

# 溶解平衡関係および鉍物の安定度図からみた千葉県地下水水質

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	金子, 文宜
巻/号	65巻3号
掲載ページ	p. 290-296
発行年月	1994年6月

# 溶解平衡関係および鉱物の安定度図からみた千葉県地下水水質\*

金子文宜\*\*

キーワード 地下水, 水質, 帯水層, 炭酸カルシウム平衡, 安定度図

## 1. 緒言

地下水の水質は帯水層を構成する岩石や帯水層上部の土壌などによって影響を受け、それぞれの地域特有の水質を形成していると考えられる。この観点から、千葉県における農業用地下水の水質について地域特性を検討した結果、火山灰土地域、火山灰台地を開析する谷津田地域（以下、谷津田地域）、河成壤質土地域、海成砂質土地域および第三系粘質土地域の5地域に区分することが妥当であった。この地域区分において指標性が認められた水質項目は、EC および pH のほかに、アニオンではホウ素、pH 4.8 アルカリ度（以下、アルカリ度）、塩素、硫酸態イオウおよび硝酸態窒素であり、カチオンではナトリウム、カリウム、カルシウムおよびマグネシウムであった。さらにケイ素に指標性が認められた<sup>9)</sup>。

ところで、養液栽培の原水などとして地下水を農業利用する場面では、水質の良否が問題となる。実際に、地下水水質の良否を診断する場合には、地域ごとの地下水の水質形成機構が明らかにされている必要がある。

地下水の水質形成機構を明らかにする方法として、次の二つの解析方法が有用と考えられる。すなわち、一つは、水質データの熱力学的溶解平衡関係を解析する方法で、これは、地下水の起源の推定<sup>9)</sup>や地質環境のことなる地すべり地の水質特性<sup>14)</sup>を明らかにするために用いられた解析方法である。一方、鉱物の安定度図<sup>9)</sup>を用いた解析方法は、地下水水質の進化過程を推定<sup>11,13)</sup>するうえで重要な解析方法となっている。しかしながら、これまでに千葉県の地下水を対象として、地形および土壌分布などから地域区分した水質データをもとに熱力学的溶解平衡関係を検討した事例は認められない。

そこで本報告では、千葉県内の五つの地域における地下水の水質形成機構を明らかにするために、前報<sup>9)</sup>の水質データを用いて、熱力学的溶解平衡関係および鉱物の

安定関係について検討した結果について報告する。

## 2. 方法

### 1) 溶解平衡関係の検討方法

前報<sup>9)</sup>で調査対象とした千葉県下の161地点の地下水水質分析値をモル濃度に換算した後、ADAMS<sup>1)</sup>の繰り返し計算法を用いて、各イオンの活量を求めた。この際、炭酸およびリン酸イオンはポリプロトン酸のため、以下の①および②の手順で形態別イオン濃度を求めた後、計算に繰り入れた。

① 地下水中の全溶存炭酸濃度は、アルカリ度と高い相関関係にあることから、前報<sup>9)</sup>で導いた(1)式を用いて、アルカリ度の値から全炭酸濃度に換算した。

$$Y=0.88X+0.03 \quad (1)$$

Y: 全溶存炭酸濃度 (mM)

X: アルカリ度 (mM)

② 炭酸およびリン酸について逐次解離平衡にある形態別イオン濃度を求めた。すなわち、pH から求めた水素イオン濃度を次の(2)および(3)式に代入して得られるモル分配率を分析濃度に乗じて、逐次解離平衡にある形態別イオン濃度とした<sup>2)</sup>。

$$\frac{1}{\alpha_0}=1+\frac{K_1}{[H^+]}+\frac{K_1K_2}{[H^+]^2}+\dots+\frac{K_1K_2\dots K_n}{[H^+]^n} \quad (2)$$

$$\alpha_n=\frac{K_1K_2K_3\dots K_n\alpha_0}{[H^+]^n} \quad (3)$$

$K_n$ : 逐次解離平衡における平衡定数。炭酸は  $n=0\sim$

2. リン酸は  $n=0\sim 3$

$\alpha_n$ :  $n$  価の形態別イオンのモル分配率

繰り返し計算法によって求めた各イオンの活量を用い、以下の塩の溶解平衡について検討した。

すなわち、炭酸塩としてカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) およびマグネサイト ( $\text{MgCO}_3$ )、リン酸塩としてヒドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ )、オクトリン酸カルシウム ( $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , 以下、OCP) およびリン酸一水素カルシウム水和物 ( $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 以下、DCPD)、硫酸塩としてジブサム ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の溶解平衡関係について検討した。カルサイトの平衡定数は GARRELS

