深部地下水における酸化還元電位の不確かさ評価： 北海道・幌延地域を事例として

望月陽人*・笹本 広*・女澤徹也*,**・宮川和也*

Evaluation of uncertainty of redox potential in deep groundwater: A case study in the Horonobe area, Hokkaido

Akihito MOCHIZUKI*, Hiroshi SASAMOTO*,
Tetsuya MEZAWA*,** and Kazuya MIYAKAWA*

Abstract

Redox potential of deep groundwater in the Horonobe area, Hokkaido, was measured, and uncertainty of the measurement and thermodynamic interpretation was evaluated. The redox potential of groundwater obtained using monitoring units in the Underground Research Laboratory ranged between -250 and -100 mV, and the effect of the excavation of drifts on the redox potential is considered to be small in spite of its temporal variation. The redox potential is controlled by the reaction of chemical pairs of $\text{SO}_4^{2-}/\text{FeS}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ and $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{CH}_4(\text{aq})$. The comparison between the equilibrium potential for these reactions and the measured redox potentials suggests that ± 50 mV of uncertainty for the measurement of the redox potential is appropriate.

Key Words: Groundwater, redox potential, uncertainty, Horonobe, Underground Research Laboratory

要 旨

北海道・幌延地域の深部地下水における酸化還元電位の測定値を整理し、その測定および熱力学的解釈における不確かさの評価方法を検討した。地下研究施設の坑道より掘削されたボーリング孔を利用して測定された地下水の酸化還元電位はおおむね $-250 \sim -100$ mVの範囲にあり、経時変化を示すものの、坑道掘削による影響は直接的には及んでいないことが示唆された。地下水の酸化還元状態は $\text{SO}_4^{2-}/\text{FeS}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ および $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{CH}_4(\text{aq})$ の酸化還元反応に支配されており、その平衡電位との比較から、Eh測定値の不確かさを ± 50 mVと設定することが適切であると考えられた。

キーワード： 地下水, 酸化還元電位, 不確かさ, 幌延地域, 地下研究施設

* 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 (〒098-3224 北海道天塩郡幌延町字北進432-2 幌延深地層研究センター)
Japan Atomic Energy Agency

** 現所属：株式会社ダイヤコンサルタント (〒001-0010 北海道札幌市北区北10条西2丁目13-2 北海道支社)
Present affiliation: Dia Consultants

1. はじめに

地下水の酸化還元状態は、地下環境中での元素の挙動や物質循環に影響を与える重要なパラメータである。その評価にあたっては、電極を用いて地下水の酸化還元電位を測定する方法が一般的である。しかし、酸化還元に鋭敏な化学種のすべてが酸化還元電位の測定値に対して平衡状態にあるわけではなく、一部の酸化還元反応のみに関して平衡状態であったり、酸化還元反応について非平衡の状態であったりすることが多い（たとえば、Lindberg and Runnells, 1984; Christensen et al., 2000; Stefánsson et al., 2005）。このため、酸化還元状態の評価では、複数の酸化還元反応について化学種濃度に基づく熱力学的平衡電位を算出し、電極による測定値との比較に基づいて解釈する必要がある。

Bath and Hermansson (2006) は、スウェーデンの深部地下水に対して、酸化還元電位の測定値と化学種濃度に基づく計算値とを比較し、測定値の不確かさを議論した。すなわち、地下水中の化学種濃度を基に想定される主要な酸化還元反応の平衡電位を求め、実際の酸化還元電位がそれら平衡電位の範囲内で変動すると仮定した場合に、測定値が取りうる範囲を提示した。このように、酸化還元電位の測定値が示しうる変動幅や不確かさを評価することは、高レベル放射性廃棄物の地層処分研究においても重要である。地下水の酸化還元状態は、酸化還元に鋭敏な放射性核種の溶解度やオーバーバック（高レベル放射性廃棄物を格納する金属製容器）の腐食速度などに影響を与え、地層処分研究において考慮すべき重要な地球化学特性の一つである（たとえば、核燃料サイクル開発機構, 1999）。

日本原子力研究開発機構は、北海道幌延町において、堆積岩を対象とした深地層の科学研究および地層処分技術の信頼性向上のための調査研究開発を実施している（幌延深地層研究計画；以下、研究計画）。研究計画は、全体を三つの段階に分けて進められている。第1段階は地上からの調査研究段階であり、坑道掘削前の深部地質環境を地上から把握するための調査・評価技術が整備された（太田ほか, 2007）。地下水の地球化学環

境に関しては、地上からのボーリング孔を利用した物理化学パラメータ（pH, 酸化還元電位）の観測や地下水の採取・分析、地上への揚水に伴う物理化学パラメータ変化の補正方法の検討などが行われた（Hama et al., 2007; 岩月ほか, 2009a, 2009b; Sasamoto et al., 2011）。しかし、揚水可能量の制約やボーリング掘削水の残存などの問題から、得られるデータの品質は相対的に低くならざるを得ない。第2段階は坑道掘削（地下施設建設）時の調査研究段階であり、地下研究施設（Underground Research Laboratory, URL）の建設、第1段階の調査結果の妥当性評価および坑道掘削に伴う地質環境の変化に関する研究が行われている。第3段階は地下研究施設での調査研究段階であり、建設された地下研究施設を利用して、原位置での地質環境調査や地層処分研究開発が実施されている。これら両段階では、地下研究施設の調査坑道壁面より掘削されたボーリング孔を利用して地下水の物理化学パラメータが観測されており、第1段階の調査結果の補完やその妥当性評価に堪える高品質なデータが取得可能である。これまでに、酸化還元電位の経時変化や支配反応が議論されているが（南條ほか, 2012; 天野ほか, 2012a; 女澤ほか, 2016, 2018）、測定値が有する不確かさに関する評価は行われていない。

本研究では、酸化還元電位の測定値および熱力学的平衡に基づく計算値それぞれが有する不確かさについて検討し、地下水の酸化還元状態に関する不確かさの評価を試みた。はじめに、国内外の地下深部における地球化学環境を整理し、地下水の酸化還元状態を支配していると考えられる主要反応、およびそれら反応の平衡電位の計算値と酸化還元電位の実測値との差を概括する。次に、深部地下水の物理化学パラメータが長期にわたって観測されている幌延地域を事例とし、酸化還元電位の測定およびその熱力学的解釈に含まれる不確かさを考慮した解析を行う。さらに、酸化還元に鋭敏な元素としてウランを取り上げ、幌延地域の地下環境中に溶存するウラン二次鉱物の飽和指数の評価において、算出した酸化還元電位の不確かさが与える影響を検討する。

2. 深部地下水の地球化学環境の概括

表1に、国内外の堆積岩および結晶質岩地域における深部地下水の地球化学環境をまとめた。pHは、堆積岩で6~9、結晶質岩で7~10の範囲にある。標準水素電極に対する酸化還元電位(Eh)の測定値は、オルキルト(フィンランド)の一部を除いて-400~-30 mVの負の値を示す。堆積岩地域の一部では、原位置地下水の化学組成を模擬して人工的に調製した水をボーリング孔内に循環させた後に、そのEhを測定している(Wersin et al., 2011)。これは、岩盤の透水性が極めて低く、Ehの測定に必要な十分量の原位置地下水が採取・循環できないことによると考えられる。

地下水の酸化還元状態については一般的に、地下水中の溶存成分濃度を基に主要な酸化還元反応の平衡電位を求め、Ehの測定値との差がもっとも小さいものを支配的な反応であると判断する。これに基づく、深部地下水における酸化還元状態の支配反応は鉄や硫黄の関与するものが多く、測定値と計算値との差はおおむね20~50 mVである。オルキルトでは、Ehの測定値と計算値とに大きな乖離が見られる。この理由として、酸化還元緩衝能を有する化学成分(HS⁻など)の濃度が低く、試料採取の過程でEhが上昇した可能性が指摘されている(Pitkänen et al., 2004)。また、同地域の地下水ではCH₄(aq)/CO₂(aq)の酸化還元対による反応も支配的と考えられているが(Pitkänen et al., 2004)、揚水に伴い地下水からこれら成分が遊離(脱ガス)し、地下水の酸化還元状態が原位置の状態から変化した可能性も考えられる。

