

蛇紋岩礦化封存CO₂能力與機制

林鎮國¹、林蔚²

摘要

二氧化碳礦化封存，除可有效提升地質封存容量外，亦可提升封存的長期穩定性。蛇紋岩為台灣非金屬經濟礦產之一，分布於中央山脈東斜面的變質岩中。在適合的反應條件下，二氧化碳與來自蛇紋岩風化的鎂元素可形成穩定的次生礦物，進而提升蛇紋岩地質封存二氧化碳的容量及長期穩定性。本研究以地化軟體(EQ3/6)模擬在不同二氧化碳分壓與質量限制的50°C鹽水條件下，蛇紋岩與二氧化碳的反應路徑及最終平衡狀態。模擬結果顯示(1)在無二氧化碳質量限制條件下，二氧化碳的礦化封存量隨其分壓升高而增加，主要發生在0.001至0.3bar之間；(2)碳酸鎂為二氧化碳礦化封存的主要次生礦物；(3)在逐步添加二氧化碳條件下，水鎂石、葉蛇紋石與滑石會在反應路徑過程中依序形成且控制系統的酸鹼值。

關鍵詞：二氧化碳、地質封存、礦化封存、蛇紋岩、反應路徑。

Mineralization Potential and Mechanism of Serpentinites on CO₂ Sequestration

Cheng-Kuo Lin¹ and Wayne Lin²

ABSTRACT

In addition to physical trapping of CO₂, mineralization of CO₂ is a very important mechanism that could enhance the long-term geosequestration potential and stability of a geological formation on CO₂. Serpentine is one of the non-metallic mineral deposits found in Taiwan with sizable reserves, and is sparsely distributed in the metamorphic belt in the eastern flank of the Central Range. Geosequestration potential and stability of serpentine rock on CO₂ will increase due to the formation of stable secondary mineral by CO₂ and magnesium weathered from serpentine rock under specific reaction condition. Mineralization of CO₂ in saline water at 50 °C equilibrated with serpentine rock at different partial pressure of CO₂ with and without mass limitation of CO₂ have been simulated by EQ3/6 in this research. The simulation results show (1) the mineralization of CO₂ increases apparently as partial pressure of CO₂ increases from 0.001 to 0.3 bar under condition of unlimited amount of CO₂, (2) magnesite is the final stable mineral for the mineralization of CO₂, and (3) reaction system forms brucite, antigorite and talc sequentially that buffers system's pH in the reaction path under condition of incrementally added amount of CO₂.

Keywords: CO₂, geosequestration, mineralization, serpentine, reaction path.

¹ 工業技術研究院/能源與資源研究所/永續資源組/地下空間系統科技研究室，正研究員兼主任。

² 工業技術研究院/能源與資源研究所/永續資源組/地下空間系統科技研究室，研究員。

一、緒論

二氧化碳(CO₂)封存(sequestration)是指將CO₂存放於特定的自然或人工「容器」中，利用物理、化學或生化等機制，達封存CO₂百年以上之目的；森林、海洋、地層、人工貯槽、反應器等均可作為封存CO₂的「容器」。其中，利用特殊地質構造的地層環境進行CO₂封存的方法，稱之為地質封存(geological sequestration/geosequestration)；因其可提供世界大部份地區一個大量緩和CO₂排放量的可能性，是國際間認為相當有潛力的CO₂減量機制。

就CO₂地質封存而言，主要包含物理及化學封存兩項機制。物理封存機制主要是利用具水力阻絕特性的背斜地質構造及其下方的地層空隙，進行CO₂的地質封存。由於地底的空間有限，因此為了提升封存量，在CO₂的地質封存操作中，一般需將CO₂加壓至臨界點以上。換言之，CO₂地質封存處的水頭壓力至少需大於其臨界壓力，73.96bar(Perry and Green, 1984, p3-46)，亦即CO₂的地質封存深度至少須達740公尺深；若以地表溫度25°C、地溫梯度每百公尺3°C的條件換算，則該地質封存深度的溫度約為47.2°C。化學封存機制主要包含礦化及溶解封存兩類，前者將CO₂轉化成礦物，後者將CO₂溶於液體(如地下水)中，以達封存之目的。CO₂的礦化封存比溶解封存具更高的封存密度，除可有效提升地質封存容量外，亦可提升封存的長期穩定性。

