

镁离子调控无定形碳酸钙制备一水碳酸钙结晶过程

蔡豪, 汪琦航, 邹朝勇

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 无定形碳酸钙(Amorphous Calcium Carbonate, ACC)在生物矿化中具有重要作用, 其结晶过程受到了人们广泛的关注。镁离子(Mg^{2+})能够有效调控 ACC 的结晶转变过程, 但其调控 ACC 转变为一水碳酸钙(Monohydrocalcite, MHC, $CaCO_3 \cdot H_2O$)晶体的作用机制并不清楚。本研究使用 Mg^{2+} 作为添加剂, 采用自动电位滴定系统, 原位研究了 ACC 到 MHC 的转变过程, 发现 Mg^{2+} 能够提升 ACC 的稳定性, 抑制方解石和球霏石的形成。ACC 向 MHC 转变的过程中, 首先发生部分溶解, 随着 Ca^{2+} 被消耗, 溶液中 Mg/Ca 摩尔比提高。 Mg^{2+} 进一步吸附在 ACC 颗粒表面, 抑制 ACC 表面溶解, 促使其从内部溶解, 形成富含 Mg^{2+} 的中空结构以及尺寸更小的纳米颗粒。随后, MHC 通过颗粒聚集的方式结晶生长。这些结果解释了 Mg^{2+} 调控 ACC 通过非经典结晶方式转变为 MHC 的机理, 加深了对以 ACC 为前驱体的生物矿化机制的理解。

关键词: 生物矿化; 无定形碳酸钙; 镁离子; 一水碳酸钙; 晶体生长

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)11-1275-08

Crystallization Pathway of Monohydrocalcite via Amorphous Calcium Carbonate Regulated by Magnesium Ion

CAI Hao, WANG Qihang, ZOU Zhaoyong

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Amorphous calcium carbonate (ACC) plays a crucial role in biomineralization which crystallization process has attracted significant attention. Magnesium ions (Mg^{2+}) can effectively regulate the crystallization of ACC, but the mechanism by which it controls the transformation of ACC into monohydrocalcite (MHC, $CaCO_3 \cdot H_2O$) is not well understood. In this study, Mg^{2+} was used as an additive, and the transformation process from ACC to MHC was investigated *in situ* using an automatic potentiometric titration system. It was found that Mg^{2+} can enhance the stability of ACC and inhibit the formation of calcite and vaterite. During the transformation of ACC to MHC, partial dissolution firstly occurred, and the molar ratio of Mg/Ca in the solution increased with the consumption of Ca^{2+} . Mg^{2+} further adsorbed onto the surface of ACC particles, inhibiting surface dissolution

收稿日期: 2024-02-20; 收到修改稿日期: 2024-03-30; 网络出版日期: 2024-05-31

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFA0715700); 国家自然科学基金(21905217); 中国博士后科学基金资助项目(2023TQ0254); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2023IVA097)
National Key R&D Program of China (2021YFA0715700); National Natural Science Foundation of China (21905217); China Postdoctoral Science Foundation (2023TQ0254); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2023IVA097)

作者简介: 蔡豪(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: c17596125882@163.com

CAI Hao (1999-), male, Master candidate. E-mail: c17596125882@163.com

通信作者: 汪琦航, 助理研究员. E-mail: qhwang@whut.edu.cn; 邹朝勇, 研究员. E-mail: zzou@whut.edu.cn

WANG Qihang, lecturer. E-mail: qhwang@whut.edu.cn; ZOU Zhaoyong, professor. E-mail: zzou@whut.edu.cn

of ACC and promoting internal dissolution of ACC, resulting in the formation of hollow structures rich in Mg^{2+} and smaller-sized nanoparticles. Subsequently, MHC crystallized and grew through particle aggregation. These results elucidate the mechanism by which Mg^{2+} regulates the transformation of ACC into MHC through a non-classical crystallization pathway, enhancing an understanding of the biomineralization mechanism from ACC precursor.

Key words: biomineralization; amorphous calcium carbonate; magnesium ion; monohydrocalcite; crystal growth

碳酸钙广泛存在于自然界中, 约占地壳的 4%, 在大气碳循环、古气候重建、海水酸化和生物矿化过程中扮演着重要的角色^[1-4]。在过去的几十年里, 它被广泛用作研究生物矿化过程和结晶机制的经典模型^[5-8]。碳酸钙有方解石、文石和球霏石三种无水晶型, 以及一水碳酸钙(Monohydrocalcite, MHC, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、六水碳酸钙(Ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和半水碳酸钙(Calcium Carbonate Hemihydrate, CCHH, $\text{CaCO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)三种水合晶型^[9-10]。其中, 方解石为热力学最稳定的物相, 而文石在大气环境中也具有较高的稳定性, 因此二者在自然界中十分常见^[11]。相比之下, 球霏石和含水碳酸钙物相均是热力学不稳定的晶型, 仅在特定的条件下才能稳定存在。

无定形碳酸钙(Amorphous Calcium Carbonate, ACC)的溶解度很高, 在水溶液中不稳定, 通常容易结晶转化生成热力学更稳定的碳酸钙晶体。研究表明, ACC 一般作为碳酸钙生物矿物的前驱体存在于生物体内, 研究人员在海胆^[12-13]、海鞘^[14]、淡水蜗牛^[15]等的骨骼以及小龙虾的胃石^[16]中均发现了 ACC 的存在。MHC 首先在六水碳酸钙脱水过程中被观察到^[17], 随后在海洋沉积物中被观察到^[18]。自然观测和合成实验表明, 与在低温条件下可以稳定存在的六水碳酸钙不同, 温度不是决定 MHC 形成的主要因素, 但是, MHC 很容易失水转化为无水碳酸钙晶型^[19-20]。研究表明, MHC 通常是在过饱和度较高的碳酸钙溶液中由 ACC 转化形成。虽然 ACC 的非经典结晶过程已经被广泛研究^[3, 21-23], 但 ACC 转变为 MHC 的结晶过程仍不清楚。

