

9

助成番号 0009

海水からの硫酸塩の生成メカニズムに関する分析的・実験的研究

助成研究者：鹿園 直建（慶応義塾大学 理工学部 応用化学科）

1. 緒言

海水から生成した硫酸塩（カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム硫酸塩）を成因的に低温性と高温性のものに分けることが出来る。低温性硫酸塩には蒸発岩と堆積性、高温性硫酸塩として熱水性のものがある。ここでは、これらの硫酸塩の生成メカニズムを明らかにするために、分析的・実験的研究を行った。特に、石膏－水溶液間の微量成分（マグネシウム、バリウム、ストロンチウム）の分配に関する研究を行った。

2. 分析的研究

低温性、高温性硫酸カルシウム（石膏）の微量成分の分析を行った。その結果、・ストロンチウム含有量は、黒鉱床の塊状試料で大きな結晶で低く、また、低温性の大きな結晶でも低いことが明らかになった。・マグネシウム含有量は、黒鉱床で比較的高く、低温性鉱床で低いことが明らかになった。

これらの結果は、石膏の生成速度、及び再結晶化により微量成分組成が決められることを示している。

3. 実験的研究

石膏－水溶液間のストロンチウム、マグネシウムの分配実験（混合実験、蒸発実験）を行った。水溶液中のカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム濃度比は、海水と同じにし、濃度は、海水の 5, 10, 20, 30, 50 倍で実験を行った。その結果、・時間とともに分配係数 (K_d) はあまり変化しないが、Mg に対する K_d （蒸発実験）は時間とともに減少する。・濃度が高くなると、ストロンチウムに対する K_d は大きくなるが、マグネシウムに対する K_d は小さくなることが明らかになった。

以上の結果より、分配平衡に近い条件で、分配がなされたこと、水の活量が分配に影響を与え、イオン半径と分配係数とは関係があり、イオン半径が分配に大きな影響を与えることが示された。

4. 硫酸塩の成因

以上の分析的・実験的、理論的研究より、高温性硫酸塩の成因として、熱水と海水との急速な混合が考えられる。硫酸塩の沈殿に影響を与える因子として、過飽和度、沈殿速度、水の流動があげられる。

低温性硫酸塩の成因として、海水のゆっくりした蒸発による沈殿が考えられる。沈殿に影響を与える重要な因子として、平衡に近い分配、イオン半径、結晶の物性、塩濃度、水の活量があげられる。

9

助成番号 0009

海水からの硫酸塩の生成メカニズムに関する分析的・実験的研究

助成研究者：鹿園 直建（慶応義塾大学 理工学部 応用化学科）

1. 研究目的

海水から様々な鉱物資源が回収されているが、その中でも硫酸塩は大量に資源として利用され、有用な非金属鉱物資源といえる。硫酸塩の中で、硫酸カルシウムが量的にはもっとも多いが、この他に硫酸マグネシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウムも回収、利用されている。これらの硫酸塩資源が海水からどのようなメカニズム、プロセスによって生成されたかについては明らかにされていない。

海水が常温で蒸発していくと、硫酸塩の中では、カルシウム硫酸塩（石膏： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）がはじめに生成する。それは、海水中にカルシウムがストロンチウム、バリウムよりも多く含まれているためである。海水中のマグネシウムはカルシウムより多いが、硫酸マグネシウムの溶解度は、硫酸カルシウムの溶解度よりかなり大きい。海水中の濃度の違いとともに溶解度の違いで生成順序が決まってくる。

ところで、海水からはじめに沈澱生成をする硫酸カルシウム中には、カルシウムを置き換え、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムが取り込まれ、固溶体を生成する。この硫酸カルシウムと海水間のアルカリ土類元素（マグネシウム、ストロンチウム、バリウム）の分配のされ方により、硫酸マグネシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウムの生成のされ方が異なってくる。したがって、これらの硫酸塩の生成のメカニズム、プロセスを明らかにするために、この分配を実験的、分析的、理論的に明らかにすることが重要で、これらを研究目的にした。

硫酸塩の鉱物資源としては、海水から直接沈澱生成する蒸発岩とともに、海水が起源となって生成した熱水と海水との混合によって生成した熱水性鉱床も存在する。そこで、本研究ではこれらの低温の鉱床（蒸発岩等）と高温の鉱床（熱水性鉱床）を研究対象にした。すなわち、これらの鉱床の試料の分析的研究を行った。

以上述べた研究目的をまとめると以下の通りである。

- ①水溶液－硫酸塩間の微量元素（ストロンチウム、マグネシウム、バリウム）の分配係数を明らかにする。
- ②そのために、分析的研究、実験的研究、理論的研究を行う。
- ③硫酸塩の沈澱カイネティックスをもとにした硫酸塩の生成メカニズムに関する研究を

行う。

2. 研究方法

2. 1. 分析的研究

分析試料は、大きく、低温性鉱床、高温性鉱床に分けることが出来る。それぞれにも様々な起源の試料がある。これらの試料の採集、購入をし、試料記載をまず行った。そして、これら試料を酸溶液によって溶解し、溶液を作成し、溶液の分析を原子吸光分析装置及び ICP 分析装置により、カルシウム、ストロンチウム、マグネシウム、バリウム、鉄、マンガン分析を行った。これらの分析値と海水中の濃度より分配係数を求めた。

