

塩水-岩石相互作用の数値シミュレーション A numerical simulation of brine-rock interaction

盛田 唯花^{1*}, 星野 健一²Yuika Morita^{1*}, Kenichi Hoshino²¹ 広島大・理・地球惑星システム, ² 広島大・理・地球惑星システム¹Dept. Earth and Planet. Sci., Hiroshima Univ., ²Grad. Sch. Sci., Hiroshima Univ.

SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) は、水 - 岩石相互作用の解析に広く使われている熱力学データベースであり、多くの溶存化学種の熱力学的データを広範囲の温度・圧条件で取り扱うことができる。しかしながら、SUPCRT92 が与える溶質の熱力学的諸関数はすべて純水溶媒中の値であり、一般的に水 - 塩 - ガス成分系混合流体であると考えられる地殻流体にはそのままでは適応できない。

Hoshino et al. (2009) によると、誘電率は溶媒の化学的性質を特徴づける最も重要なパラメーターで、SUPCRT92 に用いられている静電学的アプローチによれば、溶存種の自由エネルギーは溶媒和に関係しない項と溶媒和に関係する項とに分けられ、後者は溶質の Born パラメータと溶媒の誘電率を用いた Born の式によって表される (Akiniev and Zotov, 1999) ことから、塩水の誘電率を見積もることが出来れば、SUPCRT92 により求めた純水溶媒中の溶媒種の熱力学的状態関数 (自由エネルギーなど) を、塩水溶媒中にも適応出来るはずであるとしている。

一方、Hoshino et al. (2006) は、CO₂ のような無極性ガス-水系混合溶媒は、適当な混合規則によって容易に計算することができるが、水 - 塩系混合溶媒 (塩水) の誘電率を広範囲な温度範囲で見積もることは出来ないと述べており、その理由は水 - 岩石相互作用の主要な温度場である 300 - 400 °C 付近より高温側では NaCl は中性種として溶存し、低温側でイオン化していることによると推定している。つまり、この温度を含む広範囲な温度での塩水の誘電率を見積もることが出来れば、SUPCRT92 により求めた溶質の自由エネルギーを、水 - 塩 (- ガス) 系混合流体の地殻流体に適応出来ることになる。このことから、前者らは、これまでの H₂O-NaCl 系流体中の石英の溶解度測定実験の結果から同流体の有効誘電率を見積り、上記の温度付近で誘電率が急変すると推定したが、様々な温度・圧条件でそれぞれ異なる塩濃度である実験データをかなり強引に内挿・外挿したものであり、より精密な溶解度測定実験が必要であると述べている。

従って本研究では、同系流体の有効誘電率を求めるため、100 MPa, 300 と 400 °C の圧・温度で、1 モル NaCl 溶媒中の石英と珪灰石の溶解度測定実験を行った。溶解度測定実験は、岡山大学地球物質科学研究センターの内熱式ガス圧装置 (Dr. HIP) を使用した。金チューブに 1 モル NaCl 溶液と石英と珪灰石の細粒結晶を封入し、そのカプセルを目的の温度・圧で一定時間 (64 時間及び 91 時間) 保持した後急冷させた。その後カプセル内の実験溶液を回収・希釈し、ICP-AES により溶液中の Si と Ca の濃度を測定し、両鉱物の溶解度を求めた。

実測された両鉱物の溶解度 (即ち、石英と珪灰石に飽和した Si と Ca の濃度) となる有効誘電率を、SUPCRT92 のデータを組み込んだ MIX99 (Hoshino et al., 2000) を用いて見積もった。400 °C の実験試料の Si 及び Ca の各々の濃度から見積もった誘電率は、それぞれ 15.83 と 19.32 であり、300 °C の実験試料のそれら各々の濃度から見積もった誘電率は 27.84 と 34.38 となった。また、400 と 300 °C それぞれの実験において急冷後も反応が続いたと仮定し、Si と Ca 両濃度を単一の誘電率で説明できる反応停止温度は、400 °C の実験では 384.6 °C, 300 °C の実験では 290 °C であり、それぞれ誘電率は 20.14 と 34.51 と見積もられ、上記の Ca 濃度から見積もった 300 °C と 400 °C における誘電率に近い値を得た。

塩水溶媒中と純水中の溶存種の化学ポテンシャルの差は、Born パラメータと誘電率の逆数の差に比例するが、Ca²⁺ の Born パラメータは SiO₂ (aq) より一桁程度大きいため、Ca 濃度の方が Si 濃度より誘電率の違いによる影響がはるかに大きい。また、実験溶液の Ca 濃度測定のための希釈倍率は、Si のその 1/10 である。これらから、Ca 濃度から見積もった有効誘電率の方が信頼度が高いと思われる。ところで、純水の誘電率は 400 °C で 16.07, 300 °C で 25.27 である。従って、見積もられた 1 モル NaCl 溶媒の有効誘電率は純水のそれよりも、400 °C で 20 % 程度、300 °C で 36 % 程度大きく、Hoshino et al. (2009) が予想したように、NaCl の溶存形態が中性から帯電溶存種へと移化する 400 °C 付近から低温に向けて純水の誘電率からの乖離が増大すると思われる。

この有効誘電率を用いて、石英-カリ長石-白雲母からなる岩石と 1 モル NaCl 孔隙溶液の温度低下に伴う反応を、MIX99 によりシミュレートした。その結果、温度が 10 °C 低下するごとの沈殿 (体積) 量は、350 °C 付近で極大となることが示された。

キーワード: 誘電率, H₂O-NaCl 系流体, 溶解度, SUPCRT92, 地殻流体Keywords: dielectric constant, H₂O-NaCl solution, solubility, SUPCRT92, geological fluid