

高濃度の二酸化炭素環境下における石灰岩の溶解実験

Laboratory Experiments on Rates of Dissolution of Limestones
in Water Containing High Contents of CO₂

橋本 亜希子*・小口 千明**・松倉 公憲***

Akiko HASHIMOTO*, Chiaki T. OGUCHI** and Yukinori MATSUKURA***

はじめに

石灰岩の溶解プロセスには多様な要因が関わっており、溶解量に与えるそれらの影響を解明するため、野外実験と室内実験の両面から多くの研究が行われてきた。石灰岩の溶解に関する研究の多くは、カルサイトの単一鉱物の粉末試料を用いた実験により溶解速度を求めることを目的としている(Plummer and Wigley, 1976; Svensson and Dreybrodt, 1992)。しかし、岩石を固形のまま用いた実験や岩石の表面形態の変化を議論しているものはほとんどない。

本研究では、室温で高濃度の二酸化炭素を付加する実験を行い、その時の石灰岩の溶解量を求めることを目的とした。実験では、4種の石灰岩類を円盤状に成形したサンプルを、高濃度の二酸化炭素を含む蒸留水中に投入し、溶液を攪拌および交換した。

実験に用いた岩石サンプル

1. 石の採取と成形方法

溶解実験には4種の石灰岩類を用いた。採取地点は、栃木県葛生、福島県阿武隈、高知県四国カ

ルスト、沖縄県沖縄島の採石場である(第1図)。以下、それぞれの地点で採取して実験用に成形したサンプルをそれぞれ Ku, Ab, Sk, Ry と呼ぶことにする。

(1) 葛生(Ku)

足尾山地の南部にある葛生町付近は、小規模ではあるがカルスト地形が存在し、化石が多く産出する(下野地学会編, 1984)。栃木県安蘇郡葛生町にある吉澤石灰鉱業株式会社の採石場でサンプルを採取した。この地層は下部石灰岩層、中部ドロマイト層、上部ドロマイト層に区分されている。採取したサンプルは中部ドロマイト層のものである。

(2) 阿武隈(Ab)

阿武隈山地中央部の仙台平は、大滝根山より2.5 km西に隔たる標高約870 mのカルスト台地である。この地域の石灰岩は花崗岩の貫入で熱変成を受けているため再結晶している。採取したサンプルは、あぶくま洞付近にある釜山大理石採石場跡の露頭の石灰岩である。

(3) 四国カルスト(Sk)

四国カルストと一般に呼ばれている高原の上の石灰岩地域は、中央構造線と仏像構造線にはさまれた地域に位置する。四国カルストは古生代二畳紀の

* 筑波大学第一学群自然科学類学生(現:東京大学大学院)

