

## 炭酸カルシウムの溶解時における多形間での希土類元素に対する反応性の比較

## Comparative study on the inhibiting effects of rare earth elements on the dissolution of calcium carbonate polymorphs

# 神谷 奈津美[1], 鍵 裕之[2], 野津 憲治[3]

# Natsumi Kamiya[1], Hiroyuki Kagi[2], Kenji Notsu[3]

[1] 東大・理・地殻化学, [2] 東大院・理・地殻化学, [3] 東大・院理・地殻化学

[1] Lab. Earthquake Chem., Univ. Tokyo, [2] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo, [3] Lab. Earthquake Chem., Univ. Tokyo

## [はじめに]

炭酸カルシウムの溶解および析出は、全地球における炭素循環を理解する上で非常に重要である。これまで炭酸カルシウムに関しては核生成や結晶成長に関して多くの研究がなされてきたが、これらと比較すると溶解に関する系統的な研究は少なく、特に海水中における炭酸カルシウムの過飽和状態を解明するためには、溶解に焦点を当てる必要があると思われる。炭酸カルシウムには3つの同質多形が存在し、熱力学的に安定なものからカルサイト、アラゴナイト、ファーテライトと呼ばれる。本研究ではこの3つの多形間で、溶解時において希土類元素を添加した場合に見られる反応性の違いについて表面化学的な考察を行い、溶解現象の阻害要因を検討した。

## [実験]

溶解にはブラジル産カルサイト単結晶および福岡県産アラゴナイト単結晶を用い、ファーテライトに関しては良質な単結晶を得るのが難しいために合成して得た粉末結晶を試料とした。なお、ファーテライトとの比較のためにカルサイトの粉末試薬(和光純薬)を用いた。PFA 容器中に milliQ 超純度水及び希土類元素を添加した溶液(5  $\mu\text{M}$ )を用意し、そこへ各多形結晶を溶解させ、pHの上昇を pH メーターを用いて観測した。実験は30の温浴中で行い、長時間を要する単結晶を用いた場合には大気中の二酸化炭素が反応系へ入らないような工夫をして実験を行った。

溶解の様子を単原子ステップレベルで観察するために、原子間力顕微鏡(AFM)を用いてカルサイトの溶解過程のその場観察を行った。走査範囲は1  $\mu\text{m}$ 、走査速度は3Hzで、コンタクトモードで観察した。シャーレの中央にカルサイト単結晶を固定し、そこへ milliQ 超純度水を満たした状態で走査を開始し、5  $\mu\text{M}$ の希土類元素を添加してその影響の過程を観察した。

## [結果]

ランタンイオン(5  $\mu\text{M}$ )を添加した結果、カルサイトでは単結晶、粉末結晶ともに添加しなかった場合と比較してpHの上昇が抑制され、明らかに溶解速度が低下していることがわかった。しかし、アラゴナイト及びファーテライトにおいては溶解速度の低下は見られなかった。そこで、アラゴナイトの溶解時に500  $\mu\text{M}$ のランタンイオンを添加したところ、カルサイトで見られたような溶解速度の低下が見られた。

AFMでの観察を行った結果、ランタンイオンを添加した場合にはカルサイトのステップサイトに微小な析出物が観察され、純水中で見られたステップの進行が殆ど見られなかった。

これらの結果から、カルサイトにおいてランタンイオンの添加によって最も溶解が活発に起こるステップサイトに発生した何らかの微小な析出物がカルサイトの溶解を抑制し、結果として溶解速度の低下が起こっていることが示唆された。

また、この析出物は微小で化学分析が難しいために、溶液のランタンイオン、炭酸イオンの組成を用いて熱力学平衡計算を行ったところ、炭酸ランタンが析出することが結果として得られた。しかし、アラゴナイトに関しても計算を行ったところ、カルサイトと同様に5  $\mu\text{M}$ のランタンイオンの存在下で十分析出物が生じるはずであることから、多形によって希土類元素に対する表面反応性が異なることが示唆される。