

流体を含む岩石の電気伝導度—表面伝導の寄与—

石戸経士・松島喜雄・当舍利行(地質調査所)

Electrical conductivity of fluid-saturated rocks: contribution of surface conductance

T. Ishido, N. Matsushima and T. Tosha

表面伝導を含む岩石・流体バルクの電気伝導度を、岩石の空隙率、迂回率、空隙の比表面積、温度、ならびに流体の塩分濃度から計算するためのモデルを作成した。このモデルを200°Cまでのインタクトな岩石試料を使った実験データに適用した結果を報告する。

1. モデルの概要

表面伝導は、鉱物—水界面の電気二重層で発生する。以下に、電気二重層中の電位分布(ゼータ電位)、イオン濃度分布の理論式、流体を含んだ岩石についての表面伝導を含んだ電気伝導度、ならびに(同じく電気二重層に起源を持つ)界面動電現象のカップリング係数の理論式を示す。

1. 1表面電位の計算

シリケート鉱物—水界面における鉱物表面電位は、次の(1)式によって見積もる(Ishido and Mizutani, 1981 の(18)式)。この式は水溶液中の水素イオン濃度と表面に吸着した水素イオン濃度との間のLangmuir 吸着等温式の考察から得られている。

$$\Delta pH = \log \frac{0.5 - \Theta}{0.5 + \Theta} - \frac{s\lambda\Theta}{2.3kT} - \frac{e\phi_0}{2.3kT} \quad (1)$$

$$\Theta = \frac{\sqrt{8\epsilon k T n}}{N_s e} \sinh \frac{ze\phi_0}{2kT}$$

ここで、

$\Delta pH = pH - IEP$, IEP: isoelectric point (石英で 2 程度)

ϕ_0 : surface electric potential (V)

ϵ : absolute dielectric permittivity (常温で $80 \times 0.8854185 \times 10^{-11}$ F/m)

k : Boltzmann's constant (1.380×10^{-23} J/K), T : temperature (K), e : electronic charge (1.602×10^{-19} C)

n : concentration of a electrolyte in the bulk of the solution (molecules/m³)

(1 mol/L = $6.025 \times 10^{26} \times 10^3$ molecules/m³)

z : valence of the electrolyte in the solution

1:1 型の濃度が n_1 、2:2 型の濃度が n_2 の時、 $n = n_1 + n_2$ で

$$z = [(n_1 + 4n_2) / (n_1 + n_2)]^{1/2}$$

n_2 が CaCl_2 の時、

$$z = [(n_1 + 3n_2)/(n_1 + n_2)]^{1/2}$$

ionic strength は、

$$I = nz^2 = \frac{1}{2} \sum z_i^2 n_i$$

N_s : total concentration of adsorption centers for H^+ per unit area (centers/ m^2) (1.5 sites/ nm^2 程度)

λ : interaction energy between adsorbed H^+ (10^{-19} J 程度)

s : number of adsorption centers adjacent to each adsorption center (1程度)

1. 2電気二重層の電位・イオン濃度分布

電気二重層の拡散層中の電位分布(第1図参照)は、Poisson-Boltzmann 方程式を解いて

$$\phi(x) = \frac{2kT}{ze} \ln \frac{1 + \Psi \exp(-\kappa x)}{1 - \Psi \exp(-\kappa x)} \quad (2)$$

$$\Psi = \frac{\exp(ze\phi_0/2kT) - 1}{\exp(ze\phi_0/2kT) + 1}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2nz^2e^2}{\epsilon kT}}$$

Stern layer でのイオンの特異吸着が無視できる場合、鉱物表面からの溶液中の電位分布は、上式の ϕ_0 を (1)式の表面電位として求めることができる。第2図は、 $\phi_0 = -200$ mV として、1:1 型電解質の濃度が 10^{-3} mol/L、温度が $100^\circ C$ の場合について、(2)式によって計算した電位分布である。図中には下記の Debye 近似の電位分布も示してある。

$$\phi(x) = \phi_0 \exp(-\kappa x)$$

κ は、Debye length の逆数である。第2図の場合、Debye length (κ^{-1}) は約 10 nm であり、電気二重層の厚さの目安となる。

第2図には、拡散層中の次の(3)式、Boltzmann 分布に従うイオン濃度の分布も示す(負イオンについてはバルク濃度に対する相対値を 100 倍して示す)。

$$\begin{aligned} n_1^+ &= n_1 \exp[-e\phi(x)/kT] \\ n_1^- &= n_1 \exp[e\phi(x)/kT] \\ n_2^+ &= n_2 \exp[-2e\phi(x)/kT] \\ n_2^- &= n_2 \exp[e\phi(x)/kT] \end{aligned} \quad (3)$$

ここで n_1 は 1:1 型の NaCl もしくは KCl のバルク濃度、 n_2 は CaCl_2 のバルク濃度である。

Debye length ~ 10 nm より表面に近い領域で、正、負のイオン濃度ともバルクのそれに比べ顕著に違ってくる。特に、正イオンは 5 nm 以下で数十倍、表面近傍で 500 倍程度までの濃集となっているが、この拡散層中の正イオンの過剰分 (ならびに負イオンの不足分) が鉱物表面の負電荷と釣り合って電気的中性を保っている。なお、正イオン濃度は表面近傍でも 0.5 mol/L 程度であるが、これが 100 mol/L というような値になる場合は、電気二重層の溶液側の記述には Stern layer の導入が必要となる。

1. 3ゼータ電位の計算

(1)式から表面電位、さらに(2)式からスリッピングプレーンでの電位、すなわちゼータ電位を計算できる。実験データ(Ishido and Mizutani,1981)との比較から、スリッピングプレーンの位置は 45°C で $\lambda_s=2$ nm とし、次の温度依存性を仮定する。

$$X_x (\text{meters}) = C_x \times \mu_L (\text{pascal} - \text{sec}) \quad (4)$$

ここで $C_x=3.4 \times 10^{-6}$ 。

第2図から明らかなように、Debye 近似の電位は表面近くでの変化が緩やかである。したがって、この近似を使うとスリッピングプレーンでの電位、すなわちゼータ電位 (の絶対値) を過大評価することになる。第3図は Revil et al. (1999)による。(2)式のかわりに Debye 近似を使って計算し、IM(Ishido and Mizutani, 1981)モデルによるゼータ電位予測はデータと合わないとしているが、これは誤りで(2)式を使えば第3図のデータもほぼ再現できる。

1. 4表面伝導の定式化

拡散層中のイオン濃度の余剰(不足)を積算した相対値は次(5)式によって見積もる。

$$\begin{aligned} \Delta N_{1,1} &= \int_0^{\kappa^{-1}} [(n_1^+ + n_1^-) - 2n_1] dx / 2n_1 \\ \Delta N_{2,2} &= \int_0^{\kappa^{-1}} [(n_2^+ + n_2^-) - 2n_2] dx / 2n_2 \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、拡散層中の濃度分布 n^+ , n^- は(3)式から求める。表面伝導度 (単位は S) は(5)式で与えられる余剰係数を溶液 (液体) バルクの伝導度 (S/m) に掛けて計算する。

$$\begin{aligned} \sigma_{s,1,1} &= \Delta N_{1,1} \sigma_{L,1,1} \\ \sigma_{s,2,2} &= \Delta N_{2,2} \sigma_{L,2,2} \\ \sigma_s &= \sigma_{s,1,1} (\text{NaCl}) + \sigma_{s,1,1} (\text{KCl}) + \sigma_{s,2,2} (\text{CaCl}_2) \end{aligned} \quad (6)$$

Revil et al. (1999)流に拡散層をスリッピングプレーン $\lambda_s=2$ nm より溶液側とすると、第2図から明らかなように鉱物表面近傍の正イオン濃集をカウントしないことになり、拡散層の表面伝導への寄与はかなり小さいことになる。Revil et al. (1999)は、表面近傍のイオン濃集域を Stern layer として扱い、その寄与が大きいとしている。ただし、すでに述べたように 0.5 mol/L 程度の濃集では Stern layer を導入する必要性は低い。

1. 5混合則と現象論係数

界面動電現象に関する岩石・流体バルクの現象論係数(L_{ev} , L_{ee} , L_{vv})を定式化するために、混合則としてキャピラリーモデルを採用すると、

$$\begin{aligned} L_{ev} &= -\eta t^{-2} G R_{ev} \varepsilon \zeta / \mu_L \\ L_{ee} &= \eta t^{-2} (\sigma_F + R_S m^{-1} \sigma_S) + \sigma_R \\ L_{vv} &= k / \mu = (\eta t^{-2} m^2 / 3k_0) / \mu \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 η : porosity, t : tortuosity, ε : absolute dielectric permittivity of liquid phase, ζ : zeta-potential, μ_L : dynamic viscosity of liquid phase, μ : dynamic viscosity of liquid/vapor mixture, m : hydraulic radius, k : permeability ($k_p=2\sim 3$)。 $0 \leq G \leq 1$ は $m < \kappa^{-1}$ で $G < 1$ となる補正係数、 R_{ev} , R_S (いずれも $0 \leq R \leq 1$) は気液二相流体について液相飽和度の関数として与える補正係数である。

EKP ポストプロセッサ (Ishido and Pritchett, 1999) の中では、電気伝導度 L_{ee} については、キャピラリーモデル以外にも、直列、並列、Budiansky、Archie 等のモデルを使うことができる。また空隙流体が気液二相流体の場合、空隙流体バルクの電気伝導度は Budiansky または次の Power law によって見積もる。

$$\sigma_F = \sigma_L F + \sigma_V (1 - F)$$

$$F = [S_L / (S_L + S_V)]^{\text{Exponent}}$$

液単相の場合、(乾燥岩石粒子の伝導度を無視して) 流動電位係数 C は、次式で与えられる。

$$C = -\frac{L_{ev}}{L_{ee}} = \frac{\varepsilon \zeta}{\mu_L (\sigma_L + m^{-1} \sigma_S)} \quad (8)$$

ここで、 ε , μ_L , σ_L は物性表から与え (σ_L については NaCl, KCl, CaCl₂ のデータが利用可能)、 ζ , σ_S は (1) - (6) 式に基づいて与える。

2. 高温下の流動電位実験

第4図に示すのは、温度を室温から 200°C まで変えて行った流動電位測定の結果である (松島他、2000)。試料はインタクた稲田花崗岩で、水溶液中の KCl 濃度は 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} mol/L の3通りである。第4図には、流動電位係数の理論カーブ (上の表面伝導の寄与を含んだ (8) 式による) を示しているが、 $m^{-1} = \eta^{-1} S = 3 \times 10^8$ (S は空隙の比表面積) とすることで実験データとマッチさせている。

第5図は岩石・流体バルクの電気伝導度について実験値と計算値を示している。計算値のうち表面伝導の寄与を含んだ場合については (7) 式を使うが、 m^{-1} は第4図のマッチングで決めた値を用い、 $\eta t^{-2} = 1.7 \times 10^{-3}$ としている (σ_R はゼロと仮定)。塩分濃度の低い場合、とくに 10^{-3} mol/L のケースでは表面伝導の寄与が卓越しており、インタクた稲田花崗岩の電気伝導度 (ならびに流動電位係数) は表面伝導を考慮することではじめて理論的にも説明しうる。空隙の比表面積が大きい場合、塩分濃度が桁で変わっ

でもバルクの電気伝導度は大きく変化しない。また、温度依存性が大きくなり 10^{-3} mol/L であっても 200°C で 0.01 S/m 程度の伝導度をもつ。