蛇紋岩為台灣非金屬經濟礦產之一，分布於中央山脈東斜面的變質岩中，為古海洋地殼的低溫變質殘塊。在適合的反應條件下，CO₂與來自蛇紋岩風化的鎂元素可形成穩定的次生礦物(礦化封存)，進而提升蛇紋岩地質封存CO₂的容量及長期穩定性。本研究以地化軟體(EQ3/6)模擬在不同CO₂分壓與質量限制的50°C鹽水條件下，蛇紋岩與CO₂的反應路徑及最終平衡狀態。基本上，化學封存機制可以發生在地表的人工反應器中，或者發生在海洋與地層含蛇紋岩的深層地質環境中。因此，本研究結果，除可作為東部蛇紋岩礦區地質封存CO₂潛能評估的理論基礎外，亦可作

為當蛇紋岩被用於地表反應器礦化CO₂時之設計條件的參考依據。

蛇紋岩的主要成份為蛇紋石(serpentine)。蛇紋石是一種層狀矽酸鹽的高鎂礦物，其基本化學式為：Mg₃Si₂O₅(OH)₄，其中少量Mg可被Al、Fe²⁺、Fe³⁺所取代，而Si可被Al所取代；因此一般其化學組成介於純的蛇紋石(serpentine)與鎂綠泥石(amesite, Mg₂Al[AlSiO₅](OH)₄)之間(Deer, et al., 1992:347)。蛇紋石顏色隨所含雜質成分不同而變化，例如含綠泥石者呈黃綠色，含磷鐵礦鉻鐵礦者呈黑色，含褐鐵礦者為褐色。礦物學中把蛇紋石作為蛇紋石族礦物的總稱，這些礦物包括蜥蛇紋石(lizardite)、葉蛇紋石(antigorite)及纖蛇紋石(chrysotile)。蜥蛇紋石的結構層呈平板狀，為單斜晶系，產量最豐富；葉蛇紋石的結構層波狀起伏如葉片狀，為單斜晶系；纖蛇紋石的結構層彎曲成管狀，為單斜或斜方晶系，產量最貧乏但最具商業價值，俗名為溫石綿。

反應式(1)為蛇紋石礦化CO₂的化學總反應式(Gunter et al., 2004)。根據該反應式可知，1莫耳的蛇紋石，可礦化封存3莫耳的CO₂；或是1公斤的蛇紋石可礦化封存0.48公斤的CO₂(表1)。除了形成MgCO₃及SiO₂外，H₂O亦是生成物之一。換言之，在蛇紋岩礦化封存CO₂的過程中，系統的含水量可能會因反應的持續進行而增加，進而緩衝反應系統pH值的變化。

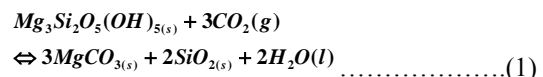


表1 蛇紋石與二氧化碳化學總反應之莫耳數與質量變化

	MW	mole	mass	massRatio
Reactants				
Chrysotile (Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	2.7711E+02	-1	-2.7711E+02	-1.00
CO ₂	4.4010E+01	-3	-1.3203E+02	-0.48
Products				
Magnesite (MgCO ₃)	8.4314E+01	+3	+2.5294E+02	+0.91
Quartz (SiO ₂)	6.0084E+01	+2	+1.2017E+02	+0.43
Water (H ₂ O)	1.8015E+01	+2	+3.6031E+01	+0.13

二、模擬案例與假設條件

2.1 模擬案例及軟體說明

在相同固相(蛇紋岩)、液相(鹽水)及50°C條件下，本研究針對不同氣相(CO₂)條件的反應系統，利用地化模擬軟體(EQ3/6)，進行案例A及B之化學反應的模擬。模擬案例A之CO₂的分壓固定但其質量無限大；模擬案例B之CO₂逐步添加至反應系統中，直至過量使CO₂分壓保持在79.43bar(其對數值為1.9)。

EQ3/6是一個關於地球化學反應的模擬軟體，從其第一版(Wolery, 1979)問世至今，已歷25年。EQ3/6套裝軟體主要包含兩部份：EQ3NR及EQ6。EQ3NR基本上為一模擬物種分佈的模式(speciation model)，而EQ6則為一模擬反應路徑的模式(reaction-path model)。

2.2 模擬環境基本假設

2.2.1 固液比起始條件

假設蛇紋岩孔隙率為0.1、密度為2.5 mg/mL、80%的孔隙率充滿水，則蛇紋岩與水的質量比為28.125。本研究模擬案例A及B之起始條件為1kg的地下水及28.125kg的蛇紋岩。

2.2.2 固相組成起始條件

本研究以花蓮豐田蛇紋岩為模擬對象；根據前人的評估結果(魏稽生、譚立平, 1999p79~80)顯示，花蓮豐田蛇紋岩的理論儲量約有17億公噸，其氧化物組成的重量百分比為SiO₂(37.15%)、Al₂O₃(1.65%)、MgO(36.17%)、CaO(1.6%)、FeO(1.72%)、Fe₂O₃(6.24%)、Na₂O(2.12%)、Cr₂O₃(0.25%)、MnO(0.09%)、NiO(0.16)、燒失量(12.89%)。假設在反應前，鎂、鉻及二價鐵分別主要以纖蛇紋石(chrysotile, Mg₃Si₂O₅(OH)₄)、鉻鐵礦(chromite, FeCr₂O₄)及鐵橄欖石(fayalite, Fe₂SiO₄)的形式存在於花蓮豐田蛇紋岩中，則每28.125kg的蛇紋岩將包含84.133莫耳的纖蛇紋石、0.46261莫耳的鉻鐵礦、3.3666莫耳的鐵橄欖石、10.99莫耳的赤鐵礦(hematite, Fe₂O₃)等主要礦物。因此，假設花蓮豐田蛇紋岩中所有的纖蛇紋石可與CO₂循反應式(1)達完全反應而形成菱鎂礦(magnesite, MgCO₃)，則28.125kg的花蓮豐田蛇紋岩(含84.133莫耳的纖蛇紋

石)，將可礦化封存252.4(=84.133*3)莫耳的CO₂，或1公斤的花蓮豐田蛇紋岩可礦化封存0.39公斤的CO₂。

2.2.3 液相組成起始條件

本研究模擬案例以pH=8.22、Eh=500 mV，及全世界平均海水水質(Faure, 1991p173)與大氣層平均CO₂分壓(0.000320bar)在50°C達平衡後的水質，作為反應系統的起始水質。

三、模擬結果與討論

3.1 模擬案例A

圖1為案例A的模擬結果，每一模擬點的計算結果代表不同分壓條件下的反應平衡結果。由圖1可知：

在反應過程中，可能形成的次生礦物為：葉蛇紋石(antigorite, Mg₃Si₂O₅(OH)₄)、水鎂石(brucite, Mg(OH)₂)、白雲石(dolomite, CaMg(CO₃)₂)、菱鎂礦、磁鐵礦(magnetite, Fe₃O₄)、黃鐵礦(pyrite, FeS₂)、菱鐵礦(siderite, FeCO₃)、滑石(talc, Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)、皂石(saponite-Mg, Mg_{3.165}Al_{0.33}Si_{3.67}O₁₀(OH)₂)、石英(quartz, SiO₂)、綠脫石(nontronite-Mg, Mg_{1.65}Fe₂Al_{0.33}Si_{3.67}H₂O₁₂)。

整體反應趨勢而言，隨著CO₂分壓的提高，pH值逐漸降低。系統含水量在滑石等次生礦物未完全溶解前，亦會隨著CO₂分壓的提高而增加，逐漸由1kg增加至4.03kg，亦即增加約168.3莫耳。在滑石完全溶解時，CO₂的封存量約為259.2莫耳。系統含水量的最終增加量與CO₂的封存量，約循反應式(1)的莫耳比變化。

由圖1之A至E點的礦物相差異可知，系統中的含鎂主要礦物，隨著CO₂分壓的提高，將由纖蛇紋石依序變質為水鎂石、葉蛇紋石、菱鎂礦、皂石(微量)、滑石及綠脫石(微量)，其中菱鎂礦及綠脫石為最終的次生礦物。在皂石變質為綠脫石的過程中(圖1之C至D點)，對CO₂的礦化封存量並無貢獻。

在無CO₂質量限制條件下，CO₂封存量隨其分壓升高而增加，主要發生在0.001bar(圖1之B點)至0.3bar(圖1之E點)之間；此時系統主要以礦化機制進行CO₂的封存，因溶解而封存之CO₂的質量，相對很少，小於總封存量的0.022%(圖1之E點)。當分壓超過0.3bar時，系

統幾乎已完全耗盡礦化CO₂的能力，此後隨著CO₂分壓的增加，系統轉為以溶解封存機制為主，但封存量有限；當CO₂分壓增加至100bar時(如圖1之G點)，溶解封存量約僅為總化學封存量的2.9%。因此，在假設礦化速率無限快的條件下，若蛇紋岩及海水被用於地表反應器礦化CO₂，且反應器操作在固定的CO₂分壓時，反應器的操作壓力無需高於0.3bar；當系統的pH值降低至約6.22時(圖1之E點)，代表系統幾乎已完全耗盡礦化CO₂的能力。

