

## 非晶質炭酸マグネシウムは構造を自在に変える ～二酸化炭素地中貯留のキーマテリアルの特性を解明～

大気中の二酸化炭素濃度を減少させる方法の一つに、地下水に二酸化炭素を混ぜて圧入し、周囲の岩石と反応させて炭酸塩鉱物（石灰岩）として固定する「二酸化炭素地中貯留」という方法があります。二酸化炭素を長期的かつ安全に固定する方法として期待されています。

主要な炭酸塩鉱物の一つに、マグネサイト(MgCO<sub>3</sub>)という無水の炭酸マグネシウムがあります。しかし、熱水環境でない場所では形成されません。低温環境では、非晶質の炭酸マグネシウムを経て、水分子が付加した結晶性炭酸マグネシウム水和物が形成されます。炭酸マグネシウム水和物は温度が上がるにつれ、ネスクホナイトからダイピンガイトを経てヒドロマグネサイトへと結晶構造を変えることが知られていますが、前駆体である非晶質の炭酸マグネシウムの構造や温度依存性の有無などはよく分かっていませんでした。

本研究では、大型放射光施設「Spring-8」などを使った実験により、非晶質炭酸マグネシウムの構造と温度依存性を解明しました。二酸化炭素地中貯留の重要な基礎データとなります。

非晶質炭酸マグネシウムは、温度が上がるにつれて含水量が減少する傾向を示しましたが、原子配列の中距離秩序構造は大きな変化を示さず、ヒドロマグネサイトの構造と同一であることが明らかになりました。一方、非晶質炭酸マグネシウムのMg周囲の短距離秩序構造（配位環境）は、温度によってわずかに変化することも判明しました。このことから、非晶質炭酸マグネシウムは、20°Cの低温環境ではネスクホナイトとヒドロマグネサイトの両方の構造的特徴を備えたハイブリッド構造であることが示唆されました。

本研究チームは、二酸化炭素排出をゼロとする脱炭素社会の実現に向けて、今後も二酸化炭素の炭酸塩鉱物化の研究を進めていきます。

### 研究代表者

筑波大学生命環境系

興野 純 准教授

## 研究の背景

地球温暖化によるここ数十年の気候変動は、人間の生活や自然の生態系にさまざまな影響を与えています。そのため、主要な温室効果ガスである二酸化炭素を減少させる取り組みが、世界規模で加速しています。大気中の二酸化炭素濃度を減少させる方法の一つに、「二酸化炭素地中貯留」という方法があります。地下水に二酸化炭素を混ぜて圧入し、玄武岩や斑レイ岩などマグネシウムや鉄を多く含む周囲の岩石と反応させ、炭酸塩鉱物（石灰岩）として二酸化炭素を固定する方法です（図 1）。二酸化炭素を長期的かつ安全に固定する方法として期待されており、その安定性は、地球上の炭素の 7 割以上が炭酸塩鉱物であることから証明されています。

主要な炭酸塩鉱物の一つに、マグネサイト( $\text{MgCO}_3$ )という無水の炭酸マグネシウムがあります。マグネサイトは、熱水環境でないと形成されず、低温環境では水分子が付加した炭酸マグネシウム水和物が形成されます。水溶液中に二酸化炭素とマグネシウムイオンが存在すると、直ちに非晶質炭酸マグネシウムが沈殿しますが、この非晶質炭酸マグネシウムは 0~50°Cでは結晶性炭酸マグネシウム水和物であるネスクホナイト( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )になり、60°Cでは別の結晶性炭酸マグネシウム水和物であるダイピンガイト [ $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]になり、70~100°Cではさらに別の結晶性炭酸マグネシウム水和物であるハイドロマグネサイト [ $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]になることが知られています。

このように非晶質炭酸マグネシウムは温度によってさまざまな結晶性炭酸マグネシウム水和物に変化しますが、その前駆体である非晶質炭酸マグネシウムの性質については、実はまだよく分っていません。非晶質炭酸マグネシウムはどのような構造をしているのか、その構造にも温度依存性があるのかなどはいまだに明らかになっていないのです。二酸化炭素が結晶性炭酸マグネシウム水和物として地中貯留される場合、その前駆体の性質は、二酸化炭素地中貯留において非常に重要な知見となります（図 1）。そこで本研究では、PDF 法<sup>注1)</sup>と XAFS 法<sup>注2)</sup>を用いて非晶質炭酸マグネシウムの構造とその温度依存性について調べました。