実験データとのマッチングによって $m = 3$ nm となったが、これは塩分濃度が 10^{-3} mol/L の場合、電気二重層の厚さ 10 nm より小さくなる。この場合、(7)式の G ファクターは 1 より小さくなるので、その効果も考え合わせると m は 6 nm 程度と考えられる。この場合、 $\eta l^2 = 3.4 \times 10^{-3}$ となって(7)式から計算される浸透率は 20 nano-darcy ($= 20 \times 10^{-21}$ m²)程度となる。浸透率の実測値については現在、解析中であるが、稲田花崗岩については、これまでに有効封圧 10 MPa 以下で数百 nano-darcy 程度と報告されている(高橋他、1990; 吉田真吾、私信、2000)。これに比べ、上に推定した値は小さめであるが、この違いは、空隙サイズの分布の中で表面伝導に大きく寄与するものが平均より小さめのものであり、浸透率に寄与するのが平均より大きめのものであることから説明できると考えられる。

文献:

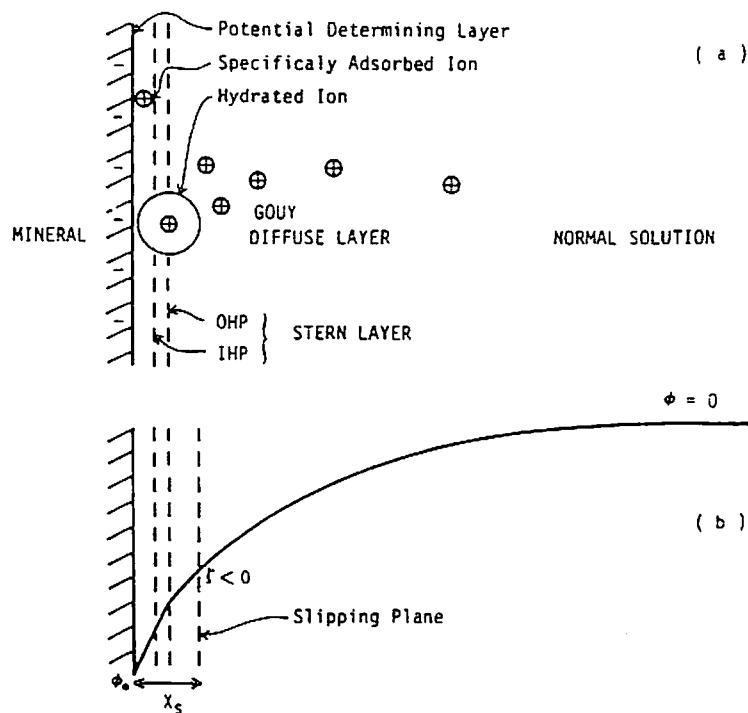
Ishido, T. and H. Mizutani (1981) Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics, *J. Geophys. Res.*, **86**, 1763-1775.

Ishido, T. and J.W. Pritchett (1999) Numerical simulation of electrokinetic potentials associated with subsurface fluid flow, *J. Geophys. Res.*, **104**, 15,247-15,259.

