

原著論文

炭酸カルシウムの溶解過程を例とした熱水中での高度なその場
観察への挑戦麻川 明俊^{1*}・真木 孝雄²・松本 雅光³・畝田 廣志¹・越後 至¹・三上 天¹・
佐崎 元⁴・塚本 勝男⁵・川野 潤⁶・勝野 弘康⁷・薮谷 智規⁸・小松 隆一¹Challenges to Advanced In-Situ Observation under
Hydrothermal Conditions: A Study on the Dissolution of CalciteHarutoshi Asakawa^{1*}, Takao Maki², Masamitsu Matsumoto³, Hiroshi Uneda¹, Itaru Echigo¹,
Ten Mikami¹, Gen Sazaki⁴, Katsuo Tsukamoto⁵, Jun Kawano⁶, Hiroyasu Katsuno⁷,
Tomoki Yabutani⁸ and Ryuichi Komatsu¹

We developed the hydrothermal-optical-microscopy cell system of the flow type and the Mach-Zehnder interferometry combined with differential interference contrast microscopy (MZI-DIM) for the evaluation of surface morphology, and then verified the utility of these apparatuses by the comparison with the laser confocal microscopy combined with differential interference contrast microscopy (LCM-DIM). Furthermore, we investigated the dissolution of calcite under hydrothermal conditions at the step level. Consequently, the hydrothermal-optical-microscopy cell system enabled to confirm the equilibrium even under hydrothermal conditions, and precisely measure the solubility. The MZI-DIM also provided the evaluation of the normal dissolution rate given by the retreat of macrosteps inside/outside pits. We, directly, revealed that the dissolution of calcite crystals at 8 MPa, 150 °C was, kinetically, governed by the appearance of etch pits by LCM-DIM. Thus, we suggested the fruitful methods to in-situ observe step dynamics under hydrothermal conditions at the nanometer level.

1. はじめに

高温高圧力下での結晶成長は地中での鉱物化を利用した二酸化炭素の固定化や保存¹⁻³⁾、窒化ガリウム（パワー半導体）

1 山口大学大学院創成科学研究科 〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1

2 シン・コーポレーション 〒619-0225 京都府木津川市木津川台 9 丁目 6 番地 KICK(けいはんなオープンイノベーションセンター) 303 号室

3 Optical Design MAKI 〒208-0034 東京都武蔵村山市伊奈平 4-56

4 北海道大学 低温科学研究所 〒060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 8 丁目

5 東北大学大学院理学研究科 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6 番 3 号

6 北海道大学大学院理学研究院 〒060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

7 金沢大学 学術メディア創成センター 〒920-1192 石川県金沢市角間町

8 愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 〒799-0113 愛媛県四国中央市妻鳥町乙 127

1 Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan

2 Syn Corporation, LTD, KICK 303, 9-6, Kizugawadai, Kizugawa, Kyoto, 619-0225, Japan

3 Optical Design MAKI, 4-56 Inadaira Musasi-Murayama Tokyo, 208-0034, Japan

4 Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, N19-W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan

5 Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3, Aramaki Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

6 Faculty of Science, Hokkaido University, N10 W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan

7 Emerging Media Initiative, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa, 920-1192, Japan

8 Paper Industry Innovation Center, Ehime University, 127 Mendori-cho, Shikokuchuo, Ehime 799-0113, Japan

* Corresponding Author E-mail: hasakawa@yamaguchi-u.ac.jp.

の生産性の高い育成^{4,5)}、環境負荷の低い水熱合成法を用いた結晶材料の合成⁶⁻¹¹⁾など、カーボンニュートラルの観点から近年社会的に重要性を増している。一般的に、高温高压の利用によって、大気圧、室温下で全く反応しない難溶性結晶の溶解度^{7,9)}や速度定数⁶⁾を増加させることができると考えられており、反応を加速させると信じられている^{8,10,11)}。しかしながら、市販の水熱合成反応器では耐熱耐圧の容器を使用することから、内部の反応をブラインドで制御しなければならない。絨毯爆撃的に条件を変えて、合成条件を最適化しなければならず、条件出しに膨大な時間を要する。

1991年、塚本、大本らは最大20 MPa、350 °C下でその場観察できるフロー型高温高压その場観察システムを開発し、微分干渉顕微鏡を用いたマクロステップのその場観察により、溶解度をその場計測することに世界で初めて成功した¹²⁾。しかしながら、当時の先駆的なその場観察装置は実験室を満たすほど大型で、循環中に試料の沈殿、配管の腐食などメンテナンスに問題を抱えており、結晶成長を持続的に且つ気軽に観察できるようなものではなかった。その後、Higginsらは水熱合成炉の中に原子間力顕微鏡 (AFM) を組み合わせた顕微鏡を開発した¹³⁾。Higginsらはフロー型のセルに窒素もしくはアルゴンガスで圧力を印加するシステムを採用している。最大0.6 MPa (6 atm)、200 °Cの条件下でステップレベルのその場観察を世界に先駆けて可能にした。Saldiらはこの水熱AFMを用いて、炭酸マグネシウム (鉱物名：マグネサイト) 表面の成長ステップ (120 °C)¹⁴⁾、溶解ステップ (200 °C)¹⁵⁾をその場観察することに成功した。しかしながら、AFMを用いた高温での液中観察では、試料の熱ドリフトや溶液の対流が問題になると考えられ、観察準備が難しく、また顕微鏡の腐食の問題から持続的に装置を使用することが難しいと予想される。更に、材料科学の観点では少なくとも数MPaの圧力下で結晶は育成され、6 atmは不十分な圧力である。地球科学の観点から見ても、6 atm下では数10 m深さの地中の知見しか得られないことから、鉱物の形成過程を理解する上でも十分な圧力とは言い難い。

そこで、注目されるのが高压光学顕微鏡セルである¹⁶⁻¹⁹⁾。ここ20年、高压科学分野ではテラメクス (現シンコーポレーション) が窓の構造や使用する高压部品に関してノウハウを集積し、最大400 MPa、180 °Cまでの条件下でその場観察が可能である水熱光学顕微鏡セルを比較的安価で提供し始めた^{20,21)}。用途に応じてカスタマイズもしている。そのため、十分な作動距離を実現できる手のひらサイズ程度の観察セルが開発され、高压力下での光学顕微鏡観察のしきいが著しく低くなった。更に、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡^{22,23)}やレーザー共焦点位相シフト干渉計^{24,25)}の登場により、非接触で高压力下の結晶成長をステップレベルでその場観察することが可能になった^{2,21,26-28)}。その中で特に、特筆すべき研究として佐藤らの研究が挙げられる。佐藤らはレーザー共焦点位相シフト干渉計を用いて、高压で且つ高温下で炭酸塩の渦巻き成長機構 (1 MPa、90 °C下での炭酸マグネシウム)²⁸⁾や二次核生成成長機構 (3.5 MPa、200 °C下での炭酸カルシウム)²⁹⁾をステップレベルでその場観察することに成功した。このように、水熱光学顕微鏡セルと高分解能光学顕微鏡を組み合わせることで、水熱AFMに比べて少なくとも数10倍高い圧力下でも高温でその場観察できることがわかってきた。

我々は先駆的な研究に倣い、最大50 MPa、250 °Cの条件下でその場観察できるフロー型水熱光学顕微鏡セルを作製した。窓を固定する蓋をねじで固定せず、蓋の外周自体にねじを切ることで、従来品よりも作動距離を更に稼いだ。また、我々とOptical Design MAKIは透過型干渉計 (マッハツェンダータイプ) と微分干渉光学顕微鏡をハイブリッドした光学顕微鏡を開発した。これにより、微分干渉光学系によるステップコントラストを強調すると同時に、結晶の厚みを定量的に計測することが可能になる。劈開した結晶面上でステップが詰まっている場合での表面モルフォロジーの変化や面成長・溶解速度を計測する上で有用と期待される。ナノからサブミクロンオーダーでの表面計測では、設置に最低3千万円が必要なレーザー共焦点微分干渉顕微鏡やレーザー共焦点位相シフト干渉計の使用が必ずしも必要ではないと予想される。500万円程度で開発した透過型干渉計-微分干渉顕微鏡でも、十分に結晶成長に有用な知見が得られるはずである。

本研究では、水熱光学顕微鏡セルシステムと透過型干渉計-微分干渉光学顕微鏡、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いて、最大8 MPa、150 °Cの水熱条件下での炭酸カルシウム結晶 (鉱物名：カルサイト) の溶解過程を調べた。更に、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いたステップレベルでのその場観察の結果と透過型干渉計-微分干渉光学顕微鏡の観察結果を比較し、透過型干渉計-微分干渉光学顕微鏡を用いた水熱条件下でのその場観察の有用性を検討した。

