
平成25年度核燃料サイクル施設安全対策技術調査等
(放射性廃棄物処分安全技術調査等のうち地層処分に係る
地質評価手法等の整備 (水理関連情報の整備))

平成25年度事業報告

平成26年3月

独立行政法人 産業技術総合研究所



目次

第1章 概要調査結果の妥当性レビューに向けた検討

1.1 地下水年代測定における複数の年代の混合している場合の 評価手法の検討	1
1.1.1 対象地域の地質の違い等による各種手法の適用に際した問題点, 不確実性の課題整理	1
1.1.2 地下水水質の違い等による各種手法の適用に際した問題点, 不確実性の課題整理	9
1.2 我が国の深層地下水の実態把握とデータベース化	30
1.2.1 深層地下水データベースの拡充および更新	30
1.2.2 流出域の分布とその要因および地形, 地質との関連の検討	34

第2章 精密調査結果の妥当性レビューに向けた検討

2.1 地下の水理環境および地下水水質の変動要因と将来予測技術	47
2.1.1 施設周辺の地下水流動化学環境変化データの取りまとめと 影響パラメータ抽出, 不確実性の検討	47
2.1.2 長期の水質, 酸化還元環境変動と将来予測手法	78
2.1.3 時間スケールに応じた水質変動予測のためのモデル化手法の整理	116
2.2 各自然事象による地下水流動系の変化の予測と定量的評価の検討	183
2.2.1 地質学的なエビデンスと定量的評価手法	183
2.2.2 予測技術の一般化の検討	191
2.2.3 各種パラメータの感度解析	193

1. 概要調査結果の妥当性レビューに向けた検討

事業者による概要調査の結果について、処分地の安全性に係る妥当性レビューを行うための具体的な指標策定に資する観点からの研究を行う。

1.1 地下水年代測定における複数の年代の混合している場合の評価手法の検討

地下水流動の評価に必要となる地下水年代の把握に関し、複数の年代のものが混合していると考えられる地下水について、地下水流動、地下水の成分分析、溶存ガス分析等により地下水の起源を明らかにすることによって、地下水年代を評価する手法の検討を行う。

平成 24 年度までに、ヘリウム同位体による超長期にわたる地下水年代測定技術を開発するとともに、ヘリウムおよび放射性塩素同位体による年代測定において帯水層毎の適用性の検討を行った。また、多変量解析を用いた混合解析手法により、混合した地下水の端成分を評価する解析手法を提示し、混合解析、トリチウム濃度、放射性炭素濃度等のデータにより、各端成分の起源および年代を評価する手法を提示した。さらに、海水と淡水が混合した地下水系において、それぞれの地下水が浸透した年代の推定手法を提示した。

平成 25 年度は、平成 24 年度までに整備された地下水の混合関係や混合年代等を評価する各種手法について、概要調査結果の妥当性を確認するために必要な調査手法としての適用性を判断する観点で、対象地域の地質、地下水水質の違い等による各種法適用に際した問題点、不確実性等の課題を整理する。

1.1.1 対象地域の地質の違い等による各種手法の適用に際した問題点、不確実性の課題整理

【実施内容】

平成 24 年度までの成果により、岩石の全岩化学分析結果により様々な地質地域に対して放射性塩素同位体、ヘリウム同位体による塩水・淡水の浸透年代評価手法が適用できるようになった。これを踏まえ、多変量解析を用いた混合解析による年代評価においても対象地質・水理地質構造の違いによるヘリウム等の年代測定手法適用に際した問題点、年代値の不確実性を整理する。以上の成果は、原子力規制委員会が作成する概要調査結果の判断指標あるいは技術指針における基礎資料となる。

【成果】

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2011, 2012, 2013) では、沿岸域の地下水を対象に、海水と淡水の混合が起こった場合の海水・淡水それぞれの浸透年代を得る手法を提示した。また、その適用性評価の一つとして、もう一つの高塩濃度成分である深部流体が混入した場合の手法の取り扱いについて検討した。塩分濃度が低い淡水成分が卓越した地下水においては様々な淡水の混合が考えられ、海水と淡水の 2 成分混合系ではなく多成分系として取り扱う必要があり、多変量解析とそれに基づいた端成分ごとの年代解析を行った (産業技術総合研究所深部地質環境研究コア, 2013)。産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) では、混合を起こした地下水の年代測定手法の検討には、地下水混合評価のみならず、依然として、各々の年代測定手法の高度化が必要であることが指摘されている。

地下水の各種水質・同位体により年代測定を行う場合、水分子を構成するトリチウム以外は、地下水に溶存する成分を利用しているため、溶存成分の溶存メカニズム、溶存成分の起源、水- (ガス) -岩石反応による濃度・同位体組成の変動、年代計算に必要な各種パラメータなどを対象とする地域、地下水ごとに検討する必要がある。また、溶存成分ごとに検討事項、影響の度合いは異なる。処分地深度の深層地下水に対しては数万年から数十万年、あるいはそれ以上の古い地下水に対して適用できる成分を用いる必要がある。本節では、産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) の成果を

踏まえ、対象地域の地質の違い等による各種手法の適用に際した問題点、不確実性の整理を行う。特に、古い地下水に対して有用であるヘリウム (^4He)、放射性炭素 (^{14}C)、放射性塩素 (^{36}Cl) などについて、各種年代測定に適用するモデルのより定量的な検討を行い、年代値の不確実性について整理する。

1.1.1.1 既存地下水試料の水質・同位体分析およびデータ整理

産総研の保有する既存地下水試料のうち、大阪平野西部地域における既存地下水の 35 試料について、主成分陽イオン・陰イオン分析を実施した。また、一部試料については、水の水素・酸素同位体組成 ($\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$: 31 試料)、全炭酸の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$: 23 試料)、放射性炭素同位体比 ($\delta^{14}\text{C}$: 23 試料)、放射性塩素同位体比 ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$: 13 試料)、低レベルトリチウム濃度 (15 試料)、硫黄安定同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$: 34 試料)、および溶存ガスの希ガス組成 (31 試料)、ヘリウム同位体比 ($^3\text{He}/^4\text{He}$: 31 試料) の分析を実施した。また、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ による地下水年代測定に必要な $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値を計算するため、様々な種類の岩石 10 試料について全岩化学分析を行った。

既存地下水試料の分析結果については、新たに深層地下水データベースへの登録を行った。

1.1.1.2 モデルの適用性検討および不確実性の整理

1) 対象地域の地質の違い等による各種年代測定に適用するモデルのより定量的な検討

(1) ヘリウム (^4He)

^4He 濃度による地下水年代測定法は、帯水層の岩石から生成される原位置生成 ^4He と、地殻において生成され、地球表層へ上昇してくる ^4He (地殻起源 ^4He) の両方 (この 2 つをまとめて放射壊変起源ヘリウムとする)、およびマントル起源の ^4He が地下水に溶解し、地下水中の ^4He 濃度が上昇することを利用している。年代の計算には地下水に溶存するヘリウム濃度と地下水への ^4He 蓄積速度が必要である。原位置生成 ^4He 量は帯水層岩石中の U, Th 濃度に依存する。地殻起源 ^4He フラックス量はモデル計算等によって全地球の平均値等は出されているが (Torgersen, 1989)、地下水の年代値計算にはその地下水系・帯水層ごとに見積もる必要がある。また、マントル起源の ^4He フラックスは、断層の分布など地殻構造に依存し偏在している (Kulongoski *et al.*, 2005; Morikawa *et al.*, 2008)。このため、ヘリウムフラックス (Torgersen and Stute, 2013) の多様性を生み、蓄積速度は帯水層ごとに大きく異なる。また、推定方法によっても値がまちまちであり、定量的評価は難しくなっている。さらに、 ^4He 蓄積速度は地下水の胚胎状態 (帯水層を形成しているものか、あるいは亀裂に充填されたものか) によって、見積り方法が異なってくる。

帯水層を形成する地層においては、 ^4He の蓄積速度は帯水層の空隙率、帯水層厚さにも依存する。森川・戸崎 (2013) では、蓄積速度を決定づける要因について検討するため、上記パラメータを数段階に変えて計算しているが、ほとんどのケースで原位置生成 ^4He 量に比べてフラックス起源 ^4He の蓄積速度が卓越していることが指摘されている。しかし、大阪平野など、帯水層が多重構造を成しているときは、下部に位置する帯水層にフラックス起源 ^4He は溶解されるため、上部の帯水層への ^4He フラックスは阻害される結果が得られている (図 1.1.1.2-1)。したがって、上部に位置する帯水層の年代値は原位置生成 ^4He 量のみを用いた場合が上限値となり、下部からの ^4He フラックス量の有無で大きく変わることに注意を払わなければならない。 ^4He による年代測定の精度向上には当該地域の地下構造に応じたモデルを選択することが必須である。

一方、花崗岩地域においては、地下水は亀裂に充填されており帯水層を形成していない。この場合、別の方法で地下水へのヘリウム蓄積速度を推定する必要がある。図 1.1.1.2-2 は産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2008) および Takahashi *et al.* (2013) によって得られた阿武隈花崗

岩地域の深層地下水の ^4He 濃度, ^{14}C 年代, および長谷川ほか (2010) によって得られた土岐花崗岩中の深層地下水の ^4He 濃度, ^{14}C 年代をプロットした図である. なお, ^4He 濃度は放射壊変起源 ^4He 濃度に計算し直している. ヘリウム蓄積速度は放射壊変起源 ^4He 濃度を地下水年代で除して算出した. 阿武隈花崗岩地域 (三春サイト) では $1.1 (\pm 0.1) \times 10^{-10}$ ($\text{cm}^3 \text{STP/gH}_2\text{O/yr}$), 土岐花崗岩地域では $6.3 (\pm 2.1) \times 10^{-11}$ ($\text{cm}^3 \text{STP/gH}_2\text{O/yr}$) といった数値が得られた. 地下水中の ^4He 濃度は第一近似的には年代に正比例するため, この蓄積速度の不確実性はそのまま年代の不確実性に現れる. 上記蓄積フラックス値は比較的整合性がとれているが, これは経験則に基づくもので少数のデータでは変動が大きいのと思われる. また, 同じ土岐花崗岩地域でも DH-12, MSB-4 孔より得られた地下水においては $^3\text{He}/^4\text{He}$ の特徴などから, 起源の異なるヘリウムの付加が示唆されており (長谷川ほか, 2010), それにより ^4He の蓄積量はこの 2 孔のみ非常に大きくなっている (図 1.1.1.2-2 の水色のポイント). 蓄積フラックスは主に水-岩石比, 花崗岩中の U, Th 濃度などに依存し, 岩体ごとに異なると思われる. さらに同一岩体でも場所により不均質が大きいのと思われる. 十分な吟味が必要である.

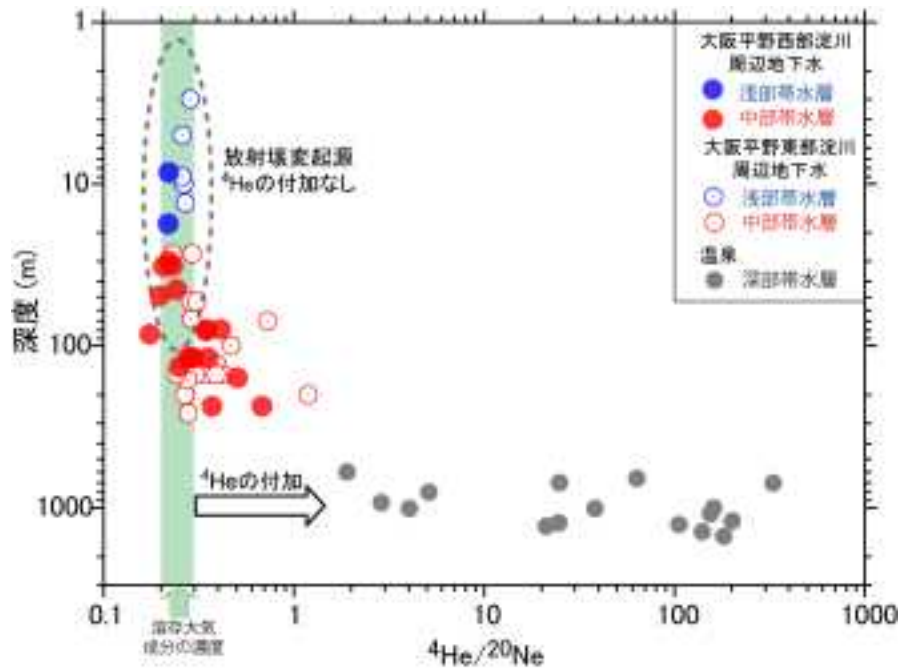


図 1.1.1.2-1 大阪平野地下水における $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ と井戸深度の関係.

浅部および中部帯水層に溶存するヘリウムの濃度は深部帯水層 (温泉帯水層) に比べて極端に少ない. 特に100m以浅の地下水ではほとんど蓄積されていない. 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア(2009, 2011, 2013)のデータを含む.

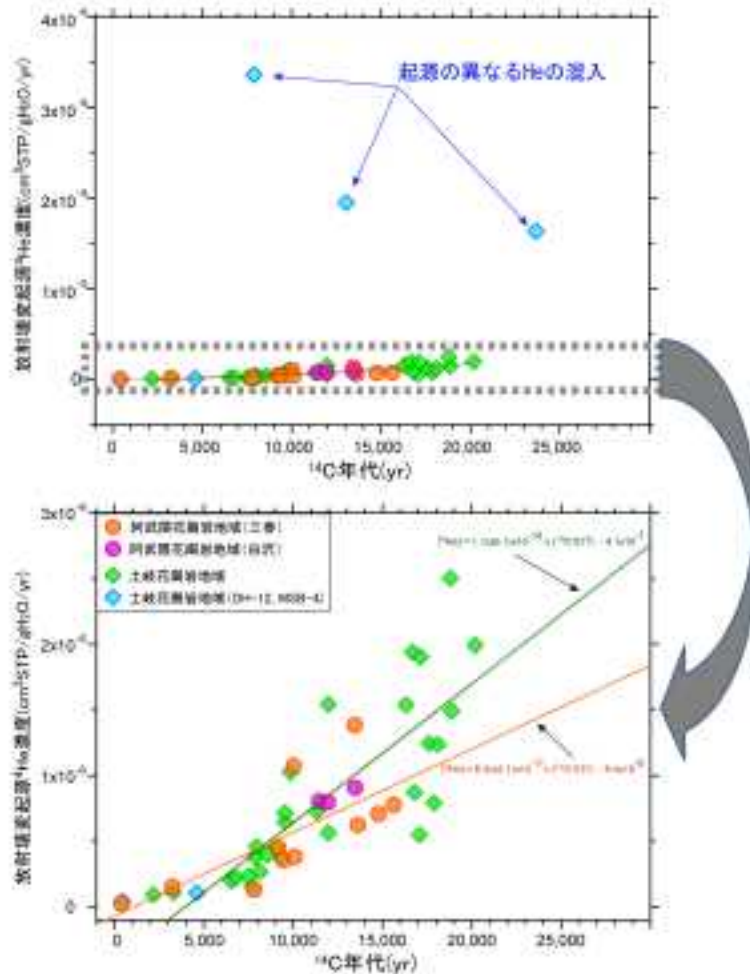


図 1.1.1.2-2 阿武隈花崗岩地域および土岐花崗岩地域の地下水における放射壊変起源 ^4He 濃度と ^{14}C 年代の関係。

^4He 濃度- ^{14}C 年代のプロットにおける回帰直線の傾きがヘリウム蓄積速度 ($\text{cm}^3\text{STP/gH}_2\text{O/yr}$) に相当する。図中の橙色の回帰直線は阿武隈花崗岩地域（三春サイト）、緑色は土岐花崗岩地域の地下水（DH-12、MSB-4孔を除く）に対する回帰直線。DH-12とMSB-4孔からの地下水は $^3\text{He}/^4\text{He}$ が花崗岩からの生成比に比べて明らかに高く、起源の異なるヘリウムが大量に溶け込んでいるため、蓄積速度は他の地下水とはかなり異なる。阿武隈花崗岩地域の ^4He 濃度および ^{14}C 年代はそれぞれ産業技術総合研究所深部地質環境研究コア（2008）、Takahashi *et al.*（2013）より、土岐花崗岩地域地下水の ^4He 濃度、 ^{14}C 年代は長谷川ほか（2010）より引用した（ ^{14}C 年代は未補正值）。なお、 ^4He 濃度は放射壊変起源 ^4He に計算し直している。

(2) 放射性炭素 (^{14}C)

^{14}C 年代は、地下水中の炭素成分の年代を示すため、溶存炭素の年代と地下水の年代が等しい場合のみ、年代値としてそのまま使用できる。 ^{14}C 年代が地下水年代として適用できるのかどうかを検討するために、地下水中の炭素成分の起源について、 $\delta^{13}\text{C}$ や化学組成を用いて検討して、年代を求めた研究が多くある (Edmunds and Smedley, 2000 ; Iwatsuki *et al.*, 2001 ; Stewart *et al.*, 2004)。一方、涵養時に溶存した成分以外の炭素が地下水流動中に付加することで、見かけ上、年代値が変化することも想定され (産業技術総合研究所深部地質環境研究コア, 2012, 2013)、特に、付加する成分の炭素濃度が高かったり、 $\delta^{14}\text{C}$ の値が著しく小さな炭素が付加したりする場合に年代値の変化は顕著である。このような付加した炭素成分の起源や量を補正して年代値を求めようとする研究も多くあり、その方法としては DIC 濃度や炭素同位体比を利用したマスバランスや化学組成を組み合わせたシミュレーションがある (Corcho Alvarado *et al.*, 2013 ; Iwatsuki *et al.*, 2001 ; Plummer *et al.*, 2004)。シミュレーションでは、NETPATH 等を用いて地下水流動中の化学反応を推定したり、地下水の混合と化学反応による水質変化を同時に扱った解析を実施している。Iwatsuki *et al.* (2001) では、

岐阜県東濃地域の堆積岩中の地下水について、表層地下水の飽和溶存酸素量や $\delta^{13}\text{C}$ を用いたマスバランスから有機物分解や海成炭酸塩の溶解とメタン生成の寄与を求めて年代値を計算している。シミュレーションと比較して単純なものであるが、北米、欧州、中東、豪州のように帯水層の構造が単純ではなく、ゆったりとした様な地下水流動が想定できない日本においては、シミュレーションによる計算よりも的確な補正手段と思われる。

同位体マスバランスの手法について概説する。地下水中の炭素の起源は、涵養時に溶解した成分である土壌 CO_2 と流動中に付加した成分である火山性 CO_2 、炭酸塩岩の溶解成分、深部流体、地層中有機物の分解成分などが想定される。これらの炭素成分はそれぞれ特徴的な $\delta^{13}\text{C}$ を示す傾向がある (Hoefs, 2009)。このことを利用して地下水の $\delta^{13}\text{C}$ から、地下水流動中に付加された炭素成分の寄与を算出して、 ^{14}C 濃度を補正することができる。

$$f = (\delta^{13}\text{C}_m - \delta^{13}\text{C}_i) / (\delta^{13}\text{C}_a - \delta^{13}\text{C}_i)$$

$$\delta^{14}\text{C}_i = (\delta^{14}\text{C}_m - f \cdot \delta^{14}\text{C}_a) / (1 - f)$$

ここで、 f は付加した炭素成分の寄与であり、 m , i , a のそれぞれは分析試料、初期炭素、付加炭素を示す。例えば、涵養時に土壌 CO_2 と平衡となって $\delta^{13}\text{C}_i$ が -20% であった地下水に、 $\delta^{13}\text{C}_a$ が -4% の火山性 CO_2 が加わった結果、地下水の $\delta^{13}\text{C}_m$ が -10% となったとしたら、 f は 0.625 となる。つまり火山性 CO_2 (付加炭素) が 62.5% 、土壌 CO_2 (初期炭素) が 37.5% ずつの寄与と算出される。 $\delta^{14}\text{C}_a$ は $-1,000\%$ (火山性 CO_2 には ^{14}C が含まれない) であるため、 $\delta^{14}\text{C}_m$ から $\delta^{14}\text{C}_i$ を計算でき、見かけの年代値が補正できる。問題となるのは、付加した炭素成分の $\delta^{14}\text{C}_a$ であるが、地層中の有機物の分解成分の他は、 ^{14}C を含まない成分として扱うことができ、 $\delta^{13}\text{C}$ が特徴的な値を示すことから、 $\delta^{13}\text{C}$ による推定に向いている。

実際の地下水試料の場合、上記の例のように、涵養時に溶解した CO_2 や付加した CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ が判明している訳ではない。そこで、付加した炭素成分の $\delta^{13}\text{C}$ を推定する必要がある。地下水の溶存炭素 (DIC) の濃度と $\delta^{13}\text{C}$ は、外来の炭素が付加していくにつれて変化していく。その変化の関係から、付加炭素の同位体比を最小二乗法によって求める手法 (Keeling, 1958) を利用することで、起源を具体的に特定しなくても $\delta^{13}\text{C}$ を推定することができる。この手法は Keeling Plot という名称で呼ばれている。例えば、阿武隈花崗岩体の三春サイトの地下水の場合では、初期炭素に深部起源と炭酸塩起源の炭素が付加していることが化学組成や同位体組成から推定されている (産業技術総合研究所深部地質環境研究コア, 2013)。Keeling (1958) の手法を適用する場合、図 1.1.1.2-3 のように DIC 濃度の逆数と $\delta^{13}\text{C}$ をプロットして、付加した炭素成分の $\delta^{13}\text{C}$ を y 切片から求める。三春サイトの例では、 -3.2% が求まっている。ここで注意すべきことは、図 1.1.1.2-3 で直線関係が見られるため、深部起源と炭酸塩起源の炭素の両者が混合した仮想的な端成分が付加したと扱うことができる点である。つまり、仮想的な端成分を仮定することで、実際には複数の成分が関与していても、見かけ上、一つの成分として扱うことができる。図 1.1.1.2-3 の推定では、付加した炭素成分が既知である必要はなく、何か分からないが -3.2% の値を持つ炭素成分が付加していることが判明するのみであって、得られた -3.2% から、その起源を推定するしかない。一方、Keeling (1958) の手法からは、初期炭素の $\delta^{13}\text{C}$ は推定できない。初期炭素の $\delta^{13}\text{C}$ のもっともらしい仮定として、一連の地下水試料のなかで、一番小さな値を用いることが多い (Ohsawa *et al.*, 2002 ; Takahashi *et al.*, 2013)。阿武隈花崗岩体の地下水試料では、この他にも同位体交換による炭酸塩と地下水中の炭素の置換が示唆されている (Takahashi *et al.*, 2013)。この場合、DIC 濃度が変化しないまま $\delta^{13}\text{C}$ や ^{14}C 濃度には影響がある。したがって、炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ を用いて、この効果を補正する必要がある。これによって、 $\delta^{14}\text{C}$ は分析

値よりも高い値として計算され (図 1.1.1.2-4), ^{14}C 年代としても若い値として算出される.

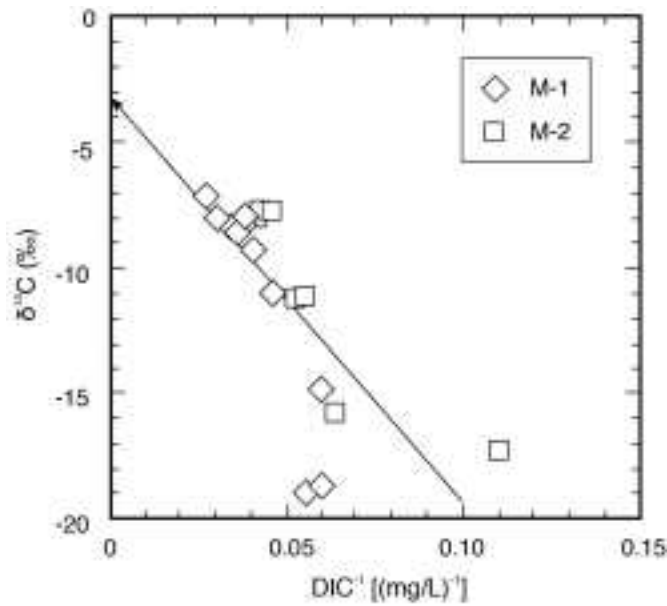


図 1.1.1.2-3 阿武隈花崗岩地域の掘削孔より採取した地下水試料の DIC 濃度の逆数と $\delta^{13}\text{C}$ の関係.

この2つの掘削孔では、化学組成や $\delta^{13}\text{C}$ から、深部起源炭素と炭酸塩起源の炭素が混入していることが示されている。DIC濃度の逆数と $\delta^{13}\text{C}$ をプロットしたときのy切片が、混入した炭素成分の $\delta^{13}\text{C}$ を示している(Takahashi *et al.*, 2013). このようなプロットは、Keeling Plot(Keeling, 1958)と呼ばれている.

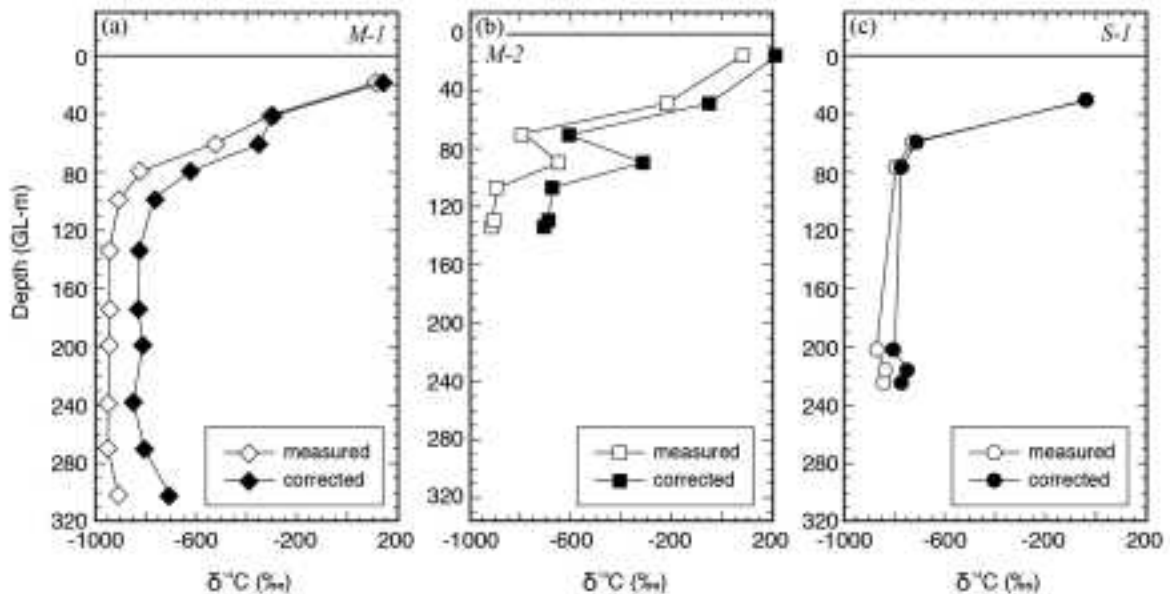


図 1.1.1.2-4 阿武隈花崗岩地域の掘削孔より採取した地下水試料の放射性炭素濃度の鉛直分布.

それぞれの掘削孔では、涵養時に地下水に溶存していた炭素成分以外の成分の寄与があることが、水質や $\delta^{13}\text{C}$ から示されている。それらの混入を補正した値と放射性炭素濃度の分析値を示す(Takahashi *et al.*, 2013).

上記の例では、高い $\delta^{13}\text{C}$ を示す成分の付加について扱ったが、地層中の有機物の分解成分のように初期炭素と同程度の値を示す成分が付加した場合には、状況が異なる。この場合、 $\delta^{13}\text{C}$ の変化が少ないが DIC 濃度が変化することになる。ただし、帯水層を形成する地層の炭素濃度は高くないと考えられ、還元的な環境にあることから、分解による付加は少ないか限定的である (Iwatsuki *et al.*, 2001). 一方、泥炭層のような炭素の濃集層があった場合は、付加量が大きくなることも考えられ

るため、地域ごとの地質状況を検討することが重要となる。また、そういった場合は、メタンを付随することも考えられる。メタン生成が起こった場合、生成されるメタンに ^{12}C が濃縮されるため、同時に作られる炭酸成分の $\delta^{13}\text{C}$ が大きくなる (Coleman *et al.*, 1981 ; 早稲田, 2010)。したがって、 $\delta^{13}\text{C}$ が大きい値を持つ炭素成分の付加として扱うことが可能である。逆に、別の場所で生成したメタンのみが供給されて、地下水中で酸化した場合、 $\delta^{13}\text{C}$ が非常に低い値を示すことが想定される。この場合、 $\delta^{13}\text{C}$ による補正を行うことができないものの、得られた年代値が、見かけ上、古くなっていることが予想できる。

その他、地下水中の炭素成分の起源と ^{14}C 年代についての研究例については、風早ほか (2007) にまとめられている。

(3) 放射性塩素 (^{36}Cl)

^{36}Cl を用いた塩水系の深層地下水の年代測定手法は、起源となる塩水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ が帯水層中における中性子フラックスによって増加し、放射平衡値に達するまでの時間変化を利用するものである。放射平衡値は一定の数値ではなく、帯水層岩石の化学組成に依存する。放射平衡値の算出に必要な化学組成データは主要元素のみならず、中性子フラックスの元となる U・Th、さらにリチウム、ホウ素、希土類元素を含む微量元素等の濃度も必要であるため、各種文献・論文に記載されているデータのみでは不十分な場合が多く、対象とする帯水層ごとに化学組成データを得ることが望ましい。産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012) および森川・戸崎 (2013) により、日本列島の各地域より採取された岩石の放射平衡値が得られ、帯水層地質ごとの $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ による年代測定の適用性が検討されている。海水や深部流体などの塩水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は 1×10^{-15} 前後と非常に低く、岩石の化学組成から計算された放射平衡値は大部分が $5 \times 10^{-15} \sim 4 \times 10^{-14}$ の範囲内にある (図 1.1.1.2-5)。地下水年代の増加に伴う $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の変動が大きい場合の方が年代測定に適している。図 1.1.1.2-5 に見られるように、帯水層岩石が火成岩の場合、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値と岩石の SiO_2 含有量と大まかに見て正の相関がある。火成岩においては、酸性岩の方が $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値が高い傾向が見られる。堆積岩においては、同様の傾向が見えるとともに、 SiO_2 含有量が高いにもかかわらず $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値が低いものが数多く見られる。今回、さらに岩石の組成と $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値のデータを加えた結果、大阪層群では結晶質岩などとは逆に SiO_2 濃度が高いものほど放射平衡値は低くなっているような傾向が明らかになった。同じ堆積層でも関東平野の下総・上総・三浦層群などでは大阪層群に比べて全般的に低い傾向も見られる。帯水層岩石の違いによる $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値の違いはそのまま地下水年代値の違い、誤差範囲の違いにつながり、適用性が限られてくる。なお、今回新たにデータを取得した海成粘土層 (大阪層群の Ma6, Ma9) は、 SiO_2 含有量が低いにもかかわらず周囲の砂岩層よりも $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値は有意に高くなっている。海成粘土層からの高 Cl 成分の絞り出し等を考える場合には留意しておく必要があるかもしれない。

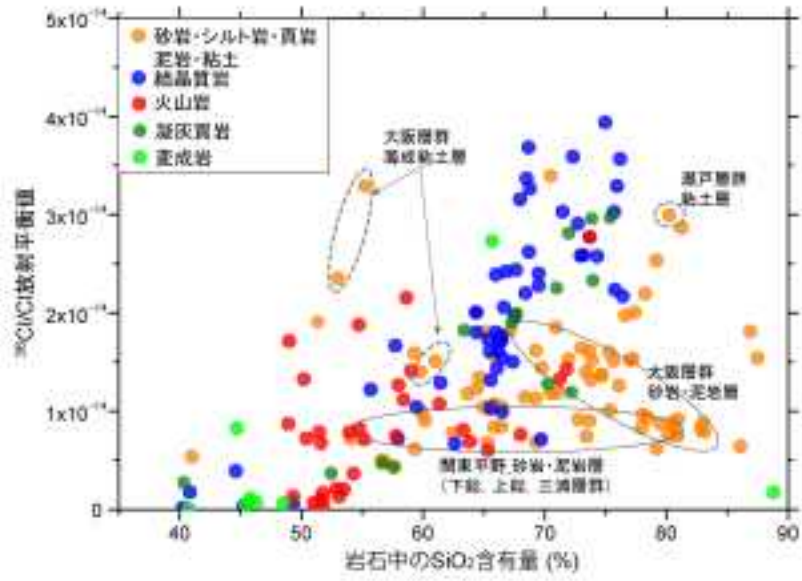


図 1.1.1.2-5 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 放射平衡値と岩石中の SiO_2 含有量の関係。
産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012, 2013) のデータも含む。

1.1.2 地下水水質の違い等による各種手法の適用に際した問題点、不確実性の課題整理

【実施内容】

平成 24 年度までの成果により、高塩濃度地下水については放射性塩素同位体および、ヘリウム同位体を用いた海水と淡水それぞれの浸透年代を評価する手法を提示した。また、塩分濃度の低い地下水においては多変量解析を用いて端成分を明らかにすることにより混合関係を評価し、端成分それぞれの地下水年代の特徴を把握する手法を提示した。これらをより多種にわたる地下水に適用することにより、それぞれの手法の適用範囲、問題点などを整理する。以上の成果は、原子力規制委員会が作成する概要調査結果の判断指標あるいは技術指針における基礎資料となる。

【成果】

1.1.1 節においては、対象地質の違いによる各種年代測定手法適用時の問題点、不確実性の整理を行った。年代測定手法によっては対象地域の帯水層地質のみならず、地下水の水質の違いによっても、その適用性、不確実性が異なる可能性がある。また、地下水の水質を用いた多変量解析においては、解析対象地域内に存在する様々な水質および溶存イオン濃度が混合により形成されたか、水-岩石反応によるものか、混合解析を行うに当たって考慮すべき特徴は何かなどの検討が重要である。

本節では、これらを踏まえ、ヘリウム (^4He)、放射性炭素 (^{14}C)、放射性塩素 (^{36}Cl) などの各種年代測定手法について、地下水水質の違い等による各種手法の適用に際した問題点、不確実性の整理を行う。また、混合を起こした地下水の年代評価手法として、産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2011) において海水・淡水の浸透年代を ^4He 濃度 - $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 系により個別に見積もる手法が提案されている。ここではこの手法について地下水水質の違いによる適用性・不確実性の検討を行う。さらに、多成分系の地下水においては、産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) で提案した多変量解析、混合端成分それぞれの年代を導き出す手法について、地下水水質が異なる地域において行う場合の適用性を検討する。具体的には、新たに大阪平野西部の浅層地下水の各種水質・同位体分析を行い、混合解析を行う。

1.1.2.1 既存地下水試料の水質・同位体分析およびデータ整理

産総研の保有する既存地下水試料のうち、1.1.1 節で実施した大阪平野西部地域における分析データを利用して解析を実施した。

1.1.2.2 混合解析に係る問題点、不確実性の整理

1) 地下水の水質等の違い等による各種年代測定に適用するモデルのより定量的な検討

(1) ヘリウム (^4He)

^4He による地下水年代測定手法は、1.1.1 節で記したように、帯水層岩石あるいは地殻深部から上昇するフラックス起源の ^4He が地下水に溶存することを用いている。またヘリウムは化学的に不活性であるため、水-岩石反応などによる濃度の変化はない。大気圧下でのヘリウムの溶解度は水温に加え、塩分濃度に依存する。しかし、被圧地下水においては溶解度の圧力依存性が最も影響を及ぼし、水質（塩分濃度）による違いは比較的少ない。したがって、 ^4He の場合は地下水水質の違いによる不確実性の増大要素は少ない。しかし、これは地下水の起源が淡水・海水にかかわらず同一の機構で溶解し、得られた数値は平均値を示すことを意味している。後述の放射性塩素同位体比のように特定成分に特化した年代測定は難しい。

(2) 放射性炭素同位体比(^{14}C)

地下水中の ^{14}C 濃度は年代に伴う変動以外にも、帯水層内における炭酸塩鉱物の溶解、沈殿などの水-岩石反応などを含む地下水涵養後の炭素の付加・除去、メタンなどの炭化水素系ガスとの反応などにより変動する。 ^{14}C による地下水年代測定を行うには、これらの影響を補正する必要がある。鉱物との反応性などは地下水の水温、pH、水質により異なり、補正の程度は炭素同位体組成にも依存しているため、地下水の水質の違いによる不確実性はある。ただし、これらは対象地域の地質と密接に関連しているため、1.1.1 節で地質・水質の地下水による適用性・不確実性の整理として記述した。

(3) 放射性塩素同位体比(^{36}Cl)

対象とする地下水試料の Cl 濃度が高い場合には、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は塩水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ とほぼ等しいと考えられるが、Cl 濃度が低いほど淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ (宇宙線起源の ^{36}Cl を含むため、一般に高い値を示す) の影響も受ける。 ^{36}Cl による年代測定は、地下水の Cl 濃度により年代の示す意味が異なる。天水と共にもたらされた Cl のみが地下水に含まれる場合は、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は淡水成分の年代を反映するが、塩水がわずかに混入することによって $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は大きく変動し、淡水成分の年代情報は得られなくなる。一方、塩水成分の年代測定においても、淡水による希釈の程度が大きい場合には、以下に示すように、Cl 濃度、淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の不確実性により、年代値の不確実性が増大する。

宇宙線起源の ^{36}Cl の降下量は緯度に依存し、安定同位体を含めた Cl の降下量は主に海岸からの距離によって変化するため、この結果として形成される天水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ (淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$) は、対象とする地域ごとに異なる値をもつ (例えば、Phillips, 2013)。産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) において示したように、ここでの淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の仮定に起因して、塩水成分の年代推定に大きな誤差がもたらされる可能性がある。すなわち、2 成分混合に基づき塩水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を求める際に、高 Cl 濃度の地下水試料の場合には淡水成分の変動の影響は小さいが、低 Cl 濃度の試料ほど淡水成分の値の変動が大きく影響する。これによって、塩水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の見積もりに大きな不確実性が生じうる。

一例として、海水 (Cl = 19,000 mg/L) と淡水 (Cl = 5 mg/L) が混合して形成された地下水を考えてみる。地下水の Cl 濃度が 500 mg/L の場合、地下水中の Cl に含まれる塩水起源の Cl と淡水起源の Cl の割合は、100:1 程度である。同様に、地下水の Cl 濃度が 200 mg/L および 50 mg/L の場合には、それぞれ 40:1 および 10:1 程度の混合割合となる。一般に、天水と海水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の間に 2 桁程度の差があること、また、産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) の 1.3.2 節で例示した塩水成分 (海水成分) の年代の不確実性を踏まえると、Cl 濃度が 500 mg/L 以下の地下水試料に関しては、塩水成分の年代に大きな誤差が含まれる可能性があることに注意が必要であろう。

一方で、淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を大きく上昇させる要因として、核実験起源の ^{36}Cl が挙げられる。これは、1950 年代に海洋で行われた核実験によって ^{36}Cl が大量に生成されたものであり、それ以降、1980 年頃までに涵養された地下水に関しては、宇宙線起源の ^{36}Cl による天然レベルよりも高い $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ をもつ (Tosaki *et al.*, 2008)。そのピークは 1950 年代後半であり、大気圏内核実験によって生成されたトリチウムのピーク (1963 年) と概ね重なるため、トリチウム濃度を指標とすることができる。トリチウムは半減期が短いため (12.32 年) その濃度は一定程度低下しているが、トリチウムが有意に検出される地下水試料については、核実験起源の ^{36}Cl を含む可能性が想定される。前述の通り、高 Cl 濃度の地下水試料では塩水起源の Cl が支配的となるため、トリチウムがある程度含まれていても $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ に対する影響が小さい場合も考えられる。しかしながら、低 Cl 濃度の試料ではその影響が大きくなるため、トリチウムを有意に含む低 Cl 濃度の試料に関しては、 ^{36}Cl による塩水の年代推定は困難と考えられる。

2) ^4He 濃度- $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 系による海水-淡水の浸透年代推定手法における地下水水質の違いによる適用性・不確実性の検討

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2011, 2012, 2013) では、塩水 (特に海水) と淡水との混合によって形成された深層地下水を対象とし、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と放射壊変起源 ^4He ($^4\text{He}_{\text{rad}}$) 濃度から海水成分と淡水成分それぞれの年代を評価する手法を検討してきた。これまで、閉鎖系における $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と $^4\text{He}_{\text{rad}}$ 濃度の成長曲線と測定データとの位置関係から、海水成分と淡水成分の相対的な年代差を判断できるケースについて主に取り扱ってきた。しかしながら、単純に判断できない状況も実際には生じうる。具体的には、図 1.1.2.2-1 に示す混合線③のような場合の低 Cl 濃度の地下水のケースであり、端成分となる海水成分が非常に若い場合には、このようなケースも想定する必要がある。産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012) で示した、海水成分と淡水成分の年代計算では、すべてのケースを考慮した年代範囲を導くことが可能である。

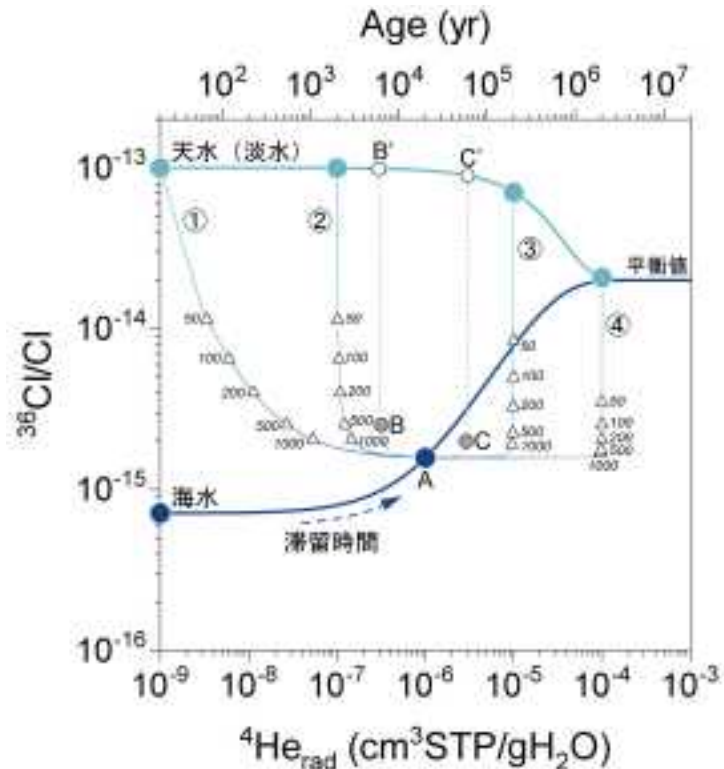


図 1.1.2.2-1 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と $^4\text{He}_{\text{rad}}$ 濃度の成長曲線および海水成分と淡水成分との混合線の模式図。

海水成分および淡水成分の Cl 濃度はそれぞれ 19,000 mg/L および 5 mg/L と仮定し、混合線上の数値は混合後の地下水の Cl 濃度を表している。B および C は地下水試料の例 (Cl 濃度はそれぞれ 500 mg/L および 1,000 mg/L) であり、A が海水成分、B' および C' が淡水成分に相当する。 $^4\text{He}_{\text{rad}}$ 蓄積速度が $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ STP/gH}_2\text{O/yr}$ の場合の年代軸を併せて示した。

前述の通り、淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を仮定することによって、地下水試料の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ から海水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を推定することができる。淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ としては、対象地域の天水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を上限値 (比較的新しい淡水に相当)、対象とする帯水層中の放射平衡値を下限値 (非常に古い淡水に相当) として幅を持たせて設定するべきであろう。海水成分の年代が決まると、対象とする帯水層における $^4\text{He}_{\text{rad}}$ 蓄積速度から、海水成分に蓄積した $^4\text{He}_{\text{rad}}$ の量を見積もることができる。これは、図 1.1.2.2-1 の成長曲線上での海水成分の位置 (A) が決まることを意味する。実際の地下水試料の測定値を B や C とすると、これらの $^4\text{He}_{\text{rad}}$ 濃度を基に、2 成分混合によって淡水成分に蓄積した $^4\text{He}_{\text{rad}}$ 濃度が計算できる。これは、図 1.1.2.2-1 上で淡水成分 (B' および C') が決まることを意味しており、 $^4\text{He}_{\text{rad}}$ 蓄積速度で除することで淡水成分の年代が推定できる。

実際には、成長曲線上の海水成分の位置は、淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の幅や地下水試料の Cl 濃度に応じて一定の不確実性を持っており、低 Cl 濃度の地下水試料の場合には海水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の不確実性が大きくなる。特に測定値が成長曲線の左側にある場合は、海水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の上限値と下限値の場合とで、海水成分との相対的な位置関係が逆になることもあり得る。これが前述の図 1.1.2.2-1 における混合線③の低 Cl 濃度のようなケースに相当する。これは、対象とする地下水の Cl 濃度が低いほど、淡水成分の年代が大きな誤差を含んでいることを示しており、海水成分との相対的な年代差に関して逆の結果を導いてしまうこともあり得る。したがって、低 Cl 濃度の地下水試料、特に成長曲線の左側にプロットされるものについては、淡水成分の年代の取り扱いや海水成分との年代差の議論には注意が必要である。

3) 多成分系の混合地下水における地下水年代評価手法の検討：大阪平野西部地下水における多変量解析

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012) では、大阪平野東部の淀川周辺の浅層地下水を対象に、主要溶存イオン成分を用いた多変量解析手法の適用性の検討を行い、最適な端成分の水質決定に加え、端成分の年代指標成分濃度 (^3H , ^{14}C , ^{36}Cl) の推定を試みた。その結果、 Ca-HCO_3 型の水質を有する非常に若い地下水、 Na-HCO_3 型の水質を有するやや古い地下水、 Na-Cl 型の比較的現代に近い（たとえば縄文海進のような過去の海進時の）海水の侵入により形成された塩水の 3 成分である結果が得られた。これにより、各端成分の地下水年代の特徴を推定する手法が提案された。得られた大阪平野東部の浅層地下水における塩水の年代、若い淡水、古い淡水の分布状況は、地質構造、地理学的、古水文学的にみて妥当であると思われ、この手法が適用可能であると思われる。ここでは、この手法を大阪平野東部とは異なる端成分によって地下水が形成されていると思われる地域に適用し、その適用性を検討する。

大阪平野西部の淀川周辺地域は、平野東部地域に隣接するものの、平野中央部を南北に走る上町断層系によって明らかに地下水流動系が異なる。また、大阪湾に面しており、平野東部よりもさらに高塩濃度の地下水が存在している（中屋ほか、2009；Tsurumaki, 1962）。端成分はより高塩濃度であると思われ、また、地域的に見ても現在の海水が浸透していることが予想される。一方、淡水起源地下水の涵養域などは平野東部と類似した端成分が考えられる。本章では、この地域の地下水を対象に多変量解析を行い、現在の海水成分が端成分であると考えられる地域での解析結果を検討することにより、端成分の異なる地域での適用性評価を行う。

(1) 端成分の設定に関する検討

解析地域は、高塩濃度地下水の分布域周辺である大阪平野西部淀川周辺とする（図 1.1.2.2-2）。大阪平野の帯水層は不圧地下水と第一被圧帯水層（更新世後期の層序に相当）からなる浅部帯水層、深度数十～300m 程度までの中部帯水層（更新世中期の層序に相当）、および温泉水利用の盛んな深度約 500m 以深の深部帯水層（更新世前期～鮮新世）に分けられる（益田, 2011）。ここでは浅部帯水層、および中部帯水層からの地下水を対象とする。

図 1.1.2.2-3 に対象地域の地下水のパイパーダイアグラムを、図 1.1.2.2-4 から図 1.1.2.2-6 に主要陽イオン (Na , Ca , Mg) - 陰イオン (Cl , HCO_3 , SO_4) の X-Y プロット図を示した。この地域の水質の特徴をまとめると、以下のように Type A から Type C までの 3 つのタイプに分けられる。

- ・ Type A: Ca-HCO_3 タイプの領域
- ・ Type B: Na-HCO_3 タイプの領域
- ・ Type C: Na-Cl タイプの領域

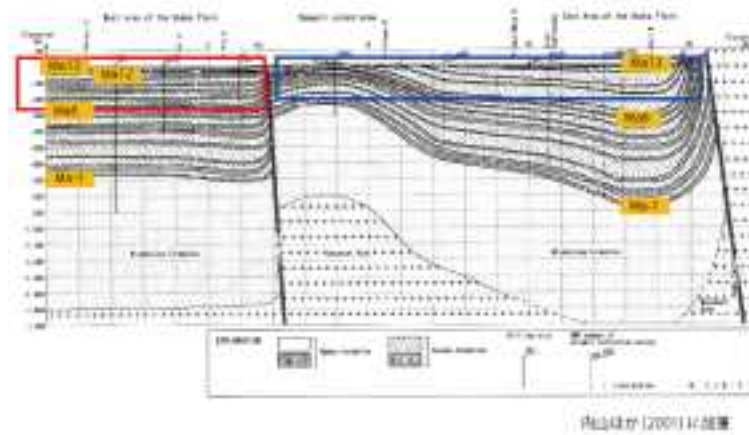


図 1.1.2.2-2 混合解析の対象地域（大阪平野西部淀川周辺）。
 下図は、内山ほか(2001)に加筆。

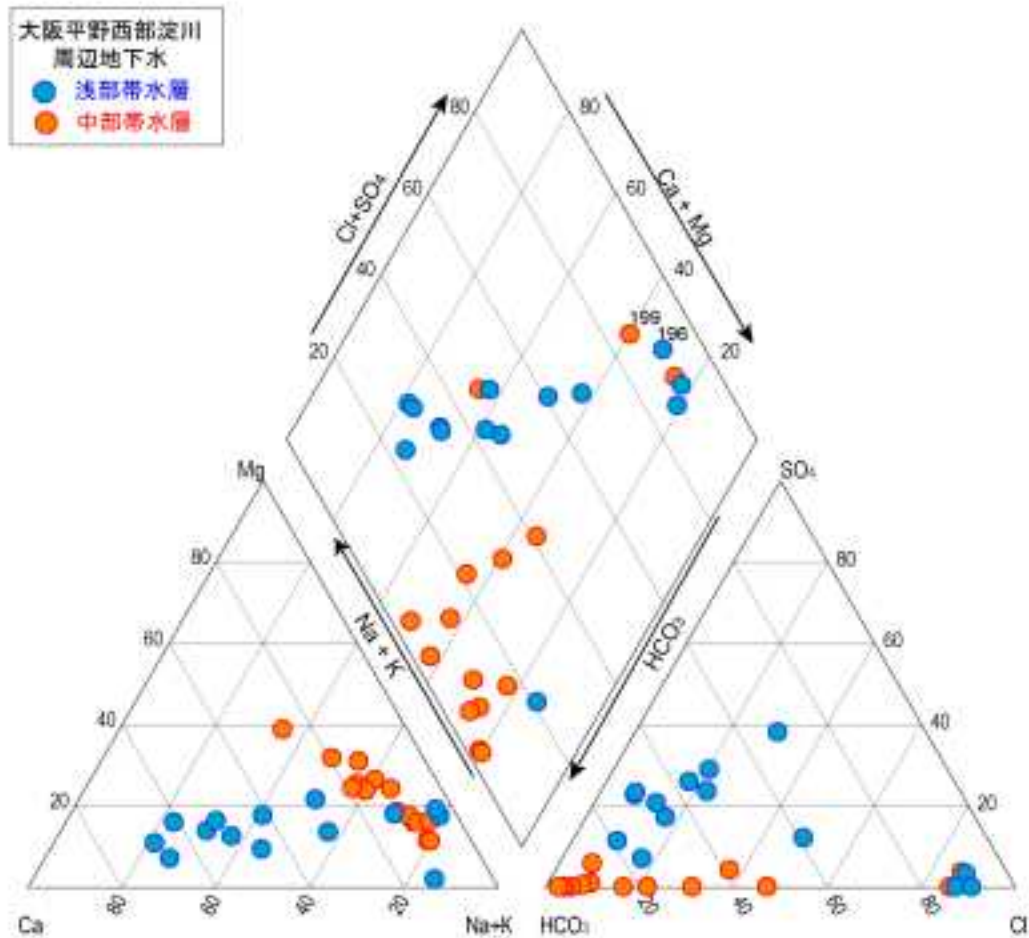


図 1.1.2.2-3 混合解析で用いた大阪平野西部地域の地下水試料のパイパーダイアグラム.

Type A から Type C の水質は大阪平野東部の水質と基本的には類似するが、東部に見られた特異な水質 (Mg-SO₄) の地下水が見られないことや、Type C の領域にある地下水は Cl 濃度が大阪平野東部に比べて最大 5 倍程度高い点で相違する。また、Cl 濃度が高い地下水は水素 - 酸素同位体比が高く、海水の方向にややシフトしている。Type C の領域にある地下水は Cl 濃度の変動は大きいものの、Na, Mg とよい正の相関がある上、海水と類似した Na/Cl, Mg/Cl を示し、基本的には何らかの海水起源の地下水を主たる起源に持つと思われる。一方、Ca 濃度は Na に比べるとかなり低いが、Ca/Cl 比は海水よりも高くなっている。試料 No.196 と 199 は特にこの傾向が大きい。これは 4 つ目のタイプ (Type D: Na, Ca-Cl タイプの領域 (Ca-rich)) である可能性もある。しかし、パイパーダイアグラム上からは Type C の範囲に入る。

大阪平野東部と最も大きく異なる点は、Cl 濃度に加えて、SO₄ 濃度の傾向にある (図 1.1.2.2-6)。SO₄/Cl 比は海水よりも極端に低く、海水そのものの組成ではない。

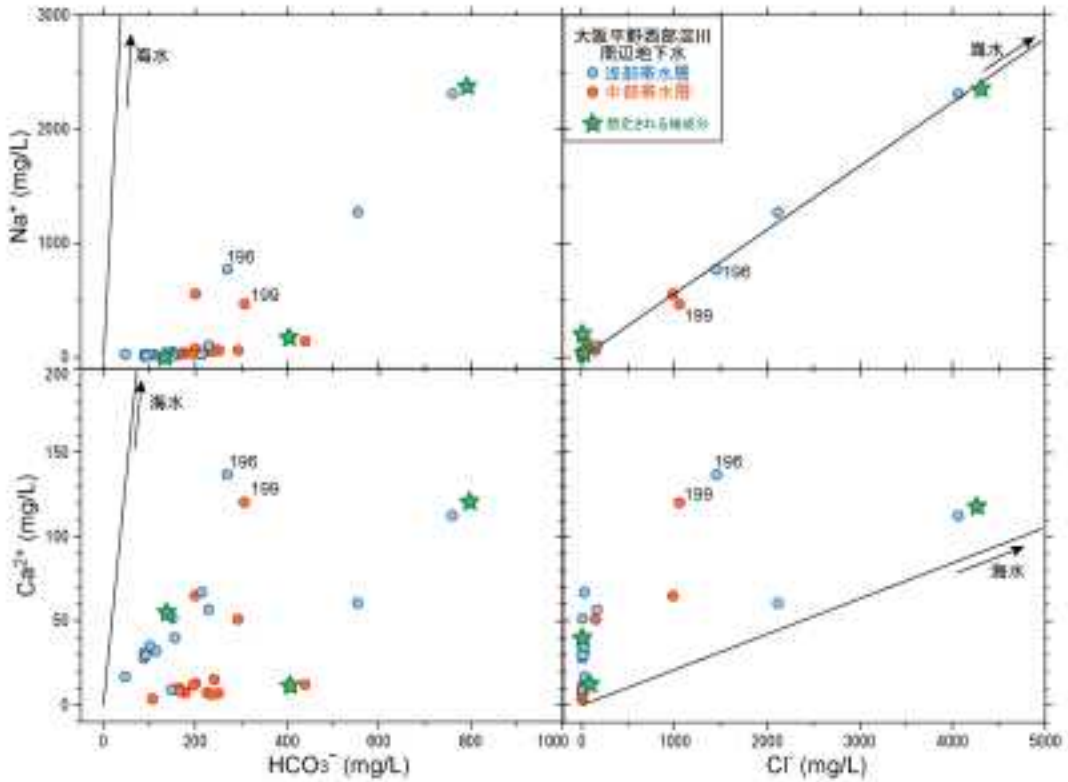


図 1.1.2.2-4 大阪平野西部地域の地下水における Na, Ca 濃度と Cl と HCO₃ 濃度の関係。

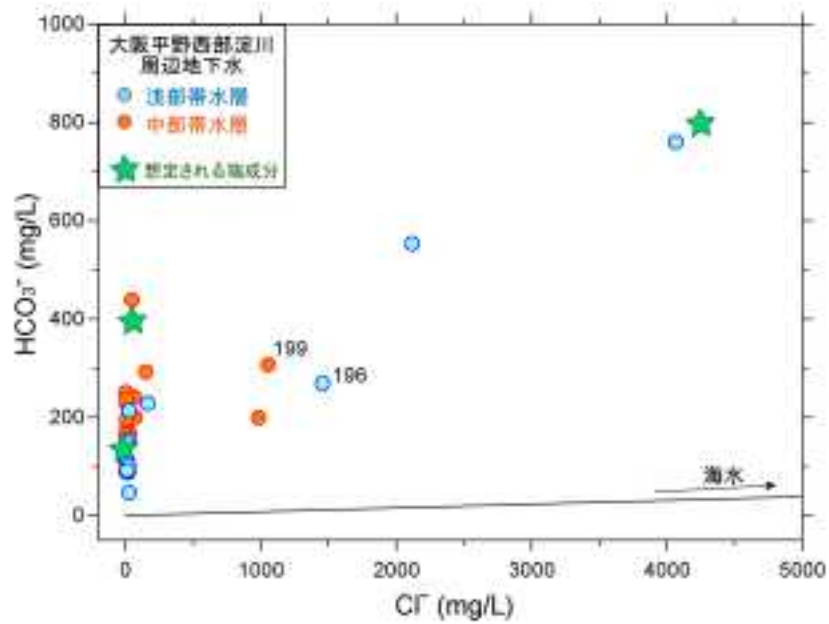


図 1.1.2.2-5 大阪平野西部地域の地下水における Cl 濃度と HCO₃ 濃度の関係。

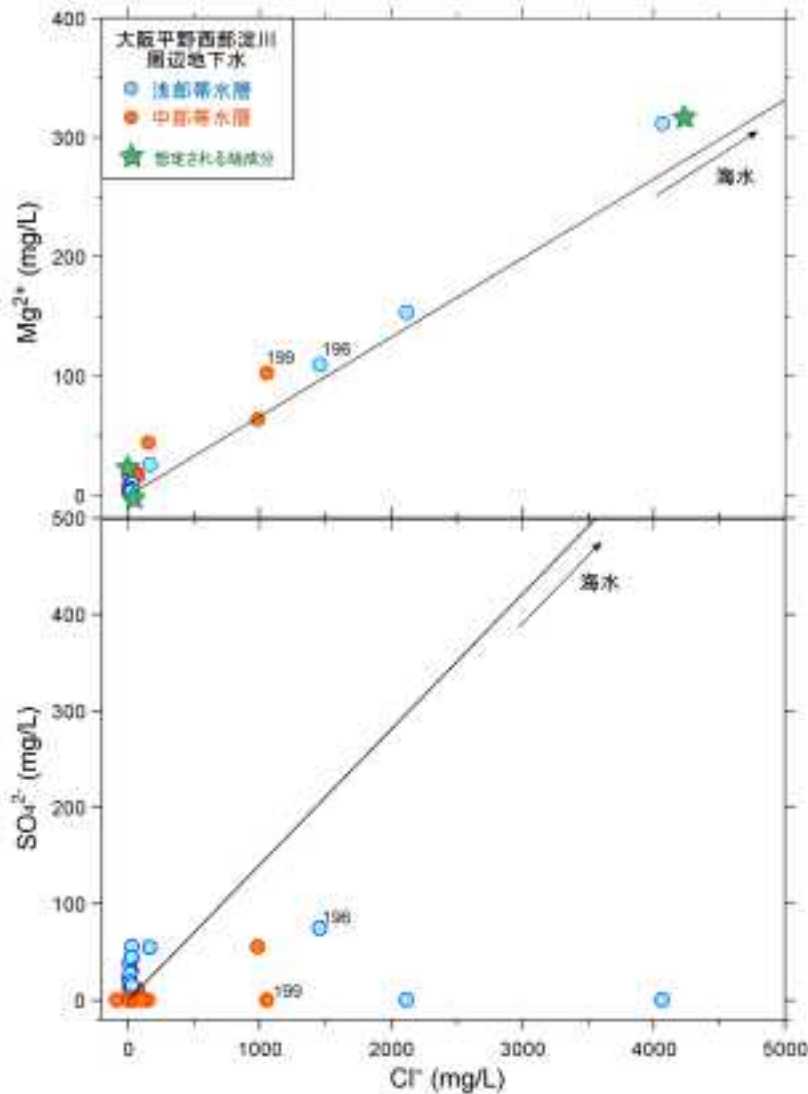
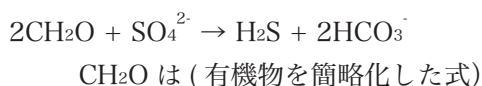


図 1.1.2.2-6 大阪平野西部地域の地下水における Mg, SO₄ 濃度と Cl 濃度の関係.

SO₄濃度について

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) での大阪平野東部の地下水においては、特に Ca-HCO₃ 型を示した地下水において SO₄ 濃度に大きなバリエーションが見られた。また、Mg と SO₄ が主要な成分である特異な水質の地下水が数地点で見られた。一方、大阪平野西部の高塩濃度の地下水は、Na/Cl, Mg/Cl 比が海水に沿った値を示しているが、SO₄/Cl は極端に低い。

沿岸域の地下水における SO₄ の起源として海水が考えられるが、都市域の地下水においては、そのほかにも工業廃水・家庭排水・農薬などが考えられ、それらの混入に伴う濃度の変動が考えられる。一方、SO₄ イオンは還元的環境下では次のような硫酸還元反応によって系外に取り除かれる。



つまり、地下水混合以外による SO₄ の混入や化学反応による濃度の変動が起こり、多変量混合解析に支障を来すおそれがある。海水起源地下水の還元反応による硫酸イオン中の硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$)

の増大(例えば, Yamanaka and Kumagai, 2006) や, 人為起源硫酸の中の硫黄同位体比が海水に比べて明らかに低い(Li *et al.*, 2006) ことが知られている。これを利用すれば, 地下水中の硫酸イオンの起源について推測することが可能で, 多変量解析に SO_4 成分を利用するか否かを検討することができる。図 1.1.2.2-7 では本節での解析地域である大阪平野西部地下水に加え, 大阪平野東部地下水, 関東平野地下水の $\delta^{34}\text{S}$ と SO_4/Cl の関係をプロットした。図 1.1.2.2-7 に見られるように SO_4/Cl 比が高い地下水ほど $\delta^{34}\text{S}$ 比が低く, 大阪平野西部・東部とも $-10 \sim +10\%$ がほとんどであり, 人為起源の範囲(Li *et al.*, 2006) と重なる。一方, 逆に SO_4/Cl 比が海水よりも低い地下水は, $\delta^{34}\text{S}$ が海水と同程度, あるいは非常に高い数値となっている。これは, 海水起源の地下水に硫酸還元反応が起こったことで説明されている濃尾平野沿岸の地下水と同じ傾向である(Yamanaka and Kumagai, 2006)。これらの結果から, この地域の地下水の SO_4 濃度は, 硫酸還元されて濃度が低下している一方で, 人為起源 SO_4 がかなり混入していると思われる。ゆえに, 多変量解析による端成分混合比率の計算からは, この成分は除外した方がよいと思われる。

以上のことより, 次項において, 混合解析に係る問題点, 不確実性の整理として, 多変量解析において主成分分析として SO_4 を入れた場合とそうでない場合の計算結果の比較, 想定される端成分の傾向とは離れる試料の有無による計算結果の違いなどを検討する。

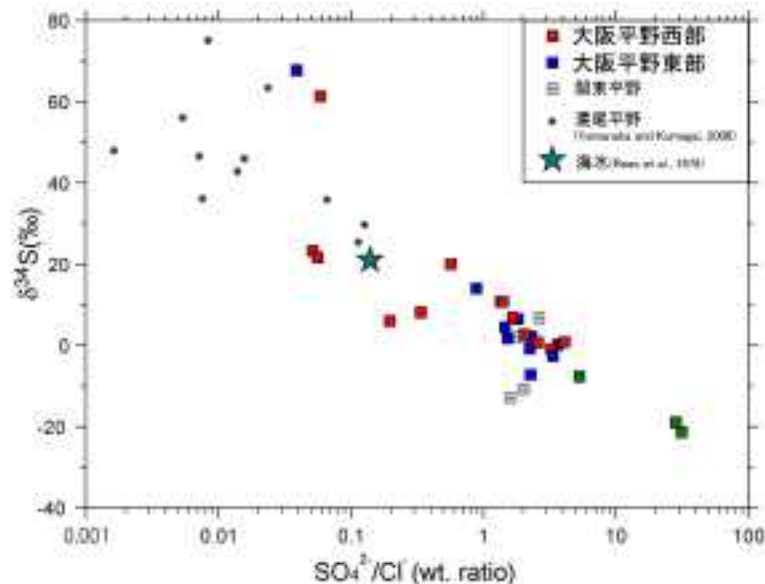


図 1.1.2.2-7 大阪平野地下水における $\delta^{34}\text{S}$ と SO_4/Cl 濃度比の関係。

比較のため, 関東平野地下水および濃尾平野沿岸域の高塩濃度地下水(Yamanaka and Kumagai, 2006)のデータも示した。

(2) 大阪平野西部地下水における多変量解析

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア(2013)で行った大阪平野東部の浅層地下水を対象にした多変量解析により, 地下水混合前の起源成分(端成分)の推定には, 混合による水質の変化以外の反応などが主要因である成分は取り除いた方がよいという結果とともに, 試料の選定・端成分初期値・端成分数の設定が影響することが示され, 解析結果が現実と離れた異質な結果となる場合には, 除外試料の検討, 端成分数の検討を行い再解析する必要性が指摘されている。本項でも, いくつかのパターンを設定して解析を行う。

地下水混合における混合の端成分の化学組成と各地下水試料に対する端成分ごとの混合割合を求めるための多変量解析について, 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア(2013)において概説しているが, 簡単に紹介しておく。解析は大きく二段階に分けられ, 一段階目では, 端成分の化学組成の

うち、あらかじめ選定した化学成分と端成分ごとの混合割合を求める。つまり、端成分の化学組成とその混合割合の両方を変化させて、最適解を求めることになる。二段階目では、端成分の化学組成の中で、一段階目で求めなかった残りの化学成分を求める。ここでは、端成分の混合比率を変化させないため、化学成分ごとに独立して解析を行なうことになる。本項で実施した最適化計算は、端成分の混合による計算値と各地下水試料の実測値の偏差が最小となるような解を求める非線形の最小二乗法として、Mathworks 社製の Matlab(R2013b) を用いて行った。また、多変量解析を行う上での制約条件について整理すると、以下のようになる。

- ①端成分の化学組成に下限値を設定する。(Na, K, Mg, Ca, Cl, HCO_3 : 5mg/L以上, SO_4 , NO_3 : 0mg/L以上)
- ②各地下水試料に対するそれぞれの端成分の混合割合は、マイナスにならない。
- ③それぞれの端成分の混合割合を、各地下水試料ごとに合計すると100%である。
- ④端成分の化学組成の陽イオン・陰イオンの電荷バランスは5%以内である。

一段階目の解析で選定する化学成分について、本来であれば、相互相関を考慮すべきであるが、本解析のためのデータセットは、一部の高濃度試料が全体の相関を高めていると考えられるため、敢えて相互相関を考慮せずに選定を行った。前項で検討したように、大阪平野の地下水においては、 SO_4 イオンが還元反応により除去された可能性に加えて、人為起源の SO_4 の付加が考えられる。地下水混合以外による濃度の変化が顕著な成分を分析に加えることによって、端成分の特徴が現実の地下水とかけ離れた水質となってしまうおそれがあるため、ここでは SO_4 を分析に加えた場合と、そうでない場合についての比較検討を行う。また、前項の元素プロット (図 1.1.2.2-4) で想定される端成分の特徴からわずかに離れているように見える試料 (No.196 と 199) を除外して解析すべきか否かについての検討も行う。

まず、主要化学成分として、K, Ca, Cl, SO_4 , HCO_3 と K, Mg, Ca, Cl, HCO_3 の 2 つの場合について検討した。図 1.1.2.2-8 に 2 つの場合についての主成分分析の結果を示す。それぞれについて、どういった化学組成に対応するのかを検討すると、解析に SO_4 を含めた場合には、その影響が強いことが伺える。また、主成分分析の結果が他の試料と比較して外れているものがいくつかある。これらのうち、第二主成分が外れている試料では、高い SO_4 や Ca 濃度に起因すると考えられ、第一主成分の Cl 濃度と違って、混合以外の要因で変化している可能性もある。そのため、第二主成分が他の試料と比較して外れている 2 試料 (No.196 と 199) を除外した解析も実施して、その結果を比較した。

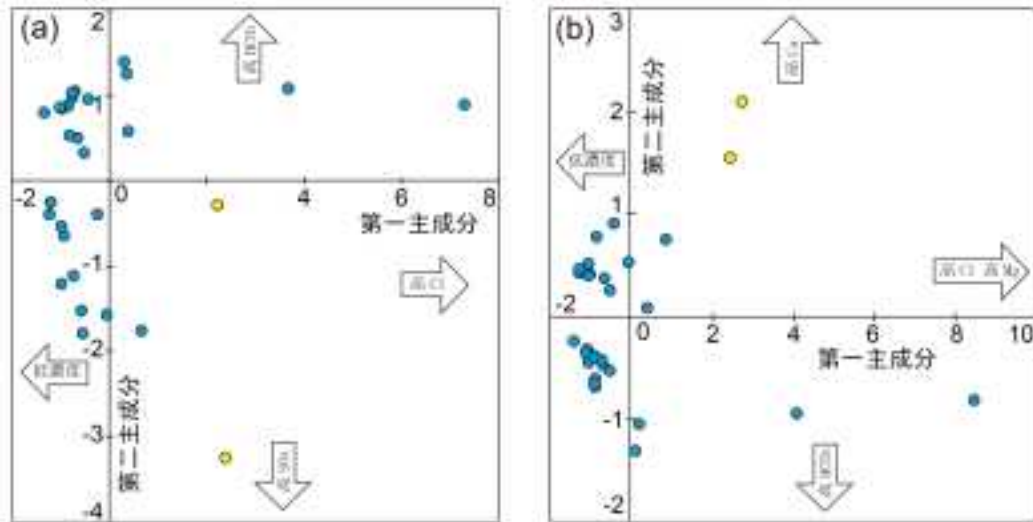


図 1.1.2.2-8 混合解析の第一段階目で実施する主成分分析の結果

(a), (b) はそれぞれ、主要化学成分 K, Ca, Cl, SO₄, HCO₃ と K, Mg, Ca, Cl, HCO₃ の場合、黄色は除外試料。

多変量解析によって算出した端成分の水質を見ると (図 1.1.2.2-9, 表 1.1.2.2.-1), 主要化学成分の選択や除外試料の有無によらず, Na-Cl 型の端成分が計算されている。残りの 2 つの端成分として, 2 つの試料を除外して, K, Mg, Ca, Cl, HCO₃ を主要化学成分とした解析のみで (除外試料あり・SO₄ なし), Na-HCO₃ 型の端成分が算出されており, 残りの 3 つのパターンの解析では実際の水質混合を説明できていない。SO₄ 濃度の変化は, 地下水混合ではなく, SO₄ の還元反応および人為起源 SO₄ の付加によることが同位体データからも示唆されていることから, 地下水混合のみを想定した解析では, 実際の水質とは異なる端成分が計算されたおそれがある。また, 第二主成分の値が外れていた 2 つの試料 (No. 196 と 199) を除外しない解析の端成分組成が, 実際の地下水混合を説明できていないことから, この 2 つの試料の第二主成分の違いは, 地下水混合ではない別の要因によることを示唆している。図 1.1.2.2-3 ~ 図 1.1.2.2-6 を見ると, この 2 試料は Ca のみ他の試料に比べて高濃度側にずれているように見える。その原因として Na-Ca の交換反応が考えられる。Na は高濃度であるのでプロット上は交換反応の影響が見られない一方で, Ca のみ他の試料と傾向が異なるように見えるのかも知れない。

主成分分析による混合の端成分の化学組成の推定のみではなく, 重回帰分析を含めた検討を実施することで, 確からしい端成分と混合割合を算出することが可能である。しかしながら, 安池 (1994) でも指摘されているように, 取り扱うデータによって異なる端成分モデルが算出される。周辺地域も含めて水質データと混合成分の水質を照合し, 現実的な解を求める必要がある。

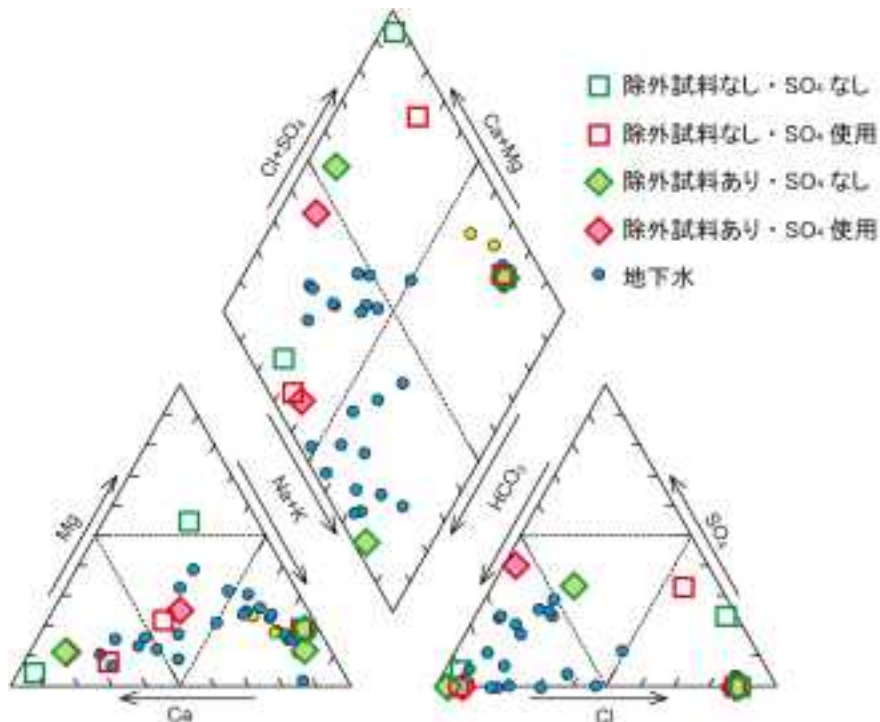


図1.1.2.2-9 大阪平野西部の地下水試料，想定される端成分，および多変量解析により計算された端成分のパイパーダイアグラム。

表 1.1.2.2-1 大阪平野西部の地下水試料に対して想定される端成分と混合解析によって得た混合端成分の水質組成。

水質タイプ	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃
想定される端成分								
端成分A Ca-HCO ₃	10	10	5	40	15	20 or 0	130	10
端成分B Na-HCO ₃	120	25	20	15	40	30 or 0	400	0
端成分C Na-Cl	2300	100	300	120	4200	30 or 0	800	0
計算結果								
<i>除外試料なし</i>								
端成分A	9	13	20	12	5	9	178	3
端成分B	5	5	5	147	200	69	11	8
端成分C	2509	121	333	109	4258	0	821	0
<i>除外試料なし・SO₄なし</i>								
端成分A	8	13	19	11	5		179	3
端成分B	5	5	5	148	278		16	8
端成分C	2403	116	320	110	4032		880	0
<i>除外試料あり</i>								
端成分A	5	5	5	56	27	52	85	9
端成分B	53	15	5	5	5	0	218	1
端成分C	2650	127	354	125	4583	0	940	0
<i>除外試料あり・SO₄なし</i>								
端成分A	5	5	5	56	59		86	9
端成分B	53	15	5	5	5		215	1
端成分C	2655	127	355	125	4575		941	0

(3) 大阪平野西部地下水における地下水混合端成分の年代解析

地下水の起源となる地下水混合端成分それぞれの年代は、地下水そのもののデータからは得られない。端成分それぞれの年代指標成分の特徴を得る手法として、産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) では、地下水試料そのものの年代指標成分データと多変量解析により得られた各端成分の寄与率から、外挿により各端成分の年代指標成分濃度・同位体比を得る手法を提案した。

前項の多変量解析により得られた各端成分における地下水試料ごとの年代指標成分の寄与率と、年代指標成分濃度の関係を図 1.1.2.2-10 に示した。なお、端成分の寄与率は端成分の水の寄与率であり、溶存成分に占める各端成分の割合は以下の式で計算している。

$$\text{端成分 } i \text{ 中の成分 } X \text{ の寄与率} = r_i C(X)_i / \sum r_i C(X)_i$$

ここで、 r_i は端成分 i の水の混合比率、 $C(X)_i$ は端成分 i 中の成分 X の濃度を示す。

端成分 A から C それぞれの年代指標成分の寄与率が最も高い試料あるいは寄与率を 100% まで外挿した数値が、各端成分の年代指標成分の特徴を反映していると考えられる。図 1.1.2.2-10 は、3 つの端成分の内 1 つの端成分の寄与率を横軸にプロットしているため、寄与率の低い部分のプロットは残りの 2 つの端成分の影響を受けている。そのため、明確な相関は見られず、外挿値を一義的に決めることはできないため不確実性が高い。しかし、トリチウム、 ^{14}C 、 ^{36}Cl の 3 つの情報が得られるため、それらを総合して年代の特徴を把握できる。端成分 A、B、C の特徴はそれぞれ図 1.1.2.2-10 および図 1.1.2.2-11 の範囲で示される。結果は以下に示すように解釈できる。なお、放射壊変起源 ^4He については、端成分中のヘリウム濃度が未知であるため、ここでの解析は割愛した。

- ・高塩濃度成分である端成分 C は、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ が非常に低く、最も寄与率の高いものでは現海水の値に近い。これは、この地域の深層に胚胎する温泉試料の高い $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ とは対照的な値となっている。トリチウム濃度の外挿値はほぼ 0 になる。 ^{14}C 濃度はおよそ 30pMC 程度である。
- ・端成分 A (Ca-HCO₃型) は、Cl の寄与率は低く $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の値は得られないが、トリチウム濃度は 2 ~ 3T.U. 程度となるように見える。炭素の寄与率も低く外挿値を想定することは難しいが、高い値 (現在に近い値) に向かっているように見える。つまり、比較的現在に近い淡水であることが考えられる。
- ・端成分 B (Na-HCO₃型) は、A と同様に Cl の寄与率は低く $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の値は得られない。しかし、トリチウム濃度は明らかに 0 の方向、C 濃度はおよそ 30pMC 以下に向かっている。これを地下水年代とみなすと A とは異なり、ある程度古い地下水と見なすこともできる。

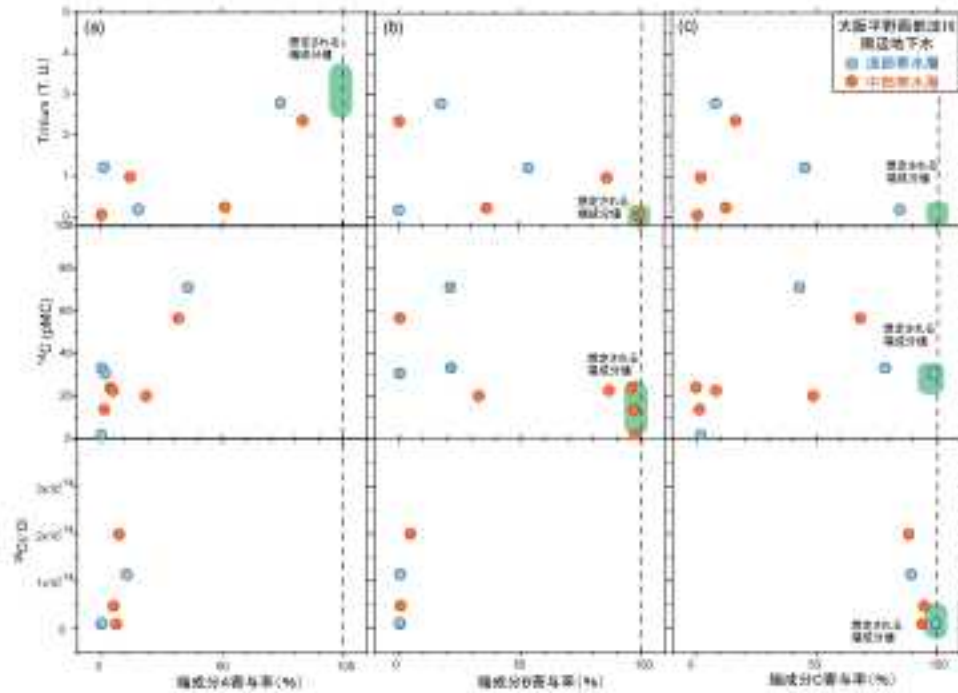


図1.1.2.2-10 大阪平野西部地下水試料における多変量解析によって得られた(a)端成分A, B, Cの寄与率とトリチウム濃度の関係, (b)各端成分におけるCの寄与率と ^{14}C の関係, および(c)各端成分におけるClの寄与率と $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の関係。

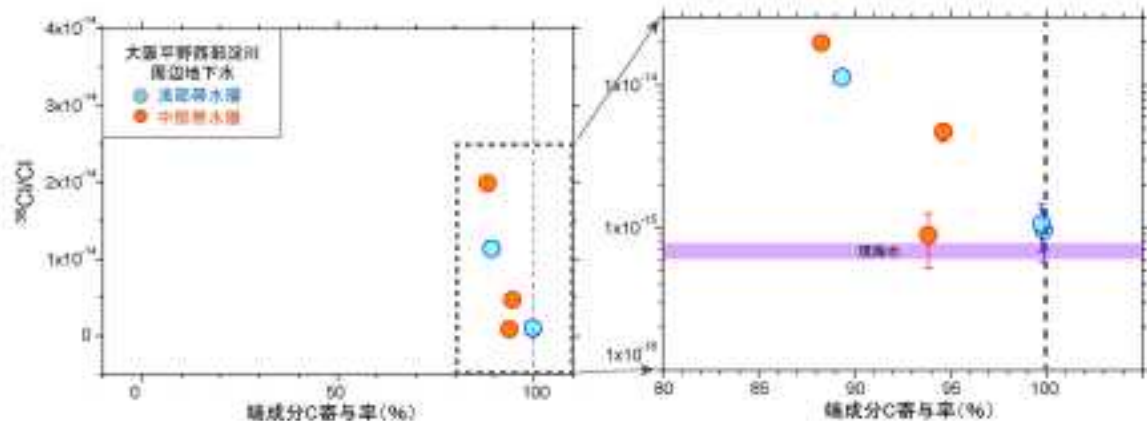


図1.1.2.2-11 大阪平野西部地下水試料における多変量解析によって得られた端成分CにおけるClの寄与率と $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の関係。

(4) 地下水年代測定における複数の年代の混合している場合の地下水年代の考え方

(3) 項において、大阪平野西部の地下水を構成する3つの端成分の年代の特徴を示した。最後に、地下水年代測定における複数の年代の混合している場合の地下水年代の考え方についてまとめる。図1.1.2.2-12に本解析に使用した実際の地下水試料の年代指標元素の結果および混合解析結果を示した。たとえば、試料No. 197の地下水にはトリチウムが2.8 T.U. 含まれる。1950年代以前の水である場合（おそらく涵養時は5～10 T.U. 程度）、4半減期以上の時間が経過しているため、2013年時点ではこのようなトリチウム濃度は維持されていない。したがって、トリチウムからは1950年代以降の新しい地下水であると解釈される。しかし ^{14}C からは約2,700年（未補正、涵養時をpMC = 100とした場合）という値が得られる。 ^{14}C を含まない炭素（pMC = 0）の混入の補正を施すとこの年代はやや若くなると思われるが、トリチウムと同程度の年代になるのは非現実的である。Cl濃度（162 mg/L）が低いため、ここでは ^{36}Cl による年代は示していない。トリチウムと ^{14}C 年代の不整合は、

混合した端成分自体の年代の違いを反映している。すなわち、試料 No. 197 の地下水は、トリチウムを多く含む端成分 A が 74%、トリチウムは含まず ^{14}C 濃度の低い古い端成分 B を約 18%、そして残るわずかな量の海水成分（端成分 C）の混合した地下水と解釈される。

一方、試料 No. 198 もトリチウムを 1.2 T.U. 含むにもかかわらず、 ^{14}C はさらに低濃度となり、そのまま計算すると約 9,000 年と推定される。 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は 9.7×10^{-16} と低い値を示し、海水の端成分を 7×10^{-16} とするとほぼ現在の海水に近い値か、せいぜい数千年程度の年代になる。これも端成分を考えると、 ^{14}C 濃度の低い古い端成分 B、および比較的若い海水である端成分 C が主要な構成成分で、若い淡水も含んでいると解釈される。

地下水年代測定における複数の年代の混合している場合の評価手法



地下水年代測定における複数の年代の混合している場合の地下水年代の考え方
(個々の地下水の年代ではなく、対象地域に存在する起源の異なる端成分の年代推定)

		T (T.U.)	^{14}C (pMC)	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$	年代の特徴
端成分A	Ca-HCO ₃ 型	2~3	—	—	数~数十年程度の若い淡水
端成分B	Na-HCO ₃ 型	0	0~30	—	数千年程度の古い淡水
端成分C	Na-Cl型	0	30	約 1×10^{-15}	若い海水の混入(同海水あるいは濃縮水抽出液)

図 1.1.2.2-12 地下水年代測定における複数の年代の混合している場合の地下水年代の考え方。

(5) 海水成分の浸透年代解析結果の精度

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) における大阪平野東部地下水の混合解析においては、トリチウム、 ^{14}C 、 ^{36}Cl の結果を総合すると、海水成分の寄与率の高い端成分の年代から、比較的現代に近い最近の海進時の海水の侵入が示唆された。今回の大阪平野西部地域においては、比較的海岸に近く浅い地域に高塩濃度地下水が存在する。この海水成分は、海進時あるいはそれより若い年代の海水であることが予想される。ここでは、現海水と海進時の海水の区別ができるかどうかについて検討する。図 1.1.2.2-13 に海水成分の寄与率の高い端成分 (端成分 C) の寄与率と $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ および ^{14}C 濃度の関係を大阪平野東部および西部の地下水に対してプロットした。両地域において、端成分 C の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は分析値の誤差を考えると現海水、数千年の年代を持つ海水いずれでも説明できる。また、端成分 C の ^{14}C 濃度は西部・東部ともに約 30pMC と想定され、数千年に相当する。しかしながら、端成分 C は海水そのものではなく淡水で希釈されているため (端成分 C の Cl 濃度は西部で 4,575 mg/L、東部で 841 mg/L)、 ^{14}C 濃度は希釈の元となる淡水成分の特徴を示していると思われる。以上のことより、現時点では、現海水と、最近の海進時の海水 (数千年程度の年代) の区別をつけるのは難しいと思われる。

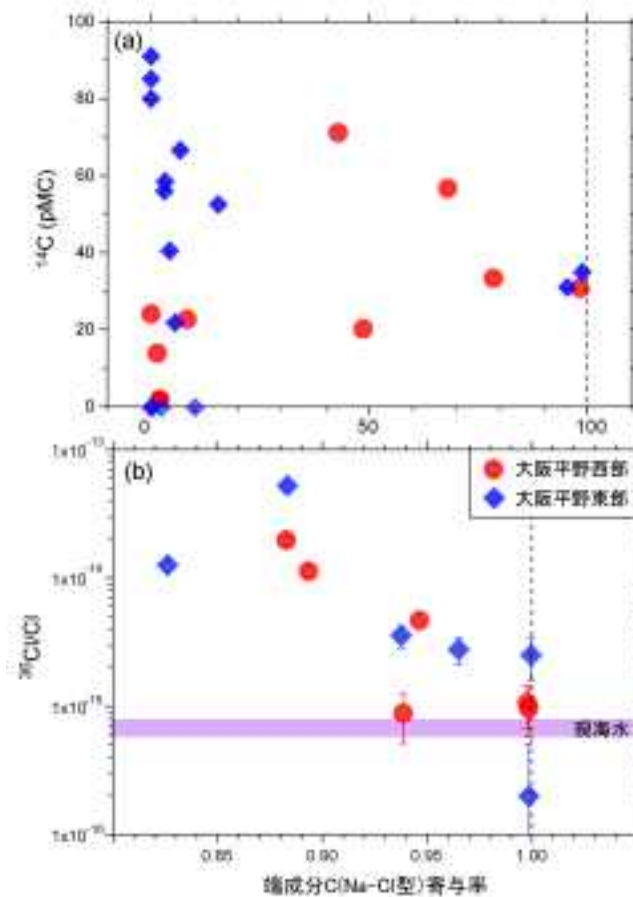


図 1.1.2.2-13 大阪平野西部および東部浅層地下水における高塩濃度端成分 (端成分 C) の ^{14}C 、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の特徴。
大阪平野東部地下水の結果は産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) の結果も含む。

(6) 地下水混合端成分の地下水年代推定手法における適用性・不確実性について

混合を起こした地下水の場合は、通常の地下水年代測定とは異なり、仮想的な端成分を推定し、その端成分それぞれの年代指標成分の特徴を実際の地下水から推定しなければならない。前項で検討したように、 ^4He 、 ^{14}C 、 ^{36}Cl いずれの地下水年代測定法も対象地域の地質および地下水水質に依存した

補正や適用性の可否があり、年代値自体の不確実性がある。また、端成分算出時の誤差や、各端成分中の年代指標成分の値は外挿値となる上に明瞭な相関が見られないため、ある程度の幅を持った数値を考えざるを得ない。現時点では、淡水についてはトリチウムを含むような数十年程度の淡水と滞留時間の古い淡水の区別、海水については現海水、ある時期の海進時の海水、地層堆積時の海水の区別をつけ、それぞれの端成分の寄与率を把握することが目標となる。

各地点における端成分の寄与率、および端成分の年代の特徴は、そのデータ単独では利用性が限られるが、対象地域の数多くの地下水データセットを用いて解析を行い、それぞれの地点での端成分の分布比率を把握することによって、年代情報も含めた地下水の水質分布、流動・停滞特性を把握できる可能性がある。本章では、この手法の有用性を検討するため、比較的流動状況の推測しやすい浅層地下水について適用した。一方、概要調査においては、より深層の地下水を取り扱う必要があるとともに、掘削による浅層地下水の混入の影響も考慮すべきと思われる。深層では、塩水だけを例に取っても、深部上昇流体の混入、長期停滞水、浅層からの比較的若い塩水の混入など他種類の端成分が考えられ、より複雑な系を解析する必要があることが予測される。今後、概要調査の妥当性レビューに向けたこの手法の適用性としては、より深層の地下水についての適用性の可否が重要となってくる。深層においては、より古い地下水の存在が考えられる。この場合は、以下のように対象地域・深度などによって使用する成分や適用性が異なる可能性がある。1) 今回解析を行えなかった⁴Heが適用できる可能性がある、2) 今回の解析では混合以外の事象による濃度の変動が見られたため主成分分析から外したSO₄等が、深層では浅層地下水の有力な指標となる可能性もある、3) ³⁶Clを用いた手法はより古い塩水について有用である。

【まとめと今後の課題】

ヘリウム、放射性炭素、放射性塩素などの各種年代測定について、対象地域の地質の違い、地下水の水質の違いによる適用モデルの選択および年代値の不確実性についてのより定量的な検討をおこない、取りまとめた。要約すると以下ようになる。

- 1) ヘリウムについては、堆積層など帯水層を形成する地質であるか地下水が亀裂に充填されるような結晶岩質であるかによって、ヘリウムの蓄積速度の見積もりに関して考え方が変わってくる。さらに、堆積岩においては帯水層が多層構造となるときには地殻からのフラックス起源ヘリウムは下部帯水層に溶解されるため、上部の帯水層には基本的にほとんど溶解しないことが大阪平野地下水の⁴He濃度深度プロファイルによって明瞭に示された。また亀裂性花崗岩においては、阿武隈および土岐花崗岩地域の地下水を対象に¹⁴C年代と⁴He濃度からヘリウム蓄積速度を見積もった。その結果、同一岩体においても大きな変動があり、対象とする地下水ごとに十分吟味する必要があることがわかった。
- 2) 放射性炭素については、炭酸塩鉱物の溶解、沈殿などの水-岩石反応などを含む地下水涵養後の炭素の付加・除去、メタンなどの炭化水素系ガスとの反応などにより、¹⁴C濃度、炭素安定同位体ともに変動する。これらは、帯水層の地質による違いとともに、地下水の水温、pH、水質により異なり、補正の程度は炭素同位体組成にも依存しているため、地下水の水質の違いによる不確実性もある。対象とする地下水に対して最適な補正を個別に適用する必要がある。
- 3) 放射性塩素同位体による塩水の年代測定には、帯水層地質ごとに³⁶Cl/Cl放射平衡値を見積もる必要がある。³⁶Cl/Cl放射平衡値は岩石の化学組成（主要元素のみならずU、Th、Li、B、希土類元素などを含む）により計算される。岩石の種類、主要元素組成によって一定の傾向が示されたが、帯水層地質ごとにデータを取得することが望ましい。花崗岩など放射平衡値の高い酸性岩の地域の方が適用しやすいと思われる。高Cl濃度の塩水の場合には問題ないと思われるが、Cl濃度が低い（<500mg/L）場合は天水起源の³⁶Clの寄与も大きくなり、年代の不確実性が増すことがわかった。さらに1950年代以降の水が含まれるときは核実験起源³⁶Clの寄与もあり、トリチウム濃度などとともに解析し、この寄与の有無についての検討も必要である。

混合を起こした地下水について産業技術総合研究所深部地質環境研究コア(2011, 2012, 2013)で提案した淡水・塩水それぞれの年代を⁴He-³⁶Cl/Cl系により推定する手法、およびより多成分系の地下水において各端成分の年代を多変量解析等により推定する手法についても、その適用性を水質等の違いといった観点で検討した。要約すると以下ようになる。

- 1) 放射性塩素同位体の年代測定の項で記したように、対象とする地下水のCl濃度が低いほど、年代値に大きな誤差が含まれる。⁴He-³⁶Cl/Cl系において、その影響により淡水成分と海水成分との相対的な年代差に関して逆の結果を導いてしまうこともあり得る。低Cl濃度の地下水試料、特に成長曲線の左側にプロットされるものについては、淡水成分の年代の取り扱いや海水成分との年代差の議論には注意が必要である。
- 2) 多成分混合系の地下水においては、混合以外の要因（化学反応、人為起源の成分の付加）による濃度変化が著しい成分（今回の解析ではSO₄）やその影響を受けた地下水試料を多変量解析に使用することによって、結果が非現実的なものになることが判明した。周辺地域も含めた水質データと端成分の水質を照合し、解析に使用する試料・化学成分を吟味した上で現実的な解を求める必要がある。端成分の年代については、各端成分中の年代指標成分の値が外挿値となる上に明瞭な相関が見られないため、ある程度の幅を持った数値を考えざるを得ない。現時点では、淡水に

についてはトリチウムを含むような数年～数十年程度の淡水と滞留時間の長い淡水の区別、海水については現海水、ある時期の海進時の海水、海成層堆積時の海水の区別をつけることが目標となる。海水成分の起源が現海水であるか最終氷期以降の海進によるものかは、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ のみでは誤差の範囲で重なるため、区別し難い。

現時点では各種年代測定手法および混合解析による年代測定手法とも、年代の不確実性はあるものの、地下水混合を起し、手法により異なる年代が算出される地下水系における地下水年代の考え方を提示した。今後の課題としては、引き続き各種年代測定手法の高度化を図るとともに、概要調査妥当性レビューに向けた評価手法として重要となってくる深層地下水への適用性の可否等を検討する必要がある。処分地深度の深層地下水においては、(特に塩水について)より複雑な地下水混合系が予想され、本章および産業技術総合研究所深部地質環境研究コア(2012, 2013)で行ってきた比較的浅層の地下水とは検討すべき事象が異なることも考えられる。異なる年代を持つ塩水の混合の可能性も考えられる。また、今回の解析に使用することによって不具合が生じた人為起源の成分等が逆に浅層成分の指標として有用となり得ることも考えられる。さらに、地下水混合に関する知見を整理する必要がある。

【引用文献】

- Coleman, D. D., Risatti, J. B. and Schoell, M. (1981) Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane - oxidizing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, no. 7, 1033-1037.
- Corcho Alvarado, J. A., Paces, T. and Purtschert, R. (2013) Dating groundwater in the Bohemian Cretaceous Basin: Understanding tracer variations in the subsurface. *Appl. Geochem.*, 29, 189-198.
- Edmunds, W. M. and Smedley, P. L. (2000) Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. *Appl. Geochem.*, 15, no. 6, 737-752.
- 長谷川琢磨・中田弘太郎・富岡祐一・後藤和幸・柏谷谷希・濱克宏・岩月輝希・武田匡樹・小坂寛 (2010) 地下水年代測定評価技術の開発(その12)－東濃地域における ^4He と ^{14}C 地下水年代測定の適用性検討－ 電力中央研究所報告, N10001.
- Hoefs, J. (2009) *Stable isotope geochemistry*. Berlin, Springer.
- Iwatsuki, T., Xu, S., Mizutani, Y., Hama, K., Saegusa, H. and Nakano, K. (2001) Carbon-14 study of groundwater in the sedimentary rocks at the Tono study site, central Japan. *Appl. Geochem.*, 16, no. 7-8, 849-859.
- 風早康平・安原正也・高橋浩・森川徳敏・大和田道子・戸崎裕貴・浅井和由 (2007) 同位体・希ガストレーサーによる地下水研究の現状と新展開. *日本水文科学会誌*, 37, 221-252.
- Keeling, C. D. (1958) The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, no. 4, 322-334.
- Kulongoski, J. T., Hilton, D. R. and Izbicki, J. A. (2005) Source and movement of helium in the eastern Morongo groundwater Basin: The influence of regional tectonics on crustal and mantle helium fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, no. 15, 3857-3872.
- Li, X. D., Masuda, H., Kusakabe, M., Yanagisawa, F. and Zeng, H. A. (2006) Degradation of groundwater quality due to anthropogenic sulfur and nitrogen contamination in the Sichuan Basin, China. *Geochem. J.*, 40, no. 4, 309-332.
- 益田晴恵 (2011) 都市の水資源と地下水の未来. 京都大学学術出版, 249 p.:

- Morikawa, N., Kazahaya, K., Masuda, H., Ohwada, M., Nakama, A., Nagao, K. and Sumino, H. (2008) Relationship between geological structure and helium isotopes in deep groundwater from the Osaka Basin: Application to deep groundwater hydrology. *Geochem. J.*, 42, no. 1, 61-74.
- 森川徳敏・戸崎裕貴 (2013) 非常に古い地下水年代測定のための日本列島の帯水層岩石を対象にしたヘリウム同位体生成速度および放射性塩素同位体放射平衡値データ集. 地質調査総合センター研究資料集, 582.
- 中屋眞司・三田村宗樹・益田晴恵・上杉健司・本館佑介・日下部実・飯田智之・村岡浩爾 (2009) 環境同位体と水質より推定される大阪盆地の地下水の涵養源と流動特性. *地下水学会誌*, 51.
- Ohsawa, S., Kazahaya, K., Yasuhara, M., Kono, T., Kitaoka, K., Yusa, Y. and Yamaguchi, K. (2002) Escape of volcanic gas into shallow groundwater systems at Unzen volcano Japan: evidence from chemical and stable carbon isotope compositions of dissolved inorganic carbon. *Limnology*, 3, 169-173.
- Phillips, F. M. (2013) Chlorine-36 dating of old groundwater. In *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*, Isotope Methods for Dating Old Groundwater: Vienna, IAEA, 125-152.
- Plummer, L. N., Bexfield, L. M., Anderholm, S. K., Sanford, W. E. and Busenberg, E. (2004) Hydrochemical tracers in the middle Rio Grande Basin, USA: 1. Conceptualization of groundwater flow. *Hydrogeol J*, 12, no. 4, 359-388.
- Rees, C. E., Jenkins, W. J. and Monster, J. (1978) Sulfur isotopic composition of ocean water sulfate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, no. 4, 377-381.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2008) 地質処分に係る地質情報データの整備：平成19年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2009) 地質処分に係る地質情報データの整備：平成20年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2011) 地質処分に係る地質情報データの整備：平成22年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012) 地質処分に係る地質情報データの整備：平成23年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) 地質処分に係る地質情報データの整備：平成24年度事業報告書.
- Stewart, M. K., Thomas, J. T., Norris, M. and Trompeter, V. (2004) Paleogroundwater in the mouere gravel aquifers near Nelson, New Zealand. *Radiocarbon*, 46, no. 2, 517-529.
- Takahashi, H. A., Nakamura, T., Tsukamoto, H., Kazahaya, K., Handa, H. and Hirota, A. (2013) Radiocarbon dating of groundwater in granite fractures in Abukuma province, northeast Japan. *Radiocarbon*, 55, no. 2-3, 894-904.
- Torgersen, T. (1989) Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. *Chem. Geol.*, 79.
- Torgersen, T. and Stute, M. (2013) Helium (and other noble gas) as a tool for understanding long timescale groundwater transport, *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*: Vienna, IAEA, 179-216.
- Tosaki, Y., Tase, N., Yasuhara, M., Nagashima, Y., Sasa, K. and Takahashi, T. (2008) An

- estimate of local bomb-produced ^{36}Cl fallout using the depth profile of groundwater in the Tsukuba Upland, central Japan. *Hydrol. Res. Lett.*, 2, 9-13.
- Tsurumaki, M. (1962) Quality of groundwater in western Osaka, Japan with special reference to the genesis of high-chloride zone. *Journal of Geosciences Osaka City University*, 6, 145-186.
- 内山美恵子・三田村宗樹・吉川周作 (2001) 大阪平野中央部, 上町断層の変位速度と基盤ブロックの運動. *地質学雑誌*, 107, 228-336.
- 早稲田周 (2010) 国内天然ガスの炭素同位体地球化学. *Researchs in Organic Geochemistry*, 26, 3-12.
- Yamanaka, M. and Kumagai, Y. (2006) Sulfur isotope constraint on the provenance of salinity in a confined aquifer system of the southwestern Nobi Plain, central Japan. *J Hydrol*, 325, no. 1-4, 35-55.
- 安池慎治 (1994) 多変量解析を用いた地下水の混合状況の推定手法の開発—結晶質岩体内の地下水水質データへの適用—. *地下水学会誌*, 36, 405-422.

