露頭スケールからナノスケールまでの反応-輸送過程

横 山 正* 西 山 直 毅**+

Reactive Transport Processes from Outcrop Scale to Nano Scale

Tadashi YOKOYAMA* and Naoki NISHIYAMA**+

[Received 18 November, 2016; Accepted 14 February, 2017]

Abstract

Water-rock interactions proceed as a result of reaction and transport occurring at an outcrop scale and in pores at a millimeter to nanometer scale. To quantitatively evaluate these processes, various parameters including porosity, dissolution rate, fluid flow rate, effective diffusion coefficient, and surface area are required. Focusing on rock weathering, some examples are presented of how these parameters are determined, and a brief review is provided of the nature of the parameters. Hydraulic conductivities, a measure of fluid flow rate, ranging from $< 10^{-13}$ to 1 m s^{-1} , largely depend on pore radius or fracture opening size and porosity. Effective diffusion coefficients, ranging from $\sim 10^{-15}$ to $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, are known to be a power law function of porosity. Dissolution rate constants of silicate minerals, ranging from $\sim 10^{-14}$ to $10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ under ambient conditions, are affected by the connectedness of the SiO_4 tetrahedra. Using those values, some simple examples are presented of calculations of the profiles of concentration and reaction rate at an outcrop scale and at a pore scale, as well as some recent advances in pore scale geochemical processes.

Key words : reactive transport processes, advection, diffusion, dissolution, pore

キーワード : 反応-輸送過程, 移流, 拡散, 溶解, 間隙

I. はじめに

岩石の間隙に水が存在すると、一次鉱物（初生鉱物）の溶解や二次鉱物の沈殿等の化学反応が生じる。また、岩石内部の水の流れ（移流）や、水が静止していても水中で元素が拡散することにより、溶存元素の輸送が起こる。本稿でおもに対象とする地表付近の岩石の風化のみならず、岩石-水相互作用全般を定量的に扱ううえで、反応-輸

送過程の速度やメカニズムを理解することは不可欠である。

露頭スケールからナノスケールまでの岩石の亀裂・間隙の様子や水輸送と反応の概念図を図1に示す。岩石を露頭スケールで見ると、しばしば亀裂により複数のブロックに分かれている（図1a）。また、岩石内部のマトリクス部には、ミリスケールより大きなものからナノスケールのものまで、さまざまなサイズ・形状の間隙が存在する

* 広島大学大学院総合科学研究科

** 物質材料研究機構

+ 現所属：筑波大学生命環境系

* Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8521, Japan

** Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba, 305-0044, Japan

+ Present address: Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, 305-8572, Japan

図 1 さまざまなスケールにおける地質媒体中の水輸送と反応の概念図。(a) 露頭・岩石スケール。(b) 間隙スケール。水中の溶質濃度の違いは濃淡で示している。(c) 空気と鉱物の境界に生成する水膜。水膜の厚さは1～1000 nm 程度。(d) 鉱物表面の変質層と二次鉱物。

Fig. 1 Schematic of the distribution of water in geologic media under various scales. (a) Outcrop-rock scale. (b) Pore scale. Solute concentration difference is expressed by shading in water. (c) Water film formed at the boundary of air and mineral. The thickness of the water film is approximately 1-1000 nm. (d) Secondary products and alteration layer on the surface of the mineral.

(図 1b)。水の流れは、亀裂中・マトリクス部の両方において生じる (図 1a, b)。地表付近では、亀裂や間隙が完全には水で満ちていない不飽和状態になることが多い (Indraratna and Ranjith, 2001)。そのような状態下では、間隙を満たす水のほかに、水膜として間隙壁面を濡らす水も存在する (図 1c) (Nishiyama and Yokoyama, 2013a, b)。さらに、鉱物表面の変質層 (溶脱層) や (図 1d)、鉱物粒間、層状珪酸塩鉱物の層間など、ナノ～サブナノスケールの領域にも水が存在し反応が起こる (Hochella and Banfield, 1995; Hellmann *et al.*, 2012)。これら露頭スケールからナノスケールまでのそれぞれにおける複雑な反応-輸送過程の結果として、全体の風化が進行していく。

岩石内部の反応-輸送現象の定量化において、間隙水中のある場所の溶存元素濃度の時間変化は、移流と拡散による元素の輸送と反応による元素の増減を考慮することにより、次式で表される：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{D_e}{\phi} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{A}{\phi} R \quad (1)$$

c は間隙水中の溶質濃度 (mol m^{-3})、 t は時間 (s)、 x は位置 (m)、 v は間隙中の流速 (m s^{-1}) (岩石の単位面積あたりの流速ではない)、 D_e は有効拡散係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 ϕ は間隙率 ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$)、 A は岩石の単位体積あたりの反応面積 ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)、 R は反応速度 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) である (Lasaga, 1998 に基づく)。一般に R は c の関数となり、次の関係式がよく用いられる (Steefel and van Cappellen, 1990)：

$$R = r_0 (1 - \Omega^{n_1})^{n_2} \quad (2)$$

r_0 は溶解速度定数 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、 n_1 と n_2 は鉱物の溶解実験から求まる係数、 Ω は飽和指数 (0～1 の値で、濃度が平衡濃度に近いほど 1 に近くなる) である。石英の溶解を扱う場合、 c は溶存 Si の濃度であり、 $\Omega = c/c_{\text{eq}}$ (c_{eq} は平衡濃度)、 $n_1 = n_2 = 1$ となる (Schott *et al.*, 2009)。式(1)および式(2)の各パラメータ値は、原位置試験や室内実験、または理論・経験式を用いて見積もられる。このとき、知りたい対象やスケールに応じて、設定すべき値が異なることに注意が必要である。例えば、亀裂中と岩石マトリクス部で

は一般に流速が異なる。したがって、ある岩石マトリクス内部の濃度や溶解速度を知りたいときには、亀裂の流速ではなくマトリクス部の流速が必要になる。一方、亀裂中の濃度を考えたい場合は、マトリクスから外部に流出する溶存元素の量（亀裂面からの元素流出量）を見積もったうえで、亀裂の流速を用いて、流路に沿って濃度がどう変化するかを考えることになる。本稿では、まず、室内実験や理論・経験式で各パラメータ値を求める方法を簡単に紹介する。続いて、各パラメータ値を用いて反応・輸送過程がどう定量的に扱われるかについて、多様な研究があるなかのごく一部であるが、いくつかの例を示す。

