

R1520

XAFS による炭酸カルシウム中のマグネシウムの化学状態解析 (2) -有孔虫 (CaCO₃) 堆積物の Mg の存在状態-

Chemical speciation of Mg associated with monohydrocalcite

伊藤 理彩^a, 高橋 嘉夫^a
Lisa Ito^a, Yoshio Takahashi^a

^a 東京大学 大学院理学系研究科

^aGraduate School of Science, The University of Tokyo

マーシャル諸島マジュロ環礁・アルノ環礁は造礁サンゴを基盤とし、その上に有孔虫やサンゴ礫などが堆積して形成された島であり、炭酸カルシウムを主成分としている。これまで、ICP 発光分光分析などの測定結果により、炭酸カルシウム中の Mg は、表層で濃度が低く、深部になるにつれて濃度が上昇し、一定深度以下では濃度が一定になることが分かった。この試料について、深度別に Mg の K 吸収端 XANES 測定を行い、その化学種解析を行った。その結果、これら有孔虫堆積物中の Mg は、マグネシウム方解石であり、深度によらず同じ化学種をとることが分かった。またマグネシウム濃度が低い層では、土壌の pH が低下する傾向にあった。これらから、マグネシウムは、人為的に供給された酸性物質の影響で、選択的にマグネシウム方解石が溶出することで濃度が低下していると推定された。

Majuro and Arno Atolls in Marshall Islands are formed by reef-building coral and biological residues such as foraminifera and coral gravels. They exclusively consist of calcium carbonate, which form surface sediment on the atolls. However, anthropogenic effects have been observed at the shallow depth of the sediments due to human activities on the atolls. Magnesium (Mg) is second main cations in the sediment by its presence in the calcium carbonate. However, the depletion of Mg concentration at the shallow region has been observed which may be related to the anthropogenic effects. Mg K-edge XANES showed that Mg species is magnesian calcite at any depths in spite of the variation of the depth. XRD analyses showed that the percentage of magnesian calcite to calcite decreases at the surface layer, which is correlated with the decrease of Mg concentration.

Keywords: atoll, Marshall Islands, chemical weathering, Mg K-XANES

背景と研究目的

環礁は人間の居住には厳しい環境であるが、マジュロ環礁内で面積が最大の島、ローラでは、過去 2000 年前から人間活動が始まったことが先行研究[1]により報告されており、現在も居住は続いている。島の植生は発達しており、ヤシ、パンノキなどが特に多く見受けられ、堆積物についても深度 0.5 m 以上においては黒色化が進んでいる。そこで、ICP-MS を用いて、堆積物の元素の鉛直分布を調べたところ、上層部ではマグネシウムの濃度が減少していることが分かった。島の主な構成物であるサンゴ礫や有孔虫の主成分が炭酸カルシウムであること、土壌の pH が表層部分で低いこと、またマグネシウムのみが上層部で濃度が低下していることなどから、元々炭酸カル

シウムに比較的多く含まれていたマグネシウムが、表層付近で溶出し消失していることが推定された。これらの機構を詳細に調べるために、炭酸カルシウム堆積物中に含まれるマグネシウムの化学種を X 線吸収端構造 (XANES) 法により調べた。

試料

測定した堆積物試料は下記の手順で準備した。

- (1) 試料をメノウ乳鉢により、均一になるまですりつぶした。
- (2) すりつぶした試料を測定台の上に貼り付けたカーボンテープの上に均一になるようにのせた。
- (3) 試料がテープ上でさらに均一になるよう、カーボンテープをキムワイプで拭き取った。

立命館大学SRセンター BL-10にて、堆積物の上部で濃集がみられたMgのK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はBerylを用い、スタンダードの測定モードは試料電流による全電子収量法(TEY)、サンプルの測定は蛍光法(fluorescence)にて行った。

