

# 泥岩と二酸化炭素を含む水溶液との反応に関する実験的研究

澁江靖弘\*・湊秀雄\*\*

(平成9年9月19日受理)

## 1. はじめに

地表付近に分布する多くの岩石は天水による風化作用あるいは浸透地下水による溶脱作用によって変質している。著者達は、これまで岩石が水との反応によって変化する過程について研究を進めてきた(例えば, MINATO et al., 1986)。本研究では泥岩を二酸化炭素を含む水溶液と反応させて、泥岩から溶脱する主要元素(Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K)の量を測定し、溶脱量の時間変化を検討する。さらに、純水と泥岩を反応させた実験も行ったので、その結果も報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 出発物質

試料は四万十帯の泥岩3試料(試料番号71309, 71315および試料Shima)である。試料中に含まれている鉱物を調べるために、まずX線粉末回折分析を行った。島津製作所製X線回折装置XD-5を用いて、加速電圧が30kV、電流が20mA、スリット系が $1^{\circ}-0.3^{\circ}-0.3$ mm、走査速度が $2^{\circ}/\text{min.}$ 、時定数が2秒の条件で測定を行った。

X線粉末回折パターンを図1に示す。X線粉末回折パ

ターンより3試料のいずれでも主要構成鉱物は石英、斜長石、カリ長石、白雲母(イライト)、緑泥石である。

### 2.2 岩石と水溶液の化学分析

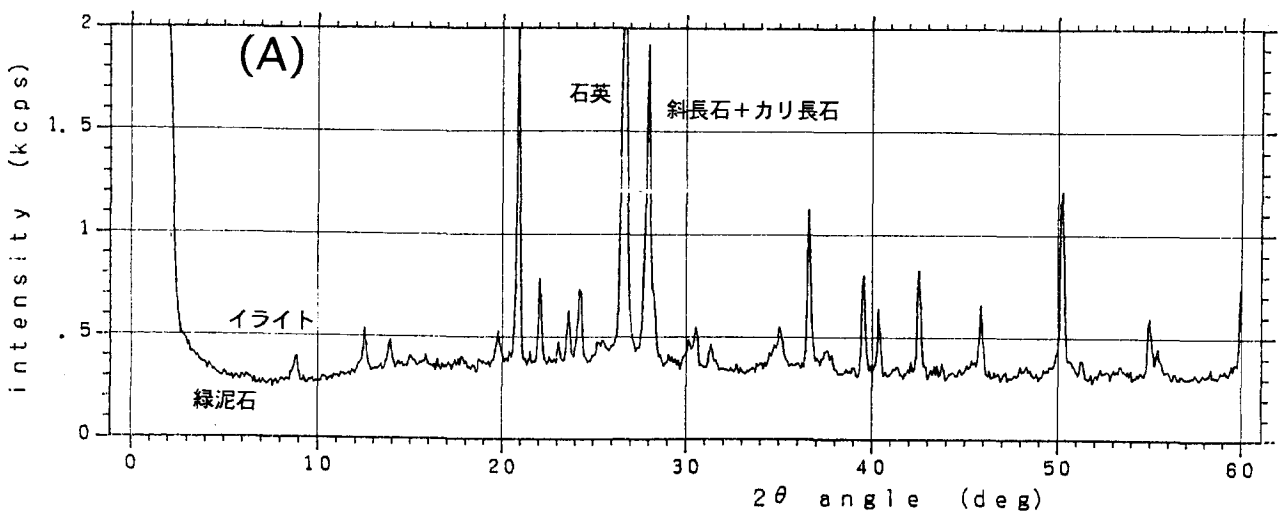
#### 2.2.1 岩石の化学分析

出発物質の全岩分析を以下の方法で行った。

(A)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  含有量を日立製作所製180-80型偏光ゼーマン原子吸光度計を用いて測定した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  の含有量は原子吸光度法,  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の含有量は炎光光度法によって求めている。10mgの試料を硫酸とフッ化水素酸で分解して蒸発乾固し、生じた固体を2回蒸留水と濃塩酸2.5ccを加えて溶かした。その後10%塩化ランタン水溶液5ccを加えた後で2回蒸留水を加えて50ccに定容し分析した。地質調査所が配布している標準岩石試料(JG-3とJB-1)を用いて、吸光度を補正して試料中の酸化物含有量を計算した。

