水-岩石反応による地下水中の主化学成分組成の変化 (Ⅱ) — 反応速度と流動の影響 —

鹿園直建*

Compositional Variation of Major Elements in Groundwater Caused by Water-Rock Interaction (Ⅱ) — Influence of Reaction Kinetics and Fluid Flow —

Naotatsu SHIKAZONO *

Abstract

Compositional variation of major elements in groundwater interacting with rocks (Na·Ca-feldspar) was derived based on dissolution kinetics-fluid flow coupling model. Using this theoretical equation and assuming reasonable values of important parameters governing this equation, A/M (A : surface area of feldspar, M : mass of aqueous solution) and τ (residence time of groundwater) were estimated. The width of crack was estimated from the A/M values. This estimated width of crack is different from laboratory values. This disagreement may be due to the different width of crack in hand specimen used for the laboratory experiments and that in the rocks in the natural catchment.

Key Words: groundwater, water-rock interaction, kinetics, flow, pH, feldspar

要 旨

岩石 (Na·Ca 長石) と反応しつつ流れている地下水中の主化学成分組成の変化を反応速

* 慶應義塾大学理工学部

* Faculty of Science and Technology, Keio University

度と流動を考慮したカップリングモデルに基づき、理論的に導いた。主化学成分組成の時間的变化を決めるパラメータの中で、 A/M (反応比表面積)、 τ (滞留時間) の推定例を示した。 A/M の推定値より、開口幅を推定し、このフィールド値と今までの実験値の不一致を示した。この不一致は、岩石中の水みちとしての開口幅が、室内実験で求まる開口幅より大きいことが主な原因であると指摘した。

キーワード：地下水、水-岩石相互作用、カインेटックス、流動、pH、長石

1. はじめに

地下水への鉱物の溶解反応と地下水からの鉱物の沈澱反応が地下水中の主化学成分 (Si、Al、アルカリ元素、アルカリ土類元素等) 濃度を決定する要因として重要である。これらの溶解・沈澱反応が近似的に化学平衡に達している場合もあるが、達していない場合もある。化学平衡に達している例、及び反応速度を考慮しない反応のマスバランスをもとにした解析については、論説 (I) で述べた (鹿園, 2001)。本論説 (II) ではまず珪酸塩鉱物の溶解・沈澱カインेटックスと地下水水質の関係を理論的に導く。地下水は流動しつつ鉱物と反応し、鉱物が溶解したり沈澱生成をする。したがって、まず、流動とカインेटックスをカップリングしたモデルをもとに、地下水水質とこのカップリングモデルを決めるパラメータ (反応速度定数等) 間の関係を求める。次に、この理論式をもとに地下水水質の解釈を行う。具体的には、化学平衡に達する地下水の滞留時間の推定、及び地下水の水みちの開口幅の推定を行う。

ここでは、流動-カインेटックスモデルによる理論式を導くための基本的事項のみに限定し、このカインेटックスについて述べる。

流動-カインेटックスモデルについても近年多くの研究が地球科学分野でなされた (例えば、藤井, 1977; Lasaga, 1984, 1997; 鹿園・藤本, 1996; 鹿園, 1997)。しかしながらフィールドへの応用研究は少ない。フィールドへの応用は、熱水系への応用が中心で、地下水の主化学成分の解釈は少ない。鹿園・藤本 (1996) は、地下水水質と岩石中のクラックの開口幅との関係について地下水水質と理論式をもとにして論じた。以下では、この鹿園・藤本 (1996) の研究を紹介し、そ

の後になされた筆者による研究を中心に反応速度と流動の地下水水質に与える影響についての考察を行う。

2. 反応速度 (固相-水溶液間) モデル

論説 (I) では、各鉱物の溶解反応速度が等しいとして、地下水水質変化を求めた。しかし、各鉱物の溶解速度は非常に異なる。表 1 には、実験的に求められた重要な珪酸塩鉱物の溶解速度を示す。この溶解速度の順序は、フィールドから求められた風化の順序 (ゴールドディッチの風化系列) (Goldich, 1938) とほぼ一致している。したがって、この溶解速度の違いによって、地下水水質は決められると考えられる。

論説 (I) ではマスバランスモデル (化学量論的固相-水溶液相反応-気相・水溶液平衡モデル) に基づいて $\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系における地下水の水質変化を $\log m_{\text{Ca}^{2+}} + 2\text{pH} - \log m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ 上で求めた。ここでは、これらの水質変化を反応速度を考慮し求める。