結果および考察

分析の結果、深度 50 cm 付近から上部に堆積物の色が黒色化し、亜鉛(Zn)、銅(Cu)、鉛(Pb)などの有害元素、鉄(Fe)、全有機炭素(TOC)の濃度上昇がみられた。マグネシウム(Mg)のみ上層付近に近づくにつれ、濃度の減少がみられた。XAFS によりこれら元素の化学種解析を行ったところ、Mg では全層とも calcite 中の Mg に一致し、堆積物中の Mg は、ほとんど有孔虫に由来するものであることがわかった (Fig. 1)。XRD から、ローラ、カラリンともに Magnesian calcite が上層部で減少していることが分かり、これが上層部で Mg が選択的に溶解した原因である可能性が示唆された (Fig. 2)。X 線マイクロ CT からも、上層部の有孔虫内の空隙率が大きくなることが確認された。Fe の化学種はフェリハイドライトであった。Zn はバルク解析と粒子ごとの解析では異なる結果を示すことが分かり、バルク試料は Calcite と共沈したものとフィッティングが一致した。一方、 μ -XANES からは、局所的に ZnO や ZnS からなる Zn 濃集粒子が存在し、これらはタイヤ磨耗起源である可能性が高いことが分かった。環礁が水の流出入の影響を受けやすい多孔質の地盤にもかかわらず、上層部に重金属元素が濃集・固定していた原因として、フェリハイドライトや腐植物質への吸着・錯生成が考えられる。またリン(P)はフィッティングの結果、アパタイトと有機リンの混合物であると考えられることから、生物由来である可能性が高い。

論文・学会等発表 (予定含む)

- [1] 伊藤理彩, 山口徹, 高橋嘉夫, 2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ: 133K(ポスター発表).
- [2] L. Ito, T. Yamaguchi, T. Omori, M. Yoneda, S. Muto, R. Tada, and Y. Takahashi, Japan Geoscience Union MEETING 2016: MTT28-P06 (ポスター発表).
- [3] L. Ito, T. Yamaguchi, T. Omori, M. Yoneda, S. Muto, R. Tada, and Y. Takahashi, Goldschmidt Conference 2016.

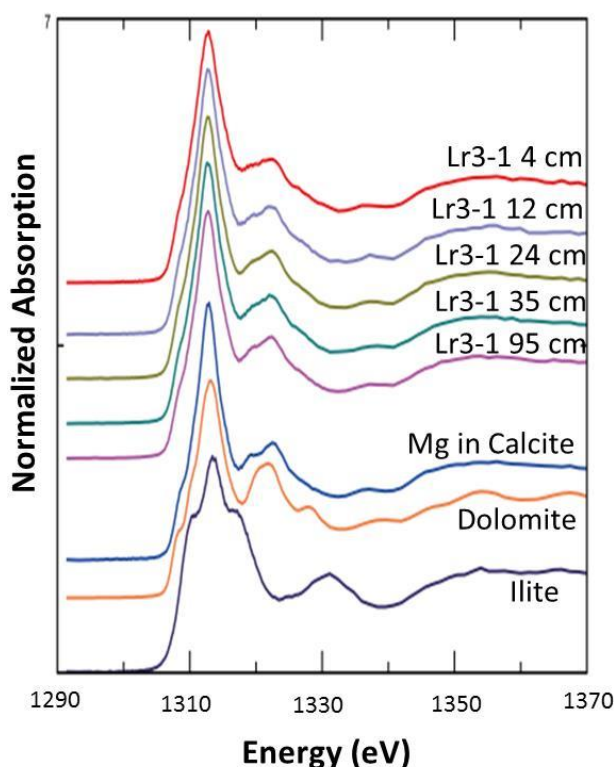


Figure 1. Mg K-edge XANES for Mg at various depths in sediments in Laura District in Majuro Atoll

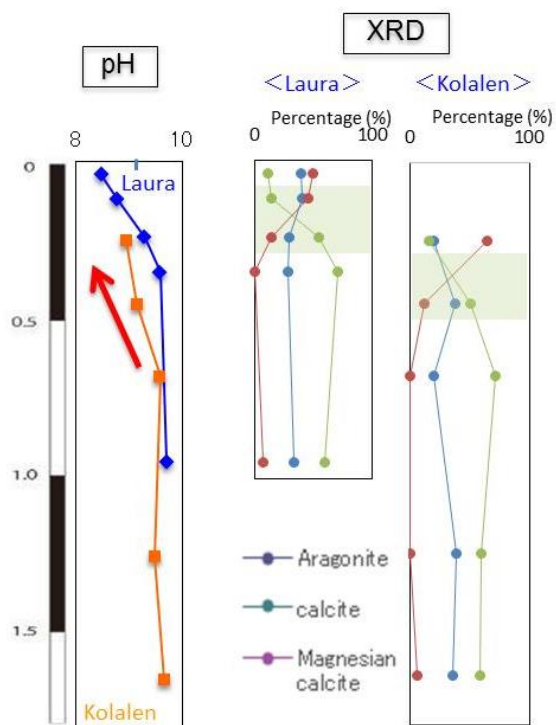


Figure 2. Depth profiles of pH and amount of polymorphs of CaCO_3 .