CO₂ 地中貯留への適用のための玄武岩質岩石の溶解実験* – 反応実験による溶解速度定数の推定 –

鹿園 直建¹ 原田 広康² 池田 則夫³

Experimental Study on Dissolution of Basaltic Rocks for Underground Sequestration of CO₂

– Estimate of Dissolution Rate Constant by Reaction Experiment –

by Naotatsu SHIKAZONO^{a*}, Hiroyasu HARADA^a and Norio IKEDA^b

- a. Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohokuku, Yokohama, Kanagawa, Japan (*Corresponding author E-mail: sikazono@applc.keio.ac.jp, FAX: 045-566-1551)
b. Mitsubishi Materials Natural Resources Development Corporation, 1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-ku, Saitama-shi, Saitama 330-0835, Japan

Dissolution rates of three basaltic rock samples from Japan (Fuji (sample1) and Hachijyojima (sample 2) fresh basaltic rocks, and Kitamatsuura (sample 3) altered basaltic rock) were experimentally determined in a pH range from 3 to 11 at 25°C. Initial dissolution rate constants are high (–9.9 ~ –10.4 in logarithmic unit). It is inferred that the initial dissolution rate is controlled by proton-cation (alkali, alkali earth and aluminium) ion exchange reaction and breakdown of Si-O bond in silicate. Long-term dissolution rate constants for Si determined are –11.5 ~ –11.8 (in logarithmic unit) (sample1) and –11.3 ~ –11.8 (sample 2). These values are lower than those for artificial basalt glass previously obtained. The rate constant determined for sample 3 is consistent with those of feldspar previously studied. In future based on the present results on the dissolution rate of basaltic rocks, we will perform calculation on the temporal changes of the amount of carbonates precipitating from groundwater reacting with basaltic host rocks in order to estimate the amount of CO₂ fixed by mineral trapping for underground CO₂ sequestration in basaltic rock area in Japan.

KEY WORDS: Underground Sequestration of CO₂, Basalt, Dissolution, Rate Constant, Mineral Trapping

1. 緒 言

現在、化石燃料の燃焼により発生する CO₂ 排出量をいかに減らすかが緊急の課題となっている。まず、排出削減技術の向上や社会的な取り組みにより排出量そのものを減らす方法が考えられる。しかし、CO₂ の排出量抑制の難しさの原因として、化石燃料使用の結果として必然的に大量の CO₂ が発生すること、現在の化石燃料の依存体質を容易に変更できないこと、代替エネルギーの開発が経済的、技術的に容易でないこと、また CO₂ の発生源がきわめて多様であることなどがあげられる。化石燃料を使用しながら CO₂ を大気中になるべく排出しない除去システムの確立が望まれている。そこで考え出されたのが CO₂ 地中貯留技術であり、現在世界的に注目されている。この技術は発電所や工場のような大規模固定発生源の排ガスから CO₂ を分離・回収・輸送し、地中深部へ圧入する技術であり、即効的、効率的であるといわれている。

この技術は地下 1,000m 程度の採掘済みの油田や天然ガスの貯

留岩や帯水層の空隙に閉じ込め、CO₂ を地下水に溶解させ、さらに貯留岩の上方にあるキャップロックと呼ばれる不透性の岩石により閉じ込める方法などが考えられている。

地中貯留の利点として圧入した CO₂ は一般的に地下 800m 以深で超臨界流体になり、体積が地表の CO₂ ガスの約 400 分の 1 になるので、大量の CO₂ を貯留可能であることがあげられる。また、CO₂ は地下水に溶解しやすく（以下の (1) 式）、地表では水の 20 ~ 30 倍の体積の CO₂ を溶かし込むことが出来ると考えられる。そして、CO₂ が溶解した地下水が周囲の岩石と反応し、さらに CO₂ が水に溶解する（以下の (2) 式）。(1)、(2) 式による CO₂ のトラッピングを溶解トラッピングという。その後、CO₂ が炭酸塩鉱物として、沈殿し、地中に固定される（以下の (3) 式）。この CO₂ の固定化を鉱物トラッピングという。以上によるトラッピングによって、CO₂ を地中に貯留できると考えられている。

世界的には、例えばカナダのアルバータ盆地に対して、その地質、水、溶解トラッピングや鉱物トラッピングによる貯留ポテンシャルの評価など様々な角度からの検討がなされている¹⁾。しかし、日本の地質、地下水水質は海外のものとは異なるのは明ら

*2008 年 5 月 19 日受付 2009 年 2 月 3 日受理

1. 普通会员 慶應義塾大学 理工学部応用化学科 教授

2. 慶應義塾大学 理工学研究科開放環境科学専攻

3. 三菱マテリアル資源開発

[著者連絡先] FAX: 045-566-1551

E-mail: sikazono@applc.keio.ac.jp

キーワード: CO₂ 地中貯留, 玄武岩質岩石, 溶解, 速度定数, 鉱物トラッピング

かであり、海外での評価を日本に当てはめるべきではなく、各貯留地での評価が必要である。

地中貯留法はその場所の地質条件に左右され、また新しい技術であるだけに地中における CO₂ の挙動が必ずしも十分に分かっていないなど、今後に残されている重要な研究課題も多い。わが国では地中貯留に関する技術の開発に向け、地中貯留のための地質工学的研究や CO₂ の溶解度特性などの研究がはじめられているが、トラッピングメカニズムといった基礎的研究は不十分である。わが国では溶解トラッピングや鉱物トラッピングに重点を置いた研究は少ない。例えば、柏木・鹿園 (2003)²⁾ は千葉県房総半島の第四紀堆積岩 (上総層群) 地域を仮想的 CO₂ 地中貯留量地として、溶解トラッピングと鉱物トラッピングに関してのシミュレーションを行った。その結果、水-岩石反応により炭酸塩鉱物が生成し、炭素が固定化されることを明らかにした。しかしながら、わが国に広く分布する火成岩を用いた研究はなされていない。

わが国での CO₂ 地中貯留量についての推定は、いくつかなされているが³⁾、全てが超臨界 CO₂ が岩石の空隙を満たすことによる物理トラッピング (構造トラッピング) によることを仮定し、推定している。しかしながら、超臨界 CO₂ が地下水に接すると地下水へ溶解し、長期的には炭酸塩鉱物として固定されると考えられる。したがって、上記の溶解トラッピング、鉱物トラッピングによる CO₂ 貯留量を推定することが今後必要となる。また、これまでのわが国の CO₂ 貯留量の推定は、海底下堆積岩地域に対するものであり、火成岩地域についての推定は今までになされていない。一方、諸外国においては、玄武岩地域での CO₂ 地中貯留についての研究が進められている。例えば、アメリカ合衆国のコロンビア川ソレライト質洪水玄武岩は 200,000km² 以上の面積、平均 1,000m の厚さもあり、CO₂ 地中貯留に有望な地域といわれ、この大陸性ソレライト質洪水玄武岩-地下水反応に対するシミュレーションがなされている⁴⁾。わが国の玄武岩質岩石はプレート沈み込み帯で生成したソレライト、アルカリ、カルクアルカリ岩系火山岩であり、この島弧性火山岩と大陸性洪水玄武岩とは岩石学的、鉱物学的に異なるものである。したがって、その水に対する反応性も異なる可能性がある。したがって、もしもわが国の玄武岩質岩石地域で CO₂ 地中貯留をする場合は、わが国の火山岩に関する水に対する反応性に関するデータが必要不可欠となる。例えば、わが国では、第三紀・第四紀の火成岩が広く分布する。特に、陸上、海底下共に第三紀のグリーンタフ地域が東北地方を中心に広く分布している。このグリーンタフ地域の火成岩は、玄武岩と酸性火山岩 (デイサイト・流紋岩) より主となる。これらの火成岩が主となる地層は背斜構造とキャップロックからなる地質構造を持たない場合が多いので、わが国ではこれまでほとんど注目されていなかったと思われるが、これらの構造を持たない非構造性地域であっても溶解トラッピングメカニズムが効率的に働くならば、CO₂ 地中貯留の有望地域となるかもしれない。そこで、わが国においても海外でなされているような火成岩地域での岩石の地下水に対する反応性に関する基礎的研究が望まれるといえる。

2. 研究目的

(1), (2), (3) 式からわかるように、長期的な CO₂ の挙動を明らかにするためには水-岩石反応について考える必要がある。(2) 式から、母岩の鉱物 (ここでは珪灰石) の溶解が速ければ CO₂ は速く HCO₃⁻ になることが分かる。そのため母岩となる岩石の溶解速度定数 (k) は圧入された CO₂ の挙動を予測する上でのもっとも重要なパラメーターであるといえる。

日本列島における火成岩の分布面積の割合は 38% であり、その内安山岩・玄武岩・流紋岩で 32% であり、玄武岩はわが国で広く分布する。そこで本研究では、貯留サイトの母岩として玄武岩質岩石 (後で述べるように岩石学上は玄武岩質安山岩の試料があるが、ここでは便宜上玄武岩質岩石と呼ぶ) を想定した。これまで、玄武岩に関して、溶液の組成、温度、pH の違いによる溶解実験がいくつかなされ、玄武岩の溶解速度定数が求められている⁵⁻¹¹⁾。しかし、実験条件がフロースルー型で溶液濃度に関しての定常状態を観測しており、短い反応時間についての研究はほとんどなされていない。また、酸性条件下での実験が多いが、アルカリ性での反応についての実験はなく、溶解速度定数の pH 依存性は求められていない。地中貯留では、地下水に CO₂ が溶解することで初期の pH は 3 程度の酸性条件になる¹²⁾。しかし、この酸性の地下水は周囲の岩石と反応し、pH が上昇する。したがって、酸性からアルカリ条件下での溶解速度定数のデータが必要となる。

本研究はバッチ (回分) 型で溶解実験を行った。バッチ型にしたのは、岩石との反応により放出・消費された溶質は溶液中に濃集するため、時間による溶液組成変化、反応メカニズムの変化を求められるからである。以上の点を踏まえ、本研究では、玄武岩質岩石の溶解速度定数の決定を主目的にした。

本研究では富士山、八丈島、北松浦 (九州) の 3 種類の火山岩試料の異なる pH の溶液による溶解反応実験を行い、溶解速度定数の推定、溶液組成の時間変化、これらの要因についての考察を行った。

3. 実験方法

3・1 実験試料

富士山、八丈島および北松浦 (それぞれ試料 1, 試料 2, 試料 3 と呼ぶ) を粉末にし、蛍光 X 線分析法 (XRF)、粉末 X 線回折法 (XRD) で分析した。また、試料 1, 2, 3 の密度、比表面積をそれぞれ電子比重計、粒度分布測定装置で測定した。なお、以上の 3 試料の蛍光 X 線分析によると、岩石学的には富士山は玄武岩、八丈島、北松浦は玄武岩質安山岩である。

3・1・1 蛍光 X 線分析法 (XRF)

主成分元素組成 (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ΣFe (FeO+Fe₂O₃), MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅) は蛍光 X 線分析 (XRF) (RIX1000, 理学電気) を用い、ガラスビード法により定量分析を行った。

まず粉末試料をドライオープンで 24 時間、110℃ で乾燥させ吸着水を除去した。その後、あらかじめマッフル炉中で焼成しておいた (900℃, 13 時間) 蓋付坩堝に粉末試料約 0.6g を入れ、900℃ で 13 時間焼成し、試料中の揮発性成分 (H₂O⁽⁺⁾ など) を散逸させた。この時の粉末試料減量を灼熱減量 (Loss On Ignition, LOI) として重量を測定した。こうして得られた粉末試料 0.400 ± 0.0002 g に対して、Li₂B₄O₇, 4.000 ± 0.0002g をよく混合し、1150℃ で 7 分間熔融後、冷却させ、均質なガラスビードを作成した。それらガラスビードを用いて XRF 分析を行った。標準岩石試料 (産業技術総合研究所地質調査総合センター発行標準岩石試料) として JB-1b 試料の測定を行った。検量線は標準岩石試料として JB-3, JH-1, JSy-1, JG-2, JF-1, JGb-2 を用いて作成した。

3・1・2 粉末 X 線回折法 (XRD)

試料の鉱物同定を XRD (RINT1500, 理学電気) で行った。分析条件は以下である。i) 管球: Cu-Kα, ii) 電圧: 40kv, iii) 電流: 20mA, iv) スキャンスピード: 4.00°/min, v) 測定範囲: 4°~ 40°。

3・1・3 密度測定

実験試料の比重を電子比重計 (EW-200SG, アルファーマー

Table 1 Major element contents of samples studied. 1A: sample 1, 1B: sample 2, 1C: sample 3.

A												
Oxides	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
wt%	51.07	0.44	16.90	11.64	0.17	5.06	9.70	2.62	0.75	0.27	0.01	99.82

B												
Oxides	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
wt%	53.87	1.67	13.72	14.66	0.24	3.24	8.24	2.54	0.54	0.26	0.00	98.98

C												
Oxides	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
wt%	52.58	1.44	15.46	7.79	0.11	2.94	6.82	3.35	2.02	0.33	6.23	99.06

Table 2 Main constituent minerals in the samples studied.

Sample 1	feldspar, pyroxene, olivine, glass
Sample 2	feldspar, pyroxene, olivine, glass
Sample 3	feldspar, pyroxene, olivine, carbonate(calcite)

Table 3 Density and specific surface area of the samples studied.

	Density [g/cm ³]	specific surface area [cm ² /cm ³]
Sample 1	2.64	10621
Sample 2	2.51	18604
Sample 3	2.70	31859

ジュ(株))で測定した。測定用媒体は水を用い、測定物質の比重=測定物質の密度とみなせる(測定時の水の温度をあらかじめ設定しておくことで、測定物質は4℃の水の中で測定した比重値に補正される)。

測定方法は試料を比重容器の上に置き空中重量を記録させた。その後、測定試料を水約70%とアルコール約30%を入れたビーカーに入れ、試料の付着物や油を取り除いた。そして比重を測定した。

3・1・4 比表面積測定

レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所, LP-920)を用いて反応前、反応後の試料の比表面積を測定した。溶媒には水を用い光軸の初期設定、ブランク測定、試料測定をした。この装置は相対屈折率によって比表面積の値が大きく異なる。水の屈折率は1.33、玄武岩の屈折率は1.50であるので、相対屈折率は1.12となる。

3・2 溶解実験

Arガスで脱気した蒸留水、塩酸及び炭酸ナトリウムを用いて $pH(=3, 5, 7, 9, 11)$ の異なる5種類の溶液を調製した。ポリ製の反応容器に調製した溶液70mlと試料、酸性及び中性溶液には0.7g、アルカリ性溶液には1.5gずつ入れ25℃の恒温槽に入れた。反応時間は1, 5, 10, 30分(試料1のみ)、1, 3, 5, 10時間、1, 3, 5, 10, 15, 20, 30日である。それぞれ反応終了後、吸引ろ過で試料と溶液を分離した。

3・3 分析

溶液の pH を pH メーター(ポータブル pH 計 HM-20P, HM-21P, 東亜ディーケーケー), 全炭酸濃度を炭酸ガス測定器(Ti-9004, 東亜化学研究所), 元素濃度(Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na, K, Mn)をICP-AES(ICAP-757v, Nippon Jarrel Ash, 卓上型ICP発光分光分析装置 SPS7800, セイコーインスツル株式会社)で測定した。

4. 実験結果

4・1 実験試料

4・1・1 XRF

試料1, 2及び3の分析結果をTable 1に示した。なお, Table

1で示した値は, LOI(灼熱減量)を求めて測定結果を補正した値である。

4・1・2 XRD

XRDで求められた試料1, 2および3の典型的な構成物質をTable 2に示した。

試料1, 2はほとんど構成鉱物に違いはなく, ガラスが含まれている。これらには変質鉱物(粘土鉱物, 炭酸塩鉱物等)は含まれておらず, 新鮮な岩石試料である。試料3は試料1, 2と比べガラスは存在しないが, 炭酸塩鉱物(方解石)がある。これは, この試料が変質作用を受け, 炭酸塩鉱物が生成されたことを示している。なお, 偏光顕微鏡観察によってもこれらの鉱物種(炭酸塩鉱物, 輝石, オリビン, 火山ガラス等)を確認した。

4・1・3 密度と比表面積

試料1, 2および3の密度と比表面積は, Table 3に示した。

4・2 溶解実験

4・2・1 pH

pH の時間変化をFigs. 1A(試料1), B(試料2), C(試料3)に示す。試料1, 2は初期 $pH=3$, 11で増減の変化は小さく, 初期 $pH=5$, 7, 9では増減するが, 時間の増加とともに約8に近づいていくように見られる。試料3は初期 $pH=3$ で反応後すぐに pH が増加している。これは炭酸塩鉱物の溶解($CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3$)により pH が増加していると考えられる。アルカリ性側では変化が小さいことから炭酸塩鉱物の溶解によると考えられる。

4・2・2 元素濃度

(1) Si濃度 Figs. 2A(試料1), B(試料2), C(試料3)にSi濃度の時間変化を示す。各試料の全 pH で時間に対し増加し, 徐々に一定値に達している。その値の違いは初期 pH で異なっており, 試料1, 2では pH が低い, もしくは高いほど高い。試料3は酸性及び中性付近ではあまり変化がみられないが, 初期 $pH=11$ の実験の pH はまだ増加するかもしれない。試料3の初期 $pH=3$ の実験では1時間後には pH はほぼ7になった。初期 pH が3でも主として中性付近での溶解と考えられるため, 試料1, 2と比べ, 濃度に大きな差が出なかったと考えられる。

Fig.1 The change of *pH* with time.
A: sample1, B: sample 2, C: sample 3.

(2) Al 濃度 Figs. 3A (試料 1), B (試料 2), C (試料 3) に Al 濃度の時間変化を示す。試料 1, 2 の全初期 *pH* で時間に対し増加し、一定値に達している。その傾向は Si 濃度のものと似ている。試料 3 は試料 1, 2 と異なり、中性近くの *pH* で濃度が高く、*pH*3 では低い。また、濃度オーダーは試料 1, 2 と試料 3 で一桁異なっている。

(3) Ca 濃度 Figs. 4A (試料 1), B (試料 2), C (試料 3) に Ca 濃度の時間変化を示す。全試料の全 *pH* で時間に対し増加し、一定値に達している。その傾向は試料 1, 2 の Si, Al 濃度のものと似ている。試料 3 は試料 1, 2 と比べ濃度が高い。これは炭酸塩鉱物の溶解による結果と考えられる。

(4) Mg 濃度 Mg 濃度は全試料の全 *pH* で時間に対し増加、一定値に達している (Fig. 5A, B, C)。傾向は Ca 濃度と似ている。

Fig.2 The change of Si concentration with time.
A: sample 1, B: sample 2, C: sample 3.

また試料 3 は試料 1, 2 と比べ濃度が高い。

(5) K 濃度 Figs. 6A (試料 1), B (試料 2), C (試料 3) に K 濃度の時間変化を示す。試料 1, 2 は *pH* = 3,11 で短期間ですぐに一定値になった。そして中性付近ではほとんど溶解しなかった(もしくは未検出)。試料 3 は全 *pH* で時間と共に増減している。

(6) Na 濃度 Figs. 7A (試料 1), B (試料 2), C (試料 3) に Na 濃度の時間変化を示す。アルカリ性で炭酸ナトリウムを用いたため、酸・中性のみのデータとなった。全試料の全 *pH* で時間に対し増加し、一定値に達している。全試料でほぼ同じ傾向を示し、濃度オーダーも同じとなった。試料 1, 2 はほぼ同様の溶解傾向を示した。対して試料 3 は試料 1, 2 とは異なる溶解傾向を示した。これらは構成物質で試料 1, 2 にはガラス成分が、試料 3 では炭酸塩鉱物があり、この違いが溶解傾向の大きな要因と

Fig.3 The change of Al concentration with time.
A: sample 1, B: sample 2, C: sample 3.

考えられる。

5. 考 察

5・1 溶解メカニズム

Fig.1-7 に示すように急速な初期溶解がみられる。この理由として、(1) 試料粉碎後に表面に付着している細かい粒子が高い表面自由エネルギーを持ち、大きな粒子よりもっと急速に溶解すること、(2) 粉碎時における表面の崩壊により、もっと急速に溶解する無秩序層ができること、そして、(3) 元素の急速な放出は、非化学量論的組成をもつ薄い定常状態表面層が存在する結果である、があげられている¹³⁾。

試料 1, 2 を見ると、酸性および中性で、ほとんどの元素が短

Fig.4 The change of Ca concentration with time.
A: sample 1, B: sample 2, C: sample 3.

時間で濃度がある程度高くなっている。さらにくわしく見ると、1 価陽イオン (Na^+ , K^+)、2 価陽イオン (Ca^{2+} , Mg^{2+})、Al そして Si の順に濃度の増加傾向の時間依存性が小さくなっている。溶解の順序としては、1 価陽イオン→2 価陽イオン→Al→Si の順序であることが推測される。また、試料 3 でも短時間で 1, 2 価陽イオンはある程度高くなっている。しかし試料 1, 2 と異なり Al が全 pH でほとんど溶解されず、Ca, Mg は試料 1, 2 と比べ濃度が 1 桁高くなっている。Al, Ca そして Mg の溶解の傾向から、試料 3 は炭酸塩鉱物と珪酸塩鉱物の溶解が主な反応メカニズムであると考えられる。玄武岩質ガラスや長石などの溶解については、Si 種の放出がガラスおよび鉱物溶解の律速になっているといわれている。ガラスおよび珪酸塩鉱物の溶解メカニズムは Oelkers and Gislason (2001)¹⁰⁾ によってまとめられており、アルカ

Fig.5 The change of Mg concentration with time.
A: sample 1, B: sample 2, C: sample 3.

Fig.6 The change of K concentration with time.
A: sample 1, B: sample 2, C: sample 3.

リ元素イオン- H^+ 交換, $Ca^{2+}-H^+$ 交換, $Mg^{2+}-H^+$ イオン交換, $Al^{3+}-H^+$ 交換, Si-O結合のプレーキングの順序でおこるといわれている。

玄武岩質ガラスの初期の溶解は、アルカリ元素 (Na, K) そしてアルカリ土類元素 (Ca, Mg) の優先的な溶出によりおこり、ガラス表面から金属/プロトン交換反応によって溶脱表面層が形成する。この溶脱表面層は、溶脱表面層のガラスモディファイニング元素の溶解が、溶脱表面層自体の溶解速度と等しくなるまで大きくなる。よって長期の溶解は化学量論的である。長期的な玄武岩質ガラスの溶解速度は、Si/Al/Fe (III) 溶脱層の溶解速度か、ガラス中のモディファイニングカチオンの溶解速度のどちらかと等しいといわれている¹³⁾。

5・2 玄武岩質岩石の溶解速度定数の推定

鉱物の溶解速度は以下の (1) 式で表される。

$$\frac{dC_i}{dt} = k \left(\frac{A}{M} \right) \left(1 - \left(\frac{C_i}{C_{eq}} \right)^n \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 C_i : i 成分の濃度 [mol/kgH₂O], k : 溶解速度定数 [mol/m²/s], t : 時間 [s], n : 反応次数, C_{eq} : i 成分の平衡濃度 [mol/kgH₂O], A/M : 鉱物表面積 / 水の質量 [m²/kgH₂O]。

玄武岩質ガラスは多成分からなり、これらのすべての成分を考慮した溶解・沈殿反応速度定数を求めることは難しい。したがって、ここで求めた k はみかけの溶解速度定数である。5-3 で求める pH に依存した溶解速度定数 (k_{H^+} , k_{OH^-}) はみかけの溶解速度定数である。

ここで i 成分として Si を用いる。その理由として、1) 全 pH で

Fig.7 The change of Na concentration with time.
A: sample 1, B: sample 2, C: sample 3.

時間に対して Si 濃度が増加している、2) Si は鉱物やガラスを構成するフレームワークの一部である、3) 溶解反応により水溶液中の Si 濃度が決められる。

A/M は比表面積、密度と実験条件から求められた。密度は試料によって異なり、比表面積も反応によって変化する。

溶解速度定数を以下の方法で求めた。

初期の溶解では $C_{eq} \gg C_i$ であり、 $(C_{eq} - C_i) / C_{eq}$ は 1 とすることができ、また溶解速度は n によらない。つまり、(4) 式は次のように表せる。

$$\frac{dC_i}{dt} = k \left(\frac{A}{M} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$C_i = k \left(\frac{A}{M} \right) t \quad \dots\dots\dots (6)$$

全試料の全 pH で初期溶解速度定数を (3) 式から最小二乗法を

Fig.8 The change of Si concentration with time, (sample 1, initial $pH=3$) and least square fitting line for short-period and long-period

用いて求め、長期溶解速度定数も最小二乗法を用いた。Fig.8 に試料 1 の初期 $pH=3$ の Si 濃度の経時変化を示した。ここで初期溶解と長期溶解の傾きを示した。

傾きから、それぞれ A/M を考慮し、各 pH に対する初期・長期の溶解速度定数を求めた。試料 1, 2 は初期溶解速度の A/M は実験前の値を用いた。試料 3 の A/M は反応後すぐに大きな変化があるので、10 時間までの平均値を用いて計算した。長期溶解速度の A/M は全試料で 15, 30 日後の平均値を用い計算した。その結果を Table 4 に示す。この結果より明らかなように初期溶解速度定数と長期溶解速度定数には大きな違いがみられ、このことより初期と長期で溶解メカニズムが異なることを示していると考えられる。初期溶解速度に対しては、 H^+ -陽イオン (アルカリ、アルカリ土類元素) のイオン交換、 $Si-O$ ブレーキング、超細粒子の溶解反応がきくと言われているが¹⁰⁾、それ程明らかになっていないとは言えず、今後の検討を要する。一方、 CO_2 地中貯留に伴う鉱物トラッピングは長期的現象であるので、この長期溶解反応速度定数を用いて、シミュレーションを行い、鉱物トラッピングによる CO_2 固定化率を計算によって求めることが可能になる。

次に、試料の違いによる溶解速度の違いをみてみる。Table 4 に示すように、初期溶解速度定数、長期溶解速度定数共に試料による違いは認められない。ただし、 $pH=11$ の溶解速度定数については、試料 3 は試料 1, 2 に比べてやや小さい。 CO_2 地中貯留において、 CO_2 圧入後の地下水の pH は一般的には酸性～中性が考えられるので⁴⁾、試料 1, 2, 3 の違いによる溶解速度定数には違いがないと考えて良いであろう。前述の如く、試料 3 はカルサイトを含み、やや変質作用を受けているが、試料 1, 2 は変質作用をほとんど受けていない。

全試料で溶解速度定数は pH に依存しているのが確認された。試料 3 は試料 1, 2 に比べると pH に依存していないように見えるが、これは初期 $pH=3$ の実験では炭酸塩鉱物の溶解によって 1 時間後には $pH=7$ まで上昇したためである。このため酸性溶液というよりも結果として中性溶液での溶解実験になったと考えられる。

次に本実験から求められた試料の溶解速度定数とこれまでの実験により求められた値を比べる。試料 1, 2 は玄武岩ガラスの溶解と考え、これまでの報告例と比較する。これまでに求められた玄武岩ガラスの溶解速度定数 (対数値) は $25^\circ C$ 、中性条件で、初期 = $-9.13 [\log Si \text{ mole}/m^2 \cdot s]$ ⁵⁾、長期 = $-10.5 [\log Si \text{ mole}/m^2 \cdot s]$ ⁵⁾ である。本実験では、試料 1: 初期 = $-9.91 \sim -10.24$ 、長期 = $-11.5 \sim -11.8$ 、試料 2: 初期 = $-10.1 \sim -10.4$ 、長期 = $-11.3 \sim -11.8$ となり、1 桁程度小さい値となった。

また、試料 3 は長石の溶解と考えた。本実験では、中性付近:

Fig.9 Dependency of rate constant on pH . A: sample 1, B: sample 2, C: sample 3.

初期 = -9.9 , 長期 = $-10.9 \sim -11.8$, アルカリ性: 初期 = $-9.9 \sim -10.2$, 長期 = $-10.5 \sim -12.7$ [$\text{Log Si mole/m}^2 \cdot \text{s}$] となり, これまでの結果¹⁶⁾とほぼよい一致を見せた。

過去の報告例や本実験で求めた溶解速度定数の異なる原因の一つとして, 今回の実験では天然ガラスを用いたが, 従来の研究では人工ガラスを用いた点があげられる。

Shiraki and Iiyama (1990)¹⁷⁾は, 天然と人工の流紋岩ガラスと

Table 4 Dissolution rate constant (k_H^+ , k_{OH^-}) (in logarithmic unit) and A/M for sample1 (4C).

A

pH		$A/M [\text{m}^2/\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O}]$		Rate constant $\text{Log } k [\text{Si mol/m}^2/\text{sec}]$	
Initial	Final	Initial	Long term	Initial	Long term
3	4.00	4.02	4.71	-8.70	-10.98
5	7.80	4.02	4.60	-9.91	-11.81
7	7.69	4.02	2.83	-10.13	-11.46
9	7.71	8.62	11.00	-10.24	-11.69
11	10.81	8.62	9.54	-9.33	-11.08

B

pH		$A/M [\text{m}^2/\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O}]$		Rate constant $\text{Log } k [\text{Si mol/m}^2/\text{sec}]$	
Initial	Final	Initial	Long term	Initial	Long term
3	4.09	7.05	2.77	-9.25	-10.74
5	7.92	7.05	4.19	-10.25	-11.32
7	7.74	7.05	7.13	-10.07	-11.55
9	7.87	15.10	11.31	-10.40	-11.75
11	10.81	15.10	9.52	-9.58	-10.98

C

pH		$A/M [\text{m}^2/\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O}]$		Rate constant $\text{Log } k [\text{Si mol/m}^2/\text{sec}]$	
Initial	Final	Initial	Long term	Initial	Long term
1.85	3.4	12.07	20.21	-9.48	-10.88
3	7.38	12.07	23.43	-10.17	-11.76
5	8.9	12.07	19.07	-9.87	-11.84
7	9.33	12.07	13.54	-9.92	-11.41
9	9.36	25.86	47.67	-10.18	-12.66
11	10.73	25.86	34.41	-9.88	-11.22

水溶液反応実験を高温 ($200 \sim 300^\circ\text{C}$) で行い, ガラスと水溶液間の K^+ , Na^+ の分配比を求め, それらが大きく異なることを示した。したがって, 天然ガラスと人工ガラスの溶解速度も大きく異なることも考えられる。この他の原因として, 玄武岩質ガラスの表面積の変化, 玄武岩質ガラス組成の相違, ガラス表面の変化, ガラス組成の相違などがあげられ, これらについての今後の詳しい検討が必要である。

なお, 次の 5・3 で述べるように, 溶解速度定数は pH に依存するので, 溶解速度定数を pH の関数として示す必要がある。しかしながら, これまでの多くの珪酸塩, ガラスの溶解実験では幅広い pH で実験がなされておらず, 多くの場合, ある pH 値に対する溶解速度定数が求められている。そこでここでは, まず既存の実験による k の推定と同様の方法で k を求めた。

以上, 溶解速度定数の推定について述べたが, 珪酸塩鉱物の溶解速度定数については, 詳しい点については鹿園 (1999)¹⁸⁾ を参照されたい。

5・3 pH に依存した溶解速度定数 (k_H^+ , k_{OH^-})

CO_2 を地下に圧入すると地下水に溶け, 初期では pH の低い地下水ができる。この酸性の地下水は, 周りの岩石と反応し, pH が上昇する。このように CO_2 地中貯留では pH の異なる地下水と岩石が反応するので, 鉱物の溶解速度定数の pH 依存性を求める必要がある。この溶解速度定数の pH 依存の式は以下で表される。

$$\frac{dC_i}{dt} = k_H^+ \left(\frac{A}{M} \right) [H^+]^{nH^+} + k_{OH^-} \left(\frac{A}{M} \right) [OH^-]^{nOH^-} \dots \dots (7)$$

そこで次に本実験結果をもとに pH に依存した溶解速度定数 (k_{H^+} , k_{OH^-}) を求める。実験で求められた溶解速度定数 (対数) と pH の関係を酸性側で直線として求める。その傾きは反応次数 (n_{H^+}) であり, 接点が溶解速度定数 (k_{H^+}) となる。同様にアルカリ性でも行い, 反応次数 (n_{OH^-}) と溶解速度定数 (k_{OH^-}) を求める。全試料で, $pH5 \sim 9$ の pH と溶解速度定数 k はそれぞれ平均値を求めプロットした。アルカリ性での接点は pH に 14 を代入した値となる。それぞれ求めた結果を Table 5 に示す。これより, 試料 1, 2 では k_{H^+} の方が k_{OH^-} よりやや大きい値を示し, 酸性条件の方がアルカリ条件より溶解しやすいといえる。しかし, 試料 3 は k_{H^+} と k_{OH^-} で変わりがなく, n_{H^+} , n_{OH^-} の値は, 試料 1, 2, 3 で変わりがなく, ほぼ 0.2 (0.18 ~ 0.32) である。

6. 結 論

- (1) 玄武岩質岩石の初期溶解速度と長期溶解速度が大きく異なること, および各種元素の溶解の時間依存性が異なることより, 玄武岩質岩石の溶解は H^+ イオンと Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ イオンのイオン交換反応, 次に H^+ と Al^{3+} のイオン交換反応, Si-O 結合のブレーキングの順序でおけるといえる。
- (2) 玄武岩質岩石の溶解速度定数の推定を行った。その結果, 玄武岩質岩石の溶解速度定数 ($\log k$ [mol/m²s]) は, pH 依存性を示し, 酸性条件で大きく pH が上がると小さくなり, 中性条件で小さく, アルカリ条件で pH が上がると大きくなることが判明した。中性付近での長期溶解速度定数 (対数値) は $-11.2 \sim -11.7$ であった。この値は従来の値 (-10.5)⁵⁾ より 1 桁程度小さい。
- (3) 初期溶解速度定数, 長期溶解速度共に, 試料により数倍程度の違いはあるが, 有意な差があるとはいえず, 変質の程度, 組成の違いは溶解速度定数にあまり影響しないことが明らかになった。

Table 5 Dissolution rate constant (k_{H^+} , k_{OH^-}) and reaction coefficient (n_{H^+} , n_{OH^-}) determined based on the experiments of this study.

Sample	k_{H^+}	n_{H^+}	k_{OH^-}	n_{OH^-}
Sample1	-10.27	0.18	-10.48	0.19
Sample2	-9.87	0.21	-10.36	0.19
Sample3	-10.19	0.20	-10.17	0.32

謝辞 本研究を進めるにあたり, 柏木洋彦氏より有用なコメントを頂いた。ここに感謝致します。

References

- 1) S.Bachu: Energy Conversion and Management, **44** (2003), 3151-3175.
- 2) H. Kashiwagi and N. Shikazono: Journal of Ground Water, **47** (2003), 65-80.
- 3) RITE CO₂ Underground Sequestration Project, <http://www.rite.or.jp/Japanese/project/tityu/tityu.html>
- 4) L. Marini: *Geological Sequestration of Carbon Dioxide, Developments in Geochemistry*, 11 (Elsevier, 2007).
- 5) C. Berger, C. Claparolos., C. Guy, and V. Daux: Geochim. Cosmochim. Acta, **58**, 4875-4886.
- 6) J.L.Crovisier: Material Research Society, **50** (1985), 273-280.
- 7) J.L.Crovisier: Geochim. Cosmochim. Acta, **47** (1987), 377-387.
- 8) S.R.Gislason and H.P.Eugster: Geochim. Cosmochim. Acta, **51** (1987), 2827-2840.
- 9) S.R.Gislason, and E.H.Oelkers: Geochim.Cosmochim.Acta, **67** (2003), 3817-3832.
- 10) V.Daux, C.Guy, T.Advocat, J.L.Crovisier, and P.Stille: Chemical Geol., **142** (1997), 109-126.
- 11) E.H.Oelkers, and S.R.Gislason: Geochim. Cosmochim. Acta, **65** (2001), 3671-3681.
- 12) S.J.Gordon, and P.V.Bradu: Chemical Geol., **190** (2002), 113-122.
- 13) N.Spycher, K.Pruess, and J.Ennis-King: Geochim. Cosmochim. Acta, **67** (2003), 3015-3031.
- 14) L.L.Stillings, and S.L.Brantley: Geochim. Cosmochim. Acta, **59** (2005), 1483-1496.
- 15) S.R.Gislason, and E.H.Oelkers: Geochim.Cosmochim. Acta, **67**, (2003), 3817-3832.
- 16) H.V.Sverdrup: *The Kinetics of Base Cation Release due to Chemical Weathering*, (Lund Univ. Press, Sweden, 1990).
- 17) R.Shiraki and J.T.Iiyama: Geochim. Cosmochim. Acta, **54** (1990), 2923-2932.
- 18) N. Shikazono: *Chemistry of Earth System*, (University of Tokyo Press, 1997).
- 19) P.V.Bradu and S.R.Gislason: Geochim. Cosmochim. Acta, **61** (1997), 965-973.