

平成 22 年 5 月 19 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20740308

研究課題名 (和文) 岩石間隙水中の溶存シリカの拡散特性

研究課題名 (英文) Diffusion property of dissolved silica in rock pore water

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

研究成果の概要 (和文)：

岩石間隙水中の溶存 Si の拡散係数と化学形態との関係を調べるために、砂岩と流紋岩を用いて、pH 6, 9.5, 11 において透過拡散実験を行った。溶存 Si の拡散係数と共に、 K^+ 、 Cl^- の拡散係数も測定した。pH が上がるに連れて、溶存 Si の有効拡散係数は増大し、 K^+ 、 Cl^- の値に近づいた。pH が上がると、負に帯電した間隙表面に溶存 Si が収着しにくくなることから、pH によって拡散係数が変化した理由の一つである可能性がある。

研究成果の概要 (英文)：

To study the relationship between the diffusion coefficient of dissolved Si and the chemical form of dissolved Si, through diffusion experiments were conducted at pH 6, 9.5 and 11 using sandstone and rhyolite. The diffusion coefficients of K^+ and Cl^- as well as that of dissolved Si were determined. As pH increased, the effective diffusion coefficient of dissolved Si increased and approached to those of K^+ and Cl^- . One possible reason for the pH dependence of the diffusion of dissolved Si might be that as pH increases dissolved Si become less sorbed on negatively charged pore wall surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：岩石・水相互作用

科研費の分科・細目：地球惑星科学 (岩石・鉱物・鉱床学)

キーワード：拡散, 溶存シリカ, 間隙水, 砂岩, 流紋岩

1. 研究開始当初の背景

岩石間隙水中の溶存元素の拡散現象は、地

球表層における風化作用、汚染物質の移動、堆積続成過程、変成作用、地震現象、鉱床形成、火山活動などを直接・間接的に支配する

素過程である。特に、 SiO_2 は地殻の55%を構成する主要な成分であり (Poldervaart, 1955), 溶存 Si の拡散特性の正確な理解は岩石-水相互作用や物質循環のメカニズム・速度を議論する上で極めて重要である。

岩石間隙水中の溶存元素の拡散係数については、 K^+ , Γ , Cl^- および放射性核種などに関しては比較的データが多い。一方、溶存 Si の拡散係数の報告は従来非常に少ない。これには、以下のような理由が考えられる：

- ・拡散実験中に岩石から Si が溶出する。したがって、溶存 Si の拡散係数を決定するためには、溶出量と拡散移動量を区別する必要がある。
- ・溶存 Si の化学形態は複雑で、pH や濃度によって電荷や重合状態が様々に変化する (図 1)。
- ・拡散実験の拡散源には高濃度 (0.1~1 M) の電解質を用いることが多いが、アルカリ pH 条件以外では溶存 Si の溶解度は低いため (図 1), 低い濃度で拡散実験を行う必要がある。

このように、岩石間隙水中の溶存 Si の拡散係数を決定するには、多くの困難がある。これらを解決するためには、岩石の溶解挙動を把握し、かつ溶存 Si の化学形態をコントロールした拡散実験が必要であった。

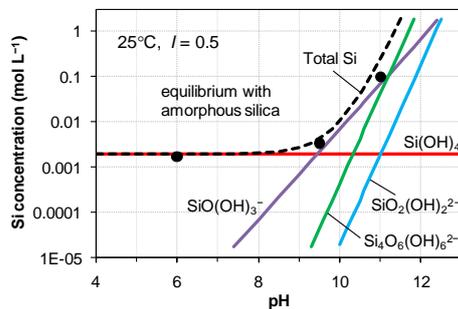


図 1 非晶質シリカと平衡濃度における溶存 Si の化学形態。Lagerstrom (1959)の平衡定数から計算。黒丸は本研究の拡散実験における拡散源の濃度。

2. 研究の目的

本研究では、[1]溶存 Si の化学形態 (電荷・重合度) が変化すると、岩石間隙水中の拡散係数はどう変化するか? [2]岩石間隙水中の溶存 Si の拡散係数は、測定例が多い他の元素 (本研究では K^+ , Cl^-) とどの程度違うか? を明らかにすることを目的とした。[2]に関しては、通常溶存 Si の拡散係数よりも K^+ や Cl^- などの拡散係数の方が測定が容易であり、ある岩石について K^+ や Cl^- などの値しか得られていない場合に、溶存 Si の拡散係数はどの程度違う可能性があるかの目安とする目的も

ある。なお、バルク水溶液中 (希薄溶液中) では、溶存 Si, K^+ , Cl^- の拡散係数はほぼ等しい値が報告されている (Applin, 1987; Robinson and Stokes, 2002)。

