

茂原ガス田の地下水中有機酸

(研究報告)

2000年12月

核燃料サイクル開発機構
東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転写する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

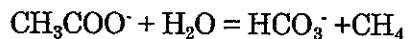
茂原ガス田の地下水中有機酸

(研究報告)

亀井 玄人*

要 旨

海水起源堆積岩中地下水の代表例として、千葉県茂原ガス田の地下水を対象に、有機炭素(TOC)および有機酸(ギ酸、酢酸、乳酸、コハク酸、プロピオン酸、吉草酸、酪酸、フミン酸およびフルボ酸)についても濃度を測定した。その結果、TOCが $22 \pm 1 \sim 24 \pm 0 \text{ mg/L}$ の値を示し、有機酸はコハク酸とフルボ酸のみが検出され、それぞれ $5.8 \pm 0.5 \sim 8.3 \pm 0.3 \text{ mg/L}$ の濃度であった。地下水の温度や SO_4^{2-} 濃度を考慮すると、微生物の活動によってたとえば



のように示される反応が進行し、メタンとして滞留しているものとする。

*東海事業所 処分研究部 処分バリア性能研究グループ

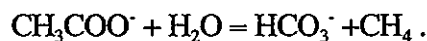
Organic acid dissolving in groundwater in the Mobara gas field

Gento Kamei*

Abstract

As a representative of natural marine groundwater, the author selected pumped water from a Quaternary sedimentary aquifer of the Mobara gas-field in Japan and measured the concentration of total organic carbon (TOC) and of organic acid anions (formic, acetic, lactic, succinic, humic, fulvic, propionic, valeric and butyric acids). The concentration of TOC ranged from 22 ± 1 to 24 ± 0 mg/L. As organic acid anions, only succinic and fulvic acids were detected and each concentration was given to be from 5.8 ± 0.5 to 8.3 ± 0.3 and from 3.3 ± 0.2 to 3.5 ± 0.2 mg/L, respectively.

By consideration of the temperature and the $[\text{SO}_4^{2-}]$ of the groundwater, it is inferred that the organic acid has been significantly decomposed by activities of microbes, such as the fermentation process,



*Waste Isolation Research Division, Tokai Works

目 次

要旨	i
Abstract	ii
1. はじめに	1
2. 地質	2
3. 手法および分析項目	3
4. 試料	4
5. 結果	5
6. 考察	6
7. まとめ	7
参考文献	8
Figure 1	10
Figure 2	11
Table 1	12
Table 2	13

1. はじめに

フミン酸をはじめとする有機酸は核種の溶解度や移行に影響を及ぼすので、地層処分の観点から地下水中に存在する有機酸の濃度や種類について情報を整理しておくことが重要である。今回、わが国における堆積岩中の海水系地下水の代表的事例である千葉県茂原ガス田地下水について、含有されている有機酸の同定と濃度分析を行ったので報告する。

放射性廃棄物の処分サイトの選定にあたっては「不注意による人間の侵入を本来的に除外すべき」(OECD/NEA,1982)ことになっていて、「侵入の動機となり得る地下資源が存在しない地域」(核燃料サイクル開発機構,1999)が選定されるものと考えられる。したがって、メタンやヨウ素が資源として回収されている当地域が、処分サイトとして選定される可能性はほとんどないであろう。しかしながら、本地下水について、有機酸の同定や濃度分析を行っておくことは以下の観点から有意義であると考えられる。

1) 処分サイトが未定である現在、処分システムの安全評価のため、わが国の地下水データを有機酸濃度も含めてなるべく網羅的に整理しておくことが必要である。とくに堆積岩中の地下水に関しては、結晶質岩に比して一般にその有機酸含有量が高いと考えられ、その同定と濃度に関する情報の蓄積が必要である。

2) 地下水中の有機酸分布は温度条件、すなわち埋没深度に依存するが(Surdam et al.,1989)、当地下水のくみ出される深度が1000m前後であって、堆積岩を母岩とする場合の高レベル廃棄物処分深度よりやや深い程度である。

