鉱物の水溶液中への溶解の反応速度論的研究： 固液界面の反応と物質輸送

藤 本 光 一 郎*

Kinetic Studies on Mineral Dissolution into Aqueous Solution:
Reaction at Solid/Water Interface and Mass Transport

Koichiro FUJIMOTO*

Abstract : An understanding of the rate and mechanism of water/rock interactions is important to clarify the mass transport processes at the surface and in the shallow part of the earth's crust. Mineral dissolution into aqueous solution is one of the elementary processes and often plays a rate-controlling role in the mass transport. Studies on the mineral dissolution are reviewed from the kinetic point of view. Solution chemistry studies have provided a lot of dissolution rate constants and surface speciation data. They have clarified correlations between dissolution rates and mineral structures, whereas the rate data are not in good agreement with field rate data. Surface analysis techniques such as secondary ion mass spectroscopy (SIMS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and resonant nuclear reaction analysis (RNRA) have proved the existence of hydrogen rich and cation depleted surface layers with a thickness less than 1μm. Recently developed atomic force microscopy (AFM) enables us to carry out an in situ observation of the surface dissolution and precipitation process in atomic scale. The combination of these techniques as well as simulation studies will lead us to an make integrated and quantitative mineral dissolution model.

1. はじめに

地球内部及び表層での物質循環の解明は地球科学にとっての第一級の問題であるばかりでなく、鉱床や地熱のような天然資源の開発、廃棄物の処理といった我々の生活と密接に関わる問題にとっても重要である。そのような物質循環を考える際に溶液、とりわけ水溶液の役割を見落とすことができない。地球は水の惑星と呼ばれるように、水は地球表層や内部において極めて普遍的な物質であるとともに、化学的反応性に富み、様々な成分を溶かし込む溶媒としての性質を持っているからである¹⁾。

水を介した物質移動を考える場合、その基本的な過程として、水と岩石(鉱物)界面の化学反応、溶液内反応、溶液中の溶存成分の拡散、溶液の流動に伴う溶存成分の移流が考えられる。今最も単純な1成分系の一次反応を仮定し、1次元多孔質媒体中の反応を伴う溶存成分の物質移動は一般に次のような方程式で記述できる²⁾。

$$\frac{\partial(\rho\phi c)}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial(\rho\phi cv)}{\partial x}}_{\text{移流}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial(\rho\phi c)}{\partial x} \right)}_{\text{拡散}} = \underbrace{\phi Ak(c_{eq} - c)}_{\text{反応}}$$

ここで ρ は溶液の密度、 ϕ は孔隙率、 c は溶液中の成分の濃度、 v は流速、 D は溶液中の溶質の拡散係数、 A は単位体積当たりの溶液が接触する表面積(岩石の総表面積を岩石中の総孔隙体積で割ったもの)、 k は反応速度定数、 c_{eq} は岩石側と化学平衡に達した濃度(溶解沈殿の場合は飽和濃度に相当)を表す。左辺第一項は溶液中の成分の時間に対する変化、第二項は溶液の移流に伴う成分の収支、第三項は流体中の拡散による成分の収支、右辺は反応による固相との成分の収支をそれぞれ意味している。これを多成分系に拡張し、様々な条件で解けばよいわけであり、幾つかの試みがされている³⁾。しかし、一つ一つのパラメータの見積りが難しいうえ、それらは互いに独立しているのではなく、例えば鉱物の沈殿溶解に伴って孔隙の体積が変化し、それによって拡散係数や流速が変化したりするなど相互に関係し合っており、いわば非線形の関数となるので、複雑な挙動を示す。現状では、風化土壌の形成⁴⁾や、気液分離を伴わぬ熱水系³⁾などの限られた場合にしか適用できていない。筆者は現段階では複雑なシミュレーションを行うよりは、数値計算の場合には単純な系で非線形性の挙動の特徴を明らかにすること、また、実験や野外調査の課題としては先に述べた個々の反応、移流、拡散の基礎過程をより深く解明することが大切であると考える。

本論説においては、地球表層や、地殻浅部で物質移動

1995年5月22日受理

* 地質調査所

Geological Survey of Japan, Higashi 1-1-3, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

の律速条件となる過程は固液界面での反応であることを考えて、固液界面の反応過程や反応速度論の研究にしばらく、その最近の研究をまとめてみる。室温条件でも方解石の溶解のような反応速度が珪酸塩に比べて早い場合は、拡散律速となることが知られているが⁵⁾、拡散律速の溶解については言及しない。

固液界面での反応を考える場合、様々な反応が考えられるが、最も基本的なものは初生鉱物の溶解と二次鉱物の沈殿である。沈殿については溶解ほど研究が進んでいないが、多くの場合溶液は沈殿する二次鉱物と平衡であるから、沈殿は早く、溶解が全体の反応を律速していると考えられる。従って、ここでは溶解について扱う。近年反応速度論を理論的に取り扱う遷移状態理論の立場⁶⁾から、沈殿と溶解を統一的に取り扱う研究も進んでいるが⁷⁾、ここでは触れない。沈殿については鹿園・白木⁸⁾を参照されたい。

また、前述した基本要素のうち、孔隙水中の拡散については、西山ほか⁹⁾、また、移流についてはPhillipsの教科書¹⁰⁾などを参照されたい。

2. 鉱物の溶解の概観

鉱物の溶解に関しては化学風化や河川水や地下水組成との関連から、1960年代から多くの研究がなされてきた。溶解の反応過程や速度論へのアプローチとしてはFig. 1のように溶液側からの溶液化学的アプローチ、固相側からの表面科学的アプローチ、シミュレーションなどがある。

1980年代前半までの研究の多くは溶液の分析と鉱物表面の電子顕微鏡観察が中心であった。それにより、様々な鉱物の溶解速度が見積られると共に、二つの溶解メカニズムのモデル提唱され多くの議論が行われてきた。そのモデルは鉱物-水溶液界面での化学反応が律速するという考え¹¹⁾と、表面にできる溶脱層中の元素移動(例えば拡散)が律速するという考え¹²⁾である。溶解速度は極初期を除くと比較的一定であること、鉱物表面を走査電子顕微鏡で観察すると溶解によるエッチピットは観察されるが、溶脱や沈殿による層は認められないことなどが明らかになり、前者が有力であると考えられてきた。また、求められた様々な鉱物の溶解速度が、Fig. 2のように第一近似的には、天然の風化作用の検討からGoldichが提唱した風化系列¹³⁾に従って変化していることなども明らかになった¹⁴⁾。

しかし、溶解メカニズムについては溶液側からの情報を中心に考察され、固相側のより直接的な情報を得ることが困難であった。また、溶解速度についても、天然の

溶液化学的アプローチ

表面科学的アプローチ

シミュレーション

Fig. 1 Three approaches to investigate mineral dissolution process into aqueous solution. They are solution chemistry, surface analysis and theoretical simulation.

Goldichの風化系列	溶解速度定数 ($\log \text{rate} (\text{Si mol s}^{-1} \text{m}^{-2})$)
<u>Felsic minerals</u>	
quartz V	-13.39 ¹⁵⁾ , -12.44 ¹⁶⁾ , -11.85 ¹⁷⁾
muscovite V	-12.59 ¹⁸⁾
orthoclase V	-11.78 ¹⁹⁾
biotite V	-11.84 ²⁰⁾
albite V	-11.35 ¹⁹⁾ , -11.32 ²¹⁾ , -10.92 ²²⁾
bytownite V	-10.44 ²³⁾
anorthite	-11.49 ²⁴⁾ , -8.25 ²⁵⁾
<u>Mafic minerals</u>	
biotite V	-11.84 ²⁰⁾
amphibole V	-10.47 ²⁶⁾
pyroxene V	-10.60 ²⁷⁾ , 10.00 ²⁸⁾ , -9.85 ²⁸⁾
olivine	-11.92 ²⁹⁾ , -9.7 ³⁰⁾ , -9.49 ³¹⁾

Fig. 2 Weathering series proposed by Goldich¹³⁾ along with laboratory obtained dissolution rates.

地下水の分析などから得られた溶解速度と大きな不一致が見られたり³²⁾、Fig. 2のように同じ鉱物でも実験条件などによってかなり異なるデータが得られるなどの問題点も残された。しかしながら、近年様々な実験技術の向上や様々な表面分析法の導入などによって鉱物極表面の

Fig. 3 Schematic illustration of the two experimental methods for obtaining dissolution rates. One is a closed system and the other is an open flow system.

情報が得られるようになり、溶解メカニズムの研究は急速に進んだ。サブミクロンスケールの表面層の存在、その内部での様々な化学機構が明らかにされてきたこと、および原子間力顕微鏡によって原子スケールでの溶解の様子がその場観察され始め、表面反応の重要性が一層認識されたことなどが重要である。この中で表面層については既に別の論文³³⁾で述べたので、ここではその論文では触れなかった溶液側からの情報、及びその場観察を中心とするその後の進歩を中心に述べてたい。

また、近年原子物理学の基本的な原理に基づくアブイニシオ法による鉱物の構造や変化の理論的なシミュレーションが行なわれ、それが $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系などの鉱物/水反応にも応用され^{34,35)}、将来の発展が期待されているが、そのレビューは割愛する。

3. 溶液側の分析と溶解速度

従来の珪酸塩鉱物の溶解の研究の中心的手法は、溶液の分析から溶解速度や界面での反応過程を解析する方法であった³⁶⁻³⁸⁾。溶解速度定数についてはFigure 3のように、閉鎖系で溶液組成の時間変化から求める方法と、流通系の装置で流入組成と流出組成の変化から求めるのと二つの方法がある。また、表面滴定によって表面電荷量や電気的中和点を求めて、表面化学種や反応過程を解析することも多く行なわれている³¹⁾。後者は粘土鉱物や土壌と水の相互作用などに関連して多くの研究が行なわれてきたが、鉱物の水溶液中への溶解の研究例も増えつつある。

この手法の利点としては、(1)溶解速度定数という最も基本的な情報が得られること(2)測定はイオン電極などで行なうため、それほど高価で大掛かりな装置を必要としないこと、(3)連続的に測定可能であり、反応の進行過程をリアルタイムで追跡できること、(4)化学組成、pHな

ど幾つかの測定を組み合わせることで、反応過程の推定が可能なること。一方で欠点としては、(1)固相を直接分析しないので、固相の不均質性などがあると解釈が難しくなる、(2)その場分析を行う場合、温度条件などが限られること、(3)表面積を大きくするために粉末試料が中心となり、固相側の解析が難しいなどがある。

珪酸塩鉱物の溶解速度定数を求めるにはこの方法が唯一と言ってもよい。溶解速度定数は単位時間、単位面積当たりに溶けた固相の量として表現される。言葉で表現するのは簡単だが、これを精度よく求めることはなかなか難しい。

例えば単位面積当たりに直す際に、固相の表面積を測定する必要があるが、表面積の測定法として、電子顕微鏡などで表面状態や粒径を見積り、それから計算する方法と吸着を利用したBET法などで直接測定する方法がある。本来両者は同じ値になるべきであるが、実際には前者が3倍程度大きくなる場合が多く³⁹⁾、誤差の原因となることが多い。

また、反応させる容器内において溶液組成が完全に均質であることが要求される。均質性を考えると閉鎖系にして、溶液を攪拌する方法がよいのであるが、溶液組成が実験途中で変化する。これにより一次反応でないかぎり溶解速度定数も変化する。また、幾つかの時間毎の溶液組成を追跡するためにはその時間に対応する数の同じ系を用意しなければならない。その点開放系にして、常に一定の溶液を流通させるやり方は優れているが、一方で装置が多少複雑になる。最近では溶液組成の影響など厳密に議論する場合を中心に溶液組成が制御できる流動化反応容器と呼ばれるような後者の方法が多くなっている⁴⁰⁾。

