

炭酸マグネシウム水和物の結晶化プロセス Crystallization Process of Magnesium Carbonate Hydrates

菅 倫子, 興野 純

筑波大学生命環境系地球進化科学専攻

〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Michiko SUGA and Atsushi KYONO*

Division of Earth Evolution Sciences

Faculty of Life and Environmental Sciences

University of Tsukuba

1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8572, Japan

1 はじめに

地球の歴史において、氷期と間氷期は約 10 万年の周期で繰り返されている。その大きな要因の一つが、大気中の二酸化炭素濃度である。大気中の二酸化炭素濃度が増加すると地球は温暖化し間氷期となり、減少すると寒冷化し氷期となる。地球史において大気中から二酸化炭素が減少する主な要因は、二酸化炭素が炭酸塩鉱物として地殻に固定されることである。炭酸塩鉱物は地球に広く分布し、地表を覆う固体物質のおよそ 4 分の 1 が炭酸塩である(Ronov and Yaroshevsky, 1969)。最も多く存在する炭酸塩鉱物は、方解石(CaCO_3)、あられ石(CaCO_3)、ドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)である。炭酸イオン濃度が上昇した汽水や海水中にカルシウムイオンやマグネシウムイオンが溶存していると、炭酸塩が沈殿し炭酸塩岩として地殻に固定され、大気中の二酸化炭素濃度は低下する。近年、このシステムを模して大気中の二酸化炭素を地下に固定化する「二酸化炭素回収・貯留技術(Carbon dioxide Capture and Storage; 略して CCS)」の研究が進められている(有村他, 2011)。この技術は、大気中の二酸化炭素を回収し炭酸塩岩として永久に地中に固定させる方法であり、地球温暖化対策の切り札として大いに期待されている。しかしながら、CCS にとって長期安全性の評価は、基本的かつ重要な研究課題であり、現在もなお世界中で盛んに研究が行われている(DePaolo et al., 2013)。常温の水溶液にカルシウムイオンを溶解し炭酸ガスを注入すると、炭酸カルシウムである方解石が容易に形成される。一方、マグネシウムイオンの場合は、マグネシウムイオンが高い水和エネルギーを持つため、炭酸マグネシウムであるマグネサイト(MgCO_3)は決して形成されない(Bénézech et al., 2011; Hänchen et al., 2008; Königsberger et al., 1999; Qafoku et al., 2015; Saldi et al., 2009)。その代わりに、多様な炭酸マグネシウム水和物が形成される(e.g. Hopkins et al. 2012)。国際鉱物学連合の新鉱物および鉱物名委員会(CNMMN)が承認している炭酸マグネシウム水和物鉱物は、artinite $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、pokrovskite $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、dypingite $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、giorgiosite $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、hydromagnesite $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、

nesquehonite $\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、lansfordite $\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の 7 種類である。これらは、 MgO と CO_3 の比から、 $\text{MgO}:\text{CO}_3$ が 1:1 の nesquehonite シリーズ、5:4 の hydromagnesite シリーズ、2:1 の artinite シリーズの 3 つに分けられる。この中で産出頻度の高いものとして、dypingite、nesquehonite、hydromagnesite の 3 種類が知られている。産状は、nesquehonite と dypingite は、透明から白色を帯びた針状結晶および繊維状結晶の放射状の集合体として、hydromagnesite は、透明から白色の針状から板状結晶の集合体を形成し、蛇紋岩中の割れ目などに産出する(Gaines et al., 1997)。

幅広い化学組成を示す炭酸マグネシウム水和物であるが、それぞれが生成する Mg 濃度、 CO_2 濃度、温度、圧力など、生成条件に関しては依然として不明な点が多い。また、dypingite と giorgiosite に関しては、依然その結晶構造が明らかになっていない。さらに、まだ同定されていない炭酸マグネシウム水和物相の存在も知られている(Botha and Strydom, 2001)。炭酸マグネシウム水和物の生成条件を解明することは、産出する炭酸マグネシウム水和物から生成環境を推定できるだけでなく、CCS 技術の向上にも繋がる。そこで、本研究では、温度、Mg および CO_2 濃度、生成環境、合成時間に注目して、炭酸マグネシウム水和物をさまざまな条件で合成し、X 線回折測定、走査型電子顕微鏡観察、放射光 X 線回折測定、フーリエ変換赤外分光測定、示差熱分析によって、炭酸マグネシウム水和物の結晶化プロセスを解明することを目的に行った。

2 実験

出発物質は、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (富士フィルム和光純薬)と K_2CO_3 (富士フィルム和光純薬)を使用した。これをモル比が 1:1 になるように $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1017 mg、 K_2CO_3 を 691 mg 秤量し、蒸留水 50ml にそれぞれ溶かした後、2 つを 500ml のポリエチレン広口瓶に投入し懸濁液を生成させた。その後、ポリエチレン瓶に蓋をして、懸濁液温度を 27°C に保ち一定期間静置させた。1 日から 4 日後に沈殿物をメンブレンフィルターで濾過し、回収した試料を 27°C で 1 日乾燥させた。基本的な手順は上述の方法に従い、 MgCl_2 と K_2CO_3 のモル比、懸濁液温度、設置