3. 研究の方法

(1) 透過拡散実験

本研究では、透過拡散法 (例えば, Garrels et al. 1949; Skagius and Neretnieks, 1986; 喜多・他, 1989; Yokoyama and Nakashima, 2005) により岩石間隙水中の溶存元素の拡散係数を測定した。拡散セルの模式図を図 2a に示す。この方法では、2つの水槽の間に岩石試料を固定し、片方の水槽には拡散させる元素の高濃度溶液を、もう片方には低濃度溶液を入れる。そして、岩石を通過して低濃度側に出てくる元素の濃度の経時変化を測定することで、拡散係数を決定する (図 2b)。溶存 Si の拡散係数を測る際には、Si が岩石から溶出するため、低濃度側の Si 濃度の変化には溶解分と拡散移動分の両方が寄与する。したがって、溶存 Si の拡散係数を正確に決定するには、溶解速度を別途調べる必要がある。

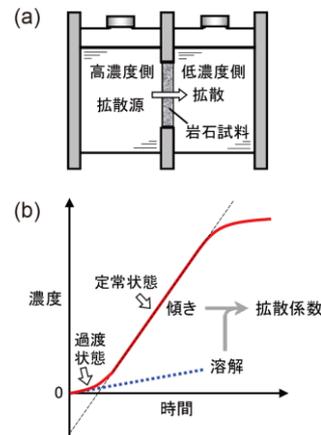


図 2 拡散セル(a)と低濃度側の濃度変化の概念図(b)

(2) 溶液試料

溶存 Si の化学形態をコントロールして拡散実験を行うために、拡散源として以下の4種類の溶液を作成した。

- [1] pH 6 緩衝液：全 Si 濃度 1.7 mM (0.5 M NaCl を含む)
- [2] pH 9.5 緩衝液：全 Si 濃度 3.4 mM (0.5 M NaCl を含む)
- [3] pH 11 緩衝液：全 Si 濃度 0.1 M (0.5 M NaCl を含む)
- [4] $\text{Si} = \text{K}^+ = \text{Cl}^- = 1.7 \text{ mM}$ 溶液 (pH ~6, NaCl は加えていない)

拡散源の溶存 Si 濃度は、[1]~[4]の溶液全てに

において非晶質シリカに対する飽和濃度より低い値に調節した(図1). 低濃度側の溶液は, 上記溶液に Si を加えていないものとした. [1]~[3]の溶液において0.5 MのNaClを加えているのは, $I=0.5-0.6$ で溶存 Si に関する平衡定数の文献値が比較的多いためである. [4]の溶液については, 溶存 Si, K^+ , Cl^- の拡散係数を比較するために, 同じ溶液中に3つの元素を加え, それぞれの濃度が等しくなるように調節した. pH 6, 9.5, 11 における溶存 Si の化学形態は, 非晶質シリカと平衡濃度の場合, pH 6 ではほぼ全て電気的に中性な単量体の $Si(OH)_4$, pH 9.5 では $Si(OH)_4$ と $SiO(OH)_3^-$ が支配的で両者の割合が約 1 : 1, pH 11 では4量体の $Si_4O_6(OH)_6^{2-}$ が支配的と計算される. ただし, 溶存 Si の化学形態は Si の濃度によって変化し, 特に pH 11 においては, Si の濃度が下がるに連れて, 支配的な溶存種が $Si_4O_6(OH)_6^{2-}$ から $SiO(OH)_3^-$ へと変化する.

(3) 岩石試料

拡散実験には, 砂岩と流紋岩を用いた. 図3a, 3b に両試料の走査電子顕微鏡像を示す. 砂岩内部の間隙は鉱物粒子間の空間であり, 流紋岩内部の間隙は噴出時のマグマ中の気泡による空間であるため, 両者の間隙構造は大きく異なる. 各岩石の特性は以下の通りである.

<フォンテーヌブロー砂岩 (フランス) >

年代: Oligocene (Thiry and Marechal, 2001)
 鉱物組成: ~100%石英 (粒径約 200–300 μm)
 全間隙率: 17%
 輸送間隙率: 15%
 間隙径分布 (水銀圧入法): 半径約 10 μm の間隙が卓越
 比表面積 (BET 法): 約 0.1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

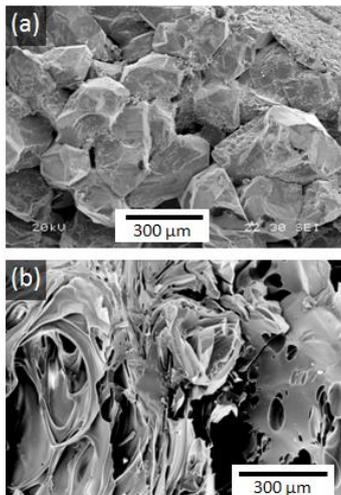


図3 フォンテーヌブロー砂岩(a)と天上山流紋岩(b)の走査電子顕微鏡像

<天上山流紋岩 (神津島) >

年代: 約 1200 年前噴出
 鉱物組成: ガラス 86.9%, 斜長石 8.9%, 石英 3.8%, 黒雲母 0.5% (谷口・他, 1990)
 全間隙率: 34%
 輸送間隙率: 19%
 間隙径分布: 半径約 1–10 μm の間隙が主
 比表面積: 約 0.3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

