

기액반응에서 형성된 탄산칼슘 결정의 다형성에 미치는 Aspartic acid와 Lysine의 영향

송성문 · 성백인 · 구지희 · 김인호[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2010년 7월 7일 접수, 2010년 7월 23일 채택)

Effect of Aspartic Acid and Lysine on Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal Formed by Gas-Liquid Reaction

Seong-Moon Song, Back-In Seong, Ji-Hoi Koo and In-Ho Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 7 July 2010; accepted 23 July 2010)

요 약

탄산칼슘의 Biomineralization 반응을 수행하기 위해 aspartic acid와 lysine을 CaCl₂ 용액에 첨가하여 기-액 반응으로 염화칼슘과 NH₄HCO₃을 사용하여 탄산칼슘 결정화 실험을 하였다. 결정화 반응시간, aspartic acid와 lysine의 첨가량, CaCl₂의 양, NH₄HCO₃의 양을 변경하여 탄산칼슘 결정의 다형체인 calcite와 vaterite의 비를 조사하였다. 결정 분석을 수행하기 위해 FT-IR spectrometer(model IR Prestige-21, Shimadzu, Kyoto, Japan) 장치를 사용하였고 FT-IR 스펙트럼으로 calcite와 vaterite 결정을 확인하였다. CaCl₂의 양을 변경하였을 때, NH₄HCO₃ 10 g에서 0.15 M의 CaCl₂ 농도 전후에서 vaterite 결정의 증가가 감소로 변하다가 0.20 M에서는 다시 증가하여 0.25 M에서 가장 많은 vaterite 결정이 관찰되었다. NH₄HCO₃ 20 g에서는 0.10 M의 CaCl₂를 전환점으로 하여 vaterite 결정이 증가에서 감소추세를 보이다가 0.25 M에서 다시 증가하는 것으로 나타났다. 첨가제로 lysine을 이용하였을 때는 반응시간이 2일을 기점으로 vaterite양의 증가가 감소로 변하였고 aspartic acid를 첨가하였을 때는 반대의 경향을 보였다.

Abstract – Crystallization of calcium carbonate were performed by adding aspartic acid and lysine into CaCl₂ solution for understanding biomineralization in gas-liquid reaction of NH₄HCO₃ and CaCl₂. Proportion between calcite and vaterite of calcium carbonate crystals was identified by changing conditions such as reaction time, addition amount of aspartic acid, lysine, CaCl₂, and NH₄HCO₃. FT-IR(Fourier Transform Infrared spectroscopy) instrument was used to perform analysis of vaterite ratio. Under the condition of NH₄HCO₃ 10 g and no additive, an increase of vaterite crystal changed to a decrease around 0.15 M CaCl₂. Then it largely increased at 0.25 M CaCl₂, after vaterite proportion was rising again at 0.20 M CaCl₂. In contrast to that, vaterite crystal continuously decreased to 0.2 M CaCl₂, and increased from 0.25 M CaCl₂ with 20 g NH₄HCO₃. Vaterite crystals were observed to be a maximum after 2days with lysine addition, but CaCO₃ vaterite crystals showed minimum with aspartic acid.

Key words: Calcium Carbonate, Crystallization, Biomineralization, Lysine, Aspartic Acid, FT-IR

1. 서 론

탄산칼슘(calcium carbonate)은 풍부한 광물 자원 중 하나이며, 이에 관한 연구는 오랜 세월 동안 많은 연구자들에 의해 계속되고 있다. 일반적으로 탄산칼슘은 제조 방법에 따라 원석의 파분쇄에 의해 얻어지는 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate)과 화학적인 침전 반응에 의해 얻어지는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)으로 나눌 수 있다[1]. 불균일한 형태나 크기를 가진 중질 탄산칼슘에 비해 침강성 탄산칼슘은 비교적 일정한 크기와 균일한

형태를 이루고 유용한 성질을 가지고 있어 고무, 도료, 화장품, 제지산업 등 각종 산업에서 다양한 용도로 사용되고 있다[2]. 또한 근래에 침강성 탄산칼슘의 수요가 증가함에 따라 형태, 구조, 순도 등의 많은 변수들을 정확히 제어함으로 탄산칼슘입자를 제조하고 있다[3].

