

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654184

研究課題名(和文) 準安定炭酸塩鉱物の水溶液中における相転移挙動のその場分光観察

研究課題名(英文) In-situ spectroscopic observation of the transformation of metastable carbonate minerals in aqueous solutions

研究代表者

福士 圭介 (Fukushi, Keisuke)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・准教授

研究者番号：90444207

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファス炭酸カルシウムやモノヒドロカルサイトのような含水カルシウム炭酸塩は生体鉱物や環境指標物質として重要である。一方これらの鉱物は準安定相であり、極めて速やかに無水炭酸塩鉱物に変質する短命な種であることが知られている。本研究ではこれら含水カルシウム炭酸塩鉱物の生成条件と安定性を詳細な室内合成実験と、その場赤外分光観察により検討した。その結果、含水カルシウム炭酸塩鉱物の生成条件と安定性には溶液中のマグネシウムが重要な役割を果たすことを定量的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Hydrous calcium carbonates such as amorphous calcium carbonate and monohydrocalcite are important for the biominerals and environmental proxies. On the other hand, these minerals are metastable phase and quickly transform to the stable anhydrous calcium carbonates. In present study, the formation conditions and stabilities of these metastable minerals were examined by means of the systematic synthesis experiments and in-situ infrared spectroscopic observations. This study clarify quantitatively the effect of dissolved magnesium on the formation and stability of these minerals.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：含水カルシウム炭酸塩 モノヒドロカルサイト 非晶質炭酸カルシウム その場赤外分光観察 マグネシウム

1. 研究開始当初の背景

炭酸カルシウム鉱物は天然に最も多く存在する鉱物種の一つであり、炭酸塩鉱物の生成と地層への保存は地球表層における二酸化炭素の挙動に影響を与える重要な地球科学プロセスである。炭酸塩鉱物生成過程の理解を目的として、これまでにカルサイトやアラゴナイトの室内合成実験や溶解実験が数多く行われてきた。低温(室温)条件において不純物イオンを多く含む溶液からの炭酸塩鉱物の生成実験を行うと、非晶質カルシウム炭酸塩($\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: ACC)やモノハイドロカルサイト($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: MHC)のような含水準安定相が溶液から最初に析出し、時間とともにカルサイトやアラゴナイトへと変質する。これまでこれらの準安定相の役割は無視されがちであったが、天然水や生体内からの炭酸カルシウムの生成には、準安定相炭酸塩鉱物の生成と安定相への相変化が支配的な役割を果たしているといえるかもしれない。

申請者はこれまで MHC の生成や安定性に関する研究を行ってきた(平成 19 年度科研費若手スタートアップ課題)。その結果 MHC は条件によっては極めて短命であり、生成や変質過程を正確に追跡するためには反応のその場観察を行う必要性を痛感してきた。一方、申請者は平成 20~22 年度の科研費若手 B において、鉱物表面に吸着した陰イオン種の結合状態を観察するために全減衰反射赤外分光法(ATR-FTIR)を用いたその場測定手法を確立した。本手法は鉱物の生成・変質をその場赤外分光観察にお応用できる可能性が高い。そこで本申請課題ではその場赤外分光システムを準安定相炭酸塩鉱物の生成・変質過程に適用することを着想した。

2. 研究の目的

MHC は地球表層環境では非常にめずらしい準安定炭酸塩鉱物である。MHC は主に塩湖での産出が認められている。MHC の溶解度は、無水カルシウム炭酸塩鉱物の安定相であるカルサイトやアラゴナイトよりも 1桁高いのみであり、しばしば塩湖で観察されるジプサムに比べると 3 桁も低い。なぜ低い溶解度を有する MHC が、高い塩濃度の環境で生成するのは明らかになっていない。