方法、保持時間、乾燥温度を変えて実験を行った。設置方法は、懸濁液を静置させる方法と、連続的に攪拌をさせる方法を実施した。攪拌には、ホットスターラーを使用し、回転数はおよそ 700 回転/分とした。また、攪拌条件で懸濁液温度を上げる場合には、500ml ビーカーを使用し、ビーカー開口部をポリフィルムで覆った。

粉末 X 線回折 (Rigaku, RAD-A) を実施した。X 線源には、Cu ターゲットの封入式管球、発散スリットおよび散乱スリットは 1.0°, 受光スリットは 0.15 mm, 検出器には、NaI シンチレーション計数管を用いた。試料は、ガラス試料板にアセトンを用いて薄く塗り付けられ、 $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ の範囲を、スキャンスピード 2.0 °/分、ステップ幅 0.02° で計測した。

放射光 X 線回折測定は、BL-8B の多目的極限条件下ワイゼンベルグカメラで実施した。X 線は、コリメーターで直径 0.5 mm に集束した。試料は、直径 0.7 mm リンデンマンガラスキャピラリーに封入し 10 分間照射した。波長は、NIST の CeO_2 で波長校正した。照射した X 線波長は、1.5362 Å であった。

フーリエ変換赤外分光光度測定 (日本分光, FT/IR-6800) は、KBr 法を用いた。測定条件は、波数範囲を $400\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 、分解能を 4cm^{-1} 、積算回数を 16 回とした。

示差熱分析 (Seiko, TG/DTA7300) を実施した。試料を 10 mg 秤量し、直径 5 mm 深さ 4 mm の白金パンに投入した。測定は、200 ml/分の空気流入下で実施し、 50°C から 600°C までを昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱した。標準試料には、 Al_2O_3 を使用した。

3 結果および考察

3.1 XRD および放射光 XRD

3.1.1 静置環境

Fig. 1 に、X 線回折 (XRD) 測定の結果を示す。モル比 ($\text{MgCl}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$) が 1.0 の懸濁液を、 27°C で 1 日静置させた試料を、回収後 27°C で乾燥させた試料は、回折ピークのない典型的なアモルファスハローのプロファイルを示した (Fig. 1a)。次に、これを 60°C で乾燥させた試料の XRD 測定の結果、 27°C で乾燥させた試料と比べてアモルファスハローは減少したが、明瞭な回折ピークは示さなかった (Fig. 1b)。次に、モル比が 2.0 の懸濁液を、 27°C で 1 日静置させ、回収後 27°C で乾燥させた試料を XRD 測定したところ、モル比が 1.0 の懸濁液のときと同様に、典型的なアモルファスハローのプロファイルを示した (Fig. 1c)。さらに、これを 60°C で乾燥させた試料も、 27°C で乾燥させた試料と比べてアモルファスハローは減少したが、明瞭な回折ピークは示さなかった (Fig. 1d)。本研究では、XRD 測定の回折パターンがすべて典型的な非晶質の特徴を示したことから、これらの試料は、非晶質炭酸マグネシウム (Amorphous Magnesium Carbonate; AMC) であるとみなした。

非晶質炭酸マグネシウムの走査型電子顕微鏡写真を、Fig. 2 に示す。モル比が 1.0 の懸濁液を 27°C で 1 日静置させた試料を 27°C で乾燥させた試料は、粒径が数百 nm のナノ粒子から構成されていた (Fig. 2a)。一方、モル

比が 2.0 の懸濁液では、ナノ粒子の中に大きさが数十 μm に成長した板状の集合体であった (Fig. 2b)。また、モル比が 2.0 の懸濁液を 60°C で 3 日静置させた試料を 27°C で乾燥させた試料は、数十 μm の板状結晶が集合し、直径約百 μm の球状組織を形成していた (Fig. 2c)。この形状は、hydromagnesite の産状と非常によく似ている (Gaines et al., 1997)。

