

ケイ酸塩岩も ^{14}C 年代測定の対象となるか？
— 岩石の粉碎反応による CO_2 の迅速吸収 —

**Quick mechanochemical reaction of silicate rocks and CO_2
: a possible candidate for ^{14}C dating**

田中 剛¹・三村耕一²

Tsuyoshi Tanaka¹, Koichi Mimura²

¹名古屋大学 年代測定総合研究センター

²名古屋大学 環境学研究科

¹Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya
464-8602, Japan

²Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602 Japan

*Corresponding author: E-mail: Tanakat@nagoya-u.jp

Abstract

CO_2 is found to be adsorbed quickly on mafic minerals by mechanochemical reaction. Various rocks and minerals are examined for their reactivity with CO_2 . The silicates are crushed gently in a big ball mill with mixed gas of 10% CO_2 and 90% N_2 . Residual gas is monitored by a gas-chromatograph. The 0.03 mol of CO_2 in the mill are experimentally found to react in one hour with one mol olivine and peridotite. The quick reaction of CO_2 and fresh surface of peridotite is also expected in natural environments. Artificially processed rock with fresh surface like historical statue and building might adsorb atmospheric CO_2 at that time of construction and react quickly. If the altered surface preserve the gas-rock chemistry at that time, it is considered that the surface must be a possible subject of ^{14}C dating for the surface processing.

key words: ^{14}C dating; silicate rock; CO_2 adsorption; mechanochemical reaction
キーワード ; ^{14}C 年代測定 ; ケイ酸塩岩 ; CO_2 吸収 ; 粉碎反応

1. はじめに

放射年代測定には、 ^{14}C 年代測定法、CHIME 年代測定法、ルビジウム-ストロンチウム年代測定法、ウラン-鉛年代測定法など、様々な手法が用いられる (たとえば兼岡(1998))。しかし、それぞれの手法は、どのような場合にも適用しえる万能手法ではなく、それらを用い得る試料や年代に限界がある。その制限は、試料ごとに含まれる元素 (親核種量) の違いや、試料自体の持つ年代である。たとえば、CHIME 年代は極微小な試料の年代測定が得意であっても、花粉 1 個の年代測定は、(現在の所) 不可能であるし、極微量の同位体が測れる加速器質量分析計でも、花崗岩の固結年代は測れない。

断層からは、二酸化炭素や窒素ガスと共に、ウランやトリウムなど岩石中の放射性元素の壊変によるラドンやヘリウムなどの気体も放出されている。その放出量は、活断層により多く、地震活動によってさらに増加する事が多い。地震などにより割れ目が形成されると考えれば、ラドンやヘリウムの放出量が増加する事が理解される。詳細な分析から、断層からは水素も放出され、その量は活動的な断層ほど多いことがわかって来た。なぜ水素なのか？ 地層中にパイプを打ち込んだだけでも、パイプ中に水素が検出される事から、活断層で測定される 10000ppm を超える水素は、鉱物の破碎に伴う反応の結果生じたと考えられた (Sugisaki et al., 1980 ; Wakita et al., 1980; 杉崎, 1985)。岩石鉱物の粉碎に伴う化学反応については、Schrader ら(1968)による石英の粉碎実験に始まり、Kita et al.(1982) や Sugisaki et al., (1983) などにより様々な条件下で実験がなされている。

同時期、地質調査所の米谷宏は、四万十帯に産する天然ガスの根源を探るため、母岩としての粘板岩を真空ボールミルで粉碎し、抽出される有機ガスの分析を試みていたが、予期しない多量の水素の発生に惑わされたと言う。Kita et al.(1982)によれば水素の発生は、岩石の破壊面に生ずるラジカル ($\text{Si-O-Si} \rightarrow \text{Si} \cdot + \cdot \text{O-Si}$) が水と反応する事によるのであるが、低温領域と高温領域では、両ラジカルの安定性の差異のため、二つの異なる反応が起こる(メカノケミカル反応)と考えられている。すなわち、

- 1) 低温領域では $\text{Si-O-Si} \rightarrow \text{Si} \cdot + \cdot \text{O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiOH} + \cdot \text{O-Si} + 1/2\text{H}_2\uparrow$ の式で水素ガスが発生する。
- 2) 高温では、 $\text{Si} \cdot$ ラジカルと $\cdot \text{O-Si}$ ラジカルがともに不安定化するため、 $\text{Si-O-Si} \rightarrow \text{Si} \cdot + \cdot \text{O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SiOH}$ の式の一般的な反応が起こる。

上記の著者らは、石英などの岩片を実験素材として用いたので、発生するラジカルは、 $\text{Si} \cdot$ ラジカルと $\cdot \text{O-Si}$ ラジカルであるが、もし長石や輝石など Si 以外の元素を含む鉱物や岩石を実験素材に用いれば、鉱物の原子間結合が切れる位置によって、 $\text{Mg} \cdot$ ラジカルや $\text{Ca} \cdot$ ラジカルも生じるのではないかと。そこに CO_2 や水があれば、 CO_2 は、これらの元素を含む物質として迅速に固定されるのではないだろうか。この思いつきが本研究の発端である。

本研究の結果、これまで ^{14}C 年代測定の測定対象とならなかった Mg や Ca を含むケイ酸塩鉱物試料も、その粉碎反応時には、大量の CO_2 と迅速に反応することが実験的に確かめられた。もし、そのような反応試料が自然界に見出されるなら、それは、鉱物破断時期の ^{14}C 年代測定試料とはならないだろうか？ 本報告では、将来、ケイ酸塩（例えば古代の建造物や石細工品）の ^{14}C 年代測定を見越し、そのメカニズム研究の一助とすべく、試料の形成（実験）環境を報告するものである。

2. 実験

2. 1 装置

試料の粉碎反応には、増田理化工業（株）製ユニバーサル回転台（UBM-S型）に直径150mm内容積2000mlのアルミナセラミック製ボールミル容器と直径4cmのアルミナボール4個を用いた。ボールミル容器の蓋には、容器内ガスの置換や生成ガスの抽出が容易なように、テフロンコック2カ所、セプタムを付けるガス取り出しポート1カ所を持つガラス製の蓋を別途作成/使用した。装置の全体写真を図1 aに、ボールミル部分の断面概略を、図1 bに示す。

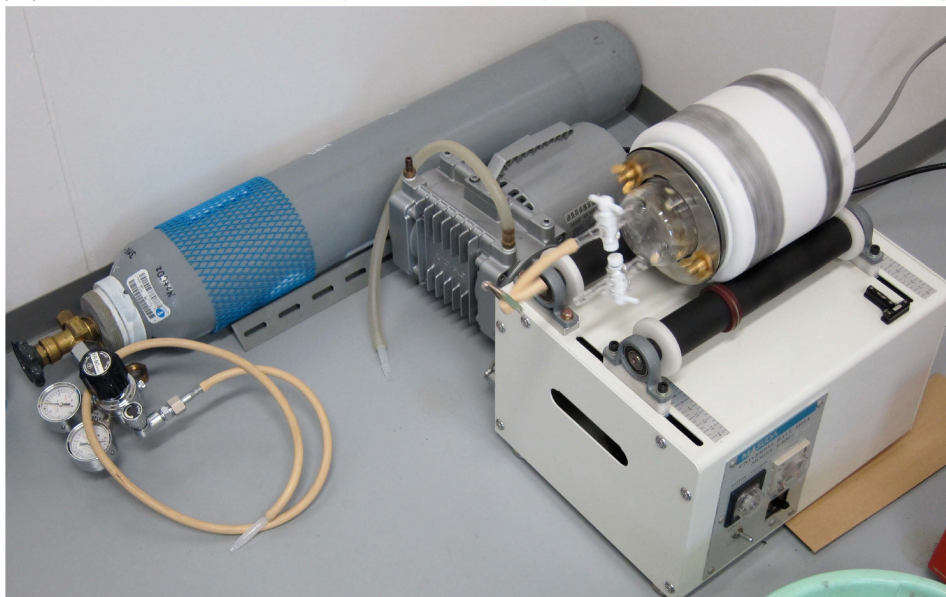


図1 a：粉碎反応実験装置外観。左から、反応ガス(CO_2 10%, N_2 90%)ボンベ、ガス置換用ドライポンプ、粉碎反応容器（セラミクス製ボールミル）。

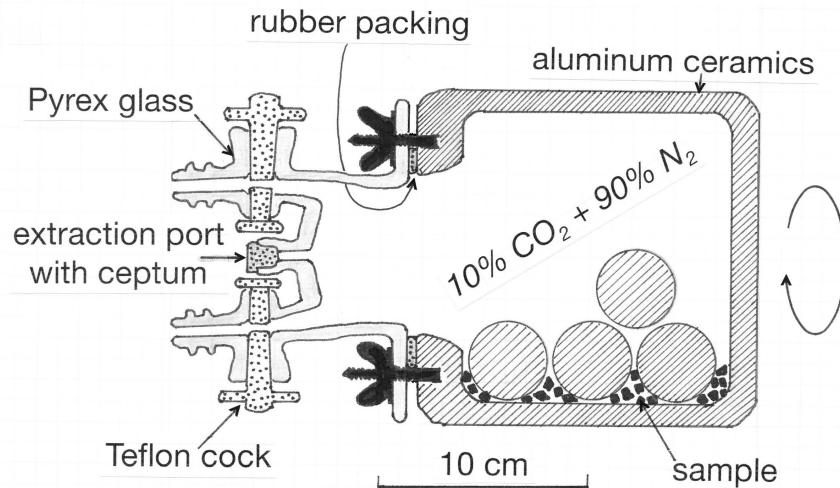


図 1 b : 粉碎反応容器の断面概略。
容器の蓋の部分（左半分）は相対的に大きく画かれている。

2. 2 試料

地球上に普遍的に存在する主要な造岩鉱物として石英、斜長石、アルカリ長石、斜方輝石、カンラン石、およびそれらの混合物としての花崗岩、玄武岩、カンラン岩を反応対象物質として検討した。鉱物試料は、京都地科学社から購入した標本グレードの鉱物で、それらの詳しい鉱物名称および産地は、表 1 の付表に示した。カンラン岩は東邦オリビン（株）で販売されている、北海道幌満産のオリビンサンド、玄武岩は、地質調査所岩石標準試料JB-3を採集したのと同じ露頭で採集した富士鳴沢玄武岩、花崗岩は、その均質性故に物理実験でよく使われるウスターリー花崗岩をそれぞれ反応対象岩石として用いた。JP-1およびJB-3と同じ露頭で採集されたカンラン岩と玄武岩を除く岩石・鉱物の主成分化学組成は、名古屋大学の学生春田泰宏君が、蛍光X線分析装置（理学 ZSX Primus II）を用い、山本（2010）の方法により分析を行った。それぞれの分析値を表 1 に示す。

表 1 : 実験に用いた岩石鉱物試料とその主成分化学組成

	Clinopyroxene ¹⁾	Plagioclase ²⁾	Olivine ³⁾	Alkali feldspar ⁴⁾	Quartz ⁵⁾	Peridotite ⁶⁾	Basalt ⁷⁾	Granite ⁸⁾
SiO ₂	47.8	54.0	40.9	64.9	100	42.4	51.0	71.9
TiO ₂	<0.01	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	1.4	0.23
Al ₂ O ₃	0.06	27.4	<0.01	18.9	<0.01	0.66	17.2	14.8
Fe ₂ O ₃	23.9 ⁹⁾	0.92	9.8 ⁹⁾	0.13	0.08	7.5 ⁹⁾	10.6 ⁹⁾	2.2
MnO	1.3	0.01	0.14	<0.01	<0.01	0.12	0.18	0.05
