

R1512

# XAFS による炭酸カルシウム中のマグネシウムの化学状態解析 (1) -モノヒドロカルサイトと共存する Mg の存在状態-

## Chemical speciation of Mg associated with monohydrocalcite

福士 圭介<sup>a</sup>, 鈴木 雄真<sup>b</sup>, 大野 剛<sup>c</sup>, 小川 雅裕<sup>d</sup>, 家路 豊成<sup>d</sup>, 山川 庸芝明<sup>e</sup>, 高橋 嘉夫<sup>e</sup>  
Keisuke Fukushi<sup>a</sup>, Yuma Suzuki<sup>b</sup>, Takeshi Ohno<sup>c</sup>, Masahiro Ogawa<sup>d</sup>, Toyonari Yaji<sup>d</sup>,  
Yoshiaki Yamakawa<sup>e</sup>, Yoshio Takahashi<sup>e</sup>

<sup>a</sup>金沢大学環日本海域環境研究センター, <sup>b</sup>金沢大学理工学域, <sup>c</sup>学習院大学理学部,

<sup>d</sup>立命館大学 SR センター, <sup>e</sup>東京大学大学院理学系研究科

<sup>a</sup>Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University,

<sup>b</sup>College of Science and Engineering, Kanazawa University, <sup>c</sup>Faculty of Science, Gakushuin University,

<sup>d</sup>The SR Center, Ritsumeikan University, <sup>e</sup>School of Science, The University of Tokyo

モノヒドロカルサイト( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : MHC)は含水 Ca 炭酸塩の一種であり、主に Mg/Ca 比の大きい塩湖での産出が報告されている。MHC の Ca の配位数は 8 であるため、主として 6 配位をとる Mg は構造内の Ca を置換しないはずであるが、自然界に存在する MHC は普遍的に Mg を含む。本課題では MHC と共存する Mg の存在状態を明らかにするため、Mg K 端 XAFS 測定を行った。その結果、MHC に共存する Mg は非晶質 Mg 炭酸塩とアラゴナイトに含まれる Mg と化学形の類似した Mg の混合物であることが示唆された。

Monohydrocalcite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : MHC), hydrous calcium carbonate, has been frequently found in saline lake with higher Mg/Ca ratio. Although magnesium cannot incorporate into the MHC structure, natural MHC commonly contains significant amount of Mg. In present study, the Mg K-XAFS measurements of the synthesized MHC and relevant minerals were conducted to understand the chemical speciation of Mg in MHC. As a result, it is revealed that the Mg associated with MHC is mixture of the amorphous Mg carbonate and the intrinsic Mg of which chemical speciation is similar to that in aragonite.

**Keywords:** monohydrocalcite, aragonite, Mg K-XANES

**背景と研究目的:** モノヒドロカルサイト ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : MHC)は含水 Ca 炭酸塩の一種であり、主に Mg/Ca 比の大きい塩湖での産出が報告されている[1]。MHC の Ca の配位数は 8 であり、主として 6 配位をとる Mg は構造内の Ca を置換しないはずであるが、自然界に認められる MHC は普遍的に Mg を含む [2]。我々は Ca、Mg、 $\text{CO}_3$ それぞれの濃度を細かく設定した室内合成実験から、MHC の生成には  $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  のストイキオメトリを持つマグネシウム炭酸塩の共生が必要であることを示した[1]。従って MHC に共存する Mg は別相の非晶質の炭酸マグネシウムとして存在すると考えている。これに対し Rodriguez-Blanco et al. [2]では X 線小角/広角散乱分析と反応溶液組成の分析から MHC の結晶化経路の研究を行い、Mg は MHC の構造内に存在すると主張した。MHC と共存

する Mg の存在状態は現在も議論が続くトピックである。本研究では、MHC や非晶質 Mg 炭酸塩の合成実験と合成物の Mg K 端 XAFS 測定による鉱物学的キャラクターゼーションから MHC と共存する Mg の存在状態を明らかにすることを目的とした。

**実験:** MHC は  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の濃度を (0.040, 0.16, 0.20M), (0.025, 0.05, 0.08M)の組み合わせで混合し、25°Cにおいて 24 時間攪拌することにより合成した。Mg が低い合成条件の試料は Mg 含有量をさらに少なくするため攪拌の後遠心洗浄を行った。以後、Mg 除去を行った試料を LM(Low Mg)MHC、Mg 除去を行わない試料を HM(High Mg)MHC と記述する。攪拌後、減圧濾過の後、凍結乾燥により粉末試料を作成

