

## 9715 海水中に含まれるミネラル成分の析出過程に関する研究

助成研究者：北村 光孝 (広島大学 工学部)

## 1.研究目的

海水中での貝類を介した炭酸カルシウムの析出(バイオミネラリゼーション)は大気中の二酸化炭素の固定化とも関連して重要な問題である。一方、炭酸カルシウムは種々の分野で工業材料として使用されている。これら炭酸カルシウムの性質はその多形構造の違いから物理化学的な性質が異なるため、工業的にはこの制御が必要となる。自然界では種々の物質の介在により精密な制御がなされている。本研究では塩化カルシウムと炭酸ナトリウム溶液を反応させることにより結晶を析出させ、特に多形の析出挙動と操作因子の関連ならびに添加物の効果に着目した検討を行っている。298Kで晶析を行った結果では、原液濃度 0.05、0.2mol/lいずれの場合もカルサイトとバテライトの混合物が析出するが、0.2mol/lの場合の方がバテライトの割合は大きいことが認められた。また、析出したバテライトは溶液媒介転移によってカルサイトに転移する。0.05、0.2mol/lいずれの濃度においても反応後カルシウムイオン濃度は急激に減少し、その後はほぼ一定値となるが、その濃度は0.2Mの場合の方が高い値となった。添加物として塩化マグネシウムを使用した場合、一定濃度の値は0.05と0.2mol/lいずれも純粋系に比べて高くなることを見出された。マグネシウムイオンの析出挙動への効果は原液濃度により異なることが認められた。さらに、323Kでも検討を行った結果、カルサイトに加え一部アラゴナイトの析出がみられた。



## 9715 海水中に含まれるミネラル成分の析出過程に関する研究

助成研究者：北村 光孝 (広島大学 工学部)

## 1. 研究目的

海水中には多くのミネラル成分が存在し、これらの回収は資源確保の点から重要な問題になっている。一方、大気中の二酸化炭素濃度が最近の地球の温暖化現象に関連して重要な問題になっているが、海水中に溶解した二酸化炭素は貝類や珊瑚礁などの生物によりミネラル成分の一つであるカルシウムとともに生体内に取り込まれ(バイオミネラリゼーション)、固定化が行われている。この炭酸カルシウムとしての固定化は二酸化炭素のグローバルな循環系に組み込まれ地球環境において重要な役割をになっている。この炭酸カルシウムには構造の異なる多形(カルサイト、アラゴナイト、バテライト)が存在することが知られている<sup>1)</sup>。熱力学的安定性はカルサイト、アラゴナイト、バテライトの順に安定である(よく知られているように大理石、方解石はカルサイト、アラゴナイト、また真珠層はアラゴナイトからできている。)

一方、炭酸カルシウムは工業材料としても、医薬品、食品、紙、プラスチック、印刷インキ、塗料等への添加物など種々の利用がなされている。これら炭酸カルシウムの性質はその多形構造の違いから物理化学的な性質が異なるため、工業的にはこの制御が必要となるがまだ不明の点が多い。これに対し自然界では種々の物質の介在により精緻な構造制御がなされていることが近年知られるようになってきている。例えば、真珠は、人工的には真似のできない強度、光沢、平滑度などを有しているが、ある種の酸性蛋白質が結晶成長に作用していることが報告されている。このため、これらをバイオメテックな観点から検討することによって、将来の新材料開発への道が開かれる可能性も考えられる。しかし、このモルフォロジーと多形制御における添加物効果について工学的見地から定量的に検討した例は比較的少ない。そこで、本研究ではこの観点よりミネラル成分としてカルシウムに着目し、炭酸イオンの固定化に関連して、炭酸カルシウム結晶の多形構造の析出過程に及ぼす他のミネラル成分など添加物の作用について検討を行った。

## 2. 研究方法

炭酸カルシウム結晶の製造法には、1.石灰炉その他から得られる炭酸ガスと石灰乳との反応、2.石灰乳と炭酸ナトリウムとの反応、3.アンモニアソーダ法における炭酸アンモニウムと塩化カルシウムとの反応、4. 可溶性のカルシウム塩と炭酸イオンを含む溶液を混合することによって反応させる方法などがある。本実験では炭酸ナトリウムと塩化カルシウムの反応により結晶を析出させる4の方法を採用した。この反応では食塩が同時に生成する。