2. 開発したその場観察装置と実験方法

2.1 高温高压その場観察システム

Fig. 1に開発した水熱その場観察セルシステムの模式図を示す。Fig. 1Aに示す様に、我々の水熱光学顕微鏡セルシステムはフロー型であり、溶液をポンプによって吸い上げ、セル内に通水する。レギュレーションバルブによって観察セル内の圧力を制御する。リリースバルブでは観察システムに過剰にかかる圧力を抜く役割を担っている。ポンプで常時溶液を通水していることから、定期的にリリースバルブから溶液が排出される。このように、開発した水熱光学顕微鏡セルシステムでは用意した溶液を定常の濃度で観察セル内に循環させることが可能である。

Fig. 1Bは観察セルの断面図を模式的に示している。透過型の光学顕微鏡で観察できるように両窓付きセルを作製した。セルの厚さはおおよそ1.65 cmで、下方の観察窓の上面に観察結晶を設置し、表面を観察した。Fig. 1Cに示す様に、観察

セルにはヒーターと熱電対を内蔵しており、セル内の溶液温度を直接計測することが可能である。

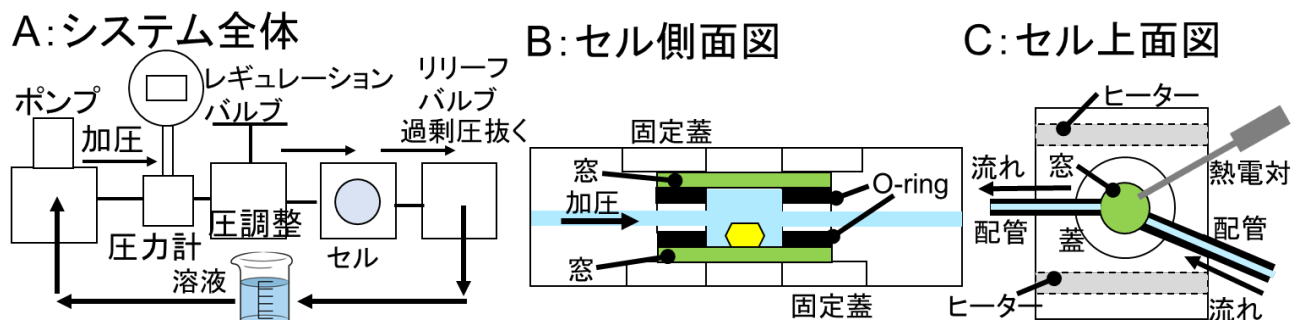


Fig. 1 Schematic drawings of the hydrothermal-optical-microscopy cell system for the in-situ observation of crystal growth / dissolution at high pressure and temperature: (A) the outline of the system; (B) the cross-sectional view of the cell; (C) the top view of the cell.

2.2 干渉計—微分干渉光学顕微鏡

Fig. 2 に、開発した透過型干渉計—微分干渉顕微鏡の光学系の詳細を示す。Fig. 2A の光学系に示す様に、ハロゲンランプと He-Ne レーザーの 2 つの光源が設置されている。ハロゲンランプは落射用の照明であり、反射型微分干渉顕微鏡の光学系を構築するための光源である。He-Ne レーザーは倒立用の照明であり、透過型干渉計の光学系を構築するための光源である。2 つの光学系から得られる像は広視野カメラと高倍カメラで同一視野上に検出される。Fig. 2B と Fig. 2C はそれぞれ広視野カメラと高倍カメラで撮像した同一のスケールを示しており、微分干渉コントラストよりスケールの目盛りが強調されて観察されている。黒矢印頭は同じ干渉縞を指している。広視野カメラでは 1.5 mm の視野を観察することが可能であるが、高倍カメラでは 0.2 mm の視野が拡大される。Fig. 2C に示す様に、Fig. 2B の像をおよそ 7.5 倍拡大して観察することができる。故に、干渉縞や微分干渉コントラストの微小な移動を敏感に検出することが可能である。

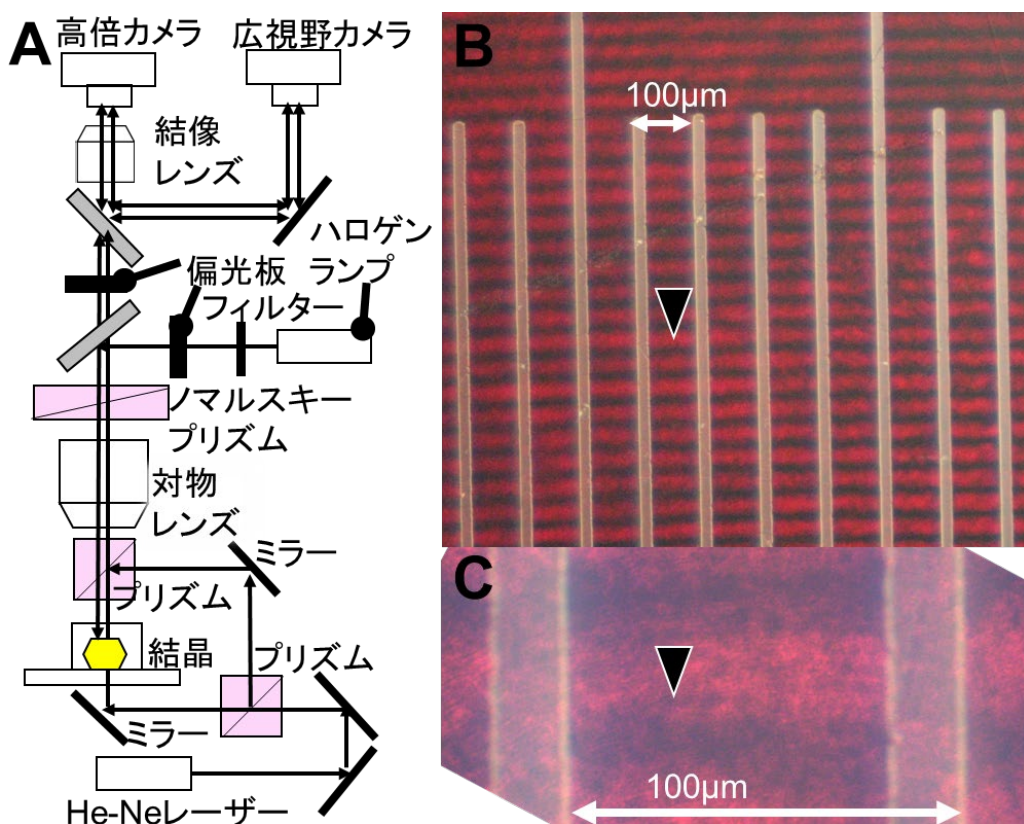


Fig. 2 Transmission-type interferometry (Mach-Zehnder interferometry) combined with differential interference contrast microscopy: (A) schematic drawings of the optics; (B) the scale taken by wide-field view camera; (C) the same portion in Fig. 2B taken by high-magnification camera. Black arrowheads in Fig. 2B and 2C show the identical fringe given by the Mach-Zehnder interferometry.

2.3 計測条件

Table 1 に観察条件を示す。大気圧下と水熱条件下 (3 MPa, ~180 °C) でカルサイトの溶解度を試験的に計測した。大気圧下での溶解度計測では、市販の炭酸カルシウム (富士フイルム和光純薬, 99.5 %) を 50 ml のバイアル瓶内の純水に添加し、加熱・攪拌により飽和溶液を作製した。水熱条件下での溶解度計測では炭酸カルシウムを観察用セル内に添加し、水熱光学顕微鏡セルシステムに純水を循環させた。供給用の水溶液に pH メータを挿入し、循環水の pH を大気圧、室温下で計測した。pH の経時変化から循環水が観察セル内と溶解平衡に達したことを確認し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) を用いてカルシウムイオンの飽和濃度を計測した。低過飽和度ではカルサイトの結晶成長は特に遅い (面成長速度: 数 0.1 nm/min) ことから、過飽和側からの計測は膨大な時間を要し、溶解平衡の確認が難しい。そのため、過飽和側からの計測は行わなかった。