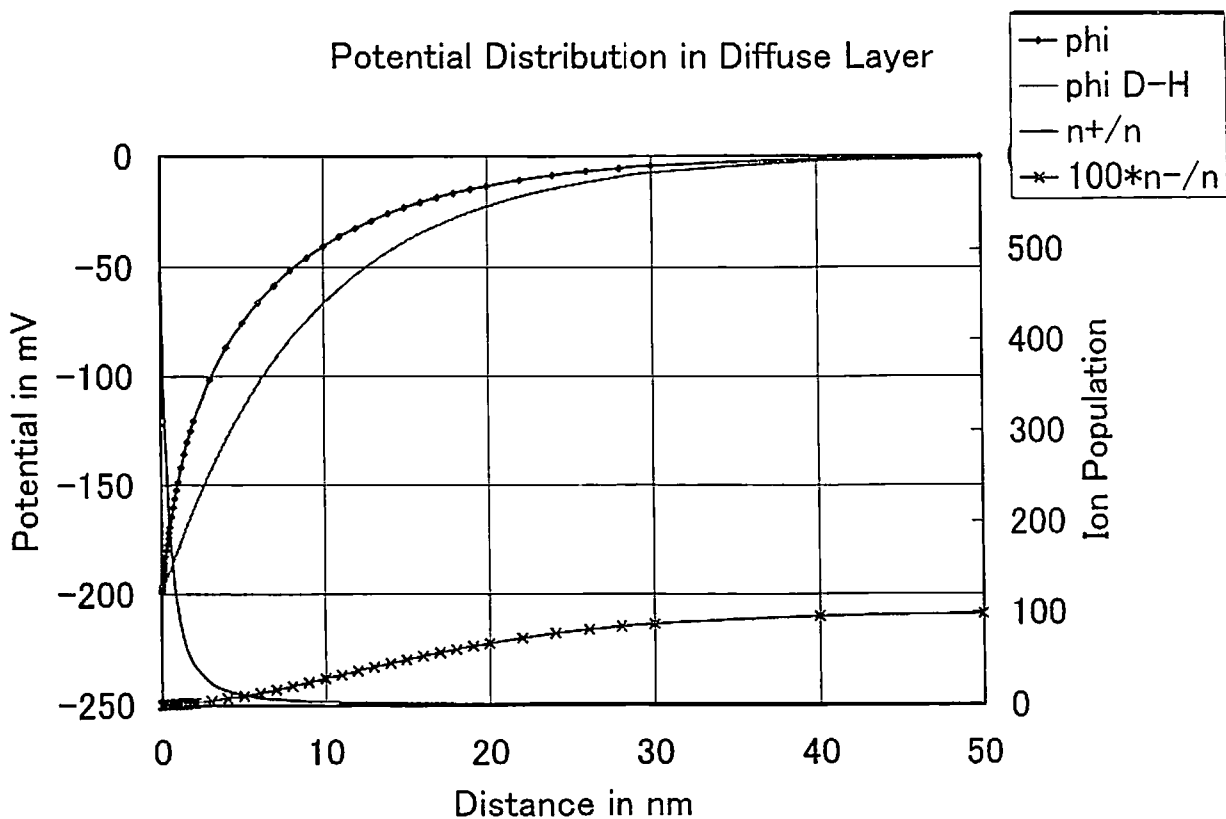
松島喜雄・当舎利行・石戸経士(2000)高温下における流動電位室内実験その2、地球惑星科学関連学会合同大会。

Revil A., P.A. Pezard and P.W.J. Glover (1999) Streaming potential in porous media 1. Theory of the zeta potential, *J. Geophys. Res.*, **104**, 20,021-20,031.

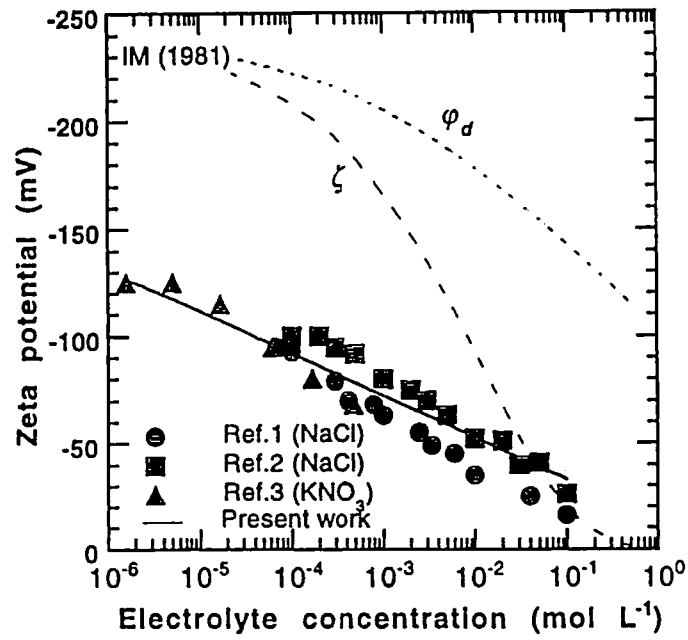
高橋学・平田実雄・小出仁(1990)稲田花崗岩の透水係数に及ぼす封圧および間隙水圧の影響について、応用地質、**31**, 105-114.