また、溶け出した鉱物量といっても、鉱物の重量を測定するのは困難なので、実際は溶液中の成分を分析して鉱物量に換算することになる。特定成分が溶け出すようないわゆる非調和溶解をしない限りは、原理的にはどの成分をとっても同じにならなければならないが、長石の場合のAlに代表されるような溶けにくい成分があると、溶液中のその成分の濃度は低くなり、注意深く試料採取と分析を行わないと調和溶解を示すデータは得られない。実際には雲母類はアルカリ元素が早く溶け出す非調和溶解を示すが²³⁾、それ以外の多くの珪酸塩鉱物は調和溶解をする。通常Siの濃度を測定し、溶解速度の指標として使うことが多い。

珪酸塩鉱物の溶解速度は大局的には鉱物の構造に非常に規制されている。つまり珪酸塩鉱物の骨格を形成するシリカ四面体の結合の違いにより、網目状の構造で重合の進んでいる石英は最も溶解速度が遅く、逆にシリカ四

面体が独立しているかんらん石はSi-O結合を切る必要がないために速い⁴⁴⁾。また、長石については石英と同様三次元の網目構造をしているが、SiとAlで形成されており、Al-Oの結合はSi-Oの結合より弱いために、石英より溶解速度が大きい。さらに、SiとAlの量比が1価のNa、Kと2価のCaで異なってくるために、よりAlに富む灰長石の方が早く溶けるはずである。しかし溶解速度自身のデータがまだ多くの問題を抱えており、例えば表1のように石英ですら実験によってオーダーの違いがあるし、灰長石なども実験によって大きな隔りがある。これは使用した鉱物や実験方法、表面積の測定方法など様々な違いを反映していることによる。現時点では、異なる実験方法で異なる出発鉱物(鉱物の種類や粒度)を用いた溶解速度を直接比較する場合は吟味が必要である。それに比べ、同じ実験装置で同じ出発物質を用い、温度や溶液組成などの反応条件を変化させて求められた、活性化エネルギーやpH依存性等のデータにはそれほど違いはなく、かなり信頼がおけると考えられる。

たしかに溶解速度定数は便利な値であり、天然の系を速度論的に解析する場合はなくてはならぬ値である。しながら、測定方法から見てもわかるように鉱物表面を均一とみなした巨視的な量である。溶解させた鉱物表面を観察すると、溶解は鉱物表面で一様に進行するのではなく転位や欠陥のような不安定なところから局所的に進行し、しばしばエッチピットやエッチホールを生じさせる。また、風化した石英や角閃石、輝石などを見るとエッチピットの密度や深さが結晶の方位によって異なり、従って表面の溶け易さも異なることが予想される。例えば石英についてはエッチピットの成長速度が方位によって数倍異なる⁴¹⁾。また、表面のエッチピットのサイズ変化の観察で得られた鉱物の溶解速度から予想されるバルクの溶解速度定数は実験で求めた溶解速度定数よりも数オーダー小さい⁴²⁾。さらに、溶解速度を求める実験の場合、表面積をかせぐために粒径を100ミクロン程度まで細くすることが一般的であるが、例えば表面に露出する転位や欠陥の密度は、粒径が小さくなるほど大きくなる。実際長石の溶解で粒径を変化させた場合、およそ100ミクロン以上では粒径を細くするほど溶解速度定数が大きくなり、それより細くしても速度に変化は見られなかった⁴³⁾。このように溶解速度定数は鉱物の粒度に依存する場合がある。溶解速度と転位密度との関連についての研究は石英については幾つか行なわれている。あるクリティカルな転位密度があり、それ以下の転位密度では溶解速度に影響しないという結果⁴⁴⁾と、影響はほとんどないという結果⁴⁵⁾とがあり、はっきりした結論は出てい

ない。いずれにしても、溶解速度定数自体、石英や長石、輝石というような鉱物種に依存するだけではなく、同じ鉱物でも転位や欠陥の密度や、粒度、方位などに依存しているのである。従って、今まで述べてきたような実験で求めた溶解速度定数はあくまで溶液側から見た、平均的な巨視的な数値であることを認識しなければならない。

実際、現在溶解速度で大きな問題となっていることは、今述べたような室内実験から求めた溶解速度と天然の河水や地下水の組成から推定した溶解速度の間で、しばしば室内実験の方が数百ないし千倍程度大きい値をとることである³²⁾。その理由はいろいろ考えられているが、大きな理由として水と鉱物の接触面積の見積りの違いがある⁴⁶⁾。例えば水の通路が岩石の鉱物粒界のようなところか、割れ目かによって接触面積は非常に異なるし、間隙が完全に溶液で満たされているか否かでも違ってくる。

4. 固相の表面分析と溶解機構

Figure 1にも示したように、反応した現場である鉱物表面を直接分析する方法である。近年二次イオン質量分析法(SIMS)、X線光電子分光法(XPS)、共鳴核反応法(RNRA)などによって、様々な条件で溶解や反応させた鉱物表面の深さ方向の元素濃度プロファイルが取られ、それによって表面近くサブミクロンの状況が次第に明らかになり、溶解機構の解明に大きく貢献している。鉱物/水界面の研究に使われる表面分析法には多様な方法があるが、基本的な原理はいずれもビーム(電子、イオン、フォトンなど)を試料表面にあて、試料表面との相互作用によって放出される信号(電子、イオン、フォトンなど)を検出して表面の組成や化学状態などの情報を得ることに変わりはない。個々の方法の簡単な原理や特徴、それを用いた代表的な研究例等をTable 1に示した。より詳しい個々の原理について、表面分析については比較的最近の教科書⁴⁷⁻⁴⁹⁾を参照されたい。また、鉱物/水界面の様々な研究についてはHochella・White編のレビュー⁵⁰⁾が便利である。分析代表的なSIMS⁵¹⁾、オーグー電子分光法⁵²⁾、核反応法等の高エネルギーイオンビームを用いる方法⁵³⁾についてはそれぞれレビューがある。

