

口頭講演 | S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

■ 2022年9月17日(土) 10:00 ~ 12:30 | 会場 B351 総合教育研究棟 B棟3F

S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

座長: 土屋 範芳(東北大学)

[座長]

土屋範芳: S2-01~S2-09

10:00 ~ 10:15

[S2-01] 地殻-マントル物質境界における緑泥石化と空隙形成

*岡本 敦¹、大柳 良介²、吉田 一貴¹ (1. 東北大・院環境、2. 国土館大)

10:15 ~ 10:30

[S2-02] 堆積岩中のイオン交換反応の数値モデル化と天然への適用

*阿部 健康¹、石井 英一¹ (1. 原子力機構)

10:30 ~ 10:45

[S2-03] シリカ飽和熱水流体から生成した玉滴石様微小粒子

*磯部 博志¹、家田 晶成² (1. 熊本大・院先端科学、2. 熊本大・理)

10:45 ~ 11:00

[S2-04] 蛇紋岩化反応における鉄の分配に対するシリカの影響

「発表賞エントリー」

*田中 修平¹、岡本 敦¹、吉田 一貴¹、丹羽 尉博^{2,3}、木村 正雄^{2,3}、宇野 正起¹、藤井 昌和^{4,5} (1. 東北大・院環境、2. 物構研、3. 高エネ研、4. 極地研、5. 総研大)

11:00 ~ 11:15

[1Lecture-301-09-5add] 休憩

11:15 ~ 11:30

[S2-05] 高分解能X線CTを用いた蛇紋石脈微細構造の解明

*延寿 里美¹、松野 淳也²、安武 正展³、松本 恵⁴、土山 明^{2,5}、上杉 健太郎³、竹内 晃久³ (1. 愛媛大、2. 立命館大、3. SPring-8/JASRI、4. 東北大、5. CAS/GIG)

11:30 ~ 11:45

[S2-06] オマーンオフィオライト・ワジディマ蛇紋岩炭酸塩脈中の流体包有物が記録する海洋底と大陸の変成流体

「発表賞エントリー」

*犬飼 知宏¹、川本 竜彦¹、大井 修吾¹、Godard Marguerite² (1. 静岡大・理、2. モンペリエ大・CNRS)

11:45 ~ 12:00

[S2-07] キレート剤存在下での結晶構造によるケイ酸塩鉱物溶解への影響

*王 佳婕¹、Nurdiana Astin¹、土屋 範芳¹ (1. 東北大・環境)

12:00 ~ 12:15

[S2-08] 鉱物溶解に及ぼす天然キレート剤の促進効果に関する基礎的実験

「発表賞エントリー」

*菊池 星南¹、王 佳婕¹、土屋 範芳¹ (1. 東北大・環境科学)

12:15 ~ 12:30

[S2-09] 高圧CO₂条件下における炭酸マグネシウム鉱物の形成*西木 悠人^{1,2}、徂徠 正夫²、佐藤 努¹ (1. 北大・工、2. 産総研)

[1Lecture-301-09-11add] Session convener greeting

地殻—マントル物質境界における緑泥石化と空隙形成

岡本 敦* (東北大・院環境), 大柳 良介 (JAMSTEC), 吉田 一貴 (東北大・院環境)

Chloritization and porosity generation at crust-mantle material boundary

Atsushi Okamoto* (Tohoku univ. Env), Ryosuke Oyanagi (Kokushikan Univ.), Kazuki Yoshida (Tohoku Univ. Env)

Chloritization is universal phenomena in various geological settings, including the seafloor alteration of basaltic crusts and the metasomatic reactions between crust-mantle boundaries. However, the mechanism of its pervasive alteration mechanism is still unclear. In this study, we report a novel texture of chloritization of pelitic schists in contact with serpentinite from the Sanbagwa belt, Kanto Mountains. The chloritization proceeds with preserving the original structures of pelitic schists (bandings) and original shapes of quartz grains. The microscale porosities were formed at the reaction fronts between chlorite and quartz. We will discuss that mass transport and formation of porosity during chloritization.

緑泥石化作用は、海洋底玄武岩質地殻や地熱地帯における変質作用、また地殻—マントル境界の交代作用として普遍的に観察される。しかし、多量の元素移動を伴う緑泥石化がどのようなメカニズムで広範囲に進行するのかわかっているのかは、いまだによくわかっていない。本講演では、三波川変成帯関東山地の樋口に産する蛇紋岩体と泥質片岩の間に発達する緑泥石岩の特徴を報告する。アンチゴライトを主とする樋口蛇紋岩体と泥質片岩の間には、蛇紋岩側にトレモライト—緑泥石片岩、泥質片岩側に緑泥石岩が形成している (Okamoto et al., 2021)。前者は、スピネルが残っていることから、蛇紋岩を原岩とするに対して、後者は泥質片岩から連続的に変化している。マスバランス解析により、緑泥石化作用は MgO と H₂O が供給され、SiO₂, Na₂O, K₂O などが溶脱し、Al₂O₃ や TiO₂ は固定されていることがわかった。興味深いことに、この緑泥石岩はグラファイトなどの泥質片岩の構造を完全に残して

