

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400513

研究課題名(和文) 不飽和状態の岩石-水反応における水膜の役割

研究課題名(英文) Role of water film in water-rock reaction under unsaturated condition

研究代表者

横山 正 (Yokoyama, Tadashi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60403101

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：岩石の間隙を濡らす水膜を介した反応や物質移動がどのように起こるかを調べるために、間隙が水で満たされた飽和状態と、不飽和状態の両方において、Berea砂岩に通水して元素の溶解量を比較した。水膜を介した溶解が十分に起これば、不飽和・飽和状態の溶解速度の差は生じないと予測されたが、実際には不飽和状態のSiの溶解速度は飽和状態の50%であった。このような溶解速度の差が生じない別の砂岩との比較から、水膜を介した溶解の起こりやすさには、間隙表面の粗さが大きく影響すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：To study how water film wetting the surface of pores mediates the reaction and transport in a rock, water was passed through Berea sandstone under both the cases of water-saturated condition and unsaturated condition, and the amounts of elements dissolved from the rock were compared. Dissolution rate was predicted to be independent of water saturation if sufficient dissolution occurred via water film, but the result obtained was that the dissolution rate of Si under the unsaturated condition was 50% of that under the saturated condition. By comparing the cases of Berea sandstone and the other sandstone for which no difference of dissolution rate was observed between saturated condition and unsaturated condition, it is inferred that the efficiency of dissolution in water film depends heavily on the roughness of the pore surface.

研究分野：岩石-水相互作用

キーワード：水膜 溶解 砂岩 水飽和率

1. 研究開始当初の背景

地表付近では、降水と排水が断続的に生じる結果、岩石内部の間隙はしばしば水で満たされていない不飽和状態になる。不飽和状態においては、間隙内にバルクの水として存在する水と、水膜として間隙の表面を濡らす水が存在する(図1)。この水膜は、岩石内部での反応や物質輸送において大きな役割を果たしている可能性がある。例えば、鉱物表面に水が全く存在しない場合は、溶解や沈殿などの反応は進行しない。しかし、もし水膜が存在すれば、たとえその厚さが薄い場合でも、反応の進行が可能になる。また、水膜が存在することで、それを介した溶存元素の移動も可能となる。地表付近では、このような水膜で覆われた間隙はかなり多いと推定され、岩石内部の反応や物質移動を考える上で、水膜がどのような役割を果たしているかを明らかにすることは重要と考えられる。しかし、間隙の表面がどの程度水膜で覆われていて、それによって全体の反応や物質移動がどの程度影響を受けているかについては、従来、十分に調べられてはいない。

2. 研究の目的

本研究では、不飽和状態の岩石内部において、水膜がどのような広がりと厚みを持って存在し、それによって岩石全体の反応や物質移動の速度がどのような影響を受けているかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 透水溶解実験

