

# 石灰岩タブレットを用いた溶解実験

## Dissolution Experiments of Limestone Tablets

鈴木麻沙美\*・高屋康彦\*\*・松倉公憲\*\*\*

Masami SUZUKI, Yasuhiko TAKAYA,  
and Yukinori MATSUKURA

### I はじめに

石灰岩は溶食作用を受けやすい。そのため、全世界の12%を覆っているといわれている炭酸塩岩地域 (Yuan, 1991) では、ドリーネ、ポリエ、カレンフェルトなど多様なカルスト地形をつくり出している (たとえば, Clayton and Johnson, 1985; Jennings, 1985)。

野外で石灰岩の溶解量を調べた研究がいくつかある。例えば漆原ほか (1999) は、7ヶ所の設置地点に4種の石灰岩試料を用い、溶食率の差異を調べ、地上や土壤中における設置地点の気候や水収支の差から石灰岩述べている。また、前門 (1988) は沖縄島各地の石灰岩を土壤中に埋め、間隙率の差異が溶解量の差異に影響を与えているのではないかとしている。室内実験に関する研究については、例えば、渋谷ほか (1992) は、pH4とpH5の水溶液にさらに攪拌数を変えて石灰岩を溶解させ、攪拌の回転数の違いによる溶解量の差異を述べている。また、上村ほか (1994) はリン酸イオンが方解石に及ぼす影響について述べている。しかしながら、野外実験では多様な条件が重なりどの条件が溶解量の差に最も大きな影響を与えたのかがわかりにくいという問題点がある。また、石灰岩の物性の違いが及ぼす溶解量の違いについて述べた研究

もそれほど多くない。

本研究では、室内による石灰岩の溶解実験をおこない、物理学的、化学的、鉱物学的性質の違いが、石灰岩の溶解の差異にどのような影響を及ぼしているのか比較検討した。

### II 実験

#### 1) 実験に用いた岩石とその物性

溶解実験には全16種の石灰岩を用いて行った。サンプルの採取地点は、北海道北見 (Ki)、青森県八戸 (Ha)、福島県阿武隈 (Ab)、栃木県葛生 (Ku)、埼玉県秩父 (Ch)、滋賀県霊仙山 (Ry)、山口県秋吉台 (Ak)、福岡県平尾台 (Hd)、熊本県姫浦 (Hm)、沖縄県大宜味 (Oo)、本部 (Mo)、山里 (Yz)、琉球石灰岩3種 (Ri, Rii, Riii)、そして、イングランド (En) である (表-1)。

16種のサンプルを径約3.5 cm、厚さ約1 cmの円盤状に切断した。このようにして作成した試料を「タブレット」と呼ぶことにする。タブレットは、それぞれの表面を#180のカーボラダムで研磨し、その後、110℃で炉乾燥させたのち、アセトンで超音波洗浄した。

物理学的性質として、大気圧下で73.25時間蒸留水に浸して水を吸わせ、以下の式から有効間隙率 ( $n$ ) を求めた。

\* 筑波大学自然科学類 (現 筑波大学大学院・理工学研究科)

