

## 非晶質炭酸カルシウムの圧力誘起結晶化

### Pressure-induced crystallization of amorphous calcium carbonate

丸山 浩司<sup>1\*</sup>, 吉野 徹<sup>2</sup>, 鍵 裕之<sup>1</sup>, 奈良 雅之<sup>3</sup>

MARUYAMA, Koji<sup>1\*</sup>, YOSHINO, Toru<sup>2</sup>, KAGI, Hiroyuki<sup>1</sup>, Masayuki Nara<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院地殻化学実験施設, <sup>2</sup> 東京都立産業技術研究センター, <sup>3</sup> 東京医科歯科大学教養部化学

<sup>1</sup>Geochemical Research Center, Univ. Tokyo, <sup>2</sup>TIRI, <sup>3</sup>College of Liberal Arts and Science, TMDU

非晶質炭酸カルシウム (ACC) は、 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  という化学式で表されるように非化学量論的な水分子を持つ。ACC は高過飽和度の水溶液から炭酸カルシウムが析出する際生じる。しかし、ACC は準安定相であり、炭酸カルシウムの中で最も溶解度が高いため、水溶液中や湿度の高い環境下ではカルサイト、アラゴナイト、ファーテライトのような結晶相の炭酸カルシウムへ容易に変化することが知られている。自然界では、ACC は生体が作り出す鉱物であるバイオミネラル中にも存在する。バイオミネラリゼーションでは、ACC を前駆体として結晶化することで、多形および方位を揃えた複雑な形状の結晶を作り出すことができると考えられている。ACC の結晶化のメカニズムを理解することは、未だよく理解されていない ACC の諸性質やバイオミネラルの形成メカニズムの解明に繋がることが期待される。加熱による ACC の結晶化はすでに知られている (e.g. Koga et al., 1998)。一方、圧力下における ACC の挙動は未解明である。一般に、圧力によってアモルファス物質の構造変化や結晶化は知られており、ACC も圧力に大きく応答することが予想される。そこで本研究では、ACC の圧力応答を調べるため、加圧実験を行った。

ACC の合成は、次の手順で行った。0.1 M の塩化カルシウム水溶液および 0.1 M の炭酸ナトリウム水溶液を調製し、氷浴中で十分に冷やした。これらの水溶液を混合後、ただちに吸引過を行い、氷浴したアセトンで洗浄した。その後、ダイヤフラムポンプ (到達圧力  $10^2$  Pa) を用いて 1 日真空乾燥することで ACC が得られた。得られた ACC は、粉末 XRD によってアモルファスであることを確認し、熱分析を測定することで含水量を算出した。ACC の加圧実験には、ペレットおよび油圧式ミニプレスを用いた。0.08 ~ 0.8 GPa の範囲でそれぞれ 10 分間加圧し、大気圧に回収した。得られたサンプルは、粉末 XRD により、定性的な評価を行った。

熱分析の結果から算出すると、ACC の含水量を表す  $n$  の値は 1.5 であることが確認された ( $\text{CaCO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ )。この ACC とその加圧したサンプルの XRD パターンを比較すると、加圧前はアモルファス特有のブロードなパターンであったが、0.24 GPa 以上の圧力でカルサイトおよびファーテライトへと結晶化していることが確認できた。この結晶化圧力は、これまでに報告されたアモルファスシリコンやアモルファス金属などの結晶化圧力とは 1 桁以上小さいことから、そのような物質とは異なる機構で結晶化していると考えられる。

また、ACC の含水量によって、圧力応答が変化することが予想されるため、含水量の異なる ACC を合成し、圧力応答を比較した。含水量の異なる ACC は、ACC ( $n = 1.5$ ) をターボ分子ポンプ (到達圧力  $10^{-3}$  Pa) によってさらに 1 日真空乾燥することで合成した。熱分析によって含水量を算出すると、 $n = 0.6$  という値が得られた。この ACC ( $n = 0.6$ ) とその加圧したサンプルの XRD パターンから、0.64 GPa で結晶化していることが分かった。これは ACC ( $n = 1.5$ ) の結晶化圧力とは有意に高い値である。これらの結果は、ACC に含まれている水が、ACC の圧力誘起結晶化に重要な役割を果たしていることを示唆している。

キーワード: 非晶質炭酸カルシウム, 圧力誘起結晶化

Keywords: amorphous calcium carbonate, pressure-induced crystallization