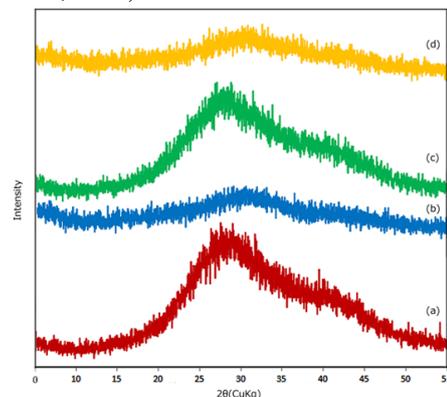


Figure 1 懸濁液を静置した試料の XRD パターン

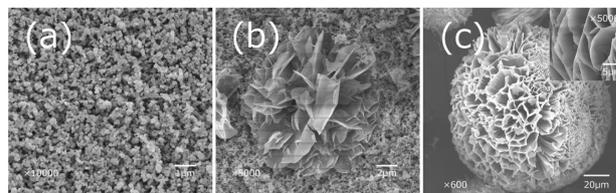


Figure 2 走査型電子顕微鏡写真

モル比が 1.0 の懸濁液から合成した試料の放射光 XRD 測定結果を、Fig. 3 に示す。予備測定した XRD の回折パターンは、典型的な非晶質炭酸マグネシウムを示していたが、懸濁液を 27°C で 1 日静置させた試料の放射光 XRD の回折パターンには、ブロードなベースライン上に dypingite に由来すると推察されるピークがいくつか検出された (Fig. 3a)。 $2\theta = 4^\circ$ 付近にも強いピークが観察され、このピークは Ballirano et al. (2013) が合成した dypingite から観察されている。 27°C で 3 日間静置した試料も、ほぼ同様の回折パターンであったが、4 日目には沈殿物が溶解し、試料が回収できなかった。一方、懸濁液を 27°C で 1 日静置させた試料を回収後、 60°C で乾燥させた試料は、dypingite の回折パターンを示した (Fig. 3b)。Botha and Strydom (2001) は、nesquehonite 出発物質に使い、乾燥後の試料の変化を調べている。彼らは、nesquehonite は、 100°C から 120°C で乾燥させると hydromagnesite に変化し、 80°C から 90°C で乾燥させると、未知相に変化することを明らかにした。本研究の場合は、乾燥温度 60°C で dypingite の結晶成長が促進されたが、本研究と Botha and Strydom (2001) の結果の違いは、出発物質の違いにあると考えられる。次に、懸濁液温度を 60°C にして実験を行った。一般的に、水溶液の温度を上げると CO_2 の溶解度は減少する。水溶液の温度を 27°C から 60°C に上昇させると、 CO_2 の溶解度は約半分に減少する。懸濁液を 60°C で 1 日静置した試料は、XRD 測定では、非晶質炭酸マグネシウムを示したが、放

射光 XRD 測定からは、ブロードなベースライン上に *dypingite* の弱いピークが観察され(Fig. 3c), これは懸濁液を 27°C で 1 日静置したときと同じ結果であった. そして, これを 2 日間静置すると, 回折パターンは *dypingite* を示した(Fig. 3d). この結果は, 60°C で乾燥させた場合と同じであり, 60°C の水溶液と 60°C の大気下で同じ生成物が形成されるのは, 非常に興味深い結果である. そして, 60°C で 3 日間静置すると, *dypingite* のピークに加えて, 新たに $2\theta = 8^\circ$ 付近に強いピークが出現し, さらに $2\theta = 17^\circ$ 付近にも弱いピークが出現した(Fig. 3e). 新たに出現したこれらの回折ピークについて解析した結果, 他どの炭酸マグネシウム水和物のものとも一致しなかった. したがって, 本研究では, この相を Phase X と呼ぶことにする. しかし, 60°C で 4 日間静置すると, 沈殿物は溶解し, 回収することができなくなった. 実験の結果, モル比を 1.0 にして, 静置すると, *dypingite* が形成されることが分かった. また, *dypingite* が形成される過程で, Phase X の形成を伴うことが判明した. 炭酸マグネシウム水和物のうち, 化学組成の MgO と CO₃ の比が 1:1 の鉱物は, nesquehonite シリーズの nesquehonite Mg(CO₃)·3H₂O と lansfordite Mg(CO₃)·5H₂O である. したがって, nesquehonite や lansfordite は, このような静的環境では形成されないことが示された.

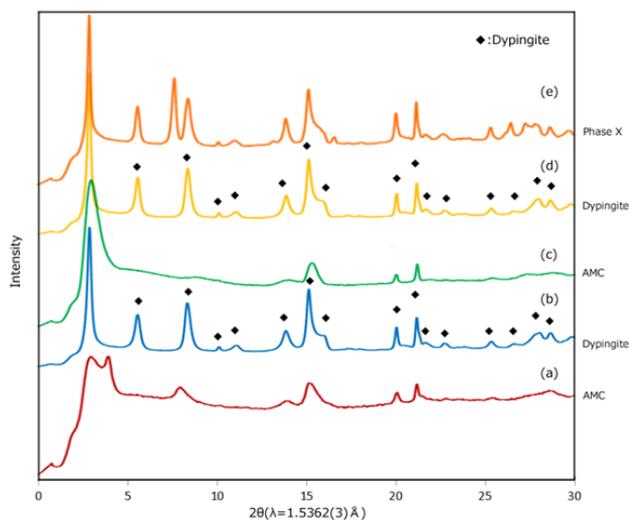


Figure 3 モル比が 1.0 の懸濁液を静置した試料の放射光 XRD パターン

Fig. 4 に, モル比を 2.0 で合成した試料の放射光 XRD 測定の結果を示す. 懸濁液を 27°C で 1 日静置させ, その後回収した試料は, ブロードなベースラインに *dypingite* に由来すると推察される弱いピークを含んでいた(Fig. 4a). この回折パターンは, モル比を 1.0 で, 懸濁液を 27°C で 1 日静置させた試料のものと類似しているが, $2\theta = 4^\circ$ 付近の強いピークは観察されなかった. したがって, これはモル比を 1.0 で合成した試料とは別の構造を持つ可能性が考えられる. その後, 静置 3 日目まで同様の回折パターンを示したが, 4 日目に沈殿物が溶解し, 回収ができなくなった. 次に, 乾燥温度を 60°C にしたところ, 試料は前述の Phase X に酷似した回折パターンを示

した(Fig. 4b). しかし, この試料は, $2\theta = 4^\circ$ 付近に非常に強いピークを持つことから, 本研究ではこれを Phase X とは区別して, Phase Y と呼ぶことにする. 続いて, 懸濁液を 60°C で 1 日静置させて, 乾燥温度 27°C で回収した試料は, ブロードな回折パターンに *dypingite* のピークを示した(Fig. 4c). しかし, そのピークの強度は明らかに増加しており, 懸濁液を 27°C で 1 日静置させた試料(Fig. 4a) と比べて, 結晶成長が進んでいると推察される. しかし, このことは結晶成長はが進んでも非晶質炭酸マグネシウムから直ちに *dypingite* に変化するわけではないことも暗示している. 次に, 懸濁液を 60°C で 2 日間静置すると, 前述の Phase Y が出現した(Fig. 4d). しかし, このときの $2\theta = 4^\circ$ 付近のピークは, 強度が大きく減少していた. そして, 3 日間静置すると, *dypingite* の回折パターンを示した(Fig. 4e). しかし, 4 日間静置すると, 沈殿物は溶解し, 回収できなくなった. 以上の結果から, モル比が 2.0 の懸濁液から合成した試料は, 非晶質炭酸マグネシウムから *dypingite* が形成される過程で, Phase Y の晶出を伴うことが判明した. また, MgO:CO₃ が 2:1 の炭酸マグネシウム水和物鉱物は, artinite シリーズの artinite Mg₂(CO₃)(OH)₂·3H₂O と pokrovskite Mg₂(CO₃)(OH)₂ である. しかし, モル比を 2.0 にして静置しても, artinite や pokrovskite は形成せず, *dypingite* が生成された. したがって, このような環境では, マグネシウムイオンや炭酸イオンの立体構造は, *dypingite* を構成する部分構造に近い可能性が高い.

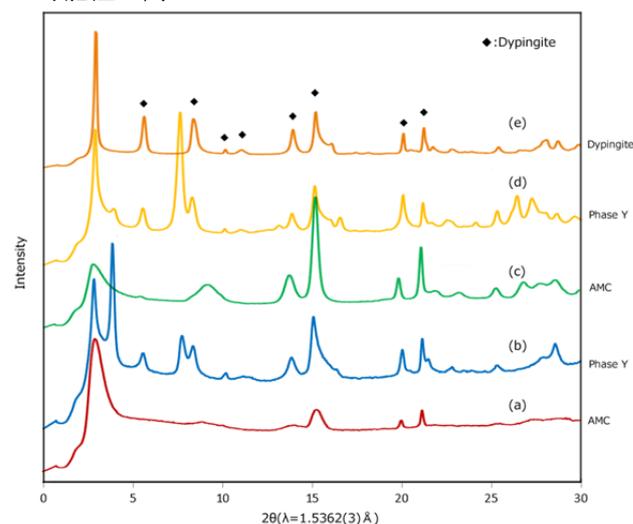


Figure 4 モル比が 2.0 の懸濁液を静置した試料の放射光 XRD パターン

3.1.2 攪拌状態

モル比を 1.0 で, 攪拌させて合成した試料の放射光 XRD 測定の結果を Fig. 5 に示す. 懸濁液を 27°C で 1 分攪拌した試料は, $2\theta = 14^\circ$ 付近や 30° 付近に nesquehonite の弱いピークが見られるが, 全体としては鋭い回折ピークは観察されず, 生成物は非晶質炭酸マグネシウムとみなすことができる(Fig. 5a). ところが, 3 日間攪拌すると, 明瞭な回折ピークが出現し, nesquehonite の回折パターンを示した(Fig. 5b). 静置環境での

dypingite の結晶成長速度と比較すると、攪拌環境での nesquehonite の結晶成長が著しく速いことが分かる。つまり、懸濁液の攪拌が nesquehonite の結晶化に決定的な影響を与えている。さらに、3 時間攪拌した試料では、 $2\theta = 6^\circ$ 付近に見られたアモルファスハローも完全に消滅し、nesquehonite 結晶化が進んでいた(Fig. 5c)。しかし、5 日間攪拌を続けると、沈殿物は溶解して試料の回収が不可能となった。

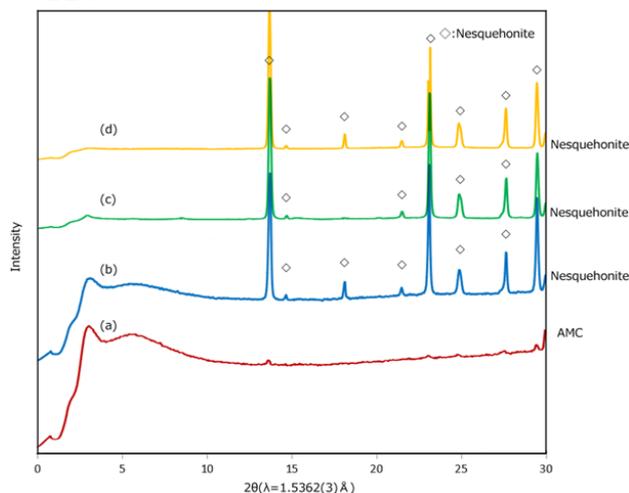


Figure 5 モル比が 1.0 の懸濁液を攪拌した試料の放射光 XRD パターン

炭酸マグネシウム水和物鉱物の中で、lansfordite $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と barringtonite $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IMA 未承認)は、その産状が 10°C 以下の低温環境であることが報告されている(Nashar, 1965; Nestola et al., 2017)。そこで、本研究では、モル比を 1.0 に調整した懸濁液を、冷蔵庫に入れ 5°C に保ち、3 時間攪拌した。その後、冷蔵庫から取り出し、試料を濾過回収して、室温で乾燥させた。放射光 XRD 測定の結果、回折パターンは nesquehonite を示し(Fig. 5d)、lansfordite や barringtonite に由来する回折ピークは確認できなかった。

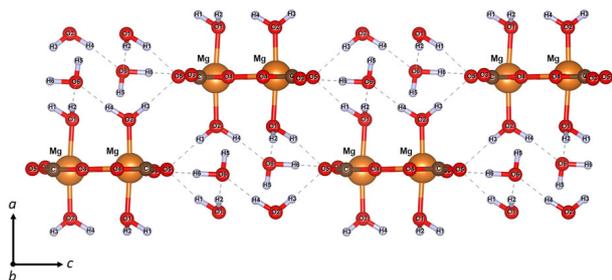


Figure 6 Nesquehonite の結晶構造(Gieste et al., 2000)

合成実験の結果、炭酸マグネシウム水和物の懸濁液は、静置すると dypingite への結晶化プロセスが進行し、決して nesquehonite が結晶化することはない。ところが、懸濁液に攪拌すると、わずか 3 分で nesquehonite が結晶化した。攪拌によって nesquehonite が晶出した理由としては、攪拌で懸濁液中のイオン濃度が均一になり、水和エネルギーの高いマグネシウムイオンの周囲に均等に水分子と炭酸イオンが配位した Mg 錯体が形成される

と考えられる。Fig. 6 に示すように、nesquehonite の結晶構造は、Mg 原子の周囲に水分子と CO_3 が均等に配位した構造であり、Mg の配位多面体を取り囲んだ水素結合ネットワークによって結晶構造が形成されている。したがって、攪拌によって、Mg 錯体が水素結合ネットワークを形成しやすくなり、nesquehonite の結晶構造が形成されやすくなったためだと考える。また、懸濁液の Mg と CO_3 の濃度比は、生成物を決める決定的な要因とはならないことが分かった。

3.2 FT-IR

Fig. 7 に、モル比が 1.0 の懸濁液から合成した試料の赤外線吸収スペクトルを示す。これらに共通する特徴としては、 1400 cm^{-1} 付近の最も大きい吸収バンドの先端が 2 つにスプリットしていることである。非晶質炭酸マグネシウムも、 1400 cm^{-1} 付近の吸収バンドは明らかにスプリットしていた(Fig. 7a)。先行研究の結果からは、非晶質炭酸マグネシウムには、 H_2O 分子振動に由来する吸収バンド (1654 cm^{-1} , 3354 cm^{-1})と、 CO_3 振動モードに由来する吸収バンド (858 cm^{-1} , 1098 cm^{-1} , 1456 cm^{-1})が知られている(Tanaka et al., 2019)。しかし、先行研究で報告されている非晶質炭酸マグネシウムでは、 1400 cm^{-1} 付近の吸収バンドはスプリットしていない。後述するように、モル比が 1.0 の懸濁液を静置させて得られた非晶質炭酸マグネシウムの構造は、先行研究の非晶質炭酸マグネシウムとは異なる構造をもつ可能性がある。懸濁液を 60°C で 1 日静置させた試料の XRD パターンも非晶質炭酸マグネシウムであったが、その赤外線吸収スペクトルは、 27°C で合成したものと比べて明らかに吸収が強くなっており、 3500 cm^{-1} 付近の OH の吸収バンドも明瞭になっていた(Fig. 7b)。懸濁液を 60°C で 1 日静置させて得られた dypingite では、 1400 cm^{-1} 付近や 3500 cm^{-1} 付近の吸収バンドだけでなく、 900 cm^{-1} 付近の吸収バンドも鋭くなっていた(Fig. 7c)。放射光 XRD から Phase X と同定された赤外線吸収スペクトルは、dypingite の赤外線吸収スペクトルと酷似しており(Fig. 7d)、このことは、Phase X が dypingite と非常に類似した近距離構造を持っていることを示唆している。 27°C で 1 日静置して得られた非晶質炭酸マグネシウムと、 60°C で 1 日静置させて得られた非晶質炭酸マグネシウムおよび 60°C で 2 日静置させて得られた dypingite の 1400 cm^{-1} 付近の吸収バンドのスプリットを比較すると、合成温度および時間経過によって著しい発展の様子は見られない。合成実験の結果、炭酸マグネシウム水和物の懸濁液は、静置環境では dypingite への結晶化が進行することが示された。しかし、 27°C で 1 日静置して得られた非晶質炭酸マグネシウムにわずかに dypingite が含まれていたとしても、dypingite への結晶化に伴って赤外線吸収スペクトルのスプリットが発展する傾向はそれほど顕著ではない。Fig. 1a に示すように管球型 X 線回折測定では dypingite は検出できない程度の量であり、FT-IR の検出限界を数%と仮定しても、非晶質炭酸マグネシウムに dypingite が含まれていた可能性は低い。したがって、 27°C と 60°C で 1 日静置して得られた非晶質炭酸マグネシウムは、先行研究(Tanaka et al., 2019)

