

## 室内実験における石灰岩の溶解特性に関する一考察

高屋 康彦\*† 廣瀬 孝\*\* 青木 久\*\*\*  
松倉 公憲\*

### Dissolution Characteristics of Limestone in Laboratory Experiments

Yasuhiko TAKAYA \*†, Takashi HIROSE \*\*, Hisashi AOKI \*\*\*  
and Yukinori MATSUKURA \*

#### Abstract

The results of three laboratory experiments in a batch (closed) system were reexamined to elucidate the influence of some factors related to the dissolution characteristics of limestone; Experiment A: an experiment in which the samples (200 g in weight) crushed to fragments with three kinds of grain size (coarse: a diameter of 45–32 mm; medium: 16–8 mm; and fine: 2–1 mm) were treated with distilled water under various solid/liquid ratios (0.25, 0.5, and 1) over 960 hrs (40 days); Experiment B: an experiment in which clay-size powder sample (1.00 g in weight) or a block sample (3.54 × 3.54 × 20 mm<sup>3</sup>) was treated with distilled water (50.0 mL) over 417 hrs (ca. 17 days); Experiment C: an experiment in which a block sample (5.0 × 5.0 × 40.0 mm<sup>3</sup>) was treated with distilled water (250.0 mL) at various temperatures (5, 50, and 75 °C) over 2164 hrs (ca. 90 days). Electric conductivity (EC) of aqueous solution, as an index of solute concentration, was measured.

Experimental results showed that (1) surface area of crushed samples and temperature influence the dissolution rate less than solid/liquid ratio, (2) the dissolution rates at the initial stage of reaction are influenced by both physical property of rock (porosity) and water temperature, and (3) the rate-determining step at the initial stage is a mass transport process (e.g., diffusion of ions in solution). Therefore, it is necessary for the continuous dissolution of limestone to prompt the transport of dissolved materials. In other words, a condition for it is to send water undersaturated with respect to carbonate minerals into the rock surface by stirring a solution in a batch (closed) system experiment.

**Key words** : limestone, dissolution, solid/liquid ratio, surface area, mass transport, laboratory experiment

**キーワード** : 石灰岩, 溶解, 固/液比, 表面積, 物質移動, 室内実験

\* 筑波大学大学院生命環境科学研究科地球環境科学

\*\* 琉球大学法文学部人間科学科

\*\*\* 琉球大学大学院理工学研究科 21 世紀 COE プログラム

† 現所属 : 埼玉大学地圏科学研究センター

\* Geoenvironmental Sciences, Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

\*\* Department of Geography, Faculty of Law and Letters, University of the Ryukyus

\*\*\* The 21st Century COE Program, Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus

† Present Address : Geosphere Research Institute, Saitama University

## I. はじめに

石灰岩をはじめとする炭酸塩岩は地球表層の約12%を占めるとされており、これらの地域では様々なカルスト地形が形成されている (Sweeting, 1972; Jennings, 1985; Ford and Williams, 1989)。これは天然環境における炭酸塩岩と水との反応の特徴の一つとして、二酸化炭素の溶解した水に対する溶解度が大きく、溶食を受けやすいことに起因する。また、炭酸塩鉱物の溶解・沈殿反応は、地球規模の二酸化炭素循環においても重要な役割を果たしている (吉村・井倉, 1993)。

岩石・鉱物の化学的風化作用においては、多くの反応に水が関与する。従来、そのメカニズムの解明および速度の実測を目的として、溶解実験が行われてきた。炭酸塩鉱物、とくにカルサイトおよびドロマイトを用いた実験は数多い。それらの結果、速度論的解析によって速度式が構築され (Sjöberg, 1976; Wallin and Bjerle, 1989a, b)、炭酸塩鉱物の溶解速度は他の鉱物に比べて4~5桁大きいこと (例えば, Stumm and Morgan, 1996) や酸性領域でpHが低いほど速度が大きいというpH依存性を示すことが明らかになっている (Plummer *et al.*, 1978; Chou *et al.*, 1989)。また、低pH条件下では物質移動過程が反応を律速し、中性からアルカリ性領域では表面反応が律速すると報告されている (Berner and Morse, 1974; Plummer and Wigley, 1976; Sjöberg and Rickard, 1984a, b; 渋谷ほか, 1992)。二酸化炭素分圧の影響を調べた研究 (Amrhein *et al.*, 1985) やAFM等の表面分析技術を利用した分子レベルでの形態観察も行われている (Hillner *et al.*, 1992; Gratz *et al.*, 1993; Dove and Hochella, 1993; Dove and Platt, 1996)。

一般に、溶解反応を論じた研究において、岩石を扱った例は鉱物のそれより極めて少ない。その要因には、鉱物と岩石における溶解特性の違いが関係しており、主に次の二つが挙げられる。一つは、岩石の溶解反応では複数の構成鉱物の反応が相互に関係しながら進行するため、全体の反応メカニズムが複雑化することである。もう一つは、

溶解特性が岩石物性の影響を受けて複雑化することである。水-岩石相互反応は、固相と液相との界面で起こる不均一反応であり、そこには溶媒および溶質の物質移動過程が存在する。この物質移動過程が、直接的に岩石物性 (とくに間隙率とその連結性) の影響を受けると考えられる。従って、岩石単位での溶解特性を明らかにしていくためには、これら二つの要因に焦点を当てる必要があると言える。ここで石灰岩は単一の鉱物で構成される場合が多いため、一つ目の要因は除外することができる。一方、溶解特性に及ぼす岩石物性の影響を考慮して、石灰岩を岩石単位で用いた実験は非常に少ない。例えば、廣瀬ほか (1995) は石灰岩と深成岩類を用いた実験を行い、破碎した岩石の粒径および水/岩石比と溶解速度との関係を報告した。高屋ほか (1996) は、石灰岩を含む複数の岩石の粉末およびブロック試料を用いた溶解実験において、初期溶解速度は間隙の影響を受けることを示した。高屋ほか (2006) は、石灰岩を含む複数の岩石のブロック試料を用いた溶解実験において、初期溶解速度の温度依存性を調べた。このように石灰岩の溶解特性に影響を及ぼす要因については、いくつかの報告があるが、現在まで、それらの結果を総括した議論は行われていない。そこで本研究では、これらの実験 (廣瀬ほか, 1995; 高屋ほか, 1996; 高屋ほか, 2006) の結果を再考し、室内実験における石灰岩の溶解特性に及ぼす岩石物性、固/液比 (水/岩石比の逆数) および温度の影響について、総合的な考察を行うことを目的とした。

## II. 溶解実験

本研究でとりあげる3つの回分 (閉鎖: closed system) 系溶解実験の条件を表1にまとめた。廣瀬ほか (1995) は、固/液比および破碎した岩石の粒径を変化させた実験 (以後、実験Aと呼ぶ) を行った。高屋ほか (1996) は、溶解特性に及ぼす岩石物性 (間隙) の影響を調べるために、岩石を粉碎した試料とブロック試料を用いた実験 (以後、実験Bと呼ぶ) を行った。高屋ほか (2006) は、ブロック試料を用い、温度条件

表 1 3つの溶解実験の主要条件および石灰岩の諸性質。

Table 1 Major conditions of three dissolution experiments and properties of limestone.

実験条件	実験 A : 廣瀬ほか (1995)	実験 B : 高屋ほか (1996)	実験 C : 高屋ほか (2006)
主目的	粒径および水 / 岩石比の影響	岩石物性 (間隙) の影響	温度依存性
固相 (岩石)	4 種 石灰岩 (Ls), はんれい岩 (Gb), かこう閃緑岩 (Gd), かこう岩 (Gr)	13 種 石灰岩 (Ls), チャート (Ch), 砂岩 (Ss), 凝灰岩 (Tf), かんらん岩 (Dn), はんれい岩 (Gb), 閃緑岩 (Di), かこう閃緑岩 (Gd), かこう岩 (Gr), 玄武岩 (Bs), 安山岩 (An), デイサイト (Dc), 流紋岩 (Rh)	15 種 石灰岩 (Ls), チャート (Ch), 砂岩 (Ss), 凝灰岩 (Tf), かんらん岩 (Dn), はんれい岩 (Gb), 閃緑岩 (Di), かこう閃緑岩 (Gd), かこう岩 (Gr), 玄武岩 (Bs), 安山岩 (An), デイサイト (Dc), 流紋岩 (Rh), 蛇紋岩 (Se), ホルンフェルス (Hf)
(石灰岩)	産出地: 福島県田村市滝根町 鉱物組成: カルサイト, ドロマイト 真比重: 2.75 カサ比重: 2.71 間隙率: 1.48%	産出地: 東京都あきる野市樽 鉱物組成: カルサイト 真比重: 2.78 カサ比重: 2.69 間隙率: 3.3%	産出地: 滋賀県犬上郡多賀町河内 鉱物組成: カルサイト 真比重: 2.80 カサ比重: 2.78 間隙率: 0.4%
(形状・量)	3 種 粗粒 C (45 32 mm): 200g 中粒 M (16 8 mm): 200g 細粒 F (2 1 mm): 200g	2 種 粉末 (指頭に感じない): 1g 直方体ブロック (3.54 × 3.54 × 20 mm <sup>3</sup> ): 1個	1 種 直方体ブロック (5.0 × 5.0 × 40 mm <sup>3</sup> ): 1個
液相	3 種 蒸留水: 200, 400, 800 mL	1 種 蒸留水: 50 mL	1 種 蒸留水: 250 mL
固 / 液 (重量) 比	3 種 0.25, 0.5, 1	2 種 粉末: 0.02 ブロック: 0.009 0.017 (体積比: 0.005)	1 種 0.007 0.013 (体積比: 0.004)
実験時間	960 時間 (40 日)	417 時間 (17 日)	2164 時間 (90 日)
温度	1 種 23 25	1 種 22 24	3 種 5, 50, 75

を変えた実験 (以後, 実験 C と呼ぶ) を行った。これらはいずれも複数の岩石種を用いて行われた実験であるが, 本研究ではとくに石灰岩の結果に焦点を当てて議論を行う。なお, 石灰岩以外の試料の諸性質, 実験・分析方法の詳細等については, それぞれの報告を参照されたい。以下に, 各実験の概要を記す。

### 1) 破碎した岩石の粒径および固 / 液比を変えた実験 A

福島県阿武隈山地に分布する 4 岩石種 (石灰岩, はんれい岩, かこう閃緑岩, かこう岩) を用いて破碎した岩石の粒径および固 / 液比を変えた溶解実験を行った。それらの岩石を乳鉢で粉碎し, 粗粒 (45 32 mm), 中粒 (16 8 mm), 細粒 (2

1 mm) の 3 種にふるい分けした試料 200 (g) と 200, 400, 800 (mL) の蒸留水とを反応させた (すなわち, 固 / 液比はそれぞれ 1, 0.5, 0.25 となる)。実験は室温 (23 25 ) で 960 時間 (40 日) 行われ, 溶解量の指標として電気伝導度 (EC) を測定した。

### 2) 岩石の粉末試料とブロック試料とを用いた実験 B

日本各地に分布する 13 岩石種として, 堆積岩 (石灰岩, チャート, 砂岩, 凝灰岩) 深成岩 (かんらん岩, はんれい岩, 閃緑岩, かこう閃緑岩, かこう岩) および火山岩 (玄武岩, 安山岩, デイサイト, 流紋岩) を用いて溶解実験を行った。それらの岩石を指頭に感じない程度に粉碎した粉

末試料 1.00 (g) または直方体 (3.54 mm × 3.54 mm × 20.0 mm) に整形したブロック試料 1 個と蒸留水 50.0 (mL) とを室温 (22 24 ) で 417 時間 (約 17 日) 反応させ、EC を測定した。

### 3) 温度条件を変えた実験 C

日本各地に分布する 15 岩石種として、堆積岩 (石灰岩, チャート, 砂岩, 凝灰岩) 深成岩 (かんらん岩, はんれい岩, 閃緑岩, かこう閃緑岩, かこう岩) 火山岩 (玄武岩, 安山岩, デイサイト, 流紋岩) および変成岩 (蛇紋岩, ホルンフェルス) を用いて温度条件を変えた溶解実験を行った。それらの岩石を直方体 (5.0 mm × 5.0 mm × 40.0 mm) に整形したブロック試料と蒸留水 250.0 (mL) とを 5, 50, 75 の恒温槽中で 2164 時間 (約 90 日) 反応させ、EC を測定した。