3) 地質が比較的単純で(ほとんど海成の砂岩または泥岩層からなり、数cmから数m以内の厚さの凝灰岩層を複数はさんでいる)、埋没履歴が明瞭であり、その地下水は地表

からの浸透水をほとんど混入しておらず (Kamei et al., 2000) 、ほぼ海水のみを起源とすることが明確である。

2. 地質

房総半島に露出する海成の泥岩および砂岩の堆積年代はおよそ 15Ma から 0.5Ma までにわたり、層厚の合計は数千 m に及んでいる。そして、約 0.5Ma を境に同地域は隆起に転じたと考えられている(新妻, 1991)。このうちの上総層群は楡井ほか(1977)、三梨ほか(1959)、中嶋(1978) などによると 12 枚の泥岩～砂岩の累層から構成されている。これらの累層のうち、メタンとヨウ素の回収を目的として、主として大田代(おおただい)層と梅ヶ瀬層から地下水が汲み上げられている。Figure 1 は本研究で調査対象とした地下水の採取地点を中心とする上総層群の地質図(三梨,1973)である。それに示された累層の堆積環境については貝類や有孔虫の化石の種類や岩相から推定されている(たとえば Ishiwada,1964, Aoki,1968, 中嶋,1978, Ito and Katsura,1993)。これらを総合すると、下位から順に黄和田(きわだ)層から国本(こくもと)層にかけては大陸斜面から大陸棚の下位を示唆し、柿ノ木台層から笠森層にかけては浅海から潮間帯を示唆している。五十嵐(1994)は浮遊性有孔虫化石の解析から、黄和田層から大田代層中部までの堆積環境は黒潮の影響下にあり、大田代層上部から梅ヶ瀬層上部までの期間は親潮と黒潮の境界付近の海域となり、親潮の潜流が堆積盆の斜面に衝突して活発な湧昇流が発生する環境であったと推定している。堆積年代については渡辺・檀原(1996)が上総層群中の黄和田層から国本層の間に存在

する凝灰岩層からジルコンを抽出し、フィッシュトラック法によってそれらに $1.83 \pm 0.13 \sim 0.81 \pm 0.17 \text{Ma}$ の値を与えている。大田代層および梅ヶ瀬層は大陸斜面から大陸棚下位におけるタービダイトを混入した堆積物であることが明かとなっている(中嶋,1978)。ちなみに大田代層の泥質岩を構成する鉱物組成を Table 1 に示す(Kamei et al.,2000)。

3.手法および分析項目

まず、野外での地下水採取の際、水温、pH、Eh および電気伝導度(EC)を測定した。

室内に持ち帰った地下水試料については、目開き $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルタにてろ過した後、有機酸の分析に供した。

有機酸については天然に存在するものの大部分がカルボン酸であることが一般に知られており、ここでは武田ほか(1992)に従い、ギ酸、酢酸、乳酸、コハク酸、プロピオン酸、吉草酸、酪酸について分析する。さらに、有機炭素(TOC)、フミン酸およびフルボ酸についても濃度を測定する。分析方法は以下のとおりである。

- ・ギ酸、酢酸、乳酸、コハク酸：イオンクロマトグラフ法 (メトローム(株)製 MIC-20 型、カラム、SHODEX IC IK-424L)。
- ・プロピオン酸、吉草酸、酪酸：ガスクロマトグラフ FID 法 (島津製作所(株)製 GC-14B 型、カラム $\phi 3.0\text{mm} \times 2.0\text{m}$)。
- ・TOC：JIS K 0102 22.1 の備考、湿式酸化法—赤外線分析法 ((株)ユニフレックス製 TOC Model 1010) に準拠。

- ・フミン酸、フルボ酸：日本分析化学会北海道支部(1981)準拠。この方法では、フルボ酸は酸、アルカリ両方に溶解し、フミン酸は $\text{pH}<1$ において沈澱する性質を利用して分別、定量する。まずフミン酸類（フミン酸+フルボ酸）の定量の際に妨害となる試料水中の水酸化鉄(III)コロイドを HCl および NH_4ClO を加えて煮沸することによって分解し、その鉄を EDTA 錯塩としてマスクしたのち、 NH_4OH を加えて $\text{pH}10$ とする。この溶液に対してフミン酸類の可視部 ($410\sim 480\text{nm}$) における吸光度を測定し、フミン酸類標準溶液（和光純薬(株)製）によって得た検量線と比較して定量する。これにさらに HCl を加えて $\text{pH}<1$ としてろ過し、ろ液に対して吸光度を測定してフルボ酸濃度とする。フミン酸類濃度とフルボ酸濃度の差からフミン酸濃度を求める。

