

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H00878

研究課題名(和文) マグネシウムシリケート水和物：その正体と生成の全容解明

研究課題名(英文) Full understanding on formation and characteristics of magnesium silicate hydrate

研究代表者

佐藤 努 (Tsutomu, SATO)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：10313636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、合成実験とその生成物の精緻なキャラクタリゼーション、熱力学的な検討、様々な天然環境での探索と産出の確認、地質学的時間スケールでの経時変化の観察などにより、マグネシウムシリケート水和物(M-S-H)の正体(組成や構造等)が明らかとなり、生成条件に対する理解が深まり、その生成を予測可能な地球化学的反応モデルやデータベースも構築・検証することができた。したがって、これからはM-S-Hの生成が予想される様々な工学シーンで、検証されたモデルやデータベースを使ってM-S-H生成の可否や生成量の予測が可能となり、M-S-Hの生成を加速・抑制するための方策も検討可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マグネシウムシリケート水和物(M-S-H)は、おそらく低結晶性物質であるために、様々な場面で今までは見過ごされていた可能性が高く、その生成環境での振舞いに関する知見がほとんど蓄積されていなかった。このM-S-Hに関して、その正体(組成や構造等)や生成条件が明らかになっただけでなく、ニッケル等有用金属の資源探査、地熱発電のスケール抑制、二酸化炭素の地中貯留、放射性廃棄物の地層処分、石油増進回収等の地球工学的な様々な分野、セメントが関係する土木・建築工学、さらには地球外天体での存在予測等、広範な学術分野でのM-S-H生成や生成量の予測が可能となった。

研究成果の概要(英文)：In this study, the true character (composition, structure, etc.) of magnesium silicate hydrate (M-S-H) was revealed through synthesis experiments and precise characterization of the products, thermodynamic investigations, exploration and production confirmation in various natural environments, and observation of alteration to more stable phase over time on a geological time scale. We were also able to construct and validate a geochemical reaction model and database that can predict the formation of M-S-H. Therefore, it is now possible to use the validated models and databases to predict whether or not M-S-H is produced and the amount of M-S-H produced in various engineering scenarios where M-S-H is expected to be produced.

研究分野：環境鉱物学

キーワード：マグネシウムシリケート水和物 低結晶性物質 地球化学モデリング 有害物質 隔離

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、主にコンクリート科学の分野で研究されてきたカルシウム・ナトリウム・カリウムシリケート水和物の他に、様々な分野でマグネシウムシリケート水和物 (M-S-H) が注目されている。M-S-H もコンクリートと海水の反応などで認められる物質として認識されてきたが (Brew and Glasser, 2004)、それ以外でも以下のような工学的場面 (工学シーン) でその正体と生成が問題となってきている。その一つは、自噴しなくなった油層から強制的に石油を回収するために水を圧入して油層圧を回復し、産油量の増加を図る水攻法を適用する場面である。水攻法を適用中に油層の間隙に M-S-H ゲルが生成して空隙を充填し (Olajire, 2014)、石油の回収に問題を起こしていた。石油地質学の観点からすると、マグネシウムケイ酸塩鉱物の存在は知られていたものの、油層のような比較的低温で生成するとは想像されておらず、業界の度肝を抜いた事件ともいえる。また、二酸化炭素の地中貯留においても、貯留槽の亀裂中で M-S-H の生成が観察されている (Carroll et al., 2011)。一方、汚染土壌の不溶化工法で頻繁に使用されている酸化マグネシウムの場合、土壌に投入後水和して M-S-H が生成し、それによって有害元素が不溶化されている (Nozawa et al., 2018)。少し毛色の違う分野としては、惑星科学の分野でも、火星の表層や星間塵の変成によって M-S-H が生成されることが知られている (Matsuno et al., 2013)。M-S-H が上述のシリケート水和物と大きく異なる点は、天然において (ましてや宇宙においても) 卑近に存在することが予想されていることである。したがって、その影響する学問分野や工学的応用範囲が非常に広いことが容易に予想される。ただし、低結晶性物質であるために、様々な場面で今までは見過ごされていた可能性が高く、その生成環境での振舞いに関する知見がほとんど蓄積されていない。M-S-H が注目されている上述の分野すべてで、その正体 (組成や構造、物理化学的性質等) や生成条件に対する理解が求められ、それらによって様々な分野に革新をもたらすポテンシャルの高い物質である。

2. 研究の目的

実験的手法や計算科学的手法を用い、様々な理学的・工学的場面で卑近に登場することが指摘されてきた M-S-H の正体 (組成や構造、物理化学的性質等) や生成条件の全容解明を行う。また本研究では、実際に天然で産する M-S-H も検討対象とすることで、実験的に合成される M-S-H との物性比較や生成条件の検証を行い、様々な場面で生成する M-S-H のロバストな理解とその影響評価に近づけることを目標とする。

3. 研究の方法

本研究は、2019 年度～2021 年度の 3 年間で実施した。天然に産する M-S-H の組成や構造、物性の理解およびその生成条件の理解のため、以下の項目を実施する。1) 様々な組成の M-S-H の合成、2) 合成 M-S-H のキャラクタリゼーション、3) 分光学的手法および分子動力的計算による構造推定、4) 様々な組成を有する M-S-H 生成の地球化学反応モデリングによる再現、5) 天然に産する M-S-H の探査と現地調査、6) 有害物質の隔離に対する M-S-H 生成の影響評価。これらの研究を、これまで高度な技術で様々な準安定物質を実験室と天然環境で研究し、地球化学反応モデリングでその生成と挙動を再現してきた佐藤と、分子動力学計算や同位体顕微鏡等で様々な物質の正体を明らかにしてきた大竹が、技術補助員 1 名と大学院生 6 名の実験補助を受けて実施した。

4. 研究成果

本研究で得られた成果のうち、学術的に重要で新しい成果と考えられる以下の項目についてまとめる。(1) 様々な組成の M-S-H の合成とキャラクタリゼーション、(2) 様々な組成を有する M-S-H の生成とその地球化学反応モデリング、(3) 天然に産する M-S-H の生成とその特徴。

(1) 様々な組成の M-S-H の合成とキャラクタリゼーション

異なる Mg/Si 比 (0.4, 0.7, 1.0, 1.3, 1.5) や pH (7, 10, 12) において、M-S-H のバッチ式

表1 異なる条件で合成した生成相のまとめ

		pH		
		7	10	12
Mg/Si	1.5	Silica	Mg-silicate	Mg-silicate & Brucite
	1.3			Mg-silicate
	1.0			
	0.7			
	0.4		Mg-silicate & Silica	

