

【小特集】



東濃地域における地下水の地球化学的研究 —地下水の地球化学特性と水質形成機構—

岩月 輝希 濱 克宏 吉田 英一

東濃地科学センター

資料番号: 102-5

Geochemical Investigation of Groundwater in the Tono
Area, Japan

— Chemical Characteristics and Groundwater Evolution —

Teruki IWATSUKI Katsuhiko HAMA Hidekazu YOSHIDA
Tono Geoscience Center

岐阜県東濃地域に分布する新第三紀堆積岩類および白亜紀後期の結晶質岩中の地下水を対象として、深部地下水の水質形成機構に関する調査研究を行った結果、以下のことが明らかになった。堆積岩中の地下水の水質は、主に方解石の溶解反応と地下水-粘土鉱物間のイオン交換反応により形成され、これらの反応は平衡状態に達している。土岐花崗岩の岩相は、未変質帯、緑色変質帯を伴う割れ目変質帯、白色変質帯を伴う割れ目変質帯に分類される。未変質帯、緑色変質帯を伴う割れ目変質帯で採水を行った結果、花崗岩中の地下水は Na^+ 、 HCO_3^- に富む水質、あるいは Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 HCO_3^- に富む水質であり、これらの水質は斜長石や鉄鉱物等と地下水の水-岩石反応で形成されている。また、深度186m地点の緑色変質帯を伴う割れ目変質帯中の地下水からトリチウムが検出されることから、少なくともこの深度まで地表から酸化性の地表水が浸透しているものと推察される。

Geochemical investigations form an important part of the R&D program at the Tono study site, central Japan. Detailed geological structure and groundwater chemistry have been studied to understand the geochemical environment in the sedimentary and crystalline rocks distributed in this area.

The chemical evolution of the groundwater in the sedimentary rocks is characterized with the variation in Na^+ , Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations, and ion exchange and dissolution of calcite are dominant reactions in the evolution of groundwater. Geological investigation shows that a fracture system of crystalline rock can be classified into: intact zone, moderately fractured zone and intensely fractured zone, according to the frequency and the width of fractures and fractured zones. The groundwater in the intact and fractured zones of crystalline rock are characterized by Na^+ - Ca^{2+} - HCO_3^- or Na^+ - HCO_3^- dominated water, and Na^+ - Ca^{2+} - Fe^{2+} - HCO_3^- dominated water. The chemical evolution of groundwater is, generally, controlled by water-rock interaction between plagioclase, iron minerals and groundwater. The groundwater at depth of G.L.-186m in the crystalline rock at the Tono area is characterized by the mixture between the oxidized surface water and the reduced groundwater. The investigation based on correlation between geological structures and groundwater chemistry can be applied to understand the geochemical environment in deep crystalline rock, and will support the development of a realistic hydrogeochemical model.

キーワード

地下水、堆積岩、花崗岩、地質構造、水質形成機構、地球化学的環境、水理地球化学モデル
Groundwater, Geochemical Environment, Groundwater Evolution, Geological Structure, Fractured Zone, Hydrogeochemical Model.

1. はじめに

岐阜県東濃地域には、新第三紀堆積岩と白亜紀後期の花崗岩が分布している。東濃地科学センターでは地層科学研究の一環として、これらの堆

積岩および花崗岩を対象に、地下水の地球化学特性調査手法を確立することおよび地下水の地球化学特性とその分布を把握することを目的として、以下の調査研究を行っている。

- ① 深度1000mまでの地下水の地球化学特性調査手法の開発
- ② 地下水の物理化学パラメータ値、溶存化学成分、溶存ガス、各種同位体、微生物およびコロイド/有機物の種類、成分等に関するデータセットの作成
- ③ 深部地下水の水質形成機構に関する研究
- ④ 地下水の年代推定法に関する研究
- ⑤ 地下水の酸化還元電位に関する研究

本報告では、これらの調査研究を基にこれまで実施してきた堆積岩中の地下水の水質形成モデルの妥当性評価、ならびに花崗岩における深部地下水と岩石の地球化学反応プロセスについて行った予察的な検討の結果について述べる。