4. 試料

分析試料は合同資源産業(株)が所有する坑井 No.79、98 および 129 (深度 742-1302m)から自噴する地下水である。これらはそれぞれ 1979 年、1981 年、1988 年に掘削されて地下水の回収が開始されたもので(樋口,私信)、以後、今日まで自噴が続いている。試料採取時期は 1999 年であるので、坑井の掘削から試料採取までの期間は No.79: 20 年、No.98: 18 年、No.129: 11 年である。試料採取位置を Figure 1 の地質図(三梨,1973)に示した。なお、これら 3 試料は地下水採取深度がたがいにほぼ等しく、近接した層準であって、続成作用の進行はたがいにほぼ同等とみなせるものである。

5. 結果

結果を Table 2 にまとめる。有機炭素(TOC)濃度は湿式酸化-赤外線吸収法によって、 $22 \pm 1 \sim 24 \pm 0 \text{ mg/L}$ と求められた。Kamei et al.(2000)においては、当地域の地下水中の TOC 濃度について、 $67 \sim 100 \text{ mg/L}$ と報告したが、これは燃焼酸化-赤外線分析法(JIC K0102)によるものであった。しかし日本分析化学会北海道支部(1981)によれば、この燃焼酸化-赤外線吸収法には、懸濁物質の多い試料では試料の均一性に問題があること、溶液中に共存塩類が多い場合にはそれが赤外線吸収に影響を及ぼすことなどの欠点がある。湿式酸化-赤外線吸収法ではこれらの影響がほとんどなく、したがって、当地域の地下水 TOC 濃度として $22 \pm 1 \sim 24 \pm 0 \text{ mg/L}$ を信頼できる値として報告する。

それ以外に今回分析した項目のうちで検出できたのはコハク酸とフルボ酸で、いずれも数 mg/L の濃度であった。他成分濃度はフミン酸も含めていずれも検出下限未満であった。コハク酸とフルボ酸濃度の和は $9.2 \sim 11.8 \text{ mg/L}$ であり、TOC 濃度との差($10.4 \sim 14.9 \text{ mg/L}$)は、今回の分析項目以外の成分が寄与しているものと考えられる。

また、Kamei et al.(2000)は当地域の地下水中のフミン酸、フルボ酸濃度をそれぞれ $76 \sim 123$ 、 $71 \sim 75 \text{ (mg/L)}$ と報告したが、Kamei et al.(2000)では Simon 法に準拠し、地下水試料に硫酸を加えて $\text{pH} < 1$ としてろ別し、沈澱部をフミン酸、ろ液部をフルボ酸とした。しかし、この手法ではコロイド状の鉄の影響が否定できず、データの信頼性に欠けると考える。以上から、茂原ガス田地下水フミン酸およびフルボ酸濃度は、今回の分析結果にもとづき、それぞれ $< 2 \text{ mg/L}$ 、 $3.3 \pm 0.2 \sim 3.5 \pm 0.2 \text{ mg/L}$ として報告する。

6. 考察

1. 有機酸とメタンの平衡関係

この地下水中には有機酸が含まれると同時に、天然ガスとして CH_4 や CO_2 も溶存している。この CH_4 は有機物の分解によって生成されたものとする、この地下水中の pH-Eh 条件および炭酸濃度のなかで、有機酸とメタンとの間に平衡関係がなりたっているものと考えられている(Kamei et al,2000、亀井,1997)。以下にその要点を示す。

地下水中溶存ガスの割合(体積比)を、 $\text{CH}_4 = 98\%$ 、 $\text{CO}_2 = 1.5\%$ とし(田崎,1994)、かつ $\{\text{HCO}_3^-\}$ 、 $\{\text{CO}_2(\text{aq})\}$ 、 pCO_2 がたがいに平衡関係にあると仮定すると、

