

日本の堆積盆を想定した二酸化炭素地中貯留における 水-岩石反応の検討：千葉県房総半島の例

柏木洋彦*・鹿園直建**

Water-rock reaction in sequestration of carbon dioxide in sedimentary basin: a case study of Boso Peninsula, Chiba, central Japan

Hirohiko KASHIWAGI * and Naotatsu SHIKAZONO **

Abstract

The carbon fixation by water-rock reactions (mineral trapping) in the sequestration of carbon dioxide into the aquifer is investigated based on dissolution kinetic model. The simulation is performed by using the mineralogical and chemical data of the host rocks (sedimentary and igneous rocks) and formation water (freshwater and saline water) in the Boso Peninsula, Chiba, Japan and injecting a constant CO₂. The model result indicates that mineral trapping is successful for fixation of carbon as carbonate minerals in hundred thousand years in the cases for not only sedimentary rocks (mudstone and sandstone) but also igneous rock (serpentinite). The proportion of the amount of fixed carbon to the injected CO₂ into the groundwater becomes larger as the amount of the carbonate minerals in host rock and/or of the released Ca²⁺ and Mg²⁺ by dissolution of silicate minerals is smaller. However, the proportion is not significantly influenced by chemical composition of initial groundwater and grain size. It indicates that it is important for CO₂ sequestration into the aquifer to confirm the amount of carbonate minerals and silicate minerals including Ca and Mg in host rocks. Concerning the time scale to fix carbon as carbonate minerals, it is estimated that it takes approximately 10⁶ years to complete the mineral trapping when field dissolution rate constant data are used.

Key Words: sequestration of carbon dioxide, water-rock reaction, mineral trapping, sedimentary basin, Boso Peninsula, Chiba, dissolution rate of minerals

-
- * 慶應義塾大学理工学研究科開放環境科学専攻（現在 中央大学法科大学院）
（〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1）
School for Open and Environmental Science, Keio University (Present: Law School, Chuo University)
 - ** 慶應義塾大学理工学研究科開放環境科学専攻
School for Open and Environmental Science, Keio University

要 旨

帯水層への二酸化炭素の地中貯留における、水-岩石反応による炭素固定（鉱物固定）について、反応速度モデルを用いて検討した。本研究は千葉県房総半島に存在する地層と地下水の反応について考察した。モデル計算に用いた岩石は3種類の堆積岩（泥岩・砂岩）と蛇紋岩で、地下水は同地域に分布する淡水、塩水の地下水に一定の濃度のCO₂溶解させた水である。解析の結果、岩石の違いとは関係なく、地下水に溶解したCO₂は10万年以内に岩石中に炭酸塩鉱物として固定された。この反応による、CO₂注入分に対する炭素固定量の割合は、岩石中の炭酸塩鉱物含有量が少なく、斜長石から溶出するCaイオンの量が多い場合増加し、水質、粒径分布の違いでは有意な差は認められなかった。したがって、CO₂地中貯留可能量の評価にとって、母岩に含まれる炭酸塩鉱物の量と、CaやMgに富む珪酸塩鉱物の有無の確認が重要となると考えられる。これらの炭素固定の反応の時間スケールについて検討するため、フィールド分析で求められた鉱物の溶解反応速度定数を使用してシミュレーションを行ったところ、鉱物固定が完了するには約10万年を要することがわかった。

キーワード：二酸化炭素地中貯留、水-岩石反応、鉱物固定、堆積盆、房総半島

1. 序論

今までの二酸化炭素の地中貯留に関する研究は、カナダのアルバータ盆地を対象地域とした研究を中心として行われており、その地域の地質や水質調査などから、二酸化炭素貯留可能量が見積もられている。この地域での実規模試験も以前から行われており、それをもとにその地域の二酸化炭素の可処分容量の見積もりもなされている(Bachu and Adams, 2003)。室内実験としては、例えば、Gunter et al. (1997)による水-岩石反応実験が行われている。

二酸化炭素の地中貯留に関する研究は実際に地中にCO₂を注入する実規模試験、室内での加速実験、ナチュラルアナログ研究などが挙げられる。たとえば、Liu et al. (2003)はCO₂溶解水と花崗岩、砂岩との反応実験を行い、花崗岩と砂岩の溶解が進むと共に二次鉱物の生成が起き、炭素が鉱物により固定されたことを確認した。また、Kato et al. (2003)は秋田県の花崗閃緑岩をサンプルに対して同様の実験を行い、炭酸塩鉱物が沈殿することを確認した。二酸化炭素の地中貯留についてのナチュラルアナログ研究は、鹿園ら(2005)によって山梨県白州の堆積岩、花崗岩地域の地下水と岩石を対象にした研究があるが、その他の研究は日本ではほとんどなされていない。

さらに、シミュレーション研究をもとにした二酸化炭素貯留可能量の見積もりに関しては、日本では今までなされていない。このように、研究例は非常に少なく、実用化にはさらに多くの研究結果の蓄積が必要となると考えられる。

そこで、本研究では、シミュレーションを用いた水-岩石反応の予測を行うために、日本における典型的な堆積岩地域の一つである千葉県房総半島の堆積岩と地下水の地球化学的データをもとにシミュレーションモデル PATHARC (Talman et al., 2000)を用いて鉱物固定の有効性の検討を行った。

2. 水-岩石反応のシミュレーションモデル

地球化学的プロセスのシミュレーションモデルには、様々なタイプがある。一般によく用いられるのは、マスバランスモデル、熱力学平衡モデル、反応速度モデル、反応速度-流動モデルである。これらのモデルの特徴を比較するとTable 1のようになる。モデルの取り扱いが容易なものは結果の詳細の検討が難しく、逆に複雑なモデルはパラメータや数値の取り扱いの厳密さが要求される。本研究においてシミュレーションに要求されるのは長期間における水-岩石反応の予測であるから、熱力学モデルよりも反応速度モデルが適す

る。理想的には反応速度-流動モデルが最も詳細な検討ができることになる。しかし、このモデルを使用するには、地質や水質の詳細なデータの入力が必要とされるが、現在のところそのような二酸化炭素の地中貯留のために必要な詳細な基礎データは存在しない。また、本研究では、長期間の反応を想定するため、モデルが複雑になるとモデルの不確実性を検討することが極めて困難となる。むしろ現状では、各貯留サイトを代表する単純なデータを入力することで、場所による傾向やその違いを比較することが重要であると考えられる。そこで本研究では、二酸化炭素の地中貯留の検討に用いられた実績がある反応速度モデル PATHARC を採用する。たとえば、Gunter et al. (2000) はカナダのアルバータ (Alberta) 地域を対象とし、PATHARC を用いて CO₂, H₂SO₄, H₂S の地下への注入シミュレーションを行い、その鉱物固定を再現することに成功している。

PATHARC は、鉱物の溶解反応速度を H⁺ や OH⁻ などの化学種の濃度に依存するとして溶解反応速度を次の式として表す (Lasaga et al.,

1994)。

$$R = A^* K (1 - \Omega) \tag{1}$$

$$K = \sum_x k_x [X]^{n_x}$$

ここで R は鉱物の溶解反応速度 (mol m⁻² s⁻¹)、 A^* は反応比表面積 (m² kg⁻¹)、 X は化学種、 k は溶解反応速度係数、 n は反応次数、 $[X]$ は化学種の濃度 (mol kg⁻¹ H₂O)、 Ω は飽和指数 (イオン活動度積 (IAP) / 平衡定数) である。詳細は Talmán et al. (2000) を参照されたい。本研究で利用した反応速度のパラメータの値と、pH = 3 の時 (CO₂ 注入時の pH。後述。) の珪酸塩鉱物の K の値を Table 2 に示す。

3. 本研究の採用する対象地域とモデルにおける条件設定

本研究でモデル化する地域の地層は千葉県房総半島に分布する上総層群と嶺岡層群である。上総層群は鮮新世から更新世までの年代で、多くの地層が 10° 未満の傾斜である (Marsden and Kawai,

表 1 地球化学シミュレーションモデルの種類と特徴
Table 1 Geochemical models and their characteristics.