** 日本学術振興会科学技術特別研究員(国際農林水産業研究センター)

*** 筑波大学地球科学系

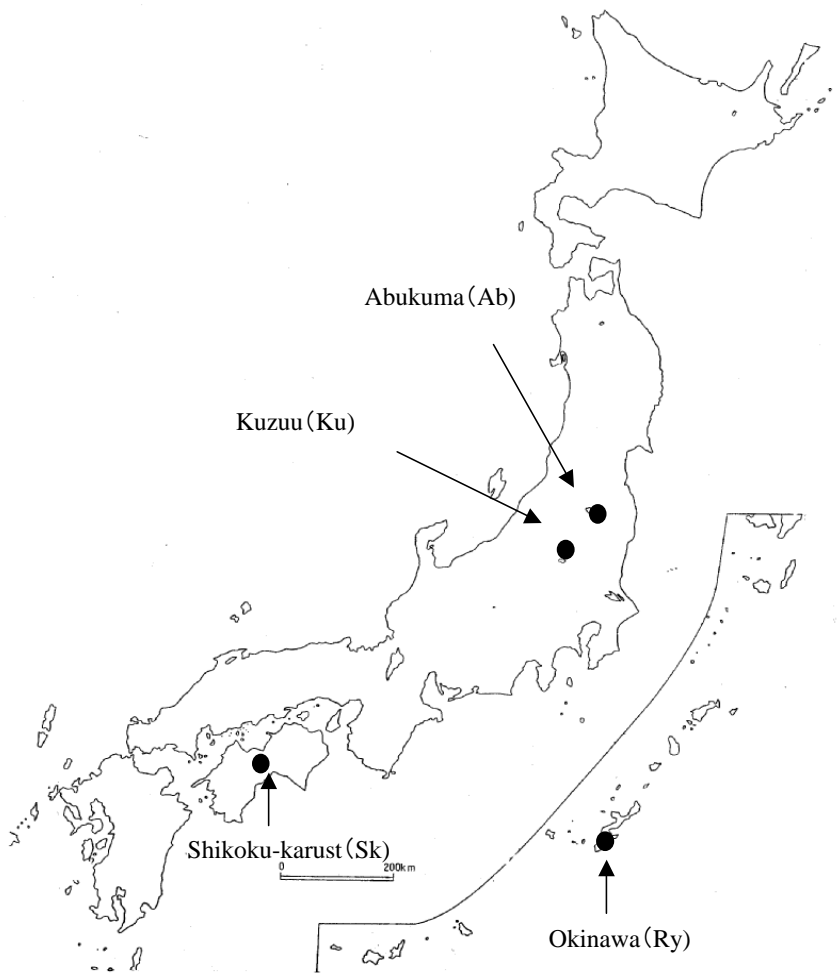
石灰岩から構成され、弱く再結晶している箇所もみられる。採取地点は高知県高岡郡仁淀村にある日鉄鉱業株式会社鳥形山鉱業所の採石場である。

(4) 沖縄 (Ry)

第四系の琉球石灰岩は、喜界島以南の琉球列島のほとんどの島々に、標高 200 m 以下、厚さ 30-50 m で広く分布している。琉球石灰岩は間隙が多く、固結度が低いのが特徴であり、古いものから順に那覇石灰岩、読谷石灰岩、牧港石灰岩に分類され

ている (Flint *et al.*, 1959)。今回実験に使用したサンプルは那覇石灰岩である。なお、採取してきたサンプルは沖縄県糸満市の採石場のものである。

以上 4 種類のサンプルをそれぞれ直径約 3.5 cm、厚さ約 1 cm の円盤状に整形した。各試料の両表面を #2000 の研磨剤を用いて研磨した後、110 °C で 24 時間炉乾燥させ、アセトンで 2 分間超音波洗浄したものを、実験に用いる「タブレット」試料とした。



第 1 図 石灰岩の採取地点

2. 岩石サンプルの物理的, 化学的, 鉱物学的性質
各サンプルの物理的性質として, カサ密度 (bulk) と岩石に吸収させた水の重量から有効間隙率 (n) を求めた. また, 各サンプルの化学組成の定量分析を CaO, MgO, Al₂O₃, FeO, P₂O₅, TiO₂, K₂O, MnO, SiO₂, Na₂O の 10 種について行った. 以上の測定結果を第 1 表に示した.

X 線粉末回折法により各サンプルの鉱物組成を調べたところ, 葛生はドロマイトが主な鉱物であり, カルサイトも含む. 阿武隈, 四国カルスト, 琉球石灰岩はカルサイトのみを含んでおり, そのほかの鉱物は確認されなかった.

溶解実験の方法と計測項目

1. 実験方法

窒素 70%, 二酸化炭素 30% の混合気体の入ったボンベからビニールチューブを通して, 実験装置

第 1 表 各サンプルの採取地と物理組成及び化学組成

サンプル名 (採取地)	Ku (葛生)	Ab (阿武隈)	Sk (四国カルスト)	Ry (琉球)
乾燥重量 (g)	23.69	21.92	21.29	18.23
湿潤重量 (g)	23.70	21.94	21.33	18.36
体積 (cm ³)	8.55	8.22	8.22	8.03
かさ密度 (g/cm ³)	2.77	2.67	2.59	2.27
有効間隙率 (%)	0.36	0.75	1.54	5.72
MgO (wt%)	15.7	0.5	0.2	0.3
Al ₂ O ₃	-	0.0	0.1	0.2
P ₂ O ₅	0.0	0.1	0.0	0.1
K ₂ O	0.2	0.2	0.1	0.2
CaO	37.5	55.5	56.0	55.6
TiO ₂	-	0.1	0.0	-
MnO	-	0.2	-	-
FeO + Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	-	0.1

