

令和元年5月17日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05608

研究課題名(和文) 水押し出し法を用いた岩石間隙中の反応-輸送現象の評価

研究課題名(英文) Evaluation of reactive-transport process in rock pores by water expulsion method

研究代表者

横山 正 (Yokoyama, Tadashi)

広島大学・総合科学研究科・准教授

研究者番号：60403101

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：岩石内部の反応-輸送現象の実態を調べることを目的として、ガス圧で間隙水を岩石外部に押し出す手法を用いて、段階的にガス圧を上げて間隙径毎に溶液を回収し、溶存元素濃度を分析した。その結果、細い間隙においてSiやCaの濃度の上昇が認められた。この結果を解釈するために、岩石内部の反応-輸送挙動を模擬する理論モデルを作成した。モデル計算結果と溶存元素濃度の実測値とを比較することにより、細い間隙中の溶液と太い間隙中の溶液の混合や、間隙径毎の流路長の違いなどの情報が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境中で生じる岩石風化と土壌発達、地下水組成形成などの諸過程は、岩石内部の溶解/沈殿反応や溶存元素輸送の結果として進行する。岩石内部では、さまざまなサイズや形状の間隙が複雑に連結している。本研究では、ガス圧で岩石内部の水を外部に押し出す手法を用いて、間隙径毎に間隙水を回収して分析した。その結果、細い間隙において溶存元素濃度が上がる傾向がみられ、間隙水の混合や流路の長さなどの情報が得られた。これらの情報を従来の間隙水全体を分析する手法で得ることは難しく、本研究により岩石内部の反応-輸送現象の実態をより詳細に明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：To investigate the reactive-transport process in rock pores, pore water was expelled by increasing gas pressure in a stepwise manner, and the concentrations of dissolved elements were evaluated for each pore diameter range. The experimental results showed that the concentrations of Si and Ca increased at narrow pores. To interpret the results, a theoretical model for simulating the reactive-transport process in rock pore was constructed. By comparing the results of pore water analysis and the theoretical calculations, information was obtained on the mixing of the solutions in narrow pore and wide pore and the pore diameter dependence of flow path length.

研究分野：岩石-水相互作用

キーワード：間隙水 岩石 溶解 溶存元素 浸透流

1. 研究開始当初の背景

岩石の内部には、さまざまなサイズや形状の間隙（空隙）が存在する（図1）。間隙中に水が浸透すると、鉱物の溶解や風化生成物の成長（沈殿）などの化学反応が生じ、溶出した元素は移流や拡散により輸送される。これらの反応-輸送現象のメカニズムや速度に関する知見は、地球表層で生じる岩石風化、土壌発達、地形変化、堆積物生成、河川水・地下水・海水組成形成などを考える上で重要である。

一般に、溶解や沈殿の速度は、溶液中の元素濃度によって変化する（図2）。例えば、石英（ SiO_2 ）の場合、溶存 Si 濃度がゼロ付近で最も溶解速度（単位面積・単位時間あたりに溶出する Si の mol 数）が大きく、Si 濃度が上昇するにつれて溶解速度が低下する（Schott et al., 2009, *Rev. Mineral. Geochem.*）。長石や方解石の場合も同様に、溶出した元素の濃度が上昇すると溶解速度は低下する。雨水など溶存元素濃度が低い溶液が岩石内部に浸透し、鉱物と反応する場合、間隙の中でも特に水が流れやすいところは溶出した元素がよく洗い流されるために元素濃度は低くなるが、水が流れにくいところは洗い流しの効率が悪く元素濃度は高くなる。図1には、主な流路から外れた場所で溶存元素濃度が高くなる様子が、色の違いで示されている。このような間隙構造に起因する局所的な元素濃度の不均一が、岩石の溶解にどのような影響を及ぼすかは、近年の岩石-水相互作用の研究における重要な課題の一つである。