\* 本報告の一部は、1989年日本土壤肥科学会関東支部長野大会で発表した。

\*\* 千葉県農業試験場 (266 千葉市緑区大膳野町 808)

1993年7月30日受理

日本土壤肥科学雑誌 第65巻 第3号 p.290~296 (1994)

第1表 千葉県における地下水のイオン強度および主要イオンの活量

統計項目	pH	イオン強度	$p(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	$p(\text{HPO}_4^{2-})$	$p(\text{CO}_3^{2-})$	$p(\text{SO}_4^{2-})$	$p(\text{Ca}^{2+})$	$p(\text{Mg}^{2+})$	$p(\text{Na}^+)$	$p(\text{K}^+)$	$p(\text{H}_4\text{SiO}_4)$
最小値	7.04	0.0014	7.39	7.40	7.12	—注	3.92	4.30	3.69	5.04	3.78
最大値	8.62	0.0164	4.50	4.28	3.98	2.68	2.68	2.90	2.27	3.14	3.03
平均値	8.01	0.0060	6.57	5.83	5.25	3.31	3.23	3.49	3.18	4.09	3.30
標準偏差	0.29	0.0037	0.43	0.50	0.56	1.65	0.29	0.31	0.34	0.45	0.41

注)  $p(\text{SO}_4^{2-})$  は不検出の地下水があったため “—” とした。

& CHRIST<sup>8)</sup> による。マグネサイト、リン酸塩および硫酸塩の溶解平衡定数は、LINDSAY<sup>7)</sup> による。なお、地下水の水温による平衡定数の温度補正は行わなかった。

2) 鉱物の安定度図を用いた検討方法

pH および各イオンの活量を用いて、カリ長石、ナトリウム長石、カルシウム長石、白雲母、カオリナイトおよびモンモリロナイトの安定関係について検討した。各鉱物および粘土鉱物の平衡定数は、佐藤ら<sup>10)</sup>、GARRELS & CHRIST<sup>8)</sup>、LINDSAY<sup>7)</sup> および STUMM & MORGAN<sup>11)</sup> による。

3. 結果

1) 地下水のイオン強度および主要イオンの活量

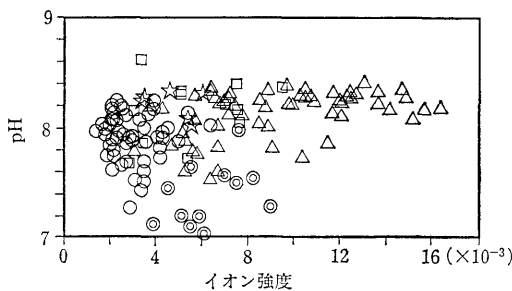
繰り返し計算法によって求めた地下水イオン強度および逆対数表示した主要イオンの活量について第1表に示した。pH は 7.04 から 8.62 の範囲にあり、全体的にややアルカリ性を示した。イオン強度は 0.0014 から 0.0164 の範囲にあり、平均値は 0.0060 であった。

2) 地下水におけるイオン強度と pH の関係

地下水におけるイオン強度と pH の関係を第1図に示した。地下水の pH は、第三系粘質土地域の1地点を除いたすべての地点が、7.0 から 8.4 の範囲にあった。塩類濃度が高い海成砂質土地域の地下水は、イオン強度が 0.01 を超える地点が多かった。