MgO	0.87	0.59	50.2	0.02	0.02	44.6	5.2	0.43
CaO	22.4	10.3	0.14	0.15	0.05	0.55	9.8	2.3
Na ₂ O	0.12	5.0	0.03	3.4	0.04	0.02	2.7	3.5
K ₂ O	0.01	0.50	<0.01	11.6	0.01	<0.01	0.78	3.5
P ₂ O ₅	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.29	0.10
total	96.5	98.9	101.2	99.1	100.2	95.9	99.2	99.0

¹⁾ Hedenbergite from Kitabira-mine, Yamaguchi-Prefecture, Japan

²⁾ Labradorite(An50~70), from Betioky, Tulear, Madagascar

³⁾ Forsterite, from Damaping, Wanquanxian, Hebeisheng, China

⁴⁾ Orthoclase-Microcline from Nellore, Andhra Pradesh, India

⁵⁾ Nellore, Andhra Pradesh, India

⁶⁾ Horoman, Hokkaido, Japan. The rock was exploited at the same outcrop as JP-1 Geological Survey of Japan geochemical reference rock and chemical compositions are taken from JP-1 (Imai et al., 1995)

⁷⁾ Fuji basalt sampled at the same outcrop as JB-3 Geological Survey of Japan geochemical reference rock and chemical compositions are taken from JB-3 (Imai et al., 1995)

⁸⁾ Westerly granite

⁹⁾ Values are indicated as FeO

2. 3 実験環境

岩石・鉱物試料は、粉碎条件を揃えるため、あらかじめ粗粉碎し、5.6mmの篩を通り、2.8mmの篩上に残る岩片を用いた。岩石・鉱物試料100g、純水100ml(水を入れないドライ環境での実験(下記実験b)も行なった)、直径4cmのアルミナボール4個を上記の容積2000mlのアルミナセラミクス製ボールミル容器に入れ、容器内の雰囲気窒素90%、二酸化炭素10%の大気圧の混合ガスで置換した。ボールミルは、室温24~28℃の環境下で、毎分約80回で回転させた。反応容器内は、室温より1℃ほど高温になる。実験開始直前、反応開始30分後、1時間反応後、2時間反応後、3時間反応後、5時間反応後、8時間反応後に、それぞれ、図1のガス採集ポートを通して、ガスシリンジに約0.5mlの反応ガスを採集した。岩石と二酸化炭素の反応により、反応容器内は負圧になっている事が多いので、H₂Oを含む実験においては、反応ガスの採集前に、テフロンコックを通して容器内に純水を注入することにより、容器内圧を大気圧に整えた。従って、実験最終段階では、ボールミル容器内には、当初用いた100mlよりやや多量の水が存在する場合もある。

粉碎反応実験は、以下の5種類に分けて行った。

- 実験a)**：鉱物や岩石の種類により粉碎反応速度がどのように異なるかを調べるため、上記実験条件の内、岩石・鉱物試料のみを換え他の条件を一定とした実験。
- 実験b)**：実験a)と同一条件であるが、水を加えず、ドライ環境での反応変化を調べた。8時間の粉碎反応後に100mlの純水を注入し、10分攪拌後のガス組成も分析した。
- 実験c)**：実験a)で最も反応が早かったカンラン石との反応系において、カンラン石と水の量を実験a)でのそれぞれ100gから、カンラン石と水それぞれ20gと、カンラン石5g、水6gに減量した粉碎反応実験。後者程相対的にガス量が増えるとともに、十分な粉碎がなされる。
- 実験d)**：粉碎速度と反応速度の関係を調べるため、カンラン石について、実験a)と同じ条件で、アルミナボールを実験a)の2倍の8個、および半分の2個用いた粉碎反応実験。
- 実験e)**：温度との関係を調べるため、実験a)におけるカンラン石を用いた系で、実験の温度を通常室温(24~28℃)より低い14℃と、より高い65℃に変化させた粉碎反応実験。

実験a)では、同じ条件で2回づつ実験を繰り返した。その結果、2回の実験結果は、5%以内で一致したので、それ以降の実験b), c), d), e)では、各1回のみ行った。実験a)では、実験終了後、反応容器内の水温、pHを測定した。また、実験後の試料は、粒度分析に供すべく保存した。H₂Oを加えないドライ環境下での実験b)では、ガス採集時に純水の注入による圧力調整は行わなかったが、ドライ環境下での実験・ガス採集の終了後、100mlの純水をボールミル内に注入し、10分間の攪拌を行い、その後の反応ガス組成も分析した。

2. 4 分析

試料ガスは、名古屋大学に設置されている、熱伝導度検出器を装着させたガスクロマトグラフ(島津GC 2014)で行った。分析条件は、カラム：長さ2.0 m×内径3 mmステンレス製カラムにGL Sciences社製のUnibeads C 60/80を充填したパックドカラム、キャリアガス：ヘリウム、キャリアガス流量：30 mL/min.、試料注入口温度：160℃、検出器温度：160℃、カラム温度：130℃とした。ガス試料は、採集の度に直ちに組成分析を行った。

ガスクロマトグラフに注入するガス試料の量(体積)は、厳密に圧力の違いを測定する事が出来ず、体積もシリンジの粗い目盛りでしか測れないので、二酸化炭素量の変化は、窒素ガス量との相対変化、すなわち、二酸化炭素ピークの面積/窒素ガスピークの面積 において行った。それぞれの反応実験の前に、毎回出発ガスの二酸化炭素ピークの面積/窒素ガスピークの面積を測定した。その値は 0.130 ± 0.001 であった。従って、ガス分析は、±1%以内の相対精度を持つと考えられる。ガスクロマトグラムを例を図2に示す。

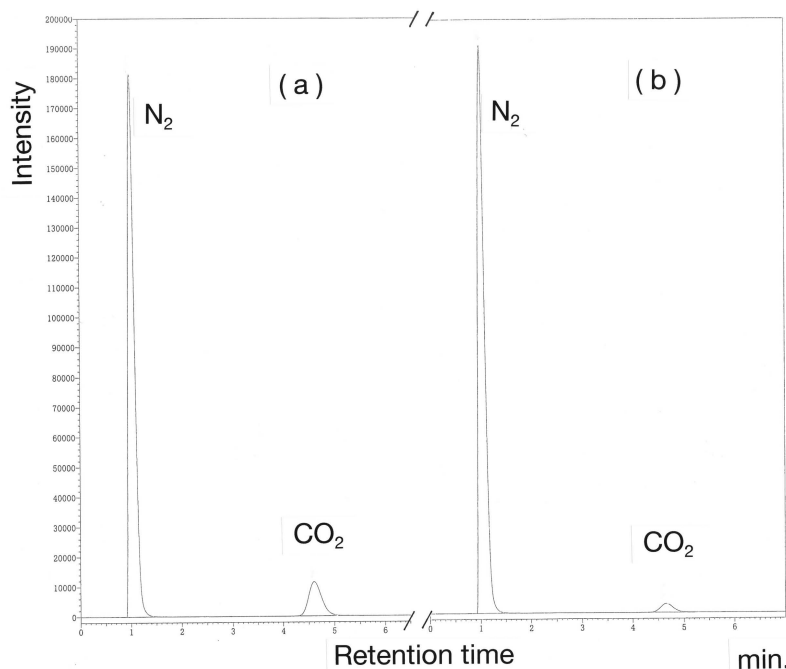


図 2 : ガスクロマトグラム。 (a)は反応前のガス (二酸化炭素10%, 窒素90%) (b)はカンラン石と8時間反応後。ピークの高さは、注入するガス量により異なるので、CO₂量の変化は、N₂ガスのピークとの相対比較で表した。