間隙構造と岩石の溶解挙動との関係を調べた従来の研究として、X線CTで反応前後の間隙構造の変化を調べた例や（Noiriel, 2015, *Rev. Mineral. Geochem.*）、コンピュータ上で再現した間隙内部に水を流した場合の溶解挙動を数値計算で調べた例（Molins et al. 2012, *Water Resour. Res.*）などがある。ただし、X線CTでは、非破壊で試料内部の間隙形状を観察できるものの、間隙水中の元素濃度を精度良く決めることは通常困難である。また、数値計算では、間隙中のあらゆる場所の元素濃度が具体的な数値として得られるが、計算上のさまざまな仮定や間隙構造の単純化が必要であり、実際に岩石内部で起こっている現象を正確に再現できているかは自明ではない。したがって、岩石の間隙水を直接回収し、溶存元素濃度を分析することは非常に重要である。従来、堆積物や土壌、岩石などの間隙水を回収する手法として、試料を圧縮して間隙水を絞り出す方法や、試料に遠心力をかけて間隙水を分離する方法がよく用いられてきた。しかし、従来の間隙水の分析結果のほとんどは、間隙水全体の組成分析にとどまっており、間隙の局所的な組成の違いの情報は有していない。したがって、それらのデータを基に間隙内部の反応-輸送現象の詳細な議論を行うことは困難であった。

2. 研究の目的

研究代表者らはこれまで、含水試料にガス圧をかけて間隙水を押し出して定量する“水押し出し法”を用いた研究を行ってきた（Yokoyama and Takeuchi, 2009, *J. Geophys. Res.*; Nishiyama et al., 2012, *Water Resour. Res.*）。図3は実験装置を模式的に示したものである。岩石試料の側面は樹脂で塞がれている。試料底面のガス圧が高いほど、細かい間隙から水が押し出される。したがって、ガス圧を段階的に上げて、各段階で押し出される水をふき取って秤量することで、どの径の間隙にどのくらいの量の水があるかがわかる。この水押し出し法は、これまでの研究で

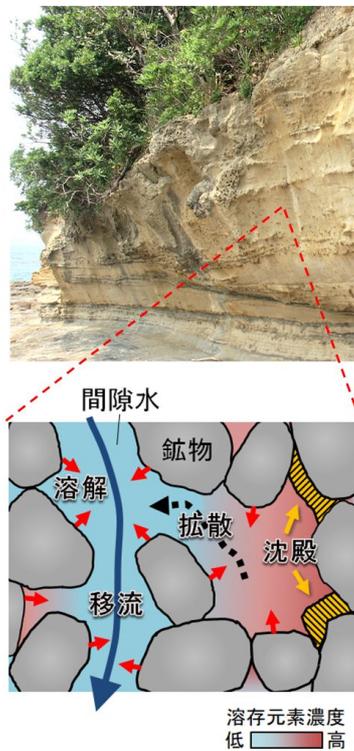


図1 岩石内部の反応-輸送現象の概念図。

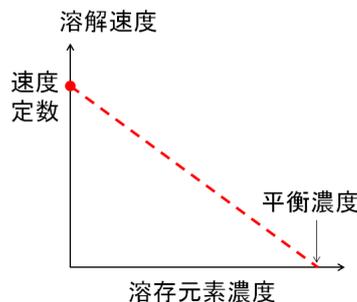


図2 鉱物の溶解速度と溶存元素濃度の関係の模式図。例えば石英の場合は、横軸はケイ素(Si)濃度。

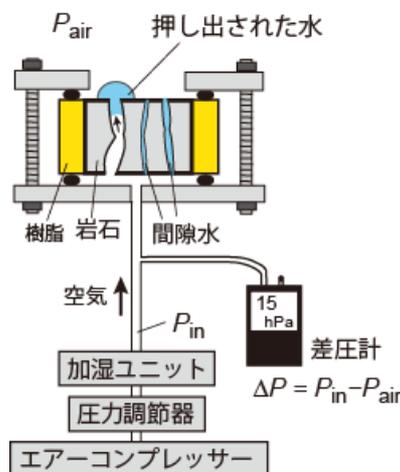


図3 水押し出し法の模式図。

は、岩石の間隙構造に関する基礎的なデータを得る手段として、間隙径分布の測定や、試料の上下に貫通する最も太い間隙の径を調べる目的で利用してきた(Nishiyama and Yokoyama, 2014, *Eng. Geol.*; 横山, 2015, 岩石鉱物科学; Nishiyama and Yokoyama, 2017, *J. Geophys. Res.*)。しかし、各段階で押し出された水を回収して分析すれば、間隙径毎の溶液組成がわかり、岩石内部の局所的な組成の違いや水の流れ方などの情報が得られはらずである。このようなアイデアに基づき、本研究では水押し出し法を応用して、岩石内部の反応-輸送現象の実態を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

