

炭酸塩鉱物の“non-classical”な形成過程と それにまつわる最近の話題について

川野 潤（北海道大学大学院・理学研究院）

水溶液からの炭酸塩鉱物形成と non-classical pathway

炭酸カルシウム CaCO_3 は、地殻に多く産する鉱物であるのみならず、生体硬組織を構成する主要なバイオミネラルであるが、その形成過程は非常に複雑であることが知られている。例えば、貝殻などの硬組織が常温常圧で安定な多形である calcite のみではなく、高圧相である aragonite からもできているという事実は、炭酸カルシウム多形の選択が生体内の機能を果たす上で非常に重要であることを示唆しているが、その現象がどのように起こっているかは不明であり、長年にわたって研究者を悩ませてきた。たとえ無機的な水溶液環境下での形成であっても、安定領域をもたない多形である vaterite が容易に形成するほか、非晶質相や水和物も存在し、近年においても新たな水和相が報告されるなど複雑な様相を示しており、形成過程を統一的に理解するに至っていないのが現状である。さらに Mg を含む系では、その結晶への取り込まれにくさから、天然には産出例の多い magnesite MgCO_3 や dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の形成を実験室内で再現するのは困難であり、解決すべき課題はなお多く残されている。

今世紀に入り、生物起源の CaCO_3 において非晶質相 (amorphous calcium carbonate: ACC) が結晶相の前駆物質として形成されていることが示され^[1]、無機的な環境のみならず生体内においても、まず非晶質相 ACC が前駆物質として形成したのち、多形形成が行われている可能性が高まった。これを契機に、形成初期過程の研究がホットな話題となり、最新の溶液反応透過型電子顕微鏡や高速原子間力顕微鏡、計算機シミュレーションなどを用いた研究が盛んに進められた。その結果、水溶液からの鉱物の成長においては、従来まで考えられてきたような単純な原子の脱離/吸着だけでは説明できない“non-classical pathway”とも言うべき多様な形成パスが存在するなど^[2,3]、その形成プロセスはこれまで予想されたよりも複雑であることが示唆されるようになったが、それでもなお、その形成メカニズムが十分に明らかになっているとは言い難く、個々の現象についての原子レベルでの理解が不可欠である。私達の研究グループでは、このような状況を踏まえ、理論的なシミュレーションおよび実験の両面から、炭酸塩鉱物の形成過程を明らかにする試みを行ってきた。本講演では、炭酸カルシウム固相の形成プロセス最初期に出現するナノクラスターの構造を量子化学計算により明らかにすることにより、その後形成される多形形成に及ぼす不純物の影響を推定した取り組みのほか、水溶液中で溶解および成長する炭酸カルシウム結晶周辺の pH およびイオン濃度を、蛍光プローブを用いて可視化した近年の成果を中心に紹介する。

計算機シミュレーションによる形成初期過程の解析

計算機シミュレーションにより、 CaCO_3 形成における原子プロセスを理解しようとする試みは、計算機や計算手法の進歩と相まって、盛んに行われるようになった。私達の研究グループでは、近年量子化学の分野で開発が進む反応経路自動探索法^[4]を用いて、 CaCO_3 形成初期に出現するクラスターの構造解析を行ってきた^[5]。その結果、不純物を含まない系においては、わずか4個の CaCO_3 が凝集すれば、calcite に類似する構造が安定となることが明らかになった。それに対し、 Mg^{2+} を含む系においては、同じ大きさのクラスターはより aragonite に近い構造をとるのに加え、その形成初期には Mg^{2+} を中心に含むクラスターにイオンが優先的に凝集することが示された。従来、母液中に Mg^{2+} が含まれた場合に aragonite が形成する理由として、calcite の成長速度の抑制や、溶解度の変化が議論されてきたが、本研究の結果は、結晶形成初期段階において、 Mg^{2+} は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あることを示唆している。今後、さらに水分子を含む系において計算を行い、陽イオンとの相互作用を検討することで、より厳密な形成メカニズムの考察が可能になると考えられる。

結晶形成/溶解場における pH/ Ca^{2+} 濃度の可視化

炭酸塩鉱物の形成や溶解過程は、pH に大きく依存することが知られている。従来、反応過程を追うために、バルクの溶液の pH 変化やイオン濃度変化を測定して解析が行われてきたが、詳細なカインेटイクスの理解には、結晶表面近傍でそれらを局所測定することが必要である。私達の研究グループでは、溶かし込んだ溶液の条件によって蛍光が異なる試薬（蛍光プローブ）を用いることにより、溶解する炭酸カルシウム結晶近傍の pH および Ca^{2+} 濃度を2次元可視化することに成功している（図1）^[6]。その結果、溶解時における結晶近傍の pH および Ca イオン濃度分布の変化の傾向は全体として似ているが、pH に比べて Ca^{2+} 濃度は変化がやや遅く、2次元分布の形状もやや異なることが明らかになった。さらに、ゲル内2重拡散法によって CaCO_3 を合成し、形成場の pH を可視化した結果、pH 変化の傾向の違いによって、異なる多形や形態の結晶が形成していることが明らかになった。さらに、形成する結晶近傍の局所的な pH 変化を捉えることにも成功しており、多形や形態の形成メカニズムを局所的な環境の違いに基づいて考察することを可能にしている。この手法を用いてさらに詳細な観察を行うことにより、結晶形成メカニズムの解明に新たな知見をもたらすことができると期待される。

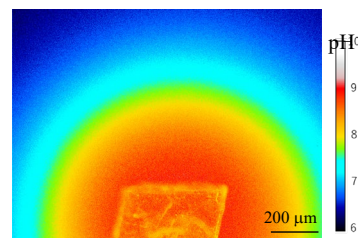


図1 calcite 溶解時における結晶周囲の pH 分布^[6]

引用文献：[1] Addadi et al., *Adv. Mater.* 15 (2003) 959. [2] Gebauer et al., *Science*, 322 (2008) 1819 [3] De Yoreo, J., et al., *Science*, 349 (2015) 6760. [4] Ohno and Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 384 (2004) 277. など [5] Kawano, J., et al., *PCCP*, 18 (2016) 2690. [6] Kawano, J., et al., *Cryst. Growth & Des.*, 19 (2019) 4212.