

國立臺灣大學理學院化學系

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis

含鎂非晶相碳酸鈣的化學組成分析－熱力學參數探討  
與模擬

Modeling of the Chemical Composition of Mg-stabilized  
Amorphous Calcium Carbonate by Thermodynamic  
Parameters

張君宇

Chun-Yu Chang

指導教授：陳振中博士

Advisor: Jerry Chun Chung Chan, Ph.D.

中華民國 106 年 7 月

July, 2017



# 國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

中文題目：含鎂非晶相的化學組成分析－熱力學參數探討與模擬

英文題目：

Modeling of the Chemical Composition of Mg-stabilized Amorphous Calcium Carbonate by Thermodynamic Parameters

本論文係張君宇君（學號R04223146）在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國106年7月28日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

口試委員：

陳捷中

(簽名)

(指導教授)

牟中乃

鄭厚忠

陳逸聰

系主任、所長

(簽章)



## 誌謝

從小到大夢想總不脫離作家與科學家，先行一步地在燒杯旁忙碌踱步以為可以踏出夢想的腳印，卻在碩班兩年下發現科學家並不適合我。我喜歡尋找答案，但在有時間壓力下尋找答案，倉促之中是我創造了符合預期的答案，或是真正發現世界真理的一角呢？曾有數度差點走偏，膠著的進度黏得理智之眼死死的，快張不開，很感謝陳振中老師在當時始終保持著公正的姿態，他很嚴肅地和我分析實驗結果、討論再現性、研究不合理的地方，老師說，如果對於不合理的現象我們無法給自己一個解釋，那麼即使發了 Science 我也不覺得是科學。這是我從老師身上學到最重要的一課，做科學不是做產業，講求的不是效率，而是找到自己相信的答案，我不知道有多少科學家還記得年幼的自己，讀著一萬個為什麼時發出驚嘆，原來萬化的世界可以被簡單的式子解釋，因為好奇想要再找到下個一萬個為什麼，我們走上科學家的路，縱然已經知道沒有這天份繼續走下去，我仍要記得在這學到的正直、實事求是，做事也是一樣，行得正才能站得直。也謝謝牟老師和鄭老師擔任口試委員，提出了一些我們從未想到的問題，讓我知道學海無涯，總可以從另一個層面思考問題，謝謝老師們的教誨。

再來很感謝實驗室遇到的大家，讓我在忙碌焦躁之時有宣洩的出口，去休息室和大家隨口罵系統不聽話，大啖很多口餅乾，至少憤怒也跟著消化了。謝謝學長姊的開拓和心靈指導，Fred 開創了這個系統，讓碩二的我有了新題目，雖然最後好像沒有好結果，但過程中我真的做得滿開心的，Fred 大哥很熱心，每次 FB 向他詢問事情總是秒回，馬上和我討論，感受得出他對這題目始終抱持著興趣；再來是我

超喜歡的 Sol，待人真誠又直接，我們是彼此的繩與尺，在情緒激昂或不理智時，會互相點出與對方討論，使得負面想法不會越滾越大，我很喜歡 Sol，實驗室大家都很努力，但 Sol 的背影格外堅定，她還記得科學家的夢想，當有天她和我分享在耶魯和一群人討論 NMR 有多快樂時，我也覺得好快樂；相對於 Sol 的剛正，Queena 則是無所不在的溫柔，什麼生活瑣事和 Queena 說都會很有成就感，她會笑得很開心並偷偷地嗆我，我覺得在 Queena 身上學到的是另一種韌性，老子說「上善若水，水善利萬物而不爭」，大約就是 Queena 的模樣，她的柔軟讓實驗室更和諧，但她的認真也不輸給任何人，在我碩一常常做到很晚時，陪伴我的總是 Sol 和 Queena；Vivien 是個實驗室所有人的偶像，能力強又有不輸人的認真，但我最欣賞 Vivien 的也是她的正義感，每次遇到委屈的事情她總是第一個幫我出頭，陪我一起罵，甚至捲起袖子介入，是個很夠義氣的朋友，從 Vivien 身上我學到的是，必須要先鞭策自己變得夠強，值得所有人尊敬後，才能去捍衛相信的價值。Ewan 學長是和我同樣喜歡旅行冒險的大男孩，和他聊天常會得到共鳴，覺得好棒將來我也要做這些事情。

也謝謝一起努力的同屆，尤其畢業前夕快要崩潰時互相討拍，雖然有時候我們常會羨慕彼此，一會兒我羨慕你進度好快，我看不到結果，一會兒你羨慕我已經開始寫論文了，但慶幸最後我們都一起結束這場戰鬥了。Ruby 是實驗和生活兩面向不同的人，她一旦做起實驗也是六親不認人的認真，對很多事情很講究，像是摸實驗室任何東西都一定戴手套，私底下卻是個超喜歡聊天的少女，幾乎和大家報備各種生活遇到有趣的事情，慶幸她的熱情，讓彼此之間有了分享生活的習慣，下班後偶爾閒聊個幾句，很是放鬆，感謝碩班生涯有妳和謝樺儀的陪伴；Angel 則也是大辣辣一族，在眾多女生的環境非常投緣，屁話也很多，如果能待在同一個實驗室一定能創造出更多好笑的回憶。

還有功不可沒的學弟妹們，Lily 和 Eric 簡直是實驗室的宅男門神們了，不分假日春夏秋冬總駐守在實驗室；讓我最感動的是 Lily 常常在安排其他行程後，最後折返回實驗室，問她為何，她總說因為她等

不及想看到結果，而實驗在歷經數百次失敗後，她名為「沮喪」的按鈕彷彿壞掉似地，繼續馬不停蹄的測試下百個條件，對她而言做實驗大約像玩耍一般吧，雖說 Lily 也是實驗室大家霸凌的對象，但她名為「被霸凌」的按鈕大概徹底消失，她完全沒有知覺地任我們欺負，然後還笑得滿臉通紅，最後貼張熊本熊的圖，搞得大家懷疑自己也被霸凌了，總之，有 Lily 在的實驗室很好；再來是 Eric，也是科學狂熱分子，很感謝他在我前期很沮喪的時候與我討論，給我一些方向，很多晚上做實驗很無聊時，他也會跑進來陪我聊上幾句，或者一起度過眾多冗冗測量 ICP-MS 的時光，Eric 非常好相處，EQ 極高，又很熱心很願意幫忙別人，很多事情謝謝你了，很開心實驗室有個人可以陪我一起討論題目；Joey 是很有夢想效率很高的人，雖然我們大約都是不太適合做科學家的類型，但是 Joey 很具有協商的技巧，在一群人兵荒馬亂搶著使用 NMR 時期，總是很有邏輯的安排好大家時間，安撫快爆炸的學姊們，很開心看到他在碩班之餘也不忘擁有其他興趣，希望忙碌的生活不會使我們變得庸碌；Edward 則是很會生活也是高 EQ 的帥哥，率領大家去合 peptide，很少聽過他抱怨什麼事情，對於人與人的糾紛也都很有技巧的解決，是個厲害的小帥帥。

也要感謝王昱夫，忍受我壓力極大時期常常臭臉，也慶幸你剛好很宅一年 365 天都在實驗室，使得加班變得沒那麼無聊，每天一起吃午餐晚餐配上動畫，讓煩悶的研究生活也有了溫柔的韻底。也感謝鄭老師，包容我近乎天天去 363 睡覺和打論文，有時候又會去偷吃尾牙的披薩，除此之外在獎學金申請上也幫忙我很多，真的是很謝謝老師從我大學以來一路上的幫忙，以及成為榜樣的姿態。最後感謝家人，這兩年幾乎是把家裡當旅館，回到家很疲憊也不想講話，有時候口氣有點衝，但爸媽完全不介意，常常替我準備食物帶去學校，一畢業後也馬上帶我去爬好多山，雖然很少跟他們提到實驗室的事情，但他們是我最溫暖的後盾。接下來要去西班牙另一間實驗室做催化劑的研究，希望自己這次學會平衡生活與研究，並堅守研究所學到的態度。



## 摘要

含鎂非晶相無序結構碳酸鈣 (MgACC) 在生物體中常被用來做為前驅物儲存，鎂的進入使得 ACC 相轉的瓶頸步驟脫水反應不易發生，大幅提高 ACC 的穩定度。不同物種及不同組織中 MgACC 的含鎂量差異甚大，含鎂量可從 5% 至 54%，組成的差異除了影響 ACC 穩定度外，也調控了相轉晶相 calcite 中的鎂含量。生物體如何精準的控制 MgACC 含鎂量一直是科學家的疑問，本研究建立熱力學平衡的模型嘗試探討影響 MgACC 的含鎂量的因子，首先從 NMR 光譜研究 MgACC 的結構，發現 MgACC 是由無序結構碳酸鎂 (AMC) 和無序結構碳酸鈣 (ACC) 以奈米團簇聚集而成，因此在熱力學討論中，MgACC 的沉澱可以視為 AMC 和 ACC 兩種物種的平衡。實驗上利用微量混合器和緩衝溶液建立一個準確且可重複的系統，在不同 pH 值下製備不同含鎂量的 MgACC 樣品，並量測 AMC 和 ACC 的溶解度平衡常數，帶入熱力學平衡系統進行計算，擬合結果與實驗有良好的吻合，可得知在本研究中 MgACC 的生成確實是由熱力學平衡調控。除此之外，我們亦觀察到 AMC 溶解度隨 pH 值改變，其原因亦可用熱力學參數粒徑大小來解釋。因此我們或許可以透過這個模型進一步去了解生物體內調控含鎂量的機制。



# Abstract

Amorphous calcium carbonate(ACC) has been established as the key precursor phase in the biogenic mineralization process of calcareous materials. Most biogenic ACCs contain  $Mg^{2+}$  ions and the Mg content is rather specific in different species and tissues. It has long been an enigma how organisms control the Mg content of biogenic ACC. Using a pH buffer and a micromixer, Mg-stabilized amorphous calcium carbonates(MgACCs) were synthesized under well-controlled chemical conditions. In this study, we develop a thermodynamic equilibrium model to investigate the composition of MgACCs under different pH conditions. Solid-state NMR data revealed that there are two types of carbonate ions in MgACC, whose short range orders were identical to those of ACC and amorphous magnesium carbonate(AMC). Thus, the precipitation of MgACC could be contributed from the combination of ACC and AMC in our model. This model also include a set of ten chemical equilibria with the database of Pitzer equations. We successfully rationalize the chemical composition of MgACC with the combination of equilibrium model and thermodynamic parameters.



# 目錄

口試委員會審定書	iii
誌謝	v
摘要	ix
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>1 序論</b>	<b>1</b>
1.1 生物礦化概要 . . . . .	1
1.2 常見生物礦物 . . . . .	3
1.3 含鎂非晶態碳酸鈣 (Mg-stabilized amorphous calcium carbonate, MgACC) . . . . .	3
1.3.1 非晶態碳酸鈣 (Amorphous calcium carbonate, ACC) . . . . .	5
1.3.2 成核前碳酸鈣團簇 (prenucleation cluster, PNC) . . . . .	8
1.3.3 含鎂量的重要性 . . . . .	10
1.3.4 影響含鎂量的變因 . . . . .	12
1.4 生物礦化機制 . . . . .	12
1.4.1 結晶理論 . . . . .	12
1.4.2 热力學與動力學 . . . . .	15
1.4.3 溶解度與粒徑的關係 . . . . .	17
1.5 動機 . . . . .	18
<b>2 合成鑑定與熱力學模型建構</b>	<b>21</b>
2.1 化學藥品與使用儀器 . . . . .	21

2.1.1 化學藥品 . . . . .	21
2.1.2 使用儀器 . . . . .	22
2.2 實驗方法 . . . . .	22
2.2.1 微量反應器 . . . . .	22
2.2.2 非晶態碳酸鎂的溶解度實驗 . . . . .	23
2.2.3 含鎂無序結構碳酸鈣的製備 . . . . .	25
2.3 儀器鑑定 . . . . .	27
2.3.1 X-ray 粉末繞射分析 (X-ray powder diffraction, XRD) . . . . .	27
2.3.2 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) . . . . .	27
2.3.3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM) . . . . .	28
2.3.4 X-ray 能量散射光譜儀 (Energy-dispersive x-ray spectrometer, EDX) . . . . .	29
2.3.5 感應耦合電漿質譜儀 (Inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS) . . . . .	29
2.3.6 熱重分析儀 (Thermogravimetry Analyzer, TGA) . . . . .	31
2.3.7 差示掃描量熱法 (Differential scanning calorimetry, DSC) . . . . .	31
2.3.8 元素分析儀 (Elemental Analyzer, EA) . . . . .	31
2.3.9 固態核磁共振光譜 . . . . .	33
2.4 热力學模型 . . . . .	37
2.5 軟體 pHREEqc . . . . .	38
2.5.1 資料庫 (database) . . . . .	38
2.5.2 離子活性 . . . . .	40
2.5.3 軟體與模型適用性 . . . . .	41
2.5.4 物種分配 . . . . .	43
2.5.5 擬合 . . . . .	44
<b>3 非晶態碳酸鎂的熱力學性質</b>	<b>47</b>
3.1 非晶態碳酸鎂的基本鑑定 . . . . .	47
3.1.1 IR . . . . .	48

3.1.2	XRD	48
3.1.3	SEM	48
3.1.4	NMR	50
3.1.5	TGA/DSC	50
3.2	非晶態碳酸鎂的室溫溶解度	51
3.2.1	鎂離子濃度測量	52
3.2.2	鈉離子濃度測量	52
3.2.3	碳酸根離子濃度測量	53
3.2.4	不同 pH 值的 AMC 溶解度	56
3.3	非晶態碳酸鎂不同溫度的溶解度	58
3.4	小結	60
<b>4</b>	<b>含鎂非晶態碳酸鈣系統</b>	<b>61</b>
4.1	含鎂非晶態碳酸鈣的基本鑑定	61
4.1.1	pH	61
4.1.2	IR	62
4.1.3	SEM	63
4.2	含鎂非晶態碳酸鈣的結構討論	64
4.2.1	碳的化學位移	64
4.2.2	鎂含量的鑑定	66
4.3	介穩態 (Steady State)	67
4.4	擬合結果	69
4.4.1	利用獨立熱力學參數擬合	69
4.4.2	非晶態碳酸鎂與非晶態碳酸鈣的溶解度	70
4.4.3	利用 MgACC 系統得到參數擬合	71
4.4.4	混合的熵變化	75
4.5	各溶解度的比較	77
4.5.1	非晶態碳酸鎂的溶解度比較	77
4.5.2	非晶態碳酸鈣的溶解度比較	80
4.6	小結	81

<b>5 論文總結與未來展望</b>	<b>83</b>
<b>A 凡特霍夫方程</b>	<b>85</b>
<b>B 溶解度與粒徑的關係</b>	<b>87</b>
<b>C Pitzer equation</b>	<b>91</b>
<b>D 誤差傳遞</b>	<b>95</b>
<b>E t test</b>	<b>99</b>
<b>參考文獻</b>	<b>101</b>

# 圖目錄

1.1 生物礦化的過程 . . . . .	2
1.2 各種生物礦物 SEM 圖 . . . . .	2
1.3 常見的生物礦物 . . . . .	4
1.4 不同時間點海膽骨刺的 ACC 組成分布 . . . . .	7
1.5 (a) 利用鈣離子測量溶解度，以 pH 9.75 為界線，低 pH 值合成的 ACC 對應到 $K_{sp}=3.1 \times 10^{-8}$ ，高 pH 值對應到 $K_{sp}=3.8 \times 10^{-8}$ (b) $^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$ CPMAS 光譜。藍色實線代表 pH 8.75 溶液下製備的 ACC，紅色實線為 pH 9.8 溶液下製備的 ACC，藍色虛線為方解石 (calcite) 在單脈衝實驗下的特徵峰，紅色虛線為球霰石 (vaterite) 在單脈衝實驗下的特徵峰 . . . . .	8
1.6 (a) 在各 pH 值下合成 MgACC 的 $^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$ CPMAS 光譜 (b) 以 pH 9.04 為例，將光譜分解為 ACC, AMC, 和 $\text{HCO}_3^-$ 的光譜 (c) 將各 pH 值的 MgACC 分解後，得到三種組成強度隨各樣品的變化 (d) MgACC 用 EDX 和 ICP-MS 得到的含鎂量關係圖 . . . . .	9
1.7 (a) pH 9.5 (b) pH 11.5 的 MD 模擬構型，圖中鈣、碳酸根的碳、碳酸氫根的碳、氧、氫分別以綠、藍、黃、紅和白色來表示 . . . . .	10
1.8 MgACC 沉澱時的含鎂量和轉變的 Mg-calcite 含鎂量有 1:1 的關係，且不受到溶液是攪拌或靜置的影響 . . . . .	11
1.9 MgACC 在不同介穩態時的 $K_D$ ，在 pH 9.5 以下， $K_D$ 不隨 pH 值變化，平均為 0.047；在高於 pH 9.5， $K_D$ 隨 pH 值變動許多 . . . . .	13
1.10 在溶液中生成團簇的示意圖， $M$ 為分子總數， $n$ 為團簇中的分子數目 . . . . .	13
1.11 古典結晶理論中，顆粒數目和吉布斯能 (Gibbs 能) 變化的關係圖 . . . . .	15

1.12 古典與非古典路徑示意圖 . . . . .	16
1.13 热力學途徑與動力學途徑的示意圖 . . . . .	17
2.1 微量反應器裝置圖 . . . . .	23
2.2 交叉極化所使用的脈衝序列 . . . . .	35
2.3 異核自旋系統的交叉極化過程需滿足匹配條件 (Hartmann-Hahn matching)，極化強度才會進行傳遞 . . . . .	35
2.4 計算不同 $K_d$ 下 2-1 電解質 $\text{AB}_2$ 的離子活性，橫軸為不同濃度的 $\text{AB}_2$ ，縱軸為 $\text{AB}_2$ 的活性係數。實線為模型中包含 $\text{AB}^+$ 離子對，虛線為不包含離子對下變動 Pitzer 常數的最佳解 . . . . .	42
2.5 預測在不同 pH 值和不同鹼度 (alkalinity) 下海水中方解石 (calcite) 的平衡，實心點為實驗值，黑色的線為理論值 . . . . .	43
2.6 進行物種分配時的輸出文件 . . . . .	45
2.7 進行擬合時的輸入文件 . . . . .	46
2.8 進行擬合時的輸出文件 . . . . .	46
3.1 AMC 的穿透光譜 . . . . .	48
3.2 AMC 的 X 射線繞射分析圖譜 . . . . .	49
3.3 SEM 圖 (a)AMC-pH 8.75 (b)AMC-pH 9.5 . . . . .	49
3.4 (a) pH 8.75 (b) pH 9.50 在各 pH 值製備的 AMC 粒徑分布，使用 imageJ 測量粒徑，再利用高斯函數去擬合，得到平均粒徑與標準差 . . . . .	49
3.5 (a) AMC 的 $^{13}\text{C}$ { $^1\text{H}$ } CPMAS 光譜 (b) AMC 的 Bloch decay 光譜 . . . . .	50
3.6 (a) pH 8.75 AMC (b) pH 9.50 AMC 的 TGA/DSC，黑色為 TGA，y 軸單位為重量百分比損失，藍色為 DSC，y 軸單位為 mw/mg . . . . .	51
3.7 在不同溫度下測得的 $K_{sp}$ ，將溶解度轉為 $\ln K_{sp}$ 為 y 軸，溫度倒數 $1/T(\text{K}^{-1})$ 為 x 軸，黑色和紅色的點分別代表 pH 8.75 及 pH 9.50 的 AMC，藍色的點為偏離凡特霍夫 (Van't Hoff) 適用範圍的異常值。pH 8.75 的擬合線為 $y=2387x-20$ ， $R^2=0.955$ ；pH 9.50 的擬合線為 $y=2108x-19$ ， $R^2=0.998$ . . . . .	59
4.1 在各個 pH 值下，反應時間為 6 小時 MgACC 的 IR 圖 . . . . .	62

4.2 MgACC 的 SEM 圖 (a) pH 8.25 (b) pH 8.50 (c) pH 8.75 (d) pH 9.00 . . . . .	63
4.3 在各個 pH 值下，MgACC 的 $^{13}\text{C}$ { $^1\text{H}$ } CPMAS 光譜 . . . . .	64
4.4 Dmfit 模擬 MgACC Bloch decay 光譜。ACC、AMC、bicarbonate 分別以 168.3、可變參數、162.1 ppm 與半高寬 3.8、4.2、7.0 ppm 進行擬合，過程中的可變參數為 AMC 的化學位移、各物種的強度以求最佳擬合結果，而上述的不變參數為純 ACC、純 AMC、純碳酸氫根求得。樣品為 (a) pH 8.50 (b) pH 8.75 (c) pH 9.00 的 MgACC . . . . .	65
4.5 在不同 pH 值下 ICP-MS 和 EDX 得到的含鎂量，紅線為斜率為 1，即兩種方法測得含鎂量相同的點 . . . . .	67
4.6 MgACC 的 EDX mapping 分布圖 (a) Ca 分布 (b) Mg 分布 . . . . .	68
4.7 (a) 各 pH 值飽和上清液的鈣離子濃度隨時間的變化 (b) 各 pH 值飽和上清液的鎂離子濃度隨時間的變化 . . . . .	68
4.8 使用 $K_{sp}(\text{AMC})=10^{-5.18}$ , $K_{sp}(\text{ACC})=10^{-6.39}$ or $10^{-7.42}$ 進行擬合的圖 . . . . .	70
4.9 MgACC 系統中，在不同 pH 值中利用飽和溶液測得的 $K_{sp}(\text{AMC})$ 和 $K_{sp}(\text{ACC})$ ，紅色的點對應到紅色的軸，為 $K_{sp}(\text{AMC})$ ，黑色的點對應黑色的軸，為 $K_{sp}(\text{ACC})$ . . . . .	72
4.10 MgACC 系統中，帶入不同 pH 值下實驗值 $K_{sp}(\text{AMC})$ 和 $K_{sp}(\text{ACC})$ ，求得理論的 Mg/Ca，為圖中紅色的點，而黑色的點為實驗上利用 ICP-MS 直接測得的 Mg/Ca . . . . .	73
4.11 在不同 pH 值下對含鎂量進行擬合，黑色的點為實驗上由飽和溶液得到的平均溶解度，紅色的點為在此溶解度可得到與實驗一致的含鎂量 . . . . .	74
4.12 (a) pH 8.25 (b) pH 8.50 (c) pH 8.75 (d) pH 9.00 在各 pH 值下帶入 60 組不同 $K_{sp}$ 進行 mapping，橫軸縱軸代表帶入的 $K_{sp}$ ，而顏色的深淺表示擬合 Mg/Ca 和實驗上 Mg/Ca 的差值，顏色越深差值越大。其中空方框為實驗上測量飽和溶液得到的溶解度及誤差，紅線以右表示沒有任何 AMC 的沉澱生成 . . . . .	76
4.13 使用 imageJ 分析 MgACC 粒徑大小，每張圖測量 150 個至 200 個顆粒直徑 . . . . .	78

4.14 (a) pH 8.25 (b) pH 8.50 (c) pH 8.75 (d) pH 9.00 MgACC 的粒徑分布， 使用 imageJ 測量粒徑，再利用高斯函數去擬合，得到平均粒徑與 標準差	79
4.15 (a) MgACC 系統中的 $\ln(K_{sp}(\text{AMC}))$ 對粒徑大小 $1/d$ 的關係圖 (b) MgACC 系統中的 $\ln(K_{sp}(\text{AMC}))$ 對粒徑大小 $(1/d) * (\text{Mg\% in MgACC})$ 的關係圖	80
4.16 不同 pH 值下， $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 的組成比例	81
E.1 50% 和 90% 的信賴區間，實心方塊表示真正的平均值沒有包含在 信賴區間內的實驗，真正平均值設為 10000	100

# 表目錄

1.1 在自然界中海洋及生長生物內的離子組成 . . . . .	3
1.2 已知生物體內的 ACC 及其組成 . . . . .	5
1.3 常見鹽類固體與飽和溶液之間的表面能 . . . . .	18
2.1 使用藥品一覽表 . . . . .	21
2.2 使用儀器一覽表 . . . . .	22
2.3 碳酸鈣晶態與非晶態的紅外線光譜 . . . . .	28
2.4 與本研究相關的熱力學平衡式子，以及其平衡常數 . . . . .	39
2.5 Pitzer equation 中的參數 . . . . .	40
2.6 不同種模型去近似離子活性參數及其適用範圍 . . . . .	40
2.7 進行物種分配時的輸入文件 . . . . .	44
3.1 不同 pH 值製備 AMC 的結構組成 . . . . .	51
3.2 pH 8.75 AMC 溶解實驗的 $[Mg^{2+}]$ 測量 . . . . .	52
3.3 pH 9.50 AMC 溶解實驗的 $[Mg^{2+}]$ 測量 . . . . .	53
3.4 AMC 溶解實驗的 $[Na^+]$ 測量 . . . . .	53
3.5 pH 8.75 AMC 溶解實驗重量與體積 . . . . .	54
3.6 pH 9.50 AMC 溶解實驗重量與體積 . . . . .	54
3.7 pH 8.75 AMC 碳總量濃度 . . . . .	55
3.8 pH 9.50 AMC 碳總量濃度 . . . . .	55
3.9 pH 8.75 AMC 不同方法得到碳總量濃度，兩種方法的差異平均值 mean <sub>dif</sub> =0.07，差異標準差 std <sub>dif</sub> =0.78，計算出的 t <sub>calculated</sub> =0.26，對應 95% 的 t <sub>table</sub> =2.37 . . . . .	57

3.10 pH 9.50 AMC 不同方法得到碳總量濃度，兩種方法的差異平均值 mean <sub>dif</sub> =-0.39，差異標準差 std <sub>dif</sub> =1.28，計算出的 t <sub>calculated</sub> =0.92，對應 95% 的 t <sub>table</sub> =2.31 . . . . .	57
3.11 pH 8.75 和 pH 9.50 AMC 溶解實驗得到的溶解度，以及各個實驗點誤差傳 遞後的相對誤差 . . . . .	58
3.12 生成 AMC 所需各物種、常見碳酸鈣和碳酸鎂的標準生成焓 . . . . .	60
4.1 MgACC 系統中反應前後的 pH 值 . . . . .	62
4.2 由圖 4.4 中擬合得到的參數，分別為 AMC 的峰化學位置以及 ACC/AMC 的積分面積。由擬合參數 AMC 的化學位移可以推測出 AMC 的化學環境， 並進而算出 MgACC 的 Mg/Ca . . . . .	66
4.3 在不同 pH 值製備 MgACC 的 Mg/Ca . . . . .	67
4.4 Fit with $K_{sp}(\text{AMC})=10^{-5.18}$ , $K_{sp}(\text{ACC})=10^{-6.39}$ or $10^{-7.42}$ . . . . .	69
4.5 使用參數 $K_{sp}(\text{AMC})=10^{-5.18}$ , $K_{sp}(\text{ACC})=10^{-6.39}$ or $10^{-7.42}$ 進行擬合，得到 各 pH 值 ACC 和 AMC 的沉澱量 . . . . .	70
4.6 pH 8.25 反應前後的物種濃度 . . . . .	71
4.7 從 MgACC 饋和溶液中求得的 $K_{sp}$ . . . . .	72
4.8 表格上方為實驗得到各 pH 值的 $K_{sp}(\text{AMC})$ 和 $K_{sp}(\text{ACC})$ ，以及其各自的相 對誤差；表格下方為在此 $K_{sp}(\text{AMC})$ 和 $K_{sp}(\text{ACC})$ 下可以擬合出與實驗一 致的含鎂量，以及其相對於實驗得到的平均 $K_{sp}(\text{AMC})$ 和 $K_{sp}(\text{ACC})$ 的相 對誤差 . . . . .	74
D.1 誤差傳遞的基本運算 . . . . .	95
D.2 pH 8.75 AMC 回溶實驗 Set 1 2h 的誤差傳遞 . . . . .	96
D.3 pH 8.75 AMC 溶解實驗 Set 1 2h 的誤差傳遞 . . . . .	97
E.1 不同自由度下 Student's t 的值 . . . . .	101
E.2 t test 舉例，用兩種不同方法對 11 個獨立樣品進行測量，並計算其差值的 平均、差值的標準差及對應的 t 值 . . . . .	102

# 第一章 序論

## 1.1 生物礦化概要

在自然界中，生物體能夠選擇性地將環境中適合其礦化的原料吸收，並有效運送到礦化組織生長的部位製造各種生物礦物，像是殼層、尖刺、牙齒、骨骼等，「生物礦化」就是指這些生物礦物形成的過程<sup>1,2</sup>。在生物礦化中，生物體會精準的控制礦物成核與成長的過程，如圖 1.1 中生物體會運用各種有機分子如蛋白質、胺基酸、磷脂質等調控礦物的性質。

相對於非生物成分的地質礦物，生物礦物有兩個很重要的特徵：第一為特殊的形貌與結構，同樣是碳酸鈣在生物體內卻有截然不同的形貌（圖 1.2），卻皆具有細緻驚人的結構，其複雜性為透過生物體內多層的調控而形成，而科學家幾乎不可能在實驗室複製出生物體內礦物的形貌。目前科學家從分子、化學環境、基因等多方面進行探討；第二個有趣的特徵為，大部分的生物礦物以團簇被有機物質隔開，像是在組織中，礦物分散在不同的由基丁質、膠原蛋白構成的空間中，近年來科學家發現有些生物礦物為無機-有機物複合體，不同於單晶結構，因為有機物的摻雜使得單晶以特定方向排列，在 X-ray 光譜中繞射點會沿特定方向延伸，這類的礦物又稱為介晶體 (mesocrystal)，因為同時具有礦物的堅硬和有機物的韌性，使得機械強度更強，且可彎折抵抗外力，在生物體中扮演保護或支撐的作用，例如海膽的棘刺、紅珊瑚的內骨骼等<sup>3</sup>。

生物礦物的形成必須經過成核長晶，因此生物體會在有限的空間中製造出過飽和的環境。除了像是在細胞質中的胞器得到限制的空間，有些生物會製造出擴散限制 (limiting diffusion) 的環境，使得內部溶液的組成受到擾動少，能被精準的調

控，在這有限空間中，生物體會透過主動運輸或者濃度差將陰、陽離子運入胞器內，進行礦化反應<sup>2</sup>。因此可以說礦化產物和當時環境、鄰近胞器的化學成分息息相關，表 1.1為海水、淡水成分，以及棲息其中的軟體動物礦化附近的組織液成分。在海水生長的軟體動物組織液成分大致和高鹽度的海水相同，而淡水中的軟體動物組織液中鈣、鎂、碳酸氫根等離子濃度則比周圍環境來得高許多，但仍小於海水的軟體動物。儘管兩者皆會生成文石的殼層，但因為不同生物的調控礦物機制不同，且生成礦物形貌、數量不同，所以成礦的溶液組成不盡相同。不過由表 1.1中倒是提醒我們，生物體內的離子強度都不低，在研究溶液化學時，需謹慎的處理離子活性，而非濃度。離子強度除了影響過飽和程度外，亦能調控有帶電的前驅物，像是膠體前驅物等。

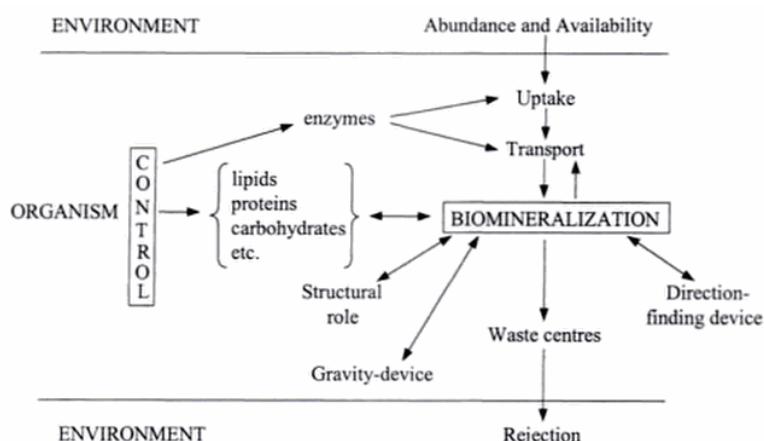


圖 1.1: 生物礦化的過程<sup>1</sup>

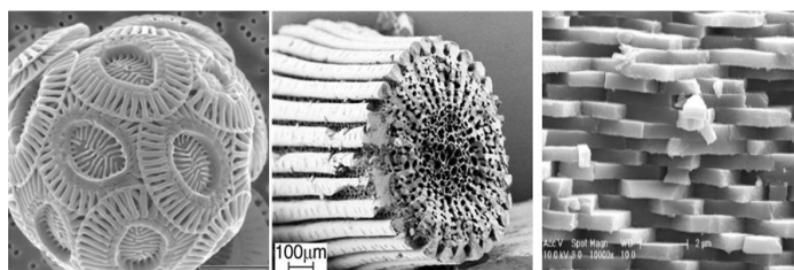


圖 1.2: 各種生物礦物 SEM 圖<sup>4</sup> (a) 赫氏圓石藻 (b) 海膽骨刺 (c) 鶲鷗螺貝殼珍珠層

表 1.1: 在自然界中海洋及生長生物內的離子組成<sup>2</sup>

	Concentration (mmol/kg)								
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH	I.S.
Seawater	479	10.4	10.5	54.3	2.0	558	28.9	8.1	700
Marine Algae ( <i>Valonia</i> )	80	400	1.5	50	10			na	na
Marine mollusk ( <i>Pinctada fucata</i> )	431	12.6	9.7	59.7	3.6	524	27.9	7.4	664
Freshwater	0.31	0.04	0.37	0.15	0.87	0.22	0.12	4–7	
Freshwater ( <i>Hyriopsis schlegeli</i> )	22.1	0.57	4.1	0.63	10.5	15.0	5.2	8.15	44

## 1.2 常見生物礦物

目前世界上已知的生物礦物超過六十種，例如軟體動物的殼是由碳酸鈣組成，脊椎動物的骨頭由磷酸鈣構成，藻類的外骨骼由二氧化矽生成，細菌內具有氧化鐵，將常見的生物礦物及化學式整理在圖 1.3<sup>2</sup>。其中含鈣的礦物佔總礦物種類的 50%，這並不意外，因為鈣是生物體內重要的離子，在細胞代謝中扮演重要的角色。碳酸鈣又是含量最多的生物礦物種類，目前有六種已知的碳酸鈣形式，三種為無水結晶相：方解石 (calcite)、文石 (aragonite)、球霰石 (vaterite)，兩種含水結晶相 (monohydrocalcite, ikaite)，以及非晶態前驅物 (amorphous calcium carbonate, ACC)。

## 1.3 含鎂非晶態碳酸鈣 (Mg-stabilized amorphous calcium carbonate, MgACC)

在章節 1.2 中提到，ACC 是碳酸鈣六種晶型中，唯一一個不具遠程結構的構型，其在生物體內常被儲存起來做前驅物<sup>5–7</sup>，是近二十年來生物礦化研究的重要發現，但 ACC 非常不穩定，很容易相轉變，在生物系統中會以鎂離子或其他有機分子有效穩定 ACC，其 MgACC 的含鎂量會影響穩定性、相轉變的路徑選擇等，因此科學家對於生物體如何調控含鎂量很感興趣。因此本章節會針對 ACC 在生物體的應用、如何生成 ACC、以及 MgACC 含鎂量的重要性及控制變因做簡述。

Name	Formula
<b>Carbonates</b>	
Calcite	$\text{CaCO}_3$
Mg-calcite	$(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CO}_3$
Aragonite	$\text{CaCO}_3$
Vaterite	$\text{CaCO}_3$
Monohydrocalcite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Protodolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Hydrocerussite	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Amorphous Calcium Carbonate (at least 5 forms)	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{CaCO}_3$
<b>Phosphates</b>	
Octacalcium phosphate	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$
Brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Francolite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Carbonated-hydroxylapatite (dahllite)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$
Whitlockite	$\text{Ca}_{18}\text{H}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_2^{+2}(\text{PO}_4)_{14}$
Struvite	$\text{Mg}(\text{NH}_4)(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Vivianite	$\text{Fe}_3^{+2}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Amorphous Calcium Phosphate (at least 6 forms)	variable
Amorphous Calcium Pyrophosphate	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Sulfates</b>	
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Barite	$\text{BaSO}_4$
Celestite	$\text{SrSO}_4$
Jarosite	$\text{KFe}_3^{+3}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
<b>Sulfides</b>	
Pyrite	$\text{FeS}_2$
Hydrotroilite	$\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Sphalerite	$\text{ZnS}$
Wurtzite	$\text{ZnS}$
Galena	$\text{PbS}$
Greigite	$\text{Fe}_3\text{S}_4$
Mackinawite	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$
Amorphous Pyrrhotite	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ( $x = 0-0.17$ )
Acanthite	$\text{Ag}_2\text{S}$
<b>Arsenates</b>	
Orpiment	$\text{As}_2\text{S}_3$
<b>Hydrated Silica</b>	
Amorphous Silica	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<b>Chlorides</b>	
Atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
<b>Fluorides</b>	
Fluorite	$\text{CaF}_2$
Hieratite	$\text{K}_2\text{SiF}_6$

圖 1.3: 常見的生物礦物<sup>2</sup>

### 1.3.1 非晶態碳酸鈣 (Amorphous calcium carbonate, ACC)

#### 1.3.1.1 生物體的前驅物

結晶相的晶體通常具有特定的形狀，例如方解石 (calcite) 為菱形、文石 (aragonite) 為針狀，原因為結晶相具有固定的結構，在這樣結構下分子的作用力和對稱性造成特定形狀的排列，因此在生物體內無法利用結晶相調整為最有效率的形狀。相對的，非晶態相則是等相 (isotropic) 材料，除了可以被生物體調控成各種形狀外，也能夠承受各方向的外力。因此許多生物體常使用 ACC 當作前驅物<sup>5,6,8</sup>，如表 1.2 中可以看到 ACC 具有許多功能<sup>5</sup>，同時也有研究指出，ACC 雖然沒有遠程結構，卻具有短程結構，而且在不同生物體內其短程結構不同<sup>8</sup>，可見生物體是非常有效且特定的在調控及運用 ACC。目前礦化領域普遍認為，ACC 前驅物在碳酸鈣沉澱的過程中，提供了一種反應路徑，研究指出，無論是合成或生物體的 ACC 在逐漸相轉變的過程中，能量不斷下降，其反應路徑為有水 ACC→無水 ACC→球霰石 (vaterite)→文石 (aragonite)→方解石 (calcite)<sup>9,10</sup>，這個路徑透過經過多個相，其能量屏障較小，顯示出在生物體內可以進行調控，選擇特定的晶相。有鑑於 ACC 作為前驅物有眾多優點，近年來許多團隊針對 ACC 進行許多探討，例如在不同條件下合成探討 ACC 的結構<sup>11,12</sup>、添加不同有機分子去影響 ACC 的反應過程<sup>13</sup>等，都顯示出 ACC 為生物礦化領域中重要的主題。

表 1.2: 已知生物體內的 ACC 及其組成<sup>5</sup>

Kindom	Form	Function	$\frac{\text{Mg}}{\text{Mg+Ca}}(\%)$
Arthropoda	Cuticle	Stiffens exocuticle	0–20
Arthropoda	Gastroliths	Temporary storage	0–20
Porifera	Spicule core	?	6–17
Asciidiacea	Spicule body	Stiffens internal tissues and tunic	0–16
Echinodermate	Larval spicule	Precursor phase	5
Cnidaria	Spicules	Mechanical support	18

### 1.3.1.2 穩定性

ACC 在熱力學上相對其他礦物非常不穩定，雖然不同條件下合成穩定性不同，不過通常在實驗室合成的 ACC 約莫在數分鐘內會進行相轉變<sup>14</sup>。相較之下，生物體的 ACC 却可以被穩定的儲存，目前傾向認為是其和鎂離子以及有機分子作用的結果<sup>13,15,16</sup>。Gong 團隊針對海膽的骨刺進行研究，取得不同時間點骨刺的 XANES 圖（圖 1.4），可以見到隨著骨刺逐漸成熟相轉成方解石（calcite），必須經過瓶頸反應  $\text{ACC}\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ACC}$ ，而生物體中的蛋白分子或是胺基酸（Asp, Glu）和鎂扮演的角色，便是能抑制結構水的脫去，才能穩定使 ACC 不會在短時間內相轉<sup>17,18</sup>。在 Politi 團隊的研究中<sup>19</sup>，他們利用 EXAFS 對一系列生物 MgACC 及合成 MgACC 作探討，發現 MgACC 中 Mg-O 的距離小於無水結晶相碳酸鎂，和帶有水的碳酸鎂結晶相類似，因此推斷當 Mg 進入 ACC 晶格中時，其會對 ACC 晶格造成局部影響，抑制相轉。而亦有團隊利用反向蒙地卡羅模擬 ACC 的原子配位，說明水會擾亂 ACC 的配位環境，使其不容易相轉變<sup>20</sup>。在 2015 年我們團隊發表在 JPC 的研究有更進一步的說明，我們利用固體核磁共振的技術，探討 Mg-H 和 Mg-C 的耦極相互作用力，確認每個 Mg 附近至少有一個結構水，因為鎂的水合能比鈣來得大的多，因此 Mg 嵌入 ACC 中能大幅增加 MgACC 要脫去結構水的活化能，因此 MgACC 相較於 ACC 來得穩定許多<sup>21</sup>。

### 1.3.1.3 結構

ACC 因為在偏振光下呈現各向同性（isotropic），且在 XRD 鑑定下沒有特定繞射面，因此稱為非晶態（amorphous）。然而如上述，有許多研究團隊利用同步輻射的技術，分析碳酸鈣的配位層結構，提供許多小尺度有用的資訊，例如 Addadi 團隊利用 XANES 和 EXAFS 對一些生物 ACC 進行探討，發現其短程結構隨物種不同而有差異，認為和生物 ACC 被何種分子穩定有關<sup>8</sup>，並發現其配位環境越對稱的 ACC，越容易相轉變。此外近幾年來，也越來越多研究團隊使用固態核磁共振對 ACC 和 MgACC 進行結構鑑定<sup>22-24</sup>，比較有趣的是 Gebauer 團隊在 2008 年發表在 Science 的研究中，他們在 pH 9–pH 10 的範圍內自動滴定合成 ACC，利用鈣離子電極測量溶解度，如圖 1.5(a)，可以發現以 pH 9.75 為分界，可以得到兩種不

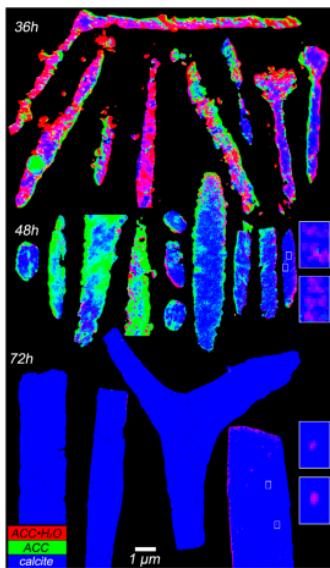


圖 1.4: 不同時間點海膽骨刺的 ACC 組成分布，紅色為含水 ACC，綠色為無水 ACC，藍色為方解石晶相 (calcite)。其中組成成分來源為對整個骨刺做 XANES 量測，各點進行分析，轉換為 R,G,B 的方式呈現<sup>18</sup>

同的溶解度，因此他們懷疑這兩種不同的溶解度，分別對應在不同 pH 值合成出不同結構的 ACC。因此之後他們分別在 pH 8.75 和 pH 9.8 的環境下合成 ACC，發現其在固態 NMR 光譜中確實可以看到 0.8 ppm 的化學位移，同時低 pH 值合成的 ACC 其特徵峰位置和方解石 (calcite) 相近，稱 proto-calcite，高 pH 值特徵峰則和球霰石 (vaterite) 對應，則稱 proto-vaterite，該團隊認為在不同環境合成的 ACC 具有和結晶相對應的不同構性<sup>11</sup>。

我們團隊去年亦在各 pH 值合成 MgACC，想探討 MgACC 是否也如 ACC 一樣具有多態性 (polymorphism)，卻發現 MgACC 是由非晶態碳酸鈣 (ACC) 和非晶態碳酸鎂 (AMC) 以奈米尺度的團簇均勻混合<sup>25</sup>(圖 1.6(a))，可以觀察到隨著 pH 值增加，MgACC 含鎂量增加，166.2 ppm 的峰逐漸增加，因此我們猜測光譜其實是由兩種物種 ACC 和 AMC 組成，因此將所有的光譜去進行分解，我們測量純 ACC 和純 AMC 光譜的資訊，其特徵峰位置分別為 168.3 ppm 和 166.2 ppm，峰寬分別為 3.8 ppm 和 4.2 ppm，利用上述資料以及  $\text{HCO}_3^-$  的光譜資訊去分解 MgACC 光譜，唯一變動的參數僅有強度，發現每個光譜都能分解成 AMC, ACC 和  $\text{HCO}_3^-$  組成，而分解的強度則對應到各物種的含量，隨著 pH 值增加，MgACC 含鎂量增加，其 AMC 的組成比例也增加 (圖 1.6(c))，更加印證我們的想法，在我們的系

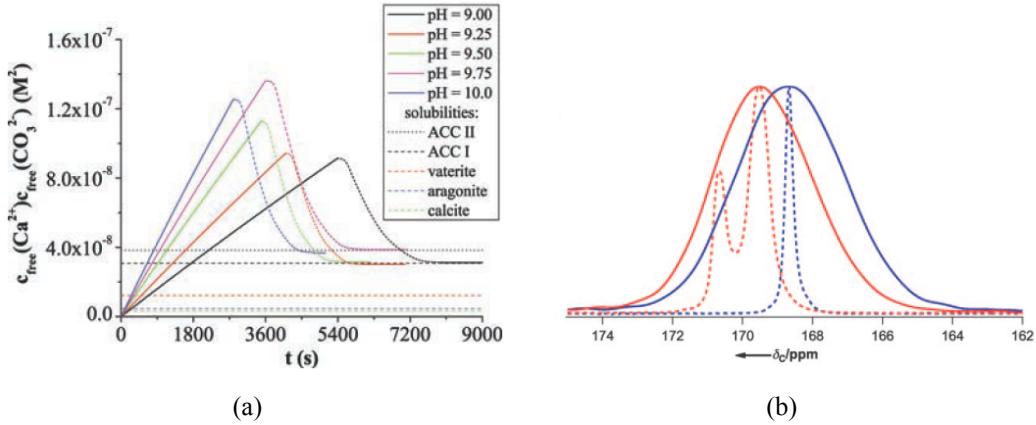


圖 1.5: (a) 利用鈣離子測量溶解度，以 pH 9.75 為界線，低 pH 值合成的 ACC 對應到  $K_{sp}=3.1 \times 10^{-8}$ ，高 pH 值對應到  $K_{sp}=3.8 \times 10^{-8}$  (b)  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } CPMAS 光譜。藍色實線代表 pH 8.75 溶液下製備的 ACC，紅色實線為 pH 9.8 溶液下製備的 ACC，藍色虛線為方解石 (calcite) 在單脈衝實驗下的特徵峰，紅色虛線為球霰石 (vaterite) 在單脈衝實驗下的特徵峰<sup>11</sup>

統中，MgACC 其實是由 ACC 和 AMC 兩種物種在奈米尺度下均勻組成，同時我們亦測量 PDSD 二維光譜，透過物種傳遞訊號的消長關係，可以估算彼此在空間中的相對分布，我們發現 AMC 和 ACC 在空間上的距離約為數奈米。除此之外，從 ICP-MS 和 EDX 得到的 MgACC 含鎂量有很好的吻合 (圖 1.6(d))，也說明了在微米尺度下鎂鈣亦是均勻混合。因此，總結來說，透過固態 NMR 的量測，推斷 MgACC 的特性類似非晶態固溶體 (amorphous solid solution)，亦即不像晶相具有堅固的結構，非晶相的組成類似溶液中的隨機分布，又因為鎂和鈣的特性相似，因此 AMC 和 ACC 為均勻分布。

### 1.3.2 成核前碳酸鈣團簇 (prenucleation cluster, PNC)

根據古典結晶理論，小於臨界顆粒的團簇都不會穩定存在。然而 Gebauer 團隊在 2008 年發表在 Science 的研究指出，在成核生成 ACC 前，利用鈣離子電極進行測量，而測量得到的鈣濃度和添加的鈣濃度之間有差值，因此他們提出成核前生成穩定團簇的可能性，稱為成核前團簇 (prenucleation clusters, PNC)<sup>26</sup>，同時他們利用分析級超高速離心實驗分離溶液，觀察到兩種沉澱係數，一個為離子，另一個猜測為 PNC。隔年 Sommerdijk 團隊利用 cryo-TEM 亦觀察到 0.6–1.1 nm 的團簇，而反應數分鐘後，這些 PNC 會經由布朗運動聚集生成 30 nm 的 ACC<sup>27</sup>，亦有

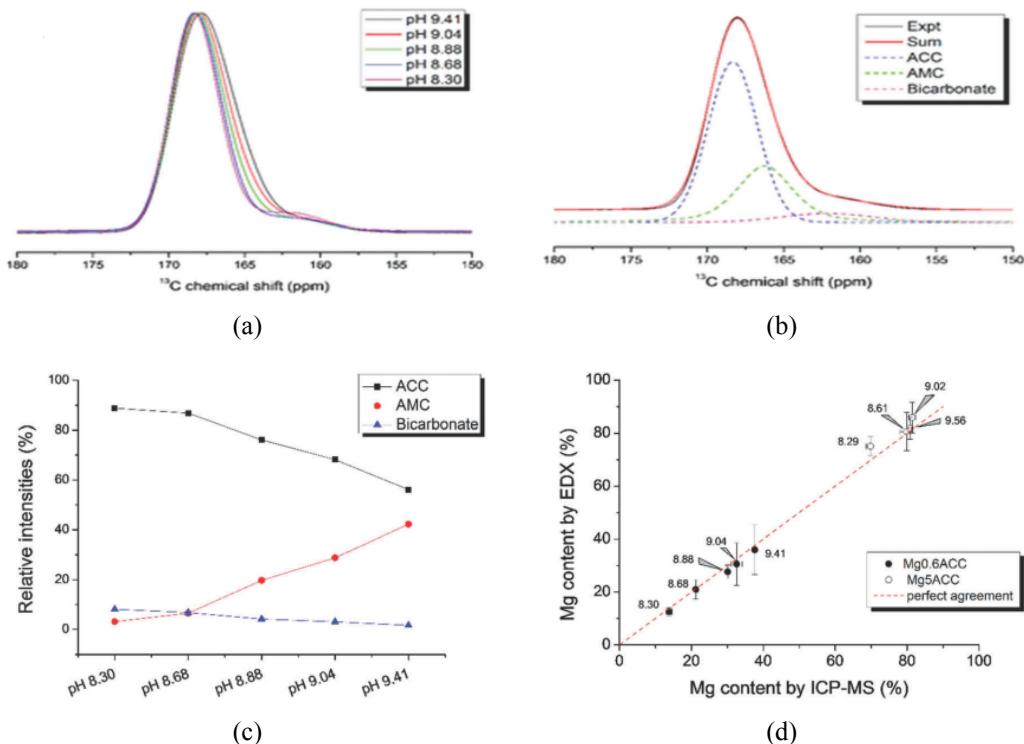


圖 1.6: (a) 在各 pH 值下合成 MgACC 的  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } CPMAS 光譜 (b) 以 pH 9.04 為例，將光譜分解為 ACC, AMC, 和  $\text{HCO}_3^-$  的光譜 (c) 將各 pH 值的 MgACC 分解後，得到三種組成強度隨各樣品的變化 (d) MgACC 用 EDX 和 ICP-MS 得到的含鎂量關係圖<sup>25</sup>

研究模擬後發現，PNC 團簇聚集的過程是使吉布斯能 (Gibbs 能) 下降，無能量屏障，亦即提出 ACC 的生成是非古典結晶過程，是透過 PNC 團簇聚集而成<sup>28</sup>。

Gebauer 提出或許生物系統中存在 PNC 的想法，然而 PNC 為何可以維持特定的大小，不會變大或溶解，仍沒有一個定論，甚至其組成和結構，目前完全是個謎。有團隊認為或許是透過系統中的其他物種附著，用作穩定 PNC，在這假設下才能不違反古典結晶理論，在有其他物質參與下亦可以在成核前存在吉布斯能 (Gibbs 能) 的低點<sup>29</sup>。而 Gebauer 團隊利用分子動力學模擬去探討 PNC 結構<sup>30</sup>，他們分別在低 pH 值、高 pH 值的條件下去跑模擬，得到一些 PNC 的可能穩定結構，如圖 1.7，其中低 pH 值的 PNC 皆較短，因其溶液中主要成分為  $\text{HCO}_3^-$ ，然而  $\text{HCO}_3^-$  和兩個鈣離子的鍵結較弱，接上去後會成為長鏈的末端；而高 pH 值的能發展出較複雜的結構，且 MD 在模擬時間變長後，確實能看到結構往數目變多的平移，說明確實 PNC 為穩定存在的結構。

整體而言，關於 PNC 為何能穩定存在，其結構和組成，目前仍屬於值得探索的領域，但確實在一些實驗上可以觀察到 PNC 的存在，且和 ACC 的沉澱具有直

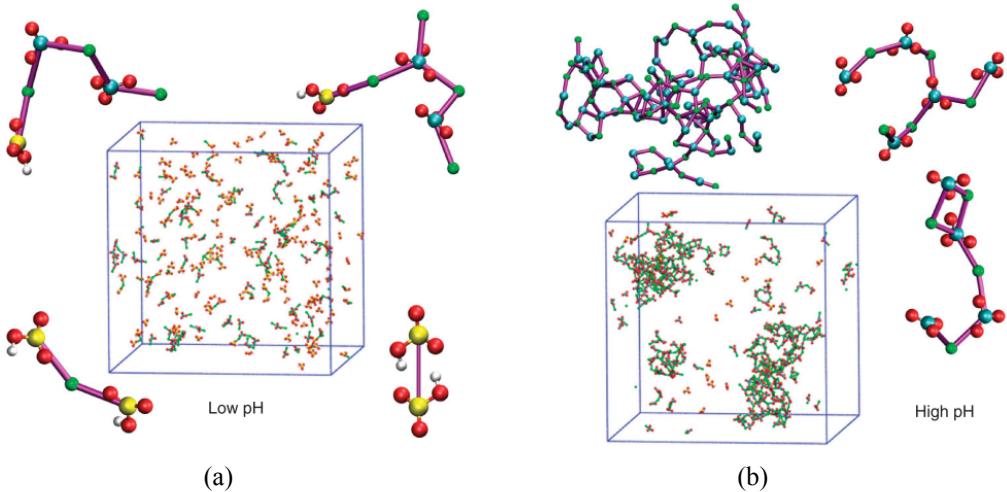


圖 1.7: (a) pH 9.5 (b) pH 11.5 的 MD 模擬構型，圖中鈣、碳酸根的碳、碳酸氫根的碳、氧、氫分別以綠、藍、黃、紅和白色來表示<sup>30</sup>

接的關係，因此在進行 MgACC 系統探討的時候，我們亦必須考量到 PNC 的存在下進行討論。

### 1.3.3 含鎂量的重要性

生物體的 ACC 含有大量的 Mg，目前許多研究指出 Mg 大幅穩定 ACC，主因為 Mg 和水會生成很強的水合能，使得 ACC 相轉的瓶頸步驟脫水不易發生，藉此穩定 ACC<sup>17-19</sup>，而實驗證明 MgACC 中含鎂量不同，穩定性亦不同，在我們其他研究發現 50%–80% 含鎂量的 MgACC 室內放置一年仍不會相轉，然而含鎂量 20%–30% 的 MgACC 在一周內會因為空氣中的水氣產生溶解再生成而相轉；除此之外，Mg 也會影響各種結晶相的穩定性，含 10% 鎂含量的 Mg-calcite 在熱力學上和文石 (aragonite) 穩定性相同，高鎂 Mg-calcite 則不穩定許多，必須在高溫高壓的環境下才能合成，原因也和水合能相關，當溶液中的鎂附著在方解石 (calcite) 核種上時，其鍵結的水會破壞方解石 (calcite) 表面的排列，抑制其生長，相較之下因為文石 (aragonite) 不含鎂，因此在 Mg/Ca 高的溶液中傾向生成文石 (aragonite)<sup>31,32</sup>。

生物體內的 MgACC 含鎂量在各物種甚至不同組織中有差異 (表 1.2<sup>5</sup>)，如海膽骨刺中 MgACC 僅有 5 mol % 的 Mg<sup>33</sup>，有孔蟲中含 > 12% 的 Mg<sup>34</sup>，而海生魚類的 Mg 含量則驚人的高，最近研究指出其含量高達 54 mol%，因此在他們的生命週期中其碳酸物皆是非晶態 (amorphous)<sup>35</sup>。亦有研究指出，在甲殼類生物蛻皮的過

程，MgACC 的含鎂量會調控 MgACC 相轉為 Mg-calcite 的過程<sup>36</sup>。

在這領域中，高含鎂量的 Mg-calcite 因為機械強度高、韌性高等特性，一直是科學家合成目標，然而目前僅能透過高壓或有機方法合成純相高鎂 calcite。近年來研究指出生物體內高鎂 Mg-calcite 是透過 MgACC 生成，如海綿 (Clathrina) 的骨刺中同時存有 Mg-calcite 和 MgACC，海膽中硬骨骼如骨刺、牙齒、棘刺等皆遵循 MgACC 轉為 Mg-calcite 的路徑，因此科學家近年嘗試透過 MgACC 在不同條件下相轉成 Mg-calcite。而 Dove 和 De Yoreo 在今年發表的研究中，他們使用混合流動反應器在不同的溶液狀態中合成出 MgACC，將收集到含有 MgACC 的溶液收集並觀察隨時間的變化，發現 MgACC 的含鎂量決定了 Mg-calcite 的含鎂量，如圖 1.8 中可以看到兩者的鎂含量有 1:1 的關係，且不受溶液靜置或搖晃影響<sup>37</sup>。其他研究亦觀察到同樣的現象<sup>38,39</sup>，不過 Mg-calcite 會到一個飽和含量約 35%–40%，Dove 認為調控 Mg-calcite 含鎂量為相轉時 MgACC 和當下溶液組成的局部平衡，他們也使用同位素標定去追蹤相轉過程，發現 MgACC 是透過局部溶解再生成以及固態轉變 (solid state transformation) 兩種機制混合轉變為 Mg-calcite<sup>40</sup>。

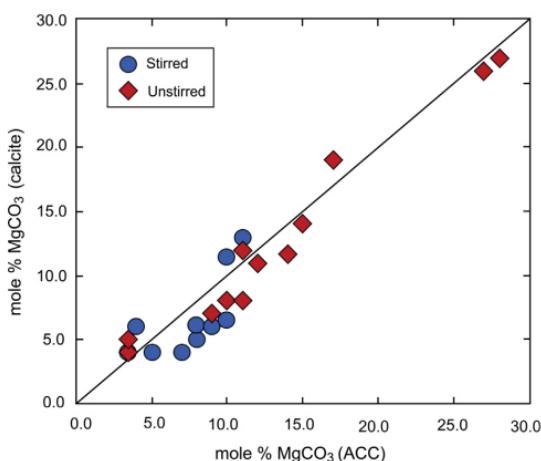


圖 1.8: MgACC 沉澱時的含鎂量和轉變的 Mg-calcite 含鎂量有 1:1 的關係，且不受到溶液是攪拌或靜置的影響<sup>37</sup>

因此，MgACC 的含鎂量不只會決定其穩定性，也能作為前驅物生成 Mg-calcite，並決定含鎂量；而不同生物、不同器官中有特定的 MgACC 含鎂量，因此我們推測生物體是透過一定的機制去調控 MgACC 的含鎂量，生成不同組成的 MgACC 來達到不同功能。

### 1.3.4 影響含鎂量的變因

目前對 MgACC 含鎂量探討的研究主要分成兩面向，一是探討有機物、無機物如何影響含鎂量<sup>38,39</sup>，不同有機分子對於  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$  的鍵結強度不同，透過和 MgACC 的作用影響含鎂量；二是研究環境溶液的組成對含鎂量的影響，例如改變母溶液中的  $(Mg/Ca)_0$ 、 $(CO_3^{2-}/Ca^{2+})$ 、pH 值等<sup>37,41</sup>，其中 Henderson-Kracek partition coefficient( $K_D$ ) 用來描述 MgACC 的含鎂量和母溶液中  $(Mg/Ca)_0$  的關係<sup>41,42</sup>。

Dove 於 2015 年發表的研究中，利用混合流動反應器控制 MgACC 在不同溶液組成中生成，起始溶液穩定的注入反應器，等待 3 倍的溶液滯留時間，即容器體積除上溶液流速，約 3 分鐘後，再採集穩定流出的 MgACC 和溶液，在此狀態下反應器的溶液組成為介穩態 (steady state)<sup>43</sup>。起始溶液  $(Mg/Ca)=5$ ，改變碳酸根的濃度和 pH 值，測量在各狀態下得到的 MgACC 鎂含量，以及反應後溶液的  $Mg/Ca$ ，Dove 認為在描述  $K_D = \frac{(Mg/Ca)_{solid}}{(Mg/Ca)_{solution}}$  中的分母應該帶入反應後的溶液  $Mg/Ca$ ，而非起始溶液的  $Mg/Ca$ ，因為前者為介穩態的濃度，更是 MgACC 生成時的溶液組成，在此定義下，Dove 發現在 pH 9.0 至 pH 9.5 的條件下，如圖 1.9 中  $K_D$  大致為定值  $0.047 \pm 0.003$ ，表示 MgACC 中  $Mg/Ca$  和溶液中的  $Mg/Ca$  是線性關係，而高於 pH 9.5 則  $K_D$  會隨 pH 值顯著的增長<sup>41</sup>。

除此之外，其他團隊亦指出溶液中的  $(Mg/Ca)$  越高，則 MgACC 含鎂量越高<sup>42</sup>；或者碳酸根濃度的增加會提高過飽和程度，使得 MgACC 的含鎂量增加；以及有團隊猜測 pH 值提高能增加含鎂量的原因亦是增加過飽和程度<sup>41</sup>。

## 1.4 生物礦化機制

### 1.4.1 結晶理論

結晶過程是生物礦化領域中重要的一環，舉凡牙齒、骨骼如何生成，到合成奈米尺度的晶體材料等，都和結晶有關。這些晶體的重要性質，如晶體大小、分布、和晶格面相等都在沉澱的早期，亦即成核階段被決定。然而，對於真實系統

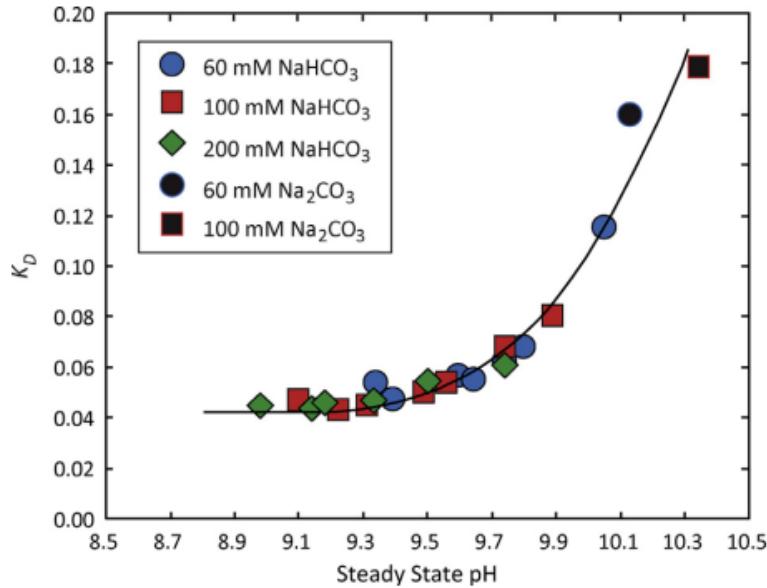


圖 1.9: MgACC 在不同介穩態時的  $K_D$ ，在 pH 9.5 以下， $K_D$  不隨 pH 值變化，平均為 0.047；在高於 pH 9.5， $K_D$  隨 pH 值變動許多<sup>43</sup>

在溶液中如何結晶，因為實驗上量測不易，目前研究探討不多。近幾年來，一些團隊提出了非古典結晶理論，說明碳酸鈣結晶的過程<sup>26,29,30</sup>。因此本章節對於古典結晶理論，以及近年來各團隊陸續提出的非古典結晶理論進行說明。

#### 1.4.1.1 古典結晶理論

古典結晶理論 (classical nucleation theory) 為 1935 年由 Becker 和 Doring 所提出，以下簡述其概念，結晶為離子因為隨機的擾動，跨越能量屏障，在溶液中生成奈米尺度的核種 (nuclei)，之後不可逆的持續晶體成長。首先，如圖 1.10要在定壓定溫的溶液中生成團簇，其  $M$  為總共的分子數， $n$  為生成團簇的分子數，其各自的吉布斯能 (Gibbs 能) 可表示為式子 1.1和式子 1.2。

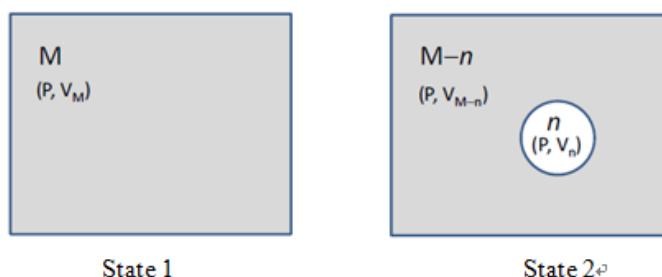


圖 1.10: 在溶液中生成團簇的示意圖， $M$  為分子總數， $n$  為團簇中的分子數目

$$G_1 = M\mu_{\text{solution}} \quad (1.1)$$

$$G_2(n) = (M - n)\mu_{\text{solution}} + [n\mu_{\text{cluster}} + \phi(V_n)] \quad (1.2)$$

$G_1$ 、 $G_2$  分別為在 state 1 和 state 2 時的吉布斯總能 (Gibbs 總能)， $\mu_{\text{solution}}$  和  $\mu_{\text{cluster}}$  分別代表離子在溶液中和在團簇中的化學能， $\phi(V_n)$  為擁有體積  $V_n$  的團簇表面能。故其生成團簇的 Gibbs 能量變化為式子 1.3，其中  $\Delta\mu$  為分子在溶液中和在團簇中的化學能差。

$$\Delta G(n) = G_2(n) - G_1 = -n\Delta\mu + \phi(V_n) \quad (1.3)$$

$$\Delta\mu = \mu_{\text{solution}} - \mu_{\text{cluster}} \quad (1.4)$$

$$n = \frac{(4/3)\pi R^3}{v_0} \quad (1.5)$$

$$\phi(V_n) = 4\pi R^2\sigma = 4\pi\left(\frac{3nv_0}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\sigma \equiv n^{2/3}\sigma' \quad (1.6)$$

對於圓形的團簇而言，我們寫下體積、粒子數目和半徑的關係式，為式子 1.5，其中  $R$  為生成團簇的半徑， $v_0$  為單一分子的體積，之後由式子 1.6 得到團簇表面積  $\phi(V_n)$  和粒子數目  $n$  的關係。

最後，我們再帶入得到吉布斯能差 (Gibbs 能差)，為式子 1.7，對於過飽和系統而言， $\Delta\mu$  為正的，亦即單就化學能而言，粒子傾向生成團簇甚過待在溶液中，然而多出的表面能會使生成團簇不易發生，在兩者平衡下，吉布斯能 (Gibbs 能) 變化為一個凹面向下的曲線 (圖 1.11)<sup>44</sup>，亦即只要熱能擾動，使系統產生克服臨界大小的團簇，便能形成核種，離子不斷附著在核種上，不可逆的形成巨觀尺度的晶體。然而在臨界大小前 ( $n < n_{\text{nuclei}}$ )，即使隨機碰撞離子聚集為團簇，在熱力學上是不穩定的，也會迅速溶解回溶液態。

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + n^{\frac{2}{3}}\sigma' \quad (1.7)$$

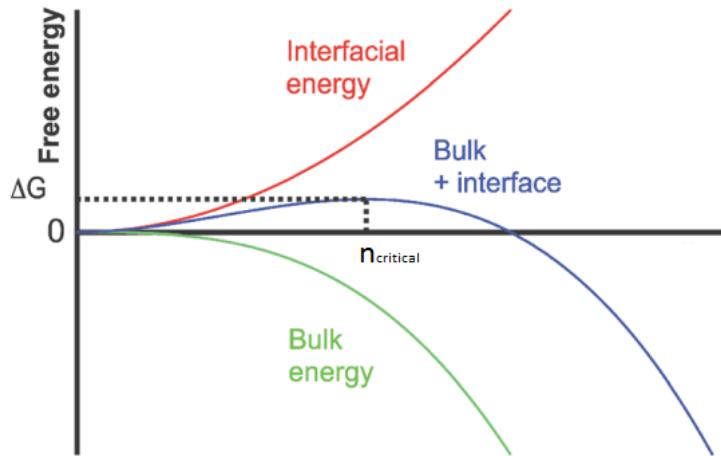


圖 1.11: 古典結晶理論中，顆粒數目和吉布斯能 (Gibbs 能) 變化的關係圖

#### 1.4.1.2 非古典路徑理論

Mann 和 Cölfetn 在 2003 年針對有機-無機生物體內的複合礦物，提出非古典路徑理論<sup>45</sup>，相較於古典路徑理論中成長皆是由單顆的離子黏附上核種，非古典結晶理論的成長機制為中晶體聚集 (圖 1.12)。和古典結晶理論相同，溶液中離子先形成初級奈米粒子 (primary nanoparticle) 並暫時被有機物穩定住，且由於有機物的非同相作用力，使得這些粒子會自發性聚集和排列成位相相同的介晶體 (mesocrystal)，此自發性排列的過程為位相附著機制，這種過程發生在中尺度的範圍 (1 nm 至 1 μm)，最後融合形成較大的晶形。2012 年 De Yoreo 團隊以 *in situ* 的 TEM 觀測到清氧化鐵奈米粒子會旋轉到與晶格相符的特定位相成長，證實晶體成長中確實存在位相附著機制<sup>46</sup>。

#### 1.4.2 热力學與動力學

以圖 1.13 簡單示意兩種不同的結晶途徑，分別是熱力學與動力學途徑。熱力學途徑為一次生成最穩定的相，以碳酸鈣系統為例，即為由離子狀態直接結晶形成方解石 (calcite)，需要跨越很大的活化能。然而近年來在不同生物體內發現非

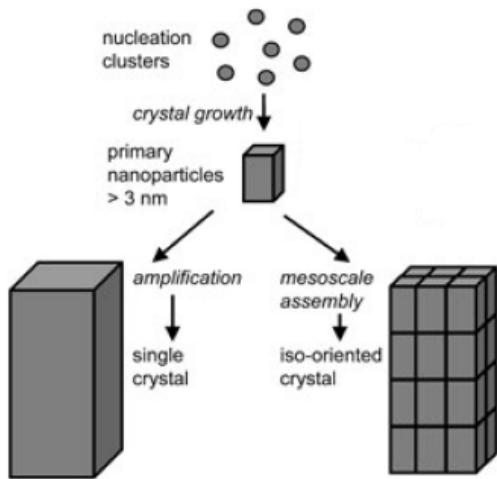


圖 1.12: 古典與非古典路徑示意圖<sup>45</sup>

晶態前驅物和中間態，根據 Ostwald-Lussac 的理論，當溶液中對不只有一種相為過飽和，會傾向生成溶解度最高的相<sup>47</sup>，因此能說明生物體內透過高過飽和來生成非晶態前驅物，再透過動力學路徑，每次克服較小的活化能轉變為其他中間態，逐漸到達最穩定的相。相較於熱力學模式需跨越  $\Delta G_{\text{nucleation}} + \Delta G_{\text{growth}}$ ，動力學途徑每步僅需克服  $\Delta G_{\text{transformation}}$ ，而  $\Delta G_{\text{transformation}}$  為前驅物重新排列原子到新的晶格位相所需的能量，通常這個步驟可以透過表面溶解再生成第二個相，或者是當兩個相有相似的結構、較低的表面能時，會直接發生固態轉變 (solid state transformation)。

根據章節 1.4.1.1 中的討論，結晶的能量屏障和表面能有很大的關係，而非晶態的物質因結構較為散亂、較為鬆散等使得表面能較低，ACC 又因為表面含水和周圍水溶液組成較相似，更降低了表面能，使得 ACC 活化能最低，因此 ACC 為動力學途徑中最先形成的相，常作為生物體內礦物成長的前驅物。

通常在動力學途徑中，在溶液中的添加物可能以不同的模式影響反應的途徑，像是添加物嵌入晶格中，改變晶相的溶解度，因此調換了不同相之間的能階，例如在前面章節提到，因為  $Mg^{2+}$  嵌入 calcite，Mg-calcite 結構為熱力學較不穩定，因此在有  $Mg^{2+}$  環境中反而是文石 (aragonite) 較穩定；又或者添加物影響相轉變的活化能，藉此調控轉變的路徑，如 L-天門冬氨酸可以透過黏附在球霰石 (vaterite) 表面，避免其溶解再生成，增加  $\Delta G_{\text{transformation}}$  來穩定球霰石晶相 (vaterite)<sup>48</sup>。因此在動力學途徑中，生物體具有許多方式可以選擇路徑。

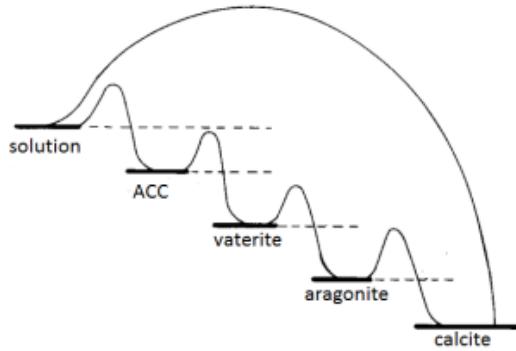


圖 1.13: 热力學途徑與動力學途徑的示意圖

### 1.4.3 溶解度與粒徑的關係

Ostwald 在 1900 發表的文獻<sup>49</sup>，是第一個探討固體顆粒在液體中的溶解度，他由熱力學出發推導出式子 1.8，此式子條件為定溫定壓下，可以簡略的從式子中看出粒徑半徑  $r_\alpha$  越大，對應到溶解度越小。之後 1909 年 Freundlich 對式子進行修正，因此這條式子又稱作 Ostwald-Freundlich equation，目前無論在化學、物理、材料化學、奈米化學都被廣泛應用。在我們的研究中，可以用來解釋在不同粒徑大小時會得到不同的溶解度。

$$x_{A(\beta)} = x_{A(\beta)}^\circ \times \exp\left(-\frac{3 \times V_{A(\alpha)}^\circ \times \sigma_{\alpha\beta}^\circ}{RT \times r_\alpha}\right) \quad (1.8)$$

