
原 著

日本の地下水・温泉水の原位置における 支配的な酸化還元反応の推定

穂 刈 利 之¹⁾

(平成 24 年 8 月 7 日受付, 平成 24 年 11 月 14 日受理)

Estimation of Dominant In situ Redox Reactions of Groundwaters and Hot Springs in Japan

Toshiyuki HOKARI¹⁾

Abstract

pH and oxidation reduction potential (ORP) values of the waters in original positions (in situ) were estimated by the use of analytical data on deep groundwaters and hot spring waters at 67 points in Japan. A predominant redox reaction at each point was thermodynamically analysed on the basis of the Gibbs reaction energy. The result showed that a redox reaction of iron sulphide/sulphate ion was estimated to be predominant at many points, and that in a pH-ORP diagram, most of the *in situ* pH and ORP estimates were on an equilibrium curve between pyrite and sulphate ion. It is suggested that the in situ groundwaters in 2 main research regions of Dohoku area and Kanto District could be governed with the redox reaction of the iron sulphide/sulphate ion.

Key words : Ground waters, Hot spring waters, Redox reactions, In situ pH, In situ ORP

要 旨

日本の 67 地点の深部地下水および温泉水の分析データを用いて、その地下水が元々存在していた位置における（原位置）pH および酸化還元電位（ORP）を推定し、それぞれの地点において支配的な酸化還元反応を Gibbs の反応エネルギーに基づいて熱力学的に解析した。その結果、多くの地点において硫化鉄/硫酸イオンの酸化還元反応が支配的であること、pH-ORP ダイアグラムにおいて原位置 pH および ORP のほとんどの推定値が黄鉄鉱/硫酸イオンの平衡線上にプロットされることが判明した。主な調査地域であった道北地域と関東地方の 2 つの地域の深部地下水は原位置において硫化鉄と硫酸イオンの酸化還元反応に規定されている可能性が考えられる。

¹⁾清水建設株式会社技術研究所 〒135-8530 東京都江東区越中島 3-4-17. ¹⁾Institute of Technology, Shimizu Corporation, 3-4-17, Etchujima, Koto-ku, Tokyo 135-8530, Japan. E-mail toshiyuki.hokari@shimz.co.jp, TEL 03-3820-8437, FAX 03-3820-5959.

キーワード：地下水，温泉水，酸化還元反応，原位置 pH，原位置 ORP

1. はじめに

地下深部の地下水の水理学的および地球化学的特性は，放射性廃棄物の地層処分 (Nuclear Waste management Organisation of Japan, 2004) や温室効果ガスの1つである二酸化炭素の地中貯留 (薛・松岡, 2008) の安全評価および環境影響評価において欠くことのできない情報である。特に，これらの事業においては，プロジェクトを円滑に推進するため，数キロメートル規模の広い領域において，経済的に水理・地球化学特性を調査する必要がある。

一般的に地下水の水質を把握するためには，ボーリング孔を掘削し，揚水により掘削水の影響を除去した後，採水・分析を行う。一般に地下深部の地下水は還元状態にあり，かつ高圧下にあるため二酸化炭素などのガスを多く溶存している。これが地表に揚水されると減圧による脱ガスのため pH が上昇することが多い。また，大気との接触により酸化され，酸化還元電位 (Oxidation-Reduction Potential: ORP) が上昇することになる (Grenthe *et al.*, 1992; Gascoyne, 1997; Gascoyne, 2004; 岩月ら, 2009)。

信頼性の高い pH, ORP のデータを取得するには，その地下水が元々存在していた地点において (原位置) pH, ORP を測定する必要がある (古江ら, 2005; Li *et al.*, 1997)，原位置測定が可能な地下水採水装置の開発が行われてきた (濱ら, 1995)。しかしながら，原位置の測定に際しては，多くの工期・費用が必要となり，多数の測点を設けることができないという問題がある。そのため，原位置での測定と併用して地表での測定を行い，原位置測定ができない場所については地表での測定値から原位置の値を推定する手法を構築することにより，地下深部の広い領域の pH, ORP に関わる情報を経済的に取得することが可能になる。穂刈・國丸 (2008a) は地表で計測された地下水水質データから原位置地下水水質の推定が可能な手法の提案を行い，日本原子力研究開発機構の幌延深地層研究計画における揚水試験に適用し，その有用性を示した。

