

モノハイドロカルサイトの生成と安定性

Effect of Mg²⁺ to precipitation and transformation kinetics for monohydrocalcite in aqueous solution.

宗本 隆志 [1]; 福士 圭介 [2]

Takashi Munemoto[1]; Keisuke Fukushi[2]

[1] 金大・理・地球; [2] なし

[1] Earth sciences, Kanazawa Univ.; [2] KINET

炭酸塩鉱物は天然に最も多く存在する鉱物の一つであり、炭酸塩鉱物の生成とその堆積物中への保存は地球表層環境における CO₂ の挙動に影響を与える最も重要な地球科学プロセスの一つである。Ca 炭酸塩鉱物の一つとしてモノハイドロカルサイト (CaCO₃ · H₂O:以後 MHC) が存在する。MHC は母液に Mg²⁺イオンが存在し、高 pH、高 CO₂ 過飽和度が達成された水質条件において生成することが知られている (Dejehet 1999)。MHC は準安定鉱物であり、乾燥条件では数年間変化しないが、高温の水中に存在すると無水相へ短時間で相変化する (Taylor 1975)。したがって、MHC は地球科学的研究対象となる保存期間を持たないと考えられ、その生成や安定性はほとんど検討されてきていない。一方最近モンゴルに位置するフスグル湖において 20 万年前の堆積物中から MHC の存在が認められた (福本 2008 MS)。この発見は MHC がこれまで考えられてきた以上に安定であり、特定の環境条件で MHC が地球表層環境における CO₂ の挙動に重要な役割を果たす可能性を示唆している。

本研究では室内実験から MHC の生成条件や安定性を評価することを目的とし、これまで定量的な検討のなされていない MHC の生成におよぼす Mg²⁺の影響、準安定相の理解に必須となる低温における MHC の変質挙動とその速度について検討を行った。ここでは紙面の都合上、後者の検討課題のみに関して述べる。尚前者の検討では、MHC の生成には母液中の Mg/Ca 比が 0.3 より大きい条件を必要とすることを明らかにした。

本研究で用いる MHC は 0.06M CaCl₂, 0.06M MgCl₂, 0.08M Na₂CO₃ の混合溶液を 48 時間、25 ± 0.5 で熟成させ、生成した懸濁液を固液分離して得られたものであり、合成試料の粉末 X 線回折 (XRD) から MHC のみ認められている。MHC と 0.01M NaCl 支持電解質溶液を固液比 80mg/40ml にて混合させ、各温度条件にて混合溶液を攪拌した。任意の時間で回収した混合溶液を固液分離することで固相を回収し、XRD による鉱物同定と得られた各 XRD パターンに対する外部標準法を用いた MHC の定量を行った。

本研究で行った全ての実験温度条件で、MHC の変質相はアラゴナイトであった。いずれの温度条件においても MHC は初期段階において一定時間重量が変化せず、その後急激に重量が減少し、比較的短時間で MHC は完全に消失した。この急速な重量減少の開始はアラゴナイトのピークが現れる時間と一致した。また MHC の減少せずに維持される時間と、MHC のピークが減少し消滅するまでの時間は双方とも温度の上昇に伴い減少した。

前者と後者では変質過程が異なると考えられる。前者を step1、後者を step2 とし、それぞれについて、step1 は時間の逆数を速度定数、step2 は重量変化を零次反応としてプロットしたときの回帰直線の傾きから反応の速度定数を求め、その温度依存性を定量的に示すためにアレニウスプロットを行った。アレニウスプロットの直線回帰式の傾きから反応の活性化エネルギーを算出し、step1 について 114.5 k J/mol、step2 について 61.2 k J/mol を得た。Clarkson(1992) によると、Ca 炭酸塩の準安定相が安定に継続する時間は核生成速度と安定相の結晶成長によって律速され、核生成と結晶成長の活性化エネルギーの値は前者のほうが高い値であることが知られている。この傾向は本研究で得られた値と調和的であった。

引用文献

Dejehat F., Idrissi S., and Debuyst R. (1999) J. Chim. Phys, vol. 96, pp. 741-753.

Taylor G.F. (1975) American Mineralogist, vol. 60, pp. 690-697.

Clarkson J.R., Price J., and Adams C.J. (1992) J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol. 88, pp243-249