おり、かつ、場合によっては Al を全く含まない鉱物である石英粒子であってもその形状を残しながら緑泥石化の置換反応が進行している。産状から、まずは白雲母、緑泥石のレイヤーから反応が始まり、曹長石、石英の順に置換が進み、グラファイト、チタナイト、アパタイトなどは反応せずに残っていることが明らかとなった。さらに、ナノ—マイクロ X 線 CT の解析により、石英と緑泥石の境界には明瞭なポアが存在しており、反応フロントで空隙を形成しながら溶解—沈殿が進行していることを示唆している。講演では、観察や分析結果をもとに、体積変化、元素移動、空隙形成を含めたメカニズムを議論する予定である。

参考文献

Okamoto, A. et al. (2021) *Com. Earth . Env.*, 2,151

Keywords: Chloritization, Porosity, Serpentinite, Sanbagawa belt, Mass transfer

*Atsushi Okamoto: atsushi.okamoto.d4@tohoku.ac.jp

堆積岩中のイオン交換反応の数値モデル化と天然への適用

阿部健康* (原子力機構), 石井英一 (原子力機構)

Numerical modelling of ion exchange reactions in sedimentary rocks and its application to natural systems

T. Abe* (JAEA), E. Ishii (JAEA)

Abstract: Ion exchange reactions in sedimentary rocks at Horonobe were numerically investigated. In order to simulate complex exchange reactions during freshening process of fossil seawater, active fraction model was adopted. Our calculation revealed Na-desorption and Ca-adsorption will occur when exchange parameters of the rocks are assumed to be those of soils. This result is consistent with observed depth profile of bulk composition.

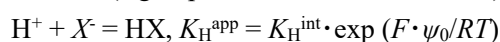
はじめに Introduction

一般産業廃棄物・放射性廃棄物の処分, CO₂ 地下固定等, 地下環境の工学的利用にあたり続成作用の理解が重要であり, 筆者らは反応輸送解析を用いて Forward なアプローチを試みている. 本発表では, 北海道北部天北地域に産する幌延泥岩を対象に実施したイオン交換反応の数値モデル化と, これまでに得られた暫定結果について報告する.

イオン交換反応の定式化 Active fraction model

幌延泥岩は淡水による化石海水洗い出しを経験している (e.g., Mochizuki&Ishii, 2022). 本研究では, これに伴うイオン交換反応系を Na-K-Ca-Mg-H-X (Xはバルク表面)と見なし, Active fraction model (Appelo, 1994)を採用して検討を進めている.

イオン交換の反応基を X と置くと, H⁺交換の半反応式と“みかけ”の平衡定数 K_H^{app} は以下のように書ける (e.g., Sposito, 1984; Stumm, 1992).



F: ファラデー定数, ψ_0 : H⁺位置の静電ポテンシャル, R: 気体定数, T: 絶対温度, K_H^{int} : 真の平衡定数
ここで constant capacitance model (Schindler&Stumm, 1987)を適用すると,

$$\log K_H^{app} = \log K_H^{int} + [-F^2 / (\kappa \epsilon \cdot RT \cdot \ln 10)] \{X\} \\ = \log K_H^{int} + \alpha_H \cdot f_H \quad \dots (1)$$

{X}: Xサイト濃度, $\kappa \epsilon$: 固有キャパシタンス
式(1)は, {X}の係数を α_H とし, {X}を $f_H = (1 - \beta_{HX})$ と近似 (β_{HX} は全X中のHXモル分率)している.

幌延泥岩へのモデル適用 Ion exchange isotherm

既往研究で報告されている幌延の地下水組成 (國丸ほか, 2007)を用いて, 洗い出し過程で生成する混合地下水の組成を計算し, 平衡関係にある交

Keywords: diagenesis, ion exchange reaction, surface complexation modelling, ion exchange isotherm

*Corresponding author: abe.takeyasu@jaea.go.jp

換性陽イオン組成を求めた. 計算には PHREEQC (Parkhurst&Appelo, 2013; 25 degC; phreeqc.dat; 活量補正は拡張 Debye-

Hückel 式)を使用した.

平衡定数は, ベンチマーク計算を目的として, 土壌を想定した文献値 (Table 1)とした.

幌延地下水の中で最

も低いイオン強度 (4×10^{-3})を示す 5pu14 による洗い出しに対応する交換性陽イオン組成の変化を Fig. 1a に示す. 今回の計算結果では, NaX の顕著な低下と, CaX2 の増加が見られた. これらの特徴は, ボーリングコアのバルク化学組成のうち, 浅部領域で認められる相対的な Na₂O/Al₂O₃ 低下, CaO/Al₂O₃ 上昇と定性的には対応関係にある (Fig. 1b, データは石井ほか, 2007). 今後, 交換性陽イオンとバルク組成を関連付けるモデルを作成して反応輸送解析を行い, イオン交換特性について定量的に議論する.

