

## 炭酸カルシウム結晶生成の問題点

著者	新妻 信明, 大場 忠道, 北里 洋
雑誌名	化石
巻	21
ページ	38-42
発行年	1971-03
出版者	日本古生物学会
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/604">http://hdl.handle.net/10297/604</a>

# 炭酸カルシウム結晶生成の問題点\*

新妻信明\*\* 大場忠道\*\*\* 北里 洋\*\*\*\*

## I はじめに

炭酸カルシウムには3種類の結晶型 (calcite, aragonite, vaterite) があり, それぞれは析出時の条件によって生成されることが知られている (Kitano, 1962).

筆者らは結晶生成時の水温を推定するため, それに関する種々の基礎的な実験を行ってきたが, 炭酸カルシウム結晶とその結晶が生成される時の水との間の重酸素濃度比 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) の相異を測定して, 生成される結晶型によって  $\delta^{18}\text{O}$  の値が大きく異なることを知った (堀部・大場・新妻, 1969). そこで今回は, 炭酸カルシウムを無機的に合成する場合に結晶型と合成時の状態との関係および合成時における各結晶型の量的変化について実験を行なったが, 従来知られていなかった2・3の結果を得ることができたのでここに報告し, あわせてこの種の実験における問題点にもふれておきたい.

## II 実験法

この研究における炭酸カルシウム結晶の無機的合成には下記の方法を採用した. 蒸留水に炭酸カルシウム結晶粉末を5 g / 2 l 入れ, この溶液中に炭酸ガスを24時間流入させて, 重炭酸カルシウム飽和溶液をつくり, 未溶解の炭酸カルシウム結晶粉末を除いてから, その溶液中に空気を流入させ, 炭酸ガスを除くことによって炭酸カルシウム結晶を合成した. 合成した結晶はアルコールとエーテルで洗浄および乾燥させ, 合成した結晶の型をX線回折および走査電子顕微鏡による観察によって決定した (第1図). X線回折による結晶型の定性・定量は, チャート上でのピークの位置および高さを測定して行なった. 定量はあらかじめ結晶型のわかっている結晶粉末を種々の割合で混合して, 混合比とピークの高さに関する検量曲線を作製し, それを使って行なった. この際使用したのは, 量比に対応して安定した高さをもつピークである (第1表).

## III 重炭酸カルシウム溶液作成時の問題

炭酸カルシウム結晶を合成する時には, 蒸留水に炭酸カルシウム結晶粉末を入れ炭酸ガスを流入して重炭酸カルシウム飽和溶液を作成し, その溶液中の未溶解の炭酸カルシウム結晶をあらかじめ取り除かねばならない. どの程度とり除けば結晶合成への未溶解炭酸カルシウム結晶の影響を除けるか検討してみた.

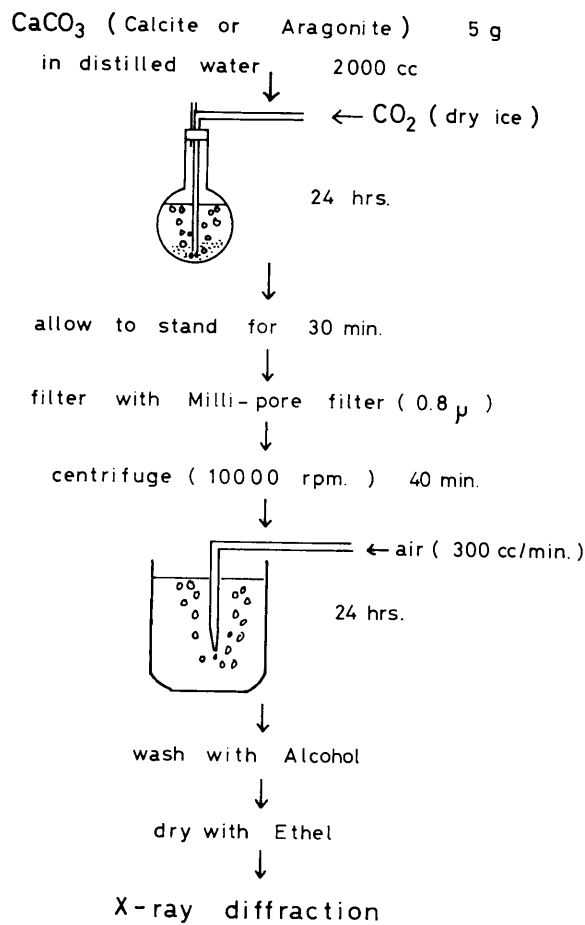
\* Some problems in nonorganic crystallization of calcium carbonate.

\*\* Nobuaki NIITSUMA 東北大学教養部地学科

\*\*\* Tadamichi OBA 東京大学海洋研究所海洋無機化学

\*\*\*\* Hiroshi KITAZATO 東北大学理学部地質学古生物学教室

重炭酸カルシウム飽和溶液作成のための炭酸カルシウム結晶粉末として、calcite と aragonite の結晶粉末を使用し、ろ紙（東洋2番・6番）・ミリポアフィルター（ $0.8\mu$ ）・遠心分離器を使って未溶解結晶をとり除き、それぞれの溶液から合成される結晶型を検討した（第2表）。2番のろ紙を使用してろ過した calcite 結晶を使った飽和溶液からは、calcite が100%，aragonite 結晶を使った溶液からは aragonite が100%合成された。これは未溶解結晶が溶液中に残存し、しかもその結晶型が合成される結晶型を一意的に決定していることを示している。6番のろ紙を使用してろ過した溶液から合成される結晶は vaterite が非常に多く、全体の85%を占めるが、残りの15%中の calcite と aragonite の比率は、溶液作成時に使用した粉末の結晶型に



第1図 炭酸カルシウム結晶合成手順

第1表 炭酸カルシウム結晶型同定に使用したX線回折 (Cu K $\alpha$ ) におけるピークとそれぞれのピークの高さの比。

Cristal form	Peak ( 2 $\theta$ )
aragonite	26.2° , 27.2° , 52.9° (100 : 52 : 15)
calcite	23.0° , 31.4° , 39.4° ( 60 : 48 : 100)
vaterite	20.9° , 24.9° , 32.8° ( 13 : 100 : 63)

支配されている。ミリポアフィルター（ $0.8\mu$ ）を使用しても、溶液作成に使用した粉末の結晶型による影響は完全に除くことはできなかった。このように種々のろ過法でろ過した溶液を偏光顕微鏡で観察すると、ろ紙を使用したものは、いずれも微細な結晶が見いだされたが、ミリポアフィルターを使用したものにはほとんど見いだされなかった。上記の結果が示すように、偏光顕微鏡では結晶がほとんど見いだされないような溶液でも、飽和溶液作成時に使用した粉末の結晶型がその溶液から合成される結晶型に影響を与えている。このことは、溶液中に含まれている結晶が非常に微量であっても、その溶液から合成される結晶の型に影響を与えることを示している。

ミリポアフィルターでろ過した溶液をさらに遠心分離(10000 r.p.m で40分, 20000 r.p.m で20分)すると, 飽和溶液作成に使用した粉末の結晶型に影響されない結晶を得ることができた. すなわち, 飽和溶液作成に calcite と aragonite 粉末のいずれを使用した場合でも, vaterite 90%, calcite 10%の結晶が得られた. この場合, 結晶合成のために流入した空気はいずれの場合も 300cc/分で24時間である.

第2表 重炭酸カルシウム溶液中の未溶解炭酸カルシウム結晶の除き方の差による晶出結晶型の差異

CaCO <sub>3</sub> Powder	crystal pattern of product	Toyo filt. pap. NO. 2	Toyo filt. pap. NO. 6	Milli-pore filter 0.8 $\mu$	Centrifuge	
					10000rpm 40 min.	20000rpm 20 min.
Calcite	Calcite	100%	10	15	10	10
	Aragonite	0	1	1	0	0
	Vaterite	0	85	85	90	90
Aragonite	Calcite	0	5	10	10	10
	Aragonite	100	10	5	0	0
	Vaterite	0	85	85	90	90

(Distilled water; air, 300cc/min. for 24 hrs.)

以上の結果から, 結晶の溶液からの晶出は, 非常に微細でしかも微量な結晶の存在の有無によって大きく影響されることが示された. このことは, 結晶が溶液から晶出するとき, 既存の結晶を核あるいは種として結晶が成長するためと考えられる. したがって, 炭酸カルシウムの結晶合成に関する実験を行なう場合には, 結晶の母液から既存の結晶を完全にとり除かねばならない. その方法としては, ろ過法では不十分であり, 遠心分離法を採用する必要がある.

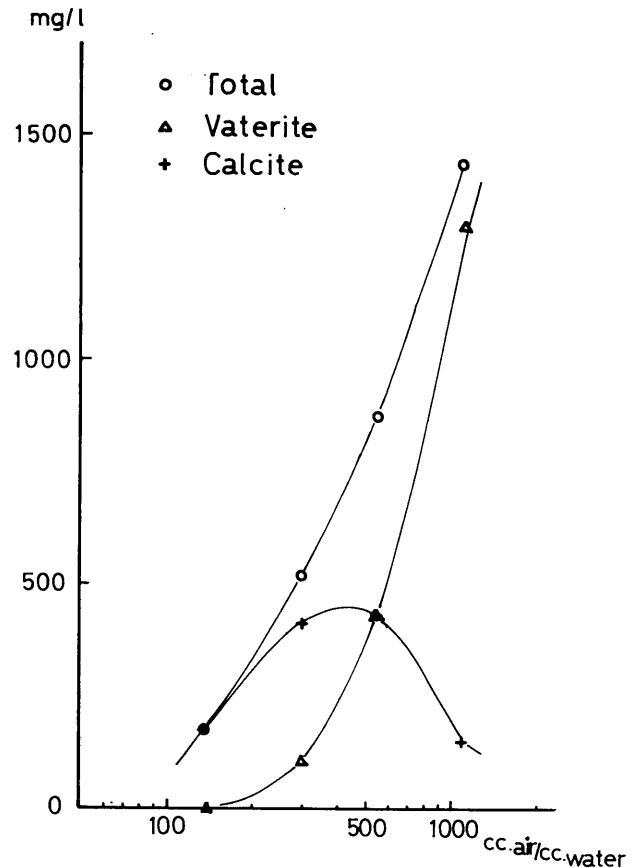
#### IV vaterite の晶出について

重炭酸カルシウム飽和溶液を作成する際の炭酸カルシウム粉末結晶の型の影響を完全に除いた場合, vaterite と calcite の結晶が得られることがわかったが, この両結晶が合成時にどのような量的変化をするかを実験的に確かめ, vaterite の晶出について検討した.

まず重炭酸カルシウム溶液に流入させる空気の1分当りの量を20cc, 230cc, 1200ccの3段階に変えて結晶合成を行なってみた. この結果, 合成される結晶の型およびそれらの間の比率に差を見いだすことができなかった. このことは, この程度の条件の差では, 結晶合成時における物理・化学的状态に本質的相異がないことを示している. つぎに, 溶液に流入させる空気の総量を段階的に変えて合成される結晶とその量比を調べた(第2図). その結果は, 合成される結晶の全量が空気の流入量の対数とともに, ほぼ直線的に増加することを示した. しかし, その結晶の型と量比とは, 流入した空気の総量とともに変化する. すなわち, 溶液1cc当り空気138ccでは calcite が100%で vaterite は全く見いだされなかったのに, 300ccでは calcite 80%で vaterite 20%, 550ccでは vaterite が80%で calcite は20%と減少した. ただし, calcite の絶対量は増加している. 600cc以上空気を流入させると vaterite は増加して90%に達し, calcite は量比においても10%と減少するとともに, 絶対量

でも減少する。

以上のことから、蒸留水で作成した重炭酸カルシウム溶液からは、vaterite と calcite の結晶が合成されるが、calcite の結晶が溶液中に晶出し始めた後に vaterite の結晶は晶出を始め、vaterite の結晶は晶出し始めるとその量が急激に増加し、やがて calcite の結晶が減少することがわかった。このことは、vaterite の結晶格子の種や核になる結晶格子は、calcite の結晶がある程度存在しなければ出現できず、一度出現すると vaterite の結晶成長の方が大きいので calcite の結晶が二次的に溶解するためと考えられる。一般に vaterite は天然に産出しないので非常に不安定であり、物理・化学的状態のわずかな変化でもすぐ calcite や aragonite に変化すると考えられているが、蒸留水で作成した重炭酸カルシウム溶液から合成される vaterite は、同時に合成される calcite よりも成長が速く、安定であり、同時に得られる calcite は vaterite が変化したものではないことがあきらかになった。



第2図 重炭酸カルシウム溶液から晶出する結晶およびその量と流入空気量の関係

## V あ と が き

炭酸カルシウム結晶は非常に微妙な物理・化学的条件の差によって種々の結晶型をとることが知られているが、これはカルシウムイオンと炭酸イオンが結晶に組み込まれる前の段階でその溶液中の物理・化学的条件によって、限られたイオン配列しかとれないためと考えられる。すなわち、炭酸カルシウムの水和物が結晶の前段階の物質として存在し、その水和物の格子形態が種々の物理・化学的条件に支配され、その格子から作られる結晶の型も二次的に支配されると予想される。このように考えると、溶液中にごく少量の結晶が存在していても、その結晶の型によって合成される結晶の型が支配されることや、vaterite の晶出前に calcite の晶出が必要であることが理解できる。

生物によって合成される炭酸カルシウム結晶の合成は、今回筆者らが行なった条件よりもはるかに複雑な条件下で行なわれている。そのような複雑な問題を考える上にも、もっと単純な系における炭酸カルシウム合成についての基礎的な知識が必要であろう。

謝辞：これらの実験を行なうにあたって，東京大学海洋研究所堀部純男教授・名古屋大学水質研究所北野 康教授には種々御指導を賜った．東北大学理学部地質学古生物学教室の中川久夫博士には論文作成にあたり御助言いただいた．以上の方々に厚くお礼を申し上げる．

#### 引用文献

- KITANO, Y. (1963), A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect of temperature. *Chem. Soc. Japan, Bull.*, vol. 35, no. 12, p. 1980-1985.
- 堀部純男・大場忠道・新妻信明（1969），水温変化と酸素同位体比，化石増刊号，p. 15-20.