固相の表面分析の一般的な長所は、(1)化学組成や原子の結合状態、結晶構造など直接固体の詳しい情報が得られること、(2)バルク分析に比べて空間分解能(とりわけ深さ方向)がよいことなどである。特に後者については、nmオーダーの分解能で深さ方向の化学組成や元素によっては化学種の変化が分析可能であり、多くの情報を与えている。一方、欠点として(1)装置が概して大掛かりで高価、(2)通常高真空中で測定するために、結合状態などは反

Table 1 Representative surface analysis techniques used in mineral dissolution studies and their characteristic features (partly modified from Mogyk⁵¹⁾).

手法	スポットサイズ	深さ方向の分解能	元素分析	検出限界	状態分析の可否	深さ方向分析の可否	構造情報の有無	参考文献
オージェ電子分光 AES	>0.1 μ m	0.5-2nm	H,He除く全元素	10 ⁻¹¹ g 通常1atom%	可(難しい)	イオンスパッタリングで可能	無	51, 54
X線光電子分光 XPS	> 5 μ m 通常nm	0.5-2nm	H,He除く全元素	10 ⁻¹¹ g 通常1atom%	可	イオンスパッタリングで可能	無	54, 55
二次イオン質量分析 SIMS	数 μ m~ 100 μ m	0.1-1 nm	全元素	ppm	不可	イオンスパッタリングで可能	無	52
共鳴核反応法 RNRA	数mm	3-10 nm	核反応を起こす元素のみ(H可能)	10 ²¹ atom/cm ³	不可	可能	無	53, 56
弾性反跳検出分析法 ERDA	数mm	5-10 nm	軽元素 H可能	10 ²⁰ atom/cm ³	不可	可能	無	53, 56
ラザフォード後方散乱分光法 RBS	数mm	20 nm	重元素に適する	0.1 atom%	不可	不可	無	53, 56
X線吸収分光法 XAS等	1 mm	20-50 nm	固有の元素のみ	>1000ppm	可	不可	有	57
シンクロトロンX線反射法 SXR	1 mm	数 nm	不可	無	不可	電子密度分布で可能	無	58
走査電子顕微鏡 SEM	0.1 μ m	0.1 μ m	可 (Bより重い元素 EDS)	< 0.1wt%	不可	不可	有	
電子線マイクロプローブ EPMA	1 μ m	1 μ m	可 (Bより重い元素 WDS EDS)	< 0.01wt%	可(WDS)	不可	有?	
透過電子顕微鏡 TEM	0.1 nm- 10nm		可 (Bより重い元素 EDS)	< 1wt%	不可	不可	有	
原子間力顕微鏡 AFM	0.1 nm以下~ 10 nm	0.1 nm以下~ 数 nm	不可	無	不可	不可	有	59, 60

Fig. 4 Relationships between spot size and vertical resolution of the surface analysis techniques listed in Table 1.

応時そのままを保存しているかは疑問があること(3)方法によってはビーム径がmmサイズのため、平面性の問題など試料側の制約があるなどが挙げられる。様々な表面分析法のビーム径と深さ方向の分解能の関係をFig. 4に示した。

4.1 固液界面の性質を制御する要因と溶解機構

代表的な鉱物についての表面層の性質などは既に説明してあるので³³⁾、ここでは重要なポイントのみ記すこと

Fig. 5 Hydrogen depth profiles of some silicate mineral surfaces obtained by resonant nuclear reaction analysis (RNRA)⁵⁶⁾. The minerals are treated with deionized water at 200°C for 2 to 6 days.

にする。溶解速度と同様表面層の厚さや組成は、鉱物の種類や溶液組成などに支配される。その一例としてRNRAによる水素濃度の深さ方向のプロファイルをFig. 5に示す。鉱物による違いについて長石とオリビンを比べると、25°Cで酸性条件下で両者ともシリカに相対的に富

Fig. 6 Mg/Si and Fe/Si concentration depth profiles of olivine surfaces obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)⁶³⁾. Experimental conditions are shown in the Figure.

む表面層が形成されるが、その厚さは前者が数百nmなのに対し、後者は約1/10である⁶¹⁾。これは前者がシリカ四面体がネットワーク構造を取っているのに対し、後者は単独で存在するという鉱物構造に起因している⁶¹⁾。一方、水素と交換する陽イオンを持たない石英はネットワーク構造をしていても、表面層はほとんど形成されない⁵⁶⁾。また、同じ斜長石でもCa成分の多い程アルカリやAlの溶脱する表面層の厚さは厚くなる⁶²⁾。これは溶解速度がCa成分が多いほど大きいこととも対応していると考えられる。

溶液の性質との関連ではオリビンの場合、表面層の厚さは変わらないが、組成が大きく変化する。つまり、Fig. 6のように酸性では相対的にシリカに富むのに対し、アルカリ性では逆にシリカが選択的に溶脱する⁶³⁾。これはシリカがアルカリ条件下で溶け易いことと密接に関係する。また、長石の場合、中性では数十nmであった表面層の厚さが酸性条件下では数百nmに達するほど厚くなる⁶²⁾。

表面層の研究が最も精力的に行なわれている長石については、様々なpHや溶液組成のもとで、反応のマスバランスや表面の性質が調べられた^{40, 62, 64-66)}。それらの結果、表面層の形成メカニズムは次のように考えられた⁶⁴⁾。

(a) 表面近傍のNa-O、Ca-O結合のprotonation

(b) Ca^{2+} , Na^+ と H^+ , H_3O^+ のイオン交換

(c) Al-O結合の水和

(d) Na, Ca, Alの溶脱層中の拡散

(e) Siに富む溶脱層の部分的縮重合

(f) Siに富む表面でのSi-O結合の水和

とりわけ上記の(a)と(b)はpHの低いときには速やかに進行すると考えられる。また、Clなども検出されることから、表面層はかなりの孔隙を持ち、水の浸透が容易であることが推定される⁶⁶⁾。

まだそれほど多くの実験がおこなわれているわけではないが、オリビンの場合、25°Cで数時間で数十nm厚の表面層が形成されると、数日間たっても厚さは変化しない⁶⁷⁾。また、異なる条件ではあるが、500°Cでシリカガラスの水和層の厚さは数十時間時間で一定の厚さに達する⁶⁸⁾。このように表面層の厚さは比較的早く一定の厚さになる傾向になる。これは多くの鉱物が調和溶解をすることに対応する。一方、溶解自体は、未反応鉱物表面での化学反応、表面層中の物質移動(拡散)、表面層への物質の吸着や脱離などからなる複合過程である。表面層の厚さや化学的性質は、溶解反応中はほぼ一定に保たれていることから、それらの個々の過程がバランスを取って定常的な状態が実現しているものと考えられる。

5. その場観察・分析

これは大きく分ければ前節で述べた表面分析に組み入れられるが、ここではその場観察や分析の特徴を持つ方法を幾つか紹介したい。基本的には観察(測定)装置に反応容器を組み込んだ装置を用いる。(1)光学顕微鏡を用いる方法、(2)原子間力顕微鏡(Atomic force microscope; AFM)を用いる方法、(3)X線を用いる方法などがあり、以下簡単に紹介する。

5.1 光学顕微鏡によるその場観察

光学顕微鏡を用いるその場観察の研究は、既に砂川達をはじめとするいくつかの研究がある⁶⁹⁾。光学的に観察するだけでなく、レーザー干渉計と組み合わせて表面形態の細い構造を議論することなども可能である⁷⁰⁾。最近では硬石膏の溶解⁷¹⁾のように熱水条件の下で溶解を観察した研究例もある。珪酸塩鉱物についても試みられたが、反応時間が長いことや沈殿物の排除の困難さなどから、まだ成功していない⁷²⁾。

また、従来高圧高温実験装置として広く使われてきたダイヤモンドアンビルセルが、ガasketや、ヒーター、圧力校正法などの工夫により、熱水反応のその場観察装置としても使われるようになってきたこと⁷³⁾も最近のトピックであり、今後の展開が注目される。

Fig. 7 Sketch of the fluid cell for atomic force microscopy (AFM) designed by Hillner et al.⁵⁹⁾.

5.2 原子間力顕微鏡によるその場観察

先に述べた多くの表面分析は水平方向の空間分解能が不足し、かつ装置の宿命として真空条件で分析するため実際の反応中の状態を反映しているのか疑問が残る場合もあるため、反応の実体についてはまだ未解明の点がある。原子間力顕微鏡はその点を補う方法として近年注目を集めている。

AFMは、微細な探針を試料表面に近付けることにより針と試料表面の原子との間に発生する原子間力を利用して表面の原子スケールでの凹凸を読み取る装置である。この装置の最大の特徴は基本的に試料の制約がないことであり、炭酸塩や珪酸塩鉱物のような非導電性の物質でも観察できる。この方法については最近の論説⁵⁹⁾を参照されたい。ここではその方解石の水溶液中への溶解の例^{59,74)}を少し詳しく紹介したい。

HillnerたちはFig. 7のような溶液を流通させることのできるガラス製の溶液セルを考案した。10⁻³ 30mL/sの流量(約5秒でセルの溶液が置き変わるのに対応)で溶液を流すことで、試料表面は常に新しい溶液に接することができる。試料表面に接触するSi₃N₄のカンチレバーに反射したレーザービームの位置が一定になるように下の圧電素子にフィードバックをかけてZ方向の位置を制御し、それによって表面の凹凸を測定する。XY方向についても下部に取付けた圧電素子によって走査する。

試料としては天然の方解石の(10 $\bar{1}$ 4)へき開面を用いた。方解石は20℃でpH9.5の条件で60mmol/L溶ける。彼らは方解石に対して不飽和、過飽和の溶液を数種類連続的に流し、試料の表面変化を追跡した。その結果、例えばFig. 8のように高さが約0.3nmという単分子層に相当するステップを観察することができた。さらに溶解や成長

Fig. 8 Example of AFM image (3850 nm wide x 3540 nm high) of calcite (1014) surfaces in aqueous solution⁵⁹⁾. Deep prismatic etch pits (> 40 nm) and flat terraces (each step is about 0.3 nm high) are observed.

は、そのステップが一定速度で後退・前進しながら、全体としては単分子層一層ずつ進行することがわかった。新たな単分子層が欠陥以外の場所で生ずることはない。また、ステップは欠陥のないところでは一定速度で直線的に前進するが、深いピットのところで前進が妨げられたり、樹枝上の成長を見せることもある。一方、溶解に伴って表面に5 nmより浅いエッチピットが生じたり、欠陥に相当する深いピットの縁に多くの規則的な形態のエッチピット群が形成されるのが観察された。これらの事実から方解石の成長・溶解は微視的に見れば表面の活性化場所(ステップ)で起こり、それが移動しながら全体としては単分子層1層ずつ進行していくことがわかった。さらにリン酸塩が表面に吸着すると結晶成長を抑制することもAFMにより確かめられた⁷⁵⁾。

このようなAFMを用いた研究は方解石以外にも石英⁷⁶⁾や曹長石⁷⁷⁾、石膏⁷³⁾についても行なわれ、ステップ状の構造や、表面の機械的に弱いと思われる場所を中心とした溶解などが観察され、この方法の有効性を示した。観察された表面形態から表面エネルギーを計算し、より詳細な溶解機構を明らかにする試みも行なわれている。