幌延深地層研究センターにおいては複数のボーリング孔において揚水試験が実施されており (國丸ら, 2007)，穂刈・國丸 (2008b) は上記の手法をそれらの揚水試験に適用することで幌延サイトの原位置 pH, ORP 分布の推定を行った (Fig. 1)。深度 600 m 付近で行われた原位置 pH, ORP 測定の結果と原位置推定値を比較するとよく一致しており，推定の有用性が確認できる。原位置 pH の推定値は地表のフローセルで測定された値よりも酸性側にシフトしており，深度とともに低下して約 6.2 の弱酸性へと向かう傾向を示している。これは，揚水試験において試験深度が深くなる程遊離二酸化炭素量が多くなっていた結果と整合するものである。また，原位置 ORP の推定値は地表のフローセルで測定された値よりも大きく還元側にシフトしており，深度約 200 m 以深では -200 mV 程度の安定した還元性を示している。これによって，地下環境は安定した還元性を示すことが推定される。Figure 2 はその揚水試験結果および原位置推定値を pH-ORP ダイアグラムにプロットし，イオウの化学種の安定領域と重ね合わせたものである。揚水試験の原位置推定値は硫化物 (H_2S または HS^-)/硫酸イオンの平衡線上にプロットされていることから，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た (穂刈, 2009)。一方，関ら (2004) は関東地方東部の大深度温泉水を測定・分析し，溶存酸素濃度の十分に低い温泉水の ORP は硫化物/固体イオウ (S° 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。Figure 3 はその温泉水の実測値の pH-ORP プロットに固体イオウ/溶存硫化物系 ($\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$) 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。関ら (2004) は

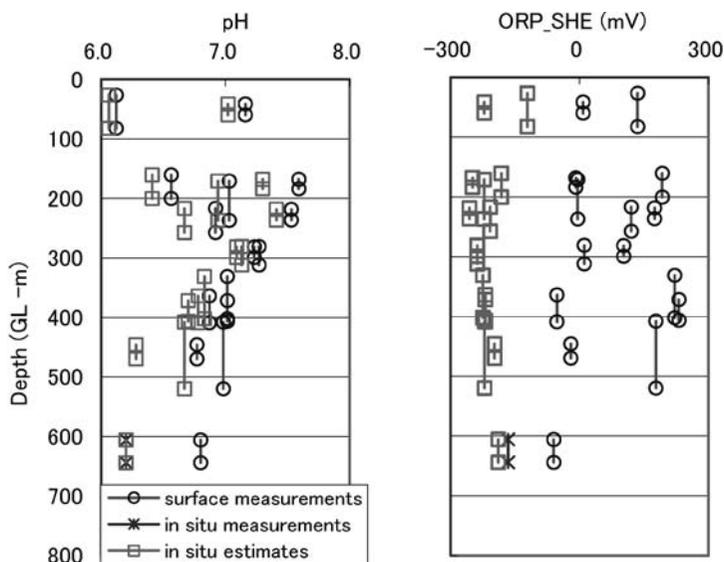


Fig. 1 Pumping tests were performed by Japan Atomic Energy Agency at Horonobe Underground Laboratory site. Figure 1 shows depth variations of pH and ORP of groundwater in the tests which were measured with flow-through cell sensors on the surface. It also includes pH and ORP values which were estimated from analytical data of the groundwaters assuming that they would be under in situ temperature and pressure condition. ORP_SHE represents an ORP relative to the standard hydrogen electrode. In situ pH and ORP were measured at depths of approximately 600m. The in situ pH estimate completely coincides with the in situ pH measurement and the in situ ORP estimate is in better agreement with the in situ ORP measurement than the surface one. The in situ pH estimates show lower values than the surface measurements and have a tendency for a pH of approximately 6.2 with depth. The in situ ORP estimates represent a more reduced condition than the surface measurements, and show stable reduction of approximately -200 mV below approximately 200 m depth.

