとしている。Arthur *et al.*(2006)は東濃地域の既存データの整理・検討を行い、ORP は様々な三価鉄の水酸化物間の準平衡状態によって規定される可能性を指摘している。また、同地域の地下水の pH と炭酸塩濃度は主に calcite の平衡によって規定されていると述べている。Naudet *et al.*(2004)は南フランスの処分場周辺の自然電位(Spontaneous Potential, SP)と水頭の分布を計測することで ORP 分布の推定が可能であり、汚染地下水の酸化還元フロントを同定できると報告している。

高レベル放射性廃棄物(High Level Radioactive Wastes, HLW)処分場の場合、建設前において地下は還元状態にあり、建設・操業時において坑道周辺は大気と接触するために酸化状態となり、閉鎖後は還元状態へと移行していくと考えられている(Yoshida *et al.*, 2009)。また HLW 処分場の地表近傍も建設・操業時における坑道掘削の影響による水位変動のため、同様な酸化還元状態の変化を受けると考えられる。そこで、酸化還元フロントや酸化還元状態の変動が地層の物性に与える影響の研究、つまり長期的な酸化還元状態の変動に関する研究がなされるようになった。井岡ほか(2007a)は、土岐夾炭累層中の礫岩層における主要な酸化還元反応に係る緩衝能力(硫酸還元緩衝能力)をボーリング孔による原位置観測により評価し、有機物を豊富に含む岩層が地下水の流動系路近傍に存在していても、地下水の流動系路における硫酸還元緩衝能力は長期間持続しない場合があると述べている。Sidborn & Neretnieks(2007)は花崗岩中の地下水の酸化還元状態を推定するために、地下水中の溶存化学種と割れ目充填鉱物の反応だけではなく、岩石マトリクスとの反応も考慮する解析を行った結果、長期的な酸化条件により充填割れ目の還元能力が尽きる可能性を指摘している。Anastacio *et al.*(2008)は緩衝剤としての粘土が酸化還元状態の変化に曝された場合、鉱物組成および粘土鉱物の構造が非可逆的に変化し、膨潤性能の低下をもたらす可能性があるとしている。Yoshida *et al.*(2008)は、地下の酸化還元フロントは物質の移動や遅延を制御するため HLW の長期評価にはその理解が必要であるとして、日本の還元性ケイ酸塩堆積岩の酸化還元フロントを岩石の鉱物組成・成分分析、顕微鏡観察、微生物分析によって詳細に調査した。その結果、三価鉄の水酸化物が微細間隙や鉱物境界に集積す

ることで、目に見えるような酸化還元フロントを形成することを報告しており、また、同様な反応による酸化還元フロントは HLW および LLW の処分場でも生じる可能性があるとして述べている。Drake *et al.*(2009)は酸化還元フロントに関する知見を得るため、スウェーデン南東部のサイトで開口亀裂の充填物に対して鉱物学的、地球化学的、U 系列の非平衡調査を実施した。その結果、酸化還元フロントは goethite から pyrite への転換が起こること、calcite の溶脱、Ce 濃度のプラス異常、U の有無などの現象から同定可能であったと報告している。

以上をまとめると、本研究においてレビューした酸化還元状態を評価したサイトは地下研究施設、帯水層、鉱山、廃棄物処分場と用途が異なり、かつその岩相は花崗岩、片岩、砂岩、沖積土と様々であった。しかし、地下施設の目的が異なるにもかかわらず、全ての調査においてボーリング孔が利用されており、多くの場合揚水した地下水の ORP 等の物理化学パラメータをフローセルによって計測し、イオンの分析値と併せて検討することで酸化還元反応の推定を行っていた。また、サイトによっては、直接 ORP を計測せずイオン分析値により還元反応の有無を推定したり、SP と水頭分布により酸化還元フロントの推定を行うなど、そのサイトの目的に沿った方法を取るものも見られた。また、酸化還元状態の長期的変動による影響評価は、数値計算、室内試験、ボーリング試験、鉱物学的調査など多岐にわたる手法によって、岩盤や割れ目の還元緩衝能力の変化、ベントナイトの構造・組織変化、酸化還元フロントの生成メカニズムの調査を行っている。

2.2 ボーリング孔による地下水調査

前節において、地下の酸化還元状態を評価するには、多くの場合ボーリング孔から揚水した地下水の ORP を計測していることがわかった。田中ほか(2006)は地下水調査においてボーリング孔を利用した採水方法として、洗浄用としてのエアリフト、細口径水中ポンプによる採水、ペーラーによる採水を挙げている。また、それ以外にも深部の地下水採水方法として MP システム (Eldred *et al.*, 1995)、PIEZO (細谷ほか、2000)、1000m 対応の地下水採水・測定機 (井伊ほか、1997)、コントロールボーリング用透水試験・採水複合試験ツール (宮川ほか、2004) が挙げられている。

ボーリング孔を利用した地下水の水理的調査および地球化学的調査における注意点は井岡ほか(2007b)および岩月ほか(2009)を参考にすると、次のように整理することができる。

- ① ボーリング掘削による水理的擾乱 (嶋田、1987 ; 古江ほか、2005 ; 井岡ほか、2006b ; Shapiro, 2002)
- ② 掘削水の混入 (嶋田、1987 ; 古江ほか、2005 ; 井岡ほか、2006b)
- ③ 揚水した地下水と大気との反応や圧力解放による脱ガスに起因する水質変化 (古江ほか、2005 ; 岩月ほか、2009 ; Gascoyne, 2004)
- ④ 長期観測時に電極表面の汚れ (物質の吸着等) により電気化学的環境が変化する (Whitfield, 1974; Peiffer *et al.*, 1992)。
- ⑤ 電極の反応性に応じて、ORP の安定値の取得に長時間を要する (Barnwart *et al.*, 1994; Li *et al.*, 1997)。

上記①のボーリング掘削による水理的擾乱とは、ボーリング孔に沿って複数の帯水層や割れ目帯または割れ目が存在する場合、その水頭に差があるとボーリング孔を通して目的の帯水層や割れ目帯または割れ目に他の地下水または孔内水が流入し、本来の地下水が汚染されてしまうことである。この対策としては、穿孔直後に多段式パッカーシステムを設置することによって孔内移流を防止することが勧められる (嶋田、1987 ; Shapiro, 2002)。

上記②の対策として嶋田(1987)は、ダブルパッカーと採水ポンプによる連続採水と物理化学パラメータの連続観測により、掘削水の影響が消失したことを確認してから採水を行うことを提案している。古江ほか(2005)は掘削水にトレーサを混入し、そのトレーサ濃度および掘削水の化学成分濃度を管理することで、掘削水混入の定量評価が可能であり、上記①の対策にもなると述べている。井岡ほか(2006b)はボーリング穿孔中の逸水が調査対象となる地下水の酸化還元状態に及ぼす影響を測定し、その影響を抑制するためにボーリング穿孔と揚水試験の実施に関する提案を行っている。

上記③の対策として古江ほか(2005)は、pH や ORP は原位置で測定することを提案している。井伊ほか(1997)は原位置と地表において ORP の長期観測 (図-2.2.1) を行い、原位置観測によって揚水開始後の早い段階から原位置環境を示す値を得ることができたとしている。また岩月ほか(2009)は pH や ORP の原位置測定ができない場合、pH に関しては脱

ガス量・成分と地上での値から原位置での値を推定することが可能であること、および ORP に関しては地上の値は原位置の値よりも見かけ上高く計測されている可能性を考慮し、主要な酸化還元反応について誤解釈を避ける（図-2.2.2）必要があると述べている。Apted *et al.*(2001)は地層処分の観点から酸化還元反応について調査・レビューを行い、ガスなどの揮発性化学種と高圧力環境を考慮して高圧試験装置によるデータ取得が必要と述べている。

上記④については、測定中に電極表面を溶液中で研磨する方法が提案されている (Degueldre *et al.*, 1999; 井岡ほか、2006a)。上記⑤については、地下水の物理化学パラメータの評価手法を検討した結果、原位置に電極を設置し 2 週間程度の連続観測をすることが望ましい (岩月ほか、2009) としている。

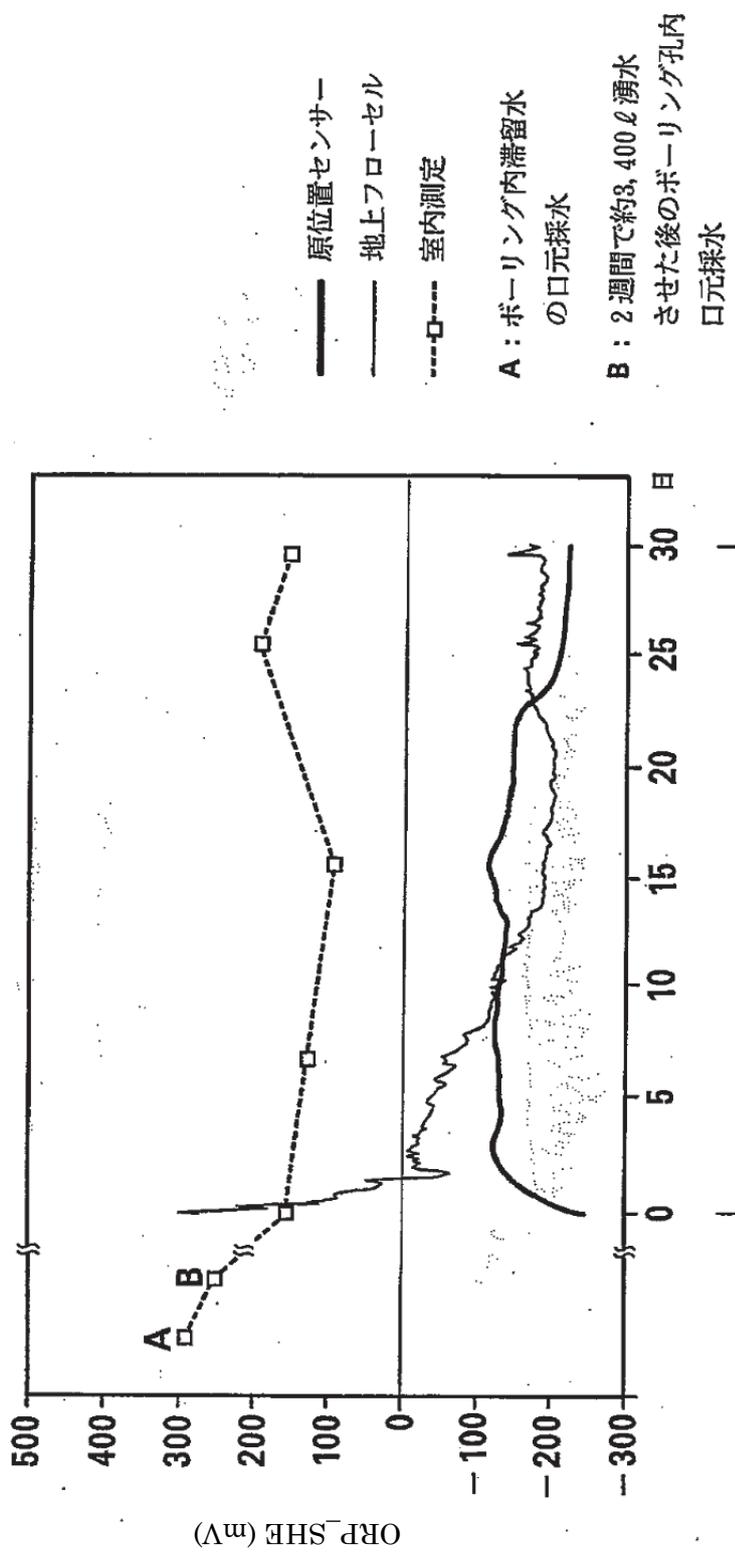
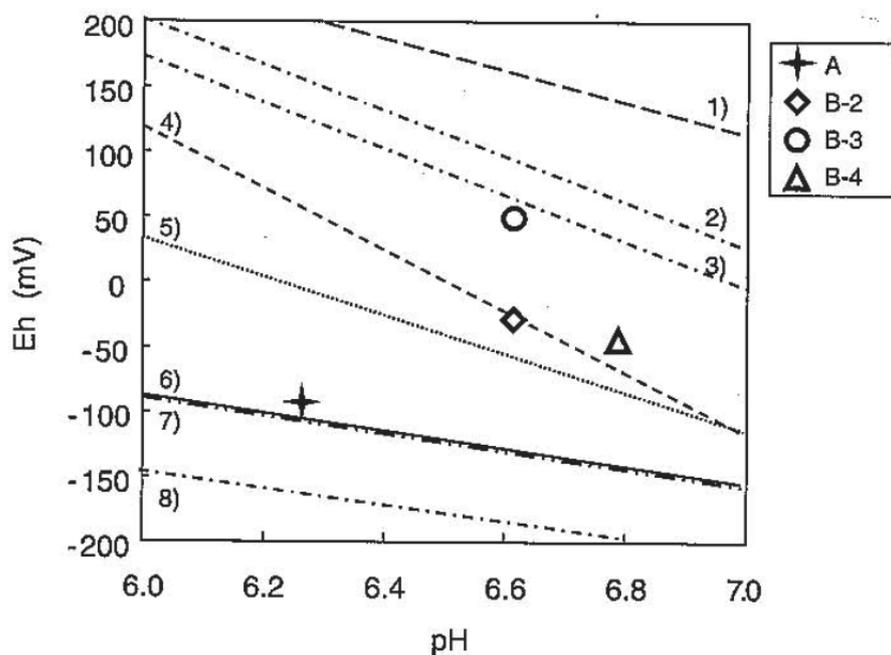


図-2.2.1 原位置と地表における ORP 観測値の経時変化(Li *et al.*, 1997)



- 1) $\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{e}^-$ ($E_0=1.078$; Langmuir,1997)
- 2) $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{am}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ ($E_0=0.975$; Langmuir,1997)
- 3) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ ($E_0=0.95$; Stumm and Morgan,1996)
- 4) $\text{Fe}_3(\text{OH})_{8(\text{s})} + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ ($E_0=1.102$; Langmuir,1997)
- 5) $\text{Fe}_3(\text{OH})_{8(\text{s})} + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{FeCO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ ($E_0=1.126$; Langmuir,1997)
- 6) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{FeS}_2 (\text{Pyrite}) + 8\text{H}_2\text{O}$ ($E_0=0.362$; Langmuir,1997)
- 7) $\text{SO}_4^{2-} + \text{FeCO}_3 + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{FeS}(\text{s}) + \text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$ ($E_0=0.280$; Stumm and Morgan,1996)
- 8) $\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ ($E_0=0.249$; Drever, 1988)

図-2.2.2 熱力学的に計算される様々な酸化還元反応の平衡電位と実測された酸化還元電位 (岩月ほか, 2009) 凡例中の A : 原位置 ; B-2 : 地上 (棒状電極) ; B-3 : 地上 (点電極) ; B-4 : 地上 (棒状電極)

2.3 電極による地下水の ORP 測定

前節において、ボーリング孔を利用した電極法による ORP 測定の問題点が指摘された。ここではその影響を更に詳細に検討する。電極を用いての ORP 測定については、地下水中の酸化還元反応が非平衡である場合、測定値を代表値として扱えない場合があるとされる。例えば、Lindberg and Runnells(1984)は様々な地域の地下水の分析値 611 点を用いて計算した結果、地下水中の酸化還元反応は一般的に平衡にはないことを明らかにした。個々の地下水試料に存在する複数の酸化還元対によって酸化還元電位(Nernst 式)を計算したが、ORP の計算値は互いに一致せず、また白金電極による実測値とも一致しなかった(図-2.3.1)と報告している。また、Stefansson *et al.*(2005)はアイスランド北部の自然水 250 以上の試料を分析・解析した結果、個々の地下水試料において酸化還元対ごとに計算される酸化還元電位は互いに異なり、その傾向は温度や年代に関係なく認められた、つまり自然水の酸化還元状態は非平衡であると結論している。

これに対して実測した ORP と計算値が一致する例もある。例えば、関ほか(2004)は関東地方東部の大深度温泉の水質を調査し、DO 濃度が非常に低い試料の酸化還元電位は硫化物-固体イオウの酸化還元対から計算される値と良い相関を示したと報告している(図-2.3.2)。Nordstrum(1986)はスウェーデンのサイト特性調査で得られた結果から酸化還元状態を調査したところ、白金電極による実測値と硫酸塩-硫化物という酸化還元対による計算値が一致したことは、スウェーデンの深部結晶質岩の地下水において溶存硫化物が卓越した電極活性化学種であることを示すものであると述べている。また、Grenthe *et al.*(1992)は、深部地下水の ORP を実測した結果、その値は安定してかつ再現性があり、水酸化第二鉄と二価鉄の酸化還元反応による計算値とよく一致する例を報告している。

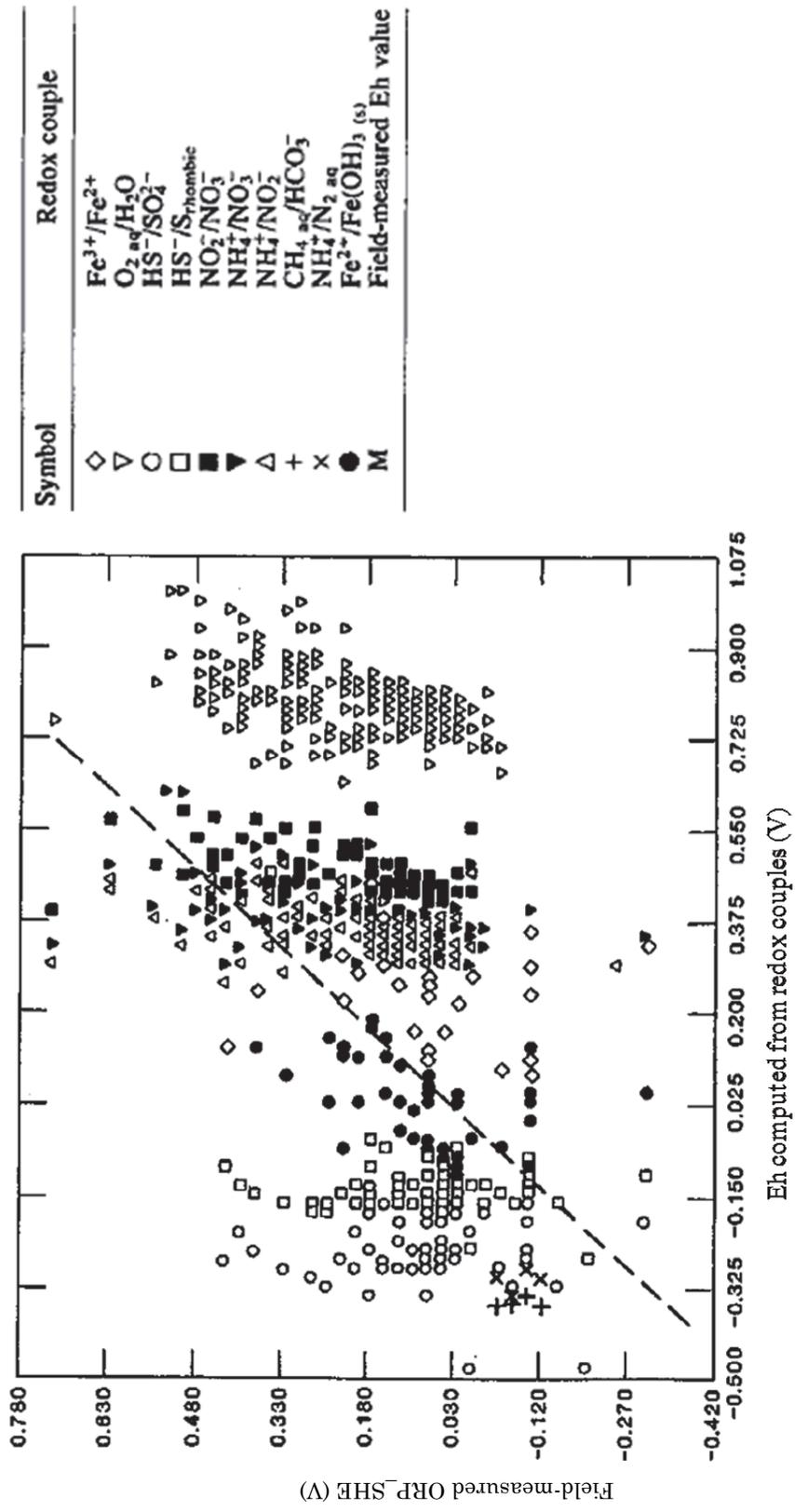


図2.3.1 様々な酸化還元対から計算された酸化還元電位と実測値 (点線は両者の一致を示す) (Lindberg and Runnells, 1984)

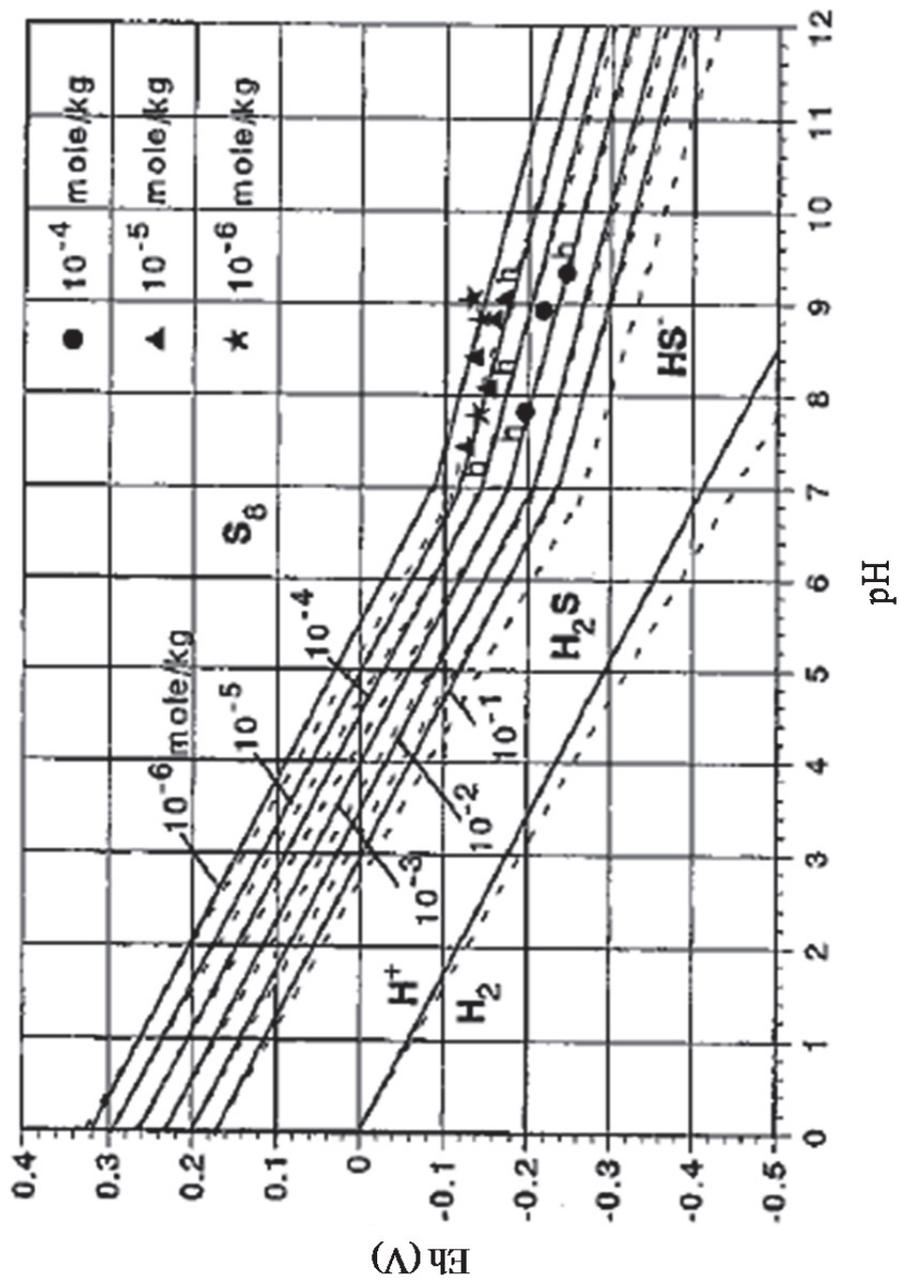


図-2.3.2 pH-ORP プロットにおける実測値と固体イオウ／溶存硫化水素の平衡線 (関ほか、2004)

ORP 測定は、前二者の場合地表で行われており大気との接触による影響が考えられること、関ほか(2004)の場合も同様であるが DO によりデータの分別を行っていること、後二者の場合原位置測定であることを考慮すると、ORP の実測値と計算値が一致しない原因として大気による汚染があるのかもしれない。これに対しては、ORP の測定値は酸素が存在しない条件でのみ意味を持つという意見もある（間中、2000）。

ORP の実測値と計算値が一致しない原因として間中(2000)は電極の不品行、ある種の酸化還元対が電極に対して不活性であること、混成電位（見かけの平衡電位：本来の酸化還元対の電位ではない）の影響を挙げている。

Nordstrom(2000)は白金電極による ORP 測定は全鉄濃度が 1×10^{-5} mol/kg 以上の場合に限り役立つとしている。また、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} や硫化物などの酸化還元対の濃度を計測し、地球化学モデルで活量の計算を行うことで酸化還元状態を推定することの信頼性は高いとしている。

Wikberg *et al.*(1987)は ORP 測定に際して、ある電極が触媒反応により誤った計測値を示すのを判定するため炭素, Pt, Au の 3 電極を使用した。測定値はいずれも同じ値を示したがその値に達するまでの安定時間は炭素, Pt, Au の順に短かったと述べている。井伊ほか(1997)は同じ 3 種類の電極を用いて測定した結果、安定に要した時間は Au, 炭素, Pt の順に短くなったと述べており、今後データを集めて性能評価の検討をすべき課題としている。

2.4 まとめ

地下の酸化還元状態の評価方法と得られた知見を既存文献により整理した。その結果、主要な評価方法としてボーリング孔を用いた電極法による ORP 測定が挙げられたため、それについて概観し、現状と課題を整理した。地下深部の ORP 測定に関して以下のようにまとめることができる。

ORP 測定を電極法で行う場合、地上においてフローセル内で測定する手法が取られてきたが、空気混入の影響を避けるのが困難(Grenthe *et al.*, 1992; Gascoyne, 2004)であることがわかってきたため、次第に原位置における測定が併せて行われるようになってきた。しかし、原位置においても地下水と電極との非平衡や電極表面への汚れ等の付着によって正確な値が得られない(Macalady *et al.*, 1990)時もある。その対策として複数の電極(Banwart *et al.*, 1994)を用いたり、電極表面を研磨しながら測定する手法(井岡ほか, 2006a)が考案されるようになった。一方、採水試料の主要な酸化還元対を分析した値を用いて Nernst 式で ORP を算出することもできる。酸化還元対の一方が検出できない場合、地球化学計算コードを用いて酸化還元対の活量を計算し、Nernst 式で ORP を算出する(Macalady *et al.*, 1998)こともできる。地下深部における酸化還元状態を調査するには、穿孔管理を行ったボーリング孔を利用して原位置において pH, ORP を 2 週間程度連続観測(古江ほか, 2005; 岩月ほか, 2009)することに加えて、採水・分析によって主要な酸化還元対濃度を把握し ORP の推定を行うなど複数の手法を組み合わせる方法が勧められる(Christensen *et al.*, 2000)。

放射性廃棄物処分では、地上からのボーリング調査が実施される概要調査段階以降において、上記の方法で適切な ORP を測定することができると考えられる。しかし、その前の段階である文献調査段階においては先ず既存水質データ(例えば、浅森ほか, 2003)の利用が考えられる。これらのデータは広範囲に渡りかつ膨大であるが、原位置において pH, ORP を測定したデータは皆無である。これらのデータにはほぼ主要イオン濃度や地上における pH、水温などの値が記載されている。そこで、これらのデータから原位置における pH, ORP の推定を行うことができれば、その後の調査計画および環境影響評価を精度よくかつ効率よく進めることができると考えられる。

また、多くの場合地下は還元状態にあるが、放射性廃棄物処分場の建設・操業時には酸化状態に、閉鎖後は再び還元状態になりうるなど酸化還元状態が時間的に変動する可能性がある。したがって、長期にわたる評価が必要な放射性廃棄物処分場においては、上記の方法で適切な ORP を測定するだけでなく、酸化還元状態の長期的変動評価も併せて行う必要がある。

3. 地球化学的揚水試験による水質データの取得

3.1 地下水水質データの取得方法

日本原子力研究開発機構(Japan Atomic Energy Agency: JAEA)は幌延深地層研究計画の一環として一部のボーリング孔(HDB-11号孔)において地球化学的揚水試験を行い、原位置および地上における水質観測データを含む様々な地球化学的データの取得を行った。ここでは、HDB-11孔のボーリング調査において実施した原位置および地上水質測定データをまとめる。

まず、北海道に位置する幌延深地層研究計画の実施場所、調査孔配置、周辺の地質を図-3.1.1に示す。

地球化学的揚水試験は深度1020mの鉛直孔(HDB-11)の深度約600mの区間で実施された。その孔に沿った地質は地表から深度460mまでは珪藻質泥岩から成る声間層、それ以下は硬質頁岩から成る稚内層に区分されている(松井ほか、2006)。また、この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(Yamamoto et al., 2006)：

- ・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。

試験対象は深度606.00～644.15 mabh (L=38.15 m)であった。

試験の手順は次のとおりであった：

- ①試験装置を所定深度に設置する
- ②パッカー拡張
- ③間隙水圧測定
- ④原位置水質センサーを所定深度に設置する
- ⑤揚水ポンプおよび地上の水質センサー設置
- ⑥揚水を開始し物理化学パラメータの観測を原位置と地上で行う
- ⑦揚水を終了し、揚水ポンプおよび地上の水質センサー撤去
- ⑧原位置水質センサー撤去
- ⑨ピストン式サンプラーによりバッチ式原位置封圧採水を行う(ポンプで揚水しながら)
- ⑩ ④～⑨を計6回繰り返す。採水期間は1回目～5回目：1.5日、6回目：7日
- ⑪パッカー収縮
- ⑫試験装置撤収

試験装置の概要を図-3.1.2に示す。

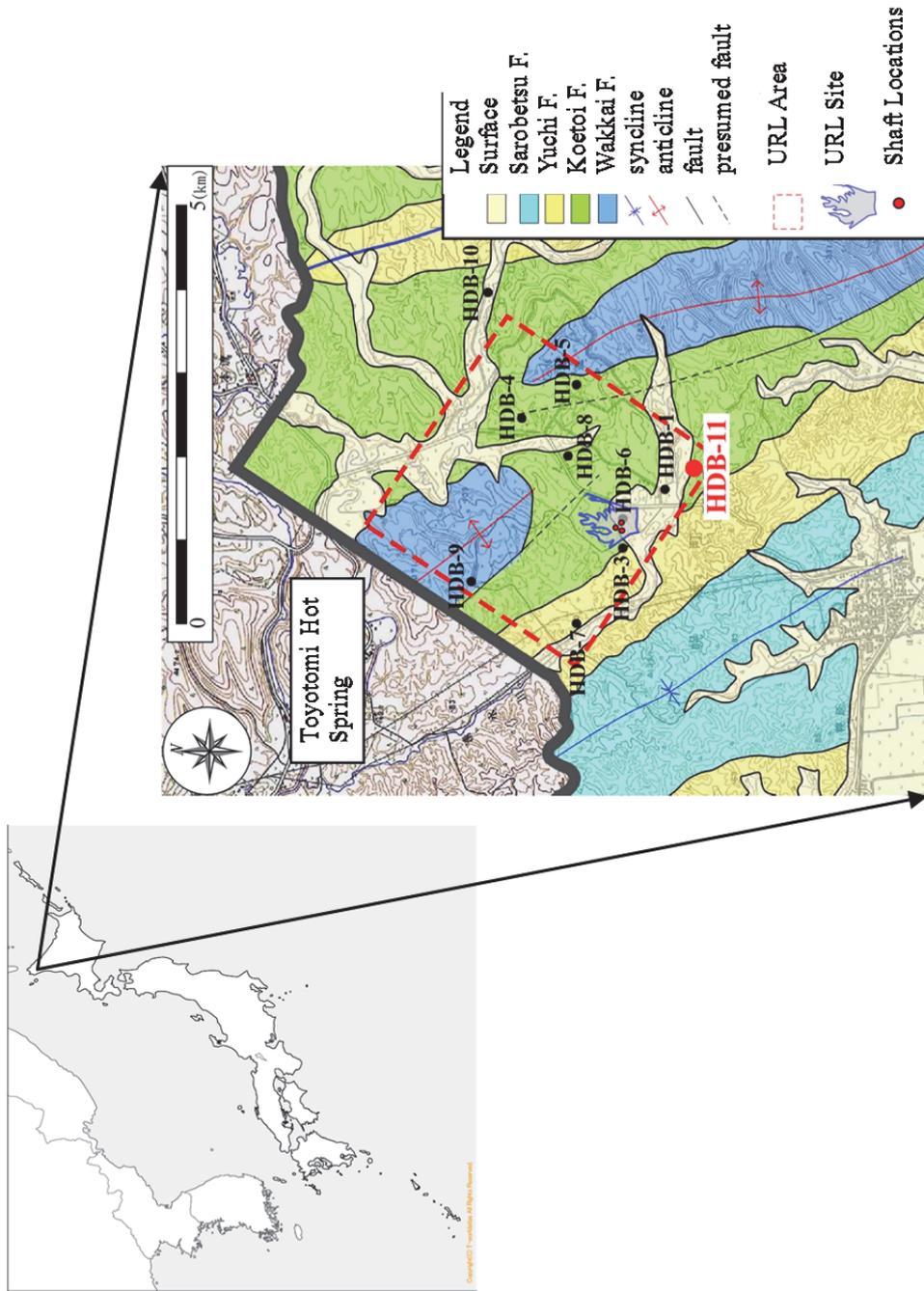


図-3.1.1 幌延深地層研究計画における試錐孔配置および地質

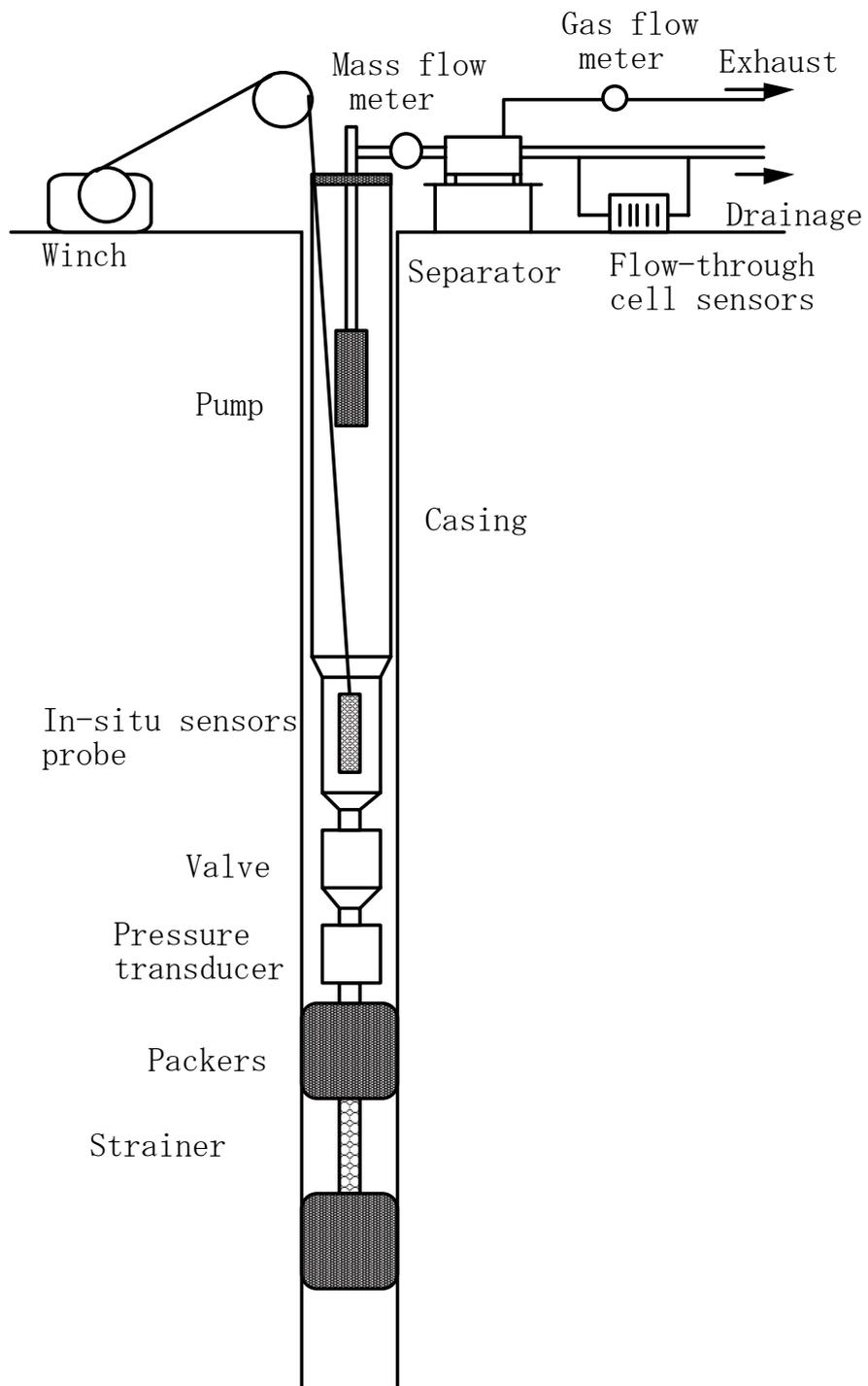


图-3.1.2 地球化学的揚水試験装置概要

地上および原位置において使用した水質観測装置の仕様を表-3.1.1～表-3.1.3に示す。原位置水質観測装置はIDRONAUT社製 OSEAN SEVEN 303である。

ガス／水比の測定は次の3手法で行った：

- 1) 揚水中の地上における地下水流量測定（電磁流量計および積算流量と時間から計算した値）および遊離ガスの電磁流量計測定
- 2) 揚水終了後に行う原位置封圧採水試料を用いる測定：実験室で封圧容器の圧力を大気圧開放し、遊離ガスを水上置換法で計測する。地下水量は封圧容器内に残った水量として計量する
- 3) 原位置封圧採水試料を用いる測定：実験室で封圧容器を真空引きした耐圧密閉容器につなぎ圧力を開放し、耐圧容器内の圧力よりガス量を計算する。その後、耐圧容器からガス成分分析用の試料を採取する。耐圧容器内に残った水を地下水量として計量する。

地下水からの遊離ガスの採取は上記のガス／水比の測定3)による。採取したガス試料はガスクロマトグラフ（ジーエルサイエンス（株）製 GC-390）により成分分析を行った。

地下水の採水は Fe, Mn の redox pair 分析用試料以外は次のように行った：揚水終了後に原位置封圧採水を行い、現場にて封圧容器を開封し地下水をポリエチレン瓶に移し替えて分析所に送付した。Redox pair 分析用試料は封圧採水容器ごと分析所に送付し、窒素置換した吸入瓶とグローブボックスを用いて採取・分析を行った。

地下水試料は 0.45 μm メンブランフィルターを用いて吸引ろ過をした後に分析に供した。主な水質分析項目の分析方法を表-3.1.4に示す。HCO₃および CO₃の濃度はアルカリ度と pH 値からもとめた（表-3.1.5）。トレーサ（ソディウムナフチオネート）は現場において蛍光光度法（島津製作所製 RF-1500）にて分析した。

Fe, Mn については、雰囲気制御したグローブボックス内において比色した試料を通常の分光光度計で測定した。

表-3.1.4に示されていない以下の成分については次のように分析した。

・有機酸分析

① フミン酸・フルボ酸

フミン酸およびフルボ酸の分析は以下の方法で行った。まず試料 500 ml に希塩酸を加えて pH を 1.5 とし、一晩放置しフミン酸を沈殿させた。試料をメンブランフィルターでろ過し、残さはフミン酸の定量に、ろ液はフルボ酸の定量に用いた。残さを水で水洗後、残さに水酸化ナトリウム溶液 5 ml を加えて溶解し定容とした。蛍光分光光度計（日立製作所製 U-1100）を用いてフミン酸を測定した。なお励起波長は 330 nm、測定波長は 435 nm とし

た。また、ろ液は同じく蛍光分光光度計（日立製作所製 U-1100）を用いて測定しフルボ酸を定量した。なお、励起波長は 330 nm、測定波長は 435 nm とした。

② 酢酸・蟻酸

酢酸・蟻酸の測定はイオンクロマトグラフ法（DIONEX 社製 4500I, 分離カラム：AS6, 検出器：電気伝導度検出器）にて行った。

・同位体分析

① 酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$)

水試料 250 μl をガラスバイアル（容量 1 ml）に入れて、グローブバッグ内で、ヘッドスペースに市販 CO_2 ガスを満たしたのちに、シリコンセプタム付キャップで蓋をした。この状態で 40°C のブロックバスにセットして 9 時間以上静置した。この操作で、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 間での酸素同位体交換反応により、 CO_2 ガスは、水の酸素同位体比に応じた同位体比組成に固定される。この CO_2 ガスをオートサンプラーにより質量分析計（Micromass 社製 OPTIMA）に導入し（途中コールドトラップを用いて水分を除去する）、同位体比を測定した。

$\delta^{18}\text{O}$ は次の関係から求めることができる。

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{sample}} - ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}] / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} \times 1000$$

ここで、SMOW: 標準海水, sample: 供試体

② 水素同位体比 (δD)

水試料は、ファインピペットを用いて約 3 μl 採取し、反応容器（グリースレスストップコック付パイレックス反応管）内で約 1 g の金属亜鉛と真空下 410°C で 2~5 時間反応させ、 H_2 ガスを発生させた。このガスを質量分析計（Micromass 社製 OPTIMA）に導入して同位体比を測定した。

δD は次の関係から求めることができる。

$$\delta\text{D} (\text{‰}) = [(\text{D}/\text{H})_{\text{sample}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}] / (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}} \times 1000$$

ここで、D: 重水素, SMOW: 標準海水, sample: 供試体

③ トリチウム (T)

ろ過・蒸留した試料（1~2 l）を過酸化ナトリウムとともに電解セルに入れて約 125 時間電解濃縮を行った。電解濃縮試料に乾燥した CO_2 ガスを約 15 分間通気し、再度蒸留を行った。このうち 10 ml を低カリガラスバイアルに分取し、液体シンチレーター 10 ml を加え、振り混ぜた後冷暗所に一昼夜静置した。この試料を液体シンチレーションアナライザー（Packard 社製 2250CA）により β 線測定（50 分間 \times 10 回繰り返し測定）を行った。

④ 塩素同位体比 ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$)

試料水はイオン交換クロマトグラフィーにより塩化物イオンを分離し、硝酸銀添加および遠心分離法により、加速器質量分析器 (AMS) の供試体となる塩化銀 (AgCl) を沈殿させる。通常はこの作業を 2 度繰り返す。AMS による $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 分析においては、試料中に含まれる ^{36}S の影響を受けるため、上記の AgCl の精製を行う。これには AgCl の沈殿物を蒸留水およびアンモニア溶液により洗浄し、遠心分離法により再沈殿させる作業を数回繰り返す。このようにして精製された AgCl 沈殿物をオープンにて乾燥させ、AMS の供試体として仕上げる。分析に必要な AgCl 供試体は 5~25mg である。

⑤ イオウ同位体比 ($^{34}\text{S}/\text{S}$)

硫酸イオン濃度の低い (<約 50mg/l) 試料は加熱により適宜濃縮する。試料は 0.45 μm メンブランフィルターを用いて吸引ろ過した後分析に供する。試料を強酸性にして煮沸した後、塩化バリウム溶液を加え、硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させる。これをろ別し、乾燥した後、シリカおよび五酸化バナジウムと混合し、真空下で 900°C に過熱し、金属銅により還元して SO_2 ガスとし、精製して質量分析計にて同位体比を測定する。

⑥ ストロンチウム同位体比

試料は 0.45 μm メンブランフィルターを用いて吸引ろ過した後分析に供する。試料に塩素とフッ素を加えて分解し、陽イオン交換樹脂により Sr を分離精製した後、フィラメントに塗布して表面電離型質量分析計で同位体比を測定する。

また、水質に影響を与えるものとして原位置における鉱物-水反応が考えられる。鉱物学的試験としてはコアを用いた顕微鏡観察 (岩石薄片を用いた顕微鏡観察、写真撮影後のモード分析) および粉末 X 線回折を行うことで、鉱物の同定を行った。

表-3.1.1 地上観測機器仕様

測定項目 形式	pH, EC, 水温		ORP (Pt, Au)	DO
	WM-50EG*			
測定範囲	pH	0.00~14.00	0~±2000 mV	0~20.00 mg/L
	EC	0~200.0 μS/m		
		0~2.000 mS/m		
		0~20.00 mS/m		
		0~2.000 S/m		
温度	0~200.0 S/m			
繰返し性 (計器本体)	温度	0~100°C	±0.1mV±1digit	±0.02 mg/L±1digit
	pH	±0.01pH±1digit		
	EC	±0.5% F.S.		
	温度	0.1°C±1digit		
出力	pH	±700 mV (pH 0~14)	±1V (0~2000 mV)	DO 0~1 V F.S.
	EC	0~1 V F.S.		
	レンジ	100 mV/レンジ		
	温度	0~1V (0~100°C)		
動作温度	0~40°C			0~40°C