式子中  $x_{A(\beta)}$  為在半徑為  $r_\alpha$  的圓球純  $\alpha$  固體相中的 A 物質，其在  $\beta$  溶液的溶解度，相對的， $x_{A(\beta)}^\circ$  則是對應到  $\alpha$  半徑為無限大時的溶解度。而  $V_{A(\alpha)}^\circ$  代表  $A(\alpha)$  的莫耳體積 ( $m^3/mol$ )， $\sigma_{\alpha\beta}^\circ$  代表兩相之間的介面能 ( $J/m^2$ )，R 為理想氣體常數。顆粒大小之所以會影響溶解度的主要原因為表面積和體積的比值。

而 Ostwald-Freundlich 式子亦有其應用範圍，大部分無機鹽類的表面能約為每平方公尺數百至數千毫焦耳 (表 1.3)，在這樣大小的表面能下，適用的 Ostwald-Freundlich 的範圍約在數奈米至一百奈米之間，當固體尺度更大時，其表面能佔整個固體的比例變化漸小，對溶解度的影響下降。相關應用許多，至今超過四百篇文獻與它相關<sup>50,51</sup>，雖然有少數的文獻應用範圍到數百奈米至微米尺度<sup>52</sup>，絕大多數仍應用於一兩百奈米內。而在我們的研究中，ACC 的表面能經 Gebauer 團隊估

算略為  $330 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，推測 AMC 和 ACC 結構相似，表面能應在同一尺度，因此於一兩百奈米內亦能以 Ostwald-Freundlich 對粒徑及溶解度進行探討。

表 1.3: 常見鹽類固體與飽和溶液之間的表面能<sup>51,53</sup>

固體	表面能 ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )
$\text{CaSO}_4$	370
$\text{BaSO}_4$	1250
$\text{SrSO}_4$	1400
$\text{CaF}_2$	2500
$\text{ZnO}$	770
calcite	1480
ACC	330

## 1.5 動機

MgACC 作為許多生物體的前驅物，含鎂量不只影響 ACC 的穩定性，亦調控方解石晶相 (calcite) 的含鎂量<sup>17–19</sup>。MgACC 的含鎂量在各物種和各組織間差異甚大，長久以來科學家對於生物體如何精準的調控 MgACC 的組成感到好奇。目前以 2015 年 Dove 研究團隊探討最為詳細<sup>41</sup>，他們利用混合流動攪拌器在介穩態中製備各條件的 MgACC，以  $K_D$  去描述生成 MgACC 含鎂量與溶液的關係。研究中 MgACC 的沉澱收集都在很短的時間內，此時沉澱反應為動力學控制，因此在不同研究中的  $K_D$  結果差很多<sup>41,42</sup>。由於各實驗室的合成條件、採集時間不同，得到的結果擾動很大，目前沒有一個有系統的方法去探討 MgACC 的組成。

為了解決實驗擾動大的問題，本研究使用微量混合器和 pH 緩衝溶液，建立精準且重複性高的系統，在各 pH 值下探討 MgACC 的組成，研究中的 pH 值範圍為 pH 8.25 至 pH 9.00，較接近生物體內的 pH 值。再者，由於在生物體內礦物的沉澱幾乎都在獨立的空間中<sup>2</sup>，透過離子幫浦或濃度差來少量運輸陰陽離子，相較於 Dove 團隊中陰陽離子不斷注入和流出介穩態系統，我們的系統更符合生物體內隔絕的礦化系統。而且儘管沉澱反應發生很快，但在生物體內 MgACC 儲存期很

久，才會相轉成不同晶相在不同器官內有特定的功用，因此我們大膽的假設在生物體內 MgACC 的沉澱滿足熱力學平衡，生物體可以透過簡單的離子幫浦運輸調控溶液中離子比例，或者改變溶液的 pH 值等，來得到不同含鎂量的 MgACC。比起使用蛋白質或有機分子調控，控制溶液組成所消耗的生物成本較低。因此本研究有系統地在不同 pH 值合成不同含鎂量的 MgACC，並試圖提出熱力學模型去解釋 MgACC 含鎂量。



## 第二章 合成鑑定與熱力學模型建構

### 2.1 化學藥品與使用儀器

#### 2.1.1 化學藥品

表 2.1: 使用藥品一覽表

藥品名稱	廠牌
Sodium carbonate, anhydrous	Acros
<sup>13</sup> C Sodium carbonate, anhydrous 99.5%	Aldrich
Magnesium chloride, anhydrous	
Calcium chloride, anhydrous	Acros
Sodium hydroxide	Acros
Hydrochloric acid	Scharlau
Ammonium hydroxide	Fister scientific
Nitric acid	Panreac
Ethanol 95%	Shmakyu's pure chemical
Acetone	Shmakyu's pure chemical
Potassium bromide, IR grade	PIKE
Adamantane	Sigma
Calcium ICP standared(1000ppm)	Merck
Magnesium ICP standared(1000ppm)	Merck
Sodium ICP standared(1000ppm)	

## 2.1.2 使用儀器

表 2.2: 使用儀器一覽表

儀器	廠牌型號	備註
純水機	Millipore Direct-Q3	
超音波水浴槽	Elmasonic E60H	
pH 計		
pH 計		
冷凍乾燥機	EYELA FDU2200	
微量天平	Mettler Toledo XS105	
離心機	Hettich ROTINA 380R	
磁攪拌器	Corning	
針筒	TERUMO	
溫度控制器	YMC TS-C-M	
針筒推進器	YMC YSP-101 YSP	
微量反應器	YMC KC-M-Y-G	
X-ray 粉末繞射儀 (XRD))	PANalytical X’Pert Pro	台大化學系及奈米中心
紅外光光譜儀 (FRIR)	Perkin Elmer system 2000	台大化學系
掃描式電子顯微鏡 (SEM)	JEOL JSM-7600F	理學院貴儀中心
能量散射光譜儀 (EDX)	Oxford X-MAX 80mm	理學院貴儀中心
感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS)	Agilent 7700	台大化學系
固態核磁共振儀	Avance III 400	理學院貴儀中心

## 2.2 實驗方法

### 2.2.1 微量反應器

在製備生物礦化樣品時，常見有氣體擴散法<sup>12</sup>、直接混合法<sup>54</sup>，但這兩種方法無法對系統進行精準的控制，出現重複性不高等問題。為了使得混合更加緩慢均勻，近年來逐漸使用混合流動反應器精準的控制液體混合流速及混合時均勻的攪拌<sup>41</sup>，或者使用自動滴定儀緩慢的偵測及滴定<sup>26</sup>；同樣在本研究中，我們使用緩衝

溶液搭配微量反應器，精準地控制礦物沉澱時的條件，微量反應器為 Y 字型，在  $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$  的鐵片中蝕刻 Y 字通道，混合的體積為  $1.2\text{ }\mu\text{L}$ ，降低大量混合時造成的濃度不均現象。

雖然在我們的假設下，系統最終會達到介穩態，理論上不會受到混合當下的擾動影響。然而若使用直接混合法，可能造成局部濃度過高，過飽和程度過高，直接生成結晶相。本實驗裝置於圖 2.1，使用微量反應器搭配注射器幫浦，以穩定流速推進溶液，依據實驗所需使用 TERUMO 20 mL 或 5 mL 的針筒，調整其對應的內徑分別為  $20.15\text{ mm}$  及  $12.50\text{ mm}$ ，流速為  $1\text{ mL/min}$ ，將裝有溶液的針筒放置在推進器上，以塑膠管連接針筒與微量反應器，控溫器調整溫度在  $21.2^\circ\text{C}$ ，即實驗室的常溫，確保混合時和調整完 pH 值的溶液溫度一致，才不會改變平衡影響組成成分。反應前先使用  $0.1\text{ M}$  的  $\text{HCl}$   $10\text{ mL}$  及去離子水  $20\text{ mL}$  清洗內部，再注入溶液，捨棄混合後的前  $0.5\text{ mL}$  溶液作為潤洗液，收集之後的液體，另外需注意隨著反應的進行，沉澱礦物逐漸累積在反應器內，會造成堵塞，使幫浦在推進液體時有回壓而發出聲響，此時馬上停止收集液體，避免陰陽離子並非等比例混合，再以  $0.1\text{ M HCl}$  及去離子水清洗後，才可進行下個實驗。

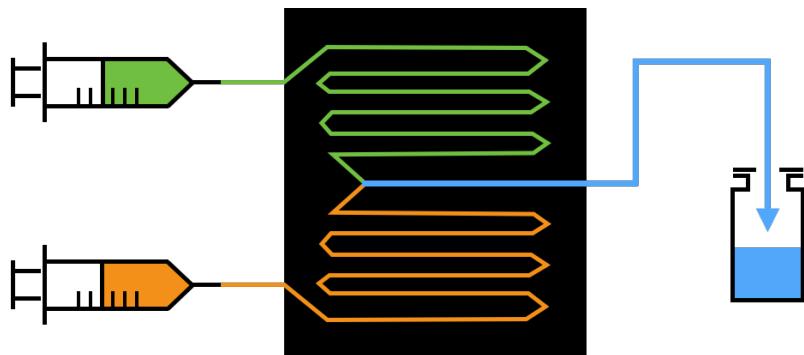


圖 2.1：微量反應器裝置圖

## 2.2.2 非晶態碳酸鎂的溶解度實驗

在本節中我們的目的為得到 AMC 的溶解度以便後續帶入熱力學平衡系統。為了確認 AMC 在不同 pH 值是否有不同的結構，我們先在不同 pH 值 ( $\text{pH } 8.75$ 、 $\text{pH } 9.50$ ) 製備 AMC，溶解得到飽和溶液測量溶解度，並在不同溫度下進行此實驗，取得各溫度的溶解度，將帶入凡特霍夫 (Van't Hoff) 方程式計算反應焓。

### 2.2.2.1 非晶態碳酸鎂的製備

實驗以無水氯化鎂作為鎂離子來源，以約莫 3:1 比例混合無水碳酸鈉和同位素標定無水碳酸鈉作為碳酸根來源。

pH 9.5 的 AMC 合成方法如下，使用超純水配置 0.5 M 的氯化鎂溶液，不調整 pH 值，此時 pH 值落在 9.25，而同樣配置 0.5 M 的碳酸根溶液，亦不改變 pH 值，pH 值約為 11.67。直接混合兩溶液，靜置一小時，反應後測量 pH 為 9.373。之後透過離心的方式 (10000 g, 5 min) 將沉澱物與溶液分離，為了避免殘留液體析出產生鹽類，再以 10 mL 的超純水清洗沉澱物兩次，皆使用離心分離固體和溶液 (10000 g, 5 min)，再將沉澱物凍乾抽去水份。

pH 8.75 的 AMC 製備方法相似，同樣配置 0.5 M 的氯化鎂及碳酸根溶液，但是碳酸根溶液以 4 M HCl 調整 pH 為 10.000，靜置一小時，反應後溶液 pH 落在 8.785。由於 pH 8.75 的 AMC 很容易在清洗過程中，因為多次震盪、攪拌等緣故，相轉變成結晶相三水合碳酸鎂 ( $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ )。因此收集固體方式為抽氣過濾，使用 MCE 孔徑為  $0.22\ \mu m$  的濾紙，以溫度為冰點的超純水清洗表面，再將濾紙連同沉澱物凍乾抽去水份。

### 2.2.2.2 非晶態碳酸鎂的溶解

在量測礦物的溶解度時，常先製備或取得該礦物，再於純水中溶解，測量其離子濃度，得到溶解度<sup>55,56</sup>。在本研究中，亦先在不同 pH 值合成出可能具有不同結構的 AMC，再於水中溶解測量其溶解度。

方法為先將去離子水通入氮氣一小時，以去除水中碳酸根的影響，再將 80 mg 的 AMC 溶於 40 mL 的去離子水中，攪拌以利均勻溶解。在不同的時間點 (2h, 4h, 8h, 12h) 取出 10 mL 的液體，離心分離未溶解的固體和飽和溶液 (10000 g, 5 min)，固體凍乾做進一步的鑑定，確定仍為無序結構；而液體以孔徑 50 nm 的過濾膜去除可能殘留的非晶態碳酸鎂，取出 0.3 mL 濾液稀釋後進行三次 ICP-MS 測量鎂離子濃度，剩下液體先紀錄 pH 值，再精準取 6 mL 至 8 mL 不等的溶液凍乾，準確

紀錄重量，再進行固態核磁共振實驗測量含碳量。

### 2.2.2.3 不同溫度非晶態碳酸的溶解

為了取得不同溫度下 AMC 溶解度，我們使用循環水裝置，將 50 mL 離心管裝 40 mL 去離子水後，置入玻璃水循環裝置，控制溫度在 4°C、15°C、35°C、45°C，溶解的去離子水皆一面通氮氣去除溶液中二氧化碳，一面和循環玻璃器皿達到溫度平衡，溫度越低平衡時間須耗時至半天，再取 20mg pH 8.75、pH 9.5 的 AMC 粉末於去離子水中溶解，4 至 6 小時後將溶液離心 (10000 g, 5 min)，固體及飽和液體處理步驟同上。需要注意的是，為了使反應維持在相同的溫度，離心機需先預冷或預熱，過濾用的擠壓器先放入溫度箱或冰箱，並以具有溫度補償功能的 pH 儀同時測量溫度，確保在各溫度下溶解反應的平衡不因為取樣而改變。

### 2.2.3 含鎂無序結構碳酸鈣的製備

本實驗合成的樣品為 MgACC，溶液中  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$  為 5，選取的 pH 範圍為 pH 8.25 至 pH 9.00，以 0.25 為間隔。低於 pH 8.25 的過於不穩定，在 3 小時至 6 小時內會相轉變，較不易捕抓到介穩態 (steady state)，而 pH 9.00 以上會產生  $Mg(OH)_2$  沉澱，以 pH 9.20 為例，其離子積為  $(0.25) \times (10^{-4.8})^2 > K_{sp}(Mg(OH)_2)$ ，但其沉澱生成速度很緩慢，溶液放置一天後才會在底部觀察到顆粒沉澱物，因此在  $Mg(OH)_2$  的緩慢沉澱過程，會影響實驗測量到 MgACC 的 Mg/Ca，但  $Mg(OH)_2$  又尚未完全沉澱無法以軟體扣除沉澱量。故本研究中僅能取 4 個點作為分析對象，亦即 pH 8.25, pH 8.50, pH 8.75, pH 9.00，下述為製備方法：

#### 1. 緩衝溶液配置：

取 18 M 的純氨水溶液 56 mL，滴入 200 mL 至 300 mL 的去離子水中，在抽氣櫃中緩慢攪拌添加 4M HCl 50 mL 至 150 mL，調整至所需的 pH 值，亦即 pH 8.25, pH 8.50, pH 8.75, pH 9.00，最後加水至 1000 mL，即配置完各 pH 值下 1M 的氨水緩衝溶液。

## 2. 溶液配置：

實驗中混合前  $[Mg^{2+}]$  為 0.25 M， $[Ca^{2+}]$  為 0.05 M，取算好劑量的無水氯化鎂和無水氯化鈣，加入該 pH 值 1M 氨水緩衝液至 9/10 倍欲配置總體積量，預留體積以調 pH 值，以 4M HCl 或 6M NH<sub>4</sub>OH 調整至特定 pH 值後，再補氨水至預計體積，通常陽離子溶液在配置過程中不需要很多酸鹼去調整。同樣，陰離子溶液亦為取算好劑量的碳酸鈉，同上陽離子步驟配置，陰離子溶液因為有碳酸根離子，偏離緩衝溶液的 pH 值較多，需要加較多的酸。注意酸鹼反應會放熱，儘管只有添加相對總體積 1/20 倍量的少量酸鹼，但仍使溶液從實驗室常溫 21.2°C 上升至 25°C，且平衡回 21.2°C 的時間需要半天至一天，因此若未等待溶液平衡回 21.2° 即進行反應，測量到的溶液 pH 值會偏離實際上的溶液 pH 值 0.1 至 0.2，乍看下偏差不大，但因為本實驗的 pH 間隔僅有 0.25，會造成實驗有很大誤差，重複性差，因此後來我們使用具有溫度補償的 pH 儀精準測量溫度和 pH 值，且溶液放置冷水浴使其溫度能迅速降至 21.2°C，將所有溶液更精準地控制在實驗室室溫及各 pH 值。

## 3. 製備 MgACC：

將配置的溶液，利用微量反應器在 21.2°C 進行混合，詳細可見章節 2.2.1。混合後在每隔 1 小時至 2 小時，搖晃均勻取出 3 mL 的反應溶液，離心 (10000g, 5 min) 分離沉澱物與飽和溶液，後者用作之後測量溶解度。而沉澱物以 10 mL 冰酒精混合震盪均勻，離心清洗兩次，去除留在固體表面的水溶液，避免凍乾後析出鹽類，之後將洗淨固體凍乾後則可得到 MgACC。

## 4. 製備 <sup>13</sup>C 含鎂無序結構碳酸鈣：

和上述同樣方法，只是將 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 改為 Na<sub>2</sub><sup>13</sup>CO<sub>3</sub>，但因為藥品價格不菲，配置體積小，添加酸鹼後用手動方式搖晃，不使用攪拌子，並更小心等待至平衡溫度。

## 5. 溶解度測量：

將步驟 3 得到的飽和上清液，以 50 nm 的濾紙過濾，得到的溶液先取 0.1 mL 加入至 10 mL 的 2% HNO<sub>3</sub> 中，再稀釋 10 倍或 100 倍，再以 ICP-MS 測量鈣離子和鎂離子濃度。剩餘溶液測 pH 值，之後得到含碳總量後可根據 pH 值進行物種分配。

有了鎂、鈣離子濃度以及含碳總量、pH 值後，帶入軟體 pHreeqc，求得各成分的離子活性，溶解度  $K_{sp}(\text{AMC})=a_{\text{Mg}^{2+}} \times a_{\text{CO}_3^{2-}}$ ， $K_{sp}(\text{ACC})=a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{CO}_3^{2-}}$ ，即可求出 MgACC 系統中各 pH 值下的 AMC 和 ACC 溶解度。

## 2.3 儀器鑑定

### 2.3.1 X-ray 粉末繞射分析 (X-ray powder diffraction, XRD)

在我們實驗中，使用 Cu-K $\alpha$  射線當作繞射光源，其波長為  $1.5418 \text{ \AA}$ ，將電壓與電流調至  $45 \text{ kV}$  與  $40 \text{ mA}$ ，選擇以  $20^\circ$  至  $50^\circ$  的掃瞄角度去偵測我們的非晶相樣品，並放上狹縫數值為 1 和  $1/2$  的檔板，測量時把樣品鋪排在載台，盡可能的放置中間，壓平以減少漫射。

### 2.3.2 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

紅外線光譜用來偵測分子的震動能量，化學鍵不同有不同的震動模式，因此產生特定的吸收頻譜；其使用上的優點為樣品需求量小 ( $<1 \text{ mg}$ )、測量快速簡單，在生物礦化領域中，由於碳酸鈣三種晶態與非晶態的頻譜差異顯著，辨識度高 (表 2.3)，因此常和 XRD 搭配佐證，作為鑑定礦物狀態的方法。

在碳酸鈣系統中，碳酸根團有四種震動模式， $\nu_1$  為對稱伸張 (symmetric stretching)， $\nu_2$  為面外彎曲震動 (out-of-plane bending)， $\nu_3$  為非對稱伸張 (asymmetric stretching)， $\nu_4$  為平面彎曲 (planar bending)，其對應到的值分別為  $1082 \text{ cm}^{-1}$ 、 $855 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1452 \text{ cm}^{-1}$ 、 $709 \text{ cm}^{-1}$  左右。在 ACC 中，由於非結晶態不具有對稱構型， $\nu_3(1482 \text{ cm}^{-1}、1438 \text{ cm}^{-1})$  會對應到兩個不同的波段；而相對的對於此種沒有中心對稱的根團， $\nu_1(1080 \text{ cm}^{-1})$  對稱伸張的波段會較寬。另外  $\nu_2(865 \text{ cm}^{-1})$  也會相較結晶態來的寬， $\nu_4$  的震動則太寬以至於沒有明顯的吸收峰<sup>5,57</sup>。根據經驗，在本研究系統中，ACC 容易相轉為方解石 (calcite)，只要結構略有變動，變得更加有序，其震動能量增加，特徵峰頻率增加， $\nu_2$  會逐漸由  $865 \text{ cm}^{-1}$  平移到

$876\text{ cm}^{-1}$ ，相當敏感，而  $\nu_4(712\text{ cm}^{-1})$  再之後才會出現。整體而言，FT-IR 相當適合作為是否相轉的判定工具，操作上也很簡單，操作方法為取些許溴化鉀和少量樣品研磨混合均勻，平均鋪在壓片模具中，以油壓機將樣品壓成透明薄片狀，即可放入光譜儀進行測量。先以空氣或空白溴化鉀片作為背景值的校正，再測量樣品，掃描範圍由  $650\text{ cm}^{-1}$  到  $4000\text{ cm}^{-1}$ ，解析度  $4\text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數為 16。

表 2.3: 碳酸鈣晶態與非晶態的紅外線光譜

Vibrational mode	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	$\nu_4(\text{cm}^{-1})$
ACC	1080	865	1482, 1438	
Aragonite		856	1490	713, 700
Calcite		876	1420	713
Vaterite		875	1440, 1490	745

### 2.3.3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡是利用電子槍產生電子束，經電磁透鏡組成的電子光學系統聚焦至數奈米範圍，利用掃描線圈偏折電子束，使其在試片上做掃描探測，聚焦後的電子與試片做交互作用，產生二次電子，其二次電子發射量隨試片表面凹凸形貌而產生變化，經由探測器收集轉化成電訊號，經放大後輸入至顯像管，因此試片上的表面形貌得以被觀測。

在 SEM 的量測上，樣品要求為導電系統，避免電荷累積造成影像模糊，然而本研究觀察碳酸鈣為非導體，且具有容易顆粒聚集、吸水等特性，更容易在 SEM 上造成電荷累積現象，因此在樣品前處理上，會先沾取少量樣品分散在酒精中，選擇酒精而非超純水為避免相轉變，以超音波震盪震 30 分鐘分散顆粒，再至凍乾機中至少一天去除表面水分。再將乾燥的粉末盡可能均勻分散在銅膠或碳膠上，以低真空噴射鍍膜的方式，在  $10\text{ mA}$  的條件下鍍上白金  $90\text{ s}$ ，用來提升導電度。接著進樣後等真空抽至  $10^{-8}\text{ Pa}$  則可打開電子束，觀測即時影像，設定電壓為  $8\text{ kV}$ ，SEI(secondry electron image) 模式下設定工作距離為  $8\text{ mm}$ 。

### **2.3.4 X-ray 能量散射光譜儀 (Energy-dispersive x-ray spectrometer, EDX)**

X 光能量散射光譜儀通常附加在掃描式電子顯微鏡上，可即時做定性以及半定量的元素分析。當電子束激發元素的內層電子使其遠離原子核，外層的電子會躍遷至內層，放出特定波段 X-ray，因此分析收到電磁波的能量，即可知道樣品的組成元素。通常狀況下 EDX 僅可做為半定量的參考，主要因為元素能譜會重疊，無法準確判定 X-ray 的來源；除此之外同樣是外層電子躍遷到內層，可能放出 X-ray 或者將能量差激發更外層電子脫離原子核 (Auger)，其選擇哪種路徑的機率和原子序有關，原子序較小的元素相對較容易產生歐傑電子，使得放出 X-ray 的機率降低，影響 EDX 利用 X-ray 的大小作為定量的依據。因此 EDX 在選擇系統中含有哪些元素時，只要含有原子序低的元素，例如碳、氮、氧等，都會造成所有元素的估算比例不準，此時只能作為定性的依據。然而本研究中，主要是利用 EDX 來得到鎂、鈣兩種元素的相對比值，一來鎂和鈣都屬於較重的金屬元素，適用於 EDX 的鑑定，二來本研究看的是比值，而非絕對值，因此認為具有一定的可信度，可用來跟 ICP-MS 得到的結果作為比較。在本研究中將樣品放大到 40000 倍左右，精準對焦以確保電子束能準確打到選取位置，每組樣品取三個點偵測 EDX 作平均。

### **2.3.5 感應耦合電漿質譜儀 (Inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS)**

感應耦合電漿質譜儀可分析多種元素，偵測靈敏，適用範圍由 ppb 至 ppm 均可精準定量。其主要是透過通電流的線圈產生感應磁場，中性的氫原子在感應磁場內受電子、離子撞擊而游離，產生高溫離子化氣體，稱為電漿。而樣品輸入氫離子電漿中受到氣化、離子化，形成的離子送入真空系統中，經過質量分析器和離子分析器，由於荷質比不同加速不同，進而分辨元素。

本研究中主要測量鎂、鈣、鈉三種元素，其中後兩者的背景值較高，約莫 100 ppb，儘管測量時會扣除背景值，但若濃度太低仍容易受背景干擾，且 ICP-MS 同

個樣品多次測量的誤差約為 10 ppb 左右，對於低濃度而言相對誤差較大，故盡量將鈣、鈉濃度配置在 400 至 800 ppb 間。

#### 檢量線製作：

檢量線取 100 ppb 到 1500 ppb，以 100 ppb 為間隔，共 15 個點。高過 1500 ppb 容易造成偵測器內累積過多離子，除了容易損壞外，在每個點之間的時間也需拉長許多，以降低殘留影響下個點的測量值，因此不建議測量高過 1500 ppb。

1. 先以 2% HNO<sub>3</sub> 潤洗 100 mL 容量瓶，加入鎂標準溶液 (1000 ppm) 與鈣標準溶液 (1000 ppm) 各 1 mL，再加 2% HNO<sub>3</sub> 至 100 mL，此時溶液為 10000 ppb。
2. 取多個 100 mL 容量瓶，分別加入上述溶液 1 mL、2 mL... 到 15 mL，再加 2% HNO<sub>3</sub> 至 100 mL，此時溶液分別為 100 ppb、200 ppb... 到 1500 ppb。

#### 樣品的前處理：

1. 固體樣品：取約 1 mg 樣品溶於 10 mL 的 2% HNO<sub>3</sub> 中，於超音波震盪中震 15 分鐘，確定粉末均溶解，再取 0.1 mL 溶液加入 5 mL 的 2% HNO<sub>3</sub> 中，最後過濾確保沒有粉末，避免傷害機台。此時鎂、鈣濃度具經驗多落在檢量線的中間，即誤差較小的區塊。若值過小或落在檢量線外，則根據測量值再進行稀釋調整。
2. 液體樣品：在本研究中，鎂、鈣離子多在同一管溶液內，但濃度相差到 5 倍以上，轉換成 ppb 則會相差 10 倍以上，鎂離子的測量值遠大過鈣離子的測量值，因此在測量上必須分開測量。先得到鎂、鈣的檢量線，再測量稀釋較高倍的溶液取得鎂離子濃度，接著重新設定儀器量測的離子種類，選擇為只測量鈣離子，再測量稀釋倍率較小的溶液取得鈣離子濃度。因為在後者若同時也偵測鎂離子，會造成分析器內累積過大量的離子，不容易洗乾淨，且容易造成儀器損傷。所以在液體的測量上，通常需先計算稀釋倍率，鎂離子通常為 1000 倍至 10000 倍，鈣離子通常為 300 倍至 1000 倍，分開進行量測。

### 2.3.6 热重分析儀 (Thermogravimetry Analyzer, TGA)

热重分析原理為將測試樣品置於可程控式升溫、降溫或恆溫的加熱爐中，通入氮氣或氧氣氣體，當溫度上升至樣品中某一材料成分的蒸發溫度、裂解溫度、氧化溫度，樣品會因為蒸發、裂解、氧化而造成重量的損失，進而推斷樣品的特性與組成，並記錄樣品隨溫度或時間的重量的變化，即可判定材料由殘留灰份及裂解溫度。在本研究中，取 5 mg 的樣品裝入陶瓷容器中，通入氮氣使得加入過程樣品不會在高溫下和氧反應，升溫速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度由  $40^{\circ}\text{C}$  上升到  $800^{\circ}\text{C}$ ，測量過程中避免碰觸儀器周圍，減少樣品重量測量的擾動。常見碳酸鈣、碳酸鎂的結構水分解溫度約為  $80^{\circ}\text{C}$  至  $150^{\circ}\text{C}$ ，因為鎂的水合能較大，隨著含鎂量的增加此溫度會提升，而  $450^{\circ}\text{C}$  左右 AMC 會分解為  $\text{MgO}$  和  $\text{CO}_2$ ，ACC 於  $750^{\circ}\text{C}$  會分解為  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ <sup>42</sup>。

### 2.3.7 差示掃描量熱法 (Differential scanning calorimetry, DSC)

差示掃描量熱法的基本原理是當樣品發生相變和化學反應時，會吸收和釋放熱量，補償器就可以測量出如何增加或減少熱流才能保持樣品和參照物溫度一致，紀錄熱量差異並對溫度作圖。此方法除了可以有效決定生物礦物的結構水逸散、相轉變、降解的溫度外，亦可以求出各反應的焓變  $\Delta H=KA$ ，K 為量熱法常數，可以透過標準品得到，A 為峰的積分面積，因此亦有研究利用 DSC 測量不同含鎂量 MgACC 的脫水、相轉變的焓變化<sup>42</sup>。

### 2.3.8 元素分析儀 (Elemental Analyzer, EA)

元素分析是一系列確定樣品元素組成的化學步驟，是分析化學常用的方法。元素分析最常用的方法為燃燒法，即充分燃燒樣品使其中元素轉換成相對應的氧化物，定性或定量測量樣品中的元素組成，有機化學中常使用到。對於有機化學家而言，幾乎是分析 CHNX-碳、氫、氮、和雜原子(鹵素、硫)，可以用來確認未知化合物的成分，或者已知化合物的純度。雖然現今核磁共振、質譜已經逐漸取代

元素分析作為結構鑑定的主要工具，但元素分析仍是最便宜和快速用來鑑定元素的方法。

步驟為樣品於燃燒管在  $900^{\circ}\text{C}$ – $1100^{\circ}\text{C}$  下充分燃燒，He 氣將燃燒後得到的氣態產物經過還原管， $\text{NO}_x$  被還原為  $\text{N}_2$ ，其他產物  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$  分別進入各吸附管中被吸附。 $\text{N}_2$  直接由 He 氣帶入檢測器測含量，而  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$  則在吸附管中依序加熱脫附，再經由檢測器測含量，信號經由定量運算，則可以得到各元素的重量百分比。若是氧的定量也是同樣的道理，只是將環境由高氧轉換為高碳的燃燒，將含氧樣品跟石墨混合均勻，在  $1100^{\circ}\text{C}$  下完全轉換為 CO，再利用非分散性紅外線光度計測定一氧化碳之濃度，換算後以測量氧重量百分比。

在使用元素分析前，我們要先探討系統適不適用，分別從樣品及準確度兩方面進行探討：

1. 樣品：一般多為有機分子在使用元素分析，無機礦物離子鍵較強，可能會有燃燒不完全的現象。因此我們查詢 MgACC 分解的溫度，根據 TGA/DSC 的研究指出<sup>42</sup>，AMC、MgACC 在  $150^{\circ}\text{C}$  左右會脫去表面結構水，之後 AMC 在  $400^{\circ}\text{C}$  左右會分解為  $\text{MgO}$  和  $\text{CO}_2$ ，ACC 較高溫約在  $770^{\circ}\text{C}$  左右分解為  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ 。因此在元素分析中燃燒溫度為  $900^{\circ}\text{C}$  至  $1100^{\circ}\text{C}$ ，MgACC 中的碳和氫能燃燒完全，化為氣態產物  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ；但是測氧的含量則不是一個很好的選擇， $\text{CaO}$  或  $\text{MgO}$  的分解溫度更高，測出的含氧量會低於實際值。

2. 準確度：為了使訊號量超過偵測極限，要求每次測量各元素的含量至少須超過  $0.03 \text{ mg}$ ，通常在台大貴儀中心進行測量，送測員通常取  $3 \text{ mg}$  至  $4 \text{ mg}$  左右的樣品進行燃燒，因此代表各元素的重量百分比至少需大於  $0.03/3 = 1\%$  的含量。因此在本研究中，主要用來測量溶液中的含碳量，把溶液取出凍乾轉換為粉末，再進行測量。AMC 溶解實驗中溶液較單純，僅有  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ，因此含碳量有超過  $10\%$ ，適合使用元素分析；相對的若為 MgACC 系統中，由於飽和上清液中含有氨水緩衝液，所以凍乾後鹽類太多，含碳量僅  $1\%$ ，不適合使用元素分析法。

為了確保元素分析法確實適用我們的系統，本研究亦用固態 NMR 技術定量含碳量，和元素分析法得到的數據進行 t test 比較，確認是否有顯著差異。

### 2.3.9 固態核磁共振光譜

在各種光譜學技術中，觀察系統皆須具有能階分裂並和外界交換能量因而產生光譜。核磁共振光譜所觀察的系統之能量差來自於「原子核的磁偶矩 (nuclear magnetic dipole moment)」和「外界提供的磁場」之間的交互作用。磁偶矩可寫成式子 2.1，其中  $\gamma$  和  $I$  分別表示核磁比 (gyromagnetic ratio) 以及角動量自旋算子 (angular momentum spin operator)。在本論文所討論的碳酸鈣礦化中，所涉及到的核種為  $^1\text{H}$  和同位素標定  $^{13}\text{C}$ ，兩者皆具有  $1/2$  的自旋量子數 (spin quantum number, I)。 $I=1/2$  的核種具有兩種自旋量子數， $m_I=1/2$  和  $-1/2$ ，在沒有外加磁場下，兩者的能階能量相同，而當外界提供一個磁場時，此二種自旋態會有能量差而分裂成兩種可分辨的能態，其能量差可表示為式子 2.2。其中  $B_0$  為外加磁場的強度， $\Delta E$  和無線電波的頻率範圍差不多。

$$\hat{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \hat{I} \quad (2.1)$$

$$\Delta E = |\gamma B_0 h / 2\pi| \quad (2.2)$$

由波茲曼分布我們可以得到在這樣能量差下，兩能階之間的分布比例 (式子 2.3)， $n_+$  和  $n_-$  分別代表在  $m_I=1/2$  或在  $m_I=-1/2$  的原子核數目，這樣的現象稱為賽曼效應 (Zeeman effect)。當我們施加一系列的無線電波頻率脈衝 (rf pulse) 激發特定核種的自旋態，讓哈密頓函數 (Hamiltonian) 順著化學位移、核種間作用力等去演化，設計一系列的脈衝序列使得觀測核種的資訊被記錄下來，測量 FID 訊號，經由傅立葉轉換將時間軸上的 FID 訊號轉為核磁共振頻譜。

$$\frac{n_-}{n_+} = \exp[-(\gamma B_0 h / 2\pi) / kT] \quad (2.3)$$

### 2.3.9.1 交叉極化魔角旋轉 (Cross Polarization Magic Angle Spinning, CP-MAS)

自旋哈密頓函數 (Hamiltonian) 可用來描述核磁共振系統中自旋的演化。對於一個多核系統而言，當兩個核種靠很近時，便會產生偶極-偶極作用力 (dipole-dipole interaction)，作用力大小為方位相關的函數，相較於液態 NMR 中分子藉由快速翻轉，平均掉各相異性的作用力 (anisotropic interaction)；固態 NMR 中粉末樣品的各單元在空間上有不同的方位，因此產生各種不同的方位相關參數，使得固態 NMR 光譜往往峰複雜且具有較寬的半高寬。為了增加光譜的解析度，魔術轉角 (magic angle spinning, MAS) 技術時常被運用在固態光譜中。由於具二階張量性質的各向異性作用力的數學型式皆包含  $3\cos^2\theta_r - 1$ ， $\theta_r$  為外加磁場和樣品旋轉軸之間的角度，當  $\theta_r$  為  $54.7^\circ$  時， $3\cos^2\theta_r - 1 = 0$ ，可消除各相異性作用力，讓圖譜解析度變佳。因此本研究中固態光譜皆在魔術轉角條件下進行。

NMR 的訊號正比於核種的磁旋比和數量，因此對於  $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$  等核種，自然含量少且磁旋比低，導致偵測靈敏度不佳。而交叉極化正是利用自然含量多、具有高磁旋比並圍繞在偵測核種周圍的非偵測核種，常見的如  $^1\text{H}$ ，將極化強度傳遞給偵測之核種來提高訊號靈敏度。如圖 2.2 中，先在  $^1\text{H}$  頻道上打  $90^\circ$  脈衝，接著進行交叉極化，交叉極化過程中需對  $^{13}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$  頻道施加特定的 rf 脈衝，使得兩者的能階差相同 (圖 2.3)，滿足匹配條件 (Hartmann-Hahn matching) 極化強度才會進行傳遞，最後收集  $^{13}\text{C}$  的訊號，由於訊號收集時，不希望受到氫核的異核偶極力影響，會對氫頻道施加去耦合的連續脈衝。

在本研究中主要利用 CP-MAS 測量 MgACC 和 AMC 的  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  光譜，可以快速的得到樣品的化學位移、峰型等資訊，在同樣的訊雜比下，單脈衝實驗需耗費 CP-MAS 四至五倍的時間，因此也有許多其他研究使用 CP-MAS 對礦物進行探討<sup>11,58</sup>。然而不同的碳-氫關係會使 CP 傳遞效率有所不同，對於周圍越多  $^1\text{H}$  的  $^{13}\text{C}$ ，可以快速得到極化強度，因此我們系統中的  $\text{HCO}_3^-$  會比  $\text{CO}_3^{2-}$  的有較快的接收極化強度，在 CP-MAS 光譜中  $\text{HCO}_3^-$  的訊號會比單脈衝光譜來得強。

本研究實驗條件為轉速 8 kHz， $^1\text{H}$  的  $\pi/2$  脈衝長度為  $5 \mu\text{s}$ ，交叉極化時間為 5 ms，偵測等待時間為 3 s。

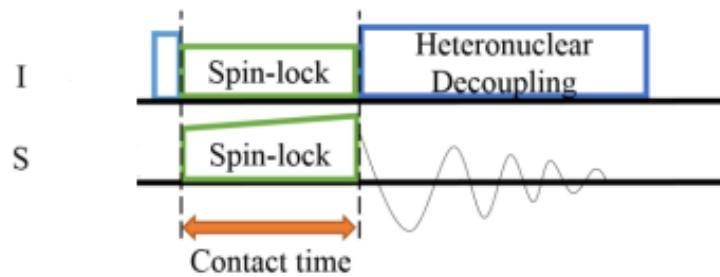


圖 2.2: 交叉極化所使用的脈衝序列

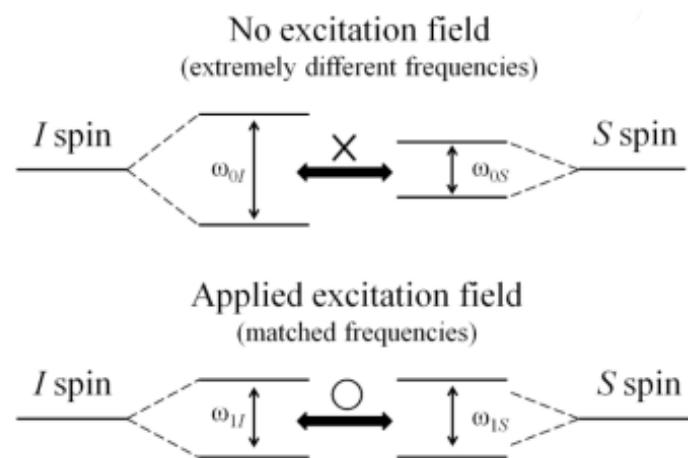


圖 2.3: 異核自旋系統的交叉極化過程需滿足匹配條件 (Hartmann-Hahn matching)，極化強度才會進行傳遞

### 2.3.9.2 布洛赫衰退 (Bloch decay)

布洛赫方程式 (Bloch equation) 可以用來描述在  $x,y,z$  方向的磁矩隨時間的變化，式子 2.4 中僅列出  $M_z$  的變化。在外加磁場下，達到平衡的  $z$  方向磁矩為  $M_0$ ，電子自旋的分布符合波茲曼分布，然而當系統受到擾動，例如施加  $90^\circ$  脈衝等，遠離平衡態  $M_0$  時，恢復曲線為  $\exp$  函數 (式子 2.5)，其中  $T_1$  為自旋—晶格弛緩時間。當系統不處於平衡態時，由於 NMR 中沒有自發放射 (spontaneous emission)，因此若要由原子核若要由激發態降到基態，需要分子的震動恰好對到 Larmor 頻率，部分原子核才能回到基態以符合平衡態，因此  $T_1$  就是描述受擾動的  $M_z$  需要多久回到平衡態的時間參數。

在進行定量測量時，我們使用單脈衝實驗，原理為打一個  $90^\circ$  的脈衝使得處於平衡態的  $M_0$  倒在  $x,y$  平面，進行第一次偵測，之後等待 5 倍  $T_1$  的時間，確定  $M_z$  已恢復平衡態  $M_0$  後，再打  $90^\circ$  的脈衝使磁矩落在  $x,y$  平面。反覆這個動作數次直到得到好的訊雜比，因為每次打脈衝都確定已回到平衡態，因此得到的訊號大小直接正比於該物種的數量，以本研究為例，我們利用單脈衝實驗測量飽和溶液的含碳量，將得到的光譜以 Dmfit 軟體<sup>59</sup>以數個波擬合後，求得積分面積和標準品比較，即可知道含碳的莫耳數。

由於實驗皆在魔術轉角下進行，其每個物種的特徵峰除了原本的位置出現外，還會在距離各同性峰為轉速整數倍差距的位置出現旋轉邊帶 (spinning side band)，舉例來說，若 AMC 的化學位移為 166.2 ppm，轉速為 10 kHz，則分別在 266.2、66.2 ppm 亦會出現同性峰，若光譜具有多種特徵峰，則需要注意旋轉邊帶是否有重疊到其他特徵峰，造成光譜難以判別，此時則需要調整轉速得到不重疊的光譜。然而本研究中的光譜單純，僅有在 160 ppm 至 170 ppm 位置有特徵峰，因此旋轉邊帶不影響光譜的判別，只是在處理積分面積時，亦須算入旋轉邊帶，為了減少這項處理，我們將轉速盡量設大設為 15 kHz，距離越遠旋轉邊帶越小，積分面積貢獻小於 1% 便可以忽略。

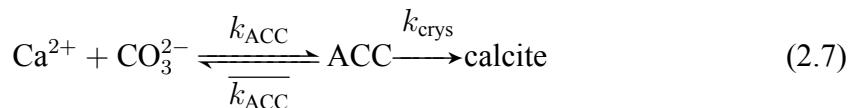
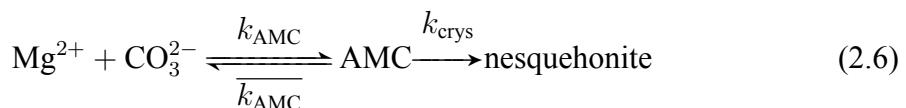
因此本研究條件為旋轉 15 kHz， $T_1$  為 120 s，脈衝之間的等待  $5T_1$  為 700 s， $^{13}\text{C}$  的  $\pi/2$  脈衝時間為  $5\ \mu\text{s}$ ，質子去耦強度為 80 kHz。

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.4)$$

$$M_z(t) = M_0[1 - \exp(-t/T_1)] + M_z(0)\exp(-t/T_1) \quad (2.5)$$

## 2.4 热力学模型

為了探討形成 MgACC 的驅動力，我們以熱力學平衡觀點來釐清 MgACC 組成如何受母液的影響，不同於其他研究將 MgACC 視為一種物種去進行探討，這裡我們將 MgACC 的沉澱拆解為 AMC 和 ACC 的各自沉澱，亦即  $MgACC_{(ppt)} = AMC_{(ppt)} + ACC_{(ppt)}$ ，而 AMC 和 ACC 的沉澱量由各自的平衡常數去調整，因此我們可以將 MgACC 的生成寫成下列兩條式子 2.6 和是式子 2.7，假設  $k_{AMC}$  和  $\overline{k_{AMC}}$  遠大於  $k_{crys}$ ，也就是在短時間內 AMC 很快和容易達成平衡，相對需要很長的時間系統才會克服活化能生成結晶相，因此我們能捕捉到介穩態，即為 AMC 和溶液平衡的狀態，同理 ACC 亦是。因此我們可以將式子簡化成只看反應式的前半段，亦即不考慮結晶相的生成。



溶液中除了 AMC 和 ACC 的平衡外，還有數十條重要的平衡式子列在表 2.4，如在不同 pH 值下碳酸根的酸鹼平衡、離子對的生成等，因此我們引用軟體 pHREEQC 中的資料庫，並且檢查與我們溶液組成相關的反應式的正確性，再添加描述離子活性的 Pitzer 資料庫，便建構好我們的熱力學平衡模型。透過計算得到理論值，和實驗值進行比較，我們將能描繪出整個反應系統的樣貌。

## 2.5 軟體 pHreeqc

pHreeqc 為 C 和 C++ 構成的程式，於 1995 年完成第一版，本研究使用第三版，程式主要設計來探討地理化學中的水溶液反應以及礦物沉澱等。程式中可以包含的化學反應有：水溶液物質的平衡、礦物的溶解與沉澱、離子交換、帶電離子在表面的吸附、固溶體 (solid solution)、生化反應的動力學等，因此在各個領域被廣泛的使用。使用方法為輸入關鍵字，便可以定義狀態或者進行特定功能的計算，詳細說明可以參考 pHreeqc 的使用手冊。在本研究中使用的功能為計算化學平衡時的物種分配及礦物沉澱量，其運算方法為先猜測一個初始解，遞迴運算直到所有數值滿足各方程式的平衡常數，其中輸出文件中會顯示，在這條件下的電荷平衡誤差值，通常電荷誤差小於  $10^{-8}$  我們可視為收斂解。

在本研究中透過 pHreeqc 來進行兩種計算，第一種為將實驗得到的飽和溶液各離子的濃度帶入，轉換為離子活性，得到  $K_{sp}$  等參數，為較基本的計算，在本章節中稱作物種分配進行說明。第二種為擬合實驗，輸入實驗起始狀態，以及各平衡式子，去模擬整個反應發生，再和實驗結果比對。

### 2.5.1 資料庫 (database)

而在本研究中引用的資料庫主要分為兩部分，第一部分描述化學平衡式，於表 2.4 列出相關的式子，主要的式子有酸鹼平衡：在不同 pH 值下碳酸根、碳酸氫根的物種分配比例不同，及氨水中銨根及氨亦受 pH 值影響；再來是離子對的生成，據研究指出，鈣、鎂和碳酸根及碳酸氫根離子很容易在水溶液中生成離子對<sup>60</sup>，也考慮鈉離子對的生成，不同的文獻中平衡常數差異不大，不影響計算結果；在礦物沉澱方面，不考慮結晶相的生成，加上以 ICP-MS 檢查實驗沉澱物的金屬元素組成，僅有 Mg、Ca，因此在此我們僅列出 AMC 和 ACC 的沉澱式子，平衡常數由不同實驗求得。

我們使用 Pitzer 式子來計算離子活性，在 Pitzer 的式子中需有兩兩離子間的  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$  和 C 參數去描述均功方程 (virial equation)，實際上的資料庫更龐大，分別列出了各參數隨溫度變化的參數<sup>61-64</sup>，但因在本研究中 MgACC 系統皆在常溫

表 2.4: 與本研究相關的熱力學平衡式子，以及其平衡常數<sup>60</sup>

Equation	$\log k$
Acid-base association	
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	-9.252
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	10.3393
$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	16.6767
Ion-pair formation	
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	-12.78
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$	3.151
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CaHCO}_3^+$	11.435
$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	-11.809
$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3$	2.928
$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MgHCO}_3^+$	11.399
$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{H}^+$	-14.18
$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NaCO}_3^-$	1.27
$\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3$	-0.25
Precipitation	
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$	0.995
$\text{AMC} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	experimental parameter
$\text{ACC} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	experimental parameter

進行，因此在此僅於表 2.5 列出常溫的  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$  和 C。

表 2.5: Pitzer equation 中的參數<sup>62</sup>

Species	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C
$\text{NH}_4^+ / \text{HCO}_3^-$	-0.038	0.007	-0.001
$\text{NH}_4^+ / \text{CO}_3^{2-}$	0.149	1.430	0.000
$\text{NH}_4^+ / \text{Cl}^-$	0.519	0.179	0.003
$\text{Ca}^{2+} / \text{HCO}_3^-$	0.400	2.977	n/a
$\text{Ca}^{2+} / \text{CO}_3^{2-}$	0.000	0.000	0.000
$\text{Ca}^{2+} / \text{Cl}^-$	0.316	1.614	0.000
$\text{Ca}^{2+} / \text{OH}^-$	-0.175	-0.230	n/a
$\text{Mg}^{2+} / \text{HCO}_3^-$	0.329	0.607	0.000
$\text{Mg}^{2+} / \text{CO}_3^{2-}$	0.000	0.000	0.000
$\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$	0.351	1.650	0.007
$\text{Mg}^{2+} / \text{OH}^-$	0.000	0.000	0.000
$\text{Na}^{2+} / \text{HCO}_3^-$	-0.018	0.000	n/a
$\text{Na}^{2+} / \text{CO}_3^{2-}$	0.040	1.389	0.004
$\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$	0.075	0.277	0.001
$\text{Na}^+ / \text{OH}^-$	0.086	0.253	0.004
$\text{Cl}^- / \text{H}^+$	0.178	0.295	0.001
$\text{Cl}^- / \text{MgOH}^+$	-0.100	1.658	n/a

## 2.5.2 離子活性

常見處理離子活性的模型於表格 2.6，這些通常都是針對稀薄溶液，然而在本研究中因為使用氨水，離子強度高達 1 mol/kg 至 2 mol/kg，必須使用 Pitzer 的模型。1973 年 Pitzer 提出了半經驗 (semi-empirical) 的式子去描述水溶液中電解質的離子活性參數 (activity coefficient)<sup>65,66</sup>，這些式子相較於 WATEQ Debye Hückel 適用範圍在離子強度 1 M 左右，Pitzer 式子可以適用在離子強度 6 M 內的水溶液<sup>65</sup>。

表 2.6: 不同種模型去近似離子活性參數及其適用範圍

Model	Equation	Validity
Debye Hückel	$\log r_i = -Az_i^2\sqrt{I}$	$I < 0.005 \text{ mol/kg}$
extended Debye Hückel	$\log r_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}}$	$I < 0.1 \text{ mol/kg}$
DAVIES equation	$\log r_i = -A_i z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I$	$I < 0.5 \text{ mol/kg}$
WATEQ Debye Hückel	$\log r_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} + b_i I$	$I < 1 \text{ mol/kg}$

理想溶液是假設分子間沒有作用力，然而真實溶液中的離子之間是有靜電作用力，而在處理靜電作用力方面，Debye Hückel(D-H) 是將溶液中所有其他的離子視為一個對靜電作用屏障的雲，換算出離子活性和離子強度的關係，但是其適用範圍僅限稀薄溶液；而 Pitzer 式子主要是將偏離理想溶液的吉布斯能 (excess Gibbs energy) 寫成 D-H 中用來描述長作用力的因子加上分子之間彼此的短程作用力的方程式 (virial equation)，其中的參數代表各個分子之間的相互作用力大小，再將這些理論參數 (primitive coefficients) 經過數學形式改寫形式為觀測參數 (observable parameter)，再由實驗建立各電解質的觀測參數值。因此可以說 Pitzer 在處理相互作用力時，除了像 D-H 是以平均去考量其他離子的影響 (long-range interaction)，還考慮各個離子之間兩兩作用力 (short-range interaction)，以及其三個離子之間的作用力，因此適用離子強度較大。

### 2.5.3 軟體與模型適用性

目前有許多模型運用 Pitzer 的式子，尤其在地理化學的研究中，常需要在高離子強度如海水中探討礦物的沉澱，因此 Pitzer 式子不只用來描述溶液的性質，也常用來處理溶液和礦物沉澱的平衡，這些模型目前被發展得很完全。在地質學中最有名的是 1980 年及 1984 年 Harvie 和 Weare 團隊發表的研究，他們建立與修正存在多種複雜離子的系統中的 Pitzer 參數<sup>62</sup>。1980 時 Harvie 團隊發展出化學平衡模型，結合 Pitzer 的式子處理高濃度電解質水溶液，計算出多種礦物在 Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 複雜系統的溶解度；在 1984 年時，他們更進一步將模型推廣到碳酸根系統及探討不同 pH 值下的酸鹼平衡式子，成功的在 Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 下模擬出海水下各種礦物沉澱情況，並且發展出此複雜系統下多種離子間的 Pitzer 參數。

Harvie 團隊的研究中指出，對於具有強鍵結力或共價鍵組成的複合離子，例如 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 等，必須另外視為新物種建構其資料庫進行計算，倘若假設其完全解離 (limiting law) 下為 H<sup>+</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 或 H<sup>+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 時，計算出來的離子活性會遠大過真實系統，因此不能直接帶入附件中式子 C.9 處理。他們在 A<sup>2+</sup>-B<sup>-</sup>-C<sup>+</sup>-D<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 的系統下，使用 Pitzer 的均功方程 (virial equation) 計算離子活性，分別在考慮與

不考慮  $\text{AB}^+$  離子對下進行運算，並改變 CD 濃度來調整離子強度，另外可變動參數  $K_d$  則為  $\text{AB}^+$  離子對的解離常數，結果如圖 2.4，可以發現在解離常數大於 0.05 時，有無包含  $\text{AB}^+$  離子對的模型計算結果差異不大，此時不考慮離子對可以簡化計算量，然而在解離常數小且濃度高的情況下兩種模型卻有顯著差異，因此 Harvie 團隊建議在此情況下須使用離子對模型。舉例來說，在  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  的系統中， $\text{HSO}_4^-$  的  $K_d$  為 0.01，因此模型中必須加入  $\text{HSO}_4^-$  才能有好的模擬；但是計算  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  的溶液，因  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  的  $K_d$  為 0.05，故不考慮此離子對下，誤差僅有 2%。

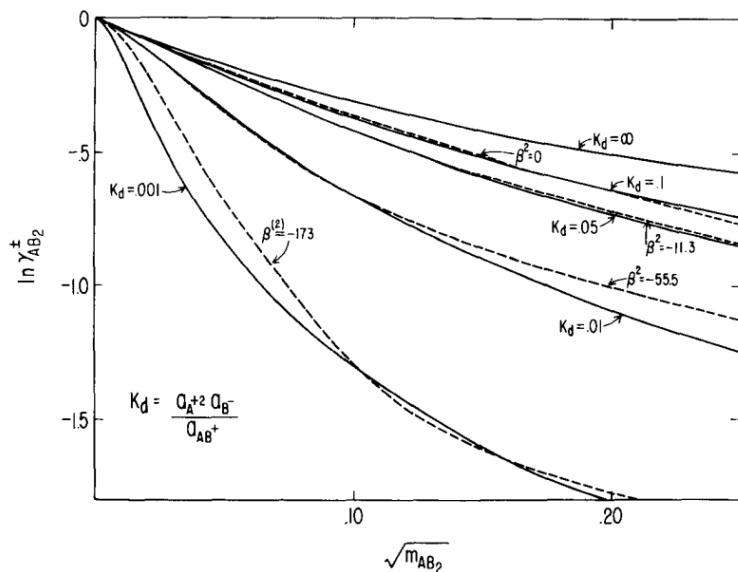


圖 2.4: 計算不同  $K_d$  下 2-1 電解質  $\text{AB}_2$  的離子活性，橫軸為不同濃度的  $\text{AB}_2$ ，縱軸為  $\text{AB}_2$  的活性係數。實線為模型中包含  $\text{AB}^+$  離子對，虛線為不包含離子對下變動 Pitzer 常數的最佳解<sup>62</sup>

Harvie 團隊的模型考慮離子對如  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{HSO}_4^-$ ，並先利用僅有兩種到三種離子的簡單系統中，得出最佳化 Pitzer 式子中各物種間的作用力參數，再套入複雜系統  $\text{Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO}_4\text{-OH-HCO}_3\text{-CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  下計算海水的平衡（圖 2.5），其中實心的點為方解石 (calcite) 在不同 pH 值和鹼度下的平衡，實線為理論值，可以觀察出兩者有很好的吻合，因此 Harvie 團隊得到的參數能夠精準的預測高濃度、複雜化學組成系統中物質的熱力學性質。在我們的研究系統中，礦物組成為  $\text{Na-Mg-Ca-H-Cl-OH-HCO}_3\text{-CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ，因此可以安心的帶入 Harvie 團隊所得的 Pitzer 參數進入 pHreeqc 進行運算。

除此之外，近幾年生物礦化的研究中，亦常搭配 pHREEQC 及 Pitzer 模型進行計算，如 2014 年 Benning 團隊在探討由 ACC 相轉為單水碳酸鈣的過程中，會經過四個步驟，他們在不同階段時測量溶液的組成，利用 pHREEQC 及 Pitzer 運算出各礦物過飽和程度隨反應進行的變化，因而判斷相轉成各礦物的傾向，發現與實驗結果吻合<sup>67</sup>。甚至在 2011 年由 Stoll 編輯的一書中<sup>68</sup>，集結了地理化學中探討與礦物相關的離子對在水溶液的分布，其中絕大多數的運算皆是結合軟體 pHREEQC、Pitzer 模型、以及 Harvie 團隊得到的參數，是一套地理化學中常用的計算模型。本研究亦採用此模型，部分資料庫來自 Clegg 團隊最新的參數<sup>63,64</sup>。

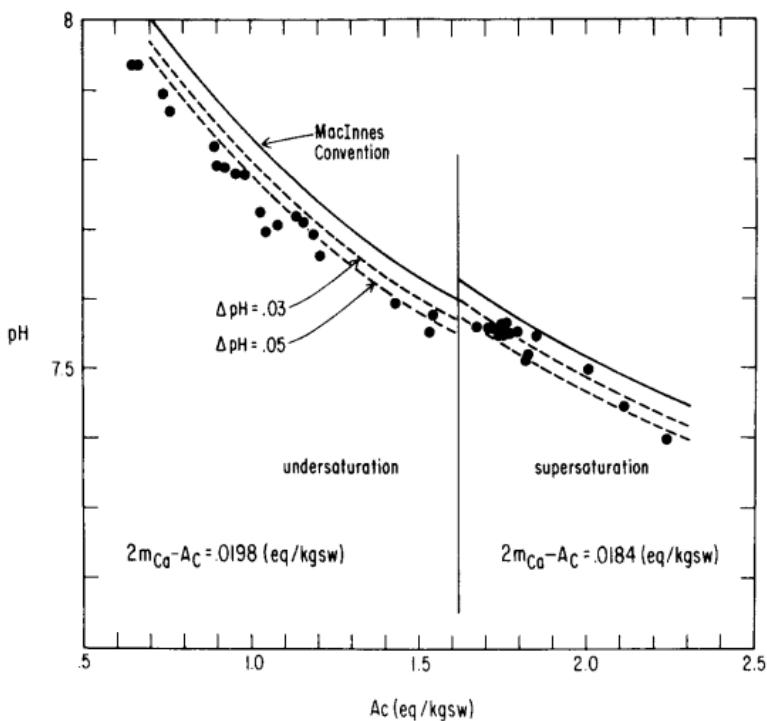


圖 2.5: 預測在不同 pH 值和不同鹼度 (alkalinity) 下海水中方解石 (calcite) 的平衡，實心點為實驗值，黑色的線為理論值<sup>62</sup>

#### 2.5.4 物種分配

在章節 2.2.2AMC 溶解實驗中，我們測量溶解後的溶液，利用 ICP-MS 得到  $[Mg^{2+}]$  和固態 NMR 得到含碳總量，將這些資訊帶入 pHREEQC 得到各自的離子活性；或者在 MgACC 系統中，測量飽和溶液的溶液組成，亦計算得到離子活性，相乘得到  $K_{sp}(ACC)$  及  $K_{sp}(AMC)$ 。以 MgACC 系統中 pH 8.25 為例，見表 2.7 將飽和溶液的資訊輸入，而電荷平衡的參數為 Cl，因為在我們使用 4M HCl 調緩衝溶

液 pH 值。進行運算後，輸出的檔案於圖 2.6，可見各物種的分配，其中我們將  $[Mg^{2+}]_{activity}$  乘上  $[CO_3^{2-}]_{activity}$  即為 pH 8.25 下的  $K_{sp}(AMC)$ 。使用同樣的方法得到不同實驗飽和溶液的溶解度。

表 2.7: 進行物種分配時的輸入文件

SOLUTION 1	Remark
temp 21	溫度
pH 8.10	溶液的 pH 值
pe 4	電子的活性
redox pe	用來定義 pe 的氧化還原對
units mol/l	單位體積莫耳濃度
density 1	水的密度為一
Mg 0.1165	鎂離子濃度
Ca 0.0108	鈣離子濃度
C(4) 0.1273	碳總濃度濃度
Amm 1	氨水濃度
Cl 1.1 charge	氯離子濃度，charge 表示以它做電荷平衡
Na 0.3	鈉離子濃度
water #1 kg	水的重量
SAVE SOLUTION 1	儲存溶液進行計算
END	

## 2.5.5 擬合

在進行擬合時，我們的輸入文件反應了實驗每個步驟的條件，例如溶液起始的 pH 值和反應後的 pH 值、溶液中起始各物種的濃度、反應溫度等；例如可見圖 2.7 中 Solution Spread 下方，列出陰陽離子溶液透過微量混合器混合完的起始濃度：緩衝溶液氨水 1M、 $[Mg^{2+}] = 0.25/2 = 0.125\text{ M}$ 、 $[Ca^{2+}] = 0.05/2 = 0.025\text{ M}$ 、 $[CO_3^{2-}] = 0.3/2 = 0.15$  以及對應的  $[Na^+]$ 、 $[Cl^-]$ ，由於使用鹽酸調整 pH 值，因此電荷平衡時變動的參數為  $Cl^-$ 。反應進行所需的平衡常數等資料庫都另建一個檔案，僅將 AMC 和 ACC 平衡寫在輸入資料，可看到圖 2.7 中的 PHASES，定義了碳酸銨、AMC、ACC 的反應及  $K_{sp}$ ，在此帶入擬合的  $K_{sp}$  可見章節 4.4，我們分別使用獨立 AMC 溶解實驗得到的參數或者 MgACC 系統得到的參數帶入擬合，後者有較佳的結果，相關結果討論於章節 3，在圖 2.7 中輸入 pH 8.25 猜測的擬合參數，例如帶入  $K_{sp}(AMC)$ 、 $K_{sp}(ACC)$  分別為  $-4.92$ 、 $-5.9$ 。輸入完參數和起始狀態後，

-----Distribution of species-----

Species	MacInnes		MacInnes		mole/V	cm?mol
	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity		
OH-	5.273e-06	8.720e-07	-5.278	-6.059	-0.782	-1.53
H+	3.734e-09	7.943e-09	-8.428	-8.100	0.328	0.00
H2O	5.551e+01	9.343e-01	1.744	-0.030	0.000	18.05
Amm	1.081e+00					
AmnH+		8.637e-01	4.035e+00	-0.064	0.606	0.669
Amn		2.173e-01	2.173e-01	-0.663	-0.663	0.000 (0)
C(4)	1.376e-01					
HCO3-	8.505e-02	1.746e-02	-1.070	-1.758	-0.688	28.18
MgHCO3+	2.256e-02	2.420e-02	-1.647	-1.616	0.031	(0)
MgCO3	9.126e-03	9.126e-03	-2.040	-2.040	0.000	-17.08
CO3-2	8.308e-03	9.245e-05	-2.080	-4.034	-1.954	1.23
NaHCO3	4.887e-03	4.887e-03	-2.311	-2.311	0.000	(0)
NaCO3-	4.041e-03	6.984e-04	-2.394	-3.156	-0.762	(0)
CaHCO3+	2.022e-03	2.169e-03	-2.694	-2.664	0.031	(0)
CaCO3	1.296e-03	1.296e-03	-2.887	-2.887	0.000	-14.61
CO2	3.181e-04	3.440e-04	-3.497	-3.463	0.034	34.24
Ca	1.167e-02					
Ca+2	8.357e-03	1.066e-02	-2.078	-1.972	0.106	-16.31
CaHCO3+	2.022e-03	2.169e-03	-2.694	-2.664	0.031	(0)
CaCO3	1.296e-03	1.296e-03	-2.887	-2.887	0.000	-14.61
CaOH+	1.939e-07	2.080e-07	-6.712	-6.682	0.031	(0)
Cl	1.303e+00					
Cl-	1.303e+00	7.569e-01	0.115	-0.121	-0.236	19.00
Mg	1.259e-01					
Mg+2	9.424e-02	1.233e-01	-1.026	-0.909	0.117	-19.78

圖 2.6: 進行物種分配時的輸出文件

我們讓程式去模擬真實系統的反應，圖 2.7 中的 Use solution1 即為探討平衡狀態中碳酸銨、AMC、ACC 各自的沉澱量，以及設定反應後的原 pH 8.25 溶液變為 pH 8.10。

運算後除了溶液組成資訊外，我們也會得到 AMC、ACC 和碳酸銨的沉澱量，在本研究中皆不會有碳酸銨的沉澱，而其中運算出來的固體 MgACC 的 Mg/Ca 即為 (AMC 的沉澱量)/(ACC 的沉澱量)，以圖 2.8 為例則為  $3.71 \times 10^{-3}/1.52 \times 10^{-2} = 0.245$ 。依此方法我們改變輸入文件中的  $K_{sp}$  值，直到運算出來的  $(Mg/Ca)_{theory} = \frac{AMC_{(ppt)}}{ACC_{(ppt)}} = (Mg/Ca)_{expt}$ ，則得到各 pH 值得最佳擬合參數。

```

SELECTED_OUTPUT 1
-file C:\Program Files (x86)\USGS\Phreeqc Interactive 3.3.7-11094\work\MgACC-Fitting000.csv
-reset false
-solution true
-pH true
-ionic_strength true
-percent_error true
-equilibrium_phases ACC AMC

PHASES
Fix_H+
H+ + H+ <--> 2H2O
log_k 0
AmmH2CO3
AmmH2CO3 = AmmH+ + HCO3-
log_k 0.995
delta_h 9.567 kcal

AMC
MgCO3 = Mg+2 + CO3-2
log_k -4.92

ACC
CaCO3 = Ca+2 + CO3-2
log_k -5.9

SOLUTION_SPREAD
-temp 21.2
-units mol/L
Number pH Amm Ca Mg C Na Cl
1 8.25 1 0.025 0.125 0.15 0.3 0.5 charge
2 8.50 1 0.025 0.125 0.15 0.3 0.5 charge
3 8.75 1 0.025 0.125 0.15 0.3 0.5 charge
4 9.00 1 0.025 0.125 0.15 0.3 0.5 charge
5 9.20 1 0.025 0.125 0.15 0.3 0.5 charge

SAVE solution 1
Use solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
ACC 0.0
AMC 0.0
AmmH2CO3 0.0
Fix_H+ -8.10 NaOH 10
END

```

說明  
 選擇儲存檔案名稱及存放位置  
 選擇輸出檔案的內容  
 輸出溶液組成  
 輸出pH值  
 輸出離子強度  
 輸出誤差範圍  
 輸出ACC和AMC的沉澱量

定義PHASES函數  
 固定pH值的函數為Fix\_H+

定義碳酸銨的平衡方程  
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$   
 平衡常數為  $10^{0.995}$   
 平衡方程的焓變為 9.567 kcal  
 定義AMC的平衡方程

定義ACC的平衡方程

利用SOLUTION SPREAD計算各pH值的狀態  
 溫度為21.2度  
 �位為體積莫耳  
 各溶液混合前的各離子濃度及pH值

取出溶液1計算當輸入條件達到平衡後的狀態  
 起始條件ACC、AMC和碳酸銨皆為0莫耳  
 反應後溶液1的pH值由8.25降至8.10

圖 2.7: 進行擬合時的輸入文件，FixH+ 為定義固定 pH 值的指令，往下為 AmmH2CO3(碳酸銨)、AMC、ACC 的反應式及平衡常數，再者 SOLUTION SPREAD 定義溶液的組成，一次計算五種 pH 值下的溶液，最後 EQUILIBRIUM PHASES 中說明反應一開始 AmmH2CO3、AMC、ACC 皆為 0 莫耳，計算平衡後會產生幾莫耳，反應時固定 pH 值，若有偏離設定的 pH 值則以 NaOH 調回來。

Phase assemblage						
	Moles in assemblage					
Phase	SI	log IAP	log K(T, P)	Initial	Final	Delta
ACC	0.00	-6.01	-6.01	0.000e+00	1.516e-02	1.516e-02
AMC	0.00	-4.93	-4.93	0.000e+00	3.709e-03	3.709e-03
AmmH2CO3	-2.07	-1.16	0.90	0.000e+00	0	0.000e+00
Fix_H+	-8.10	-8.10	0.00			
NaOH		is reactant		1.000e+01	1.005e+01	4.712e-02

圖 2.8: 進行擬合時的輸出文件，AMC 和 ACC 的 Delta 值為反應的生成量

# 第三章 非晶態碳酸鎂的熱力學性質

在我們的模型中，根據 NMR 光譜資訊將 MgACC 沉澱拆為 AMC 和 ACC 的沉澱，再進行擬合時，需要 AMC 和 ACC 的溶解度，AMC 幾乎沒有相關的文獻，而 ACC 的溶解度也僅有數篇<sup>26,51,69</sup>，因此在本章節中我們選取兩個 pH 值條件製備 AMC，分別為 pH 8.75 和 pH 9.50，再將 AMC 溶解求得溶解度帶入模型中進行計算。雖然後來在 MgACC 系統中因在 pH 值大於 9.2 時會有氫氧化鎂的沉澱，因此 MgACC 系統僅從 pH 8.25 至 pH 9.00，使得  $K_{sp}(\text{AMC})_{\text{pH } 9.50}$  無法帶入系統。但是近年來也有許多關於碳酸鎂的研究<sup>70-72</sup>，由於鎂是自然界中含量豐富的元素之一，自然界存在大量且多種形式的碳酸鎂結晶相，如三水碳鎂石 (nesquehonite)、oxymagnesite、水菱鎂礦 (hydromagnesite)、菱鎂礦 (magnesite) 等，目前亦有研究指出 AMC 可做為 oxymagnesite 的前驅物<sup>70</sup>，因此本研究在兩個 pH 值下合成 AMC，進行基本鑑定如 XRD、IR、SEM、TGA 等，得到結構形貌上的資訊，再來透過溶解實驗求溶解度及生成焓，建立一些 AMC 的基本熱力學性質，這些參數除了可以帶入本研究的模型中進行擬合，或許也能成為日後地質學領域中探討碳酸鎂的研究中的參考。

## 3.1 非晶態碳酸鎂的基本鑑定

在分析不同 pH 值製備出的 AMC 時，除了使用 IR、XRD 判斷是否為非晶態、SEM 分辨粒徑大小之外，我們亦使用 TGA 分析所合成出來的 AMC 的含水量，以及固態 NMR 觀察不同 pH 值 AMC 在結構上是否有所不同。

### 3.1.1 IR

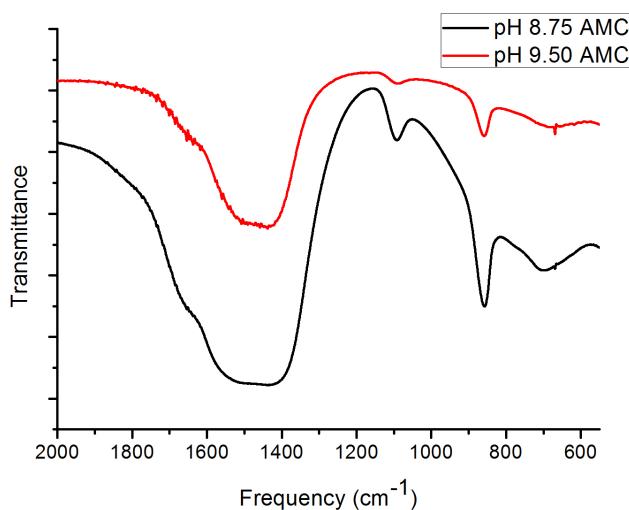


圖 3.1: AMC 的穿透光譜

在 AMC 的 IR 光譜上我們觀察到  $858\text{ cm}^{-1}$  有碳酸根平面擺動 (bending) 的吸收，而  $1440\text{ cm}^{-1}$  也觀察到碳氫鍵的不對稱伸縮 (asymmetric stretching)。這部分與文獻略有差異<sup>70</sup>，但推測可能為水分子錯合數目不同造成。

### 3.1.2 XRD

由於非晶態碳酸鎂缺乏長程有序的結構，因此當 X 光入射樣品時無法有效的產生建設性干涉，故在圖譜中沒有特徵峰。而結果也與文獻符合<sup>70</sup>。

### 3.1.3 SEM

由圖 3.3 中可看出 AMC 的粒徑大小約為  $50\text{ nm}$  到  $100\text{ nm}$ ，和 ACC 的粒徑大致相似。另外有極少數的 AMC 小於  $50\text{ nm}$ ，造成在取得飽和溶液中使用  $50\text{ nm}$  的過濾膜並不能完全去除 AMC 的影響，然而由圖 3.3 觀察出  $< 50\text{ nm}$  的數量極少，可忽略其誤差。除此之外我們對不同 pH 的 AMC 粒徑進行探討。使用 image J 對清晰的 SEM 圖測量 150 至 200 個粒徑直徑，再以高斯函數進行擬合，得到 pH 8.75 和 pH 9.50 AMC 的粒徑分布 (圖 3.4)，分別為  $58 \pm 11\text{ nm}$  和  $49 \pm 9\text{ nm}$ ，兩者粒徑並無顯著差異。