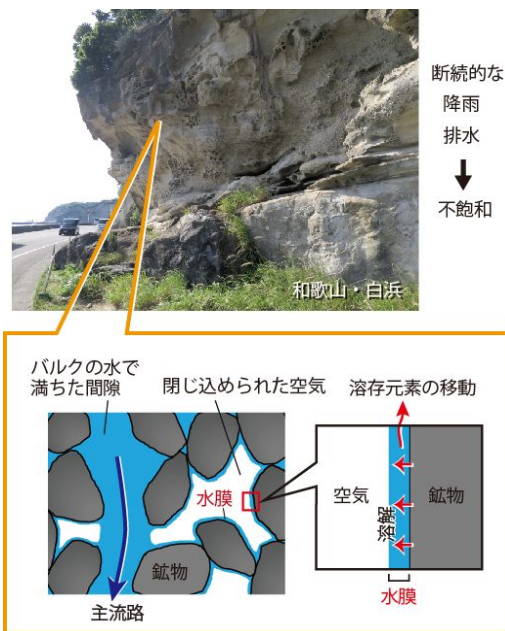


図1 不飽和状態の岩石内部の水と空気の存在形態の概念図。

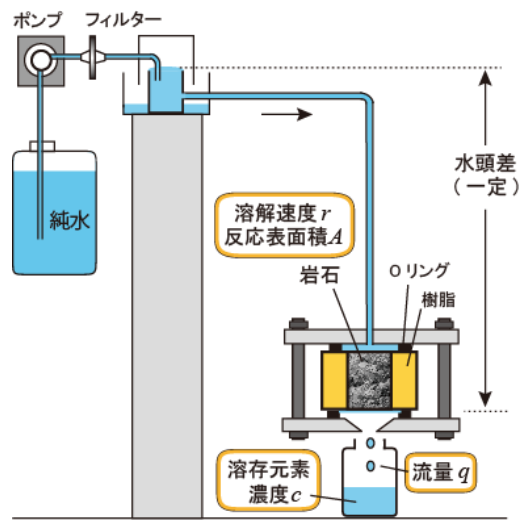


図2 透水溶解実験の概略図。

水膜を介した反応がどのように起こるかを調べるために、全ての間隙が水で満たされている飽和状態と、間隙中に水と空気が共存する不飽和状態の両方において、岩石に水を透過させて、溶出する元素の量がどの程度違うかを調べる実験(透水溶解実験)を行った。図2に実験装置の概要を示す。試料には、側面を樹脂でシールした岩石コアを用いた。試料の水飽和率(間隙を水が満たす割合)は、“(含水重量 - 乾燥重量) / (飽和含水重量 - 乾燥重量)”により算出した。図2において、試料の上流側には、純水が常時容器内に供給されて水が溢れることで一定の水位が保たれる部分があり、この水面の高さと試料下面の高さの差が水頭差になる。一定水圧下で試料から流出する水の流量を  $q$  ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )、流出した溶液中の溶存元素濃度を  $c$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ )、反応表面積(水-鉱物接触面積)を  $A$  ( $\text{cm}^2$ )、溶解速度を  $r$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )として、それぞれ飽和状態の場合は添字  $s$  が、不飽和状態の場合は添字  $uns$  がつくとする。岩石を通過した溶液に含まれる元素量 = “岩石から溶出した元素の量”の関係があることから、以下の式が成り立つ(Yokoyama and Nishiyama, 2013)：

$$q_s c_s = A_s r_s \quad (1)$$

$$q_{uns} c_{uns} = A_{uns} r_{uns} \quad (2)$$

これらの式では、 $c$  が平衡濃度  $c_{eq}$  より十分小さく、 $r_s \approx r_{uns} \approx r_0$  (溶解速度定数) が成り立つという仮定がなされている。もし  $c$  が  $c_{eq}$  と比べて無視できない場合は、右辺に濃度増加による溶解速度低下の効果加わることになる(例えば、 $r_s, r_{uns}$  が  $r_0(1 - c_s/c_{eq}), r_0(1 - c_{uns}/c_{eq})$ などに置き換わる)。式1, 2を用いると、飽和状態の反応表面積と不飽和状態の反応表面積の比  $A_{uns}/A_s$  は、次式で表される：

$$A_{uns}/A_s = q_{uns} c_{uns} / q_s c_s \quad (3)$$

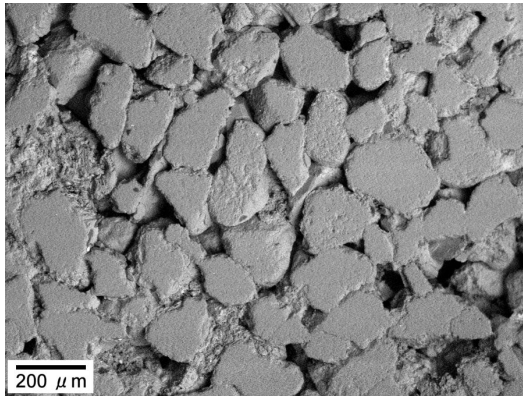


図3 Berea 砂岩の SEM 画像 .

