



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	マグネシウムシリケートハイドレートに関する鉱物学的・地球化学的研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	西木, 悠人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15383号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89614
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuto_Nishiki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 西木 悠人

学位論文題名

マグネシウムシリケートハイドレートに関する鉱物学的・地球化学的研究
(Mineralogical and geochemical study on magnesium silicate hydrates)

マグネシウムシリケートハイドレート (M-S-H) はマグネシウム、シリカ、水から構成される低結晶性の物質である。セメント工学において、カルシウムシリケートハイドレート (C-S-H) に関しては古くから多くの知見が得られてきたが、M-S-H に関してはここ十年で研究が始められてきたばかりである。M-S-H は地球科学的にも重要であり粘土鉱物 (すなわち 2:1 型や 1:1 型の層状ケイ酸塩鉱物) に類似する構造を有することが知られているものの、具体的にどのような条件下でどのような構造を形成するのかに関しては理解が不十分である。そこで本研究の目的は、複数の室内実験および地質調査という様々なアプローチから、M-S-H の構造、生成条件、特性に関して明らかにすることである。特に本研究では、M-S-H がセメント工学に限らず、様々な地球工学的フィールドにおいて生成されることを想定し、その地球工学的課題に対処するために、M-S-H に関して鉱物学的・地球化学的観点から基本的に調査した。本研究は、以下に示す全 9 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、地球科学分野や地球工学分野にとっての M-S-H の重要性を示した。またセメント工学で理解が進んでいる C-S-H の基本特性にも注目しながら、これまで M-S-H が学術的にどのような位置づけで研究されてきたのかを記述し、本研究としての目的を示した。

第 2 章では M-S-H に関する先行研究をレビューした。これまで、M-S-H の基本特性を明らかにするために実施されてきた実験を説明した。また、実験的研究に加え、地球表層環境で実際に生成された M-S-H の観察事例も示した。

第 3 章では、閉鎖系において酸化マグネシウム (MgO) とシリカフェーム (SiO_2) と超純水を 1 年間反応させて M-S-H を合成し、様々な分析手法を駆使してその構造に関するキャラクターゼーションを行った。 MgO/SiO_2 モル比を 0.8、1.3 とし、温度は 25 °C、50 °C、90 °C とした。合成 M-S-H 試料は、 MgO/SiO_2 0.8 で 25 °C の条件では 2:1 リボン型のセピオライト様の構造を、 MgO/SiO_2 0.8 で 50 °C および 90 °C の条件では含水された 2:1 層の積み重なりからなるスチブンサイトまたはケロライト様の構造を有していた。 MgO/SiO_2 1.3 で 25 °C および 50 °C の条件では 2:1 層と 1:1 層の両方の特徴が見られ、 MgO/SiO_2 1.3 で 90 °C の条件では 1:1 層で管状のクリソタイル様の構造を有した。第 3 章では、 MgO/SiO_2 や温度に応じて異なるタイプの層状ケイ酸塩構造が形成されることが示された。

第 4 章では、塩化マグネシウム ($MgCl_2$) 水溶液とオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) 水溶液を混合したのちに水酸化ナトリウム水溶液を添加することで pH を 7、10、12 に固定し、M-S-H、非晶質シリカ、水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) の沈殿条件および形成される M-S-H の構造に関して調査した。大気中の CO_2 による pH の変動を防ぐために、本実験は窒素雰囲気下のチャンバー内にて実施した。 $MgCl_2$ と TEOS のモル比率 (Mg/Si) を 0.4、0.7、1.0、1.3、1.5 とし、室温条件下で実験した。pH 7 における沈殿物は、どの Mg/Si 比においても非晶質シリカのみであった。pH 10 では Mg/Si 0.7、1.0、1.3、1.5 において M-S-H、 Mg/Si 0.4 においては M-S-H と非晶質シリカの混合物が確認された。pH 12 では Mg/Si 0.4、0.7、1.0、1.3 において M-S-H、 Mg/Si 1.5 において M-S-H と $Mg(OH)_2$ が確認された。また、第 4 章で形成された M-S-H は含水 2:1 型の層状ケイ酸塩 (スチブンサイトまたはケロライト) であることが示唆された。第 4 章において Mg/Si が高い ($Mg/Si \geq 1.3$) 条件であっても M-S-H が 2:1 型構造であることは、第 3 章において 1:1 層が確認されていた結果とは異なるが、それは合成実験における液固比や共存する陽イオン (Na^+ イオン) が要因となっている可能性が考えられる。

第 5 章においては、地下水のように水の流入・流出がある系 (開放系) において M-S-H の生成を確認するとともに、速度論的観点から出発物質の溶解や M-S-H の生成を評価した。 MgO を出発物質とし、それに溶存 $Si(Na_2SiO_3)$ を含む pH 10 の水溶液を定流量 (ca. 0.06 mL/min) で供給した。