で報告された非晶質炭酸マグネシウムとは異なる構造であると考えられる。一方で, hydromagnesite では, 1400 cm^{-1} 付近の吸収バンドは ν_3 モードとして 1485 cm^{-1} と 1420 cm^{-1} にスプリットしている(Zhan et al., 2006). 回折パターンが hydromagnesite と dypingite が類似していることから, 非晶質炭酸マグネシウムは, dypingite の結晶構造に類似した近距離構造を持つ可能性が推察される。

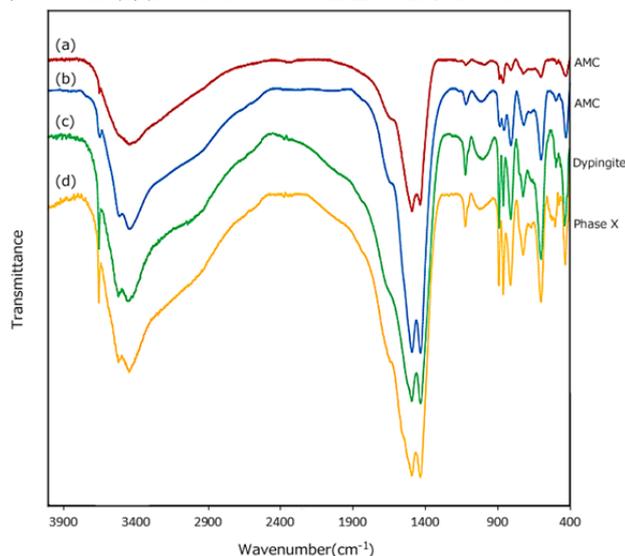


Figure 7 モル比が 1.0 の懸濁液を静置した試料の FT-IR スペクトル

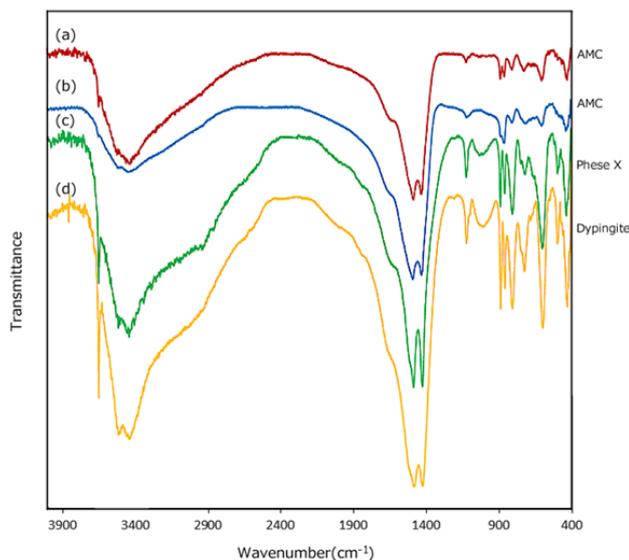


Figure 8 モル比が 2.0 の懸濁液を静置した試料の FT-IR スペクトル

Fig. 8 に, モル比が 2.0 の懸濁液から合成した試料の赤外線吸収スペクトルを示す. モル比が 1.0 の試料の場合と同様に, XRD から非晶質炭酸マグネシウムと同定された試料でも, 1400 cm^{-1} 付近の吸収バンドのスプリットが確認できた(Fig. 8a). このことから, モル比が 2.0 の懸濁液から得られた非晶質炭酸マグネシウムも, dypingite の結晶構造に類似した近距離構造を持つ可能性が考えられる。また, XRD の結果から, Phase Y と区別されていた試料の赤外線吸収スペクトルは(Fig. 8c), 懸濁液を