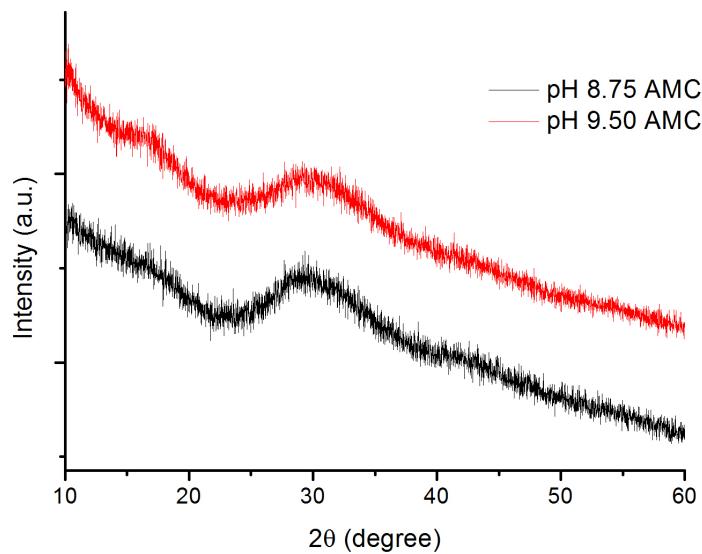


圖 3.2: AMC 的 X 射線繞射分析圖譜

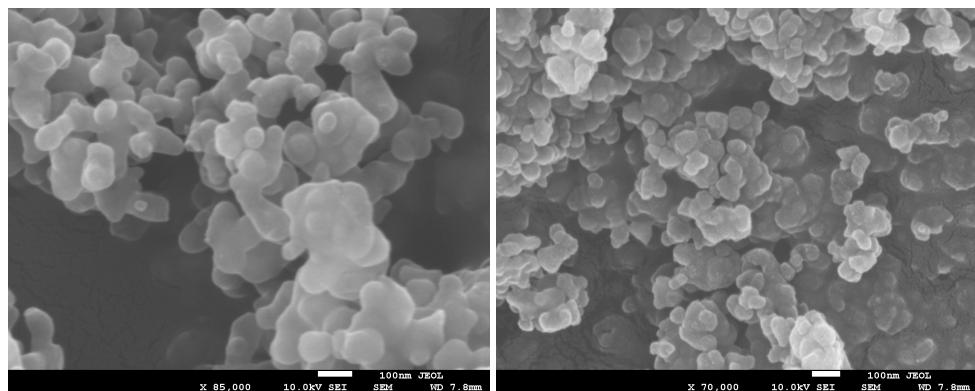


圖 3.3: SEM 圖 (a)AMC-pH 8.75 (b)AMC-pH 9.5

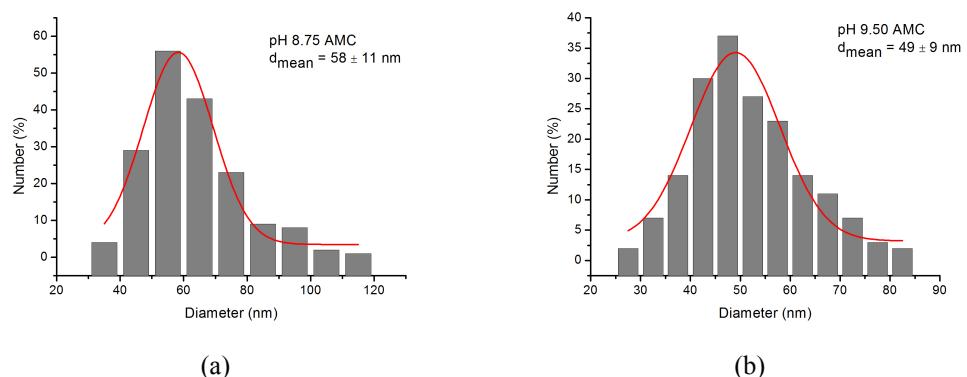


圖 3.4: (a) pH 8.75 (b) pH 9.50 在各 pH 值製備的 AMC 粒徑分布，使用 imageJ 測量粒徑，再利用高斯函數去擬合，得到平均粒徑與標準差

### 3.1.4 NMR

在章節 1.3.1.3 中提及，Gebauer 團隊發現在不同 pH 值下合成的 ACC，具有不同的結構，溶解度也不同<sup>11</sup>。他們利用固態 NMR 的  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  CPMAS 光譜觀察到 0.8 ppm 的化學位移，且兩種 ACC 分別對應到結晶相方解石 (calcite) 和球霰石 (vaterite) 的化學位置，因此他們稱之為 proto-calcite ACC 和 proto-vaterite ACC。因此我們也想知道在不同 pH 值合成的 AMC 是否也有結構上差異，使用固態 NNMR 進行鑑定，從圖 3.5 發現兩者化學位移差異不大，但  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  CPMAS 光譜中 pH 8.75 的 AMC 在 160 ppm 附近有峰，應為  $\text{HCO}_3^-$  的訊號<sup>25</sup>；在 Bloch-decay 光譜中用 Dmfit 進行擬合，兩者的  $\text{HCO}_3^-$  積分比例近乎 0。在 CPMAS 光譜中，周圍有較多 H 的 C 核種如  $\text{HCO}_3^-$  訊號會被增加，因此才能觀察到兩種 AMC 中  $\text{HCO}_3^-$  含量些微的差別，不過透過 Bloch-decay 光譜，可以得知  $\text{HCO}_3^-$  組成皆接近 0，可以忽略，且兩種 AMC 的光譜近乎相同，因此結構上沒有顯著差異。

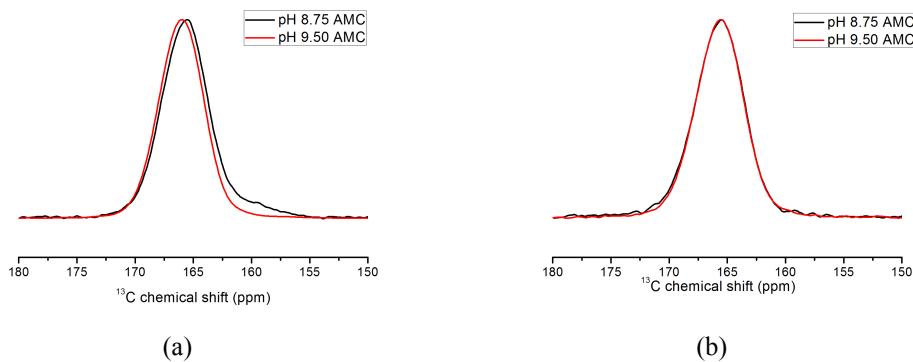


圖 3.5: (a) AMC 的  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  CPMAS 光譜 (b) AMC 的 Bloch decay 光譜。

### 3.1.5 TGA/DSC

經由 TGA 可以觀測到樣品在加熱過程中的重量變化，結合 DSC 更顯著的觀察到反應為吸熱或放熱，進而推測出不同溫度下的反應。根據文獻 MgACC 表面結構水分解的溫度約為 80°C 至 100°C 左右<sup>42</sup>，但 Mg 含量越多水合能大，則需加熱在更高溫，因此我們測量到 AMC 脫去表面水的溫度為 80°C 至 150°C，利用兩條切線，如圖 3.6 中兩條紅色虛線，而圖中雙箭頭則表示脫去表面水造成的重量

變化百分比。而在  $450^{\circ}\text{C}$  左右  $\text{MgCO}_3$  分解為  $\text{MgO}$  和  $\text{CO}_2$ ，因此剩餘的重量即為  $\text{MgO}$  所佔的比例。

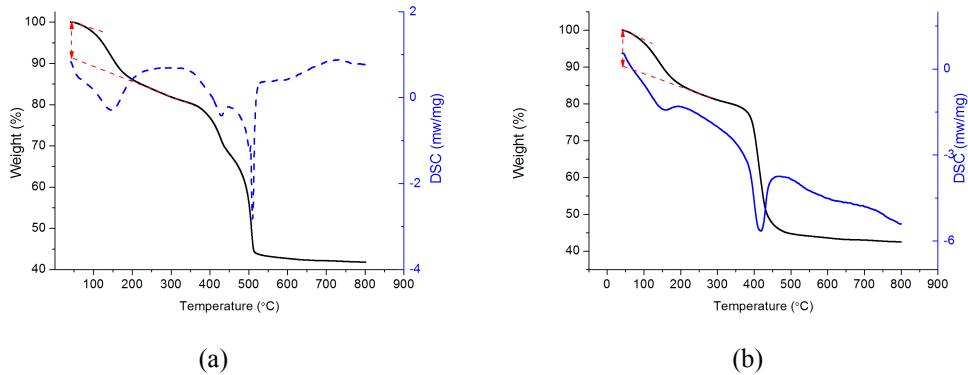


圖 3.6: (a) pH 8.75 AMC (b) pH 9.50 AMC 的 TGA/DSC，黑色為 TGA，y 軸單位為重量百分比損失，藍色為 DSC，y 軸單位為 mw/mg

經計算後可以算出一個  $\text{MgCO}_3$  帶幾個水。將結果列於表 3.1，兩種 AMC 的組成並差異不多，但是皆比文獻值  $\text{MgCO}_3 \cdot 1.28 \text{ H}_2\text{O}$  來得低<sup>42</sup>，可能原因為本研究中使用凍乾機將樣品乾燥，使得些水凍住的固態表面水在低壓狀態下昇華為水蒸氣，比文獻中用減壓乾燥器緩慢揮發來得劇烈，因此得到 AMC 的結構水較少。

表 3.1: 不同 pH 值製備 AMC 的結構組成

Formula	
pH 8.75 AMC	$\text{MgCO}_3 \cdot 0.47 \text{ H}_2\text{O}$
pH 9.50 AMC	$\text{MgCO}_3 \cdot 0.51 \text{ H}_2\text{O}$

## 3.2 非晶態碳酸鎂的室溫溶解度

測量 AMC 溶解度時，我們將在不同 pH 值中製備的 AMC 溶解至去離子水中，分別在 2 小時、4 小時、8 小時、12 小時取出飽和溶液，測量鎂離子和碳酸根離子的濃度，轉換為離子活性後相乘，觀察溶解度變化值，檢查溶解是否已達平衡。每個 pH 值做 3 組實驗 (Set1–Set3)，每組實驗內會有不同時間點的溶解度。由於此實驗為本研究第一個實驗，不確定每個步驟造成的誤差範圍，因此每個步驟如測量 ICP-MS、秤重、擬合等步驟都重複三次，得到各步驟的標準差，為了

區分實驗上樣品組間差異造成的誤差；前者為因實驗儀器、手法等各步驟造成的隨機誤差，僅為一個數據點的各個步驟造成的誤差範圍，我們稱之為不確定值 (uncertainty)，例如絕對不確定值 (absolute uncertainty)、相對不確定性 (relative uncertainty) 等，後者的誤差為實驗上多個數據點的值取標準差，除了實驗儀器隨機誤差外，亦包含樣品的不均勻性等，我們稱之為標準差 (standard deviation)，為一般研究中所列的標準差。因此除了做多組實驗取標準差外，我們同時也紀錄每個實驗步驟的不確定值 (uncertainty)，計算誤差傳遞，便可以得知每個數據點的誤差，了解實驗的精準度，同時分析每個實驗步驟造成的誤差大小。

### 3.2.1 鎂離子濃度測量

將溶解後的飽和溶液以 50 nm 過濾膜過濾後，稀釋 1,0000 倍，此時濃度會落在 0 ppb 至 800 ppb 的檢量線範圍內。每個數據點皆重複三次上述步驟取平均。表 3.2 和表 3.3 列出計算後的原始濃度，單從 ICP-MS 的結果，我們可以觀察到 pH 8.75 的 AMC 溶解度比 pH 9.50 的 AMC 高出約 10%，而透過 ICP-MS 得到的數據其相對誤差約小於 5%。在取溶液時，會因為原始液體濃度過高，若此時吸量管有殘留或者刻度些微偏差，都容易造成量測上結果大幅的差異，為了避免此現象，我們已謹慎使用同一組微量吸量管，並注意是否有殘留，但仍無法避免小於 5% 的誤差。

表 3.2: pH 8.75 AMC 溶解實驗的  $[Mg^{2+}]$  測量

	Set 1			Set 2			Set 3	
	2h	4h	8h	2h	4h	8h	2h	4h
$[Mg^{2+}]_{\text{average}}$ (ppb)	294.36	290.87	291.74	284.83	289.04	283.16	300.94	278.41
$[Mg^{2+}]$ (mM)	12.11	11.97	12.00	11.72	11.89	11.65	12.38	11.45
Absolute uncertainty (mM)	0.21	0.06	0.16	0.34	0.14	0.08	0.04	0.25
Relative uncertainty (%)	1.73	0.48	1.30	2.87	1.21	0.73	0.32	2.15

### 3.2.2 鈉離子濃度測量

根據 IR 和 XRD 的結果，碳酸鈉紅外線吸收光譜具有  $876\text{ cm}^{-1}$ 、 $702\text{ cm}^{-1}$  的特徵峰，並未在圖 3.1 出現，而氯化鎂的特徵峰  $1634\text{ cm}^{-1}$  亦未觀測到，同時亦

表 3.3: pH 9.50 AMC 溶解實驗的  $[Mg^{2+}]$  測量

	Set 1				Set 2			Set 3		
	2h	4h	8h	12h	2h	4h	2h	4h	8h	
$[Mg^{2+}]_{average}$ (ppb)	271.29	278.29	278.86	265.90	251.08	248.50	248.30	252.71	247.96	
$[Mg^{2+}]$ (mM)	11.16	11.45	11.47	10.94	10.33	10.22	10.22	10.40	10.20	
Absolute uncertainty(mM)	0.10	0.36	0.48	0.10	0.22	0.31	0.12	0.03	0.04	
Relative uncertainty(%)	0.86	3.16	4.19	0.90	2.12	3.02	1.18	0.27	0.42	

使用軟體計算，驗證在此系統下不會有碳酸鈉和氯化鎂的沉澱，因此我們大約可以排除非晶態碳酸鈉 ( $Na_2CO_3$ ) 或氯化鎂 ( $MgCl_2$ ) 的生成。然而為了更確定我們的溶解實驗中量測到的  $[Mg^{2+}]$  及  $[CO_3^{2-}]$  皆來自 AMC 溶解產生，因此我們檢查  $[Na^+]$  的濃度，用以確定沒有碳酸鈉的溶解。此實驗方法為將飽和濾液稀釋 100 倍或 1000 倍，使  $[Na^+]$  同樣落在 0 ppb 至 800 ppb，進行測量。由表 3.4 中可以看出  $[Mg^{2+}]/[Na^+]$  約 10 至 20 倍，故可以假設系統中沒有碳酸鈉的生成。而氯化鎂的溶解度 (469 g/L) 又大於碳酸鈉的溶解度 (217 g/L)，因此系統中亦可忽略氯化鎂的生成。

表 3.4: AMC 溶解實驗的  $[Na^+]$  測量

	Set 1				Set 2			Set 3		
	2h	4h	8h	12h	2h	4h	8h	2h	4h	8h
$[Na^+]_{pH\ 8.75}$ (mM)	0.59	0.50	0.48		0.76	0.52	0.40	0.49	0.46	
$[Na^+]_{pH\ 9.50}$ (mM)	1.05	0.97	1.11	0.93	1.10		2.39	0.92	0.91	0.90

### 3.2.3 碳酸根離子濃度測量

在量測  $[CO_3^{2-}]$  的濃度時，我們選用兩個不同的獨立方法：單脈衝核磁共振光譜、元素分析法。兩者皆是量測溶液中碳的總量及溶液的 pH 值，再透過 pHreeqc 進行物種分配，進而得到  $[CO_3^{2-}]$ 。前者使用同位素標定的碳酸鈉來合成 AMC，以得到具  $^{13}CO_3^{2-}$ 、 $^{13}HCO_3^-$  級子的飽和濾液，利用固態單脈衝核磁共振實驗進行定量；而後者利用元素分析儀燃燒，求得碳的百分比。在兩種不同方法中，皆須謹慎紀錄 pH 值、溶液凍乾時取的體積、凍乾後得到固體重量、進行單脈衝實驗

的樣品重量，皆附錄於表 3.5 和表 3.6。pH 值皆當天校正，斜率大於 95%；取溶液時使用同一組微量吸量管；秤重使用五位數天平，測量三次。

表 3.5: pH 8.75 AMC 溶解實驗重量與體積

	Set 1			Set 2			Set 3	
	2h	4h	8h	2h	4h	8h	2h	4h
Sample mass, $m_{\text{sample}}$ (mg)	8.28	10.79	9.65	9.43	11.15	10.80	11.37	11.50
Absolute uncertainty $\text{sample}$ (mg)	0.08	0.06	0.14	0.18	0.06	0.12	0.20	0.11
Relative uncertainty $\text{sample}$ (%)	1.00	0.54	1.49	1.90	0.50	1.12	1.78	0.98
Packing mass, $m_{\text{NMR}}$ (mg)	6.81	9.60	8.81	8.16	10.43	9.45	8.88	6.98
Absolute uncertainty $\text{packing}$ (mg)	0.03	0.04	0.25	0.03	0.06	0.02	0.04	0.04
Relative uncertainty $\text{packing}$ (%)	0.51	0.43	2.78	0.42	0.61	0.20	0.43	0.55
Volume (mL)	6	8	7	7	8	8	8	8

表 3.6: pH 9.50 AMC 溶解實驗重量與體積

	Set 1				Set 2		Set 3		
	2h	4h	8h	12h	2h	4h	2h	4h	8h
Sample weight (mg)	11.77	10.52	9.75	9.78	10.29	3.75	7.61	10.70	10.19
Absolute uncertainty $\text{sample}$ (mg)	0.13	0.17	0.14	0.16	0.07	0.12	0.10	0.09	0.23
Relative uncertainty $\text{sample}$ (%)	1.08	1.58	1.40	1.69	0.67	3.32	1.32	0.80	2.29
Packing weight(mg)	9.94	8.71	6.59	5.86	8.66	2.96	4.81	7.07	8.39
Absolute uncertainty $\text{packing}$ (mg)	0.08	0.07	0.09	0.07	0.07	0.05	0.07	0.07	0.08
Relative uncertainty $\text{packing}$ (%)	0.78	0.81	1.32	1.13	0.84	1.62	1.53	0.92	0.90
Volume (mL)	8	8	7	7	8	3	6	9	8

### 3.2.3.1 Bloch Decay

我們使用近 1/4 同位素碳酸鈉混合 3/4 未標定碳酸鈉合成 AMC，溶解後得到飽和溶液，進行單脈衝 (spin counting) 定量，使用金剛烷 (adamantane) 作為標準品。不同時間的量測皆有重新以標準品定量，得到的光譜調整好相位、基線後輸出，再以 Dmfit 軟體以數個高斯函數混合部分比例洛倫茲函數 (Lorentzian) 擬合，積分求得面積。樣品中含碳總量的計算方式如下：

$$\frac{\text{Integral}_{\text{sample}}/\text{NS}_{\text{sample}}}{\text{Integral}_{\text{adamantane}}/\text{NS}_{\text{adamantane}}} = \frac{{}^{13}\text{C}_{\text{sample}}}{\text{C}_{\text{adamantane}}} = \frac{{}^{13}\text{C}_{\text{sample}}(\text{mmole})}{(18.59/136.24) \times 10 \times 0.01} \quad (3.1)$$

$$[C] = {}^{13}\text{C}_{\text{sample}}(\text{mmole}) \times \frac{m_{\text{sample}}}{m_{\text{NMR}}} \times \frac{1}{\text{Volume(mL)}} \times \frac{1}{\text{Label Ratio}} \quad (3.2)$$

其中金剛烷 (adamantane) 重量為  $18.59 \pm 0.05$  mg，皆掃描 100 次。樣品詳細的掃描次數、積分面積、當時金剛烷 (adamantane) 掃描 100 次的積分面積皆列於表 3.7 及表 3.8。參考章節 D 的誤差傳遞，可以得出總含碳濃度的誤差傳遞。由於在進行單脈衝 (spin counting) 時需以軟體對圖形進行擬合，每次相位、基線如何調整以及如何選取函數皆由人為判定，造成 2% 至 3% 的誤差，因此含碳總量的誤差傳遞約為 3% 至 5%，比直接利用精準儀器 ICP-MS 得到  $[\text{Mg}^{2+}]$  的誤差 0.5% 至 3% 略大。

表 3.7: pH 8.75 AMC 碳總量濃度

	Set 1			Set 2			Set 3	
	2h	4h	8h	2h	4h	8h	2h	4h
Integral <sub>sample</sub>	5763	3279	3819	7479	6018	7863	8103	6219
NS <sub>sample</sub>	52	20	28	60	40	52	52	52
Integral <sub>adamantane</sub>				6708				
Label ratio				0.252				
[C] (mM)	13.29	13.63	12.61	12.16	11.88	12.78	14.75	14.56
Absolute uncertainty (mM)	0.45	0.44	0.57	0.45	0.39	0.43	0.54	0.49
Relative uncertainty (%)	3.37	3.25	4.48	3.73	3.28	3.38	3.67	3.37

表 3.8: pH 9.50 AMC 碳總量濃度

	Set 1				Set 2			Set 3		
	2h	4h	8h	12h	2h	4h	2h	4h	8h	
Integral <sub>sample</sub>	4056	5558	5809	4020	4472	2947	3842	3992	5422	
NS <sub>sample</sub>	28	48	60	48	36	72	60	36	40	
Integral <sub>adamantane</sub>	6829	6829	7060	7060	6413	6413	6413	6413	6413	
Label ratio				0.234						
[C] (mM)	13.44	11.41	12.41	12.10	12.31	11.55	11.27	12.45	13.73	
Absolute uncertainty (mM)	0.45	0.41	0.43	0.44	0.40	0.53	0.39	0.41	0.54	
Relative Uncertainty (%)	3.36	3.55	3.47	3.60	3.25	4.59	3.44	3.28	3.92	

### 3.2.3.2 元素分析法

元素分析法將樣品在高溫 900°C 下和氧氣完全反應，藉由測量燃燒產物可以回推樣品 C、H、N 的含量，相對於使用固態核磁共振儀，為成本低，樣品前處理少，且分析數據也較容易。然而我們擔心樣品的種類為晶體，雖然碳酸鈣在 500°C 至 600°C 便會分解為二氧化碳<sup>42</sup>，但我們仍不確定樣品在高溫下分解是否會不完全，使得實驗上量測有誤差，所以先獨立使用單脈衝實驗定含碳總量，將兩者結果做 t test 比較，若無顯著差異，之後相關研究皆可用元素分析法測量。實驗上我們將飽和溶液凍乾後，利用元素分析取得溶液中含碳的重量百分比，配合表 3.5 和表 3.6 可以推算出溶液中的含碳濃度，兩者的比較列於表 3.9 和表 3.10。

參照附錄 Et test 的 Case3，本實驗為使用兩種不同方法，對多個獨立樣品進行測量，分別列出使用 EA 和 NMR 檢測的各樣品差值，在 pH 8.75 的實驗中，計算出  $t_{\text{calculated}} = \frac{\text{mean} \times \sqrt{N}}{\text{std}} = 0.26$ ，遠小於在自由度 7 的 95% 的  $t_{\text{table}} = 2.37$ ，甚至也小於 50% 的 t 值，表示兩個值落在一個標準差內，遠大於 5% 的機會這兩個值的誤差來源是隨機誤差，因此虛無假設成立，用元素分析法和固態 NMR 所測出來的值沒有顯著差異。同理也分析了 pH 9.50 的 AMC 實驗，計算出來的  $t_{\text{calculated}}$  值也遠小於  $t_{\text{table}}$ ，亦表示元素分析法和固態 NMR 結果沒有顯著差異。因此在未來進一步的研究中，我們可以使用元素分析法去分析含碳量，省去同位素標定的成本、樣品前處理的時間等，同時因為固態 NMR 分析數據時，需調整相位、基線、用函數擬合，其中涉及的人為判定較多，誤差傳遞後約有 3% 至 5% 的誤差，比元素分析 2% 誤差略大。

### 3.2.4 不同 pH 值的 AMC 溶解度

將 ICP-MS 測得的  $[\text{Mg}^{2+}]$  和固態 NMR 測得的含碳量及 pH 值帶入 pHreeqc 進行計算，將得到的溶解度及誤差傳遞值列於表 3.11，其中各個數據點的誤差傳遞是分別算出  $[\text{Mg}^{2+}]$  和  $[\text{CO}_3^{2-}]$  的上下限，帶入 pHreeqc 中求得上下限的溶解度，再轉換為相對誤差，整個實驗的誤差傳遞約為 5% 內。

我們認為兩種 AMC 的溶解度並沒有太大的差別，而透過 IR、XRD、SEM、

表 3.9: pH 8.75 AMC 不同方法得到碳總量濃度，兩種方法的差異平均值  $\text{mean}_{\text{dif}}=0.07$ ，差異標準差  $\text{std}_{\text{dif}}=0.78$ ，計算出的  $t_{\text{calculated}}=0.26$ ，對應 95% 的  $t_{\text{table}}=2.37$

	Set 1			Set 2			Set 3	
	2h	4h	8h	2h	4h	8h	2h	4h
<b>NMR Result</b>								
[C] (mM)	13.29	13.63	12.61	12.16	11.88	12.78	14.75	14.56
Absolute uncertainty (mM)	0.45	0.44	0.57	0.45	0.39	0.43	0.54	0.49
Relative uncertainty (%)	3.37	3.25	4.48	3.73	3.28	3.38	3.67	3.37
<b>EA Result</b>								
[C](mM)	13.86	13.62	14.11	11.35	11.47	13.36	14.02	14.43
Absolute uncertainty (mM)	0.05	0.01	0.08	0.18	0.06	0.00	0.02	0.04
Relative uncertainty (%)	0.33	0.04	0.59	1.62	0.53	0.01	0.17	0.26
difference	0.57	0.00	1.50	-0.82	-0.41	0.59	-0.73	-0.13

表 3.10: pH 9.50 AMC 不同方法得到碳總量濃度，兩種方法的差異平均值  $\text{mean}_{\text{dif}}=-0.39$ ，差異標準差  $\text{std}_{\text{dif}}=1.28$ ，計算出的  $t_{\text{calculated}}=0.92$ ，對應 95% 的  $t_{\text{table}}=2.31$

	Set 1				Set 2		Set 3		
	2h	4h	8h	12h	2h	4h	2h	4h	8h
<b>NMR Result</b>									
[C](mM)	13.44	11.41	12.41	12.10	12.31	11.55	11.27	12.45	13.73
Absolute uncertainty (mM)	0.45	0.41	0.43	0.44	0.40	0.53	0.39	0.41	0.54
Relative uncertainty (%)	3.36	3.55	3.47	3.60	3.25	4.59	3.44	3.28	3.92
<b>EA Result</b>									
[C](mM)	11.56	11.26	12.97	14.28	10.85	10.93	11.67	11.31	12.32
Absolute uncertainty (mM)	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.07	0.05
Relative uncertainty (%)	0.03	0.34	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.64	0.42
difference	-1.88	-0.15	0.56	2.17	-1.46	-0.62	0.39	-1.15	-1.41

表 3.11: pH 8.75 和 pH 9.50 AMC 溶解實驗得到的溶解度，以及各個實驗點誤差傳遞後的相對誤差

	Set 1				Set 2			Set 3		
	2h	4h	8h	12h	2h	4h	8h	2h	4h	8h
<b>pH 8.75</b>										
Solubility $\times 10^{-6}$	6.80	6.79	6.40	-	6.30	6.20	6.36	7.31	6.80	-
Relative uncertainty(%)	3.14	2.29	3.68	-	4.10	2.87	2.54	2.30	3.30	-
Set average	$6.60 \times 10^{-6}$				$6.28 \times 10^{-6}$			$7.06 \times 10^{-6}$		
Total average					$6.62 \times 10^{-6}$					
Standard deviation					$3.73 \times 10^{-7}$					
<b>pH 9.50</b>										
Solubility $\times 10^{-6}$	6.25	6.01	6.28	6.09	5.73	5.33	-	5.44	5.90	6.02
Relative uncertainty(%)	2.57	4.20	4.84	2.77	3.33	4.81	-	2.87	2.07	2.43
Set average	$6.16 \times 10^{-6}$				$5.53 \times 10^{-6}$			$5.79 \times 10^{-6}$		
Total average					$5.90 \times 10^{-6}$					
Standard deviation					$3.33 \times 10^{-7}$					

NMR、TGA 等檢驗方式，觀察到無論是粒徑大小、結構組成皆沒顯著差別，儘管在 CPMAS 的光譜中，pH 8.75 的 AMC 含有多一些的  $\text{HCO}_3^-$ ，因為在 pH 8.75 的 AMC 製備方法中，使用抽氣過濾取得樣品，相較於 pH 9.50 的 AMC 清洗步驟為不斷離心清洗，前者可能殘留較多碳酸氫根鹽類，不過兩者的  $\text{HCO}_3^-$  含量非常少，不到 1%，因此我們仍可以說在這兩個 pH 值下製備的 AMC 差別不大，溶解度皆落在  $6 \times 10^{-6}$  左右。

### 3.3 非晶態碳酸鎂不同溫度的溶解度

根據凡特霍夫 (Van't Hoff) 式子 (式子 A.4) 將不同溫度時得到的 AMC 溶解度取自然對數後，再對溫度的倒數做圖，將斜率除上氣體常數  $R=8.314(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ ，即為反應式的焓變  $\Delta H_r$ 。從圖 3.7 中觀察到兩種 AMC 做圖的  $R^2$  皆大於 0.95，但溫度  $45^\circ\text{C}$  的點明顯不在線性範圍內，因為凡特霍夫 (Van't Hoff) 式子假設在狹小的溫度範圍內，各物種的生成焓  $H_f$  不變，此時  $45^\circ\text{C}$  下  $H_f$  和  $25^\circ\text{C}$  下  $H_f^\circ$  不相等，不滿足凡特霍夫 (Van't Hoff) 式子。

TGA 的鑑定中可以推敲出兩種 AMC 的化學組成 (表 3.1)，可以寫出 pH 8.75 和 pH 9.50 AMC 生成的反應式分別為式子 3.3 和式子 3.4，帶入各反應物的標準生

成焓(表 3.12)，我們可以求出 pH 8.75 和 pH 9.50 AMC 的標準生成焓  $H_f^o$  分別為 -1296.75 和 -1307.29(kJ/mol)，和表 3.12 中的同樣為有帶水的結晶相碳酸鎂如三水菱鎂礦(nesquhonite)、水菱鎂礦(hydromagnesite)做比較，AMC 的標準生成焓較小，因為相較於結晶態，無序結構分子內的鍵長較長，生成化學鍵時釋放出的能量較少。

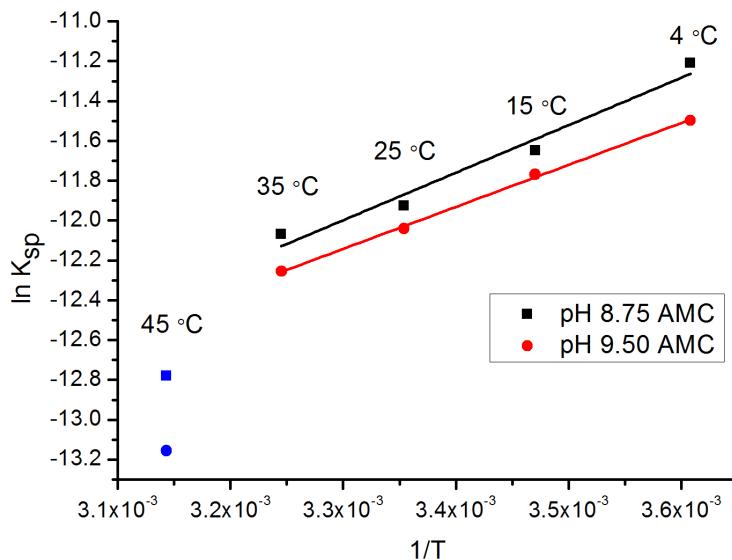


圖 3.7: 在不同溫度下測得的  $K_{sp}$ ，將溶解度轉為  $\ln K_{sp}$  為 y 軸，溫度倒數  $1/T(K^{-1})$  為 x 軸，黑色和紅色的點分別代表 pH 8.75 及 pH 9.50 的 AMC，藍色的點為偏離凡特霍夫(Van't Hoff)適用範圍的異常值。pH 8.75 的擬合線為  $y=2387x-20$ ,  $R^2=0.955$ ; pH 9.50 的擬合線為  $y=2108x-19$ ,  $R^2=0.998$

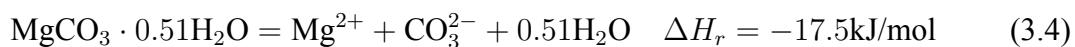
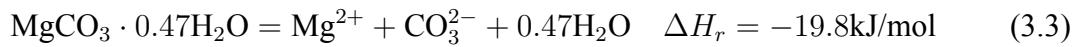


表 3.12: 生成 AMC 所需各物種、常見碳酸鈣和碳酸鎂的標準生成焓

	$Mg^{2+}$ <sup>73</sup>	$Ca^{2+}$ <sup>73</sup>	$CO_3^{2-}$ <sup>73</sup>	$H_2O$ <sup>73</sup>	calcite <sup>73</sup> $CaCO_3$	aragonite <sup>73</sup> $CaCO_3$	nesquehonite <sup>74</sup> $MgCO_3 \cdot H_2O$	hydromagnesite <sup>74</sup> $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$
$H_f^\circ$ (kJ/mol)	-466.85	-542.83	-677.14	-285.83	-1206.92	-1207.13	-1977.99	-6517.20

### 3.4 小結

本節中我們在不同 pH 值下製備出 AMC，以 IR、XRD 進行鑑定，再透過溶解實驗求得不同 pH 值 AMC 的溶解度，將作為平衡常數帶入熱力學模型中。而在 pH 8.75 和 pH 9.50 的 AMC 溶解度並無太大差別，而從 NMR 判斷結構、SEM 分析粒徑大小、TGA 量測含水量，都再次驗證兩種 AMC 差異不大。我們亦在不同溫度下進行溶解實驗，帶入凡特霍夫 (Van't Hoff) 式子，求出 AMC 的標準生成焓，可作為結晶學中的參數。

# 第四章 含鎂非晶態碳酸鈣系統

我們將在不同 pH 值下製備出含鎂量不同的 MgACC，並且確定系統處於介穩態 (quasi-equilibrium)。同時利用 NMR 對結構進行鑑定，檢查 MgACC 是否為 AMC 和 ACC 團簇組成；最後再以熱力學模型進行擬合，判斷 MgACC 系統是否真的處在熱力學平衡態。

## 4.1 含鎂非晶態碳酸鈣的基本鑑定

### 4.1.1 pH

本實驗在 21.2°C 下進行，陽離子和陰離子未混合前的濃度為 0.3 M，鎂鈣比為 5，pH 值範圍在 8.25 至 9.00，當碳酸根與鎂、鈣離子反應沉澱出含鎂無序結構碳酸鈣，根據勒沙特列原理，由於碳酸根的消耗，使得碳酸氫根分解為碳酸根與氫離子，使得溶液中 pH 值下降。因此本研究從常見的緩衝溶液和 Goods' buffer 中，去除會影響 MgACC 的緩衝溶液，如 PBS、HEPES 等具有磷酸根與硫酸根基團的緩衝溶液等，最後選擇使用  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  氨水溶液，其  $\text{pK}_a$  為 9.3，適用範圍為 pH 8.3 至 pH 10.3，雖 pH 8.25 略低於其適用範圍，但仍稍具有緩衝效果，同時因有研究發現，碳酸鈣、碳酸鎂易和氨鹽錯合沉澱，為了避免在無序結構中也有同樣的現象，我們用元素分析檢測 MgACC，確定其未含氮，亦即緩衝溶液並不會和參與礦物的沉澱。反應前後 pH 值變化約為 0.1 左右，說明整個沉澱反應大致在同樣的 pH 值進行。

表 4.1: MgACC 系統中反應前後的 pH 值

	pH 8.25	pH 8.50	pH 8.75	pH 9.00
Final pH	pH $8.10 \pm 0.01$	pH $8.37 \pm 0.00$	pH $8.67 \pm 0.00$	pH $8.89 \pm 0.00$

#### 4.1.2 IR

在製備 MgACC 時，我們在不同時間點取出溶液，離心清洗得到固體，並進行 IR 的鑑定，確定在該狀態下仍未相轉變。不同 pH 值下的穩定時間不同，在低 pH 值如 pH 8.25 時，MgACC 在 6 小時至 8 小時內會相轉變，而高 pH 值如 pH 9.00 則可以延後到 12 小時後才相轉。IR 鑑定相轉可參考章節 2.3.2，圖 4.1為各 pH 值下反應為 6 小時的 MgACC，我們觀察到  $\nu_2$  仍在  $865\text{ cm}^{-1}$ ，表示結構仍處於相對無序狀態，並未像方解石 (calcite) 形成較緊密的鍵結，震動能較大平移至  $873\text{ cm}^{-1}$ 。而  $\nu_4$  也尚未出現明顯特徵峰  $712\text{ cm}^{-1}$ ，表示仍為 MgACC。其他  $\nu_1$  和  $\nu_3$  也都和文獻值相同<sup>5,57</sup>。另外，由於樣品量過少，MgACC 並未使用 XRD 進行鑑定，但 IR 是個對碳酸鈣晶相很敏感，已足夠作為可信的鑑定工具。

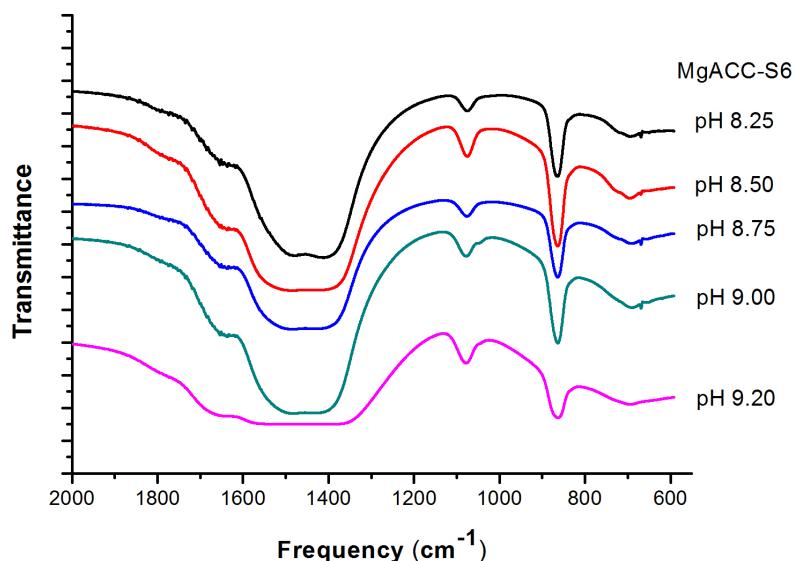


圖 4.1: 在各個 pH 值下，反應時間為 6 小時 MgACC 的 IR 圖

#### 4.1.3 SEM

不同於結晶相方解石 (calcite) 為菱形、文石 (aragonite) 為針狀團簇，MgACC 和晶態含鎂方解石 (MgCacite) 皆為圓球的形貌，但其在尺度上差異很大，前者尺度約為 100 nm 至 800 nm 左右，後者為  $10 \mu\text{m}$ <sup>17</sup>。在圖 4.2 中可以看出，本研究製備的 MgACC 在 SEM 上的特徵與文獻相符<sup>17,75</sup>，皆為  $<1 \mu\text{m}$  的圓球，隨著 pH 值變化其粒徑大小也不同。

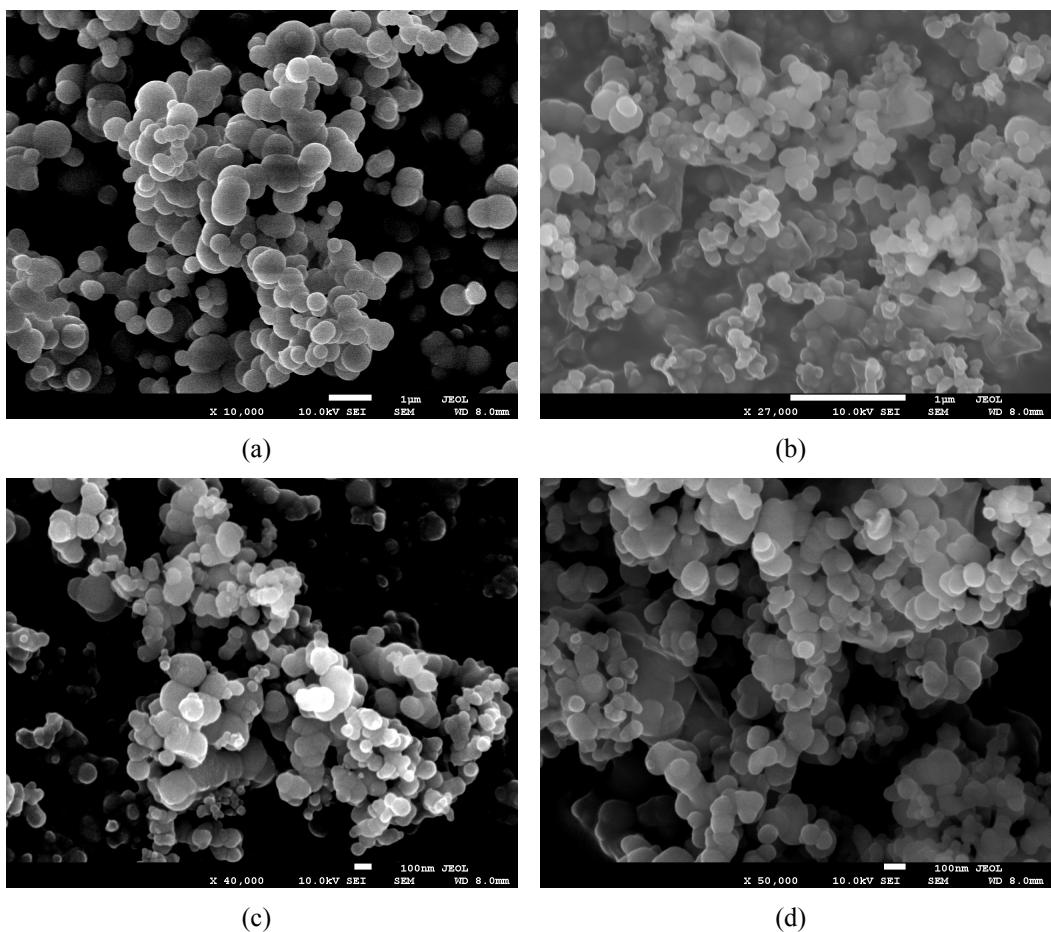


圖 4.2: MgACC 的 SEM 圖 (a) pH 8.25 (b) pH 8.50 (c) pH 8.75 (d) pH 9.00

## 4.2 含鎂非晶態碳酸鈣的結構討論

### 4.2.1 碳的化學位移

我們對 pH 8.50、pH 8.75、pH 9.00 三個樣品使用同位素標定，測量其  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  CPMAS 光譜（圖 4.3），和 2016 年發表在 Chem Comm 的研究看到同樣的現象，隨著 pH 值增加、含鎂量增加，166.2 ppm 的峰強度增強，代表 AMC 的比例增加<sup>25</sup>。然而不同的是，我們無法將這些光譜降解為純 ACC 和純 AMC 的線性疊加，推測原因為本研究中 AMC 和 ACC 的團簇的大小較先前更小，使得 AMC 微小粒子附近被 ACC 所包圍，化學位移由純 AMC 166.2 ppm 往純 ACC 168.3 ppm 偏移，顯示出的並非純 AMC 的光譜。造成不同現象的原因和製備方法相關，在 2016 年發表的研究中，我們使用丙酮收集微量混合器滴下的溶液，丙酮等於強迫所有鹽類沉澱下來，因此在微量混合器內的反應可能未達到平衡，離子對強迫析出沉澱，因此奈米團簇的大小較大。而本研究中，溶液在水溶液的環境反應緩慢生成礦物，直到量測達到介穩態才收集樣品，因此緩慢沉澱的過程中使得 AMC 和 ACC 沉澱更均勻，奈米團簇大小更小。

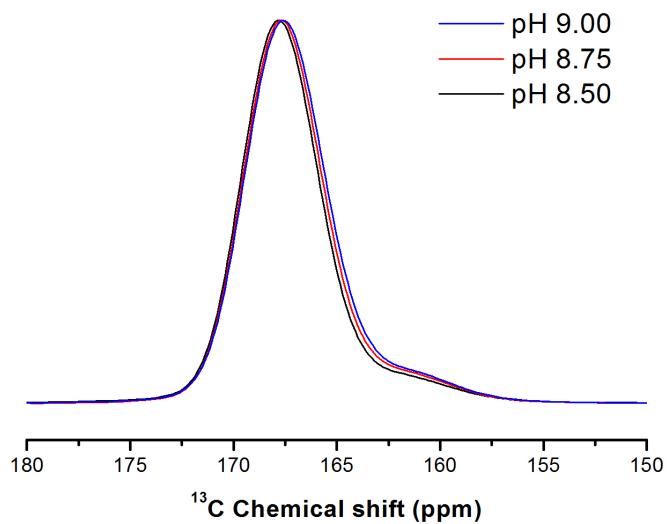


圖 4.3: 在各個 pH 值下，MgACC 的  $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$  CPMAS 光譜

我們仍嘗試將光譜分解，使用從純 ACC、純 AMC、碳酸氫根得到的化學位移

和半高寬，但不同的是，由 ICP-MS 得到的結果，MgACC 含鎂量由 30% 至 40% 皆不到一半，因此我們假設 ACC 的周圍附近組成仍以 ACC 為主，化學位移不變，但 AMC 的周圍附近以 ACC 為主，化學位移會往高頻偏，因此在這我們將 AMC 的化學位移設為可變的參數，但半高寬為結構的特性，和純 AMC 不會差太多，仍為不變的參數。在這條件下將光譜分解，可變的參數為 AMC 化學位移、三種物種的強度，我們可以成功的將光譜擬合（圖 4.4）。

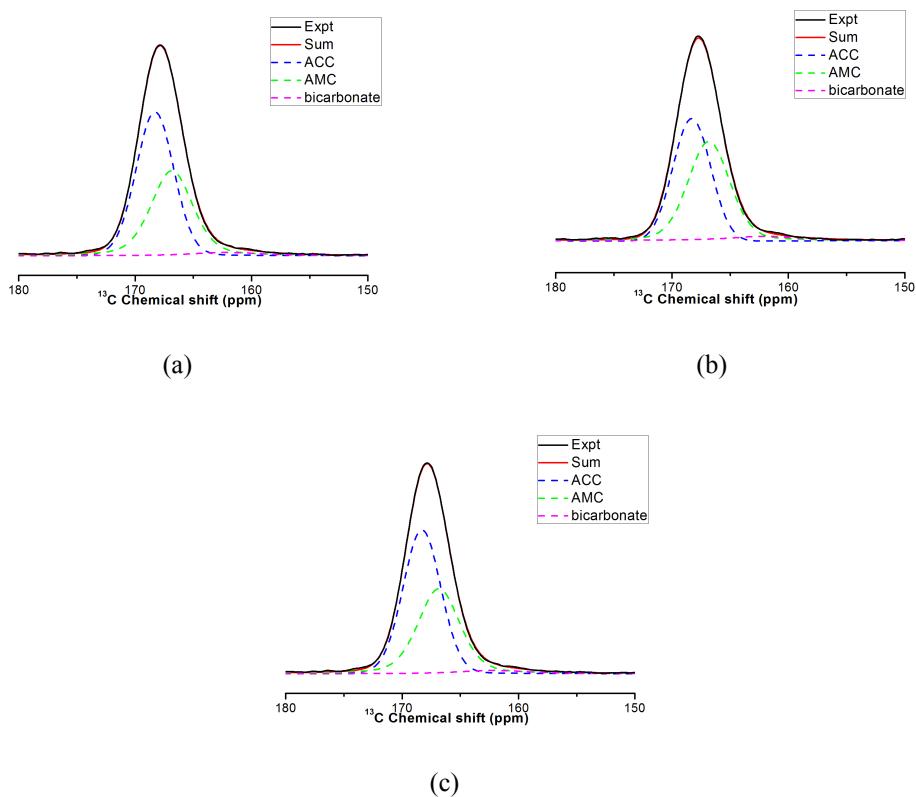


圖 4.4: Dmfit 模擬 MgACC Bloch decay 光譜。ACC、AMC、bicarbonate 分別以 168.3、可變參數、162.1 ppm 與半高寬 3.8、4.2、7.0 ppm 進行擬合，過程中的可變參數為 AMC 的化學位移、各物種的強度以求最佳擬合結果，而上述的不變參數為純 ACC、純 AMC、純碳酸氫根求得。樣品為 (a) pH 8.50 (b) pH 8.75 (c) pH 9.00 的 MgACC

擬合得到的可變參數值於表 4.2，有 AMC 的化學位移及 ACC 和 AMC 積分面積的比值，前者確實隨著 pH 值降低 Mg 含量減少，越往 ACC 化學位移 168.3 ppm 偏移，我們大膽的假設偏移量和周圍 ACC 的含量成正比，寫下式子 4.1，其中  $x$  為偏移的 AMC 中的鎂含量即  $Mg_xCa_{1-x}CO_3$ ，由式子 4.1 可以算出各 pH 值下的 AMC 組成（表 4.2）。得知 AMC 的組成後，MgACC 系統存在三種物種，分別為被 ACC 環繞的 AMC 團簇 ( $Mg_xCa_{1-x}CO_3$ )、純 ACC( $CaCO_3$ )、以及碳酸氫根，

便可以由 NMR 擬合結果推算出 MgACC 的 Mg/Ca。以 pH 8.50 為例，其 AMC 和 ACC 分別為  $Mg_{0.695}Ca_{0.305}CO_3$  和  $CaCO_3$ ，由 NMR 得到兩種物種的積分面積比為 0.718，帶入式子 4.3 中可以得到 MgACC 的 Mg/Ca 比為 0.41，很接近由 ICP-MS 測量得到的平均值 0.43。其他 pH 值結果於表 4.2，都和實驗值有不錯的吻合，證實了 MgACC 系統仍可以拆成 AMC 和 ACC 的組成，但由於沉澱的團聚尺寸更小，使得 AMC 受到多數 ACC 的影響而改變化學位移，但不影響我們在熱力學模型中將 MgACC 分為 ACC 和 AMC 沉澱的假設。

$$\frac{(168.3 - 166.2)}{(0 - 100)} = \frac{(168.3 - (AMC)_{\text{chemical shift}})}{0 - x} \quad (4.1)$$

$$\frac{AMC_{\text{integral}}}{ACC_{\text{integral}}} = 0.718 \quad (4.2)$$

$$(Mg/Ca)_{\text{NMR}} = \frac{x \times AMC_{\text{integral}}}{(1-x) \times AMC_{\text{integral}} + 1 \times ACC_{\text{integral}}} = \frac{0.695 \times 0.718}{(0.305 \times 0.718 + 1 \times 1)} \quad (4.3)$$

表 4.2: 由圖 4.4 中擬合得到的參數，分別為 AMC 的峰化學位置以及 ACC/AMC 的積分面積。由擬合參數 AMC 的化學位移可以推測出 AMC 的化學環境，並進而算出 MgACC 的 Mg/Ca

	pH 8.50	pH 8.75	pH 9.00
AMC chemical shift (ppm)	166.84	166.83	166.70
(AMC <sub>integral</sub> /ACC <sub>integral</sub> )	0.718	0.993	1.127
AMC formula	$Mg_{0.695}Ca_{0.305}CO_3$	$Mg_{0.700}Ca_{0.300}CO_3$	$Mg_{0.762}Ca_{0.238}CO_3$
Mg/Ca from NMR	0.41	0.54	0.68
Mg/Ca from ICP-MS	0.43	0.54	0.68

## 4.2.2 鎂含量的鑑定

從 ICP-MS 得到的結果 (表 4.3)，顯示隨 pH 值上升 MgACC 的含鎂量也提高，由 20% 到 40% 左右，相對誤差約在 5% 內。我們每個樣品取 3 個點進行 EDX 測

量，將 ICP-MS 和 EDX 得到的含鎂量進行比較，ICP-MS 為取數 mg 的樣品溶解測量，為巨觀平均的結果，EDX 為 SEM 聚焦到 nm 到  $\mu\text{m}$  尺度下隨機挑點進行測量，由圖 4.5 中看出具有一致的趨勢，而由圖 4.12 中可以看出鎂、鈣兩種元素在樣品中是均勻分布。

表 4.3: 在不同 pH 值製備 MgACC 的 Mg/Ca

	pH 8.25	pH 8.50	pH 8.75	pH 9.00
ICP-MS: Mg/Ca	$0.244 \pm 0.011$	$0.414 \pm 0.000$	$0.518 \pm 0.011$	$0.695 \pm 0.011$
EDX: Mg/Ca	$0.352 \pm 0.021$	$0.398 \pm 0.022$	$0.619 \pm 0.031$	$0.783 \pm 0.029$

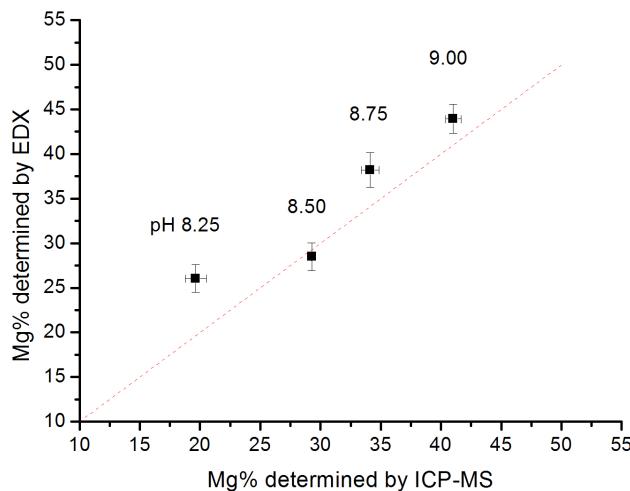


圖 4.5: 在不同 pH 值下 ICP-MS 和 EDX 得到的含鎂量，紅線為斜率為 1，即兩種方法測得含鎂量相同的點

### 4.3 介穩態 (Steady State)

當系統達到介穩態時，我們才可以用熱力學平衡的模型去近似，因此我們測量溶液組成成分、MgACC 的 Mg/Ca 隨時間的變化。由圖 4.7 中可以看到， $[\text{Ca}^{2+}]$  的起始濃度為 0.025 M，在 1 小時內濃度下降的非常快，很快便在 3 小時至 6 小時內達到平衡，而根據不同 pH 值下 MgACC 相轉變的時間不同，以 pH 8.25 為例，在 10 小時後因為相轉變生成方解石 (calcite)， $[\text{Ca}^{2+}]$  又會逐漸下降。但是相對的，圖 4.7 中  $[\text{Mg}^{2+}]$  濃度變化不大，起始濃度為 0.125 M，反應後僅約略下降一點，但

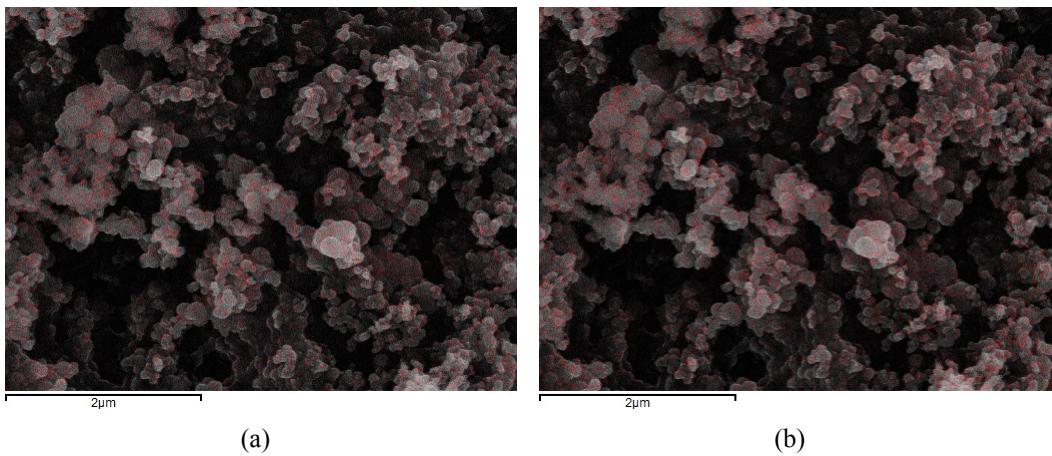


圖 4.6: MgACC 的 EDX mapping 分布圖 (a) Ca 分布 (b) Mg 分布

因為濃度變化幅度小於 ICP-MS 偵測的誤差，因此雖然圖中看起來震盪很大，其實和誤差範圍在同一個尺度，濃度變化沒有顯著差異。因此在我們可以推斷出，MgACC 會達到介穩態，必須跨越第二個不小的能障，至少大過於  $kT$ ，才會轉變為結晶相。因此我們確實可以用熱力學平衡去模擬 MgACC 的生成。實驗上，我們根據圖 4.7 中  $[Ca^{2+}]$  的變化，選出達到介穩態的樣品，清洗測量 Mg/Ca 比，作為接下來的分析。

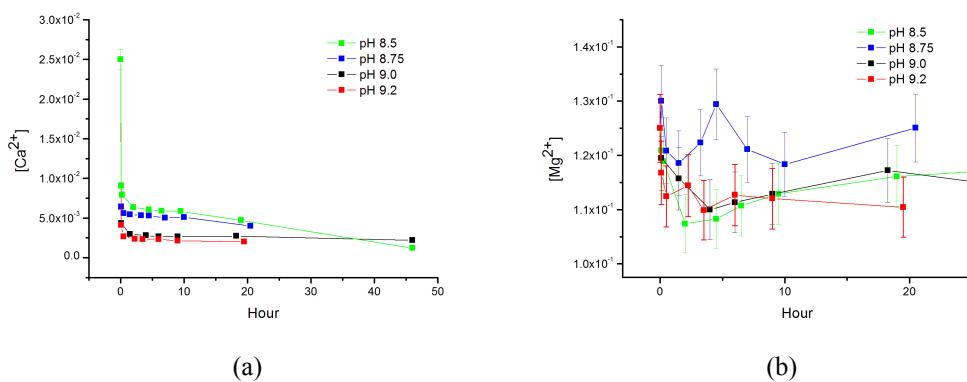


圖 4.7: (a) 各 pH 值飽和上清液的鈣離子濃度隨時間的變化 (b) 各 pH 值飽和上清液的鎂離子濃度隨時間的變化

## 4.4 擬合結果

### 4.4.1 利用獨立熱力學參數擬合

在本研究中，我們想探討生物能否透過熱力學平衡來調制 MgACC 含鎂量，因此我們列出數十條平衡方程式，利用軟體 pHREEQC 來得到平衡解，同時引進 Pitzer 的參數將濃度轉換為離子活性，依此方法來進行擬合。一開始我們試圖帶入 AMC 溶解實驗得到的  $K_{sp}(\text{AMC})=10^{-5.18}$  以及兩篇文獻  $K_{sp}(\text{ACC})=10^{-6.39}$ (Fit1)<sup>69</sup> 和  $10^{-7.42}$ (Fit2)<sup>26</sup>，從輸出文件中的 AMC/ACC 沉澱量即為理論上的 Mg/Ca 比，然而得到的 MgACC 的理論 Mg/Ca 和實驗得到的結果相差甚大，可見表 4.4 和圖 4.8，即使不看絕對值，因絕對值的差值可能來自系統性的誤差，然而擬合的 MgACC 的 Mg/Ca 比值隨 pH 的變化量也相差甚多，實驗上的差距多為 0.2 左右，然而擬合出來的差距卻落在 0.6 至 0.8 間，從圖 4.8 亦可觀察到實驗得到斜率變化遠小於擬合值。

表 4.4: Fit with  $K_{sp}(\text{AMC})=10^{-5.18}$ ,  $K_{sp}(\text{ACC})=10^{-6.39}$  or  $10^{-7.42}$

MgACC 的 Mg/Ca	pH 8.25	pH 8.50	pH 8.75	pH 9.00
Expt	0.24	0.41	0.52	0.70
Fit1	2.06	2.89	3.37	3.73
Fit2	1.54	2.35	2.86	3.28

比對 output 的檔案後，以 Fit1 為例，可以發現隨 pH 值的變化，ACC 的沉澱量並不會有顯著的改變，因為  $K_{sp}(\text{ACC})$  相較於  $K_{sp}(\text{AMC})$  小了 1 至 2 個層級，因此溶液中絕大部分的  $[\text{Ca}^{2+}]$  都用作沉澱 ACC，在最低 pH 值 8.25 的擬合中，反應完剩下的  $[\text{Ca}^{2+}]$  僅剩下  $4.65 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，相較於混合後初始  $[\text{Ca}^{2+}]$  濃度  $0.025 \text{ M}$ ，已有 81.4% 的  $[\text{Ca}^{2+}]$  沉澱，因此儘管隨著 pH 的增加碳酸根的濃度也增加，相對生成 ACC 的變化量不會有顯著增長。同理，由於 AMC 的溶解度較大，在 pH 8.25 的擬合下，反應完的  $[\text{Mg}^{2+}]$  為  $7.20 \times 10^{-2} \text{ M}$ ，僅用去起始濃度的 42%，隨 pH 8.25 到 pH 9.0， $[\text{Mg}^{2+}]$  反應量增加到 70%，因此 AMC 沉澱量隨 pH 值有顯著的差異，故 MgACC 中的 Mg/Ca 的差異來源主要來自 AMC 的變化量。因此我們猜想，若

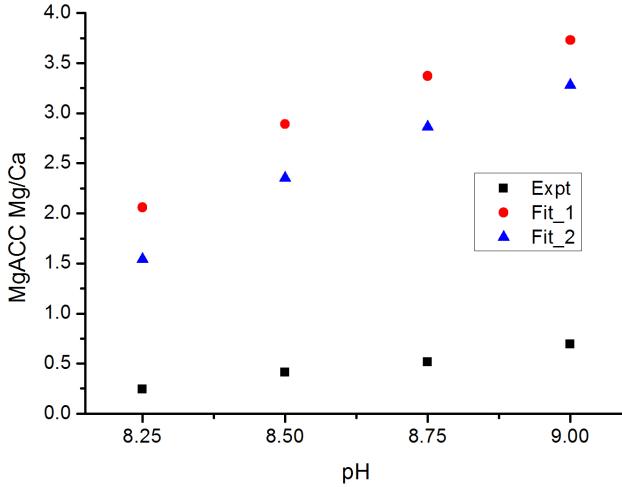


圖 4.8: 使用  $K_{sp}(\text{AMC})=10^{-5.18}$ ,  $K_{sp}(\text{ACC})=10^{-6.39}$ (Fit 1)<sup>69</sup> or  $10^{-7.42}$ (Fit 2)<sup>26</sup> 進行擬合的圖

系統真的符合熱力學假設，也就是擬合出來的結果必須和實驗吻合，亦即其圖 4.8 的斜率必須相近，其中  $K_{sp}(\text{AMC})$  必須隨著 pH 值變化。故我們便實際去測量此系統中飽和溶液，以得到各 pH 值的  $K_{sp}(\text{AMC})$  和  $K_{sp}(\text{ACC})$ 。

表 4.5: 使用參數  $K_{sp}(\text{AMC})=10^{-5.18}$ ,  $K_{sp}(\text{ACC})=10^{-6.39}$  or  $10^{-7.42}$  進行擬合，得到各 pH 值 ACC 和 AMC 的沉澱量

	pH 8.25	pH 8.50	pH 8.75	pH 9.00
ACC 的沉澱量 Fit1 <sup>69</sup>	$2.59 \times 10^{-2}$	$2.60 \times 10^{-2}$	$2.61 \times 10^{-2}$	$2.62 \times 10^{-2}$
ACC 的沉澱量 Fit2 <sup>26</sup>	$2.05 \times 10^{-2}$	$2.18 \times 10^{-2}$	$2.26 \times 10^{-2}$	$2.33 \times 10^{-2}$
AMC 的沉澱量 Fit <sup>69</sup>	$3.99 \times 10^{-2}$	$6.12 \times 10^{-2}$	$7.48 \times 10^{-2}$	$8.57 \times 10^{-2}$
AMC 的沉澱量 Fit <sup>26</sup>	$4.20 \times 10^{-2}$	$6.29 \times 10^{-2}$	$7.61 \times 10^{-2}$	$8.68 \times 10^{-2}$

#### 4.4.2 非晶態碳酸鎂與非晶態碳酸鈣的溶解度

取得在實驗中的飽和溶液，應可參照章節 2.2.3 中的方法得到溶解度，但當我們嘗試利用元素分析法得到含碳總量再進行物質分配，因為溶液中含有 1M 的氨水溶液，再進行凍乾後會產生大量氯化銨鹽類，相較於章節 3.2.3.2 中為 AMC 溶解實驗溶液組成單純，此時凍乾鹽類中含碳的比例非常少，利用元素分析法測出一系列 (pH 8.25 至 pH 9.00) 的溶液凍乾含碳量僅有約 1%。經過計算後得到的碳酸根濃度並不合理，以 pH 8.25 為例，可見表 4.6，反應前陽離子總和和陰離子相

同，皆為 0.15 M，反應後剩餘  $[Mg^{2+}] + [Ca^{2+}] = 0.132 M$ ，為剩餘含碳量 0.077 M 的兩倍，但是檢驗過生成的 MgACC 中並沒有 Na 和 N 的存在，代表沒有碳酸鈉和碳酸氨的沉澱，因此我們質疑含碳量僅有 1% 左右並不適合用元素分析測量。

為了檢測是元素分析儀有系統系誤差，或是系統中其實有其他含碳的礦物沉澱，我們直接將反應前的 pH 9.00 的 0.3 M 碳酸根溶液、以及 0.3 M 碳酸根溶液，凍乾後送測，前者含有 1 M 的氨水，後者無，檢測結果前者碳的重量百分比僅 2%，後者 11%，換算成濃度後前者為 0.15 M，後者為 0.3 M，故在低含碳量時利用元素分析法並不適合。

同理，不到 1% 的含碳量也不適合利用 NMR 測量，偵測時間需過長，且同位素標定碳酸鈉使用量過多不合成本。因此這裡我們僅僅使用簡單的物質平衡概念，假設碳酸根僅和鎂離子及鈣離子生成 AMC 和 ACC，因此可由鎂離子和鈣離子反應前後濃度變化推出碳酸根的濃度。為驗證此假設，如上述我們也對沉澱物 MgACC 進行其他元素的檢測，排除生成其他含碳鹽類的可能。

表 4.6: pH 8.25 反應前後的物種濃度

	$[Mg^{2+}]$	$[Ca^{2+}]$	$[CO_3^{2-}]$
initial(M)	0.125	0.025	0.15
Final(M)	0.118	0.014	0.077
Modified(M)	0.118	0.014	0.132

最後利用 ICP-MS 得到的鎂、鈣離子濃度，和上述質量平衡得到的碳酸根濃度，帶入反應後 pH、溫度等條件進入 pHreeqc，我們則可以得到各 pH 值下的  $K_{sp}(AMC)$  和  $K_{sp}(ACC)$ ，參見表 4.7 和圖 4.9，每組實驗測量 2 至 4 次，而實驗的確如我們在擬合系統中所預料，AMC 和 ACC 的溶解度隨著 pH 值有所變化。

#### 4.4.3 利用 MgACC 系統得到參數擬合

由飽和溶液得到 MgACC 系統中各 pH 值的  $K_{sp}(AMC)$  和  $K_{sp}(ACC)$ ，我們意外的發現  $K_{sp}$  是與 pH 值相關的，正也是為何上一節中帶入單一的  $K_{sp}$  無法有好的

表 4.7: 從 MgACC 飽和溶液中求得的  $K_{sp}$

Solubility Product	pH 8.25	pH 8.50	pH 8.75	pH 9.00
$K_{sp}(\text{AMC})$	$1.15 \times 10^{-5}$	$1.52 \times 10^{-5}$	$2.07 \times 10^{-5}$	$2.93 \times 10^{-5}$
Standard Deviation	$3.38 \times 10^{-7}$	$2.55 \times 10^{-7}$	$1.11 \times 10^{-6}$	$1.58 \times 10^{-6}$
Relative Standard Deviation(%)	2.94	1.67	5.36	5.39
$K_{sp}(\text{ACC})$	$9.81 \times 10^{-7}$	$7.60 \times 10^{-7}$	$6.45 \times 10^{-7}$	$6.20 \times 10^{-7}$
Standard Deviation	$2.50 \times 10^{-8}$	$6.60 \times 10^{-9}$	$3.95 \times 10^{-8}$	$2.73 \times 10^{-8}$
Relative Standard Deviation(%)	2.54	0.87	6.12	4.40

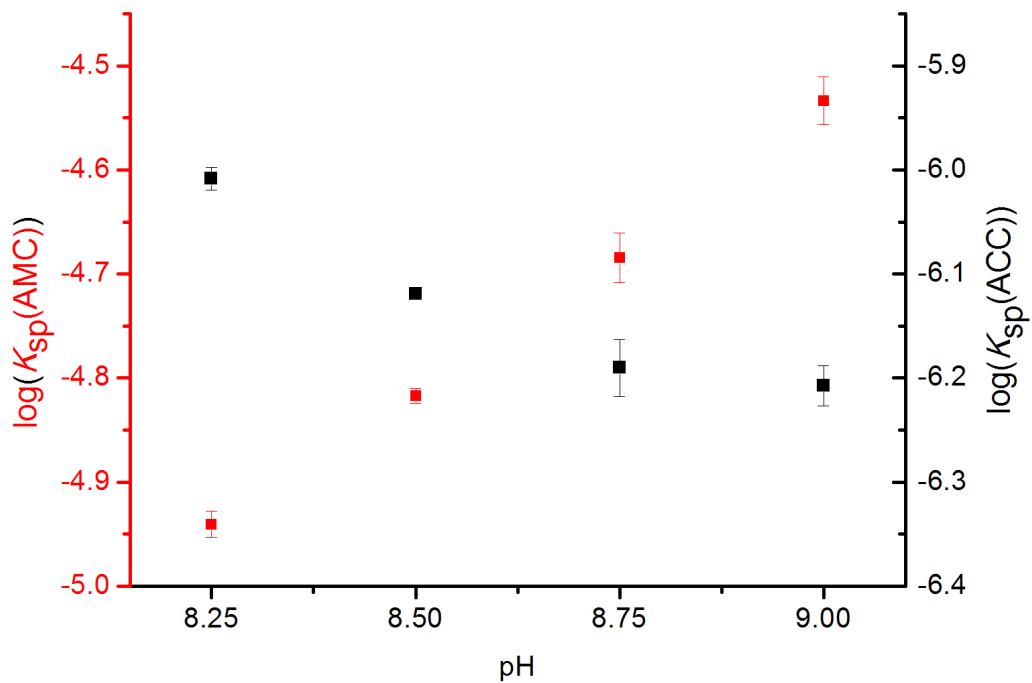


圖 4.9: MgACC 系統中，在不同 pH 值中利用飽和溶液測得的  $K_{sp}(\text{AMC})$  和  $K_{sp}(\text{ACC})$ ，紅色的點對應到紅色的軸，為  $K_{sp}(\text{AMC})$ ，黑色的點對應黑色的軸，為  $K_{sp}(\text{ACC})$

結果。於是我們將在各 pH 值得到的實驗值  $K_{sp}(\text{AMC})$  和  $K_{sp}(\text{ACC})$  帶入 pHreeqc，求得理論上 MgACC 的 Mg/Ca 比 (圖 4.10)，卻發現理論值的誤差範圍遠大過實驗值的差值，因此無法成功預測真實系統的 Mg/Ca。因為透過 ICP-MS 和 EA 測量飽和溶液所得到的  $K_{sp}$  誤差雖僅有 5% 左右，但是 Mg/Ca 隨  $K_{sp}$  的變化很大，因此在實驗誤差範圍內，無法得到有效的模擬。

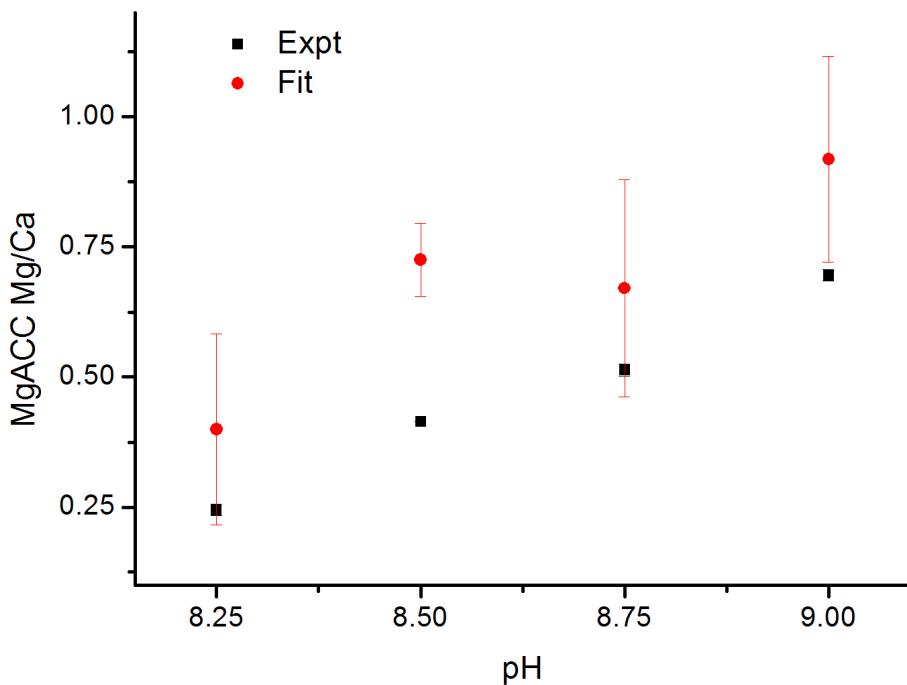


圖 4.10: MgACC 系統中，帶入不同 pH 值下實驗值  $K_{sp}(\text{AMC})$  和  $K_{sp}(\text{ACC})$ ，求得理論的 Mg/Ca，為圖中紅色的點，而黑色的點為實驗上利用 ICP-MS 直接測得的 Mg/Ca。

於是我們反向操作，我們帶入實驗的  $K_{sp}$  誤差範圍內的值作為參數，使得熱力學模型得到的 Mg/Ca 能夠與實驗 ICP-MS 得到的 Mg/Ca 相同，紀錄下滿足熱力學模型的參數  $K_{sp}$ ，即為圖 4.11 中紅色的點，而圖 4.11 中黑色的點為實驗得到  $K_{sp}$ ，由圖中可看出來，我們皆可以在實驗誤差範圍內，也就是 5% 至 7% 的相對誤差中，擬合出與實驗一致的含鎂量。更詳細的資料於表 4.8，表格上方為實驗得到的  $K_{sp}$  以及實驗上的標準差，表格下方為最佳擬合的參數  $K_{sp}$  以及與實驗  $K_{sp}$  的偏差。

表 4.8: 表格上方為實驗得到各 pH 值的  $K_{sp}(\text{AMC})$  和  $K_{sp}(\text{ACC})$ ，以及其各自的相對誤差；表格下方為在此  $K_{sp}(\text{AMC})$  和  $K_{sp}(\text{ACC})$  下可以擬合出與實驗一致的含鎂量，以及其相對於實驗得到的平均  $K_{sp}(\text{AMC})$  和  $K_{sp}(\text{ACC})$  的相對誤差

	pH 8.25	pH 8.50	pH 8.75	pH 9.00
Expt: $\log(K_{sp}(\text{AMC}))$	-4.940	-4.817	-4.684	-4.533
Relative Standard Deviation(%)	2.94	1.67	5.36	5.39
Expt: $\log(K_{sp}(\text{ACC}))$	-6.008	-6.119	-6.190	-6.207
Relative Standard Deviation(%)	2.54	0.87	6.12	4.40
Fit: $\log(K_{sp}(\text{AMC}))$	-4.930	-4.785	-4.665	-4.560
Deviation from expt(%)	-2.56	-7.66	-4.59	5.96
Fit: $\log(K_{sp}(\text{ACC}))$	-6.013	-6.141	-6.163	-6.188
Deviation from expt(%)	1.06	5.00	-6.51	-4.49

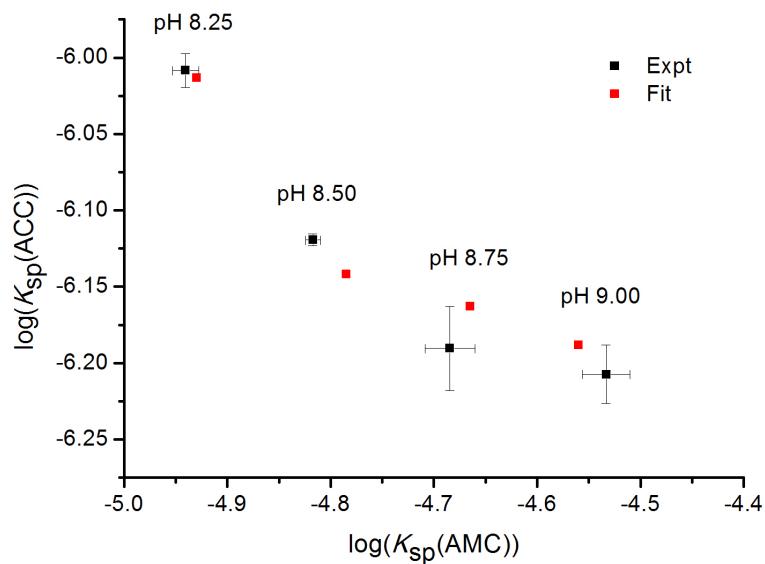


圖 4.11: 在不同 pH 值下對含鎂量進行擬合，黑色的點為實驗上由飽和溶液得到的平均溶解度，紅色的點為在此溶解度可得到與實驗一致的含鎂量

為了說明我們在實驗值附近找到的滿足熱力學平衡的解為唯一解，我們分別在各個 pH 值帶入 60 組  $K_{sp}(\text{AMC})$  和  $K_{sp}(\text{ACC})$ ，將其擬合得到 MgACC 的 Mg/Ca 記錄，減去實驗上得到的 Mg/Ca，再取絕對值，亦即和實驗含鎂量的偏差值，偏差值越接近零代表越接近實驗含鎂量，偏差值越大表示在該組溶解度下得到的擬合 Mg/Ca 和實驗 Mg/Ca 相差很多，如圖 4.12 所示，我們將差值以色階表示，顏色越深表示偏離實驗值越多，而白色表示帶入該組  $K_{sp}$  可以得到和實驗值一致的含鎂量；而紅線以右表示根據擬合結果，不會有任何 AMC 沉澱，代表也和實驗結果差很多。從圖 4.12 中可以發現其 MgACC 的含鎂量對  $K_{sp}(\text{AMC})$  很敏感，以 pH 8.75 為例，其實驗值  $\log(K_{sp}(\text{AMC}))$  為 -4.684，在擬合參數  $\log(K_{sp}(\text{AMC}))$  為 -4.665 時，和實驗有一致的 Mg/Ca；當擬合參數  $\log(K_{sp}(\text{AMC}))$  為 -4.784，其固體 Mg/Ca 值差到 1，再往更左邊時相差更大；而若擬合參數  $\log(K_{sp}(\text{AMC}))$  大於 -4.55，擬合結果顯示不會有任何 AMC 沉澱。簡而言之，由圖 4.12 中我們得知在實驗  $K_{sp}(\text{AMC})$  附近可以找到誤差最低點 (global minimum)。

接著我們也要探討最低點是否對  $K_{sp}(\text{ACC})$  有專一性，我們發現所得到的最佳擬合參數為一條線，如圖 4.12 中的白線，我們仍缺少一個條件去決定真正解為線上的哪一個點。假設可以量測到 AMC 加上 ACC 的沉澱總量，便可以決定唯一解的位置，然而在實驗清洗步驟中，多次的離心清洗使得樣品重量損失，無法得到 MgACC 的真正總重。亦即由於實驗技術層面的困難，我們無法證明理論值對實驗值  $K_{sp}(\text{ACC})$  有專一性。

然而在我們的擬合模型下，在各個 pH 值下能得到和實驗結果一致 Mg/Ca 的擬合  $K_{sp}(\text{AMC})$  範圍非常狹小，其解具有專一性，而此擬合參數  $K_{sp}(\text{AMC})$  也落在實驗  $K_{sp}(\text{AMC})$  的誤差範圍附近，代表我們的擬合確實能和實驗系統吻合，也就是在生成 MgACC 的系統，其含鎂量確實是由熱力學平衡所控制。

#### 4.4.4 混合的熵變化

在我們的熱力學模型中並未考慮 AMC 和 ACC 混合後造成的熵變，然而當兩種奈米團簇均勻混合後，會使得亂度變高，系統更趨於穩定，吉布斯能 (Gibbs energy) 下降。因此系統整體的吉布斯能變化應為式子 4.4。若要計算式子 4.4 中的

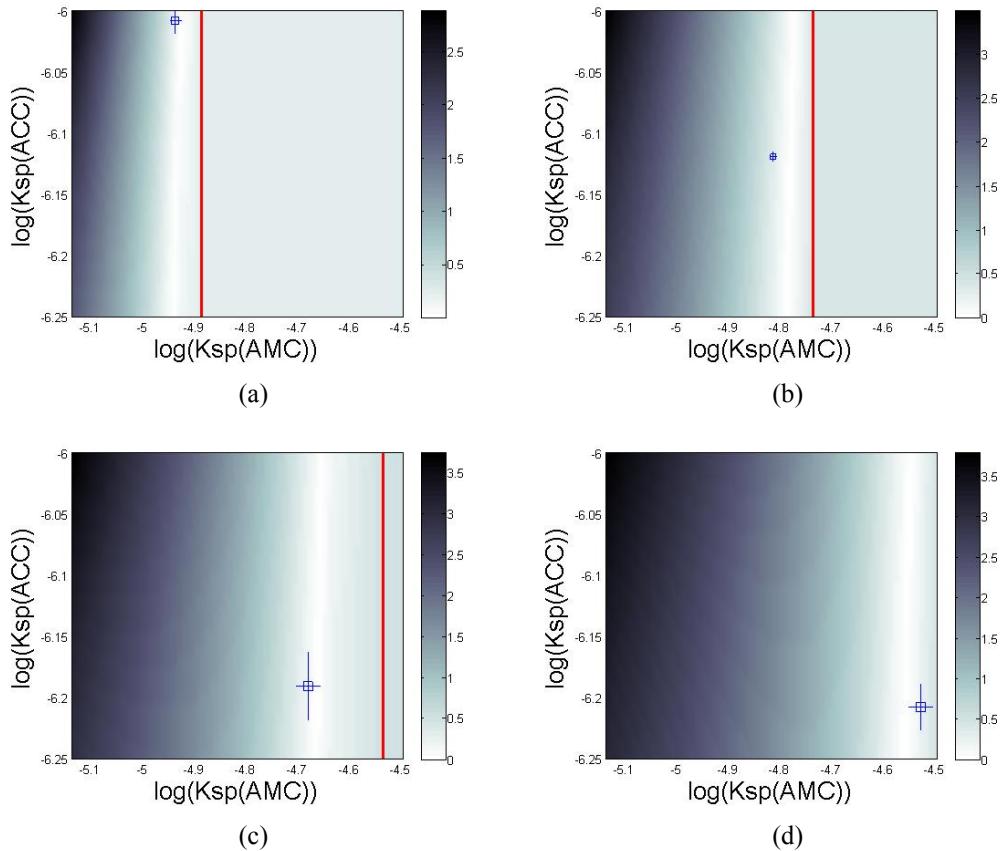


圖 4.12: (a) pH 8.25 (b) pH 8.50 (c) pH 8.75 (d) pH 9.00 在各 pH 值下帶入 60 組不同  $K_{sp}$  進行 mapping，橫軸縱軸代表帶入的  $K_{sp}$ ，而顏色的深淺表示擬合 Mg/Ca 和實驗上 Mg/Ca 的差值，顏色越深差值越大。其中空方框為實驗上測量飽和溶液得到的溶解度及誤差，紅線以右表示沒有任何 AMC 的沉澱生成

熵變，首先我們必須知道奈米團簇的大小，亦即在數十至數百奈米的 MgACC 顆粒當中，由多少顆 AMC 和 ACC 混合而成，在 2015 年我們發表的研究中，曾嘗試以 PDSD(proton-driven spin diffusion) 實驗，透過各種組成間傳遞訊號的消長關係，推估彼此在空間中分布情形，然而也僅能得知 AMC 和 ACC 之間的距離為奈米尺度，從數奈米至數十奈米皆有可能，因此我們無法精準的算出系統的熵變。

我們嘗試以理想氣體模型去模擬 MgACC 非晶態固溶體 (solid solution)，假設初始狀態為 AMC 和 ACC 奈米顆粒分開，當兩者混合後，各自的熵變為式子 4.5 及式子 4.6， $y_1$  和  $y_2$  分別代表其莫耳分率，在我們的系統中 AMC 的莫耳分率為 0.2 至 0.4，因此  $\Delta S_{\text{mix}}$  約為 11 至 15  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，在室溫下降低的吉布斯能 (Gibbs energy) 約為 3 至 4  $\text{kJ mol}^{-1}$ 。相較於系統生成 AMC 和 ACC 的反應吉布斯能，約為 12 至 17  $\text{kJ mol}^{-1}$ ，兩者的尺度差不多，因此我們認為在忽略熵變化的計算，會造成不小的誤差。

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{sp}(\text{AMC}) - RT \ln K_{sp}(\text{ACC}) - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (4.4)$$

$$\Delta S_1 = -R \ln y_1 \quad (4.5)$$

$$\Delta S_2 = -R \ln y_2 \quad (4.6)$$

## 4.5 各溶解度的比較

### 4.5.1 非晶態碳酸鎂的溶解度比較

由章節 1.4.3 中，我們可以知道對於奈米尺度的顆粒而言，粒徑大小會影響溶解度，主要的貢獻來自於表面積比體積的大小，粒徑小的表面積比高，其溶解度會越大<sup>51,76</sup>，在過去研究中，ACC 的表面能約為  $330 \text{ mJ m}^{-2}$ ，AMC 和 ACC 的結構類似，表面能應落在相同尺度，兩者和大多數的晶體相近，因此 Ostwald-Freundlich 公式適用範圍約在數奈米至一百奈米內。我們使用軟體 imageJ

對 MgACC 的 SEM 圖進行粒徑分析，各 pH 的 SEM 圖選擇 150 至 200 個顆粒測量直徑，以 pH 8.75 圖 4.13為例，除了少數因合併而看不清楚邊界的 MgACC 被去除，盡可能在一張圖中測量所有顆粒，減少因人為選取造成的誤差；假設粒徑大小為常態分布，用一個高斯函數進行擬合，其峰位置為平均粒徑，半高寬除上 2.355 為標準差，我們可以得到各 pH 值製備下 MgACC 的粒徑分布，如圖 4.14。

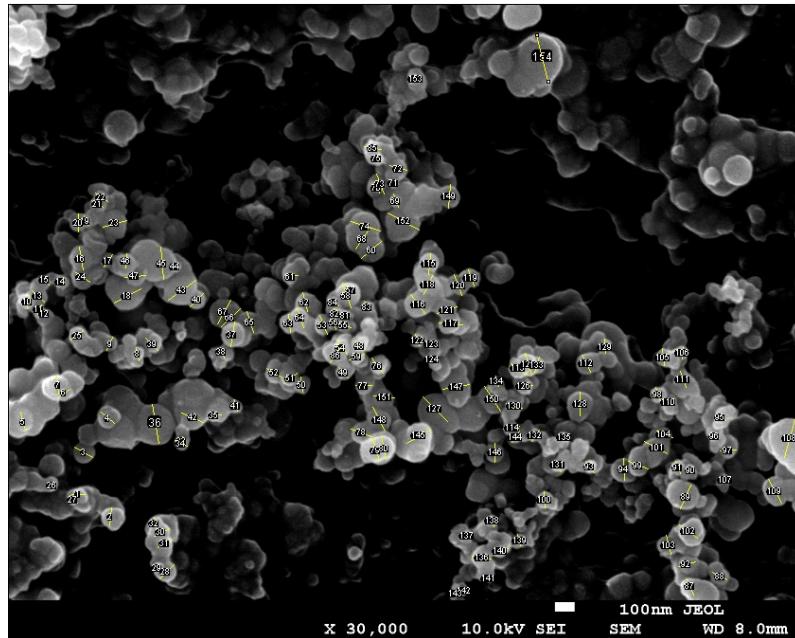


圖 4.13: 使用 imageJ 分析 MgACC 粒徑大小，每張圖測量 150 個至 200 個顆粒直徑

從 Ostwald-Freundlich 式子中，我們知道由於表面積和體積比的不同，使得不同粒徑大小有不同的溶解度，而且  $\ln(K_{sp})$  和粒徑倒數成正比。因此我們將表 4.7 中各 pH 值下的  $K_{sp}(\text{AMC})$  取  $\ln$ ，對粒徑大小的倒數作圖，得到圖 4.15(a)，觀察到  $\ln(K_{sp}(\text{AMC}))$  和  $1/d$  成線性關係，R-square 為 0.8510。但在 Ostwald-Freundlich 的推導中是假設物質為單一組成，但 MgACC 是由許多奈米尺度的團簇 AMC 和 ACC 組成，並非單一組成，對於不同 pH 值製備的 MgACC，其含鎂量不同，分布在表面的 AMC 的比例也會不同，故需乘上修正相各 pH 值下 MgACC 的 Mg/Ca 值，可得到圖 4.15(b)，其 R-square 為 0.9987，雖然對於 pH 8.25 的樣品其粒徑高達 400 nm，可能不適合使用 Ostwald-Freundlich 的式子，但從整體的趨勢來看，我們仍成功的解釋 AMC 的溶解度隨 pH 值上升而上升，其主要原因是粒徑大小隨 pH 值上升而下降，而小的粒徑具有較大的溶解度。

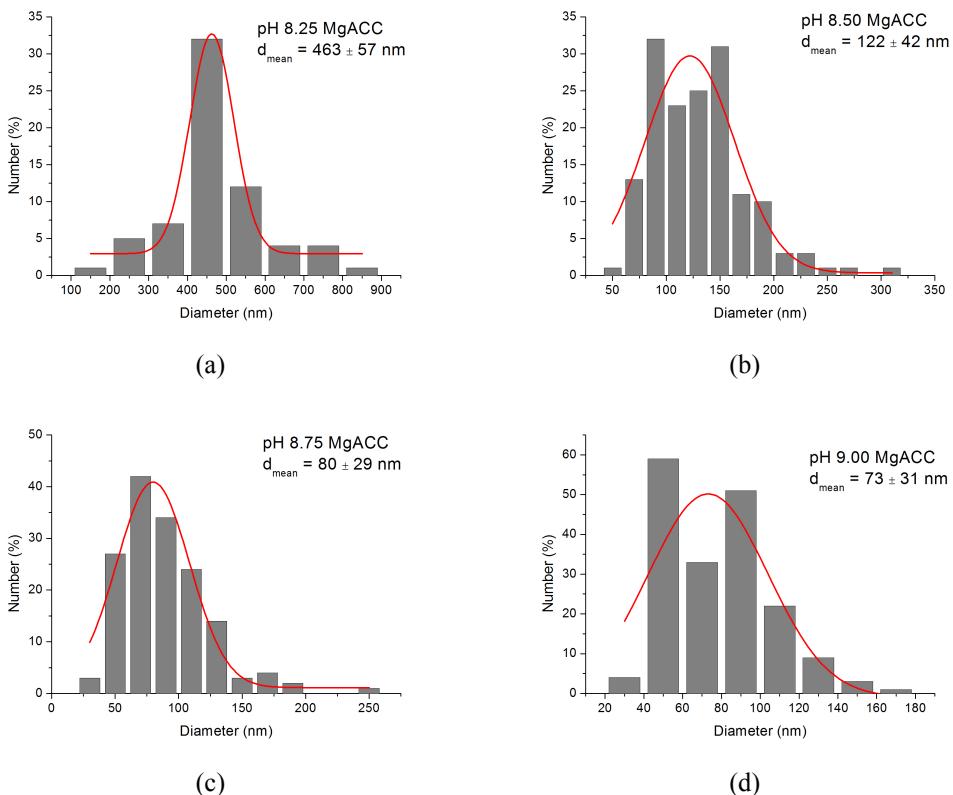


圖 4.14: (a) pH 8.25 (b) pH 8.50 (c) pH 8.75 (d) pH 9.00 MgACC 的粒徑分布，使用 imageJ 測量粒徑，再利用高斯函數去擬合，得到平均粒徑與標準差

儘管在不同 pH 值時過飽和程度不同，產生晶種數目不同，會使得成核和長晶兩者的速率不同，但是這是動力學驅動，當系統達到熱力學平衡時，平衡態會由初始狀態的條件控制，因此為何在不同 pH 值、不同化學組成分布下，會影響平衡態的粒徑大小，我們仍沒有很好的解釋。

同理，在章節 3.2 獨立溶解實驗中得到的  $K_{sp}(\text{AMC})=10^{-5.18}$  遠小於 MgACC 系統中的  $K_{sp}(\text{AMC})=10^{-4.94}$  至  $10^{-4.53}$ ，其原因為前者為單一組成，聚集成併成長粒徑大小約為 100 奈米的顆粒，而後者是以奈米尺度的團簇在 MgACC 系統中分布，其顆粒大小遠小於整顆 AMC 顆粒，故後者溶解度較大。基於此原因，我們無法使用在章節 3.2 中獨立求得的  $K_{sp}(\text{AMC})$  進行 MgACC 系統的熱力學擬合。

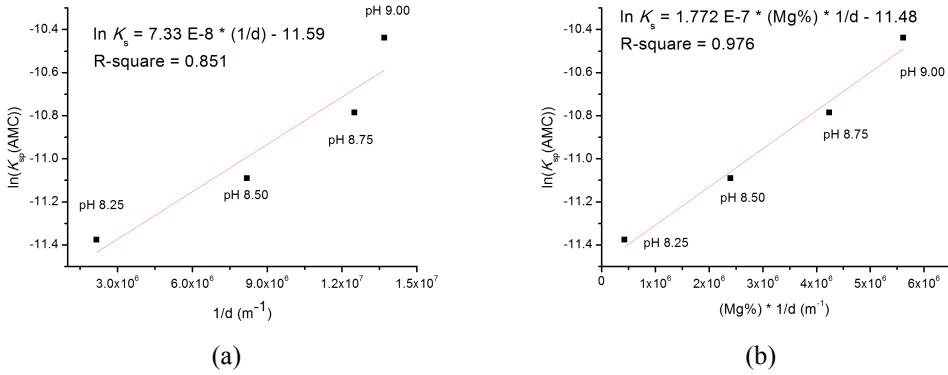


圖 4.15: (a) MgACC 系統中的  $\ln(K_{sp}(\text{AMC}))$  對粒徑大小  $1/d$  的關係圖 (b) MgACC 系統中的  $\ln(K_{sp}(\text{AMC}))$  對粒徑大小  $(1/d) * (\text{Mg\% in MgACC})$  的關係圖

### 4.5.2 非晶態碳酸鈣的溶解度比較

由圖 4.9 中看出隨 pH 值  $K_{sp}(\text{AMC})$  和  $K_{sp}(\text{ACC})$  的變化趨勢相反，在章節 4.5.1 中我們成功的以粒徑大小解釋  $K_{sp}(\text{AMC})$  的變化，理論上， $K_{sp}(\text{ACC})$  也會有同樣的趨勢，除非有其他因素對  $K_{sp}(\text{ACC})$  的影響更大，抵銷了粒徑的影響，或者第二個可能原因，我們測量出來的  $K_{sp}(\text{ACC})$  包含了其他物質。在考慮前者的可能下，由於 Mg 和 Ca 的性質太過相似，兩者皆為 2A 族，AMC 和 ACC 在結構上性質相似，因此我們很難想像到某個因素只會去影響  $K_{sp}(\text{ACC})$  而不會影響  $K_{sp}(\text{AMC})$ 。所以我們推斷主要原因為測量到的  $K_{sp}(\text{ACC})$  平衡常數並不完全是生成 ACC 的反應，還包含了其他反應。

根據章節 1.3.2 中近年來科學家從 cryo-TEM、AUG、鈣離子電極等實驗，提出溶液中可能存在粒徑小於臨界晶種的穩定團簇 (PNC)<sup>26,27</sup>，其性質像是液態溶質，介面能較小，結構也較為動態。而 Gebauer 團隊在 2011 年用分子動力學去探討 PNC 的結構<sup>30</sup>，起始溶液為許多離子，其中透過調整  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的比例作為不同的 pH 值，一開始的反應包含生成  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaHCO}_3$  的離子對，之後隨著模擬跑到 70 ns，離子碰撞生成離子鍵，會出現一些相對穩定的結構，如圖 1.7 中分別代表低 pH 值 (pH 9.5) 和高 pH 值 (pH 11.5) 得到的結構。在低 pH 值時，由於溶液中有大量的組成都是  $\text{HCO}_3^-$ ，一個  $\text{Ca}^{2+}$  會和 2 至 3 個  $\text{HCO}_3^-$  生成短鏈結構，或者一些 4 個至 5 個  $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$  構成的鏈狀結構，尾端在接上  $\text{HCO}_3^-$ ，通常  $\text{HCO}_3^-$  不易再接上其他物種；高 pH 值的結構較為複雜和有趣，因為溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  較多，作為終端物種的  $\text{HCO}_3^-$  少，因此可以生成鏈狀、枝狀各種構型，模擬跑出來穩定

的結構約含 150 至 200 個原子，而且因為鍵結僅透過離子吸引力，結構相對動態，可以常常進行轉換，因此作者又稱之為 liquid-like ionic polymer。

從圖 4.16 中可以看出，我們 MgACC 系統中 pH 8.25 至 pH 9.00，溶液中超過 90% 都是以  $\text{HCO}_3^-$  存在，在這低 pH 值的條件下，生成的 PNC 結構多為圖 1.7 的 (a)，也就是多為  $\text{Ca}^{2+}$  和 2 至 3 個  $\text{HCO}_3^-$  生成的短鏈結構，此結構原子數目不超過 10 顆，因此當我們使用 50 nm 的濾膜進行過濾得到飽和上清液時，溶液中除了自由的  $\text{Ca}^{2+}$  外，還包含了 PNC，影響測到的  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{free}}$ ，我們測出的  $[\text{Ca}^{2+}]$  其實包含 PNC 和剩下的  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{free}}$ ，當溶液 pH 值越低含較多  $\text{HCO}_3^-$ ，生成 PNC 較多，因此我們測得的  $[\text{Ca}^{2+}]$  超出  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{free}}$  更多，導致測得  $K_{sp}(\text{ACC})$  較高。因此可以解釋為何在  $K_{sp}(\text{ACC})$  中看不出粒徑的影響，因為實驗上的限制，使得我們無法得到真正的  $K_{sp}(\text{ACC})$ ，測量中含有 PNC 的貢獻，使得其趨勢和  $K_{sp}(\text{AMC})$  相反。

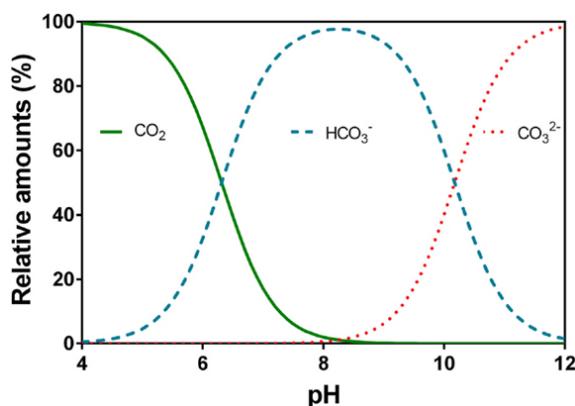


圖 4.16: 不同 pH 值下， $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的組成比例

## 4.6 小結

2015 年 Dove 團隊利用混合攪拌器同樣在介穩態 (steady state) 探討 MgACC 組成與溶液的關係，得到在 pH 9.00 至 pH 9.50 間 MgACC 含鎂量和母液中 Mg/Ca 成正比，斜率為 0.047<sup>41</sup>。不同於本研究，Dove 團隊中的介穩態並非獨立系統自發演化達到的短暫平衡態 (quasi-equilibrium)，而是在溶液流進、流出及礦物沉澱發生的攪拌器中達到成分隨時間變化為零的狀態，因此在他們的系統中，溶液的組成如鈣、鎂、碳酸根皆為定值，不會隨著時間改變，並且在三分鐘內收集在這樣介穩態下得到的 MgACC，並沒有讓 MgACC 去演化，而在他們在 2017 發表的研究

中，探討不同條件溶液組成下合成出的 MgACC 相轉機制，可以觀察到在反應三分鐘內收集的 MgACC，確實和演化 3 小時、6 小時的 MgACC 有不同的 Mg/Ca<sup>37</sup>。亦即 Dove 團隊探討的是在動力學驅動下 MgACC 受母液的影響。

而本研究中為封閉的系統，在不同 pH 值下製備 MgACC，隨著反應進行溶液中的鈣、鎂、碳酸根會消耗，我們在不同時間點偵測溶液組成和礦物沉澱是否達到介穩態，此時的介穩態為短暫的平衡態 (quasi-equilibrium)，因此可以使用熱力學平衡模型描述。我們的熱力學模型與 Dove 團隊的動力學模型為兩種不同面向，目前無從得知生物體究竟在什麼條件下製備 MgACC，但是我們傾向相信生物體是透過熱力學模型調控，因為 MgACC 在生物體內儲存的時間很長，且礦化反應發生在獨立的空間。然而目前我們熱力學模型仍不完整，尚未加入 AMC 和 ACC 混合後造成吉布斯能下降的項，經由簡單的評估後推測這項貢獻應不可忽略，若往後的技術能有效評估 AMC 和 ACC 的奈米團簇大小，應做進一步的修正。

## 第五章 論文總結與未來展望

生物體如何精準的調控 MgACC 的含鎂量始終是個謎，顯然溶液組成會影響沉淀物的組成，雖然已有許多研究針對溶液組成各參數成去探討，然而各研究室得到的結果相差甚多，且沒有一個系統性的解釋，由於各實驗室採集樣品的方式、時間不同，系統未達平衡，因此才會出現差異甚大的結果。

因此本研究在水溶液條件下，搭配微量混合器和緩衝溶液，重複性高的在 pH 8.25 至 pH 9.00 下製備 MgACC，含鎂量隨 pH 值上升而增加。利用 IR、XRD、SEM 等對樣品進行基本形貌、晶相鑑定，再以 NMR 進行結構探討，發現 MgACC 由 AMC 和 ACC 以奈米團簇聚集，接著透過熱力學模型進行組成成分的模擬，我們成功透過反應平衡式擬合出實驗值，表示 MgACC 確實處在準平衡態 (quasi-equilibrium)，然而本研究尚未加入熵變化的討論，期許未來能更精準的量測奈米團簇大小，加入混合熵變化對系統的影響。但除此之外，我們對於  $K_{sp}$ (AMC) 和  $K_{sp}$ (ACC) 隨 pH 值改變，能以粒徑大小和成核前團簇的生成有良好的解釋，但是對於實驗上觀察到的一些現象，例如粒徑大小隨 pH 值的變化，我們仍無法提供良好的解釋。最後，我們亦透過溶解實驗得到 AMC 的溶解度，並利用凡特霍夫 (Van't Hoff) 式子得到 AMC 的標準生成焓。

我們推測在生物體內的 MgACC 亦處在平衡態，生物體可能透過離子幫浦等調節 pH 值、離子濃度等來改變溶液組成，以合成不同組成的 MgACC。在未來的研究中，我們希望可以將系統做的更完整，除了增加改變的參數、考慮熵變化，亦對一些實際生物系統進行研究。



# Appendix A

## 凡特霍夫方程

凡特霍夫方程 (Van't Hoff equation) 是用來計算不同溫度下某反應的平衡常數，由 Jacobus Henricus van't Hoff 提出。 $K$  為平衡常數， $\Delta H^\circ$  為反應前後的焓變化， $\Delta S^\circ$  為熵變， $T$  溫度通常以絕對溫度 K 表示。

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{A.1})$$

其式子可由熱力學簡單推導出來，吉布斯能 (Gibbs 能) 變化可寫成式子 A.2 和式子 A.3，結合後即可得到式子 A.4，因此藉由對負的平衡常數的自然對數- $\ln K$  對應的溫度倒數  $1/T$  作圖，其斜率為標準焓變除以氣體常數  $R$ ，截距為標準熵變除以氣體常數  $R$ 。在我們的研究中，可以藉由測量不同溫度時 AMC 的溶解度，得到 AMC 的焓值，作為未來研究的參考資料。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_{eq} \quad (\text{A.3})$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{A.4})$$



# Appendix B

## 溶解度與粒徑的關係

Ostwald 在 1900 發表的文獻<sup>49</sup>，是第一個探討固體顆粒在液體中的溶解度，他由熱力學出發推導出式子 B.1，此式子條件為定溫定壓下，可以簡略的從式子中看出粒徑半徑  $r_\alpha$  越大，對應到溶解度越小。之後 1909 年 Freundlich 對式子進行修正，因此這條式子又稱作 Ostwald-Freundlich equation，目前無論在化學、物理、材料化學、奈米化學都被廣泛應用。以下由熱力學出發進行簡略推導<sup>49,76</sup>：

$$x_{A(\beta)} = x_{A(\beta)}^\circ \times \exp\left(\frac{3 \times V_{A(\alpha)}^\circ \times \sigma_{\alpha\beta}^\circ}{RT \times r_\alpha}\right) \quad (\text{B.1})$$

式子  $x_{A(\beta)}$  為在半徑為  $r_\alpha$  的圓球純  $\alpha$  固體相中的 A 物質，其在  $\beta$  溶液的溶解度，相對的， $x_{A(\beta)}^\circ$  則是對應到  $\alpha$  半徑為無限大時的溶解度。而  $V_{A(\alpha)}^\circ$  代表  $A(\alpha)$  的莫耳體積 ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )， $\sigma_{\alpha\beta}^\circ$  代表兩相之間的介面能 ( $\text{J}/\text{m}^2$ )，假設介面能和粒徑大小無關為定值， $R$  為理想氣體常數， $T$  為溫度。

我們的目標是推導出一個通用式子，描述特定粒徑大小的 A 在  $\beta$  的溶解度，而溶解度又可以視為一種莫耳分率的平衡式子，為 A 在固相  $\alpha$  中和 A 溶解在液態  $\beta$  中之間的比例。達到平衡時滿足式子 B.2。

$$G_{A(\alpha),S}^\circ = G_{A(\beta)} \quad (\text{B.2})$$

$G_{A(\alpha),S}^\circ$  為 A 物質在  $\alpha$  相中的化學能，下標 S 表示比表面積為 S 的  $\alpha$  相； $G_{A(\beta)}$  為 A 溶在  $\beta$  中的化學能。達到平衡時兩者相等，而  $G_{A(\beta)}$  又可以改寫為式子 B.3。

$$G_{A(\beta)} = G_{A(\beta)}^\circ + RT \ln x_{A(\beta)} + \Delta G_{A(\beta)}^E \quad (\text{B.3})$$

$G_{A(\beta)}^\circ$  為溶液中的標準化學能， $x_{A(\beta)}$  為莫耳分率， $RT \ln x_{A(\beta)}$  則為混合造成的熵值， $\Delta G_{A(\beta)}^E$  則為 A 溶解在  $\beta$  溶液中造成的多的化學能變化，通常以 A 和  $\beta$  的交互作用力表示，較為複雜，但在這裡假設  $\beta$  為理想溶液故可忽略。

接下來我們對比表面積  $A_{S,\alpha}$  進行定義，其值為  $\alpha$  相中 A 的總表面積除上總體積(式子 B.4)。

$$A_{s,\alpha} = \frac{A_\alpha}{V_\alpha} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r_\alpha} \quad (\text{B.4})$$

$$G_{A(\alpha),S}^\circ = G_{A(\alpha)}^\circ + A_{S,\alpha} \times V_{A(\alpha)}^\circ \times \sigma_{\alpha\beta}^\circ \quad (\text{B.5})$$

式子 B.5 中  $G_{A(\alpha)}^\circ$  為 A 在無限大體積的  $\alpha$  相的化學能， $V_{A(\alpha)}^\circ$  為 A 物質的莫耳體積， $\sigma_{\alpha\beta}^\circ$  為固體相  $\alpha$  和液體  $\beta$  之間的介面能量。也就是說在 A 在特定半徑下固體  $\alpha$  中的化學能  $G_{A(\alpha),S}^\circ$ ，可以視為 A 在無限大體積的  $\alpha$  相的化學能，加上一莫耳所擁有的表面能多出的介面能量。結合式子 B.3 和式子 B.5，我們可以將式子 B.2 改寫為式子 B.6。移相後得到式子 B.7，此為比表面積為  $A_{S,\alpha}$  的 A 之溶解度。

$$G_{A(\alpha)}^\circ + A_{S,\alpha} \times V_{A(\alpha)}^\circ \times \sigma_{\alpha\beta}^\circ = G_{A(\beta)}^\circ + RT \ln x_{A(\beta)} \quad (\text{B.6})$$

$$x_{A(\beta)} = \exp\left(\frac{G_{A(\alpha)}^\circ - G_{A(\beta)}^\circ + A_{S,\alpha} V_{A(\alpha)}^\circ \alpha_{\alpha/\beta}^\circ}{RT}\right) \quad (\text{B.7})$$

$$x_{A(\beta)}^\circ = \exp\left(\frac{G_{A(\alpha)}^\circ - G_{A(\beta)}^\circ}{RT}\right) \quad (\text{B.8})$$

而標準狀態的溶解度為為假設  $\alpha$  無限大， $A_{S,\alpha}$  接近 0，可以忽略表面積造成的介面能，故其溶解度  $x_{A(\beta)}^\circ$  可以寫成式子 B.8。帶入式子 B.7 後可以得到式子 B.9。將式子 B.7 和式子 B.8 結合後可得到式子 B.9。

$$x_{A(\beta)} = x_{A(\beta)}^\circ \exp\left(\frac{A_{S,\alpha} V_{A(\alpha)}^\circ \alpha_{\alpha/\beta}^\circ}{RT}\right) \quad (\text{B.9})$$

其中  $G_{A(\alpha)}^\circ$ 、 $V_{A(\alpha)}^\circ$  和  $\sigma_{\alpha\beta}^\circ$  都和粒徑大小無關，有關的相只有比表面積  $A_{S,\alpha}$ ，故可以看出來當比表面積越大，溶解度會越大，從物理圖像上解釋，因為其曲率會越大，越容易溶解。

$$x_{A(\beta)} = x_{A(\beta)}^\circ \times \exp\left(\frac{3 \times V_{A(\alpha)}^\circ \times \sigma_{\alpha\beta}^\circ}{RT \times r_\alpha}\right) \quad (\text{B.10})$$

最後對於球體而言，表面積和體積分別又可以用半徑寫出式子 B.4，帶入得到式子 B.10。因此 Ostwald-Freudlich 這條式子主要是在描述當粒徑大小不同時，比表面積不同，影響生成的總介面能，造成溶解度的不同。



# Appendix C

## Pitzer equation

1973 年 Pitzer 提出了半經驗 (semi-empirical) 的式子去描述水溶液中的電解質的離子活性參數 (activity coefficient)<sup>65,66</sup>，可以成功適用在離子強度高達 6 M 內的水溶液<sup>65</sup>。以下會由真實氣體出發，接著套用到真實溶液，簡單說明溶液中只有 MX 電解質，沒有較複雜的共同離子電解質的 Pitzer 式子。

$$PV = nRT \quad (\text{C.1})$$

$$PV = RT + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad (\text{C.2})$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C'}{V^2} + \dots \quad (\text{C.3})$$

假設分子之間沒有作用力，可以寫下理想氣體方程式 (式子 C.1)， $P$  為壓力， $V$  為體積， $n$  為莫耳數， $R$  為氣體常數， $T$  為溫度。常見可以將真實氣體對  $P$  或  $\frac{1}{V}$  展開成式子 C.2 和式子 C.3，莫耳數皆為 1， $B$ 、 $C$ 、 $D$  等係數稱為均功方程常數 (virial coefficients)。理想氣體為將式子截斷在第一個項，而第二個項  $B$  根據統計熱力學推導，來自於兩個分子之間的作用力，第三項  $C$  則是來自於三個分子之間的作用力。

$$B = 2\pi N_0 \int_0^\infty [1 - \exp(-u(r)/kT)] r^2 dr \quad (\text{C.4})$$

在真實氣體中的  $B$  項可以用式子 C.4 描述， $u(r)$  為位能對兩個分子之間距離的

關係， $u(r)$  隨著  $r$  變長下降的非常快，因此  $B$  會收斂，然而在溶液中，靜電作用力正比於  $1/r$ ， $u(r)$  下降的慢，因此  $B$  項不收斂，因此在處理溶液系統時較複雜，必須像 D-H 方法一樣進行近似，或者其他處理方法。在 Pitzer 式子中以均功方程 (virial equation) 寫下真實溶液偏離理想溶液的吉布斯能 (Gibbs 能)(式子 C.5)<sup>65</sup>。

$$\frac{G^{ex}}{RT} = n_w f(I) + \frac{1}{n_w} \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) n_i n_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} n_i n_j n_k \quad (\text{C.5})$$

$G^{ex}$  為真實液體的吉布斯能 (Gibbs 能)， $n_w$  為水的重量以公斤表示， $I$  為離子強度，第一項次  $f(I)$  為 D-H 項用來描述長距離作用力， $i$ 、 $j$ 、 $k$  用來表示不同的溶質， $n_i$  為  $i$  溶質的莫耳數。而描述短距離作用力有兩個參數，第二項次  $\lambda_{ij}(I)$  用來描述在離子強度  $I$  時，溶質  $i$  和溶質  $j$  之間的作用力，第三項次  $\mu_{ijk}$  則假設是和離子強度無關，三個溶質之間的相互作用力，這項假設是 Pitzer 式子中重要的近似。

$$G^{ex} = \sum_i \mu_i n_i = \sum_i (\mu_i^\circ + RT \ln b_i r_i) N_i \quad (\text{C.6})$$

由於吉布斯能 (Gibbs 能) 為化學能相加，所以可將  $G^{ex}$  改寫為式子 C.6。這裡的  $\mu_i$  和  $\mu_i^\circ$  為  $i$  物種的真實化學能及標準狀態的化學能， $n_i$  為  $i$  物種的數目， $b_i$  為重量莫耳濃度， $r_i$  為離子活性。

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} = \frac{z_i^2}{2} f'(I) + 2 \sum_i \lambda_{ij}(I) m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \lambda'_{jk}(I) m_j m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k \quad (\text{C.7})$$

將吉布斯能 (Gibbs 能) 對  $n_i$  偏微分後可以導出離子活性參數的均功方程 (virial equation)，因為參數中有  $I$ ，偏微分後會在式子中，並以  $\frac{z_i^2}{2}$  的形式帶入，可以得到式子 C.7， $z_i$  為  $i$  物種的帶電量。 $f'(I)$  和  $\lambda'_{jk}(I)$  皆為一次微分相， $m_i$  為  $i$  物質的莫耳數。

$$M_{\nu_M} X_{\nu_X} = \nu_M M^{z_M+} + \nu_X X^{z_X-} \quad (\text{C.8})$$

$$\ln r = |z_M z_X| f^\gamma + m(2\nu_M \nu_X / \nu) B_{MX}^\gamma + m^2 [2(\nu_M \nu_X)^{3/2} / \nu] C_{MX}^\gamma \quad (\text{C.9})$$

MX 的電解質定義於式子 C.8， $\nu_M$  和  $\nu_X$  分別代表 M 物質和 X 物質的化學劑量， $z_M+$  和  $z_X-$  則表示水中解離後的帶電量。對於系統中單純的 MX 電解質的溶液而言，帶入各自的價電和劑量進去式子 C.7，再把較為複雜的項以  $B_{MX}^\gamma(I)$ (式子 C.10) 和  $C_{MX}^\gamma$ (式子 C.11) 表示，於是可以把式子 C.7 簡化為式子 C.9。

$$B_{MX}^\gamma(I) = 2\lambda_{MX} + I\lambda'_{MX} + (\nu_M/2\nu_X)(2\lambda_{MM} + I\lambda'_{MM}) + (\nu_X/2\nu_M)(2\lambda_{XX} + I\lambda'_{XX}) \quad (\text{C.10})$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3}{2}[3/(\nu_M \nu_X)^{1/2}][\nu_M \mu_{MMX} + \nu_X \mu_{MMX}] \quad (\text{C.11})$$

$$B^\gamma = 2\beta^{(0)} + (2\beta^{(1)}/\alpha^2 I)[1 - (1 + \alpha I^{1/2} - 1/2\alpha^2 I)\exp(-\alpha I^{1/2})] \quad (\text{C.12})$$

根據 Pitzer 的定義，可以將式子 C.10 中複雜的 B 項，改寫成式子 C.12，這也是 Pitzer 式子中重要的推導。 $\alpha$  對於 1:1 的電解質而言都為定值 2， $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$  和  $C$  皆由實驗上得到，數據來源來自於分別測量 MX 溶液中滲透壓或離子活性係數，利用最小平方法擬合得到  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$  和  $C$ ，便可以建立一系列電解質的參數表，對於 1-1、1-2、2-1 的電解質都有良好的結果，對於 2-2 電解質則必須在 B 項中再加入第三項  $\beta^{(2)}$  去描述。

目前在 25°C 下 Pitzer 式子在  $I < 6 \text{ mol/kg}$  下對於各種電解質都有良好的吻合<sup>77,78</sup>，而對於系統中具有共同離子的電解質<sup>79</sup>，可以加入  $\theta$  和  $\Phi$  去描述，而  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$  和  $C$  參數表格也被建立好<sup>80</sup>，其參數對溫度和壓力的變化亦被考慮進去。



# Appendix D

## 誤差傳遞

在本研究中我們先確認過無顯著的系統性誤差：體積部分以微量吸量管取多次去離子水秤重，利用該溫度下的密度確認精準度；ICP-MS 除了標準溶液外，也另外以無水氯化鎂、氯化鈣配置已知濃度的鎂、鈣混合溶液進行確認；單脈衝 spin counting 實驗也以同位素標定碳酸鈉作為第二個標準品確認。

因此本研究僅考慮隨機誤差，在進行隨機誤差傳遞計算時，先介紹兩個名詞：絕對誤差 (absolute uncertainty) 和相對誤差 (relative uncertainty)。前者即為標準差，帶有單位；後者為標準差除上平均值，通常以百分比表示。舉例說明，由表 3.2 中 Set1 2h 的  $[Mg^{2+}]$  濃度為 12.11 mM，測量三次的標準差為 0.21 mM，即為絕對誤差，濃度表示為  $12.11 \pm 0.21$  mM；換算成相對誤差為  $0.21/12.11 \times 100\% = 1.73\%$ 。而在不同的運算式子中，進行誤差傳遞時會視情況用到絕對誤差和相對誤差，可見表 D.1。

表 D.1: 誤差傳遞的基本運算

Function	Uncertainty
$y=x_1 + x_2$	$e_y=\sqrt{e_{x1}^2+e_{x2}^2}$
$y=x_1 - x_2$	$e_y=\sqrt{e_{x1}^2+e_{x2}^2}$
$y=x_1 \times x_2$	$\% e_y=\sqrt{\% e_{x1}^2+\% e_{x2}^2}$
$y=x_1 / x_2$	$\% e_y=\sqrt{\% e_{x1}^2+\% e_{x2}^2}$

在加減的運算過程中，若步驟一的標準差為  $e_1$ ，步驟二的標準差  $e_2$ ，為其誤

差傳遞為絕對誤差的平方相加，亦即  $\sqrt{e_1^2 + e_2^2 + \dots}$ 。以 pH 8.75 回溶 AMC 實驗中 Set 1 2h 樣品重為例，在我們測量凍乾後的溶液重時，會先測量未裝液體離心管重，測量三次求得平均值  $a_1=5.47705\text{ g}$  和標準差  $e_1=0.07\text{ mg}$ ，凍乾後離心管重平均值  $a_2=5.48533\text{ g}$  和標準差  $e_2=0.04\text{ mg}$ ，故樣品重量為  $5.48533(\text{g}) - 5.47705(\text{g}) = 8.28\text{ mg}$ ，誤差傳遞為  $\sqrt{0.07^2 + 0.04^2} = 0.08\text{ mg}$ ，求得絕對誤差後，可進行轉換為相對誤差  $0.08/8.28 \times 100\% = 1.00\%$ 。

在乘除的運算過程中，誤差傳遞則須轉換為相對誤差。若步驟一的標準差為  $e_1$ ，步驟二的標準差  $e_2$ ，為其誤差傳遞為絕對誤差的平方相加，亦即  $\sqrt{\%e_1^2 + \%e_2^2 + \dots}$ 。舉例來說在利用 spin counting 計算含碳總量時，其計算公式為式子 3.1 和式子 3.2。根據表 3.5，pH 8.75 AMC 溶解實驗中 Set 1 2h 的樣品秤重相對誤差  $\%e_1$  為 1.00%，放入 NMR 轉子中的樣品重量誤差  $\%e_2$  為 0.52%，標準品誤差  $\%e_3$  為 0.27%，將樣品光譜重新調相位、基線、以 DmFit 重新擬合三次得到誤差  $\%e_4$  約為 2.43%，同樣標準品重新擬合的誤差  $\%e_5$  亦接近 2.03%，故誤差傳遞為  $\sqrt{1.00^2 + 0.52^2 + 0.27^2 + 2.43^2 + 2.03^2} = 3.37\%$ 。

但在計算溶解度的時候，因為中間透過 pHreeqc 計算一系列平衡式子，來

表 D.2: pH 8.75 AMC 回溶實驗 Set 1 2h 的誤差傳遞

	ICP-MS	Weight	Fitting	Total Error
Relative standard deviation(%)	1.35	1.18	2.43	3.35

得到離子活性，過程中並非那麼直觀可以用誤差傳遞計算，因此每組數據分別帶入  $[\text{Mg}^{2+}]$  和  $[\text{C}]$  的最大值和最小值，以求得溶解度的誤差範圍。舉例說明，pH 8.75 AMC 溶解實驗中，Set 1 2h 的  $[\text{Mg}^{2+}]$  的平均值為 11.16 mM，絕對誤差為 0.10 mM，分別帶入 11.16 mM、11.26 mM、11.06 mM 到 pHreeqc，而  $[\text{C}]$  濃度為 13.29 mM，絕對誤差為 0.45 mM，分別帶入 13.29 mM、13.74 mM、12.84 mM 到 pHreeqc，最後得到溶解度值為  $6.80 \times 10^{-6}$ ，上下界分別為  $7.01 \times 10^{-6}$ 、 $6.59 \times 10^{-6}$ ，相對誤差為 +3.10% 至 -3.14 %。

表 D.3: pH 8.75 AMC 溶解實驗 Set 1 2h 的誤差傳遞

	Min	Avg	Max
[Mg <sup>2+</sup> ]	11.06 mM	11.16 mM	11.26 mM
[C]	12.84 mM	13.29 mM	13.74 mM
Solubility	$6.59 \times 10^{-6}$	$6.80 \times 10^{-6}$	$7.01 \times 10^{-6}$
Relative Uncertainty (%)	3.10		-3.14



# Appendix E

## t test

當我們對同一個實驗觀測值進行兩組測量，通常這兩組測量得到的平均值並不會完全一致，因為每次測量都有隨機誤差。此時我們會使用 t test 來檢驗這兩組得到的平均值在統計學上是否有顯著的差異，也就是這兩組平均值的差異，是否是在實驗誤差範圍內<sup>81</sup>。在統計學上的虛無假設 (null hypothesis) 說，我們假設這兩個實驗平均值並無不同，統計學上說有機會這兩個平均值的誤差來自於實驗量測的隨機誤差。但是若這兩個值的差值來自於測量誤差的機率少於 5%，我們就捨棄虛無假設。在這條件下，我們有 95% 的信心說虛無假設是對的，也就是 20 次測量中只有 1 次，我們的結論會是錯的。通常 t test 常被用在三種情況下：

Case1: 我們對一個實驗值測量多次，得到實驗的平均值和實驗的標準差。我們要比較實驗的平均值，和一個已知的值是否有顯著差異，或是他們的差值是在實驗誤差範圍內？

Case2: 使用同一種測量方法，對兩個不同方法得到的樣品進行多次測量，判別這兩種樣品是否有顯著差異。

Case3: 比較兩種測量方法是否不同，和 Case 2 的差別為有很多獨立樣品，每個樣品測量一次，但測量很多樣品，比較兩種方法的差值是否在誤差範圍內。

在進行舉例前，先定義一些統計學上的名詞。

樣品平均值和樣品標準差：對一個實驗值進行多次測量，其測量到的值會符合常態分佈，也就是高斯分布，描述這個高斯分布的兩個參數為平均值和標準差，標準差的物理意義為描述這些數據點多靠近平均值。若進行無數次測量，常用  $\mu$

表示平均值， $\sigma$  表示標準差，然而我們只能進行有限次測量，此時的平均值和標準差分別為  $\bar{x}$  和  $s$ 。

信賴區間：在有限次測量中，我們得到  $\bar{x}$  和  $s$ ，便可以計算出信賴區間，如式子 E.1，於表格中可以對應到該自由度下的  $t$  帶入計算。舉例來說，若測量樣品中的蛋白含量多次，分別為 12.6、11.9、13.0、12.7、12.5 wt%，則計算 95% 的信賴區間， $t$  取  $n=5-1$  的 95% 值為 2.776，帶入式子 E.1 計算得到  $12.5 \pm 0.5$  wt%，即為 95% 的信賴區間範圍。其在這代表的涵義為當我們重複 5 次測量為一組的實驗很多次，得到很多組五次測量為一組的平均值 ( $\bar{x}_5$ ) 和標準差 ( $s_5$ )，計算得到每組的信賴區間，其中 95% 的組數會在信賴區間內找到真正平均值 ( $\mu$ )。如圖 E.1，每一個方塊表示  $\bar{x}$ ，上下限為對應的信賴區間，實心的方塊表示為  $\mu$  不在信賴區間內的點，上圖為 50% 信賴區間，也就是測量很多組實驗時，有將近一半的組數其信賴區間會包含真值，下圖為 90% 信賴區間則表示 100 次測量中僅有 10 次測量得到的信賴區間不包含真值。

$$\text{confidence interval} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (\text{E.1})$$

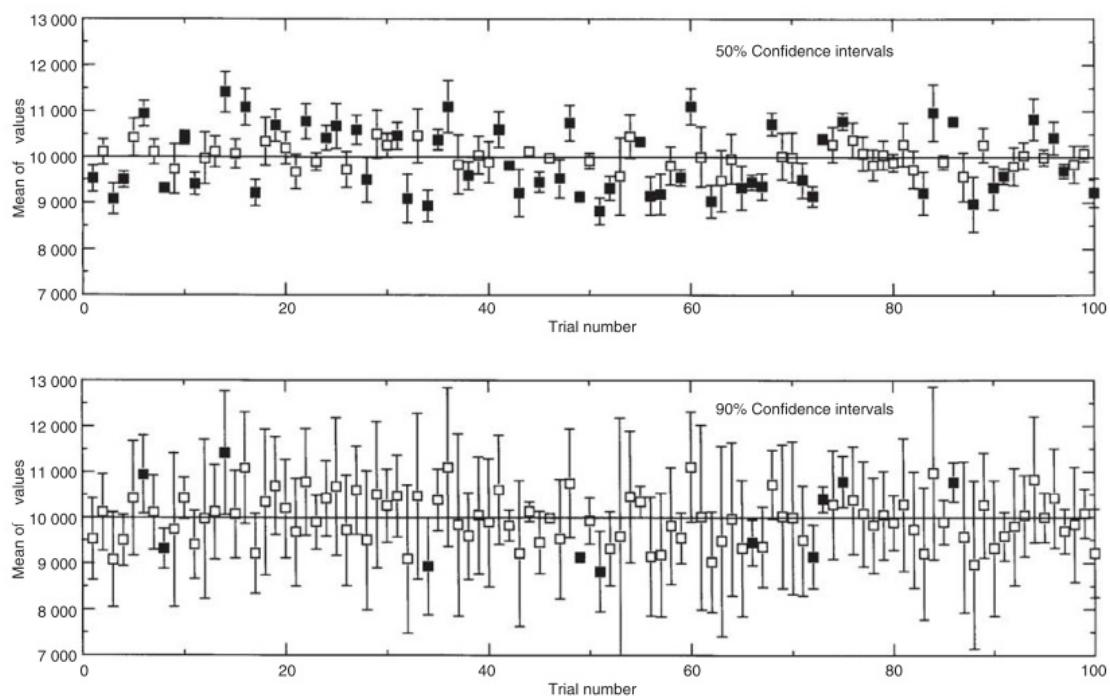


圖 E.1: 50% 和 90% 的信賴區間，實心方塊表示真正的平均值沒有包含在信賴區間內的實驗，真正平均值設為 10000

表 E.1: 不同自由度下 Student's t 的值

Degrees of freedom	Confidence level				
	50	90	95	98	99
1	1.000	6.314	12.706	31.821	63.656
2	0.816	2.920	4.303	6.965	9.925
3	0.765	2.353	3.182	4.541	5.841
4	0.741	2.132	2.776	3.747	4.604
5	0.727	2.015	2.571	3.365	4.032
6	0.718	1.943	2.447	3.143	3.707
7	0.711	1.895	2.365	2.998	3.500
8	0.706	1.860	2.306	2.896	3.355
9	0.703	1.833	2.262	2.821	3.250
10	0.700	1.812	2.228	2.764	3.169

接著針對本研究使用到的 t test case3 進行舉例：

Case3. 用兩種不同的方法，對許多不同的獨立樣品進行一次測量，在此例子下沒有測量是重複的，判斷這兩種方法是否有顯著差異：

例如測量 11 個水樣品的含鋁量，將結果列於表 E.2，將每個樣品的測量值相減，得到各個樣品用此兩種方法測量的差值，便可以透過式子 E.2 和式子 E.3 換算差值的標準差  $s_d$  和  $t_{\text{calculated}}$ ，查詢表格 E.1 的 95% 和自由度 10 的  $t_{\text{table}}=2.228$ ，比  $t_{\text{calculated}}=1.224$  來得大，因此有高過 5% 的機會這兩個測量方法的不同來自於測量誤差，虛無假設成立，因此這兩個值並沒有顯著的差異。在我們的實驗中，可以用來辨別用元素分析法和固態 NMR 測量出的含碳總量是否有顯著的差異，我們用這兩種方法對 9 個至 10 個樣品進行單次測量，符合 Case3 的前提。

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum(d_i - \bar{d})^2}{n - 1}} \quad (\text{E.2})$$

$$t_{\text{calculated}} = \frac{|\bar{d}|}{s_d} \sqrt{n} \quad (\text{E.3})$$

簡而言之，t test 是個很好的檢驗方法，可以判斷兩種測量方法結果是否一致，若無顯著差異，之後更進階的研究可以選擇成本較低、較容易操作的方法。

表 E.2: t test 舉例，用兩種不同方法對 11 個獨立樣品進行測量，並計算其差值的平均、差值的標準差及對應的 t 值

Sample number	Method 1	Method 2	Difference
1	17.2	14.2	-3.0
2	23.1	27.9	4.8
3	28.5	21.2	-6.3
4	15.3	15.9	0.6
5	23.1	32.1	9.0
6	32.5	22.0	-10.5
7	39.5	37.0	-2.5
8	38.7	41.5	2.8
9	52.5	42.6	-9.9
10	42.6	42.8	-0.2
11	52.7	41.1	-11.6
	mean	-2.491	
	std dev	6.748	
	$t_{\text{calculated}}$	1.224	

## 參考文獻

- [1] Mann, S. *Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*; Oxford University Press, 2001.
- [2] Weiner, S.; Dove, P. M. *An overview of biominerization processes and the problem of the vital effect*; Mineralogical Soc America, Washington, 2003.
- [3] Bergström, L.; Sturm (née Rosseeva), E. V.; Salazar-Alvarez, G.; Cölfen, H. Mesocrystals in Biominerals and Colloidal Arrays. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48(5), pp 1391– 1402.
- [4] Cölfen, H. Single crystals with complex form via amorphous precursors. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2008**, 47(13), pp 2351–2353.
- [5] Addadi, L.; Raz, S.; Weiner, S. Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biominerization. *Adv. Mater.* **2003**, 15(12), pp 959–970.
- [6] Beniash, E.; Aizenberg, J.; Addadi, L.; Weiner, S. Amorphous calcium carbonate transforms into calcite during sea urchin larval spicule growth. *Proc. R. Soc. London, Ser. B.* **1997**, 264(1380), pp 461–465.
- [7] Zhang, T. H.; Liu, X. Y. How does a transient amorphous precursor template crystallization. *J. Am. hem. Soc.* **2007**, 129(44), pp 13520–13526.

- [8] Levi-Kalisman, Y.; Raz, S.; Weiner, S.; Addadi, L.; Sagi, I. Structural differences between biogenic amorphous calcium carbonate phases using X-ray absorption spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*(1), pp 43–48.
- [9] Radha, A. V.; Forbes, T. Z.; Killian, C. E.; Gilbert, P. U. P. A.; Navrotsky, A. Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*(38), pp 16438–16443.
- [10] Raiteri, P.; Gale, J. D. Water Is the Key to Nonclassical Nucleation of Amorphous Calcium Carbonate. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(49), pp 17623–17634.
- [11] Gebauer, D.; Gunawidjaja, P. N.; Ko, J. Y. P.; Bacsik, Z.; Aziz, B.; Liu, L. J.; Hu, Y. F.; Bergstrom, L.; Tai, C. W.; Sham, T. K.; Eden, M.; Hedin, N. Proto-Calcite and Proto-Vaterite in Amorphous Calcium Carbonates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*(47), pp 8889–8891.
- [12] Lam, R. S. K.; Charnock, J. M.; Lennie, A.; Meldrum, F. C. Synthesis-dependant structural variations in amorphous calcium carbonate. *CrystEngComm.* **2007**, *9*, pp 1226– 1236.
- [13] Wolf, S. E.; Leiterer, J.; Pipich, V.; Barrea, R.; Emrnerling, F.; Tremel, W. Strong Stabilization of Amorphous Calcium Carbonate Emulsion by Ovalbumin: Gaining Insight into the Mechanism of 'Polymer-Induced Liquid Precursor' Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(32), pp 12642–12649.
- [14] Konrad, F.; Gallien, F.; Gerard, D. E.; Dietzel, M. Transformation of amorphous calcium carbonate in air. *Crystal Growth & Design.* **2016**, *16*(11), pp 6310–6317.
- [15] Schenk, A. S.; Zope, H.; Kim, Y. Y.; Kros, A.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Meldrum, F. C. Polymer-induced liquid precursor (PILP) phases of calcium carbonate formed in the presence of synthetic acidic polypeptides—relevance to biomineralization. *Faraday Discuss.* **2013**, *159*(0), pp 327–344.

- [16] Wolf , S. L. P.; Jahme, K.; Gebauer, D. Synergy of Mg<sup>2+</sup> and poly(aspartic acid) in additive-controlled calcium carbonate precipitation. *CrystEngComm.* **2015**, *17*, pp 6857– 6862.
- [17] Long, X.; Ma, Y.; Qi, L. In Vitro Synthesis of High Mg Calcite under Ambient Conditions and Its Implication for Biomineralization Process. *Crystal Growth & Design.* **2011**, *11*(7), pp 2866–2873.
- [18] Gong, Y. U. T.; Killian, C. E.; Olson, I. C.; Appathurai, N. P.; Amasino, A. L.; Martin, M. C.; Holt, L. J.; Wilt, F. H.; Gilbert, P. U. P. A. Phase transitions in biogenic amorphous calcium carbonate. *Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A.* **2012**, *109*(16), pp 6088–6093.
- [19] Politi, Y.; Batchelor, D. R.; Zaslansky, P.; Chmelka, B. F.; Weaver , J. C.; Sagi, I.; Weiner, S.; Addadi, L. Role of Magnesium Ion in the Stabilization of Biogenic Amorphous Calcium Carbonate: A Structure-Function Investigation. *Chem. Mater.* **2010**, *22*(1), pp 161–166.
- [20] Goodwin, A. L.; Michel, F. M.; Phillips, B. L.; Keen, D. A.; Dove, M. T.; Reeder, R. J. Nanoporous Structure and Medium-Range Order in Synthetic Amorphous Calcium Carbonate. *Chem. Mater.* **2010**, *22*(10), pp 3197–3205.
- [21] Lin, C. J.; Yang, S. Y.; Huang, S. J.; Chan, J. C. C. Structural characterization of Mg-stabilized amorphous calcium carbonate by Mg-25 solid-state NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119*(13), pp 7225–7233.
- [22] Michel, F. M.; MacDonald, J.; Feng, J.; Phillips, B. L.; Ehm, L.; Tarabrella, C.; Parise, J. B.; Reeder, R. J. Structural characteristics of synthetic amorphous calcium carbonate. *Chem. Mater.* **2008**, *20*(14), pp 4720–4728.
- [23] Schmidt, M. P.; Ilott, A. J.; Phillips, B. L.; Reeder, R. J. Structural Changes

upon Dehydration of Amorphous Calcium Carbonate. *Crystal Growth & Design*. **2014**, *14*(3), pp 938–951.

- [24] Nebel, H.; Neumann, M.; Mayer, C.; Epple, M. On the structure of amorphous calcium carbonate - A detailed study by solid-state NMR spectroscopy. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, pp 7874–7879.
- [25] Yang, S. Y.; Chang, H. H.; Lin, C. J.; Huang, S. J.; Chan, J. C. C. Is Mg-stabilized amorphous calcium carbonate a homogeneous mixture of amorphous magnesium carbonate and amorphous calcium carbonate? *Chem. Commun.* **2016**, *52*, pp 11527–11530.
- [26] Gebauer, D.; Völkel, A.; Cölfen, H. Stable prenucleation calcium carbonate clusters. *Science*. **2008**, *322*, pp 1819–1822.
- [27] Pouget, E. M.; Bomans, P. H. H.; Goos, J. A. C. M.; Frederik, P. M.; With, G. D.; Sommerdijk, N. A. J. M. The Initial Stages of Template-Controlled CaCO<sub>3</sub> Formation Revealed by Cryo-TEM. *Science*. **2009**, *323*(5920), pp 1455–1458.
- [28] Dorvee, J. R.; Veis, A. Water in the formation of biogenic minerals: Peeling away the hydration layers. *J. Struct. Biol.* **2013**, *183*(2), pp 278–303.
- [29] Meldrum, F. C.; Sear, R. P. Now You See Them. *Science*. **2008**, *322*(5909), pp 1802–1803.
- [30] Demichelis, R.; Raiteri, P.; Gale, J. D.; Quigley, D.; Gebauer, D. Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers. *Nat. Comm.* **2011**, *2*, 590.
- [31] Raz, S.; Weiner, S.; Addadi, L. Formation of high-magnesian calcites via an amorphous precursor phase: Possible biological implications. *Adv. Mater.* **2000**, *12*(1), pp 38.
- [32] Berner, R.A. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite

- from sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1975**, *39*(4), pp 489 – 504.
- [33] Raz, S.; Hamilton, P.C.; Wilt, F.H.; Weiner, S.; Addadi, L. The transient phase of amorphous calcium carbonate in sea urchin larval spicules: The involvement of proteins and magnesium ions in its formation and stabilization. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*(6), pp 480–486.
- [34] Bentov, S.; Erez, J. Novel observations on biomineralization processes in foraminifera and implications for Mg/Ca ratio in the shells. *Geology.* **2005**, *33*(11), pp 841.
- [35] Perry, C. T.; Salter, M. A.; Harborne, A. R.; Crowley, S. F.; Jelks, H. L.; Wilson, R. W. Fish as major carbonate mud producers and missing components of the tropical carbonate factory. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, *108*(10), pp 3865–3869.
- [36] Tao, J.; Zhou, D.; Zhang, Z.; Xu, X.; Tang, R. Magnesium-aspartate-based crystallization switch inspired from shell molt of crustacean. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*(52), pp 22096–22101.
- [37] Blue, C.R.; Giuffre, A.; Mergelsberg, S.; Han, N.; De Yoreo, J.J.; Dove, P.M. Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline caco<sub>3</sub> polymorphs. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2017**, *196*, pp 179 – 196.
- [38] Wang, D. B.; Wallace, A. F.; De Yoreo, J. J.; Dove, P. M. Carboxylated molecules regulate magnesium content of amorphous calcium carbonates during calcification. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, pp 21511–21516.
- [39] Han, N.; Blue, C.R.; De Yoreo, J.J.; Dove, P.M. The effect of carboxylates on the mg content of calcites that transform from ACC. *Procedia Earth Planet. Sci.* **2013**, *7*, pp 223– 227.

- [40] Giuffre, A. J.; Gagnonb, A. C.; De Yoreo, J. J.; Dove, P. M. Isotopic tracer evidence for the amorphous calcium carbonate to calcite transformation by dissolution–reprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2015**, *165*, pp 407 – 417.
- [41] Blue, C.R.; Dove, P.M. Chemical controls on the magnesium content of amorphous calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2015**, *148*, pp 23 – 33.
- [42] Radha, A. V.; Alejandro, F. M.; Hu, Y.; Jun, Y. S.; Waychunas, G. A.; Navrotsky, A. Energetic and structural studies of amorphous  $\text{Ca}_{(1-x)}\text{MgxCO}_3.\text{nH}_2\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2012**, *90*, pp 83–95.
- [43] Jensen, J. N. Approach to steady state in completely mixed flow reactors. *J Environ Eng.* **2001**, *127*(1), pp 13–18.
- [44] Gebauer, D.; Kellermeier, M.; Gale, J. D.; Bergstrom, L.; Cölfen, H. Precrystallization clusters as solute precursors in crystallisation. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, pp 2348–2371.
- [45] Wohlrab, S.; Pinna, N.; Antonietti, M.; Cölfen, H. Polymer-induced alignment of dl-alanine nanocrystals to crystalline mesostructures. *Chemistry-A European Journal.* **2005**, *11*(10), pp 2903–2913.,
- [46] Teng, H. H.; Chen, Y.; Pauli, E. Direction specific interactions of 1,4-dicarboxylic acid with calcite surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(45), pp 14482–14484.
- [47] Cölfen, H.; Mann, S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*(21), pp 2350–2365.
- [48] Gower, L. B. Biomimetic Model Systems for Investigating the Amorphous Precursor Pathway and Its Role in Biomineratization. *Chem. Rev.* **2008**, *108*(11),

- [49] Ostwald, W. Über die vermeintliche isomerie des roten und gelben quescksilberox- yds und die oberflachenspannung fester korper. *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34*, pp 495–503.
- [50] Chiang, W. H.; Mohan Sankaran, R. The influence of bimetallic catalyst composition on single-walled carbon nanotube yield. *Carbon*, **2012**, *50*, pp 1044 – 1050.
- [51] Zou, Z.; Bertinetti, L.; Politi, Y.; Jensen, A. C. S.; Weiner, S.; Addadi, L.; Fratzl, P.; Habraken, W. J. E. M. Opposite particle size effect on amorphous calcium carbonate crystallization in water and during heating in air. *Chem. Mater.* **2015**, *27*(12), pp 4237–4246.
- [52] Yang, X.; Myerson, A. S. Nanocrystal formation and polymorphism of glycine. *CrystEngComm.* **2015**, *17*, pp 723–728.
- [53] Wu, W.; Nancollas, G. H. A new understanding of the relationship between solubility and particle size. *J. Solution. Chem.* **1998**, *27*, pp 521–531.
- [54] Rodriguez-Blanco, J. D.; Shaw, S.; Bots, P.; Roncal-Herrero, T.; Benning, L. G. The role of pH and Mg on the stability and crystallization of amorphous calcium carbonate. *J. Alloys Compd.* **2012**, *536*, pp 477–479.
- [55] Plummer, L. N.; Machenzie, F. T. Predicting mineral solubility from rate data; application to the dissolution of magnesian calcite. *Am. J. Sci.* **1974**, *274*, pp 61– 83.
- [56] Thompson, M. E.; Garrels, R. M.; Siever, R. Stability of some carbonates at 25 degrees C and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.* **1960**, *258*, pp 402–418.
- [57] Zhang, Z.; Xie, Y.; Xu, X.; Pan, H.; Tang, R. Transformation of amorphous

- calcium carbonate into aragonite. *J. Cryst. Growth.* **2012**, *343*(1), pp 62–67.
- [58] Kababya, S.; Gal, A.; Kahil, K.; Weiner, S.; Addadi, L.; Schmidt, A. Phosphate-water interplay tunes amorphous calcium carbonate metastability: Spontaneous phase separation and crystallization vs stabilization viewed by solid state NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*(2), pp 990–998.
- [59] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J.O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*(1), pp 70–76.
- [60] Stefánsson, A.; Bénézeth, P.; Schott, J. Potentiometric and spectrophotometric study of the stability of magnesium carbonate and bicarbonate ion pairs to 150° C and aqueous inorganic carbon speciation and magnesite solubility. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2014**, *138*, pp 21 – 31.
- [61] Saxena, P.; Meng, Z.; Seinfeld, J. H.; Kim, Y. P. Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. thermodynamics of carbonates, aerosol science and technology. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1995**, *23*(2), pp 131 – 152.
- [62] Harvie, C. E.; Møller, N.; Weare, J. H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1984**, *48*(4), pp 723 – 751,.
- [63] Kim, H. T.; Bae, S. Y.; Yoo, K. O. Correlation of pitzer ion interaction parameters. *Korean J. Chem. Eng.* **1991**, *8*(2), pp 105–113.
- [64] Plummer, L. N. A computer program incorporating pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. *US Geological Survey Water-Resources Investigations Report.* **1988**, *88(4153)*, 310.
- [65] Pytkowicz, R. M. *Activity coefficients in electrolyte solutions*. CRC PRESS, 1979.

- [66] Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*(2), pp 268–277.
- [67] Rodriguez-Blanco, J.D.; Shaw, S.; Bots, P.; Roncal-Herrero, T. and Benning, L. G. The role of Mg in the crystallization of monohydrocalcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2014**, *127*, pp 204 – 220.
- [68] Prieto, M.; Stoll, H. *Ion Partitioning in Ambient-Temperature Aqueous Systems*; Mineralogical Society of Great Britain, 2010.
- [69] Brečević, L.; Nielsen, A. E. Solubility of amorphous calcium carbonate. *J. Cryst. Growth.* **1989**, *98*(3), pp 504–510.
- [70] Frykstrand, S.; Strietzel, C.; Forsgren, J.; Angstrom, J.; Potin, V.; Stromme, M. Synthesis, electron microscopy and X-ray characterization of oxymagnesite,  $MgO \cdot 2MgCO_3$ , formed from amorphous magnesium carbonate. *CrystEngComm*, **2014**, *16*, pp 10837–10844.
- [71] Xu, J.; Yan, C.; Zhang, F.; Konishi, H.; Xu, H.; Teng, H. H. Testing the cation-hydration effect on the crystallization of Ca-Mg-CO<sub>3</sub> systems. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2013**, *110*(44), pp 17750–17755.
- [72] Warren, J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Sci. Rev.* **2000**, *52*(1), pp 1 – 81.
- [73] Silbey, R. J.; Alberty, R. A.; Bawendi, M. G. *Physical Chemistry*. John Wiley Sons, 2005.
- [74] Robie, R. A.; Hemingway, B. S. The enthalpies of formation of nesquehonite,  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , and hydromagnesite,  $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot 5H_2O$ . *Journal of Research of the U.S. Geological Survey.* **1973**, *1*, pp 543–547.
- [75] Xiao, J.; Yang, S. Bio-inspired synthesis: understanding and exploitation of the crystallization process from amorphous precursors. *Nanoscale.* **2012**, *4*(1), pp

54–65.

- [76] Kaptay, G. On the size and shape dependence of the solubility of nano-particles in solutions. *Int. J. Pharm.* **2012**, *430*(1), pp 253 – 257.
- [77] Pitzer, K. S.; Mayorga, G. Thermodynamics of electrolytes. II. activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*(19), pp 2300–2308.
- [78] Pitzer, K. S.; Mayorga, G. Thermodynamics of electrolytes. III. activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*(7), pp 539–546.
- [79] Pitzer, K. S.; Kim, J. J. Thermodynamics of electrolytes. IV. activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Phys. Chem.* **1974**, *96*(18), pp 5701–5707.
- [80] Kim, H. T.; Frederick, W. J. Evaluation of pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25 degree C. *C. J. Chem. Eng. Data.* **1988**, *33*(2), pp 177–184.
- [81] Harris, D. C. *Quantitative chemical analysis*. W.H. Freeman and Company, 2010.