

## 粘土中間隙水の遅い移動に伴う水素と酸素の同位体分別

\*竹内 徹 ((株)フジタ地質), 北岡豪一 (岡山理大), 小野寺真一 (広島大)

## 1. はじめに

水の水素と酸素の同位体は、水の相変化と地層との物質交換によってその濃度を変えるので、自然界の水の動きや水の由来を調べるのに便利な天然トレーサである。地球上の大部分の水は、天水の循環系の中で議論されるが、深部堆積層に貯留する高塩分水については、その特異な同位体組成から天水由来かどうかの議論が1970年代から続いている。

世界各地の深層地下水の水素と酸素の同位体組成は、地域の天水線よりも酸素に富む側にシフトするケースが多い。そのシフト量は水素同位体で45%程度、酸素同位体で15%程度までの範囲であり、多くが勾配3前後の直線的な関係にある(Clayton, et al., 1966; White, et al., 1973; Matsubaya, et al., 1973; Sakai and Natsubaya, 1974; 網田ら, 2005; 甲斐・前川, 2009; 大沢ら, 2010)。このような同位体組成をもつ水に対し、粘土鉱物との交換平衡(Becker and Clayton, 1976)、鉱物変質に伴う層間水の侵入(大沢ら, 2010)、深部流体の寄与(網田ら, 2005)などの観点から議論が行われている。一方、水が粘土薄膜を通過する際に同位体分別が起こることが実験的に明らかにされ(Coplen and Hanshaw, 1973)、深部地下水の同位体組成が天水の循環系の中で議論できる可能性が示唆された。しかしその議論はこれまでに十分に行われているとはいえない。

岡山平野には、深さ数mから十数mの範囲に沖積粘土層が広く分布している。年代測定によると9,000年前以降の縄文期に堆積した新しい地層である。その間隙水は高塩分である。水素と酸素の同位体比を測定したところ、天水よりも酸素の重い側にシフトしていることが分かった。これをもとに、深部地下水の同位体組成の形成過程について議論を試みる。

## 2. 測定結果 (沖積粘土層間隙水の同位体組成)

図1. 沖積粘土層中の間隙水と深層温泉水(大沢ら, 2010)の同位体組成

図1は、間隙水の同位体組成を示したものである。Cl濃度および水素と酸素の同位体比は、深さとともに高くなり(図2)、同位体比の天水からのシフト量は塩分濃度が高いほど大きい。図1は、大沢ら(2010)による宮

崎平野の深層温泉水の上に重ねたものであるが、表層の粘土層間隙水の同位体組成が深層温泉水と同じトレンドの上に位置していることが注目される。

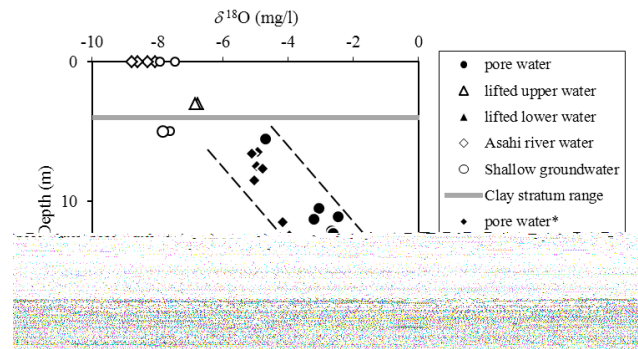


図2. 沖積粘土層中の $\delta^{18}\text{O}$ の鉛直分布

## 3. 討論 (粘土層における同位体分別)

深部堆積層からの深層地下水や深層熱水は、粘土層に挟まれた透水性の地層から採取されたものと考えられる。堆積層中の間隙水は、堆積の進行に伴う加重増加によって絞り出された残渣といえる。

Coplen and Hanshaw(1973)は、粘土の薄膜に水を濾過させる実験を行って、残液に重い同位体が濃集し、濾過液には重い同位体が少ない同位体分別を見出した。また、酸素同位体比と水素同位体比の変化が、残液、濾液を含めた全体で、勾配が約3.1のひとつの直線的な関係にあることも見出した。その勾配は多くのフィールドで観測される結果とよく符号したものであり、甲斐・前川(2009)や村松ら(2014)は、深層地下水に濾過過程による同位体分別の可能性を指摘している。

