

## 強酸中における黒雲母(001)表面の溶解過程：原子間力顕微鏡によるその場観察

## Dissolution process of the biotite (001) surface in strong acid solution: In situ observations by atomic force microscopy

鈴木 啓友[1], # 小暮 敏博[1], 笠間 丈史[2]

Hiroto Suzuki[1], # Toshihiro Kogure[2], Takeshi Kasama[3]

[1] 東大・理・地球惑星, [2] 東大・理・地惑

[1] Earth and Planetary Sci., Univ. Tokyo, [2] Earth and Planetary Sci., Univ Tokyo, [3] Dept. of Earth and Planetary science, Univ. of Tokyo

黒雲母(biotite)の(001)劈開面の溶解過程を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。biotite の(001)面は pH=1 の硝酸溶液中で、多くは1層ごとに溶解が進行し、この1層の溶解はその表面に高密度のエッチピットがランダムに形成されることにより起こった。Si の溶出で定義したその溶解速度は約  $5 \times 10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/sec で、これは今までにバルクの溶解実験で報告された値と比較してオーダーでは一致している。また場所によってはこのエッチピットの深さが2層、3層となり、複層が単位となって溶解する場合が存在することがわかった。

天然における風化現象を論じるために様々な鉱物の溶解速度が実験で求められてきた。しかしながら実際に鉱物表面でどのような溶解過程が起こっているかはあまり明らかになっていない。例えば鉱物の組成・構造の intrinsic な溶解速度に対して欠陥密度等の要因がどのように影響するかなど今後論じられなくてはならない。物質の表面解析手法のひとつである原子間力顕微鏡 (AFM) は表面の構造を原子レベルで解析できるとともに溶液中での観察が行えるため、実際の鉱物表面で起きている溶解過程を調べることが可能であり、これにより盛んに溶解過程のその場観察が行われている。しかしながら一般に珪酸塩鉱物はその場観察を行うためには溶解速度が小さいため、報告例は少ない。そこで本研究では十分な溶解速度が得られる pH=1 の強酸 (硝酸) 中で、構造的な異方性が顕著な層状珪酸塩で比較的溶解速度の速い黒雲母 (biotite) の(001)劈開面の溶解過程を AFM により調べた。

試料はインド Nellor のペグマタイト鉱床に産した黒雲母 ( $(K_{0.80}Na_{0.11})(Mg_{0.54}Fe_{1.60}Al_{0.57}Ti_{0.12})(Si_{2.64}Al_{1.36})O_{10}(OH)_2$ ) で、透過電子顕微鏡 (TEM) の観察では chlorite、vermiculite 等はまったく観察されなかった。また多型としては基本的に 2M1 構造をもつが、積層欠陥もかなり含まれていた。観察前にセロテープ等を用いて試料を劈開させ、その上に pH=1 に調製した硝酸 (HNO<sub>3</sub>) を滴下し、シリコンナイドライド製の探針を用いてコンタクトモードで表面を観察した。AFM は DI 社の NanoScope IIIa を用いた。

溶液に浸漬後約 16 時間後に表面に不定形なエッチピットが高密度で形成され始めた。このエッチピットは biotite の単位層に相当する約 1 nm の深さを持ち、これが拡大することによりまず表面の第一層が溶解し、再び平坦な表面が形成された。その後第二層に同様なエッチピットが形成され、溶解が進行した。このように biotite の(001)表面は少なくともその初期において一層ごとに溶解することが確認された。この溶解速度を Si の溶出の速度として見積ると約  $5 \times 10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/sec となり、この値は粉末試料を用いた溶解実験 (Kalnowski and Schweda; 1996) の報告値 (約  $1 \times 10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/sec) よりやや大きい (しかし組成の違い等を考慮しないと単純な比較はできない)。またある面ではこのエッチピットの深さがすべて2層、3層となり、溶解もこの層単位で進行することも観察された。この原因としてエッチピットとなる構造中の weak point が、いくつかの層で繋がっている可能性が考えられる。