3. 研究対象地域における地質環境の概要

幌延地域は、北海道北部の日本海側に広がる新第三系~第四系の堆積盆の東端に位置する。同地域には、下位より順に新第三系の増幌層、稚内層、声問層、新第三系~第四系の勇知層、第四系の更別層および更新世末~完新世の堆積物が分布する(図1)。このうち、地下研究施設の周辺に分布し、本研究で対象とする地層は、珪質泥岩か

らなる稚内層および珪藻質泥岩からなる声問層である。稚内層および声問層の代表的な構成鉱物は、いずれもシリカ鉱物(オパールCT/オパールA)、少量の石英・長石・粘土鉱物(カオリナイト、ス멕タイト、イライト、緑泥石)、黄鉄鉱、炭酸塩鉱物(シデライト、マグネサイト)であり、稚内層は主にオパールCTからなるのに対し、声問層はオパールCTを含まない(太田ほか, 2007)。

これら地層における地質現象(堆積・続成作用、隆起・沈降、侵食など)の変遷、およびそれらが地質環境特性に与えてきた影響は、以下のように整理される。声問・稚内両層は約13~2 Maの間に堆積し(柴田・棚井, 1982; 安江ほか, 2006; 石井ほか, 2008)、約1.3~1.0 Maの間に最大埋没した後、大曲断層(図1)および近傍の背斜構造の形成に伴って隆起に転じた(石井ほか, 2008)。この地殻変動およびそれに伴う侵食により、稚内層の深度約400 m以浅には高い透水性を示す多数の小断層が形成された(Ishii et al., 2010)。一方、稚内層の深度約400 m以深や声問層には、このような高透水性構造は認められない。以上のことから、両層の水理地質特性は、次の三つの領域(サブシステム)に概略的に区分することができる(岩月ほか, 2009a)。

- サブシステム1: 低~中透水性(透水係数 K : 10^{-10} ~ 10^{-7} m/s)で、水理学的に多孔質として扱える声問層
- サブシステム2: 高透水性の地質構造(透水量係数 T : $>10^{-5}$ m²/s, K : 10^{-10} ~ 10^{-5} m/s)を有する、深度約400 m以浅の稚内層
- サブシステム3: 低~中透水性(K : 10^{-12} ~ 10^{-7} m/s)で深度約400 m以深に分布する稚内層

声問・稚内両層の地下水水質は、各層中の水の起源や水理地質特性の違いを反映してサブシステムごとに異なる(岩月ほか, 2009a)。両層はいずれも海成層であるため、堆積時の間隙水は主に当時の海水から構成されていたと推測される。サブシステム1および2においては、約1.3~1.0 Ma以降の隆起・侵食の間に地表から天水が浸透し、間隙水が洗い出されたため、塩濃度が相対的に低

表1 国内外の地下深部における地球化学特性一覧
Table 1 List of geochemical properties in deep underground

・堆積岩								
地域	地質	深度 (m)	地下水の 主要化学組成	pH	Eh 測定値 (mV)	Eh 計算値 (mV)	酸化還元状態の 支配反応	文献
幌延 (日本)	声間層 (珪藻質泥岩)	139~219	Na-Cl-HCO ₃	6.5~7.5	-228~195	-220~170	FeHCO ₃ ⁺ ・SO ₄ ²⁻ /FeS ₂	[14]
	椎内層 (珪質泥岩)	500~550	Na-Cl	6.3 ¹⁾	-96 ¹⁾	-110 ¹⁾	Fe ²⁺ ・SO ₄ ²⁻ /FeS ₂	[12]
		606~644		6.2 ¹⁾	-170 ¹⁾	-170 ¹⁾	FeCO ₃ ・SO ₄ ²⁻ /FeS	[11]
茂原 (日本)	大田代層 (粘土質岩)	500~1300	Na-Cl	7.74~7.94 ¹⁾	-73~34 ¹⁾	-50 ¹⁾	SO ₄ ²⁻ /HS ⁻	[3]
Mont Terri (Switzerland)	Opalinus Clay	280	Na-Cl	7.6	—	-200	Fe(III)・SO ₄ ²⁻ /FeS ₂	[6]
				7.0~7.5	-230	—	—	[8]
				7.1 ± 0.2	<-100	—	—	[9]
				6.8	-280~200 ²⁾	—	—	[13]
Mol (Belgium)	Boom Clay	223	Na-HCO ₃	8.20 ± 0.05	—	-240~220	FeCO ₃ and FeS ₂	[2]
				8.0	-310	—	CO ₂ and FeS ₂	[4]
Meuse/ Haute-Marne (France)	Callovo-Oxfordian Clay	430	Na-Cl-SO ₄	7.5 ± 0.2	-200 ± 20	-216 ³⁾	SO ₄ ²⁻ /HS ⁻³⁾	[10]
		475		7.2 ± 0.2	-200 ± 20			
Wellenberg (Switzerland)	Marl fracture	356	Na-HCO ₃	8.6	-360~310	-270	S ₂ O ₃ ²⁻ /HS ⁻	[1]
・結晶質岩								
地域	地質	深度 (m)	地下水の 主要化学組成	pH	Eh 測定値 (mV)	Eh 計算値 (mV)	酸化還元状態の 支配反応	文献
瑞浪 (日本)	土岐花崗岩	200	Na-(Ca)-Cl	8.6~9.3	-217~144	-220~120	Fe(OH) ₃ /Fe ²⁺	[16]
							Fe(OH) ₃ /FeCO ₃	
		300		8.2~8.7	-197~91	-180~80	Fe(OH) ₃ (am)/Fe ²⁺	
							Fe(OH) ₃ /FeCO ₃	
		400		8.3~8.6	-245~174	-250~125	Fe(OH) ₃ /Fe ²⁺	
							Fe ²⁺ ・SO ₄ ²⁻ /FeS ₂	
							Fe(OH) ₃ (s)/Fe ²⁺	
釜石 (日本)	栗橋花崗閃緑岩	700	Na-HCO ₃	9.0~9.8	-245	—	Fe(OH) ₃ (s)/Fe ²⁺	[15]
Several areas in Sweden	Granites and granitoids	100~1000	Na-Ca-Cl-HCO ₃	7.0~8.6 ¹⁾	-400~140 ¹⁾	-330~180	SO ₄ ²⁻ /S ²⁻	[7]
			Na-Ca-Cl-SO ₄				SO ₄ ²⁻ /FeS	
Olkiluoto (Finland)	Crystalline rocks (granite and gneiss)	65~149	Na-Ca-Cl-HCO ₃ (-SO ₄)	7.7~8.0 ¹⁾	-330~120 ¹⁾	-190 ± 11 (SO ₄ ²⁻ /HS ⁻)	Fe(III)/Fe ²⁺	[5]
							SO ₄ ²⁻ /HS ⁻	
		99~362	Na-Cl-SO ₄	7.0~8.0 ¹⁾	-250~28 ¹⁾	-200 ± 20 (SO ₄ ²⁻ /HS ⁻)	Fe(III)/Fe ²⁺	
							SO ₄ ²⁻ /HS ⁻	
		365~443	Na-Cl	8.1~8.3 ¹⁾	-390 ¹⁾	-250 ± 23 (SO ₄ ²⁻ /HS ⁻)	SO ₄ ²⁻ /HS ⁻ , FeS ₂	
						-300 ± 25 (CO ₂ /CH ₄)	CO ₂ /CH ₄	
		470~860	Ca-Na-Cl	7.0~8.7 ¹⁾	-152~50 ¹⁾	-250 ± 22 (SO ₄ ²⁻ /HS ⁻)	SO ₄ ²⁻ /HS ⁻	
						-290 ± 19 (CO ₂ /CH ₄)	CO ₂ /CH ₄	

¹⁾ 地上から掘削されたボーリング孔を利用して測定。これ以外のデータはすべて、地下研究施設より掘削されたボーリング孔を利用して測定。

²⁾ 地下水の組成を模擬して人工的に調製した水をボーリング孔内に循環させ、平衡状態に達した後の測定値。

³⁾ 化学成分の報告値をもとに著者計算。

文 献：[1] Degueldre et al. (1999), [2] Beaucaire et al. (2000), [3] Kamei et al. (2000), [4] Moors et al. (2002), [5] Pitkänen et al. (2004), [6] Fernández et al. (2007), [7] Auqué et al. (2008), [8] Bossart and Thury (2008), [9] Vinsot et al. (2008a), [10] Vinsot et al. (2008b), [11] 岩月ほか (2009a), [12] 岩月ほか (2009b), [13] Wersin et al. (2011), [14] 天野ほか (2012), [15] Sasamoto et al. (2012), [16] 岩月ほか (2013)

¹⁾ pH and Eh were measured using the borehole excavated from the ground surface. The values without this superscript were measured using the borehole from the gallery of the underground research laboratory.