II. 各パラメータ値の決定方法

1) 間隙率、反応面積

岩石の間隙（空隙、孔隙）は、外界に開いた間隙と閉じた間隙に分けられ、前者はさらに流体が岩石を貫通して流れる間隙とそのような流れが起らない行き止まりの間隙に分けられる（Yokoyama and Takeuchi, 2009）。式(1)における ϕ は、開放間隙率（外界に開いた間隙の体積分率）であり、全間隙率と同じか、より小さな値となる。全間隙率の一般的な値は、未変質の花崗岩や片麻岩：0.02～1.8%，頁岩・粘板岩・雲母片岩：0.5～7.5%，砂岩：3.5～38%，未固結石灰岩（チョーク）：8～37%，凝灰岩：30～40%とされている（de Marsily, 1986）。開放間隙率は、整形した試料（体積 V_{sample} 、乾燥重量 M_{dry} ）を用いて、真空含浸により間隙をすべて水で満たした後、湿潤重量 M_{wet} を測定し、 $\phi = (M_{\text{wet}} - M_{\text{dry}}) / V_{\text{sample}}$ から求まる（Dullien, 1979; Yokoyama, 2013a）。

反応面積の測定には、BET（Brunauer-Emmett-Teller）法と、鉱物外形の幾何学的近似から算出する方法がよく用いられる。BET 法では、秤量した試料への N_2 や Kr などのガスの吸着量を測定し、比表面積 $A_{\text{sp, BET}}$ ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) を求める。 $A_{\text{sp, BET}}$ に岩石のバルク密度（ $= M_{\text{dry}} / V_{\text{sample}}$ ）を掛ければ、式(1)の A が求まる。一方、幾何学的近似法は、例えば密度 ρ (kg m^{-3}) の鉱物を

半径 a (m) の球と近似すると、 $A_{\text{sp, geo}} = 4\pi a^2 / (4\pi a^3 \rho / 3) = 3/\rho a$ で求まる。鉱物表面は平滑ではないことが多いため、通常 $A_{\text{sp, BET}}$ は $A_{\text{sp, geo}}$ より大きい。さまざまな対象について BET 法と幾何学的近似法で測定した反応面積のまとめ（White and Brantley, 2003）によると、 $A_{\text{sp, BET}} / A_{\text{sp, geo}}$ の値（表面粗さ）は、多くの鉱物で 2～300 程度であるが、風化年数とともに増大する傾向（100 万年経過後は 800 程度）がある。

2) 溶解速度定数

鉱物の溶解速度定数 r_0 の測定によく用いられる流通式の溶解実験装置を図 2a に示す。流入、流出する溶液の濃度をそれぞれ c_{in} (mol m^{-3})、 c_{out} (mol m^{-3})、流速を q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)、全反応面積を A_{tot} (m^2) とすると、 c_{in} と c_{out} が c_{eq} より十分に小さい場合、溶解速度定数 r_0 は次式から得られる：

$$r_0 = \frac{q(c_{\text{out}} - c_{\text{in}})}{A_{\text{tot}}} \quad (3)$$

流通式の実験のほか、密閉型のバッチ式の実験もよく行われる。バッチ式の場合、溶存元素濃度は刻々と変化するため、次第に濃度 $\ll c_{\text{eq}}$ の条件が満たされなくなる点に注意を要する。表 1 にもな造岩鉱物の 25℃、pH 5～6 付近における r_0 を示す。この条件下では、珪酸塩鉱物の r_0 はおおむね $10^{-14} \sim 10^{-9} \text{ mol m}^2 \text{s}^{-1}$ のオーダーである（溶解速度の誤差も考慮）。 r_0 は一般に pH、温度に依存する。また、 SiO_4 四面体同士の結合度が高いほど r_0 が小さい傾向がある（Brantley, 2008）。鉱物の溶解は、二次鉱物の生成を伴うことが多い（図 1d）。例えば長石の場合、次の反応でカオリナイトが生成しうる（Blum and Stillings, 1995）：

二次鉱物とは別に、一次鉱物の表面に非晶質シリカなどからなる変質層が生成することも多い（Hellmann *et al.*, 2012）（図 1d）。このような表

図 2 (a) 鉱物粉末を用いた流通式の溶解実験装置. (b) 岩石コアを用いた流通式の溶解実験・透水試験装置. (c) Fontainebleau 砂岩コア（間隙率 6%）を用いた溶解実験結果. 実験データは Nishiyama and Yokoyama (2013a) による. (d) 透過拡散試験装置. (e) Berea 砂岩を用いた拡散実験で得られた Si 濃度の時間変化. 実験データは Yokoyama (2013b) による（Si の溶解の影響を補正した値）.

Fig. 2 (a) Setup of flow-type dissolution experiment using powdered mineral. (b) Setup of flow-through dissolution experiment using a rock core, which is also available for a permeability test. (c) Results of flow-through dissolution experiment using Fontainebleau sandstone core. Data are from Nishiyama and Yokoyama (2013a). (d) Setup of through-diffusion experiment. (e) Results of through-diffusion experiment using Berea sandstone. Data are from Yokoyama (2013b) (corrected for the effects of Si dissolution).

面状態の変化のため、反応の進行とともに溶解速度が何桁も減少することが、多くの珪酸塩鉱物で知られている（White and Brantley, 2003）。

図 2a のような鉱物単体の溶解速度を求める実験に対して、図 2b の実験装置では、岩石コアに水を流すことで、間隙構造を残した状態での溶解速度が求まる。この場合に得られる溶解速度は、水が間隙中をどのように流れ、全体の表面積のどの程度の割合が反応したかを反映したものになる。図 2c は、ほぼ 100% 石英からなる Fontainebleau 砂岩（フランス）のコアを用いた溶解実験

結果である（Nishiyama and Yokoyama, 2013b）。実験は、間隙をあらかじめ水で飽和させた場合と、乾燥試料に直接水を流した場合の 2 通りで行われた。後者では、間隙に空気が入った不飽和状態になるため（この実験の水飽和率は約 50%）、反応面積が減少し、全体の溶解量が減少すると予想された。しかし、実際には飽和状態と不飽和状態とで溶解量に違いがみられなかった（図 2c）。この原因は後で議論する。

3) 拡散係数

有効拡散係数 D_e の測定には、透過拡散試験

表 1 おもな造岩鉱物の溶解速度 (25℃, pH 5 ~ 6 付近).