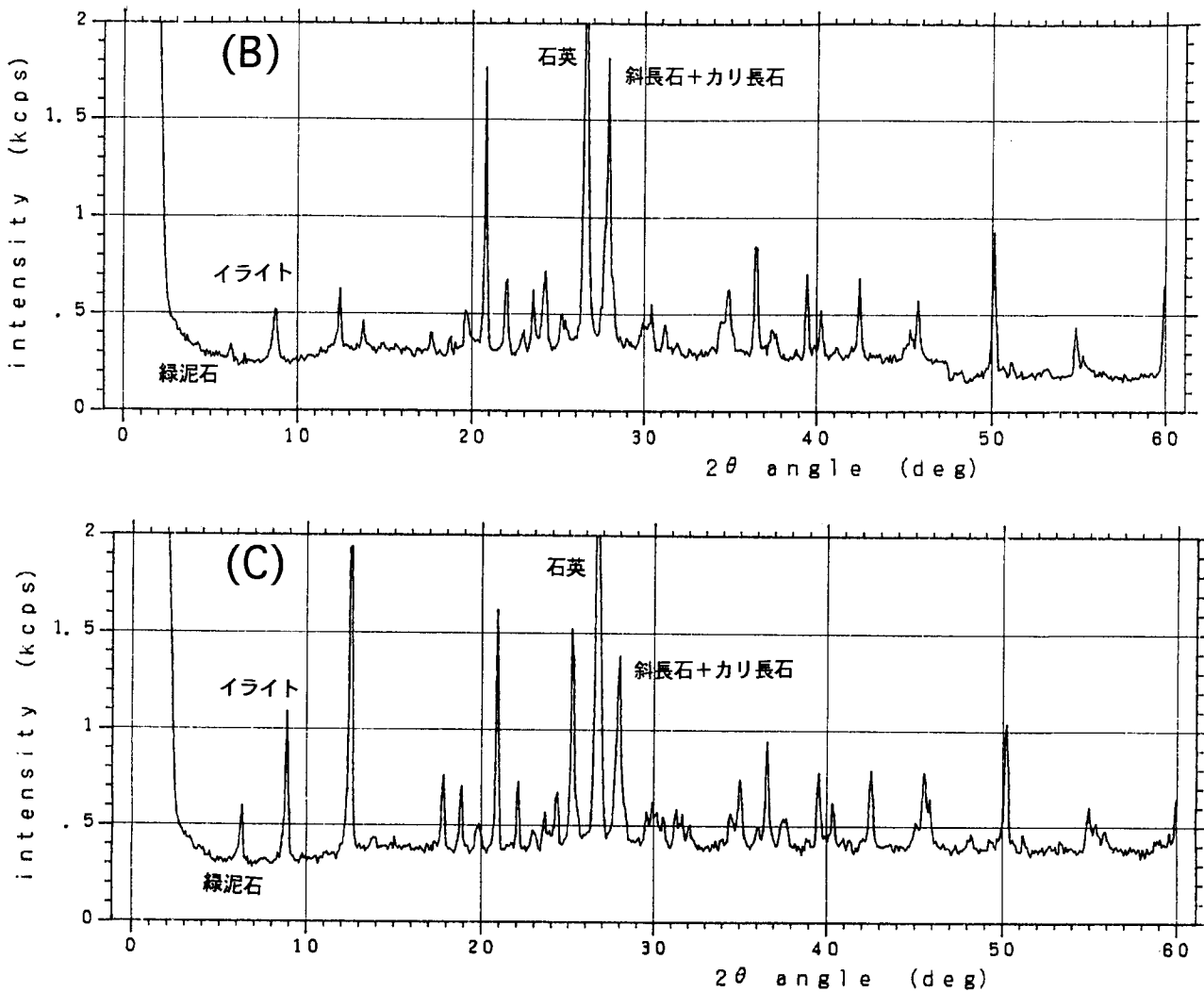
(B) 試料中の $\text{H}_2\text{O}$ 含有量は島津製作所製熱分析装置TG-30を用いて測定した。試料10mgを加熱して、室温より $110^{\circ}\text{C}$ の間の減量を $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $110^{\circ}\text{C}$ から $960^{\circ}\text{C}$ の間での減量を $\text{H}_2\text{C}^+$ の値とした。この場合、各試料とも灼熱減量はすべて $\text{H}_2\text{O}$ の発生によるものと考えた。

図1. 出発物質のX線粉末回折パターン。(A)は試料71309, (B)は試料71315, (C)は試料Shima。



\* 兵庫教育大学第3部(自然系教育講座)

\*\* 兵庫教育大学名誉教授



(C) 試料中の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  含有量は次のようにして求めた。150 mg に秤量した試料に  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  を混合して加熱融解した。生成物に塩酸を加えて生じる沈澱物( $\text{SiO}_2$ )を重量分析した。このろ液に硝酸酸性条件下で塩化アンモニウムとアンモニア水を加えて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の沈澱物の重量を測定した。そして、原子吸光分析によって求められた  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含有量を差し引いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量とした。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が沈澱した後で残っている水溶液に  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  を加えて生じる  $\text{SiO}_2$  の沈澱量で  $\text{SiO}_2$  含有量を補正した。これらの分析操作を行った

後で、ろ液中の  $\text{TiO}_2$  含有量を硫酸酸性条件下で、リン酸と過酸化水素水を加えて波長 430nm の条件で比色分析した。

以上の方法による分析結果を表 1 に示す。

表 1. 出発物質の化学組成

	71309 wt. %	71315 wt. %	Shima wt. %
$\text{SiO}_2$	71.93	65.65	62.08
$\text{TiO}_2$	0.50	0.77	0.88
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13.79	17.76	21.39
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4.24	3.78	5.54
MnO	0.084	0.045	0.380
MgO	1.08	1.41	1.88
CaO	0.32	0.27	1.11
$\text{Na}_2\text{O}$	3.17	2.98	2.86
$\text{K}_2\text{O}$	1.69	2.78	3.10
$\text{H}_2\text{O}^+$	2.84	3.73	1.50
$\text{H}_2\text{O}^-$	0.25	0.18	0.06
Total	99.894	99.355	100.780

