

平成 28 年 6 月 18 日現在

機関番号：32606

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800301

研究課題名(和文)炭酸塩鉱物中の金属元素同位体分別から読む表層環境変動

研究課題名(英文)Isotopic fractionation of alkaline earth metals in carbonate samples

研究代表者

大野 剛 (Ohno, Takeshi)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：40452007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：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金属元素の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。本研究では金属元素の同位体比を用いた新たな環境解読指標の開発を目的とし、同位体分別と結晶構造との関係を調べるため、金属元素の同位体分別実験とMgのK吸収端XANES測定による局所構造解析をおこなった。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。

研究成果の概要(英文)：Carbonate precipitation experiments indicate the degree of isotopic fractionation of metal elements 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 of alkaline earth metals, 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.

研究分野：地球化学

キーワード：同位体分別 金属元素 炭酸塩鉱物 MC-ICP-MS

1. 研究開始当初の背景

地球表層環境は地球誕生以来46億年にわたり変動してきた。その変動は生命の進化を促してきたと考えられ、地球表層環境の変遷を読み解くことは地球科学のみならず生物学など他の研究分野にも波及効果のある研究課題である。本研究では、生命の進化において重要な大型多細胞生物の誕生した原生代末期からカンブリア期の表層環境変動に注目する。

原生代末期からカンブリア紀は大型多細胞生物が出現した時代である。この時代の海洋化学環境を調べることは、地球表層環境によって生物の進化がどのように影響を受けたのかを理解する上で重要と考えられている。これまでの研究では、主に地質学、古生物学的研究が進められてきた。一方で、地球表層環境変動を定量的に議論するための地球化学的研究手法はあまり進んでいなかった。本研究では、特に生物が炭酸塩外骨格を獲得する上で重要だと考えられる地球化学的要因を調べるための研究手法の開発に取り組む。

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。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。一方で、指標の有効性を評価するためには、原子・分子レベルで変動要因を理解することが重要となる。

2. 研究の目的

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し、無機的にどちらが沈澱しやすいかは海水中の Mg/Ca が決める。また、生物外骨格の結晶形はその種が誕生した時代の海水を反映していると考えられている。本研究では、炭酸塩の主要構成元素であるマグネシウム・カルシウム・ストロンチウムの同位体分別から Mg/Ca を読み取るための新たな研究手法の開発を行う。具体的にはマグネシウム・カルシウムの同位体分別から炭酸塩鉱物沈澱時の結晶構造を推定する方法を確立する。さらに、ストロンチウムの同位体分別から新たな環境情報を抽出する方法を開発し、原生代末期の大型多細胞生物出現を可能にした地球化学的要因の解読を目指す。

マグネシウム・カルシウムの同位体分別から炭酸塩鉱物沈澱時のカルサイト・アラゴナイト結晶構造の違いを調べていくこと、さらに、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 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にも取り組み、新たな指標の有効性を評価するために、原子・分子レベルで変動要因を理解することを目指す。

3. 研究の方法

炭酸塩鉱物の結晶構造は古海水の Mg/Ca や生物の外骨格獲得の歴史を調べる上で重要な情報を保持している。本研究では、マグネシウム・カルシウムの同位体分別から炭酸塩鉱物沈澱時の結晶構造を推定する方法を確立する。さらに、ストロンチウムの同位体分別から新たな環境情報を抽出する方法の開発に取り組んだ。

本研究では、恒温槽を用いて十分に温度制御されたピーカー内にて、塩化カルシウムと炭酸水素ナトリウム溶液を主要出発物質とし、マグネシウム、ストロンチウム、pH 調整剤を添加し、様々な温度と pH で制御された水溶液から炭酸塩鉱物を沈澱させ、溶液と沈澱に含まれる元素の同位体比を分析する。得られた炭酸塩岩中のマグネシウム・カルシウムの同位体分別から炭酸塩鉱物沈澱時の結晶構造依存性を調べると同時に、温度・pH の変動が与えるマグネシウム・カルシウムの同位体分別係数の変動を調べる。さらに、結晶構造以外の同位体分別係数の変動要因も考慮にいれマグネシウム・カルシウムの同位体分別から読み取る炭酸塩鉱物結晶構造判別法の開発をおこなった。

マグネシウムの XAFS 測定による局所構造解析については、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) を用いてピ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。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 測定をおこなった。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) にておこなわれた。

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 を用いて同位体測定を

おこなった。以上の研究により、炭酸塩鉱物中の金属元素(マグネシウム・カルシウム・ストロンチウム)同位体分別を用いた新規環境解読指標の開発を進めた。

4. 研究成果

炭酸塩鉱物沈澱実験により得られた試料から求めたカルサイトとアラゴナイトにおけるマグネシウム・カルシウム同位体分別実験の結果を Fig. 1 に示す。それぞれの同位体分析結果は、母液中の同位体比からのずれを δ 値で表している。マグネシウムではカルサイトにおいて同位体分別が大きく、カルシウムではアラゴナイトにおいて同位体分別が大きかった。また、ストロンチウムでは有為な違いが見られなかった。カルシウムについては過去の報告例と一致した。マグネシウムにおける炭酸塩鉱物中の酸素との結合距離は、カルシウムとは異なり、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。マグネシウムの同位体分別にもこの違いが反映されたと考えられる。ストロンチウムについては酸素との結合距離に差は見られていない。このため同位体効果にも違いが見られなかったものと考えられる。マグネシウム・カルシウムの同位体分別から炭酸塩鉱物沈澱時の結晶構造を推定することができ、ある時代の海水がカルサイト型かアラゴナイト型かについて新たな情報を提供できる。

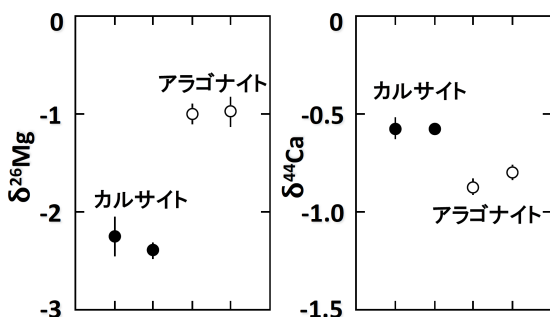


Fig. 1. 炭酸塩沈澱時の Mg・Ca 同位体分別

Fig. 2、3 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 1325 eV 付近に特徴的なピークがみられた。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に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。

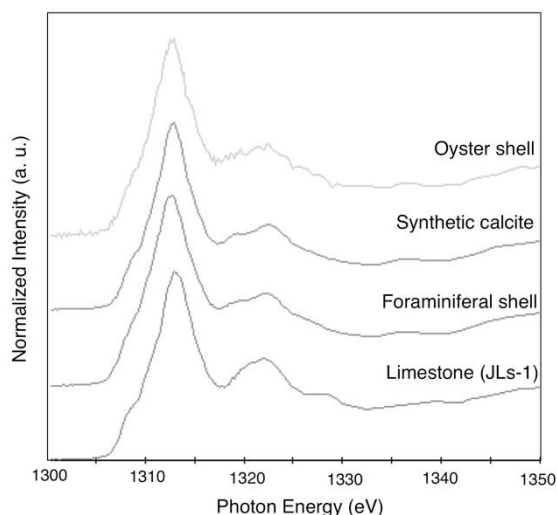


Fig. 2. カルサイトの Mg K-edge XANES

Fig. 3 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。

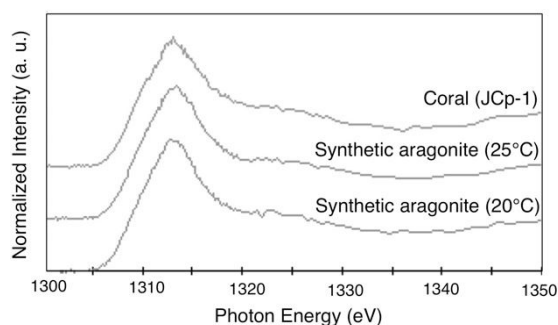


Fig. 3. アラゴナイトの Mg K-edge XANES

炭酸塩鉱物に含まれる様々な金属元素の同位体分別メカニズムについて理解が進むことにより、更なる応用が可能となると考えられる。そのためにも天然試料の分析に加え、制御された実験室内での実験データが今後重要になってくる。

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 8 件)

1. Accumulation of ^{137}Cs 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(査読有り)
2. Analysis of ^{129}I in the soils of Fukushima Prefecture: Preliminary reconstruction of ^{131}I 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 (査読有り)
3. Determination of radioactive cesium isotope ratios by Triple Quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident, Takeshi Ohno, and Yasuyuki Muramatsu, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 29, 347- 351, 2014. doi: 10.1039/C3JA50291K (査読有り)
4. The anomalous Ca cycle in the Ediacaran ocean: Evidence from Ca isotopes preserved in carbonates in the Three Gorges area, South China, Yusuke Sawaki, Miyuki Tahata, Takeshi Ohno, Tsuyoshi Komiya, Takafumi Hirata, Shigenori Maruyama, Jian Han, Degan Shu, Gondwana Research, 25, 1070-1089, 2014. doi: 10.1016/j.gr.2013.03.008 (査読有り)
5. 大野 剛, 誘導結合プラズマ質量分析法における同位体分析技術の進歩と環境地球化学への応用、質量分析、質量分析学会、62、103-113、2014. <http://doi.org/10.5702/massspec.14-58> (査読有り)
6. Determination of ultratrace ^{129}I in soil samples by Triple Quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples, Takeshi Ohno, Yasuyuki Muramatsu, Yasuyuki Shikamori, Chiaki Toyama, Nobuaki Okabe, and Hiroyuki Matsuzaki, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 28, 1283-1287, 2013. doi: 10.1039/C3JA50121C (査読有り)

[学会発表](計 8 件)

1. 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、横浜国立大学、横浜市、2015. 9. 17.
2. 大野 剛、廣野 睦、村松康行、ICP-MS/MS によるストロンチウム 90 分析法の開発、2014 年度地球化学会、富山大学、富山市、2014. 9. 18.
3. Takeshi Ohno, Takuya Ishibashi, Cerium and Neodymium Isotope Fractionation in Geochemical Samples, American Geophysical Union fall meeting, San Francisco, USA, 2014. 12. 19
4. Takeshi Ohno, Yasuyuki Muramatsu, Hiroyuki Matsuzaki, Determination of ^{129}I in Fukushima Soil Samples by ICP-MS, APSORC'13-5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, Kanazawa, Japan, 2013. 9. 24.
5. 大野 剛、無機質量分析計における質量差別効果とその補正法について、第 61 回質量分析総合討論会、エポカルつくば、つくば市、2013. 9. 10. (招待講演)
6. 大野 剛、村松康行、ICP-MS/MS による福島原発事故起源長半減期放射性同位体測定法の開発、2013 年度地球化学会、筑波大学、つくば市、2013. 9. 12.
7. Takeshi Ohno, Yasuyuki Muramatsu, Shoichi Toyoda and Hiroyuki Matsuzaki, Determination of ^{129}I by ICP-MS/MS and its application to Fukushima soil samples, Goldschmidt Conference 2013, Florence, Italy, 2013. 8. 29.
8. 大野 剛、セリウム・ネオジムの同位体分別と地球化学への応用、2013 年地球惑星科学連合大会、幕張メッセ、千葉市、2013. 5. 26

[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・化学科
研究者番号: 40452007