Table 1 Dissolution rates of major rock-forming minerals (around 25°C and pH 5-6).

Mineral	Dissolution rate mol m ⁻² s ⁻¹	Reference
Forsterite ^b	3.24×10^{-10}	Pokrovsky and Schott (2000)
Augite ^c	8.95×10^{-12}	Hoch <i>et al.</i> (1996)
Biotite ^d	7.55×10^{-12}	Acker and Bricker (1992)
Albite ^e	3.58×10^{-12}	Chou and Wollast (1985)
K-feldspar ^f	1.52×10^{-12}	Busenberg and Clemency (1976)
Quartz ^g	1.00×10^{-13}	Bennett (1991)
Calcite ^h	2.69×10^{-6}	Busenberg and Plummer (1986)

Experimental temperature was 25°C for all the minerals except for biotite (22°C). Surface area was determined by BET method for all the minerals.

^a Release rate of Si for all the minerals except for calcite.

^b (Mg_{1.8}Fe_{0.18})SiO₄; initial pH 5.7.

^c Mg_{0.87}Ca_{0.85}Fe_{0.19}Na_{0.09}Al_{0.03}Si₂O₆; initial pH 5.8.

^d Ca_{0.008}Na_{0.14}K_{1.83}(Mg_{3.17}Fe^{II}_{2.19}Fe^{III}_{0.05}Al_{0.38})(Si₆Al₂O₂₀(OH)₄); initial pH 5.5, final pH 6.3.

^e K_{0.01}Na_{0.98}Ca_{0.02}Al_{1.01}Si_{2.98}O₈; final pH 5.73.

^f KAlSi₃O₈ (Microcline); initial pH 5.

^g SiO₂; initial pH 5.7.

^h CaCO₃; pH 6.00, PCO₂ 0.0000.

(図 2d) がよく行われる (Skagius and Neretnieks, 1986; 喜多ほか, 1989; Yokoyama, 2013b)。この試験では、2つの水槽の間に板状の岩石をはさみ、片方の水槽には高濃度の測定元素を含む溶液を、もう片方には低濃度の溶液を入れる。時間の経過とともに、間隙水中を元素が拡散し低濃度側の濃度が増加する。図 2e は、Berea 砂岩 (アメリカ) を用いた拡散試験結果である (Yokoyama, 2013b) (同時に Si, K⁺, Cl⁻ の拡散係数を測定しているが、Si のデータのみ示す)。拡散源の濃度を c_1 、岩石の断面積を s 、岩石の厚さを l 、低濃度側溶液の体積を V_2 とすると、“濃度増加の傾き” $= D_e s c_1 / V_2 l$ の関係から D_e が求まる (Skagius and Neretnieks, 1986)。図 2e の例では、 $c_1 = 1.68 \text{ mmol L}^{-1}$, $s = 10.29 \text{ cm}^2$, $l =$

0.50 cm , $V_2 = 0.10 \text{ L}$ より、 $D_e = 3.83 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となる。なお、反応-輸送過程において、流速の不均質さなどによる機械的分散が生じる場合は、“拡散係数 = 分散係数 (分散長 × 流速) + 分子拡散係数” の形になる (Lasaga, 1998)。透過拡散試験は流速ゼロの状態での測定するため、得られる D_e には分散の影響は含まれない。

D_e の予測には、次の Archie 則 (経験式) がよく用いられる：

$$D_e = D_0 \phi^m \quad (5)$$

m の値の範囲は 1.3 ~ 4 で、多くの場合 1.5 ~ 2.5 である (Archie, 1942; Sahimi, 1995; Grathwohl, 1998)。 D_e の値の範囲は少なくとも $10^{-15} \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーに及ぶ (Nakashima, 1995)。 D_e とバルク水中の元素の拡散係数 D_0 の間には、 $D_e = \phi D_0 / \tau^2$ (τ は間隙の屈曲度) の関係がある。 D_0 の値は、多くの元素について、 $(0.5 \sim 21) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、イオンの価数が大きいほど小さくなる傾向がある (Li and Gregory, 1974)。

4) 流速

4-1) 岩石マトリクススケール

地質媒体中の水の流れやすさは、透水係数 K で表される。表 2 にいくつかの岩石や砕屑物の K を示す (de Marsily, 1986)。 K の範囲は $< 10^{-13} \sim 1 \text{ m s}^{-1}$ に及ぶ。実験的に K を測定する手法として、比較的 K が大きい場合には定水位法、 K が小さい場合には変水位法、 K が非常に小さい ($K \leq 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ でも測定可) 場合にはトランジェントパルス法などがある (張・竹田, 2004)。前述した岩石コアの溶解実験装置 (図 2b) は、定水位法の透水試験装置としても使用できる。図 2b の定水位部の容器に常に水があふれるように注水することで、試料に水圧 (水頭差 ΔH) がかかる。マトリクス部の透水係数を K_{mtx} (m s^{-1}) (添字 mtx は後述する亀裂の透水係数と区別するため)、岩石の厚さを L_{mtx} 、断面積を S_{mtx} とすると、岩石を通過した単位時間あたりの全流量 Q ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$) を測定すれば、次のダルシー (Darcy) 則から K_{mtx} が求まる：

表 2 地質媒体の透水係数の範囲 (de Marsily, 1986 の表から抜粋).

Table 2 Hydraulic conductivities of geologic media (Selected from tables in de Marsily, 1986).

Medium	Hydraulic conductivity (m s^{-1})
Coarse gravels ^a	$10^{-2} - 10^{-1}$
Sands and gravels ^a	$10^{-5} - 10^{-2}$
Clay, shale, glacial till ^a	$10^{-13} - 10^{-9}$
Sandstone ^b	$10^{-10} - 10^{-4}$
Weathered chalk ^b	$10^{-5} - 10^{-3}$
Limestone ^b	$10^{-9} - 10^{-5}$
Granite, gneiss, compact basalt ^b	$10^{-13} - 10^{-9}$

^a unconsolidated detrital rocks with interstices.

