

CO<sub>2</sub> 地中貯留における長石の溶解キネティクスDissolution kinetics of feldspar on CO<sub>2</sub> geological sequestration

# 徂徠 正夫 [1]

# Masao Sorai[1]

[1] 産総研・地圏資源

[1] AIST

<http://unit.aist.go.jp/georesenv/geostorage/index.html>

本研究では、CO<sub>2</sub> 地中貯留の地球化学的側面からの評価に関連して、ナノスケールの鉛直分解能を有する位相シフト干渉計を用いて、超臨界 CO<sub>2</sub> - 水系において灰長石の溶解速度の飽和度依存性を計測した。鉱物の溶解はこれまで、らせん転位におけるエッチピットの形成に必要な臨界ギブス自由エネルギー ( $\Delta G_r^{crit}$ ) を境界として、平衡に近い条件ではエッチピットなしの溶解、平衡から離れた条件では転位にアシストされたエッチピット形成が支配的プロセスであると考えられてきた。しかしながら、今回の実験では、転位アシストの領域において新たな溶解モードが存在することが明らかとなった。すなわち、結晶面全体にわたる爆発的なエッチピットの形成により高速の溶解が起こる。これは、カルサイトにおいて見出されている、二次元での自発的エッチピット形成に相当すると考えられる。このような溶解モードは、低温条件下での Na リッチな長石の溶解過程では見られないことから、 $\Delta G_r$  条件のみならず、温度や pH などが密接に関係していることが予想される。この際の溶解速度は、転位アシストの溶解モードと比較して最大で 1 桁以上速い。したがって、 $\Delta G_r^{crit}$  での速度ギャップを含めると、溶解速度の  $\Delta G_r$  依存性の関数形は、従来のシグモイド曲線ではなく 3 段階の非線形曲線となる。

一方、今回の実験では、エッチピットの自発形成に至る前に待ち時間が存在するケースが確認された。さらに、1ヶ月間の反応において、ほとんど溶解しない領域も観察された。このような観察点に依存した溶解速度の違いの要因は現時点では明らかでないが、結晶中の欠陥密度が関係しているように見受けられる。すなわち、本来、欠陥に依存しないと考えられるエッチピットの爆発的生成に対しても、欠陥にアシストされたエッチピットの形成に伴う最初の溶解表面の広がり、その後の定常プロセスへのきっかけを与えている可能性がある。

これらの知見は、CO<sub>2</sub> 地中貯留を初めとする天然システムの評価に際して重要な示唆を与える。例えば、CO<sub>2</sub> の注入により酸性化した地層水中で長石の溶解が起こると、溶出した成分により地層水の飽和度が変化するために、長石の溶解速度も低下していく。したがって、CO<sub>2</sub> 地中貯留に伴われる種々のプロセス（短期的には貯留岩の孔隙率や浸透率の変化、長期的には粘土や炭酸塩鉱物としての沈殿など）の時間スケールの予測精度を向上させるためには、起点となる長石溶解速度の飽和度依存性の関数形を決定することが不可欠となる。今後は、溶解速度の飽和度依存性に対して、温度や pH、その他の溶存化学種濃度等の因子が及ぼす影響についても検討していく必要がある。一方で、今回の研究からは、鉱物表面の不均質性の扱いの難しさも浮き彫りになった。個々の結晶で欠陥密度が異なることに加えて、天然条件下の鉱物はフレッシュな表面を有していないことが一般的であるため、どのようなメカニズムを経て定常溶解過程に至るかの解明が今後の課題であろう。