

# 非晶質炭酸カルシウムを経由したカルサイト格子中への L-アスパラギン酸の取り込み

丸形詩歩\*, 鍵裕之, 小松一生 (東大院理)

## Incorporation of L-aspartic acid into calcite lattice through amorphous calcium carbonate

S. Marugata\*, H. Kagi, K. Komatsu (Univ. Tokyo)

### 1. はじめに

炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、ファースライトの3種類の多形があり、バイオミネラルに代表される普遍的な鉱物として知られる。天然の炭酸カルシウムには有機分子が不純物として含まれ、その取り込み機構が研究されている。Kim et al. (2016)は、L-アスパラギン酸(Asp)を含む炭酸カルシウムの過飽和水溶液から析出させたカルサイト格子中に最大で 3.9 mol% の Asp が取り込まれ、格子体積が 0.395% 膨張することを報告した。一方、非晶質炭酸カルシウム(ACC)を経由した結晶化により、本来カルサイトに不適合な大きなイオンを高濃度で取り込ませることができるとも報告されている(Matsunuma et al., 2014; Saito et al., 2020)。そこで、ACCを経由した結晶化により、カルサイト格子中に高濃度の有機分子が取り込まれるのではないかと考えた。本研究では高濃度の Asp を含む ACC を経由したカルサイトの合成を試み、得られたカルサイトの構造変化について調べた。

### 2. 実験方法

氷冷した 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液と様々な濃度で L-アスパラギン酸ナトリウムを添加した 0.1 M CaCl<sub>2</sub> 水溶液を 1:1 で混合した。生成した析出物を吸引ろ過した後真空で乾燥して Asp を取り込んだ ACC を合成した。ACC を 0.8 GPa で 10 分間加圧した後に空气中で 200 °C で 2 時間加熱して、粉末結晶を得た。それらの試料に対して、放射光施設 KEK の BL-18C で粉末 X 線回折測定を行った。

### 3. 実験結果と考察

出発水溶液中の Asp 濃度が 0-0.8 M の範囲で ACC が生成した。図 1 に得られた炭酸カルシウムの粉末 X 線回折パターンを示す。Asp を含む ACC 試料を 0.8 GPa に加圧した

後に 200 °C に加熱すると、カルサイトとファースライトが結晶化した。母液中の Asp 濃度が増加するにつれて、ピークのブロードニングと高角側へのシフトが見られた。出発溶液中の Asp 濃度が 0-0.4 M の範囲でカルサイトの 104 反射の  $d$  値は最大で 0.204 %、ファースライトの 011 反射の  $d$  値は 0.173 % 低下した。これらの結果はカルサイトとファースライトの構造中に Asp が取り込まれることで、構造が歪んだためと考えられる。 $d$  値の変動幅の比較から Asp はファースライトよりカルサイト構造中に取り込まれやすいことが示唆される。また、Asp 濃度が増加するにつれて、カルサイトは  $a, b$  軸方向に収縮し、 $c$  軸方向に膨張して、格子体積が 1.15% 減少することがわかった。本研究で得られた ACC を経由して結晶化した Asp を含むカルサイトは Kim et al. (2016) で報告されたカルサイトとは結晶内での Asp の配置が異なることが示唆される。

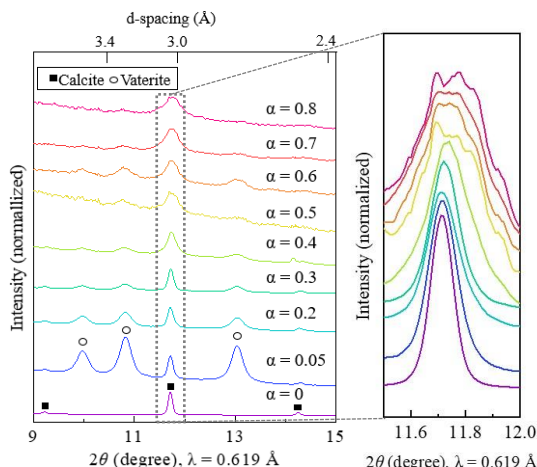


図 1. Asp-doped CaCO<sub>3</sub>(左)とカルサイトの104 反射(右)の X 線回折パターン。α は出発水溶液中の Asp/(Ca+Asp) を表す。Asp 濃度の増加に伴い、ピークシフトとブロードニングが見られる。

Keywords: Calcite, Vaterite, Amino acid, Aspartic acid

\*Corresponding author: [marugata@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:marugata@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp)