

平成21年 5月18日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760585  
 研究課題名（和文） 微生物による炭酸塩岩形成過程の解明と二酸化炭素地層処分技術への応用  
 研究課題名（英文） Preliminary study of carbonation rock process by microorganism and application to CO<sub>2</sub> geological sequestration  
 研究代表者  
 平野 伸夫（HIRANO NOBUO）  
 東北大学・大学院環境科学研究科・助教  
 研究者番号：80344688

## 研究成果の概要：

温暖化対策の一つとして考えられている CO<sub>2</sub> の地中貯留に関連して，秋田県奥奥八九郎温泉を対象に，現在でも活発に生じている炭酸カルシウム堆積物の 1) 微生物代謝による生成 2) 溶液化学反応による生成 について検討した．その結果，1) に関しては微生物の存在は認められたものの，それが炭酸カルシウムの生成に結びついている確証は得られなかったが，2) に関しては温泉水中の Fe イオンが炭酸カルシウムの生成に影響をおよぼしている可能性を見いだした．この Fe および炭酸カルシウムに必要な Ca はと地下の安山岩-玄武岩から供給されていると考えられ，このような岩質の場に CO<sub>2</sub> 貯留をおこなえば岩石化が促進される可能性がある．

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	330,000	3,030,000

研究分野：水熱化学・地球化学・鉱物学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：アラゴナイト，カルサイト，炭酸塩シンター，奥奥八九郎温泉，二酸化炭素地中貯留

## 1. 研究開始当初の背景

現在，地球温暖化防止，またそのための手段である京都議定書の発効によって温暖化ガス排出量の削減が全世界的に求められている．この温暖化ガスの大部分を占めているのが二酸化炭素であり，この即効的な削減方法のひとつとして深海処分や海洋底あるいは陸域における地層処分が検討されはじめている．この地層処分については深海処分と比較してリスクが小さいことから，海外の油田，例えば北海のスライブナー，カナダのウ

エイバーンやアルジェリアのインシャラー油田において実用化プロジェクトが実施されている．一方，国内については2000-2006年度にかけての NEDO による二酸化炭素地中貯留技術プロジェクト，2000-2008年度にかけての経済産業省・RITE・ENAA によるプロジェクトが推進されている．これらは液化した二酸化炭素を地下の帯水層内に圧入・貯留する地層処分方法であるが，この実用化のためには，地下における二酸化炭素の挙動把握・安全性・環境への配慮など克服す

べき技術的課題が多い。特に圧入後における帯水層からの二酸化炭素の漏洩防止に関しては、帯水層をカバーするシール（バリア）層が重要となり、このシール層の健全性評価や人工シール層作製のための技術開発について様々な観点から研究が進められている。

一方、島弧というテクトニックセッティングにある日本では、火山などの地熱資源に伴う温泉が数多く存在するが、この温泉にはトラバーチン（石灰華）と呼ばれる石灰質の炭酸塩岩層が良く発達している。これは、炭酸塩シenterの最終的な形態であると考えられ、例えば北海道二股温泉や岩手県夏油温泉などではトラバーチンドームと呼ばれる高さ 10m を越える層が見られる。これらについては主に地球化学的な観点から多くの研究がなされており、一般的には温泉水が地表に噴出した後に急激に温泉水に含まれる二酸化炭素が脱ガスし、 $\text{CaCO}_3$  の過飽和度が急増してカルサイトが無機的に沈殿しトラバーチンを形成すると考えられてきた。また、近年では自然界における鉱物生成について、無機化学的な鉱物生成だけではなくバイオミネラリゼーションと呼ばれる微生物による鉱物生成作用が注目されてきている。これは微生物表面の分子構造や活動代謝が鉱物成長時の核形成や鉱物沈殿を誘導する現象であり、よく知られている物としては水中の硫化水素を還元し硫黄を析出させる硫黄酸化細菌があげられるが、この他にも様々な細菌が存在している。

よって、これらの炭酸塩シenter形成過程を解明することができれば、二酸化炭素の地層処分において、貯留した二酸化炭素と微生物を利用した人工シール層形成、ひいては貯留した二酸化炭素の炭酸塩岩化による永久固定に応用が可能であると考えられる。