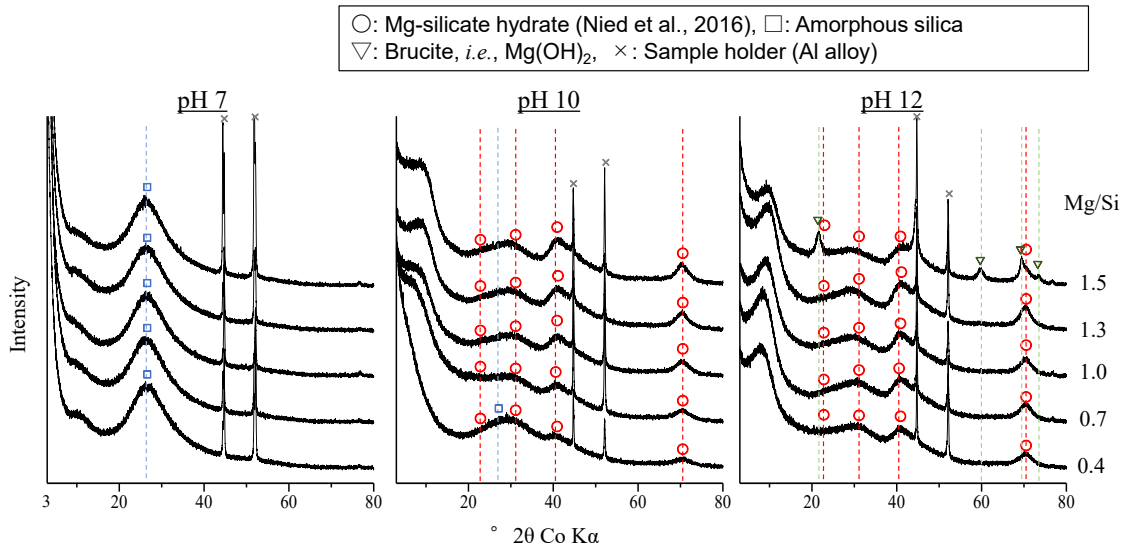


図1 異なる条件で合成したM-S-HのXRDパターン

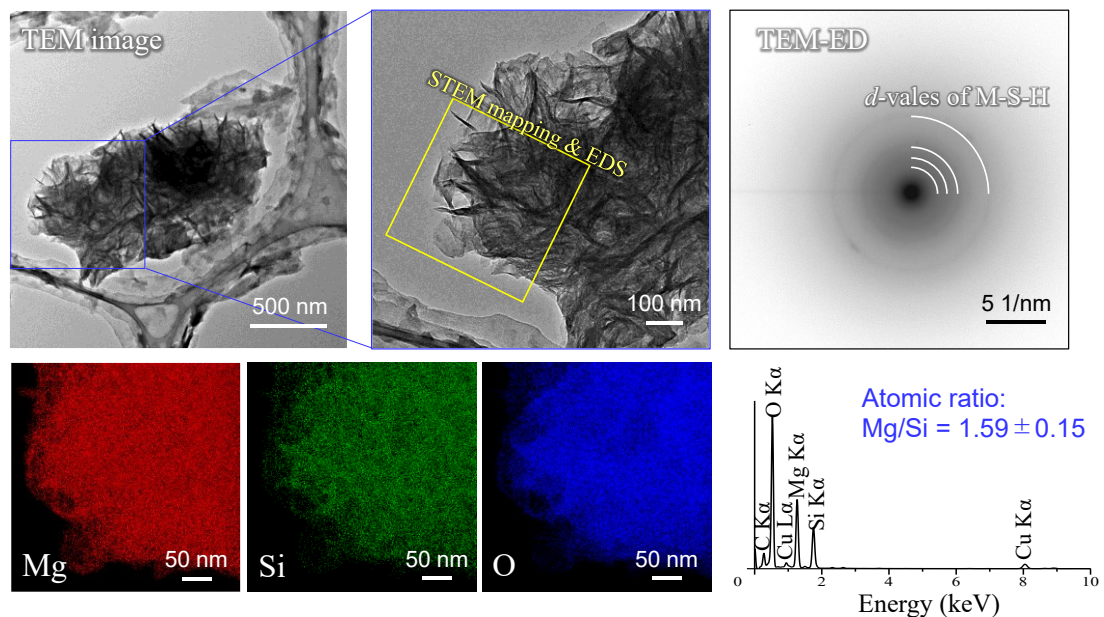


図2 フロースルー式実験で得られたM-S-HのTEMによる分析結果

合成実験を 25°C で実施した。その結果、表 1 に示す条件で M-S-H の生成を確認した。pH7 では M-S-H の生成は確認できず、それよりアルカリ側で生成する。また、合成物の X 線回折線パターン (図 1) を詳細に見てみると、今までに報告されていたピークの外に、低角側に膨張性粘土鉱物のスメクタイトと同じ位置にブロードなピークが認められた。

一方、天然での M-S-H 生成を模擬するため、シリカ含有溶液を Mg 含有鉱物で充填されたカラムに流すフロースルー式合成実験も行った。実験後、出発物質で Mg 源としたペリクレス (MgO) の表面に M-S-H の生成を確認し (図 2)、その組成はバッチ式実験で合成された化学組成の範囲内に入るものであった。また、生成物の NMR スペクトルも既報の M-S-H のものと一致し、粘土鉱物の 2:1 型構造と類似の構造を有しているものの、SiO₄ 四面体の結合が不完全な構造を有しているものと推定された。さらに、溶液のシリカ濃度がペリクレスの溶解速度に影響し、濃度が高いほど、溶解速度が速くなることも明らかとなった。

以上の結果から、M-S-H は溶存シリカや Mg を含有する常温アルカリ環境で容易に生成可能な準安定物質であり、天然アルカリ環境でも卑近に産出が期待される物質であることが明らかとなった。

(2) 様々な組成を有する M-S-H の生成とその地球化学反応モデリング

様々な工学シーンで M-S-H の生成や産出が予想されるので、それぞれにおいて M-S-H の生成を予測できることが望ましい。M-S-H の熱力学データはフランス地質調査所発行の Thermodden や Lothenbach et al. (2019)1 で求められたものが存在するが、異なる実験結果や天然現象で十分検証されたものになっていないことから、既存のデータベースを使って上記のバッチ式合成実験やフロースルー式合成実験の結果を検証した。

図3は、表1に示したバッチ式合成実験の溶液組成を非晶質シリカとM-S-Hの溶解度曲線にプロットした結果を示したものである。合成で生成した相がM-S-Hで、その溶解度によって溶液組成が決定されるとするならば、図中のプロットはM-S-Hと溶存種の境界線付近にプロットされる。図3で明らかなように、M-S-Hの生成が確認されたpH10（茶色）とpH12（赤色）での実験のプロットは、その境界付近にプロットされているので、ここで用いたデータベースによってM-S-Hの沈殿を表現できることが明らかとなった。

一方、M-S-Hの生成が認められたフロースルー式合成実験のプロットも、M-S-Hと溶存種の境界付近にプロットされているので、ここで用いたデータベースによって、開放系におけるM-S-Hの沈殿生成も表現可能であることも明らかとなった。

本研究では、Mgをほとんど含まない地熱発電所の地熱水にMgイオンを添加するM-S-Hの現場合成実験も行った。図4に現場合成実験の溶液組成をM-S-Hの溶解度曲線にプロットした結果を示す。Mgイオンを添加した直後はまだM-S-Hは生成しておらず、そのプロットはM-S-Hの安定領域にプロットされているが、Mgイオン添加後72時間経過した試料ではM-S-Hの生成が確認され、その溶液組成はM-S-Hと溶存種の境界線付近にプロットされていた。地熱発電所の還元井では、Mg-シリカスケール（M-S-Hが前駆体と考えられている）が認められ、地熱発電所の運転上で大きな問題となっている。そのため、既存の熱力学データによって地熱発電所の地熱水を用いて現場合成したM-S-Hの生成を説明できたことは、そのスケールの生成抑制（M-S-Hの安定領域から溶存種の安定領域に熱水溶液組成を移動させる）のための条件等を提案できることに他ならない。

(2) 天然に産するM-S-Hの生成とその特徴

上述の合成実験で、M-S-Hは溶存シリカやMgを含有する常温アルカリ環境で容易に生成可能な準安定物質であり、天然アルカリ環境でも卑近に産出が期待される物質であることが明らかとなった。また、既存の熱力学データベースを用いた地球化学反応モデリングで異なる実験条件でのM-S-Hの生成が再現できることが明らかとなった。したがって、地下水組成や間隙水組成のデータが得られれば、地球化学反応モデリングでM-S-Hが産出される場の予測も可能ということになる。本研究では、フィリピンパラワン島Nara地区でオフィオライトの低温蛇紋岩化起源のアルカリ地下水が流れる扇状地に認められた沈殿物と、北海道占冠村赤岩青巖峽にある蛇紋岩の地滑り面からアルカリ水が湧出している斜面で認められた沈殿