2. 2. 実験的研究

二水和硫酸塩（石膏、Gypsum）一水溶液間のストロンチウム、マグネシウムの分配実験を行った。混合実験及び蒸発実験を行った。混合実験として塩化カルシウム水溶液と硫酸ナトリウム水溶液の混合を行い、石膏の沈澱をさせる実験を行った。その際に、塩化カルシウム水溶液中に、塩化マグネシウム、塩化ストロンチウムを加えた。水溶液中のカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム濃度比は海水中の濃度比と同じにした。ただし、濃度は海水の濃度の5倍、10倍、20倍、30倍、50倍とした。濃度、時間を変え実験を行い、水溶液と石膏の分析を原子吸光法及び ICP 法で行った。この分析結果より分配係数を求めた。

2. 3. 理論的研究

分配係数は様々な要因により決められるが、ここでは特に、分配係数と溶解度との関係、イオン半径及び硫酸塩の物性との関係について理論的考察を行い、分配を決定する要因についての考察を行った。そして、1.1 の分析的研究結果及び 1.2 の実験的研究結果の考察を行った。

2. 4. 沈澱カイネティクスと硫酸塩生成メカニズムに関する研究

硫酸塩の沈澱カイネティクスデータ及びカイネティクス一水溶液流動モデルをもとに、熱水条件下の硫酸塩（硫酸カルシウム（硬石膏）、硫酸バリウム（重晶石））の生成条件を明らかにする。

3. 研究結果

3. 1. 分析的研究

分析試料、分析結果を表1、2に示した。これより以下の点が明らかになった。

- ・ストロンチウム含有量は、黒鉱鉱床 massive (塊状) タイプで高く、crystal (結晶) タイプで低い。低温性の crystal タイプでも低い。なお、ここでいう massive タイプは、サイズの小さい結晶の集合体を指し、crystal タイプは大きなサイズの結晶を指す。
- ・マグネシウム含有量は、黒鉱鉱床で比較的高く、低温性鉱床で比較的低い。
- ・バリウム含有量も黒鉱鉱床で比較的高く、低温性鉱床で低い。

3. 2. 実験的研究

実験結果を図1~8に示した。これより以下の点が明らかにされた。

- ・蒸発実験、混合実験結果から求められた Kd 値 (分配係数) は変わらない。
- ・時間とともに Kd 値はあまり変化しないが、Mg (蒸発実験) に対する Kd は、時間とともに減少する。
- ・濃度が高くなると、ストロンチウムに対する Kd は大きくなるが、マグネシウムに対する Kd は小さくなる。

3. 3. 理論的研究

3. 3. 1. 分配係数と溶解度との関係

ここでは、以下のイオン交換反応に対する分配係数について考える。



ここで、AM、BM は固溶体 (A,B) M の AM 成分、BM 成分である。A、B は、水溶液中のイオンである。

(1)の平衡定数は、

$$K = (a_{BM}a_B)/(a_{AM}a_A) \quad (2)$$

ここで、a: 活動度。

分配係数は、

$$K_d = (X_{BM}/X_{AM})/(m_B/m_A) \quad (3)$$

である。ここで、X: モル分率、m: 濃度。

$$K = \phi K_d \quad (4)$$

ここで、 $\phi = (\gamma_{BM} \gamma_B)/(\gamma_{AM} \gamma_A)$ 、 γ : 活動度係数。

したがって、Kd は K と関係している。この K は、AM と BM の溶解度積と関係している。Kd は溶解度積と関係している。しかし、今まで、実験的に求めた Kd は溶解度積と必ずしも関係していない。そこで、 ϕ が問題となる。

3. 3. 2. 分配係数とイオン半径との関係

Nagasawa(1966)は、弾性体モデルを用い、分配係数 Kd とイオン半径と以下の関係にあ

ることを導いた。

$$\log K_d \propto (r_0 - r)^2 / r_0^2$$

ここで、 r_0 : 主元素イオンのイオン半径、 r : 微量元素イオンのイオン半径。

この長沢理論は、マグマー斑晶間で成り立つが、この他に、熱水条件で成り立つことが硫酸塩（重晶石、硬石膏）の希土類元素分配に対していわれている。しかし、低温下で水溶液から沈殿した鉱物に対してははっきりしていなかった。そこで、今回、低温性鉱床及び実験で合成した石膏についてイオン半径と分配係数との関係があるのかの検討を行った。その関係を図 9、10 に示す。その結果、イオン半径により、 K_d が大きく影響を受けることが明らかになり、長沢理論がほぼ成り立つと思われる。また、天然の分析値より得られたバリウムの K_d は、ストロンチウムの K_d より小さく、上のイオン半径と K_d との関係を満足する。また、ラジウムの分配実験結果（Gnapragasan and Lewis, 1995）を図にプロットしても上の関係が成り立つといえる。

3. 4. 溶解カインेटックスと生成メカニズムに関する研究

熱水性鉱床における硫酸塩鉱物の成因を明らかにするために、海底下での熱水流動と熱水—海水混合による硫酸塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム）の沈殿量計算を行った。その結果を図 9、10 に示す。これより重要石は、熱水—海水の混合ですぐ沈殿し、硬石膏は沈殿しにくいといえ、重晶石と硬石膏の分布の違いを説明することが可能であるといえる。

4. 考察

4. 1. 分析的研究

massive タイプのストロンチウムに対する K_d は大きく、crystal タイプのストロンチウムに対する K_d は小さい。この要因として、沈殿速度の違いがあげられる。massive タイプは、急激な沈殿により結晶が生成するため、微量元素を取り込みやすいと考えられる。一方 crystal タイプは、平衡に近い条件下でゆっくりと生成するため、微量元素を取り込みにくいと考えられる。massive タイプが再結晶かして出来た crystal タイプは、再結晶化の過程で微量元素が結晶から出されるために、分配係数 K_d が小さくなると考えられる。この結果は、ストロンチウムにおいて特に顕著である。ストロンチウムはマグネシウム、バリウムに比べ、イオン半径がカルシウムに地殻、カルシウム—ストロンチウム間の置換が比較的容易に行われると思われる、このことが、この様な結果になった一つの要因であろう。また、マグネシウムは、海水中の濃度は高いが、熱水中の濃度は低く、バリウムは、マグネシウムとは逆で、海水中の濃度は低い、熱水中では比較的高い。一方ストロンチウムは海水中、熱水中ともに濃度は比較的高い。この様な、濃度的なバランスも要因の一つであろう。

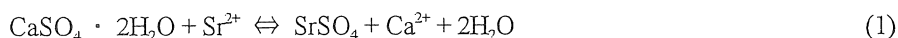
4. 2. 実験的研究

Kushnir (1980)から得られた分配係数と本実験のストロンチウム及びマグネシウムの分配係数を比較すると、前者は低濃度域で、後者は高濃度域でほぼ一致するという結果が得られた。

では、なぜ全ての濃度域で K_d が一致せず、一部の濃度域だけで一致したのであろうか。それは、本実験では溶液の濃度が非常に高かったため、水の活量による作用が K_d 値に何らかの影響を与えたのではないかと考えられる。

そこで、水の活量が K_d 値に与える影響について考える。

gypsum-Sr²⁺間の分配は(1)式で表される。



(1)式の平衡定数は、

$$K = \left\{ \frac{X_{\text{SrSO}_4} / X_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{\{m_{\text{Sr}^{2+}} / m_{\text{Ca}^{2+}}\}} \right\} \times a^2 \quad (2)$$

ここで、 a : 水の活量。

また、gypsum-Mg²⁺間の分配は(2)式で表される。



(3)式の平衡定数は、

$$K_4 = \left\{ \frac{X_{\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{\{m_{\text{Mg}^{2+}} / m_{\text{Ca}^{2+}}\}} \right\} \times \{1/a^2\} \quad (4)$$

ここで、 K : 平衡定数、 X : モル分率、 m : モル濃度、 a : 水の活量。

$$(4)より、Kd_{\text{Mg}} = K \times a^2 \quad (Kd_{\text{Mg}} : \text{Mgの分配係数}) \quad (5)$$

ここで、実験結果を見ると、水の活量 a は、 Na^+ 、 Cl^- 等の塩濃度が增大すると活量は小さくなることがわかる。

このことを踏まえ、(2)式、(4)式を見ると、塩濃度が増加すると水の活量は減少し、その結果 Kd_{Sr} は増加し、 Kd_{Mg} は減少すると考えられる。

実験的(本実験)にも理論的(長沢理論)にも、分配係数はマグネシウムのものよりもストロンチウムのものの方が大きな値である。すなわち、石膏中でストロンチウムの方がマグネシウムよりもカルシウムと置換されやすいということが出来る。

この違いはイオン半径に帰因すると考えられる。マグネシウムよりもストロンチウムの方がカルシウムのイオン半径に近い。つまり、元素が置換される際にひずみが生じる。この時にイオン半径の差が小さいほどひずみも小さく、ポテンシャルエネルギーの増加も小さい。そのため、ストロンチウムの分配係数の方がマグネシウムのそれよりも大きな値になったのだと思われる。

黒鉱鉱床の分配係数と実験から得られた分配係数を比較すると、実験から得られた K_d は massive タイプの K_d よりも小さく、crystal タイプの K_d よりも大きな値であった。このことから massive タイプは実験の条件下よりも急激に、crystal タイプはより平衡に近い

条件下でゆっくりと生成したのだと思われる。

4. 3. 理論的研究

図9、10の結果は、実験試料、天然試料ともに分配がイオン半径、及び結晶の物性（ポアソン比、ヤング率）に大きく支配されることを示している。分配を支配するこの他の要因としては、水溶液内の拡散速度、沈澱速度、溶解度、水溶液組成があげられるが、図7、8の結果はこれらの要因よりもイオン半径、結晶の物性が重要であることを示している。

本研究では硫酸塩—水溶液内のラジウムの分配実験は行わなかったが、従来のラジウムの分配実験は上の結論を支持する結果となっている。すなわち、Gnapragasan and Lewis (1995)は、カルサイト、石膏—水溶液間のラジウムの分配係数を以下の理論式をもとに導き、実験値と合うことを示した。

$$-RT\ln K_d = 0.2G_{\text{Oex}} + 0.2G_{\text{elastic}} - 2.3$$

ここで、 G_{Oex} ：イオン交換反応の自由エネルギー、 G_{elastic} ：弾性ひずみエネルギー。

Gnapragasan and Lewis (1995)は、この弾性ひずみエネルギーをヤング率、アボガドロ数、固溶液中の微量元素イオンの結晶半径、主元素イオンの結晶イオン半径、ポアソン比の関数として表した。したがって、以上より様々な結晶の物性値（ポアソン比、ヤング率）が分配係数を支配する要因として重要であるといえる。

しかしながら、他の要因（沈澱速度、水溶液組成）も条件によっては分配係数に影響を与える。

前にも述べたように、例えば、熱水性鉱床は、海底下から上昇してきた熱水と海水が急速に混合をし、硫酸塩が沈澱をする。この場合は、平衡からかなりはなれた条件で沈澱をするので、沈澱速度が分配に効くと考えられる。

図1～8に示したように、濃度が高い方がストロンチウムの分配係数は大きくなり、一方、マグネシウムの分配係数は小さくなっている。このような濃度の高い条件は天然ではふつうないが、海水の蒸発が進むと濃度が高くなるので、このような条件では濃度が分配に影響を与えることがあるであろう。

5. 今後の課題

5. 1. 分析的研究

- ・今回は、石膏の微量元素（ストロンチウム、マグネシウム、バリウム）の分析を行ったが、この他の成分（希土類元素等）についての分析を行う必要がある。
- ・石膏の分析試料が少ないので、様々な産状の試料の分析例を多くする必要がある。
- ・石膏だけでなく、硬石膏（ CaSO_4 ）、重晶石（ BaSO_4 ）の分析を行う必要がある。

5. 2. 実験的研究

- ・様々な微量元素（希土類元素など）の分配実験を行う。
- ・石膏だけでなく、他の硫酸塩（硬石膏、重晶石）の分配実験を行う（本報告では記述しなかったが、重晶石のストロンチウムの分配実験を現在行っている）。
- ・様々な条件（濃度、濃度比、時間、温度など）での分配実験を行う。
- ・沈澱カイネティックスの実験を行う。
- ・沈澱生成物のモルフォロジー、粒子サイズ、組成分布についても調べる。

5. 3. 理論的研究

- ・炭酸塩—水溶液間の微量元素の分配に関しては溶解度と分配との関係についての考察がなされているが、硫酸塩—水溶液間の微量成分の分配についても詳細な検討が必要である。
- ・ラジウムに関しては、結晶の物性値と分配係数に関しての理論的考察がなされているが、他の元素（ストロンチウム、マグネシウム、ラジウム）についての理論的考察がなされていないので、今後、これらの考察を行う必要がある。
- ・沈澱カイネティックス—流動カップリンモデル計算を行っているが、このモデルをさらに発展させ、計算を行い、分析データとの比較検討を行う。
- ・これらをもとに、硫酸塩資源（蒸発岩、熱水性鉱床）の成因を明らかにし、資源探査（特に、ストロンチウム、バリウム）への指針を与える。

5. 4. 資源—環境問題への応用

本研究は、様々な硫酸塩の成因（出来方）を明らかにするという基礎的な研究をもとに資源問題（資源探査など）への応用を行うことを研究目的とした。今後は、資源探査への応用へと発展させていく。また、塩水の淡水化に伴う硫酸塩スケール対策、廃棄物有害物質（放射性ストロンチウム、ラジウム等）の鉱物化による除去といった環境問題などの応用的研究へと広げていきたい。

6. 参考文献

- Gnapragasam,E. and Lewis,B. (1995) Elastic strain energy and the distribution coefficient of radium in solid solutions with calcium salts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 5103-5111.
- Nagasawa,H. (1966) Trace element partition coefficient in ionic crystals. *Science*, 152, 767.

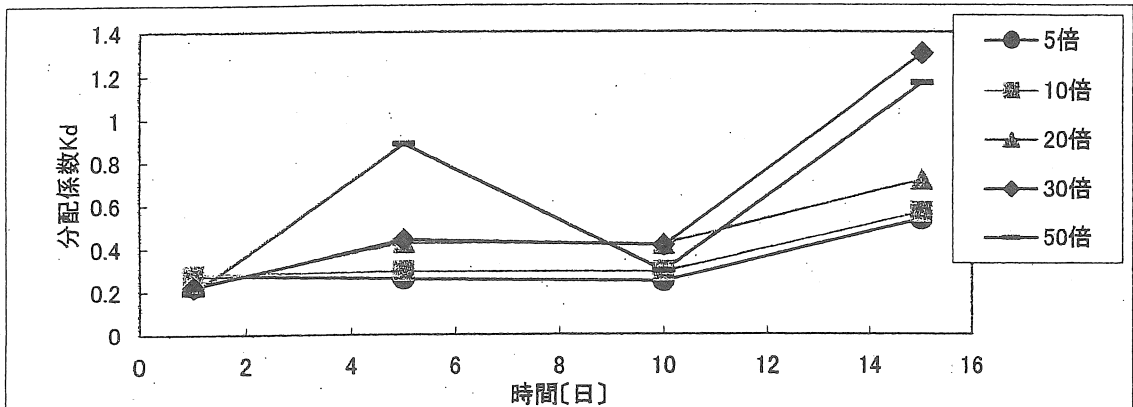


Fig.1 ,Sr.Mixing実験における放置時間と分配係数Kdの関係

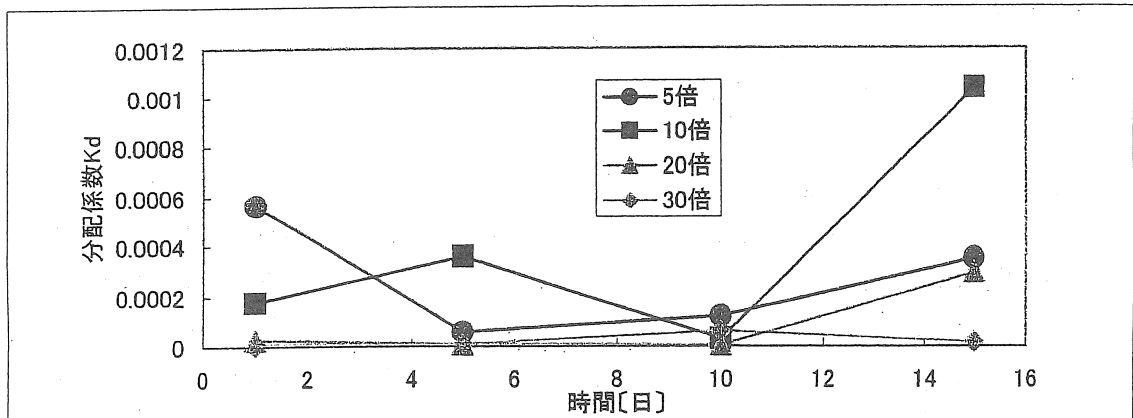
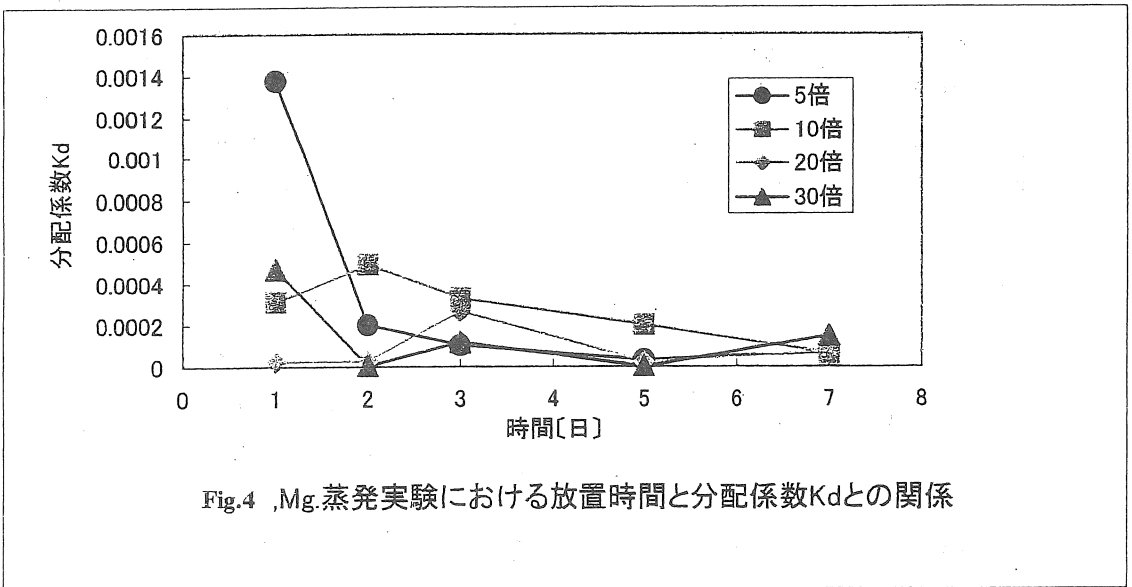
