低温熱水実験の重要性

月 村 勝 宏*

Importance of Low Temperature Hydrothermal Experiments

Katsuhiko TSUKIMURA*

Abstract: Studying the shallow part of the Earth's crust significantly contributes to human life. In the shallow crust, minerals react with the help of water and material moves by dissolution in water. Thus, experimental studies on the interaction between minerals and water at low temperatures (below 500 K) are important. However, these experiments have some problems. First, it is difficult to analyze the minerals synthesized at low temperatures, because they are fine-grained clay minerals or amorphous materials. However, recently developed analytical methods, such as NMR, EXAFS and Raman spectroscopy, may be used to analyze these materials. Second, because of the slow reaction rate at low temperatures, most synthesized materials are meta stable, and it is difficult to explain their stability thermodynamically. To explain the stability of the meta stable phase of silicate minerals, it is necessary to also consider the structure of synthesized minerals.

鉱物の安定領域や生成機構を探るために、鉱物の合成・反応実験は数多く行われてきた。実験手法は年々進歩し、地球表層の造岩鉱物からマントル鉱物へと研究対象は進み、最近ではコア・マントル境界やコアへと研究対象が移りつつある(Fig.1)。このように研究対象が地球の最深部つまり最後の目標へと到達しつつある時点で、こんどは逆に地球の最表層(深さ1km以内)に目を向けてみたい。

地球の最表層は人間ともっとも関わりが深く、解決すべき重要な問題が多い(Fig.2)。鉄や銅などの鉱物資源もマントルやコアからではなく最表層から得ている。最近の地球環境問題も、地球の水圏・地圏を含めた最表層の問題である。高レベル放射性廃棄物も地球の最表層である500-1,000mの地下に埋められることが検討されている。地盤の安定性や建造物の耐久性の問題も地球の最表層の問題である。人間生活と密接に関係しているので目的を説明し易く、研究費が取り易い。

以上のすべての問題において鉱物と水との反応が重要である。最表層の地層は水で飽和しており、地表の土壌も水を含んでいる。地球最表層における鉱物の反応や物質の移動はこの水を媒介として行われる。したがって、水の組成の関数としてどのような鉱物が安定であるか、水と鉱物間での微量元素の分配はどのようになっているかを実験で決めることは重要である。

* 地質調査所

Geological Survey of Japan, Higashi 1-1-3, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

Fig. 1 Although experimental mineralogy has been focused on the study of the interior of the Earth, we should study the crust of the Earth more intensively because it is directly related to human life. We extract the mineral and energy resources from the crust of the Earth, and we must live on the surface of the Earth.

しかし、低温での鉱物と水との反応は重要であるにもかかわらず、研究報告が少ない。この理由はふたつある。第1は、低温でできるシリケートが微細な粘土鉱物

Fig. 2 In the shallow part of the Earth's crust, there exist many important problems that we need to study intensively.

や非晶質物質であるため分析が難しいことにある。これについては、NMR、ラマンスペクトル、EXAFSなど分析手法が進んできたので、新たな進展が期待できる。報告が少ない第2の理由は、反応速度が遅いため平衡論で扱える結果が得にくく、実験結果を解釈できないことにある。そもそも安定相とは考えにくい微細な粘土鉱物や非晶質物質を平衡論で取り扱うことに無理がありそうだ。しかし、単に非平衡であると片付けてしまうだけでは進展がない。これまでの平衡論と同じように単純で力強い方法はないものだろうか。

高温の平衡論では各元素をひとつの成分として扱ってきたが、低温では元素の集合である分子またはイオンをひとつの成分として扱えば平衡論で旨くいくかも知れない(Fig.3)。Si-O結合はNa-OやMg-O結合に比べ強力に切れにくい。高温では十分な活性化エネルギーが得られるため、Si-O結合も切れ、各元素をひとつの成分として取り扱えるが、低温ではSi-O結合が切れるほどの活性化エネルギーが得られず、水に溶けたとしてもある構造を残したクラスターとしか存在しないとも考えられる。この場合にはこのクラスターをひとつの成分として取り扱えばうまくいくかも知れない。このやり方がうまくいくか否かは実験で検証しなければならない。また、この方法

Fig. 3 Images of high and low temperature silicate sciences. Stable phases are usually synthesized at high temperatures (above 500K), whereas meta stable phases are usually synthesized at low temperatures (below 500K). This is probably because strong chemical bonds such as Si-O bonds cannot be cut off at low temperatures. Thus unit of chemical reaction is an atom at high temperatures, but the unit would be a cluster of atoms at low temperatures.