\*\* 筑波大学大学院地球科学研究科

\*\*\* 筑波大学地球科学系

表 - 1 実験に用いた各試料の産出地点および諸物性

| 採取地点                     | 構造区    | 時代       | 主な鉱物        | かさ密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 有効間隙率<br>(%) |
|--------------------------|--------|----------|-------------|------------------------------|--------------|
| 北海道北見市(Ki)               | 常呂帯    | 白亜紀中後期   | カルサイト       | 2.65                         | 0.34         |
| 青森県八戸市(Ha)               | 岩泉帯    | 三疊紀-ジュラ紀 | カルサイト       | 2.69                         | 0.23         |
| 福島県滝根町—阿武隈(Ab)           | 阿武隈帯   | ペルム紀     | カルサイト       | 2.67                         | 0.22         |
| 栃木県葛生町(Ku)               | 足尾帯    | ペルム紀     | ドロマイト・カルサイト | 2.76                         | 0.21         |
| 埼玉県秩父市(Ch)               | 秩父帯    | 三疊紀      | カルサイト       | 2.66                         | 0.26         |
| 滋賀県壺山山(Ry)               | 美濃帯    | ペルム紀     | カルサイト       | 2.71                         | 0.29         |
| 山口県秋吉町—秋吉台(Ak)           | 三郡帯    | ペルム-石炭紀  | カルサイト       | 2.65                         | 0.49         |
| 福岡県北九州市—平尾台(Hd)          | 三郡帯    | ペルム-石炭紀  | カルサイト       | 2.65                         | 0.24         |
| 熊本県姫戸町—姫浦(Hm)            | 肥後変成岩帯 | ペルム-石炭紀  | カルサイト       | 2.67                         | 0.20         |
| 沖縄県本部半島(Ri)              | 琉球層群   | 第四紀      | カルサイト       | 2.21                         | 1.98         |
| 沖縄県本部半島(Rii)             | 琉球層群   | 第四紀      | カルサイト       | 2.05                         | 3.78         |
| 沖縄県本部半島(Riii)            | 琉球層群   | 第四紀      | カルサイト       | 2.24                         | 1.51         |
| 沖縄県大宜味(Oo)               | 本部層    | ペルム紀     | カルサイト       | 2.67                         | 0.32         |
| 沖縄県本部(Mo)                | 与那嶺層   | 三疊紀      | カルサイト       | 2.67                         | 0.21         |
| 沖縄県山里(Yz)                | 今帰仁層   | 三疊紀      | カルサイト       | 2.67                         | 0.21         |
| England, Malham Cove(En) |        | 石炭紀      | カルサイト       | 2.73                         | 0.43         |

$$n = [(m_w - m_d) / 1.0] / \rho_{bulk} \quad (1)$$

ここで  $m_d$  は乾燥重量,  $m_w$  は湿潤重量,  $\rho_{bulk}$  は岩石のかさ密度である. 得られた結果を第1表に示した. 琉球石灰岩以外の石灰岩は, 自然間隙率が0.5%以下であり, 琉球石灰岩に比べて非常に小さく差がほとんどみられなかった. 琉球石灰岩については, 琉球2(Rii)が一番大きく3.78%, ついで琉球1(Ri)で1.98%, 琉球3(Riii)の1.51%となった.

X線粉末回折法により各サンプルの鉱物組成を調べた. 岩石の粉碎には, めのう乳鉢を用い, X線粉末回折には, 農林水産省国際農林水産業研究センターの理学電機工業株式会社製RAD-Xシステムを用いて分析した. 分析結果から, 葛生(Ku)はドロマイト( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )が主な鉱物となっており, カルサイト( $\text{CaCO}_3$ )も含まれているのが確認できた. その他の石灰岩については, ほとんどがカルサイトのみからなっており, その他の鉱物は確認されなかった(表-1). 化学的性質として, 各岩石サンプルの化学組

成の定量分析を  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_{\text{TOT}}$  ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ の10種についておこなった. なお分析には, 農林水産省国際農林水産業研究センターの理学電機工業株式会社製蛍光X線分析装置システム3270を用いた. 結果は表-2に示した. 葛生(Ku)はドロマイトが主な鉱物であるため, マグネシウム含有量がほかの石灰岩より値が高く, 19.45 wt%であった. また, カルシウム含有量はほかの石灰岩より値が小さくなり, 33.81 wt%となった. 葛生(Ku)以外の石灰岩ではカルシウム含有量が54.15 wt%から55.56 wt%の範囲内であり, サンプル間にほとんど差が見られなかった.

## 2) 実験の手順と結果

ポリ容器に蒸留水を500 ml入れ, その中にタブレットをそれぞれ1つずつ静かに挿入し, 反応させた. そして, 水溶液の電気伝導度( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )の時間変化を測定した. 測定機器は, 横河電機株式会社製電気伝導度計(Model SC82)を用いた.

