

高圧炭酸熱水下でのフミン酸による斜長石から粘土鉱物への創製

千葉工業大学工学部生命環境科学科 学生会員 ○浅見 尚二郎
 千葉工業大学工学部生命環境科学科 非会員 伊藤 祐衣
 千葉工業大学工学部生命環境科学科 正会員 矢沢 勇樹

1. 緒言

1.1 背景および目的

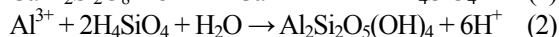
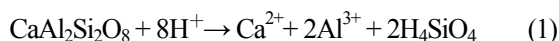
近年、人類の活動の場を他天体まで広げようと、宇宙開発が進んできている。その中で、長期間の有人宇宙活動を支持するため宇宙農業という提案がなされている¹⁾。宇宙農業とは、地球からの輸送コストを考慮し、食糧生産の場を月などにおいて確保することである。そのためには植物を育むための土壌（粘土）の存在が必要不可欠となる。しかし、月には地球のような土壌が存在しておらず、月の地表は斜長石という鉱物が主成分であるレゴリスに覆われている。地球の天然における土壌はこのような鉱物の風化によって形成される。つまり、月においても斜長石の風化を促進させれば、土壌形成が可能であると考えられる。

また二酸化炭素（CO₂）などの温室効果ガスの影響で、地球温暖化が世界的に問題となっている。現在、様々な工学的手法によりCO₂を回収する技術が開発されている。本研究ではCO₂を地中に貯留するという手法に着目している。よって本実験では粘土の他に炭酸カルシウムの生成も期待したい。

そこで、本実験ではCaに富む斜長石を、天然腐植物質であるフミン酸（HA）と炭酸水により、Caに富む造岩鉱物（斜長石）の化学的風化を高め、高温・高圧条件下において短期間で早期土壌化することを目的とした。

1.2 土壌生成のメカニズム

斜長石から粘土鉱物であるカオリナイトの生成反応は



であり、(1)は斜長石が溶解しCa²⁺、Al³⁺、H₄SiO₄に分解されることを示し、(2)は溶液中のAl³⁺・H₄SiO₄・H₂Oによるカオリナイトの生成を示している。ここで本研究における反応機構の概念を以下に示す。

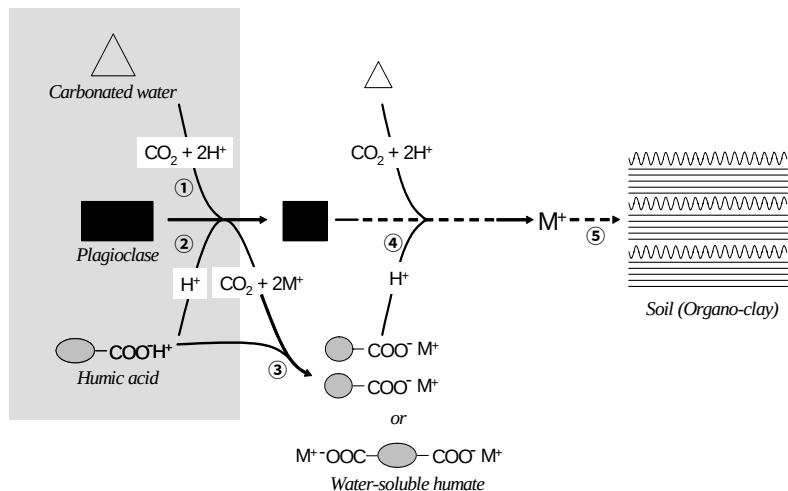


Fig.1 反応概念図

炭酸水およびフミン酸より解離した水素（H⁺）イオンにより斜長石を溶解（①，②），溶脱された金属（M⁺）イオンと二酸化炭素（CO₂）との複合によりフミン酸のカルボキシル化および加水分解により水溶性腐植物質を生成（③），そこで生成・解離したH⁺イオンが斜長石を溶解（④），..... のように逐次的に反応が進行すると考えられる。

最終的には腐植物質によるM⁺イオンの濃集と熟成により土壌化（⑤）が完成する。

Key Words :化学的風化，斜長石，粘土鉱物，炭素固定，宇宙農業

連絡先 〒275-0016 千葉県 習志野市津田沼 2-17-1 T E L 047-478-0409 E-mail:yuuki.yazawa@it-chiba.ac.jp