粘土の間隙水には、イオンや土粒子の周りに電気的に束縛され、構造化した水分子がかなり存在している(Israelachivill and Wennestrom, 1996)。電気双極子である水分子は、土粒子の表面電荷とイオンによって粘土粒子の周りで電気的に構造化している。Sofer and Gat(1972, 1975)、および Stewart and Friedman(1975)は、塩を純水に溶解させると、溶液中の水の同位体比が純水の値よりも下がる(イオンの種類と塩濃度によって異なる)ことを実験的に明らかにし、イオンの水和層に重い水分子が濃集していることを示唆した。粘土層中の間隙水においても土粒子の周りのイオンの水和相に重い水分子が濃集していると考えられる。土粒子のまわりに束縛された水分子は、自由な水分子にくらべて動きが遅いので、粘土層との境界で同位体分別が起こると考えられる。

## 4. 討論 (同位体分別のモデル)

土粒子表面に吸着した水分子は容易に動かないと考えられるので、水の動きに伴う同位体分別にはイオンに水和した水分子の挙動によるところが大きいと考えられる。そこで、粘土層中の間隙水を構成する水分子を自由な水分子と土粒子の周りの拡散層にあるイオンに水和した水分子の2種類に分けて考える。動水勾配下で

は、水と水分子は移動速度が遅いため、残液に取り残されると考える。

簡単のため、粘土層が粘土粒子を含まない間隙水に接している、水は水理的に粘土層側に移動する条件にあるとする。粘土層内の水分子は、ひとつの平均的な熱力学的状態にあるとして同位体濃度は一様とする。粘土層に入る手前の間隙水の同位体比を  $R_f$ 、粘土層内部の間隙水の同位体比を  $R_c$  とし、同位体分別係数を濃度比  $\alpha = R_c/R_f$  で定義する。粘土層の入口で交換平衡： $(\text{HDO})_f + (\text{H}_2\text{O})_c = (\text{H}_2\text{O})_f + (\text{HDO})_c$  が成り立っているとすれば、分別係数  $\alpha$  はこの反応式の平衡定数に対応される。

この反応式は、速度過程における平衡状態を表す。ある体積の水に主要同位体 (H,  $^{16}\text{O}$ ) からなる水分子が  $N_A$  個、重い同位体 (D,  $^{18}\text{O}$ ) 含む水分子が  $N_B$  個入っていて、動水勾配によってそれらが粘土層に浸入する状況を考える。単位時間に粘土層に浸入する分子数は手前の分子数に比例するとして比例定数 (速度定数) を  $k_A$  と  $k_B$  とおくと、 $dN_A/dt = k_A N_A$  と  $dN_B/dt = k_B N_B$  で表される。 $k_B/k_A$  は上記反応式の平衡定数であるから  $\alpha$  とおくと、 $dN_B/N_B = \alpha \cdot dN_A/N_A$  (1) となる。初期条件に添字 0 を付けて積分すると、 $(N_B/N_{B0}) = (N_A/N_{A0})^\alpha$  となる。 $N_B/N_A$  は同位体比 (D/H,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) であるから  $R$  で表し、 $N_A/N_{A0}$  は残液の体積割合とみなせるので  $f$  で表すと、 $R/R_0 = f^{\alpha-1}$  (2) という Rayleigh の蒸留式が得られる。

堆積は、水中に浮遊する土粒子が沈降するところから始まる。堆積が進むにつれて地層が圧密されて間隙率  $n$  になったと考える。これは間隙水の体積割合  $f$  が 1 から  $n$  に低下したことである。 $\delta$  表記： $\delta = (R/R_{st} - 1)$  を使うと ( $R_{st}$  は標準試料の同位体比)、Rayleigh の関係 (2) は  $\Delta\delta = \delta - \delta_0 \approx (\alpha - 1) \ln f$  (3) で近似できる。したがって、水素と酸素の同位体比の変化の比 (勾配) は  $\Delta\delta_D/\Delta\delta_{^{18}\text{O}} = (\alpha_D - 1)/(\alpha_O - 1)$  (4) となる。多くの深層水で勾配  $\Delta\delta_D/\Delta\delta_{^{18}\text{O}}$  が約 3 になっているのは、水素と酸素の分別係数の間にこの関係があることを示唆している。