また、MHC の結晶構造に Mg は入らないにもかかわらず、室内実験および天然での産状から、MHC の生成には溶液中に Mg の存在が必要であることが示されている。MHC 生成における Mg の重要性の影響に取り組む研究は今までに行われてきた。しかし、天然の系での MHC の生成条件を解明するためには、 Ca^{2+} - Mg^{2+} - CO_3^{2-} の相互の寄与を理解することが重要である。

本研究では、MHC の生成条件を明らかにすることおよび MHC 生成における Mg の役割を明らかにするために、 CaCl_2 - MgCl_2 - Na_2CO_3 溶液からの系統的な炭酸塩鉱物生成

実験を行った。

カルシウム炭酸塩鉱物は地球上で最もありふれた鉱物の一つであり、生体鉱物として、貝・珊瑚・鳥類の卵の殻や、ウニの針部分に使用されている。この生体鉱物の生産は地球上の炭素循環に多大な影響を果たしている。さらにカルシウム炭酸塩は、調剤、歯のケア製品、洗浄剤などの工業製品として用いられている。このように、様々な分野に関わるカルシウム炭酸塩が、どのような条件下で生成するか知ることができれば、地球上の炭素循環の理解や、炭酸カルシウムを用いた工業製品の製造に役立つ。通常、地球表層環境ではカルシウム炭酸塩は水溶液中で ACC を生成してから、他のカルシウム炭酸塩に変質することが知られている。したがって、カルシウム炭酸塩生成の理解には、ACC の生成および変質挙動の理解が必要だと考えられる。

ACC はカルシウム炭酸塩の準安定相で、化学式は $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表される。 Ca^{2+} と CO_3^{2-} が過飽和した水溶液中で生成する。また、非常に不安定な物質で、水溶液中で生成後数日間、条件によっては数分間で変質することが報告されている。ACC から変質するカルシウム炭酸塩の種類や変質速度は溶液の温度・pH・共存する不純物等の様々な要因によって変化する。本研究では、この要因の一つである天然や生体内に多量に存在する Mg の ACC 変質挙動における影響を明らかにするよう実験を行った。

ACC は速やかに変質する可能性があるため変質時間が短くても変質の様子が解析できる時間解像度の高い測定法が必要だと考えられる。これを満たすには、水溶液中で ACC の変質をその場で観察する手法が望ましい。この条件に適した手法として ATR-FTIR 法が挙げられる。この手法は溶液中に鉱物が存在する状態で鉱物を構成する分子の結合状態をその場で観察することができる。本研究では、減衰全反射赤外分光法によるその場観察実験を行い、ACC 生成・変質挙動における Mg^{2+} の影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

Ca 濃度が 0.025~0.10M、Mg 濃度が 0~0.05M、 CO_3 濃度が 0.03~0.10M になるように、 CaCl_2 と $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合溶液 50mL に 2.5M の Na_2CO_3 溶液を添加し封入した。全部で 42 通りの初期溶液組成から実験を行った。全ての濃度条件において、溶液を混合すると直ちに白い沈殿物の生成が確認された。反応容器をインキュベーター内で 25℃ に保ち、ミックスローターを用いて 24 時間攪拌した。また、いくつかの条件では 12、48 および 60 時間攪拌した。攪拌後、懸濁液の pH を測定し減圧ろ過により固液分離を行った。固相はスライドガラスに均質になるように塗布し風乾させた後、粉末 X 線回折 (XRD: UltimaIV, CuK α , 40mA, 30kV, Rigaku Corp.) により生成物を同定した。また走査型電子顕微鏡 (SEM: JSM-5200LV, JEOL・S-3000N, Hitachi High-Technologies Corp.) およびエネルギー

分散型 X 線分光器 (EDX: EMAX500, Horiba Ltd.) を用い、生成物の形態観察、元素分布分析を行った。ろ液に対してはアルカリニテーター滴定により炭酸濃度を測定し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC, 8020 series, Tosho Co., Inc.) により Ca、Mg および Na 濃度を測定した。また、反応溶液の pH、Ca、Mg、Na、Cl および CO_3 濃度を入力値として地球化学コード The Geochemist's Workbench (Bethke, 1998) を用いて、各種活量を計算した。固体中に分配される Ca、Mg および CO_3 は、初期濃度から反応溶液中の濃度を引くことで見積もった。

