

氏名	須藤 祐子
学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 13 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 機械知能工学専攻
学位論文題目	CO <sub>2</sub> 地下処理のための岩石/熱水/CO <sub>2</sub> 系における相互作用に関する研究
指導教官	東北大学教授 橋田 俊之
論文審査委員	主査 東北大学教授 橋田 俊之      東北大学教授 山崎 仲道 東北大学教授 林 一夫      東北大学助教授 土屋 範芳

## 論文内容要旨

二酸化炭素は亜酸化窒素やメタンなどと並ぶ温室効果ガスの一種であるため環境に与える影響の大きさが懸念され、CO<sub>2</sub> 排出量の削減はいまや全世界的に早急に解決すべき問題である。大気中に放出される CO<sub>2</sub> 量を削減するために、これまで多様な処理法や利用法が提案され研究されてきた。多くの方法の中で、CO<sub>2</sub> の地下注入は、既に石油・天然ガス産業界では EOR(Enhanced Oil Recovery) の 1 つとして利用されており、その圧入技術もほぼ確立している。よって、いくつかの検討課題を抱えてはいるものの、技術面および安全面からも CO<sub>2</sub> の地下処理は非常に有望な方法である。現在、CO<sub>2</sub> 地下処理に関する研究は主に先進諸国において行われている。例えば、ヨーロッパの JouleII プロジェクトは、火力発電所から排出される CO<sub>2</sub> を帯水層へ注入処理することを想定して多岐にわたる項目について検討し、「地下処理は大容量の CO<sub>2</sub> を処理する方法として実現可能である」という結論に達している。JouleII プロジェクト終了後、ノルウェーの Statoil 社により、1996 年 10 月から北海の Sleipner ガス田において生産ガス中に含まれる CO<sub>2</sub> を分離して帯水層へ処理する SACS プロジェクトが開始されている。

現在のところ、CO<sub>2</sub> 地下処理の対象として調査研究されている地層は、地層温度 100°C 以下の堆積岩層である。CO<sub>2</sub> の水に対する溶解度は一般的に温度上昇に伴って減少するといわれているが、この現象は 100°C 付近までのことで、高温においても高い溶解度を持つ温度・圧力領域が存在する。日本には地層温度の高い地域が多く点在しており、このような高温高压環境の貯留層も CO<sub>2</sub> 処理の候補になりうる。また、日本の地質においては、堆積岩が約半分を占めているものの、火成岩も全体の 4 割弱に達しており決して少なくはない。よって、100°C 以下の堆積岩だけでなく 100°C 以上の広い温度域や火成岩も研究の対象として考慮することは、CO<sub>2</sub> 処理サイトを選択する際に選択の幅を広げることにつながるため、非常に有意義であると考えられる。

地下には空隙やき裂が多数存在している。その内部は地下水に満たされており、岩石と地下水は平衡状態にある。ここに CO<sub>2</sub> が圧入されると岩石/地下水間の平衡が崩れ、CO<sub>2</sub> を含めた新たな平衡へと向かう。その際、造岩鉱物/地下水/CO<sub>2</sub> の相互作用により、岩石の溶解、2 次鉱物の生成、CO<sub>2</sub> の地下水への溶解量の変化などが起こり、貯留層の CO<sub>2</sub> 処理能力に大きな影響を及ぼすことが予想される。したがって、貯留層の長期的な CO<sub>2</sub> 処理能力の評価のためには、貯留層環境下における岩石/熱水/CO<sub>2</sub> の相互作用の把握が必要不可欠である。しかしながら、H<sub>2</sub>O 系における鉱物や岩石の溶解沈積挙動に関する研究は多く

あるものの、上述した CO<sub>2</sub> 地下処理の研究やその他の研究においても H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> 系における岩石の溶解沈積および CO<sub>2</sub> の溶解に関する研究例は極めてわずかであり、岩石/熱水/CO<sub>2</sub> の相互作用に関する知見はほとんど得られていない。そのため、この分野における研究を推進することが要求されている。本研究は、火成岩の代表として花崗岩、堆積岩の代表として砂岩を選び、100°C から亜臨界までの広い温度域における岩石/熱水/CO<sub>2</sub> の相互作用に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

第 2 章においては、模擬地下水に対する CO<sub>2</sub> 溶解度の測定を行った。

貯留層中空隙水への CO<sub>2</sub> の溶解処理は、CO<sub>2</sub> 地下処理の中でも大きな割合を占めることが予想される。そのため、貯留層の空隙率や透水率の評価と同時に、「貯留層の地下水中にどれほど溶解するのか」ということが貯留層の CO<sub>2</sub> 処理能力を見積もる上では非常に重要である。地下水中には多くの造岩鉱物元素が溶存しているため、造岩鉱物元素が CO<sub>2</sub> の溶解度に与える影響を知る必要がある。これらの元素は岩石中においては主に複合酸化物の形で存在しており、地下水は各元素の酸化物の混合水溶液といえる。したがって、貯留層中空隙水への CO<sub>2</sub> の溶解処理を考える上では、貯留層の温度・圧力条件下における造岩鉱物元素の酸化物の水溶液に対する CO<sub>2</sub> の溶解度を知ることが必要不可欠である。

本章では、純水に造岩鉱物元素のみが溶存している水溶液中にどれほどの CO<sub>2</sub> が溶解しうるかを調べるために、岩石を溶解させて作った模擬地下水に対する CO<sub>2</sub> の溶解度を測定した。岩石には、飯館花崗岩および来待砂岩を用いた。模擬地下水は、流通式反応容器を用いて、330°C、20MPa の純水中に岩石を溶解させることにより準備された。各水溶液に対する CO<sub>2</sub> 溶解度の測定を、温度 100~300°C、圧力 10~30MPa の範囲で行った。まず、純水に対する溶解度を測定し、文献値との比較により測定方法の妥当性を確認するとともに、岩石溶解水溶液に対する溶解度を評価する上での参考データを得た。花崗岩溶解水溶液に対する CO<sub>2</sub> 溶解度は、純水に対する溶解度と比較して、10MPa では若干小さくなり、20MPa では若干小さくなったが、30MPa では系統的な傾向は見られなかった。砂岩溶解水溶液に対する CO<sub>2</sub> 溶解度は、純水に対する溶解度と比較すると、ほぼ全条件において若干小さくなった。しかし、これらの差は測定誤差範囲内に収まる程度であり、測定した温度圧力範囲においては、純水に対する溶解度と岩石溶解水溶液に対する溶解度の間にはほとんど差が無いといえる。このことより、貯留層の地下水中に溶解処理可能な CO<sub>2</sub> 量の試算には、純水に対する CO<sub>2</sub> の溶解度を用いてもよいことが明らかになった。

第 3 章および第 4 章においては、熱水/CO<sub>2</sub> 系における岩石の溶解沈積挙動を調べた。

地下水中に CO<sub>2</sub> を注入すると、岩石/熱水/CO<sub>2</sub> 間の相互作用により、岩石の更なる溶解や 2 次鉱物の析出が起こって貯留層の CO<sub>2</sub> 処理能力に大きな影響を及ぼすことが考えられる。したがって、CO<sub>2</sub> 長期安定地下処理のためには、岩石/熱水/CO<sub>2</sub> 系における岩石の溶解沈積反応を理解することが重要な課題である。花崗岩の H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> 系における溶解沈積挙動については、風化現象に関連した常温・大気圧における研究例は多いものの、100°C 以上の高温下における研究例は無い。一方、砂岩/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> 系については、CO<sub>2</sub> 貯留という点で非常に類似している CO<sub>2</sub> の天然貯留や CO<sub>2</sub> ガス EOR に関する研究があるものの、これらの研究においては貯留層の溶解沈積挙動などの地化学的側面は考慮されていない。CO<sub>2</sub> 地下処理における鉱物学的かつ地化学的研究まで含んでいるのは、先述した Joule II プロジェクトのみである。したがって、100°C 以上の貯留層への CO<sub>2</sub> 処理を考える上では、高温の岩石/熱水/CO<sub>2</sub> 系における岩石の溶解沈積挙動を把握することが必要である。そこで、第 3 章、第 4 章においては、バッチ式オートクレーブを用いて地下の高温環境を再現し、岩石/熱水系および岩石/熱水/CO<sub>2</sub> 系で岩石溶解沈積実験を行い、CO<sub>2</sub> が岩石の溶解沈積挙動に及ぼす影響を検討した。出発試料は、直方体の岩石試験片、蒸留水、ドライアイス (CO<sub>2</sub> 供給源) である。一定量の出発試料をオートクレーブ内にセットし、ロッキングによる攪拌条件下で温度 100~350°C において 7 日間の実験を行った。実験圧力は各温度における混合流体の飽和蒸気圧で

ある。

第 3 章では、飯館花崗岩を用いた実験を行い、次のような知見を得た。1) アルカリ類の溶解量が、 $\text{CO}_2$  の存在によって著しく増加した。Mg、Ca は  $100^\circ\text{C}$ 、Na、K は  $200^\circ\text{C}$  において最も溶解を促進された。また、特に溶解が促進されたのは Ca および Na である。2) 各元素の溶出率を考慮すると、熱水系においては  $100$ 、 $200^\circ\text{C}$  では斜長石の溶解が優勢で、 $300$ 、 $350^\circ\text{C}$  では石英の溶解が顕著であるが、熱水/ $\text{CO}_2$  系においては全実験温度で斜長石の溶解が卓越している。3) 析出物は主に斜長石上に観察され、熱水系と比較すると、熱水/ $\text{CO}_2$  系においてはより多くの析出物が生成し、特に  $200$ 、 $300^\circ\text{C}$  で生成する板状や薄片状の析出物が量的に顕著であった。また、水溶液中の総元素濃度と花崗岩試験片の重量減少量を考慮すると、これらの析出物中には  $\text{CO}_2$  が取り込まれている可能性が示唆される。

第 4 章では、来待砂岩を用いた実験を行い、次のような知見を得た。1) 両方の系において特徴的な析出物は、 $300$ 、 $350^\circ\text{C}$  において生成する柱状析出物であり、Na に富むアルミノシリケートである。2) アルカリ類の溶解量が、 $\text{CO}_2$  の存在によって著しく増加した。これらのアルカリ類は  $200^\circ\text{C}$  において最も溶解を促進されたが、特に促進されたのは Na と Ca であった。3) どちらの系においても岩片間充填物であるクリノプロライトの溶解が卓越したが、 $\text{CO}_2$  によって溶解が促進されるのは斜長石質の岩片である。また、岩片上における彎曲したフレーク状析出物の生成も促進された。水溶液中の総元素濃度と砂岩試験片の重量減少量を考慮すると、生成した析出物には  $\text{CO}_2$  が取り込まれている可能性も示唆される。

花崗岩と砂岩を比較すると、砂岩の方が空隙率の大きさや粒子の細かさなど反応性がよいため、測定したほぼ全ての元素について溶液中の濃度が花崗岩よりも高くなったが、溶解挙動は類似していた。花崗岩においても砂岩においても  $\text{CO}_2$  の存在により溶解も析出も促進される。これは次のようなメカニズムによると考えられる。 $\text{CO}_2$  を加えたことにより反応初期には酸性雰囲気にあるため、岩石の溶解速度が大きくなり  $\text{H}_2\text{O}$  系と比較して溶解が著しく促進される。溶解速度が大きいために過飽和度も大きくなり、その結果、析出も著しく促進される。また、析出する際に  $\text{H}_2\text{O}$  だけでなく  $\text{CO}_2$  を取り込んでいる可能性がある。 $\text{CO}_2$  の影響を大きく受ける元素は Ca および Na であり、つまり花崗岩中では斜長石において、砂岩中では斜長石質岩片において、溶解および析出が特に著しく促進される。生成する析出物は主に不定形の薄片状または板状でアルカリ陽イオンを含むアルミノシリケートである。

第 5 章においては、岩石/熱水/ $\text{CO}_2$  系における多成分相平衡計算を行った。

鉱物と熱水の平衡関係については古くから多くの研究がなされており、比較的単純な系や約  $300^\circ\text{C}$  以下の温度領域では、溶液と鉱物、または鉱物間の安定関係を定量的に論じることが可能になっている。しかしながら、特に溶存ガスを含んだ岩石/熱水系においては、サンプル採取時に液相と気相に分離してしまうため本来の溶液組成や pH を測定することは困難である。したがって、岩石/熱水/ $\text{CO}_2$  の相互作用をより理解するためには、貯留層条件下や実験条件下における岩石と熱水 ( $\text{CO}_2$  を含む) の相互作用を多成分系における各鉱物種の化学平衡から推測する数値シミュレーションが必要である。

本章では、前章までに得られた結果を用いて、実験条件における pH や溶液の化学組成の計算、鉱物間の熱力学的安定性、溶解または沈積する鉱物の推定を、化学平衡論に基づいて行った。計算には、鉱物/水溶液/ガス間の相平衡計算プログラムの 1 つである SOLVEQ92 を用いた。計算の結果、次のような知見を得た。1) 高温における溶液の pH 値から、 $100^\circ\text{C}$  の  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  系以外は、アルカリ領域における反応であることが示された。 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  系においてもアルカリ側にシフトすることから、 $\text{HCO}_3^-$  による  $\text{H}^+$  の増加よりも Si による  $\text{OH}^-$  の増加の方が卓越していることが示唆される。2) 長石類の溶解を考えた活動度ダイアグラムによると、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  系は  $\text{H}_2\text{O}$  系よりも長石の安定領域から遠ざかる。このことより  $\text{CO}_2$  の存在が、既に共存している長石類の溶解を促進し、かつ共存可能な粘土鉱物などの析出物の生成も促進することが示唆され、第 3 章、第 4 章における岩石の溶解沈積挙動と合致する。3) 水溶液の各鉱物に対する飽和度に

よると、低温ではカオリナイトに過飽和、高温では長石類に過飽和、また、全温度においてバイデライト、イライトに過飽和になった。また、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 系においては、ほぼ全温度において炭酸塩にも過飽和になった。このことより、第3章および第4章で観察された析出物は、形状や組成は異なるものの粘土鉱物と推察され、また、析出物中に $\text{CO}_2$ が取り込まれている可能性が示唆された。

本研究においては、岩石/熱水/ $\text{CO}_2$ 相互作用をより理解するために、3種類の実験およびその結果を用いた熱力学計算を行い、基本的な知見を得た。主な結果を以下に記す。1) 模擬地下水に対する $\text{CO}_2$ 溶解度は、純水に対する溶解度とほぼ同じであり、貯留層の $\text{CO}_2$ 溶解処理能力は純水に対する溶解度を用いて評価することが可能である。2) 熱水/ $\text{CO}_2$ 系においては、斜長石およびCaやNaを含有する鉱物の溶解が促進され、また、2次鉱物中に $\text{CO}_2$ が取り込まれる可能性がある。3) 本研究における岩石/熱水/ $\text{CO}_2$ 相互作用は、主にアルカリ条件下で進行したようである。4) 地化学的な熱力学計算によると、岩石/熱水/ $\text{CO}_2$ 相互作用によって岩石表面に析出した2次鉱物は、粘土鉱物や炭酸塩鉱物である可能性がある。

## 審査結果の要旨

地球温暖化の主要因である CO<sub>2</sub> 排出量の削減は、喫急の課題である。CO<sub>2</sub> を地下岩体に圧入する処理方法は、実現性および安全性の観点からも有望な方法として期待されている。石油・天然ガスの採取においては、増産を目的とした CO<sub>2</sub> の砂岩層への圧入が一部のサイトで試行されているものの、適切な処理サイトの選定ならびに CO<sub>2</sub> 処理性能の予測のために学術的研究を展開することが求められている。

本論文は、代表的な火成岩である花こう岩と堆積岩の代表例である砂岩を対象に、広範な温度条件下において、貯留層水中への CO<sub>2</sub> の溶解度の測定ならびに岩石/水/CO<sub>2</sub> 系における溶解および沈積実験を行い、それらの結果をまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景を述べている。

第2章では、岩石構成鉱物の溶解が CO<sub>2</sub> の溶解度に及ぼす影響を検討することを目的に、花こう岩ならびに砂岩を溶解させた模擬地下水を用いて、温度 100~350 °C、圧力 10~30MPa の条件下で CO<sub>2</sub> 溶解度の測定実験を行っている。模擬地下水における CO<sub>2</sub> 溶解度は純水におけるものとほぼ等しく、岩石構成鉱物の溶解の影響は小さいことを示している。これは CO<sub>2</sub> の貯留層水中に溶解処理可能な量を見積もる上で有用な知見である。

第3章では、CO<sub>2</sub> 処理すなわち貯留層水への CO<sub>2</sub> 注入の溶解および沈積挙動に及ぼす影響を調べることを目的として、100~350 °Cの温度範囲におけるバッチ式オートクレーブを用いた花こう岩の溶解実験を実施し、岩石重量測定、溶液の化学分析ならびに走査型電子顕微鏡観察に基づく考察を行っている。水への CO<sub>2</sub> の溶解により pH が低下し、これにより特に斜長石の溶解が促進すること、ならびに沈積物は主として斜長石上に形成されることを明らかにしている。

第4章では、砂岩を対象にして、CO<sub>2</sub> 処理の溶解および沈積挙動に及ぼす影響を検討している。花こう岩に比較して砂岩の溶解、沈積量は相対的に大きく、CO<sub>2</sub> の存在によりアルカリ土類金属の溶出が著しく促進されることを示している。また、沈積物は主として岩片および岩片間充填物上に全体的に形成されることを示している。

第5章では、第2-4章までの実験結果に基づき、多成分平衡解析を用いた溶解および沈積挙動に関する検討を行っている。溶解における鉱物の飽和度の計算ならびに活動度ダイアグラムに基づく鉱物の熱力学的安定性に関する検討を行うことにより、花こう岩および砂岩に対して観察された沈積物の同定を試み、種々の粘土鉱物であることを示唆している。さらに、岩石重量測定と溶液の化学分析結果も踏まえて、CO<sub>2</sub> を炭酸塩として固定化しうる可能性のあることを示している。これは有益な知見である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、花こう岩ならびに砂岩を用いた室内模擬試験に基づき、CO<sub>2</sub> 地下処理のための地下水への CO<sub>2</sub> 溶解度、さらに岩石の溶解、沈積挙動に関する有用な知見を提供したものであり、地殻工学ならびに貯留層工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。