反応速度により、地下水の濃度が支配され、反応が一次反応で表すことが出来る場合、濃度の時間変化は以下の式で決められる。

$$\frac{dm}{dt} = k(A/M)(m_e - m) \quad (1)$$

ここで、 m : 水溶液中の濃度、 t : 時間、 k : 溶解速度定数、 A : 溶解する鉱物の表面積、 M : 水溶液の質量、 m_e : 平衡 (飽和) 濃度

(1) を解くと、

$$m = m_e \{1 - \exp(-k(A/M)t)\} \quad (2)$$

ここで、初期濃度 $m_i = 0$ とした。

$m = m_{\text{Ca}^{2+}}$ とすると、

ここで、 m ：濃度。

$$\log m_{Ca^{2+}} = \log(m_{Ca^{2+}})_e + \log\{1 - \exp(-kA/Mt)\} \quad (3)$$

電気的中性の条件は、 $m_{Ca^{2+}} \gg m_{Na^+}$ の場合、

$$2m_{Ca^{2+}} + m_{H^+} = m_{HCO_3^-} \quad (4)$$

$m_{HCO_3^-}$ と m_{H^+} との関係は、以下の反応の化学平衡より求まる。

$$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+ \quad (5)$$

$$K_5 = (m_{HCO_3^-} m_{H^+}) / P_{CO_2} \quad (6)$$

ここで、 K_5 は (5) 式の平衡定数、 P_{CO_2} ： CO_2 分圧。活動度係数、 $\gamma_{HCO_3^-}$ 、 $\gamma_{H^+} = 1$ とした。

したがって、

$$2m_{Ca^{2+}} + m_{H^+} = (P_{CO_2} K_5) / m_{H^+}$$

これを解いて、

$$pH = -\log\{-m_{Ca^{2+}} + (m_{Ca^{2+}}^2 + P_{CO_2} K_5)^{1/2}\} \quad (7)$$

(3)、(7) より、 $\log m_{Ca^{2+}} + 2pH$ が k 、 A/M 、 t 、 $m_{Ca^{2+}}$ 、 P_{CO_2} 、 K_5 の関数として求まることがわかる。

$Na \cdot Ca$ -長石が溶解する場合は、

これより、 $m_{H_4SiO_4}$ は、 $m_{Ca^{2+}}$ の 2 倍であるといえる。以上より、 $\log m_{Ca^{2+}}$ 、 pH 、 $\log m_{H_4SiO_4}$ は測定により求まるので、 $\log m_{Ca^{2+}} + 2pH - \log m_{H_4SiO_4}$ 図上での水質変化を求めることが出来るといえる。

ここでは、 $Ca-Na-Al-Si-CO_2-H_2O$ 系で、固相としては $Na \cdot Ca$ -長石の非調和溶解反応 ((8)) を考えている。また、ある溶解成分の時間変化が他の成分濃度によらない式 ((1)) を用いている。しかし、実際には多成分多相系であり、また非調和溶解反応でない調和溶解反応となる場合がある。調和溶解反応は、反応の初期段階では生じるが、地下水の水質形成にかかわる時間では、多くの場合、非調和溶解となるので、ここでは考えない。

3. 反応速度一流動モデル

2 では地下水の流動を考慮しない閉鎖系における解析例を示した。しかし、地下水は流動しつつ岩石 (鉱物) と反応する。以下では、反応速度一流動モデルにもとづいて、地下水の水質変化要因について考える (鹿園・藤本、1996)。

3.1. 完全混合モデル

完全混合モデルで、岩石 (鉱物) の溶解が起こり、沈澱が起こらない場合は、

$$dm/dt = k(A/M)(m_e - m) + (q/V)(m_i - m) \quad (9)$$

ここで、 m ：濃度、 t ：時間、 k ：溶解速度定数、 A ：溶解する岩石 (鉱物) の表面積、 M ：地下水の質量、 m_e ：平衡 (飽和) 濃度、 q ：体積流量、 V ：システムの体積 (地下水の占める体積)、 m_i ：流入水中の濃度。

今、簡単化し、定常状態とすると、

$$k(A/M)(m_e - m) + (q/V)(m_i - m) = 0 \quad (10)$$

ところで、滞留時間、 $\tau = V/q$ なので、

$$m = [m_e + m_i M / (kA\tau)] / [1 + M / (\tau kA)] \quad (11)$$

以上は 1 成分系である。しかしながら、実際には多成分系である。そこで、いくつかの成分からなる鉱物の溶解を考える。

例えば、 Na -長石の溶解は、

で表せられる。これより Na^+ 濃度の時間的变化は、

$$dm_{Na^+}/dt = k(A/M)\{(K_{sp} - I.A.P.)/K_{sp}\} + (q/V)(m_{Na^+}^i - m_{Na^+}) \quad (13)$$

ここで、 K_{sp} は (12) 式の平衡定数で、 $I.A.P.$ (ionic activity product) $= (a_{Na^+} a_{Al^{3+}} a_{H_4SiO_4}^3) / (a_{H^+}^4)$ である。ここで、 a ：活量。

Na -長石の溶解が化学量論的溶解であると、 $m_{Na^+} = m_{Al^{3+}}$ 、 $3m_{Na^+} = m_{H_4SiO_4}$ であるので、 $m_{Al^{3+}}$ 、 $m_{H_4SiO_4}$ を m_{Na^+} で置き換えることが出来る。しかしながら、一般的に Al は地下水中では濃度が高くな

ることではない。それは溶解度の低い鉱物が生成されるためである。例えば、 Al^{3+} がカオリナイトをつくる時は、以下の反応が起こる。

したがって、

$$\frac{dm_{\text{Na}^+}}{dt} = k' (A/M) [K_{\text{sp}}' - (m_{\text{Na}^+} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2) / m_{\text{H}^+}] / [K_{\text{sp}}' + (q/V) (m_{\text{Na}^+} - m_{\text{Na}^+})] \quad (15)$$

ここで、 k' : 反応 (14) に対する反応速度定数、 K_{sp}' : 反応 (14) の平衡定数。

したがって、 $2m_{\text{Na}^+} = m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ なので、

$$\frac{dm_{\text{Na}^+}}{dt} = k' (A/M) [K_{\text{sp}}' - (4m_{\text{Na}^+}^3) / m_{\text{H}^+}] / [K_{\text{sp}}' + (q/V) (m_{\text{Na}^+} - m_{\text{Na}^+})] \quad (16)$$

電気的中性の条件より、

$$m_{\text{Na}^+} + m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} \quad (17)$$

$$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \quad (18)$$

より、

$$K_{18} = P_{\text{CO}_2} / (m_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{H}^+}) \quad (19)$$

したがって、

$$m_{\text{Na}^+} + m_{\text{H}^+} = P_{\text{CO}_2} / (K_{18} m_{\text{H}^+}) \quad (20)$$

これより、

$$m_{\text{H}^+} = \{-K_{18} m_{\text{Na}^+} + (K_{18}^2 m_{\text{Na}^+}^2 + 4K_{18} P_{\text{CO}_2})^{1/2}\} / 2K_{18} \quad (21)$$

$$\frac{dm_{\text{Na}^+}}{dt} = k' (A/M) [K_{\text{sp}}' + (8m_{\text{Na}^+}^3 K_{18}) / (K_{18} m_{\text{Na}^+} - (K_{18}^2 m_{\text{Na}^+}^2 + 4K_{18} P_{\text{CO}_2})^{1/2})] / [K_{\text{sp}}' + (q/V) \{(m_{\text{Na}^+}) - (m_{\text{Na}^+})\}] \quad (22)$$

したがって、 m_{Na^+} を t の関数として解くことが出来る。 m_{Na^+} についての定常状態を仮定して $dm_{\text{Na}^+}/dt = 0$ とおき、 m_{Na^+} を滞留時間 (τ) の関数として表すことも出来る。しかしながら、Na-長石からカオリナイトが生成する時のカINETICクス、すなわち k' が明らかにされていない点が問題である。実験的にわかっているのは、Na-長石の溶解速度定数とカオリナイトの沈澱速度定数である。また、このカオリナイトの沈澱速度は、一般に他の Al-Si 準安定相 (アロフェン、イモグラ

イト、ハロイサイト、Al-Si 非晶質相) の沈澱速度の方が速いので、実際には、他の相が生成し、これがカオリナイトへと変化をする。この種の変化の速度については明らかになっていない。この時は、 $m_{\text{Al}^{3+}} = m_{\text{Na}^+}$ 、 $2m_{\text{Na}^+} = m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ とはならない。上では長石の溶解の時の m_{Na^+} の変化を求めたが、同様の方法によって $m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ 、 $m_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $m_{\text{Al}^{3+}}$ の変化を求めることが出来る。