この式より,飽和状態,不飽和状態のそれぞれにおいて透水溶解実験を行って  $q_s, c_s, q_{uns}, c_{uns}$  を決定すれば,  $A_{uns}/A_s$  が求まる.  $A_{uns}/A_s$  が 1 に近いほど,飽和状態と不飽和状態の溶解速度が等しい(実質的な反応面積が両状態で等しい)ことになる.

透水溶解実験は,岩石の透水性の研究によく用いられる Berea 砂岩 (Ohio, USA) を主に用いて行った. 図 3 は Berea 砂岩の走査電子顕微鏡 (SEM) 画像である. 主な粒子直径は, 約 100–250  $\mu\text{m}$  である. 鉱物組成は, 石英が約 9 割で, そのほか長石や粘土鉱物, 炭酸塩鉱物を含んでいる. 連結間隙率 (外界に開いた間隙の割合) は約 20% である.

#### (2) 間隙サイズの評価

水膜の厚さを考える上で, 岩石中にどのくらいのサイズの間隙がどのくらいの量存在するかの評価は重要になる. 本研究では, 間隙水をガスで押し出して定量する “水押し出し法” (Yokoyama and Takeuchi, 2009; Nishiyama et al., 2012) を用いて, さまざまなガス圧で間隙水を押し出して間隙サイズ分布を測定した. Berea 砂岩についての測定結果を図 4 に示す. 主な間隙半径は約 5–100  $\mu\text{m}$  で, 約 20  $\mu\text{m}$  にピークがある. 同様の測定を, 流紋岩 (横山, 2015) でも行った.

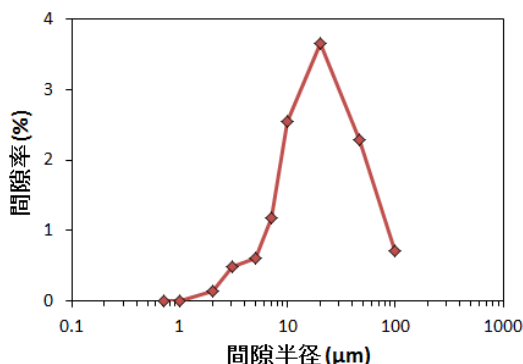


図4 水押し出し法で測定した Berea 砂岩の間隙径分布 .

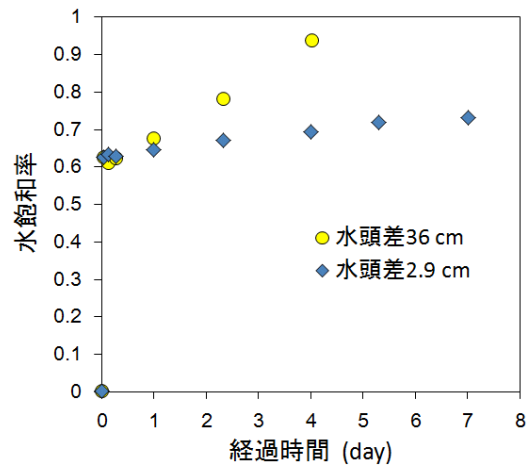


図5 水飽和率の時間変化 .

## 4. 研究成果

### (1) 水飽和率の時間変化

図 5 は, 乾燥した Berea 砂岩に通水した場合に, 水飽和率がどのように時間変化するかを測定した結果である. 岩石が水と接触すると, 急速に (1 時間以内に) 水飽和率が約 62% まで上昇し, その後はゆっくり上昇した. 水頭差が大きく, 流速が速いほど, 水飽和率の上昇速度が大きかった. 水飽和率が時間と共に上昇する原因としては, 間隙中を流れる水に空気が溶解していくことや, 気泡が水で流されることなどが考えられる.