3. 結果

実験a)の終了後、反応容器内の水温とpHを測定した。pHに大きな差はなく、水温は、いずれの実験でも、室温より1℃ほど高めであった。また、懸濁液部分の細粒沈殿物を用いて、本実験で生成したことが期待される鉱物のXRD分析を試みたが、出発物質以外の鉱物ピークは検出されなかった。これは、非晶質な生成物が多く、鉱物としての結晶構造を持つに至っていないことにより、XRDでの検出にかからなかったものと判断されよう。8時間の反応後の岩石鉱物粉は、乾燥し、篩による粒度分析を行った。

実験a)で鉱物試料ごとに得られた二酸化炭素ピークの面積/窒素ガスピークの面積比の時間変化を図3に示す。

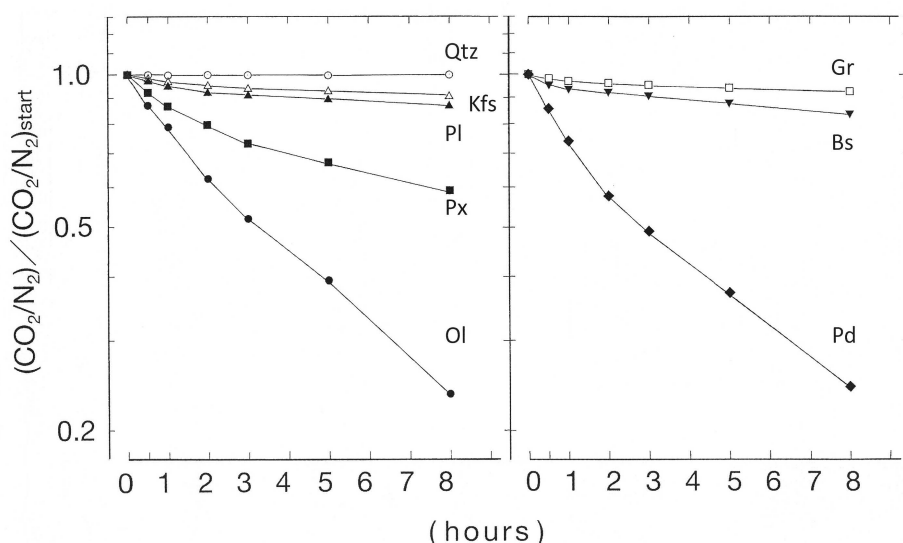


図 3 : 反応時間と共に減少するCO₂の様子。縦軸は、二酸化炭素ピークの面積/窒素ガスピークの面積比を出発ガスの面積比で割った値。Qtz : 石英、Kfs : アルカリ長石、Pl : 斜長石、Px : 単斜輝石、Ol : カンラン石、Gr : 花崗岩、Bs : 玄武岩、Pd : カンラン岩

反応性が高い鉱物は、カンラン石と輝石で、低いのは石英と長石であった。とくにカンラン石や主にカンラン石から成るカンラン岩と二酸化炭素の反応の早さが注目される。岩石は、例えばカンラン石 (Mg_2SiO_4) は100g($\sim 0.7\text{mol}$)が反応系内に存在するが、 CO_2 はわずかに200ml($\sim 0.01\text{mol}$)存在するに過ぎない。反応速度がほぼ CO_2 量に比例する事から、この反応は、カンラン石と CO_2 の反応と考えられるが、表1中に示した他の岩石中のMgO量との比較から分かるように、マグネシウム量に比例した反応ではない事がわかる。一方自然界には CaCO_3 が普遍的に存在する事から、カルシウムとの反応が期待されるが、反応の多少は、表1に示したCaOやMgOなど特定元素の量に規定されているのではないことは、いかなる元素存在度と CO_2 の減少量にも有意の相関がないことから理解される。

図1に示した、 CO_2 の減少曲線は、わずかに下に凸の曲線を示す。これは、反応定数に係る要因が、時間と共に減少している事を示す。この要因は、本研究の冒頭に記した粉碎に伴う水素の発生機構と同じく、粉碎に伴っての新鮮な破断面の生成速度の減少と考えられる。本研究では、8時間の粉碎反応後の岩石粉の粒度分析を試みたが、大半の粒子は $64\mu\text{m}$ 以下となっており、十分な篩い分けができなかった。岩石鉱物種に因る二酸化炭素との反応の違いは図3に示されるように、実験開始1時間後から差が見えており、その順序は実験の最後まで変わっていない。本研究では、すべての岩石鉱物について、2時間の粉碎を行った後の粒度分析をおこなった。その結果、Hedenbergiteに粉碎に係らない、 $2560\mu\text{m}\sim 560\mu\text{m}$ の粒子が多かった以外、粉碎粒度分布に大きな違いは見られなかった。Hedenbergite のみの違いは、その劈開特性に因ると考えられる。したがって、カンラン石が急速に二酸化炭素と反応するのは、カンラン石が他の鉱物より早く粉碎された事によるという訳ではない事がわかった。