3.2 模擬案例B

圖2為案例B的模擬結果，每一模擬點的計算結果代表不同CO₂累積添加量時的反應平衡結果。由圖2可知：

整體反應趨勢而言，隨著CO₂累積添加量的提高，pH值逐漸降低，但在反應過程中，pH值依序受水鎂石、葉蛇紋石及滑石等次生礦物的緩衝效應(Stumm and Morgan, 1981p558)，因此在不同次生礦物存在期間，pH值變化不大。當主要次生礦物為水鎂石(圖2之A至B點)、葉蛇紋石(圖2之C至D點)、滑石(圖2之E至F點)時，其pH值分別約為8.5、7.1、6.8。

當葉蛇紋石為主要次生礦物時，隨著CO₂累積添加量的提高，因系統含水量之增加，而使pH值有微量提升的模擬結果。當滑石完全溶解後，系統耗盡礦化CO₂的能力，使pH明顯由6.79(圖2之F點)下降至4.83(圖2之G點)。因此，在假設礦化速率無限快的條件下，若蛇紋岩及海水被用於地表反應器礦化CO₂，且反應器操作在逐步添加CO₂的條件下，則當系統的pH值降低至約4.83時(圖2之G點)，代表系統幾乎已完全耗盡礦化CO₂的能力。

隨著CO₂累積添加量的持續提高，系統的含水量逐漸由1kg增加至4.028kg，亦即增加約168.2莫耳。系統含水量的最終增加量與CO₂的封存量，約循反應式(1)的莫耳比變化。

當CO₂累積添加量達至255~265莫耳時(圖2之F至G點)，系統pH明顯由6.79下降至4.83。在添加量達至約255莫耳時，反應系統主要以礦化機制消耗添加的CO₂而形成菱鎂礦等次生礦物，因溶解而封存之CO₂的質量相對很少，小於總封存量的0.0056%(圖2之F

點)。如前文所述，假設系統中所有纖蛇紋石可與CO₂循反應式(1)達完全反應而形成菱鎂礦時，則預計可消耗252.4莫耳的CO₂。模擬結果與理論值很接近，兩者之差距，主要來自於系統其它含鐵礦物(如鐵橄欖石)的CO₂封存能力。

當CO₂累積添加量達約265莫耳(圖2之G點)後，系統方可容忍多餘的CO₂而使其壓力保持在79.43bar；此時系統已耗盡礦化CO₂的封存能力，而因溶解而封存之CO₂的質量，受控其溶解度的限制而呈一穩定值約為1.54 molality(=6.204mole CO₂/4.028kgH₂O)，該值大於純水條件下的溶解度質(約1.03molality) (Perry and Green, 1984p3-101)，約僅為總封存量的2.3%。

四、結論

1公斤的蛇紋石具有礦化封存0.48公斤CO₂的潛能，而1公斤的花蓮豐田蛇紋岩具有礦化封存0.39公斤CO₂的潛能。

在無CO₂質量限制條件下，CO₂封存量隨其分壓升高而增加，主要發生在0.001bar至0.3bar之間；系統主要以礦化機制進行CO₂的封存。

在無CO₂質量限制及假設礦化速率無限快的條件下，若蛇紋岩及海水被用於地表反應器礦化CO₂，且反應器操作在固定的CO₂分壓時，反應器的操作壓力無需高於0.3bar；當系統的pH值降低至約6.22時，代表系統幾乎已完全耗盡礦化CO₂的能力。

碳酸鎂(菱鎂礦)為CO₂礦化封存的主要次生礦物。

在逐步添加CO₂至反應系統條件下，水鎂石、葉蛇紋石及滑石會在反應路徑過程中，依序形成且控制系統的酸鹼值。

在假設礦化速率無限快的條件下，若蛇紋岩及海水被用於地表反應器礦化CO₂，且反應器操作在逐步添加CO₂的條件下，則當系統的pH值降低至約4.83時，代表系統幾乎已完全耗盡礦化CO₂的能力。

參考文獻

1. 魏稽生、譚立平，1999，台灣非金屬經濟礦物，經濟部中央地質調查所。

- Deer, W. A., R. A. Howie, and J. Zussman, 1992, An introduction to the rock-forming minerals, 2nd ed., Longman Scientific & Technical, Hong Kong.
- Faure, G., 1991, Principle and Applications of Inorganic Geochemistry, Macmillan.
- Gunter, W., S. Bachu, and S. Benson, 2004, The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basin for secure geological storage of carbon dioxide, in Geological Storage of Carbon Dioxide, ed. by S. J. Baines and R. H. Worden,

- Geological Society Special Publication No. 233, London.
- Perry, R., and D. Green, 1984, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th ed., McGraw-Hill.
- Stumm, W. and J. J. Morgan, 1981, Aquatic Chemistry, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York.
- Wolery, T. J., 1979, Calculation of Chemical Equilibrium between Aqueous Solution and Minerals: The EQ3/6 Software Package, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.

