

9319 希土類元素の共存下における海水中の炭酸カルシウム沈殿生成量の増加に関する研究

助成研究者:赤木 右(東京農工大学 一般教育部)

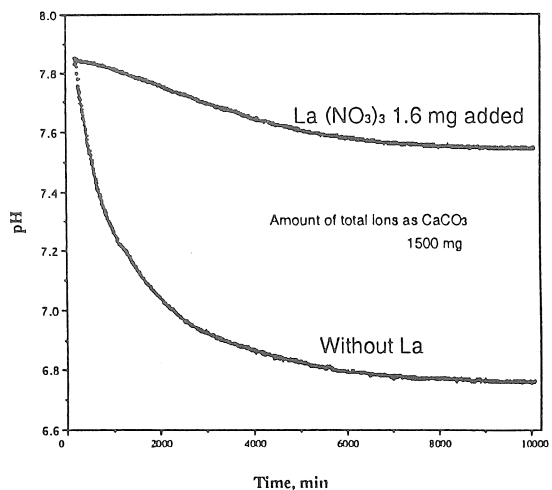
希土類元素はSc、Yと15のランタニド元素を指し、化学的性質の極めて類似した元素群である。これらほとんどの元素の地球環境中での存在量は僅かであるが、地殻にはこれらの一群の元素の存在量の和は比較的多く0.02%以上にもなる。希土類元素は炭酸イオンと化学的な親和性が強く、難溶性の塩を生成するため、陸から運ばれた希土類元素が海洋で炭酸カルシウムの結晶成長に何らかの影響をし、大気中の二酸化炭素の海洋への吸収に影響している可能性がある。そこで、本助成研究では海水中の炭酸カルシウムの結晶生成に焦点を当てて、希土類元素が炭酸カルシウムの結晶生成にもたらす効果を室内実験によって調査した。

実験では、ランタニド元素の中で最も炭酸塩の溶解度の小さく、地殻中で最も存在度の大きいランタンを全希土類元素の代表として用いた。予め溶存二酸化炭素と微量元素の少ない水を用意し、炭酸水素ナトリウム溶液と塩化カルシウム溶液を別々に調製した。それらの溶液はランタンの試薬と共に炭酸カルシウムが過飽和になるように混合し、密閉後、恒温槽中でその溶液のpHとカルシウムイオン濃度をモニターした。

沈殿の生成に従い、炭酸水素イオンが解離し水素イオンが生成するため、pHが低下する。適当な仮定を導入すれば、密閉系では沈殿生成量をpHの関数として表すことができる。この関数によってランタン添加の有無および添加したランタンの化学形による沈殿生成量の変化を計算によって求めた。

混合溶液の濃度を、全て炭酸カルシウムとして存在するときの炭酸カルシウムの重量で表すことにする。その濃度が1000 mg/lの時、炭酸カルシウムの沈殿は生じなかったが、1500 mg/lの時にはpHの降下が認められ炭酸カルシウムの沈殿生成が確認できた。pHの降下の様子はランタンの添加によって影響され、一週間後のpHは酸化ランタンを添加したときには添加しないときに比べおよそ0.1程度高くなった。さらに、水に溶解しやすい塩化ランタンや硝酸ランタンを添加すると添加しないときに比べおよそ0.7増加した(図1)。計算によって溶解度積を求めると、硝酸ランタンや塩化ランタンを添加したときの溶解度積は添加しないときの10倍以上になることが明らかになった。

この実験室で確認された現象は、海洋においてはランタンイオンが共存すればより多くの炭酸ガスが溶解できることを示唆している。地球規模の炭素の循環に対する影響が考えられ、さらに研究を続けその影響を明らかにする必要がある。

Figure 1. pH change of CaCO₃ super-saturated solutions.

