

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 23 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2015

課題番号：24656540

研究課題名(和文) 二酸化炭素の地中貯留を目的とするケイ酸塩鉱物との反応機構の解明

研究課題名(英文) Study on mechanochemical reaction of silicate minerals and CO<sub>2</sub>

研究代表者

田中 剛 (Tanaka, Tsuyoshi)

名古屋大学・宇宙地球環境研究所・名誉教授

研究者番号：00236605

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素は、岩石・鉱物の破碎に伴い、苦鉄質鉱物と急速に反応する。本研究では、多様なケイ酸塩鉱物/岩石と二酸化炭素の反応性を様々な条件下で比較検討した。岩石・鉱物試料を、二酸化炭素 10%、窒素 90%の混合ガスで満たされた反応容器内でゆっくりと粉碎した。容器内に残ったガス組成を逐次ガスクロマトグラフで分析し、反応した二酸化炭素の量を求めた。反応量は、粉碎の速度に応じて増加した。強力に粉碎した場合は、1時間に1molのカンラン石が0.03molのCO<sub>2</sub>と反応することがわかった。このメカニズムを連続ボールミルの中で作動させるなら、発生源近くでのCO<sub>2</sub>固定に発展しえよう。

研究成果の概要(英文)：CO<sub>2</sub> is found to be adsorbed quickly on mafic silicate minerals by mechanochemical reaction. Various rocks and minerals were examined for their reactivity with CO<sub>2</sub>. The silicates were crushed gently in a big ball mill with mixed gas of 10% CO<sub>2</sub> and 90% N<sub>2</sub>. Residual gas was monitored by gas-chromatograph. The 0.03 mol of CO<sub>2</sub> in the mill were experimentally found to react in one hour with one mol olivine and/or peridotite. This experiment has done in a separated single type ball mill. If the system will be developed to continuous crushing ball mill system and equipped at near site of certain factory, The CO<sub>2</sub> from factory will be able to react with peridotite at that site.

研究分野：Geochemistry

キーワード：Carbon dioxide Geochemistry Peridotite Mechanochemical reaction Olivine Geological sequestration Gas-chromatograph Ball mill

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の地中隔離における問題の一つは、地層中に注入された二酸化炭素とケイ酸塩鉱物の反応速度である。自然界における元素の地球化学サイクルを利用して人為起源の二酸化炭素や大気中の二酸化炭素を吸収・固定する様々な試みがなされているが、問題のひとつは、 $\text{HCO}_3^-$ を無機化学的に  $\text{Ca}^{2+}$ と結びつけ、 $\text{CaCO}_3$ として沈殿させると、化学反応式からは当量の  $\text{CO}_2$ が解離する事である。更には、解離した  $\text{CO}_2$ が  $\text{HCO}_3^-$ として再度水に溶解するなら  $\text{H}^+$ が生じ、溶液が酸性化し、その後  $\text{CO}_2$ が溶けにくくなるであろう事も問題となる。これを補うのは、ケイ酸塩鉱物の分解(風化)反応と考えられるが、風化反応が起こる場所と反応時間の長さが問題とされた。

申請者らは、岩手県三陸町の高成石灰岩に含まれる、炭素、酸素およびストロンチウムの同位体組成から、その炭酸塩は、海水を起源とする重炭酸と、その固定時に発生した二酸化炭素が周囲のケイ酸塩鉱物(特に火山岩片)と迅速に反応し、再固定されたほぼ等量の炭酸塩の混合物であることを見いだした。

一方、断層からは、二酸化炭素や窒素ガスと共に、ウランやトリウムなど岩石中の放射性元素の壊変によるラドンやヘリウムなどの気体も放出されている。その放出量は、活断層により多く、地震活動によってさらに増加する事が多い。地震などにより割れ目が形成されると考えれば、ラドンやヘリウムの放出量が増加する事が理解される。詳細な分析から、断層からは水素も放出され、その量は活動的な断層ほど多いことがわかって来た。なぜ水素なのか? 地層中にパイプを打ち込んだだけでも、パイプ中に水素が検出される事から、活断層で測定される 10000ppmを超える水素は、鉱物の破碎に伴う反応の結果生じたと考えられた (Sugisaki et al. 1980; Wakita et al. 1980; 杉崎, 1985)。