탄산칼슘은 반응 초기 무정형의 탄산칼슘 ACC(amorphous calcium carbonate)에서 calcite, aragonite, vaterite의 세 가지 결정 형태로 변한다. calcite의 결정은 직사각형 모양이며, aragonite 결정은 바늘 모양, vaterite는 원형 모양으로 각각의 독특한 형태를 지니고 있다. Calcite는 대기상에서 안정한 타입이며, 높은 pH와 낮은 온도에서 결정이 잘 형성된다. Aragonite와 vaterite는 calcite에 비해 상대적으로 불안정하며 낮은 pH와 높은 온도에서 결정 형성이 쉽게 이루

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ihkim@cnu.ac.kr

이 논문은 충남대학교 유성근교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

어진다. 결정 형태 변화는 상전이에 의해서 이루어지며, 반응이 지속됨에 따라 자체적으로 재결정이 일어나 안정한 상태의 calcite로 변형된다[4].

침강성 탄산칼슘의 제조방법으로 기-액, 액-액 반응으로 구분된다. 기-액 반응은 수산화칼슘수용액에 이산화탄소를 흡수시켜 결정을 형성하는 반응이고[5], 액-액은 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 반응이며, 침강성 탄산칼슘이 잘 형성된다[6]. 침강성 탄산칼슘은 침전 형성 시, 용액의 조성, 온도, seed의 첨가의 영향에 따라 결정의 형상 및 입자 크기가 달라진다.

탄산칼슘 결정화 반응에 아미노산을 첨가하거나 기타 다양한 첨가제를 사용하여 탄산칼슘 결정의 성질이나 형태, 특성 등을 연구된 바 있다. 탄산칼슘의 biomineralization 반응을 위해 여러 가지의 아미노산을 첨가한 문헌을 살펴보면, 탄산칼슘 용액에 글루탐산이 첨가되면 vaterite 상을 안정하게 만들며[7], 아스파르트산도 역시 vaterite를 형성할 수 있고, 형성된 결정을 안정하게 유지한다[8]. 충분한 양의 아미노산이나 글리신의 첨가는 탄산칼슘 결정화 반응에서 vaterite의 침전물을 발생시킨다[9]. Silk fibroin은 글리신 이외에 18종의 아미노산이 존재하는 복합 단백질로 인체의 생리 작용과 신진대사를 원활하게 하는데 도움을 준다[10]. 대부분의 탄산칼슘 결정에 첨가된 아미노산은 vaterite 형성에 효율적이며, vaterite 결정이 오래 유지되도록 한다.

본 연구에서는 lysozyme의 주성분인 lysine을 첨가하여 aspartic acid와의 차이점을 탄산칼슘 결정의 형태 및 반응 시간에 따른 결정의 분포 변화로 조사하고자 하였다. 반응 시간, 용액의 농도, 첨가제의 종류와 그 양의 변화에 따른 탄산칼슘 결정의 변화를 연구하였다. 여러 가지 반응 조건에서 분광학적 분석 방법으로 푸리에 변환 적외선 분광광도계(FT-IR)를 사용하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료 및 장비

결정화 시약으로 염화칼슘(동양화학, 85.0% CaCl_2), 아스파르트산(Fluka, Switzerland, 99.0%, aspartic acid), 라이신((주)동양화학, lysine), 중탄산암모늄(Sigma, 99.0%, ammonium bicarbonate)이 사용했다. CaCl_2 용액을 제조하기 위해 직경 11 cm, 높이 14 cm인 1 L 용량의 유리 용기를 사용했으며 반응 용액의 혼합을 위해 직경이 3 cm인 교반날개를 사용했다. 기액반응을 위해 CaCl_2 를 담은 용기로 페트리접시((주)두우너메디텍, 55×12 mm)를 사용했고 기-액 반응기로는 Fig. 1과 같이 데시케이터(Bel-art products, USA, 30×40×20 cm)를 사용하였다. 생성된 결정을 여과하기 위해 Gelman Sciences사의 직경 47 mm의 0.45 μm 여과막을 사용하였다. 시약의 무게측정용으로 Adventurer사의 저울을 사용했으며, 결정의 여과를 위해 Gast사의 진공펌프를 사용하였다.