反応溶液(50mL)は塩化カルシウム(CaCl_2)と塩化マグネシウム六水和物($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の混合溶液に炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)を加えて作成した。この混合溶液は Mg/Mg+Ca で表せられる Mg 割合を 0、10、20、40、60% に設定した。 CaCl_2 と $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のモル濃度は足して 0.05M になるように設定した。実験は、Ca-Mg 混合溶液に 0.05M になるように Na_2CO_3 を添加し行った。 Na_2CO_3 を添加した瞬間に溶液は白濁し、炭酸カルシウムが生成する。 Na_2CO_3 を添加した瞬間を実験開始時間とした。

本実験では反応溶液の pH 測定のために赤外分光器本体外部に炭酸カルシウム混合溶液入りのボトルを設置した。ボトル中の反応溶液は送液ポンプを用いてシリコンチューブ経由で ATR 結晶に流し、再びボトルに戻るよう循環経路を設けた。反応溶液はスターラーで常時攪拌させ、pH・温度複合電極により pH と温度をモニターした。また、スペクトルに影響を与える水蒸気の除去のために高純度窒素ガスを装置内に流した。

測定継続時間を最長で 1440min とした。IR スペクトル測定時間間隔は 15sec もしくは 3min 毎とし、スペクトル積算回数はそれぞれ 20 回、200 回で行った。混合溶液の温度は 25 ± 2 の範囲に制御した。

本研究では、IR その場観察との比較のため、XRD 解析によるパッチ実験を行った。操作手順は、その場観察と同様の溶液量、Mg 割合、試薬のモル濃度で作成した炭酸カルシウム混合溶液を 2 つ用意し、25 で攪拌させた。1 つは反応時間から 30、60、120、180min 後、もう 1 つは 360、720、1440min 後にそれぞれ反応溶液を 5mL ずつ採取し、炭酸カルシウムの変質を止めるために液体窒素で瞬間冷凍を行った。冷凍された反応溶液は凍結乾燥により水分を除去し、得た試料粉末を無反射試料測定板にマウントし XRD により測定した。

4. 研究成果

XRD 分析の結果、生成物は MHC、アラゴナイトとカルサイトが混合したもの、カルサイトとファセライトが混合したもの、非晶質の 4 種類に分類できた。MHC のピークが確認できたものの中で、固体中の Mg/Ca 比が 0.4 より高いときはピーク強度が低く、半値幅が大きい。これらは低結晶性の MHC とすることにした。

縦軸に初期 Mg 濃度、横軸に初期 $[\text{CO}_3]/[\text{Ca}]$ をとったものを Fig.1 に示す。Mg が 0.01M 以上添加された条件において、MHC は初期溶液組成が初期 $[\text{CO}_3]/[\text{Ca}] > 1$ のときに生成することが確認できた。また、Mg 濃度および初期 $[\text{CO}_3]/[\text{Ca}]$ がともに高い条件で低結晶性を示し、さらに高いと非晶質であった。Munemoto and Fukushi (2008) や Kimura and Koga (2011) で行われた MHC 合成条件も、本実験の初期条件とよく一致する (Fig.1)。Kimura and Koga (2011) ではハイドロマグネサイト ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) が MHC と共存してできているが、この違いは熟成時間の違いに起因していると考えられる。