9319 希土類元素の共存下における海水中の炭酸カルシウム沈澱生成量の増加に関する研究

助成研究者:赤木 右(東京農工大学 一般教育部)

【研究目的】

希土類元素はSc、Yと15のランタニド元素を指し、化学的性質の極めて類似した元素群である。これらほとんどの元素の地球環境中での存在量は僅かであるが、これらの一群の元素の存在量の和は決して無視できない量である。希土類元素一群の元素が地球環境である役割を持っている可能性は十分に考えられる。海洋での希土類元素については以下に述べるようなことが分かっている。

1) 海洋に供給される希土類元素はほぼ100%陸に由来する。地殻中の希土類元素は河川あるいは風砂によって海洋に供給される。希土類元素は地殻中に比較的高い濃度で存在し、15元素の和としてその濃度は0.02%以上である。風砂の発生や土砂の流入は気象状態に大きく左右されるので、希土類元素の供給量は気象状態に大きく影響される。

2) 希土類元素は炭酸イオンと化学的な親和性が強く、難溶性の塩を生成する。希土類元素炭酸塩の溶解積としておよそ 10^{-30} が報告されている。海水中で希土類元素は安定な溶解形を持たず、熱力学的な平衡計算により無価イオンとして溶解していると考えられている。従って、平衡論に従えば、希土類元素が海水に供給されると、直ちに固相に入り海水の溶存系から除かれると考えられる。この時の固相として注目されるのが、炭酸カルシウム、りん酸カルシウム、鉄やアルミニウムの水酸化物である。

このような背景を考えると、海洋で希土類元素が炭酸カルシウムの結晶成長に何らかの関与をし、大気中の二酸化炭素の海洋への取り込みに影響している可能性があると考えられる。そこで、本助成研究では、海水中の炭酸カルシウムの結晶生成に焦点を当てて希土類元素が炭酸カルシウムの結晶生成にもたらす影響および効果を室内実験によって調査した。

【研究方法】

本助成研究において、最も苦心した点は実験のシステム作りである。従来、炭酸カルシウムの結晶生成の実験は、一定濃度の二酸化炭素分圧を持つ気体をバブリングして溶液の二酸化炭素分圧を一定に保つ方法、結晶生成に伴うpH変化をアルカリ試薬を加える

ことによりpHを一定に保つ方法が一般的である。最初の実験では、筆者も一定の二酸化炭素分圧の空気を反応容器に送気する方法を検討した。しかし、このような方法ではなかなか再現性のある結果が得られなかった。実験システムが複雑であり、微量元素の混入があるからと考えられる。微量元素の効果の研究にはふさわしくないと考える。著者は幾つかの失敗の後、元素の混入を防ぎ、かつ、加えた微量元素の効果を明らかにするためには、物質の出入りのない密閉系の方がむしろ望ましいと考え、密閉系を採用することにした。密閉系の場合、過飽和溶液を外界と遮断しその中で起こる反応を調査する。物質の総量に変化しないために、後の計算を簡略にできるという利点もある。以下に、具体的に実験方法を示す。

水の精製

本実験に用いる水は、溶存二酸化炭素濃度が少ないことと、微量元素、特に希土類元素の混入の少ないことが重要である。筆者は脱イオン蒸留水を沸騰し、十分脱気したものをを用いた。

過飽和溶液の調製

大気と接している海洋表面では、炭酸イオンは主に炭酸水素イオンとして存在し、その濃度は海水のカルシウムイオンの濃度を考えるとはるかに過飽和になっている。筆者は過飽和の海水を実現するために、炭酸水素イオンとカルシウムイオンを別々に用意し、過飽和になるように両者を実験の直前に混合することにした。混合した溶液ができるだけ海水に近い性質を持つように、炭酸水素イオンは炭酸水素ナトリウムを、カルシウムイオンは塩化カルシウムを、それぞれ溶解して調製した。

希土類元素試薬

ランタニド元素の中で、最も炭酸塩の溶解度の小さく、地殻中で最も存在度の大きいランタンを全希土類元素の代表として用いた。和光の特級酸化ランタンをそのまま懸濁させて既知量を添加した。硝酸ランタンは一旦酸化ランタンを硝酸に溶かし、乾固して調製した。塩化ランタンは乾固した硝酸ランタンをさらに塩酸に溶解した後、乾固して調製した。

容器

実際の海洋は各々のイオンにとっては無限に近い容積を持つ。しかし、実験室においてはその容積は容器により制限が付けられる。容器の壁が実際反応サイトを提供する恐れがあるので、注意する必要がある。我々は無機物質と反応性の低いテフロン製の容器(1l)を用いることにした。使用前に、硝酸、塩酸で煮沸して十分洗浄した。

装置

沈殿生成のモニターのための装置を図1に示す。反応の定数（速度定数、平衡定数）は温度に依存する。溶液の温度をコントロールするために恒温槽を用いた。溶液のpH変化、カルシウムイオンの濃度変化、温度をモニターするために、メトラ社製pHイオンメー