Table 1. Exchange parameters

<i>i</i>	log K_i^{int}	α_i
H ⁺	2.5	3.4
Na ⁺	-0.5	0.5
K ⁺	0.7	N/A
Ca ²⁺	0.8	($\alpha_i \approx 0$)
Mg ²⁺	0.6	

^{*1}Appelo (1994), ^{*2}phreeqc.dat

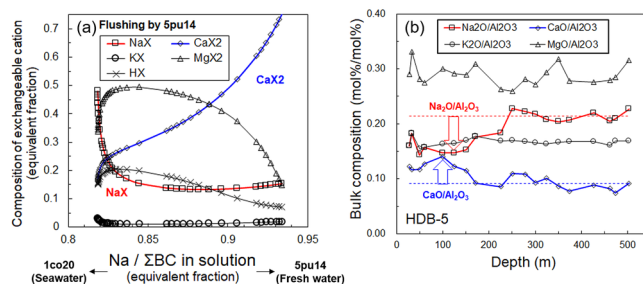


Figure 1. (a) Composition of exchangeable cation during freshening process of fossil seawater. BC: base cation (=Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺); 1co20: HDB-1, water extracted from boring core by squeezing (4~70 MPa), lot# = 20 (702 m); 5pu14: HDB-5, water obtained by pump systems, lot# = 1-4 (167 m) (b) Depth profile of bulk composition.

シリカ飽和熱水流体から生成した玉滴石様微小粒子

磯部博志* (熊本大院先端科学)・家田晶成 (熊本大理, 現八代市立第六中学校)

Hyalite-like spherules produced from silica-saturated hydrothermal fluid

Hiroshi ISOBE* (Fac. Adv. Sci. Tech., Kumamoto Univ.) and Shosei IEDA (Fac. Sci., Kumamoto Univ. pres. add. Yatsushiro 6th Junior High School)

Hyalite is a clear amorphous hydrous silica with spherical or conchoidal shape related to volcanic fluids. In this study, hydrothermal reaction of powdered andesite with silica-saturated fluid at 250°C produced clear spherules of pure SiO₂ with quite a similar shape and texture to natural hyalite.

はじめに 玉滴石 (hyalite) は、含水非晶質または低結晶質シリカ (広義のオパール) のうち、透明度が高く貝殻状または顆粒状の外観を示すものの呼称である。玉滴石は、火山性流体活動と関連して産出することが知られている。玉滴石の人工合成については、700°C以上に加熱した圧力容器内に 500°C以上の温度差を設定するとクリストバライトや石英と共に析出することが報告されている (Flörke et al., 1973, 1990)。本発表では、シリカガラス管に安山岩粉末とイオン交換水を封入した熱水反応実験において生成した玉滴石様シリカ粒子について報告する。

実験 外径 4mm, 内径 2mm, 高さ 100mm のシリカガラス管に、黄鉄鉱粉末約 50mg を底部約 10mm に、その上部に安山岩粉末約 200mg を高さ約 50mm となるよう入れた。室温で試料粉末の空隙を満たすよう、イオン交換水を約 40mg 加えた後、ガラス管上部約 10mm にシリカウールを詰め、上端を閉じて封入した。

試料を封入したシリカガラス管を圧力容器にイオン交換水と共に封入し、縦型炉で圧力容器底部を 250°Cに加熱し、8 週間保持した。圧力容器は上端で電気炉外の圧力計に接続しているため、上部の温度は実験温度より低い。このため、シリカガラス管内の流体にはなんらかの対流が存在していたと考えられる。ただし、温度分布の推定は困難である。実験後、回収した試料を光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、X 線回折装置等で解析した。

結果及び考察 安山岩粉末は全体として出発物質より白色化しており、空隙が拡大していた。亀裂及び空洞部には、図 1 に示すように直径約

50µm の透明でガラス光沢を持つ球粒が多数存在していた。

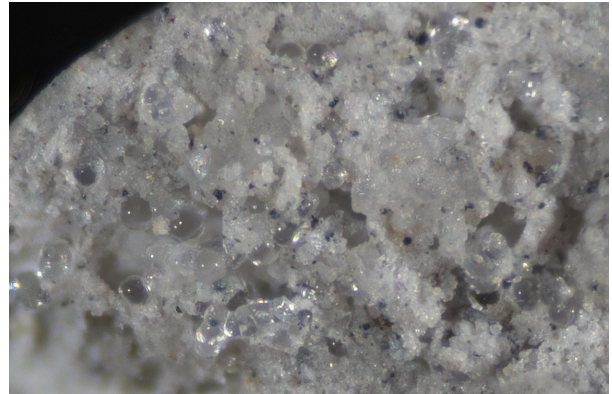


図 1 生成物の実体顕微鏡写真。横幅 1.0mm

走査電子顕微鏡観察 (図 2) では、これら粒子の組成はほぼ純粋な SiO₂であった。これら粒子の組織、組成は、天然の玉滴石に極めて近いと考えられる。本実験において、約 250°Cという比較的低温の熱水環境において玉滴石様のシリカ粒子が形成されることが示された。