镁离子(Mg^{2+})是调控碳酸钙结晶途径最常用的添加剂^[1, 24-29]。研究表明, Mg^{2+} 可以进入方解石晶格, 抑制其成核, 从而有利于文石晶体的成核和生长^[30-31]。 Mg^{2+} 还能有效地稳定 ACC。通常情况下, Mg^{2+} 是合成 MHC 的重要条件。有研究表明 Mg^{2+} 参与合成的 ACC 在短程序列上与 MHC 类似, 因此它被认为是 MHC 的结晶前驱体^[32-33]。此外, 本课题组最近的研

究表明, 适当浓度的 Mg^{2+} 可以促进 ACC 结晶形成 CCHH, 而较低或较高浓度的 Mg^{2+} 会促进 ACC 分别形成无水方解石或 MHC^[9]。MHC 的形成可以归因于 Mg^{2+} 对方解石或文石的抑制, 以及 Mg^{2+} 对 MHC 的稳定。根据溶液中 Mg/Ca 比和过饱和度, MHC 可以在其结构中容纳大量的 Mg^{2+} , 约有 25% Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 取代, 并且起始溶液的化学性质可以影响 MHC 的晶粒尺寸^[33-35]。MHC 在富镁溶液中的形成一般分为四个阶段。第一阶段, 富镁 ACC 的形成。第二阶段, ACC 通过溶解-再沉淀结晶转变为 MHC。第三阶段, MHC 晶体通过奥斯特瓦尔德熟化机制缓慢生长。第四阶段, MHC 晶体进一步熟化, 并伴随着结构中 Mg^{2+} 的逐渐排出^[2, 36-37]。而 Mg^{2+} 稳定 ACC 以及调控 ACC 转变为 MHC 的作用机制并不清楚。

基于以上分析, 本工作系统研究了 ACC 向 MHC 转变的过程。研究发现随着 Mg^{2+} 浓度升高, ACC 的稳定性得到极大提升, 且 ACC 的结晶途径也发生了变化。首先, 部分 Mg^{2+} 会在 ACC 形成时进入 ACC 的内部。随后, ACC 发生局部溶解再结晶形成 MHC 晶核, 溶液中的 Mg^{2+} 会进一步吸附在未完全溶解的 ACC 表面, 抑制其进一步溶解, 促进 ACC 形成中空结构。同时, ACC 内部溶解形成更小的颗粒, 并通过颗粒附着机制使 MHC 晶体长大。这项工作对理解 Mg^{2+} 调控 ACC 结晶机制, 以及生物矿化过程中 ACC 结晶转变过程有着重要意义。

1 实验方法

1.1 实验试剂

分析纯二水氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和十水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)购自 Sigma Aldrich。使用计算机控制的滴定系统(907 Titrand, Metrohm Ltd.)开展实验, 该系统主要由三个独立的加液单元(800 Dosino)和 pH 电极、 Ca^{2+} 电极组成。

1.2 样品制备

将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于蒸馏水中, 制得 Mg-Ca 混合溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 其中 Mg 的摩尔分数为 $0.5 \sim 0.8(\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca}))$ 。所有实验均在 100 L 水浴烧杯中搅拌进行, 反应温度为 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。将 $0.5 \sim 2.0 \text{ mL}$ Mg-Ca 溶液通过加液单元迅速 ($10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) 加入至 $48.0 \sim 49.5 \text{ mL}$ Na_2CO_3 溶液中, 保证两种溶液快速混合, 混合后溶液的总体积为 50 mL , 溶液中总碳酸盐的浓度等于 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的总浓度。使用 pH 电极和 Ca^{2+} 电极对反应溶液的 pH 和 Ca^{2+} 浓度进行实时监测。通过快速真空过滤收集不同结晶阶段的沉淀物, 用乙醇冲洗, 然后将其储存在真空干燥箱中用于进一步表征。

1.3 样品表征

使用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR, Vertex 80v, Bruker, 德国)进行物相分析。采用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD, Bruker D8 Advance, 德国)分析样品的物相组成, 衍射角 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $0.33^\circ/\text{s}$ 。用场发射电子扫描显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, Regulus 8230, Hitachi, 日本)表征样品的形貌。用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM, JEM-F200, JEOL, 日本)观察样品的形貌和分析元素的含量及分布。

2 结果与讨论

2.1 不同镁钙比例下结晶产物的成分和形貌分析

本工作首先研究了当 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 为 $0.5 \sim 0.8$, Na_2CO_3 浓度为 10 、 20 和 40 mmol/L 时碳酸镁的结晶产物。图 1 为溶液反应 24 h 后产物的 XRD 以及 FT-IR 图谱, 从图中可以看出随着 Mg^{2+} 含量增加, 10 mmol/L Na_2CO_3 下产物最终物相从最初的文石 ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})=0.5$) 变成了 MHC ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})=0.6$ 、 0.7 、 0.8)。当 Na_2CO_3 浓度为 20 和 40 mmol/L 时, 在所有研究的 Mg^{2+} 含量下结晶产物均为 MHC。从 FT-IR 图谱来看, 对于 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})=0.5$, 10 mmol/L Na_2CO_3 条件下的结晶样品来说, 其特征振动峰 $700 \text{ cm}^{-1}/713 \text{ cm}^{-1}$ (碳酸根的 ν_4 振动峰), 854 cm^{-1} (碳酸根的 ν_2 振动峰), 1083 cm^{-1} (碳酸根的 ν_1 振动峰) 与文献中报道的文石红外振动峰一致^[38]。而其余样品的特征振动峰 $698 \text{ cm}^{-1}/762 \text{ cm}^{-1}$ (碳酸根的 ν_4 振动峰), 872 cm^{-1} (碳酸根的 ν_2 振动峰), 1063 cm^{-1} (碳酸根的 ν_1 振动峰) 与文献中报道的 MHC 红外振动峰一致^[39]。需要注意的是, 随着 Mg^{2+} 含量增大, 上述特征峰略微向左偏移, 这可能是 Mg^{2+} 进入到 MHC 内部造成的。