ターを使用し、10分置きにデータをコンピュータにより自動出力した。

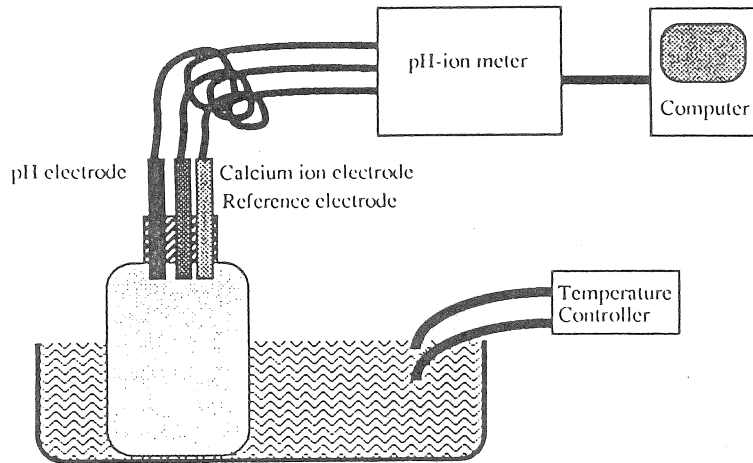


Figure 1. Schematic diagram of a system to monitor calcium carbonate precipitation.

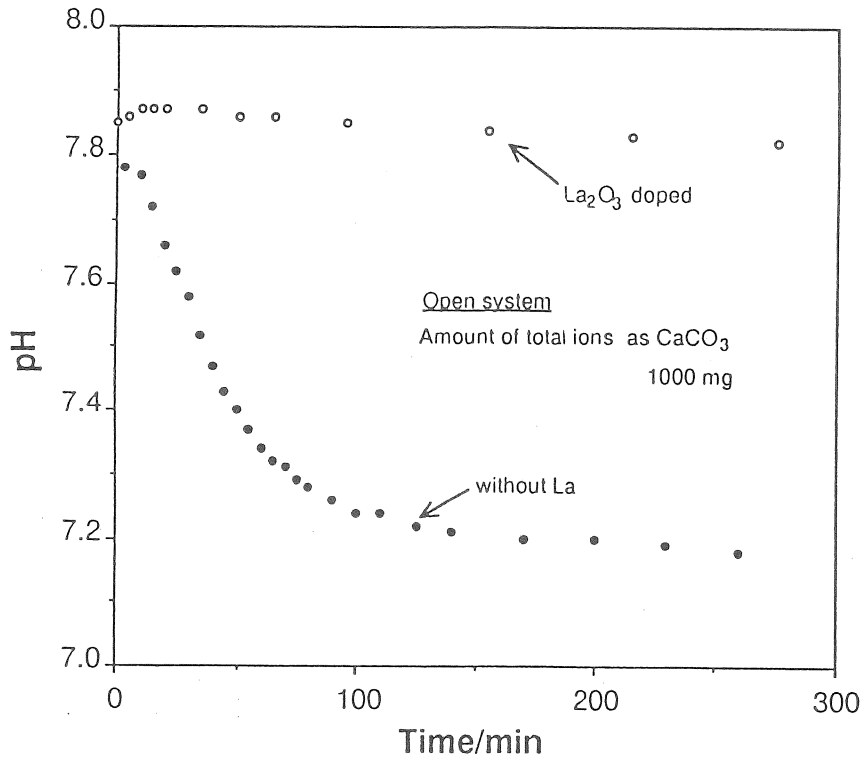


Figure 2. pH change of super-saturated calcium carbonate solutions.

