

アラゴナイト構造をもった CaCO_3 結晶の観察

— 長崎大学文教地区の水道水から成長する結晶 —

山口多恵子・岩永 浩

Observation of Calcium Carbonite Crystals with Aragonite Structure grown from water using in Bunkyo Campus of Nagasaki University

Taeko YAMAGUCHI and Hiroshi IWANAGA

1. 緒 論

炭酸カルシウム (CaCO_3) は、国内に豊富に産出する石灰石を原料として生成されることもあって、建築用資材などに大量消費されている。特にその粉末形状のものはゴム、プラスチック、塗料、紙、顔料、接着剤、歯磨き粉等の品質改良剤として多量に用いられており、その有用性への取り組みは数多く報告されている。そのなかでも、製紙用無機材料としての CaCO_3 の利用度は大きく、紙に重量感を与え、みかけ、手触りをよくし、更に、不透明性、平滑性、印刷性、筆記性を改善し、白色度を向上させることもできる。例えば、書籍の保存性を重視した中性紙の製造、電磁波シールドなどの機能も開発されている。特に、 CaCO_3 の粒子の大きさや、形、その粒子特性が紙にどのような効果を及ぼすかなどが検討されている。

炭酸カルシウム (CaCO_3) の結晶にはカルサイト、アラゴナイト、バテライトの同質異像 (Polymorphisim) があり、それぞれ結晶構造が異なり、特徴のある外形を有し、結晶学的には表1に示すように異なった結晶系を示す。

表1 炭酸カルシウム (CaCO_3) の結晶学的データ

結晶構造	結 晶 系	格 子 定 数		
カルサイト	菱面体 (六方)	a = 4.989 Å		c = 17.062 Å
アラゴナイ	斜方晶系	a = 4.959 Å	b = 7.968 Å	c = 5.741 Å
バテライト	六方晶系	a = 4.13 Å		c = 8.49 Å

ギリシャ語で「加熱して粉末化する」という意味に由来するカルサイト (Calcite) は方解石として天然に産出し、最も安定した結晶構造である。原産地、スペインの都市の名にちなんで命名されたアラゴナイト (Aragonite) はアラレ石としてまれに天然に産出する。真珠の無機質な大部分はこの結晶からできている。バテライト (Vaterite) は1893年、その結晶形を発見したドイツ人の名前から名付けられたもので、人工的に合成されたものしか存在しない。カルサイト及びアラゴナイトの人工的な合成も古くから行われており、現在は用途に応じてその粒径、形状、及び形態制御も含めて炭酸カルシウムの製造等についての様々な研究、報告がなされている。

アラゴナイトの合成は、既に1837年に Rose によって初めて報告されている¹⁾。太田等は、塩化マグネシウム水溶液に、生石灰又は消石灰を加えて調整した懸濁液に炭酸ガス化合物²⁾を適用してアラゴナイト結晶が容易に得られたと報告している³⁾。炭酸ガス化合物とは炭酸カルシウムの工業的な合成法として用いられている方法で、生石灰 (CaO) と炭酸ガスを原料として用いる。この合成法は、副産物が生成しない点や環境及び資源の有効利用の観点からも有用な合成方法である。実験室規模での炭酸カルシウム合成法としては、以下のような報告がなされている。

- (1) Ca^{2+} イオンを含む溶液 (CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2)_2$ 等の水溶液) と、 CO_3^{2-} イオンを含む溶液 (Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 等の水溶液) を反応させる不均一沈澱法⁴⁻⁸⁾、
- (2) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 水溶液を加熱し、脱炭酸して結晶を得る均一沈澱法⁹⁻¹²⁾、
- (3) 非晶質炭酸カルシウムの結晶化による方法¹³⁾