1.2 我が国の深層地下水の実態把握とデータベース化

各種の調査で既に判明している日本各地の深層地下水の特性（性状、流量、成分等）を整理し、深層地下水データベースを更新するとともに、深層地下水に係る各種評価用パラメータを地下水地理情報データベースとして整備する。

平成 24 年度までに、深層地下水に関する水理パラメータに関する情報収集を行うとともに、既存地下水試料の分析を行い、品質管理のためのデータ評価の検討結果を含めてデータベースへの登録を行った。また、位置情報を付加し地理情報システム（GIS）によるデータベース化を進め、水質および年代の地理的分布を評価できるように整備した。

平成 25 年度は、平成 24 年度までに作成された深層地下水データベースについて、各種論文、報告書等（以下、「各種文献情報」という。）から地下水に関する地化学データを収集するとともに、既存井等の地下水採取調査を行い、データベースの拡充および更新を行う。また、これまでに構築した深層地下水の流出域に関するデータについて、各種文献情報等を用いて更新を図り、GIS 化することにより、流出域の分布の原因について、地形、地質構造等との関連を検討する。さらに、地域別に深層地下水の特徴を抽出し、地理的な分布要因を考察し、地下水移行シナリオにおいて考慮すべき地下水関連パラメータの評価手法の構築に係る課題を取りまとめる。

1.2.1 深層地下水データベースの拡充および更新

【実施内容】

平成 24 年度までの成果により、全国で 24,411 件の深層地下水データを集積している。各種文献情報から地下水に関する地化学データを収集するとともに、地下水データ密度の低い南関東～関東甲信越地方等において、既存井等の地下水採取調査を行う。また、各種分析においては、分析精度の向上を計るとともに、データ信頼性の確保のための品質管理を行い、深層地下水データベースの拡充および更新を行う。また、深層地下水データベースのデータは随時地理情報システムにデータを移行し、各種解析可能なデータとする。以上の成果は、原子力規制委員会が作成する概要調査結果の判断指標あるいは技術指針における基礎資料となる。

【成果】

1.2.1.1 各種文献情報からのデータ収集・整理・品質管理

各種文献情報から水理、水質、同位体等に関するデータを収集し、データの信頼性確保のための品質管理を行い、データベースに入力する。

1) データの収集・編集

これまでに印刷物として出版された論文、報告書、書籍等から、深層地下水、温泉水と呼ばれる地下水に関する地化学データ、および産業技術総合研究所地質調査総合センターが保有する地下水に関する地化学データを、本データベース作成に活用している。登録した地下水は、温泉水、深度 100m 以深の地下水、湧水である。湧水は、深層地下水が地表へ湧出した可能性があることから登録対象とした。

2) データの内容

データベース作成のために用意するデータ項目は以下の通り。

<水試料>

試料名、サンプル ID、試料採取場所の名称、試料採取日、試料採取者、地質、緯度・経度（測地系情報含む）、標高、pH、水温、電気伝導度（E.C.）、試料採取詳細情報、flow rate、スクリーン深度、

孔底深度

化学組成 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , F^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Br^- , I^- , Si^- , B^{3+} , Al^{3+} , As , Cu^+ , Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , SiO_2 , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cs^+ , V , Ga)

同位体組成 ($\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$, ^4He , ^{20}Ne , $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$, ^3H , $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

<ガス試料>

試料名, サンプル ID, 試料採取場所の名称, 試料採取日

化学組成 (He , Ne , H_2 , O_2 , Ar , CO_2 , CO , CH_4 (C1), エタン (C2), プロパン (C3), イソブタン (iso-C4), n-ブタン (n-C4), ネオペンタン (neo-C5), イソペンタン (iso-C5), n-ペンタン (n-C5), 2.2ジメチルブタン (2.2DMB), 2.3ジメチルブタン (2.3DMB), 2メチルペンタン (2MP), 3メチルペンタン (3MP), n-ヘキサン (n-C6))

同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, ^4He , ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{40}Ar , ^{84}Kr , ^{132}Xe , $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, $^3\text{He}/^4\text{He}$).

3) データの公開と品質管理

データベースに登録された情報のうち、試料採取場所の名称、採取場所（緯度、経度）、深度情報などが、個人情報に該当する項目となるため、原則非公開とする。

データベースの信頼性を担保するために、以下の基準を満たしたもののみをデータベースに登録した。

- (a) 水温について、試料採取時の記録により、タンクなどに貯留された水の温度を測定したことが確認できたもので、温泉分析書が入手できているものについては、分析書の水温を登録し、温泉分析書が入手できていないものについては、水温の登録を行わない。
- (b) 化学組成の測定値の妥当性は、電気伝導度(E.C.)と全溶存イオン量との関係、陽イオンと陰イオンの電荷バランスの2項目により検証している。E.C.と全溶存イオン量にはおおそ比例の関係が成立すると考えられることから、この関係から逸脱する地下水試料のE.C.と化学組成の再測定を実施することで検証を行う。電荷バランスについては、pHから算出した H^+ と OH^- を考慮に入れ、 CO_3 が未測定の見本では、水温、pH、 HCO_3 濃度と純水における炭酸の解離定数から炭酸種の濃度を算出して検証する。Feの価数が不明なものは2価として計算した。本データベースでは、電荷バランスが10%以上異なる見本の再測定を実施することで検証を行う。再測定により電荷バランスが10%未満であることが確認できない地下水は、データベースに化学組成の登録を行わない。ただし本検証は、産業技術総合研究所地質調査総合センターが保有する分析値を対象とし、文献値については行わない。また、分析値についても、pHが4.8未満あるいは8.3を越えるものについては、陽イオンと陰イオンの電荷バランスがずれている場合でも登録を行った。これは強酸性あるいは強アルカリ性を示す見本は、通常の測定項目のみから計算する陽イオンと陰イオンの電荷バランスでは電荷バランスを取ることが容易ではなく、逆にそのために多量の強酸性あるいは強アルカリ性を示すデータが失われることを避けるために行う措置である。
- (c) 水の安定同位体組成 ($\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) は、相互の関係から地下水の起源を知ることができ、この関係から推定される地下水の起源とCl濃度との関係を用いて検証を行う。天水起源であ

って、高いCl濃度を示す地下水を抽出して、採取地点の地質などを考慮した検討や再測定を実施することで検証を行う。また近年急速に普及し始めたレーザー分光（CRD）法による分析値と、従来の質量分析法による分析値の比較により検証を行う。

- (d) 地下水のトリチウム濃度の精度は、測定のための前処理作業の1つである試料水の濃縮の程度に密接に関連する。深層地下水データベース登録時には、試料水の濃縮に関する記述、あるいはデータを検討することで、その検証を行う。

以下に各登録項目について解説する。

<水試料>

- 試料 ID： 都道府県ごとに整理して、番号を付す。都道府県は市町村コードのうち上 2 桁で表記する。
- 都道府県： 試料を採取した都道府県名を示す。
- Gas： #：同一地点でガス試料を採取し、本データベースにガス組成が登録されている。
\$：ガス組成が不明であるが、遊離ガスが付随することが確認されている。
- pH： pH 値
- 温度： 地下水の湧出、汲み上げ時の温度（℃）
- balance： 上述の電荷バランスのチェックによって、化学組成データの登録を行わなかった試料に&を付す。
- 化学組成： 化学組成の分析値を登録。Fe については、2 価・3 価のデータがあるものはそれぞれ、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} に登録し、全量のみしかわからないものを Fe へ登録する。同一イオンで 2 つの項目があるものについては、分析の精度が異なる。
- $\delta D \cdot \delta^{18}O$ ： 水の水素同位体比（‰-SMOW）と酸素同位体比（‰-SMOW）。水の水素・酸素同位体比の分析は従来質量分析法のみにて行われてきたが、近年レーザー分光（CRD）法による分析も急速に普及し始めている。両者の分析精度は若干異なるため、深層地下水データベースには両者を分けて登録する。
- $\delta^{13}C \cdot \delta^{14}C$ ： 全炭酸の炭素安定同位体比（‰-PDB）と放射性炭素同位体比（‰）
- ${}^4He \cdot {}^{20}Ne$ ： 地下水 1g に含まれる 4He 濃度と ${}^{20}Ne$ 濃度 ($cm^3 STP/gH_2O$)
- ${}^4He/{}^{20}Ne$ ： 上記 2 成分の比
- ${}^3He/{}^4He$ ： 地下水中のヘリウム同位体比
- 3H ： 地下水のトリチウム濃度（TU）
- ${}^{36}Cl/Cl$ ： 地下水中の放射性塩素同位体比
- $\delta^{34}S$ ： 地下水中の硫酸イオンの硫黄同位体比（‰-CDT）
- ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ ： 地下水中の ${}^{87}Sr$ と ${}^{86}Sr$ の比
- データ元： 出版物については文献情報を示す。産業技術総合研究所の分析データには「産業技術総合研究所」を示す。

<ガス試料（遊離ガス）>

- 試料 ID： 水試料と同時期に同一地点で採取したものに、水試料と同一番号を付す。
- 都道府県： 試料を採取した都道府県名を示す。
- 組成値： 化学・同位体組成の分析値を登録する。

1.2.1.2 既存井等からの地下水試料採取

関東地方（茨城県，栃木県，千葉県）および中部地方（山梨県）において，既存井から地下水・溶存ガス試料を合計 56 試料採取した。

1.2.1.3 地下水試料の水質・同位体分析

既存井等から採取した試料および産総研の保有する既存地下水・溶存ガス試料の分析を実施した。分析項目は主成分陽イオン・陰イオン（670 試料），微量成分（342 試料），水の水素・酸素同位体組成 (δD - $\delta^{18}O$ ，水素：345 試料，酸素 799 試料)，全炭酸の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}C$ ：569 試料)，溶存ガスの希ガス組成（44 試料），ヘリウム同位体比 ($^3He/^4He$ ：44 試料)，低レベルトリチウム（5 試料)，放射性塩素同位体比 ($^{36}Cl/Cl$ ：2 試料) である。

1.2.1.4 分析データの整理およびデータベースへの登録

既存の深層地下水データベース（産業技術総合研究所深部地質環境研究コア，2013）に，本年度新規に加えたのは 2,068 点，現在の登録件数は 26,496 件である。

1.2.2 流出域の分布とその要因および地形、地質との関連の検討

【実施内容】

平成 24 年度までの成果により、流出域データベースにおいて収集データの更新を進めた結果、流出域の地理的分布ならびに流出域で湧出する水の地球化学的な特徴について全国的概要を把握することができた。流出域は地下水の地球表層への出口であり、地下水移行シナリオにおける地下水流動系のモデル化に際し、その存在場所や変動特性に関連する駆動力などの解明が重要である。流出域について各種文献等による情報の収集を行い、深層地下水データベースにおける自然湧出地点を含めて GIS 化し、地形・地質学的環境や断層等の構造との関連に関する解析を行う。さらに、特徴的な地質地域等について、深層地下水の特徴を抽出し、流出域の分布要因について整理しまとめる。最後に、考慮すべき地下水パラメータの評価手法の構築のため必要な課題を整理しまとめる。以上の成果は、原子力規制委員会が作成する概要調査結果の判断指標あるいは技術指針に反映される。

【成果】

1.2.2.1 文献データの収集・整理

前年度までの作業で未着手であった北海道、秋田県、山形県、佐賀県、長崎県、宮崎県の一部の温泉について、流出域であるか否かの情報確認作業を進めた。また、それ以外の都道府県においても、深層地下水データベース(1.2.1 節)採録の温鉱泉を対象に、既存文献や HP から温泉が開湯した年(時代)、開湯時と現在について自然湧出であるか否か、ボーリングの有無、自噴の有無など流出域の評価に不可欠な情報を収集し、その結果に基づき深層地下水(温泉)の流出域と新たに判断された地点については、GIS データベースへ追加し更新を行った。

なお、昨年度までと同様、流出域の選定にあたっては、①自然湧出であることが確認された温鉱泉(開湯当時は自然湧出であったが現在はボーリング孔から揚湯を行っている温鉱泉を含む)、②開湯が明治以前(～1868 年)であることが確認された温泉、をもってその温鉱泉が深層地下水の流出域に相当するものと判断した。

1.2.2.2 流出域の分布要因と地球化学的特性の整理・検討

深層地下水の流出域は、地下深部から上昇した流体や物質が直接地表に流出、あるいは浅層地下水や河川・湖沼等の地表水体に混入することによって形成される。したがって、放射性廃棄物の地層処分観点からは、流出域の検出手法や湧出量の推定方法の確立、その空間分布や湧出する流体の地球化学的特徴の把握は極めて重要な課題となる。このような流出域は一般に、地形学的な鞍部や傾斜変換点、断層や構造線等の地質学的な弱線によって形成されることが多いと考えられるが、一方で地形学的あるいは地質学的条件を満たしている場合でも、たとえば断層の水理特性によっては必ずしもその場所が深層地下水流動系の流出域になるとは限らず、実態に即した評価が必要である。そこで、地形・地質学的環境や断層等の構造と流出域形成の関連(分布要因)を検討し、また特徴的な地質について湧出する深層地下水の地球化学的特性を把握するための事例研究として、山形県南東部、福島県東部、茨城県北部、(北緯 38 度 10 分～36 度 20 分；東経 141 度 12 分～140 度 00 分)の深層地下水の流出域を流出域データベースから抽出し、20 万分の 1 の地質図(産業技術総合研究所地質調査総合センター、2010)上にプロットした(図 1.2.2.2-1)。また、流出域で湧出する地下水の温度(図 1.2.2.2-2)、pH(図 1.2.2.2-3)、陰イオンに基づく水質区分(図 1.2.2.2-4)、塩化物イオン濃度(図 1.2.2.2-5)、硫酸イオン濃度(図 1.2.2.2-6)、炭酸水素イオン濃度(図 1.2.2.2-7)、水素同位体比(図 1.2.2.2-8)の分布図を示す。なお、第四紀火山の周辺半径 15 km の範囲は黒点で表してある。

地質図・地形図の読図結果に基づいて、流出域を断層系、河川沿い、地形変換点、尾根に区分し

たところ (図 1.2.2.2-1), 全 103 地点の約 50 % にあたる 52 地点が断層系と認められた。ちなみに、河川沿いや地形変換点であっても、断層に関係すると考えられるものは、区分上すべて断層系に含めた。全体を概観すると、断層系の流出域は阿武隈山地の東縁部を南北にのびる双葉断層、井戸沢断層や湯ノ岳断層等が密集する福島県いわき市とその周辺、茨城県北東部から阿武隈山地西縁部に沿って北西にのびる棚倉構造線とその延長、福島盆地西縁断層、米沢盆地西縁断層といった活断層や構造線上、もしくはそのごく近傍に流出域が形成されていることが読み取れる。また、双葉断層より東の福島県太平洋沿岸部やいわき市周辺では河川沿いに、さらに阿武隈山地の中央部や米沢盆地東部では地形変換点にも多くの流出域が形成されている。以下、それぞれの代表的なケース (A ~ J 地点; 図 1.2.2.2-1) について記述する。

1) 断層系の流出域

山形県南陽市の A 地点 (図 1.2.2.2-1 の A) では、棚倉構造線の北方延長上の屈曲部 (久保ほか, 2003) に流出域が形成されており、60 °C 以上の高温 (図 1.2.2.2-2) で塩化物イオンに富む (1,000 mg/L 以上; 図 1.2.2.2-5) 深層地下水が断層系を通じて湧出している (福富ほか, 1964)。

山形県米沢市の B 地点 (図 1.2.2.2-1 中の B) では、棚倉構造線の北方延長上の屈曲部 (久保ほか, 2003) に流出域が形成されており、高温 (75 °C 以上; 図 1.2.2.2-2)、高塩化物イオン濃度 (3,100 mg/L; 図 1.2.2.2-5) の深層地下水の湧出が認められる。

福島県福島市の C 地点 (図 1.2.2.2-1 中の C) では、福島盆地西縁断層の屈曲部に流出域が形成されており、高い水温 (約 58 °C; 図 1.2.2.2-2) と、新第三紀中新世中～後期の堆積岩に起因すると考えられる硫酸イオンを主成分とするタイプの水質組成 (図 1.2.2.2-4) を有する深層地下水が断層系を通じて湧出している。

福島県いわき市の I 地点 (図 1.2.2.2-1 中の I) では、新第三紀中新世の堆積岩分布域を北西～南東に走る断層の直上に流出域が形成されており、水温約 56 °C (図 1.2.2.2-2)、塩化物イオン (530 mg/L; 図 1.2.2.2-5) と硫酸イオン (510 mg/L; 図 1.2.2.2-6) を主成分とする水質タイプ (図 1.2.2.2-4) の深層地下水が湧出している。I 地点の約 4 km 南西に位置する流出域も断層上に位置し、同様の水質を呈する。

福島県いわき市北部の H 地点 (図 1.2.2.2-1 中の H) では、pH 4.1 という低い pH (図 1.2.2.2-3) と高い硫酸イオン濃度 (620 mg/L; 図 1.2.2.2-6) によって特徴づけられる深層地下水が地表にもたらされている。古第三紀始新世後期～漸新世前期の堆積岩類起源の高硫酸イオン濃度を有する深層地下水が、断層を通じて地表にもたらされているものと考えられる。

花崗岩地域の流出域の例として福島県大熊町の F 地点 (図 1.2.2.2-1 中の F) では、北北西から南南東にのびる断層と、東流する河川の交点の上に流出域が形成されている。東流する河川は、流路の形状からリニアメントに沿って形成されていると考えられるため、F 地点は花崗岩中に発達するこれらの南北性および東西性の地質学的な弱線の交点に形成された流出域と推定される。F 地点では、水温 24.3 °C (図 1.2.2.2-2)、また炭酸水素イオン (220 mg/L; 図 1.2.2.2-7) を主成分とする地層中での滞留によって水質進化が進んだタイプ (図 1.2.2.2-4) の深層地下水が湧出している。浅層地下水の水温は一般にその地域の年平均気温とほぼ等しいとされる (山本, 1983)。F 地点に近接する福島県浪江町の 1982 年～2010 年の 30 年間の年平均気温は 12.3 °C であることから (気象庁, 2014)、同地点では浅層地下水より明らかに温度の高い地下水が深部から上昇し、浅層地下水と混合することによって流出域を形成しているものと判断される。

2) 河川沿いに形成された流出域

福島県南相馬市の D 地点 (図 1.2.2.2-1 中の D) は、新第三紀中新世中期～鮮新世の堆積岩類上に

位置する。この流出域では、同じく双葉断層より東の太平洋岸に位置する他の流出域と比べて、湧出する地下水の水素同位体比が -39.4 ‰ (図 1.2.2.2-8) と同位体的に重いという特徴がある。水質的にはナトリウムイオンと炭酸水素イオンを主成分 (図 1.2.2.2-4) とする地下水が流出しているものの、各水質成分ともその絶対濃度は低い。このことから、流出域を形成する深層地下水流動系の規模はそれほど大きいものではないと考えられる。

福島県石川町の G 地点 (図 1.2.2.2-1 中の G) は、前期白亜紀の花崗閃緑岩分布域の流出域である。水温 16.3 °C (図 1.2.2.2-2), pH 6.3 (図 1.2.2.2-3), 炭酸水素イオンを主成分 (図 1.2.2.2-4) とする絶対濃度が低い地下水が小河川の上流部に湧出している。

3) 地形変換点に形成された流出域

福島県田村市の E 地点 (図 1.2.2.2-1 中の E) は、前期白亜紀の花崗閃緑岩分布域の地形変換点に位置する流出域である。標高 510 m の山体の北麓斜面の傾斜変換点にあり、pH 6.5 (図 1.2.2.2-3), 炭酸水素イオンを主成分 (55 mg/L ; 図 1.2.2.2-4) とする水質的には低濃度の地下水が湧出している。阿武隈山地の中央部には、地形変換点に形成された低濃度の地下水が湧出する流出域が複数点分布している (図 1.2.2.2-1)。

茨城県大子町の J 地点 (図 1.2.2.2-1 中の J) は、前期中新世～中期中新世の堆積岩類からなる標高 230m の小山体の斜面の傾斜変換点に位置する流出域である。ここでは、水温 37 °C (図 1.2.2.2-2), pH 8.9 (図 1.2.2.2-3) の若干硫酸イオンに富んだ (160 mg/L ; 図 1.2.2.2-6) 深層地下水が湧出している。

4) まとめ

福島県とその周辺域において、流出域の地理的な分布要因ならびに湧出する深層地下水の地球化学的特徴について地形・地質との関連性の検討を行った。地質図・地形図の読図結果に基づいて、流出域は断層系、河川沿い、地形変換点、尾根に区分されたが、このうちの約 50 % の流出域は断層系に関係して形成されたものと判断された。また、断層系の流出域で湧出する深層地下水は多くの場合、水温や pH, 塩化物イオン濃度をはじめ特異な水質を有する傾向があることが明らかとなった。特に、断層の屈曲部に形成された流出域は、高温泉 (50 °C 以上) で特徴づけられる。今後さらに詳細な地質学的情報を収集した上で再検討を行えば、今回は河川沿い、あるいは傾斜変換点と区分された流出域も実際には断層系に関係するものであることが明らかになるケースが予想されることから、断層系の流出域が全体に占める割合は現実にはさらに高いものと考えられる。

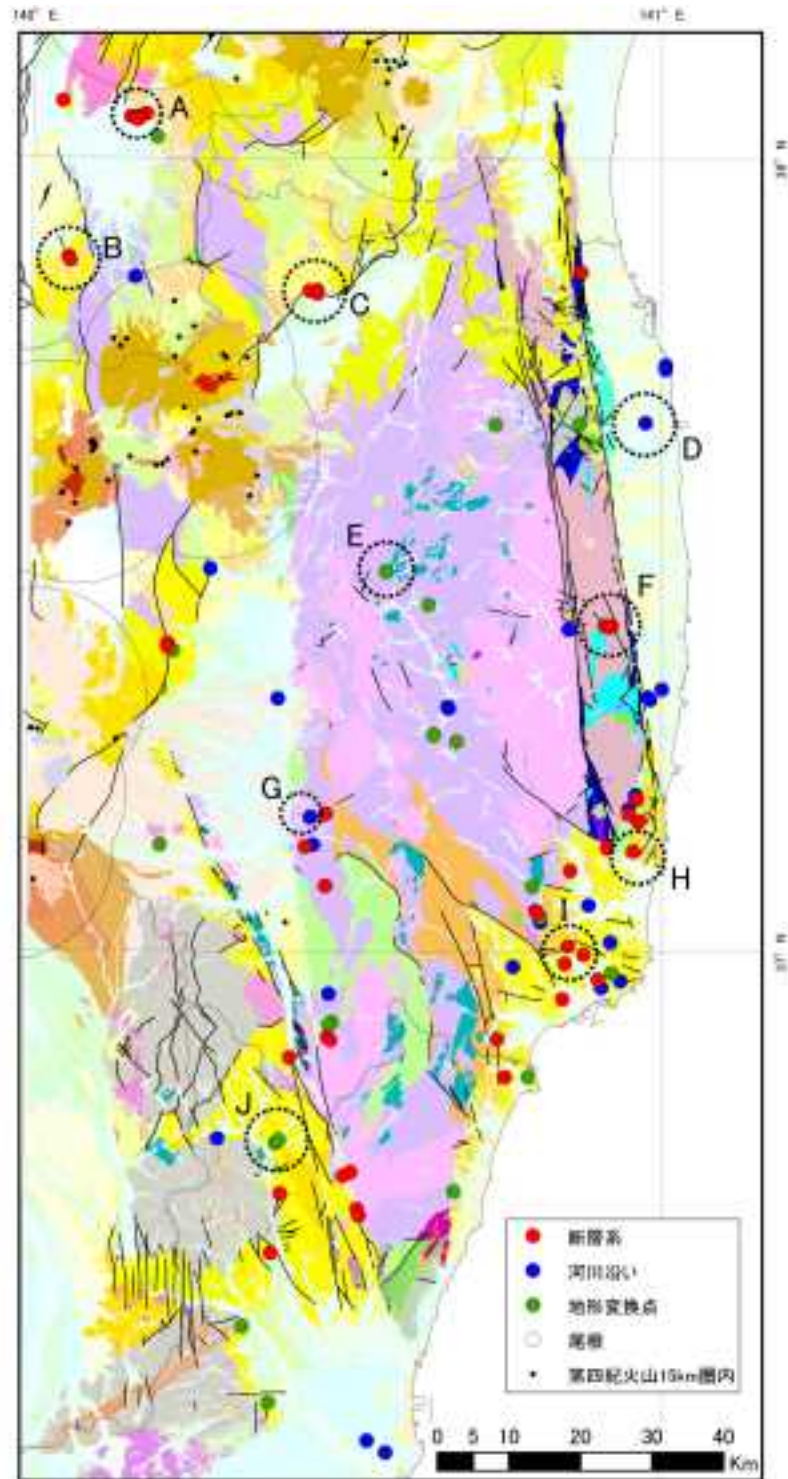


図 1.2.2.2-1 福島県、茨城県北部、山形県南東部における流出域の分布。

地質図・地形図の読図結果に基づき、流出域を断層系、地形変換点、河川沿い、尾根の4つに区分、地質図は産業技術総合研究所地質調査総合センター(2010)の20万分の1日本シームレス地質図を使用(以下同じ)。

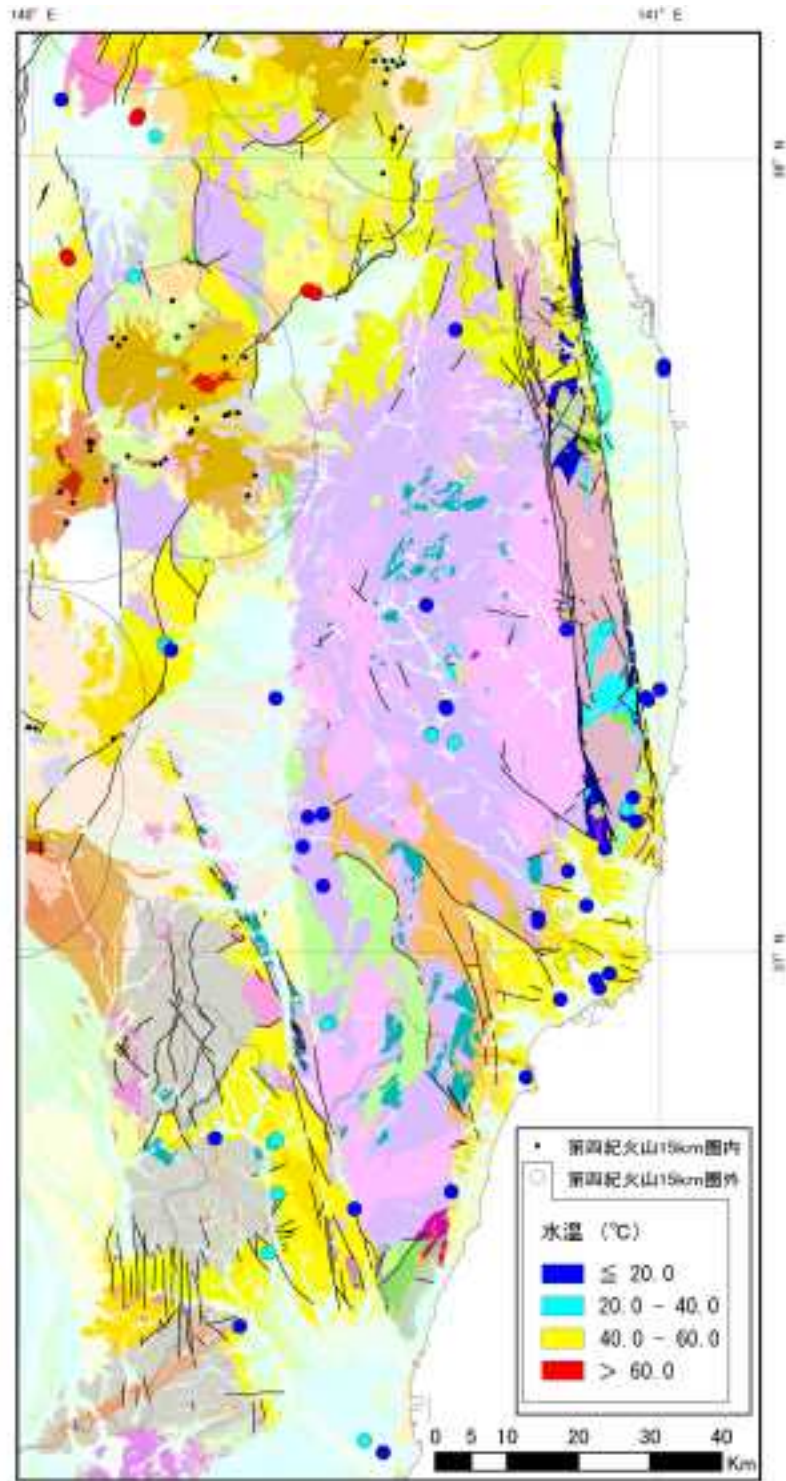


図 1.2.2.2-2 福島県、茨城県北部、山形県南東部における流出域で湧出する地下水の水温分布。

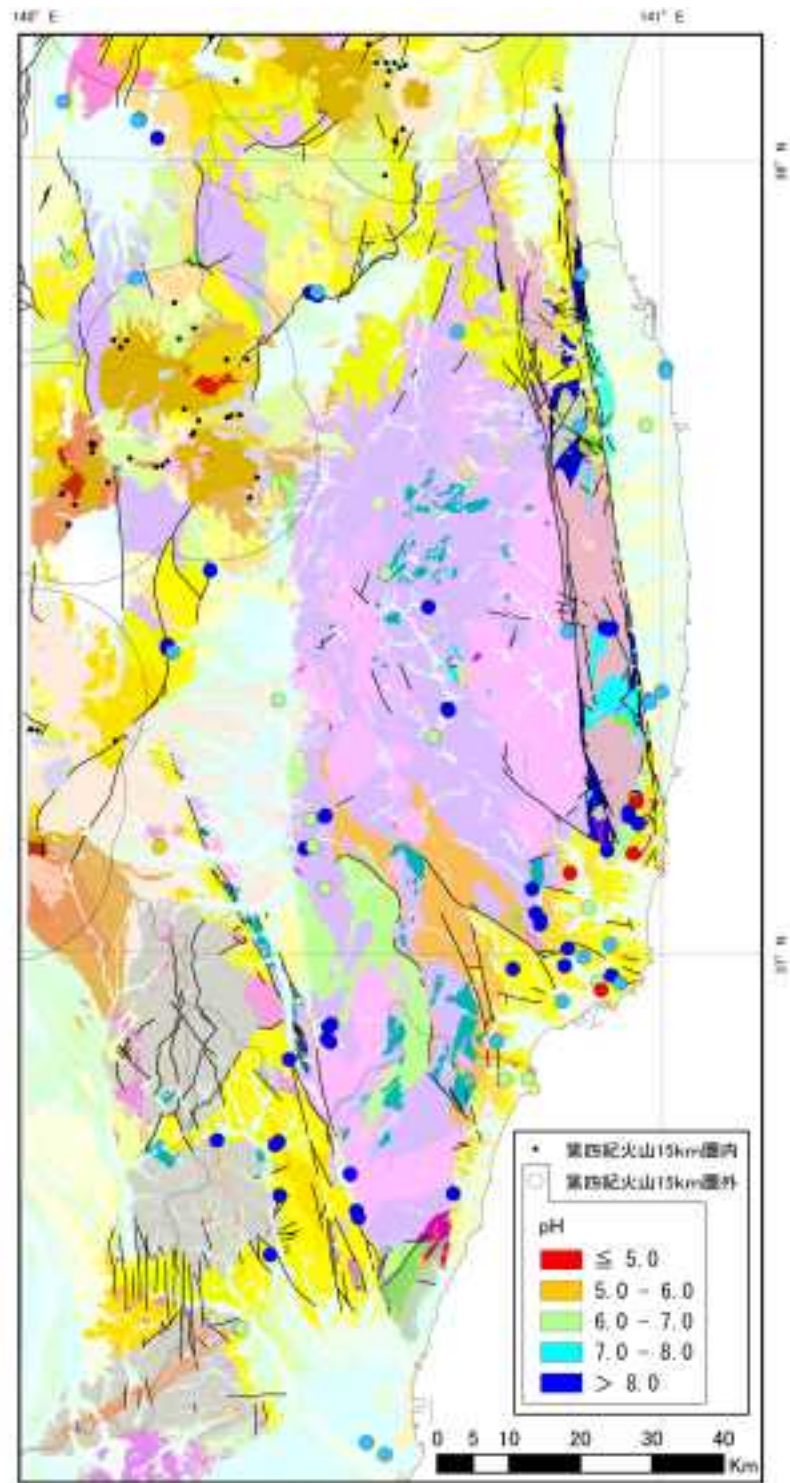


図 1.2.2.2-3 福島県、茨城県北部、山形県南東部における流出域で湧出する地下水の pH 分布.

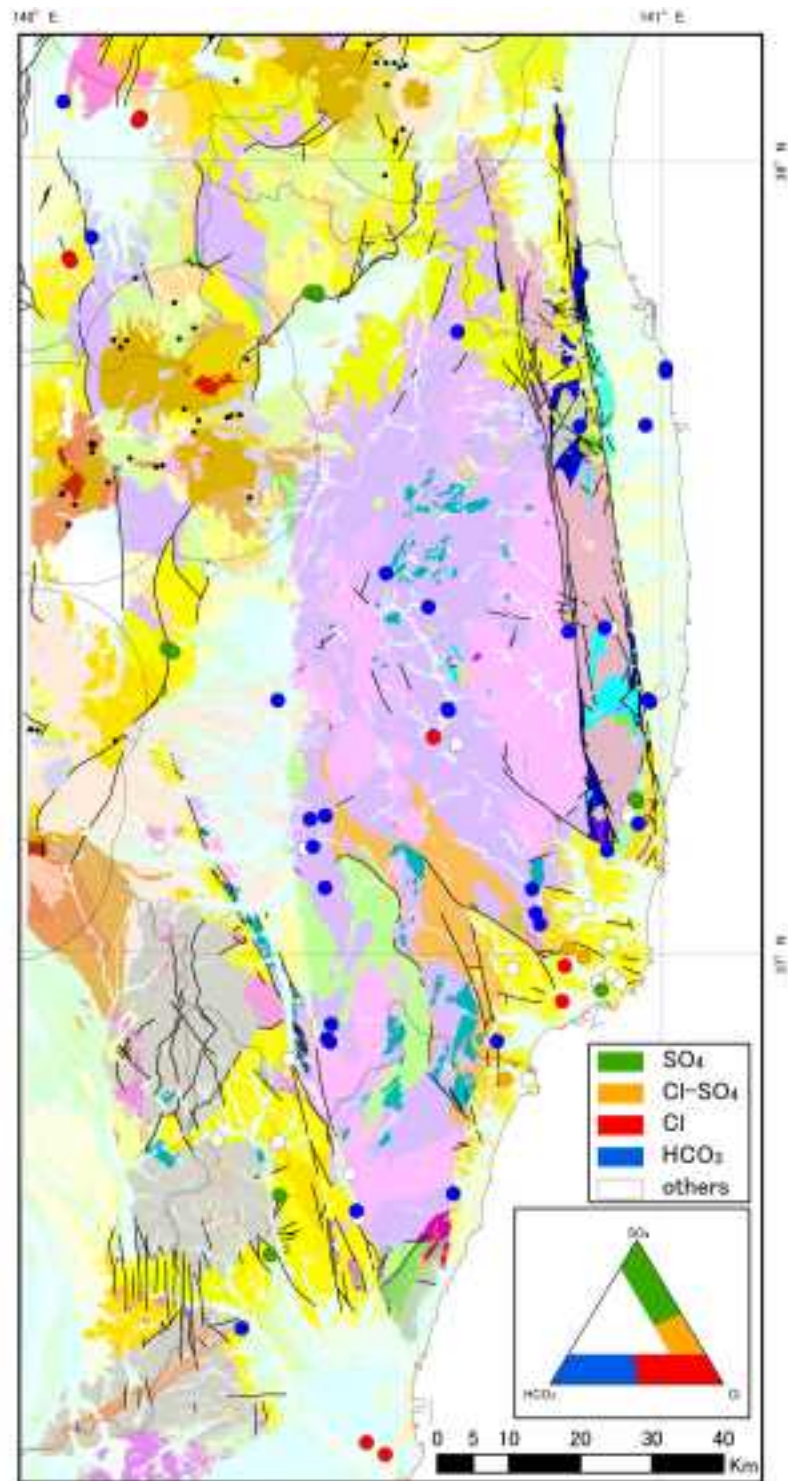


図 1.2.2.2-4 福島県、茨城県北部、山形県南東部における流出域で湧出する地下水の陰イオンに基づく水質タイプ区分。

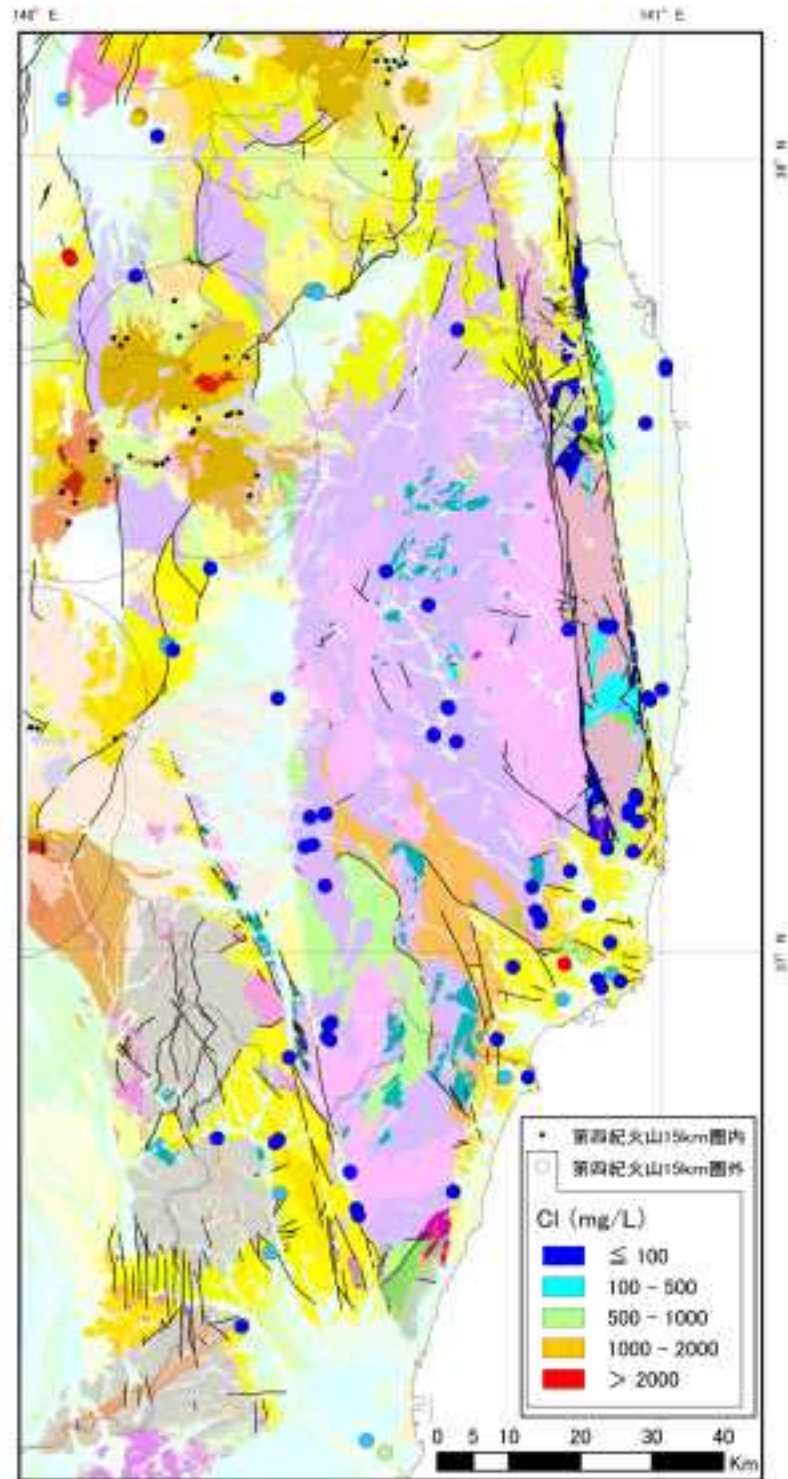


図 1.2.2.2-5 福島県、茨城県北部、山形県南東部における流出域で湧出する地下水の塩化物イオン濃度の分布.

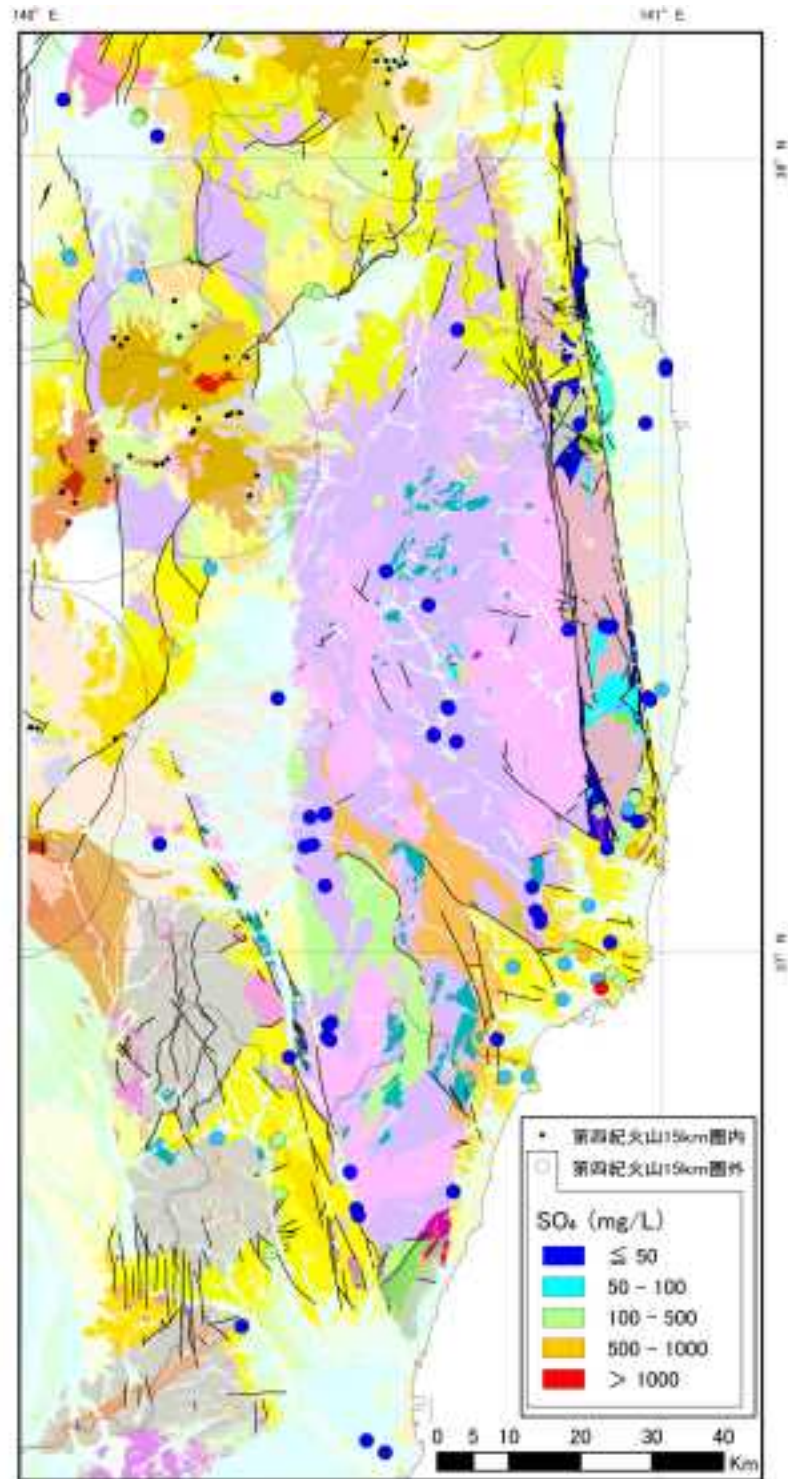


図 1.2.2.2-6 福島県、茨城県北部、山形県南東部における流出域で湧出する地下水の硫酸イオン濃度の分布。

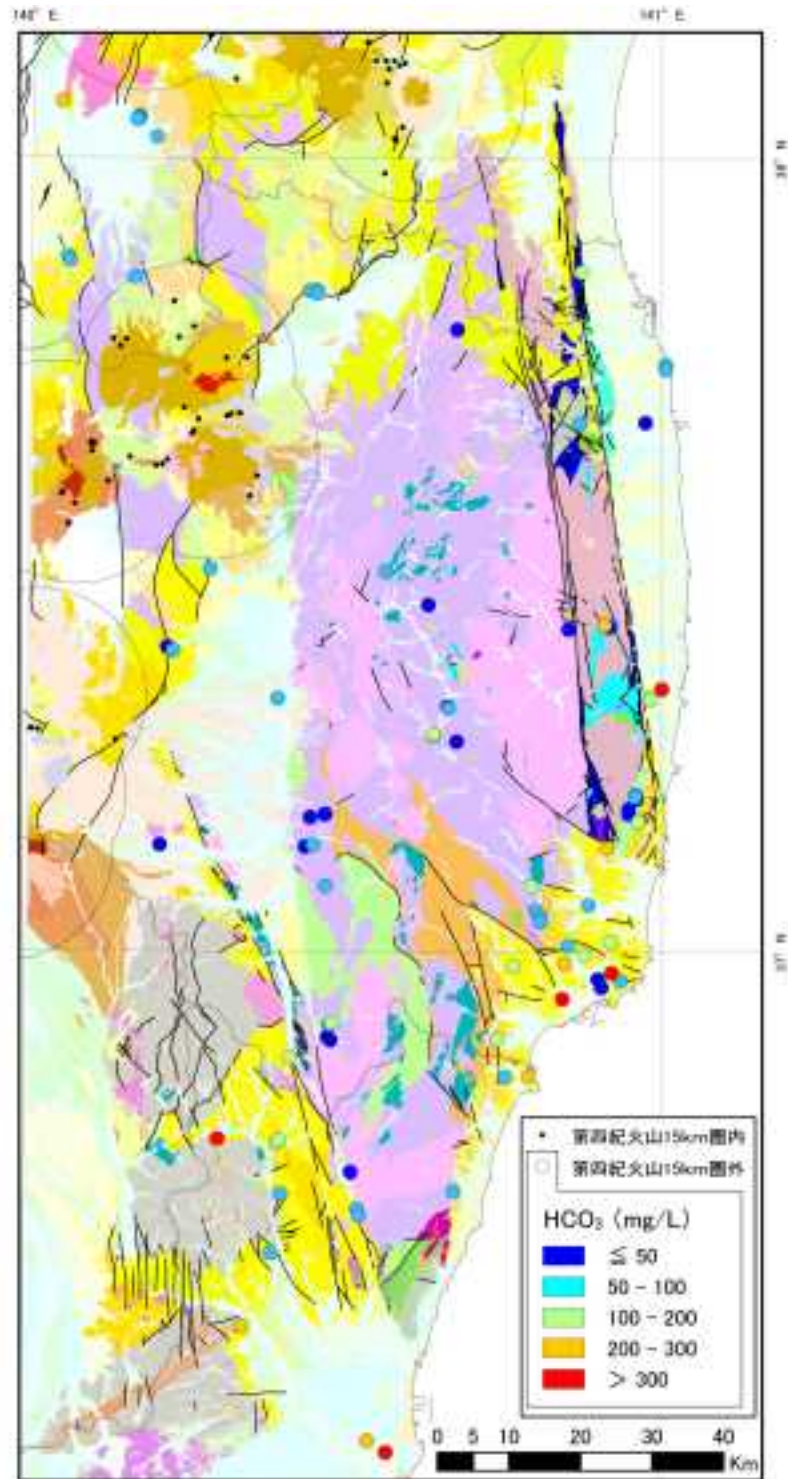


図 1.2.2.2-7 福島県、茨城県北部、山形県南東部における流出域で湧出する地下水の炭酸水素イオン濃度の分布。

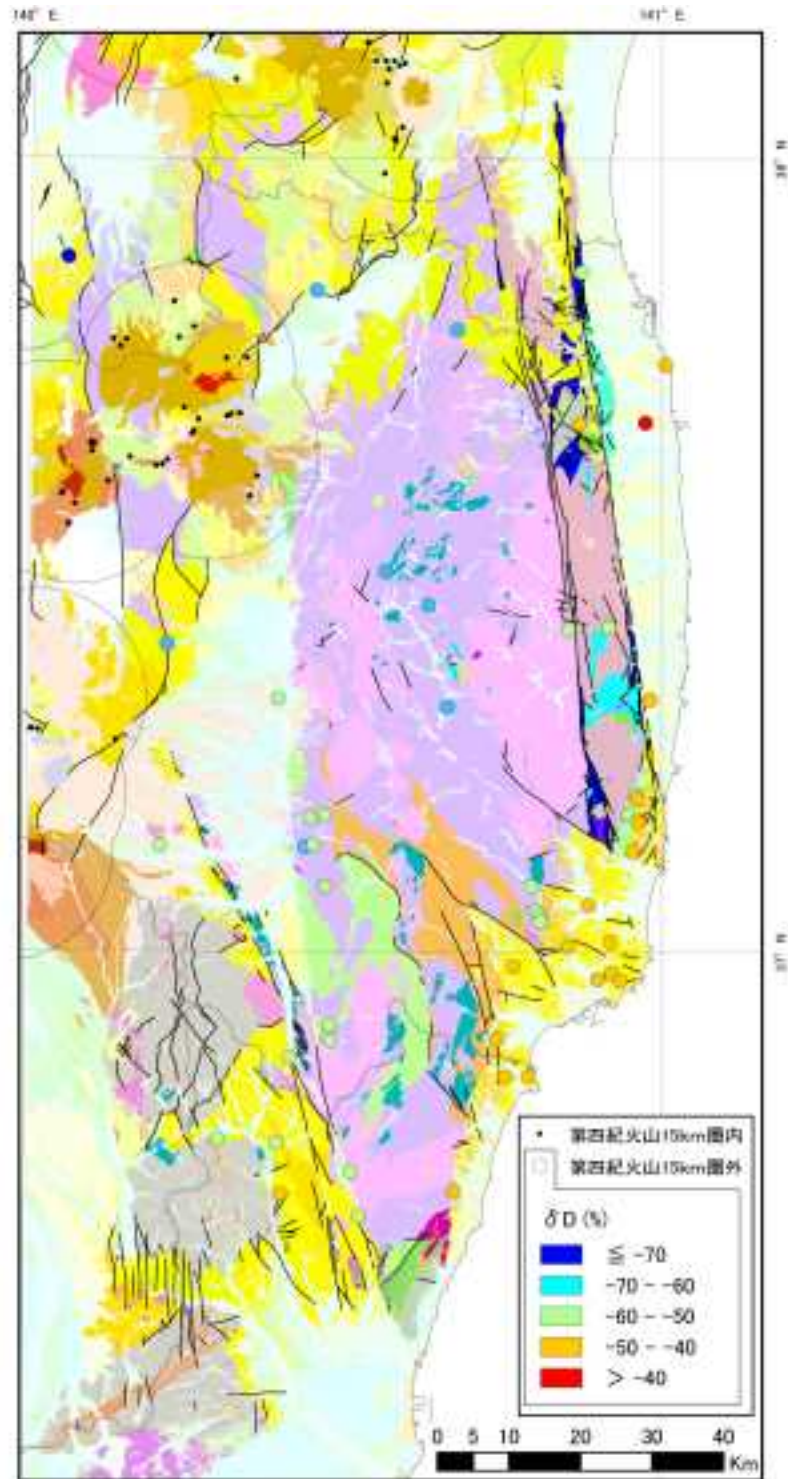


図 1.2.2.2-8 福島県、茨城県北部、山形県南東部における流出域で湧出する地下水の水素同位体比の分布。

1.2.2.3 地下水関連パラメータの評価

考慮すべき地下水パラメータの抽出を行うためには、流出域で湧出する深層地下水の性状と流出域の地形的・地質的特徴との関係について検討する必要がある。その結果に基づいて、流出水の起源や流動プロセスを評価し、長期的に変動しうるパラメータを抽出すべきである。流出水の起源にはスラブ起源水やマグマ起源水なども含まれるが、それらについては、「地質関連情報の整備」において別項目で評価される。広域地下水流動に係る深層地下水の流出の場合には、将来にわたる海面変化や気候変化によりどのような変動を受けるかについて評価する必要がある。これらについては、2.2 章において検討されている手法が有用であると考えられる。その際、涵養域の解明およびその長期的変化に関する検討もあわせて行われるべきである。本来、これらの涵養パラメータに関しては、特にその変動予測に曖昧な点が多いため、広域あるいは深層地下水流動系のモデル化に際し、長期にわたる評価を行う際に大きな誤差要因となりうるため重要である。

また、流出域が堆積盆地内に存在する場合は、深層地下水が浅層地下水に混入するのみで地表に自然湧出しない事例が多々あると思われる。これらについては、核種移行解析に係る流出経路において、流出域データベースに含まれないので注意が必要である。浅層地下水系に深層地下水が流入しているかどうかの調査も併せて行い、流出域と同様の評価を行うべきである。

【まとめと今後の課題】

我が国の深層地下水に関する新規データを収集・分析し、分析データあるいは観測値の品質管理を行い深層地下水データベースに登録した。本年度新規に加えたのは 2,068 点であり、現在の登録件数は 26,496 件である。データ密度の低い関東地方内陸部、東北地方太平洋側沿岸部、東海地方および一部の離島等において既存井等の地下水採取調査を行い、データベースの拡充および更新を行う必要がある。

一方、流出域の分布要因に関する検討については、これまでに流出域に関する各種データを収集・構築している GIS データベースを拡充した上で、福島県や茨城県北部地域を中心に地理的な分布要因ならびに湧出する深層地下水の地球化学的特徴について、地形および地質との関連性の検討を行った。その結果、流出域の約 50 % は断層系に関係して形成されたものであり、断層系の流出域で湧出する深層地下水の多くには水温や塩化物イオン濃度をはじめ特異な水質が認められた。特に断層の屈曲部に形成された流出域は、高温泉（50 °C 以上）で特徴づけられる。今後は、地下水移行シナリオにおける地下水流動系のモデル化に資するため、特徴的な地質地域等について考慮しつつ、流出域の分布要因についてさらに整理しまとめる必要がある。また、地下水移行シナリオにおいて考慮すべき地下水パラメータの評価手法について検討を行い、その手法構築のため必要な課題を整理し、まとめることが重要である。

【引用文献】

福富孝治・須川明・中尾欣四郎・和田昭夫・徳永英二 (1964) 山形県赤湯温泉の湧出機構と注水効果の機構. 北海道大学地球物理研究報告, 11, 169-210.

気象庁 (2014) 気象庁ホームページ, 過去の気象データ検索, 平年値 (年・月ごとの値) .

http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/nml_amd_ym.php?prec_no=36&block_no=0295&year=&month=&day=&view=.

久保和也・柳沢幸夫・山元孝広・駒沢正夫・広島俊男・須藤定久 (2003) 20 万分の 1 地質図幅「福島」. 産業技術総合研究所地質調査総合センター.

産業技術総合研究所地質調査総合センター (2010) 20 万分の 1 日本シームレス地質図データベース 2010 年 2 月 1 日版. 産業技術総合研究所研究情報公開データベース.

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) 地質処分に係る地質情報データの整備：平成 24 年度事業報告書.

山本荘毅 (1983) 新版地下水調査法. 古今書院. 490p.:

2. 精密調査結果の妥当性レビューに向けた検討

事業者による精密調査結果について、処分地の安全性に係る妥当性レビューを行うための具体的な指標を策定するための検討を行う。

2.1 地下の水理環境および地下水水質の変動要因と将来予測技術

水理環境や地下水の水質に変動・変化をもたらすと考えられる事象・要因について、既存の地下研究施設の原位置における水理試験、水圧モニタリング、化学・生物化学環境等のデータを基に検討を行う。また、最終的に安全評価の際の前提となる閉鎖後の再冠水による地下水水質の将来予測を行うための手法を検討する。

平成24年度までに、既往の地下研究施設におけるモニタリング手法の検討と、モニタリング結果からの水理・地化学・微生物の影響を考慮した数値解析モデルの構築を行った。また、坑道掘削およびその後の埋戻しの過程における処分深度の水質変動を定量的に予測する手法と溶存有機物による核種移行特性を放射性核種と同等の電気化学的性質を持つ元素を用いた分析によって近似的に評価する手法を開発した。

平成25年度は、既往地下研究施設の建設進行に伴う水理、地化学環境のモニタリング結果から、施設周辺の地下水流動場と化学環境の変化データを取りまとめ、化学環境の人為的擾乱における影響パラメータの抽出と不確実性の検討を行う。また、より長期的な化学環境変動に着目し、海水準変動等による長期の水質、酸化還元環境変動と将来予測手法について検討し、長期的地下環境変動評価における課題の抽出を行う。

2.1.1 施設周辺の地下水流動化学環境変化データの取りまとめと影響パラメータ抽出、不確実性の検討

【実施内容】

平成24年度までの地化学・生物化学モニタリング結果に加え、モニタリング孔を用いた継続的な水質、溶存ガス、生物化学要因の変動評価によるデータの拡充を行うとともに、周辺ボーリング孔の水理、水質の変動に関する最新データによる地下水流動、地下施設建設の進捗状況と水質等のモニタリング結果の経時的な比較、分析を行い、人為的擾乱の影響範囲、影響速度等に関する水理特性、地化学特性等の影響パラメータの抽出を行う。その中で、モニタリング位置の相違による影響の相違を抽出することによって、人為的擾乱の影響を評価する上での地質構造等に起因する不確実性要因を抽出する。また、以上の成果は、原子力規制委員会が作成する精密調査に対する判断指標あるいは技術指針の知見として反映される。

【成果】

2.1.1.1 水質モニタリングによる水質変動パラメータ抽出

1) 施設周辺の水質変動データと微生物活性評価

日本原子力研究開発機構瑞浪超深地層研究所において、花崗岩中の地下水の地球化学・生物化学特性の長期に渡る観測を行い、立坑建設による擾乱を把握した上で、建設前のベースライン特性の復元と、ベースラインへの回復過程の予測手法の確立を目指している。本年度は、瑞浪超深地層研究所の地下施設の地下200, 300, 400 mの水平掘削孔(それぞれの名称は07MI07, 09MI20と10MI26)を用いて行った6年間に渡る観測結果を取りまとめた(図2.1.1.1-1)。

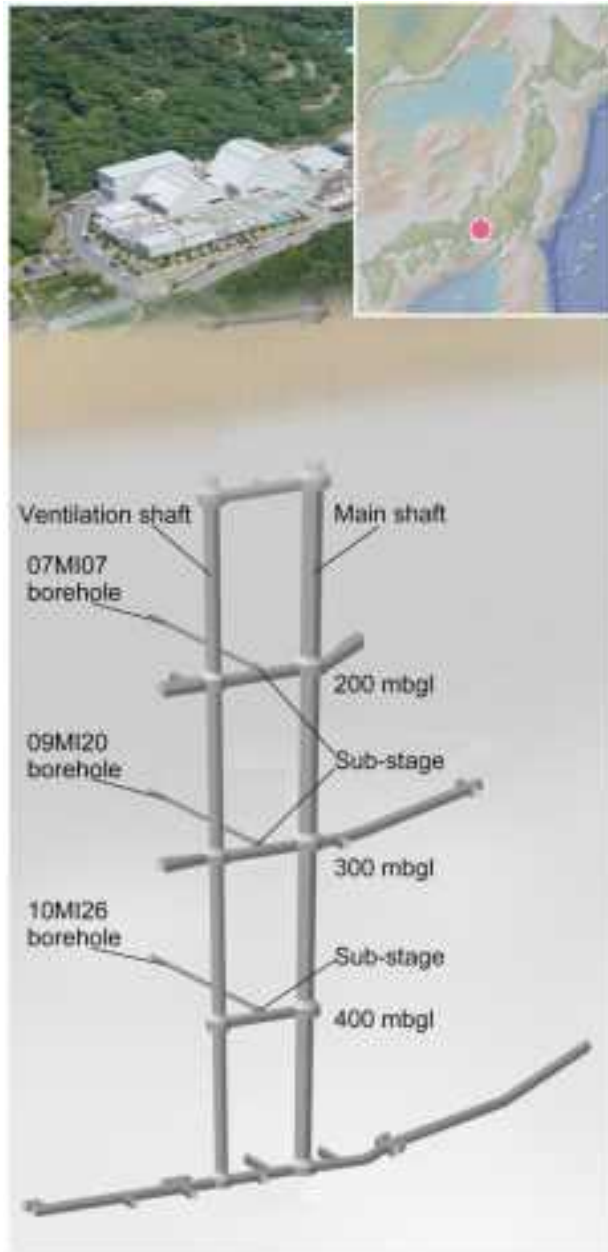


図 2.1.1.1-1 瑞浪超深地層研究所の位置と地下施設の概略図。

瑞浪超深地層研究所周辺の地質概要は、第三紀堆積岩の明世層，本郷層，土岐夾炭層が白亜紀土岐花崗岩を覆っている（図 2.1.1.1-2）。対象とした掘削孔の近傍には垂直な断層が交差している。地下水の水質は堆積岩下位と花崗岩は Na-(Ca)-Cl 型である (Iwatsuki *et al.*, 2005)。

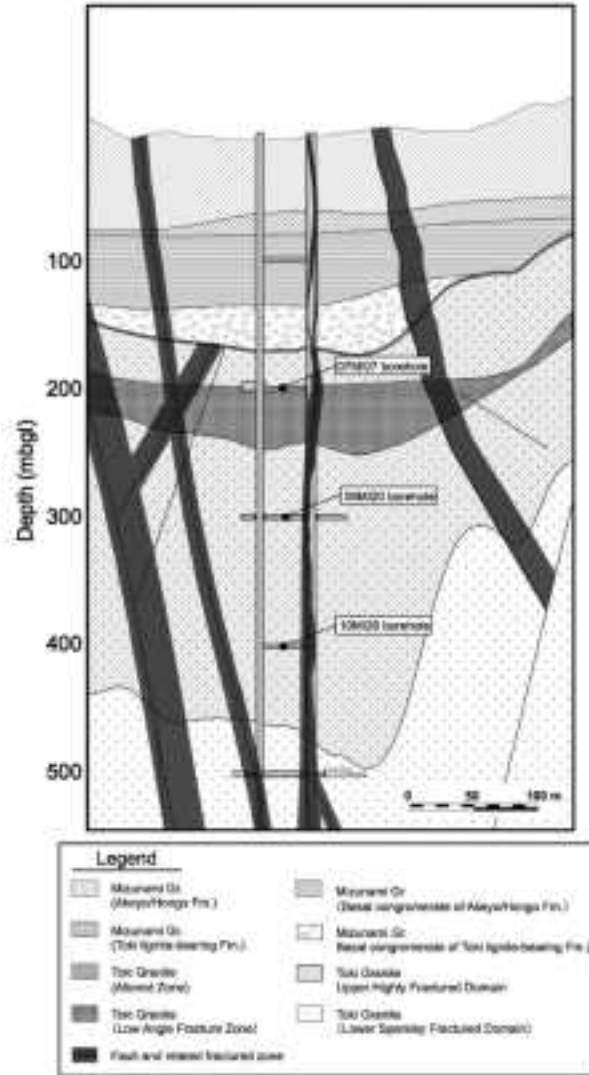


図 2.1.1.1-2 瑞浪超深地層研究所地下施設周辺の地質概略図。凡例は地質ユニットと断層を示す (Mizuno *et al.*, 2013)。

深度 200, 300, 400 m に位置する掘削孔 07MI07, 09MI20, 10MI26 号孔は 6 区間にパッカーにより区切られており、手前の区間 6 はセメントの影響は坑道からの岩盤を介した酸素の拡散の可能性があるため、取りまとめから除外した。07MI07 号孔は 2007 年 10 月から、09MI20 号孔は 2009 年 12 月から、10MI26 号孔は 2011 年 1 月より観測を開始した。すべての掘削孔区間は自噴するため、試料採取時は区間体積の最低 3 倍量排水し分析用試料を採取した。

表 2.1.1.1-1 に示した δD_{H_2O} 値と $\delta^{18}O_{H_2O}$ 値は、地下水は深度 400 m まで天水起源であった。立坑建設前の地上からの掘削時に調査された近傍の DH-2 号孔の水質データから、掘削前のベースラインでは塩化物イオン濃度と深度が直線性良く ($R^2 = 0.950$, 図 2.1.1.1-3A) 相関した (Iwatsuki *et al.*, 2005)。また、地下深部における微生物代謝の基質になる硫酸塩イオンと溶存無機炭素 (DIC) も深度と直線性良く相関していた (R^2 はそれぞれ 0.664 と 0.843)。これらの直線性から、浅層地下水は硫酸と DIC に富み塩化物に乏しいが、深層地下水は逆に硫酸と DIC に乏しく塩化物に富むことを示す。

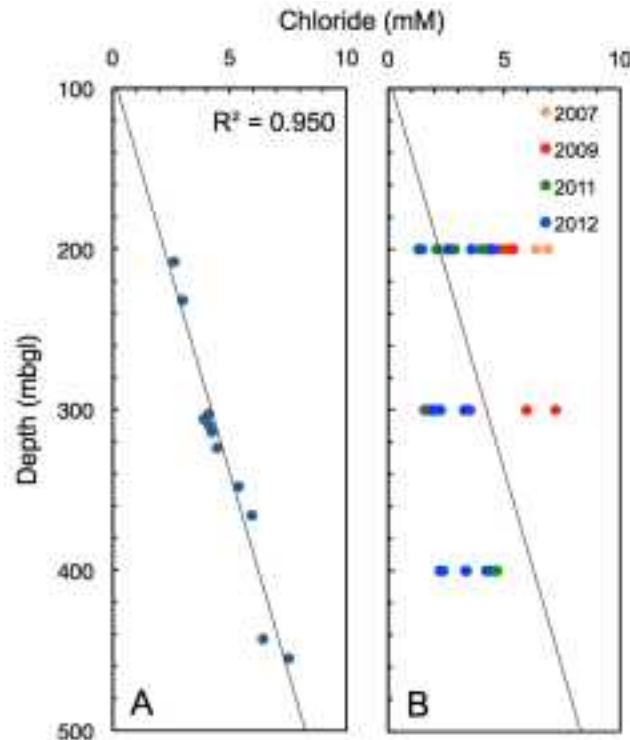


図 2.1.1.1-3 立坑建設前後の深度と塩化物イオン濃度との相関。

(A) 建設前の地上からの掘削孔 DH-2 号孔の結果、(B) 地下坑道からの掘削孔からの結果。

表 2.1.1.1-1(1) 地下水の温度、同位体組成、pH および主要陽イオン・陰イオン濃度。

カルシウム炭酸塩と硫酸塩鉱物の飽和指数 (SI) も示す。VSMOW は Vienna Standard Mean Ocean Water。

	δ ¹⁸ O	δ ¹⁷ O	δ ³⁴ S	δ ³³ S	δ ³⁴ S	δ ³³ S	δ ³⁴ S	δ ³³ S	δ ³⁴ S	δ ³³ S	δ ³⁴ S	δ ³³ S	δ ³⁴ S	
Temp. (°C)	8.8	8.3	10	9.6	8.3	20	22.2	20	19.8	22.2	21.6	21	24.2	23.3
δ ¹⁸ O	-17	-18	-19	-18	-19	-18	-18	-17	-18	-18	-19	-18	-17	-17
(‰VSMOW)	-16	-14	-16	-16	-18	-15	-14	-16	-17	-18	-18	-17	-15	-15
δ ³⁴ S	-9.8	-9.7	-9.5	-9.3	-9.8	-8.4	-8.4	-8.6	-8.8	-9.8	-8.7	-8.8	-9.8	-8.6
(‰VSMOW)	-4.2	-4.2	-4.6	-4.6	-6.8	-4.3	-4.3	-4.3	-4.3	-4.3	-4.6	-4.8	-4.5	-4.3
pH														
2007, Oct	9.0	8.3	8.0	9.0	8.0									
2009, Feb	8.7	8.8	8.7	8.6	8.7	8.9	8.8	8.4	8.9	8.3				
2011, Oct	8.7	8.6	8.7	8.7	8.7	8.8	8.8	8.6	8.4	8.3	8.4	8.4	8.2	8.6
2015, Dec	8.9	8.8	8.9	8.9	8.8	8.7	8.7	8.7	8.9	8.8	8.9	8.9	8.8	8.8
Na ⁺ (μM)														
2007, Oct	3.3	3.7	3.9	4.4	4.8									
2009, Feb	3.3	3.8	3.8	4.2	4.2	3.3	3.3	4.4	8.9	6.8				
2011, Oct	3.2	3.7	4.0	4.6	4.6	3.8	3.4	3.8	4.3	3.9	5.1	5.2	4.1	4.8
2015, Dec	3.8	3.7	4.3	4.7	4.7	3.8	3.8	3.7	4.4	4.8	4.8	4.8	3.8	3.7
K ⁺ (μM)														
2007, Oct	10.8	12.8	13.9	15.8	20.6									
2009, Feb	10.3	10.2	12.0	12.8	12.9	7.1	3.7	13.3	22.2	29.0				
2011, Oct	7.7	10.3	10.3	10.8	13.8	10.3	10.3	10.3	17.8	18.3	30.0	28.0	15.3	18.3
2015, Dec	3.7	10.2	13.9	12.8	13.9	10.2	10.3	12.8	17.0	17.9	17.0	17.8	15.3	13.8

表 2.1.1.1-1(2) 地下水の温度、同位体組成、pH および主要陽イオン・陰イオン濃度。
カルシウム炭酸塩と硫酸塩鉱物の飽和指数 (SI) も示す。VSMOW は Vienna Standard Mean Ocean Water.

	07M03	07M10	07M20	07M30	07M50	09M13	09M13	08M13	08M13	08M13	10M13	10M13	10M13	10M13
Ca²⁺ (mM)														
2007, Oct	0.3	0.3	0.4	0.3	0.6									
2008, Feb	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.6	0.8				
2011, Dec	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3
2012, Dec	0.2	0.3	0.4	0.6	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
Mg²⁺ (μM)														
2007, Oct	<4.1	4.1	<4.1	4.1	4.1									
2008, Feb	<4.1	<4.1	<4.1	<4.1	<4.1	<4.1	<4.1	12.3	49.4	63.3				
2011, Dec	<4.1	<4.1	<4.1	<4.1	<4.1	4.1	<4.1	12.3	28.8	33.4	28.8	32.8	31.6	18.8
2012, Dec	<4.1	<4.1	4.1	<4.1	<4.1	4.1	4.1	12.3	32.3	26.8	28.8	24.7	20.6	11.3
Cl⁻ (mM)														
2007, Oct	1.8	2.5	2.7	4.0	4.6									
2008, Feb	1.7	2.1	2.6	3.3	3.4	1.6	1.5	1.4	1.8	1.0				
2011, Oct	1.8	2.7	3.8	4.1	4.1	1.7	1.6	1.1	3.0	1.4	4.4	4.4	5.0	4.1
2012, Dec	1.4	2.5	3.8	4.3	4.4	1.0	1.8	2.3	2.2	1.8	4.5	3.2	2.3	2.3
DIC (mM)														
2007, Oct	1.2	0.9	0.8	1.6	0.8									
2008, Feb	1.1	0.9	0.7	0.7	0.8	1.2	1.2	1.0	0.9	0.7				
2011, Oct	1.4	1.2	1.6	0.8	0.8	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.1	1.1	0.9
2012, Dec	1.2	1.3	0.8	1.6	0.8	1.2	1.2	1.2	1.3	1.1	1.2	1.2	1.3	1.2
SI CaCO₃														
2007, Oct	-0.17	-0.21	-0.10	-0.13	-0.18									
2008, Feb	-0.44	-0.4	-0.49	-0.55	-0.45	-0.44	-0.74	-0.71	-0.71	-0.74				
2011, Oct	-0.57	-0.62	-0.53	-0.54	-0.54	-0.44	-0.67				-0.61	-0.67	-0.68	-0.62
2012, Dec	-0.39	-0.34	-0.26	-0.39	-0.4	-0.47	-0.54	-0.49	-0.44	-0.54	-0.36	-0.38	-0.36	-0.29
SI CaSO₄														
2007, Oct	-0.67	-0.90	-0.12	-1.25	-0.29									
2008, Feb	-0.89	-0.91	-0.34	-0.66	-0.90	-0.15	-0.15	-0.97	-0.17	-0.66				
2011, Oct	-0.12	-0.08	-0.09	-0.17	-0.16	-0.15	-0.15				-0.26	-0.28	-0.12	-0.24
2012, Dec	-0.15	-0.09	-0.17	-0.38	-0.2	-0.19	-0.16	-0.15	-0.15	-0.08	-0.21	-0.11	-0.05	-0.01

立坑建設後、塩化物濃度の深度プロファイルは大きく乱れ (図 2.1.1.1-3B)、圧力開放された坑道に向けて深部の地下水が上昇したと解釈される (Mizuno *et al.*, 2013)。地下水水質の乱れは立坑掘進時に顕著で、その後の壁面湧水地点の止水により影響程度は減少する (図 2.1.1.1-4)。

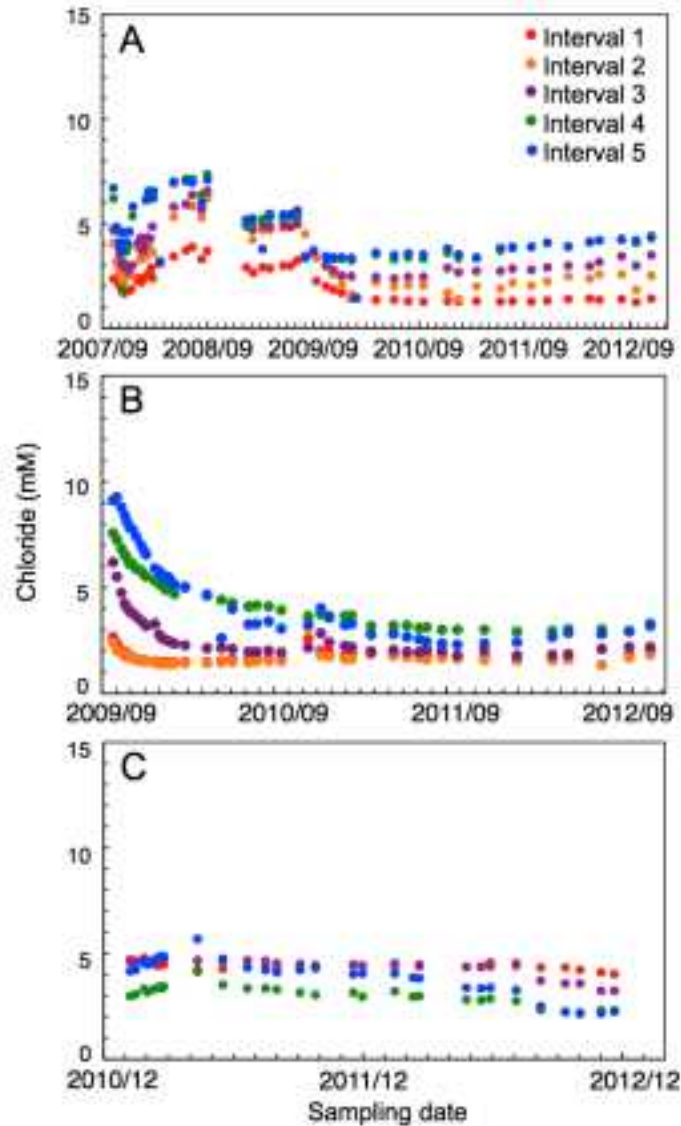


図 2.1.1.1-4 地下施設建設中の地下水中の塩化物イオン濃度の経時変化。
 (A) 07MI07 号孔, (B) 09MI20 号孔, (C) 10MI26 号孔。

立坑建設の影響により異なる深度の地下水が混合し、元来の深度プロファイルが失われたが、塩化物と硫酸と DIC の相関をプロットしたところ、掘削前と同様の直線性が得られた。硫酸は R^2 が 0.801 (図 2.1.1.1-5A) で DIC は R^2 が 0.662 (図 2.1.1.1-5B) であり、塩化物との相関は失われておらず、深度の代わりに塩化物濃度でプロットすることによりベースライン時の深度プロファイルを復元できることを明らかにした。地上からの掘削とその後の揚水によるサンプリングでは定量的な測定が難しいメタン (CH_4) は、脱ガスの影響を最小限にできる地下坑道からのサンプリングにより、信頼性の高い濃度測定が可能である。不確実性が低減した濃度を用いることにより、塩化物と良好な直線性を示すため ($R^2 = 0.779$, 図 2.1.1.1-5C), メタン濃度はベースライン時に深度と共に増加したと復元される。深度と共に硫酸と DIC が減少する要因として、炭酸カルシウムまたは硫酸カルシウムの沈殿が考えられる。方解石 (CaCO_3) と石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の飽和指数を計算した結果を表 2.1.1.1-1 に示す。飽和指数は熱力学計算ソフトの PHREEQ C (Parkhurst and Appelo, 1999) により求め、飽和指数 (SI) は

$$\text{SI} = \log K_{\text{sp}} / \text{IAP}$$

とする。ここで、 K_{sp} は溶解度積でIAPはイオン活量積を表す。SI = 0の場合、地下水は目的の鉱物に平衡であり、SI > 0とSI < 0の場合はそれぞれ鉱物が沈殿または溶解することを示す。方解石はすべての地下水で平衡付近であり、石膏は不飽和度が高かった。硫酸濃度の減少は石膏の沈殿が要因ではなく、DICは平衡付近の遅い反応により鉱物沈殿して減少している可能性が示された。

方解石の沈殿反応や地下水の混合による濃度変化は同位体分別を伴わないが、微生物の代謝活動により硫酸、DIC、 CH_4 の濃度が変化すると大きな同位体分別が起きることが知られる。そこで、塩化物濃度との相関を図2.1.1.1-5D-Fに、硫酸、DIC、 CH_4 の同位体組成を塩化物濃度の値を表2.1.1.1-2と2.1.1.1-3に示す。

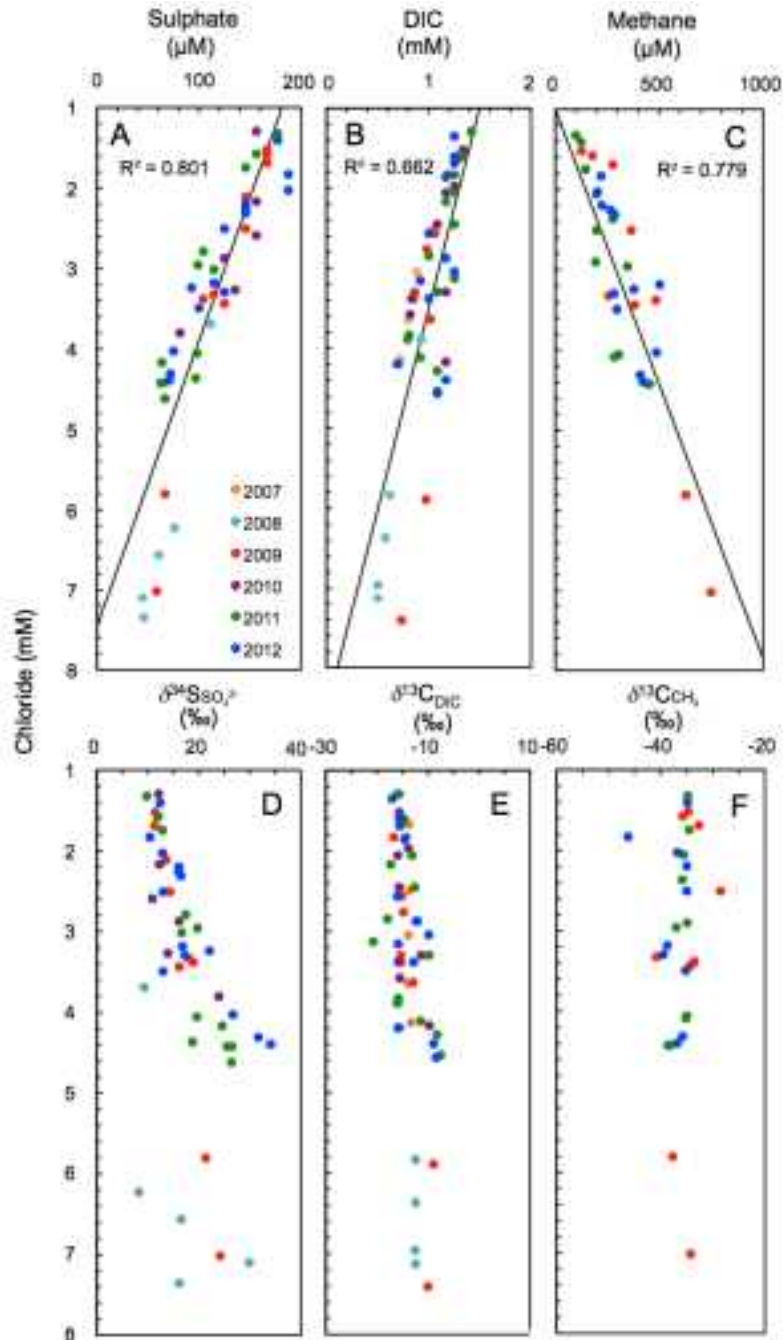


図 2.1.1.1-5 塩化物イオン濃度と硫酸、DIC、 CH_4 の濃度と同位体組成の相関。

(A) 硫酸濃度、(B) DIC濃度、(C) メタン濃度、(D) $\delta^{34}S_{SO_4^{2-}}$ 値、(E) $\delta^{13}C_{DIC}$ 値、(F) $\delta^{13}C_{CH_4}$ 値 $\delta^{13}C$ 値と $\delta^{34}S$ 値はそれぞれ Vienna Pee Dee BelemniteとCañon Diablo meteorite規格で示す。

表 2.1.1.1-2 生物利用される化合物の地下水中の濃度.