## 研究内容と成果

非晶質炭酸マグネシウムは、20 °C、60 °C、80 °C の同じ温度で保持した  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液の二つを混合して合成しました。混合で生じた白濁液を直ちに同じ温度の蒸留水で洗浄、濾過し、室温で風乾しました。20 °C、60 °C、80 °C で合成した非晶質炭酸マグネシウムを、ここでは AMC20、AMC60、AMC80 と表記します。

結晶性炭酸マグネシウム水和物のネスクホナイト、ダイピンガイト、ハイドロマグネサイトの合成は、20 °C、60 °C、80 °C の同じ温度で保持した  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液の二つを混合後、白濁液を 20 °C、60 °C、80 °C で保持したまま 2 時間攪拌しました。攪拌後、蒸留水で洗浄しながら濾過し、室温で風乾しました。

熱分析の結果、AMC20、AMC60、AMC80 の水分子の量は、それぞれ  $\text{MgCO}_3 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCO}_3 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  であることが分かりました。先行研究の結果を踏まえると、非晶質炭酸マグネシウムの化学組成は  $\text{MgCO}_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$  ( $1.6 \leq X \leq 3.0$ )と表すことができ、合成時の温度が高いほど含水量が減少する傾向があることが分かりました。

図 2 に、PDF 解析の結果を示します。本研究の注目すべき結果の一つは、AMC20、AMC60、AMC80 の原子配列の中距離秩序構造には大きな違いが見られないことです（図 2）。炭酸マグネシウム水和物の構造は温度によってネスクホナイトからダイピンガイトを経てハイドロマグネサイトまで多様に変化しますが、この温度範囲では非晶質炭酸マグネシウムの中距離構造は変化することなく、一定を保っていました。このことは、非晶質炭酸マグネシウムが温度依存性を持たないことを意味しています。

次に、AMC20、AMC60、AMC80 と、ネスクホナイト、ダイピンサイト、ハイドロマグネサイトの PDF パターンを比べると、AMC20、AMC60、AMC80 はすべてハイドロマグネサイトの PDF パターンと非常に類似していました。ダイピンサイトはハイドロマグネサイトと同じ中距離秩序構造を持つことが知られていましたが、非晶質炭酸マグネシウムもハイドロマグネサイトと同じ中距離秩序構造であることが明らかになりました。

今回の結果は、非晶質炭酸マグネシウムは 20°C で攪拌すると短時間でネスクホナイトになるにもかかわらず、なぜその前駆体の AMC20 の構造がネスクホナイトではなくハイドロマグネサイトの構造であるのかという疑問を引き起こします。その答えは、ネスクホナイトの特性にあるかもしれませんが。非晶質炭酸マグネシウムは、20°C で攪拌するとネスクホナイトになるが、数時間から数日後にはダイピンサイトに転移することが知られています。これは、溶解再沈殿メカニズムで説明されます。すなわち、Mg イオンと CO<sub>3</sub> イオンが凝集すると、直ちにハイドロマグネサイトの中距離秩序構造を持つ非晶質炭酸マグネシウムが形成されます。これを水溶液中で攪拌すると、水分子が 3 次元の水素結合ネットワークを形成しネスクホナイトに変化します。非晶質炭酸マグネシウムがハイドロマグネサイト型構造であることを考えると、その後ネスクホナイトが溶解し非晶質炭酸マグネシウムに戻ると、その構造はハイドロマグネサイト型の構造であるため、数日後にはダイピンサイトが形成されることは理にかなっています。

Mg K-edge XANES 分光法<sup>注2)</sup> は、物質内部の局所的な配位や電子状態の変化を区別することができます。AMC20、AMC60、AMC80 と炭酸マグネシウム水和物の Mg K-edge XANES スペクトルを図 3 に示します。AMC20、AMC60、AMC80 の三つのスペクトルはいずれも、吸収端前と吸収端後の領域で全体的に似た形状をしています。これまでの研究で、1306~1321eV の吸収端領域は、大きく三つの領域 (A、B、C とする) に分けられることが明らかになっています。この三つの領域からなる吸収端領域には、1315eV を中心とするメインピーク (B と表記) と、1312eV と 1320eV にショルダーを持つピーク (それぞれ A と C と表記) があります。また、1330eV にブロードなポストエッジピーク (E マーク) も観測されます。注目すべきは、AMC60 と AMC80 では、ショルダー C が AMC20 よりもやや広がっていたことです。同じ温度で結晶化する炭酸マグネシウム水和物相も同様の傾向が見られました。すなわち、ショルダー C は、ネスクホナイトよりもハイドロマグネサイトとダイピンサイトの方が広がっていました。従って、AMC20 の Mg 周囲の短距離秩序構造 (配位構造) はネスクホナイトとよく似ていると考えられます。一方、AMC60 と AMC80 の Mg イオンは、ハイドロマグネサイトおよびダイピンサイトと同一の配位環境を有していると思われます。

温度によって Mg 周囲の短距離秩序構造 (配位環境) はわずかに変化が起きますが、非晶質炭酸マグネシウムの中距離秩序構造は 20°C~80°C の温度範囲では変化しないことが分かりました。従って、AMC20 は、ネスクホナイトとハイドロマグネサイトの両方の構造的特徴を備えたハイブリッド構造であると言えます。一方、中高温領域では、非晶質炭酸マグネシウムは短距離・中距離秩序構造を変化させることなく、ダイピンサイトやハイドロマグネサイトに結晶化することが分かりました (図 4)。

二酸化炭素地中貯留に関する大きなリスクに、貯留層からの二酸化炭素漏出があります。今回を含むこれまでの研究で、非晶質炭酸マグネシウムとダイピンサイト、ハイドロマグネサイトは、数年の時間スケールで分解や溶解することはありませんでした。二酸化炭素を放出することなく安定に存在していたことで、地下水中でも長期安定性を有すると予測できます。このため、非晶質炭酸マグネシウムを用いた炭酸塩化は、大気中の二酸化炭素濃度を減少させるための安全な隔離方法の一つであると考えられます。

## 今後の展開

本研究チームは、非晶質炭酸マグネシウムの性質や炭酸マグネシウム水和物に結晶化するメカニズムをさらに明らかにするべく研究を進めています。今後は、玄武岩や花崗岩、石灰岩といった日本列島に広く分布する岩石を用いた反応実験を実施し、実際のフィールドでの反応メカニズムを詳細に調べていきます。これらの研究を通して、二酸化炭素地中貯留技術が発展すれば、二酸化炭素排出をゼロとする脱炭素社会の実現に近づくことが出来ると考えています。

## 参考図

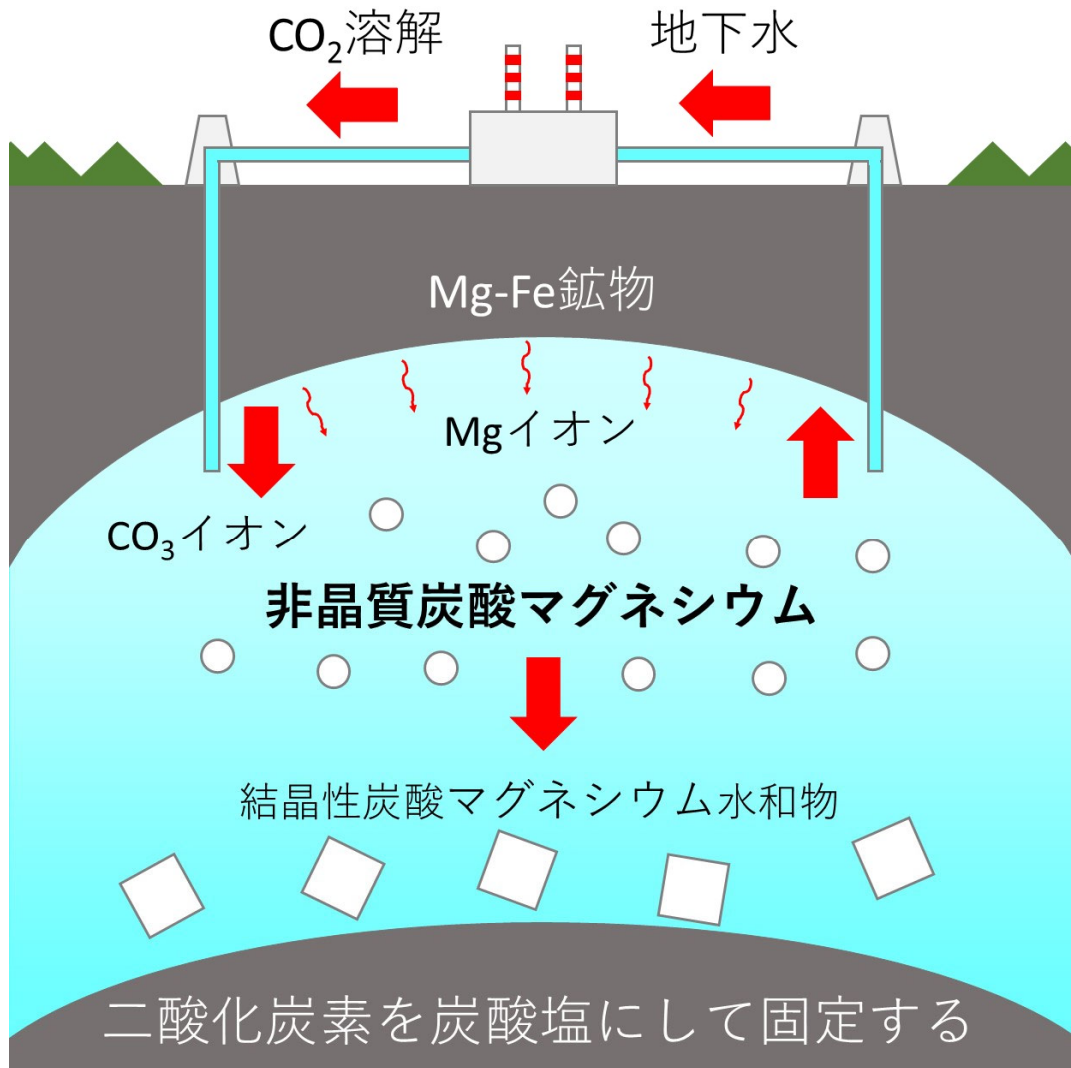


図1 大気中に放出する二酸化炭素を地中に炭酸塩として固定する二酸化炭素地中貯留。

地下水に二酸化炭素とマグネシウムイオンが存在すると、非晶質炭酸マグネシウムが沈殿する。非晶質炭酸マグネシウムを前駆体としてさまざまな結晶性炭酸マグネシウム水和物が形成されるが、非晶質炭酸マグネシウムがどのような構造を持つのか、非晶質炭酸マグネシウムの構造にも温度依存性があるのかなどは明らかになっていなかった。本研究によって、初めて非晶質炭酸マグネシウムの構造とその特異な構造特性が判明した。

