鉱物学における反応

Reactions in mineralogy

村上 隆 (Takashi MURAKAMI)* [コンビーナー]

This article summarizes oral and poster papers presented for a session “reactions” of the 50th anniversary meeting of the Mineralogical Society of Japan. Sixteen out of 19 papers discussed interactions mainly between minerals and water at low pressures and temperatures occurring at the Earth's surface.

Keywords: Mineral-water interactions, Mineralogy, Earth's surface

I. はじめに

この小稿は日本鉱物学会の50周年を記念して行われた年会の中のセッションの一つであった「反応」での口頭及びポスター発表をまとめたものである。「反応」に投稿されたものは19報あり、そのうちの16報は地球表層における微生物-鉱物-水-大気相互作用に係るものであった。19報の発表内容を以下に簡単に紹介する。

II. 発表内容

1. 「先カンブリア時代の鉱物-水-大気相互作用」村上 隆 (東大院・理)

地球表層では、鉱物は水により溶解し(化学的風化)、鉱物に含まれていた元素が、ローカルにさらにグローバルに移動し、元素の再分配が行われる。同時にこの反応には、例えば、

- (1) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite) + 2CO_2 + $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (kaolinite) + Ca^{2+} + 2HCO_3^-
- (2) $\text{KMgFe}_2^+\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (biotite) + $1/2\text{O}_2$ + 3CO_2 +
 $11\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) + $\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_3$ (ferrihydrite) +
 K^+ + Mg^{2+} + 3HCO_3^- + $3\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$

のように、大気中の二酸化炭素、酸素が関与する。このような反応は地球史を通じて起こっていたはずである。

二酸化炭素は地球史初期は、現在の 10^4 倍あったが、劇的に減少し続け、現在の濃度になってきたと試算されている(e.g., Kasting, 1993)。また、酸素は、 10^{-3} atm以下であったが、約2.0 Gaに、急上昇して、現在に近い濃度になったと

考えられている(e.g., Rye and Holland, 1998)。しかしながら、これらは定説として、認知されているわけではない。筆者らは、古土壤(paleosol)と呼ばれる、当時の風化を受けた岩石から、逆に、当時の鉱物-水-大気の相互作用を読みとり、当時の大気濃度を推定する研究を行っている。本小論では、その中から、FeとCeという酸化還元状態により、挙動が変化する元素に注目した研究を紹介する。

反応式(2)からわかるように、鉱物から溶出した Fe^{2+} は、現在の大気下では Fe^{3+} となり、さらに即座に Fe^{3+} (水)酸化物として沈澱する。ところが、大気酸素濃度が低くなると、 Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化されず、 Fe^{2+} のまま水中に溶け、 Mg^{2+} 等と同様、系外に流出することが予想される(Murakami *et al.*, 2003)。Utsunomiyaら(2003)はCanada, Cooper Lake付近の玄武岩質ガラスを母岩とする、2.45 Gaの風化で形成された古土壤を分析し、Feの挙動を調べた(Fig. 1)。 Fe^{3+} が風化帯中で一定であるのに対し、全Fe及び Fe^{2+} は風化帯上部に向かって漸減していくのがわかる。この傾向は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の比でよりはっきり示される。これは風化時に大気酸素濃度が低かったことを示しており、濃度としては、 10^{-3} atmより十分に低かったと考えられる。希土類元素のパターンは、風化帯上部に不整合的に存在する堆積岩と明確に異なっており、一部で考えられている風化後の熱水作用により、 Fe^{3+} が Fe^{2+} に変化したという説は退けられ、2.0 Ga以前は大気の酸素が低かったという説と調和的である。

CeもFe同様、酸化還元状態のセンサーとして機能するが、存在量が少ないため、利用されることはなかった。Murakamiら(2001)は、2.5 Ga前の風化で形成した古土壤(Pronto, Canada)から、Ceに富む数 μm 程度のrhabdo-

*東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

*Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan E-mail: murakami@eps.s.u-tokyo.ac.jp

Fig. 1. Variations of total Fe(Fe(T)), Fe(II), and Fe(III) concentrations (wt%) and that of Fe(II)/Fe(III) (arbitrary unit) against depth.

phane を apatite の rim に発見した (Fig. 2). Apatite の rim に形成する rhabdophane は現代の風化でも生成されることが知られている (Banfield and Eggleton, 1989)。しかし、現代の風化で生成された rhabdophane には Ce は殆ど含まれない。現代の風化では、溶出した Ce^{3+} は酸化し、 $Ce^{4+}O_2$ (cerianite) を形成し、 La^{3+} , Nd^{3+} などの軽希土類元素とは挙動を別にするからである (Braun *et al.*, 1990)。実際 Pronto の rhabdophane 中の Ce は XANES により 3 価であることがわかった。従って、2.5 Ga 前の風化時には、Ce は溶液中を 3 価として移動していたことになる。これは Fe の挙動でも示された通り、大気酸素濃度は 10^{-3} atm より十分に低かったことを意味している。