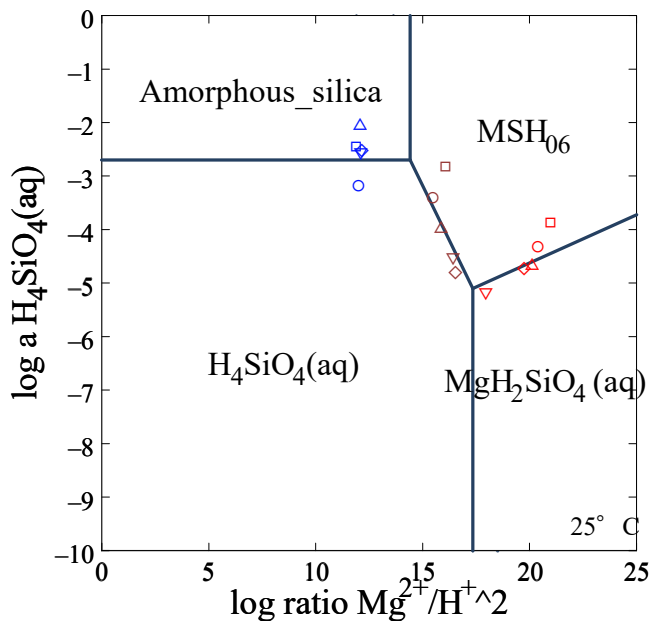


図3 表1に示したバッチ式合成実験の溶液組成を非晶質シリカとM-S-Hの溶解度曲線にプロットした結果

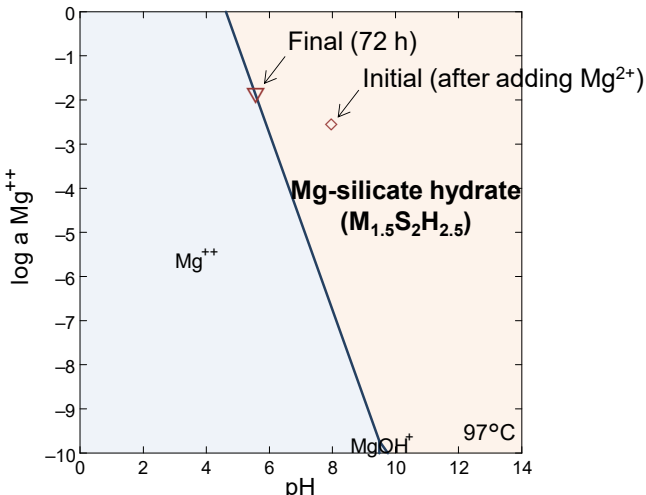


図4 地熱発電所の地熱水を使った現場合成実験の溶液組成をM-S-Hの溶解度曲線にプロットした結果

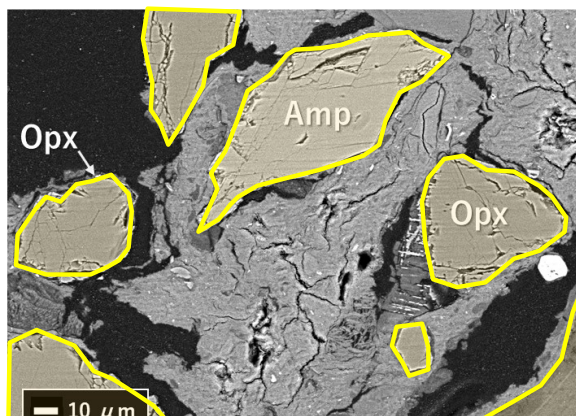


図5 扇状地堆積物の空隙を充填する鉄を含むM-S-Hの電子顕微鏡写真（黄色の粒子が堆積した砂粒。Opx：斜方輝石、Amp：角閃石）

物を詳細に調べた。

フィリピンパラワン島 Nara 地区では、アルカリ地下水が流れる扇状地でトレンチ調査を行い、異なる深度から堆積物試料を採取して詳細に調べた。扇状地堆積物の深度が深いほど古い試料で、浅くなるにつれて新しい試料となる。今回、堆積物中に含まれるフミン酸の C-14 年代を測定したところ、その堆積物は約 9,000 年前から 4,000 年から前に堆積したものであった。堆積当初から後背地からアルカリ地下水が流れていたと考えることができるので、堆積物を固化している充填物は、生成してから約 4,000 年から 9,000 年経過しているものとみなすことができる。試料の中では最も新しい浅い試料中では、鉄も含有する M-S-H が認められ、古くなるにつれて鉄・マグネシウムスメクタイトに漸移していることが明らかとなった。このことは、自然のプロセスにおいても条件が整っていれば M-S-H (鉄も含まれているが) が生成し、4,000 年くらい経過していても準安定相のまま存在していること、それは時間の経過とともに安定相 (この場合は鉄・マグネシウムスメクタイト) に変化することを示している。最も浅い (若い) 試料でも、M-S-H は堆積物の空隙を充填して固化しているので (図 5)、準安定相である M-S-H がこの扇状地の水理場をコントロールしていたことは間違いない。

北海道古冠村赤岩青巖峽にある蛇紋岩の地滑り面からアルカリ水が湧出している斜面でも、白色の M-S-H の産出が確認された (図 6, 7)。これら天然の M-S-H の生成も既存の熱力学データ 1 で説明可能であり、合成実験や地球化学モデリングで示されたように、天然アルカリ環境でも卑近に産出が期待される物質であることが明確となった。やはり、天然の M-S-H も低結晶性であるために、XRD パターンでは明瞭なピークを示さないことから、おそらく明瞭なピークを示す結晶質物質と混じって産出する工学シーンでは見逃されてきたものと推察する。

以上のように、本研究では、合成実験とその生成物の精緻なキャラクターゼーション、熱力学的な検討、様々な天然環境での探索と産出の確認、地質学的時間スケールでの経時変化の観察などにより、M-S-H の正体 (組成や構造等) が明らかとなり、生成条件に対する理解が深まり、その生成を予測可能な地球化学的反応モデルやデータベースも構築・検証することができた。したがって、これからは M-S-H の生成が予想される様々な工学シーンで、検証されたモデルやデータベースを使って M-S-H 生成の可否や生成量の予測が可能となり、M-S-H の生成を加速・抑制するための方策も検討可能となった。

<引用文献>

1. Lothenbach et al., Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, Cement and Concrete Research, 115, 2019, 472-506.



図6 蛇紋岩の地滑り面から湧出しているアルカリ水から沈殿したM-S-Hの産状。白色の部分が沈殿したM-S-H。

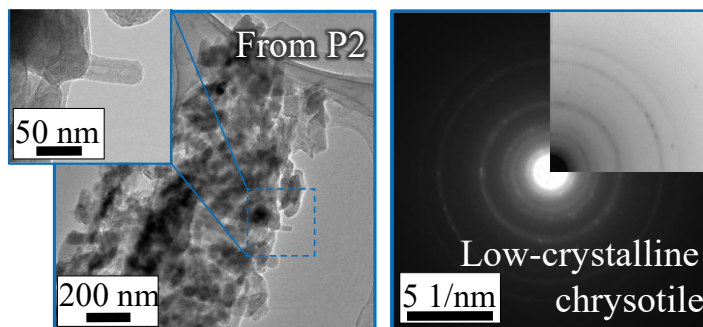


図7 蛇紋岩の地滑り面から採取したM-S-HのTEM像と電子線回折像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Nishiki, Y., Sato, T., Katoh, T., Otake, T., and Kikuchi, R.	4. 巻 24
2. 論文標題 Precipitation of magnesium silicate hydrate in natural alkaline surface environments	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Clay Science	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11362/jcssjclayscience.24.1_1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Shimbashi Misato, Yokoyama Shingo, Watanabe Yasutaka, Sato Tsutomu, Otake Tsubasa, Kikuchi Ryosuke, Yamakawa Minoru, Fujii Naoki	4. 巻 10
2. 論文標題 Formation of Natural Silicate Hydrates by the Interaction of Alkaline Seepage and Sediments Derived from Serpentinized Ultramafic Rocks at Narra, Palawan, the Philippines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 719 ~ 719
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/min10080719	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Ito Akane, Otake Tsubasa, Maulana Adi, Sanematsu Kenzo, Sufriadin, Sato Tsutomu	4. 巻 71
2. 論文標題 Geochemical constraints on the mobilization of Ni and critical metals in laterite deposits, Sulawesi, Indonesia: A mass balance approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Resource Geology	6. 最初と最後の頁 255 ~ 282
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/rge.12266	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Murofushi Ayaka, Otake Tsubasa, Sanematsu Kenzo, Zay Ya Kyaw, Ito Akane, Kikuchi Ryosuke, Sato Tsutomu	4. 巻 178
2. 論文標題 Mineralogical evolution of a weathering profile in the Tagaung Taung Ni laterite deposit: significance of smectite in the formation of high-grade Ni ore in Myanmar	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Mineralium Deposita	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00126-021-01089-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 MISATO SHIMBASHI, SHINGO YOKOYAMA, YASUTAKA WATANABE, JORDI CAMA, TSUTOMU SATO
2. 発表標題 M-S-H precipitation via simultaneous dissolution of chalcedony
3. 学会等名 Goldshmidt 2019, Barcelona International Convention Centre, Barcelona, Spain, (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Misato Shimbashi, Shingo Yokoyama, Yasutaka Watanabe, Fujii Naoki, Minoru Yamakawa, Tsutomu Sato
2. 発表標題 Mineralogical evolution of Fe-Mg-Si phases under low-temperature, alkaline conditions at Narra in Palawan, Philippines
3. 学会等名 Natural Analogue Working Group 16th Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西木 悠人, 新橋 美里, 佐藤 努, 大竹翼
2. 発表標題 マグネシウムシリケートハイドレートの生成に関する機構論的・速度論的研究
3. 学会等名 第63回粘土科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西木 悠人, 新橋 美里, 佐藤 努, 大竹翼
