

ホットステージ AFM 法による白雲母の 25-50℃, アルカリ性条件下での溶解その場観察

In situ observations of muscovite dissolution under alkaline conditions at 25-50C by hot-stage AFM

桑原 義博 [1]

Yoshihiro Kuwahara[1]

[1] 九大・比文・環境変動

[1] Dept. Environmental Changes, Fac. Soc. Cult. Stud., Kyushu Univ.

近年、鉱物の溶解挙動を直接観察し定量化する目的で、AFM による鉱物の溶解その場観察実験が行われるようになった。AFM を用いた溶解実験では、溶解速度を決定できることはもとより、鉱物結晶の溶解反応に寄与する反応表面の特定やそのダイナミックな挙動をその場観察することが可能である。現在、報告が極めて少ないアルカリ性条件下での白雲母の溶解現象について、その溶解反応速度の決定と反応機構の解明に加え、溶解速度の温度効果に関する理解を深める目的で、ホットステージ AFM 法による白雲母の溶解その場観察を進めてきたので、その結果を報告する。

白雲母試料(産地不明)は、フッ酸を用いて劈開表面をエッチングし、エッチピットあるいはアイランド(粒子状)を形成した上で、その部分の溶解を観察した。溶液は、0.001M (pH 11.2), 0.01M (pH 11.8), 0.02M (pH 12.3) の水酸化ナトリウム溶液を用いた。AFM 観察は、Digital Instruments 社製の Multimode SPM ユニットの搭載した Nanoscope III で行った。溶液及び試料の加熱には、Veeco 社製の air/fluid heater (Bio-Heater : 62.5℃ まで加熱可) を用いた。実験温度は 25℃、40℃、50℃ で、温度制御は Bio-Heater のコントローラーである Veeco 社製の Thermal Applications Controller で行い、また、液中セル内にセットした熱電対温度計 (Cole Parmer 社製) で溶液温度を監視した。溶解実験はフロースルー法で行い、溶液をシリンジポンプで約 0.01 ml/min の流速で流した。この条件下での温度変化は 25℃ で ± 0.3℃ 以内、40℃ および 50℃ で ± 0.5℃ 以内であった。走査法はコンタクト・モードを用い、カンチレバーは Au コートされた Si₃N₄ 製、スキャナーは J-head を用い、走査速度は 2~3 Hz を選択した。溶解その場観察 (AFM 像の取り込み) は、液中セルに溶液を注入した後約 30 分間待ち、液中セル内の温度の安定と AFM 像の安定を確認してから開始した。実験時間は、最長で約 3 日である。

白雲母の溶解は、以前報告したスメクタイトの溶解と同様端表面のみで起こり、劈開表面は溶解反応に寄与していない。ただし、溶解速度は、観察開始から約 5 時間前後を境に変化することが解った。初期における端表面積で規格化した溶解速度は、前記したスメクタイトの場合と近似するが、以降の溶解速度は一桁程遅い。これは、実験の初期段階では反応性の高い破断面などの選択的溶解のために溶解速度が速いが、その後安定な自形の結晶面が露出するようになり溶解速度が減少することに起因すると思われる。スメクタイト実験の場合、実験の最長時間が 269 分であるので、上記の溶解速度は実験の初期段階に見られるやや速いものであることが推察される。

本実験条件下での白雲母溶解の活性化エネルギーは、温度 25~50℃, pH 11.8 において、54 kJ/mol であった。これらの値は、既に報告があるイライトのそれに近似し、カオリナイトのそれより約 15 kJ/mol 高い。従って、スメクタイト、白雲母、イライトの溶解反応機構は同じであるが、カオリナイトとは溶解の律速段階などに違いがあると思われる。