

## 水 - 岩石相互作用における重金属・希土類元素の地球化学的挙動メカニズム Geochemical behavior mechanism of base metal and rare earth elements in water-rock interaction

鹿園 直建<sup>1\*</sup>

SHIKAZONO, Naotatsu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 慶應義塾大学

<sup>1</sup> Keio University

水 - 岩石相互作用を高温における相互作用と低温における相互作用に分けることができる。高温では熱水変質、熱水性鉱床の生成がなされ、低温では風化作用、続成作用などがなされる。

高温の熱水系における物質移動については、熱水 - 岩石反応の実験的研究、コンピューターシミュレーションがこれまでに多くなされている。熱水系の貯留層における熱水の化学組成や熱水変質鉱物組成については、熱水 - 変質鉱物間の化学平衡をもとにその解釈がなされている (Shikazono, 1978 など)。一方、熱水系の流出帯においては、化学平衡論は適用できず、熱水流動・溶解カインेटックスモデルなどが適用され、黒鉱鉱床における鉱物分布の解釈などがなされている (Shikazono et al., 2012)。

低温下における水 - 岩石相互作用については、風化帯の鉱物分布や鉱床の二次風化帯の鉱物分布についてのカインेटックスモデルや反応経路モデルによる解釈などがあるが、高温下の水 - 岩石相互作用の研究に比べて、研究例が少ない。それは、物質移動メカニズムとして、流動、拡散、溶解、沈澱カインेटックス、吸脱着反応、イオン交換反応などがあげられ、様々な要因により、物質移動が支配されるからである。

水 - 岩石相互作用において、主成分元素 (アルカリ、アルカリ土類、Si など) の挙動メカニズムに関する研究例は多い。しかしながら、重金属元素、希土類元素などの微量元素の挙動メカニズムについての研究例は少なく、明らかになっていない点が多い。そこで、本発表においては、特に低温下の水 - 岩石相互作用における重金属元素、希土類元素の挙動メカニズムに焦点をあててみたい。その比較、検討の意味で主成分元素の挙動についても論じる。

研究対象として、土壤 (黒ボク土、ローム土) における重金属の深さ方向への元素濃度分布、高アルカリ水中のペントナイト相互作用における重金属、Cs、Sr の挙動 (フィリピン Mangataram 地方のペントナイト鉱山と地下水)、花崗岩風化作用における希土類元素の挙動 (日本、中国の風化花崗岩) について示し、これらの解釈を溶解、沈澱、イオン交換、吸着反応に注目し、行いたい。その際に地下水、土壤、風化岩の分析データ、水 - 岩石反応実験、抽出実験結果をもとに解釈を行う。高アルカリ地下水水質については、鉱物 - 水反応カインेटックスをもとにしたコンピューターシミュレーションを行った結果と水質データの比較、検討を行う。

これらの重金属元素、希土類元素の挙動メカニズムとして、1次鉱物の溶解、吸着メカニズムに注目する。また、イオン半径、表面錯体生成と元素移動度との関係についての考察を行う。

キーワード: 重金属元素, 希土類元素, 水 - 岩石相互作用, 地球化学的挙動メカニズム, 水質形成メカニズム, 風化作用  
Keywords: base metal elements, rare earth elements, water-rock interaction, geochemical behavior mechanism, formation of water quality mechanism, weathering

## 北西太平洋域におけるマンガングラスト生成環境の時空変動 Depositional Environments of Hydrogenetic Ferromanganese Crusts in the NW Pacific Oceans

臼井 朗<sup>1\*</sup>, 坂口 綾<sup>2</sup>, 高橋 嘉夫<sup>2</sup>, 得丸 絢加<sup>3</sup>, 浦辺 徹郎<sup>3</sup>, 鈴木 勝彦<sup>4</sup>

USUI, Akira<sup>1\*</sup>, SAKAGUCHI, Aya<sup>2</sup>, TAKAHASHI, Yoshio<sup>2</sup>, TOKUMARU, Ayaka<sup>3</sup>, URABE, Tetsuro<sup>3</sup>, SUZUKI, Katsuhiko<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 臼井朗, <sup>2</sup> 広島大学理学研究科地球惑星システム, <sup>3</sup> 東京大学理学系研究科地球惑星科学, <sup>4</sup> 海洋研究開発機構

<sup>1</sup>USUI, Akira, <sup>2</sup>Dept.Earth Planet. Sci., Hioshima Univ., <sup>3</sup>Earth Planet. Sci. Univ. Tokyo, <sup>4</sup>JAMSTEC

遠洋域の海山や海台などの露岩地帯には、海水起源の鉄・マンガン酸化物が集積してマンガングラストを形成している。多様なレアメタル(コバルト, ニッケル, 白金, レアアースなど)を含有することから資源的価値が注目されている。一方、その成長速度は非常に遅い(数百万年に1cm程度)ため、堆積物コアのごとく、長レンジの海洋環境変動や地質イベントなどを記録する化学堆積岩としての展開も期待されている。しかし、その形成を規制する海洋学的、地質学的には十分特定されておらず、調査手法さえも未確立である。我々は、ROV(ハイパードルフィン3K)を用いて、1)マンガングラスト分布の詳細、2)現海洋水の物理科学特性とグラスト生成環境、3)数千万年に遡った海洋環境変動やイベントの記録、4)有用金属元素や主成分元素の鉱物・化学形態の把握、などを主な研究テーマとしている。

ROVや潜水調査船を用いたマンガングラストや団塊の研究は筆者らが、世界に先駆けて初めて実施したもので(Usui et al., 1993; 臼井ほか, 2010), 2009年(NY09-02; 首席浦辺徹郎)の南鳥島近傍の拓洋第5海山に始まる。ROVを用いると、マンガングラストの不攪乱試料採取、微地形・底質など付随データの取得、微生物環境の把握、現場のグラスト物性測定などにも成功し、ROVの優位性と今後の展開が期待されている。

筆者らはその後、2010?2011年に、ハイパードルフィンを用いて3回のマンガングラストの研究航海を実施した。NT10-11(拓洋第5海山), NT10-25(小笠原海台), KY11-02(流星海山)の何れの航海においても、水深1000m?3000mの海山斜面から、海水起源マンガングラストを採取した。小笠原海台では南海山という巨大な平頂海山の東斜面を観察した結果、水深2200mのやや平坦な堆積物に覆われた海底から平頂部1300mまでの急斜面(平均勾配20度)の露岩はほぼ全面マンガングラストに覆われている。基盤は主に石灰岩と石灰質の礫岩であり、グラスト厚さは5?11cmの間で変化する。平頂部には、平板状の10cm厚におよぶグラストが特徴的に分布し、急斜面にはモザイク状の破片が分布する。

流星海山は大きな火山体の一部をなす円錐形の海底火山と考えられ、その斜面の水深2200m?900mの斜面の露岩域には広くグラストが分布する。斜面の底質は、マンガングラストの層厚は5mmから最大10cmまで変化する。底質を分類すると、1)堆積物のみ、2)堆積物とグラストの両方が混在、3)グラストのみ、に分けられ、概ねこの順に平均勾配が急になっている。両者の境界は約14-15°程度である。部分的にはマンガングラストが極く薄い堆積物に覆われているが、全体には数cm?10cm厚まで変化しながら、露頭には全てグラストが発達している。

現在、下記の項目について分析・解析中である。

- 1) 表層から基盤までのグラスト断面の微細構造・鉱物組成の変化(高知大学)
- 2) ベリリウム放射性同位体による年代測定(広島大学東京大学)
- 3) オスミウム放射性同位体による年代測定(東京大学・海洋研究開発機構)
- 4) 表層1mm部分の化学組成の水深方向変化(広島大学)
- 5) 音響センサーを用いたマンガングラスト厚さの非破壊、非接触測定装置の開発(東京大学生産研)
- 6) マングングラストを鉱床、鉱石と見なし、資源経済的データを収集(高知大学)
- 7) 検討中の項目: 基盤岩の岩石年代、比重測定による、金属フラックスの算定、古地磁気による年代測定、安定同位体による年代測定

講演では、科研費補助金課題(基盤C)の研究グループによる進行中の研究概要を解説する。

キーワード: マングングラスト, マンガン団塊, 鉄・マンガン酸化物, コバルトリッチ, 海山, レアメタル

Keywords: ferromanganese crust, manganese nodule, ferromanganese nodule, cobalt-rich, seamount, minor elements

## リチウム同位体比によるネバダ州塩湖における高濃度リチウムの起源の推定 Estimation of lithium origin in salt lakes at Nevada by using lithium isotope ratio

荒岡 大輔<sup>1\*</sup>, 西尾 嘉朗<sup>2</sup>, 高木 哲一<sup>3</sup>, 渡辺 寧<sup>3</sup>, 川幡 穂高<sup>4</sup>

ARAOKA, Daisuke<sup>1\*</sup>, NISHIO, Yoshiro<sup>2</sup>, TAKAGI, Tetsuichi<sup>3</sup>, WATANABE, Yasushi<sup>3</sup>, KAWAHATA, hodaka<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東大・院・新領域, 東大・大気海洋研, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構・高知コア研究所, <sup>3</sup> 産総研・地圏資源環境, <sup>4</sup> 東大・大気海洋研