## III . 各実験の結果と考察

### 1) 表面積および固 / 液比の影響

実験 A における EC の時間変化曲線を図 1 に示す。EC は実験開始直後に急激に増加し、その後ほぼ一定になる場合と、わずかに増加し続ける傾向を示す場合があった。各ケースの初期溶解速度を比較するため、EC の時間変化曲線を次式で近似した。

$$EC = kt^{1/2} \quad (1)$$

ここで  $t$  は経過時間、 $k$  は速度定数である。各ケースの  $k$  の値を表 2 に示す。 $k$  の値は粒径が小さい (表面積が大きい) ほど、また固 / 液比が大きいほど大きかった。そこで以下に、 $k$  と表面積および固 / 液比との関係を検証する。まず、出発物質の表面積を見積もるため、それぞれの中央粒径 (38.5, 12.0, 1.5 mm) を直径とする球を想定し、かさ比重からその表面積 ( $Sa1$ ) を算出した。さらに各出発物質 (200 g) を一個の球と考え、真比重を用いて理論上最小となる表面積値 ( $Sa2$ ) を算出した。これらの比 ( $Sa1/Sa2$ ) をとり、その値を表面積の指標 ( $Rsa$ ) とした (表 2)。溶解速度定数  $k$  は、表面積比 ( $Rsa$ ) および固 / 液比 ( $Rsl$ ) を用いて次のように表わすこと

ができると仮定する。

$$k = k'Rsa^\alpha Rsl^\beta \quad (2)$$

ここで  $k'$  は  $k$  と同じ次元を持つ定数である。この式の両辺の対数を取り、実験データ (各岩石種のサンプル数  $n = 9$ ) を用いて重回帰分析を行った所、各岩石種について次のような関係式を得た。

$$\begin{aligned} \text{石灰岩} : k &= 5.15Rsa^{0.10}Rsl^{0.63} \\ (r^2 &= 0.948) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{はんれい岩} : k &= 3.02Rsa^{0.28}Rsl^{0.60} \\ (r^2 &= 0.956) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{かこう閃緑岩} : k &= 3.61Rsa^{0.23}Rsl^{0.86} \\ (r^2 &= 0.950) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{かこう岩} : k &= 0.32Rsa^{0.80}Rsl^{0.98} \\ (r^2 &= 0.958) \end{aligned} \quad (6)$$

ここで  $r^2$  は、自由度調整済みの決定係数である。いずれのケースにおいても決定係数の値は大きく、関係式が実験データを説明するのに非常に有効であると言える。これらの関係式において、 $k'$  は表面積 (比) および固 / 液比の影響を除いた本来の溶解速度定数である。従って、4 岩石種の溶解 (しやすさの) 系列は、

$$\begin{aligned} \text{石灰岩 (5.15)} &> \text{かこう閃緑岩 (3.61)} \\ \text{はんれい岩 (3.02)} &> \text{かこう岩 (0.32)} \end{aligned}$$

となる。また、 $\alpha$  の値より、溶解速度に及ぼす表面積 (比) の影響度の系列は、

$$\begin{aligned} \text{かこう岩 (0.80)} &> \text{はんれい岩 (0.28)} \\ \text{かこう閃緑岩 (0.23)} &> \text{石灰岩 (0.10)} \end{aligned}$$

である。同様に  $\beta$  の値より、溶解速度に及ぼす固 / 液比の影響度の系列は、

$$\begin{aligned} \text{かこう岩 (0.98)} &> \text{かこう閃緑岩 (0.86)} \\ &> \text{石灰岩 (0.63)} > \text{はんれい岩 (0.60)} \end{aligned}$$

である。以上より、実験に用いた 4 岩石種間の比較において、石灰岩は最も溶解しやすく、溶解

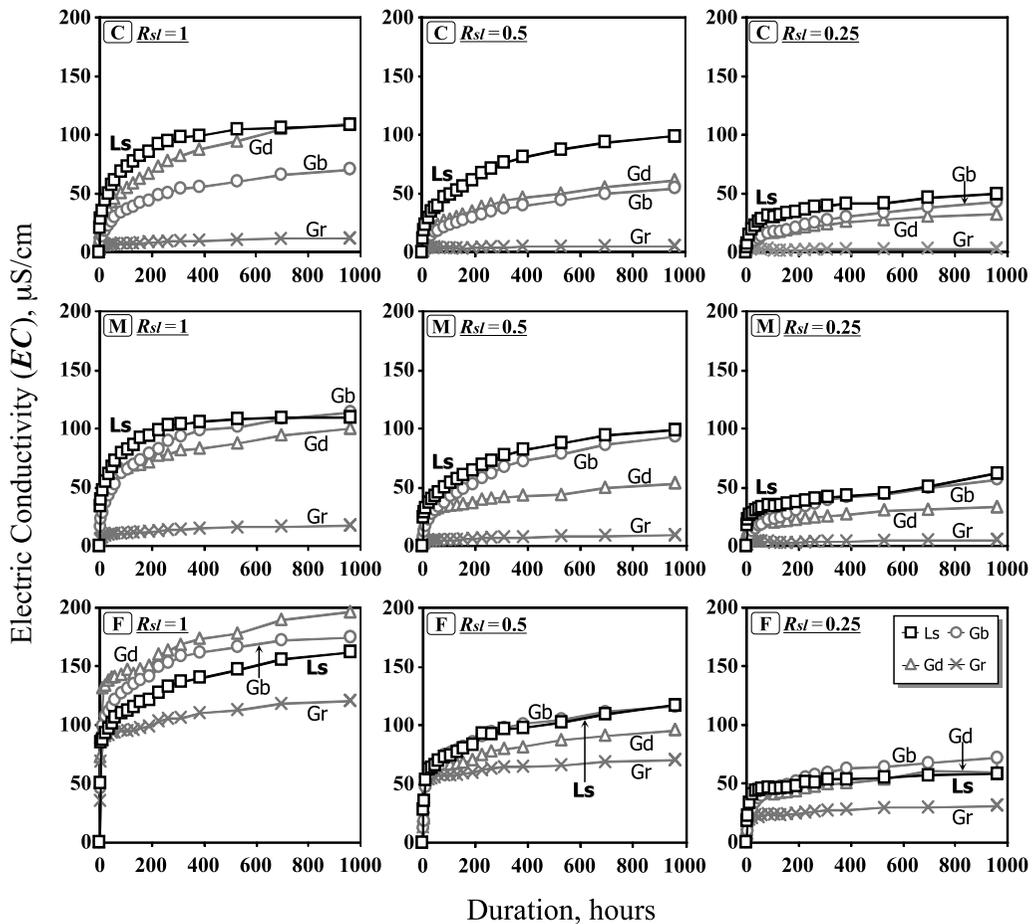


図 1 実験 A における電気伝導度 (EC) の時間変化 (廣瀬ほか, 1995 による . 一部改変) . 図中の記号は表 1 を参照 .