表 - 2 蛍光X線分析による各試料の化学組成

|      | CaO   | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO <sub>TOT</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | MnO  | SiO <sub>2</sub> | Total |
|------|-------|-------|--------------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|-------|
| Ki   | 55.17 | 0.21  | 0.08                           | 0.08               | 0.03                          | 0.01             | 0.00             | 0.01 | -                | 55.60 |
| Ha   | 55.27 | 0.39  | 0.05                           | 0.00               | 0.04                          | 0.01             | 0.00             | -    | -                | 55.76 |
| Ab   | 55.47 | 0.22  | 0.19                           | 0.10               | 0.00                          | 0.01             | 0.02             | 0.03 | -                | 56.04 |
| Ku   | 33.81 | 19.45 | 0.08                           | 0.03               | 0.03                          | 0.01             | 0.00             | 0.00 | -                | 53.41 |
| Ch   | 55.48 | 0.40  | 0.10                           | 0.03               | 0.00                          | 0.01             | 0.00             | -    | -                | 56.03 |
| Ry   | 54.42 | 0.42  | 0.23                           | 0.07               | 0.82                          | 0.02             | 0.04             | 0.00 | -                | 56.01 |
| Ak   | 55.41 | 0.33  | 0.05                           | 0.01               | 0.00                          | 0.01             | 0.00             | -    | -                | 55.81 |
| Hd   | 55.08 | 0.32  | 0.04                           | 0.02               | 0.00                          | 0.01             | 0.00             | -    | -                | 55.48 |
| Hm   | 55.23 | 0.54  | 0.09                           | 0.00               | 0.06                          | 0.01             | 0.00             | -    | -                | 55.93 |
| Ri   | 55.37 | 0.27  | 0.17                           | 0.05               | 0.04                          | 0.01             | 0.01             | -    | -                | 55.93 |
| Rii  | 54.85 | 0.51  | 0.23                           | 0.07               | 0.06                          | 0.02             | 0.02             | -    | -                | 55.76 |
| Riii | 54.15 | 0.50  | 0.84                           | 0.39               | 0.06                          | 0.04             | 0.06             | 0.00 | 0.82             | 56.86 |
| Oo   | 55.56 | 0.21  | 0.09                           | 0.04               | 0.04                          | 0.01             | 0.00             | -    | -                | 55.95 |
| Mo   | 55.41 | 0.32  | 0.11                           | 0.02               | 0.00                          | 0.01             | 0.01             | -    | -                | 55.87 |
| Yz   | 55.38 | 0.34  | 0.07                           | 0.01               | 0.12                          | 0.01             | 0.00             | -    | -                | 55.92 |
| En   | 54.47 | 0.78  | 0.15                           | 0.03               | 0.23                          | 0.01             | 0.01             | 0.02 | -                | 55.71 |

unit: %

FeO<sub>TOT</sub>=(FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

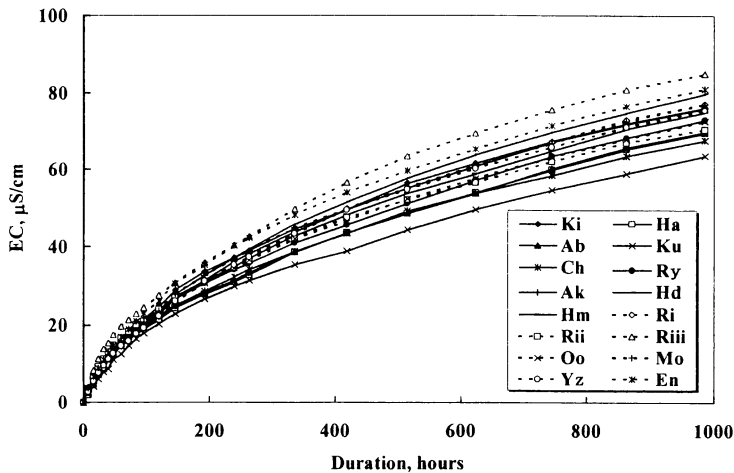


図 - 1 溶解実験における電気伝導度の時間変化

実験時には中フタと外フタを用いて密閉した状態で反応させたが、電気伝導度を計測するときにはフタをあけるようにした。電気伝導度は、タブレットを挿入する直前の時間を0 hとし、0, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 60, 72, 84, 96, 120, 145.62, 192.2, 239, 263.2, 335.2, 418, 514.4, 622.5, 745, 862.8, 985時間後に測定を

おこなった。室温および水温は、実験開始から終了までの間20.0℃から23.4℃とほぼ一定であった。電気伝導度は実験開始時の蒸留水の電気伝導度に若干の差(1.55-2.86 μS/cm)が見られたため、0時間の計測の値を0 μS/cmとなるようにそれぞれ差をとり、計測値からそれぞれの蒸留水の電気伝導度を引いたものをデータ値と

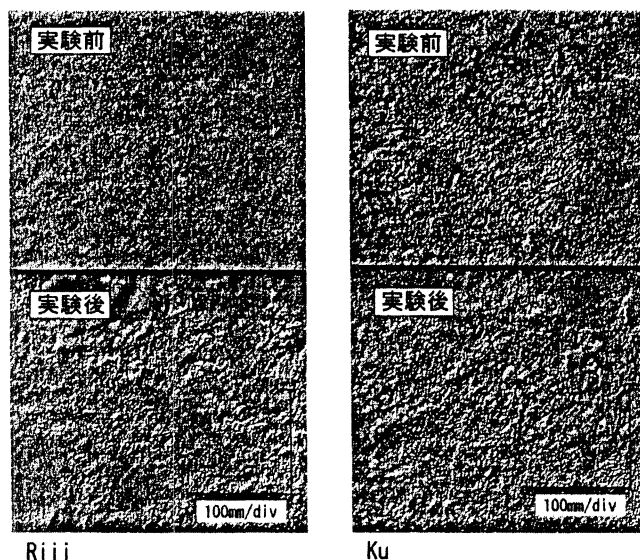


図-2 RiiiとKuにおけるタブレットの表面変化

表-3 実験終了時の陽イオン濃度

|      | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si <sup>4+</sup> | Na <sup>+</sup> |
|------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Ki   | 15.95            | 0.018            | 0.048            | 0.404           |
| Ha   | 14.04            | 0.157            | 0.069            | 0.155           |
| Ab   | 13.92            | 0.203            | 0.061            | 0.304           |
| Ch   | 13.91            | 0.107            | 0.057            | 0.189           |
| Ku   | 11.12            | 1.454            | 0.055            | 0.101           |
| Ry   | 15.12            | 0.268            | 0.079            | 0.156           |
| Ak   | 15.64            | 0.128            | 0.048            | 0.414           |
| Hd   | 16.13            | 0.134            | 0.087            | 0.112           |
| Hm   | 14.56            | 0.191            | 0.065            | 0.067           |
| Ri   | 15.50            | 0.200            | 0.077            | 0.163           |
| Rii  | 13.86            | 0.233            | 0.095            | 0.151           |
| Riii | 16.65            | 0.220            | 0.126            | 0.239           |
| Mo   | 15.58            | 0.106            | 0.086            | 0.164           |
| Oo   | 14.08            | 0.058            | 0.039            | 0.083           |
| Yz   | 14.64            | 0.116            | 0.167            | 0.101           |
| En   | 15.71            | 0.082            | 0.040            | 0.416           |

(ppm)

した。

985時間おこなった溶解実験における電気伝導度の時間変化の結果を図-1に示した。いずれの石灰岩においても、反応時間の100時間程度までの電気伝導度の上昇は急であるが、時間が経過

するに従い電気伝導度の値の増加の割合は徐々に減少してくる。985時間経過した時点で実験を終了したが、その時点でもわずかながら増加は続いていた。実験終了時の電気伝導度の値が最も大きかった琉球3 (Riii) の試料は実験開始直後から他の石灰岩より大きい値をとっていた。実験終了時において最も値が小さかったのは葛生 (Ku) であり、これも実験開始直後から値がほかの石灰岩より小さかった。

### 3) 実験後の水質分析とタブレットの表面変化

実験終了後は水溶液を約200 ml採取し、水質分析をおこなった。分析した成分は陽イオン (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Na<sup>+</sup>)、重碳酸イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) である。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プラズマ発光分光分析装置 (ICAP-757) を用いた。重碳酸イオンについては、pH 4.8アルカリ度として、MR-BCG混合指示薬を用いて硫酸適定法により定量した。また、タブレット表面が溶解実験によってどのように変化するかを調べるために、