Kita et al. (1982)によれば水素の発生は、岩石の破壊面に生ずるラジカル( $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}$ 、 $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}$ )が水と反応する事によるのであるが、低温領域と高温領域では、両ラジカルの安定性の差異のため、二つの異なる反応が起こる(メカノケミカル反応)と考えられている。すなわち、

1) 低温領域では  $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiOH} + \cdot\text{O}\cdot\text{Si} + 1/2 \text{H}_2$  の式で水素ガスが発生する。

2) 高温では、 $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}$ ラジカルがともに不安定化するため、 $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SiOH}$  の式の一般的な反応が起こる。

上記の著者らは、石英などの岩片を実験素材として用いたので、発生するラジカルは、 $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}$ ラジカルと $\cdot\text{O}\cdot\text{Si}$ ラジカルであるが、も

し長石や輝石などSi以外の元素を含む鉱物や岩石を実験素材に用いられれば、鉱物の原子間結合が切れる位置に依って、 $\text{Mg}\cdot$ ラジカルや $\text{Ca}\cdot$ ラジカルも生じるのではないか。そこに $\text{CO}_2$ や水があれば、 $\text{CO}_2$ は、これらの元素を含む物質として迅速に固定されるのではないだろうか。この着想が本研究の発端である。

## 2. 研究の目的

様々なケイ酸塩岩石/鉱物を二酸化炭素雰囲気の中で粉碎し、二酸化炭素とケイ酸塩の反応速度を調べる。反応が十分な速度を持って進むなら、二酸化炭素の地中隔離は、そのような環境(地質/温度など)で行うことが有効である。その当否の解明を目的とする。

## 3. 研究の方法

### <装置>

試料の粉碎反応には、増田理化工業(株)製ユニバーサル回転台(UBM-S型)に直径 150mm 内容積 2000mlのアルミナセラミック製ホールミル容器と直径 4cmのアルミナホール 4個を用いた。ホールミル容器の蓋には、容器内カスの置換や生成カスの抽出が容易なように、テフロンコック2カ所、セプタムを付けるカス取り出しポート 1カ所を持つガラス製の蓋を別途作成/使用した。ボールミル容器の概略を図1に示す。

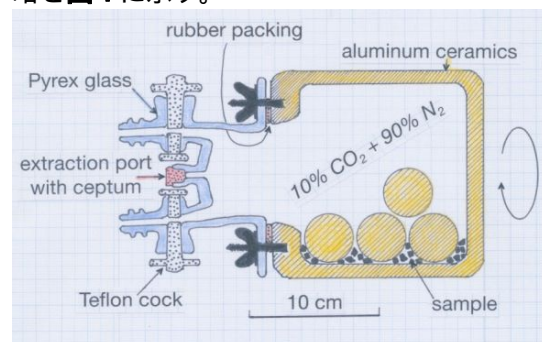


図1: 粉碎反応容器の断面概略

### <ケイ酸塩試料>

地球上に普遍的に存在する主要な造岩鉱物として石英、斜長石、アルカリ長石、斜方輝石、カンラン石、および、それらの混合物としての花崗岩、玄武岩、カンラン岩を反応対象物質として検討した。鉱物試料は、京都地科学社から購入した標本グレードの鉱物である。カンラン岩は東邦オリビン(株)で販売されている、北海道幌満産のオリビンサンド、玄武岩は、地質調査所岩石標準試料JB-3を採集したのと同じ露頭で採集した富士鳴沢玄武岩、花崗岩は、その均質性故に物理実験でよく使われるウスターリー花崗岩をそれぞれ反応対象岩石として用いた。