* : 東亜DKK製

表-3.1.2 地上観測センサ仕様

電極種類	PH	EC	ORP(Pt)	ORP(Au)	比較	DO
形式	GST-5721C*	CT-57101B*	PST-5721C*	HA-105*	HS-205C*	OE-470BA*
種類	複合電極		複合電極			隔膜型電極
測定範囲	pH 0~14	100 μ S/m ~10 S/m				0~20 mg/L
使用温度	0~100℃	0~100℃	0~100℃	0~60℃	0~60℃	0~50℃
内部液	3.3 mol/L KCl		3.3 mol/L KCl		飽和 KCl	
備考	水温を出力					

* : 東亜 DKK 製

表-3.1.3 原位置センサの仕様

項目	測定範囲	誤差	分解能	測定間隔
圧力	0~1,000 dbar	0.05 % F.S.	0.0015 % F.S.	50 ms
温度	-1~50℃	0.005 ℃	0.001 ℃	50 ms
電気伝導度	塩水 0~64 mS/cm	0.005 mS/cm	0.001 mS/cm	50 ms
	淡水 0~6,400 μ S/cm	1 μ S/cm	0.1 μ S/cm	50 ms
溶存酸素濃度	0~25 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	3 s
pH	0~14 pH	0.01 pH	0.001 pH	3 s
酸化還元電位	+/- 1000 mV	1 mV	0.1 mV	3 s

表-3.1.4 分析方法

分析項目	分析方法
トレーサ	ナフチオン酸ナトリウム(蛍光分光光度法)
Na ⁺	炎光光度法 (JIS K 0101 47.1)
K ⁺	炎光光度法 (JIS K 0101 48.1)
NH ₄ ⁺	インドフェノールブルー吸光光度法 (JIS K 0101 36.2)
Li ⁺	ICP発光分光法
Ca ²⁺	ICP発光分光法 (JIS K 0101 49.3)
Mg ²⁺	ICP発光分光法 (JIS K 0101 50.3)
Sr ²⁺	ICP発光分光法
Se	水素化合物発生原子吸光法 (JIS K 0102 67.2)
P	全リン(硝酸-過塩素酸分解法) (JIS K 0101 43.3.2)
I ⁻	イオンクロマトグラフ法
T-Mn	ICP発光分光法 (JIS K 0101 58.4)
溶存Si	溶存およびコロイド状シリカ(ICP発光分光法) (JIS K 0101 44.2)
Ti ⁴⁺	ICP発光分光法
Fe ³⁺	フェナントロリン吸光光度法 (JIS K 0101 60.1) ICP発光分光法 (JIS K 0101 60.4)
Fe ²⁺	フェナントロリン吸光光度法 (JIS K 0101 60.1)
T-Fe	ICP発光分光法 (JIS K 0101 60.4)
Al ³⁺	ICP発光分光法 (JIS K 0101 59.4)
F ⁻	イオンクロマトグラフ法 (JIS K 0101 47.18)
Cl ⁻	イオンクロマトグラフ法 (JIS K 0101 32.5)
Br ⁻	イオンクロマトグラフ法 (JIS K 0101 34.2)
NO ₃ ⁻	イオンクロマトグラフ法 (JIS K 0101 37.2.5)
NO ₂ ⁻	イオンクロマトグラフ法 (JIS K 0101 37.1.2)
SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ法 (JIS K 0101 42.4)
H ₂ S	メチレンブルー吸光光度法 (JIS K 0101 40.1)
Mアルカリ度	酸消費量(pH4.8) (滴定法) (JIS K 0101 14.2)
Pアルカリ度	酸消費量(pH8.6) (滴定法) (JIS K 0101 14.2)
TOC	燃焼酸化-赤外線式TOC分析法 (JIS K 0101 20.1)
TIC	燃焼酸化-赤外線式TOC分析法 (JIS K 0101 20.1)

表-3.1.5 アルカリ度換算表

条件	計算式
Pアルカリ度=0のとき Mアルカリ度=HCO ₃ ⁻	M[meq/l] × 61.018
2×Pアルカリ度<Mアルカリ度のとき 2×Pアルカリ度=CO ₃ ²⁻ Mアルカリ度-2×Pアルカリ度=HCO ₃ ⁻	2P[meq/l] × 30.05 (M-2P)[meq/l] × 61.018
2×Pアルカリ度=Mアルカリ度のとき 2×Pアルカリ度=CO ₃ ²⁻	2P[meq/l] × 30.05
Pアルカリ度<Mアルカリ度<2×Pアルカリ度のとき 2×Pアルカリ度-Mアルカリ度=OH ⁻ 2×(Mアルカリ度-Pアルカリ度)=CO ₃ ²⁻	(2P-M)[meq/l] × 17.008 2(M-P)[meq/l] × 30.05
Pアルカリ度=Mアルカリ度のとき Pアルカリ度=OH ⁻	P[meq/l] × 17.008

計算で用いた元素の原子量は次のとおり : H=1.008, C=12.01, O=16.00

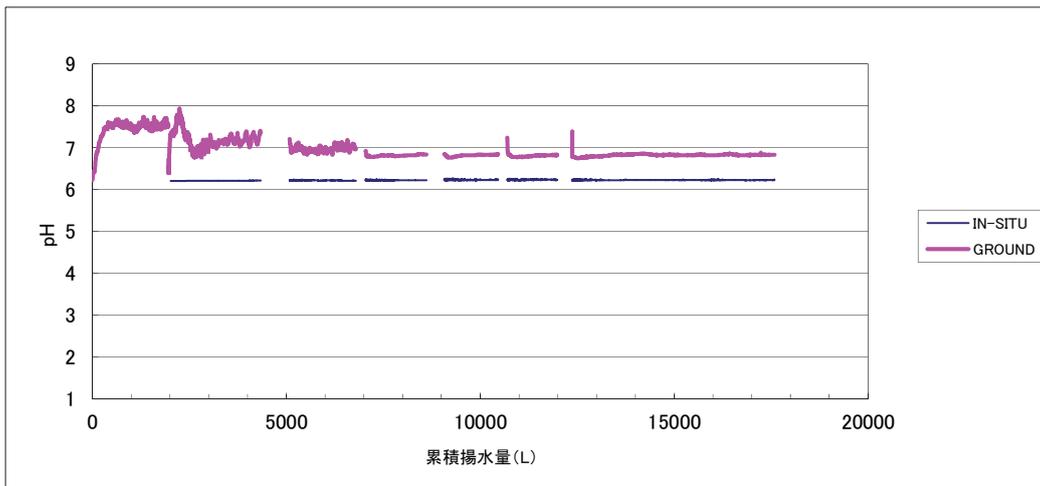
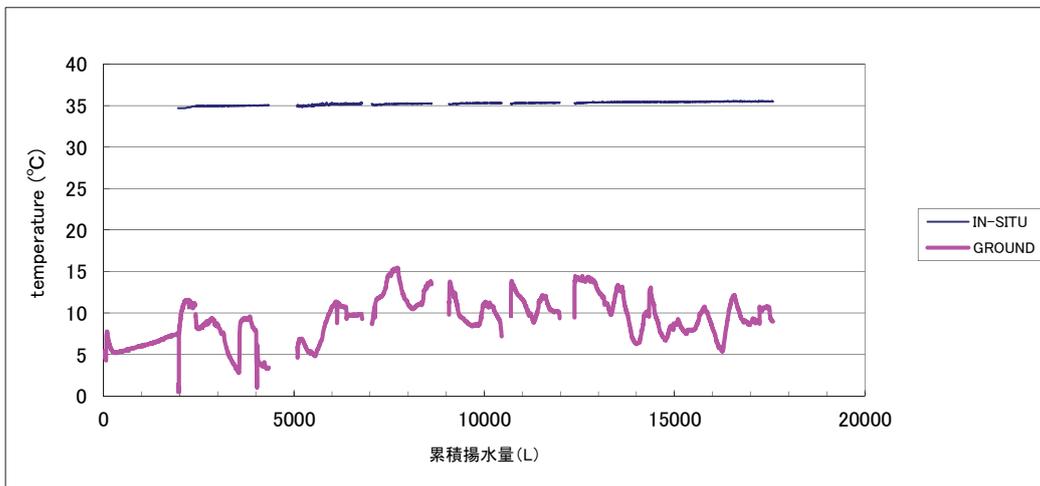
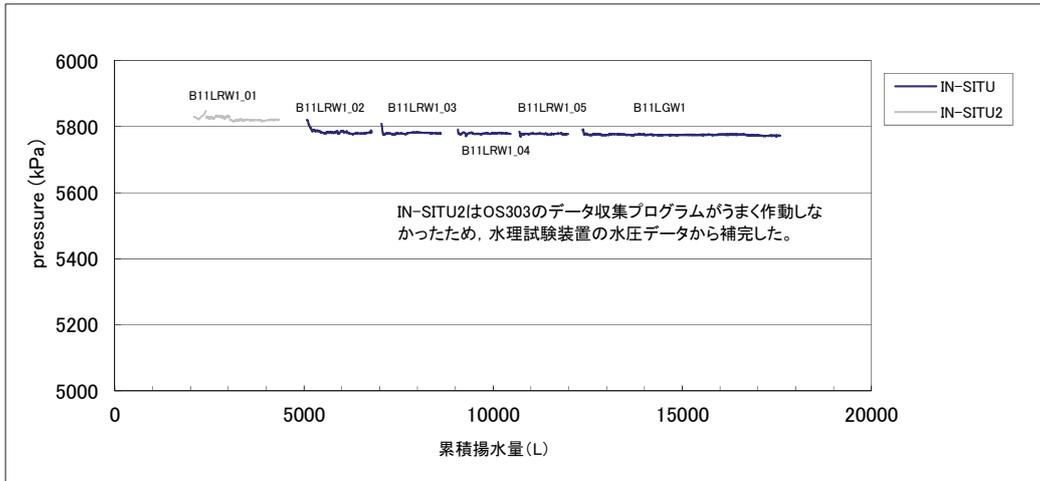


図-3.2.1 HDB-11 孔における水質観測データ(1)

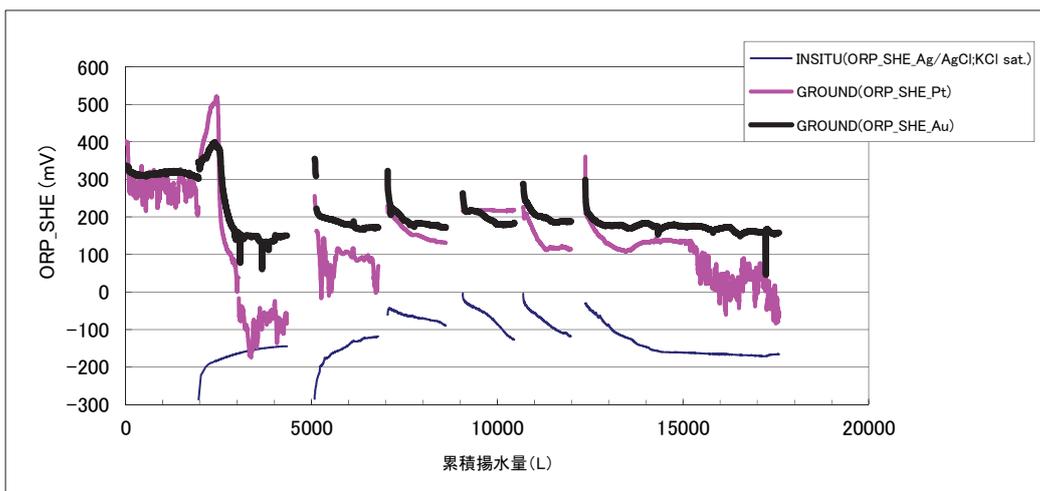
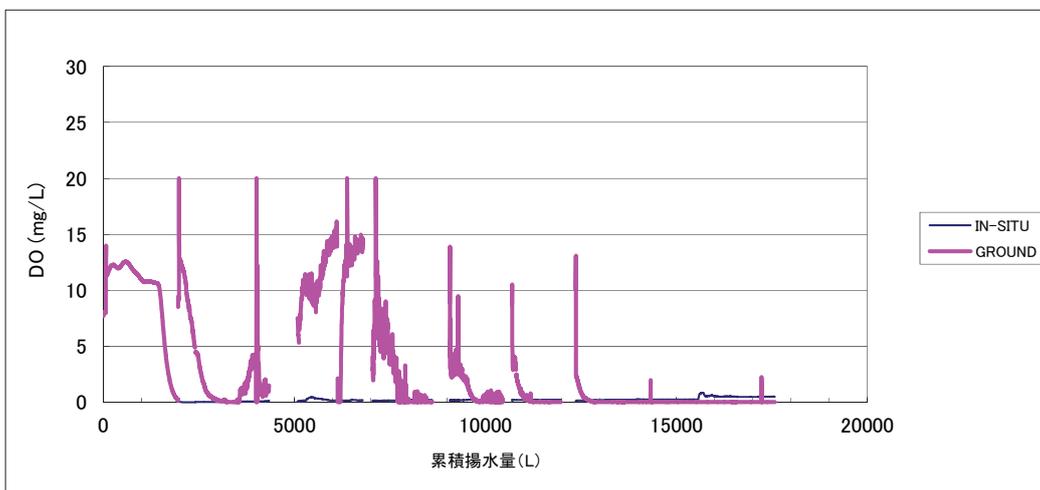
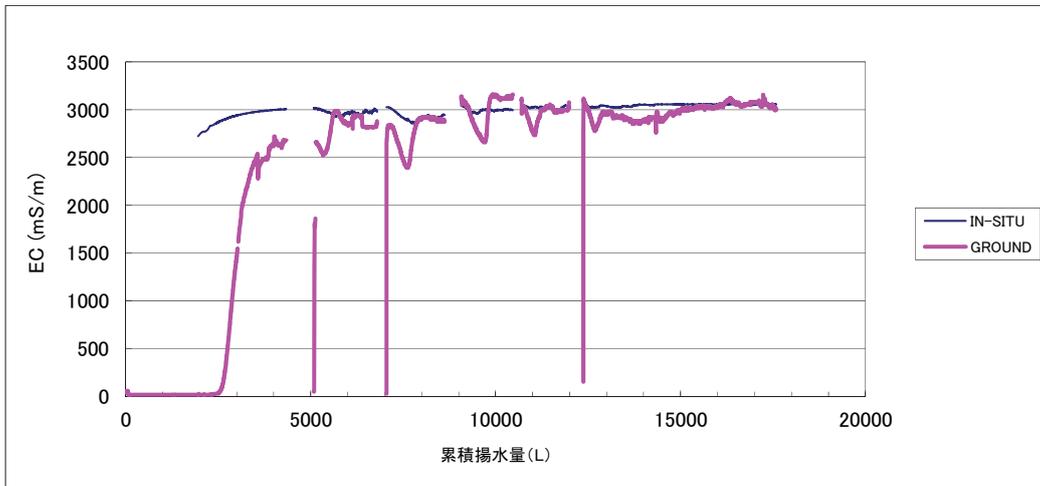


図-3.2.2 HDB-11 孔における水質観測データ(2)

表 - 3.2.2 ガス／水比測定データ一覧

	測定方法	揚水量 L/m	水量ml	ガス流量 NL/m	ガス量ml	ガス／水比	備考
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 - 3.2.3 ガス組成分析結果

		計測値	補正值
ガス／水比		1.65	
O ₂	%	0.331	0
N ₂	%	1.03	0
CO ₂	%	25.6	26.3
H ₂ S	ppm	<0.5	0
Ar	%	0.054	0.04
CH ₄	%	71.7	73.6
C ₂ H ₆	%	0.015	0.015
C ₃ H ₈	%	<0.001	0
n-C ₄ H ₁₀	%	<0.001	0
i-C ₄ H ₁₀	%	<0.001	0
計			100

表 - 3.2.4 地下水試料の化学成分分析値

原 位 置 値	pH		6.20
	水温	°C	35.5
	EC	mS/m	3796
	ORP SHE	mV	-166
	oxegen	mg/L	0.52
地 上 値	トレーサー	mg/L	0.89
	Na ⁺	mg/L	6600
	K ⁺	mg/L	140
	NH ₄ ⁺	mg/L	200
	Li ⁺	mg/L	12
	Ca ²⁺	mg/L	250
	Mg ²⁺	mg/L	170
	Sr ²⁺	mg/L	4.3
	Se ²⁻	mg/L	<0.001
	t-P	mg/L	<0.05
	I ⁻	mg/L	29
	Total Mn	mg/L	0.01
	溶存Si	mg/L	27
	Ti ⁴⁺	mg/L	<0.01
	Total Fe	mg/L	0.04
	Fe ³⁺	mg/L	<0.05
	Fe ²⁺	mg/L	2.3
	Al ³⁺	mg/L	<0.01
	F ⁻	mg/L	0.1
	Cl ⁻	mg/L	10000
	Br ⁻	mg/L	78
	NO ₃ ⁻	mg/L	0.1
	NO ₂ ⁻	mg/L	<0.1
	SO ₄ ²⁻	mg/L	<0.2
	S ²⁻	mg/L	<0.1
	H ₂ S	mg/L	<0.1
	HCO ₃ ⁻	mg/L	2200
	CO ₃ ²⁻	mg/L	0
	Total B	mg/L	120
	Be ²⁺	mg/L	<0.01
	Total Cr	mg/L	<0.01
	Co ²⁺	mg/L	<0.01
	Ni ²⁺	mg/L	<0.01
	Mアルカリ度	meq/L	43.6
	Pアルカリ度	meq/L	0.00
	TOC	mg/L	31
	TIC	mg/L	450
	トリチウム	T.U.	<0.30
	ストロンチウム 同位体		0.708157 ±0.000009
	³⁶ Cl	× 10 ⁻¹⁵	2.8±2.8
δ ¹⁸ O	‰	3.5	
δD	‰	-24.2	
δ ³⁴ S	‰ CDT	5.8	
フミン酸	mg/L	7.7	
フルボ酸	mg/L	170	
酢酸	mg/L	<1	
ギ酸	mg/L	<1	

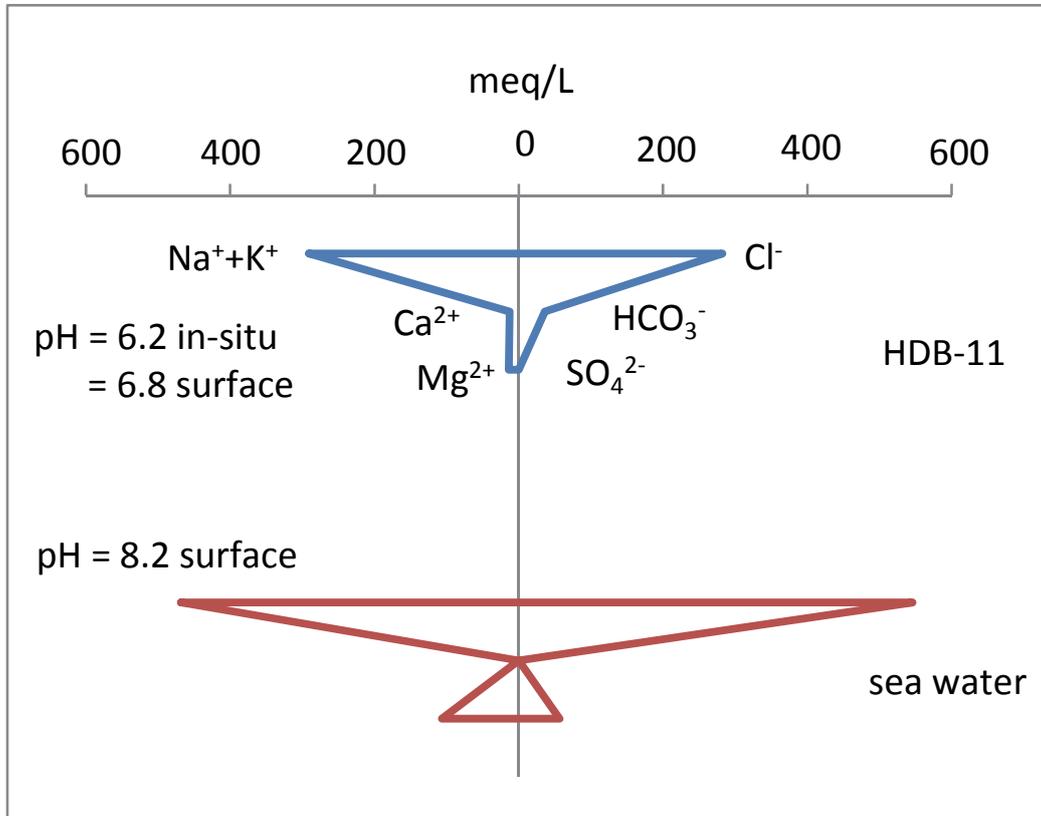


図-3.2.3 地球化学的揚水試験結果のヘキサダイヤグラム

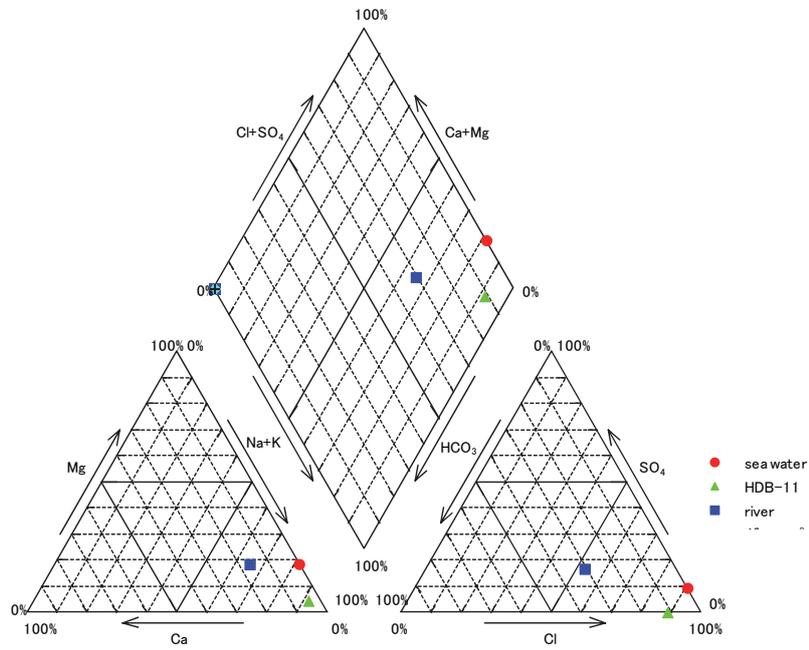


図-3.2.4 地球化学的揚水試験結果のパイパーダイアグラム

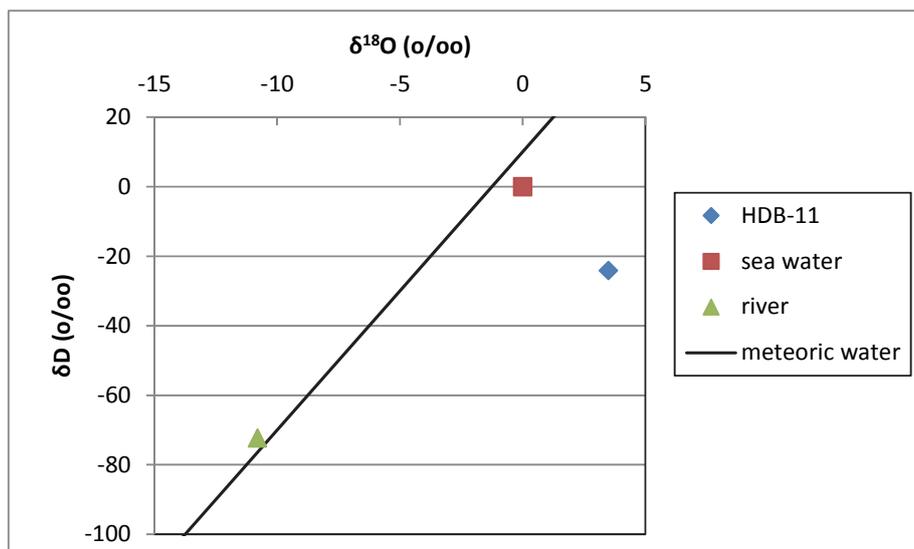


図-3.2.5 地球化学的揚水試験結果の重酸素・重水素

4. 地球化学的平衡解析を用いた原位置水質推定手法の構築

日本原子力研究開発機構（Japan Atomic Energy Agency: JAEA）は幌延深地層研究計画の一環として一部のボーリング調査において原位置および地上にて水質観測を行った。その測定データに地球化学平衡解析を適用し、さらに原位置鉱物反応を加味することで、地上水質データから原位置水質データを推定する手法の構築を行った。その後、推定結果と測定結果を比較し、本推定手法の適用可能性を検討した。推定手法の概要を図-4.1.1 に示す。

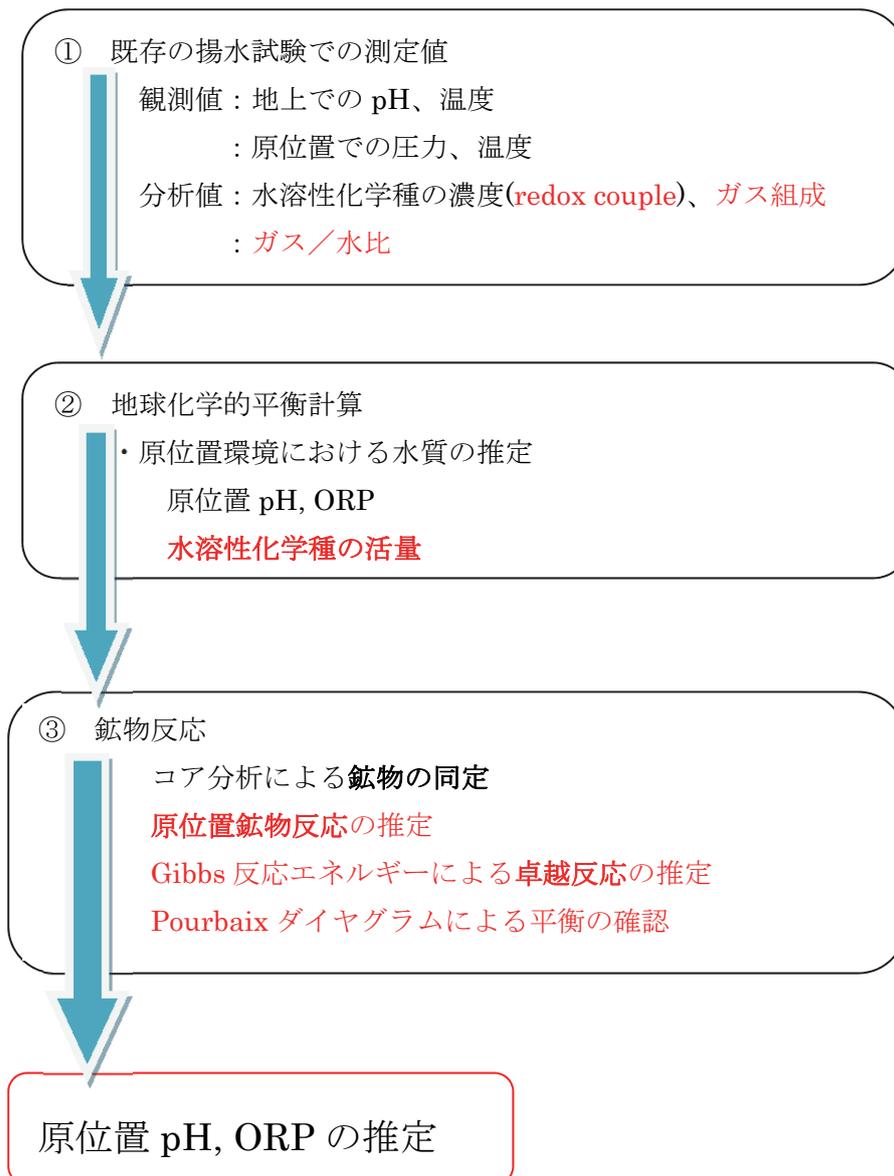


図-4.1.1 原位置水質推定手法の概要

原位置水質推定手法の構築には、次の3つの項目を用いる：

- ① 既存の揚水試験での測定値
- ② 地球化学的平衡計算
- ③ 鉱物反応

① 既存の揚水試験での測定値

これは、次の「② 地球化学的平衡計算」の入力値となる。地上での観測値としては pH、温度（あれば ORP）、原位置での圧力、温度。分析値としては化学種の濃度、ガス/水比、ガス組成である。今回、入力データの精度向上を目的として、ピストン式封圧ボトルを用いている。これによって、ガス量の正確な測定、つまり、正確なガス/水比のデータ、空気混入のほとんど無いガスサンプル、またはガス成分の一部が地下水等に溶脱することのないガスサンプルから正確なガス組成データ、溶存化学種における酸化還元対の測定も可能となった。

また、JAEA の幌延深地層研究所計画では試錐の完了後、鋼製ケーシングの立て込み、セメンチング、ジェットパーフォレーション等の孔井仕上げを行い、地下水観測装置を設置し、継続的に地下水データの測定・収集を行っている。地下水観測装置としては多段式の Westbay Multilevel Groundwater Monitoring System (Schlumberger, 2015) が多く採用されているため、その中で使用可能なピストン式封圧ボトルの開発を行い、ここ数年継続的な揚水試験に用いている。

② 地球化学的平衡計算

これによって原位置環境（圧力・温度）における水質の推定を行う。原位置 pH, ORP も計算されるが、ここで得られる水溶性化学種の活量と「③ 鉱物反応」によってより精度の高い原位置 pH, ORP の推定を行う。詳細については 4.1 に記す。

③ 鉱物反応

試錐調査においてはコア分析による鉱物試験が行われることが多い。そこで同定された鉱物より、原位置鉱物反応の推定を行う。炭酸塩鉱物は pH に影響を与えることが考えられ、Fe, S などの複数の価数を持つ元素を含む鉱物は ORP に影響を与える酸化還元反応に関与することが考えられる。このような原位置反応は複数考えられるため、卓越する反応を Gibbs の反応エネルギーを用いて熱力学的に推定する。また、原位置において平衡状態にある反応を Pourbaix ダイアグラム (pH-ORP ダイアグラム) で確認することも併せて行う。

4.1 地球化学計算コードの調査

主要な地球化学的平衡計算コードの機能 (Zhu & Anderson, 2002) を表 - 4.1.1 に示す。

表 - 4.1.1 主要な地球化学モデリング用プログラムの機能

Functions		MINTEQA2	PHREEQC	EQ3/6	GWB	
Types of reaction	aqueous speciation	○	○	○	○	
	pptn/dissolution	○	○	○	○	
	solid solutions		○	○		
	ion-exchange	○	○			
	surface complexation	constant capacitance	○			
		double layer	○	○		○
		triple layer	○			
Act. coefficient Models	Davis	○	○	○	○	
	B-dot		○	○	○	
	Pitzer			○	○	
Redox	disequilibrium		○		○	
Gas phase		○	○	○	○	
Reaction path models	mixing/titration		○	○	○	
	flow through		○	○	○	
	flush		○		○	
	dump option		○		○	
	fixed activity/fugacity		○	○	○	
	slide activity/fugacity		○		○	
	change of temperture		○	○	○	

本研究では機能が多岐に渡り、かつ無料でダウンロード可能な PHREEQC を地球化学モデリング用プログラムとして使用することとする。PHREEQC の詳細は Parkhurst & Appelo (1999)が述べているため、ここでは概要を記す。PHREEQC はイオン会合水溶液モデルに基づいて、低温環境における広範な地球化学計算を行うよう作られている。地表で得られた測定・分析値を用いて原位置地下水水質を推定するために、PHREEQC が持つ多くの地球化学計算機能のうち、ここでは平衡状態における化学種計算とガスとのバッチ式反応に着目した。溶液中の化学種の活量、濃度、飽和度を計算するために、PHREEQC ではモルバランス式(4.1)、質量作用式(4.2)、(4.3)、活量係数を表す Davies 式(4.4)または拡張 Debye-Huckel 式(4.5)を用いている。ある元素 m のモルバランス式は次のように表される：

$$\sum_i^{N_{aq}} b_{m,i} n_i + \sum_g^{N_g} b_{m,g} n_g = const. \quad (4.1)$$

ここで、 N_{aq} : 水溶性化学種の数、 N_g : 気相成分の数、 n_i : 系における各水溶性化学種のモル数、 n_g : 系における各気相成分のモル数、 b_m : 各化学種または各気相成分 1 モル当たりの元素 m のモル数、である。

質量作用式によって水溶性化学種 i と気相成分 g の全モル数を導くことができる：

$$n_i = \frac{K_i W_{aq}}{\gamma_i} \prod_m^{M_{aq}} a_m^{c_{m,i}} \quad (4.2)$$

$$n_g = \frac{N_{gas}}{P_{total} K_g} \prod_m^{M_{aq}} a_m^{c_{m,g}} \quad (4.3)$$

ここで、 n : モル数、 K : 平衡定数、 a_m : 主要化学種 m の活量、 M_{aq} : 水溶性主要化学種の全数、 c_m : 主要化学種 m の化学量論係数、 W_{aq} : 水溶液において溶媒である水の質量、 γ : 活量係数、 N_{gas} : 気相の全モル数、 P_{total} : 全圧、添え字 i, g : 溶液の化学種、気相成分を示す。

水溶性化学種 i の活量係数 γ は Davies 式 (4.4) または拡張 Debye-Huckel 式 (4.5) (Truesdell & Jones, 1974)によって表される:

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3 \mu \right) \quad (4.4)$$

$$\log \gamma_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu \quad (4.5)$$

ここで、 z_i : 水溶性化学種 i のイオンの価数、 μ : 水溶液のイオン強度、 A および B : 温度のみに依存する定数、 a_i^0 および b_i : 平均塩分の活量係数データからフィッティングして求めたイオン固有の変数、である。

PHREEQC の初期入力 は地表に揚水された地下水の次のような測定・分析値である :

- ① 温度
- ② 圧力 (一般的には 1 気圧)
- ③ pH
- ④ 酸化還元電位
- ⑤ 主要化学種濃度 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-})
- ⑥ 遊離ガスがある場合はガス/水比、ガス組成

PHREEQC によりこの初期溶液が原位置温度および圧力の下でどのような水質となるかの計算を行った。圧力つまり深度の増加に伴って、遊離ガスは水溶液中に溶存していくと考えられるが、気相の沸点の前後では遊離ガスの有無により方程式が変化することになる。その沸点の推定のために、地表における温度・圧力条件から原位置における条件へと段階的に計算を行うこととした。原位置の鉱物のデータがある場合 pH や酸化還元電位への影響を考慮し、PHREEQC の計算結果の修正を行った。

地球化学モデリング用プログラムにおいては、**solution master species** (溶存主要化学種) には質量保存式が、**solution species** (溶存化学種) には質量作用の式が対応している。また、イオン強度と活量係数間の相関関係を用いて活量と濃度の関係を求めている。したがって、全ての化学種の濃度は分析値と平衡定数が既知であるならば求めることができる。

この平衡定数はプログラムが使用する熱力学的データベースに含まれている。

今回入手した熱力学的データベースは次のとおり：

- ①phreeqc.dat (PHREEQCがデフォルトで使用しているデータベース)
- ②pitzer.dat (Stumm and Morgan, from NBS and Robie, Hemmingway, and Fischer (1978))
- ③jaea.dat (日本原子力研究開発機構が作成・公開しているデータベース)
- ④wateq4f.dat (Revised arsenic data from Archer and Nordstrom (2002)、WATEQ4Fで使用されているデータベース)
- ⑤minteq.dat (MINTEQA2がデフォルトで使用しているデータベース)
- ⑥minteq.v4.dat (MINTEQA2で使用しているデータベースの改良版)
- ⑦llnl.dat (prepared by Jim Johnson at Lawrence Livermore National Laboratory, in Geochemist's Workbench format. Converted to Phreeqc format by Greg Anderson with help from David Parkhurst. A few organic species have been omitted.)

phreeqc.datは水溶性化学種・ガス、鉱物相の熱力学的データベースであり、プログラムPHREEQE (Parkhurst and others, 1980)の最新版に見られるものと基本的には同じものである。唯一の修正点はそのデータをNordstrom and others (1990)、WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991)の表と整合させたことである。データベースファイルには次の元素が含まれている：Al, Ba, B, Br, Cd, Ca, C, Cl, Cu, F, H, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, N, O, P, K, Si, Na, Sr, S, Zn。陽イオン交換の熱力学的データはAppelo and Postma (1993, p. 160)から引用しており、交換化学種の価数に応じて $\log K$ へと変換している。表面吸着化学種の熱力学的データはDzombak and Morel (1990)から引用している。初歩的な反応速度式は次のような様々な情報源から引用されている：カリ長石(Sverdrup, 1990)、曹長石(Sverdrup, 1990)、カルサイト(Plummer and others, 1978より修正)、黄鉄鉱(Williamson and Rimstidt, 1994)、有機炭素(酸素、窒素、イオウについてはMonod式を追加)、パイロサイト(Postma, D. and Appelo, C.A.J., 2000, Geochim. Cosmochim. Acta, in press)。これらの速度式を表すKINETICSデータブロックの例はphreeqc.dat中のRATESデータブロックの定義中で見つけることができる。

wateq4f.datは水溶性化学種・ガスおよび鉱物相の熱力学的データベースであり、WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991)と基本的に同じものである。wateq4f.datにはphreeqc.datにある元素以外に次のものが加えられている：As, Cs, I, Ni, Rb, Se, Ag, U。WATEQ4F起源のデータベースファイルには2つの一般的な有機配位子であるフルボ酸塩、フミン酸塩の吸着錯体定数も含まれる。ガスのいくつかが追加されているが、炭酸塩の反応ではPHREEQEで使用されている化学式と同様なものもある。phreeqc.datと同様にAppelo and Postma (1993)からの陽イオン交換データや Dzombak and Morel (1990)から

の吸着表面反応を用いている。wateq4f.dat はphreeqc.datにある反応速度式を同様に用いている。

minteq.datは水溶性化学種・ガスおよび鉱物相の熱力学的データであり、MINTEQA2 (Allison and others, 1990)のデータベースファイルから派生したものである。そのデータベースファイルに含まれている元素はphreeqc.datと同様である。また次の有機配位子のデータが加えられている：安息香酸塩、パラ酢酸塩、イソフタル酸塩、ジエチルアミン、*n*-ブチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリブチルリン酸塩、ヘクシルアミン、エチレンジアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、トリメチルアミン、クエン酸塩、NTA (ニトリロ三酢酸)、EDTA (エチレンジアミン四酢酸)、プロパン酸塩、ブタン酸塩、イソブチレート、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、蟻酸塩、イソバレール酸塩、バレール酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、グリシン、サリチル酸塩、グルタミン酸塩、フタル酸塩。

上記のデータベースを HDB-11 孔の地球化学的揚水試験データに試験的に使用したところ②pitzer.dat, ③jaea.dat では error message が、⑤minteq.dat, ⑥minteq.v4.dat では warning message が出ており、正常終了したものは①phreeqc.dat, ④wateq4f.dat, ⑦llnl.dat であった。error message および warning message のいずれも C(-4)つまり CH₄ がデータベースの主要化学種のリストに無いために生じたものであった。幌延地区の地下水から生じる遊離ガスは CH₄ が主成分であるため、このような error, warning を起こすものは今回対象外とした。

本研究では正常に作動するデータベースの中から幌延地区の地下水成分をカバーできる最小のデータベースとして、PHREEQC のデフォルトデータベースである phreeqc.dat を用いることとした。phreeqc.dat の一部を図-4.1.2 に示す。

SOLUTION_MASTER_SPECIES

#	#element	species	alk	gfw	formula	element_gfw
#						
	H		H+	-1.0	H	1.008
	H(0)		H2	0	H	
	H(1)		H+	-1.0	0	
	E		e-	0	0.0	0
	Ca		Ca+2	0	Ca	40.08
	Mg		Mg+2	0	Mg	24.312
	Na		Na+	0	Na	22.9898
	Fe		Fe+2	0	Fe	55.847
	Fe(+2)		Fe+2	0	Fe	
	Fe(+3)		Fe+3	-2.0	Fe	

SOLUTION_SPECIES

H+ = H+

log_k 0.0
-gamma 9.0 0

e- = e-

log_k 0.0

H2O = H2O

log_k 0.0

Ca+2 = Ca+2

log_k 0.0
-gamma 5.0 0.1650

CO3-2 + H+ = HCO3-

-log_k 10.329
-delta_h -3.561 kcal
-analytic 107.8871 0.03252849 -5151.79 -38.92561 563713.9
-gamma 5.4 0

CO3-2 + 2 H+ = CO2 + H2O

-log_k 16.681
-delta_h -5.738 kcal
-analytic 464.1965 0.09344813 -26986.16 -165.75951 2248628.9

図-4.1.2 PHREEQC のデータベースの一部

図-4.1.2 中の \log_k : 平衡定数の常用対数、 $-\gamma$: 式(4.5)の a_i^0 , b_i 、 $-\delta_h$: 平衡定数の温度依存を表す Van't Hoff 式の反応エンタルピー $-\Delta H_r$ (式(4.6))、 $-\text{analytic}$: 平衡定数の温度依存を表す係数 A (式(4.8))。

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r}{R T^2} \quad (4.6)$$

25°Cにおける反応エンタルピー $-\Delta H_r^0$ は生成エンタルピーから計算でき、数十度の温度範囲であれば一定と見なせるため、温度 T の時の平衡定数は式(4.7)で計算できる。

$$\log K_T = \log K_{25} - \frac{\Delta H_r^0}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \quad (4.7)$$

$$\log K = A_1 + A_2 T + A_3 / T + A_4 \log T + A_5 / T^2 \quad (4.8)$$

SOLUTION_MASTER_SPECIES の項では左側が元素を、その右隣がその元素の主要化学種を示す。例えば、元素 Fe の場合、 Fe^{2+} が主要元素となり、他の Fe の化学種を質量作用式によって Fe^{2+} として表すことになる。SOLUTION_SPECIES の項に炭酸塩の式があるため、その一例を炭酸塩で示す。



↓

$$\log K = \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{CO}_3^{2-}] - \log [\text{H}^+] = 10.329 \quad (4.10)$$

↓

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log [\text{HCO}_3^-] + \text{pH} - 10.329 \quad (4.11)$$



↓

$$\log K = \log [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + \log [\text{H}_2\text{O}] - \log [\text{CO}_3^{2-}] - 2 \log [\text{H}^+] = 16.681 \quad (4.13)$$

↓

$$\log [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = \log [\text{CO}_3^{2-}] - 2 \text{pH} + 16.681 \quad (\log [\text{H}_2\text{O}] \doteq 1) \quad (4.14)$$

↓

$$\log [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = \log [\text{HCO}_3^-] - \text{pH} + 6.352 \quad (4.15)$$

$$\text{Total Inorganic Carbon (TIC)} = m(\text{HCO}_3^-) + m(\text{CO}_3^{2-}) + m(\text{CO}_{2(\text{aq})}) \quad (4.16)$$

m : モル濃度

$$m_i = [i] \gamma_i \quad (4.17)$$

i : 化学種、[i] : 化学種 i の活量、 γ : 活量係数

$$\text{TIC} = [\text{HCO}_3^-] \gamma(\text{HCO}_3^-) + [\text{CO}_3^{2-}] \gamma(\text{CO}_3^{2-}) + [\text{CO}_2(\text{aq})] \gamma(\text{CO}_2(\text{aq})) \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \text{TIC} = & [\text{HCO}_3^-] \gamma(\text{HCO}_3^-) + (\log [\text{HCO}_3^-] + \text{pH} - 10.329) \gamma(\text{CO}_3^{2-}) \\ & + (\log [\text{HCO}_3^-] - \text{pH} + 6.352) \end{aligned} \quad (4.19)$$

TIC、pH の測定値があれば活量係数は式(4.4)または(4.5)で計算できるため、式(4.19)より $[\text{HCO}_3^-]$ が求められる。

4.2 地球化学的揚水試験データによる原位置水質推定手法の適用性検討

3.2 で示した地球化学的揚水試験データ、つまりガス／水比、ガス組成、地下水成分分析値、物理化学パラメータ観測値を用いて地球化学モデリング用プログラム PHREEQC による平衡計算を行い、原位置水質の推定が可能か否か検討を行った。

原位置地下水水質の推定手順を以下に示す。

- ① 次の入力用データを揃える：(1)ガス／水比；(2)ガス組成；(3)地下水成分分析値；(4)地上における物理化学パラメータ (pH, ORP)；(5)地上および原位置における温度データ；(6)温度検層データ；(7)原位置における圧力データ。
- ② PHREEQC で地上における地下水およびガスの状態から温度・圧力を変化させることで原位置における地下水およびガスの状態を計算する。なお、遊離ガスが完全に溶解すると PHREEQC での計算アルゴリズムが変化するため地上から原位置への変化はステップ状で行う。
- ③ PHREEQC で推定した地下水の水質および原位置物理化学パラメータ (pH, ORP) と原位置物理化学パラメータ (pH, ORP) を比較検討し、推定の可能性を検討した。
- ④ 上記の推定では十分ではない場合、原位置鉱物反応を考慮し、原位置物理化学パラメータの検討を行った。