²⁾ Eh of the artificial groundwater circulated within the borehole and reached equilibrium was measured.

³⁾ Eh was calculated by the authors based on the reported concentrations of chemical components.

References: [1] Degueldre et al. (1999), [2] Beaucaire et al. (2000), [3] Kamei et al. (2000), [4] Moors et al. (2002), [5] Pitkänen et al. (2004), [6] Fernández et al. (2007), [7] Auqué et al. (2008), [8] Bossart and Thury (2008), [9] Vinsot et al. (2008a), [10] Vinsot et al. (2008b), [11] Iwatsuki et al. (2009a), [12] Iwatsuki et al. (2009b), [13] Wersin et al. (2011), [14] Amano et al. (2012), [15] Sasamoto et al. (2012), [16] Iwatsuki et al. (2013)

い環境が形成されている。一方、サブシステム3では、堆積物の埋没過程におけるシリカ鉱物の脱水反応に伴い間隙水が希釈されたほか、水-鉍物反応、有機物の熟成反応、微生物活動に伴う生物化学反応などにより水質が変化しているものの、塩濃度は海水の1/3～1/2程度と相対的に高い。水素・酸素同位体比(寺本ほか, 2006)や天然の放射性塩素同位体(^{36}Cl)の分析結果(中田・長谷川, 2010)からも、サブシステム3はサブシステム1および2と比較して閉鎖的な水理地質環境にあることが示唆されている。

4. 方法

幌延の地下研究施設の調査坑道壁面より掘削されたボーリング孔を利用して、地下水中の化学成分の分析および物理化学パラメータの観測を行った。地下研究施設は2018年10月現在、鉛直方向に掘削された東立坑・西立坑・換気立坑の3本の立坑(それぞれ、掘削深度380 m, 365 m, 380 m)と、それらを水平方向に連結する深度140 m, 250 m, 350 mの調査坑道、および各種試験を実施するための試験坑道が建設されており(図2)、深度350 mまでについては第2段階の研究が終了している(佐藤ほか, 2017)。坑道壁面からのボーリング孔は、深度140 mおよび250 m調査坑道の

図1 幌延地域の地質図 (Ishii et al., 2010)

Fig. 1 Geological map in the Horonobe area (after Ishii et al., 2010)

大部分は声問層中に、深度250 m 調査坑道の一部および350 m 調査坑道では稚内層中に掘削されている。各孔には地下水モニタリング装置（南條ほか，2012；女澤ほか，2016）が設置されており，孔内には多連式のパッカーにより複数の観測区間が設けられている。各区間と孔外に設置されたフローセルとの間でポンプにより地下水を循環し，フローセルに挿入した耐圧性のプローブ（Ocean Seven, Idronaut 社製）により，被圧・嫌気状態での物理化学パラメータの観測を行った（南條ほか，2012；女澤ほか，2016）。酸化還元電位は白金電極，pH はガラス電極で測定した。

化学成分分析に供する地下水試料は，おおむね3ヶ月～1年に1回の頻度で採取された。 Na^+ ， K^+ ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， NH_4^+ ， Cl^- ， SO_4^{2-} ， NO_3^- は主としてイオンクロマトグラフ法（一部，原子

吸光光度法または ICP 発光分光分析法）で，Si，Total-Mn (T-Mn)，Total-Fe (T-Fe) は ICP 発光分光分析法で分析された。全無機炭素 (TIC) は燃烧酸-赤外線分析法で分析され， HCO_3^- および CO_3^{2-} は，TIC と pH から計算により求められた。 Fe^{2+} および S (-II) (HS^- ， S^{2-} など) は，酸化による化学状態の変化を最小限に抑えるため，試料採取後直ちに，吸光光度法式水質測定器 (DR2800式, HACH 社製) を用いて現場で分析した。分析方法の詳細は既報（天野ほか，2012b；笹本ほか，2015；宮川ほか，2017a）を参照されたい。

Ocean Seven を用いた物理化学パラメータの観測は，基本的に5分間隔でデータを収録し，1回の観測につき2～6週間継続した。取得された2～6週間の観測データそれぞれに対して，女澤

図2 (a) 地下研究施設の概要図，(b) 350 m 調査坑道におけるモニタリング地点の拡大図（いずれも，2018年10月現在）09-V250-M02 孔の丸で囲んだ部分は，本研究において議論の対象とした区間を表す。

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the URL, (b) enlarged figure of monitoring points at 350 m gallery (As of October 2018) The circle at borehole 09-V250-M02 means the zone focused on in this study.

ほか (2018) に準拠して代表的な観測値 (代表値) を決定した。すなわち、酸化還元電位については、5 時間の Eh の変動が ± 0.5 mV/h 以内にある状態が観測開始後初めて 50 時間継続した期間において、その平均値を代表値とした。pH については、Eh の代表値算出と同じ期間におけるデータの平均値を代表値とした。値の変動が大きいなどの理由により代表値が取得できない観測データは不採用とした。また本稿では、Eh について、観測前の検定値が標準液指示値の範囲を逸脱していた観測データ、値が系統的に 150～200 mV 程度低いと判断された 2 本のプローブを用いての観測データも除外した。さらに、得られた代表値に対して各区間でスミルノフ＝グラブス検定 ($p=0.05$) を実施し、外れ値と判定された観測データも除外した。各観測データの詳細については、女澤ほか (2018) の Appendix を参照されたい。

本研究では、比較的多数の物理化学パラメータ代表値が得られた区間として、深度 250 m 調査坑道に掘削された 09-V250-M02 孔 (以下、M02 孔と表記) の区間 1、深度 350 m 調査坑道に掘削された 13-350-C05 孔 (以下、C05 孔と表記) の区間 2、13-350-C06 孔 (以下、C06 孔と表記) の区間 1 および 13-350-C08 孔 (以下、C08 孔と表記) の区間 2 における観測結果について議論する。M02 孔は声間層と稚内層の境界付近に掘削されており、サブシステム 1 および 2 に対応する。深度 350 m 調査坑道の 3 孔はすべて稚内層中に掘削されており、サブシステム 2 に対応する。C05 孔および C06 孔は、試験坑道の掘削が周辺岩盤中の水圧・水質に与える影響の把握を目的として、それぞれ試験坑道 4 から 3.0 m、試験坑道 2 から 0.6 m の距離に掘削されたものである。また C08 孔は、試験坑道 4 で実施されている坑道の埋め戻しおよび再

表 2 観測対象としたボーリング孔の概要
Table 2 Specifications of borehole

09-V250-M02		
観測区間	ボーリング孔の孔口からの距離 (m)	区間長 (m)
#3	2.6–3.6	1.0
#2	4.6–5.6	1.0
#1	6.6–20.0	13.4
13-350-C05		
観測区間	ボーリング孔の孔口からの距離 (m)	区間長 (m)
#4	6.7–10.2	3.5
#3	11.2–24.2	13.0
#2	25.2–41.2	16.0
#1	42.2–52.0	9.8
13-350-C06		
観測区間	ボーリング孔の孔口からの距離 (m)	区間長 (m)
#4	5.0–9.0	4.0
#3	10.0–18.0	8.0
#2	19.0–28.0	9.0
#1	29.0–72.0	43.0
13-350-C08		
観測区間	ボーリング孔の孔口からの距離 (m)	区間長 (m)
#4	1.0–1.5	0.5
#3	2.5–4.0	1.5
#2	5.0–7.5	2.5
#1	8.5–16.0	7.5