JP-1およびJB-3と同じ露頭で採集されたカンラン岩と玄武岩を除く岩石・鉱物の主成分化学組成は、名古屋大学の学生春田泰宏君が、

蛍光X線分析装置(理学 ZSX Primus II) を用い、山本 (2010) の方法により主成分分析を行った。

#### < 実験環境 >

岩石・鉱物試料は、粉碎条件を揃えるため、あらかじめ粗粉碎し、5.6mmの篩を通り、2.8mmの篩上に残る岩片を用いた。岩石・鉱物試料 100g、純水 100ml (水を入れないドライ環境での実験も行なった、直径4cmのアルミナボール 4個を上記の容積2000mlのアルミナセラミクス 製ボールミル容器に入れ、容器内の雰囲気ガスを窒素90%、二酸化炭素 10%の大気圧の混合ガスで置換した。ボールミルは、室温24-28の環境下で、毎分約80回で回転させた。反応容器内は、室温より1 ほど高温になる。

実験開始直前、反応開始30分後、1 時間反応後、2 時間反応後、3 時間 反応後、5 時間反応後、8 時間反応後に、それぞれ、図1 のガス採集ポートを通して、ガスシリンジに約 0.5mlの反応ガスを採集した。岩石と二酸化炭素の反応により、反応容器内は負圧になっている事が多いので、H<sub>2</sub>Oを含む実験においては、反応ガスの採集前に、テフロンコックを通して 容器内に純水を注入することにより、容器内圧を大気圧に整えた。従って、実験最終段階では、ボールミル容器内には、当初用いた 100mlよりやや多量の水が存在する場合もある。

#### < 分析 >

試料ガスは、名古屋大学に設置されている、熱伝導度検出器を装着させたガスクロマトグラフ(島津GC2014)で行った。分析条件は、カラム・長さ 2.0m × 内径3mm ステンレス製カラムに GL Sciences 社製の Unibeads C 60/80 を充填したパックドカラム、キャリアガス:ヘリウム、キャリアーガス流量: 30mL/min. 試料注入口温度: 160 、検出器温度: 160 、カラム温度: 130 とした。ガス試料は、採集の度に直ちに組成分析を行った。

ガスクロマトグラフに注入するガス試料の量(体積)は、厳密に圧力の違いを測定する事が出来ず、体積もシリンジの粗い目盛りでしか測れないので、二酸化炭素量の変化は、窒素ガス量との相対変化、すなわち、二酸化炭素ピークの面積/窒素ガスピークの面積 において行った。それぞれの反応実験の前に、毎回出発ガスの二酸化炭素ピークの面積/窒素ガスピークの面積を測定した。その値は0.130 ±0.001であった。従って、ガス分析は、±1%以内の相対精度を持つと考えられる。

#### 4 . 研究成果

実験の終了後、反応容器内の水温とpHを測定した。pHに大きな差はなく、水温は、いずれの実験でも、室温より1 ほど高めてあった。また、懸濁溶液部分の細粒沈殿物を用い

て、本実験で生成したことが期待される鉱物のXRD分析を試みたが、出発物質以外の鉱物ピークは検出されなかった。これは、非品質な生成物が多く、鉱物としての結晶構造を持つに至っていないことにより、XRDでの検出にできなかったものと判断されよう。8時間の反応後の岩石鉱物粉は、乾燥し、篩による粒度分析を行った。