2. 実験方法

2. 1 試料

Crystal Bay 産の斜長石 ($\text{An}_{75}\% : \text{Ca}_{0.78}\text{Na}_{0.23}\text{Al}_{1.73}\text{Si}_{2.23}\text{O}_8$) は粉碎後, $75\mu\text{m}$ 以下に篩いわけした粉末試料 (比表面積 $1.75 \text{ m}^2/\text{g}$) を用いた. 斜長石 0.1 g に含まれる各金属イオンの初期の mol 数は, Si : $815 \mu\text{mol}$, Al : $303 \mu\text{mol}$, Ca : $279 \mu\text{mol}$, Na : $43.2 \mu\text{mol}$ である. フミン酸は, Canada 産草炭から国際腐植物質学会の標準法に従い抽出した粉末試料 (平均分子量: $60,000$; 元素組成 (%-d.a.f.) C:47, H:5, N:2, O:36) を用いた.

2. 2 高温高压下での水熱合成

25 mL の高压用反応分解容器 (HU-25) に斜長石 0.1 g , フミン酸 10 mg 加え, 炭酸水を 20 mL 加えた. 炭酸水は, (株)AURA TEC 社製の加圧溶解方式ナノ・マイクロバブル発生装置 (特注) により生成した. 生成した炭酸水の pH は 3.4 , さらに炭酸微細気泡 (ボイド率 0.15% , 平均径 340 nm) を含んでいる. 反応温度を 200°C に設定し $5, 10, 15, 20, 25, 30$ 日間水熱合成させた. また 0.1 M の炭酸ナトリウム水溶液 (pH 11.5) での比較実験を行った. こちらは反応時間を $5, 10$ 日と設定した. 水熱合成後, 反応容器を常温まで急速冷却させ, 遠心分離機を用いて固液分離した. 上澄み液は, $0.20 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターによってろ過し, Ca, Si, Al, のイオン種について原子吸光分析 (島津製作所 AA-6200) により測定を行った. 生成物は走査型電子顕微鏡 (SEM) により形状観察を行った.

3. 結果および考察

3. 1 反応溶液中の金属イオン物質量の推移

反応後の液中の Ca, Si, Al イオン種について, 斜長石からの溶出量を以下に示す.