次に、透過型干渉計-微分干渉顕微鏡とレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いて、市販の炭酸カルシウム (鉱物名: カルサイト) 単結晶の溶解過程を観察した。透過型干渉計-微分干渉顕微鏡では ~3 MPa, 160 °C 下で観察し、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡では ~8 MPa, 150 °C 下で観察を行った。結晶を (1014) 面で劈開し、フレッシュな劈開面を観察した。当初、カルサイト結晶の上に炭酸バリウムや BaMg(CO₃)₂ (鉱物名: ノルセサイト) をエピタキシャル成長させ、その様子を観察しようと考えていたため、BaCl₂·2H₂O (富士フイルム和光純薬, 98.5%) 50 ~ 26 μM, MgCl₂·6H₂O (岸田化学, 98.0 %) 50 ~ 26 μM, NaHCO₃ (富士フイルム和光純薬, 99.5 ~ 100.3 %) 20 ~ 0.98 μM の水溶液を用意した。しかしながら、ここでは溶液濃度は薄く、カルサイト表面に overgrowth せず、炭酸バリウムの沈殿も確認されなかった。そのことから、試薬はカルサイトに対し塩溶効果の役割を果たし、塩の添加によって溶解度を増幅させると考えられる。溶解度は純水中に結晶が溶出する量を意味し、溶解度が大きいほど非平衡の度合い (平衡濃度と溶液中の濃度差) は大きい。そして、溶液中にカルシウムイオンが存在しないことから、塩を添加しても未飽和度は一定であり、塩の添加は平衡論と言うよりも速度論的にステップの後退速度を増加させると考えられる。

Table 1 に示すイオン強度は BaCl₂ と MgCl₂ と NaHCO₃ 中の Na 濃度だけで概算した。弱酸の炭酸水素イオンや炭酸イオンは酸解離反応によって強アルカリのナトリウムイオンの濃度に比べて 1 桁もしくは 2 桁少ないことが予想され、更に、高圧力下での見積もりが難しい。そこで非常に強い仮定ではあるが、実験条件を特徴づけるイオン強度を強酸、強アルカリのイオン濃度だけで計算することにした。溶液条件を保持するため、カルサイトから溶出したカルシウムイオンや炭酸イオンを取り除くため、循環させる溶液は 30 分~1 時間おきに入れ替えた。

Table 1 Experimental conditions for the measurements of solubility and dissolution rate.

	Pressure (MPa) and temperature (°C)	BaCl ₂ ·2H ₂ O (μM)	MgCl ₂ ·6H ₂ O (μM)	NaHCO ₃ (μM)	Ionic strength (mmol dm ⁻³)
1) Solubility measurements in Fig. 3	1) 1 atm (0.1 MPa), 30 ~ 85 °C 2) 3 MPa, 30 ~ 180 °C				
2) In-situ observation by transmission-type interferometry-differential interference contrast microscopy in Fig. 4, 5	1) 1 atm, 20 °C 2) 1 MPa, 80 °C 3) 3 MPa, 120 °C 4) 3 MPa, 160 °C	10	50	20	0.19
3) In-situ observation of calcites by laser confocal microscopy combined with differential interference contrast microscopy in Fig. 7	8 MPa, 150 °C	1) 26 2) 10 3) 65	1) 26 2) 50 3) 65	1) 0.98 2) 6.0 3) 2.4	1) 0.16 2) 0.18 3) 0.24
4) Appearance of etch pits observed by laser confocal microscopy combined with differential interference contrast microscopy (Fig. 8)	3 MPa, 80 °C	10	50	6.0	0.18

3. 結果

3.1 フロー型水熱光学顕微鏡セルシステムを用いた溶解度計測

Fig. 3 に大気圧下と 3 MPa 下でのカルサイトから溶出した溶液の pH と溶解度の関係を示した。Fig. 3A に大気圧下で溶出した溶液の pH の経時変化を示す。30 ~ 80 °C の pH = 6 の水に粉末のカルサイトを添加すると、溶解した炭酸イオンが $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ の酸解離平衡反応のため、急激に pH は増加した。およそ 5 ~ 30 分経過すると、pH の増加は緩やかになり、pH は一定になった。Fig. 3BC に示す様に、3 MPa 下では大気圧下と同様に溶出液の pH は時間とともに増加した。およそ 30 ~ 40 分経過すると、pH の増加は緩やかになり、pH は一定になった。大気圧下に比べて、3 MPa 下での pH 変化は緩やかであった。高圧力下ではリリースバルブを経由して溶液を循環することから、溶液排出時のリリースバルブの抵抗によって、溶液の掃き出しが遅くなったことが原因と予想される。次に、安定化した pH の温度依存性を各圧力ごとにプロットした (Fig. 3D)。大気圧下での安定 pH は温度の増加に伴い減少した。この結果は高温になるほど溶存二酸化炭素が溶液から抜けることで、炭酸イオン濃度が減少したと説明できる。3 MPa 下での安定 pH は大気圧下よりも低かった。3 MPa 下での安定 pH は温度の増加に伴い減少した。一方 100 °C を超えると、安定 pH は温度の増加に伴い増加した。

Fig. 3E に大気圧下と 3 MPa 下で得られたカルサイトの飽和溶液内の Ca^{2+} 濃度を示す。大気圧下のカルサイトの飽和カルシウム濃度は温度の増加につれて増加した。安定 pH は炭酸イオンの平衡溶出量と対応することから、飽和溶液内の Ca^{2+} と CO_3^{2-} 濃度は非化学量論組成になったとわかる。炭酸イオンの酸解離反応が原因として考えられる。 Ca^{2+} と CO_3^{2-} の平衡濃度の掛け算から炭酸カルシウムの溶解度積を計測できるが、炭酸塩の一般論として知られる温度の増加に伴う溶解度積の減少は二酸化炭素の脱気がカルシウムの溶出量の増加に比べ強く影響するためと予想される。

一方、3 MPa 下では、飽和カルシウム濃度は温度の増加に伴い減少した。100 °C を超えると、飽和カルシウム濃度は温度の増加に伴い増加した。また、安定 pH の傾向とほとんど一致した。大気圧下と 3 MPa 下でのカルサイトの平衡カルシウム濃度を比較すると、3 MPa 下でのカルサイトの平衡カルシウム濃度は大気圧下よりも数 2 ~ 3 倍低かった。このように、我々が開発したフロー型水熱光学顕微鏡セルシステムは溶解度の計測に有用だということが分かった。

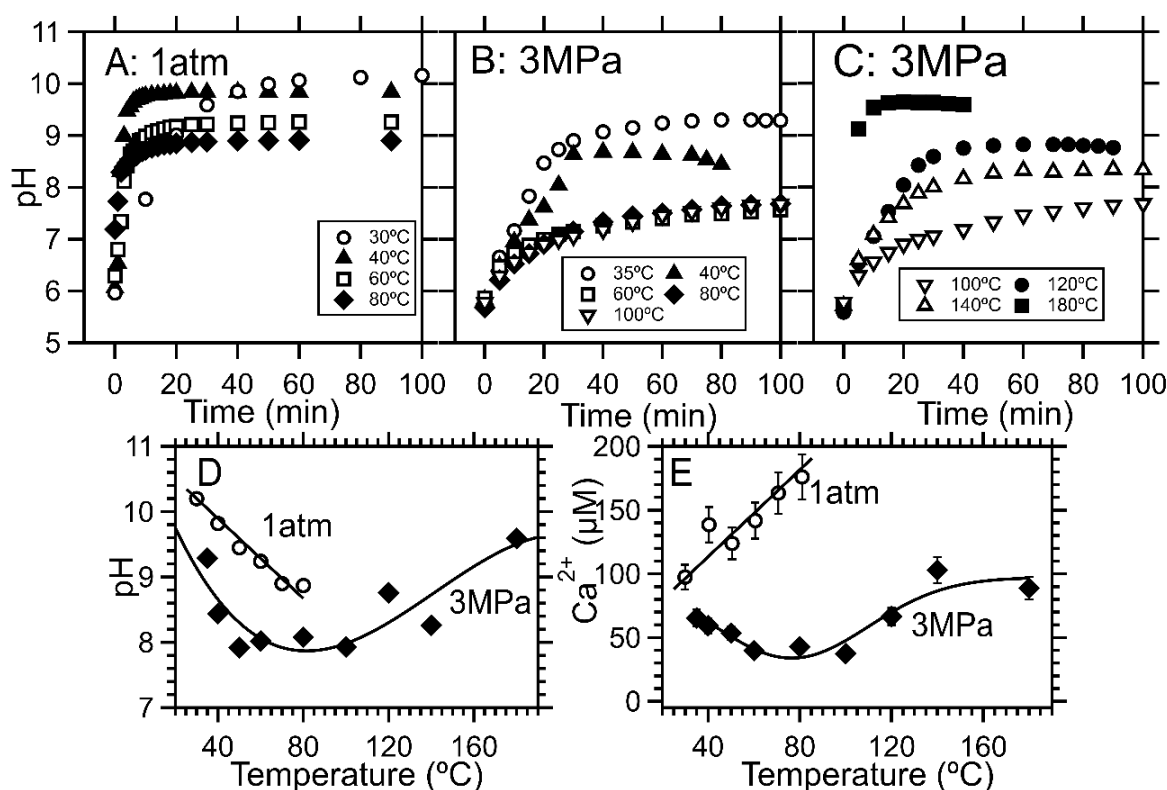


Fig. 3 Evaluation of solubility of calcite at 1 atm and 3 MPa: temporal course of pH during the dissolution of calcite at 1 atm (A) and 3 MPa (B,C); pH in saturated solutions of calcite as a function of temperature (D); solubility of calcite, focusing on Ca^{2+} (E). The lines and curves in Fig. 3DE were drawn for the guide to eyes. Error bars of the ICP-OES measurements were the 10 % of individual values.