先述の通り、本研究で用いる水押し出し法では、間隙に水を含んだ岩石試料の下面にガス圧をかけて上面に水を押し出す(図3)。試料の上下面のガス圧の差(差圧) ΔP (Pa)と、水が押し出される間隙の半径 r (m)との間には、以下の関係がある(Hildenbrand et al., 2002, *Geofluids*; Yokoyama and Takeuchi, 2009, *J. Geophys. Res.*):

$$r = 2\gamma\cos\theta/\Delta P$$

γ は気-液界面張力で、20°Cでは 0.073 N m^{-1} である。 $\cos\theta$ の値は、しばしば1と近似される(Nishiyama et al., 2012, *Water Resour. Res.*)。上記の式より、 ΔP が大きいほど、細い間隙から水が押し出される。したがって、 ΔP を段階的に上げて、各段階で押し出された間隙水をピペットで吸い取ることで、特定範囲の半径を持つ間隙から溶液が回収できる。

実験に用いた岩石試料(Berea 砂岩, アメリカ産)の走査型電子顕微鏡像(反射電子像)を図4に示す。主な粒径は約150–250 μm である。石英が約9割を占め、その他カリ長石、粘土鉱物、炭酸塩鉱物などが含まれている。外界に開いた間隙の割合(開放間隙率)は20%であり、上下に貫通した間隙の割合(輸送間隙率)は11%である。各間隙率の測定方法は、Yokoyama and Takeuchi (2009) *J. Geophys. Res.* および Yokoyama (2013) *Geochim. Cosmochim. Acta* と同様である。実験に用いた試料は、砂岩から切り出されたコア(直径3.2 cm)の側面を樹脂埋めして塞ぎ、上下面を切断して厚さを1.6 cmとしたものである。図5に試料の間隙径分布の測定結果を示す。主な間隙直径は約5–100 μm であり、40 μm 付近にピークを持つ。

実験においては、まず岩石試料の間隙を水で飽和させた後、図6に示す透水試験装置(Yokoyama, 2013, *Geochim. Cosmochim. Acta* と同様の仕組み)に岩石試料を取り付け、一定水位・20°Cの条件下で純水を流して反応させた。試料の外部に流出した溶液は回収し、流速と溶存元素濃度を測定した。約20時間純水を流した後、透水試験装置から試料を取り外し、すぐに水押し出し法の装置(図3)に取り付け、ガス圧を段階的に上げて間隙径毎の溶液を回収した。各段階で回収できた間隙水の量は、0.14–0.38 mLであった。得られた溶液は、0.2 μm のフィルターで濾過して微粒子等を除去した後、溶存元素濃度を測定した。本報告では上記実験条件の結果を示すが、同じ試料で反応時間を変えた実験や、鉱物組成が異なる別の岩石試料を用いた実験も行った。