2-2. 실험방법

실험은 실온에서 첨가제로 lysine과 aspartic acid를 사용하거나 사용하지 않은 군으로 나누어 실험했다. 첨가제가 사용되지 않은 조건에서 CaCl_2 농도는 0.05 M에서 0.30 M까지 0.05 M씩 변화를 주었다. NH_4HCO_3 를 데시케이터 안에 고체 상태로 용기에 10 g 또는 20 g으로 변화시키고 그에 따른 결정의 형성 차이를 관찰하였다. 첨가제가 사용된 실험에서는 CaCl_2 를 0.2 M로 고정하고, lysine과

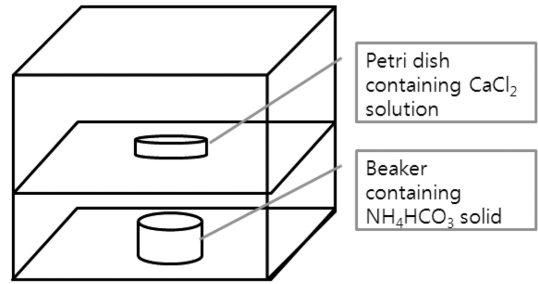


Fig. 1. Schematic of the experimental setup. Twelve experiments without additives by using CaCl_2 (0.05~0.3 M) and NH_4HCO_3 (10, 20 g). another twelve experiments with 0.1 M of Lys and Asp.

Table 1. Experimental conditions for CaCO_3 biomineralization

Sample #	NH_4HCO_3 Amount(g)	CaCO_3 Concentration	Remark
1	10	0.05	1 day
2	"	0.10	"
3	"	0.15	"
4	"	0.20	"
5	"	0.25	"
6	"	0.30	"
7	20	0.05	"
8	"	0.10	"
9	"	0.15	"
10	"	0.20	"
11	"	0.25	"
12	"	0.30	"
13	10	0.20	Lys 0.10, 1 day
14	"	"	" , 2 day
15	"	"	" , 3 day
16	"	"	Asp 0.10, 1 day
17	"	"	" , 2 day
18	"	"	" , 3 day
19	20	"	Lys 0.10, 1 day
20	"	"	" , 2 day
21	"	"	" , 3 day
22	"	"	Asp 0.10, 1 day
23	"	"	" , 2 day
24	"	"	" , 3 day

aspartic acid를 각각 0.1 M 씩 둘로 나누어 3일 동안 10 g 또는 20 g의 NH_4HCO_3 존재 하에서 실험하였다.

합성된 침강성 탄산칼슘은 현탁액 상태로 20 mL 씩 채취하였으며 0.45 μm 막 필터를 사용하고 진공펌프를 이용하여 용액으로부터 결정을 여과하고 분리된 결정을 오븐에 넣어 50 °C로 건조시켰다. 건조된 결정을 분쇄하여 KBr과 섞어 탄산칼슘 분석시료를 제조하였다. Table 1에 반응 조건 변화를 정리하였다. 그리고 탄산칼슘 결정에서 vaterite의 비율을 관찰하기 위해 FT-IR 상의 calcite와 vaterite의 스펙트럼 피크의 중이 무게를 측정하여 상대적인 비율을 계산하였다. 비율 계산 방법은 다음의 방정식에서 나타내었다.

$$X_v = \frac{\text{Vaterite peak area}}{\text{Calcite} + \text{Vaterite peak area}} \quad (1)$$

2-3. 분석방법

푸리에 변환 적외선 분석기 FT-IR spectrometer(model IR Prestige-21, Shimadzu, Kyoto, Japan)을 사용하여 분석하였다. 순수한 KBr에 1%의 탄산칼슘 파우더를 혼합한 후 압축기를 사용하여 만든 탄산칼슘 펠렛트를 제조하고 스펙트럼 측정을 하였다. 측정 범위는 4000~600 cm⁻¹이었고, 스펙트럼을 분석하여 748 cm⁻¹를 vaterite 특성 피크, 711 cm⁻¹를 calcite 특성피크로 파악하였다[11].