27°C で 3 日静置させて得られた dypingite の赤外線吸収スペクトルと酷似しており(Fig. 8d), Phase X だけでなく Phase Y も dypingite と非常に類似した近距離構造を持っていることが予想される。

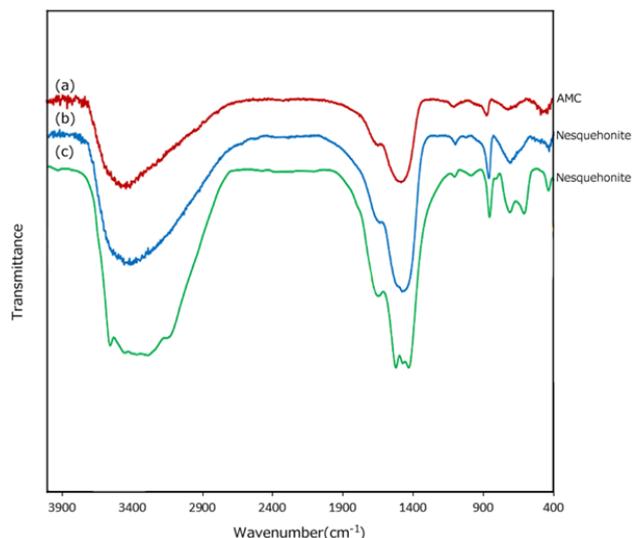


Figure 9 モル比が 1.0 の懸濁液を攪拌させて合成した試料の FT-IR スペクトル

モル比を 1.0 で攪拌して合成した試料の赤外線吸収スペクトルを, Fig. 9 に示す. 放射光 XRD の結果から非晶質炭酸マグネシウムとみなされた試料の赤外線吸収スペクトルは, 1400 cm^{-1} 付近の吸収バンドはスプリットしていなかった(Fig. 9a). この特徴は, 前述の先行研究(Tanaka et al., 2019)の非晶質炭酸マグネシウムと完全に一致していた。また, H_2O 分子振動に由来する吸収バンド(1654 cm^{-1} , 3354 cm^{-1})と, CO_3 振動モードに由来する吸収バンド(858 cm^{-1} , 1098 cm^{-1} , 1456 cm^{-1})の存在も確認できた。Tanaka et al. (2019)は, 非晶質炭酸マグネシウムを MgCl_2 水溶液と Na_2CO_3 水溶液を混合し, 数秒間攪拌することで合成している。したがって, 攪拌によって合成しているという点において, 本研究の非晶質炭酸マグネシウムの合成方法とまったく同じである。したがって, 両者の赤外線吸収スペクトルが一致するという結果は, 極めて合理的である。その後, 攪拌時間 3 分で得られた nesquehonite の赤外線吸収スペクトルは, 非晶質炭酸マグネシウムのスペクトルと非常に酷似していた(Fig. 9b)。したがって, 攪拌して合成した非晶質炭酸マグネシウムは, nesquehonite の近距離構造に近い構造であることが示唆される。このことは, 非晶質炭酸マグネシウムは静置環境と攪拌環境で, 異なる構造を持つポリアモルフィズムの可能性を示唆している。放射光 XRD の結果からは, 攪拌 3 時間では nesquehonite が形成されることが示されているが, 赤外線吸収スペクトルは攪拌時間 3 分の試料とは明らかに変化しており, 放射光 XRD では十分に検出が難しい水素結合ネットワークの対称性に変化が生じている可能性が考えられるが, 詳細については更なる実験が必要である。

3.3 TG-DTA

Fig. 10 に示差熱分析結果を示す. 重量損失量から, 試料に含まれる構造水の割合を計算した結果, 本研究で合成した hydromagnesite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ は, 理想値よりも 0.414%少ない 18.8%であった. 懸濁液を 27°C で 3 分攪拌して合成した nesquehonite $Mg(CO_3) \cdot 3H_2O$ は, 理想値より 0.379%少ない 38.68%であった. さらに, 懸濁液を 27°C で 3 日間静置して合成した dypingite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ は, 理想値より 0.25%大きい 22.51%であった. 理想値と測定値の差が非常にわずかであったことから, hydromagnesite は $5H_2O$, nesquehonite は $3H_2O$, dypingite は $6H_2O$ の構造水を保持していると考えられる. 一方, Phase X では 58.0%, Phase Y では 57.9%の重量損失があった. Phase X と Phase Y は, X 線回折測定や赤外線吸収スペクトルの結果から, dypingite に近い構造を持つことが予想されている. また, 重量変化パターンが, dypingite に酷似していることも, Phase X と Phase Y が dypingite とよく似た結晶構造であることは間違いない. したがって, Phase X と Phase Y が dypingite の化学組成と構造水の数だけが異なると仮定し, 水分子の量を計算すると, Phase X では $5.68 H_2O$, Phase Y では $5.62 H_2O$ となった. したがって, Phase X と Phase Y は, dypingite から約 0.4 個分だけ構造水が少ないことが分かった.