3.2. 押し出し流れモデル

実際のシステムは、完全混合システムではないであろう。そこで、以下では、その対極にあると考えられる押し出し流れモデルにおける地下水組成の流速、時間依存性を求める。溶解反応のみの場合、1成分系の地下水組成の時間依存性は、以下で表される。

$$\frac{dm}{dt} = k (A/M) (m_e - m) / m_e - v \frac{dm}{dx} \quad (23)$$

ここで、 m_e : 平衡濃度、 x : 距離、 v : 流動速度。
(23) の定常状態を考えると、

$$m = m_e + (m_0 - m_e) \exp\{kAx / (vMm_e)\} \quad (24)$$

ここで、 m_0 : 初期濃度、
滞留時間 $\tau = x/v$ なので、

$$m = m_e + (m_0 - m_e) \exp\{k\tau A / Mm_e\} \quad (25)$$

これより m の τ 依存性が求まる。

押し出し流れモデルの多成分系、非定常状態については解析が難しくなるので、ここでは省略する。

上記モデルをもとにした解析例として Lasaga (1984, 1997) をあげることが出来る。Lasaga (1997) は、主として、長石からなる岩石が浸透する雨水と反応することにより、浅部から深部にかけて長石→ギブサイト→カオリナイト→イライトと変化することを K-長石の溶解カINETICクス、流動モデルをもとに解いた。この場合の水の組成変化を活量図上に示す (図1)。また、その際のギブサイト、カオリナイト、イライトの沈澱量の変化を反応進行度の関数として、図2に示す。

以上は水質決定パラメータ (k , A/M , Co , v , q , x , V) が時間に対して変動をしない場合であ

る。しかしながら、天然においては、これらのパラメータ値は時間に対して変動をするであろう。この他の問題として、これらのパラメータが互いに独立ではない点があげられる。例えば、 A/M 、透水係数は流速と例えば次のような関係にあり、これらはお互い独立ではない (Phillips, 1991)。

$$K = \phi \delta^2 / 96 \quad (26)$$

ここで、 K : 透水係数、 ϕ : 空隙率、 δ : 開口幅
ところで、開口幅と A/M との関係は、開口幅が無限に続く場合、

$$A/M = (2/1000 \delta) \quad (27)$$

である (Rimstidt and Barnes, 1980)。したがって、(26)、(27) より、透水係数と、 A/M は関係し、透水係数と流速 (v) は関係しているので、 v と A/M との関係が求まる。なお、(26) 式、(27) 式は、理想状態であり、天然では必ずしもこのような式は成り立たないが、この問題は複雑な

で、詳細はここでは省く。

この A/M は、割れ目に鉱物の沈澱が起これば、開口幅は狭くなり、 A/M は大きくなる。このように開口幅、 A/M は時間とともに変化をする。したがって、この場合の微分方程式を解く時、 A/M を t の関数として表さないといけない。

この A/M 、流動速度、透水係数、空隙率の時間変化を考慮した熱水系における物質移行解析は、Lichtner (1988)、Steefel and Lasaga (1994) 等によって、熱水系に対してなされているが、地下水系に対しての応用例は見当たらない。

4. 地下水組成の時間的变化

次に以上の理論的考察をもとに地下水組成より、 A/M 、開口幅、滞留時間の推定を試みる。

4.1. 地下水組成から A/M と開口幅の推定

例えば、茨城県筑波花崗岩地域の湧水組成は、標高と関係があり、標高が低い程、 Ca 濃度、 Na 濃度、 Si 濃度が増大する (図3)。この変化は、基本的には長石の溶解による。例えば、 Ca 濃度と Si 濃度も正の関係にある。これは、長石の溶解により説明される。しかし、この他に、黒雲母等の他の珪酸塩鉱物の溶解や $NaCl$ 等の大気からの降下物の溶解も効くであろう。

次に、この長石をつくる主成分元素である Si 、

図1. 長石に富む岩石と反応した時の地下水水質の変化を示す活量図。初期 $pH=4.4$ 、温度 $=25^{\circ}C$ (Lasaga, 1997)。風化鉱物の沈殿速度、溶解速度が長石の溶解速度の1000倍と仮定。

Fig.1. Activity-activity diagram showing the evolution of a fluid with initial pH of 4.4 and $T=25^{\circ}C$ in contact with a feldspar-rich rock. The kinetic rate constant of the precipitation and dissolution of the alteration products are assumed to be 1000 times greater than that of the dissolving feldspar (Lasaga, 1997).

図2. 長石に富む岩石と反応した時の鉱物量の変化。計算条件は図1と同じ (Lasaga, 1997)。

Fig.2. Mineral assemblage evolution for the calculation in Fig.1. (Lasaga, 1997).