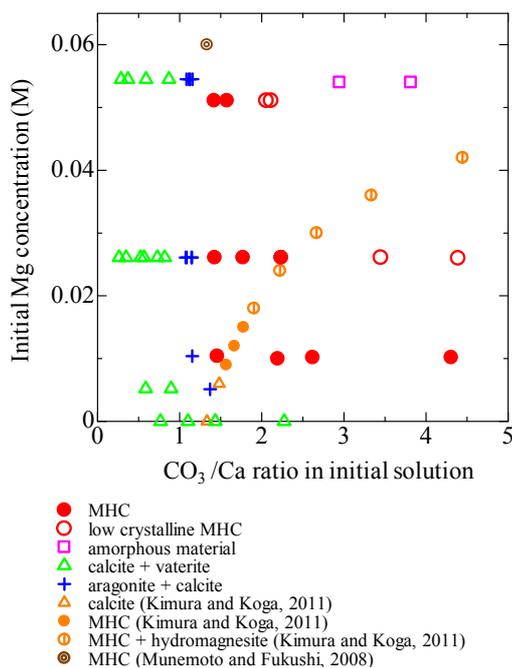


Fig. 1 初期溶液組成の鉱物組成の関係

Fig.2 は反応溶液の Mg^{2+} と CO_3^{2-} 活量の関係を示している。無水のカルシウム炭酸塩鉱物の Mg^{2+} と CO_3^{2-} 活量の関係に系統的な傾向はない。一方、MHC および非晶質物質が生成した溶液には良い相関がある。回帰分析は傾きが -1 にとても近いことを示している。この直線は、1 モルの Mg^{2+} と 1 モルの CO_3^{2-} を含む鉱物と平衡に近いことを意味する。図中の直線はネスケホナイト ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の溶解度を示している。MHC が生成した後の溶液中の Mg^{2+} と CO_3^{2-} の活量はネスケホナイトに関して平衡またはやや過飽和である。ネスケホナイトは準安定相であり、ネスケホナイトがハイドロマグネサイトに変質する例もいくつか報告されている (Hopkinson et al., 2012; Konigsberger et al., 1999)。本研究でも熟成時間が 60 時間においてハイドロマグネサイトの生成を確認しており、それはネスケホナイトからの変質によってできたものであることが予想される。XRD パターンからは結晶性の Mg 相を確認できなかったが、微量の含水 Mg 炭酸塩鉱物が生成していると考

えられる。

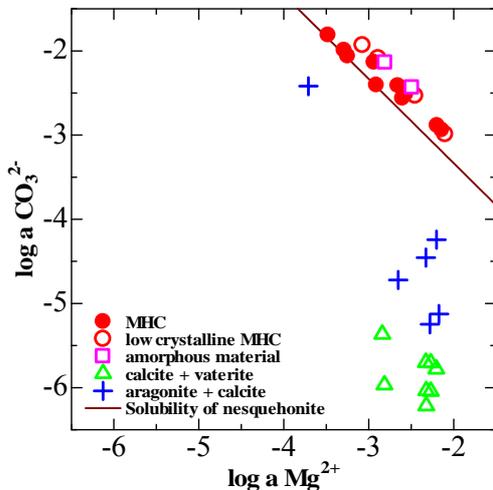


Fig. 2 活量対数図

生成物の経時変化を調べた検討から MHC は非晶質からの変質で生成していることが推測される。Fig.2 によると、非晶質も含水 Mg 炭酸塩鉱物の共生を必要としている。非晶質の多孔質構造中の Mg の存在は、脱水を妨害する効果がある(Rodriguez-Blanco et al., 2012)。Mg が存在する中での非晶質の Ca 成分は、脱水が阻害されているため含水カルシウム炭酸塩に変質すると考えられる。SEM-EDX 分析結果より、Mg は MHC 固体に均質に分布していることが観察された。非晶質物質が変質した後に生成した MHC は Mg 炭酸塩によって覆われ、それがさらなる無水炭酸塩への変質を妨げる役割をしているに違いない。

含水 Mg 炭酸塩の溶解度は極めて高いため、塩水環境でのみしか生成しない。MHC の生成には Mg 炭酸塩の共生が必要であるため、MHC は高い塩濃度条件で主に観察されると考えられる。天然での産出の希少さは含水 Mg 炭酸塩の共生が必要なことおよび MHC の準安定性によって説明される。

