地 球 化 学 **40**, 239-244（2006）
Chikyukagaku（Geochemistry）**40**, 239-244（2006）

**報　文**

# 熱水条件（150 ℃）におけるカルサイトのマグネサイト化反応の条件とマグネサイトと熱水溶液間の希土類元素分配挙動

中　野　　悠*・川　邊　岩　夫*

（2005年12月16日受付，2006年４月16日受理）

## Experimental magnesitization of calcite at 150 ℃ and partitioning behavior of REE between magnesite and hydrothermal solution

Yu NAKANO* and Iwao KAWABE*

* Department of Earth and Planetary Sciences,
Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University,
Building E of Faculty of Science, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan

Reagent grade calcite was reacted with $MgCl_2$ solutions doped with REE (Mg concentration of 0.089M-1.8M and REE concentration of about 0.3 ppm each) at 150 ℃ for 10 or 20 days. Solid products were identified by X-ray diffraction. Solid and liquid phases were analyzed for Mg, Ca and REE. The solid phases reacted with $MgCl_2$ solutions (0.89M and 1.8M of $Mg^{2+}$) were almost magnesite (about 95%). The molar ratios of Mg/(Mg＋Ca) in solutions of the run products were consistent with the extrapolation of the reported experimental equations in the high temperature range from 275 ℃ to 420 ℃ to lower temperatures. The values of pH at room temperature of the final solutions are ranging from 5-7, and they show a decreasing trend with increasing Mg concentration. This is probably caused by the precipitation reaction of brucite, which is more likely to occur at 150 ℃ than at 25 ℃. The REE partition coefficients between solid and liquid phases defined by

$$K_d\,(\mathrm{REE})=\{X_{\mathrm{REE}}/(X_{\mathrm{Mg}}+X_{\mathrm{Ca}})\}_{\mathrm{solid}}/\{[\mathrm{REE}]/([\mathrm{Mg}]+[\mathrm{Ca}])\}_{\mathrm{liquid}}$$

have been determined experimentally. The series variation of $\log K_d$ (REE) in the run in which the solid phases were almost magnesite, shows a decreasing trend in LREE and a convex tetrad effect.

**Key words**: magnesite, rare earth element, tetrad effect

## 1．は じ め に

炭酸塩中の希土類元素は，生成時の物理化学的条件，流体の組成に関する情報を保持している可能性がある（Kawabe *et al.*, 1991; Tanaka *et al.*, 2003; Miura *et al.*, 2004）。しかし，詳細な議論を行うためには，炭酸塩と流体間の希土類元素の分配挙動がある程度明らかにされている必要がある（Tanaka *et al.*, 2004; Tanaka and Kawabe, 2006）。そこで，我々はマグネサイトと熱水溶液間の希土類元素分配挙動を実験的に検討した。マグネサイトは天然では熱水条件でよく確認されている（Aharon, 1988）。温度，溶液の Mg，Ca 比に対するカルサイト―ドロマイト―マグネ

* 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻
〒464-8602　名古屋市千種区不老町
名古屋大学理学部Ｅ館地球惑星科学教室

サイトの安定領域は Rosenberg and Holland (1964), Rosenberg *et al.* (1967) により実験的に定められているが，彼らの実験の温度範囲は275～420℃であり，それより低温では実験的に安定領域を明らかにしている研究例はない。そこで，ここでは本研究で得られた150℃でのカルサイトのマグネサイト化の結果と彼らの実験式の比較について報告する。また，マグネサイトと熱水溶液間の希土類元素分配挙動についても簡単に述べる。

## 2．実験方法

特級カルサイト約0.5gと反応溶液（Mg 濃度：0.0885 M, 0.442 M, 0.885 M, 1.77 M）33.7 ml を耐圧分解容器（テフロン製円筒容器を内容器とするステンレス製密閉容器，内容積37 ml）に入れ，電気炉中にて150℃で10日間，または20日間反応させた。実験条件は Table 1 にまとめた。反応溶液は，$MgCl_2 \cdot H_2O$ を MQ 水で溶解して作った $MgCl_2$ 溶液に，希土類元素混合溶液（10 ppm）を加え希土類元素濃度をそれぞれ約0.3 ppm にし，0.1 M NaOH により pH 6に調整したものを使用した。希土類元素混合溶液（10 ppm）は，原子吸光用標準溶液（1,000 ppm）を希釈して作ったものを使用した。容器中の実験試料は，室温で放冷し，溶液の pH を HORIBA D-13 pH メーターで測定した。その後，固相と液相を0.45 μm フィルターで分離し，固相は80℃で乾燥させた後，XRD により鉱物の同定を行った。液相の一部，及び固相については塩酸で溶解後の溶解液の一部を分取し，ICP-AES（Seiko SPS-1500 R）で Mg，Ca を定量した。残りの大部分は，Kawabe *et al.* (1991 and 1994) に従い，希土類元素を鉄共沈により Mg，Ca と分離し，さらに陽イオン交換（Bio-Rad AG 50 WX 8, 200～400 mesh，$\phi$ 1 cm×11 cm）により Fe と残りの Mg，Ca を分離した後，固相中の希土類元素を ICP-AES，液相中の希土類元素は ICP-MS（HP 4500）で定量した。

## 3．結果・議論

### 3.1 マグネサイト化の反応

Table 2 に XRD による鉱物同定結果，固相，液相での Mg，Ca の組成，最終溶液の pH，計算上の $\log K_{Mg(OH)_2}$ をまとめた。1-a と1-b のマグネサイト率はそれぞれ5.84%，6.82%で，XRD の結果からも固相はほとんどカルサイトである。しかし，XRD では小さなピークではあるが，1-a ではブルーサイト（$Mg(OH)_2$）の最強回折線，1-b ではマグネサイト

Table 1　Experimental conditions of respective runs.

| Run No. | 1-a | 1-b | 2-a | 2-b | 3-a | 3-b | 4-a | 4-b |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Weight of calcite (g) | 0.5024 | 0.5014 | 0.5013 | 0.5022 | 0.5008 | 0.502 | 0.5008 | 0.5007 |
| Volume of solution (ml) | 33.7 | 33.7 | 33.7 | 33.7 | 33.7 | 33.7 | 33.7 | 33.7 |
| Temp. (℃) | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| Reaction time (days) | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 |
| $MgCl_2$ concentration in the initial solution (M) | 0.0885 | 0.0885 | 0.442 | 0.442 | 0.885 | 0.885 | 1.77 | 1.77 |

Table 2　Analyses of Mg and Ca for run products, pH values of final solutions, and mineral identification by XRD, together with calculated $\log K_{Mg(OH)_2}$.

| Run No. | 1-a | 1-b | 2-a | 2-b | 3-a | 3-b | 4-a | 4-b |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **solid phase** | | | | | | | | |
| Mg (wt%) | 1.37 | 1.58 | 16.2 | 19.1 | 28.1 | 28.1 | 29.6 | 29.4 |
| Ca (wt%) | 36.4 | 35.7 | 17.2 | 15.3 | 3.04 | 3.26 | 1.78 | 1.66 |
| magnesite content[a] (molar %) | 5.84 | 6.82 | 60.9 | 67.3 | 93.8 | 93.4 | 96.5 | 96.7 |
| mineral identification[b] | C, (B) | C, (M) | C, M | C, M | M, (C) | M, (C) | M, (C) | M, (C) |
| **final solution** | | | | | | | | |
| Mg (M) | 0.0737 | 0.0779 | 0.356 | 0.342 | 0.750 | 0.744 | 1.63 | 1.65 |
| Ca (M) | 0.0160 | 0.0132 | 0.0866 | 0.100 | 0.142 | 0.139 | 0.144 | 0.145 |
| [Mg]/([Mg]+[Ca]) | 0.822 | 0.855 | 0.804 | 0.773 | 0.841 | 0.843 | 0.919 | 0.919 |
| pH[c] | 6.91 | 7.14 | 6.36 | 6.22 | 5.94 | 5.62 | 5.38 | 5.08 |
| $\log K_{Mg(OH)_2}$ [d] | -12.1 | -12.6 | -11.7 | -11.4 | -11.2 | -10.5 | -10.4 | -9.8 |

[a]Calculated as Mg/(Mg+Ca)×100, on the assumption that solid phases consist of only carbonates.
[b] X-ray diffraction peaks assigned to calcite, magnesite and brucite are C, M and B, respectively. The parentheses indicate minor peaks.
[c]Measured at room temperature after each run.
[d]Calculated from experimental values using pH values at room temperature and eq.(7) in the text.

の最強回折線が認められた。2−a，2−bではマグネサイト率がそれぞれ60.9%，67.3%で，XRDではカルサイト，マグネサイトどちらのピークもはっきりと認められた。3−a，3−b，4−a，4−bではマグネサイト率は93.4%〜96.7%で，XRDでもカルサイトの最強回折線が小さなピークとして認められたが，ほとんどマグネサイトであった。Rosenberg and Holland（1964），Rosenberg *et al.*（1967）は，275〜420℃で $CaCl_2$-$MgCl_2$水溶液（1Mまたは2M）のMg/(Mg＋Ca)比に対するカルサイト−ドロマイト−マグネサイトの安定領域を実験的に決めた。Fig. 1は，275〜420℃における実験式から，カルサイト−ドロマイト−マグネサイトの安定領域を低温へ外挿した図である（Tribble *et al.*, 1995）。このような外挿はある程度の不確かさはあるが，反応エンタルピーの温度依存を無視できると仮定すれば，van't Hoffの式から低温への外挿が許される。濃度は少し違うが，本研究の150℃でほぼ完全にマグネサイト化した3−a，3−b最終溶液のMg/(Mg＋Ca)比を1M溶液における相図と比較し，同じく4−a，4−b最終溶液のMg/(Mg＋Ca)比を2M溶液における相図と比較してみると，どちらも150℃におけるマグネサイトの安定領域となった。また，Miura and Kawabe（2000）による150℃での2M $MgCl_2$溶液による天然の石灰岩のドロマイト化（ドロマイト率＝91%，最終溶液のMg/(Mg＋Ca)＝0.33）も比較してみたところ，150℃のドロマイト安定領域となった。以上のことから，150℃で得られた実験結果は，Rosenberg and Holland（1964），Rosenberg *et al.*（1967）による高温での実験式からTribble *et al.*（1995）が求めた低温への外挿図と矛盾しないことがわかった。

### 3.2　最終溶液のpH

反応溶液は，カルサイトを加える前はpH 6に調整してあるが，出発物質であるカルサイトを加えれば，pHは高くなる。しかし，最終溶液のpHは5.08〜6.91と弱酸性で溶液のMg濃度が高くなるにつれて，低くなる傾向が認められる（Table 2）。この原因は，反応溶液のpHに影響する化学反応とその温度変化，実験結果から説明できる。反応溶液のpHに直接，間接的に影響する化学反応，

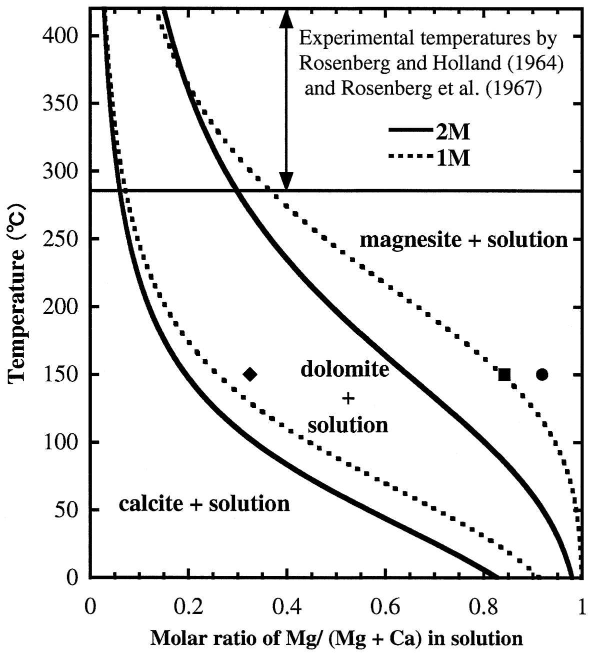


Fig. 1　Extrapolation of calcite-dolomite-magnesite boundary by Rosenberg and Holland (1964) and Rosenberg *et al.* (1967) to lower temperatures (Tribble *et al.*, 1995). The solid and dotted carves are for the solutions with 2M and 1M of (Ca, Mg) $Cl_2$, respectively. The square and circle indicate the values of the third and fourth series runs, respectively. The diamond shows the experimental data of dolomitization with 2M $MgCl_2$ by Miura and Kawabe (2000).

$$K_1：H_2CO_3＝H^+＋HCO_3^- \quad (1)$$

$$K_2：HCO_3^-＝H^+＋HCO_3^{2-} \quad (2)$$

$$K_{H_2O}：H_2O＝H^+＋OH^- \quad (3)$$

$$K_{MgCO_3}：MgCO_3＝Mg^{2+}＋CO_3^{2-} \quad (4)$$

$$K_{CaCO_3}：CaCO_3＝Ca^{2+}＋CO_3^{2-} \quad (5)$$

$$K_{Mg(OH)_2}＝Mg^{2+}＋2H_2O＝Mg(OH)_2＋2H^+ \quad (6)$$

6つを考える。これら各反応のlog$K$の温度変化（Helgeson, 1969; Bowers *et al.*, 1984）をFig. 2に示す。

カルサイト，マグネサイトの溶解反応の平衡定数$K_{CaCO_3}$，$K_{MgCO_3}$は温度が高くなるほど低くなる。それに伴い溶液中の炭酸濃度が減少するため，pHが下がる原因となり得る。しかし，直接$H^+$を放出する反応ではない。炭酸の第一，第二解離定数（$K_1$，$K_2$）も25℃と150℃で大きく変わらないため，反応溶液のpHを大きく下げる原因とは考えにくい。また，カルサイト

とマグネサイトの溶解度の差が大きければ pH への影響も大きいと考えられるが，その差は150℃ではほとんどない（Fig. 2）。残りの水の解離定数 $K_{H_2O}$ とブルーサイトの沈殿反応の平衡定数 $K_{Mg(OH)_2}$は，どちらも25℃と150℃で大きな差がある。1-a の XRD の結果に，小さいピークであるがブルーサイトの最強回折線が認められたこと，反応溶液の Mg 濃度が非常に高いこと，ブルーサイトの沈殿反応は固相ー液相間の反応であるため逆反応が一般的に起こりにくいことから，最終溶液の pH が下がるのはブルーサイトの沈殿反応(6)による影響が大きいと考えられる。ブルーサイトの沈殿反応(6)は溶液中の Mg 濃度が高いほど進むので，Mg 濃度が高い溶液ほど最終溶液の pH が低くなるという実験結果とも一致する（Table 2）。ブルーサイトの沈殿反応の平衡定数は，Bowers *et al.*（1984）によると25℃で $\log K_{Mg(OH)_2} = -16.44$，150℃で $\log K_{Mg(OH)_2} = -10.89$であり，次の式で与えられる。

$$K_{Mg(OH)_2} = \frac{a_{H^+}{}^2}{a_{Mg^{2+}}} = \frac{10^{-2pH}}{\gamma_{Mg^{2+}} \cdot m_{Mg^{2+}}} \qquad (7)$$

Byrne *et al.*（1988）に従い，$\gamma_{Mg^{2+}} = 0.25$と仮定して，最終溶液の Mg の容量モル濃度を $m_{Mg^{2+}}$とし，実験で得られた室温での pH を用いて $\log K_{Mg(OH)_2}$の値を計算した。これらは−12.6〜−9.8の範囲の値となる（Table 2）。実験結果から計算した値は明らかに150℃の $\log K_{Mg(OH)_2}$に近い。このことは，冷却後 pH を測ったとき，ブルーサイトの沈殿反応について，25℃における平衡系より150℃における平衡系に近い状態であったことを意味する。固相にブルーサイトが存在する証拠は1-a の XRD の結果のみである。しかし，他の試料でも存在していたがろ過処理により溶解してしまった，または量が少ないか，結晶状態が悪いために，XRD で検出できなかったと考えられる。

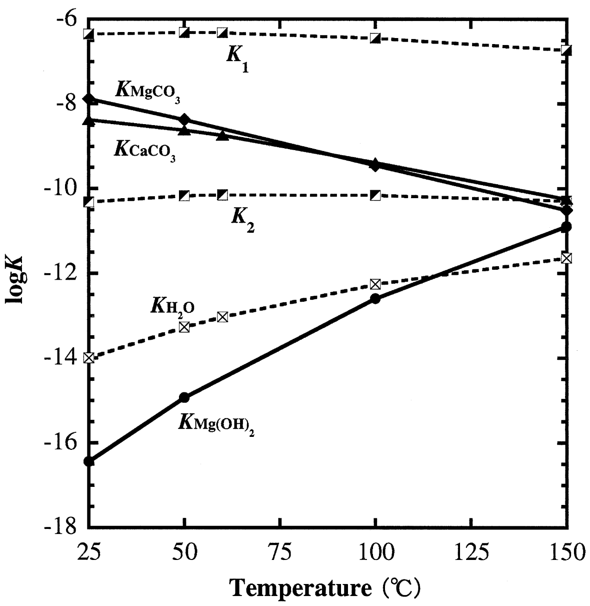


Fig. 2　Temperature dependences of equilibrium constants for reactions controlling pH. The values of log*K* are cited from Helgeson (1969) and Bowers *et al.* (1984).

### 3.3　希土類元素の分配

希土類元素分配係数を

$$K_d(\mathrm{REE}) = \{X_{REE}/(X_{Mg}+X_{Ca})\}_{solid} / \{[\mathrm{REE}]/([\mathrm{Mg}]+[\mathrm{Ca}])\}_{liquid} \qquad (8)$$

と定義する。*X* は炭酸塩における Mg，Ca，REE のモル分率，鍵括弧は重量モル濃度を示す。ほぼ完全にマグネサイト化（96.5%）した4-a の $\log K_d(REE)$ の系列変化を Fig. 3に示す。$\log K_d$(REE）の値は Table 3に記す。(8)の重量モル濃度は容量モル濃度で置き換えて $K_d$(REE）を計算している。Fig. 3を見ると，LREE における $K_d$(REE）の減少と上に凸の四組効果がはっきりと認められる。$\log K_d$(REE）の上に凸な四組効果は，水溶液中の REE 化学種における $REE^{3+}$イオンとマグネサイト中に存在する $REE^{3+}$イオンでは，前者の4f 電子に対するラカーパラメーター（$E^1$，$E^3$）がわずかに大きいことで近似的説明が可能であろう（川邊，2003)。

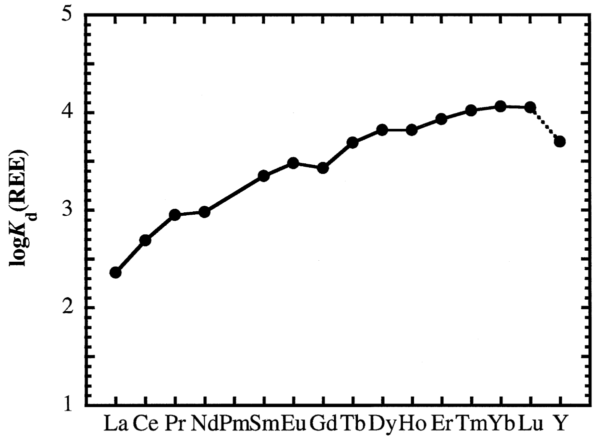


Fig. 3　Experimental $\log K_d$(REE) values in the run 4-a as function of Z of REE. Yttrium is placed on the right of Lu.

Table 3　The values of log$K_d$(REE) in the run 4-a.

| REE | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| log$K_d$(REE) | 2.36 | 2.69 | 2.95 | 2.98 | 3.35 | 3.48 | 3.43 | 3.69 | 3.82 | 3.82 | 3.93 | 4.02 | 4.06 | 4.05 | 3.70 |

The definition of $K_d$(REE) is given as eq.(8) in the text.

## 4．ま と め

1）本研究での150℃でのマグネサイト化，既報のドロマイト化の実験で得られた水溶液中のMg/(Mg＋Ca）比の値は，Rosenberg and Holland（1964），Rosenberg *et al.*（1967）が275℃～420℃で実験的に求めた式を用いた，Tribble *et al.*（1995）による外挿結果と矛盾しない。

2）本研究で最終溶液のpHは弱酸性であり，溶液のMg濃度が高くなるにつれて，そのpHが低くなる傾向が認められるのは150℃でのブルーサイトの沈殿が原因であると考えられる。

3）ほぼ完全にマグネサイト化した試料のlog$K_d$(REE）の系列変化にはLREEでの減少と上に凸の四組効果が認められる。希土類元素の分配挙動についての議論はまた別の形で報告する。

### 謝　辞

ICP-MS，XRDに際し御指導いただいた名古屋大学環境学研究科の山本鋼志助教授，名古屋大学博物館の吉田英一助教授に深く感謝致します。また，広島大学理学研究科の田中万也博士には研究，分析に関する多くの助言をいただき深く感謝します。本稿に対する御意見をいただいた査読者，編集委員の方々にも深く感謝致します。

## 引用文献

Aharon, P. (1988) A stable-isotope study of magnesites from the Rum Jungle uranium field, Australia: implications for the origin of strata-bound massive magnesites. *Chem. Geol.* **69**, 127–145.

Byrne, R. H., Kump, L. R. and Cantrell, K. J. (1988) The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater. *Mar. Chem.* **25**, 163–181.

Bowers, T. S., Jackson, K. J. and Helgeson, H. C. (1984) Equilibrium activity diagrams for coexisting minerals and aqueous solutions at pressures and temperatures to 5 kb and 600℃. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo.

Helgeson, H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **267**, 729–804.

川邊岩夫（2003）元素分配，マントル・地殻の地球化学（地球科学講座3；野津憲治・清水洋共編），51–100，培風館．

Kawabe, I., Kitahara, Y. and Naito, K. (1991) Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones. *Geochem. J.* **25**, 31–44.

Kawabe, I., Inoue, T. and Kitamura, S. (1994) Comparison of REE analyses of GSJ carbonate rocks by ICP-AES and INAA: Fission and spectral interferences in INAA determination of REE in geochemical samples with high U/REE ratios. *Geochem. J.* **28**, 19–29.

Miura, N. and Kawabe, I. (2000) Dolomitization of limestone with $MgCl_2$ solution at 150℃: Preserved original signatures of rare earth elements and yttriumas marine limestone. *Geochem. J.* **34**, 223–227.

Miura, N., Asahara, Y. and Kawabe, I. (2004) Rare earth element and Sr isotopic study of the Middle Permian limestone-dolostone sequence in Kuzuu area, central Japan: Seawater tetrad effect and Sr isotopic signatures of seamount-type carbonate rocks. *The Journal of Earth and Planetary Sciences Nagoya University* **51**, 11–35.

Rosenberg, P. E. and Holland, H. D. (1964) Calcite-Dolomite-Magnesite Stability Relations in Solutions at Elevated Temperatures. *Science* **145**, 700–701.

Rosenberg, P. E., Burt, D. M. and Holland, H. D. (1967) Calcite-Dolomite-Magnesite Stability Relations in Solutions: the effect of Ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 391–396.

Tanaka, K. and Kawabe, I. (2006) REE abundances in ancient seawater inferred from marine limestone and experimental REE partition coefficients between calcite and aqueous solution. *Geochem. J.* (in press).

Tanaka, K., Miura, N., Asahara, Y. and Kawabe, I. (2003) Rare earth element and strontium isotopic study of seamount-type limestones in Mesozoic accretionary complex of Southern Chichibu Terrane, central Japan: Implication for incorporation process of seawater REE into limestones. *Geochem. J.* **37**, 163–180.

Tanaka, K., Ohta, A. and Kawabe, I. (2004) Experimental REE partitioning between calcite and aqueous solution at 25 ℃ and 1 atm: Constrains on the incorporation of seawater REE into seamount-type limestones. *Geochem. J.* **38**, 19–32.

Tribble, J. S., Arvidson, R. S., Lane III, M. and Mackenzie, F. T. (1995) Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic propertties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica: applications to petrologic problems. *Sed. Geol.* **95**, 11–37.