

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03893

研究課題名（和文）天然炭酸塩コンクリーション化応用による透水性空隙の長期自己閉塞技術の確立

研究課題名（英文）Development of long-term self-sealing technology of ground water pathways by learning of natural carbonate concretions

研究代表者

吉田 英一（Yoshida, Hidekazu）

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） 29,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、堆積岩中に産出する球状炭酸カルシウムコンクリーションの急速な成長、形成に着目し、その形成メカニズムを明らかにすることと、そのプロセスを応用し、地下岩盤亀裂などの地下水の移行経路と行った空隙を長期シーリングする人工素材の開発を目的に実施してきた。その結果、コンクリーション化材を民間企業とも共同で開発するに至り、特許を取得することができた。現在、その最終段階の実証試験を展開しているところである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果の意義は、地下廃棄物処分や二酸化炭素地下貯留などの数千年以上に及ぶ長期隔離技術として、初めて応用化することのできる手法としてその成果を公表するに至っている。このコンクリーション化剤が、最終的に製品化された暁には、地下トンネルや深層ボーリングなどによる地下環境へのアプローチと安全な維持管理がより効率良く実現できるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：This study is concerning about the spherical calcium carbonate concretion yield from sedimentary rocks and we could reveal the rapid formation process and used this process to develop synthetic concretion resin developed with private chemical company as well as to get a patent. Now we have almost the last stage before to make commercial materials distributed in our society.

研究分野：応用地質学

キーワード：球状コンクリーション シーリング 長期隔離

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

炭酸カルシウム (CaCO_3) が数十%以上濃集している炭酸塩球状コンクリーションは、地下岩盤中のとくに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。その大きさはメートルを超えるものも存在し(右写真参照 A), 数万~数十万年以上にわたる風化や変質に耐え、その球状形態と内部の化石を保存良好に保つ。例えば北海道で産出する保存良好のアンモナイト化石が、全てコンクリーション中から産出するのはその良い事例の1つと言える。その理由は、コンクリーション中の空隙や亀裂が炭酸カルシウムによって充填・閉塞



されることで外部からの地下水の浸透が遮断され、風化・変質反応が抑制されるためである。しかし、そのコンクリーションの形成プロセスや形成速度については、これまで半世紀以上、科学的に議論がなされてきたものの決め手となる証拠やデータを示すことができていなかった。

そのような背景のもと、この球状塊の形成について、申請者らのツノガイコンクリーションを基本にした研究(右写真 B: 基盤研究(B)H27-30)によって、数センチサイズのコンクリーションであれば数週間程度で、また直径1メートルサイズのものでも数年程度という、非常に早い速度で形成されることを明らかにすることができた(Yoshida et al., 2015; *Scientific Reports* DOI: 10.1038/srep14123: この研究成果は、各新聞紙上やWeb上で紹介され、また *Nature Japan* の2015-2016年間でのアクセス数の最も多かった論文(5編)の1つとして Web トップでも取り上げられた)。



スケール = 1cm
B: 約 2000 万年前の地層から産出したツノガイコンクリーション (富山県八尾層)

従来、約半世紀以上に渡って、メートル規模の球状コンクリーションの形成は、最低数万年~数十万年はかかると推定されていた。しかし、我々の研究成果は従来の形成速度の概念を覆すものである。

その形成メカニズムは、内在する生物有機質部の腐食に伴う腐食酸(CH_3COOH)から生じる重炭酸イオン(HCO_3^-)の拡散と、埋没した地層内空隙水中に含まれるカルシウムイオン(Ca^{2+})との、急速な炭酸カルシウム(CaCO_3)の生成反応・沈殿によって、自らを取り囲むように岩石内空隙を充填・閉塞するというものである。つまり生物体自らを中心に、風船が膨らむかのように炭酸カルシウムが拡散で広がりつつ球状に形成されるものである。このように急速に形成される炭酸カルシウムの充填バリアによって、内在する生物遺骸がタイムカプセルのように時空を超えて保存されるという仕組みである。実際、コンクリーション中に内在する化石の成分は、カルサイト(方解石)に変質することなく、アラゴナイトのまま保持されることも確認されている。これも急速に岩石内の空隙が炭酸カルシウムで閉塞されることによって、アラゴナイトのカルサイトへの変質反応が抑制されていることに他ならない。

これらの球状コンクリーションの形成プロセスとその反応時間は、工学的手法に十分に応用・展開可能なだけでなく、一旦閉塞(シーリング)された状態は非常に安定であり、これまでの工学的耐久性の時間スケールよりも遥かに長期的に維持される可能性を示している。したがって、この急速な炭酸カルシウムの沈殿・閉塞(シーリング)プロセスを地下水移動の抑制メカニズムに利用することによって、例えば、地下環境における放射性廃棄物処分などの長期的地下空間利用において、地下坑道周辺に生じた掘削ダメージによる亀裂や空隙を短期間で徐々に自己的に

閉塞させ(天然のグラウト法と言える), 地下空洞内への地下水の湧出を抑制し, 長期にわたって安定に維持させることが可能となる.

とくにエネルギー地下備蓄や放射性廃棄物の地下処分, 福島第1発電所付近での汚染地下水問題も含め, 近年では数十年~数百年超に及ぶ長期の地下水の止水技術の高度化が求められている. このような長期に及ぶシーリング技術開発には, 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)’から学び, その現象を工学的に応用することが最も有効・効果的と考える.

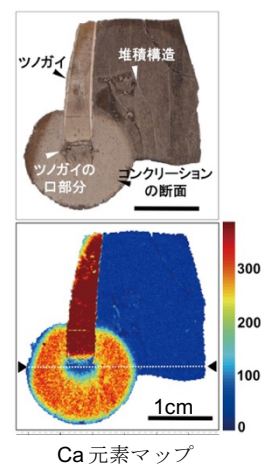
2. 研究の目的

地下岩盤中には必ず空隙や亀裂が存在し, かつ地下水を湧出する. したがって, 地下環境・空洞を長期かつ安全に活用するためには, 地下水の長期止水が不可欠となる. しかし, これまで微粒子セメントなどの人工素材による止水技術において, 数十年~数百年以上もの長期的な有効性を議論できるには至っていない. とくに地下備蓄や放射性廃棄物の地下処分, 福島第1発電所付近での汚染地下水問題も含め, 近年では超長期の地下水止水技術の高度化が求められている. 本研究では, これまでの基礎研究の成果を基に, 天然炭酸塩球状コンクリーションの形成プロセスを応用し, 地下備蓄・地下廃棄物処分・長距離大深度トンネル(例えばニア新幹線 Superconducting Maglev や国際ニアコライダー)など, 岩種を問わず大規模地下空間掘削・利用に伴う空洞内への流入地下水抑制のための, 長期メンテナンスフリーを目指した岩盤内透水性空隙の長期自己閉塞(シーリング)技術の確立を目的とする.

3. 研究の方法

1) 調査: 天然コンクリーションの事例調査・研究による知見の蓄積(初年度~2年度目)

天然コンクリーションには, いろいろなバリエーションがある. その中で, 生物起源の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種類を分類・整理し, 形成条件を明らかにする. すでに日本および海外の事例も含め 10 種類以上の研究試料を採取しており, これらの地球科学的な産状調査・分析を総合的に実施し, 解析及び実験を効率的に実施するための知見を整備する.