## 2. 研究の目的

(1) 秋田県鹿角郡小坂町野口西の又で昭和 1974 年に黒鉱探査のためにボーリングをおこなったところ、地下 320-350m 付近から温泉水の湧出があった。その後 1989 年頃から地表に炭酸塩シenterが形成されはじめ、現在では数 m 厚のシenterを形成している。この炭酸塩シenterは非晶質の炭酸塩・アラゴナイト・カルサイトからなっており、これは通常のトラバーチンがほぼカルサイト質であるのと比較して特徴的であり、またその形成速度も大きい。通常、アラゴナイトは常温・常圧条件下において準安定であり、安定に存在している例としては水中の各種溶存イオンの影響、あるいは真珠や貝殻など生物起源の炭酸塩鉱物（バイオミネラリゼーション）として存在する場合が多い。よって、奥奥八九郎温泉での炭酸塩シenter形成状態

の詳細な調査を行うことにより、二酸化炭素の岩石固定化条件や地中貯留に適した地層について知見を得ることを目的とする。

(2) 炭酸塩シenterについて地質学的には古くから研究がなされてきているが、そのほとんどは地球化学的な観点から無機化学反応による沈殿として捉えられてきた。しかしながら本研究ではバイオミネラリゼーションの考えを取り入れ、従来とは異なった炭酸塩シenterの生成過程について考察する事を目的とする。もし、バイオミネラリゼーションによる炭酸塩岩の生成が確認できれば、無機化学的な生成の条件よりも低い温度や圧力、あるいは全く異なった条件、たとえば無機化学的には生成し得ないような条件での鉱物形成について新たな知見が得られ、工学および理学的にも応用範囲が広がることが挙げられる。

## 3. 研究の方法

対象とする八九郎温泉群の炭酸塩シenterの詳細な評価は未だおこなわれていない。そこで

(1) 八九郎地域における炭酸塩岩の詳細な評価

炭酸塩シenterの構造 (XRD による構造決定, XGT および XRF による元素マッピング) 評価。

シenter源となる温泉水の組成評価。

(2) 温泉水中に存在する微生物の同定と評価

微生物の分離および培養、可能であれば微生物の機能評価。

シenter中からの微生物の検出。

(3) 前記の結果を基にした炭酸塩鉱物の合成

実験室内における試薬からの炭酸塩鉱物合成と合成条件の検討。

を行い、二酸化炭素地中貯留技術への応用について検討をおこなう。

## 4. 研究成果

(1) 奥奥八九郎温泉の概要

温泉直下の地質構造について 1974 年の探査ボーリング時に得られた地質柱状図から、地下構造は海底火山近傍での海成層構造を成しており、層序的には中新世麓谷層、雪沢層および目名市沢層に属する凝灰岩、泥岩、凝灰質泥岩などの堆積層と玄武岩、安山岩ヘイサイト質溶岩層から成っている。温泉水の湧出深度については明確でないが、近傍の奥奥八九郎温泉で実施された探査ボーリングでは深度 320m から 350m に存在する目名市沢層上部の破碎帯からの湧出が記録されていることから、奥奥八九郎温泉においても目名市沢層上部の深度 320m 付近からの湧出が推定される。現在の温泉水温度は 44°C、pH は

6. 4, 湧出量は約 0.08m<sup>3</sup>/min. であり, 湧出口からは同時に CO<sub>2</sub> の噴出も観察される. 水質分類に用いられるキーマイアグラム上での温泉水組成分類は非重炭酸カルシウム型と中間型の境界付近に位置しており, 他の一般的な温泉との違いは特に見られない. また, 温泉水中の Fe 濃度は 6ppm と低いものの, 湧出口周辺には Fe を含む微粒子の沈殿が顕著に観察される. この Fe および温泉水中の濃度が高い Ca, Na についてはデイサイトおよび玄武岩起源であると考えられる.

奥奥八九郎温泉では湧出口を中心とした炭酸塩堆積物のマウンドが約 1m 厚, 10 数 m 四方に形成されている. 噴出し口から湧出した温泉水は 3 本の主な流路を形成しながら流出し, 流路途中に直径 1-2m 程度の小さな池が複数形成されている.

まず, 湧出口では活発な温泉水の湧出とガスの噴出が見られ, 付近は暗赤色の緻密な堆積物からなっており, 温泉水と接触している部分は Fe を含む赤色沈殿物が観察された. また, 温泉水については透明であり, 懸濁は観察されなかった. 次に流路で観察される堆積物は湧出口と全く異なった黄褐色の脆弱な多孔質体であった. 温泉水は流下するに従って白濁し, さらに下流部では水面に白色析出物が浮遊している様子が観察された.