4.2.1 地球化学的平衡解析の入力データ

(1)ガス／水比

流量計によるガス／水比は 0.9～1.4、原位置封圧サンプルを水上置換で計測したガス／水比は 1.4～1.5、原位置封圧サンプルを耐圧容器で計測したガス／水比は 1.5～1.6、であった。流量計による値は管内の垂直二相流となりばらつきが大きくなるため再現性が悪い。したがって、ガス／水比の値としては原位置封圧サンプルによる計測値を採用する。また、原位置封圧サンプルの中でも水上置換法で計測すると遊離ガスが水に溶けることが避けられないため耐圧容器で計測した値を採用する。ここでは平均値を四捨五入した値 1.5 をガス／水比として用いた。

(2)ガス組成

表 - 3.2.3 から遊離ガスの成分・組成比は CH₄: 0.736, CO₂: 0.263, Ar : 0.04, C₂H₆: 0.015、であった。ここでは、簡単のため主要成分を CH₄ と CO₂ として、さらにその組成比を 0.75:0.25 と単純化して使用した。

(3)地下水成分分析値

表 - 3.2.4 にはイオン分析値の他に、同位体、有機酸のデータが示されている。ここでは次のイオン分析値を用いた：Na, K, Ca, Mg, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, Cl, HCO₃⁻, Mn²⁺, Si, Fe²⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻, H₂S。なお、採取された地下水は地上における大気と非接触の状態において遊

離ガス CH_4 , CO_2 と平衡にあるため、 $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ とそれぞれの分圧に応じて飽和状態にあるとした。

(4) 地上における物理化学パラメータ (pH, ORP)

表 - 4.2.1 に物理化学パラメータ測定結果一覧を示す。地上における物理化学パラメータ (pH, ORP) としては最後の揚水停止前の値 $\text{pH}=6.8$, $\text{ORP}_{\text{SHE}}=-60 \text{ mV}$ 採用する。なお、地上における ORP センサーとしては Pt 電極と Au 電極による 2 つのセンサーを使用していたが、Au 電極の方が応答が遅いことが経験的にわかっているため、ここでは Pt 電極の値を採用した。

(5) 地上および原位置における温度データ

表 - 4.2.1 より地上および原位置における温度としては最後の揚水停止前の値を採用し、地上 9.0°C 、原位置 35.5°C とした。図 - 3.1.1 より原位置温度は $35\sim 35.5^\circ\text{C}$ でほぼ一定であるのに対し、地上温度は日変化の影響を受けており約 $0\sim 15^\circ\text{C}$ の間で変動している。

表 - 4.2.1 地球化学的揚水試験における物理化学パラメーター一覧

揚水試験 識別記号	試験内容	実施期間		揚水量 L	累積揚水量 L	揚水停止前の測定値											
		開始	終了			原位置センサー				地上センサー				DO mg/L	ORP-SHE(P) mV	ORP-SHE(Au) mV	
						圧力 HPa	温度 °C	pH	EC mS/m,25°C	DO mg/L	Eh,Ag mV	温度 °C	pH				EC mS/m,25°C
B11LRW1_00	揚水(モニタリング) 2005/3/6 21:10:00	2005/3/6 12:30:00	終了	1,955	1,955	8.24	-	-	-	-	-	7.5	7.5	15	0.2	225	302
-	開始前作動確認 18:05:00	2005/3/10 19:37:00		-	-	-	5924	34.1	6.2	3288	0.03	-42.3	-	-	-	-	-
B11LRW1_01	揚水(モニタリング) 2005/3/10 23:27:00	2005/3/10 12:40:00		2,380	4,335	1.84	-	35	6.2	3,007	0.15	-145	3.4	2,682	1.2	-84	151
-	サンプリング 18:40:00	2005/3/12 9:40:00		748	5,083	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B11LRW1_02	揚水(モニタリング) 2005/3/13 16:42:00	2005/3/13 4:43:00		1,709	6,792	1.07	5782	35.2	6.2	2,979	0.19	-119	9.3	2,880	14.3	72	172
-	サンプリング 2005/3/15 9:35:00	2005/3/15 20:05:00		256	7,048	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B11LRW1_03	揚水(モニタリング) 2005/3/16 1:00:00	2005/3/16 13:04:00		1,566	8,614	0.98	5780	35.2	6.2	2,948	0.2	-90	13.5	2,876	0	131	173
-	サンプリング 2005/3/18 16:45:00	2005/3/18 5:03:00		458	9,072	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B11LRW1_04	揚水(モニタリング) 2005/3/20 11:00:00	2005/3/20 23:01:00		1,389	10,461	0.93	5776	35.3	6.2	2,895	0.26	-127	7.2	3,160	0	219	184
-	サンプリング 2005/3/22 4:07:00	2005/3/22 9:00:00		237	10,698	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B11LRW1_05	揚水(モニタリング) 2005/3/22 13:20:00	2005/3/22 1:20:00		1,285	11,983	0.91	5776	35.4	6.2	3,035	0.23	-118	9.4	3,078	0	114	188
-	サンプリング 2005/3/22 5:44:00	2005/3/22 17:50:00		388	12,371	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B11LGM1	揚水(モニタリング) 2005/3/30 23:00:00	2005/3/30 6:45:00		5,215	17,586	0.89	5772.7	35.5	6.2	3,796	0.52	-166	9	3,010	0	-60	158
-	サンプリング 2005/3/30 6:45:00			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(6)温度検層データ

図-4.2.1 に温度検層データを示す。また、図 - 4.2.2 に原位置センサープローブを挿入した時の物理化学パラメータと深度の関係を示す。地下水の温度は概ね深度とは線形の関係を示している。なお、地上付近では大気温の影響を受けて低下傾向が強く出ている。検層前には清水置換を行っているため、温度検層のデータは地球化学的揚水試験中の温度より低い値を示している。本研究では(5)の地上および原位置の温度を端点として、温度は深度と線形の相関を持つと近似する。

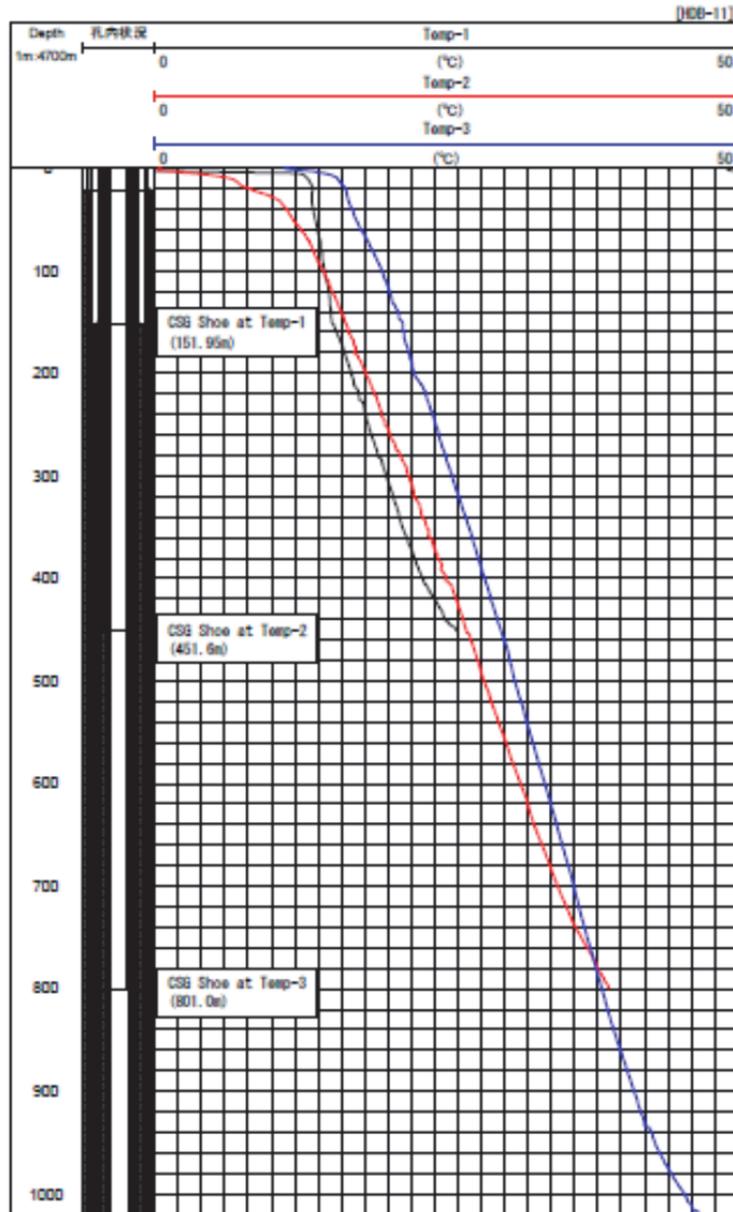


図-4.2.1 温度検層測定結果

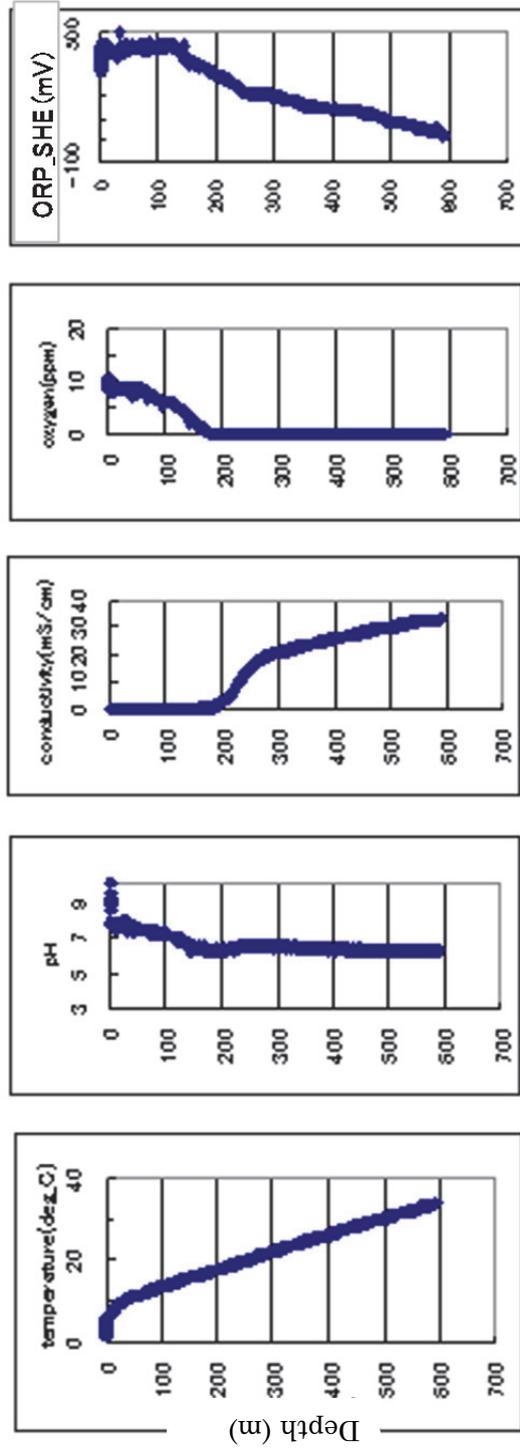


図-4.2.2 原位置ブローブ挿入時における物理化学パラメータ測定結果（左から温度、pH、EC、DO、ORPと深度の関係）

(7)原位置における圧力データ

表 - 4.2.1 に示している圧力は揚水の影響で低下した値であるため区間の平衡圧力ではない。表 - 4.2.2 に地球化学的揚水試験に先立ち、同区間で実施した水理試験時の圧力計測結果を示す。当該区間の平衡間隙水圧は 6 MPa 程度である。また、圧力 HDB-11 孔における水理試験時に計測した平衡圧力を図 - 4.2.3 に示す。HDB-11 孔深部では平衡圧力が静水圧よりも高くなっているが、地表から深度 800m 程度までは間隙水圧は静水圧分布をしていると判断できる。

表 - 4.2.2 地球化学的揚水試験区間における水理試験の圧力値

試験名	圧力計	換算水位 (mabh)	圧力 (MPa)	気圧 (MPa)	データ日時
PSR	P1	-5.62	6.06381	0.10027	05/3/6 8:54:30
	P2	-5.32	6.06090		
	P3	-4.43	6.04922		
PW1	P1	-5.67	6.06412	0.10006	05/3/6 21:09:30
	P2	-5.36	6.06100		
	P3	-4.43	6.04899		
RW/RWS	P1	-5.77	6.06504	0.10000	05/3/9 17:59:30
	P2	-2.87	6.03656		
	P3	-4.31	6.04774		
PW2	P1	-5.75	6.06491	0.10009	05/3/9 19:14:30
	P2	-2.88	6.03674		
	P3	-4.32	6.04789		
圧力計		圧力計設置深度 (mabh)			
P1		602.47			
P2		602.47			
P3		602.17			

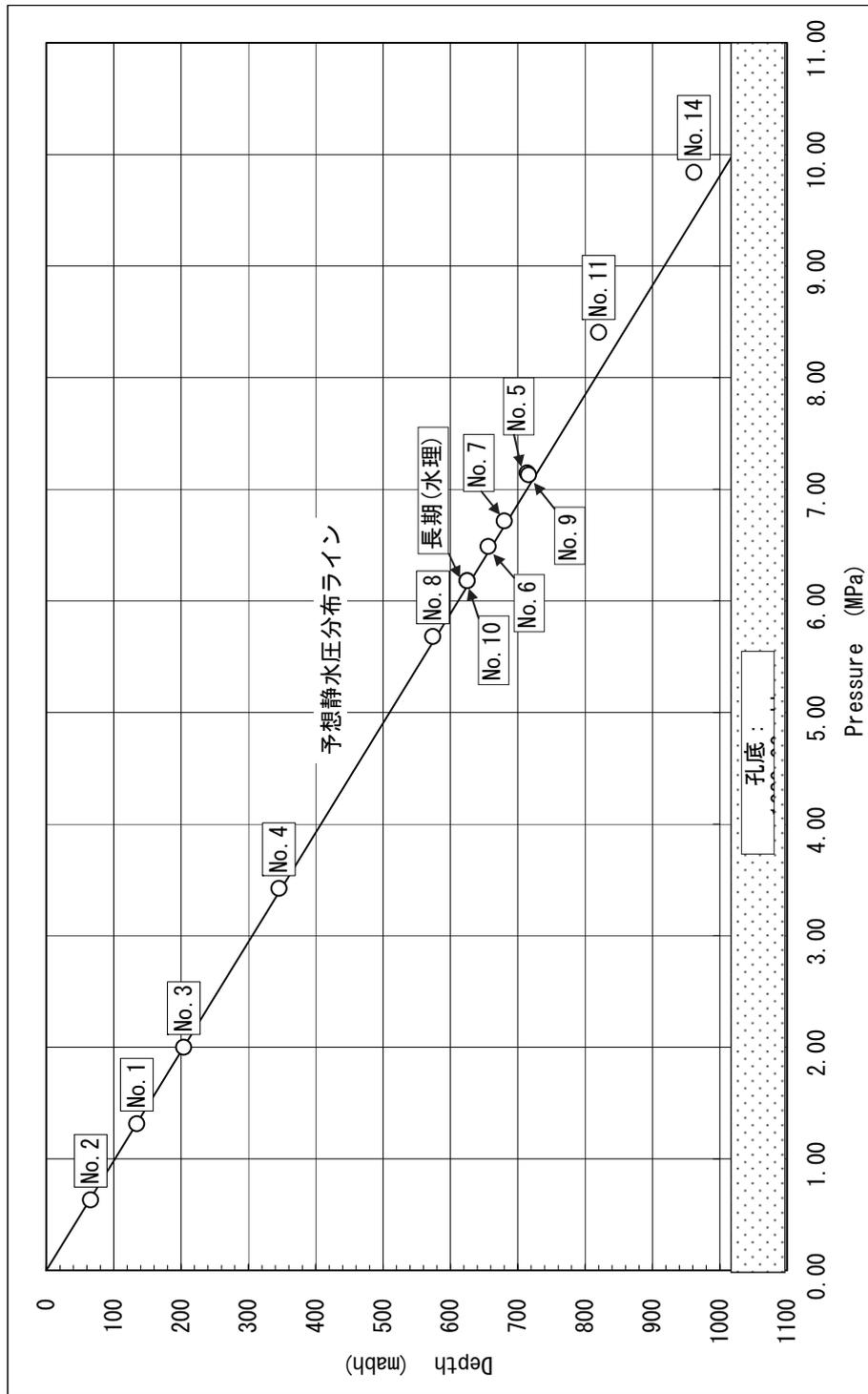


図4.2.3 HDB-11 孔の間隙水圧の深度分布

4.2.2 地球化学的平衡解析手法

大気圧および地表温度における状態で地下水と遊離ガスが存在する閉鎖系を原位置の圧力および温度における状態に置いた時の水質を推定する。しかし、PHREEQC は液相に圧力をかけることができないため、気相が液相に溶存した場合圧力の影響を考慮することができない。そこで、大気圧から原位置圧力まで段階的に圧力を増加させて解析を実施した。

- ① 先ず、液相の溶存イオン成分および pH, ORP_SHE を入力し、液相を作る。大気圧状態ではガス/水比が 1.5 であるため液相 1L に対して気相 1.5L とした。気相は CH₄, CO₂ から構成されその組成比は 3:1 とした。温度は地上温度 9.0°C として上記の条件で液相と気相が飽和するよう反応させた。
- ② 上記の反応結果による液相の組成を保存する。気相の組成等は保存できないため次の操作を行う。上記の反応結果より得られた気相の組成比、容積より次の圧力における CH₄, CO₂ それぞれの容積を Boyle の法則で計算する。また、その計算結果に基づき組成比、つまり分圧を計算する。次の圧力条件およびその圧力、つまり深度に応じた温度条件において保存した液相と計算した容積・組成比を持つ気相を反応させる。
- ③ 上記を原位置圧力 6 MPa 程度、温度 35.5°C に達するまで繰り返す。この手法を使うと気相は非常に小さい値をとってもゼロになることはないため圧力の影響は保つことができる。

4.2.3 地球化学的平衡解析の結果および考察

解析結果として主要溶存イオンの温度・圧力増加に伴う変化を図 - 4.2.4 に示す。また、温度・圧力増加に伴う pH, ORP, 溶存ガス濃度(CH₄, CO₂)を図-4.2.5 に示す。なお、PHREEQC による計算の出力として溶存イオン濃度や溶存ガスの濃度は mol/kg であるため、ここではこの単位を用いている。溶存成分の分析値の単位が mg/L であるため両者を比較する場合は注意が必要となる。

地上において遊離していたガスと地下水を地上状態から原位置状態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、図 - 4.2.4 に示すとおり主要な溶存イオン濃度は地上から原位置へと状態が変化してもほとんど変化していない。それは、HDB-11 孔の地球化学的揚水試験区間の地下水のイオン濃度が海水の約 1/2 と濃いため CH₄ および CO₂ 溶存の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 溶存の影響が出ているのは Ca²⁺, HCO₃⁻ である。Ca²⁺ は CO₂ の溶存で生じた CO₃²⁻ イオンと結合することで CaCO₃ として沈殿するためその濃度が原位置に近づいたがって緩く低下している。このことは PHREEQC による解析結果において Calcite, Aragonite の飽和指数が正（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している。

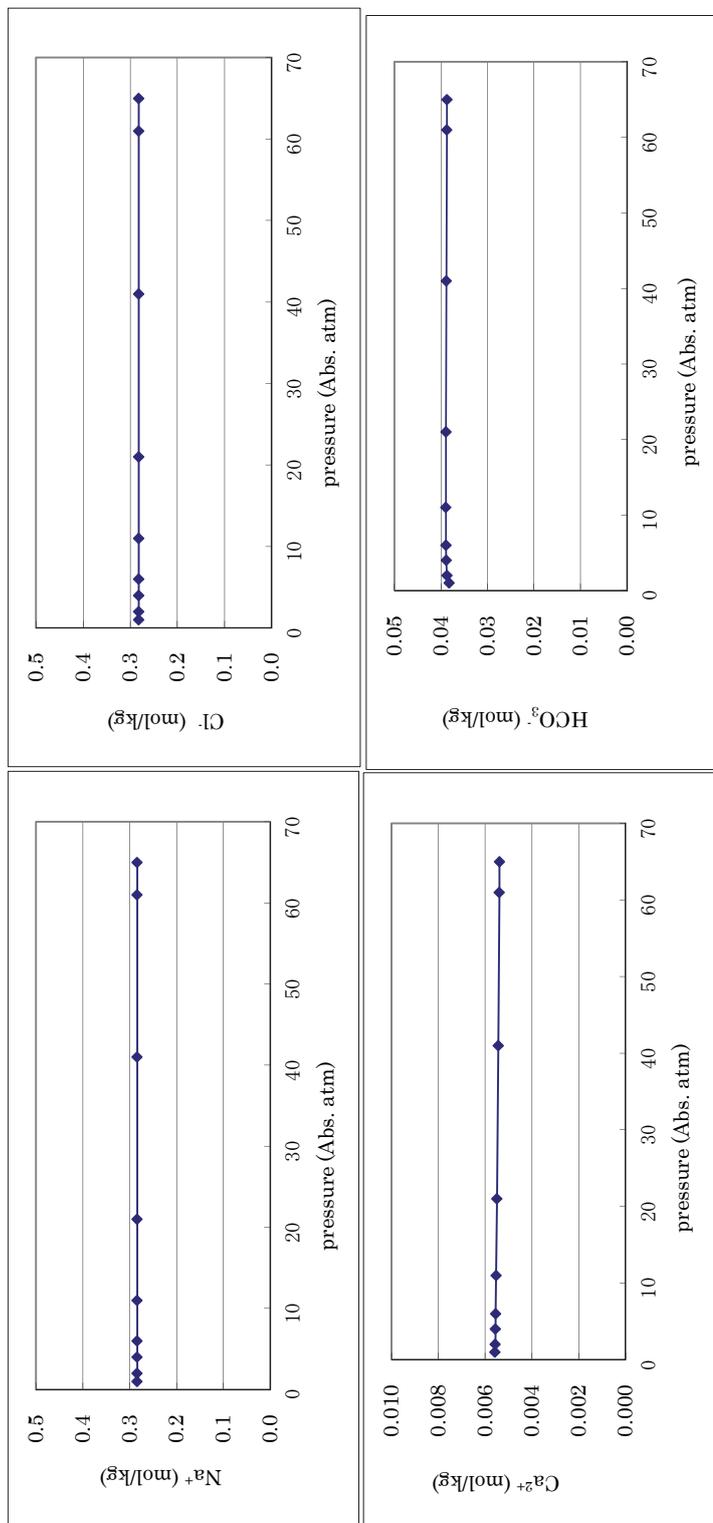


図-4.2.4 圧力・温度変化に伴う溶存イオンの変化
(左上から時計回りに Na⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, Ca²⁺)

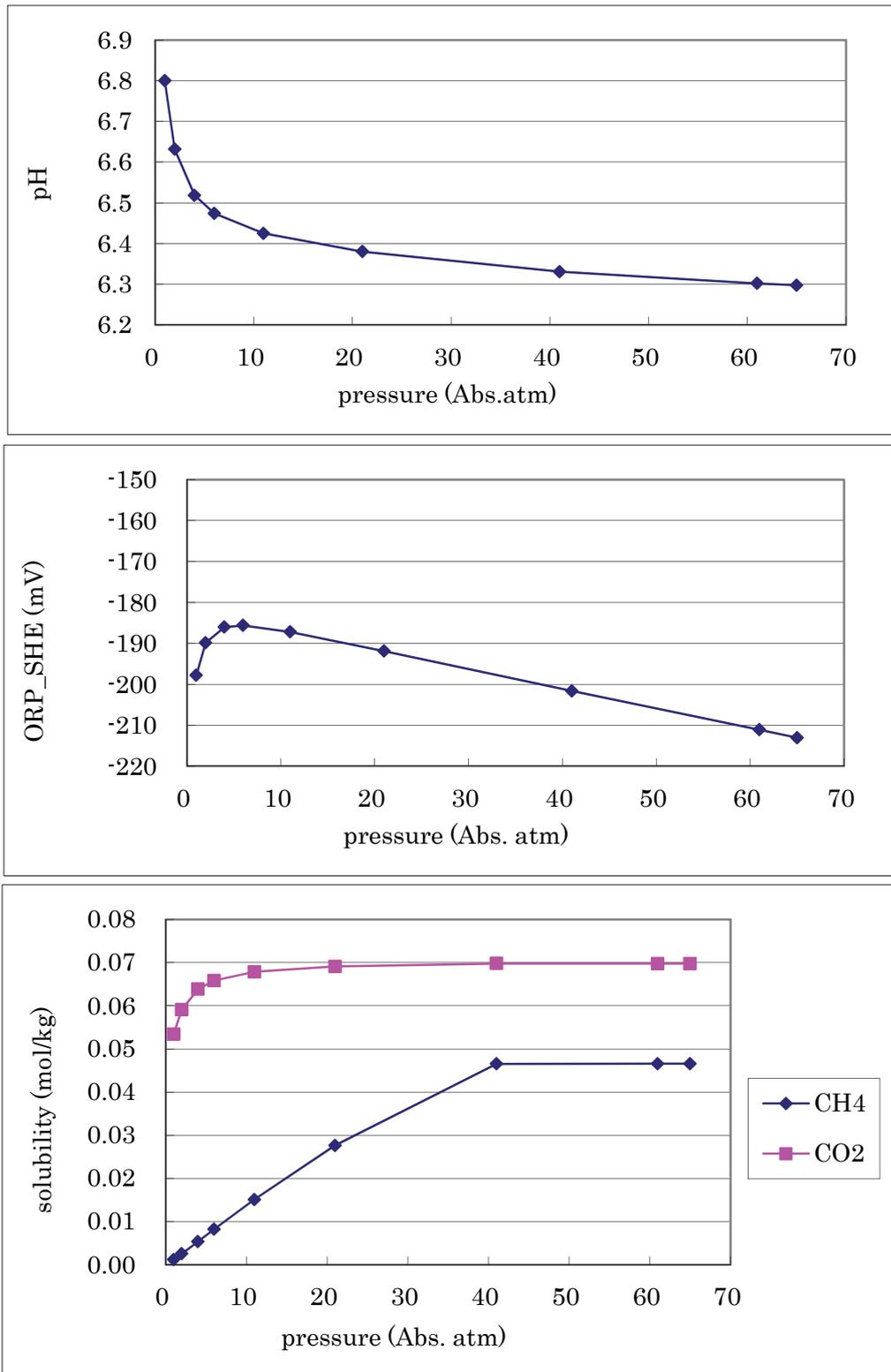


図-4.2.5 圧力・温度変化に伴う地下水性質の変化（上：pH，中：ORP，下：溶存ガス量）

図-4.2.5 によれば CO₂はほぼ深度 200m 相当の圧力で地下水に完全に溶解している。特に深度 100m 程度までの溶解度の上昇が大きい。これは同深度までの pH の低下量が大きいことと整合する。それは CO₂の溶解により次の反応が生ずるためである。



深度の増加による圧力の増加によって CO₂の溶存量が多くなることで pH は低下していく。また、CO₂が全量溶存してからは温度上昇によって式(4.20)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。地表において pH 6.8 であった地下水は原位置での pH 6.3 であったことが推定された。

CO₂が深度 200m 相当で全量溶解しているのに対し、CH₄は深度 400m 相当で全量溶解している。遊離ガスの状態で CH₄は CO₂の 3 倍の容積があったが、CO₂の溶解度が CH₄の溶解度を上回る（約 20～30 倍）ためこのような結果となったものである。

ORP は深度 50m 相当まで上昇した後深度とともに低下している。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。すなわち、地表から深度 50m 程度までは CO₂の溶解度の増加が CH₄よりも大きいため酸化側に変化し、深度 50m 程度以降は CH₄の溶解度の増加が CO₂よりも大きくなるために還元側に変化したものである。計算によれば大気圧下の地表において ORP_SHE -200 mV 程度であった地下水は原位置で ORP_SHE -210 mV 程度を示していたと推定された。つまり、pH と異なり ORP 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。

pH, ORP の地表、原位置での測定値、推定値をまとめて表 - 4.2.3 に示す。

表 - 4.2.3 pH, ORP の推定値と実測値

		地上	原位置
pH	実測値	6.80	6.20
	推定値	6.80	6.30
ORP_SHE (mV)	実測値	-58	-166
	推定値	-198	-213

pH の推定値は実測値をよく再現していると言える。一方、ORP の推定値は原位置の実測値を比較的良好に再現しているが、地上での測定値と推定値の乖離は大きい。

ORP センサーの機能確認は標準溶液（キンヒドロン溶液）に対して指示値が±10～25 mV の範囲内であれば正常と判断している。つまり、元々 ORP の測定値のばらつきは 50mV1 程度と考えられる。また、図 - 4.2.2 の原位置 ORP の値（最後の揚水）は安定しており信

頼性は比較的高いと考えられる。したがって、原位置 ORP の推定値と実測値との間には約 50 mV 程度の差はあるものの推定値は実測値を再現しているということもできる。

地上における ORP の測定値と推定値の乖離については以下のように考えられる。地上揚水開始に当たっては地上での配管およびセパレータ内には空気が存在しており、その影響が揚水開始時のデータが高い ORP を示す結果となっている。この場合、地下水位が低いと地表と地下水位面との間にも空気が存在するため、空気の影響がより大きくなる。当初空気が存在していた場所が揚水によって孔内水で占められるようになっても、孔内水の上部は空気と接触していたため空気の影響が消えるには時間を要すると考えられる。図 - 3.2.2 の地上 ORP (Pt 電極、最後の揚水) の値は低下傾向にあり更に揚水を続けていけば原位置 ORP の値および推定 ORP 値に達する可能性がある。実際、図-4.2.6 に示すように、当初地上のフローセルによる ORP 値が高く、原位置 ORP 値が低かったものが、30 日間という長期揚水を行った結果地上 ORP 値が低下していき、両者が 40 mV 程度の差でほとんど一致するようになったという報告がある (青山ほか、1991)。

結論として、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物理化学パラメータ (pH, ORP) の推定が行える可能性があることがわかった。

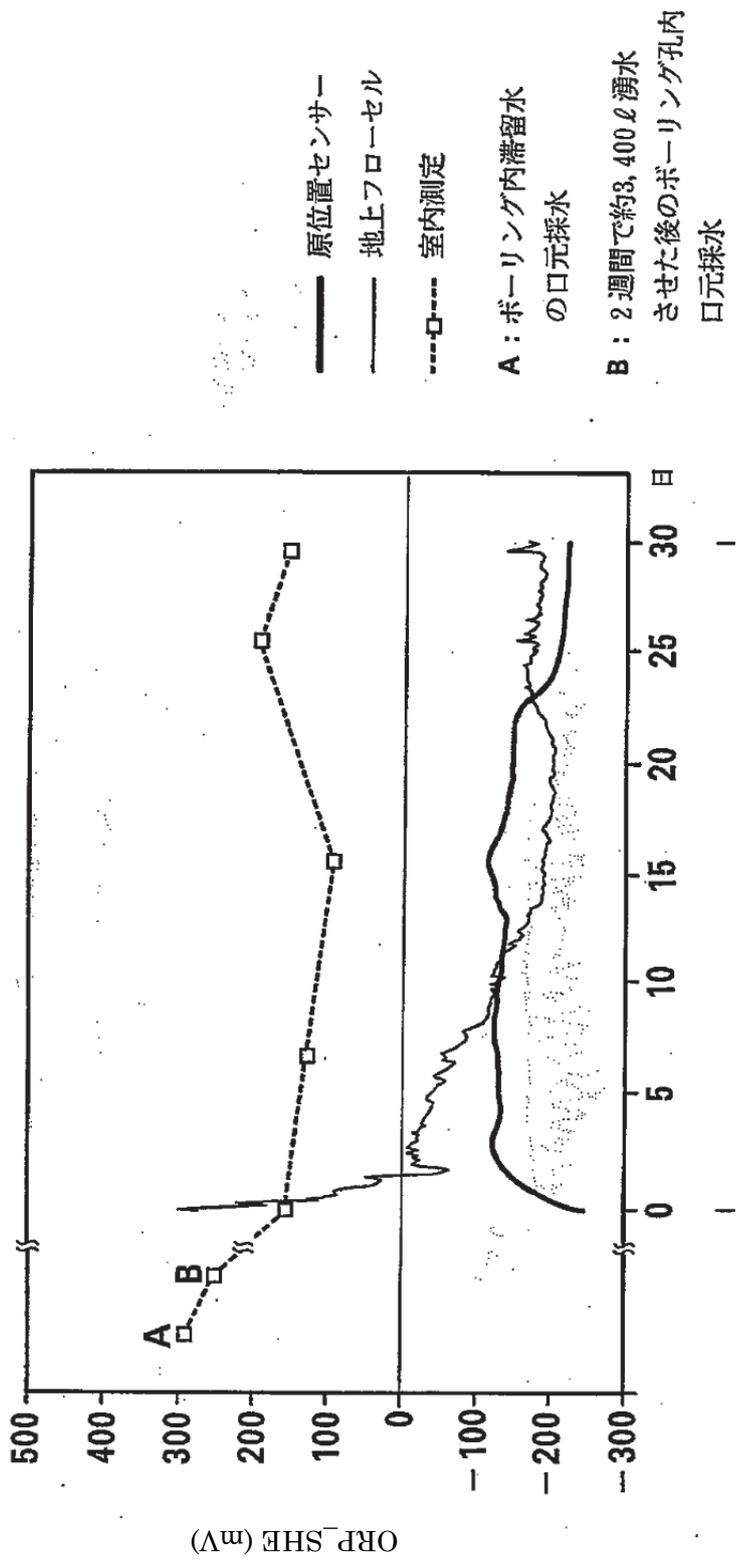
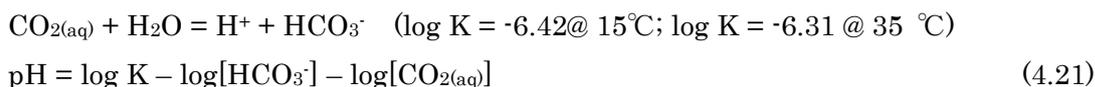


図-4.2.6 原位置と地上とでORPが一致する例

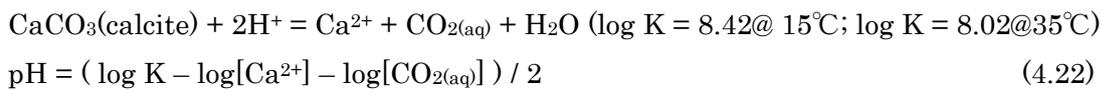
4.2.4 原位置鉱物反応による検討

HDB-11 号孔の試錐調査では岩芯を用いた全岩分析や鉱物試験（平賀・石井、2008）も併せて行っているため、原位置に賦存する鉱物が地下水水質に与える影響を考慮し、PHREEQC による計算結果を修正することが可能である。地下水の pH は CO₂ の溶存または遊離によって生ずる炭酸平衡の変化に応じて変化し得る。CO₂ が水に溶存している時の平衡反応は式(4.21)で表される(Stumm and Morgan, 1996)。



ここで K : 平衡定数、[a] : 成分 a の活量、CO_{2(aq)} : 水溶液に溶存している CO₂ である。また、15°C は地表における温度条件、35°C は原位置における温度条件を示す。

また、岩芯の鉱物試験より当該領域では炭酸塩鉱物として方解石(calcite)および siderite が同定されている(平賀・石井、2008)。原位置においては方解石を含む炭酸塩の平衡反応(4.22)が考えられるため、併せて検討を行う。



CO_{2(aq)}の活量と式(4.21)および式(4.22)から計算される pH の関係を図-4.2.7 に測定値とともに示す。式(4.21)および式(4.22)中のイオンの活量は PHREEQC による計算結果を用いた。炭酸平衡曲線は地上での温度条件 15°C に基づいて、calcite 平衡曲線は原位置での温度条件 35°C に基づいて計算したものである。地表での測定値は式(4.21)の平衡線上に、原位置での測定値は式(4.22)の平衡線上にプロットされることがわかる。なお、図-4.2.7 には示していないが、siderite の平衡線は calcite の平衡線とほぼ一致しており、原位置の測定値も同様に siderite の平衡線上にプロットされる。地表における pH の測定値は HCO₃⁻ と CO_{2(aq)} の平衡に支配されているのに対して、原位置ではその平衡反応に炭酸塩鉱物である方解石が関与していることが理解できる。PHREEQC による原位置 pH の予測計算では式(4.21)の HCO₃⁻ と CO_{2(aq)} の平衡を用いているため推定値と実測値の間に 0.1 程の差が見られたと考えられる。原位置の pH を推定する場合 PHREEQC の計算結果に加えて、原位置賦存鉱物、特に炭酸塩鉱物の反応を考慮することで推定精度が高くなり得ることが理解できる。

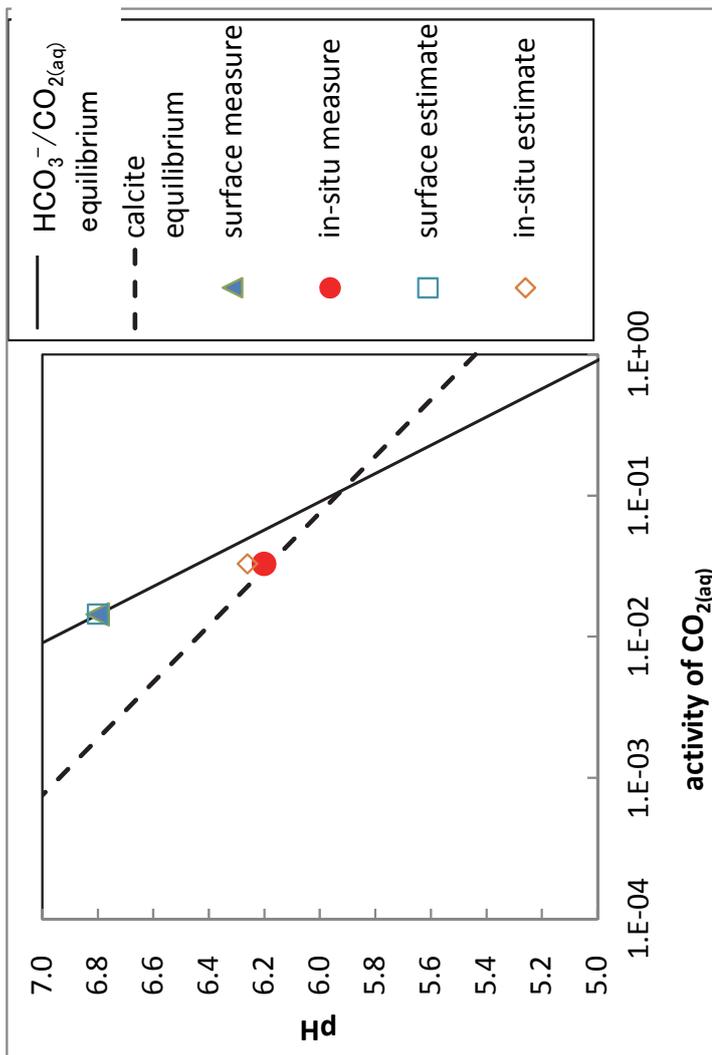
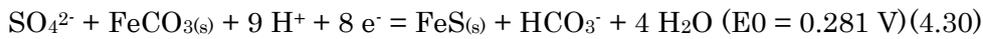
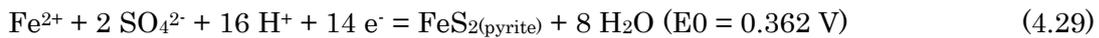
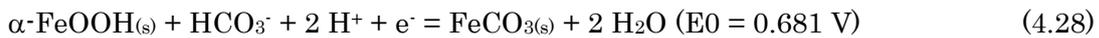
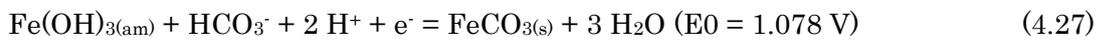
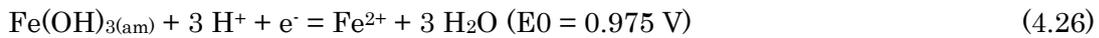
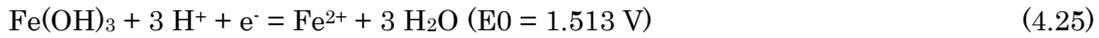
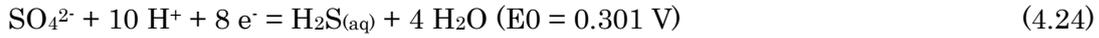
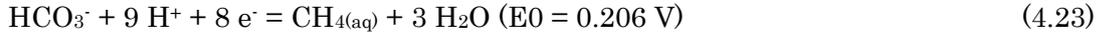


図-4.2.7 炭酸および炭酸塩鉱物の反応による pH の解析

鉍物分析の結果 pyrite, siderite が同定されており、原位置において起こり得る酸化還元反応は次の式(4.23)～式(4.30)と推定される(Langmuir, 1997; Stumm & Morgan, 1996)。



なお、 E_0 : Nernst 式における標準電位である。

酸化還元反応は一般的に式(4.31)のように表される。また、その半反応は式(4.32)および式(4.33)となる。



添字 red, ox : 還元状態、酸化状態をそれぞれ示す。

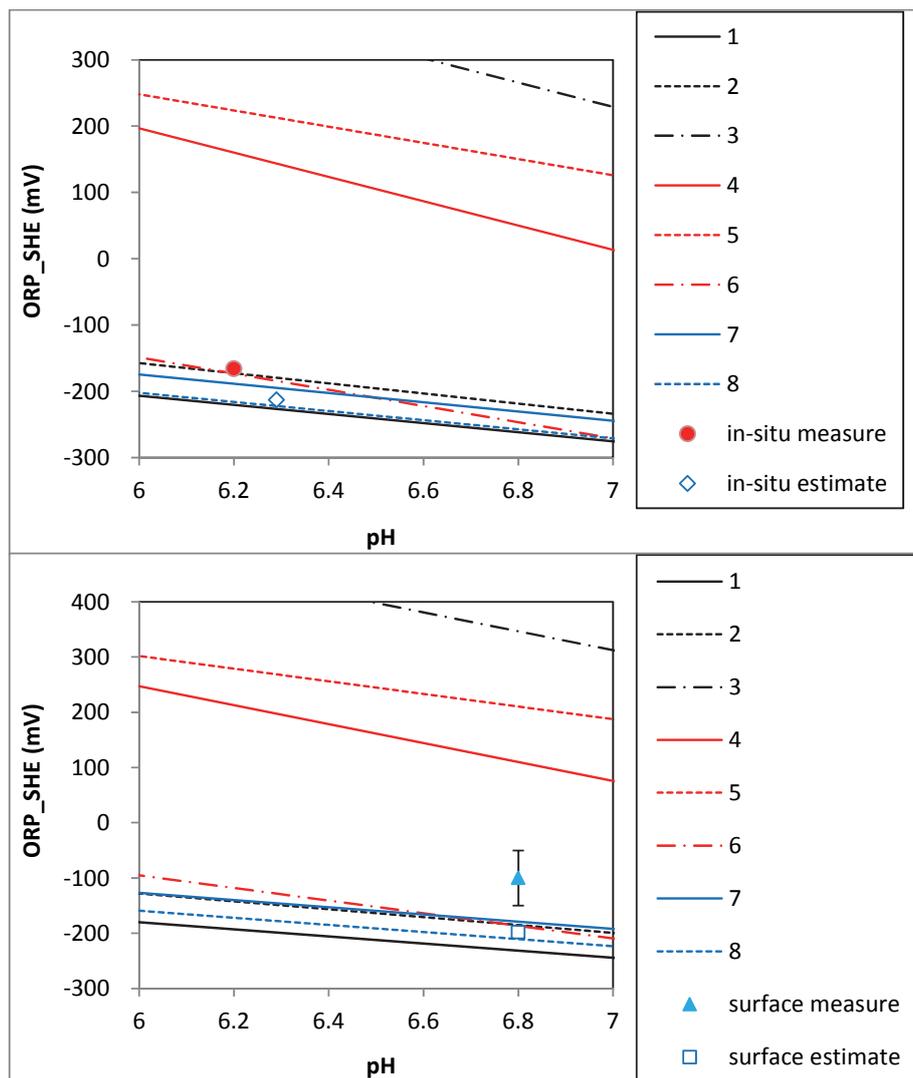
上記の酸化還元反応の平衡電位は Nernst の式による次のように表される。

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[D_{\text{ox}}]^d [G_{\text{red}}]^g}{[B_{\text{red}}]^b [C_{\text{ox}}]^c} \quad (4.34)$$

ここで、 E_0 ：標準電位、 R ：気体定数、 T ：絶対温度、 F ：Faraday 定数、 $[A]$ ：化学種 A の活量である。

上記の酸化還元反応(4.23)～(4.30)に対して Nernst 式による平衡電位と、pH および ORP の実測値、PHREEQC による推定値を併せて図-4.2.8 に示す。Nernst 式中の各化学種の活量は PHREEQC で計算した値を用いている。硫酸イオンと硫化物イオンはこの地下水において検出されていないが、岩芯による鉱物分析によって原位置では黄鉄鉱(pyrite)と石膏(gypsum)が存在することがわかっている。したがって、地下水中に硫酸イオンと硫化物イオンは各々の検出限界 0.1 mg/L 未満存在していると考えられる。図-4.2.8 における酸化還元電位は、地下水中には検出限界のおよそ 10 分の 1 のイオウ、つまり全イオウ量 1×10^{-7} mol/kg が存在すると仮定して計算したものである。