2. 発表標題 天然アルカリ環境において生成した低結晶質マグネシウムケイ酸塩の観察とフロースルー実験
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Nishiki, T. Sato, T. Otake
2 . 発表標題 Formation of low crystalline magnesium silicate at Kamuikotan metamorphic belts, Hokkaido, Japan
3 . 学会等名 EUROCLAY2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Nishiki, T. Sato, T. Katoh, T. Otake, R. Kikuchi
2 . 発表標題 Precipitation of magnesium silicate hydrate at ambient temperature under natural alkaline conditions
3 . 学会等名 Natural Analogue Working Group 16th Workshop (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Nishiki, T. Sato, T. Katoh, T. Otake, R. Kikuchi
2 . 発表標題 Mineralogical and geochemical characteristics of magnesium silicate hydrates in nature: Implications for engineering geology applications
3 . 学会等名 The 4th Asian Clay Conference (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 R. Kikuchi, T. Sato, M. Shimbashi, Y. Nishiki, N. Fujii, Y. Kimura
2 . 発表標題 Paragenesis of C-S-H and Fe-, Mg-rich smectite formed by the interaction of alkaline groundwater and ultramafic sediments
3 . 学会等名 The 4th Asian Clay Conference (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1. 発表者名 佐久間 祐樹, 西木 悠人, 菊池 亮佑, 大竹 翼, 佐藤 努
2. 発表標題 roperties of precipitates in alkaline Fe ²⁺ -SiO ₂ -H ₂ O systems
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大竹 翼
2. 発表標題 インドネシアおよびミャンマーにおける超苦鉄質岩の化学風化とニッケル濃集に与える地球化学的要因
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Otake
2. 発表標題 Formation processes of Ni laterite deposits: implications for exploration, processing, and environments
3. 学会等名 Managing Mine and Metallurgical Wastes for a Sustainable Metal Industry: Valorization and Remediation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Nishiki, T. Sato, J. Cama, M. Shimbashi, T. Otake and R. Kikuchi
2. 発表標題 Mg-silicate hydrate formation via simultaneous MgO dissolution at pH 10 and 50 °C in an open system
3. 学会等名 Goldschmidt 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西木悠人, 佐久間祐樹, 大竹翼, 菊池亮佑, 佐藤努
2. 発表標題 常温常圧下における Fe(II)粘土鉱物の合成とキャラクタリゼーション
3. 学会等名 第64回粘土科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金田隆吾, 西木悠人, 菊池亮佑, 大竹翼, 佐藤努
2. 発表標題 異なる温度におけるマグネシウムシリケート水和物の溶解度
3. 学会等名 第64回粘土科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊池亮佑, 藤井直樹, 木村志照, 佐藤努
2. 発表標題 フィリピンパラワン島ナラ地区における高アルカリ地下水と共存する火山ガラスの特徴
3. 学会等名 第64回粘土科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西木悠人, 佐久間祐樹, 大竹翼, 菊池亮佑, 佐藤努
2. 発表標題 Fe(II)-Si-H ₂ O系およびMg-Si-H ₂ O系における常温常圧下での鉱物の沈殿形成
3. 学会等名 日本地球化学会第68回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大竹 翼
2. 発表標題 Niラテライト鉱床の高品位鉱石形成に関わる地球化学的要因
3. 学会等名 資源地質学会第70回年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 R. I. Chaerun, M. Ishimura, K. Toda, T. Otake. R. Kikuchi, J. Provis, Y. Elakneswaran, T. Sato
2. 発表標題 Immobilization of iodide and iodate in layered double hydroxide, magnesium oxide and silver embedded into metakaolin-based alkali activated Materials
3. 学会等名 JpGU 2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大竹 翼 (Otake Tsubasa) (80544105)	北海道大学・工学研究院・准教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スペイン	IDAEA, CSIC			
英国	シェフィールド大学			
フィリピン	フィリピン大学			

共同研究相手国	相手方研究機関			
ミャンマー	ミャンマー地質調査所			
インドネシア	ハサヌディン大学			