本実験で、鉱物試料ごとに得られた二酸化炭素ピークの面積/窒素ガスピークの面積比の時間変化を図2に示す。

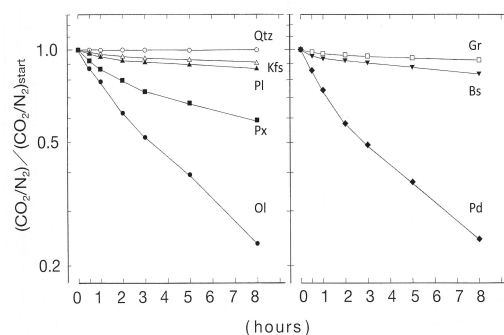


図2 : 各種岩石 / 鉱物の湿潤環境での粉碎に伴う二酸化炭素の減少を示す図

#### < 結論 >

反応時間ごとに、反応ガスを取り出し、ガスクロマトグラフでガス組成の分析を行った。その結果、(当然予想された事だが)石英では二酸化炭素が全く減少しなかった。逆に減少が大きかったのは、カンラン石やカンラン岩であった。図2に示すように、**約8時間の反応実験でCO<sub>2</sub>は、初期状態の約20%に減少した**。この量は1モルのカンラン岩が、1時間に0.03モルのCO<sub>2</sub>と反応する量に相当する。

輝石と玄武岩では、その中間の減少量を示し、長石類や花崗岩との反応量は僅かであった。CO<sub>2</sub>の減少量は、岩石鉱物中の元素存在度と明瞭な関係は見られなかった。

水を入れないドライな環境下では、粉碎中のCO<sub>2</sub>減少量は、水の存在下より少ないが、実験終了後に水を入れると、急激な吸収が起こった。吸収速度は、粉碎速度に依存するが、粉碎環境の温度(13~65 )と明瞭な関係は見いだされなかった。反応前後のカンラン石粉のXRDには変化がなかった。表面反応が予想される。

#### < 将来への展望 >

本実験で試みたボールミル粉碎装置は、毎回ケイ酸塩と二酸化炭素を入れる閉鎖系のシステムであった。これは、工場設備に置いて実用上求められるであろう連続/大量の反応処理に不向きである。将来は、連続粉碎による二酸化炭素とケイ酸塩(カンラン岩)の連続反応を行う、**多段式ボールミル連続反応システムの開発**と反応速度の向上の検討が必要である。

## 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 17 件)

田中 剛(2016)前年度に蓄えられた炭素を使って成長するウメの実. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XXVII) p.58-60. (査読無)

棕本ひかり・田中 剛(2016)基礎セミナーで名古屋大学キャンパス内の放射線をしらべる. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XXVII) p.120-125. (査読無)

Hyo-Min Lee, Seung-Gu Lee, and Tsuyoshi Tanaka (2015) The Effect of Eluent Concentration on the Separation of Nd with Ln-resin Method. Jour. Petrol. Soc. Korea Vol. 24, No. 4, p. 365-371. (査読有)

田中 剛 (2015) 長尾敬介会員の韓国での活躍: 東亜日報に報道. 日本地球化学会ニュース No.223, p.11-12. (査読無)

田中 剛・ユン リーナ(2015) 地質系博物館の紹介 韓国天然記念物センター GSJ 地質ニュース vol.4, No.11 p.313-314. (査読無)

田中 剛 (2015) 地質系博物館の紹介 韓国地質資源研究院 地質博物館。GSJ 地質ニュース vol.4, No.4 p.97-100. (査読無)

田中 剛 (2015) 書評「地球科学の開拓者たち」(諏訪兼位 著, 岩波現代全書 53) 日本地球化学会ニュース No.220, p.11-12. (査読無)

田中 剛 (2015) 京随一のパワースポット鞍馬山を科学する 人をおもひに導く試み 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XXVI) 120-125.