	07MD9	07MD10	07MD11	07MD13	07MD10	09MD11	09MD11	09MD11	09MD13	09MD13	10MD11	10MD11	10MD11	10MD13
DO (μM)	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
NH ₄ ⁺ (μM)	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2	<11.2
NO ₂ ⁻ (μM)	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
NO ₃ ⁻ (μM)	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1
PO ₄ ³⁻ (μM)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Fe (μM)	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18	<0.18
Mn (μM)	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15
DOC (μM)														
2007-23	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7	<66.7
2011,	40.8	33.3	43.8	37	34.4	41.1	40.1	44.8	49.3	41	43.8	32.7	35.8	36.4
2012,	39.2	38.2	31.7	34.3	35.8	44.2	33.8	48.2	50	37.8	31.7	34.2	38.8	34.3
Acetate														
2008-23	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7
2012,	3.2	4	<2.7	3.6	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7	<2.7
CoNi (μM)														
2008,	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2011,	61		84		58	<0.1		188		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2012, Jul	8	7	14	20	21	9	9	11	16	18	29	17	13	14
CR (μM)														
2009,	277		360	336	494	173	127	382	433	791				
2011,	99		198		284	149		189		277	454	449	347	338
2012, Jul	124	188	386	478	423	202	221	228	332	382	487	376	288	288
HP (μM)														
2008,	2.4	4.4	3.4	4.1	13.8									
2009,	21.9	21.0	21.9	26.9	22.7	23.0	22.0	18.9	3.1	3.1				
2010, Oct	18.8		18.8		18.2	13.6		8.4		6.2	6.2	6.2	12.2	12.5
2011,											6.2	6.2	6.4	6.4
2011,	18.8					12.6	18.8		6.0					
2012,	21.9	21.0	21.9	26.9	21.8	21.8	21.8	8.4	6.2	6.2	2.1	6.2	6.4	12.5
SO ₄ ²⁻ (μM)														
2009,	111	76	81	46	46									
2008,	187	144	148	112	104	187	187	128	87	28				
2010, Oct	188		136		81	159		156		133	87	94	104	87
2011,											83	83	99	88
2011,	177					148	168		112					
2012,	177	128	100	72	71	188	188	140	118	133	78	93	140	148
H ₂ (μM)														
2010,	2.4		2.4		2	2.4	1.7	2.1						
2011,	16.2					2.9					2.4	4.1	2.2	3.0
2011,	8.1	12.2	7.7	16.3	15.3	2.8	4.1	4	3.2	3.2	10.1	8.2	8.8	7.3
2012,	1.6	4.1	1.2	1.8	0.8	2.1	2.4	2.1	3.8	13.7	4.7	1.8	3	2.6

表 2.1.1.1-3 生物利用される化合物の炭素、水素、硫黄同位体組成

	07M00	07M03	07M05	07M06	07M08	09M03	09M05	09M08	09M09	09M10	10M03	10M05	10M08	10M10		
<i>δ¹³C_{org}</i>																
2008, Sep	-22.7	-22.7	-22.8	-22.8	-22.5	-22.9	-24.7	-24.4	-27.7	-24.2						
2011, Feb	-24.6		-24.9		-22.3	-24.6			-22.6		-22.8	-26.1	-24.6	-27.0	-24.0	
2012, Jul	-23.6	-22.0	-24.6	-25.0	-22.3	-22.9	-22.8	-24.9	-28.2	-25.0	-22.8	-22.8	-27.1	-23.6		
<i>δ¹³C_{sed}</i>																
2008, Sep	-121	-128	-121	-120	-122	-112	-111	-128	-142	-126						
2011, Feb	-127		-122		-127	-122			-126		-142	-122	-141	-121		
2012, Jul	-94	-124	-127	-128	-122	-110	-118	-122	-201	-122	-142	-142	-122	-121		
<i>δ¹⁴C_{org}</i>																
2007, Nov	-12.7	-12.7	-12.8	-12.9	-12.5											
2008, Jul	-12.1	-12.4	-12.4	-12.4	-12.5											
2008, Nov	-12.7	-12.2	-12.8	-12.2	-12.2	-12.4	-12.2	-9.9	-12.2							
2010, Aug	-12.7	-12.2	-12.4	-12.2	-12.2	-12.2	-12.2	-9.7	-11.2							
2011, Aug	-12	-17.2	-17.2	-12.2	-12.2	-14.6	-12.1	-22.7	-12.2	-9.2	-9.2	-11.4				
2012, Jan	-17	-12.0	-12.2	-12.2	-12.2	-14.6	-14.6	-9.2	-12.2	-9.2	-12.2	-12.2				
<i>δ³⁴S_{org}</i>																
2008, May	-24.2	-22.2	-21.4	-21.0	-9.2											
2008, Nov	-22.2	-24.2	-22.2	-24.2	-22.7	-21.2	-21.2	-21.2	-22.2	-17.2						
2010, Oct	-22.2		-21.7		-19.2	-22.2										
2011, Feb													2.2	2.4	-2.2	-2.4
2011, Aug	-22.0					-12.1	-12.2		-2.2				2.2	2.0	-1.2	-2.2
2012, Aug	-12.7	-14.0	-7.2	-7.7	-2.2	-12.2	-12.2	-2.2	-2.1	-2.2	2.2	1.2	-2.2	-7.2		
<i>δ³⁴S_{sed}</i>																
2008, May	2.2	2.2	12.2	12.2	22.2											
2008, Nov	11.4	12.2	14.2	17.2	12.2	11.2	11.2	12.2	21.2	24.2						
2010, Oct	12.1		12.1		22.2	22.2										
2011, Feb													22.4	24.2	17.2	12.2
2011, Aug	2.2					12.2	12.0		12.2				22.2	22.2	12.2	12.2
2012, Aug	12.4	12.2	12.2	21.7	24.1	12.2	12.4	12.1	12.2	17.2	22.7	22.1	12.2	12.2		
<i>δ²H</i>																
2006, May	42.7	41.2	22.2	27.2	22.7											
2006, Nov	22.2	27.2	22.2	22.2	22.7	22.2	22.2	27.2	22.2	21.7						
2010, Oct	24.2		27.2		22.2	22.2		27.2		24.1						
2011, Feb													22.2	12.2	24.2	22.2
2011, Aug	22.2					22.0	22.2		12.4				22.7	22.7	21.7	22.2
2012, Aug	22.1	27.2	22.2	22.4	22.1	27.2	27.2	22.2	12.0	12.2	12.2	12.2	22.2	22.2	22.2	22.7
<i>δ¹³C_{sed}</i>																
2007, Nov	-12.2	-12.7	-12.2	-12.2	-12.2											
2008, Jul	-12.1	-12.4	-12.2	-12.4	-12.2											
2008, Nov	-12.7	-12.2	-14.2	-12.7	-12.2	-12.2	-12.4	-12.2	-2.2	-12.2						
2010, Aug	-12.7	-12.2	-12.4	-12.2	-12.2	-12.2	-12.2	-12.2	-9.7	-11.2						
2011, Aug	-12	-17.2	-17.2	-12.2	-12.2	-14.2	-14.2	-12.1	-22.7	-12.2	-9.2	-7.2	-2.2	-11.4		
2012, Jan	-17	-12.0	-12.2	-12.2	-12.2	-12.2	-12.2	-14.2	-2.2	-12.2	-2.2	-2.4	-12.2	-12.2		

硫酸の $\delta^{34}\text{S}$ 値は塩化物濃度の増加と共に ^{34}S に富むが (図 2.1.1.1-5D), DIC と CH_4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値は塩化物濃度に対してほぼ一定であった (図 2.1.1.1-5E-F). 後者は, 浅層と深層の地下水の単純な混合を示し, DIC と CH_4 間に大きな分別を起こす微生物によるメタン生成の DIC の減少と CH_4 の増加への寄与は小さい. また DIC を還元して酢酸を生成する微生物代謝も大きな同位体分別を伴うが, 地下水中で酢酸が検出されないため (表 2.1.1.1-2), 微生物による酢酸生成も DIC の減少に寄与していないと解釈された.

温度が 250°C より低い溶液系では, 微生物による硫酸還元作用が硫酸濃度を減少させる主要因である. 微生物の硫酸還元は, 反応物の硫酸と生成物の硫化水素に大きな同位体分別作用が伴われることが知られている (Ohmoto and Lasaga, 1982). そこで, 硫化水素の濃度と硫化水素の $\delta^{34}\text{S}$ 値および硫酸-硫化水素間の同位体分別をそれぞれ塩化物濃度との相関を示す (図 2.1.1.1-6 および表 2.1.1.1-3).

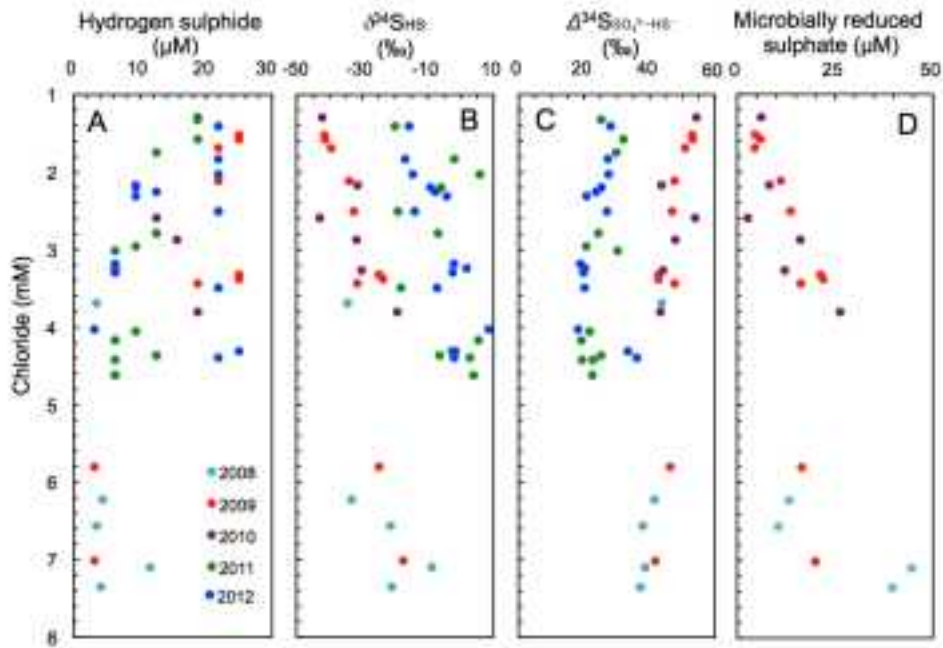


図 2.1.1.1-6 微生物の硫酸還元作用の指標と塩化物濃度との相関性.

(A) 硫化水素濃度, (B) 硫化水素の $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ 値, (C) 硫酸-硫化水素間の同位体分別 ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{S}}$ 値), (D) 微生物硫酸還元量の推定量. (D) は 2011-2012 の値を含めず示す.

硫酸とは対照的に, 硫化水素濃度は塩化物濃度と相関しなかった (図 2.1.1.1-6A). これは, 硫化水素は硫化物鉱物として沈殿するため, 溶液から取り除かれていることが要因である. 硫化水素の硫黄同位体組成は, 硫酸と比べて著しく軽く (図 2.1.1.1-6B), 2008-2010 年度は 40-60% の同位体分別であった. しかし, 2011-2012 年度は分別が 20-40% に減少した. この同位体分別のシフトの原因は明らかではないが, 硫酸濃度と塩化物濃度の相関もシフトしており, 微生物代謝の活発化や異なる起源の地下水の混合の可能性が考えられる (Iwatsuki *et al.*, 2005).

花崗岩の帯水層中で微生物により還元された硫酸量を, 硫酸濃度の減少と同位体組成のシフトを加味して計算できないか試みた. 混同による濃度減少では分別がなく, 微生物代謝による減少では硫酸と硫化水素間の同位体分別を伴うと想定して計算を行った. 計算の詳細として,

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{GW}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] = \delta^{34}\text{S}_{\text{ini}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{ini}] - \delta^{34}\text{S}_{\text{ini}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{mix}] - \delta^{34}\text{S}_{\text{SRB}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}] \quad \text{式 2.1.1.1-1}$$

ここで $\delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}}$ と $[\text{SO}_4^{2-}\text{ini}]$ は花崗岩帯水層に流入した初期段階の硫酸の $\delta^{34}\text{S}$ 値と濃度、 $[\text{SO}_4^{2-}\text{mix}]$ は地下水混合により希釈された硫酸の濃度、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SRB}\text{SO}_4^{2-}}$ と $[\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}]$ は微生物により還元された硫酸の $\delta^{34}\text{S}$ 値と濃度、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{GW}\text{SO}_4^{2-}}$ と $[\text{SO}_4^{2-}\text{GW}]$ は地下水試料で実測された硫酸の $\delta^{34}\text{S}$ 値と濃度である。計算では、混同する深部の地下水は硫酸が枯渇していると仮定した(Iwatsuki *et al.*, 2005) $[\text{SO}_4^{2-}\text{mix}]$ は

$$[\text{SO}_4^{2-}\text{mix}] = [\text{SO}_4^{2-}\text{ini}] - [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] - [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}] \quad \text{式 2.1.1.1-2}$$

と表せるので、式(1)中の $[\text{SO}_4^{2-}\text{mix}]$ を $[\text{SO}_4^{2-}\text{ini}] - [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] - [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}]$ と置換して、

$$\begin{aligned} \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{ini}] - \delta^{34}\text{S}_{\text{GW}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] = \\ \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} \times ([\text{SO}_4^{2-}\text{ini}] - [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] - [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}]) + \delta^{34}\text{S}_{\text{SRB}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}] \end{aligned} \quad \text{式 2.1.1.1-3}$$

式を得る。式2.1.1.1-4を展開すると

$$\begin{aligned} \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{ini}] - \delta^{34}\text{S}_{\text{GW}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] = \\ \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{ini}] - \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] - \\ \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}] + \delta^{34}\text{S}_{\text{SRB}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}] \end{aligned} \quad \text{式 2.1.1.1-4}$$

式2.1.1.1-5が得られる。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ini}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{ini}]$ を消去すると、

$$\begin{aligned} -\delta^{34}\text{S}_{\text{GW}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] = \\ -\delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] - \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}] + \delta^{34}\text{S}_{\text{SRB}\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}] \end{aligned} \quad \text{式 2.1.1.1-5}$$

となり、共通項をまとめると、

$$(-\delta^{34}\text{S}_{\text{GW}\text{SO}_4^{2-}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}}) \times [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] = (-\delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{SRB}}) \times [\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}] \quad \text{式 2.1.1.1-6}$$

となり最終的に $[\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}]$ は

$$[\text{SO}_4^{2-}\text{SRB}] = (-\delta^{34}\text{S}_{\text{GW}\text{SO}_4^{2-}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}}) \times [\text{SO}_4^{2-}\text{GW}] / (-\delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{SRB}}) \quad \text{式 2.1.1.1-7}$$

式2.1.1.1-8で算出できる。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SRB}}$ は、

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SRB}\text{SO}_4^{2-}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{iniSO}_4^{2-}} + \Delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}\text{HS-}} \quad \text{式 2.1.1.1-8}$$

として計算し、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ini}\text{SO}_4^{2-}}$ は10‰とした。

計算には塩化物濃度と硫酸濃度および同位体分別の相関性がシフトした2011年以降のデータはベースライン特性からの逸脱が大きいと考え、計算に使用しなかった。計算結果を表2.1.1.1-4に、塩化物濃度との相関性を図2.1.1.1-6Dに示す。帯水層中での微生物により還元された硫酸濃度は~10-50 μM となり、地下水中の硫化水素濃度の幅とほぼ一致した(図2.1.1.1-6A, 表2.1.1.1-4)。

表 2.1.1.1-4 花崗岩帯水層中で計算された微生物の硫酸還元量.

	07M107	07M10	07M30	07M10	07M30	08M12	08M12	09M12	09M12	09M12	10M12	10M12	10M12	10M12
2009, May	-1.0	-4.2	10.3	7.7	20.2									
2009, Nov	4.3	11.1	18.8	21.5	21.9	6.0	4.6	16.3	16.5	20.3				
2010, Oct	6.1		16.1		26.1	2.7		4.2		12.1	49.0	66.8	33.1	35.8

花崗岩を覆う堆積岩下位の地下水年代は放射性炭素 (^{14}C) により 9.3 ka と示されている (Iwatsuki *et al.*, 2005). 花崗岩中では深度が >600 m になると, ^{14}C の放射能が検出限界を下回り, 年代が >50 ka とされる (Iwatsuki *et al.*, 2005). 放射性炭素年代からの滞留時間の幅を 9.3–50 ka とし, 計算された微生物による硫酸還元濃度を 10–50 μM とした場合, 現場硫酸還元速度は 9.3 ka では ~1–5 nM/yr, 50 ka では 0.2–1 nM/yr と求められた. 後者の幅は, これまでに速度が求められた深度 400 m の海洋堆積物 (0.66 nM/yr) (Wang *et al.*, 2008) と南アフリカ金鉱山の深度 4 km の帯水層 (0.22–1.45 nM/yr) (Lin *et al.*, 2006) との値と同程度である.

微生物の硫酸還元が地下水の酸化還元状態を支配している可能性が硫黄の同位体組成の結果により示されたが, 同位体組成は地下水流動場の上流で起きた反応の結果を下流の反応が起きてない領域でも同様の結果になることが知られる. この事実は, 実際の地下水での酸化還元の緩衝能力を誤って評価してしまう危険性を含んでおり, 微生物の現場活性に敏感な化学指標も評価する事が望ましい. 水素 (H_2) は生物代謝において最も利用が容易な還元剤であり, 天然における H_2 は, 現場で進行する呼吸様式を反映して濃度が異なる (Chapelle, 2001). この性質は地下水にも適用可能であり, H_2 はその場で速やかに消費されるため, 下流に上流のプロセスが影響を与えないと考えられている. 理論値およびフィールドにおける測定値から, H_2 濃度は酸素と硝酸呼吸で <0.1 nM, 三価鉄呼吸で 0.1–1 nM, 硫酸呼吸で 1–5 nM, CO_2 呼吸で 5–30 nM であり (Chapelle *et al.*, 2002; Lin *et al.*, 2006), 瑞浪の花崗岩中の地下水の濃度幅は硫酸呼吸の 1–5 nM と整合的である (図 2.1.1.1-7A). したがって, 硫黄の同位体組成と同様に現場地下水中の H_2 濃度の両者から硫酸還元が進行していることが支持された. 2011 年に H_2 濃度が上昇したが, 翌年には 1–5 nM の領域に戻ったため何らかの原因で 2011 年度に H_2 濃度が上昇した可能性が考えられる.

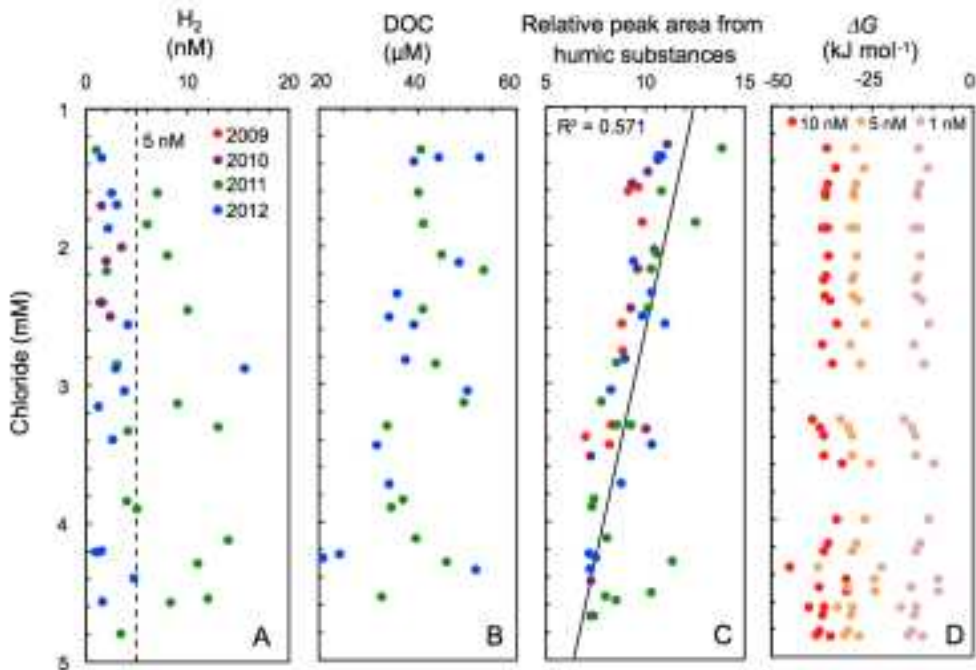


図 2.1.1.1-7 塩化物濃度とエネルギー源の相関性および水素酸化硫酸還元のエネギー収量。

(A) H₂濃度, (B) 溶存有機物濃度, (C) サイズ排除クロマトグラフィーにより半定量された腐植様物質の相対ピークエリア, (D) 現場の物理化学条件を加味した水素酸化硫酸還元反応のギブスエネルギー。

本研究で詳細を調べた地下深部環境における酸化還元緩衝能の一般性や地域性を考察する上で、エネルギー源の起源と供給量を見積もる必要がある。微生物の硫酸還元反応は溶存有機物 (DOC) をエネルギー源とする場合と、H₂ または CH₄ をエネルギー源とする。DOC 濃度は検出限界付近と低く、塩化物濃度との相関性は見られなかった (図 2.1.1.1-7B)。東濃地域の地下水中の腐植様物質を高感度で検出するために確立された手法を用いて (Nagao *et al.*, 2003)、帯水層全体の腐植様物質の半定量測定を行った結果、塩化物濃度と R²=0.571 程度の直線性で相関した (図 2.1.1.1-7C)。この結果は、表層の植生または堆積岩由来の腐植様物質は深層地下水の混合に希釈され、微生物の硫酸還元のエネギーとしては不十分な可能性が高い。深度が増すにつれて濃度が増加する CH₄ が硫酸還元のエネギーとして利用するには、硫酸濃度が 0.5 mM より高いこと (LaRowe *et al.*, 2008)、および H₂ 濃度が 0.1 nM より低い条件であるため、本研究対象の帯水層は両者の制約を満たさないため CH₄ がエネルギー源になっている可能性も低い。したがって、濃度は低い H₂ が硫酸還元菌のエネギー源であると想定される。地下水中の H₂ 濃度は 1-5 nM であり、この H₂ 濃度より低い場合は、硫酸還元菌はエネルギーを獲得できないと考えられる。この最低エネルギー収量を現場の温度・圧力および溶存化学種の活量を加味して計算を行った。水素酸化硫酸還元反応式を



と想定して、現場ギブスエネルギーを (ΔG) を

$$\Delta G = \Delta G^0(T, P) + R \times T \times \ln Q \quad \text{式 2.1.1.1-10}$$

として計算した。ここで $\Delta G^0(T, P)$ は現場の温度・圧力条件のギブスエネルギー、 R を気体定数、 T を地下水温度、および Q を反応物と生成物の活量積とした。 $\Delta G^0(T, P)$ は SUPCRT92

software package (Johnson *et al.*, 1992) を用いて計算し、反応物と生成物の活量は Geochemist's Workbench software package (Bethke, 1992) を用いて計算した。H₂ 濃度が 1 nM の場合は、エネルギー収量が平均 -14 kJ/mol であり (図 2.1.1.1-7D)、表層堆積物で知られる最低エネルギー収量の -23 kJ/mol (Hoehler *et al.*, 1998) と比べて小さい値となった。5 nM または 10 nM の H₂ 濃度では、平均 -29 kJ/mol と -36 kJ/mol と最低エネルギー収量を上回るため、硫酸還元反応は進行すると解釈できる。特に 2011 年に見られた H₂ 濃度の上昇は、明らかに現場で硫酸還元反応を促進する影響を与え得る。

継続的に硫酸還元反応が持続するには、H₂ の帯水層への流入フラックスが必要である。瑞浪超深地層研究所から 33 km 北東に位置する花崗岩の破碎帯が地表に露出する地点では、大気への強い H₂ の流出フラックスが観測されている (Niwa *et al.*, 2011)。図 2.1.1.1-2 に示した様に、瑞浪超深地層研究所の地下施設には垂直な断層が交差しており、地下深部で生成した水素を帯水層に供給している可能性が考えられる。深い水素の起源としては、高温状態の C-H-O-S 系で生成されるプロセスが知られる (Apps and Kamp, 1993)。深部からのガスフラックスの根拠として、マントル由来の ³He が用いられる。瑞浪超深地層研究所の周辺の深層掘削調査で、³He に富む地下水が報告されている (Morikawa, 2004)、地下施設の掘削孔からもマントル由来の ³He に富む地下水が採取された (図 2.1.1.1-8、表 2.1.1.1-5)。したがって、深部由来の水素がエネルギー源として硫酸還元反応が継続的に進行したと解釈される。

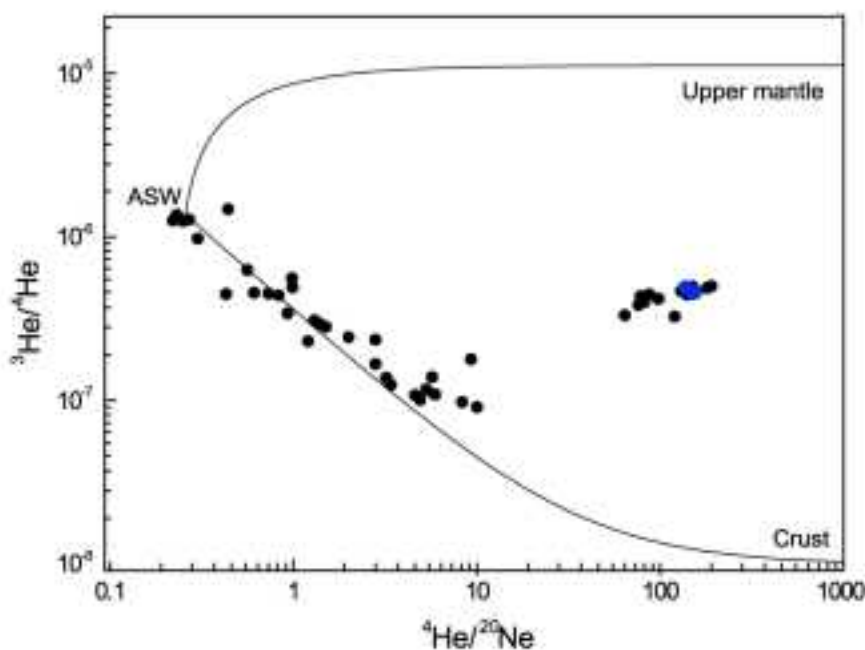


図 2.1.1.1-8 地下水試料中の ³He/⁴He と ⁴He/²⁰Ne の相関。

黒丸は東濃地域での先学研究値 (Hasegawa *et al.*, 2010) を、青丸は本研究で地下施設の掘削孔から採取された地下水の分析値である。実線は air saturated water (ASW) とマントル上部 (upper mantle) 間と ASW と地殻間の混合曲線を示す。

表 2.1.1.1-5 地下水中の希ガス濃度と同位体組成.

	^3He ($10^{-11}\text{cm}^3\text{STP/gH}_2\text{O}$)	^4He ($10^{-11}\text{cm}^3\text{STP/gH}_2\text{O}$)	^{20}Ne ($10^{-11}\text{cm}^3\text{STP/gH}_2\text{O}$)	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (10^{-3})	$^3\text{He}/^{20}\text{Ne}$
09MI20-1 (2012, Nov)	2.78	6.35	4.23	0.454 ± 0.005	150
09MI20-3 (2012, Nov)	2.14	4.65	3.00	0.460 ± 0.007	155
09MI26-5 (2012, Nov)	1.99	4.03	2.94	0.493 ± 0.011	137

2) 溶存ガスモニタリング

地下水中の溶存ガス組成は地下水中の酸化還元状態を決める主要要素であり、地下水系における微量元素の挙動を左右する。特に嫌気的環境である深部地下水中には、水素 (H_2) やメタン (CH_4) といった強還元的なガス成分の挙動が重要である。しかしながら、これらのガス成分は、岩石-微生物-水の相互作用により生成・分解されることから、この挙動を理解することは容易ではない。特に堆積岩と比較して、有機物が乏しい結晶質岩環境では、岩石圏との相互作用の占める比重が高くなると考えられるが、資源科学的な観点から多くの研究が進められている堆積岩と比較して、結晶質岩環境の研究はほとんど進展していないのが国際的な状況である。

CH_4 や H_2 といったガス成分の起源推定や挙動の把握には安定同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$, δD) が有用な指標となることが知られている (Schoell, 1980 ; Whiticar *et al.*, 1986 ; Burke *et al.*, 1988 ; Hornibrook *et al.*, 1997)。本研究では瑞浪超深地層研究所地下実験施設における地下水中の溶存ガス成分である全炭酸, CH_4 , H_2 について、その安定同位体組成の定量を通じて、これらのガス成分の挙動を明らかにすることに挑戦したのでその結果を報告する。なお、地下水中の溶存ガスに関する研究は未踏の分野であり、研究の多くは科学的な議論に利用可能なレベルの試料採取方法および分析法の開発に費やされてきたが、その詳細は高度に専門的になるため省略し、分析結果を中心に記述する。

・定期地下水モニタリングから得られたガス成分の鉛直分布の概略

2009年より瑞浪超深地層研究所地下実験施設の主立孔に100mごとに設けられた水平方向のボーリング孔である07MI07号孔(深度200m)、09MI20号孔(深度300m)において、区間ごとに地下水中溶存全炭酸(TIC)およびメタンの観測を開始した。さらに2011年からは主立孔のより深部に設けられた10MI26号孔(深度400m)においても同様の観測を開始し、一年に1回または2回の頻度で行っている。また、主立孔建設の影響を評価するために主立孔から離れた場所に設けられた水平方向のボーリング孔09MI21号孔(深度300m)においても2009年より同様の観測を行った。さらに、より深層の試料を得るために2009年と2012年に主立孔近傍に設置された鉛直方向のボーリング孔MIZ1(深度648mおよび1,150m)において、揚水された深部地下水試料を用いて同様の項目を観測した。採水は採水チューブの先にクイックコネクツを介して25ゲージの針を取り付け、リン酸入りの真空バイアル瓶に直接針を突き刺し10ml程度の試料を採取した。その日のうちに実験室に持ち帰り、減圧状態である真空バイアル瓶のヘッドスペースに超高純度ヘリウムを1気圧になるまで導入し、分析まで室温暗所にて保管した。

表2.1.1.1-6にこれまで得られた各深度の全炭酸およびメタン(CH_4)の濃度とその $\delta^{13}\text{C}$ 値の平均値を示す。また図2.1.1.1-9に全炭酸の濃度および $\delta^{13}\text{C}$ 値の鉛直分布、図2.1.1.1-10にメタン(CH_4)の濃度および $\delta^{13}\text{C}$ 値の鉛直分布を示した。

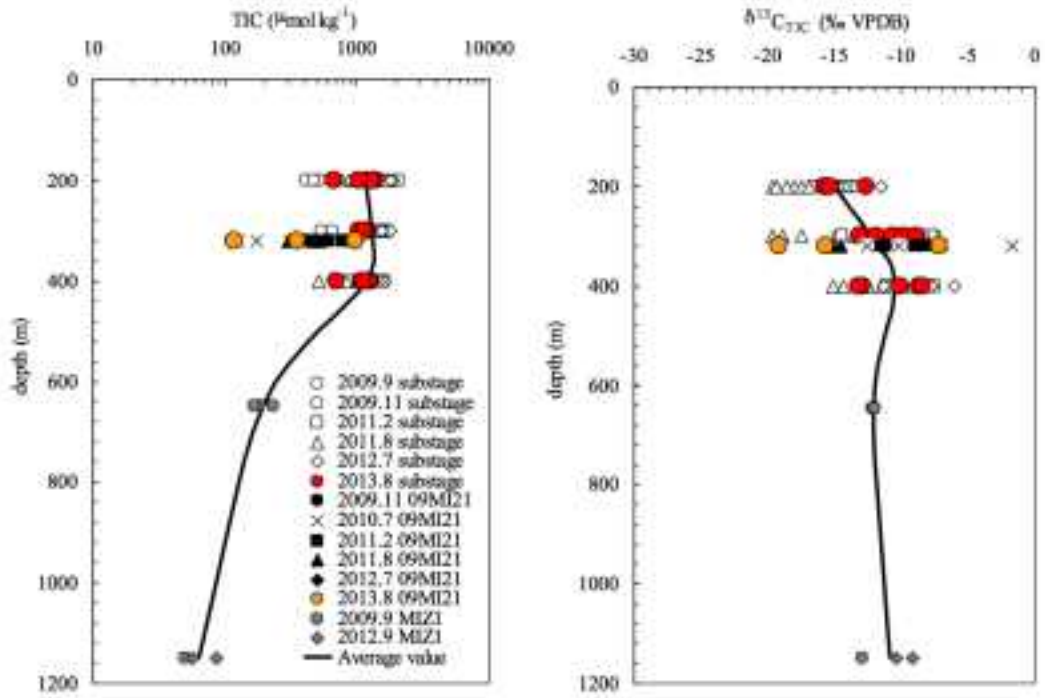


図2.1.1.1-9 主立孔（07MI07号孔，09MI20号孔，10MI26号孔），ボーリング孔（MIZ1），09MI21号孔における、各深度の地下水に含まれる全炭酸の濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の鉛直分布。

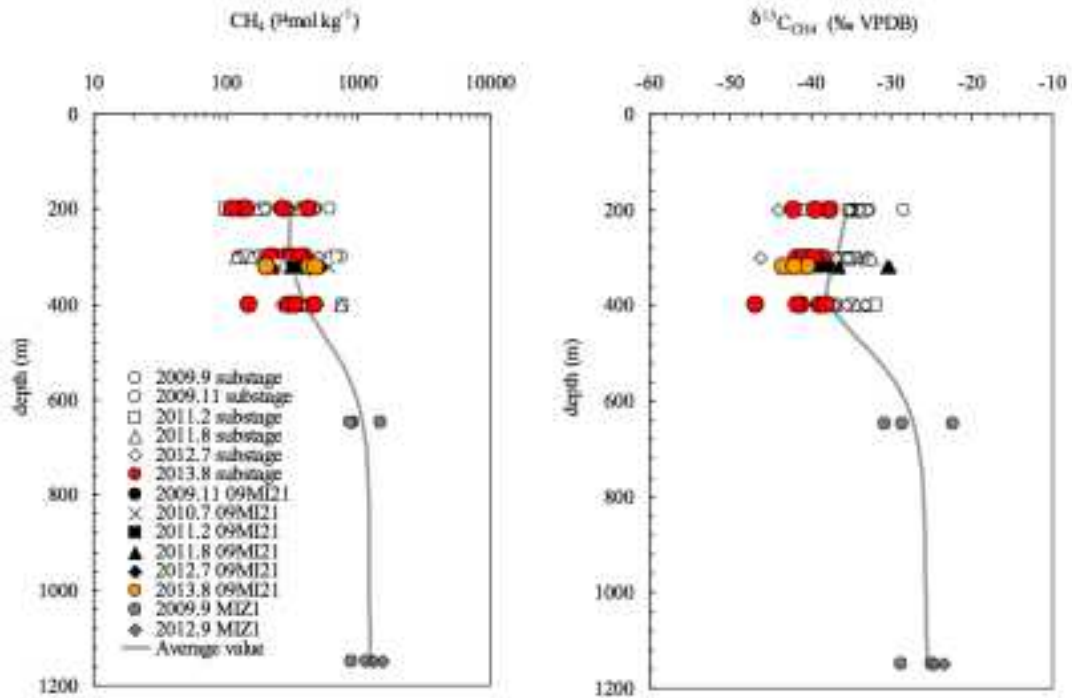


図2.1.1.1-10 主立孔（07MI07号孔，09MI20号孔，10MI26号孔），ボーリング孔（MIZ1），09MI21号孔における各深度の地下水に含まれるメタンの濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の鉛直分布。

表2.1.1.1-6 主立孔（07MI07号孔，09MI20号孔，10MI26号孔），ボーリング孔（MIZ1），09MI21号孔における各深度の地下水に含まれる全炭酸の濃度， $\delta^{13}\text{C}$ 値，メタンの濃度， $\delta^{13}\text{C}$ 値の分布（各深度における4年間の平均値）。

Station	Depth m	TIC	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC}}$	CH_4	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$
		$\mu\text{mol kg}^{-1}$	‰ VPDB	$\mu\text{mol kg}^{-1}$	‰ VPDB
07MI07	200	1168 ±424	-15.0 ±2.2	311 ±159	-35.5 ±3.1
09MI20	300	1306 ±306	-12.4 ±3.1	308 ±168	-36.7 ±3.3
10MI26	400	1194 ±294	-10.5 ±2.4	399 ±147	-37.7 ±3.4
MIZ1	648	194 ±34	-12.0 ±0.1	1085 ±330	-27.3 ±4.4
MIZ1	1150	64 ±19	-10.8 ±1.9	1226 ±276	-25.5 ±2.3
09MI21	300	458 ±255	-10.7 ±4.3	378 ±103	-39.6 ±3.8

瑞浪超深地層研究所地下実験施設および周辺域における深層地下水はメタンに富み，主立孔の200～300 m付近でも $300\mu\text{mol kg}^{-1}$ 程度を示し，より深層において $1,200\mu\text{mol kg}^{-1}$ 程度のより高い濃度を示した。一方，全炭酸はメタンとは明瞭な逆相関を示し，主立孔の200～300 m付近では $1,200\mu\text{mol kg}^{-1}$ 程度を示し，より深層において数 $10\mu\text{mol kg}^{-1}$ 程度の低濃度を示した。またメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は深度方向に $-36 \sim -26$ ‰ VPDB と徐々に増加する傾向を示し，全炭酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値も深度方向に $-15 \sim -11$ ‰ VPDB と徐々に増加する傾向を示した。全炭酸とメタンとの間では濃度が逆相関し， $\delta^{13}\text{C}$ が正の相関を示すことから，両者の間で炭素の収支が成り立っている可能性がある。これを確認するために，表2.1.1.1-7に各深度における全炭酸とメタンを合わせた全炭素の濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す。

表2.1.1.1-7 主立孔（07MI07号孔，09MI20号孔，10MI26号孔），ボーリング孔（MIZ1），09MI21号孔における炭酸塩とメタンの濃度の総和と加重平均した $\delta^{13}\text{C}$ 値の鉛直分布。

Station	Depth m	TIC+CH ₄	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TIC+CH}_4}$
		$\mu\text{mol kg}^{-1}$	‰ VPDB
07MI07	200	1479 ±453	-19 ±8
09MI20	300	1614 ±350	-17 ±6
10MI26	400	1593 ±328	-17 ±6
MIZ1	648	1279 ±331	-25 ±10
MIZ1	1150	1290 ±276	-25 ±8
09MI21	300	835 ±275	-24 ±10

全炭酸とメタンを合わせた全炭素（TIC+CH₄）の濃度， $\delta^{13}\text{C}$ 値はおおむね深度方向にほぼ一定であることがわかった。このことから，有機物由来の全炭酸が，何らかの反応（微生物活動など）によってメタンへと還元されている可能性があると考えられた (Lansdown *et al.*, 1992 ; Hansen *et al.*, 2001)。ただし，厳密には深度方向に弱冠ながら全炭素（TIC+CH₄）が減少しており，全炭酸のメタンへの還元以外に何らかの全炭酸もしくはメタンの除去反応も同時進行していることも明らかになった。

全炭酸のメタンへの還元過程の有無を検証するため，しばしば天然ガスなどにおいて，高濃度のメタンとともに検出されるエタンやプロパンなどの他の炭化水素について，各ボーリング孔における存在量を定量化した。平均値を表2.1.1.1-8に示す。

表2.1.1.1-8 主立孔（07MI07号孔，09MI20号孔，10MI26号孔），09MI21号孔における地下水に含まれるエタンの濃度、 $\delta^{13}\text{C}$ 値とプロパンの濃度。

Station	Depth m	ethane		$\delta^{13}\text{C}_{\text{ethane}}$		propane	
		nmol kg ⁻¹		%o VPDB		nmol kg ⁻¹	
07MI07	200	13.6	±5.5	-22	±1	0.7	0.2
09MI20	300	12.9	±5.0	-24	±2	0.6	0.1
10MI26	400	22.2	±12.4	-23	±3	0.5	0.1
09MI21	300	198.0	±129.1	-36	±5	10.5	8.4

エタンとプロパンの濃度はメタンに比べ 10⁻⁵ 以下のオーダーであり、極めて低濃度であった。天然ガス中のメタンの起源を細菌起源と熱分解起源に分類するための手法として、しばしばメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値とメタン/(エタン+プロパン)比（メタンインデックス）が用いられる (Schoell, 1980) (Whiticar *et al.*, 1986;Whiticar, 1999)。図 2.1.1.1-11 にメタンインデックスによるメタンの起源の分類と 07MI07 号孔，09MI20 号孔，10MI26 号孔，09MI21 号孔における結果を示す。

07MI07 号孔，09MI20 号孔，10MI26 号孔，09MI21 号孔のいずれの結果も，典型的な微生物起源，あるいは熱分解起源とはならず，さらに両者の単純な混合でも説明できないことが分かった。このため，深層地下水中のメタンの起源について考えられるシナリオは，①微生物による炭酸還元によりメタンを生じる際に，高い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す基質（全炭酸）からメタンが生じた，②微生物起源のメタンの一部が酸化分解反応を受けた，③熱分解起源で生じたメタンを含む炭化水素類から，選択的なエタン，プロパンの除去が進行した，といった3つの可能性が考えられる。しかし，エタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値が特に異常な値を示していないことから（表 2.1.1-8），③の可能性は低いと考えられ，先に述べた全炭酸とメタンの関係からも，①もしくは②の可能性が高いと考えられる。

そこで，メタンの起源をさらに深く検証するために，メタンの水素安定同位体比（ δD 値）に着目し定量手法を開発した。表 2.1.1.1-9 に表 2.1.1.1-6 に示したメタン（CH₄）の濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値とともに各深度におけるメタンの δD 値の平均値を示す。

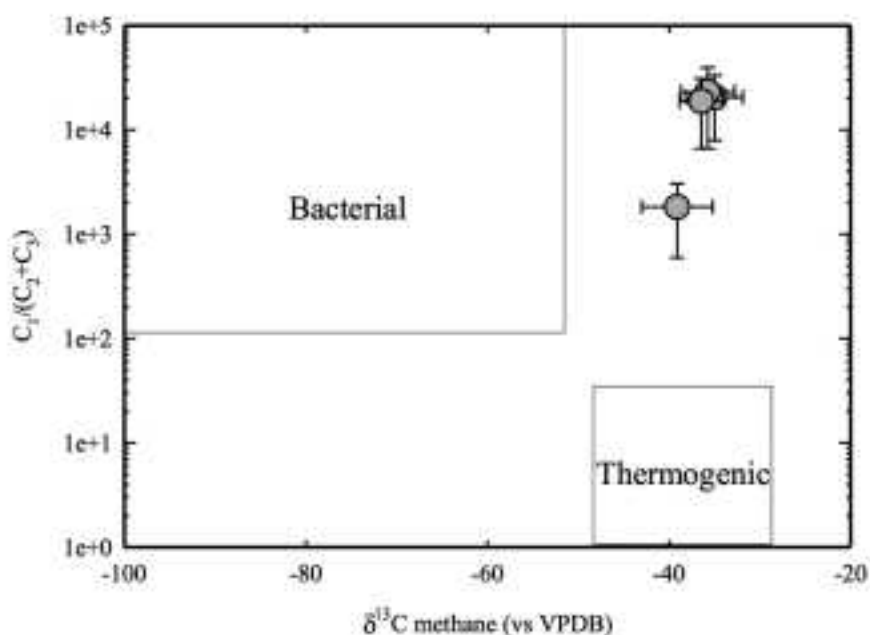


図 2.1.1.1-11 メタンインデックスとメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値によるメタンの起源の分類。

表2.1.1.1-9 主立孔 (07MI07号孔, 09MI20号孔, 10MI26号孔), ボーリング孔 (MIZ1), 09MI21号孔における各深度の地下水に含まれるメタンの濃度, $\delta^{13}\text{C}$ 値, δD 値の鉛直分布.

Station	Depth m	CH ₄		$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$		$\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$	
		$\mu\text{mol kg}^{-1}$		‰ VPDB		‰ VSMOW	
07MI07	200	311	±159	-35.5	±3.1	-122	±23
09MI20	300	308	±168	-36.7	±3.3	-131	±23
10MI26	400	399	±147	-37.7	±3.4	-135	±12
MIZ1	648	1085	±330	-27.3	±4.4	-135	±2
MIZ1	1150	1226	±276	-25.5	±2.3	-127	±5
09MI21	300	378	±103	-39.6	±3.8	-149	±17

まず, メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値, δD 値の相互の関係を使ってメタンの起源を考察した (Schoell, 1980 ; Whiticar *et al.*, 1986). 図 2.1.1.1-12 にメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値と δD 値によるメタンの起源分類と主立孔サブステージ (07MI07 号孔, 09MI20 号孔, 10MI26 号孔), MIZ1, 09MI21 号孔におけるメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値と δD 値を示す. その結果, $\delta^{13}\text{C}$ 値および δD 値は典型的な熱分解起源のメタンと同じ値を示した. しかし, これは先に述べたように, 共存するエタン (C₂H₆)・プロパン (C₃H₈) の濃度が極めて低いため, 矛盾した結果である.

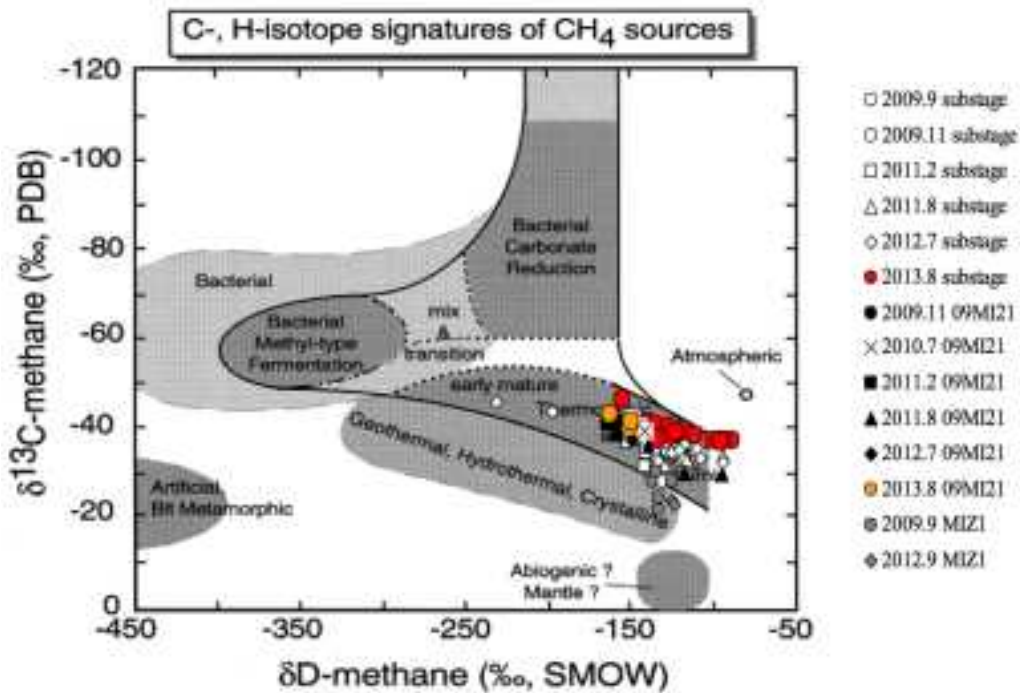


図 2.1.1.1-12 メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値と δD 値の関係.

そこで, 次にメタンの δD 値の鉛直分布を検討した (図 2.1.1-13). メタンの δD 値の鉛直分布は, $\delta^{13}\text{C}$ 値のような変化を示さず, 誤差の中で均一な値を示すことが分かった. これは②のメタン酸化の可能性に否定的で, ①によってメタンの高い $\delta^{13}\text{C}$ 値が説明できる可能性が高いことを示唆している.

シナリオ①について, 典型的な炭酸還元反応由来のメタンの例として海底堆積物の間隙水中のメタンが挙げられる. 海底堆積物は有機物に富み, 全炭酸濃度は数 $10\mu\text{mol kg}^{-1}$ に達し, $\delta^{13}\text{C}$ 値も有機物

由来の -25 ‰ VPDB に近い値を示す。このような場で生じるメタンは全炭酸から数 10% 低い、 -65 ‰ VPDB 以下の非常に低い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す。しかしながら、その結果として全炭酸が枯渇したさらに深部 ($1,000\text{m}$ 以深) の堆積物中では全炭酸、メタンともに高い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示すことがある。本研究における全炭酸濃度は海洋堆積物の 10^{-2} 以下のオーダーであるため、全炭酸が海底堆積物より枯渇しやすく、高い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示す全炭酸から高い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示すメタンが生成した、と考えると矛盾はない。しかしながら、炭酸還元によるメタン生成には、生じるメタンより多い水素 (H_2) が必要であり、 H_2 の起源について疑問が残る。地下水モニタリングで得られた地下水中の H_2 濃度は数～数百 nmol kg^{-1} であり、メタンと比較して 10^{-3} から 10^{-6} 程度低い値であるため、メタン生成を量的に説明できる存在量が見つかっていない。炭酸還元によるメタン生成を説明するためには、 H_2 生成機構があるかどうかについても確かめる必要がある。

シナリオ②について、 $\delta^{13}\text{C}$ 値だけではなく、 δD 値も絶対値としてはある程度高い値を示していることから、微生物による酢酸発酵経路で、元々低い $\delta^{13}\text{C}$ 値および δD 値を示すメタンが生じた後、酸化分解反応を受けた結果、高い $\delta^{13}\text{C}$ 値および δD 値を示すメタンが残った可能性がある。微生物活動によるメタンの酸化分解過程における分別係数として炭素で $-11.9 \sim -35.7\%$ 、水素で $-93 \sim -320\%$ の値が実験的に求められており、炭素に比べて水素が 3.2 から 17.3 倍大きく変化することが確かめられている (Coleman *et al.*, 1981 ; Kinnaman *et al.*, 2007 ; Powelson *et al.*, 2007 ; Holler *et al.*, 2009 ; Feisthauer *et al.*, 2011 ; Rasigraf *et al.*, 2012)。一般的に微生物による酢酸発酵由来によるメタンは非常に低い同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{-methane}} = -60 \sim -70\%$ VPDB, $\delta\text{D}_{\text{-methane}} = -300 \sim -350\%$ VSMOW) を示すが、メタン酸化の際の同位体分別効果により炭素で $20 \sim 40\%$ 、水素で $150 \sim 200\%$ 、高い値に変化したものと考えればすべてを矛盾なく説明できる可能性がある。しかしながら、酢酸の存在量は数 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 以下と少ない点、メタン酸化では $\delta^{13}\text{C}$ 値と δD 値が正の相関を示し、 δD 値が $\delta^{13}\text{C}$ 値よりも大きく変動することが予想されるが、実際の鉛直分布はむしろ δD 値の変動が小さい点、などからシナリオ②のメタン酸化の可能性は否定できないが、それだけではすべてを矛盾なく説明することが出来ない。特異的な同位体組成をすべて矛盾なく説明するには、さらに別のことを考える必要があるかもしれない。例えば、地下環境における非常に長いタイムスケールによって、十分な低温においてもメタンの δD 値が周辺の水との間で同位体交換平衡に達している可能性を検討する必要があるかもしれない。

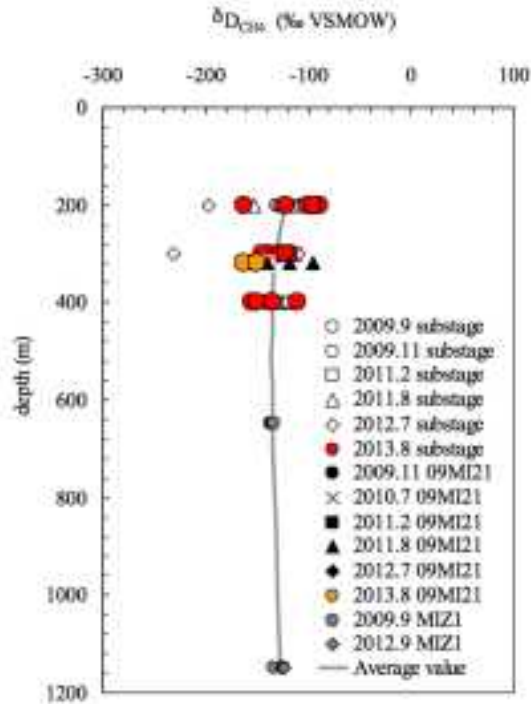


図2.1.1.1-13 主立孔（07MI07号孔，09MI20号孔，10MI26号孔），ボーリング孔（MIZ1），09MI21号孔における各深度の地下水中に含まれるメタンの δD 値の鉛直分布。

いずれにしても定期モニタリングだけではメタンの起源，挙動を把握しきれないため，今年度はメタンの生成・分解ポテンシャルを測るため，地下水試料を長期間培養し，メタンの濃度と同位体比について観測し，メタンの生成・分解によるわずかな変動の検出を試みた。

・定期地下水モニタリングにおけるガス成分の時間変化

瑞浪超深地層研究所地下実験施設における深層地下水では，研究坑道の掘削に伴い浅部に存在する低塩化物イオン濃度の地下水が深部に存在する高塩化物イオン濃度の地下水に混合することで全体の水質分布が変化したことが指摘されている。このような主要イオン成分に見られた水質分布変化は，ガス成分である地下水中溶存全炭酸（TIC）およびメタンの濃度および同位体組成の分布にも影響を与える可能性があるため検討を行った。図2.1.1.1-14～18に各ボーリング孔（07MI07号孔，09MI20号孔，09MI21号孔，10MI26号孔）における全炭酸濃度とその $\delta^{13}C$ 値，メタンの濃度， $\delta^{13}C$ 値と δD 値の経年変化を示す。なお，ボーリング孔名に続く数字はパッカーによって区切られた区間を示す。

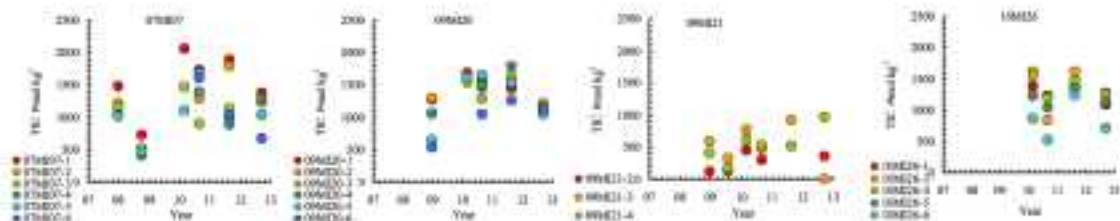


図2.1.1.1-14 各ボーリング孔における全炭酸（TIC）濃度の時間変化。

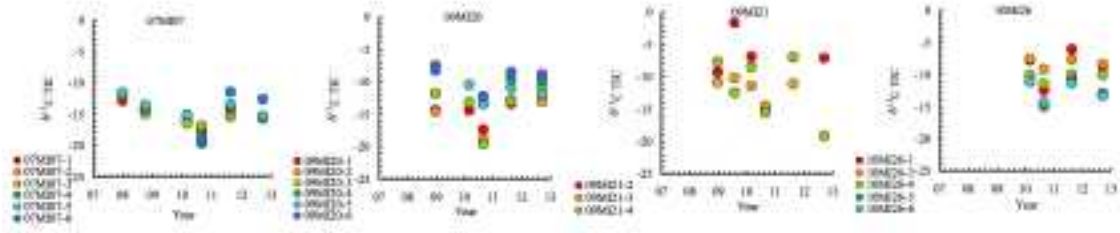


図 2.1.1.1-15 各ボーリング孔における全炭酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値の時間変化.

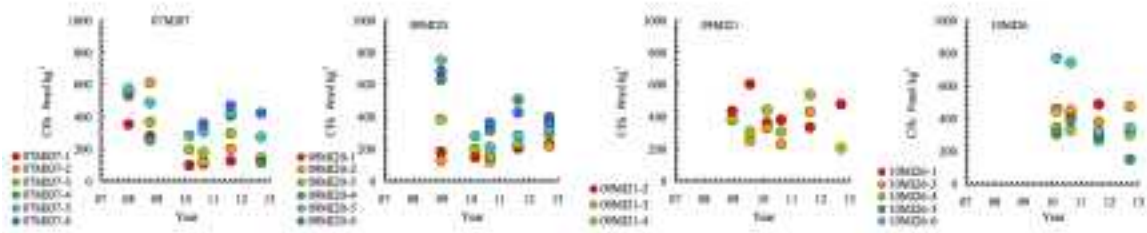


図 2.1.1.1-16 各ボーリング孔におけるメタン濃度の時間変化.

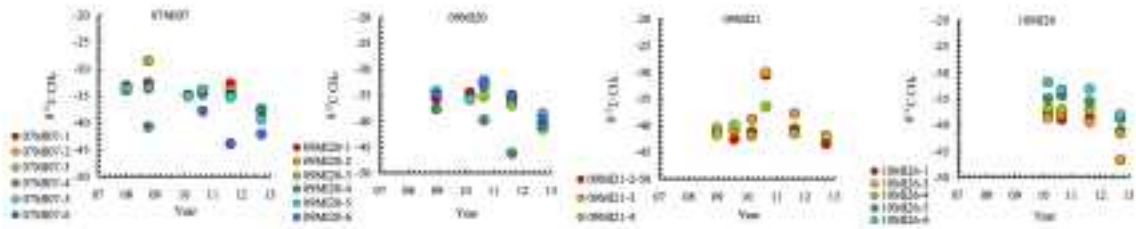


図 2.1.1.1-17 各ボーリング孔におけるメタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の時間変化.

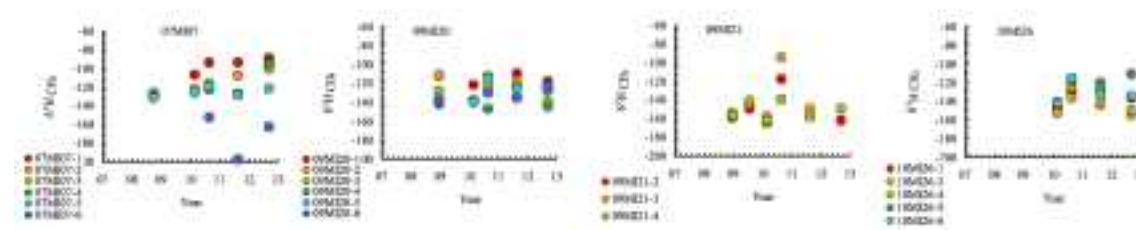


図 2.1.1.1-18 各ボーリング孔におけるメタンの δD 値の時間変化.

2008 年から観測を始めた地下水中の溶存全炭酸（TIC）およびメタンの時間変化を大まかに捉えると、2011 年頃までは主立孔に位置する 07MI07 号孔および 09MI20 号孔では時間とともに全炭酸濃度が増加し、メタン濃度が減少する傾向が観測された。またこれらの場所では全炭酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値にも時間とともに低下傾向が観測された。一方、2011 年以降についてはそれまでに比べ変化が小さくなったものの、むしろ逆の傾向、全炭酸濃度に減少傾向が見られ、メタン濃度にわずかな増加傾向が観測された。2011 年以降の全炭酸・メタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値には明瞭な時間変化は見られなかった。2010 年から観測を開始した 10MI26 号孔では、全炭酸濃度とその $\delta^{13}\text{C}$ 値にはこれまでのところ有意な経時変化は確認できなかったが、メタン濃度とその $\delta^{13}\text{C}$ 値には減少傾向が観測された。一方、主立孔から離れた 09MI21 号孔では全炭酸濃度は低いまま推移し、メタン濃度とその $\delta^{13}\text{C}$ 値にもこれまでのところ有意な時間変化は確認できなかった。また、観測期間を通じてメタンの δD 値にはいずれのボーリング孔においても明瞭な時間変化は見られなかった。MIZ1 において得られた深部地下水について 2009 年から 2012 年の間には全炭酸濃度、メタン濃度、それらの同位体組成に特段の変化は見

られなかった。

前述の全炭酸およびメタン濃度の鉛直分布（図2.1.1.1-9および10）から、浅部では比較的全炭酸濃度が高くメタン濃度は低いため、07MI07号孔および09MI20号孔において2011年頃で観測された時間変化や、10MI26号孔においてここ3年で観測された時間変化は、主立孔建設に伴う浅部からの地下水の流入が原因と考えられる。全炭酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値の傾向はこれをサポートし、浅部の低 $\delta^{13}\text{C}$ 値の全炭酸の流入によって、2011年頃まで07MI07号孔および09MI20号孔では全炭酸の $\delta^{13}\text{C}$ 値が低下していると考えられる。これらの傾向は塩化物イオンの変化と対応し、07MI07号孔および09MI20号孔では塩化物イオン濃度が継続的に低下する傾向を示し、浅部から低塩化物イオン濃度の地下水が流入していると考えられている。結果としてガス成分にも主要イオン成分と同様に浅部地下水流入の影響が強く反映されていることが明らかになった。また主立孔から離れた09MI21号孔ではメタン濃度とその $\delta^{13}\text{C}$ 値には減少傾向が観測されたことから、主立孔に設置された他のボーリング孔よりも影響が小さいものの、浅部地下水流入の可能性はある。

そこで、より詳しくガス成分に対する地下水混合の影響を検討するため、各観測時におけるメタン濃度と主要成分である塩化物イオン濃度とを比較した。図2.1.1.1-19にメタン濃度と塩化物イオン濃度の関係を示す。

いずれのボーリング孔（07MI07号孔、09MI20号孔、09MI21号孔、10MI26号孔）においても、メタン濃度と塩化物イオン濃度の間には直線的な関係が見られた。これはメタン濃度、塩化物イオン濃度がともに高濃度の地下水（少なくともメタン濃度 $800\ \mu\text{mol kg}^{-1}$ 以上、塩化物イオン濃度 $300\ \text{mgL}^{-1}$ 以上）と、両者ともにほとんど含まない低濃度の地下水が単純混合していることを示している。09MI21号孔ではメタン濃度に有意な経時変化は確認できなかったものの、メタン-塩化物イオン間には有意な直線関係が見られることから、各成分の分布やその変化に地下水の混合の影響が強く反映されていることが明らかになった。これは深度400mに位置する10MI26号孔においてもトリチウムが全区間から検出され、少なくとも深度400mまでは地表水のような浅層の地下水の浸透が予想される結果と整合的である。

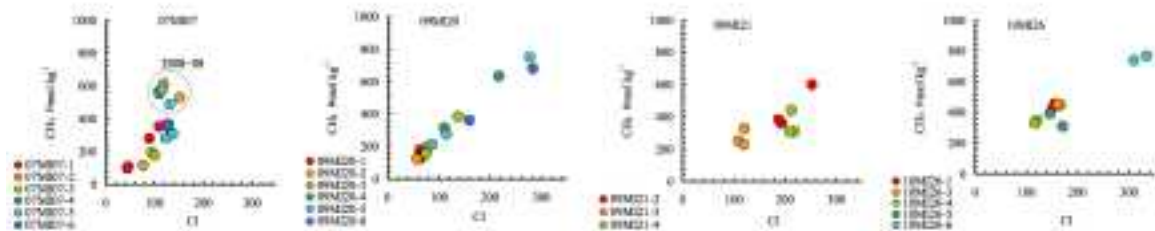


図2.1.1.1-19 各観測時におけるメタン濃度と塩化物イオン濃度の関係。

ただし、より詳細に解析すると、07MI07号孔では直線的な関係から有意に外れる点が観測された（図2.1.1.1-19中の点線で囲んだ点）。これは2008年から2009年に区間2から5において観測された地下水に限られる。これらの点が直線関係から上側に外れることから、他の点で観測されている地下水混合とは異なる、よりメタン濃度の高い地下水が混入したことを反映しているものと考えられる。この時期は07MI07号孔において塩化物イオン濃度が一時的に上昇した時期に一致し、深部地下水の上昇“upconing”を反映した結果と考えられている（水野ほか、2013）。立孔から最も遠い区間1においてのみメタン濃度の上昇が有意でなかったことも、塩化物イオン濃度の挙動と一致している（水野ほか、2013）。深部の極めてメタンに富んだ地下水が上昇した結果、一時的に高いメタン濃度を示したと考えられる。

3) まとめと今後の課題

精密調査で想定される地下施設からの調査により、詳細な生物化学特性の把握が可能である。また、経時変化の測定によりベースライン特性と地下施設建設の影響が区別できることが明らかになった。特に経時変化が見られた項目について、さらに長期的な観測により、擾乱の回復に関する将来予測を行う上で必要な、データ取得が可能になるか検討を要する。

2.1.1.2 原位置条件における微生物代謝活動の定量化

地球化学および生物化学的指標から、微生物による代謝活動および地下水水質の形成過程の推定が可能であることを2.1.1.1で示した。次の課題として、微生物学的な手法を用いた代謝様式の検証と影響を数値計算するための入力パラメータの取得である。具体的には、水素をエネルギー源とした硫酸還元活性の有無と、この異化的代謝活動に伴われる反応速度に関連するパラメータである半飽和定数と最大基質消費速度を明らかにする必要がある。特にガス態の基質に依存する場合、圧力がガス態化合物の溶解度に与える影響が大きいため、現場の圧力条件を再現した活性を測定することが重要である。以上のことを踏まえて、常圧と高压培養実験条件下における硫酸還元活性を異なる水素濃度で測定した。

1) 常圧条件での硫酸還元活性の評価

常圧での活性測定は瑞浪超深地層研究所09MI20号孔区間2(以下20-2)と09MI20号孔区間4(以下20-4)から採取した地下水をメンブレンフィルターでろ過し、フィルターろ液を使って微生物濃縮懸濁液を作成した。濃縮率は20-2で119倍、20-4で19倍となっている。懸濁液に硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)と炭酸水素ナトリウムナ(NaHCO_3)を加えて基質濃度を調整してから培養容器に封入し、アルゴンと水素の混合ガスでパージすることで酸素を除去した。

20-2は原位置の炭酸イオン濃度が約 $1,000\mu\text{M}$ で硫酸イオン濃度が $188\mu\text{M}$ であるが、 Na_2SO_4 を添加することで、硫酸イオン濃度を原位置状態、 $+100\mu\text{M}$ 、 $+200\mu\text{M}$ と三種類に調整して実験を行った。 NaHCO_3 は添加しなかった。20-4は原位置の炭酸イオン濃度が約 $1,100\mu\text{M}$ で硫酸イオン濃度が $115\mu\text{M}$ であるが、 NaHCO_3 を添加することで、炭酸イオン濃度を原位置状態、 $+70\mu\text{M}$ 、 $+140\mu\text{M}$ と三種類に調整し実験を行った。どちらも気層部分は水素濃度0.001%、0.003%、0.01%、0.1%、1%、5%と異なるArベースの混合ガスを用いてパージしている。また同条件の実験は二重で行い、ネガティブコントロールとして水素濃度0%の条件と、ろ液のみの条件も一重の実験を行った(表2.1.1.2-1)。

表 2.1.1.2-1 常圧培養実験でサンプルリスト。

20-2	n	H ₂ (%)	SO ₄ (μM)	HCO ₃ (μM)	20-4	n	H ₂ (%)	SO ₄ (μM)	HCO ₃ (μM)
1	2	5	+0		1	2	5	+0	
2	2	1							
3	2	0.1							
4	2	0.01							
5	2	0.003							
6	2	0.001							
7	2	5	+100	+0	7	2	5	+0	
8	2	1							
9	2	0.1							
10	2	0.01							
11	2	0.003							
12	2	0.001							
13	2	5	+200		13	2	5	+70	
14	2	1							
15	2	0.1							
16	2	0.01							
17	2	0.003							
18	2	0.001							
19	1	0	-		19	1	0	+0	
20	1	5							
					20	1	5		

硫酸還元速度は、硫化水素濃度を経時的に測定することにより求めた。測定方法はシリンジと注射針（テルモ製）でバイアルビン内の培養液を 1ml 採取し、あらかじめ 5μL の 1M 酢酸亜鉛溶液を入れた容器に速やかに移し硫化水素を固定する。固定後に硫化物測定試薬 1 および 2 (HACH) を 500μL ずつ加え発色反応を行った。吸光光度計 (DR3900, HACH, 定量限界:1μg/L) および装置に組み込まれている硫化物測定プログラムを用いて、硫化物濃度を測定した。20-2 の測定結果を図 2.1.1.2-1 に、20-4 を図 2.1.1.2-2 に示す。まず硫酸濃度と水素濃度を変化させた 20-2 を用いた測定では、11 日までのわずかな硫化物の生成が検出されたが、炭酸濃度と水素濃度を変化させた 20-4 を用いた測定では、中程度と高程度の炭酸濃度において、比較的高い硫化水素の生成と 11 日以降の持続が認められた。20-2 の培養実験は硫酸濃度を 3 条件に設定したが、硫酸濃度が中程度の +100μM のときに硫化物生成量が高くなる傾向を示した。最も高い活性が予想された水素濃度 5% では硫化水素の生成量が低く、0.1%, 1%, 0.01% の順で硫化物生成量が高い傾向にあり、水素濃度が 0% の時は硫化水素の生成が全くなかった。炭酸濃度を変化させた 20-4 の実験は、水素濃度については、0.01%, 0.003%, 0.001% の条件で硫化水素生成量が高く、水素濃度が 5% や 1% と高い条件においては、硫化水素生成量は比較的低かった。また、20-2 と同様に、水素濃度が 0% の時は硫化水素の生成が認められなかったため、水素をエネルギー源とした硫酸還元代謝が起きていることを支持した。気層中の水素濃度が 0.01% の場合、溶存水素濃度は 0.23μM 程度で (Wiesenburg and Guinasso, 1979), 原位置環境で水素濃度が最も高いケース (約 0.001–0.1μM) よりも高い。通常の培養菌株では一般的に水素濃度が上昇するとともに活性が高くなる傾向を示し、そこから半飽和定数と最大気質消費速度を求めて硫酸還元反応を特徴づけるが、今回の実験ではこれと異なり、硫酸還元菌が低水素濃度に適応した可能性が示唆された。

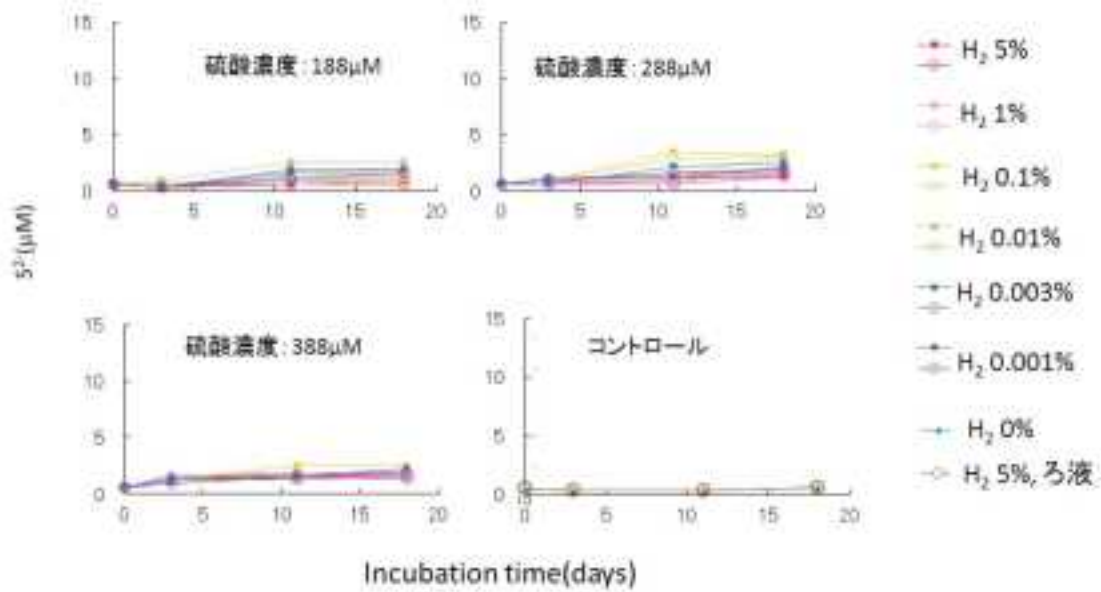


図 2.1.1.2-1 常圧条件での硫化水素生成 (20-2 区間).

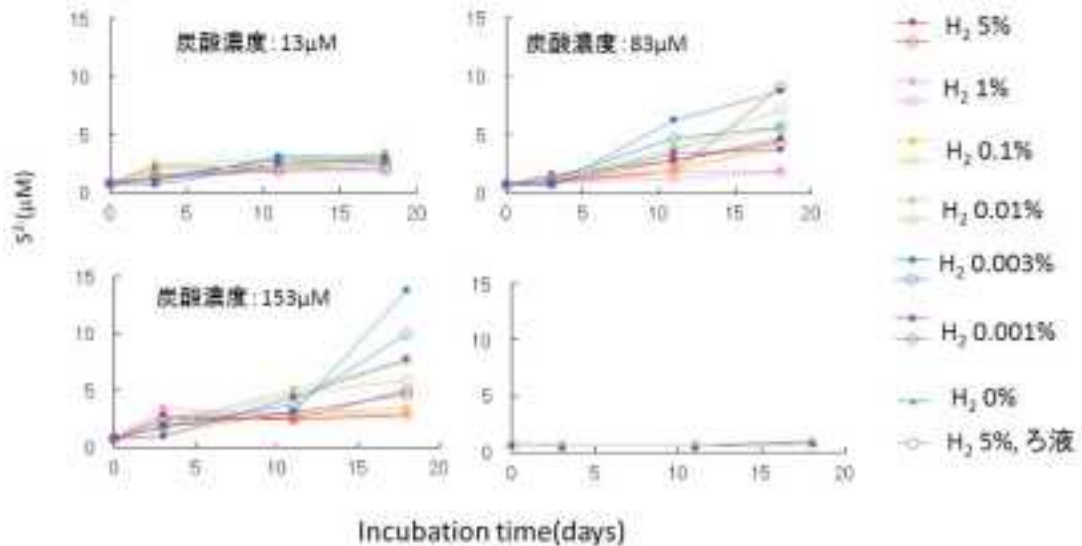


図 2.1.1.2-2 常圧条件での硫化水素生成 (20-4 区間).

2) 高圧条件での硫酸還元活性の評価

高圧条件での測定は耐圧容器を使用し、3MPa で実験を行った。原位置環境を模した高圧条件下 (3Mpa) での硫酸還元活性を確認するための培養実験を常圧培養実験で活性の高かった 20-4 の地下水を使用して行った。微生物濃縮懸濁液の作成方法は常圧培養と同様で、濃縮率は 26 倍であった。炭酸濃度は常圧条件で高い活性が得られた +140 μM に調整し、硫酸イオンは原位置状態と同じ濃度 (115 μM) のものと、それに硫酸ナトリウムを加えて原位置よりも +100 μM , +200 μM に調整して実験を行った。気層部分の濃度は水素濃度が 0.003%, 0.001%, 0.0001% の混合ガス (Ar ベース) を用いてパージして実験を行い硫化水素濃度の変化を測定した (表 2.1.1.2-2)。No.16 と 17 はネガティブコントロールで、No.16 は水素濃度 0%, No.17 はろ液のみで水素濃度は 0.003% で培養している。No.10 ~ 15 は基質に安定同位体ラベルされた硫酸ナトリウム ($Na_2^{34}SO_4$) と炭酸水素ナトリウムナ ($NaH^{13}CO_3$) を使用することにより、NanoSIMS 分析を用いた細胞レベルでの取り込み速度

を測定した。また、メタンの炭素同位体を分析することで、硫酸還元と競合する代謝である炭酸還元の影響も評価した。

表 2.1.1.2-2 高压培養実験でのサンプルリスト。

No.	Isotope	H ₂ (%)	SO ₄ (μ M)	HCO ₃ (μ M)
1	Natural	0.003		
2	Natural	0.001	+0	
3	Natural	0.0001		
4	Natural	0.003		
5	Natural	0.001	+100	
6	Natural	0.0001		
7	Natural	0.003		
8	Natural	0.001	+200	
9	Natural	0.0001		+143
10	Stable	0.003		
11	Stable	0.001	+100	
12	Stable	0.0001		
13	Stable	0.003		
14	Stable	0.001	+200	
15	Stable	0.0001		
16	Natural	0	+200	
17	Natural	0.003	+200	
18	Natural	0.001	+200	
19	Natural	0.001	+200	

硫化水素濃度の測定結果を図 2.1.1.2-3 に示す。全体的に硫化水素濃度の上昇は開始 13 日目までに終了し、その後はほぼ停止している。また、水素濃度 0.003% では硫酸還元活性が低いが、水素濃度が 0.001% と 0.0001% では高い硫酸還元活性が見られた。この値は産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012) で行った高压培養実験 (水素濃度 1% ~ 0.01%) の値よりも高いことから、水素濃度が比較的低い領域でより硫酸還元活性が高くなる傾向を示している。ただ、No.9 に関しては他と比べて硫化水素生成量が格段に高いが原因は不明である。また、ろ液のみと水素濃度 0% の場合は硫酸還元活性がなかった。圧力が 3MPa の場合、水素濃度が 0.003% では溶存水素濃度が 0.7 μ M、0.001% では 0.23 μ M、0.0001% では 0.023 μ M となる (Wiesenburg and Guinasso, 1979)。以上のことから、高压培養でも原位置に近い水素濃度で硫酸還元活性が高いことが示された。

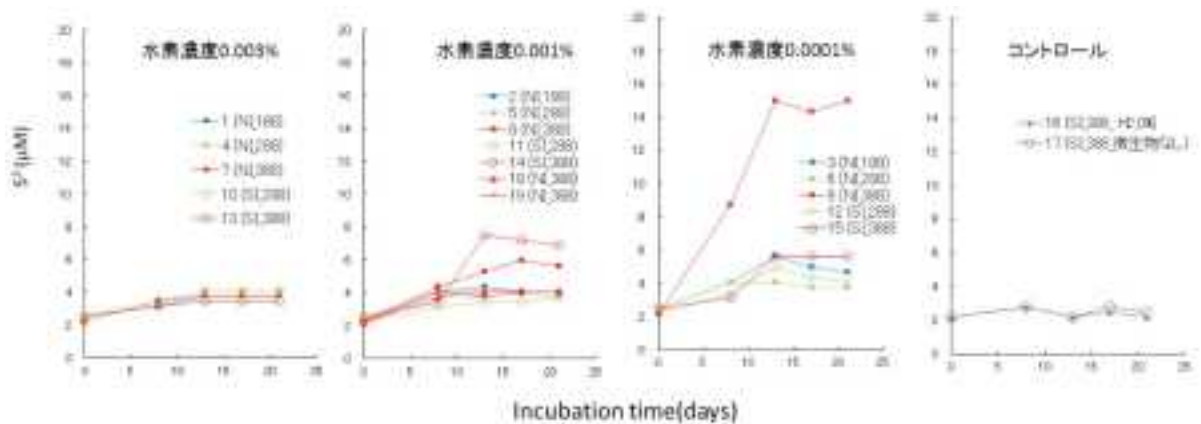


図 2.1.1.2-3 高压培養実験での硫化水素生成 (20-4 区間)。

培養開始から13日目までの原位置の地下水中の微生物量に換算した硫酸還元速度と培養時の溶存水素濃度の関係を図2.1.1.2-4に示す。溶存水素濃度が減少するに従って、硫酸還元速度が速くなる（水素濃度0.7～0.023 μM で硫酸還元速度が4.3～7.9 nM/day）ことが確認された。この結果とは異なり、Pedersen (2012)が報告したAspo地下実験施設の花崗岩体を対象とした原位置試験では、通常のMonod式により表される水素濃度上昇に伴われる硫酸還元速度の増加の傾向が報告されている（水素濃度1～7,000 μM で硫酸還元速度が8,000～14,000 nM/day）。したがって、瑞浪超深地層研究所の硫酸還元速度は、Aspo地下実験施設の約2,000分の1と小さい上、低い水素濃度レベルで硫酸還元速度が速くなる、通常とは異なる微生物学的な要因が存在することが明らかとなった。また、高圧培養実験で求めた硫酸還元速度は、Pedersen (2012)で求められた速度よりも十分遅いものの、2.1.1.1で求めた現場での硫酸還元速度、地下水年代が9.3 kaでは1-5 nM/yr、50 kaでは0.2-1 nM/yr、よりも極めて遅い。これは、原位置微生物の硫酸還元能力が最も高くなる水素濃度に、原位置環境の水素濃度が達しておらず、水素の供給量が制限されることで原位置の硫酸還元速度が規定されていることを示している。

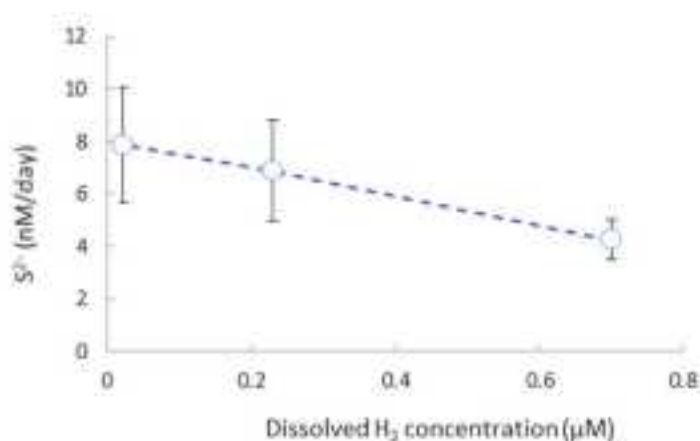


図2.1.1.2-4 硫酸還元による硫化水素生成速度。

3) 高圧条件での微生物代謝過程のNanoSIMSを用いた解析

微生物が硫酸と炭酸を呼吸によるエネルギー代謝に利用する際に、細胞外から細胞内への輸送のためにエネルギーを消費しなくてはならない。そのため、硫酸と炭酸で呼吸する微生物はこれらの基質を細胞内に比較的高濃度取り込んでいることが想定される。そこで、天然存在度の低い³⁴Sと¹³Cでラベルした硫酸と炭酸を取り込ませ、取り込んだ細胞をNanoSIMSでマッピングすることにより、硫酸と炭酸還元活性の水素濃度依存性を明らかにすると共に、全細胞中での硫酸還元菌と炭酸還元菌の割合を明らかにできる。具体的には、安定同位体を添加して培養したサンプル（表2.1.1.2-2のNo.13～15）をメンブレンフィルターでろ過して微生物を回収し、ホルマリン固定およびエタノールで脱水した後、NanoSIMS分析を行った。No.13(水素濃度0.003%)の¹²C、¹³C、¹²C¹⁴N、³²S、³⁴Sの分析結果と、その結果から求めた¹³C/¹²C比、³⁴S/³²S比の結果を図2.1.1.2-5に示す。メンブレンフィルター用いているため¹²Cと¹³Cの結果は測定領域全体でバックグラウンドが高くなっている。¹²C¹⁴Nは生命体を構成する主要物質であるアミノ酸や核酸の分布を示すため、高い値を示したところは微生物がいると考えられる。³²Sは¹²C¹⁴Nと高い相関関係があり、³⁴Sもわずかに相関が確認できることから、微生物に含まれている硫黄であると考えられる。¹³C/¹²C比と³⁴S/³²S比の結果は¹²C¹⁴Nと相関関係を示さなかった。No.13で比較的水素濃度の高い条件で¹³C/¹²C比と³⁴S/³²S比に変化が見られない結果は、硫化水素生成測定と整合的であった。

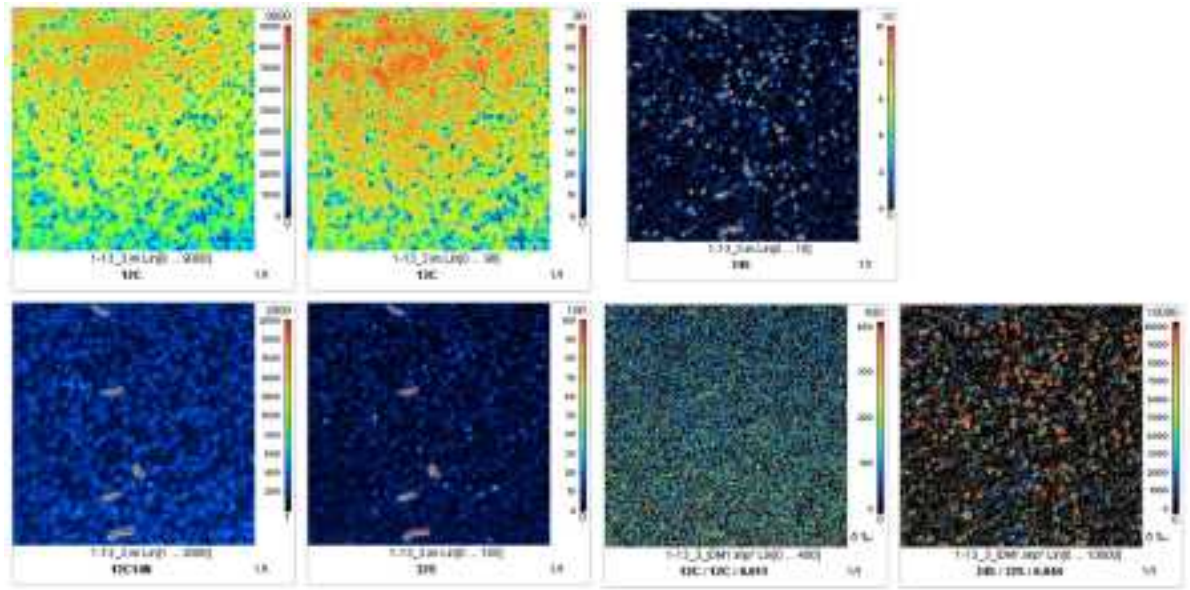


図 2.1.1.2-5 No.13 の ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, ^{32}S , ^{34}S および $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比と $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 比.

次に, No.14(水素濃度 0.001%) について図 2.1.1.2-6 に示す. ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, ^{32}S , ^{34}S に関しては No.13 とほぼ同じであるが, $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比は $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ で存在が示された 10 個の微生物すべてで高い値を示した. これは, 微生物により炭酸の取り込みが行われていることを示している. しかし, $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 比では硫黄の取り込みを確認することはできなかった. これは, 培養時間が長いため, 炭酸還元菌によって同位体ラベルされた炭酸から有機物が合成され, その有機物を他の微生物細胞が取り込む二次的代謝作用が起きた可能性が考えられる. 今後, 培養時間の短い試料を NanoSIMS により分析し, 原位置に近い一次代謝作用をしっかりと捉える必要がある.

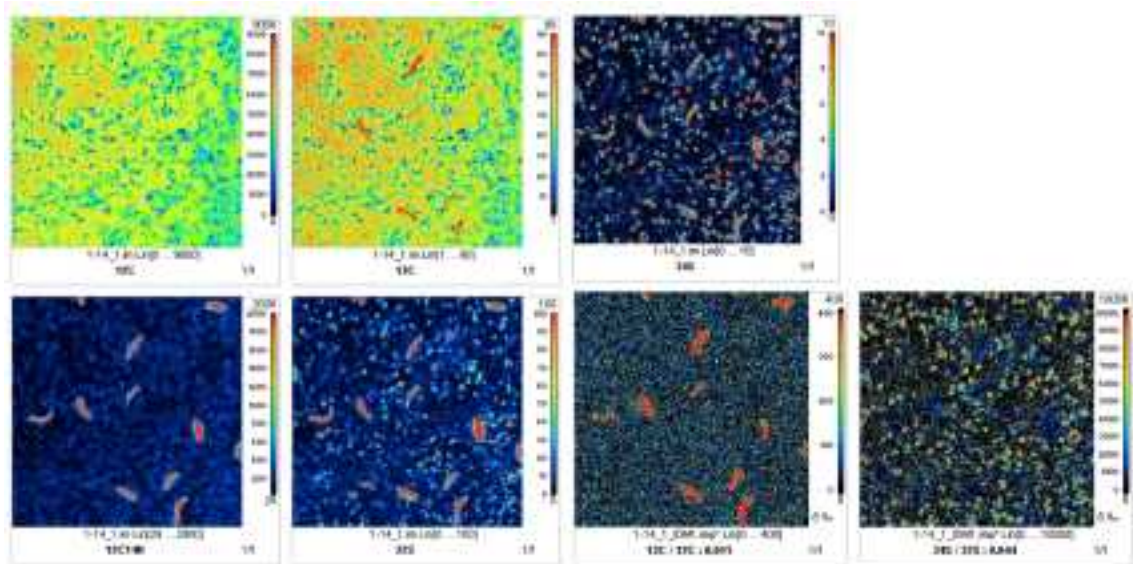


図 2.1.1.2-6 No.14 の ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, ^{32}S , ^{34}S および $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比と $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 比.

No.15(水素濃度 0.0001%) について図 2.1.1.2-7 に示す. ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, ^{32}S , ^{34}S に関しては No.13, 14 とほぼ同じである. $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比は No.14 よりも強度は低い, 全微生物数 15 個のうち 4 個 (27%) で高い値を示したことから, 二次的な代謝作用の影響でなく, 炭酸が取り込まれている

のが確認できた。そして、 $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 比でも5個(33%)で硫酸の取り込みを確認できた。また、硫酸を取り込む微生物細胞5個のうち4個は炭酸も取り込んでいるため、硫酸還元微生物が水素を酸化して炭素固定している可能性が示された。この結果は、水素濃度が原位置環境に近い0.0001%で硫酸還元による硫化水素生成速度が速かったことと整合性がある。ただ硫化水素生成速度がNo.15とほぼ同じNo.14では硫黄の取り込みが確認できなかった。この原因として、硫酸還元から炭酸固定に代謝様式がシフトした可能性が考えられる。したがって、No.14とNo.15の短い培養期間の試料をNanoSIMS分析することで、硫酸還元微生物の水素濃度依存性と細胞の割合を特定できると期待される。

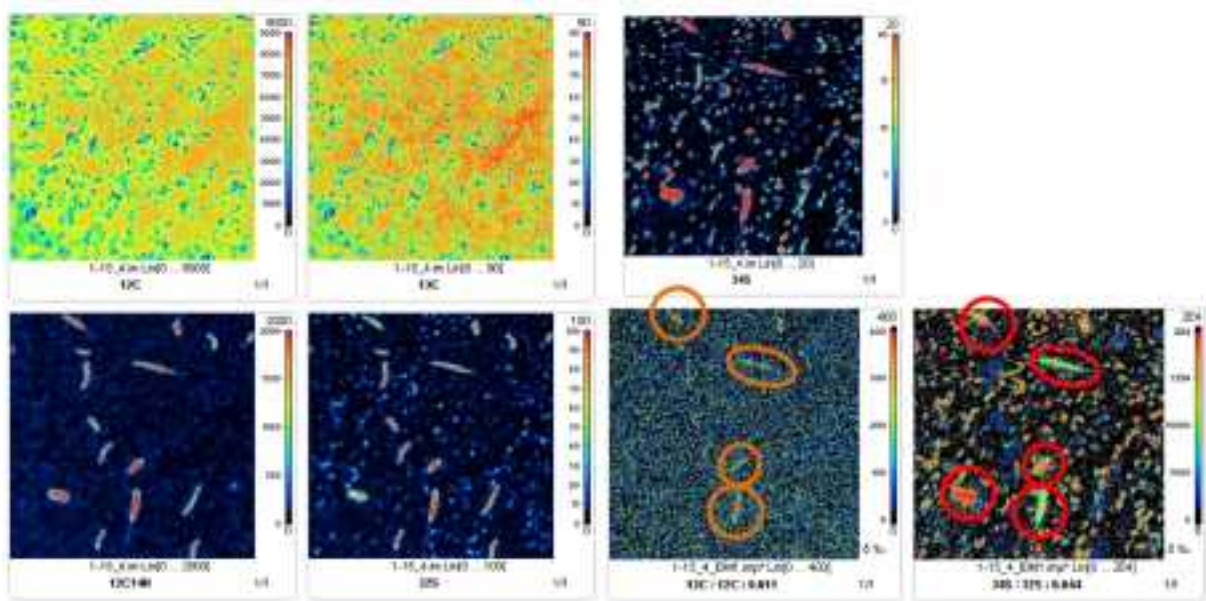


図 2.1.1.2-7 No.15 の ^{12}C , ^{13}C , $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, ^{14}N , ^{15}N , ^{32}S , ^{34}S および $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比と $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 比。

4) 高圧条件における炭酸還元メタン生成の水素濃度依存性の安定同位体分析

微生物による硫酸還元代謝が水素濃度に依存していることが判明したので、炭酸還元経路でのメタン生成が水素濃度に同様に依存するか、生成したメタンの炭素同位体比から評価した (Montoya *et al.*, 1996)。実際には炭素安定同位体でラベルした炭酸水素ナトリウム ($\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$) を $80\mu\text{M}$ 添加して高圧培養実験 (3 MPa) を行い、培養後に気層部分をサンプリングしてメタンの炭素同位体比を測定した。培養期間は28日で、20-4と09MI21区間4(21-4)の地下水を使用した。培養液作成と耐圧容器への仕込み方法は硫酸還元活性を見積もった先の実験と同じ方法だが、気層部分の水素濃度は1%、0.1%、0.01%の3種類とした。メタン濃度、炭素同位体比および微生物あたりのメタン生成量を表2.1.1.2-3に示す。計算結果から炭酸還元反応によるメタン生成が起きていることがわかる。21-4よりも20-4の方が高活性になる傾向がわかった。また、水素濃度ではより低濃度の0.01%で最も活性が高くなる傾向を示した。気層部分の水素濃度が0.01%のとき、溶存水素濃度は $2.3\mu\text{M}$ である。この実験のNanoSIMS分析の結果から炭酸の細胞への取り込みがあることは示唆されていたが、この方法によって活性速度を定量的に見積もることも可能となったので、今後は水素濃度などの条件を変化させて地下水の化学特性の違いで炭酸還元活性がどのように変化するかを解析することが可能となる。

表 2.1.1.2-3 メタン濃度, 炭素同位体比およびメタン生成速度.

No.	Sample	[H ₂] %	[CH ₄] ppmv	10 ³ δ ¹³ C vs VPDB	Production rate atto mol/cell/day
1	21-4	0.01	0.5	-3	0.2
2	21-4	0.1	0.7	-52	0.0
3	21-4	1.0	0.5	-50	0.0
4	20-4	0.01	1.4	1405	52.1
5	20-4	0.1	0.7	-41	0.1
6	20-4	1.0	0.8	-45	0.2

5) まとめと今後の課題

水素資化性の硫酸還元活性は水素濃度が高いと活性が低くなり、水素濃度が原位置に近いレベルで最も活性が高くなることが分かった。これは通常の Monod 式で示される水素濃度上昇に伴って活性が高くなる Aspo 実験施設での結果と異なり最大活性速度も低い。しかし、硫黄同位体分別と地下水年代から求められた硫酸還元活性速度と比較して速かった。これは、原位置での水素供給量が少なく、通常は硫酸還元菌が最大活性速度を示す環境が維持されていないことを示唆している。硫酸還元活性が確認できた高圧培養実験 No.15 (同位体ラベル済) の NanoSIMS 分析結果によって、約 3 割の微生物で炭酸と硫酸の取り込みが確認できたことから、水素資化性の硫酸還元菌が炭素固定を行っている可能性が示された。しかし、硫酸還元活性が確認されている No.14 の NanoSIMS 分析結果は硫酸の取り込みは確認できなかったため、培養期間の短いサンプルの NanoSIMS 分析を行うことで、硫酸還元菌の水素依存性を確認することが今後の課題となる。同位体ラベルしたサンプルのメタン同位体分析を行うことで、炭酸還元活性速度を見積もることに成功した。今後は同様の手法を使って、炭酸還元活性速度の水素濃度依存性を定量的に評価していく。

2.1.2 長期の水質、酸化還元環境変動と将来予測手法

【実施内容】

海水が主体であった過去に地下水から沈殿した鉱物は、淡水化した後も地層中に保存され、沈殿した当時の海水系地下水の水質と酸化還元状態を記録していると想定される。淡水と海水では塩分等の化学成分や安定同位体組成が異なるため、それぞれで沈殿した鉱物は同様に化学成分や同位体組成が異なり判別可能であるため、長期的な水質変動のエビデンスとして、地下実験施設等の結晶質岩、堆積岩の既存岩石試料から沈殿鉱物を抽出し、化学組成や同位体、年代の分析を行い、異なる地質環境下における沈殿鉱物を利用した履歴評価手法の適用性を検討するとともに、鉱物分析での化学環境変化履歴の評価、将来予測に適用する際の課題を抽出する。以上の成果は、原子力規制委員会が作成する精密調査に対する判断指標あるいは技術指針の知見として反映される。

【成果】

2.1.2.1 花崗岩中の亀裂内沈殿鉱物の分析による地化学環境変動履歴評価

本研究では、日本原子力研究開発機構瑞浪超深地層研究所を用いて、地下坑道および地表からの試錐孔から採取した地下水と掘削コアを利用して、水理地質特性と地下水化学特性が岩相中の特に割れ目充填鉱物に記録されるプロセスに関する手法について検討した。地下水中で沈殿するコロイド（粒子状物質）を同定・解析するために、粉末X線回折による組成分析、電界放射型走査電子顕微鏡で形態の観察、X線組成分析を行った。特定したコロイドは、集束イオンビーム装置を用いて薄膜加工し、透過電子顕微鏡（TEM）を用いて物質の同定、解析を行う。割れ目充填鉱物の結晶内におけるゾーニングを検出するために、固体試料に対して、安定同位体組成を元素分析計付き質量分析装置による測定、X線回折装置（XRD）による同定、電界放射型走査電子顕微鏡による形態の観察、X線組成分析を行う。

瑞浪超深地層研究所において実施されている、地下坑道からの掘削孔および地上からの掘削孔を用いたこれまでのコロイド調査から、花崗岩深層地下水に見られるコロイドの鉱物学的特徴が次第に明らかになってきた。粉末X線回折（XRD）、走査電子顕微鏡（SEM）、集束イオンビーム（FIB）加工、透過電子顕微鏡（TEM）によって明らかにされたコロイドの同定結果を表2.1.2.1-1にまとめる。これらのコロイドは、有機物、岩石構成鉱物、亜鉛および鉄の硫化物、粘土鉱物、鉄の酸化物に大別される。特に花崗岩深層地下水における硫化物コロイドの存在は、水質分析および微生物群集解析で示唆された微生物による硫酸還元を裏付ける証拠として重要である。一方で、コロイド試料も地下水試料と同様にミキシングの影響を受けやすいため、必ずしも真性コロイドとは判定できない。硫化物は花崗岩の割れ目充填鉱物としても存在することが知られているため（Shikazono and Utada, 1997, Iwatsuki *et al.*, 2002）、割れ目充填鉱物中の硫化物と地下水中の硫化物コロイドの相関性に着目することで、人為的な影響と共に、過去の微生物硫酸還元の活動やコロイド形成を復元できる可能性がある。そこで本研究では、割れ目充填鉱物の固体試料に対して、鉱物相解析と安定同位体比分析を実施し、硫化物の起源（熱水起源か低温地下水での微生物起源か、淡水起源か海水起源か）や現在の地下水に存在するコロイドとの関連性を明らかにすることを目的とした。

表 2.1.2.1-1 コロイドの同定結果

Borehole	Location	Section No.	Packer interval (mabb)	Filter size	Method	Suspended materials
07MI07	200 sub-stage	m 1	48.3-55.3	10 kDa	SEM, FIB-TEM	OM, POM, As, Pl
		2	38.9-47.4	10 kDa	SEM, FIB-TEM	OM, Qtz, Pl, Kfs
		4	27.1-30.6	10 kDa	SEM, FIB-TEM	OM, POM, As, Pl
09MI20	300 sub-stage	m 2	84.7-95.2	0.2 μm	SEM, FIB-TEM	Qtz, Kfs
		4	34.8-57.8	0.2 μm	SEM, FIB-TEM	(Zn,Fe)S, FeS
09MI21	300 sub-stage	m 3		0.2 μm	SEM, XRD	Qtz, Pl, Kfs, CM, CaM
		4		0.2 μm	SEM, FIB-TEM	FeM
DH-2	300 m			0.2 μm	SEM, FIB-TEM	ZnS, (Zn,Fe)S, FeS
MIZ-1	650 m			10 kDa	SEM, FIB-TEM	FeO
	1150 m			10 kDa	SEM, FIB-TEM	FeO
OM: organic matter		Kfs: K-feldspar		CaM: Ca-bearing mineral		
POM: P-bearing OM		Chl: chlorite		FeM: Fe-bearing mineral		
As: As-bearing compound		(Zn,Fe)S: zinc iron sulfide		ZnS: zinc sulfide		
Pl: plagioclase		FeS: iron sulfide		FeO: iron oxide		
Qtz: quartz		CM: clay mineral				

割れ目充填鉱物の固体試料はコアサンプルからハンドピックにより採取した。掘削孔ごとに、採取した試料の深度と孔壁からの水平距離を表 2.1.2.1-2 に示す。瑞浪超深地層研究所施設内の地下坑道 (07MI07, 09MI20, 09MI21, 10MI26) および MIZ-1 号孔に対して、DH-11 号孔は月吉断層を挟んで北側に位置する地上からの掘削孔である (Iwatsuki *et al.*, 2002)。採取した試料を、割れ目充填鉱物中のカルサイトおよびパイライトを対象として炭素酸素同位体比分析と硫黄同位体比分析をそれぞれ行った。炭素酸素同位体比分析は、安定同位体比質量分析計 Finnigan MAT252 で行った。カルサイトを含む粉末状の試料を真空中で 100% のリン酸と反応させ、発生した CO₂ ガスの炭素酸素同位体比 (¹³C/¹²C および ¹⁸O/¹⁶O) を標準物質 PDB に対する相対値 ($\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) および $\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)) として求めた。分析誤差は ±0.05‰ 以下である。なお、酸素同位体比については以下の関係式を使って標準物質 SMOW に対する相対値に換算した。

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰ SMOW}) = 1.03086\delta^{18}\text{O} (\text{‰ PDB}) + 30.86 (\text{‰}) \quad \text{式 2.1.2.1-1}$$

また、硫黄同位体比分析は上述の DELTAplus Advantage ConFlo III System で行った。分析誤差は ±0.3‰ である。

表2.1.2.1-2(1) 採取した割れ目充填鉱物の位置情報と、カルサイトの炭素および酸素同位体組成、パイライトの硫黄同位体組成

Borehole	Depth (m)	mabh	$\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ (‰PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ (‰SMOW)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ (‰VCDT)
07MI07-2	200	46.1-46.3	-15.5	21.1	31.3
09MI21	300	9.35-9.47	-10.0	23.1	
	300	15.36-15.45	-8.9	22.5	BDL
	300	18.78-18.89	-11.9	22.1	
	300	33.40-33.60	-18.0	21.7	
	300	38.60-39.00	-11.5	22.6	BDL
	300	61.65-61.75	-10.0	21.1	
	300	95.13-95.27	-15.4	19.7	
10MI26-6	400	7.65-7.70	-3.16	20.83	
10MI26-5	400	23.95-24.05	-5.57	20.68	
09MI20-6	300	10.51-10.63	-9.6	16.8	BDL
	300	17.62-17.77	-25.5	19.5	43.8
	300	18.95-18.97	Failed	Failed	BDL
09MI20-4	300	41.68-41.74	Failed	Failed	BDL
	300	54.61-54.81	-18.5	19.5	33.8
	300	55.45-55.48(1)	-12.7	19.9	19.2
	300	55.45-55.48(2)	-23.3	20.4	
	300	55.53-55.66	Failed	Failed	37.9
09MI20-3	300	79.79-79.80	-27.4	19.7	
	300	79.81-79.82	-27.6	19.7	BDL
MIZ-1	204.3-204.4				BDL
	261.7-262.0				BDL
	670.20-670.4				37.0
	0				
	719.60-719.8				BDL
	0				
	919.20-919.4				-0.6
	0				
	946.70				BDL
	1092.45-1092.60				BDL
	1160.80-1160.90				47.7

表2.1.2.1-2(2) 採取した割れ目充填鉱物の位置情報と、カルサイトの炭素および酸素同位体組成、パイライトの硫黄同位体組成

Borehole	Depth (m)	mabh	$\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ (‰PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ (‰SMOW)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ (‰VCDT)
DH-11	329.2		-8.0	22.0	
	357.0		-9.4	-1.0	
	372.8				BDL
	382.2		-12.2	20.2	
	410.5				45.6
	425.3				46.7
	434.3		-12.4	22.2	
	441.5				56.9
	448.1				45.8
	454.9				BDL
	490.4		-18.4	12.9	45.2
	520.5				54.7
	528.0				45.2
	613.5		-10.5	19.5	
	624.2		-10.4	20.9	
	636.2		-12.5	18.6	
	639.4				26.9
	685.6		-8.3	20.6	
	690.0		-35.2	25.3	47.9
	690.9		-22.7	25.0	49
	698.5		-12.0	18.7	13.7
	707.7		3.9	21.7	
	714.0		-8.0	19.2	
732.5		-9.2	19.3	17.5	
739.8		-7.7	20.2		
802.5		-3.8	19.4		

BDL: 検出限界以下。

炭素酸素同位体比分析の結果を表2.1.2.1-2および図2.1.2.1-1に示す。図2.1.2.1-1中に示した青、水色、赤の領域は、それぞれ海水、淡水、熱水起源の炭素および酸素同位体組成を示している (Iwatsuki *et al.*, 2002 を改変)。すなわち、花崗岩形成末期の熱水から沈殿したものは $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = -3 \sim +10\%$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -18 \sim -7\%$ の値を取り、花崗岩の温度が十分に下がった後、海水起源の地下水から沈殿したものは $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} > +20\%$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = \sim 0\%$ の値を取り、淡水起源の地下水もしくは海水と淡水が混ざった地下水から沈殿したものは $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} > +17\%$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -29 \sim 0\%$ の値を取る。これに従うと、09MI20号孔の区間4および区間6については、熱水起源のカルサイトが沈殿していると言える。また、その他の試料 (DH-11, 07MI07, 09MI21, 10MI26, 09MI20 区間3) についてはおおむね低温地下水から沈殿したカルサイトであり、上述の通り現在の地下水試料の炭素同位体組成が $\delta^{13}\text{C} = \sim -10\%$ であることを考慮すると、これらのカルサイトは現在の地下水の同位体組成を反映していると言える。月吉断層を挟んで北側に位置する DH-11 についても、カルサイトの炭素酸素同位体組成に大きな差はなかった。

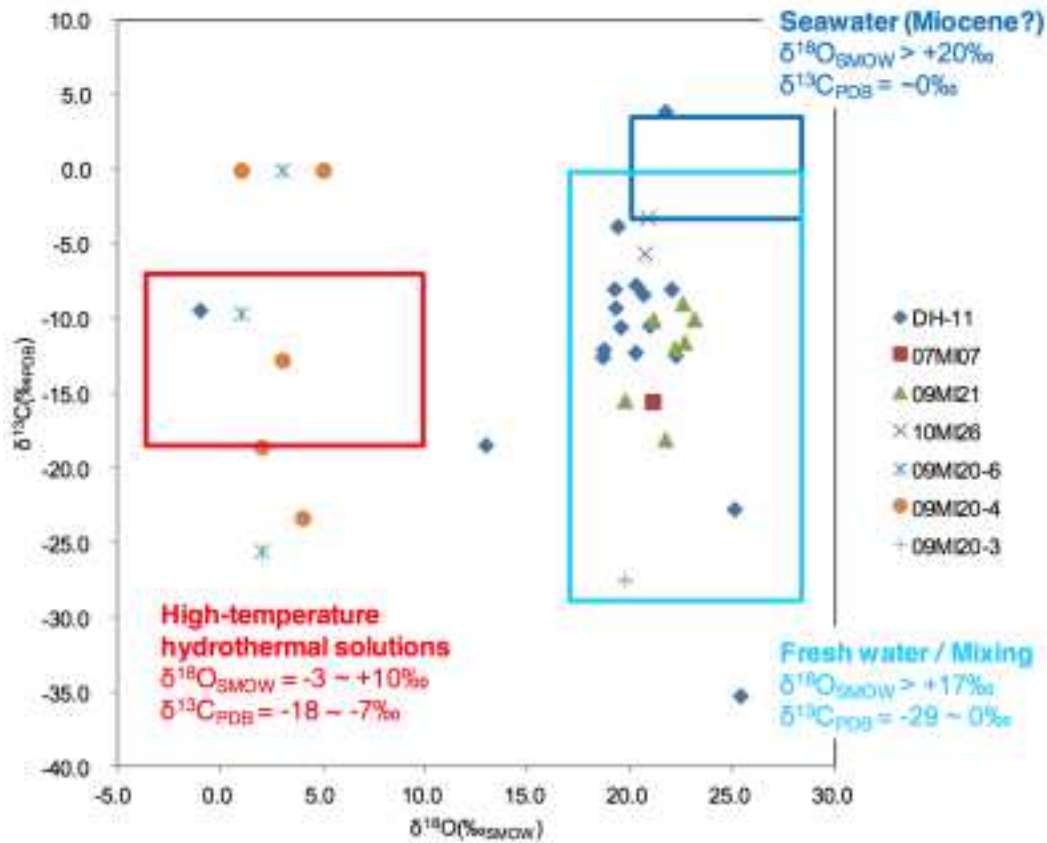


図 2.1.2.1-1 花崗岩割れ目充填鉱物として産するカルサイトの酸素および炭素同位体組成。

次に、パイライトの硫黄同位体比分析の結果を表 2.1.2.1-2 および図 2.1.2.1-2 に示す。図 2.1.2.1-2 は表 2.1.2.1-2 を元で作成した頻度分布図である。頻度分布から、本研究で分析したパイライトはおおむね $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = +25\text{‰}$ 以上、特に $+35 \sim +50\text{‰}$ を示すことが分かった。熱水起源のパイライトの場合、硫黄同位体組成 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ は最大でも $+10 \sim +20\text{‰}$ であることが知られており (Kiyosu and Krouse, 1990)、本研究で分析したパイライトは熱水から沈殿したものではないことが分かる。土岐花崗岩帯の割れ目充填鉱物の生成時期を 7 つのステージに区分した JNC (2002) も、パイライトの形成時期を最も新しい第 7 ステージ、すなわち低温の還元的な地下水条件で形成されたとしており、本研究の結果と一致する。一方、上述の通り、現在の地下水試料の同位体比分析から得られた硫化水素イオン (深度 200 ~ 400 m) の硫黄同位体組成はおおむね $-50 \sim +10\text{‰}$ (特に $-20 \sim -10\text{‰}$) であることから、現在の地下水とも一致しない。本研究で見られたような $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = +25\text{‰}$ 以上の重い硫黄同位体組成を持つ硫化物の起源としては、硫酸が枯渇するような環境での微生物硫酸還元による同位体分別が報告されている (Sim *et al.*, 2011 ; Sahlstedt *et al.*, 2013)。すなわち、レイリーの蒸留モデルが仮定される閉鎖系での同位体分別 (硫酸の供給が乏しく、微生物によって還元された硫酸イオンの残りが分別を受ける前の新しい硫酸に置き変わらない) によって、重い硫黄同位体組成をもった硫化物 (例えばパイライト) が沈殿すると考えられている (Sahlstedt *et al.*, 2013)。

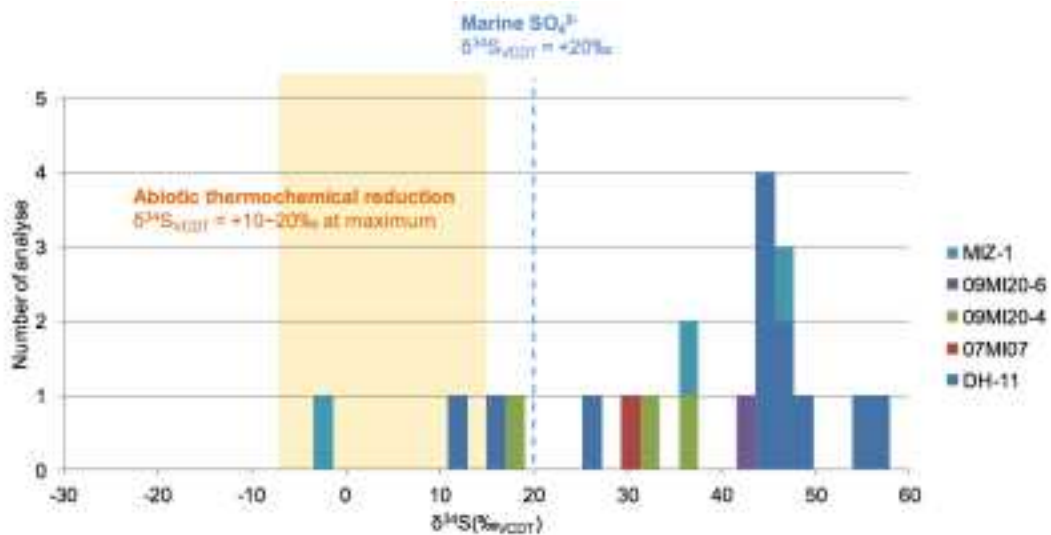


図 2.1.2.1-2 花崗岩割れ目充填鉱物として産するパイライトの硫黄同位体組成。

ここで、(Shikazono and Utada, 1997)によると、瑞浪層群に分類される洪積層の明世累層（約 15～18 Ma）では、パイライトの硫黄同位体組成は $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = -26 \sim +12\%$ であったのに対し、その下位に位置する陸性堆積物の土岐夾炭累層（約 18～23 Ma）では、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = -2 \sim +44\%$ と高い値を示した。これは、海進時に流入した海水起源の地下水がその後の微生物作用によって同位体分別を受け、その履歴がパイライトの硫黄同位体組成として保持されていることを示す重要な証拠である。微生物の硫酸還元では硫酸イオンの軽い硫黄同位体である ^{32}S が優先的に還元されるため、最初にまず、上位の層で ^{32}S に富む軽い硫黄同位体組成のパイライトが沈殿する。そして、下位の層では還元されずに残った ^{34}S に富む硫酸イオンが順次還元されるので、 ^{34}S に富む重い硫黄同位体組成のパイライトが沈殿するようになる。土岐夾炭累層のさらに下位に位置する基盤花崗岩では、このような同位体分別がよりいっそう進行している可能性が高い。今回見つかった非常に高い硫黄同位体組成（ $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = +25 \sim +60\%$ ）を持つ花崗岩中のパイライトは、現在の淡水地下水中の硫化水素の硫黄同位体組成（ $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} = -42 \sim +9\%$ ）と著しく異なるため、過去の海進時の地下水条件を反映しているものと考えられる。

以上の結果を踏まえると、カルサイトの同位体組成がおおむね現在の地下水の情報を反映していたのに対し、パイライトの同位体組成は過去の（海進時の）地下水の情報を反映しており、割れ目充填鉱物中に現在の地下水から沈殿していると考えられる硫化物を確認することはできなかった。したがって、現在の地下水において微生物硫酸還元が起きているという地下水調査およびコロイド調査の主張を支持する結果は得られていない。

しかしながら、今回実施した同位体比分析はバルク分析であり、表面に形成する最も年代の新しい鉱物相の情報が埋もれてしまっている可能性が考えられる。この問題を解決するには、粒子ごとの微視的な分析が必要となる (Drake *et al.*, 2013; Sahlstedt *et al.*, 2013)。ここで、図 2.1.2.1-2 および表 2.1.2.1-2 によると、09MI20 号孔の区間 4 のパイライトは $+19.2 \sim +37.9\%$ という比較的低い硫黄同位体組成を示している。現在の地下水あるいは熱水起源のパイライトの同位体組成とは明らかに異なるものの、頻度分布のピーク位置に対してはやや低い値を取り、異なる形成期のパイライトが混在している可能性を示唆している。そこで、その中でも特に低い値である $+19.2\%$ を示した試料について、断面切り出し加工による SEM 観察を実施した (図 2.1.2.1-3)。

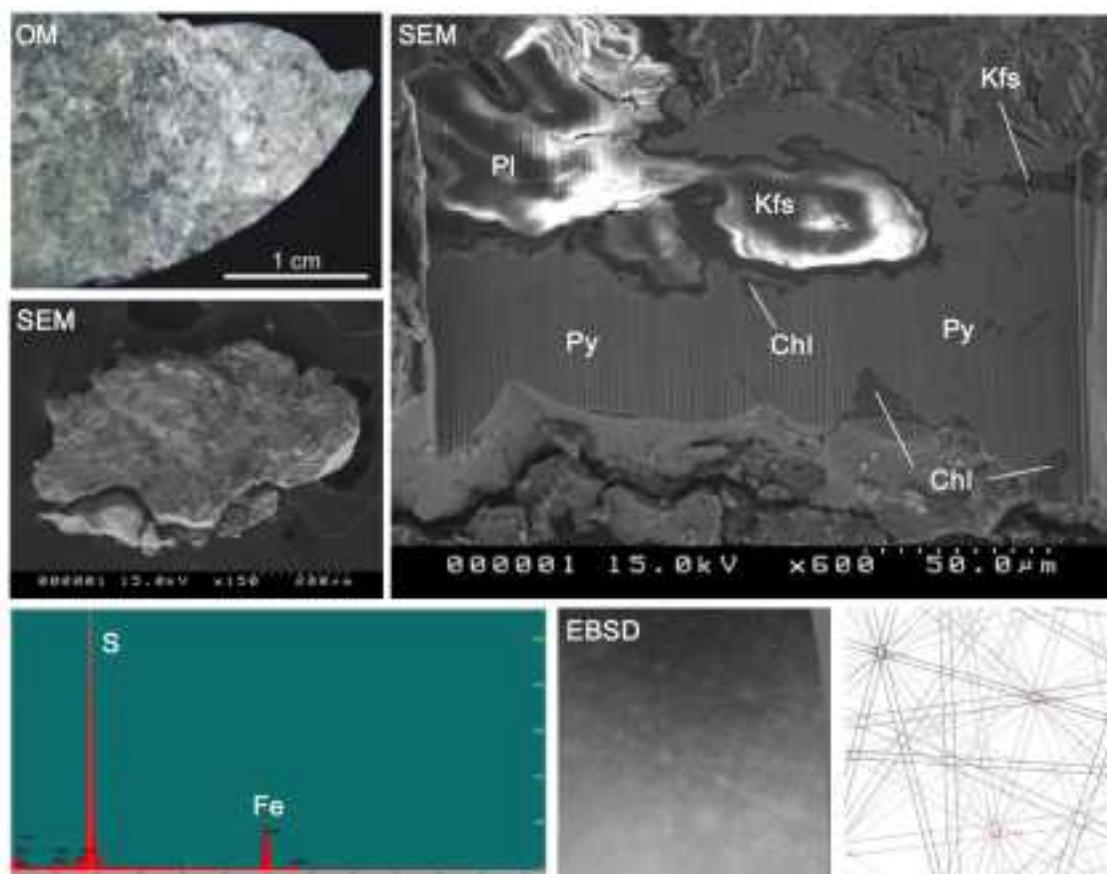


図2.1.2.1-3 09MI20号孔区間4のコアサンプルから採取したパイライト ($\delta^{34}\text{S} = +19.2\%$) の光学顕微鏡像 (OM) , SEM像, 元素分析結果および電子線後方散乱回折法 (EBSD) 結果.

まず、光学顕微鏡下でパイライト粒子をピックアップし、Pt-Pd 蒸着膜で導電性を確保したのち、SEM 観察に供した。SEM は冷陰極電界放射型の HITACHI S-4500 を用い、加速電圧 15 kV で観察および元素分析を行った。また、電子線後方散乱回折法 (EBSD) は検出器に対して垂直な試料面が必須となるため、FIB 加工により平滑な試料断面を切り出し (HITACHI FB-2100)、70° の傾斜を持つ試料台に固定して測定を実施した。EBSD 測定時の加速電圧は 20 kV である。

FIB で切り出した試料断面について元素分析と EBSD を実施した結果、硫化物としてはパイライトのみが観察され、外形もほぼ一様で、増晶を示すような組織 (空隙やゾーネーション) は見られなかった (図 2.1.2.1-3)。コロイド調査の結果 (表 2.1.2.1-1) を踏まえると、現在の地下水から沈殿する硫化物は亜鉛を含む硫化物 (例えばスファレライト) である可能性が高い。SEM による微視的な観察でも亜鉛を含む硫化物が認められなかったことから、現在の地下水から沈殿している硫化物が割れ目充填鉱物の増晶として産する可能性は低いと言える。

これまでのところ、割れ目充填鉱物の調査から現在の地下水で微生物硫酸還元が起きている証拠を見出すことはできなかったが、一方で、割れ目充填鉱物中のパイライトが過去の海進時の情報を提供し得るという可能性が示唆された。二次イオン質量分析計 (SIMS) 等を用いて粒子内の同位体組成の変化を調べることにより、パイライトの形成時の地下水の化学的状態の復元が可能になることが期待される。

1) まとめと今後の課題

割れ目充填鉱物のカルサイトとパイライトに対して安定同位体比分析を実施した結果、カルサイトは、現在の淡水系地下水から沈殿したと解釈されるものの他にも、海水・熱水からの沈殿物も検出された。一方、観察されたパイライトが現在の地下水からではなく、過去の海進時の地下水から微生物の硫酸還元によって沈殿している可能性が高いことを示した。今後は、これらの充填鉱物に対して微視的な安定同位体および微量元素分析を実施することで、それぞれの充填鉱物の起源の信頼性向上と共に、地下水水質の復元ができるものと期待される。

2.1.2.2 微量元素のカルサイトへの分配挙動に基づく酸化還元環境の推定

酸化還元状態は、水圏環境を記述する最も基本的な物理化学的パラメータであり、酸化のか還元のかの違いによって、その環境で安定な元素の価数が増える。価数が増えると、その元素の溶解性や反応性が大きく変わることが多いため、酸化還元状態は多くの元素の挙動をコントロールする因子となる。

放射性廃棄物の処分研究でしばしば対象となるアクチノイド元素は、複数の価数をとる場合が多く、その挙動も酸化還元環境に大きく依存する。例えばウランの場合、酸化環境で安定なウラニルイオン (UO_2^{2+}) は水溶性が高く、陰イオンである炭酸との錯イオン ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) を形成し、海洋でも保存型の元素として知られている。一方、還元形である U^{4+} イオンは不溶性で、沈殿を作りやすい。そのため、還元環境下ではウランは動きにくくなる。またプルトニウムは環境中で +3 価、+4 価、+5 価、+6 価までの多様な価数を取り、その挙動は価数間で微妙に異なるが、大まかに還元環境で動きにくくなる性質はウランと同様である。同様にネプツニウムの挙動も、酸化還元状態に大きく依存する (Langmuir, 1997)。

アクチノイド以外の元素でも、放射性廃棄物に多く含まれる元素では、還元の方が動きにくくなる元素が多い (例：テクネチウム、セレンなど)。これらのことから、アクチノイドの環境中での動きをより抑制するには、酸化環境よりも還元環境が適しているとされている。そのため、放射性廃棄物の地層処分研究では、地層中の酸化還元状態が、アクチノイドの動きを予想する上で重要なパラメータであり、大きな関心を集めている。

以上のことから、本調査は主に地層中の酸化還元状態に関する地球化学的な研究を主題とした。これまでの研究では、酸化還元状態が元素の挙動に及ぼす影響を解明することが多くなされてきた。しかし、逆に元素の挙動と酸化還元状態の関係を物理化学的に明らかにすれば、元素が持つ情報からその地層の酸化還元環境を推定することもできる。本研究では、主に後者のことを念頭において、いくつかの元素の挙動を酸化還元状態に着目して調べた。

1) カルサイト中のヒ素およびセレンの価数別分配係数の決定に基づく酸化還元状態の推定

(1) 背景

酸化還元状態と元素の挙動の関係で最も有名な元素の一つが鉄である (Langmuir, 1997)。鉄は地球表層の環境では +2 価か +3 価をとるが、前者は水に溶解しやすく、後者は不溶性というように、その性質は価数によって大きく異なる。逆にこのような結果を利用して、過去に鉄が沈殿した環境は酸化環境であったと推測することができる。しかし、一度酸化環境で沈殿した +3 価の鉄化合物も、その後に堆積物中で起きる続成作用の影響で還元された場合は、鉄が持つ初期的な情報は失われる。そのため、鉱物を形成する主成分元素が酸化還元反応を受ける場合、続成作用により元々もっている情報が失われるという危険がある。一方、酸化還元状態が変化しても安定に存在できる鉱物に含まれる微量元素は、過去の酸化還元環境を推定する上で有用な指標となる可能性がある。例えば

バライト (BaSO₄) に取り込まれるセレンの価数比が、その環境の酸化還元状態を反映する可能性について以下に述べる。

セレンは、固相および液相で様々な価数をとる元素である。セレンの Eh-pH ダイアグラムから、セレンは水に溶解した場合、主にセレン酸 (SeO₄²⁻) と亜セレン酸 (SeO₃²⁻) の2つの化学種をとることが予想される。この2つの化学種の比は、溶液中のセレン化学種が酸化還元平衡に達していた場合、溶液中の酸化還元電位 (Eh) の関数となる。そのため、固相側に記録されたセレンの価数 (平均価数) が、溶液中のセレンの価数を反映した場合、固相中のセレンの化学種から、接していた水の Eh を予想できる可能性がある。実際に、バライトと水の間のセレン酸と亜セレン酸の分配を調べた場合、セレン酸と亜セレン酸のバライトへの分配係数は大きくは異なるため、バライト中の [セレン酸]/[亜セレン酸] 比が、共存する水相中の比、ひいては酸化還元状態を反映する可能性が指摘されている (図 2.1.2.2-1) (Tokunaga *et al.*, 2013)。

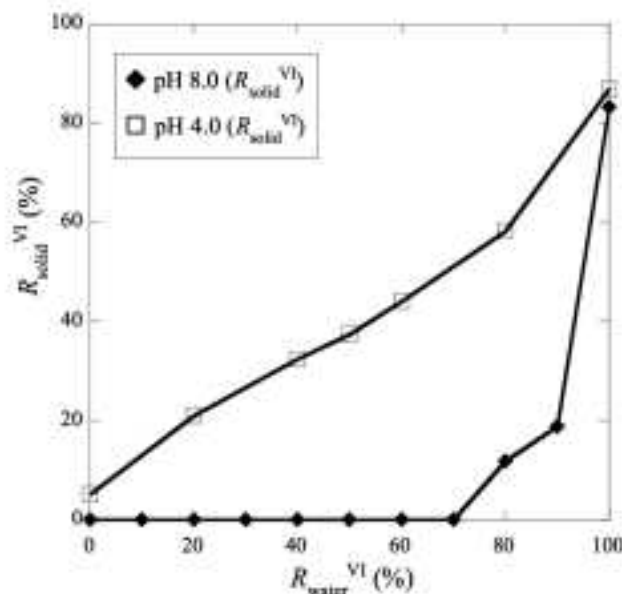


図 2.1.2.2-1 VI の関係。

一方、固相側でセレンは、-2 価、0 価、+4 価 (亜セレン酸)、+6 価 (セレン酸) の4つの状態で存在すると考えられ、0 価が最も溶解度が低く、-2 価がそれに続き、+4 価、+6 価の順に水に溶け易い傾向が強くなる。そのため、この固液の分配のされ易さの違いのバイアスのために、固相のセレンの価数比の情報を液相中のそれに変換することが事実上困難になる可能性もある。これらの事情を溶液中の価数別の固液分配係数 (K_d) を用いて以下に記述する。

セレン酸 (Se(VI)) と亜セレン酸 (Se(IV)) を例にとり、それぞれの K_d を K_d^{VI} および K_d^{IV} とすると、それぞれ次のようにかける。

$$K_d^{VI} \text{ (L/kg)} = [\text{Se(VI)}]_{\text{solid}} / [\text{Se(VI)}]_{\text{water}} \quad \text{式 2.1.2.2-1}$$

$$K_d^{IV} \text{ (L/kg)} = [\text{Se(IV)}]_{\text{solid}} / [\text{Se(IV)}]_{\text{water}} \quad \text{式 2.1.2.2-2}$$

このうち、solid と water はそれぞれ固相と水相を表す。このとき、固相側と液相側の Se(IV) に対する Se(VI) の比をそれぞれ R_{solid}^{VI} および R_{water}^{VI} とすると、

$$R_{\text{solid}}^{VI} = [\text{Se(VI)}]_{\text{solid}} / [\text{Se(IV)}]_{\text{solid}} \quad \text{式 2.1.2.2-3}$$

$$R_{\text{water}}^{\text{VI}} = [\text{Se(VI)}]_{\text{water}} / [\text{Se(IV)}]_{\text{water}} \quad \text{式 2.1.2.2-4}$$

などとかける。これらから、

$$R_{\text{water}}^{\text{VI}} = R_{\text{solid}}^{\text{VI}} K_d^{\text{IV}} / K_d^{\text{VI}} \quad \text{式 2.1.2.2-5}$$

$R_{\text{water}}^{\text{VI}}$ がEhと関係することになる。しかし、この関係を用いるには、これらの化学種間の酸化還元反応や固液分配反応（主に吸着反応）が平衡であること以外に、以下の条件が必要である。

- ①固相中に Se(IV) と Se(VI) の両方が含まれていること。より厳密には、X線吸収微細構造(XAFS)法などの固相中のセレン化学種を測定する手法の検出限界以上にそれぞれの化学種が固相に含まれていること。
- ②対象とする固相を代表する K_d が決定されていること。

本研究では、岩石中に一般的に産出し、その結晶構造中に様々な微量元素（重元素や希土類元素、アクチノイド、オキソ酸陰イオンなど）を取り込むことで知られるカルサイト (CaCO_3) に着目した。カルサイトの化学組成は、沈殿した地下水の化学的環境（pH、酸化還元状態および化学組成）を反映していると考えられている。そのため、その酸化還元環境に敏感な元素であるヒ素（As）やセレン（Se）は、カルサイトが沈殿した当時の酸化還元環境を復元する指標（redox 計）になると期待される。

天然水中においてヒ素とセレンは、二種類の価数を持ち、その価数比は酸化還元環境に依存して変化する（図 2.1.2.2-2）。酸化的な環境において、ヒ素は +5 価のヒ酸 (H_3AsO_4) として、セレンは +6 価のセレン酸 (H_2SeO_4) として存在する。一方で、より還元的な環境になると、ヒ素は +3 価の亜ヒ酸 (H_3AsO_3)、セレンは +4 価の亜セレン酸 (H_2SeO_3) として存在する。特にこれらのイオンを redox 計として使う上で重要なことは、いずれの価数も溶解し易いオキソ酸陰イオンを形成し、固相への吸着などの挙動が比較的似ていることが重要である。そのため、その2つのイオンを見分ける方法さえあれば、酸化還元状態の変化が見え易い。

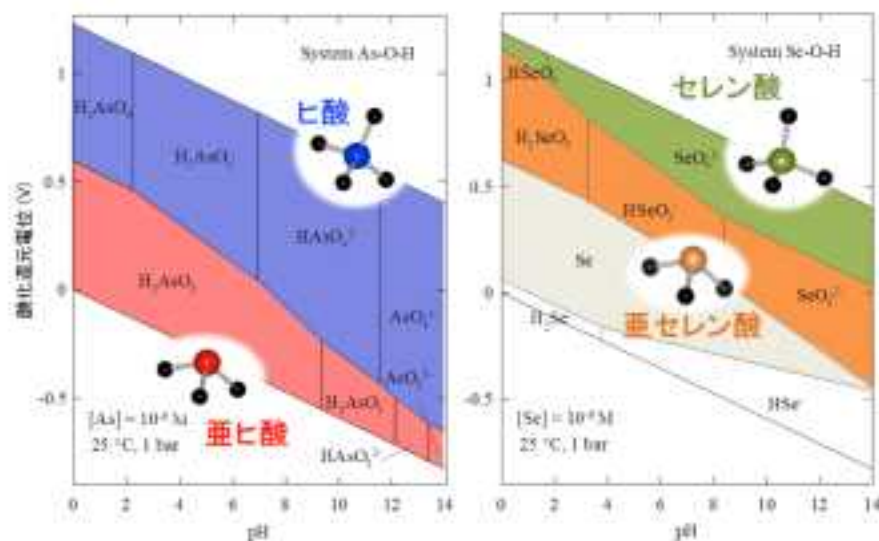


図 2.1.2.2-2 ヒ素とセレンの Eh-pH 図 (25°C, 1 気圧).

カルサイトに保存されたヒ素やセレンの濃度や化学状態から酸化還元環境を復元するには、それぞれの化学種が持つカルサイトへの分配係数が必要となる。一定速度で沈殿するカルサイトに対する微量元素 (M) の見かけ上の分配係数 (K_d) は、以下のように定義することができる。

$$K_d \text{ (L/kg)} = [M]_{\text{calcite}}/[M]_{\text{water}} \quad \text{式 2.1.2.2-6}$$

ここで、 $[M]_{\text{calcite}}$ はカルサイト中の微量元素濃度、および $[M]_{\text{water}}$ は溶液中の微量元素濃度を示す。次に微量元素に価数の異なる2つの化学種 (M^I と M^{II}) が存在する場合、化学種Iの溶液中の割合を以下のように定義すると、

$$r^I_{\text{water}} = [M^I]_{\text{water}} / ([M^I]_{\text{water}} + [M^{II}]_{\text{water}}) \quad \text{式 2.1.2.2-7}$$

微量元素 M の分配係数 K_d は、

$$K_d \text{ (L/kg)} = r^I_{\text{water}} K_d^I + (1 - r^I_{\text{water}}) K_d^{II} \quad \text{式 2.1.2.2-8}$$

と書ける。このうち K_d^I および K_d^{II} は、化学種IおよびIIの分配係数を表す。この関係で、 r^I_{water} を変化させてみかけの K_d を測定することで、 K_d^I や K_d^{II} を決定できる (図2.1.2.2-3)。さらに溶液中の化学種IとIIの比 (R^I_{water}) は、式2.1.2.2-5示した通り

$$R^I_{\text{water}} = R^I_{\text{calcite}} K_d^{II} / K_d^I \quad \text{式 2.1.2.2-9}$$

と書ける。このことから、 K_d^I や K_d^{II} を定数とみなすと、溶液中の化学種IとIIの比は、カルサイト中の化学種IとIIの比 (R^I_{calcite}) から推定可能ということになる。

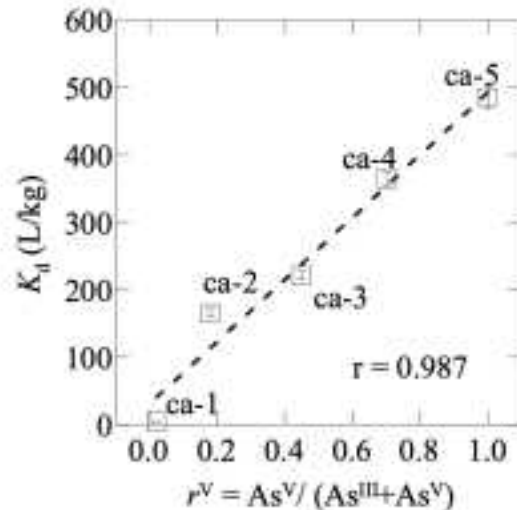


図 2.1.2.2-3 みかけの K_d と化学種の関係 (ヒ素の場合) (Yokoyama *et al.*, 2012).

ヒ素の場合、亜ヒ酸 (As^{III}) に比べてヒ酸 (As^{V}) はカルサイト中に取り込まれ易い。(Yokoyama *et al.*, 2012) では、pH7 におけるカルサイトへの分配係数として、亜ヒ酸は $K_{\text{As}^{\text{III}}} < 0.23 \text{ L/kg}$ 、ヒ酸は $K_{\text{As}^{\text{V}}} = 4.9 \times 10^2 \text{ L/kg}$ と決定されている。これらの比で示す $K_{\text{As}^{\text{V}}}/K_{\text{As}^{\text{III}}}$ は $>2.1 \times 10^2$ と大きく、亜ヒ酸に比べてヒ酸のカルサイトへの分配が非常に優勢であることが分かる。この

ことについて (Yokoyama *et al.*, 2012) では、溶液中でヒ酸がカルシウムイオンと安定な錯体を生成することにより、As(V)/As(III) の酸化還元電位が低下し、As(III) が As(V) に酸化され易くなると説明されている。このように、同じ元素でも、価数によってその分配係数が大きく異なる。

以上のようにヒ素では、As(III) に比べて As(V) がかなり選択的に取り込まれてしまうため、redox 計として利用しにくい。しかしながら、カルサイト中の As(V) の割合が実験的に 100% であることから、その環境では酸化還元電位が「ある値以上である」という下限を与えることは可能である。本研究で固相中の As(V)/As(III) 比を決める X 線吸収端構造 (X-ray absorption near-edge structure: XANES) 法では、As(V) と As(III) の和に対する As(III) の検出下限は 4% 程度である。したがって、固相中で As(V) が 100% であったとしても、厳密には As(III) が 4% 以下であることを示す。固相中の As(III)/As(V) 比が $4/96=0.042$ であるとき、上記の分配係数から、液相中の As(III)/As(V) 比は pH=7 で As(III)/As(V) = 88.8 となり、その場合の酸化還元電位は -51.5 mV となる。したがって、もし固相中のヒ素の化学種として As(V) のみしか XANES 測定で検出できなかったとしても、それは共存する水中の酸化還元状態の下限を決める因子となり得る。また仮に As(III) が検出されれば、それはその環境が Eh=-51.5 mV 以下というようなかなり還元的事実を示すことになる。そのため、価数に着目してその分配係数を決定することは非常に重要である。そこで、本研究では、報告のないカルサイトへのセレンの分配係数を決定した。

(2) カルサイトへのセレンの分配係数

セレン共存下でカルサイトの合成を行うことによって、セレンとカルサイトの共沈実験を行った。カルサイトの合成法には、Constant addition 法を用いた (Zhong and Mucci, 1993)。この実験では、カルサイト過飽和溶液中において種結晶の表面にカルサイトを成長させる。この系に、二酸化炭素ガスをバブリングし、さらにカルサイト過飽和溶液を一定速度で添加することによって、その成長速度を一定に保つことが可能となる (図 2.1.2.2-4)。各実験で、実験溶液に亜セレン酸もしくはセレン酸を添加することによって、それぞれの化学種のカルサイトへの分配を調べた (pH ~7)。

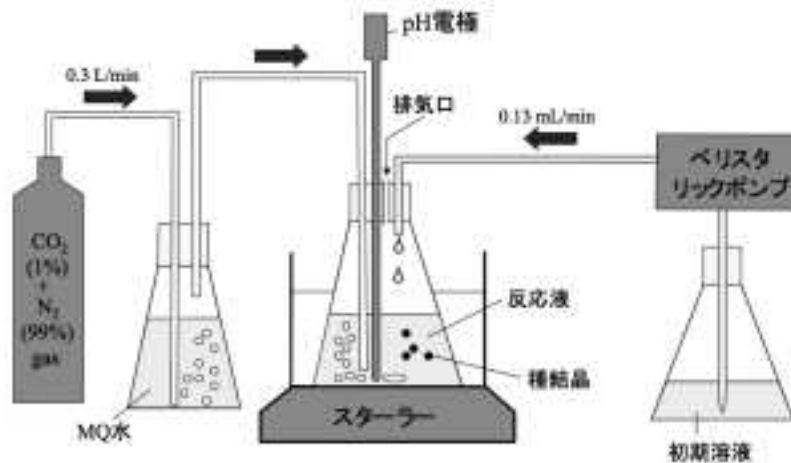


図 2.1.2.2-4 Constant addition 法によるカルサイトへの共沈実験。

48 時間の共沈実験後、液相中のセレンの濃度を ICP 質量分析計 (ICP-MS; Agilent 7700) で、価数比を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を結合した ICP-MS によって決定した (Harada and Takahashi, 2008)。ICP-MS でセレンを検出する際、実験溶液中に存在する塩素が $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ をプラズマ内で生成することによって ^{77}Se の検出を妨害するため、本実験では ^{78}Se と ^{82}Se を検出した。また、固体側のセレンの価数比とその局所構造の決定するため、実験で回収した共沈試料を 50°C で乾

燥させた後、SPring-8のBL01B1およびKEK-PFのBL-12CにおいてセレンのK端XAFSを測定した。また、固体側のセレンの濃度は、沈澱を硝酸で溶解した後、ICP-MSを用いて決定した。

カルサイト中の亜セレン酸/セレン酸の濃度比は、そのXANESスペクトルを亜セレン酸とセレン酸の標準物質のXANESスペクトルでフィッティングすることによって決定した。様々な標準物質の中で、カルシウム塩が最も良くカルサイト中のセレンのXANESスペクトルを再現したことから、本研究では CaSeO_3 と $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をXANESのフィッティングのための標準物質として用いた。Takahashi *et al.* (2003)に基づき算出したフィッティングエラーは4%であった。また、カルサイト中のセレンの場合は、X線によって+6価から+4価への還元が起こるため、1回の測定ごとにビーム照射位置を変える、などの対策を行った。

カルサイト中のセレンのXANESスペクトルを図2.1.2.2-5に示した。亜セレン酸のみを添加した系(cp-Se(IV))では、カルサイト中のセレンはすべて亜セレン酸であることが分かる。一方で、セレン酸のみを添加した系(cp-Se(VI))では、カルサイト中には亜セレン酸とセレン酸の両方が取り込まれていることが分かった。実験後にHPLC-ICP-MSで測定された溶液中のセレンの価数比は、添加した価数をそのまま保っていることが確認されたため、セレン酸はカルサイトと共沈する際に、一部は亜セレン酸へと還元して、カルサイトへと取り込まれたものと考えられる。

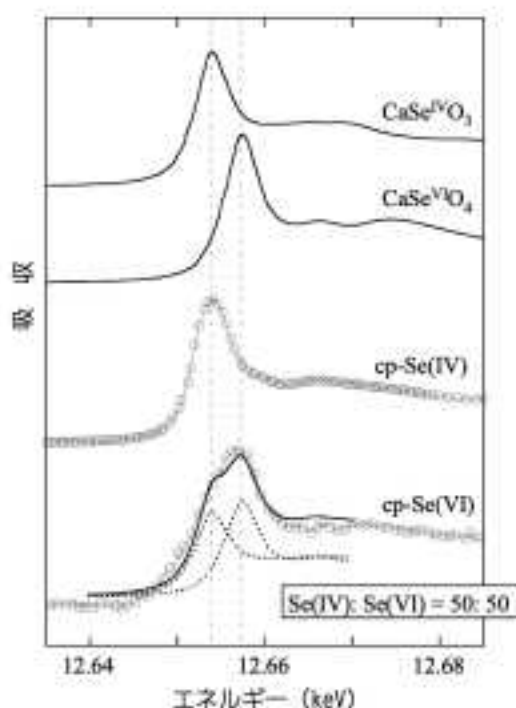


図2.1.2.2-5 カルサイト中のセレンのXANESスペクトル。

共沈実験後に固相と液相に分配したセレンの濃度を測定した結果から、亜セレン酸とセレン酸のそれぞれの系におけるセレンの分配係数を式2.1.2.2-6や式2.1.2.2-8に基づいて決定することができる。まず、亜セレン酸のみを添加した系では、XANES法とHPLC-ICP-MS法によって固液両相に分配したセレンがすべて亜セレン酸であることが確認されたため、得られたセレンの分配係数は亜セレン酸の分配係数になる($K_{\text{Se(IV)}} = 1.5 \times 10^2$)。一方で、セレン酸のみを添加した系では、カルサイトに取り込まれたセレンの内、およそ半分が亜セレン酸である(三回繰り返し実験の平均値: $51 \pm 4\%$)。そのため、この系で得られたセレンの分配係数は、亜セレン酸とセレン酸の両方の分配係数を含む。

実験後の溶液中からは亜セレン酸が検出されなかったが、既知の亜セレン酸の分配係数から、その割合 ($r_{\text{water}}^{\text{IV}}$) は以下の式から計算することができる。

$$\begin{aligned} r_{\text{water}}^{\text{IV}} &= [\text{Se}^{\text{IV}}]_{\text{water}} / [\text{Se}]_{\text{water}} \\ &= ([\text{Se}^{\text{IV}}]_{\text{calcite}} / K_{\text{Se(IV)}}) / [\text{Se}]_{\text{water}} \\ &= \{([\text{Se}]_{\text{calcite}} \times r_{\text{calcite}}^{\text{IV}}) / K_{\text{Se(IV)}}\} / [\text{Se}]_{\text{water}} \\ &= r_{\text{calcite}}^{\text{IV}} \times K_d^* / K_{\text{Se(IV)}} \end{aligned} \quad \text{式 2.1.2.2-9}$$

$r_{\text{calcite}}^{\text{IV}}$ は XANES から得られたカルサイト中の亜セレン酸の比であり (51%), K_d^* はセレン酸を添加した実験で得られたセレンの分配係数 (2.0 L/kg) を示す。得られた液相中の亜セレン酸の割合は 0.7% である。これは、HPLC-ICP-MS 分析における検出限界を下回る値であるため、実験後の溶液からは亜セレン酸が検出されなかったと考えられる。この液相中の亜セレン酸の割合を基に、セレン酸の分配係数は以下の式によって決定される。

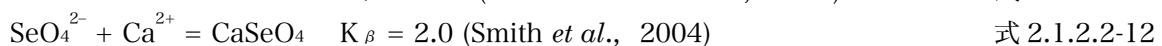
$$K_{\text{Se(VI)}} = (1 - r_{\text{calcite}}^{\text{IV}}) / (1 - r_{\text{water}}^{\text{IV}}) \times K_d^* \quad \text{式 2.1.2.2-10}$$

得られたセレン酸の分配係数は 1.0 L/kg となる。亜セレン酸とセレン酸の分配係数を比較すると、pH7 付近では、セレン酸よりも亜セレン酸のほうが 150 倍カルサイトへと取り込まれ易いことが分かった。

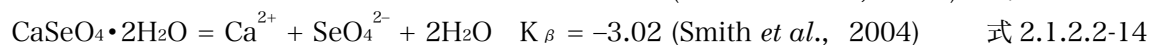
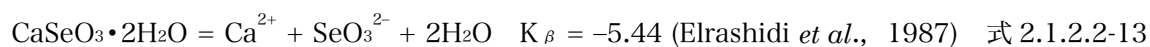
次に、亜セレン酸およびセレン酸のカルサイト中での安定性について考察するため、それぞれ広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定を行った。EXAFS 測定に用いた二つのカルサイト試料には、2.25 g/kg および 1.36 g/kg の亜セレン酸とセレン酸がそれぞれ取り込まれている。実験の初期条件としては、亜セレン酸カルシウムやセレン酸カルシウムには未飽和な系である。また、取り込まれたセレンの価数は、亜セレンの実験では亜セレン酸のみが、セレン酸の実験では約 80% がセレン酸であることが XANES 分析によって確認されている。

実験で得られたセレン K 端 EXAFS スペクトルおよびフーリエ変換された動径構造関数を図 2.1.2.2-6 (亜セレン酸) および図 2.1.2.2-7 (セレン酸) に示す。また得られた構造パラメータを表 2.1.2.2-1 に示す。カルサイト中の亜セレン酸とセレン酸が示す動径構造関数には、どちらにも明瞭なピークが $R+\Delta R = 1.3 \text{ \AA}$ 付近に見られる。これは、セレンの隣接原子として酸素が存在することを示す。亜セレン酸の場合、その原子間距離と配位数から、三配位の亜セレン酸としてカルサイト中に存在することが分かった。また、セレン酸も四配位のセレン酸としてカルサイト中に取り込まれたと考えられる。これらのオキソ酸陰イオンは、カルサイト中で三配位である炭酸イオン (CO_3^{2-}) と置換すると考えられる。また、動径構造関数上には $R+\Delta R = 2.5\text{--}3.5 \text{ \AA}$ 付近で Ca の影響と考えられるピークが確認された。得られた Se-Ca の原子間距離 (3.3-4.0 \AA) は、カルサイト中の C-Ca 距離 (3.22 \AA , Markgraf and Reeder, 1985) よりも長い。これは、亜セレン酸やセレン酸が炭酸イオン (C-O: 1.27 \AA) よりも分子サイズが大きいことに起因していると考えられる。

以上の結果から、亜セレン酸とセレン酸はカルシウムと結合してカルサイトへと取り込まれたと考えられる。カルシウムとの結合のしやすさ (つまり親和性) は、その溶存錯体の作りやすさやカルシウム塩の作りやすさに反映される。セレンとカルシウムの溶存錯体の生成は、以下の式で表される。



錯生成定数を比較した場合、亜セレン酸のほうがカルシウムと錯体を作り易い。また、カルシウム塩の溶解度積を亜セレン酸とセレン酸とで比較しても、亜セレン酸のほうがより沈殿し易いことが分かる。



このように、亜セレン酸のほうがセレン酸よりもより強くカルシウムと結合し易いという化学的性質があり、そのことがカルサイトへの取り込まれやすさにも反映されたと考えられる。X線を照射した際に、カルサイト中のセレン酸が亜セレン酸へと還元されやすかったのは、カルサイト中では亜セレン酸のほうがより安定化することに起因していると考えられる。

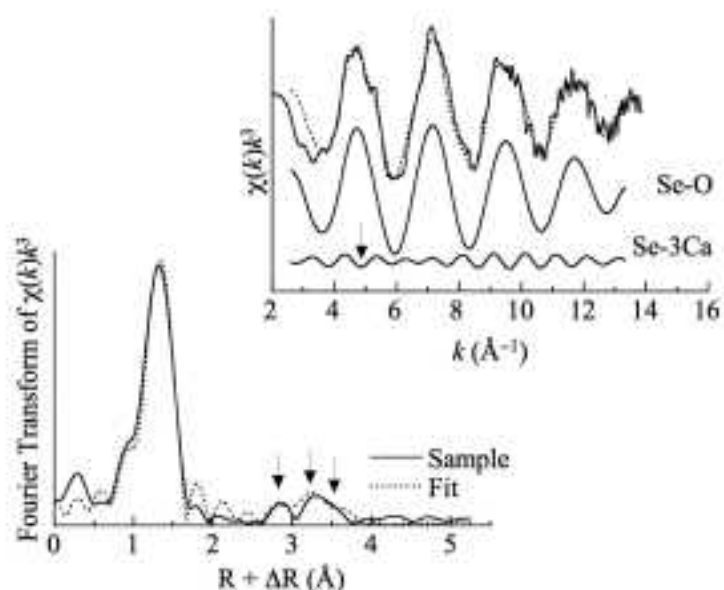


図 2.1.2.2-6 カルサイト中の亜セレン酸の EXAFS スペクトル。

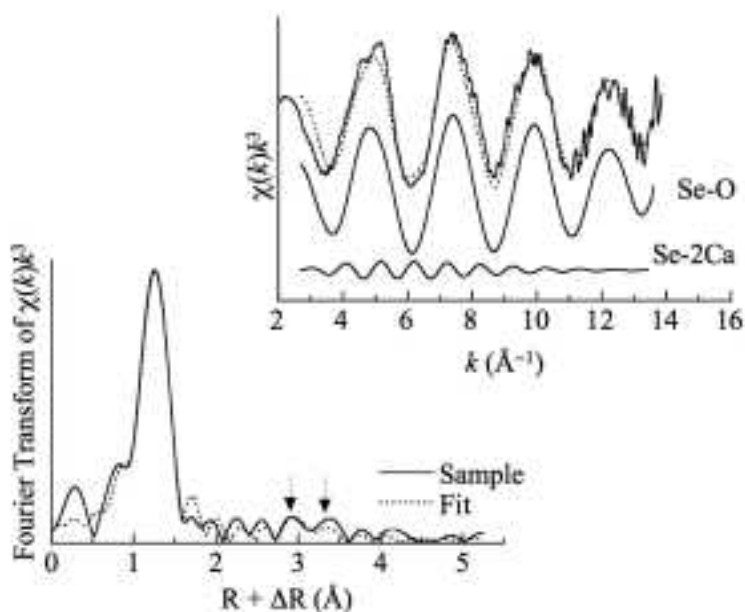


図 2.1.2.2-7 カルサイト中のセレン酸の EXAFS スペクトル。

表 2.1.2.2-1 EXAFS から得られた構造パラメータ.

試料	結合	配位数	原子間距離 (Å)	フィッティング残差 (%)
カルサイト中のSe(IV)	Se-O	3.7 (0.3)	1.71 (0.01)	1.8
	Se-Ca	0.8 (0.3)	3.29 (0.03)	
	Se-Ca	1.3 (0.4)	3.54 (0.02)	
	Se-Ca	0.7 (0.5)	4.00 (0.05)	
カルサイト中のSe(VI)	Se-O	4.7 (0.4)	1.64 (0.01)	1.34
	Se-Ca	1.4 (0.4)	3.47 (0.03)	
	Se-Ca	1.0 (0.7)	3.60 (0.04)	

以上のことから、セレン酸や亜セレン酸は、炭酸と置換してカルサイトに取り込まれる。その分配係数は、カルシウムとの親和性に影響を受けて、亜セレン酸の方が相対的に高くなる。しかし、固相中のセレン酸/亜セレン酸比を XANES 法などの方法で決定することができれば、図 2.1.2.2-8 に示したように、共存する水中のセレン酸/亜セレン酸比を推定することができる。さらに、もし水中のセレン酸/亜セレン酸比が平衡であった場合、この濃度比は酸化還元電位 (Eh) の関数となる。XANES 法により決定できるセレン酸/亜セレン酸比は 0.042 (= 4/96) から 24 (=96/4) までである。カルサイトに亜セレン酸とセレン酸のみが取り込まれると仮定した場合、XANES 法によって亜セレン酸のみが検出されたのなら、Eh 環境は 477.0 mV 以下であったと推定できる。同様に、XANES 法によってカルサイト中でセレン酸のみが検出された場合、Eh 環境は 558.5 mV 以上であったと推定できる。一方で、カルサイト中に亜セレン酸とセレン酸の両方が確認された場合は、その価数比に応じて水中のセレン酸/亜セレン酸比が得られ、477.0 ~ 558.5 mV の範囲の Eh 環境を特定することができる。また、カルサイト中のセレン酸および亜セレン酸は、炭酸と置換して比較的安定にカルサイト中に存在しているとすると、その価数は外部の環境の影響を受けにくいと期待される。この方法は、主要元素が形成する鉱物により酸化還元状態を推定する方法と比べた場合、XANES 法などの手法を利用する必要があるものの、続成作用を受けにくく、Eh の絶対値を推定できる、などの利点があり、今後の発展が期待される。

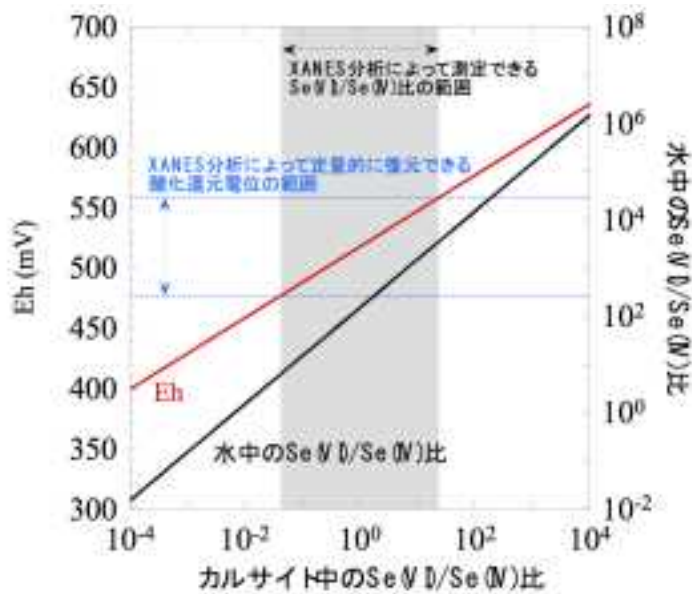


図 2.1.2.2-8 カルサイト中のセレン酸/亜セレン酸比の redox 計としての可能性.

2) 幌延地下深部で産出するカルサイト中の微量元素

本節では、これまで述べてきたカルサイト中のヒ素やセレンを用いた酸化還元環境復元手法の有用性を検証するため、独立行政法人日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センター（北海道天塩郡幌延町）で採取された炭酸塩脈の分析を行った。

(1) 地質概要

幌延深地層研究センター周辺の地質図を図 2.1.2.2-9 に示す。幌延深地層研究センターがある北海道北西部は白亜系を基盤岩とし、古第三系（6,550 万年前 -2,303 万年前）や新第三系（2303 万年前 -258 万年前）の堆積岩に不整合に覆われている。このうち新第三系の地層は、下位から宗谷夾炭層、鬼志別層、増幌層、稚内層、声問層に分けられる。その上位の第四系は、下位より勇知層、更別層、沖積層に分類され、新第三系～第四系の地層の全層厚は 6,000 m に達する。本研究で用いた試料は、声問層および稚内層から産し、それぞれの地層の特徴は以下の通りである。

稚内層：中新世～鮮新世の地層であり、声問層の埋没続成過程で生成された層準と考えられ、オパール A の続成生成物であるオパール CT を含み、間隙率も 40% 程度まで減少する。

声問層：鮮新世の地層（層厚 450 ～ 650 m）であり、主に珪藻質泥岩を主体とし、全体的に塊状で層理に乏しく、オパール A が存在している。間隙率は 60% 程度と高く多孔質で、比較的軟質な岩相を呈する。

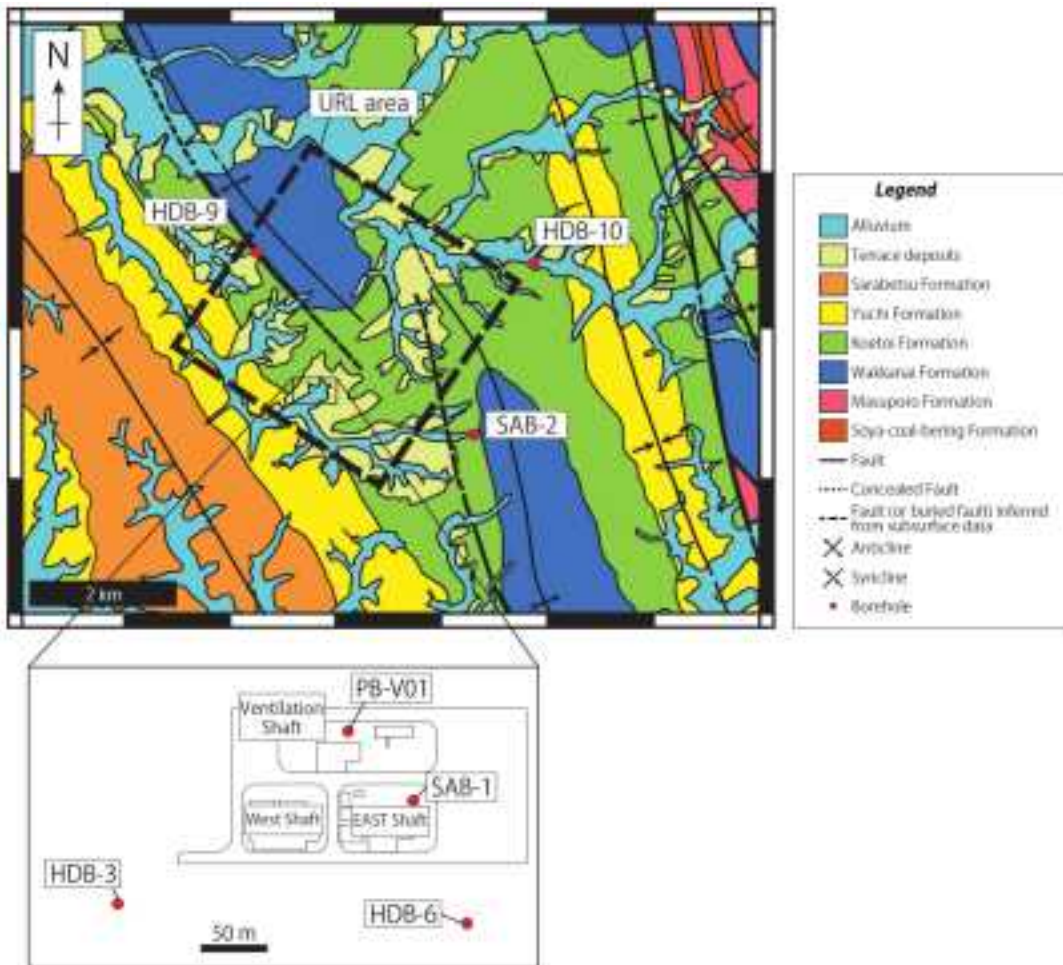


図 2.1.2.2-9 幌延深地層研究センター周辺の地質図、およびボーリング孔の位置図。
太田ほか（2007）；天野ほか（2012）；日本原子力研究開発機構（2011）を元に作成。

(2) 炭酸塩脈試料

幌延深地層研究センターの地下に産する炭酸塩脈は、割れ目の多い稚内層で発達していた。今回分析に用いる炭酸塩脈は、5つのボーリングコアと幌延深地層研究センターの地下施設（東立坑）から見つかった計9つの炭酸塩脈であり、その位置を図2.1.2.2-9と図2.1.2.2-10に、写真を図2.1.2.2-11に示した。これらは、断層の形成によって角礫状に破碎された母岩（珪質泥岩）の割れ目を充填するように発達している。脈石の色調は白色、灰白色、もしくは黄色を呈する。9つの炭酸塩脈は、その特徴や色によって12種類の試料に分けられた（表2.1.2.2-2）。炭酸塩試料はマイクロドリルやメノウ乳鉢によって粉末化し、XRDによって鉱物を同定した（図2.1.2.2-12）。そのほとんどは、マグネシウムを多く含むカルサイト（ CaCO_3 ）であった。炭酸塩ノジュールと脈が同時に産するSAB2-11では、カルサイトに加え、ノジュールにはアンケライト（ $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ）と石英が、脈石にはアンケライトが同定された。

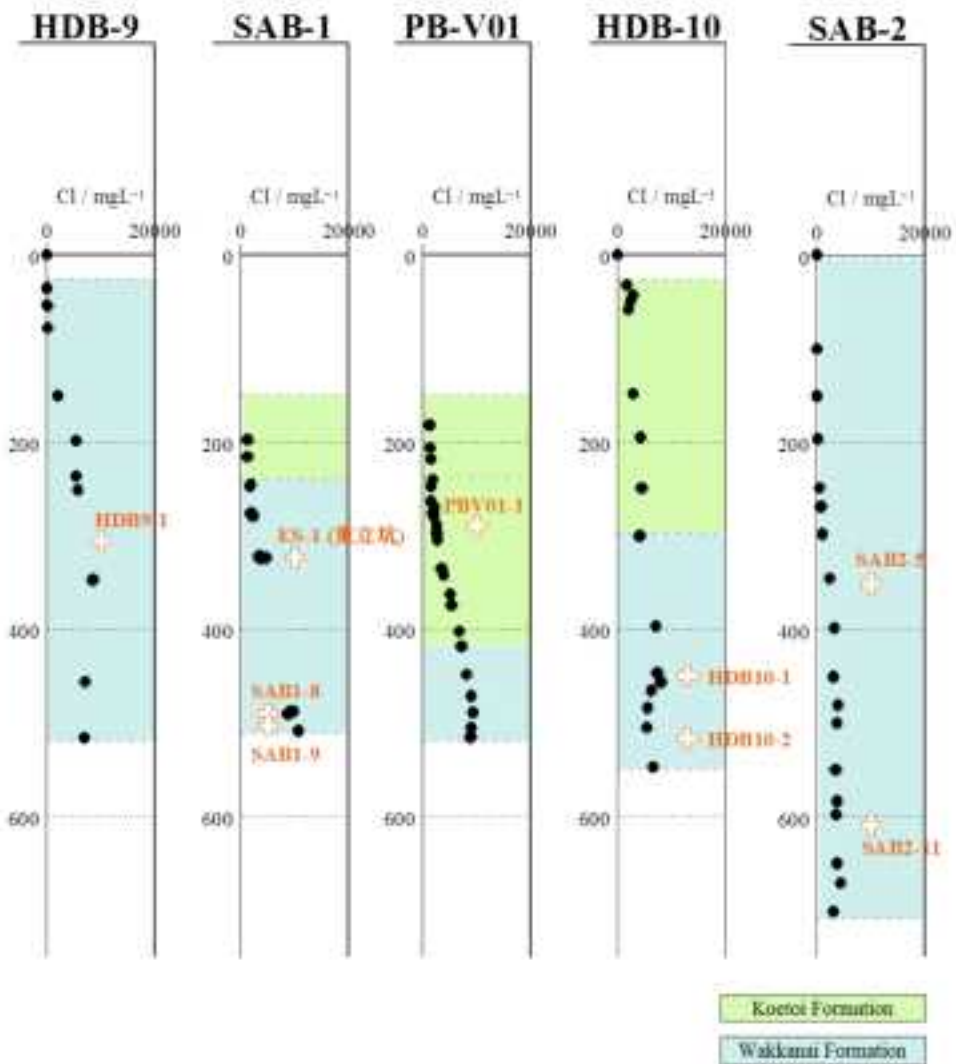


図2.1.2.2-10 各ボーリング孔における炭酸塩脈の採取深度（+）とボーリングコア間隙水中の塩素濃度（●）（産業技術総合研究所深部地質環境研究コア，2009；天野ほか，2012）。



図 2.1.2.2-11 採取された炭酸塩脈の写真.

表2.1.2.2-2 幌延地下深部に分布する炭酸塩脈と、脈から採取されたカルサイト試料の特徴およびXRDによる鉱物同定結果

炭酸塩種	ボーリング孔 立坑	深度 (mBgl)	炭酸塩試料					
			Sample	特徴	色	Mineralogy**		
						Mg-cal*	Ank*	Qz*
HDB10-1	HDB-10	449.55	HDB10-1y	割れ目が発達した晶洞を伴う脈石	黄色	xxx		
HDB10-2	HDB-10	518.85	HDB10-2y	割れ目が発達した晶洞を伴う脈石	黄色	xxx		
HDB9-1	HDB-9	305.55	HDB9-1g	割れ目が発達する脈石	白灰色			
			HDB9-1w	ネットワーク状に発達した脈石	白色	xxx		
ES-1	東立坑	323.6	ES-1y	割れ目が発達した晶洞を伴う脈石	黄色	xxx		
PBV01-1	PB-V01	289.5	PBV01-1y	割れ目が発達する脈石	黄色	xxx		
SAB1-8	SAB-1	490.5	SAB1-8w	ネットワーク状に発達した脈石	白色	xxx		
			SAB1-8y	ネットワーク状に発達した脈石	黄色	xxx		
SAB1-9		503	SAB1-9g	割れ目が発達する脈石	白灰色	xxx		
			SAB1-9w	晶洞に付着する炭酸塩鉱物の結晶	白色	xxx		
SAB2-5	SAB-2	352.08	SAB2-5w	ネットワーク状に発達した脈石	白色	xxx		
SAB2-11		609.34	SAB2-11b	角礫状に破砕された炭酸塩ノジュール	淡黄褐色	xxx	x	xx
			SAB2-11w	ネットワーク状に発達した晶洞を伴う脈石	白色	xxx	xx	

* Mg-cal: マグネシウムに富んだカルサイト; Ank: アンケライト; Qz: 石英
 ** xxx: >50%; xx: 50-20%; x: <20% (XRDによる半定量結果)

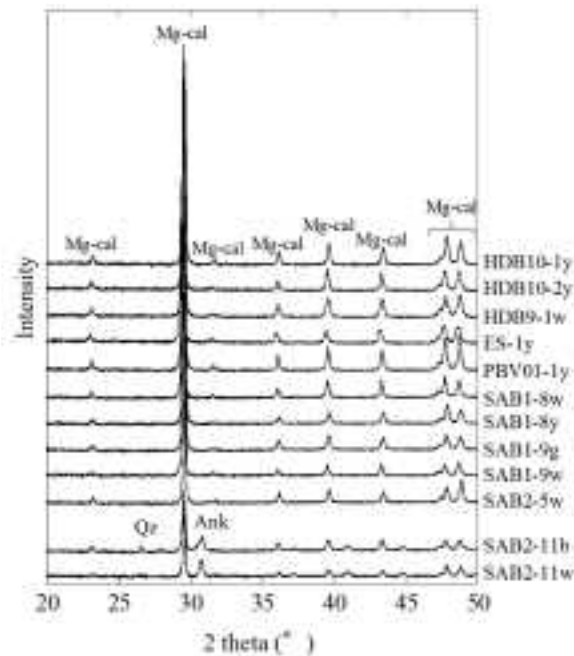


図 2.1.2.2-12 炭酸塩脈から採取された炭酸塩鉱物の X 線回折パターン。
 Mg-cal: マグネシウムに富んだカルサイト; Ank: アンケライト; Qz: 石英。

(3) 炭酸塩試料の安定同位体比分析

対象とした炭酸塩脈の形成環境を明らかにするため、炭酸塩試料の炭素および酸素の安定同位体組成を測定した。炭素・酸素安定同位体比は、炭酸塩粉末試料にリン酸を滴下し、発生した CO₂ を質量分析計 (Thermo Fisher Scientific Model DELTA V PLUS) に導入して測定した。得られた炭素・酸素同位体比を表 2.1.2.2-3 に示した。炭素同位体比は +6 ~ +26‰ の値をとり、メタン生成菌による炭酸ガス還元反応に伴う同位体分別が進んだ環境で形成されたと考えられる (岩月ほか, 2009)。また、酸素同位体比は +29 ~ +34‰ の範囲であった。これらの値は、(岩月ほか, 2009) で報告されている値と調和的であり、炭酸塩の沈殿水温は 10 ~ 50°C 程度と見積もられている。これらの炭酸塩は、優勢な微生物群集組成が硫酸還元菌からメタン生成菌に変化した以降に沈殿したものと考えられている。

本研究で用いた炭酸塩の沈殿速度は明らかではないが、炭酸塩の形成環境が変化すれば炭素・酸素同位体比も変化する可能性がある。そのため、同一の炭酸塩脈から局所的に試料を切削し、炭酸塩脈中の酸素・炭素同位体比の均一性を検討した。炭酸塩試料はHDB10-2, ES-1, PBV-01-1, SAB1-8を対象とし、研磨片を作成した後、高精度マイクロミルシステム（いずれもWeb, Geomill326）を用いて切削した（図2.1.2.2-13）（坂井, 2009）。切削深度は300 μm程度とした。得られた炭素・酸素同位体比を表2.1.2.2-14に示す。いずれの試料においても、酸素・炭素同位体比に大きな変化は見られなかった。そのため、これらの試料においては炭酸塩の沈殿過程で大きな環境の変化はなかったと考えられる。

表 2.1.2.2-3 炭酸塩試料の安定同位体組成。

Sample	$\delta^{13}\text{C-PDB}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O-SMOW}$ (‰)
HDB10-1	8.50	29.87
HDB10-2	7.32	29.40
HDB9-1	25.8	30.11
ES-1	10.8	30.43
PBV01-1	9.0	30.09
SAB1-8w	13.4	30.90
SAB1-8y	13.6	29.83
SAB1-9w	12.6	30.49
SAB1-9g	13.2	29.76
SAB2-5	24.9	31.34
SAB2-11w	22.9	32.58
SAB2-11b	11.8	33.48

* 測定精度: $\delta^{13}\text{C}$: ± 0.15 ‰, $\delta^{18}\text{O}$: ± 0.15 ‰

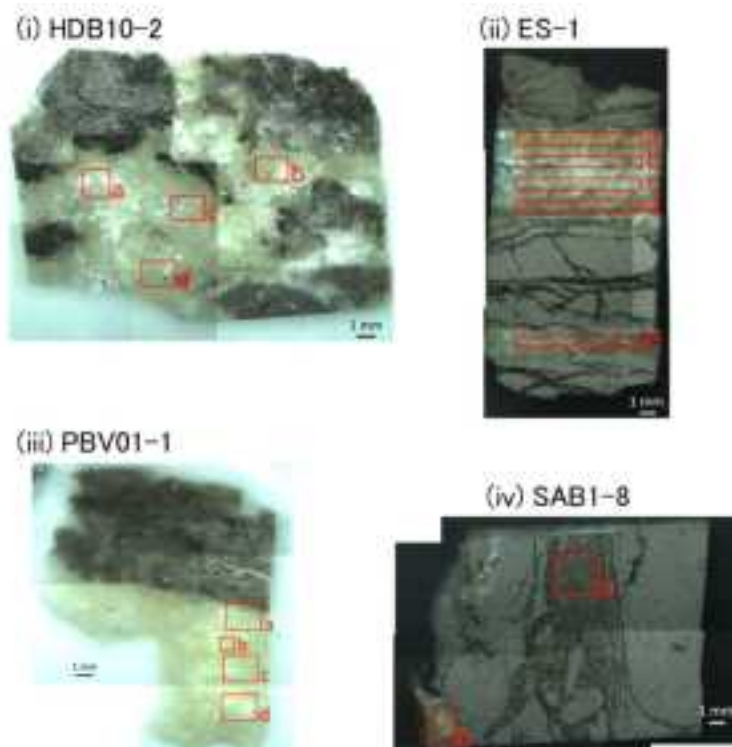


図 2.1.2.2-13 安定同位体分析に用いた炭酸塩試料の切削部の写真。

(i) HDB10-2, (ii) ES-1, (iii) PBV01-1, (iv) SAB1-8.