	マスバランスモデル	熱力学平衡モデル	反応速度モデル	反応速度-流動モデル
主目的	液相-固相間の化学組成変化の予測	液相-固相間の平衡を前提に鉱物の過飽和度を計算	閉鎖系における化学種の経時変化の予測	開放系における反応の予測
主な長所	熱力学データの入力が必要	溶液組成や熱力学データのカスタマイズの柔軟性	反応速度論を用いた水-岩石反応の検討が可能	最も現実に近いシミュレーション形態
主な短所	組成変化だけを入力データとするので実際にその反応が化学的に起きるかは別途検討を要する	熱力学データに誤差が大きい場合に生じる誤差が大きい	溶液組成が急激に変化する場合に、計算に長時間を要する	複雑かつ大量のパラメータの入力の要求

表 2 母岩の鉱物組成の推定のために用いられる、XRF 分析による平均主要元素組成 (単位: 質量%)
Table 2 Averaged compositions of major elements of the collected rocks analyzed by XRF used for the estimate of mineral composition of the host rocks (in weight %).

Mineral	log k_n	log k_H	log x_H	log $k_{H_2CO_3}$	log $x_{H_2CO_3}$	log k_{OH}	log x_{OH}	log K at pH=3
Anorthite	-8.6							-8.6
Albite	-11.0	-8.5	1.0					-10.9
Calcite	-0.3							
Montmorillonites	-9.2	-12.5	0.6					-9.1
Clinocllore	-5.6	-7.7	0.7					-5.6
Dolomite	-8.6	-3.8	0.5	-5.4	0.5			
Illite	-13.2	-9.7	0.6			-10.7	0.3	-11.5

1965)。泥岩と砂岩が互層し、東側が砂岩に富むが、西側では泥岩が卓越傾向にある。全体としては泥岩が卓越している。嶺岡層群は古第三系であり、嶺岡層群はチャート、玄武岩類を伴い、蛇紋岩などの超塩基性岩類がみられる。

房総半島には約100カ所の温泉・鉱泉（以下「地下水」と記述）が存在し、すべてが非火山性であり、水温は25℃以下のものがほとんどである。海水の進入によるものと考えられるNa-Cl型の地下水が多く存在する。また、房総半島の中央部には、古海水が滞留していると考えられている高濃度のヨウ素を含有する塩水が存在し、その帯水層からはヨウ素やメタンが分離・回収されている。半島西部の久留里地区や小櫃地区には、古くから灌漑・農業用に使用されてきた地下水が豊富に存在し、1000m近い深度の地下水も利用されている。その帯水層は上総層群では市宿層に相当すると考えられている。

3.1 岩石、鉱物の特徴

本研究では上総層群、嶺岡層群から4つの岩石を選定し、鉱物によるCO₂固定のされ方の相違の検討を行った。上総層群からは大田代層、黄和田層の泥岩、市宿層の砂岩の3つの岩石の分析を行った。大田代層、黄和田層は塩水を帯水し、市宿層は淡水系の地下水を帯水している。一方、嶺岡層群の岩石試料として鉱物組成の違いによる影響を明らかにするために、蛇紋岩を用いた。

PATHARCはCO₂溶解水により溶解する鉱物と、逆に生成する鉱物の種類を求めることができる。解析には事前に溶液組成、鉱物種、鉱物組成、間隙率、粒径、密度のデータが必要となる。

鉱物種とその組成を決定するために、著者らは、大田代層の岩石として大多喜町堀切付近、黄和田層の岩石として君津市黄和田畑、市宿層の岩石として君津市市宿、嶺岡層群の岩石として鴨川市嶺岡浅間付近の露頭からそれぞれ10サンプルずつを採取した。

まず、粉末X線回折分析(XRD)により、これらの試料の構成鉱物同定を行った。大田代層、黄和田層、市宿層の泥岩、砂岩の構成鉱物は石英、斜長石、スメクタイト、クロライト、イライト、カルサイト、ドロマイトであった。炭酸塩鉱物は

黄和田層に一番多く、大田代層、市宿層と量は少なくなった。本研究のシミュレーションにおいては、斜長石は曹長石(アルバイト:NaAlSi₃O₈):灰長石(アノーサイト:CaAl₂Si₂O₈)=6:4の存在比(モル比)からなる鉱物、クロライトはMgを端成分とするクリノクロア(Mg₅Al₂Si₃O₁₀(OH)₈)と考え、スメクタイトの組成は斜長石と同様にNa-スメクタイト:Ca-スメクタイト=6:4(モル比)とした。嶺岡層群の主な構成鉱物は蛇紋石であり、他に石英、斜長石、カルサイト、磁鉄鉱が少量存在した。本研究のシミュレーションにおいては、蛇紋石をクリソタイル(Mg₃Si₂O₅(OH)₄)と仮定した。

PATHARCに含まれていないスメクタイトの熱力学的データはHelgeson(1969)のデータを用い、イライトのデータはPATHARCにおけるマスコバイトのデータで代用した。

さらに、蛍光X線分析(XRF)により各サンプルの主要元素組成を求めた。各地層における主要元素の平均組成をTable 3に示す。しかし、実際の構成鉱物の組成は単純ではないから、本研究では鉱物組成を求めるにあたり、計算を単純化・模式化するために構成鉱物の種類を以下のように限定する。大田代層と黄和田層は石英・斜長石・スメクタイト・イライト・カルサイト・ドロマイト、市宿層は石英・斜長石・スメクタイト・クロライト・カルサイト、嶺岡層群は石英・長石・蛇紋石・カルサイト・磁鉄鉱から構成されると仮定する。これら各地層ごとに上記鉱物の存在を仮定し、元素組成データ(Table 3)を用いて、各元素につき連立方程式を解き、各鉱物の存在比を算出した。しかしこの算出値そのものは分析誤差や手法の粗さを考えるとそのまま数値として利用する信頼性に乏しい。そこで、その値をTable 4に示される値に丸めた。この存在比をシミュレーションに用いる。

上総層群の岩石の間隙率は、井波(1983)により36.3-55.5%と求められている。そこで、その中間値の45%を用いた。嶺岡層群の火成岩の間隙率は、堆積岩と異なる可能性がある。しかしながら、堆積岩のような信頼性の高い研究が無いため、ここでは堆積岩と同じ45%とした。密度は堆積岩を石英の密度の2.7、蛇紋岩を蛇紋石の平均