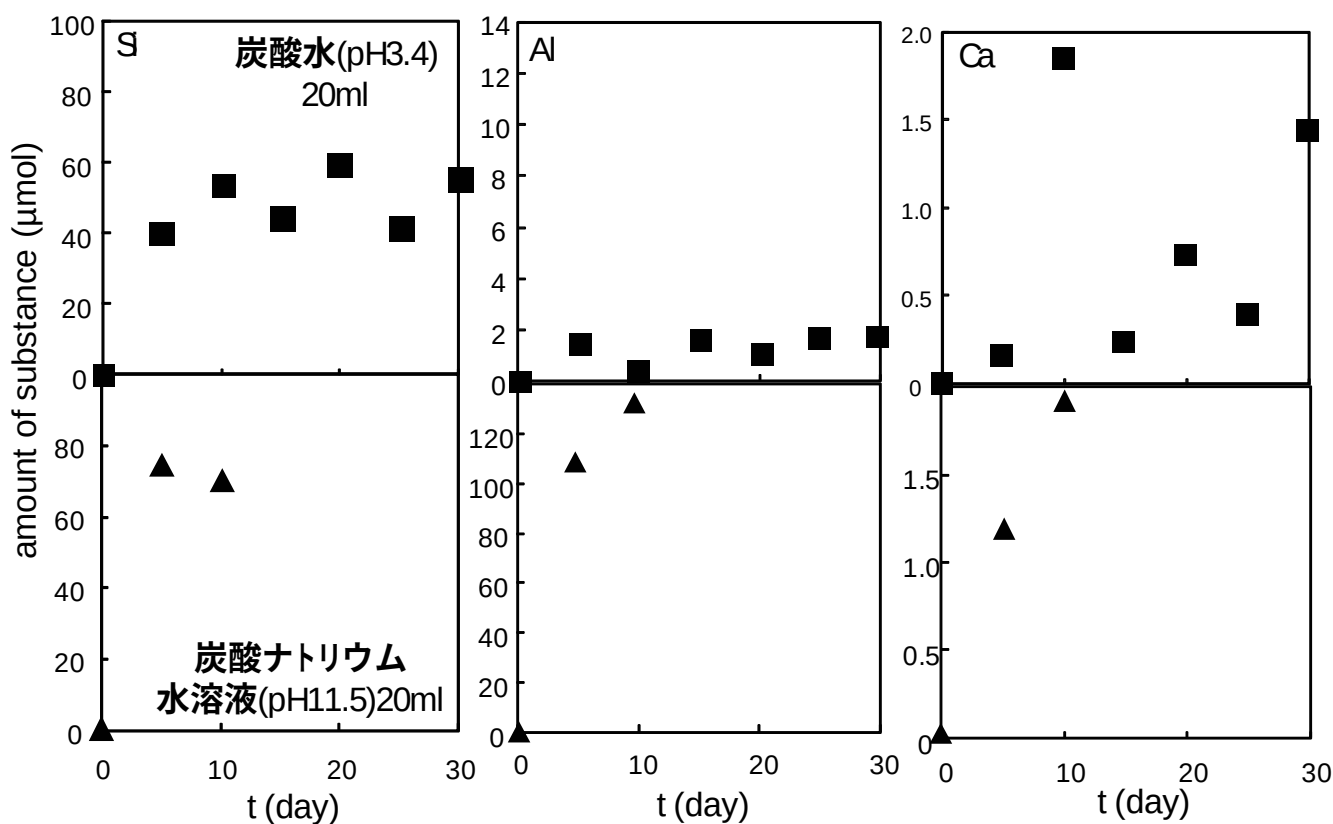


Fig.2 上澄み液中の金属イオン物質

斜長石から溶出した金属イオンの量の推移をみると、Ca は時間ごとの値のバラつきがみられる。これは溶出した Ca が溶液中の CO_2 と反応し CaCO_3 となって生成物として析出していると考えられる。Al は幅広い pH で溶出する金属であるが、本実験ではアルカリ溶液との反応によって、非常に多くの溶出が確認された。Si は他の金属イオンと比較して、安定して高い値を推移している。

3. 2 反応溶液中の金属イオン物質量の推移

溶液中の金属イオンの量が一定に以上になることで、粘土鉱物は析出する。ここで Si, Ca, そして反応後の溶液 pH により風化生成物の安定関係図を作成できる²⁾。本実験で得られた結果をこの図に当てはめた結果を以下に示す。

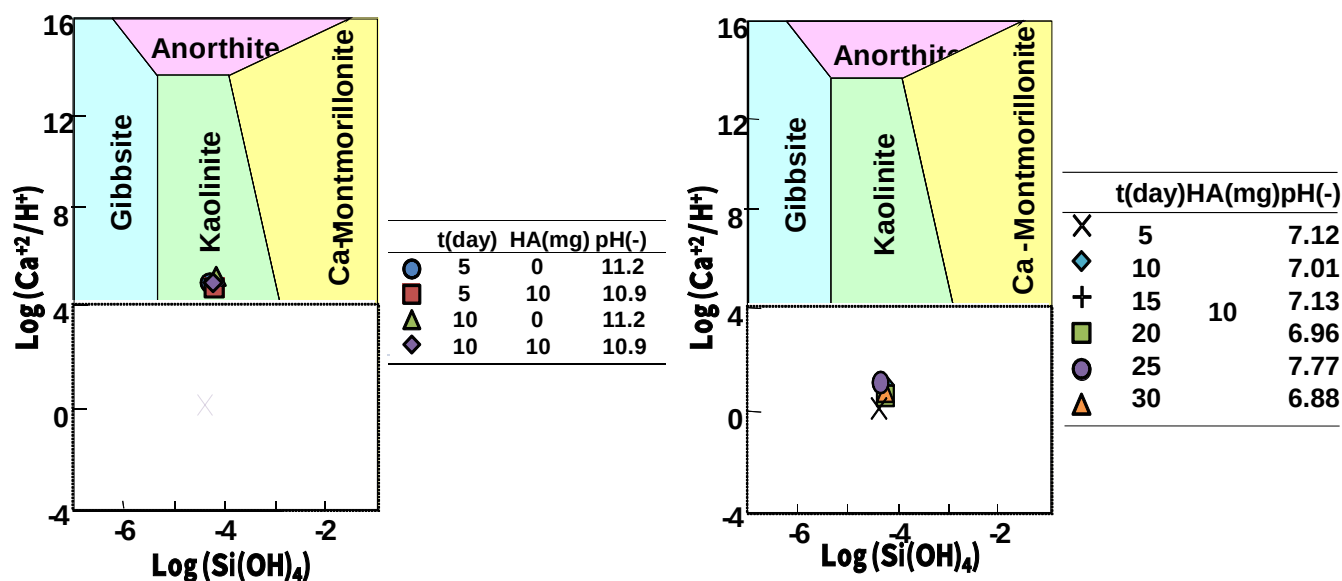


Fig.3 風化生成物の安定関係図

これより、Si の溶出は十分であることがわかる。Ca の溶出はどの条件でも少ない値であるが、反応後の pH が高いものでは粘土鉱物の析出が示唆される結果となった。

