

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14039

研究課題名(和文)石灰岩層を使ったCO<sub>2</sub>急速削減のためのフラクタル石灰岩モデルによる溶解速度予測式研究課題名(英文) Dissolution rate prediction using fractal limestone model to rapidly reduce of CO<sub>2</sub> with limestone layer

研究代表者

中屋 眞司 (NAKAYA, Shinji)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：70313830

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：CO<sub>2</sub>による琉球石灰岩の溶解速度を調査した結果、滞留時間20年間に、水中のCO<sub>2</sub>濃度が1～2%において、Ca濃度、アルカリ度およびpHの上昇が生じ、石灰岩鉱物の飽和度も上昇している地域をみつけた。溶解速度Dは、CaあるいはHCO<sub>3</sub>濃度C(mol/L)と滞留時間t(年)の関係から濃度の時間変化R=C/tを求め、石灰岩コアのX線CTスキャン画像解析から得た比表面積S(cm<sup>2</sup>/L)から、 $D = R/S$ として推定した。天然環境では、CaCO<sub>3</sub>溶解量とCO<sub>2</sub>消費量Pは、 $P=DVS$ で表される。ここに、 $D=1.2\sim0.76$  nmol/cm<sup>2</sup>/yr, Vは対象となる石灰岩の全空隙体積である。

研究成果の概要(英文)：We find the specific area that the concentrations of Ca and alkalinity, pH, and saturation indexes on calcite and aragonite increase with apparent residence time of groundwater for 20 years, from the field investigation of the natural dissolution rate in Ryukyu limestone aquifer using well waters. The natural dissolution rate, D in Ryukyu limestone is estimated from  $D=R/S$ , where  $R=C/t$ , C is concentration and t is time, and S (cm<sup>2</sup>/L) is specific surface area of void contacting water of unit volume in a rock, determined by X-ray CT scanning of the limestone. Under natural environment, dissolution of CaCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> consumption P is expressed by  $P=DVS$ , where D is 1.2 - 0.76 nmol/cm<sup>2</sup>/yr, and V is total void volume of limestone.

研究分野：水文学

キーワード：二酸化炭素削減 琉球石灰岩 溶食 滞留時間 溶解速度

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 100 年程度の時間スケールでの寄与の大きい CO<sub>2</sub> シンクとして、大気 - 海洋、大気 - 陸水の炭素交換能が重要な役割を果たす(例えば、Shiklomanov, 1993; Zaihua Liu et al., 2010)。特に、陸域の 12% を占める炭酸塩の速い化学風化反応(溶食)が CO<sub>2</sub> シンクとして重要である。炭酸塩岩(CaCO<sub>3</sub> で代表させる)は水に溶け易く、大気に触れない条件で、反応式(CaCO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → Ca<sup>2+</sup> + 2HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)に従い、水に 1 モル溶ける(化学風化)とき、水中の大気由来 CO<sub>2</sub> を 1 モル消費する。

(2) 流動する地下水中にある石灰岩の溶解速度を直接、数十年の時間スケールで測定した研究は見当たらない。一方、地下水帯水層中では、深度 50m 以浅でも数十年の滞留時間を持つ水が比較的容易に見つかる。

(3) 最近、0 ~ 50 年程度の地下水の年齢を測定する装置と測定法を開発し、1 年程度の測定精度で地下水の年齢が迅速で安価に測定できるまでになった。琉球石灰岩帯水層について、~38 年の間の滞留時間と Ca 濃度に正の相関を見出している(未発表)。そこで、地下水の滞留時間と溶存 Ca の関係や他の物理測定から溶解速度を予測する研究へ進展させようと考えた。

### 2. 研究の目的

(1) 溶解速度(モル/cm<sup>2</sup>/年)となると、濃度時間変化を単位体積の水と接触する石灰岩空隙の表面積当たりの溶解量に換算する必要がある。また、数十年の時間スケールで測定することは室内では困難であるため、室内実験ではほとんど研究されていない。そこで、本研究では、同一流動経路上の地下水の滞留時間と溶存 Ca 濃度、CO<sub>2</sub> 分圧の関係と、水と接触する石灰岩空隙の表面積や空隙分布のフラクタル性を調べ、高い CO<sub>2</sub> 分圧を持つ地下水中で起こる石灰岩の溶解速度を、測定可能な複数のフラクタルパラメータを用いて、数十年の時間スケールで予測する簡単で精度の高い予測式を見出す。

