

## 間隙壁面を濡らす水膜中の反応-輸送モデリング：不飽和岩石の溶解 Reactive-transport modeling in water film in rock pores: Implication to the dissolution of water-unsaturated rock

西山 直毅<sup>1\*</sup>, 横山 正<sup>1</sup>Naoki Nishiyama<sup>1\*</sup>, Tadashi Yokoyama<sup>1</sup><sup>1</sup> 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻<sup>1</sup> Department of Earth and Space Science, Osaka University

岩石の反応表面積は、鉱物-水相互作用を考える上で重要な因子の一つである。地球表層ではしばしば、岩石間隙に水だけでなく空気も存在する。このような水不飽和状態では、間隙水の量（水飽和率）が変化すると、鉱物と水の反応（接触）面積も変化する可能性がある。しかし、フォンテーヌブロー砂岩（間隙率：6%，鉱物組成：石英～100%）と多孔質流紋岩（間隙率：18%，鉱物組成：ガラス87%，斜長石9%，石英4%）に水を透過させて溶解量を調べる実験により、水飽和率が減少しても岩石試料の溶解量（=溶解速度定数（mol/m<sup>2</sup>/s）×反応表面積（m<sup>2</sup>）×反応時間（s））が変化しない、すなわち、反応表面積が変化しないという結果が得られた。この結果は、間隙中に空気が存在してもその間隙の壁面は水膜で濡れており、この水膜中で鉱物の溶解が起こり、かつ、水膜を介して溶出した元素が外部へ洗い流されていると解釈すると説明できる。さらに、一般に元素濃度が平衡濃度に近づくと鉱物の溶解速度は減少するため、溶解量が水飽和率に依存しないという実験結果は、水膜中の元素濃度が鉱物の平衡濃度より十分低い状態に維持される速さで水膜外への元素の洗い流しが起こることを示している。この洗い流しの速度は、鉱物の溶解速度、水膜の厚さ、間隙構造等の影響を受けると予想される。本研究では、水膜中の反応と物質輸送を定量的に理解し、さらにそれらに影響を及ぼす因子を明らかにすることを目的として、間隙壁面を覆う水膜中の反応-輸送モデリングを行った。

本研究で作成したモデルは、主に「水膜の厚さを見積もるモデル」と「水膜中の溶解-拡散を扱うモデル」の2つから成る。水膜の厚さについては、従来、空気-水膜-鉱物の間に働く van der Waals 力、電気二重層力を扱うことで、相対湿度と水膜の厚さの関係を予測する理論が発展してきた。本研究ではその理論を応用し、間隙中の空気の相対湿度と水膜が平衡状態にあると仮定することで、間隙壁面の水膜厚さを評価するモデルを作成した。そのモデルによると、水膜厚さは間隙径に大きく依存する。例えば、間隙直径が 6-42 μm のフォンテーヌブロー砂岩の場合、水膜厚さ 7-20 nm と見積もられる。一方、水膜中の溶解-拡散を扱うモデルは、以下の物質収支に基づく：

$$c \frac{d}{dt} = D \left( \frac{d^2 c}{dx^2} \right) + k(A/V_{film})(1 - c/c_{eq})$$

ここで、 $t$  は時間 (s)、 $x$  は水膜中の位置 (m)、 $c$  は元素濃度 (mol/m<sup>3</sup>)、 $D$  は拡散係数 (m<sup>2</sup>/s)、 $V_{film}$  は水膜の体積 (m<sup>3</sup>)、 $A$  は反応表面積 (m<sup>2</sup>)、 $k$  は溶解速度定数 (mol/m<sup>2</sup>/s)、 $c_{eq}$  は飽和濃度 (mol/m<sup>3</sup>) である。この方程式を解析的に解くことで、定常状態で水膜中に形成される元素濃度を表す式を得た。その結果、水膜中の元素濃度は、水膜厚さ、拡散距離（～粒径）、表面粗さ、拡散係数、鉱物の種類（溶解速度定数、飽和濃度）に依存することが分かった。水膜が薄くなる、または、拡散距離が長くなると、元素の洗い流し効率が低くなるため、濃度が飽和濃度に近づく。フォンテーヌブロー砂岩の場合の水膜中の Si 濃度プロファイルを計算したところ、最大でも飽和濃度の約 3% までしか増加しなかった。このことは、水膜で覆われた石英粒子の溶解は濃度の影響をほぼ受けずに進行することを示しており、実験結果が理論的に裏付けられた。流紋岩についても実験と調和的な結果を得た。

本研究で作成した水膜中の溶解-輸送モデルを応用することで、様々な鉱物や間隙構造の岩石について、水膜で覆われた鉱物の溶解進行の可否を予測することができる。本研究では、石英、長石、白雲母、ガラス、カオリナイトから構成されるそれぞれの堆積岩について、水膜を介した鉱物の溶解が進行する間隙構造の条件（間隙径（水膜厚さ）、粒径）を求めた。対象とする岩石の間隙径と粒径がこの条件を満たしていれば、水不飽和状態下であっても飽和状態と同じように間隙全表面が反応することを意味する。したがって、この条件は、水不飽和岩石の反応表面積を評価する上で有用と考えられる。

キーワード: 反応表面積, 反応-輸送モデル, 水膜, 不飽和状態, 溶解

Keywords: reactive surface area, reactive-transport modeling, water film, unsaturated condition, dissolution