Na, Ca の地下水中での濃度の時間的変化を溶解カインेटックス・流動モデルによる解釈を試みる。

ここでは、1成分系、非定常、完全混合システムとして (9) 式を解くと、

$$m/m_e = (b/a) (e^{at} - 1) \quad (28)$$

ここで、 $a = -k(A/M)/(m_e + q/V)$ 、 $b = k(A/M)/m_e$

図3. 標高と濃度との関係 (筑波花崗岩地域) (鹿園、未発表)。

Fig.3. Relationship between concentration of dissolved species in seepage and altitude of the Tsukuba granitic area, Japan (Shikazono, unpublished).

k は、Na-長石とCa-長石の中間値 ($=10^{-11.5}$)、 m_e 値として、非晶質シリカの値を用いると、 $10^{-2.5}$ 、 $V/q = \tau$ として、1年~10年、 $t = \tau$ として、これらの値を (28) 式に入れて、 m/m_e と A/M との関係求めた (鹿園・藤本、1996)。 m/m_e は地下水 (茨城県、筑波山の湧水) の分析値より 0.03~0.16 である (鹿園・藤本、1996)。これより、 A/M として、6~1 と求まる。しかし、図3に示したように、地下水のシリカ濃度は標高が低いと大きくなる傾向にあり、これは、反応時間 (滞留時間) とともに反応が進むことを意味している。そこで、 m/m_e の大きい 0.16 に対して、 $\tau = 10$ 年、 m/m_e の

表1. 珪酸塩鉱物からのシリカの溶解速度、25℃、pH: 5 (Lasaga, 1984)。

Table 1. Dissolution rate of silicate minerals as H_4SiO_4 concentration. 25℃, pH=5 (Lasaga, 1984)。

鉱物	シリカの溶解速度 mol/m ² /s
石英	4.1×10^{-14}
白雲母	2.56×10^{-13}
フォーステライト	1.2×10^{-12}
カリウム長石	1.67×10^{-12}
ナトリウム長石	1.19×10^{-11}
エンスタタイト	1.0×10^{-10}
ディオプサイト	1.4×10^{-10}
ネフェリン	2.8×10^{-10}
カルシウム長石	5.6×10^{-9}

表2. 珪酸塩鉱物の溶解速度のフィールド値と実験値 (鹿園・藤本, 1996)。

Table 2. Field and experimental values of dissolution rates of silicates (Shikazono and Fujimoto, 1996)。

鉱物	実験値 (モル Si m ² s ⁻²)	フィールド値 (モル Si m ² s ⁻²)	カチオン	地域
斜長石 (オリゴクレス)	5×10^{-12}	3×10^{-14}	Na ⁺	Trnavka River Basin (CZ)
斜長石 (オリゴクレス)	5×10^{-12}	8.9×10^{-13}	Na ⁺ , Ca ²⁺	Coweeta Watershed, NC(USA)
アルマンディン		3.8×10^{-12}	Mg ²⁺ , Ca ²⁺	
黒雲母		1.2×10^{-13}	K ⁺ , Mg ²⁺	
斜長石 (バイトーナイト)	5×10^{-12}	5×10^{-15}	Ca ²⁺ , Na ⁺	Filson Creek, MN(USA)
オリビン	7×10^{-12}	1×10^{-13}	Mg ²⁺	
斜長石、 エピソード、黒雲母		6×10^{-14}	Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Cristallina (Switzerland)
斜長石、黒雲母	6×10^{-12}	9×10^{-15}	Ca ²⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺	Bear Brooks Watershed, Maine(USA)

小さい0.03に対して、 $\tau = 1$ 年とすると、 $A/M = 10 \sim 10^{0.8}$ と求まる。

今、クラックが無限にあり、このクラックの幅が δ (m) であると、 $A/M = 2V_{sp}/(1000) \delta$ (V_{sp} : 水の比体積 (cm^3/gm)) である (Rimstidt and Barnes, 1980)。これらに上の A/M ($A/M = 10$) の値を入れると、 $\delta \approx 2$ mm と求まる。これは実験室で求められた筑波付近の稲田花崗岩中のマイクロクラックの平均開口幅 ($n \times 10^{-1} \mu\text{m}$) (林ほか, 1995; 中嶋, 1995) よりかなり広く実験値と一致しない。この不一致は、地下水が主に通過するクラックは、開口幅が $n \times 10^{-1} \mu\text{m}$ のマイクロクラックではなくもっと幅広いクラックであることを示唆する。

次に花崗岩中のクラックの開口幅に関する研究が今までになされているので、これとの比較を試みる。宮川ほか (1991) は、岐阜県東濃鉦山の土岐花崗岩について、ボアホールテレビジョン装置によりボーリングコアの観察を行い、平均開口幅を0.1mmと求めている。釜石鉦山での単一亀裂内のトレーサ試験のシミュレーション (Uchida and Sawada, 1995)、をもとにした開口幅の分布は、対数正規分布: 平均値0.77mm、標準偏差値1.47mmである (核燃料サイクル開発機構, 1999a)。また、菊地ほか (1984) は広島花崗岩の開口幅の70%が1 mm以下と求めている。