### 3. 研究の方法

(1) 沖縄本島南端域(米須地区・仲座地区・慶座地区)および、宮古島の琉球石灰岩層中の多くの井戸水について、Ca 濃度、アルカリ度、石灰岩鉱物に対する飽和度、溶存 CO<sub>2</sub> ガス濃度、そして地下水の滞留時間の測定を実施した。地下水中の Ca 濃度およびアルカリ度(CO<sub>2</sub> 溶存イオン濃度)の時間変化 R(モル/L/年)をとらえた。CT 画像解析のための岩石サンプル採取も行った。

(2) 露頭の琉球石灰岩ブロックから円柱コア(写真 1)を抜き出し、X 線 CT 画像解析(図-1)から 3 次元空隙の幾何形状や分布特性を検出し、単位体積の水と接触する石灰岩空隙の表面積 S、および空隙フラクタルパラメータを検出した。

(3) 以上から石灰岩層の溶解速度 D の予測式

写真 1 琉球石灰岩ブロックからくり抜いて作製したコアサンプル(およそ φ100 mm x L170 mm)

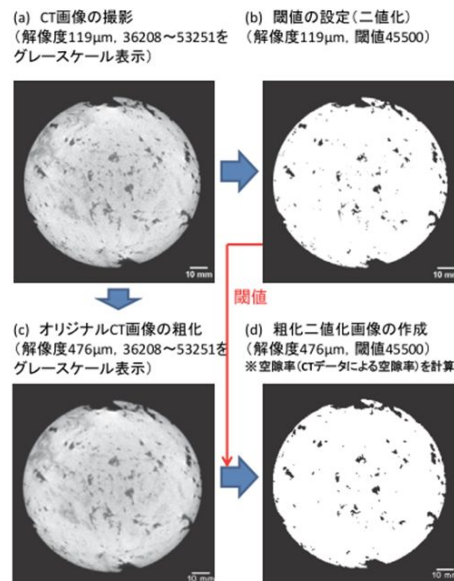


図-1 X 線 CT スキャンの 2 値化処理

( $D=R/S$ ) を導いた。石灰岩層の溶解速度測定と予測式を用いた急速 CO<sub>2</sub> 削減方法と溶食による空洞の発達の将来予測方法をまとめた。

### 4. 研究成果

(1) 地下水の滞留時間 t は、5 ~ 25 年であった。地下水の CO<sub>2</sub> ガス濃度は、1% ~ 2%、最大 5% にあった。

(2) 地域によって、石灰岩の溶解挙動に違いが認められた。石灰岩の地下水中で反応式(CaCO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → Ca<sup>2+</sup> + 2HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)に基づき、測定結果を以下のように解釈することができる。

仲座地区(農業水源)では石灰岩の溶解が滞留時間 t とともに、進行している。t が長くなるにつれて、Ca 濃度、アルカリ度の上昇(図-2.A)と CO<sub>2</sub> ガス濃度が低下するとともに、pH が 7.1 から 7.4 に上昇し、石灰岩鉱物のカルサイトおよびアラゴナイト、ドロマイトに対する飽和度 SI が上昇している。