图 2 为当 Na_2CO_3 浓度为 10 mmol/L 时 ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})=0.5$ 、 0.6 、 0.7 、 0.8) 最终产物的 SEM 照片。图 2(a, b) 显示当 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})=0.5$ 时, 结晶产物

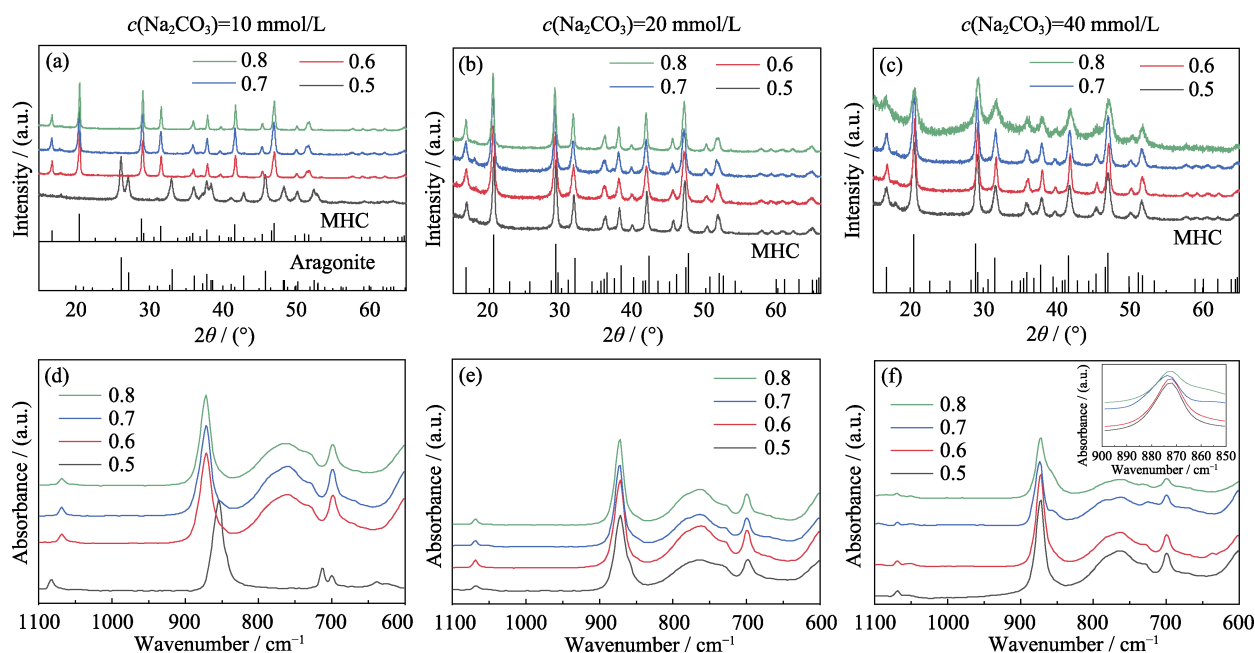


图 1 (a, d) 10 , (b, e) 20 , (c, f) 40 mmol/L 碳酸根和不同 $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ 比例下结晶产物的(a-c)XRD 和(d-f)FT-IR 图谱
Fig. 1 (a-c) XRD patterns and (d-f) FT-IR spectra of crystallized products prepared at different carbonate concentrations of (a, d) 10 , (b, e) 20 , (c, f) 40 mmol/L and different ratios of $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$

Colorful figures are available on website

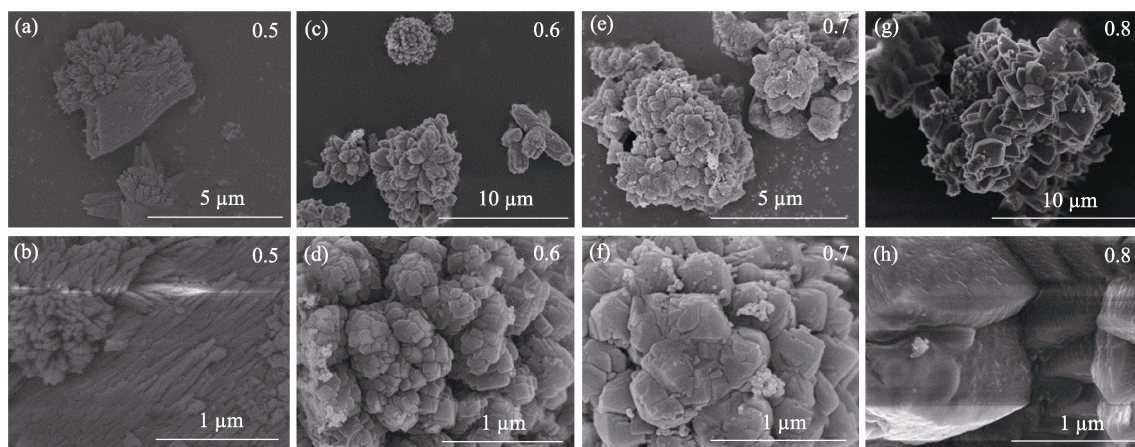


图 2 碳酸根浓度为 10 mmol/L, 不同 Mg/(Mg+Ca)比例下结晶产物的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of crystallized products at carbonate concentration of 10 mmol/L and different ratios of Mg/(Mg+Ca) (a, b) 0.5; (c, d) 0.6; (e, f) 0.7; (g, h) 0.8

为椭圆形或棒状的文石晶体, 整体尺寸大约为 5 μm , 这些晶体由直径约 100 nm 的纳米棒定向排列组成, 表面光滑, 形状清晰。图 2(c, d)是 Mg/(Mg+Ca)=0.6 时的 SEM 照片, MHC 晶体整体尺寸为 5~8 μm , 由约 100 nm 的颗粒状晶体堆积而成。此外, 晶体表面还附着一些圆形的纳米颗粒。图 2(e~h)中晶体形貌和图 2(c, d)中的晶体形貌类似, 不同的是, 随着 Mg/(Mg+Ca)的比例升高至 0.7 和 0.8, MHC 的晶体尺寸逐渐变大, 可见 Mg^{2+} 含量对结晶产物的形貌有一定的影响。