^b hard rocks.

$$\frac{Q}{S_{\text{mtx}}} = K_{\text{mtx}} \frac{\Delta H}{L_{\text{mtx}}} \quad (6)$$

間隙中の流速 v_{mtx} (m s^{-1}) は, Q を間隙の断面積で割れば求まる:

$$v_{\text{mtx}} = \frac{Q}{S_{\text{mtx}}\phi} = \frac{K_{\text{mtx}}}{\phi} \frac{\Delta H}{L_{\text{mtx}}} \quad (7)$$

K_{mtx} と同様に媒体中の浸透しやすさの尺度として浸透率 k (m^2) があり, $K_{\text{mtx}} = (\rho_w g / \mu) k$ で換算できる (ρ_w : 水の密度 (25°C では 997 kg m^{-3}), g : 重力加速度 (9.8 m s^{-2}), μ : 水の粘度 (25°C では $8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$ ($\text{m}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$)).

K_{mtx} や k の予測式として, 間隙率や粒径, 間隙径などを用いたさまざまな式が提案されている。よく知られているものとして, 例えば, Hazen (1893) による式は次の形である:

$$K_{\text{mtx}} = \varepsilon d_e^2 (0.7 + 0.03T) \quad (8)$$

K_{mtx} の単位は cm s^{-1} , d_e は 10% 有効粒径 (cm) (10% の粒子が直径 d_e より小さい), T は温度 ($^\circ\text{C}$), ε は定数 ($\varepsilon = 116$) である。 ε については, さまざまな値 ($\varepsilon = 1 \sim 1000$) の報告がある (Carrier, 2003)。また, Carman (1956) による式 (Kozeny-Carman 式) は次の形である:

$$K_{\text{mtx}} = \frac{\rho_w g}{5\mu S_0^2} \left[\frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \right] \quad (9)$$

S_0 は鉱物粒子の単位体積あたりの表面積で, 粒子が半径 a の球の場合 $S_0 = 3/a$ である。一般に, k は間隙率 ϕ と間隙半径 r_{pore} に依存し, 特に r_{pore} の影響が大きいことが知られており, $k = \varepsilon \phi r_{\text{pore}}^2$ (ε : 定数, r_{pore} : 間隙半径) の形もよく用いられる (Walsh and Brace, 1984; Guéguen and Palciauskas, 1994)。Yokoyama and Takeuchi (2009) は, 火山噴出物では $\varepsilon = 0.00078$ と見積もっている (ϕ が全間隙の場合)。これらの式は基本的に飽和状態を対象としているが, 不飽和状態の K_{mtx} は飽和状態の値よりも一桁以上小さくなりうる (Nishiyama *et al.*, 2012)。水飽和率の変化に伴う K_{mtx} の変化の予測式として, Mualem-van Genuchten モデル (Mualem, 1976; van Genuchten, 1980) がよく用いられる。このほかの飽和状態, 不飽和状態の K_{mtx} の予測式に関しては, 例えば日本地下水学会 (2010) にまとめられている。

4-2) 露頭スケール

露頭スケールでは, 亀裂中の流れの寄与が多いことが多い。亀裂中の流速を扱う場合も, マトリクス部と同様に透水係数を用いる。ここでは, 単純なケースとして, 鉛直方向の平板亀裂中の流れを考える (図 3a)。亀裂の幅を w_{fra} (m), 亀裂の長さを L (m), 水頭差を ΔH (m), 岩石の全体の幅を w_{rock} (m), 岩石の奥行きを d_{rock} (m), “亀裂 + 岩石” の断面積を S ($= (w_{\text{rock}} + w_{\text{fra}}) d_{\text{rock}}$) (m^2), 亀裂の透水係数を K_{fra} (m s^{-1}) とすると, 亀裂中の流量 Q_{fra} ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$) は次のダルシー則で表される:

$$\frac{Q_{\text{fra}}}{S} = K_{\text{fra}} \frac{\Delta H}{L} \quad (10)$$

また, K_{fra} について次の理論式が知られている (Phillips, 1991; Bear, 1993):

$$K_{\text{fra}} = \frac{\phi_{\text{fra}} w_{\text{fra}}^2}{12} \frac{\rho g}{\mu} \quad (11)$$

図 3 (a) 露頭・岩石スケールにおける亀裂・マトリクス内部の水の流れの概念図。(b), (c) 反応-輸送方程式を用いた濃度プロファイルの計算結果 (b) マトリクス内部, (c) 亀裂内部。Case 1 と 2 の違いについては, 本文参照。

Fig. 3 (a) Schematic of water flow in fracture and rock matrix at outcrop to rock scales. Concentration profiles calculated using reaction-transport equation for (b) rock matrix and (c) inside the fracture. See text for differences between cases 1 and 2.

ϕ_{fra} は亀裂の間隙率 ($= w_{\text{fra}}/(w_{\text{rock}} + w_{\text{fra}})$) である。複数の亀裂 (幅 w_{fra}) がランダムな方向に分布している場合は、式(11)の右辺に 2/3 を掛けた値が全体の K_{fra} になる (Dagan, 1989)。亀裂中の流速 v_{fra} (m s^{-1}) は、亀裂の面積が $S\phi_{\text{fra}}$ であることから、

$$v_{\text{fra}} = \frac{Q}{S\phi_{\text{fra}}} = \frac{K_{\text{fra}}}{\phi_{\text{fra}}} \frac{\Delta H}{L} = \frac{\rho g w_{\text{fra}}^2}{12\mu} \frac{\Delta H}{L} \quad (12)$$

となる。岩石上面の水の厚さを無視し ($\Delta H = L$)、動水勾配 ($\Delta H/L = 1$) で鉛直下向きに流れるとすると、 $w_{\text{fra}} = 0.1$, 1 mm における v_{fra} は 0.0091, 0.91 m s^{-1} となる。式(11)では亀裂面の粗さは考慮していないが、粗さは K_{fra} に影響する (Indraratna and Ranjith, 2001)。また、動水勾配は、地形や地表からの深さに依存する。例えば、北海道・幌延においては、深度の増大とともに動水勾配が下がり、地下 300 m 以深では 0.01 程度になることが報告されている (核燃料サイクル開発機構, 2005)。数 m ~ 数百 m スケールのさまざまな場所における透水係数や流速の測定データ (Gelhar *et al.*, 1992) によると、流速の範囲は全体では 0.0003 ~ 200 m d^{-1} で、0.1 ~ 数十 m d^{-1} 程度となる例が多くみられる。