冠水に伴う周辺岩盤中の水圧・水質変化の把握を目的として、同試験坑道の最奥部より水平方向に掘削されたものである。これら水平ボーリング孔の位置を図2に、概要を表2に示す。

5. 結果・考察

5.1 観測結果

調査坑道から掘削されたボーリング孔を利用して観測された物理化学パラメータ代表値の経時変化を図3に示す。深度250 m 調査坑道に掘削された09-V250-M02孔の区間1では、pHが7.1, Ehが $-197 \sim -175$ mVであった。深度350 m 調査坑道の3区間（C05孔の区間2, C06孔の区間1, C08孔の区間2）では、pHがおおむね6.5～7.0の範囲に分布し、Ehはそれぞれ $-268 \sim -99$ mV, $-257 \sim -8$ mV, $-249 \sim -178$ mVを示した。いずれの区間においても、pHとEhの変動に明瞭

な関係性は認められない。

調査坑道のボーリング孔より採取された地下水の化学成分濃度を表3に示す。地上からのボーリング孔を利用して揚水した地下水の分析結果（Hama et al., 2007）と同様に、相対的に浅部に位置する深度250 m 調査坑道のボーリング孔には比較的塩濃度の低いNa-Cl-HCO₃型の地下水が、深部に位置する深度350 m 調査坑道のボーリング孔には比較的塩濃度の高いNa-Cl型の地下水が分布していた。また、主要イオン濃度は毎回の測定で同程度の値を示しており、その時間変化が比較的小さいことがわかる。

いずれの区間においても、地下水中のSO₄²⁻濃度はおおむね定量下限（0.1 mg/L）未満であった（表3）。一方、ベルギーの堆積岩地域に建設された地下研究施設（HADES）では、坑道から約1 mの範囲に分布する地下水中のSO₄²⁻濃度が最大で約1 g/Lに及ぶことが報告されて

図3 地下研究施設のボーリング孔において観測された地下水の (a) pH および (b) Eh の経時変化

Fig. 3 Temporal variation in (a) pH and (b) Eh of groundwater observed in boreholes at the URL

いる (De Craen et al., 2008, 2011)。この SO_4^{2-} は、坑道掘削に伴い形成された割れ目に侵入した大気が、堆積岩が有するシーリング（割れ目の閉塞）作用（たとえば、Bernier et al., 2007）により岩盤内に捕捉され、 FeS_2 の酸化溶解反応が進行することで生成したと考えられている (De Craen et al., 2011)。岩石中の FeS_2 含有量は HADES・幌延とも同程度（1～5 %）である (De Craen et al., 2004; 平賀・石井, 2008)。また、第1段階で幌延地域の岩石コアから抽出された間隙水中の SO_4^{2-} 濃度は最大で15 g/L に及び、これは大気による酸化の影響を受けたためと考えられている (Hama et al., 2007; 太田ほか, 2007)。したがって、幌延でも岩石が大気と接触すれば、同様の酸化反応が進行し、地下水中の SO_4^{2-} 濃度は上昇すると予想される。しかし、

原位置地下水の SO_4^{2-} 濃度は HADES とは異なり極めて低いことから、幌延では坑道掘削直後の割れ目への大気の侵入 (De Craen et al., 2011) や坑道から岩盤への大気の拡散はほとんど生じていないと考えられる。

図4には、深度350 m 調査坑道の3区間における間隙水圧の経時変化(女澤ほか, 2017)を示す。試験坑道4の掘削およびその後の排水に伴い、C05孔の区間2における間隙水圧は2013～2016年の3年間で約1300 kPa、C08孔の区間2における間隙水圧は2014～2016年の2年間で約900 kPa 低下している。このような間隙水圧の低下が生じた場合には、地下水中に溶存する $\text{CO}_2(\text{aq})$ の脱ガスに伴う pH の上昇や、坑道から岩盤への大気の侵入に伴う Eh の上昇が生じる可能性がある (岩月ほか, 2009b; 天野ほか, 2012a)。しかし、本

表3 地下水の化学組成
Table 3 Chemical components in groundwater

09-V250-M02#1															
採取日	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	TIC (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	S(-II) (μg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	T-Mn (mg/L)	T-Fe (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Si (mg/L)
2011/2/15	2100	53	28	45	2300	450	2100	<0.1	1	76	0.1	<0.05	0.28	0.16	23
2011/12/6	1900	73	27	50	2000	—	2400	<0.1	3	86	<0.1	—	0.29	0.26	27
2012/11/7	2000	53	28	44	2200	460	2000	<0.1	2	76	<0.1	—	0.43	0.38	27
2013/1/21	2000	53	30	44	2100	440	2000	<0.1	—	76	<0.1	<0.05	0.25	—	26
2013/9/17	1900	51	26	43	2100	460	2000	<0.1	1	81	<0.1	<0.05	0.35	0.39	26
2013/12/17	2000	51	28	43	2000	470	2200	<0.1	5	76	<0.1	<0.05	0.36	0.21	26
2014/2/4	1900	51	26	41	2000	400	1900	<0.1	—	78	<0.1	<0.05	0.35	—	25
2014/10/9	1960	54	26	43	1950	470	2170	<0.1	—	60	<0.1	<0.05	0.47	0.41	25
2014/12/2	1940	46	26	43	2020	470	2210	<0.1	—	85	<0.1	<0.05	0.31	—	26
2015/10/27	1920	54	25	43	2120	480	2160	<0.1	—	87	<0.1	<0.05	0.33	0.30	26
2016/10/20	1960	55	25	42	1960	460	2080	<0.1	3	62	<0.1	<0.05	—	0.32	27
平均	1960 ± 60	54 ± 7	27 ± 2	44 ± 2	2070 ± 110	460 ± 20	2110 ± 140	<0.1	3 ± 2	77 ± 9	<0.1	<0.05	0.34 ± 0.07	0.30 ± 0.10	26 ± 1

13-350-C06#2															
採取日	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	TIC (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	S(-II) (μg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	T-Mn (mg/L)	T-Fe (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Si (mg/L)
2013/9/18	3400	68	57	80	4200	620	2600	<0.1	0.3	110	<0.1	<0.05	0.73	0.42	21
2013/12/16	3400	68	60	81	4100	580	2500	<0.1	2	110	<0.1	<0.05	0.71	0.66	22
2014/1/23	3500	68	56	81	4200	530	2400	<0.1	—	110	<0.1	<0.05	0.71	—	22
2014/10/9	3460	79	55	82	4170	660	2780	<0.1	6	81	1	<0.05	0.72	0.64	21
2014/12/1	3620	68	56	82	4540	640	2770	0.2	—	130	0.6	<0.05	0.69	—	22
2015/12/7	3500	74	56	80	4320	620	2710	<0.1	—	140	<0.1	<0.05	1.0	—	22
2016/10/24	3530	78	54	81	4270	640	2700	<0.1	1	90	0.6	<0.05	—	0.69	23
平均	3490 ± 80	72 ± 5	56 ± 2	90 ± 1	4260 ± 140	610 ± 40	2640 ± 140	<0.1	2 ± 3	110 ± 20	0.3	<0.05	0.76 ± 0.12	0.60 ± 0.12	22 ± 1

13-350-C06#1															
採取日	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	TIC (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	S(-II) (μg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	T-Mn (mg/L)	T-Fe (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Si (mg/L)
2013/9/18	3500	68	59	80	4400	580	2400	<0.1	23	110	<0.1	<0.05	0.77	0.32	21
2013/11/29	3500	68	61	85	4300	530	2200	<0.1	—	110	<0.1	<0.05	0.75	0.57	22
2014/1/23	3600	70	60	85	4400	510	2400	<0.1	—	120	0.5	<0.05	0.03	—	21
2014/10/9	3550	78	58	88	4410	600	2610	<0.1	7	83	0.3	<0.05	0.06	0.04	21
2014/12/1	3700	69	60	89	4560	570	2500	<0.1	—	130	0.7	<0.05	0.61	—	22
2015/10/28	3520	84	59	87	4320	610	2500	0.4	3	140	<0.1	<0.05	0.69	0.6	22
2016/10/24	3550	77	57	88	4510	590	2420	<0.1	0.3	94	0.6	<0.05	—	0.17	22
平均	3560 ± 70	74 ± 6	59 ± 1	86 ± 3	4410 ± 90	570 ± 40	2430 ± 130	<0.1	8 ± 10	110 ± 20	0.3	<0.05	0.49 ± 0.35	0.34 ± 0.24	22 ± 1