Ku は CO₂ が 46.5 wt%, その他の石灰岩は CO₂ が 43.58 wt% 含まれているので, それを差し引いた残りを各元素に配分して百分率とした.

全体が入る大きさ (65.5 cm × 37 cm × 37.5 cm) のプラスチック容器に気体を注入する実験装置を用意し, その容器中に窒素・二酸化炭素混合気体を注入しつづけることで二酸化炭素濃度をコントロールした (第 2 図). 今回の実験においては, 「二酸化炭素濃度 30%」は窒素 70%, 二酸化炭素 30% の混合気体でコントロールしたものを指し, 窒素の影響は考慮しなかった.

300 ml テフロン製ビーカーに成形した各タブレット 1 個と蒸留水 250 ml を入れた. そして, 二酸化炭素濃度 30% の環境下において, 全てのビーカーをのせたボード全体が回転する形で連続的な攪拌を行った. 実験期間中の水温は 20 ± 2 であった. タブレット投入時を 0 時間とし, 1,362 時間後までおおよそ 48 時間おきに溶液を交換した. 本研究の予備実験として, 閉鎖系で溶液を常時攪拌することにより本実験と同じ石灰岩試料を溶解させたところ, 電気伝導度の変化速度およびカルシウムイオン・重炭酸イオンの溶解速度は実験開始から約 50 時間後に低下しはじめた. したがって, 閉鎖系実験においても溶液を 50 時間以内に交換すれば岩石水反応の初期にみられるような高い電気伝導度変化速度や溶解速度を保つ開放系の実験を模したことになると思われる. そこで本実験においては溶液交換の時間をおおよそ 48 時間と定めた. なお, 交換する溶液には, 上述したプラスチックの容器内に蒸留水を 96 時間以上おいて装置内の二酸化炭素濃度と平衡になったものを使用した.



第 2 図 二酸化炭素 30% で充填された実験装置の写真

2. 計測項目と計測方法

(1) 電気伝導度

溶液中への溶解量の指標として電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) を測定した。実験開始から終了までおおよそ 48 時間毎に行った溶液交換時に、タブレットを溶解させる前の溶液の電気伝導度を測定し、次の溶液交換時におおよそ 48 時間タブレットを溶解させた溶液の電気伝導度を測定して、その差を測定毎の正味の上昇値とした。また、実験中における二酸化炭素の溶解による電気伝導度の上昇をみるため、タブレットを入れない蒸留水のみのものであるピーカーも用意し、同様に攪拌を行った。

(2) 化学成分

水溶液に溶出したものの化学成分を調べるため、実験開始より 407.5 時間から 461 時間まで、885 時間から 933 時間まで、1319.5 時間から 1362 時間までに相当する 3 回分の溶液を採取し、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 、 Na^{+} の陽イオン 4 種、および HCO_3^- の分析を行った。陽イオンの分析には、筑波大学分析センターの日本ジャーレル・アッシュ株式会社製高周波アルゴンプラズマ発光分光分析装置 (ICAP-757) を用いた。重炭酸イオンについては、MR-BCG 混合指示薬を用いて硫酸滴定法により定量した。重炭酸イオン濃度 (X) は滴定に使用した 0.01 mol/l の硫酸の量 (a) と溶液量 (V_w) から

$$X(\text{mg 当量/l}) = a \times 1/100 \times 1000/V_w(\text{ml}) \quad (1)$$

で求めることができる。また、陽イオンとの単位をそろえるために、重炭酸イオンの分子量を 61.017 として、 $C(\text{ppm}) = X \cdot 61.017$ の式に当てはめて計算した。

