

XAFS による炭酸塩鉱物中のマグネシウムの化学種解析： Mg 同位体分別機構に関連して

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^a, 伊地知 雄太^a, 家路豊成^b, 福士圭介^c, 高橋 嘉夫^d
Takeshi Ohno^a, Yuta Iditi^a, Toyonari Yaji^b, Keisuke Fukushi^c, Yoshio Takahashi^d

^a 学習院大学, ^b 立命館大学, ^c 金沢大学, ^d 東京大学

^aGakushuin University, ^bKanazawa University, ^cRitsumeikan University, ^dThe University of Tokyo

e-mail: takeshi.ohno@gakushuin.ac.jp

炭酸塩鉱物が沈澱する際、炭酸塩鉱物に取り込まれるマグネシウム同位体比は溶液中のマグネシウム同位体比から異なる値を持つ。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。天然の炭酸塩鉱物はカルサイトとアラゴナイトの結晶構造を持つ。この結晶構造と同位体分別との関係を調べるため、マグネシウムの K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。その結果、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明らかになり、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 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 is revealed that the local structure around Mg atoms 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

古環境の変動を解析する研究分野において、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きた[1]。近年では金属元素の同位体比が新たな環境解析指標として注目されている。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、同位体組成の環境依存性が調べられている[2]。本研究では、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マグネシウム同位体比には、結晶構造に依存した同位体分別がみられるため、マグネシウム同位体比から沈澱時の結晶構造を推定すること、さらに炭酸塩鉱物の結晶構造から古海洋のMg/Ca比を解読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マグネシウムの化学状態、またマグネシウムの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おこなった。

実験

合成炭酸塩試料は次の様に合成した。カルサイト用母液(CaCl₂: 10 mM; MgCl₂: 10 mM; SrCl₂: 0.5 mM; NaHCO₃: 10mM)、アラゴナイト用母液(CaCl₂: 10 mM; MgCl₂: 100 mM; SrCl₂: 1.5 mM; NaHCO₃: 10 mM)を調整し、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、純水で洗浄し、室温にて乾燥させ、XAFS測定試料とした。本研究では、フェリハイドライト、マンガン酸化物、陽イオン交換樹脂にマグネシウムを吸着させた試料も用意し、XAFS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および全電子収量(TEY)にて行われた。また、試料の一部はXRDを用いて結晶構造の同定を行ない、陽イオン交換法によりマグネシウムを精製後、MC-ICP-MSを用いて同位体測定を行った。

結果、および、考察： Fig. 1 に Mg K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。Fig. 1 の合成アラゴナイト試料の測定結果から、報告されている生物起源アラゴナイトのサンゴとスペクトルの形状が一致した。一方、天然石アラゴナイト(Natural Aragonite)と合成アラゴナイトにはスペクトルの形状に違いがみられた。これは、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に違いが生じた、もしくは、不純物として存在する粘土鉱物の影響と考えられる。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、天然石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。

生物起源のアラゴナイトと無機的沈澱により得られたアラゴナイトにおいてスペクトル形状が一致したことから、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た。

また、フェリハイドライト、マンガン酸化物、陽イオン交換樹脂に吸着させた試料と炭酸塩鉱物とのスペクトル形状は一致しなかった。これは、炭酸塩鉱物中のマグネシウムは、陽イオン交換樹脂に吸着したマグネシウムイオンとは異なることが示唆された。

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僅かに短くなり、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アラゴナイトの方が小さくなるのは、アラゴナイト中のマグネシウムの結合がカルサイトより強いことが示唆された。

参考文献

- [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. Kisakürek, and F. Böhm, Elements, 5 (2009) 365

研究成果公開方法/産業への応用・展開について

- ・本研究成果は2017年日本地球化学会年会にて成果公開予定である。

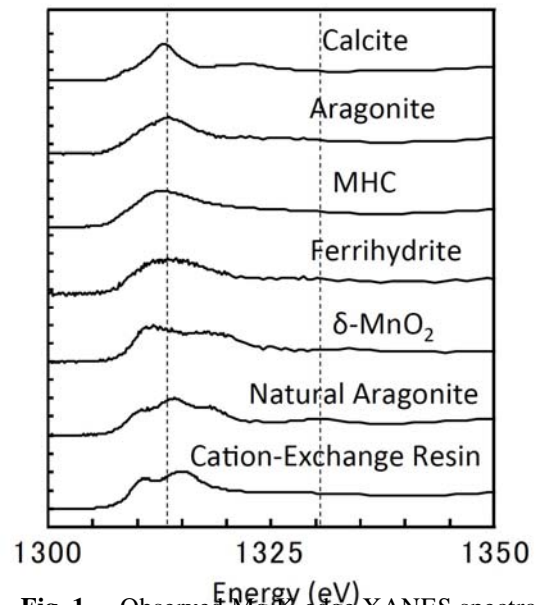


Fig. 1. Observed Mg K-edge XANES spectra