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Table 1의 1~6번 실험으로 10 g의 NH₄HCO₃ 존재 하에서 CaCl₂를 0.05 M에서 0.30 M로 변화시켰을 때 FT-IR로 촬영하여 calcite와 vaterite의 피크를 나타낸 결과이다. Calcite는 711 cm⁻¹로 특정 피크가 나타나며, vaterite는 748 cm⁻¹에서 나타난다. 0.05 M에서부터 vaterite의 피크가 나타나기 시작하여 0.20 M까지 줄어들다가 0.25 M에서 최대 크기 피크를 나타낸다. 이 현상은 CaCl₂의 농도가 낮은 경우에는 CaCl₂와 NH₄HCO₃에서 발생한 CO₂가 초기에 반응이 끝나고, 처음에 생성된 무정형의 탄산칼슘 ACC(amorphous calcium carbonate)는 vaterite를 거쳐 calcite로 안정화된다. CaCl₂의 농도가 적당히 높으면 NH₄HCO₃에서 발생한 CO₂가 일정한 농도에서 무정형의 탄산칼슘이 계속적으로 생성되면서 불안정한 상태의 vaterite와 안정된 상태의 calcite가 모두 존재할 수 있다. 그러나 CaCl₂의 농도가 지나치게 높은 경우에는 calcite의 생성이 촉진되어 상대적으로 vaterite의 비율이 줄어들게 된다.

Table 1의 7~12번 실험으로 NH₄HCO₃를 20 g으로 증가시킨 경우 도 FT-IR을 통해 calcite와 vaterite의 피크를 관찰할 수 있었다.

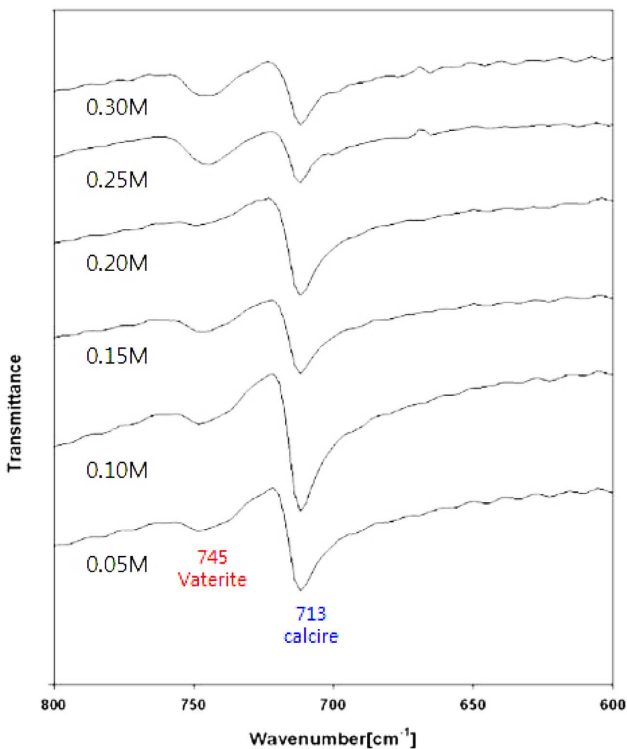


Fig. 2. FT-IR spectra of calcium carbonate crystals at different concentrations of CaCl₂ with 10 g of NH₄HCO₃. [Exp. 1~6 in Table 1].