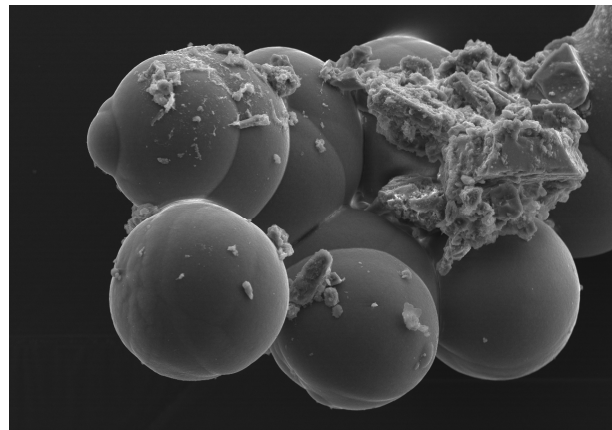


図 2 走査電子顕微鏡写真, 横幅 0.2mm

Keywords: hyalite, hydrothermal fluid, amorphous silica, andesite,

*Corresponding author: isobe_hrs@kumamoto-u.ac.jp

蛇紋岩化反応における鉄の分配、水素生成に対するシリカの影響

田中 修平* (東北大・院環境), 岡本 敦 (J 東北大・院環境), 吉田 一貴 (東北大・院環境), 丹羽 尉博 (物構研, 高エネ研), 木村 正雄 (物構研, 高エネ研), 宇野 正起 (東北大・院環境), 藤井 昌和 (極地研, 総研大)

Effects of silica on iron partitioning and H₂ generation during serpentinization

Shuhei Tanaka* (Tohoku univ. Env), Atsushi Okamoto (Tohoku univ. Env.), Kazuki Yoshida (Tohoku Univ. Env), Niwa Yasuhiro (IMSS, KEK), Masao Kimura (IMSS, KEK), Masaoki Uno (Tohoku univ. Env.), Masakazu Fujii (NIPR, The Graduate Univ. for Advanced Studies)

Serpentinization of mantle peridotite involves oxidation of Fe and H₂ production. Mantle peridotite commonly contains olivine (Ol) and orthopyroxene (Opx), and the reaction pathways and relative rates of serpentinization largely depend on temperature and local silica activity. However, the effects of silica on iron partitioning and H₂ production is still unclear. In this study, we conducted batch type of hydrothermal experiments in the systems of Ol-H₂O and Ol-Opx-H₂O at 200-400°C. In the Ol-Opx-H₂O system, Opx reacted selectively above 300°C, and little magnetite was produced. Despite the low magnetite production, the H₂ production rate was comparable to that of the Ol-H₂O system due to the incorporation of Fe³⁺ in serpentine, indicating that silica activity changed the mechanism of H₂ generation.

マントルかんらん岩の蛇紋岩化反応は、かんらん岩中の鉄と水の酸化還元反応及び水素生成を伴う。かんらん岩は主にかんらん石、直方輝石からなり、それぞれの反応経路、相対的な反応速度は温度やローカルなシリカ活量の影響を受けることが知られている^[1]。しかし、シリカが鉄の分配及び水素生成へ与える影響は明らかになっていない。本研究では、かんらん石(Ol)・H₂O系、Ol-直方輝石(Opx)・H₂O系に対して、温度を200-400°C、時間を24-360日まで系統的に変化させたバッチ式水熱反応実験を行った。また、鉄の分配を詳細に調べるため熱重量分析、化学組成分析、磁気測定、X線吸収分光分析を行った。

Ol-H₂O系では、既往の研究と同様に300°Cで蛇紋石の生成量が最大となり、磁鉄鉱は蛇紋石の生成量と比例して増加した。また、Fe³⁺も蛇紋石、磁鉄鉱の増加に伴って増加しており、磁鉄鉱がFe³⁺の主なホストであることが分かった(52-68%)。

よりシリカ活量の高いOl-Opx-H₂O系では、

300°C以上の高温では直方輝石が選択的に反応し、磁鉄鉱はほぼ生成されなかった。しかし、Fe³⁺/Fe_{total}=0.1であり、Fe³⁺のほぼすべては蛇紋石に含まれ、蛇紋石中の鉄の90%はFe³⁺であることが分かった。また、Ol-Opx-H₂O系における水素の生成速度はOl-H₂O系と同等であり、シリカによって水素発生の要因が磁鉄鉱(+蛇紋石)から蛇紋石に変わることが分かった。

シリカ活量が高い場合、熱力学的に磁鉄鉱は不安定になるため、Fe³⁺は蛇紋石に含まれるようになったと考えられる。本研究結果を海洋底の熱水変質系に適用して考えると、海嶺近傍ではダナイトを含む浅部で活発に水素が生成され、離れるにつれてより深部のレールズライトから水素が生成されると考えられる。

参考文献

[1] Schwarzenbach et al., 2016, Contrib Mineral Petrol, 171:5

口頭講演

S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

座長: 土屋 範芳(東北大学)

2022年9月17日(土) 10:00 ~ 12:30 B351 (総合教育研究棟 B棟3F)

[座長]