3) 地下水における炭酸塩の溶解平衡

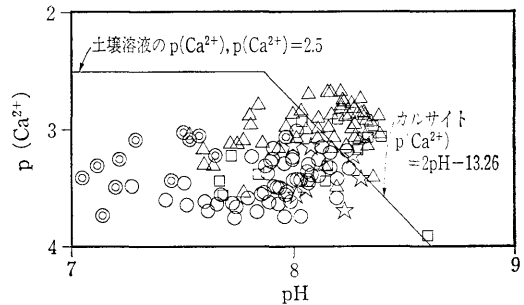
地下水における pH とカルシウムイオンの活動度の



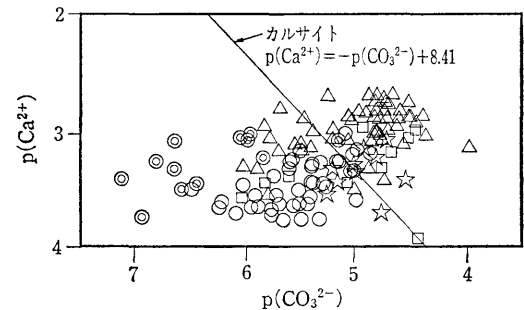
第1図 地下水におけるイオン強度と pH の関係  
○, 火山灰土地域; ⊙, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域。

逆対数值 ( $p(\text{Ca}^{2+}) = -\log(\text{Ca}^{2+})$ , 以下同様) との関係を図2に示した。土壌溶液の  $p(\text{Ca}^{2+})$  は日本の畑土壌における 2.0<sup>4)</sup> から LINDSAY<sup>7)</sup> による 2.5 が妥当といわれている。そこで第2図では、LINDSAY<sup>7)</sup> の値を用い  $p(\text{Ca}^{2+}) = 2.5$  としたところ、この値を超える高い  $p(\text{Ca}^{2+})$  を示す地点はまったく認められなかった。pH が 8.0 を超える地下水の  $p(\text{Ca}^{2+})$  は、カルサイトの溶解平衡線に接近していた。海成砂質土地域における地下水の  $p(\text{Ca}^{2+})$  は、カルサイトに対して過飽和な地点が多かった。

カルサイトの溶解平衡を図3に示した。海成砂質土地域の地下水は  $p(\text{CO}_3^{2-})$  および  $p(\text{Ca}^{2+})$  が高く、カルサイトに対して過飽和な地点が多かった。一方、火山灰



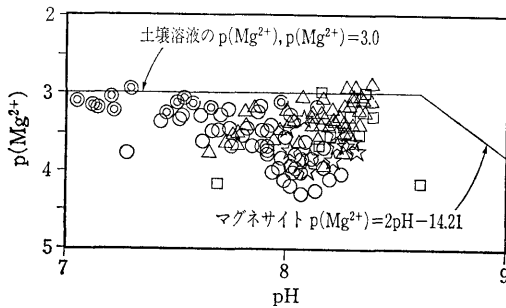
第2図 地下水における pH と  $p(\text{Ca}^{2+})$  の関係  
○, 火山灰土地域; ⊙, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域。



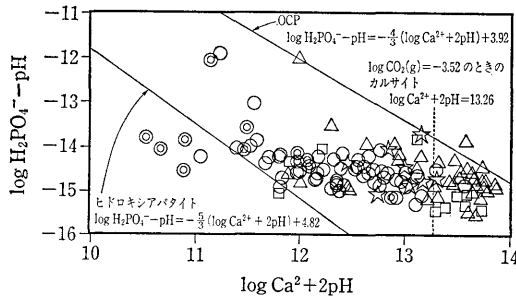
第3図 地下水における  $p(\text{CO}_3^{2-})$  と  $p(\text{Ca}^{2+})$  の関係  
○, 火山灰土地域; ⊙, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域。

土地域および谷津田地域の地下水は  $p(\text{CO}_3^{2-})$  および  $p(\text{Ca}^{2+})$  が低く、不飽和の地点が多かった。第三系粘質土地域および河成壤質土地域の地下水は、カルサイトの溶解平衡線付近に分布した。

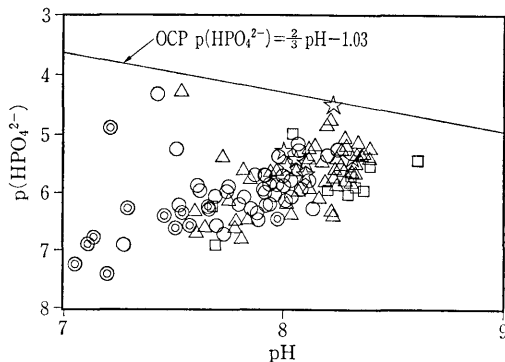
地下水の pH とマグネサイトの溶解平衡関係を第 4 図に示した。土壤溶液の  $p(\text{Mg}^{2+})$  である  $10^{-3} \text{ M}^{\text{I}}$  を超