4. 研究成果

図7に水押し出し法で得られた各間隙径毎の溶液中のSiとCaの濃度を示す。"流出水"とは、透水試験装置で

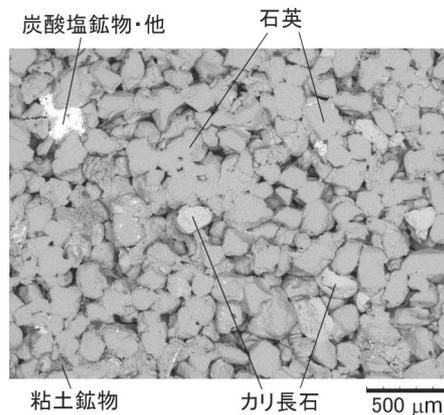


図4 Berea 砂岩の反射電子像。石英が大多数を占めるほか、カリ長石や粘土鉱物などがみられる。

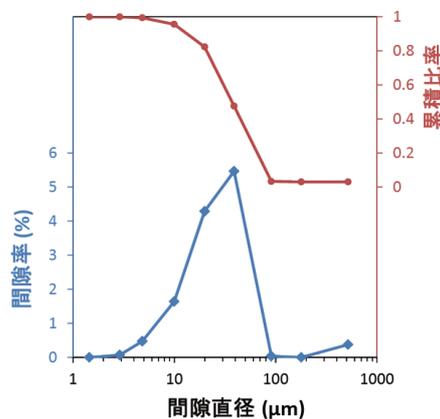


図5 水押し出し法で得られた Berea 砂岩の間隙径分布。青い線が間隙率、赤い線が累積比率。

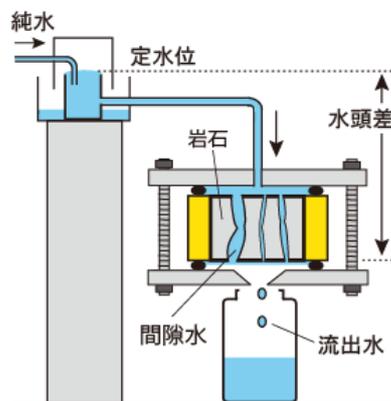


図6 透水試験装置。定水位部には常に純水があふれるように注入され、一定水圧が試料にかかる。

試料に水を流している状態で(水を押し出す前),試料から流出した溶液を意味する(図6)。Siについては,流出水の濃度が最も低く,岩石内部では間隙径が細くなるにつれて濃度が上昇した。Caについては,最も細い間隙において顕著な濃度増加がみられた。

水押し出し法の実験結果を解釈するために,間隙を直径 d (m),長さ L (m)の管と近似した理論モデルを作成した(図8)。このような管について,溶解,移流,拡散による物質収支を考慮した理論式を用いて,管内の濃度分布を計算した。図8には, $d = 9, 20, 26 \mu\text{m}$ のそれぞれの管が,岩石の上下に貫通していると仮定した場合の計算結果が示されている($L =$ コアの厚さに間隙の屈曲度をかけた値)。いずれの径においても,管壁からの元素の溶出のため,下流側に向けて濃度が上昇する。また,管内の平均濃度を計算すると,直径が小さいほど高い値になる(図8)。得られた各間隙径毎の平均濃度と,水押し出し法による濃度の実測値とを比較したのが図9である。計算値の誤差は,水を押し出した間隙径の幅や平衡濃度の誤差を考慮して算出している。図9の結果から,単純な管を仮定したモデルでも,細い間隙ほど濃度が高くなるという傾向は定性的には説明できることがわかる。しかし,計算値と実測値は一致してはならず,太い間隙では計算値は実測値より小さくなり,逆に細い間隙では計算値は実測値より大きくなっている。このような実測値と計算値の違いが生じる原因は,いくつか考えられる。一つは,細い間隙中の溶液と太い間隙中の溶液の混合である。計算では独立した一本の管内の反応-輸送現象を考えている。しかし,実際には岩石内部では太い間隙と細い間隙はある程度連結している。細い間隙の高濃度の溶液が太い間隙の低濃度の溶液に流入する場合は,太い間隙の濃度は上昇する。逆に,太い間隙の溶液が細い間隙に流入する場合は,細い間隙の濃度は低下する。細太,太細の混合は同時に起こっているはずであり,このような混合を考えると,水押し出し実験の結果を合理的に説明できる。実測値と計算値の違いのもう一つの原因として考えられるのは,太い間隙と細い間隙の管の長さの違いである。計算では径の大きさに関係なく管の長さは同じと仮定しているが,もし細い管の長さがより短いとすると,細い管の平均濃度は減少する。走査型電子顕微鏡での岩石組織の観察からも(図4),細い間隙が太い間隙に合流することなく試料の上下に貫通していることは考えにくいので,このような管の長さの効果も無視できないと思われる。