Fig. 1 Changes in electric conductivity (EC) with time during Experiment A ( modified after Hirose *et al.*, 1995 ). Refer to Table 1 for legends in this figure.

速度に及ぼす表面積の影響が最も小さいことが明らかになった。これは、石灰岩を構成する炭酸塩鉱物の水への溶解速度が大きい (例えば, Stumm and Morgan, 1996) ことに起因すると考えられる。また、 $\alpha$  と  $\beta$  の値を比較することにより、石灰岩では表面積より固 / 液比の影響を受けやすいことがわかった。すなわち、本実験における石灰岩の溶解特性は、主として液相の条件に規定されと言える。

## 2) 岩石物性 (間隙) の影響

実験 B における EC の時間変化曲線を図 2 に示す。粉末試料、ブロック試料のいずれにおいても、反応時間の経過とともに EC が増加するが、その増加率はしだいに減少する。また、同一岩石種・経過時間での比較において、粉末試料の場合の EC はブロック試料のそれより大きかった。EC の時間変化曲線は次式で最もよく近似された。

表2 実験Aにおける速度定数( $k$ )算出した表面積( $Sa1$ ,  $Sa2$ )および表面積比( $Rsa$ )の値.

Table 2 Values of rate constant ( $k$ ), estimated surface area ( $Sa1$ ,  $Sa2$ ) and ratio of  $Sa1$  to  $Sa2$  ( $Rsa$ ) in Experiment A.

	Grain size*	$k$	$Sa1$	$Sa2$	$Rsa$	$Rsl^{**}$
		$\mu\text{Scm} \cdot \text{hr}^{-1/2}$	$\text{cm}^2$	$\text{cm}^2$		
石灰岩 (Ls)	C	5.03	115.01	84.26	1.37	1
	C	3.97	"	"	"	0.5
	C	2.12	"	"	"	0.25
	M	5.40	369.00	"	4.38	1
	M	4.11	"	"	"	0.5
	M	2.39	"	"	"	0.25
	F	7.46	2952.03	"	35.04	1
	F	5.18	"	"	"	0.5
	F	2.87	"	"	"	0.25
はんれい岩 (Gb)	C	2.82	103.90	78.64	1.32	1
	C	2.00	"	"	"	0.5
	C	1.49	"	"	"	0.25
	M	4.83	333.33	"	4.24	1
	M	3.53	"	"	"	0.5
	M	2.04	"	"	"	0.25
	F	8.47	2666.67	"	33.91	1
	F	5.21	"	"	"	0.5
	F	3.14	"	"	"	0.25
かこう閃緑岩 (Gd)	C	4.37	115.87	84.06	1.38	1
	C	2.31	"	"	"	0.5
	C	1.30	"	"	"	0.25
	M	4.44	371.75	"	4.42	1
	M	2.30	"	"	"	0.5
	M	1.43	"	"	"	0.25
	F	9.30	2973.98	"	35.38	1
	F	4.40	"	"	"	0.5
	F	2.75	"	"	"	0.25
かこう岩 (Gr)	C	0.52	116.74	85.09	1.37	1
	C	0.24	"	"	"	0.5
	C	0.13	"	"	"	0.25
	M	0.77	374.53	"	4.40	1
	M	0.39	"	"	"	0.5
	M	0.21	"	"	"	0.25
	F	5.94	2996.25	"	35.21	1
	F	3.52	"	"	"	0.5
	F	1.48	"	"	"	0.25

\* C: 粗粒; M: 中粒; F: 細粒.

\* C: coarse; M: medium; F: fine.

\*\*  $Rsl$ : 固/液(重量)比.

\*\*  $Rsl$ : (weight) ratio of solid to liquid.

$$EC = E_f[1 - \exp\{-\lambda(t - t_0)\}] \quad (7)$$

ここで  $E_f$  は実験終了時の  $EC$ ,  $t$  は経過時間,  $\lambda$  は定数,  $t_0$  は一次反応の式からの時間のずれである。

粉末試料のケースにおいて, 火成岩では概して, アルカリ成分の多い岩石種(かんらん岩, はんれい岩, 玄武岩等)ほど  $E_f$  が大きいという傾向が認められた。すなわち, フェルシク岩よりマフィック岩の方が溶解した。しかしブロック試料においては, このような傾向は認められず, とくに石灰岩が顕著に溶解し, 400 時間を経過してもなお増加する傾向にあった。 $\lambda$  は曲線の立ち上がりの度合いを示す係数であり, 値が大きいほど初期溶解速度が大きいことを示す。 $\lambda$  の値は, 粉末試料では, チャート ( $\lambda = 0.010$ ) で大きく, 閃緑岩 ( $\lambda = 0.005$ ) で小さかった。ブロック試料では, 凝灰岩 ( $\lambda = 0.013$ ) 流紋岩 ( $\lambda = 0.011$ ) で比較的大きく, チャート ( $\lambda = 0.005$ ) で小さかった。これらの  $\lambda$  の値と試料の物性の影響を考察するため, 粉末試料においては  $\lambda$  と比表面積, ブロック試料に対しては  $\lambda$  と間隙率との関係を求めた(図3)。粉末試料では,  $\lambda$  と比表面積との間に相関関係は認められなかった。ブロック試料では, 間隙率が高いほど  $\lambda$  が大きいという関係が認められた。すなわち, 間隙率が高いほど, 初期溶解反応が速やかに進行した。