上記実験a)と同一条件であるが、水を加えず、ドライ環境での反応変化を調べた実験b)を行った。その結果を図4に示す。

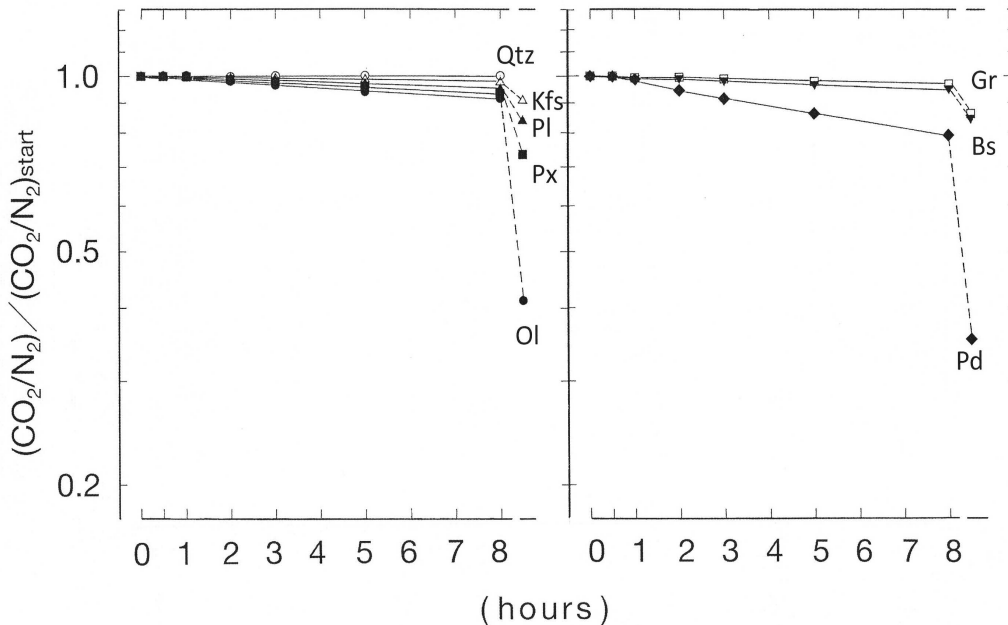


図4：水を入れない環境下での粉碎。記号およびグラフの軸は図3に同じ。8時間の粉碎以降に点線で示した値は、8時間の粉碎実験終了後、ボールミル内に100mlの水を加えて10分攪拌後のガス組成。加水により、 CO_2 が急激に減少する事がわかる(本文参照)。

二酸化炭素との反応速度は、水を含んだ系での実験a)の1/5程であった。しかし、岩石/鉱物に依る反応量の順序は実験a)と同じで、カンラン石やカンラン岩との反応が早く、長石類や花崗岩との反応は僅かな量であった。しかし、8時間の粉碎反応実験の後、ボールミル内に100mlの水を加え、10分攪拌した所、ボールミル内の二酸化炭素は急激に減少した。その様子を、図4の8時間のデータポイントの右に示した。加水後の岩石鉱物に依る反応量の順序は、加水前と変わらず、湿式での実験a)と同一であった。ところが二酸化炭素との反応量(データポイントの位置)が、

図3に示した湿式条件での実験位置に近づいた。このことから、岩石／鉱物と二酸化炭素の反応に、水、おそらくOHが大きな役割を担っていると考えられる。

これまでの実験では、岩石・鉱物試料は、十分な均質性を担保できる値として100gを用いた。しかし、本実験での反応量は先に記したように、岩石・鉱物の種類と共にその破碎程度にも関連していることが分かったので、実験c)では、反応に供する鉱物（カンラン石）量を100gから、20g、5gと変化させた実験をおこなった。鉱物量が少なくなれば、相対的により十分な粉碎がなされると考えられる。実験c)の結果を図5に示す。

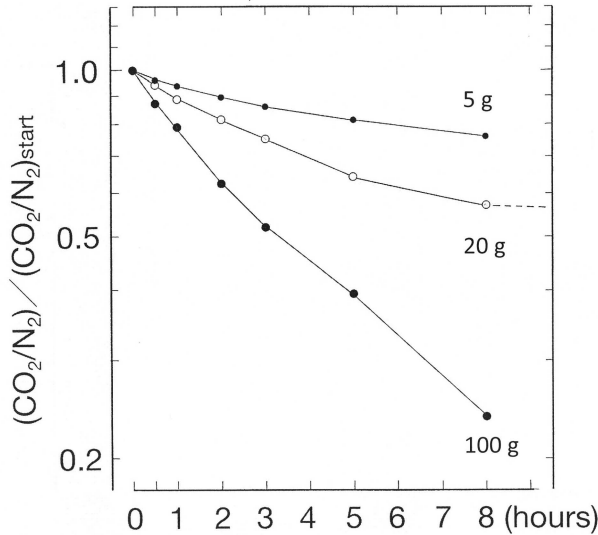


図5：ボールミルに入れるカンラン石量を変化させた実験。100gのグラフは、図3のカンラン石と同じ。カンラン石の量を大きく減らしても、吸収されるCO₂総量は、さほど減少せず、相対的な粉碎反応効率は増加する（本文参照）。