(3) タブレットの重量変化

石灰岩はほかの岩石に比べて溶解しやすく、高濃度な二酸化炭素環境下ではさらに溶解しやすいという特徴がある。そのため本実験においては、実験前後のタブレットの重量変化が顕著に見られることが予想された。そこで、石灰岩の溶解量を示

す指標として電気伝導度、水質分析のほかに、タブレットの実験前後の重量変化も溶解量の指標の一つとして計測した。実験前に行う超音波洗浄、炉乾燥後にタブレットの重量を測定し、実験終了後、溶液から取り出したタブレットを実験前と同様に超音波洗浄をした後 110 で 24 時間炉乾燥させ、重量を測定した。

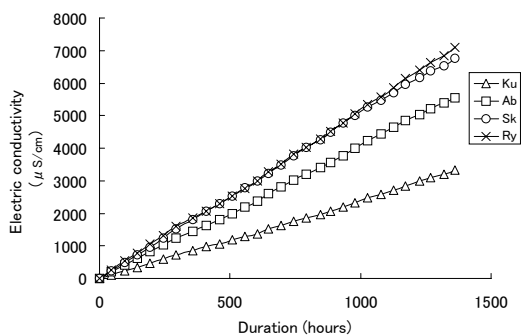
実験結果

(1) 電気伝導度

測定毎に出た $6 \sim 8 \mu\text{S}/\text{cm}$ のブランク値を差し引いた電気伝導度の積算値の経時変化を第 3 図に示した。実験終了時の積算値は小さいものから、Ku: $3,250 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、Ab: $5,560 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、Sk: $6,480 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、Ry: $6,840 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、となった。すなわち Sk と Ry においては、電気伝導度測定値の積算値が高く、Ab が次いで高く、ドロマイトである Ku は他の 3 つのサンプルより小さい値となり、溶解速度は各サンプルによって異なるものの、個々のサンプルにおいては時間的にほぼ一定であった。4 サンプルの中では Ku の溶解速度がもっとも小さかった。

(2) 化学成分

水質分析を行った結果を第 2 表に示す。陽イオンについては、全サンプルにおいてカルシウムイオンの濃度が高く、3 回の測定値の平均を比較すると濃度の高い方から Sk: (61.0 ppm)、Ry: (56.9 ppm)、



第 3 図 電気伝導度の積算値と経過時間との関係

Ab : (43.0 ppm) , Ku : (14.8 ppm) の順となった .
Ku はマグネシウムイオン濃度が 6.13 ppm と高く ,
ほかの 3 サンプルは 1.02 ppm (Ab) と小さかった .
シリカやナトリウムイオンの濃度についてはいずれ
の試料も値がきわめて小さかった . 重炭酸イオン
濃度の平均値は高い方から Ry : (179 ppm) , Sk :
(156 ppm) , Ab : (126 ppm) , Ku : (80.9 ppm) で
あった .

(3) タブレットの重量変化

実験前と実験開始より 933 時間および 1,362 時間
後 (実験終了時) のタブレットのそれぞれの重量
を第 3 表に示す . また , 933 時間および 1,362 時間
後の重量変化率 (C) は , 次式によって求めた .

$$C = (W_0 - W_t) / W_0 \quad (2)$$

ここで W_0 は実験前の乾燥重量で W_t には 933 時間
後と , 実験終了時である 1,362 時間後の乾燥重量を
それぞれ代入した . 全てのサンプルにおいて重量の
減少が見られたが , Ry と Sk において特に変化率が
大きかった . 逆に最小のものは Ku であった . 全て
のサンプルにおいて実験前にはタブレット表面に
は光沢が見られたが , 実験終了時はざらついていた .
なお , 肉眼視できるような凹凸は見られなかつたが ,
タブレットの縁が若干丸くなっていた .

