

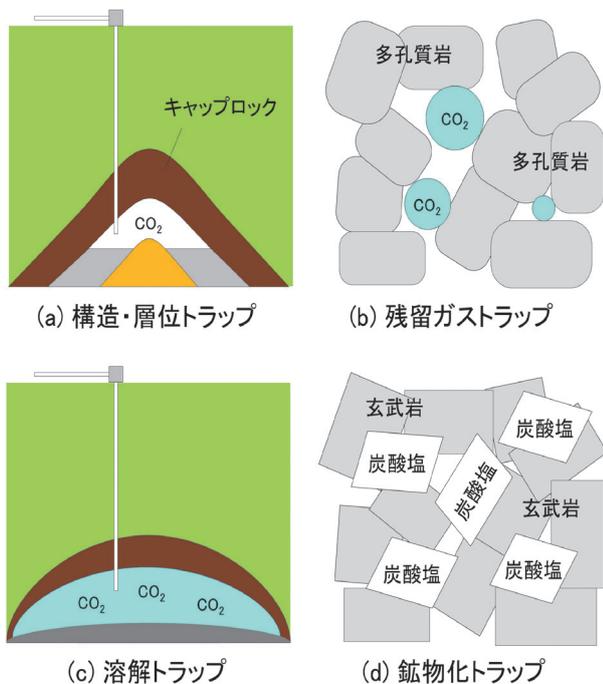
# 二酸化炭素地中貯留のキーマテリアルである 非晶質炭酸マグネシウムの構造とその特性

興野 純\*<sup>1</sup> 山本弦一郎\*<sup>1</sup> 米田 安宏\*<sup>2</sup> 岡田 慧\*<sup>1</sup>  
Kyono Atsushi Yamamoto Gen-ichiro Yoneda Yasuhiro Okada Satoru

## 1. はじめに

二酸化炭素地中貯留は、大気中の二酸化炭素濃度を低減させる有望な技術の1つである<sup>1,2)</sup>。二酸化炭素を地中に貯留する方法には、主に4つのトラップメカニズムがある<sup>3-6)</sup>(**図1**)。構造・層位トラップは、背斜構造のような地質構造を利用して二酸化炭素を地中に貯留する。残留ガストラップは、岩石の隙間に二酸化炭素をトラップし、溶解トラップは、地下水に二酸化炭素を溶解させてトラップする。鉱

物化トラップは、二酸化炭素を含んだ地下水を地下に注入し、地下深部の玄武岩と化学反応させて炭酸塩鉱物としてトラップする。この方法が最も安定的に二酸化炭素を地下深部に地質学的タイムスケールで固定することができる方法だと考えられている。更に、鉱物化トラップは、地球の地殻の全炭素の70%以上が炭酸塩の形で存在しているという事実からもその安定性が証明されている<sup>7)</sup>。したがって、4つの方法の中では、鉱物化トラップが大気への二酸化炭素の漏出のリスクが最も低い方法とみなされている。



**図1** 二酸化炭素地中貯留の主要な4つのトラップメカニズム  
(a) 構造・層位トラップ、(b) 残留ガストラップ、(c) 溶解トラップ、(d) 鉱物化トラップ

## 2. 炭酸マグネシウム鉱物の形成

鉱物化トラップでは、二酸化炭素を含んだ地下水と玄武岩を化学反応させて炭酸塩鉱物化させる方法である。マグネシウムや鉄を多く含む玄武岩と反応すると炭酸マグネシウム鉱物が形成される。一般に、100°C以上の高温の熱水では、炭酸マグネシウムであるマグネサイト ( $\text{MgCO}_3$ ) が形成する。しかし、温度、 $\text{CO}_2$ 分圧、及びpHによって、形成する炭酸マグネシウム相は多様に変化する。現在までに、 $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  システムからは10種類の結晶性炭酸マグネシウム水和物相が確認されている<sup>8)</sup>(**図2**)。炭酸マグネシウム水和物の中で、ネスケホナイト [ $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  あるいは  $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]、ハイδροマグネサイト [ $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]、ダイピンジャイト [ $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] の3種類が最も卓越する炭酸マグネシウム水和物である。これらはすべてその前駆体としてアモルファス炭酸マ

