

R1566

環境試料中のアルミニウムの化学状態(2)

Chemical State of Aluminum in Natural Samples(2)

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。ICP-MS の測定結果により、堆積層の上部には Al などの金属元素が濃集していることが明らかとなったが、島の主要組成を考慮すると、Al は環礁外から供給された可能性が高い。そこで Al の起源推定のため、Al 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、濃集していた Al は風化段階の強いカオリナイトを主成分としていることがわかった。

Majuro and Arno Atoll, Marshall Islands are formed by reef-building coral, and biological remains (e.g., foraminifera and coral gravel) whose main component is calcium carbonate are deposited on it. Although enriched metal elements such as Al were found from upper layer of the sediments by the results of ICP-MS, Al is likely to have been supplied from outside the atoll considering the component of the island. To investigate the origin of Al, Al K-edge XANES measurements were performed. As a result, it is revealed that the enriched Al mainly consists of Kaolinite, which has weathered strongly.

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

背景と研究目的: 環礁は人類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 Al などの金属元素が濃集していることが明らかとなった。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、また Al が上層部のみで濃集していることを考えると、Al は環礁外から供給された可能性が高い。そこで、Al の起源を明らかにするために XAFS 測定により、局所構造解析をおこなった。

試料: 測定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AlのK吸収端 XANES測定をおこなった。分光結晶はKTP(O11)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。また2~3測定ごとにAl₂O₃の測定を行い、測定中にエネルギーのずれが生じていないかを確認した。

結果および考察: Fig. 1 に Al K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。

マジュロ環礁を構成するローラ、デラップを除く、カラリン、ジェルト(いずれもマジュロ環礁の島)、アルノ環礁では、Al K 吸収端付近でみられる Peak A の位置が 1 eV ほど低エネルギー側にシフトしているが、1:1 層のカオリン系の粘土鉱物が主体と考えられるピーク形状が得られた。しかし、これらの試料のピークでは、カオリナイトで特徴的な Peak B は見られなかった。Peak A の位置がずれているのは、カラリンではギブサイト、また斜長石(ラブラドライト)がそれぞれ 20 %

ずつ混合しており、またアルノでもギブサイトが 25 % 混合しているためであると考えられる。デラップについては、カオリナイトよりギブサイトや斜長石の割合が高く、それぞれ 40 %、35 % の割合で含まれており、またマスコバイト、カオリナイトも 10 % ほど含まれていることがわかった。

ローラについては、島内で大きな差は見られなかったが、他の島とは異なるピーク形状を示し、今回測定したいずれの標準試料とも形状が合致しなかった。Chaplais らの報告[2]から考えると、リン酸アルミニウムが高い割合で混合している可能性が考えられる。

今回、ローラ以外の地区で採取されたアルミニウムがカオリン系の粘土鉱物主体であったこと、同時にギブサイトも検出されたことは、これらの地区の堆積環境が、強い風化を受けやすい場所であったことを示している。また、主要造岩鉱物である長石由来のカオリン系の粘土鉱物や斜長石・マスコバイトが含まれることから、これらの鉱物は大陸地殻由来である可能性が高い。

先述の ICP-MS の測定結果によると、ローラの表層付近では、約 430 ppm、カラリンでも約 350 ppm の Al が検出されており、双方の島ともに深度 0.5 m 付近では検出量が 1/10 以下、そして深度 1 m 以下ではほとんど検出されておらず、上層部だけに濃集していた。

この結果を併せて考えると、大陸地殻由来の Al は島の形成とともに堆積したのではなく、島がほぼ現在の形となってから、何らかのプロセスで外部より持ち込まれた人為由来の Al が強い風化を受けてカオリナイトやギブサイトとなり、土壌の一部を形成するようになったと考えられる。

今後、より多くの標準試料を用いて試料中のアルミニウム化学種を同定するとともに、試料の主成分となっている炭酸カルシウムを溶解した後に XRD で試料に含まれる鉱物を調べることで、より正確に試料の鉱物組成について把握することが可能になると考えられる。

文 献

- [1] T. Yamaguchi, H. Kayanne, and Y. Yamano, *Pacific Science*. **63** (2009) 537-565.
 [2] G. Chaplais, E. Prouzet, A. M. Flank, and J. L. Bideau, *New J. Chem.* **25** (2001) 1365-1367.

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*.

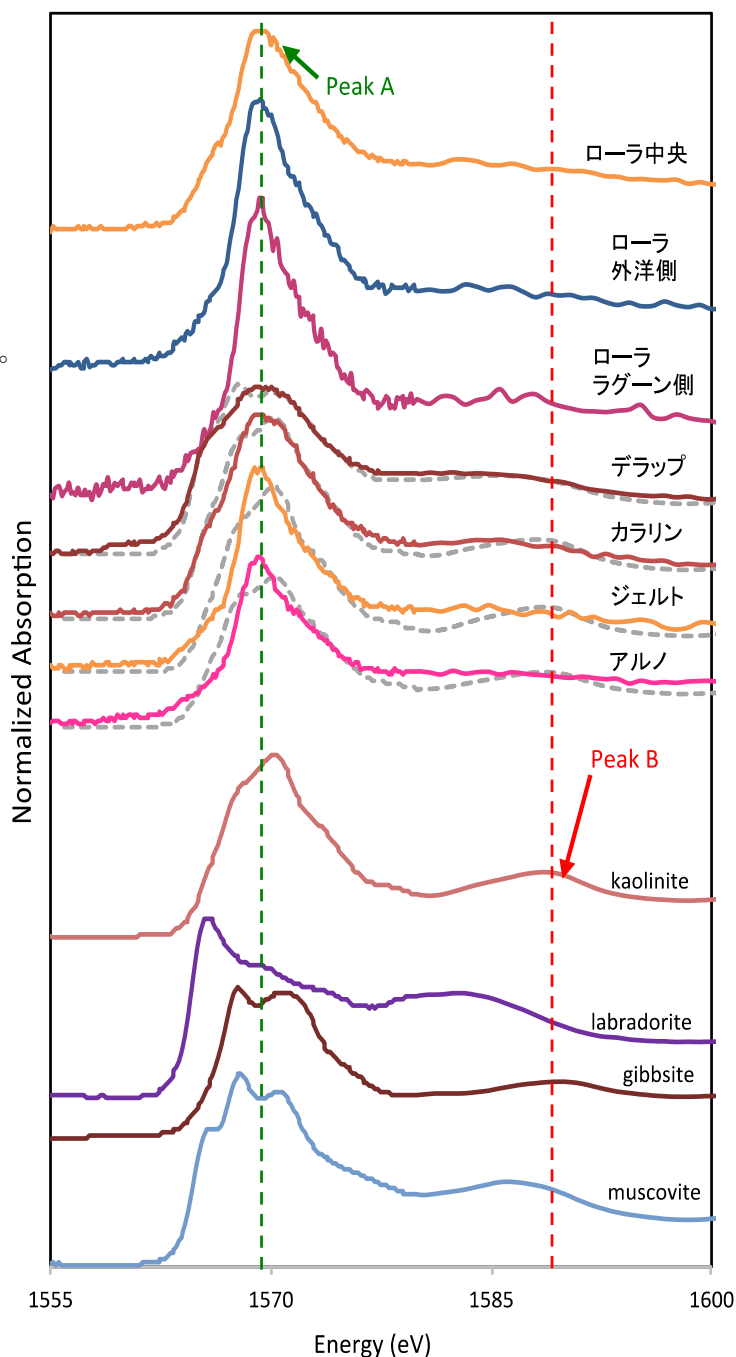


Fig. 1. Observed Al K-edge XANES Spectra