<sup>1</sup>GSFS and AORI, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC, <sup>3</sup>GREEN, AIST, <sup>4</sup>AORI, The University of Tokyo

リチウムは工業的に有用な元素である。リチウムは水素、ヘリウムに次いで軽く、かつ最も酸化還元電位の低いという特徴をもつ。そのため、実用化されている中では最もエネルギー密度が高く、軽量・高出力・高性能なリチウム二次電池が脚光を浴びている。特に環境対策による電気自動車等のエネルギー源として、今後一層の需要の増加が見込まれている。

地球上で最大のリチウム資源は塩湖であり、乾燥気候下で蒸発・濃縮を繰り返すことで、塩湖には高濃度のリチウム資源が形成されていることが知られている。リチウムの需要の増加により、塩湖のリチウム資源開発が進められており、将来の資源探査のためにも、塩湖における高濃度リチウムの起源を知ることが重要となってくる。

リチウムは質量数6と7の2つの安定同位体を持ち、その相対質量差の大きさゆえに、リチウムの安定同位体比は、変質や風化等の水を媒介してリチウムが動く際に大きな同位体分別が起きる。そのため、リチウム同位体比は水・岩石反応の指標として近年注目を集めている。リチウムは特に流体に入りやすい元素の1つであり、高温時に岩石から流体に多量に溶出したリチウムは冷却過程においても流体中に残ることが知られている。塩湖におけるリチウムの濃集は、塩湖に流れ込んできたリチウムを含んだ流体が蒸発したことにより起こったため、塩湖から採取された試料のリチウム同位体比を測定することで、塩湖の高濃度リチウムの起源を推定できる可能性がある。

本研究では、ネバダ州にある複数の塩湖から採取された試料のリチウム同位体比および、ストロンチウム同位体比、微量元素濃度について報告する。リチウム同位体比は試料によって大きなばらつきがあるが、一般的な河川水の値に比べ総じて低く、上部地殻の値に近い結果が得られた。水・岩石反応において流体中のリチウム同位体比は、岩石中のそれに比べて必ず高い値を示し、また高温なほど流体と岩石間での同位体分別は小さくなるという特徴をもつ。以上から、これらの塩湖に運ばれたリチウムの起源は、地上での風化反応によるものではなく、高温での水・岩石反応により溶出されたリチウムであった可能性が高い。今後は、母岩のリチウム同位体比の初生値を推定するなど、詳細な検討が望まれる。

キーワード: リチウム同位体比, 塩湖, リチウム資源, 水・岩石相互作用, ネバダ

Keywords: Lithium isotope ratio, Salt lakes, Lithium resources, Water-rock interaction, Nevada

## 酸性温泉由来のインジウム、ヒ素の河川流下過程における分別挙動の解明 The fractionation mechanism between indium and arsenic originated from the acidic thermal water during river transport

小川 泰正<sup>1\*</sup>, 石山大三<sup>2</sup>, 鹿園直建<sup>3</sup>, 土屋範芳<sup>1</sup>

OGAWA, Yasumasa<sup>1\*</sup>, ISHIYAMA Daizo<sup>2</sup>, SHIKAZANO Naotatsu<sup>3</sup>, TSUCHIYA Noriyoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学, <sup>2</sup> 秋田大学, <sup>3</sup> 慶應義塾大学

<sup>1</sup>Tohoku University, <sup>2</sup>Akita University, <sup>3</sup>Keio University

The Kusatsu and Tamagawa hot springs contain toxic elements such as arsenic and lead as well as rare metals such as indium and rare earth elements. Because of the strong acidity and large discharge, both thermal waters are neutralized by lime input and construction of dams.

The neutralization of the Kusatsu thermal waters was rapidly completed, when the lime suspension was dropped. After the rapid neutralization, most of dissolved As and In is removed by suspended hydrous ferric oxide (HFO). Consequently, As and In are transported as sorbate onto the suspended HFO to the bed sediments of man-made lake without the significant fractionation. On the contrary, the Obuki thermal water is neutralized by not only lime addition but also the mixing with tributary. Consequently, the pH values gradually increased toward the downstream. Arsenic tends to be sorbed by HFO from the upstream region, leading to wide distribution in the entire watershed. Indium is transported until the lake inlet as stable chloride- and/or sulfate-complexes without significant removal, and then, is mostly precipitated in the man-made lake. As a result, In is effectively accumulated in the downstream lakebed compared to As.