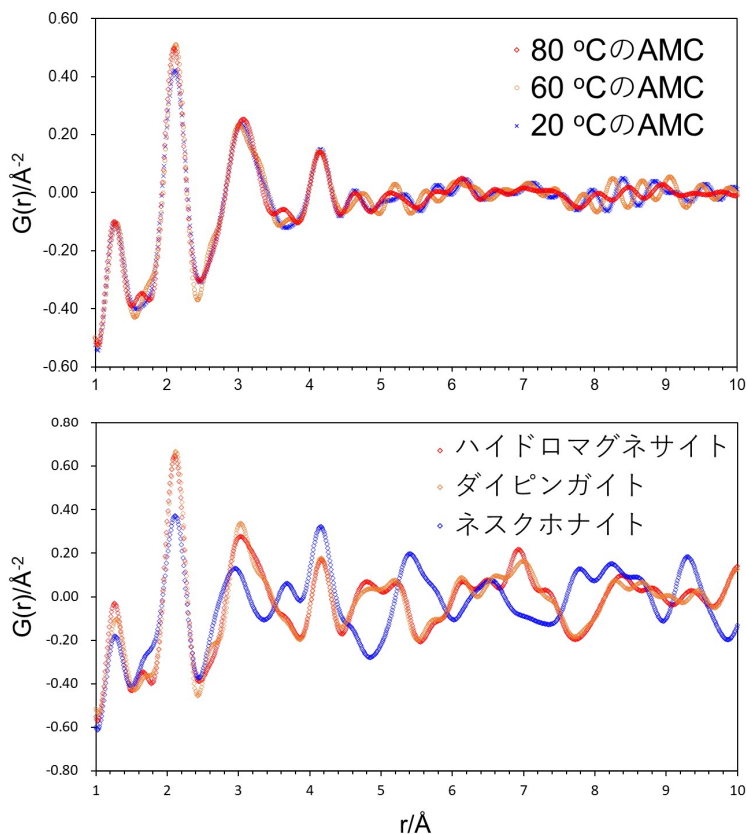


図2 PDF パターンの比較

PDF パターンのピーク位置は原子同士の距離を表す。1.3 Å のピークは炭素と酸素の相関、2.1 Å のピークはマグネシウムと酸素の相関による。結晶性炭酸マグネシウム水和物の構造から推察すると、3.1 Å はマグネシウムとマグネシウムの相関による。4.2 Å はマグネシウムとさらに外側の酸素との相関による。PDF パターンのピーク強度は、相関し合う原子の存在量を示す。AMC20、AMC60、AMC80 の中距離秩序構造は温度依存性を持たず、ハイドロマグネサイトと同じ中距離秩序構造からなることが判明した。