### 2.3 溶脱実験の実験方法

本研究では、溶液を繰り返し交換する batch system で実験を行った。実験の手順は次の通りである。

#### 2.3.1 $\text{CO}_2$ を含む水溶液と泥岩との反応

- (1) 試料を粉碎してふるいにかけて、粒径  $250\ \mu\text{m}$  から  $149\ \mu\text{m}$  の粉末を分離して出発物質とした。
- (2) 粉末試料 9.00g と 2 回蒸留水 90.0g を 100cc のポリビンに入れた後、二酸化炭素ガスを 5 分間通じてフタをした。ポリビンをよく振って岩石粉末と水溶液をよく混合した後で、室温で静置した。
- (3) 静置後、懸濁物質をろ紙で除去しながら溶液 50cc を分取して分析の原液にした。
- (4) 分取した 50cc の溶液を 25cc ずつ 2 つに分けて、片方を原子吸光分析 (あるいは蛍光分析) に使い、他方をシリカの比色分析に用いた。試料原液 25cc を 50cc のメスフラスコに入れた後、濃塩酸 1cc, 10% 塩化ラタン水溶液 3cc, および 2 回蒸留水を加えて 50cc にして Al, Fe, Mn, Mg, Ca の濃度を原子吸光法で測定した。また、水溶液中の Na と K の濃度は蛍光光度法で測定した。いずれの分析にも日立製作所製 180-80 形偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いた。Al 以外

の元素の分析には空気-アセチレンのフレイム、Alの分析には亜酸化窒素-アセチレンのフレイムを用いた。

水溶液中のシリカの比色分析には分析線の波長を650nmに設定した日立製作所製100-20形分光光度計を用いた。分析溶液は次のようにして準備した。試料溶液25ccから20ccを25ccのメスフラスコ中に分取し、1ccの7.5%モリブデン酸アンモニウム水溶液を加えた。その10分後に1ccの10%酒石酸水溶液、0.25ccの還元溶液(亜硫酸水素ナトリウム9gを2回蒸留水10gで溶かした溶液)、および2回蒸留水を加えて25ccにした。測定は還元溶液を加えてから50分後に行った。

- (5) (3) で水溶液を分取した後でポリビンに新たに50ccの2回蒸留水を加え二酸化炭素ガスを5分間通じた。その後ポリビンを振ってしばらく攪拌混合した後で静置して実験を続けた。
- (6) 実験を356時間20分の間行った後で、固相をろ紙で分離してX線粉末回折分析を行った。測定条件は出発物質と同じ条件である。

さらに、初期段階での溶脱量について、先に示した(2)から(4)の要領で実験を行った。試料の重さは、試料71309が7.480gで試料71315が10.01gである。

表2. 試料71309に関する溶脱実験の結果

元素濃度	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始からの経過時間	25cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)
16時間30分	8.84	1.947	0.932	3.356	6.994	4.953	10.250	20.552
23時間00分	9.02	0.751	0.656	5.164	7.758	4.531	8.636	17.565
37時間00分	10.26	1.090	1.071	6.196	8.140	4.394	6.523	15.422
47時間30分	9.44	0.900	0.863	6.970	8.020	3.924	4.239	11.837
88時間00分	10.72	0.624	0.916	8.004	8.784	4.107	3.659	11.238
96時間30分	9.42	0.953	1.055	5.164	5.286	2.513	1.561	6.369
112時間00分	9.28	0.741	0.744	3.872	4.020	2.000	1.065	4.282
119時間30分	7.92	0.667	0.737	3.614	3.840	1.812	0.697	3.438
137時間30分	8.97	0.466	0.727	2.840	2.934	1.660	0.490	2.240
158時間00分	9.08	0.794	1.077	2.582	2.894	1.562	0.599	2.216
182時間00分	9.50	0.804	1.025	2.324	2.774	1.447	0.640	1.994
209時間00分	9.66	1.672	0.978	2.324	2.894	1.411	0.601	1.752
280時間15分	9.95	1.291	1.863	1.084	3.678	1.367	1.370	3.951
356時間20分	9.86	0.995	1.630	1.007	0.214	1.318	1.508	3.088
溶脱量	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始からの経過時間	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)
16時間30分	0.994	0.3505	0.1678	0.6040	1.2590	0.8915	1.8450	3.6994
23時間00分	0.573	-0.0206	0.0435	0.5164	0.8368	0.4194	0.7345	1.5175
37時間00分	0.704	0.1361	0.1403	0.7020	0.8446	0.4284	0.4832	1.3708
47時間30分	0.549	0.0748	0.0696	0.7590	0.7924	0.3548	0.2412	0.8969
88時間00分	0.734	0.0403	0.0959	0.8832	0.9396	0.4254	0.3195	1.0758
96時間30分	0.524	0.1216	0.1166	0.2892	0.2486	0.1232	-0.0117	0.2474
112時間00分	0.573	0.0572	0.0495	0.2838	0.3008	0.1592	0.0668	0.2613
119時間30分	0.427	0.0608	0.0732	0.3408	0.3696	0.1662	0.0403	0.2762
137時間30分	0.613	0.0305	0.0719	0.2220	0.2210	0.1538	0.0324	0.1282
158時間00分	0.574	0.1056	0.1357	0.2376	0.2862	0.1484	0.0686	0.2197
182時間00分	0.615	0.0812	0.0983	0.2118	0.2678	0.1355	0.0673	0.1816
209時間00分	0.612	0.2367	0.0940	0.2324	0.2990	0.1382	0.0570	0.1559
280時間15分	0.636	0.0986	0.2571	0.0091	0.4304	0.1332	0.1985	0.5710
356時間20分	0.612	0.0758	0.1443	0.0945	-0.2170	0.1278	0.1618	0.2397