晶析装置としてはガラス製円筒型攪拌槽を使用した。晶析方法として、晶析器内に0.05 また

は  $0.2\text{mol/l}$  (原液濃度 ( $C_{\text{Ca}^{2+}}^0$ )) に調整した塩化カルシウム水溶液  $150\text{ml}$  を仕込み、インペラーで攪拌した状態 ( $300\text{rpm}$ ) で同一濃度の炭酸ナトリウム水溶液  $150\text{ml}$  を滴下して晶析を行った。この時の滴下速度 ( $F$ ) は  $5.0\text{ml/s}$ 、 $0.6\text{ml/s}$ 、(一部は  $0.05\text{ml/s}$ ) で変化させた。晶析温度は  $298\text{K}$  および  $323\text{K}$  とし、この温度の影響についても検討を行った。また、炭酸カルシウム結晶の析出過程における他のミネラル成分の作用について検討を行うため、ここでは塩化カルシウム水溶液に塩化マグネシウム六水和物を添加しこの混合溶液に炭酸ナトリウム水溶液を滴下することによる晶析実験も行った。このとき塩化マグネシウムの溶液濃度として  $5\text{mmol/l}$  と  $10\text{mmol/l}$  になるよう調整した。溶液中のカルシウムイオン濃度はイオン選択性電極および ICP を併用して測定した。析出した結晶は顕微鏡による観察を行い、多形成分は X 線回折装置により分析を行った。このとき、X 線回折によるカルサイトとバテライト混合物中のカルサイト分率、 $X_c$  の決定には  $R_{\text{ao}}^{(2)}$  の式 ((1) 式) を用いた。また、結晶中のマグネシウム濃度についても ICP により測定を行った。

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_v(1) + I_v(2) + I_v(3)} \quad (1)$$

ここで  $I_c$  はカルサイトの、 $I_v$  はバテライトの X 線ピーク強度を示している。 $I_c$  については  $2\theta = 29.24^\circ$  のピークを用い、 $I_v$  については  $24.85^\circ$  (1)、 $32.66^\circ$  (2) および、 $48.90^\circ$  (3) のピークを用いた。

### 3. 研究結果

#### 3. 1. $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の検量線

イオン選択性電極を用いて測定したカルシウムイオン濃度の検量線を Fig. 1 に示す。曲線 1 は塩化カルシウム水溶液のみの場合にえられた電極電位値 ( $E$ ) を示す。ただし、この値は塩化

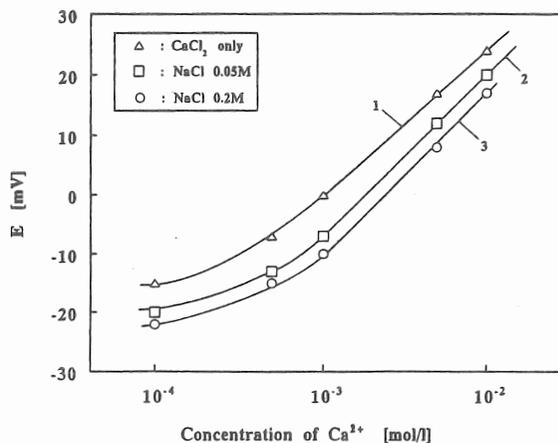


Fig.1 Calibration curve of the concentration of calcium ion.