Mg 割合 10%の結果では、XRD 分析よりすべての採取時間でカルサイトのみ生成していることが確認された。一方、バッチ実験に対応する反応時間の IR 結果(Fig.3)を見ると、実験時間によるスペクトルの変化が見られないため、IR 結果の 1369 cm^{-1} 、871 cm^{-1} のピークはカルサイトによるものだと考えられる。Mg 割合 0%の XRD 結果は 180min までの実験時間でカルサイトに加え、ファーターライトが生成している。これを IR と比較すると、1480~1450 cm^{-1} 付近のショルダーが存在する時間が 180min までと、XRD 結果と対応しているため、IR の 1480~1450 cm^{-1} のショルダーはファーターライトによるものだと考えられる。

Mg 割合が 20%以上の結果では、XRD 結果から、Mg 割合が高くなるに連れて ACC の存在する時間が長くなり、また、MHC の生成

開始時間が遅くなっている(Fig 4)。一方、IR の結果では、1500~1400 cm^{-1} に存在するピークが 2 つになり、870 cm^{-1} 付近のピークが現れ始める時間が、Mg 割合の増加に伴い遅くなっている。ここで、IR のピーク変化が完了する時間と、XRD の MHC が生成する時間を比較すると、Mg 割合 20%では、ピークが伸び切る時間が 60min と見積もられる。XRD 結果の MHC 生成時間の 30min と誤差があるが、Mg 割合 40、60%では、XRD の MHC のピークが確認される時間がそれぞれ 360min、1440min と、IR 結果での低波数側のピークが伸び切る時間と対応している。よって、IR 結果における 1500~1400 cm^{-1} に 2 つ、870 cm^{-1} 付近に 1 つのピークが存在するスペクトルが MHC、1500~1400 cm^{-1} に 1 つのピーク、870 cm^{-1} 付近にピークが存在しないスペクトルが ACC だと考えられる。また以上のことから、その場観察で得られた IR スペクトルが、XRD 解析結果と対応していると言える。よって、高時間解像度の IR を用いて、カルシウム炭酸塩の鉱物同定をすることができると考えられる。

1.Mg/Mg+Ca=0(%)

(a)3~1440min

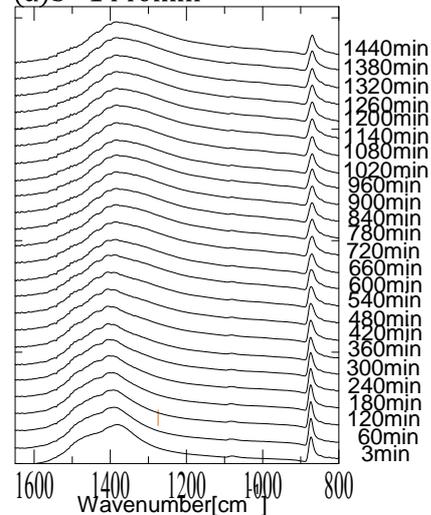


Fig. 3 Mg/(Mg+Ca = 0%)における IR スペクトルの時間変化

Rodriguez-Blanco et al. (2012)では ACC の安定化とカルサイトへの結晶化における Mg の効果は Mg イオンの高い脱水エネルギーが原因である、としている。ACC の浸透しやすい構造での Mg の存在は ACC の脱水を遅らせる。したがって、溶解速度が遅くなり、潜在的に全体の溶解度が減少する。溶解度の減少は溶液の過飽和度を低下させるため、カルサイトの鉱物表面を制御する生成メカニズムに有利に働き、ファーターライト結晶化の経路を支配する核生成を制限する。このことから、今回の実験で Mg 割合 0%ではカルサイトとファーターライトが生成しているが、Mg を添加した 10%の条件では、ファーターライト結晶化が阻害され、カルサイトのみが生成する。

Nishiyama et al.(2013)によると、ネスケ

ホナイト($MgCO_3 \cdot 3H_2O$)と MHC 両方に過飽和の溶液中でのみ MHC が生成している。このことから、ネスケホナイトと MHC 両方に過飽和の溶液中でのみ MHC が生成する条件が今回の実験にも当てはまるか GWB ソフトを用いてシミュレーションした結果、Mg 割合が 16%以上の場合にネスケホナイトと MHC の両方に過飽和だと分かった。したがって、MHC の生成条件はネスケホナイトの共生と一致する。

4. Mg/Mg+Ca=40(%) 3~360min

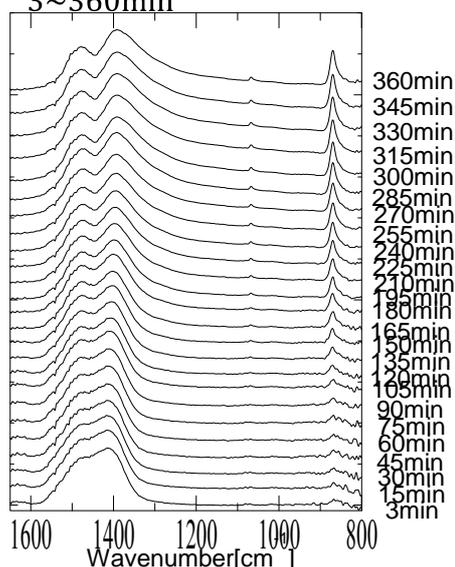


Fig. 4 Mg/(Mg+Ca = 40%における IR スペクトルの時間変化

Mg 割合 0、10%の実験時間 30~180sec の結果では、それぞれ 60、75sec 以降で 873cm^{-1} にピークが存在している。この時間より短い実験時間では、 873cm^{-1} 付近にピークが存在しているが、60、75sec のスペクトルとピーク位置がおおよそ 5cm^{-1} ほどズレているため、カルシウム炭酸塩鉱物に関係が無いものだと考えられる。よって、Mg 割合 0、10%の 45、60sec 以前の結果は、 873cm^{-1} にピークが存在せず、ACC が生成していると考えられる。ACC の維持時間は Mg 割合 20、40、60% でそれぞれ 39min、120min、960min だとわかった。これは、ACC から無水炭酸塩が生成される場合は維持時間が短く、MHC が生成される場合長いことが考えられる。

Mg 割合 20~60%と、Mg 割合 0~10%で ACC 維持時間に大きな差が生じている。これは、含水 Mg 炭酸塩(ネスケホナイト)が存在する中では、ACC の Ca 成分は脱水を阻害され、含水カルシウム炭酸塩に変質してしまうためである。また、脱水を阻害されるために、ACC の溶解速度は Mg の効果に加えてさらに遅くなる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

- Fukushi, K., Aoyama, K., Yang, C., Kitadai, N. and Nakashima, S. (2013) Surface complexation modeling for sulfate adsorption on ferrihydrite consistent with in-situ infrared spectroscopic observations. *Applied Geochemistry*, 36, 92-103 査読あり DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.06.013
- Nishiyama, R., Munemoto, T. and Fukushi, K. (2013) Formation condition of monohydrocalcite from $CaCl_2$ - $MgCl_2$ - Na_2CO_3 solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100, 217-231 査読あり DOI: 10.1016/j.gca.2012.09.002
- Yagi, S. and Fukushi, K. (2012) Removal of phosphate from solution by adsorption and precipitation of calcium phosphate onto monohydrocalcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384, 128-136 査読あり DOI: 10.1016/j.jcis.2012.06.063
- 西山理沙・宗本隆志・福土圭介 (2012) アルカリ環境で生成する Ca- CO_3 -Mg 系準安定相とその地球化学的意義, 月刊地球, 34, 168-172 査読なし
- Yagi, S. and Fukushi, K. (2011) Phosphate sorption on monohydrocalcite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 106, 109-113 査読あり DOI: 10.2465/jmps.101021a
- Fukushi, K., Munemoto, T., Sakai, M. and Yagi, S. (2011) Monohydrocalcite: A promising remediation material for hazardous anions. *Science and Technology of Advanced Materials*, 12, 064702 査読あり DOI: 10.1088/1468-6996/12/6/064702

