玄武岩質帯水層内での CO₂ 地化学トラッピング： CO₂-水-玄武岩反応実験からの示唆*

高谷雄太郎¹ 中村謙太郎² 加藤泰浩³

Geochemical Trapping of CO₂ in Basaltic Aquifers: Implications from CO₂-Water-Rock Interaction Experiments

by Yutaro TAKAYA^a, Kentaro NAKAMURA^b and Yasuhiro KATO^c

- a. Graduate student, Department of Systems Innovation, Graduate School of Engineering,
University of Tokyo
b. Researcher, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)
c. Associate Professor, Department of Systems Innovation, Graduate School of Engineering,
University of Tokyo (Corresponding author E-mail: ykato@sys.t.u-tokyo.ac.jp)

Quite recently, a basaltic aquifer receives particular attention as a suitable candidate for CO₂ aquifer storage because basaltic rocks contain high concentrations of Ca, Mg, and Fe that can enhance CO₂ geochemical trapping via acid neutralization and carbonate mineral formation. Despite the increasing interest in basaltic aquifer CO₂ storage, there are few experimental researches on CO₂-water-basalt interaction. In addition, the influence of rock alteration on the geochemical trapping processes has not been considered. In this study, therefore, we conducted CO₂-water-basalt interaction experiments using three types of fresh to altered basaltic rocks.

The fresh basalt (non-altered basalt) is composed of olivine, plagioclase, and basaltic glass. On the other hand, the basic schist (high-T altered basalt) completely consists of secondary greenschist minerals (albite, epidote, chlorite, actinolite, quartz), and the seamount basalt (low-T altered basalt) is mainly composed of secondary clay minerals (celadonite, smectite, Fe-oxyhydroxide). In our experiments, the cations eluted from fresh basalt and basic schist are mostly Mg and Na, while the fluids reacting with seamount basalt contain large amount of Na and K with noticeably higher pH. This suggests that Na and K eluted from clay minerals play an important role in acid neutralization. Our experiments further demonstrate that, regardless of alteration types, a Na-dominant condition emerges at an early stage of the CO₂ storage in a basaltic aquifer, leading to dawsonite (NaAlCO₃(OH)₂) precipitation. The present findings lead us to propose a new perspective on carbonate formation sequence of dawsonite → siderite → calcite/dolomite in basaltic aquifers.

KEY WORDS: CCS, CO₂ Aquifer Storage, Water-Rock Interaction, Basaltic Aquifer

1. はじめに

近年、CO₂ を主とする温室効果ガスの影響により地球温暖化が様々な形で顕在化しており、温暖化は人類の解決すべき火急のテーマとしてその重要性を日々増している。温暖化の主因とされる CO₂ の排出削減へ向けた研究開発も盛んに行われているが、新興国の急速な工業化もあり今後 20 - 30 年間は世界の CO₂ の排出量は増加し続けると予想されており¹⁾、発生した CO₂ を回収し、隔離・貯留する技術 (CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage) に注目が集まっている²⁾。

数ある CCS 技術の中でも、技術的に容易であり、なおかつ CO₂ 貯留キャパシティが莫大であることから現時点で最も有効

な気候変動緩和策と目されているのが CO₂ 帯水層貯留である。帯水層貯留は、既に世界各地で試験的・商業的な実施が開始されており³⁾、実施に必要とされる技術的なハードルはクリアされている。そのため、気候変動緩和策としての実用、つまり大規模な実施へ向けて解決すべき最大の課題は“貯留の安全性”を向上させることに絞られる。CO₂ は帯水層中に液体もしくは超臨界状態で圧入され、帯水層内を地層水と共に流動する。この際に、帯水層中からの漏洩や温度・圧力条件の変化による急激な気化などを引き起こす可能性がある。そこで、何らかのメカニズムを用いて CO₂ の流動を制限することや、CO₂ をより安定な状態に変化させることが貯留安全性を向上させる重要な鍵となる。この CO₂ 貯留の安全性を飛躍的に向上させるメカニズムとして注目されているのが、以下に示す地化学トラッピング (Geochemical Trapping) と呼ばれる一連の反応系列である⁴⁾。

①帯水層中に注入された CO₂ が、地層水中に溶解・イオン化する反応

*2009 年 9 月 10 日受付 2010 年 1 月 18 日受理

1. 学生会員 東京大学大学院生 工学系研究科システム創成学専攻

2. (独) 海洋研究開発機構 研究員

3. 普通会員 東京大学大学院准教授 工学系研究科システム創成学専攻

[著者連絡先] FAX: 03-5841-7022

E-mail: ykato@sys.t.u-tokyo.ac.jp

キーワード: CCS, 帯水層貯留, 水-岩石反応, 玄武岩質帯水層

Fig.1 Photomicrographs of rock samples. Scale bar : 0.5mm (a) Fresh basalt (b) Basic schist (c) Seamount basalt.

- ② CO_2 の溶解によって酸性に傾いた地層水と周囲のケイ酸塩鉱物が反応し、カチオンを溶出すると同時に pH を緩衝する反応

- ③ ケイ酸塩鉱物から溶出してきた 2 価のカチオンと地層水中の重炭酸イオンが反応して炭酸塩鉱物を形成・沈殿する反応

これらはいずれも、帯水層中に注入された CO_2 が、地層水および周囲の岩石との反応によって、液体や超臨界状態から重炭酸イオンや炭酸塩鉱物というより安定な相へ変化してゆく反応である。このうち、(1) 式に示した CO_2 のイオン化を溶解トラッピング (Solubility trapping)、(3) 式に示した炭酸塩鉱物の形成・沈殿を鉱物トラッピング (Mineral trapping) と呼ぶ。液体や超臨界状態、溶存ガスの状態で存在する CO_2 は温度・圧力条件の変化に伴って突発的に気化し、帯水層中から急激に漏洩する恐れがある。一方、溶解トラッピングによってイオン化された状態 (炭酸イオン: CO_3^{2-} 、重炭酸イオン: HCO_3^-) では、大きな pH 変化が起こらない限り多量の CO_2 が急激に気化する恐れはないため、貯留の安全性は大幅に向上する。さらに、鉱物トラッピングによって炭酸塩鉱物として固定されれば、その安全性は飛躍的に向上し、半永久的な貯留が可能となる。

この地化学トラッピングを最大限に利用できる地層として、近年急速に関心を集めているのが玄武岩質帯水層である^{5,6)}。玄武岩は反応性が高く、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} といった 2 価のカチオンに富んだ組成を持つことから、溶解トラッピングと鉱物トラッピングの双方が速やかに進行すると予想されている。また、玄武岩

層は世界各地に遍在し、その存在量も莫大であるため CO_2 貯留ポテンシャルも非常に大きい。特に、洪水玄武岩のような巨大な玄武岩岩体中には、空隙率の高い溶岩層境界部に大規模な帯水層が形成されていることが知られており、 CO_2 貯留層として非常に有望であると考えられている⁴⁾。既に、アメリカ合衆国のコロンビア川台地玄武岩地帯や、アイスランドの火山地帯などでは実地での実験計画・実施が始まっている^{7,8)}。一方、 CO_2 の長期的挙動を推定するシミュレーションや貯留サイトの選定に際しては、このような実地試験のほかに室内実験により得られる CO_2 - 水 - 岩石反応の基礎データが必要不可欠である。 CO_2 地化学トラッピングに関する室内実験は、現在までに主に砂岩、花崗岩といった岩石に対して行われているが⁹⁾、玄武岩に対する実験はまだ十分に進んでおらず¹⁰⁾、研究の進展が望まれている。そこで本研究では玄武岩に対して CO_2 - 水 - 岩石反応実験を実施し、地化学トラッピングの進行を支配する岩石からのカチオンの溶出反応 (上記式 (2)) を実験的に再現し、検討を行った。特に、著者らは過去の研究では全く考慮されてこなかった玄武岩の『変質』という条件に着目した。全ての岩石は形成後、周囲環境に応じた風化・変成作用を受け変質する。玄武岩はこの傾向が強く、変質によって岩石を構成する鉱物の組み合わせが様々に変化する。このような構成鉱物の変化は、 CO_2 - 水 - 岩石反応にも大きな影響を与えることが予想されるため、玄武岩質岩石と一括りにすることなく、その影響を詳細に調べることが必要である。特に、変質玄武岩が広く分布する我が国において CO_2 の玄武岩質帯水層貯留を目指すにあたっては、変質の影響を把握することが非常に重要となる。そのため本研究では、異なる変質過程を経た玄武岩質岩石に対して CO_2 - 水 - 岩石反応実験を実施し、玄武岩の変質がカチオン溶出に与える影響についても詳しく検討した。

2. 実験試料

本研究は、酸性条件下 (高 CO_2 分圧下) における玄武岩質岩石からのカチオン溶出速度・形態を調べ、変質による構成鉱物の変化がカチオン溶出にあたえる影響を評価することを目的とする。そのために、ほとんど変質を被っていない新鮮な玄武岩に加え、高温の変質作用を被っている玄武岩と低温の変質作用を被っている玄武岩を実験に用いた。

新鮮な玄武岩 (Fresh basalt) には、1993 年に東京大学海洋研究所の学術調査船 (当時) 白鳳丸の KH93-3 航海によって、インド洋ロドリゲス三重点付近よりドレッジされた枕状玄武岩の一部を用いた^{11,12)}。本玄武岩試料は、暗灰色～黒色を呈し、試料縁辺部には一部ガラス質の急冷周縁相が観察される。岩石試料断面には、白色～透明の斜長石と、オリーブ色を呈するカンラン石の斑晶を肉眼で確認することができる。鏡下観察でも、斑晶鉱物として斜長石、カンラン石が観察されるほか、石基部は主にガラス、針状の斜長石、および細粒のカンラン石、単斜輝石、不透明鉱物からなるハイアロオフィティック構造を呈する (Fig. 1-a)。

高温変質玄武岩の代表として、高知県長岡郡本山町の汗見川流域から採取された三波川変成帯に属する塩基性片岩 (Basic schist) を用いた。塩基性片岩は緑色～暗緑色を呈する。鏡下観察では、構成鉱物として緑泥石、緑簾石、アクチノ閃石が顕著に認められるほか、曹長石、石英も観察される (Fig. 1-b)。変質鉱物組み合わせから、本研究試料は緑色片岩相当 (250 - 400°C, ~ 0.5GPa) の変成作用を被っていることが示唆される。

低温変質玄武岩の代表としては、1987 年に東京大学海洋研究所の学術調査船 (当時) 白鳳丸の KH87-3 航海において小笠原近傍の西太平洋海山 (上田リッジ) よりドレッジされた海山玄武岩

Fig. 2 Diagrammatic illustration of the experimental system for this study.

