

## 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<sup>1\*</sup>; 榎尾 雅人<sup>2</sup>  
KUWAHARA, Yoshihiro<sup>1\*</sup>; MAKIO, Masato<sup>2</sup>

<sup>1</sup>九州大学・大学院比較社会文化研究院, <sup>2</sup>九州大学・大学院比較社会文化学府

<sup>1</sup>Faculty of Soc. Cul. Studies, Kyushu Univ., <sup>2</sup>Grad. 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。BaSO<sub>4</sub> 過飽和溶液もまた、AFM 観察直前に、分析用高純度 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 試薬と純水により調整した。過飽和度とイオン強度は、プロゲロムソフト PHREEQC により計算した。AFM 観察は、Digital Instruments 社製の Multimode SPM ユニットの搭載した 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、溶液をシリンジポンプで約 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、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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 製、スキャナーは J-head を用い、走査速度は 274 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 BaSO<sub>4</sub> 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 BaSO<sub>4</sub> 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、やや不規則で湾曲した形状を示す。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