3. 3 生成物のSEM観察

本実験で使用した斜長石および目標生成物である粘土鉱物のSEM写真を以下に示す。斜長石は三斜晶系の鉱物である。また粘土鉱物は板状の構造を持っている。

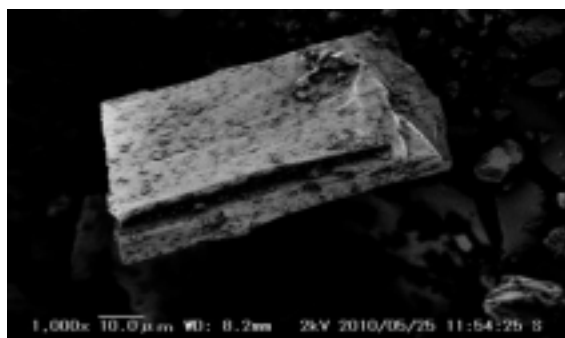


Fig.4 斜長石試料の SEM 写真

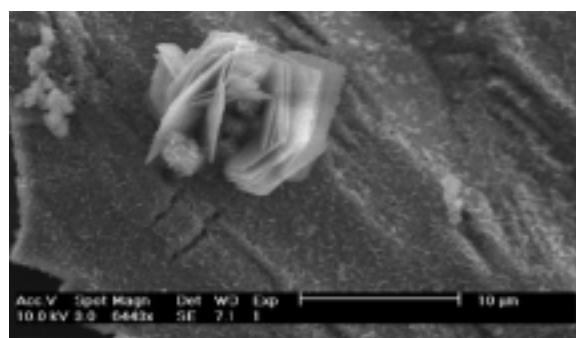
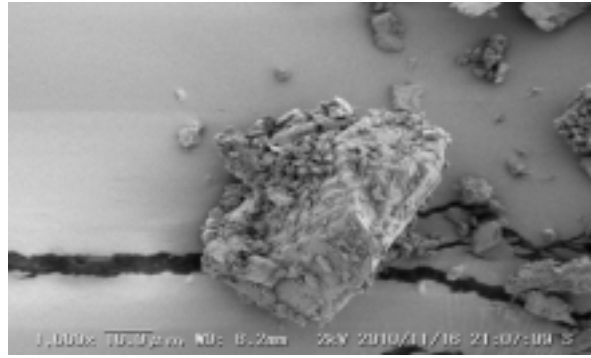
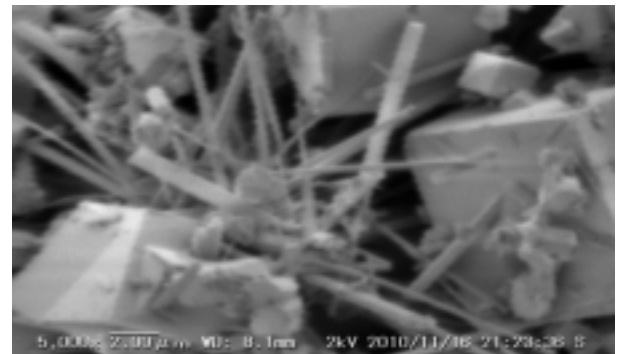


Fig.5 粘土鉱物の SEM 写真³⁾

ここで本実験によってえられた生成物のSEM写真を以下に示す。



a)



b)

Fig.6 生成物の SEM 写真. a)炭酸水 10d b)炭酸ナトリウム水溶液 10d

Fig.5のような板状（層状）の粘土鉱物粒子を確認することはできなかったが、Fig.6 a)より明らかに斜長石の構造が崩れてきていることがわかる。またアルカリ溶液で反応を行った生成物では針状の物体が確認された。これはCaと炭酸が反応したことで、炭酸カルシウムの一種であるアラゴナイトが生成したものと考えられる。

4. まとめ

- ・風化生成物の安定図から粘土の析出には溶液pHが重要である。
- ・SEMより本実験系で粘土のほかに炭酸カルシウムの生成による二酸化炭素の固定が期待できる。

参考文献

- 1) 山下雅道ら (2005) : 宇宙農業における微生物生態系の利用とその工学的課題, *biologicalscienceinspace*, 19(1), pp.25-35.
- 2) 一國雅巳 (1999) : ケイ酸塩の風化とその生成物 (2 章) In 日本化学学会編 ‘土の化学’, PP.7-12, 学会出版センター.
- 3) Suzanne j.t. Hangx and Christopher j. spiess (2009) : Reaction of plagioclase Feldspars with CO₂ under hydrothermal condition, *In Chemical Geology* 265.