また、有機物の分解による還元反応について考えてみる。有機炭素の分解速度は地層の年代によって変化し、稚内層のような第三紀層の場合 2×10^{-4} mmol C/L/yr 程度とされている(Appelo & Postma, 2005)。3章で紹介した試験が実施されたコアの物性では、全有機炭素濃度 1.1 %、間隙率 0.36、乾燥密度 1585 kg/m^3 であることから、全有機炭素濃度は 4030 mmol C/L と換算される。すると、1 万年後の濃度変化は 2 mmol C/L と計算され、現在の値の 0.05 %に過ぎない。したがって、有機物分解反応は非常に緩慢であるため、その影響を考慮する必要はないと考えられる。



1. $\text{HCO}_3^- + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{CH}_{4(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 0.206 \text{ V}$ [Stumm & Morgan, 1996])
2. $\text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 0.301 \text{ V}$ [Stumm & Morgan, 1996])
3. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 1.513 \text{ V}$ [Stumm & Morgan, 1996])
4. $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 0.975 \text{ V}$ [Stumm & Morgan, 1996])
5. $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} + \text{HCO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{FeCO}_{3(\text{s})} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 1.078 \text{ V}$ [Stumm & Morgan, 1996])
6. $\alpha\text{-FeOOH}_{(\text{s})} + \text{HCO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{FeCO}_{3(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 0.681 \text{ V}$ [Langmuir, 1997])
7. $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ + 14 \text{e}^- = \text{FeS}_{2(\text{s})} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 0.362 \text{ V}$ [Stumm & Morgan, 1996])
8. $\text{SO}_4^{2-} + \text{FeCO}_{3(\text{s})} + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{FeS}_{(\text{s})} + \text{HCO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 0.281 \text{ V}$ [Langmuir, 1997])

図-4.2.8 熱力学的に計算される様々な酸化還元反応の平衡電位と実測された ORP
($\text{TS} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/kg}$ 、上：原位置；下：地表)

図-4.2.8 において酸化還元反応(4.23)～(4.30)の平衡電位は非常に広い範囲の値を取っている。したがって、ここでは Gibbs の反応エネルギーを用いて熱力学的に支配的な酸化還元反応を推定する。Gibbs の反応エネルギーは以下のように表される。

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \mu_i G_{f,i}^0 \quad (4.35)$$

ΔG_r^0 : 標準状態における Gibbs 反応エネルギー、 i : 化学種 i 、 μ : 化学量論係数、 G_f^0 : Gibbs 標準生成エネルギー

$$\Delta G_r^T = \Delta G_r^0 + R T \prod_i \ln[a_i]^{\mu_i} \quad (4.36)$$

ΔG_r^T : 温度 T における Gibbs 反応エネルギー、 R : ガス定数、 T : 絶対温度、 $[a]$: 化学種 a の活量。

$$\Delta G_r^P = \Delta G_r^0 + R T \ln \frac{K^P}{K^0} \quad (4.37)$$

$$\ln \frac{K^P}{K^0} = \frac{1}{RT} \left(-\Delta V^0 P + \frac{1}{2} \Delta \kappa^0 P^2 \right) \quad (4.38)$$

$$\Delta V^0 = \sum_i \mu_i V_i^0 \quad (4.39)$$

$$\Delta \kappa^0 = \sum_i \mu_i \kappa_i^0 \quad (4.40)$$

ΔG_r^P : 圧力 P における Gibbs 反応エネルギー、 K^P : 圧力 P における平衡定数、 K^0 : 大気圧における平衡定数、 P : 絶対圧力、 V^0 : 標準部分モル容量、 κ^0 : 標準部分モル圧縮率。

Gibbs 反応エネルギーから次のことがわかる。

Gibbs 反応エネルギー < 0 : 反応は左辺から右辺へと進む

Gibbs 反応エネルギー $= 0$: 反応は平衡

Gibbs 反応エネルギー > 0 : 反応は右辺から左辺へと進む

反応エネルギーの絶対値が大きいほど、反応が進み易い。

地球化学的揚水試験における酸化還元反応(4.23)～(4.30)の原位置 Gibbs 反応エネルギーを表-4.2.4 に示す。

表-4.2.4 地球化学的揚水試験における原位置酸化還元反応の Gibbs 反応エネルギー
(上段：標準状態；下段：原位置温度)

Depth	HDB-11
	606 644.15
ΔG^0 , KJ	
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CH}_4$	-159.13
$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	-231.99
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-131.01
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-91.41
	-78.41
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} \rightarrow \text{FeCO}_3$	-92.44
	-79.44
$\text{FeOOH} \rightarrow \text{FeCO}_3$	-65.66
$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2$	-489.57
$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS}$	-217.57
temp., °C	35.5
ΔG^t , KJ	
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CH}_4$	12.92
$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	-3.09
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	14.66
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-32.43
	-19.43
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} \rightarrow \text{FeCO}_3$	-29.77
	-16.77
$\text{FeOOH} \rightarrow \text{FeCO}_3$	-2.96
$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2$	-23.46
$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS}$	7.25

- *) 圧力の影響は温度の影響と比較して非常に小さいため、ここでは圧力の影響は無視した。
- *) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ は生成状態によって Gibbs 標準生成エネルギーに幅を持つため、反応エネルギーにおいても幅を持つ。

原位置における Gibbs 反応エネルギーの絶対値が大きな反応、つまり原位置において卓越する酸化還元反応は以下のとおりと推定できた：

	反応エネルギー (KJ)
反応(4.26)	-32.43 ~ -19.43
反応(4.27)	-29.77 ~ -16.77
反応(4.29)	-23.46

図-4.2.8 を見ると、上記の反応(4.29)の電位は原位置実測値に近いのに対し、反応(4.26), (4.27)の電位は大きく乖離している。これより、原位置において支配的な酸化還元反応は $\text{SO}_4^{2-}/\text{pyrite}$ の反応であると推定できる。

地下水の成分分析では SO_4^{2-} は検出されなかった (0.1 mg/L 未満) が、コア間隙水の分析では 6.6~3300 mg/L という結果が得られており、pyrite が酸化したことで生じたとされている。したがって、原位置においても pyrite との平衡反応により、 SO_4^{2-} は検出限界以下と微量ではあるが存在していることは十分に考えられる。

また、ここで挙げた原位置酸化還元反応の電位から原位置測定値に近い値を示すものを見ると、 SO_4^{2-} と H_2S の酸化還元反応による電位あるいは、goethite と siderite の酸化還元反応による電位が最も近く、pyrite と SO_4^{2-} の酸化還元反応の電位も次いで近い値を示している。つまり、原位置においては、pyrite の酸化還元反応が支配的であり、その反応によって生じた硫化物イオンと硫酸イオンとが酸化還元平衡に達していること、および pyrite, siderite さらに goethite のようなオキシ水酸化鉄と言った鉄を含有する鉱物どうしがお互いに平衡に達していることが考えられる。

原位置の ORP_SHE をまとめる以下のようなになる：実測値 -166 mV ; PHREEQC による計算値 -210 mV; 硫酸イオン/硫化物イオンの平衡電位 -173 mV; goethite/siderite の平衡電位 -173 mV; pyrite/硫酸イオンの平衡電位 -189 mV。PHREEQC による計算結果に基づいて、原位置鉱物反応を考慮することでより正確な酸化還元電位の推定が可能であることがわかる。

4.3 まとめ

JAEA 幌延深地層研究所の HDB-11 孔における地球化学的揚水試験において以下の 3 項目によって、本章で今まで述べてきたような方法で原位置 pH, ORP を推定した：

- ① 地上における観測値・分析値（既存の揚水試験での測定値に相当）
- ② 地球化学的平衡計算
- ③ 鉱物反応

この推定結果と HDB-11 孔の地球化学的揚水試験で測定された原位置 pH、ORP の値とをまとめて表-4.3.1 に示す。

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入力値として（上記①）、原位置の温度・圧力条件における水質を地球化学的平衡計算によって推定した（上記②）。この推定値と原位置での実測値を比較した結果、原位置の pH は誤差 0.1 程度で、ORP は誤差 45mV 程度で推定できることがわかった。

さらに、pH については、岩芯の岩石・鉱物試験によって、pH に影響を与え得る calcite 等の炭酸塩鉱物が同定されていたため、原位置における calcite 等の炭酸塩鉱物の反応を考慮し、平衡計算から求めた溶存 CO₂ および Ca²⁺ の活量を用いることで原位置 pH の値を正確に再現できることがわかった（上記③）。

また、ORP についても岩芯の岩石・鉱物試験によって同定された pyrite, siderite 等の酸化還元反応を考慮し、かつ Gibbs の原位置反応エネルギーにより卓越する反応を特定することで、平衡計算から求めた関連するイオンの活量を用いて原位置 ORP の推定精度を向上させ得る（誤差 23 mV 以内）こともわかった（上記③）。ORP の測定については、標準液の理論値に対して実測値が ±10～25mV 程度であれば、ORP 電極が正常と判定されるため、今回の誤差 23mV 以内の推定は精度が良いと言える。

以上より、上記の① 揚水試験データを用いて、② 化学的平衡計算を行い、③ 鉱物反応を考慮することで原位置の pH, ORP を推定するという当手法は有効であると判断できる。上記のまとめを図-4.3.1 に示す。

ここでは原位置鉱物反応に基づいて pH, ORP の推定を行ったが、実際にその反応が生じているか否かの確認はできていない。これは今後の課題であり、その確認のためには、例えば封圧採水サンプルに鉱物を加えて実験室で原位置圧力・温度条件下で再現実験をすることなどが考えられる。

表-4.3.1 原位置 pH と ORP の推定結果

Parameter	Location	Measurement	1st Estimate ¹⁾	2nd Estimate ²⁾
pH	Surface	6.80	6.80	
	In-situ	6.20	6.29	6.20
ORP_SHE (mV)	Surface	-50~-150*	-198	
	In-situ	-166	-210	-173~-189

1) estimates computed by PHREEQC

2) estimates calculates on PHREEQC results and mineral reactions

* provisional value as the measurement reached no steady state

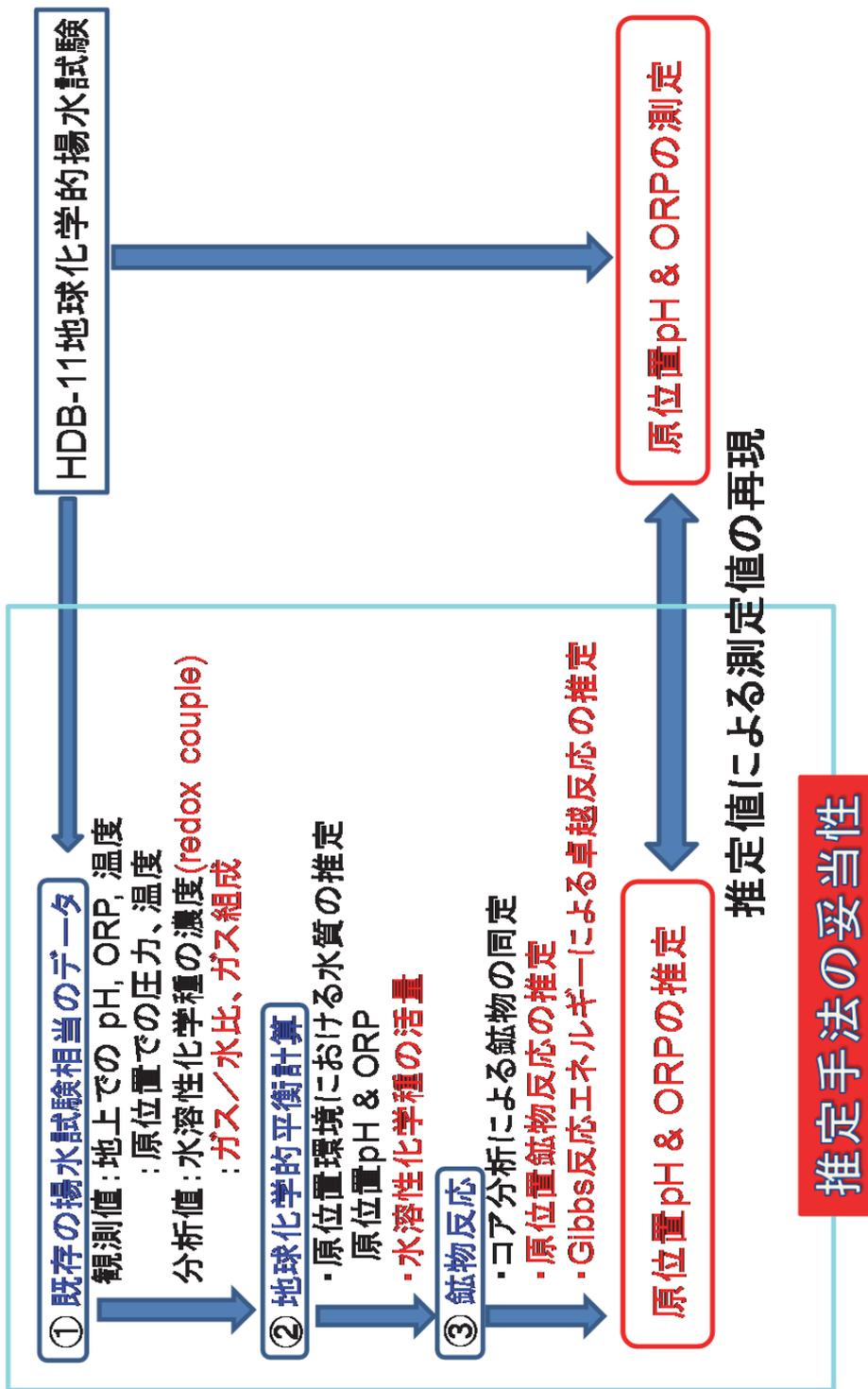


図-4.3.1 HDB-11 孔の地球化学的揚水試験による原位置地下水水質推定手法の検証

5. 幌延サイトにおける原位置水質分布の推定

本手法の適用の可能性が認められたため、JAEA 幌延深地層研究所の他のボーリング孔で取得した原位置および地上水質測定データを用いて、幌延サイトにおける原位置水質分布の推定を行った。

5.1 既存地下水水質情報の整理

JAEA 幌延地区の既存地下水水質データ（天野ほか、2012）の整理を行い、原位置水質の推定が可能であるデータを抽出した。

既存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。

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：1)揚水した地下水の成分分析値；2)揚水した流体のガス／水比；3)遊離ガスの成分組成。したがって、上記データのうち②調査孔における揚水試験データに着目した。

揚水試験を実施した孔、深度を表 - 5.1.1 に示す（山本ほか、2002a；山本ほか、2002b；山本ほか、2003a；山本ほか、2003b；山本ほか、2003c；山本ほか、2004a；山本ほか、2004b；山本ほか、2004c）。原位置水質を推定するのに必要な上記のデータ 1)～3)の他、データの品質上必要な項目 4)総用水量＞試験区間容積＋装置配管容積、5)総遊離ガス量＞セパレータ内気室容積（0.08 m³）を加えて考慮して、解析データとして採用するか否かも併せて標記した。なお、参考のため、上記の幌延深地層研究センターにおける試錐調査以外で、かつ研究センター敷地外ではあるが、深層試錐孔における地化学調査（青山ほか、1991）結果も加えた。

解析データとして採用した揚水試験のデータを表 - 5.1.2～表 - 5.1.3 に示す。表-5.1.2 中のガス組成は分析データを補正して採取時の空気の混入の影響を除去したものである。

揚水試験におけるガス／水比を求めるための流量、ガス流量の経時変化を図 - 5.1.1～5.1.13 に示す。

表 - 5.1.1.1 揚水試験データの整理

	深度 (GL -m)	地層境界	地層	ガス/水比	ガス組成	備考	採用
HDB-1	548	321	稚内層	x	○	ガスリフト	x
HDB-2	334.9	56.7	稚内層	x	○	ガスリフト	x
	666.5	56.7	稚内層	○	○	水質データ無	x
	679.5	56.7	稚内層	○	x	水質データ無	x
HDB-3	160.5	381.7	声間層	○	○		○
	454.5	381.7	稚内層	○	○	水質データ無	x
HDB-4	218.45	128.3	稚内層	○	○		○
	281.45	128.3	稚内層	○	○		○
	371.9	128.3	稚内層	○	○		○
	407.9	128.3	稚内層	○	○		○
HDB-5	154.05	68.5	稚内層	○	x		x
	182.05	68.5	稚内層	○	○	ガス量少	x
	420.01	68.5	稚内層	x	x		x
	331.22	68.5	稚内層	○	○		○
	331.22	68.5	稚内層	x	x		x
HDB-6	41.54	260	声間層	○	x	ガス無	x
	218.85	260	声間層	○	x	ガス無	x
	280.95	260	稚内層	○	○		○
	363.95	260	稚内層	○	○		○
HDB-7		365				揚水試験無	x
HDB-8	57.5	95	声間層	○	○	ガス量少	x
	168.01	95	稚内層	○	○		○
HDB-9	26.5	82.6	稚内層	x	x	ガスデータ不明	x
	216.9	257.5	稚内層	○	○		○
HDB-10	41.33	290	声間層	○	○		○
	445.84	290	稚内層	○	○		○
HDB-11	171	445	声間層	○	○		○
	606	445	稚内層	○	○	原位置水質観測 封圧採水	○
D-1	1000	880	声間層	○	○	敷地外・装置異なる 孔井仕上げ後	○

図-5.1.2 解析を行う揚水試験のデータ

孔番	HDB-3		HDB-4		HDB-5		HDB-6		HDB-8		HDB-9		HDB-10		HDB-11		D-1
	GL -m	218.45	281.45	371.9	407.9	331.22	280.95	363.95	168.01	216.9	41.33	445.84	171	606	1000		
深度上	160.5	218.45	281.45	371.9	407.9	331.22	280.95	363.95	168.01	216.9	41.33	445.84	171	606	1000		
深度下	200.45	236.53	299.525	406.5	520	402.23	312	409	184.06	257.5	59.88	469.89	237.05	644.15	1355		
地層	声問層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	声問層	
流量	1.37	28.21	27	3.17	4.2	4.18	7.5	2.31	14.68	12.75	6.6	4.4	0.4	0.507	0.12		
ガス量	0.64	7.75	7	2.5	3.3	2	1.6	1.93	14.23	8.8	1.3	4.74	0.18	0.687	-		
GWR	0.47	0.27	0.26	0.79	0.79	0.48	0.21	0.84	0.97	0.69	0.20	1.08	0.45	1.65	1.74		
総量	5.756	14.275	19.352	4.503	6.792	6.72	27.621	53.261	49.246	20.9	7.252	8.293	2.79	19.229	4.738		
DV	1.5915	1.3148	1.3782	3.259	3.25	2.5608	1.5304	1.4832	1.1397	1.6346	0.5733	1.3067	2.302	3.12	1.66		
ガス量	3.253	3.9025	2.976	2.581	4.696	2.269	5.872	1.621	44.886	12.825	0.617	8.505	2.893	15.696	-		
圧力	1.563	2.085	2.825	3.73	4.069	3.37	2.795	3.6095	1.5469	2.32612	0.58116	4.6594	1.6438	5.9607	9.8400		
温度原位置	15.3	19.8	22	24.8	27.5	24.8	22	26	19.7	20	17.125	26.94	17.8	35.5	34.5		
温度地表	14.74	15.03	13.64	9.83	12.84	13.97	17.7	20.5	14.2	13	10.3	14	17.5	9	15		
ガス組成																	
O ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.32	
N ₂	0.74	0	2.33	0	0	0	0.4517	0.6799	4.5373	0.4	1.1	0.07	0.5005	0	0.54		
Ar	0.02	0	0.05	0	0	0	0	0	0	0.03	0.08	0.03	0	0	0.029		
CO ₂	33.15	1.83	3.62	12.33	14.91	12.31	11.552	21.792	2.6916	17.2	12	20.4	8.3076	26.3224	0.48		
CH ₄	66.09	98.17	93.99	87.67	85.09	87.69	87.997	77.528	92.771	82.4	86.8	79.5	91.192	73.6776	93.2		
C ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.006	0.005	0.008	0	0	0.049		
C ₃ H ₈	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0032		
i-C ₄ H ₁₀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
n-C ₄ H ₁₀	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
He	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
H ₂ S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		

表 - 5.1.3 解析を行う揚水試験の地下水分析データ

孔番		HDB-3	HDB-4				HDB-5	HDB-6		HDB-8	HDB-9	HDB-10		HDB-11		D-1
深度上	GL -m	160.5	218.45	281.45	371.9	407.9	331.22	280.95	363.95	168.01	216.9	41.33	445.84	171	606	1000
深度下	GL -m	200.45	236.53	299.525	406.5	520	402.23	312	409	184.06	257.5	59.88	469.89	237.05	644.15	1355
地層		声間層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	稚内層	声間層	稚内層	声間層	稚内層	声間層
Monitoring																
pH		6.563	7.53	7.232	7.015	6.983	7.014	7.27	6.87	7.59	6.92	7.16	6.77	7.03	6.2	7.8
EC(25C)	mS/m	3170	312.6	366.2	1583.6	1667.2	1302.6	1199	1966	370	1239	1067	2510	1147	3796	4800
ORP SHE(Pt)	mV	192.5	174.7	102.5	231.1	177.7	221.4	11	-52.6	-8.8	120.44	-0.016	-19.68	-4.2	-166	-250
ORP SHE(Au)	mV	206.4	150.2	163.5	153.4	143.3	78.1	92	97.3	81.7	139.17	77.497	62.06	74		
DO	mg/L	0.6084	0.0315	0.01597	0.6282	0.02316	0.01009	0.95	10.72	0	0	0	0	0	0.52	
Tracer	mg/L					0.7		0.81	0.62	1.47	1.61	2.58	0.75	5.5	0.89	
Temp.	C	14.74	15.03	13.64	9.83	12.84	13.97	17.7	20.5	14.2	13	10.3	14	17.5	35.5	34.5
Lab.																
pH		6.7	7.53	7.84	7.02	6.98	7.02									
EC(25C)	mS/m	3490	313	430	1582	1681	1301									
Temp.	mg/L	16.9	14.4	15.9	9.9	13.1	13.9									
Tracer	mg/L	2.08	1.14	0.43	0.55	0.7	0.51									
Species																
Na ⁺	mg/L	6900	730	880	3500	3700	2900	2460	4220	787	4200	2300	5000	3300	6600	11200
K ⁺	mg/L	320	17	21	54	59	46	77	110	31	59	110	160	160	140	379
NH ₄ ⁺	mg/L	380		2.6		86	64	94	140	35	87	140	220	190	200	
Li ⁺	mg/L	22	0.7	0.59	1.9	3.5	1.9	0.07	9.9	3.9	2.7	15	20	12	12	
Ca ²⁺	mg/L	220	14	23	94	95	99	69	140	12	84	67	97	40	250	85.2
Mg ²⁺	mg/L	210	5.4	9.9	53	56	46	43	110	7.8	59	55	140	84	170	184
Sr ²⁺	mg/L	5.7		0.23		1.3	1.1	1	2.6	20	1.4	1.2	3.4	2.2	4.3	
Se ²⁻	mg/L	0		0		0	0	0	0	0	0	0.001	0	0.002	0	
t-P	mg/L	0.07		0.12		0.1	0.32	0.57	0.1	2.9	0.91	5.7	0.05	0	0	
I ⁻	mg/L	41		0		16	13	9	17	0	15	10	33	16	29	0.63
Mn ²⁺	mg/L	0.01		0.01		0.03	0.03	0.03	0.02	0.01				0.02	0.01	
t-Mn	mg/L										0.07	0.02	<0.01			
dissolved Si	mg/L	27		20		23	20	26	24	20	22	26	25	26	27	33.7
Ti ⁴⁺	mg/L	0		0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Fe ³⁺	mg/L	0.19		0.03		0.05	2.5	0	0	0.01	<0.05	0.55	0.07	4.3	0	0.48
Fe ²⁺	mg/L	0		0.02		0.06	0.02	0.03	0.04	0.04	0.14	0.12	2.1	2.6	2.3	<0.5
t-Fe	mg/L	0.19		0.05		0.11	2.5	0.03	0.04	0.05	0.04	0.67	2.17	0.02	0.04	
Al ³⁺	mg/L	0		0		0.02	0.4	0.02	0	0.02	0	0.06	0	0	0	0.19
F ⁻	mg/L	0		0.2		0.4	0.2	0	0.2	0	0.2	0.3	0	0	0.1	0.17
Cl ⁻	mg/L	11600	630	820	4300	4600	3250	3050	6300	390	5400	2400	8100	5100	10000	21291
Br ⁻	mg/L	99		2.9		19	10	11	45	1	34	26	83	42	78	10.3
NO ₃ ⁻	mg/L	0.4		0		0.2	0.6	0.1	0.1	0.5	3.9	1	0.5	0.3	0.1	3.75
NO ₂ ⁻	mg/L	0		0.9		0	0.1				<0.01	0	0	0	0	<0.5
SO ₄ ²⁻	mg/L	38	4.6	0.3	1.7	7	6.8	5.9	0.2	1.1	6.9	1	0.4	11	0	31.7
SO ₃ ²⁻	mg/L															58.3
S ²⁻	mg/L										<0.1	<0.1	<0.1	0	0	
HCO ₃ ⁻	mg/L	2463	1123	1184	2600	2610	2640	1751	2000	1432	3200	3600	1100	1410	2200	668
CO ₃ ²⁻	mg/L	0	0	60	0	0	0	2	1	3	0	0	0	0	0	18.1
M-Alk.	mg/L	2020	920	1070	2100	2140	2170				5495.75	5872.94	3881.94	30.1	43.6	
P-Alk.	mg/L	0	0	50	0	0	0				0	0	0	0	0	
TOC	mg/L	52		16		42	30	130	63	13	9	36	20	19	31	
TIC	mg/L	530		250		570	580	390	510	300	630	640	320	260	450	
Isotope																
³ H	T.U.	1.2		0		0	0	<0.4	<0.3	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	0.8	<0.3	0.56
δD	‰	-27		-66		-21	-35.5	-56	-37	-70	-35	-61.4	-42.3	-46.1	-24.2	-7.5
δ ¹⁸ O	‰	1.5		-9		0.5	-1.3	-5.2	-0.6	-8.8	0.1	-6.4	-1.9	-3.6	3.5	-0.2
δ ¹³ C(CH ₄)	‰	-62.1		-43.3	-32.6	-45.8	-43.3	-64.8	-67.5	-60.9	-49.6	-70	-57.3	-57.6	-58.2	
δ ¹³ C(CO ₂)	‰	4.9		13.6	23.1	19.6	20.6	6.2	11.2	5.7	0.5	-1.8	0	-1.5	-8.3	
14C/12C	pMC															
³⁶ Cl/Cl	x 10 ⁻¹⁵	0.9		7.8		1.7	5.4	2.2		1.2	3.1	0.7	2.1	2.5	2.9	
δ ³⁴ S	‰										1.5	-4.8	-9	1.2	5.8	
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr											0.70821	0.7085	0.70809	0.70812	0.70816	

(1) HDB-3 孔 (160.5-200.45m) の揚水試験における流量

最初の揚水試験では揚水により区間圧力が 7 MPa 程度も低下し原位置で遊離ガスが発生したため、有意な水理定数が得られないと判断された。2 回目の揚水試験では圧力低下を 1.5 MPa 以内に抑えて揚水を行い原位置での遊離ガス発生を抑えている。それが図-5.1.1 に示してある。ガス/水比測定用の揚水量とガス流量としては原位置で遊離ガスの発生していない 2 回目の試験データを用いることとする。この場合、両流量とも測定値にばらつきがあるものの安定した挙動を示しているため平均値を用いる。

揚水量 : 1.37 L/m

ガス流量 : 0.64 L/m

(2) HDB-4 孔 (218.45-236.53m) の揚水試験における流量

揚水試験における圧力低下は 0.07 MPa 程度で比較的小さなものになった。揚水量とガス流量は測定値にはばらつきがあるものともに安定した挙動を示しているため平均値を用いる。

揚水量 : 28.21 L/m

ガス流量 : 7.75 L/m

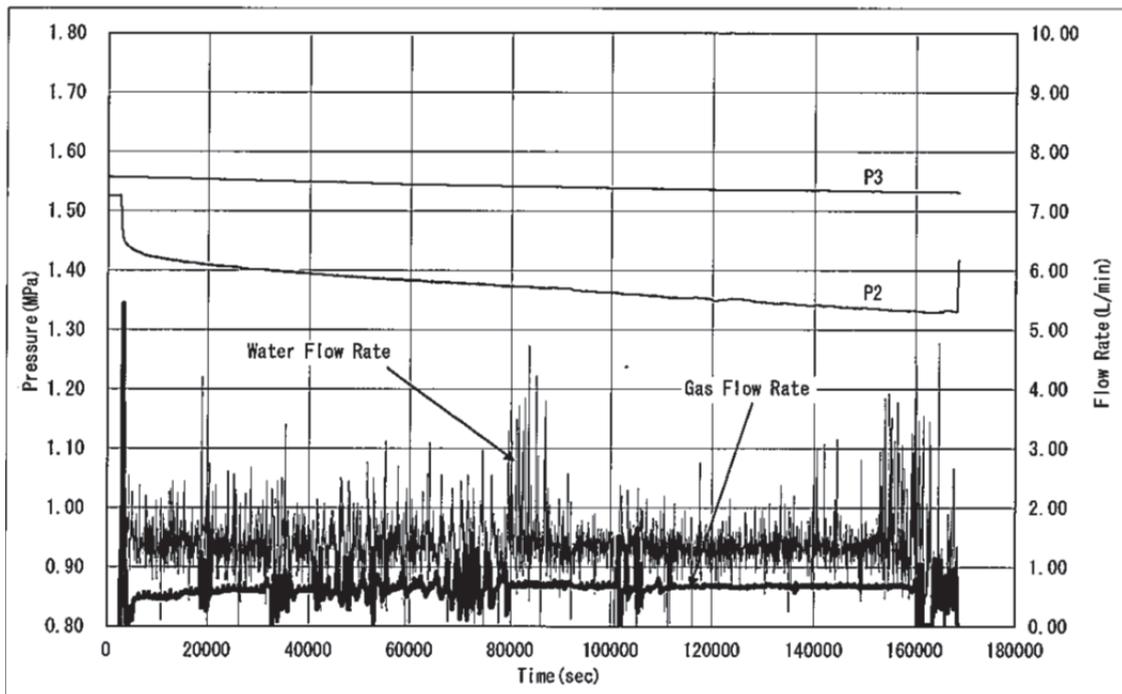
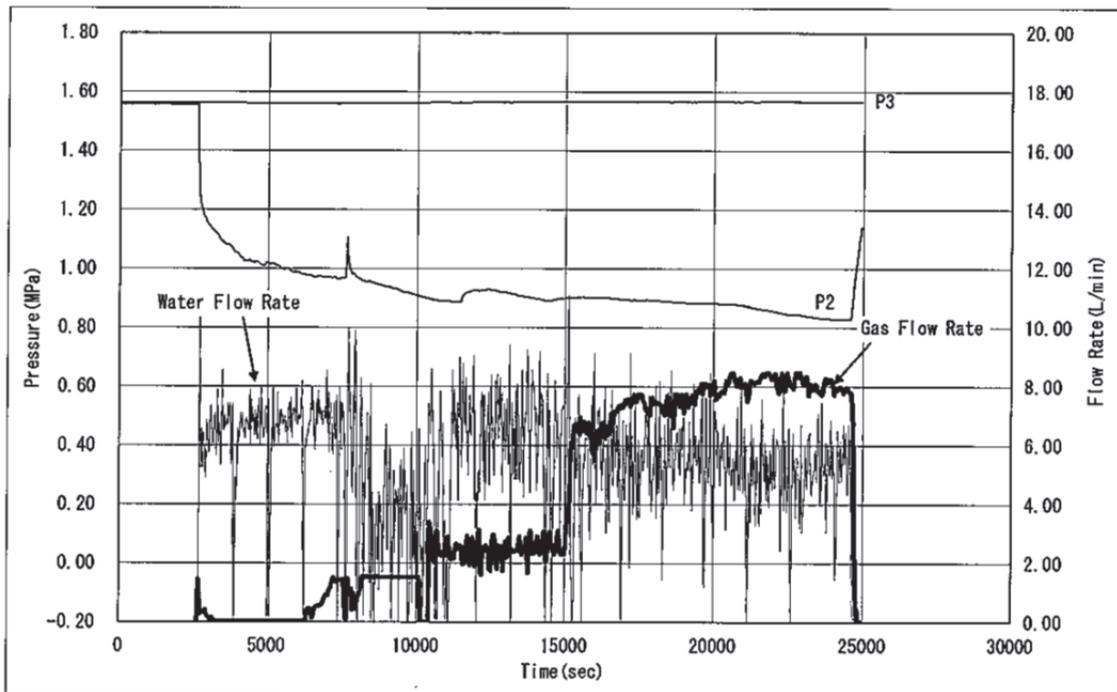


図-5.1.1 HDB-3 孔 (160.5-200.45m) の揚水試験における流量
(上：揚水試験 1 回目、下：揚水試験 2 回目)

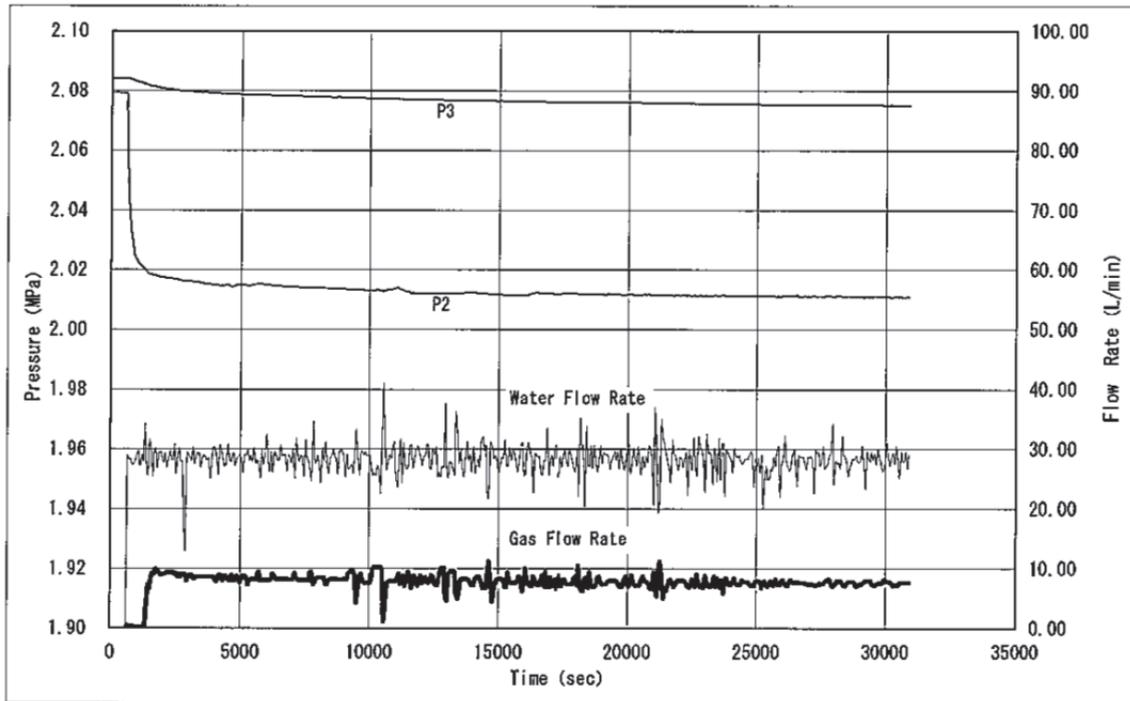


図-5.1.2 HDB-4 孔 (218.45-236.53m) の揚水試験における流量

(3) HDB-4 孔 (281.45-299.25m) の揚水試験における流量

当区間では JAEA の指示により揚水試験を 2 回実施している。1 回目の揚水試験の後水理場が十分回復する時間を経過させた後 2 回目の揚水試験を行っている。したがって、両試験のデータの質は同等と考えられる。両試験ともに揚水による低下圧力は 2 MPa 程度であった。揚水量とガス流量としては 1 回目の揚水試験の後半と 2 回目の揚水試験の前半のデータが同程度で安定しているため、その平均を用いることとする。

揚水量 : 27 L/m

ガス流量 : 7 L/m

(4) HDB-4 孔 (371.9-406.5m) の揚水試験における流量

当区間では停電のため揚水試験が中断されている。揚水による低下圧力は中断の前後の試験において 0.2 MPa 程度であった。ポンプ停止に伴う中断後十分な回復過程が取られていないため中断後の当区間の水理場は乱れていると考えられる。したがって、揚水量とガス流量としては中断前の揚水試験データを用いることとする。この場合、両流量が比較的安定している約 20000-45000 s の平均値を用いる。

揚水量 : 3.17 L/m

ガス流量 : 2.5 L/m

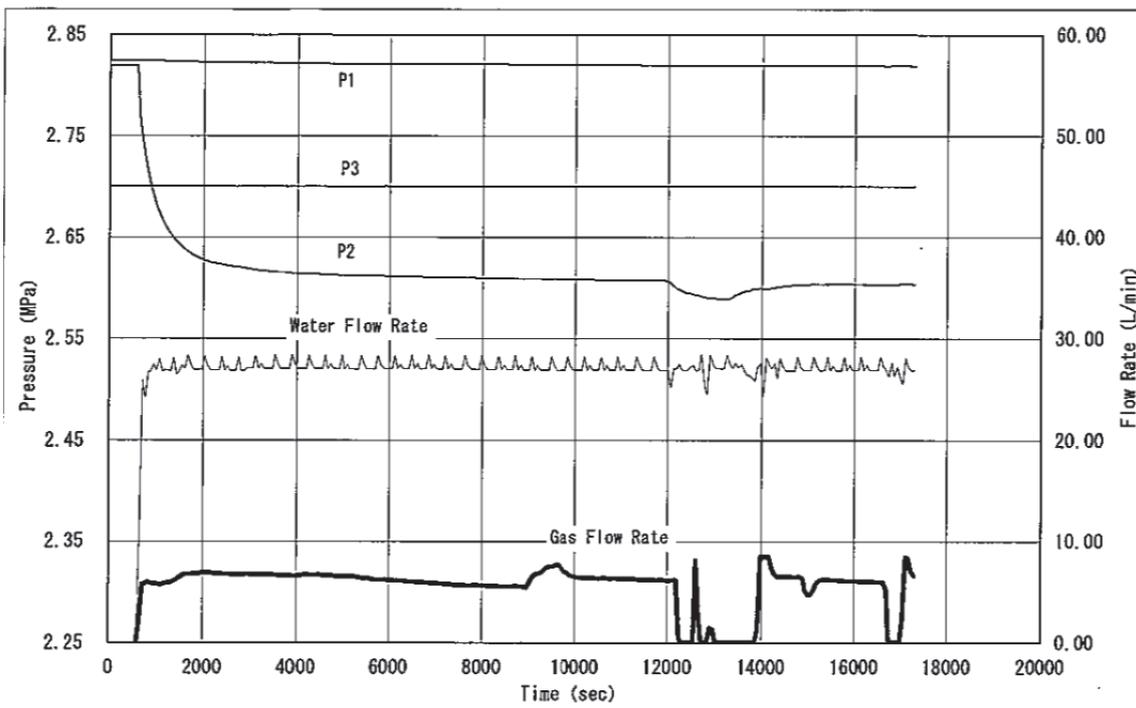
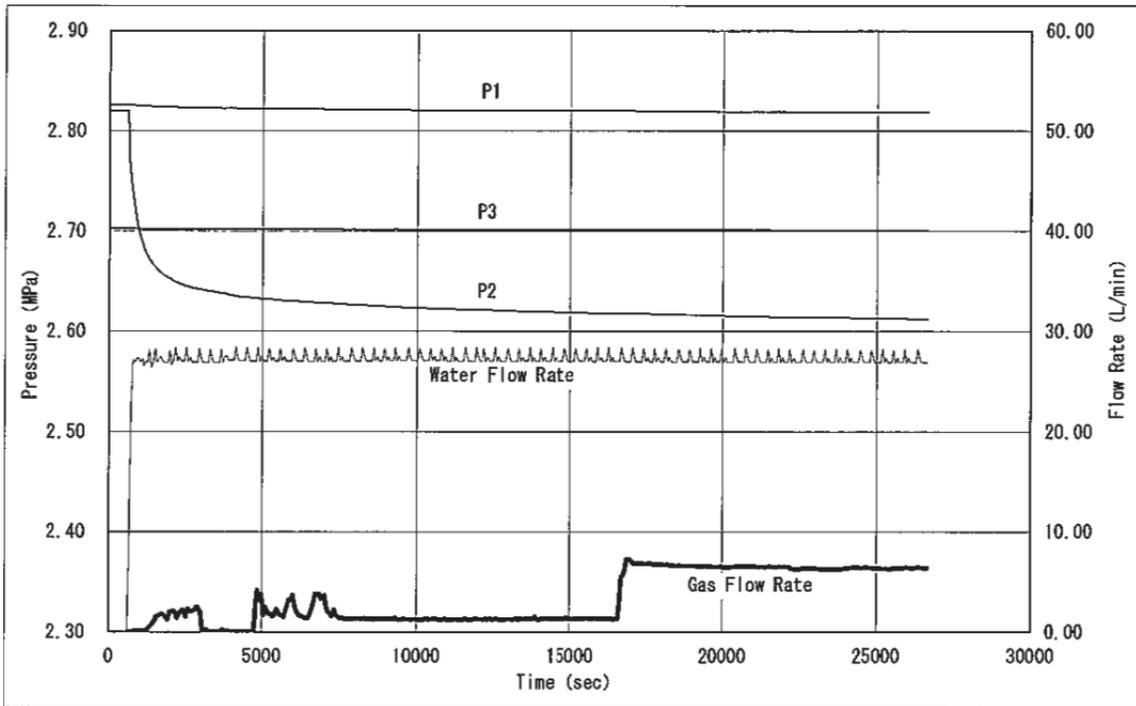


図-5.1.3 HDB-4 孔 (281.45-299.25m) の揚水試験における流量
(上：揚水試験 1 回目、下：揚水試験 2 回目)

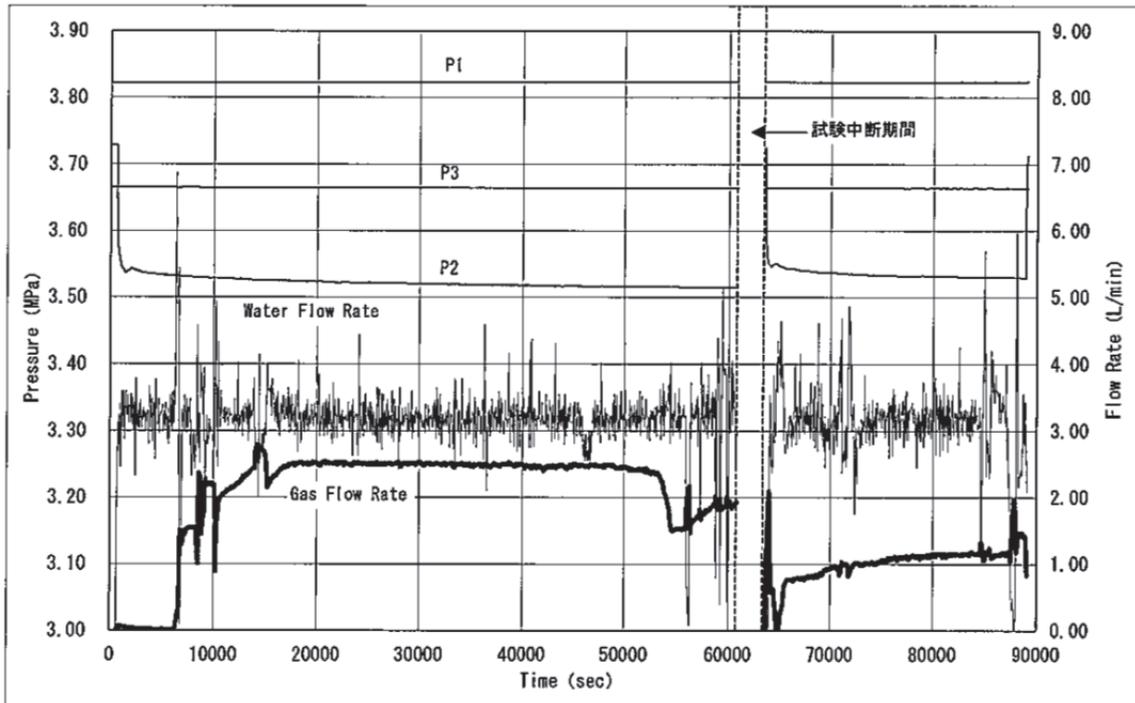


図-5.1.4 HDB-4 孔 (371.9-406.5m) の揚水試験における流量

(5) HDB-4 孔 (407.9-520m) の揚水試験における流量

揚水による低下圧力は 0.5 MPa 以内であった。揚水の進行とともに原位置地下水が揚水されガス流量が安定していく様子が示されている。揚水量とガス流量としては 45000 s 以降のデータがばらつきがあるものの安定しているため、約 45000-91000 s の平均値を用いる。

