

平成 29 年 4 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630464

研究課題名（和文）天然CaCO<sub>3</sub>コンクリーションによる透水性亀裂シーリングのナチュラルアナログ研究研究課題名（英文）Natural analog of feature sealing by CaCO<sub>3</sub> concretion formation

研究代表者

吉田 英一（Hidekazu, Yoshida）

名古屋大学・博物館・教授

研究者番号：30324403

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：海底下で堆積してできた地層（堆積岩）中には、炭酸カルシウムを主成分とする球状の岩塊の形成されることがある。この存在は、約一世紀以上も前から知られていたものの、その成因や形成メカニズムはよくわかっていなかった。本研究では、その産状を調査し、状態や特徴などを明らかにするとともに、形成メカニズムを解明することであり、その調査研究の結果、生物を構成する炭素成分と海水中のカルシウムイオンが急速に反応して、球状の岩塊を形成することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Carbonate spherical concretion found in marine sedimentary rocks distributed in the world. The process of formation however is not clearly known during last almost one century. Based on our research, have discovered the process how it has been formed.

研究分野：環境地質学

キーワード：球状炭酸塩コンクリーション 応用研究

### 1. 研究開始当初の背景

炭酸カルシウムが数十%以上濃集している球状コンクリーションは、堆積岩中に普遍的に、かつ安定に存在することが確認されている。このコンクリーションは、数万年～数十万年以上にわたる風化や変質に耐え、その形態を保つ(写真1)。その理由は、コンクリーション中の亀裂や空隙が炭酸カルシウムによって充填、シーリングされることで、外部からの地下水の浸透が遮断され、地下水との反応が抑制されるためである。

一方、トンネルや地下空洞の長期利用において、岩盤中には必ず亀裂が存在し、かつ地下水を湧水する。したがって、地下空洞を長期にわたって安全に活用するためには、地下水を長期に止水することが不可欠の要素となる。しかし、これまでのセメントなどの人工素材を用いたグラウト材による止水技術において、数十年～数百年を超える長期的な有効性を議論するには至っていない。近年では、液化天然ガスの地下備蓄や放射性廃棄物の地下処分など、長期に渡る地下水の止水技術の高度化が求められている。とくに放射性廃棄物などの地下処分においては、100年を超える地下坑道での操業期間中での安全性を担保できる技術が不可欠である。このような長期に及ぶ状態を評価するためには、実際に長期にわたって安定に存在し続けてきた‘天然の類似現象(ナチュラルアナログ)’から学ぶしかない。

本申請研究では、このような背景のもと、天然コンクリーションを応用地球科学的に調査・分析し、実験を通して、その形成プロセスの工学技術への応用を試みる。

### 2. 研究の目的

天然の球状コンクリーションは、岩石中の亀裂や空隙に炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)が濃集・沈殿し、完全にシーリングすることによって、数万年～数十万年以上の長期にわたって地下環境中で安定に保存されているものである。これは、地下岩盤中の透水性



亀裂をどのように長期にかつ安定にシーリングすることができるのかの‘天然の類似現象(ナチュラルアナログ)’である。本申請研究は、その形成メカニズム、保存システムを工学技術に応用し、地下岩盤中の透水性亀裂の長期シーリング技術への適用を目指すことを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、以下の2つの観点での研究を展開した。

#### 1) 天然コンクリーションの事例調査・研究

天然コンクリーションにはいろいろなバリエーションのあることが確認されている。その中で腐食酸との反応によって形成されたと考えられるタイプの抽出とバリエーションを確認し、形成条件を明らかにする。具体的には、まず天然のコンクリーション試料について、名古屋大学博物館が調査・採取保管している試料(約20点)のほか、追加の野外調査、試料採取を行い、元素マップ分析によりカルシウム濃度の濃集状態に関するデータの蓄積を行う。これらの調査・分析と腐植酸との反応によるコンクリーションがどうかを確認する。天然コンクリーションの産出ヶ所は、文献等調査から少なくとも国内約30ヶ所からの報告がなされており(そのうち、とくに中部圏内に10ヶ所が集中)、それぞれについての野外調査、試料採取を初年度に集中的に行う。採取した試料は、岩石カッターによって半分に切断し、表面を研磨したのち、名古屋大学環境学研究科に設置しているX線表面元素分析装置(SXAM)にて各種元素の空間分布を把握する。これらの調査・分析によって得られた知見をもとに次年度以降実施する<再現実験>と<形成プロセスのモデル化>へと結びつける。

#### 2) 天然コンクリーションの形成実験とモデル化

コンクリーションの形成条件を明らかにした後、形成実験を行い、人工グラウト材の変質や長期耐久性との違い等を解析・モデル化し、天然環境における亀裂シーリング等への応用を計る。