なお、水溶液の重さは岩石の重量の10倍のままである。

### 2.3.2 純水と泥岩との反応

泥岩試料(Shima)を純水と反応させて元素の溶脱量を測定した。(2)と(5)で二酸化炭素を通していないことを除けばCO<sub>2</sub>を含む水溶液を使用した実験と同じ方法で行った。実験は280時間15分間行った。

### 3. 溶脱量の計算

試料溶液の濃度から試料原液50cc中の元素の重さ、ポリビン中に残っている40ccの試料溶液中に含まれている元素の重さ、90cc中の重さを計算した。もし、実験中の水溶液が90ccではない場合(Vccとする)には、50cc、V-50cc、Vcc中に含まれている元素の重さを計算した。

n回目に試料溶液を分取してからn+1回目に試料溶液を取り出すまでに固相から溶脱した重さ(W)は次のようにして求めることができる。n+1回目に分取した溶液中の濃度から計算できるVcc中の重さをW'、n回目に分取した溶液中の濃度から計算できるV-50cc中の重さをW''とする。n回目の試料溶液の分取後、ポリビン中にはV-50ccの溶液が残っている。この後、50ccの2回蒸留水を加えているだけなので、n+1回目

の実験を始めた直後の溶存成分の重さはW''である。その後、溶液を分取した時までに溶け出した溶存成分の重さはW'である。従って、n回目からn+1回目までに溶脱した量(W)はW = W' - W''の関係式から求められる。なお、出発物質の重さが9gでない時には、溶脱量を9gの時の値に換算した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 溶脱溶液中の元素の濃度の時間変化

溶液の分析結果と溶脱量の計算結果をまとめて表2から表4に示す。

表 3. 試料 71315 に関する溶脱実験の結果

元素濃度	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始からの経過時間	25cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)
16時間30分	6.97	0.445	1.014	0.201	4.522	6.762	4.379	20.072
23時間00分	7.07	0.476	0.964	0.310	4.140	4.707	2.591	13.242
37時間00分	4.87	0.741	1.027	0.372	3.880	4.007	1.554	10.152
47時間30分	7.13	1.058	1.132	0.418	3.518	3.282	1.018	7.295
88時間00分	5.57	0.688	1.028	0.480	3.458	2.843	0.684	5.517
96時間30分	5.11	0.699	0.762	0.310	2.190	1.965	0.307	2.520
112時間00分	3.33	0.413	0.678	0.232	1.708	1.615	0.220	1.763
119時間30分	7.08	1.090	0.774	0.217	測定せず	1.615	0.200	測定せず
137時間30分	3.64	1.630	0.825	0.170	1.306	1.469	0.208	0.999
158時間00分	2.99	0.794	0.961	0.155	1.186	1.291	0.199	1.109
182時間00分	3.57	1.016	0.933	0.139	1.106	1.189	0.217	1.069
209時間00分	3.94	1.154	0.937	0.139	1.066	1.135	0.194	1.009
280時間15分	4.22	1.873	1.539	0.077	1.262	1.121	0.558	2.706
356時間20分	5.09	1.132	1.259	0.062	0.048	1.092	0.433	1.843
溶脱量	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始からの経過時間	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)
16時間30分	0.784	0.0801	0.1825	0.0362	0.8140	1.2172	0.7882	3.6130
23時間00分	0.447	0.0501	0.0964	0.0397	0.3834	0.3063	0.1161	0.7778
37時間00分	0.194	0.0953	0.1078	0.0422	0.3672	0.3447	0.0724	0.7680
47時間30分	0.558	0.1311	0.1216	0.0454	0.3228	0.2702	0.0589	0.5009
88時間00分	0.270	0.0392	0.0944	0.0530	0.3410	0.2491	0.0417	0.4095
96時間30分	0.296	0.0708	0.0550	0.0174	0.1176	0.1263	0.0006	0.0122
112時間00分	0.119	0.0184	0.0610	0.0170	0.1322	0.1335	0.0150	0.1157
119時間30分	0.631	0.1632	0.0851	0.0205	測定せず	0.1615	0.0184	測定せず
137時間30分	0.055	0.2062	0.0866	0.0132	0.0984	0.1352	0.0210	0.0388
158時間00分	0.155	0.0125	0.1070	0.0143	0.1090	0.1149	0.0192	0.1197
182時間00分	0.252	0.1194	0.0910	0.0126	0.1042	0.1107	0.0232	0.1037
209時間00分	0.265	0.1264	0.0941	0.0139	0.1034	0.1092	0.0175	0.0981
280時間15分	0.278	0.2448	0.2020	0.0028	0.1390	0.1110	0.0849	0.4005
356時間20分	0.362	0.0540	0.1035	0.0050	-0.0824	0.1069	0.0334	0.1152

表 4. Shima による溶脱実験の結果

元素濃度	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始からの経過時間	25cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)	50cc中の濃度 (ppm)
19時間00分	0.791	0.434	0.712	0.077	0.263	3.118	1.592	6.093
47時間30分	0.825	0.318	0.643	0.077	0.236	2.976	1.031	4.151
88時間00分	0.731	0.201	0.636	0.093	0.216	3.016	0.648	1.992
112時間00分	0.493	0.286	0.581	0.093	0.137	2.381	0.528	2.009
137時間15分	0.595	0.370	0.596	0.077	0.154	2.833	0.445	1.610
158時間00分	0.595	0.370	0.592	0.077	0.172	3.378	0.304	1.461
182時間00分	0.630	0.688	0.671	0.062	0.171	3.195	0.215	1.229
209時間00分	0.561	0.603	0.692	0.077	0.156	3.196	0.194	1.212
280時間15分	0.765	0.540	0.761	0.093	0.226	4.926	0.190	1.245
溶脱量	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始からの経過時間	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)	溶脱量 (mg)
19時間00分	0.0890	0.0781	0.1282	0.0139	0.0473	0.5612	0.2866	1.0967
47時間30分	0.0532	0.0225	0.0587	0.0077	0.0215	0.2863	0.0582	0.2598
88時間00分	0.0409	0.0108	0.0631	0.0105	0.0200	0.3048	0.0339	0.0265
112時間00分	0.0189	0.0354	0.0537	0.0093	0.0074	0.1873	0.0432	0.2022
137時間15分	0.0422	0.0437	0.0608	0.0065	0.0167	0.3194	0.0379	0.1291
158時間00分	0.0371	0.0370	0.0589	0.0077	0.0187	0.3814	0.0191	0.1342
182時間00分	0.0411	0.0942	0.0734	0.0050	0.0170	0.3049	0.0144	0.1043
209時間00分	0.0316	0.0535	0.0709	0.0077	0.0144	0.3197	0.0168	0.1199
280時間15分	0.0478	0.0490	0.0816	0.0105	0.0282	0.6310	0.0187	0.1271

#### 4.1.1 二酸化炭素を含む水溶液による溶脱反応

試料 71309 と試料 71315 のいずれについても、溶脱溶液中の元素の濃度の時間変化には次の4つの異なる傾向が見られる。

(1) 時間によらずほぼ一定の濃度を示す元素。

この傾向を示す元素として、Si, Al, Feを挙げることができる。Siの濃度は多少のバラツキがあるものの、試料 71309 で9ppm 付近であり、試料 71315 では5ppm 付近である。Alの濃度はいずれの試料でも0.4ppm から2.0ppm の間に入り、多少のバラツキがあるもののほぼ一定である。Feの濃度は0.6ppm から1.9ppm 付近で多少のバラツキを示している。

(2) 時間が経過すると濃度が徐々に低くなっていく元素。

この傾向を示す元素はCaと試料 71315 のMgである。試料 71309 から溶脱したCaの濃度は4.953ppm から1.318ppm までほぼ単調に減少している。試料 71315 から溶脱したMgの濃度は4.522ppm から0.048ppm までほぼ単調に減少し、Caの濃度も6.762ppm から1.092ppm まで減少している。

(3) いったん濃度が高くなった後で、濃度が徐々に低くなっていく元素。

Mnと試料 71309 のMgがこの傾向を示す。試料 71309 から溶脱したMnの濃度は3.356ppm からいったんは8.004ppm まで上昇し、その後で1.007ppm まで下がっている。Mgの濃度は、6.994ppm からいったん8.784ppm まで上昇し、その後で0.214ppm まで低下している。また、試料 71315 ではMnの濃度が0.201ppm からいったん0.480ppm まで上昇し、その後で0.062ppm まで低下している。

(4) (3)とは逆に、いったん濃度が低くなった後で徐々に濃度が高くなっていく元素。

この傾向を示す元素はNaとKである。試料 71309 から溶脱したNaの濃度は10.250ppm から0.490ppm まで低下した後で1.508ppm まで再び上昇している。また、Kの濃度は20.552ppm から1.752ppm まで低下した後で3.088ppm まで高くなっている。試料 71315 ではNaの濃度が4.379ppm から0.199ppm まで低下した後で0.433ppm まで高くなっている。Kについても20.072ppm から0.999ppm まで低下した後で1.843ppm まで高くなっている。

#### 4.1.2 純水による溶脱反応

試料 Shima から溶脱した各成分の濃度と溶脱量を二酸化炭素を通した試料と比較すると、いずれの元素でも全体的に濃度が低い。従って、溶脱量も少ない。水溶液中の元素の濃度から、3つの傾向が見られる。

(1) 時間によらずほぼ一定の濃度を示す元素。

この傾向を示す元素として、Si, Al, Fe, Mn, Mg

を挙げることができる。Siの濃度は多少のバラツキがあるものの0.7ppm 付近であり、Alの濃度は0.2ppm から0.6ppm の間に入り多少のバラツキがあるもののほぼ一定である。Feの濃度は0.6ppm 付近でほぼ一定である。また、二酸化炭素を通した試料と違って、MgやMnの濃度も時間によらずほぼ一定である。Mgの濃度は0.2ppm 前後であり、Mnの濃度は0.08ppm 前後である。

(2) 時間が経過すると濃度が徐々に低くなっていく元素。

この傾向を示す元素はNaとKであった。これらの元素は、二酸化炭素を通した試料では、時間が経つとやがて濃度が高くなる傾向を示すが、純水中では単調に減少する傾向を示している。Naの濃度は1.592ppm から0.190ppm までほぼ単調に減少し、Kの濃度も6.093ppm から1.245ppm まで減少している。

(3) いったん濃度が低くなった後で徐々に濃度が高くなっていく元素。

この傾向を示す元素はCaであった。Caの濃度は3.118ppm からいったん2.381ppm まで低下した後で4.926ppm まで高くなっている。二酸化炭素を通した実験ではCa濃度は時間が経つにつれて減少していることと対照的である。

以上のように、純水と泥岩を反応させた場合には溶脱溶液中の元素濃度が全体的に低く、また、濃度の時間変化も異なる傾向を示す。

実験終了後、固相を分離してX線粉末回折法によって分析した結果を図2に示す。図1に示した実験前の試料に関するX線粉末回折パターンとほとんど同じであり、今回の実験で鉱物組成はほとんど変化していない。

それぞれの試料について各元素ごとに溶脱量の累積和の時間変化を求めると図3から図5のようになる。今回の実験では繰り返し2回蒸留水を加えているので、溶液は絶えず鉱物に不飽和の状態におかれている。従って、溶脱量の累積和が単調に増加していることは当然である。いずれの酸化物についても累積和は20mg 以下であり極めて少ない。このことは溶脱実験によって主要構成鉱物の量に大きな変化が生じなかったことを示している。従って回折パターンに大きな変化がなくとも不思議ではない。

さて、溶脱反応の速度に関する理論的な考察は今日の段階でも進んでいるとは言えない(例えば、一國, 1989)。そこで、今回の実験結果を次式で近似する。

$$Q = Q_0 + kt^n$$

ここで、Qは溶脱量の累積和、 $Q_0$ は初期における表面反応でほとんど瞬間的に溶解する量、tは時間(単位はhour)である。また、kは比例定数である。nの値を0.1から1.0まで0.1きざみで変化させて最小二乗法によって $Q_0$ とkの値を求めた。 $Q_0$ はその定義から0より大きいはずであるので、これを制約条件にしてQの計算

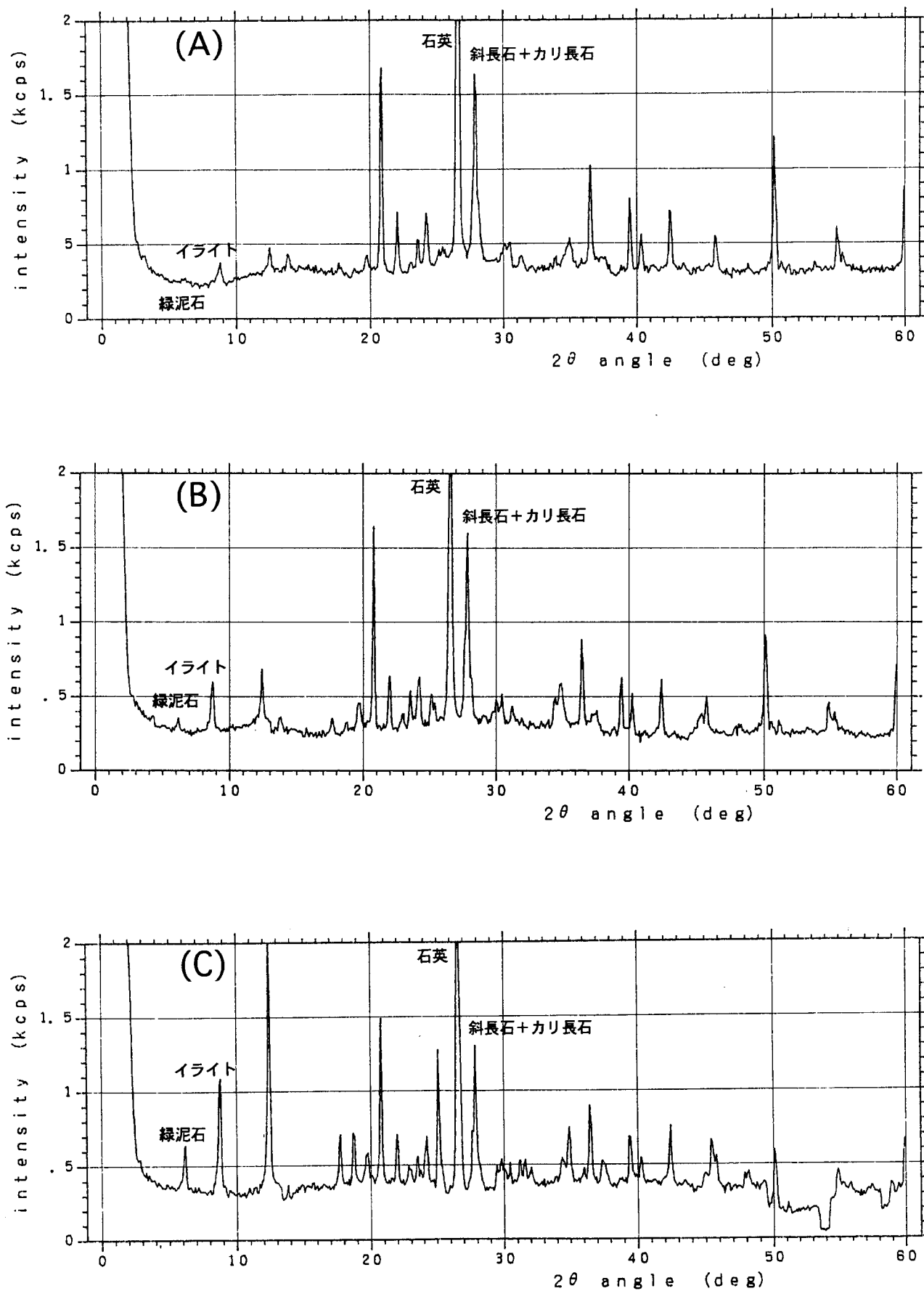
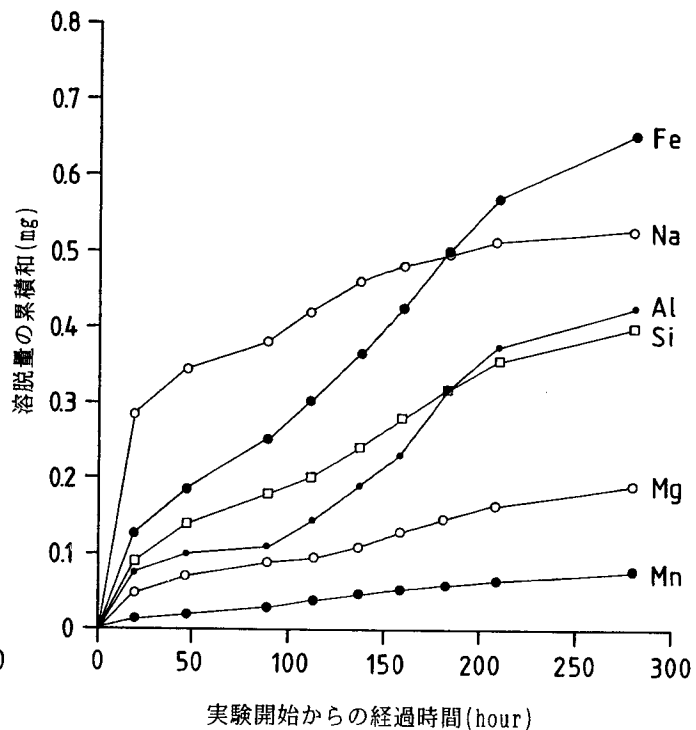
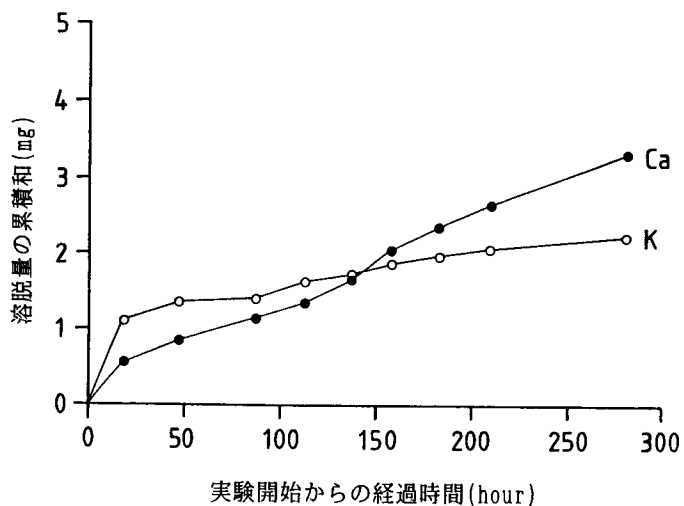


図2. 溶脱実験後の泥岩試料のX線粉末回折パターン。(A)は試料71309, (B)は試料71315, (C)は試料Shima。

図5. 泥岩(試料Shima)と純水との反応によって生じる元素の溶脱量の累積和の時間変化。



値と測定値の残差平方和が最小になる  $Q_0$ ,  $k$ ,  $n$  の組み合わせを求めた。この計算結果を表5に示す。

表5に示した計算結果を用いて、新たに行った溶脱実験(試料71309については3時間20分後、試料71315については3時間15分後)の結果と計算結果とを比較

する(表6)。計算結果は実験結果と必ずしも良くは一致していない。特に、Al, Mn, Mgの溶脱量の計算値が実験結果からはずれている。しかしながら、その他の元素については良く一致していると言えよう。