3.2 干渉計－微分干渉光学顕微鏡とレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いたその場観察

Fig. 4 は透過型干渉計と微分干渉顕微鏡をハイブリッドした光学顕微鏡を用いて、観察したカルサイト表面を示している。水熱光学顕微鏡セルを用いて、1 atm, 20 °C 下で 10 μM BaCl₂, 50 μM MgCl₂, 20 μM NaHCO₃ の水溶液中(イオン強度 = 0.19 mmol dm⁻³)のカルサイト表面を観察した。Fig. 4A にカルサイトの微分干渉顕微鏡像を示す。観察したカルサイト表面は (10 $\bar{1}$ 4) 面の劈開面である。観察している限り、炭酸バリウムの沈殿は確認されなかった。同一表面を透過型干渉計－微分干渉顕微鏡を用いて観察した。Fig. 4B は Fig. 4A の白四角領域を拡大した像を示している。微分干渉コントラストによって強調された 5 本のマクロステップ(黒矢印頭)に干渉縞が垂直に横切っている様子が確認される。マクロステップ付近から干渉縞は直線からずれている。直線状になっている干渉縞の間隔(両矢印)は He-Ne レーザーの波長(632.8 nm)と対応するため、両矢印の長さを基準としてマクロステップの存在による干渉縞のずれ量を計測すると(Fig. 4B の点線), 5 本のマクロステップの高さを計測できる。干渉縞の傾きからこの 5 本のマクロステップの間に高さの低いステップが存在すると予想され、光学顕微鏡が持つ、紙面内の分解能以下でテラスの領域が存在すると推察される。求めた 5 本のマクロステップの合計高さは 218 nm で、218 nm という高さは 727 分子高さ(1 分子高さ: 0.304 nm²⁹)に相当する。可視化されている一本のマクロステップの高さはおおよそ 40 nm である。ここで求めた 40 nm という値はマクロステップの間にあるであろう数分子高さのステップの存在を無視した値である。このように、我々が開発した透過型干渉計－微分干渉顕微鏡を用いることによって、微分干渉顕微鏡によって可視化されたマクロステップの高さを同時に計測でき、巨視的ではあるが溶液中の表面モルフォロジーをその場計測できることがわかった。

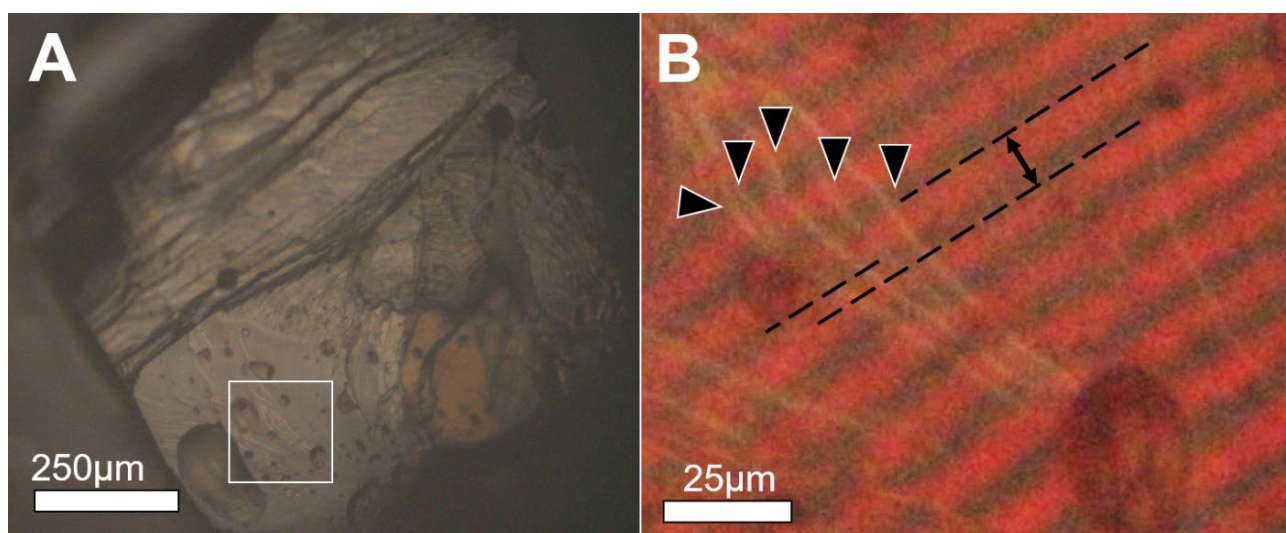


Fig. 4 Calcite surfaces in a solution of 1 atm and 20 °C observed by transmission-type interferometry–differential interference contrast microscopy: (A) the whole figure of the calcite surface observed by differential interference contrast microscopy; (B) a transmission-type interferometry–differential interference contrast microscopy image of macrosteps in the white rectangular of Fig. 4A. Black arrowheads and dashed lines in Fig. 4B depict the positions of individual macrosteps and fringes, respectively.

実際に、透過型干渉計－微分干渉顕微鏡を用いて、水熱条件下でのカルサイト結晶表面をその場観察した(Fig. 5)。Fig. 4 の状態から加圧・加熱を行い、Fig. 5A は 1 MPa, 80 °C 下でのカルサイト表面を示している。Fig. 4 と同様に、10 μM BaCl₂, 50 μM MgCl₂, 20 μM NaHCO₃ の水溶液(イオン強度 = 0.19 mmol dm⁻³)を循環させており、Fig. 5A は Fig. 4 からおよそ一時間後に撮影された。Fig. 5B に Fig. 5A 内の白四角内を拡大したものを示す。①の白十字は同心円上に広がる干渉縞(黒矢印頭)の中心を示している。Fig. 5B-F に示す様に、干渉縞は数 10 秒程度の速さで同じ位置から広がった。この結果は白十字はエッチピットの中心であり、エッチピットの形成によって結晶が溶解していることを示している。一方、②の白十字は干渉縞の後退の中心を示しており、②の白十字の位置にらせん転位が存在する。干渉縞の位置に対し Time-Space plot を作成すれば、溶解速度を最も正確に計測できる³⁰。ここでは計測が可能と判断できる干渉縞を抜粋し、1 MPa, 80 °C 下での観察面の垂直方向の溶解速度(面溶解速度)を概算した。その結果、①の白十字から現れる干渉縞から面溶解速度はおおよそ 69 ± 17 nm/sec.と求められた。②の白十字から現れる干渉縞から求めた面溶解速度はおおよそ 20 ± 10 nm/sec.であった。このように、①の白十字を中心とした溶解速度は②の白十字を中心とした溶解速度に比べておよそ 3 倍から 4 倍速いと分かった。ちなみに、透過型干渉計－微分干渉顕微鏡を用いると、およそ 40 nm 高さのマクロステップを可視化できることを考えると、Fig. 5B-F で②を発生中心とする可視化できていないマクロステップの高さは少

なくとも 40 nm 以下であると推察される (Fig. 4).

次に、観察条件を 3 MPa, 120 °C に変更した (Fig 5G). Fig. 5G および 5H は微分干渉顕微鏡像を示している. 結晶表面にエッチピットが斑点状に生成していく様子が観察された (Fig 5H). 更に、結晶表面に平らな領域が消失していった. 高倍の対物レンズで確認できれば、斑点にも異方性を確認できると予想される.

