

論文審査の結果の要旨

氏名 丸山 浩司

本論文は5章からなる。

第1章は序論で、研究背景と本論文の学問的な位置づけが述べられている。本論文で研究対象とする炭酸カルシウムの多形関係と熱力学的安定性、非晶質炭酸カルシウム (Amorphous Calcium Carbonate, ACC)の化学組成とバイオミネラルとしての重要性などについて詳細に記述されている。ACCは熱力学的な準安定相であるため、湿潤な環境や高温下では結晶相へ変化することが知られている。また、ACCの結晶化過程の一つとして Yoshino et al. (2012)は圧力誘起結晶化を新たに提案した。本研究の動機と目的が、ACCの圧力誘起結晶化過程の理解と炭酸カルシウムの準安定相の高圧下での挙動を明らかにすることであることが述べられている。

第2章では、本研究で用いたACCの構造、熱挙動などの基本的性質について述べられている。室温条件でACCから結晶相が析出する圧力、析出する炭酸カルシウムの結晶相の種類はACCの含水量に依存する。化学式 $\text{CaCO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ で表される含水量の高いACCでは0.24 GPa、 $\text{CaCO}_3 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ で表される含水量の低いACCでは0.64 GPaで結晶化が起こることが明らかになった。また、高圧下で析出する相はファーテライトとカルサイトであるが、圧力が高くなるにしたがって結晶として析出するカルサイトの相対濃度が高くなる傾向が得られた。また、ACCの圧力誘起結晶化の際に脱水が観察され、結晶化過程に水の存在が重要な役割を果たす可能性があることが示された。

第3章では、放射光を用いた高圧下X線回折その場観察によって、ACCから炭酸カルシウムの結晶相であるファーテライトとカルサイトが析出する様子をその場観察した結果について述べられている。ここでは、室温、約1 GPa以下の条件でACCを加圧し、10秒ごとにエネルギー分散法によってX線回折測定が行われた。回折パターンの解析から、ファーテライトとカルサイトはほぼ同時に析出し、結晶成長する挙動が観察された。得られた結果をAvramiモデルで解析したところ、カルサイトの生成はファーテライトと比較して相対的に核生成に律速されていることが明らかとなった。また、高圧実験から回収された試料についてラマンスペクトルのマッピング測定を行ったところ、ファーテライトは流体が存在していたと考えらる空洞周辺を中心に観察された。一方、カルサイトは試料全体に分布していたことが明らかになった。これらの観察結果はカルサイトとファーテライトの結晶化プロセスが異なることを示唆しており、特にACCからファーテライトが析出する際には流体の存在が大きな影響をもたらしている可能性が示唆された。

第4章では、これまで全く未解明であったファーテライトの高圧下での構造変化について、ダイヤモンドアンビルセルを用いた室温・高圧下でのX線回折実験の結果について

述べられている。ファーテライトの粉末 X 線回折パターンは約 4.7 GPa でいくつかのピークが明瞭に分裂する様子が観察された。Le Bail et al. (2011)によって提案されたファーテライトの結晶構造モデルを用いて解析したところ、4.7 GPa での変化は単位格子の変形を伴う相転移である可能性が示唆され、本論文ではこの高压相を *vaterite II* と名付けている。さらに 8.7 GPa、13.1 GPa でそれぞれ新たな回折ピークが見いだされ、本論文ではこれらの新たな高压相を *vaterite III* ならびに *vaterite IV* と名付けている。準安定相であるファーテライトの高压下での相転移は本研究で初めて明らかにされたもので、高压相の結晶構造など詳細な解析は今後のさらなる研究が必要である。本研究の結果は熱力学的な準安定相の高压下でのふるまいに関して、新たな知見を与えるものである。

第 5 章は全体のまとめで、各章から得られた知見をまとめるとともに、本研究で得られた研究結果の物質科学やバイオミネラリゼーションへの寄与などについて述べられている。

本論文の第 3 章は、鍵 裕之氏、井上 徹氏、大藤 弘明氏、吉野 徹氏との共著論文として出版されている。第 4 章は鍵 裕之氏、小松 一生氏、吉野 徹氏、中野 智志氏との共著論文として投稿予定である。いずれも論文提出者が主体となって研究を行ったもので、その寄与が十分であると判断する。

したがって、丸山浩司氏に博士（理学）を授与できると認める。