第 2 表 水溶液の各種イオン濃度と電気伝導度

	Duration (hours)	EC (μ S/cm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Si ⁴⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	HCO ₃ ⁻ (ppm)
Ku-1	53.5 (407.5-461)	96.59	14.7	5.93	0.025	0.116	72.0
Ku-2	48.0 (885-933)	128.39	15.7	6.41	0.0112	0.204	91.5
Ku-3	42.5(1319.5-1362)	118.84	13.9	6.05	0.0098	0.120	79.3
mean	48.0	114.61	14.8	6.13	0.0153	0.147	80.9
Ab-1	53.5 (407.5-461)	182.35	41.6	1.11	0.0603	1.06	124
Ab-2	48.0 (885-933)	196.99	41.2	0.958	0.0356	1.17	123
Ab-3	42.5(1319.5-1362)	176.46	46.3	1.00	0.0276	1.34	130
mean	48.0	185.27	43.0	1.02	0.0412	1.19	126
Sk-1	53.5 (407.5-461)	226.51	58.6	0.327	0.0341	0.081	177
Sk-2	48.0 (885-933)	286.89	65.9	0.321	0.338	0.173	159
Sk-3	42.5(1319.5-1362)	226.96	58.5	0.312	0.0149	0.085	133
mean	48.0	246.79	61.0	0.320	0.129	0.113	156
Ry-1	53.5 (407.5-461)	240.11	53.7	0.390	0.0653	0.300	162
Ry-2	48.0 (885-933)	249.19	54.9	0.407	0.0435	0.321	189
Ry-3	42.5(1319.5-1362)	245.63	62.1	0.432	0.0529	0.433	187
mean	48.0	244.98	56.9	0.409	0.0539	0.351	179

なお , それぞれのサンプルにおいて , 1 , 2 , 3 は実験開始から 407.5-461 時間 , 885-933 時間 , 1319.5-1362 時間後をあらわし ,
正味の経過時間はそれぞれ 53.5 , 48 , 42.5 時間である .

第3表 実験開始前と開始後933時間後および1362時間後のタブレット重量とその変化率

	933時間後			1362時間後	
	実験前乾燥重量(g)	乾燥重量(g)	変化率(%)	乾燥重量(g)	変化率(%)
Ku	23.89	23.69	(0.84)	23.54	(1.42)
Ab	22.29	21.92	(1.66)	21.66	(2.83)
Sk	21.76	21.29	(2.16)	21.13	(3.22)
Ry	18.70	18.23	(2.51)	17.94	(4.06)

考察

1. 電気伝導度とカルシウムイオン濃度, 重炭酸イオン濃度との関係

の(1)で電気伝導度の積算値と経過時間との関係を第3図に示したが, 電気伝導度の増加率がRyやSkで高く, Kuで低くなっていることがわかる. このグラフが原点を通り, 単調増加をすることから4つのサンプルにおいて電気伝導度と時間との関係を

$$EC = \text{増加率} \cdot t \quad (3)$$

という式で表すことができる. ここでECは電気伝導度, $(\mu S/cm/t)$ は電気伝導度の増加率を表す係数でtは経過時間である. 増加率 はRyで5.18と高く, Skで5.10, Abで4.09, Kuで2.42と低かった.

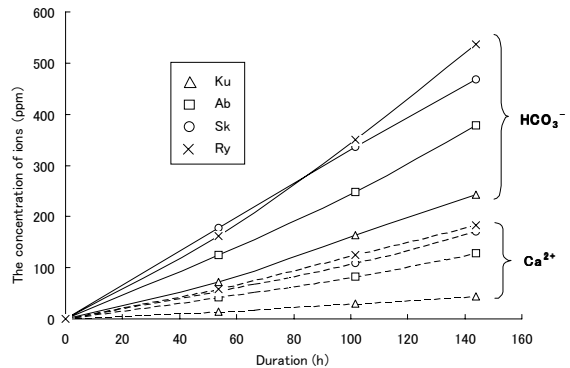
同様にカルシウムイオン濃度, 重炭酸イオン濃度についても3回の分析結果をもとに1回目から3回目までのそれぞれ正味の経過時間(およそ48時間づつ)の和を横軸に, 測定毎の濃度を積算したものを縦軸にして経時変化を示すグラフを作成した(第4図). これは

