

温度・pHを制御したフロースルー溶解試験 による岩石溶解機構の検討

橋本 克樹^{1*}・安原 英明²・木下尚樹²

¹愛媛大学大学院 理工学部 (〒790-0825 愛媛県松山市道後樋又10番13号)

²愛媛大学 (〒790-0825 愛媛県松山市道後樋又10番13号)

*E-mail: katukiahaha@yahoo.co.jp

本論文では、様々な温度・pH条件下でフロースルー溶解試験を実施し、花崗岩の溶解特性を精査した。その結果、Siの溶出濃度を用いて、任意の温度、pH環境下における花崗岩の見かけの溶解速度定数式を導出することができた。導出した溶解速度定数式を用いて、フロースルー溶解試験を再現したところ、他の元素濃度についても精度良く予測することができた。また、導出された溶解速度定数式を用いて過去に実施された透水試験の再現解析を行い、本研究で得られた溶解速度式の妥当性を検証した。その結果、実験値を概ね再現でき、溶解速度式の妥当性を確認することができた。

Key Words : times, granite, dissolution rate, permeability, pH, temperature

1. はじめに

地熱貯留層からの効率的エネルギー回収を議論する場合や、二酸化炭素や放射性廃棄物を深地層下へ隔離する場合、対象となる岩盤の透水・物質輸送特性を詳細に把握しておく必要がある。例えば、放射性廃棄物の長期隔離を考える場合、地下深部では廃棄体からの発熱、周辺岩盤からの高い拘束圧、地下水の高アルカリ化が想定される。その結果、鉱物の溶解・沈殿現象等の化学作用により顕在化することが予測される。そのため、対象となる地下岩盤空洞の長期安定性評価を行うには、それら化学作用が透水・物質輸送特性に及ぼす影響について予測評価することが重要である。

本研究では岩石の地球化学的現象の1つである鉱物溶解現象に着目し、作用温度およびpHに依存する鉱物溶解機構の検討を行う。既往の研究では石英、長石、黒雲母等、単一鉱物における溶解機構の研究は行われている¹⁾⁵⁾が、複数鉱物の溶解現象について同時に取り扱っている研究はあまりない。そこで本研究では複数鉱物で構成される花崗岩の粉末試料を用いてフロースルー溶解試験を行い、花崗岩の溶解機構について詳細な検討を行う。具体的には、作用温度およびpHに依存する花崗岩の見かけの溶解速度定数式を導出する。さらに、既往の不連続面透水試験結果⁷⁾の再現解析を行う事により、本研究で導出される溶解速度定数式の妥当性を検証する。

2. フロースルー溶解試験

(1) 試験方法

本研究では図-1 に示す装置を用いて、フロースルー溶解試験を行った。実験時には、グローブボックス内をN₂ガスで充満させることで、空気中に含まれる二酸化炭素によりpHが酸性側に汚染されることを防いでいる。また反応セル内上下端には0.2μmのメンブレンフィルターを設置した。

実験試料として、密度 $2.58 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ である岐阜県瑞浪産の花崗岩を106μm~250μmの粒径にふるいわけを行ったものを使用した。また実験条件として粉末試料300mgとした。また境界条件として、流量0.1mL/s、反応溶液をpH6-9-13、温度30-50-70℃の計9回実験を行った。そしてOutput溶液を定期的に容量15mLの遠沈管に採液した。ま

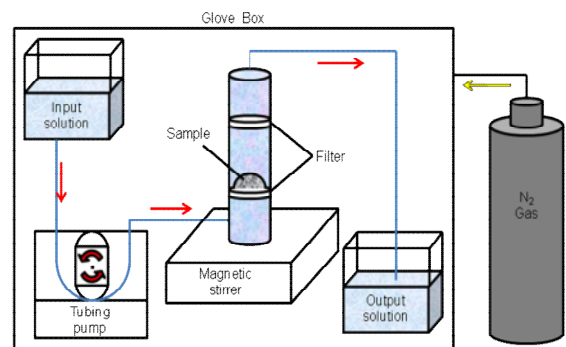


図-1 フロースルー溶解試験模式図

た採液する際に、反応セル内温度の確認を行い、反応セル内を設定した温度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ に制御した。