が失敗であれば別の方法を検討しなくてはならない。

高温の平衡論では旨く説明がいかない例として200℃のアルカリ水溶液を用いた $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系の熱水反応実験がある⁽¹⁾。Fig.4に示すように SiO_2 組成のゲルを出発物質とした場合には石英が生成したが、Alモル比が10%と20%のゲルではアモルファス相のままであった。また、Alモル比が30%と50%のゲルではカオリナイトが生成した。200℃の低温下でも、アルカリ水溶液では石英およびカオリナイトが生成する。しかし、鉱物が生成するのは出発物質の組成がその鉱物の組成に近い場合だけであり、中間組成のゲルでは石英もカオリナイトも生成しない。石英とカオリナイトの間には準安定のアモルファス相、例えば、アロフェンと呼ばれる水和アルミノ珪酸塩($1\text{--}2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)のような相が存在するのかも知れない。また、低温においては、Si-Oボンドのような

Fig. 4 Solid phases synthesized in the hydrothermal experiments of SiO_2 - $\text{AlO}_{3/2}$ system at 473 K. Starting materials are gel prepared from Al powder and tetramethyl silicate. Quartz was synthesized from SiO_2 gel, and Kaolinite was synthesized from the $0.3\text{Al}_{3/2}$ 0.7SiO_2 , $0.4\text{AlO}_{3/2}$ 0.6SiO_2 and $0.5\text{AlO}_{3/2}$ 0.5SiO_2 gel. However, no crystalline phase was synthesized from $0.1\text{AlO}_{3/2}$ 0.9SiO_2 and $0.2\text{AlO}_{3/2}$ 0.8SiO_2 gel.

強い結合は切れにくいと、水溶液中の分子は出発物質の構造を残したクラスターとして存在しているとも考えられる。カオリナイト組成のゲルは、狭い領域でカオリナイト構造を持っており、溶出した分子もその構造を持ったクラスターとして存在し、再結晶した時カオリナイトが生成し易く、中間組成のゲルはカオリナイトとは全く異なる構造を持っているために、カオリナイトが生成しにくいとも考えられる。

一方、遅い反応に対処するための低温用水熱反応装置の開発も行われている。反応速度を上げるための攪拌ができれば小型で操作性のよい水熱実験装置(回転式簡易圧力容器)が開発されている⁽²⁾。小型で操作性がよければ一度に何個もの実験ができ、長期の実験を行ってもデータの量は多くなる。さらに、この装置を改良して、反応温度下で液と固相を分離できる装置も開発されている(Fig.5)⁽³⁾。このように低温熱水下水での実験に適する実験手法が新たに開発されている。

このように低温(室温から200℃)での鉱物と水との反応は、重要であるのに関わらず意外な空白域である。低温熱水実験に適した装置が開発され、微細な粘土鉱物や

Fig. 5 Hydrothermal instrument suitable for low temperature hydrothermal experiments. This instrument can extract liquid phase at a reaction temperature.

非晶質物質の分析手段も発達しており、この分野が新たに進展する条件が整ってきた。また、現象を統一的に扱う基本的な理論の開発は今後の課題である。低温熱水下水の鉱物と水との反応実験は、研究要素も多く、今後われわれが開拓すべき重要な分野である。

文 献

- 1) 月村勝宏・安田俊一・野崎美穂子(1992): SiO_2 - Al_2O_3 系の低温熱水下水における鉱物生成機構。日本鉱物学1992年年会講演要旨集, 47.
- 2) 渡村信治・前田雅喜・宮脇律郎・水田博之・芝崎康雄・刀根如人(1991): ポットミル式圧力容器を用いたカオリナイトの水熱合成。鉱物学雑誌, 19, 331-337.
- 3) 月村勝宏・吉川秀樹・野崎美穂子(1991): 回転式簡易圧力容器を用いた液相分離可能な水熱実験システム。日本鉱物学1991年年会講演要旨集, 63.