ナトリウムの存在により影響を受けることが認められた。そこでこの反応系で生成する塩化ナトリウムの濃度に合わせて、同一濃度でのカルシウムイオン濃度の検量線を作成した。曲線2および3が塩化ナトリウム0.05mol/lと0.2Mmol/lの塩化ナトリウム存在下での測定結果を示している。塩化ナトリウム濃度とともに、電極電圧値は下がる傾向に有ることが認められる。このため、それぞれの実験条件の塩化ナトリウム濃度に対応した検量線を用いてカルシウムイオン濃度を決定した。また、この溶液に塩化マグネシウムを添加した場合についても検討を行ったが、検量線への影響は見られなかった。

### 3. 2. 原液濃度 0.05mol/l での析出挙動

#### 3. 2. 1. 純粋系

Fig.2 は原液濃度( $C_{Ca^{2+}}^0$ )0.05mol/l の塩化カルシウム水溶液に同濃度の炭酸ナトリウム水溶液を添加し、反応させたときのカルシウムイオン濃度( $C_{Ca^{2+}}$ )の混合開始点からの経時変化を示す。ここで白抜きは点加速度  $F$  が 5.0ml/s の時、黒抜きは 0.6ml/s の時のものである。図よりカルシウムイオン濃度は反応開始とともに、初期濃度から急激に下がった後、ほぼ一定値を示す傾向にある。一定値となる値には多少のばらつきはあるが、図中カルサイトとバテライトの溶解度<sup>3)</sup>を示す破線の間にあることが認められる。この傾向には二種類の添加速度による顕著な違いは見られなかった。

この晶析の過程で析出した結晶についてサンプリングを行い、X線回折装置を用いて多形組成について測定を行った。この結果いずれの添加速度( $F$ )においても、安定形のカルサイトのみが析出する場合と、カルサイトと準安定形のバテライト<sup>4)</sup>の2種が析出する場合のあることが認められた。Fig.3(a) および (b) はそれぞれの場合の X線回折パターンを示す。一方、アラゴナイトの析出は認められなかつ

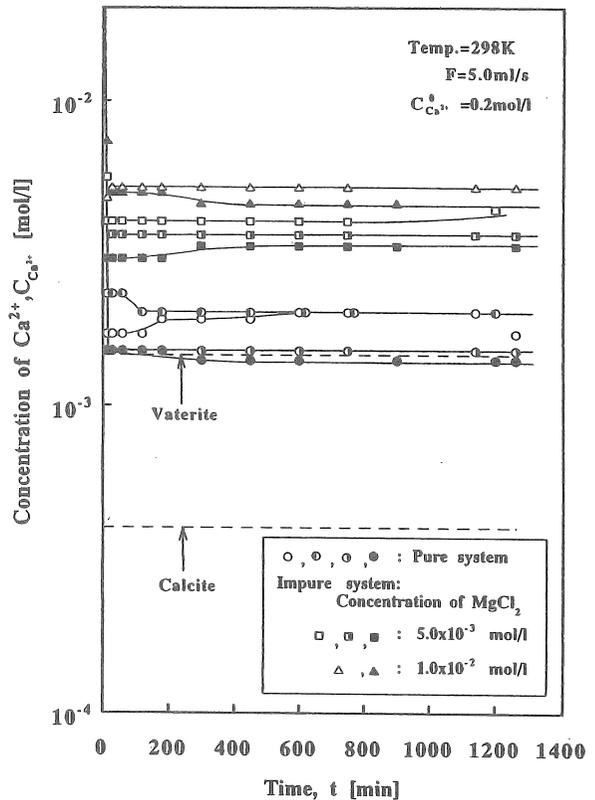


Fig.2. Change of  $Ca^{2+}$  concentration with time.

