

溶解過程におけるアスパラギン酸とカルサイト表面との選択的相互作用

Selective interaction between aspartic acids and calcite surface

吉野 徹 [1]; 鍵 裕之 [1]

Toru Yoshino[1]; Hiroyuki Kagi[1]

[1] 東大院・理・地殻化学

[1] Geochem. Lab., Grad. School Sci. Univ. Tokyo

生体鉱物、主に CaCO_3 の形成過程において酸性のアミノ酸であるアスパラギン酸 (Asp) に富んだタンパク質が重要な役割を果たしていることがわかってきた。そのため、近年、Asp を添加した系で CaCO_3 の溶解や結晶成長に関する研究が盛んに行われている。その中で、Asp を添加すると、その濃度によって、 CaCO_3 の多形の1つであるカルサイトの劈開面 (1014) に形成されるエッチピットの形状が通常の菱形から5角形や3角形へと変化することがわかってきた。さらに、L-体とD-体をそれぞれ添加したときに形成されるエッチピットの形状が鏡像の関係になることが報告されている。これらは Asp がエッチピットの各ステップに選択的に作用し、その結果、各ステップ間の相対的な速度の関係が変化したためだと考えられる。しかし、これまでに各ステップ速度を独立に測定した例はなく、どのステップの速度が阻害 or 促進 or 影響なし、なのか不明な状況にある。そこで本研究では原子間力顕微鏡 (AFM) を用い、L-Asp 水溶液中で溶解するカルサイト表面をその場観察し、各ステップの速度を求めた。また、AFM は様々なアーティファクトにより、エッチピットの真の形状を知ることが困難であるため、併せて走査型共焦点レーザー顕微鏡による ex-situ での表面形態観察を行った。

AFM 観察は液中用測定セルを用いて、フロースルーシステム下で行った。流入溶液は $\text{pH} = 8.0$ 、 $I = 0.1 \text{ M}$ に調節し、 0.5 ml min^{-1} で溶液をフローさせた。レーザー顕微鏡観察は AFM 観察と同様の条件下で約 30 時間溶解させたカルサイト単結晶を用いて行った。

各ステップ速度は低濃度ではすべて増加傾向を示したが、 $[\text{L-Asp}]$ が 0.01 M 以上においては、鋭角ステップ (テラスに対して鋭角に切り立ったステップ) は一定であるのに対して、鈍角ステップ (テラスに対して鈍角に切り立ったステップ) は減少した。また、 $[\text{L-Asp}]$ が 0.03 M 以上で出現した $[010]$ ステップは単調に減少した。以上の結果から、L-Asp は鋭角ステップへの効果は小さく主に鈍角ステップや $[010]$ ステップに作用し、ステップ速度を減少させることで溶解速度の減少やエッチピットの形状変化を引き起こすことがわかった。現在 D-Asp についても同様の実験を進めており、その結果も併せて報告する予定である。