

## 炭酸カルシウムの結晶核生成と結晶成長への希土類元素の影響

Effects of lanthanum ion on the nucleation and crystal growth of calcium carbonate.

# 津野 宏 [1], 鍵 裕之 [2], 赤木 右 [3]

# Hiroshi Tsuno [1], Hiroyuki Kagi [2], Tasuku Akagi [3]

[1] 農工大・院・連農, [2] 東大院・理・地殻化学, [3] 東京農工大・農・環境資源

[1] Agricultural Sci., The United Graduate School, Tokyo Univ. of Agri. & Tech., [2] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo, [3] Fac. Agricul., Tokyo Univ. Agricul. & Technol.

母液中に存在する微量なランタンイオンが炭酸カルシウムの結晶生成に与える影響を調査した。ランタンイオンの共存により、炭酸カルシウムの溶解度が上昇し、結晶形状が変化した。さらに、pHの連続測定を行いながら、閉鎖系を破ることなしに反応溶液を採取できるように反応容器を新たに作製し、反応開始からの結晶形状、結晶形、反応状態の変化を調査した。この反応装置により、反応の初期段階では不安定なフェーズであるヴァテライトが卓越し、反応の進行にともないカルサイトへと転移する様子が明かされた。ランタンイオンの存在による結晶形状の変化と溶解度の上昇は、ヴァテライト カルサイトの転移の阻害によるものと示唆された。

【はじめに】 炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )の結晶生成時に微量なランタンイオン( $\text{La}^{3+}$ )が母液中に存在すると、固溶体形成により溶解度が上昇し、結晶の形態が変化することを一連の研究を通して筆者らは報告してきた(Akagi et al., 1995; 津野ら1995, 1996)。そこで今回は、反応開始からの結晶形状、結晶形、反応状態の変化を観察し、各時点における溶液の状態との対応を調査した。

【実験】 pHの連続測定を行いながら、閉鎖系を破ることなしに反応溶液を採取できる反応容器(津野, in press)を用いて実験をおこなった。予め $\text{LaCl}_3$ を添加したmilli-Q水を用いて、混合後全炭酸イオン種とカルシウムイオンの濃度がそれぞれおよそ0.015Mとなるように $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ と $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ を調製した。両溶液を混合後、直ちに反応容器に密閉した。反応中連続的にpHをモニターし、同時に少量の溶液を逐次サンプリングを行った。反応の進行状態は、pHと系の存在する化学種の総量が既知であることから平衡計算により導きだした。サンプリングされた懸濁溶液は直ちに結晶を分離後、洗浄、乾燥させ、SEMによる結晶表面の観察、ガンダルフイーカメラを用いたデバイ-シェラー法によるX線回折測定を行った。また、一部の結晶は硝酸で溶解させ、含まれるランタンイオンをICP-MSで定量分析した。

### 【結果と考察】

#### 反応の初期に特徴的な結晶

ランタンの有無に関わらず、反応初期段階の炭酸カルシウムの結晶は特徴的なバラの花のような形となった。その結晶形は常温常圧では熱力学的に、もっとも不安定なフェーズであるヴァテライトであった。この結晶は反応速度が極めて速い反応初期段階に共存イオンの有無に関らず普遍的に生成すると考えられる。

#### 反応の進行にともなう結晶の変化

「バラ型結晶」が生成した後、ランタンの含まれない系(結晶成長の阻害要因が無い系)では、結晶生成反応の進行にともなって、結晶形の組み換え(ヴァテライト カルサイト)が、結晶成長と同時に起こり、完全なカルサイトへと転移し、その自形である菱面系の結晶となった。

一方、ランタンを含む系(結晶成長の阻害要因がある系)では、連続攪拌を行った場合には、反応初期のヴァテライト結晶が生成した後、見掛け上反応の進行しない期間が観察され、準安定状態を保つことが示された。この準安定状態での結晶の観察と解析から、結晶量が増加することなしに、結晶形の組み換え(ヴァテライト カルサイト)のみが進行していることが示唆された。結晶の転移が進みカルサイト型が支配的になると、準安定状態から離脱し、再び結晶の成長が急速に進行した。その後短時間で平衡に至るが、そのときの結晶形はカルサイトが支配的であるものの、少量のヴァテライトを含んでいた。溶液中の化学種の存在量から炭酸カルシウムの溶解度を計算すると、純粋なヴァテライトの溶解度の値と一致した。

また、ランタンを母液に添加し静置した場合には、攪拌を行った場合に観察された準安定状態のまま、反応の進行が抑制され、長期間経過した後でも反応初期段階のバラ型の結晶を維持していた。

微量のランタンイオンの共存による炭酸カルシウムの溶解度の上昇の原因は、ヴァテライトの安定化(結晶転移の抑制)にあると示唆された。特に静置系でみられた反応進行の大幅な抑制は、結晶周辺の微小領域でのイオンが輸送されにくくなること、また、結晶表面が物理的に攪乱されないため、ランタンが結晶表面に安定に存在することが原因であると推察される。