的な密度2.6とした。岩石の粒径は、泥岩の粒径に相当する30 μ mと一律に設定をする。しかし、岩石の粒径は岩相によって大きく異なるため、それが水-岩石反応に影響を与えるか否かを知ることが重要と考えられる。そこで、粒径の最小値として5 μ m、最大値として1cmを設定したシミュレーションを別途行い、その結果の比較を行う。

3.2 地下水水質とCO₂濃度

2つの地下水水質を用いてシミュレーションを行った。一つは白子の地下水で、これは1000m付近から湧出する塩水である。もう一つは高澤の地下水で、これは深度1000m付近から湧出する淡水

である。これら地下水の水質データを Table 5 に示す。地下水の量は一律1kgとし、この地下水に対して注入され溶解するCO₂濃度として、深度1000mでの淡水に対するCO₂の溶解度から1mol/kg \cdot H₂Oとした。CO₂注入時の地下水のpHについては、Gunter et al. (2000) による同様の計算がなされており、約3と求められているため、本研究でも注入時のpHは3とした。

温度は孔口温度とした。地下1000mの圧力は測定されていないが、付近のガス井からはおおむね静水圧相当の圧力が得られており、水圧は静水圧と仮定した。

表3 本研究で用いられる、鉱物の溶解反応速度パラメータ。パラメータについては本文の式(1)を参照
Table 3 Parameters for the dissolution rate constants of the minerals used in this study. See eq. (1) in the text for details of the parameters.

	Formation or Group			
	Otadai	Kiwada	Ichijuku	Mineoka
SiO ₂	63.10	52.20	67.28	42.72
Al ₂ O ₃	15.24	11.94	15.36	4.27
Na ₂ O	1.91	1.80	1.97	0.03
K ₂ O	1.97	1.21	1.93	0.00
CaO	7.21	16.24	3.37	1.05
MgO	2.15	9.30	2.03	37.47
Fe ₂ O ₃	4.44	5.35	6.55	11.47

表4 シミュレーションで用いる母岩の組成
Table 4 Mineral compositions of host rocks used in the simulation.

Mineral	Component	Weight %				
		Otadai Formation	Kiwada Formation	Ichijuku Formation	Mineoka Group	Otadai Formation (Only Case 6)
Quartz	----	35	25	45	5	45
Plagioclase	Albite	15	10	15	2	15
	Anorthite	10	5	10	1	10
Illite	----	15	10	20	---	15
Montmorillonite	Na-Montmorillonite	5	3	---	---	---
	Ca-Montmorillonite	5	3	---	---	---
Chlorite	Clinochlore	---	---	5	---	10
Calcite	---	5	4	5	2	5
Dolomite	---	10	40	---	---	---
Kaolinite	---	---	---	---	---	---
Serpentine	Chrysotile	---	---	---	80	---
Magnetite	---	---	---	---	10	---

4. モデル計算結果及び考察

本研究では、まず、室内実験によって求められた溶解速度定数データ (PATHARC のデータ) を用い、貯留サイトによって異なる要素として地下水組成や母岩の構成鉱物と岩石の粒径を取り上げ、それらの違いによりどのように炭素固定が影響を受けるかを考察する。また、計算にフィールドから求められた溶解反応速度定数を使用した場合も考え、実際に炭素固定に必要なタイムスケールの見積もりを行う。

4.1 地下水と母岩の種類の違いによる影響

3. に述べた4種類の母岩データと2種類の地下水データを用いて、次のように母岩と地下水を組み合わせさせてシミュレーションを行う。

- ケース0：塩水型地下水と大田代層
(CO₂は注入なし)
- ケース1：塩水型地下水と大田代層
- ケース2：塩水型地下水と黄和田層
- ケース3：塩水型地下水と市宿層
- ケース4：塩水型地下水と嶺岡層群
- ケース5：淡水型地下水と大田代層

ケース1と2は、房総半島中央部ないし東部の地下環境に相当するものである。ケース3の市宿層は半島西部における地下水の帯水層として知られる砂岩の地層であり、半島西部の地下環境を代表するものとして考える。ケース4は、堆積岩ではなく房総半島の一部で見られる火成岩(蛇紋岩)を母岩と考える。ケース5は、ケース1と比較し地下水質の違いが炭素固定にどのような影響を与えるかを調べるためのものである。ケース0はケース1と同じ地下環境であるが、CO₂を注入しないケース(つまりCO₂濃度はTable 5に示す濃度)であり、ケース1との比較のために検討を行った。

4.1.1 塩水型地下水と大田代層の場合(ケース0, 1)

Fig. 1はケース1のシミュレーション結果を示している。Fig. 1Aは鉱物の存在量を示し、B、Cは溶液中の陽イオン濃度、陰イオン濃度と時間の関係を示している。Fig. 1は反応が4つのステージに分けられることを示している。ステージAではCO₂注入後、数日でpHが3から5に急激に増加する。初期溶液のpHは3程度と小さく、Ca²⁺イオン濃度の増加により急激にカルサイトの溶解

表5 シミュレーションにおいて帯水層データとして使用される白子地下水および高澤地下水の水質データ
Table 5 Water quality of Shirako Groundwater and Takasawa Groundwater used for the simulation as the data of aquifer.

	Unit	Shirako Spring water	Takasawa Groundwater
Depth	(m)	1000 m	600 m
Temperature	(°C)	29.5	15.8
pH		7.59	8.40
Na ⁺	(mg/l)	10795	6.8
K ⁺	"	356.4	7.6
Ca ²⁺	"	209.8	18.7
Mg ²⁺	"	435.6	9.1
Fe ²⁺	"	0.1	0.0
HCO ₃ ⁻	"	604.1	109.3
Cl ⁻	"	21510	5.1
SO ₄ ²⁻	"	3.8	12.0
SiO ₂	"	74.8	39.7

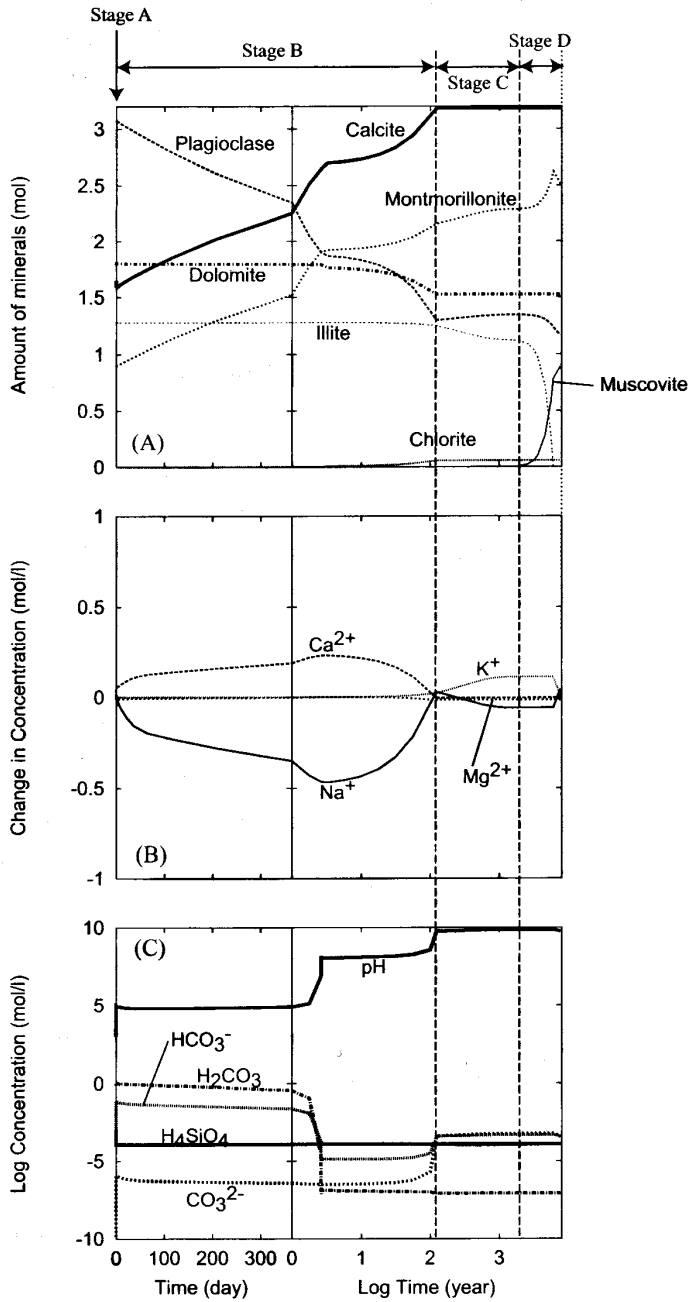
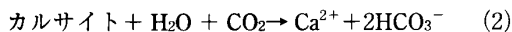


図1 母岩として大田代層、地下水として塩水（白子地下水）を設定した場合の、 CO_2 注入後の (A) 固相種、(B、C) 溶液濃度の時間変化（ケース1）

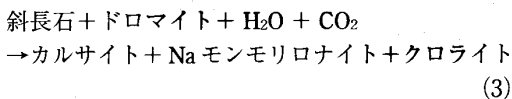
Fig. 1 Temporal variations in (A) solid phase and (B,C) aqueous species in the case for the host rock of Otadai Formation and the formation water of saline-type aquifer (Shirako Groundwater) after the injection of CO_2 (Case 1).

が起こったことが分かる。また、クロライトの減少とドロマイトの生成が顕著である。この時の支配的な鉱物の溶解反応は概念的に次のように表すことができる。



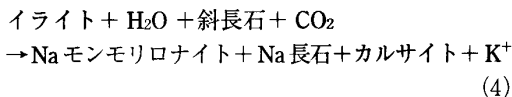
上の反応式の「 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 」は、Fig. 1Cでは H_2CO_3 に相当する（ $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$ ）の反応が平衡であると仮定）。なお、実際は、他のイオンや鉱物を含む反応があるため、式(2)における係数は省略してある（以下同じ）。

式(2)によりカルサイトが溶解すると、次のステージBでは、以下の斜長石の溶解反応の方が支配的になる。



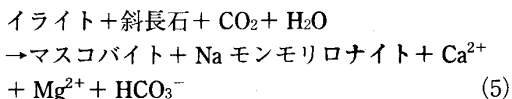
この反応では、式(2)とは逆にカルサイトが徐々に沈殿する。これは、斜長石の溶解により Ca^{2+} イオン濃度が上昇し、地下水組成がカルサイトに対し飽和に近づきさらに過飽和になることが主要な原因であると考えられる。この他に、Fig. 1CではpHが上昇しているため、炭酸塩鉱物の沈殿が起こりやすくなることも一部影響すると考えられる。

ステージCは、溶液がカルサイトに飽和し、pHの増加に伴いイライトが徐々に溶解する高pHステージである。このステージでの水-岩石反応は、以下で表される。



ただし、このステージではカルサイトはほとんど沈殿しない。

10年後を過ぎたステージDは、マスコバイトが生成している。この時期の支配的な鉱物-地下水反応は、以下である。



イライトは溶解するとカチオンとして主に K^+ を溶出するが、マスコバイトの生成により直ちに消費されると考えられる。

以上の反応を炭素の挙動に着目してまとめると、地下水中の炭素濃度は母岩の炭酸塩鉱物の溶解でいったん増加し、続く斜長石の溶解によりカルサイトが徐々に形成され、 CO_2 の鉱物固定が起こるといえる。

CO_2 を注入しないケース0の結果は図には示さないが、ケース1と同様の種類の反応が起こる。しかしその反応量は極めて少なく、炭酸塩鉱物による炭素固定はほとんど起こらないといえる。

4.1.2 塩水型地下水と黄和田層、市宿層の反応 (ケース2、3)

ケース2、3のシミュレーション結果を、それぞれFigs. 2, 3に示す。大田代層の構成鉱物と比較すると、3.1で述べたように黄和田層は炭酸塩鉱物が多く存在し、市宿層では炭酸塩鉱物の割合が低く、石英の存在割合が高い。しかし、ケース2、3いずれの場合も大田代層であるケース1と同様にカルサイトによる炭素固定が起きていることがわかる。ケース2、3においてドロマイトによる炭素固定が起こらないのは、母岩にMgを含む鉱物の量が少ないためであると考えられる。また、炭酸塩鉱物以外の生成鉱物種と量に大きな違いは見られない。すなわち、少なくともTable 4で示される程度の鉱物組成の割合の違い、つまり房総半島の堆積岩における構成鉱物の違いは、 CO_2 -水-岩石反応による生成鉱物の結果には大きな影響を与えないことがわかる。

4.1.3 塩水型地下水と嶺岡層群の蛇紋岩との反応 (ケース4)

Fig. 4は塩水型地下水と嶺岡層群の場合のシミュレーション結果を示している。ここでは、4.1.1と同様にステージA~Dに分けて考察する。

ステージAにおいて極めて短時間でpHが5程度まで上昇しているが、これは次のカルサイトの溶解反応によるもので、大田代層他の堆積岩のケース(ケース1~3)と類似する。



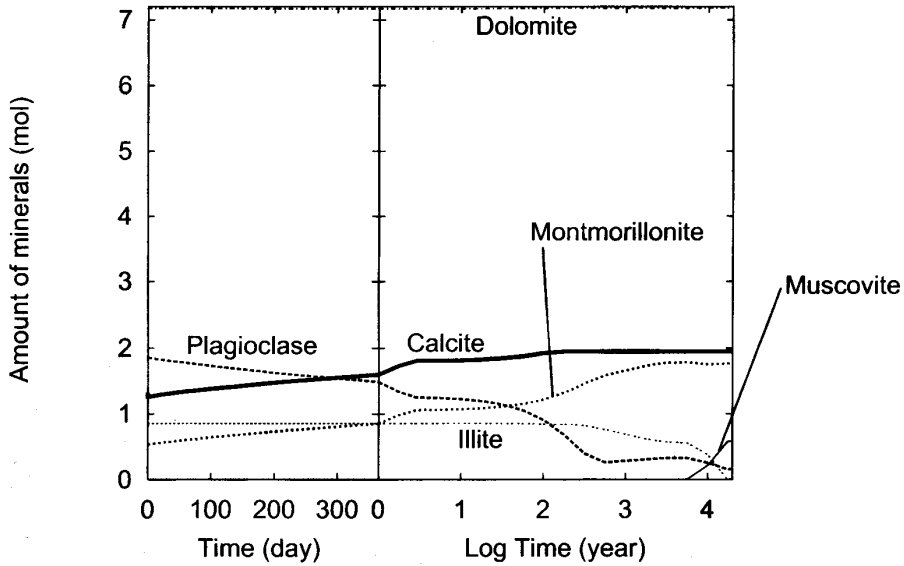


図2 母岩として黄和田層、地下水として塩水（白子地下水）を設定した場合の、CO₂注入後の固相種の時間変化（ケース2）

Fig. 2 Temporal variations in solid phase in the case for the host rock of Kiwada Formation and the formation water of saline-type aquifer (Shirako Groundwater) after the injection of CO₂ (Case 2).

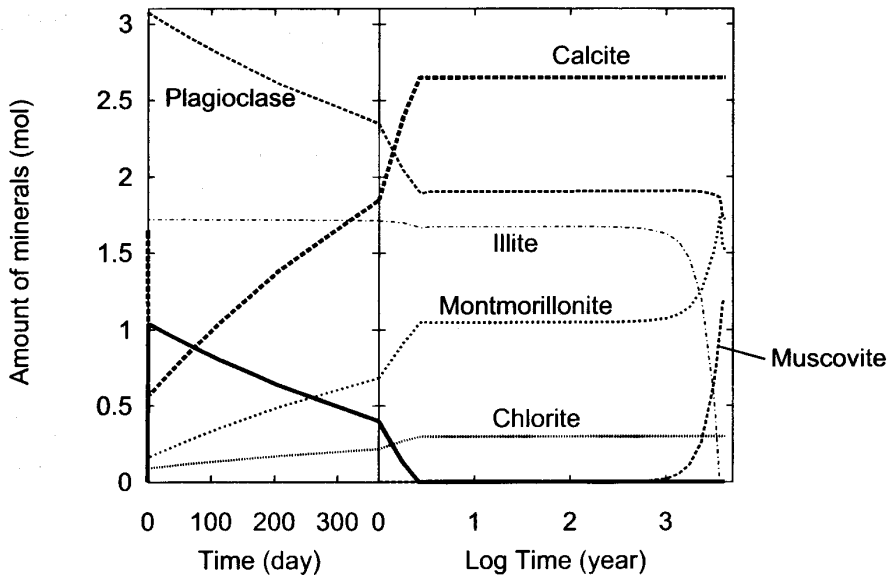


図3 母岩として市宿層、地下水として塩水を設定した場合の、CO₂注入後の固相種の時間変化（ケース3）。

Fig. 3 Temporal variations in solid phase in the case for the host rock of Ichijuku Formation and the formation water of saline-type aquifer after the injection of CO₂ (Case 3).

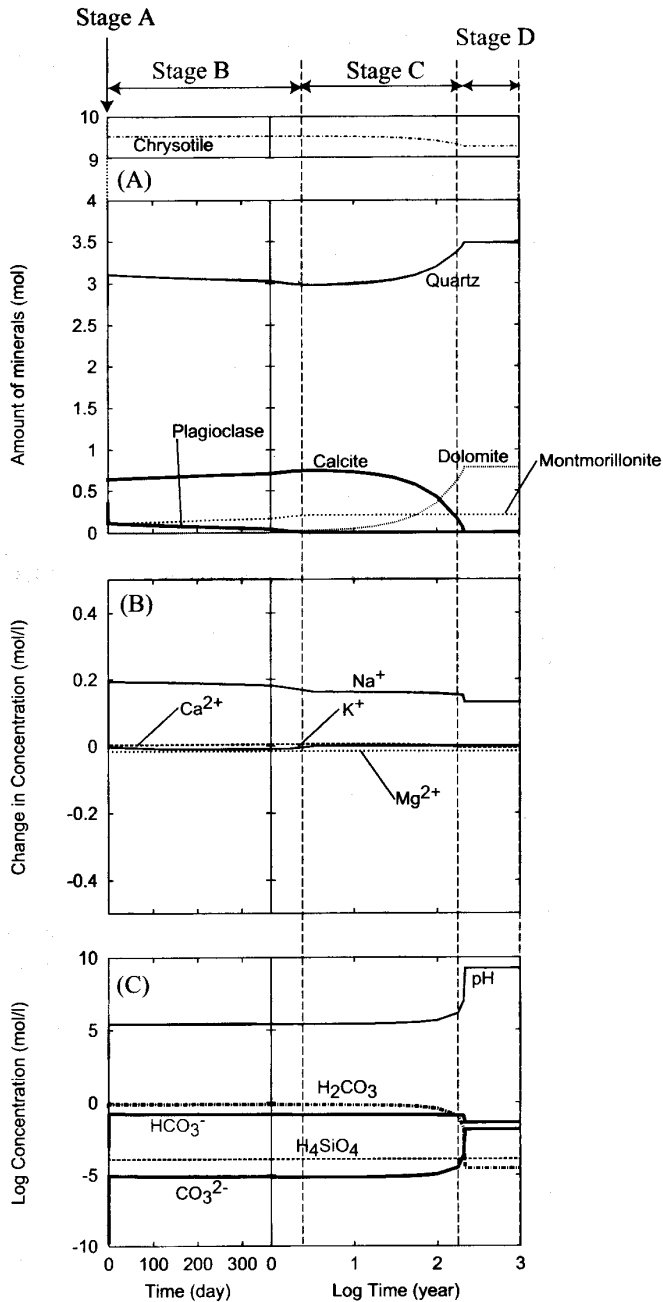
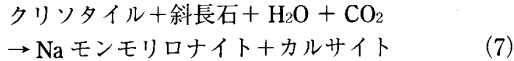


図4 母岩として礫岡層、地下水として塩水を設定した場合の、CO₂注入後の (A) 固相種、(B、C) 溶液濃度の時間変化 (ケース4)

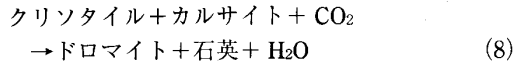
Fig. 4 Temporal variations in (A) solid phase and (B,C) aqueous species in the case for the host rock of Mineoka Formation and the formation water of saline-type aquifer after the injection of CO₂ (Case 4).

つづいてステージBは、斜長石が溶解することで、カルサイトが生成するステージである。この反応は以下で表される。



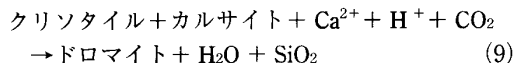
Na モンモリロナイトの生成は、ケース1~3と比べるとわずかであり、カルサイトの沈殿量が少ない。これは斜長石の溶解量が少ないためである。

しかし次のステージC以降は堆積岩の場合と大きく異なる。ステージCでは、斜長石が全て溶解した後、蛇紋石とカルサイトが溶解し、ドロマイトが生成する次の反応が起こる。



ステージBまでカルサイトとして存在していた炭素がドロマイトに置き換わっているが、このような反応はケース1では起きていない。また、堆積岩ではマスコバイトなどの珪酸塩鉱物が生成するが、ケース4では石英のみ生成する。

次に、ステージB、CにおいてはpHがほとんど変化しないが、ステージDにおいてはpHが急激に上昇する。このステージではカルサイトが急激に溶解すると共に、地下水中の炭素濃度も減少している。ステージDにおける反応は次のように表されると考えられる。



このように、pH上昇のメカニズムや、炭酸塩鉱物飽和後に生成する鉱物種と量は堆積岩と火成岩（蛇紋岩）で異なる。ケース1~3ではカルサイトとして、ケース4ではドロマイトとして、炭素が固定される。したがって炭素固定の可否にとっては、CaとMgを供給することができる鉱物、すなわちケース1~3では斜長石、ケース4では蛇紋石が重要であるといえる。このことより、母岩の斜長石の成分がNa成分に富みCa成分が少ない場合、炭素固定されにくくなることが考えられる。

4.1.4 淡水型地下水と大田代層の場合（ケース5）

母岩はケース1と同じ大田代層だが、地下水が塩水型ではなく淡水型の場合の結果をFig. 5に示す。本研究で定めた淡水型の地下水は、塩水よりも溶存カチオン濃度が低い（Table 5）ため、淡水型地下水の場合の方が沈殿する鉱物（例えば、カルサイトやドロマイト）は少なくなるとも思える。しかしFig. 5とFig. 1を比較すると、生成鉱物種、その量の時間的変化はほとんど同じであるといえる。確かに、塩水は淡水よりもCa濃度、Mg濃度が高くドロマイトに飽和または過飽和にあるが、本研究で想定する水1kgに対しては、Caで約0.005mol、Mgで0.02mol溶存する（Table 5より計算）。一方、母岩の溶解によって溶出するCa、Mgは、例えばFig. 1において斜長石が 10^3 年の間に約2mol減少しているから、そのうちCa長石によって溶出されるCaは約0.8molと概算することができ、地下水の初期濃度の差よりも遙かに大きいことがわかる。すなわち、地下水が炭酸塩鉱物に飽和にしているか否かはあまり関係がないといえる。一方、Naについては塩水と淡水では濃度が大きく異なり、その濃度差は地下水1kgに対して約0.45mol（Table 5より計算）で、Na長石から溶出するNa（Fig. 1で約1.2mol）とそれほど変わらない。しかしながら、溶出したNaは炭酸塩鉱物を生成しないため直接炭素固定に関係しない。

4.2 岩石の粒径の影響

3.1で述べたように、岩相によって岩石の粒径は大きく異なる可能性がある。岩石種と水質はケース1と同様で、岩石の粒径をケース1の $30\mu\text{m}$ に対して $5\mu\text{m}$ 、 1cm と設定した場合のシミュレーション結果をFig. 6に示す。この2つの場合を比較すると、反応する鉱物種やその量にほとんど違いは見られないが、平衡に達する反応時間が大きく異なる。 1cm では 10^5 年程度の反応時間なのに対して、 $5\mu\text{m}$ の時は 10^4 年程度の時間がかかる。粒径が大きいほど反応比表面積が小さいため、反応速度が遅くなっていると考えられる。

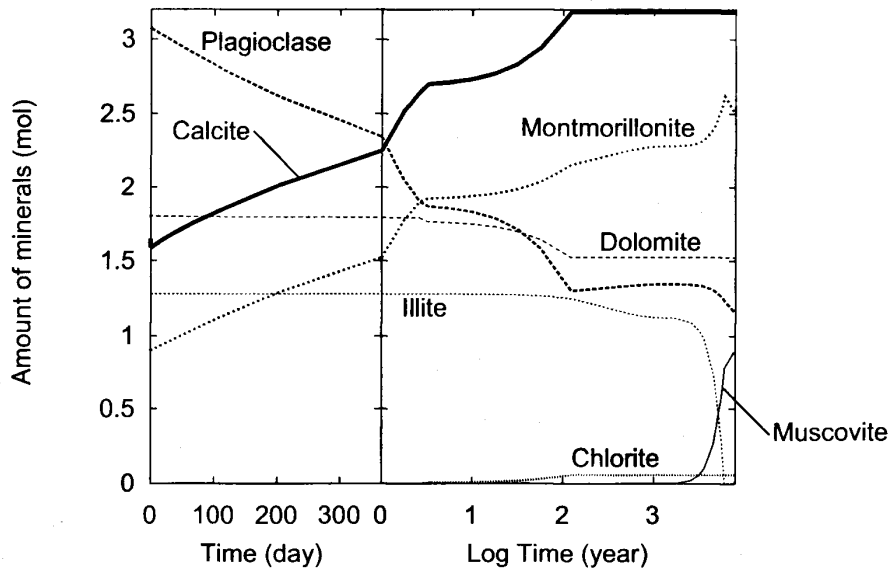


図5 母岩として大田代層、地下水として淡水型地下水（高澤地下水）を設定した場合の、CO₂注入後の固相種の時間変化（ケース5）

Fig. 5 Temporal variations in solid phase in the case for the host rock of Otadai Formation and the formation water of freshwater-type aquifer (Takasawa Groundwater) after the injection of CO₂ (Case 5).

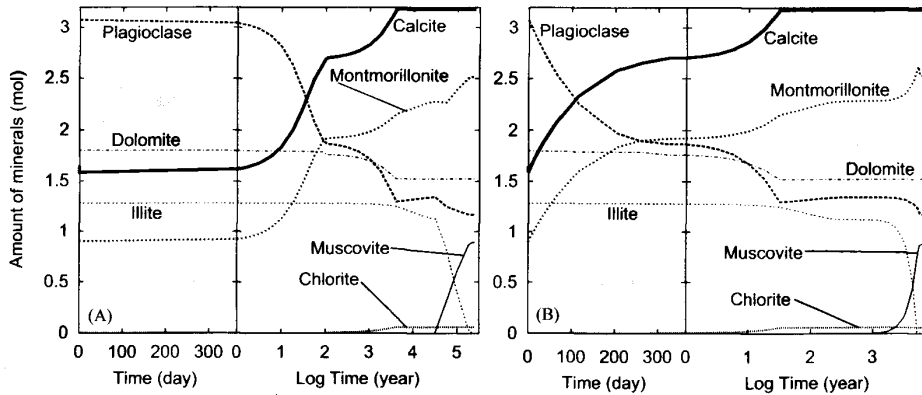


図6 岩石の粒径を (A) 1 cm、(B) 5 μm とした時の、CO₂注入後の固相種の時間変化。母岩と地下水はケース1と同じ

Fig. 6 Temporal variations in solid phase in the cases for the grain size of (A) 1cm and (B) 5 μm after the injection of CO₂. The host rock and formation water are same as Case 1.

4.3 フィールド研究に基づく反応速度データを用いた計算

フィールドでの珪酸塩鉱物の溶解速度と室内実験によるそれとでは、 10^1-10^3 オーダーの違いがあるとされている（例えば、Swoboda-Colberg and Drever, 1993）。例えば、土壌温度は一般的に実験温度（通常25℃）よりも低いため、溶解速度の見積もりに誤差が生じることが考えられる。室内実験では天然には存在しにくい欠損のないサンプルが使われることも誤差の原因となりうる。フィールドでの水質は長石に関して熱力学的平衡に近く飽和に近いため溶解速度は小さく見積もられるが、実験ではそのような条件下で実験が行われない場合が多いため、その点でも反応速度の見積もりに差異を生じる（Velbel, 1989）。また、土壌中の不飽和透水層における水質や空隙の状態は不均一であるため、検討される場所により、その結果において大きな溶解速度の誤差を生じさせる可能性もある（Gee et al., 1991）。そこで本研究では、フィールド分析・計算に基づいて得られた鉱物の反応速度データに基づいて改めて計算を試みる（これを以下ケース6とする）。

本研究では、いくつかの鉱物について、次のようにフィールドの反応速度を設定する。まず、本研究では低pH領域を主に考えることになるから、珪酸塩鉱物の溶解速度 R は pH に依存するとして次のように表されるものとする。

$$R = A \cdot k [H^+]^n (1 - \Omega) \tag{10}$$

ここで、 k は反応速度定数、 n は鉱物に固有の定数である。Swoboda-Colberg and Drever (1993) は、斜長石、マスコバイト、クロライト、バイオタイトの $pH = 4, 4.5$ の時のフィールド溶解速度を求めた。それらの値を用いて k および n をそ

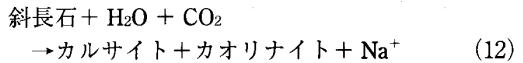
れぞれの鉱物について決定した。マスコバイトは、イライトの代替鉱物として用いる。これらの仮定によって求められた溶解速度定数を Table 6 に示す。

地下水は塩水型地下水（白子の地下水）のデータを使用し、母岩はケース1の算出に用いた大田代層の平均元素組成データをもとに、斜長石、イライト、クロライト、石英、カルサイト、ドロマイトのみの存在を仮定し、これらの鉱物比を求め計算を行った（Table 6）。

以上を基にして計算されたシミュレーション結果を Fig. 7 に示す。まず、 CO_2 を注入後極めて短い時間（時間単位）で pH は 5 まで上昇する。この時の反応は



と表される。その後は、式 (12) に示される斜長石の溶解反応により斜長石が減少し、カルサイトが以下の反応により沈殿を始める。



7 万年を過ぎると、溶液組成は安定するようになり、系が平衡に達するには15万年程度かかる。ケース1~3と比べると、平衡に達するまでに10~100倍ほどの反応時間がかかるが、カルサイトの沈殿により炭素は固定される。つまり、実際の地中貯留における CO_2 固定にかかる時間スケールと室内実験によって推定される時間スケールは大きく異なるといえる。反応に時間がかかるほど、その間に起こる CO_2 固定が阻害される外部的リスク（地殻変動や地下水流動など）が高まることが予想されるため、室内実験における結果をそのまま実際に応用することには慎重であるべきであろう。

表6 本研究で用いられるフィールドでの鉱物溶解速度定数
Table 6 Mineral dissolution rate constants by field studies used in this study.

Mineral	Parameter		Reference
	log k	n	
Plagioclase	-13.24	0.90	Swoboda-Colberg and Drever (1993)
Illite (represented by muscovite)	-13.59	0.90	Velbel (1985)
Chlorite	-13.54	0.93	Swoboda-Colberg and Drever (1993)

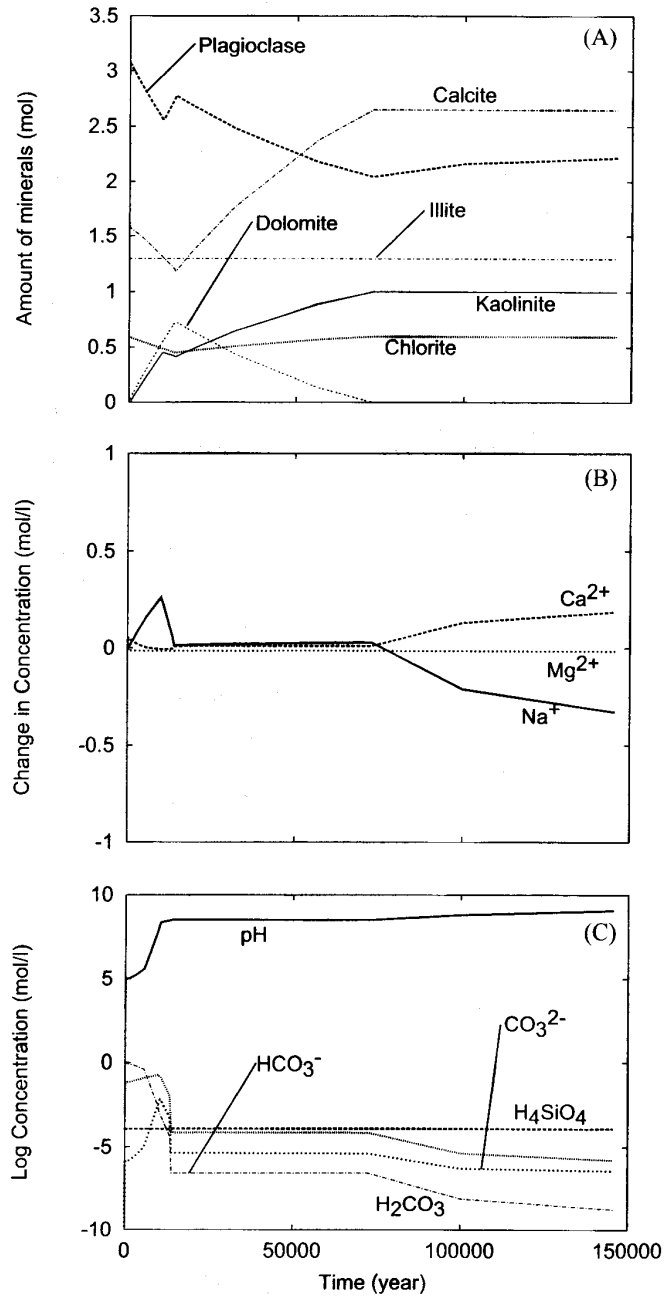


図7 フィールドでの鉱物溶解速度を基にして計算した、CO₂注入後の (A) 固相種、(B、C) 溶液濃度の時間変化 (ケース6)

Fig. 7 Temporal variations in (A) solid and (B, C) aqueous phases in the case for the host rock of sedimentary rock and saline-type aquifer on the basis of mineral dissolution rate constants calculated by field studies after the injection of CO₂ (Case 6).

4.4 炭素固定効率の比較

ケース1~6までのシミュレーションについて、注入したCO₂(既に述べたように1mol/kg・H₂Oと設定)に対する、CO₂注入直後から系が平衡になる反応の終点の炭素固定率(1kg地下水にCO₂を1mol注入した場合に、平衡に達するまでに固定される炭素の量。すなわちTable 7の最右列の値)の比較を行う。

堆積岩の母岩のケース1~3を比較すると、炭素固定効率はケース3≒ケース1>ケース2となっている。この順序は、母岩における炭酸塩鉱物の量が少ない順と一致する。これは、母岩に炭酸塩鉱物が多ければ、その分水-岩石反応により生成する炭酸塩鉱物の炭素固定効率が低くなることを示す。すなわち、炭酸塩鉱物が少ない地層ほど炭素固定効率が高いことになる。また、フィールド反応速度を用いたシミュレーション(ケース6)もケース1と同様に高い炭素固定効率を示している。したがって、PATHARCが仮定するように水-岩石反応が平衡状態近くまで達するのであれば、反応速度の見積もり誤差は炭素固定効率に大きな影響を与えないことが示唆される。

液相中のCa濃度、Mg濃度の違い、つまり、淡水型地下水と塩水型地下水の溶存カチオン濃度の差はほとんど炭素固定効率に影響を与えなかった(ケース1と5)。この違いは、4.1.4で述べたように地下水中に存在する溶存Ca、Mg量よりも母岩を構成するCa、Mgの量が遙かに多いためであると考えられる。ここでもやはり地下水の組成よりも母岩の組成の方が炭素固定にはより大きな影響を与えるということが出来る。

蛇紋岩が母岩であるケース4は、堆積岩と匹敵

する程度に高い炭素固定効率となっている。蛇紋岩は多量のMgを含有しており、これが溶解することでドロマイトが沈殿し炭素が固定される。また、蛇紋岩中の炭酸塩鉱物の総量は比較的少ない(Table 4)ため、固定効率が大きくなっていると考えられる。このように、房総半島における蛇紋岩は、CO₂地中貯留の母岩としての適性に優れているといえよう。

5. 結論

本研究では、炭酸塩鉱物による炭素固定について、反応速度モデルであるPATHARCを用い、日本の堆積岩地域の例として千葉県房総半島の地質(岩石種)・水質を基にしたシミュレーションを行った。その結果、得られた結論は次の通りである。

- (1) 房総半島に存在する塩水型地下水と、石英・斜長石を主要構成鉱物とする堆積岩が母岩の場合、水-岩石反応により炭酸塩鉱物が生成し炭素が固定されることがわかった。また、蛇紋石を主体とする火成岩(蛇紋岩)が母岩の場合でも、同様に炭素固定が起きることがわかった。ただし、固定のされ方は母岩によって異なり、カルサイトが大きく寄与する場合とドロマイトが寄与する場合がある。
- (2) 一方、淡水型地下水と塩水型地下水との比較を行った結果、両者の差はほとんど生じなかった。しかし斜長石の組成によっては水質による差が生じる可能性はある。
- (3) 岩石の粒径による水-岩石反応への影響は、平衡に達するまでの反応時間のみであって、水-

表7 ケース1~6における、反応前後の岩石中の炭素量と、固定される炭素量の割合

Table 7 Amount of carbon in the rocks before and after the reactions and proportion of amount of fixed carbon in Cases 1-6.

Case	Formation	Groundwater	Carbon in minerals before CO ₂ injection (mol)	Carbon in minerals at the end of run (mol)	Fixed carbon (mol) / Injected CO ₂ (=1mol)
1	Otadai	Saline water	5.23	6.23	0.998
2	Kiwada	Saline water	15.64	16.29	0.659
3	Ichijuku	Saline water	1.65	2.65	1.000
4	Mineoka	Saline water	0.66	1.57	0.908
5	Otadai	Freshwater	5.23	6.23	0.998
6	Otadai	Saline water	1.65	2.65	1.000

岩石反応の種類には特に関係がないことがわかった。

(4) 一部の鉱物についてフィールド分析から得られた溶解反応速度定数を基にしたシミュレーションを行った。その結果、鉱物固定が完了するまでに、おおよそ 10^5 年を要することが示された。

(5) CO_2 注入分に対する、水-岩石反応が平衡に達するまでに固定される炭素量の割合を比較すると、蛇紋岩や、炭酸塩鉱物が少ない堆積岩の場合に固定効率が高く、その他の堆積岩はそれよりもやや低い炭素固定効率を有する。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、XRFの分析に際し、試料調製、機器設定につきご協力いただいた慶應義塾大学の小川泰正氏、水試料の採取、フィールド分析作業にご協力いただいた中林奈保氏に感謝致します。

参考文献

- Bachu, S. and Adams, J.J. (2003): Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution. *Energy Convers. Mgmt.*, 44, 3151-3175.
- Gee, G.W., Kincaid, C.T., Lenhard, R.J. and Simmons, C.S. (1991): Recent studies of flow and transport in the vadose zone. In: U.S. National Report to International Union of Geodesy and Geophysics 1987-1990, *Rev. Geophys. Suppl.*, 227-239.
- Gunter, W.D., Perkins, E.H. and Hutcheon, I. (2000): Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. *Appl. Geochem.*, 15, 1085-1095.
- Gunter, W.D., Wiwchar, B. and Perkins, E.H. (1997): Aquifer disposal of CO_2 -rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO_2 -sequestering reactions by geochemical modelling. *Miner. Petrol.*, 59, 121-140.
- Helgeson, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 267, 729-804.
- 井波和夫 (1983): 房総半島上総層群泥岩の圧密について. *地調月報*, 34, 207-216.
- Kato, K., Ueda, A., Goto, A., Odashima, Y., Ohsumi, T., Yajima, T., Sorai, M., Ito, H. and Kaieda, H. (2003): CO_2 sequestration into geothermal fields: (2) Experimental study of CO_2 /water/rock interaction at hydrothermal temperatures. Abstracts of the 13th Annual V.M. Goldschmidt Conference, p.204.
- Liu, L., Suto, Y., Bignall, G., Yamasaki, N. and Hashida, T. (2003): CO_2 injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems. *Energy Convers. Mgmt.*, 44, 1399-1410.
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E. and Nagy, K.L. (1994): Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2361-2386.
- Marsden, S.S. and Kawai, K. (1965): "Suiyosei-ten'nengasu" a special type of Japanese natural gas deposit. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 49, 286-295.
- Schnoor, J.L. (1990): Kinetics of chemical weathering: A comparison of laboratory and field weathering rates. In: Stumm, W. (Ed.), *Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York.
- 鹿園直建・親松克典・深田鉄平 (2005): CO_2 地中貯留のナチュラルアナログ研究: 山梨県白州地域における地下水-岩石相互作用、地下水学会誌、本巻。
- Swoboda-Colberg, N.G. and Drever, J.I. (1993): Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments. *Chem. Geol.*, 105, 51-69.
- Talman, S.J., Perkins, E.H. and Gunter, W.D. (2000): Users Manual for GAMSPATH A Reaction Path — Mass Transfer Program DRAFT. *Geochemical Applications and Modelling Software Ltd.*, 39p.
- Velbel, M.A. (1985): Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridge. *Am. J. Sci.*, 285, 904-930.
- Velbel, M.A. (1989): Effect of chemical affinity on feldspar hydrolysis rates in two natural weathering systems. In: Schott, J., Lasaga, A.C. (Eds.), *Kinetic Geochemistry*. *Chem. Geol.*, 78, 245-253.

(受付: 2004年5月31日、受理: 2004年12月20日)