

ドロマイトの水熱合成, その3

満塩博美・西沢 均*・松岡 清*

Hydrothermal Synthesis of Dolomite, part 3

Hiromi MITSUSIO, Hitoshi NISHIZAWA*
and Kiyoshi MATSUOKA*

Department of Geology, Faculty of Science, Kochi University

** Department of Chemistry, Faculty of Science, Kochi University*

Abstract

As a basic study on hydrothermal synthesis of dolomite, the solutions of $MgCl_2$ and $CaCl_2$ with $(NH_4)_2CO_3$ and pure water only were put into a special microautoclave of Inconel 600, and they were treated for 20 hours at $100^\circ \sim 250^\circ C$ with the mol ratio of $Mg/Ca = 1$ and/or $= 4$.

The powder parts were analyzed by XRD, SEM, TEM, and optical microscope. And the contents of Mg^{++} and Ca^{++} in the residual filtrate were titrated with EDTA.

When $Mg/Ca = 1$, high magnesian calcite and aragonite were formed, and when $Mg/Ca = 4$, magnesite and aragonite occurred at $170^\circ C$. Magnesite peak of XRD shifted to the higher angle in 2θ degree in accordance with increase of temperature. At $250^\circ C$ dolomite was formed but magnesite still existed. On the contrary, if ethylenediamine was used as a catalyzer dolomite was formed at $170^\circ C$, and biuret could succeed lowering its formation temperature down to $150^\circ C$.

I. はじめに

ドロマイト $CaMg(CO_3)_2$ は、地質学的には先カンブリア紀から現世にいたるまでかなりの量が存在している。その成因については、堆積説と変質交代説・溶脱説の3つがある(庄司, 1971)。このうち堆積性ドロマイトの成因論については、五十嵐・藤貫(1966, 1967)が幅広い総括を行っている。彼らは Ingerson (1962) の序文を引用し、ドロマイトは地球化学あるいは堆積岩岩石学の分野でもっとも重要なものの1つであるとしている。また、ドロマイトに関する解説書も出版されている。

しかしながら、ドロマイトの生因に関してはまだ未解決の問題が多い。さらに、堆積性ドロマイトに関しては石油母岩層との関連が深く、多くの研究者が常温・常圧下で、この合成を試みてきた。しかし、Ohde・Kitano (1978) がプロトドロマイトの合成に成功したいがいには、ことごとく失敗している。

いっぽう、水熱処理による合成実験は、いろいろな方法で試みられている〔たとえば、Katz・Matthews (1978) や Medlin (1959) など〕。

筆者らは、ドロマイトの成因解明のために、II章に述べるように Medlin (1959) の方法を参

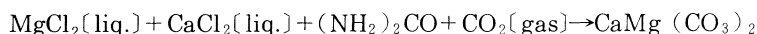
高知大学理学部地質学教室

*高知大学理学部化学教室

考にして、尿素の代わりに炭酸アンモニウムを使用して水熱合成実験を行ってきた。そして、その1として、いろいろな有機物のドロマイト合成に及ぼす影響を報告した(松岡ら, 1978)。その2として、エチレンジアミンやピウレットを触媒とするドロマイトの水熱合成について述べた。(Mitsusio et al. 1983)。ここでは、その3として、有機物を使用せず、単に純水のみでの水熱合成の結果について報告する。

II. 方 法

水熱条件下でドロマイトを合成する基本的な考え方は、Medlin (1959) によって示されている。彼は塩化マグネシウム・塩化カルシウム溶液に、尿素と二酸化炭素を加えて、200° ~ 250°C に加熱し、2~3気圧でドロマイトを合成した。この反応式は次のように表わされる。



筆者らは尿素の代わりに炭酸アンモニウムを用いて、CO₂源とし、また、pH を上げるためのNH₃発生源とした。

内容積約 10mL のインコネル600製マイクロオートクレーブ (Fig. 1) 中に、CaCl₂・MgCl₂ 溶液を、CaとMgのモル比が1:1,あるいは、1:4になるように、それぞれ 1.25mL, および、蒸留水2.5mL とともに注入し、容器を密閉した。炭酸アンモニウムは 0.5g 秤量し、溶液と直接接触しないように、テフロン管につめて、マイクロオートクレーブ中に封入した。オートクレーブは、温度を100° ~ 250°C間にそれぞれ保持している電気炉に入れ、それぞれ20時間処理した。