実験操作

予め脱気した溶液を恒温槽に入れ、25.0℃に保っておく。その溶液を用いて所定の濃度の塩化カルシウム溶液と炭酸水素ナトリウム溶液を別々に作り、直ちに、用意したテフロン容器に移し、ランタン化合物を添加し、電極の取付けたゴム栓でテフロン容器を密閉した。スターラーで攪拌した後、恒温槽に移し、pH、カルシウムイオン濃度、温度を10分置きに約1週間モニターした。

【研究結果】

ランタンの効果

1 lの溶液に含まれる炭酸水素イオンとカルシウムイオンの存在量を全て炭酸カルシウムとして存在する場合の炭酸カルシウムの重さで表すことにする。1 l中の存在量として1000mgの濃度について先ず開放系で調査した結果を図2に示す。ランタンを添加しない場合には、pHが急激に下降するのに対し、酸化ランタンを添加した場合にはpHがほとんど変化しないことが分かる。炭酸カルシウムの沈殿はランタンを添加しない溶液にのみ認められた。酸化ランタン添加の炭酸カルシウム沈殿生成に対する影響は明らかである。本研究では、沈殿反応の熱力学的定数の変化を調査する目的で、酸化ランタンを添加しても沈殿生成が認められるような条件で実験を行った。

カルシウムイオンの濃度とpH変化

カルシウムイオン電極で測定したカルシウムイオンの濃度の変化(イオン電極の電圧値で示した)の一例を図3上図に示す。カルシウムイオンの濃度の減少は観測されたものの、カルシウムイオン電極はノイズが大きく、また感度の経時変化がみられ、精密な炭酸カルシウム結晶生成の指標に使用するのは困難であることがわかる。

カルシウムイオンの変化に対して、pH変化(図3下図)はノイズやドリフトの問題がなく、高精度に測定することができた。実験したほとんど全ての条件でpHは最初急速に降下し、減少の速度は時間の経過とともに小さくなる傾向があった。しかし、詳しく見ると条件によって有意の差が認められた。その条件とpH変化との関係は以下に述べる。

添加ランタンの化学状態による影響の差

開放系の場合とは異なり、密閉系では炭酸カルシウム1000 mgの濃度で結晶の生成は認められなかった。炭酸カルシウム1500 mgの濃度では炭酸カルシウムの結晶が生成し、pHが減少した(図3～図7)。ランタンの添加の有無、添加したランタンの化学形によってpH減少の様子が以下に述べるように異なることが分かった。

酸化ランタンを添加した場合(図4)には、はじめはランタン無添加の場合(図3下図)とほぼ同様のpH降下曲線に従い減少したが、次第に再びpHの増加が観測された。

硝酸ランタンを添加した場合(図5)には、pHは単調に減少するが、pHはランタン無添加時に比べかなり高めのpHに落ち着いた。塩化ランタンを添加した場合(図6)には、pHは急