土屋範芳 : S2-01~S2-09

11:00 ~ 11:15

[1Lecture-301-09-5add]休憩

高分解能 X 線 CT を用いた蛇紋石脈微細構造の解明

延寿里美 (愛媛大)、松野淳也 (立命館大)、安武正展 (SPring-8/JASRI)、松本恵 (東北大)、土山明 (立命館大、中国科学院广州地球化学研究所)、上杉健太郎 (SPring-8/JASRI)、竹内晃久 (SPring-8/JASRI)

Microtextures of serpentine veins by high resolution X-ray CT

Satomi Enju* (Ehime Univ.), Junya Matsuno (Ritsumeikan Univ.) Masahiro Yasutake (SPring-8/JASRI), Megumi Matsumoto (Tohoku Univ.), Akira Tsuchiyama (Ritsumeikan Univ., Guangzhou Inst. Geochem., CAS), Kentaro Uesugi (SPring-8/JASRI), Akihisa Takeuchi (SPring-8/JASRI)

【はじめに】

蛇紋岩は亀裂の形成と熱水の流入を繰り返しながら形成されるため、その亀裂の最終形態である蛇紋岩中の蛇紋石脈の形成過程を知ることは蛇紋岩の形成メカニズムを知るうえで重要である。蛇紋石脈は主にナノチューブ状 chrysotile 及び多角柱状の polygonal serpentine (PS)から構成される [1]。これらは太さが 20-500 nm ほどの微細結晶であるため透過電子顕微鏡(TEM)による観察が主流であるが、TEM 観察で用いる薄膜では二次元の情報しか取得できない。本研究では蛇紋石脈の形成過程を解明するため、高分解能 X 線 CT を用いた微細組織の三次元観察を行った。

【試料及び分析手法】

試料は熊本県泉町下岳の片状蛇紋岩中の蛇紋石脈である。本試料は肉眼的に二色の領域が混在しており、過去の TEM 観察から領域間で PS と chrysotile の量比や結晶の方位の配向性が異なることがわかっている。この岩石薄片から二色の領域の境界部分を FIB を用いて 25×25×30 μm ほどのハウス型試料を切り出し、CT 撮影実験を行った。

高分解能吸収 X 線 CT 実験は大型放射光施設 SPring-8 BL47XU にて行った。撮影に用いたエネルギーは 7.35 keV で投影数は 1800 枚であった。再構成画像に 2x2x2 のビニング処理を施したのち(画素サイズ: 27.6 nm)、試料中央部の亀裂が三次元画像の yz 面と並行となるように回転させてから、組織観察・解析を行った (図)。

【結果】

CT 像では比較的太い(直径数 100 nm) PS は多くの部分で個々の結晶の境界を観察できたが、最も細い(直径数 10 nm) 配向した chrysotile については亀裂沿いでは個別の結晶と思われる組織が見られたものの、一般的な産状である配向部では明瞭

Key words: serpentine, X-ray CT, chrysotile, polygonal serpentine

*Corresponding author: enju.satomi.vd@ehime-u.ac.jp

な境界はみられず配向の向きのみ確認できた。

繊維状蛇紋石の形態や配向から試料は三つの領域に分類できる; PS を多く含み yz 面内で比較的方位がランダムであり空隙の多い region 1、chrysotile を多く含みほぼ z 軸方向に配向している region 2、chrysotile からなり y 軸方向に強い配向を示す region 3。これら三領域は yz 面に平行に層状に広がり、両端はそれぞれ region 1 と region 2 (肉眼観察で二色に分かれていた領域に相当)、中央部は厚さ 800 nm ほどの薄い層状の region 3 にはさまれた region 1 と 2 の互層部からなっていた(図)。Region 3 のふちに沿って明瞭な亀裂がみられ、一部では発達前のマイクロクラックが観察された。層構造の見られる yz 面は露頭での蛇紋石脈と平行であり、結晶の形態や組織から晶出と亀裂の形成を繰り返しながら region 1, 2, 3 の順に形成されたことがわかった。注目したいのが region 3 及び現存する亀裂がいずれも空隙率や密度のギャップのあると思われる層境界部に発達している点である。空隙率や密度は形成される蛇紋石の結晶の形態や配向などによって決まるため、蛇紋岩中の亀裂の発達にはその前の変質過程で生じた微細組織が影響を与えている可能性が示唆された。

【引用】 [1] Baronnet, A. & Devouard, B. (2005) Canadian Mineralogist, 43, 513-542.

