

S23011

非晶質シリカに含まれるホウ素化学種の軟 X 線吸収微細構造

Soft X-ray absorption fine structure of boron species
incorporated in synthesized amorphous silica堀 真子^a, 馬場 達也^a, 篠原 佑輝^a, 柴田 大輔^b
Masako Hori^a, Tatsuya Baba^a, Yuki Shinohara^a, Daisuke Shibata^b^a大阪教育大学教育学部, ^b立命館大学 SR センター^aFaculty of Education, Osaka Kyoiku University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

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

珪藻などのシリカ殻に含まれるホウ素同位体比は、古海洋の pH 指標として有望である。ホウ素の同位体分別は化学形態に大きく依存するため、塩濃度および pH を調整した溶媒で非晶質シリカを合成し、取り込まれたホウ素の軟 X 線吸収微細構造を解析した。この結果、塩水条件で合成した非晶質シリカでは、4 配位の構造が優勢であるのに対し、非塩水では 3 配位構造が優勢になることがわかった。

Boron isotopic ratio in siliceous frustules of diatoms is potential paleo-pH proxy. We synthesized amorphous silica under controlled salinity and pH, and analyzed B K-edge XANES spectra to understand boron species incorporated in amorphous silica. As a result, it is concluded that the amorphous silica precipitated in saline solvent mainly contains 4-coordinate boron, while that precipitated in non-saline solvent mainly contains 3-coordinate boron.

Keywords: amorphous silica, B K-XANES, pH proxy, synthesis**背景と研究目的**

極域の海洋は、二酸化炭素の吸収場として重要な役割を担っている。珪藻は、極域をはじめとした冷水域の海底に局在する堆積物であり、低緯度に豊富な炭酸カルシウムに代わって古海洋環境を記録する地質試料として期待される。本研究では、珪藻の骨格を構成する非晶質シリカに対して、pH 応答性の高いホウ素化学種が取れ込まれるメカニズムを非生物学的に検証するため、合成実験を行った。合成した非晶質シリカについては、実際の古環境解析で分析されるホウ素濃度とホウ素同位体比を測定し、pH との関係性を得た。XAFS 分析では、非晶質シリカに取り込まれるホウ素の化学種を決定することで、ホウ酸化学種とオルトケイ酸の反応モデルを構築することを目的とした。

実験

非晶質シリカを下記の手順で合成した。

- 1) エタノール (50 mL) と超純水 (345 mL) を混合。
- 2) pH を 3 段階に調整。
 - ① 非塩水 (塩濃度 0%) 条件では、炭酸アンモニウムと酢酸アンモニウムを混合 (総アンモニア濃度を 3.6 mol/L に固定) し、pH 8.3 から 9.4 を得た。
 - ② 塩水 (塩濃度 35%) 条件では、塩化ナトリウム (14 g) を混合した上で、炭酸アンモニウムと塩化アンモニウムを混合 (総アンモニア濃度を 3.6 mol/L に固定) し、pH 7.9 から 9.4 を得た。
- 3) pH 条件に合わせて、ホウ酸 (150~500 mg) を混合。
- 4) 水温を 25°C に調整し、オルトケイ酸テトラエチル (5 mL) を滴下。

5) 反応2時間後、ろ過分離。

立命館大学SRセンターBL-11にて、ホウ素のK吸収端XANES測定をおこなった。標準試料には、4配位構造を持つリン酸ホウ素と逸見石、三配位構造を持つホウ酸とルドウィヒ石、両方の配位状態を持つホウ砂の5種類を用いた。全電子収量（TEY）の結果はチャージアップが顕著であったため、解析対象としなかった。部分電子収量（PEY）と部分蛍光収量（PFY）では、スペクトルが異なり、試料表面と内部で不均一があることがわかった。同様の結果は、先行研究でも指摘されており、試料表面におけるホウ素の水和が原因と考えられる[1]。そこで、以下の結果と考察では、測定深度の大きいPFYの結果のみを報告する。

結果と考察

合成した非晶質シリカのスペクトル形状は、塩水と非塩水条件で異なる結果を示した（Fig. 1）。塩水条件で合成した非晶質シリカでは、4配位構造を持つリン酸ホウ素や逸見石に特徴的な 199 eV 付近のピーク（Fig. 2）が顕著であるのに対し、非塩水では、このピークが減衰し、3配位構造を持つホウ酸やルドウィヒ石のスペクトル形状と類似した。いずれも、高 pH の試料に比べて低 pH の試料で 199 eV のピークが明瞭となる傾向が認められた。

