

## 酢酸添加の有無で比較した、合成炭酸カルシウム中の Na の X 線吸収微細構造

### Local structure analysis of acid-dissolved hydrotalcite membrane by soft X-ray absorption fine structure

堀 真子<sup>a</sup>, 川畑拓海<sup>a</sup>, 武田裕平<sup>a</sup>, 家路豊成<sup>b</sup>  
Masako Hori<sup>a</sup>, Takumi Kawabata<sup>a</sup>, Yuhei Takeda<sup>a</sup>, Toyonari Yaji<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪教育大学, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Osaka Kyoiku University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: horizon@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

炭酸カルシウムに含まれるナトリウムの分配挙動は、石灰化母液に含まれる有機酸によって支配される。有機酸を含まない系では、ナトリウムの分配係数 (Kd) は水温上昇に対して低下するが、有機酸を含む系では、反対に、Kd が上昇することが合成実験から示された。そこで、結晶中の Na の X 線吸収微細構造を測定し、ナトリウムの分配挙動が変化する原因を考察した。この結果、有機酸を含む系でも含まない系でもナトリウムは、微細構造に変化はなく、炭酸カルシウム中のカルシウムを置換していることが示唆された。

The partitioning behavior of Na into CaCO<sub>3</sub> polymorphs are strongly influenced by organic ligands contained in calcification fluid. According to the analysis of synthesized CaCO<sub>3</sub>, the partitioning coefficients of Na into CaCO<sub>3</sub> (Kd) generally decreased with increasing the temperature in the organic-free solvent. On the other hand, for the case of solvents containing acetic acid, the Kd increased with the temperature. Here, by using Na K-edge XANES of the synthesized CaCO<sub>3</sub>, we studied the potential influence of micro structure of Na on the apparent partitioning behavior. As a result, it is understood that Na in CaCO<sub>3</sub> substitutes Ca in crystal lattice regardless of the organic ligands contained in the solvent.

**Keywords:** calcium carbonates, Na K-XANES, organic ligand

#### 背景と研究目的

海洋生物がつくる炭酸塩骨格は、二酸化炭素のシンクであるとともに、第四紀の海洋環境の変遷を保存する、重要な古海洋記録媒体である。炭酸カルシウムに含まれる微量元素は、しばしば古水温計として利用され、また、微量元素の挙動は、炭酸カルシウム多形の飽和度を左右し、地質時代における海洋生物種の交替に影響を及ぼす。

本研究では、海水中に多量に含まれるナトリウムに注目し、炭酸カルシウム多形に対する分配挙動から、古海洋指標としての可能性と、石灰化に及ぼす影響を評価することを目標とした。合成実験は、酢酸を含む系と含まない系とでそれぞれ方解石とアラレ石を合成した。カルボキシ基は海洋生物の石灰化母液にも多く含まれており、有機酸を加えることで、より天然試料に近い条件を作り出すことができると考えられる。結晶中のナトリウムの X 線吸収微細構造を決定することで、ナトリウムが結晶格子に取り込まれているのか、別の状態で存在しているのかを推定した。

#### 実験

炭酸カルシウム多形を下記の手順で合成した。

1. 有機酸を含まない溶媒での方解石合成  
(1) 0.47Mの食塩水を用意。  
(2) Ca濃度が5、10、15 mmol/Lになるよう、炭酸カルシウム試薬を添加。

- (3) CO<sub>2</sub>ガスを通液。
- (4) 溶液を目的水温（10 °C、20 °C、30 °C、40 °C）にした後、一度ろ過。
- (5) ろ液を目的温度に保ったまま攪拌。
- (6) 沈殿をろ過、回収。

## 2. 有機酸を含まない溶媒でのアラレ石合成

- (1) 前述のプロセス（2）で、塩化マグネシウムを添加。
- (2) 以降の手順は方解石合成に準ずる。

## 3. 有機酸を含む方解石合成

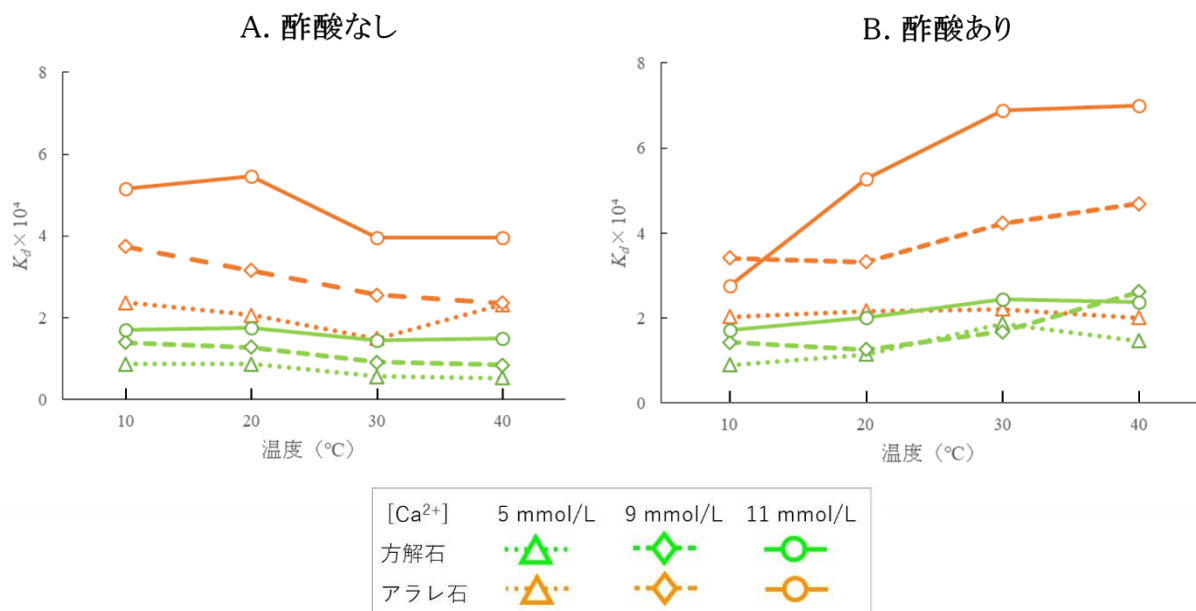
- (1) 塩化ナトリウムと炭酸ナトリウムを加え、ナトリウムの総濃度が0.47 Mの食塩水を用意。
- (2) pHが中性付近になるよう酢酸を添加。
- (3) 以降の手順は同様。

