

原子間力顕微鏡を用いた超臨界 CO₂ - 水 - 鉱物系での長石溶解速度の計測AFM measurements of feldspar dissolution rates under supercritical CO₂-water-mineral system

徂徠 正夫[1], 大隅 多加志[2], 石川 正道[3]

Masao Sorai[1], Takashi Ohsumi[2], Masamichi Ishikawa[3]

[1] RITE・CO₂貯留, [2] RITE, [3] 三菱総研・先端研

[1] CO₂ Storage, RITE, [2] RITE, [3] Adv. Sci. Dep., Mitsubishi Res. Inst.

<http://www.rite.or.jp>

目的

大気中の CO₂ 排出を抑制する方策の一つとして、地下帯水層への CO₂ 貯留が提案されている。しかしながら、CO₂ 地中貯留の安定性を議論するためには、数千年から数万年という長期間のオーダーで生じる超臨界 CO₂ - 水 - 岩石相互作用について考慮に入れておく必要がある。CO₂ 貯留層として砂岩帯水層を想定する場合、このような地球化学的プロセスの中では、特に CO₂ 飽和水による長石の溶解反応が重要となる。本研究では、これまでほとんど得られていなかった低温領域での長石の溶解速度データを高精度で取得することを目的として、長石の中で最も溶解速度が速いことが知られている灰長石に対して溶解実験を行い、原子間力顕微鏡 (AFM) により溶解結晶面のナノスケールでの直接観察を行った。

実験方法

三宅島産の灰長石単結晶を用いて、超臨界 CO₂ - 水 - 鉱物系で 1 週間のバッチ実験を行った。灰長石へき開片を固定した試料ホルダーを、反応容器内の超臨界 CO₂ 飽和水中に完全に浸るように設置した。超臨界 CO₂ により圧力を 10MPa に保持し、温度を 25、50、65、80 の 4 種類に設定した。実験後の試料に対して、原子間力顕微鏡 (NanoScope IIIa, Digital Instruments, Inc.) によりナノスケールでの表面観察を行った。反応前後の結晶表面状態を比較し、さらに結晶面の鉛直後退量から溶解速度を計測するために、結晶表面の一部に金スパッタリングを行い、実験中反応しない領域を作製した。

実験結果

1 週間のバッチ実験により、全ての温度条件で灰長石の溶解が確認された。実験後の結晶表面の AFM 観察から、溶解過程における結晶表面状態の温度依存性が顕著に示された。80 の試料では、金コーティングされていない露出部分において、結晶面が鉛直方向に後退する様子が確認された。さらに、この露出部分では反応面上に凹凸形状が見られ、コーティング面と比較して、結晶面が激しく荒れていることが明らかとなった。これに対して、25 および 50 の試料では、金コーティング面と露出面で表面状態の差はあまり顕著でなく、反応面上の荒れが少なくナノスケールでもかなりフラットであることが示された。65 の試料では、80 および 50 の試料の中間状態を呈していた。いずれの温度においても、粒状の付着物が結晶面上に多数確認された。

考察

AFM 観察の鉛直断面プロファイルから得られたコーティング面と反応面の高低差から、1 週間での平均の溶解速度の算出を試みた。この際に、金の膜厚分を高低差から差し引き、溶解に伴う鉛直後退量を求めた。今回の実験では反応前の AFM 観察を行っていないため、スパッタリング時の電流値と時間の関係から、金の膜厚を約 20nm であると推定した。各温度の試料に対して溶解速度を算出した結果、温度の増加と共に溶解速度が著しく増加する様子が明らかとなった。今回の温度を変動させた一連の溶解実験では、CO₂ 圧力 (全圧) のみを一定にし、溶液については pH バッファーを用いていないため、溶液の pH は溶液中に溶存する CO₂ 量により変動する。しかしながら、超臨界 CO₂ 飽和水中での平衡状態を仮定した計算結果からは、30 で pH3.1、70 で pH3.2 となり、pH の差はあまり大きくないことが判明した。このことは、今回得られた溶解速度の差が主として温度効果によるものであることを意味している。

今回求めた溶解速度は、反応開始から 1 週間での平均の溶解速度である。実際には、長石の溶解は初期のトランジェントの溶解過程から、最終的な定常過程へと移行することが知られている。このような溶解プロセスの変遷を調べるためには、溶解過程における結晶表面形状の情報を逐一収集することが重要であるが、そのような方法としてはその場観察が最も有効である。現在、AFM に代わるツールとして、位相シフト干渉計を用いた長石溶解過程のその場観察の準備を行っている最中である。