揚水量 : 4.2 L/m

ガス流量 : 3.3 L/m

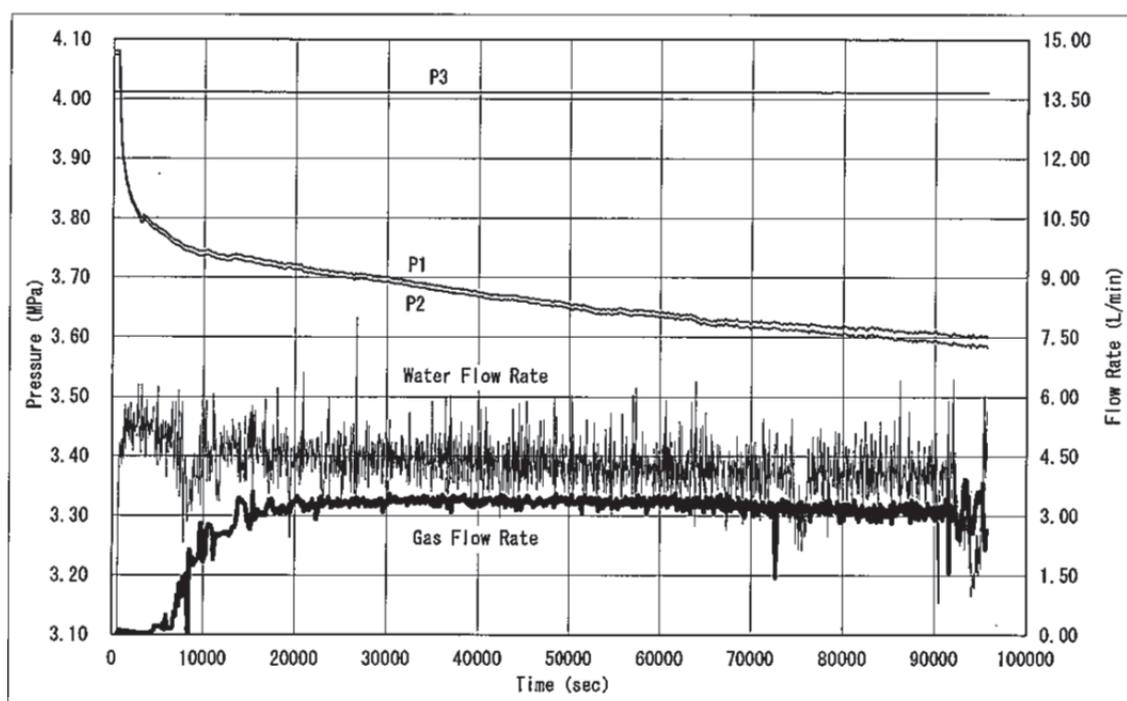


図-5.1.5 HDB-4 孔 (407.9-520m) の揚水試験における流量

(6) HDB-5 孔 (331.22-402.23m) の揚水試験における流量

揚水による低下圧力は 0.35 MPa 以内であった。揚水量は約 15000 s 以降揚水停止前の約 94000 s までばらつきがあるものの安定した挙動を示す。ガス流量は約 10000 s 以降から約 59000 s までは流量約 2 L/m で安定しているが、約 59000 s 以降は緩やかに低下し揚水停止前では約 0.6 L/m となっている。本試験区間の平衡水位は GL+11m 以上であり自噴する傾向があるため、揚水試験前から元々当区間に存在していた地下水を孔内に湧出していた可能性が高い。また、揚水が進行するに伴い他の流動域の地下水の浸入が考えられる。したがって、当区間の元々の地下水が持っているガス／水比を算出するための流量としては、約 15000-59000 s の平均値を用いることとする。

揚水量：4.18 L/m

ガス流量：2 L/m

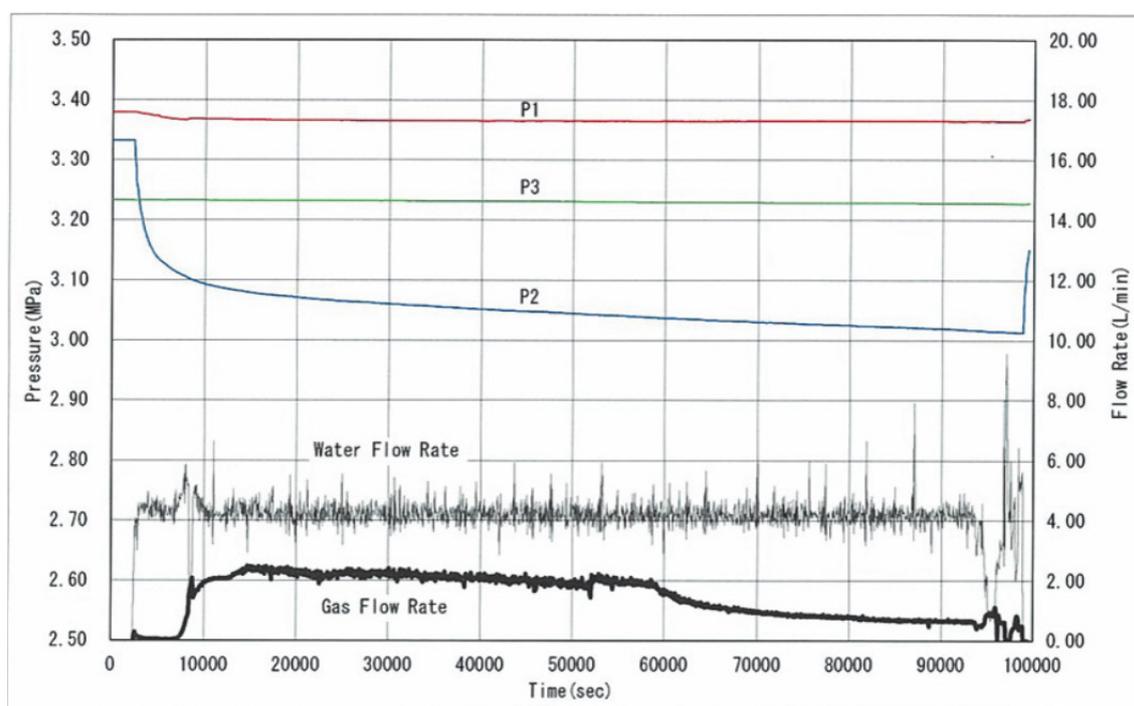


図-5.1.6 HDB-5 孔 (331.22-402.23m) の揚水試験における流量

(7) HDB-6 孔 (280.95-312.00m) の揚水試験における流量

揚水による低下圧力は 0.06 MPa 以内であった。揚水量は 10000 s 以降揚水停止前までばらつきはあるが安定した挙動を示す。ガス流量はばらつきが大きい約 20000 s 以降揚水停止前まで安定した挙動を示す。したがって、流量およびガス流量としては、約 20000-揚水停止前 90000 s の平均値を用いることとする。なお、揚水試験中 PC ポンプのサッカーロッドからリークが確認されており、漏水の計測は行ったが漏気の測定はできなかったため、ガス流量の値は参考値としている。

揚水量 : 7.5 L/m

ガス流量 : 1.6 L/m

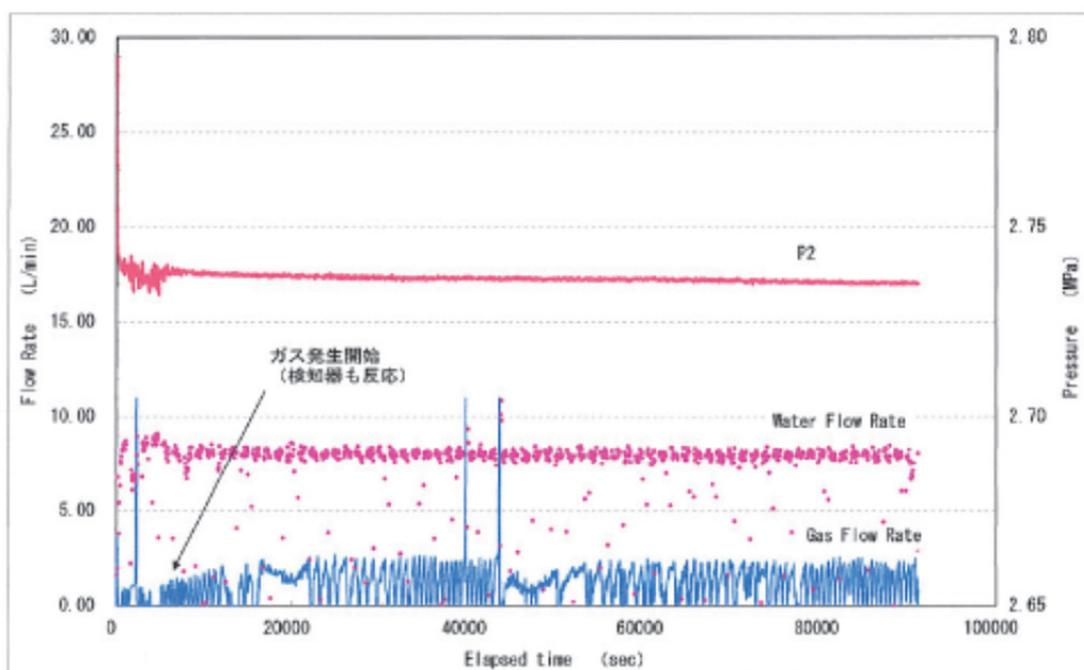


図-5.1.7 HDB-6 孔 (280.95-312.00m) の揚水試験における流量

(8) HDB-6 孔 (363.95-409.00m) の揚水試験における流量

パッカー拡張直後の湧水量測定では平均 35L/m の湧水が約 3 時間測定された。揚水量とガス流量としてはその後に行ったセパレータタンクを用いた揚水試験データを用いることとする。その試験データが図 - 5.1.8 であるが、当区間の湧水量が地上の配管設備等の容量を超えているため、流量は抑えられている。当区間の地下水のガス/水比を算出するための流量としては、両流量がばらつきはあるものの安定した挙動を示す約 5000-揚水停止前 45000 s の平均とする。

揚水量 : 2.31 L/m

ガス流量 : 1.93 L/m

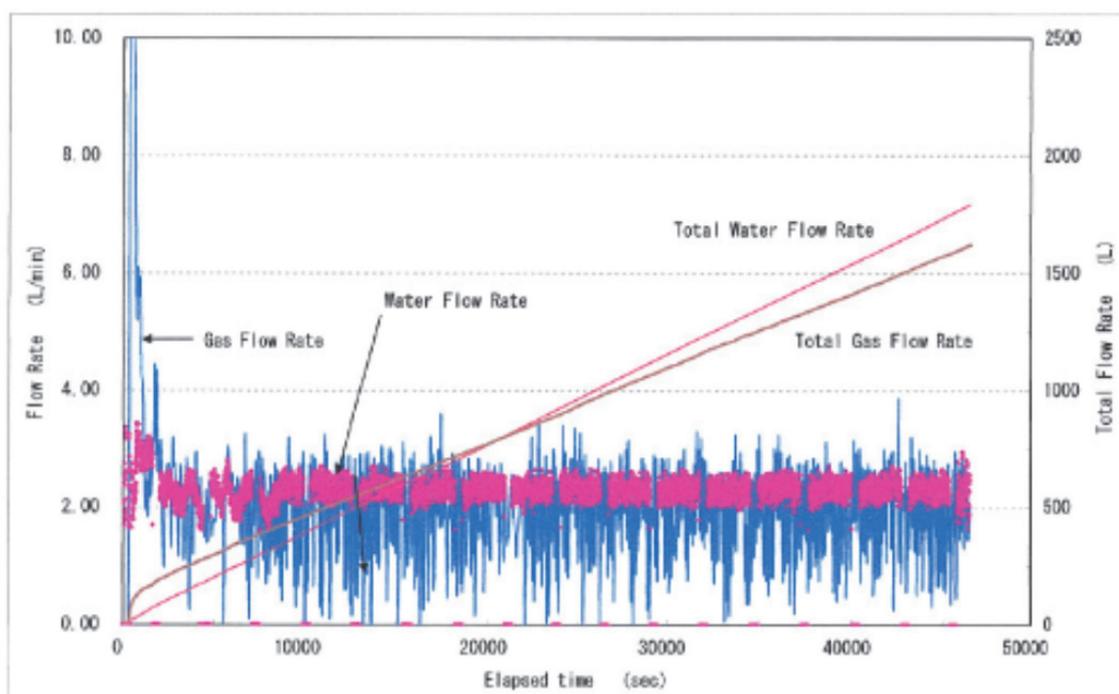


図-5.1.8 HDB-6 孔 (363.95-409.00m) の揚水試験における流量

(9) HDB-8 孔 (168.01-184.06m) の揚水試験における流量

本区間では揚水試験は 2 回行われた。1 回目の揚水試験ではポンプのプーリーより漏水があり流量測定の精度が低くなった。その後水理場が回復するのに十分な時間を設けて 2 回目の揚水試験を行ったデータが図-5.1.9 である。揚水量とガス流量としては 2 回目の揚水試験データを用いることとする。当区間の揚水量およびガス流量としては両流量ともに安定している約 20000-160000 s のデータの平均値を用いることとする。

揚水量 : 14.68 L/m

ガス流量 : 14.23 L/m

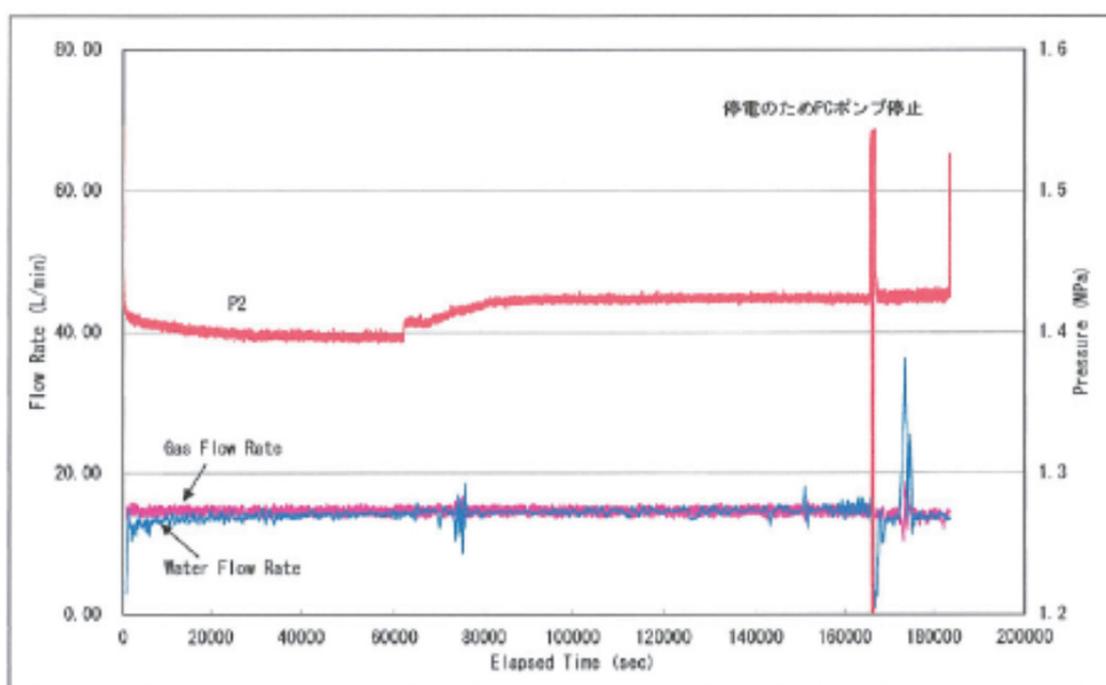


図-5.1.9 HDB-8 孔 (168.01-184.06m) の揚水試験における流量

(10) HDB-9 孔 (216.90-257.50m) の揚水試験における流量

揚水による低下圧力は約 0.11 MPa であった。揚水量は排水ラインを切り替えた後の平均値とした。また、ガス流量は安定している 30000 s 以降の平均値とした。

揚水量： 12.75 L/m

ガス流量： 8.8 L/m

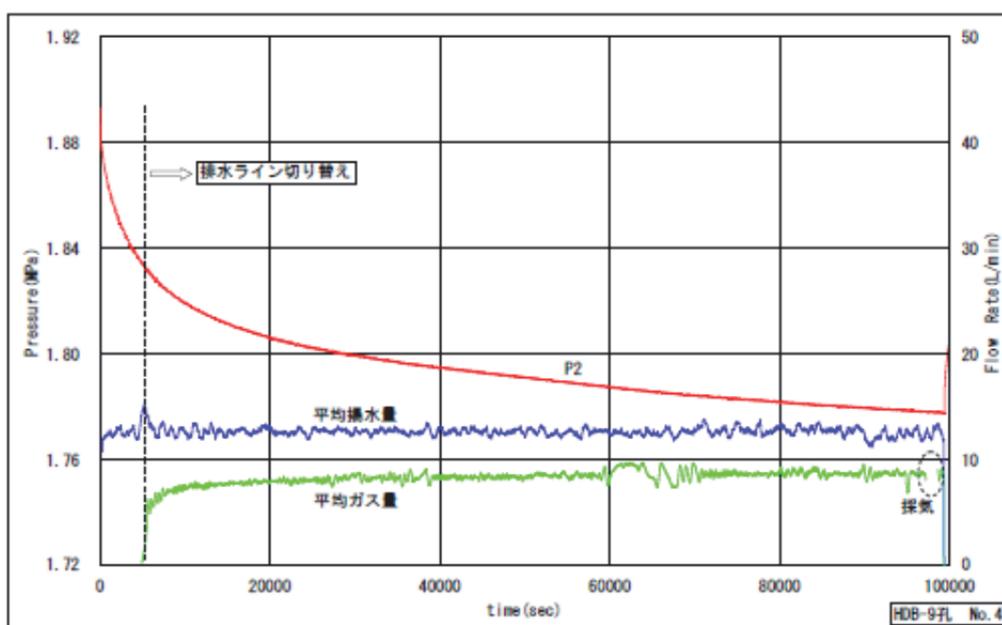


図-5.1.10 HDB-9 孔 (216.90-257.50m) の揚水試験における流量

(11) HDB-10 孔(41.33-59.88m)の揚水試験における流量

揚水による圧力低下は約 0.21 MPa であった。揚水量、ガス流量ともに多少のばらつきはあるが、比較的安定していると判断できるため、排水ライン切り替え後の平均値を当区間の揚水量、ガス流量とする。

揚水量： 6.6 L/m

ガス流量： 1.3 L/m

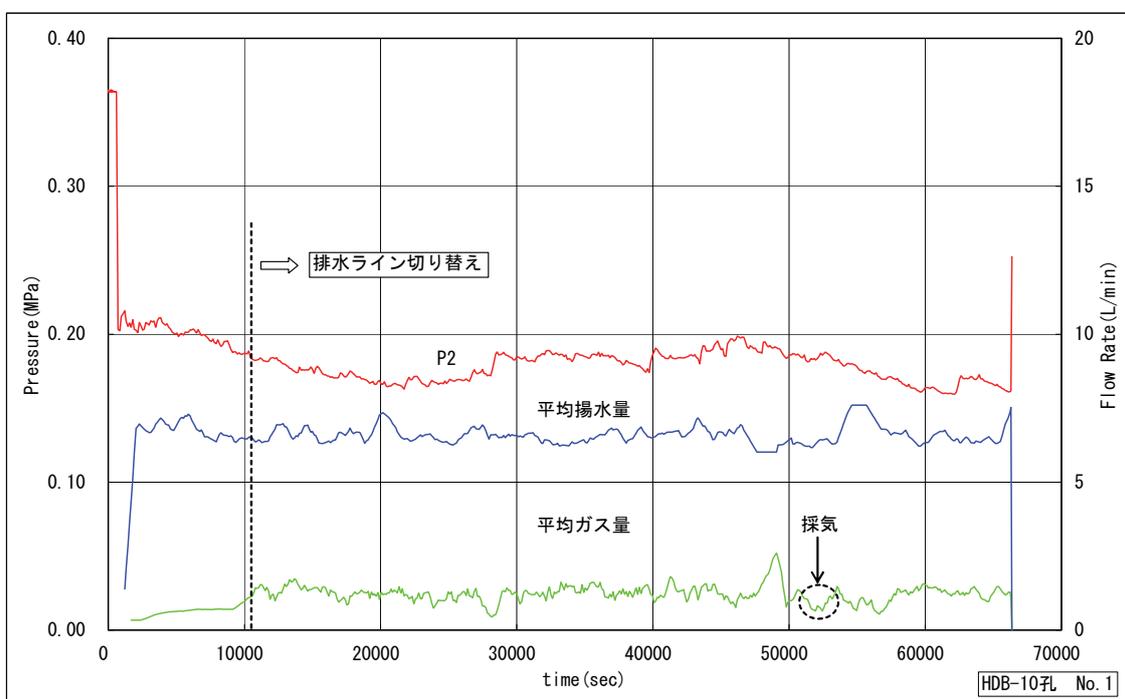


図-5.1.11 HDB-10 孔(41.33-59.88m)の揚水試験における流量

(12) HDB-10 孔(445.84-469.89m)の揚水試験の流量

揚水による低下圧力は約 0.24 MPa であった。揚水量、ガス流量ともに 20000 s 以降安定しているため、20000 s 以降の平均を当区間の揚水量、ガス流量とする。

揚水量： 4.4 L/m

ガス流量： 4.74 L/m

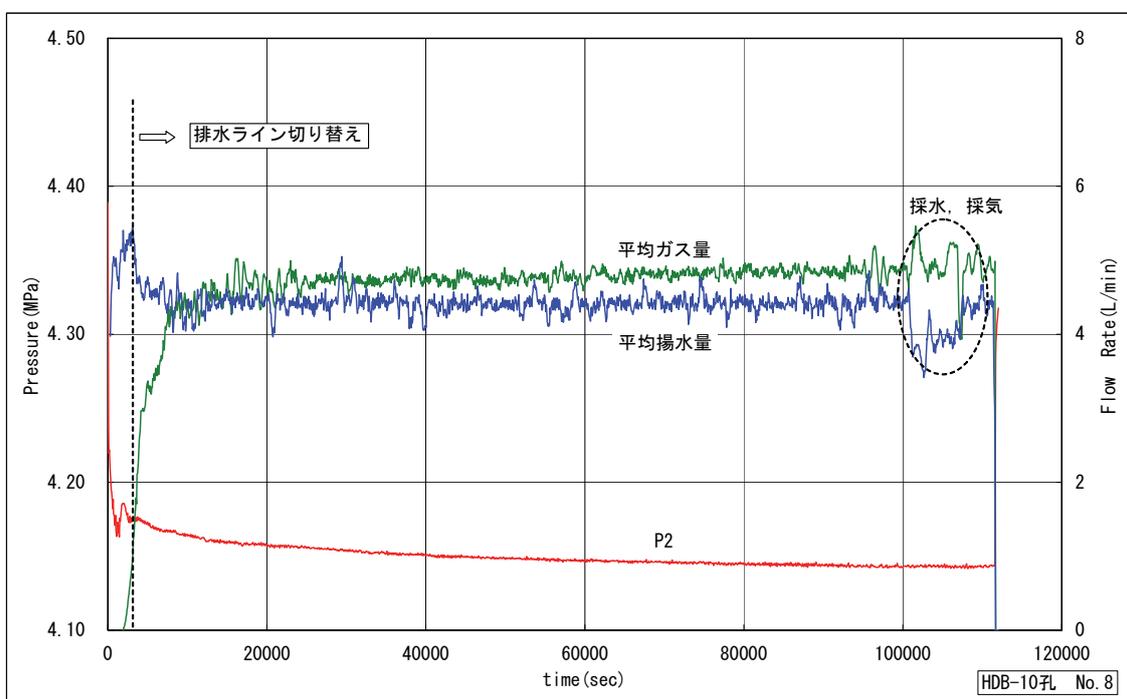


図-5.1.12 HDB-10 孔(445.84-469.89m)の揚水試験における流量

(13) HDB-11 孔 (171.00-237.05m) の揚水試験における流量

揚水による低下圧力は約 0.25 MPa であった。揚水量が比較的安定しているのに対し、ガス流量は 200000 s 経過後 3 倍以上にも増えている。圧力・流量の挙動を観察しながらポンプの制御を段階的に行っており、3 段階目、4 段階目の圧力は一旦低下した後上昇に転じている。これは原位置でガスが遊離したことを示している。原位置でガスが遊離するとガスの相対浸透率が増加するためにガスの流量が増える。したがって、当区間のガス/水比を算出するための流量としては原位置でガスが発生する前のデータを用いることとする。200000 s 以前で両流量ともに安定している 170000~200000 s のデータの平均値を用いることとする。

揚水量 : 0.4 L/m

ガス流量 : 0.18 L/m

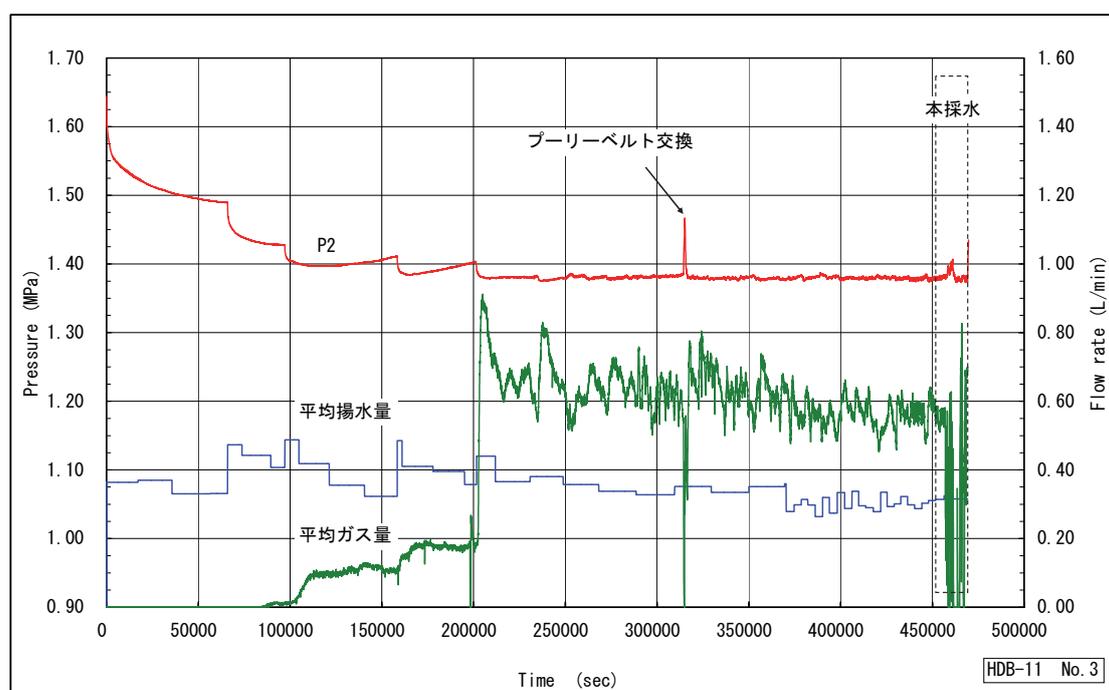


図-5.1.13 HDB-11 孔 (171.00-237.05m) の揚水試験における流量

(14) HDB-11 孔 (606.00-644.15m) の揚水試験における流量

表 - 3.2.1 および 4.2.1 参照。

5.2 複数データによる原位置水質分布の推定

5.2.1 原位置 pH, ORP 分布

5.1 の揚水試験データを入力データとし 4 章で述べた手法を用いて、揚水試験を行った孔の深度における pH, ORP 分布の推定を行った。

入力データの分布の一部を図 - 5.2.1 に示す。図の左は地下水成分の一例として塩素イオン濃度の深度分布、中は揚水地下水ならびに遊離ガスデータの一部としてガス/水比(GWR)の深度分布、右は遊離ガス成分の一例として遊離ガス中に占めるメタンの割合の深度分布である。

幌延深地層研究所の敷地内の試錐孔 HDB シリーズだけではなく、敷地外の D-1 孔のデータも併せて示してある。HDB シリーズにおける揚水試験は、穿孔中裸孔状態で行われたのに対し、D-1 孔における揚水試験は試錐終了後鋼製ケーシングの立て込みおよびセメンチングと言った孔井仕上げ(well completion)後に連続 30 日間行われたものである。

地下水の溶存成分の一つである塩素イオン濃度は、HDB シリーズにおいては（深度約 650m までは）深度とともに増加する傾向を示すが、深度 1000m 以上となる D-1 孔のデータを考慮すると、ある深度で一定となる傾向をもつものと解釈できる。D-1 孔の塩素濃度は海水相当であり、天北地区の新第三紀層が堆積した時の古海水と現海水の塩分濃度がさほど変わらないとすれば、D-1 孔の塩分濃度で一定となることも理解できる。GWR も HDB シリーズだけを見ると深度とともに増加する傾向を示しているが、D-1 孔のデータを考慮すると、塩素濃度と同様にある深度から一定となる傾向を持つようである。遊離ガス中のメタンの割合は HDB シリーズを見ると深度とともに減少する傾向（二酸化炭素の割合が増加する傾向）を見ることができ、D-1 孔のデータを考慮すると、深度との相関と言うよりも、メタンの割合が 0.6~1 付近の間に分布するようにも見える。

原位置地下水の pH, ORP の推定分布を図 - 5.2.2 および図-5.2.3 に示す。前者に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)、および 3 章で述べた HDB-11 孔の地球化学的揚水試験における原位置測定値(in-situ)および D-1 孔の原位置測定値を併せて示している。図-5.2.2 によって、揚水試験において地上で観測された物理化学パラメータのうち pH, ORP を原位置の値として代用することは適当でないこと、当手法により原位置物理化学パラメータのうち pH, ORP を推定する必要性と妥当性を確認することができる。pH は地上での観測値が原位置においては酸性側へシフトする傾向を示している。これは遊離ガスに二酸化炭素が含まれていることから、原位置の状態ではその溶存量が地上での状態よりも多いためと考えられる。ORP は地上での観測値が概ね酸化状態を示すのに対し、原位置では還元側へと大きくシフトする傾向を示している。

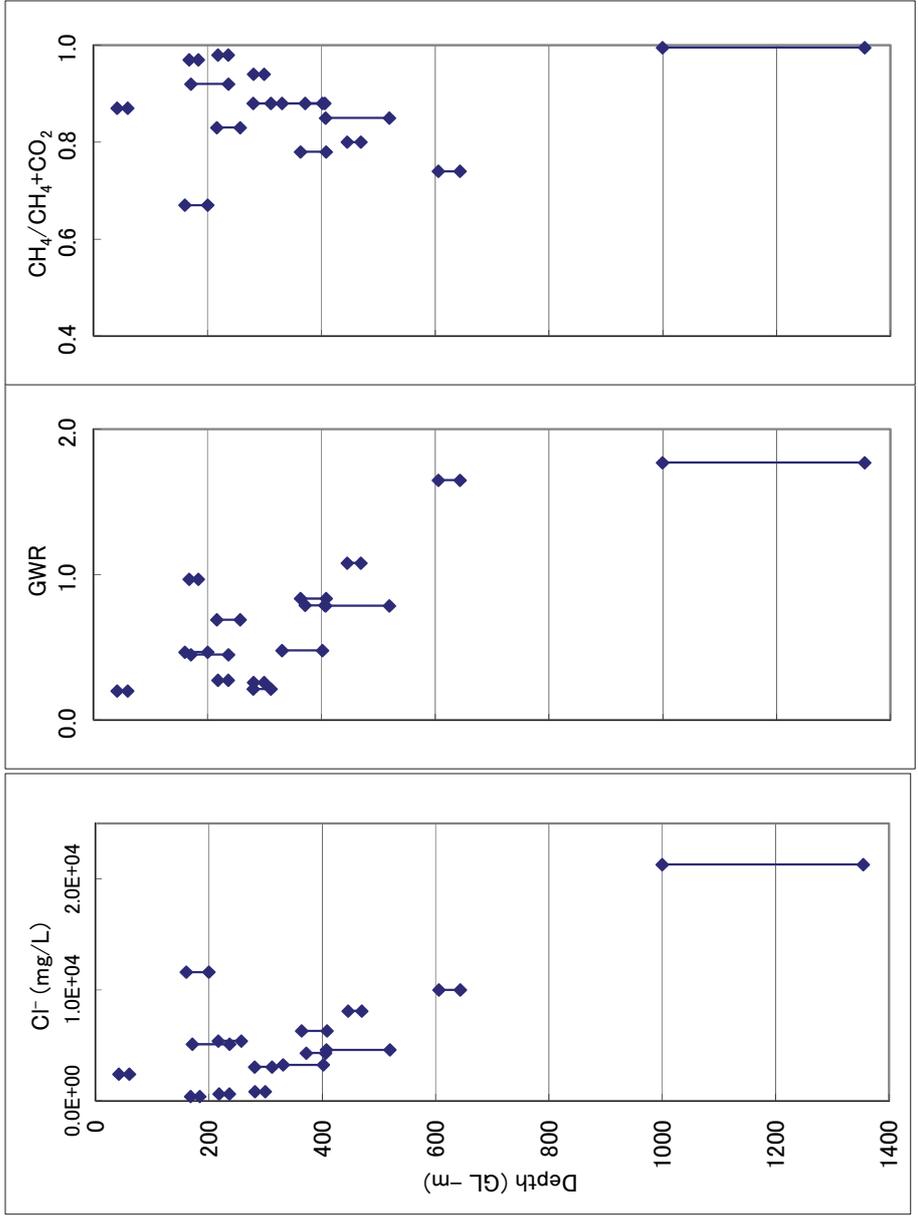


図-5.2.1 原位置水質解析のための入力データの一例

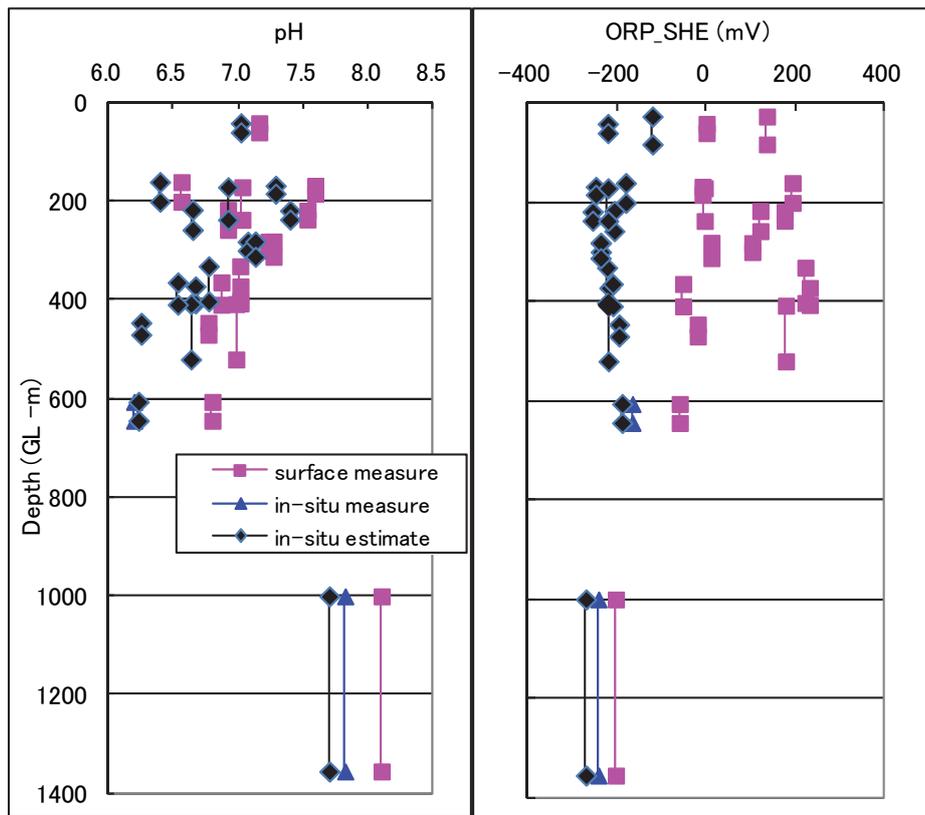


図-5.2.2 pH, ORP の地上測定値と原位置推定値

図-5.2.3 の HDB シリーズにおける推定 pH 分布を見ると、浅部においてはほぼ中性域にあるが、調査対象深度の約 700m までは深度とともに酸化側へシフトする傾向を示している。一方、D-1 孔の pH は弱アルカリ性を示しており、HDB シリーズにおける値よりも大きな値を示す。HDB シリーズの揚水試験が裸孔で行われたのに対し、D-1 孔の試験は孔井仕上後に行われたことを考えると、これはセメンチングの影響の可能性がある。したがって、この地域全体として pH の深度分布は深度とともに酸性側に移行する傾向があるか否かは不明である。ただし、幌延深地層研究所内の傾向としては、深度とともに pH は酸性側へシフトする傾向にあると言える。

また、HDB シリーズの推定 ORP 分布は深度 200m 程度までは値がばらついているが、それ以深では ORP_SHE で約-250～ - 200 mV の間で安定する傾向を示す。一方、D-1 孔の ORP_SHE は HDB シリーズよりも還元側の値を示す。なお、D-1 孔の場合、地上における ORP_SHE の値が HDB シリーズと比較して非常に低く還元側の値を示しており、原位置の値と近くなっている。これは、1 ヶ月連続採水・水質観測を行ったことが原因と考えられ、時間をかけて揚水を行えば、地上においても原位置に近い水質が取得し得ることを示すものである。

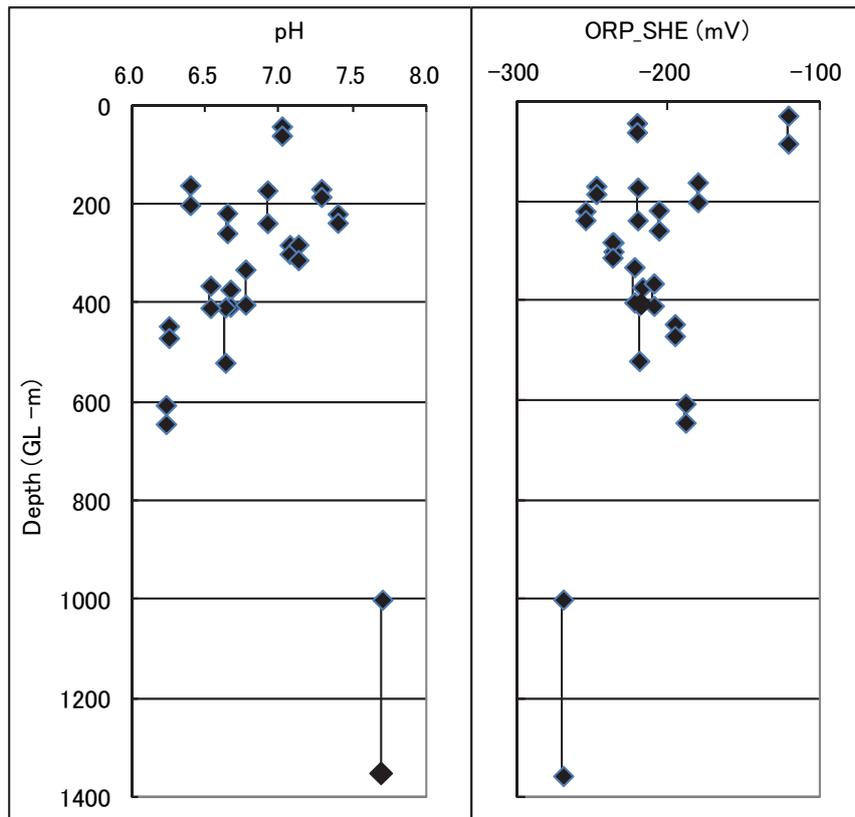


図-5.2.3 原位置 pH, ORP の推定値分布

以上のように、HDBシリーズの原位置 pH, ORP と D-1 孔の値が若干異なるため、D-1 孔の水質データの吟味を行う。

D-1 孔の水質データのヘキサダイアグラムおよび重酸素・重水素の相関を図-5.2.4 および図-5.2.5 に示す。図-5.2.4 には比較のため、HDB-11 孔の地球化学的揚水試験と海水のデータを併せて示している。D-1 孔の塩素濃度が海水とほぼ等しく pH も弱アルカリ性で HDB-11 よりも海水に近い水質を示していることがわかる。また、図-5.2.5 には参考のため、天水線(MWL: Meteoric Water Line)、HDBシリーズのデータとその相関曲線、海水のデータを併せて示している。HDBシリーズの揚水試験のデータはいずれも天水線よりも重酸素が重い方へ同位体シフトしており、堆積中の水-鉱物の同位体交換があったことが想定される。D-1 孔のデータは天水、海水と HDB シリーズのデータの間プロットされ、HDB 孔のデータよりも海水に近い位置にプロットされる。同位体のデータから、D-1 孔の地下水は HDB シリーズの地下水とその起源が異なることが推定できる。

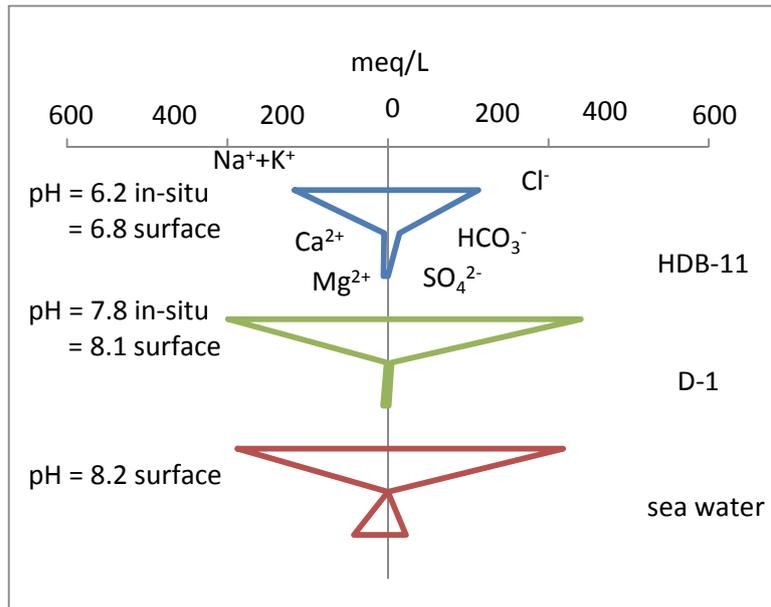


図-5.2.4 D-1 孔のヘキサダイアグラム

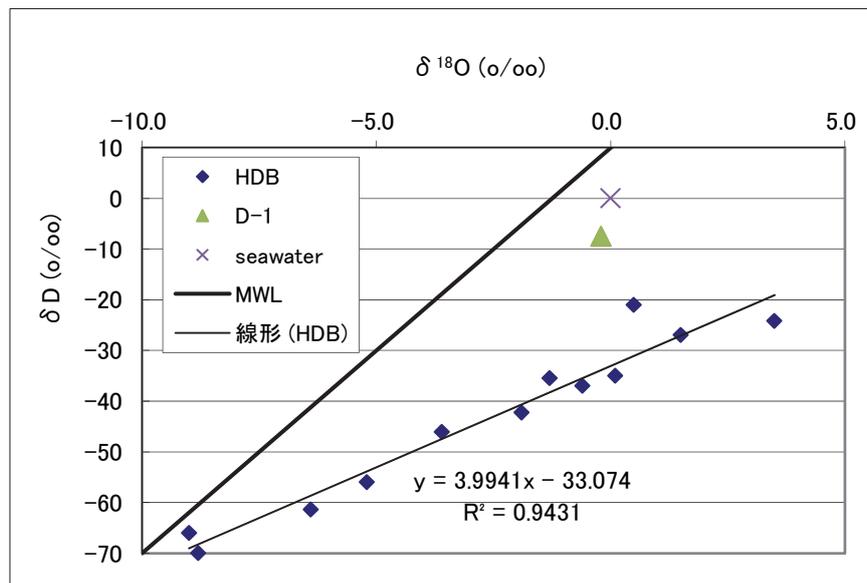


図-5.2.5 D-1 孔の重酸素・重水素の相関

また、D-1 孔の pH, ORP に関して、4 章の HDB-11 孔の地球化学的揚水試験と同様に鉱物反応による検討を行う。pH の検討は図-5.2.6、ORP の検討は図-5.2.7 に示す。

D-1 孔の pH は地上測定値、原位置測定値ともに重炭酸／溶存二酸化炭素の平衡曲線上にプロットされるのに対し、HDB-11 孔の地上測定値は重炭酸／溶存二酸化炭素の平衡曲線上にプロットされるが、原位置測定値は calcite の平衡曲線上にプロットされる。D-1 孔の pH の値は地上、原位置の測定値ともに HDB シリーズよりも高くなっている。HDB シリーズが穿孔途中の裸孔で揚水試験を行っているのに対し、D-1 孔での揚水が孔井仕上げ後であることを考慮すると、セメンチングの影響で pH が高くなったことが考えられた。しかし、図-5.2.6 および同位体値を考慮すると、セメンチングの影響というよりも海水の影響により D-1 孔の pH が高くなったものと考えられる。