III. 岩石内部の反応-輸送過程の解析例

1) 露頭・間隙スケール

反応-輸送過程を定量的に解析するには、式(1)と(2)を用いて、ある場所・時間における溶質濃度や反応速度を計算するのが基本となる。地表面から地下に向かう z 軸を考え、式(1)と(2)を $\Omega = c/c_{\text{eq}}$, $n_1 = n_2 = 1$, $c(z=0, t) = c_0$ の条件で解くと、十分な時間経過後 (定常状態) の各位置の濃度 $c_{\text{st}}(z)$ として次式を得る (Lasaga, 1998) :

$$c_{\text{st}}(z) = (c_0 - c_{\text{eq}}) \exp \left(-z \sqrt{\frac{\phi^2 v^2}{4D_e^2} + \frac{A r_0}{D_e c_{\text{eq}}}} + \frac{\phi v z}{2D_e} \right) + c_{\text{eq}} \quad (13)$$

式(13)と(2)より、各位置の溶解速度が求まる :

$$R = r_0 \left(1 - \frac{c_{\text{st}}(z)}{c_{\text{eq}}} \right) \quad (14)$$

式(13)と(14)による計算例として、鉛直方向の亀裂で分割された岩石 (図 3a) を考える。亀裂中・マトリクス部ともに飽和流が生じ、動水勾配 = 1 とする。岩石は石英のみで構成され、 $w_{\text{rock}} = 100$ cm, $\phi = 0.10$, $A = 238500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (Nishiyama and Yokoyama, 2013b) の Fontainebleau 砂岩と同様に比表面積を $0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ とし、石英の密度 2.65 g cm^{-3} から算出) とする。風化速度に影響する諸因子のうち、もっとも影響が大きいのは“流速”との指摘があり (Maher, 2010), $K_{\text{mtx}} = 1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ の各場合を考える。 $D_e = 1.17 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ は、式(5)で $m = 2$, $D_0 = 1.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Rebreanu *et al.*, 2008) として求まる。石英の溶解を扱うため、 $r_0 = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (表 1), $c_{\text{eq}} = 99 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) と minteq.dat データベースを用いて算出した pH 6, 25°C における値) とし、地表の濃度 = 0 とする。図 3b にマトリクス部の濃度分布の計算結果を示す。 K_{mtx} が小さいほど、元素が洗い流されにくいため上部まで濃度が高くなり、 Ω の効果で全体の溶解が遅くなる。 $K_{\text{mtx}} = 1 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ の場合、表面から深さ 3 cm でもほぼ平衡濃度 ($0.98c_{\text{eq}}$) である。ただし、 K_{mtx} を $1 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ より小さくしても、濃度分布はほとんど変化しない。これは、 K_{mtx} が小さいと移流より拡散の効果が大きくなるためである。

亀裂部分については、亀裂面の溶解とマトリクス部からの拡散による水平方向の元素流出を考慮すると、深さ z における濃度は次式で算出できる (Yokoyama, 2013a を一部改変) :

$$c_{z, \text{fra}} = (2r_0 z d_{\text{rock}} \lambda t_z + 2z d_{\text{rock}} t_z D_e (\Delta c / \Delta x)_{x=0}) / \frac{w_{\text{fra}} d_{\text{rock}} z}{2r_0 \lambda t_z / w_{\text{fra}} + 2t_z D_e (\Delta c / \Delta x)_{x=0} / w_{\text{fra}}} \quad (15)$$

t_z は水が深さ z まで流れるのに要する時間 ($t_z = z\phi_{\text{fra}}/K_{\text{fra}}$), d_{rock} は亀裂の奥行き, λ は壁面粗さである。 $\Delta c / \Delta x$ は亀裂近傍のマトリクス中の水平方

向の濃度勾配である (式(13)で $(dc_{st}(z)/dz)_{z=0, v=0}$ から得た上向きの濃度勾配が亀裂近傍のそれと同じと仮定):

$$(\Delta c/\Delta x)_{x=0} = (c_{eq} - c_0) \sqrt{\frac{Ar_0}{D_e c_{eq}}} \quad (16)$$

式(15)と(16)を用いて, $w_{fra} = 0.1 \text{ mm}$ ($K_{fra} = 9.1 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$), $\lambda = 100$ として得た結果が図 3c の case 1 である。マトリクス部と亀裂とで透水係数が同程度の場合を比べると (図 3b の $K_{mtx} = 1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ の場合と図 3c を比較), 亀裂中の濃度増加は小さい。これは, 亀裂中の流速 ($9.1 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$) がマトリクス部の流速 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$) より大きいためである (式(7), (12)参照)。鉛直方向の亀裂に加えて, 例えば図 3a の点線 A の位置に横方向の亀裂があり, さらに $K_{mtx} = 1 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ の場合に, 時間 t_z の間にマトリクス下部から横方向の亀裂に流入する元素 ($c_{eq} w_{rock} d_{rock} K_{mtx} t_z$) (mol) がすべて鉛直方向の亀裂に流入すると仮定すると, 亀裂合流部で濃度が上がり ($c_{eq} w_{rock} K_{mtx} / (w_{fra} + w_{rock}) K_{fra}$ (mol m^{-3}) の増加), 図 3c の case 2 の濃度変化が起きる。この濃度増加は亀裂幅に大きく依存し, w_{fra} が case 2 の半分 (0.05 mm) の場合, 1 回の合流で濃度が c_{eq} に近づく (図 3c の case 3)。

Yokoyama (2013a) では, 図 3 と類似のモデルを流紋岩の風化のケースに適用し, r_0 が時間とともに低下する効果を考慮した計算を行った。得られた岩石ブロック全体 (例えば, 図 3a の $z = 0$ から点線 A の位置まで) の平均溶解速度を, 天然試料の分析から求めた溶解速度と比較することで, 風化開始直後の計算値は天然の値より約 10 倍大きい, 数十年～百年程度経過後の計算値は天然の値と一致することを示している。

式(13)～(16)による計算は, Excel などの表計算ソフトを用いて容易に行うことができる。ただし, これらの解析解のみでは, 溶液の熱力学計算と組み合わせるいつどの場所でのどの鉱物が溶解しどのような二次鉱物が生成するかを考えることや, 間隙率や反応面積が時間とともにどう変化するかを見積もることなどは困難である。このような複

