

アスパラギン酸添加時におけるカルサイトの溶解速度とエッチピットのモルフォロジーとの関係

Relation between dissolution rate and etch pit morphology of calcite in aspartic acid solution

吉野 徹 [1]; 鍵 裕之 [1]

Toru Yoshino[1]; Hiroyuki Kagi[1]

[1] 東大院・理・地殻化学

[1] Geochem. Lab., Grad. School Sci. Univ. Tokyo

これまでの研究からアスパラギン酸（以下 Asp）をはじめとする各種アミノ酸が、カルサイトの表面との強い相互作用のため、カルサイトの溶解速度や結晶表面の形態的变化に大きな影響を及ぼすことが知られている。例えば、原子間力顕微鏡（以下 AFM）を用いたカルサイト溶解過程のその場観察の実験では、Asp を添加することでカルサイト表面に形成されるエッチピットの形状が本来の菱形から三角形に変化することが報告されている (Teng and Dove, 1997)。また、pH-stat 法を用いてカルサイトの溶解速度を求めた実験からはアミノ酸がカルサイトの溶解を阻害する結果となった (Hamdona et al., 1995)。これらの実験はそれぞれカルサイト表面の形態的变化と溶解速度の変化を独立に測定したもので、この両者の関係を直接議論することはできない。しかし、AFM fluid reaction cell を用いた方法は AFM による結晶表面のその場観察を行ないながら、同時にフロースルー法により溶解速度を測定することができる (Shiraki et al., 2000)。本研究ではこの AFM fluid reaction cell を用いた手法をアミノ酸（今回はアスパラギン酸）を添加した系に応用し、これまで独立に議論されてきたカルサイトの表面形態の変化と溶解速度の変化を直接結び付けて議論することを目的とした。

実験は AFM fluid reaction cell を用い Asp を添加した溶液をフローさせ、カルサイトの溶解過程を AFM (SPM-9500, Shimadzu Inc.) を用いてその場観察しながら、同時に逐次 output 溶液をサンプリングしその溶液中の Ca 濃度を ICP-MS (ELAN DRCII, PerkinElmer) で測定し、以下の式 (1) を用いることで溶解速度を求めた。

$$R_{dss} = (C_{output} - C_{input}) * F / A \quad (1)$$

ここで、 C_{output} 及び C_{input} はそれぞれ output 溶液と input 溶液中の Ca 濃度で、F は溶液の流速、A はサンプルの表面積である。

実験に用いたカルサイトはメキシコ産の Iceland spar で、実験直前に剃刀によって劈開した新鮮な劈開面を用いた。試料の固定はマニキュアで行なった。反応溶液は Asp (Wako Co.) を MilliQ 水に溶かし、NaOH 水溶液 (Wako Co.) によって pH = 8.00 に調節したものをを用いた。濃度は 1 mM、0.01 M、0.1 M を用意した。各溶液は溶存 CO₂ を除去するために N₂ を 30 分以上バブリングした。尚、今回の実験は全て室温で行った。

AFM によるその場観察の結果、Asp 濃度 0.01 M のときはカルサイト表面に形成されるエッチピットの形状が通常の菱形から一方向に伸びた平行四辺形に変化した。さらに Asp 濃度 0.1 M では Teng and Dove (1997) で観察されたように三角形のエッチピットが確認された。また、Asp 濃度の増加につれてエッチピットの密度が増加することもわかった。

同時に行なった溶解速度の測定からは Asp 濃度の増加につれてカルサイトの溶解速度が増大する結果が得られた。この結果は AFM で観察されたエッチピットの密度の増加とよく対応していると言える。一方、この結果は前述した Hamdona (1995) の結果に相反するものである。この理由として、用いたアミノ酸の種類が異なる (Hamdona (1995) では Ala、Phe、Gly、Arg) ので一概には言えないが以下の様を考えている。pH-stat 法はカルサイトの溶解によって上昇する pH を酸を滴下することで一定に保ち、その滴下量からカルサイトの溶解量並びに溶解速度を求める。そのため、弱酸であるアミノ酸がカルサイトの溶解量と同程度か、もしくは多く存在する場合は、アミノ酸がバッファーとして働き、たとえカルサイトが多く溶けたとしてもそのときの pH の上昇は抑えられる。その結果、滴下量は小さくなり、カルサイトの溶解量が低く見積もられ、阻害していると解釈された。そのため、アミノ酸のような弱酸が存在する系では、本研究のように溶出した Ca 濃度を測定し、直接溶解量を測定するべきだと考えている。

今後は Asp 濃度を 0.01 M ~ 0.1 M の領域で変化させ、エッチピットの形状がどのようにして三角形へ変化するのか調べていきたい。