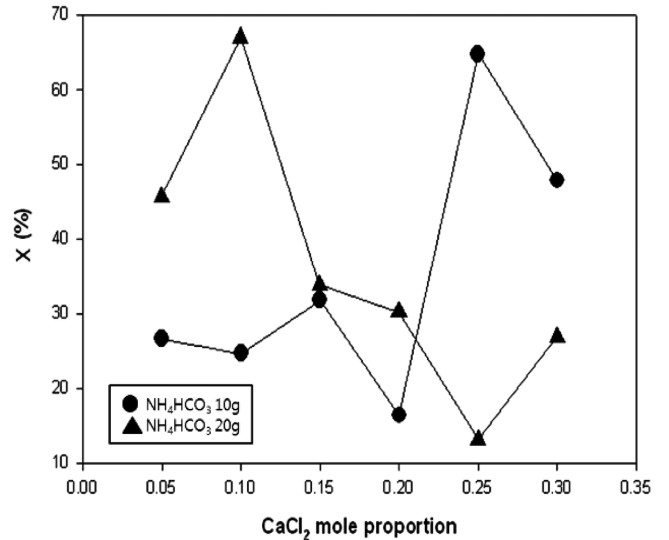


Fig. 3. The change of vaterite proportion in different concentrations of CaCl₂ and NH₄HCO₃ from IR spectra [Exp. 1~12 in Table 1].

NH₄HCO₃가 20 g일 때는 10 g일 때보다 vaterite의 형성에 있어 더 유리함이 관찰되며, 이에 반하여 calcite의 피크 형성에는 NH₄HCO₃가 10 g일 때 더 유리하였다(Fig. 3). 이는 NH₄HCO₃의 농도가 커짐으로써 저농도의 CaCl₂로도 많은 vaterite를 얻을 수 있다는 것을 의미한다. Fig. 3은 Table 1의 1~12까지의 실험을 FT-IR로 분석한 것으로 calcite와 vaterite 피크 면적의 무게를 측정하여 NH₄HCO₃가 10 g 또는 20 g일 때 CaCl₂가 0.05 M에서 0.30 M로 변화에 따라 결정 형태 분포의 변화를 확인하고자 하였다. Calcite와 vaterite 피크의 상대적인 비율을 계산하기 위해 식 (1)을 사용하였다.

NH₄HCO₃가 10 g일 때 CaCl₂가 0.05 M에서 0.20 M까지 10~30% 정도의 vaterite의 분포를 나타냈고, 0.25 M에서 65% 정도의 높은 수치를 나타냈다. 0.25 M 이상에서는 서서히 vaterite 분율이 감소하였다. NH₄HCO₃가 20 g일 때 CaCl₂가 0.05 M에서 0.10 M까지는 vaterite의 분율이 45%에서 70%까지 증가하였으나 0.10 M 이후에는 서서히 감소하였다. NH₄HCO₃가 10 g일 때는 높은 비율의 vaterite를 얻기 위해 필요한 CaCl₂의 농도가 0.25 M에서 0.3 M 정도의 높은 수치이다. 하지만 NH₄HCO₃가 20 g일 때는 0.1 M 정도의 저 농도에서 높은 비율의 vaterite를 관찰할 수 있다. 이 결과는 NH₄HCO₃에서 발생한 CO₂와 CaCl₂의 반응으로 인한 탄산칼슘 결정반응속도로 설명할 수 있다. CO₂의 발생량이 많으면 CaCl₂와 CO₂의 반응속도가 빨라지고 ACC의 양이 커진다. Vaterite 피크가 높게 나오지 않은 경우 충분한 양의 ACC를 만들기에 NH₄HCO₃ 또는 CaCl₂의 양이 작기 때문이다.

Fig. 4에서는 CaCl₂를 0.20 M로 고정된 상태에서 첨가제로 lysine을 0.10 M 첨가한 후 10 g의 NH₄HCO₃에서 1일에서 3일까지 하루 간격으로 반응시킨 결정을 FT-IR을 통해서 촬영한 결과이다. 이 결과에서는 calcite의 피크를 거의 찾아 볼 수 없으며 vaterite의 피크만을 관찰할 수 있음을 알 수 있다. 1일 후 가장 높은 vaterite의 피크를 확인할 수 있으며 반응시간이 길어짐에 따라 vaterite의 피크가 낮아짐과 동시에 calcite의 피크가 미세하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. NH₄HCO₃를 20 g으로 사용하여 Fig. 4의 조건과 동일하게 실험하여 얻은 결정을 FT-IR을 통해서 촬영한 결과를 식 (1)으로 계

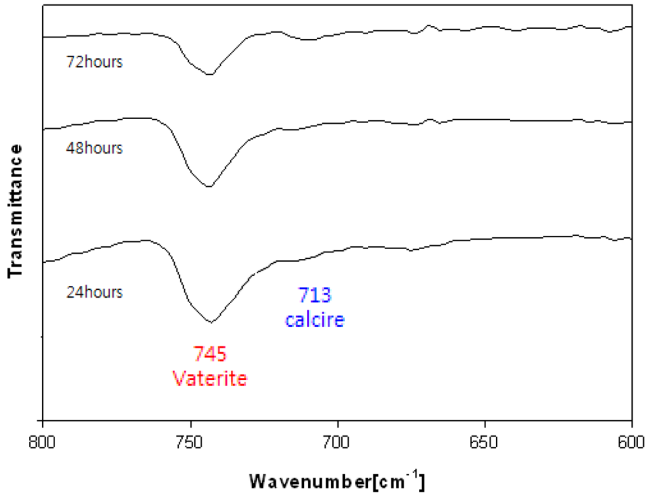


Fig. 4. FT-IR spectra history of calcium carbonate crystals with lysine, 10 g NH_4HCO_3 and 0.2 M CaCl_2 . [Exp. 13~15 in Table 1].

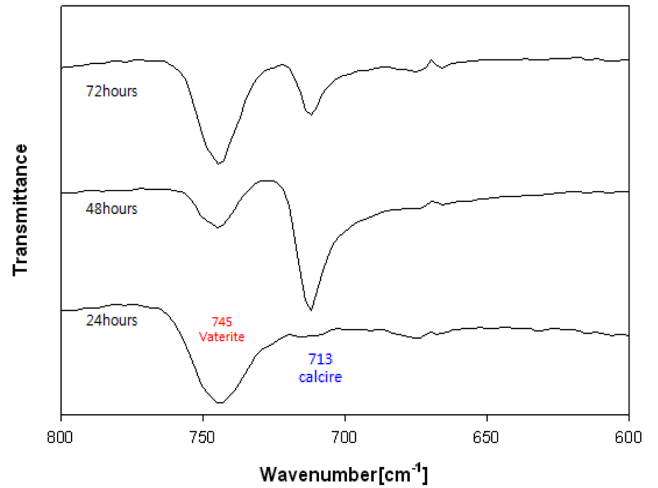


Fig. 6. FT-IR spectra history of calcium carbonate crystals with aspartic acid, 0.2 M CaCl_2 , and 10 g NH_4HCO_3 . [Exp. 16~18 in Table 1].

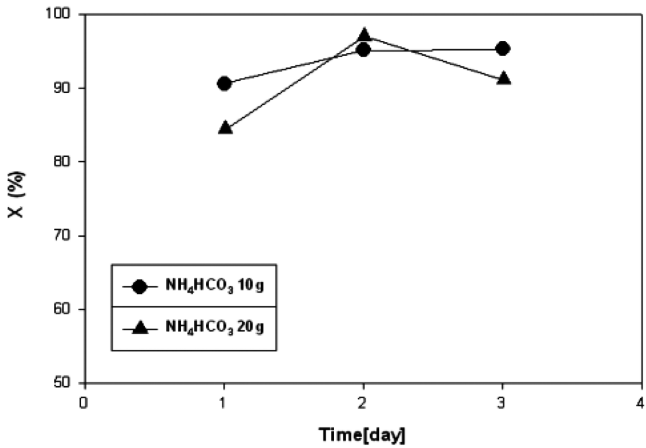


Fig. 5. The change of vaterite proportion with lysine, 0.2 M CaCl_2 and 10/20 g NH_4HCO_3 from IR spectra data [Exp. 13~15, 19~21 in Table 1].

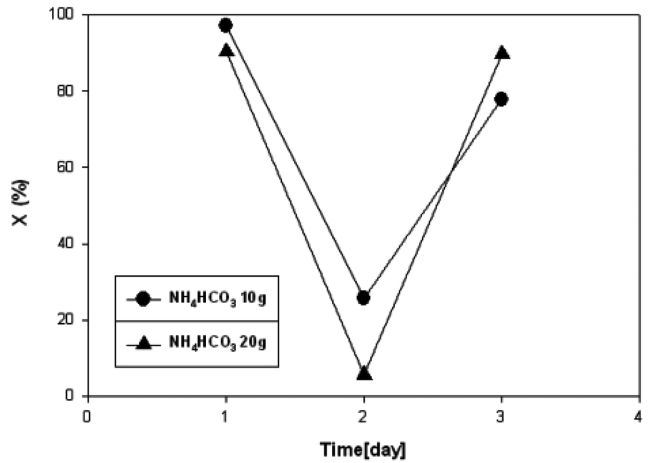


Fig. 7. The change of vaterite proportion with aspartic acid from IR spectra data. [Exp. 16~18, 22~24 in Table 1].

산하여 10 g의 NH_4HCO_3 에서 얻은 결과와 같이 Fig. 5에서 비교하였다. Calcite의 피크를 거의 찾아 볼 수 없으며 vaterite의 피크만을 관찰할 수 있음을 알 수 있다. 2일 반응 후 가장 높은 vaterite의 피크를 확인할 수 있으며 2일 이후 vaterite의 피크가 낮아짐을 확인할 수 있다. 첨가제로 lysine을 사용하였을 때 vaterite의 피크가 크게 나타났고 lysine의 사용이 vaterite 결정의 형성을 돕는다는 것을 알 수 있다.

NH_4HCO_3 가 10 g일 때는 1일에서 90%의 vaterite 비율을 보였고 3일에서 95%까지 서서히 증가함을 나타냈으며, NH_4HCO_3 가 20 g일 때는 1일에서 85%를 나타냈고 서서히 증가하여 2일에서 95%를 최대로 하여 서서히 감소함을 나타내었다. ACC가 많이 생성되는 후자의 경우 vaterite가 빨리 생성되고 calcite로 전이되므로 2일 후 비율이 감소함으로 사료된다.

Fig. 6에서는 CaCl_2 를 0.20 M로 aspartic acid를 0.10 M로 조절했을 때 10 g의 NH_4HCO_3 에서 1일에서 3일까지 하루 간격으로 반응시킨 결정을 FT-IR으로 분석한 스펙트럼이다. 1일에서 calcite의 피크를 찾아 볼 수 없으며 vaterite의 피크만을 관찰할 수 있었고 2일에서는 calcite의 피크가 높게 나타났다. 3일에서는 vaterite의 피

크가 더 높게 나타났다. 20 g의 NH_4HCO_3 를 사용한 경우 비슷한 경향을 얻었다. Fig. 6을 통해 1일의 반응시간에서 가장 높은 vaterite의 결정을 얻을 수 있음을 확인하였다.

Fig. 7은 NH_4HCO_3 10 g과 20 g의 실험결과를 vaterite 비율로 계산한 결과이다. NH_4HCO_3 가 10g 일 때는 1일에서 99%의 vaterite 비율을 차지했고 서서히 감소하여 2일에서 25%까지 감소함을 나타냈다. 이후 다시 증가하기 시작하여 3일에서 80%의 vaterite 비율을 나타냈다. NH_4HCO_3 가 20 g일 때는 1일에서 90%를 나타냈고 서서히 감소하여 2일에서 5%를 나타냈다. 이후 다시 증가하여 3일에는 90%의 vaterite 비율을 나타냈다. 첨가제로 aspartic acid를 사용했을 때는 lysine보다 vaterite 생성이 더 빠르고 calcite로 전이도 신속하게 일어남을 알 수 있다. 2일 이후 다시 vaterite 비율이 증가하는 현상은 기액반응에 의해 지속적으로 ACC가 생성되고 다시 vaterite로 전이되는 과정이 일어나고 있음을 의미한다.

4. 결 론

CaCl_2 와 CO_2 반응에서 CaCl_2 농도 변화가 탄산칼슘의 다형성 형

성에서 다음과 같이 영향을 주었다. 10 g의 NH_4HCO_3 에서 vaterite가 0.25 M에서 최대 FT-IR 피크를 나타낸다. NH_4HCO_3 를 20 g으로 증가하면 0.1 M에서 최대 FT-IR 피크를 나타내고 0.30 M까지 서서히 줄어든다. NH_4HCO_3 가 20 g일 때 10 g일 때보다 vaterite의 형성이 유리하다. Calcite와 vaterite 결정의 피크 면적 비로 나타냈을 때, NH_4HCO_3 가 10 g일 때는 CaCl_2 농도가 낮을수록 vaterite 분율이 높게 나타났으며, NH_4HCO_3 가 20 g일 때는 CaCl_2 농도가 높을수록 vaterite 분율이 높게 나타났다.

첨가제로 lysine을 사용하였을 때 vaterite의 형성이 잘 되었고 lysine을 첨가제로 사용하였을 때 vaterite가 calcite로 빨리 전이됨을 관찰하였다. Vaterite가 열역학적으로 calcite에 비해 불안정한 중간체의 성격을 가지므로 lysine보다 aspartic acid가 카르복실기가 많고 vaterite의 안정성을 도와준다고 생각된다.

감 사

본 연구는 한국연구재단의 연구비(20090083674) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, J. W., Kim, J. S., Ahn, J. W. and Han, C., "A Study on Characteristics of Precipitated Calcium Carbonate Prepared by the Nozzle Spouting Method," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(1), 67-72(2006).
2. Lyu, S. G., Sur, G. S. and Kang, S. H., "A Study of Crystal Shape of the Precipitated Calcium Carbonate Formed in the Emulsion State," *J. KICChE*, **25**(2), 186-191(1997).
3. Hua, T., Wentao, M., Leilei, W., Peng, W., Jiming, H. and Lianxin, C., "Control Over the Crystal Phase, Shape, Size and Aggregation of Calcium Carbonate via a L-aspartic Acid Inducing Process," *Biomater.*, **25**, 3923-3929(2004).
4. Gu, C. H., Victor, Y. J., David, J. and Grant, W., "Polymorph Screening: Influence of Solvents on the Rate of Solvent-mediated Polymorphic Transformation," *J. Pharm. Sci.*, **90**(11), 1878-1890(2001).
5. Junwu, X., Yingchun, Z., Yanyan, L., Huijuan, L., Yi, Z., Fangfang, X. and Lanzhou, W., "Vaterite Selection by Chitosan Gel: An Example of Polymorph Selection by Morphology of Biomacromolecules," *Cryst. Growth. Des.*, **8**(8), 2887-2891(2008).
6. Jun, K., Norimasa, S., Masao, K., Keiji, S. and Nobuyuki, A., "Formation Process of Calcium Carbonate from Highly Supersaturated Solution," *J. Cryst. Growth*, **237-239**, 419-423(2002).
7. Manoli, F. and Dalas, E., "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Glutamic Acid," *J. Cryst. Growth*, **222**, 293-297(2001).
8. Xie, A. J., Shen, Y. H., Zhang, C. Y., Yuan, Z. W., Zhu, X. M. and Yang, Y. M., "Crystal Growth of Calcium Carbonate with Various Morphologies in Different Amino Acid Systems," *J. Cryst. Growth*, **285**, 436-443(2005).
9. Shivkumara, C., Preetam, S., Asha, G. and M, Hegde, S., "Synthesis of Vaterite CaCO_3 by Direct Precipitation Using Glycine and L-Alanine as Directing Agents," *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1455-1460(2006).
10. Kanakis, J. and Dalas, E., "The Crystallization of Vaterite on Fibrin," *J. Cryst. Growth*, **219**, 277-282(2000).
11. Vagenas, N. V., Gatsouli, A. and Kontoyannis, C. G., "Quantitative Analysis of Synthetic Calcium Carbonate Polymorphs Using FT-IR Spectroscopy," *Talanta*, **59**, 831-836(2003).