20時間経過後にマイクロオートクレーブを電気炉から取出して、約30分間送風機により空冷した。その後生成物を取り出して、水洗し、ろ過して、デシケーター中で十分乾燥させた。ろ液は EDTA 滴定法により残存する Ca⁺⁺、Mg⁺⁺ を定量した。また、固体部分は粉末 X線回析・走査型電子顕微鏡・透過型電子顕微鏡および偏光顕微鏡により鑑定を行った。

炭酸塩の同定・分類は、研究者によってそれぞれの定義に多少の相異があるが、ここでは Graf and Goldsmith (1955, 1956) および Goldsmith et al. (1961)を参考にした。彼等の定義によれば、ドロマイトは Ca₅₀ Mg₅₀ であり、プロトドロマイトは Ca₆₀

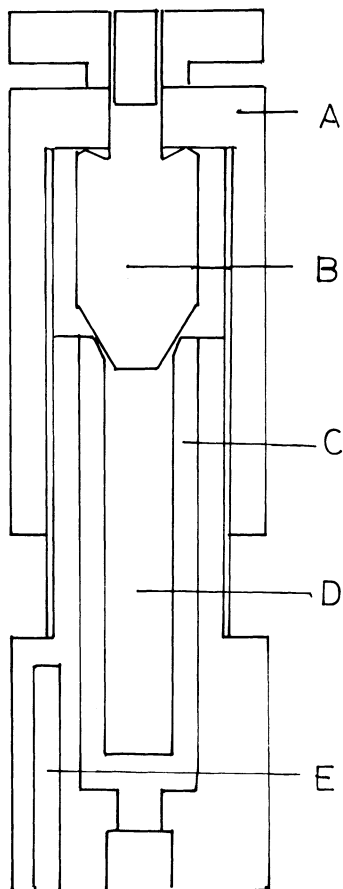


Fig. 1. Schematic figure of the special micro-autoclave of Inconel 600.

- A, case hardening steel; B, cone packing;
C, Inconel liner; D, reaction chamber;
E, thermo-couple well

Mg₄₀-Ca₅₀Mg₅₀ の範囲と述べている. X線回析ではCa が67%すなはち Ca₆₇Mg₃₃まで偏倚(シフト)し得る組成変化をも示すとしている. 今回の実験でも Ca₆₇Mg₃₃-Ca₆₀Mg₄₀間にも回析ピークが確認された. しかし, Ohde and Kitano (1978) も Grafらのプロトドロマイトの定義と同様に, Ca₆₀Mg₄₀-Ca₅₀Mg₅₀の間としているので, 筆者らもこれに準拠した.

したがって, 本報告中での分類は次のようになる. Mg の mol% をXとすれば,

Calcite (Low-Mg Calcite)	X < 4%
High-Mg Calcite	4 ≤ X < 40%
Protodolomite	40 ≤ X < 50%
Dolomite	X = 50%

また, これをX線回析での 2θ による分類を図に示せば, Fig. 2 のようになる (Mitsusio et al. 1983).