このようにさまざまな合成方法の研究が数多くなされている。

我々の研究室 (長崎大学文教地区) で使用している水道水は、飲料として沸騰させると、加熱器の上部に花びらのように肉眼でもはっきり見える物質が浮遊する。さらにこの水を X線装置の冷却水として用いたところ、装置の送水管がたいへんつまり易く、使用に耐えなかった。また、家庭用の水道水に比べて濁り易いことなどから、この懸濁物質の正体を探ろうというのが、今回の研究のきっかけとなった。

煮沸後のこの水から炭酸カルシウム (CaCO_3) 結晶の同質異像 (Polymorphism) の一形態であるアラゴナイトの樹枝状結晶群を採取したので、その結晶構造の観察を行い、その成長過程及びモルフォロジーについての調査を行った。

2. 試料作成と実験方法

水道水を電気ポットで沸騰させ、7~8時間そのまま保温し、更に電源を切って15~16時間放置し、自然冷却を行った。その後、上部の浮遊している結晶を掬いとり、

乾燥させて試料とした。この試料を走査型電子顕微鏡 — SEM (Scanning Electron Microscopy) — で観察するために次のような操作を行った。まず、試料台周辺の埃やゴミ (コンタミネーション) を取り除き、試料のみを観察できるようにするために、試料台の上にエポキシ系二液混合の接着剤を塗布する。完全に硬化してから表面に薄く金を蒸着する。この操作は試料台からの電子の反射をすくなくして、試料の写真のコントラストをよくし、シャープな画像を得るために行うものである。この準備が終わってから、試料を載せ、真空蒸着装置の中に入れ、アルミニウム (Al) を2方向から厚めに蒸着する。これは試料が絶縁体であるためにチャージアップしないようにするためである。更に Al が蒸着されなかった部分にも金の薄膜がのるように、一般に行われている金のイオンスパッタによって蒸着した。こうして製作した試料を、日本電子製走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。また、結晶構造の決定は X 線のデバイ写真法を用いた。

3. 観 察

生成した結晶を光学微分干涉顕微鏡で観察すると、図 1 (a) のような樹枝状結晶群が見られた。この結晶塊の小片を取り出して更に拡大した写真が図 1 (b) である。この写真の円盤状の青く見える部分は、透過型電子顕微鏡 — TEM (Transmission Electron Microscopy) — 観察用の試料積載メッシュ上にあけられた穴の一つである。このメッシュは直径 3 mm の銅板製で、このように100個ほど穴があけられていて、更にその上にはプラスチックの支持膜が貼られている。

図 2 は試料を SEM で観察した写真である。(a) 図の矢印の部分をよく観察してみると、一点から放射状に広がっている。図からも分かるようにこのタイプのものが非常に多く存在した。(b) 図はまれに見られるタイプでこんぺいとうのような形をしている。これは不純物を核として成長したものと思われる。(c) 図は右上の部分が結晶の途中から更に枝分かれに成長が始まっているのが観察される。一本ずつ独立して成長しているものや、このようにクロスして成長するものも見られた。(d) 図は一本一本独立して成長した結晶の拡大写真である。左側は先端が六角錘になっていて、右側は他の一本の根元側で六角柱をなしているのが観察された。

次に、試料の結晶構造を調べるために ($\text{CuK}\alpha$ 、40 kV、25 mA) により粉末 X 線撮影を行った。得られた X 線写真の中央部分の拡大写真を図 3 に示す。この写真の回折線を測定した値が表 2 の「測定値」である。アラゴナイトの格子定数を同じく表 2 に示している。測定値とこの JCBD カード (5-0453) の d 値を比較するとよく一致することから、この結晶はアラゴナイト構造であり、カルサイトのような他の結晶構