2.2 ACC 转变为 MHC 结晶过程探究

根据溶液中 Ca^{2+} 电位和 pH 曲线(图 3(a, b))可知, 当 Mg-Ca 混合溶液在 180 s 加入到 Na_2CO_3 溶液中时, ACC 沉淀立即析出, 同时, 溶液中 Ca^{2+} 电位急剧升高, CO_3^{2-} 离子被大量消耗, pH 显著下降。形成 ACC 后, Ca^{2+} 电位和 pH 在短时间内保持相对稳定, 此时为 ACC 的稳定阶段。当反应时间为 3000~5000 s 时, Ca^{2+} 电位下降后出现了短暂的升高, 对应 ACC 发生溶解并开始结晶。此后, Ca^{2+} 电位开始大幅度下降, 表明 ACC 大量结晶。从不同时间点(180、3000、4800、6000、6900、10000 s)的反应溶液中提取结晶产物并表征, 发现产物的物相从 ACC 变为 MHC。XRD 图谱(图 3(c))显示, 180 s 时曲线有两个宽峰, 但没有明显的结晶峰, 证明样品为 ACC。同时, FT-IR 图谱(图 3(d))在 695、723 和 864 cm^{-1} 处的特征振动峰^[40]也表明样品为 ACC, 此为第一阶段。第二阶段(3000~4800 s)的产物 XRD 图谱除了存在 ACC 的特征宽峰, 还存在 MHC 衍射峰, 产物的 FT-IR 图谱也同时出现了 ACC 在 864 cm^{-1} 处的特征

振动峰和 MHC 在 872 cm^{-1} 处的特征振动峰^[39-40], 表明样品为 ACC 和 MHC 的混合物, 对应着 ACC 发生溶解再结晶转变为 MHC 的过程。在第三阶段, XRD 图谱中无定形相的宽峰消失, 表明产物从无定形相基本完全转化为 MHC, 产物的 FT-IR 图谱在 698、762 和 872 cm^{-1} 处的特征振动峰也证实了样品为纯的 MHC。

SEM 照片(图 4(a))显示, 初始的 ACC 为 100~200 nm 的纳米颗粒, 表面光滑。在 ACC 向 MHC 转变的过程中(图 4(b)), ACC 纳米颗粒表面变得粗糙, 并形成一些纳米棒, 表明此时 ACC 表面已经有小部分开始结晶, 生成少量的 MHC。然后 ACC 颗粒开始大量溶解(图 4(c)), 高倍 SEM 照片(图 4(d))显示 ACC 开始出现孔洞, 形成中空结构。可能的原因是溶液中 Mg^{2+} 吸附在 ACC 表面, 促进 ACC 从内部溶解。随后, 结晶产物为梭状或者花簇状的 MHC 晶体(图 4(e, f)), 其形貌与 24 h 的结晶产物形貌(图 2(c, d))类似, 说明 MHC 晶体能够稳定存在较长时间, 不会转变为其他碳酸钙晶型。

为了更加深入了解从 ACC 转变为 MHC 的结晶过程, 本工作利用 TEM 分析了 ACC 不同阶段的结晶产物。图 5(a, b)与 SEM 结果一致, 可以看出初始的 ACC 表面光滑且密度均匀。然后 ACC 表面粗糙, 并且出现融合的趋势, 表明 ACC 开始发生溶解。图 5(c)显示此时 ACC 内部溶解而外壳保留, 出现非常明显的中空结构。图 5(d)显示 ACC 相互黏结, 形貌已经不是规则的球形。从图 5(e, f)中可以观察到纳米颗粒吸附在 MHC 晶体表面, 实现晶体生长。

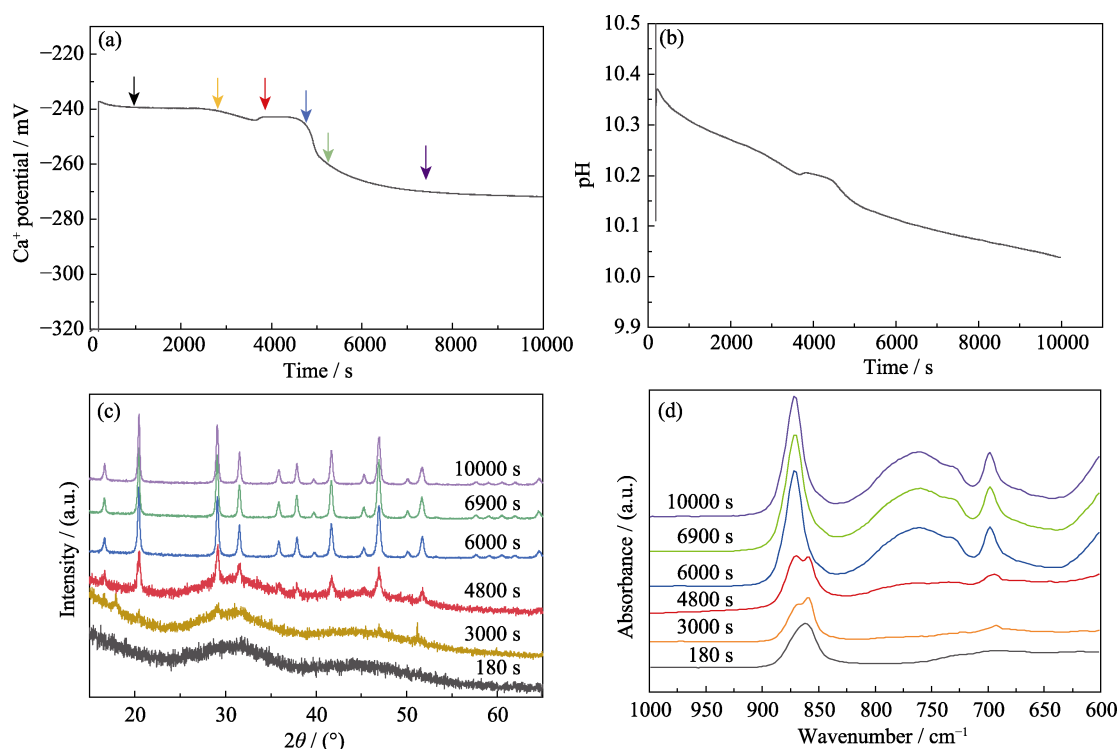


图 3 含镁 ACC 结晶过程中溶液变化的原位监测以及不同时间点产物的结构表征

Fig. 3 *In-situ* monitoring of solution changes during crystallization of Mg-ACC and structural characterization of products at different time points

(a) Ca^{2+} activity; (b) pH evolution; (c) XRD patterns and (d) FT-IR spectra of the crystallized products at different crystallization stages. Concentration of carbonate: 10 mmol/L; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ ratio: 0.6

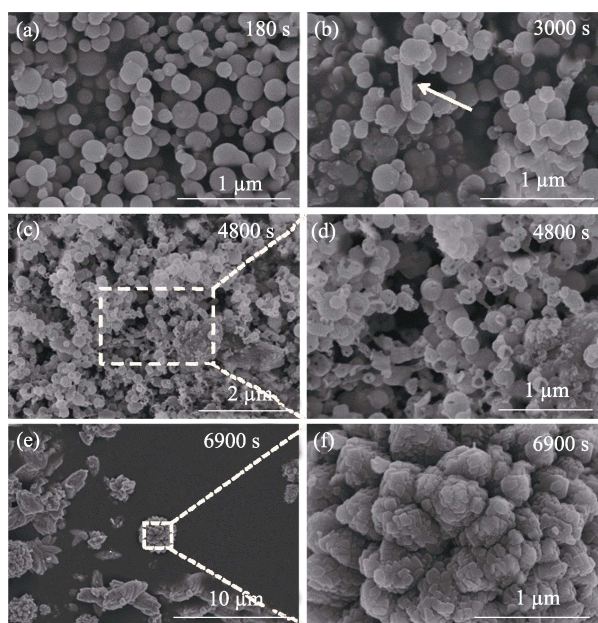


图 4 ACC 结晶转化过程中不同阶段产物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the products at different stages during ACC crystallization

(a) 180 s; (b) 3000 s; (c, d) 4800 s; (e, f) 6900 s. Concentration of carbonate: 10 mmol/L; $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ ratio: 0.6

进一步通过 XPS 和 EDS 对 ACC 结晶过程不同阶段的样品以及溶液中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 含量进行分析 (图 6)。反应 180 s 时, 溶液中的 Mg/Ca 摩尔比为 1.74,

ACC 中 Mg/Ca 摩尔比为 0.09, 说明只有少量的 Mg^{2+} 进入到 ACC 中, 溶液中仍存在大量 Mg^{2+} 。当反应进行到 4800 s 时, ACC 中 Mg/Ca 摩尔比为 0.17, 溶液中的 Mg/Ca 摩尔比为 14.27。这是由于在结晶过程中大量 Ca^{2+} 被消耗, 溶液中 Mg/Ca 摩尔比急剧升高, 使得更多 Mg^{2+} 附着在 ACC 表面, 抑制 ACC 彻底溶解。在 6900 s 时, ACC 完全结晶形成 MHC, 结晶样品中的 Mg/Ca 摩尔比为 0.035, 溶液中的 Mg/Ca 摩尔比为 38.77。这说明在 ACC 的结晶过程中, Mg^{2+} 被逐渐排出, 只有少量的 Mg^{2+} 进入 MHC 晶体中, 随着 Ca^{2+} 被进一步消耗, 溶液中的 Mg/Ca 摩尔比继续升高。

先前的研究表明, 在 ACC 的形成过程中, 溶液中会有部分的 Mg^{2+} 被掺入 ACC 中, 主要消耗溶液中的 Ca^{2+} , 从而增加了溶液中的 Mg/Ca 摩尔比。当溶液中的 Mg/Ca 摩尔比在 4.3~6.1 之间时, 溶解的 Mg^{2+} 抑制了方解石的结晶, 促进了 ACC 向 CCHH 的转化^[9]。在 Mg^{2+} 浓度较高的情况下, ACC 溶解受到抑制, 并且通过溶解再结晶转化为 MHC。这些水合的碳酸钙相是亚稳态的, 最终会在 12 h 之内转变为文石, 而此时主要为原位的固相转变过程^[41]。另一方面, Mg^{2+} 浓度提高会导致碳酸钙中的水含量增多, 从而提高碳酸钙内部流动性, 促进传质, 使其结