具体的には、海水と腐食酸(-COOH)を基本とした炭酸カルシウムの拡散に伴う沈殿形成実験を行う。海水を用いる理由は、全ての天然コンクリーションが海底堆積物中に形成されていること。また、コンクリーション中の化石殻が溶解せずに保存されていることによる。つまりコンクリーションのCa<sup>2+</sup>は海水起源であることを示す。このような実験条件によって、炭酸カルシウムの微小結晶が成長しているかどうかについては、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)およびエックス線マイクロプロ

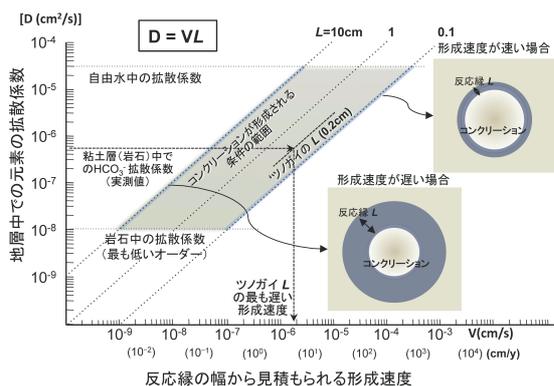
ブ分析器 (EPMA) を用いて分析・確認する。その形成速度、量を定量し、モデル化のための基本パラメータを取得する。

モデル化に関しては、コンクリーションの形成は、腐植酸 (-COOH) からもたらされる  $\text{HCO}_3^-$  と周辺海水中の  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの拡散、反応、沈殿からなる。下図は、そのプロセスを概念的に示したものである。コンクリーションの中心部分からの腐植酸とその分解によって形成される  $\text{HCO}_3^-$  イオンの拡散、そして周辺堆積物中の空隙水に存在する  $\text{Ca}^{2+}$  イオンとの反応に伴う沈殿形成が基本となる。結晶の沈殿に伴って、空隙水中の  $\text{Ca}^{2+}$  イオン濃度が低下し、その濃度低下を補うように周辺から  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが供給される。その反応は、腐植酸の供給が終了するまで継続する。つまりコンクリーションの形成は、腐植酸の分解速度と  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの拡散速度に支配されることになる。このアイデアを、先に示した観察事実と実験によって検証し、そして最終的に定量的にモデル化し、それを地下環境下での亀裂充填に用いる素材開発に応用する。

#### 4. 研究成果

本申請研究によって、以下の球状コンクリーション形成についてのメカニズム、条件が明らかとなった。

- 1) 球状炭酸塩コンクリーションは、海性堆積物中にのみ確認される。
- 2) 球状になるのは、拡散現象によって形成されることによる。
- 3) 炭酸塩が濃集する理由は、生物の炭素と海水中のカルシウムイオンとの反応による。
- 4) コンクリーション中の化石が保存良好な理由は、化石 (生物) が急速に炭酸カルシウムの沈殿によりシーリングされることによる。
- 5) 拡散と沈殿反応によるコンクリーションの形成速度は、数センチ程度のコンクリーションで、数ヶ月程度と非常に速いことが明らかとなった (下図)。とくにこの知見は、下記に示すコンクリーション形成ダイアグラムで統一的かつ汎用的に示すことができる。本研究では、このダイアグラムを世界に先駆けて初めて表すことができた。



#### 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)

[雑誌論文] (計1件)

Yoshida, H., Ujihara, A., Minami, M., Asahara, Y., Katsuta, N., Yamamoto, K., Sirono, S., Maruyama, I., Nishimoto, S., Metcalf, R., Early post-mortem formation of carbonate concretions around tusk-shells over week-month timescales. *Scientific Reports* 5 : 14123 (2015)

[学会発表] (計1件)

吉田英一 球状炭酸塩コンクリーションの形成プロセス 2016年日本地質学会大会 (口頭発表)

村宮祐介・吉田英一 球状巨大ドロマイトコンクリーションの形成プロセス 2016年日本地質学会 (ポスター発表) (優秀ポスター受賞)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

[http://www.num.nagoya-u.ac.jp/dora\\_yoshida/](http://www.num.nagoya-u.ac.jp/dora_yoshida/)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者 吉田英一  
(875) 名古屋大学博物館 教授  
研究者番号：30324403

(2) 研究分担者 城野信一  
(977) 名古屋大学環境学研究所 准教授  
研究者番号：20332702

(3) 連携研究者 丸山一平  
(977) 名古屋大学環境学研究科 教授  
研究者番号：40363030