

微量希土類元素によって誘起される炭酸カルシウムの溶解カインेटイクスの変化

Substantial changes in the dissolution kinetics of calcium carbonate induced by trace amount of rare earth elements

鍵 裕之[1], 神谷 奈津美[2], 津野 宏[3]

Hiroyuki Kagi[1], Natsumi Kamiya[2], Hiroshi Tsuno[3]

[1] 東大院・理・地殻化学, [2] 東大・理・地殻化学, [3] 農工大・院・連農

[1] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo, [2] Lab. Earthquake Chem., Univ. Tokyo, [3] Agricultural Sci., The United Graduate School, Tokyo Univ. of Agri. & Tech.

<http://www.eqchem.s.u-tokyo.ac.jp>

炭酸カルシウムの溶解と析出には、微量元素の影響が大きく働くことが知られている。例えば過飽和溶液からの析出におけるバテライトの安定化、カルサイトの結晶成長の阻害、カルサイトが溶解速度の低下などがあげられる。これらの現象は結晶表面に微量元素が原子レベルで働きかけることによって、表面プロセスが変化することが原因と考えられる。本研究では炭酸カルシウムの溶解過程、特に溶解速度に微量な希土類元素が及ぼす影響を溶液化学的な側面と表面化学的な側面からアプローチした。また、カルサイトで観測されていた微量元素による溶解の阻害が炭酸カルシウムの多形のひとつであるバテライトにも観測されるかを調べた。

全地球の炭素の循環を構成する過程のひとつである炭酸カルシウムの溶解と析出には、微量元素の影響が大きく働くことが知られている。例えば過飽和溶液からの析出における軽希土類元素によるバテライトの安定化(Tsuno et al., 2001)やリン酸によるカルサイトの結晶成長の阻害などが知られている(Dove et al., 1992)。また、カルサイトが溶解する際に鉛、ランタン、イットリウム、スカンジウムなどの元素が液相側に含まれると、カルサイトの溶解速度が低下することが報告されている(Terjesen et al., 1961)。これらの現象は結晶表面に微量元素が原子レベルで働きかけることによって、表面プロセスが変化することが原因と考えられる。本研究では炭酸カルシウムの溶解過程、特に溶解速度に微量な希土類元素が及ぼす影響を溶液化学的な側面と表面化学的な側面からアプローチした。また、カルサイトで観測されていた微量元素による溶解の阻害が炭酸カルシウムの多形のひとつであるバテライトにも観測されるかを調べた。

溶解実験では平均粒径 10 ミクロン程度のカルサイト粉末とバテライト粉末、5 ミリ角程度のカルサイト単結晶を炭酸カルシウムの試料として用いた。炭酸カルシウム試料を純水中または 5 マイクロモラー (μM) の塩化ランタンを加えた希薄希土類元素水溶液中に投入した。カルサイト粉末の溶解過程の観察ではランタンのほか、ガドリニウムとイッテルビウムについても添加して比較を行った。反応中は溶液の pH をモニターした。炭酸カルシウムの溶解にともなって上昇する pH から炭酸カルシウムの溶出量を算出することができる。また、結晶表面での溶出過程を原子レベルで観測する目的で、カルサイト単結晶表面の溶解に伴う形状変化を原子間力顕微鏡を用いて溶液中でその場観察した。

粉末と単結晶とではそれらの表面積の違いによる溶解速度の差があるが、いずれの系においても 5 μM のランタンの添加によって炭酸カルシウムの溶解速度が一桁以上低下することがわかった。希土類元素の違いによる溶解速度低下の効果を比較したところ、ランタンとガドリニウムについてはほぼ同様の効果もたらされたが、イッテルビウムについてもそれほど顕著ではないが溶解速度の低下が観察された。また、カルサイト単結晶の溶解過程を原子間力顕微鏡で観察したところ、純水中での溶解ではカルサイト表面のステップ-テラス構造が明瞭に見られ、溶解にともなうステップの進行、エッチピットの拡大が見られ、ステップ進行速度の測定も可能であった。それに対してランタンを添加した系では結晶表面の荒れがみられ、ステップ構造を観察することができなかった。このことは希土類元素がカルサイト表面に選択的に吸着され、表面に難溶性物質の沈着が起こっていることを示唆する。一方、バテライトについてはランタンによる溶解速度の低下は一切見られなかった。この結果は炭酸カルシウムの多形によって微量元素に対する表面反応性が全く異なることを示唆しており興味深い。炭酸カルシウムの過飽和溶液にランタンを添加した系で準安定相であるバテライトが長期間見かけ上安定に析出することが報告されており(Tsuno et al., 2001)、その原因としてランタンによるバテライトの溶解阻害、あるいはカルサイトの結晶成長阻害の二つの可能性が挙げられているが、本研究の結果は後者が妥当であることを示唆している。