一般に、PFY で得られたスペクトルは定量分析に適さないが、目安として Linear Configuration Fitting を行った。この結果、塩水で合成した非晶質シリカに含まれるホウ素のうち、6～7割が4配位で存在する可能性が示唆された。一方、非塩水の非晶質シリカでは、4配位の割合は4割未満と見積もられた。4配位のホウ素は、ケイ酸の構造と一致するため、構造的親和性が高い一方、原子価に対して結合する酸素の数が多く、電荷バランスが低下する。塩水条件では、ナトリウムイオンがシリカの網目状構造の空隙を埋めることで、4配位ホウ素の安定性を高めているのかもしれない。

ホウ酸化学種の取り込み挙動が水の塩濃度によって変わるのであれば、淡水に生息する珪藻と海水に生息する珪藻で、異なる同位体交換反応を考える必要があるだろう。今後、ホウ素濃度と同位体比の結果を組み合わせ、ホウ酸化学種の分配モデルを構築し、それぞれの反応過程における同位体分別係数を推定する。

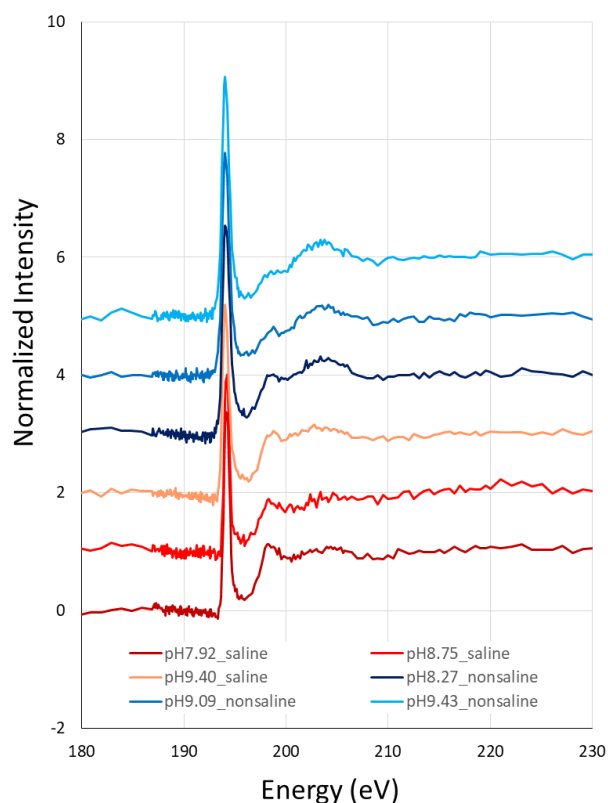


Fig. 1. Observed B K-edge XANES spectra of synthesized silica.

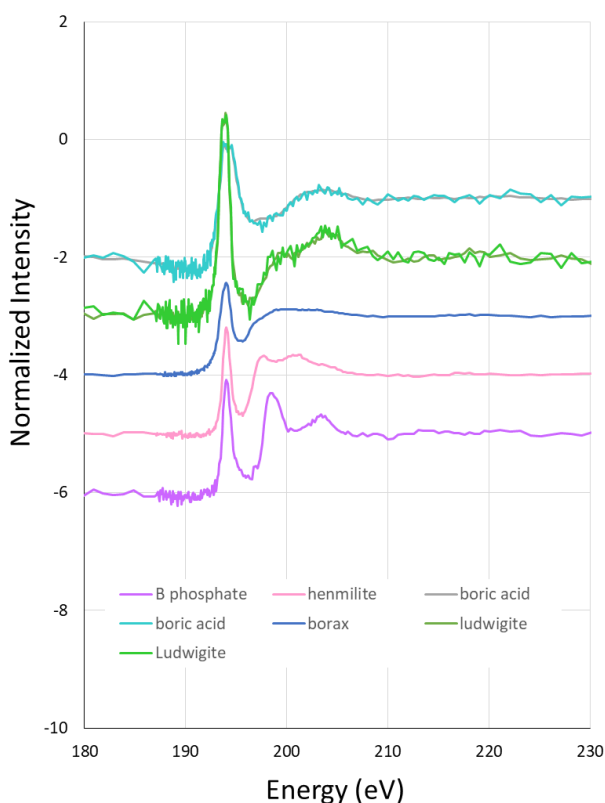


Fig. 2. Observed B K-edge XANES Spectra of standard materials.

参考文献

- [1] M. Kasrai, M. E. Fleet, S. Muthupari, D. Li and G. M. Bancroft, Phys. Chem. Minerals **25** (1998) 268-272.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は日本地球惑星科学連合 2024 年大会にて成果公開予定である。