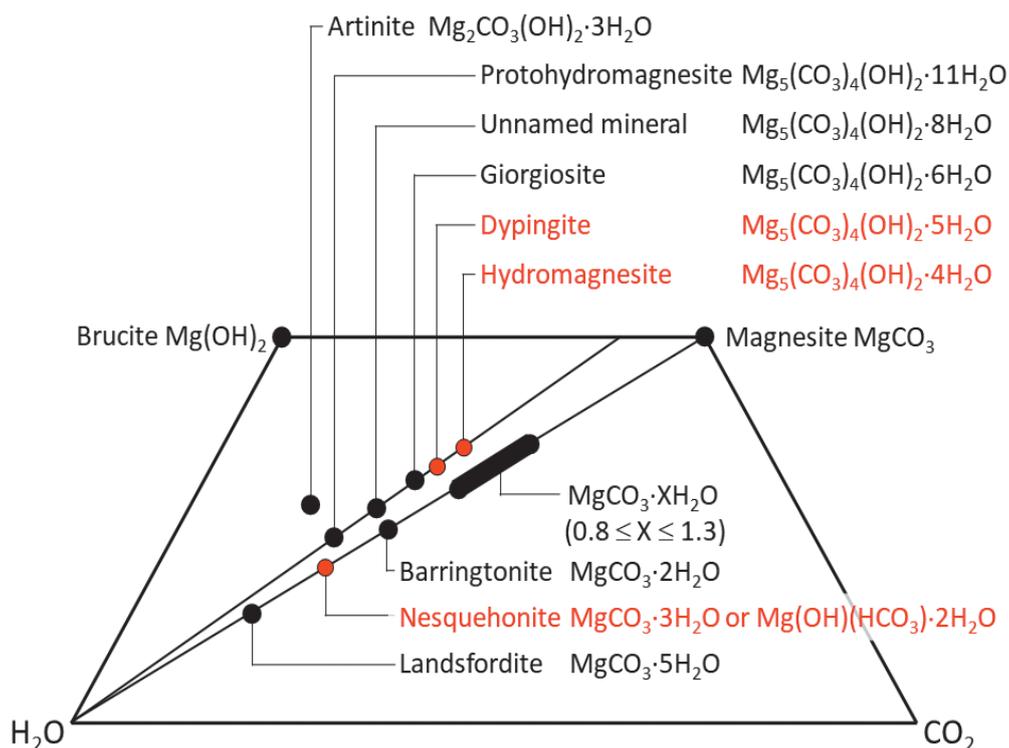


図2 MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系ダイアグラム

グネシウム (AMC) を経て結晶化することが知られている。AMCは、Mg<sup>2+</sup> イオンと CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオンを含む水溶液を混合すると直ちに生じる白濁物質である。AMCは、55°C未満の水溶液中で攪拌するとネスケホナイトに結晶化し、55°C以上から100°C未満の高温の水溶液中で攪拌すると、ダイピンジャイトと hidroマグネサイトに結晶化する<sup>9)</sup>。AMCの存在は広く認識されていたが、その構造や特性は、まだよく分かっていない。ネスケホナイト、ダイピンジャイト、hidroマグネサイトはそれぞれ異なる温度でAMCから直接結晶化するが、AMCの構造もまた、低温ではネスケホナイトに近い構造<sup>8)</sup>をとり、高温になるとhidroマグネサイトに近い構造<sup>10)</sup>に変化するのだろうか、AMCの構造の温度依存性についても不明である。

そこで、筆者らは、放射光X線散乱測定による原子対分布関数 (PDF) 分析及びX線吸収微細構造 (XAFS) 測定によって、AMCの構造及びその温度依存性について調査した。本稿では、AMCの短距離秩序と中距離秩序の構造的特徴及び温度依存性について紹介する。

### 3. 放射光 X 線散乱測定と原子対分布関数 (PDF) 分析

#### 3-1 試料準備

出発物質には市販の MgCl<sub>2</sub> 及び Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (共に富士フィルム和光純薬) を使用した。等しい濃度の MgCl<sub>2</sub> 及び Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を作り、それらを 20°C, 60°C, 80°C で保持し、1:1 の体積比で混合した。溶液の pH は調整なしで約 10.5 であった。混合時に形成した AMC の白色懸濁液を直ちに濾過し、同温度の蒸留水で洗浄し、空気中で一晩乾燥させた。20°C, 60°C, 80°C で得られた AMC サンプルは、本稿中ではそれぞれ AMC20, AMC60, 及び AMC80 として示す。結晶性炭酸マグネシウム水和物は、同方法で調製した白色懸濁液を、約 1000 rpm で 2 時間攪拌した。X 線回折測定の結果から、20°C, 60°C, 80°C で 2 時間攪拌しながら調製した試料は、それぞれネスケホナイト、ダイピンジャイト、hidroマグネサイトであった。

#### 3-2 放射光 X 線散乱測定

放射光 X 線全散乱測定は、SPring-8 のビームライン BL22XU に設置された κ 型多軸回折計で実施し

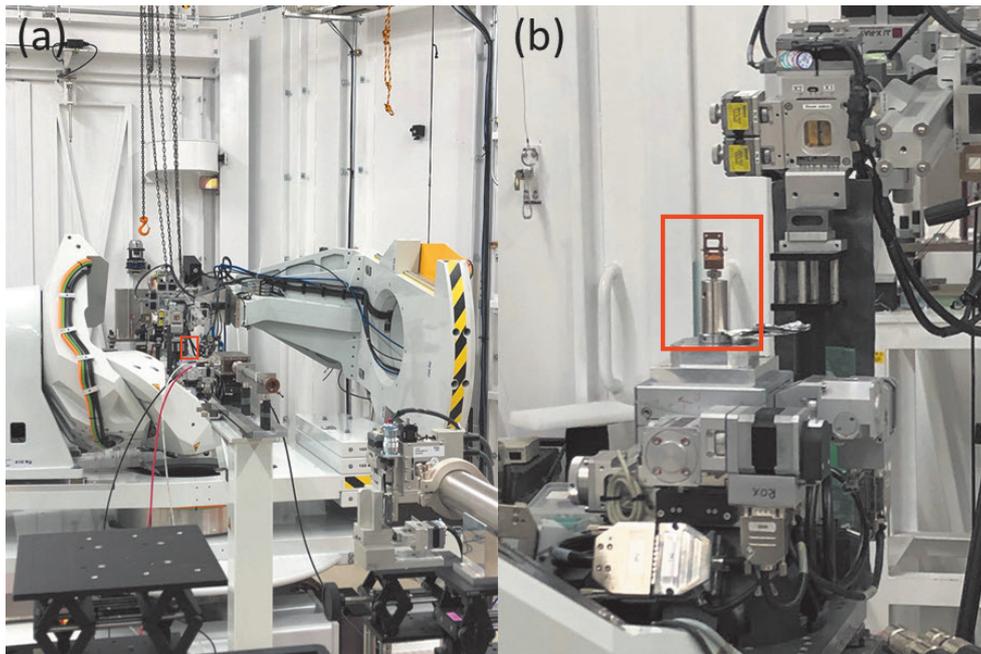


図3 SPring-8のビームラインBL22XUに設置された

(a)  $\kappa$ 型多軸回折計。試料の測定位置を赤枠で示す。(b) 測定位置にセットされたカプトンキャピラリーチューブ

た(図3(a))。約50 mgのサンプルを内径2 mm、長さ15 mmのカプトンキャピラリーチューブに入れ、測定位置にセットした(図3(b))。入射ビームは、Si(111)二重結晶モノクロメータを使用して、 $0.206225\text{\AA}$ の波長に単色化された。測定範囲は $0.3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  ( $0.3\text{\AA}^{-1} \leq Q \leq 25\text{\AA}^{-1}$ )とし、 $2\theta$ ステップは $Q$ 値に応じて $0.01^\circ \sim 0.1^\circ$ 刻みで測定を行った。また、十分な散乱強度を得るために1試料についての測定時間は、約8時間とした。得られたX線全散乱データは、PDFgetX2ソフトウェアを使用して全散乱構造関数[S(Q)]及び原子PDF[G(r)]に変換した。PDFプロファイルはPDFguiソフトウェアを使用して分析した。

### 3-3 XAFS測定

Mg K吸収端XAFS測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光実験施設(PF)のビームラインBL11Aで実施した。粉末サンプルをサンプルホルダーのカーボン粘着テープに取り付け、超高真空下の実験チャンバーにセットし、1290~1350 eVのエネルギー領域でMg K吸収端を測定した。エネルギーキャリブレーションは、 $\text{MgCO}_3$ スペクトルを使用した。