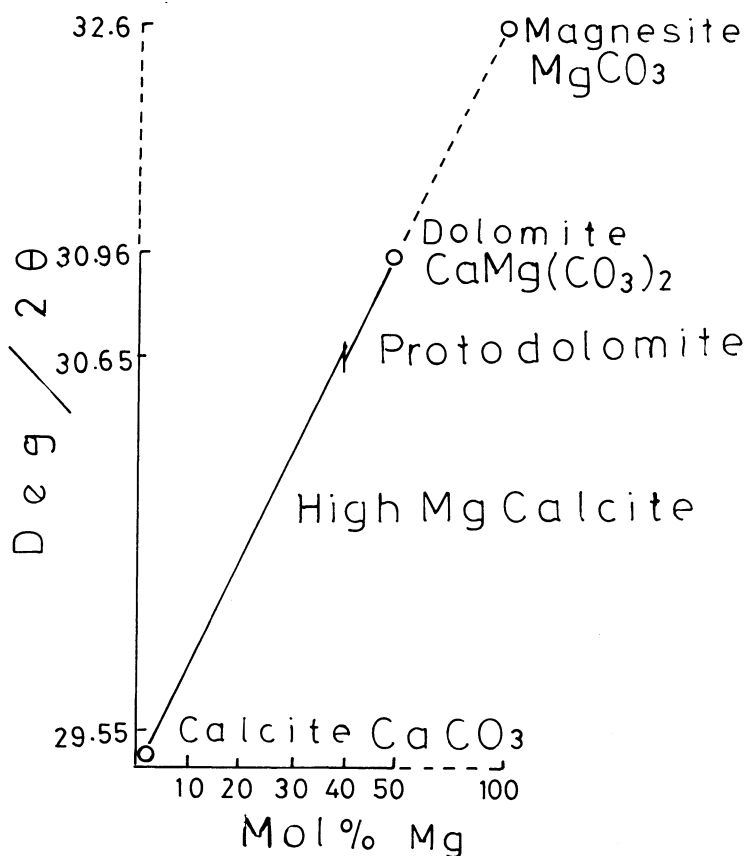


Fig. 2. Definition of compounds in the system of CaCO₃-MgCO₃ according to the contents of Mg. (Mitsusio et al. 1983)

III. 結果 および 考察

以上の方法によって得られた結果は, Tab. 1 には Mg/Ca 比が1のばあいを示し, Tab. 2 には Mg/Ca 比が4のばあいを示している.

A. Mg/Ca モル比が1のばあい

Tab. 1 から明らかなように, D251 と D252 の 2 個を 100°C で処理すると, 結果の生成物はいずれも, 高マグネシウム方解石とアラゴナイトである. しかし, 温度を 160°C に上げると, D253 と D254 では, 高マグネシウム方解石のほかにはヒドロマグネサイトが生成されたり, あるいは, アラゴナイトとブルーサイトが生成される.

高マグネシウム方解石は, すでに筆者らが述べているように, 高知市逢坂峠産の蛇紋岩中のレッ

Tab. 1. Hydrothermal synthesis of dolomite with Mg/Ca=1 (mol ratio) for 20 hours at 100° and 160°C

No.	Temp. (°C)	Product	
D 251	100	Hi	A
D 252	"	Hi	A
D 253	160	Hi	A B
D 254	"	Hi	Hy

A, aragonite B, brucite Hi high-Mg calcite Hy, hydromagnesite

Tab. 2. Results of EDTA titration for Ca⁺⁺ and Mg⁺⁺ in the residual filtrate.

	1/10 Ca ⁺⁺ (mg/mL)	1/10 Mg ⁺⁺ (mg/mL)	Mg/Ca	Temp. (°C)
D. 251	1.60	3.66	2.29	100
D. 252	1.26	4.98	3.95	"
D. 253	1.36	3.38	2.49	160
D. 254	1.16	4.14	3.57	"

かに産するアラゴナイトと塩基性炭酸マグネシウムとを, 200°C と 250°C において同様の方法で水熱処理すると得られる (松岡ら, 1983).

アラゴナイトは天然にはそれほど多量には産出しないが, カルサイトよりややアルカリ的環境で生成しやすい. Fig. 3 に示されているように, エチレンジアミン NH₂CH₂CH₂NH₂ の 1M/mL を触媒として加えて, 170°C において水熱処理すれば, わずかの 1 分間でアラゴナイトと高マグネシウム方解石が生成されている. これが 20 時間になれば, アラゴナイトはより良く成長し, プロトドロマイトが形成される (Mitsusio et al. 1983).

ヒドロマグネサイトは 4MgO · 3CO₂ · 4H₂O で表わされ, これはアラゴナイトと塩基性炭酸マグネシウムを出発物質とすれば, 150°C で生成されるが, 200°C になればマグネサイトに変る (松岡ら, 1983).