### (2) 水膜厚さの評価

Nishiyama and Yokoyama (2013) は, 図 1 のように間隙中に空気が閉じ込められた状態において, 間隙壁面で生じる水膜の厚さを推定する理論式を報告している. この式は, 毛管圧と蒸気圧を関連づける Kelvin 式や, 水膜中の電気二重層に関連して生じる分離圧を考慮して導出されたものである. それに基づくと, 間隙が太いほど, 壁面で生成する水膜は厚くなる. 図 4 の間隙径分布を持つ Berea 砂岩について, 岩石が石英のみから成ると仮定すると, 平衡状態において, 水膜厚さは約 7–40 nm と見積もられる. ただし, Berea 砂岩のコアを相対湿度 100%, 25  $^{\circ}\text{C}$  の密閉容器内に置き, 水の吸着による重量の増加分から水膜の厚さを見積もると, 0.34 日, 5.3 日経過後の厚さはそれぞれ約 2 nm, 4 nm であった. したがって, 水膜の厚さが平衡状態に至るにはある程度時間がかかる.

### (3) 飽和・不飽和の溶解速度の比較

25  $^{\circ}\text{C}$ , 水頭差 2.9 cm の下で, 飽和状態および不飽和状態において, Berea 砂岩から溶出した元素量の時間変化を Si と Ca のそれぞれについて測定した結果が図 6a, b である. データ点の傾きは, 式 1, 2 における  $qc$  に相当



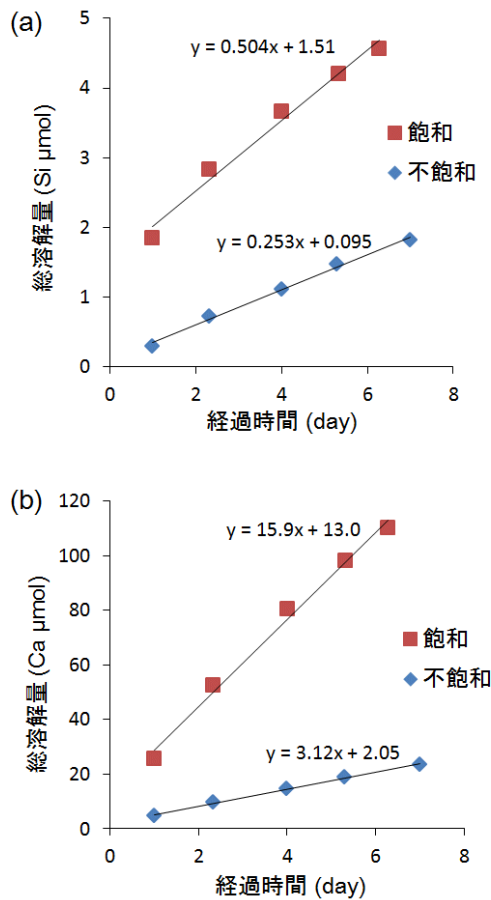


図6 総溶解量の時間変化。(a) Si の場合、(b) Ca の場合。

する。以下では、Si の溶出源は石英 ( $\text{SiO}_2$ )、Ca の溶出源は方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) として議論する。まず、Si については、不飽和状態の傾きは飽和状態の 1/2 であり (図 6a)、この値と式 3 から、 $A_{\text{uns}}/A_s = 0.50$  を得る。ただし、先述の通り、溶解速度は元素濃度に依存する。不飽和状態で測定された Si 濃度は 19–31  $\mu\text{M}$  であり、石英の  $c_{\text{eq}}$  (99  $\mu\text{M}$ ; PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) で算出) と比べて無視できるほど低い濃度ではない。不飽和状態において、Si 濃度の影響による溶解速度の低下は、少なくとも図 1 の主流路の部分については最大約 31% と推定される。この影響を補正しても、図 6a における不飽和状態の傾きが最大で 0.253 から 0.369 に上がる程度である ( $A_{\text{uns}}/A_s = 0.73$ )。したがって、 $0.73 > A_{\text{uns}}/A_s > 0.50$  となり、不飽和状態の溶解速度が飽和状態と同じにはならない。研究開始当初は、間隙表面の水膜を介した反応が起こるため、溶解速度の差は小さいと予測した。しかし、実際には溶解速度の違いが生じたということは、水膜部分の溶解量が、間隙が水で満たされた状態よりも少ないことを意味する。

