

地球環境の CO₂ の行方は海水中の微量元素に支配されるのか _ 表面化学的アプローチ

Effects of trace elements on the fate of atmospheric CO₂

_Surface chemistry of the crystal growth of carbonates

研究代表者

東京大学理学系研究科附属地殻化学実験施設 講師
Assistant Professor, Laboratory for Earthquake Chemistry,
Graduate School of Science, University of Tokyo

鍵 裕之
Hiroyuki Kagi

Abstract: Effects of small amount of lanthanide ions on the crystal growth and dissolution of calcium carbonates were investigated from a viewpoint of surface mechanism. We developed two types of experimental facilities, free-drift system and chemostat system. Supersaturated solution of pure calcium carbonate gave rise to the precipitation of vaterite and calcite followed by the transformation from vaterite to calcite. On the other hand, suppression of spontaneous nucleation of calcite and stabilization of vaterite were observed for the La-doped system. The versatile analysis on the phenomenon is in progress and we will discuss the relationship between the effect of REE on the precipitation of calcium carbonate and supersaturation of calcium carbonate in the surface seawater.

1. はじめに

地球大気中の二酸化炭素 (CO₂) 濃度の増加と、それに伴う地球規模の環境変動が憂慮されて久しい。今後の CO₂ 濃度挙動の予測ならびに近未来の CO₂ 固定技術を考察するうえで、我々は地球規模の炭素の循環過程を正確に理解する必要に迫られている。地球表層の炭素のほとんどが炭酸塩として蓄積されていること、炭酸塩の固定が海洋で起こっていること、そして表層海水は炭酸塩に対して過飽和であることなどが明らかにされているが、詳細なプロセスは正確には理解されていない。

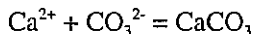
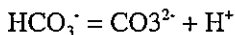
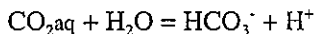
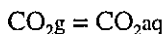
本研究では、海洋における CO₂ 固定の素過程を理解することを目的として、表層海水で観測されている炭酸カルシウムの過飽和現象に着目した。表層海水での炭酸カルシウムの過飽和の原因としては、溶存有機物による影響、炭酸カルシウムの結晶表面

でのマグネシウム固溶体形成、あるいは微量元素による炭酸カルシウムの過飽和度上昇といった説が出されているが、いずれも決定的な説明としては受け入れられていない。申請者らは、微量の希土類元素が炭酸塩の溶解度上昇及び炭酸カルシウム結晶のモルフォロジー変化を引き起こすことを報告している。この現象は希土類元素が炭酸カルシウムと高い親和性をもつ元素であることと関係があるようである。本研究では微量元素である希土類元素が、炭酸カルシウムの析出過程に及ぼす影響について、新しい実験手法を開発しつつ検討を加えた。特に本研究では原子レベルでの結晶成長過程を観察することを目標としているため、水溶液中での過飽和度の制御を最も大きな課題として研究をスタートした。

2. 実験装置の製作とその機能

表層海水を想定した化学組成の水溶液から炭酸カルシウム結晶を成長させ、結晶成長の際の構造変化をリアルタイムで、しかも原子スケールでモニターできる実験手法の開発と確立を目指した。本研究では閉鎖系で過飽和水溶液から炭酸カルシウムを析出させる Free-drift 系と、解放系で炭酸カルシウムの析出に伴って低下する過飽和度を一定に保つように化学的にコントロールする Chemostat 系の実験装置を作成した。

炭酸カルシウムの析出過程はいくつかの化学平衡式から記述することができる。



これら一連の化学平衡式からわかるように、炭酸カルシウムが析出すると共存水溶液の pH が低下する。従って、水溶液の pH を実時間測定することによって、閉鎖系である Free-drift 系では炭酸カルシウムの析出量を、開放系で p_{CO_2} 一定となる Chemostat 系では炭酸カルシウムの過飽和度を算出することができる。

2-1 Free-drift 系

15 mM の塩化カルシウム、炭酸水素ナトリウム 1:1 混合溶液に希土類元素（塩化ランタン溶液）を添加したのち、図 1 に示したガラス製反応容器に移す。温度を一定に保ちながら攪拌を行い pH の変動をリアルタイムで観測する。容器側面にはセプタムが装着されており、反応中の生成物（液相+浮遊沈澱）を系の状態を乱すことなくサンプリングすることができる。

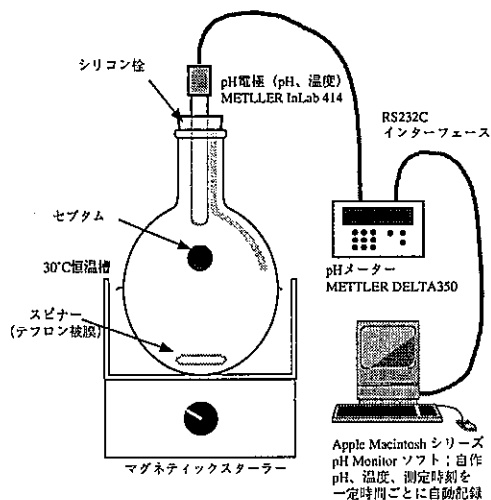


図 1 Free-drift 系実験装置

2-2 Chemostat 系

Chemostat 実験系では、炭酸カルシウム試薬の懸濁溶液に p_{CO_2} 一定のガス（例えば空気に一定量の CO_2 ガスを混ぜたもの、空気中の二酸化炭素濃度の相対変動を緩和できる。）をバブリングして調整した炭酸カルシウム飽和水溶液を出発溶液とする。実験装置は図 2 に示すような構成である。観測された pH の値から複雑な炭酸システムの平衡式を厳密に数値演算によって解き、設定された過飽和度になるようにシリンジポンプから逐次計算された量の 20 mM 炭酸ナトリウム水溶液と 20 mM 塩化カルシウム水溶液を加え、希望の過飽和度まで上昇させる。この時点で水溶液中に表面観察用の calcite 単結晶を種子結晶として導入する。その後は、結晶の析出ならびに成長に従って低下する過飽和度を一定に保つようにフィードバック制御を行う。本研究経費のかなりの部分を本実験系の製作にあてた。

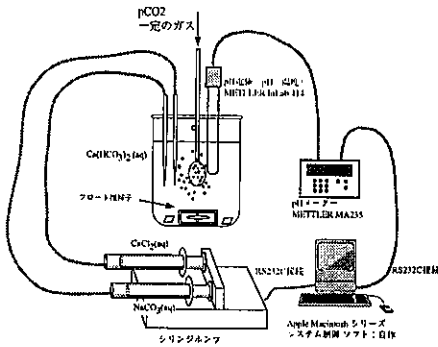


図2 Chemostat系実験装置

3. 炭酸カルシウムの自発核生成

Free-drift系実験装置を用いて、炭酸カルシウムの自発核生成におよぼす微量のランタンの影響を調べた。ここでは特に析出する炭酸カルシウムの多型と固-液間の希土類元素の分配状態の時間変化に着目した。図3にLa-free系と17 μmol/kgのLaをドープした系について、炭酸カルシウムの析出量(実線)および多型の存在度(プロット)の時間変化を示す。vateriteはいかなる場合でも準安定相で、calciteと比較して溶解度が高く、過飽和水溶液の核発生初期に生成が確認されているが、数時間のオーダーでcalciteに変化するとされている。

図3(A)のLa-free条件の結果はこれまでの報告と矛盾がない。しかし、Laをドープした系ではこれまで見いだされていなかった興味深い現象が発見された(図3(B))。準安定相であるvateriteが一日を経過しても溶解や相転移をせず安定に存在していることがわかる。実際には1ヶ月以上もの間、vateriteが安定に溶液中で存在していた。また、炭酸カルシウムの析出も希土類元素の存在によって大きく抑制されており、炭酸カルシウムの水への溶解度が上昇していることが分かる。さらに析出初期(5時間程度まで)にはcalciteは析出せずvateriteの

みが析出した。これらの現象は炭酸カルシウムの表層海水での過飽和現象と関連づけて議論することが可能である。

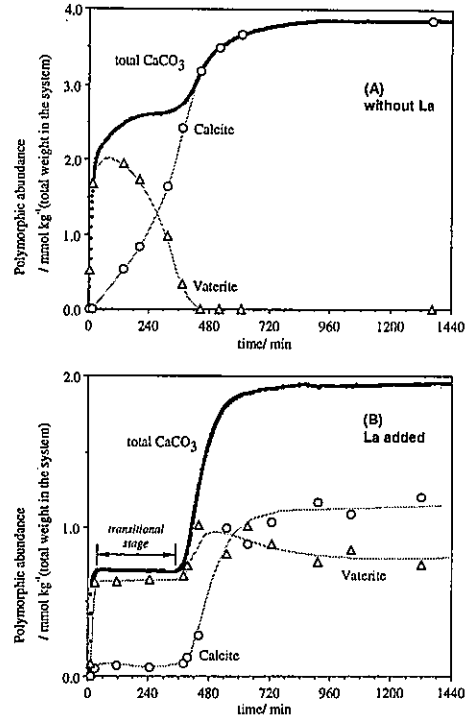


図3 炭酸カルシウムの析出量ならびに析出物質の多型の時間変化。(a) La-free系、(b) La-doped系 (9.1 μmol/kg)

4. 原子間力顕微鏡による表面観察

Chemostat実験装置を用いて、カルサイト単結晶を成長基板としてある一定の過飽和度で炭酸カルシウムの成長実験を行った。溶液中から引き上げた結晶を乾燥後に原子間力顕微鏡(AFM)を用い、コンタクトモードで表面状態を観察した。図4にLa-free条件で過飽和度5で成長させたcalciteの代表的な画像を示す。ここで観測されている段差(約2オングストローム)は、calciteの単原子ステップに対応するもので、結晶成長の痕跡を示すものである。

今後は La を添加した系との系統的な比較や、液中セルを用いて希土類元素をドーピングした水溶液中での calcite 成長表面の in-situ 観測を行う予定である。Free-drift 系で見いだされた興味深い現象を結晶表面の原子レベルの挙動から説明を試みたい。

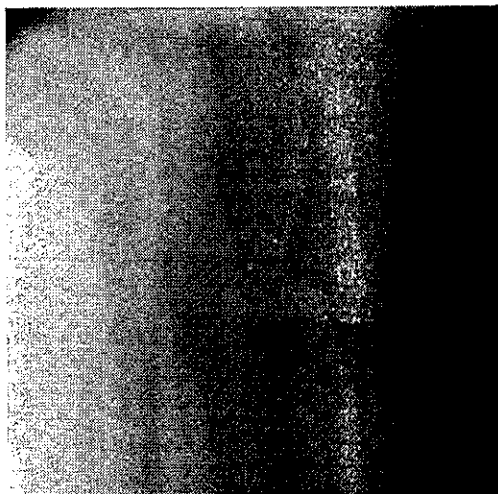


図4 過飽和度5で成長させた calcite 表面の AFM 像 (一辺が 500 nm)

5. まとめと今後の課題

これまで得られている結果をまとめたい。希土類元素が炭酸カルシウムの過飽和溶液に加わると、析出する結晶の多型が大きく変化し、その結果として炭酸カルシウムの水溶液中での溶解度があがる。おそらくこの現象は、希土類元素の存在によって calcite の自発核形成が抑制されたか、あるいは calcite の結晶成長速度が低下したことによるものと推測されるが、詳細は今後の原子間力顕微鏡による測定によって明らかになるであろう。

本研究の結果は表層海水での炭酸カルシウムの過飽和現象を合理的に説明しうるが、現状の実験条件での希土類元素の濃度は海

水中の濃度と比較すると5桁ほど低い。この大きな濃度の違いを見ると、今回の実験は、表層海水中での炭酸カルシウムの過飽和とは程遠いフラスコの中だけの現象と思われるかも知れない。しかし海水中の希土類元素は微細粒子の表面に吸着濃集している可能性が高いため、実質的な濃度の違いはそれほど大きくない可能性が高い。

ここでは述べなかったが、本研究では放射光利用のX線吸収微細構造の測定を行い、過飽和状態で析出した炭酸カルシウム中に含まれる希土類元素の存在状態を測定する試みも行っている。今後も X 線回折、希土類元素の濃度測定、原子間力顕微鏡による表面成長層の直接観測もあわせた多角的な実験的研究を継続し、炭酸カルシウムの結晶成長過程におよぼす希土類元素の影響を精密に理解したい。

共同研究者

津野 宏 (東京大学大学院受託研究生、東京農工大学大学院連合農学研究所資源環境学専攻博士課程2年)

赤木 右 (東京農工大学農学部環境資源科学科助教授)

成果発表

"Effects of trace lanthanum ion on the stability of vaterite and transformation from vaterite to calcite in an aquatic system." Hiroshi Tsuno, Hiroyuki Kagi and Tasuku Akagi, Journal of Crystal Growth (投稿中)

"XAFS measurements on trace REE in calcium carbonate precipitated from a super-saturated solution" Hiroyuki Kagi, Hiroshi Tsuno, Tasuku Akagi, Yoshio Takahashi, Hiroshi Shimizu, Masaharu Nomura KEK Activity Reports (投稿中)

ほか学会発表4件