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。

この2つの地域のうち前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、後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。

本論文では、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、関ら(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った。

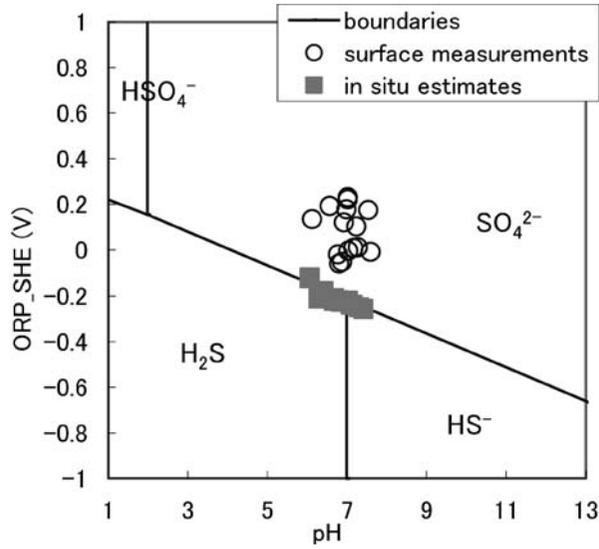


Fig. 2 pH-ORP diagram for the system S-O-H, showing pH and ORP values which were measured on the surface in pumping tests at Horonobe site and in situ pH and ORP values which were estimated from the analytical data. The in situ estimates are on the equilibrium lines of sulphate and sulphide (H₂S or HS⁻) ions.

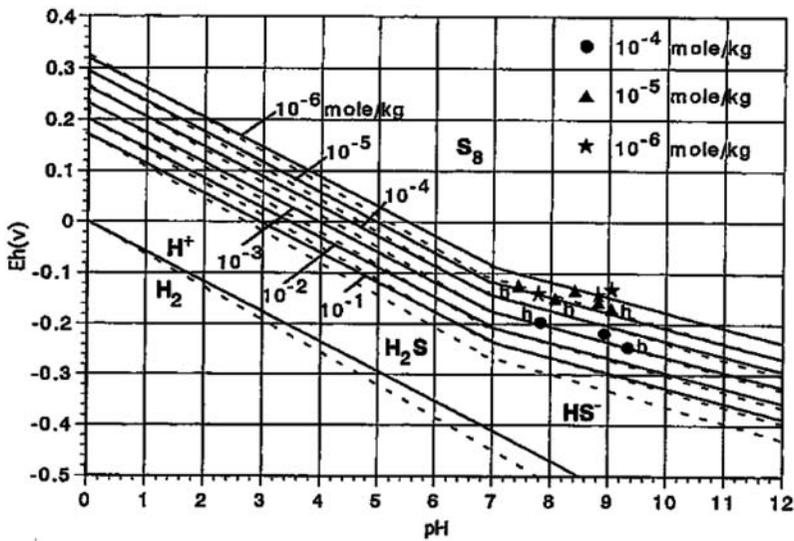


Fig. 3 pH-Eh plots for water samples measured under almost zero oxygen condition in the eastern Kanto region and equilibrium lines for solid sulphur (S⁰)—aqueous hydrogen sulphide (H₂S(aq)) at different total sulphur (Seki *et al.*, 2004). Most measured values are on the equilibrium lines. Plots with h are for more than 40°C. Solid lines and broken lines are for 25°C and 50°C, respectively. Eh represents an ORP relative to the standard Hydrogen electrode, especially calculated thermodynamically.

2. 地下水の原位置 pH, ORP の推定方法

2.1 対象地下水

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 (浅森ら, 2003) から水質データを抽出し、次節で述べる穂刈・國丸 (2008a) が提案する手法を用いて原位置 pH, ORP の推定を行った。そして、地下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サンプルでは、Fig. 2 に示すように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、関ら (2004) のデータでは Fig. 3 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、関ら (2004) のデータは溶存酸素量が少ないサンプル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) 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 つのタイプの温泉データ (グリーンタフ型, 海岸温泉型, 有馬型, 火山温泉型) の検討を付け加えた。内訳は次のとおりである: グリーンタフ型 (青森県大鰐, 福島県東山, 福島県柳津); 海岸温泉型 (静岡県熱海, 秋田県矢立, 群馬県八塩, 長野県松代); 火山性型 (北海道弟子屈, ニセコ, 登別より 2 つ); 有馬型 (兵庫県有馬より 2 つ)。

対象とした地下水は以下のとおりである:

- ① 幌延深地層研究センターにおける揚水試験データ (國丸ら, 2007): 11 サンプル
- ② 幌延深地層研究センター周辺の油井水・温泉水 (浅森ら, 2003): 14 サンプル
- ③ 関東地方東部における大深度温泉 (関ら, 2004): 16 サンプル
- ④ 関東地方周辺のガス田水・温泉水・観測井水・炭田水 (浅森ら, 2003): 13 サンプル
- ⑤ 日本の典型的な 4 タイプの温泉水 (浅森ら, 2003): 13 サンプル

上記の地域から地下水を選定するに当たっては、以下の条件を満たすものとした。

- ・陸水 8 成分 (陽イオン: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 陰イオン: Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) 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)
- ・試料採取時の pH, 水温データがあること
- ・ボーリング孔の場合採水深度に関する情報があること
- ・遊離ガスの情報があること

対象とした地下水の分布を Fig. 4 に示す。なお、上記の地下水データ①, ②をまとめて図中では

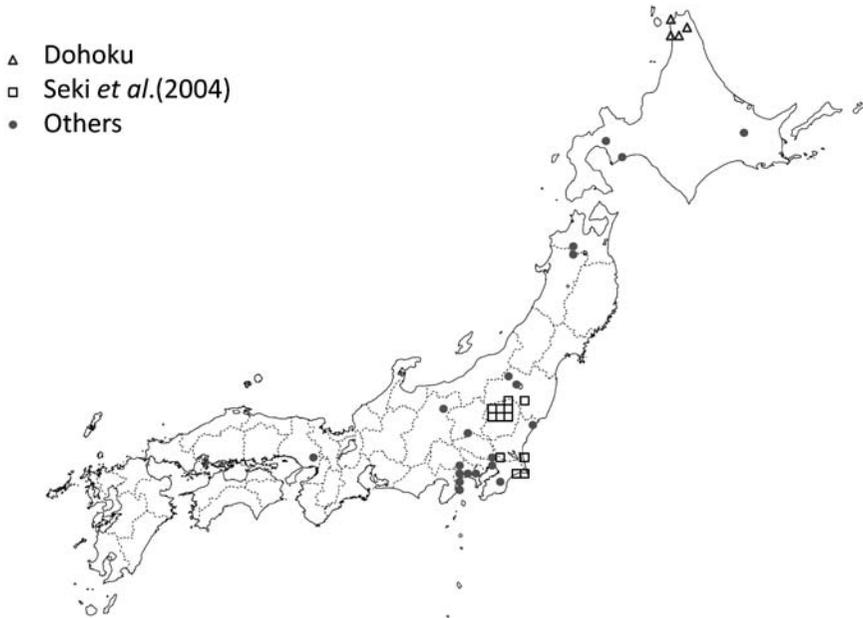


Fig. 4 Map showing localities of 67 groundwaters in Japan.

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をまとめて図中では Others としている。

上記の地下水は日本の地下水全体を代表するのに充分とは言えないが、揚水区間の岩相は以下のように多様であった：

堆積岩；泥岩，頁岩，シルト岩，砂岩，緑色凝灰岩，凝灰角礫岩，熔結凝灰岩

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。

2.2 原位置 pH, ORP の推定手法

穂刈・國丸 (2008a) が提案している原位置地下水水質の推定手法について簡単に説明する。この手法は、一般的に行われている揚水試験で得られるデータ、つまり地下水データベースで見られるようなデータから、地球化学的平衡計算および原位置鉱物—水反応を考慮することで原位置の pH, ORP を推定する手法である。

地下における水質の形成機構を理解する一助として、ある環境における化学種組成を地球化学的平衡計算によって求めることができる。これは質量保存則と質量作用則に基づいて、水溶液中の化学種の濃度と飽和度を計算するものである。本手法では USGS (米国地質調査所：U.S. Geological Survey) において公開されている解析コード PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) を用いて、地表において測定および分析された水質データから原位置温度・圧力における pH, ORP の推定を行っている。地球化学解析コードは数種類あるが、それらについては例えばウェブサイト Geotechnical & geoenvironmental software directory (2008) に詳しい。

PHREEQC の詳細は Parkhurst and 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（地熱水と比較して低温）における広範な地球化学計算を行うためのプログラムである。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は、PHREEQC が持つ多くの地球化学計算機能のうち、平衡状態における化学種計算とガスとのバッチ式反応計算が必要となる。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(1)、質量作用式(2)、(3)、活量係数を表す Davies 式(4)または拡張 Debye-Huckel 式(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：

$$\sum_i^{N_{aq}} b_{m,i} n_i + \sum_g^{N_g} b_{m,g} n_g = \text{const.} \quad (1)$$