これらをまとめると, 奥奥八九郎温泉の温泉堆積物については, 非常に緻密な赤褐色堆積物, 脆弱な黄褐色多孔質堆積物, 水面に形成される白色析出物の 3 種類に大きく分類できる. また, 温泉水については湧出直後は透明であるが, 流下するに従って乳白色の懸濁が進む事が観察された. なお, 奥奥八九郎温泉における微生物については, 緑色のバクテリアマットが下流部に散在するものの, その同定および培養には至らず, 微生物による炭酸塩生成の確証は得られなかったため, 以下は堆積物の分析結果を主に述べる.

#### (2) 奥奥八九郎温泉の炭酸塩堆積物

まず, 湧出口から約 1m 離れた地点において深度 140cm 付近まで採取した堆積物の観察結果によると, 深度によっては若干のカルサイトが観察され, また最下層では堆積前の地表面と考えられる地層が捕捉されていたが, 炭酸塩堆積物は現在の堆積表面から最下層まで深度に関係なくほぼアラゴナイトで構成されていた. 次に現在の表面堆積物について, 湧出口での堆積物は緻密であり, また, 肉眼観察では数 mm の非常に短い間隔で赤色部と白色部の互層が観察された. これに対し, 下流部での堆積物については湧出口での堆積物とは完全に様子が異なっており, 互層構造は観察されず顕著な多孔質構造を示す堆積物であった. これらの堆積物について湧出口と流路の各地点で採取した試料の XRD 観察を行った結果, 現在の表面堆積物についても

各深度における XRD 観察結果と同様にほぼアラゴナイトの堆積物であり, 流路による違いや湧出口からの距離による変化は観察されなかった. しかしながら, 湧出 A での緻密な層構造を示す堆積物については, 堆積物内部に観察される褐色部とそれ以外の部分で析出鉱物に違いが見られ, 褐色部ではアラゴナイトのみでカルサイトが観察されないのに対し, その他の部分ではアラゴナイトに加えてカルサイトも明瞭に観察された.

さらに各試料の化学組成分析を行った結果ではどの堆積物もその大部分を Ca が占めており, 次いで Fe の含有量が多い. しかしながら, 先の XRD 観察では Fe を含む鉱物は観察されていない. また, 堆積物中の Ca 含有量が低い場合には Fe 含有量が高くなる傾向が見られたが, 他の元素については特に傾向が見られなかった.

#### (3) 湧出口付近における緻密堆積物の微細構造

先の XRD 観察結果では湧出口での堆積物について, アラゴナイトのみで構成される層と, アラゴナイトとカルサイトが共生した状態で構成される層が存在していた. また, これらの層については褐色および白色から黄色を明瞭に呈する事から, 褐色部分には Fe 酸化物あるいは水酸化物が存在すると考えられ, また, 析出物になんらかの影響を与えている事が考えられる. そこで堆積物断面の薄片による偏光顕微鏡観察と X 線分析顕微鏡を用いた元素マッピングを行った. まず, 偏光顕微鏡による観察では数 10 μm から数 100 μm の間隔で層構造が観察され, それぞれの層については数 μm 以下の微細な結晶によって形成されていた. 次に XGT 観察によると Ca 濃度分布は低い部分が層状に若干観察されるものの, 堆積物中にほぼ一様に分布しているのに対し, Fe については層状に分布している様子が観察された. 特に Fe の分布については, 顕微鏡観察での褐色部分とほぼ対応し, Ca の濃度が低い部分と一致していた. さらに EPMA による Ca と Fe の詳細マッピングを行った結果では, ほぼ Ca のみが存在する A 層, Ca が大部分だが Fe も分布している B 層, さらに A および B 層よりも Ca 濃度が低く Fe の分布が薄い層状となる C 層にわけることができる. 特に B 層と C 層では Fe と Ca が同時に存在するが, その分布状態が異なっており, B 層では Fe と Ca が混在して全体的には一つの層構造を形成するものの, その内部では分布が一様ではなく積層方向に伸びる針状の分布が観察された. また C 層では Fe 濃度が高い層と Ca 濃度が高い層にわけることができ, さらに Ca 濃度の高い層では B 層と似た針状の分布構造が観察された.

