

蛍光イメージングによる ケイ酸塩鉱物の溶解ダイナミクス評価法の開発

川西 咲子*

Development of Evaluation Technique for Dissolution Dynamics of Calcium-silicate Minerals by Fluorescence Imaging

Sakiko KAWANISHI*

A fluorescence imaging method was developed to evaluate the dissolution behavior of α -CaSiO₃ (α -CS) and β -CaSiO₃ (β -CS), the constituent phases of steel slag. Optimal fluorescence probes and fluorescence observation conditions were applied to each Ca²⁺ and OH⁻, and factors affecting the fluorescence, such as fading, were considered. The fluorescence images obtained for α -CS and β -CS showed that Ca²⁺ locally increased near the interface of each mineral and diffused in the water. The quantitative evaluation of the time dependence of dissolution suggests that dissolution proceeds in an interdiffusion model at the mineral surface.

1. 緒言

ポルトランドセメントの一部を鉄鋼スラグ等の混和剤で置き換えたコンクリートは、鉄鋼製造プロセスでの副産物の有効利用に貢献するばかりでなく、CO₂ 排出量の削減が可能な省エネルギー材料として注目されている⁽¹⁾。混和剤に用いられる鉄鋼スラグのうち、高炉スラグは比較的容易に利材化できるのに対し、製鋼スラグはCaOを多く含むこと由来した課題を抱えている。なかでも、過酷な屋外環境での宿命とも言うべきCa²⁺の溶出は、地下水や周辺の水のpH上昇というリスクの根源となる。その対策として、事前の実地調査による適用可否の判断が講じられているが、このような“応急処置”では製鋼スラグの利用先が大きく制限される状況を脱しない。高pH化を招かないスラグへの改質による“恒久処置”を実現するためには、Ca²⁺の溶出に伴うpH上昇の機構を明らかにする必要がある。

スラグはCa₂SiO₄やCaSiO₃を始めとする様々なカルシウムケイ酸塩系の鉱物相で構成される。一般的なスラグの溶出試験⁽²⁾では、水に粉末試料を投入しpHの“平均値”の変化を辿るが、多様な相からの成分の溶出が同時に生じるため、溶出機構の解明には至っていない。そこで、著者らは2019年より蛍光顕微鏡を用いたCa²⁺とpHのイメージング法の開発に着手した。同法では、Ca²⁺とOH⁻の標識に適した蛍光プローブを用いることで、鉱物からの溶出により水中に存在する各イオンの濃度を可視化することができる。しかし、一度のイメージングで定量できるのはCa²⁺とOH⁻のいずれかのみであるため、pH変動の詳細な議論には至っていない。そこで本研究では、Ca²⁺とpHの同時イメージング法を確立するとともに、得られたイメージング像をもとにケイ酸塩鉱物の溶出機構を明らかにすることを目的とした。

2. 蛍光イメージングによる溶出挙動の観察

CaOおよびSiO₂の混合粉末を熱処理に供し、 α -CaSiO₃ (α -CS)および β -CaSiO₃ (β -CS)を合成した。これらはいずれもCaOとSiO₂の化学両論比が1:1の結晶相であるが、図1に示すように、 α -CSはシリケートが三員環構造をとる高温安定相であり、 β -CSはシリケートが鎖状の構造をとる室温での安定相である。得られた鉱物結晶を所定の形状に加工し、観察用のガラスボトムディッシュの底面に固定した。

Ca²⁺およびOH⁻の標識に用いた蛍光プローブにはそれぞれRhod-5NとHPTSを用いた。図2に示すように、各試薬を含むイオン強度0.1

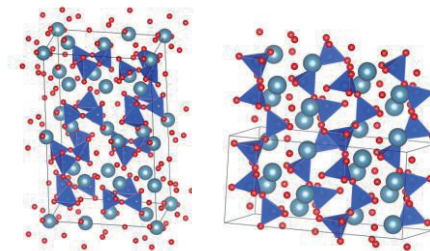


図1 α -CS (左) および β -CS (右) の結晶構造。シリケートを青の四面体で示し、Ca²⁺を水色で示している。

の溶液を鉱物結晶と接触させ、鉱物からの成分の溶出を促し、蛍光顕微鏡に設置した CMOS カメラを用いて蛍光強度を取得した。濃度既知の溶液を用いて予め蛍光強度と濃度の相関関係を把握しておくことで、溶出過程で得られた蛍光強度より、各イオン濃度の定量評価を試みた。

3. 実験結果および考察

OH⁻の蛍光イメージングにおいては、二励起一蛍光条件（励起波長 405 nm, 450 nm、蛍光波長 510 nm）での観察により得られる蛍光強度の比を用いたため、連続撮影に伴う退色の影響を生じず、蛍光強度は OH⁻濃度のみ依存することを確認した。評価可能な pH の範囲は 6.5~9.5 であることが分かった。Ca²⁺の蛍光イメージングにおいては、Ca²⁺との結合により蛍光を発するプローブ濃度が、pH にも依存したことから、pH の影響を考慮した関係式を作成した。また、一励起一蛍光条件（励起波長 550 nm、蛍光波長 572 nm）での観察であるため、退色による蛍光強度の低下が線形的に生じることが確認された。そこで、撮影回数に応じた強度の低下も考慮した Ca²⁺濃度の評価式を用いて、Ca²⁺濃度を算出した。

図 3 に溶出開始より 50 分後の α-CS および β-CS の界面近傍における Ca²⁺濃度および pH イメージング画像を示す。上述した各イオン濃度の評価を実施した結果、各鉱物結晶からの溶出時の Ca²⁺濃度および pH の同時イメージングに成功した。各鉱物結晶の界面近傍において Ca²⁺濃度の局所的な上昇が認められ、α-CS では 22 ppm、β-CS では 8 ppm 程度となった。また、Ca²⁺の溶出に付随して pH も徐々に上昇し、界面近傍での pH は α-CS では 9.0、β-CS では 8.4 であった。界面より遠方に向けて Ca²⁺および OH⁻の各イオン濃度が徐々に低下することも確認された。α-CS にてより大きな Ca²⁺濃度の上昇と、それに伴う pH の上昇が確認された。これより、化学両論組成が同じ鉱物結晶においても、その骨格を担うシリケートの結合状態により溶出速度が異なることが明らかになった。また、溶液中での Ca²⁺の濃度プロファイルを時間依存性も含めて評価した結果、鉱物相の表層における Ca²⁺とプロトンとの相互拡散により Ca 欠乏層の発達を伴いながら溶出が進行する、拡散律速モデル⁽³⁾にて溶出が進行することが示唆された。

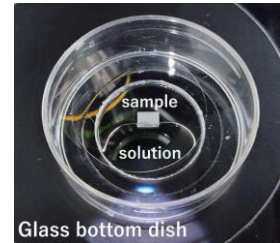


図 2 蛍光イメージング時の鉱物結晶と水溶液の接触状態。

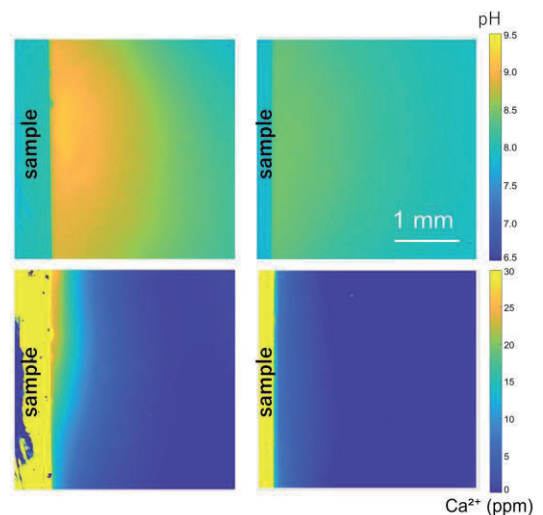


図 3 α-CS (左) および β-CS (右) の溶出開始より 50 分後の pH (上段) および Ca²⁺濃度 (下段) のイメージング像。

4. 結言

α-CS および β-CS の鉱物結晶の水への溶解機構を明らかにするため、蛍光イメージング法により OH⁻および Ca²⁺の各イオン濃度を評価した。蛍光観察条件や、蛍光強度に及ぼす諸因子の影響を考慮した結果、pH および Ca²⁺の同時イメージングに成功した。また、得られた溶出挙動を解析した結果、鉱物相表層における Ca²⁺とプロトンの相互拡散に律速された溶解であることが示唆された。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成のご支援のもとで実施しました。関係各位に深く感謝申し上げます。また、無機材料における蛍光イメージング法の先駆者である北海道大学大学院理学研究院の川野潤准教授には、本イメージングにおける観察技術の導入や、結果の解釈において多数のご助言を賜りました。ここに厚くお礼を申し上げます。

REFERENCES

- 1) Y. Jiang, T. C. Ling, C. Shi and S. Y. Pan, *Resources, Conservation and Recycling*, **136** (2018) 187.
- 2) X. Gao, N. Maruoka, S. Kim, S. Ueda and S. Kitamura, *Journal of Sustainable Metallurgy*, **1** (2015) 304.
- 3) A. C. Lasaga, *Journal of Geophysical Research*, **89** (1984) 4009.