表 2.1.2.2-4 局所的に切削した炭酸塩試料の安定同位体組成

Sample	切削部	$\delta^{13}\text{C-PDB}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O-SMOW}$ (‰)
HDB10-2	a	6.80	29.40
	b	6.77	29.40
	c	6.40	29.25
	d	6.30	29.31
ES-1	a	10.3	30.81
	b	11.0	30.75
	c	10.2	30.64
	d	10.2	30.56
	e	10.4	30.53
PBV01-1	a	8.15	29.96
	b	8.11	29.66
	c	8.53	29.80
	d	8.86	29.96
SAB1-8	a	7.77	29.54
	b	9.70	29.66

*測定精度: $\delta^{13}\text{C}$: ± 0.15 ‰, $\delta^{18}\text{O}$: ± 0.15 ‰

(4) 地下水分析

地下水は、幌延深地層研究センターの研究地下坑道から採取した（図 2.1.2.2-14）。採水した地下水試料は、採水後即座にフィルターでろ過した（孔径 $0.45 \mu\text{m}$ ）。塩素濃度はイオンクロマトグラフィーで分析した。また、ろ過直後に硝酸を添加した試料を用いて、ヒ素およびセレンの濃度を ICP-MS で測定した。さらに、地下水を真空引きしたテフロンコートガラスバイアル瓶に嫌氣的に封入し、冷蔵保存した試料を用いて、HPLC-ICP-MS でヒ素の化学形態分析を行った。

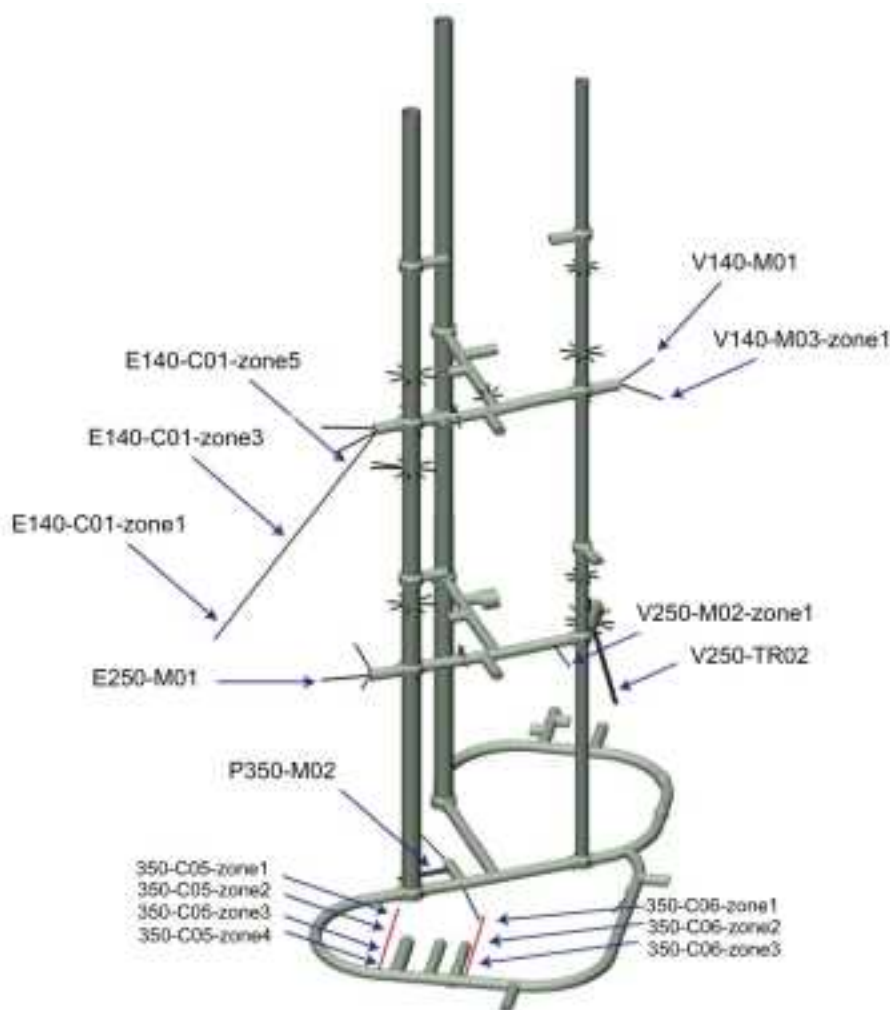


図 2.1.2.2-14 幌延深地層研究センターの地下坑道における地下水の採水位置図（日本原子力研究開発機構提供）。

地下坑道内で採水された地下水中のヒ素およびセレンの定量結果を表 2.1.2.2-5 に示す。地下水中のセレンは ICP-MS の検出限界値以下であった。一方でヒ素は、0.20-1.08 $\mu\text{g/L}$ の範囲で地下水に含まれており、塩素濃度と正の相関を示した（図 2.1.2.2-15）。地下水中のヒ素が、幌延地域の地下に存在する化石海水を一つの端成分として分布している可能性が示唆される。HPLC-ICP-MS によるヒ素の化学形態分析では、地下水中の塩素に起因する $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ のピークが ^{75}As のクロマトグラム上で確認されたが、亜ヒ酸やヒ酸とは異なる保持時間を示した（図 2.1.2.2-16）。地下水中のヒ素由来のピークは、特にヒ素濃度が高い深度 350 m の地下水で明確に現れ、それが亜ヒ酸であることが確認された。

深度 140 m および 250 m の地下水は、これまでもその水質や化学成分がモニタリングされており、（天野ほか，2012）によってその詳細がまとめられている（表 2.1.2.2-5）。地下水のカルシウム濃度、pH およびアルカリ度からはカルサイトの飽和度 ($\text{Saturation Index} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sp}}^{\text{calcite}}$) が計算できる。幌延の地下水温は 15°C 前後示すことが多いことから、 15°C での飽和度を Minteq (Gustafsson, 2009) を用いて計算した。pH7 前後の中性を示す地下水は、ほとんどがカルサイトに飽和していた。深度 140 m の地下水には酸化還元電位の報告値があるため、それぞれの地下水環境をヒ素の Eh-pH 図上にプロットすると、そのほとんどが、亜ヒ酸の安定領域にあることが分かる（図 2.1.2.2-17）。幌延地域の深度 140-350 m にある地下水では、亜ヒ酸が主要な化学種となる還元的な

環境で、カルサイトが沈殿していることが期待される。

また、9つの炭酸塩脈に近い位置で採取されたコア間隙水の水質データ(天野ほか, 2012)を表2.1.2.2-6に示す。炭酸塩脈と共存する地下水のほとんどはカルサイトに飽和していることが分かる。pHと酸化還元電位からは、炭酸塩脈に近い地下水が亜ヒ酸とヒ酸の境界付近の酸化還元環境にあることが示された(図2.1.2.2-17)。

表2.1.2.2-5 地下坑道内で採水された地下水のヒ素、セレン、塩素濃度、および天野ほか(2012)で報告された水質データ。

Sample point	Sampling zone No.	sampling zone (GL) (m)		As [$\mu\text{g/L}$]	Se [$\mu\text{g/L}$]	Cl ⁻ [mg/L]	天野ら 2012)		
		Min.	Max.				pH (at site)	ORP (SHE) [mV]	SI _{calc} * at 15°C
07-V140-M01		136.881	138.678	0.63	<0.2	5097	7	-51	0.86
07-V140-M03	1		139.739	0.56	<0.2	4400	7.2	-228	0.65
08-E140-C01	1	209.69	218.7	0.22	<0.2	2197	6.7	-223	-0.28
	3	175.13	194.2	0.24	<0.2	2787	6.6	-206	-0.19
	5	157.55	167.86	0.48	<0.2	4130	6.9	-195	0.34
09-V250-M02	1	248.099	248.801	0.24	<0.2	3090	7.5		0.7
10-E250-M01		247.013	248.756	0.2	<0.2	2580			
10-V250-TR02		252.7	260.413	0.59	<0.2	4758			
13-350-C05	1		350	1.08	<0.2	5241			
	2		350	0.81	<0.2	5147			
	3		350	0.91	<0.2	5092			
	4		350	0.96	<0.2	5012			
13-350-C06	1		350	0.61	<0.2	5285			
	2		350	0.99	<0.2	5236			
	3		350	1.06	<0.2	4998			

*Saturation Index: 天野ら 2012) を基に、Ca濃度、HCO⁻濃度、pH (at site) 値を使って、M. Inteq. Gustafsson, 2009) を用いて計算。

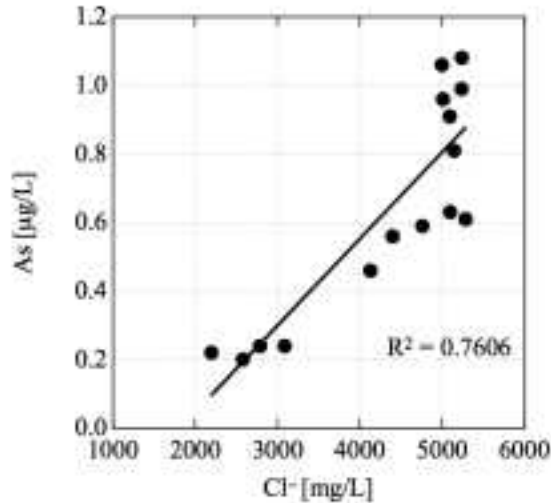


図2.1.2.2-15 地下坑道内で採水された地下水中の塩素濃度とヒ素濃度の相関関係。

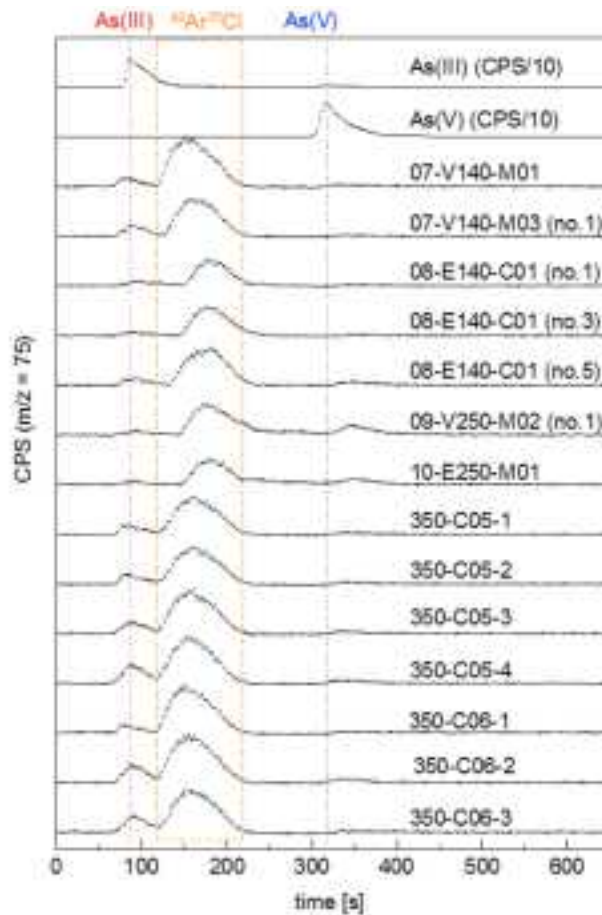


図 2.1.2.2-16 地下水中のヒ素のクロマトグラム。

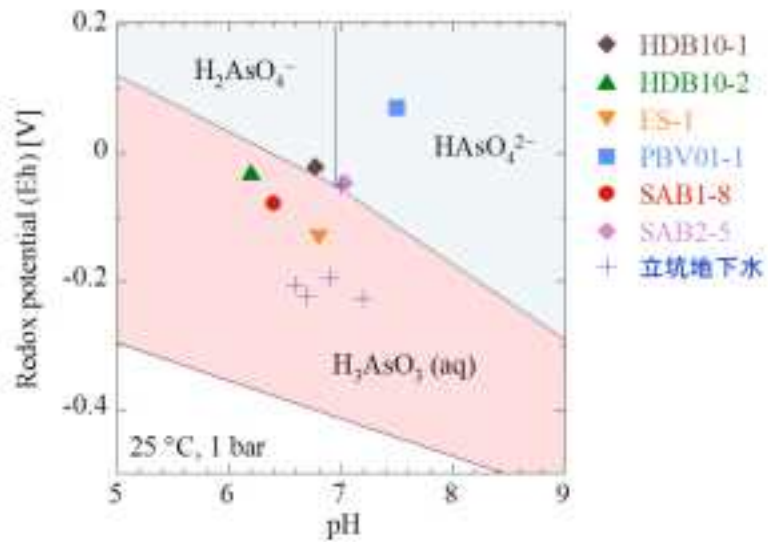


図 2.1.2.2-17 ヒ素の Eh-pH ダイアグラム。

各シンボルは立坑内の地下水および各炭酸塩脈 (HDB10-1, HDB10-12, ES-1, PBV01-1, SAB1-8, SAB2-5) に近いコア間隙水の Eh-pH 条件を示す。

表 2.1.2.2-6 炭酸塩脈の近くの間隙水水質データ。

炭酸塩脈	ボーリング 立坑	深度 (mbgl)	間隙水水質データ ^a						
			ボーリング 孔	深度 (mbgl)		pH at site	ORP (SHE) [mV]	Cl- [mg/L]	St _{CaSO4} ^b at 15°C
				Min.	Max.				
HDB10-1	HDB-10	449.55	HDB-10	445.84	469.89	6.77	-21 ^c	8100	0.11
HDB10-2	HDB-10	516.85	HDB-10	495.89	550	6.2	-29	7300	-0.21
HDB9-1	HDB-9	305.55	HDB-9	251.7	252			5700	
				347.68	348			8600	
ES-1	東立坑	323.6	SAB-1 ^d	310	339	6.8	-132	3810	0.27
PBV01-1	PB-V01	289.5	PB-V01	283.3	277.41	7.5	71	2200	0.82
SAB1-8	SAB-1	490.5	SAB-1	465	512	6.4	-78	9780	0.3
SAB1-9		503		509.4	509.55			10745	
SAB2-5	SAB-2	352.08	SAB-2	242	297.05	7.03	-45	830	-0.16
				346	346.35			2400	
SAB2-11		609.34		596.4	598.7			3600	

^a 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2009) ; 天野ほか (2012)

^b Saturation Index : 天野ほか (2012) および産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2009) をもとに, Ca濃度, HCO₃⁻濃度, pH (at site) 値を使って, M inteq (Gustafsson, 2009) を用いて計算

^c 標準水素電極でのORP値に再計算

^d 東立坑に近いSAB-1の間隙水データを参照

(5) 炭酸塩脈のバルク分析

深地層から採取された 12 個のカルサイト試料は, 岡井(1998) と Poulton and Canfield (2005) を参考に酸分解した。粉末化されたカルサイト試料は, pH4.5 に調整された酢酸 - 酢酸アンモニウム緩衝溶液中で 24 時間かけて 25°C で分解し, フィルターでろ過した後, 120°C で乾固, さらに硝酸への溶解と乾固を繰り返す, 最終的には 2%硝酸ベースの溶液に調整した。これらの鉄, マンガン, マグネシウム, ストロンチウム濃度は ICP-AES を用いて, ヒ素およびセレン濃度は ICP-MS によって定量した。その結果を表 2.1.2.2-7 に示す。地下水同様, カルサイト中のセレンも検出限界以下であった。1) で述べた通り, カルサイト中のセレンの価数比 (セレン酸と亜セレン酸の比) は, カルサイト沈殿時の周囲の酸化還元状態の情報を持つと期待されるが, 幌延のカルサイト試料では, セレンを用いた酸化還元環境の復元は困難であると考えられる。二価の陽イオンは, 多いものから鉄, マグネシウム, マンガン, ストロンチウムの順でカルサイト試料に微量元素として含まれていた。SAB2-11 のカルサイト試料だけは, 微量元素の中で Mg 濃度が最も高い。一方でカルサイト中のヒ素は, 11-120 μg/kg の範囲で定量された。

表 2.1.2.2-7 カルサイト試料中の微量元素濃度.

	深度 (mbgl)	Fe (g/kg)	Mg (g/kg)	Mn (g/kg)	Sr (g/kg)	As (mg/kg)	Se (mg/kg)
HDB10-1y	449.55	13.7	7.5	0.57	0.24	0.13	< 0.05
HDB10-2y	516.85	11.2	5.1	0.22	0.21	0.037	< 0.05
HDB9-1g	305.55	14.9	5.5	0.65	0.28	0.12	< 0.05
HDB9-1w		12.2	5.3	0.57	0.25	0.096	< 0.05
ES-1y	323.6	12.1	7.4	0.29	0.25	0.011	< 0.05
PBV01-1y	289.5	8.5	6.3	0.17	0.29	0.036	< 0.05
SAB1-8w	490.5	15.5	3.1	0.86	0.19	0.081	< 0.05
SAB1-8y		17.9	5.9	0.48	0.23	0.093	< 0.05
SAB1-9g	503	17.9	5.7	0.41	0.25	0.047	< 0.05
SAB1-9w		16.3	3.7	0.75	0.2	0.086	< 0.05
SAB2-5w	352.08	23.1	5.1	0.81	0.2	0.033	< 0.05
SAB2-11b	609.34	9.04	38	0.69	1.1	0.11	< 0.05
SAB2-11w		19.2	41	0.96	0.92	0.099	< 0.05

次に、カルサイト試料中の鉄、ヒ素、セレンの化学状態を、蛍光 XAFS 法を用いて決定した。XAFS 実験は、SPring-8(BL01B1) および KEK-PF(BL-12C) において行った。ヒ素の XANES スペクトルを図 2.1.2.2-18(a) に示す。HDB9-1g と SAB1-9w の 2 つからは、価数比を決定するのに十分な質の XANES スペクトルが得られた。いずれの試料でも、硫化物中のヒ素である AsS およびヒ酸として存在していることが分かった (表 2.1.2.2-8)。これらの試料に対しては、鉄の XANES も測定し、カルサイト中の鉄がシデライトとアンケライトから成ることが示された (図 2.1.2.2-18 (b), 表 2.1.2.2-8)。この地域の堆積岩には、一般的に多くのパイライト (FeS₂) 含まれる (平賀・石井, 2008)。粉末化されたカルサイト試料中には、母岩である堆積岩が少なからず含まれている可能性があるため、ヒ素の XANES で示された AsS はパイライト中のヒ素に起因するものと考えられる。ヒ素は、炭酸塩鉱物よりも硫化物に多く濃集する傾向にあるため (Smedley and Kinniburgh, 2002)、たとえパイライトの存在量が少量だとしても、パイライトからのヒ素の寄与は XANES 上に強く現れる。一方で、鉄の XANES からはパイライトなどの硫化物の存在は示されなかった。これは、鉄を含む鉱物相のうち、アンケライトやシデライトに比べてパイライトの量が極端に少ないためと考えられる。このように、たとえカルサイト試料を測定していたとしても、バルク分析では微量に含まれる他の鉱物の影響を受ける。次に述べる X 線マイクロビームを用いた XANES 分析では、鉱物相別の化学形態分析が可能であり、カルサイト相以外からの影響がバルク分析よりも小さいことが期待される。

表 2.1.2.2-8 炭酸塩試料中のヒ素および鉄の XANES 分析のフィッティング結果.

Sample	深度 (mbgl)	As XANES				Fe XANES			
		FaAsS	AsS	As(III)	As(V)	Pyrite	Ankerite	Siderite	Goethite
HDB9-1g	305.55		72		28		81	20	
SAB1-9w	503		58		42		69	31	
SAB2-11w	609.34						53	47	

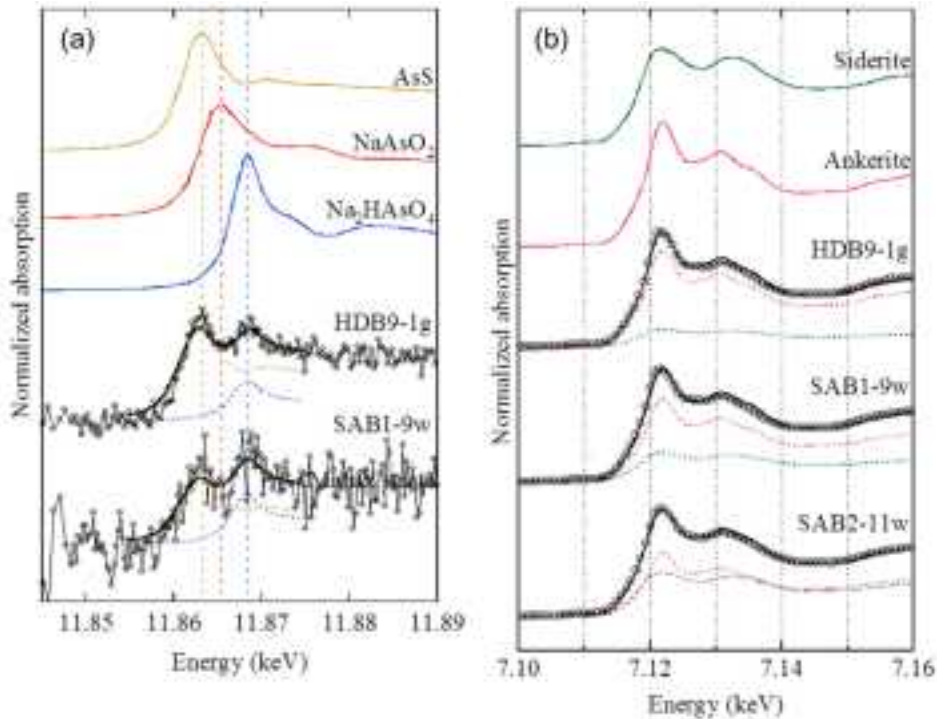


図2.1.2.2-18 (a)ヒ素の標準物質およびカルサイト試料 (HDB9-1gとSAB1-9w)中のヒ素のバルクK端XANESスペクトル。
 (b) 鉄の標準物質およびカルサイト試料 (HDB9-1g, SAB1-9w, SAB2-11w)中の鉄のバルクK端XANESスペクトル。
 太線は標準スペクトルによるフィッティングの結果を示し、点線のスペクトルは各標準物質の寄与を示す。

(6) 炭酸塩脈局所分析

炭酸塩脈の局所分析を行う X 線マイクロビーム実験用に、各炭酸塩脈の薄片を作成した。母岩を含む炭酸塩脈はエポキシ樹脂に埋設した後、厚さ 50 μm にまで両面を研磨した。X 線マイクロビーム実験は SPring-8 (BL37XU) にて行った。また、薄片表面には 20 nm の厚さで炭素を蒸着させ、電子線マイクロアナライザ (EPMA) 分析の測定に供した。

X 線マイクロビームを用いたカルサイト中の微量元素の局所分析は、HDB9-1, SAB1-9, および SAB2-11 に対して行った。薄片試料上のカルサイト相を対象として、そこに含まれる微量元素の分布を調べるため、EPMA 分析および $\mu\text{-XRF}$ 分析から二次元元素マッピングを作成した。EPMA 分析において、カルサイトは電子ビームによるビームダメージを強く受けるため、EPMA と $\mu\text{-XRF}$ 分析では、同じ試料でも異なる領域を分析した。図 2.1.2.2-19 に示される HDB9-1 の炭酸塩脈は、ネットワーク状に発達した脈石「HDB9-1w」である。SAB1-9w の薄片では、晶洞の壁に発達するカルサイト結晶が観察されたため、結晶の最も外側 (晶洞側) で元素マッピング分析を行った (図 2.1.2.2-20)。SAB2-11 の薄片で観察されるカルサイト相もまた、晶洞の壁に付着するカルサイト結晶「SAB2-11w」に対応する (図 2.1.2.2-21 (a))。この結晶は母岩部から晶洞内に向かって成長したと考えられ、晶洞に接する部分から母岩部に向かっての元素マッピングを測定した (図 2.1.2.2-21)。晶洞の壁に付着する SAB1-9w と SAB2-11w のカルサイト結晶には、晶洞側に向かって鉄の明瞭なゾーニング (帯状分布) が観察された。

SAB1-9w と SAB2-11w のゾーニングの特徴を詳細に調べるため、レイヤーごとの微量元素濃度を EPMA にて分析し、さらに X 線マイクロビームを用いた鉄の XANES 分析を行った。カルサイト中でゾーニングを示す鉄は、レイヤーごとに鉄の濃度は変化するものの (図 2.1.2.2-20)、XANES スペクトルに違いは見られず、その化学形態はほとんど変化しないことが分かった (図 2.1.2.2-22)。

EPMAによる定量結果では、SAB1-9w中の鉄とマグネシウム濃度で正の相関 ($r^2 = 0.92$) が見られた (表 2.1.2.2-9)。SAB2-11wでは、マグネシウムの分布にゾーニングは観察されず、その濃度にも鉄との強い相関は見られなかった ($r^2 = 0.23$)。一方で、カルサイト中のマンガンは、EPMA分析よりも高感度な μ -XRF分析において、SAB1-9wとSAB2-11wのどちらも鉄と相関する明瞭なゾーニングを示した (図 2.1.2.2-20 (d), 図 2.1.2.2-21 (d))。いずれの元素マッピングでも、カルシウムは一樣な分布を示すことから、これらのゾーニングは晶洞中の地下水の化学環境の変化を反映していると考えられる。一方、このようなゾーニングは、HDB9-1wの炭酸塩脈上では観察されなかった。SAB1-9wやSAB2-11wと異なり、HDB9-1wは地下水の化学組成が変化するよりも先に、カルサイトの沈殿が空隙を埋めたと考えられる。また、SAB1-9wで観察されたマグネシウムのゾーニングがSAB2-11wでは確認されなかったことも、共存する地下水の化学成分の影響を受けている可能性がある。これらの炭酸塩脈に近いコア間隙水の塩素とマグネシウム濃度を比較すると、SAB1-9 (Cl: 10,741 mg/L, Mg: 148 mg/L) はSAB2-11 (Cl: 3,600 mg/L, Mg: 23 mg/L) よりも高い濃度を示した。幌延地域の地下水中の高い塩素とマグネシウム濃度は古海水を起源とするため、SAB1-9は古海水の影響がより強い地下水中で沈殿したと考えられる。ただし、EPMAによって定量されたマグネシウム濃度にはSAB1-9wとSAB2-11wで大きな違いが見られないため、マグネシウム濃度がゾーニングの有無を決める直接の要因ではないと考えられる。

カルサイト中のヒ素の化学形態分析は、HDB9-1wおよびSAB2-11wを対象として行った。Micro-XRF分析による元素マッピングからは、HDB9-1wの炭酸塩脈が母岩中の空隙に染み込む形で発達していることが分かり、炭酸塩脈の中にも母岩中のパイライトと考えられる鉄やヒ素の濃集部位が確認されている (図 2.1.2.2-19 (c))。これらの濃集部位を避け、炭酸塩脈上を対象とした3点 (s01-s03) において鉄とヒ素の μ -XANES分析を行った (図 2.1.2.2-23, 2.1.2.2-24, 表 2.1.2.2-10)。s01では鉄のXANESによってパイライトの存在が示され、ヒ素のXANES上にもAsSの影響が強く現れた。s02とs03では、どちらも鉄はアンケライトと水酸化鉄であるゲーサイトを示したが、ヒ素の化学状態は異なった。s02には硫化物由来のヒ素 (FeAsSやAsS) が80%以上を占め、s03は亜ヒ酸とヒ酸だけで90%以上を占めた。s02の鉄のXANES分析からは硫化物の存在は示されなかったが、s02とs03で測定された蛍光X線スペクトルを比較すると、s02はs03に比べて強い亜鉛の蛍光X線が確認された (図 2.1.2.2-25)。亜鉛は硫化物を形成しやすいため、鉄のXANESでは見られない硫化物がs02には存在する可能性があり、硫化物の存在を示すヒ素のXANESはその影響を強く受けたと考えられる。s01-s03で示された亜ヒ酸とヒ酸は、アンケライトを含む炭酸塩脈 (カルサイト)、もしくはゲーサイトに由来すると考えられる。

SAB2-11で得られたヒ素の μ -XRFマッピングでは、鉄のようなゾーニングは確認されなかった (図 2.1.2.2-21 (c), (d))。母岩中で確認されたヒ素の濃集ポイントと (s14)、ヒ素の分布が比較的多い母岩との境界付近のカルサイト (s15) において、XANESスペクトルによるヒ素と鉄の化学形態分析を行った (図 2.1.2.2-23, 図 2.1.2.2-24, 表 2.1.2.2-10)。s14はパイライトが含まれているため、ヒ素もAsSのXANESスペクトルが示された。一方、s15もパイライトを含むためAsSの寄与が確認されたが、70%以上をアンケライト (カルサイト) 相由来のヒ酸が占めた。

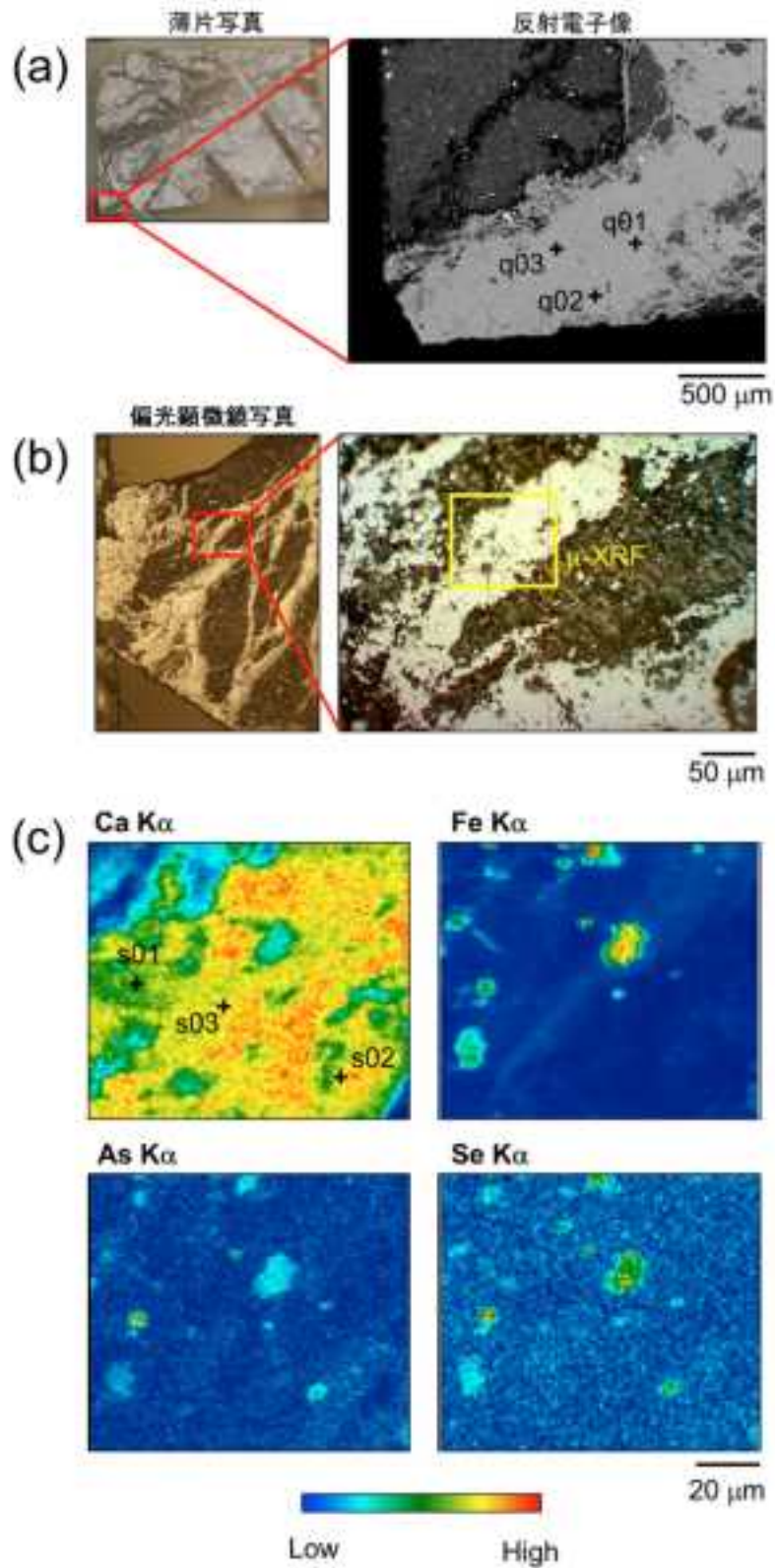


図 2.1.2.2-19 HDB9-1w の炭酸塩脈と元素マッピング。

(a) 薄片写真および反射電子像, q01-q03: EPMAによる微量元素の定量点, (b) 薄片の偏光顕微鏡写真およびμ-XRFによる二次元マッピング領域, (c) μ-XRFによる元素マッピング, s01-s03:ヒ素のμ-XANESの測定点。

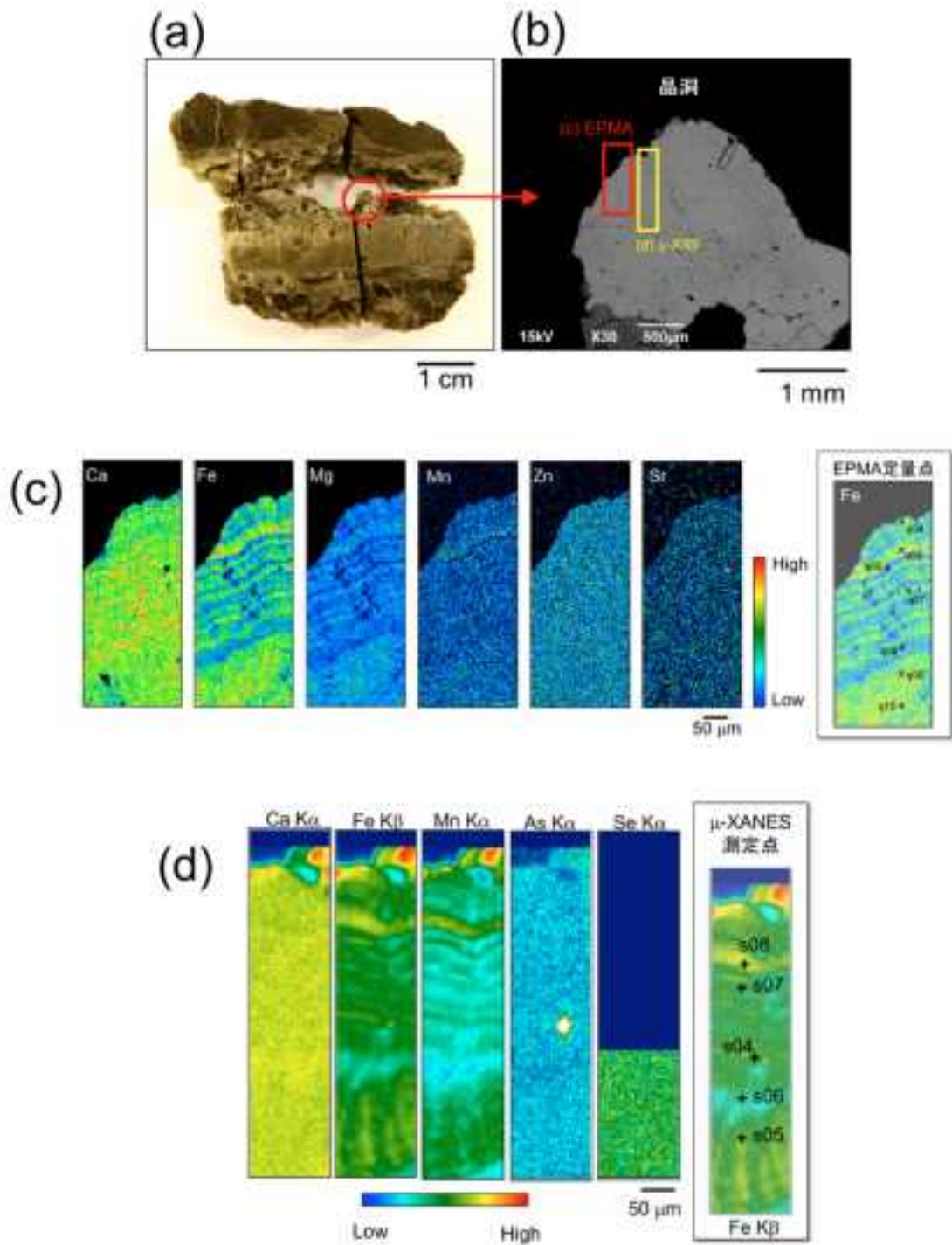


図 2.1.2.2-20 SAB1-9w のカルサイトと元素マッピング。

(a) 炭酸塩脈の写真。(b) 晶洞に向かって成長するカルサイト結晶の反射電子像。EPMAおよび μ -XRFによる二次元マッピング領域を示す。(c) EPMAによる元素マッピング。q04-q10: EPMAによる微量元素の定量点。(d) μ -XRFによる元素マッピング。s04-s08:鉄の μ -XANESの測定点。注: Asのマッピング図の白色部は赤色よりもさらに濃度が高い。

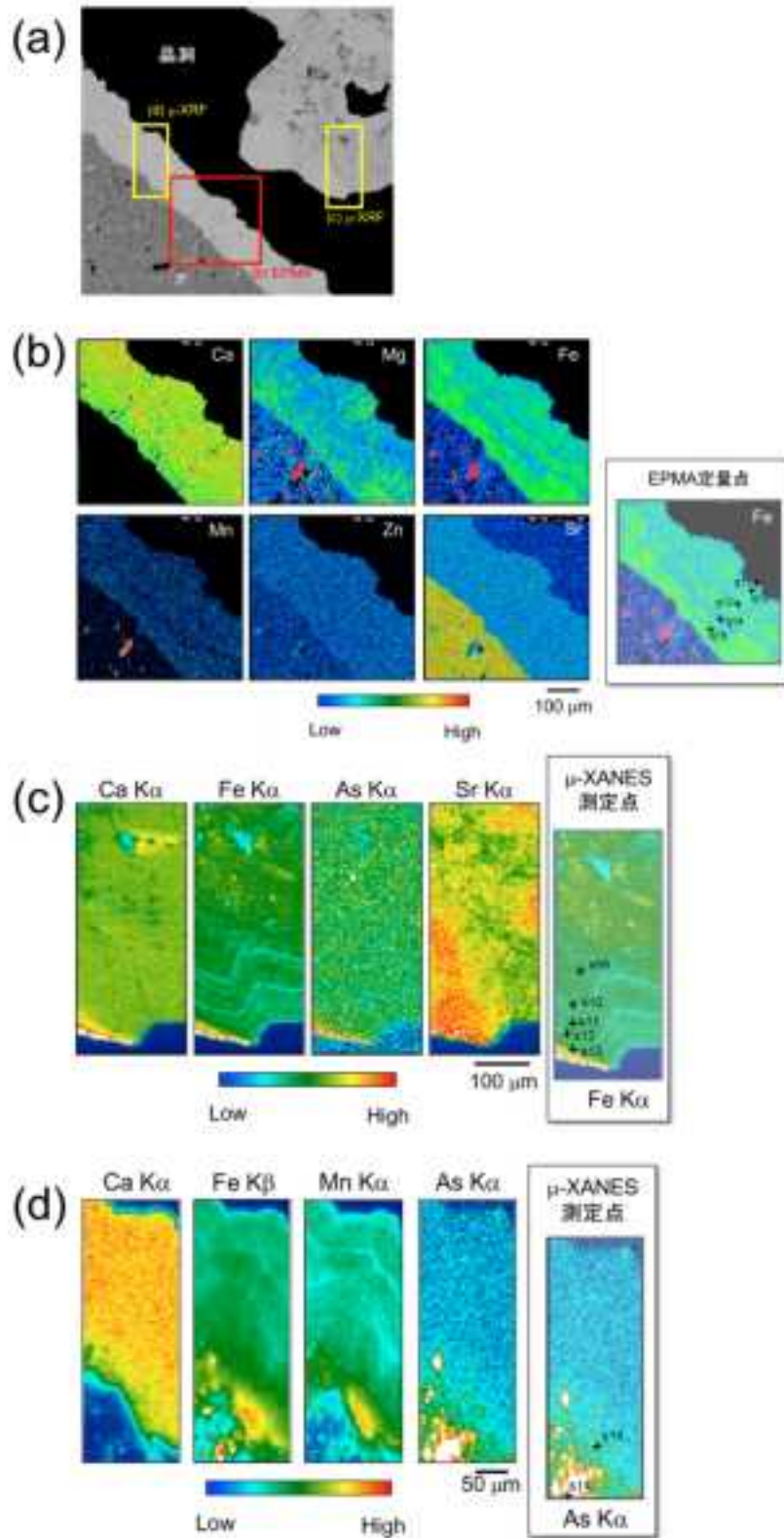


図 2.1.2.2-21 SAB2-11w のカルサイトと元素マッピング。

(a) 晶洞をはさむように成長するカルサイト結晶の反射電子像。(b) EPMAによる元素マッピング。Q11-q15: EPMAによる微量元素の定量点。(c) μ -XRFによる元素マッピング。s09-s13:鉄の μ -XANESの測定点。(d) μ -XRFによる元素マッピング。s14-s15:鉄およびヒ素の μ -XANESの測定点。注: Asのマッピング図の白色部は赤色よりもさらに濃度が高い。

表 2.1.2.2-9 EPMA による定量分析結果

Sample	spot	CaO (%)	FeO (%)	MgO (%)	MnO (%)
HDB9-1w	q01	52	1.99	1.12	0.06
	q02	52.3	1.93	1.12	0.08
	q03	52.2	2.24	1.05	<DL
SAB1-9w	q04	53.3	1.87	0.64	0.07
	q05	53.7	1.98	0.65	0.1
	q06	55.4	1.18	0.34	0.09
	q07	53.6	1.79	0.56	<DL
	q08	54.1	1.2	0.45	<DL
	q09	54.1	2.11	0.71	0.14
	q10	53.6	2.16	0.67	0.13
HDB2-11w	q11	54.6	2.49	0.74	0.06
	q12	52.3	3.02	0.95	0.12
	q13	52	3.4	1.13	0.11
	q14	53.8	1.95	0.91	0.05
	q15	52.9	2.47	1.1	0.04
検出限界		0.01	0.03	0.01	0.03

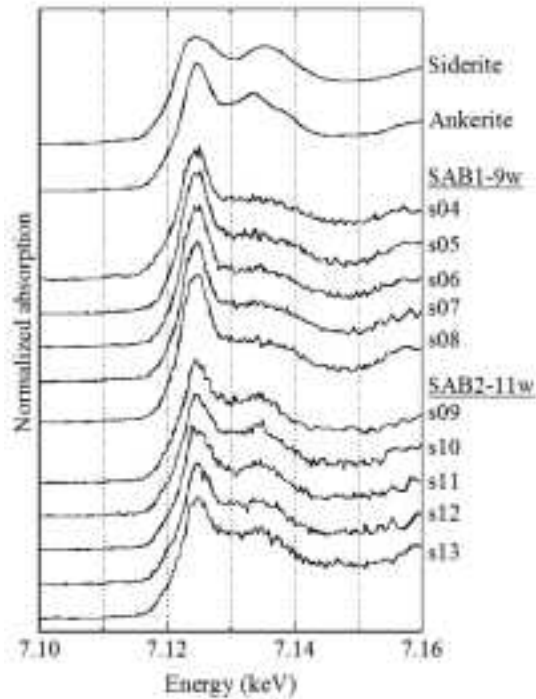


図2.1.2.2-22 鉄の標準物質および鉄のゾーニングが観察されるSAB1-9wとSAB2-11wのカルサイト相における鉄のK端 μ -XANESスペクトル。

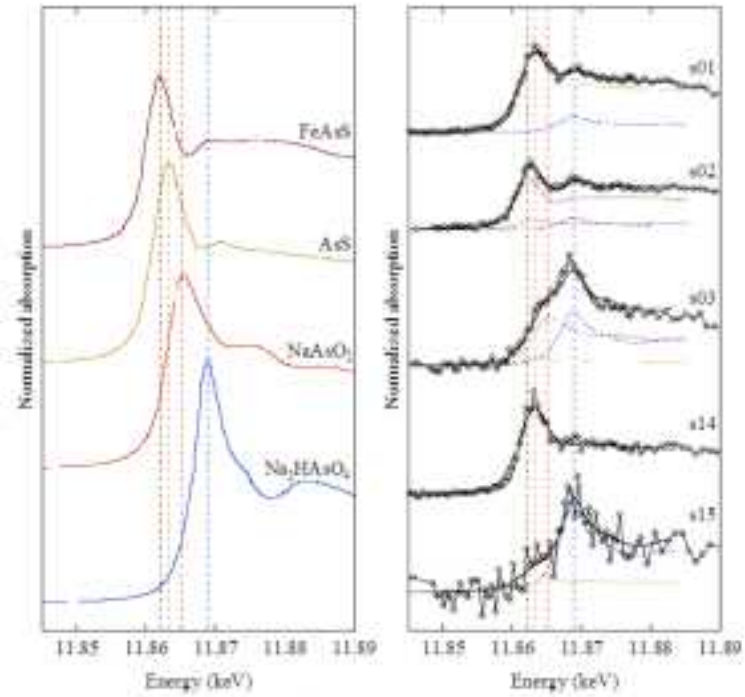


図2.1.2.2-23 ヒ素の標準物質およびHDB9-1w(s01, s02, s03)とSAB2-11w(s14, s15)のカルサイト相中のヒ素のK端 μ -XANESスペクトル。

太線は標準スペクトルによるフィッティングの結果を示し、点線のスペクトルは各標準物質の寄与を示す。

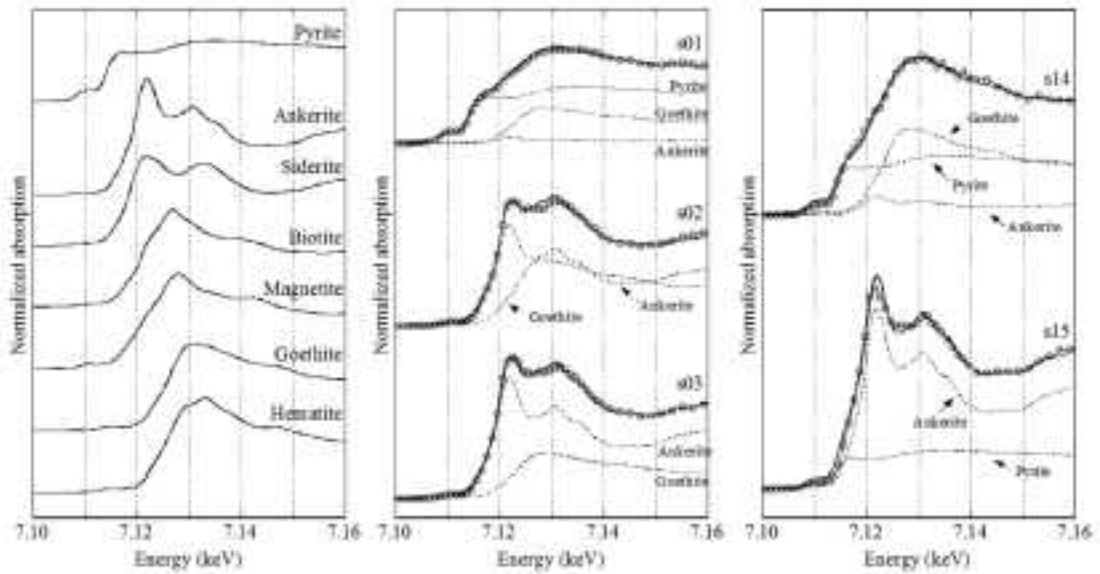


図2.1.2.2-24 鉄の標準物質およびHDB9-1w(s01, s02, s03)とSAB2-11w(s14, s15)のカルサイト相中の鉄のK端 μ -XANESスペクトル。

太線は標準スペクトルによるフィッティングの結果を示し、点線のスペクトルは各標準物質の寄与を示す。

表 2.1.2.2-10 炭酸塩試料中のヒ素および鉄の μ -XANES 分析のフィッティング結果.

Sample	spot	深さ (mBq/l)	元素マッピング 特徴	As XANES				Fe XANES			
				FeAsS	AsS	As(II)	As(V)	Pyrite	Ankerite	Siderite	Goethite
HDB9-1w	s01	305.56	ゾーニングなし		85		15	66	4		30
	s02			75	13		12	56		42	
	s03				8	48		67		33	
SAB1-9w	s04-s08	503	Fe, Mn, Mg のゾーニング					97*	3*		
SAB2-11w	s09-s13	609.34	Fe, Mnの ゾーニング						51*	19*	
	s14				100		45	8		47	
	s15				21		79	28	71		

*フィッティング結果は平均値を示す

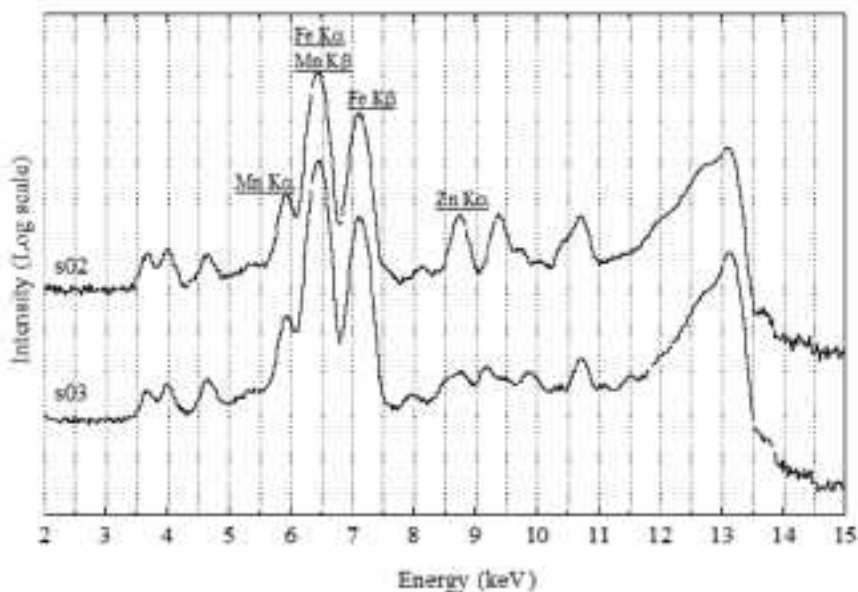


図 2.1.2.2-25 HDB9-1w のカルサイト相における蛍光 X 線スペクトル。
s03 に比べて、s02 のスペクトル上には亜鉛の蛍光 X 線が強く現れる。

(7) ヒ素から予測されるカルサイト沈殿時の環境復元

本研究で明らかになったカルサイト相中の鉄やマンガンの分布、特に明瞭なゾーニングを示す SAB1-9w と SAB2-11w からは、カルサイトが形成する過程で沈殿時の環境が変化していることが示唆された。鉄やマンガンは酸化還元電位に敏感な元素であるため、そのゾーニングは酸化還元環境の変動を記録している可能性がある。しかしながら、これらの元素は2価の陽イオンとしてしか取り込まれないため、それぞれの価数が増える酸化還元電位よりも“高いか低い”という制限しか与えない。一方で、ヒ素のように価数の異なる化学形態がどちらも取り込まれる元素は、カルサイト中の価数比とそれぞれの分配係数を利用して、沈殿時の酸化還元電位に定量的な値を与えることが可能である。カルサイト中のヒ素の価数比からは、ヒ酸と亜ヒ酸の分配係数に基づいて (Yokoyama *et al.*, 2012)、溶液中の価数比、つまりは酸化還元電位を復元することが可能である (図 2.1.2.2-26)。ヒ素によって特定の酸化還元環境を復元することが出来るのは、亜ヒ酸とヒ酸の両方が取り込まれた場合のみである。XANES 分析によるヒ素の価数比の決定には、4% の誤差が含まれる (Takahashi *et al.*, 2003)。そのため、カルサイト中のヒ素の価数比を XANES 分析によって決定した場合は、-130 mV ~ -51.5 mV の Eh 環境を復元することが可能となる。

局所分析によって、HDB9-1wのカルサイト相には亜ヒ酸とヒ酸の両方が含まれているポイントが存在した。このポイントには同時にゲーサイトの存在も示されたが、仮にこの亜ヒ酸とヒ酸がすべてカルサイトに由来するならば、このカルサイト中の亜ヒ酸とヒ酸の正味の価数比 ($\text{AsIII} : \text{AsV} = 52 : 48$) が示す形成時の酸化還元電位は、 -93.4 mV である。一方でHDB9-1gからは、バルクXANES分析によってヒ酸のみが検出された。XANES分析を利用したヒ素の価数比決定における誤差を考慮すると、還元される酸化還元電位は -51.5 mV 以上となる。HDB9-1gとHDB9-1wでは、形成時期が異なる可能性が示唆された。HDB9-1近くの間隙水には酸化還元電位のデータがないため、現在の酸化還元環境と比較することはできない。カルサイト中のヒ素濃度と価数比からは、分配係数に基づいて、沈殿時の溶液側のヒ素濃度を推定することができる。ヒ酸のみを含むHDB9-1gは $0.24 \mu\text{g As/L}$ と見積もられ ($= 0.12/490 \times 10^3$)、これは現在の地下水と近いレベルのヒ素濃度である。一方で、取り込まれにくい亜ヒ酸も含むHDB9-1wは、溶液側が約 $200 \mu\text{g As/L}$ ($= 0.096 \times 10^3 \times (0.52/490 + 0.48/0.23)$) と見積もられる。これは現在の地下水に比べて3桁も高い濃度であり、HDB9-1wのカルサイトが現在の地下水とは異なる環境にて形成されたことを示唆する。

晶洞に形成された結晶であるSAB1-9wやSAB2-11wのカルサイトからは、それぞれバルク分析とマイクロビーム分析によって、ヒ酸のみがXANESにより検出された。これも亜ヒ酸の存在が4%以下であるすると、価数比から予想される沈殿時の酸化還元電位は、 -51.5 mV 以上となる。SAB1-9wとSAB2-11wも、近くの間隙水には酸化還元電位に関するデータがないため、現在の酸化還元環境と比較することはできない。カルサイト中に分配したヒ素がすべてヒ酸の分配係数に基づくとする、カルサイト沈殿時の溶液中のヒ素濃度は、SAB1-9wは $0.18 \mu\text{g/L}$ ($= 0.086/490 \times 10^3$)、SAB2-11wは $0.20 \mu\text{g/L}$ ($= 0.099/490 \times 10^3$) と見積もられる。先述したように、地下水中のヒ素濃度と塩素濃度が相関するならば、SAB2-11近くの間隙水の塩素濃度 ($\text{Cl}: 3,600 \text{ mg/L}$) からは、地下水中のヒ素濃度が約 $0.6 \mu\text{g/L}$ であると見積もられる。これはカルサイト中のヒ素濃度から見積もられた地下水ヒ素濃度 ($0.20 \mu\text{g/L}$) と同じレベルであり、SAB2-11wが現在の地下水から沈殿していることが示唆される。一方で、SAB1-9w近くの間隙水は、塩素濃度が $10,000 \text{ mg/L}$ 以上と高く、カルサイト中のヒ素濃度から見積もられた地下水ヒ素濃度 ($0.18 \mu\text{g/L}$) よりも高濃度のヒ素を含むことが予想される。そのためSAB1-9wは、カルサイト結晶が晶洞内で成長する過程で、現在よりもヒ素濃度の低い地下水と過去に接していた可能性が考えられる。

ただし、本研究で還元したEhはpH 7および温度25度を仮定した場合の計算値である。カルサイトへのヒ素の分配係数は、温度、イオン強度、pH、炭酸塩の成長速度等に依存して変化し得るものであるため、算出したEhの取り扱いについては注意が必要である。今後、分配係数を様々な条件下で決定し、現場の地質学的背景から推定される条件に近い実験条件下で決定された分配係数から過去のEhを還元する必要がある。さらに、対象微量元素の挙動を左右し得る共存鉱物の存在についても、より詳細な検討が必須である。

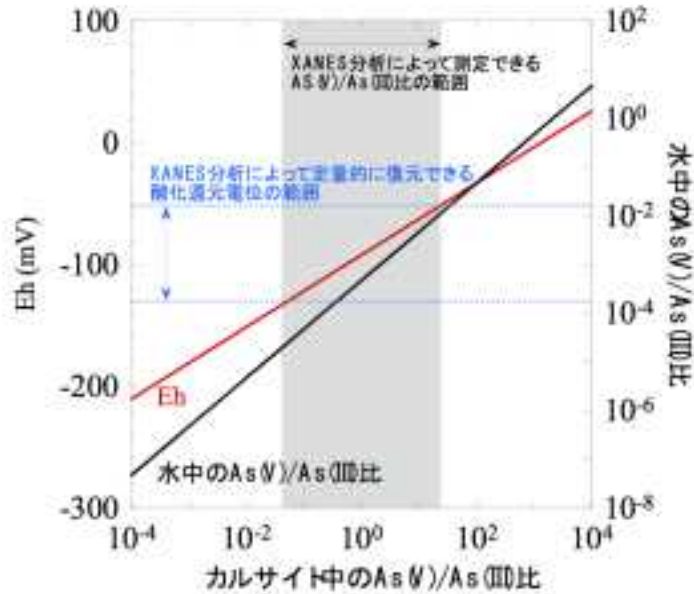


図 2.1.2.2-26 酸化還元電位に対する溶液中のヒ素の価数比の変化、およびカルサイト中のヒ素の価数比の変化。
カルサイト中に亜ヒ酸とヒ酸が両方取り込まれた場合、-130 mV ~ -51.5 mV の Eh 範囲を復元することが可能である。

これまで、幌延地域の地下に産出する炭酸塩脈が形成された当時の酸化還元環境を復元するため、地下水および炭酸塩中のヒ素とセレンの分析結果を示した。地下水はそのほとんどが亜ヒ酸の安定な還元的な環境にあった。一方で、カルサイトに取り込まれているヒ素はヒ酸であることが多く、亜ヒ酸よりもヒ酸のほうが選択的に分配するという先の室内実験の結果と同じ傾向を示した。カルサイト中のヒ素の価数分析では、ヒ酸と亜ヒ酸の濃度比が得られた場合、カルサイト沈殿形成時の酸化還元電位を推定できると期待される。また、本研究の多くの試料でみられたように、カルサイト中のヒ素がヒ酸のみであった場合は、カルサイト形成当時の酸化還元環境が -51.5 mV 以上であるという制限が得られる（厳密には、亜ヒ酸の分配係数は 0.23 L/kg' 以下' であるため、下限値 -51.5 mV はさらに低い可能性がある）。この酸化還元電位は、共存する水の pH を 8 とし、イオウが共存する場合の代表的な鉄の Eh-pH 図 (Brookins, 1987) に基づくと、鉄がパイライトを形成する環境よりも酸化分的である。したがって、カルサイト中で亜ヒ酸が見られないことは、沈殿形成時の固相中の鉄化学種に示唆を与えられる可能性がある。

一方唯一、亜ヒ酸とヒ酸の両方が取り込まれていたカルサイトからは、特定の酸化還元環境を示すことができ、これらはより還元的な環境で沈殿したと考えられる。この環境では、パイライトの形成が可能で水酸化鉄の生成は抑制されていた可能性がある。放射性廃棄物に含まれるアクチノイドは、硫化物よりも酸化物に親和性が高いと考えられる。したがって、カルサイト - ヒ素の redox 計から推定可能な鉄鉱物の違いが、当時の地下水中のアクチノイドの挙動推定に役立つ可能性がある。

カルサイトを用いてより詳細な酸化還元電位を復元するには、セレンのような異なる酸化還元電位で価数が増えるような微量元素を組み合わせることが理想的である。しかし、幌延地域のセレンは地下水と炭酸塩のどちらからも検出されなかったため、本地域ではセレンを指標に用いて酸化還元環境を復元することが困難であった。

しかしながら、カルサイトは、その後の酸化還元状態の変化による変質は少ないと期待される鉱物である。そのため、カルサイト中の微量元素を用いた酸化還元状態の特定が可能であれば、沈殿形成時の酸化還元環境を復元するための有力な手法になり得ることは論を待たない。したがって、今後ヒ

素やセレン以外の元素でも同様の手法が確立できることが示され、これらの元素の化学種解析から、酸化還元環境の復元予想範囲にさらに制限を加えることができると期待される。

3) まとめと今後の課題

本研究では、室内実験において、カルサイトに固定されるヒ素やセレンの価数比は、共存する水溶液中のこれらの元素の価数比に相関することが分かった。カルサイトへの分配係数は価数によって異なるので、分配係数の違いを考慮することで共存する溶液中の価数比を推定でき、異なる価数間の酸化還元反応が平衡にある場合、この価数比から酸化還元電位 (Eh) を直接に決定できる可能性を示すことができた。この結果に基づき、カルサイト中のヒ素やセレンの価数比を用いた酸化還元状態の特定を幌延地域の炭酸塩脈に適用した。セレンはカルサイト中の濃度が低く、セレンの価数比を決めることはできなかった。一方、ヒ素では XANES スペクトルから価数比が得られ、共存する水中の酸化還元環境を推定することができた。

今後カルサイトを用いてより詳細な酸化還元電位を復元するには、他のオキソ酸陰イオンでカルサイトへの分配挙動が異なる元素 (例えばモリブデンやタングステン) への適用し、複合的に考察する必要がある。

2.1.3 時間スケールに応じた水質変動予測のためのモデル化手法の整理

【実施内容】

短期的（数100年オーダー）での人為的擾乱と回復過程、長期的（10万年オーダー）での地下水化学環境変化を予測するための手法として、前者は平成24年度までに実施した岩石-水反応と微生物の影響による水質変動を評価する数値解析モデルを用いた地下施設建設中における表層水の地下施設への移動、埋め戻し後の水質回復過程のケーススタディによって、水質変動に影響を与える要因を抽出する。後者に関しては、岩石-水反応と海水準変動を考慮した水理-地化学連成解析モデルによって、酸化還元環境の変動範囲を予測する手法の検討を行う。以上の成果は、原子力規制委員会が作成する精密調査に対する判断指標あるいは技術指針の知見として反映される。

【成果】

2.1.3.1 処分施設埋め戻し後の水質変動解析手法

1) 目的

地下研究施設および地下処分場などの建設により、長期にわたり還元的条件を維持してきた地下環境は酸素に晒されることになり、さらに地下水を通して拡散する酸素により酸化的な環境が拡大することが予想される。放射性廃棄物の地層処分を考慮した場合、オーバーパックの健全性維持や放射性核種の溶解・拡散の低減には、還元環境を維持することが望ましいと考えられている（例えば本田・谷口, 1999）。一方で、地下深部に存在する微生物は酸化還元反応の触媒として働き、熱力学の順序にしたがって、酸素、硝酸、鉄、マンガン、硫酸、無機炭酸を電子受容体として利用しつつ還元環境を回復する（Fredrickson and Fletcher, 2001；天野ほか, 2012）。地下環境の微生物バイオマスは、地上と比較しても同程度のレベルで存在すると見積もられており（Whitman *et al.*, 1998）、坑道掘削、埋戻しに伴う地下環境の攪乱がそれらの微生物群集に影響を及ぼす一方で、還元環境への回復に対する寄与についても評価する必要がある。本業務では、地下処分場建設時から埋戻し時までの水理環境や地下水の水質に変動・変化をもたらすと考えられる事象・要因について、水理地質特性、地下水化学・生物化学環境等のデータに基づくシミュレーションを実施する。そのために、浸透流解析ソフトウェアを用いて非定常断面二次元飽和地下水流動解析を実施し、そこで得られた地下水流速分布に基づいて地球化学計算ソフトウェアを用いて、水質・微生物バイオマス等の経時変化の予測を行う。

2) 数値解析手法

本研究では、地下水の流速分布の評価について飽和・不飽和浸透流解析ソフトウェア G-TRAN/3D for Dtransu-3D・EL（以下 G-TRAN）を、地下水の生物学的および非生物学的に進行する化学反応については The Geochemist's Workbench (Aqueous Solutions LLC, IL)（以下 GWB）を採用した。

・化学・微生物反応シミュレータ

GWB はイリノイ大学水文地質学研究室によって開発され、酸化還元反応を含む化学反応のみならず、微生物反応の速度論的解析も可能な地球化学計算ソフトウェアである。化学反応の計算に際しては、既存の汎用的ソフトウェアである PHREEQC などと同様の熱力学的データベースを搭載している上に、解析によって必要と考えられる化学種や酸化還元反応を新たに追加することも可能である。微生物反応に関する解析モデルは、主に Bethke *et al.*（例えば 2003）の提唱する微生物代謝理論に基づいて開発・改良が進められてきた。これまでも本ソフトウェアは、培養試験における微生物代謝反応に関する検証 (Davidson *et al.*, 2009) や、帯水層の水質の変化に対する微生物の影響評価 (Park *et al.*, 2009) などに利用され、微生物反応の予測に関する計算結果は、実測値と整合的に表現されている。

GWBにおける微生物反応式は、微生物の代謝反応を記述する一般的な Monod 式を基本骨格としている (式 2.1.3.1-1)。さらに同式では、地下水中の酸化還元反応における自由エネルギーと、微生物の各代謝様式の ATP 合成における自由エネルギーの差を含む項 (FT) が、代謝の駆動力に関わる因子として新たに考慮されている (式 2.1.3.1-2)。また、GWB は微生物反応の速度論的解析のデータを利用し、設定された各反応様式に対応した微生物のバイオマスを計算することが可能である (式 2.1.3.1-3)。その反応方程式では、細胞収率、減衰定数、および速度論的解析で求められた微生物反応速度が考慮される。

熱力学データベースは、GWB 付属の Thermo.com.V8.R6+_v2.dat を使用した。当該データベースは、GWB 付属の Thermo.com.V8.R6+.dat を基本としつつ、本業務に際し不要な化学種を省略するなどの修正を加えたものである。仕様に提示された酸化還元反応、鉱物挙動、pH 関連の反応は、上述した当該データベースを用いることによって対応することが可能であり、それらの反応や生成物の挙動等を追跡することができる。

$$r_k = n_w (k_+) \bar{k} [X] \frac{m_D}{m_D + K'_{D\bar{k}}} \frac{m_A}{m_D + K'_{A\bar{k}}} F_T \quad \text{式 2.1.3.1-1}$$

r_k : 反応速度 (mol s⁻¹)
 n_w : 水の量 (kg)
 k_+ : 反応速度定数 (mol mg⁻¹ s⁻¹)
 $[X]$: バイオマス (mg kg⁻¹)
 m_D, m_A : 電子供与体および電子受容体の濃度 (molal)
 $K'_{D\bar{k}}, K'_{A\bar{k}}$: 電子供与体および電子受容体の半飽和定数 (molal)
 F_T : TPF Thermodynamic potential factor)

$$F_T = 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_r + m\Delta G_p}{\chi RT_K}\right) \quad \text{式 2.1.3.1-2}$$

ΔG_r : 酸化還元反応の自由エネルギー変化 (mol⁻¹)
 ΔG_p : ATP合成の酸化的リン酸化反応における自由エネルギー変化 (mol⁻¹)
 χ : average stoichiometric number of the overall reaction (mol mg⁻¹ s⁻¹)
 m : 単位反応で生成されるATPの数
 R : 気体定数 (mol⁻¹ K⁻¹)
 T_K : 絶対温度 (K)

$$\frac{d[X]}{dt} = \frac{Y r_k}{n_w} - D[X] \quad \text{式 2.1.3.1-3}$$

Y : 収率 (mg mol⁻¹)
 D : 減衰定数 (s⁻¹)

3) モデル設定

・解析対象範囲

図 2.1.3.1-1 に解析領域の要素図を示す。モデルは矩形の鉛直二次元断面とし、鉛直方向に 1,050m、水平方向に 2,050m の領域を設定した。各要素形状も矩形 (正方形) とし、掘削・埋戻しされる空洞 (以下空洞部) については 1 要素 (50m×50m) で表現した。空洞部を示す要素は上端が深度 500m、左端はモデルの左側方境界から 1,000m となるように設定した。

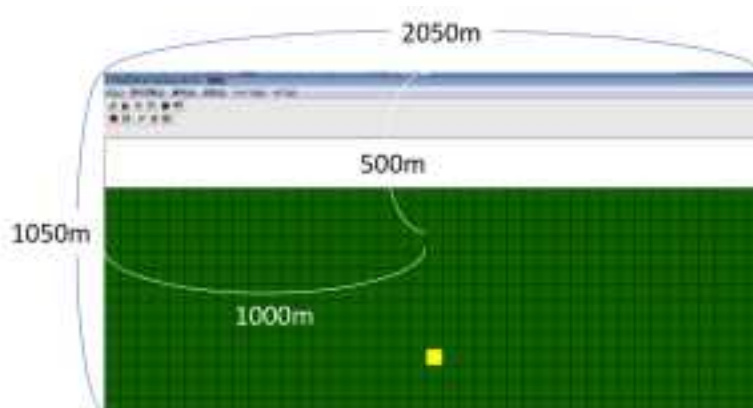


図 2.1.3.1-1 解析モデル要素図.

・境界条件

- ①左右の側方境界，ならびに底面は不透水とする
- ②上面については圧力固定を行い，動水勾配は 1/1,000 とする（本解析ではモデル上面の左端に全水頭 2.05m，右端に 0m を設定）
- ③空洞部有りの期間中は，空洞部要素の周囲に浸出面境界を設定する
- ④埋戻し後の空洞部には，ベントナイトを充填するものとする

・解析期間

掘削前の定常状態の取得の後，大気開放期間を 50 年，埋戻し後は，流れ場が定常状態になるまで，最大 50 万年を解析期間とした。

・水理地質特性

帯水層ならびにベントナイトの水理地質特性（透水係数，有効間隙率，および比貯留係数）を下記に示す。帯水層のデータについては小出・前田（2001）の報告を参照し，ベントナイトのデータについては文献調査によって得られたデータ（藤田ほか，2007）を基本ケースとして採択した。

表 2.1.3.1-1 基本ケースの水理地質特性.

	単位	帯水層	空洞部・掘削前	空洞部・埋戻し
			帯水層と同じ	ベントナイト
透水係数	m/d	4.33×10^{-4}	4.33×10^{-4}	1.12×10^{-6}
有効間隙率	—	0.059	0.059	0.21
比貯留係数	1/m	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	5.8×10^{-4}

4) 水理シミュレーションの解析結果

掘削前および空洞有りの期間におけるベクトル図および全水頭コンター図を図 2.1.3.1-2 に，埋戻し後の図を図 2.1.3.1-3 および図 2.1.3.1-4 に示す。なお流速ベクトル図においては，流速の大小にかかわらず，すべて同じベクトル長として表示している。

掘削前の定常状態では，設定された動水勾配を反映して，まず左端上部より下方および斜め下方への浸透流が認められ，モデル中央部では右方向への流向を示し，右端上部に流出するというベクトル場が形成された。同様に，全水頭も左端上部からモデル全体を經由して右端上部へと向かって減少する傾向が認められた。それらの定常状態から，続く空洞部の大気開放に伴って，空洞部を中心とした同心円状の全水頭分布，ならびに空洞部へ向かうベクトル分布へと変化した。50 年後に至るまでに，

全水頭の低下傾向ならびにベクトルの空洞部指向は領域全体に拡大した。

埋戻し後は、全水頭が徐々に増加し、300年後に掘削前の状態に回復した。空洞部に向かっていた流速ベクトルは、100年後程度まで鉛直下方に向かい、100～300年にかけて、徐々に水平成分が回復していた。

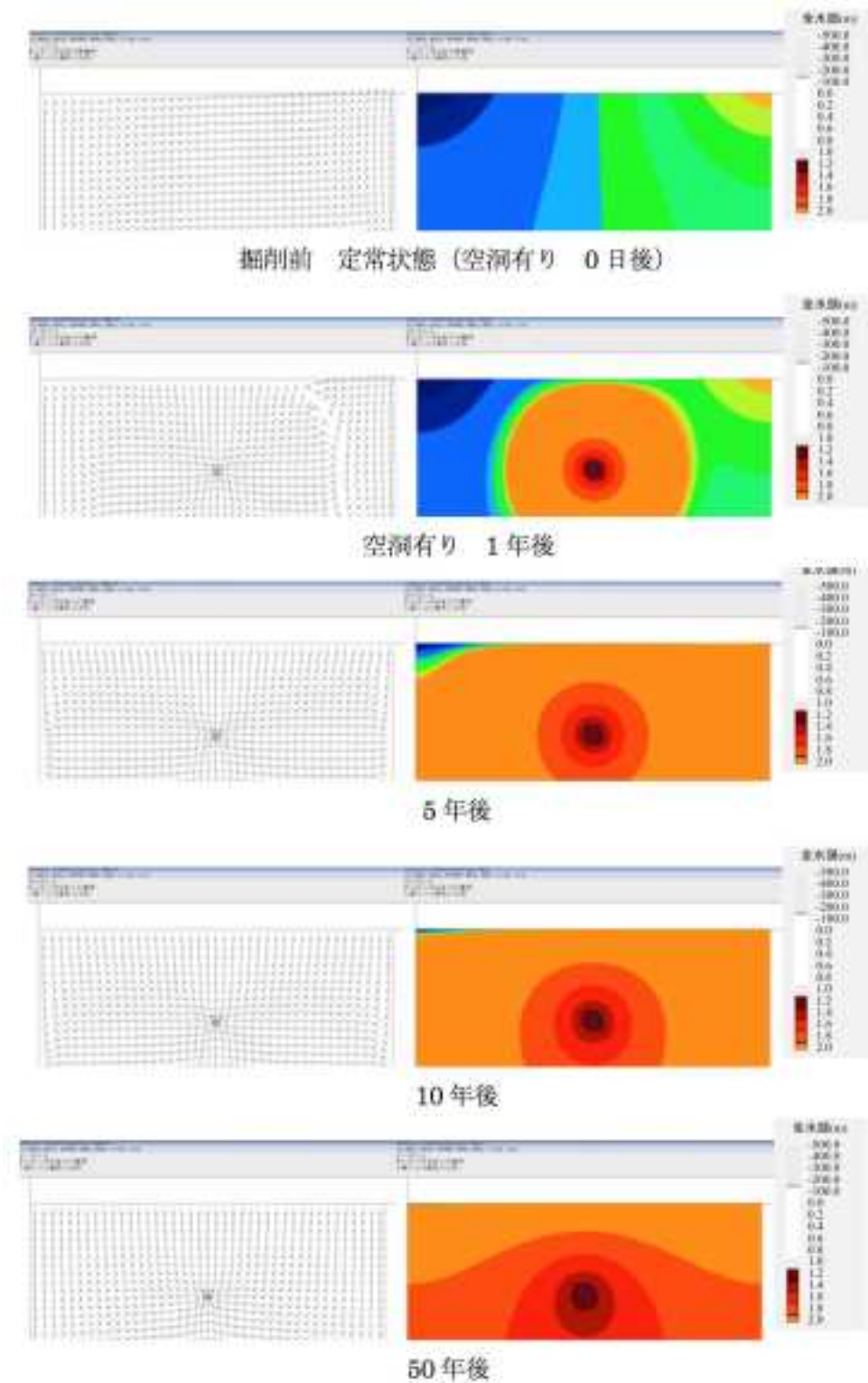


図 2.1.3.1-2 掘削前・空洞有りの期間における流速ベクトル図および全水頭コンター図。

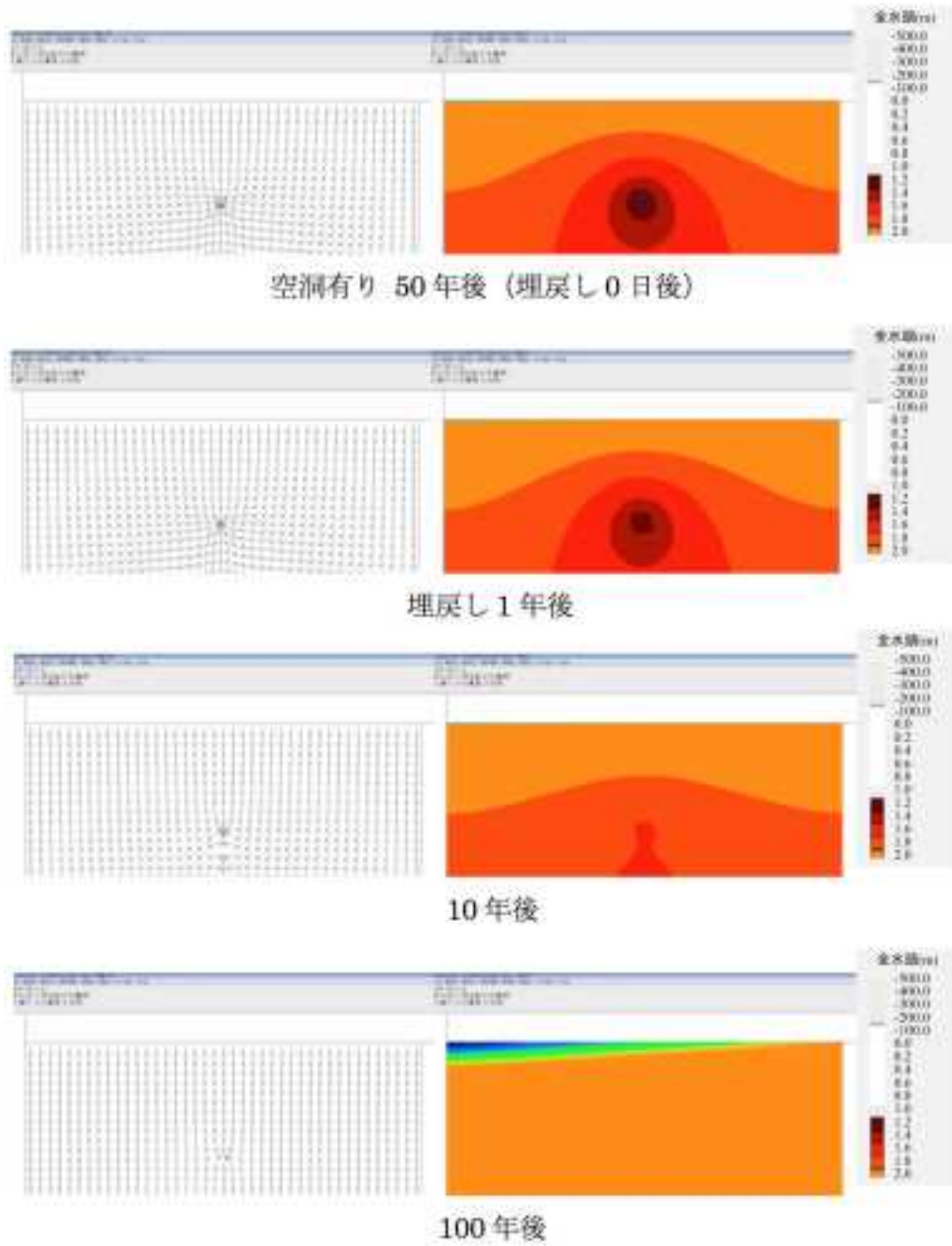


図 2.1.3.1-3 埋戻し後における流速ベクトル図および全水頭コンター図.

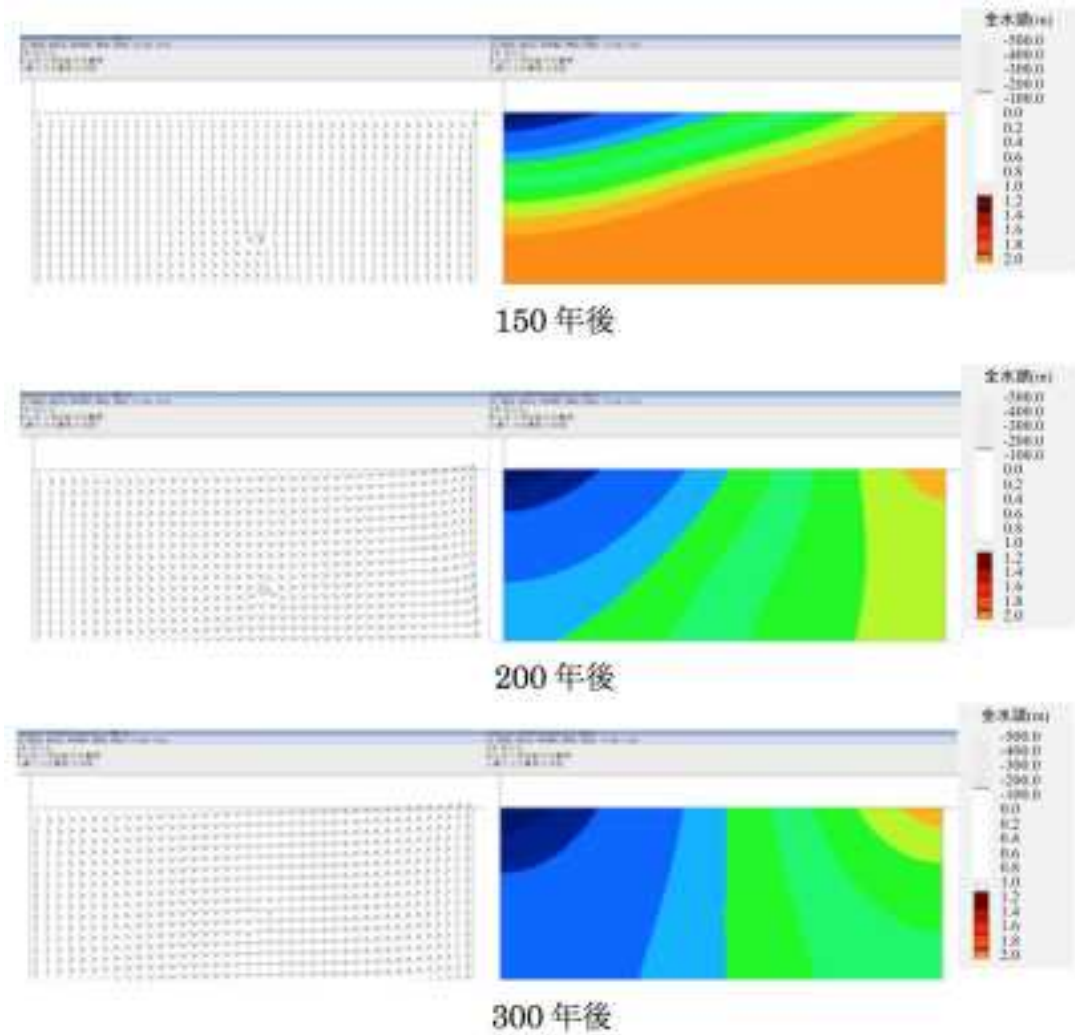


図 2.1.3.1-4 埋戻し後における流速ベクトル図および全水頭コンター図。

5) シミュレーションによる水質変動の将来予測

・シナリオ設定

収束した条件設定に基づき、掘削前を100万年間、空洞有りの期間を50年間、埋戻し後を10万年間として、以下のシナリオ設定を行った。各シナリオにおける水理特性およびメタン、炭酸塩イオン濃度の設定を表2.1.3.1-2に示す。また、本解析で考慮する微生物の反応様式を表2.1.3.1-3に、微生物反応のパラメータを表2.1.3.1-4に示す。

表 2.1.3.1-2 シナリオ基本設定

	透水係数 (m/d)		CH ₄ 濃度 (mol/L)		HCO ₃ ⁻ 濃度 (mol/L)
	帯水層	ベントナイト	初期条件	流入水	初期条件・流入水
シナリオ1	4.33×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻⁶	4.37×10 ⁻⁴ で固定		4.91×10 ⁻⁴
シナリオ2	4.33×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻⁶	4.37×10 ⁻⁴	4.37×10 ⁻³	4.91×10 ⁻⁴
シナリオ3	4.33×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻⁶	9.65×10 ⁻⁴ ※1	9.65×10 ⁻³	1.80×10 ⁻⁴ ※2
シナリオ4	4.33×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻³	4.37×10 ⁻⁴	4.37×10 ⁻³	4.91×10 ⁻⁴
シナリオ5	4.33×10 ⁻⁴	1.12×10 ⁻²	9.65×10 ⁻⁴ ※1	9.65×10 ⁻³	1.80×10 ⁻⁴ ※2

※1 シナリオ3および5のCH₄濃度およびHCO₃⁻濃度は Fukuda et al. (2010)より。

表 2.1.3.1-3 微生物代謝の反応様式ならびに代謝反応式.

反応様式	微生物の代謝反応式
酸素還元	$\text{CH}_4 + 2^*\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
硝酸還元 ^{※1}	$5^*\text{CH}_4 + 8^*\text{NO}_3^- + 3^*\text{H}^+ \rightarrow 5^*\text{HCO}_3^- + 4^*\text{N}_2 + 9^*\text{H}_2\text{O}$
マンガン還元 ^{※2}	$\text{CH}_4 + 4^*\text{MnO}_2 + 7^*\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 4^*\text{Mn}^{2+} + 5^*\text{H}_2\text{O}$
鉄還元 ^{※2}	$\text{CH}_4 + 8^*\text{Fe}(\text{OH})_3 + 15^*\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 8^*\text{Fe}^{2+} + 21^*\text{H}_2\text{O}$
硫酸還元 ^{※2}	$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$
CO ₂ 還元	$\text{HCO}_3^- + 4^*\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3^*\text{H}_2\text{O}$

※1. 硝酸還元：Raghoebarsing *et al.* (2006)

※2. マンガン還元, 鉄還元, 硫酸還元：Beal *et al.* (2009)

表 2.1.3.1-4 微生物反応シミュレーション入力値※1 (再掲).

	単位 ^{※2}	好気性菌	硝酸還元菌	マンガン還元菌	鉄還元菌	硝酸還元菌	CO ₂ 還元菌
最大比基質消費速度	mol/mg sec	4.60×10^8	3.08×10^8	2.64×10^8	2.66×10^8	2.33×10^{10}	1.91×10^{10}
菌体収率	mg/mol	14139	11990	4751	3620	2375	1470
電子供与体の平衡濃度	mol/L	1.00×10^4	1.00×10^4	1.00×10^4	1.00×10^4	1.00×10^4	1.00×10^4
電子受容体の平衡濃度	mol/L	2.00×10^4	5.00×10^4	4.00×10^4	6.00×10^4	3.00×10^4	3.00×10^4
死滅定数	1/e	1.16×10^3	1.16×10^3	4.63×10^3	4.63×10^3	4.63×10^3	4.63×10^3
微生物量	mg/kg	2.80×10^4	2.80×10^4	2.80×10^4	2.80×10^4	2.80×10^4	2.80×10^4

※1. 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012)

※2. GWBでの単位系 (基質濃度はmol, 微生物量はmg/kg) に変換. 微生物量の単位においては, 溶媒1L=1kgとして表記

シナリオ1 (基本シナリオ)

表 2.1.3.1-5 で示す水質条件を設定した. 特に CH₄ 濃度については, 微生物反応で用いられる電子供与体が地層中から断続的に供給されることを想定し, 初期条件の濃度で固定とした. シナリオ1を基本シナリオとし, 比較検討用に下記のシナリオをそれぞれ設定した.

表 2.1.3.1-5 ケース1の初期条件および流入水の水質

化学種	単位	入力値		出典
		初期条件	流入水	
pH	—	8.8	8.7	※1
O ₂	mol/L	1.00×10 ²⁰	2.3×10 ⁴	※2
HCO ₃ ⁻	mol/L	4.91×10 ⁴	4.91×10 ⁴	※1
NO ₃ ⁻	mol/L	1.00×10 ²⁰	1.00×10 ²⁰	※1
N ₂	mol/L	1.00×10 ²⁰	1.00×10 ²⁰	—
MnO ₂	mol/L	1.00×10 ²⁰	1.00×10 ²⁰	—
Mn ²⁺	mol/L	1.00×10 ²⁰	1.00×10 ²⁰	※1
Fe(OH) ₃	mol/L	1.00×10 ²⁰	1.00×10 ²⁰	※1
Fe ²⁺	mol/L	1.00×10 ²⁰	1.00×10 ²⁰	※1
SO ₄ ²⁻	mol/L	4.16×10 ⁴	1.5×10 ⁴	※1, ※2
HS ⁻	mol/L	3.02×10 ⁴	3.02×10 ⁴	※1
H ₂	mol/L	3.30×10 ⁴	3.30×10 ⁴	※3
CH ₄	mol/L	4.37×10 ⁴ ※4	※4	※1
Ca ²⁺	mol/L	4.99×10 ⁴	4.99×10 ⁴	※1
Na ⁺	mol/L	1.87×10 ⁴	1.87×10 ⁴	※3
Cl ⁻	mol/L	5.42×10 ⁴	5.42×10 ⁴	※1

- ※1. 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012)
 ※2. 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013)
 ※3. Fukuda *et al.* (2010)
 ※4. シナリオ1におけるメタン濃度については初期水質の濃度で固定

シナリオ2

シナリオ1から水理条件はそのままに、CH₄濃度固定を解除し、流入水のCH₄濃度を初期条件の10倍の濃度に設定したケース

シナリオ3

シナリオ1から水理条件はそのままに、CH₄濃度固定を解除してFukuda *et al.* (2010)のCH₄濃度およびHCO₃⁻濃度を採用し、かつ流入水のCH₄濃度を初期条件の10倍の濃度に設定したケース

シナリオ4

シナリオ1から帯水層およびベントナイトの透水係数を一桁上げ、CH₄濃度固定を解除し、流入水のCH₄濃度を初期条件の10倍の濃度に設定したケース

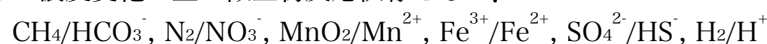
シナリオ5

シナリオ1から帯水層およびベントナイトの透水係数を一桁上げ、CH₄濃度固定を解除し、Fukuda *et al.* (2010)のCH₄濃度およびHCO₃⁻濃度を採用し、かつ流入水のCH₄濃度を初期条件の10倍の濃度に設定したケース

その他の解析条件

①酸化還元種

微生物反応に関与する以下の6組の酸化還元種について、酸化還元カップリングを解除し、それらの濃度変化は主に微生物反応依存とした。



②GWBにおける空洞部の設定条件

- ・ 空洞有りの期間中、および埋戻し後は、 2.3×10^{-4} mol/L の酸素濃度を含む流入水と同様の水質条件を空洞部に設定
- ・ 空洞有りの期間中では、空洞部要素の空隙率を1とし、 $100 \text{ m}^3/\text{day}$ で排水する井戸を設定
- ・ 掘削前および埋戻し後の空洞部の空隙率は、それぞれ帯水層(0.059)およびベントナイト(0.21)の値を設定
- ・ 埋戻し後の空洞部には、6種類の微生物について 1×10^{-10} mg/kgのバイオマスを設定

③流速場の切り替えステップの設定

- ・ 掘削前 100 万年間：定常状態であるため、100 万年間の流速場は不変
- ・ 空洞有り 50 年間：最初の 30 日間は1日ごと、続いて1年後までは30日ごと(330日目のみ35日)、続く50年後までは1年ごとに流速場を切り替え(図 2.1.3.1-5)
- ・ 埋戻し後 10 万年間：50 年後までは空洞有りと同様、続いて200 年後までは10年ごと、500 年後までは50年ごととし、以降は1,000 年後、5,000 年後、10,000 年後、50,000 年後、および100,000 年後までをそれぞれ1ステップとした(図 2.1.3.1-5)

なお、水質や微生物バイオマスなどの解析結果は、切り替えステップごとに、そのステップを少なくとも10分割した時間で出力される設定とした。解析ステップのイメージを図 2.1.3.1-5 に示す。例えば、切り替えステップが10 年間であれば、その流速場の中で1年ごとのデータが出力される。ただし、1,000～10,000 年は1,000 年ごと、10,000～100,000 年は10,000 年ごとの出力設定とした。



図 2.1.3.1-5 空洞有りの期間および埋戻し後の流速場の切り替えステップのイメージ。
ただし、シナリオ1のみ、50～500 年後は50 年間隔で9 ステップ。

・ 解析結果

各シナリオにおける掘削前・空洞有りの期間の各解析期間終了時、ならびに掘削後のモデル領域における各パラメータの分布をコンター図として、シナリオごとに示した(シナリオ1のみメタン濃度は不掲載)。また、仕様の指示により、酸素濃度は $0 \sim 4 \times 10^{-8}$ mol/L、メタン濃度は $0 \sim 9.6 \times 10^{-3}$ mol/L、Eh ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$)は $-0.34 \sim -0.16$ V、バイオマスは $0 \sim 0.32$ mg/kgの範囲で表示するものとした。

シナリオ1

・ 酸素濃度(図2.1.3.1-6)

掘削前の100 万年の解析において、空洞部の上部および上流部に位置する要素(P1～P6)の酸素濃度は、解析開始から徐々に濃度が増加し、100 万年後にはほぼ定常状態に達した。

空洞有りの期間には、モデル最表層のP1、P5およびP13において、初期に酸素濃度の顕著な増

加が認められ、その後漸減し、約 4.0×10^{-8} mol/L の濃度でほぼ一定となった。

埋戻し後は、空洞部で埋戻し時の要素条件設定を反映して大気圧飽和の 2.3×10^{-4} mol/L 付近の値を示し、その後減少したものの、60,000 年を経過しても 5.0×10^{-5} mol/L を超える濃度で推移した。埋戻し後の酸素濃度は 3.0×10^{-8} mol/L まで減少した。最表層ならびに空洞部付近以外の要素では、掘削前の 100 万年後以降、埋戻しの解析終了時まで大きな変化は認められなかった。

・ Eh($\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$) (図2.1.3.1-7)

空洞部の上部および上流部に位置する要素の Eh ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$) は、掘削前の解析開始時の -0.33V から徐々に上昇し、100 万年後には約 -0.22V 付近でほぼ一定となった。その後空洞有りの期間は大きな変化は認められなかったものの、埋戻し後にはわずかに上昇する傾向が認められた。

・ 好気性菌バイオマス (図2.1.3.1-8)

掘削前の 100 万年間の解析では、すべての要素における好気性菌バイオマスがその初期値 2.8×10^{-3} mg/kg から急速に減少し、一部を除いて、他の要素ではいずれも解析条件として設定された下限値 1×10^{-10} mg/kg を示した。空洞有りの期間では、最表層の要素で好気性菌バイオマスの顕著な増加が認められ、空洞有りの 50 年後には 0.01 mg/kg に達した。続く埋戻し後は、最表層でもバイオマスは減少し、解析終了時には最大 2.5×10^{-5} mg/kg となった。一方、空洞部付近の要素においては、好気性菌のバイオマスは急速に増加し、 1×10^{-6} オーダーの値で推移した。

・ 硫酸還元菌バイオマス (図2.1.3.1-9)

2.8×10^{-4} mg/kg と設定した初期値を除き、解析期間を通してすべての要素で設定下限値の 1×10^{-10} mg/kg となった。

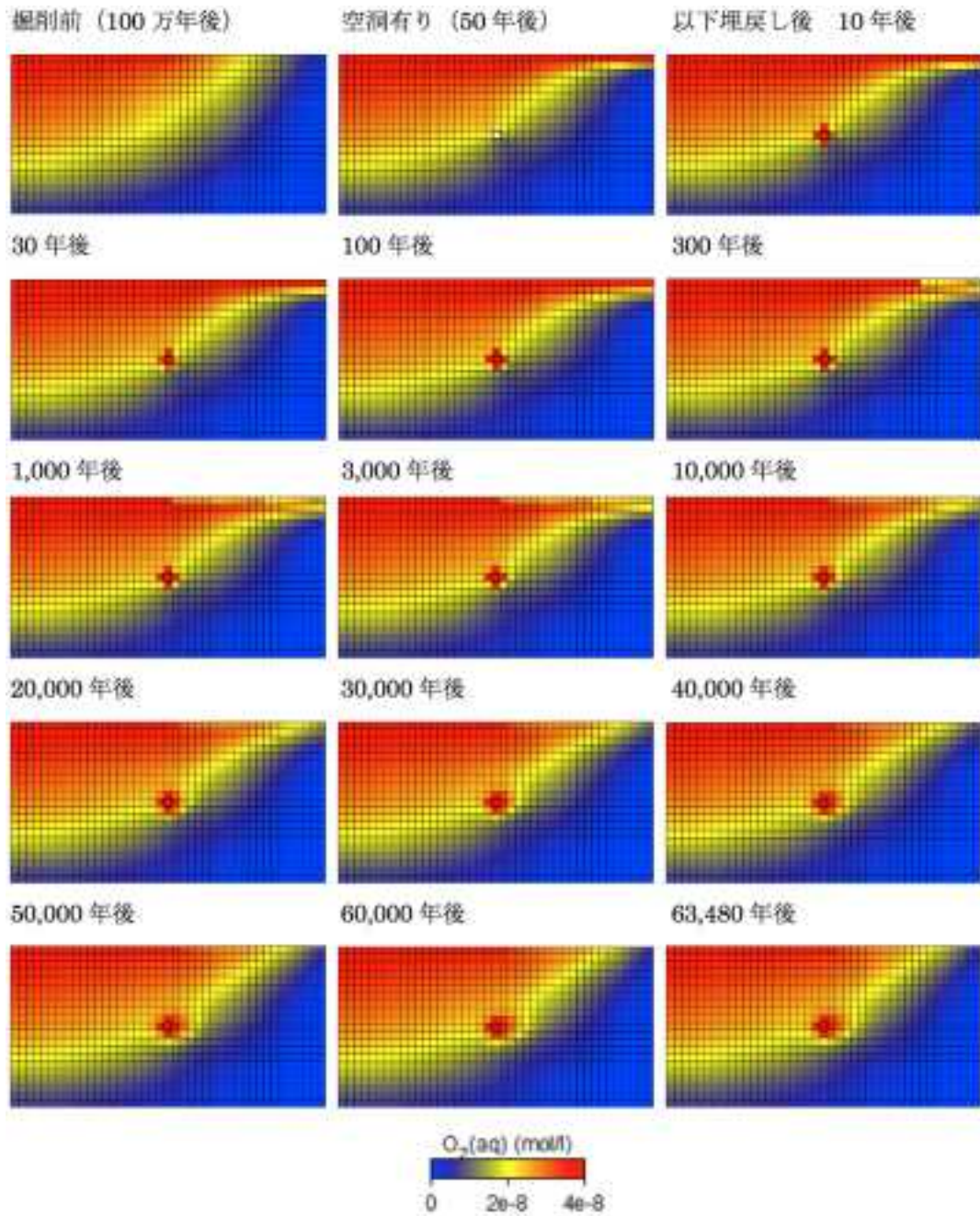


図 2.1.3.1-6 シナリオ 1 における酸素濃度コンター図.