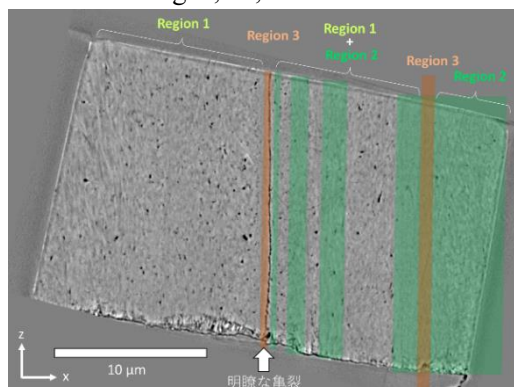


図 xz 断面における region 1, 2, 3 の共存関係

オマーンオフィオライト・ワジディマ蛇紋岩炭酸塩脈中の 流体包有物が記録する海洋底と大陸の変成流体

犬飼知宏^{1,*}, 川本竜彦¹, 大井修吾¹, Godard Marguerite²

(¹ 静岡大学理学部地球科学,² 地球科学, CNRS, モンペリエ 2 大学)

Oceanic and continental alteration fluids recorded in fluid inclusions of carbonate veins in Wadi Dima serpentinite, Oman ophiolite

Tomohiro Inukai^{1*}, Tatsuhiko Kawamoto¹, Shugo Ohi¹, Marguerite Godard²

(¹ Dept Geosciences, Shizuoka Univ., ² Géosciences Montpellier, CNRS, Univ. Montpellier 2, France).

Aqueous fluid inclusions are found in carbonate veins in Wadi Dima serpentinite of Oman ophiolite. Type 1 calcite vein is formed in saline hydrothermal fluids under submarine circumstance, whereas Type 2 calcite/dolomite vein is formed in less saline hydrothermal fluids in continental circumstance.

オマーンオフィオライトのワジディマ地域の蛇紋岩には炭酸塩脈が発達している。Noël et al. (2018, *Lithos*) は、炭酸塩脈の岩石記載、微量成分元素組成と炭素と酸素の安定同位体比によって、炭酸塩脈を3タイプに分類した。そして、Type 1 炭酸塩は海洋底で 15-110°Cの、Type 2、Type 3 炭酸塩は大陸で 10-30°Cの熱水変質を受けたと提案した。

昨年の報告に引き続き、この多世代の炭酸塩脈中の流体包有物の組成と均質化温度を測定することによって、炭酸塩脈の形成環境に束縛条件を与える。

顕微ラマン分光分析を用いて、流体は水からなると同定した。Type 1 炭酸塩の流体包有物のホスト鉱物はすべてカルサイトであった。一方 Type 2 炭酸塩中の流体包有物はほとんどが大きなカルサイトに存在するが、一部微小なドロマイトにもみられた。また、Type 3 炭酸塩は微小なドロマイトで構成されるが、流体包有物はなかった。マイクロサーモメトリー法により、流体包有物の塩濃度と均質化温度を測定した。

塩濃度の結果(表 1)より、Type1 炭酸塩中の流体包有物は海水に近い流体であると考えられる。Type 1 炭酸塩中の流体包有物は 0-9 wt.% NaCl eq.の幅広い分布をとる。これは Kelley and Delaney (1987, *Earth Planet. Sci. Lett.*) で指摘されているように、モホ面まで海水が浸透し、それが水蒸気と濃い塩水に分離したためと考える。一方 Type 2 炭酸塩では 9 割

の流体包有物は 0-1 wt.% NaCl eq. を示すが、1 割の流体包有物は 3 wt.% NaCl eq. を超える高い塩濃度を示す。このような高塩濃度の流体包有物はドロマイトまたはドロマイトに近接するカルサイトに含まれている。この流体の起源は不明である。

均質化温度の結果(表 1)は Noël et al. (2018, *Lithos*) の結果よりも Type 1、Type 2 炭酸塩ともに約 100-200°C高い。彼らは炭酸塩脈の形成温度を算出する際、炭酸塩と共存した流体の同位体組成を Type 1 は海水、Type 2 と 3 は岩体周囲の湧水と仮定した。今回、彼らが報告した酸素同位体比のデータを用いて、カルサイトとドロマイトが平衡状態で結晶化したと仮定して分別温度を計算した。その結果、Type 1 炭酸塩は 166°C、Type 2 炭酸塩は 290°Cで形成されたと解釈できる。これらの炭酸塩脈は、Noël et al. (2018, *Lithos*) が提案したように海水温に近い温度で形成されたのではなく、より高温の熱水から形成されたと提案する。

	Salinity (wt.% NaCl eq.)	Homogenization temperature (°C)
Type 1 calcite	2.9±2.1	228±63
Type 2 calcite	0.9±1.5	206±77
Type 2 dolomite	1.8±1.8	203±17

表 1 マイクロサーモメトリーの結果

Keywords: carbonization, microthermometry, salinity, serpentine, oxygen isotope
*Corresponding author: inukai.tomohiro.18@shizuoka.ac.jp

キレート剤存在下での結晶構造によるケイ酸塩鉱物溶解への影響

王佳婕*, Astin Nurdiana, 土屋範芳 (東北大・環境)

Silicate minerals dissolution behaviours and reordered preference in the presence of a chelating agent

Jiajie Wang*, Astin Nurdiana, Noriyoshi Tsuchiya (GSES, Tohoku University)

The rates of mineral dissolution contribute to many geochemical processes and phenomena, such as geothermal exploration and CO₂ mineralization by reacting with leached Ca and Mg ions, the latter is one of the crucial ways to reduce atmospheric CO₂ concentration. Recently, the remarkable enhancement of mineral dissolution using chelating agents is increasingly reported. To clarify the issues that arise accordingly, i.e., the dissolution behaviours of various minerals in chelating agent solutions, basic dissolution experiments using 2 wt.% GLDA-Na₄ (*N,N*-Dicarboxymethyl glutamic acid tetrasodium salt) solution and seven minerals, i.e., olivine, epidote, tourmaline, enstatite, hornblende, biotite and anorthite, respectively belonging to seven major silicate groups, were conducted in this study, at the room temperature and pressure.