Ca については、不飽和状態の傾きは飽和状態の傾きの約 1/5 であった (図 6b)。この値と式 3 を用いると、Ca 濃度が溶解速度に及ぼす影響を無視する場合は、 $A_{\text{uns}}/A_s = 0.20$  となる。Ca 濃度の影響を考慮する場合は、方解石

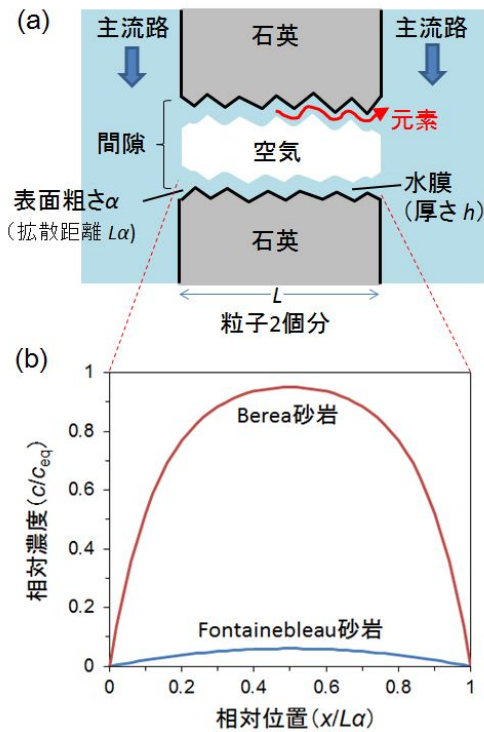


図7 (a)水膜を考慮した反応・輸送モデルの概要。(b)水膜中の Si 濃度プロファイルの計算結果。

の  $c_{\text{eq}}$  に基づくと、溶解速度の減少により  $A_{\text{uns}}$  が小さく見積もられる程度は最大約 13% と予測される。これらの値から、 $0.22 > A_{\text{uns}}/A_s > 0.20$  を得る。

上述の結果より、 $A_{\text{uns}}/A_s$  の値は Si の場合の方が Ca の場合より大きいことが分かる。このことは、間隙に空気が入ることによる溶解量の減少幅 (実質的な反応面積の減少幅) は、方解石の方が石英よりも大きいことを意味する。この理由として、水膜の厚さは方解石表面の方が石英表面よりも薄く、そのために水膜中の物質輸送が遅くなっている可能性が考えられる。

#### (4) 水膜を考慮した反応・輸送モデル

図 7a は、透水溶解実験中に、岩石内部で水膜を介した反応・輸送現象がどのように起こるかを考察するために作成したモデルの概念図である。水膜中では、鉱物表面から溶出した元素は拡散により移動し、主流路に到達した後、洗い流される。水膜中の質量収支は次式で表される：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + r_0(1 - c/c_{\text{eq}})h \quad (4)$$

$t$  は時間、 $x$  は距離、 $D_0$  は溶存 Si の拡散係数、 $h$  は水膜の厚さである。 $D_0$  と  $r_0$  の値 (25 °C) は、それぞれ、 $1.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Rebreanu et al., 2008)、 $2.5 \times 10^{-18} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (石英の溶解速度定数; Tester et al. (1994) に基づく) である。実験に用いた Berea 砂岩についての BET 比表面積 ( $0.90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) と、主な粒子直

