

単一水流実験系における黒雲母、白雲母、緑泥石の低温での溶解過程

Dissolution processes of biotite, muscovite and chlorite in a single-pass flow experimental system at low temperatures

佐野 泰彦 [1], 村上 隆 [1]

Yasuhiko Sano [1], Takashi Murakami [1]

[1] 東大・理・鉱物

[1] Mineralogical Inst., Univ. of Tokyo

<http://www.min.s.u-tokyo.ac.jp/seminar/env/>

黒雲母、白雲母、緑泥石の75-250 μm の微小片をフィルター2枚の間にはさみ、 $\text{pH}=3$ の塩酸を30ml/dayの速度で流す溶解実験を行った。反応容器は25 および40 に保ち、30日間継続した。全般として溶出速度は徐々に減少し、10日以降は一定値に近づいた。相対的な各元素の溶出しやすさの度合いは黒雲母で $\text{K, Na} > \text{Si, Mg, Fe, Al} > \text{Ti}$ 、白雲母で $\text{K} > \text{Si(, Mg)} > \text{Al}$ 、緑泥石は10-20日までは $\text{Mg} > \text{Si, Fe} > \text{Al}$ の順であったが、Mgの溶出速度は徐々に減少した。黒雲母 > 緑泥石 > 白雲母の順に溶解が速かった。反応前後において、粉末X線回折図形には大きな変化が見られなかったが、SEM下では微小片の端面が変質を受け、一部に2次鉱物が付着した様子が見られた。

黒雲母、白雲母、緑泥石の三種類の層状珪酸塩を用い、単一水流実験系における溶解実験を行った。各鉱物をメノウのボールミルで粉碎し、75-250 μm の粒子を篩い分けた後、アセトン中で超音波洗浄して微小片を作成した。窒素BET法で微小片の表面積を測定したところ、黒雲母は0.5 m^2/g 、白雲母は0.4 m^2/g 、緑泥石は2.5 m^2/g であった。この微小片を0.06 m^2 分ずつ、孔径0.2 μm のテフロン製フィルター2枚の間にはさんで反応容器に収め、 $\text{pH}=3$ に調整した塩酸を30ml/dayの速度で流した。反応容器は恒温水槽に浸されて25 および40 に保たれ、実験は30日間に渡って続けられた。溶液の pH は初期を除いては3.05-2.95の間で安定した。

反応後の溶液中の元素濃度をICP-AESによって測定したところ、溶出速度は全般に最初が最大で、徐々に減少し、一部の例外を除くと10日以降は一定値に近づく傾向が見られた。反応後の溶液中の元素濃度と鉱物の組成を比較すると、それぞれの鉱物に特徴的な非調和溶解をすることが分かった。黒雲母の場合、 Si, Mg, Fe, Al はほぼ調和的に溶出したが、 K, Na はそれよりも速く、 Ti は遅く溶出した。白雲母における溶出の速さは、 $\text{K} > \text{Si, Mg} > \text{Al}$ といった順序であり、緑泥石は10-20日までは $\text{Mg} > \text{Si, Fe} > \text{Al}$ の順であったが、Mgの溶出速度は徐々に減少し、30日後には Fe や Al と同程度になった。黒雲母と白雲母の K, Na 、緑泥石のMgの一部(特に初期)の溶出が速かったことは層間の溶イオンが選択的に溶脱された可能性を示し、黒雲母の Ti 、白雲母の Al 、緑泥石の Al と Mg (後期)の溶出が遅かったことは、これらの元素が2次鉱物として沈殿したか、あるいは残留構造に置換して微細構造の変化を引き起こした可能性を示すものである。

Si の溶脱速度から求めた各鉱物の溶解速度は、30日後において、黒雲母が 2.3×10^{-11} (25), 3.2×10^{-11} (40)、白雲母が 3.2×10^{-12} (25), 6.5×10^{-12} (40)、緑泥石が 4.9×10^{-12} (25), 1.3×10^{-11} (40)であった(単位は $[\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}]$ 、ただし $\text{O}10(\text{OH})_2$ を1molとみなした)。鉱物間で溶解速度を比較すると、各温度において黒雲母 > 緑泥石 > 白雲母という順になる。反応前後において、各鉱物の粉末X線回折図形には大きな変化が見られず、微細構造の変化はあるとしてもごく一部に限られると考えられた。走査型電子顕微鏡(SEM)下では、反応後の各鉱物は端面において破断面に微細な凹凸ができ、劈開が細かくなっている様子が見られたが、一方劈開面側の表面の変化はわずかであった。また、反応後の鉱物の端面には2次鉱物が付着している個所も見受けられた。

以上の結果から推測される低温での層状珪酸塩の溶解過程は、端面から近い部分、あるいは特定の層に沿って層間の K, Na や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が溶脱される。八面体層および四面体層が溶解する。 Ti , Al , Mg 等はそのまま沈殿したり、溶脱した部分に置換することで2次鉱物を生成させる。...というものである。