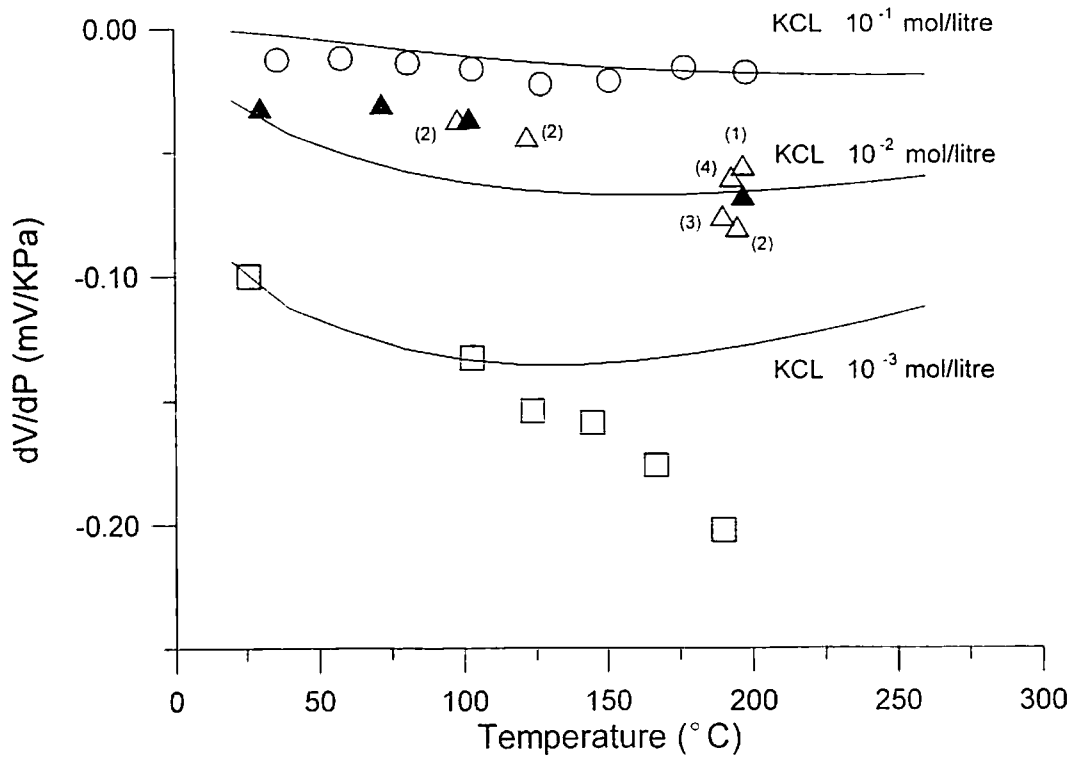
第1図 電気二重層のモデル (Ishido and Mizutani, 1981)