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本数、 n_g ：系における各気相成分の本数、 b_m ：各化学種または各気相成分 1 モル当たりの元素 m のモル数を示す。

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：

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

$$n_g = \frac{N_{gas}}{P_{total} K_g} \prod_m^{M_m} a_{m,g}^{c_{m,g}} \quad (3)$$

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} ：気相の本数、 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)または拡張 Debye-Huckel 式(5) (Truesdell and Jones, 1974) によって表される：

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right) \quad (4)$$

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu \quad (5)$$

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。

原位置地下水の pH, ORP の推定手順は次の通りとした。

地球化学平衡計算のための初期条件は、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：温度、圧力（一般的には 1 気圧）、pH, ORP（あることが望ましい）、主要化学種濃度、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うことで、原位置の pH, ORP の推定を行った。原位置の鉱物のデータがあり、それらが pH や ORP に影響を与えることが考えられる場合（例えば、炭酸塩鉱物、鉄やイオウを含む鉱物など）、その反応式を想定し、PHREEQC の計算結果から必要な化学種の活量を用いることで原位置 pH, ORP の更なる推定を行うことができる。今回は原位置鉱物データが皆無であったため、PHREEQC による計算結果を原位置 pH, ORP の推定値とした。

今回、原位置圧力・温度に関するデータは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（田中ら，2004）から地温勾配を推定し，深度から計算した。

3. 結果と考察

PHREEQC による地下水の原位置 pH, ORP の推定値を Fig. 5 に示す。

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。まず，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石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 Table 1 にまとめて示す（Hem, 1970）。

これらの元素を含み，地層中で起こり得る酸化還元反応は Stumm and Morgan (1996), Langmuir (1997) によると以下の反応(6)から(12)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，Mn が関与する反応は考慮していない。

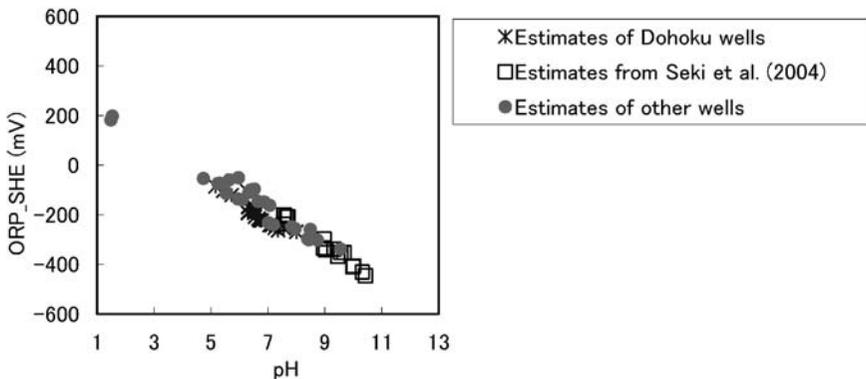
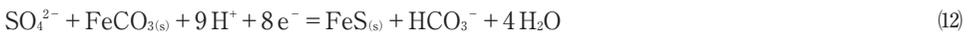
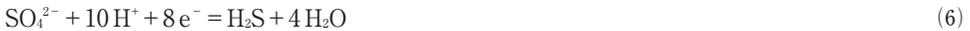


Fig. 5 pH-ORP diagram showing in situ pH and ORP estimates for the 67 groundwaters.

Table 1 Average composition of main elements concerning redox conditions in the crust (Hem, 1970)

Element (ppm)	Igneous rocks	Sedimentary rocks		
		Sandstone	Shale	Carbonates
Fe	42200	18600	38800	8190
Mn	937	392	575	842
S	410	945	1850	4550
C	320	13800	15300	113500

ここで, am: 非結晶質 (amorphous), s: 固体 (solid) を示す.

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することで, 最も起こりやすい反応の推定を行った. なお, Gibbs の反応エネルギーが負である場合反応は左辺から右辺へと進むことを示しており, 正である場合は右辺から左辺へと反応が進むことを示す. 反応エネルギーがゼロである場合は左右の反応が平衡状態にあることを示す. したがって, 上記の反応において Gibbs の反応エネルギーの絶対値が大きい程, その反応が進行しやすいと推定でき, 反応の方向は正負によって判断できることになる.

