

## 200 年来の地質学の謎、ドロマイトの生成機構を解明

～結晶材料のより迅速かつ効率的な製造にもつながると期待～

### ポイント

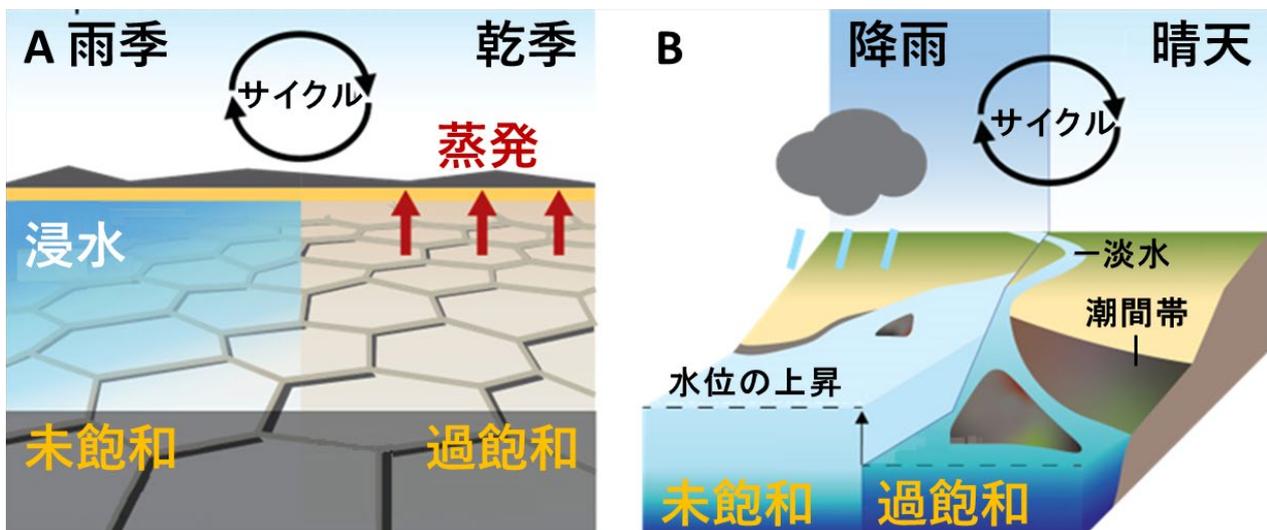
- ・ 成長と溶解を周期的に繰り返すことでドロマイトの成長速度を数桁上げることに成功。
- ・ 成長の難しいドロマイトが自然環境に豊富に存在している理由を解明。
- ・ 他の鉱物の形成メカニズムの議論と効率的な結晶材料の合成手法に新たな指針を与える成果。

### 概要

北海道大学低温科学研究所の木村勇氣教授、山崎智也特任助教は、ミシガン大学の Wenhao Sun 助教らの研究グループと共に、成長が難しいドロマイト ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) という鉱物が堆積岩として天然に豊富に存在している理由を解明しました。

ドロマイトは天然には多量に存在しているにもかかわらず、常温付近では成長しないことが長年の謎でした。従来の鉱物の形成は一定の成長条件下で得られた成長速度を元に議論されます。これに対しミシガン大学の研究グループは、成長条件が周期的に変化することでドロマイトの溶解と結晶成長が繰り返される結果、成長速度が7桁大きくなることをシミュレーションで示し、北海道大学の研究グループは、液中透過型電子顕微鏡を用いた新しい手法でドロマイトを実際に成長させることに成功しました。この成長条件の周期的な変動は、降雨と晴天や昼夜の温度差などで自然界では普遍的に起きていることから、他の鉱物の形成メカニズムの議論にも新たな指針を与える成果です。また、結晶材料の合成においても、成長条件の周期的な変化による成長の迅速化や高効率化に繋がると期待されます。