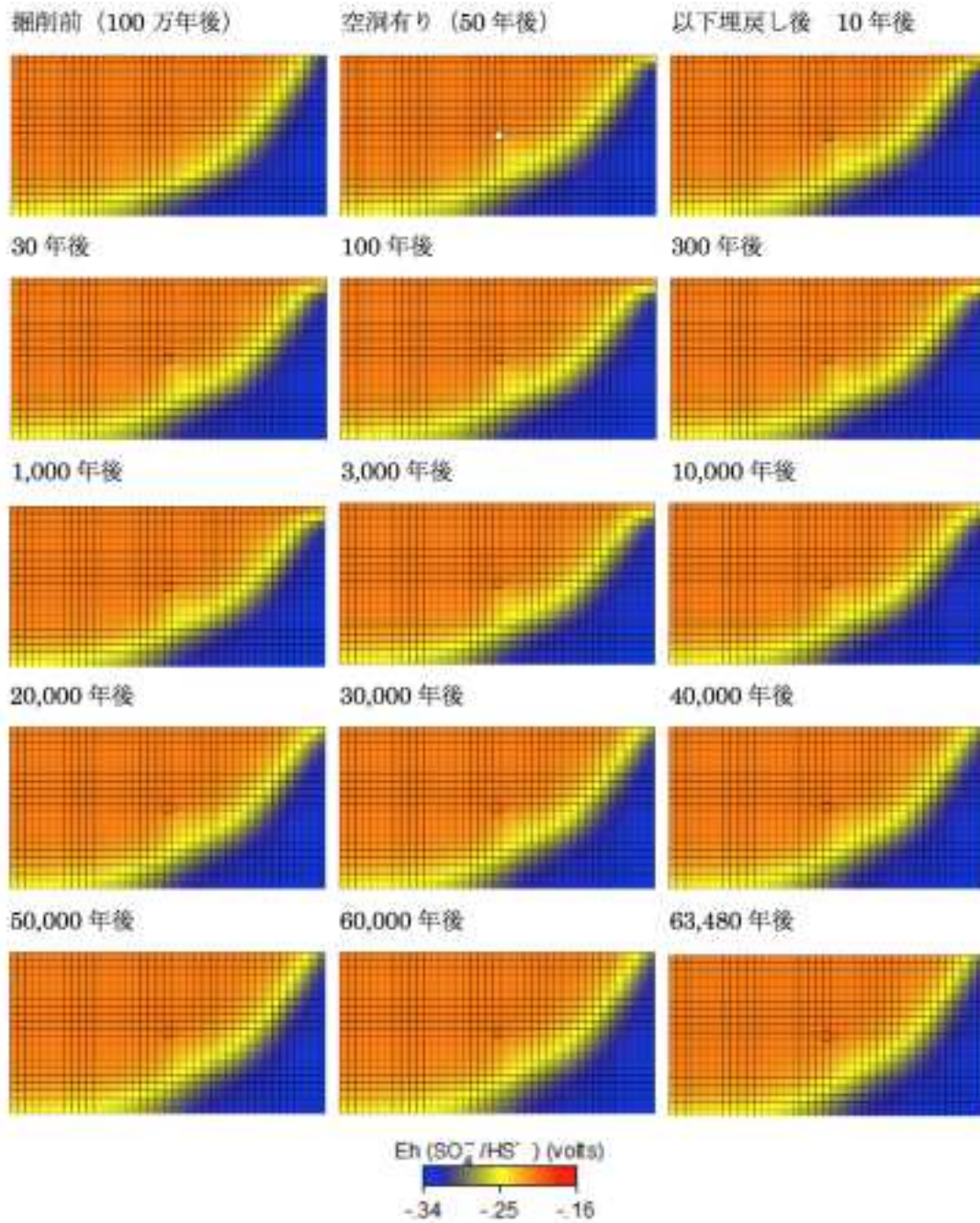


図 2.1.3.1-7 シナリオ 1 における Eh (SO₄²⁻/HS) コンター図。



図 2.1.3.1-8 シナリオ 1 における好気性菌バイオマスコンター図.

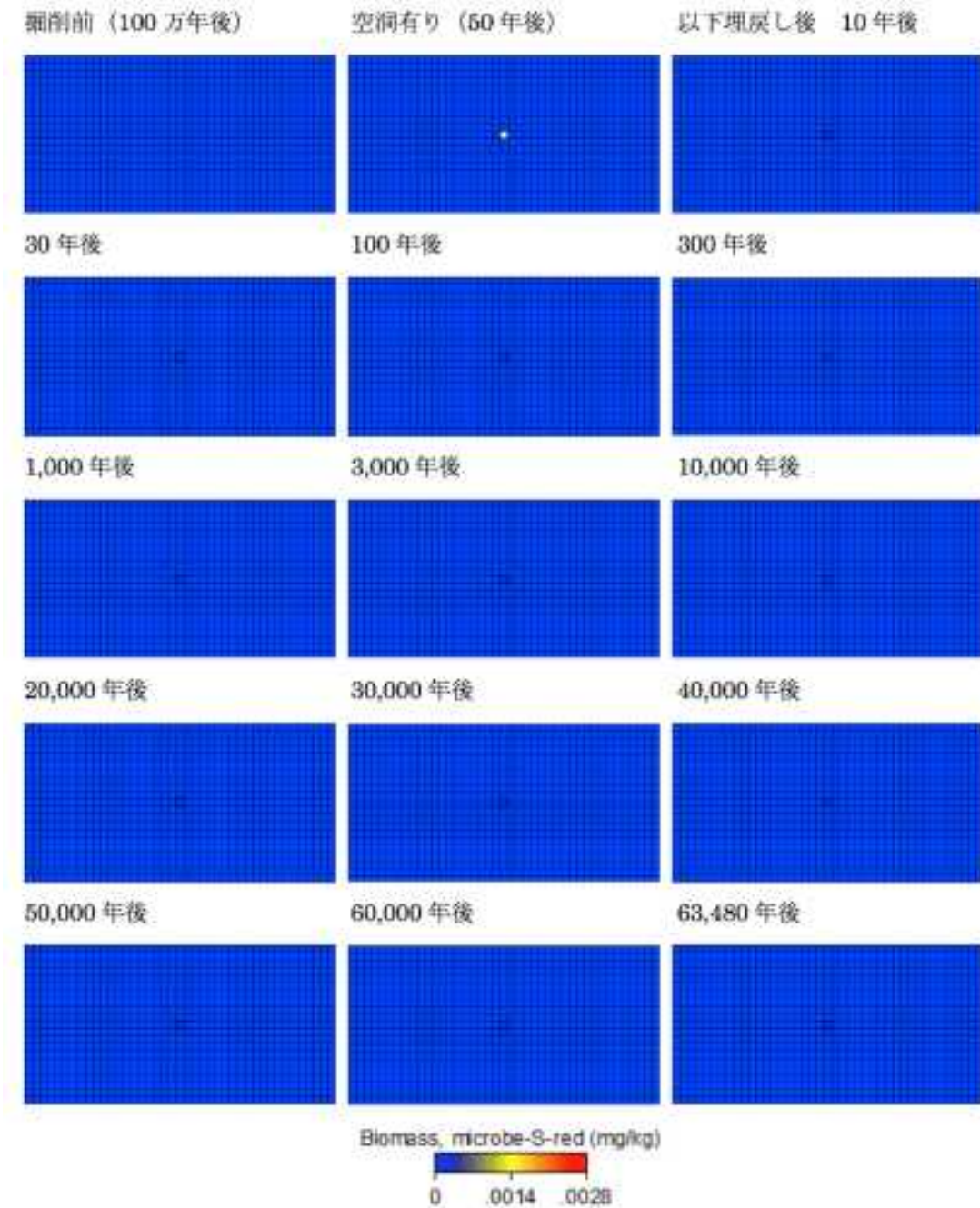


図 2.1.3.1-9 シナリオ1における硫酸還元菌バイオマスコンター図。

シナリオ2

シナリオ1のCH₄濃度固定を解除し、流入水のCH₄濃度を初期条件の10倍に設定。
(コンター図：図2.1.3.1-10～図2.1.3.1-14)

・酸素濃度 (図2.1.3.1-10)

掘削前の解析では、いずれの要素においても酸素濃度はほぼ定常状態に達した。空洞有りの期間は、最表層の要素において微生物反応に伴う濃度の変動が見られ、20年程度で定常状態となった。埋戻し後は、空洞部周辺の要素では空洞有り以前と比較して高い値で推移した。一部はシナリオ1と同

様に 2.3×10^{-4} mol/L から漸減した。空洞部周辺以外の要素における埋戻し後の酸素濃度はシナリオ 1 と同様の变化傾向を示したが、2 万年後にわずかに減少し、その後回復傾向を示した。

・メタン濃度 (図2.1.3.1-11)

空洞部上流側ならびに空洞部付近のメタン濃度は、掘削前の解析 100 万年後にほぼ定常状態に達し、埋戻し後まで大きな変化は認められなかったが、空洞部下流では、埋戻し後にわずかに増加する傾向を示した。

・ $Eh(SO_4^{2-}/HS^-)$ (図2.1.3.1-12)

$Eh(SO_4^{2-}/HS^-)$ もメタン濃度同様に、空洞部上流側ならびに空洞部付近は、掘削前の解析 100 万年後にほぼ定常状態に達し、空洞部下流側では埋戻し後にわずかに上昇する傾向を示した。空洞部では、ベントナイト中の組成を反映して直後は低い $Eh(SO_4^{2-}/HS^-)$ を示したが、その後徐々に周辺要素と同レベルに回復した。

・好気性菌バイオマス (図2.1.3.1-13)

掘削前の 100 万年間の解析では、すべての要素において初期値 2.8×10^{-3} mg/kg から急速に減少し、ほぼ下限値 1×10^{-10} mg/kg を示した。空洞有りの期間では、最表層で好気性菌バイオマスの顕著な増加が認められ、空洞有りの 50 年後には 0.01 mg/kg に達した。埋戻し後は、最表層でもバイオマスは減少し、ほぼ下限値を示した。一方、空洞部付近の要素においては、好気性菌バイオマスは急速に増加し、 1×10^{-6} オーダーの値で推移した。

・硫酸還元菌バイオマス (図2.1.3.1-14)

空洞有りの期間は最表層でバイオマスの増加が認められ、50 年後には 1×10^{-3} オーダーに達した。埋戻し後は漸減し、10,000 年後には掘削前と同様の値を示した。

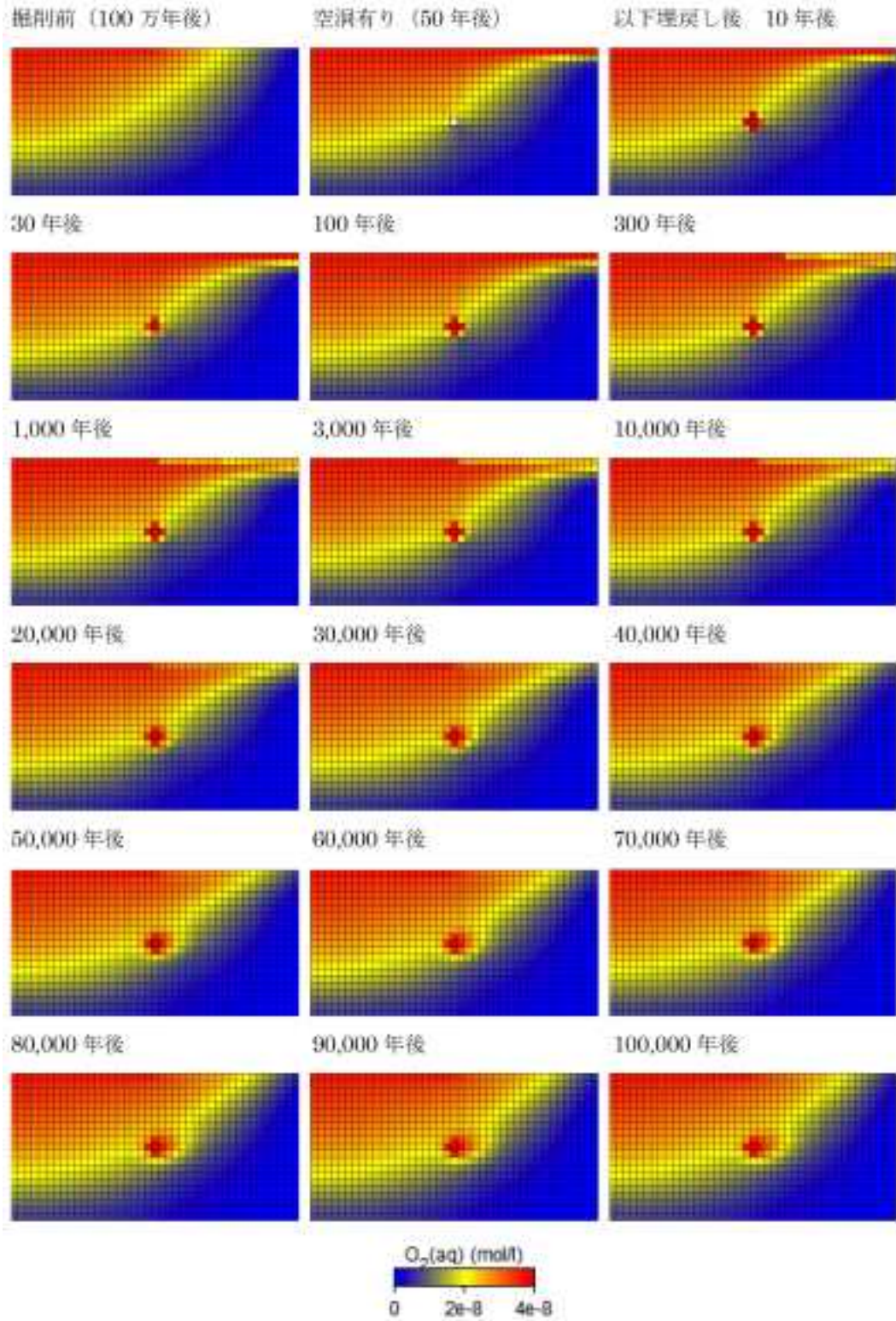


図 2.1.3.1-10 シナリオ 2 における酸素濃度コンター図.

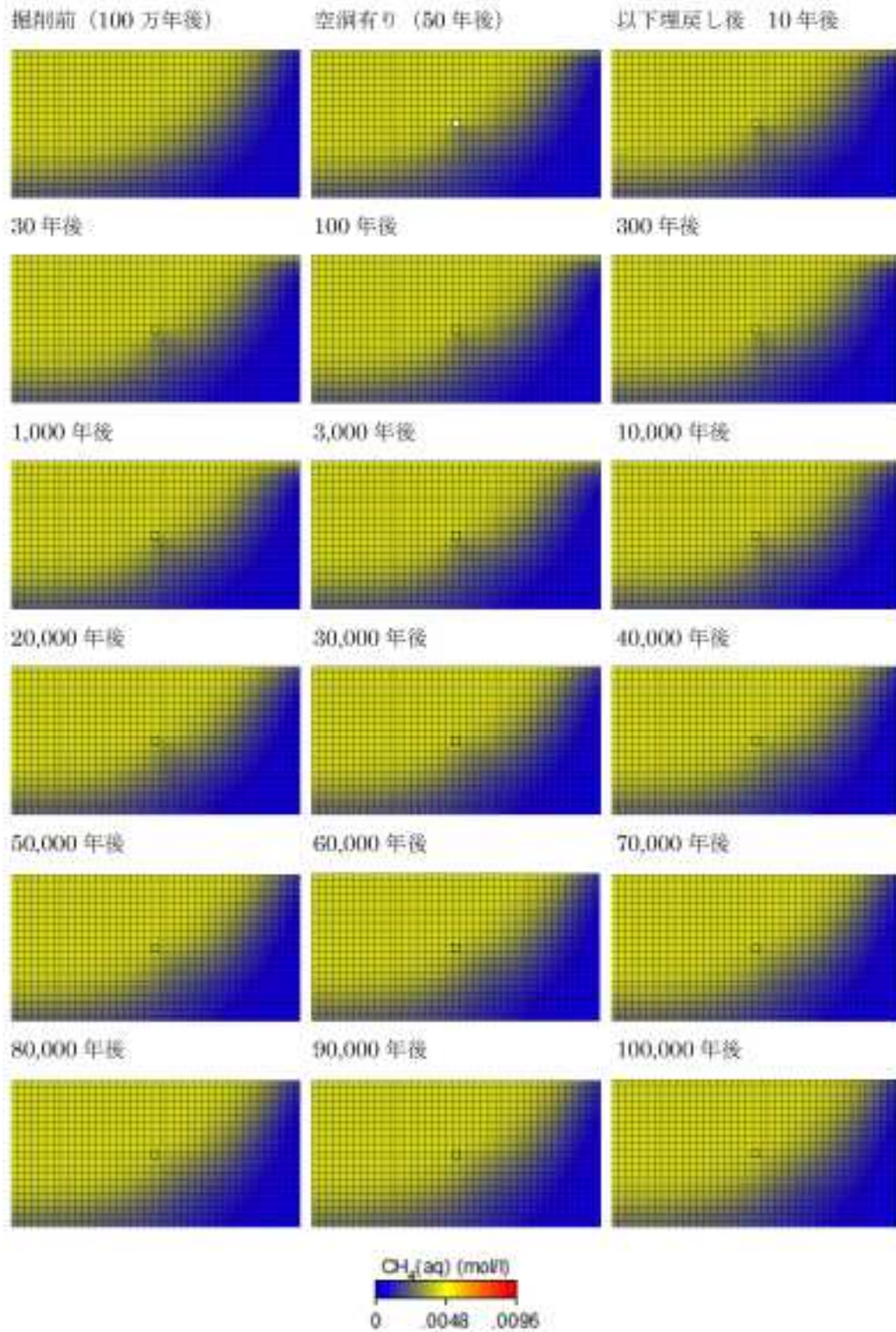


図 2.1.3.1-11 シナリオ 2 におけるメタン濃度コンター図。

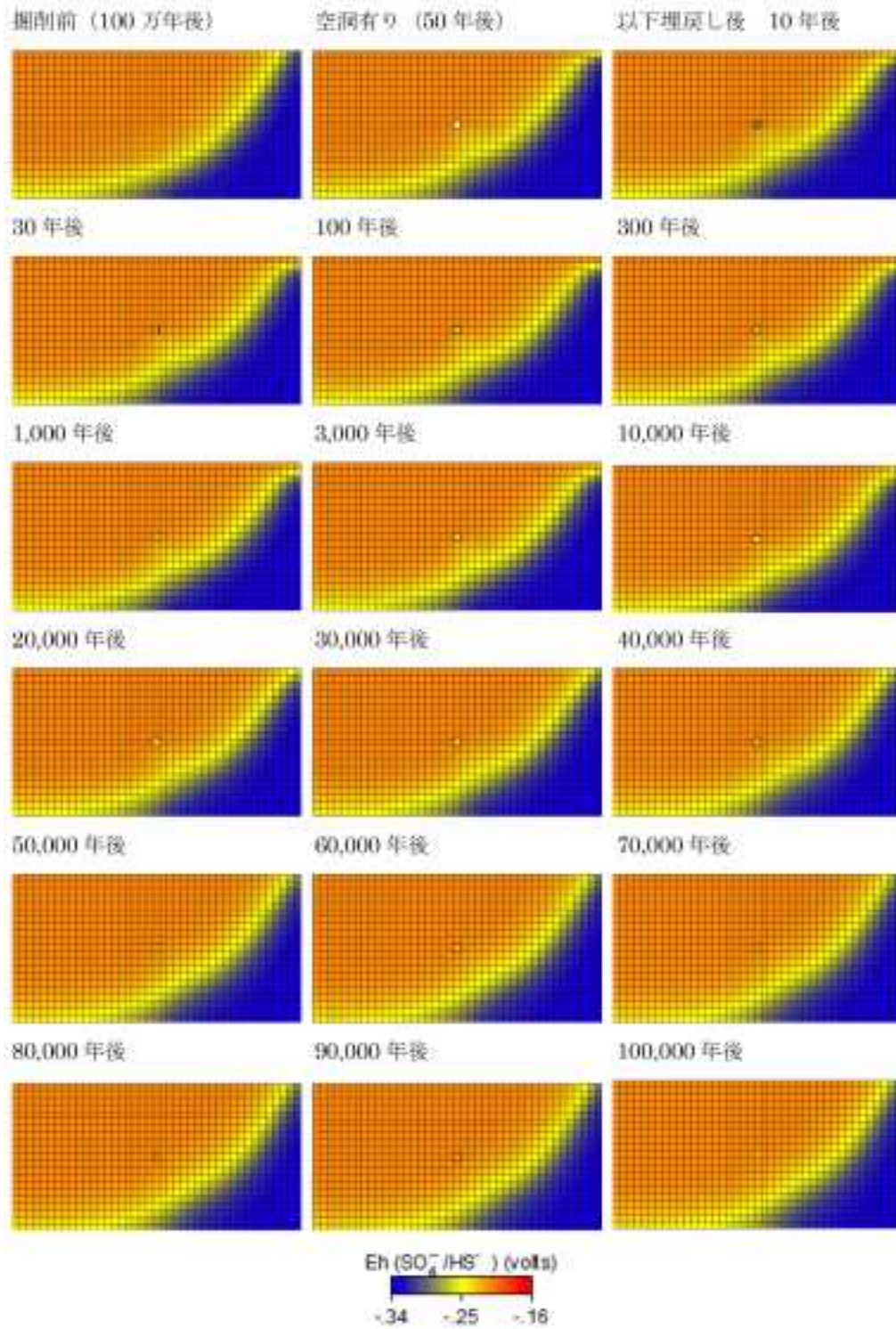


図 2.1.3.1-12 シナリオ 2 における Eh ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$) コンター図。

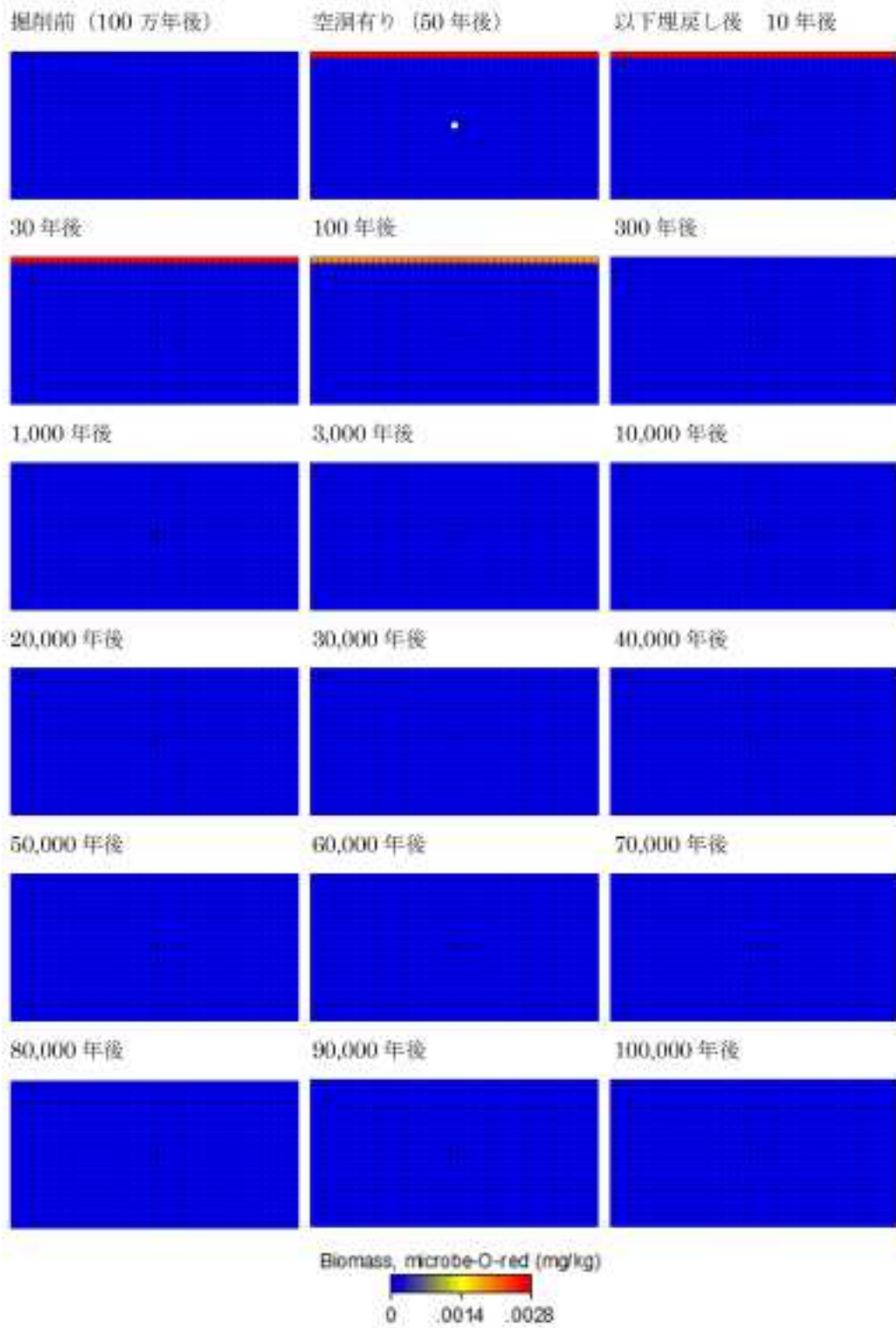


図 2.1.3.1-13 シナリオ 2 における好気性菌バイオマスコンター図.

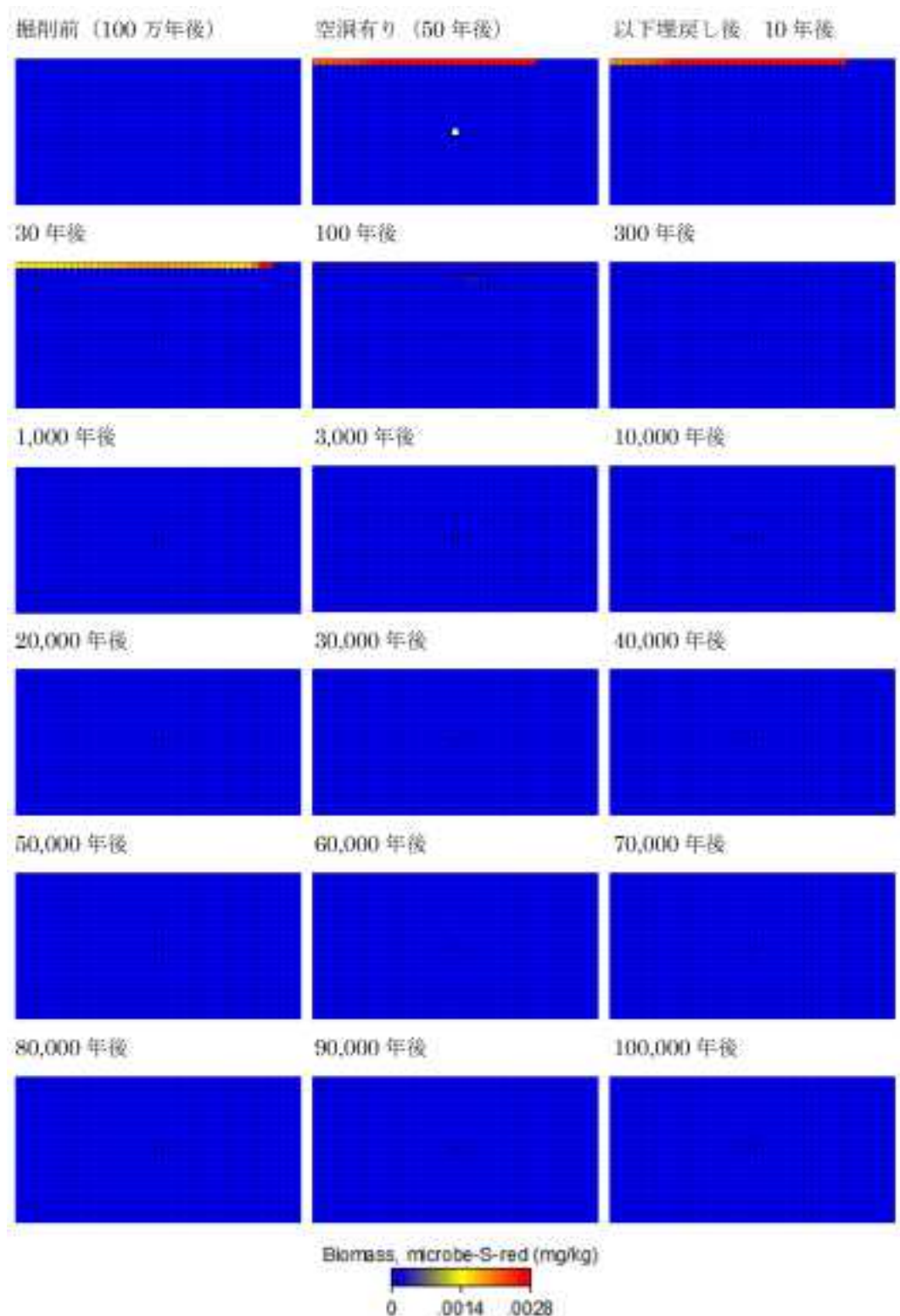


図 2.1.3.1-14 シナリオ 2 における硫酸還元菌バイオマスコンター図.

シナリオ3

シナリオ 1 から水理条件はそのままに， CH_4 濃度固定を解除して Fukuda *et al.* (2010) の CH_4 濃度および HCO_3^- 濃度を採用し，かつ流入水の CH_4 濃度を初期条件の 10 倍の濃度に設定したケース，
 (コンター図：図 2.1.3.1-15 ～図 2.1.3.1-19)

・酸素濃度 (図2.1.3.1-15)

シナリオ3の酸素濃度は、シナリオ2とほぼ同様の経時変化を示した。ただし、空洞部周辺の要素の埋戻し後については、シナリオ2とは異なる結果が示され、P9で急速に濃度が低下し、その周辺の要素でも概ね 2.0×10^{-8} mol/Lよりも低い値で推移した。

・メタン濃度 (図2.1.3.1-16)

メタン濃度については、掘削前は100万年を経過しても多くの要素で定常状態に達しておらず、埋戻し後においてもそれらは継続して増加傾向を示した。

・ $Eh(SO_4^{2-}/HS^-)$ (図2.1.3.1-17)

酸素濃度と同様に、シナリオ2と類似の経時変化を示した。埋戻し後は、シナリオ2よりも急速に定常状態まで上昇した。

・好気性菌バイオマス (図2.1.3.1-18)

好気性菌バイオマスは、空洞部周辺を除き、概ねシナリオ2と同様の経時変化を示した。約5年後に最大値1.6 mg/kgを示した後に漸減し、周辺の要素では解析期間を通して 1×10^{-10} mg/kgで変化は見られなかった。

・硫酸還元菌バイオマス (図2.1.3.1-19)

硫酸還元菌バイオマスにおいても、主に最表層の要素でのみ、空洞有りの期間にバイオマスの増加が認められ、50年後には 1×10^{-2} オーダーまで達した。それらの要素は埋戻し後にバイオマスが漸減する一方、320年後に最大 1.8×10^{-4} mg/kgまで増加した。

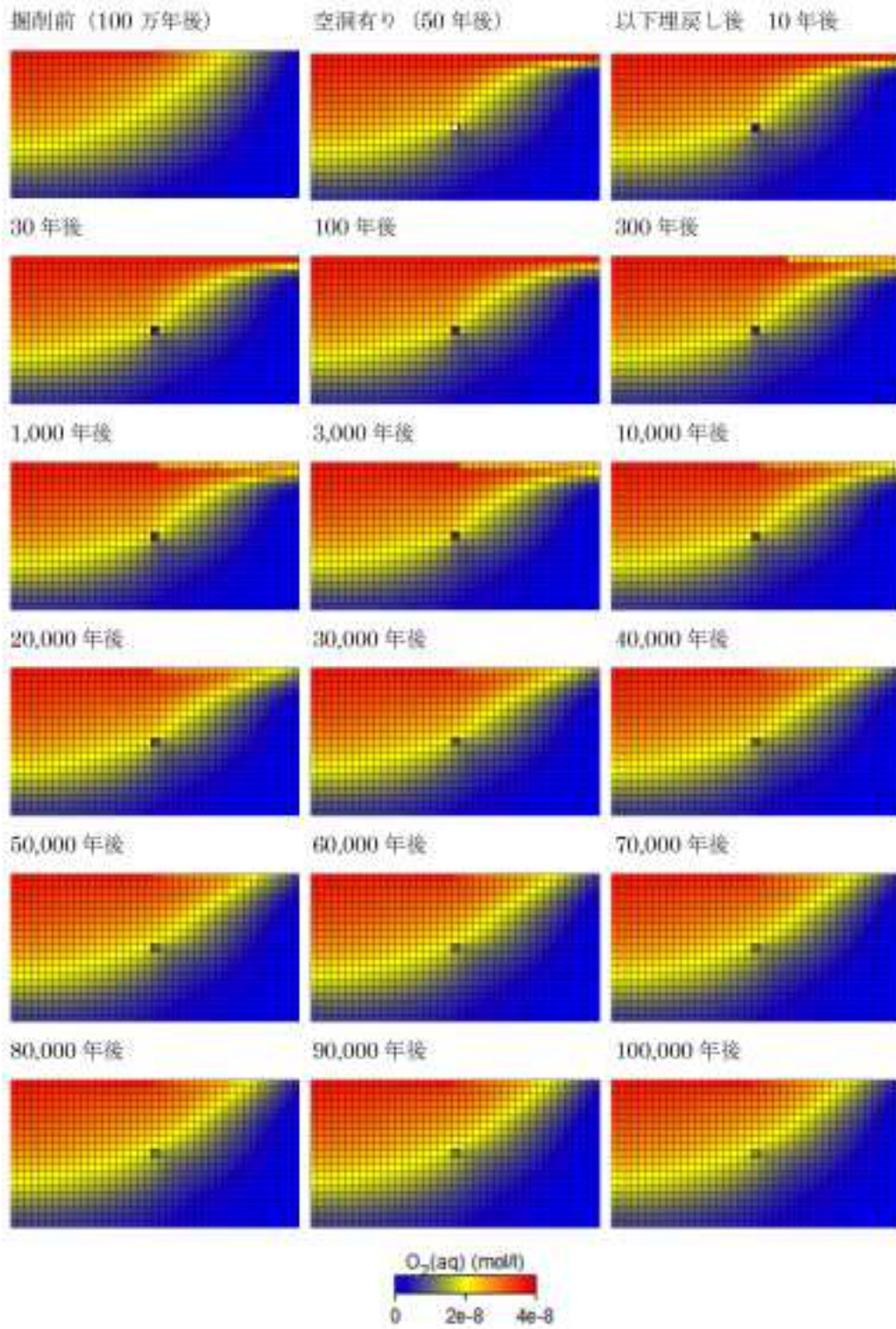


図 2.1.3.1-15 シナリオ 3 における酸素濃度コンター図.

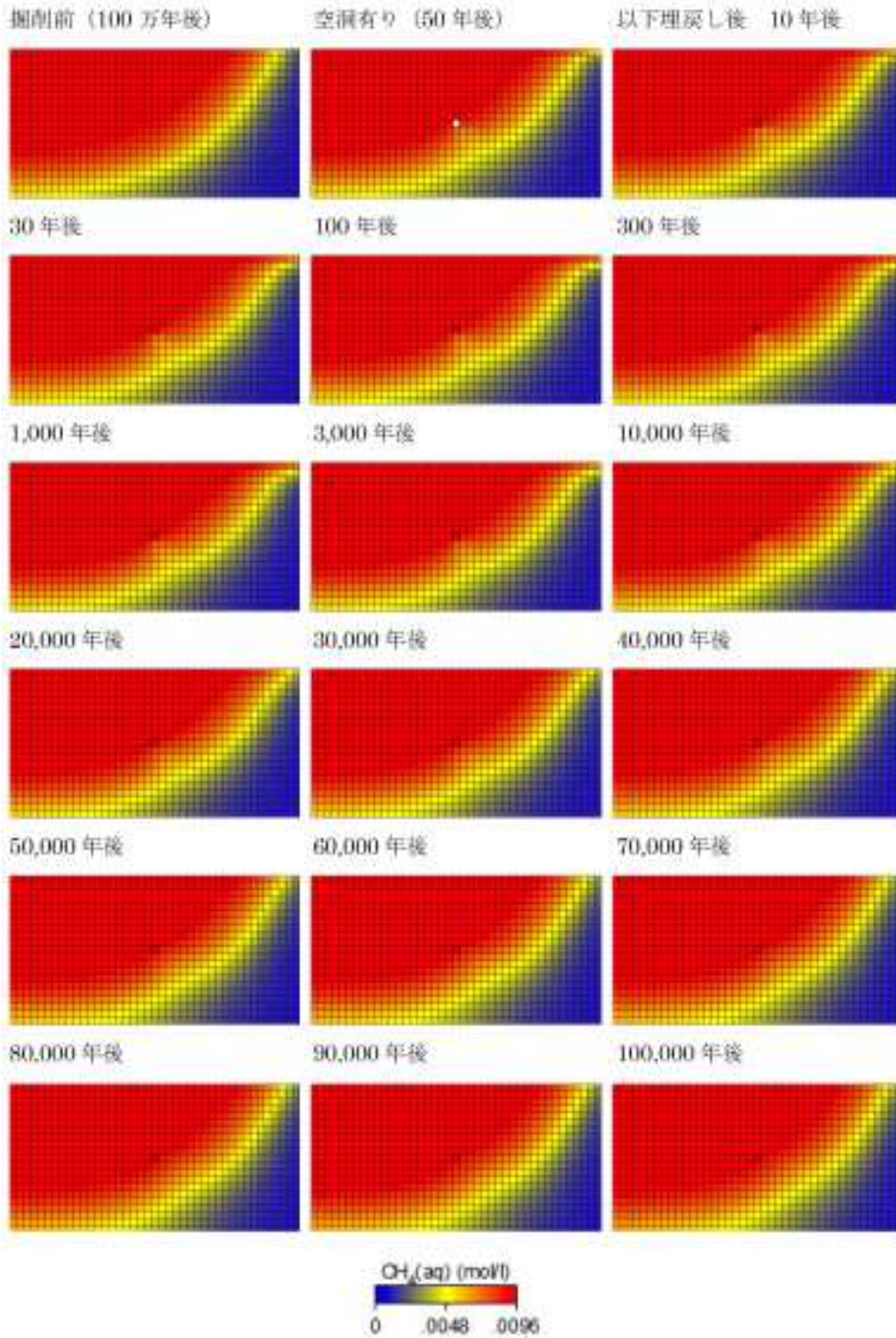


図 2.1.3.1-16 シナリオ 3 におけるメタン濃度コンター図。

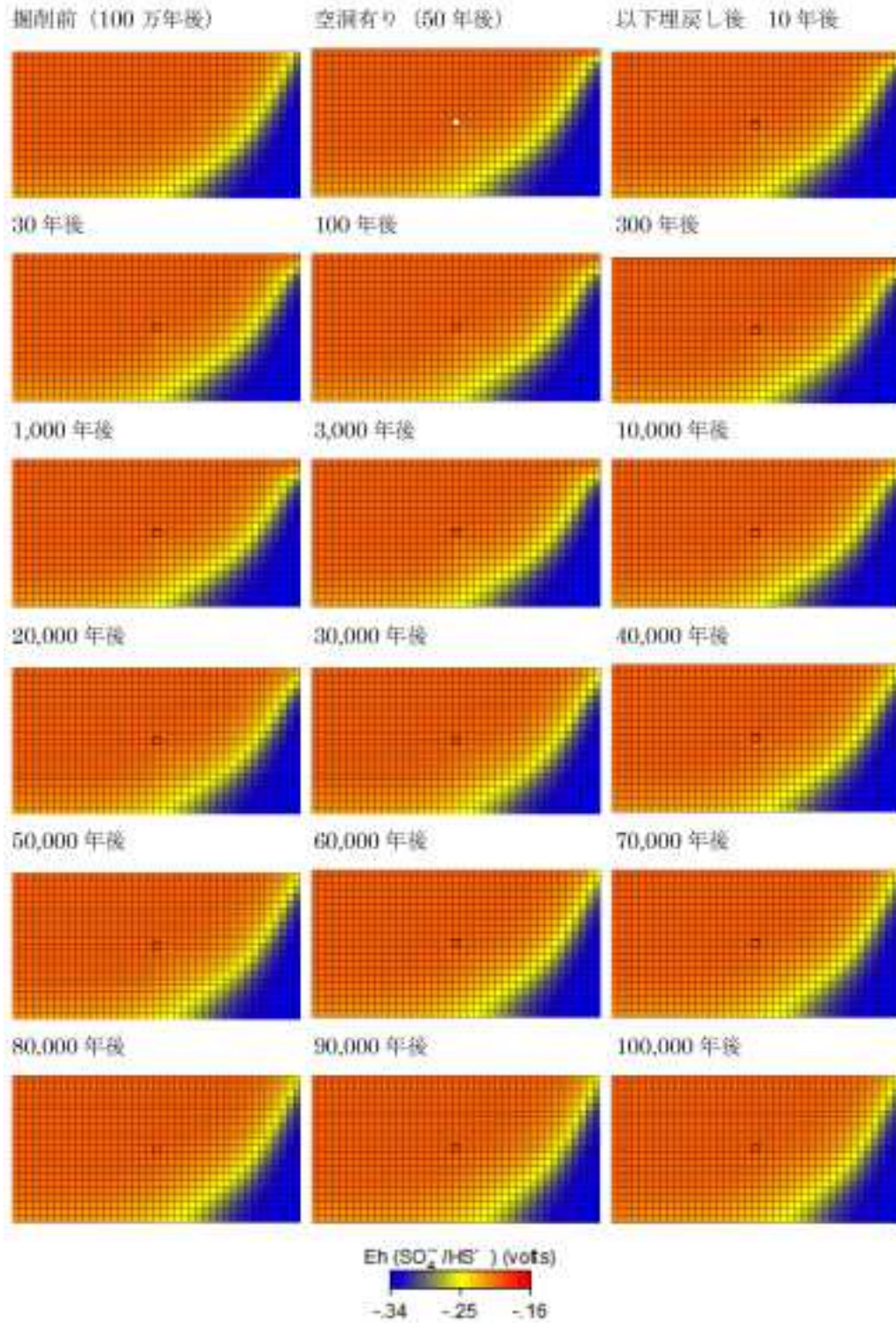


図 2.1.3.1-17 シナリオ 3 における Eh (SO₄²⁻/HS⁻) コンター図.

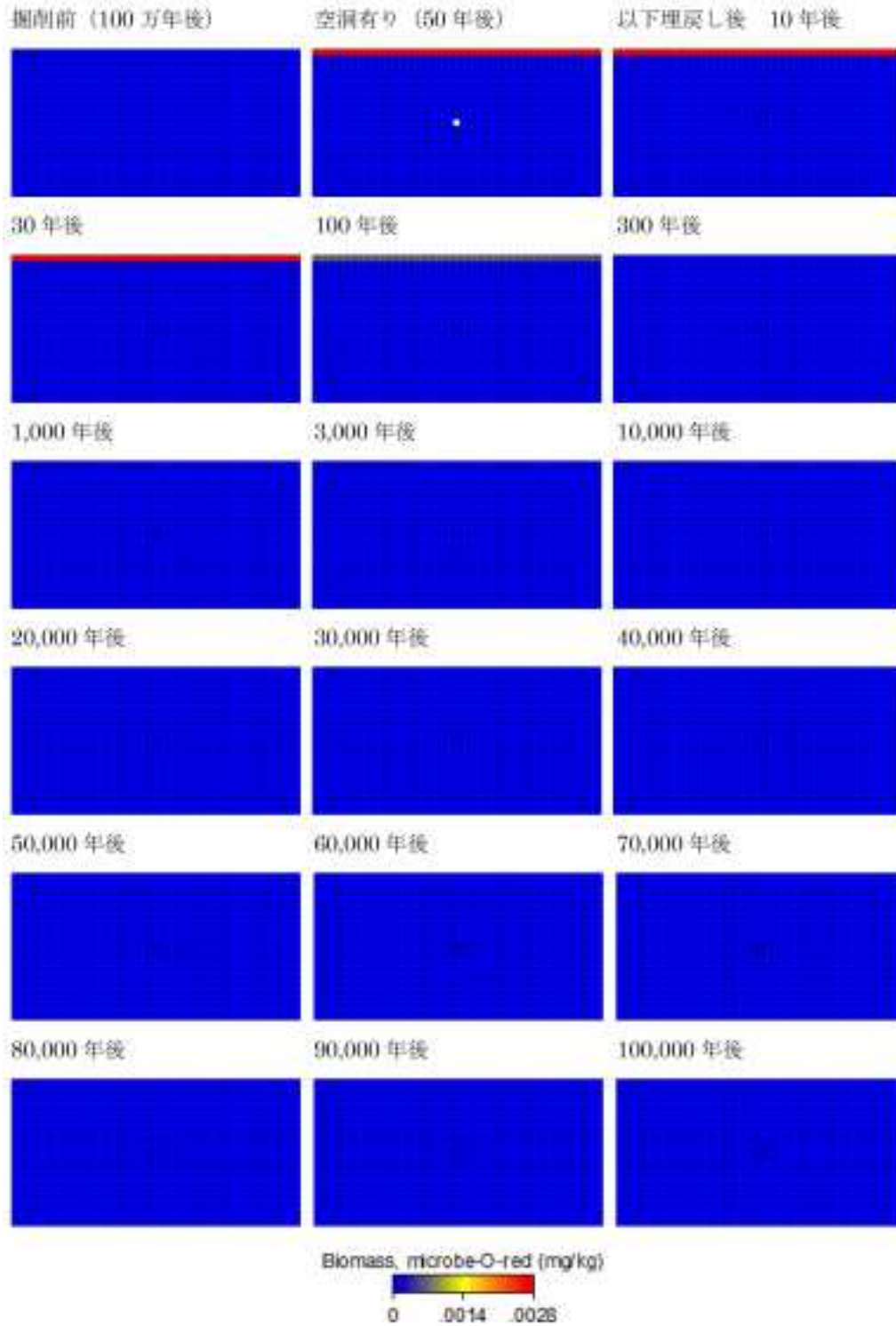


図 2.1.3.1-18 シナリオ 3 における好気性菌バイオマスコンター図.

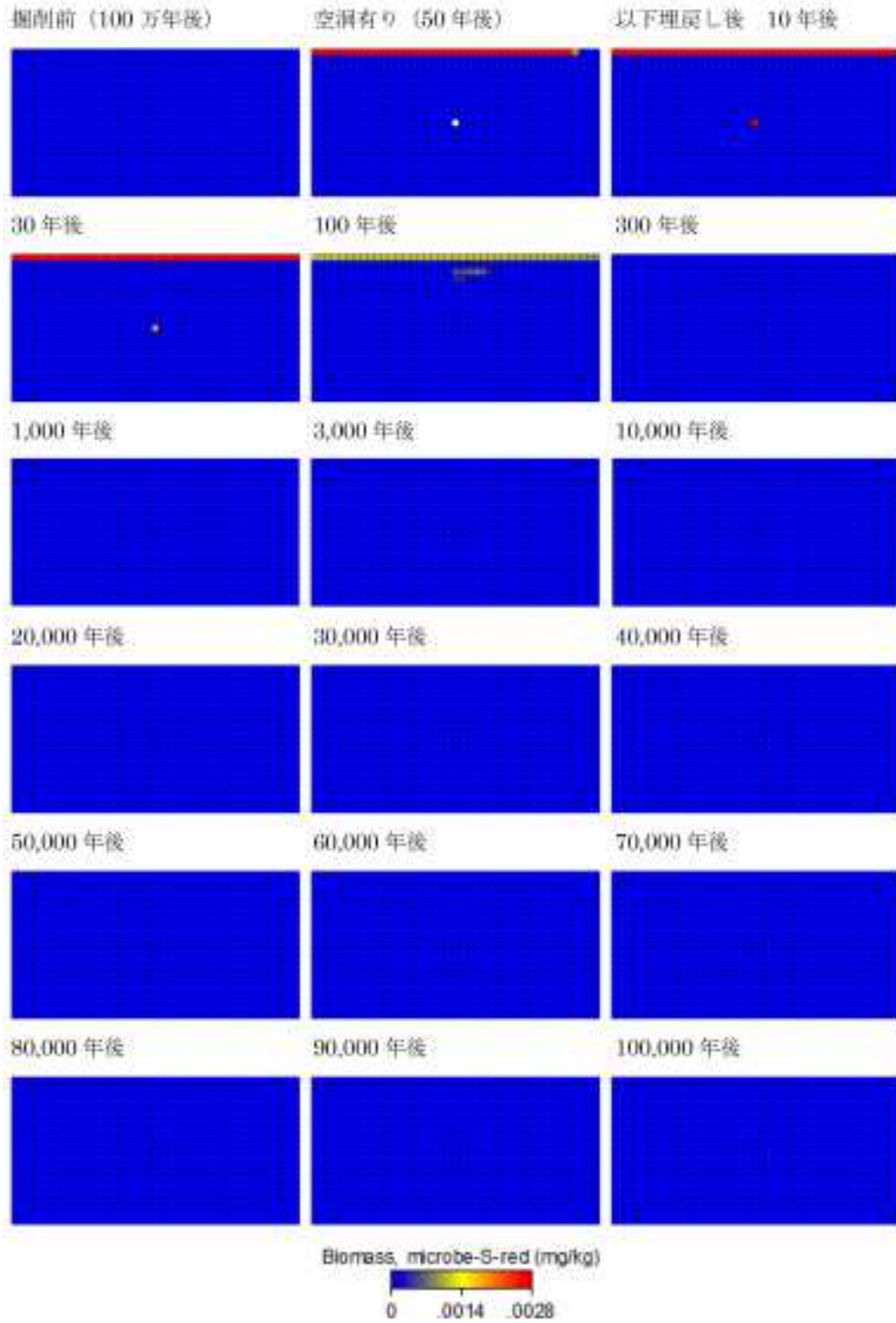


図 2.1.3.1-19 シナリオ 3 における硫酸還元菌バイオマスコンター図.

シナリオ4

シナリオ 1 から帯水層およびベントナイトの透水係数を一桁上げ、CH₄ 濃度固定を解除し、流入水の CH₄ 濃度を初期条件の 10 倍の濃度に設定したケース

(コンター図：図 2.1.3.1-20 ～図 2.1.3.1-24)

・酸素濃度 (図2.1.3.1-20)

掘削前の解析は約36万年で停止したものの、その時点での酸素濃度はいずれの要素においてもほぼ定常状態に達した。最表層の要素で空洞有りの初期に顕著に増加したものの急速に減少し、掘削前と同程度の値を示した。空洞有りの約10年後から、空洞部周辺の要素において、酸素濃度の微増傾向が認められた。埋戻し後は、最表層において一時的な酸素の消費が認められた後、ほぼ定常状態まで回復した。

・メタン濃度 (図2.1.3.1-21)

いずれの要素においても、掘削前約36万年間で定常状態に達し、その後の解析では大きな変化は認められなかった。

・ $Eh(SO_4^{2-}/HS^-)$ (図2.1.3.1-22)

メタン濃度と同様に、掘削前約36万年間で定常状態に達し、埋戻し直後に低い値を示したP9を除き、いずれの要素でも大きな変化は認められなかった。

・好気性菌バイオマス (図2.1.3.1-23)

掘削前の解析では、一部約36万年後に 1.5×10^4 mg/kgであったことを除き、すべての要素において初期値から急速に減少し、いずれも下限値 1×10^{10} mg/kgを示した。空洞有りの期間では最表層で好気性菌バイオマスの顕著な増加が認められ、50年後には0.1 mg/kgオーダーに達した。続く埋戻し後は、最表層でもバイオマスは減少し、100年後には掘削前の値(1.5×10^4 mg/kg)を示した。一方、空洞部付近の要素においては、好気性菌バイオマスは増加傾向を示し、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ オーダーの値で推移した。

・硫酸還元菌バイオマス (図2.1.3.1-24)

掘削前は上流側最表層で 3.7×10^5 mg/kgであったことを除き、いずれも 1×10^{10} mg/kgとなった。空洞有りの期間は、最表層では 1×10^2 オーダーで推移し、空洞部より浅層に位置する要素でも、50年後にはそれぞれ 1.2×10^8 、 2.8×10^5 、および 2.3×10^5 mg/kgまでそれぞれ増加した。埋戻し後は概ね漸減するものの、47,360年の期間中に再度バイオマスが増加および減少する変化を示す要素が認められた。ただし、それらの最大値を示す時期は異なり、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ オーダーのバイオマスであった。

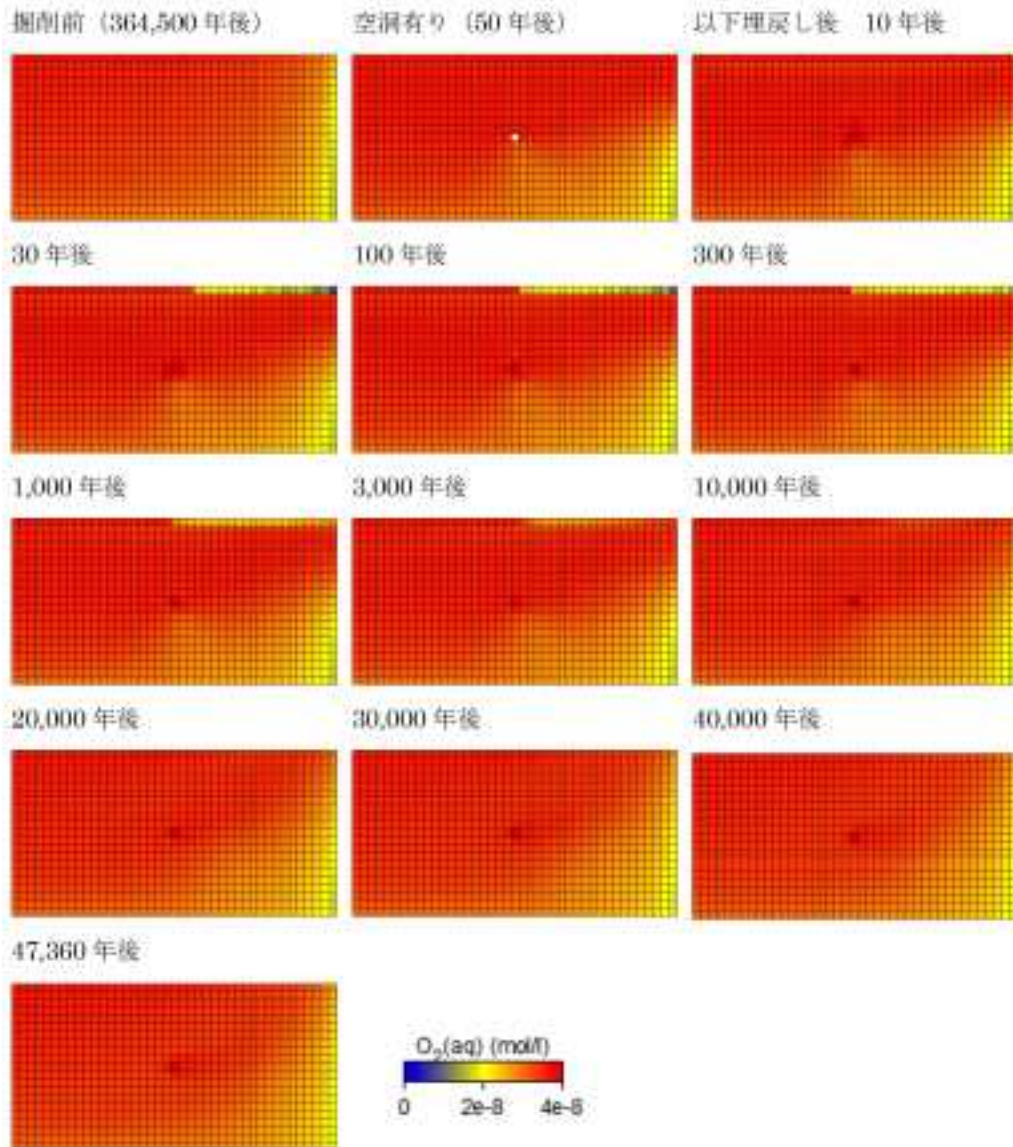


図 2.1.3.1-20 シナリオ 4 における酸素濃度コンター図.

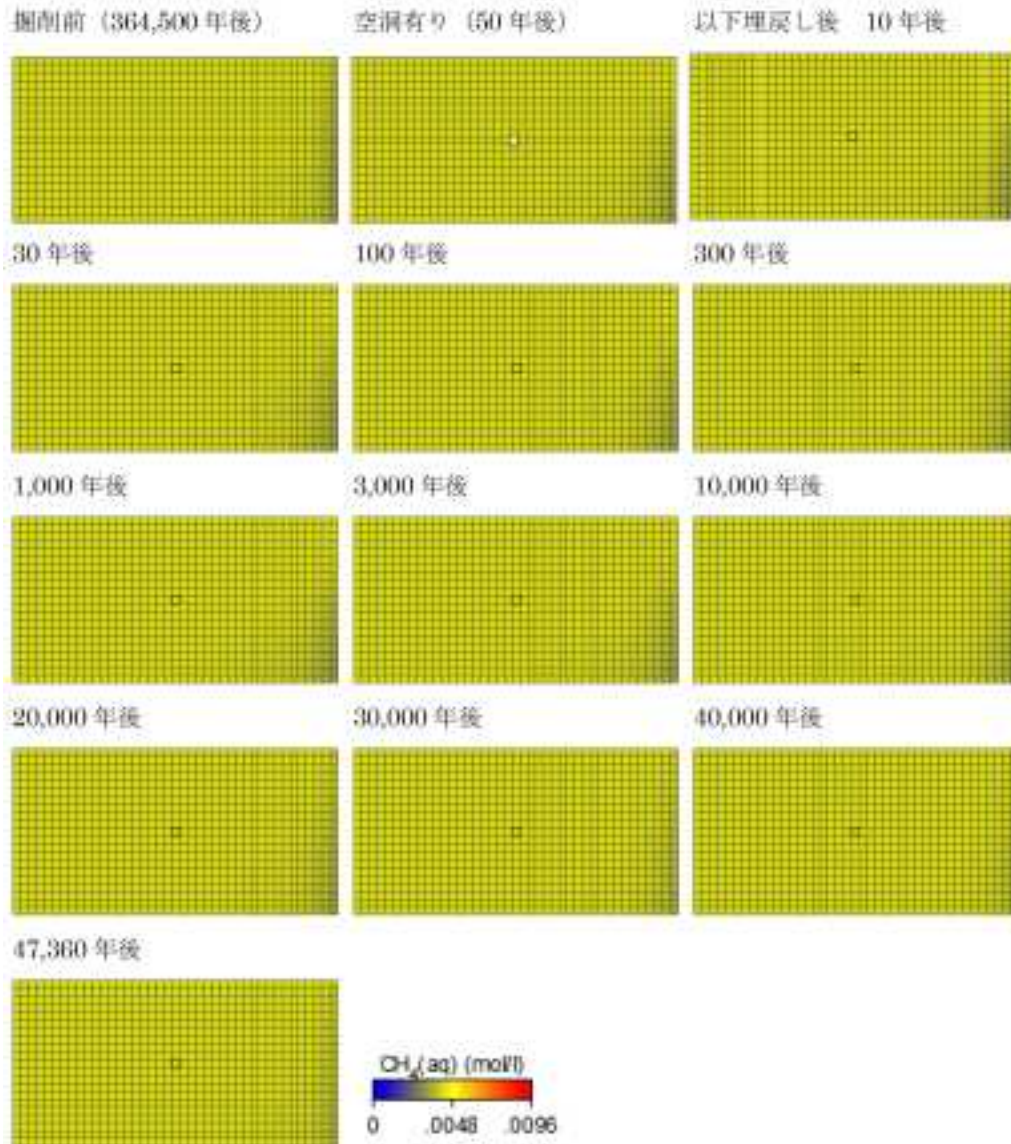


図 2.1.3.1-21 シナリオ 4 におけるメタン濃度コンター図。

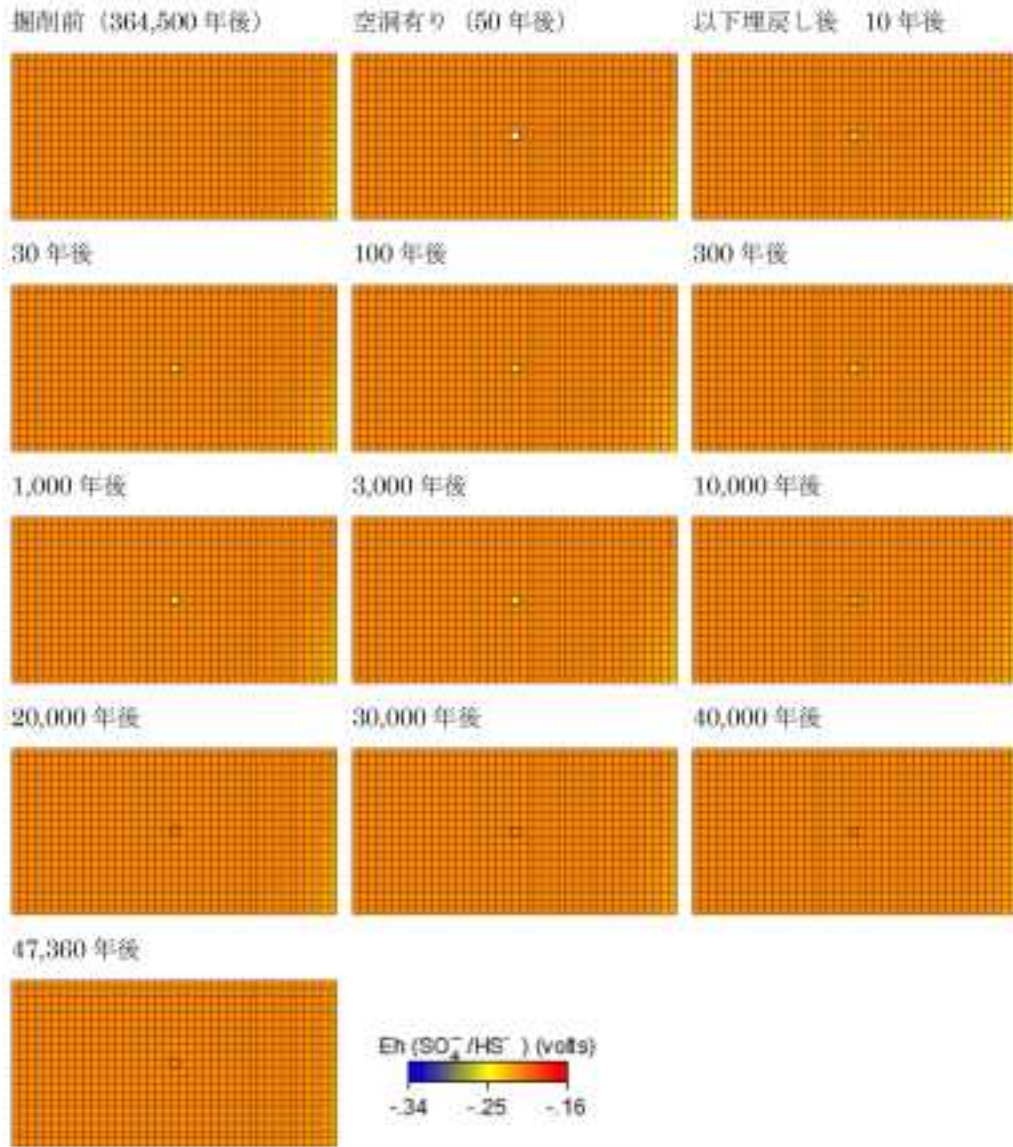


図 2.1.3.1-22 シナリオ 4 における Eh (SO₄²⁻/HS⁻) コンター図.

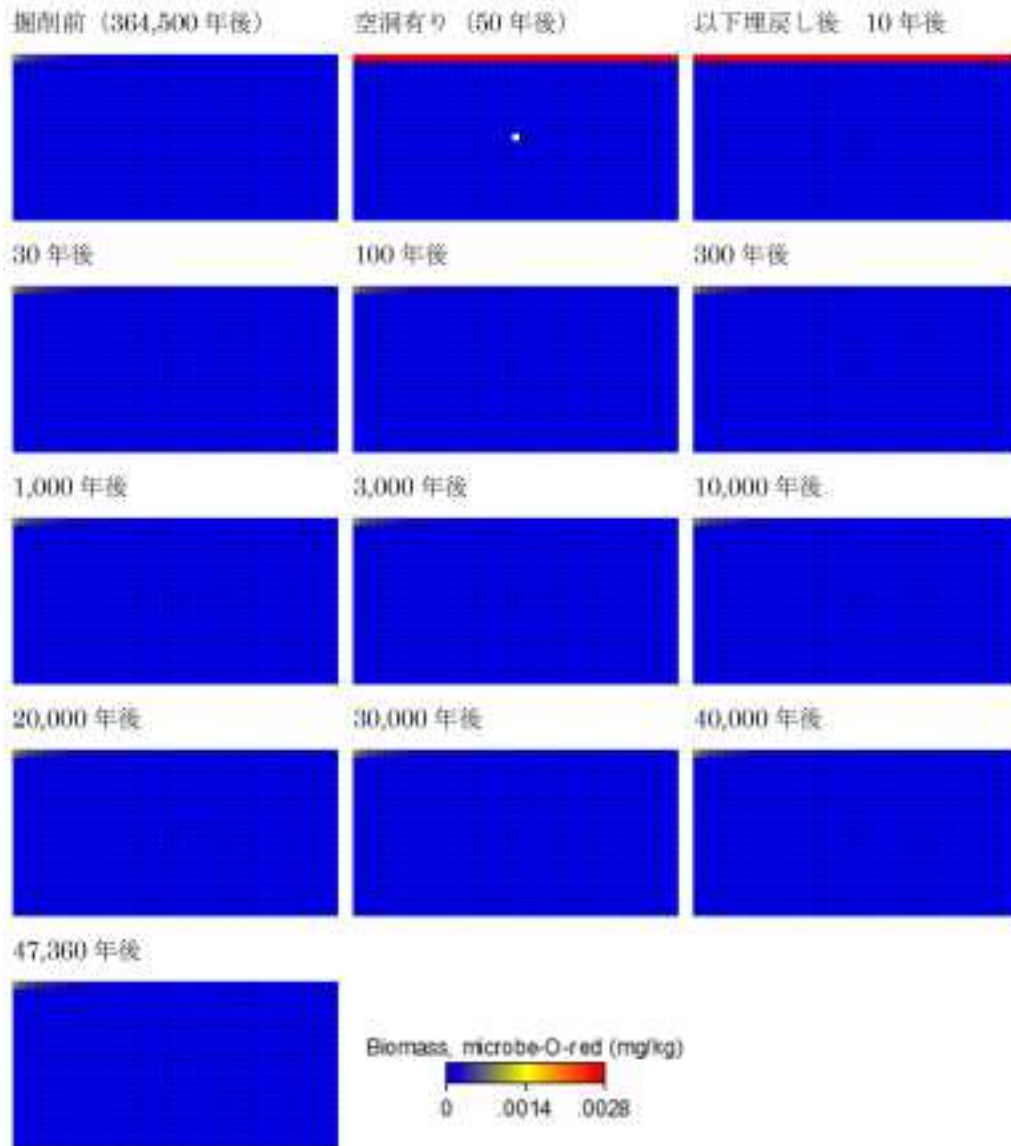


図 2.1.3.1-23 シナリオ 4 における好気性菌バイオマスコンター図.

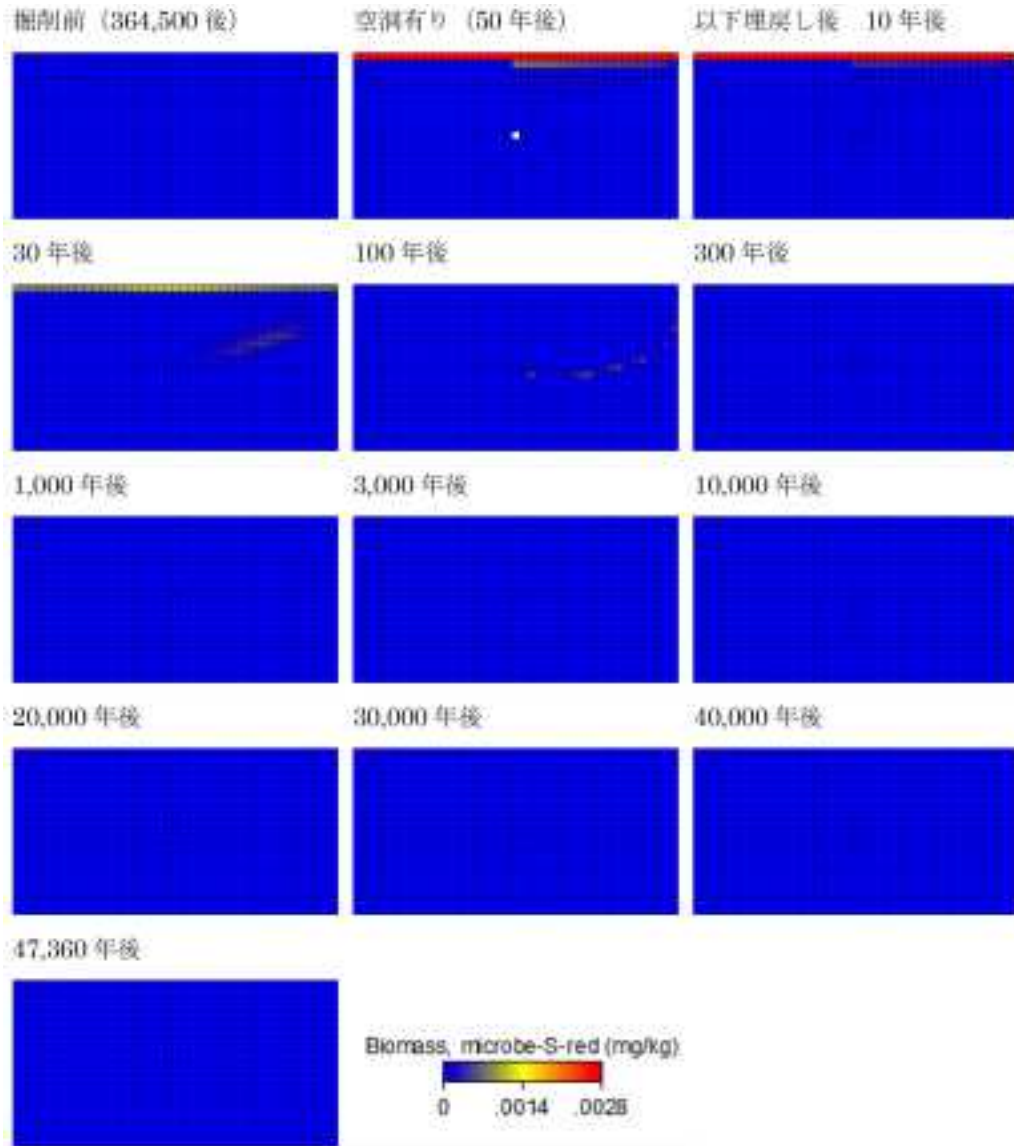


図 2.1.3.1-24 シナリオ 4 における硫酸還元菌バイオマスコンター図.

シナリオ5

シナリオ 1 から帯水層およびベントナイトの透水係数を一桁上げ，CH₄ 濃度固定を解除して Fukuda *et al.* (2010) の CH₄ 濃度および HCO₃⁻ 濃度を採用し，かつ流入水の CH₄ 濃度を初期条件の 10 倍の濃度に設定したケース.

(コンター図：図 2.1.3.1-25 ～図 2.1.3.1-29)

・酸素濃度 (図2.1.3.1-25)

掘削前の解析では，約 35 万年後で計算が停止したものの，いずれの要素においても酸素濃度はほぼ定常状態に達していた．空洞有りの初期に，最表層で顕著に増加したものの，その後急速に減少し，約 3.5×10^{-8} mg/kg 付近で一定の値を示した．空洞部の浅層に位置する要素では，空洞有りの 10 年後程度から酸素濃度が微増した．埋戻し後は空洞周辺および空洞上部において一時的に低下し，その後回復傾向が認められた．

・メタン濃度 (図2.1.3.1-26)

いずれの要素においても、掘削前の約 35 万年間でほぼ定常状態に達し、その後は大きな変化は認められなかった。

・Eh(SO₄²⁻/HS⁻) (図2.1.3.1-27)

Eh (SO₄²⁻/HS⁻) についても、掘削前の解析でほぼ定常状態に達し、最表層で空洞有りの 10 年後までに一時的に上昇するものの、10 年後以降、そして埋戻し後も大きな変化は認められなかった。

・好気性菌のバイオマス (図2.1.3.1-28)

掘削前の解析の終了時には、上流側最表層で 1.5×10^{-4} mg/kg だったことを除き、すべての要素で下限値 1×10^{-10} mg/kg となった。空洞有りの期間では最表層で好気性菌バイオマスの顕著な増加が認められ、特に空洞上部においては 0.2 mg/kg まで達した。続く埋戻し後のバイオマスは最表層でも減少傾向を示し、1 万年後には上流側で掘削前の値 (1.5×10^{-4} mg/kg) に、下流側では約 30 年後に 1.0×10^{-10} mg/kg となった。一方、埋め戻された空洞部では、埋戻し 5 日後までに 1.6 mg/kg のバイオマスを示した後、7 年後には 1×10^{-10} mg/kg まで低下した。

・硫酸還元菌バイオマス (図2.1.3.1-29)

掘削前は上流側最表層のみで 2.3×10^{-4} mg/kg の値を示し、他では 1×10^{-10} mg/kg であった。空洞有りの期間は、空洞部よりも深部の要素を除き、概ね増加する傾向を示した。埋戻し後はシナリオ 4 と同様に、約 1 万年の解析期間中に、バイオマスの増減を繰り返す要素が認められた。

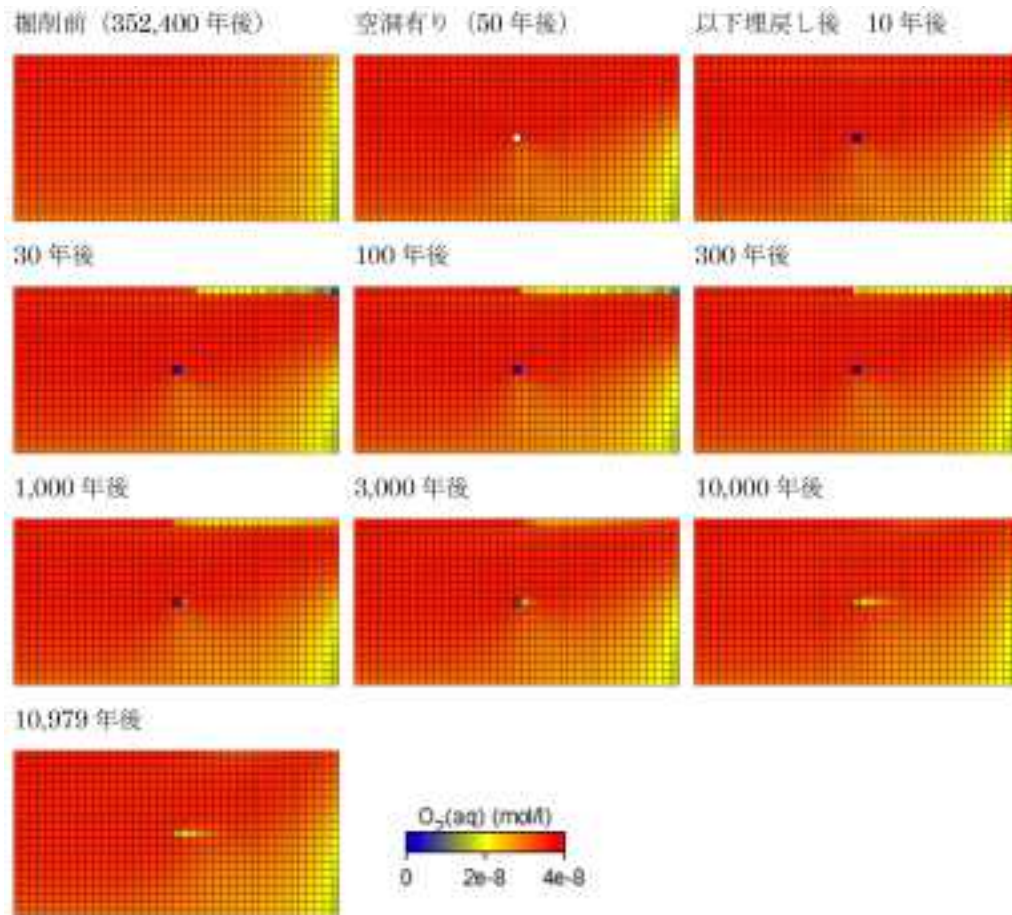


図 2.1.3.1-25 シナリオ 5 における酸素濃度コンター図。

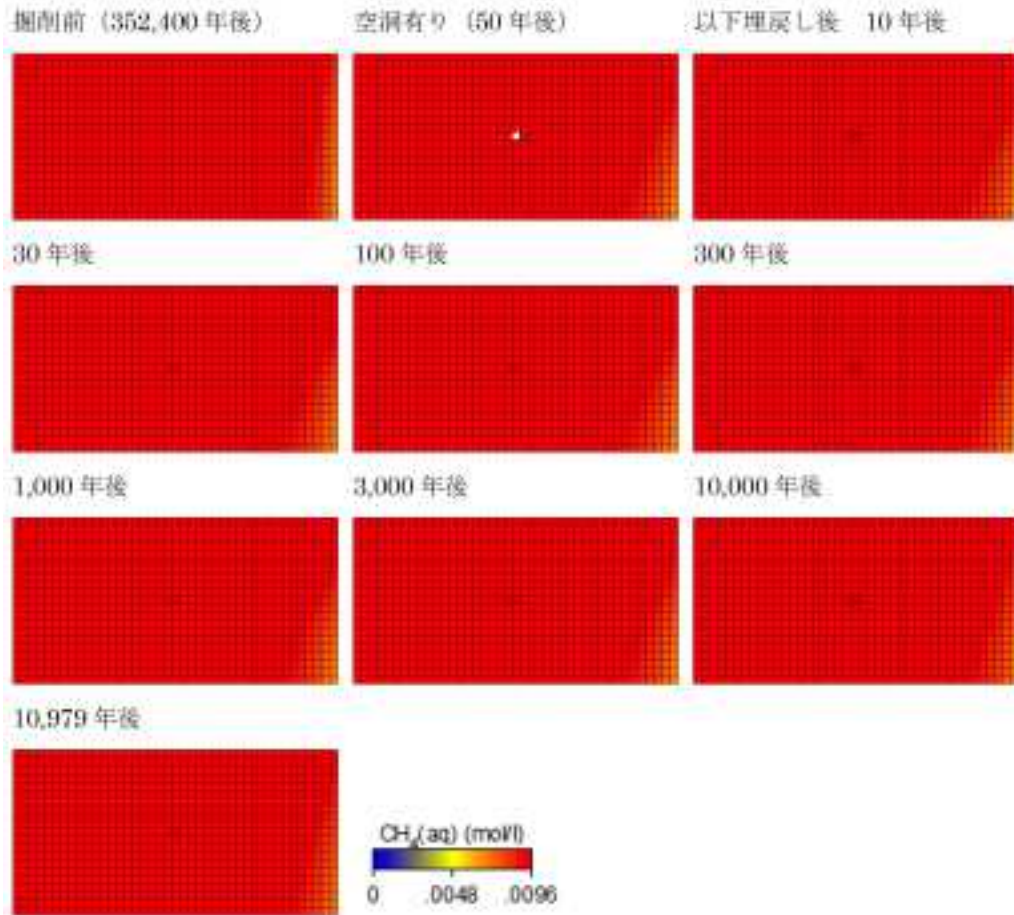


図 2.1.3.1-26 シナリオ 5 におけるメタン濃度コンター図。

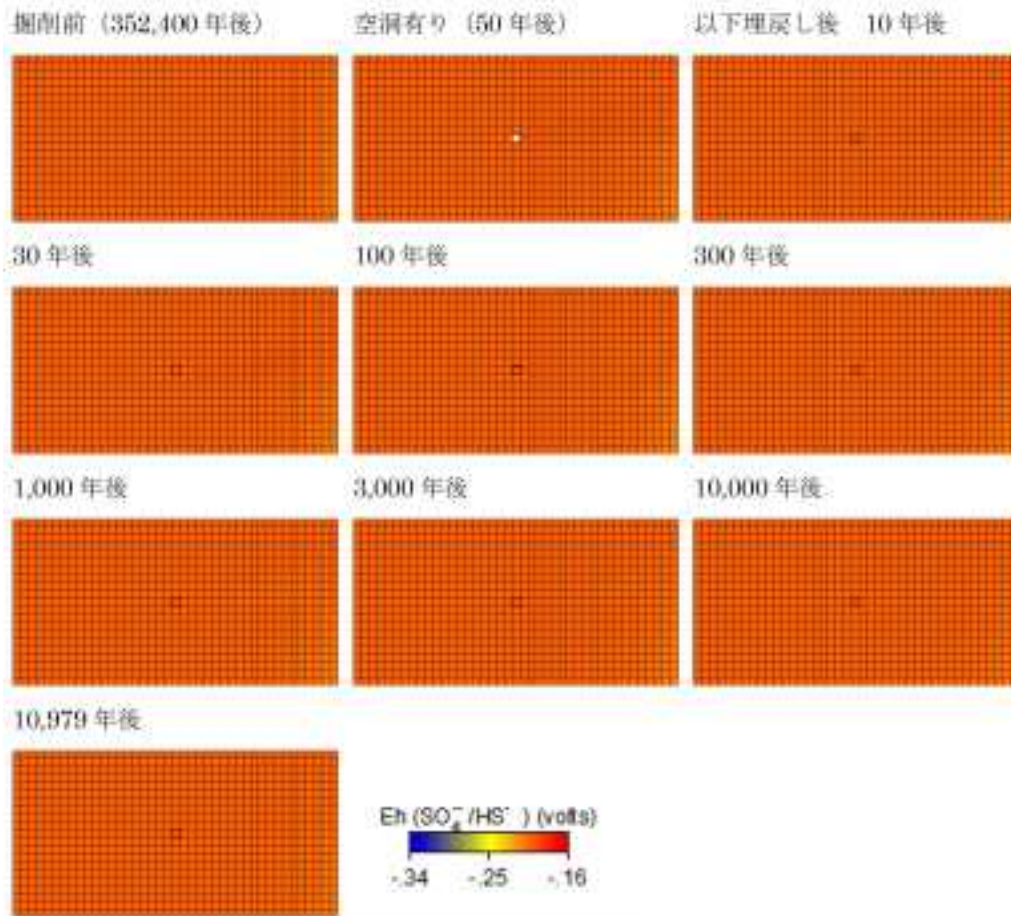


図 2.1.3.1-27 シナリオ 5 における Eh (SO₄²⁻/HS⁻) コンター図.

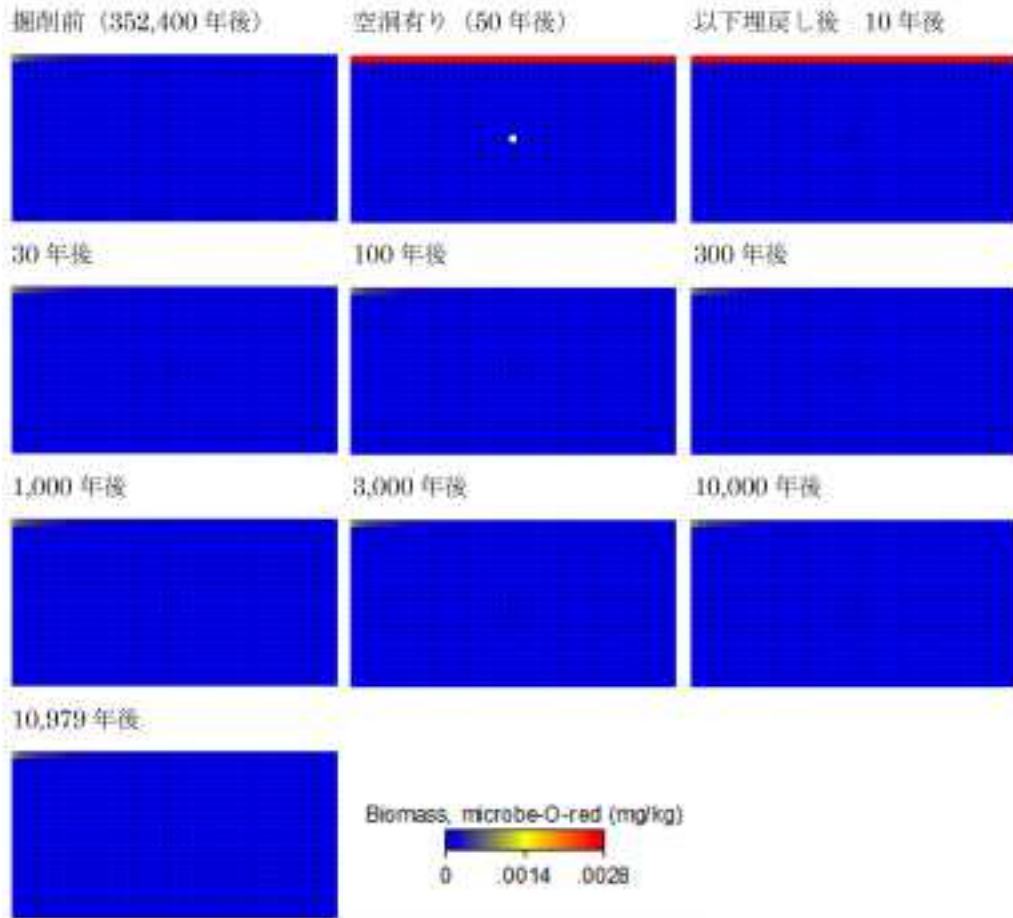


図 2.1.3.1-28 シナリオ 5 における好気性菌バイオマスコンター図.