$$[Ca^{2+}] = \text{増加率} \cdot t \quad (4)$$

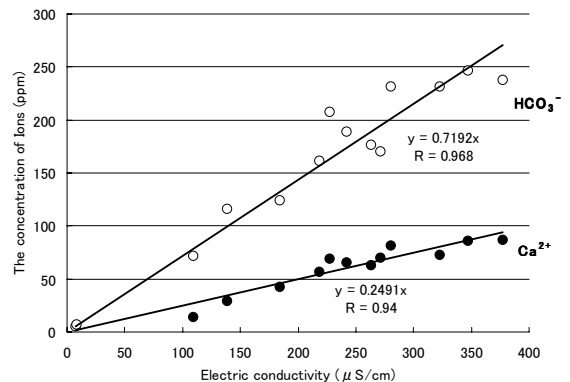
$$[HCO_3^-] = \text{増加率} \cdot t \quad (5)$$

という式で表すことができる. しかし, 実測値が各試料で3点づつしかないので(4),(5)式を用いて係数 増加率 を求めるには信頼性に欠ける. 従って, 本実験で最も回数多く測定した電気伝導度のデータを用いて以下に示すように および 増加率 値を導いた.

実験期間中にイオン濃度を3回測定したが, その時に測定した電気伝導度およびカルシウムイオン, 重炭酸イオン濃度(第2表)をプロットした図を作成した(第5図). この図によると, イオン濃度と電気伝導度には岩石の種類によらず相関がみられ, 電気伝導度とカルシウムイオン濃度, および重炭酸イオン濃度の関係はそれぞれの近似式を用いて



第4図 測定値の積算によるカルシウムイオン, 重炭酸イオン濃度の時間変化



第5図 電気伝導度とカルシウムイオン, 重炭酸イオン濃度との関係

$$[Ca^{2+}] = K \cdot EC \quad (6)$$

$$[HCO_3^-] = L \cdot EC \quad (7)$$

と表すことができ、 $K = 0.2491$ (ppm/ μ S/cm), $L = 0.7192$ (ppm/ μ S/cm) となった。 K, L は電気伝導度に対するイオン濃度の増加率を表す係数である。またカルシウムイオンについては(3), (4), (6)式, 重炭酸イオンについては(3), (5), (7)式をそれぞれ組み合わせることで次式を得た。

$$= \cdot K \quad (8)$$

$$= \cdot L \quad (9)$$

と K の値は既知であるので(8), (9)式を用いることによってそれぞれの試料における (μ S/cm/t), (μ S/cm/t) は以下のように計算される: $K_{Ku} = 0.6040$, $A_b = 1.02$, $S_k = 1.27$, $R_y = 1.29$, $K_u = 1.74$, $A_b = 2.94$, $S_k = 3.67$, $R_y = 3.73$ 。ここで, (3)式と(6), (7)式より, 二酸化炭素濃度 30%の開放系の環境下におけるカルシウムイオンおよび重炭酸イオン濃度の時間変化を表す式として次式が得られる。

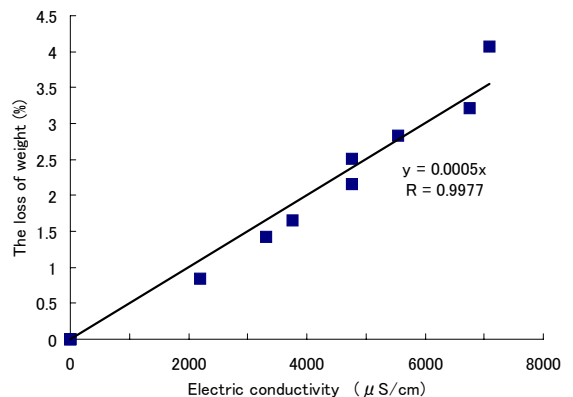
$$[Ca^{2+}] = K \cdot \cdot t \quad (10)$$