## 4. AMCの非晶質構造と温度依存性

AMC20, AMC60, 及びAMC80サンプルのPDF

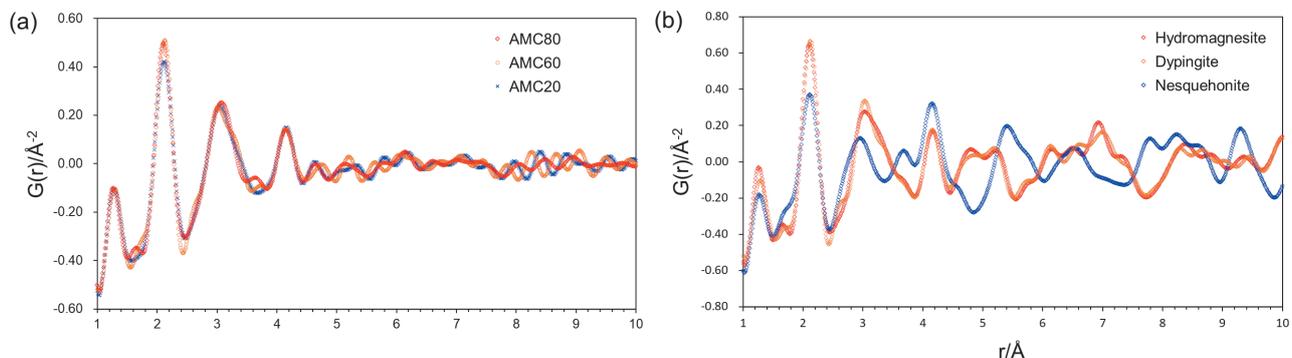


図4 (a)3種類のAMCと(b)結晶性炭酸マグネシウム水和物のPDFパターン

パターンを図4(a)に示す。原子相関は5Åを超えると大幅に減少している。これは、AMCが完全に非晶質であることを示している。本研究で注目すべき結果の1つは、3つのAMCの原子相関パターンに形成温度による違いがなかったことである。つまり、AMCの中距離構造は、20°Cから80°Cの温度範囲では、温度依存性を示さない。言い換えれば、結晶性炭酸マグネシウム水和物の構造は温度に伴ってネスケホナイトからダイピンジャイトを経て hidroマグネサイトに変化するが、AMCの構造は温度によって変化しない。AMCを20、60、及び80°Cで攪拌することで形成したネスケホナイト、ダイピンジャイト、及び hidroマグネサイトのPDFパターンを図4(b)に示す。hidroマグネサイトのPDFパターンは、3つのAMCすべてのPDFパターンと酷似していることが分かる。図5は、AMC20のPDFパターンを hidroマグネサイト構造にフィッティングさせた結果である。AMC20は hidroマグネサイト構造と非常によく一致している。

続いて、AMCのMgK吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを図6に示す。MgK吸収端のXANES分光法は、局所的な電気陰性度と多重散乱に強く依存する。これは、Mgの局所配位と電気陰性度のわずかな構造変化を区別できることを意味する。3種類のAMCのスペクトルは、吸収端前後の領域で同様のスペクトルを示している。これまでの研究から、炭酸マグネシウムの1306~1321 eVの近端領域は、3つの主要コンポーネント(Aが1312 eV, Bが1315 eV, Cが1320 eV)に分割できることが明らかになっている。また、1330 eV(Eマーク)の広いポストエッジピークも観察された。本研究では、ショルダーCにおいて、AMC20よりもAMC60とAMC80の方がピーク強度がわずかに強かった。同様の傾向が結晶相でも観察され、つまり、ショルダーCは、ネスケホナイトよりもダイピンジャイトと hidroマグネサイトの方が強かった。したがって、AMC20のMg原子周辺の短距離秩序(配位構造)は、ネスケホナイトと非常に類似していると考えられる。反対に、AMC60及びAMC80のMg原子は、ダイピンジャイト及び hidroマグネサイトのMg原子に類似した配位環境を持っていると考えられる。