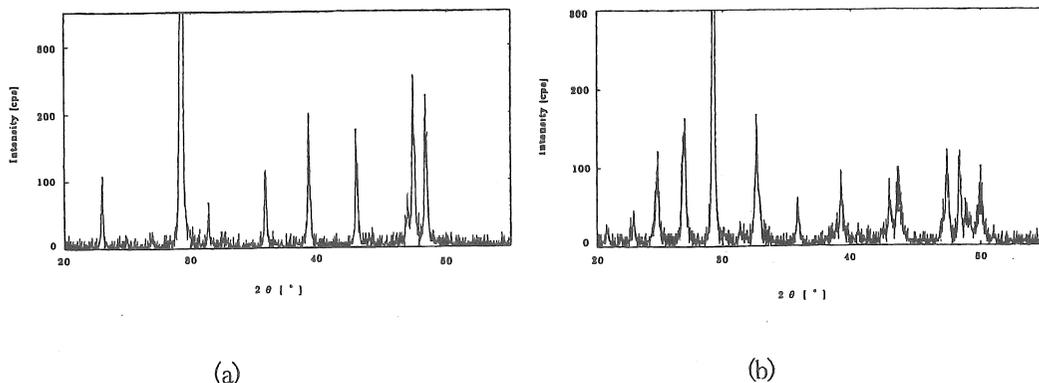


Fig.3 X-ray diffraction patterns of crystals

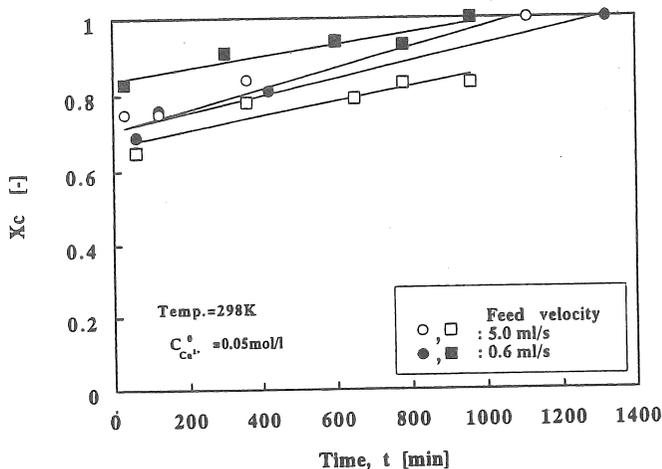


Fig.4 Change of calcite composition( $X_c$ ) with time.

た。

また、多形組成の経時変化からカルサイトとバテライトの混合物が生成した場合は、Fig.4 に示すように時間の経過と共にカルサイトへの転移<sup>4)</sup>が進行するが、このとき  $X_c$  の値は直線的に増加することが認められた。

また、Fig.5 にはこれはカルサイトとバテライトの両者が析出した場合の結晶の顕微鏡写真を示している。反応開始直後 2 分にはaの様な雲状の粒子群が認められたが、17 分後には 結晶の析出が認められた(b)。図中、菱面体晶はカルサイトと球状晶はバテライトである。c は 60 分後の写真で、更に結晶が増加していることが分る。また、d は 600 分後の写真で、バテライトがほぼ消滅し、カルサイトのみとなったことが分かる。

### 3. 2.2. マグネシウム添加系(原液濃度 0.05mol/l)

次に添加物として塩化マグネシウムを10および 20mmol/l の濃度で加えたときの反応開始後のカルシウムイオン濃度の経時変化の測定結果を Fig.2 に示す。いずれも添加速度(F)は 5.0ml/s である。この場合も純粋系と同様にカルシウムイオン濃度は急激に下がり、その後はほぼ一定値となった。このことから析出速度そのものはほとんど影響を受けないものと考えられる。しかし、一定値の値は純粋系に比べて大きく、塩化マグネシウム濃度が高くなるほど大きくなる傾向にある。マグネシウムイオンの影響についてこれまで多くの報告<sup>4,5)</sup>がみられるが、また、結晶の X 線回折の測定結果からはマグネシウムイオン存在下ではバテライトの析出は見られず、すべてカルサイトのみであった。このため、マグネシウムは本条件下では予想に反し、むしろカルサイトの析出に有利に働く可能性が考えられる。また、マグネシウムの存在によりカルサイト結晶のモルフォロジーに変化が見られた。このことからマグネシウムイオンはカルサイトに吸着する可能性があると考えられる。