13-350-C08#2															
採取日	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	TIC (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	S(-II) (μg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	T-Mn (mg/L)	T-Fe (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Si (mg/L)
2014/2/12	3400	67	57	69	4200	550	2500	0.3	15	110	<0.1	<0.05	0.59	0.52	21
2014/10/16	3550	82	56	80	4130	640	2780	<0.1	7	130	0.6	<0.05	0.93	0.10	22
2014/12/1	3570	66	57	82	4360	620	2930	<0.1	—	130	0.6	<0.05	0.65	—	21
2015/10/28	3500	76	56	82	4270	620	2640	<0.1	3	130	<0.1	<0.05	0.85	0.79	22
2016/10/24	3470	80	54	81	4450	620	2550	<0.1	3	88	0.6	<0.05	—	0.86	22
平均	3500 ± 70	74 ± 8	56 ± 1	79 ± 6	4280 ± 130	610 ± 34	2680 ± 180	<0.1	7 ± 6	120 ± 20	0.4	<0.05	0.76 ± 0.16	0.57 ± 0.34	22 ± 1

研究の観測データにおいては、上述した間隙水圧の低下と関係するような物理化学パラメータの変化は認められない(図3)。以上のことから、坑道周辺の地下水における物理化学パラメータの測定値は経時変化を示すものの(図3)、地下水からの脱ガスや坑道からの大気への侵入・拡散などの坑道掘削の影響は、直接的には及んでいないと推

測される。これは、深度140 m 調査坑道より掘削されたボーリング孔を利用した観測結果(天野ほか, 2012a)とも調和的である。

5.2 pH-Eh ダイアグラム

地下水中の溶存イオン濃度(表3)および溶存ガス濃度(宮川ほか, 2017b; 表4)に基づい

図4 深度350m調査坑道のボーリング孔における間隙水圧の経時変化

間隙水圧の急激な低下は、採水やメンテナンスにより区間を開放したことによる影響である。また、13-350-C06#1で2015年に見られる2つのピークは、同区間近傍に地上から掘削されたボーリング孔の埋め戻しによる影響と考えられる。

Fig. 4 Temporal variation in pore water pressure observed in boreholes at 350 m gallery

A sharp decrease in the pore water pressure is due to water collection and/or maintenance of monitoring units. Two peaks observed in 13-350-C06#1 in 2015 are probably due to the backfilling of a borehole located near the zone.

表4 地下水中の溶存ガス分析値(宮川ほか, 2017b)

Table 4 Dissolved gas concentrations in groundwater (after Miyakawa et al., 2017b)

観測区間	方法	C _T (mM)	CH ₄ (aq)(mM)
09-V250-M02#1	真空バイアル	43.9±0.9	5.4±0.3
	封圧採水	53±4	6.71±0.02
	平均	48	6.1
13-350-C05#2	真空バイアル	60	14
13-350-C06#1	真空バイアル	49	0.49
		59.4±0.7	6.8±0.1
	封圧採水	60±1	6.78±0.05
	平均	56	4.7
13-350-C08#2	真空バイアル	52	14
		67	15
	平均	60	15

図5 Ehの測定値および平衡電位直線の不確かさを (a) 考慮しない場合と (b) 考慮した場合の、地下水のpH-Ehダイアグラム (20°C)

(1) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, (2) $\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{CO}_2(\text{aq}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$ の反応の平衡電位を意味し, 赤, 青, 緑の領域は, 各反応の平衡電位がとりうる範囲を示す。Eh測定値の不確かさは ± 50 mVである。

Fig. 5 pH-Eh diagram of groundwater at 20°C, (a) not considering and (b) considering the uncertainty of Eh measurement and the equilibrium potential

(1) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, (2) $\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{CO}_2(\text{aq}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$. The uncertainty of equilibrium potential for each reaction is shown in red, blue, and green, respectively. The uncertainty of measured Eh is ± 50 mV.

て、想定される酸化還元反応が平衡状態にあるときの Eh を計算し、各観測区間における pH-Eh ダイアグラムを作成した (図5 (a))。各イオン成分の活量および化学種割合の計算は PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) で行い、熱力学データベースは「phreeqc.dat」を使用した。原位置で観測された地下水の物理化学パラメータの値を同図にプロットしたところ、09-V250-M02孔の区間1では下記 (1) 式および (2) 式の酸化還元反応の平衡電位付近に位置した。また、深度350 m 調査坑道の3区間では、大部分の測定点がこれら2式に加えて下記 (3) 式の酸化還元反応の平衡電位付近にも位置した。

$$\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^- = \text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O},$$

$$\text{Eh} = \frac{0.059}{14} (\log K_{\text{SO}_4/\text{FeS}_2} + \log \{\text{Fe}^{2+}\} \{\text{SO}_4^{2-}\}^2 - 16\text{pH}) \quad (1)$$

$$\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O},$$

$$\text{Eh} = \frac{0.059}{8} (\log K_{\text{SO}_4/\text{HS}} + \log \frac{\{\text{SO}_4^{2-}\}}{\{\text{HS}^-\}} - 9\text{pH}) \quad (2)$$

$$\text{CO}_2 (\text{aq}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4 (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O},$$

$$\text{Eh} = \frac{0.059}{8} (\log K_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} + \log \frac{C_T}{\{\text{CH}_4 (\text{aq})\} (1 + \frac{K_1}{10^{-\text{pH}}} + \frac{K_1 K_2}{10^{-2\text{pH}}})} - 8\text{pH}) \quad (3)$$

ここで、 $K_{\text{SO}_4/\text{FeS}_2}$ 、 $K_{\text{SO}_4/\text{HS}}$ および $K_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ は各反応式の平衡定数を、 C_T は溶存ガス分析に基づいて得られた全炭酸濃度 (mol/L) を、 K_1 および K_2 は炭酸化学種に関する下記反応の平衡定数を、 $\{ \}$ は活量を意味する。

$$\text{CO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-,$$

$$K_1 = \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{HCO}_3^-\}}{\{\text{CO}_2 (\text{aq})\} + \{\text{H}_2\text{CO}_3\}} \quad (4)$$

$$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-},$$

$$K_2 = \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{CO}_3^{2-}\}}{\{\text{HCO}_3^-\}} \quad (5)$$

図5 (a) では、25℃における平衡定数と標準反

応エンタルピーを基に、van't Hoff の式により20℃ (地下水水温の平均的な観測値; 女澤ほか, 2018) における平衡定数を求め、それを用いて算出した20℃における各反応の平衡電位直線を示している。また、 SO_4^{2-} 濃度は大部分の測定値が定量下限 (0.1 mg/L) 未満であったため、便宜上この定量下限値を用いている。

(1) 式および (2) 式は、先行研究 (岩月ほか, 2009a, 2009b; 天野ほか, 2012a) においても、幌延地域の地下深部における酸化還元状態の支配反応と考えられている。微生物学的な観点からも、少なくとも声問層中には硫黄の酸化・還元それぞれに関与する微生物の生息が確認されており、硫黄の関与する酸化還元反応が地下環境中で生じていると示唆される (Hernsdorf et al., 2017)。また、(3) 式の反応物質である CH_4 および CO_2 は幌延地域の地下環境中に普遍的に存在し、地下水中にも溶存する (たとえば, Miyakawa et al., 2017)。声問層および稚内層には、嫌気的条件下で CO_2 還元反応により CH_4 を生成するメタン生成菌が生息している (Shimizu et al., 2006, 2011, 2013, 2015; Hernsdorf et al., 2017)。また、炭素安定同位体比を用いた解析からも、幌延地域の地下水中に溶存する CH_4 は微生物の CO_2 還元反応に由来することが示されている (玉村ほか, 2014; Miyakawa et al., 2017)。以上のことから、微生物により触媒される (1) ~ (3) 式の酸化還元反応が、幌延地域の地下水における酸化還元電位の主要な支配反応であると考えられる。

5.3 Ehの不確かさ評価

Eh の測定値を計算値と比較し、その不確かさを評価するにあたり、まずは Eh の計算値が有する不確かさを見積もる。この不確かさには、地下水水温の変化に伴う平衡定数の変化と、計算に使用した化学種濃度のばらつきが含まれる。

モニタリング装置により観測された幌延の地下水水温はおおむね15~25℃の範囲にある (女澤ほか, 2018)。van't Hoff の式を用いて15℃における各反応の平衡定数を算出し、15~25℃の水温変化に伴う各反応の Eh 計算値の変化量を求めると、20℃を基準として、(1) ~ (3) 式でそれぞれ

$\pm 7 \text{ mV}$, $\pm 6 \text{ mV}$, $\pm 5 \text{ mV}$ の範囲をとる。なお、モニタリング装置により観測された地下水水温は坑道内に導入された外気温の影響を受けている(女澤ほか, 2018)。したがって、原位置における地下水の水温変化は、これよりも小さいと推測される。

表3に示した化学成分濃度の平均値と標準偏差より、 Fe^{2+} および HS^- の濃度はいずれも、平均値の1/10～10倍の範囲に収まると判断できる。また、宮川ほか(2017b)における C_T および $\text{CH}_4(\text{aq})$ の濃度(表4)についても、各測定値は平均値の1/10～10倍の範囲に収まる。したがって、これら成分の濃度変化に伴う(1)～(3)式のEh計算値の変化は、それぞれ最大でも $\pm 4 \text{ mV}$, $\pm 7 \text{ mV}$, $\pm 7 \text{ mV}$ と見積もられる。 SO_4^{2-} 濃度については多くの測定値が定量下限未満である。仮に実際の濃度が定量下限値の1/10までの範囲にあったとすると、(1)式および(2)式のEh計算値は最大で 8 mV および 7 mV 低下する。

以上より、Eh計算値が取りうる最大の不確かさは、 SO_4^{2-} 濃度の不確かさを考慮しなければ、(1)～(3)式でそれぞれ $\pm 11 \text{ mV}$, $\pm 13 \text{ mV}$, $\pm 12 \text{ mV}$ と見積もられる。図5(b)には、平衡電位直線にEh計算値が有する不確かさの幅をもたせたpH-Ehダイアグラムを示す。今回観測されたpH 6.2～7.1の範囲では、(1)～(3)式のEhの計算値はおおよそ $-250 \sim -120 \text{ mV}$ の範囲をとる。なお、実際の SO_4^{2-} 濃度が定量下限値よりも数オーダー低い場合、(1)式および(2)式のEh計算値は図5(b)に示した範囲よりもさらに数mV～数十mV程度低い値を取りうるが、(2)式および(3)式が取りうるEhの範囲とも重複することから、今回はこの影響を考慮しない。

図5(b)より、Eh測定値のおおよそ半数が、上述した(1)～(3)式の不確かさの範囲内に位置していることがわかる。また、測定値が有する不確かさを $\pm 50 \text{ mV}$ と設定することで、ほぼすべての測定値について、計算値との差を説明することができる。この $\pm 50 \text{ mV}$ という値は、第2章で述べた国内外の深部地下水におけるEhの測定値と計算値との差とも同程度であることから(表1)、妥当であると考えられる。なお、この不確かさは、観測に使用したプローブが有する測定誤差、

間隙水圧の低下(図4)などに伴い発生した気泡の電極への付着、原位置の酸化還元状態の微小な変化などに起因すると考えられる。

C06孔の区間1における一部のEh測定値は、 $\pm 50 \text{ mV}$ の不確かさを考慮しても(1)式の平衡電位直線よりも上部にプロットされる(図5(b))。Ehの値のみから考えると、より平衡電位の高い鉄の酸化還元反応などを考慮する必要があるが、同区間ではEhが2016年4月の前後約1ヶ月で 200 mV 近く上下するなど他の孔や区間と比べて変動が大きいことから(図3)、酸化還元反応に関して平衡状態にないと推測される。C06孔の区間1が他の孔や区間と異なる点として、間隙水圧が試験坑道の掘削前から約 600 kPa と比較的低い値を示していることが挙げられる(図4)。これは、同孔最奥部の近傍に位置する350 m調査坑道の掘削影響によるものと考えられている(女澤ほか, 2018)。ただし、このことが地下水のEhの変動にどのように影響するかは現状では不明であり、今後の検討を要する。このようにEhの時間変化が大きい場合には、酸化還元平衡を想定した計算値と測定値との比較に基づく今回の評価法は適さないと考えられる。逆に、それ以外の孔におけるEhはいずれもおおむね $-250 \sim -100 \text{ mV}$ の範囲を示し、孔ごとの大きな差異もない。したがって、幌延地域の原位置における地下水の酸化還元電位はおおよそこの範囲に収まり、経時変化はあるものの還元的な状態を維持していると考えられる。

なお、Sasamoto et al. (2011)は、揚水および遊離ガスの地上での分析値を基に、脱ガスの影響を補正して原位置地下水の物理化学パラメータを推定した。地上でのEhの測定値は約 200 mV であったが、地下水が $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{CH}_4(\text{aq})$ の酸化還元対に関して平衡状態にあると仮定した場合、pH 6.5～7.0での原位置地下水のEhは約 $-240 \sim -200 \text{ mV}$ と算出された。この計算結果は、本研究における被圧・嫌気状態での観測結果とも調和的である。したがって、熱力学的計算に基づく脱ガス影響の補正方法が妥当であることが示唆される。

5.4 溶解度評価に対する Eh の不確かさの影響

幌延地域の地下環境中に天然に存在するウランの溶解度の評価において、5.3で算出した Eh 測定の不確かさ (± 50 mV) が与える影響を検証した。地下水の代表的な値として、pH を 6.7 (図 3)、主要化学成分 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , TIC, Si) 濃度を 350 m の 3 区間の値 (表 3) の平均、およびウラン濃度を 0.5 ng L^{-1} (Sasaki et al., 2017) と設定し、Eh を -200 ± 50 mV で変化させた場合のウランに関する鉱物の飽和指数 (Saturation Index; SI) を算出した。炭酸化学種 (HCO_3^- および CO_3^{2-}) の濃度は TIC と pH から算出した。また、 CO_2/CH_4 間の酸化還元反応は考慮せずに計算した。計算には PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) を用い、熱力学データベースは、Sasaki et al. (2017) に記載のウランに関する熱力学的定数を「phreeqc.dat」に追加したものを用いた。なお、飽和指数は $\text{SI} = \log(\text{IAP}/K)$ により求めることができ、IAP はイオンの活量積、 K は鉱物の溶解反応における平衡定数を意味する。SI < 0, SI = 0, SI > 0 のとき、溶液は着目する鉱物に関してそれぞれ未飽和、飽和、過飽和の状態にある。一般的に $\text{SI} = 0 \pm 0.5$ の

とき、地下水はその鉱物について溶解平衡の状態にあるとされ (たとえば, Iwatsuki et al., 2004), 本稿でもこの基準を適用する。

Eh 変化に対するウランの飽和指数の変化を図 6 に示す。Eh < -195 mV において、地下水は $\text{UO}_2(\text{cr})$ および $\text{USiO}_4(\text{cr})$ に関して飽和または過飽和となっており、おおむね -210 ~ -180 mV の範囲でこれら鉱物について溶解平衡の状態にある。一方、 $\text{UO}_2(\text{am})$ および $\text{USiO}_4(\text{am})$ については、Eh が -250 ~ -150 mV の範囲で未飽和である。以上の各鉱物に関して、想定される化学反応は次の通りである。

図 6 Eh とウラン鉱物の飽和指数の関係

灰色の領域は飽和指数 0 ± 0.5 の範囲を意味し、地下水が鉱物に関して平衡状態にあると考えられる領域である。 $[\text{U}] = 0.5 \text{ ng/L}$, $[\text{Si}] = 22 \text{ mg/L}$ 。

Fig. 6 Relationship between Eh and saturation index for minerals containing uranium

Saturation index is equal to 0 ± 0.5 in the gray area, where groundwater is considered to be at equilibrium with the mineral. $[\text{U}] = 0.5 \text{ ng/L}$, $[\text{Si}] = 22 \text{ mg/L}$.

$$\begin{aligned}\text{USiO}_4(\text{am}) + 4\text{H}_2\text{O} &= \text{U}^{4+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_4\text{SiO}_4, \\ \log K_{\text{USiO}_4(\text{am})} &= \log\{\text{U}^{4+}\}\{\text{OH}^-\}^4\{\text{H}_4\text{SiO}_4\} \\ &= -55.6\end{aligned}\quad (9)$$

こ こ で、 $\log K_{\text{UO}_2(\text{cr})}$ 、 $\log K_{\text{USiO}_4(\text{cr})}$ 、 $\log K_{\text{UO}_2(\text{am})}$ 、 $\log K_{\text{USiO}_4(\text{am})}$ は各反応式の平衡定数を意味する。地下水が $\text{UO}_2(\text{cr})$ および $\text{USiO}_4(\text{cr})$ と平衡状態にあるのは、SI の範囲より、おおむね -195 ± 15 mV である。これと比較すると、Eh の測定値における ± 50 mV という不確かさの範囲はやや広い。このため、地下水と鉱物との平衡状態の議論を目的として、ある Eh 測定値における鉱物の飽和指数を計算する場合、 ± 50 mV の Eh の範囲では鉱物と地下水とが平衡／非平衡の両方の状態をとることとなり、平衡状態に関して誤った解釈を与える可能性がある。これについては今後、溶解度制限固相となっている鉱物の同定や平衡定数の変動幅の評価、溶解平衡と判断される飽和指数の範囲の検討など、鉱物溶解反応に関する不確かさについても検証が必要である。

6. おわりに

幌延地域を事例として、深部地下水における酸化還元電位の測定値を整理するとともに、その測定および熱力学的解釈における不確かさの評価方法を検討した。地下水の酸化還元電位は、13-350-C06孔の区間1を除いておおむね $-250 \sim -100$ mV の範囲にあり、経時変化を示すものの、坑道掘削の影響は直接的には及んでいないと推測された。物理化学パラメータの測定値は $\text{SO}_4^{2-}/\text{FeS}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ および $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{CH}_4(\text{aq})$ の酸化還元反応の平衡電位付近に位置し、幌延地域の深部地下環境を考慮すると、これら反応が地下水の酸化還元状態を支配していると考えられた。各反応の平衡電位がとりうる範囲を算出し、Eh の測定値と比較すると、測定値の不確かさとして ± 50 mV が適切であると判断された。一方、Eh の測定値に基づいて地下環境中に天然に存在するウランの飽和指数を算出すると、Eh の測定値が有する不確かさの範囲が広いために、地下水と鉱物との平衡状態について誤解釈を与える可能性がある。これについては今後、鉱物溶解反

応に関する不確かさも算出し、検討を進める必要がある。

謝 辞

地下水モニタリング装置の設置・運用に際し、幌延深地層研究センター在職中であった南條功氏および曾我弘一氏（現在、株式会社ダイヤコンサルタント）のご協力を頂いた。装置のメンテナンスに際し、大成建設株式会社の白瀬光泰氏・小野誠氏、株式会社ダイヤコンサルタントの細谷真一氏・若濱洋氏・森川佳太氏にご協力頂いた。地下深部での生物地球化学反応に関して、日本原子力研究開発機構の天野由記博士に有益な情報を頂いた。匿名の査読者2名からは、内容充実のための有益なご意見を多数頂いた。以上の方々に、この場を借りて深く御礼申し上げる。

参考文献

- 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 (2012a)：北海道幌延地域における深部地下調査－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 (4), 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 (2012b)：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). 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Data/Code 2011-023, 312p.
- 石井英一・安江健一・大平寛人・古澤 明・長谷川健・中川光弘 (2008)：北海道北部、大曲断層近傍の背斜成長の開始時期. 地質学雑誌, 114 (6), 286-299.
- 岩月輝希・石井英一・新里忠史 (2009a)：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 (4), 700-716.
- 岩月輝希・森川佳太・細谷真一・吉川英樹 (2009b)：深部地下水の物理化学パラメータ (pH, 酸化還元電位) の測定とその留意点. 地下水学会誌, 51 (3), 205-214.
- 岩月輝希・湯口貴史・大森一秋・長谷川隆・宗本隆志 (2013)：瑞浪超深地層研究所における深度500m まで

- の地球化学調査および調査技術開発. 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Research 2013-021, 63p.
- 太田久仁雄・阿部寛信・山口雄大・國丸貴紀・石井英一・繰上広志・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」. 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Research 2007-044, 434p.
- 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次取りまとめ—, 総論レポート. 核燃料サイクル開発機構技術資料, JNC TN1400 99-020, 634p.
- 笹本 広・山本信幸・宮川和也・水野 崇 (2015): 幌延深地層研究計画で得られた地下水の水質データ (2011年度～2013年度). 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Data/Code 2014-033, 43p.
- 佐藤稔紀・笹本 広・石井英一・松岡稔幸・早野 明・宮川和也・藤田朝雄・棚井憲治・中山 雅・武田匡樹・横田秀晴・青柳和平・大野宏和・茂田直孝・花室孝広・伊藤洋昭 (2017): 幌延深地層研究計画における坑道掘削 (地下施設建設) 時の調査研究段階 (第2段階: 深度350m まで) 研究成果報告書. 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Research 2016-025, 313p.
- 柴田 賢・棚井敏雄 (1982): 北海道第三紀火山岩類の K-Ar 年代. 北海道新第三系地層の諸問題, 北海道新第三系総研事務局 (北海道大学理学部), 75-79.
- 玉村修司・赤塚真依子・井川怜欧・越谷 賢・清水 了・上野晃生・大味 泰・金子勝比古・五十嵐敏文・丸井敦尚 (2014): 北海道北西部の声問層～沖積層に胚胎する溶存メタンの起源. 地球化学, 48, 39-50.
- 寺本雅子・嶋田 純・國丸貴紀 (2006): コア間隙水中の安定同位体比をもとにした低透水性堆積岩盤における地下水挙動の兆候. 応用地質, 47 (2), 68-76.
- 中田弘太郎・長谷川琢磨 (2010): 地下水年代測定評価技術の開発 (その10) —北海道幌延地域における ^4He ・ ^{36}Cl 法適用の試み—. 電力中央研究所報告書, N09027, 21p.
- 南條 功・天野由記・岩月輝希・國丸貴紀・村上裕晃・細谷真一・森川佳太 (2012): 幌延深地層研究センター東立坑140m 調査坑道における地下水の地球化学モニタリングに関する研究開発. 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Research 2011-048, 162p.
- 平賀正人・石井英一 (2008): 幌延深地層研究計画 (第1段階) において採取されたボーリングコアの鉱物組成・全岩化学組成および地表ガスの化学組成. 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Data/Code 2007-022, 100p.
- 宮川和也・女澤徹也・望月陽人・笹本 広 (2017a): 幌延深地層研究計画で得られた地下水の水質データ (2014年度～2016年度). 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Data/Code 2017-012, 60p.
- 宮川和也・玉村修司・中田弘太郎・長谷川琢磨 (2017b): 幌延深地層研究計画に関わるガス組成データ. 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Data/Code 2016-021, 60p.
- 女澤徹也・宮川和也・笹本 広・曾我弘一 (2016): 幌延深地層研究センター350m 調査坑道における地下水の地球化学モニタリング装置の改良・開発. 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Technology 2016-003, 25p.
- 女澤徹也・望月陽人・宮川和也・笹本 広 (2017): 幌延深地層研究センター調査坑道における地下水の地球化学モニタリング装置による地下水圧の連続観測結果. 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Data/Code 2017-010, 63p.
- 女澤徹也・望月陽人・宮川和也・笹本 広 (2018): 幌延の地下施設における地下水の地球化学モニタリング装置を用いた物理化学パラメータ測定結果. 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Data/Code 2018-001, 55p.
- 安江健一・秋葉文雄・大平寛人・石井英一 (2006): 北海道北部, サロベツ背斜付近に分布する声問層上部の鮮新統上部珪藻化石帯とフィッシュ・トラック年代. 地質学雑誌, 112 (4), 284-293.
- Auqué, L., M.J. Gimeno, J. Gómez and A.C. Nilsson (2008): Potentiometrically measured Eh in groundwaters from the Scandinavian Shield. *Applied Geochemistry*, 23, 1820-1833.
- Bath, A. and H.P. Hermansson (2006): Variability and uncertainties of key hydrochemical parameters for SKB sites. SKI report 2007:03, 56p.
- Beaucaire, C., H. Pitsch, P. Toulhoat, S. Motellier and D. Louvat (2000): Regional fluid characterisation

- and modelling of water-rock equilibria in the Boom clay Formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium. *Applied Geochemistry*, 15, 667–686.
- Bernier, F., X.L. Li, W. Bastiaens, L. Ortiz, M. Van Geet, L. Wouters, B. Frieg, P. Blümling, J. Desrues, G. Viaggiani, C. Coll, S. Chanchole, V. De Greef, R. Hamza, L. Malinsky, A. Vervoort, Y. Vanbrabant, B. Debecker, J. Verstraelen, A. Govaerts, M. Wevers, V. Labiouse, S. Escoffier, J.F. Mathier, L. Gastaldo and C. Bühler, (2007): Fractures and self-healing within the excavation disturbed zone in clays (SELFRACT), Final report to European Commission (contract No.: FIKW-CT2001-00182), 56p.
- Bossart, P. and M. Thury (2008): Mont Terri Rock Laboratory Project, programme 1996 to 2007 and results, Swiss geological survey, 194p.
- Christensen, T.H., P.L. Bjerg, S.A. Banwart, R. Jakobsen, G. Heron and H.J. Albrechtsen (2000): Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45, 165–241.
- De Craen, M., M. Van Geet, L. Wang and M. Put (2004): High sulphate concentrations in squeezed Boom Clay pore water: evidence of oxidation of clay cores. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29, 91–103.
- De Craen, M., M. Van Geet, M. Honty, E. Weetjens and X. Sillen (2008): Extent of oxidation in Boom Clay as a result of excavation and ventilation of the HADES URF: Experimental and modelling assessments. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, S350–S362.
- De Craen, M., M. Honty, M. Van Geet, E. Weetjens, X. Sillen, L. Wang, D. Jacques and E. Martens (2011): Overview of the oxidation around galleries in Boom Clay (Mol, Belgium)-Status 2008. External report of the Belgian Nuclear Research Centre, SCK•CEN-ER-189, 89p.
- Degueldre, C., F. Rocchiccioli and A. Laube (1999): Accelerated measurement of groundwater redox potentials: method and application. *Analytica Chimica Acta*, 396, 23–31.
- Fernández, A.M., M.J. Turrero, D.M. Sánchez, A. Yllera, A.M. Melón, M. Sánchez, J. Peña, A. Garralón, P. Rivas, P. Bossart and P. Hernán (2007): *On site* measurements of the redox and carbonate system parameters in the low-permeability Opalinus Clay formation at the Mont Terri Rock Laboratory. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 181–195.
- Hama, K., T. Kunimaru, R. Metcalfe and A.J. Martin (2007): The hydrogeochemistry of argillaceous rock formations at the Horonobe URL site, Japan. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 170–180.
- Hernsdorf, A.W., Y. Amano, K. Miyakawa, K. Ise, Y. Suzuki, K. Anantharaman, A. Probst, D. Burstein, B.C. Thomas and J.F. Banfield (2017): Potential for microbial H₂ and metal transformations associated with novel bacteria and archaea in deep terrestrial subsurface sediments. *The ISME Journal*, 11, 1915–1929.
- Ishii, E., H. Funaki, T. Tokiwa and K. Ota (2010): Relationship between fault growth mechanism and permeability variations with depth of siliceous mudstones in northern Hokkaido, Japan. *Journal of Structural Geology*, 32, 1792–1805.
- Iwatsuki, T., R. Arthur, K. Ota and R. Metcalfe (2004): Solubility constraints on uranium concentrations in groundwaters of the Tono uranium deposit, Japan. *Radiochimica Acta*, 92, 789–796.
- Kamei, G., Y. Yusa and T. Arai (2000): A natural analogue of nuclear waste glass in compacted bentonite. *Applied Geochemistry*, 15, 141–155.
- Lindberg, R.D. and D.D. Runnells (1984): Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. *Science*, 225, 925–927.
- Miyakawa, K., E. Ishii, A. Hirota, D.D. Komatsu, K. Ikeya and U. Tsunogai (2017): The role of low-temperature organic matter diagenesis in carbonate precipitation within a marine deposit. *Applied Geochemistry*, 76, 218–231.
- Moors, H., L. Wang, F. Vandervoort, P. De Cannière and A. Dierckx (2002): Assessment of the *in situ* pH and Eh of Boom Clay. *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement: International Meeting*, P-GMW-15, 257–258.
- Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3—

- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497p, available only at <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>
- Pitkänen, P., S. Partamies and A. Luukkonen (2004): Hydrogeochemical interpretation of baseline groundwater conditions at the Olkiluoto site. Posiva report 2003-07, 159p.
- Sasaki, T., T. Koukani, T. Kobayashi, A. Kirishima, H. Murakami, Y. Amano, T. Mizuno, T. Iwatsuki, H. Sasamoto and K. Miyakawa (2017): Determination of dissolved natural thorium and uranium in Horonobe and Mizunami Underground Research Laboratory groundwater and its thermodynamic analysis. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 54(3), 373-381.
- Sasamoto, H., R.C. Arthur and K. Hama (2011): Interpretation of undisturbed hydrogeochemical conditions in Neogene sediments of the Horonobe area, Hokkaido, Japan. *Applied Geochemistry*, 26, 1464-1477.
- Sasamoto, H., K. Hama and T. Seo (2012): Characterization of redox conditions in the excavation disturbed zone of a drift in the Kamaishi Mine, Japan. *Engineering Geology*, 151, 100-111.
- Shimizu, S., M. Akiyama, Y. Ishijima, K. Hama, T. Kunimaru and T. Naganuma (2006): Molecular characterization of microbial communities in fault-bordered aquifers in the Miocene formation of northernmost Japan. *Geobiology*, 4, 203-213.
- Shimizu, S., R. Upadhye, Y. Ishijima and T. Naganuma (2011): *Methanosarcina horonobensis* sp. nov., a methanogenic archaeon isolated from a deep subsurface Miocene formation. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 61, 2503-2507.
- Shimizu, S., A. Ueno, S. Tamamura, T. Naganuma and K. Kaneko (2013): *Methanoculleus horonobensis* sp. nov., a methanogenic archaeon isolated from a deep diatomaceous shale formation. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 63, 4320-4323.
- Shimizu, S., A. Ueno, T. Naganuma and K. Kaneko (2015): *Methanosarcina subterranea* sp. nov., a methanogenic archaeon isolated from a deep subsurface diatomaceous shale formation. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 65, 1167-1171.
- Stefánsson, A., S. Arnórsson and Á.E. Sveinbjörnsdóttir (2005): Redox reactions and potentials in natural waters at disequilibrium. *Chemical Geology*, 221, 289-311.
- Vinsot, A., C.A.J. Appelo, C. Cailteau, S. Wechner, J. Pironon, P. De Donato, P. De Cannière, S. Mettler, P. Wersin and H.E. Gäbler (2008a): CO₂ data on gas and pore water samples *in situ* in the Opalinus Clay at the Mont Terri rock laboratory. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, S54-S60.
- Vinsot, A., S. Mettler and S. Wechner (2008b): *In situ* characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, S75-S86.
- Wersin, P., O.X. Leupin, S. Mettler, E.C. Gaucher, U. Mäder, P. De Cannière, A. Vinsot, H.E. Gäbler, T. Kunimaru, K. Kiho and L. Eichinger (2011): Biogeochemical processes in a clay formation *in situ* experiment: Part A-Overview, experimental design and water data of an experiment in the Opalinus Clay at the Mont Terri Underground Research Laboratory, Switzerland. *Applied Geochemistry*, 26, 931-953.

(受付: 2018年7月25日, 受理: 2018年11月2日)