## 5. 討論 (分別係数の値について)

分別係数の値は未知であるから、とにかく、種々の分別係数  $\alpha_D$  と fraction  $f$  を与えて残渣のシフト量  $\Delta\delta_D$  を計算してみる。また勾配  $\Delta\delta_D/\Delta\delta_{^{18}\text{O}}$  を 3 として  $\alpha_D$  に対応する  $\alpha_O$  を求め  $\Delta\delta_{^{18}\text{O}}$  も計算する。結果、 $\Delta\delta_D$  と  $\Delta\delta_{^{18}\text{O}}$  は  $\alpha_D$  と  $\alpha_O$  によって大きく変わり、また、 $f$  が小さくなるにつれて際限なく大きくなる。実際の条件はこの中に含まれると考えられる。問題は、実際の  $\Delta\delta_D$  と  $\Delta\delta_{^{18}\text{O}}$  の上限がどのような条件によってつくられるかである。

Stewart and Friedman (1975)によると、濃厚溶液中の水素同位体比は純水よりも低く、塩濃度が高まるにつれて下がる。分別係数の値は、凝縮過程で 1.08、蒸発過程で 0.922、高塩分溶液の純水に対する値は 0.99~0.999

である。粘土層の境界でおこる同位体分別係数の値は、おそらく、純水と濃厚溶液間の水和分別係数の値からそれほど離れていないものと思われる。

## 6. 討論 (結果)

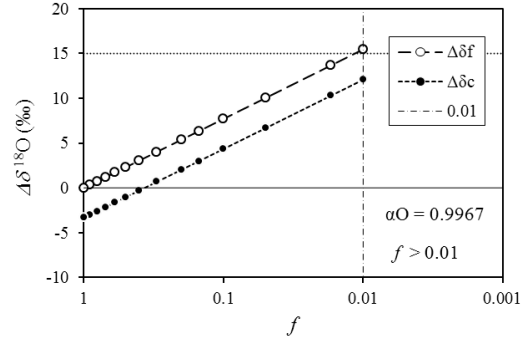


図3. シフト量  $\Delta\delta_{^{18}\text{O}}$  の残渣 fraction  $f$  による変化

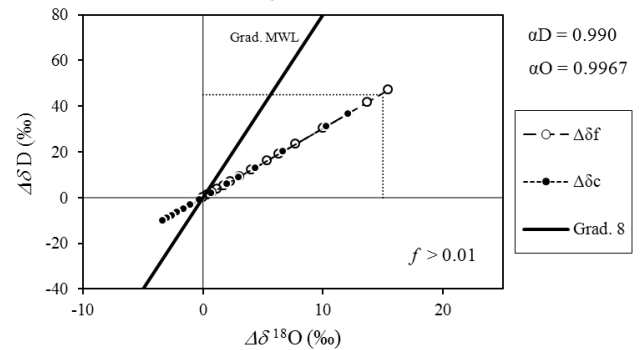


図4. 圧密による同位体組成の変化

図3と図4は、 $\alpha_D = 0.99$  の場合、 $f > 0.01$  の範囲をプロットしたものである ( $f$  の値が 0.01 以下では、 $\Delta\delta_D$  と  $\Delta\delta_{^{18}\text{O}}$  の値が実際のシフト量の範囲を超える。間隙率が 0.01 よりも大きい地層に対応されるべきものである)。 $\alpha_D$  の値を 0.98, 0.97, 0.96 にすると  $f$  の範囲はそれぞれ、0.1, 0.2, 0.3 以上となって、深部堆積層の間隙率の値として次第に合理性から離れる。シフト量の上限を規定するのは、深部堆積層 (粘土層を除く) の間隙率であることに気づかされる。濃厚溶液における水和の分別係数と深部堆積地層の間隙率を考慮すると、 $\alpha_D$  の値として 0.98~0.99 の程度 ( $\alpha_O$  では 0.983~0.993) が推定される。この値は、実際のシフト量の上限を与える地層 (粘土層除く) の間隙率が 0.1~0.01 であることを意味する。

一方、岡山平野の沖積粘土層の間隙水では、勾配 3 の直線が天水線と交わる点までの偏差を読み取ると、 $\Delta\delta_D = 15\%$  である。これは、みかけの  $\alpha_D$  として、上記の 0.99~0.98 を使うと、 $f$  の値として 0.4~0.5 に対応され、浅層の間隙率として実際と矛盾しない値になる。

## 7. まとめ

深層地下水の同位体組成は、粘土層を介した水の動きに伴う同位体分別で説明可能であり、天水循環の範囲内の現象として理解される。不透水層である粘土層内では、水の動きは極めて遅いので、同位体分別による組成変化は極めてゆっくりと進行してきたものと思われる。なお、ここに言う天水は往古の天水である。