

アラゴナイト - 溶液反応によるドロマイト化作用の再現実験

Dolomitization experiments by aragonite-solution reactions

磯部 博志[1]; 高山 尚己[2]

Hiroshi Isobe[1]; Naoki Takayama[2]

[1] 熊大・理・地球科学; [2] 熊大院・自然

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

ドロマイト $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ は、しばしばカルサイト CaCO_3 を置き換えて形成されている産状が観察される。カルサイトなどの CaCO_3 鉱物からドロマイトが形成されることはドロマイト化と呼ばれ、それを支配する要因は、温度、圧力 (CO_2 分圧)、固相の溶解速度や溶液の組成、イオン強度など多岐にわたる。特に、溶液からの核形成及び結晶成長速度は、固液反応によるドロマイト形成過程において、鉱物形成速度を決定する主要なパラメータであると考えられる。本研究は、常温常圧で準安定な CaCO_3 相であるアラゴナイトと Mg を含む溶液を用いて $\text{CaCO}_3 - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 系炭酸塩鉱物を生成し、結晶成長・相転移などの観察・分析によってドロマイトの形成メカニズムとそれを支配する要因を解明することを目的としている。

合成実験はハステロイ - C 耐圧容器を用い、温度 180 - 250 度 C、飽和水蒸気圧、継続時間 1 時間から 36 時間の条件で行った。反応溶液は Wood et al. (2002) によるサブカ中でのドロマイト形成条件を参考に決定した (CaCl_2 230 mM, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 380 mM, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.4mM)。

ドロマイトは全ての温度で生成された。XRD ではまず、アラゴナイトのピークは時間の経過とともに小さくなっていき、Low and high magnesian calcite (LHMC) のピークが 29.4 度付近に表れる。アラゴナイトは溶解するまでに一定の時間 'induction period' が存在し、この時間を経過すると急激に溶解し、完全に消失する。その後 30.6 度付近に幅が広く大きなピークが表れる。このピークは 2 つのピークが重なって出来たものである。1 つは 30.5 度付近の Very high magnesian calcite (VHMC) のピーク、もう 1 つが 30.8 度付近のドロマイトのピークである。VHMC とドロマイトのピークを、波形データ解析処理ソフトを使用し、分離を行った。ドロマイトのピークのみとなる試料は 250 度で 8 時間、180 度 C で 36 時間経過したものであった。SEM/EDS 観察ではアラゴナイトの溶解、マグネシウム方解石の析出および溶解、ドロマイトの形成が観察された。200 度 C の実験試料の観察において、マグネシウム方解石はアラゴナイト結晶の周囲に形成する多結晶体と、アラゴナイト結晶から独立に存在する多結晶体が見られた。アラゴナイト結晶の周囲に形成する多結晶体は形成時 $\text{Ca}_{86}\text{Mg}_{14}$ の値を示し (4 時間)、時間の経過と共に Mg 含有量を増やしながら Mg 含有量 30-33 mol% 程で一定になる (12-18 時間)。またアラゴナイトに独立な多結晶体の組成は大きな変化がなく、 $\text{Ca}_{92}\text{Mg}_8$ 程度で一定である。ドロマイトはアラゴナイト結晶の周囲に形成するマグネシウム方解石多結晶体の外縁に形成する。ドロマイトは最終的に内側のマグネシウム方解石の溶解による空洞を持つ、内径 50 ~ 100 μm 、厚さ 10 ~ 20 μm 程度の殻状の多結晶体を形成する。時間の経過と共に Mg 含有量 35 mol% 程度 (8 時間) から 48 mol% まで (24 時間) 増加し、理想化学式に近い値をとる。ICP 発光分析では、固相中のストロンチウムはドロマイトの形成と共に減少していく傾向が見られた。水と岩石との間の溶質の分配比 R_d は 15 時間までは時間の経過とともに増加し、その後約 10 kg/m³ で一定となる。ストロンチウムはドロマイト化作用によって選択的に除去されることが分かる。

これらの観察結果から、一連の反応はアラゴナイト → マグネシウム方解石、マグネシウム方解石 → ドロマイトという、2 つの連続した一次反応だと見なし、反応速度から induction period および活性化エネルギーを求めた。各々の活性化エネルギーは 59 ± 7.5 kJ/mol, 46 ± 12.3 kJ/mol である。また induction period は温度依存性があり、低温側ほど影響が高い。マグネシウム方解石の核形成はこの induction period の早い段階で起こり、induction period の大半はマグネシウム方解石の結晶成長期間であると考えられていることから、induction period はドロマイト形成において重要な要因だと考えられる。