2. 「熱水変質作用におけるスメクタイト-イライト反応: transformation or precipitation」井上厚行 (千葉大・理), アラン・ムニエ, ダニエル・ポッフオー (ポアティエ大)

スメクタイトからイライトへの反応は、堆積場における続成作用による場合は、固相転移を含めた沈澱の機構で説

明されている。これに対し、スメクタイトからイライトへの反応が熱水変成作用により起こる場合は、地質時間的には比較的短時間に反応が起こるため、続成作用による場合とは、異なる機構により反応が進むと著者らは考え、岩手県葛根地熱帯からの試料を XRD, SEM, TEM, EDS と共に酸素同位体により調べた。イライト/スメクタイト混合層鉱物の産状、形態、組成から、各混合層鉱物は、不連続に、溶液から直接沈澱で生成したと結論した。これは今まで報告された連続的变化と対照的である。この原因については、温度勾配と溶液組成の差にあると考えられる。

3. 「FITEQL による腐植酸の表面電荷解析」河野元治, 富田克利 (鹿児島大・理)

有機高分子は大きな吸着能も持つため、地球表層の元素循環に大きな影響を与えていると考えられている。著者らはここに注目し、腐植酸表面官能基の酸/塩基解離定数と電荷サイト数を、滴定実験の結果を FITEQL によって最適化求めた。その結果、腐植酸表面官能基はアロフェンやフェリハイドライトの数倍から数十倍、バクテリアの数倍の、陽イオン吸着能を持つことがわかった。

4. 「地球表層における鉱物・水反応の特徴」月村勝宏 (産総研・深部センター)

著者は、地球表層での鉱物・水反応の特徴を (1) 水や二酸化炭素などの揮発性成分が固相に戻る、(2) 秩序相 (結晶相) が形成されにくく、無秩序相 (粘土相や非晶質相) が形成されやすい、と位置づけている。(1) の特徴を、地球環境、大陸生成と関連づけて論じ、(2) の特徴を、溶解度の増加と関連づけて論じた。

5. 「シュベルトマナイトを用いたバングラデシュヒ素汚染井戸水の浄化」佐藤 努 (金沢大・自然計測応用研), 福士圭介 (金沢大院), 伊藤健一, 池田穂高 (東邦レオ), 濱部和宏 (宮崎大院), 横田 漠 (宮崎大・工)

近年、世界的に問題になっているヒ素汚染をバングラデシュにおいて調査し、ヒ素汚染井戸水の浄化方法として、

Fig. 2. Texture and chemistry of rhabdophane. (a) Backscattered electron image of rhabdophane (R) replacing apatite (Ap) in an intensely weathered sample. The brightest contrast corresponds to rhabdophane formed at the rim of an apatite grain. (b) Backscattered electron image of rhabdophane (R) in a sericite (S) matrix in an intensely weathered sample. (c) Energy-dispersive X-ray spectrum of the rhabdophane of Figure 2a. La, Ce, and Nd are obviously present, and possibly a small amount of Pr. The other abbreviations are: Kf, K-feldspar and Q, quartz. The scale bars denote 10 μ m.

シュベルトマナイトを用いて実験した。バングラデシュの一地域で汚染対策に用いられている浄化槽はヒ素をある程度除去するものの、基準値までに減少させてはいなかった。これは、中性付近の地下水では、3 価のヒ素が 5 価になるより先に 2 価の鉄が 3 価になるためと考えられた。ところが、シュベルトマナイトを用いると、4 時間で基準値を下回る値になった。これはシュベルトマナイトがヒ素を選択吸着するためと考えられる。

6. 「As(V) を吸着したシュベルトマナイトの安定性」福士圭介 (金沢大院・自然), 高田盛生 (金沢大・理), 佐藤 努 (金沢大自然計測応用研), 永野哲志, 柳瀬信之 (日本原子力研)

シュベルトマナイトの As(V) 吸着実験及びその熱力学的解析から、シュベルトマナイトのゲータイト化の抑制機構を調べた。As(V) 吸着シュベルトマナイトを、As(V) を吸着していないシュベルトマナイトと最大に吸着したシュベルトマナイトの固溶体とみなし、その溶解度を熱力学的に解析すると、As(V) 吸着量の増加に伴い、Fe 活量が低下することから、As(V) 吸着増加によりゲータイトの飽和度の低下が起き、ゲータイト化が抑制されると考えた。

7. 「オマーンオフィオライトに湧出する高アルカリ泉と沈殿物の地球化学モデリング」秋田森生子 (金沢大・院), 佐藤 努 (金沢大・自然計測応用研), 荒井章司 (金沢大・理)

オフィオライトに湧出する高アルカリ泉の生成過程を、溶液及び沈殿物の分析と、その結果の熱力学的による解析で、考察した。高アルカリ泉は、地表水がかんらん岩にしみこみ、大気に対し閉鎖的環境で Mg, Ca, Fe を含むケイ酸塩鉱物を溶解させ、蛇紋石、ブルーサイト、磁鉄鉱を沈澱させることで生成すると考えられる。この結果は実際の沈澱鉱物で、その整合性が確認された。

8. 「鉱物類を活用した汚染環境の修復技術と最近の進展—ゼオライト風化性粘土類とその機構—」湊 秀雄 (東大・兵庫教育大), 森本辰雄 ((株) アステック)

汚染土壌の修復処理素材や廃棄物処理場の隔離素材には、ゴムシートなど有機物を含む人工素材が用いられてきたが、変質分解による二次公害などの問題が起こってきている。そこで、風化土壌、ゼオライト、などの自然の鉱物を使った混合処理材を用いて、有効に修復や隔離を行う方法と、その実際を示した。

9. 「ガーネット—ペロプスカイト相転移におけるアルミニウム反応拡散」宮島延吉 (東大・物性研), Falko Langenhorst, Dael Frost, Dave Rubie (バイロイト大地研)

ガーネットとペロプスカイトのアルミニウム反応拡散実験を、圧力 25 GPa, 温度 1750 または 1950°C で行った。この結果、ガーネットのアルミニウム拡散は、ペロプスカイトより、拡散係数にして一桁から二桁速いと考えられ、海洋地殻物質の均質化が下部マントルではマントル遷移層に比べ、非常に遅くなることが示唆された。

10. 「南極産ナクライト隕石の鉱物学的研究」今栄直也 (極地研), 池田幸雄 (茨城大・理), 篠田圭司 (大阪市大・理), 中牟田義博 (九大総合研), 小島秀康 (極地研), 岩田尚能 (山形大・理)

南極で発見されたナクライト隕石の鉱物学特徴について調べ、その結果、以下のことがわかった。これらのナクライト中の輝石、かんらん石班晶のコア・リム組成差は大きい。風化浸食組織が見られ、そこには母天体で形成したと考えられる含水鉱物が含まれていた。

11. 「始原的隕石中のエンスタタイトの水質変成過程に関する実験的研究」大西市朗, 留同和重 (神戸大・理)

エンスタタイトの二次変成鉱物はコンドライトのタイプで異なる。エンスタタイトの水熱反応実験を行い、コンドライトで起きたと考えられる水質変成作用の物理化学条件の違いを推定した。この結果、コンドライト水質変成時の pH は、CM タイプの方が、CV タイプより高かったと考えられる。溶液の pH は、コンドライト中のガラスや Fe-Ni 金属の変質の程度で決められていると推定される。

12. 「先カンブリア時代の風化古土壌中の軽希土元素の挙動」佐藤 守, 村上 隆 (東大院・理)

風化生成物は風化反応時の大気の組成を反映する。酸化還元で敏感な Fe や Ce などは風化時の大気酸素の濃度により、その状態を変える。先カンブリア時代の大気中の酸素の変遷を知るため、2.8 から 1.3 Ga の古土壌中の風化生成物である rhabdophane (rare earth phosphate) の Ce の濃度、状態を調べた。その結果、およそ 2.0 Ga 前後で Ce を含む rhabdophane から含まない rhabdophane へと変化し、2.0 Ga 前後で大気酸素の濃度が大きく変化したと推察された。

13. 「CO₂ 飽和水によるハンレイ岩の人工風化について」藤野徳隆 (倉敷芸科大院・人間文化), 小林祥一 (倉敷芸科大・地学), 坂本尚史 (岡理大・理)

ハンレイ岩を CO₂ 飽和水中で 50°C で反応させ、イオンの溶出及び一次鉱物の変化を調べた。カンラン石より斜長石の方が溶解しやすく、また、Na, Ca, Mg の溶出が大きかった。

14. 「高温岩体地熱系におけるスケールの形成」柳澤教雄, 松永 烈, 杉田 創 (産総研・地圏資源)

山形県肘折で、地熱エネルギーの利用のため、河川水などを地下の高温部に注水し、熱エネルギーを取り出している。この時のスケール沈着の状況を調べた。アモルファスシリカ、方解石、磁鉄鉱、硬石膏などが主な生成鉱物であった。生産井により、鉱物組成が異なるのは、熱水の組成と温度によるものである。

15. 「褐色森林土中の溶質移動における水侵入量の影響」間中光雄, 月村勝宏 (産総研・深部センター)

土壌中での溶質移動に対する水侵入量の影響を調べるため、褐色森林土のカラム実験と、風乾団粒への水侵入実験を行った。これらの実験から、溶質移動は水の侵入によ

る団粒内の気相と水の置換に密接に関連し、団粒内の溶質は団粒外へ拡散により移動することがわかった。

16. 「地衣類 *Peltigera* による重金属元素の濃集」土肥輝美 (東京大院・理), 笠間丈史 (Universitat Muenster), 村上 隆 (東大院・理), 芳賀信彦 (姫工大・理), 田賀井篤平 (東大・総博)

菌類と藻類が共生する地衣類の重金属濃集や元素移動に対する役割を調べた。使用した地衣類はウラン鉱山に生育するものである。この地衣類は、生殖器官の外側に、Cu, As などの重金属を濃集し、成長と共にその濃集量が増加することがわかった。これらの濃集には、地衣体内に存在する多糖類などの吸着サイトと鉱物粒子そのものが関与していると考えられる。

17. 「超臨界水による火山ガラスの変質実験」西田雄一郎 (熊本大院・自然), 磯部博志 (熊本大・理)

水の臨界点を超える状態での熱水変質現象を調べるため、火山ガラスを用いて、熱水変質実験を行った。火山ガラス-水反応では、火山ガラスの水和とイオンの溶脱反応に伴い、アルカリ長石、さらにクリストバライトが析出した。水層から水の拡散係数を概算すると、シリカガラスより二桁大きく、黒曜石を同程度であった。

18. 「蛇紋岩の土壌化過程とそれに伴う元素の挙動」濱館 厚 (金沢大院・理), 佐藤 努 (金沢大・自然計測応用研)

海洋底蛇紋岩の Mg の循環への影響を調べる一環として、海洋風化と類似点が見られる陸上風化の蛇紋岩を調べた。蛇紋岩ではブルーサイト、含水 Mg 炭酸塩が先行して溶解し、それに伴う Mg イオンの放出で pH が上昇し、蛇紋石は安定になり、風化の進行は阻害される。一方、ブルーサイトと含水 Mg 炭酸塩の溶解により、間隙が形成され、ここで岩石が反応することで、pH が低下し、赤色の土壌が生成する。ただ、土壌中には大量の蛇紋石が残留し、土壌中の Mg の主ホスト相は蛇紋石であることがわかった。

19. 「岩石の風化と間隙水の pH 変化に関する研究」玉村修司 (金沢大院・自然), 大世古光弘 (金沢大・理), 佐藤 努 (金沢大・自然計測応用研)

岩石の風化は溶液の pH に強く依存する。4種の鉱物に

ついて、pH4 に調整した水の添加、攪拌、回収を繰り返し、pH の変化を測定した。pH の変化の要因として、(1) $H^+(OH^-)$ イオンによる鉱物の溶解、(2) $H^+(OH^-)$ イオンの吸着、(3) 表面化学種と $H^+(OH^-)$ イオンの置換があるが、鉱物により支配される要因は異なった。実際の岩石では、最も溶解速度の速い鉱物により、間隙水の pH が支配されると結論された。

謝辞 本小稿は序論でも述べたとおり、日本鉱物学会年会の中のセッション「反応」での口頭及びポスター発表をまとめたものである。投稿された方々に感謝したい。また、本稿の執筆の機会を与えて頂いた新潟大学の赤井純治教授に感謝する。

引用文献

- Banfield, J.F. and Eggleton, R.A. (1989): Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. *Clays Clay Mineral.*, **37**, 113-127.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., and Guillet, B. (1990): Cerium anomaly in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 781-795.
- Kasting, J.F. (1993): Earth's early atmosphere. *Science*, **259**, 920-926.
- Murakami, T., Ito, J., Utsunomiya, S., and Kasama, T. (2003): Biotite dissolution processes under an anoxic condition: Implication for Fe behavior during Archean weathering, in prep.
- Murakami T., Utsunomiya S., Imazu Y., and Prasad N. (2001): Direct evidence of late Archean to early Proterozoic anoxic atmosphere from a product of 2.5 Ga old weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 523-528.
- Rye, R. and Hollnád, H.D. (1998): Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen. *Amer. J. Sci.*, **298**, 621-672.
- Utsunomiya, S., Murakami, T., Nakada, M., and Kasama, T. (2003): Iron oxidation state of a 2.45-Byr-old paleosol developed on mafic volcanics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press.