宮古島地区(上水源)では石灰岩の溶解は停滞している。tが長くなると、Ca濃度、アルカリ度

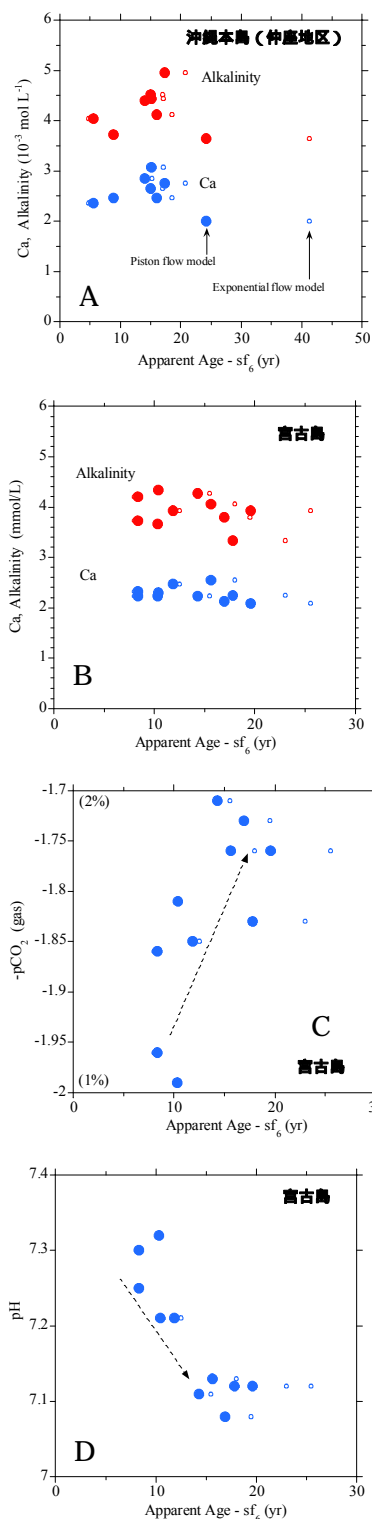


図-2 琉球石灰岩帯水層の調査結果. A: 仲座地区の滞留時間 t と Ca 濃度、およびアルカリ度の関係、B: 宮古島地区の t と Ca 濃度、およびアルカリ度の関係、C: 宮古島地区の t と二酸化炭素ガス濃度の関係、D: 宮古島地区の t と pH の関係、E: 宮古島地区の t とカルサイトに対する飽和度の関係、F: 宮古島地区の t とアラゴナイトに対する飽和度の関係。

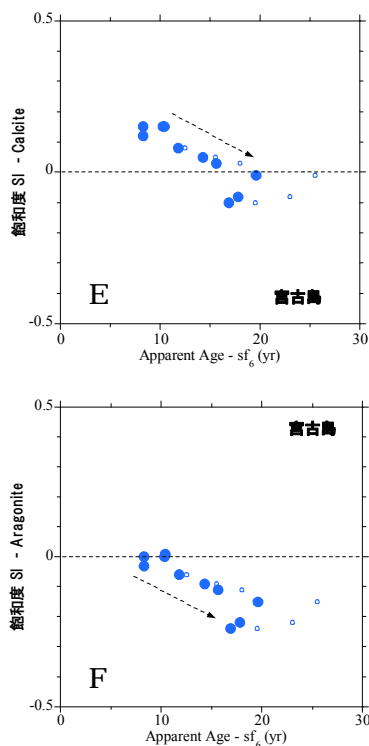


図-2. つづき .

ルカリ度が一定値からやや低下する傾向がみられる(図-2.B)。また、t とともに、CO<sub>2</sub> ガス濃度が増加する(図-2.C)とともに、pH が低下し(図-2.D)、酸性化が進行しているとみられる。カルサイトおよびアラゴナイトに対する飽和度 SI も低下している(図-2.E, F)。今後、地下水中にカルサイトおよびアラゴナイトの沈殿・生成が進行するとみられる。

(3) 天然環境下での琉球石灰岩の溶解速度を推定するため、空隙構造を調べた。

琉球石灰岩コアの CT 画像解析の結果、連続する空隙割合(空隙率 n)は 6.9%で、空隙の約 77%が連結していることが分かった(表-1)。

表-1 琉球石灰岩の X 線 CT スキャン結果

空隙構造	空隙率 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /L)
コアの全空隙	16.1	-
CT で識別した全空隙	8.85	4.48
CT で識別した水みちとなる空隙	6.85	2.98

琉球石灰岩の空隙体積 V と度数 N および空隙の表面積 S と N の間には両対数グラフ上で線形関係がみられる。V および S とともに、フラクタル性(自己相似性)を示すと考えられる(図-3)。また、空隙を球で近似したモデルで空隙体積の度数分布を表せることが分かった。したがって、フラクタル性に基づくと、コアでの特性は、フィールドスケールに拡張可能かもしれない。

