

## 水圧破碎と流体浸透による周期的沈殿構造：平尾石灰岩における球状大理岩の例 Hydrofracturing, fluid flow, and rhythmic precipitation of carbonates in marble: An example of orbicular marble

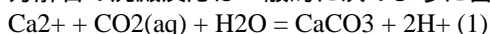
西山 忠男<sup>1\*</sup>, 浦田健作<sup>2</sup>Tadao Nishiyama<sup>1\*</sup>, Kensaku Urata<sup>2</sup><sup>1</sup> 熊本大学自然科学研究科, <sup>2</sup> 大阪経済法科大学<sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, <sup>2</sup> Osaka University of Economics and Law

北九州市の平尾台を構成する平尾石灰岩は、白亜紀の花崗岩類により接触変成作用を受けた古生代の石灰岩体と考えられている (Fukuyama et al., 2004)。この平尾石灰岩は田川変成岩と接するが、その境界付近の露頭で、球状大理岩を発見した。この球状大理岩は、塊状大理岩中に幅 1m ほどの狭い帯をなして、南北に 20m ほど延長した分布をなす。周囲の塊状大理岩中には、この球状大理岩と平行に数条のドロマイト脈 (幅数 mm から 5cm) が発達する。球状大理岩帯内部には、径数 cm ないし 10 数 cm の角礫状大理岩岩塊が多数含まれ、それらの周囲に同心円状構造をなしてドロマイトと方解石の薄層が交互に 10 数層発達しているのが観察される。薄層の厚さは 1-2 mm から 5-6 mm 程度で一定していない。個々の球状大理岩の間は比較的厚い (2-3 cm) ドロマイトの層が埋めている。また角礫状大理岩がジグソーパズル状の組織を示す部分も観察される。粘土や細粒の破碎物質などは観察されない。球状大理岩と周囲の塊状大理岩の境界は密着している。

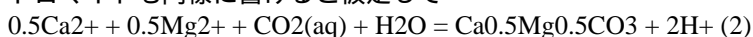
上に述べた産状から、この球状大理岩帯は水圧破碎によって形成された破碎帯に流体が浸透して、破碎により形成された角礫状大理岩岩塊の周囲にドロマイトと方解石を交互に沈殿させてできたものと考えられる。単なる機械的破碎ではなく、水圧破碎であるとする根拠は、上に述べたジグソーパズル状組織の存在と細粒破碎物質がないことの 2 点である。平尾石灰岩中には Nishiyama (1989) が記載したような水圧破碎の構造が局所的に発達することから、この球状大理岩帯も花崗岩に由来する流体の圧力で破碎された水圧破碎帯の一種であると推定される。

この球状大理岩の成因に関する定量的なモデルはまだできていないが、以下では非線形動力学モデルによって、ドロマイトと方解石が交互に沈殿する現象を定性的に説明する。

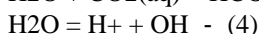
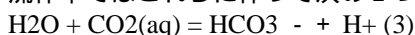
方解石の沈殿反応は一般的に次のように書かれる (たとえば Fein and Walther, 1989)。



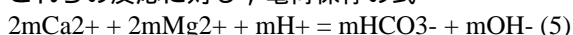
ドロマイトも同様に書けると仮定して



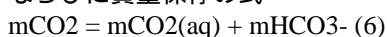
流体中ではこれらに伴って次の 2 つの反応が生じていると考えられる (Fein and Walther, 1989)。



これらの反応に対し、電荷保存の式



ならびに質量保存の式



が成り立つ。ここで  $m$  は重量モル濃度 (molality) である。トラパーチンなどの熱水からの炭酸塩鉱物の沈殿は、 $\text{CO}_2$  の脱ガスに伴う pH の上昇により駆動されると考えられており (たとえば Gratier et al., 2012)、問題の球状大理岩における炭酸塩鉱物の沈殿も同様のメカニズムによると仮定する。方解石とドロマイトの生成速度は反応 (1) (2) より

$$\frac{dn_{\text{Cc}}}{dt} = k_1 [\text{K}_{\text{Cc}} \text{Ca}^{2+} + \text{aCO}_2(\text{aq}) \text{aH}_2\text{O} - \text{aH}^+] A/V \quad (7)$$

$$\frac{dn_{\text{Do}}}{dt} = k_2 [\text{K}_{\text{Do}} \text{Ca}^{2+} + \text{aMg}^{2+} + \text{aCO}_2(\text{aq}) \text{aH}_2\text{O} - \text{aH}^+] A/V \quad (8)$$

と書ける。全ての反応は 1 次反応と仮定している。 $\text{K}_{\text{Cc}}$ ,  $\text{K}_{\text{Do}}$  はそれぞれ方解石とドロマイトの平衡定数で、 $k_1$ ,  $k_2$  は速度定数である。 $A/V$  は比表面積 (面積/溶液の体積) である。理想希薄溶液を仮定し、モル濃度は活動度に等しいとする。この時 (5) より

$$\text{aMg}^{2+} = -\text{aCa}^{2+} + \text{K} \quad (9)$$

と書ける。ここで  $\text{K} = (\text{aHCO}_3^- + \text{aOH}^- - \text{aH}^+)/2$  は沈殿の過程で大きく変動しない正の定数と仮定する。こうすると (8) は (9) を用いて

$$\frac{dn_{\text{Do}}}{dt} = k_2 [\text{K}_{\text{Do}} \text{Ca}^{2+} + (-\text{aCa}^{2+} + \text{K}) \text{aCO}_2(\text{aq}) \text{aH}_2\text{O} - \text{aH}^+] A/V \quad (10)$$

となり、 $\text{Ca}^{2+}$  の活動度の 2 次式となる。水の活動度は希薄溶液ではほぼ 1 に等しいので (7) 式と (10) 式は  $\text{aCa}^{2+}$ ,  $\text{aCO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{aH}^+$  の 3 変数の式となる。そこで  $\text{aCO}_2(\text{aq})$  を一定とした  $\text{aCa}^{2+}$  vs.  $\text{aH}^+$  の平面内での解の挙動を議論する。(7) と (10) のヌルクライン ( $dn/dt = 0$  の式で表わされる線) は第 1 象限のある点で交わる。それが平衡点である。溶液の初期組成が、ドロマイトのヌルクラインの上方にあったとし、 $\text{aH}^+$  の低下とともに溶液組成がヌルクラインの下方に入るとドロマイトが沈殿し始める。溶液組成が方解石のヌルクラインに達すると、ドロマイトの沈殿は止み、Ca が拡散に

SMP43-16

会場:303

時間:5月24日 15:15-15:30

よって供給されることで溶液組成は  $a_{Ca^{2+}}$  が上昇し、再びドロマイトのヌルクラインに達する。ここから方解石を沈殿させながら、溶液の  $a_{H^+}$  が上昇し、方解石のヌルクラインに到達する。ここで方解石の沈殿は止み、溶液は拡散によって  $Ca$  を減少させ、再度ドロマイトのヌルクラインに向かう。こうして溶液組成は平衡点の周囲を回りながら、ドロマイトと方解石を交互に沈殿させることになる。このモデルはやや強引な近似や仮定を含んでいるが、ドロマイトと方解石の周期的沈殿を定性的に説明できるもっとも単純なモデルである。

キーワード: 周期的沈殿, 水圧破碎, 流体移動, ドロマイト, 方解石, 球状大理岩

Keywords: periodic precipitation, hydrofracturing, fluid flow, dolomite, calcite, orbicular marble