本研究の結果は、Mg原子周辺の短距離秩序(配位環境)は温度に応じてわずかに変化するが、

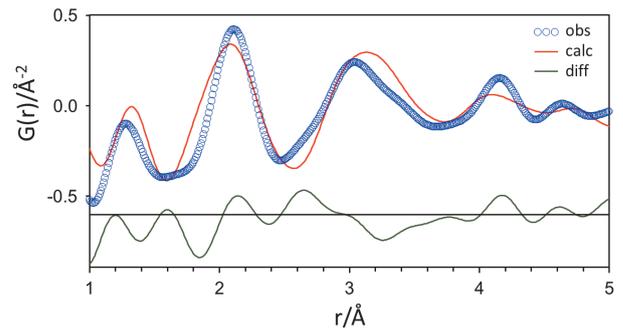


図5 測定によって得られたAMC20のPDFパターンと計算によって得られるhidroマグネサイトのPDFパターンとそれらの差分

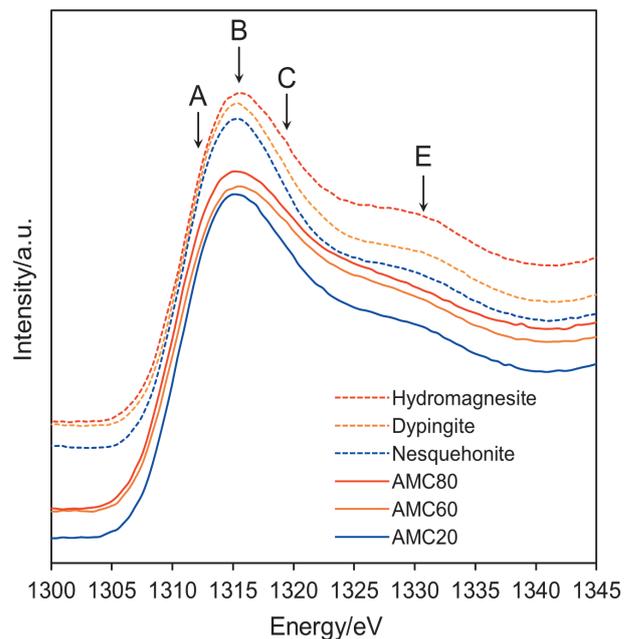


図6 3種類のAMCと結晶性炭酸マグネシウム水和物のXANESスペクトル

AMCの中距離秩序は20°Cから80°Cの温度範囲で変化しないことが分かった。したがって、AMC20はハイブリッド構造を持ち、ネスケホナイトと hidroマグネサイトの両方の構造特性を備えていると言える。つまり、低温ではAMCは水素結合ネットワークを形成するネスケホナイト構造で結晶化するが、高温では中距離構造は変わらずに短距離構造をわずかに変化させ、ダイピンジャイト又は hidroマグネサイトに結晶化する。

二酸化炭素地中貯留に関連するリスクの1つは、貯留層からの二酸化炭素の漏出である。この研究によって、AMCの中距離構造が hidroマグネサイトのそれと類似していることが明らかになった。ま

た、これまでの研究から、ネスケホナイトは、水溶液中では時間と共にハイドロマグネサイト型構造のダイピンジャイトに変化することが明らかになっている<sup>11)</sup>。AMCとダイピンジャイトはどちらもハイドロマグネサイト型構造であるため、これはハイドロマグネサイト型構造が炭酸マグネシウム水和物構造の中で最も安定な構造であることを示唆している。これらの結果を踏まえると、AMC及びダイピンジャイトは長期的には非常に安定な相であることが予想される。したがって、AMCを使用した炭酸塩化は、二酸化炭素地中貯留においては非常に安全な隔離技術であると言える。

### 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、科研費基盤研究(C)(JP20K04124)の助成を受けて実施した。また、放射光実験は、SPring-8の課題番号JPMXP09A20AE0007及びJPMXP09A20AE0021で実施した。XAFS測定は、PFプログラム諮問委員会の承認を得て、課題番号2021G025で実施した。この場をお借りして感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) Oelkers, E. H., *et al.*, *Elements*, **4**, 333-337 (2008)
- 2) Sanna, A., *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 8049-8080 (2014)
- 3) McGrail, B. P., *et al.*, *J. Geophys. Res.*, **111**, B12201 (2006)
- 4) Matter, J. M., *et al.*, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **8**, Q02001 (2007)
- 5) Kelemen, P. B., *et al.*, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **39**, 545-576 (2011)
- 6) Aminu, M. D., *et al.*, *Appl. Energy.*, **208**, 1389-1419 (2017)
- 7) Hunt, J. M., *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **56**, 2273-2277 (1972)
- 8) Yamamoto, G., *et al.*, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **116**, 96-103 (2021)
- 9) Hopkinson, L., *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **76**, 1-13 (2012)
- 10) Yamamoto, G., *et al.*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **144**, 599-609 (2021)
- 11) Tanaka, J., *et al.*, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **114**, 105-109 (2019)

(\*<sup>1</sup> 筑波大学生命環境系地球進化科学専攻, \*<sup>2</sup> 日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター)