

天青石の表面自由エネルギー密度 Specific Surface Free Energy of Celestine

中畔 希恵^{1*}; 鈴木 孝臣¹
NAKAGURO, Kie^{1*}; SUZUKI, Takaomi¹

¹ 信州大学工学部
¹ Faculty of engineering, Shinshu University

The morphology of crystal is determined by the stability of each crystal face. Especially, Wulff's relationship is well known: growth length of the crystal face is proportional to the specific surface free energy (SSFE) of the crystal face. Though SSFE is theoretically discussed, experimental determination of SSFE is very few. We calculated the SSFE of some single crystals using contact angle of liquid droplets. We observed some sulfates such as, gypsum, anhydrite, and barite. This time we observed celestine (SrSO_4), and determined the SSFE of natural and polished face in order to discuss stability of each face. Though natural celestine crystal do not have (001) face, the natural celestine crystal was cut and polished in order to produce (001) face. SSFE of (210) and (001) faces were 25.3 and 51.2 mN/m. SSFE of (210) face was much smaller than that of (001) face, indicating that (210) face is more stable than (001) face. Dispersion component which causes van der Waals force and polar component which causes permanent dipole moment interaction of SSFE were obtained separately. Dispersion and polar component for SSFE of (001) face was 47.9 and 3.3 mN/m, respectively. On the other hand, they were 13.0 and 12.3 mN/m for the SSFE of (210) face. (001) face of celestine is considered to be neutral face and the dispersion component for the interaction between liquid and solid is dominant. Though contact angle of liquid is macroscopic value, we can discuss microscopic, as atomic scale structure of crystal face.

キーワード: 天青石, 表面自由エネルギー
Keywords: celestine, surface free energy

あられ石の起源と方解石への転移温度の関係

On the relation between the origins of aragonite and transition temperatures to calcite

吉村 真裕^{1*}; 鈴木 道生²; 佐々木 猛智³; 小暮 敏博¹

YOSHIMURA, Masahiro^{1*}; SUZUKI, Michio²; SASAKI, Takenori³; KOGURE, Toshihiro¹

¹ 東大院理, ² 東大院農, ³ 東大博物館

¹Graduate School of Science, Univ. Tokyo, ²Graduate School of Agriculture, Univ. Tokyo, ³The University Museum, Univ. Tokyo

生体鉱物は、無機的に形成された同じ鉱物には見られない鉱物学・結晶学的な特徴を有していると言われる。無水炭酸カルシウムの多形のひとつであるあられ石は、常温常圧では方解石に比べて準安定であるが生体鉱物などとして多産され、化石記録や炭素循環などに関連した地球科学的に重要な物質であるため、形成起源（生物／非生物）によってその安定性がどのように変化するかは興味深い問題である。例えば古賀と西川(2014)は、珊瑚のあられ石の加熱による方解石への転移温度は、無機鉱物のあられ石と比べて100℃近く低いことを報告しており、これはあられ石の結晶間に介在する水が関係しているとしている。このような熱的不安定性が他の生物起源のあられ石にも見られるのかを調べるために、非生物起源のあられ石を含めた21種類のサンプルに対して、高温X線回折(XRD)を用いてあられ石→方解石の転移温度を決定した。

あられ石→方解石の転移温度は、すべての生物起源あられ石で古賀と西川が報告しているように、無機鉱物あるいは合成のあられ石よりも60-100℃程度低くなっていたが、陸生軟体動物のカタツムリ（シュリマイマイ、オキナワウスカワマイマイ、ヒカリギセル）の殻は無機鉱物とほとんど同じ転移温度を示すことが明らかになった。このことから、生体由来のあられ石は、地質由来のものとは比べ不安定であると様には言えないと判断出来る。また海生動物のサンゴのあられ石では、転移開始の温度が他の生物起源のあられ石と比べ約40℃低くなっていた。

キーワード: あられ石, 方解石, 相転移, 生体鉱物, X線回折

Keywords: aragonite, calcite, phase transition, biomineral, X-ray diffraction

原子間力顕微鏡による barite の結晶成長その場観察 In situ AFM study on crystal growth of barite

桑原 義博^{1*}; 槇尾 雅人²

KUWAHARA, Yoshihiro^{1*}; MAKIO, Masato²

¹九州大学・大学院比較社会文化研究院, ²九州大学・大学院比較社会文化学府

¹Faculty of Soc. Cul. Studies, Kyushu Univ., ²Grad. School Soc. Cul. Studies, Kyushu Univ.

barite は様々な地質学的環境に分布する最も豊富な Ba 鉱物で、その溶解と沈殿作用は地球の表層水における Ba の地球化学的サイクルをコントロールする。また、barite の成長・溶解は、Ba イオンとイオン半径および電気陰性度の類似性を持つ放射性元素である Ra イオンの挙動にも影響を及ぼす。barite は、また、主要なスケール鉱物であり、水に対するその著しい低溶解度 ($K_{sp} = 10^{-9.99}$ at 25 °C) のため、石油、ガス、水などの生産システムにとってやっかいな鉱物である。このように barite 溶解と結晶成長に関する反応過程や機構、あるいは諸問題を明らかにすることは最新の重要課題の一つである。これらの重要性を踏まえて、我々はこれまで、原子間力顕微鏡 (AFM) その場観察法を用いた barite の“溶解”現象に関する研究を進めてきた。これに対し、barite の“結晶成長”に関する研究は、我々を含め世界的に見ても報告例が極めて少ない。AFM その場観察法を用いる際、反応速度が比較的遅い“溶解”実験に比べより速い“結晶成長”実験の方が難しいということも、これらに関する研究が進んでいない理由の一つに挙げられるだろう。そこで、我々は、barite (001) 表面で起こる結晶成長の AFM その場観察を試みた。ここでは、これまでに得られた結果を報告する。

barite 試料は、アメリカ・コロラド州ストーンヘム鉱床産で、やや青みがかった透明の結晶である。AFM 実験開始直前にナイフで新たな (001) 劈開面を露出させ、AFM 試料台に固定した。BaSO₄ 過飽和溶液もまた、AFM 観察直前に、分析用高純度 Na₂SO₄ および Ba(NO₃)₂ 試薬と純水により調整した。過飽和度とイオン強度は、プログロムソフト PHREEQC により計算した。AFM 観察は、Digital Instruments 社製の Multimode SPM ユニットを搭載した Nanoscope III で行った。結晶成長実験は Bruker AXS 社製の air/fluid heater (Bio-Heater) を搭載した液中セルを用いてフロースルー法で行い、溶液をシリジポンプで約 0.6 ml/h の流速で流した。実験温度は 25 °C で、温度制御は Bio-Heater と 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。走査法はコンタクト・モードを用い、カンチレバーは Si₃N₄ 製、スキャナーは J-head を用い、走査速度は 2?4 Hz を選択した。なお、安定した AFM 走査環境を確保し信頼性のある AFM 像を得るために、まず、液中セルに純水を注入し barite 結晶と反応させながら観察を開始し、その後、液中セル中の純水を BaSO₄ 溶液と入れ替え結晶成長の観察を行った。

過飽和度 $S = 3.5$ での barite (001) 表面の結晶成長現象は、初期ステップの前進と BaSO₄ 過飽和溶液を注入する前の純水との反応で形成されたエッチピットを埋めることによって始まるが、二次元核形成などその他の現象は観察されなかった。ステップの前線は、やや不規則で湾曲状の形状を示す。より高い過飽和度 ($S = 13.2$) の実験では、同様に、まず、初期ステップの前進とエッチピットを埋めることによって始まる。その後僅かに遅れて、扇形状の二次元核が形成され始める。その扇形状二次元核は、[120] と [1-20] 方向に平衡な半層ステップと [010] 方向に湾曲したステップで形成される。湾曲ステップは [120] ステップの約 5 倍の前進速度を示した。barite (001) 表面上で観察されるその他の成長現象には、剣状の成長棚、成長丘、および、成長スパイラルの形成があげられる。剣状の成長棚は、複数層からなるステップのキンクあるいはフォールト部で、[010] 方向に伸びるように形成される。成長丘と成長スパイラルもまた、弓状の形態を示しながら [010] 方向に伸びる。今回観察された成長丘と成長スパイラルの形態は、(成長と溶解の違いはあるが) 室温での NaCl 溶液中、あるいは、60 °C での純水中で形成されたエッチピットの形態と類似していた。

キーワード: 結晶成長, バライト, 原子間力顕微鏡, 二次元核, スパイラル成長

Keywords: crystal growth, barite, atomic force microscopy, two-dimensional nucleus, spiral growth

溶液での結晶溶解速度 Dissolution Rate of Crystals in Solution

塚本 勝男^{1*}; 佐藤 久夫²
TSUKAMOTO, Katsuo^{1*}; SATOH, Hisao²

¹ 大阪大学工学研究科, ² 三菱マテリアル

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Mitsubishi Materials

Compared to growth mechanism of crystals, dissolution mechanism has not been studied so well because the phenomena has been regarded as the reverse process of crystal growth. However the phenomena is not so simple as often has been observed in coupled-dissolution and precipitation. This mechanism has been applied to the interpretation of natural mineral dissolution or replacement, it would be important for the selection of polymorphs or chirality during dissolution of medicine or some other materials, as well as natural minerals. Some examples will be shown based on the precise dissolution rate of crystals by interferometry for discussion.

キーワード: 結晶成長, 溶解メカニズム, らせん成長, 核形成, 結晶化, 位相シフト干渉法

Keywords: crystal growth, dissolution mechanism, spiral growth, nucleation, crystallization, phase-shift interferometry