$$[HCO_3^-] = L \cdot \cdot t \quad (11)$$

以上により, 電気伝導度と時間および電気伝導度に対するイオン濃度の増加率からイオン濃度と時間との関係を表すことも可能となった。

2. 電気伝導度と重量変化率との関係

本実験ではイオン濃度のほかに重量変化率も溶解量の指標とした。重量変化率は実験前, 実験開始から 933 時間後, 実験終了時 (1,362 時間後) の 3 回測定し, それぞれの重量変化率と測定時までの



第 6 図 電気伝導度と重量変化率との関係

電気伝導度の積算値との関係を第 6 図に示した。この図によると, サンプルによらず重量変化率と電気伝導度との間に相関がみられ, 電気伝導度と重量変化率との関係は近似式を用いて

$$W_{\text{loss}} (\%) = N \cdot EC \quad (12)$$

と表すことができ $N = 0.0005$ (μ S/cm/%) となった。

3. サンプル間による溶解量の差について

サンプル間の溶解量の差については, 本実験の 4 サンプルの中では, R_y がもっとも溶解速度が大きく, イオン濃度も高く, 重量変化率も高かったのに対し, 第 1 表の化学的性質に見られるようにマグネシウムを多く含んでいる K_u では, 他の 3 サンプルのいずれと比べても溶解速度も遅く, イオン濃度も低く, 重量変化率も低かった。これは, 岩石中に含まれているマグネシウムが溶解に関して何らかの影響を与えていると考えられる。他の 3 サンプルについては, カサ密度などの違いはあるものの, 岩石物性と溶解量との間にはっきりとした関係は見られなかった。サンプル間の違いを見出すためにはサンプルを増やした上でのさらなる長期間の計測と, 今回測定したものの以外たとえば表面積などの物理的諸性質を調べる必要があるだろう。また今回の実験は, 天然において見られる

開放系における溶解現象を模したもので、その結果(3)式を得ることができた。これより電気伝導度は時間に比例して大きくなることがわかる。

結論

本研究では、高濃度の二酸化炭素環境下において4種類の石灰岩類を溶解させた。本研究で得られた結論は以下のようになる。

1. 石灰岩中のマグネシウム含有量は、溶解に大きな影響を与える。すなわちマグネシウム含有量が多い方が溶解がすすみにくい。
2. 溶解量の指標とした電気伝導度は、溶液中のカルシウムイオンおよび重炭酸イオン濃度や、重量変化率と相関があり、電気伝導度を指標として他の指標も計算によって求めることが可能である。

謝辞

独立行政法人国際農林水産業研究センターの八田珠郎主任研究官、根本清子さんには機器の使用許可および多くの助言をしていただきました。筑波大学分析センターの池田 智さんには陽イオンの分析機器の使用に際しご協力と助言をいただき

ました。筑波大学生命環境科学研究科の諸橋聡美さんには、陰イオン分析においてお手伝いいただきました。これらの方々に深く感謝します。

文献

下野地学会編(1984):日曜の地学 9『栃木県の地質をめぐって』築地書館,201p.

Flint, D. E., Saplis, R. A. and Corwin, G. (1959): *Military geology of Okinawa-jima, Ryukyu-retto, Volume V. Geology*. Intelligence Division, Office of the Engineer Headquarters United States Army pacific with personnel of the United States Geological Survey, 88p.

Plummer, L. N. and Wigley, T. M. L. (1976): The dissolution of calcite in CO₂-saturated solution at 25 and 1 atmosphere total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**. 191-202.

Svensson, U. and Dreybrodt, W. (1992): Dissolution kinetics of natural calcite minerals in CO₂-water systems approaching calcite equilibrium. *Chemical Geology*, **100**, 129-145.

(2003年6月3日受付,2003年7月7日受理)