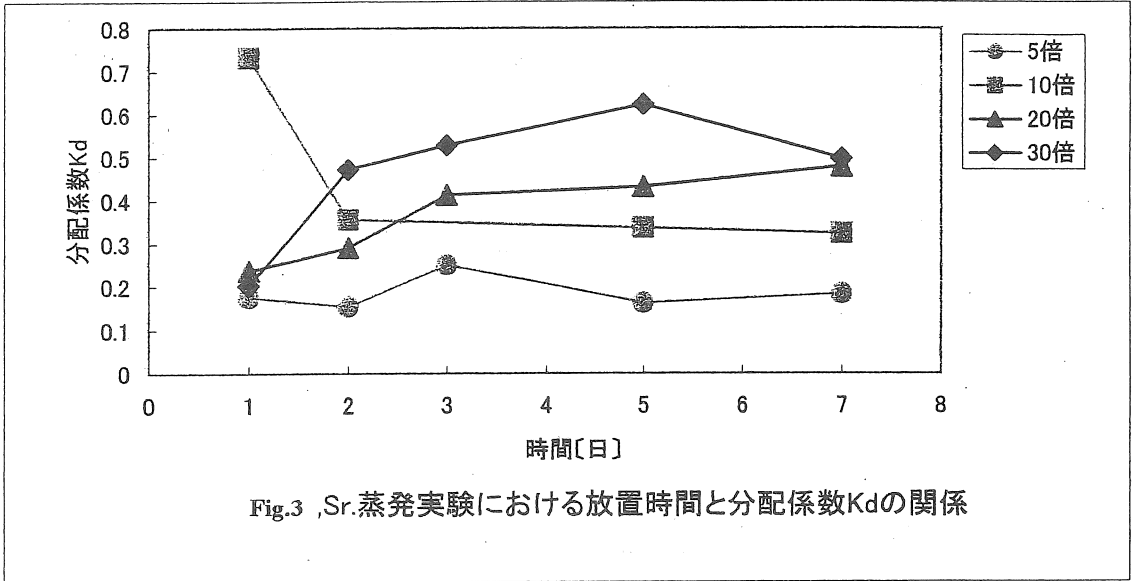
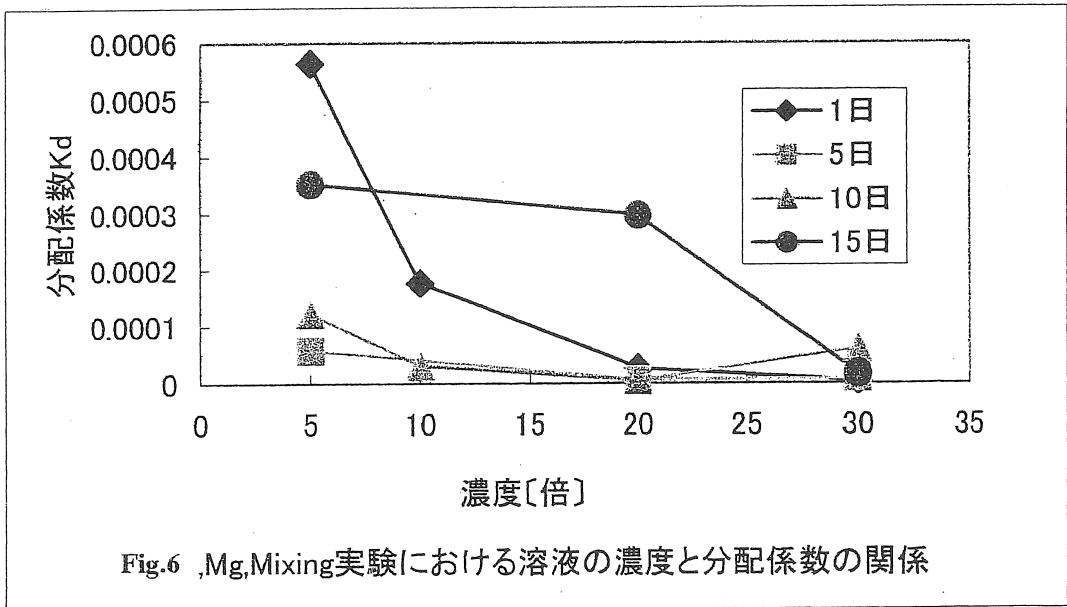
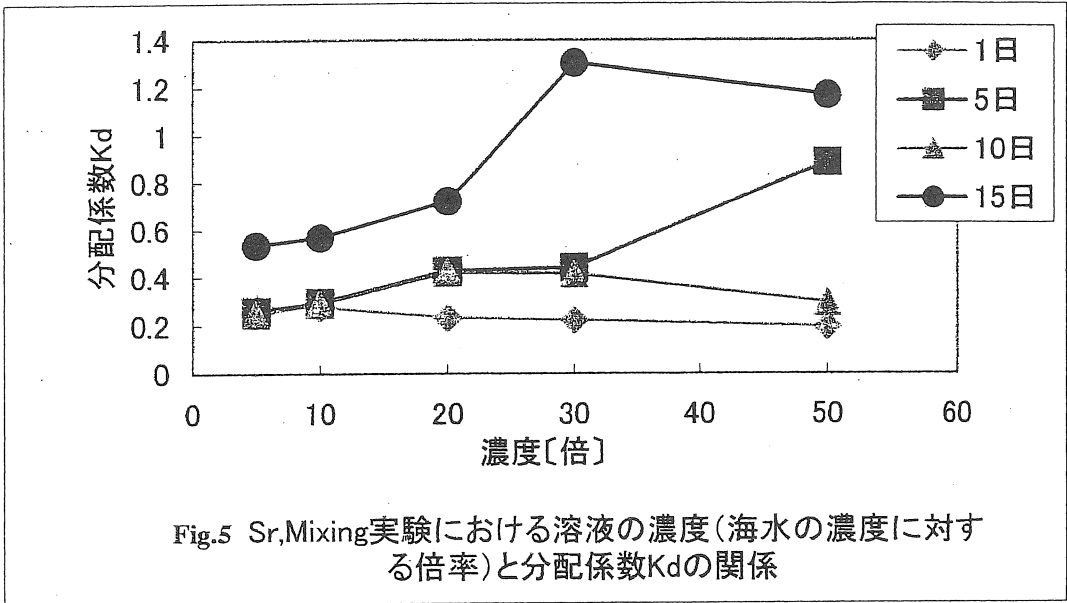


Fig.2 ,Mg.Mixing実験における放置時間と分配係数Kdとの関係





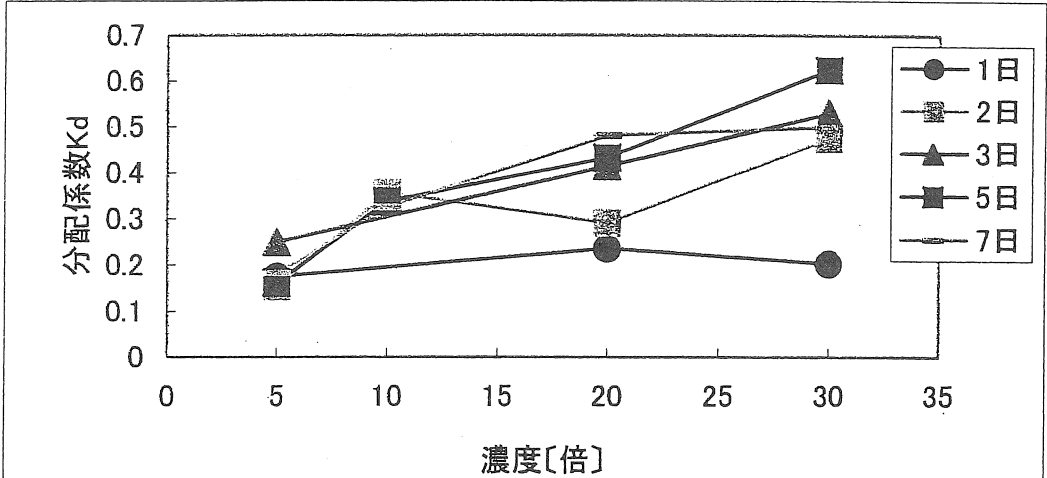


Fig.7 ,Sr,蒸発実験における溶液の濃度と分配係数 K_d の関係

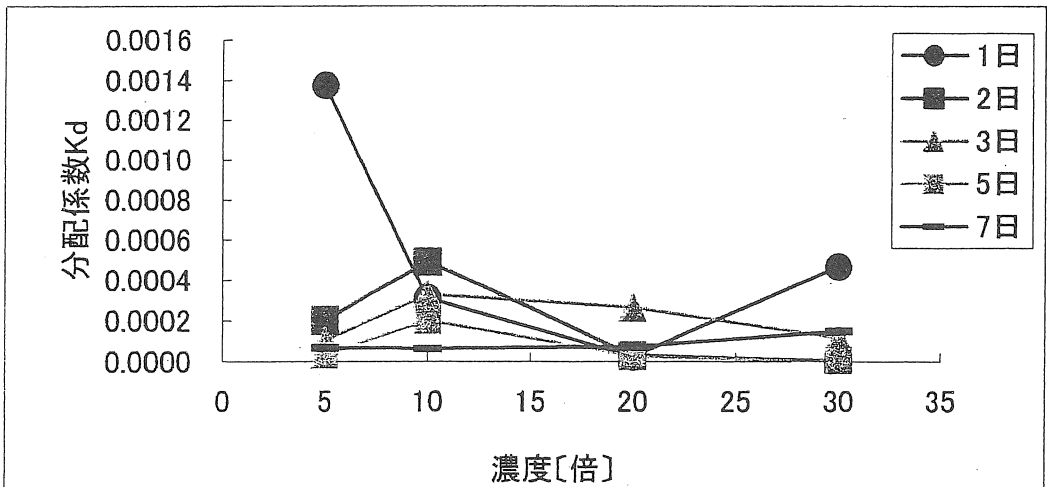
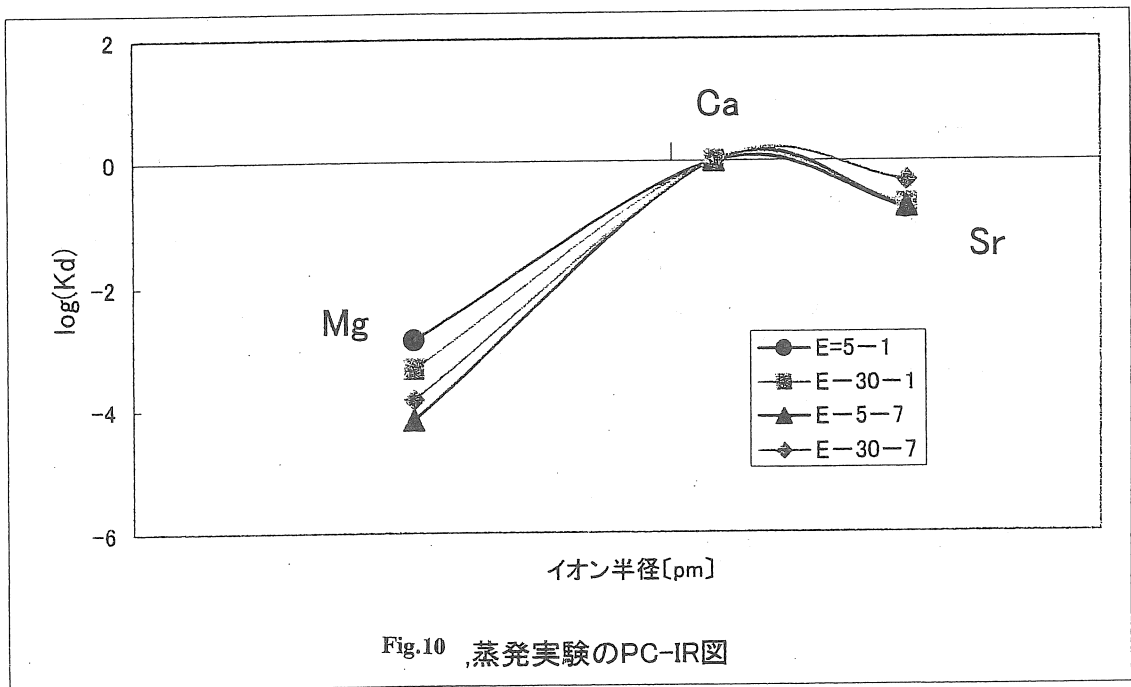
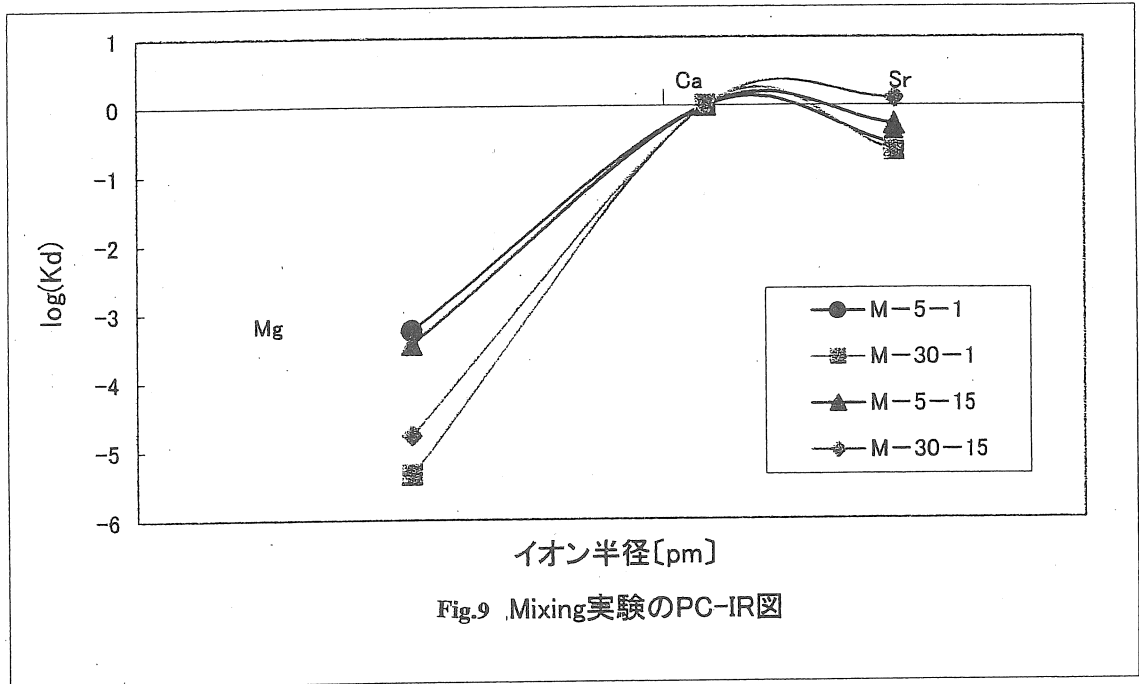


Fig.8 ,Mg,蒸発実験における溶液の濃度と分配係数 K_d の関係



Analytical and experimental study on sulfates precipitating from seawater

Naotatsu Shikazono

Faculty of Science and Technology, Keio University

Summary

1. Introduction

Sulfates (Ca, Mg, Sr, Ba) which form from seawater are genetically divided into low-temperature and high-temperature types. Low-temperature sulfates are evaporite and sedimentary ones. High-temperature type is hydrothermally formed. In order to elucidate the mechanism of formation of the sulfates of seawater origin, analytical and experimental investigations were done.

Particularly, partitioning of trace elements (Mg, Ba, Sr) between gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and salt solutions was studied in detail.

2. Analytical study

Trace elements of low-temperature and high-temperature type gypsum were analyzed. The chemical analyses indicate (1) strontium content of high-temperature massive gypsum from Kuroko deposits is higher than that of crystalline gypsum from Kuroko deposits. Large crystal of low-temperature sedimentary gypsum contains low strontium content, (2) Magnesium content of gypsum from Kuroko deposits is higher than that of low-temperature sedimentary and evaporitic gypsum. Analytical data suggest that trace elements contents of gypsum are strongly controlled by rate of formation and recrystallization.

3. Experimental study

Partitioning of magnesium and strontium between gypsum and aqueous solutions was experimentally investigated. The concentrations of calcium, magnesium, strontium and sulfate of starting solution are 5, 10, 20, 30, 50 times of seawater and the ratios of Sr/Ca and Mg/Ca are same to those of seawater. Experimental results show that (1) partition coefficient (Kd) obtained by evaporation experiments does not change with time except Kd (Mg) which decreases with time, (2) Kd(Sr) increases with increase in the concentrations but Kd (Mg) decreases, and (3) ionic radii are also important factor.

Experimental study suggests that trace elements were partitioned into gypsum crystal under nearly equilibrium condition and activity of water is important factor under the high concentrated condition,

4. Genetical consideration on sulfates formation

Above-mentioned analytical, experimental and theoretical studies indicate that (1) high-temperature sulfates formed under the non-equilibrium condition due to the rapid mixing of hydrothermal solution and ambient cold seawater on the seafloor and/or subseafloor environment. (2) Important factors for the formation of high-temperature sulfates are degree of supersaturation, rate of precipitation, and fluid flow. (3) Low-temperature sulfates formed by slow evaporation of seawater and modified seawater under the nearly equilibrium condition. (4) Important factors for the formation of low-temperature sulfates are partitioning, ionic radii, physical properties of crystal, salt concentration and activity of water.