図5に示したように、反応鉱物量を、1/5 (20g)、1/20 (5g)と減少させても、二酸化炭素との反応量は、20g で100g 時の1/2、1/4、に減少したのみであった。1時間でのデータからは、5gのカンラン石（約1/30 mol）が1時間の間に反応するCO₂は、12.5ml（約1/2000 mol）である。より少量の鉱物量を用い、次の実験d)のように、より迅速な粉碎実験を行えば、反応効率はさらに上昇すると考えられる。

粉碎速度による、二酸化炭素と鉱物との反応の違いを調べるため、ボールミルに入れるセラミクスボールの数を、これまでの2倍の8個と半分の2個用いた実験d)を行った。それ以外の条件は、実験a)と同じである。得られた結果を、図6に示す。

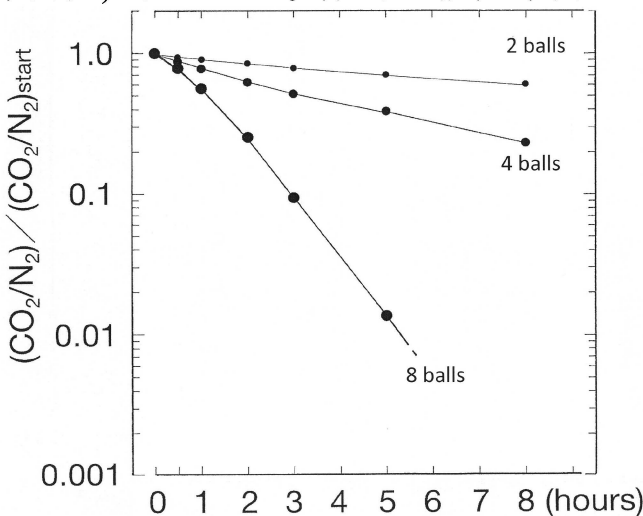


図6：粉碎反応容器に入れるボールの数を変化させ、時間によるカンラン石と二酸化炭素の反応の変化を調べた実験。4 ballsのグラフは、図3のカンラン石と同じ。

実験d)の結果、これまでのセラミクスボールを4個用いた実験に比較して、8個用いた時の二酸化炭素の減少速度は約2倍、2個用いた時の減少速度は約1/2倍であることがわかった。ボールを8個用いた反応カーブは、8時間を待たずして、容器内の二酸化炭素が完全に消費されてしまった。また、このカーブはこれまでの実験a)などに比べ、上に凸の湾曲を持つようにも見えるが、その真偽は確認していない。本結果と上記c)の実験結果と合せて考察すれば、ボール8個を用いて5gのカンラン石を破碎した時は、1molのカンラン石は1時間に0.03molの二酸化炭素と反応する勘定となる。

石切り場や石像は世界の至る所にあり、岩石の風化は灼熱の熱帯、あるいは酷寒の極域でも起こる。実験e)では温度による反応製性の違いを調べた。粉碎反応容器は通常の空調が施された実験室にあり、冬にはその水温は24℃、夏には28℃であった。この温度は、室温より1℃高い。実験e)では、冬に空調を切った状態で得られる温度13℃とボールミルの外から赤外線ランプを照射して得られる温度65℃で比較実験を行った。カンラン石を用いて、温度以外の条件は実験a)と同一である。得られた結果のグラフを図7に示す。

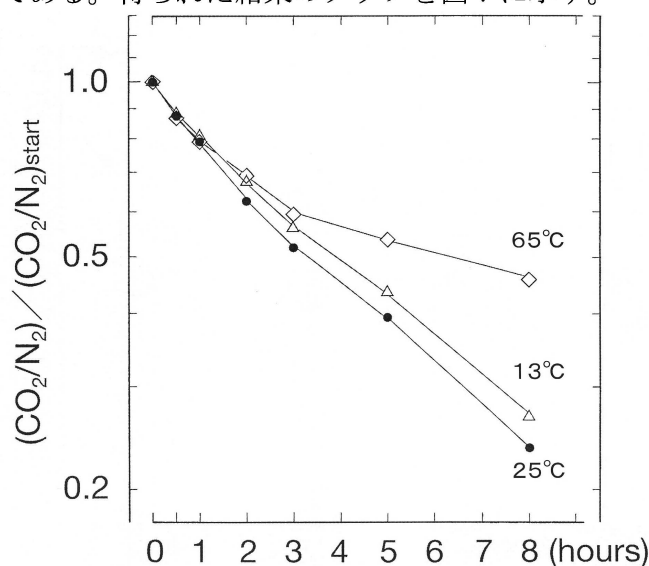


図7：粉碎反応容器の温度を変化させ、カンラン石と二酸化炭素の反応を調べた実験。
25℃のグラフは、図3のカンラン石と同じ。

実験の結果、13℃と25℃ではその反応の様子に大差はなかった。65℃における結果は、大概の予想と異なり、図7に示されるように前二者より明らかに遅い反応結果が得られた。しかしグラフを注意深く見れば、反応が遅くなっているのは、2時間の反応以降であり、初期の反応はより早いと見られる（図7の30分と1時間のデータ点は他の点の下位にある）。高温でカンラン石の破碎面とより反応し易い何か別種の化学種が出現したか、あるいは、分析において、二酸化炭素のピークに重なる別種の化学種が出現した事によると思われる。これらの可否は今後の検討事項としたい。