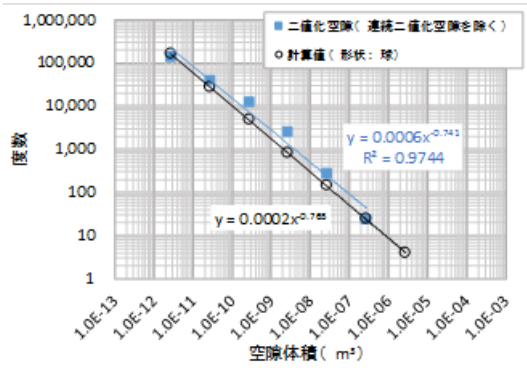


図-3 琉球石灰岩コアの空隙体積の度数分布

石灰岩  $\text{CaCO}_3$  の溶解速度および  $\text{CO}_2$  消費速度  $D$  は、フィールドで得られた地下水中の  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{HCO}_3^-$  濃度の時間変化  $R$  (モル/L/年) と、CT スキャン画像解析から得た空隙体積に対する空隙表面の割合である比表面積  $S$  ( $\text{cm}^2/\text{L}$ ) から、 $D=R/S$  として決定した。天然環境では、 $\text{CaCO}_3$  溶解量と  $\text{CO}_2$  消費量  $P$  は、 $P=DVS$  で表される。ここに、表-2 に示すように  $D=1.2 \sim 0.76 \text{ nmol}/\text{cm}^2/\text{yr}$ 、 $V$  は対象となる石灰岩の全空隙体積である。  $D$  に対する溶存  $\text{CO}_2$  ガス濃度の依存性については、課題として残った。

50 m 程度の石灰岩帯水層を利用して、年間  $\text{CO}_2$  排出量  $P$  (およそ 0.7 ペタモル/年) の半分(0.5P)の削減に必要な  $D$  をみつめると、天然環境の  $D$  は、50 ~ 200 倍小さいことが分かった。

石灰岩空隙のフラクタル次元から石灰岩溶解速度、 $\text{CO}_2$  吸収速度を推定する方程式を導くための空隙モデル化が課題として残った。

天然環境で石灰岩が人工的な  $\text{CO}_2$  排出量を吸収する速度がどの程度かが分かった。その知見に基づき、高濃度  $\text{CO}_2$  ガスを石灰岩帯水層に人工的に注入する条件で石灰岩溶解速度、 $\text{CO}_2$  吸収速度を評価する実験を計画するという具体的な課題が見つかった。

天然環境で生じている  $\text{CO}_2$  ガスの上昇により石灰岩帯水層中の地下水の酸性化が進行している。しかし、 $\text{CO}_2$  ガスの上昇が石灰岩の溶解反応を進めていない。この問題について、メカニズムを解明する必要があると考える。

表-2 琉球石灰岩の溶解速度

物質	溶解速度 $D$ ( $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{yr}$ )			
	$\text{Ca}^{2+}$		アルカリ度( $\text{HCO}_3^-$ )	
地下水流モデル	水みち	全空隙	水みち	全空隙
ビストン流モデル	$1.21 \times 10^9$	$8.04 \times 10^{10}$	$2.28 \times 10^9$	$1.52 \times 10^9$
混合流モデル	$8.72 \times 10^{10}$	$5.80 \times 10^{10}$	$1.74 \times 10^9$	$1.16 \times 10^9$

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 3 件)

中屋眞司、小原史也、増岡健太郎、安元純、野崎真司、新城竜一、沖縄本島南部および宮古島の琉球石灰岩帯水層中の  $\text{CO}_2$  挙動、日本地下水学会 2017 年春季大会、2017.5.20、東京。

増岡健太郎、中屋眞司、マイクロフォーカス X 線 CT による琉球石灰岩の水理特性の把握、日本地下水学会 2017 年春季大会、2017.5.20、東京。

安元純、比嘉望美、新城竜一、野崎真司、中川啓、中屋眞司、自己組織化マップによる沖縄県宮古島の地下水水質の特性解析、日本地下水学会 2017 年春季大会、2017.5.20、東京。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中屋 眞司 (NAKAYA, Shinji)  
信州大学・学術研究院工学系・教授  
研究者番号：70313830

### (2) 連携研究者

安元 純 (YASUMOTO, Jun)  
琉球大学・農学部・助教  
研究者番号：70432870

### (3) 研究協力者

増岡 健太郎 (MASUOKA, Kentarou)  
信州大学大学院・総合工学系研究科・博士課程学生  
研究者番号：なし