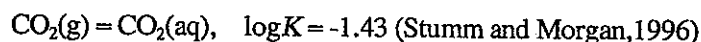


$$\log K = -6.36 \text{ (Stumm and Morgan,1996)}$$

から、 $\text{pH} = 7.8$ 、 $\{\text{HCO}_3^-\} = 0.009$ とすれば、

$$\{\text{CO}_2(\text{aq})\} = 2.84 \times 10^{-4}$$

また、



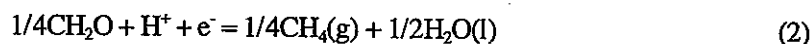
より、

$$\text{pCO}_2 = 7.63 \times 10^{-3} \text{ (atm)}$$

したがって

$$\text{pCH}_4 = 4.98 \times 10^{-1} \text{ (atm)}$$

一方、地下水中の有機酸を CH_2O と表わせば、



$$\log K = 6.94 \text{ (Stumm and Morgan,1996)}$$

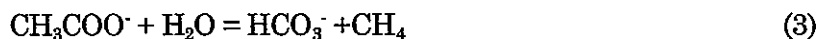
から

$$\text{Eh} = -50 \text{ (mV)}$$

この値は実測値(Table 2)に概ね一致する。

2.有機酸の分解プロセス

当地下水中の有機酸濃度は、Table 2 に示すように数 mg/L 程度であって、比較的低濃度であるといえる。Surdam et al.(1989)は油田地域におけるカルボン酸と地温との関係 (Figure 2)を示した。それによれば、40~60℃程度で $[\text{SO}_4^{2-}] < 25\text{mg/L}$ の条件では、微生物によるカルボン酸の分解作用により



のような反応が卓越するという。当地下水の温度は 22~28℃、 $[\text{SO}_4^{2-}] = 17.7\sim 22.3(\text{mg/L})$ (Kamei et al.,2000)であることから、地下において(3)のような分解が活発に進み、結果として有機酸濃度が比較的低くなっていることが可能性として考えられる。

3.今後の検討課題と方針

当地下水中の微生物と有機酸との関係については、まだ直接的な検討を行っていない。今後の課題である。また、Surdam et al.(1989)が示した関係、すなわち地下水中の有機酸（カルボン酸）濃度が温度と SO_4^{2-} 濃度の関数として表現できることが、油田地域のみならずわが国の地下水においても一般になりつつかどうか、今後事例を増やすことによって確認していくべきであると考え。さらに、地層処分安全評価の観点からは、地下水化学の長期予測の信頼性確保が重要であり、そのためには、上述のような、有機酸やその分解生成物と周囲の化学的環境条件との平衡論的検討が不可欠な手法であると考え。

7. まとめ

海水起源堆積岩中地下水の代表例として、千葉県茂原ガス田の地下水を対象に、有機炭素(TOC)および有機酸（ギ酸、酢酸、乳酸、コハク酸、プロピオン酸、吉草酸、酪酸、フミン酸およびフルボ酸）についても濃度を測定した。その結果、TOC が約 20mg/L の値を示し、有機酸はコハク酸とフルボ酸のみが検出され、ともに数 mg/L の濃度であった。

地下水の温度や SO_4^{2-} 濃度を考慮すると、微生物の活動によって有機酸がほとんど分解され、メタンとして滞留しているものと考ええる。

謝辞:樋口康則氏(合同資源産業(株))には試料採取にあたり便宜をはかっていただくとともに、有益な助言をいただいた。二口克人((株)ダイヤコンサルタント)、久野義夫(核燃料サイクル開発機構)の両氏には試料採取と野外でのデータ取得において多大の協力をいただいた。地下水の有機酸分析については(株)ダイヤコンサルタントを通じ、(株)上総環境調査センターに委託した。油井三和氏(核燃料サイクル開発機構)には原稿を読んでいただき貴重な助言を賜った。以上の方々に深謝申し上げる。