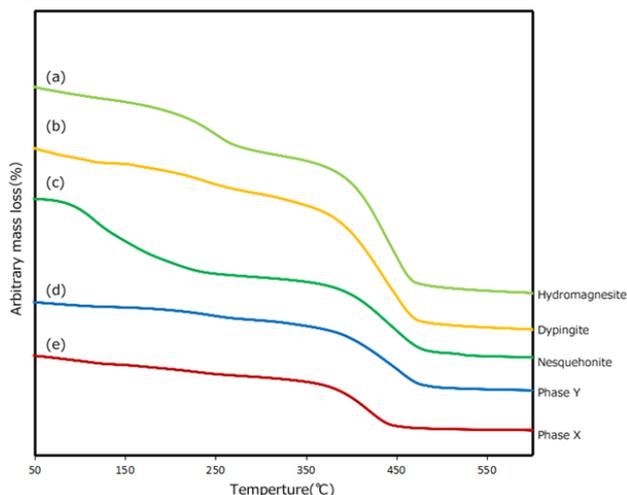
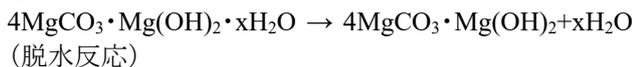


Figure 10 合成した炭酸マグネシウム水和物の熱重量変化

Botha et al. (2001)は, 炭酸マグネシウム水和物の熱重量分析を行い, 500°C付近に顕著な重量損失を観察している. $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot xH_2O$ における脱水・脱炭酸反応を以下に示す.



500°C付近の重量損失は, 脱炭酸に由来する反応と考えられるが, 本研究では, 470°C-600°Cの温度範囲に重量損失は観察されなかった. したがって, 本研究で合成した炭酸マグネシウム水和物では, 470°Cよりも低温で脱炭酸反応が起きたと考えられる.

4 まとめ

本研究では, 形成する炭酸マグネシウム水和物と, 温度, Mg および CO_2 濃度, 生成環境, 合成時間との関係から, どのような条件で, どのような炭酸マグネシウム水和物が形成されるかを調べた. モル比($MgCl_2/K_2CO_3$)が 1.0 と 2.0 の懸濁液を, 27°C と 60°C の温度で 3 日間静置すると dypingite が形成された. この間, dypingite に伴って, dypingite と構造が類似する Phase X と Phase Y の形成も確認した. 熱分析の結果, Phase X と Phase Y は, dypingite よりも構造水の数が僅かに少ないことが分かった. さらに, モル比が 1.0 の懸濁液を 27°C で攪拌すると, 3 分後には nesquehonite が結晶化した. また, 静置環境で形成する非晶質炭酸マグネシウムと, 攪拌環境で形成する非晶質炭酸マグネシウムでは, その構造が異なっている可能性が示された. 懸濁液を 4 日以上静置するか 5 日以上攪拌し続けると, 沈殿物は溶解し, その後決して再沈殿することはなかった.

参考文献

- 有村俊秀, 前田征児, 和田潤等 (2011) 科学技術動向研究, 3月号, 20
- Ballirano, P., De Vito, C., Mignardi, S. et al. (2013) *Chem. Geol.*, 340, 59
- Bénézech, P., Saldi, G.D., Dandurand, J.L. et al. (2011) *Chem. Geol.*, 286, 21
- Botha, A., Strydom, C.A. (2001) *Hydrometal.*, 62, 175
- DePaolo, D.J., Cole, D.R., Navrotsky, A. et al. (2013) *Geochemistry of Geologic CO_2 Sequestration. Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 77, 539
- Gaines, R.V., Skinner, H.C.W., Foord, E.E. et al. (1997) *Dana's new mineralogy: the system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana.* 8th ed. pp. 1872, Wiley & Sons, inc.
- Giester, G., Lengauer, C.L., Rieck, B. (2000) *Mineral. Petrol.*, 70, 153
- Hänchen, M., Prigiobbe, V., Baciocchi, R. et al. (2008) *Chem. Eng. Sci.*, 63, 1012
- Königsberger, E., Königsberger, L., Gamsjäger, H. (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 63, 3105
- Nashar, B. (1965) *Mineral. Mag.*, 34, 370
- Nestola, F., Kasatkin, A.V., Potapov, S.S. et al. (2017) *Mineral. Mag.*, 81, 1063
- Qafoku, O., Dixon, D.A., Rosso, K.M. et al. (2015) *Environ. Sci. Technol.*, 49, 10736
- Ronov, A.B., Yaroshevsky, A.A. (1969) *American Geophysical Union*, pp. 37-57, Washington D.C.
- Sadly, G.D., Jordan, G., Schott, J. et al. (2009) *Magnesite growth rate as a function of temperature and saturation state.* *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 73, 5646
- Tanaka, J., Kawano, J., Nagai, T. et al. (2019) *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 114, 105
- Zhang, Z.P., Zheng, Y.J., Ni, Y.W. et al. (2006) *J. Phys. Chem. B*, 110, 12969

* kyono@geol.tsukuba.ac.jp