第 4 図 地下水における pH と  $p(\text{Mg}^{2+})$  の関係  
○, 火山灰土地域; ⊙, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域。



第 5 図 地下水におけるリン酸塩の溶解平衡関係  
○, 火山灰土地域; ⊙, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域。



第 6 図 地下水における pH と  $p(\text{HPO}_4^{2-})$  の関係  
○, 火山灰土地域; ⊙, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域。  
OCP の溶解平衡線は千葉県における地下水の  $p(\text{Ca}^{2+})$  の平均値 3.23 を用いて作図した。

えた地点は少なく、大部分の地下水における  $p(\text{Mg}^{2+})$  は、土壤溶液中の平衡に対して不飽和であった。海成砂質土地域の地下水における  $p(\text{Mg}^{2+})$  は、マグネサイトに対して不飽和であった。

4) 地下水におけるリン酸塩の溶解平衡

地下水におけるリン酸塩の溶解平衡関係を第 5 図に示した。ヒドロキシアパタイトの溶解平衡線に対して不飽和であった 7 地点を除いた他の地点は、ヒドロキシアパタイトの溶解平衡線から OCP の溶解平衡線の間プロットされた。図中の点線は、 $\log \text{CO}_2(\text{g}) = -3.52$  のときのカルサイトの溶解平衡における  $\log \text{Ca}^{2+} + 2\text{pH}$  の値を示しているが、海成砂質土地域の地下水は、カルサイトの溶解平衡に対して過飽和な地点が多く、かつ、これらの地下水は、OCP の溶解平衡線付近にプロットされた。

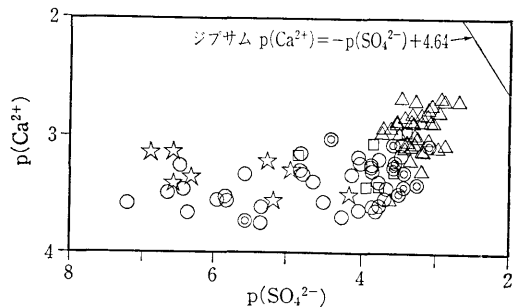
地下水における pH と  $p(\text{HPO}_4^{2-})$  の関係から、DCPD および OCP のリン酸塩の溶解平衡を検討した結果を第 6 図に示した。pH の上昇に伴って、地下水中の  $p(\text{HPO}_4^{2-})$  は、OCP の溶解平衡線に接近する傾向が認められた。

5) 地下水における硫酸塩の溶解平衡

地下水におけるジブサムの溶解平衡を第 7 図に示した。火山灰土地域、谷津田地域および河成壤質土地域においては、 $\text{SO}_4^{2-}$  が検出されない地下水が認められた。これらの地下水を除くと  $p(\text{SO}_4^{2-})$  は 2.7 から 7.3 の範囲にあった。海成砂質土地域の地下水は、 $p(\text{SO}_4^{2-})$  および  $p(\text{Ca}^{2+})$  が高い値であったが、ジブサムの溶解平衡に対しては不飽和であった。

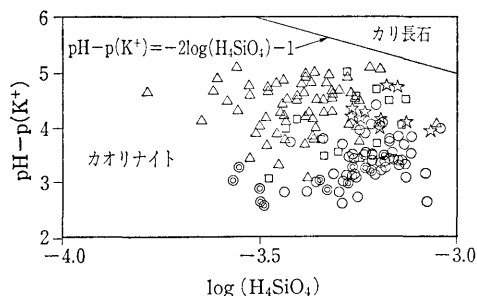
6) 地下水における鉱物の安定度図

地下水の水質を各種の鉱物の安定度図にプロットし、第 8 図から第 11 図に示した。H<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系では、すべての地下水はカオリナイト領域にあった (第 8



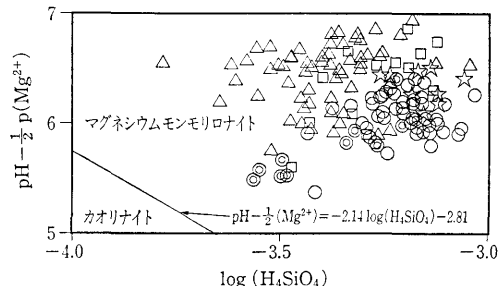
第 7 図 地下水における  $p(\text{SO}_4^{2-})$  と  $p(\text{Ca}^{2+})$  の関係

○, 火山灰土地域; ⊙, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域。



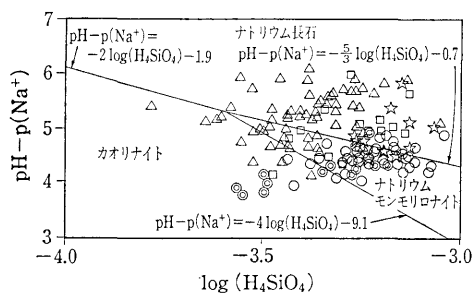
第 8 図 地下水における  $H^+ - K^+ - Al_2O_3 - SiO_2$  系の鉱物の安定度図

○, 火山灰土地域; ◎, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域.



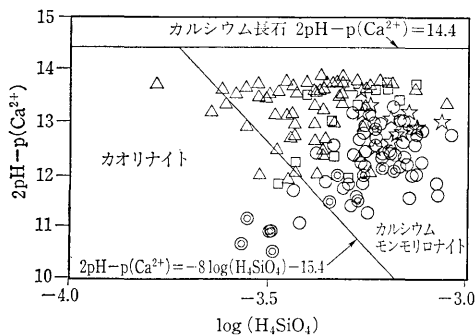
第 11 図 地下水における  $H^+ - Mg^{2+} - Al_2O_3 - SiO_2$  系の鉱物の安定度図

○, 火山灰土地域; ◎, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域.



第 9 図 地下水における  $H^+ - Na^+ - Al_2O_3 - SiO_2$  系の鉱物の安定度図

○, 火山灰土地域; ◎, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域.



第 10 図 地下水における  $H^+ - Ca^{2+} - Al_2O_3 - SiO_2$  系の鉱物の安定度図

○, 火山灰土地域; ◎, 谷津田地域; ☆, 河成壤質土地域; △, 海成砂質土地域; □, 第三系粘質土地域.

図).  $H^+ - Na^+ - Al_2O_3 - SiO_2$  系では, 地下水の大部分は, ナトリウム長石-ナトリウムモンモリロナイト-カオリナイトの境界領域にかけてプロットされた. このうち火山灰土地域における地下水の多くは, ナトリウムモンモリロナイトの領域にあった (第 9 図).

$H^+ - Ca^{2+} - Al_2O_3 - SiO_2$  系では, 火山灰土地域および谷

津田地域における地下水の  $2pH - p(Ca^{2+})$  は, 他地域と比べて低かった. 谷津田地域における一部の地下水は,  $p(H_4SiO_4)$  および  $2pH - p(Ca^{2+})$  の値が低いため, カオリナイトの領域にプロットされた. また, 海成砂質土地域における一部の地下水は,  $p(H_4SiO_4)$  の値が低いためカオリナイトの領域に入った. これらの谷津田地域および海成砂質土地域における一部の地下水を除いた他の地下水は, カルシウムモンモリロナイトの領域にプロットされた. 調査対象とした地下水における  $2pH - p(Ca^{2+})$  の値は, 最高値で 13.8 であり, カルシウム長石の領域に入る地下水は認められなかった (第 10 図).

$H^+ - Mg^{2+} - Al_2O_3 - SiO_2$  系では, すべての地下水はマグネシウムモンモリロナイトの領域にあった (第 11 図).

#### 4. 考 察

千葉県下の 161 地点の農業利用されている地下水の水質分析値を用いて, 地下水の熱力学的溶解平衡関係を検討したところ, 地下水の水質には, 炭酸カルシウムおよびリン酸カルシウムに関する溶解平衡と粘土鉱物の安定関係図から粘土鉱物の生成反応がかかわっていることが推定された. そこで, これらの反応系を考慮した地下水における水質形成機構および地下水水質の地域特性について考察する.

地下水における主要なイオンは, カチオンではカルシウムイオンであり, アニオンでは重炭酸イオンであった. また, 地下水の pH の最高値は 8.6 であった. これらのイオン濃度および pH を決定する反応としては炭酸カルシウムの溶解平衡が重要と考えられる.

山根<sup>12)</sup>は土壤溶液中の  $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$  平衡について, カルサイトの溶解度積と土壤中の  $CO_2$  分圧を用いて, カルサイトを純水に溶解させた場合のカルシウムイオン濃度や溶液の pH などを理論的に計算した. この計

算結果では  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系において大気中の  $\text{CO}_2$  濃度と平衡であり、かつ、イオン強度が 0.0018~0.05 にある土壤溶液の  $p(\text{Ca}^{2+})$  は 3.2~3.3 であることが示された。この条件は、本報告の地下水における分析結果とほぼ一致していた。また、第 1 表から本報告における地下水の  $p(\text{Ca}^{2+})$  の平均値は 3.2、pH の平均値は 8.0 であり、この  $p(\text{Ca}^{2+})$  および pH の値は山根<sup>12)</sup>によれば、 $\text{CO}_2$  分圧が  $10^{-3.0}$  における炭酸カルシウムの溶解平衡に等しい。このことから、多くの地下水は、 $\text{CO}_2$  分圧が大気の 3 倍の加圧条件にある炭酸カルシウムを含む帯水層に貯留していたと考えられる。

以上のことから、地下水の  $p(\text{Ca}^{2+})$  の決定に炭酸カルシウムの溶解平衡が関与していることが明らかとなった。

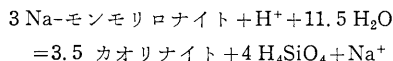
海成砂質土地域における地下水には炭酸カルシウムの溶解平衡に対して過飽和で、pH が 8.4 と高い地下水が認められた。これらの地下水は地下の  $\text{CO}_2$  分圧が高い条件で貝殻片などの炭酸カルシウムが溶解した結果、カルシウム濃度の高い地下水となり、揚水後は脱炭酸反応が起きて溶存炭酸イオンが減少し、pH が上昇したと考えられる。千葉県九十九里地域を中心とした海成砂質土地域における帯水層中には貝殻片があり<sup>9)</sup>、この貝殻片と  $\text{CO}_2$  分圧によってカルシウムイオン濃度が決定されていると考えられる。

第 5 図および第 6 図において地下水のリン酸イオンは、ヒドロキシアパタイトに過飽和であり、OCP に対しては不飽和であることを示した。帯水層における地下水のカルシウムイオン濃度が、 $\text{CO}_2$  分圧  $= 10^{-3.0}$  の条件下の炭酸カルシウムの溶解平衡によって決定されたとした場合、第 5 図に示した  $\text{CO}_2$  分圧  $= 10^{-3.52}$  におけるカルサイトの溶解平衡線は、X 軸の 12.74 にシフトすることになる。したがって、 $\text{CO}_2$  分圧が大気の 3 倍高い場合は、カルサイトに過飽和なカルシウムイオンは OCP の平衡に関与すると考えられる。

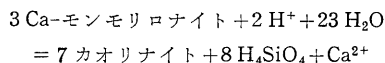
第 1 表によれば、調査対象とした地下水の  $p(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  は、3.78 から 3.03 の間にあり、GARRELS & CHRIST<sup>3)</sup> および STUMM & MORGAN<sup>11)</sup> による石英からアモルファスシリカの溶解平衡の間に分布した。また、地下水における  $p(\text{H}_2\text{SiO}_4)$  の最高値は、LINDSAY<sup>7)</sup> による土壤中の  $p(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  である 3.10 に近い値であった。このことから、地下水における  $p(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  の値は、土壤溶液の濃度とほぼ同等であると考えられる。

また、 $p(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  の値は、各種長石、白雲母、カオリナイトおよびモンモリロナイトの鉱物の安定度図において、カオリナイトおよびモンモリロナイトの粘土領域に

プロットされる傾向が認められた。STUMM & MORGAN<sup>11)</sup> によれば、 $\text{H}^+\text{-Na}^+\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系および  $\text{H}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系における風化反応過程は、カオリナイトと  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  がモンモリロナイトと平衡関係にある溶解平衡反応で説明される。すなわち、 $\text{H}^+\text{-Na}^+\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系における反応式は、