最終的に、観察条件を 3 MPa, 160 °C に変更した (Fig. 5I). Fig. 5I は透過型干渉計—微分干渉顕微鏡像を示しており、Fig. 5J は微分干渉顕微鏡像を示している. 時間の経過に伴い結晶表面に黒い斑点が増えた. Fig. 5I からおよそ 12000 s (3 時間半) 後には結晶表面のファセット領域は水溶液中でほとんど確認できなかった. Fig. 5A からおよそ 77860 s (およそ 21 時間) 後に実験を停止し、結晶を観察セルから取り出して、微分干渉顕微鏡で観察すると (Fig. 5J), 一部にマクロステップが観察された. 僅かに平らな箇所が観察されたが、結晶の 9 割の領域は完全にラフになった. このように、数 MPa, 数 100 °C の熱水は難溶性結晶でさえも 21 時間程度でファセットが 90 % 近く消失させるほどの強力な溶解能を有していることがわかった.

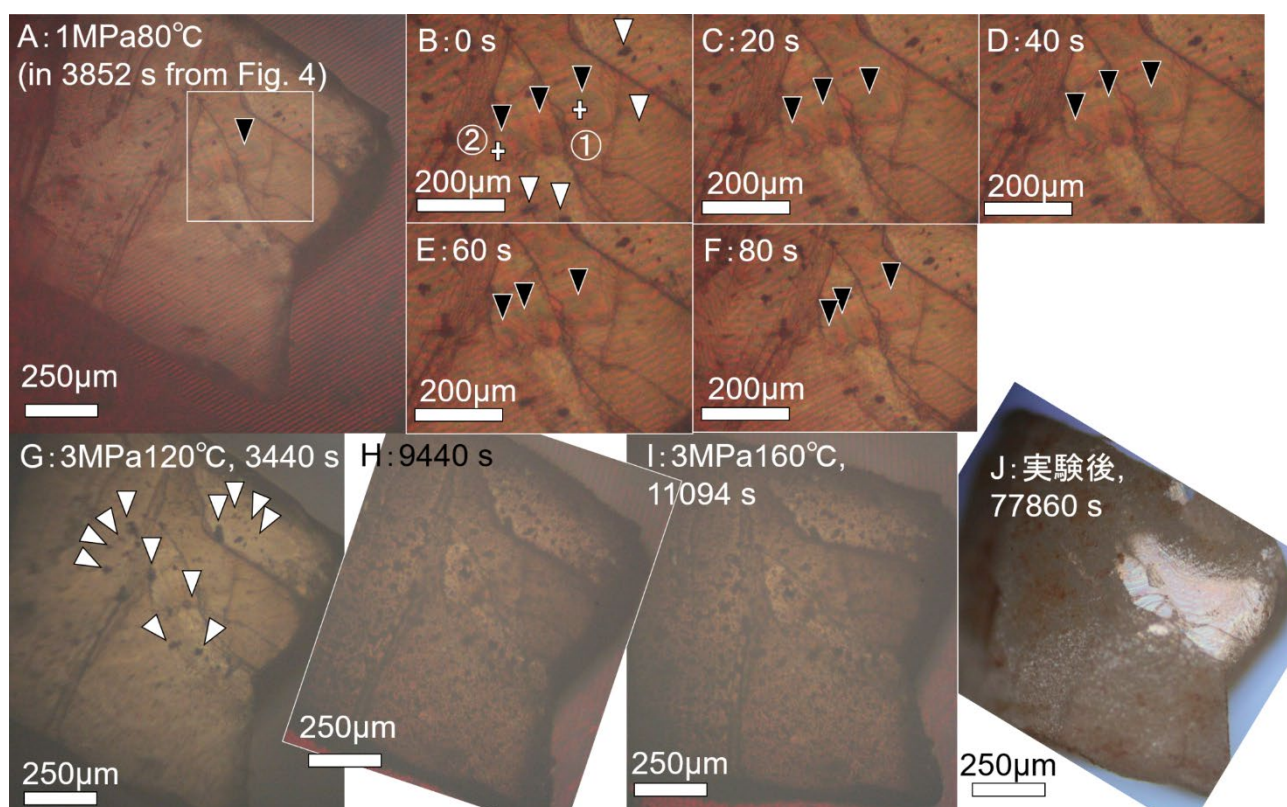


Fig. 5 Temporal course of calcite surfaces under hydrothermal conditions observed by the Mach-Zehnder interferometry—differential interference contrast microscopy (Movie S1) : (A) the whole figure of the calcite at 1 MPa, 80 °C (in 3852 s from Fig. 4) ; (B) the magnified part in the white rectangular of Fig. 5A; (C) in 20 s from Fig. 5AB; (D) 40 s; (E) 60 s; (F) 80 s; (G) 3 MPa, 120 °C (in 3440 s (ca. 1 h) from Fig. 5AB); (H) in 9440 s (ca. 2.5 h) from Fig. 5AB; (I) 3 MPa, 160 °C (in 11094 s (ca. 3.5 h) from Fig. 5AB) ; (J) ex-situ observation of the calcite after hydrothermal experiments (in 77860 s (ca. 21 h) from Fig. 5AB).

最後に、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いて、水熱条件下での後退ステップのその場観察に挑戦した. 更に、水熱条件下での溶解メカニズムに関して定性的に理解するため、透過型干渉計—微分干渉顕微鏡で観察された結果とレーザー共焦点微分干渉顕微鏡の観察像を比較した. Fig. 6 は 8 MPa, 150 °C 下で観察したカルサイト結晶表面の経時変化を示しており、10 μM BaCl₂, 50 μM MgCl₂, 6 μM NaHCO₃ の水溶液 (イオン強度 = 0.183 mmol dm⁻³) を循環した. Fig. 6A に観察した結晶の全体像を示す. 左上から結晶表面が照らされている様に結晶表面の段差に微分干渉コントラストがついている. 大気圧, 20 °C 下での実験開始からおよそ 5 時間かけて、8 MPa, 150 °C にまで加圧・加熱した.

右下と左上の白四角を拡大したものが Fig. 6B-E と Fig. 6F-I である. Fig. 6B および F の挿入図は Fig. 6B および F 上の a から b の矢印に沿った想定される高さプロファイルを示している. Fig. 6B-E はエッチピットの経時変化を指している. ピットの中心の白十字よりも稜の方が高い (Fig. 6B の挿絵). Fig. 6B のピットは緩やかに小さくなった. Fig. 6B-E のピットは隣り合うピットと幾何学的選別が起きて、ピットがわずかに小さくなった. 更に、ピットの内側には溶解ステップが生成し、白十字からマクロステップがピットの稜に向かって後退した. Fig. 6F-I では結晶表面に既に存在するマクロステ

ップ（黒矢印頭）が白十字に向かい後退する様子を示している．白十字の位置に溶解中心となるらせん転位が存在する．このように，ステップレベルでカルサイトの溶解過程を観察すると，カルサイトはピットの内側のマクロステップと etched hillock 上に既に存在するマクロステップの後退の 2 種類の溶解挙動が直接確認された．更に，Fig. 6 の結果から Fig. 5B-F で観察された①の白十字から同心円状に生成した干渉縞はエッチピットの形成を捉えていると確認された．②の白十字に向かって後退する干渉縞はらせん転位から生成するマクロステップの後退を捉えていたと考えられる．

Fig. 6F-I の結晶表面に既に存在するマクロステップは元々劈開ステップとして存在していたが，実験開始 5 時間の間に溶解ステップは束化し，Fig. 6F の挿絵に示す様に，紙面上に光学顕微鏡の分解能以下のテラス領域しか持たない etched hillock を形成したと推察される．また，etched hillock は単純に劈開ステップの後退だけでなく，ピットから外側に出た後退ステップによっても丘を形成することから，マクロステップの後退メカニズムの要因を一つに特定できない．そこで，ここでは溶解挙動の異なる 2 種類のマクロステップをピットの内側と外側のマクロステップの後退に分別し，マクロステップの後退速度を解析した．