D-1 孔の原位置酸化還元反応に関して Gibbs の反応エネルギーで推定した結果、図-5.2.7 中の No.7、つまり $\text{SO}_4^{2-}/\text{pyrite}$ の反応が卓越していたことがわかった。測定値に対して卓越した酸化還元反応の ORP が最も近い結果となった。

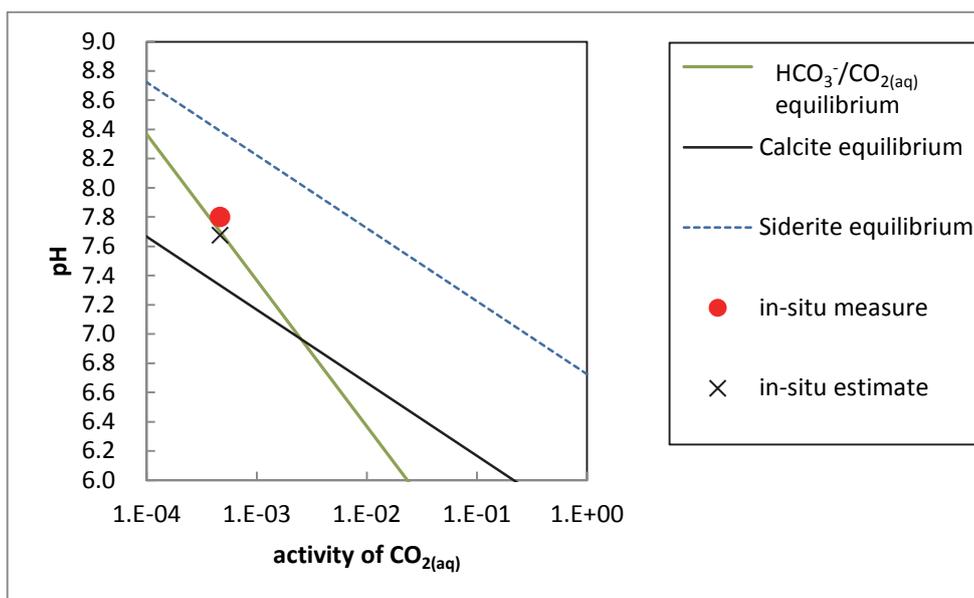
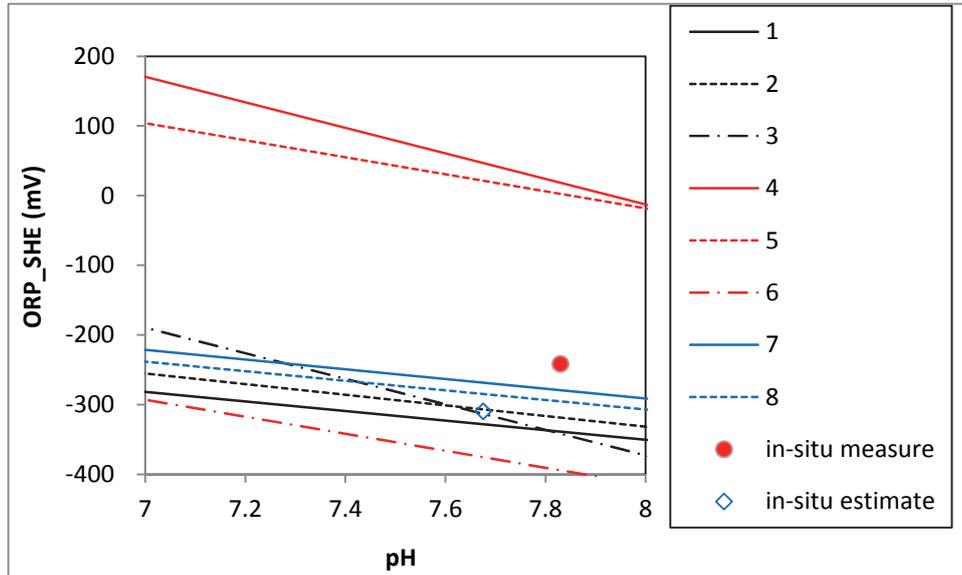


図-5.2.6 D-1 孔の pH に対する鉱物反応の影響



1. $\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_{4(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}$; $E_0 = 0.206 \text{ V}$ (Langmuir, 1997)
2. $\text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 4 \text{H}_2\text{O}$; $E_0 = 0.301 \text{ V}$ (Langmuir, 1997)
3. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$; $E_0 = 1.513 \text{ V}$ (Langmuir, 1997)
4. $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} + 3\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$; $E_0 = 0.975 \text{ V}$ (Langmuir, 1997)
5. $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{FeCO}_{3(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}$; $E_0 = 1.078 \text{ V}$ (Langmuir, 1996)
6. $\alpha\text{-FeOOH}_{(\text{s})} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{FeCO}_{3(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$; $E_0 = 0.681 \text{ V}$ (Stumm & Morgan, 1996)
7. $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ + 14 \text{e}^- = \text{FeS}_2(\text{pyrite}) + 8 \text{H}_2\text{O}$; 0.362 V (Langmuir, 1977)
8. $\text{SO}_4^{2-} + \text{FeCO}_{3(\text{s})} + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{FeS}_{(\text{s})} + \text{HCO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O}$; $E_0 = 0.281 \text{ V}$ (Stumm & Morgan, 1996)

図-5.2.7 D-1 孔の ORP に対する鉱物反応の影響(TS=1 x 10⁻³ mol/kg, 34.5 °C)

PHREEQC による地球化学モデリング計算を行い、原位置地下水の pH, ORP 分布の推定を行った結果、pH, ORP の変化と遊離ガスの相関が予想された。pH, ORP と遊離ガスの関係のうち高い相関を示したものを図 - 5.2.8 に示す。なお、原位置水質推定のための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に全量溶存する結果を示した。

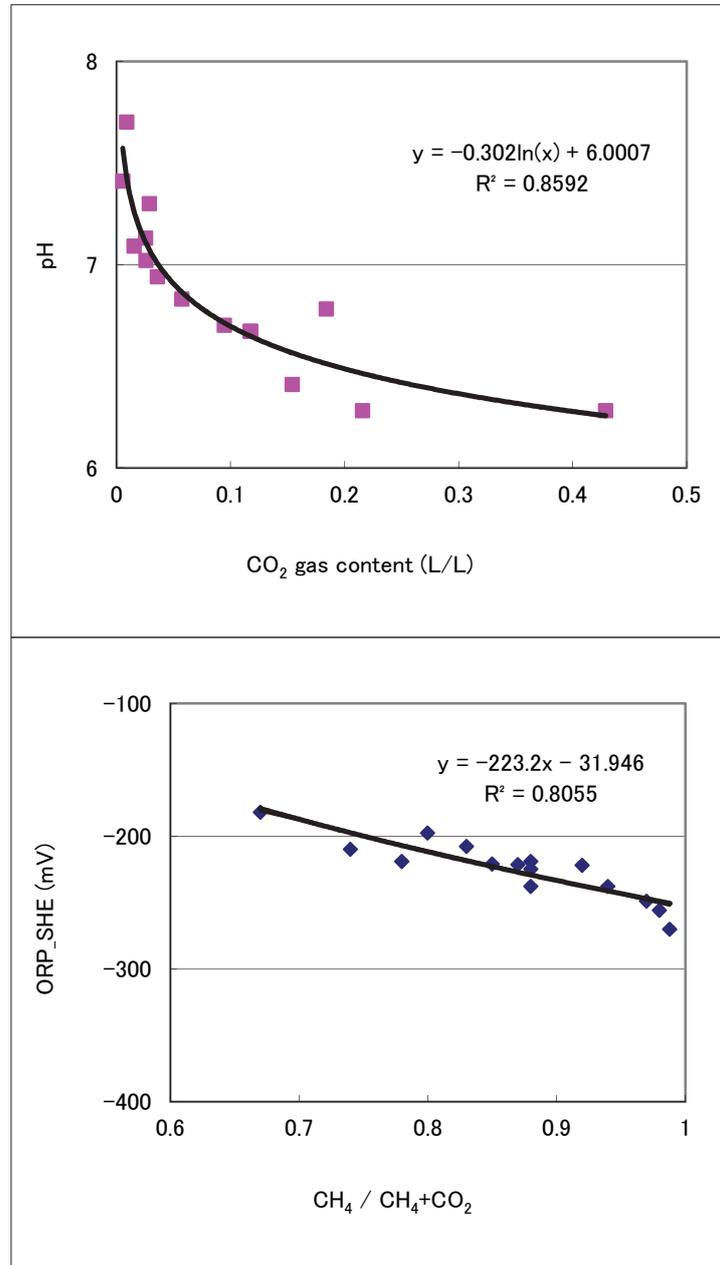


図-5.2.8 遊離ガスと pH, ORP_SHE の関係

図-5.2.8の上は pH と遊離二酸化炭素ガス量（揚水 1L につき遊離する二酸化炭素ガスの容量 L）の関係、下は ORP と遊離ガス中のメタンの割合の関係である。遊離二酸化炭素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示されている。これは、原位置において溶存する二酸化炭素量が増加し、地下水への溶解反応 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ によって水素イオン量が増えるためと考えられる。また、原位置推定 ORP は遊離ガス中のメタンの割合が減ると酸化側にシフトすることが示されている。これは今回遊離ガスをメタンと二酸化炭素の 2 成分と単純化したことと、PHREEQC の計算ではその 2 成分を酸化還元対として扱うためだと考えられる。

以上より、原位置物理化学パラメータのうち pH, ORP 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。

今回用いた揚水試験データは深度約 150～1350m であった。このうち幌延深地層研究所の試験孔の深度は 150～650m の限られた範囲であったが、その中で地下水の溶存成分、GWR、遊離ガス中のメタンの割合、原位置推定 pH, 原位置推定 ORP の深度依存性を確認することができた。

ここで、幌延深地層研究所の中で最も深度の大きい HDB-11 孔における間隙水中の溶存成分の一つである塩素イオンの濃度分布を図 - 5.2.9 に示す。図 - 5.2.1 によれば塩素イオン濃度は深度 650m 程度までは深度とともに増加する傾向を示すが、深度 1000m 以上の D-1 孔データ考慮すると、ある深度で一定となる可能性が考えられる。一方、図 - 5.2.9 の深度 600m 程度以下では増加傾向を示すとは言えない。D-1 孔のデータおよび海水の塩素イオン濃度が 20000 mg/L 程度であることを考慮すると、HDB-11 孔の深度 1000m 以下において塩素イオン濃度はある深度から再び濃度が上昇して海水と同程度となって安定することも十分に考えられる。

同様なことが遊離ガス中のメタンの割合についても考えられ、それに伴って、原位置 pH, ORP も今回得られた深度依存性とは異なった傾向を示す可能性は十分にある。解析対象深度に応じた深度データを揃える必要があるであろう。

幌延深地層研究計画で実施された複数のボーリング調査(HDB-1～11 孔)における揚水試験データおよび幌延深地層研究所の敷地外ではあるが 1000m を超える深度の D-1 孔における揚水試験データを用いて地球化学的平衡解析を行い、原位置地下水の pH, ORP 分布の推定を行った。その結果以下の知見が得られた。

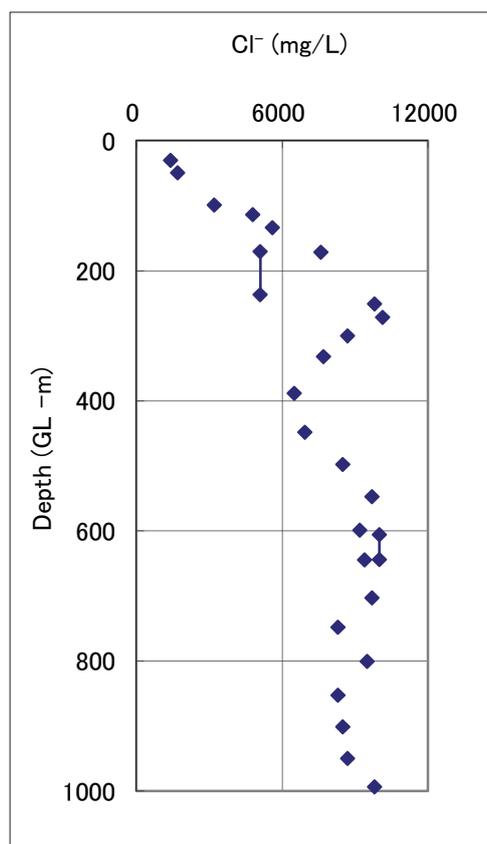


図-5.2.9 HDB-11 孔における間隙水中の塩素イオン濃度分布

- ① 揚水試験データを用いた原位置地下水の pH, ORP 推定の効果を確認することができた。
- ② 幌延深地層研究所内の地下水の pH は深度 650m 程度までは中性域から深度とともに酸性側へと向かう傾向を示し、調査対象深度約 700m では 6.2 程度となる。
- ③ 幌延深地層研究所内の地下水の ORP_SHE は深度約 200m 以深では -250 ~ -200 mV 程度の安定した還元性を示すと推定できる。
- ④ 原位置地下水の pH, ORP を推定するには揚水における遊離ガスの分析データが重要である。

幌延深地層研究所の敷地外の D-1 孔の地下水は敷地内の地下水よりも海水の影響を強く受けている可能性がある。

5.2.2 pH-ORP ダイアグラムによる原位置水質の検討

前節 5.2.1 では幌延深地層研究所における原位置地下水の pH, ORP 分布を推定した。その pH, ORP 分布をもたらすことになった原因、例えば岩石-水反応を推定するために pH-ORP ダイアグラムを用いて pH-ORP の推定値の解析を試みた。その結果を図-5.2.10～図 - 5.2.14 に示す。

Fe²⁺と TIC の濃度を図-5.2.11 に示す。Fe²⁺の濃度のばらつきが大きいため、 1×10^{-5} mol/kg 前後で 2 つのグループに分けてダイアグラムを作成した。鉄の pH-ORP ダイアグラムを図-5.2.12 および図-5.2.13 に示す。前者が Fe²⁺濃度が 1×10^{-5} mol/kg 以下の場合、後者が Fe²⁺濃度が 1×10^{-5} mol/kg 以上の場合である。

今回使用したデータベース(phreeqc.dat)および PHREEQC では C(-4)/C(4)を酸化還元対として扱っているため、図-5.2.10 中のデータが CH₄(aq)と HCO₃⁻の境界線上に分布するという当然の結果となった。

Fe²⁺の濃度のばらつきが大きいため、 1×10^{-5} 前後で 2 つのグループに分けてダイアグラムを作成した。図-5.2.12 は Fe²⁺濃度 1×10^{-5} 以下の場合、図-5.2.13 は Fe²⁺濃度 1×10^{-5} 以上の場合である。また、全イオン濃度は $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-4}$ mol/kg の値を示したが、ここでは対数平均値 3×10^{-5} mol/kg を用いた。

鉄のダイアグラムに関しては当地域の岩石は鉱物変質を受けていることを考慮して酸化鉄よりも安定でない水酸化鉄のダイアグラムとした。

当地域のコア試験によって鉄に関する鉱物として pyrite, siderite が同定されているためダイアグラムには両者を表示してある。

鉄濃度が低い場合及び高い場合のいずれにおいても原位置での鉄は pyrite が最も安定な形態であることが示されている。これは PHREEQC による解析結果において鉄に関する鉱物の中で pyrite の飽和度が最も高く、飽和状態であったことと調和的である。

pH-ORP データは FeS₂/Fe(2)と FeS₂/FeCO₃の境界付近にプロットされており、FeS₂と Fe(2)、および FeS₂と FeCO₃との反応が平衡にあることが推定できる。FeS₂, Fe(2), FeCO₃はともに二価鉄であることから、鉄同士の反応がこの地下水系において酸化還元対として働いてはいないと判断できる。

図-5.2.14 のイオウの pH-ORP ダイアグラムを見ると、データは H₂S/SO₄²⁻, HS⁻/SO₄²⁻の境界上にプロットされており、イオウがこの地下水系において酸化還元対として働いているものと考えられる。

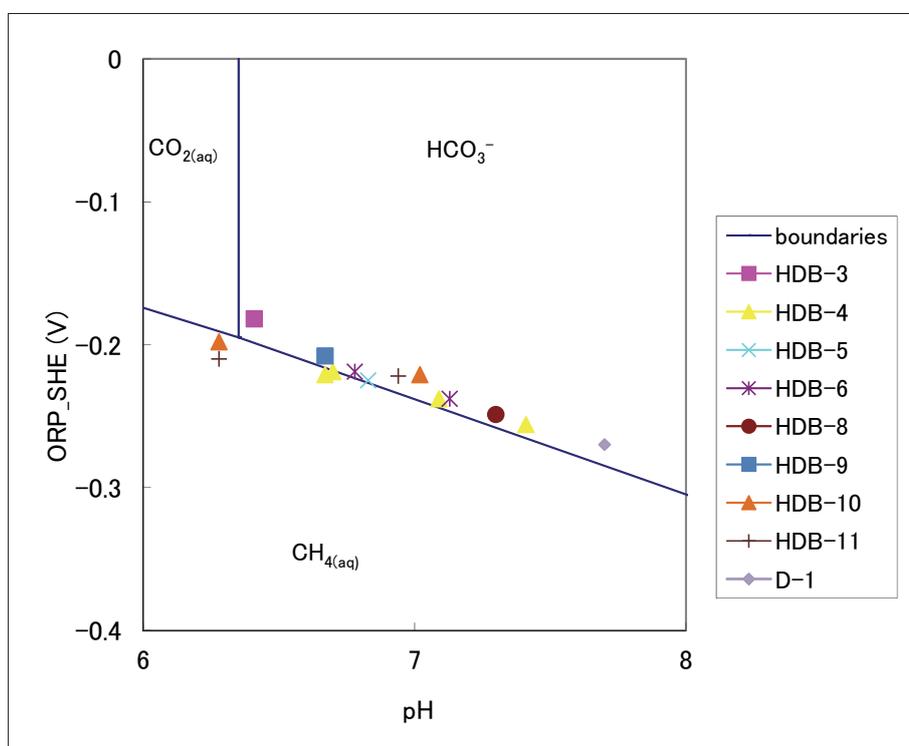
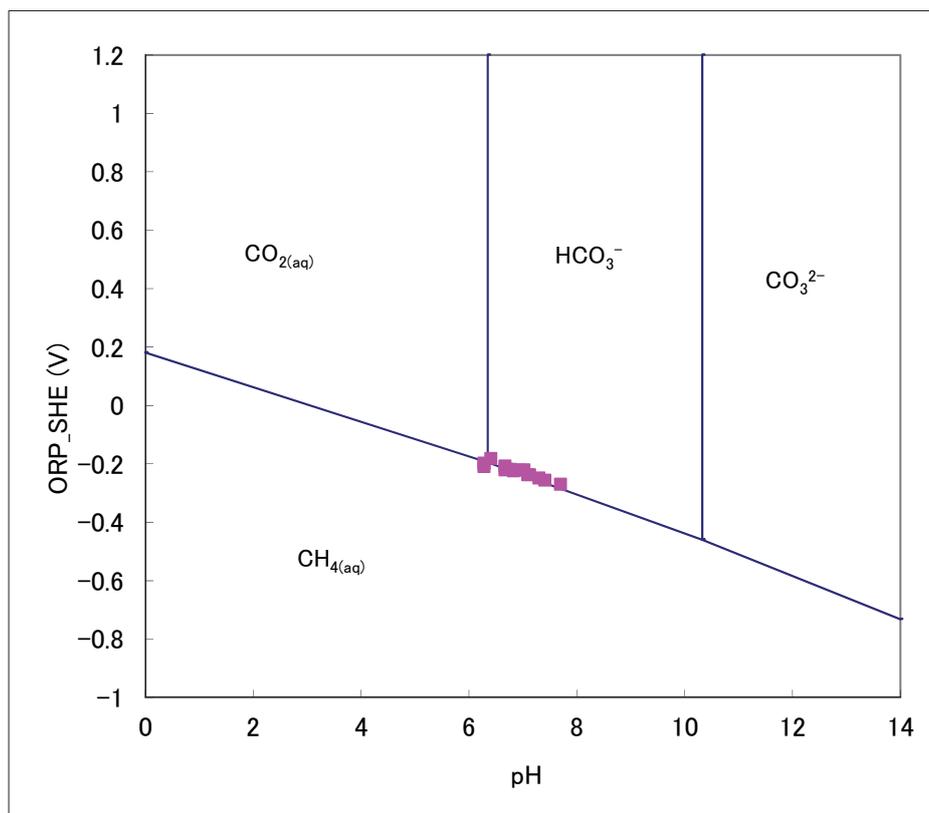


図-5.2.10 炭素の pH-ORP ダイアグラム ($\text{TIC}=4 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$) (下図は上図の拡大図)

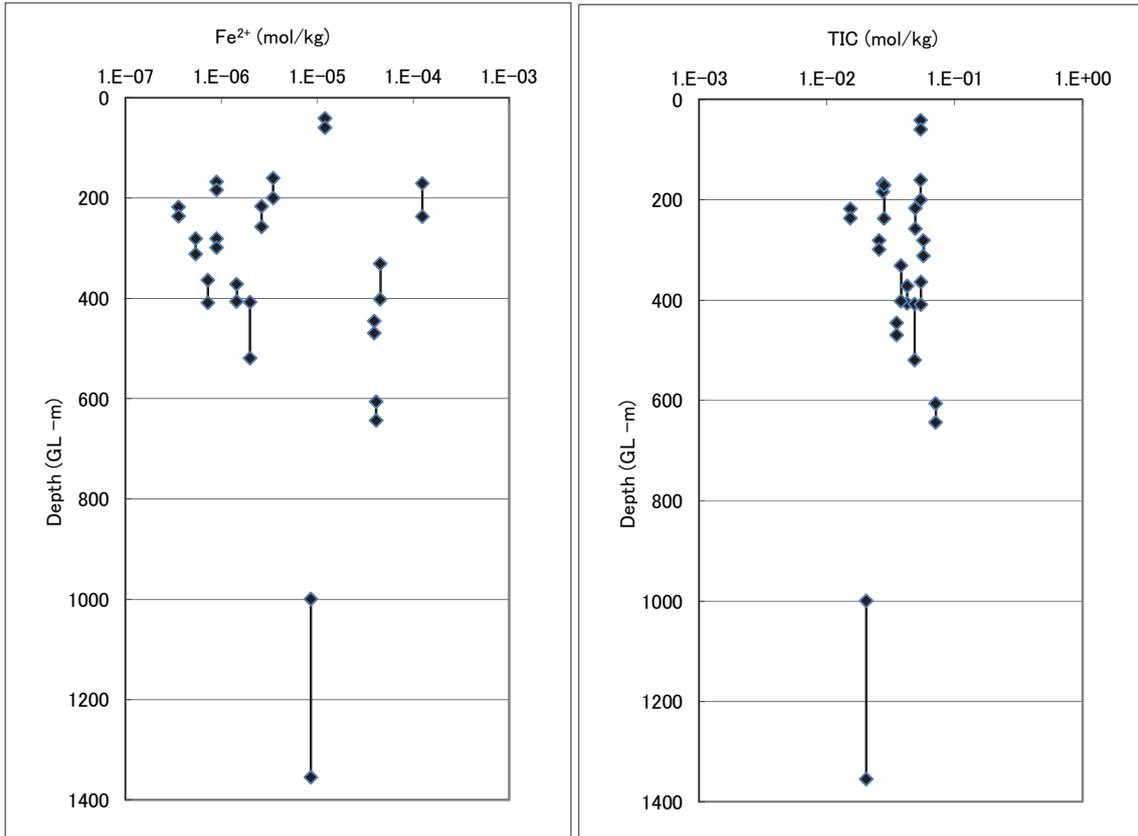


図-5.2.11 Fe²⁺および TIC 濃度

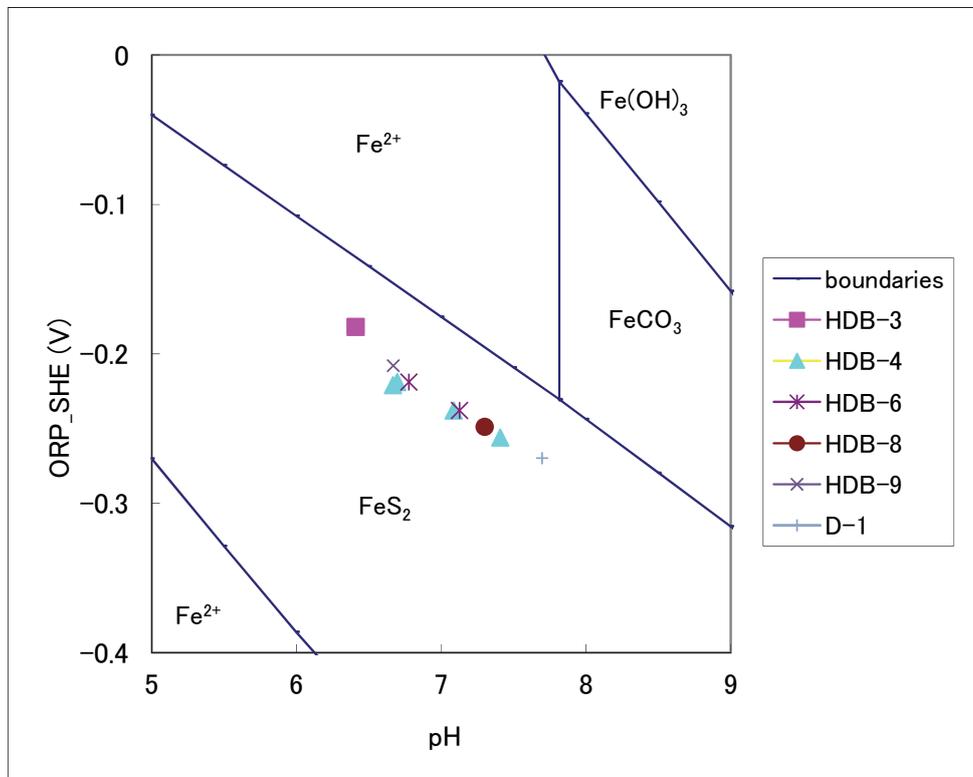
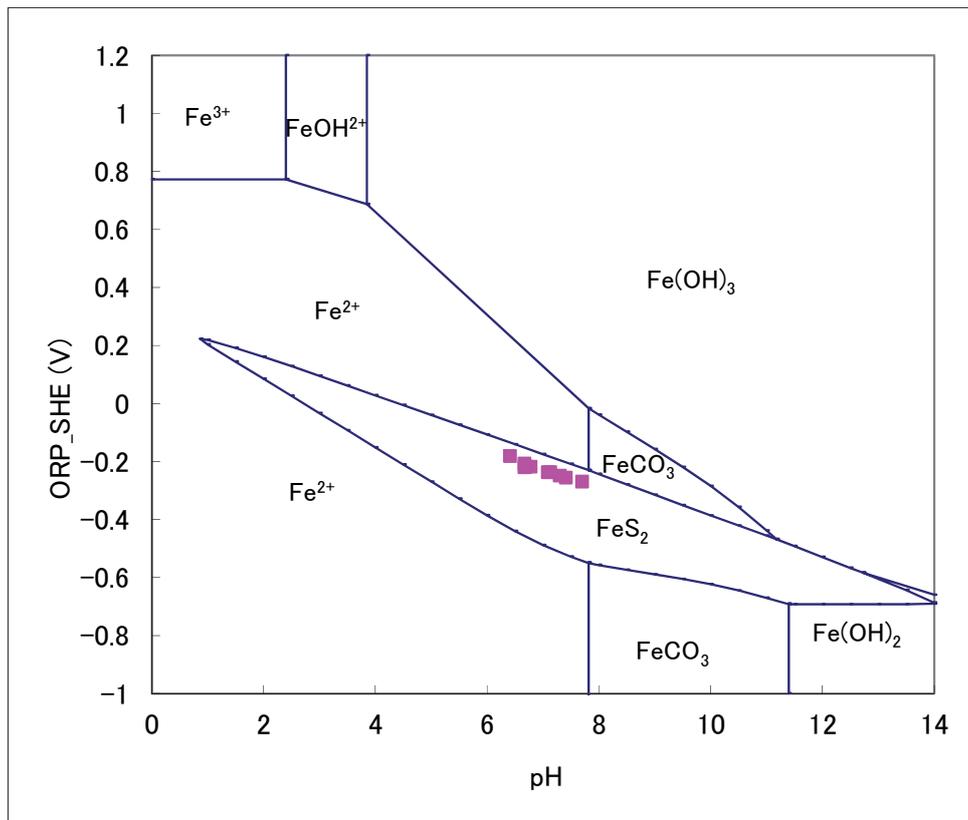


図-5.2.12 鉄の pH-ORP ダイアグラム ($\text{Fe}^{2+}=1 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$, $\text{TIC}=4 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$)

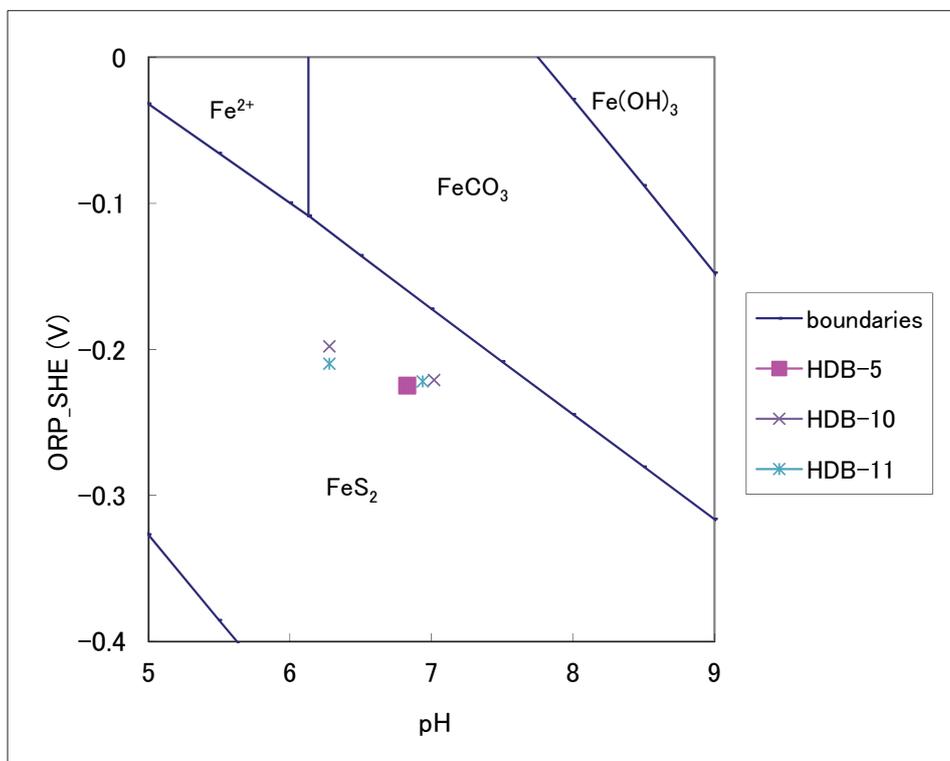
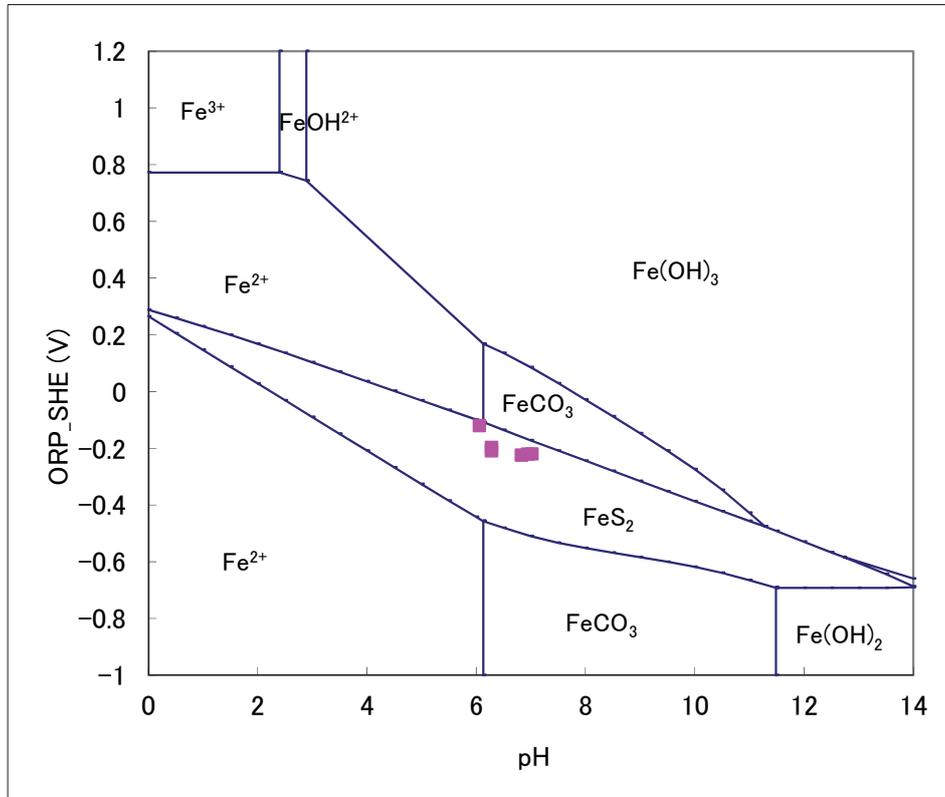


図-5.2.13 鉄の pH-ORP ダイアグラム ($\text{Fe}^{2+}=4 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$, $\text{TIC}=4 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$)

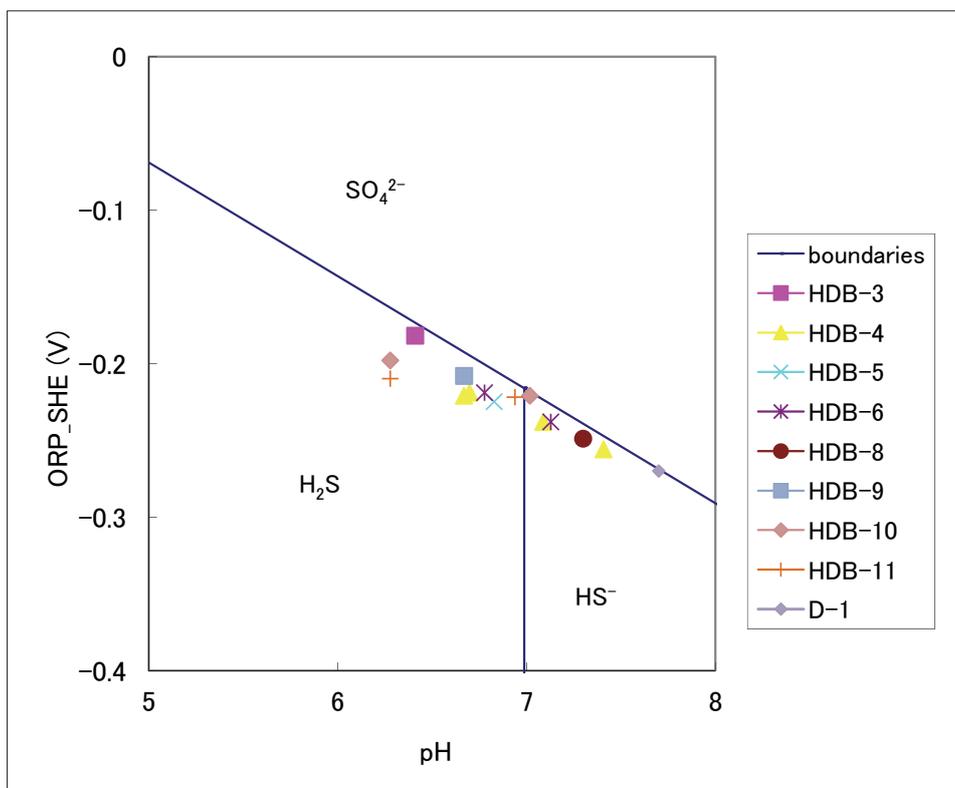
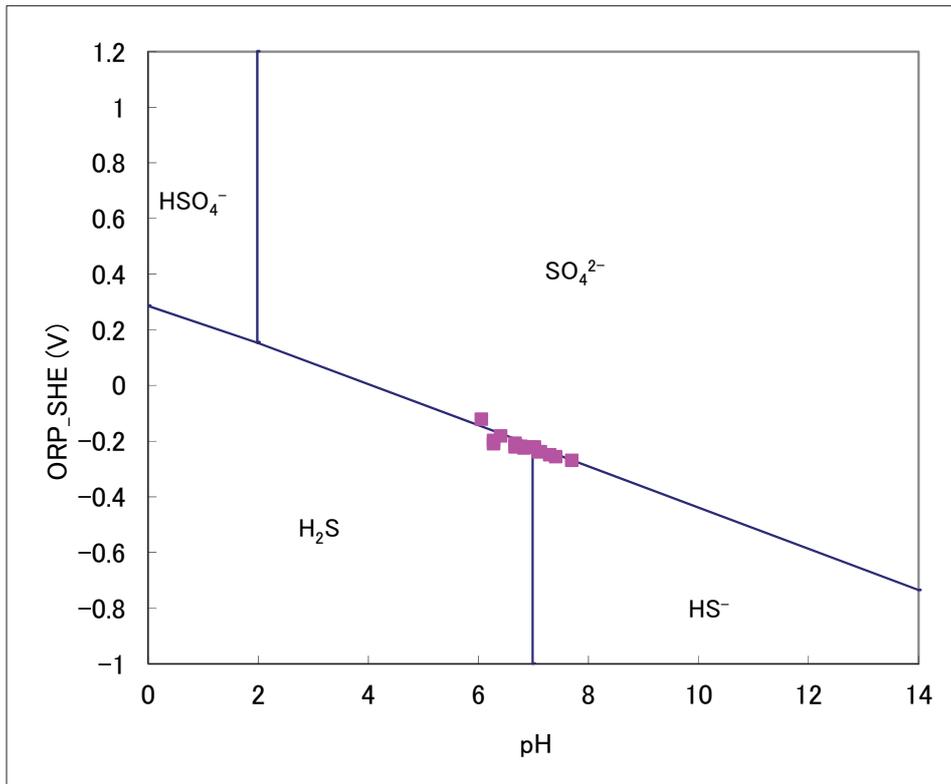


図-5.2.14 イオウの pH-ORP ダイアグラム (TS=3x10⁻⁵ mol/kg)

PHREEQC による平衡計算で飽和していた鉱物は次のとおりであった： aragonite, calcite, chalcedony, dolomite, quartz, pyrite, mackinawite, 一部 siderite, hematite, goethite。

コアによる鉱物試験で確認されている鉱物は次のとおりであった： quartz, opal A, opal CT, plagioclase, K-feldspar, smectite, illite, muscovite, chlorite, siderite, calcite, aragonite, pyrite, gypsum, halite。

PHREEQC による平衡計算で飽和または過飽和であった鉱物は概ねコアでも確認されている。

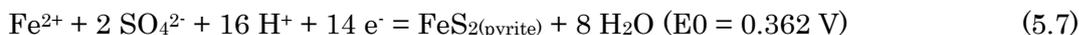
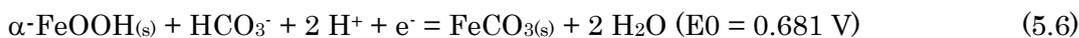
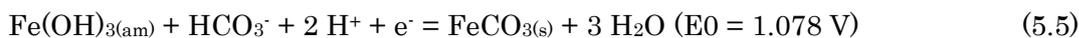
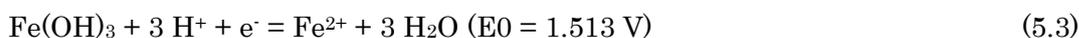
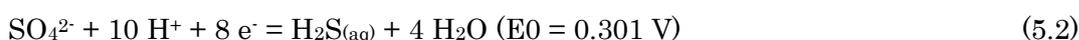
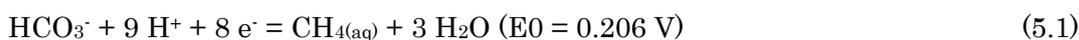
炭酸塩鉱物である aragonite, calcite, dolomite, siderite が水和反応により放出した CO_3^{2-} が地上で遊離した $\text{CO}_2(\text{gas})$ の供給源である可能性はある。酸化還元対としてのイオウの供給源は pyrite である可能性が考えられる。

PHREEQC による平衡計算において $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は不飽和であった。またコアの鉱物試験でも確認されていない。鉄の pH-ORP ダイアグラムで $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を用いるべきか、一部であってもコア試験で確認された Fe_2O_3 を用いるべきか、検討が必要である。

5.2.3 Gibbs エネルギーによる原位置水質の検討

前節 5.2.2 では原位置において C, S, Fe が酸化還元対となっている可能性について pH-ORP ダイアグラムを用いて検討した。本節では Gibbs の反応エネルギーを用いて熱力学的な観点から原位置において卓越する酸化還元反応の検討を行う。

コア試験により C, S, Fe を含む鉱物として siderite, pyrite が同定されている。それらを含む原位置酸化還元反応は以下のように想定される (Langmuir, 1997; Stumm & Morgan, 1996)。



なお、 E_0 : Nernst 式における標準電位である。

上記の酸化還元反応について標準 Gibbs 反応エネルギーおよび、原位置条件における溶存化学種の活量の計算値より、原位置での Gibbs 反応エネルギーを求めた。その一覧を表 5.2.1 に示す。なお、Gibbs エネルギーに対する圧力の影響は温度に比較して非常に小さいため、ここでは無視した。また、 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ の Gibbs 生成エネルギーは生成状態によって変化するため、値に幅を持つ。ここでは、 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ を含む反応の Gibbs 反応エネルギーにも同様に幅を持たせた。

表-5.2.1 原位置における Gibbs の反応エネルギー一覧
 (1 段目は標準反応エネルギー、2 段目は温度補正した反応エネルギーである)

	HDB-3	HDB-4		HDB-5	HDB-6	HDB-8	HDB-9	HDB-10	HDB-11	D-1						
Depth	160.5	218.45	281.45	371.9	407.9	331.22	280.95	363.95	168.01	26.5	216.9	41.33	445.84	171	606	1000
	200.45	236.53	299.25	406.5	520	402.23	312	409	184.06	82.6	257.5	59.88	469.89	237.05	644.15	1355
ΔGr 0, KJ																
$HCO_3^- \rightarrow CH_4$	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13	-159.13
$SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99
$Fe(OH)_2 \rightarrow Fe^{2+}$	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01
$Fe(OH)_2(aqm) \rightarrow Fe^{2+}$	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41
	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41
$Fe(OH)_2(aqm) \rightarrow FeCO_3$	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44
	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44
$FeOOH \rightarrow FeCO_3$	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66
$SO_4^{2-} \rightarrow FeS_2$	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57
$SO_4^{2-} \rightarrow FeS$	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57
temp. °C	15.3	19.8	22	24.8	27.5	24.8	22	26	19.7	16.6	20	17.125	27	17.8	35.5	34.5
ΔGr t, KJ																
$HCO_3^- \rightarrow CH_4$	18.32	17.32	16.84	16.15	15.52	16.18	16.85	15.90	17.40	18.08	17.24	18.02	15.61	17.77	12.92	13.62
$SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$	0.97	0.24	-0.12	-0.63	-1.05	-0.59	-0.10	-0.78	0.33	0.84	0.15	0.82	-1.03	0.57	-3.09	-2.53
$Fe(OH)_2 \rightarrow Fe^{2+}$	14.94	14.96	14.98	14.99	15.00	14.99	14.98	15.00	14.97	14.94	14.96	14.95	15.01	14.95	14.66	15.04
$Fe(OH)_2(aqm) \rightarrow Fe^{2+}$	-38.91	-31.44	-32.26	-36.20	-35.67	-26.49	-34.37	-39.51	-30.58	-25.69	-35.61	-27.96	-32.04	-23.32	-32.43	-31.94
	-25.91	-18.44	-19.26	-23.20	-22.67	-13.49	-21.37	-26.51	-17.58	-12.69	-22.61	-14.96	-19.04	-10.32	-19.43	-18.94
$Fe(OH)_2(aqm) \rightarrow FeCO_3$	-30.09	-23.33	-25.54	-28.04	-28.15	-27.27	-26.74	-28.86	-25.25	-8.59	-28.85	-27.67	-28.80	-26.77	-29.77	-20.63
	-17.09	-10.33	-12.54	-15.04	-15.15	-14.27	-13.74	-15.86	-12.25	4.41	-15.85	-14.67	-15.80	-13.77	-16.77	-7.63
$FeOOH \rightarrow FeCO_3$	-3.28	3.45	1.24	-1.25	-1.35	-0.48	0.05	-2.06	1.54	18.19	-2.05	-0.88	-2.00	0.02	-2.96	6.21
$SO_4^{2-} \rightarrow FeS_2$	-55.59	-46.83	-35.38	-42.30	-50.17	-57.78	-47.43	-29.10	-41.53	-46.59	-49.84	-46.01	-41.48	-60.83	-23.46	-57.34
$SO_4^{2-} \rightarrow FeS$	-9.91	-10.06	-2.11	-5.18	-8.82	-8.73	-7.61	0.76	-4.96	-14.16	-7.36	-2.36	-1.99	-8.97	7.25	-20.64