雑な計算は, 例えば, PHREEQC, Crunchflow (Steeffel, 2009), TOUGHREACT (Xu and Pruess, 2001) などの地球化学計算ソフトを用いて行う方法がある。露頭・間隙スケールの現象への応用例としては, 土壌発達のシミュレーション (Maher *et al.*, 2009) や, 玄武岩の風化殻生成過程の考察 (Navarre-Sitchler *et al.*, 2011) などがある。また, より大きな数十 m から数 km スケールの現象については, 例えば, CO_2 の地下注入に伴う広域の岩石-水反応の進行の追跡 (Xu *et al.*, 2010; Aradóttir *et al.*, 2012) などがある。これらの計算は, 未来の現象の予測にも応用できるが, 観測結果を合理的に説明するにはどのような過程をたどったと考えられるかを調べる手段として用いられることも多い。

2) ミクロ・ナノスケール

風化に関連するミクロ・ナノスケールの反応-輸送現象の例として, まず, 鉱物表面に存在する薄い水膜の役割をみてる。図 4a は水膜中の反応-輸送モデルの概念図である (Nishiyama and Yokoyama, 2013b を改訂)。間隙中に空気が, 鉱物-空気境界に水膜があり, 間隙の両脇は水が流れる。次式は水膜中の質量収支を表す:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{r_0}{h} \left(1 - \frac{c}{c_{eq}} \right) \quad (17)$$

h は水膜の厚さである。鉱物表面の粗さを a , 空気部分の長さを L_{air} とすると, 水膜の長さは aL_{air} になる。水膜の両端の濃度を c_0 として, 式(17)を定常状態 ($\partial c/\partial t = 0$) について解くと次式を得る:

$$c(x) = \frac{c_{eq} - c_0}{e^{\beta a L_{air}} - e^{-\beta a L_{air}}} \times [(e^{-\beta a L_{air}} - 1)e^{\beta x} - (e^{\beta a L_{air}} - 1)e^{-\beta x}] + c_{eq} \quad (18)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{r_0}{c_{eq} D_0 h}} \quad (19)$$

Fontainebleau 砂岩 (図 2c の溶解実験で使用) について, 計算例を示す。不飽和間隙中の空気は鉱物粒子 1～2 個分のサイズのものが多く

図 4 (a) 不飽和間隙中の水膜を介した反応-輸送モデル (マイクロ・ナノスケール) の概念図. (b), (c) 水膜中の濃度と溶解速度の計算結果. (a) Fontainebleau 砂岩の場合, (c) Berea 砂岩の場合.

Fig. 4 (a) Schematic of reactive transport model for considering the role of water film (micrometer-nanometer scale). Calculation results of concentration and dissolution rate in water film for (b) Fontainebleau sandstone and (c) Berea sandstone.

(Kumar *et al.*, 2010), $L_{air} = 0.45 \text{ mm}$ (主粒径 $\times 1.5$) とする。 $h = 7 \sim 18 \text{ nm}$ は、間隙直径 ($7 \sim 43 \mu\text{m}$) から推定できる (Nishiyama and Yokoyama, 2013a)。 $\alpha = 11$ は、幾何学的表面積と BET 比表面積 ($0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) から求まる。その他の値は図 3b の計算と同じとして、式(18)で得た濃度と溶解速度が図 4b である。水膜中の相対濃度は全体に 1 ($c = c_{eq}$) よりかなり低く、溶出した元素が水膜中を拡散することでよく洗い流され、平均溶解速度は r_0 に近い ($0.89r_0$) ことがわかる。間隙を水で満たして計算する場合、平均溶解速度はより r_0 に近い。不飽和でも一部の間隙は水で満ちていることを考えると (図 1b), 飽和・不飽和の全岩溶解速度の違いは数%と見積もられ、実際に両状態ではほぼ同じ溶解速度を得た

図 2c の実験結果を裏づけている。ただし、飽和・不飽和の溶解速度はどんな岩石でも同じ、というわけではなさそうである。図 4b の結果を得るには、 r_0 や α が小さい必要があるが、大半の珪酸塩鉱物は r_0 が石英より大きく (表 1), α もより大きいことが少なくない。例えば、Berea 砂岩の場合、主粒径 (0.2 mm) と BET 比表面積 ($0.90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) から $\alpha = 80$ を、間隙直径 ($40 \mu\text{m}$) から $h = 18 \text{ nm}$ を得る。その他の値は図 4b と同じとして計算した結果が図 4c である。 α が大きい影響で水膜中の濃度が上がり、平均溶解速度 ($0.39r_0$) は図 4b よりかなり小さい。このように、表面粗さや溶解速度などの違いで水膜を介した反応速度は変化しうるが、実際にどう変化するかはよくわかっていない。

間隙中の反応-輸送過程は、ほかにもさまざまな間隙構造や鉱物組み合わせに対して多様な観点から研究が行われている。例えば、2つの鉱物粒子の間を水が流れた状態での溶解挙動の数値シミュレーションによると（スケールとしては図1bの円（点線）で囲んだ領域の現象に相当）、流速と反応速度の条件によっては、粒子の上流側は濃度が低い溶液と接触するためよく溶けるが、粒子の下流側は濃度が高くなるため溶けにくく、結果的に上流側が選択的に消失して粒子の形状が変化していく（Li *et al.*, 2010）。また、多数の方解石粒子の間を水が流れる様子为数値シミュレーションから（スケールとしては図1b全体程度の現象に相当）、粒子間の流れが不均質であると濃度が高く溶けにくい領域ができるが（図1bの濃度分布を参照）、それによる全体の溶解速度の低下は粒子の分布が不均質なほどより顕著になり、このような不均質が天然にあることが、よくいわれる“天然における鉱物の溶解速度が室内実験で得られる値よりも小さい”ことの要因と指摘されている（Molins *et al.*, 2012）。上記2例は濃度の不均質に着目しているが、そのような濃度の違いがない場合でも、間隙のサイズによって鉱物の溶解度が異なるため（表面エネルギーの寄与の違いの影響）、例えば砂岩中では、大きな間隙中では沈殿が進み間隙が埋まっていくが、直径が10 μm より小さい間隙中では沈殿が起こらないことが指摘されている（Emmanuel *et al.*, 2010）。これらの現象は、間隙の形状やサイズを考慮して、間隙中の反応と輸送を組み合わせた定量的な解析を行うことでみえてくる描像であり、バルク溶液中の鉱物の反応特性の知識だけではわかりにくい天然で実際に起こっている現象の実態が明らかになってきているといえる。間隙中の反応-輸送過程の研究手法としては、上述のような数値シミュレーションのほかに、X線CTを用いた反応-輸送に伴う間隙構造の経時変化の観察（Noiriel, 2015）や、遠心分離を用いた間隙水の段階的抽出による間隙サイズごとの溶液組成の評価（Yokoyama *et al.*, 2011）なども行われている。