2. 研究方法

堆積岩と花崗岩では、地下水の流動経路や鉱物組成の違いのために、その水質形成機構が異なる可能性がある。堆積岩中の地下水は、表層水が均質な地質媒体中を浸透していく過程で堆積岩の構成鉱物と水-鉱物反応をした結果、その水質が形成されていると推測され、以下のような実験・観察・理論的解析を組み合わせた調査・解析が有効である。(1)実際の地下水と岩石試料を用いた水-岩石(鉱物)反応実験により、主要な水-岩石(鉱物)反応を明らかにする、(2)各種同位体の分析により地下水中の溶存成分の起源を明らかにする、(3)地層中の鉱物の表面構造を観察することにより実際に起こっている水-鉱物反応を推定する、(4)熱力学的計算に基づいて水-鉱物反応が平衡状態に達しているかどうかを確認する。

花崗岩中の地下水については、その流動経路が主に割れ目系と推測されるため、上記調査に加えて花崗岩の地質構造調査(割れ目帯等の把握)を行った。

2.1 堆積岩中の地下水に対する研究手法

堆積岩については、東濃鉱山周辺の300m×300m×深度200mの領域を対象とした調査により、地下水の水質が表層部のSi、Na⁺、Ca²⁺、HCO₃⁻イオンに富む水質から深度に伴いNa⁺、HCO₃⁻イオンに富む水質に変化すること、Si、Na⁺、Ca²⁺、HCO₃⁻イオン以外の溶存成分には、顕著な濃度変化が見られないことが明らかになっている(図1)^{1,2)}。この水質形成機構を明らかにするために以下の調査を行った。

(1) 地下水-岩石(鉱物)反応試験

堆積岩試料と地下水試料を用いて、地下水-岩

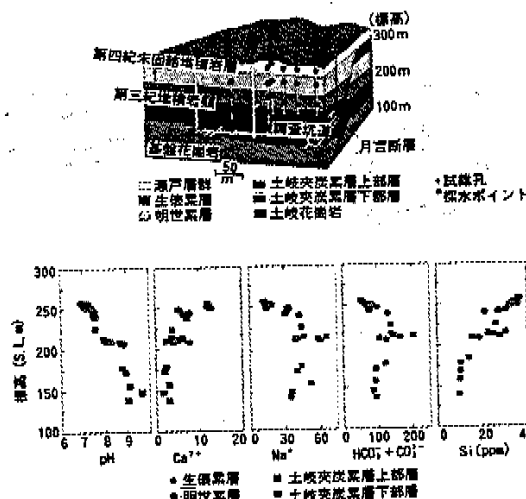


図1 堆積岩における調査領域と地下水組成の深度分布

石(鉱物)反応プロセスを把握するためのバッチ式水-岩石(鉱物)反応試験を行った。なお、堆積岩下部の地下水の水質は、堆積岩上部の地下水と堆積岩下部の岩石試料の反応により形成されていると推測されるため、実験には堆積岩上部の地下水と堆積岩下部の岩石試料を用いた。岩石試料は主に粘土鉱物から構成されていた。実験概要を図2に示す。

(2) 炭素同位体を用いた解析

地下水中のHCO₃⁻イオンの起源を明らかにするため、質量分析計により地下水中のHCO₃⁻イオンとその起源となり得る堆積岩中の方解石(CaCO₃)、有機物等の炭素同位体比(¹³C/¹²C)の測定を行った。

(3) 走査型電子顕微鏡(SEM)による微視的観察

地下水-鉱物反応に関与している鉱物を明らかにするために、走査型電子顕微鏡により、構成鉱物の表面の溶解・沈殿の形跡を観察した。

(4) 地球化学計算コード(PHREEQE)を用いた解析

地球化学計算プログラムを用いて化学平衡論に基づいて堆積岩の構成鉱物の地下水に対する飽和指数(=log IAP-log K; IAP=イオン強度、K=平衡

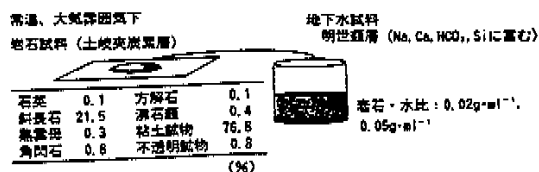


図2 水-岩石反応試験条件

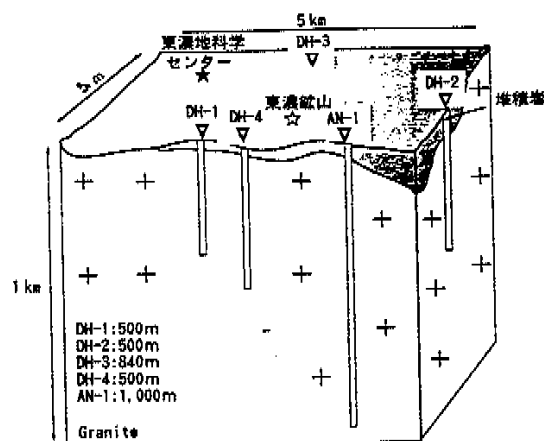


図3 深部花崗岩の地球化学特性調査領域

定数)を計算し、各々の鉱物の地下水-鉱物反応が未飽和状態、飽和平衡状態、過飽和状態のいずれの状態にあるかを推定した。

2.2 花崗岩中の地下水に対する研究手法

花崗岩については、東濃地域に分布する土岐花崗岩(5km×5km×深度1,000m領域;図3)を対象に以下の調査を行った。

(1) コア観察

各試錐孔から得られた岩石試料を用いて、岩相、強度、割れ目傾度、変質状態、割れ目充填鉱物等に注目したコアスケッチ、化学分析および光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡による鉱物同定を行った。

(2) 地下水の採水、分析

原位置の水圧や還元雰囲気を維持したまま地下水を採取できるパッカー式地下水サンプラーとMP(多区間間隙水圧モニタリング)システムを用いて深度186m地点、深度839m地点の地下水を採取した。それぞれの地点の試料について、pHや電気伝導度等の物理化学パラメータの測定、溶存化学成分の分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 堆積岩中の地下水の水質形成メカニズムとモデル化について

水-岩石反応試験を行った結果、地下水中の Na^+ イオンが増加するとともに Ca^{2+} イオンが減少し、 Na^+ イオンの増加量と Ca^{2+} イオンの減少量は当量的にほぼ等しくなるという結果が得られた(図4)。イオン交換反応時には二価の陽イオンが溶液から固相に、一価の陽イオンが固相から

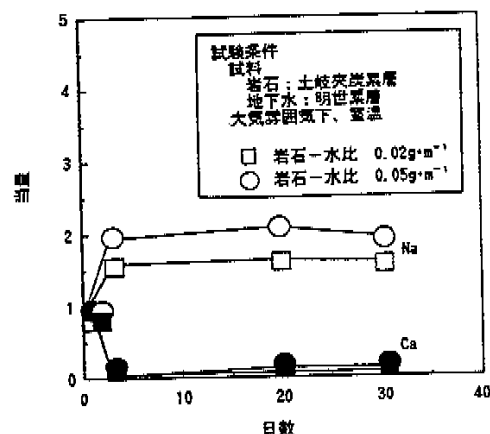


図4 水-岩石反応試験結果

溶液に移動し、反応が数時間以内に平衡状態に達することが明らかになっていることから³⁾、地下水中の Na^+ イオンの増加、 Ca^{2+} イオンの減少は、イオン交換反応に起因し、この反応は平衡状態に達していると推察される。東濃地域の試料を用いた水-岩石反応試験は人形峠事業所環境資源開発部において数多く行われており、イオン交換反応により Na^+ イオン濃度、 Ca^{2+} イオン濃度が変化するという結果が得られている^{4,5)}。また、地下水中の HCO_3^- イオン濃度の増加については、 HCO_3^- イオンの炭素同位体比が、深度とともに方解石の炭素同位体比の値($-5 \pm 1.5\%$)に近づくことから(図5)、方解石が地下水中の HCO_3^- イオンの主要な起源となっていると推測される。以上の結果から、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- イオン濃度の深度に伴う変化は主にイオン交換反応と方解石の溶解反応に起因することが示唆される。

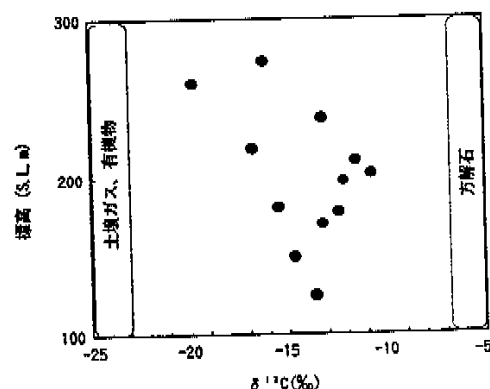


図5 地下水中の重炭酸の炭素同位体比

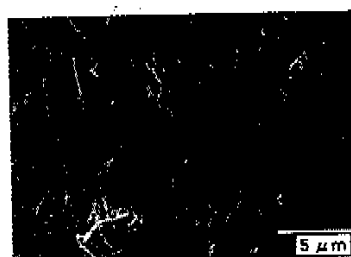
S.L. Brantley他⁶⁻⁹⁾の研究では実験系において各種鉱物と蒸留水を様々な環境条件下で反応させ、水-鉱物反応により生じると考えられる表面構造(エッチピット構造)を観察している。各層における試錐コア試料を走査型電子顕微鏡により観察した結果、各深度で石英や斜長石等の珪酸塩鉱物および方解石等の炭酸塩鉱物の表面にS.L. Brantley他で報告されたものと類似するエッチピット構造(図6)が観察された。標高200m以深では、方解石の溶解痕上に微小な方解石の結晶が再沈殿している形跡を観察された。これは、標高200m以深では方解石の溶解・沈殿反応が平衡状態にあることを示すものである¹⁰⁾。地球化学計算プログラム¹¹⁾により化学平衡論に基づいて、堆積岩の各構成鉱物の地下水に対する飽和指数を計算した結果、石英、方解石の溶解反応が各深度において飽和平衡状態(飽和指数: $-1 \sim +1$ と定

表1 堆積岩中の各鉱物の飽和指数 (Saturation Index)

標高	石英	アムサイト	アノサイト	カリ長石	黄鉄鉱	方解石	カオリナイト	Na-モノシロナイト	Ca-モノシロナイト
256.5 m	0.89	0.89	-0.38	3.17	-44.88	-1.25	3.41	3.75	33.28
248.5 m	0.89	1.26	-3.11	3.05	-51.29	-0.85	2.77	10.51	29.12
212.1 m	0.79	1.40	-3.43	2.91	-65.60	-0.19	1.18	0.94	18.66
180.8 m	-0.56	-2.54	-5.86	-0.98	-67.38	0.25	-0.29	-31.95	-14.11

(SI = $10 \lg \text{IAP} - 10 \lg K$, +は過飽和, -は未飽和を表す。|SI| > 1を飽和平衡状態とした。)

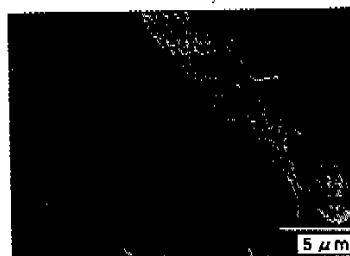
義)に達しており、その他の長石類や黄鉄鉱等の鉱物は地下水に対して未飽和あるいは過飽和の状態にあると計算された(表1)。エッチピット構造が観察され、かつ地下水に対して未飽和の状態にあると計算された鉱物は、今後さらに溶解を続け、地下水の水質に寄与する可能性がある。しかしながら、低温の地下水中では長石類等の珪酸塩鉱物の溶解速度は非常に遅いことが明らかになっ



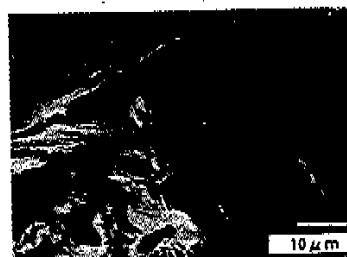
石英



斜長石



黄鉄鉱



カオリナイト



方解石



方解石 (標高200m以深では溶解痕と沈殿痕が共存している)

図6 走査型電子顕微鏡による鉱物の表面構造の観察(堆積岩)

ており⁸⁾、さらに Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- イオン濃度の変化を方解石の溶解反応とイオン交換反応では説明できることから、深度に伴う水質の変化には珪酸塩鉱物の溶解反応が、あまり寄与していないといえる。

以上の実験・観察・理論的解析の結果から、堆積岩中の地下水の水質形成メカニズムについて、

- 1) Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- イオンに富む水質から Na^+ 、 HCO_3^- イオンに富む水質への変化に寄与する主要な水-岩石反応として、方解石の溶解反応と地下水-粘土鉱物間のイオン交換反応が挙げられ、これらの反応は平衡状態に達しているというモデルが考えられる。
- 2) このモデルにより、深度に伴う Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- イオンの濃度の変化をほぼ定量的に説明できる(表2)¹²⁾。