The rate of Si and Al being released from per unit area of mineral surface (e.g., mmol/m²min), which is often used to present the mineral dissolution rate, was generally higher in acid GLDA solutions (pH of 4) than in alkaline GLDA solutions (pH of 8), during 120 min reactions, due to the joint effect of proton and the chelator. Moreover, at pH 4, the rate of Al being released from minerals was higher than that of Si, whereas at pH 8, except for biotite, Si leaching was preferred. At both pH 4 and 8, among the 7 types of silicates, the extractions in Si+Al and in divalent cations (i.e., Ca, Mg, Fe, Mn) showed a similar sequence: phyllosilicate biotite dissolved the fastest, followed by olivine (nesosilicate), anorthite (tectosilicates), tourmaline (cyclosilicate), epidote (sorosilicate), enstatite (inosilicates: single-chain), hornblende (inosilicates: double-chain). Biotite, the dissolution rate has been reported to be slower than pyroxenes, showed a remarkable increase in the presence of GLDA, regardless of the solution pH. This kind of enhancement in biotite dissolution, as well as reordered mineral dissolution preference in chelating agent solution may potentially contribute to the application of chelating agents for rock dissolutions and elements extractions, and further studies will be focused on developing a better understanding of the relationship between minerals lattices and chelating agent attacks.

Keywords: Silicates, Minerals, Dissolution, Chelating agent

***Corresponding author:** wang.jiajie.e4@tohoku.ac.jp (J.W.)

鉱物溶解に及ぼす天然キレート剤の促進効果に関する基礎的検討

菊池星南*、王佳婕、土屋範芳(東北大・環境科学)

Fundamental study on enhancement of mineral dissolution by natural chelating agent

Sena Kikuchi*, Jiajie Wang, Noriyoshi Tsuchiya

(Environmental sci, Tohoku Univ.)

1. はじめに

大気中の CO₂ の増加による気候変動や海洋酸性化などの悪影響が懸念されており、その対策としてケイ酸塩鉱物の溶解とそれに続く CO₂ の鉱物化を行う CCUS が有望視されている。しかし、自然界ではケイ酸塩鉱物の溶解速度は非常に遅く、その結果、CO₂ を鉱物化する速度も遅くなってしまふ。鉱物の溶解を促進するために、私たちの研究室を含む研究者は、人工キレート剤(GLDA、HEDTA など)を用いて鉱物から2価の陽イオンの抽出を促進させることに成功している(Wang et al., 2021)。この成果を応用させ、より環境にやさしい CO₂ 貯蔵システムを開発するために、天然由来のキレート剤として普遍的に存在する植物代謝物に注目した。そこで本研究の目的は、ケイ酸塩鉱物の溶解において天然キレート剤の促進効果がもたらす可能性について検討することである。

2. 実験方法および結果

本研究では、粒径を 100 μm 以下に整えた玄武岩、かんらん石、珪灰石、蛇紋石の溶解挙動を、植物代謝物グリシン、D(-)-マンニトール、L-セリン、L-グルタミン酸、フミン酸を含む溶

液を用いて、室温(~20°C)、常圧で基礎溶解実験を行い、0、2、5、24、48、72、144 時間ごとに実験溶液を 1 mL サンプルングした。回収溶液は、pH 電極を用いて pH の測定を行い、また、10 倍希釈した後、ICP-OES(Agilent 5100)を用いて、各元素の濃度の分析を行った。例えば、かんらん石の場合、10 g/L のフミン酸を用いると、かんらん石から Si、Ca、Al、Na の抽出が促進され、144 時間において Milli-Q water を用いた場合と比べると、Si は 20.8 倍、Ca は 1.45 倍、Al は 2.33 倍、Na は 4.72 倍となった。同時に植物代謝物を含んだ溶液の pH はすべてケイ酸塩の溶解により部分的に上昇し、例えば、かんらん石にフミン酸を用いた場合、5.21 から 6.75 に変化した。このような pH の上昇は、海洋系でのケイ酸塩鉱物の溶解を考察する上で非常に重要であると考えている。

3. 展望

本研究は、植物代謝物を含む天然水系にケイ酸塩鉱物を溶解することで、pH 上昇と CO₂ の鉱物化による海洋酸性化の抑制と CO₂ の隔離が期待できるだろう。

Reference:

Wang, J., Watanabe, N., Kamitakahara, M., Nakamura, K., Komai, T., Tsuchiya, N., Enhancement of aragonite mineralization with a chelating agent for CO₂ storage and utilization at low to moderate temperatures. *Scientific reports*, 13956

Keywords: Chelator, Mineral dissolution, Plant metabolite, Silicates

*Corresponding author: sena.kikuchi.q8@dc.tohoku.ac.jp

高圧 CO₂ 条件下における炭酸マグネシウム鉱物の形成

西木悠人(北大・工, 産総研), 徂徠正夫(産総研), 佐藤努(北大・工)

Formation of magnesium carbonate minerals under high pressure CO₂ conditions

Yuto Nishiki* (Eng., Hokkaido Univ. & AIST), Masao Sorai (AIST), Tsutomu Sato (Eng., Hokkaido Univ.)