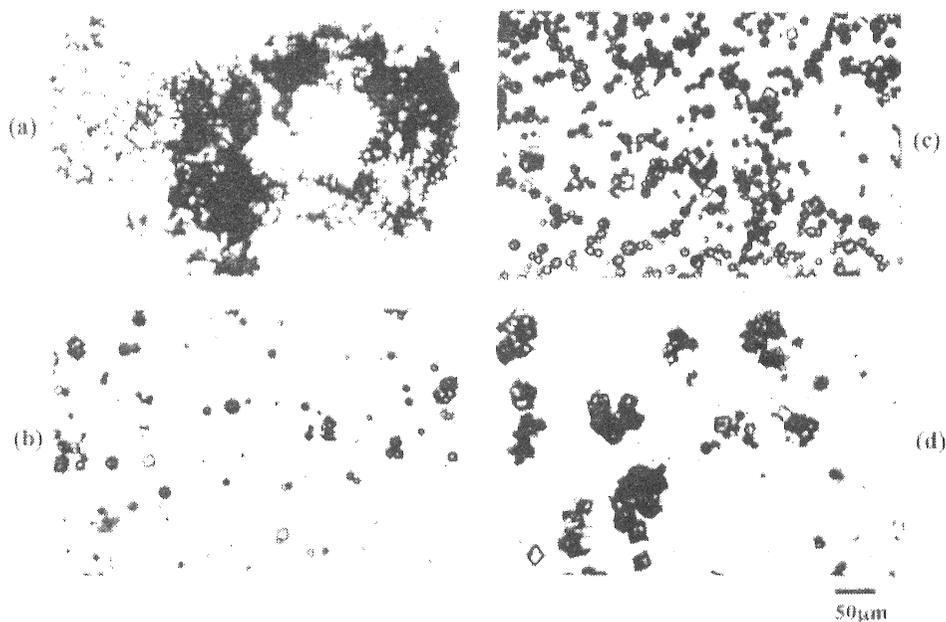


Fig.5 Microscopic photographs of crystals

### 3. 3. 原液濃度 0.2mol/l での析出挙動

#### 3. 3. 1. 純粋系

原液濃度 0.2mol/l の純粋系で得られたカルシウムイオン濃度の経時変化を Fig.5 に示す。添加速度はいずれも 5.0ml/s である。原液濃度 0.05mol/l の場合と同様に、反応開始後急激に減少しほぼ一定値となるが、その値は 0.05mol/l の時より高い事が認められた。このとき析出した結晶の顕微鏡写真を Fig.7 に示す。0.05mol/l の場合に比べて粒径が小さいことが分る。これは高過飽和度のため 0.05mol/l の場合に比べて急激な核発生が起こったためと考えられる。また、

析出した結晶中のカルサイト組成、 $X_c$ の分析結果をFig.8に示す。0.05mol/lの場合と比較すると $X_c$ の値が低く、バテライトの割合が多いことが分る。この事は顕微鏡観察からも確認される(Fig.7)。また、経時変化から0.05mol/lの場合と同様に、 $X_c$ は直線的増加しながらカルサイトに転移することが認められる。

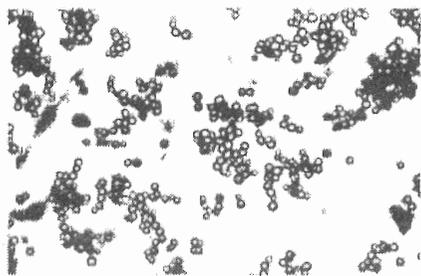


Fig.7 Microscopic photograph of crystals precipitated from the solutions at 0.2 mol/l.

### 3.3.2. マグネシウム添加系 (原液濃度 0.2 mol/l)

原液濃度 0.2M について塩化マグネシウムを添加して検討を行った結果をFig.6に示している。この時も溶液濃度は晶析反応後一定値をとるが、その値は純粋系に比べて高い値となり、添加する塩化マグネシウム濃度が大きくなる程高い値になる事が認められた。この時の  $X_c$  変化はFig.8に示すように、純粋系の場合と比較してカルサイトの析出割合への塩化マグネシウムの影響はほとんどないと考えられる。このことから析出割合へのマグネシウムイオンの影響は濃度によって多少異なり、原液濃度 0.05M の場合では優先的にカルサイトを析出させる傾向に有ると考えられるが、0.2M の場合では影響しないと思われる。さらに、 $X_c$  の経時変化の勾配、 $dX_c/dt$  に着目すると、マグネシウムの存在下のほうが勾配は小さくなっている。これは転移速度に対応すると考えられるため、マグネシウムイオンにより転移速度は小さくなるものと思われる。この転移メカニズムが溶液を媒介することから、この原因はカルサイトの成長速度がマグネシウムイオンにより抑制されたためと考えられる。

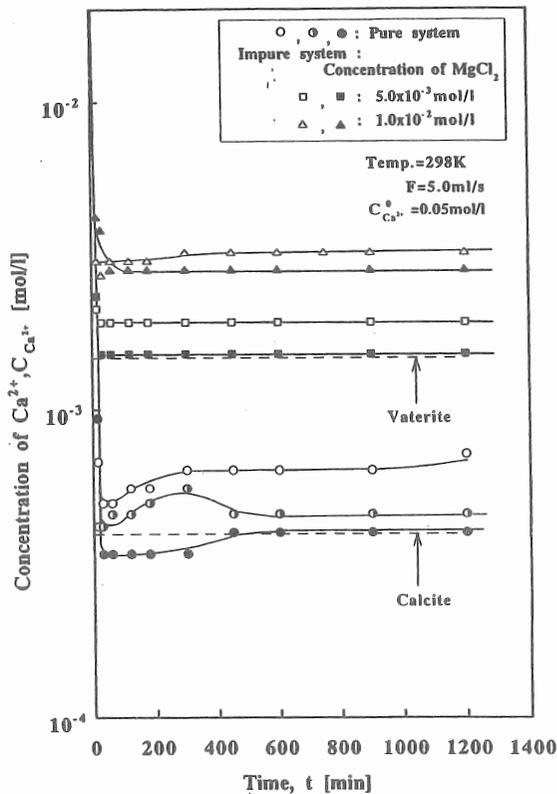
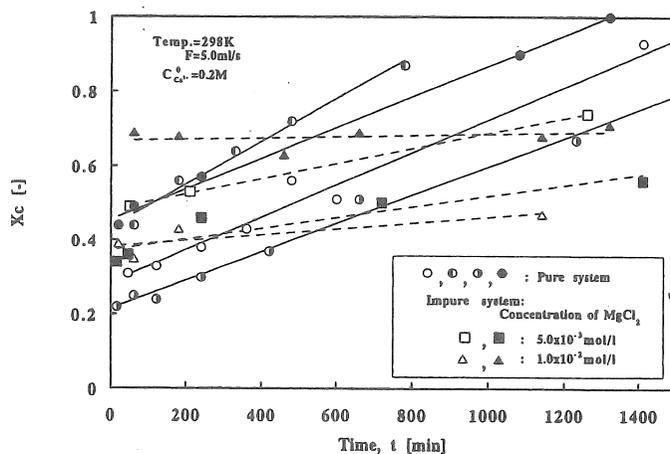


Fig.6 Change of concentration of  $Ca^{2+}$  with time

## 3.4. 晶析温度の影響

以上は 298kでの測定結果であるが、温度の効果を見るため 323K でも晶析を行った。原液濃度 0.2mol/l、炭酸ナトリウム添加速度 5.0ml/s で晶析を行い、得られた結晶の多形組成について検討した結果、純粋形ではカルサイトとともにアラゴナイトが同時に析出することが認められた。これは文献により報告されている傾向と一致する。また、添加速度 0.05ml/s でも晶析を行ったが添加速度の顕著な影響は見られず、5.0ml/s と同様に一部アラゴナイトの析出が認められた。

Fig.8. Change of calcite composition( $X_c$ ) with time.

## 4. 考察

ここで、晶析後一定となるカルシウム濃度の値は 0.05mol/l よりも 0.2mol/l の方が高くなっている。この原因として 0.2mol/l の場合の方がバテライトの析出量が多いことが考えられる。すなわち、析出後溶液媒介のメカニズムでバテライトはカルサイトに転移するが、このときのバテライトの溶解速度が 0.2mol/l では大きいとと考えられる。また、0.05mol/l、0.2mol/l いずれの場合においても、一定となるカルシウムイオン濃度はマグネシウムイオン存在下の方が純粋形よりも高い値を示した。この点に関して、我々は 0.2mol/l において転移が進行することから結晶の溶解度そのものが変化したと考えている。この原因としてマグネシウムイオンの結晶格子中への混入が考えられる。Table-1 は結晶中のマグネシウム混入量の分析を行った結果を示している。混入量は溶液中の塩化マグネシウム濃度とともに増加しており、微量ではあるが結晶中に混入したマグネシウムの存在を示すものと考えられる。混入は、結晶格子内のカルシウムイオンサイトをマグネシウムイオンが置換することが考えられ、格子にひずみを生じさせることも推測される。

Table-1 Contentsof magnesiumu in crystals(Wt %)

Conc.MgCl <sub>2</sub> [mmol/l]	10	20
Mg-contents(Wt.%)	0.44	0.66

## 5. 結論

1. 298Kでの晶析で、原液濃度 0.05、0.2mol/l いずれの場合もカルサイトとバテライトの混合物が析出するが、0.2mol/l の場合の方がバテライトの割合は大きい。また、析出したバテライトは溶液媒介転移によってカルサイトに転移する。

2. 0.05、0.2mol/l いずれの濃度においても反応後カルシウムイオン濃度は急激に減少し、その後はほぼ一定値となるが、その濃度は0.2M の場合の方が高い値をとる。

3. 転移においてカルサイトの割合、 $X_c$  は時間とともに直線的に増加する。

4. 塩化マグネシウムを添加した場合も溶液濃度は急激に減少し一定濃度となるが、その値は0.05と0.2mol/l いずれも純粋系に比べて高くなった。

5. Mg イオンの析出挙動への効果は原液濃度により異なることが認められた。0.2M の場合では転移速度が遅くなる傾向にある。

6. 323K では一部アラゴナイトの析出がみられた。

## 6. 今後の課題

バイオミネティックな観点からの炭酸カルシウムのモルフォロジーならびに多形制御に関するアプローチは工業材料開発、ならびに海水中での二酸化炭素の固定化という地球環境問題の両面に関連して興味ある問題と考えられる。本研究では先ず他のミネラル成分としてのマグネシウムイオンの効果について検討を行った。今後は、ミネラル成分のみならず有機高分子酸など生体関連物質を含めた添加物を用いて、ダイナミックなモルフォロジーならびに多形制御について特に定量的に現象を捉えた検討を続けたいと考えている。

## 7. 文献

1. 笠井順一、化学工業、708(1991)
2. M.S.Rao, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1414(1973)
3. N.L.Plummer and E.Busenberg, Geochimica et Cosmochimica, 46, 1011(1982)
4. 山口喬、村川和則、材料、30, 856(1981)
5. G.H.Nancollas and K.Sawada, J.Petro.Tech., 645(1982)

## Crystallization process of mineral included in sea water

Mitsutaka Kitamura

Department of Chemical Engineering, Hiroshima University

### Summary

Crystallization of calcium carbonate in sea water, i.e. biomineralization through seashells, is important problem in relation with the fixation of carbon dioxide in atmosphere. On the other hand, calcium carbonate is used as various materials in industries. In industries the control of the polymorphism is demanded because the properties of the calcium carbonate depend on the polymorphs. In nature the precise control is realized in the presence of various substances. In this work the crystallization of calcium carbonate was carried out by mixing the  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions, and the dependence of the crystallization behavior of the polymorphs on the operational condition and the effect of additives on it are investigated. It appeared that at 298 K both calcite and vaterite crystals tend to crystallize, however, the vaterite content is larger at 0.2 mol/l than that at 0.05 mol/l. The calcite content linearly increased with time by the transformation from vaterite to calcite. After the reaction the calcium concentration decreased and attained to the stationary value. The stationary value of the calcium concentration was higher at 0.2 mol/l than at 0.05 mol/l. When magnesium chloride was used as an additive the stationary value of the calcium concentration got larger than that in the pure system in both cases of 0.2 and 0.05 mol/l. The effect of magnesium ion on the crystallization behavior of calcium carbonate appeared to depend on the feed concentration. At 323 K aragonite crystal tended to precipitate with calcite.