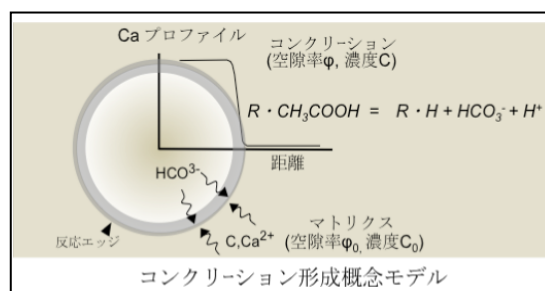


2) 解析: シーリングプロセスの地球化学的分析及び形成メカニズム解析(2~3年度目)

産状を明らかにした後, 産状の特徴ごとに, 炭酸カルシウムの空隙シーリング状態を詳細に解析するために, カルシウムや鉄・マンガンなどの遷移元素の元素濃集状態, 炭素・酸素同位体の地球化学的分析を行う(右図参照). 遷移元素は, 腐食酸との反応に伴う pH 変化のインデックス元素として活用可能であり, 炭素・酸素同位体は, 生物有機体の腐食酸が起源であるかどうかの確認となる. これらの元素分布を正確に把握することで, 最終的に実施するシーリング実証実験の条件設定を明確にする.

3) 実験(実証とモデル化): 天然コンクリーションの再現実験とモデル化(3~4年度目)

実験は, 1) 2) で得た知見をもとに, モデル化による検証も念頭に簡潔かつコンパクトに行うことを基本とする. 方法として次の2種類の充填・閉塞実験を行う. **実験 A:** 内部(内側)から浸出した腐食酸起源の重炭酸イオン(HCO_3^-)とカルシウムイオン(Ca^{2+})と反応実験. **実験 B:** 実験 A とは対称に, 内部にカルシウムイオンが存在し周辺の重炭酸イオンとの反応・



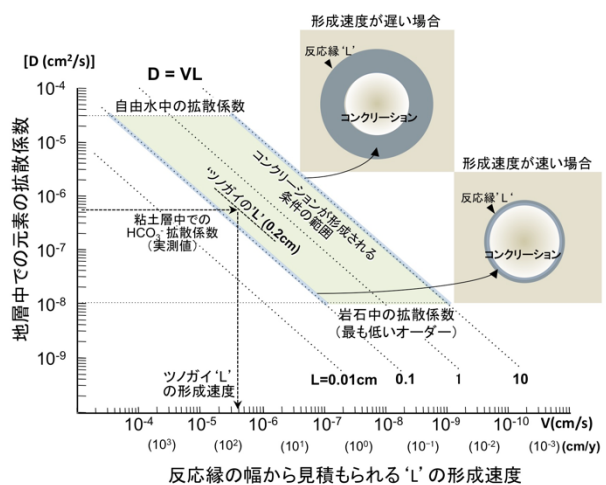
沈殿による空隙シーリング実験である。実験 A は、天然コンクリーションの再現実験であり、実験 B はコンクリートで覆われた地下空洞やトンネルの岩盤側に掘削等で生じた空隙のシーリングを目論む実験である(この現象は、地下研究所での共同調査で今回初めて明らかにし、現在、論文準備中である)。両方の実験とも基本重炭酸イオンとカルシウムイオンの拡散移動に伴う反応・沈殿(閉塞)の実証を確認するものであり、これらの反応に伴う炭酸カルシウムの沈殿幅と速度を時系列で分析、確認し、それらから形成モデルの検証を行う。とくに従来の微粒子セメントを用いた物理的グラウト法による止水技術と異なるのは、これらの反応・沈殿(閉塞)は単純な濃度勾配拡散に伴う化学反応のみで進行するプロセスであり、間隙水圧の影響を受けないことである。つまり、深度に関係なく、かつ現有グラウトの限界であるミクロン以下サイズの空隙もシーリングが可能となる。最終的には、これら 1)~3)の一連の実験研究によって、現有の人工グラウト材との変質や長期耐久性等の比較解析を行い、天然環境における空隙閉塞(シーリング)技術への応用・実現化を計る。