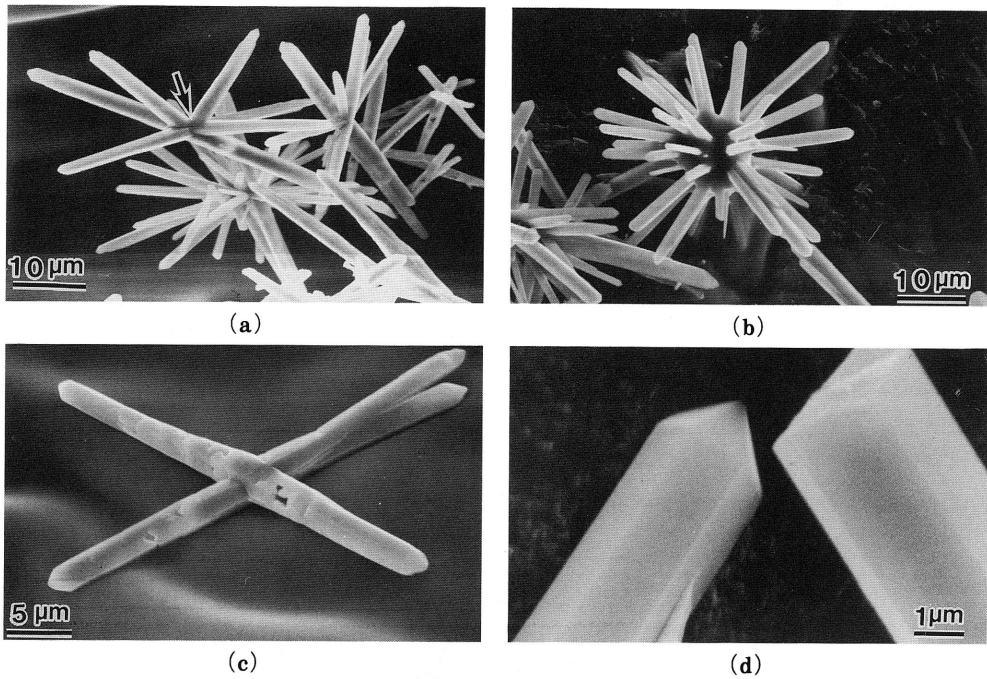


図2 走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した写真

- (a) 放射状に成長した結晶（一番多く見られる結晶形）
- (b) 不純物を核として成長したと見られる結晶（まれに見られる）
- (c) クロスして成長した結晶（途中で枝分かれして成長を始めた部分がみられる）
- (d) 先端が六角錐、根元側が六角柱をなしている柱状結晶