そのほか、分子動力学計算、X線散乱や赤外分

光法による鉱物表面の水の構造解析などから、固体表面近傍数 nm の領域では水が構造化したり（ice-like structure）、水の粘度や拡散係数がバルク水中の値とは変化したりする例が報告されている（Asay and Kim, 2005; Kerisit and Liu, 2009; Sakuma and Kawamura, 2009）。岩石内部の間隙のサイズは成因や産地によってさまざまであるが、水銀圧入法で測定されたデータ（高橋ほか, 1998）によると、卓越する間隙半径は、例えば、白浜砂岩で約 4 nm ~ 1 μm 、稲田花崗岩で約 6 nm ~ 1 μm 、田下凝灰岩で約 8 nm ~ 20 μm である（測定下限半径：約 4 nm）。構造化した水の厚さが 1 ~ 2 nm の場合でも、間隙半径が 10 nm 以下のような小さな間隙については、構造化した水の割合は無視できない。さらに、すべての鉱物-水反応は鉱物表面の水を介して進む（Fenter and Sturchio, 2004）ことをあわせて考えると、構造化した水の存在が岩石全体の反応や輸送の速度やメカニズムに少なからず影響を及ぼしている可能性は高い。しかし、具体的にどの程度の影響があるかはまだよくわかっておらず、今後の研究の進展が期待される。

謝 辞

本研究の一部には、科学研究費補助金（課題番号 25400513）を使用した。また、有益なコメントを頂いた匿名の査読者に感謝いたします。

文 献

- Acker, J.G. and Bricker, O.P. (1992): The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 3073-3092.
- Aradóttira, E.S.P., Sonnenthal, E.L., Björnsson, G. and Jónsson, H. (2012): Multidimensional reactive transport modeling of CO₂ mineral sequestration in basalts at the Hellisheidi geothermal field, Iceland. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **9**, 24-40.
- Archie, G.E. (1942): The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, **146**, 54-62.
- Asay, D.B. and Kim, S.H. (2005): Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature. *Journal of Physical Chemistry*

- B., **109**, 16760–16763.
- Bear, J. (1993): Modeling flow and contaminant transport in fractured rocks. in *Flow and Contaminant Transport in Fractured Rock* edited by Bear, J., Tsang, C.F. and de Marsily, G., Academic Press, San Diego, 1–37.
- Bennett, P.C. (1991): Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1781–1797.
- Blum, A.E. and Stillings, L.L. (1995): Feldspar dissolution kinetics. *Reviews in Mineralogy*, **31**, 291–351.
- Brantley, S.L. (2008): Kinetics of mineral dissolution. in *Kinetics of Water-rock Interaction* edited by Brantley, S.L., Kubicki, J.D. and White A.F., Springer, 151–210.
- Busenberg, E. and Clemency, C.V. (1976): The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 41–49.
- Busenberg, E. and Plummer, L.N. (1986): A comparative study of the dissolution and crystal growth kinetics of calcite and aragonite. in *Studies in Diagenesis* edited by Mumpton, F.A., U.S. Geological Survey Bulletin, **1578**, 139–168.
- Carman, P.C. (1956): *Flow of Gases through Porous Media*. Butterworths Scientific publications, London.
- Carrier, W.D. (2003): Goodbye Hazen; Hello, Kozeny-Carman. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **129**, 1054–1056.
- Chow, L. and Wollast, R. (1985): Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science*, **285**, 963–993.
- Dagan, G. (1989): *Flow and Transport in Porous Formations*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- de Marsily, G. (1986): *Quantitative Hydrogeology*. Academic Press.
- Dullien, F.A.L. (1979): *Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press.
- Emmanuel, S., Ague, J.J. and Walderhaug, O. (2010): Interfacial energy effects and the evolution of pore size distributions during quartz precipitation in sandstone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 3539–3552.
- Fenter, P. and Sturchio, N.C. (2004): Mineral-water interfacial structures revealed by synchrotron X-ray scattering. *Progress in Surface Science*, **77**, 171–258.
- Gelhar, L.W., Welty, C. and Rehfeldt, K.R. (1992): A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research*, **28**, 1955–1974.
- Grathwohl, P. (1998): *Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics*. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts.
- Guéguen, Y., and V. Palciauskas (1994): *Introduction to the Physics of Rocks*. Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Hazen, A. (1893): Some physical properties of sands and gravels, with special reference to their use in filtration. *Twenty-fourth Annual Report of the State Board of Health of Massachusetts, Boston*.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J-P., Jean-Michel Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B. and Hervig, R.L. (2012): Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, **294–295**, 203–216.
- Hoch, A.R., Reddy, M.M. and Drever, J.I. (1996): The effect of iron content and dissolved O₂ on dissolution rates of clinopyroxene at pH 5.8 and 25°C: Preliminary results. *Chemical Geology*, **132**, 151–156.
- Hochella, Jr., M.F. and Banfield, J.F. (1995): Chemical weathering of silicates in nature: A microscopic perspective with theoretical considerations. *Reviews in Mineralogy*, **31**, 353–406.
- Indraratna, B. and Ranjith, P. (2001): *Hydromechanical Aspects and Unsaturated Flow in Jointed Rock*. A. A. Balkema, Lisse, Netherlands.
- 核燃料サイクル開発機構 (2005): 高レベル放射性廃棄物の地層処分技術に関する知識基盤の構築—平成17年取りまとめ—分冊2 工学技術の開発. [Japan Nuclear Cycle Development Institute (2005): *H17: Development and Management of the Technical Knowledge Base for the Geological Disposal of HLW, Supporting Report 2: Repository engineering technology*. JNC TN1400 2005-015. (in Japanese)]
- Kerisit, S. and Liu, C. (2009): Molecular simulations of water and ion diffusion in nanosized mineral fractures. *Environmental Science and Technology*, **43**, 777–782.
- 喜多治之・岩井孝幸・中嶋 悟 (1989): 花崗岩および凝灰岩間隙水中のイオンの拡散係数の測定. 応用地質, **30**, 26–32. [Kita, H., Iwai, T. and Nakashima, S. (1989): Diffusion coefficient measurement of an ion in pore water of granite and tuff. *Journal of the Japan Society of Engineering Geology*, **30**, 26–32. (in Japanese with English abstract)]
- Kumar, M., Senden, T., Sheppard, A., Middleton, J. and Knackstedt, M. (2010): Visualizing and quantifying the residual phase distribution in core material. *Petrophysics*, **51**, 323–332.
- Lasaga, A.C. (1998): *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton University Press.
- Li, X., Huang, H. and Meakin, P. (2010): A three-dimensional level set simulation of coupled reactive transport and precipitation/dissolution. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **53**, 2908–2923.
- Li, Y.H. and Gregory, S. (1974): Diffusion of ions in sea water and in deep sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **36**, 35–50.