同一岩石種において粉末試料とブロック試料の間の反応特性の相違を比較するため, 同一経過時間で両試料の  $EC$  の比をとり, その値の時間変化を求めた(図4)。石灰岩においては,  $EC$  の比は時間と共に増加する傾向を示し, その最終値は 0.63 となった。このように実験終了時の  $EC$  の比が大きい(粉末とブロックの間の差が小さい)ことは, 比較的長期の溶解特性に及ぼす表面積の影響が小さいことを示唆する結果である。このような傾向は, 他の岩石種では認められなかった。この要因としては, 石灰岩を構成する炭酸塩鉱物の溶解速度が他の鉱物に比べて 4 ~ 5 桁大きいこと(例えば, Stumm and Morgan, 1996)や, 炭酸塩鉱物が一致溶解(congruent dissolution)

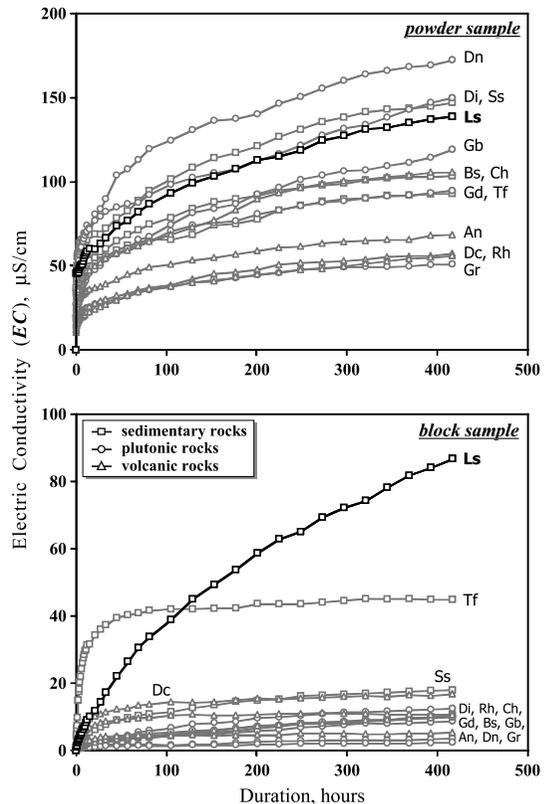


図2 実験Bにおける電気伝導度 ( $EC$ ) の時間変化(高屋ほか, 1996による。一部改変)。図中の岩石種記号は表1を参照。

Fig. 2 Changes in  $EC$  with time during Experiment B (modified after Takaya *et al.*, 1996). Refer to Table 1 for legends of rock type in this figure.

をするため, 長石等で確認されている様な反応の進行を阻害する二次生成物や表面層を形成しないことが挙げられる。また, 石灰岩を含むすべての岩石種において, 粉末試料に対するブロック試料の  $EC$  の比の増加率は実験開始直後で大きく, その後小さくなった。図中において, 実験開始より50時間以内に明瞭なピークを持ち, その後徐々に下降する岩石種(凝灰岩, 安山岩, デイサイト, 流紋岩)が認められる。これら4岩石種の間隙率はそれぞれ, 25.7%, 9.7%, 8.4%, 7.2%と高い。他の岩石種においては(いずれも間隙率が3.5%

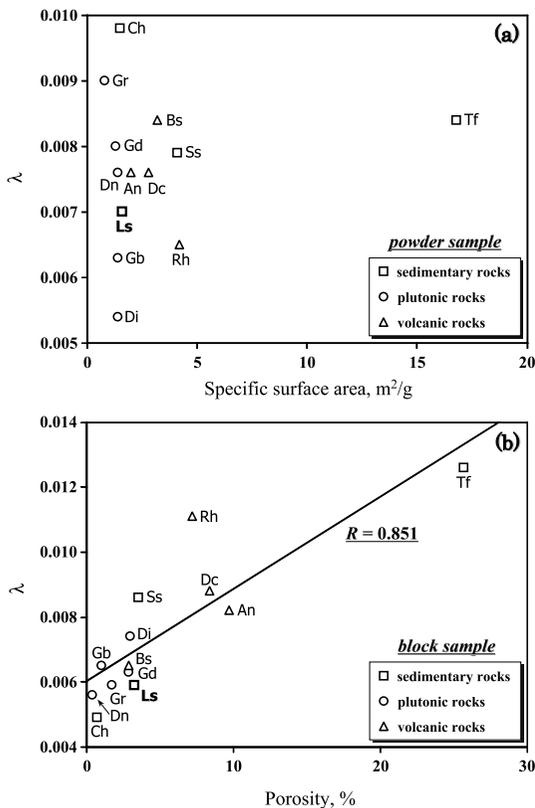


図 3 (a) 実験 B における粉末試料の  $\lambda$  と表面積との関係 (高屋ほか, 1996 による . 一部改変) . 図中の岩石種記号は表 1 を参照 . (b) 実験 B におけるブロック試料の  $\lambda$  と空隙率との関係 (高屋ほか, 1996 による . 一部改変) .

Fig. 3 (a) Relationships between  $\lambda$  and specific surface area of powder samples in Experiment B (modified after Takaya *et al.*, 1996) . Refer to Table 1 for legends of rock type in this figure . (b) Relationships between  $\lambda$  and porosity of block samples in Experiment B (modified after Takaya *et al.*, 1996) .

以下) 顕著なピークは認められず, その後もあまり  $EC$  の比は増加しない。これらの結果は, 岩石の溶解反応の初期段階においては, 空隙の影響を大きく受けることを示している。すなわち, 空隙から内部への水の侵入が速やかに起こり, 急激に反応が進行すると考えられる。以上より, 石灰岩の溶解特性に及ぼす岩石物性の影響は, 実験開

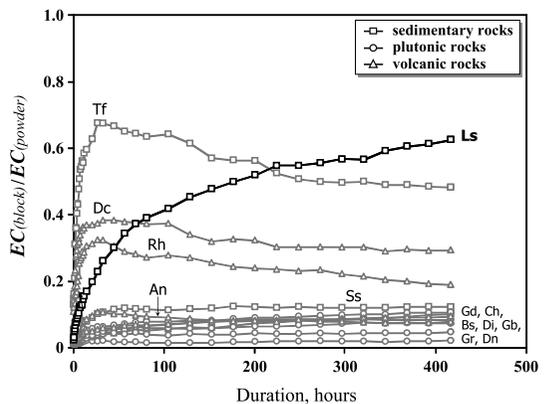


図 4 実験 B における  $EC$  の粉末とブロックの比の時間変化 (高屋ほか, 1996 による . 一部改変) . 図中の岩石種記号は表 1 を参照 .