4. 結論と将来への展開

苦土カンラン石や輝石、さらにはカンラン岩は、それらの破碎に伴って極めて迅速に二酸化炭素と反応することがわかった。その反応速度や量は、破碎の程度に伴うことから、表面への吸着反応と考えられる。またその反応には水（おそらくOH⁻）が大きな役割を果たしている事も分かって来た。反応は、乾燥条件下の破碎でも起こり、後日の加湿（天然では雨）により大きく進む事も分かった。ここに固定される二酸化炭素が地質学的な観点からどれほど安定なものかは不明である。しかし、岩石表面の破碎時に岩石表面に周囲の二酸化炭素が（反応でも吸着でも）固定され、岩石の変質物が保存されるなら、炭素14年代測定の試料となし得る事が期待される。筆者らはその可否を自然界において確認する為、工事年代（破碎年代）が明らかな伊勢志摩スカイライ

ンのかんらん岩露頭の表面から風化生成物を採集し、その炭素14年代の測定を計画している（田中ほか, 2012）

謝辞

本研究に当たっては、地球惑星化学教室の粉碎室をお借りした。試料鉱物の主成分の分析は、学生春田泰宏君によってなされた。博物館の西本昌司博士、リガクの安部寿氏からはX線分析についてお教え頂いた。産業技術総合研究所の今井登博士からは、JB-3とJA-1の産地の詳細をお教え頂いた。イラン国Kurdistan大学のHossein Azizi教授は、富士鳴沢での試料採集に同行頂いた。これらの方々に御礼申し上げる。

参考文献

- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and A. Ando (1995) 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, vol.19, 135-213. also: <http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostand/igneous.html>
- 兼岡一郎(1998) 年代測定概論 315ページ。東京大学出版会
- Kita, I., Matsuo, S. and Wakita, H. (1982) H₂ generation by reaction between H₂O and Crustal rock: An experimental study on H₂ degassing from the active fault zone. *J. Geophys. Res.* vol.87, 10789-10795.
- Schrader, R., Wissing, R. and Kubsch, H. (1969) Zur Oberflächenchemie von mechanisch aktiviertem Quarz. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. B.365, 191-198.
- Sugisaki, R., Ido, M., Takeda, H., Isobe, Y., Hayashi, Y., Nakamura, N., Satake, H. and Mizutani, Y. (1983) Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. *J. Geol.* vol. 91,
- Sugisaki, R., Anno, H., Adachi, M. and Ui H. (1980) Geochemical features of gases and rocks along active faults. *Geochemical J.* vol. 14, 101-112.
- 杉崎隆一(1985) 地球化学的地震予知の基礎研究 —地下ガス組成変化と地殻内での歪変化ならびに破壊現象—. *自然災害科学*4-2, 34-55.
- 山本鋼志(2010) 蛍光X線分析、田中 剛・吉田尚弘共編 地球化学実験法4-14, 225-230ページ 培風館.
- 田中 剛、足立 守、南 雅代(2012) ケイ酸塩鉱物の ¹⁴C 年代測定法開発を目的とする、破碎時期が明確なカンラン岩表面鉱物の炭素 14 年代測定. 平成 24 年度第 3 期年代測定総合研究センター利用申請書, 受付 No. 24-22.
- Wakita, H., Nakamura, Y., Kita, I., Jujii, N. and Notsu. K. (1980) Hydrogen release: New indicator of fault activity. *Science* vol. 210, 188-190.

日本語要旨

二酸化炭素は、岩石・鉱物の破碎に伴い、苦鉄質鉱物と急速に反応する。本研究では、多様なケイ酸塩鉱物／岩石と二酸化炭素の反応性を様々な条件で比較検討した。岩石・鉱物試料を、二酸化炭素 10%、窒素 90%の混合ガスで満たされた反応容器内でゆっくりと粉碎した。容器内に残ったガス組成を逐次ガスクロマトグラフで分析し、反応した二酸化炭素の量を求めた。反応量は、粉碎の速度に応じて増加した。強力に粉碎した場合は、1 時間に 1 mol のカンラン石が 0.03mol の CO₂ と反応することがわかった。類似の反応は、自然界で新たに出現した新鮮な岩石の表面でも起こっている。たとえば、新しく切り出された石材の表面や、人為的に彫刻された石像の表面では、その切り出された時の大気二酸化炭素との迅速な反応が予想される。もし、そのような岩石表面に、反応時の二酸化炭素が岩石の変質物質として保存されるなら、それは、炭素 14 年代測定に用いる事が出来ないだろうか？本文はその反応機構を調べた研究の報告である。