参考文献

- Aoki,N.(1968): Benthonic foraminifera of Kazusa Group, Boso Peninsula., *Trans. Proc.Palaeont.Soc.Japan*, N.S.70, 238-266.
- Carothers,W.W. and Kharaka, Y.K.(1980): Stable carbon isotopes of HCO_3^- in oil-field waters -implications for the origin of CO_2 . *Geochim.Cosmochim Acta*, 44. 323-332.
- 五十嵐厚夫(1994):浮遊性有孔虫化石群集の主成分分析による上総層群堆積時の古海洋環境の復元 地質学雑誌 100 (5), 348-359.
- Ishiwada,Y.(1964): Benthonic foraminifera of the Pacific coast of Japan referred to biostratigraphy of the Kazusa Group. *Rept.Geol.Surv.Japan*, 205, 1-45.
- Ito,M. and Katsura,Y.(1993) Depositional sequences in turbidite successions of the lower Kazusa Group, the Plio-Pleistocene forearc basin fill in the Boso Peninsula, Japan. *J.Geol.Soc.Japan*, 99(10), 813-829.
- 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 2次取りまとめ- 総論レポート JNC TN1400 99-020
- 亀井玄人(1997):ベントナイトに包まれた廃棄物ガラスのナチュラルアナログ 動燃事業団
公開技術資料 PNC TN8410 97-035
- Kamei, G., Yusa, Y. and Arai, T.(2000): A natural analogue of radioactive waste glass in compacted bentonite. *Appl. Geochem.*15, 141-155.
- 三梨昂,安国昇,品田芳二郎(1959):千葉県養老川・小櫃川の上総層群の層序 地調月報 10(2), 9-24.
- 三梨昂(1973):南関東・新潟地区における中新世から洪積世にいたる堆積盆地の変遷
地球科学 27,(2・3),48-65.
- 中嶋輝允(1978):房総半島におけるフリッシュ堆積物の堆積環境-黄和田層・黒滝層・安野層のフリッシュ相と縁辺相の関係を中心に- 地質雑 84(11), 645-660.
- 日本分析化学会北海道支部(1981):水の分析 第3版 化学同人
- 新妻信明(1991):南関東における三浦層群 月刊 地球 13(1),5-10.
- 楡井久,樋口茂生,原雄,古野邦雄,遠藤毅,川島真一,青木滋(1977):東京湾とその周辺地域の
地質・地下地質 地質調査所特殊地質図(20)10万分の1地質説明書
- OECD/NEA(1982): Disposal of Radioactive Waste, An Overview of Principles involved.
- Stumm, W. and Morgan, J.J.(1996): Aquatic Chemistry (3rd.ed.). Wiley-Interscience. New York.
- Surdam, R.C., Crossey, L.J., Hagen, E.S. and Heasler, H.P.(1989): Organic-Inorganic Interactions and Sandstone Diagenesis. *Amer. Assoc. Petroleum Geologists Bull.* 73, 1, 1-23
- 武田信従、星一良、鈴木優、安田善雄(1992):油田水に含まれる有機酸について
Res. Org. Geochem., 8, 47-49
- 田崎義行(1994)関東堆積盆地に賦存する水溶性天然ガスの開発に関する油層工学的研究
早稲田大学博士論文
- 渡辺真人,檀原徹(1996):房総半島上総層群のフィッシュン・トラック年代 地質学雑誌
102(6), 545-556.