(2) ICP発光分光分析

フロースルー溶解試験で採液したOutput溶液をICP発光分光分析により、pH6-9-13、温度30-50-70 $^{\circ}\text{C}$ の計9回分の花崗岩主要元素の溶出濃度を測定した。ここで花崗岩主構成元素とは蛍光X線分析で測定したSi, Al, K, Fe, Ca, Na, Mgのことである。それら溶出濃度結果の一例（温度30 $^{\circ}\text{C}$, pH6条件, 温度70 $^{\circ}\text{C}$, pH6条件, 温度30 $^{\circ}\text{C}$, pH13条件, 温度70 $^{\circ}\text{C}$, pH13条件）について、それぞれ図-2-図-5に示す。なお図-4, 図-5においてNaの実験結果は除外してある。これは反応溶液としてNaOH水溶液を使用したため、Naの溶出濃度を過大評価した値が測定されたためである。

これらの図からどの元素も50時間から100時間程度で定常状態になっていることが確認できる。そのため溶解速度定数を算出する際に用いる溶出濃度は100時間以降の溶出濃度の平均を用いて計算した。また主構成元素の中で、Siの溶出濃度が最も高いことを確認できた。また、図-2および図-3の最も溶出濃度の高いSiの定常状態に着目すると、温度30 $^{\circ}\text{C}$ では概ね 10^5 mol/L であるのに対し、温度70 $^{\circ}\text{C}$ では概ね $5 \times 10^5 \text{ mol/L}$ である。このように温度が上昇すると溶出濃度が上昇することを確認できた。また

図-2および図-4において温度変化と同様にSiに着目すると、pH6では概ね 10^5 mol/L であるのに対し、pH13では概ね $5 \times 10^5 \text{ mol/L}$ である。このようにpHが上昇すると溶出濃度も上昇することも確認できた。

3. 溶解機構の検討

(1) 溶解速度定数の算出

本節ではフロースルー溶解試験で測定した溶出濃度より、各元素、各実験条件ごとの溶解速度定数を算出する。溶解速度定数を算出する式は以下の式で表される⁹⁾。

$$Rate_i = \frac{C_i q}{v_i A_{BET} w} \quad (1)$$

ここで $Rate_i$: i 元素から算出した溶解速度定数, C_i : アウトプット溶液中の元素 i の平均濃度 $[\text{mol/m}^3]$, q : 流量 $[\text{m}^3/\text{s}]$, v_i : 化学量論係数[-], A_{BET} : 花崗岩粉末の比表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$, w : 花崗岩粉末試料の質量 $[\text{g}]$ である。花崗岩の比表面積は N_2 -BET比表面積測定により測定した。その結果 $0.0928 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、この値を溶解速度算出時に用いた。式(1)より算出した結果、温度、pHが上昇すると溶解速度定数も上昇することを確認できた。

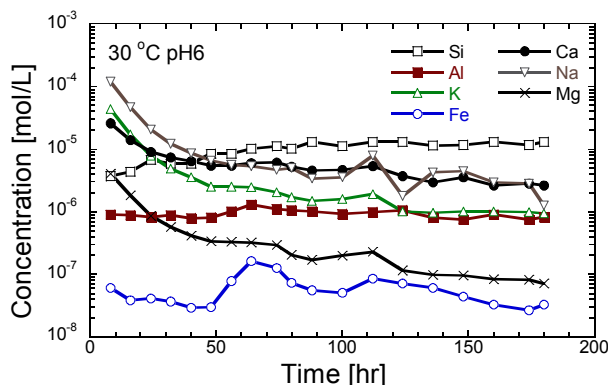


図-2 溶出濃度経時変化（温度 30 $^{\circ}\text{C}$, pH6 条件）

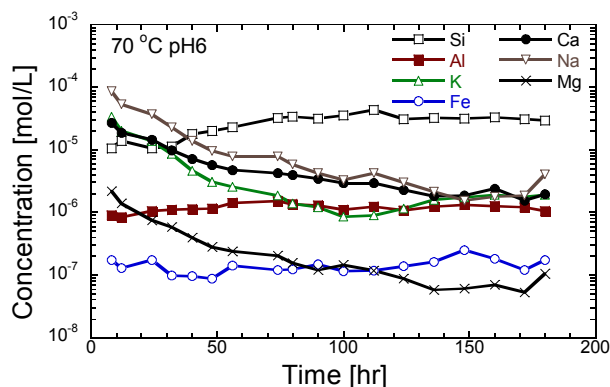


図-3 溶出濃度経時変化（温度 70 $^{\circ}\text{C}$, pH6 条件）

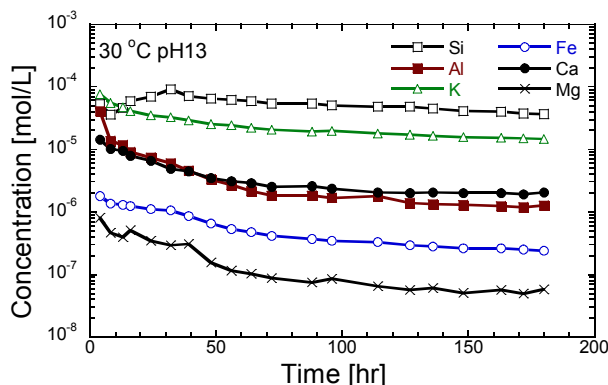


図-4 溶出濃度経時変化（温度 30 $^{\circ}\text{C}$, pH13 条件）

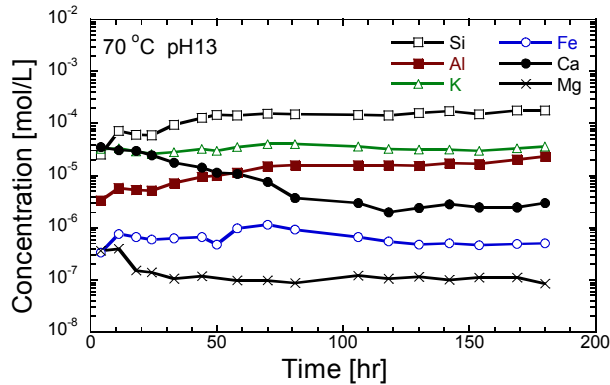


図-5 溶出濃度経時変化（温度 70 $^{\circ}\text{C}$, pH13 条件）

(2) 温度、pHに依存する溶解速度定数式の導出

本節では、(1)節で算出した溶解速度定数を用いて温度およびpHに依存する溶解速度定数式を導出する。溶解速度定数式は、アレニウス式をpHの依存性に関して評価可能にした次式を用いた⁶⁾。

$$\begin{aligned} \text{Rate} = & A^{\text{neutral}} \exp\left(\frac{-E_{\text{app}}^{\text{neutral}}}{RT}\right) \\ & + A^{\text{base}} \exp\left(\frac{-E_{\text{app}}^{\text{base}}}{RT}\right) a_{\text{H}^+}^{n^{\text{base}}} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで a_{H^+} ：水素イオンの活量[-]、 A^{neutral} ：中性の頻度因子[$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$]、 $E_{\text{app}}^{\text{neutral}}$ ：中性の活性化エネルギー[J/mol]、 A^{base} ：アルカリ性の頻度因子[$\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$]、 $E_{\text{app}}^{\text{base}}$ ：アルカリ性の活性化エネルギー[J/mol]、 n^{base} ：アルカリ性の水素イオン活量の係数[-]である。また A^{neutral} (中性の頻度因子)、 $E_{\text{app}}^{\text{neutral}}$ (中性の活性化エネルギー)、 A_i^{base} (元素*i*のアルカリ性の頻度因子)、 $E_{\text{app}}^{\text{base}}$ (アルカリ性の活性化エネルギー)、 n^{base} (アルカリ性の水素イオン活量の係数)は未知の値であり、これらの値は算出した溶解速度定数と温度、pHとの関係から回帰分析により導出した。なお、本研究では溶出濃度の最も高いSiの溶出濃度を用いた花崗岩の溶解速度定数式を使った。以上のように導出した係数を式(2)に代入することで温度・pHに依存する溶解速度定数式を導いた。

(3) 溶解速度式の妥当性の検討

次に花崗岩の見かけの溶解速度定数式における妥当性の検討を行う。ここでは花崗岩の見かけの溶解速度定数から溶出濃度を逆算した値と、フロースルー溶解試験により測定した溶出濃度を比較して検討を行う。図-6は結果の一例(pH9条件)を示している。図よりフロースルー溶解試験で測定した溶出濃度と、花崗岩の見かけの溶解速度定数式から算出した溶出濃度は、花崗岩の主構成

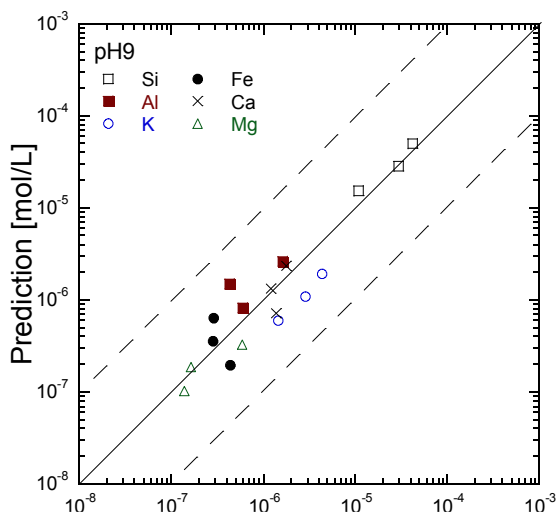


図-6 溶出濃度における実験値と予測値

元素全て1オーダー以内に収まっており、花崗岩の見かけの溶解速度定数は妥当であることを確認できた。

4. 透水試験の再現解析

本章では、3章で導出した花崗岩の溶解速度定数式を用いて、過去に実施された花崗岩の透水試験⁷⁾の再現解析を行う。既往の研究では、表-1に示す実験条件で花崗岩不連続面の透水試験を実施している。花崗岩不連続面の透水試験では、透水特性の経時変化を観察するとともに、定期的に採取した透過水の溶出濃度を測定している。これら実験の溶出濃度を再現解析するために次式を用いた。

$$C_i = \frac{2\text{Rate} \cdot w \cdot l \cdot f_r \cdot v_i}{Q} \quad (3)$$

ここで w ：透水方向に直行する不連続面幅[m]、 l ：透水方向に平行な不連続面長さ[m]、 f_r ：ラフネスファクター[-]、 Q ：流量[m^3/s]である。不連続面幅 w 、不連続面長さ l 、流量 Q については透水試験データを用いた。またラフネスファクターとは、表面粗さ係数のことで次式より算出することができる。

$$f_r = \frac{A_{\text{BET}} 4\pi / 3 (\phi / 2)^3 \rho_{\text{solid}}}{4\pi (\phi / 2)^2} \quad (4)$$

ここで、 ϕ ：花崗岩粉末粒子の直径[m]、 ρ_{solid} ：花崗岩密度[kg/m^3]である。比表面積 A_{BET} は3章の N_2 -BET比表面積測定の結果 $0.0928 \text{ m}^2/\text{g}$ を用い、粒子直径 ϕ は、ふるい分けにより整えられた粒径 $106 \mu\text{m}$ – $250 \mu\text{m}$ の中央値である $178 \mu\text{m}$ を用いた。また密度は2章で述べた $2.58 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ を用いた。以上の値を式(4)に代入し、ラフネスファクター f_r を算出した結果、7.10であった。

式(3)により算出した溶出濃度（予測値）と、透水試験で採液した透過水の溶出濃度（実験値）とを比較し、検討を行う。結果の一例を図-7 (pH7条件のSi) および図-8 (pH13条件のAl) に示す。これらの図より、温度変

表-1 透水試験の境界条件

拘束圧 [MPa]	通水時間 [h]	温度 [°C]	透過水 pH
10.0	549	20, 90	7
5.0	763	25, 90	7
5.0	880	25, 90	7
5.0	797	25, 90	7
10.0	902	25, 90	7
5.0	976	25, 90	11
5.0	814	25, 90	11

化およびpH変化があっても予測値は実験値を概ね再現出来ていることが確認できる。また、より詳細に把握するために、実験値を横軸に、予測値を縦軸にとり実験7つを全てプロットした図の一例（Si）を図-9に示す。この図からも概ね1オーダー以内に収まっており、全ての実験において実験値を概ね再現できているといえる。しかし全体的に少し過小評価する結果となってしまった。

5. まとめ

本研究では、花崗岩粉末試料を用いて温度30-50-70°C、pH6-9-13でフロースルー溶解試験を行い、花崗岩の溶解機構を評価した。

フロースルー溶解試験により、温度およびpHが上昇すると溶出濃度も上昇する関係を確認した。また得られた溶出濃度を用いて、各元素による溶解速度定数を算出した。その結果、溶出濃度と同様に溶解速度定数も温度およびpHが上昇すると溶解速度定数も上昇する関係を確認した。またSiの溶出濃度結果を用いて、任意の温度およびpH条件における花崗岩の見かけの溶解速度定数式を導出した。

溶解速度定数式から算出した溶出濃度と、実際にフロースルー溶解試験で測定した溶出濃度を比較することにより、花崗岩の溶解速度定数式の妥当性の検討を行った。その結果、どの元素においても1オーダー以内に収まっており、花崗岩の見かけの溶解速度定数式は妥当であることを確認した。

導出した花崗岩の溶解速度定数式を用いて、過去に行われた花崗岩の透水試験における溶出濃度の再現解析を行った。その結果、温度およびpH変化にも対応して、溶出濃度を概ね再現できた。しかし、全体的に1オーダー程度過小評価する結果となってしまった。これは透水試験では、不連続面内接触部および自由表面での溶解現象に由来する溶出濃度を計測されるが、本研究では、自由表面のみの溶解現象を考慮しているため、実験結果を過小評価する結果になったと考えられる。つまり、より精度の高い解析を行うには、不連続面内接触部の溶解現象についても考慮する必要がある。

参考文献

- 1) Kevin.G.Knauss and Thomas J. Wolery: The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.52, pp.43-53, 1988.
- 2) Kevin G. Knauss and Thomas J. Wolery: Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.50, pp.2481-2497, 1986.
- 3) Eric H. Oelkers and Jacques Schott: Experimental study of anorthite

dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(24), pp5039-5053, 1995.

- 4) P.Fenter, C.Park, L.Cheng, Z.Zhang, M.P.S.Krekeler and N.C.Sturchio: Orthoclase dissolution kinetics probed by in situ X-ray reflectivity: Effects of temperature, pH, and crystal orientation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.67, No.2, pp.197-211, 2003.
- 5) Maria Malmstorm and Steven Banwart: Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.61, No.14, pp.2779-2799, 1997.

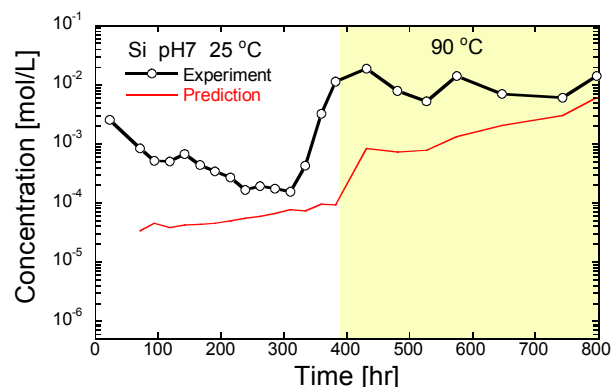


図-7 透水試験再現解析結果 (pH7, Si)

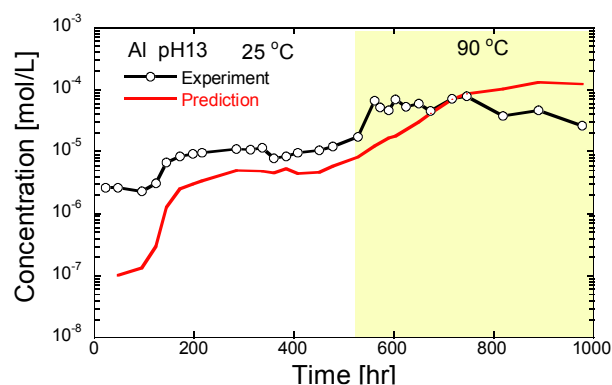


図-8 透水試験再現解析結果 (pH13, Al)

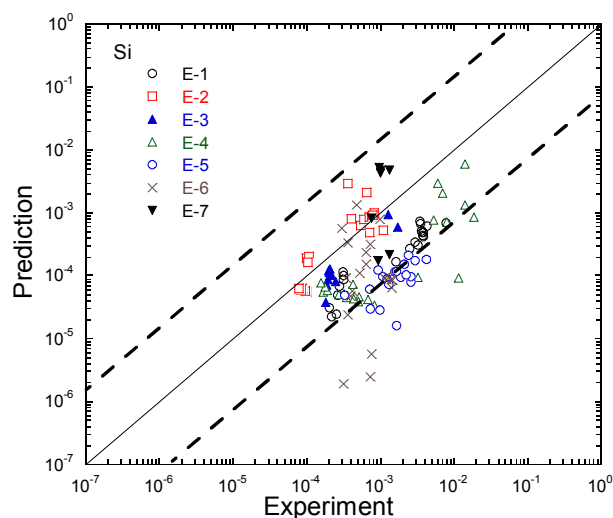


図-9 透水試験再現解析におけるまとめ (Si)

- 6)財団法人，電力中央研究所：電力中央研究所報告「アルカリ環境下におけるサポナイト溶解の速度論的研究—放射性廃棄物処分施設における人口バリア材料としての適応可能性検討—」， pp.12-14, 2008.
- 7) 川下慧，橋本克樹，安原英明，木下尚樹：「Pitzer 式を考慮した力学-化学連成数値モデルによる花崗岩不連続面の溶解機構の検討」，土木学会論文集，2011.

EVALUATION OF DISSOLUTION MECHANISM IN GRANITE INVESTIGATED BY FLOW-THROUGH EXPERIMENTS UNDER DIFFERENT TEMPERATURE AND PH CONDITIONS

Katsuki HASHIMOTO, Hideaki YASUHARA and Naoki KINOSHITA

A suite of the flow-through dissolution experiments was conducted under controlled temperature and pH conditions to examine the dissolution mechanism in granite. The evolution in element concentrations was measured by ICP-AES, and the apparent dissolution rate equation of the granite was obtained through the experimental measurements. Examining the validity of the equation, the permeability experiments conducted using a granite fracture were predicted. The predictions relatively well-replicate the actual measurements. Although showing in a good agreement with the experimental measurements, the predictions slightly underestimate the actual.