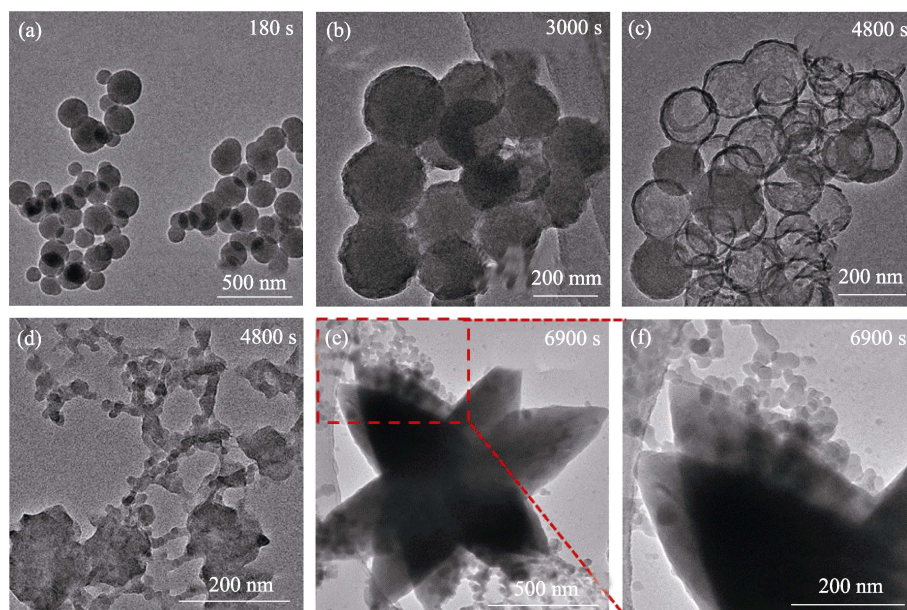


图 5 ACC 结晶转化过程中不同阶段产物的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of the products at different stages during ACC crystallization
(a) 180 s; (b) 3000 s; (c, d) 4800 s; (e, f) 6900 s. Concentration of carbonate: 10 mmol/L; Mg/(Mg+Ca) ratio: 0.6

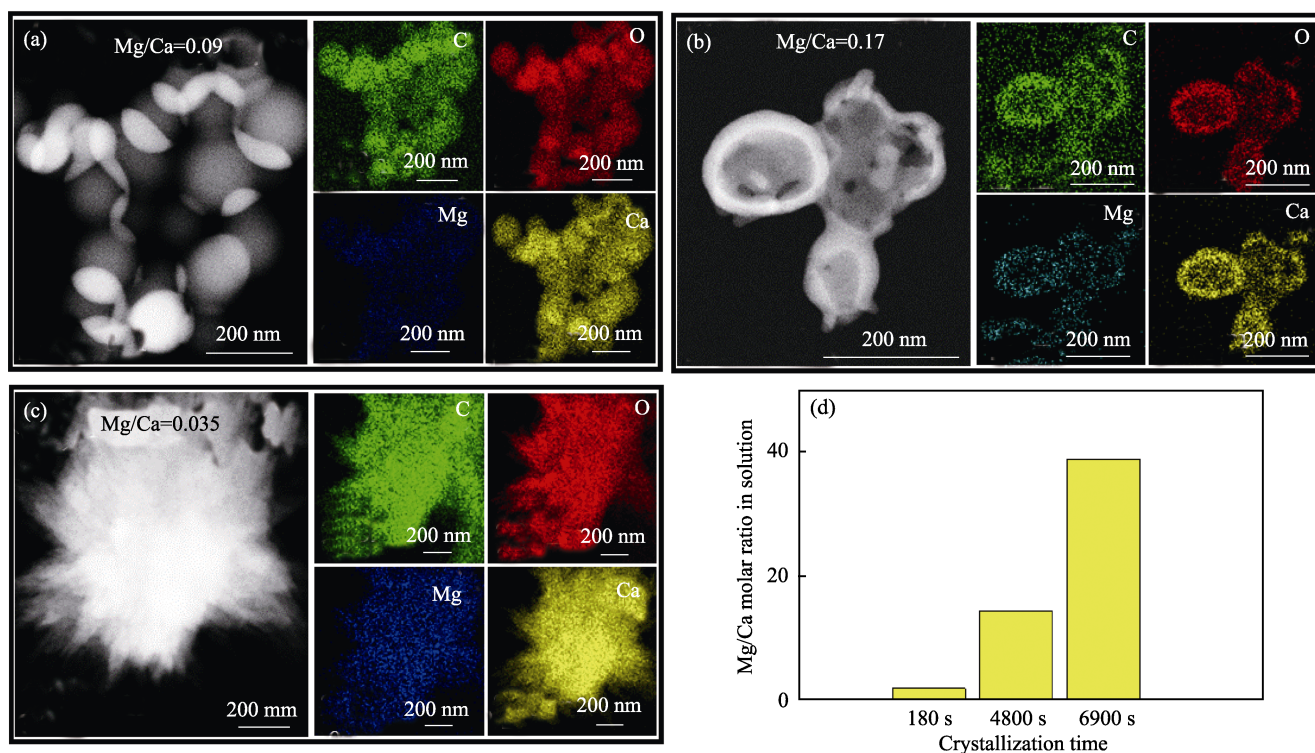


图 6 ACC 结晶转化过程中不同阶段产物和溶液中的 Mg/Ca 摩尔比

Fig. 6 Mg/Ca molar ratios of the products and solutions at different stages during ACC crystallization
(a-c) HAADF images and their corresponding EDS mappings of products during crystallization for
(a) 180, (b) 4800 and (c) 6900 s; (d) Mg/Ca molar ratio in solution after different crystallization time.
Concentration of carbonate: 10 mmol/L; Mg/(Mg+Ca) ratio: 0.6

晶机制和产物发生改变^[2,42]。此外, 相对于 Ca^{2+} , Mg^{2+} 通常具有较高的水合能, 而 ACC 中存在的 Mg^{2+} 可能会延缓其脱水, 因此当 Mg/Ca 摩尔比大于 1 时, 由于 ACC 的脱水受阻, 使得 ACC 更容易转化

为 MHC^[43-44]。 Mg^{2+} 调控 MHC 形成的机制很复杂, 但与三个关键因素有关。首先, 溶液中的 Mg^{2+} 可以抑制方解石和球霏石的形成^[9]; 其次, Mg^{2+} 的水合能力比 Ca^{2+} 的水合能力更强, Mg^{2+} 失水所需的能量

高于 Ca^{2+} 失水所需的能量, 而 MHC 的含水特性使得 Mg^{2+} 在融入晶格之前不需要完全脱水, 因此它比无水碳酸钙相更容易形成^[45-46]; 最后, MHC 自身结构容纳 Mg^{2+} 的能力较强, 有利于其在较高的 Mg/Ca 摩尔比下形成^[2]。

本研究发现, 提高 Mg^{2+} 浓度可以稳定 ACC, 抑制方解石及球霏石的形成, 在 ACC 向 MHC 转变的过程中, 首先 ACC 内部发生溶解, 形成富含 Mg^{2+} 的中空结构以及尺寸更小的纳米颗粒。类似的, 在溶液中添加一定量的磷酸根离子虽然不能延缓 ACC 结晶, 但是磷酸根离子通过与 ACC 表面的 Ca^{2+} 结合以稳定 ACC, 使 ACC 纳米颗粒从中心发生部分溶解形成中空的无定形纳米颗粒^[47]。具有相似效果的还有聚天冬氨酸(pAsp), 不同链长的 pAsp 对于提升 ACC 稳定性也有一定效果, 溶液中的 pAsp 吸附在 ACC 表面, 抑制了 ACC 溶解以及碳酸钙晶体成核和生长, 随后 ACC 发生溶解再结晶或者假晶转变形成方解石和球霏石^[48-49]。此处 Mg^{2+} 抑制 ACC 结晶能力比 pAsp 弱, 与磷酸根离子相近。 Mg^{2+} 促进 ACC 内部发生部分溶解形成尺寸更小的纳米颗粒, 并通过颗粒聚集的方式吸附在 MHC 晶体表面, 实现晶体长大。这与本课题组之前研究 Zn^{2+} 调控 ACC 的结晶过程相似^[5], Zn^{2+} 能够诱导形成更小尺寸的 ACC 纳米颗粒, 有利于其聚集和附着在晶体表面, 降低晶体生长所需要克服的能量势垒。

3 结论

本研究探讨了高浓度 Mg^{2+} 条件下 ACC 向 MHC 转变的结晶过程, 结果表明: 1) Mg^{2+} 会稳定 ACC, 抑制方解石及球霏石的形成; 2) ACC 部分溶解之后, 溶液中的 Mg^{2+} 吸附在 ACC 表面, 使得 ACC 从内部发生溶解, 形成富含 Mg^{2+} 的中空结构以及尺寸更小的纳米颗粒; 3) 随后 MHC 通过颗粒聚集的方式结晶生长。这项研究不仅有助于了解 Mg^{2+} 存在时 ACC 的结晶途径, 而且有助于理解生物体调控以无定形矿物为前驱体的生物矿化机制。

参考文献:

- [1] FERMANI S, DŽAKULA B N, REGGI M, *et al.* Effects of magnesium and temperature control on aragonite crystal aggregation and morphology. *CrystEngComm*, 2017, **19**(18): 2451.
- [2] RODRIGUEZ-BLANCO J D, SHAW S, BOTS P, *et al.* The role of Mg in the crystallization of monohydrocalcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **127**: 204.
- [3] WANG C Y, XU Y, LIU Y L, *et al.* Synthesis and characterization of lamellar aragonite with hydrophobic property. *Materials Science & Engineering: C*, 2009, **29**(3): 843.
- [4] GOWER L B. Biomimetic model systems for investigating the amorphous precursor pathway and its role in biomineralization. *Chemical Reviews*, 2008, **108**(11): 4551.
- [5] WANG Q, YUAN B, HUANG W, *et al.* Bioprocess inspired formation of calcite mesocrystals by cation-mediated particle attachment mechanism. *National Science Review*, 2023, **10**(4): nwad014.
- [6] SU J T, ZHU F J, ZHANG G Y, *et al.* Transformation of amorphous calcium carbonate nanoparticles into aragonite controlled by ACCBP. *CrystEngComm*, 2016, **18**(12): 2125.
- [7] KARTHIKA S, RADHAKRISHNAN T K, KALAICHELV P. A review of classical and nonclassical nucleation theories. *Crystal Growth & Design*, 2016, **16**(11): 6663.
- [8] WANG Q, HU L, WANG X, *et al.* Expanding from materials to biology inspired by biomineralization. *Interdisciplinary Materials*, 2024, **3**(2): 165.
- [9] ZOU Z, HABRAKEN W J E M, MATVEEVA G, *et al.* A hydrated crystalline calcium carbonate phase: calcium carbonate hemihydrate. *Science*, 2019, **363**(6425): 396.
- [10] 解晶晶, 邹朝勇, 傅正义. 无定形碳酸钙的稳定性和结晶转化过程研究进展. *中国材料进展*, 2020(4): 261.
- [11] LU Z, RICKABY R E M, KENNEDY H, *et al.* An ikaite record of late holocene climate at the antarctic peninsula. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, **325**: 108.
- [12] POLITI Y, ARAD T, KLEIN E, *et al.* Sea urchin spine calcite forms via a transient amorphous calcium carbonate phase. *Science*, 2004, **306**(5699): 1161.
- [13] POLITI Y, METZLER R A, ABRECHT M, *et al.* Transformation mechanism of amorphous calcium carbonate into calcite in the sea urchin larval spicule. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, **105**(45): 17362.
- [14] AIZENBERG J, LAMBERT G, WEINER S, *et al.* Factors involved in the formation of amorphous and crystalline calcium carbonate: a study of an ascidian skeleton. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**(1): 32.
- [15] KHAIRON I, MAGNE D, GAUTHIER O, *et al.* In vitro characterization and in vivo properties of a carbonated apatite bone cement. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, **60**(4): 633.
- [16] HABRAKEN W J E M, MASIC A, BERTINETTI L, *et al.* Layered growth of crayfish gastrolith: about the stability of amorphous calcium carbonate and role of additives. *Journal of Structural Biology*, 2014, **189**(1): 28.
- [17] KRAUSS F, SCHRIEVER W. Die hydrate des calcium carbonats. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2004, **188**(1): 259.
- [18] DAHL K, BUCHARDT B. Monohydrocalcite in the arctic Ikka Fjord, SW Greenland: first reported marine occurrence. *Journal of Sedimentary Research*, 2006, **76**(3): 460.
- [19] SWAINSON I P. The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of Lake Butler and Lake Fellmongery, South Australia. *American Mineralogist*, 2008, **93**(7): 1014.
- [20] YAMAMOTO G, ATSUSHI K, SATORU O. Structural variations of amorphous magnesium carbonate during nucleation, crystallization, and decomposition of nesquehonite $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2022, **50**(5): 305.
- [21] SON S, LI W Q, LEE J Y, *et al.* On the coordination of Mg^{2+} in aragonite: *ab-initio* absorption spectroscopy and isotope fractionation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, **286**: 324.
- [22] PURGSTALLER B, KONRAD F, DIETZEL M, *et al.* Control of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ activity ratio on the formation of crystalline carbonate minerals via an amorphous precursor. *Crystal Growth & Design*, 2017, **17**(3): 1069.
- [23] MATSUMOTO M, FUKUNAGA T, ONOE K. Polymorph control of calcium carbonate by reactive crystallization using microbubble

- technique. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, **88**(12): 1624.
- [24] TADIER S, ROKIDI S, REY C, *et al.* Crystal growth of aragonite in the presence of phosphate. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **458**: 44.
- [25] WILLINGER M G, POLLEUX J, ANTONIETTI M, *et al.* Structural evolution of aragonite superstructures obtained in the presence of the siderophore deferroxamine. *CrystEngComm*, 2015, **17**(21): 3927.
- [26] ZHU F J, NISHIMURA T, SAKAMOTO T, *et al.* Tuning the stability of CaCO_3 crystals with magnesium ions for the formation of aragonite thin films on organic polymer templates. *Chemistry—An Asian Journal*, 2013, **8**(12): 3002.
- [27] SUZUKI M, KOGURE T, WEINER S, *et al.* Formation of aragonite crystals in the crossed lamellar microstructure of limpet shells. *Crystal Growth & Design*, 2011, **11**(11): 4850.
- [28] PARK W K, KO S J, LEE S W, *et al.* Effects of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of aragonite precipitated calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(10): 2593.
- [29] HEYWOOD B R, MANN S. Molecular construction of oriented inorganic materials: controlled nucleation of calcite and aragonite under compressed langmuir monolayers. *Chemistry of Materials*, 1994, **6**(3): 311.
- [30] LEVI-KALISMAN Y, RAZ S, WEINER S, *et al.* X-ray absorption spectroscopy studies on the structure of a biogenic “amorphous” calcium carbonate phase. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000(21): 3977.
- [31] LAM R S K, CHARNOCK J M, LENNIE A, *et al.* Synthesis-dependant structural variations in amorphous calcium carbonate. *CrystEngComm*, 2007, **9**(12): 1226.
- [32] SUN W, JAYARAMAN S, CHEN W, *et al.* Nucleation of metastable aragonite CaCO_3 in seawater. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, **112**(11): 3199.
- [33] HUANG Z, ZHANG G. Biomimetic synthesis of aragonite nanorod aggregates with unusual morphologies using a novel template of natural fibrous proteins at ambient condition. *Crystal Growth & Design*, 2012, **12**(4): 1816.
- [34] MUNEMOTO T, FUKUSHI K. Transformation kinetics of monohydrocalcite to aragonite in aqueous solutions. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2008, **103**(5): 345.
- [35] NEUMANN M, EPPLER M. Monohydrocalcite and its relationship to hydrated amorphous calcium carbonate in biominerals. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **2007**(14): 1953.
- [36] CHEN T, NEVILLE A, YUAN M. Assessing the effect of Mg^{2+} on CaCO_3 scale formation-bulk precipitation and surface deposition. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **275**(1): e1341.
- [37] BOTS P, BENNING L G, RODRIGUEZ-BLANCO J D, *et al.* Mechanistic insights into the crystallization of amorphous calcium carbonate (ACC). *Crystal Growth & Design*, 2012, **12**(7): 3806.
- [38] ANDERSEN F A, BREČEVIĆ L J C. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. *Acta Chemica Scandinavica*, 1991, **45**: 1018.
- [39] COLEYSHAW E E, CRUMP G, GRIFFITH W P. Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2003, **59**(10): 2231.
- [40] LOSTE E, WILSON R M, SESHADRI R, *et al.* The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **254**(1): 206.
- [41] JU Y M, HUANG F, DING X, *et al.* Phase transformation-induced Mg isotope fractionation in Mg-mediated CaCO_3 mineralization. *Nano Research*, 2023, **16**(2): 3597.
- [42] POLITI Y, BATCHELOR D R, ZASLANSKY P, *et al.* Role of magnesium ion in the stabilization of biogenic amorphous calcium carbonate: a structure-function investigation. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(1): 161.
- [43] RODRIGUEZ-BLANCO J D, SHAW S, BOTS P, *et al.* The role of pH and Mg on the stability and crystallization of amorphous calcium carbonate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **536**: S477.
- [44] YAGI S, FUKUSHI K. Phosphate sorption on monohydrocalcite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2011, **106**(2): 109.
- [45] DI TOMMASO D, DE LEEUW N H. Structure and dynamics of the hydrated magnesium ion and of the solvated magnesium carbonates: insights from first principles simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**(4): 894.
- [46] MOOMAW A S, MAGUIRE M E. The unique nature of Mg^{2+} channels. *Physiology*, 2008, **23**: 275.
- [47] ZOU Z, XIE J, MACÍAS-SÁNCHEZ E, *et al.* Nonclassical crystallization of amorphous calcium carbonate in the presence of phosphate ions. *Crystal Growth Design*, 2021, **21**(1): 414.
- [48] ZOU Z, BERTINETTI L, POLITI Y, *et al.* Control of polymorph selection in amorphous calcium carbonate crystallization by poly (aspartic acid): two different mechanisms. *Small*, 2017, **13**(21): 1603100.
- [49] HUANG W, WANG Q, CHI W, *et al.* Multiple crystallization pathways of amorphous calcium carbonate in the presence of poly (aspartic acid) with a chain length of 30. *CrystEngComm*, 2022, **24**(26): 4809.