まず, 式 (13) によって標準状態における Gibbs の反応エネルギー ΔG_r^0 (Stumm and Morgan, 1996) を求めた.

$$\Delta G_r^0 = \sum_i \mu_i G_{f,i}^0 \quad (13)$$

続いて, 式 (14) によって温度 T における反応エネルギー (Appelo and Postma, 2005) を求めた. この計算に必要な化学種の活量は PHREEQC の計算結果を用いた.

$$\Delta G_r^T = \Delta G_r^0 + RT \prod_i [\ln [a_i]]^{\nu_i} \quad (14)$$

最後に, 式 (15) から (18) によって圧力 P における反応エネルギー (Millero, 1982; Tanger and Helgeson, 1988) を求めた.

$$\ln \frac{K^P}{K^0} = \frac{1}{RT} \left(-\Delta V^0 P + \frac{1}{2} \Delta \kappa^0 P^2 \right) \quad (15)$$

$$\Delta V^0 = \sum_i \mu_i V^0 \quad (16)$$

$$\Delta \kappa^0 = \sum_i \mu_i \kappa^0 \quad (17)$$

$$\Delta G_r^P = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{K^P}{K^0} \quad (18)$$

ここで, ΔG_r^0 : 標準状態における Gibbs の反応エネルギー, i: 化学種, μ : 化学量論係数, G_f^0 : 標準状態における Gibbs の生成エネルギー, ΔG_r^T : 温度 T における Gibbs の反応エネルギー, R: ガス定数, T: 絶対温度, [a]: 活量, K^P : 圧力 P における平衡係数, K^0 : 圧力 0 における平衡係数, P: 圧力, V^0 : 標準部分モル容量, κ^0 : 標準部分モル圧縮率, ΔG_r^P : 圧力 P における Gibbs の反応エネルギー, である.

例えば, 今回選択した試料の中で最も深度の深いものの 1 つとして, 深度 1,510 m, 原位置温度 61.5°C のデータについて反応 (6) の Gibbs エネルギーを示す. $\Delta G_r^0 = -192.07$ kJ/mol, $\Delta G_r^T = -192.07 + 184.97 = -7.10$ kJ/mol, $\Delta G_r^P = -192.07 - 1.12 = -193.19$ kJ/mol, となり, 温度の影響に比較して圧力の影響は非常に小さいため, 本検討においては圧力の影響は無視できるとした.

各反応が支配的となる割合は次の通りであった:

酸化還元反応	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
支配的となる割合 (%)	0	0	34	1	12	36	17

上記の“支配的となる割合”とは、例えば、反応(11)が全地下水データの36%において最も生じやすい反応であったことを意味する。その結果、黄鉄鉱(FeS₂)/硫酸イオンの反応が全データの36%で支配的であると推定され、次いで二価鉄イオン/オキシ水酸化鉄(III)の反応がデータの34%、硫化鉄(II)/硫酸イオンの反応が17%、菱鉄鉱(siderite)/オキシ水酸化鉄(III)の反応が12%と推定された。つまり、黄鉄鉱/硫酸イオンと硫化鉄(II)/硫酸イオンという硫化鉄/硫酸イオンの反応が全データの半数以上の53%において支配的であるという結果になり、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考えられる。そこで、最も支配的な反応(11)(黄鉄鉱/硫酸イオンの酸化還元反応)のpH-ORPダイアグラムを作成し、原位置pH、ORPの推定値との関係の検討を行った(Fig. 6)。ほとんどの推定データは黄鉄鉱/硫酸イオンの平衡曲線上にプロットされていることがわかる。今回検討した地下水および温泉水は主に北海道北部と関東地方に位置するため、この2地域においては原位置地下水の酸化還元状態が黄鉄鉱/硫酸イオンに規定されている可能性が考えられる。北海道北部の地下水は新第三紀の堆積岩から胎胚したものであり、関東地方およびその周辺の地下水は新第三紀の堆積岩、白亜紀の火成岩・変成岩、ジュラ紀の堆積岩、第四紀の堆積岩、その他(不明)から胎胚している。この2地域の多くのデータは新第三紀の堆積岩の地下水のものであったことから、上記の特性は日本の新第三紀の地下水に共通する特性なのかも知れない。

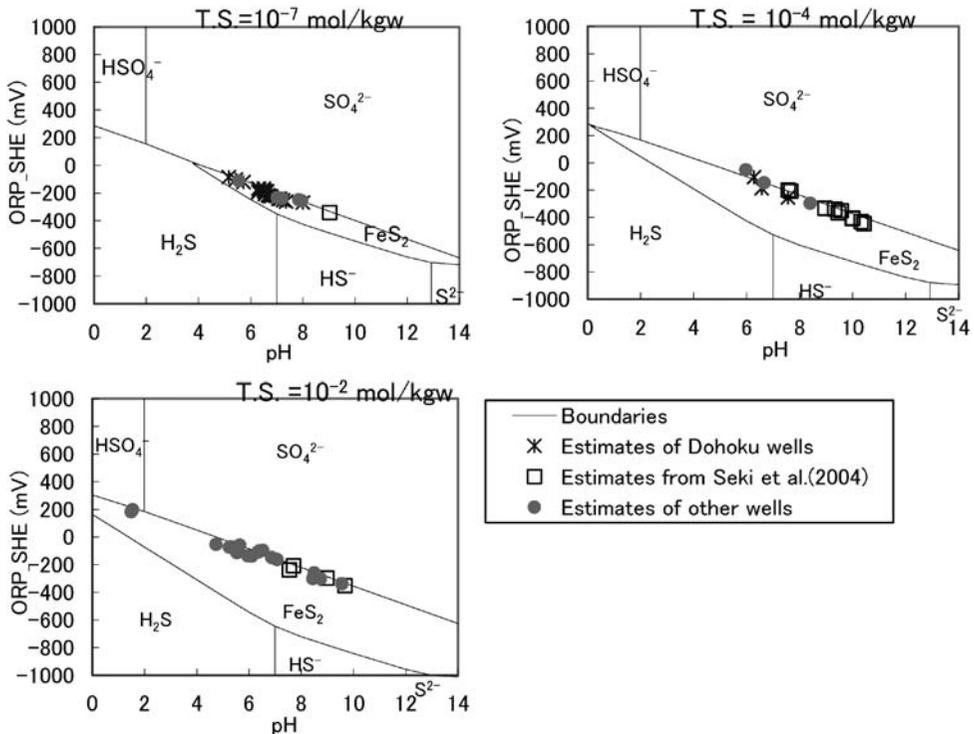


Fig. 6 pH-ORP diagram for the system S-O-H and pyrite at different total sulphur concentrations ranging from 10^{-7} to 10^{-2} mol/kgw, showing the in situ pH and ORP estimates. Most of the estimates are on equilibrium lines of pyrite and sulphate or bisulphate ion.

4. ま と め

本研究では、地下水データベースを利用して北海道の幌延地区とその周辺の地下水、関東地方東部とその周辺の地下水、およびその他の温泉の水質データから原位置 pH, ORP の推定を行い、こ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、およびこ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熱力学的な検討を行った。

その結果、本検討で選定した地下水の支配的な原位置酸化還元反応は硫化鉄/硫酸イオンであることがわかった。また、上記地下水の原位置 pH, ORP の推定値のほとんどが黄鉄鉱/硫酸イオンの平衡線上にプロットされることも確認された。今回検討した地下水は主に北海道北部と関東地方に位置するため、この 2 地域においては原位置地下水の酸化還元状態が黄鉄鉱/硫酸イオンに規定されている可能性が考えられる。また、この 2 地域の多くのデータは新第三紀の堆積岩層に胎胚する地下水のものであったことから、上記の特性は新第三紀の堆積岩の地下水に共通するものであるかも知れない。

今回、既存の地下水データベースを用いて原位置地下水の pH, ORP の推定を行うことで、支配的な酸化還元反応の推定を行うことが可能であることがわかった。放射性廃棄物の地層処分の安全評価や二酸化炭素の地中貯留の環境影響評価において当手法を活用することで、地上からの試錐調査を含む概要調査に先立って予備的な安全評価がより高い精度で行える可能性が出てきた。