4. 研究成果

1. コンクリーションの形成プロセス

球状コンクリーションには、鉄やシリカ、炭酸カルシウム(カルサイト: CaCO_3)や一部マグネシウムを含む炭酸塩(ドロマイト: CaMgCO_3)を主成分とするものがあるが、その中でも炭酸カルシウムを主成分とする球状岩塊は、世界中の数億年~完新世までの海性堆積岩中から発見され、そのサイズは数センチ~数メートルと様々である。これらコンクリーションは非常に緻密で、地表に露出した後も風化に耐え、内部の化石も新鮮な状態のまま保持されていることが多い。このような産状や特徴を有するコンクリーションの成因・形成速度を明らかにすることを目的に、国内外の数百に及ぶ試料を用いて、産状や形態、化学成分などの調査・分析を進めてきた結果、球状コンクリーションに共通する性質として、コンクリーション内部の CaCO_3 濃度がほぼ一定で、また $\delta^{13}\text{C}$ が低く有機物炭素由来であること。また、このようなコンクリーション中の元素プロファイルから、コンクリーション内の均一な元素濃集・沈殿が、未固結の海底堆積物中においてコンクリーションの縁(反応縁)部分のみで生じつつ、炭素起源となる生物を取り巻くようにコンクリーションが内部から外へと急速な反応で成長すること、を明らかにすることができた。

これらの結果から、コンクリーションの成長速度について、コンクリーションの縁(反応フロント:炭酸カルシウムが選択的に沈殿する部分)の幅(L cm)と、堆積物中の炭素(重炭酸イオン)の拡散係数($D \text{ cm}^2/\text{s}$)及び反応速度(反応フロントの移動速度: $V \text{ cm/s}$)が ' $D=L \cdot V$ ' という関係式で示され、縦軸に拡散係数、横軸を反応速度で表した「拡散成長速度ダイアグラム(右図)」で汎用的に見積りが可能であることを明らかにした。このダイアグラムから、例えば直径1メートルサイズのコンクリーションの場合、数年程度と見積もることができ、コンクリーションが未固結状態で形成されたとする堆積学的証拠とも矛盾しないことも確認できた。



2. コンクリーションの工学的評価

これまでの調査から、炭酸カルシウムを主成分とする球状コンクリーションに共通して言えることは、その急速な成長、そして炭酸カルシウムの堆積物内空隙のシーリングが、コンクリー

ション内部の化石や生物遺骸を、地表に露出した後でも風化プロセスの進行を抑制し、長期に保存させる効果をもたらしていると考えられることである^{5,8)}。このコンクリーション化による物質の隔離性能を評価するために、球状コンクリーションの緻密性、力学特性、透水性などの工学的特徴についてデータの蓄積を進めている。

これまでの測定結果から、以下のことが分かってきた。コンクリーション部分に含まれる炭酸カルシウムの量は、周辺地層の約 10~20 倍の 50~60wt%である。この割合は、ほとんどのコンクリーションに共通した値である。またこの割合は、海底堆積物(未固結)の初期空隙率に近く、コンクリーションが未固結堆積物中で形成されたことと整合的である。コンクリーションの空隙率は、古い地質時代のコンクリーションほど低い値を示す傾向があるものの、完新世のコンクリーションにおいても 5%程度であり、炭酸カルシウムの濃集・沈殿が速やかに進行したことを示す⁸⁾。また、透水係数も 10^{-12} m/s オーダーと花崗岩に匹敵するものが認められる。炭酸カルシウム(カルサイト:CaCO₃)を主成分とする球状コンクリーション中の化石が保存良好なのは、微細なカルサイト結晶の空隙内での急速な沈殿によって、堆積物の細かい隙間まで充填・シーリングされることで外部との化学反応が抑制され、物質循環的に隔離されるためだと考えられることが明らかとなった。

3. コンクリーション化剤の開発と原位置実証試験

コンクリーション化プロセスの応用として、地下岩盤中での水みちなどの空隙をシーリングさせるための‘コンクリーション化剤(コンクリーションシード(略称コンシード))’を積水化学工業と共同で開発してきた(特願第 6889508 号)。このコンクリーション化剤の利点・特徴は；

