

R1460

## XAFS による天然試料中のマグネシウム (Mg) の化学種解析： Mg 同位体比の変動に関連して

### Speciation of magnesium in natural samples using X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy related to the variation of magnesium isotopes in nature

大野 剛<sup>a</sup>, 高橋 嘉夫<sup>b</sup>, 山川 庸芝明<sup>b</sup>  
Takeshi Ohno<sup>a</sup>, Yoshio Takahashi<sup>b</sup>, Yoshiaki Yamakawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 学習院大学理学部, <sup>b</sup> 東京大学大学院理学系研究科

<sup>a</sup> Faculty of Science, Gakushuin University, <sup>b</sup> Graduate School of Science, The University of Tokyo

海水から炭酸塩鉱物が沈澱する際、炭酸塩鉱物に取り込まれる Mg 同位体比に変動が起こる。この同位体比変動は新たな環境指標として注目されている。同位体分別と結晶構造との関係を調べるため、Mg の K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。この結果、マグネシウムの化学状態はカルサイトとアラゴナイトで異なることがわかった。結晶構造の違いによるマグネシウムの化学状態が同位体分別に影響することが示唆された。

Carbonate precipitation experiments indicate the degree of Mg isotopic fractionation during the precipitation, which can be used as a new paleoenvironmental proxy. To investigate the relationship between the crystal structure and the degree of isotopic fractionation, Mg K-edge XANES measurements were performed. As a result, it was revealed that the local structure around Mg atom in calcite is different from that of aragonite, suggesting that the crystal structure of calcium carbonate can affect the degree of Mg isotopic fractionation.

**Keywords:** Mg isotopic fractionation, Mg K-XANES, calcite, aragonite

**背景と研究目的：** 古環境解析の研究分野において、炭酸カルシウムを主成分とする炭酸塩鉱物は、どの時代にも普遍的に存在し化学的沈澱物であるため古海洋の化学環境を調べる上で重要な試料である。この炭酸塩鉱物に含まれる微量元素組成 (Sr/Ca 比, Mg/Ca 比など) や同位体比 (酸素, 炭素など) には生成時の水温などの環境情報が保存されているため、地球環境の変遷を探る上で重要な役割を果たしている[1]。これまでの研究では、天然での観察や実験室での飼育実験など経験的手法により微量元素組成や同位体組成の環境依存性を調べてきた[2]。一方で、指標の有効性を評価するためには、分子レベルで変動要因を理解することが重要となる。

天然で生成する炭酸塩鉱物にはカルサイトとアラゴナイトの結晶多形が存在し、無機的に沈澱する場合、海水の Mg/Ca 比によってどちらが沈澱するかが決まる[1]。また、炭酸塩鉱物に含まれる Mg 同位体比には、結晶構造に依存した変動がみられるため、Mg 同位体

比から沈澱時の結晶構造を推定すること、さらに、古海洋の Mg/Ca 比を解釈することが期待されている[3]。

本研究では天然炭酸塩試料および合成カルサイトと合成アラゴナイトに含まれる Mg の化学状態、また Mg 同位体分別と結晶構造との関係性を明らかにすることを目的に、XAFS 測定による局所構造解析を行った。

**実験：** 天然のカルサイト試料はカキ殻 (Oyster shell)、有孔虫 (Foraminiferal shell)、石灰岩 (Limestone: JLs-1) を用い、アラゴナイト試料はサンゴ (Coral: JcP-1) を用いた。合成炭酸塩試料は次のように合成した。カルサイト用母液 (CaCl<sub>2</sub>: 10 mM; MgCl<sub>2</sub>: 10 mM; SrCl<sub>2</sub>: 0.5 mM; NaHCO<sub>3</sub>: 10 mM) アラゴナイト用母液 (CaCl<sub>2</sub>: 10 mM; MgCl<sub>2</sub>: 100 mM; SrCl<sub>2</sub>: 1.5 mM; NaHCO<sub>3</sub>: 10 mM) を調製し、恒温槽 (25°C) を用いてビーカー内にて結晶を沈澱させた。得られた沈澱を 0.2 μm フィルターでろ過し、純水で洗浄後、室温にて乾燥させ、XAFS 測定

試料とした。XAFS測定においてチャージアップを緩和するために試料をカーボンテープに塗布した。立命館大学SRセンター BL-10にて、炭酸塩試料中のMg K吸収端XANES測定を行った。分光結晶はBeryl(10-10)を用い、測定モードは蛍光法あるいは全電子収量(TEY)にて行った。また、試料の一部はXRDを用いて結晶構造の同定をおこない、陽イオン交換法によりMgを精製後、MC-ICP-MSを用いてMg同位体の測定を行った。

**結果、および、考察：** Fig. 1 および 2 にカルサイトおよびアラゴナイト試料の Mg K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。

Fig. 1 のカルサイト試料の測定結果から、カキ殻(Oyster shell)、有孔虫(Foraminiferal shell)、合成カルサイトのスペクトル形状がほぼ一致していることがわかる。生物起源の炭酸塩と無機的沈澱により得られた炭酸塩においてスペクトル形状が似ていることから、生物起源の炭酸塩に含まれるマグネシウムは有機物と結合していないことが示唆される。

また、石灰岩(Limestone: JLs-1)とその他のカルサイト試料のスペクトル形状に違いがあった。特に post-edge 領域の 1328 eV 付近に特徴的な構造がみられた。石灰岩は炭酸塩沈澱後の続成作用の影響で変質したためマグネシウムの結合状態の違いが見られたと考えられる。これらの結果は、海洋で生成する炭酸塩鉱物の Mg 化学状態を調べる際に、石灰岩を標準として用いることは適切でないことを示唆している。

Fig. 2 のアラゴナイト試料の測定結果から、サンゴ(Coral: JcP-1)と合成アラゴナイトのスペクトル形状がほぼ一致していることがわかる。生物起源の炭酸塩と無機的沈澱により得られた炭酸塩においてスペクトル形状が似ていることから、生物起源の炭酸塩に含まれるマグネシウムは有機物と結合していないことが示唆される。また、天然石のアラゴナイト(Finch and Allison, 2008)にみられる 1333 eV のピークは本実験の結果では確認されなかったため、天然アラゴナイトを標準として用いることは適切でないことを示唆している。

本研究の合成炭酸塩のマグネシウムと酸素の結合距離の結果は、アラゴナイトの方が短くなり、先行研究である Finch et al. (2007)の結果と一致した。25°Cにおける炭酸塩鉱物沈澱によるマグネシウムの1質量当たりの同位体分別係数はカルサイトで 0.99888(10)、アラゴナイトで 0.99951(4)となった。マグネシウ

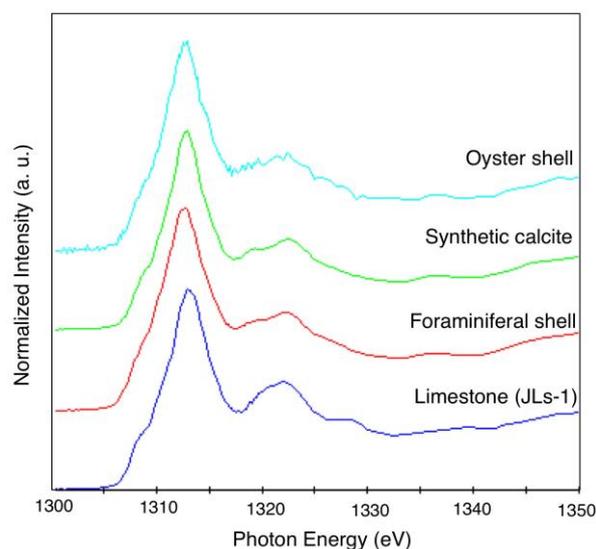
ム同位体分別が結晶構造により異なるのは、アラゴナイトの結合距離の方が短いため結合が強く、重い同位体を取り込まれやすくなったと考えられる。

## 文 献

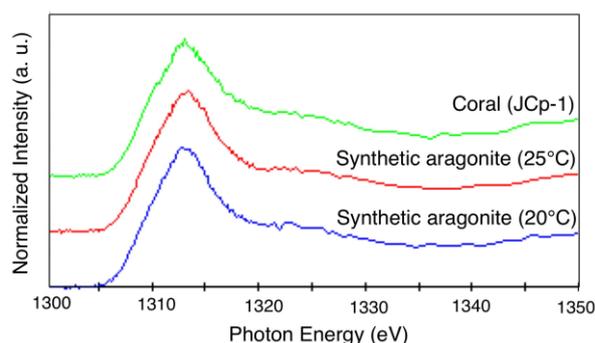
- [1] 北野康, 炭酸塩堆積物の地球化学, 東海大学出版会, (1990).
- [2] 吉村寿紘, 谷水雅治, 地球化学, 46 (2012) 33.
- [3] A. Eisenhauer, B. Kiskirek, and F. Böhm, Elements, 5 (2009) 365.

## 論文・学会等発表 (予定)

- [1] T. Ohno, Y. Takahashi, T. Yotsuya and Y. Yamakawa, Goldschmidt 2015.



**Fig. 1.** Magnesium K-edge XANES spectra of calcite samples.



**Fig. 2.** Magnesium K-edge XANES spectra of aragonite samples.