激に減少したが、その後再び増加した。一週間後のpHは硝酸ランタンと塩化ランタンとでほぼ一致した。

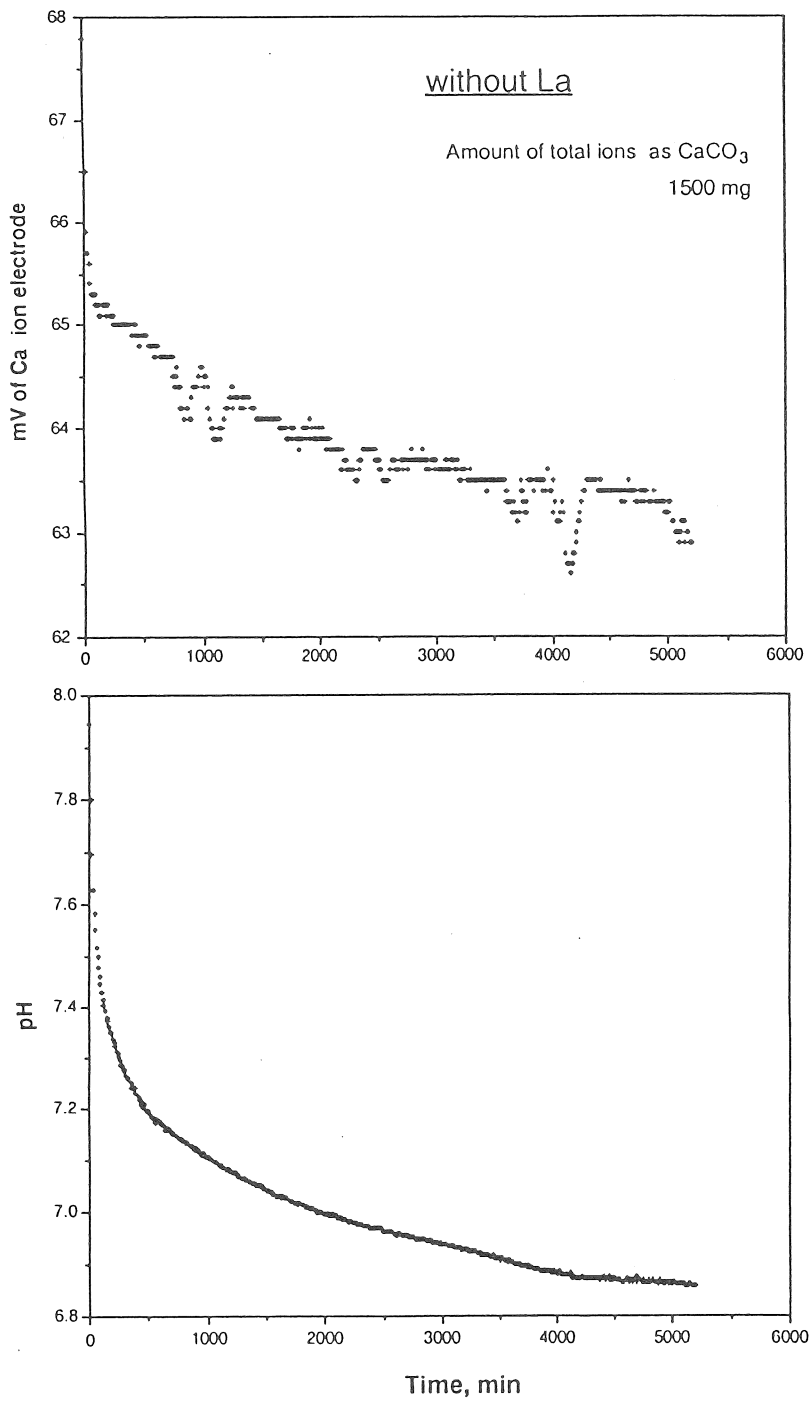


Figure 3. pH and Ca²⁺ concentration changes of a CaCO₃ super-saturated solution.

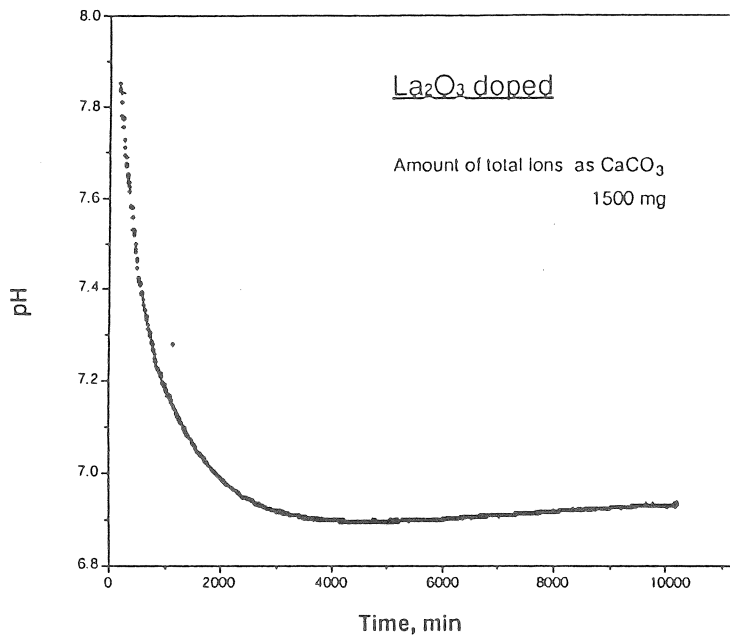


Figure 4. pH change of a CaCO_3 super-saturated solution.