3.2 花崗岩の地質構造と地下水の地球化学特性について

試錐コア観察の結果、表層から深度130m付近まで試錐コア中に鉄酸化鉱物が観察された。また、土岐花崗岩の岩相は割れ目頻度や変質状態などから、以下の3種類に分類され(図7、図8)、岩相が均一でないことが明らかになった。

1) 未変質帯:

灰白色～乳白色の岩相を示す。単一割れ目が1mに数本存在し、割れ目周辺部のみが弱変質している。

2) 緑色変質を伴う割れ目変質帯:

数m～数十mの厚さを持つ割れ目帯で、試錐コアが緑色の岩相を示す。斜長石等の構成鉱物が緑泥石化しており、全岩がハンマーで容易に割れる強度まで変質している。

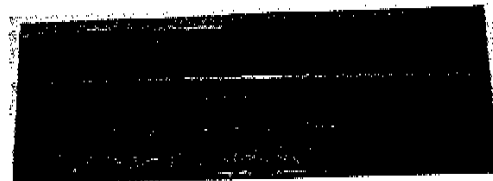
3) 白色変質を伴う割れ目変質帯:

数mの厚さを持つ割れ目帯で、試錐コア全体が白色を呈す。構成鉱物は主にカオリナイトや緑泥石等の粘土鉱物である。この割れ目変質帯では上下に破碎された岩相が観察されることから断層破碎帯の可能性も考えられる。

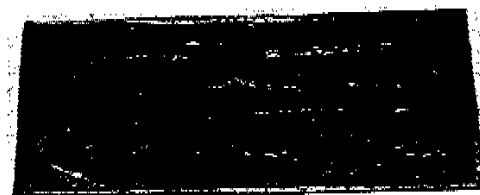
このうち、未変質帯の単一割れ目部と緑色変質



未変質帯 (DH-3 G.L.-139m)



緑色変質を伴う割れ目変質帯 (DH-3 G.L.-488m)



白色変質を伴う割れ目変質帯 (DH-3 G.L.-564m)

図7 試錐コア観察から分類された岩相

を伴う割れ目変質帯の2地点(図8)で地下水の採水、分析を行った。その結果、深度186m地点(緑色変質を伴う割れ目変質帯)は、 Na^+ 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- イオンに富んだ地下水組成であり、深度839m地点(未変質帯の単一割れ目部)は、 Na^+ 、 HCO_3^- イオンに富んだ地下水組成である。

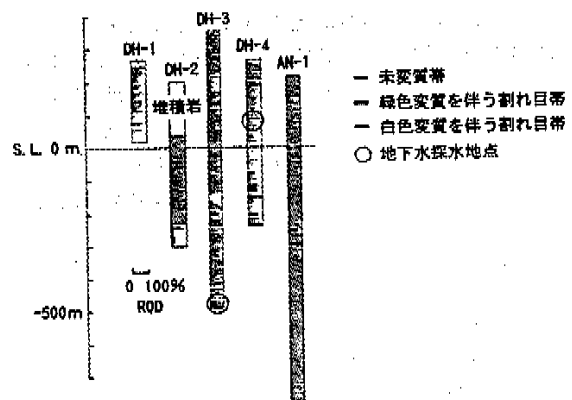


図8 各試錐孔における割れ目頻度分布 (RQDデータ)

表2 各深度における Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- イオン濃度

深度 (m)	Ca^{2+} (mM)	Na^+ (mM)	HCO_3^- (mM)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Calcite結晶の HCO_3^- の割合	Calcite結晶の Ca^{2+} の割合	Calciteの溶解と イオン交換反応に 由来する Na^+ (mM)
256.5m	0.3	0.6	1.1	-20.1	0.25	0.27	0.54
212.1m	0.2	1.4	1.7	-17.4	0.38	0.65	1.50
180.8m	0.2	3.2	2.1	-13.4	0.58	1.20	2.60