図7において,細い間隙におけるCaの濃度の上昇幅は,Siのそれと比べると大きい。これは,Siを含む鉱物(石英,カリ長石,粘土鉱物等)と比べて,Caを含む鉱物(炭酸塩鉱物)が相対的に細い間隙に多く分布していることを示している可能性がある。

このように,水押し出し法で間隙径毎に溶液を回収して分析し,その結果を理論モデルによる計算結果と比較することにより,間隙内部の溶液の混合や,間隙径毎の長さの違い,鉱物の分布などの情報が得られることがわかった。これらの情報は,従来よく用いられてきた間隙水全体を回収して分析する手法で得ることは困難である。本研究で用いた水押し出し法によって,岩石間隙中の溶解反応や溶存元素輸送のより詳細な描像を捉えることができた。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計4件)

M. Yorimoto, T. Yokoyama, and N. Nishiyama, The rate of capillary rise in sandstone: experiment

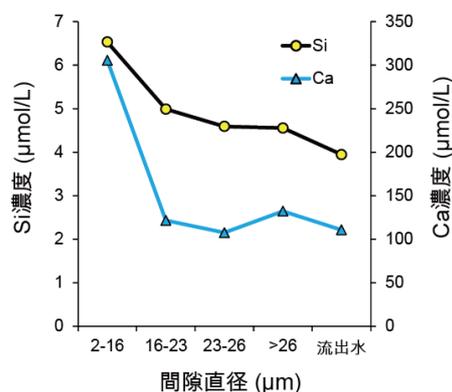


図7 水押し出し法で得られた間隙径毎のSiとCaの濃度。

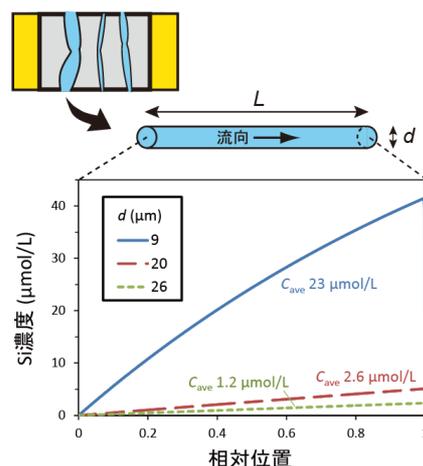


図8 反応-輸送モデルによる管内のSi濃度の計算結果。管が細いほど,全体として濃度が高くなる。 C_{ave} は平均値。

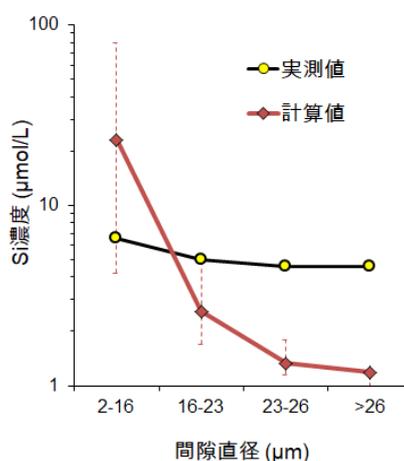


図9 水押し出し法で得られた間隙径毎のSi濃度と理論モデルによる計算結果の比較(縦軸は対数目盛)。

and modeling, 日本地球惑星科学連合 2018 年大会, 2018 年 5 月

横山 正, 段階的間隙水抽出による岩石間隙中の反応-輸送現象の不均質性の評価, 日本地球惑星科学連合 2017 年大会, 2017 年 5 月

横山 正, 西山直毅, 不飽和状態における岩石の溶解挙動-間隙表面の粗さの影響-, 第 15 回 生命-鉱物-水-大気相互作用研究会, 2017 年 3 月

T. Yokoyama, Pore-scale heterogeneity of solute distribution as evaluated by sequential pore water extraction, Goldschmidt 2016, June, 2016

6 . 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者
なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。