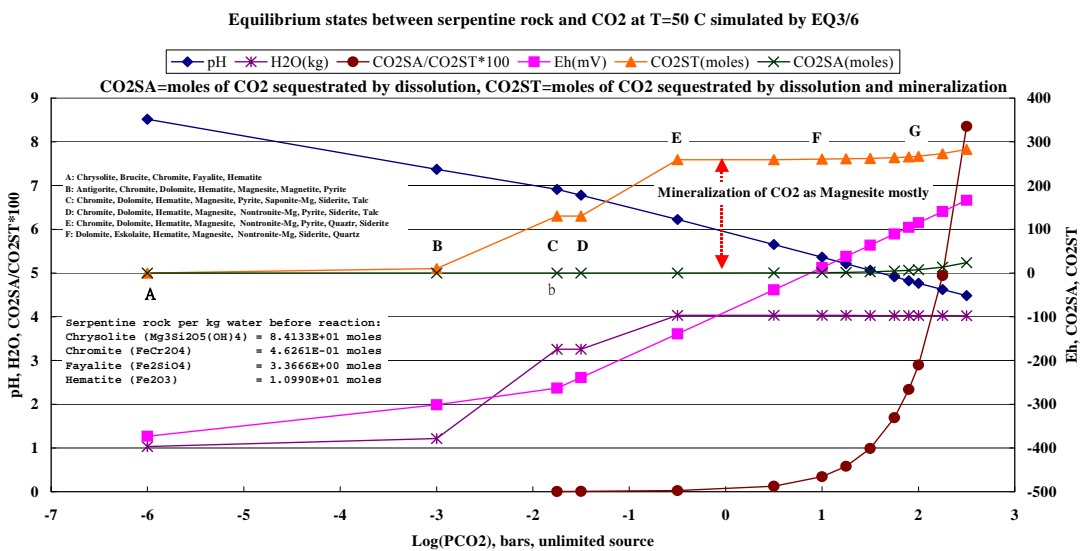


圖1 蛇紋岩與二氧化碳在不同分壓條件之平衡狀態模擬結果

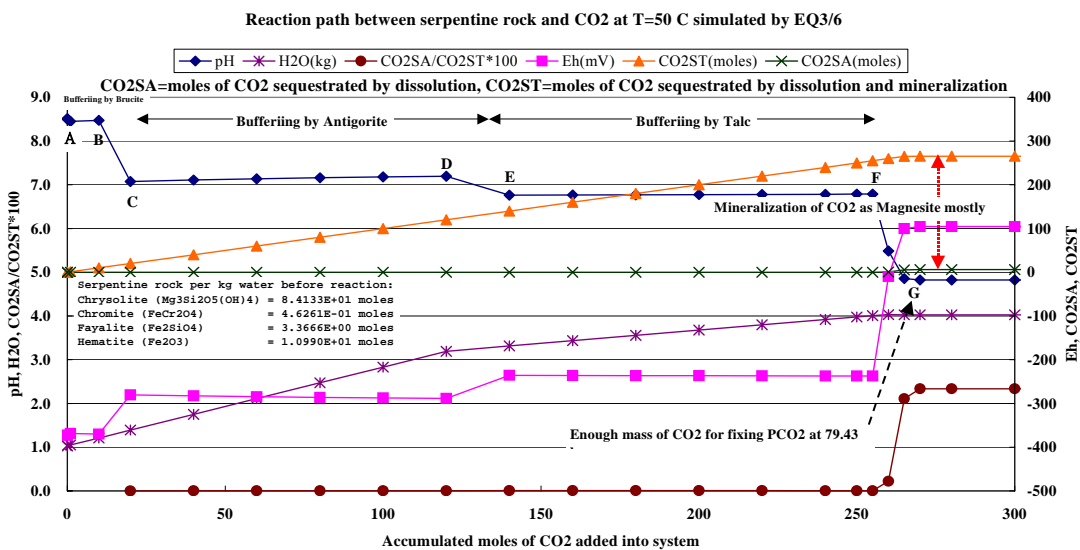


圖2 蛇紋岩與二氧化碳反應路徑模擬結果