いっぽう, 反応後の残液の EDTA 分析では, 原液としては CaCl₂ と MgCl₂ のモル比は 1 であるが, 重量比では Mg/Ca=0.86 となる. これが基準となって, 各残液の分析値の 1/10 が Tab. 2 に示されている. D251~254 の各残液の Mg/Ca 比はいずれも 0.86 より大きな値を示しており, Mg⁺⁺ が多くて Ca⁺⁺ が少なく, 逆に固体部分に Ca⁺⁺ が多く消費されていることを示している. このなかで特に, D253 はブルーサイトができ, Mg⁺⁺ がよく消費されている. D251 では, 高マグネシウム方解石が多量にでき, これに Mg⁺⁺ が消費されている.

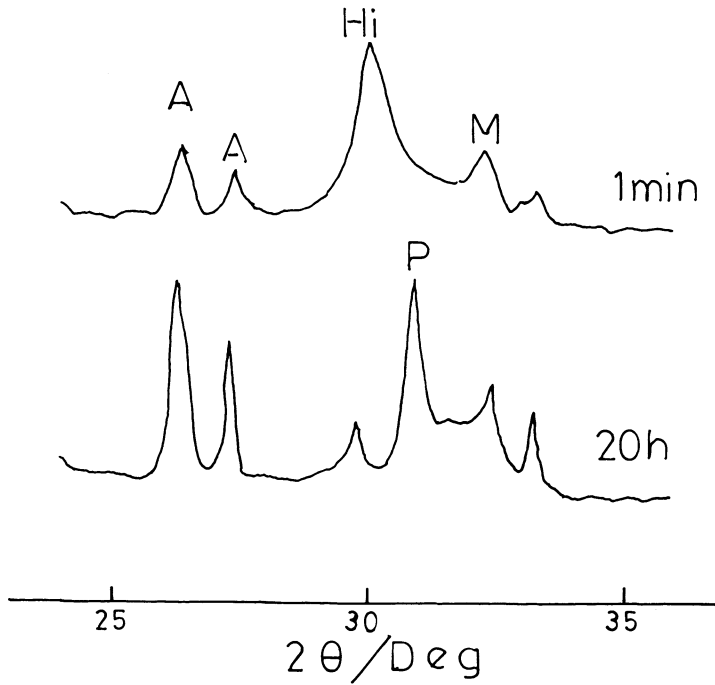


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products with Mg/Ca=1 and with 1 mol/mL ethylenediamine at 170°C for 20 hours and 1 minute. A, aragonite; Hi, high-Mg calcite; M, magnesite; P, protodolomite

B. Mg/Ca モル比が4のばあい

Tab. 3 に Mg/Ca のモル比が4のばあいの結果を示している。

170°Cにおいては、D271 と D272 があり、いずれもマグネサイトが多量にでき、アラゴナイトも少量形成されている。時に高マグネシウム方解石やハイドロマグネサイトが少量できる。

200°Cになると、D263・264 および D295・296 の4個があり、いずれもマグネサイトが多

Tab. 3. Hydrothermal synthesis of dolomite with Mg/Ca=4 (mol ratio) for 20 hours at 170--250°C

No.	Temp. (°C)	Product		
D 263	200	M	P	
D 264	"	M	A	
D 265	230	M	Hi	
D 266	"	M	P	
D 267	"	M	Hi	
D 268	"	M	D	C
D 269	250	D	M	
D 270	"	D	M	Hi
D 271	170	M	A	Hy
D 272	"	M	A	Hi

D 279	250	M	P	C
D 280	"	M	P	
D 295	200	M	A	
D 296	"	M	A	

M, magnesite P, protodolomite A, aragonite Hi, high-Mg calcite Hy, hydromagnesite C, calcite

量に生成され、他にはアラブナイトができるが、結晶化は悪い。また、プロトドロマイトも極少量形成されることもある。

230°Cでは、D265~D268 の4個があり、マグネサイトが多量に生成され、他には高マグネシウム方解石が少量できる。また、プロトドロマイトやドロマイトあるいは方解石が極少量形成される。

