

希土類元素を添加した溶液より析出させた CaCO₃ の結晶形態

Crystal morphologies of CaCO₃ precipitated from REE-doped solutions

井口 良一[1]; 小暮 敏博[2]; 津野 宏[3]; 鍵 裕之[4]

Ryoichi Inoguchi[1]; Toshihiro Kogure[2]; Hiroshi Tsuno[3]; Hiroyuki Kagi[4]

[1] 東大・理・地球惑星; [2] 東大・理・地球惑星; [3] 産総研・環境管理・計測技術; [4] 東大院・理・地殻化学

[1] Earth and Planetary Sci., Tokyo Univ; [2] Earth and Planetary Sci., Univ Tokyo; [3] AIST; [4] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo

炭酸カルシウム (CaCO₃) は無機 / 生物起源を問わず、その生成環境により様々な結晶相と結晶形態が出現することが知られている。一方溶液からの成長実験では、溶液中の不純物や微量元素によって炭酸カルシウムの析出速度が大きく影響されることが報告されている。この不純物や微量元素は、溶液より析出した炭酸カルシウム結晶の表面に吸着してその成長を阻害し、また吸着の表面選択性によりその結晶形態に影響するものと考えられる。よって成長した結晶の形態を解析 (伸長方向や結晶面の決定) することは、炭酸カルシウムの結晶成長における不純物や微量元素の影響を原子論的に解釈するために重要である。我々は今までの研究で溶液中の微量の La³⁺が方解石の結晶成長を大きく遅らすことを報告した。本研究では、主に電子後方散乱回折 (Electron Back-Scattering Diffraction: 以下 EBSD と略記) を用いて、希土類元素 (La³⁺及び Yb³⁺) の存在下で成長した粒径数 μm 程度の炭酸カルシウムの結晶形態と結晶方位の関係を調べ、微量元素の結晶形態に与える影響を考察した。

炭酸カルシウムの合成方法は文献[1]に準拠した。一定量の La³⁺あるいは Yb³⁺ (5 ~ 20 μM) を含む、30mM CaCl₂ 溶液と 30mM NaHCO₃ 溶液を等量混合し、密閉容器中において約 30 分で反応させた。この間反応による pH の変化をモニターした。また一定時間おきにシリンジを用いてシリコンラバーセプタムより 0.2 ~ 0.4ml 程度の溶液を回収した。溶液中の析出物はシリンジに備え付けてあるフィルター上に分散しており、常温で乾燥させてカーボン蒸着させた後、高分解能 SEM (Hitachi S-4500) および EBSD (ThermoNoran Phase-ID) による観察・解析を行った。

X線粉末回折や EBSD による解析の結果、La³⁺を加えていない溶液からの結晶相は方解石 (calcite) およびバテライト (vaterite) であることが分かった。この方解石は一般によく見られる {104} 面が発達した菱面体結晶であった。またバテライト結晶は凸レンズ状の形態やそれらが複雑に入り組んだ構造であり、c 軸は凸レンズの軸に平行であった。一方、La³⁺を加えた溶液からの結晶相も同様に方解石とバテライトであった。しかし、方解石結晶の形態は時間の経過に従い変化し、約 1700 分反応させ平衡形に達したと考えられる単結晶は、c 軸を中心にして3つの映進面に沿って結晶が成長した独特の外形を有し、{104} 面は見られなかった。またバテライト結晶の形態に関しては La³⁺を加えない場合と同様であった。これに対して Yb³⁺を加えた実験ではバテライトの形成は起こらず、10 μM の Yb³⁺を加えたときの結晶は菱面体の方解石となっていた。また pH の時間変化より、La³⁺も Yb³⁺も 10 μM 以上では確実に CaCO₃ の析出を阻害していることが示唆されたが、その変化の時間依存性は La³⁺と Yb³⁺で大きく異なっていた。これらの結果より、La³⁺は方解石のみの結晶成長を阻害し、これが析出した方解石の特異な結晶形態の原因であり、Yb³⁺は逆にバテライトの結晶成長を阻害する可能性が示唆された。

[1]. H. Tsuno, H. Kagi, T. Akagi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 479-486 (2001).