溶存 Si の濃度は 0 mM(ブランク実験)、0.15 mM、1.5 mM である。結果として、溶存 Si 濃度が小さい条件 (0.15 mM) では Mg/Si の大きい (= 1.59)M-S-H が形成され、溶存 Si 濃度が大きい条件 (1.5 mM) では Mg/Si の小さい (= 1.00)M-S-H が形成された。両方の実験においてアウトプット溶液は M-S-H に対して過飽和であるが、1.5 mM での実験の方が 0.15 mM での実験よりも飽和指数が大きかった。アウトプット溶液の Si 濃度から生成速度を評価すると、1.5 mM での実験の方が 0.15 mM での実験よりも生成速度が大きくなることが確かめられた。一方で、ブランク実験を含め全実験で $Mg(OH)_2$ に対しては不飽和であり、ブランク実験、0.15 mM の実験、1.5 mM の実験の順に飽和指数が小さくなっていった。このことから、M-S-H が生成されることで溶液中から Mg^{2+} イオンが消費されていくため、 MgO の溶解が促進されることが示唆された。

第 6 章では M-S-H に関する地質調査を行った。北海道神居古潭帯の赤岩青巖峡付近の蛇紋岩体にて湧水 (pH > 10) とそれに伴う沈殿物が確認された。沈殿物は、蛇紋岩を構成する蛇紋石粒子を固結しており、低結晶性のマグネシウムシリケートであることから M-S-H(低結晶性のクリソタイル) であると同定された。水の分析結果より、これは、pH の高い湧水と溶存 Si を多く含む地表水が混合して、M-S-H の形成が誘発されたものと考察した。湧水には溶存炭酸種も含まれているが、溶存 Mg^{2+} はマグネシウム炭酸塩鉱物としては消費されていなかった。代わりに、溶存 Mg^{2+} に加え溶存 Ca^{2+} も多く含んでいる湧水の周辺からは M-S-H とカルシウム炭酸塩鉱物 (霰石) の共生を観察した。

地球表層の岩石 (特に超苦鉄質岩や苦鉄質岩) と水の相互作用においては、 Mg^{2+} は Fe^{2+} と共存する場合も十分に想定される。したがって第 7 章では、 $Fe(II)-Si-H_2O$ 系や $Mg-Fe(II)-Si-H_2O$ 系において合成実験を実施し、沈殿物のキャラクタリゼーションを行った。 $Fe(II)-Si-H_2O$ 系の実験は第 4 章と同様に、窒素雰囲気にて塩化第一鉄 ($FeCl_2$) 水溶液と TEOS 水溶液を混合し、水酸化ナトリウム水溶液の添加で pH 7、10、12 に固定した。 $FeCl_2$ と TEOS のモル比率 (Fe/Si) を 0.4、0.7、1.0、1.3、1.5 とし、室温条件下で実験した。全条件において二価鉄のシリケートハイドレートの生成が確認され、本研究ではこれを F(II)-S-H と定めた。F(II)-S-H と共生する相として、pH 7 のすべての条件と pH 10 かつ Fe/Si 0.4 の条件では非晶質シリカ、pH 10 および pH 12 の Fe/Si が高い条件では水酸化鉄 (II) も確認された。また、pH 12 で Mg/Fe 1 かつ $(Mg + Fe)/Si$ 1 の条件で $MgCl_2$ 水溶液、 $FeCl_2$ 水溶液、TEOS 水溶液を混合した際の、沈殿物の調査も行った。生成物粒子内は、Mg、Fe、Si が均質に分布しており、Mg と Fe(II) が固溶したシリケートハイドレートが確認され、これを本研究では M-F(II)-S-H と定めた。XRD パターンや Si-O 伸縮振動の IR バンドにおいて、M-F(II)-S-H は M-S-H と F(II)-S-H の中間的な特徴を有していた。

第 8 章では地球工学的フィールドを想定した M-S-H に関する地球化学反応モデリングを行った。地熱発電所の熱水配管における M-S-H スケールの生成を推測し、それを阻害するために適切な pH 条件を提案した。また、かんらん石の風化を利用した大気中の二酸化炭素の鉱物化に関するモデリングも行った。近年注目されている岩石風化促進 (ERW) では、かんらん石が雨水などと反応して、含水炭酸マグネシウム鉱物が形成されることが期待されているが、かんらん石より溶脱される Mg^{2+} は含水炭酸マグネシウムではなく、主として M-S-H の生成に使われることが想定され、M-S-H の生成を考慮することで CO_2 固定量の試算に大きな影響を与えることを示した。

第 9 章は本研究全体の結論であり、それぞれの章で得られた知見をまとめるとともに、本研究が地球科学分野や地球工学分野において示唆することを述べた。