250°Cになると、D269・270および D279・280があり、ドロマイトとマグネサイトが生成され、高マグネシウム方解石が極少量形成される。

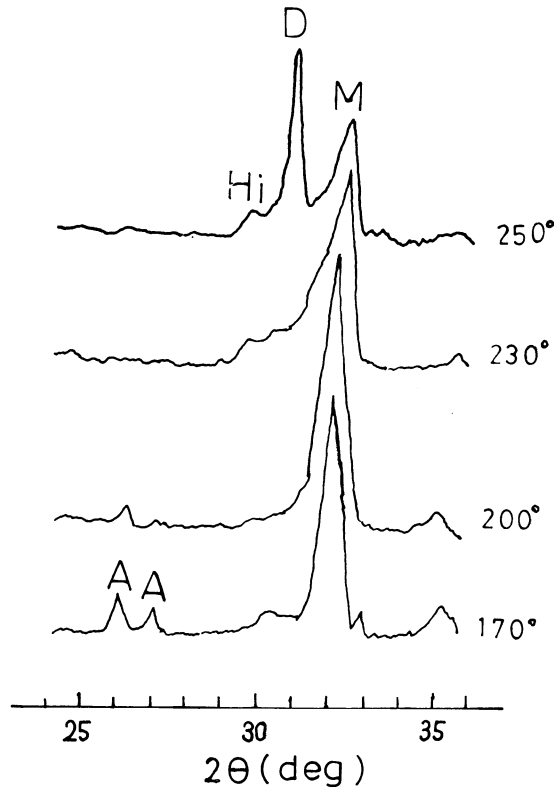


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the products with Mg/Ca = 4, for 20 hours at 170-250°C.

A, aragonite; Hi, high-Mg calcite;
M, magnesite; D, dolomite

以上を図示すれば、Fig. 4 のようになる。これから明らかなように、ドロマイトは250°Cで生成される。エチレンジアミンを触媒として使用すれば、170°Cで形成され、ビウレット $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ を用いれば150°Cまで、その生成温度を下げるができる (Mitsusio et

al. 1983). このことは, 天然におけるドロマイトの沈積のばあいには有機物が触媒として働くことを暗示している.

なお, マグネサイトは, 低温では Ca^{++} を固溶しているために X線回析のピークは低角度側にあるが, 温度の上昇とともに Ca^{++} 量が増加して, 高角度側にシフトしていくのがわかる.

いっぽう, 残液中の EDTA 分析値は, Tab. 4 に示されている. 原液の $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ モル比は 4:1 であり, これを重量比になおせば 3.43 となる. この値を基準にして, Mg/Ca 比を比較してみれば, D 269・270 の 250°C では最小値をとり, これは Mg^{++} が固体部分によく消費されてドロマイトやマグネサイトが形成されていることがわかる. D 279・280 は前二者にくらべて, 3~4 と大きい, これは Ca^{++} がブロードロマイトやカルサイトにとられて, 相対的に Mg^{++} が多く残ったことによる. 230°C では, D 268 の 3.19 を除いた他はいずれも 5 以上の値をとり, 相対的には Mg^{++} が多く残り, Ca^{++} がよく消費されている. これはマグネサイトが Mg^{++} を消費し, Ca^{++} は高マグネシウム方解石やブロードロマイトに消費されたものである. D 268 は Mg^{++} もよく消費されており, これはブロードなピークを示すドロマイトに消費されたものであろう.

200°C では, D 295・296 は EDTA 分析はしていないが, D 263・264 では 1.22 と 4.38 の値で, 前者は Mg^{++} がマグネサイトにより消費され, 後者はアラゴナイトに Ca^{++} がより多量

Tab. 4. Results of EDTA titration for Ca^{++} and Mg^{++} in the residual filtrate of Mg/Ca=4

No.	$\frac{1}{10} \text{Ca}^{++}$ (mg/mL)	$\frac{1}{10} \text{Mg}^{++}$ (mg/mL)	Mg/Ca	Temp. (°C)
D 263	1.36	1.66	1.22	200
D 264	0.48	2.10	4.38	"
D 265	0.36	2.14	5.94	230
D 266	0.30	2.50	8.33	"
D 267	0.32	2.36	7.38	"
D 268	0.32	1.02	3.19	"
D 269	1.64	2.58	1.57	250
D 270	1.34	2.24	1.67	"
D 271	0.26	1.88	7.23	170
D 272	0.25	1.77	7.08	"
D 279	0.32	1.36	4.25	250
D 280	0.44	1.36	3.09	"
D 295	-	-	-	200
D 296	-	-	-	"

に消費されている.