で表わされ、 $\text{H}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系における反応式は、



で表わされる。これらの反応式は、固相の溶解に伴い新たな固相が生成する不一致溶解反応<sup>4)</sup>であり、帯水層中において新たな固相を生成する反応と考えられる。このことから、地下水の帯水層においては、まず、長石の溶解反応が起こり、地下水中に  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  が放出される結果、 $p(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  の値が上昇し、カオリナイトおよびモンモリロナイトの生成しやすい条件が生じると考えられる。

$\text{H}^+\text{-Na}^+\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系における火山灰土地域の地下水水質は、ナトリウムモンモリロナイトの領域に分布する傾向が認められた(第 9 図)。このことから、火山灰土地域の帯水層では、ナトリウムモンモリロナイトが生成する条件にあると考えられる。火山灰土地域における帯水層の上部は、関東ローム層で覆われているため、関東ローム層の土壤溶液中に供給された溶存態のケイ酸の一部が、地下水中の  $p(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  に影響していると考えられる。

以上のように、地下水の水質形成機構は、化学反応からみると、土壤溶液中で起きている炭酸塩およびリン酸塩の溶解平衡関係と粘土鉱物の溶解反応で説明される。また、前報<sup>9)</sup>で明らかにした地下水水質の地域特性は、水質形成の場である帯水層の塩および粘土鉱物に関係している場合が多いと考えられる。

## 5. 要 約

千葉県下の 161 地点の農業利用されている地下水の水質について、熱力学的溶解平衡関係を検討し、火山灰土地域、火山灰台地内の谷津田地域、海成砂質土地域、第三系粘質土地域および河成壤質土地域の五つの地域における地下水の水質形成機構を考察した。

1) 地下水の pH は、7.0 から 8.6 であった。地下水のイオン強度は 0.001 から 0.016 であり、海成砂質土地域では、イオン強度が 0.01 を超える地下水が多かった。

2) 地下水におけるカルサイトの溶解平衡について検討したところ、海成砂質土地域における地下水は、カルサイトの溶解平衡に過飽和な地点が多かった。火山灰土地域および谷津田地域の地下水はカルサイトの溶解平衡に不飽和の地点が多かった。第三系粘質土地域および河成壤質土地域はカルサイトの溶解平衡線付近に分布した。

3) 地下水におけるリン酸塩の溶解平衡について検討したところ、すべての地下水は、OCP に対して不飽和であった。

4) 地下水における硫酸塩の溶解平衡を検討したところ、火山灰土地域、谷津田地域および河成壤質土地域においては  $\text{SO}_4^{2-}$  が、不検出の地下水が認められた。すべての地下水は、ジプサム溶解平衡に対しては不飽和であった。

5) 地下水における鉱物の安定度図について検討したところ、 $\text{H}^+ - \text{K}^+ - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系では、すべての地下水はカオリナイト領域にあった。 $\text{H}^+ - \text{Na}^+ - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系では、火山灰土地域における地下水の多くは、ナトリウムモンモリロナイトの領域にあった。 $\text{H}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系では、大部分の地下水は、カルシウムモンモリロナイトの領域にあった。 $\text{H}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  系では、すべての地下水はマグネシウムモンモリロナイトの領域にあった。