原位置における Gibbs 反応エネルギーによる結果は以下のとおりであった。

反応(5.4) $\text{Fe(OH)}_{3(\text{am})} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ が卓越：15 区間中 2 区間

反応(5.5) $\text{Fe(OH)}_{3(\text{am})} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ が卓越：15 区間中 1 区間

反応(5.7) $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeS}_{2(\text{pyrite})}$ が卓越：15 区間中 15 区間

幌延深地層研究所の周辺の原位置の地下水は硫酸イオン/pyrite の酸化還元反応が支配的であり、その反応等から生じた硫酸イオン/硫化物イオンの酸化還元平衡が成り立っていると推定できる

5.3 まとめ

本5章においては、幌延サイトの原位置水質分布の推定を行った。その手順を以下にまとめる。

- ① 原位置揚水試験データの整理 (HDB-11 孔の地球化学的揚水試験：1 区間)
- ② 上記試験の地上での測定値を入力値として原位置条件における水質を地球化学的平衡計算で推定する
- ③ コア試験結果より賦存鉱物の同定および原位置反応の推定
- ④ 同定された炭酸塩鉱物と関連する化学種の活量 (②より) から pH の推定
- ⑤ 同定された鉱物、想定される酸化還元反応、関連する化学種の活量 (②より) から ORP 推定
- ⑥ 原位置の Gibbs 反応エネルギーより卓越する酸化還元反応を定め、原位置 ORP の推定
- ⑦ 実測値と pH, ORP の推定値より卓越する反応を確認
- ⑧ 従来 of 揚水試験データの整理 (HDB-1～11 孔、D-1 孔：14 区間)
- ⑨ ⑦に基づき原位置 pH, ORP 分布を推定

その結果、幌延サイトの原位置水質分布は次のように推定された。

- ・ pH 分布は深度とともに酸性側へシフトする傾向が見られた。敷地外で深度 1000m 以上の D-1 孔はセメンチングの影響というよりも海水の影響により弱アルカリ性を示したと考えられる。
- ・ ORP 分布は約 200m 以下では安定した還元性(ORP_SHE で-300~-200mV)を示した。
- ・ 原位置では pyrite の酸化還元反応が卓越し、硫酸イオン/硫化物イオンの平衡が見られる。
- ・ D-1 孔の地下水は、安定同位体比より、HDB 孔よりも起源が海水に近い。

以上の調査手法は、あるサイトの原位置水質分布の推定にも適用可能である。

また、明らかになった課題を以下にまとめる。

- ① 地球化学的揚水試験と既存の揚水試験のデータの質に差があった。同じ手法で原位置地下水水質を計算しているが、原位置封圧採水で取得された分析データと揚水して地上で取得された分析データの質は同じではない。特に、イオウは揚水による酸化の影響を受けていると考えられる。これは、コア抽出間隙水の分析データにおける SO_4^{2-} の値は還元雰囲気では低くなる結果を示していたこと、および原位置封圧採水による地球化学的揚水試験のデータでは SO_4^{2-} が検出されていないことから推定される。また、鉄は地球化学的揚水試験データでは封圧採水により還元状態が維持されたため二価鉄のみが検出されたが、既存の揚水試験データでは三価鉄の方が多く検出されており、酸化の影響を示している。

② 一部の既存の揚水試験においては揚水量または遊離ガス量が一定とならずガス／水比データの質に問題があったと考えられる。平衡圧力と設定圧力の差が大きいと原位置で遊離ガスが発生し、二相流状態となり流量が変化する原因となるため、できるだけ揚水時圧力を平衡圧力に近づける工夫が必要である。また、管内垂直二相流の影響のため原位置封圧採水サンプルによるガス／水比と地上で揚水量・遊離ガス量を計測して求めるガス／水比は一致しない。測定方法をどちらかに統一することが勧められる。

③ 掘削水が採水データに及ぼす影響を評価する必要がある。幌延深地層研究センターにおける試錐では掘削水にトレーサを混入し、揚水試験時には常時観測を行っていたため、採水サンプルに対する掘削水混入率から組成を補正することが可能であった。また、掘削水混入に伴ってガス／水比も影響を受けるため、その補正も併せて行えばなお品質の高いデータとなったであろう。

6. 日本の深部地下水の原位置酸化還元反応の推定

6.1 原位置酸化還元反応の推定の背景

関ほか(2004)は関東地方東部の大深度温泉水を測定・分析し、溶存酸素濃度(DO)が十分に低い温泉水の ORP は硫化物(H_2S または HS^-)／固体イオウ(S^0 rhombic)の酸化還元対に対して得られる計算結果とよい一致を示したとしている。図-6.1.1 は、その温泉水の実測値の pH-ORP プロットに固体イオウ／溶存硫化水素($\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$)系の安定領域を重ねたものである。平衡線は3つのイオウ濃度および2つの水温に応じて作られており、実測値のほとんどがその平衡線上にプロットされている。関ほか(2004)はこの実測値は地表施設において得られたものであり、地下深部における値と同一である保証はないと前置きした上で、地下深部の地下水の ORP が、実際に硫化物／固体イオウによりバッファーされている可能性に言及している。

一方、5章の結果では JAEA の幌延深地層研究所内の試錐孔および周辺の試錐孔で実施された揚水試験の原位置地下水の pH-ORP の推定値が pH-ORP 図において硫化物／硫酸イオンの平衡線上にプロットされる(図-6.1.2)ことから、その地下水は原位置において硫化物／硫酸イオンの酸化還元対に規定されている可能性があると考えられる。

この2つの地域のうち後者の地下水は全て新第三紀の泥岩層から採取されており、前者では半数近くの地下水が新第三紀の堆積岩(砂岩、泥岩、凝灰岩)層から、残りは白亜紀の花崗岩・片麻岩およびジュラ紀の堆積岩(砂岩、頁岩)から採取された。

以上のように、異なった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るのであれば、この特性は2つの地域に共通する地質環境、例えば新第三紀の堆積岩層の地下水に共通するものである可能性がある。その場合、放射性廃棄物の地層処分や二酸化炭素の地中貯留における安全評価や環境影響評価を行う際、現地調査を行う前の文献調査等の予備調査段階において地下の地球化学的特性に関する非常に有益な情報となり得る。

本章では、地下水データベースを利用して上記の幌延地区とその周辺の地下水、関ほか(2004)による関東地方東部とその周辺の地下水、およびその他の温泉等の水質データから原位置 pH, ORP の推定を行い、それらの地下水がイオウの酸化還元対に規定されているか否か、およびそれらの地下水の酸化還元状態を規定する共通な反応があるか否かの検討を行う。

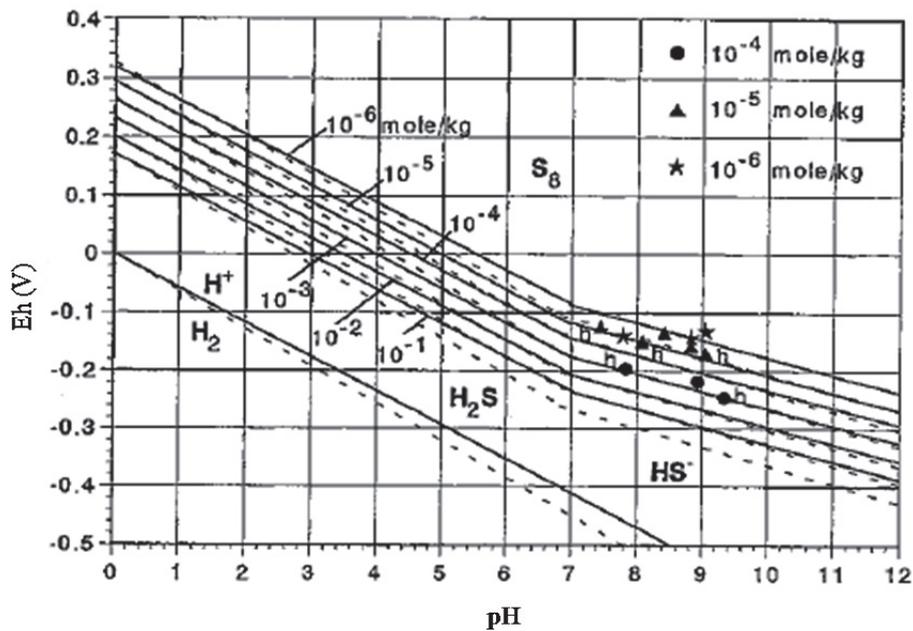


図-6.1.1 pH-ORP プロットにおける実測値と固体イオウ／溶存硫化水素の平衡線 (関ほか、2004)

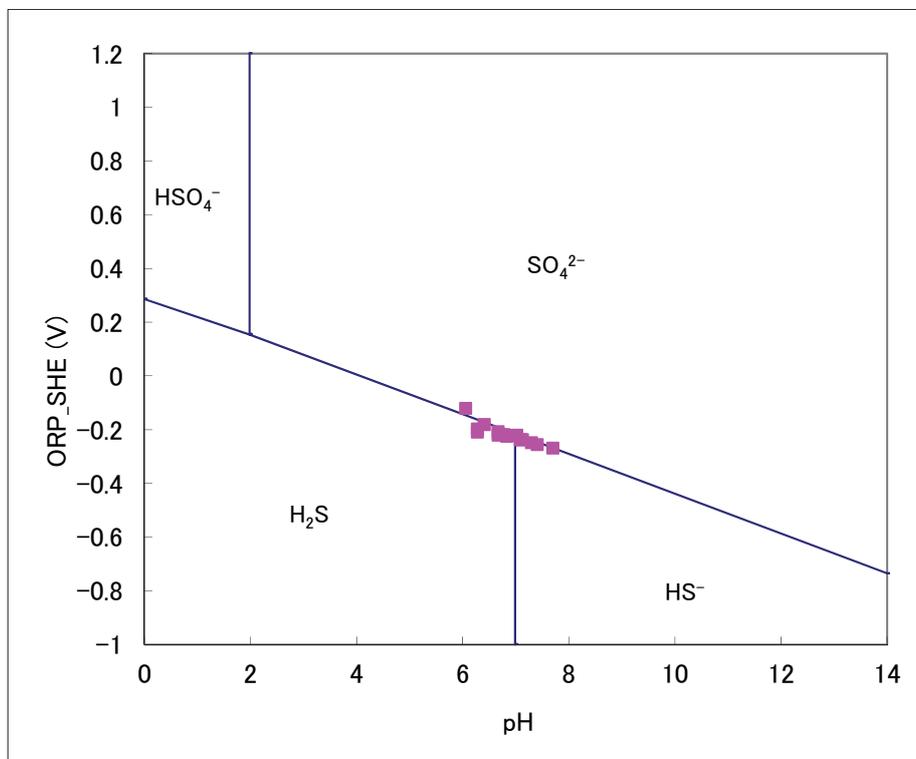


図-6.1.2 幌延サイトにおけるイオウの pH-ORP ダイアグラム (TS= 3×10^{-5} mol/kg)

6.2 推定方法

日本のある地域の地下水がイオウの酸化還元対に規定されているか否かの調査を行うために、地下水データベース（浅森ほか、2003）から水質データを抽出し、4章の手法を用いて原位置 pH, ORP の推定を行った。そして、原位置において起こり得る酸化還元反応を複数想定し、熱力学的に支配的な反応を同定した。同時に、pH-ORP ダイアグラムを用いて、その酸化還元反応と原位置 pH, ORP の推定値の関係を確認した。なお、この地下水データベースは温泉水・地下水の化学分析値等を収集・整理し、可能な限り採水位置に関する情報（緯度、経度、標高）を検討・付加したものである。

幌延深地層研究センターで実施された揚水試験の地下水試料では原位置における酸化還元反応は硫化物／硫酸イオンに規定される可能性が示唆された。この傾向が当該地域だけの特異性か否かを確認するため、幌延地域周辺、つまり天北地区の既存ボーリング孔の既存水質データを収集し、原位置における pH, ORP の推定を行うことで規定反応の推定を行うこととした。

また、関ほか(2004)のデータでは図-6.1.1 に示すようにその酸化還元反応は硫化物／イオウの反応に規定される傾向があることがわかる。しかし、関ほか(2004)のデータは溶存酸素量が少ないとは言え地上で測定したものであるため、原位置の pH, ORP を推定することで規定反応の確認、または推定を行うこととした。それに加えて、上記傾向が関東地方東部だけの特異性か否かを確認するために、他の関東地方およびその周辺地域の既存ボーリング孔のデータの収集を行い、原位置における pH, ORP の推定を行うことで規定反応の推定を行うこととした。

最後に、上記 2 地域およびその周辺地域以外の既存水質データとして、ここでは Matsubaya *et al.*(1973)や酒井・大木(1978)が同位体組成と化学組成に基づいて分類した日本における 4 つの典型的な温泉データの検討を付け加えた。

対象とした地下水は以下のとおりである：

- ① JAEA 幌延の揚水試験データ（天野ほか、2012）：15 点
- ② 幌延周辺の道北地方の油・ガス井・温泉水（浅森ら、2003）：14 点
- ③ 関東地方東部における大深度温泉水（関ほか、2004）：16 点
- ④ 関東地方東部周辺のガス田水・温泉水・観測井水・炭田水（浅森ほか、2003）：13 点
- ⑤ 日本の典型的な 4 タイプの温泉水：13 点

対象とした地下水の分布を図-6.2.1 に示す。なお、上記の地下水データ①、②をまとめて Dohoku としており、上記のデータ③は図中の Seki *et al.*(2004)であり、上記のデータ④、⑤をまとめて図-6.2.1 では Others としている。

- 道北地区：JAEA幌延11、油・ガス井7、温泉7
- 関他(2004)より東関東地区：温泉16
- その他：南関東ガス田2、常磐炭坑2、観測井3、温泉19

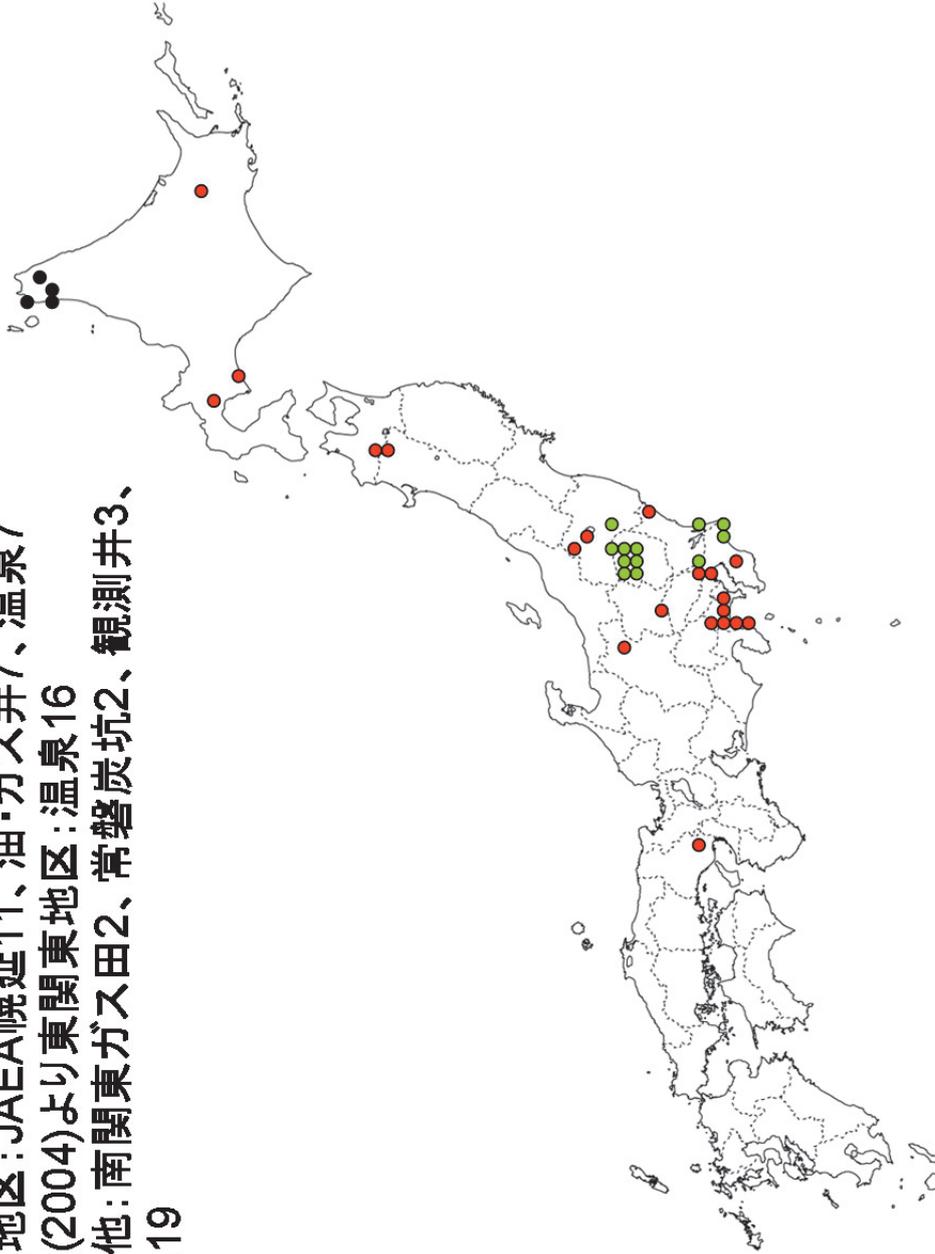


図-6.2.1 使用した地下水データの位置

日本の温泉水は次の4タイプに分類される(Matsubaya *et al.*, 1973)。

① グリーンタフ型

- ・第三紀のグリーンタフ層に胎胚する。
- ・中性の Na-Cl-SO₄²⁻型水質を示し、Cl濃度は 3000 mg/L 以下である。
- ・ δD , $\delta^{18}O$ の値はその地域の天水の値と一致することから、循環性の天水が起源と考えられる。

② 海岸温泉型

- ・ δD , $\delta^{18}O$ の値は海水とその地域の天水の値との間にあることから、海水と天水の混合したものだと考えられる。
- ・Na-Ca-Cl 型の水質で、海水と比較した場合 Mg²⁺, SO₄²⁻が少ない。これは、淡水と造岩鉱物との化学反応によるものと考えられる。

③ 火山性型

- ・第四紀の火山活動により生じたものである。
- ・海水と天水の混合で生じたと考えられるが、 δD , $\delta^{18}O$ の値は天水線と比較して重い方へシフトしている。この同位体シフトは地表近くの蒸発によるか、または高温岩体との接触による同位体交換が原因と考えられる。

④ 有馬型

- ・兵庫県有馬地区周辺の白亜紀の花崗岩や変成岩に胎胚する。
- ・非常に高い塩分濃度（海水以上）を示し、 δD , $\delta^{18}O$ の値は天水線と比較して重い方へシフトしている。
- ・天水と化石海水または深部熱水との混合が起源と考えられる。

水質データの選定条件は原位置 pH-ORP を推定できるような次の条件を満たすものとした。

- ① 陸水 8 成分（陽イオン：Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺；陰イオン：Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻）のデータが揃っていること（イオンバランスの確認ができる）
- ② 採水時の pH、水温データがあること
- ③ 揚水深度に関する情報があること
- ④ 遊離ガスの有無、有る場合はその量と組成に関する情報があること
- ⑤ 試錐孔の位置に関するデータがあること

今回、原位置圧力・温度に関するデータは幌延深地層研究センターにおける揚水試験以外皆無であったため、次のように推定した。原位置圧力は静水圧分布を仮定して深度から計算した。また、原位置温度はボーリング孔の位置と地温勾配分布図（田中ほか、2004）から地温勾配を推定し、採取時の温度と深度から計算した。

今回使用した地下水データに係わる岩相は以下のとおり多様であった：

堆積岩；泥岩、シルト岩、頁岩、砂岩、緑色凝灰岩、凝灰角礫岩、溶結凝灰岩
火成岩；花崗岩、花崗閃緑岩、流紋岩、安山岩

変成岩；片麻岩

なお、孔井における揚水区間の岩相は半数近くが不明であり、また地質構造に関する記載は見られなかった。

地下水データの詳細を表-6.2.1に示す。

表-6.2.1 地下水データ一覧

	豊富 油井	豊富 油井	稚内近布 油井	稚内近布 油井	北豊富 油井	北豊富 油井	北豊富 油井	豊富福永 油井	豊富 鉱泉	豊富 温泉	北豊富 温泉
Depth	860	961	1475	805	1507	1149	864	966	938	1149	
Temp.	33.3	40.1	15.7	14.8	16.7	30.7	19.8	30.2	32.1	30.7	
pH	7.3	7.4	7.8	7.3	7.2	7.7	7.3	7.6	7.9	7.7	
Na ⁺	5420	4810	7670	8560	6700	6070	5220	4640	4416	6070	
K ⁺	41.4	35	35.4	45.6	48.2	33.4	33.2	30.7	38.4	33.4	
NH ₄ ⁺	16.2	17.6	14.7	10.3	15	10	12.8				
Mg ²⁺	42	35	57.4	85.5	65.6	26	28.9	32.9	33.1	26	
Ca ²⁺	105	86	51.6	91.1	113	52.6	52.8	83.5	102.4	52.6	
Fe ²⁺	1.96	0.3	0.24					11.6	1.58		
Fe ³⁺	0	0.01	0.14						0		
T-Fe	1.96	0.31	0.38	0.74	1.97	0.11	0.65		1.58	0.11	
F ⁻								0.2		0.11	
Cl ⁻	6309	6089	7826	8073	7621	6894	6393	6273	6039	6894	
Br ⁻	19.4	19	50.3	56.5	36.7	34.2	28.1				
I ⁻	21.5	19.6	31.5	32.5	25.8	23.1	22.1				
HS ⁻											
SO ₄ ²⁻	0	7	0	0	0	0	0	3.7	0	0	
HCO ₃ ⁻	4165	3514	7088	9065	4331	3831	3367	2259	1879	3831	
CO ₃ ²⁻									26.4		
SiO ₂	26.8	25.5	15	8	45.8	33.1	48		29.7	33.1	
HBO ₂	567	566	215	269	468	568	486	512.6	546.8	568	
H ₂ S(fg)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
DO											
CO ₂ (fg)	92.4	37.4	75.8	187	301	64.5	112	48.7	0	64.5	
t-CO ₂											
GWR	0.0528	0.0218	0.040822	0.1004	0.1627	0.03654	0.06117	0.02754	0	0.03654	
P _{co2}											

表-6.2.1 地下水データ一覧

	海岸温泉		火山性温泉		有馬型温泉		南関東ガス田	松戸			
	松代 湧水	弟子屈川湯 ニセコ	登別	登別2 湧水	有馬 不明	有馬2 不明					
Depth	GL -m	16.7	600	40	1711	1126	270				
Temp.	°C	37	58.8	48	53.8	32.9	40				
pH		6.5	1.6	6.8	7	7.5	8				
Na ⁺	mg/L	3290	381.7	993	176	83.5	2460	16400	13242	3356	45.4
K ⁺	mg/L	469	59.4	48.3	16	16.3	97.1	3470	273	89	3.9
NH ₄ ⁺	mg/L								236.3	45.1	0.08
Mg ²⁺	mg/L	789.9	63.1	33	11	10.9	21.6	23.3	403.7	150.7	4.1
Ca ²⁺	mg/L	1018	147.3	39.8	128	62.1	231	3180	302.4	336.67	14.3
Fe ²⁺	mg/L		87.87	6.56							
Fe ³⁺	mg/L		0	0.08							
T-Fe	mg/L				0.062	0	8	175			0.72
F ⁻	mg/L		15.05	0.94		0.2	7.7	2.7			
Cl ⁻	mg/L	6328	1101	558.4	99.4	94.5	2860	34100	22521	7745	10.8
Br ⁻	mg/L						7.1	70.6	96	27	
I ⁻	mg/L							68.5	5		
HS ⁻											
SO ₄ ²⁻	mg/L	170.4	3310	1030	300	162.4	2.3	1.4	0	0	
HCO ₃ ⁻	mg/L	2017	0	777.8	219.6	129.1	2330	41.4	562.6	325.2	168
CO ₃ ²⁻	mg/L								20.7	1.2	
SiO ₂	mg/L		213.6	80.9			68.4	124			41
HBO ₂	mg/L	717.2	48	17.6		17.5	174	412			
H ₂ S(fg)	mg/L	0.28	10.99	0.77		16					
DO											3.1
CO ₂ (fg)	mg/L	693.2	1677	40.7	30.8	318.6	1930				5.8
t-CO ₂	mg/L								870.95	522.83	
GWR		0.401052	1.046692	0.024965	0.019016	0.206809	1.0416				0.003166
P_co ₂	atm										

表-6.2.1 地下水データ一覧

Borehole	yks1	yks2	srk1	srk2	nda	kmt	ktr2	ksw	hnm	fts
Temp.	28.4	24.7	31.2	30.5	46	29.4	25.6	42	26.1	25
pH	7.29	7.35	7.52	7.61	7.17	8.72	8.49	7.48	7.35	7.3
Depth	1421	1231	1304	1340	1300	2000	1400	1200	1231	1000
HCO ₃ ⁻	1337	1109	817	817	170	818.6	207	293	1244	680
CO ₃ ²⁻	0	0	0	0	0	8.4	0	0	0	0
HCO ₃ ⁻ 換算	1337	1109	817	817	170	827.1	207	293	1244	680
F ⁻			3.7	4.3	5.1	0.7	0.4	3.8		2.7
Cl ⁻	14900	14700	19850	20170	15900	568	2601	12300	14800	11360
Br ⁻	107	107	131.5	135.7	42.7	2.8	7.3	33.6	108	53.9
SO ₄ ²⁻	31.1	30.8	4.7	2.2	1.6	13.2	16.9	0.6	30.8	1.8
Na ⁺	12000	12070	12125	12200	9120	691	1192	7600	12000	7100
K ⁺	419	445	416	410	88.4	17.4	17.4	77.5	436	237
Ca ²⁺	232	230	336.7	320	636	4.4	55.6	385	224	76.3
Mg ²⁺	467	483	356	351	220	1.6	5.8	172	465	131.5
t-Fe	1.6	1.7	0.3	0.2	4.1		0.1		1.4	0.1
Fe ²⁺								2.1		
HS ⁻										

表-6.2.1 地下水データ一覧

Borehole	chs	ash	ybk	hgs	uje	soy	otr	nik	kry1	kry2
Temp.	28	31.5	52.7	35	41.6	54	50.9	39	51	48.9
pH	7.53	7.57	8.74	9.21	9.36	8.43	9.04	9.76	7.44	9.78
Depth	1300	1500	800	972	1500	1300	1050	1063	1305	1000
HCO ₃ ⁻	65.3	226	409	155	102.5	20	54	50.3	376	0
CO ₃ ²⁻	0	0	24	37.8	29.4	0	17.4	19.2	0	30.5
HCO ₃ ⁻ 換算	65.3	226	433.4	193.4	132.4	20	71.7	69.8	376	31.0
F ⁻	5.5	3.7	6.5	2.2	1.9	4.6	2.8	18.4	5.8	3.5
Cl ⁻	14750	16510	76	12.6	41.7	308	668	25.9	446	6.3
Br ⁻	44.3	66.2	0.3		0.1		1.4	0.1	2.2	
SO ₄ ²⁻	4.5	2.4	0	0.2	1.1	1318	70.7	11.8	379	19.1
Na ⁺	7770	9885	198	91.1	93.9	538	516	81.5	614	41.4
K ⁺	34.7	309	1.2	1.5	5.7	7.8	3.6	1.2	11.2	0.5
Ca ²⁺	1271	500	4.7	1.7	1.5	244	10.3	2.7	53.3	2.4
Mg ²⁺	125	363	0.4	0	0	3.3	0	0.1	5.2	0
t-Fe	3		1.2				0		1.2	
Fe ²⁺	3	1.7	1.2	0.5	0.1	3.8	0	0.1		0.7
HS ⁻			0	0		0	0.3	0.5	0.8	

表-6.2.1 地下水データ一覧

Borehole	knm	imc	ick	fjw	awn	tyo	itk
Temp. °C	34	46	37.7	36.5	34	27.4	23.6
pH	8.82	9.59	8.07	9.43	10.19	7.68	7.66
Depth m	1500	1400	1500	1405	1500	1050	1300
HCO ₃ ⁻	1072	23.2	475	17.7	0	1280	1171
CO ₃ ²⁻	0	13.2	0	2.4	25.1	0	0
HCO ₃ ⁻ 換算	1072	36.6	475	20.1	25.5	1280	1171
F ⁻	3.3	5.7	7.8	1.4	3	0	0.3
Cl ⁻	394	67.8	253	26.4	18.8	4350	8271
Br ⁻	1.4	0.1			0		42.1
SO ₄ ²⁻	50.3	21.6	93.6	177	9.4	400	26.6
Na ⁺	883	74.8	387	37	46.5	3140	5900
K ⁺	10.5	1.5	4.4	1.3	1	64.6	156
Ca ²⁺	8.5	7.9	10.3	79.7	3	53.3	90.6
Mg ²⁺	3.1	0.1	0.9	0.2	0	136	185.8
t-Fe	0		0.7		0.1		3.1
Fe ²⁺		1.5	0.7	0.2		7.7	0.3
HS ⁻	0.2	0.2			4		

yks1 : 千葉県横芝町烏喰新田 関東天然瓦斯開発 Y75 孔
yks2 : 千葉県横芝町屋形 関東天然瓦斯開発 Y22 孔
srk1 : 千葉県白子町古所 伊勢化学工業 NR2 孔
srk2 : 千葉県白子町幸浩 関東天然瓦斯開発 H106 孔
nda : 千葉県野田市花井 東武スパリゾート
kmt : 千葉県君津市豊田 亀山温泉ホテル
ktr : 千葉県勝浦市鶴原 勝浦簡保
ksw : 千葉県柏市柏 柏天然温泉
hnm : 千葉県蓮沼町 関東天然瓦斯開発 Y11 孔
fts : 千葉県富津市富津 京急富津観光ホテル
chs : 千葉県銚子市犬吠崎 犬吠崎京成ホテル
ash : 千葉県旭市仁玉 旭簡保
ybk : 福島県矢吹町八幡町 矢吹町健康センター
hgs : 福島県東村釜子 狐内温泉
uje : 栃木県氏家町松島 乙女の湯
soy : 栃木県塩谷町玉生 やまゆりの湯
otr : 栃木県大田原市中田原 太陽の湯
nik : 栃木県日光市清滝 やしおの湯
kry1 : 栃木県栗山村川俣 栗山村営
kry2 : 栃木県栗山村黒部 四季の湯
knm : 栃木県鹿沼市酒野谷 出会いの森福祉センター
imc : 栃木県今市市町谷 かたくりの湯
ick : 栃木県市貝町塙 健康保養センター
fjw : 栃木県藤原町藤原 町営
awn : 栃木県粟野町入粟野 前日光つつじの湯
tyo : 茨城県大洋村上幡木 トップサンテ大洋
itk : 茨城県潮来町水原 潮来簡保

6.3 推定結果および考察

前説で述べた日本各地の地下水データからその原位置における pH-ORP を推定した結果を図-6.3.1 に示す。pH-ORP は負の線形的相関を持っているように見える。この関係を規定している酸化還元対を推定していく。

先ず、酸化還元反応に関与する元素は、原位置の岩石や地下水に含まれており、酸化還元状態に応じて価数が増える元素である。岩石中に存在し、かつ酸化還元に関与する元素として Fe, Mn, S, C を選択した。これらの元素は様々な岩種において豊富に含まれているため、地殻におけるその平均的含有量を表-6.3.1 に示す(Hem, 1970)。

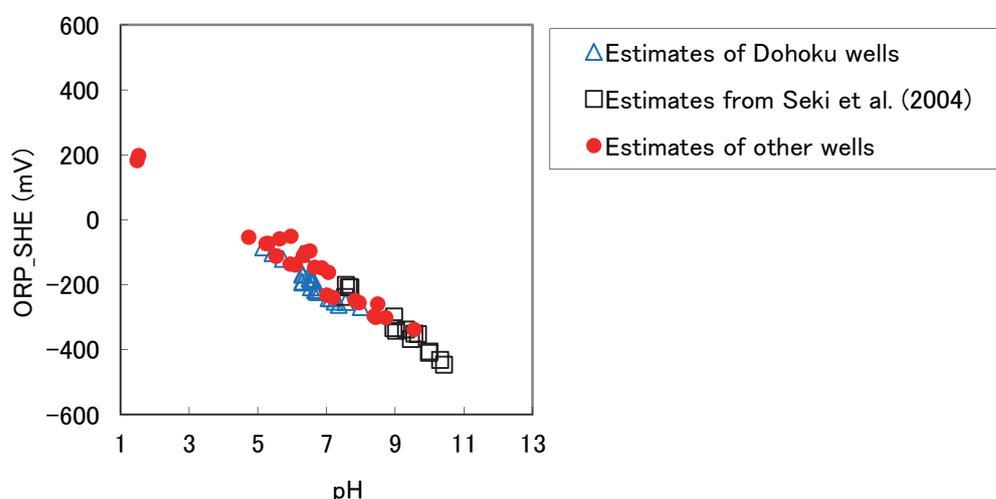
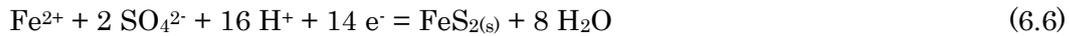
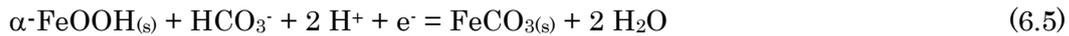
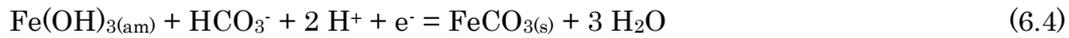


図-6.3.1 日本各地の地下水の原位置pH-ORP測定値

表-6.3.1 地下水の酸化還元状態を決める主要元素

岩種	含有量(wt ppm)				相対量
	Fe	Mn	S	C	
火成岩	42200	937	410	320	Fe > Mn > S > C
砂岩	18600	392	945	13800	Fe > C > S > Mn
頁岩	38800	575	1850	15300	Fe > C > S > Mn
炭酸塩岩	8190	842	4550	113500	C > Fe > S > Mn

表-6.3.1に示される元素を含み、地層中で起こり得る酸化還元反応はStumm & Morgan (1996), Langmuir (1997)によると以下の反応(6.1)から(6.7)と考えられる。なお、既存の地下水データにはMnがほとんど記載されていないため、元素Fe, S, Cが関与する次の原位置酸化還元反応について検討を行った。



ここで、am：非結晶質(amorphous)、s：固体(solid)を示す。

上記のそれぞれの式の反応の進みややすさはGibbsの反応エネルギーによって熱力学的に推定できる。式ごとに反応エネルギーを求め、その値を比較することで最も起こりやすい反応を推定することが可能である。Gibbsの反応エネルギーは温度・圧力によって変化する。したがって、それぞれの地下水データの原位置温度・原位置圧力によって上記の式(6.1)から(6.7)の自由エネルギーを計算した。

Gibbsの反応エネルギーは以下のように表される。

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \mu_i G_{f,i}^0 \quad (6.8)$$

ΔG_r^0 ：標準状態における Gibbs 反応エネルギー、i：化学種 i、 μ ：化学量論係数、 G_f^0 ：Gibbs 標準生成エネルギー

$$\Delta G_r^T = \Delta G_r^0 + R T \prod_i \ln[a_i]^{\mu_i} \quad (6.9)$$

ΔG_r^T : 温度 T における Gibbs 反応エネルギー、 R : ガス定数、 T : 絶対温度、 $[a]$: 化学種 a の活量。

$$\Delta G_r^P = \Delta G_r^0 + R T \ln \frac{K^P}{K^0} \quad (6.10)$$

$$\ln \frac{K^P}{K^0} = \frac{1}{RT} \left(-\Delta V^0 P + \frac{1}{2} \Delta \kappa^0 P^2 \right) \quad (6.11)$$

$$\Delta V^0 = \sum_i \mu_i V_i^0 \quad (6.12)$$

$$\Delta \kappa^0 = \sum_i \mu_i \kappa_i^0 \quad (6.13)$$

ΔG_r^P : 圧力 P における Gibbs 反応エネルギー、 K^P : 圧力 P における平衡定数、 K^0 : 大気圧における平衡定数、 P : 絶対圧力、 V^0 : 標準部分モル容量、 κ^0 : 標準部分モル圧縮率。

Gibbs 反応エネルギーから次のことがわかる。

Gibbs 反応エネルギー < 0 : 反応は左辺から右辺へと進む

Gibbs 反応エネルギー $= 0$: 反応は平衡

Gibbs 反応エネルギー > 0 : 反応は右辺から左辺へと進む

反応エネルギーの絶対値が大きいほど、反応が進み易い。

酸化還元反応(6.1)~(6.7)の原位置 Gibbs 反応エネルギーを表-6.3.2 に示す。

表-6.3.2 Gibbsの反応エネルギーによる検討結果一覧

	HDB-3	HDB-4-1	HDB-4-2	HDB-4-3	HDB-4-4	HDB-5	HDB-6-1	HDB-6-2	HDB-8	HDB-9-2	HDB-10-1	HDB-10-2	HDB-11-1	HDB-11-2	D-1
Gibbs標準反応エネルギー															
1 SO ₄ ²⁻	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99
2 Fe(OH) ₃	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01
3 Fe(OH) _{2(am)}	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41
4 Fe(OH) _{2(am)}	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41
5 Goethite	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44
6 SO ₄ ²⁻ Pyrite	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57
7 SO ₄ ²⁻	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57
原位置でのGibbs反応エネルギー															
t	15.3	19.8	22	24.8	27.5	24.8	22	26	19.7	20	17.125	27	17.8	35.5	34.5
pH	6.398	7.397	7.072	6.772	6.636	6.772	7.13	6.535	7.286	6.649	7.019	6.254	6.921	6.234	7.676
pe	-3.16	-4.393	-4.041	-3.771	-3.662	-3.771	-4.053	-3.537	-4.269	-3.554	-3.841	-3.293	-3.824	-3.414	-5.076
[HCO ₃ ⁻]	2.13E-02	1.19E-02	1.82E-02	2.19E-02	2.58E-02	2.19E-02	3.75E-02	2.64E-02	2.07E-02	2.53E-02	3.44E-02	1.34E-02	1.66E-02	2.71E-02	1.14E-02
[Fe ²⁺]	3.09E-07	7.90E-08	1.98E-07	6.98E-06	2.93E-07	6.98E-06	5.81E-08	1.01E-07	1.83E-07	3.63E-07	1.61E-06	7.51E-06	1.97E-05	5.12E-06	1.49E-08
[Fe(OH) ₃]	1.19E-17	4.63E-16	4.28E-16	6.10E-15	2.07E-16	6.10E-15	1.81E-16	3.69E-17	6.49E-16	8.57E-17	1.42E-15	8.33E-16	1.05E-14	2.13E-15	1.99E-15
[H ₂ S]	3.25E-04	1.22E-05	1.24E-06	1.04E-05	4.26E-05	3.34E-05	2.11E-05	1.37E-06	3.51E-06	4.60E-05	4.83E-06	3.56E-06	3.98E-05	7.73E-08	8.02E-05
[SO ₄ ²⁻]	1.00E-07	3.17E-08	2.79E-09	3.15E-08	2.50E-08	3.15E-08	1.42E-07	6.35E-10	6.47E-09	2.21E-08	1.75E-08	3.43E-10	2.85E-08	1.43E-11	1.15E-07
1 SO ₄ ²⁻	1.10	0.25	-0.11	-3.43	-0.99	-0.54	-0.06	-0.69	0.34	0.22	0.86	-0.93	0.62	-2.96	-2.32
2 Fe(OH) ₃	15.03	14.97	14.99	15.03	15.05	15.03	15.02	15.06	14.98	15.02	14.99	15.08	14.99	14.76	15.21
3 Fe(OH) _{2(am)}	-38.82	-31.43	-32.24	-26.45	-35.62	-26.45	-34.34	-39.45	-30.57	-35.55	-27.93	-31.97	-23.27	-32.34	-31.78
4 Fe(OH) _{2(am)}	-25.82	-18.43	-19.24	-13.45	-22.62	-13.45	-21.34	-26.45	-17.57	-22.55	-14.93	-18.97	-10.27	-19.34	-18.78
5 Goethite	-30.00	-23.32	-25.53	-27.23	-28.10	-27.23	-26.71	-28.80	-25.24	-28.80	-27.64	-28.73	-26.73	-29.68	-20.47
6 SO ₄ ²⁻	-17.00	-10.32	-12.53	-14.23	-15.10	-14.23	-13.71	-15.80	-12.24	-15.80	-14.64	-15.73	-13.73	-16.68	-7.47
7 SO ₄ ²⁻ Pyrite	-3.22	3.46	1.25	-0.45	-1.32	-0.45	0.07	-2.02	1.54	-2.02	-0.86	-1.95	0.05	-2.90	6.31
8 SO ₄ ²⁻	-55.34	-46.80	-35.35	-57.69	-50.04	-57.69	-47.34	-28.95	-41.49	-49.70	-45.93	-41.30	-60.71	-23.21	-56.94
9 FeS _(s)	-9.78	-10.04	-2.10	-8.68	-8.75	-8.68	-7.57	0.84	-4.95	-7.29	-2.32	-1.90	-8.91	7.38	-20.43

表-6.3.2 Gibbsの反応エネルギーによる検討結果一覧

	→	豊富1油井	豊富2油井	近布1油井	近布2油井	北豊富1油井	北豊富2油井	豊富福永油井	豊富町鉱泉	豊富温泉	北豊富温泉	天端更岸	天端北川口	遠別旭	近布
Gibbs標準反応エネルギー															
1	SO ₄ ²⁻	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99
2	Fe(OH) ₃	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01
3	Fe(OH) _{2(am)}	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41
		-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41
4	Fe(OH) _{2(am)}	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44
		-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44
5	Goethite	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66
6	SO ₄ ²⁻	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57
7	SO ₄ ²⁻	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57
原位置でのGibbs反応エネルギー															
t	C	60.82	70.852	62.9	40.56	64.924	67.468	47.448	61.112	62.116	67.468	54.568	61.908	43.34	67.128
		6.466	7.163	7.26	6.567	6.652	6.437	6.962	6.207	7.968	7.254	6.407	5.653	5.091	7.266
pe		-3.703	-4.666	-4.624	-3.421	-3.98	-3.746	-4.06	-2.329	-4.666	-4.693	-3.637	-2.561	-1.696	-4.645
[HCO ₃ ⁻]		4.31E-02	3.56E-02	7.00E-02	8.93E-02	4.15E-02	4.12E-02	3.47E-02	2.48E-02	1.99E-02	3.90E-02	3.09E-03	7.50E-03	1.99E-03	3.80E-01
[Fe ²⁺]		3.60E-06	5.55E-07	4.32E-07	8.07E-07	3.54E-06	2.03E-07	1.34E-06	2.98E-05	3.73E-06	1.89E-07	3.57E-05	9.67E-06	2.78E-05	8.31E-07
[Fe(OH) ₃]		2.34E-13	2.22E-12	1.11E-12	6.98E-15	8.23E-13	2.70E-14	1.38E-13	8.05E-12	6.58E-11	8.03E-13	6.69E-13	3.76E-14	7.79E-16	3.93E-12
[H ₂ S]		8.56E-08	6.26E-06	6.73E-10	3.40E-08	5.93E-08	6.83E-08	4.33E-08	8.68E-14	6.65E-11	7.72E-10	1.56E-07	1.01E-08	1.07E-07	1.35E-05
[SO ₄ ²⁻]		2.60E-08	5.52E-06	1.34E-09	3.83E-08	2.46E-08	3.03E-08	3.19E-08	7.25E-06	6.04E-08	1.36E-09	6.62E-09	4.20E-08	3.25E-08	6.54E-05
1	SO ₄ ²⁻	-4.68	-5.74	-4.83	-2.27	-5.07	-5.36	-3.19	-4.72	-4.83	-5.41	-3.97	-4.78	-2.61	-5.21
2	Fe(OH) ₃	15.28	15.33	15.32	15.18	15.32	15.33	15.18	15.27	15.27	15.31	15.24	15.29	15.18	15.42
3	Fe(OH) _{2(am)}	-25.87	-21.82	-21.99	-30.23	-23.29	-33.55	-24.18	-16.12	-10.48	-23.96	-21.54	-31.22	-36.76	-19.28
		-12.87	-8.82	-8.99	-17.23	-10.29	-20.55	-11.18	-3.12	2.52	-10.96	-8.54	-18.22	-23.76	-6.28
4	Fe(OH) _{2(am)}	-24.70	-19.28	-21.35	-27.81	-23.15	-23.89	-22.94	-17.63	-14.33	-19.25	-19.11	-22.72	-24.66	-25.30
		-11.70	-6.28	-8.35	-14.81	-10.15	-10.89	-9.94	-4.63	-1.33	-6.25	-6.11	-9.72	-11.66	-12.30
5	Goethite	2.08	7.50	5.43	1.03	3.63	2.89	3.84	9.15	12.45	7.53	7.67	4.06	2.12	1.48
6	SO ₄ ²⁻	-27.78	-54.56	-3.63	-20.50	-27.89	-18.27	-26.63	32.02	-4.16	-1.71	-35.36	-12.60	-21.56	-61.75
7	SO ₄ ²⁻	4.85	-13.76	14.46	11.26	4.13	4.78	4.73	43.29	15.43	11.95	-2.79	11.04	6.84	-9.13