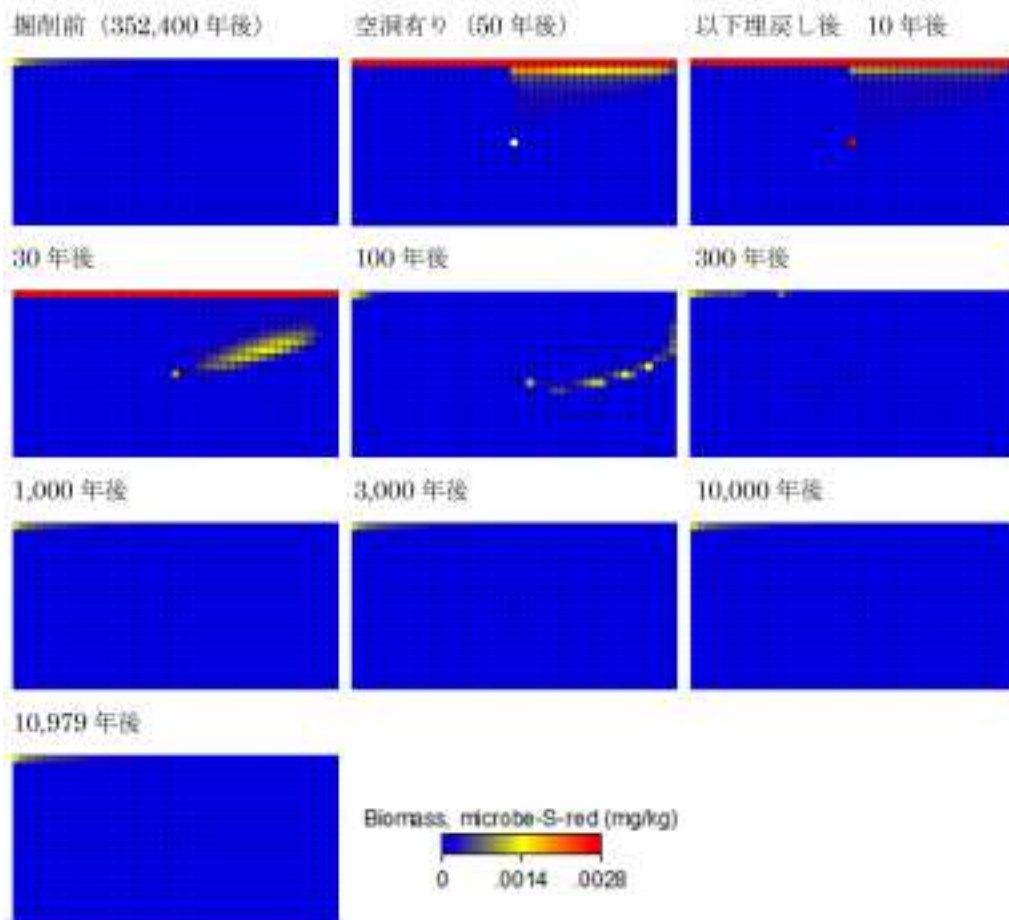


図 2.1.3.1-29 シナリオ 5 における硫酸還元菌バイオマスコンター図。

6) 考察

今回の解析で設定された5つのシナリオにおける酸素濃度について見てみると、空洞有りの期間に流入速度が増加する最表層、および埋戻し後に大気圧飽和の酸素を含む空洞部で、一時的にそれぞれ 1×10^{-7} オーダー、 1×10^{-4} オーダーとなるものの、その他のすべての要素では全解析期間を通して 1×10^{-8} オーダーの値（概ね 4×10^{-8} mol/L 未満）を示した。特に埋戻し後において、空洞部に隣接する要素で酸素濃度に経時的な増加傾向が認められなかったことは、空洞部周辺に存在する微生物反応が酸素の流下・拡散に対し抑制的に働いたことを示している。またこれまでに、瑞浪深地層研究所で採取された地下水中の溶存酸素濃度は検出限界（ 2×10^{-2} mg/L）未満であることが示されている（産業技術総合研究所深部地質環境研究コア，2012）。ここで、解析で得られた酸素濃度 4×10^{-8} mol/L はおよそ 1.3×10^{-3} mg/L に単位換算されることから、今回の解析条件で想定される深部地下環境においても、酸素濃度は検出限界未満の濃度レベルで推移することを示している。

水質条件におけるメタン濃度の違いをもとに、シナリオ2と3、シナリオ4と5のそれぞれの組み合わせで好気性菌バイオマスの変化を比較すると、メタン供給量が大きく異なるにもかかわらず、解析の全期間を通して大きな差異は認められなかった。このことは、好気性菌バイオマスの変化を制約する要因が、今回の解析ではメタン濃度ではなく酸素濃度であったことを示している。

同様のシナリオの組み合わせで硫酸還元菌バイオマスを比較すると、メタン濃度の大きいシナリオ3および5では、相対的にバイオマスが増加する傾向が認められた。さらに、流速に着目して比較した場合、流速の大きいシナリオ4および5では、それぞれ同じ水質条件のシナリオ2および3と比

較して、硫酸還元菌バイオマスが顕著に増加した。以上の比較の結果は、流速の増大に伴う流入硫酸イオンの増加、また同時に好気性菌が消費しきれずに残留したメタンの流下、すなわち硫酸還元反応の電子供与体および電子受容体の供給によって微生物活動が活発化したことを示している。

また、シナリオ3の空洞部上部の深度100m付近あるいはシナリオ5の空洞部下流側の深度200～500m付近で見られた硫酸還元菌バイオマスの特徴的な増加は、例えばシナリオ5の埋戻し30年後の地下水流速（最大で約 2×10^{-3} m/day \approx 21 m/30y）を考慮すると、埋戻し後のベントナイトからの硫酸イオンの流下によるものではなく、空洞有りの期間に硫酸還元菌によって十分消費されなかった硫酸イオンが、流れ場および流速が徐々に変化する過程で硫酸還元反応に利用されたためと考えられる。まず掘削前の定常状態（図2.1.3.1-30Aおよび図2.1.3.1-33A）では、空洞部下流側の最表層は浸出面となるために反応基質の供給量は小さく、硫酸還元菌バイオマスは下限値（ 1×10^{-10} mg/kg）まで減少していた。一方、空洞部上流側の最表層では、最大で 1×10^{-3} オーダーまで硫酸還元菌バイオマスが増加した。続く空洞有りの期間には、そうしたバイオマス分布を有する最表層の要素に、硫酸イオンおよびメタンを含む水が流入して空洞部に向けて流下するが、その際、空洞部上流側は、最表層の硫酸還元菌バイオマスにより硫酸イオンの多くが消費されるため、地下500m以浅の領域の硫酸還元菌バイオマスの増加は見られなかった。それとは対照的に、空洞部下流側では最表層で消費しつくされずに通過して流入する基質を利用し、空洞部にかけての領域で硫酸還元菌バイオマスが増加した。掘削前から埋戻し後までの流速・流向の一連の変化に伴い、流入水が微生物反応に先立って到達した領域で周辺よりも相対的に高い硫酸イオン濃度を示すこととなり（図2.1.3.1-30Cおよび図2.1.3.1-33C）、その結果として埋戻し後300年程度の期間に、特徴的な増加傾向を示したと言える。ただし当該領域で硫酸還元菌バイオマスが埋戻し約60年後に最大値 2.6×10^{-3} mg/kgを示した後170年程度で、下限値の 1×10^{-10} オーダーまで速やかに減少しているように、この特徴的な増加傾向は埋戻し後初期の一時的なものであると考えられる。

これまでに、瑞浪超深地層研究所内から採取された地下水において、微生物による硫酸の消費速度が0.2～3.2 nM/yとなることが示されている（伊藤ほか，2013）。ここで微生物1 cell = 2.8×10^{-13} g (Medigan *et al.*, 2003) とすると、既往の研究で検出された瑞浪地域の深地層における硫酸還元菌バイオマス（ $1.0 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^4$ cells/mL）（村上ほか，1999）は、GWBにおける単位系（mg/kg）でおよそ $9.5 \times 10^{-6} \sim 9.5 \times 10^{-3}$ mg/kgに換算される。この硫酸還元菌バイオマス、および本解析で硫酸還元菌について設定された微生物反応式におけるメタンと硫酸イオンのmol比（ $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$, 表2.1.3.1-3），ならびに上記硫酸消費速度から、GWBにおける最大比基質消費速度（単位時間あたりに単位微生物量が消費する基質量）に相当するパラメータ値を求めると、 $6.7 \times 10^{-16} \sim 1.1 \times 10^{-11}$ mol/mg secの範囲となる。本解析において採用した硫酸還元菌の最大比基質消費速度は 2.33×10^{-10} mol/mg sec（表2.1.3.1-4）であったことから、シミュレーション上の硫酸還元反応に関しては、原位置の条件と比較して単純に10倍から 10^6 倍の微生物反応速度を設定していたと言える。最大比基質消費速度の単位が示すように、微生物反応速度は基質濃度およびバイオマスの変化によって敏感に変動することから、適切なサンプルの実測値を用いることで、原位置を想定してさらに精度を上げた解析が可能になると考えられる。

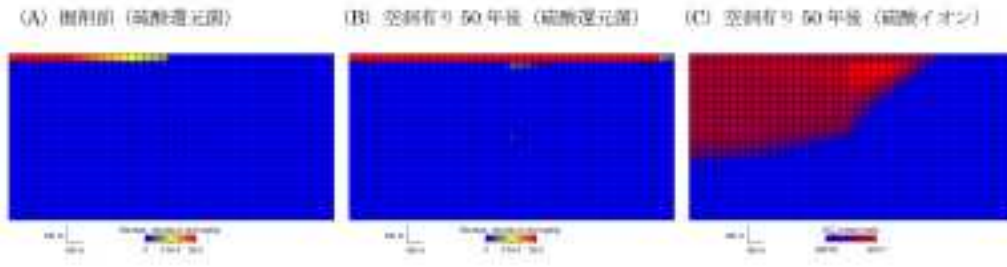


図 2.1.3.1-30 シナリオ 3 の硫酸還元菌バイオマスに関するコンター図 (1).
 硫酸還元菌の表示範囲は $0 \sim 5 \times 10^{-5}$ mg/kg, 硫酸イオンの表示範囲は $1.1 \times 10^{-4} \sim 1.05 \times 10^{-4}$ mol/L とした.

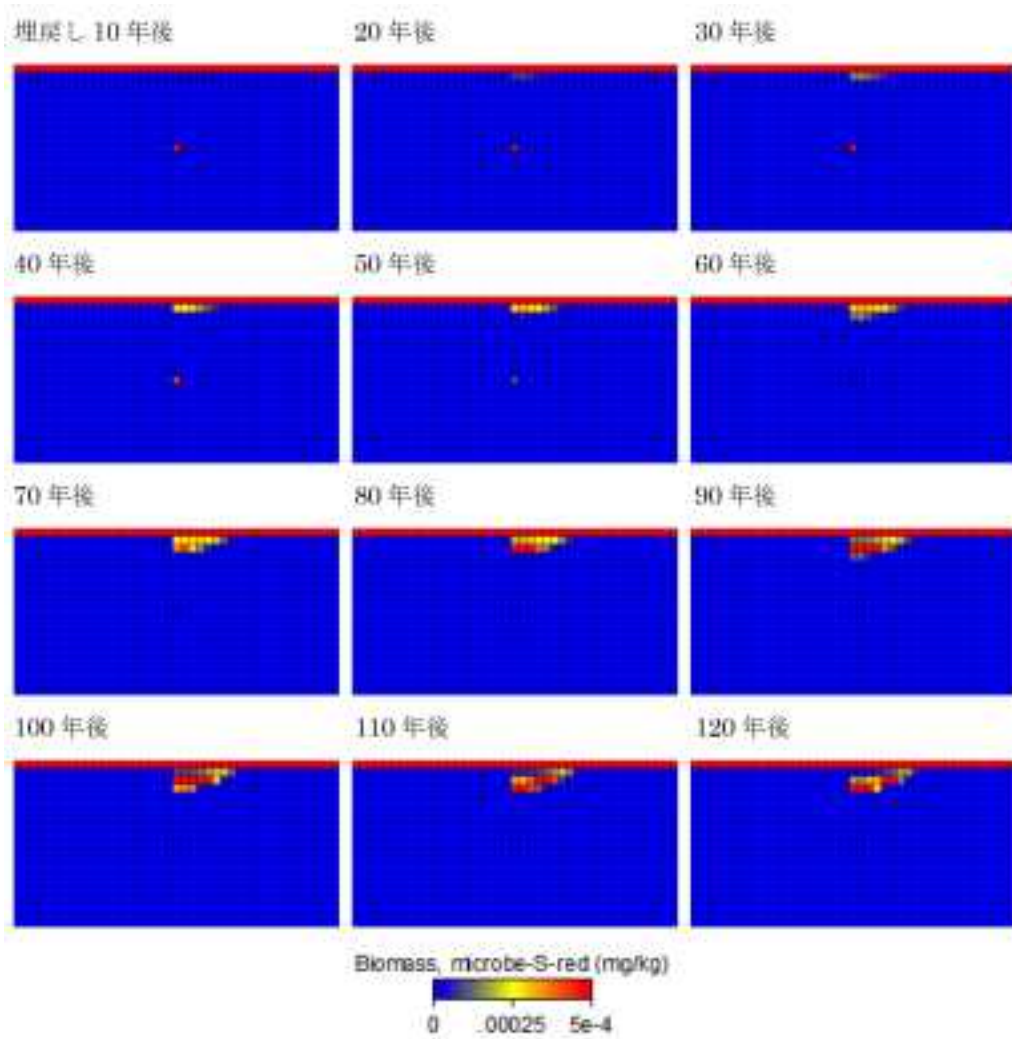


図 2.1.3.1-31 シナリオ 3 の硫酸還元菌バイオマスに関するコンター図 (2).
 埋戻し 10 ~ 120 年後, 硫酸還元菌の表示範囲は $0 \sim 5 \times 10^{-4}$ mg/kg とした.

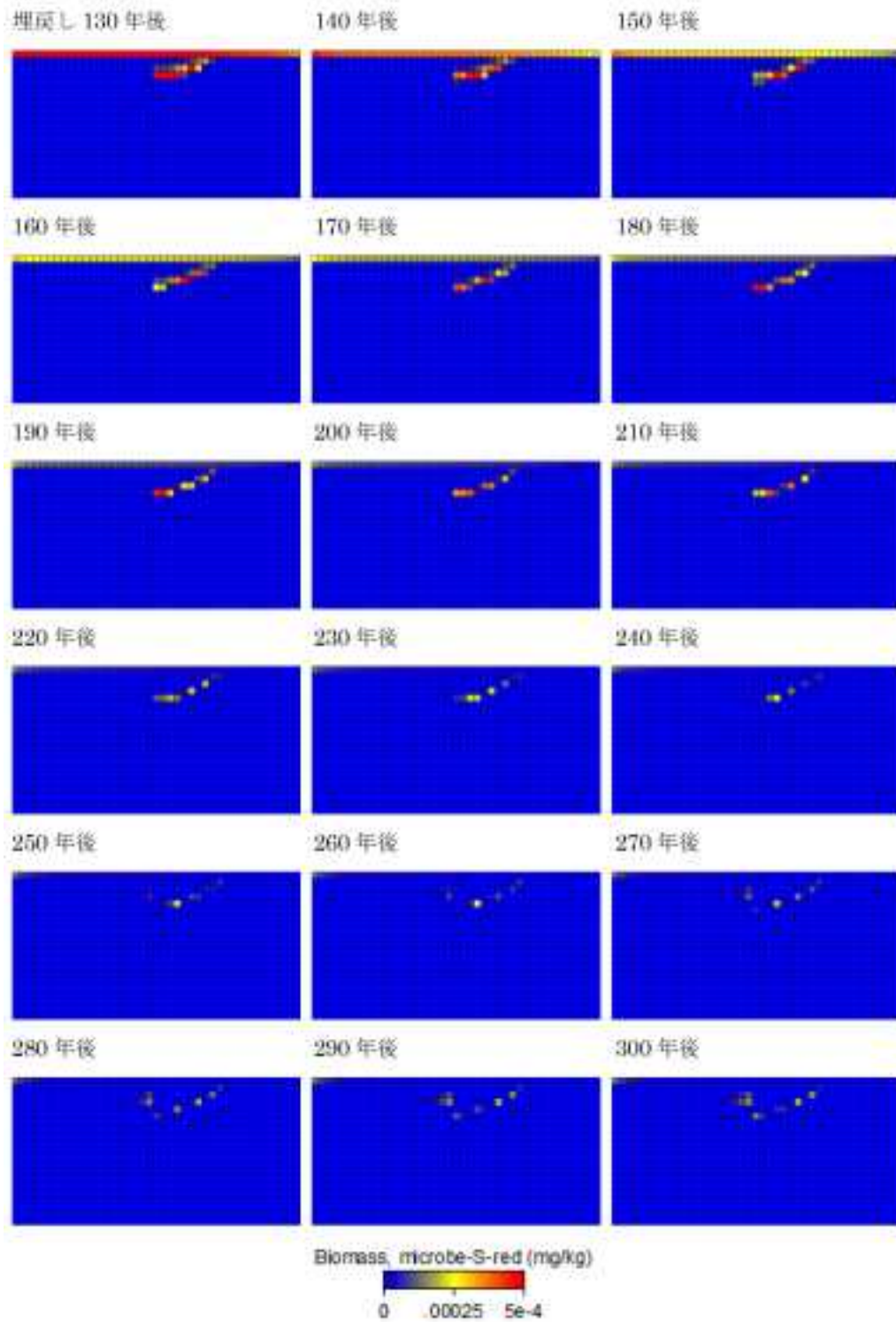


図 2.1.3.1-32 シナリオ 3 の硫酸還元菌バイオマスに関するコンター図 (3).
埋戻し 130 ~ 300 年後、硫酸還元菌の表示範囲は $0 \sim 5 \times 10^{-4}$ mg/kg とした。

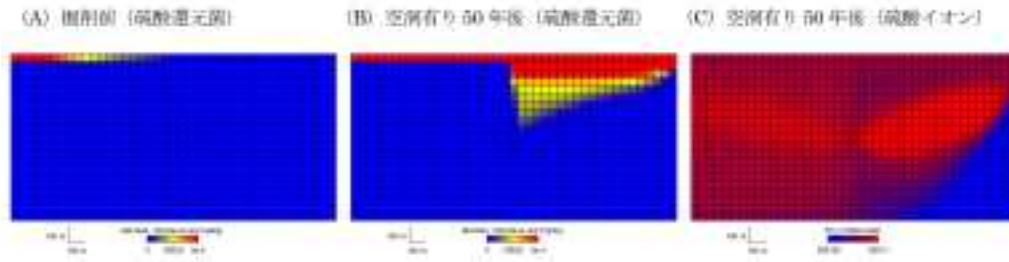


図 2.1.3.1-33 シナリオ 5 の硫酸還元菌バイオマスに関する説明補足コンター図 (1)

硫酸還元菌の表示範囲は $0 \sim 5 \times 10^{-4}$ mg/kg, 硫酸イオンの表示範囲は $1.1 \times 10^{-4} \sim 1.05 \times 10^{-4}$ mol/L とした

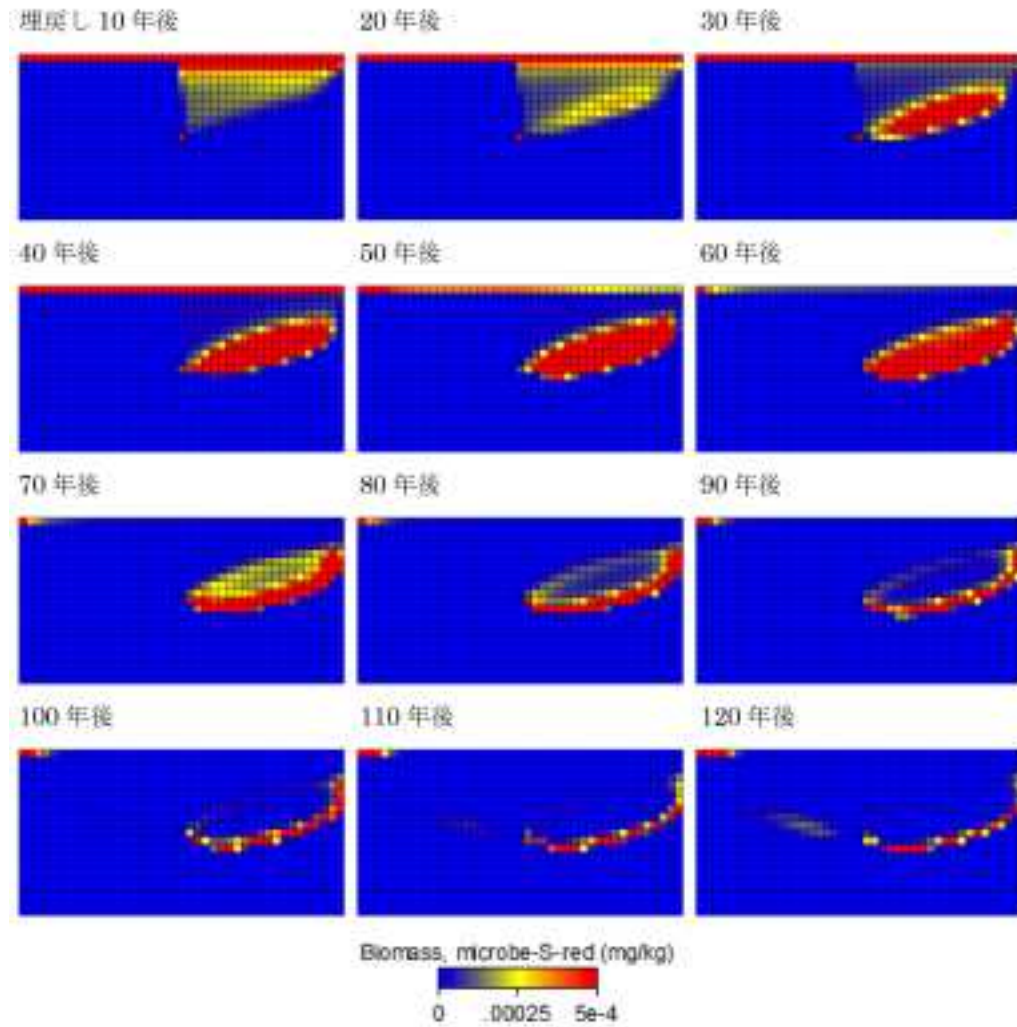


図 2.1.3.1-34 シナリオ 5 の硫酸還元菌バイオマスに関する補足説明コンター図 (2).

埋戻し 10 ~ 120 年後, 硫酸還元菌の表示範囲は $0 \sim 5 \times 10^{-4}$ mg/kg とした.

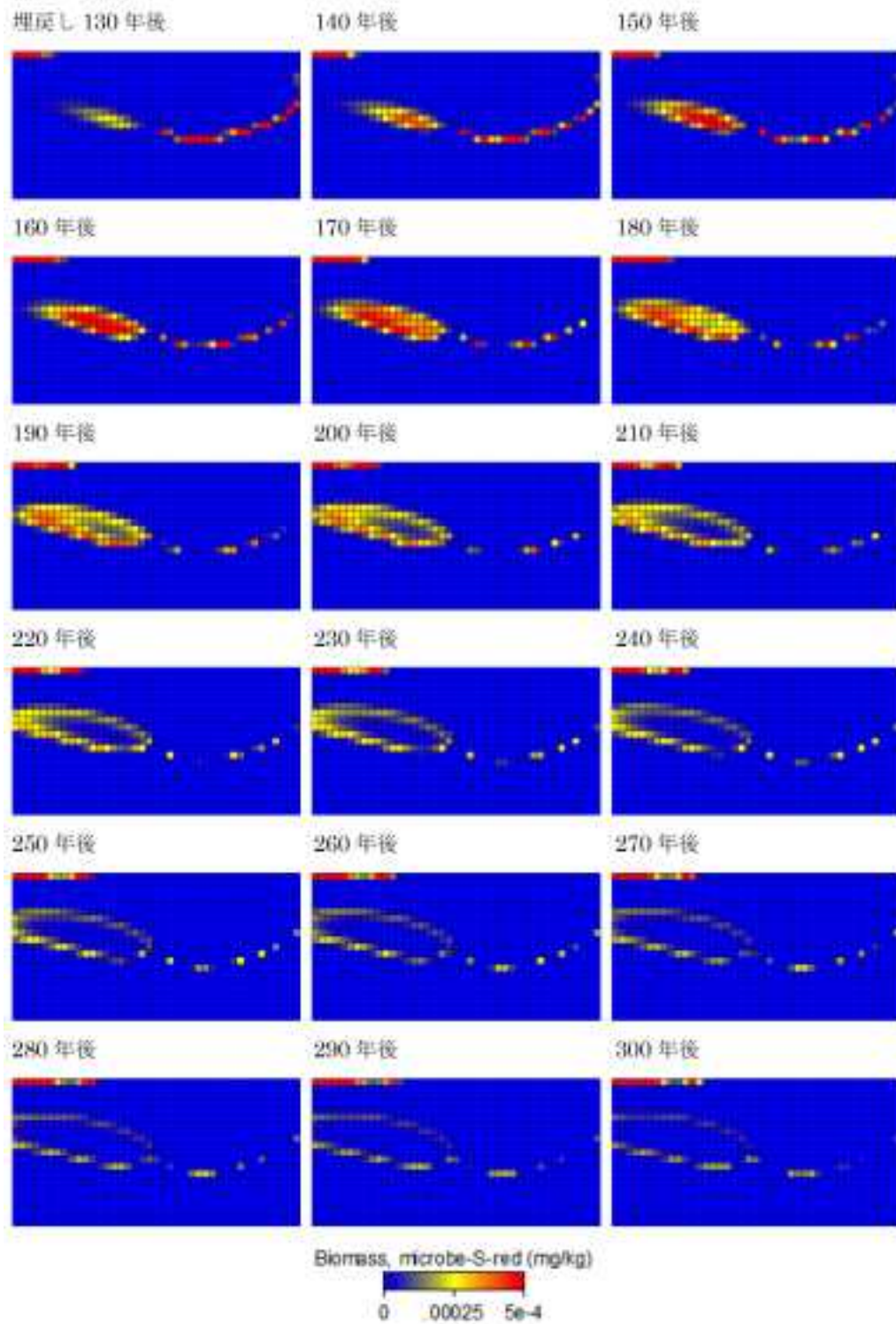


図 2.1.3.1-35 シナリオ 5 の硫酸還元菌バイオマスに関する補足説明コンター図 (3).
埋戻し 130 ~ 300 年後, 硫酸還元菌の表示範囲は $0 \sim 5 \times 10^{-4}$ mg/kg とした.

2.1.3.2 海水準変動を考慮した長期的水質変化予測手法

1) 研究の背景と目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、地層の持つ性質に放射性核種の閉じ込めの機能を期待している。期待される地層の持つ性質には放射性核種を運ぶ地下水の流れにくさに係る透水性、核種の移行遅延に係る拡散、収着などがあげられる。これらの放射性核種の放射能の減衰には時間を要するものも多いので、地層に期待されるこれらの性質が長期的に安定して変動しないことが望まれる。しかし、地下環境といえども長期的にはさまざまな要因の自然事象の影響を受けざるをえないので、このような影響を適切に評価することが安全評価において求められている。本課題はこのような背景のもとで、長期的な地下水化学環境変化を予測するための手法の一環として、岩石-水反応と海水準変動を考慮した水理-地化学連成解析モデルによって、地下水流動に海水の関与する場の酸化還元環境を予測するための数値シミュレーションと数値モデル構築を取り上げる。ここでは、その手法の基本的な取り組み方を提示して、安全審査の基本的考えかたの整備に資することを旨とする。

2) 研究の概要

海水準変動によって海水と淡水の地下での混合が変動する環境をモデル化するにあたり、全く仮想的な場を想定するよりも既存の観測データを可能な限り利用して比較できることが手法の信頼性などを今後評価する上で望ましいことから、今回のモデル化では青函トンネル工事の際のデータ（例えば Seki *et al.*, 1980）が利用できる津軽海峡の地形を参考にモデル化することにした（図 2.1.3.2-1）。ただし、今回は当該地域のモデル化そのものを目的としているわけではなく、モデル化の参考にとどめているので、観測データと計算結果の比較はしない。

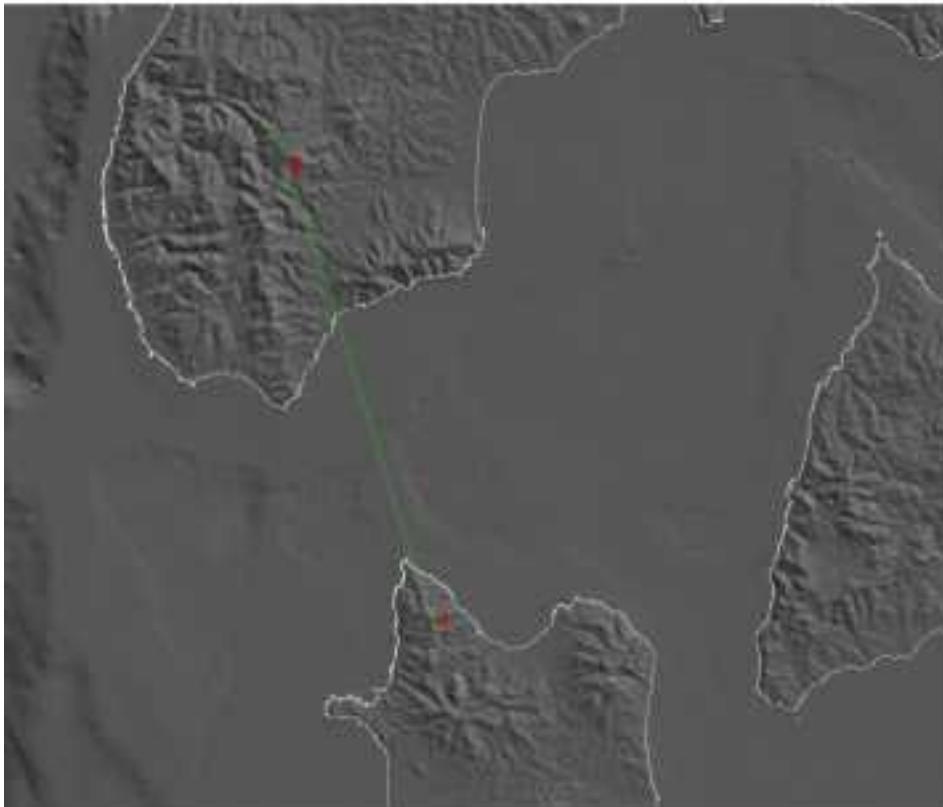


図 2.1.3.2-1 モデル化の参考とした地域の陰影図とその断面線。

緑線のAからBまでの断面を作成。DEMは陸域は国土地理院250mメッシュ、海域は日本海洋情報センター水深500mメッシュを利用。

海水と天水起源の淡水が地下で混合する場における酸化還元環境には様々な要因が影響している。地表面の水はおそらく大気との平衡に近く、炭酸濃度や酸素濃度は大気平衡の値に近いであろう。しかし、この水も土壌に浸透していく間に微生物の作用により酸素は減少し還元的になっていくであろう。一方、海底から地下に浸透する海水についても、海面では大気平衡の酸素濃度を有するであろう海水も、一般には水深が大きくなるにつれ酸素濃度は低くなっていく(例えば川幡, 2008 p.63)。この酸素濃度が低い底層の海水は海底堆積物中を浸透して地下深部に向かう間には、やはり微生物の活動により酸素を消費されてより還元的になると考えられる。

このような地表面や海底面から浸透する地下水の酸化還元状態を今回のモデルでどのように仮定するのかを検討した結果、大気平衡や海底面の底層海水の酸素濃度から出発して、土壌や海底堆積物の影響を考慮しつつ深部での混合の影響を酸化還元について議論するのは複雑すぎることに、それに伴い不確実性も大きくなることから現実的ではないと判断した。そこで今回は最初の取り組みでもあることから、課題を抽出するたたき台として、できるだけ単純化させたモデルとして、有機物を含む淡水と海水が混合する環境で微生物による硫酸還元による酸化還元反応の影響を評価することを試みることにした。

この試みにおける技術的なポイントは次の2点である。

- ①海水準の変動をシミュレーションでどのように表現するか。
- ②微生物による硫酸還元をシミュレーションにどのように取り込むか。

これらの取り組みの詳細については次節以降に記載する。単純化としては、水理モデルを2次元等方性多孔質モデルとした。青函トンネルは最も浅い所を掘削しているため、そのルート周辺の海底地形は鞍状をなしている。したがってルートに沿った2次元断面では適切な水理モデルとは言えないが、計算時間を実用的な時間内に収める上ではやむをえないものとした。この断面に沿う海底の最深部は136mで、最大海退時には陸化したものとした。また、微生物による還元も硫酸還元他に硝酸還元等々あるが、これについても硫酸還元に限った。

利用したシミュレータはIntegrated Finite Difference法を用いるTOUGH₂に水岩石反応を扱えるように拡張を施したTOUGHREACT v.2 (Xu *et al.*, 2012)である。

3) 水理モデルの詳細

解析領域は図2.1.3.2-2に示すように、水平約50km、深さ約5kmの2次元で、水平方向に等分割、鉛直方向に深いほうほどサイズを大きくする分割をして離散化した。陸域地表面に相当する最上部の要素に大気圧、15°Cの固定水頭境界を、海域海底面に相当する最上部の要素に上載水柱に相当する水圧と10°Cの固定水頭境界を設定した。地表面も海底面も水温は季節によって変動するが、おおよそ年間平均と考えて採用した値である。海水準変動は気候変動によって引き起されるので、ここに設定した年平均水温も本来変わるはずであるが、今回はこの推定が難しいため変えずに一定とした。その他の境界は不透水、断熱を設定した。なおTOUGHREACTはTOUGH₂と異なり、inactive nodeと呼ばれる境界条件設定用の要素を設定できないので、その代わりに地表面(海底面)要素の体積を事実上無限に近い大きな値にするという設定法を用いて境界条件を設定している。

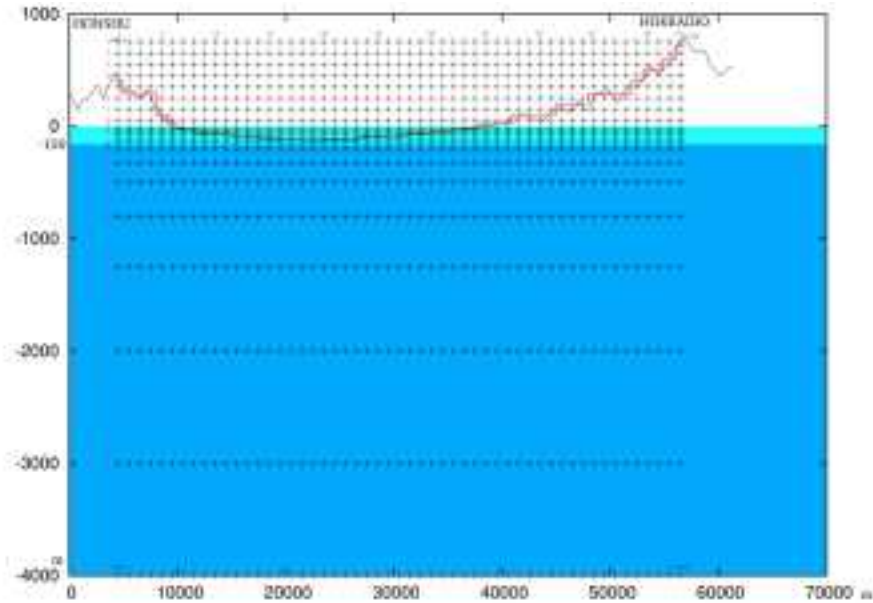


図 2.1.3.2-2 断面線 A-B に沿った 2 次元モデル.

要素の位置を + で示す. 淡青色で塗色した範囲が海水準の変動範囲.

物性の設定は, 多孔質等方モデルで, 空隙率 5%, 浸透率 $1 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, 飽和熱伝導率 $2.51 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, 乾燥熱容量 $920 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$, 乾燥密度 $2,500 \text{ kg/m}^3$ とした.

底面の要素に $6.6 \times 10^4 \text{ J/sec}$, 要素の熱源を設定した. これは 0.132 W/m^2 の熱流量に相当する. 一般に熱流量は火山フロントで 0.2 W/m^2 , 背弧側で 0.1 W/m^2 (高橋, 2000) とされているので, この設定値は背弧側でやや高めの値に相当すると言える.

陸域の境界条件要素に塩濃度 0% の淡水を, 海域の境界条件要素に塩濃度 3.5% の塩水を設定し, 熱塩流体を扱うことのできる TOUGHREACT モジュール EOS7 を使用した.

海水準変動は, 最終氷期の変動パターン (Yokoyama and Esat, 2011) を繰り返すものとしたが, 変動を連続的に計算条件に反映させることは困難なので, 図 2.1.3.2-3 のように 7 ステップの階段状の設定とした.

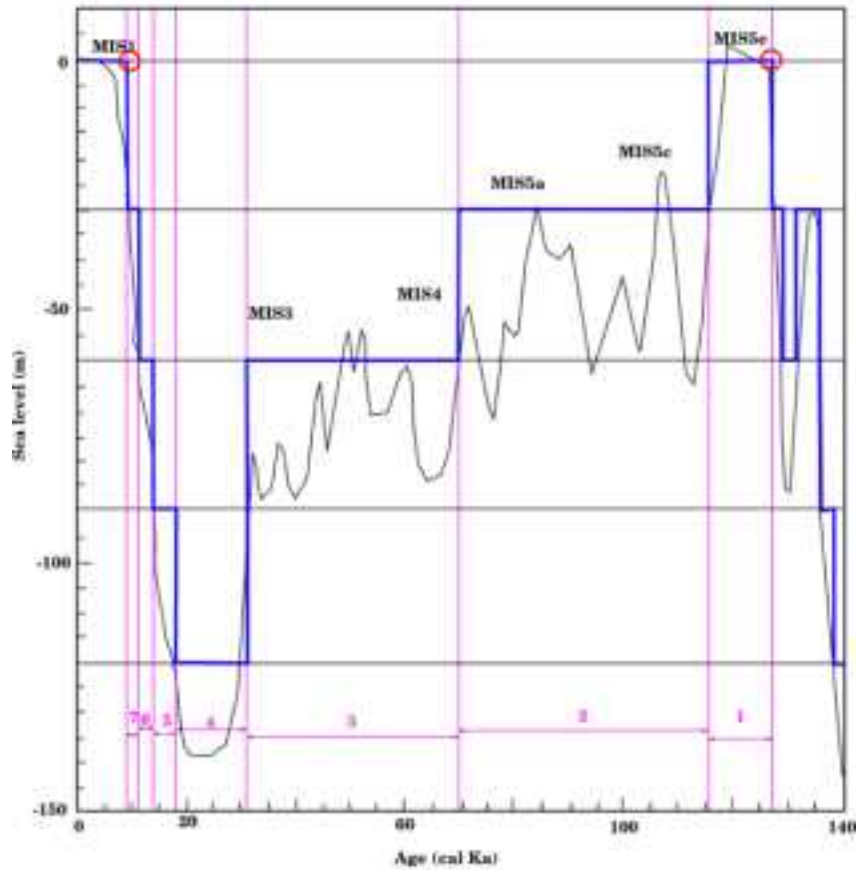


図 2.1.3.2-3 海水準変動とシミュレーションにおける近似.

海水準変動 (黒線) およびシミュレーションで用いた1サイクルの階段状の近似 (赤丸から赤丸までの青線) と対応するステップ番号 (ピンク). 海水準変動はYokoyama and Esat (2011) による.

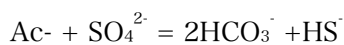
4) 化学モデルの詳細

化学反応を記述する系として, H_2O , H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , HS^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- (以下, Ac^- と略記) の9化学種を1次化学種とした. 硫黄化学種が2種, 炭素化学種が2種1次化学種に加わっているのは水溶液系を完全な化学平衡で記述していないためである. 酸化還元反応を微生物による非平衡反応としているためこのような1次化学種の選択をしている.

また, 計算の負荷を低減するため1次化学種の反応によって導かれる2次化学種についても常に微量でしか存在しない化学種を除いた以下の15種に限定した.

HAc , CaAc , NaAc^+ , $\text{CO}_2(\text{aq})$, CaCl^+ , CaHCO_3^+ , CaOH^+ , $\text{CaSO}_4(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, HSO_4^- , $\text{NaCl}(\text{aq})$, $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$, $\text{NaOH}(\text{aq})$, NaSO_4^- , OH^-

岩石と溶液との反応および溶液からの沈殿は今回は考慮しなかったため, 系で考慮する鉱物はない. 微生物の関与する溶液内非平衡反応は以下の硫酸還元式で表現される (Xu, 2008).



この反応の反応速度は以下の一般化された式により記述される (Xu *et al.*, 2012).

r_i は反応 i の反応速度. s は反応速度を律速するメカニズムまたは反応経路を指し示し, M 種加え

ることを意味する。 k_{is} は反応速度定数、 γ_i は化学種 j の活動度係数、 C_j は化学種 j の濃度、 ν_{ij} は化学量論数、 N_i は product term を構成する化学種数、 N_m は Monod ファクターの数、 C_{ik} は k -th Monod 化学種の濃度、 K_{Mik} は k -th Monod Half-saturation constant、 N_p は inhibition factor の数、 I^{ip} は p -th inhibition constant、 C^{ip} は p -th inhibition 化学種の濃度である。 今回のモデルでは硫酸還元式に対して、 product term と inhibition term は考慮せず、 Monod term は SO_4^{2-} が関与するとして次の値を設定した (Xu, 2008)。 なお、これらのパラメータの温度依存性は考慮しない。

$$K_{is} = 3.0 \times 10^{-9} \text{ mol/kg,s}$$

$$K_{Mik} = 0.001$$

反応に関与する海水の化学組成は chlorinity35 とされる標準海水 (DOE, 1997) をもとに以下のよう設定した。

pH 7.21 (10°C)

Na^+ 0.48616 mol/kgw

Ca^{2+} 0.01074 mol/kgw

Cl^- 0.48616 mol/kgw

SO_4^{2-} 0.01074 mol/kgw

地表境界条件に設定した陸水は純水とした。大気平衡の炭酸は無視し、酸素は深部の環境を論ずる今回のモデルの前提として地表付近で消費し尽されていると仮定している。

以上の海水および陸水に対して、含有する有機物として両者共に酢酸と仮定し、酢酸ナトリウム (CH_3COONa) の形でそれぞれに同濃度 5×10^{-4} mol/kgw を添加した。酢酸濃度は平成 23 年度事業報告書 (産業技術総合研究所深部地質環境研究コア, 2012) から瑞浪での値を参考にした。その他の溶液内化学平衡にかかるデータは TOUGHREACT v.2 の thermok3.01.dat データセットを使用した。

5) シミュレーションの進めかた

シミュレーションはまず化学反応をさせずに物理的な設定条件のみで系が定常状態に到達するまで進めた (図 2.1.3.2-4)。今回の場合、海水準変動パターンを 21 サイクル繰り返した時点で定常状態と判断した。この状態を物理的初期条件として次の化学反応を伴うシミュレーションを既に記した化学条件に従ってリスタートモードで進める。時計はこの状態で時刻 0 にリセットしている。以下の記述ではここを起点とした時間表示を用いている。

なお、シミュレーションの進行にともない Ac^- が枯渇する要素が出現することがある。TOUGHREACT は 1 次化学種が枯渇するとその濃度がアンダーフローともいえる値になって、それがマスバランスエラー判定に誤認されるきっかけとなる。このようにエラー判定される要素数が一定数をこえるとシミュレーションは停止される。停止の原因がここに記したようにはっきりしており、この原因は継続しても支障がないので、ソースコードをシミュレーションを停止せずに続行するように変更して利用した。

リスタート後の H-T-C シミュレーションは海水準変動パターンで 21 サイクル繰り返して 234 万年まで進めた。リスタート時の化学的初期条件は境界条件以外の全要素を海水で満たす場合と淡水で満たす場合が考えられるが、どちらからリスタートしても同じ定常状態に到達することを確認している。

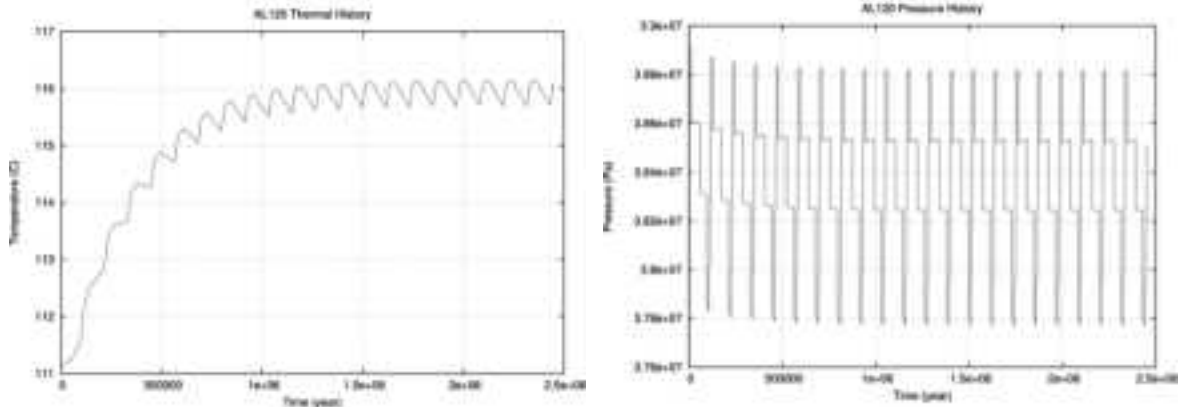


図 2.1.3.2-4 要素 AL120 ($x=19,500\text{m}$, $z=-4,800\text{m}$) における温度 (左), 圧力 (右) の約 200 万年までの経時変化。

6) シミュレーションの結果

海水準変動で 21 サイクルまで進めた今回のシミュレーションについて 11 サイクル目の結果と 21 サイクル目の結果を比較すると、どちらもほぼ同じ状態にあるので、すでに 11 サイクル目にはほぼ定常状態にあるものと思われる。ここでは、より長時間経過した 21 サイクル目の結果を図に示し、物理化学変数分布のステップ間の変化、換言すれば海水準変動との関係についてまとめる。

温度分布 (図 2.1.3.2-5) はステップ間を通じてほとんど変化が認められない。地表水温 15°C 、海水温 10°C とあまり違いがないことが海水と淡水の混合状況が変わっても大局的な温度分布に影響しないものと思われる。

地下水の流動を表す流線は全体的にはポテンシャル駆動による高所から低所に向う流れとなっているが、海域では水平近距離で巡回するような流線が認められる。最大海退で海が消失するステップ 4 ではこれが認められなくなる。

地下水流動の鉛直方向ベクトルの大きさの分布を示す図 2.1.3.2-6 では海域の中央部を中心として下降流が卓越し、これが陸域の高所から流れてくる地下水と合わさって沿岸域で上昇していることが一連のステップ全体を通じた傾向となっている。また、最大海退のステップ 4 ではもと海域であった所でも上昇流傾向の広がりを見せている。このような傾向は淡水に比べて密度の高い海水の挙動として理解できる。

海水を特徴付ける成分はいくつかあるが、Cl について (図 2.1.3.2-7) 見ると高 Cl 濃度の領域は最大海進時のステップ 1 の次のステップ 2 の時に最も広く広がっている。海水準の上昇・下降にやや遅れて Cl 濃度の高低がついてきているようである。しかし、地表部の海域の拡大・縮小ほどには地下の Cl 濃度の変化はない。同様な傾向は Na, Ca, SO_4 にも見られる (図 2.1.3.2-8 ~ 10)。密度の高い塩水は地表部の海進・海退の影響を受けにくく一定の領域にフラッシュされにくく留まっているように見える。

Ac は塩水の分布域で低い値をとっているが、低い領域の中でも浅所でやや高めの所があり、その分布は海水準の変化の影響を受けている (図 2.1.3.2-11)。この濃度が今回のシミュレーションで扱う硫酸還元の影響によるものであることが HCO_3 (図 2.1.3.2-12) および HS (図 2.1.3.2-13) の濃度分布パターンとよく一致することからうかがわれる。海水準が低下して海退するにつれ、海水からの硫酸塩の供給が絶たれ硫酸還元が進まなくなり、Ac の増加、HS と HCO_3 の減少が起きている。

7) 考察

今回のシミュレーションでは、海域、陸域の変動によらず塩水化した地下水は停滞気味であることがわかった。海域の中央付近では地下水は下降し、沿岸域で陸域高所から低所（海岸）に向けて流動する地下水とぶつかることによって共に上昇に転ずるかのような流線を描く。その結果、このぶつかりあって上昇する部分が互いのフロントとなって塩水域と淡水域の棲み分けのような状態になって、海域の塩水の停滞的な傾向を生じさせているのであろう。塩水の密度が高く、容易に淡水により置換されにくいことも停滞傾向の一因であろう。こうした停滞傾向にもかかわらず、硫酸還元による酸化還元状態は海水準変動にかなり影響されていると言える。この還元作用が微生物によるものとしていることから、高温ではそうした活性はないはずであり、今回の計算結果についても深部の高温域は議論の対象外とすべきであるが、海水の浸透が鍵となっているためか比較的浅い所に限られた現象となっているので今回に関してはあまり気にする必要はないのかもしれない。

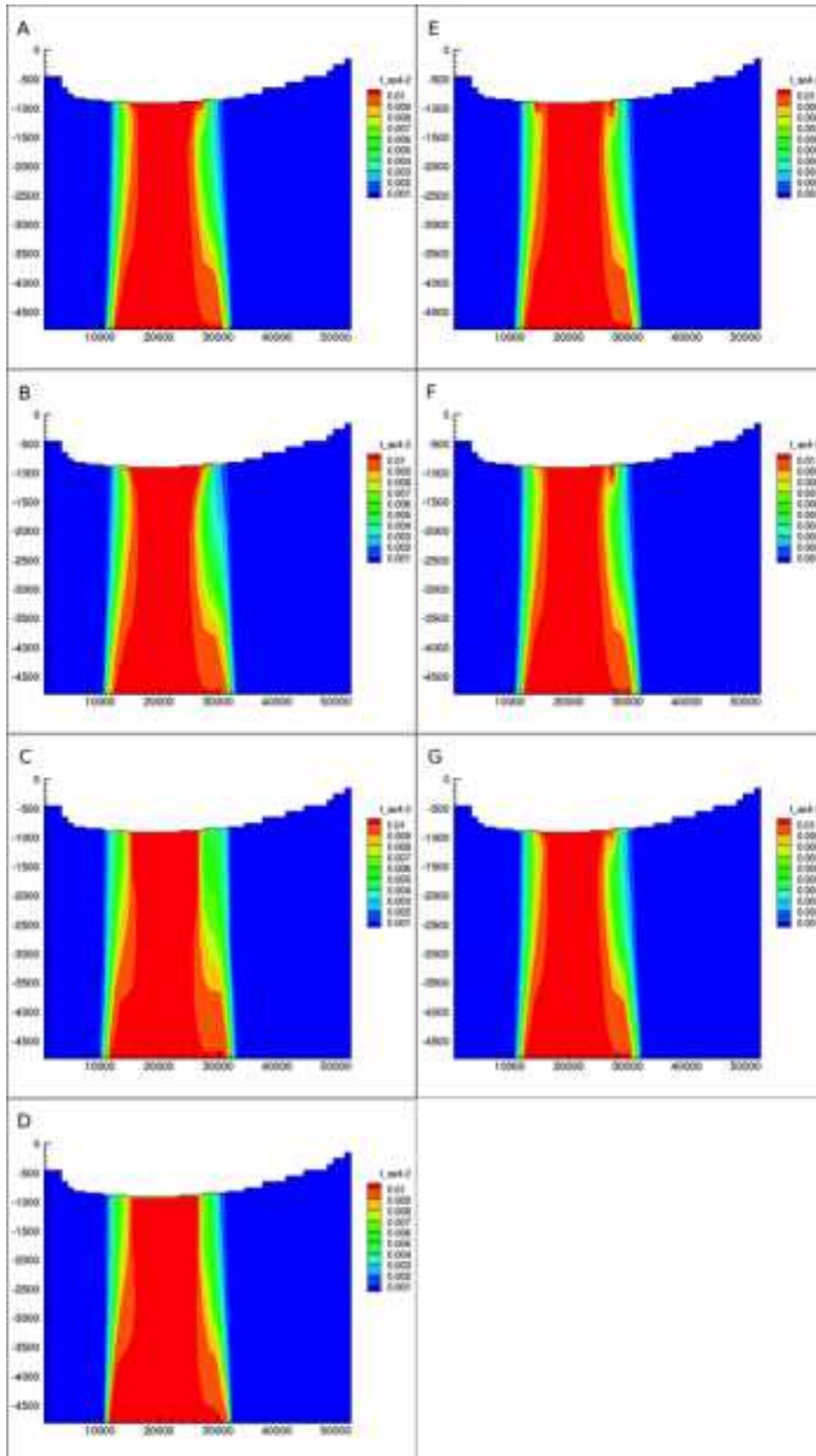


図 2.1.3.2-5 21 サイクル目の各ステップ最後の温度分布.

単位: °C. 流線上の黒丸は1000年ごとのマーカー, A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

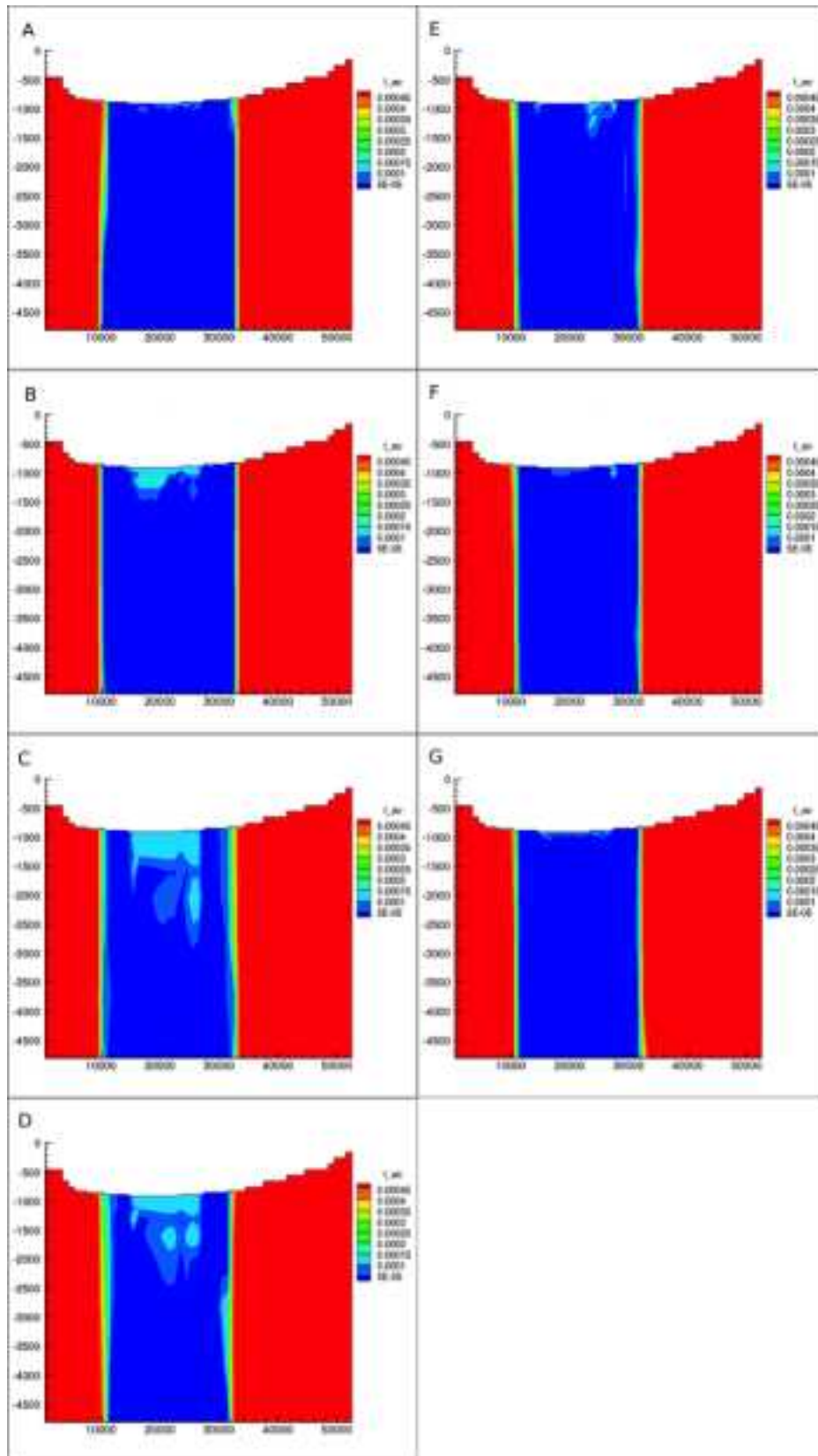


図 2.1.3.2-6 21 サイクル目の各ステップ最後の鉛直方向流量分布.

単位: kg/sec (上昇正, 下降負), 流線上の黒丸は1000年ごとのマーカー, A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

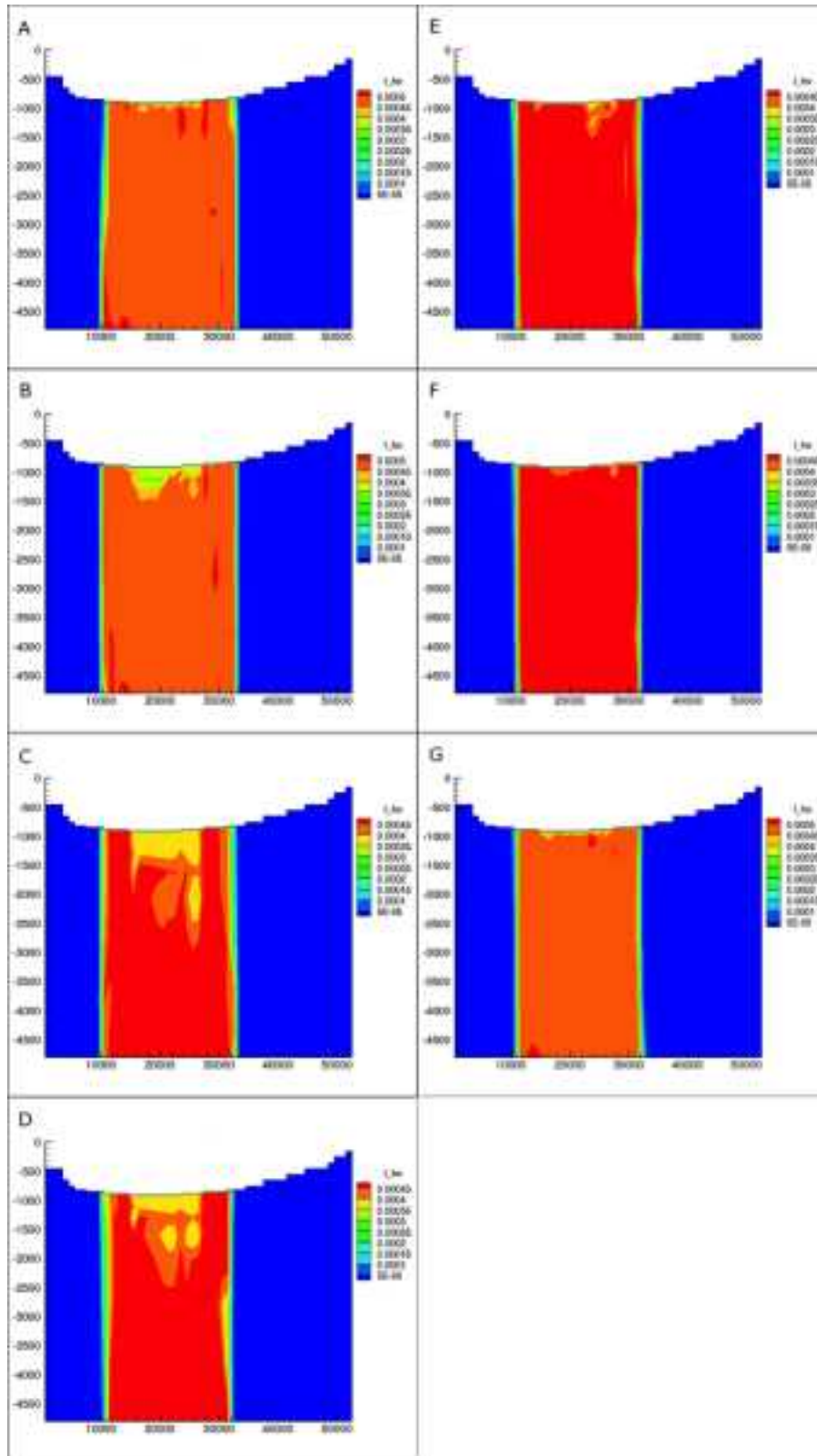


図 2.1.3.2-7 21 サイクル目の各ステップ最後の全 Cl 濃度分布.

単位: mol/kgw, A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

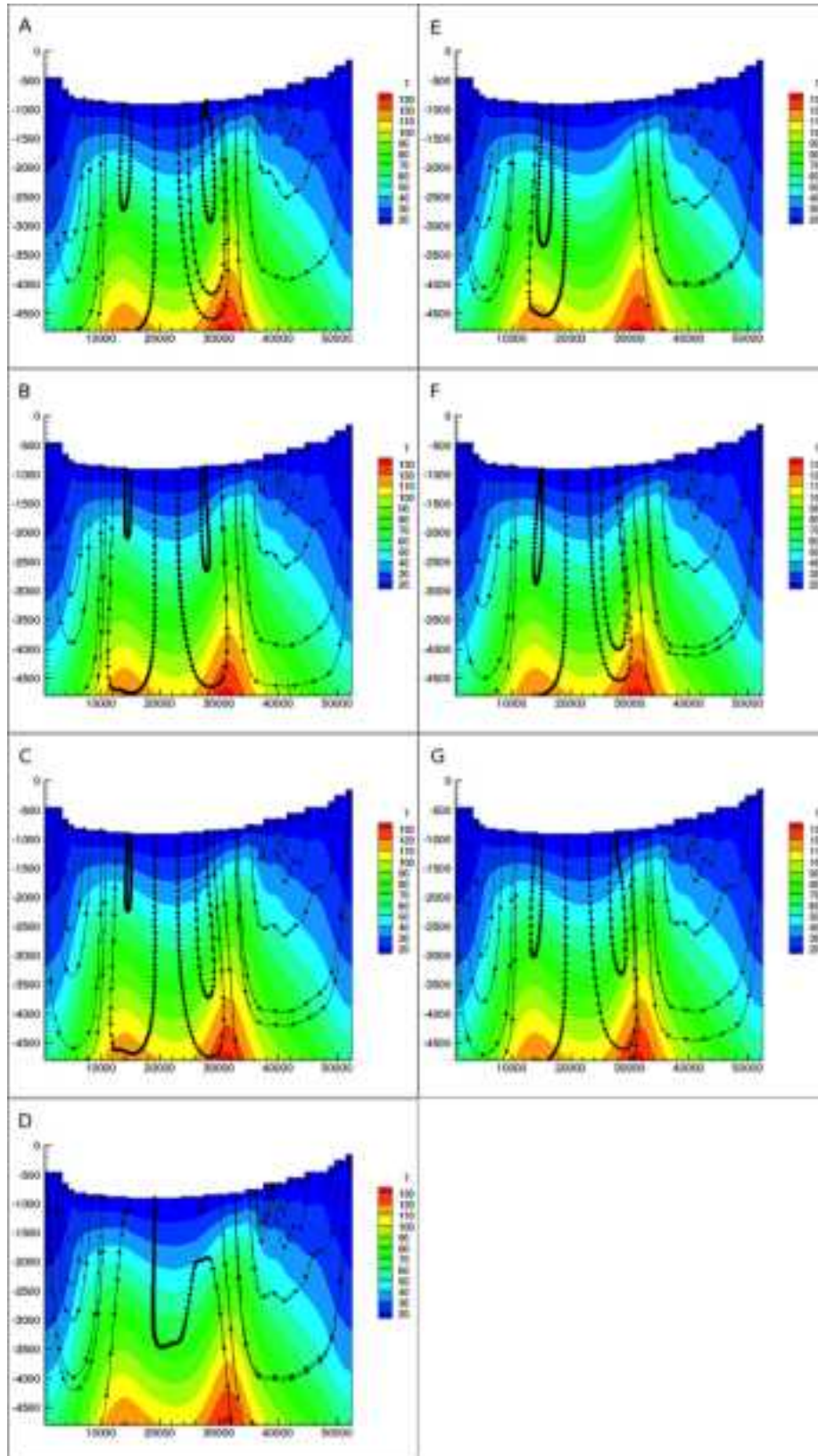


図 2.1.3.2-8 21 サイクル目の各ステップ最後の全 Na 濃度分布.

単位: mol/kgw, A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

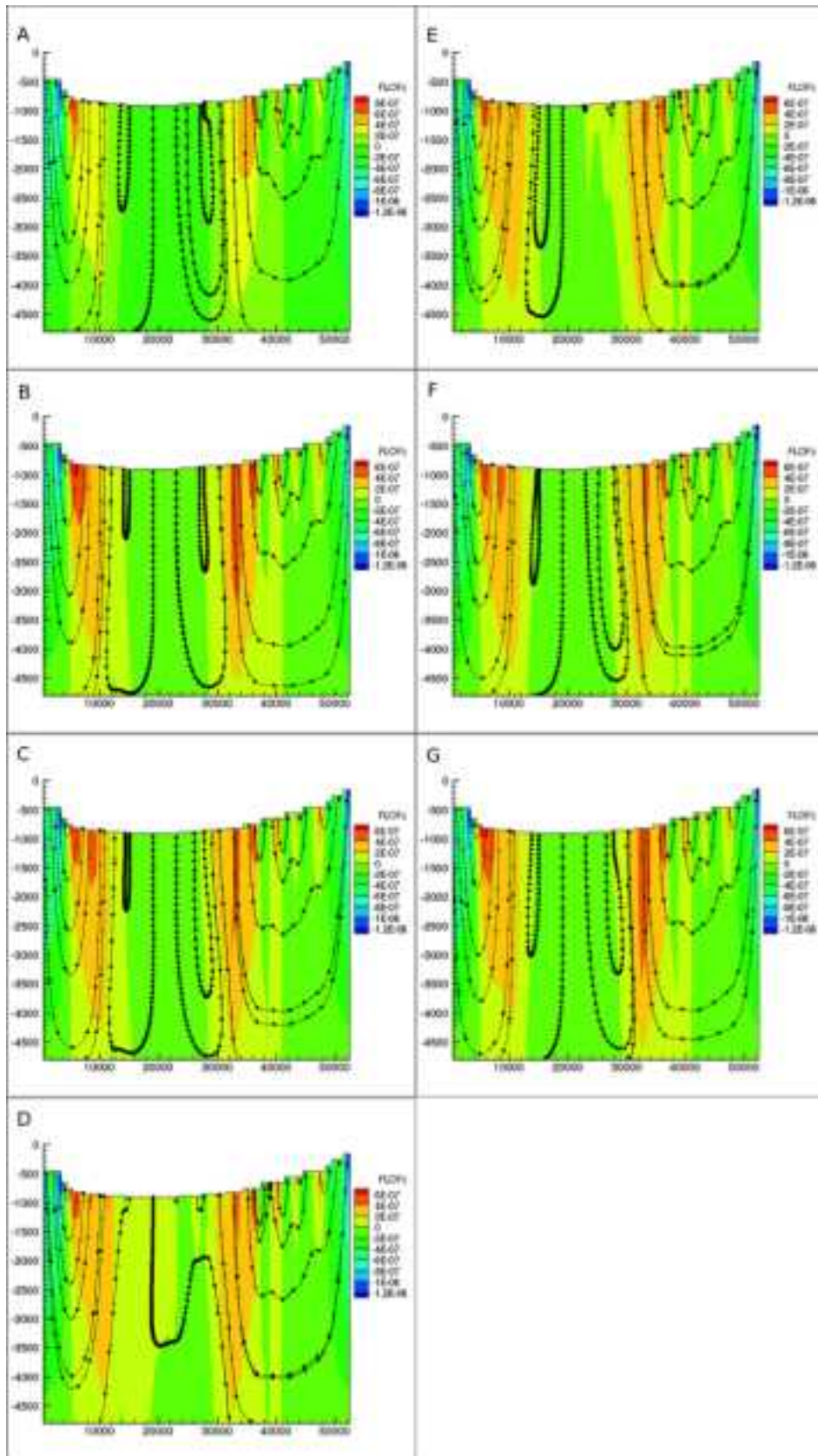


図 2.1.3.2-9 21 サイクル目の各ステップ最後の全 Ca 濃度分布.

単位: mol/kgw, A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

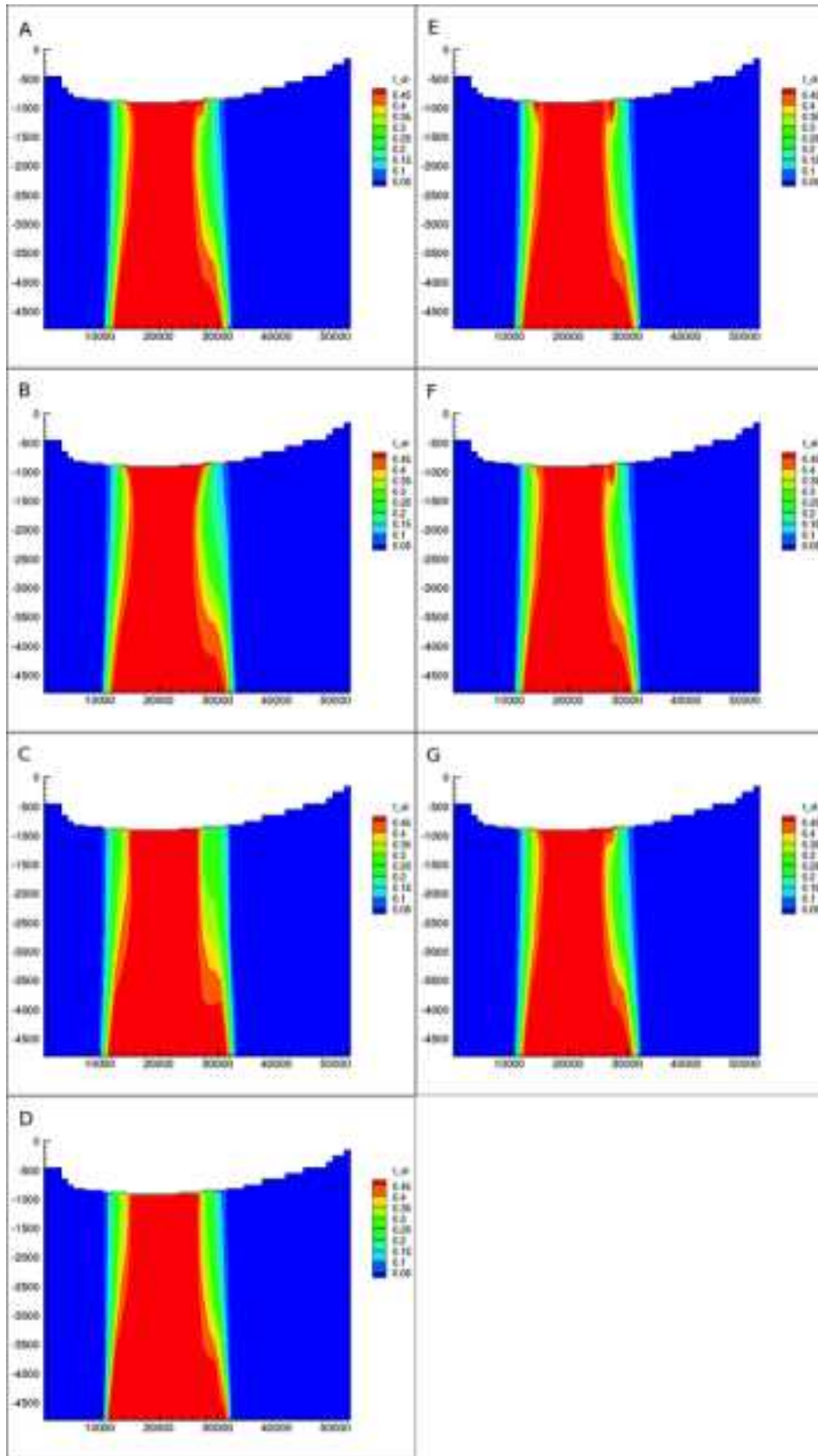


図 2.1.3.2-10 21 サイクル目の各ステップ最後の全 SO_4 濃度分布.

単位: mol/kgw, A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

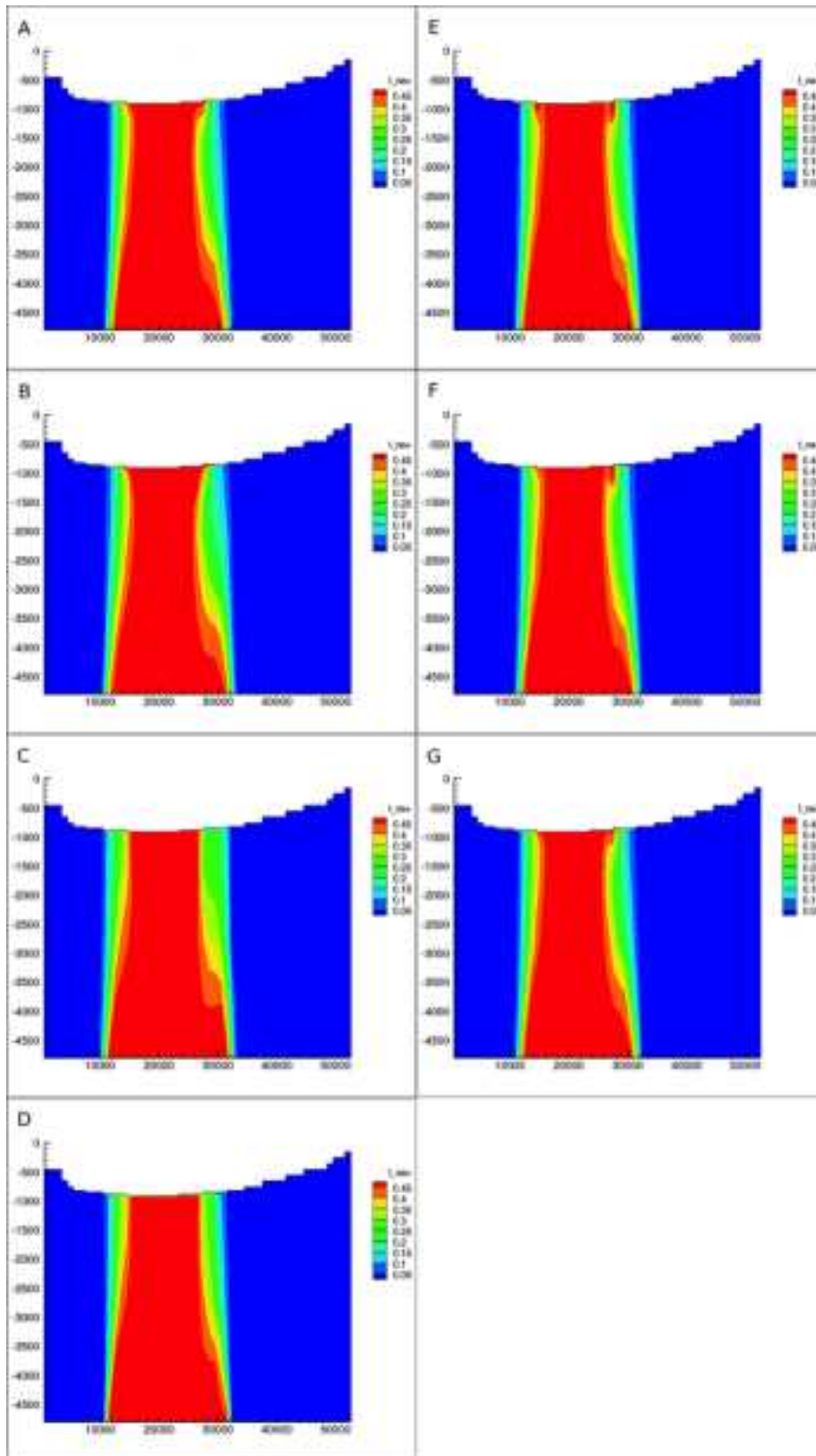


図 2.1.3.2-11 21 サイクル目の各ステップ最後の全 Ac 濃度分布.

単位: mol/kgw, A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

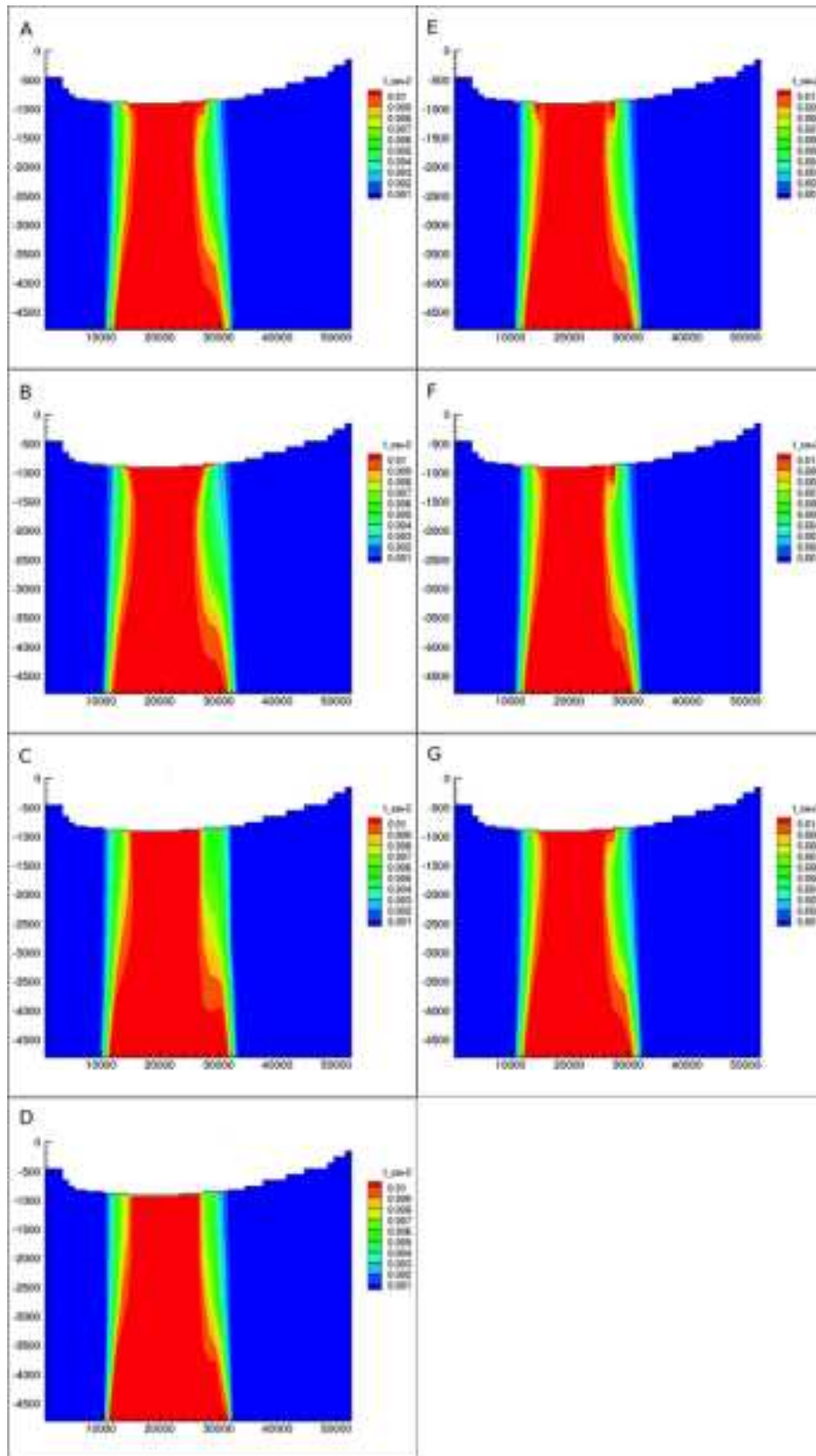


図 2.1.3.2-12 21 サイクル目の各ステップ最後の全 HS 濃度分布.

単位: mol/kgw, A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

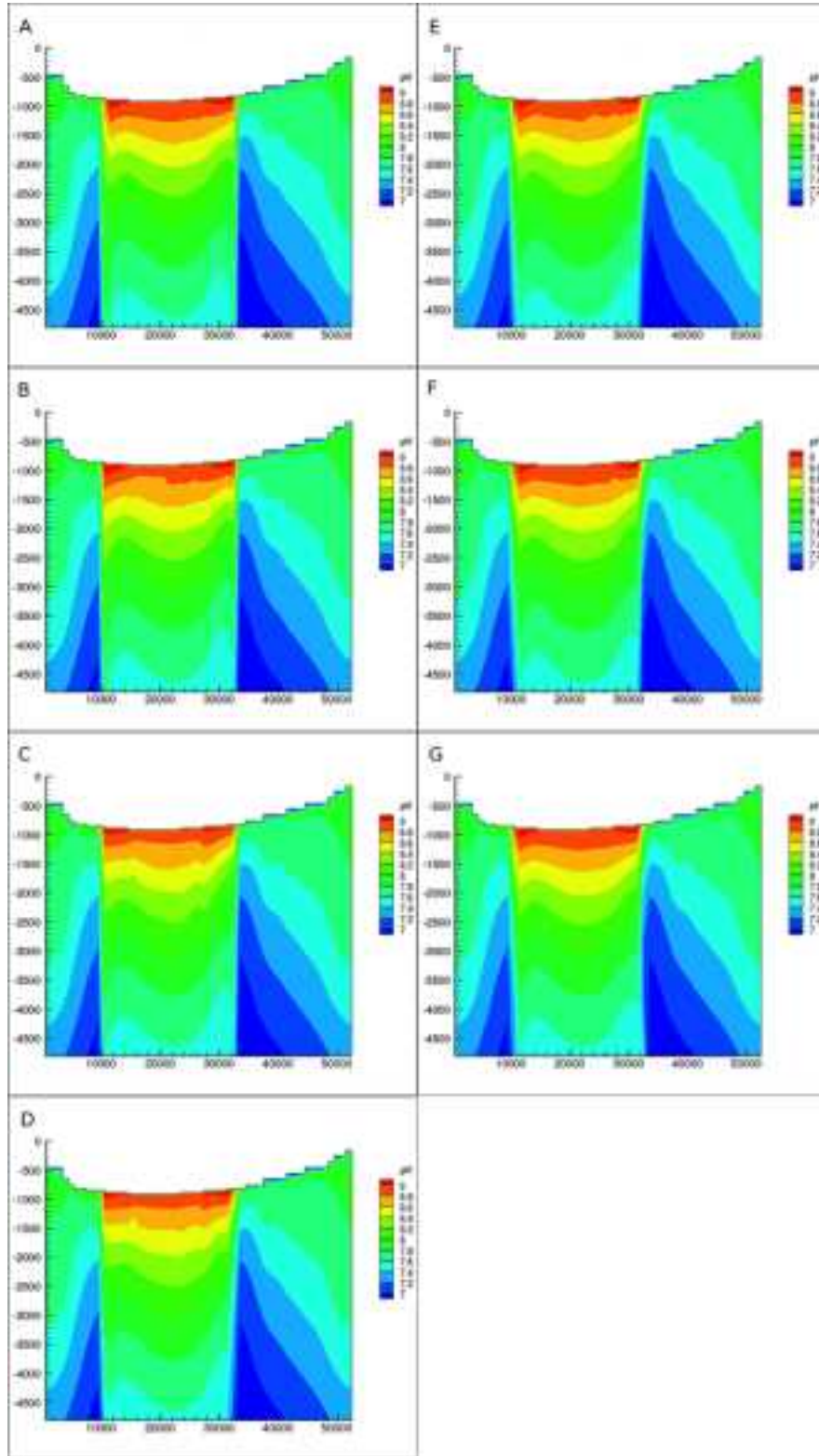


図 2.1.3.2-13 21 サイクル目の各ステップ最後の全 HCO_3^- 濃度分布.

単位: mol/kgw, A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

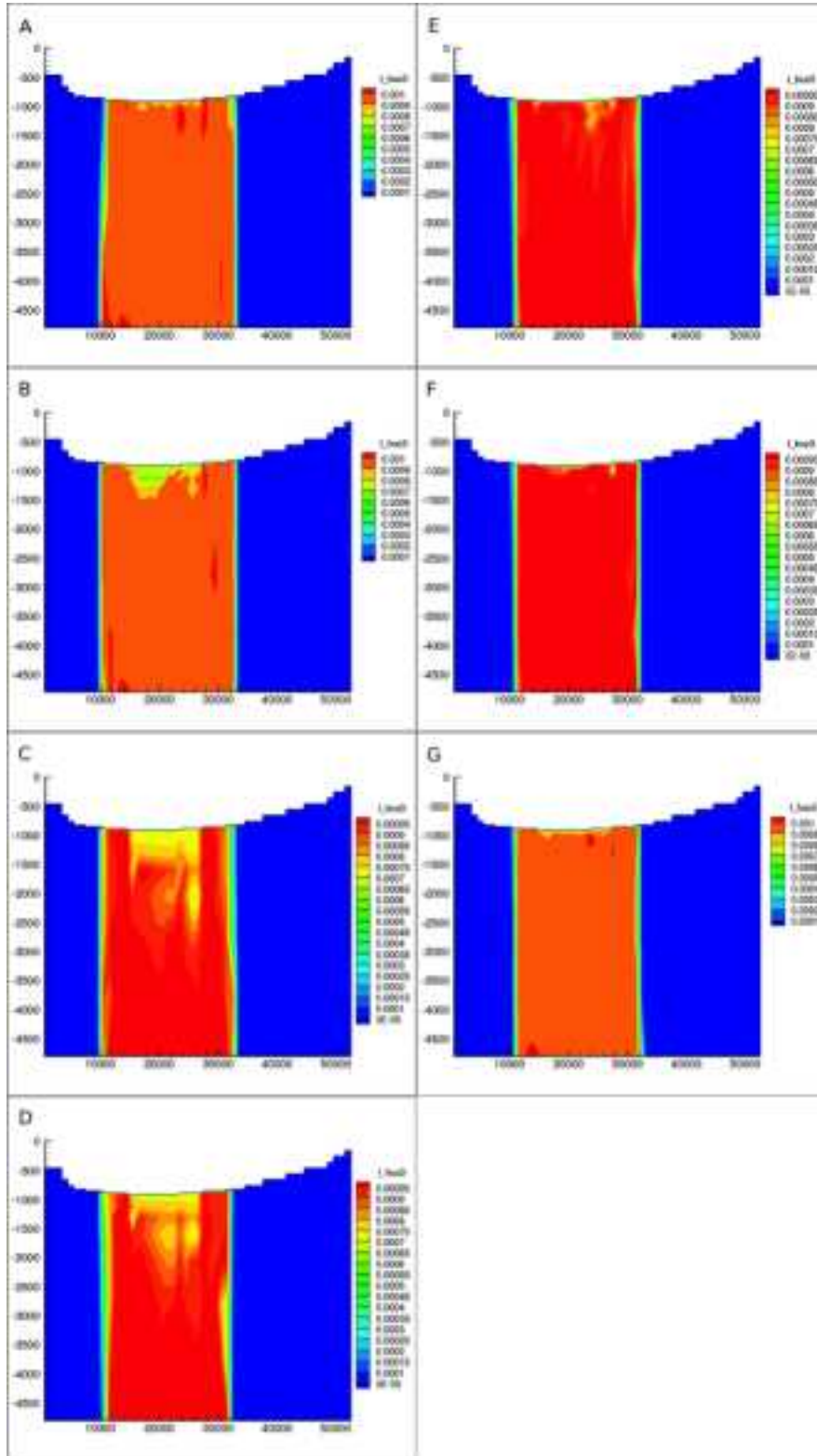


図 2.1.3-14 21 サイクル目の各ステップ最後の pH 分布.

A: step1 (234.6Ma), B: step2 (239.2Ma), C: step3 (243.0Ma), D: step4 (244.3Ma), E: step5 (244.7Ma), F: step6 (245.0Ma), G: step7 (245.1Ma).