今回主に検討した北海道北部および関東地方の地下水は日本全体を表すのに必ずしも充分とは言えないが、検討した地下水および温泉水は多岐に渡る地質—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—および岩層—堆積岩（砂岩、泥岩、シルト岩、頁岩、凝灰岩）、火成岩（深成岩、火山岩）、変成岩（片麻岩）—から胎胚していたため、日本の多くの地域において同様な傾向を示すか否か今後検討を行っていくつもりである。

(2009 年 9 月 9 日 日本温泉科学会第 62 回大会にて発表)

引用文献

- Appelo, C.A.L. and Postma, D. (2005) : *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd ed., 1-649, A.A. Balkema Publishers, Leiden.
- 浅森皓一, 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, 1-5, 核燃料サイクル開発機構, 茨城県那珂郡東海村.
- 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**, No. 4, 232-236.
- Gascoyne, M. (1997) : Evolution of redox conditions and groundwater composition in recharge-discharge environments on the Canadian Shield. *Hydrogeol. J.*, **5**, No. 3, 4-18.
- Gascoyne, M. (2004) : Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholiths on the Canadian Shield, southeastern Manitoba. *Appl. Geochem.*, **19**, 519-560.
- Geotechnical and geoenvironmental software directory (2008) <<http://www.ggsd.com/>>.
- Grenthe, I., Stumm, W., Laaksharju, M., Nilsson, A.C. and Wikberg, P. (1992) : Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chem. Geol.*, **98**, 131-150.
- 濱 克宏, 瀬尾俊弘, 豊嶋賢治, 中野勝志, 中嶋幸房, 島崎 智, 西垣 誠 (1995) : 1,000 m 対応採水装置の開発. 日本地下水学会編「1995 年秋季講演会講演要旨集」, 20-25, 日本地下水学会, 東京.

- Hem, J.D. (1970) : Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 1-363, University Press of the Pacific, Honolulu.
- 穂刈利之, 國丸貴紀 (2008a) : 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. 日本地下水学会編「2008年春季講演会講演要旨」, 54-59, 日本地下水学会, 東京.
- 穂刈利之, 國丸貴紀 (2008b) : 原位置地下水の物理化学パラメータ分布の推定. 日本地下水学会編「2008年秋期講演会講演要旨」, 294-299, 日本地下水学会, 東京.
- 穂刈利之 (2009) : ボーリング孔での揚水地下水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. 日本地下水学会編「2009年春季講演会講演要旨」, 108-113, 日本地下水学会, 東京.
- Ii, H., Horie, Y., Ishii, T. and Shimada, J. (1997) : Development of an apparatus to measure ground-water qualities in situ and to sample groundwater using borehole. *Environ. Geol.*, **32**, 17-22.
- 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. *地下水学会誌*, **51**, No. 3, 205-214.
- 國丸貴紀, 柴野一則, 操上広志, 戸村豪治, 原 稔, 山本 肇 (2007) : 幌延深地層研究計画における地下水, 河川水および降水の水質分析. JAEA-DATA/Code 2007-015, 日本原子力研究開発機構, 茨城県那珂郡東海村.
- Langmuir, D. (1997) : *Aqueous environmental geochemistry*. 1-600, Prentice Hall, New Jersey.
- Matsubaya, O., Sakai, H., Kikuchi, I. and Satake, H. (1973) : Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water system. *Geochem. J.*, **7**, 123-151.
- Millero, F.J. (1982) : The effect of pressure on the solubility of minerals in water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 11-22.
- Nuclear Waste Management Organization of Japan (2004) : Development of repository concepts for volunteer siting environment. NUMO-TR-04-03, 1-53, NUMO, Tokyo.
- Parkhurst, D.L. and 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, 1-312, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- 関 陽児, 中嶋輝允, 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—水質と地質との関係—. *温泉科学*, **54**, 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**, 734-752.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) : *Aquatic chemistry—Chemical equilibria and rates in natural waters—3rd Eds.* 1-1005, John Wiley & Sons, New York.
- 田中明子, 矢野雄策, 笹田政克, 山野 誠 (2004) : 日本列島及びその周辺域の地温勾配及び地殻熱流量データベース (CD-ROM), 産業技術総合研究所, つくば.
- Tanger IV, J.C. and Helgeson, H.C. (1988) : Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Amer. J. Sci.*, **288**, 19-98.
- Truesdell, A.H. and Jones, B.F. (1973) : WATEQ, A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. USGS-WRD-73-007, 1-73, U.S. Geological Survey, Washington, D.C.