Fig. 4 Changes in the  $EC$  ratio of powder to block with time during Experiment B (modified after Takaya *et al.*, 1996) . Refer to Table 1 for legends of rock type in this figure .

始直後で大きい, 長期的に見れば小さいことが明らかになった。

### 3) 温度の影響 (温度依存性)

実験 C における  $EC$  の時間変化曲線を図 5 に示す。すべての温度条件で砂岩および石灰岩の 2 岩石種の溶解が顕著であり, とくに石灰岩においては実験開始直後の速度が大きかった。  $EC$  の時間変化曲線が, 実験開始からある一定の期間, 放物線に従う傾向が認められたため (この期間の反応を “初期反応” と呼ぶ), それらを (1) 式で近似して石灰岩の速度定数の値を求めた (図 6) . その結果, 5, 50 および 75 における  $k$  の値は, それぞれ 1.17, 3.58 および 7.19 ( $\mu Scm^{-1}hr^{-1/2}$ ) となり, 温度が高いほど大きかった。さらにその初期反応の期間 (図中の塗りつぶした記号は, その最終点を指す) は, 5, 50 および 75 でそれぞれ 408, 102 および 52 時間となり, 温度条件が高いほど短い傾向が認められた。一方, 初期反応以後においては,  $EC$  の時間変化に顕著な変化は認められなかった。5, 50 および 75 における実験終了時の  $EC$  は, それぞれ 27.1, 60.1 および 61.3 ( $\mu Scm^{-1}$ ) であり, 50 と 75 の間

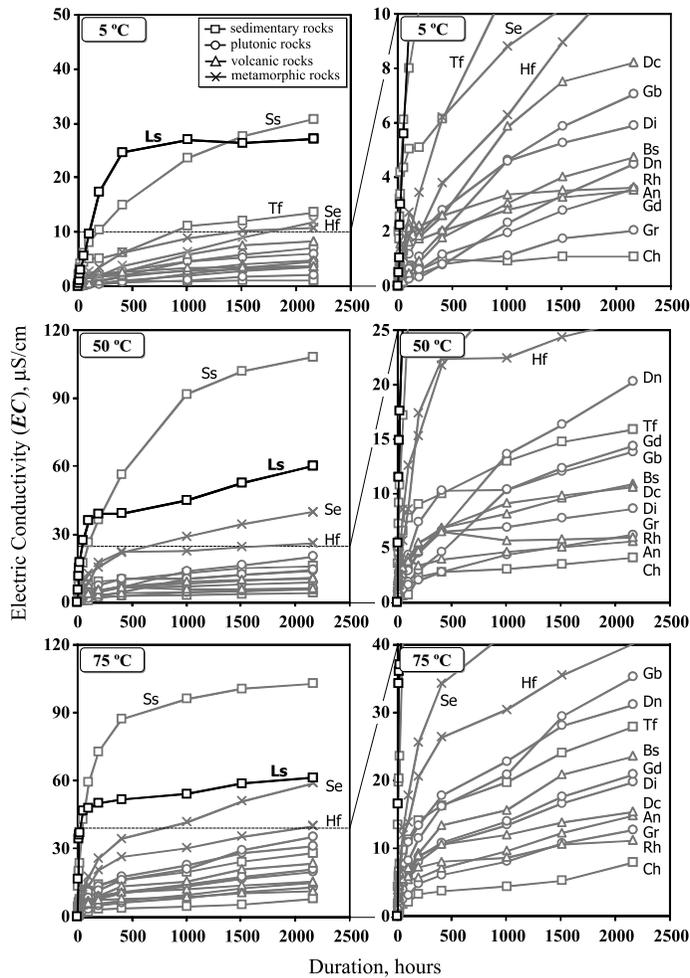


図 5 実験 C における 5, 50 および 75 °C での EC の時間変化 (高屋ほか, 2006 による . 一部改変) . 図中の岩石種記号は表 1 を参照 .

Fig. 5 Changes in EC with time during Experiment C at 5, 50, and 75 °C (modified after Takaya *et al.*, 2006) Refer to Table 1 for legends of rock type in this figure.

においては温度との関係性は認められなかった。

次に、初期反応速度と温度との関係を議論する。一般に化学反応の速度と絶対温度との関係は、アレニウスの式で表される。

$$k = A \exp(-E_{app} / RT) \quad (8)$$

ここで  $k$  は速度定数,  $A$  は頻度因子 (前指数因子),  $E_{app}$  は見かけの活性化エネルギー,  $R$  は気

体定数,  $T$  は絶対温度である。この式を基に求めた初期反応の見かけの活性化エネルギーは、20.4 (kJ/mol) となった (図 7)。石灰岩以外の岩石種では、かんらん岩の 27.7 (kJ/mol) が最大、凝灰岩の 11.4 (kJ/mol) が最小であった (高屋ほか, 2006)。これまで報告されてきたカルサイトの溶解反応および物質移動の活性化エネルギーを表 3 に示す。カルサイトの溶解反応においては、

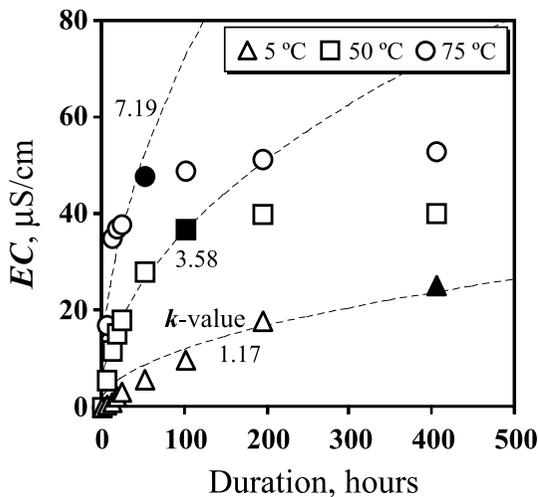


図 6 実験 C の石灰岩における EC の時間変化の放物線則への当てはめ曲線と  $k$  の値 (高屋ほか, 2006 より抜粋)。塗りつぶした記号は、初期反応の最終点を表す。

Fig. 6 Parabolic fitting curves for changes in EC with time and  $k$ -values in Experiment C for limestone ( excerpts from Takaya *et al.*, 2006 ). Filled marks represent final data at the initial stage of reaction.

