

In-situ spectroscopic observation of transformation of monohydrocalcite in aqueous solutions

In-situ spectroscopic observation of transformation of monohydrocalcite in aqueous solutions

白井 涼大^{1*}, 北台 紀夫¹, 福土 圭介¹
SHIRAI, Ryota^{1*}, KITADAI, Norio¹, FUKUSHI, Keisuke¹

¹ 金沢大学大学院自然科学研究科

¹ Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

モノハイドロカルサイト (MHC) は $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成をもつカルシウム炭酸塩鉱物の準安定相である。カルシウム炭酸塩鉱物は少なくとも6つの異なる結晶相が確認されており、無水結晶の多形として、カルサイト、アラゴナイト、ファテライトが存在する。含水系として、1水結晶であるモノハイドロカルサイト、6水結晶であるイカイト、コロイド(非結晶)が確認されている (Clarkson et al. 1992)。モノハイドロカルサイトは水溶液中で安定相のカルサイトやアラゴナイトに変質することが分かっているが、その変質速度は様々である。

室内で合成したモノハイドロカルサイトは水溶液中で数時間から数日程度で安定相のカルサイトやアラゴナイトに変質することが報告されている (Fukushi et al. 2011)。一方、福本 (2010MS) ではフスグル湖の湖底堆積物から数10万年前に相当する深度にモノハイドロカルサイトが生成していることを見出した。変質速度がこれほど異なる原因の解明にはモノハイドロカルサイトの変質挙動について定量的に理解することが必要である。

水溶液中におけるモノハイドロカルサイトの変質挙動と速度に関する検討は Munemoto and Fukushi (2008) により行われている。その検討では10, 25, 40, 50 の条件でモノハイドロカルサイトの懸濁液を攪拌させ一定時間ごとに懸濁液を採取した。採取した懸濁液を濾過・濃縮させ、スライドガラスに塗布し乾燥後に粉末X線回折 (XRD) により鉱物同定を行うとともに、ピーク面積から変質速度を定量化した。この結果によると、モノハイドロカルサイトの変質挙動はモノハイドロカルサイトが変質せずに維持されている誘発時間とアラゴナイトへの変質が起こる後半の変質時間の2つのステップから構成されることを示した。

一方彼らの方法は、試料の採取時間間隔が25 の条件では120分であり、実験の時間解像度は高くない。また、分析は試料の乾燥後に行うため溶液中で起こっている反応とは違う現象を観察している可能性は否定できない。

Munemoto and Fukushi (2008) での問題点を解決するためには、溶液中で生じる反応をその場で観察・分析することが必要である。その場観察ができる手法として減衰全反射赤外分光法 (ATR-FTIR) が挙げられる。減衰全反射赤外分光法は光が全反射する際に界面に潜り込む性質を利用した赤外吸収スペクトルの測定法である。この方法を利用すると、溶液中に鉱物が懸濁したままの状態を構成する分子の結合状態をその場で観察することができる。また赤外分光の測定時間が他の分析法と比べて短く高い時間解像度で分析を行うことが期待できる。

本研究は ATR-FTIR 法による鉱物変質過程を追跡できるシステムを構築するとともに、モノハイドロカルサイトの変質挙動を明らかとすることを目的とする。

キーワード: モノハイドロカルサイト, その場分光観察

Keywords: monohydrocalcite, in-situ spectroscopic observation