高温通水反応装置による灰長石を多く含む凝灰質砂岩と pH 3.8 の CO₂ 溶解水との溶解, 沈殿実験

Dissolution and precipitation between pH 3.8-, CO₂ dissolved-solution and anorthite rich tuffaceous sandstone by using high temperature flow-through reactor

中田 英二(Eiji NAKATA)*

渡辺 雅一(Masakazu WATANABE)**

To evaluate the influence of rock properties on the geological sequestration of carbon dioxide, laboratory flow-through experiments were performed under 80 °C for 65 days by a permeability test machine. This technique enables to estimate the dissolution rate and dissolution time of rocks by the interaction with CO₂ dissolved solution.

This experiment uses two solutions, a pH 3.8-, CO₂ 0.107 mol/L dissolved-solution (CO₂ undersaturated solution) and another with pH 6.4 distilled water. These solutions are independently passed through rock samples, using samples of tuffaceous sandstone including 32 % unweathered anorthite collected at Yoichi, Hokkaido. Si, Ca, Mg, K, and Na ions are progressively dissolved to keep the time for 20 hours after increasing temperature at 80 °C with CO₂ dissolved solution. After the initial reaction, ion concentrations decrease and became a constant dissolution state. In contrast, these elements, except for Si hardly dissolve under the freshwater flow-through conditions at 80 °C for 65 days.

The surface area of rock increased for that of the starting material and many pits with diameters of about 0.5 μm were made and a 0.1 μm thick Si-rich layer was made only on the anorthite surface by reaction with the CO₂ dissolved solution. The hydraulic conductivity of the rock did not change during 65 days in contact with the rock-CO₂ dissolved solution and-distilled water.

The Ca dissolution rate was calculated to be 7.4×10^{-17} mol/cm²/sec under the CO₂ system, which is definitely greater than with the freshwater system: 3.7×10^{-18} mol/cm²/sec. The Si dissolution rate of the tuffaceous sandstone under the freshwater system: 8.5×10^{-17} mol/cm²/sec was almost the same under the CO₂ system: 1.9×10^{-16} mol/cm²/sec. The dissolution time of Si from 1g of the tuffaceous sandstone mass containing 51 wt% of SiO₂ was calculated to be 2.4 years. The dissolution time of Ca would be 1.2 years under the CO₂ system and 322 years under the freshwater system from 1g of the rock containing 0.92 wt% of CaO. The interaction with the CO₂ dissolved dilute solution and rocks obviously forms many ions including solution to contact rock and minerals at early reaction.

Keywords: CO₂ sequestration, Permeability, Dissolution rate, Precipitation, Anorthite

I. はじめに

日本は京都議定書において温室効果ガス排出量を一定数値削減することを約束している。また電気事業は自主的にCO₂排出原単位の低減に向け努力を行っている。このような状況において近年、地球温暖化を防止する即効性のあ

る手法の一つとして、CO₂を地下深部に貯留することが内外の研究者から提案されている(Thomas and Benson, 2005; 薛・中尾, 2008)。地中に大量の物質(水やガスなど)を注入する方法は、石油増進回収法としてアメリカなどで1950年頃から実施されている(石油技術協会, 1983)。このうち天然のCO₂ガスを注入する回収法は

doi: 10.2465/gkk.38.161

(平成21年1月28日受付, 平成21年8月28日受理)

* 財団法人電力中央研究所, 〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子1646

* Central Research Institute of Electric Power Industry, 1646 Abiko, Abiko city, Chiba 2701-194, Japan
E-mail: nakata@criepi.denken.or.jp

** 株式会社セレス, 〒270-1166 千葉県我孫子市我孫子1646

** Central Research Service Co., Ltd., 1646 Abiko, Abiko city, Chiba 2701-166, Japan

1970年頃から商業化され、1993年には世界で71の回収プロジェクトが実施されていた(Blunt *et al.*, 1993)。さらに現在、圧縮した天然ガスを枯渇した石油・ガス田、岩塩ドームや帯水層などの地下岩盤に貯蔵する事業が世界で580か所(1997年現在)で行われている(Tobin and Thompson, 2001)。CO₂を地中に貯留することが“化学”的に安全であるかを確認するには、すでにCO₂の注入や貯留が行われた岩盤を採取して調べることが最も望ましい。しかしながらこのような箇所にボーリング掘削を行い、試料を採取することは極めて困難で、地中で起こる様々な化学反応を予想するにはCO₂ガスや炭酸水が湧出していた箇所でのアナログ研究(Moore *et al.*, 2005; Sasaki *et al.*, 2007; Beaubien *et al.*, 2008 など)を参考にするか、地下深部の環境を実験室で再現する反応実験を行うこととなる。

これまで実施された多くの反応実験は、溶液の出入りの無い閉鎖系で行われたバッチ式のものと、溶液を通水させることのできる解放系のフロー式のものに大別される(Rimstidt and Dove, 1986; Ulmer and Barnes, 1987)。実際にCO₂を溶解させた溶液と鉱物との反応実験には鉱物単体粒子を用いたものが多く、反応容器内に粉末試料を入れCO₂を含む溶液を流し込む実験が主である(Carroll and Knauss, 2005)。近年、岩盤力学で用いられる高温三軸圧縮試験装置を用い、岩石を用いた反応実験も行われ、地下深部の岩盤を模擬した実験が行われるようになっている(木村ら, 1997; 中田・千木良, 2000; Wigand *et al.*, 2008)。岩石を用いた流通式の反応実験は実際に地下水が通過する連続した間隙に所定の溶液を流すことができ、さらに間隙を通過してきた溶液の採取ができるため、地下深部の環境を模擬し、環境変化を予測する現実的な調査手法と考えられる。著者らはChigira and Watanabe (1994)で用いられた装置をCO₂溶解水が通水できるよう改良した。本研究ではCO₂地中貯留を実施した場合に生じるであろう低pHのCO₂溶解水が岩盤の透水性や鉱物、溶液組成などに与える影響を明らかにするために、pH 3.8のCO₂溶解水を約2ヶ月間岩石に通水させる実験を実施した。実験温度はCO₂地中貯留で想定される数千mの地下を模擬するために80℃とし、試料には溶解し易い灰長石を多く含む凝灰質砂岩を用いた。

II. 既存の反応実験と本研究の特徴

実際にCO₂の影響を調査した実験にはCO₂分圧を大気中のCO₂分圧以下(Log P_{CO_2} = -3.5)にし、大気中のCO₂の影響と比較したもの(Wogelius and Walther, 1991; Knauss, *et al.*, 1993)や、CO₂に飽和した溶液を使用したものが多く(Brady and Carroll, 1994; Carroll and Knauss, 2005; Wigand *et al.*, 2008 など)、CO₂分圧をコントロールし溶液を通水させたものは見当たらない。また、一般に長石の粉を溶液中で攪拌させて得られる溶解速度は流通系の場合より10倍程度大きくなることや、実験で求められた

鉱物の溶解速度は天然現象で見積もられた溶解速度より10–100倍程度大きくなることなどが報告されている(Drever and Clow, 1995)。

開放系のカラム流通実験から求まる岩石の溶解速度 R (多種鉱物が組合わさった岩石の見かけの溶解速度で溶液へ溶出する元素での議論では“溶出速度”とする)は、

$$dC/dt = R \cdot A / dV \quad (1)$$

で表される(Lasaga, 1998)。 A は表面積(cm²)、 dt はその反応に要した時間(sec)、 dC は dt の間に溶出する元素のmol濃度(mol/L)、 dV は反応に関与した溶液の体積(cm³)で流通系の場合は dt の間に流通した水の体積である。この式により R は岩石の表面1cm²から1秒間に溶出する元素のmol数で示されることになる。開放系のカラム実験は溶液を固相試料に連続的に通水させることができ、天然で生じる溶解現象を再現することに優れている。一方で通水させる溶液の組成が1種類となることが多く、再現される天然現象が限られること、カラム内で溶液濃度に違いが生じる場合、カラム内での移流、拡散を考慮して溶出速度を求めることが必要となる。他にも溶出速度は反応中の温度、溶存種の活量の変化、反応溶液の飽和度やpHの変化などの影響を受けることが知られている(Rimstidt and Barnes, 1980; Lasaga, *et al.*, 1994; Lasaga, 1995; Palandri and Kharaka, 2004)。例えばRimstidt and Barnes (1980)は閉鎖系実験で溶液中のシリカ濃度が溶解度に近づく溶解、沈殿により見かけ上溶出速度が小さくなることを示し、White and Brantley(2003)はカラムを長くして流速を0.17 ml/minと小さくすることでカラム内の溶液組成を均一とし、鉱物からの元素の溶出速度を求めている。