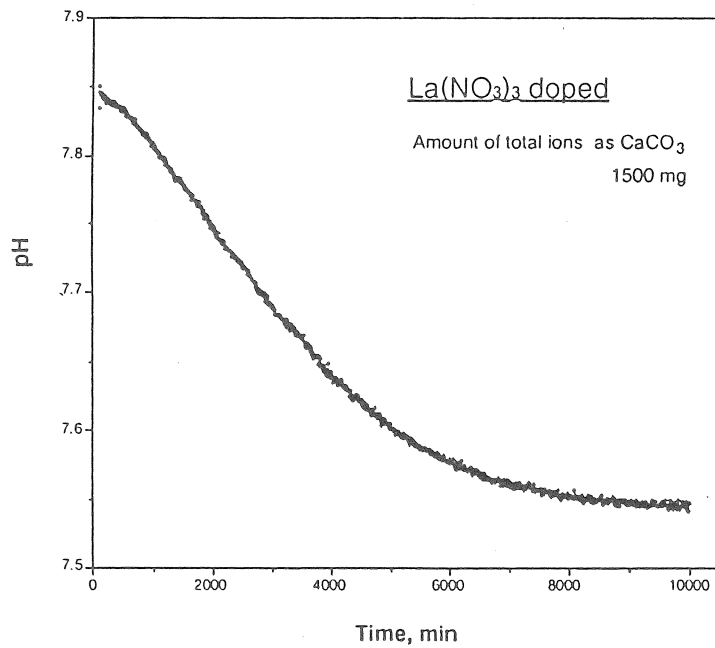
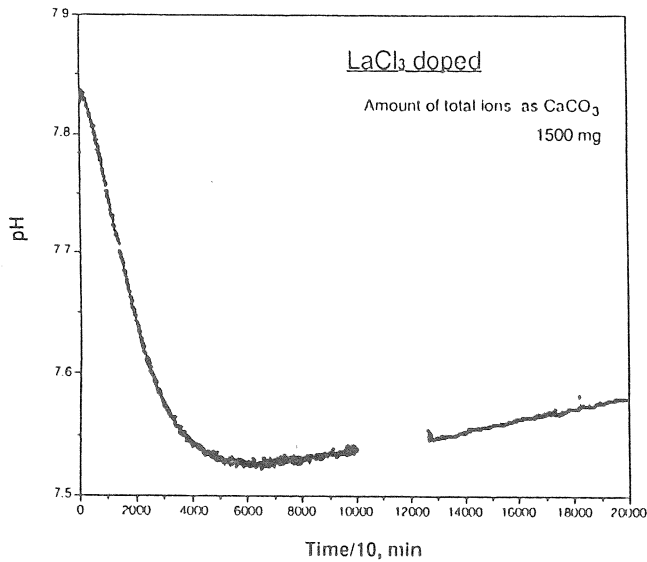


Figure 5. pH change of a CaCO_3 super-saturated solution.

Figure 6. pH change of a CaCO₃ super-saturated solution.

【考察】

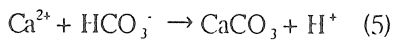
炭酸カルシウムの結晶成長へ及ぼす希土類元素の影響

平衡論的考察

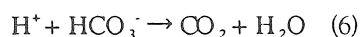
一般的な炭酸イオンとカルシウムイオンに関する反応を以下に示す。

- (1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ $K_1 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / p\text{CO}_2$
- (2) $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $K_2 = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$
- (3) $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $K_3 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$
- (4) $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaCO}_3$ $K_{sp} = [\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}]$

(4)式と(3)式を組み合わせると、炭酸カルシウムの結晶生成反応は次のような反応式で表すことができる。



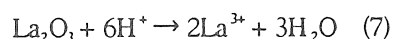
従って、炭酸カルシウムの結晶生成に伴い、pHは減少していくことが理解できる。ところが、(1)式と(2)式より、単純には生じた水素イオンは次の反応により消費される。



これら二つの式の反応によって、各成分の量が平衡定数で示された関係を満たすときに炭酸カルシウムの沈殿生成は終わり、pHは一定になる。本研究でもほとんどの場合、約一週間後にはpHは一定となったが、これは平衡に到達した結果と考えられる。

本実験では密閉系を採用し、かつ液相のみの単一系であるため、式(1)は考慮する必要がない。希土類元素を添加した場合、式(2)と式(3)は希土類元素が関与しない反応であるので、平衡定数に変化はないと考えられる。式(4)はカルシウムイオンだけではなく希土類元素のイオンが固相を作るので、希土類元素の添加によって平衡定数が変化する可能性がある。従って、希土類元素添加による平衡pHの変化は主に式(4)によると考えられる。

希土類元素の酸化物は次の反応によって、水素イオンを消費する。



酸化ランタンを添加したときに観測された平衡pHの増加は(3)式の反応による水素イオンの消費の結果とも考えられる。しかし、実際は遥に多量に存在する炭酸水素イオンの緩衝作用により、ほとんど平衡pHに影響しない。