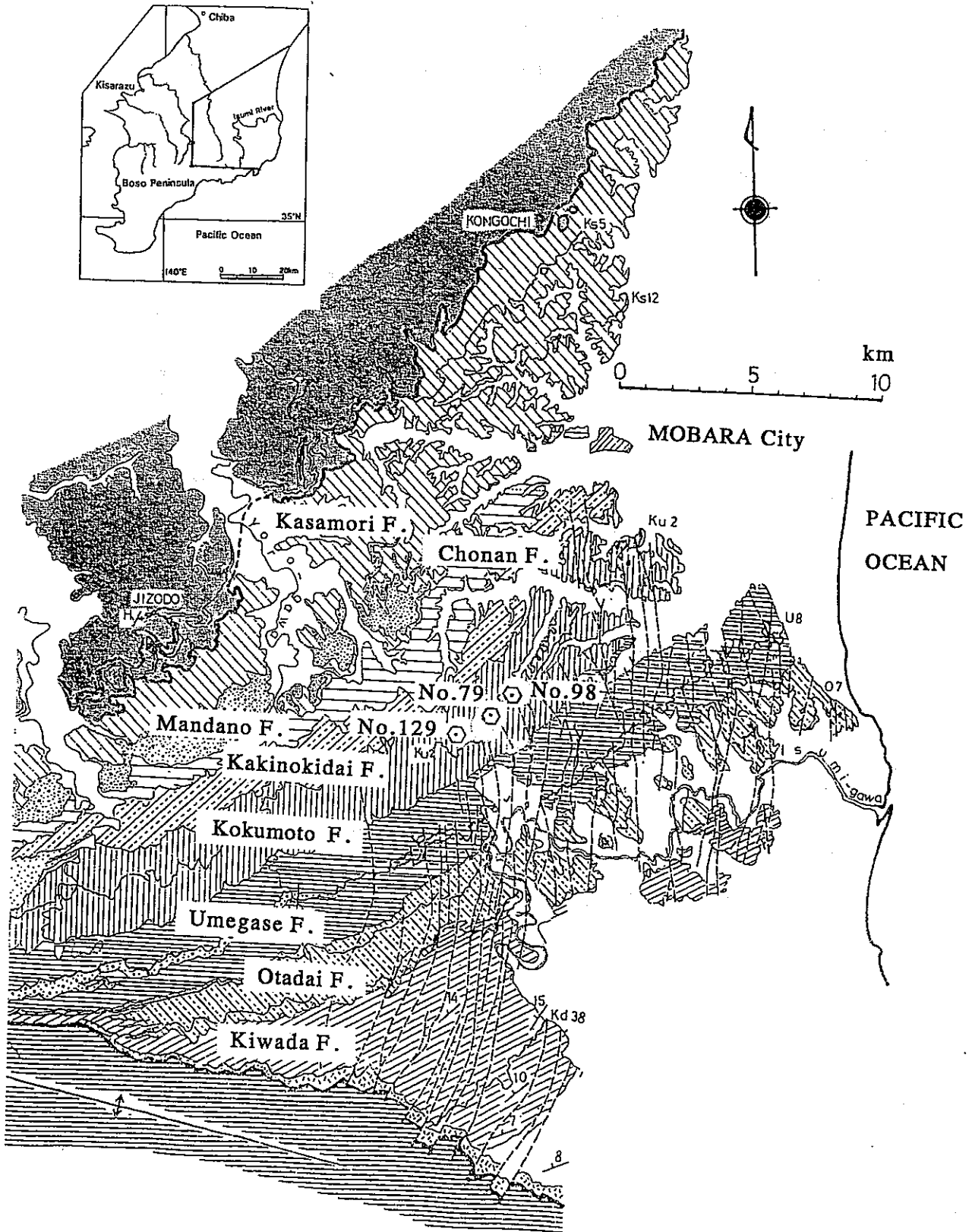
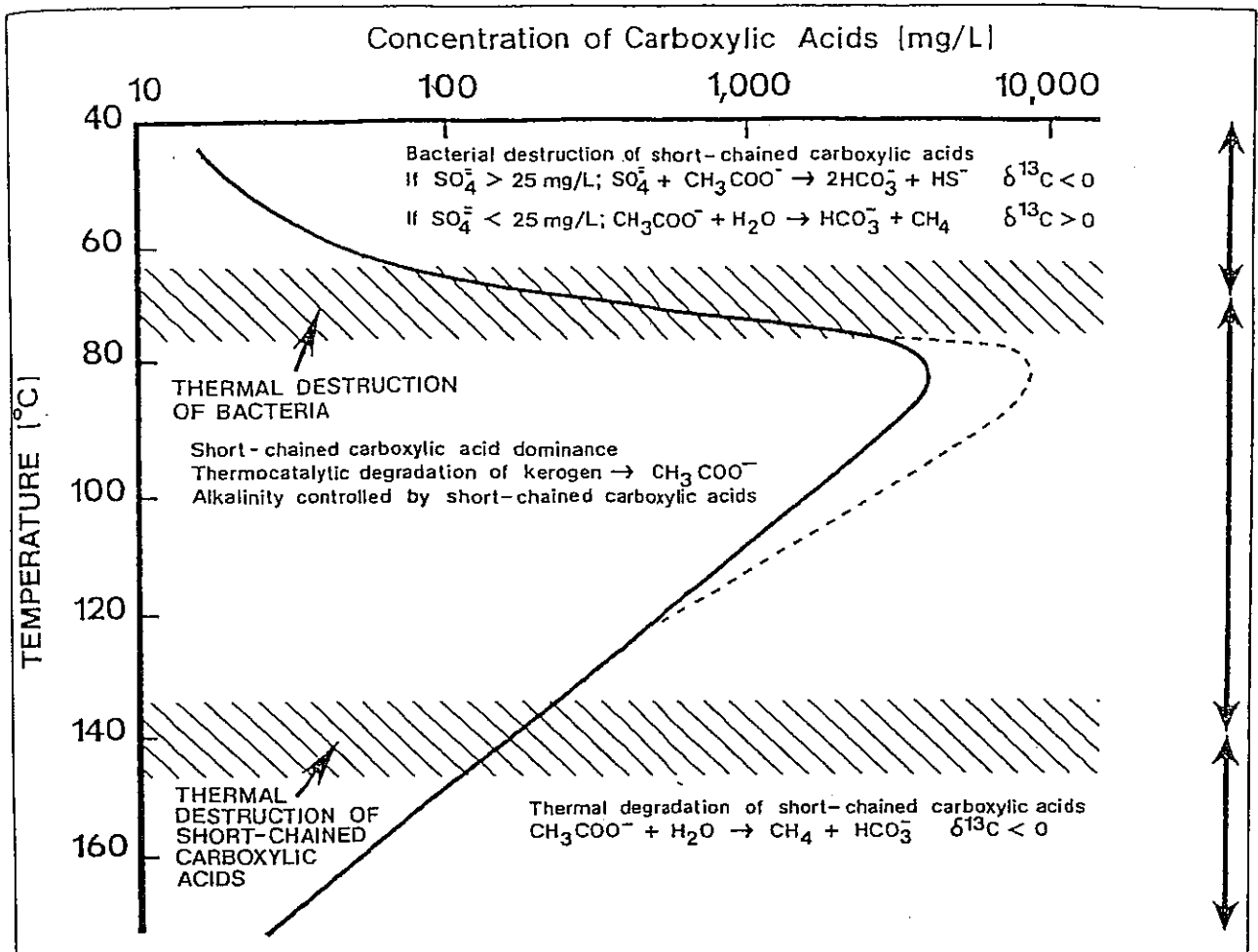