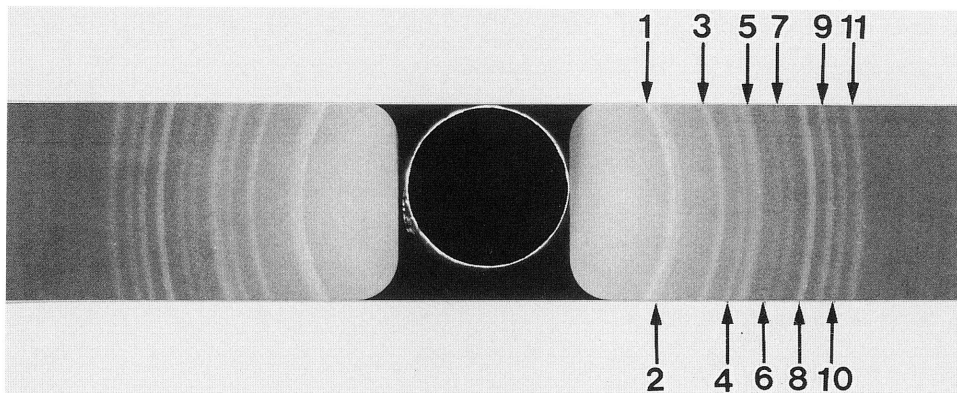


図3 デバイ X線写真の中央部分の拡大図

造は含まれていないことが分かる。

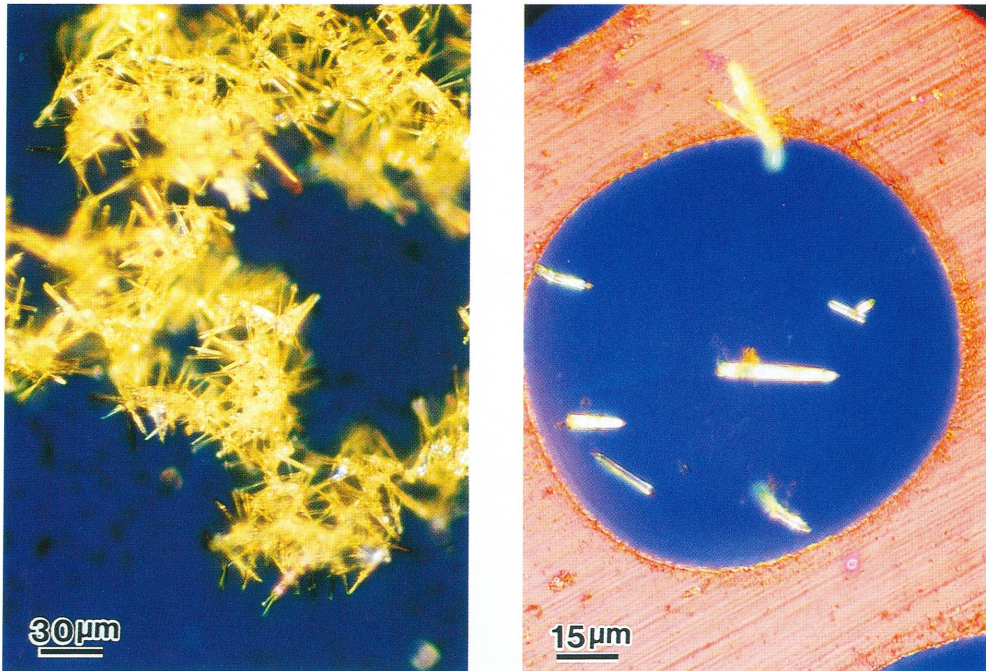
また、電子プローブ微小分析法 — EPMA (Electron Probe Micro Analysis) — でこの結晶の断面を、分析した結果得られたスペクトルが図4である。これから分かるように、Mg やK に対応するスペクトルが見られないことから、試料の中

表2 d 値の比較表 (X線写真の回折線測定値と JCPD カード値)

No.	「測定値」		JCPD カード : 5-0453		
	2θ	d	d	(hkl)	I/I ₁
1	26.40	3.3764	3.396	111	100
2	27.40	3.2554	3.273	021	52
3	33.55	2.6714	2.700	012	46
4	36.55	2.4587	2.481	200	33
5	39.00	2.3097	2.372	112	38
6	41.80	2.1612	2.188	211	11
7	43.45	2.0829	2.106	220	23
8	46.35	1.9591	1.977	221	65
9	48.90	1.8628	1.877	202	25
10	50.70	1.8008	1.814	132	23
11	53.00	1.7279	1.728	231	15

には、 MgCO_3 や K_2CO_3 はほとんど含まれていないことが分かる。(但し、微量分析測定はまだ行っていないので ppm のオーダーについては不明である。) 図中には Pt 及び Pb のスペクトルが含まれているが、これは SEM 観察のために白金パラジウムを蒸着しているために出現したもので、この炭酸カルシウム結晶中に含まれている物質ではない。

今後は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって、このアラゴナイト構造をもった炭酸カルシウム結晶の成長方向を調べ、また、この結晶は斜方晶形にもかかわらず、その断面が六角形をなす理由も SEM 観察により調べる予定である。



(a)

(b)