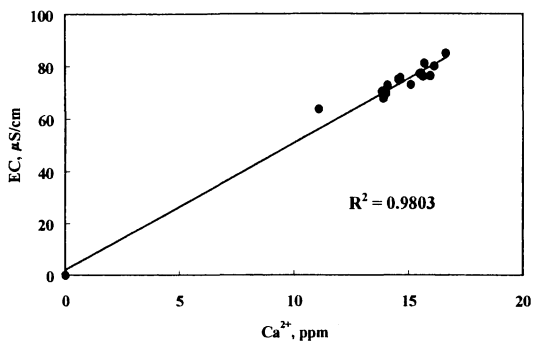


図-3 ECの最終計測値とCa<sup>2+</sup>との関係

マイクروسコープを用いて実験前と実験終了時のタブレットの表面形態を観察し比較した。測定時には、表面の凹凸をより鮮明にするためにレリーフによる撮影をおこなった。観察機器は、株式会社キーエンス製デジタルHDマイクروسコープVH-7000で、レンズはVH-Z450を使用した。

実験終了時における水溶液の陽イオンの水質分析結果を表-3に示した。全体的にカルシウム(Ca<sup>2+</sup>)の濃度が高かった。カルシウムの濃度が一番高かったのは琉球3(Riii)で16.65 ppmであった。また、カルシウムの濃度が一番低かったのは葛生(Ku)で11.12 ppmであった。葛生(Ku)に関しては、マグネシウム(Mg<sup>2+</sup>)の濃度は1.45 ppmとほかの試料(いずれも0.3ppm)よりとび抜けて高かった。重炭酸イオン濃度の結果では、重炭酸濃度は全体的に高く、濃度の高いほうからイングランド(En, 54.87 ppm)、琉球3(Riii, 53.86 ppm)と続いていた。重炭酸イオン濃度の低いものは、葛生(Ku, 39.89 ppm)、秩父(Ch, 41.31 ppm)となっており、大きいものとは10 ppm以上の差があった。

実験前のタブレットの表面は、どの石灰岩においても滑らかであり、特に、琉球石灰岩(Ri, Rii, Riii)は滑らかであった。実験後のタブレットの表面をみると図-2左図のように琉球3

(Riii)については大きな凹凸が見られるようになり、実験の前と後で大きな変化が見られた。

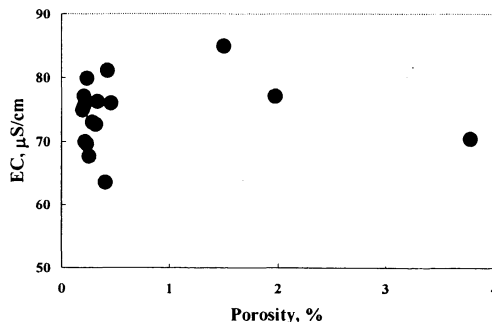


図-4 ECの最終計測値と有効間隙率との関係

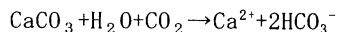
一方、図-2右図の葛生(Ku)のタブレットの表面においては、顕著な表面の変化は見られなかった。

### III 考察

#### 1) 水溶液の水質と電気伝導度との関係

実験終了時の電気伝導度と水溶液中に溶解したカルシウムイオンとの関係を図-3に示した(なお、第3図中には実験に使用した蒸留水の電気伝導度(0 μS/cm)とカルシウムイオン濃度(0.0038 ppm)のデータもプロットしてある)。両者の相関はきわめて高く、決定係数(R<sup>2</sup>)は0.98であった。重炭酸イオンも同様に、相関が高い(R<sup>2</sup>=0.98)という結果であった。

石灰岩の溶解は、



という反応により起こる。よって、電気伝導度とカルシウムイオン、電気伝導度と重炭酸イオンとの相関が高いということは、電気伝導度は炭酸カルシウムの溶解に密接に関係しており、電気伝導度を石灰岩の溶解量を見るための指標とすることができる。