近年の玄武岩層への CO₂ 圧入試験 (アイスランド CarbFix プロジェクト^[1]や米国 Wallula 玄武岩プロジェクト^[2]) では数年で炭酸塩鉱物の沈殿が顕著に確認されており, CO₂ の鉱物固定への期待が高まっている。苦鉄質岩や超苦鉄質岩へ貯留する際には, Ca のみならず Mg や Fe が岩石中に多く含まれるため, 炭酸カルシウムに加え, 炭酸マグネシウムや炭酸鉄の沈殿予測が必要となる。そこではじめに, 本報告では CO₂ 地中貯留条件における炭酸マグネシウムの生成相に関して議論する。

常温付近において, 炭酸カルシウムは Calcite (CaCO₃) などで容易に沈殿する一方, 炭酸マグネシウムの Magnesite (MgCO₃) は速度論的抑制のために容易に沈殿されないと考えられる場合が多い^[3]。代わりに, 常温付近では含水炭酸マグネシウム鉱物が観察されており, Yamamoto et al.^[4] は MgCl₂(aq) と Na₂CO₃(aq) を用いた合成実験から, 20°C では Nesquehonite (MgCO₃·3H₂O), 60°C では Dypingite (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·5H₂O), 80°C では Hydromagnesite (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O) の形成を確認している。しかしながら, CO₂ 地中貯留では, 圧入流体が炭酸水である場合^[1]に加え, 超臨界 CO₂ である場合^[2]も想定されるため, 超臨界 CO₂ 存在下での炭酸マグネシウムの生成相が Yamamoto et al.^[4]の実験結果に一致するかは不明である。

そこで本研究では, 高圧 CO₂ 条件下での炭酸マグネシウム鉱物の生成に関する実験を実施した。Mg(OH)₂ 試薬 (関東化学) 3 g と超純水 30 mL を入れた反応容器に, CO₂ を 10 MPa (≈ CO₂ 地中貯留の圧力条件) で充填した。温度は 40, 60, 80°C とした。3 日後に吸引ろ過を行い, 反応温度と同

一な温度で 1 日乾燥させて固体試料を得た。

すべての条件において, Mg(OH)₂ が 3 g すべて溶解され, マグネシウム炭酸塩の形成を確認した。その鉱物種は, 粉末 X 線回折 (XRD) 分析より 40°C では Nesquehonite, 60°C では Nesquehonite と Magnesite, 80°C では Hydromagnesite と Magnesite と同定された。これは Yamamoto et al.^[4]の実験とは異なり, マグネシウム炭酸塩の鉱物種を決定する要因として, 温度に加え CO₂ 分圧などの別の因子も関与している可能性が考えられる。また, 熱重量分析 (TGA) からは, XRD と整合的な結果を得ることができた。60°C および 80°C の実験で確認できた Magnesite が脱 CO₂ によって MgO に変化した温度 (それぞれ 525°C, 555°C) は, 一般的な Magnesite の場合 (~650°C) と比べると低温であったため, 本研究で確認された Magnesite は通常よりも弱い結合力を持つことが示唆された。

本研究の成果は CO₂ 地中貯留におけるマグネシウム炭酸塩の鉱物種を予測する上で重要な手掛かりとなると考えられる。なお, Nesquehonite は常温常圧下で時間とともに別の相 (Dypingite 等) へ変化することが報告されている^[5]ため, 今後は本研究においても, 含水炭酸マグネシウム鉱物の相変化挙動についても深く議論していき, それと CO₂ 分圧との関係性を明らかにする必要がある。

[1] Matter et al. (2016) *Science*, 352, 1312–1314.

[2] McGrail et al. (2017) *Energy Procedia*, 114, 5783–5790.

[3] Snæbjörnsdóttir et al. (2020) *Nat. Rev. Earth. Environ.*, 1, 90–102.

[4] Yamamoto et al. (2021) *Sci. Rep.*, 11, 1–8.

[5] Tanaka et al. (2019) *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 114, 105–109.

Keywords: Geological CO₂ storage, Hydromagnesite, Magnesite, Nesquehonite, Supercritical CO₂

*Corresponding author: yuto-nishiki@frontier.hokudai.ac.jp

口頭講演

S2: 岩石-水相互作用 (スペシャルセッション)

座長: 土屋 範芳(東北大学)

2022年9月17日(土) 10:00 ~ 12:30 B351 (総合教育研究棟 B棟3F)

[座長]

土屋範芳 : S2-01~S2-09

12:30 ~ 12:35

[1Lecture-301-09-11add]Session convener greeting