Fig. 3 Cross-section diagram of the autoclave.

(Seamount basalt)を選定し、実験に用いた¹³⁾。海山玄武岩は褐色～暗赤褐色を呈し、所々に白色で短冊状の斜長石結晶を肉眼で観察することができる。全体的には、低温の変質作用を受けて著しく粘土化が進んでいるのが特徴である¹⁴⁾。また、岩石中の間隙を埋めるようにリン酸塩鉱物が二次的に生成しているのが観察される。鏡下においては、斑晶鉱物として斜長石が観察されるものの、ガラス部分およびカンラン石等のマフィック鉱物は完全に粘土鉱物によって置換されており、杏仁状組織を充てんする粘土鉱物も観察された (Fig. 1-c)。本研究試料に出現する粘土鉱物は、主に Fe-oxyhydroxide、スメクタイトおよびセラドナイトの三種類である¹⁴⁾。

3. 実験方法

3・1 実験用粉体岩石試料の調整

岩石試料は、メノウ乳鉢で粉砕して粒度 150-250 μ m にふるい分けを行った後、純水で洗浄し規定粒度以下の粒子を洗い流した。さらに、10% 酢酸に約 5 時間浸漬し、正味の CO₂ 鉱物固定量に影響しない、岩石中に初生的に含まれる炭酸塩鉱物を除去した。このサンプルを 60 $^{\circ}$ C のドライオープンで十分に乾燥させ実験に用いた。なお、この一連の工程により、海底より採取された岩石に含まれる海塩も同時に除去されている。

3・2 岩石試料の主成分分析

本研究試料の主成分元素濃度の測定は、東京大学海洋研究所の蛍光 X 線分析装置 (XRF: 理学電機株式会社製 3270 spectrometer, Rh 管球, 50kV, 50mA) を用いて行った。上記工程で作成された実験用粉体岩石試料をメノウ乳鉢でさらに細かく粉砕し、全岩化学分析用粉末試料とした。粉末試料は 110 $^{\circ}$ C で乾燥させたのち磁性るつぽに入れ、950 $^{\circ}$ C のマッフル炉で約 6 時間加熱し、灼熱減量 (LOI: Loss on Ignition) を測定した。加熱した粉末試料約 0.4g に四ホウ酸リチウム (Li₂B₄O₇) を 1:10 の割合で正確に加えよく混合した後、ビードサンプラーで約 1200 $^{\circ}$ C, 7 分間熔融させてガラス円盤 (ビード) を作成し、これを主成分元素濃度測定に用いた。

3・3 実験システム

本研究で用いた実験システムの概略図と反応容器の断面図を、それぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示す。反応容器は炭酸水注入ラインから取り外せるようになっており、それぞれが独立した閉鎖系の実験システムとなる。反応容器は容量約 7ml のステンレス製高压容器であり、内壁にテフロンコーティングを施すことにより、容器からの Fe や Ni, Cr の溶出を抑制している。

出発溶液となる炭酸水はミックスチャンバ内で超純水に CO₂ ガスを溶解させることで作成した。炭酸水製造時の P_{CO2} は 0.8MPa とし、実験スタート時の炭酸水の pH は 3.80 (実測値: 25 $^{\circ}$ C) であった。また、実験の水-岩石比は 10:1 とした。あらかじめ粉体岩石試料を入れた反応容器を脱気し炭酸水を圧入した後、この反応容器を 25 $^{\circ}$ C に設定された恒温槽内で保持した。反応時間 (3, 6, 12, 24, 48, 72, 120, 168, 240, 336 時間) を経たのち、反応容器から反応溶液を取り出し素早く pH を測定した。反応溶液は 0.45 μ m のフィルターで濾し、濃度が 1% となるよう硝酸を加え、実験後の鉱物沈殿を抑制した。

3・4 反応溶液の分析

回収した反応溶液の分析には東京大学大学院工学系研究科の誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS: Agilent 7500c) を用いた。分析に際して、水質分析用標準溶液である XSTC-331 (SPEX 社製, 10ppm) と P, Si (SPEX 社製, 1000ppm) の標準溶液を用い、分析用標準溶液を作成した。このとき、標準溶液も試料と同様に濃度が 1% となるよう硝酸を加えている。標準溶液は検量線の作成に使用すると共に、分析の際約 6 試料ごとに測定し、ドリフト補正に使用した。

4. 結果

4・1 岩石試料の全岩化学組成

測定された実験試料の主成分化学組成を Table 1 に示す。塩基性片岩は新鮮な玄武岩に対し若干 Fe に富むが、他の元素については大きな差は見られない。一方、海山玄武岩は Mg, Ca の濃度が新鮮な玄武岩と比して明らかに小さい値をとる。源岩と考えられる海洋島ソレライト質玄武岩の一般的な化学組成に対しても明瞭に低い Mg, Ca 濃度を示すことから、単斜輝石、カンラン石、斜長石、玄武岩質ガラスといった鉱物の変質過程で、これらの元素が溶脱したことが推測される¹⁴⁾。また、K の増加も顕著に認められる。これは K-rich な粘土鉱物 (セラドナイト) およびカリ長石の形成により、海水から K が岩石中に取り込まれたものと考えられる¹⁴⁾。

4・2 CO₂-水-岩石反応

CO₂-水-岩石反応による pH およびカチオン濃度 (Ca, Mg, Na, K) の時間変化を Table 2 および Fig. 4 に示す。pH の上昇幅は海山玄武岩が最も大きく、1.2 程度であった (スタート: 3.80)。一方、新鮮な玄武岩、塩基性片岩に対する実験での上昇幅は 0.6

Table 1 Chemical compositions of rock samples analyzed by XRF.

	Fresh Basalt	Basic Schist	Seamount Basalt
SiO ₂ (wt%)	49.90	44.48	49.32
TiO ₂	1.19	1.13	1.81
Al ₂ O ₃	16.00	18.11	16.53
Fe ₂ O ₃ *	9.01	14.09	14.48
MnO	0.16	0.16	0.12
MgO	8.63	7.54	4.90
CaO	11.66	11.51	6.49
Na ₂ O	2.85	2.44	2.57
K ₂ O	0.13	0.35	2.13
P ₂ O ₅	0.11	0.06	0.26
Total	99.63	99.86	98.61
LOI (%)	-0.71	3.33	3.05
Fe ₂ O ₃ *, total iron as Fe ₂ O ₃			

程度であり、2種の岩石間に有意な差は見られなかった。

新鮮な玄武岩からの元素溶出は Mg と Na の溶出が卓越し 336 時間の反応実験後の濃度はそれぞれ $1.50 \times 10^{-1} \text{mmol/L}$, $1.77 \times 10^{-1} \text{mmol/L}$ であった。K, Ca がこれに続くが, Mg, Na に比べると 1 桁以上小さい値をとっており, CO₂ 地化学トラッピングの進行に及ぼす K, Ca の影響は小さいと考えられる。塩基性片岩からの元素溶出も, 新鮮な玄武岩と同様 Mg と Na が卓越しているが, その濃度 (336 時間後) はそれぞれ $7.59 \times 10^{-2} \text{mmol/L}$, $5.24 \times 10^{-2} \text{mmol/L}$ であり, いずれも新鮮な玄武岩に対して小さな値を示している。一方, 海山玄武岩からの元素溶出は Na の濃度が突出して高く, 336 時間の反応実験後 2.02mmol/L と, 新鮮な玄武岩や塩基性片岩に対して 1 桁以上高い値を示した。また, K も新鮮な玄武岩, 塩基性片岩に対して 1 桁ほど高い値を示した。一方, Ca, Mg の濃度は非常に低く, 新鮮な玄武岩, 塩基性片岩に対して 1 桁以上低い値を示した。なお, 海山玄武岩の Ca 濃度の時間変化を示す近似曲線 (累乗近似曲線) を求める際に, 特異的に高い値をとっている 72 時間, 120 時間の 2 点を異常値として除いた。この上記の 2 点を除いた値は, 非常にきれいなトレンドを示すことから, この 2 点は粉体岩石試料の前処理段階で十分に処理されなかった不純物や, 炭酸塩鉱物の優先的な溶解によるものと推察される。

5. 考 察

5・1 反応溶液からの沈殿の有無

岩石からの元素溶出を検討するにあたり, 反応溶液の組成に影響を及ぼす二次的な鉱物の生成・沈殿の有無を確認する必要がある。そこで, 測定された溶液組成から沈殿が予想される鉱物の飽和指数を計算した。なお, 計算には Geochemical Modeling Software の PHREEQ Interactive¹⁵⁾ を用いた。計算の結果, ほとんどの反応溶液において飽和状態となる鉱物は確認されなかった。しかし, 海山玄武岩に対する反応溶液の一部で, ギブサイト (Gibbsite: Al(OH)₃), カオリナイト (Kaolinite: Al₂Si₂O₅(OH)₄), 石英 (Quartz: SiO₂), カルセドニー (Chalcedony: SiO₂), K-雲母 (K-mica: KAl₃O₁₀(OH)₂), Ca-モンモリロナイト (Ca-Montmorillonite: Ca_{0.165}Al_{2.33}Si_{3.67}O₁₀(OH)₂) が過飽和状態にあることがわかった。ただし, 鉱物沈殿は核形成速度などに大きく律速されるため, 飽和指数が正を示した場合においても鉱物の沈殿が生じないことがしばしばあり, その解釈には注意が必要である。Giammer et al. (2005)¹⁶⁾ はフォーステライト (Forsterite: Mg₂SiO₄) を用いた CO₂-水-岩石反応実験を行い, 鉱物の沈殿反応を 4 週間にわたり追跡したが, 飽和指数が正の値を示したマグネサイト (Magnesite: MgCO₃) の沈殿は確認されなかった。ケイ酸塩鉱物よりも遥かに沈殿速度の速い炭酸塩鉱物 (マグネサイト) の場合においても, 4 週間の実験期間内で沈殿が確認されなかったことから, 本実験で飽和指数が正を示した鉱物についても最長 2 週間という短い実

Table 2 Water chemistry from CO₂-water-rock interaction experiments.

	Duration time [hour]	pH	Ca	Mg	Na	K
Fresh Basalt	3	3.94	19.5	386	500	72.1
	6	4.01	26.0	574	573	92.7
	12	4.03	25.0	546	580	82.9
	24	4.05	39.5	569	433	77.8
	48	4.15	39.1	926	772	101
	72	4.26	133	1273	1303	146
	120	4.28	66.8	1460	937	114
	168	4.12	74.3	1288	901	126
	240	4.30	80.0	1661	1067	125
	336	4.43	148	1766	1505	198
Basic Schist	3	3.90	66.7	160	44.4	25.5
	6	4.13	68.1	228	83.9	57.7
	12	3.95	63.3	212	60.3	44.4
	24	4.10	112	277	83.5	60.7
	48	4.22	209	308	131	76.5
	72	4.17	110	355	122	65.2
	120	4.30	192	360	377	106
	168	4.45	241	589	776	101
	240	4.38	196	615	296	110
	336	4.28	95.2	759	524	192
Seamount Basalt	3	4.42	1.78	30.4	5355	265
	6	4.46	3.43	31.7	7174	259
	12	4.50	4.45	48.2	8177	444
	24	4.68	5.93	65.9	12465	496
	48	4.77	7.09	70.1	13689	602
	72	4.87	54.1	190	17615	915
	120	4.84	9.31	113	17868	743
	168	4.80	11.9	121	19431	894
	240	4.83	51.2	181	20449	837
	336	5.03	15.9	135	20156	1075

[10⁻⁴mmol/L] Fig.4 pH of reacted solution from CO₂-water-rock interaction experiments.

験期間中に沈殿は生じなかったと考えられる。実際, もし鉱物の沈殿が起こっていれば反応溶液中へのプロトンの再放出を伴うため, pH に特異な変化がみられるはずである。また, K-雲母や Ca-モンモリロナイトの沈殿が生じた場合, K や Ca の濃度が横ばいもしくは低下するはずである。しかし, 本研究のいずれの実験においてもこのような傾向は認められていない。そのため, 本実験では 2 次的な鉱物沈殿は生じていないと考えられる。

5・2 カチオンの供給源となる鉱物

各元素の溶出量および溶出量比より, 各岩石試料についてカチオンの起源となる鉱物を推定する。XRD 分析および鏡下観察より推察される新鮮な玄武岩からのカチオンの供給源は, 玄武岩質ガラス, カンラン石 (Olivine: (Mg,Fe)₂SiO₄), 単斜輝石 (Clinopyroxene: Ca (Mg,Fe) Si₂O₆), 斜長石 (Albite: NaAlSi₃O₈-Anorthite: CaAl₂Si₂O₈) である。ケイ酸塩鉱物の溶解速度は一般的に, 結晶度と Si の重合度が高くなるほど遅くなるということが知られており¹⁷⁾, 本研究で用いた新鮮な玄武岩に含まれる構成鉱物では玄武岩質ガラスおよびカンラン石が最も溶解しやすい。Mg の溶出速度が Ca に対して大きな値をとるのは, Mg がガラスとカンラン石に主に存在しているためであり, この傾向は過去の研究とも調和的である¹⁷⁾。一方, より結晶質でガラスとカンラン石が少なく, 代わりに輝石

Fig.5 Concentrations of Ca, Mg, Na, and K in solution reacted with rock samples as a function of reaction time.
(a) Fresh basalt (b) Basic schist (c) Seamount basalt.

が多い粗粒玄武岩 (Dolerite) の溶解実験では、Mg よりも Ca の溶出速度が大きいことが報告されており⁷⁾、このことから本研究で用いた新鮮な玄武岩の溶解において、玄武岩質ガラスとカンラン石の溶解による Mg の溶出が重要な役割を果たしていることが示唆される。

塩基性片岩からのカチオン供給源は、緑簾石 (Epidote: $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$)、緑泥石 (Chlorite: $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$)、アクチノ閃石 (Actinolite: $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH} \cdot \text{F})_2$) および、曹長石 (Aibite: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) が考えられる。塩基性片岩からは Na, Mg の溶出が卓越したが、いずれも新鮮な玄武岩に比べて小さい溶出量を示し、高温の変質に伴ってガラスやカンラン石といった溶解しやすい鉱物が無くなっていることが強く影響していると考えられる。一方、緑簾石やアクチノ閃石の溶解を示す Ca の溶出量は 3 試料の中で最も大きな値を示した。しかし、その絶対量は Na や Mg に比して非常に小さいことから、地化学トラッピングに与える影響は小さいと考えられる。

海山玄武岩からのカチオン供給源は、斜長石 (Albite: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Anorthite: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) および、変質によって生成した粘土鉱物が挙げられる。海山玄武岩からの元素溶出の特徴は、Na が他の元素に比して 1 桁以上大きな溶出速度を示すことである。Na の溶出は斜長石 (曹長石) の溶解を示唆するが、斜長石・曹長石は他の岩石試料中にも一般的に含まれる鉱物であるため、溶出速度に大きな差をもたらすことは考えにくい。そのため、斜長石以外の Na 供給源として粘土鉱物の溶解が大きく影響していることが考えられる。海山玄武岩中に存在する粘土鉱物、特に Na の供給源となり得るス멕タイト系の粘土鉱物は層間の金属イオンの結合が弱いため陽イオン交換能が高く、その風化過程ではカチオンの溶脱反応が非常に容易に進行することが知られてい

Fig.6 Na-Al diagram of reacted solutions from CO₂-water-rock interaction experiments.

る¹⁸⁾。本実験は天然の風化と同様、酸性条件下での岩石の溶解反応であるため、ス멕タイト系粘土鉱物からのカチオン溶脱反応が、大きな Na 溶出をもたらしている可能性が高い。Na の供給源は Na, Al の溶出量比からも推定できる。Fig. 6 をみると、海山玄武岩との反応溶液の Na-Al 比は新鮮な玄武岩および塩基性片岩のそれとは明らかに異なるトレンドを持っており、異なる Na 供給源を持つことが示唆される。斜長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) のみを Na の供給源として持つ新鮮な玄武岩、塩基性片岩に対し、海山玄武岩との反応溶液は明瞭に高い Na-Al 比を持つが、これは、粘土の層間に保持されているカチオンとプロトンの交換で説明することができる。すなわち、粘土鉱物の層間に保持されている Na は、陽イオン交換反応によって四面体層や八面体層の骨格となる Si や Al に比べて容易に、かつ多量に溶出してくるために、反応溶液中の Na-Al 比は非常に高い値を示す。海山玄武岩に対する実験に見られた特異的に高い Na-Al 比は、上記のようなス멕タイト系粘土鉱物からのカチオン (Na) の溶脱を示すと考えられ、Na の供給源として粘土鉱物が大きな役割を果たしていることが分かる。また、海山玄武岩からは K の溶出量も比較的大きな値を示した。海山玄武岩中には変質の過程で生成した K-rich な粘土鉱物 (セラドナイト) やカリ長石が含まれ、K の含有量は新鮮な玄武岩や、塩基性片岩に対して有意に多い。そのため、海山玄武岩からの K 溶出は、K-rich セラドナイトとカリ長石の溶解に伴うと考えられる。ただし、上述のように酸性条件下では粘土鉱物からのカチオンの溶脱反応が優先的に進むことから、K-rich セラドナイトからの K 溶脱がより重要な役割を果たしている可能性が高い。

5・3 CO₂ 地化学トラッピングに対する示唆

CO₂ 地化学トラッピングのうち、溶解トラッピングの進行に対する岩石種の差は、酸中和ポテンシャルの強度から評価することができる。CO₂ の溶解・イオン化は地層水を酸性化させるため、地層水の組成が変化しなければある時点で飽和状態に達し、それ以上の CO₂ の溶解・イオン化は起こらない。しかし、岩石の溶解によりプロトンが消費され pH が上昇すると、CO₂ の溶解・イオン化がさらに進む。つまり、岩石の酸中和ポテンシャルが大きいほど、溶解トラッピングが進行しやすいことを示す。完全閉鎖系の本実験では、反応系内の総 CO₂ 量に変化がないため、各岩石の酸中和ポテンシャルは単純に反応溶液の pH 上昇から判断することができる。pH の上昇幅は海山玄武岩が最も大きく、これに新鮮な玄武岩、塩基性片岩が続いた。上述のように、新鮮な玄武岩、塩基性片岩に対して、海山玄武岩からは Na と K の溶出が非常に卓越しており、この 2 種のカチオン溶出が pH の上昇に大きく寄与していたと考えられる。このことから、溶解トラッピングに対しては、酸によるアタックに弱い粘土鉱物からの Na, K

Fig.7 pH dependence of release rates of (Ca+Mg) for Fresh basalt, Basic schist, and Seamount basalt.

の溶出・溶脱が極めて重要である事が分かる。

一方、CO₂の鉱物トラッピングの進行に対する岩石種間の差は、一般的に炭酸塩鉱物を形成しやすいCa, Mgの溶出量・速度で評価される。水-岩石反応実験中の(Ca+Mg)の溶出量を比較すると、新鮮な玄武岩が最も大きな値を示し、これに塩基性片岩が続く。海山玄武岩からのCa, Mg溶出量は、他の2試料と比較して非常に低い値を示した。海山玄武岩は、低温変質の過程ですでにCa, Mgの元素が溶脱してしまっているために新鮮な玄武岩や塩基性片岩に比してCa, Mg量が少なく¹⁴⁾、このことが(Ca+Mg)の溶出量を非常に小さい値にしている可能性が考えられる。一方で、海山玄武岩に対する実験では、実験の初期段階において粘土鉱物の溶解によるNa, Kの溶出が急激な反応溶液のpH上昇をもたらしており、これがCaとMgの溶出を抑制している可能性もある。そこで、カチオン(Ca+Mg)溶出速度を算出し、測定時のpHと対比させることで、pHと各元素の溶出速度の関係を検討する(カチオン溶出速度の算出に関してはAppendixを参照)。Fig. 7に、求められたCaとMgの溶出速度の合計と、これに対応する測定時pH(累乗近似曲線より求められる値:Fig. 4)を示す。溶出速度を外挿し、同じpH領域でその溶出速度を比較すると、実験開始時(pH=3.80)においては新鮮な玄武岩と海山玄武岩からの(Ca+Mg)の溶出速度に有意な差はないことが示唆される。すなわち、海山玄武岩からの(Ca+Mg)の溶出速度は新鮮な玄武岩と同等である可能性が高い。

5・4 Na炭酸塩形成の可能性とその地化学トラッピングに果たす役割

本研究で行った3種類の玄武岩質岩石に対するCO₂-水-岩石反応実験に共通して観察された特徴として、地化学トラッピングの進行を規定するカチオン(Ca, Mg, Na, K)の内、Naの溶出量が例外なく卓越することが挙げられる。この特徴は、海山玄武岩に対する実験で特に顕著に認められる。

前述のように、CO₂の鉱物トラッピングはCa, Mgの溶出量・速度で評価されることが多いが、近年Ca, Mg, Feといった炭酸塩鉱物を形成しやすい2価のカチオンに乏しい貯留層内においては、Naが炭酸塩鉱物を形成し(Dawsonite: NaAl(CO₃)(OH)₂)、鉱物トラッピングの進行に寄与する可能性のあることが指摘されている^{19,20)}。ドーソナイトは高CO₂分圧下(低pH)で安定であることが知られており、貯留層に注入されたCO₂が大きく散逸することなく、層内のCO₂分圧が長期間高く保たれるような地層において生成される可能性がある²⁰⁾。Zerai et al. (2006)²¹⁾は、カリ長石などに富む砂岩層にCO₂を注入した時の、鉱物の溶解・生成を地球化学シミュレーション(Geochemist's Workbench)を用いて求めた。その結果、カリ長石や海緑石の溶解と共に、その反応の初期段階においては、低pH下で安定なドーソナイトが多く形

Fig.8 Stable carbonate phase transition during CO₂ basaltic aquifer storage.

成されることを示した。また、その後岩石の溶解反応によりCO₂の消費が進みpHが上昇すると、ドーソナイトは再溶解し、代わってシデライト(Siderite: FeCO₃)が形成されることを示唆した。

ドーソナイトの形成には高いCO₂分圧に加えて、高いNa⁺濃度が必要である。玄武岩質岩石中のNaはその絶対量でCa, Mgに比して非常に少量であるため、これまでドーソナイト形成の可能性は考慮されてこなかった。しかし、本研究の結果、低温変質を被った玄武岩はもちろん、新鮮な玄武岩や高温変質を被った塩基性片岩に関してもNaの溶出量が卓越することが明らかとなった。また、実際の貯留の場として考えられる帯水層中地層水の多くが塩水であり、Na⁺に富んだ組成を持つと考えられる。これらのことから、玄武岩帯水層においてもまず鉱物相として沈殿するのはドーソナイトである可能性が高い。Zerai et al. (2006)²¹⁾の研究では貯留場としてCaやMgに乏しい砂岩層を考慮していることから、沈殿したシデライトもやがて再溶解し、最終的には貯留層内には炭酸塩鉱物はほぼ無くなると予想されている。しかし、玄武岩のようにCaやMgに富む岩石層中で反応が進行した場合には、シデライトの溶解に続いてさらに高いpH条件下で安定となるカルサイト(Caicite: CaCO₃)やドロマイト(Dolomite: Ca(Mg,Fe)(CO₃)₂)が形成されることが考えられる。すなわち、玄武岩帯水層においてはCO₂貯留層内の反応の進行(pHの上昇)に伴って、ドーソナイト→シデライト→カルサイト・ドロマイトと炭酸塩鉱物相が移行することが予想される(Fig. 8)。つまり、CO₂鉱物トラッピングの超長期的な安全性はカルサイトやドロマイトの形成から論ずることができるものの、CO₂貯留の安全性評価に最も大きく関わるCO₂の鉱物相への移行時間はドーソナイトの形成が鍵となる可能性が高い。今後、ドーソナイトの形成速度を決定するために、塩水による実験を含めた玄武岩質岩石からのカチオン溶出速度のより定量的な評価を行っていく必要がある。

6. 結 論

構成鉱物種の異なる3種類の玄武岩質岩石に対して、CO₂-水-岩石反応実験を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. 実験に用いた3種類の玄武岩質岩石は、全岩化学組成は近い値を示すものの、帯水層内での地化学トラッピング進行を支配するCa, Mg, Na, Kの溶出形態には大きな違いがあり、玄武岩の変質による構成鉱物種の変化が、カチオン溶出形態に大きな影響を与えると考えられる。
2. 帯水層内での地化学トラッピング、特に溶解トラッピングに対しては、粘土鉱物の溶解、またはイオン交換によるNa, Kの溶出・溶脱と、これによる地層水のpH上昇が重要である。
3. Ca, Mg, Feに富み、Naに乏しい玄武岩質岩石層においても、地化学トラッピング反応を通じて最初に形成される炭酸塩鉱物はドーソナイト(NaAl(CO₃)(OH)₂)である可能性が高く、CO₂注入後どの程度の時間スケールでCO₂が炭酸塩鉱物相へと移行するかという問題に対しては、ドーソナイトの形成に焦点を

当てる必要がある。

7. Appendix (カチオン溶出速度の算出法)

カチオン溶出速度は、Fig. 5 に示される各元素濃度の時間変化曲線（累乗近似）を時間微分し、粉体岩石試料の比表面積で規格化することで求めた。各岩石試料の比表面積は幾何的に算出した。粉体岩石試料の幾何表面積は、各試料の粒子を球体に近似することで、以下のように計算することができる²²⁾。

$$A_i = \frac{6}{D\rho_i} \dots\dots\dots (1)$$

A_i : 比表面積

D : 平均粒度

ρ_i : 試料密度

本研究のように粉体試料を用いる実験では、岩石の比表面積算出に、BET 法と呼ばれる方法がよく用いられる。BET 法とは、粉体表面に吸着占有面積の判っている気体分子を吸着させ、その量から試料の比表面積を求める方法である。BET 法で使う分子（通常は N₂, Kr）は、そのサイズが水分子と近い水分子と試料の接触面積を正確に評価することができると考えられている。しかし、BET 法によって測定される比表面積は、実際の反応系においてはほとんど流動の起こらない、試料中の小さな孔隙や割目がつくる表面積が大部分であるため、実際の反応表面積よりも過大な値を示すことが指摘されている²³⁾。そのため、本研究では比表面積の算出に、上記 (4) 式より求められる幾何表面積を採用した。

謝辞 本研究を進めるにあたって、深田地質研究所の石井輝秋博士には研究試料の入手に際して多大な便宜を図っていただいた。XRF 分析に際しては東京大学海洋研究所の町田嗣樹博士、

XRD 分析に際しては、早稲田大学創造理工学部の内田悦生教授にお世話になった。また、匿名の査読者 2 名には有益な助言を頂いた。以上の方々に、深く感謝いたします。

References

- 1) IPCC: *Climate Change 2007*, (Cambridge University Press, 2007) . 996p.
- 2) IPCC: *IPCC Special Reports, Carbon Dioxide Capture and Storage* (Cambridge University Press, 2005) . 431p.
- 3) M. Bickle, A. Chadwick, H.E. Huppert, M. Hallworth, S. Lyle: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **255** (2007) ,164-176.
- 4) B.P. McGrail, H.T. Schaef, A.M. Ho, Y. Chien, J.J. Dooley: *J. Geophys. Res.*, **111** (2006) , B12201,10.1029/2005JB004169.
- 5) T. Takahashi, D. Goldberg, J.C. Matter: *Proc. SRI Int. Symp., Deep Sea & CO₂*(The Ship Research Institute, Mitaka, 2000),pp 4-1-1- 4-1-7.
- 6) D.S. Goldberg, T. Takahashi, A.L. Slagle: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **105** (2008) , 9920-9925.
- 7) J.M. Matter, T. Takahashi, D.S. Goldberg: *Geochem. Geophys. Geosyst.* **8**(2007) ,Q02001, doi:10.1029/2006GC001427.
- 8) E.H. Oelkers, S.R. Gislason, J.M. Matter: *Elements.*, **4** (2008) , 333-337.
- 9) Y. Suto, L. Liu, N. Yamasaki, T. Hashida: *Appl. Geochem.*, **22** (2007)202-218.
- 10) H.T. Schaef, B.P. McGrail: *Appl. Geochem.*, **24** (2009) ,980-987.
- 11) T. Fujii, S. Yamashita, T. Ishii, Y. Tainosho, C.H. Langmuir, S. Nakada, S. Matsumoto, K. Hirose: *Preliminary Report of the Hakuho Maru Cruise KH93-3* (1995) ,68-87.
- 12) K. Nakamura, Y. Kato, T. Ishii: *Shigenchishitsu*, **49** (1999) ,15-28.
- 13) T. Ishii, H. Maekawa, H. Ozawa, J. Ashi, H. Matuoka, K. Konishi, K. Kobayashi: *Preliminary Report of The Hakuho Maru Cruise KH87-3* (1989) ,59-99.
- 14) S. Awaji, K. Nakamura, E. Moriguchi, Y. Kato, T. Ishii: *Shigenchishitsu*, **54** (2004) , 125-138.
- 15) D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo: *U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest.,Rep.* 99-4259. (1999).
- 16) D.E. Giammar, R.G. Bruant Jr., C.A. Peters: *Chem. Geol.*, **217** (2005) ,257-276.
- 17) D. Wolff-Boenisch, S.R. Gislason, E.H. Oelkers: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **70** (2006) , 858-870.
- 18) J. Andrews, P. Brimblecombe, T. Jickells, P. Liss, B. Reid: *An Introduction to environmental chemistry*, (Blackwell Science, 2005) ,296p.
- 19) T. Xu, J.A. Apps, K. Pruess: *Appl. Geochem.*, **19** (2004) ,917-936.
- 20) H. Hellevang, P. Aagaard, E.H. Oelkers, B. Kvamme: *Environ. Sci. Technol.*, **39** (2005) , 8281-8287.
- 21) B. Zerai, B.Z. Saylor, G. Matisoff: *Appl. Geochem.* **21** (2006) , 223-240.
- 22) A.F. White, S.L. Brantley: *Chem. Geol.*, **202** (2003) ,479-506.
- 23) J.M. Gautier, E.H. Oelkers, J. Schott: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **65** (2001) ,1059-1070.