#### 2) 葛生(Ku)とその他のサンプルとの比較

葛生(Ku)以外のサンプルのカルシウム含有

率は54.15 wt%～55.56 wt%の範囲内であり(表-2), 1 wt%程度の差しか見られなかったが, 葛生(Ku)のみカルシウム含有量が33.81 wt%とほかのサンプルより非常に小さい値であった。そのため, 葛生(Ku)の溶解量が小さくなった要因として, 岩石中のカルシウム含有量が少なかったからではないかと考えられる。また, 葛生(Ku)以外のサンプルに含まれる鉱物はカルサイトのみであったが, 葛生(Ku)のみはカルサイトのほかにドロマイトが検出された。従来からドロマイトはカルサイトに比べて酸に強く溶出しにくいということが指摘されている(たとえば, 漆原, 1996)。このことから, 葛生(Ku)の溶解量が小さかった要因は, 石灰岩中に含まれるカルシウム含有率が小さく, さらに, 鉱物ではドロマイトを含んでいたためであろう。

### 3) 水溶液の電気伝導度と有効間隙率との関係

電気伝導度の最終計測値と有効間隙率との関係をそれぞれ図-4に示した。両者の相関は認められなかった。間隙率と水の接触面積の関係は必ずしも一致するとは限らず, 間隙の大きさによって接触面積も変化してくることも考えられる。しかし, 今回の実験において, 琉球石灰岩(Ri, Rii, Riii)の間隙率は他のサンプルより非常に大きく, したがって水との接触面積も大きくなっていることは十分考えられる。しかし, 琉球石灰岩の溶解量がほかの岩石よりとびぬけて大きかったとはいえない結果であった。前門(1988)は, 空隙が大きい石灰岩の場合は水の接触面積が大きくなり, それが溶解速度に関係していることを指摘している。しかし, この研究は野外での実験であるため, 水の流動があったものと思われる。今回の溶解実験では, 水の攪拌をおこなわなかったために地下水流動のない条件を模した実験であった。そのことが今回の結果に影響しているものと思われる。

## IV 結論

本研究において明らかになった点をまとめると以下ようになる。

(1) カルサイトを多く含む石灰岩と, ドロマイトを多く含むドロマイト質石灰岩では, ドロマイトを多く含む石灰岩のほうが溶解量は小さい。また, カルサイトとドロマイトを両方含む石灰岩は, カルサイトのほうが優先的に溶出する。

(2) 攪拌をおこなわない水溶液中では, 間隙率の違いによる水との接触面積の差が影響を及ぼさない。したがって, 石灰岩地域において地下水が流動している場合は, 従来の研究にしたがって間隙率の大きいところが選択的に溶出しているものと推測される。逆に, 地下水が流動しない場合は, 今回の実験結果のように間隙が溶解に影響を及ぼすのではなく, カルシウム含有率が高いところから選択的に溶出されることも考えられるだろう。

しかし, 今後に残された課題も多い。さらに詳しい議論をするためには, 実験をおこなうに際して, 蒸留水のみで石灰岩を溶解させるのではなく, pHの異なる水溶液や水溶液中の二酸化炭素濃度を変化させて, 物性の違う石灰岩の溶解量の差異を調べたりすることも必要である。特に, 攪拌したときには, 従来いわれているように間隙率と溶解量との関係があるかどうか確かめる必要があるだろう。

### 参考文献

- 漆原和子(1996): カルスト—その環境と人々のかかわり—。大明堂, 325p.
- 漆原和子・鹿島愛彦・榎本浩之・庫本 正・フランツ ディーター ミオトケ・仲程正・比嘉正弘(1999): 日本における石灰岩溶食率の経年変化とその地域性。地学雑誌, 108, 45-58.
- 上村弘之・新堀雄一・千田 侑(1994): 方解石の溶解速度に及ぼすリン酸イオンの影響。資源地質, 44, 331-337
- 渋谷 健・新堀雄一・土屋範芳・千田 侑

(1992) : 弱酸性における方解石の溶解速度. 資源地質, 42, 241-247.  
前門 晃 (1988) : 土層を用いた石灰岩の溶食に関する野外実験. 地形, 9, p. 61.  
Clayton, K. and Johnson, J. H. (1985) :  
*Karst Processes and Landforms.*

Macmillan Education, London, 63p.  
Jennings, J. N. (1985) : *Karst Geomorphology.* Blackwell, Oxford, 291p.  
Yuan, D (1991) : *Karst of China.* Geological Publishing House, Beijing, 224p.