表5. 溶脱反応の速度式\*

試料71309				試料71315			試料Shima				
	$Q_0$	$k$	$n$	$Q_0$	$k$	$n$	$Q_0$	$k$	$n$		
Si	0.45508	0.15237	0.7	Si	0.39240	0.13930	0.6	Si	0.021632	0.0074779	0.7
Al	0.071192	0.042607	0.6	Al	0.041270	0.0078844	0.9	Al	0.049569	0.00026639	1.3
Fe	0.073253	0.014446	0.8	Fe	0.073866	0.024983	0.7	Fe	0.081765	0.0021368	1.0
Mn	0.46202	0.18344	0.6	Mn	0.0061645	0.021022	0.5	Mn	0.0039229	0.00085996	0.8
Mg	0.69537	0.39636	0.5	Mg	0.34018	0.29241	0.4	Mg	0.032365	0.0010206	0.9
Ca	0.071790	0.39838	0.4	Ca	0.53436	0.31363	0.4	Ca	0.37222	0.0061117	1.1
Na	0.011617	1.3850	0.2	Na	0.31343	0.30780	0.2	Na	0.068551	0.087271	0.3
K	0.77270	1.9017	0.3	K	0.70716	2.0579	0.2	K	0.89325	0.026474	0.7

\* 速度式は溶脱量の累積和( $Q$ )、初期溶脱量( $Q_0$ )、時間( $t$ )、および比例定数( $k$ )を用いて次式のように与えている。  
 $Q = Q_0 + kt^n$ 。

表 6. 試料 71309 と試料 71315 に関する初期溶脱量

試料71309								
元素濃度	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始からの経過時間	25cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)
3時間20分	5.27	0.064	0.937	0.542	2.521	7.719	9.800	20.618
溶脱量	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始後からの経過時間	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)
3時間20分	0.595	0.0115	0.1692	0.0979	0.4550	1.3932	1.7690	3.7215
溶脱量の計算値	0.809	0.1589	0.1111	0.8396	1.4186	0.7164	1.7733	3.5009
試料71315								
元素濃度	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始からの経過時間	25cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)	50cc中の濃度(ppm)
3時間15分	3.78	0.021	0.923	0.062	1.556	4.803	5.542	23.015
溶脱量	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
実験開始後からの経過時間	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)	溶脱量(mg)
3時間15分	0.425	0.0038	0.1660	0.0111	0.2797	0.8636	0.9965	4.1384
溶脱量の計算値	0.675	0.0640	0.1309	0.0441	0.8087	1.0369	0.7031	3.3120

5. まとめ

四万十帯の泥岩を二酸化炭素を含む水溶液や純水と反応させて泥岩から溶脱した成分の濃度変化を測定した。二酸化炭素を含む水溶液と反応させた場合には、元素の濃度の時間変化に4通りのパターンが認められる。(1)時間によらずほぼ一定の濃度を示す元素(Si, Al, Fe), (2)徐々に濃度が低くなっていく元素(Caと試料71315のMg), (3)濃度がいったん高くなった後で徐々に低くなっていく元素(Mnと試料71309のMg), (4)濃度がいったん低くなった後で徐々に高くなっていく元素(NaとK)の4つである。また、純水と泥岩とを反応させると(1), (2), (4)の傾向を示す元素が見られる。Si, Al, Fe, Mn, Mgが(1), Na, Kが(2), Caが(4)の傾向を示す。

文献

一國雅巳(1989) ケイ酸塩の風化とその生成物. 化学総説, No. 4, 6-18.  
 MINATO, H., OTOSU, M., and SAKAORI, Y. (1986) Experimental methods for chemical weathering processes with comparisons of weathered conglomerate and granite. Hyogo Univ. Teacher Educ. Jour., 6, Ser. 3., 87-101.



## **An experimental study on the interaction between mudstone and CO<sub>2</sub>-bearing aqueous solution**

**Yasuhiro SHIBUE and Hideo MINATO**

Mudstones from the Shimanto Group are interacted with CO<sub>2</sub>-bearing aqueous solution and pure water at ambient condition. Duration time is 356 hours in CO<sub>2</sub>-bearing solution and 280 hours in pure water. The leachates are analyzed with respect to Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, and K concentrations. Four types of concentration profiles are observed for the interactions between mudstones and CO<sub>2</sub>-bearing solution. (1) Si, Al, and Fe concentrations are almost constant during the experiments. (2) Ca concentrations decrease during the experiments. (3) Mn concentrations increase at the early stage of the reaction and then decrease at the late stage. (4) Na and K concentrations decrease at the early stage and then increase at the late stage. Mg concentrations show either (2) or (3) behavior depending on the samples.

Experimental results on the interaction between mudstone and pure water show the type (1), (2), and (4) behavior. Concentration profiles of Si, Al, Fe, Mn, and Mg belong to type (1), those of Na and K belong to type (2), and that of Ca belongs to type (4).