全間隙率は, 試料内部の全ての間隙が試料の体積に占める割合であり, 試料の片端からもう片端へ貫通している間隙の他に, 途中で行き止まりになる間隙や孤立した間隙を含んでいる. 一方, 輸送間隙率は, 貫通した間隙のみが試料の体積に占める割合であり, 行き止まりや孤立した間隙は含まない. したがって, 透過拡散実験において拡散源の溶存元素が岩石内部を通過して低濃度側へ出てくる場合, 輸送間隙は拡散の直接の経路となる. これらの間隙構造のキャラクタリゼーション方法については, Yokoyama and Takeuchi (2009)で報告した. 本研究で用いた砂岩と流紋岩は, 全間隙率は異なるが, 輸送間隙率は比較的近い. 比表面積は流紋岩の方が大きい, これは流紋岩の方が全間隙率が大きく間隙径が小さめであるためと思われる. 各岩石について, 直径約 35 mm のコアを作成し, 側面を樹脂でシールした後, 上下面をカットして厚さ約 5.5 mm に整形し, 拡散実験用の試料とした.

(4) 溶解速度と拡散係数の測定

先述の通り, 透過拡散法にて溶存 Si の拡散係数を測る場合, 低濃度側の溶存 Si 濃度の変化は, 岩石からの溶解分と拡散移動分の和になる (図 2b). 溶解の寄与を調べるために, まず岩石試料を拡散セルに設置し, 両方の水槽に同じ pH 緩衝液 (溶存 Si を含まない) を入れて, 溶存 Si 濃度の経時変化を測定し, 溶解速度を求めた. その後, 溶存 Si を含んだ拡散源の溶液を高濃度側に入れて拡散実験を行い, 得られた濃度変化から溶解分を差し引くことで, 拡散係数を算出した. 実験は, 25°C (砂岩) および 20°C (流紋岩) で行った. 溶存 Si, K^+ , Cl^- の濃度測定には, イオンクロマトグラフを用いた. 溶存 Si 濃度は, モリブデンブルー法により測定した.

4. 研究成果

砂岩について得られた溶存 Si の拡散係数 (有効拡散係数 $D_e \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) は, pH が上がるに連れて増大した. pH 9.5 の値は pH 6 より 1~3 割大きく, pH 11 の値は pH 6 より 2 倍以上大きかった. 各元素の拡散係数を比較すると, $Cl^- \cong K^+ > Si$ となった. pH 11 における溶存

Siの拡散係数は K^+ や Cl^- の値と近い値であったが、pH 6やpH 9.5における溶存Siの拡散係数は K^+ や Cl^- の値の2分の1以下であった。流紋岩についても、砂岩と同様の K^+ 、 Cl^- 、Siの拡散係数の違いが見られた。

岩石間隙水中の溶存Siの拡散係数には、様々な因子が影響しうる。本研究では、pHが上がるに連れて溶存Siの拡散係数が増大した理由として、流体力学半径、溶液の粘度、吸着（収着）などの影響について検討した。流体力学半径の影響(Einstein-Stokes equation)がある場合は、pHが上がるに連れて溶存Siの重合度が高くなるため、流体力学半径は大きくなり拡散係数は小さくなると予想されるが、実際にはpHが上がるに連れて拡散係数は大きくなった。溶液の粘度については、pHが異なっているにもかかわらず0.5 M NaClである点と同じであるため、粘度の違いの影響はあまりないと考えられる。したがって、流体力学半径や粘度の影響では、異なるpH間の溶存Siの拡散係数の違いを説明できない。一方、吸着（収着）の影響については、拡散源の溶存Si濃度は、いずれのpHでも非晶質シリカに対して不飽和であるが、石英に対しては過飽和である。したがって、間隙表面で溶存Siの収着が起こっている可能性がある。収着が起こると、拡散係数は見かけ上小さくなる。pHが上がると、負電荷をもつ溶存Siの割合が増えて（図1）、負に帯電している間隙表面に対してより収着しにくくなると考えられ、このことがpHが上がるに連れて溶存Siの拡散係数が増大した理由の一つである可能性がある。

鉱物表面に対する溶存Siの収着や、間隙水中の溶存Siの拡散係数が K^+ や Cl^- の値より小さくなることは、岩石・水相互作用を定量的に扱う上では、考慮すべき点である。これらの結果は、岩石の鉱物組成、化学組成、間隙率、間隙径、温度などによっても変化する可能性がある。各因子が溶存Siの拡散係数に及ぼす影響が今後明らかにされていけば、シリカの反応・輸送挙動のより正確な理解につながると期待される。

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）

〔雑誌論文〕（計1件）

T. Yokoyama and S. Takeuchi, Porosimetry of vesicular volcanic products by a water-expulsion method and the relationship of pore characteristics to permeability. Journal of Geophysical Research, 査読有り, 2009, 114, B02201.

〔学会発表〕（計2件）

① 横山 正

岩石間隙中の物質輸送と反応～流紋岩の風化の例～. 日本鉱物科学会 2009 年年会, 北海道大学, 2009 年 9 月 8 日

② 横山 正

岩石間隙水中の溶存Siの拡散特性. 第十回 微生物-鉱物-水-大気相互作用研究会, 東京大学, 2010年3月19日

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