以上から、地下水の水質には、炭酸カルシウムの溶解平衡とカオリナイトおよびモンモリロナイトの粘土鉱物の生成反応がかかっていると考えられた。

謝辞 農業工学研究所石黒宗秀氏、東北大学農学部南條正巳氏、千葉大学園芸学部教授嶋田典司氏および千葉県農業試験場高崎 強氏には本論文を校閲していただいた。以上の方々に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) ADAMS, F.: Ionic concentration and activities in soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 420~426 (1971)
- 2) FRESER, H. and FERNANDO, Q. 著, 藤永太郎・関戸栄一共訳: Ionic equilibria in analytical chemistry, p. 65~89, 化学同人, 京都 (1979)
- 3) GARRELS, R. M. and CHRIST, C. L.: Solutions, minerals, and equilibria, p. 74~92, 352~378, Freeman, Cooper & Company, California (1965)
- 4) BOLT, G. H. and BRUGGENWERT, M. G. M. 編著, 岩田進午・三輪睿太郎・井上隆弘・陽 捷行訳: 土壌の化学, p. 129~138, 学会出版センター, 東京 (1980)
- 5) 一國雅巳: 土の化学, 化学総説 4, p. 6~18, 学会出版センター, 東京 (1989)
- 6) 金子文宣: 千葉県における農業用地下水質の地域特性, 土肥誌, 65, 175~183 (1994)
- 7) LINDSAY, W. L.: Chemical equilibria in soils, p. 50~209, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York (1979)
- 8) 水取支研究グループ編: 地下水資源・環境論—その理論と実践, p. 143~181, 共立出版, 東京 (1993)
- 9) 森脇 広: 九十九里平野の地形発達史, 第四紀研究, 18, 1~16 (1979)
- 10) 佐藤冬樹・今井弘樹・岡島秀夫: 林地土壌溶液のイオン組成と溶解平衡論からみた含有鉱物の安定性, 土肥誌, 53, 219~226 (1982)
- 11) STUMM, W. and MORGAN, J. J.: Aquatic chemistry, p. 523~598, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York (1981)
- 12) 山根一郎: 土壌溶液中の  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  平衡, 土肥誌, 42, 396~398 (1971)
- 13) WALLIC, E. I.: Chemical evolution of groundwater in a drainage basin of Holocene age, east-central Alberta, Canada, Symposium on Geochemistry of Groundwater, p. 245~283, Elsevier Scientific Publishing Company, New York (1981)
- 14) 吉岡龍馬・古谷壽彦: 地質環境のことなる地すべり地の水質特性について, 京大防災研究所年報, 第 16 号 B, p. 127~139 (1973)

## Groundwater Quality in Chiba Prefecture Characterized with the Solution Equilibria and the Stability Diagrams of Minerals

Fuminori KANEKO

(Chiba Pref. Agric. Exp. Stn.)

Groundwater, which was used for agriculture, was sampled from 161 points in Chiba prefecture, and from the viewpoint of the groundwater quality, Chiba prefecture was classified into five regions: volcanic ash soil region, paddy field in ravine region located between volcanic ash terrace, fluvial loamy soil region, marine sandy soil region, and Tertiary clayey soil region. The chemical characteristics of groundwater quality in the five regions were analyzed with the chemical equilibria and the stability diagrams of minerals. The results were summarized as follows:

1) Most of the groundwater pH ranged from 7.0 to 8.4. The value of ion strength in marine sandy soil region was more than 0.01. The concentration of ions in this region was highest

among five regions.

2) The  $p(\text{Ca}^{2+})$  of the groundwater was lower than the  $p(\text{Ca}^{2+})$  of soil solution. The  $p(\text{Ca}^{2+})$  for the groundwater with more than pH 8.0 was close to the  $p(\text{Ca}^{2+})$  for solution equilibrium with calcite. Most of the  $p(\text{Ca}^{2+})$  and  $p(\text{CO}_3^{2-})$  of marine sandy soil region were oversaturated with respect to calcite equilibrium. However, most of those in volcanic ash soil region and paddy field in ravine region were undersaturated. The  $p(\text{Ca}^{2+})$  and  $p(\text{CO}_3^{2-})$  in fluvial loamy soil region and Tertiary clayey soil region were close to those of the calcite equilibrium.

3) All the values of  $p(\text{HPO}_4^{2-})$  were undersaturated with respect of OCP (ocatacalciumphosphate) equilibrium.

4) All the values of  $p(\text{SO}_4^{2-})$  and  $p(\text{Ca}^{2+})$  were undersaturated with respect to gypsum equilibrium.  $\text{SO}_4^{2-}$  was not detected in some groundwater in volcanic ash soil region, paddy field in ravine region and fluvial loamy soil region.

5) The groundwater quality was interpreted with the stability diagrams of minerals. All the groundwater was in the range of kaolinites in  $\text{H}^+\text{-K}^+\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. Most of the groundwater in volcanic ash soil region took the range of Na-montmorillonite in  $\text{H}^+\text{-Na}^+\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. Most of the groundwater was in the range of Ca-montmorillonite in  $\text{H}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. All the groundwater was plotted in the range of Mg-montmorillonite in  $\text{H}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. Reaction of mineral formations was assumed to affect the groundwater quality.

*Key words* aquatic quality, calcite equilibrium, clay mineral, groundwater, stability diagram

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 65, 290-296, 1994)