170°C になると, D 271・272 で約 7 の値を示して大きくなり, Ca^{++} はアラゴナイトに多量に消費されており, 相対的に Mg^{++} が多く残っている.

IV. おわりに

塩化カルシウムと塩化マグネシウムのモル比を 1:1 および 1:4 の割合とし, 炭酸アンモニウムをテフロン管につめ, これらをインコネル 600 製のマイクロオートクレーブ中に封入した. これを 100°C~250°C の温度にそれぞれ保温した電気炉に 20 時間保持した後に冷却し, 固体部を X線回

折・SEM・TEM・偏光顕微鏡で鑑定した。また、残液は EDTA 滴定法により Ca^{++} と Mg^{++} の定量を行った。

その結果次のようなことが明らかになった。

1) Mg/Ca モル比が1のばあいには、 100°C において高マグネシウム方解石とアラゴナイトが生成される。 160°C になると、高マグネシウム方解石の他には、ハイドロマグネサイトやアラゴナイト・ブルーサイトが生成される。

残液はいずれも Mg^{++} の比が大きく、相対的に Ca^{++} が固体部分によく消費されている。

2) Mg/Ca モル比が4のばあいには、 170°C でアラゴナイトとマグネサイトが形成されている。 200°C では、アラゴナイトは少量となり、マグネサイトは、より高角度側にシフトしていく。 230°C になると、アラゴナイトは消えて、マグネサイトはさらに高角度側にシフトして、 Ca の固容量はより少量となる。 250°C になると、マグネサイトは少量となり、ドロマイトが生成される。

なお、エチレンジアミンを触媒とすれば、ドロマイトの生成温度は 170°C に下り、ビウレットであればさらに 150°C にさげられる (Mitsusio et al. 1983)。

残液中の Mg^{++} と Ca^{++} は、温度によって異なり、一般に 250°C の高温では Mg/Ca 比が小さく、 Mg^{++} が相対的によく固体部に消費されている。 230°C では比が大きくなり、 200°C になると少し小さくなる。しかし、 170°C では比は大きくなる。これらは、固体の生成と密接な関係がある。

引用文献

- Graf, D. L. and J. R. Goldsmith (1955) Dolomite-magnesian Calcite relations at elevated temperature and CO_2 pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 17 109-128
 ———— and ———— (1956) Some hydrothermal synthesis of dolomite and protodolomite. *Jour. Geol.*, 64, 173-186
 Goldsmith, J. P., Graf D. L., and H. C. Heard (1961) Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates. *Am. Mineral.* 46, 453-457
 五十嵐俊雄・藤貫 正 (1966) 堆積性ドロマイト成因論の現状とこれからの方向(1)~(4). 石灰石 (100) 957-962, (101) 22-30, (102) 71-81, (103) 140-145
 ———— (1967) 堆積性ドロマイト成因論の現状とこれからの方向(5). 石灰石 (105), 354-362
 Ingerson, E. (1962) Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26 815-847
 Katz, A. and A. Matthews (1976) The dolomitization of CaCO_3 : an experimental study at $252-295^\circ\text{C}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 297-308
 松岡 清・岩久利通・宮本通孝 (1978) 水熱条件下におけるドロマイト生成に関する有機化合物の影響。水熱実験報告, 2 (13) 42-43
 ————・満塩博美・西沢 均 (1983) 未利用資源の有効的利用—天然産アラゴナイトおよびカルサイトよりマグネサイトの合成。文部省特研報, p. 68-70
 Medlin W. L. (1959) The preparation of synthetic dolomite. *Am. Mineal.*, 44, 979-986
 Mitsusio, H., Matsuoka, K., Nishizawa, H. and N. Yamasaki (1983) Hydrothermal synthesis of dolomite with organic compounds. *Proc. International Symp. Hydrothermal Reactions*. p. 730-737
 Ohde, S. and Y. Kitano (1978) Synthesis of protodolomite from aqueous solution at normal temperature and pressure. *Geochem. Jour.*, 12, 115-119
 庄司力偉 (1971) 堆積岩岩石学。1-285. 朝倉書店

(昭和58年9月30日受理)

(昭和59年3月17日発行)