## 4. 有機酸を含むアラレ石合成

- (1) 0.47Mの食塩水を用意。
- (2) Ca濃度が5、10、15 mmol/Lになるよう、炭酸カルシウム試薬を添加。
- (3) 炭酸マグネシウムを添加。
- (4) pHが中性付近になるよう酢酸を添加。
- (5) 以降の手順は同様。

立命館大学SRセンター BL-10にて、合成した炭酸カルシウム中のNaのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶にはベリル（10 $\bar{1}$ 0）を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。

**結果および考察：** Fig. 1 に合成した方解石とアラレ石の分配係数を、Fig. 2 に Na-K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。



**Fig. 1.** Partitioning coefficients of Na (K<sub>d</sub>) between CaCO<sub>3</sub> and the solvent.

Naの分配係数 (K<sub>d</sub>) は、方解石に比べてアラレ石のほうが高くなる傾向を示した。また、酢酸添加のある・なしで比較すると、酢酸添加していない試料は水温が上昇すると K<sub>d</sub> が低下する傾向を示すのに対し、酢酸を添加した試料では、水温上昇に対し K<sub>d</sub> が上昇する傾向を示した (Fig. 1)。

2017 年度の XANES 測定では、酢酸を添加していない方解石と酢酸を添加したアラレ石について Na の微細構造を決定し、スペクトルにわずかな違いがみられることを明らかにした[1]。そこで、この XANES スペクトルの違いが結晶形に依存しているのか、酢酸の添加によって生じているのかを確認するため、XANES 分析を行った。

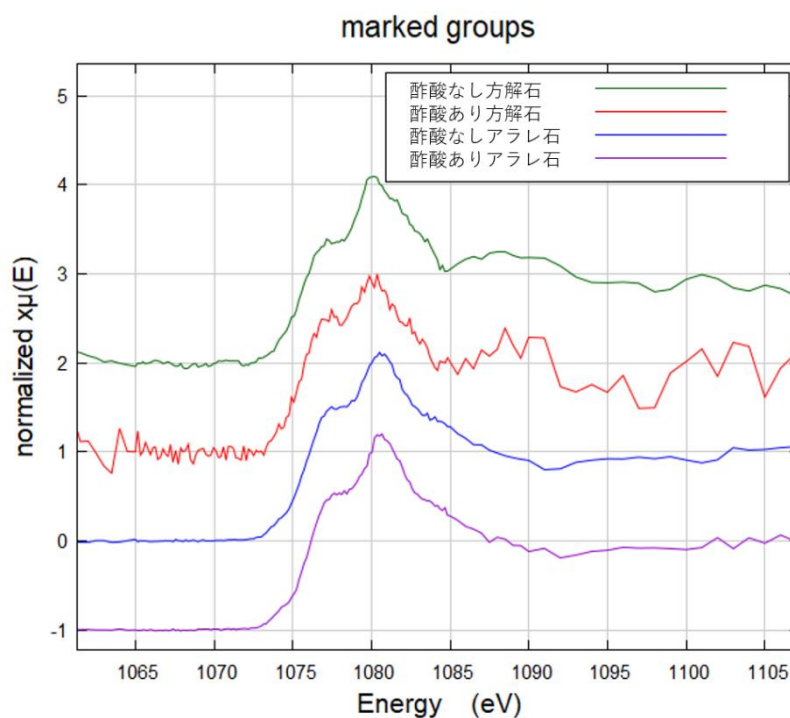


Fig. 2. Observed Na K-edge XANES Spectra.

結果は、酢酸の添加の有無に関わらず、アラレ石に見られる 0.5 eV のエネルギーシフト、および方解石に特徴的な 1090 eV 付近のブロードなピークが観察された (Fig. 2)。この結果は、結晶中のナトリウムが有機溶媒を含む石灰化母液中でも、結晶中のカルシウムを置換して結晶に取り込まれていることを示していると考えられる。

#### 参考文献

[1] 堀 真子 他, 2017 年度立命館大学 SR センター成果報告書, S17021.

#### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果をまとめて、Chemical Geology に投稿予定である。