

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870010

研究課題名(和文)炭酸カルシウム形成初期におけるアラゴナイト前駆物質の探求：不純物効果の新解釈

研究課題名(英文) Impurity effect on the polymorph selection during the early stages of calcium carbonate formation

研究代表者

川野 潤 (KAWANO, JUN)

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号：40378550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：炭酸カルシウムの高圧多形であるアラゴナイトは、最も主要な生体鉱物のひとつであるが、その形成過程は明らかになっていなかった。本研究においては、マグネシウムが形成最初期にどのような影響を及ぼすかを解明するため、炭酸カルシウムクラスターの安定構造を量子化学に基づく計算機シミュレーションにより推定した。その結果、マグネシウムを含むクラスターの構造は、含まない場合の構造とは明らかに異なり、アラゴナイトにより類似していた。このことから、マグネシウムはクラスター形成時から積極的にアラゴナイト形成に関わっており、マグネシウムと水分子との相互作用が多形形成において重要な意味をもつことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Formation process of aragonite, high-pressure polymorph of calcium carbonate, has been extensively investigated for long time because it is one of the most important biominerals. In the present study, we focused on the effect of magnesium (Mg) on the polymorph selection during the early stages of calcium carbonate formation, and theoretically derived the stable structures of anhydrous additive-free and Mg-containing calcium carbonate clusters based on quantum chemical calculations. Results show the incorporation of Mg into clusters can change stable configuration of clusters, and that the stable structure of Mg-containing tetramer resembles aragonite structure in the stacking manner of carbonate ions. These results indicate that Mg can directly promote aragonite formation in the early stages of calcium carbonate formation, once it is released from its tight hydration shell. Therefore, it can be possible that the dehydration of Mg is a key process for the polymorph selection.

研究分野：鉱物学・結晶成長学

キーワード：炭酸カルシウム アラゴナイト 前駆物質

1. 研究開始当初の背景

炭酸カルシウム CaCO_3 はバイオミネラルとして最も一般的な物質であるのみならず、工業材料としても広く利用されていることから、多形の形成過程に関して、さまざまな分野の研究者の注目を集めてきた。特に、貝殻やサンゴなどを形成するアラゴナイトの形成は重要視され、例えば母液中に Mg^{2+} が存在する場合や高温の際に、本来高压相であるアラゴナイトが形成することなどが現象論的に知られてきたが、多形形成の物理的なメカニズムは明らかにされていなかった。

その中で近年になって、Gebauer らにより、 CaCO_3 の成長は従来の核形成理論では説明ができない non-classical pathway をたどることが提唱されて以降 (Gebauer et al., 2008)、最新の実験技術や計算機シミュレーションを用いた研究が、より一層盛んに行われるようになってきた。その結果、水溶液からの鉱物の成長過程は、これまで信じられてきた以上に複雑であることが明らかになり、その研究はさまざまな分野において国際的にホットな話題となっていた。しかしながら、古くから最も議論の的となってきた「どのように多形の選択が行われるか」については、ほとんど明らかにされていない。さらに、常温常圧における炭酸カルシウムの安定多形であるカルサイトや、安定領域を持たないファエライトについては、構造が類似する非晶質相が前駆物質として形成している可能性が示唆されていたが、アラゴナイトに関してはそのような前駆物質は報告されておらず、形成パスも不明であった。そのため、 CaCO_3 形成初期におけるアラゴナイトの前駆物質の構造を確定し、その形成過程を明らかにすることを目的に、研究を開始した。

2. 研究の目的

前述のとおり、従来より Mg^{2+} が母液中に存在するとき、アラゴナイトの形成が促進されることが知られてきたが、 Mg^{2+} がどのようにアラゴナイトの形成に関わっているかは不明であった。そのため本研究においては、アラゴナイトの前駆物質を検討するために、 Mg^{2+} を添加した系が最適と考え、着目することとした。すなわち、 Mg^{2+} の有無により前駆物質の構造がどのように変化するかを検討することにより、アラゴナイトの形成パスの中で Mg^{2+} がどのような影響を果たしているかを明らかにすることを目的として研究を行った。

水溶液中では、 Mg^{2+} は H_2O 分子に囲まれた強固な水和殻を形成していることが知られているが、本研究課題を進めていく中で、 Mg^{2+} の影響を考察するには、水和殻からの脱水和プロセスが非常に重要であることが再確認された。その一方で、 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系で結晶が形成する場合、 Mg^{2+} が存在する場合には、

その水和物であるモノハイドロカルサイトも合成されることが報告された (Nishiyama et al., 2016)。この現象は、 Mg^{2+} と H_2O の相互作用を考える上で非常に重要であると考えられるため、考察する対象を $\text{Ca-Mg-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ で形成される水和物に拡張し、総合的に、形成パスに及ぼす Mg^{2+} の影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究においては、(1) 計算機シミュレーション (主に電子状態計算) により、結晶形成初期に形成されるクラスターや、最終的に形成される結晶の構造が Mg^{2+} の添加によりどのように変化するかを明らかにすることを軸に、(2) 実際に $\text{Ca-Mg-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ の合成実験を行うことにより、その両面から形成メカニズムを明らかにすることを目指した。

(1) 計算機シミュレーションを用いた Mg^{2+} の添加による構造変化の推定

① CaCO_3 クラスター中の Mg^{2+}

近年量子化学の分野で、大野らにより、反応に寄与する原子/分子を与えさえすれば、ポテンシャルの非調和下方歪みを利用して化学反応経路や最安定構造を自動的に探索する GRRM プログラムが開発された (Ohno and Maeda, 2004; Maeda and Ohno, 2005; Ohno and Maeda, 2006)。この手法によれば、構造が全くわからない場合でも安定構造を効率よく求められる。そこで本研究においてはこのプログラムを用い、反応初期に出現することが想定される $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ クラスターについて、安定構造の推定を試みた。溶媒としての水の効果は、自己無撞着反応場 (Self-Consistent Reaction Field: SCRF) 法により考慮している。ここでは特に、不純物がない場合と Mg^{2+} が 1 個クラスター中に存在する場合について計算を行い、その比較を行った。

② 水和物中の Mg^{2+}

水和結晶に Mg^{2+} が入る場合、その近傍の構造の変化を、密度汎関数法 (DFT) を用いて解析した。実際の計算にあたっては、モノハイドロカルサイトの単位構造中の 1 個の Ca を Mg に置換し、プログラム VASP を用いて GGA-PBE レベルでの構造最適化を行った。

(2) $\text{Ca-Mg-CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系における合成実験

結晶形成初期においてどのような前駆物質が生成し、どのような相に転移していくかを調べるため、過飽和溶液の pH の時間変化をモニターするとともに、その赤外吸収スペクトルの変化のその場測定を試みた。赤外分光測定にあたっては、全反射ステージに過飽和溶液を滴下することにより行った。また各段階において沈殿物をろ過して粉末とし、X線回折法により相の同定を行った。

4. 研究成果

(1) 計算機シミュレーションを用いた Mg^{2+} の添加による構造変化の推定

① $CaCO_3$ クラスタ中の Mg^{2+}

クラスタに含まれる $(Ca,Mg)CO_3$ の数を1つずつ増やして安定構造を探索した結果、3個までの $CaCO_3$ がクラスタを作る場合、まだバルク結晶に類似した構造は現れないが、 Mg^{2+} を添加しない系においては、陽イオンがクラスタの外側に配置する構造が出現しやすいのに対して、 Mg^{2+} が存在する系においては、 Mg^{2+} がクラスタの中心に位置する構造が安定であることが明らかになった。また、クラスタ中の $CaCO_3$ が4個になると、 Ca^{2+} のみの系においてカルサイトに類似する構造が出現し、特に Ca^{2+} の配列はカルサイト構造中のものとはほとんど同じ結果となった。さらに、 Mg^{2+} を含む場合のクラスタの安定構造は、陰イオンと陽イオンの配列が Mg^{2+} を添加しない系のものとは明らかに異なっており、よりアラゴナイトに近い (図1)。

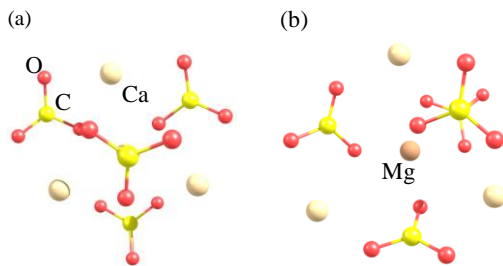


図1 (a) 不純物なしおよび (b) Mg を含む場合の $(CaCO_3)_4$ クラスタの安定構造。

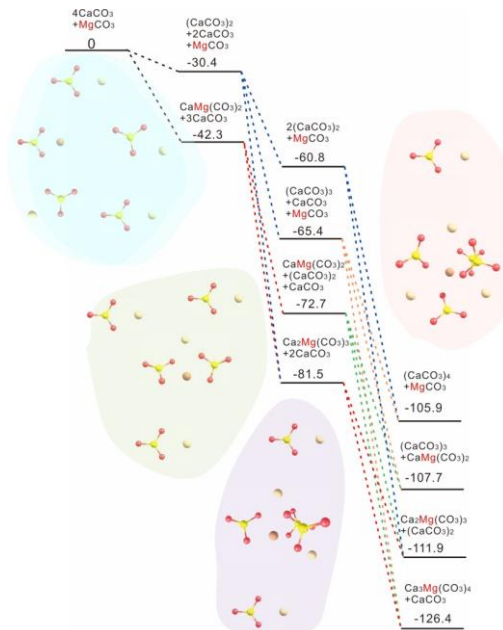


図2 $CaCO_3$ が1つずつ重合する場合の系のエネルギー変化

さらに、 $(Ca,Mg)CO_3$ が一つずつ重合してクラスタ化していく場合の系のエネルギーを計算した結果、まず $CaMg(CO_3)_2$ ダイマーが形成したのち、 $CaCO_3$ モノマーがこれにひとつずつ重合していくパスが最もエネルギーが低いことが明らかになった (図2)。 Mg^{2+} は水溶液中で強固な水和殻を形成しており、そこからの脱水和は起こりにくい、本研究の結果は、いったん脱水和が起これば、容易にクラスタ中に取り込まれてクラスタ構造に影響を及ぼすことを意味している。従来、母液中に Mg^{2+} が含まれた場合にアラゴナイトが形成する理由として、安定相であるカルサイトの成長速度の抑制や、溶液組成の違いによる溶解度の変化が議論されてきたが、本研究の結果によれば、 Mg^{2+} は結晶形成初期段階において、多形の結晶構造形成により積極的に関与している可能性が示唆される。

この結果は、国際誌に掲載されて以降、反応経路の自動探索を核生成に適用した例として注目され、国際会議において招待講演を行っている。

② 水和物中の Mg^{2+}

上記の結果から、 Mg^{2+} はいったん水和殻から脱すれば、形成するクラスタ、ひいてはその後に形成する結晶多形の構造に大きな影響を与えることが明らかになった。このことより、 Mg^{2+} の脱水和、すなわち H_2O との相互作用が、この系における形成プロセスに重要な役割を果たしていることがわかる。そのため、 Mg^{2+} と H_2O との相互作用についての知見を得るため、水和物、特にアラゴナイトと同様、 Mg^{2+} が存在する系で形成されやすいことが報告されているモノヒドロカルサイトの結晶構造に及ぼす Mg^{2+} の影響について、考察を行った。

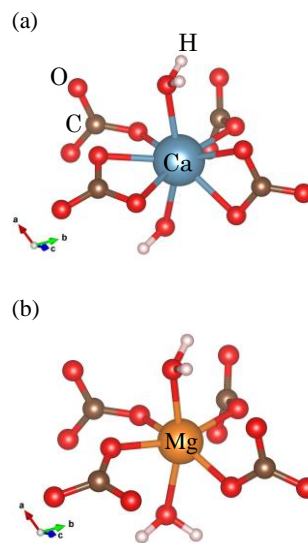


図3 モノヒドロカルサイト結晶の (a) Ca サイト近傍の局所構造および (b) Mg を添加した場合の局所構造の変化

モノハイドロカルサイト構造中の Ca^{2+} と置換した Mg^{2+} 近傍の構造が、どのように変化するかを、電子状態計算によりシミュレーションした結果、通常 Ca^{2+} が入るモノハイドロカルサイトの陽イオンサイトは 8 配位であるが、 Mg^{2+} が入ると、その近傍の CO_3^{2-} が移動・回転することにより、6 配位の構造に変化することが明らかになった (図 3)。 Mg^{2+} は Ca^{2+} よりもイオンサイズが小さいため通常 6 配位を好むが、より大きなサイトに入る場合にも、その傾向が強いことを示している。研究代表者は本研究に先立って、 Mg^{2+} がアラゴナイト表面に取り込まれる際の表面構造の変化を、電子状態計算によりシミュレーションしてきた。その結果、アラゴナイト構造中の陽イオンサイトは 9 配位であるが、結晶表面近傍に Mg^{2+} が取り込まれる場合、やはり周囲の CO_3^{2-} が移動・回転して 6 配位に近い構造に変化することが示されている。

その一方で、水溶液中で存在している水和殻においても、 Mg^{2+} は 6 個の H_2O で囲まれた 6 配位であると考えられている。本研究の結果と考え合わせると、その 1 部を CO_3 で置換した図 3 のようなクラスターが水溶液中に存在し、固相形成にあたってそのまま取り込まれた可能性も考えられ、もしそうであれば、水溶液からの結晶成長を考えるにあたって非常に重要な意味をもつ。そのため今後は、 H_2O を含むクラスターの安定性をシミュレーションすることで、クラスター形成から固相形成までのメカニズムを明らかにしたい。

(2) Ca-Mg- CO_3 - H_2O 系における合成実験

まず、 Mg^{2+} を含まない系における炭酸カルシウムの形成過程を明らかにするために、過飽和溶液を全反射ステージに滴下し、赤外分光その場測定を行った結果、炭酸カルシウム多形ならびに水和物・非晶質相には報告例のない吸収ピークが確認された。これは、当初の目論見どおりであったが、その違いが何に起因するのかを計算機シミュレーションから明らかにできるほど、大きな差異ではなかった。一方上記のように、形成メカニズムの解明においては、 Mg^{2+} の脱水和の重要性が明らかになったため、現在 Mg- CO_3 - H_2O 系での合成実験を進めている。現在までに、この系においては非晶質相が生成したのち水和物が生成するが、その形成プロセスは条件によって複雑に変化することが明らかになっており、このことから、Mg と H_2O の相互作用が重要であることが示唆される。今後は、上記の計算結果と考え合わせることで、その相互作用の定量化を行い、生成する多形との関係性を考察することで、多形形成の総合的な理解が可能となると考えられる。

<引用文献>

- ① Gebauer, D., Völkel, A. and Cölfen, H. (2014) *Science*, 322, 1819-1822.
- ② Nishiyama, R., Munemoto, T., and

Fukushi, K. (2013) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 100, 217-231.

- ③ Ohno, K. and Maeda, S. (2004) *Chem. Phys. Lett.*, 384, 277-282.
- ④ Maeda, S. and Ohno, K. (2005) *J. Phys. Chem. A*, 109, 5742-5753.
- ⑤ Ohno, K. and Maeda, S. (2006) *J. Phys. Chem. A*, 110, 8933-8941.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① 川野 潤・Henry Teng (2017) 「溶液成長における non-classical pathway」日本結晶成長学会誌, 44, 17-24. [査読有]
<http://www.jacg.jp/jacg/journal/index.html>
- ② Kawano, J., Maeda, S., and Nagai, T. (2016) The Effect of Mg^{2+} Incorporation on the Structure of Calcium Carbonate Clusters: Investigation by the Anharmonic Downward Distortion Following Method, *Physical Chemistry, Chemical Physics*, 18, 2690-2698. doi: 10.1039/c5cp05139h [査読有]
- ③ Kawano, J., Sakuma, H. and Nagai, T. (2015) Incorporation of Mg^{2+} in surface Ca^{2+} sites of aragonite: an ab initio study, *Progress in Earth and Planetary Science*, 2:7, doi:10.1186/s40645-015-0039-4. [査読有]

[学会発表] (計 24 件)

- ① Kawano, J., Maeda, S. and Nagai, T. Computational Investigation of the Onset of Nucleation by Anharmonic Downward Distortion Following Method, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市), 2016 年 8 月 8 日.
- ② Kawano, J., Maeda, S. and Nagai, T. Investigation of the effect of Mg^{2+} incorporation on the structure of CaCO_3 clusters by the anharmonic downward distortion following method, Goldschmidt Conference 2016, パシフィコ横浜 (神奈川県・横浜市), 2016 年 7 月 1 日. (招待講演)
- ③ Kawano, J. Consideration on the controlling factor of the metastable formation of CaCO_3 polymorphs, American Chemical Society the 251st National Meeting, サンディエゴ (アメリカ合衆国), 2016 年 3 月 13 日 (招待講演)

- ④ Kawano, J. Inorganic precipitation mechanism of calcium carbonate polymorphs and their precursors, Japan Geoscience Union meeting 2015/ European Geoscience Union Biogeosciences Division Joint Session, 幕張メッセ (千葉県・千葉市), 2015年5月26日.
- ⑤ Kawano, J. Rotational disorder of CO₃ in calcium carbonate and its effect on the formation of polymorphs, New Frontiers in Biomineral Formation Research: From Pre-nucleation Clusters to the Final Crystals, 北海道大学 (北海道・札幌市), 2014年10月7日.
- ⑥ 川野 潤, 炭酸カルシウムクラスターおよび結晶表面におけるイオン吸着過程の解析, 日本物理学会, 早稲田大学 (東京都・新宿区), 2015年3月22日. (招待講演)
- ⑦ 川野 潤・前田 理・永井隆哉, CaCO₃ クラスターの安定構造と不純物効果の理論的検討, 日本結晶成長学会, 学習院大学 (東京都・豊島区), 2014年11月7日.
- ⑧ 川野 潤・前田 理・永井隆哉, CaCO₃ クラスターにおける不純物効果の理論的解析, 日本鉱物科学会, 熊本大学 (熊本県・熊本市), 2014年9月17日.
- ⑨ 川野 潤・佐久間 博・永井隆哉, 炭酸カルシウム表面/クラスターにおける2価陽イオンの安定性に関する理論的考察, 日本地球惑星科学連合 2014年度連合大会, パシフィコ横浜 (神奈川県・横浜市) 2014年5月1日.

[その他]

ホームページ等

川野研究室ホームページ

<http://kawano-lab.com>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川野 潤 (KAWANO, Jun)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号: 40378550