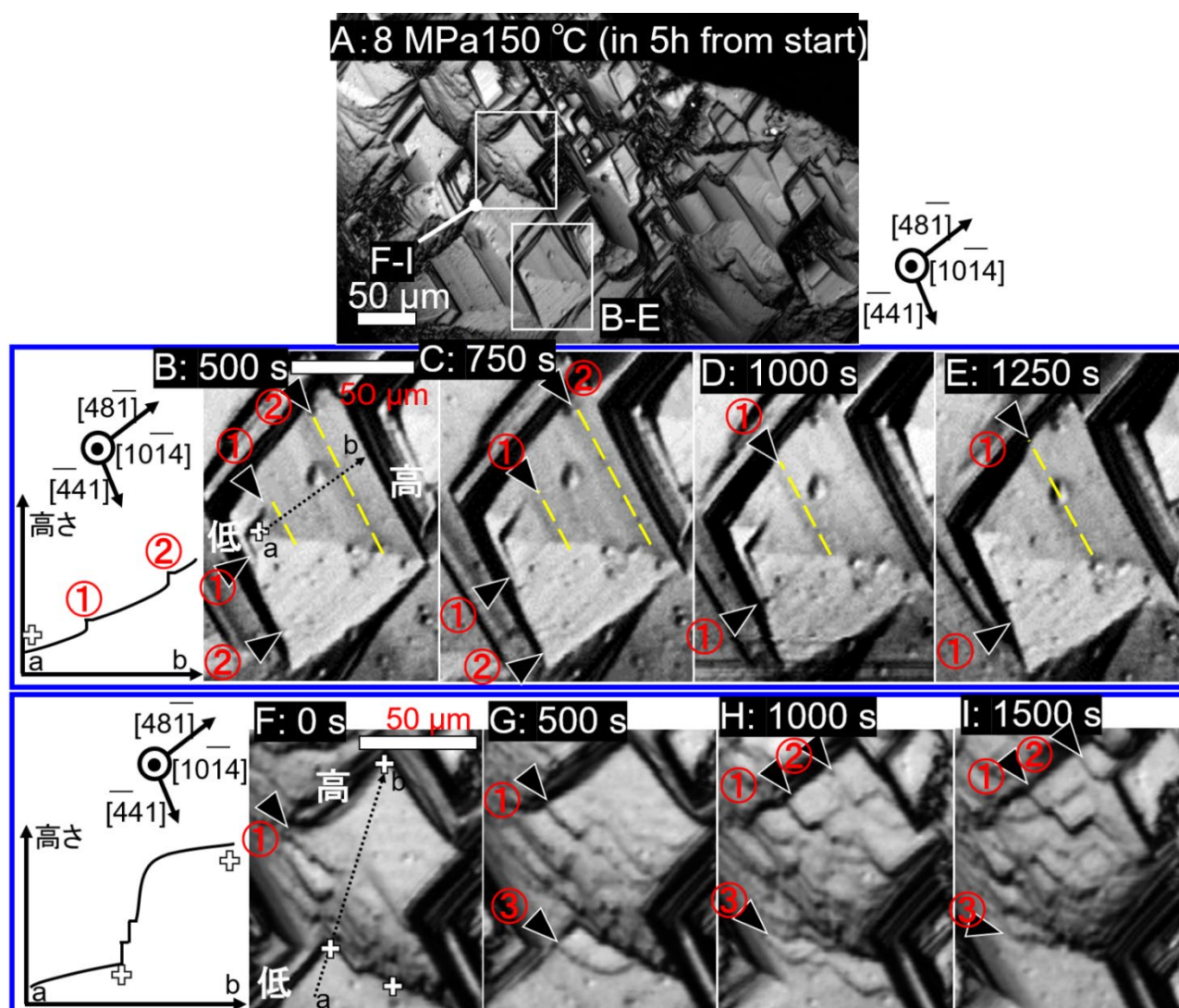


Fig. 6 Dissolution of calcite crystals observed by LCM-DIM (**Movie S2**): (A) the whole figure of calcite; (B-E) 500 (magnification in the rectangular of Fig. 6A), 750, 1000, 1250 s. (F-I) 0 (magnification in the other rectangular of Fig. 6A), 500, 1000, 1500 s. Time in Fig. 6 corresponds to that in Movie S2. Crystallographic orientations in photographs were shown by arrows. White cross marks and black arrowheads depict the positions of screw dislocations and dissolution steps (dark contrast given by LCM-DIM), respectively. Yellow dashed lines in Fig. 6B-E were located to emphasize on the position of dissolution macrosteps. Identical macrosteps were numbered in Fig. 6B-E and Fig. 6F-I. The insets of Fig. 6B, 6F correspond to the presumed height profiles along the dotted arrows of a-b in Fig. 6BF, and the schematic profiles were drawn as a guide for eyes.

Fig. 6B-E と Fig. 6F-I 中の[481]方位に沿って後退ステップの位置を時間に対しプロットし、直線近似から溶解ステップの後退速度を計測した (Fig. 7). ピット内側と外側で観察されるマクロステップの位置の経時変化から (Fig. 7AB) 傾き (後退速度) を計測し、比較した. ピットの内側のマクロステップの後退速度はピットの外側のマクロステップの後退速度に比べて相対的に大きく、速度の分布はピットの外側のマクロステップの速度分布に比べて小さかった. それに比べて、ピットの内側のマクロステップはステップ前進速度の分布が小さいことから、相対的に一定の高さのマクロステップが後退する傾向にあると考えられる.

ピットの外側のマクロステップの後退速度に分布が存在しても、平均的なステップダイナミクスを追跡することが定性的な理解の第一歩である. Fig. 6B-E と Fig. 6F-I 中の得られたマクロステップの後退速度を計測すると、それぞれ 23 ± 4.8 nm/sec. (Fig. 7A) と 20 ± 9.7 nm/sec. (Fig. 7B) であった. 数値を見ると、一見後退速度に違いがないように見えるが、Fig. 6B-E 中のピットの内側のマクロステップ (黒矢印頭) は $25 \mu\text{m}$ を 750 s かけて後退したが、Fig. 6F-I のピットの外側に存在するマクロステップ (黒矢印頭) は $25 \mu\text{m}$ を 1500 s かけて後退した. このように、ピットの内側のマクロステップの後退速度に比べてピットの外側のマクロステップの後退速度はおよそ 2 倍速かった.

確認のため、次に、 $26 \sim 130 \mu\text{M BaCl}_2$, $26 \sim 130 \mu\text{M MgCl}_2$, $0.98 \sim 4.9 \mu\text{M NaHCO}_3$ の水溶液 (イオン強度: $0.16 \sim 0.24 \text{ mmol dm}^{-3}$) を循環させ、溶解ステップの後退速度を系統的に計測した. Fig. 6B-E と Fig. 6F-I と同様に、ピットの内側と外側のマクロステップの後退速度の溶液内のイオン強度依存性を Fig. 7C にまとめた. イオン強度 0.16 と 0.24 で測定可能であった標本数は 5 程度で、Fig. 7AB に比べ標本数は少なく、結果は大まかな傾向を示している. 特に、ピットの外側のマクロステップの移動を計測することが難しかった. Fig. 7C に示す様に、塩濃度 (イオン強度) に依らず、ピットの内側のマクロステップの後退速度はピットの外側のマクロステップの後退速度と比較して、およそ 1.5 倍から 2 倍系統的に速いことが確認された. この結果はカルサイトの溶解過程が速度論的にピットの形成に支配されていることを示している. ピットの外側のマクロステップが形成する etched hillock の傾斜がピットの傾斜に比べ急であるということが原因として考えられる. 結晶表面に元々存在した劈開ステップや溶解していく過程で周辺に生成した複数のピットから飛び出したマクロステップの後退によって丘の傾斜が決定され、ピットの外側のマクロステップの後退速度が決定される. 以上より、本研究では、熱水中でのカルサイトの溶解過程でのステップダイナミクスを定性的に明らかにした.

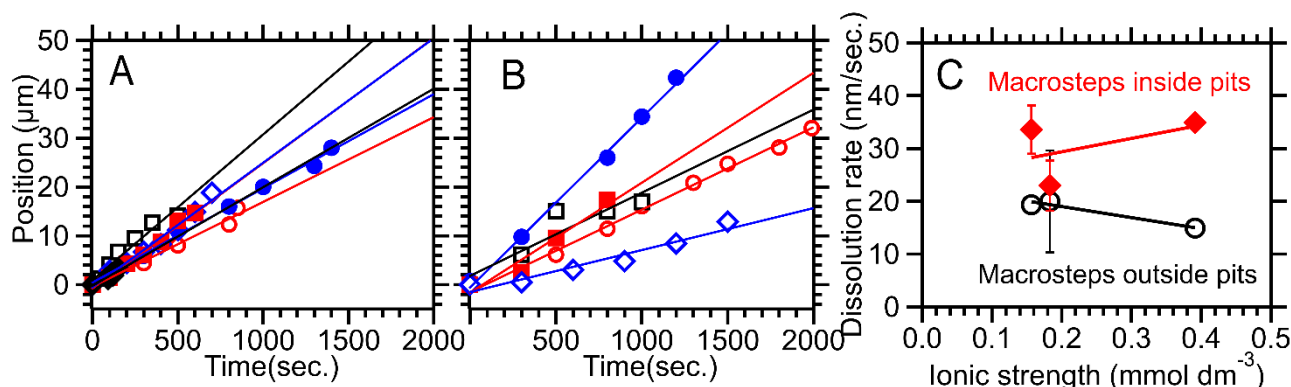


Fig. 7 Retreat rate of macrosteps in the direction of [481] at 8MPa and 150 °C: (A) Temporal course of macrosteps inside pits at the ionic strength of 0.183 mmol/dm^3 ; (B) temporal course of macrosteps outside pits under the condition of Fig. 7A; (C) effects of ionic strength on the retreat rate of macrosteps under conditions of Table 1-3). The linear approximation in Fig. 7AB was performed to obtain the retreat rate of individual macrosteps.