Seung-Gu Lee, Taehoon Kim, Seunghee Han, Hyeon Cheol Kim, Hyo Min Lee, Tsuyoshi Tanaka, Seung Ryeol Lee, and Jong Ik Lee (2014) Effect of Zircon on Rare-Earth Element Determination of Granitoids by ICP-MS. Jour. Petrol. Soc. Korea. vol.23, No.4, p.337-349. (査読有)

田中 剛・長谷部徳子 (2014) 韓国で外国人研究者工業視察に参加して。GSJ 地質ニュース vol.3, 245-247. (査読無)

田中 剛・金 兌勲 (2014) 拡大する韓国の地球科学: 2013 年韓国地質学会に参加して。GSJ 地質ニュース vol.3, 229-232. (査読無)

富山慎二・加藤ともみ・坂田 健・田中 剛 (2013) 基礎セミナーの素材としての名古屋大学キャンパス内の放射線量。名古屋大学博物館報告 29号, 13-22. (査読無)

田中 剛・加藤文典 (2013) Allende 隕石マトリクス中に 56.7 億年の年代を持つ先

太陽系 Ba(Ti・Th)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子の発見 『2043 年の「地球化学」想定論文集』論文 1。地球化学 vol.47, 171-179. (査読有)

田中 剛 (2013) 地球化学図からテクトニクスを読む -黒潮古陸は再浮上するか?-。GSJ 地質ニュース vol.2, 270-273. (査読無)

田中 剛・三村耕一 (2013) ケイ酸塩岩も <sup>14</sup>C 年代測定の対象となるか? -岩石の粉碎反応による CO<sub>2</sub> の迅速吸収-。名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 (XXIV) 168-176. (査読無)

Lee, S-G., Asahara, Y., Tanaka, T., Lee, S-R. and Lee T. (2013) Geochemical Significance of the Rb-Sr, La-Ce and Sm-Nd isotope systems in A-type rocks with REE tetrad patterns and negative Eu and Ce anomalies: the Cretaceous Muamsa and Weolaksan granites, South Korea. Chemie der Erde/Geochemistry vol.73, 75-88. (査読有)

Wakaki, S., Itoh, S., Tanaka, T. and Yurimoto, H. (2013) Petrology, trace element abundances and oxygen isotopic compositions of a compound CAI-chondrule object from Allende. Geochim. Cosmochim. Acta. vol.102, 261-279. (査読有)

[学会発表](計 19 件)

田中 剛 前年度に蓄えられた炭素を使って成長する梅の実. 第 28 回(2015 年度)名古屋大学宇宙地球環境研究所・年代測定研究部シンポジウム(名古屋大学野依記念学術交流館 2016 年 1 月 28~29 日)口頭発表

棕本ひかり,田中 剛 基礎セミナーで名古屋大学キャンパス内の放射線量を調べる. 第 28 回(2015 年度)名古屋大学宇宙地球環境研究所・年代測定研究部シンポジウム(名古屋大学野依記念学術交流館 2016 年 1 月 28~29 日)ポスター発表

田中 剛 京随一のパワースポット鞍馬山を調べる...人をおもひに導く試み...第 27 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム(名古屋大学野依記念学術交流館 2015 年 1 月)

田中 剛, Seung-Gu Lee, Taehoon Kim, Seunghee Han, Hyo Min Lee, Seung Ryeol Lee, Jong Ik Lee 同位体希釈 ICP 質量分析による GSJ 地球化学標準物質 JcP-1(サンゴ), JcT-1(シャコガイ)の 14 希土類元素の高精度定量. 日本地質学会第 122 年学術大会(信州大学長野キャンパス 2015 年 9 月 11~13 日)ポスター発表 R9-P-4

田中 剛, 棕本ひかり, 富山慎二, 加藤ともみ, 坂田健 名古屋大学キャンパス各所の放射線量を大学初年次教育に用いる. 日本地質学会第 122 年学術大会(信州大学長野キ

キャンパス 2015 年 9 月 11~13 日) ポスター発表 R23-P-1

田中 剛, Seung-Gu Lee, Taehoon Kim, Seunghee Han, Hyo Min Lee, Seung Ryeol Lee, Jong Ik Lee 同位体希釈 ICP 質量分析による JCp-1(サンゴ)および JCt-1(シャコガイ)中の 14 希土類元素の定量. 2015 年度日本地球化学会第 62 回年会(横浜国立大学 2015 年 9 月 16~18 日) ポスター 2P16