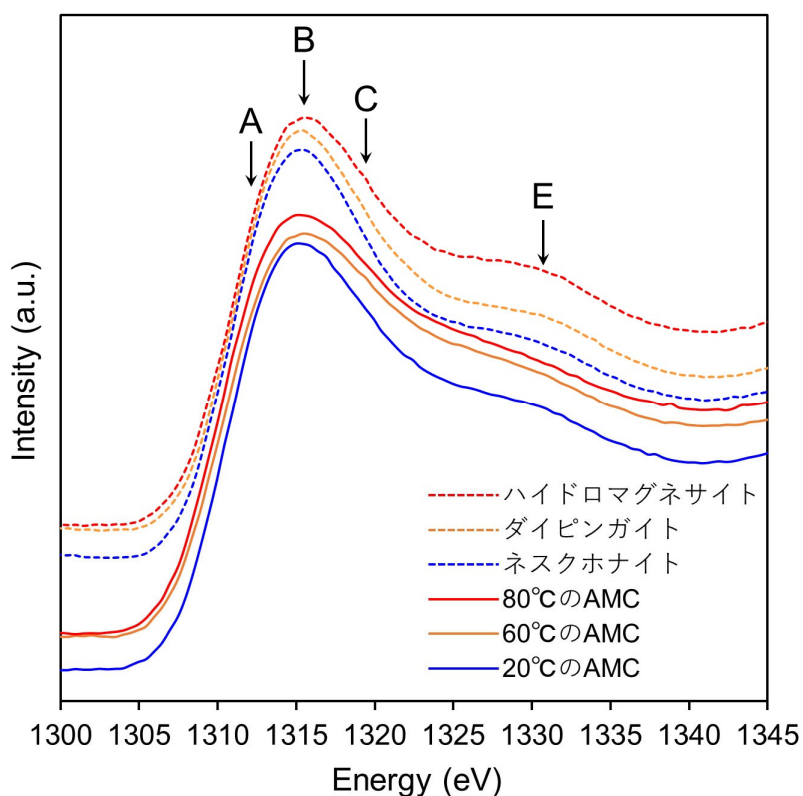


図3 AMC20、AMC60、AMC80 と炭酸マグネシウム水和物の Mg K-edge XANES スペクトル



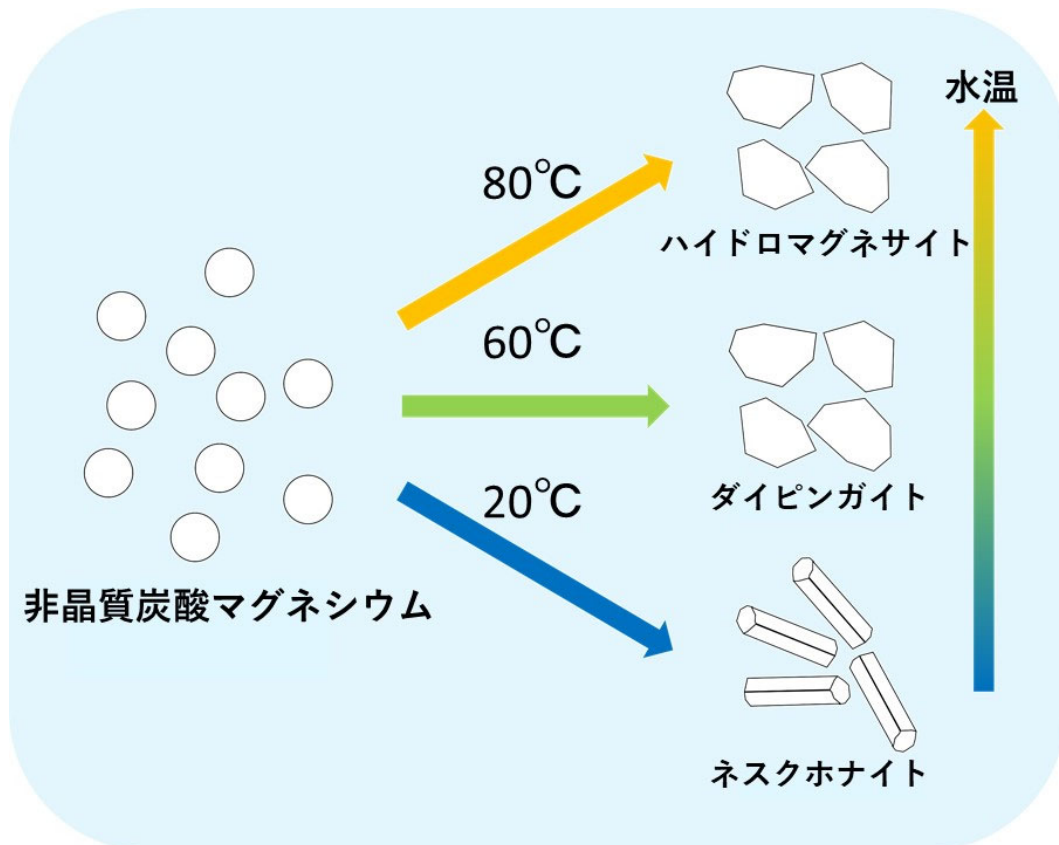


図 4 非晶質炭酸マグネシウムの中距離秩序構造は 20°C~80°Cの温度範囲では変化せず、中間的な構造をとることなく、直接ネスクホナイト、ダイピンガイト、ハイドロマグネサイトに結晶化することが分かった。

#### 用語解説

##### 注1) PDF 法

原子配列に規則性がない液体や非晶質では、構造を記述する場合に原子座標ではなく、2原子間の距離の分布を表す2体相関分布関数(atomic Pair Distribution Function; PDF)  $G(r)$ が用いられる。SPring-8のような高強度高エネルギーX線を利用して広範囲の構造情報を測定することで、非晶質や液体の構造に関する情報が得られる。

##### 注2) XAFS 法

X線吸収微細構造解析(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS)とは、X線照射により内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルのことで、着目する元素ごとに情報を得られる。特に、吸収端近傍に現れる微細構造をXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼び、着目元素の価数や配位構造に関する情報を得ることができる。

#### 研究資金

本研究は、JSPS 科研費(JP20K04124)の助成を受けて実施されました。

## 掲載論文

【題名】 Temperature dependence of amorphous magnesium carbonate structure studied by PDF and XAFS analyses

(PDF 法および XAFS 法による非晶質炭酸マグネシウム構造の温度依存性の研究)

【著者名】 Gen-ichiro Yamamoto, Atsushi Kyono, Satoru Okada

【掲載誌】 Scientific Reports

【掲載日】 2021 年 11 月 24 日

【DOI】 10.1038/s41598-021-02261-8

## 問合わせ先

【研究に関すること】

興野 純 (きょうの あつし)

筑波大学生命環境系

URL: [https://www.geol.tsukuba.ac.jp/~mineralogy\\_web/kyono\\_HP/index.html](https://www.geol.tsukuba.ac.jp/~mineralogy_web/kyono_HP/index.html)

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: [kohositu@un.tsukuba.ac.jp](mailto:kohositu@un.tsukuba.ac.jp)