#### (4) まとめ

まず深度 140cm で堆積開始前の地表面と見

られる層が出現した事から、湧出口付近では1989年から2008年まで約5.8cm/年の速度で炭酸塩鉱物の堆積が進行していると考えられる。また、各XRD観察結果からは、奥奥八九郎で観察される炭酸塩は湧出口で活発なCO<sub>2</sub>の脱ガスが観察されるにも関わらず、カルサイト/アラゴナイト共生が観察される部分もあるものの大部分がアラゴナイトであった。さらに、アラゴナイトは準安定相であるため、堆積後の時間経過に伴って堆積層の下部ではアラゴナイトから安定相であるカルサイトへの変質が進行する可能性が考えられたが、XRD観察結果からは20年程度の時間経過ではそのような続成作用は生じていない事を示している。現在の表面堆積物についてもアラゴナイトが主体の堆積物であるが、噴出口付近の堆積物と下流の堆積物とで明確な違いが観察された事から、湧出口付近における温泉水からのCaCO<sub>3</sub>の結晶化あるいは堆積プロセスと下流部でのそれとに違いがある事を示唆していると考えられる。

次に非常に微細な層構造を形成する上流部の緻密堆積物については、XRD観察結果からアラゴナイトのみで形成されている褐色層とアラゴナイト/カルサイト共生の見られる白色-黄色層とに区分された。さらにXGTによる観察結果から、Caは全体的に分布しているのに対し、Feは層状分布が観察された。特にFeについては偏光顕微鏡観察による色相の変化とほぼ一致しており、XRD観察結果と併せて析出結晶相になんらかの関連があると考えられる。EPMAによる微小領域の観察結果ではAからCの層に大別する事が可能で、A層がアラゴナイト/カルサイト共生層に相当し、BおよびC層がアラゴナイト層に相当する。これらの層ではFeのみが存在している部分は観察されず、A層でのCaのみの場合とBおよびC層でのCaとFeが共存する状態が観察され、さらにA層とCおよびB層での元素の分布状態が異なる事からもFeがアラゴナイト析出の促進、またはカルサイト析出の抑制に関与している事が示唆される。しかし、XRDによる結果ではFeの関係する化合物は観察されず、EPMAによる観察で10μm程度のFe濃度の高い層が観察された事と併せて、非常に細かい微粒子としてCaCO<sub>3</sub>と混在している可能性が高い。これは、CaCO<sub>3</sub>の析出時にFeが取り込まれる事により析出相が決定されるのではなく、CaCO<sub>3</sub>の周囲にFeが存在している事によって析出相が決定されていることを示唆している。

最後に、カルサイト/アラゴナイト共生層とアラゴナイト層の形成に対する他の原因として、層構造は湧出口付近でのみ観察される事から、噴出に伴う温泉水の激しい動きによる脱ガスによってカルサイト/アラゴナイトの析出比率に変化が生じている可能性

も考えられる。しかし、この奥奥八九郎温泉では過去の報告よりもアラゴナイトの析出比率が極端に高く、カルサイトがごく一部にしか観察されない事からも、堆積物中に層構造を成すFeの存在がなんらかの影響を及ぼしていると考えられる。

これらの結果をCO<sub>2</sub>の地中貯留に応用する場合、たとえば帯水層内貯留において最終的には炭酸塩岩による固定を考える時、CaおよびFe源として玄武岩、安山岩などの中性から塩基性火成岩が貯留層候補として考えられる。また、Feなどの元素を共存させる事によって岩石化を促進させるような影響を与える可能性が考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

1 竹之下愛・平野伸夫・山田亮一・土屋範芳, 秋田県奥奥八九郎温泉の炭酸塩堆積物におけるカルサイト-アラゴナイト共生, 日本地熱学会, 平成20年11月1日, 金沢大学

2 平野伸夫・中島康隆・須藤孝一・土屋範芳, 岩石内部に隔離された流体内からの微生物検出に関する実験的検討, 日本地熱学会, 平成20年11月1日, 金沢大学

3 平野伸夫・竹之下愛・山田亮一・土屋範芳, 秋田県奥奥八九郎温泉の炭酸塩シンター, 資源・素材学会, 平成19年11月15日, 金属資源技術研究所

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

平野 伸夫 (HIRANO NOBUO)

東北大学・大学院環境科学研究科・助教

研究者番号: 80344688

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者