- 1) 従来の物理的圧入法と異なり、元素の拡散・沈殿によりミクロンオーダー以下の微細な空隙もシーリングが可能であること
- 2) 元素の拡散によるシーリングであることから、地下水の(高)間隙水圧の影響を受けないこと
- 3) 地下水中の自然由来の重炭酸イオンやカルシウムイオンも活用可能であり、持続的かつ長期的なシーリングが可能、という点である。

開発したコンクリーション化剤を用いた実証試験を、日本原子力研究開発機構の幌延深地層研究センター(北海道幌延町)において実施中である。今後、再度透水試験を 9~10月に実施した後、コンクリーション化剤の注入孔をオーバーコアリングし、コンクリーション化の進行度合いを各種実験/分析によって検証する予定である。将来的には、岩盤中の割れ目帯や断層破碎帯などの大規模水みちの止水対策や、既存トンネルの修復に用いられるグラウト技術の代替策として、さらには CCS や石油廃孔の長期シーリングなどへの適用性も検討する計画である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 HIDEKAZU YOSHIDA, KOSHI YAMAMOTO, TOSHIAKI OHE, NAGAYOSHI KATSUTA, YUSUKE MURAMIYA and RICHARD METCALFE	4. 巻 54
2. 論文標題 Diffusion controlled formation of spherical carbonate concretion in muddy sedimentary matrices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Geochemical Journal,	6. 最初と最後の頁 233-242
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.2.0593	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 H.Yoshida, K.Yamamoto, M.Minami, N.Katsuta, R.Metcalf	4. 巻 6308
2. 論文標題 Generalized conditions of spherical carbonate concretion formation around decaying organic matter in early diagenesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-24205-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 H.Yoshida, H.Hasegawa, N.Katsuta, I.Maruyama, S.Sirono, M.Minami, Y.Asahara, Y.Yamaguchi, R.Metcalf	4. 巻 4(12)
2. 論文標題 Fe-oxide concretions formed by interacting carbonate and acidic waters on Earth and Mars	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/scadv.aau0872	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 H.Yoshida, Y.Asahara, K.Yamamoto, N.Katsuta, M.Minami, R.Metcalf	4. 巻 1003
2. 論文標題 Sr87/Sr86 age determination by rapidly formed spherical carbonate concretions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-38593-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 S.Sirono, T.Shibata, N.Katsuta, H.Yoshida	4. 巻 295
2. 論文標題 Numerical simulation of iron oxide concretions on Earth and Mars through calcite dissolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 194-206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2020.12.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H.Yoshida, N.Katsuta, S.Sirono, S.Nishimoto, H.Kawahara, R.Metcalf	4. 巻 552
2. 論文標題 Concentric Fe-oxyhydroxide bands in dacite cobbles: Rates of buffering chemical reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical geology	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2020.119786	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 吉田英一
2. 発表標題 球状コンクリーションの理解と応用
3. 学会等名 地質学会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田英一・山本鋼志
2. 発表標題 掘削影響領域 (EDZ) のコンクリーション化によるシーリング実証試験
3. 学会等名 応用地質学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田英一
2. 発表標題 球状コンクリーション化を用いたシーリングプロセスの地球化学的応用
3. 学会等名 地球化学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 吉田英一	4. 発行年 2019年
2. 出版社 近未来社	5. 総ページ数 182
3. 書名 球状コンクリーションの科学	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 構造材、構造物、構造物の建造方法、シール用組成物、及イオン供給材	発明者 吉田英一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019-032771	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 構造材、構造物、構造物の建造方法、シール用組成物、およびイオン供給材	発明者 吉田英一	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-156019	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	丸山 一平 (Maruyama Ippei) (40363030)	名古屋大学・環境学研究科・教授 (13901)	
研究分担者	勝田 長貴 (Katsuta Nagayoshi) (70377985)	岐阜大学・教育学部・准教授 (13701)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	南 雅代 (Minami Masayo) (90324392)	名古屋大学・宇宙地球環境研究所・教授 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関