田中 剛, 椋本ひかり, 富山慎二, 加藤ともみ, 坂田健 名大キャンパス各所の放射線量を初年次教育に用いる. 2015 年度日本地球化学会第 62 回年会(横浜国立大学 2015 年 9 月 16~18 日) ポスター 2P22

田中 剛 京随一のパワースポット鞍馬山を科学する 人のある思い込みに導く試み. 質量分析学会同位体比部会(滋賀県大津市 2015 年 11 月 25~27 日)

Lee, S.-G., Asahara, Y., Tanaka, T. and Lee, S.R. (2014) REE and Nd isotope Geochemistry of Dhofar 700 diogenites. 24th V. M. Goldschmidt Conference, Aug. 8-13, 2014. Sacramento, U. S. A. (ポスター)

Tanaka, T., Seung-Gu Lee, Taehoon Kim, Jungjin Moon, Hyo Min Lee, Seung Ryeol Lee and Jong Ik Lee (2014) Isotope dilution ICP-MS for REE analysis in geological samples. 2014 Annual Joint Conference of the Petrological Society of Korea and the Mineralogical Society of Korea, May, 29-30, 2014. Busan

富山慎二, 加藤ともみ, 坂田 健, 田中 剛 名古屋大学東山キャンパス各所の放射線量. 第 26 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム(名古屋大学環境総合館 2014 年 1 月)(ポスター発表)

富山慎二, 加藤ともみ, 坂田 健, 田中 剛 環境放射線を用いた大学初年次教育. 日本地質学会第 121 年学術大会(鹿児島大学 2014 年 9 月 13~15 日) ポスター発表

田中 剛, Seung-Gu Lee, Taehoon Kim, Jungjin Moon, Hyo Min Lee, Seung Ryeol Lee and Jong Ik Lee 同位体希釈 ICP 質量分析による 14 希土類元素の定量. 2014 年日本地球化学会年会(富山大学 2014 年 9 月 16~18 日) ポスター

富山慎二, 加藤ともみ, 坂田 健, 田中 剛 名古屋大学東山キャンパス各所の放射線量を大学初年時教育に用いる. 2014 年日本地球化学会年会(富山大学 2014 年 9 月 16~18 日) ポスター

Tanaka, T. and Mimura, K. (2013) Quick mechanochemical reaction of CO<sub>2</sub> and silicate rocks with crushing. 2013 Annual Meeting Geological Society of Korea, 23 Oct. ~27 Oct. 2013 at Jejudo Korea.

田中 剛, 三村耕一 岩石・鉱物の粉碎反応による二酸化炭素の迅速吸収. 日本地球惑星科学連合 2013 大会(幕張メッセ 2013 年 5 月 22 日)

田中 剛, 黒潮古陸は再浮上するか? - 地球化学図からテクトニクスを読む-. 2013 年日本地球化学会年会(筑波大学 2013 年 9 月 11~13 日) ポスター

田中 剛, 三村耕一 岩石・鉱物の粉碎に伴う二酸化炭素の迅速吸収. 2013 年日本地球化学会年会(筑波大学 2013 年 9 月 11~13 日)

片岡達也, 竹内 誠, 田中 剛 堆積物・堆積岩の源岩推定に対する 線スペクトロメトリーの適用性. 日本地質学会第 120 年学術大会 (東北大学 2012 年 9 月 14~16 日)

〔図書〕(計 1 件)

田中 剛 (2015) 先生!どっちが本当なのか, 早く教えてください. 石岡孝吉先生思い出の文集 p.79-81.「石岡孝吉先生 思い出の文集」編集委員会、編集長 星野光雄、2015 年 3 月 5 日。

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 剛 (TANAKA Tsuyoshi)  
名古屋大学・地球宇宙環境研究所・招へい  
教員(名古屋大学名誉教授)  
研究者番号: 00236605

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

三村 耕一 (MIMURA Koichi)

名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授  
研究者番号：80262848

(4)研究協力者