3.3 開発した観察装置の有用性と課題

本研究で開発したフロー型水熱光学顕微鏡セルシステムを用いる利点として、溶解平衡をその場で確認できる点が挙げられる. カルサイトの溶解度は我々の予想に反して、 3 MPa 下では大気圧下のおよそ 2~3 倍低かった. また、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ を超えると $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下と傾向が逆転し溶解度が増加することが分かった. これらの結果を市販の反応器を用いて ex-situ で溶解度を計測しようとする、溶解平衡の確認に膨大な時間を要する. それだけでなく、溶液の取り出し中に二酸化炭素の吸収によって、カルサイトの溶解度が上がったと疑わなければならない. 特に、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上での計測に顕著な影響をもたらす. このように、予想に反する結果を受け入れるためには、フロー型の高圧高温反応器の利用が必要不可欠であった. ステップの前進・後退をその場観察し、求められる溶解度^{12, 27)}と本成果を比較することによって、より精度の高い溶解度を計測できると期待される. 今後の研究テーマの一つである.

また、フロー型水熱光学顕微鏡セルシステムとレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いることで、我々も水熱 AFM¹³⁻¹⁵⁾ に比べて 10 倍以上の圧力下でステップレベル観察できることを実証した. 我々のカルサイトの観察結果は Dove らの

AFM 観察により報告された水晶や $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (鉱物名：カオリナイト) の溶解挙動^{31, 32)}と同様であった。Dove らは塩を添加した時、未飽和度の増加に伴い 1) 劈開によって結晶表面に既に存在するマクロステップの後退、2) 転位を起点としたピットの生成、3) ピットの均一核生成が起こることを報告しており、3つの未飽和領域にメカニズムを分類した。我々は2)の未飽和領域の溶解ダイナミクスをマクロステップレベルで観察したと推察している。ピットの外側で観察されたマクロステップの後退はピットの内側のマクロステップの後退に比べ遅いことから、Fig. 6 (Movie S2) はピットの外側で観察されたマクロステップが速度論的にピットの生成に伴う溶解に淘汰される過程をマクロステップレベルで示していると我々は考えている。我々は近い将来、NaCl や硝酸アンモニウム^{9, 33)}などの一般的な塩を添加した理想的な系を用いて、カルサイトの溶解ダイナミクスを明らかにする予定である。

一方、500 万円の干渉計－微分干渉顕微鏡でも水熱環境下でのダイナミクスを十分に可視化、定量化できることを確認した。溶解過程ではマクロステップのダイナミクスに支配され、10 ~ 50 μm の間隔でピットが核生成する。更に、ステップ間隔が詰まりやすい。透過型干渉計－微分干渉顕微鏡は残念ながら単位ステップを検出できないが、数 10 nm からサブミクロンの成長丘の傾斜に対し特に敏感に検出する。これらの要因より我々はカルサイトの溶解過程を可視化する上で透過型干渉計－微分干渉顕微鏡は有用だったと結論付けた。また、透過型干渉計－微分干渉顕微鏡は結晶表面の高さ情報を保有するのに対し、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡は結晶面内の情報に特化することから、透過型干渉計－微分干渉顕微鏡とレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を同じ実験条件で使用すれば互いに知見を補償しあうと期待できる。

一方、透過型干渉計－微分干渉顕微鏡に高倍カメラ (Fig. 2B) と広視野カメラ (Fig. 2A, 4, 5) を備え付けたが、現状ではまだ2つのカメラの使い分けについて明確な優位性を見出すことができていない。高倍カメラにより拡大された干涉縞の位置やマクロステップの微分干渉コントラストと広視野カメラでデジタルズームした干涉縞の位置とマクロステップの微分干渉コントラストを比較しなければならない。我々はピットの中の干涉縞の後退を見る上で、高倍カメラの使用が有効と期待している。透過型干渉計－微分干渉顕微鏡の振動への脆弱さ、干涉縞の境界付近のノイズ、高圧ポンプの脈動が干涉縞の拡大の有用性を検証する上で障害になった。今後、光学系の機械的な補強や低ノイズ (高コヒーレンス) のレーザーの使用、水熱光学顕微鏡セルシステムへの無脈流ポンプの設置を検討し、その場観察装置を更に改善していく予定である。

レーザー共焦点微分干渉顕微鏡観察においても課題があり、ステップレベルその場観察の成功率は低く、4, 5回に1回しか成功しない。Fig. 8 に 3 MPa, 80 °C 下での観察の失敗例を示す。ステップは観察されず、結晶表面全体にピットが突然出現する場合も存在した。水熱光学顕微鏡セルの構造で光学収差が発生する要因を検討しなければならない。場合によっては、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡ではなくレーザー共焦点位相シフト干渉計を使用したほうが優位な場合も存在すると予想される。我々は今後、水熱条件下でレーザー共焦点微分干渉顕微鏡とレーザー共焦点位相シフト干渉計の使用について検討していく予定である。一方、ステップの観察のために、収差補正レンズを用いた透過位相差顕微鏡観察も候補として想像されるが³⁴⁻³⁶⁾、透過位相差顕微鏡を使用する際に結晶とセルを限界まで薄くしなければハローが発生する。またフロー型の高圧セル中では薄い結晶は舞いやすい。そのため、現状では透過位相差顕微鏡の使用はしきいが高い。しかしながら、300 万円程度でセットアップできることから、透過位相差顕微鏡観察は挑戦するべきかもしれない。

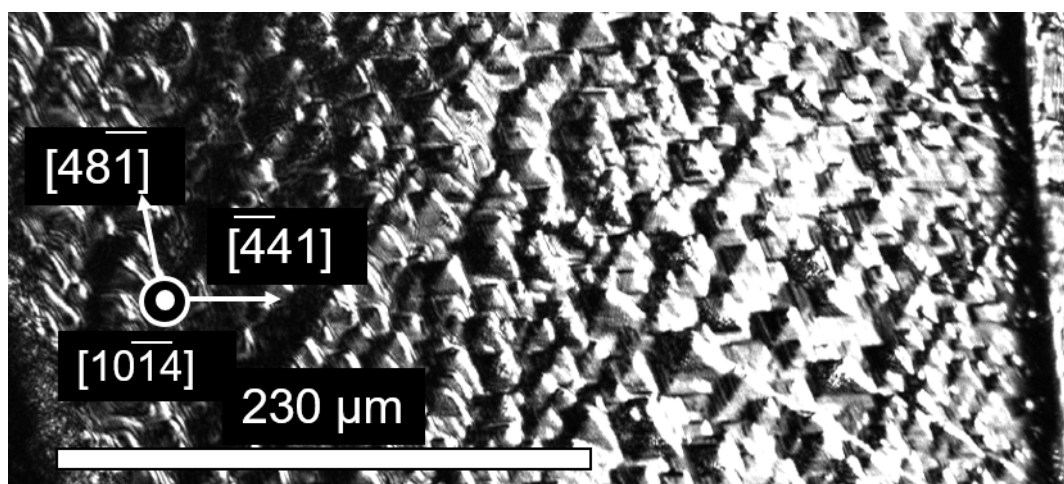


Fig. 8 Etch pits at 3 MPa and 80 °C observed by LCM-DIM. Arrows show crystallographic orientations.