8)まとめと今後の課題

今回のシミュレーションでは、海域、陸域の分布変化によらず塩水化した地下水は停滞気味であることがわかった。海域の中央付近では地下水は下降し、沿岸域で陸域高所から低所(海岸)に向けて流動する地下水とぶつかるとともに上昇に転ずるかのような流線を描く。その結果、このぶつかりあって上昇する部分が互いのフロントとなって塩水域と淡水域の棲み分けのような状態になって、海域の塩水の停滞的な傾向を生じさせているのであろう。塩水の密度が高く、容易に淡水により置換されにくいことも停滞傾向の一因であろう。こうした停滞傾向にもかかわらず、硫酸還元による酸化還元状態は海水準変動にかなり影響されていることが明らかにされた。今回のシミュレーションは極めて単純化されたモデルに基づいているが、提示された課題「岩石-水反応と海水準変動を考慮した水理-地化学連成解析モデルによって、酸化還元環境の変動範囲を予測する」の取り組みの方向性を示すことができたとともに以下に示すようないくつかの課題も明確になった。

- ① モデルに硫酸還元以外のその他の反応を考慮する。
- ② 酸化還元で鉄などの遷移金属が関与した場合の影響。鉱物が沈殿して硫化水素、鉄などが除去される可能性があり、より現実的な水-岩石反応への展開。
- ③ シミュレーションの境界条件となる地下に浸透する陸水と海水のモデルとしてのより適切なキャラクター化。例えば、酸素、炭酸ガス濃度、有機物の種類と濃度。
- ④ 微生物の関与する反応を扱う場合の活性の温度依存性についての扱い。少なくとも温度が上昇してある値を越えたら活性が失われる(死滅)するような機能をシミュレーションコードに入れるべきではないだろうか。

【まとめと今後の課題】

本課題においては、地下の水理環境および地下水水質の変動要因と将来予測技術として、時間、空間スケールが異なる2種類の水質変動の評価、解析技術に関する検討を行った。本課題で得られた結果と課題を以下に示す。

「施設周辺の地下水流動化学環境変化データの取りまとめと影響パラメータ抽出、不確実性の検討」においては、精密調査で想定される地下施設からの調査により、詳細な生物化学特性の把握が可能となった。また、経時変化の測定によりベースライン特性と地下施設建設の影響が区別できることが明らかになった。特に経時変化が見られた項目について、さらに長期的な観測により、擾乱の回復に関する将来予測を行う上で必要な、データ取得が可能になるか検討を要する。

「原位置条件における微生物代謝活動の定量化」においては、水素資化性の硫酸還元活性は水素濃度が高いと活性が低くなり、水素濃度が原位置に近いレベルで最も活性が高くなることが判明した。これは通常の Monod 式で示される水素濃度上昇に伴って活性が高くなる Aspo 実験施設での結果と異なり最大活性速度も低い。しかし、硫黄同位体分別と地下水年代から求められた硫酸還元活性速度と比較して速かった。これは、原位置での水素供給量が少なく、通常は硫酸還元菌が最大活性速度を示す環境が維持されていないことを示唆している。硫酸還元活性が確認できた高圧培養実験 No.15 (同位体ラベル済) の NanoSIMS 分析結果によって、約3割の微生物で炭酸と硫酸の取り込みが確認できたことから、水素資化性の硫酸還元菌が炭素固定を行っている可能性が示された。しかし、硫酸還元活性が確認されている No.14 の NanoSIMS 分析結果は硫酸の取り込みは確認できなかったため、培養期間の短いサンプルの NanoSIMS 分析を行うことで、硫酸還元菌の水素依存性を確認することが今後の課題となる。

「長期の水質、酸化還元環境変動と将来予測手法」においては、花崗岩地域の割れ目充填鉱物のカルサイトとパイライトに対して安定同位体比分析を実施した結果、カルサイトは、現在の淡水系地下水から沈殿したと解釈されるものの他にも、海水・熱水からの沈殿物も検出された。一方、観察されたパイライトが現在の地下水からではなく、過去の海進時の地下水から微生物の硫酸還元によって沈殿している可能性が高いことを示した。今後は、これらの充填鉱物に対して微視的な安定同位体および微量元素分析を実施することで、それぞれの充填鉱物の起源の信頼性向上と共に、地下水水質の復元ができるものと期待される。

また、堆積岩地域を対象とした分析では、室内実験において、カルサイトに固定されるヒ素やセレンの価数比は、共存する水溶液中のこれらの元素の価数比に相関することが分かった。カルサイトへの分配係数は価数によって異なるので、分配係数の違いを考慮することで共存する溶液中の価数比を推定でき、異なる価数間の酸化還元反応が平衡にある場合、この価数比から酸化還元電位 (Eh) を直接に決定できる可能性を示すことができた。この結果に基づき、カルサイト中のヒ素やセレンの価数比を用いた酸化還元状態の特定を幌延地域の炭酸塩脈に適用した。セレンはカルサイト中の濃度が低く、セレンの価数比を決めることはできなかった。一方、ヒ素では XANES スペクトルから価数比が得られ、共存する水中の酸化還元環境を推定することができた。

今後カルサイトを用いてより詳細な酸化還元電位を復元するには、他のオキソ酸陰イオンでカルサイトへの分配挙動が異なる元素 (例えばモリブデンやタングステン) への適用し、複合的に考察する必要がある。

「時間スケールに応じた水質変動予測のためのモデル化手法の整理」においては、処分場掘削の影響に関して、微生物の水質変動への効果を組み込んだ水理-化学反応解析手法の適用および海水準変動による水質変動に関する水理-地化学連成解析モデルの適用を行った。

前者では、微生物活動に関するパラメータ等を変化させたケーススタディによって、水質変動に与える微生物活動の影響を評価することが可能であった。その結果、微生物活動のパラメータによって

は、坑道埋め戻し後数百年において、硝酸塩イオン濃度および硝酸還元菌バイオマスが特徴的に増加する場合があります。今後は、より現実的な不飽和流動等を含めた解析を実施する必要があります。

後者においては、海域、陸域の分布変化によらず塩水化した地下水は停滞気味であることがわかった。海域の中央付近では地下水は下降し、沿岸域で陸域高所から低所(海岸)に向けて流動する地下水とぶつかるとともに上昇に転ずるかのような流線を描く。その結果、このぶつかりあって上昇する部分が互いのフロントとなって塩水域と淡水域の棲み分けのような状態になって、海域の塩水の停滞的な傾向を生じさせているのであろう。塩水の密度が高く、容易に淡水により置換されにくいことも停滞傾向の一因であろう。こうした停滞傾向にもかかわらず、硫酸還元による酸化還元状態は海水準変動にかなり影響されていることが明らかにされた。今回のシミュレーションは極めて単純化されたモデルに基づいているが、提示された課題「岩石-水反応と海水準変動を考慮した水理-地化学連成解析モデルによって、酸化還元環境の変動範囲を予測する」の取り組みの方向性を示すことができたとともに以下に示すようないくつかの課題も明確になった。

- ① モデルに硫酸還元以外のその他の反応を考慮する。
- ② 酸化還元で鉄などの遷移金属が関与した場合の影響。鉱物が沈殿して硫化水素、鉄などが除去される可能性があり、より現実的な水-岩石反応への展開。
- ③ シミュレーションの境界条件となる地下に浸透する陸水と海水のモデルとしてのより適切なキャラクタイゼーション。例えば、酸素、炭酸ガス濃度、有機物の種類と濃度。
- ④ 微生物の関与する反応を扱う場合の活性の温度依存性についての扱い。少なくとも温度が上昇してある値を越えたら活性が失われる(死滅)するような機能をシミュレーションコードに入れるべきではないだろうか。

【引用文献】

- 天野由記・南條功・村上裕晃・藪内聡・横田秀晴・佐々木祥人・岩月輝希 (2012) 北海道幌延地域における深部地下水調査-地上からの地球化学調査の妥当性評価と地下施設建設に伴う地球化学特性変化-, 地下水学会誌, 54, 207-228.
- 天野由記・山本陽一・南條功・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, 3pp.
- Apps J.A. and Kamp P.C. (1993) Energy gases of abiogenic origin in the Earth's crust. United States Geological Survey, Professional Paper;(United States), 1570.
- Beal, E.J., House, C.H., and Orphan, V.J. (2009) Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation, *Science*, 325, 184-187.
- Bethke C. (1992) The geochemist's workbench: A users guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot.
- Brookins, D. G. (1987) Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer, Berlin.
- Burke, R. A., Martens, C. S., and Sackett, W. M. (1988) Seasonal variations of D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of microbial methane in surface sediments, *Nature*, 332, 829-831.
- Chapelle F. (2001) Ground-water microbiology and geochemistry. Wiley. com.
- Chapelle F.H., O'Neill K, Bradley P.M., Methé B.A., Ciuffo S.A., Knobel L.L. and Lovley D.R. (2002) A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. *Nature* 415, 312-315.

- Coleman, D. D., Risatti, J. B., and Schoell, M. (1981) Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 45, 1033-1037.
- Davidson, M.M., Bisher, M.E., Pratt, L.M., Fong, J., Southam, G., Pfiffner, S.M., Reches, Z., and Onstott, T.C. (2009) Sulfur isotope enrichment during maintenance metabolism in the thermophilic sulfate-reducing bacterium *Desulfotomaculum putei*, *Applied and Environmental Microbiology*, 75, 5621–5630.
- DOE (1997) Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water v. 2.13 (Dickson, A.G. and Goyet, Catherine ed.), ORNL/CDIAC-74.
- Drake H, Åström ME, Tullborg E-L, Whitehouse M & Fallick AE (2013) Variability of sulphur isotope ratios in pyrite and dissolved sulphate in granitoid fractures down to 1 km depth – Evidence for widespread activity of sulphur reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 102, 143-161.
- Elrashidi, M. A., Adriano, D. C., Workman, S. M. and Lindsay, W. L. (1987) Chemical equilibria of selenium in soils: A theoretical development. *Soil Science*, 144, 141–152.
- Feisthauer, S., Vogt, C., Modrzynski, J., Szlenkier, M., Krueger, M., Siegert, M., and Richnow, H.-H. (2011) Different types of methane monooxygenases produce similar carbon and hydrogen isotope fractionation patterns during methane oxidation, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75, 1173-1184.
- Fredrickson, J.K. and Fletcher, M. (2001) *Subsurface Microbiology and Biogeochemistry*, Wiley-Liss, Inc., New York, 341 p.:
- 藤田朝雄・杉田裕・升元一彦・風間英彦 (2007) 結晶質岩における粘土プラグの閉鎖性能に関わる原位置試験および解析評価. *原子力バックエンド研究*, 14, 13–30.
- Fukuda, A., Hagiwara, H., Ishimura T., Kouduka M., Ioka S., Amano, Y., Tsunogai, U., Suzuki Y., and Mizuno, T. (2010) Geomicrobiological properties of ultra-deep granitic groundwater from the Mizunami Underground Research Laboratory (MIU), central Japan, *Microbial Ecology*, 60, 214–225.
- Gustafsson, J. P. (2009) Visual MINTEQ ver. 2.61. <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>.
- Hansen, L. K., Jakobsen, R., and Postma, D. (2001) Methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Romo, Denmark, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65, 2925-2935.
- Harada, T. and Takahashi, Y. (2008) Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil–water system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1281–1294.
- 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・化学組成および地表ガスの化学組成. *JAEA-Data/Code 2011-023*, 日本原子力研究開発機構.
- Hoehler T.M., Alperin M.J., Albert D.B. and Martens C.S. (1998) Thermodynamic control on hydrogen concentrations in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 1745-1756.
- Holler, T., Wegener, G., Knittel, K., Boetius, A., Brunner, B., Kuypers, M. M. M., and Widdel, F. (2009) Substantial $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and D/H fractionation during anaerobic oxidation of

- methane by marine consortia enriched in vitro, *Environmental Microbiology Reports*, 1, 370-376.
- 本田明・谷口直樹 (1998) 高レベル放射性廃棄物の地層処分におけるオーバーパットの腐食寿命評価 (研究報告) . JNC TN8400 99-082.
- Hornibrook, E. R. C., Longstaffe, F. J., and Fyfe, W. S. (1997) Spatial distribution of microbial methane production pathways in temperate zone wetland soils: Stable carbon and hydrogen isotope evidence, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61, 745-753.
- 伊藤一誠・東郷洋子・広田明成・福田朱里・大森一秋・長谷川隆・岩月輝希 (2013) 地球化学環境変動要因としての地下微生物の影響評価手法の技術開発と高度化. 日本原子力研究開発機構東濃地科学センター地層科学研究情報・情報意見交換会.
- Iwatsuki T, Satake H, Metcalfe R, Yoshida H and Hama K (2002) Isotopic and morphological features of fracture calcite from granitic rocks of the Tono area, Japan: a promising palaeohydrogeological tool. *Applied geochemistry*, 17, 1241-1257.
- Iwatsuki T, Furue R, Mie H, Ioka S and Mizuno T (2005) Hydrochemical baseline condition of groundwater at the Mizunami underground research laboratory (MIU). *Applied geochemistry*, 20, 2283-2302.
- 岩月輝希・石井英一・新里忠史 (2009) 北海道幌延地域における深部地球化学環境の長期変遷シナリオの構築. *地学雑誌*, 118, 700-716.
- Jin, Q., and Bethke C.M. (2003) A new rate law describing microbial respiration, *Applied and Environmental Microbiology*, 69, 2340-2348.
- JNC (2002) A structural atlas and overview of fault rocks and fractures in boreholes MIU-2, MIU-3 and MIU-4. JNC TJ7420, 2005-116.
- Johnson J.W., Oelkers E.H. and Helgeson H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 C. *Computers & Geosciences*, 18, 899-947.
- 川幡穂高 (2008) 海洋地球環境学 生物地球化学循環から読む. 東京大学出版会, 269 p.:
- Kinnaman, F. S., Valentine, D. L., and Tyler, S. C. (2007) Carbon and hydrogen isotope fractionation associated with the aerobic microbial oxidation of methane, ethane, propane and butane, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71, 271-283.
- Kiyosu Y and Krouse HR (1990) The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulfate and the sulfur isotope effect. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, 24 21-27.
- 小出馨・前田勝彦 (2001) 東濃地域を対象とした広域地下水流動研究の現状 (その2) . サイクル機構技報, 12, 107-122.
- LaRowe D.E., Dale A.W. and Regnier P. (2008) A thermodynamic analysis of the anaerobic oxidation of methane in marine sediments. *Geobiology*, 6, 436-449.
- Langmuir, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, 350 p.:
- Lansdown, J. M., Quay, P. D., and King, S. L. (1992) Stable carbon isotope composition and concentrations of CO₂ and CH₄ in the deep catotelm of a peat bog. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 56, 3493-3503.
- Liu, C. W. and Narasimhan, T. N. (1994) Modeling of selenium transport at the Kesterson reservoir, California, USA. *Journal of Contaminant Hydrology*, 15, 345-366.
- Lin L-H., Wang P-L., Rumble D., Lippmann-Pipke J., Boice E., Pratt L-M., Sherwood Lollar

- B., Brodie E-L., Hazen T-C., Andersen G-L., DeSantis T-Z., Moser D-P., Kershaw D. and Onstott T-C. (2006) Long-term sustainability of a high-energy, low-diversity crustal biome. *Science*, 314, 479-482.
- Markgraf, S. A. and Reeder, R. J. (1985) High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *American Mineralogist*, 70, 590-600.
- Medigan, M.T., Parker, J. and Martinko, J.M., 室伏きみ子・関啓子訳 (2003) Brock微生物学, オーム社.
- 水野崇・青才大介・新宮信也・萩原大樹・山本祐平・福田朱理 (2013) 瑞浪超深地層研究所の建設に伴う地下水水質の変化. *日本原子力学会和文論文誌*, 12, 89-102.
- Montoya, J.P., Voss, M., Kahler, P. and Capone, D.G. (1996) A Simple, High-Precision, High-Sensitivity Tracer Assay for N(inf2) Fixation. *Applied and Environmental Microbiology*, 62, no. 3, 986-93.
- 村上由記・長沼毅・岩月輝希 (1999) 深部地質環境における微生物群集—東濃地域を例として—, *原子力バックエンド研究*, 5, 59-66.
- Nagao S., Matsunaga T., Suzuki Y., Ueno T. and Amano H. (2003) Characteristics of humic substances in the Kuji River waters as determined by high-performance size exclusion chromatography with fluorescence detection. *Water research* 37: 4159-4170.
- 日本原子力研究開発機構 (2011) 平成21~22年度地下水流動解析 モデルの総合的検証手法の検討 (幌延ボーリング調査) 最終調査報告書. 2-5.
- Niwa M., Kurosawa H., Shimada K., Ishimaru T. and Kosaka H. (2011) Identification of Pathways for Hydrogen Gas Migration in Fault Zones with a Discontinuous, Heterogeneous Permeability Structure and the Relationship to Particle Size Distribution of Fault Materials. *Pure and Applied Geophysics*, 168, 887-900.
- Ohmoto H. and Lasaga A.C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1727-1745.
- 岡井貴司 (1998) 分別溶解/誘導結合プラズマ発光分析法による炭酸岩石標準試料中の炭酸塩態成分の定量. *分析化学*, 47, 455-458.
- 太田久仁雄・阿部寛信・山口雄大・國丸貴紀・石井英一・操上広志・戸村豪治・柴野一則・濱克宏・松井裕哉・新里忠史・高橋一晴・丹生屋純夫・大原英史・浅森浩一・森岡宏之・舟木泰智・茂田直孝・福島龍朗 (2007) 幌延深地層研究計画における地上からの調査研究段階 (第1段階) 研究成果報告書 分冊「深地層の科学的研究」. JAEA-Research 2007-044, 日本原子力研究開発機構, 52 p.:
- Park, J., Sanford, R.A. and Bethke, C.M. (2009) Microbial activity and chemical weathering in the Middendorf aquifer, South Carolina, *Chemical Geology*, 258, 232-241.
- 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 calculations.
- Pedersen, K. (2012) Influence of H₂ and O₂ on sulphate-reducing activity of a subterranean community and the coupled response in redox potential. *FEMS Microbiol Ecol*, 82, no. 3, 653-65.
- Poulton, S. W. and Canfield, D. E. (2005) Development of a sequential extraction procedure for iron: Implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 214, 209-221.

- Powelson, D. K., Charlton, J. P. and Abichou, T. (2007) Methane oxidation in biofilters measured by mass-balance and stable isotope methods, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 620-625.
- Raghoebarsing, A.A., Katinka A.P., van de Pas-Schoonen, T., Smolders, A.J.P., Ettwig, K.F., Irene, W., Rijpstra, C., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J.S., den Camp, H.J.M.O., Jetten, M.S.M., and Strous, M. (2006) A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification, *Nature*, 440, 918-921.
- Rasigraf, O., Vogt, C., Richnow, H.-H., Jetten, M. and Ettwig, K. (2012) Carbon and hydrogen isotope fractionation during nitrite-dependent anaerobic methane oxidation by *Methylomirabilis oxyfera*, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 89, 256-264.
- Sahlstedt E., Karhu J.A., Pitkänen P. and Whitehouse M. (2013) Implications of sulfur isotope fractionation in fracture-filling sulfides in crystalline bedrock, Olkiluoto, Finland. *Applied Geochemistry*, 32, 52-69.
- 坂井三郎 (2009) 高精度マイクロミル「GEOMILL326」による微小領域切削と極微量粉末回収法. JAMSTEC-R IFREE Special Issue, November.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2009) 平成20年度地下水流動解析モデルの総合的検証手法の検討報告書.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012) 地層処分に係る地質評価手法等の整備：平成23年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) 地層処分に係る地質評価手法等の整備：平成24年度事業報告書.
- Schoell, M. (1980) The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 44, 649-661.
- Seki, Y., Liou, J. G., Oki, Y., Dickson, F. W., Sakai, H. and Hirano, T. (1980) The interaction between Miocene volcanogenic rocks and seawater-meteoric water mixtures in near coast undersea part of the Seikan tunnel, Japan., *Saitama Univ. Memoir*, 1, 123 p.:
- Shikazono N. and Utada M. (1997) Stable isotope geochemistry and diagenetic mineralization associated with the Tono sandstone-type uranium deposit in Japan. *Mineralium Deposita*, 32, 596-606.
- Sim M.S., Bosak T. and Ono S. (2011) Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation. *Science*, 333, 74-77.
- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smith, R. M., Martell, A. E. and Motekaitis, R. J. (2004) NIST critically selected stability constants of metal complexes database. NIST standard reference database 46, version 8.0, NIST, Gaithersburg, MD, USA.
- 高橋正樹 (2000) 島弧・マグマ・テクトニクス. 東京大学出版会, 322 p.:
- Takahashi, Y., Mitsunobu, S., Ohtaku, N., Yuita, K. and Nomura, M. (2003) Determination of the As(III)/As(V) ratio in soil by X-ray Absorption Near-edge Structure (XANES) and its application to the arsenic distribution between soil and water. *Analytical sciences*, 19, 891-896.
- Tokunaga, K., Yokoyama, Y. and Y., T. (2013) Estimation of Se(VI)/Se(IV) ratio in water by the ratio recorded in barite. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14, 4826-4834.

- Tokunaga, K., Yokoyama, Y. and Y., T. (2013) Estimation of Se(VI)/Se(IV) ratio in water by the ratio recorded in barite. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14, 4826–4834.
- Wang G., Spivack A.J., Rutherford S., Manor U. and D., Høndt S. (2008) Quantification of co-occurring reaction rates in deep seafloor sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 3479-3488.
- Whiticar, M. J., Faber, E. and Schoell, M. (1986) Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence, *Geochimica Et Cosmochimica*, 50, 693-709.
- Whitman, W.B., Coleman, D.C. and Wiebe, WJ. (1998) Prokaryotes: The unseen majority. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 95, 6578–6583.
- Wiesenburg, D.A. and Guinasso, N.L. (1979) Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 24, no. 4, 356-360.
- Morikawa, N (2004) Dissolved helium distribution in deep groundwaters from the Tono area, central Japan: a tool for tracing groundwater flow in fractured granite. *Limnology*, 5, 61-69.
- Xu, T. (2008) Incorporating aqueous reaction kinetics and biodegradation into TOUGHREACT: Applying a multiregion model to hydrobiogeochemical transport of denitrification and sulfate reduction, *Vadose Zone Journal*, 7, no. 1, 305-315.
- Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E. Liange, Z. and Pruess, K. (2012) TOUGHREACT User's Guide: A simulation program for non-isothermal multiphase reactive transport in variably saturated geologic media, version 2.0, LBNL-DRAFT, Earth Sciences Division, Lawrence Berkely National Laboratory.
- Yokoyama, Y. and Esat, T. M. (2011) Global climate and sea level enduring variability and rapid fluctuations over the past 150,000 years, *Oceanography*, special issue on sea level, 24, no. 2, 54-69.
- Yokoyama, Y., Tanaka, K. and Takahashi, Y. (2012) Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91, 202-219.
- Zhong, S. and Mucci, A. (1993) Calcite precipitation in seawater using a constant addition technique: A new overall reaction kinetic expression. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1409–1417.

2.2 各自然事象による地下水流動系の変化の予測と定量的評価の検討

将来、処分地に影響を与える各自然事象のモデル化に基づいて、地下水流動が受ける影響の予測とその定量的評価手法を検討する。

平成24年度までに、沿岸部の深層地下水データを収集し、地質状況、地下水の塩分濃度等の水質、同位体データ等から得られる水文学的情報に基づく長期的な地下水流動場の変化の予測技術について検討を行った。

平成25年度は、平成24年度までに実施された、海面変化による地下水流動系変化の予測技術に関する検討結果を踏まえて、海面変化による地下水流動系の変化の予測技術に係る知見を基に、地質学的なエビデンスと定量的評価手法に基づく、予測技術の一般化について検討し、問題点や不確実性に係る課題を整理する。

2.2.1 地質学的なエビデンスと定量的評価手法

【実施内容】

平成24年度までの成果により、海面変化により地下水流動系が変化する規模に地域性があること、および影響は堆積岩地域において相対的に小さいこと等がわかった。また、改良された定量的評価手法では精度を向上した上で塩水年代と淡水年代を別々に評価できることから、塩水侵入や流出の状況や時期の把握も可能となった。これらの知見を集約するとともに、新たに沿岸部の既存地下水試料の分析と混合・年代解析を進めることにより、地質学的なエビデンスとしての海面変化の影響をとりまとめる。以上の成果は、原子力規制委員会が作成する精密調査結果の判断指標あるいは技術指針における科学的知見に反映される。

【成果】

2.2.1.1 既存地下水試料の水質・同位体分析および文献データの収集・整理

産総研の保有する既存地下水試料のうち、津軽平野、下北半島、仙台平野周辺、新潟平野、関東平野、静岡県沿岸部、濃尾平野地域における既存地下水の84試料について、主成分陽イオン・陰イオン、微量成分、水の水素・酸素同位体組成 (δD - $\delta^{18}O$)、全炭酸の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}C$) の分析を行った。また、一部試料については、溶存ガスの希ガス組成 (13試料)、ヘリウム同位体比 ($^3He/^4He$: 13試料) の分析を実施した。この結果と1.2章にて測定した低レベルトリチウム濃度および深層地下水データベースに登録されている分析結果を利用して、上昇型の深部流体の混入や蒸発の影響がなく、浅層水による希釈が評価できる26試料を選定して、放射性塩素同位体比 ($^{36}Cl/Cl$) の分析を実施した。また、 $^{36}Cl/Cl$ 放射平衡値を計算するため、様々な種類の岩石8試料について、全岩化学分析を行った。温泉分析表や井戸掘削資料などから水質や深度情報を収集した。

水試料の分析結果については、新たに深層地下水データベースへの登録を行った。

2.2.1.2 定量的評価手法のとりまとめ

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) では、瀬戸内海沿岸地域の深層地下水 (図2.2.1.2-1) に対して ^{36}Cl と 4He を適用し、海水成分および淡水成分それぞれの年代推定を行った。ここでは、年代推定の精度向上のため、計算に必要となるパラメータを再検討した結果について示すとともに、結果を解釈する上での問題点について述べる。図2.2.1.2-2にCl濃度と $^{36}Cl/Cl$ との関係、および放射壊変起源 4He ($^4He_{rad}$) 濃度と $^{36}Cl/Cl$ との関係を示す。なお、ここでは上昇型の深部流体の寄与が推定される試料 (Li/Cl を指標とした) については、年代推定から除外した。また、Clが100 mg/L以下の試料についても、1.1.2節で述べた海水成分の $^{36}Cl/Cl$ の不確実性の影響が大きいため除

外した。

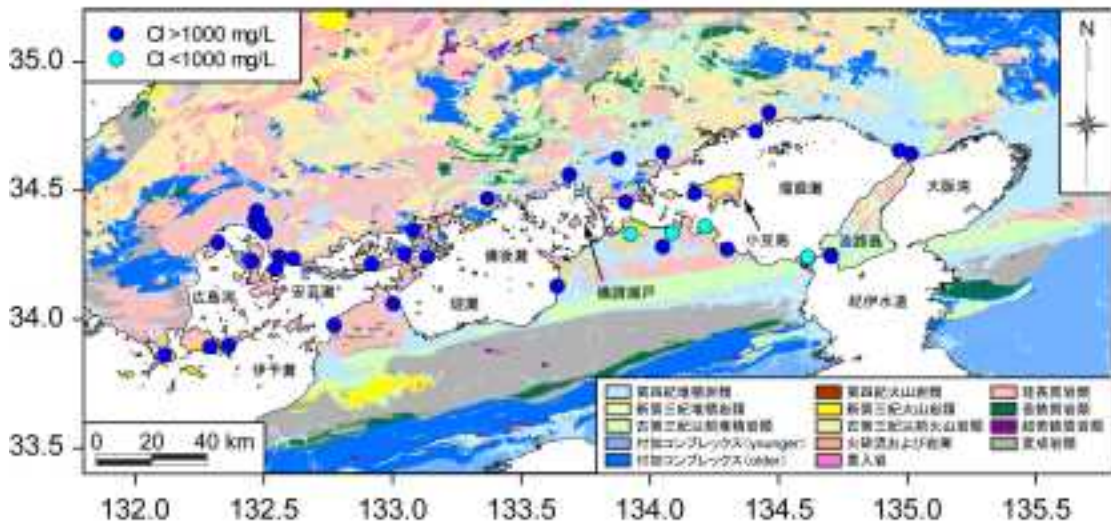


図 2.2.1.2-1 瀬戸内海沿岸地域における地下水試料の分布。

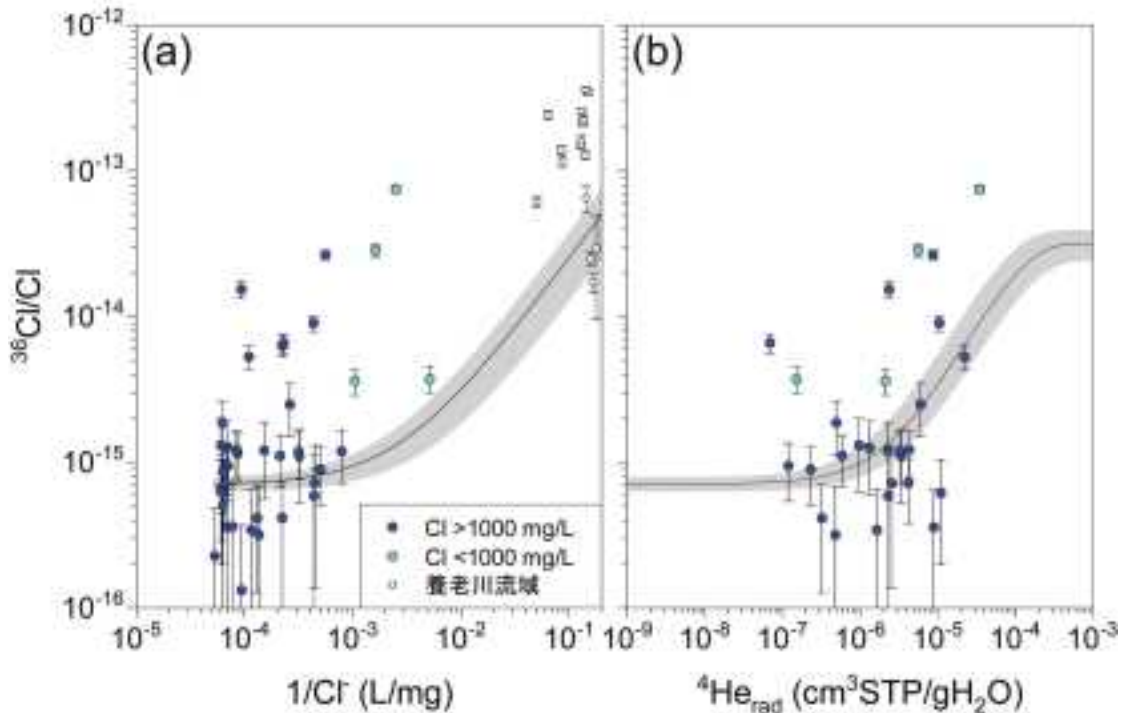


図2.2.1.2-2 瀬戸内海沿岸地域における地下水試料のCl濃度と $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ との関係 (a) , および放射壊変起源 ^4He 濃度 (^{20}Ne による脱ガス・大気混入補正值) と $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ との関係 (b) .

(a) 曲線は海水 ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = (0.71 \pm 0.08) \times 10^{-15}$, $\text{Cl} = 19,000 \text{ mg/L}$) と浅層地下水 ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = (50 \pm 25) \times 10^{-15}$, $\text{Cl} = 5 \text{ mg/L}$) との混合線。核実験起源の ^{36}Cl の影響による典型的な $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の範囲として、千葉県養老川流域の浅層地下水のデータ(Tosaki *et al.*, 2011)を示した。(b) 曲線は $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と ^4He の成長曲線。産業技術総合研究所深部地質環境研究コア(2011, 2012, 2013)のデータを含む。

^{36}Cl と ^4He を用いた海水と淡水の年代評価手法では、第一段階として、地下水試料の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ から海水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を計算する際に、淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を仮定する必要がある(1.1.2節)。この値を求めるための最も直接的な方法としては、対象地域における降水、渓流水、あるいは浅層地下

水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を測定することが挙げられるが、涵養域における ^{36}Cl の降下フラックスおよび降水によってもたらされる Cl の量を知ることができれば、以下の式を用いて推定することが可能である (Andrews *et al.*, 1994 ; Fontes and Andrews, 1994).

$$R = \frac{F \times 3.156 \times 10^7}{P \times 10^{-3} \times C_p \times 6.022 \times 10^{23} / 35.45}$$

ここで、 R は $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 、 F は ^{36}Cl の降下フラックス ($\text{atoms m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、 P は年平均降水量 (mm)、 C_p は降水中の Cl 濃度 (mg/L) である。

^{36}Cl の降下フラックスは緯度に依存することが知られているが (例えば, Phillips, 2013), ここでは、緯度が概ね同程度と見なすことができるつくば市における 2004–2009 年の観測値である $32 \pm 2 \text{ atoms m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Tosaki *et al.*, 2012) を用いた。降水による Cl の供給量としては、東広島市における Cl 降下量の観測値 ($1,231 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; 山中ほか, 2005) が利用可能であったため、この値を直接用いた。これらの比をとると、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は $(48 \pm 3) \times 10^{-15}$ と計算される。 Cl の降下量は、実際には海岸からの距離に依存するため、天水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の空間的な変動を考慮して $(50 \pm 25) \times 10^{-15}$ と幅を持たせた。その上で、対象地域の岩石 (瀬戸内花崗岩類) の放射平衡値である $2.42\text{--}3.94 \times 10^{-15}$ (森川・戸崎, 2013 ; 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア, 2012) に達するまでの時間変化も考慮に入れ、淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を設定した。

海水成分の年代を解釈する上で問題となるのが、低 Cl 濃度の地下水試料における、淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ に起因する海水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の不確実性である (1.1.2 節)。例えば、図 2.2.1.2-2(a) に示した千葉県養老川流域の浅層地下水のデータが表すように、核実験起源の ^{36}Cl の寄与によって、淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ は 1 オーダー以上変化する可能性がある。そのため、淡水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を低く見積もっていた場合には、海水成分の年代を過大評価してしまうことになり、年代やその分布の解釈が大きく変わることにもなりかねない。図 2.2.1.2-2(a) に示されている地下水試料のうち、 Cl 濃度が 1000 mg/L 以下の試料に関しては、トリチウム濃度は 1 試料 (0.2 TU) を除き検出限界以下 ($<0.04 \text{ TU}$) であるため、核実験起源の ^{36}Cl の影響はほとんどないと考えられる。しかしながら、天水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の空間分布を完全に考慮できているかどうかは必ずしも明確ではなく、低 Cl 濃度の地下水試料から求めた海水成分の年代については、十分な検討を行った上で用いる必要がある。

また、 $^4\text{He}_{\text{rad}}$ の蓄積速度に関しては、帯水層の構造によって考慮の仕方が異なるため、対象地域の水理地質構造を踏まえたモデルに基づいて設定する必要がある (森川・戸崎, 2013 ; 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア, 2012)。瀬戸内海沿岸地域では、花崗岩の亀裂に存在する地下水が主体であると考えられるため、堆積岩地域のような帯水層構造と同様に取り扱うことはできない。ここでは、岩石の化学組成から求めた原位置での ^4He 生成量のみを考慮し、図 2.2.1.2-2(b) に示す成長曲線を設定した。一般に、対象地域における地殻起源 ^4He フラックスの寄与を正確に考慮することは困難であり、ここで設定した $^4\text{He}_{\text{rad}}$ の蓄積速度は下限値として取り扱うべきである (森川・戸崎, 2013 ; 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア, 2012)。したがって、地殻起源 ^4He フラックスの寄与の程度によっては成長曲線が右側に移動する可能性があり、それに伴って淡水成分の年代が大きく変化し、解釈が変わることもあり得る。海水成分との年代差に関しても逆転する可能性があるため、淡水成分の年代を用いた解釈には注意が必要と考えられる。

上記を踏まえて検討を行った瀬戸内海沿岸地域における年代分布に関しては、海水準変動に伴う地形変化と比較しながら、次項で詳細に議論する。

2.2.1.3 地質学的なエビデンスの整理

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) では、日本列島の沿岸地域における深層地下水中の塩水成分の年代を示した。今年度は、津軽平野、下北半島、仙台平野周辺、新潟平野、関東平野、静岡県沿岸部、濃尾平野において、新たに $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ データを取得した。また、岩石の全岩化学組成の分析を行い、沿岸地域の年代解析を進めた。海水成分の年代 (平均値) の分布を図 2.2.1.3-1 に示す。なお、分布の特徴をより明確にするため、 Li/Cl から深部流体の寄与が顕著である地点は除外した。また、1.1.2 節で述べたように、低 Cl 濃度の地下水試料の場合には海水成分の年代の不確実性が大きい。特に、ここでは全地域において天水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を適切に与えることが困難であるため、 $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 100 \times 10^{-15}$ ($\text{Cl} = 5 \text{ mg/L}$) と仮定し、 $\text{Cl} > 500 \text{ mg/L}$ の地下水試料のみを抽出して示してある。

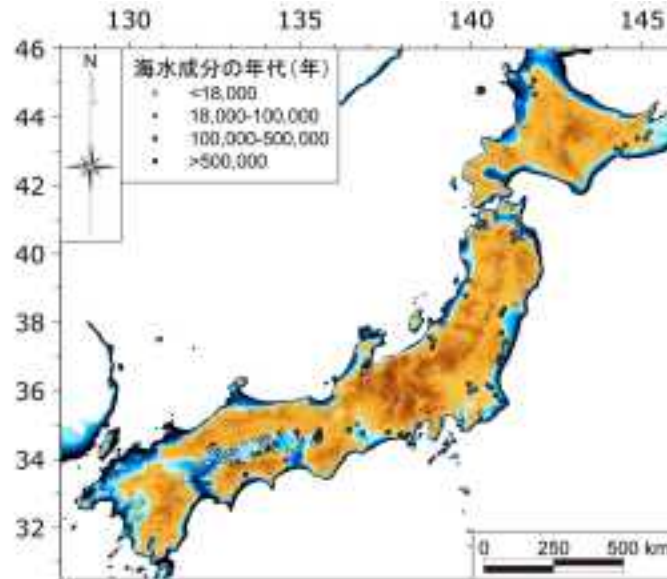


図 2.2.1.3-1 日本列島の沿岸地域における塩水の年代 (海水成分の年代) の分布。

現在よりも海水準が100 m低下した場合 (最終氷期最盛期に相当) の陸域上に示した。青色系は陸化する領域を表している。各地点における年代は平均値で示している。

図 2.2.1.3-1 を見ると、産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) で述べたように、天塩平野、釧路平野、根釧台地、青森県上北平野内陸部、福島県浜通り、富山県砺波平野、大阪平野などにおいて海水成分の年代が10 万年以上の古い傾向を示す。また、新たにデータを追加した仙台平野周辺、関東平野、新潟平野、静岡県沿岸部、濃尾平野においても、同様に非常に古い年代を示す傾向を示した。一方、堆積岩地域であっても、沿岸に近い地点の一部では若い年代を示している (下北半島、上北平野、浜通り、大阪平野)。これらは、地質構造や地形的な要因を反映している可能性が考えられる。

そこで、ここでは海面変化と地形変化との関係をより詳細に議論するため、瀬戸内海沿岸地域における現在の海底地形を基に、氷期一問氷期の海水準変動に伴う海岸線の変化および陸域の拡大・縮小について、詳細に記述する。それを踏まえ、海水成分・淡水成分の年代分布と氷期の地形条件との対応関係について検討を行う。加えて、瀬戸内海沿岸地域の中でも、若い海水の侵入が顕著に見られた広島平野に注目し、海水侵入が及ぶ範囲について検討した。

図 2.2.1.3-2 は、瀬戸内海沿岸地域において、氷期一問氷期の海水準変動に伴って、海岸線とそれに付随した陸域の範囲・地形がどのように変化してきたかを表している。瀬戸内海沿岸地域においては、最終氷期最盛期における海水準は、現在よりも100–110 m ほど低かったものと推定されている (Nakada *et al.*, 1991)。図 2.2.1.3-2 では、現在を規準として、海水準が–25 m, –50 m, –75 m,

-100 m の例を示している。

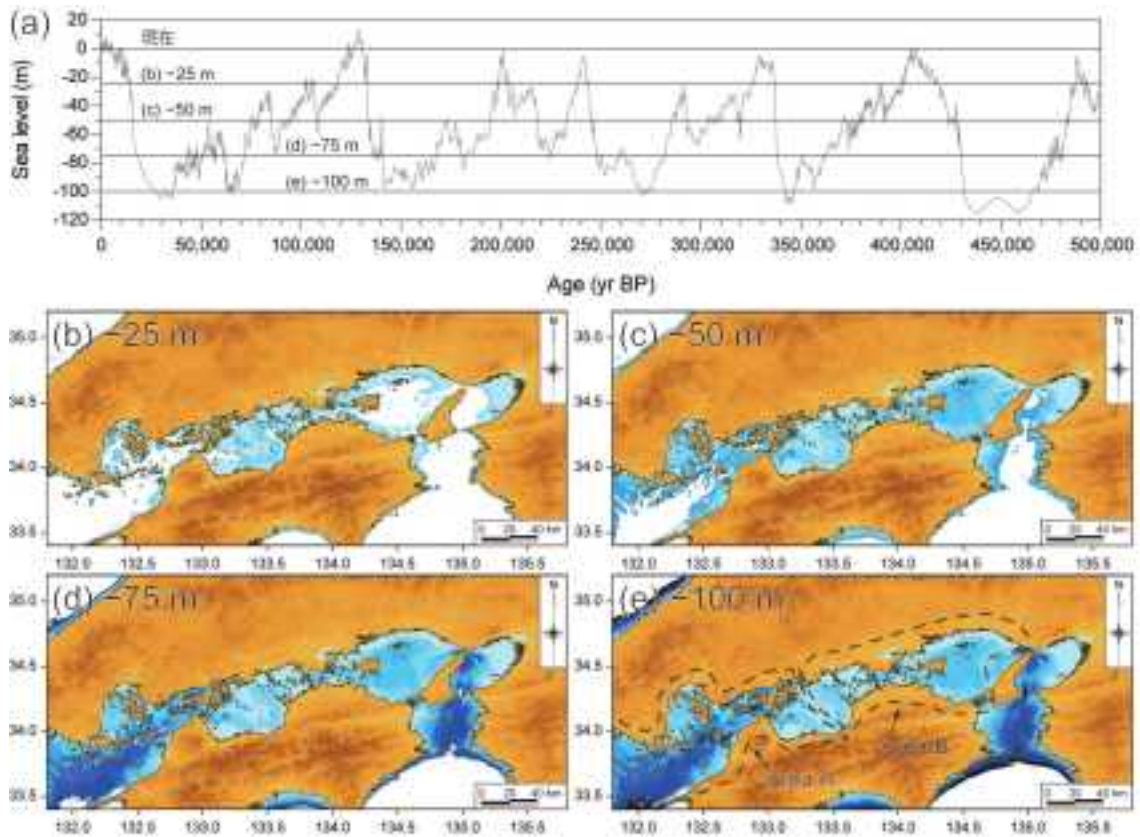


図 2.2.1.3-2 瀬戸内海の海底地形から推定される海水準変動に伴う地形変化。

(a) 紅海における堆積物コアの酸素同位体比に基づく過去50万年間の汎世界的海水準変動(Rohling *et al.*, 2009). (b) -25 m, (c) -50 m, (d) -75 m, (e) -100 m. (e) 氷期に広域的な流域が形成される領域(A) および盆地が形成される領域(B) とに現在の沿岸地域を区分した。

まず、海水準が現在よりも 25 m 低かった時点で、燧灘、備後灘、および備讃瀬戸の大部分は地表に露出していたことがわかる (図 2.2.1.3-2(b))。ここで注目すべき点は、瀬戸内海の中央部を境界として、東西に流域が分かれることである。この時の地形から推定すると、備後灘と備讃瀬戸の境界付近が盆地状となり、その東西において別々の流域が形成されると考えられる。海水準が-50 m に低下すると (図 2.2.1.3-2(c))、上記の海域は完全に陸化するとともに、広島湾および播磨灘も新たに陸化する。この時点で、四国は中国地方と陸続きとなっていたことがわかる。また、安芸灘や大阪湾の大部分も地表に露出していたと考えられる。海水準が-75 m となると (図 2.2.1.3-2 (d))、伊予灘および紀伊水道を含めた瀬戸内海の大部分が陸化することとなる。図 2.2.1.3-2 (e) は、海水準が現在よりも 100 m 低下した場合を表しており、最終氷期最盛期の状態にほぼ相当するものと考えられる。図 2.2.1.3-2 (e) から、瀬戸内海の西部において、燧灘、安芸灘、広島湾、および伊予灘を含む海域 (A) には、谷地形で特徴付けられる広域的な流域が形成されていたことがわかる。対照的に、瀬戸内海東部においては、備後灘、備讃瀬戸、播磨灘を含む海域 (B) に、広域的な盆地が形成されていたものと考えられる。また、播磨灘の東端から大阪湾北部にかけても、別の盆地地形が見られる。

図 2.2.1.3-2 (a) は、過去 50 万年間の汎世界的な海水準変動を示している (Rohling *et al.*, 2009)。第四紀後期の海水準変動は、緩やかな低下と急激な上昇が特徴的であり、現在の海水準は最も高いレベルに近い (Naish and Wilson, 2009)。図 2.2.1.3-2 (a) からは、過去 50 万年間の 80% 以上の期間は、海水準は現在よりも 25 m 以上低下していたことがわかる。このことは、瀬戸内海では中央部の流域

界（燧灘と備後灘の間）において水文学的に東西に分かれた期間が長く、流域界を境界とした淡水の流動が卓越していたことを示唆している。

このような瀬戸内海の東西の分断や、広域スケールの流域や盆地の形成は、瀬戸内海沿岸地域における地下水流動を大きく変化させてきたはずである。氷期の地域 A においては、広域的な流域の形成に対応し、太平洋に向かう広域地下水流動系が卓越していたと考えられる。地下水のポテンシャルは現在よりも増加し、地下水流動はより活発であったと考えられる。氷期の地域 B においては、地下水は広域的な盆地内で流動・流出し、流出域には湖沼や湿地が形成されていた可能性がある。地下水流動は現在よりも緩慢・停滞の傾向にあったと推定される。

これらの地域区分ごとに $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ と $^4\text{He}_{\text{rad}}$ 濃度の関係を整理した（図 2.2.1.3-3）。図 2.2.1.3-3(a) を見ると、地域 A に対応する深層地下水は、 2×10^{-15} 以下の低い $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を示しており、海水に近い位置にプロットされる試料が多く見られる。一方、地域 B の深層地下水の半数程度も同様に低い $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ を示しているが、残りの試料は海水と天水との混合線よりも上にプロットされる。トリチウム濃度は大部分の試料で非常に低いか検出限界以下のため、核実験起源の ^{36}Cl の影響は無視でき、海水成分と淡水成分の年代解析が可能である。図 2.2.1.3-3(b) からは、地域 A においては新しい海水成分とやや古い淡水成分との混合、地域 B では古い海水成分と新しい淡水成分との混合の可能性が示唆されるが、計算される年代の上限値を示して以下で空間分布を検討する。

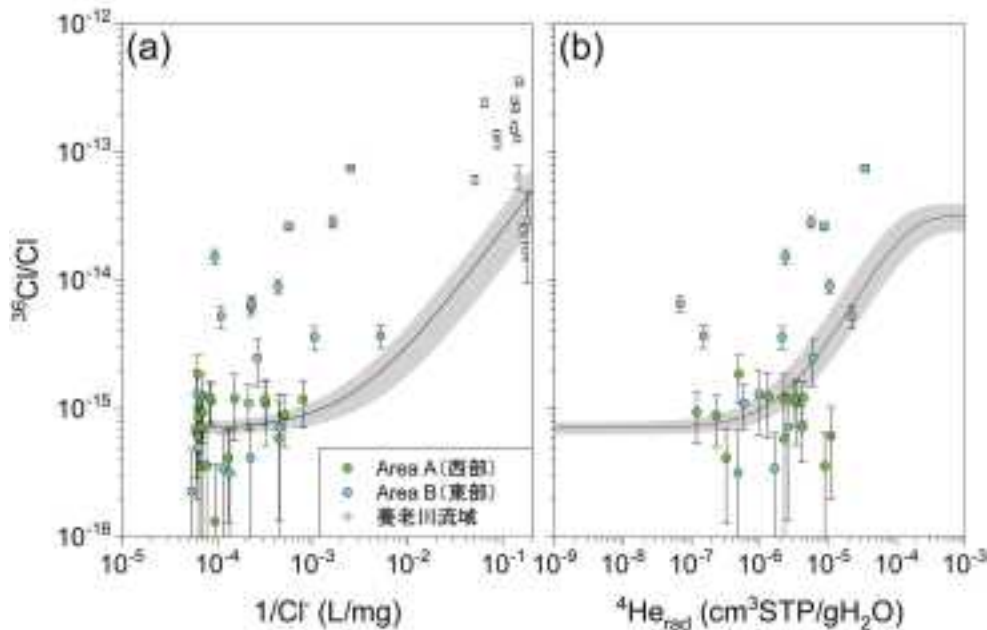


図2.2.1.3-3 瀬戸内海沿岸地域における地下水試料のCl濃度と $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ との関係 (a) , および放射壊変起源 ^4He 濃度 (^{20}Ne による脱ガス・大気混入補正值) と $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ との関係 (b) .

図2.2.1.3-2(e)の地域区分ごとに示した。データは図2.2.1.2-2と同一である。

図 2.2.1.3-4(a) に海水成分の年代分布を示した。地域 A においては、多くの地点で 18,000 年以下の年代を示している。その他の 18,000–100,000 年と区分した地下水試料（広島湾北東部など）に関しても、年代は最大で 4 万年程度である。地域 B においては、備後灘から備讃瀬戸にかけての海域の北側（26,000 年以下）や、播磨灘の南側（最大 7 万年程度）において比較的若い年代を示している。備後灘の南側から備讃瀬戸、播磨灘の北側にかけては古い年代が推定され、最大で 50 万年程度にまで達している。一方、図 2.2.1.3-4(b) に示した淡水成分の年代は、地域 A では広島湾の北東部や燧灘において比較的古い年代を示している。地域 B では、備讃瀬戸の周辺で比較的古いのが、全

体的には 18,000 年以下の若い年代が顕著である。

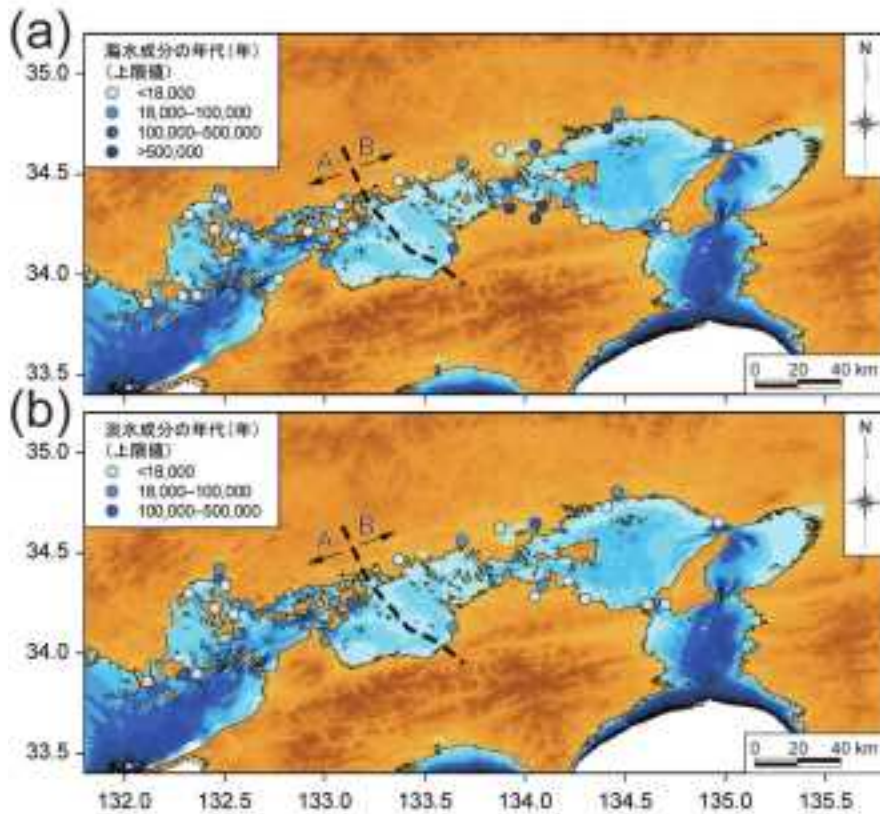


図 2.2.1.3-4 瀬戸内海沿岸地域における海水成分 (a) および淡水成分 (b) の年代分布。
各地点における年代は上限値で示している。

地域 A においては、海水成分の年代はほとんどが 18,000 年以下であり、大部分は最終氷期最盛期後の海進によってもたらされた新しい海水が寄与しているものと考えられる。氷期における広域地下水流動系の形成と、海水準低下による地下水のポテンシャルの増加によって、深層地下水流動は活発化したと考えられる。これによって、それ以前に地下水に存在していた古い海水成分は、新たに涵養された淡水成分によって置換が進んだと考えられる。最終氷期後の海面上昇は急激であったため、花崗岩の比較的深層にまで新しい海水が侵入した可能性がある。

地域 B における古い海水成分の存在は、広域的な盆地の形成と関係していると考えられる。海水準が現在よりも 50 m 以上低下した場合、地域 B の地下水は海へと直接流出することはできず (図 2.2.1.3-2)、盆地内に流出域を持っていたはずである。そのため、地下水流動は緩慢あるいは停滞性であったと思われる。古い海水成分が天水によって十分置換されることなく残留している可能性が考えられる。そのため、完新世の海進による新しい海水の侵入も限定的であったと思われる。

淡水成分の年代に関しては、全体的な分布は海水成分の年代と概ね一致しているように見える (広島湾北東部や備讃瀬戸周辺において相対的に古い傾向)。しかしながら、詳細な分布に関しては必ずしも一致していない。産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) および本報告書 1.1.2 節で述べたように、低 Cl 濃度の地下水試料に関しては、海水成分の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ の見積もりに不確実性が生じる。これは淡水成分の年代計算にも直接影響するため、図 2.2.1.3-4(b) の分布に影響を与えている可能性がある。このような不確実性はあるものの、A および B の両地域において、5 万年程度よりも若い年代が支配的である。これは、最終氷期に涵養され古い海水成分を置換した天水起源の地下水を

示している可能性がある。

一般的に、氷期における深層地下水流動は、地下水のポテンシャルが増加するため、現在よりも活発であったと考えられる。しかしながら、瀬戸内海沿岸地域における海水成分の年代分布からは、地下水系に対する海水準変動の影響は、地形条件によって空間的に変化することが示唆された。地形条件は、地下水流動系が海水準変動に従ってどのように変化するかを規定するため、内海や内湾の周辺域において変化が大きいと考えられる。

最後に、広島平野における海水成分の年代分布と、周辺地域における淡水系および塩水系の地下水の分布を図2.2.1.3-5に示す。これによると、若い海水の侵入が見られる地域は、基本的にはごく沿岸部に限られるが、広島平野中央部において、約6 km 内陸の深度1,800 m で比較的若い海水が存在している。この地点の年代は20,000年以下であり、最終氷期最盛期以降の海水であると考えられる。この地点は河川の近傍に位置していることから、現在よりも海水準が高く海岸線がより内陸に位置していた時期に侵入した海水を起源とする可能性がある。このことから、海面上昇時の新しい海水の侵入に関しても、海面変化に伴う海岸線の変化が影響している可能性が示唆される。

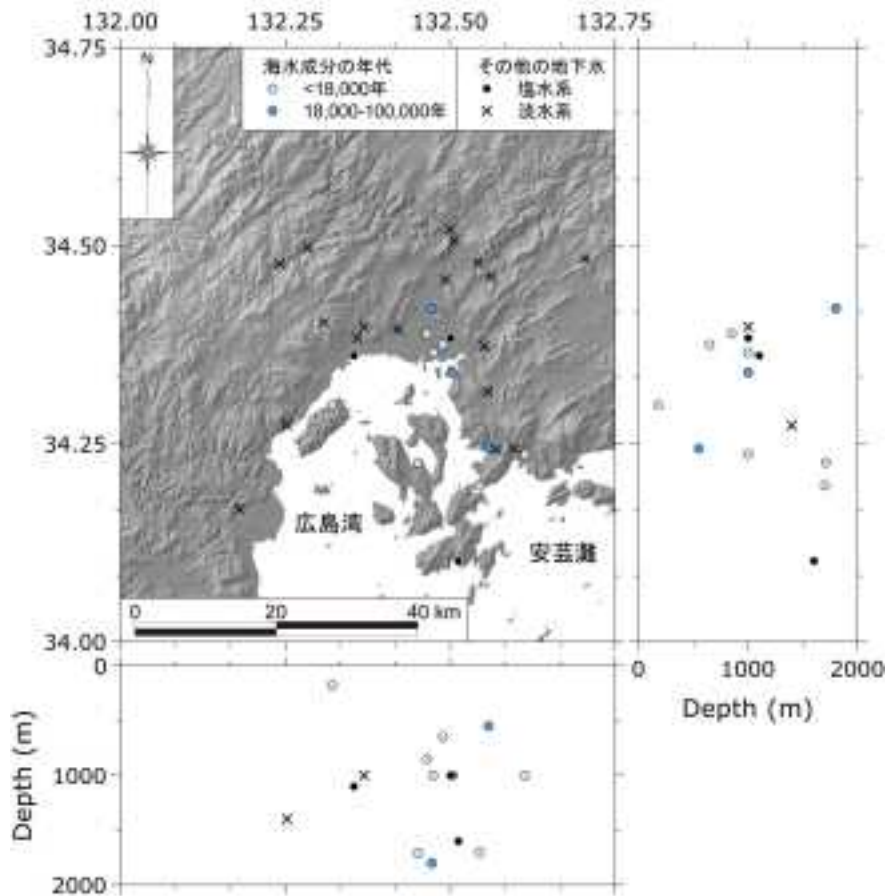


図 2.2.1.3-5 広島平野周辺における海水成分の年代および塩水系・淡水系地下水の分布。
深度が既知の地下水試料に関しては、軸に投影して深度分布を示した。

2.2.2 予測技術の一般化の検討

【実施内容】

予測技術の一般化においては、海面変化の影響に地形に起因する地域性や母岩の物性依存性等があるため、影響を評価するための各種パラメータや初期条件について、詳細な検討が必要になる。そのため、地質学的エビデンスを元に様々な沿岸地質環境における影響の違いについて検討を行い、重要な地下水パラメータを抽出し整理し、予測技術の一般化において考慮すべき問題点や不確実性に係る課題をまとめる。以上の成果は、原子力規制委員会による精密調査結果の判断指標あるいは技術指針の作成に必要な予測技術開発の知見となる。

【成果】

2.2.2.1 海面変化の影響の地域性、地質依存性に関する検討

H24年度までの成果および前節の結果から、海面変化が地下水流動系に及ぼす影響には、地質や地形等の地域性が存在することが明らかとなってきた。具体的には、花崗岩地域である瀬戸内海沿岸部においては、西部の多くの島が存在し海底地形が複雑な地域で、約18,000年以内の若い海水が深度2,000mにおいても相対的に古い淡水系に侵入していることがわかった。一方、瀬戸内海中部―東部の沿岸では、同じ花崗岩の亀裂系地下水であるにもかかわらず、塩水の年代は西部に比べて大幅に古いものが見つかっている。この違いは、海面変化時に瀬戸内海が陸化する際の地下水流動系の規模や陸化期間の長さの違いなどが地質学的事実から考えられる。一方、堆積岩地域では、沿岸部においても1,000-2,000mの深度で非常に古い(数十万年以上)海水が今なお存在していることが判明し、大阪平野、関東平野、福島県浜通り、上北平野等の堆積盆地において調査を行ったすべての地域において同じ結果であった。これらの結果から、海面変化が地下水系に与える影響には、主に結晶質岩や堆積岩といった岩石種による地下水胚胎状態の違いや、周辺の地形および地形に依存する汀線の位置による地下水流動系の変化の大きさなどが重要であると考えられる。

日本列島の多くの地域では、海面低下時に、地下水流動系における流出地点のポテンシャル低下が主要因となり、深層地下水流動系が活発化すると考えられている。その結果、現在流動が阻害されている沿岸部の深層地下水が海面低下とともに流動する可能性が指摘されている(産業技術総合研究所深部地質環境研究コア, 2013)。しかし、北海道の特に東北部においては、氷期の海面低下時に地表の凍結が数m以上に及ぶ地域が広がっていることが地質学的に明らかになっており(小疇ほか, 1974)、この地表凍結(永久凍土化)による涵養阻害が生じる。その結果、氷期に降水起源の地下水流動が生じない、あるいは、著しく遅くなる可能性がある。この場合は、沿岸域においては、陸水系の流動阻害により逆に海水が内陸に侵入ことが想定される。これまでのところ、海水侵入の事例はみつかっていないが、北海道沿岸部においては最も重要な地下水流動変化となる可能性が高いため、今後調査を行うべきであろう。

2.2.2.2 影響評価パラメータの抽出と変動要因の検討

海面変動による地下水流動様式に影響を与える要因としては、大きく分けて境界条件を規定する要因と、地下構造および水理特性分布を規定する要因に分けられる。境界条件を規定する要因は、大きく分けて涵養量と相対的 sea level の変動である。涵養量は1)降水量、気温等の気象条件、2)地形・地質条件によって主に規定される(Sanford, 2002)。気象条件からは降水量と蒸発散量が評価され、地形・地質条件からは、植生や凍土による降水の遮断、地表流および側方流動による流出量の評価(日野ほか, 1989)から、深層地下水流動系への涵養量が規定される。

相対的 sea level 変動は、前項で述べたように地下水流動の流出域の分布を変化させることが主な影響

であるが、地層処分候補地のように地下水の流速が遅く、かつ隆起速度が小さい地域においても、長期の安全評価を行う際には、地形の変化あるいは流動系の相対的な深度の変化を考慮する必要がある。

地下構造および水理特性分布は、地表から地下までの滞留時間に影響を及ぼすのみならず、例えば Karasaki *et al.* (2011) 等においては、幌延地域を対象として、中央が粘土化した断層の影響によって深層地下水流動が浅層まで上昇するような概念モデルが提示されている。

地下水流動系に影響を及ぼす具体的な水理パラメータとしては、一般的に透水係数と比貯留係数があげられる。核燃料サイクル開発機構 (1999) では花崗岩地域を対象として、深度 1,000m までの透水係数の深度分布を示しているが、測定区間の亀裂頻度の影響により、深度と透水係数の間には相関が見られない。また、亀裂卓越方向ごとの亀裂密度によって、岩体としての透水性に大きな異方性や不均質性が生じる。前項で述べた瀬戸内地域の例における年代のばらつきはそれらの要因によるものと考えられる。一方、堆積岩地域においては、空隙率と透水係数の間の関係は古くからいくつか提案されている (de Marsily, 1986) ため、結晶質岩と比較すれば深度依存性が強い。また、比貯留係数は、涵養量あるいは海面変動等の境界条件変動に対する応答速度を規定するパラメータであり、間隙率とより直接関連付けることが可能である。

涵養量に関しては、松末ほか (2000) 等において、日本列島における最終氷期寒冷期の気温、降水量の推定を行っているが、これらのデータから涵養量の変動を設定し、長期の気候変動モデルから、流動系への影響を評価する必要がある。

水理特性等の変動に関しては、断層や火山等の突発的な事象の影響を除けば、主に地形あるいは深度の変化による水理特性の変動を考慮する必要がある。

2.2.2.3 予測技術の一般化における課題

長期の地下水流動系予測を行う際には、前項で述べたような境界条件としての涵養量と相対的海水準および地形の変動予測に加えて、ベースラインとしての透水係数分布の評価、自然事象による水理特性の変動を評価する必要がある。

涵養量の変動に関しては、前項で述べたように、過去の気温と降水量の関係と将来の気候変動モデルから涵養量を予測する必要があるが、過去のサイクルが継続するケースを標準ケースとして、ある幅を持って予測を行うことが必要である。

地形変動予測に関しては、野上 (2011) 等の解析手法の事例はあるが、パラメータや初期条件の設定等の課題は多い。

水理特性に関しては、特に結晶質岩地域においては、ベースラインとなる現状の水理特性分布が亀裂ネットワークによって支配されているため、地表からのボーリング調査および精密調査段階の坑道における調査結果における亀裂情報においても、確率論的ネットワークモデル構築が可能な領域は、処分場周辺に限られる。地下水流動系全体に関しては、亀裂の卓越方向、卓越方向ごとの亀裂密度、ボーリング孔を用いた調査によって評価される亀裂の水理特性から岩盤としての水理特性、水理異方性を評価する必要がある。

堆積岩地域に関しては、特に沿岸部においては竹田ほか (2013) に示されているような化学的浸透圧の地下水流動系への影響等、流動を停滞させる要因となる構造や岩石物性を評価する必要がある。

また、結晶質岩、堆積岩ともに、断層の地下水流動系への影響、地下からの熱流量による地下水流動系への影響等、流動系評価における不確実性は多い。それらの影響に関しては、地下水年代のみならず、水質あるいは温度分布等の水理的な調査以外の調査結果を定量的な地下水流動解析結果と比較することによって、不確実性の低減を図るべきである。

2.2.3 各種パラメータの感度解析

【実施内容】

予測技術の一般化において、流動系の変化予測を定量化するためには、地下水流動系の変動に係る各種パラメータの変動幅について検討する必要がある。そのため、地下水流動シミュレーション結果に変化を与える各種パラメータの感度解析を行う。以上の成果は、原子力規制委員会による精密調査結果の判断指標あるいは技術指針の作成に必要な予測技術開発の基礎資料となる。

【成果】

2.2.3.1 目的

自然事象による地下水流動系の変動を予測するためには、一般的に地下水流動シミュレーションが用いられる。長期に渡る予測を行うためには、地下水流動シミュレーションにおける入力値である、透水係数（異方性、不均質性）、間隙率（比貯留係数）等のパラメータ、海水準、涵養量等の境界条件を評価するとともに、自然事象によって、それらのパラメータおよび境界条件が変動する幅を評価することが重要となる。しかしながら、自然事象によるパラメータ等の変動範囲を予測することには多くの不確実性が残る。従って、過去の自然事象の変動、特に比較的事象が明瞭にモデル化可能な海水準変動等のシミュレーションを行い、現在の観測値と比較することで、パラメータの評価を行うことが有益と考えられる。

ここでは、産業技術総合研究所深部地質環境研究コア（2013）において検討がなされた瀬戸内海の花崗岩地域を対象として、海水準変動を考慮した移流拡散解析を行い、主に透水係数が現状の塩分濃度分布に与える影響を観測値と比較することで、パラメータ変動の影響を評価する。

2.2.3.2 モデル設定

・解析領域および断面モデル

解析対象地域は、産業技術総合研究所深部地質環境研究コア（2013）において既往データを取りまとめた瀬戸内海地域とした。解析は断面二次元で実施し、図 2.2.3.2-1 に示す地形データから図中赤線で示した断面を抽出した。

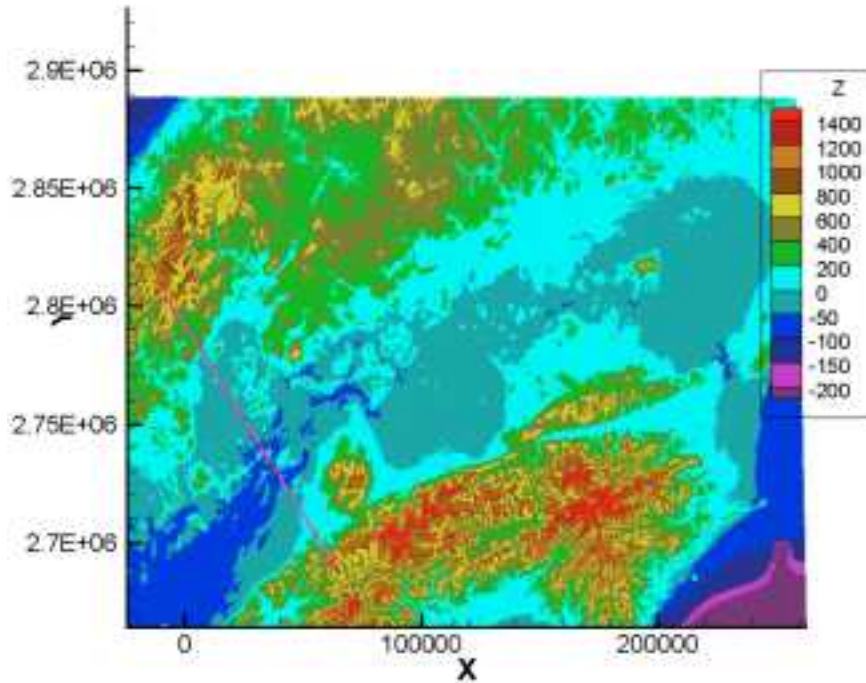


図 2.2.3.2-1 検討対象領域の標高分布（赤線部がモデル化対象断面）.

モデル化対象断面において標高データを抽出し、地表面から深度 -2,000m までの領域に対して格子上的メッシュ分割を行った。水平方向の格子間隔は約 260m であり、鉛直方向は標高 0m の上下 150m の間を 10m 間隔で細分化した。解析格子を図 2.2.3.2-2 に示す。なお、図の左側が図 2.2.3.2-1 の北西側、図の右側が南東側となっている。

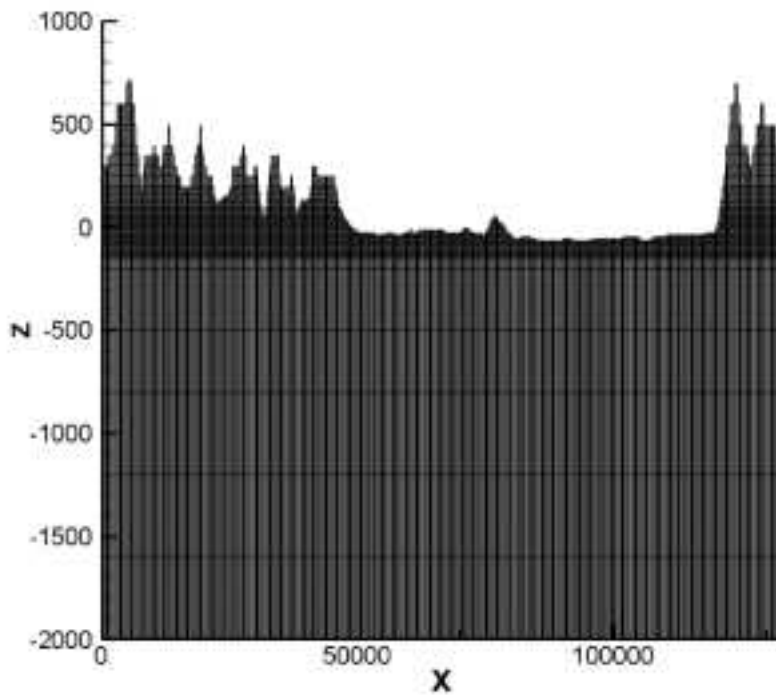


図 2.2.3.2-2 解析に用いた格子分割（全格子数：13,799）.

・解析手法

本解析では、地下水中の塩水成分の流動および拡散を取り扱うことが可能な、TOUGH2-EOS7 (Pruess *et al.*, 2011) を用いた。なお、TOUGH2 は熱の移動も解析可能なコードであるが、ここでは定温状態を仮定した。

・パラメータ設定

解析断面は主に花崗岩地域を対象としているため、透水係数は基本ケースとして 1.0×10^{-10} m/s、感度解析として1オーダー高い 1.0×10^{-9} m/s のケース、1オーダー低い 1.0×10^{-11} m/s の3ケースを実施した。また、空隙率は3%、空隙圧縮率は 1.0×10^{-9} 1/Pa と設定した。また、塩水の拡散係数は 1.0×10^{-8} m²/s を仮定した。

・境界条件

本解析は、海水準変動による地下水流動への影響を評価することが目的であるため、核燃料サイクル開発機構 (1999) に示されている過去の海水準変動データから、図 2.2.3.2-3 に示すような12万年サイクルの段階的な海水準変動を仮定し、これを30サイクル計算して周期定常状態を得た。

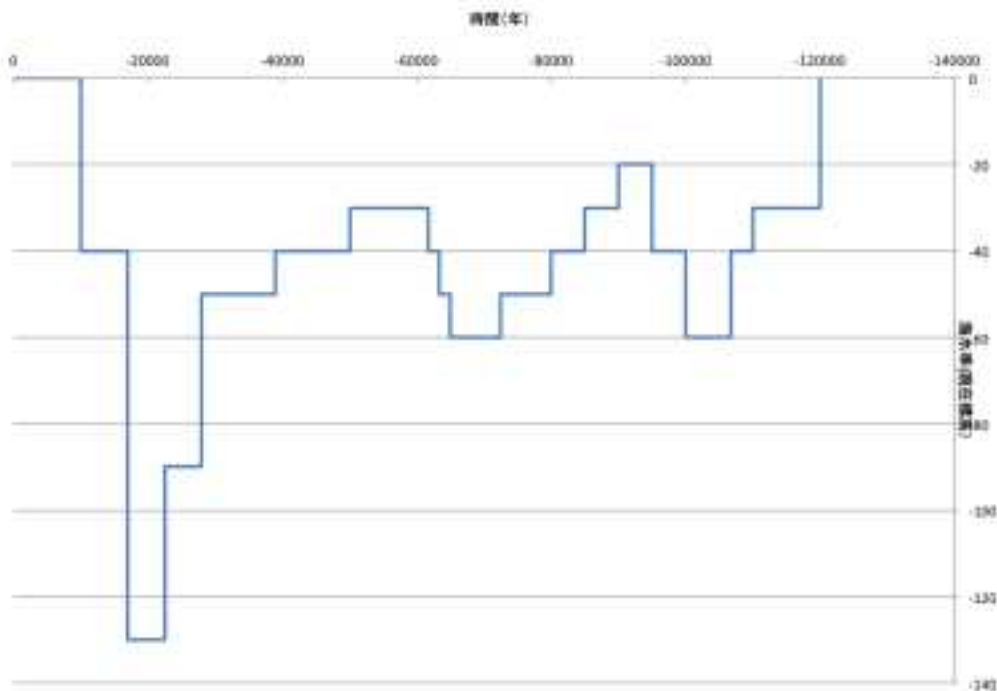


図 2.2.3.2-3 計算に用いた海水準変動。

なお、解析対象断面内において、現在の水深が最も深い箇所は約55mであるため、海水準-60mの設定より低い期間に関しては全領域が陸となっている。

本解析は予備解析として陸域は地表まで飽和した状態として行ったため、モデルの最上面にダミーとなる要素を追加し、各海水準において陸域となる要素に関しては、ダミー要素における海水の割合を0、圧力は大気圧と設定した。また、海域となる要素に関しては、海水の割合を1、圧力はそれぞれの海水準に応じた塩水の静水圧を与えた。海水準のステップ状の切り替えは、TOUGH2 の逆解析モジュールである iTOUGH2 (Finsterle, 2007) における順解析拡張機能を用いた。

2.2.3.3 解析結果

透水係数に関してそれぞれのケースにおける現在（海水準0m）における塩分濃度分布を，海域周辺を拡大して図2.2.3.3-1～3に示す．図中には，代表的な点を通過する流線を追記した．それぞれの図において，塩分濃度分布は海水を基準とした相対的な値として示されている．

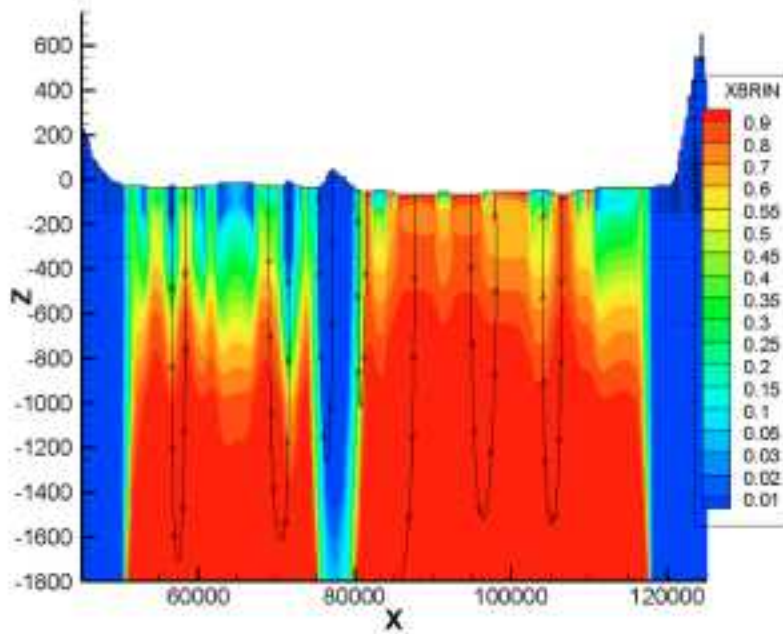


図 2.2.3.3-1 基本ケース（透水係数 1.0×10^{-10} m/s）における海水準 0m 時の塩分濃度分布と代表的流線.

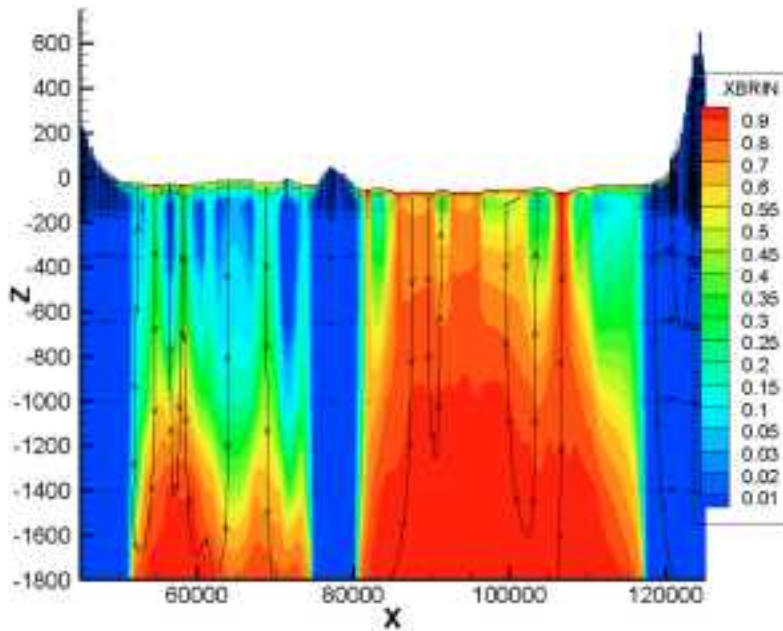


図 2.2.3.3-2 高透水ケース（透水係数 1.0×10^{-9} m/s）における海水準 0m 時の塩分濃度分布と代表的流線.

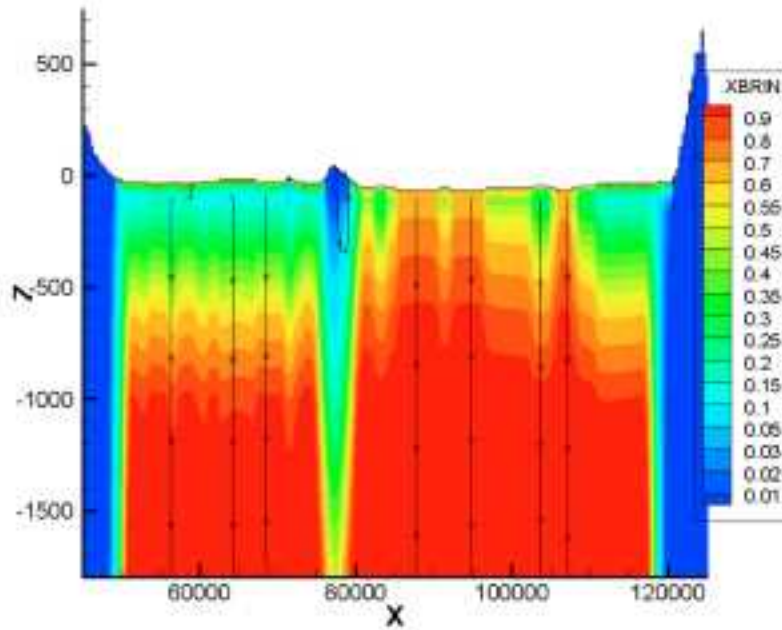


図 2.2.3.3-3 低透水ケース（透水係数 1.0×10^{-11} m/s）における海水準 0m 時の塩分濃度分布と代表的流線。

それぞれのケースにおいて、海域下部の塩分濃度分布は海底地形の影響を受けていることが見受けられる。これは、海水準低下時に上面からの淡水の侵入が発生する期間が長いため、海水準が上昇しても、海底面下で淡水が停留するためと考えられる。この解析断面においては、図中の左部分（北西方面）は、右部分（南東方面）と比較して水深が比較的浅く、陸化している期間が長いため、淡水の停留域が広く見られる。地形に起因する局地的な淡水の侵入および停留は、透水係数が高いほど顕著となり、透水係数が低いケースにおいては、海水準低下時における拡散の影響による、深部から上面への塩分濃度の漸減が見られる。

流線に着目すると、すべてのケースにおいて海水準上昇時の塩水の侵入と淡水残留部への流出が見られる。ただし、流線の流入・流出点は比較的近接し、局所的な地形の影響によって流動系が形成されている。また、低透水のケースにおいては、明瞭な流動系が見られず、流速は僅かに鉛直下向きではあるが、ほぼ停滞した状況であることが推測される。

陸域に関しては、今回のケースでは地下水面を地表に固定した飽和解析を行っているため、地形による流動が卓越し、塩分濃度はほぼ 0 となっている。

2.2.3.4 海水準低下時との比較

海水準変動の影響を評価するため、海水準が直近で最も低下した時期（約 17,000 年前）における基本ケースの塩分濃度分布、代表的流線を図 2.2.3.4-1 に示す。

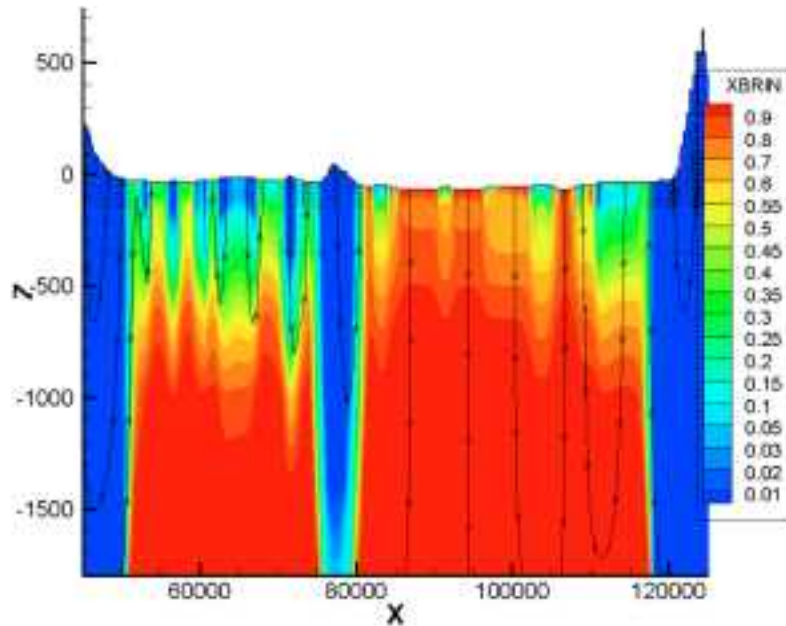


図 2.2.3.4-1 基本ケース (透水係数 1.0×10^{-10} m/s) における海水準最低下時の塩分濃度分布と代表的流線。

図 2.2.3.3-1 と比較して、塩分濃度分布に関しては大きな差が見られないが、特に北西部における流動系が比較的浅部までしか到達していない。一方、陸化の時期が短い南東部においては、流動がほぼ停滞している。この時期において涵養される水は淡水であるため、海水準低下時に淡水の流動系が形成されるまでに要する時間は、海水準上昇時に海水の侵入が発生するのに要する時間よりも長いことが推測される。

2.2.3.5 実測データとの比較

今回の解析は、あくまで予備的なものとして断面二次元飽和解析で実施したため、降水量の変化等は考慮されていないため、産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) における成果との比較はあくまで定性的なものに限られる。

産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) においては、「瀬戸内海西部の広島湾、伊予灘、安芸灘周辺の深層地下水は、最終氷期以降に浸透したと思われる若い海水の影響を強く受けていると考えられる。これらの多くは深度 1,000m 以上の深層地下水であり、深層まで若い海水が浸透していることが伺える。一方、瀬戸内海東部にあたる備後灘、播磨灘の深層地下水は、塩水成分の年代が最終氷期以降の若いものや非常に古いものが混在している。また近接する深層地下水どうしても年代差が大きいことから、瀬戸内海沿岸の花崗岩地域では亀裂ごとに異なる履歴を持った地下水が存在すると考えられる。瀬戸内海の西部と東部における塩水年代の分布の違いは陸域および海底地形の違いを反映しているかもしれない。瀬戸内海西部においては、氷期に伊予灘南部から豊後水道に伸びる海底谷に向けた広域の地下水流動の活発化が考えられる。その結果、広島湾、伊予灘北方に浸透した海水は淡水と置き換わるため、塩水成分の年代は最終氷期以降を示すと考えられる。」とされている。

今回の解析断面はほぼ広島湾から松山に相当する断面であり、最終氷期以降の若い海水が深部まで流入している領域に相当する。図 2.2.3.3-1 あるいは図 2.2.3.3-2 の塩分濃度分布および流線から、最終氷期以降の新しい海水の循環が見られること、局所的に淡水が停留している領域が存在することから、全体的な傾向は調和的と考えられるが、本モデルでは陸域から汀線までの淡水の流動が支配的となり、海域を含む領域における地下水流動が限定的なものとなっている可能性がある。

【まとめと今後の課題】

まず、地質学的エビデンスとして過去の海面変化が現在の地下水系にどのような影響を与えているのか検討するため、放射性塩素による塩水年代測定と⁴Heによる地下水平均滞留時間を組み合わせた手法(1.1章)を瀬戸内海沿岸部の深層地下水に適用し、塩水と淡水の年代値の分布を明らかにした。その結果、氷期における深層地下水流動は、地下水のポテンシャルが増加するため、現在よりも活発であったと考えられ、地下水系に対する海面変化の影響は、地形条件によって空間的に変化することが示唆された。地形条件は、地下水流動系が海水準変動に従ってどのように変化するかを規定するため、内海や内湾の周辺域において変化が大きいと考えられる。産業技術総合研究所深部地質環境研究コア(2013)で既往データをまとめた瀬戸内海地域を対象として、予察的な、海水準変動を考慮した断面二次元解析を実施し、透水係数の変化によるケーススタディを実施するとともに、実測データとの定性的な比較を実施した。その結果、

- ・ 塩分濃度は海水準低下時の影響を比較的大きく受けている。その影響は陸化している期間が長い領域の方が大きい。
- ・ 透水係数の大小により、淡水の侵入深度が異なる。ただし、一定以下の透水係数においては、淡水侵入よりも拡散による濃度勾配が支配的となる。
- ・ 現在の海水準が高い状況においては、ほぼ塩水が鉛直下方に流動し、淡水残留域に流出している。
- ・ 海水準低下時においては、陸化している期間に応じて、海底地形に支配される淡水の浅い流動系が形成される。
- ・ 既往データで見られる年代の新しい海水の侵入は、海水準上昇時の流動方向と調和的である。

今回の解析は単純化したモデルであり、特に花崗岩地域においては、主要な流動経路となる亀裂の密度、走向傾斜による水理的な異方性を考慮した解析、海水準と降雨量の関係(例えば、松末ほか、2000)等を用いた解析が必要となる。また、涵養域の面積等を考慮した解析を実施するためには、三次元解析が有効と考えられる。

【引用文献】

- Andrews, J. N., Edmunds, W. M., Smedley, P. L., Fontes, J. C., Fifield, L. K. and Allan, G. L. (1994) ³⁶Cl in groundwater as a paleoclimatic indicator - the east midlands triassic sandstone aquifer (UK). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 122, no. 1-2, 159-171.
- de Marsily, G. (1986) *Quantitative Hydrogeology*. Academic Press, 434 p.:
- Finsterle, S. A. (2007) *iTOUGH2 User's Guide*. Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Fontes, J. C. and Andrews, J. N. (1994) Accelerator mass-spectrometry in hydrology. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B*, 92, no. 1-4, 367-375.
- 日野幹雄・太田猛彦・砂田憲吾・渡辺邦夫 (1989) 洪水の数値予報〈その第一歩〉. 森北出版, 252 p.:
- 核燃料サイクル開発機構 (1999) わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次とりまとめ—.
- Karasaki, K., Ito, K., Wu, Y. S., Shimo, M., Sawada, A., Maekawa, K. and Hatanaka, K. (2011) Uncertainty reduction of hydrologic models using data from surface-based investigation. *J Hydrol*, 403, no. 1-2, 49-57.
- 小嶋尚・野上道男・岩田修二 (1974) ひがし北海道の化石周水河現象とその古気候学的意義. *第四紀研究*, 12, no. 4, 177-190.
- 松末和之・藤原治・末吉哲雄 (2000) 日本列島における最終氷期最寒冷期の気候. *サイクル機構技報*, 6, 93-103.

- 森川徳敏・戸崎裕貴 (2013) 非常に古い地下水年代測定のための日本列島の帯水層岩石を対象にしたヘリウム同位体生成速度および放射性塩素同位体放射平衡値データ集. 地質調査総合センター研究資料集, 582.
- Naish, T. R. and Wilson, G. S. (2009) Constraints on the amplitude of Mid-Pliocene (3.6-2.4 Ma) eustatic sea-level fluctuations from the New Zealand shallow-marine sediment record. *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 367, no. 1886, 169-187.
- Nakada, M., Yonekura, N. and Lambeck, K. (1991) Late Pleistocene and Holocene sea-level changes in Japan: Implications for tectonic histories and mantle rheology. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, 85, no. 1-2, 107-122.
- 野上道男 (2011) 地形発達シミュレーションの枠組みと実行例. *地学雑誌*, 120, 486-501.
- Phillips, F. M. (2013) Chlorine-36 dating of old groundwater. In *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*, Isotope Methods for Dating Old Groundwater: Vienna, IAEA, 125-152.
- Pruess, K., Oldenburg, C. and Moridis, G. (2011) TOUGH2 User's Guide, Version 2. Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Rohling, E. J., Grant, K., Bolshaw, M., Roberts, A. P., Siddall, M., Hemleben, C. and Kucera, M. (2009) Antarctic temperature and global sea level closely coupled over the past five glacial cycles. *Nat. Geosci.*, 2, no. 7, 500-504.
- Sanford, W. (2002) Recharge and groundwater models: an overview. *Hydrogeol J*, 10, no. 1, 110-120.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2011) 地質処分に係る地質情報データの整備：平成22年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2012) 地質処分に係る地質情報データの整備：平成23年度事業報告書.
- 産業技術総合研究所深部地質環境研究コア (2013) 地質処分に係る地質情報データの整備：平成24年度事業報告書.
- 竹田幹郎・間中光雄・平塚剛・三好悟・徳永朋祥・伊藤一誠 (2013) 堆積岩地域における化学的浸透現象の地下水流動への影響 *地学雑誌*, 122, 192-213.
- Tosaki, Y., Tase, N., Kondoh, A., Sasa, K., Takahashi, T. and Nagashima, Y. (2011) Distribution of ^{36}Cl in the Yoro River Basin, Central Japan, and Its Relation to the Residence Time of the Regional Groundwater Flow System. *Water*, 3, no. 1, 64-78.
- Tosaki, Y., Tase, N., Sasa, K., Takahashi, T. and Nagashima, Y. (2012) Measurement of the ^{36}Cl deposition flux in central Japan: natural background levels and seasonal variability. *J. Environ. Radioact.*, 106, 73-80.
- 山中勤・三谷克之輔・小野寺真一・開発一郎 (2005) 瀬戸内圏の貧栄養牧草地における水・熱・物質収支. *地理学評論*, 78, 113-125.