単分子層のステップの後退や前進による溶解・成長の進行は今まで推定されてはいたし、結晶表面でのステップ自体はX線トポグラフなどで調べられていたが、制御された条件下で実際に観察されたのは画期的といえよう。これにより今まで溶液組成から求められていた巨視的な溶解速度を、例えば単分子層ステップの後退速度を取り込んだ鉱物側からのより微視的な定義することが可

能となろう。

一方、原子間力顕微鏡にしても、現状では表面の幾何学的形態の情報であり、表面の化学組成や表面層の存在についての情報は与えない。近年原子間力顕微鏡にも改良が加えられ、ある程度表面化学組成を反映するような使い方も試みられているが、まだ実験段階である。今後表面の化学組成の情報まで得られるその場分析法も期待される。

5.3 X線を用いる方法

シンクロトロンX線反射法(Synchrotron X-ray Reflectivity measurements; SXR)と呼ばれ、シンクロトロン放射によるコヒーレントな硬X線が、数mm厚の溶液を通過し、原子構造とほぼ匹敵する波長を持ち、物質との相互作用が弱いという性質を利用する。固相と溶液の界面を目掛けて低角度でシンクロトロン放射による硬X線をあて、反射したX線のスペクトルから、固液界面の粗さや電子密度の深さ方向の分布などが解析できる。この方法により、方解石と水溶液界面について、溶液組成や反応時間による変化を研究した例があるが⁵⁸⁾、まだ試み初められた段階である。

また、シンクロトロン放射によるX線の吸収を利用して固液界面をその場観察し、元素の化学種などを解析した研究もある⁵⁷⁾。いずれの方法も、空間分解能は少し落ちるが、今後の発展が期待される。

6. まとめと今後の展望

珪酸塩鉱物の溶解を非常に単純化すると、鉱物の表面から水が拡散(浸透)し、鉱物中の陽イオンと水素イオンのイオン交換をする。さらにその結果として弱くなったAl-OやSi-Oの結合が切れ、水和するというイメージになる。従って、個々の水の拡散過程や、反応の速度によって溶解速度が決まってくる。実際には厚い表面溶脱層が形成されることはないことから、多くの場合、水の拡散とAl, Siの水和が釣り合い、全体として調和的に溶解していくのであろう。その釣り合うのが偶然なのか、それとも何か理由があるのかはわからない。多分理由があるのであろう。しかし、個々のプロセスの速度やそれによるフラックスを評価し、全体としての溶解モデルを組み立てる段階には至っていない。確かに先に述べたような、溶液側の分析、鉱物の表面分析、原子レベルのその場観察などのアプローチから溶解の様々な側面が明らかになってきた。しかし、AFMで捉えられつつあるようなステップの後退、成長の速度と、SIMS, XPSなどで捉えつつある表面層の厚さ、さらに溶液組成から求めたバルクの溶解速度がどのような関係にあるのかなどまだわ

からない点は数多い。現状ではそれらを全て矛盾なく説明するようなモデルは確立しておらず、様々な手法を組み合わせていくことが今後ともいっそう望まれる。

それと共に、得られたモデルや速度と天然現象との対比を付けることも忘れてはならない。そのためには、反応だけでなく、先に述べた拡散や移流のいわゆる輸送現象もふかめていかなければならない。

謝辞：日頃議論していただいている鹿園直建博士(慶応大学)、本論説の執筆を進めてくださり、かつ励ましてくださった村上 隆博士(愛媛大学; 現在東京大学)、飯石一明博士(山口大学)に深く感謝する。なお、本論説は地球惑星科学関連学会1995年合同大会で共通セッション「地球惑星科学におけるカイネティクス」において講演した内容を修正追加したものである。共にコンピーナーを努めさせていただいた中嶋 悟博士(東京大学)、西山忠男博士(九州大学)に感謝する。

文 献

- 1) 北野 康(1984): 地球環境の化学。裳華房。237p.
- 2) 藤本光一郎(1987): 部分的変質帯の幅を規制する要因。鉱山地質, **37**, 45-54.
- 3) Steefel, C. I. and Lasaga, A. C. (1994): A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal system. *Amer. J. Sci.*, **294**, 529-592.
- 4) Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J., Burch, T. E., and Nagy, K. L. (1994): Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2361-2386.
- 5) 渋谷 健, 新堀雄一, 土屋範芳, 千田 信(1992): 弱酸性域における方解石の溶解速度。資源地質, **42**, 241-247.
- 6) Lasaga, A. C. (1981): Transition state theory. In: Lasaga, A. C. and Kirkpatrick, R. J. (eds.) *Reviews in Mineralogy*, **8**: *Kinetics of geochemical processes*, pp. 135-169.
- 7) Nagy, K. L., Blum, A. E., and Lasaga, A. C. (1991): Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *Amer. J. Sci.*, **291**, 649-686.
- 8) 鹿園直建, 白木亮司(1994): 沈殿カイネティクスと熱水性鉱床の生成メカニズム。資源地質, **44**, 379-390.
- 9) 西山勝栄, 中嶋 悟, 多田隆治, 内田 隆(1990): 岩石間隙水中のイオンの拡散と間隙の性質。鉱山地質, **39**, 349-354.
- 10) Phillips, O. M. (1991): *Flow and reaction in permeable rocks*. Cambridge University Press, 285p.
- 11) Lagache, M., Wyart, J., and Sabatier, G. (1961): Mechanisme de la dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau pure ou charge de CO₂ a 200°C. *R. Acad. Sci. Paris*, **253**, 2296-2299.

- 12) Wollast, R. (1967) : Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 635-678.
- 13) Goldich, S. S. (1938) : A study of rock weathering. *J. Geology*, **46**, 17-58.
- 14) Lasaga, A. C. (1984) : Chemical kinetics of water-rock interaction. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4009- 4025.
- 15) Rimstidt, J. D. and Barnes, H.L.(1980) : The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1683-1699.
- 16) Brady, P. V. and Walther, J. V. (1990) : Kinetics of quartz dissolution at low temperatures, *Chem. Geol.*, **82**, 256-264.
- 17) Wollast, R. and Chou, L. (1986) : Process, rate, and proton consumption by silicate weathering. *Trans. 13th Congr. Int. Soc. Soil Sci.*, Hamburg, 127-136.
- 18) Lin, F. Ch. and Clemency, Ch. V. (1981) : The kinetics of dissolution of muscovites at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 571-576.
- 19) Busenberg E. and Clemency, C. V. (1976) : The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 41-50.
- 20) Acker, J. G. and Bricker, O. P. (1992) : The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3037-3092.
- 21) Wollast, R. and Chou, L. (1985) : Kinetic study of the dissolution of albite with a continuous flow-through fluidized bed reactor. In : Drever, J. I. (ed.) : *The Chemistry of Weathering*, 75-96.
- 22) Holdren Jr., G. R. and Berner, R. A. (1979) : Mechanism of feldspar weathering. I. Experimental studies. *Geochim Cosmochim. Acta*, **43**, 1161-1171.
- 23) Oxburgh, P., Drever, J. I., and Sun, Y-T. (1994) : Mechanism of plagioclase dissolution in acid solution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 661-669.
- 24) Amrhein, C. and Suarez, D. L. (1988) : The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2785-2794.
- 25) Fleer, V. N. (1982) : The dissolution kinetics of anorthite (CaAl₂Si₂O₈) and synthetic strontium feldspar (SrAl₂Si₂O₈) in aqueous solutions at temperatures below 100°C : With applications to the geological disposal of radioactive nuclear wastes. Ph.D. thesis, Pennsylvania State Univ..
- 26) Schott, J., Berner, R. A., and Sjöberg, S. L. (1981) : Mechanism of pyroxene and amphibole weathering : I. Experimental studies of iron free minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2123-2135.
- 27) Schott, J. and Berner, R. A. (1985) : Dissolution mechanisms of pyroxenes and olivines during weathering. In : Drever, J. I. (ed.), *The chemistry of weathering*, 35-53.
- 28) Schott, J. (1990) : Modeling of the dissolution of strained and unstrained multiple oxides : The surface speciation approach. In : Stumm, W. (ed.), *Aquatic chemical kinetics*, John Wiley & sons, Inc.337-366.
- 29) Grandstaff, D. E. (1986) : The dissolution of forsteritic olivine from Hawaiian beach sand. *Proc. 3rd Int. Symp. Water-Rock Interaction*, 72-74.
- 30) Wogelius, R. A. and Walther, J. V. (1991) : Olivine dissolution at 25°C : effects of pH, CO₂, and organic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 943-954.
- 31) Blum, A. and Lasaga, A. C. (1988) : Role of surface speciation in the low temperature dissolution of minerals. *Nature*, **331**, 431-433.
- 32) Brantley, S. L., 1992, Kinetics of dissolution and precipitation - Experimental and field results, In : Kharaka, Y. K. and Maest, A. S. (eds) *Water-rock interaction*, A. A. Balkema, Rotterdam, 3-6.
- 33) 藤本光一郎(1991) : 珪酸塩鉱物の水溶液中への溶解の速度と機構-鉱物/水溶液界面の性質とその役割. 鉱山地質, **41**, 163-172.
- 34) Lasaga, A. C. (1990) : Atomic treatment of mineral-water surface reactions. In : Hochella, M. F., and White, A. F. (eds) *Reviews in Mineralogy*, 23 : *Mineral-water interface geochemistry*, 17-86.
- 35) Lasaga, A. C. and Gibbs, G. V. (1990) : Ab-initio quantum-mechanical calculations of surface reactions - A new era? In : Stumm, W. (ed.) *Aquatic chemical kinetics*, John Wiley & sons, Inc.259-290.
- 36) Stumm, W. (ed.) (1987) : *Aquatic surface chemistry*. John Wiley & sons, Inc., 519p.
- 37) Stumm, W. (ed.) (1990) : *Aquatic chemical kinetics*. John Wiley & sons, Inc., 545P.
- 38) Stumm, W. (1992) : *Chemistry of the solid-water interface*. 1992, John Wiley & sons, Inc., 428P.
- 39) Brady, P. V. and Walther, J. V. (1989) : Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2823-2830.
- 40) Chou, L. and Wollast, R. (1984) : Study on the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2205-2217.
- 41) Grantz, A. J., Bird, P., and Quiro, G. B. (1990) : Dissolution of quartz in aqueous basic solution, 106-236°C : Surface kinetics of "perfect"crystallographic faces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2911-2922.
- 42) MacInnis, I. N. and Brantley, S. L. (1993) : Development of etch pit size distribution on dissolving minerals. *Chem. Geol.*, **105**, 31-49.
- 43) Holdren Jr., G. R. and Speyer, P. M. (1987) : Reaction rate-surface area relationships during the early stages of weathering. II. Data on eight additional feldspars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2311-2318.
- 44) Brantley, S. L., Crane, S. R., Crerar, D. A., Hellmann, R., and Stallard, R. (1986) : Dissolution at dislocation etch pits in quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2349-2361.
- 45) Blum, A. E., Yund, R. A., and Lasaga, A. C. (1990) : The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 283-297.
- 46) Velbel, M. A. (1993) : Consistency of silicate-mineral

- weathering-rate ratios between natural and experimental weathering : implications for hydrologic control of differences in absolute rates. *Chem. Geol.*, **105**, 89-99.
- 47) Feldman, L. C. and Mayer, J. W. (1986) : *Fundamentals of surface and thin film analysis*. North Holland, 352p.
- 48) 山科俊郎, 福田伸 (1991) : 表面分析の基礎と応用. 東京大学出版会, 187p.
- 49) Hawthorne, F. C. (ed.) (1988) : *Reviews in Mineralogy*, 18 : *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*, 698p.
- 50) Hochella, Jr., M. F. and White, A. F. (eds.) (1990) : *Review in Mineralogy*, 23 : *Mineral-water interface geochemistry*, 603p.
- 51) Mogyk, D. W. (1990) : Application of Auger electron spectroscopy to studies of chemical weathering. *Rev. Geophys.*, **28**, 337-356.
- 52) Shotyk, W. and Metson, J. B. (1994) : Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and its application to chemical weathering. *Rev. Geophys.*, **32**, 197-220.
- 53) Petit, J. -C., Della Mea, G., Dran, J. -C. (1990) : Energetic ion beam analysis in the earth sciences. *Nature*, **344**, 621-626.
- 54) Hochella Jr., M. F. (1988) : Auger electron and X-ray photoelectron spectroscopies. In : Hawthorne, F. C. (ed.) *Reviews in Mineralogy*, 18 : *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*, 573-638.
- 55) 瀬山春彦・相馬光之 (1988) : ケイ酸塩鉱物研究へのX線光電子分光法への応用. 国立公害研究所研究報告, **111**, 121P.
- 56) Petit, J. C., Dran, J. -C., and Della Mea, G. (1987) : Effects of ion implantation on the dissolution of minerals Part II : Selective dissolution. *Bull. Mineral.*, **110**, 25-42.
- 57) Brown Jr., G. E. (1990) : Spectroscopic studies of chemisorption reaction mechanisms. In : Hochella, Jr., M. F. and White, A. F. (eds) *Reviews in Mineralogy*, 23 : *Mineral-water interface geochemistry*, 309-364.
- 58) Charello, R. P., Wogelius, R. A., and Sturchio, N. C. (1993) : In-situ synchrotron X-ray reflectivity measurements at the calcite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 4103-4110.
- 59) Hillner, P. E., Gratz, A. J., Manne, S., and Hansma, P. K., 1992, Atomic scale imaging of calcite growth and dissolution in real time. *Geology*, **20**, 359-362.
- 60) 長谷川哲也 (1995) STM・AFMの原理と測定法. 現代化学, **289**, 18-30.
- 61) Petit, J. -C., Dran, J. -C., Della Mea, G., and Paccagnella, A. (1989) : Structural dependence of crystalline-silicate hydration during aqueous dissolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **93**, 292-298.
- 62) Muir, I. J., Bancroft, G. M., Shotyk, W., and Nesbitt, H. W. (1990) : A SIMS and XPS study of dissolving plagioclase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2247-2256.
- 63) Fujimoto, K. and Sakamoto, F. (submitted) Surface characterization of the water treated olivine under different pH conditions at 25°C. Extended abst. 8th International Symposium on Water-Rock Interaction.
- 64) Casey, W. H., Westrich, H. R., and Arnold, G. W. (1988) : Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH = 2,3, and 12. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2795-2807.
- 65) Casey, W. H., Westrich, H. R., Arnold, G. W., and Banfield, J. F. (1989) : The surface chemistry of dissolving labradorite feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 821-832.
- 66) Hellmann, R., Eggeleston, C. M., Hochella Jr., M. F., and Crerar, D. A. (1990) : The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1267-1281.
- 67) Fujimoto, K., Fukutani, K., Tsunoda, M., Yamashita, H., and Kobayashi, K. (1993) : Hydrogen depth profiling using $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ resonant nuclear reaction on water-treated olivine surfaces and characterization of hydrogen species. *Geochim. J.*, **27**, 155-162.
- 68) 柳澤教雄, 藤本光一郎, 倉田良明, 真田徳雄, 中嶋悟 (1994) : 熱水反応させた石英ガラスの水和層, 特にOH濃度分布について. 鉱物学会1994年年会講演要旨集, 145.
- 69) Sunagawa, I. (1992) In situ investigation of nucleation, growth, and dissolution of silicate crystals at high temperatures. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **20**, 113-142.
- 70) Onuma, K., Tsukamoto, K., and Sunagawa, I. (1991) : Dissolution kinetics of K-alum crystals as judged from the measurements of surface undersaturations. *J. Crystal Growth*, **110**, 724-732.
- 71) Ohmoto, H., Hayashi, K., Onuma, K., Tsukamoto, K., Kitakaze, A., Nakano, Y., and Yamamoto, Y. (1991) : Solubility and reaction kinetics of solution-solid reactions determined by in situ observations. *Nature*, **351**, 634-636.
- 72) MacInnis, I. N. (1993) : Personal communication.
- 73) Shen, A. H., Bassett, W. A., and Chou, I-Ming (1993) : The α - β quartz transition at high temperatures and pressures in a diamond-anvil cell by laser interferometry. *Amer. Mineral.*, **78**, 694-698.
- 74) Grantz, A. J., Hillner, P. E., and Hansma, P. K. (1993) : Step dynamics and spiral growth of calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 491-495.
- 75) Dove, P. M. and Hochella Jr., M. F. (1993) : Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate : In situ observation by Scanning Force Microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 705-714.
- 76) Grantz, A. J., Manne, S., and Hansma, P. K. (1991) : Atomic force microscopy of atomic scale ledges and etch pits formed during dissolution of quartz. *Science*, **251**, 1343-1345.
- 77) Hellmann, R., Drake, B., and Kjoller, K. (1992) : Using atomic force microscopy to study the structure, topography and dissolution of albite surfaces. In : Kharaka, Y. K. and Maest, A. S. (eds), *Water-Rock interaction*, Balkema, Rotterdam, 149-152.
- 78) Bosbach, D. and Rammensee, W. (1994) : In situ investigations of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by Scanning force microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 843-849.