

珪藻殻を構成する非晶質シリカの構造とその加熱変化

Structure of the non-crystalline diatom exoskeleton and its evolution by heat treatment

北川 結香[1], 奥野 正幸[2], 木原 國昭[2], 朝田 隆二[3]

Yuka Kitagawa[1], Masayuki Okuno[2], Kuniaki Kihara[3], Ryuji Asada[4]

[1] 金大・理・地球, [2] 金沢大・理・地球, [3] 金大・自然

[1] Earth Sci., Kanazawa Univ, [2] Earth Sci., Kanazawa Univ., [3] Dept. of Earth Sci., Kanazawa Univ., [4] School of Natural Sci. and Tech., Kanazawa Univ.

はじめに

珪藻は珪質の細胞壁を持つことが知られている。そのシリカ殻は多孔質で様々な形態をしていることは、電子顕微鏡観察などにより詳細に調べられている。しかしながら、シリカ殻そのもののナノメータ・スケールの構造についての研究はほとんど行われていない。そこで、本研究では珪藻殻の構造を主にX線回折法と顕微赤外分光測定により明らかにし、さらに加熱による構造変化を解明することを目的とした。従来より、珪藻殻はOH基を持つアミノ酸に珪酸が重合してできていると考えられており、その詳しいマイクロスケールの構造と加熱変化についての知見はこれらの相互作用についての情報を与えるものと期待される。

試料・実験

珪藻は北海道知床半島にあるカムイワッカの滝で採集したものをを用いた。この珪藻は羽状目(Pennales)に属し長径約40ミクロン、短径約10ミクロンの長楕円形を呈している。化学組成はエネルギー分散型検出器(EDX)のついたSEMによって分析を行い、ほぼSiO₂であることが確認された。顕微赤外分光測定はJasco FT/IR-610+Micro-20顕微赤外分光計(対物レンズ32×)を用いて透過法で行った。測定は2~3個体の珪藻について、650~4000cm⁻¹(分解能4cm⁻¹)の範囲で行った。また、珪藻試料は、電気炉中50~1150の温度(10点)で24時間加熱し室温に冷却後、顕微赤外測定を行った。さらに、10mg程度の珪藻を用いて室温での粉末X線回折測定(リガクRint2200粉末X線回折計、Cu-K線)を行った。

結果・考察

まず、非加熱処理試料の粉末X線回折プロファイルは結晶性の鋭い回折ピークを示さずブロードな非晶質物質特有のパターンを示し、第1ピーク的位置やそのプロファイルがSiO₂ガラスに類似していることが明らかになった。このことは、珪藻殻が非晶質のSiO₂で構成されていることを示している。従来より、珪藻殻は非結晶質の物質であるとされてきたが、X線回折測定により明らかにされたのは始めてである。

非加熱処理の珪藻殻の赤外スペクトルには1070cm⁻¹付近に四面体配位のSi-O伸縮振動の強いバンドが観測され、珪藻殻が主にSiO₄四面体で構成されていることが明らかになった。また、950cm⁻¹付近にはSi-OH伸縮振動のバンドが、1600cm⁻¹付近には水及び有機物に特徴的なC=O、C-N-Hなどの伸縮振動のバンドが、さらに3100~3700cm⁻¹付近にはO-H伸縮振動のブロードなバンドが観察された。これらの結果は、珪藻殻がSi-OのみならずSi-OH結合を持ち、有機物を含んでいることを示している。つまり、珪藻殻はSiO₂を主とする非晶質体であるが、水分子やOH、及びある種の有機物を含んでいると考えられる。このスペクトルをSiO₂ガラス、SiO₂ゲル、石英のスペクトルと比較すると、SiO₂ガラスや石英のスペクトルに見られる800cm⁻¹付近のSi-O-Si偏角振動のバンドが小さく、1000~1300cm⁻¹のバンドの吸収はむしろSiO₂ゲルのものに類似している。つまり、珪藻殻の構造は主にSiO₄四面体から構成されているが、熔融ガラスほどその重合が進んでおらずSiO₂ゲルと類似した構造であると考えられる。

珪藻殻の赤外スペクトルは加熱処理により、C=O、C-N-H、Si-OH、O-H、H₂Oのバンドが約400で見えなくなる。また、1000~1300cm⁻¹付近のSi-Oのバンドは処理温度の上昇にともなって約600から高波数側にシフトしかつ鋭くなることが観察された。これらの事実は、加熱により珪藻殻中の有機物や水、OH基が失われSiO₄四面体の重合が進みその規則性が高くなることを示している。これは珪藻殻は熱処理によりSiO₂ゲルとは異なる構造変化をすることを示している。