本装置は短い試料に対して長いヒーターを備えており、試料に大量の溶液を急速に通水させた場合でもカラム内で溶液と試料の温度を均一に保たせることができる。さらに短い試料に絶えず新たな溶液を注入させることで、溶液の濃度勾配を小さくさせている。このため試料を通過している時の溶液組成はほとんど均一と考えられ、溶液が岩石を通過する時間内に溶出する元素の量をもとに、式(1)から各元素の溶出速度が求められることになる。

III. 実験試料

実験には溶解しやすい灰長石を多く含む堆積岩を使用した。採取地点は北海道余市町栄町にあるフゴッペ川温泉から上流へ約200mのフゴッペ川左岸の河床である。採取した中新世の凝灰質砂岩(以下：フゴッペ凝灰質砂岩)は日本海拡大時に噴出した海底火山の活動に伴い堆積したと考えられている(下川, 1990)。層位的には小樽累層下部もしくは、最下部の集塊岩層(猪木・垣見, 1954)に属すると考えられる。安山岩質の集塊岩が所々に認められ、実際に本試料を採取した層準の上下5–10mは均一で塊状の

凝灰質砂岩であった。地層は緩く北に傾斜しており割れ目はほとんど認められない。岩石中には 1 cm 前後の灰長石が点在しており、肉眼で容易に多くの自形の灰長石が確認できる堆積岩である。

試料は河床から 30 cm の高さで露頭表面から 10 cm 程度を除き出来るだけ新鮮な岩塊を採取し、採取後は食品用のラップフィルムを厳重に巻き、水分が蒸発しない状態で別途搬送した。ラップフィルムを巻くまでに岩塊が大気と接触した時間はおよそ 1 時間であった。採取した岩塊は全体的に黄白色で所々に褐色化した部分が点在しており風化の影響を被っているが、前述した灰長石は透明で肉眼では結晶面に溶解した様子は認めなかった。

EPMA により求めた長石の構造式は、

で $An\% [An / (An + Ab)]$ は 91.9% であった。顕微鏡観察によると基質に含まれる微細な長石はほとんどが灰長石からなり、抽出した灰長石を凝灰質砂岩に混合し、灰長石の含有量に対する X 線回折強度の関係から求めた長石の含有率は 34.8 wt% であった。

実験に用いた試料は人頭大の 1 岩塊から切り出した直径 3 cm、長さおよそ 10 cm の円柱で、長軸は層理面に直交する方向とした。試料の整形は水を使わずダイヤモンドビットを窒素ガスで冷却させながら行い、整形後の試料は実験開始まで真空パックした上で 4°C の冷蔵庫で保管した。試料整形から保管までに試料が大気と接触した時間は最大で 15 分であった。

IV. 実験方法

1. 反応装置

使用した装置の概念図を Figure 1 に示す。装置は溶液注入タンク、反応容器、排水圧背圧ピストン調節装置、拘束圧発生装置、データ収集装置、CO₂ 溶解水作成装置からなる。本装置の特徴は CO₂ 溶解水用と蒸留水用の 2 種類の溶液注入タンク(内壁はテフロン加工)を持つことである。Chigira and Watanabe(1994)では本反応容器内に 7 個の試料を入れ、温度勾配を持たせた状態で高温側から低温側に 1 つの溶液を通過させている。今回の実験では 1 つの反応容器内に 2 つの独立した試料を設置し個別の溶液を注入させている。また配管はすべて反応性の低い PEEK チューブを用い、試料両端に 2 μm 径の穴を持つハステロイ C 製の焼成金属(フィルター)を取り付け、試料ごとバイトンゴムスリーブ、さらに熱収縮チューブを被せ、弾性接着剤でシールし、拘束媒体(イオン交換水)による試料の汚染を防いだ。

2. 実験条件と実験の流れ

(1) 温度圧力条件

反応実験での温度は 80 °C(厳密には 81.6 °C)とし、間隙

Fig. 1. Schematic diagram of the flow through-type reactor for rock dissolution in the distilled water and the CO₂ dissolved solution at high temperature. The reactor simulate underground environment under maximum 200 °C and 3 MPa confining pressure. Using rock sample size: diameter is 30 mm and length is 100 mm ±.

水圧(背圧)は 1 MPa とした。温度を昇温させる前の透水試験および、高温試験終了後の透水試験での間隙水圧は大気圧とし、拘束圧は実験全期間で 2.0 MPa とした。このため透水試験時の有効応力は、反応実験前後の室温では 2.0 MPa、CO₂ 溶解水と反応させた 80 °C で 1.0 MPa となっている。小野ら(2005)は本実験に用いたのと同じ岩塊から得たフゴッペ凝灰質砂岩で応力-透水係数の関係を求めており、有効拘束圧 1.0–2.0 MPa では応力の違いによらず透水係数は同一となることを示している。このため本実験での有効拘束圧の違いは透水係数に影響を与えないと考える。

(2) CO₂ 溶解水の準備

CO₂ の水への溶解度は 81.6 °C、1 MPa で 0.1199 mol/L である (Duan and Sun, 2003)。このため注入する CO₂ 溶解水は 1.0 MPa でも気相の CO₂ ガスが系内に発生しないように CO₂ 濃度を 0.1199 mol/L (Log P_{CO_2} = 0.54) よりも小さくしなければならない。

CO₂ を溶解させる蒸留水(和光 049-16787)と CO₂ を溶解させない蒸留水(同)は両方ともデシケーター内でビーカーに入れて脱気させ、溶存酸素を取り除いたものを用いた。CO₂ 溶解水は溶液注入タンクを脱気した蒸留水で満たしたのち、あらかじめ容量が判っているピストンシリンダーに所定の圧力で CO₂(gas)を一旦貯留し、この CO₂ をピストンで溶液注入タンクに強制的に圧入して作成した。

注入した CO_2 は溶液注入タンクごとシェイカーで振とうさせ完全に水に溶解させた。所定の CO_2 ガスを水に溶解させるにはおおむね 6 時間かかる。このため通水させる溶液が無くなると通水を停止させ新たな溶液の作成が必要となる。なお通水前にタンクの下部に設置した三方バルブから採取した CO_2 溶解水の pH は 3.8 ± 0.2 ，電気伝導度 0.033 mS/cm で，作成を繰り返してもおおむね同じ CO_2 濃度 0.107 mol/L ($\text{Log} P_{\text{CO}_2} = 0.49$) の CO_2 溶解水が生成できていると推察する。

(3) 実験手順

装置に設置した試料は整形後のそのままの原岩を使用した。実験は主に昇温前，昇温後から降温前までの通水期間，降温後の 3 つのステップに分けられる。

Figure 2 には実験手順を示した。ステップ 1 は昇温前で脱気した蒸留水を試料に注入し，初期間隙水を押し出して採取した。初期間隙水の採水は 1 間隙体積約 20 ml 分 (CO_2 溶解水を通水させる試料で 23 ml，蒸留水を通水させる試料で 19 ml) の間隙水を 4 回に分けて 5 ml ずつ採取した。採水による要した時間は約 5 分 (採水 1 回：5 ml/1 分) であった。