Figure 1 Distribution of the Kazusa Group in eastern Boso peninsula (cited from Mitsunasi,1973). Collection points of the groundwater samples are shown.



Concentration of carboxylic acid anions in oil-field waters vs. temperature. Concentration data are from Carothers and Kharaka (1978). Also shown are areas where bacterial degradation (<80 °C) and thermal decarboxylation (>130 °C) of carboxylic acids occur. ¹³C isotopic data for oil-field waters are from Carothers and Kharaka (1980). Isotopic data on early calcite cements in zone of bacterial degradation are found in Larese et al (1983). Dashed line indicates maximum reported concentrations (Surdam et al, 1984). Arrows on right side of diagram refer to zones I, II, and III of Carothers and Kharaka (1980).

Figure 2 Concentration of carboxylic acid anions in oil-field waters vs. temperature (cited from Surdam et al., 1989).

Table 1 Abundance of constituent minerals in an argillaceous rock of Otadai formation in Kazusa group (Kamei et al., 2000).

montmorillonite	+
illite	.
chlorite	+
quartz	+++
α -tridymite	.
plagioclase	++
K-feldspar	.
calcite	+
clinoptilolite	.
pyrite	.
siderite	.
hornblende	.

Marks are: +++; abundant, ++; major, +; minor, and .; trace.

Table 2 Concentration of organic acid dissolving in groundwaters from the Mobara gas-field.

Sample No.	Groundwaters		
	79	98	129
Beginning date of pumping up	Dec.19 1979	Jun.30 1981	Sep.18 1988
Strainer depth(m) ⁽¹⁾	742-1200	743-1301	852-1302
Collection date	Nov.26 1999	Nov.26 1999	Nov.26 1999
Water Temp.(°C)	22.9	27.9	22.2
pH	7.82	7.81	7.69
Eh(mV)	-27	-57	-15
EC(mS/cm)	43.5	48.7	41.8
Formic acid (mg/L)	<2	<2	<2
Acetic acid	<2	<2	<2
Lactic acid	<2	<2	<2
Succinic acid	8.3±0.3	8.2±0.1	5.8±0.5
Humic acid	<2	<2	<2
Fulvic acid	3.5±0.2	3.4±0.1	3.3±0.2
Propionic acid	<2	<2	<2
Valeric acid	<2	<2	<2
Butyric acid	<2	<2	<2
TOC	23±2	22±1	24±0

(1)Below the surface.