図1 微分干渉顕微鏡で観察したアラゴナイト結晶の写真

(a) 樹枝状結晶群 (b) 微結晶

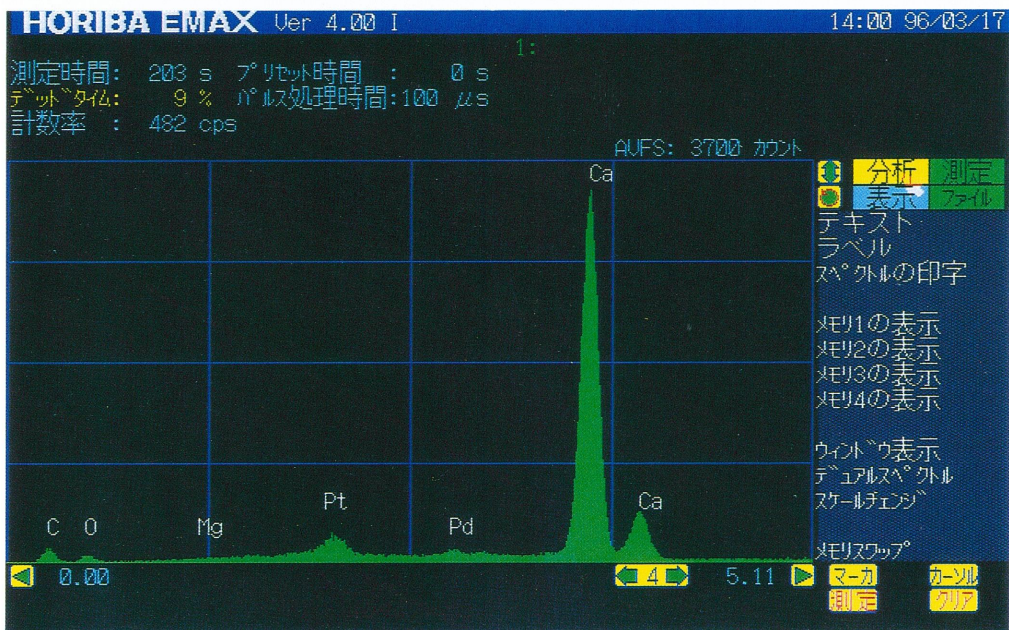


図4 得られた結晶群のEPMAスペクトル

謝 辞

本研究を行う際、結晶分析測定に大変便宜を計って下さいました、岐阜大学元島栖二教授、並びに長崎総合科学大学藤井光廣教授に心から篤くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) G. Rose, Poggend. Ann. Phys, 42, 353 (1837)
- 2) 田中宏一, 堀内秀樹, 大久保勉, 石膏と石灰, No. 216, 60-67 (1988)
- 3) 太田義夫, 乾三郎, 岩下哲志, 春日敏宏, 阿部良弘, J. Ceram. Soc. Japan, 104 [3] 196-200 (1996)
- 4) 野田稲吉, 工化, 37, 729-32 (1934)
- 5) J. L. Wray and F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 79, 2031-34 (1957)
- 6) Y. Hiragi, S. Kachi, T. Takada and N. Nakanishi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 39, 2361-64 (1966)
- 7) 荒井康夫, 安江任, 石膏と石灰, No. 216, 3-25 (1988)
- 8) 亀山研郎, 上野覚, 岡山県工業技術センター報告, No. 14, 3-6 (1988)
- 9) H. Wakita and S. Kinoshita, J. Cryst. Growth, 71, 807-09 (1985)
- 10) M. Giordani and D. Beruto, J. Cryst. Growth, 84, 679-82 (1987)
- 11) 小嶋芳行, 佐渡友明子, 安江任, 荒井康夫, J. Ceram. Soc. Japan, 100, 1145-53 (1992)
- 12) 加藤昭夫, 城之園恵子, 永島聡子, 石膏と石灰, No. 245, 40-44 (1993)
- 13) 小嶋芳行, 川野辺晃生, 安江任, 荒井康夫, J. Ceram. Soc. Japan, 101, 1145-52 (1993)

(1996年4月30日受理)