

論文の内容の要旨

実験的手法に基づく鉱物トラッピング進行速度の定量的評価

高谷雄太郎

近年、地球温暖化が様々な形で顕在化する中、省エネルギー化や新エネルギーの開発へ向けた研究が盛んに行われている。しかし、温暖化の主要因とされる CO₂ の排出量は依然として増加を続けている。このような中、即効性のある地球温暖化緩和策として注目されているのが CO₂ の地中貯留技術である。特に帯水層をターゲットとする CO₂ の貯留は、帯水層の地質学的遍在性と、予測される CO₂ 貯留ポテンシャルの莫大さから、今後温暖化対策の切り札となることが期待され、我が国においても大規模な実現が望まれている。

帯水層貯留の安全性は主に、物理的トラッピングと地化学トラッピングによって規定される。物理的トラッピングはさらに構造的トラッピング、グラビティショナル・トラッピング、残留ガストラッピングに分けられ、いずれも貯留層内に注入された CO₂ を物理的に補足するメカニズムである。上記の物理的トラッピングが主に貯留の短期的安全性をコントロールするのに対し、長期的には化学反応を伴う地化学トラッピングの重要性が増す。貯留層内に液体、もしくは超臨界状態で注入された CO₂ は、まず地層水に溶解しイオン化する(溶解トラッピング)。その後、CO₂ の溶解によって酸性化した地層水と周囲の岩石(ケイ酸塩鉱物)が反応し、カチオンを溶出するとともに pH を緩衝する反応が進む。これらの反応により、カチオン濃度、重炭酸イオン濃度が増加すると、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(鉱物トラッピング)が進行する。CO₂ はイオン化すると、pH や温度の急激な変化を伴わない限り、一度に多量に気化する恐れはない。また、炭酸塩鉱物化が進めばその安定性はさらに向上し、半永久的な CO₂ の固定が可能になる。このように、地化学トラッピングは注入された CO₂ がより安定な相へ移行していく化学反応系列であるため、その進行速度の定量的な評価は貯留の長期的な安全性評価に直結する。

そこで、本研究では、CO₂ 帯水層貯留の長期安全性を規定する地化学トラッピングの進行速度を決定することを目的に岩石の溶解実験を実施した。溶解実験には本研究で新たに構築した半開放系の実験システムを用いた。本実験システムでは、実験期間を通じて一定の CO₂ 分圧を保ち、反応により消費される CO₂ が持続的に反応系内に供給されるだけでなく、岩石から溶出したカチオンは反応溶液中に蓄積され二次鉱物の沈殿までを再現できるようになっており、従来の実験システムでは不可能であった CO₂ 貯留層内における [CO₂-水-岩石] 3 成分系の反応を極めて厳密に再現することが可能となっている。反応実験は二行程からなり、その第一行程では CO₂ 貯留層内における長期的な反応進行特性を明らかにすることを目的に、第二行程では各岩石試料からの元素溶出速度の算出を目的に行った。研究試料には、現在鉱物トラッピングの有力なターゲット層とされている玄武岩に加え、国内における CO₂ 貯留候補地の選定を目的に、国内より採取した凝灰質砂岩、津川層グリーン

タフ、牛切層グリーントフ、台島層グリーントフを用いた。また、求められた岩石の溶解速度 (カチオンの溶出速度) から CO₂ 貯留層内における鉱物トラッピング進行速度をシミュレーションにより推定した。

第一行程の反応実験は津川層グリーントフを用いて行った。8ヶ月におよぶ反応実験の結果、CO₂貯留層内における [CO₂-水-岩石] 3成分系の反応は、長期的には溶解と沈殿が釣り合うポイントに地層水の組成が収れんし、岩石の溶解反応や二次鉱物の沈殿反応は、一定の地層水組成条件下で進行することが明らかとなった。このことから、貯留層内における長期的な反応進行を予測するためには、上記の一定の地層水条件下における岩石試料の溶解速度を算出する必要のあることが明らかになった。

第二行程の反応実験は全ての岩石試料に対して行った。反応温度の影響を明らかにするため、まず 25°Cの温度条件下で玄武岩、凝灰質砂岩、津川層グリーントフに対して、次に 50°Cの温度条件下で玄武岩、津川層グリーントフ、牛切層グリーントフ、台島層グリーントフに対して実験を行った。各岩石試料からの元素溶出速度を算出した結果、ケイ酸塩鉱物の溶解速度を示す Si の溶出速度は 25°Cの温度条件下で玄武岩が 11.0×10^{-2} mmol/kg-rock/day、凝灰質砂岩が 6.65×10^{-2} mmol/kg-rock/day、津川層グリーントフが 3.82×10^{-2} mmol/kg-rock/day と求められた。また 50°Cの温度条件下では、玄武岩が 29.8×10^{-2} mmol/kg-rock/day、津川層グリーントフが 7.77×10^{-2} mmol/kg-rock/day、牛切層グリーントフが 5.44×10^{-2} mmol/kg-rock/day、台島層グリーントフが 33.1×10^{-2} mmol/kg-rock/day と求められた。この結果、貯留層内においては 25°Cから 50°Cの温度上昇でケイ酸塩鉱物の溶解が約 2~3 倍程度に促進され、地化学トラッピングの進行速度には反応温度が極めて大きな影響を持つことが明らかとなった。

各岩石試料の元素溶出速度から、長期的な CO₂ 固定効率 (鉱物トラッピング) の進行速度を推定するにあたり、岩石に初生的に含まれる炭酸塩鉱物の影響を除去するため、反応実験の第三行程として炭酸塩鉱物を除去した試料を用いて岩石の溶解実験を実施した。炭酸塩鉱物溶解による影響を除去した後の各元素溶出速度 (Si, Mg, Ca, Fe) は Table 1 のようになった。

Table 1 Initial cation release rate under a certain formation water composition from each rock sample used in CO₂ fixation efficiency calculation.

		R _{Si}	R _{Mg-NC}	R _{Ca-NC}	R _{Fe-NC}
25°C	Basalt	11.0	10.5	1.35	2.03
	Tuffaceous sandstone	6.65	1.49	1.08	0.00
	Tsugawa green tuff	3.83	0.88	0.03	0.00
50°C	Basalt	29.8	3.72	0.32	3.22
	Tsugawa green tuff	7.77	1.20	0.02	0.01
	Ushikiri green tuff	5.44	4.00	0.87	0.05
	Daijima green tuff	32.2	1.27	0.02	0.00

[10⁻²×mmol/kg-rock/day]

CO₂固定効率を算出するためには、上記の元素溶出速度を野外の系に適用する必要があるが、この際に問題となるのが室内実験と野外における溶解速度の相違である。本研究では、この相違の最大の原因となる比表面積見積もりの不確実性を排除するため、反応表面積ではなく、岩石の粒度をパラメータとする考え方を適用した。これは、室内実験で使用した岩石試料の平均粒度と、実際の帯水層における岩石の平均粒度が同程度であれば、単位質量当たりの岩石から溶出する元素量は同じ量になる、という仮定に基づいている。そのため、本研究では実際の帯水層を構成する岩石粒度を反映させ、実験に用いた粉体岩石試料の粒度を75–150 μmとしている。また、岩石の溶解速度を大きく攪乱する要因となる微粒子の混入を防ぐため、実験試料は75 μmのふるいの上で超音波洗浄にかけ、規定粒度以下の鉱物粒子を完全に洗い流すようにした。

本研究では炭酸塩鉱物を形成しやすいMg, Ca, Feの3元素の溶出速度からCO₂の鉱物トラッピングの速度を予測する。なお、これら3元素の溶出速度は、White and Brantly (2003)によって求められたケイ酸塩鉱物の平均的溶解速度(化学的風化速度)

$$R(t) = (3.1 \times 10^{-13}) \times t^{-0.61} \text{ [mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$$

時間 t [year]

から、その時間変化率 $[t^{-0.61}]$ を引用し、約45年で10分の1になるとして計算を行った。

CO₂の固定効率算出モデルは以下の通りとする。まず、CO₂注入レートは、1日当たり2000トンのCO₂(年間73万トン-CO₂)とし、注入期間は50年とした(総注入量3,650万トン-CO₂)。これは、現在商業的レベルで実施されているCO₂の地中貯留は年間100万トン程度が主流であるためである。ターゲットとなる帯水層の深度は約800m、間隙率は20%とした。CO₂の密度は上記の帯水層深度から、その温度・圧力条件(8MPa, 40°C)考慮し500kg/m³とした。反応領域は、注入されたCO₂量に比例するとし、反応系内におけるCO₂と地層水の容積比を1:2として計算を行った。なお、この時反応領域となる帯水層容積は約1.1km³であり、比較的小規模な岩体でも貯留のターゲットとなることを示している。シミュレーションは注入開始から200年間(ワンステップ0.1年を2000ステップ)で行った。また、本シミュレーションでは、溶出したMg, Ca, Feは、全てが炭酸塩鉱物を形成するものとした。

シミュレーションの結果をFig. 1, 2に示す。25°Cの温度条件下で、玄武岩質帯水層では注入された3,650万トンのCO₂が注入開始から約70年で全て鉱物化すると計算された。また、凝灰質砂岩層、津川層グリーンタフを母岩とする帯水層内部では注入開始から200年でそれぞれ約1,200万トン(全注入量の約32%)、約380万トン(約10%)のCO₂が鉱物化すると計算された。また、50°Cの温度条件下では、玄武岩質帯水層で、注入開始から約180年で3,650万トンのCO₂が全て鉱物化すると計算された。さらに、津川層グリーンタフ、牛切層グリーンタフ、台島層グリーンタフでは注入開始から200年でそれぞれ約510万トン(約14%)、約2,200万トン(約61%)、約390万トン(約11%)のCO₂が鉱物化すると計算された。この結果から、貯留層内における鉱物トラッピングは、従来考えられていたよりもは

るかに速い速度で (10^2 年の時間スケール) で進行する可能性のあることが明らかになった。また、 CO_2 の鉱物化に伴う貯留安全性の向上が、超長期 (10^3 年～) のみならず短・中期的 ($\sim 10^2$ 年) な時間スケールでも期待され、鉱物トラッピングの進行度が貯留候補地の選定に向けて極めて重要な指標となる可能性が示唆された。

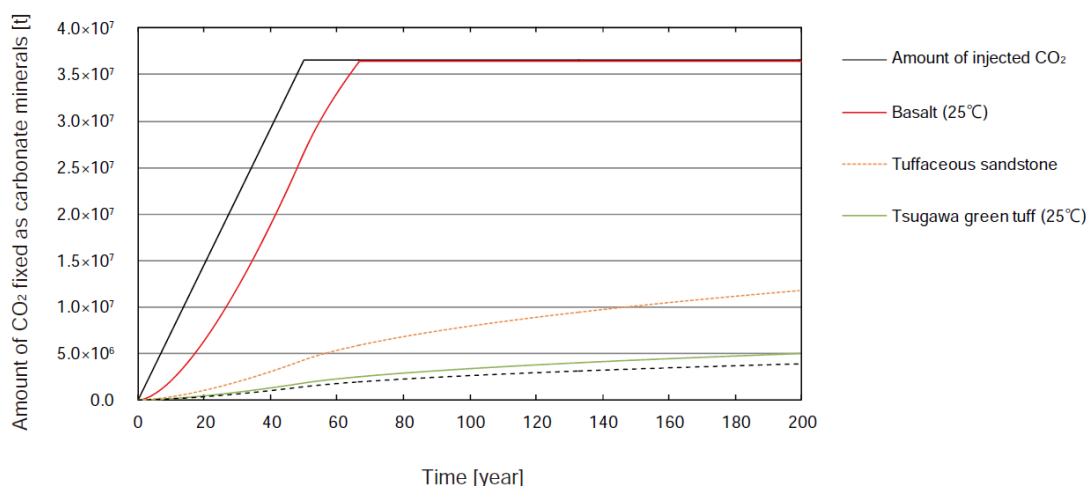


Fig. 1 Transition of the amount of CO_2 fixed as carbonate minerals in 200 years at 25°C .

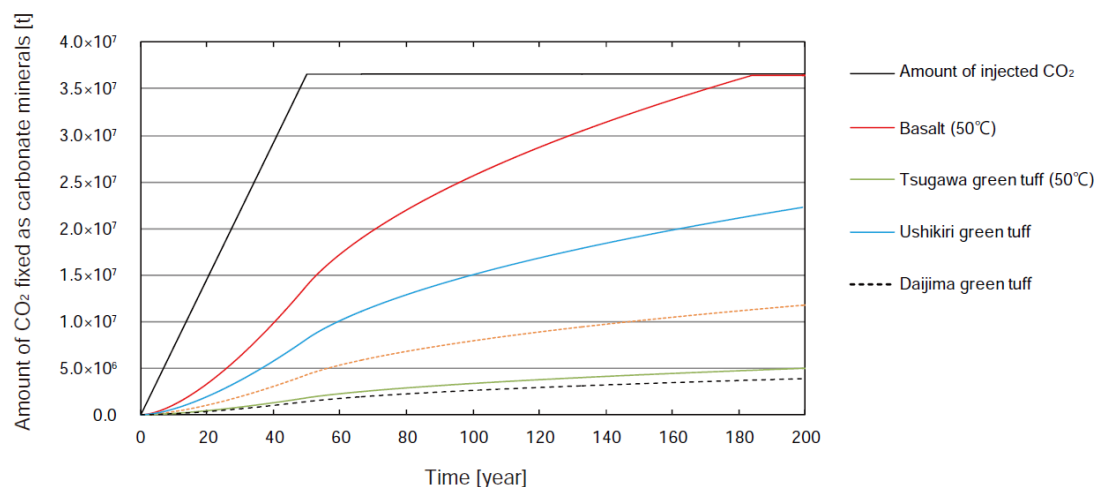


Fig. 2 Transition of the amount of CO_2 fixed as carbonate minerals in 200 years at 50°C .

CO_2 固定効率の計算結果から、玄武岩層や安山岩質のグリーントフ層、凝灰質砂岩層内においては、100年程度の時間スケールで CO_2 の鉱物トラッピングが貯留層内における主要な CO_2 トラッピングメカニズムとなる可能性が明らかとなり、これらの岩層では鉱物トラッピングを有効に利用することができるが示唆された。これを貯留候補地選定の指標とすると、国内においては、本研究で岩石試料を採取・使用した葉山層群内の凝灰質砂岩層、牛切層のグリーントフ層に加え、秋田県由利原地域の玄武岩類や秋田市周辺地域のグリーントフ層(大又層)、内村・諏訪地域のグリーントフ層(内村層)、これに加え蛇紋岩岩体などが有力な CO_2 貯留候補地となると考えられる。