したがって、筑波の花崗岩に対して推定した開口幅 (0.2mm) は、桁としては、今までの研究例と変わりが無い。しかし、推定値、測定値の幅が大きく、研究例が非常に少ない点が大きな問題である。

ところで、開口幅の室内値とフィールドの不一致がみられたが、このような室内値とフィールド値の不一致は透水係数や溶解速度定数でもみられている。

例えば、Brace (1980) は、結晶質岩の透水係数に対して、フィールド値が室内値の7000倍としている。

表2には、珪酸塩鉱物の溶解速度がまとめられている。これより明らかなように、一般的にフィールドから求められる溶解速度の方が実験による溶解速度よりも2~3桁小さい。この不一致の原因としていくつかの解釈がある (Claasen

and White, 1979; Paces, 1983; Sverdrup and Warfringe, 1988a, b; Brantley, 1992; van Ginsoen and van Riemsdijk, 1992; White ほか, 1992)。

1. P_{CO_2} 、温度、溶液組成 (pH、Al濃度、有機酸濃度等) の条件が天然と実験で異なる。
2. 風化作用は長期間にわたってなされているが、室内の溶解実験は短期間である。長期間では粒子サイズ、割れ目幅等が変化する。また、天然では粒子表面に表面層が出来、溶解が進まなくなることも考えられる。また、天然物では長期間にわたる熟成により活性化サイトが少ない。しかし、実験に用いる鉱物粒子の表面の凹凸が大きく、表面の反応性が高い。
3. 天然では割れ目系を知ることが難しく、比表面積の推定が難しい。
4. 天然では鉱物が不飽和帯に存在していると鉱物と水の接触時間が短くなることがある。
5. 天然と室内実験では水力学的条件が異なる。天然では流動の影響があるが、室内実験は一般に流動を考慮しない。

上の中では特に4、5が問題であろう。流動速度が大きい場合、大部分はクラックに沿って水が流れる。ところが、フィールドの比表面積をもっと大きいものとしてしまうと、溶解速度のフィールド値を小さいものと推定してしまうことになる (Drever and Swoboda-Colberg, 1989)。

このフィールド値は、ある集水域での河川の流量、濃度より風化によるフラックスを求め、その地域の岩石の体積、その中に含まれるある鉱物の量比より求められる。しかし、その際に、単位時間当たり反応する鉱物の表面積、単位時間当たりの鉱物の表面積の推定が問題となる。

溶解速度だけでなく開口幅、透水係数のフィールド値と室内値の相違も上のような考えで説明が可能である。

実験で用いる手標本サイズ以下の試料では、クラックの密度は小さいので、比較的大きな開口幅のクラックは実験試料中に存在しないことが考えられ、開口幅、透水係数は、小さい値となりやすいだろう。フィールド値は大きなスケールの岩石に対して求めるので、開口幅の大きなクラックに対する開口幅、透水係数となり、これらは大きい

値となるであろう。

4. 2. 滞留時間の推定

次に、完全混合、1ボックス、1成分系モデルで地下水の滞留時間の推定を試みる。

図4には、釜石鉱山坑内の地下水の水質がプロットされている。これらの地下水は、 SiO_2 濃度がほぼ一定となり、 mCa^{2+} 、pHが変化をしている。論説(I)でも示したように、地下水が珪酸塩鉱物と反応をすると、 mCa^{2+} 、pH、 mH_4SiO_4 が上昇をし、 SiO_2 鉱物(石英、オパール)に対して過飽和な地下水となる。しかし、時間がたてば、 SiO_2 鉱物が沈殿生成をし、 SiO_2 鉱物と化学平衡に達するであろう。ここで、もっとも簡単な完全混合、1ボックス、1成分系で SiO_2 鉱物と化学平衡に達する滞留時間について推定する。

$$\frac{dm}{dt} = -k(A/M)(m - m_e) + (q/V)(m_i - m) \quad (29)$$

$$m = \{k(A/M)m_e + (q/V)m_i\} / \{k(A/M) + (q/V)\} \quad (30)$$

(30)式で $k(A/M) \gg (q/V)$ であり、 $m_i = 0$ であると、 $m = m_e$ となる。すなわち、化学平衡条件は、 $k(A/M) \gg (q/V)$ である。

$V/q = \tau$ (滞留時間)なので、 $\tau \ll 1/k(A/M)$ 、 $k = 10^{-9}$ (SiO_2 鉱物の沈殿速度定数)を入れると、 $\tau \ll 10^{-9}(A/M)$ であり、これは $\log \tau \gg 9 - \log(A/M)$ である。

