

R1436

## XAFS 法による環境試料中のナトリウム・マグネシウムの化学種解析 (2)

## Speciation of sodium and magnesium in environmental samples using X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy (Part 2)

山川 庸芝明<sup>a</sup>, 坂田 昂平<sup>b</sup>, 大野 剛<sup>c</sup>, 高橋 嘉夫<sup>a</sup>  
Yoshiaki Yamakawa<sup>a</sup>, Kohei Sakata<sup>b</sup>, Takeshi Ohno<sup>c</sup>, Yoshio Takahashi<sup>a</sup><sup>a</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>b</sup> 広島大学大学院理学研究科, <sup>c</sup> 学習院大学理学部<sup>a</sup> Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>b</sup> Graduate School of Science, Hiroshima University,<sup>c</sup> Faculty of Science, Gakushuin University

粒径別に採取したエアロゾル試料中のナトリウム (Na) およびマグネシウム (Mg) の化学種を解明するために、立命館大学 SR センターBL-10 にて、Na および Mg の K 吸収端 XAFS 測定を行った。この研究(2)においては、主に Mg について調べた。Mg では、同族のカルシウム (Ca) とは大きく異なり、2:1 型粘土鉱物などとしてエアロゾル中に存在することが分かった。但し、小さな粒径では硫酸イオンなどと反応した結果、粘土鉱物から溶出して生成したと思われる硫酸塩が存在することが分かった。

Na and Mg K-edge XAFS were measured to identify their chemical species in size-fractionated aerosol samples. This is the second study of this project mainly conducted for Mg. It was found that Mg was present as Mg in clay mineral structure, the result of which is totally different from that of Ca forming carbonate and its reactive products with acidic species in the atmosphere. In finer particles, Mg forms salt with sulfate possibly due to its dissolution from clay by the reactions with the acidic species in the atmosphere.

**Keywords:** aerosol, CaCO<sub>3</sub>, Na K-edge XANES, Mg K-edge XANES, clay minerals

**背景と研究目的:** エアロゾル中の元素は、大気中で主に硫酸イオンや硝酸イオンと反応して、その化学形が変化する。これまで我々は、エアロゾル中のカルシウム (Ca) の化学種としてカルサイトが重要であり、それが大気中の硫酸イオンや硝酸イオンと反応して、中和されることを X 線吸収微細構造 (XAFS) 法から明確に示してきた (Takahashi et al., 2009. Furukawa and Takahashi, 2011)。一方、ナトリウム (Na) やマグネシウム (Mg) がエアロゾル中でどのような化学種で存在し、酸性物質と反応した時にどのようにその化学種が変化するかについて直接的な手法で示した例はない。そこで本研究では、Na について主に調べた研究(1)に引き続き、Mg の化学種を XAFS 法で調べることで、大気中でこれらの元素が受ける化学反応について考察した。

**実験:** 測定試料であるエアロゾル試料のうち、テフロンシート上に採取したものはサンプルホルダーに直接塗布し、セルロースフィルター上に採取したものはフィルターごとサ

ンプルホルダーに貼り付けた。

Mg の標準試料には MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、モンモリロナイト、ドロマイト、クロライト、ブルーサイトなどを用いた。

Mg の K 吸収端 XAFS の測定は、立命館大学 SR センターBL-10 にて行った。分光結晶には Beryl(10-10) を用い、MgO のピークトップを 1309.27 eV にエネルギー校正した。測定モードとしては、蛍光法 (FY) および電子収量法 (TEY) を用いた

**結果および考察:** Fig. 1 に各粒径のエアロゾル試料および標準試料の Mg K 吸収端の XANES スペクトルを示した。15 μm から 1.7 μm の粒径のエアロゾル試料は、いずれもほとんど類似したスペクトルを示しており、その形状はモンモリロナイト中の Mg と似ていた。一方、1.0 μm の粒径では、硫酸塩とスペクトルの形状が似ていた。このようなことから、粒径が小さくなるに従い、自然起源の鉱物粒子が減少するとともに、硫酸塩のような

人為起源の物質の影響が大きくなっていると考えられた。特にここでは、粒径が小さな粘土鉱物の表面で硫酸のような酸性物質が反応した結果、Mg が溶出し、最終的に硫酸塩として沈殿したと考えられる。

Furukawa and Takahashi (2011) では、Ca の XANES 測定による化学種解析を行っており、粗大粒子は主にカルサイトであり、その表面において硫酸と反応した石コウが存在していることが報告されている。そのため、同じ試料で Mg と Ca の化学種を推定した結果を Fig.2 に示した。その結果、マグネシウムでは粘土鉱物の主にアルミニウム 8 面体を置換した Mg が主要な化学種であるのに対し、カルシウムではより大きなイオン半径の陽イオンが形成する炭酸塩が主要である。これは、同じアルカリ土類金属イオンでも、イオン半径の違いに由来して、マグネシウムとカルシウムでは地球表層で安定な化学種が大きく異なる結果、エアロゾル中でも異なる化学種ひいては異なる動態を示すことが示唆された。

文献

- [1] Y. Takahashi, T. Miyoshi, M. Higashi, H. Kamioka, and Y. Kanai, Environ. Sci. Technol., 43 (2009) 6535-6540.
- [2] T. Furukawa and Y. Takahashi, Atmos. Chem. Phys., 11 (2011) 4289-4301.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] 山川庸芝明、宮本千尋、坂田昂平、坂口綾、高橋嘉夫、日本地球惑星連合大会 2015. 口頭発表予定.

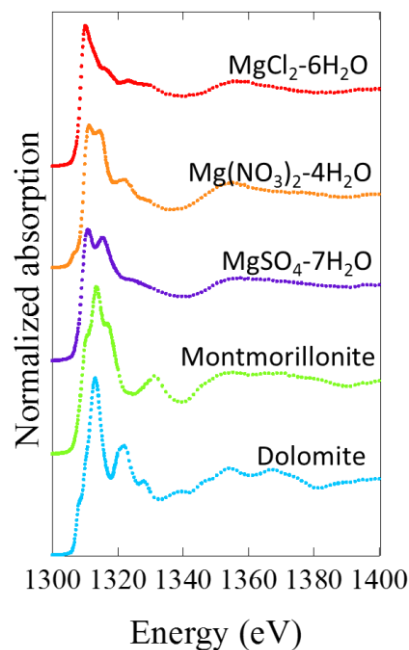
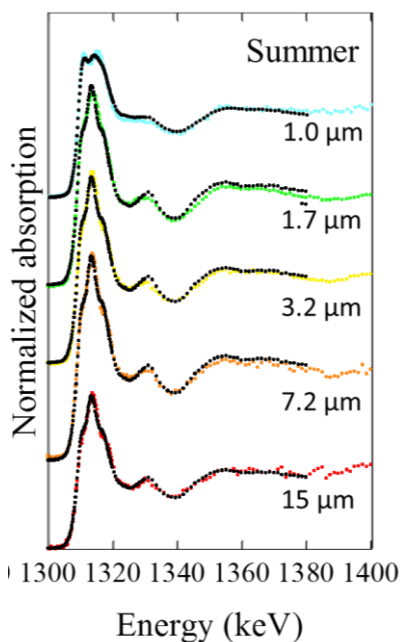


Fig. 1. Mg K-edge XANES spectra for reference materials (upper figure) and Mg in the size-fractionated aerosol samples (lower figure).

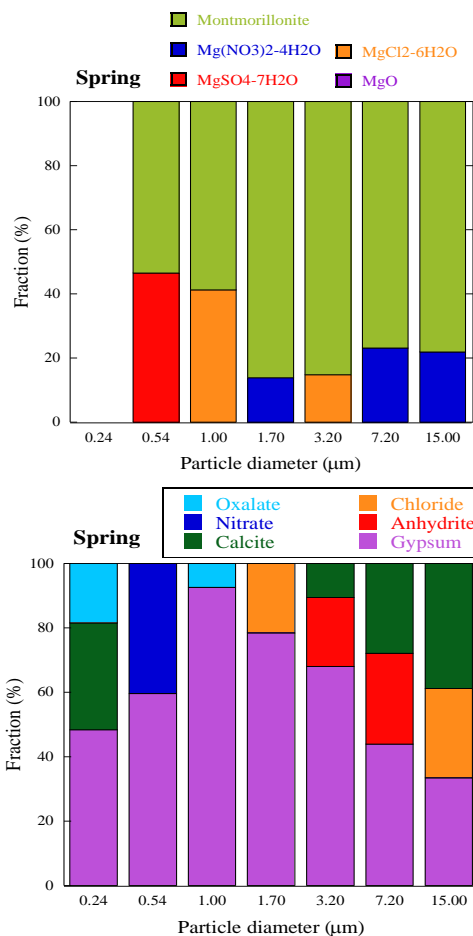


Fig. 2. Speciation of Ca (upper figure) and Mg (lower figure) in size-fractionated aerosol samples.