[学会発表](計13件)

- Sato T. and Fukushi K. "Let's use metastable geomaterials in environmental protection: An intelligent geotechnology learnt from natural processes" (招待講演) The 23rd V.M. Goldschmidt Conference (Florence, Italy 2013年8月26-30日)
- Yang C., Kitadai N. and Fukushi K. "In-situ infrared spectroscopic observations of surface complexation modeling for sulfate adsorption on ferrihydrite" 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (Kobe Japan 2013年8月25-30日)

福土圭介・青山和樹・楊晨・北台紀夫・中嶋悟 "フェリハイドライトへの硫酸イオンの吸着：表面錯体モデリングとその場合赤外分光観察"地球惑星科学連合2013年大会(千葉幕張メッセ・2013年5月19-24日)

西山理沙・宗本隆志・福土圭介 "Ca²⁺ - Mg²⁺ - CO₃²⁻ - H₂O系からのモノハイドロカルサイトの生成条件"日本鉱物科学会2012年年会(京都大学・2012年9月19-21日)

白井涼大・北台紀夫・福土圭介 "水溶液中におけるモノハイドロカルサイト変質挙動のその場合赤外分光観察"日本鉱物科学会2012年年会(京都大学・2012年9月19-21日)

楊晨・北台紀夫・福土圭介 "フェリハイドライトに吸着した硫酸表面錯体のその場合赤外分光観察"日本鉱物科学会2012年年会(京都大学・2012年9月19-21日)

Risa Nishiyama, Takashi Munemoto and Keisuke Fukushi "Formation condition of monohydrocalcite from Ca²⁺ - Mg²⁺ - CO₃²⁻ solutions" The 2nd Asian Clay Conference (Ewha Womans Univ., Seoul, 2012年9月6-8日)

Nishiyama R. Munemoto T. and Fukushi K. "Formation condition of monohydrocalcite from Ca-Mg-CO₃ solutions" The 22nd V.M. Goldschmidt Conference (Montreal, Canada・2012年6月24-29日)

白井涼大・北台紀夫・福土圭介 "In-situ spectroscopic observation of transformation of monohydrocalcite in aqueous solutions"地球惑星科学連合2012年大会(千葉幕張メッセ・2012年5月20-25日)

楊晨・北台紀夫・福土圭介 "フェリハイドライトに吸着した硫酸表面錯体のその場合赤外分光観察"地球惑星科学連合2012年大会(千葉幕張メッセ・2012年5月20-25日)

八木新大朗・福土圭介 "モノハイドロカルサイトによるリン酸の収着"2011年度日本地球化学会第58回年会に参加(北海道大学・2011年9月14-16日)

西山理沙・宗本隆志・福土圭介 "モノハイドロカルサイトの生成条件"日本鉱物科学会2011年年会合同学術大会(茨城大学・2011年9月9-11日)

西山理沙・宗本隆志・福土圭介 "モノハイドロカルサイトの生成条件"地球惑星科学連合2011年大会(千葉幕張メッセ・2011年5月22-24日)

出願状況(計0件)

取得状況(計1件)

名称: Arsenic sorbent for remediating arsenic-contaminated material

発明者: 福土圭介・酒井実・宗本隆志

権利者: 国立大学法人金沢大学

種類: 米国特許

番号: US8.227.378B2

取得年月日: 2012年7月24日

国内外の別: 国外

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福土 圭介 (FUKUSHI, Keisuke)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・

准教授

研究者番号: 90444207

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