炭酸カルシウムの沈殿生成の初速度は一般的には種結品の量と炭酸カルシウムの過飽和度に依存する。従って、本研究の場合時間が十分経過すると、式(4)で表した反応が全反応の律速段階となり、式(2)と(3)はほぼ平衡に達していると考えることが可能である。

以上の様ないくつかの考察より、溶液の任意のpHの状態での炭酸カルシウムの生成量をpHの関数で表すことができる。

$$\text{CaCO}_3 = \frac{(K_2K_3 - [\text{H}^+]^2)C - ([\text{H}^+]^2 + K_2[\text{H}^+] + K_2K_3) [\text{H}^+]}{(K_2K_3 - [\text{H}^+]^2) - ([\text{H}^+]^2 + K_2[\text{H}^+] + K_2K_3)}$$

上式において、Cは最初に与えたカルシウムイオンの濃度(本実験では、同時に炭酸水素イオンの濃度に等しい)を表す。

この式を用いて、各々の条件での炭酸カルシウム沈殿生成量を計算した。用いた定数は、イオン強度が海水の場合(I=0.7)と純水の場合(I=0)の二種類の値を採用し、それぞれの場合の計算結果を表1に示した。実際の実験では沈殿の生成につれてイオン強度が0.06から場合によって0.03程度まで変化することがある。しかし、実際の沈殿生成量はこの二つの場合の計算値の間にあると考えられる。これから、ランタン無添加の時は平衡pHが低く、ランタン添加時より常に多くの沈殿を生じたことが分かる。

Table 1 Experimental results of calcium carbonate precipitation and its calculated equilibrium constants

Exp #	Amount of ions as CaCO ₃ , mg/l	Added La (amount)	pH at t=0	pH at equilibrium	Precipitate amount, mg value at I=0 (value at I=0.7)	K _{sp} × 10 ⁷
1	1000	—	7.84	7.88	—	—
2	1500	—	8.00	6.81	230(170)	2.0(7.6)
3	1500	—	7.96	6.86	210(160)	2.3(8.9)
4	1500	—	7.88	6.65	300(230)	1.1(4.6)
5	1500	La ₂ O ₃ (450μg)	7.86	6.90	200(140)	2.6(10)
6	1500	La ₂ O ₃ (810μg)	7.83	6.93	190(140)	2.9(11)
7	1500	—	7.86	6.68	280(220)	1.2(5.0)
8	1500	La(NO ₃) ₃ (1.58 mg)	7.89	7.54	48(2.8)	16(57)
9	1500	LaCl ₃ (1.19mg)	7.87	7.58	42(0)	18(63)

ランタン添加による炭酸カルシウムの溶解度積の変化

生じた炭酸カルシウムの量が分かれば、式(2)、(3)の平衡計算により炭酸イオンの濃度が分かり、またカルシウムイオンの濃度も計算できるので、式(4)の炭酸カルシウムの溶解度積 K_{sp} が計算できる。計算式は次式である。

$$K_{sp} = \frac{([H^+] - CaCO_3)K_2K_3}{K_2K_3 - [H^+]^2} \times (C - CaCO_3)$$

計算結果を表1に示す。ランタンの添加により著しく溶解度積が変化することが分かる。特に、硝酸ランタン、塩化ランタンを添加したときには、酸化ランタンを添加したときに比べ、溶解度積の増加が著しいことが分かる。この理由は今の段階では明らかではないが、次の二つの可能性が考えられる。1)酸化ランタンとランタンイオンでは生じる炭酸カルシウムの沈殿の構造が異なり、溶解度が異なる。2)酸化ランタンの溶解の反応は比較的ゆっくりと進行するので、最初ランタンイオンの濃度が低いために、炭酸カルシウムの溶解度は大きく変わらない。時間の経過に従い、溶液中のランタンイオンの濃度

が増加し、溶解度も次第に変化する。酸化ランタン添加時(図4)と硝酸ランタン添加時(図5)のpH変化の様子はこのことを支持しているように見え、酸化ランタン添加時(図6)には一旦減少したpHが再び僅かずつ増加している。

海洋における希土類元素の役割

希土類元素は岩石や鉱物粒子中に存在する酸化物の形で海洋に供給されると考えられる。これらの粒子は外洋には風砂塵として到達するが、非常に細かい粒子であり、希土類元素イオンは溶解により比較的速やかに供給される可能性が高い。実験では比較的多量の希土類元素を添加して調べているが、これと同様な効果が実際の海洋に認められるとしたら、地球の環境に関連して次の様な影響が考えられる。