表3 花崗岩中の地下水の化学組成

サンプリング地点(単位)	表層水	DH-4	DH-3
深度 (G.L.-m)	0	185.5	839
pH	5.2	6.8	9.3
EC ($\mu S/cm$)	-	172	202
Si (ppm)	5.96	5.6	5.53
Ti (ppm)	<0.01	<0.01	<0.01
Al (ppm)	0.16	<0.02	<0.01
Fe ²⁺ (ppm)	-	9.34	<0.05
Fe ³⁺ (ppm)	-	<0.05	<0.05
ΣFe (ppm)	0.2	9.34	<0.02
Mn (ppm)	0.76	0.77	<0.01
Mg ²⁺ (ppm)	0.18	1.88	0.05
Ca ²⁺ (ppm)	1.04	17.6	3.72
Sr ²⁺ (ppm)	<0.01	0.11	0.03
Na ⁺ (ppm)	12.3	13.3	39.5
K ⁺ (ppm)	10.1	6.13	0.8
F ⁻ (ppm)	0.17	4.99	9.73
Cl ⁻ (ppm)	1.43	2.74	3.11
NO ₃ ⁻ (ppm)	<0.02	<0.02	<0.02
PO ₄ ³⁻ (ppm)	<0.02	<0.02	<0.02
Br ⁻ (ppm)	<0.02	0.08	0.04
NO ₂ ⁻ (ppm)	0.08	0.02	<0.02
SO ₄ ²⁻ (ppm)	1.37	0.09	6.21
CO ₃ ²⁻ (ppm)	<1	88.5	79.9
HCO ₃ ⁻ (ppm)	36.32	<0.05	<0.05
S ²⁻ (ppm)	-	-	14
TC (ppm)	47.03	-	13.5
IC (ppm)	8.421	-	0.5
TOC (ppm)	38.6	-	4.6
NPOC (ppm)	35.85	-	-
U (ppb)	-	-	-
δD	-	-52.5	-
$\delta O-18$	-	-8	-
Tritium	-	4.6	-

ことが認められた(表3)。また、深度186m地点では、トリチウムが検出され、トリチウムの半減期が十数年であることから、この地点の地下水が数十年以内に地表から供給された天水である可能性が示された。

それぞれの採水ポイントで、地下水の水質に寄与する水-鉱物反応を明らかにするため、走査型電子顕微鏡による微視的観察、地球化学計算プログラムによる鉱物の飽和指数を計算した結果、各採水地点の鉱物の表面に、図9に示される様な水-鉱物反応により生じるとされる構造(エッチピット構造)が観察された。また、両地点で石英、長石、雲母、方解石が地下水に対して飽和平衡状態にあり、斜長石、黄鉄鉱などが非平衡状態にあると計算された。Fe²⁺イオンに富んだ地下水組成を持つ深度186m地点では、黄鉄鉱の溶解痕が観察され、黄鉄鉱が未飽和の状態にあると計算された。しかしながら、黄鉄鉱の溶解に伴い地下水中に放出されるSO₄²⁻イオンの濃度が、地下水中に存在するFe²⁺イオンの濃度に比べて低いため、黄鉄鉱の溶解反応は地下水の水質形成に寄与していないと推測される。表層から深度130m付近までは試錐コア中に鉄酸化鉱物が観察され、深度186m地点には鉄酸化鉱物が存在しないことから、Fe²⁺に富む地下水の水質は、これらの鉄酸化鉱物の還元反応による可能性が高い。このため深度130m

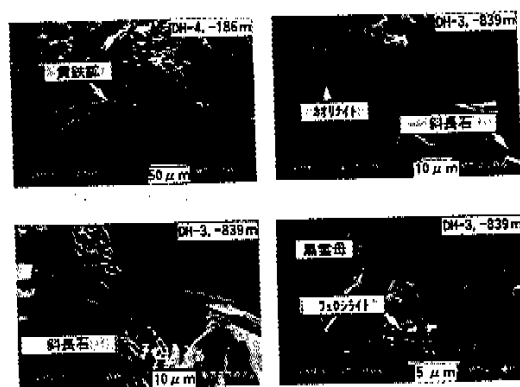


図9 走査型電子顕微鏡による鉱物の表面構造の観察(花崗岩)

付近から深度180mまでの間にFe³⁺/Fe²⁺の酸化還元境界があるものと推測される。また、深度839m地点では、斜長石等の珪酸塩鉱物の溶解反応が化学的平衡状態になく、カオリナイトやギブサイトといった鉱物が地下水に対して飽和平衡状態に達しており、斜長石等の非調和的溶解が水質の形成に寄与していると考えられる。

以上の結果から、土岐花崗岩中の地下水の地球化学特性は、割れ目変質帯の規模や変質状態により異なった特性を持ち、割れ目変質帯等の地質構造が地下水の地球化学特性を規制していることが明らかになった。これらの知見は、同一の岩種で構成されている花崗岩内においても、構成鉱物の量比の違いやそれらの鉱物の変質状態の違いにより、地下水の地球化学特性が異なる可能性を示唆するものである。

4. まとめと今後の課題

4.1 東濃鉱山周辺の堆積岩中の地下水の水質形成機構

観察・実験・化学平衡論に基づく解析により、表層のNa⁺、Ca²⁺、HCO₃⁻イオンに富んだ水質から、深度150m付近のNa⁺、HCO₃⁻イオンに富んだ水質への変化を、方解石の溶解反応とイオン交換反応ではほぼ定量的に説明でき、堆積岩中の地下水の水質形成機構を深度毎に化学平衡論により取り扱えることが示された。東濃地域の堆積岩のような均質媒体中の地下水の水質は、同様の調査手法により、その水質形成機構をモデル化できる可能性がある。

Si濃度の深度に伴う減少については、炭酸ガス濃度などの環境条件の違いを反映している可能性があり、今後、Si濃度の変化に寄与する反応

プロセスを明らかにし水質形成モデルに反映させることが課題である。

4.2 東濃地域の花崗岩の地質構造と地下水の地球化学特性

土岐花崗岩の岩相は、未変質帯、緑色変質を伴う割れ目変質帯、白色変質を伴う割れ目変質帯に分類される。また、少なくとも深度186m地点まで、地表から酸化性の表層水が直接的に浸透している。花崗岩中の地下水の水質は、主に斜長石や鉄鉱物との水-岩石反応により形成されている。

深部結晶質岩の地球化学的環境は、その岩相や地質構造に大きく依存しており、その調査においては、地質構造と地下水の地球化学特性を3次元的に把握していく手法が有効である¹³⁾。

今後、同様の岩相、鉱物組成を持つ地点において、地下水の地球化学特性を把握し、岩相や地質構造と地下水の地球化学特性の関係を把握するとともに、割れ目帯等の地質構造と地下水の地球化学特性について、分布とその規模を明らかにしていく必要がある。

参考文献

- 1) 動燃事業団：“高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度”，PNC TN141092-081，(1992)。

- 2) Y. Yusa, K. Ishimaru, et al.: "Geological and geochemical indicators of paleohydrogeology in Tono uranium deposits, Japan", *Proc. NEA Workshop*, pp117-146, (1992).
- 3) A.E. Clark, J.S. Herman: "The chemical influence of clay minerals on groundwater composition in a lithologically heterogeneous carbonate aquifer", *Water-rock Interaction* edited by Y.K. Kharaka and A.S. Maest, pp779-782, (1992).
- 4) 佐藤和彦, 小坂邦夫, 他: "花崗岩類の地下水経路における鉱物-水反応の実験的評価", *Proceedings of the 2nd Symposium on Geo-Environments*, pp157-162, (1992).
- 5) 佐藤和彦, 竹内章, 他: "花崗岩類の地下水経路における鉱物-水反応の実験的評価II", *Proceedings of the 3rd Symposium on Geo-Environments and Geo-technics*, pp59-64, (1993).
- 6) S.L. Brantley, S.R. Crane, et al.: "Dissolution at dislocation etch pits in quartz", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, pp2349-2361, (1986).
- 7) J.D. Rasmussen, H.L. Barnes: "The kinetics of silica-water reactions", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, pp1683-1689, (1980).
- 8) G.R. Holden, R.A. Berner: "Mechanism of fold spere weathering", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp1161-1171, (1979).
- 9) L. Chou, R.M. Garrels, R. Wollast: "Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals", *Chemical Geology*, 78, pp269-282 (1989).
- 10) 岩月輝希, 瀬尾俊弘, 他: "東濃地域における地下水の地球化学的研究", 日本地球化学会1995年会議要旨集 p 94, (1995).
- 11) D.L. Parkhurst, D.C. Thorstenson et al.: "PHREEQE-A computer program for geochemical calculations", *U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations*, (1980).
- 12) T. Iwatsuki, K. Sato, et al.: "Hydrogeochemical Investigation of Groundwater in the Tono Area, Japan", *Proc. of the 18th International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, 357, pp1251-1257 (1994).
- 13) T. Iwatsuki, H. Yoshida: "Water-rock interaction analysis in relation to geological structure in deep crystalline rock at the Tono area, Japan", *Chemical Containment of Wastes in the Geosphere*, (1996).