The apparent difference in geochemical mobility of these elements in the Kusatsu and Tamagawa fields indicates that we could purposely control elemental mobility in the natural river system. For example, we could preferentially concentrate the useful metals in the lakebed sediments by the toxic metal exclusion. If possible, we could obtain the rare metal resource from the man-made mineral deposits.

キーワード: インジウム, ヒ素, 玉川温泉, 草津温泉

Keywords: indium, arsenic, Tamagawa hot spring, Kusatsu hot spring

## 二酸化炭素地中貯留に向けた玄武岩 - 水反応の溶解速度支配要因

### Factors controlling dissolution rate of basalt for underground sequestration of carbon dioxide

梅村 友章<sup>1\*</sup>, 小山 竜志<sup>2</sup>, 鹿園 直建<sup>2</sup>, 吉田 尚弘<sup>1</sup>

UMEMURA, Tomoaki<sup>1\*</sup>, KOYAMA Ryuji<sup>2</sup>, SHIKAZONO, Naotatsu<sup>2</sup>, YOSHIDA, Naohiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学 大学院総合理工学研究科, <sup>2</sup> 慶應義塾大学 理工学部

<sup>1</sup>Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>Faculty of Science and Technology, Keio University

#### 1. はじめに

排出された CO<sub>2</sub> を回収し、地中に封じ込める CO<sub>2</sub> 地中貯留技術は、即効性の期待できる対策として昨今注目を集めている。

CO<sub>2</sub> を地中に圧入すると、CO<sub>2</sub> 岩石 水反応が起こり、地下水に CO<sub>2</sub> が溶解し、最終的には炭酸塩として固定される (溶解トラッピング・鉱物トラッピング) が、その化学反応の挙動についてはあまり明らかにされていない。上記の化学反応を考える上では岩石 水反応の溶解速度が基礎的データとして重要となるが、玄武岩においてはその溶解速度は試料や実験条件によって大きく異なっている。岩石 (玄武岩) の溶解速度を支配する要因としては、Si:O 比, 結晶:ガラス比, ガラスの構造, 実験系 (開放系・閉鎖系), 溶液の攪拌状況などが挙げられる。

そこで、本研究では結晶:ガラス比およびガラスの構造が玄武岩の溶解速度に及ぼす影響を検討する (実験 1)。また、実験系 (開放系・閉鎖系) の違い、攪拌の有無が溶解速度に及ぼす影響についても検討を行う (実験 2)。

#### 2. 試料・分析方法

実験 1 においては、岩石試料は新期富士山の溶岩およびそれを溶融し徐冷・急冷させた玄武岩ガラスを用いた。耐圧容器に岩石試料と溶液を混入後、ガスボンベから CO<sub>2</sub> を 5MPa で圧入し、静置させ閉鎖系で反応させた。反応終了後、固相と液相を分離した。固相については、反応前後で XRD や XRF により構成鉱物や主成分元素組成を、SEM により表面分析を行った。液相については、ICP-MS によりカチオン (Ca<sup>2+</sup> etc) および Si 濃度を分析した。

実験 2 においては、岩石試料は新期富士山の溶岩を用いた。実験系 (開放系・閉鎖系) および攪拌の有無の条件を変化させて溶解実験を行い、分析は実験 1 と同様に行った。

#### 3. 結果・考察

実験 1 においては、溶岩 < 徐冷 < 急冷の順に 1~2 倍程度溶解速度が大きくなったものの、溶解速度にはそれほど差はみられない結果となった。地下 1000m 程度の帯水層に圧入することを想定した際、実際の条件は閉鎖系に近い。よって、CO<sub>2</sub> 地中貯留の条件下においてはマグマからの冷却速度、つまり結晶度の違いはそれほど溶解速度に影響を及ぼさないと考えられる。

実験 2 においては、開放系の方が閉鎖系よりも 10 倍程度溶解速度が大きい結果となった。また、反応後の試料表面を SEM により観察すると、開放系では試料表面に特に変化がみられないのに対し、閉鎖系では表面に沈殿物がみられた。このことから、閉鎖系では溶液濃度が上昇するにつれて Si, Al 等の沈殿が生じ、試料表面を覆うことによって変質層が形成し、溶解が妨げられた可能性が考えられる。地下 1000m 程度の帯水層に CO<sub>2</sub> を貯留することを想定した場合、実際の系は閉鎖系に近い。これまでは玄武岩 水反応の溶解速度は表面反応律速としたシミュレーションが行われてきたが、今後は変質層等による拡散を考慮に入れる必要性が示唆された。

キーワード: 二酸化炭素地中貯留, 地化学トラッピング, 溶解速度

Keywords: CCS, geochemical trapping, dissolution rate