

臨界点近傍における地殻流体の熱力学的基礎物性測定と相平衡

Thermodynamic properties and phase equilibrium of crustal fluids around critical point

内田 良始 [1]; 大槻 憲四郎 [2]

Yoshiharu Uchida[1]; Kenshiro Otsuki[2]

[1] 東北大・理・地圏; [2] 東北大・理・地学

[1] Geoenv. Sci., Grad. Sch. Science, Tohoku Univ.; [2] Earth Sci., Tohoku Univ.

地殻流体は鉱床形成・変成作用・火山活動・断層の強度回復など様々な地球化学的な研究において重要な役割を果たしている。その存在環境は高温・高圧下であり、大部分が亜超臨界領域に相当する。この熱水と鉱物との間での化学平衡を考える場合、鉱物のみならず、熱水の熱力学的な性質に関する地圏が必要不可欠である。鉱物についてはこれまで多くの研究が行われているが、熱水の熱力学的な性質に関する研究は必ずしも多くはなく、水の臨界点を越す温度・圧力条件での研究は限られている。また、水-岩石相互作用をシミュレートする上では、流体の状態方程式から熱力学的物性を計算するが、実験値が豊富な組成もしくは温度・圧力環境では高精度で利用可能である。しかし実際は、高塩濃度を含む流体に関しては、そもそも研究が限られているため、特に臨界点近傍では必ずしも高精度とは言えない。私たちは、地殻流体の代表的組成である $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ 系について、 $200\text{MPa} \cdot 600$ までの広範囲に渡って P-V-T-X の連続測定を行うための装置を開発してきた。

測定の基本コンセプトは、任意の組成の流体に対して温度・圧力を変化させたときの体積変化を連続的に測定するというものである。また、この結果から体積の温度または圧力微分の変化を計算することにより、相変化を決定することが可能となる。サンプルとなる流体を封入したピストンシリンダーを圧力容器内にセットし、所定量の CO_2 を注入する。その後、任意の温度・圧力から等温または等圧的に変化させる。実験は、同一サンプルを用いて行っている。

高温・高圧下ではピストンシリンダーは熱膨張などの体積変化を起こす。この変化は、熱膨張率および体積弾性率から温度・圧力関数として補正を加える。その補正は、最大体積の 0.1% 以下である。サンプル流体の化学組成の精度は重要であるので、予備実験を行い 0.1mol.% 以下の精度であることを確認している。すべての測定誤差は 1% 以下である。

この実験装置の性能を確認するために、純水および $\text{H}_2\text{O}-10$ または $20\text{ mol.}\% \text{ CO}_2$ 系を用いて、 $200\text{MPa} \cdot 600$ まで実験を行い、各系で最も高精度の状態方程式と比較を行った。結果、純水では 1% 以下、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 系でも 3% 以下で一致した。状態方程式そのものも数% の誤差を含んでいるので、これは過去の研究と比べても十分な精度である。次に、この実験結果を用いて、体積の温度または圧力微分から相変化を求め、過去の実験的研究と比較を行った。ここでの相変化は、流体が単一相から気・液 2 相に分離する状態を示す。 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 系で、 300 以上においてやや高圧側にシフトしているものの、全体的には良い一致を示した。この高圧側へのシフトは、微分計算時の圧力の変化率が大き過ぎるためであろう。したがって、相変化があると考えられる範囲では、再度より細かく圧力を変化させ実験を行う必要がある。これは、温度に関しても同様のことが言える。以上のことから、この実験手法は臨界点を含む広い温度・圧力領域に渡って高精度で流体の熱力学的物性および相変化を決定することが可能である。