表-6.3.2 Gibbsの反応エネルギーによる検討結果一覧

→	Green tuff	海岸温泉	熱海	八幡	松代	有馬型	有馬2	火山型	二七コ	巻別	巻別2
Gibbs標準反応エネルギー	栗山	柳津	熱海	八幡	松代	有馬型	有馬2	火山型	二七コ	巻別	巻別2
1 SO ₄ ²⁻	大鷹温泉	栗山	熱海	八幡	松代	有馬型	有馬2	火山型	二七コ	巻別	巻別2
H ₂ S	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99
2 Fe(OH) ₃	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01
3 Fe(OH) _{3(am)}	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41
	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41
4 Fe(OH) _{3(am)}	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44
	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44
5 Goethite	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66
6 SO ₄ ²⁻	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57
7 SO ₄ ²⁻	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57
原位置でのGibbs反応エネルギー											
t	54.95	59.8	68.8	61.7	4.8	37.6	22.5	104.4	59.969	90	60.4
pH	6.788	5.571	6.272	8.043	6.696	6.209	5.98	6.38	1.602	5.948	6.992
pe	-2.633	-1.135	-2.456	-2.172	-4.939	-0.77	-2.703	-3.694	2.607	-3.343	-2.989
[HCO ₃ ⁻]	6.00E-02	3.27E-03	1.38E-02	7.20E-04	3.42E-02	1.43E-02	2.69E-02	1.93E-04	4.43E-07	7.56E-03	8.71E-02
[Fe ²⁺]	1.45E-06	5.28E-06	1.73E-05	8.04E-05	7.04E-06	3.16E-09	2.30E-05	5.67E-04	4.20E-04	1.13E-06	7.28E-07
[Fe(OH) ₃]	4.11E-12	2.29E-13	1.78E-11	6.37E-13	5.41E-14	7.22E-18	5.90E-14	8.17E-09	1.28E-19	3.13E-13	8.85E-12
[H ₂ S]	6.28E-14	2.50E-14	3.06E-12	3.38E-08	3.42E-20	3.17E-06	7.15E-19	3.80E-10	1.87E-04	1.25E-03	4.34E-14
[SO ₄ ²⁻]	2.10E-03	2.25E-03	9.31E-04	3.71E-08	1.60E-03	1.98E-04	6.29E-06	7.87E-07	3.18E-03	3.47E-03	1.11E-03
1 SO ₄ ²⁻	-4.04	-4.61	-5.56	-3.13	-4.69	2.82	-1.94	-8.42	-4.67	-7.50	-4.68
2 Fe(OH) ₃	15.21	15.22	15.28	15.21	15.36	14.96	15.12	15.62	15.21	15.39	15.23
3 Fe(OH) _{3(am)}	-16.71	-25.75	-15.49	-29.15	-16.03	-47.25	-20.26	-3.24	-65.67	-31.94	-15.75
	-3.71	-12.75	-2.49	-16.15	-10.22	-3.03	-34.25	-7.26	9.76	-52.67	-2.75
4 Fe(OH) _{3(am)}	-16.03	-12.81	-14.22	-23.60	-0.84	-17.48	-23.67	-20.00	-0.07	-14.86	-18.23
	-3.03	0.19	-1.22	-10.60	12.16	-4.48	-10.67	-7.00	12.93	-1.86	-2.46
5 Goethite	10.75	13.97	12.56	3.18	25.94	9.30	3.11	6.78	26.71	11.92	8.55
6 SO ₄ ²⁻	31.38	44.67	13.13	-22.64	80.30	-29.07	79.17	-13.85	-39.96	-77.78	34.48
7 SO ₄ ²⁻	43.00	45.16	30.99	8.56	77.39	-2.72	74.49	1.13	-17.21	-28.99	43.65
											-24.31

表-6.3.2 Gibbsの反応エネルギーによる検討結果一覧

	→	南関ガス田	南関ガス田2	松戸観測井	鶴巻温泉	松田町寄	横濱旭区	湯河原	箱根	江東区	江東区2	北茨城	北茨城2	那須湯本
Gibbs標準反応エネルギー														
1	SO_4^{2-}	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99
2	$Fe(OH)_3$	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01
3	$Fe(OH)_{3(em)}$	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41
4	$Fe(OH)_{3(em)}$	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41
5	Goethite	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44
6	SO_4^{2-}	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66
7	SO_4^{2-}	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57
8	SO_4^{2-}	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57
原位置でのGibbs反応エネルギー														
t	C	71.397	65.335	25	34.75	45.3	79.8	96.1	64.95	17.306	19.7	46.94	35.78	70.35
pH		6.523	6.893	7.954	9.397	6.322	7.506	8.072	5.402	5.355	8.472	8.199	5.198	1.5
pe		-4.158	-4.414	-4.343	-5.752	-1.833	-4.667	-4.947	-2.457	-1.1	-5.001	-5.201	-1.418	2.232
[HCO3 ⁻]		7.75E-03	6.43E-03	1.56	6.04E-04	3.74E-02	5.37E-01	6.78E-01	1.58E-03	3.92E-03	7.25E-03	7.01E-03	2.65E-03	1.46E-07
[Fe ²⁺]		2.72E-09	3.84E-09	4.20E-08	2.88E-07	3.08E-06	3.34E-09	7.26E-09	2.93E-09	7.84E-06	5.03E-07	1.70E-06	7.01E-07	2.25E-04
[Fe(OH) ₃]		4.36E-16	1.88E-15	3.20E-14	1.30E-09	4.45E-13	4.33E-13	2.45E-10	4.18E-18	4.00E-16	1.19E-12	5.99E-11	2.09E-17	6.92E-20
[H ₂ S]		1.72E-07	9.92E-08	4.20E-12	1.81E-12	2.48E-14	2.84E-12	2.10E-13	1.04E-02	1.31E-06	2.34E-08	5.67E-07	1.02E-05	1.54E-02
[SO ₄ ²⁻]		7.57E-10	4.14E-09	5.61E-08	1.36E-03	2.39E-03	6.23E-08	5.59E-04	2.21E-03	9.75E-04	4.09E-05	6.17E-04	5.20E-04	4.38E-04
1	SO_4^{2-}	-5.61	-5.21	0.14	-1.64	-2.94	-6.43	-7.78	-5.23	0.87	0.49	-3.15	-1.76	-5.77
2	$Fe(OH)_3$	15.46	15.28	15.32	15.05	15.14	15.49	15.60	15.23	14.99	14.98	15.13	15.08	15.27
3	$Fe(OH)_{3(em)}$	-46.26	-40.55	-22.11	2.27	-20.56	-28.07	-12.74	-57.65	-31.03	-12.27	-7.91	-43.97	-71.13
4	$Fe(OH)_{3(em)}$	-33.26	-27.55	-9.11	15.27	-7.56	-15.07	0.26	-44.65	-18.03	0.73	5.09	-30.97	-58.13
5	Goethite	-19.89	-17.51	-27.53	3.41	-17.83	-20.71	-12.10	-20.22	-25.62	-13.49	-10.63	-24.11	-13.08
6	Goethite	-6.89	-4.51	-14.53	16.41	-4.83	-7.71	0.90	-7.22	-12.62	-0.49	2.37	-11.11	-0.08
7	Pyrite	6.89	9.27	-0.75	30.19	8.95	6.07	14.68	6.56	1.16	13.29	16.15	2.67	13.70
8	SO_4^{2-}	-8.32	-12.18	14.65	-5.63	36.21	35.07	37.33	-63.18	-42.47	-37.64	-57.21	-39.87	-58.11
9	SO_4^{2-}	-3.51	-4.28	35.20	7.62	47.19	33.47	38.01	-31.12	4.84	-1.80	-13.90	-3.80	-34.25

表-6.3.2 Gibbsの反応エネルギーによる検討結果一覧

	ksw	chs	ash	ybk	hgs	lujc	soy	otr	nik	kry1	kry2	knm	lmc	fiw	avn	tyo
Gibbs標準反応エネルギー																
1 SO ₄ ²⁻	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99	-231.99
H ₂ S																
2 Fe(OH) ₃	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01	-131.01
3 Fe(OH) _{2(am)}	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41	-91.41
4 Fe(OH) _{2(am)}	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41	-78.41
Siderite	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44	-92.44
5 Goethite	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44	-79.44
Siderite	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66	-65.66
6 SO ₄ ²⁻	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57	-489.57
7 SO ₄ ²⁻	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57	-217.57
FeS ₂																
原位置でのGibbs反応エネルギー																
t	66	54	61.5	80.7	64.16	94.1	99.5	87.65	86.84	116.25	98.9	94	102	99.73	101.5	53.65
pH	7.286	7.276	7.277	8.48	8.907	8.726	7.746	8.492	9.016	7.434	8.898	8.109	8.65	8.324	8.903	7.49
pe	-3.916	-3.659	-3.772	-6.015	-6.07	-6.26	-4.906	-6.096	-6.781	-5.203	-6.793	-5.743	-6.475	-6.638	-6.955	-3.805
[HCO ₃ ⁻]	2.65E-03	5.56E-04	1.92E-03	5.88E-03	2.66E-03	1.81E-03	2.24E-04	8.43E-04	9.01E-04	4.38E-03	4.24E-04	1.28E-02	4.87E-04	2.35E-04	3.42E-04	1.39E-02
[Fe ²⁺]	7.54E-06	1.14E-05	5.78E-06	2.40E-06	9.85E-07	1.12E-07	1.04E-05	2.17E-09	8.78E-08	3.60E-06	4.72E-07	1.82E-09	1.54E-06	4.07E-07	4.43E-08	2.30E-05
[Fe(OH) ₃]	1.90E-10	7.85E-11	9.48E-11	1.60E-08	1.00E-08	1.38E-08	6.62E-08	3.34E-11	9.35E-09	9.92E-09	1.04E-07	1.03E-11	1.86E-07	2.69E-08	9.56E-09	4.54E-10
[H ₂ S]	1.87E-13	4.38E-13	1.85E-13	9.18E-11	6.24E-12	4.07E-11	6.24E-10	8.16E-08	4.47E-08	2.11E-06	9.32E-08	1.17E-07	4.13E-08	1.51E-10	4.60E-07	8.40E-12
[SO ₄ ²⁻]	7.40E-07	5.06E-06	2.38E-06	2.45E-07	1.52E-06	8.14E-06	4.42E-03	3.49E-04	9.03E-05	1.50E-03	1.55E-04	2.11E-04	1.57E-04	9.71E-04	7.59E-05	8.52E-04
1 SO ₄ ²⁻	-5.17	-3.86	-4.66	-6.72	-5.18	-7.86	-8.26	-7.37	-7.28	-9.35	-8.24	-7.85	-8.49	-8.36	-8.41	-3.93
H ₂ S																
2 Fe(OH) ₃	15.34	15.28	15.35	15.33	15.21	15.40	15.45	15.36	15.36	15.54	15.43	15.41	15.44	15.42	15.44	15.20
Fe ²⁺																
3 Fe(OH) _{2(am)}	-8.18	-8.59	-9.27	2.11	3.15	-0.25	3.83	-17.40	-0.37	-4.53	5.28	-22.22	6.71	0.98	-2.47	-3.65
Fe ²⁺																
4 Fe(OH) _{2(am)}	4.82	4.41	3.73	15.11	16.15	12.75	16.83	-4.40	12.63	8.47	18.28	-9.22	19.71	13.98	10.53	9.35
Siderite	-6.52	-3.83	-5.97	-3.19	0.02	5.52	9.12	4.00	6.08	-2.81	9.95	-5.50	9.09	12.06	10.24	-10.91
5 Goethite	6.48	9.17	7.03	9.81	13.02	18.52	22.12	17.00	19.08	10.19	22.95	7.50	22.09	25.06	23.24	2.09
Siderite	20.26	22.95	20.81	23.59	26.80	32.30	35.90	30.78	32.86	23.97	36.73	21.28	35.87	38.84	37.02	15.87
6 SO ₄ ²⁻	24.23	16.02	23.65	-13.27	-4.12	-3.72	-26.28	-32.97	-45.29	-63.20	-53.60	-29.66	-50.24	-13.67	-54.42	-5.67
Pyrite																
7 SO ₄ ²⁻	27.85	22.01	27.32	3.13	7.45	-1.02	-9.48	-23.88	-25.33	-25.63	-31.14	-15.02	-26.94	-9.16	-37.26	21.31
FeS ₂																

表-6.3.2では原位置Gibbs反応エネルギーとして温度影響のみを考慮した。これは、Gibbs反応エネルギーに対して圧力の影響が温度の影響と比較して非常に小さいためである。ここで、その例を示す。

ここで用いたデータの中で最も深度の深いデータで検討する。深度は1510m、原位置温度は61.5°Cの地下水で、反応(6.1)におけるGibbs反応エネルギーを示す。

$$\text{標準反応エネルギー } \Delta G_r^0 = 27.87 + 4 \times (-237.18) - (-744.6) - 10 \times 0 - 8 \times 0 = -231.99 \text{ KJ}$$

$$\text{原位置温度での反応エネルギー } \Delta G_r^T = -231.99 + 227.33 = -4.66 \text{ KJ}$$

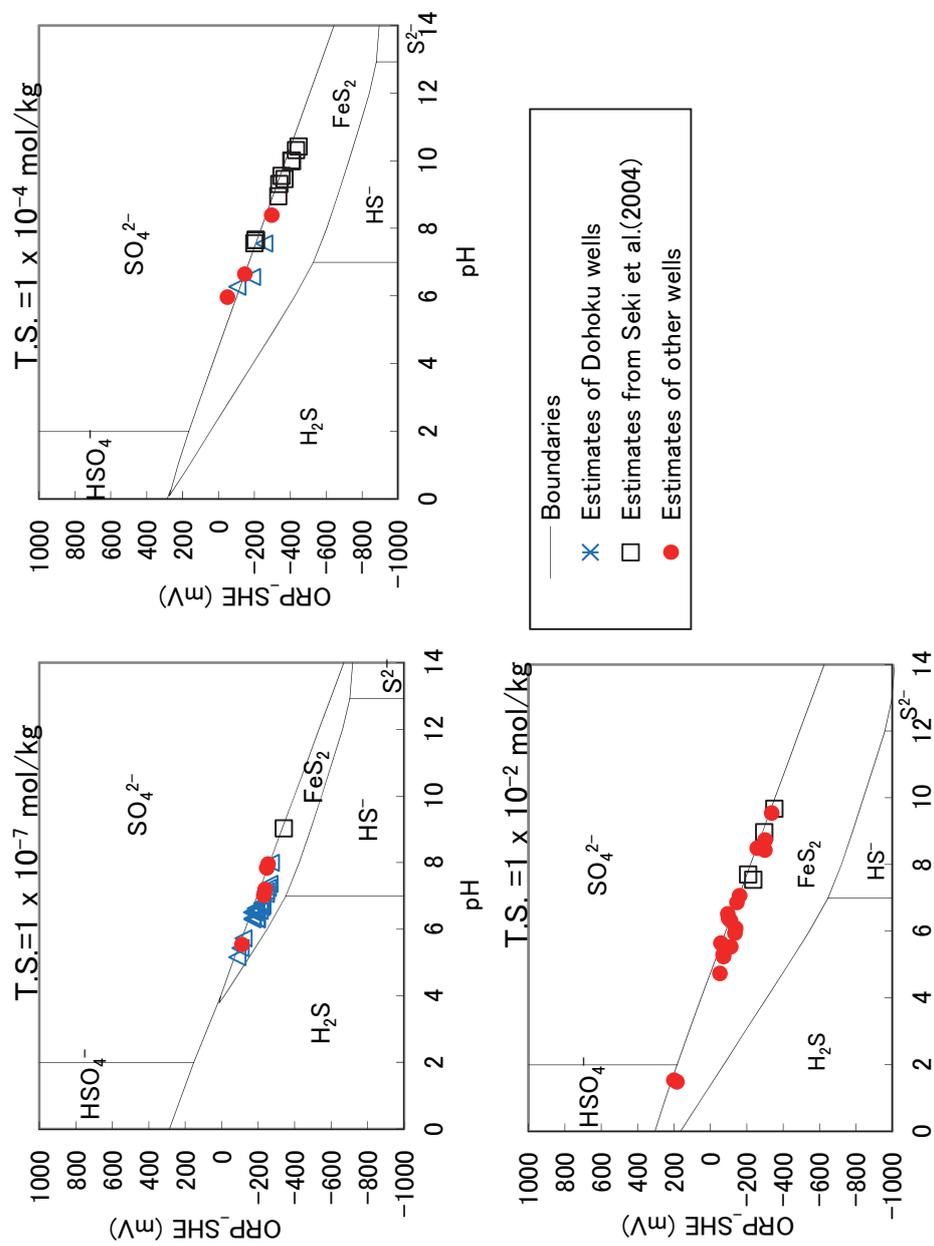
$$\text{原位置圧力での反応エネルギー } \Delta G_r^P = -231.99 - 0.56 = -232.55 \text{ KJ}$$

以上より、圧力の影響 << 温度の影響 ということが確認できた。

上記の反応の中で最も支配的な反応を、Gibbsの反応エネルギーを用いて熱力学的に検討した。各地下水データに対して原位置条件における上記の反応エネルギーをそれぞれ計算した。各反応が支配的となる割合は次の通りであった：

反応	(6.1)	(6.2)	(6.3)	(6.4)	(6.5)	(6.6)	(6.7)
支配的となる割合(%)	0	4	22	11	13	60	24

上記の“支配的となる割合”とは、例えば、反応(6.6)が全地下水データの60%において最も生じやすい反応であることを意味する。その結果、反応(6.6)と反応(6.7)を併せた硫酸イオン/硫化鉄の反応がデータの80%以上において支配的であると推定され、次いで二価鉄イオン/水酸化第二鉄アモルファスの反応がデータの22%、siderite/goethiteの反応がデータの13%、siderite/水酸化第二鉄アモルファスの反応が11%、および二価鉄イオン/水酸化第二鉄の反応が4%と推定された。つまり、硫化鉄鉱物の酸化還元反応が原位置地下水水質を規定している可能性がある。そこで、反応(6.6)に基づいてpyrite/硫酸イオンのpH-ORPダイアグラムを作成し、原位置pH、ORPの推定値の検討を行った(図-6.3.2)。ほとんどの推定データはpyrite/硫酸イオンの平衡曲線上にプロットされていることから、日本のある地域においては原位置地下水の酸化還元状態がpyrite/硫酸イオンに規定されている可能性があることが示された。



図+6.3.2 原位置酸化還元反応の推定例

6.4 まとめ

文献調査によって、天北地区および東関東地区という日本の異なる2つの地域における深部の地下水が、イオウの酸化還元対による酸化還元反応に規定されている可能性が示唆された。これが、日本の深部地下水に共通した特性か否かを調べるために、日本の地下水データベースを利用して、日本の深部地下水における支配的な酸化還元反応の推定を行った。

調査対象は以下に示すように様々な岩盤に胎胚する地下水である

：ジュラ紀の堆積岩、白亜紀の火成岩・変成岩、新第三紀の堆積岩、第四紀の堆積岩

：堆積岩（泥岩、シルト岩、頁岩、砂岩、凝灰岩）、火成岩（花崗岩、花崗閃緑岩、流紋岩、安山岩）、変成岩（片麻岩）。

地球化学的平衡計算により地下水データベースのデータから原位置における化学種の活量の推定を行った。同時に、酸化還元反応に関与する元素の含有量を考慮し、原位置における酸化還元反応を推定した。Gibbsの反応エネルギーにより原位置で支配的となる酸化還元反応を熱力学的に推定し、その反応に基づいて原位置 pH, ORP の推定を行った。その結果、日本の深部地下水は pyrite/硫酸イオンの酸化還元反応に規定されている可能性が示唆された。

以上のように、地下水データベース等既存文献による水質の情報から、あるサイトの地下深部における酸化還元状態を推定することが可能であることが示された。

今回調査した地下水データの採取地点・数量が日本列島を代表するに十分であるか否かは現状では分からないが、なおデータを充実させて上記の結論を検証して行く必要はあると考えられる。また、上記の特性が日本列島の地下水に共通したものであったとした場合、島嶼ゆえの特性であるか否か、大陸における深部地下水の酸化還元反応との対比により検証を行うことも視野に入れるべきと考える。

7. 結 論

放射性廃棄物処分や二酸化炭素の地中貯留等の深部地下利用における安全評価または環境影響評価においては、原位置での地下水水質が非常に重要である。特に、pH, ORP は放射性核種や二酸化炭素の移行特性に大きな影響を与える要因となる。

地下水調査においては地表から試錐を行い、対象深度の地下水を揚水し、地表において採水および物性値の測定を行ってきた。しかし、近年上述の pH, ORP 等は原位置での測定値と地表での測定値が一致しないことが分かってきた。そのため、原位置水質測定のできる揚水試験が実施されるようになってきたが、既存の揚水試験と比較して工期が長く、費用も嵩むものであった。

本研究では、既存の揚水試験データを用いて、原位置の地下水水質特に pH, ORP の推定が可能な手法を開発した。それは、既存の揚水試験の他に以下を組み合わせるものである。

- ① 既存の揚水試験のデータ品質向上
- ② 地球化学的平衡計算
- ③ 原位置鉱物反応の推定
- ④ Gibbs 反応エネルギーによる卓越反応の特定

① 既存の揚水試験のデータ品質向上

今までは揚水地下水と遊離ガスは地上で採取・分析およびその量の測定を行っていたが、ガス/水比については 2 相流の影響を受けて値が不安定であること、また酸化しやすい酸化還元対の測定には不向きで合った。そのため、ピストン式サンプラーボトルを用いることで原位置封圧採水を行い、ガス/水比の測定精度向上、ガス組成分析の精度向上（空気混入が抑えられる、一部のガス成分が水上置換の水に溶存するなど）、および酸化還元対の分析データの精度向上につながることを確認できた。

② 地球化学的平衡計算

上記の精度の向上した地下水・遊離ガスデータを入力値として、原位置温度・圧力における各化学種の活量計算を行った。

③ 原位置鉱物反応の推定

試錐調査における岩芯の鉱物試験等から同定された鉱物より pH に影響を与え得る反応（例えば、炭酸塩鉱物の反応）や ORP に影響を与え得る反応（例えば、複数の価数を持つ元素 Fe, S, C を含む鉱物）を推定した。

④ Gibbs 反応エネルギーによる卓越反応の特定

特に、ORP に影響を与える酸化還元反応は種類が多くなるため、Gibbs 反応エネルギーを用いて熱力学的に卓越する反応を特定した。また、その卓越反応の確認のため、平衡曲線と推定値を含む pH-ORP 線図を利用した。

最後に、卓越が確認できた原位置反応と、平衡計算で得られた関与する化学種の活量を用いて、原位置 pH, ORP の推定を行った。

上記の推定手法は、JAEA 幌延深地層研究計画で行われた地球化学的揚水試験 (pH, ORP 等の物理化学変数を原位置においても測定) に適用され、検証を行った。

上記手法を、先ず幌延サイトの原位置 pH, ORP 分布の推定に適用した。これは、放射性廃棄物処分では地表からのサイト特性調査に相当する。最初に、原位置揚水試験を実施し、原位置の推定値と実測値を検討することで、このサイトで卓越する原位置反応を確認した (HDB-11 孔の地球化学的揚水試験に相当)。その後、既存の揚水試験を整理し、同手法により幌延サイトの原位置 pH, ORP 分布を推定した。

その結果、解析に用いることのできるデータを試錐調査 HDB-1~HDB-11 孔、および敷地外の D-1 孔の揚水試験データの中から 15 区間選別した。この区間のデータに当推定手法を適用した結果、pH は深度とともに酸性側にシフトすること、ORP は約-300~-200 mV で安定することが推定できた。また、pH, ORP データを pH-ORP ダイアグラムおよび Gibbs の反応エネルギーにより熱力学的に解析したところ、当地域においては pyrite/硫酸イオンの酸化還元反応が卓越し、そこから生じたイオウイオン/硫化物の平衡で酸化還元電位が規定される可能性が推測された。

また、次の適用として、日本の深部地下水の既存地下水データから原位置 pH, ORP を推定し、原位置地下水の酸化還元状態を規定している酸化還元反応の推定を行った。これは、放射性廃棄物処分では文献調査によるサイト特性調査に相当する。今回は、道北地区、関東地区、その他日本の典型的な温泉について地下水データベースの水質データを使用して、原位置地下水の酸化還元状態を推定した。その結果、日本の深部地下水は pyrite/硫酸イオンの酸化還元反応が卓越していると推定された。今回調査した地下水の地点・数量が日本を代表するか否かは不分明であるが、岩種がジュラ紀の堆積岩、白亜紀の火成岩・変成岩、新第三紀の堆積岩、第四紀の堆積岩と多岐に渡っているため、この特性は日本の深部地下水の特性である可能性はある。

試錐調査において原位置地下水の pH および ORP 分布を測定するには多大な費用と、より長期の工期が必要になるため、当手法は次のように利用することが可能である：1)地層処分の概要調査においては、既存の簡易的な揚水試験で得られるデータから当手法によって原位置 pH, ORP の推定を行うことで、試錐調査の費用と工期を減ずることが可能である；2)地層処分の文献調査においては既存の地下水データベースと当手法により原位置地下水の pH, ORP を推定することで、概要調査に先立って事前に安全評価が行える可能性がある。

本研究の成果のまとめとして、原位置地下水水質の調査システムを図-7.1.1のように提案する。

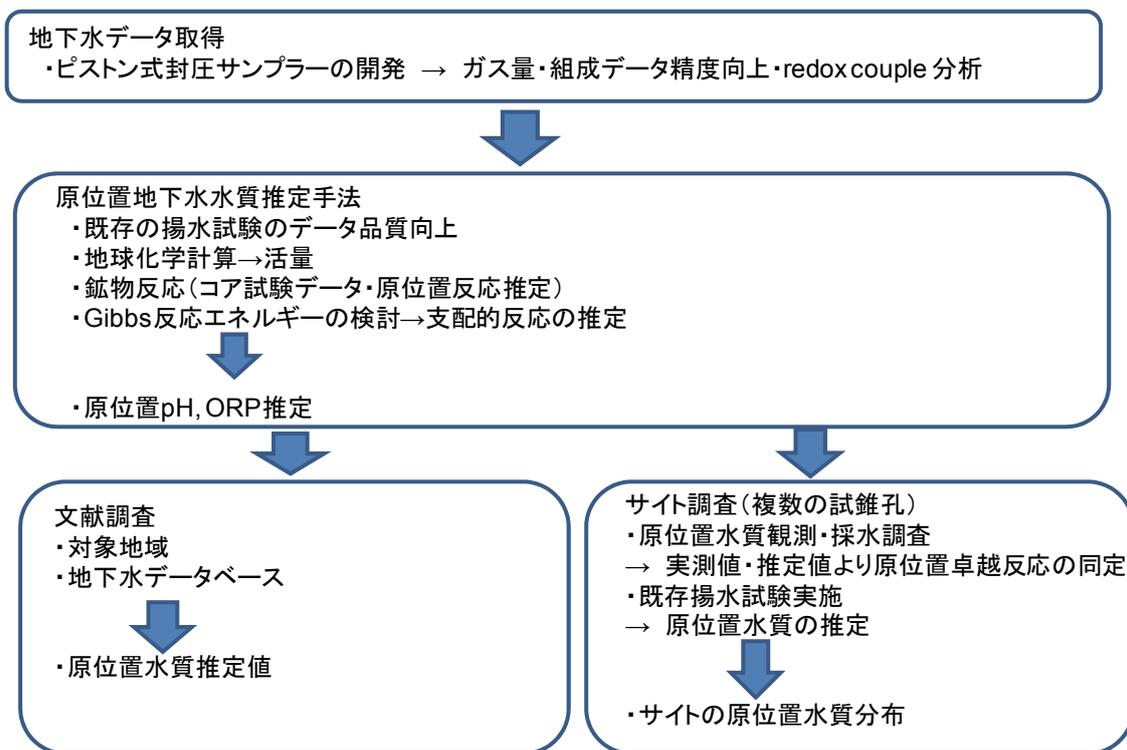


図-7.1.1 原位置地下水水質の調査システムの提案

謝 辞

本論文を作成するにあたり、多くの方々に御指導、御鞭撻を賜りました。ここに、感謝の気持ちを記します。

東京大学大学院教授の登坂博行先生には、多年にわたり懇篤なる御指導を賜りましたことを心より感謝申し上げます。

東京大学大学院教授の藤田豊久先生、滝沢智先生、東京大学大学院准教授の小林肇先生、松島潤先生、東京大学大学院講師の藤井秀樹先生には、本論文の審査にあたって、貴重なご討議を頂きましたことを深く感謝します。

さらに、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の岩月輝希博士および國丸貴紀氏（現在 原子力発電環境整備機構）には、3章の揚水試験および4章の原位置水質推定手法の構築に関して数々の御助言を賜りましたことを謹んで感謝申し上げます。また、日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センターの貴重な揚水試験データおよび地下水水質データを日本原子力研究開発機構と清水建設株式会社との共同研究をとおして提供して頂きました。ここに厚くお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 青山成夫、石井卓、堀江芳博、安達建男、井伊博行(1991): 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)、JNC TJ1400 99-005、清水建設株式会社。
- 浅森浩一、梅田浩司、石丸恒存、小松亮(2003): 温泉地化学データベースの作成、JNC TN7450 2002-003、核燃料サイクル開発機構 東濃地科学センター、5p.
- 天野由記、山本陽一、南条功、村上裕晃、横田秀晴、山崎雅則、國丸貴紀、大山隆弘、岩月輝希(2012): 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データ(2001~2010年度)、JAEA-Data/Code 2011-023、日本原子力研究開発機構
- 井伊博行、堀江芳博、石井卓、嶋田純、渡辺和博(1997): 原位置での地下水の採水・測定装置の開発。地下水技術、**39**(2)、1~7.
- 井岡聖一郎、岩月輝希、加藤修、今北毅(2006a): 電極表面連続研磨器具付き白金電極を用いる水溶液酸化還元電位の安定測定、分析化学、**55**、793~797.
- 井岡聖一郎、古江良治、岩月輝希(2006b): 深層ボーリング孔を用いた岩盤中の地下水の採取方法ー地下水の酸化還元状態の把握のためにー、日本水文科学会誌、**36**(4)、181~190.
- 井岡聖一郎、岩月輝希、天野由記、古江良治(2007a): 地下水の流動系路における原位置の酸化還元緩衝能力の評価、日本水文科学会誌、**37**(1)、3~8.
- 井岡聖一郎、岩月輝希、酒井利彰、石島洋二(2007b): 深層地下水の酸化還元状態ー現状と今後の課題ー、日本水文科学会誌、**37**(4)、287~293.
- 岩月輝希、豊嶋賢治、吉田英一(1998): 深地層を対象とした地下水の地球化学的調査の現状、原子力バックエンド研究、**4**、73~81.
- 岩月輝希、森川佳太、細谷真一、吉川英樹(2009): 深部地下水の物理化学パラメータ (pH、酸化還元電位) の測定とその留意点、日本地下水学会、**51**(3)、205~214.
- 梅田浩司、大澤英昭、野原壯、笹尾英嗣、藤原治、浅森浩一、中司昇(2005): サイクル機構における「地質環境の長期安定性に関する研究」の概要ー日本列島のネオテクトニクスと地質環境の長期安定性ー、原子力バックエンド研究、**11**(2)、97~112.
- 原子力発電環境整備機構(2004): 高レベル放射性廃棄物地層処分の技術と安全性、NUMO-TR-04-01.
- 酒井均、大木靖衛(1978): 日本の温泉、科学、**48**(1)、41~52.
- 嶋田純(1987): 岩盤中の地下水挙動把握のための地下水サンプリング方法、地下水学会誌、**29**(3)、137~141.
- 関陽児、中嶋輝充、上岡晃、金井豊、間中光雄、月村勝宏(2004): 関東地方東部における大深度温泉の特徴ー水質と地質の関係ー、温泉科学、**54**(1)、1~24.
- 薛自求、松岡俊文(2008): 長岡プロジェクトからみた二酸化炭素地中貯留技術の現状と課題、地学雑誌、**117**(4)、734~752.

- 竹野直人 (2005) : Eh-pH 図アトラス、地質調査総合センター研究資料集、**419**、287p.
- 田中明子、矢野雄策、笹田政克、山野誠(2004) : 日本列島及び周辺域の地温勾配分布及び地殻熱量データベース、数値地質図 DGMP-5、産業技術総合研究所地質調査総合センター
- 田中政典、園田玉紀、北岡幸(2006) : ボーリング技術の最前線 3. サンプルング技術、土と基礎、**54(5)**、35~44.
- 平賀正人、石井英一(2008) : 幌延深地層研究計画 (第 1 段階) において採取されたボーリングコアの鉱物組成・全岩化学組成および地表ガスの化学組成、JAEA-DATA/Code 2007-022、日本原子力研究開発機構、77p.
- 古江良治、岩月輝希、濱克宏(2005) : 深層ボーリング孔を用いた地下水の地球化学調査の課題に対する試み、応用地質、**46**、232~236.
- 穂刈利之、國丸貴紀(2008) : 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、54~59.
- 穂刈利之(2009) : ボーリング孔での揚水地下流体の地表採取試料と原位置封圧試料の分析データの違いについて、日本地下水学会 2009 年春季講演会講演要旨、108~113.
- 細谷真一、高橋一憲、中田充彦、二口克人(2000) : 多連式連続間隙水圧モニタリングシステム (PIEZO) の開発と測定例、土木学会第 55 回年次学術講演会講演集、cs-129.
- 松井裕哉、新里忠史、山口雄太(2006) : 幌延深地層研究計画平成 17 年度調査研究成果報告書、JAEA-Research 2006-074、日本原子力研究開発機構、36p.
- 間中光雄 (2000) : 地下水の Eh 測定に対する注意、地質調査所研究資料集(GSJ Open-file Report)、No.358.
- 宮川公雄、木方建造、金内昌直(2004) : 77 コントロールボーリング用透水試験・採水複合試験ツールの開発 (その 2)、日本応用地質学会講演論文集、271~272.
- 山本卓也、下茂道人、藤原靖、服部弘通、田所照夫、岩間彦衛、名合牧人、熊本創(2002a) : 幌延深地層研究センターにおける試錐調査(HDB-1 孔)、大成建設株式会社、JNC TJ1400 2002-010
- 山本卓也、下茂道人、藤原靖、服部弘通、田所照夫、岩間彦衛、名合牧人、熊本創(2002b) : 幌延深地層研究センターにおける試錐調査(HDB-2 孔)、大成建設株式会社、JNC TJ1400 2002-011
- 山本卓也、下茂道人、藤原靖、服部弘通、名合牧人、田所照夫、久慈雅栄(2003a) : 幌延深地層研究センターにおける試錐調査 (HDB-3 孔)、大成・前田特定建設工事共同企業体、TJ5420 2004-003
- 山本卓也、下茂道人、藤原靖、服部弘通、名合牧人、田所照夫、久慈雅栄 (2003b) : 幌延深地層研究センターにおける試錐調査 (HDB-4 孔)、大成・前田特定建設工事共同企業体、TJ5420 2004-004
- 山本卓也、下茂道人、藤原靖、服部弘通、名合牧人、田所照夫、久慈雅栄(2003c) : 幌延深地層研究センターにおける試錐調査 (HDB-5 孔)、大成・前田特定建設工事共同企業体、

TJ5420 2002-005

- 山本卓也、下茂道人、藤原靖、服部弘通、名合牧人、田所照夫、中垣真一(2004a)：幌延深地層研究センターにおける試錐調査（HDB-6, 7, 8 孔）のうち HDB-6 孔、大成・大林特定建設工事共同企業体、TJ5400 2005-004
- 山本卓也、下茂道人、藤原靖、服部弘通、名合牧人、田所照夫、中垣真一(2004b)：幌延深地層研究センターにおける試錐調査（HDB-6, 7, 8 孔）のうち HDB-7 孔、大成・大林特定建設工事共同企業体、TJ5400 2005-005
- 山本卓也、下茂道人、藤原靖、服部弘通、名合牧人、田所照夫、中垣真一(2004c)：幌延深地層研究センターにおける試錐調査（HDB-6, 7, 8 孔）のうち HDB-8 孔、大成・大林特定建設工事共同企業体、TJ5400 2005-006

Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J.(1990): *MINTEQA2/PRODEFA2 – A geochemical assessment model for environmental systems – version 3.0 user's manual*, Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 106 p.

Anastacio. A.S., A. Aouad, P. Sellin, J.D. Fabris, F. Bergaya, J.W. Stucki (2008): Characterization of a redox-modified clay mineral with respect to its suitability as a barrier in radioactive waste confinement. *Applied Clay Science*, **39**. 172-179.

Appelo, C.A.J., Postma, D.(1993): *Geochemistry, groundwater and pollution*, Rotterdam, A.A. Balkema, 536 p.

Apted. M.J., R.C. Arthur, H. Sasamoto, T. Iwatsuki, M. Yui (2001): *Oxidation-Reduction Reactions: Overview and Implications for Repository Studies*. JNC TN8400 2001-019, Tokai Works JNC, 51p.

Arthur. R.C., T. Iwatsuki, E. Sasao, R. Metcalfe, K. Amano, K. Ota (1996): Geochemical constraints on the origin and stability of the Tono Uranium Deposit. Japan, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. **6**. 33-48.

Ball, J.W., Nordstrom, D.K.(1991): *WATEQ4F—User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*, U.S. Geological Survey Open-File Report 90-129, 185 p.

Banwart. S., E. Gustafsson, M. Laaksuharju, A.-C. Nilsson, E.-L. Tullborg, B. Wallin (1994): Large-scale intrusion of shallow water into a vertical fracture zone in crystalline bedrock: Initial hydrochemical perturbation during tunnel construction at the Aspo Hard Rock Laboratory, southeastern Sweden. *Water Resour. Res.*, **30**. 1747-1763.

Chapelle. F.H., P.B. McMahon, N.M. Dubrovsky, R.F. Fujii, E.T. Oaksford, D.A.

- Vroblesky (1995): Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems. *Water Resour. Res.*, **31** (2). 359-371.
- Christensen. T.H., P.L. Bjerg, S.A. Banwart, R. Jakobsen, G. Heron, H.-J. Albrechtsen (2000): Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *J. Contam. Hydrol.*, **45**. 165-241.
- Degueldre. C., F. Rocchiccioli, A. Laube (1999): Accelerated measurement of groundwater redox potentials: method and application. *Anal. Chim. Acta.*, **396**. 23-31.
- Drake. H., E.-L. Tullborg, A.B. MacKenzie (2009): Detecting the near-surface redox front in crystalline bedrock using fracture mineral distribution, geochemistry and U-series disequilibrium. *Applied Geochem.*, **24**. 1023-1039.
- Drever. J.I. (1988): *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice-Hall, New Jersey, 437p.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M.(1990): *Surface complexation modeling – Hydrous ferric oxide*, New York, John Wiley, 393 p.
- Eldred. C.D., J.A. Scarrow, A. Smith (1995): An Integrated System for Groundwater Monitoring at Sellafield PNWR, U.K., provided at Poster Session of High-Level Radioactive Waste Management Conference May 1-5, Las Vegas, Nevada
- Gascoyne. M.(1997): Evolution of Redox Conditions and Groundwater Composition in Recharge-Discharge Environments on the Canadian Shield, *Hydrogeol. J.*, **5**(3). 4-18.
- Gascoyne. M.(2004): Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholiths on the Canadian Shield, southeastern Manitoba, *Applied Geochem.*, **19**. 519-560.
- Gomez P., M.J. Turrero, A. Garralon, J. Pena, B. Buil, B. de la Cruz, M. Sanchez, D.M. Sanchez, A. Quejido, C. Bajos, L. Sanchez (2006): Hydrogeochemical characteristics of deep groundwaters of the Hesperian Massif, *J. Iberian Geolgy.*, **32**(1). 113-131.
- Grenthe. I., W. Stumm, M. Laaksuharju, A.C. Nilsson, P. Wikberg (1992): Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chem. Geolgy.*, **98**(1-2). 131-150.
- Hem, J.D.(1970): *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, USGS Water-Supply Paper 1473, University Press of the Pacific, p.363.
- Ii. H., Y. Horie, T. Ishii and J. Shimada (1997): Development of an apparatus to measure groundwater qualities in situ and to sample groundwater using boreholes, *Environ. Geolgy.*, **32**(1). 17-22.
- Langmuir. D. (1997): *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 602p.

- Lindberg. R., D.D. Runnels (1984): Ground Water Redox Reactions: An Analysis of Equilibrium State Applied to Eh Measurements and Geochemical Modeling, *Science*, **225**. 925-927.
- Macalady. D.L., D. Langmuir, T. Grundl, A. Elzerman (1990): Use of Model-Generated Fe³⁺ Ion Activities to Compute Eh and Ferric Oxyhydroxide Solubilities in Anaerobic Systems., In Melchior, D.C. and Bassett, R.L. eds., Chemical modeling in aqueous systems II, *Am. Chem. Soc. Symp.* **416**. 350-367.
- Matsubaya, O., Sakai, H., Kikuchi, I., Satake, H. (1973): Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water system. *Geochem. J.*, **7**, 123-151.
- Naudet. V., A. Revil, E. Rizzo, J.-Y. Bottero, P. Begassat (2004): Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geochemical investigations. *Hydrol. Earth Sys. Scie.*, **8**(1). 8-22.
- Nordstrom. D.K.(1986): *Redox chemistry of deep groundwaters in Sweden*, SKB Technical Report 86-03, 30p.
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, Donald, Busenberg, Eurybiades, May, H.M., Jones, B.F., Purkhurst, D.L.(1990): Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations, in Bassett, R.L. and Melchior, D. eds., *Chemical modeling in aqueous systems II*, Washington D.C., American Chemical Society Symposium Series 416, Chapt. 31, 398-413
- Nordstrom. D.K.(2000): Aqueous Redox Chemistry and the Behaviour of Iron in Acid Mine Water, In Wilkin R.T., Ludwig R.D. and Ford R.G. eds., *Proc. Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration*, EPA/600/R-02/002, 43-47.
- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., Plummer, L.N.(1980): *PHREEQE – A computer program for geochemical calculation*, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, 195 p. (Revised and reprinted August, 1990.)
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.(1999): *User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation*, Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312p., U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- Peiffer. S., O. Klemm, K. Pecher, R. Hollerung (1992): Redox measurements in aqueous solutions – a theoretical approach to data interpretation, based on electrode kinetics, *J. Contam. Hydrol.*, **10**. 1-18.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Purkhurst, D.L.(1978): The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO₂, *American Journal of*

Science, **278**, 179-216

- Robie, R.A., Hemmingway, B.S., Fischer, J.R.(1978): *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures*, U.S. Geological Survey Bulletin 1452, 456 p.
- Schlumberger, 2015, [http:// www.slb.com /services /additional /water /monitoring /multilevel_well_system /multilevel.aspx](http://www.slb.com/services/additional/water/monitoring/multilevel_well_system/multilevel.aspx).
- Shapiro. A.M.(2002): Caution and suggestions for geochemical sampling in fractured rock, *Ground Water Monitoring and Remediation*, **22**(3). 151-164.
- Sidborn. M., I. Neretnieks (2007): Long term redox evolution in granitic rocks: Modeling the redox front propagation in the rock matrix, *Applied Geochem.*, **22**. 2381-2396.
- Smedley. P.L., W.M. Edmunds (2002): Redox Pattern and Trace-Element Behavior in the East Midlands Triassic Sandstone Aquifer, U.K.. *GROUND WATER*, **40**(1). 44-58.
- Stefansson A., S. Arnorsson, E. Sveinbjornsdottir (2005): Redox reactions and potentials in natural waters at disequilibrium, *Chem. Geol.*, **221**. 289-311.
- Stumm. W., J.J. Morgan (1996): *Aquatic Chemistry – Chemical equilibria and rates in natural waters*, 3rd Eds., John Wiley & Sons, New York, 1024p.
- Sverdrup, H.U.(1990): *The kinetics of base cation release due to chemical weathering*, Lund University Press, Lund, 246 p.
- Tarits. C., L. Aquilina, V. Ayraud, H. Pauwels, P. Davy, F. Touchard, O. Bour (2006): Oxido-reduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basement aquifer (Ploemeur area, France), *Applied Geochem.*, **21**. 29-47.
- Whitfield. M.(1974): Thermodynamic limitations on the use of the platinum electrode in Eh measurements, *Limnology and Oceanography*, **19**. 857-865.
- Wikberg. P., K. Axelsen, F. Fredlund (1987): *Deep groundwater chemistry*, SKB Technical Report 87-07, 35p.
- Yamamoto, H., Kunimaru, T., Kurikami, H., Shimo, M., Xu, T.(2006): Long-term simulation of ambient groundwater chemistry at Horonobe Underground Research Laboratory, Japan, *2nd International Conference on coupled thermo –hydro – mechanical –chemical processes in geosystems and engineering*, 382-387.
- Yoshida H., R. Metcalfe, K. Yamamoto, Y. Murakami, D. Hoshii, A. Kanekiyo, T. Naganuma, T. Hayashi (2008): Redox front formation in an uplifting sedimentary rock sequence: An analogue for redox-controlling processes in the geosphere around deep geological repositories for radioactive waste, *Applied Geochem.*, **23**. 2364-2381.
- Zhu, C., Anderson, G.(2002): *Environmental application of Geochemical modeling*, Cambridge University Press, 300 p.