ステップ 2 では拘束圧 2.0 MPa，背水圧 1.0 MPa で調圧させたのち，1 時間で室温から 80°C への昇温をおこなった。通水の開始は昇温後 20 時間経過したのちとした。昇温後の通水反応期間は 65 日である。Figure 3 にステップ 2 での流速の変化を示す。 CO_2 溶解水，蒸留水ともにおおむね同じ流速で通水が行われていることがわかる。この流速では溶液注水タンク内の溶液は 3~5 日で空となる。このため 3~5 日ごとに 6 時間程度通水は停止させている。通水量は高温の CO_2 溶解水との反応で間隙体積の 1650 倍 (38 L)，蒸留水との反応で 2630 倍 (50 L) に達するとともに，実験開始から約 40 日経過した後 (約 30 L 通水後) に電源工事のため温度を維持したままで 10 日間の送水停止期間が発生した。ステップ 2 での採水は試料水中に溶解する CO_2 が急激に発泡しないようにバルブで流量を絞りながら大気圧下で実施した。採水に要した時間はおおむね約 30 分以内で，おおむね間隙体積分 (約 20 ml) をシリンジで採取し直ちに pH，EC 測定をおこなった。採水間隔は間隙体積分の倍数とし，採水回数の増加とともに 2 倍，4 倍と多くした。

温度を下げる前 (通水開始から 65 日目) には流速と溶出速度の関係を求めるため流速を 0.005 ml/sec から 0.215 ml/sec まで 4 回ほど段階的に増加させた。

ステップ 3 は降温後の試験である。応力条件はステップ 1 と同一で，降温時には通水を停止させ 1 日経過した後，再びそれぞれの溶液の通水を開始し，温度降下前後での透水係数の比較をおこなった。

溶液注入タンクから試料への溶液の注入は CO_2 溶解水中の CO_2 分圧を一定に保たせるために，水への溶解度が低い He ガスを溶液注入タンクに圧入しておこなった (25

Fig. 2. Schedule of test and solution sampling. Shaded square: one pore volume, cp, confining pressure; hp, head pressure (injection pressure) of solutions; pp, pore pressure (back pressure). Flow was started 20 hours after temperature reached 81.6°C .

Fig. 3. Flow rate for flow through test on step 2. Open circle: reacted with CO_2 dissolved solution, closed square: distilled water. Both tests were performed by same flow rates. Flow rates were increased for end of test.

$^\circ\text{C}$ ，1 atm でヘリウムの水への溶解度は CO_2 の 8×10^{-3} 倍)。この間，圧力と排水量の計測は 1 分ごとに実施した。

(4) 透水係数の算出

本実験での透水試験は厳密には変水位法で行われている。しかしながら本反応装置の溶液注入タンクは内径が大きく (9.16 cm)，長さが 68 cm と短いため水位低下量が小さく，透水係数 $K(\text{cm/sec})$ は定常フローポンプ法 (定水位法) で以下の (2) 式より 20°C の値として算出することとした。

$$K = a \cdot Q_T \cdot L_i / A_i \cdot H \quad (2)$$

ここで Q_T は任意の温度での流量 (cm^3/sec) で背圧ピストンに設置した変位計の変位から算出した。 L_i と A_i は試料整形時の長さ (cm) と断面積 (cm^2)， H は水頭差 (cm) で

溶液注入タンクの圧力と排水ピストンの前面に取り付けた圧力センサーの圧力差である。 Q_T と H は 1 分ごとに計測を行い, 10 分の単純移動平均から求めた。 a は 80 °C の透水係数を室温 (20 °C) の透水係数と比較するために水の粘性で補正した係数 (0.35) である。なおステップ 1 では 1 間隙体積分の蒸留水しか通水していないため。シリンジに採水した水の重量から流量を求めた。

3. 分析装置

実験前後での岩石の性質を比較するために本実験では組成分析, 間隙径分布測定, 比表面積, 色, 水質, 長石の表面分析と電子顕微鏡観察をおこなった。

岩石分析には XRD (Philips PW3040), XRF (島津 XRF1500) を用い, XRF による分析方法は中田 (2006) に従った。長石の組成は EPMA (JEOL JXA8800L) により長石粒子 (5 粒) に直径 10 μm の電子線を照射した合計 98 点の平均値とした。間隙径分布は水銀圧入法 (Micromeritics Poresizer9320), 比表面積は BET 法 (QUANTACHROME Monosorb: N₂/He = 3/7 の混合ガスを使用) で求めた。BET 法の試料にはビニール袋に入れ指で軽く押しつぶし, 10 回程度振った後の直径 1 mm 程度以下の粒子を用いた。色測定は色彩色差計 (MINOLTA CM-508d), 長石表面の形態観察には FE-SEM (JEOL JSM-7000F), 表面分析には XPS (JEOL JPS-9200) を用いた。XPS は径 30 μm の Ar イオンを結晶表面に照射し 0.005 μm ずつ表面を削ったのち, 軟 X 線照射により発生する光電子の相対量を測定した。一般水質分析は陰イオンにイオンマトグラフ (Metrohm IC-712), 陽イオンに ICP-AES (島津 ICPS-7510) を使用した。採取した溶液は pH (HORIBA B-212), 電気伝導度 (HORIBA B-173) を携帯型のセンサーで採水直後に測定し, アルカリ度 (pH 4.8) も 0.05M H₂SO₄ を滴定し直ちに測定した。

V. 結 果

1. 実験前後での岩石性質の変化

実験前後での試料の物性値, 寸法の変化を Table 1 に示す。CO₂ 溶解水と反応した試料だけが明らかに緑白色を帯び, 比表面積が約 1.5 倍となった。また全岩組成のうち, Ca, Mg, Co, Sr, Zn が CO₂ 溶解水との反応で減少した (Table 2)。

Figure 4 には実験前後での試料の X 線回折 (XRD) 全岩プロファイルを示す。CO₂ 溶解水, 蒸留水の双方でスメクタイト (001) 面の間隔が 15.8 Å から 14.5 Å へ減少する傾向が認められたが, 実験前後で鉱物組み合わせ等に変化は認められなかった。

間隙率は CO₂ 溶解水, 蒸留水ともに, 反応前が約 42 vol% であったのに対し, 反応後は 44 vol% と若干大きくなった。実験に用いた試料は同一の岩塊から作成しているが, 試験前と試験後で測定試料は異っており, この差が有意な差とは考えられない。乾燥かさ密度, および間隙径

Table 1. Physical properties of tuffaceous sandstone

Original sample							
	Diameter	Length	Pore volume	Solid density	Bulk density	Porosity	Area
	cm	cm	cm ³	g/cm ³	g/cm ³	vol%	m ² /g
CO ₂	2.924	8.218	23.082	2.72	1.55	41.82	58.02
DW	2.958	6.608	18.994				
Reacted sample							
	Diameter	Length	Volume strain		Bulk density		Area
	cm	cm			g/cm ³	vol%	m ² /g
CO ₂	2.937	8.215	-0.008		1.52	43.70	76.25
DW	2.958	6.610	0.000		1.54	43.47	54.37

Porosity, calculated by saturated porewater weight.

Area, surface area by BET method.

CO₂, reacted with CO₂ dissolved solution; pH 3.8.

DW test, reacted with distilled water; pH 6.4.

Table 2. Chemical composition of tuffaceous sandstone

	Original	DW test	CO ₂ test
SiO ₂ (wt%)	51.1	50.1	50.9
TiO ₂	0.8	0.8	0.9
Al ₂ O ₃	22.4	23.1	22.7
Fe ₂ O ₃	9.5	9.9	10.5
MnO	0.1	0.1	0.1
MgO	3.0	3.1	2.7
CaO	9.2	9.3	8.6
Na ₂ O	1.0	0.9	1.0
K ₂ O	0.2	0.1	0.1
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0
TOTAL	97.3	97.4	97.6
Co(ppm)	18	18	13
Cr	17	21	22
Ni	-	41	140
Rb	6	1	6
Sr	257	254	237
V	253	261	292
Y	12	13	17
Zn	73	132	109
Zr	217	89	80
water contents (wt%)	3.18	2.99	3.00
ignition loss (wt%)	4.81	4.85	4.58

CO₂ test, after reaction with CO₂ dissolved solution; pH 3.8.

DW test, after reaction with distilled water; pH 6.4.

Fig. 4. X-ray powder diffraction profile of tuffaceous sandstone. Sm, smectite; pl, plagioclase (anorthite). (A) Original. (B) After reaction with CO_2 dissolved solution. (C). After reaction with distilled water. The d-spacing of smectite (001) decreased by the through of solution.

Fig. 5. FE-SEM image of anorthite surface. (A) Original anorthite surface. (B) After reaction with pH 3.8, CO_2 dissolved solution. A scale bar indicates $1\ \mu\text{m}$. White arrows show small pits on the original surface.

分布にも実験前後で有意な差が認められなかった。

2. 灰長石表面の変化

Figure 5 に実験前後での灰長石 (010) 面の表面を FE-SEM で観察した結果を示す。Figure 5 に示すように実験前の灰長石の表面には風化作用の影響と思われるわずかな凹凸が認められる。他方、 CO_2 溶解水を通水した試料の灰長石の表面からは直径 $0.5\ \mu\text{m}$ 前後の無数の溝 (ピット) が認められる。このようなピットは蒸留水を通水させた試料の灰長石には認められなかった。Figure 6 にはこの面の表面から深部に向かう元素分布比を示している。 CO_2 溶解水と反応させた灰長石の表面では Si の存在比が深さ 0.1

Fig. 6. Elements ratio of anorthite (010) surface by XPS analysis. Open, original; close, after reaction. The Si-rich layer ($0.1\ \mu\text{m}$) formed by the CO_2 -anorthite interaction.

Table 3. Porewater chemistry of original samples and river water at the sampling place

	Porewater for DW	Porewater for CO_2	River water
pH	6.7	6.4	8.3
Na(ppm)	4.58	3.69	7.21
K	5.25	4.06	1.07
Ca	1.75	1.25	8.32
Mg	0.45	0.30	2.30
Si	5.00	5.17	7.64
Al	N.D.	2.18	<0.1
Fe	N.D.	0.50	<0.1
Mn	N.D.	0.10	N.D.
ALK(meq/L)	0.59	0.69	-
F(ppm)	0.11	0.13	0.08
Cl	4.38	4.11	8.44
Br	N.D.	N.D.	0.03
NO_3	N.D.	N.D.	0.05
SO_4	2.02	1.81	8.10

N.D., no detected.

-, not measured.

μm 付近から表面に向かって 1.5 倍程度大きくなっている。逆に Al は深さ $0.1\ \mu\text{m}$ から表面に向かい少なくなっており、Al, Ca ともに未変質な灰長石と比べ表層で少なく、Ca は Al よりさらに深部まで溶出がおよんでいることがわかる。

3. 溶液組成の変化

Table 3 にフゴッペ川の水質とステップ 1 で採取した溶液の組成を示す。それぞれの試料から得た初期間隙水の電気伝導度は $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、河川水 ($52\ \mu\text{S}/\text{cm}$) と同様に溶存イオンの少ない水であることがわかる。Figure 7 にステップ 2 で採取した反応溶液の pH と電気伝導度と水質を示す。 CO_2 溶解水との反応では試料内を通過した初期の

Fig. 7. Composition of major elements of solution for interaction at step 2. (A) pH 3.8, CO₂ dissolved solution. (B) pH 6.5, distilled water. Top, pH and electric conductivity; middle, cation; bottom, anion. OP, original porewater (table 3).

溶液のpHは4-5で、注入したCO₂溶解水(pH 3.8)より大きかった。pHと同様に電気伝導度と溶存陽イオン濃度も変化しており、CO₂溶解水の通水を開始して約39分後にすでに陽イオン濃度が増加し、引き続き通水にともない電気伝導度も陽イオン濃度も減少する傾向が認められた。陽イオンのうちCa, Mg, Na, Kの濃度は間隙体積の約68倍(2.7 L)のCO₂溶解水を通水した時点で概ね一定となった。またCa, Mg, Siの濃度はおおむね安定に達してからも初期間隙水の水質(Table 3)に比べて大きく、逆にK, Naは初期間隙水の濃度以下となる傾向が認められた。

一方、脱気した蒸留水(pH 6.4, 電気伝導度0.01 mS/cm)を通水させた場合、通水開始直後の陽イオン濃度の上昇はK, Siイオンを除きほとんど認められず。通水を開始して間隙水体積のおよそ8倍(152 ml)の溶液が通過した時点でほとんどの陽イオン濃度は検出限界以下となった。

陰イオンの濃度はCO₂溶解水、蒸留水との反応とともにすべての時点において初期間隙水以下となった。蒸留水との反応で電気伝導度と陽イオンの濃度が顕著に増加したのは通水を10日間停止させた際で、このときのイオンの増加量は同じく通水を停止させていたCO₂反応水の場合より大きくなった。

4. 透水係数の変化

Table 4に実験前(有効拘束圧2.0 MPa: ステップ1)と80 °C(有効拘束圧1.0 MPa: ステップ2), 降温後(有効拘束圧2.0 MPa: ステップ3)の平均の透水係数を示す。本反応装置から得られたステップ1での透水係数は、CO₂溶解水を通水させる試料も蒸留水を通水させる試料も1×10⁻⁴ cm/secであった。同じブロックから切り出した試料

Table 4. Result of permeability test

	CO ₂ test		DW test	
	Flow rate	K	Flow rate	K
	ml/sec	cm/sec	ml/sec	cm/sec
this reactor, sample diameter: 30mm				
step 1	22.8°C, 2.0MPa*			
	0.53	1.3E-04 ¹⁾	0.57	1.1E-04
step 2	80°C, 1.0MPa*			
	0.03	2.9E-04 ²⁾	0.03	1.6E-05 ²⁾
	0.04	6.5E-05	0.04	1.4E-05
	0.01	1.9E-05	0.01	2.8E-06
	0.04	1.7E-05	0.02	3.4E-06
	0.13	2.4E-05	0.06	5.0E-06
	0.18	2.4E-05	0.09	5.8E-06
	0.21	2.3E-05	-	-
step 3	22.8°C, 2.0MPa*			
	0.06	3.0E-05	0.03	5.8E-06
	0.02	1.9E-05	-	-
permeability test machine, sample diameter: 50mm				
RT(22.8°C), 1.0MPa			0.047	3.0E-04
RT(22.8°C), 1.8MPa			0.047	2.9E-04

* Effective confining pressure.

K, Hydraulic conductivities of 80 °C were normalized to 20 °C.

CO₂ test, reacted with CO₂ dissolved solution – pH 3.8.

DW test, reacted with distilled water – pH 6.4.

Allows, increase in flow rate.

¹⁾ flow solution: distilled water.

²⁾ just after rising temperature.

Fig. 8. Hydraulic conductivity profiles shown in 65days reaction on step 2. CO₂, CO₂ dissolved solution (pH 3.8) flowing; DW, distilled water (pH 6.5) flowing.

Table 5. Effect of the CO₂ dissolved solution-rock interaction

	Reaction by CO ₂	Comments
permeability	-	CO ₂ solution made the rock slightly more permeable
porosity	-	
poresize distribution	-	
mineral	-	ion exchange of smectite
color	+	varied to white-green
contents (solid)	+	Ca, Mg, Co, Sr decreasing
surface morphology	+	formation of etch pits on anorthite
surface area	+	increasing from 58m ² /g to 76m ² /g
element distribution of surface	+	formation of Si-rich layer (0.1μm) on anorthite
dissolution	+	early reactiton: Na, K, Ca, Mg, Si dissolution late reaction: continious dissolution of Ca, Mg, Si

-, ineffective.

+, effective.

では透水試験専用装置により別途、透水試験を実施しており、直径 50 mm の試料での透水係数は 3.0×10^{-4} cm/sec となった。

次に温度を 80 °C に上昇させ、CO₂ 溶解水と蒸留水をそれぞれの試料に通水させたときの透水係数の変化を Figure 8 に示す。図の各点は溶液を通水させてから溶液注入タンクが空となるまでの間の透水係数を示しており、式 (2) に示したように粘性の温度依存性を補正して、20 °C の値として表してある。CO₂ 溶解水の通水を開始した直後の透水係数は室温で蒸留水のみを通水させたステップ 1 に比べ約 2 倍大きく (Table 4)、およそ 1 日で 1 オーダー減少する傾向が認められた (Fig. 8)。同様に蒸留水を通水させた場合の透水係数もステップ 1 に比べ 2 オーダー小さく、ステップ 2 全体を通じて CO₂ 溶解水より蒸留水を通水させた場合の方が透水係数は小さくなっていることがわかる。透水係数が室温時に比べ大きく減少するのは 80 °C への昇温後の 2 日以内 (通水を開始から 1 日以内) であり、CO₂ 溶解水と蒸留水のどちらの溶液を通水させた場合でも透水係数は減少している。このあと陽イオンが多く溶出する CO₂ 溶解水との反応では透水係数はほとんど変化せず、おおむね一定の値を示し、蒸留水を通水させた場合でも同様におおむね一定の値で推移している。

VI. 考 察

Table 5 に今回の実験で認められた変化をまとめた。固相では溶液中の溶存 CO₂ (pH 3.8) が原因で緑白色化と Ca, Mg 含有量の減少と長石表面のピットの生成が認められた。他方、液相では反応の初期に陽イオンが急激に溶出し、CO₂ 溶解水を通水させた期間 (65 日間) 全体で Ca, Mg, Si 濃度が初期間隙水の組成より大きくなる傾向が認められた。装置によって透水係数に違いが認められた原因は、試料の直径が影響したためと考えられる。本反応装置で用いた試料の直径は 30 mm であるのに対し、従来の透水試験装置 (反応の影響を考慮しない、従来のフローポンプ式) では直径 50 mm の試料を用いている。小野ら (2005) は同じフゴッペの凝灰質砂岩を用いた場合、直径 35 mm の試料では有効拘束圧 1 MPa までに約 1 オーダー透水係数が小さくなるのに対し、直径 50 mm ではほとんど変化しないことを示している。直径が小さいと試料は拘束圧載荷時に圧密の影響をより大きく受けると考えられている。今回の実験では直径が小さいことに加え、熱を負荷させると収縮する熱収縮チューブを試料にかぶせていることから、温度上昇により圧密が進行し透水係数が低下したと推察する。またスメクタイト (001) 面の面間隔が CO₂ の有無によらず実験の後に 15.8 Å から 14.5 Å へと小さくなった原因は層

間を占める陽イオンがH⁺イオンなど水1分子を保持する陽イオンに置換されたことによると推察され(武司・宇野, 1980; Bergaya *et al.*, 2006; 中田ら, 2004), CO₂との反応の影響とは考えられない。

1. CO₂溶解水が岩石性質に与える影響

珪藻土や泥岩の色彩は風化作用により黄色味を帯びることが知られている(中田・千木良, 1996など)。このような岩石の色の变化は黄鉄鉱などが酸化し鉄酸化物が形成されたことが原因と考えられる(Nagano and Nakashima, 1989)。天然の風化作用に伴う溶解作用は水に溶解したCO₂が主な原因の一つと考えられている(Ollier, 1984; Brady and Carroll, 1994)。今回の実験では溶液中の酸素は取り除いており、緑白色化はCO₂溶解水による元素の溶出で生じたと推定できる。また、透水係数の算出ではCO₂を溶解させた水の温度と圧力に応じた粘性と密度の補正(固有浸透係数への変換)は行っておらず、さらにCO₂の溶解が粒子表面への水の吸着など電気的性質に与える影響の有無も調査していない。実際には透水係数はCO₂溶解水に比べ蒸留水の方が1オーダー小さくなる傾向が認められるが(Fig. 8), これは反応が進行していない通水初期から認められることから化学反応と関連しないと考えられるため議論しない。一方、CO₂溶解水との反応だけで認められた比表面積の増加や、固相のCa, Mg, Co, Sr, Zn含有量の減少はCO₂が溶液に含まれること、すなわち溶解作用により引き起こされたと考えられることができる。今回の実験では岩石、鉱物は溶解しているが、透水係数、間隙径分布、間隙率には顕著な変化は認められなかった。これらの変化を明確にするためには今後さらに長い実験(65日以上)が必要と考えられる。

2. 灰長石表面の変化

CO₂溶解水との反応のみで灰長石の表面にピットの生成が認められた。さらに灰長石の表面には厚さ0.1 μmのSiに富む層が形成されていることが確認できた。鉱物表面に形成されたピットは風化作用を受けた灰長石や斜長石の表面で増加することが示されている(Hochella and Banfield, 1995; White, 1995)。

斜長石の溶解し易さは結晶面により異なり、また反応初期の数分～500時間には化学量論で取り扱うことのできない急速な溶解が進むことが報告されている(Stillings and Brantley, 1995)。Chou and Wollast(1984)は曹長石の溶解で反応の初期にpHが増加すること(pH-jump)を報告している。今回の実験で確認された鉱物表面の変化と似た現象はいくつかの鉱物で確認されている。たとえば輝石、角閃石では溶解の進行により比表面積が急激に増加することや、pH 2～6付近では表面に陽イオンに枯渇した10⁻⁴～5×10⁻¹ μmの厚さのH, Siに富む溶解層が形成されていることが確認されている(Brantley and Cheu, 1995)。斜長石でも低pH溶液との反応でAlなどが溶出した溶解層(陽イオン交換層)が表面の0.001 μmに形成され(Amrhein and

Suarez, 1988), pHが1や2ではこの層の厚さが0.1 μm程度になるとの報告もある(Casey *et al.*, 1989)。Blum and Stillings(1995)はこの層はSiに富む多孔質な層からなりpH, イオン強度の減少, あるいは温度, An%の増加により厚くなり, pHが大きくなるとシリカの溶解速度が大きくなるため, Siに富む層は認められなくなると報告している。

長石などのケイ酸塩鉱物はSiO₄四面体の結合により形成されている。長石の表面にはこのSiO₄四面体のSi⁴⁺がAl³⁺に置換されているために負の電荷が発生しており, この電荷を補うためにCa²⁺, Na⁺, K⁺がAlサイトの近くの酸素に引き付けられている。ここへH⁺が現れるとこれらの陽イオンはH⁺と入替わり陽イオンは溶液中に溶出(イオン交換)する。水質変化において反応初期にイオン濃度が急激に増加し, 時間とともに減少する傾向はこのイオン交換によると考えられ, その後に溶出速度が一定となり岩石, 鉱物の溶解(ピット形成)が始まったと推察する。実際に蒸留水との反応ではイオン交換層やピットは形成されていない。これは中性に近い蒸留水(pH 6.4)ではイオン交換するH⁺が少なく, イオンの入替わりが行われず, 引き続く溶解もほとんど起きないことによると推察する。

3. 溶出速度と溶出年数

Figure 9にはCO₂溶解水との反応実験から得られた元素の溶出速度の変化を示している。図からは反応初期に溶出速度が大きいこと, 流速を段階的に増加させた試験後半

Fig. 9. Dissolution rates in CO₂ dissolved solution and distilled water on the flow-through test at 80 °C. Solid, the CO₂ dissolved solution test (CO₂); open, the distilled water test (DW). Dissolution rates decrease with increasing reaction period, increase with increasing flow rate.

で流速の増加とともに溶出速度が速くなること、さらに、通水を停止させた 10 日間では溶出速度が極めて小さく、岩石の溶解が進まないことなどが示されている。

Table 6 には多くの炭酸泉で認められる沈殿物(シリカや方解石)の主成分である Si, Ca の溶出速度 [式(1)参照]を示した。溶出速度の計算は反応後半の元素の溶出が安定している箇所(通水後 65~900 時間)の組成を使用した。表には比較のためにすでに報告されている鉱物の溶解速度も示した。今回の実験で得られた Si の溶出速度は他のイオンより大きく、CO₂ の有無によらず概ね同じ溶出速度を示していることがわかる。一方、Ca の溶出速度は CO₂ 溶解水を流通させた場合の方が蒸留水の場合よりおよそ 1 オーダー大きく、CO₂ の存在により Si とおおむね同じ速度まで溶出速度が大きくなっていることがわかる。さらに溶出速度は流速を速めることで大きくなる傾向が認められる。流速が速まると試料にはイオン強度の小さい希薄な溶液が多く流れ込むことになり、鉱物の平衡状態からの乖離度合いが大きくなる。フゴッペ凝灰質砂岩からのイオンの溶出は CO₂ を含み、温度が高く、さらに速い流体の移動、すなわち希薄な溶液との反応により促進されると推察する。

我々が元素の溶出から導き出したい数値は CO₂ が溶解

した地下水と反応した岩盤が溶ける年数(溶出年数)である。

式(1)のうち、岩盤から溶出したイオンにより形成された溶液の濃度 $dC(\text{mol/L})$ は、

$$dC = W \cdot W_{\text{ratio}} / W_{\text{Imol}} \cdot dV \quad (3)$$

となる。

W は対象とする岩盤の質量(g), dV は流通した溶液の体積(m³), W_{ratio} は XRF などによって求められた元素の比, W_{Imol} は 1 mol の元素の質量(g/mol) である。すなわち式(3)は流通した溶液に含まれる元素のモル数をあらわす。

式(1), (3) より溶出年数 T は

$$T = W \cdot W_{\text{ratio}} / (W_{\text{Imol}} \cdot R \cdot A) \quad (4)$$

で求まる。ここで

$$W/A = 1/S \quad (5)$$

である。式(5)の S は反応前の岩石の反応比表面積(m²/g)で BET 法から求められる。反応時の比表面積の変化は測定できないため考慮していない。ただし BET 法で求められる粉体の比表面積は真の反応表面積ではない可能性があり妥当性含めた使用の可否の議論は未解決のままである(徂徠, 2008)。式(4), (5) より、反応に関与する岩盤の比表面積がわかれば、岩石の組成分析結果から、時間の経過に伴う溶液の濃度変化や岩石の溶解による比表面積の変化を無視(0 次反応)した岩石の溶出年数が求まることになる。

Figure 10 に Si, Ca 含有比から得られたフゴッペ凝灰質砂岩の溶出年数を示した。これは溶液が接触する岩盤 1 g

Table 6. Dissolution rates of minerals in the solution between pH 1 and pH 6

pH	LogR	pH	LogR
Montmorillonite			
1	-16 ¹⁾	5	-18 ¹⁾
Hornblende			
1.6	-12.4 ²⁾	5	-14.3 ²⁾
Augite			
2.5	-13.9 ²⁾	5.6	-16.8 ²⁾
Anorthite			
2	-9 ²⁾	5	-12 ²⁾
Labradorite			
3.92	-15.9 ³⁾	4.02	-14.9 ³⁾
3.2	-13.45 ⁴⁾ , CO ₂ (0.6M), 31°C		
3.19	-12.34 ⁴⁾ , CO ₂ (0.6M), 100°C		
Albite			
2.93	-14.4 ⁵⁾	5.19	-15.3 ⁵⁾
tuffaceous sandstone (this study 80°C)			
Si (CO ₂ react)		3.8	-15.7
Si (DW react)		6.4	-16.1
Ca (CO ₂ react)		3.8	-16.1
Ca (DW react)		6.4	-17.4

Log R, Log rate (mol/cm²/sec).

Reference: ¹⁾ Furrer et al., (1993), ²⁾ Sverdrup (1990),

³⁾ Welch and Ullman (1993), ⁴⁾ Carroll and Knauss

(2005), ⁵⁾ Chou and Wollast (1985).

Fig. 10. Ca, Si dissolution time from rock. SiO₂ (51 wt%) dissolution time was calculated 2.4 years and CaO (9.2 wt%): 1.2 years from surface area 58 m² at 1 g of rock under pH 3.8, 80 °C, and CO₂ conditions. DW, at the reaction with distilled water; CO₂, at the reaction with CO₂ dissolved solution.

から Si, Ca イオンが溶出する年数で, 反応中に表面積が変化しないと仮定した場合, 80 °Cでは岩石 1 g 分の表面積から SiO₂ が 0.51 g 溶出するには 2.4 年かかり, CaO (0.092 g) は CO₂ 溶解水で 1.2 年, 他方, 蒸留水との反応では 322.2 年かかることを示している。この溶出年数は CO₂ を貯留した箇所から常に新しい希薄な溶液が移動し, 溶液と接触しないデッドスペースがないこと, 表面積が変化しないこと, 鉱物内部から溶出がないとの仮定に基づく。溶液が接触する面積が大きく, かつ溶液のイオン強度が小さい希薄な溶液と反応するならば速い段階で岩石の溶出量は大きくなり, 岩石中の含有量が少ない CaO の方が溶出速度の大きい SiO₂ より速く岩石から溶出してしまうことを示している。

4. 鉱物の沈殿

天然で認められる沈殿物が CO₂ を貯留した地下でも晶出すると考え, 実測されたアルカリ度と pH を用い石英と方解石の飽和指数 (Saturation Index: Parkhurst and Appelo, 1999) を求めた (Fig. 11)。本実験では短い試料に常に新しい溶液が供給されるため, 図に示すように SI はすべて 0 以下で石英も方解石も過飽和状態に無く, この溶液では生成しない。一般に天然において方解石が生成している温泉などでは方解石の SI は 0.5~1 の過飽和状態とされている (甘露寺, 1993; 中ら, 1999)。Todaka *et al.* (1995) は地下 350 m 付近において脱ガスにより方解石の SI が 0.6 以上となり, 方解石スケールが生成していることを示している。

Figure 12 には 0.107 mol/L の CO₂ 溶解水を 80 °C で絶えずフゴッベ凝灰質砂岩に通過させた場合において方解石が沈殿するための Ca 濃度と pH の関係を示している。計算は PHREEQC を使用し, 溶液組成は実験で得られたものを用い, 方解石の飽和度と Ca 濃度を任意に変化させた時の pH の変化を求めた。図の黒丸はステップ 2 の Si, Ca などの溶出量がおおむね定常となった場合 (通水開始後 65~900 時間) での pH と Ca 濃度の実測値である。仮に CO₂ 濃度が増加すると pH は低下し, 黒丸の点はさらに方解石に不飽和な領域へ移動する。方解石が沈殿する SI を天然の場合を参考に 0.5 (平衡状態から約 3 倍の濃度の過飽和溶液) とすると凝灰質砂岩内を通過後に採取した実際の溶液の pH (4.8: 図の黒丸) では Ca 濃度 (0.3 mmol/L) が 10⁴ 倍まで増加するか (今回の実験では長さ 10 cm の試料を使用しており, 地下水の移動経路では 1000 m 分に相当することになる), pH が 7 以上まで上昇しなければ方解石が沈殿しないことになる。Figure 12 には pH 8.2 の海水の Ca 濃度も示している (図中白丸)。貯留した海水や CO₂ が Ca に富む塩水などの地下水に溶解しても, pH が 6 以上でなければ CO₂ 溶解水から天然で認められるような方解石は沈殿しないと推察できる。

CO₂ の地中貯留では, 貯留した CO₂ が地下深部の環境に及ぼす影響を予想することが, 環境への影響をより小

Fig. 11. Saturation index $SI = \log(IAP/K)$ of quartz and calcite. (A) Reaction with pH 3.8, CO₂ dissolved solution. (B) Reaction with pH 6.5, distilled water.

Fig. 12. Calcite precipitation condition at CO₂ 0.107 mol/L. CO₂ reacted solution: average composition of 65–900 hours sampled solution on these experiments.

くすることにつながる。たとえば Beaubien *et al.* (2008) は, 地下に石灰岩などが無い火山地域において, CO₂ ガスが湧出している断層に向かって地下水の pH が 5.2 から 3.8 前後まで減少していることを示している。ここでは沈殿物は無く, 曹長石や酸化鉄が減少している。すなわち, 炭酸塩鉱物の起源となる陽イオンが供給されない場合, 地下水の pH は減少し, CO₂ が通過する水みち周辺では岩石, 鉱物の溶解が進行するのみになると考えられる。他方, 温泉地域の表層で認められるトラバーチン (石灰華ドーム) は CO₂ が上昇する過程で石灰岩を溶解させ, 表層に湧出してから炭酸塩鉱物を沈殿させたものと考えられている (中ら, 1999; Kele, *et al.*, 2008)。地下深部では Moore *et al.*, (2005) がナチュラルアナログ研究により方解石, 苦灰石, 酸化鉄, 硬石膏, 石膏などが最初に沈殿し, これらの鉱物のシール効果により溜まった地下水からドーソン石とカオリナイトが生成したと推察している。

炭酸塩鉱物を構成する主要な元素が地下水中に豊富に存在する地点に CO_2 を貯留するならば、Figure 12 に示すように pH が低くても炭酸塩鉱物は天然で認められるように沈殿すると推察する(例えば海水相当なら pH6 以上)。しかしながら溶存する陽イオンが少ない地層においては、炭酸塩鉱物の生成は少量しか期待できない。岩石や鉱物の溶解が遅い地層で炭酸塩鉱物の沈殿を期待するためには pH の上昇、あるいは CO_2 を貯留しても地下水の pH が低下しないことが望ましい。通水を停止させた 10 日間の溶出速度は極めて小さく、停滞する地下水環境で炭酸塩鉱物などによる大量の沈殿を期待するならば、陽イオンの供給のためにかなりの時間が必要となることがわかる。今回の実験の結果で、最も沈殿物の形成が期待できるのは反応初期のイオン交換が顕著な限られた時期と推察される。ただしイオン交換層での反応が進むと地下水のイオン濃度は大きくなり元素の溶出速度は小さくなる。陽イオンの少ない地下水環境において貯留後の速い段階で鉱物の大量の沈殿を期待するならば、 CO_2 を含む希薄な地下水が岩盤を溶解しながら移動し続けることが必要と考えられる。この場合、溶液が移動する先端などで pH の大きい地下水と混合が起きれば、鉱物は沈殿しやすくなり割れ目が閉塞する可能性が高まると推察する。

VII. ま と め

灰長石 ($\text{An}=91.9\%$) を含む凝灰質砂岩(モード測定により長石含有率 32%) を用い、 80°C で CO_2 溶解水 (CO_2 濃度: 0.107 mol/L , pH 3.8) と脱気した蒸留水 (pH 6.4) を流通させる溶解実験をおこなった。実験には異なる円柱状の岩石供試体に同時に異なる溶液を通水できるように開発した透水試験併用型の反応装置を用いた。以下に今回の実験で得られた知見をまとめる。

(1) 透水係数は CO_2 溶解水、蒸留水どちらを通水させた場合でも昇温直後に 1 オーダー小さくなった。これは試料の直径が小さく温度上昇により試料に被せた熱収縮チューブによる圧密が生じたこと等が原因と考えられ、 CO_2 が透水係数の減少をもたらしたとは考えにくい。

(2) (1) に示した昇温初期の透水係数が減少した期間を除く約 2 ヶ月にわたる通水では透水係数はほとんど変化しなかった。

(3) 間隙率、間隙径分布、鉱物組成は CO_2 の有無によらず反応前後で変化しなかった。他方、 CO_2 溶解水との反応により、凝灰質砂岩は緑白色に変化し、比表面積が増加するとともに、Ca, Mg, Co, Sr, Zn の減少が認められた。

(4) CO_2 溶解水と反応させた凝灰質砂岩に含まれる灰長石の表面には厚さ $0.1 \mu\text{m}$ の Al, Ca が少なく、Si に富む層が形成され、他に直径 $0.5 \mu\text{m}$ の凹(ピット)が形成されていることが確認された。蒸留水との反応ではこのようなピットは形成されておらず、 CO_2 の存在により灰長石の溶解が促進されることは明らかである。

(5) 反応水の分析により、 CO_2 溶解水との反応により岩石からは反応初期の約 40 分内で Na, K, Ca, Mg, Si イオンが急速に溶出し、その後、長期的には Ca, Mg, Si イオンが一定の速度で溶出が続けることが明らかになった。蒸留水との反応ではこのような急速な溶解は認められないため、 CO_2 が岩石の溶解に関与していることは明らかである。

(6) 80°C において CO_2 溶解水との反応でフゴッペ凝灰質砂岩から溶出した Ca イオンの溶出速度 R は $7.4 \times 10^{-17} \text{ mol/cm}^2/\text{sec}$ ($\text{Log} R = -16.1$) であり、 CO_2 を含まない場合と比べ明らかに 1 オーダー以上大きくなった。また、流速が速いと溶出速度が大きくなり、通水を停止させると溶出速度が小さくなる傾向が認められた。

(7) pH 3.8、温度 80°C の CO_2 溶解水と接触するフゴッペ凝灰質砂岩 1 g に含まれる Si が溶出するのに要する溶出年数は 2.4 年かかり、 CO_2 溶解水が方解石の飽和指数の 0.5 以上に達するためには、pH 4.8 の CO_2 溶液で Ca 濃度が海水の 10^2 倍程度、あるいは CO_2 を溶解させたまま pH を 4.8 から 6 以上まで上昇させることが必要と考えられた。

海水のように溶存する Ca イオンが多い地下水中に CO_2 を貯留した場合、pH が 6 以上に保たれるならば炭酸塩鉱物の沈殿が期待される。また沈殿により Ca イオン濃度が低下しなければ沈殿は連続的に起こると予想される。一方、希薄な地下水においては、天然で脈鉱物として認められるような炭酸塩鉱物が沈殿し、割れ目が閉塞するためには、沈殿物のもととなる陽イオンが岩石、鉱物から十分に供給されるか、あるいは pH が上昇するなどの現象や地下水の流動が大きいことが望ましい。例えば CO_2 を貯留したことで希薄な地下水の移動が始まる場合、反応初期において鉱物表面で急速なイオン交換が生じ陽イオンの濃度が上昇する。このような場合は溶液中の溶存イオン量が増加し、割れ目などの閉塞に発展する可能性があると考えられる。

今回は灰長石が多く含まれる凝灰質砂岩を用いた室内実験のみから考察を行った。今後、実際に対象とする岩石を使った溶解実験を行うとともに、どのような環境で鉱物の沈殿が起こっているかなど実際に天然で認められる現象を調査するナチュララナログ研究を行い、地下水水質変化や地下環境へ影響を推測することが必要であろうと考える。

謝 辞 本研究は経済産業省が主導した「 CO_2 地中貯留におけるシール層の安定性評価技術の開発」(主査: 吉村和久九州大学教授)の成果(2004 年度実施)の一部であり、大隅多加志氏(当時: 財団法人地球環境産業技術研究機構)、矢島達哉氏(当時: 財団法人地球環境産業技術研究機構、現在: 三菱マテリアル株式会社)には実験に携わる機会を与えていただいた。さらに財団法人電力中央研究所の横山信吾氏、池田英史氏、末永 弘氏からは有益な助言をいただいた。水質分析では株式会社セレスの黒澤健哉氏

のお手をわずらわせた。これらの方々に心からお礼を申し上げます。

また、本稿の執筆にあたり独立行政法人産業技術総合研究所の奥山康子氏、2名の匿名の査読者の方には多くの適切なご意見をいただいた。ここに記して謝意を表します。

引用文献

- Amrhein, C. and Suarez, D.L. (1988): The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2785–2793.
- Beaubien, S.E., Ciotoli, G., Coombs, P., Dictor, M.C., Kruger, M., Lombardi, S., Pearce, J.M. and West, J.M. (2008): The impact of a naturally occurring CO₂ gas vent on the shallow ecosystem and soil chemistry of a Mediterranean pasture (Latera, Italy). *J. Greenhouse Gas Control*, **2**, 373–387.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., and Glagaly, G. (2006): Handbook of clay science. Developments in clay science, 1, pp.1224, Elsevier.
- Blum, A.E. and Stillings, L.L. (1995): Feldspar dissolution Kinetics. In Chemical weathering rates of silicate minerals (White, A.F. and Brantley, S.L. Eds.). Mineralogical Society of America, *Rev. Mineral.*, **31**, 291–351.
- Blunt, M., Fayers, F.J. and Orr, F.M. (1993): Carbon dioxide in enhanced oil recovery. *Energy Convers. Mgmt*, **34**, 1197–1204.
- Brady, P.V. and Carroll, S.A. (1994): Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: Possible implications for climate control. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1853–1856.
- Brantley, S.L. and Cheu, Y. (1995): Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles. *Rev. Mineral.*, **31**, 119–168.
- Carroll, S.A. and Knauss, K.G. (2005): Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO_{2(aq)}, Al_(aq), and temperature. *Chem. Geol.*, **217**, 213–225.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Massis, T., Banfield, J.F. and Arnold, G.W. (1989): The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis. *Chem. Geol.*, **78**, 205–218.
- Chigira, M. and Watanabe, M. (1994): Silica precipitation behavior in a flow field with negative temperature gradients, *J. Geophys. Res.*, **99**(B8), 15539–15548.
- Chou, L. and Wollast, R. (1984): Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2205–2217.
- Chou, L. and Wollast, R. (1985): Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *America. J. Sci.*, **285**, 963–993.
- Drever, J.I. and Clow, D.W. (1995): Weathering rates in catchments. In Chemical weathering rates of silicate minerals (White, A.F. and Brantley, S.L. Eds.). Mineralogical Society of America, *Rev. Mineral.*, **31**, 463–481.
- Duan, Z. and Sun, R. (2003): An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533K and from 0 to 2000bar. *Chem. Geol.*, **193**, 257–271.
- Furrer, G., Zysset, M. and Schindler, P.W. (1993): Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. In Geochemistry of clay-pore fluid interactions (Manning, D.A.C., Hall, P.L. and Hughes, C.R. Eds.). Chapman & Hall, London, 243–262.
- Hochella, M.F. and Banfield, J.F. (1995): Chemical weathering of silicates in nature: A microscopic perspective with theoretical considerations. In Chemical weathering rates of silicate minerals (White, A.F. and Brantley, S.L. Eds.). Mineralogical Society of America, *Rev. Mineral.*, **31**, 353–406.
- 猪木幸男, 垣見俊弘 (1954): 小樽西部. 5 万分の 1 地質図幅説明書, 北海道開発庁, pp. 23.
- 甘露寺泰雄 (1993): 温泉スケール(温泉沈殿物)について—温泉水から析出するスケール対策—. *地熱*, **30**, 127–143.
- 木村壮一郎, 土屋範芳, 中塚勝人 (1997): 封圧三軸応力下での流通式熱水変質シミュレーターの開発. *岩鉱*, **92**, 379–389.
- Kele, S., Demeny, S., Siklosy, Z., Nemeth, T., Toth, M., and Kovacs, M. B. (2008): Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalok, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. *Sedimentary Geol.*, **211**, 53–72.
- Knauss, K.G., Nguyen, S.N. and Weed, H.C. (1993): Diopside dissolution kinetics as a function of pH, CO₂, temperature, and time. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 285–294.
- Lasaga, A.C. (1995): Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rate. In Chemical weathering rates of silicate minerals (White, A.F. and Brantley, S.L. Eds.). Mineralogical Society of America, *Rev. Mineral.*, **31**, 23–86.
- Lasaga, A.C. (1998): Kinetic theory in the Earth Sciences. pp. 811, Princeton University Press.
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burchi, T.E., and Nagy, K.L. (1994): Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2361–2386.
- Moore, J., Adams, M., Allis, R., Lutz, S. and Rauzi, S. (2005): Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO₂ in natural reservoirs; An example from the Springerville-St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. *Chem. Geol.*, **217**, 365–385.
- Nagano, T. and Nakashima, S. (1989): Study of colors and degrees of weathering of granitic rocks by visible diffuse reflectance spectroscopy. *Geochem. J.*, **23**, 75–83.
- 中田英二 (2006): 蛍光 X 線による堆積岩の組成分析法に関する提案. 電中研報告, **N05063**, 1–24.
- 中田英二, 千木良雅弘 (1996): 安山岩の貫入が珪藻土に与える地球科学的影響(その 1). 鉱物の分布とオパール結晶構造の変化. 電中研報告, **U95051**, 1–39.
- 中田英二, 千木良雅弘 (2000): 高温下における岩石市営質変化を調べるための高温三軸オートクレーブの開発. 電中研報告, **U99074**, 1–24.
- 中田英二, 大山隆弘, 馬原保典, 市原義久, 松本裕之 (2004): 海底下堆積岩の浸水崩壊特性と水質が強度・透水特性に与える影響. *応用地質*, **45**, 71–82.
- 中 孝仁, 狩野彰宏, 佐久間浩二, 井原拓二 (1999): 岡山県阿哲台のトウファ—地質・地形・水質からみたトウファの堆積条件と堆積機構—. *地調月報*, **50**, 91–116.
- Ollier, C. (1984): Weathering—2nd edition—. (Geomorphology texts; 2) (Clayton, K.M. Ed.), pp. 266, Longman Inc., New York.
- 小野雅弘, 渡辺雅一, 中田英二, 末永 弘 (2005): 間隙率の大きな凝灰質砂岩で認められたコア直径の違いが透水係数—有効拘束圧の関係に与える影響. 日本応用地質学会平成 17 年度研究発表会講演論文集, 335–336.
- Palandri, J.L. and Kharaka, Y.K. (2004): A compilation of rate parameters of water–mineral modeling kinetics for application to geochemical modeling. pp. 64, U.S. Geological Survey, Open file Reports, 2004–1068.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. pp. 312, U.S. Geological Survey.
- Rimstidt, J.D. and Barnes, H.L. (1980): The kinetics of silica water

- reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1683–1699.
- Rimstidt, J.D. and Dove, P.M. (1986): Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2509–2516.
- Sasaki, M., Okuyama, Y., Sorai, M., Kaneko, N., and Yanagisawa, N. (2007): Hot-springs associated with calcareous deposits in Japan, and their implications for future CO₂ underground geological storage. In 12th Water-Rock interaction proceedings, (Bullen, T.D. and Wang, Y. Eds.). Taylor & Francis, London, 637–641.
- 石油技術協会(1983): 石油鉱業便覧-石油技術協会創立 50 周年記念. pp. 777, 石油技術協会.
- 薛 自求, 中尾信典(2008): CO₂ 貯留-世界各国の技術動向と政策動向および日本の課題—. 地学雑, **117**, 722–733.
- 下川浩一(1990): フゴッペ洞窟の成立過程. フゴッペ洞窟・岩面刻画の総合的研究(小川勝編), 中央公論美術出版, 72–175.
- 徂徠正夫(2008): CO₂ 地中貯留に関連した水-岩石相互作用の研究の現状と速度論的アプローチの展望. 地学雑, **117**, 782–796.
- Stillings, L.L. and Brantley, S.L. (1995): Feldspar dissolution at 25 °C and pH3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1483–1496.
- Sverdrup, H. (1990): The kinetics of base cation release due to chemical weathering. pp. 245, Lund University, Press, Lund, Sweden.
- 武司秀夫, 宇野泰章(1980): モンモリロナイトの鉱物学的性質と変質. 粘土科学, **20**, 67–78.
- Thomas D.C. and Benson S. (2005): Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO₂ Capture Project. pp. 1360, Elsevier.
- Tobin, J. and Thompson, J. (2001): Natural gas storage in the United States in 2001: A current assessment and near-term outlook. <http://tonto.eia.doe.gov/ftproot/features/storage.pdf>
- Todaka, N., Kawano, Y., Ishii, H., and Iwai, N. (1995): Prediction of calcite scaling at the Oguni geothermal field, Japan: chemical modeling approach. WGC proceedings, 6.
- Ulmer, G.C. and Barnes, H.L. (1987): Hydrothermal experimental techniques. pp. 515, John Wiley & Sons Inc. New York.
- Welch, S.A. and Ullman, W.J. (1993): The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2725–2736.
- White, A.F. (1995): Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. In Chemical weathering rates of silicate minerals (White, A.F. and Brantley, S.L. Eds.). Mineralogical Society of America, *Rev. Mineral.*, **31**, 407–461.
- 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? *Chem. Geol.*, **202**, 479–506.
- Wigand, M., Carey, J.M., Schutt, H., Spangenberg, E. and Erzinger, J. (2008): Geochemical effects of CO₂ sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers. *Applied Geochem.*, **23**, 2735–2745.
- Wogelius, R.A. and Walther, J.V. (1991): Olivine dissolution at 25 °C: Effects of pH, CO₂ and organic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 943–954.