4. まとめ

本研究ではフロー型水熱光学顕微鏡セルシステムと透過型干渉計－微分干渉顕微鏡を開発し、水熱条件下でのカルサイ

トの溶解を題材に装置の有用性を検討した。水熱光学顕微鏡セルシステムと透過型干渉計－微分干渉顕微鏡，レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いて，水熱条件下でのカルサイトの溶解ステップのダイナミクスを調べた。更に，透過型干渉計－微分干渉顕微鏡とレーザー共焦点微分干渉顕微鏡で観察された像を比較し，透過型干渉計－微分干渉顕微鏡を用いた水熱条件下でのその場観察の有用性を検討した。得られた知見を以下にまとめる。

1. 溶解度計測：開発したフロー型水熱光学顕微鏡セルシステムを使用すると，水熱条件下での難溶性結晶の溶解度を正確に計測できるようになった。フロー型水熱光学顕微鏡セルシステムを使用すると，溶解平衡をその場で確認できることが利点として挙げられる。ステップの前進・後退をその場観察し，求められる溶解度と比較することによって，より精度の高い溶解度を計測できると期待される。3 MPa 下のカルサイトの溶解度は大気圧下のおよそ 2～3 倍低いとわかった。
2. 溶解ステップのその場観察：フロー型水熱光学顕微鏡セルシステムとレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いることで，水熱 AFM¹³⁻¹⁵⁾に比べて 10 倍以上の圧力下でステップレベル観察できることを実証した。我々は水熱条件下でマクロステップの後退によってカルサイトが溶解する様子を観察することに成功した。ピットの内側のマクロステップの後退速度はピットの外側に存在するマクロステップの後退に比べておよそ 1.5 倍から 2 倍速かった。すなわち，我々は 8 MPa, 150 °C 下でのカルサイトの溶解挙動は速度論的にピットの形成による溶解過程に支配されているということを見出した。
3. 表面モルフォロジーのその場計測：開発した透過型干渉計－微分干渉顕微鏡を水熱条件下の溶解時に用いることで，レーザー共焦点微分干渉顕微鏡によって可視化でされるピットの生成やマクロステップの後退を可視化できると分かった。更に，水熱条件下で面溶解速度や表面モルフォロジーを計測できるとわかった。ピットの形成による結晶面の溶解はピットの外側で生じるマクロステップの後退による溶解に比べておよそ 3 倍から 4 倍速いと分かった。レーザー共焦点微分干渉顕微鏡やレーザー共焦点位相シフト干渉計などの 3000 万円級の高分解能光学顕微鏡を使わずとも，およそ 500 万円の干渉計－微分干渉顕微鏡で水熱環境下でのダイナミクスで可視化，定量化できることが十分に確認された。

以上の様に我々が開発したフロー型水熱光学顕微鏡セルを用いたレーザー共焦点微分干渉顕微鏡や透過型干渉計－微分干渉顕微鏡による水熱条件下でのその場観察は有用であることが分かった。一方，フロー型水熱光学顕微鏡セルや透過型干渉計－微分干渉顕微鏡はまだ改良の余地があり，レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いた水熱条件下でのその場観察においてもノウハウを構築していかなければならない。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 (no. JP17K14112), クリタ水・環境科学振興財団 (17E055; 20A041), 八洲環境技術振興財団, 新産業創出研究会, 加藤科学振興財団, 北海道大学低温科学研究所共同研究 一般共同研究 (18G002) によってご支援頂きました。また，本研究を遂行するにあたり，徳島大学の鈴木良尚先生には He-Ne レーザーを提供頂きました。日本原燃株式会社の佐藤久夫博士には水熱光学顕微鏡セルシステムの立ち上げの際に有用な助言を多数頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Haszeldine, R. S.: Science, **325** (2009) 1647.
- 2) 佐藤久夫: 高圧力の科学と技術, **21** (2011) 37.
- 3) Fujii, T., Oikawa, Y., Lei, X., Sorai, M.: Int. J. Rock Mech. Min. Sci., **177** (2024) 105742.
- 4) Dwiliński, R., Doradziński, R., Garczyński, J., Sierzputowski, L., Puchalski, A., Kanbara, Y., Yagi, K., Minakuchi, H., Hayashi, H.: J. Cryst. Growth, **310** (2008) 3911.
- 5) Dwiliński, R., Doradziński, R., Garczyński, J., Sierzputowski, L., Puchalski, A., Kanbara, Y., Yagi, K., Minakuchi, H., Hayashi, H.: J. Cryst. Growth, **311** (2009) 3015.
- 6) Laudise, R.: J. Am. Chem. Soc., **81** (1959) 562.
- 7) Barns, R. L., Laudise, R. A., Shields, R. M.: J. Phys. Chem., **67** (1963) 835.
- 8) Laudise, R. A. *The Growth of Single Crystals*, (Prentice-Hall, 1970).
- 9) Hirano, S.-i., Kikuta, K.-i.: J. Cryst. Growth, **79** (1986) 223.
- 10) Laudise, R. A. Hydrothermal synthesis of crystals. In *50 years Progress in Crystal Growth*, 2004; p 185.

- 11) Byrappa, K., Yoshimura, M. *Handbook of hydrothermal technology*, (William Andrew, 2012).
- 12) Ohmoto, H., Hayashi, K., Onuma, K., Tsukamoto, K., Kitakaze, A., Nakano, Y., Yamamoto, Y.: *Nature*, **351** (1991) 634.
- 13) Higgins, S. R., Eggleston, C. M., Knauss, K. G., Boro, C. O.: *Rev. Sci. Instrum.*, **69** (1998) 2994.
- 14) Saldi, G. D., Jordan, G., Schott, J., Oelkers, E. H.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73** (2009) 5646.
- 15) Saldi, G. D., Schott, J., Pokrovsky, O. S., Oelkers, E. H.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74** (2010) 6344.
- 16) Salmon, E.: *J. Cell Biol.*, **66** (1975) 114.
- 17) Maeda, Y., Koizumi, M.: *Rev. Sci. Instrum.*, **67** (1996) 2030.
- 18) 光高压機器. 光高压機器高压研究機器設計図集: 小泉光男氏日本化学賞「化学技術有功賞」受賞記念, (高压研究機器設計図集発刊会, 2002).
- 19) Nishiyama, M., Sowa, Y.: *Biophys. J.*, **102** (2012) 1872.
- 20) Nasimova, I., Karino, T., Okabe, S., Nagao, M., Shibayama, M.: *Macromolecules*, **37** (2004) 8721.
- 21) Satoh, H., Nishimura, Y., Tsukamoto, K., Ueda, A., Kato, K., Ueta, S.: *Am. Mineral.*, **92** (2007) 503.
- 22) Sazaki, G., Matsui, T., Tsukamoto, K., Usami, N., Ujihara, T., Fujiwara, K., Nakajima, K.: *J. Cryst. Growth*, **262** (2004) 536.
- 23) Sazaki, G., Zepeda, S., Nakatsubo, S., Yokoyama, E., Furukawa, Y.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107** (2010) 19702.
- 24) Tsukamoto, K.: *Faraday Discuss.*, **95** (1993) 183.
- 25) Onuma, K., Kameyama, T., Tsukamoto, K.: *J. Cryst. Growth*, **137** (1994) 610.
- 26) Suzuki, Y., Sazaki, G., Matsumoto, M., Nagasawa, M., Nakajima, K., Tamura, K.: *Cryst. Growth Des.*, **9** (2009) 4289.
- 27) Fujiwara, T., Suzuki, Y., Sazaki, G., Tamura, K.: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **215** (2010) 012159.
- 28) King, H. E., Satoh, H., Tsukamoto, K., Putnis, A.: *Environ. Sci. Technol.*, **47** (2013) 8684.
- 29) Miyata, K., Kawagoe, Y., Tracey, J., Miyazawa, K., Foster, A. S., Fukuma, T.: *J. Phys. Chem. C*, **123** (2019) 19786.
- 30) Tsukamoto, K.: *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **62** (2016) 111.
- 31) Dove, P. M.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63** (1999) 3715.
- 32) Dove, P. M., Han, N., De Yoreo, J. J.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102** (2005) 15357.
- 33) Asakawa, H., Echigo, I., Uneda, H., Kusaka, R., Suga, K., Ikebe, R., Tsukamoto, K., Kawano, J., Katsuno, H., Nishimura, Y.; et al.: *J. Cryst. Growth*, **626** (2024) 127482.
- 34) 塚本勝男, 矢井里実, 佐崎元: 日本結晶成長学会誌, **30** (2003) 81.
- 35) Sazaki, G., Tsukamoto, K., Yai, S., Okada, M., Nakajima, K.: *Cryst. Growth Des.*, **5** (2005) 1729.
- 36) Dold, P., Ono, E., Tsukamoto, K., Sazaki, G.: *J. Cryst. Growth*, **293** (2006) 102.

付録

- 1) Movie S1: Dissolution of calcite crystals under hydrothermal conditions observed by the Mach-Zehnder interferometry–differential interference contrast microscopy (Fig. 5).

Link: https://drive.google.com/file/d/1fW_tHujEqj_H6c5gGC9gt8hM9QAmCFbw/view?usp=sharing



- 2) Movie S2: Dissolution of calcite crystals at 8 MPa, 150 °C observed by LCM-DIM (Fig. 6).

Link: <https://drive.google.com/file/d/19A2x1z76dx6aqTDgCEpnLx52EQnErTiL/view?usp=sharing>



(2025 年 3 月 5 日受理)