海洋表面では炭酸カルシウムは過飽和の状態にある。希土類元素はその溶存形が不安定であるため、少量の希土類元素が溶解しても、直ちに生成した炭酸カルシウムの表面に濃縮し、炭酸カルシウムの結晶生成を抑える作用がある可能性がある。

炭酸カルシウムの沈殿が生成すれば(5)式によって水素イオンが生成する。ところが水素イオンが生成すると(6)式によって炭酸ガスが再び遊離する。この遊離した炭酸ガスは再び大気に戻ることになるであろう。大気中の炭酸ガスの濃度を増やさないためには、炭酸カルシウムの生成を抑えることが重要であることが分かる。もともと、海洋表層には炭酸カルシウムがその溶解度で規定される量より多量に溶解し、いわゆる二酸化炭素の"貯蓄層"として機能している。希土類元素の供給によって炭酸カルシウムの溶解度が増加し、貯蓄層の容量が増えれば、大気の炭酸ガスが余計に海洋に吸収される。このような論理によって、希土類元素は大気の炭酸ガス濃度の減少に貢献する可能性がある。

【今後の課題】

地球規模の炭酸ガス循環に対する希土類元素の効果をより定量的に知るためには、実験を海水系においても行う必要がある。また、希土類元素の存在量をより小さくしたときに炭酸カルシウムの生成量はどのように変化するかを調査しなくてはならない。他の希土類元素はどのような効果を示すかも興味深い。一般の微量遷移金属の効果も合わせて調査する必要がある。一方、海水中の粒子の表面との希土類元素の反応などミクロの現象を調査し、なぜ海洋において炭酸水素イオンが過飽和で存在できるのかをミクロな効果からも理解しなくてはならない。このような研究は、国際的にも未開拓な分野であり、まだ、調査しなくてはならないことが山積している。

本助成研究により、環境に対する影響がほとんど無視されていた微量元素が積極的に環境の変動に寄与している可能性を示すことができた。ある微量元素と大規模な地球の環境変動との関わり合いを模索できたことは今後の環境変動を考える上で、大変意義深いことと思われる。

熱力学定数は「S. Zhaojun & A. Mucci, G.C.A. 57, 1409 (1993)」より引用した。

Effect of Rare Earth Elements on the Production of Calcium Carbonate Crystal.

Tasuku Akagi

(Tokyo University of Agriculture & Technology, Faculty of General Education)

Rare Earth elements form hardly soluble carbonates. It is not reasonable to consider that rare earth elements affect the formation of calcium carbonate in the ocean. In this study the effect of rare earth elements on the production of calcium carbonate has been investigated.

The super-saturated solution of calcium carbonate was prepared by mixing calcium chloride and sodium bicarbonate solutions. The water used should be free from carbonate species and trace metals, and degassed water was prepared by boiling deionised/distilled water. The water was kept in the bath at 25°C before use. The combined solution was also kept in a water bath soon after the mixing and in a closed environment the crystallization reaction was monitored by a pH meter and Ca ion electrode. La is exclusively used among rare earth elements because of the lowest solubility of its carbonate and the highest abundance in nature. Chemical forms of La added were La_2O_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, and LaCl_3 .

Progress of crystallization was successfully monitored by a pH meter, the greater amount of crystal resulting in the lower pH. It was obvious that less amount of crystal was produced when La reagents were added. The effect of La addition was the most prominently seen when $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and LaCl_3 were used. The closed system reduces the uncertainty (or variables) of the experiment. Only with a simple assumption and with the discussion based on chemical thermo-dynamics, the amount of crystal formed and solubility product of the calcium carbonate could be expressed as the function of pH of the solution. The solubility product of the calcium carbonate, when La reagents were added, was found to be about 10 times of the reported value. The change of crystal structure is the most responsible to explain the increase of the solubility product, but the mechanism increasing the solubility of calcium carbonate is still to be studied.

The result of the present research has an important implication of REE influence on the earth environment. Soil particles containing rare earth elements are carried into the mid-ocean by meteoric activities. This study indicates that rare earth elements may change the solubility of CO_2 in the ocean.