PR0120　室内合成実験によるカルサイト・アラゴナイト中二価金属イオンの局所構造解析

○伊地知雄太[1]、大野剛[2]、高橋嘉夫[1]、鍵裕之[1]
（[1]東京大学、[2]学習院大学）

炭酸カルシウムは地球表層環境において幅広い地域、年代域に存在しており、主にカルサイト・アラゴナイトという二つの結晶多形が生成する。カルサイトは炭酸カルシウムの最も安定な結晶多形であるが、結晶生成時の溶液中にカルシウムイオンより小さなイオン半径の二価金属イオンが共存するとアラゴナイトが選択的に生成することが合成実験によって知られている[1]。そのため海水中から生成する炭酸カルシウムはマグネシウムとカルシウムの濃度比によって結晶多形が支配されると考えられている[2]。しかし不純物イオンがアラゴナイト生成にどう寄与するかは未だ解明されていない。その原因の一つとして、炭酸カルシウム結晶多形中不純物イオンの構造が明らかでないため、分子スケールでの結晶の安定性について議論が少ないという点が挙げられる。そこで本研究はアラゴナイト生成に寄与する二価金属イオンの各結晶多形中構造を実験的に観察することを目的として X 線吸収微細構造（XAFS）解析を行った。

XAFS 法で分析するカルサイト・アラゴナイトは実験室内で合成した。1 L ガラスビーカー中の塩化カルシウム、炭酸水素ナトリウム混合水溶液に二価金属塩化物水溶液を加え、さらに塩化マグネシウムの添加濃度でカルサイト・アラゴナイトの生成を制御した。得られた炭酸カルシウム試料は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL-12C にてマンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛の K 端 XAFS 測定を行った。

カルサイト試料中のマンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛の広域 X 線吸収微細構造（EXAFS）スペクトルは各イオンから約 4 Å の位置にカルシウムの存在を示す EXAFS 振動を示した。カルサイト中のカルシウム—カルシウム間の距離が 4.05 Å であるため、添加したこれらのイオンがカルサイト中のカルシウムイオンを同型置換していることを表している。一方でアラゴナイト試料に添加した金属の EXAFS スペクトルからは隣接する陽イオン席由来のカルシウムの存在が確認できなかった。また添加金属イオンはアラゴナイト試料中で六配位構造を示したが、アラゴナイト中のカルシウムイオンは九配位構造を持つ。カルシウムと比べると添加した金属のイオン半径は小さいため、九配位構造が不安定であり同型置換にならなかったと考えられる。

[1] Y. Kitano and M. Okumura (1969) *Am. Zool.* **9** 681-688.
[2] L. A. Hardie (1996) *Geology* **24** 279-283.

Local structural analysis of divalent metal ions coprecipitated in synthetic calcite and aragonite.

*Y. Ijichi [1], T. Ohno[2], Y. Takahashi[1] and H. Kagi ([1]The University of Tokyo, [2]Gakushuin University)