なお、本研究成果は、2023年11月24日（金）公開の Science 誌に掲載されました。



ドロマイトの形成を加速する成長条件の変化例：(A) 浸水と蒸発、(B) 降雨と晴天

## 【背景】

ドロマイト ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) は熱力学的に安定な炭酸塩鉱物で、地球上に豊富に存在するにもかかわらず、200年近く実験室において常温常圧付近でドロマイトを沈殿させることはできていません。また、堆積層には非常に多くのドロマイトが含まれているのに対して、現代の生成量は限られています。これは「ドロマイト問題」として知られる長年の謎です。天然における常温付近でのドロマイトの形成は微生物の働きや硫酸還元によるとする有力な説はありますが、熱力学的に安定なドロマイトがなぜ過飽和溶液から形成しないのかという根本的な疑問が残されていました。本研究ではシミュレーションと実験によりこの課題の解決に取り組みました。

## 【研究手法・研究成果】

まず、ドロマイトが沈殿しない要因は結晶ができるときにあるのか、それとも、結晶ができた後の成長にあるのかを確かめるために、密度汎関数理論<sup>\*1</sup>で結晶ができるときのエネルギー障壁を計算しました。その結果、他の炭酸塩鉱物と比べてドロマイトができるときのエネルギー障壁は小さいことが分かりました。これは、ドロマイトの沈殿を阻害する要因は結晶ができる過程ではなく、成長にあることを示唆する結果です。

次に、ドロマイトの成長を阻害する要因を密度汎関数理論で検証しました。熱力学的に最も安定である理想的なドロマイトはCaの層とMgの層が交互に重なることで構成されます(図1)。これに対して、過去にドロマイトを成長させた実験から、ドロマイトの表面ではCaのほうが多く存在することが分かっていました。このようなCa/Mgの秩序が乱れている表面に新たなドロマイトの層が成長するためのエネルギーを計算したところ、大きな形成エネルギーが必要であることが分かりました。すなわち、秩序が乱れたドロマイトの表面は成長し難いことが分かりました。

熱力学的にはCa/Mgの秩序が保たれているドロマイトのほうが、秩序が乱れたドロマイトよりも安定です。すなわち、前者のほうが後者よりも溶解度が低く、溶けにくいことが分かります。これは、溶解-成長を繰り返すと、ドロマイト表面の無秩序な部分が優先的に溶解し、ドロマイト表面は時間の経過とともに秩序化していき、その上に新しいドロマイト層を成長させることができるはずだということです。

これを確かめるために、ドロマイトの成長-溶解のシミュレーションを行いました。すると、ドロマイトを一定の過飽和度で成長させた場合、最初にCa/Mgの秩序が乱れた表面が形成しました。この表面が100%秩序化する時間は $10^7$ 年と非常に長い時間がかかることが分かりました。

さらに、過飽和度を変動させたドロマイトの成長シミュレーションを行いました。過飽和と、未飽和を繰り返すことで、ドロマイトの乱れた表面が秩序化するための時間が短縮されることが分かりました。これらの結果に基づき、ドロマイトの成長速度を見積もると、最大7桁大きくなることが分かりました。

シミュレーションの結果を実証するため、未飽和と過飽和を繰り返す周期的な環境でドロマイトを成長させる実験を行いました。通常は温度や溶液濃度を変化させて光学顕微鏡で成長を確認するには非常に長い時間が掛かることから、研究グループは僅かな粒子サイズの変化を捉えられる透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、過飽和度を電子線による水の放射線分解を利用して変化させる手法を考案しました。従来、TEMは真空を保って試料を観察する必要があり、水は観察できませんでしたが、近年、隔膜を用いることで水を観察できるシステムが開発されました。研究グループでは、この液中観察を主目的としたTEMを構築してきました(図2)。光学顕微鏡のプロープが可視光であるのに対して、TEMのプロープは電子線であるため、観察中に電子が水を放射線分解することでイオンやラジ

カルが生成したり pH が変化したりします。本プロジェクトでは、ドロマイトの溶解度が pH に依存することを利用して、パルス化した電子線を試料に照射することで、過飽和度を周期的に変化させました。

数マイクロンサイズに砕いたドロマイトを TEM 用の溶液セルに封入し、過飽和溶液中でドロマイト表面に形成した秩序が乱れたドロマイトを僅かに溶かすために、 $\sim 17 \text{ electrons nm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  の電子線をパルス幅 10 ミリ秒、0.5 Hz で照射しました。観察中（電子線照射中）は溶液の pH が小さくなることで未飽和となり、ドロマイト表面の Ca/Mg の秩序が乱れた部分が優先的に溶解し、秩序化することが期待されます。約 2 時間、3840 周期後に観察したところ、ドロマイトは 60~170 nm 成長していることが確認できました（図 3）。ドロマイト表面の単分子層の厚みは 0.3 nm であり、1 分子層成長するのに 10 パルス、すなわち 10 回のサイクルでドロマイトが成長するための秩序化が行われると見積もることができました。

同様の条件で、電子線を照射することなく過飽和溶液を流し続けて 146 分経過後に観察したところ、結晶の大きさに変化はありませんでした。さらに、電子線を連続して照射したところ、ドロマイトの溶解が観察されました。このように、ドロマイトの成長は電子線をパルス化した場合のみ観察されました。

過去に行われた実験室でのドロマイトの成長実験では、100°C、7 時間でドロマイト 1 層分の成長しか観察されませんでした。本研究では、80°C の溶液を用いて 3840 回の未飽和-過飽和のサイクルにより、2 時間で 100 nm (330 層) 以上のドロマイトを成長させることができました。これは、ドロマイトの成長には過飽和と未飽和を行き来する周期的な変動が重要であることを示す成果です。

## 【今後への期待】

自然界に見つかっている鉱物や岩石が成長するための時間スケールは、平衡条件での結晶成長速度を基準として見積もられています。本研究の結果は、過飽和度の周期的な変動が鉱物の形成を促進する一例であり、今後他の鉱物でも環境変動と形成速度が調べられることが期待されます。その結果、地質学的な時間スケールを再考する必要に迫られるかもしれません。

半導体などの結晶材料では欠陥の少ない品質の高い結晶が求められています。未飽和環境下では、完全性の高い結晶領域よりも欠陥領域の方が早く溶けることが知られています。本研究結果から、合成プロセス時に温度や濃度などの条件を変動させることで短時間に効率よく結晶材料を形成する新しいプロセスに繋がる可能性が期待されます。

## 論文情報

論文名 Dissolution enables dolomite crystal growth near ambient conditions (溶解によるドロマイ  
イト結晶の常温常圧付近での成長)  
著者名 Joonsoo Kim<sup>1</sup>、木村勇氣<sup>2</sup>、Brian Puchala<sup>1</sup>、山崎智也<sup>2</sup>、Udo Becker<sup>1</sup>、Wenhao Sun<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>ミシガン大学、<sup>2</sup>北海道大学低温科学研究所)  
雑誌名 Science  
DOI 10.1126/science.adi3690  
公表日 2023年11月24日(金)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学低温科学研究所 教授 木村勇氣 (きむらゆうき)

T E L 011-706-7666 F A X 011-706-7666 メール ykimura@lowtem.hokudai.ac.jp

U R L <http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/ykimura/index.html>

## 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

## 【参考図】

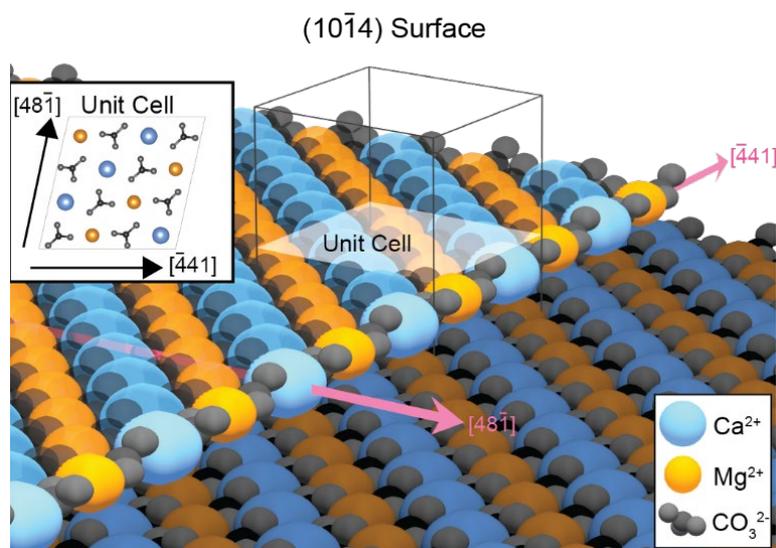


図 1. 秩序化ドロマイトの成長表面のステップエッジ。挿入図は表面単位胞の上面図。秩序化ドロマイトは、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Mg}^{2+}$ がステップエッジに沿って交互に配列して層を作る。



図 2. 液中観察を主目的として構築してきた透過型電子顕微鏡 (JEM-2100F、日本電子)。中心の円筒状の筒が本体の鏡筒部分。本研究では、この装置に組み込んだ電子線をパルス化できる電子線照射変調スマートシステム (ID-7000EDM、日本電子) と液体セル試料ホルダー (Poseidon, Protochips, Inc.) を用いた。

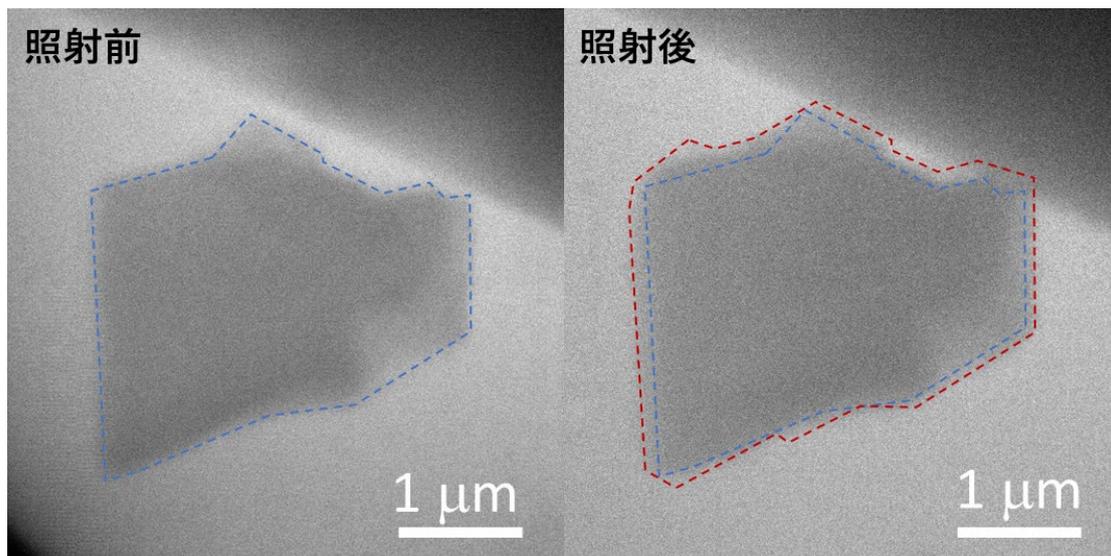


図 3. パルス電子線照射を利用した周期的な過飽和度変動を経験した前後のドロマイトの透過型電子顕微鏡像。1 パルス  $1 \text{ nm}^2$  あたり 0.17 個の電子を照射した。パルス幅を 10 ms に設定し、0.5 Hz の周期で 3840 パルス照射した。青と赤の破線はそれぞれ成長前と成長後のドロマイトの外形を示すガイド。論文では画像コントラスト解析によって成長量を定量的に求めた。

### 【用語解説】

\*1 密度汎関数理論 … 電子密度を用いて物性を計算する理論のこと。