- Maher, K. (2010): The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth and Planetary Science Letters*, **294**, 101–110.
- Maher, K., Steefel, C.I., White, A.F. and Stonestrom, D.A. (2009): The role of reaction affinity and secondary minerals in regulating chemical weathering rates at the Santa Cruz Soil Chronosequence, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 2804–2831.
- Molins, S., Trebotich, D., Steefel, C.I. and Shen, C. (2012): An investigation of the effect of pore scale flow on average geochemical reaction rates using direct numerical simulation. *Water Resources Research*, **48**, W03527.
- Mualem, Y. (1976): New model for predicting hydraulic conductivity of unsaturated porous-media. *Water Resources Research*, **12**, 513–522.
- Nakashima, S. (1995): Diffusivity of ions in pore water as a quantitative basis for rock deformation rate estimates. *Tectonophysics*, **245**, 185–203.
- Navarre-Sitchler, A., Steefel, C.I., Sak, P.B. and Brantley, S.L. (2011): A reactive-transport model for weathering rind formation on basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**, 7644–7667.
- 日本地下水学会 (2010): 地下水シミュレーション—これだけは知っておきたい基礎理論—. 技報堂出版.
- [Japanese Association of Groundwater Hydrology (2010): *Simulation of Groundwater Flow and Solute Transport*. Gihodo. (in Japanese)]
- Nishiyama, N. and Yokoyama, T. (2013a): Estimation of water film thickness in geological media associated with the occurrence of gas entrapment. *Procedia Earth and Planetary Science*, **7**, 620–623.
- Nishiyama, N. and Yokoyama, T. (2013b): Does the reactive surface area of sandstone depend on water saturation?—The role of reactive-transport in water film. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **122**, 153–169.
- Nishiyama, N., Yokoyama, T. and Takeuchi, S. (2012): Size distributions of pore water and entrapped air during drying-infiltration processes of sandstone characterized by water-expulsion porosimetry. *Water Resources Research*, **48**, W09556.
- Noiriel, C. (2015): Resolving time-dependent evolution of pore-scale structure, permeability and reactivity using X-ray microtomography. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **80**, 247–285.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (2013): *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations* (U. S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6. <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43> [Cited 2016/11/18]).
- Phillips, O.M. (1991): *Flow and Reactions in Permeable Rocks*. Cambridge University Press.
- Pokrovsky, O.S. and Schott J. (2000): Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 3313–3325.
- Rebreanu, L., Vanderborght, J.-P. and Chou, L. (2008): The diffusion coefficient of dissolved silica revisited. *Marine Chemistry*, **112**, 230–233.
- Sahimi, M. (1995): *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Sakuma, H. and Kawamura, K. (2009): Structure and dynamics of water on muscovite mica surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 4100–4110.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S. and Oelkers, E.H. (2009): The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **70**, 207–258.
- Skagius, K. and Neretnieks, I. (1986): Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks. *Water Resources Research*, **22**, 389–398.
- Steefel, C.I. (2009): *CrunchFlow Software for Modeling Multicomponent Reactive Flow and Transport: User's Manual*. Lawrence Livermore National Laboratory.
- Steefel, C.I. and van Cappellen, P. (1990): A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 2657–2677.
- 高橋 学・林 為人・西田 薫・蓑由紀夫 (1998): 水銀圧入式ポロシメーターによる岩石の内部空隙の寸法分布測定. 土と基礎, **47-4**, 30–32. [Takahashi, M., Lin, I., Nishida, K. and Mino, Y. (1998): Measurement of pore size distribution in rocks by mercury intrusion porosimetry. *Soil Mechanics and Foundation Engineering*, **47-4**, 30–32. (in Japanese)]
- van Genuchten, M.T. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 892–898.
- Walsh, J.B. and Brace, W.F. (1984): The effect of pressure on porosity and the transport properties of rock. *Journal of Geophysical Research*, **89**, 9425–9431.
- White, A.F. and Brantley, S.L. (2003): The effect of time on the weathering of silicate minerals: Why do weathering rates differ in the laboratory and field?. *Chemical Geology*, **202**, 479–506.
- Xu, T. and Pruess, K. (2001): Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1. Methodology. *American Journal of Science*, **301**, 16–33.
- Xu, T., Kharaka, Y.K., Doughty, D., Freifeld, B.M. and Daley, T.M. (2010): Reactive transport modeling to study changes in water chemistry induced by CO₂ injection at the Frio-I Brine Pilot. *Chemical*

- Geology*, **271**, 153–164.
- Yokoyama, T. (2013a): Characterization of the reaction and transport properties of porous rhyolite and its application to the quantitative understanding of the chemical weathering rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **118**, 295–311.
- Yokoyama, T. (2013b): Diffusivity of dissolved silica in rock pore water at 25°C as characterized by through-diffusion experiments. *Water Resources Research*, **49**, 8299–8309.
- Yokoyama, T. and Takeuchi, S. (2009): Porosimetry of vesicular volcanic products by a water-expulsion method and the relationship of pore characteristics to permeability. *Journal of Geophysical Research*, **114**, B02201.
- Yokoyama, T., Nakashima, S., Murakami, T., Mercury, L. and Kirino, Y. (2011): Solute distribution in porous rhyolite as evaluated by sequential centrifugation. *Applied Geochemistry*, **26**, 1524–1534.
- 張 銘・竹田幹郎 (2004): 地質媒体における物質移行特性の評価手法について. 地質ニュース, **602**, 25–35. [Zhang, M. and Takeda, M. (2004): On methodologies for determining the mass transport properties of geologic media in the laboratory. *Chishitsu News*, **602**, 25–35. (in Japanese)]