概ね中性からアルカリ性 pH 条件下で活性化エネルギーが大きく (平均 36.1 kJ/mol) 低 pH 条件下で小さい (平均 16.4 kJ/mol) という傾向が認められる。本実験 C は、蒸留水を用いているため、実験中の水溶液の pH は中性付近であったと推測される。また、実験に用いた石灰岩はほぼすべてがカルサイトから成るため、水へは一致溶解 (congruent dissolution) すると考えられる。しかし、実験によって得られた初期反応の活性化エネルギーは、中性 pH 条件下で報告された溶解反応のそれより低い値 (20.4 kJ/mol) を示した。ここで水溶液中のイオンの拡散等の物質移動は、常温常圧および中性 pH 条件下において、低い活性化エネルギー (15–20 kJ/mol) を持つことが知られている (Lasaga, 1984; Nakashima, 1995)。従って、本実験における石灰岩の初期反応は、物質移動によって律速されていると考えられる。この結果は、従来報告されてきた低 pH 条

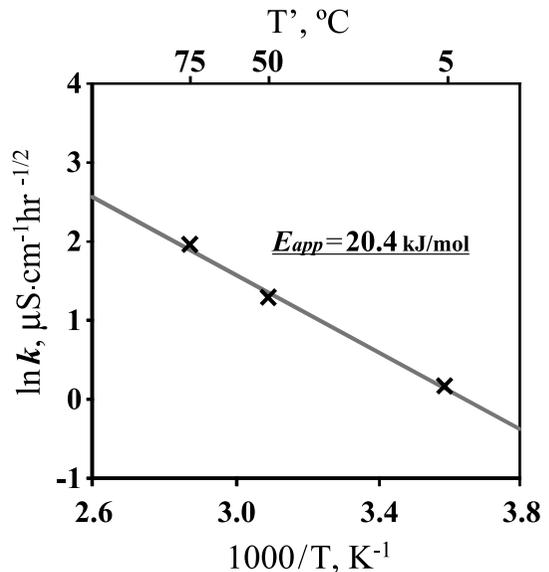


図 7 実験 C の石灰岩における  $k$  の値のアレニウスプロット (高屋ほか, 2006 より抜粋)。横軸下部のスケールは絶対温度 ( $T$ ) の逆数、上部の非線形スケールはセルシウス温度 ( $T'$ ) の増加に対応。

Fig. 7 Arrhenius plot of  $k$ -values in Experiment C for limestone ( excerpts from Takaya *et al.*, 2006 ). Lower horizontal scale corresponds to the inverse of absolute temperature ( $T$ ), and upper nonlinear scale corresponds to the temperature ( $T'$ ) increase in .

件下の反応の結果に等しい。このような従来と異なる結果が得られた背景には、今までのほとんどの実験では粉末試料が用いられ、岩石物性の影響が注目されてこなかったという歴史的経緯がある。また、本実験の物質移動過程に律速される初期反応の期間が比較的短かったことは、実験が回分 (閉鎖) 系であったことに起因すると考えられる。

#### IV. 石灰岩の溶解特性に影響を及ぼす要因

前章では、室内実験における石灰岩の溶解特性に及ぼす各要因 (破碎した岩石の表面積、固/液比、岩石物性および温度) の影響について考察した。実験 A では、石灰岩の溶解速度は、表面積より固/液比の影響を受けやすいことがわかっ

表 3 カルサイトの溶解反応および物質移動の活性化エネルギー ( $E_a$ ).

Table 3 Activation energies ( $E_a$ ) for calcite dissolution and mass transport.

	$E_a$ kJ/mol	pH	Solution	Temp.	Reference
<i>Mineral dissolution</i>					
calcite	35.1	8.0 10.1	KCl ( 0.7M )	5 50	Sjöberg ( 1976 )
	54.0	neutral to alkaline	KCl ( 0.1, 0.8M )	1 62	Sjöberg and Rickard ( 1984b )
	46.0	"	"	"	"
	41.9	> 7.0	PCO <sub>2</sub> > 0.1 atm	5 60	Plummer <i>et al.</i> ( 1978 )
	33.0	> 7.0	PCO <sub>2</sub> < 0.1 atm	> 25	"
	6.3	> 7.0	"	< 25	"
	16.2	5.3	N <sub>2</sub> atmosphere	25 40	Wallin and Bjerle ( 1989a )
	25.2	4.8	CO <sub>2</sub> atmosphere	"	"
	19.3	3.8	"	"	"
	13.0	acid	HCl ( 0.003 0.1N )	1 62	Sjöberg and Rickard ( 1984b )
	8.4	> 4.0	HCl ( 0.04 0.1N )	5 60	Plummer <i>et al.</i> ( 1978 )
<i>Mass transport</i>					
Transport in solution	~ 21.0				Lasaga ( 1984 )
Diffusion in pore-water & grain-boundary	15.0			25	Nakashima ( 1995 )

た。実験 B では、実験終了時の粉末・ブロック間の EC の比が 0.63 であった。ここで粉末試料は指頭に感じないほどに微粉碎したものであるため、ブロック試料との表面積の差は極めて大きい。従って、両者の EC にそれほど差が認められなかったことは、比較的長時間で見た場合、溶解量に及ぼす表面積の影響が非常に小さいことを示唆すると考えられる。以上より、石灰岩の溶解特性に影響を及ぼす要因としては、固/液比に比べて表面積の寄与が小さいことが明らかになった。これは、石灰岩を構成する炭酸塩鉱物の水への溶解速度が大きいことに起因すると考えられる。

実験開始後の初期段階の反応においては、岩石物性および温度の影響が認められた。実験 B では、経過時間が短いほどブロック試料と粉末試料の EC の比の増加率が大きく、岩石物性の影響を受けることがわかった。実験 C では、EC の時間変化が実験開始から一定の期間放物線に従う初期反応においては、その速度が温度依存性を示し、物質移動過程が律速段階になっていることが明らかになった。ここで、回分（閉鎖）系実験におけ

る溶解速度は経過時間が短い（初期）ほど大きい。ため、物質移動過程が律速段階となっている期間で溶解速度が最も大きいということになる。従って、溶出したイオンの物質移動を促進して初期反応の期間を延ばすことが、石灰岩の継続的な溶解につながると考えられる。すなわち、回分（閉鎖）系実験においては、溶液を攪拌することによって炭酸塩鉱物に関して不飽和な水を岩石表面へ送ること、流通（開放）系実験においては、反応系にイオン濃度の低い水を加え、その水で表面近傍を洗い流すことが、石灰岩を継続的に溶解させるための条件の一つとなるだろう。また、天然環境においては、岩石に接する水の流れ方（流量および滞留時間）が溶解の進行を左右し、イオン濃度の低い水が定常的に流入するような環境下で、石灰岩の溶解は顕著に進行すると思われる。岩石タブレットを用いた野外実験において、水の量に関わる場の条件として、降水量が多い地域（漆原ほか、1999）や飽和帯（Matsukura and Hirose, 1999）で溶解しやすいことが報告されている。このような天然の現象と実験室で得られた結果を関連づけ

て議論するためには、水の飽和度、供給のされ方および流れに関してさらなる解析をしていく必要がある。それらは今後の課題としたい。

## V. ま と め

本研究では、複数の岩石種を用いて各種条件を変えた3つの回分(閉鎖)系溶解実験の結果から、破碎した岩石の表面積、固/液比、岩石物性(間隙)および温度が石灰岩の溶解特性に及ぼす影響について総合的に考察した。以下に得られた結論を記す。

1) 回分(閉鎖)系溶解実験における石灰岩の溶解特性に影響を及ぼす要因では、固/液比に比べて表面積の寄与は小さい。

2) 実験開始後の初期段階の反応は岩石物性および温度の影響を受ける。また、その間の反応は、物質移動によって律速される。

3) 石灰岩が継続的に溶解するための一条件は、溶出したイオンの物質移動が速やかに進行すること、すなわち回分(閉鎖)系実験では、溶液を攪拌して炭酸塩鉱物に関して不飽和な水を岩石表面へ送ることであると考えられる。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、独立行政法人国際農林水産業研究センターの八田珠郎および根本清子の両氏には、多大なご協力を頂きました。ここに記して深く感謝致します。

## 文 献

Amrhein, C., Jurinak, J.J. and Moore, W.M. (1985) Kinetics of calcite dissolution as affected by carbon dioxide partial pressure. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, 1393-1398.

Berner, R.A. and Morse, J.W. (1974) Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water IV: Theory of calcite dissolution. *Am. J. Sci.*, **274**, 108-134.

Chou, L., Garrels, R.M. and Wollast, R. (1989) Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chem. Geol.*, **78**, 269-282.

Dove, M.P. and Hochella, M.F. (1993) Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: In situ observations by Scanning Force Microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 705-714.

Dove, P.M. and Platt, F.M. (1996) Compatible real-

time rates of mineral dissolution by Atomic Force Microscopy (AFM). *Chem. Geol.*, **127**, 331-338.

Ford, D.C. and Williams, P.W. (1989) *Karst Geomorphology and Hydrology*. Unwin Hyman, London.

Gratz, A.J., Hillner, P.E. and Hansma, P.K. (1993) Step dynamics and spiral growth on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 491-495.

Hillner, P.E., Gratz, A.J., Manne, S. and Hansma, P.K. (1992) Atomic-scale imaging of calcite growth and dissolution in real time. *Geology*, **20**, 359-362.

廣瀬 孝・八田珠郎・松倉公憲 (1995) 室内実験における深成岩類と石灰岩の溶解速度. *地形*, **16**, 43-51.

Jennings, J.N. (1985) *Karst Geomorphology (2nd ed.)*. Basil Blackwell, Oxford.

Lasaga, A.C. (1984) Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4009-4025.

Matsukura, Y. and Hirose, T. (1999) Five year measurements of rock tablet weathering on a forested hillslope in a humid temperate region. *Eng. Geol.*, **55**, 69-76.

Nakashima, S. (1995) Diffusivity of ions in pore water as a quantitative basis for rock deformation rate estimates. *Tectonophysics*, **245**, 185-203.

Plummer, L.N. and Wigley, T.M.L. (1976) The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub>-saturated solutions at 25 and 1 atmosphere total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 191-202.

Plummer, L.N., Wigley, T.M.L. and Parkhurst, D.L. (1978) The kinetics calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5 ° to 60 ° and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. *Am. J. Sci.*, **278**, 179-216.

渋谷 健・新堀雄一・土屋範芳・千田 信 (1992) 弱酸性域における方解石の溶解速度. *資源地質*, **42**, 241-247.

Sjöberg, E.L. (1976) A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 441-447.

Sjöberg, E.L. and Rickard, D. (1984a) Calcite dissolution kinetics: surface speciation and the origin of the variable pH dependence. *Chem. Geol.*, **42**, 119-136.

Sjöberg, E.L. and Rickard, D. (1984b) Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 ° at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 485-493.

Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters (3rd ed.)*. Wiley Interscience, New York.

Sweeting, M.M. (1972) *Karst Landforms*. Macmillan, London.

高屋康彦・八田珠郎・松倉公憲 (1996) 堆積岩類および火成岩類の溶解特性に及ぼす岩石物性の影響. *地形*, **17**, 193-202.

高屋康彦・八田珠郎・松倉公憲 (2006) 閉鎖系実験における岩石の初期溶解速度の温度依存性. *地形*, **27**, 245-258.

漆原和子・鹿島愛彦・榎本浩之・庫本 正・フランツ  
ディターミオトケ・仲程 正・比嘉正弘(1999) 日  
本における石灰岩溶食率の経年変化とその地域性 .  
地学雑誌, **108**, 45-58.

Wallin, M. and Bjerle, I. (1989a) A mass transfer  
model for limestone dissolution from rotating cylin-  
der. *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 61-67.

Wallin, M. and Bjerle, I. (1989b) Rate models for  
limestone: A comparison. *Geochim. Cosmochim.  
Acta*, **53**, 1171-1176.

吉村和久・井倉洋二(1993) CO<sub>2</sub> 循環における炭酸塩  
岩溶解の役割 . 地球化学, **27**, 21-28.

(2005年11月7日受付, 2006年3月20日受理)