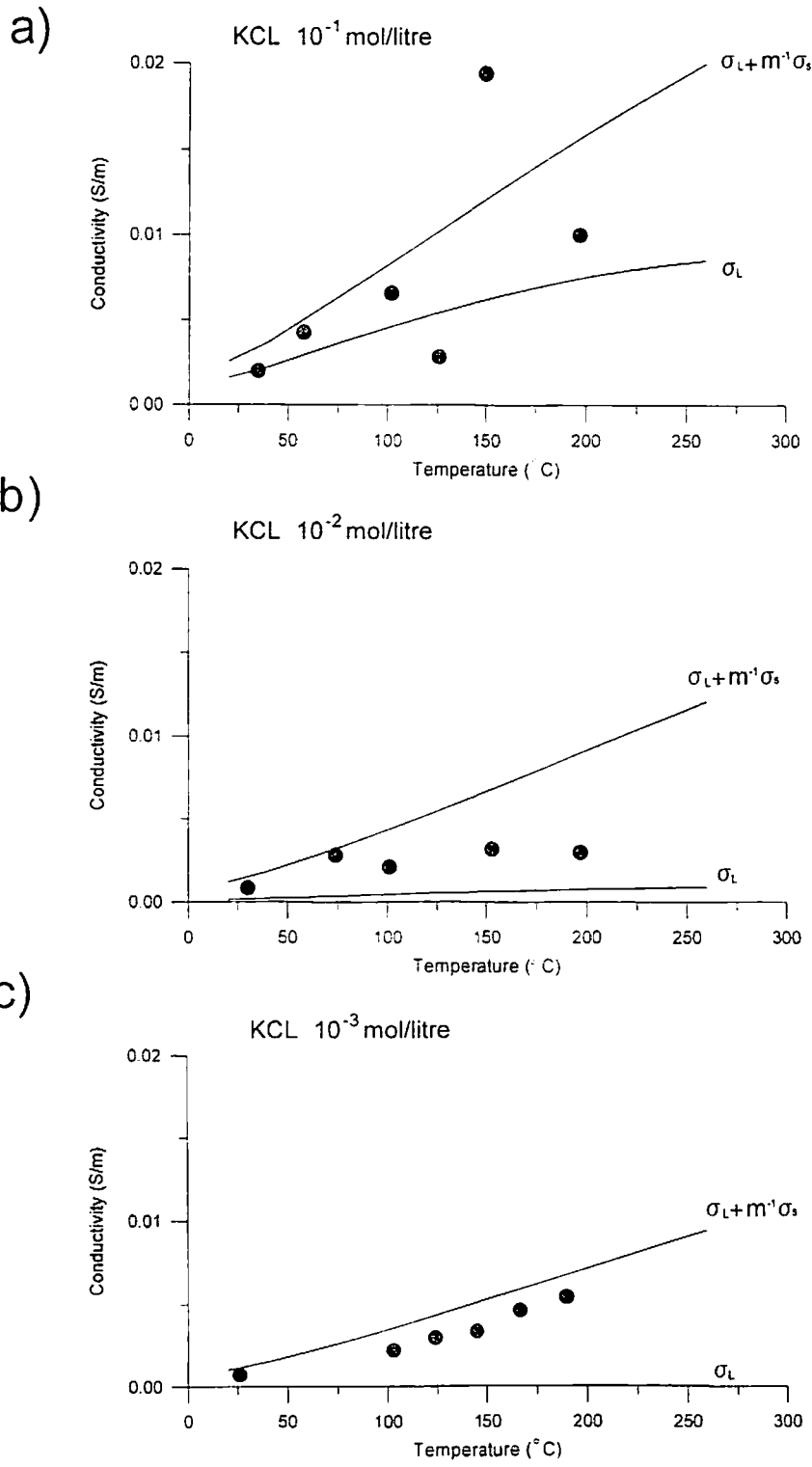
第2図 拡散層中の電位分布、イオン濃度分布



第3図 ゼータ電位の塩分濃度依存性 (Revil et al., 1999 より引用)。



第4図 流動電位係数の実験値と理論値の比較。



第5図 岩石・流体バルクの電気伝導度の実験値と理論値の比較。理論値は、表面伝導の寄与を含む場合と含まない場合の2通りについてキャピラリーモデルを仮定して計算。