

珪藻被殻起源非晶質シリカ鉱物の熱水条件下における結晶化過程

Crystallization of amorphous silica derived from diatom frustules under hydrothermal conditions

丁畑 知未[1], # 磯部 博志[2]

Tomomi Chohata[1], # Hiroshi Isobe[2]

[1] 熊大・自然・自然, [2] 熊大・理・地球科学

[1] System in Natural Environment, Kumamoto Univ, [2] Dept. Earth. Sci., Fac. Sci., Kumamoto Univ

珪藻は、水中の溶存シリカを体内で固定して、骨格となる被殻を形成する。この被殻は非晶質シリカの Opal-A (amorphous) で構成され、生物起源珪質堆積物の重要なシリカ供給源となっている。第三紀層・第四紀層を中心に存在する珪藻質堆積物層(珪藻土)では、主成分である珪藻被殻の Opal-A が埋没に伴い Opal-CT (cristobalite, tridymite) からなる Porcellanite へと変化する。さらに埋没が進み続成が進行すると最終的には、主に Quartz からなるチャートが形成される。珪藻土における非晶質シリカの結晶化カイネティクスは、地表環境に近い条件で起こる続成作用の理解に重要に意味を持つ。本研究では、ほとんど結晶化が進んでいないと考えられる非晶質シリカ鉱物からなる珪藻土の結晶化挙動を熱水実験により検討した。

結晶化した珪藻土に見られる Opal-CT は、結晶質の Cristobalite 及び Tridymite に相当する 2 つの相が規則的に積み重なった構造を持つ部分が Amorphous の不規則な基質中に一部含まれた準安定相であり、X 線的には、-Cristobalite の回折位置と非常によく相似している。なお、本研究では、X 線回折による Opal-CT と Cristobalite の区別はせず、すべて Cristobalite として扱うこととする。

実験の出発物質には、大分県の玖珠盆地南部にある野上層(第四紀更新世中期)上部の珪藻土層から採取した珪藻土を使用した。熱水実験は、温度範囲 200 ~ 525 , 圧力 50Mpa または飽和水蒸気圧の条件で行った。約 35mg の試料を、同重量の蒸留水とともに銀キャプセルに封入した。実験時間は、6 時間から 261 日間である。実験生成物中の各結晶相の存在度は、CaCO₃ を内部標準として用いた粉末 X 線回折法により定量分析した。

実験生成物では、Cristobalite および Quartz の形成が見られた。それらの存在量の変化から、それぞれの形成反応速度定数 k_1 および k_2 を、Mizutani (1966) によるシリカ多形間の転移反応式から求めた。その結果、非晶質シリカ相の存在度は単純な一次反応で表すことはできず、Cristobalite 形成が始まるまでに誘導期 t_0 を導入しなければならないことが明らかとなった。

t_0 を Mizutani (1966) の反応式に組み込んで k_1 , k_2 を求め、それらの温度依存性から各反応の活性化エネルギーは、それぞれ 65.6kJ/mol, 124.9kJ/mol と求められた。さらに、誘導期 t_0 の対数は、絶対温度の逆数に対し非常によく直線性を示した。本研究で得られた t_0 の値を約 100 以下まで外挿すると、実験に用いた珪藻土に対応する年代が得られた。

SEM による実験生成物の観察では、Cristobalite 存在量が増加するにつれて非晶質シリカである珪藻被殻が減少し、Cristobalite(Opal-CT)結晶と思われる球状の Iepispheres が増加することが観察された。さらに結晶化が進行すると、Iepispheres 表面の針状結晶が溶解し、自形の Quartz 結晶が晶出していくことが観察された。これらより、Cristobalite, Quartz の結晶化はそれぞれ前駆物質である非晶質シリカ、Cristobalite が溶解し、溶液からの核形成、結晶成長として起こっていると思われる。それぞれの誘導期は、溶液からの核形成速度に対応する量であると考えられる。