これより、 $A/M = 0.1, 1, 10$ の時、 $\tau = 300$ 年、30年、3年以上と求まる。例えば、釜石鉱山坑内から湧出する地下水の年令(トリチウム年代)として1450~3050年が求まっている(核燃料サイクル開発機構、1999b)。また、割れ目幅を0.2mm、0.02mmとすると、 $A/M = 10$ 、 $A/M = 1$ となる。 $A/M = 10$ の時、3年以上、 $A/M = 1$ の時、30年以上と求まるので、この年代(1450~3050年)は、化学平衡に達するのに十分な時間である。

以上は、 SiO_2 濃度をもとにしているが、他の成分についても同じように扱える。また、上で述べた方法を多成分多相系へと発展させていくことが可能である。

このように地下水水質をもとにして、地下水年令の推定も可能である。地下水年令については同

位体(^{14}C 、トリチウム等)法、水理シミュレーション法によるものが今までは大部分であるが、今後は、地下水水質をもとに地下水年令を推定し、他の方法とのクロスチェックをすることが必要と考える。

5. まとめと問題点

地下水水質(主化学成分、Na、Ca、Al、Si、pH)の時間的変化を反応(溶解、沈殿)カインティックスー流動モデル(完全混合モデル、押し出し流れモデル)にもとづいて理論的に求めることが出来ることを示した。この時間変化は、時間(t)、滞留時間(V/q 、 x/v)、システムの体積(V)、距離(x)、反応比表面積(A/M)、反応速度定数(k)、体積流量(q)として表せられる。

図4. 釜石鉱山内地下水水質(核燃料サイクル開発機構、1999b)。

Fig.4. Chemistry of groundwater from underground of the Kamaishi mine (JNC, 1999b).

表3. 水-岩石相互作用プロセスの理論モデル.

Table 3. Theoretical models for water-rock interaction process.

1. マスバランスモデル	
1-1. 非化学量論的反應 (水溶液-固相間) - 非平衡 (水溶液-気相間)	
1-2. 非化学量論的反應-平衡	
1-3. 化学量論的反應-化学平衡	
1-4. 化学量論的反應-非平衡	
2. 部分化学平衡モデル	
3. 反応速度 (固相-水溶液間) モデル	
3-1. 平衡	
3-2. 非平衡	
4. 反応速度 (固相-水溶液間) 流動モデル	
4-1. 完全混合	$\begin{cases} a \text{ 定常} & \begin{cases} c \text{ 平衡} \\ d \text{ 非平衡} \end{cases} \\ b \text{ 非定常} & \end{cases}$
4-2. 押し出し流れ	$\begin{cases} a \text{ 定常} & \begin{cases} c \text{ 平衡} \\ d \text{ 非平衡} \end{cases} \\ b \text{ 非定常} & \end{cases}$

地下水分析値と上記パラメータ値がいくつか与えられると未知のパラメータ値を推定することが出来る。ここでは、A/M の推定例、 τ (滞留時間) の推定例を示した。

A/M の推定値より、開口幅を推定し、今までの研究例との比較を行い、フィールド値と実験値の不一致を示した。このフィールド値と実験値 (室内値) 不一致は、透水係数、鉱物の溶解速度でもみられている。この不一致の主な原因として、岩石中の水みちとしての開口幅は、室内で求まる開口幅より大きいことを指摘した。

今後の問題として以下があげられよう。

(1) 地下水水質、風化帯生成に関するモデルには様々なモデルが考えられる。本論説 (I)、(II) においては、主に、マスバランス、化学平衡モデル (論説 (I))、反応速度モデル、反応速度・流動モデル (論説 (II)) に基づいた理論式を紹介し、これと地下水水質との比較・検討をし、水理パラメータ値を推定した。これらにより地下水の分析値の説明は可能であるが、モデルの妥当性の検討は不十分であるといえる。このモデルの妥当性の検討は、このモデルにより推定された水理パラメータとこれとは独立した方法により求められた水理パラメータ値との比較・検討が必要である。また、理論モデルにはこの他にも様々あるが (表3)、今後はそれぞれのモデルにもとづく水理パラメータ値の比較・検討が必要である。また、今回のモデルは簡易モデルであるので、このモデ

ルの精緻化が必要である。例えば、多成分・多相系への拡張、3次元への拡張、沈澱反応-溶解反応をとともに考慮したモデル等があげられる。

(2) 化学平衡ではなく、流動が水質に影響を与える場合は、透水係数、割れ目幅、空隙率等の岩石の物性値、地下水の滞留時間を求め、これらの間の関係を求める必要がある。

(3) 地下水水質を決める要因はこの他に多くある。例えば、イオン交換反応、吸着、拡散、混合は重要である。今まで、地下水系におけるイオン交換反応、吸着、拡散に関する研究は非常に多い。しかし、これらと溶解・沈澱カインेटックスと組み合わせた研究は少ない。

(4) 近年では、反応、流動、拡散を組み合わせた不均一多成分多相系のシミュレーションは多くなされている。しかしながら、その結果の妥当性をフィールドのデータとの比較・検討により評価した例は非常に少ない。本論説ではこの例を紹介したが、今後は、フィールドデータとシミュレーションを結びつけた応用的な研究が、重要になってくるであろう。

謝 辞

匿名査読者 (2名) より、多くの貴重なコメントを頂いた。記して、感謝致します。

参考文献

- Brace, W.F. (1980): Permeability of crystalline and argillaceous rocks. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, 17, 241~251.
- Brantley, S.L. (1992): Kinetics of dissolution and precipitation. In: *Experimental and field results. Water-Rock Interaction*, (ed. Kharaka and Maest), pp.3~6, Balkema, Rotterdam, Netherland.
- Claasen, H.C. and White, A.F. (1979): Application of geochemical kinetic data to groundwater systems. In *Chemical Modeling in Aqueous Systems* (ed. Jenne, E.A.), pp.771~793.
- Drever, J.I. and Swoboda-Colberg, N. (1989): Mineral weathering rates, in acid sensitive catchments: extrapolation of laboratory experiments to the field.

- Mineral weathering rates in acid sensitive catchments: Extrapolation of laboratory experiments to the field. In *Water-Rock Interaction* (ed. D.L.Miles), Balkema, Rotterdam, Netherland, pp.211~214.
- 藤井 隆 (1977): 流通系の化学反応の現象. 現代鉱床学の基礎、127~144.
- 林 為人・高橋 学・杉田信隆 (1995): 稲田花崗岩の温度上昇に伴ったマイクロクラックの開口幅について. 応用地質、36、300~306.
- 核燃料サイクル開発機構 (1999a): 地層処分研究開発第2次取りまとめ. JNC TN1400 99-021.
- 核燃料サイクル開発機構 (1999b): 釜石原位置試験総括報告. JNCTN7410 99-001.
- 菊地広吉・三室俊昭・大村富士夫・原敏昭 (1984): 節理性岩盤モデル化に関するシンポジウム講演論文集、126~130.
- Lasaga, A.C. (1984): Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4009~4025.
- Lasaga, A.C. (1997): Kinetic Theory in the Earth Sciences. Princeton University Press, 811p.
- Lichtner, P.C. (1988): The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 143~165.
- 宮川公雄・田中和広・井上大栄・大澤英昭・柳澤孝一・山川 稔 (1991): 東濃鉱山における花崗岩の断裂系の特性調査と岩盤評価(その2)ーボアホールテレビジョン装置による深部岩盤割れ目の分布特性ー電力中研報告、U91014、50p.
- 中嶋 悟 (1995): 花崗岩の割れ目、粒界、間隙構造のフラクタル解析と物質移動、流動. 鉱物学雑誌、24、125~130.
- Paces, T. (1983): Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balance in hydrological catchments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1855~1863.
- Phillips, O.M. (1991): *Flow and Reactions in Permeable Rocks*. Cambridge, Cambridge University Press, 277p.
- Prigogine, I. (1955): *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. 2nd. ed. New York, Wiley, 119p.
- Rimstidt, J.D. and Barnes, H.L. (1980): The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1683~1699.
- 鹿園直建・藤本光一郎 (1996): 珪酸塩鉱物の水溶液に対する溶解速度. 地球化学、30、91~97.
- 鹿園直建 (1997): 地球システムの化学. 東京大学出版会、319p.
- 鹿園直建 (2001): 水-岩石反応による地下水中の主化学成分組成の変化 (I) - 化学平衡とマスバランス-. 日本地下水学会誌、43-3、149~159.
- Steeffel, C.I. and Lasaga, A.C. (1994): A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *Am. J. Sci.*, **294**, 529~592.
- Sverdrup, H. and Warfvinge, P. (1993): Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Applied Geochem.*, **8**, 273~283.
- Uchida, M. and Sawada, A. (1995): Discrete fracture network experiments at the Kamaishi mine. *Proceedings of Material Research Society Symposium*, **353**, 387~394.
- van Ginsoen, J.J.M. and van Riemsdijk, W.H. (1992): Evaluation of batch and column techniques to measure weathering rates in soils. *Geoderma*, **52**, 41~57.
- White, A.F., Blum, A.E., Bullen, T.D. and Harden, J.W. (1992): A three million years weathering record for a soil chronosequence developed in granitic alluvium. In *Merced Water-rock Interaction* (ed. Kharaka and Malst), pp.607~610, Balkema, Rotterdam.