径(200 μm)から、間隙表面の粗さ  $\alpha$  の値は 80 と見積もられる。Nishiyama and Yokoyama (2013)では、不飽和状態で間隙中に閉じ込められる空気の大さは、Fontainebleau 砂岩の場合で粒子 1~2 個分としている。本研究における Berea 砂岩中の空気の大さを粒子 2 個分として、さらに表面の粗さを考慮すると、水膜の長さ (= 拡散距離) は約 32 mm となる (図 7a)。水膜の厚さ  $h$  については、相対湿度 100% の下で 5.3 日経過後の砂岩コアへの水の吸着量から求めた値として、 $h = 4$  nm とする。これらの値と式 4 を用いて計算することにより、図 7b に示す水膜中の Si の濃度プロファイルを得た。水膜中の Si の洗い流しが十分でないため濃度が上がり、溶解速度は小さくなる。水膜全体の平均溶解速度は約  $0.29r_0$  と見積もられた。一方、不飽和状態では水膜の他にバルク水も存在する (図 1)。バルク水については、 $h$  を間隙半径と見なして  $h \geq 1$  μm で計算すると (半径 1 μm 以下の間隙はほとんどない; 図 4)、平均溶解速度は  $0.98r_0$  より大きくなる。これらの結果に基づき、バルク水部分の溶解速度を  $r_0$  として、さらに、岩石内部の全表面積を  $A_{tot}$ 、バルク水部分の表面積の割合を  $\beta$ 、水膜部分の表面積の割合を  $(1-\beta)$  とすると、 $(\beta A_{tot} \times r_0 + (1-\beta) A_{tot} \times 0.29r_0) / A_{tot} r_0 = A_{uns}/A_s$  の関係式より、 $\beta = 0.46 \pm 0.17$  が得られる。 $\beta$  の値が、バルク水が間隙を占める体積割合 ( $\approx$  水飽和率: 約 0.7) より多少小さいことから、バルク水は比較的太く表面積が小さい間隙に多く存在し、逆に水膜は比較的細かい間隙に多く存在すると推定される。

Nishiyama and Yokoyama (2013) は、Fontainebleau 砂岩を用いて飽和状態および不飽和状態で溶解実験を行い (22 °C)、 $A_{uns}/A_s$  がほぼ 1 になることを報告している。Nishiyama and Yokoyama (2013) で用いた試料については、 $h = 7-18$  nm と推定されている。また、比表面積が  $0.10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、粒径が約 250 μm であることから、 $\alpha = 11$  が得られる。これらの条件と式 4 を用いて計算した結果を、Berea 砂岩の結果と比較してみる (図 7b)。Fontainebleau 砂岩では、粗さが Berea 砂岩よりかなり小さいため、水膜の長さが短い (5.5 mm)。そのため、溶出した Si の洗い流しの効率が良く、全体的に濃度が低くなっている。Fontainebleau 砂岩のモデル計算では、水膜中の平均溶解速度は  $0.96r_0$  となり、実験において  $A_{uns}/A_s$  がほぼ 1 になることと調和的である。

本研究により、間隙中の水膜を介した溶解の起こりやすさには、間隙表面の粗さの影響が大きいことが、実験、モデル計算の両面から示された。表層環境で生じる岩石内部の反応や物質移動を定量的に扱う上で、重要な知見が得られたと言える。

## 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)

### [ 学術論文 ] (計 1 件)

横山 正 (2015), 化学風化の速度論: 流紋岩風化の野外調査, 室内実験および理論解析, 岩石鉱物科学, 44, 45-51, 査読有, doi: 10.2465/gkk.141214

### [ 学会発表 ] (計 5 件)

横山 正, 化学風化の速度論: 流紋岩風化の野外調査、室内実験および理論解析, 日本鉱物科学会 2014 年年会, 2014 年 9 月, 熊本大学

横山 正, 岩石 - 水反応のモデリング ~ 表層環境を中心として ~, 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 2014 年 5 月, パシフィコ横浜

T. Yokoyama and N. Nishiyama, Characterization of the distributions of water and air in rock pores and its application to the understanding of water-rock interaction in the surface environment. 11th International Workshop on Water Dynamics, Tohoku University, Sendai, Japan, March, 2014.

T. Yokoyama and N. Nishiyama, Role of water film in weathering of porous rhyolite under water unsaturated condition. Fourteenth International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-14), Avignon, France, June, 2013

横山 正, 西山直毅, 不飽和状態の岩石の風化における水膜の影響, 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 2013 年 5 月, 幕張メッセ

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

横山 正 (YOKOYAMA, Tadashi)  
大阪大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 60403101

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし