

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：32606

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13586

研究課題名(和文)炭酸塩鉱物の結晶構造に依存した金属元素同位体分別による古環境解読

研究課題名(英文)Effect of carbonate crystal structures on isotopic fractionation of metals during carbonate precipitation

研究代表者

大野 剛 (Ohno, Takeshi)

学習院大学・理学部・准教授

研究者番号：40452007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：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、海水で無機的に沈殿する場合、海水のMg/Ca比によりどちらが沈殿しやすいかが決まっている。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、同位体比から沈殿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。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。

研究成果の概要(英文)：Magnesium isotope geochemistry plays an important role in the field of paleoenvironmental research. Carbonate precipitation experiments indicate the degree of magnesium isotopic fractionation during the precipitation can be expected as a new paleoenvironmental proxy. In order to verify the new proxy, the possible mechanism of magnesium isotopic fractionation was studied. X-ray absorption near edge structure (XANES) is one of the most useful techniques for the determination of the coordination environment of magnesium. The coordination environments of magnesium in calcium carbonates can be estimated by comparing the shape of the XANES spectra of samples to those of the reference materials. In this study, calcite and aragonite samples were synthesized in the laboratory. Carbonate precipitation experiments indicate the degree of Mg isotopic fractionation during the precipitation can be used as a new paleoenvironmental proxy.

研究分野：地球化学

キーワード：炭酸塩鉱物 同位体分別 金属元素

1. 研究開始当初の背景

炭酸塩鉱物はどの時代にも普遍的に存在し、炭酸塩中の元素組成や同位体分析を通じて沈殿時の海水温度、pH、海水と接する大気中の二酸化炭素分圧などの古環境情報を読み取ることができる。そのため、地球環境の変遷を探る上で炭酸塩鉱物は重要な役割を果たしている。

炭酸塩鉱物にはカルサイトとアラゴナイトの2種類の結晶形が存在する。無機化学的には Mg/Ca 比が2より大きいときアラゴナイトが沈殿し、2より小さいときはカルサイトが沈殿しやすい。一方、生物はカルサイトを作るものとアラゴナイトを作るものの両方が存在するが、生物起源の炭酸塩鉱物は海洋の Mg/Ca によらず、生物種ごとに同じ結晶形を作る(例:有孔虫はカルサイト、珊瑚はアラゴナイト)。現在、生物が骨格に用いる炭酸塩鉱物の結晶形はそれらの種が誕生した時代の海水において無機的に沈殿しやすい結晶形を反映しているとの説が有力となっている(Stanley and Hardie, 1999)。

炭酸塩鉱物の結晶構造は古海水の Mg/Ca や外骨格獲得といった生命進化の歴史を調べる上で重要な情報を保持している。しかし、現在の結晶構造からは当時の情報を得ることはできない。なぜなら、アラゴナイトは準安定相であり続成作用の影響で容易にカルサイトに転移してしまうためである。

近年、新たな環境指標として炭酸塩中のマグネシウムの同位体分別が注目されている。マグネシウムの同位体分別はカルサイトで大きく、アラゴナイトで小さいことが報告されている(e.g. Chang *et al.* 2004)。このような結晶構造による同位体分別の大きさの違いを用いることで、沈殿時の結晶構造を推定することが可能になると考えられる。一方、この指標の有用性を評価するためには、マグネシウムの同位体分別の変動要因を理解することも重要となる。

2. 研究の目的

本研究では、カルサイト型海(Mg/Ca < 2)・アラゴナイト型海(Mg/Ca > 2)を調べる新たな研究手法として、炭酸塩鉱物沈殿時の金属元素同位体分別に着目した。本研究では、炭酸塩鉱物沈殿時のマグネシウム・カルシウム・ストロンチウム同位体分別の結晶構造依存性を明らかにし、同位体分別による炭酸塩鉱物沈殿時の結晶形同定法を開発することを目的とした。具体的には、模擬海水の化学組成を制御することにより、合成炭酸塩鉱物を生成し、その炭酸塩鉱物沈殿反応におけるマグネシウムの化学状態、同位体分別、結晶構造の関係性を調べることを目的に、天然炭酸塩試料、合成カルサイト、合成アラゴナイトを用いて、様々な分析法を用いた測定を行い、合成炭酸塩(カルサイト・アラゴナイト)の結晶構造と同位体分別の変動要因を理解することを試みた。

3. 研究の方法

本研究では、模擬海水の化学組成を制御したカルサイト用母液、アラゴナイト用母液を Table 1 のように調整し、恒温槽(25 °C)を用いてビーカー内にて結晶を沈殿させた。

Table 1. 模擬海水の化学組成

	calcite/mM	aragonite/mM
NaHCO ₃	10	10
MgCl ₂	5	80
SrCl ₂	1.5	0.2
CaCl ₂	8	8

得られた沈殿を 0.2 μm フィルターでろ過し、純水で洗浄し、室温にて乾燥させた。XRD を用いて結晶構造の同定を行い、純度を確かめ、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。

炭酸塩鉱物沈殿反応におけるマグネシウムの同位体分別係数を調べるため、合成炭酸塩試料の一部は、塩酸で溶解し、陽イオン交換法によりマグネシウムを分離回収した。精製したマグネシウムを 200 ppb に調整し、学習院大学設置の多重検出器型 ICP 質量分析計(Nu plasma)を用いて同位体比の測定を行った。

本研究では、炭酸塩結晶中に水が取り込まれているかを調べるため、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて、水の吸収ピークを確認した。さらに、炭酸塩結晶中に含まれる水の量を調べるため、Al₂O₃ を標準試料とした熱重量・示差熱分析(TG-DTA: 550 °C、10 °C/min)によって、合成炭酸塩試料中の水分量を調べた。

4. 研究成果

本研究で、沈殿合成したカルサイトおよびアラゴナイトのマグネシウム同位体比を測定した結果、出発物質に対して、カルサイトで -2.81±0.23‰、アラゴナイトで -1.43±0.32‰ となった。同位体分別係は、結合の強さおよび質量の2つに依存する。結合の強さによる影響のみを見るため、結合の力の定数である Δa 値をマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムの結晶構造ごとに求めた。その結果、マグネシウムは他元素と比べると結晶構造による Δa 値の差が大きくなった。これは、マグネシウムの存在状態がカルシウムやストロンチウムと異なることが示唆された。そこで、炭酸塩鉱物におけるマグネシウムの化学状態を調べた。EXAFS による局所構造解析

の結果、Mg-O 結合距離はカルサイトの方が大きくなった。Ca-O 結合距離は、アラゴナイトの方が大きいため、マグネシウムとカルシウムで結晶構造の違いによる酸素との結合距離の大小関係が異なった。また、EXAFSの結果から、Mg-Caのピークは、カルサイトでは確認されたが、アラゴナイトにはみられなかった。これは、炭酸塩中のマグネシウムはカルサイトではカルシウムサイトに置換して取り込まれているが、アラゴナイトではカルシウムサイトに置換されておらず、別の形で結晶中に取り込まれていることが示唆された。

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、マンガン酸化物、陽イオン交換樹脂に吸着させた試料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。一方、合成アラゴナイトは、サンゴ、フェリハイドライトおよび MHC の一部とスペクトルの一致がみられた。これらのことから、合成アラゴナイト中のマグネシウムは水和状態で結晶構造に取り込まれていることが示唆された。

本研究では、炭酸塩中の水分の有無を確認するために、FT-IR 測定を行った。合成カルサイトおよび合成アラゴナイトを 100 °C で一晚乾燥させたものを測定試料とした。水の存在を示す 3400 cm⁻¹ ピークは、合成アラゴナイトには顕著に現れているのに対し、合成カルサイトにはほとんどみられなかった。これより、合成アラゴナイトは、結晶中に水を含んでいることが示唆された。一方、合成カルサイトには水が含まれないことがわかった。

さらに、結晶中に含まれる水分量を調べるために、TG-DTA 測定を行った結果、天然のサンゴ及び合成アラゴナイトとも 2~3 % 程度の水分を結晶中に含んでいることが明らかとなった。これらのことから、アラゴナイト構造では、マグネシウムがカルシウムのサイトに置換せず、水を配位した状態で取り込まれていることが示唆された。

これらのことから、結晶構造の違いによってマグネシウム同位体分別の大きさに差が生じるのは、結晶中でのマグネシウムの水和の有無が主な要因であると考えられる。これは溶液中の水和したマグネシウムとアラゴナイト中のマグネシウムで化学状態の差が小さくなるためである。

本研究では安定同位体地球化学に応用されてこなかった金属元素について、その同位体分別から表層環境変動の情報を抽出できる可能性を示した。これにより様々な角度から地球表層環境の変遷を議論していけると考えている。金属元素を用いた新しい安定同位体地球化学から知見を得ることにより、これまでない視点から議論を行うことが可能となる。

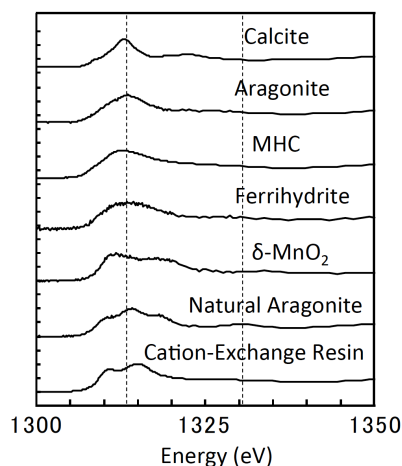


Fig. 1. Mg K-edge XANES 測定結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. Copper isotopic fractionation during adsorption on manganese oxide: effects of pH and desorption, Yuta Ijichi, Takeshi Ohno, Shuhei Sakata, *Geochemical Journal*, 52, e1-e6, 2018.
doi:10.2343/geochemj.2.0516 (査読有)
2. Tritium and iodine-129 concentrations in precipitation at Tsukuba, Japan, after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, Teruyuki Maruoka, Takamasa Kawamoto, Takeshi Ohno, Yasuyuki Muramatsu, Hiroyuki Matsuzaki, Takuya Matsumoto, and Pradeep Aggarwal, *Geochemical Journal*, 51, 449-455, 2017.
doi:10.2343/geochemj.2.0423 (査読有)
3. Speciation of magnesium in monohydrocalcite: XANES, ab initio and geochemical modeling, Keisuke Fukushi, Yuma Suzuki, Jun Kawano, Takeshi Ohno, Masahiro Ogawa, Toyonari Yaji, Yoshio Takahashi, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213, 457-474, 2017
doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.040 (査読有)
4. Accumulation of ¹³⁷Cs by rice grown in four types of soil contaminated by Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in 2011 and 2012, Shigeto Fujimura, Yasuyuki Muratastu, Takeshi Ohno, Masaaki Saitou, Yasukazu Suzuki, Tmoyuki Kobayashi, Yoshikatsu Ueda, Kunio Yoshioka, *Journal of Environmental Radioactivity*, 140, 59-64, 2015.
doi: 10.1016/j.jenvrad.2014.10.018 (査読有)
5. Analysis of ¹²⁹I in the soils of Fukushima Prefecture: Preliminary reconstruction of ¹³¹I deposition related to the accident at Fukushima Daiichi nuclear power plant,

Yasuyuki Muramatsu, Hiroyuki Matsuzaki, Chiaki Toyama, Takeshi Ohno, Journal of Environmental Radioactivity, 139, 344-350, 2015.

doi: 10.1016/j.jenvrad.2014.05.007(査読有)

〔学会発表〕(計 14 件)

1. 大野剛、柵木彩花、大谷朋子、坂田周平、高橋嘉夫、小川雅裕 炭酸塩鉛物沈澱反応におけるマグネシウム同位体分別の結晶構造依存性、第 16 回同位体科学会、2017 年 3 月 10 日、東京。
2. Y. Ijichi, T. Ohno, S. Sakata, Copper isotope fractionation during adsorption onto manganese oxides, Goldschmidt Conference 2017, (13-18 August 2017, Paris).
3. T. Ohtani, T. Ohno, S. Sakata, Boron isotopic fractionation during carbonate precipitation, Goldschmidt Conference 2017, (13-18 August 2017, Paris).
4. 伊地知雄太、大野剛、坂田周平 鉄マンガノ酸化物吸着反応における銅の同位体効果、2017 年度日本地球化学会第 64 回年会、2017 年 9 月 13-15 日、東京。
5. 大谷朋子、大野剛、坂田周平 炭酸塩鉛物沈澱反応におけるホウ素同位体分別の pH 及び結晶構造依存性、2017 年度日本地球化学会第 64 回年会、2017 年 9 月 13-15 日、東京。
6. Determination of ultratrace ^{129}I in environmental samples by ICP-MS/MS and its application to Fukushima soil samples T. Ohno, S. Sakata, S. Kakuta, 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Abstract, I-13, (12-17 November 2017, Matsue). (招待講演)
7. Y. Ijichi, T. Ohno, S. Sakata, Copper isotopic fractionation during adsorption of Cu^{2+} ions on ferromanganese oxides. 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry Abstract, G-06, (12-17 November 2017, Matsue)
8. T. Ohno, T. Ishibashi, Development of an analytical method for stable isotope geochemistry of rare earth elements, Goldschmidt Conference 2016 (26 June-1 July 2016, Yokohama).
9. S. Sakata, H. Saitoh, T. Ohno, Evaluation of coupling LA-ICP-MS/MS and collision/reaction cell technique for in-situ zircon analysis, Goldschmidt Conference 2016 (26 June-1 July 2016, Yokohama)
10. 大谷朋子、坂田周平、大野剛 炭酸塩鉛物の結晶構造が炭酸塩鉛物沈澱反応におけるホウ素分配係数及び同位体分別係数に与える影響、2016 年度日本地球化学会第 63 回年会、2016 年 9 月 14-16 日、大阪市。
11. 柵木彩花、肆矢俊浩、大野剛、小川雅裕、福土圭介、山川庸芝明、高橋嘉夫 炭酸

塩鉛物沈澱反応におけるマグネシウム同位体分別の結晶構造依存性 2016 年度日本地球化学会第 63 回年会、2016 年 9 月 14-16 日、大阪市。

12. 伊地知雄太、大野剛 バーナサイトおよびバーナサイト吸着時のモリブデン同位体分別係数の比較、2016 年度日本地球化学会第 63 回年会、2016 年 9 月 14-16 日、大阪市。
13. 岡部宣章、大谷朋子、肆矢俊浩、大野剛、炭酸塩鉛物の結晶構造とヨウ素の化学形態が炭酸塩鉛物へのヨウ素の取り込みに与える影響 2016 年度日本地球化学会第 63 回年会、2016 年 9 月 14-16 日、大阪市。
14. 大野剛、廣野睦、齋藤陽介、村松康行、ICP-MS/MS による高感度極微量放射性同位体分析法の開発と環境放射能研究への応用、2015 年度地球化学会、2015 年 9 月 17 日、横浜市。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 剛 (OHNO, Takeshi)
学習院大学・理学部・准教授
研究者番号：40452007

(2) 連携研究者

澤木 佑介 (SAWAKI, Yusuke)
東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号：00635063