した。試料に対し、粉末 X 線回析測定(XRD)により生成物の同定を行った。また 50mg の試料を 50mL の 0.6%硝酸に溶解させ、誘導結合プラズマ発光分光分析装置により固体中の Mg および Ca 含有量を測定した。非晶質 Mg 炭酸塩(MgCO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O: AMC)は MgCl<sub>2</sub> と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を 0.05M ずつ混合し、25°Cにおいて 2 時間攪拌することにより合成した。

作成した各種粉末試料と別個に作成した標準試料の Mg K 吸収端の XANES 測定を行った。標準試料にはアラゴナイト、カルサイト、水酸化マグネサイト、マグネサイト、塩化マグネシウム六水和物(MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)を用意した。測定は立命館大学 SR センターにて実施。BL-10 を使用し、Mg K 端校正、分光結晶はベリルで行った。

**結果、および、考察：** 固体中の Mg 含有量 (Mg/(Ca+Mg))は LMMHC で 5%、HMMHC で 22%であった。XRD ではいずれの試料においても MHC に起因するピークが確認され、他の結晶相は認められなかった。Mg 含有量の違いによる MHC のピークのシフトは見られなかったが、LMMHC のほうが HMMHC よりもピーク強度が高かった。

Fig. 1 に本検討で測定した各試料の XANES スペクトルを示す。Mg 含有量の異なる MHC の XANES スペクトルは同一ではなく、やや異なる形状を呈した。XANES スペクトルの差異は MHC 中の Mg の存在状態はその含有量に依存して同一ではないことを示唆する。MHC と標準試料を比較すると、いずれとも厳密には一致しなかった(Fig. 1)。ただし HMMHC は AMC のスペクトルと類似しており、LMMHC はアラゴナイトに含まれる Mg のスペクトルと類似していた。MHC に共存する Mg は AMC とアラゴナイトに含まれる Mg と化学形の類似した Mg の混合物であると考えられる。AMC とアラゴナイトに含まれる Mg を端成分とした XANES パターンフィッティングを行ったところ、いずれの MHC も二つの成分の混合により説明できることが明らかとなった。比較的 Mg 含有量が多いタイプの MHC は AMC をやや多い比率で含み、Mg 含有量が少なくなるほど AMC の比率も下がる傾向が認められた。

## 文 献

[1] R. Nishiyama, T. Munemoto, and K. Fukushi,

Geochim. Cosmochim. Acta. **100** (2013) 217

[2] J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, P. Bots, T. Roncal-Herrero and L.G. Benning Geochim. Cosmochim. Acta. **100** (2014) 204

## 論文・学会等発表

[1] 鈴木雄真・福士圭介・大野剛・小川雅裕・山川庸芝明・高橋嘉夫, 日本鉱物科学会 2015 年年会 (ポスター発表)

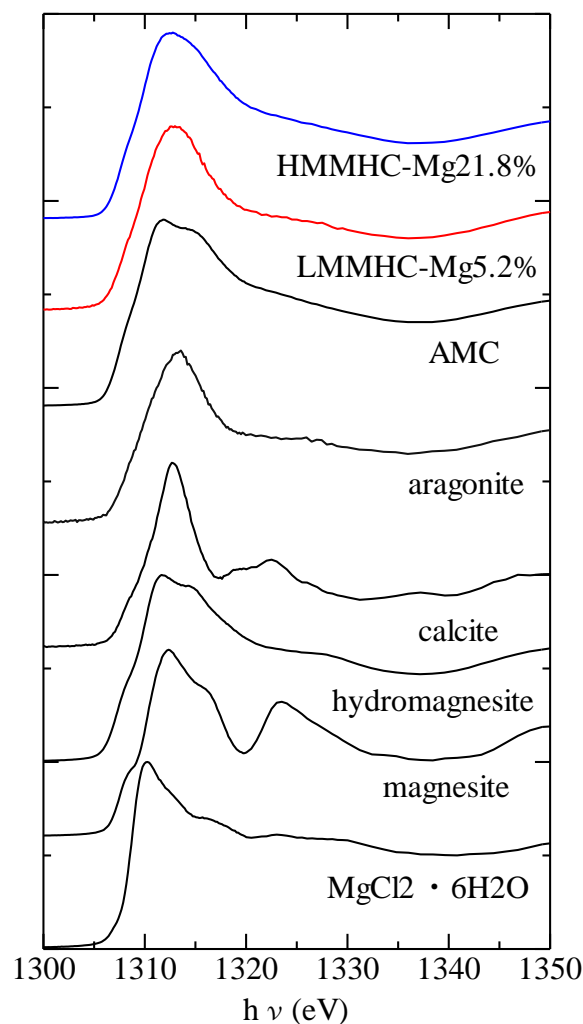


Fig. 1 Mg K-XANES spectra of MHC and reference materials