(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MTT37-P01 会場:コンベンションホール

時間:5月21日17:15-18:30

炭素および水素の複合同位体分別を利用した微生物メタン酸化の解析 Applying dual isotopic fractionation of methane as sensitive tracers for microbial oxidation

小松 大祐¹*, 佐藤晋太郎¹, 中川 書子¹, 角皆 潤¹, 田中敦² KOMATSU, Daisuke¹*, Shintaro Sato¹, NAKAGAWA, Fumiko¹, TSUNOGAI, Urumu¹, Atsushi Tanaka²

1 北海道大学大学院理学院, 2 国立環境研究所

¹Faculty of Science, Hokkaido University, ²National Institute for Environmental Studies

The dual (carbon and hydrogen) isotopic compositions in methane have provided important information regarding their sources, transportations, and reactions in the environments. Recently, a highly sensitive continuous-flow IRMS (CF-IRMS) method was developed to analyze the carbon and hydrogen isotope compositions of methane in atmosphere and environment with enriched methane. They have reduced the required sample size drastically. However, they have room for improvement. Applying methods to various environmental samples has been difficult, especially for those with depleted levels of methane.

We developed a rapid, sensitive, and automated analytical system to determine carbon and hydrogen isotope compositions of methane in nmol quantities in natural waters by using continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS).

The analytical system consisted of a purging line to extract dissolved methane in waters, a gas chromatograph for further purification of methane, a thermal furnace to decompose methane to molecular hydrogen, and a CF-IRMS system. In addition, we used pneumatic valves and pneumatic actuators in the system so that we could operate the system automatically based on timing software on a personal computer. The analytical precision was better than 4 per mil for hydrogen isotopic analysis with more than 2 nmol methane injections for a single measurement.

We determined the dual isotopic compositions of methane in Lake Towada in September in 2011. We found distinct carbon and hydrogen isotopic fractionation of methane during microbial oxidation in hydrothermal plume.

キーワード:メタン,熱水プルーム,水素同位体分別,炭素同位体分別

Keywords: methane, hydrothermal plume, hydrogen isotope fractionation, carbon isotope fractionation, dual isotopic compositions

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.

MTT37-P02 会場:コンベンションホール



時間:5月21日17:15-18:30

生物源炭酸塩試料の局所微量金属元素分析に向けた東京大学大気海洋研究所レーザー アブレーション質量分析装置の開発

Laser Ablation ICP-MS for analyzing trace elements in biological carbonates at AORI, The University of Tokyo

川久保 友太^{1*}, 横山 祐典¹, Not Christelle¹, 宮入 陽介¹, 井上 麻夕里¹, 川幡 穂高¹ KAWAKUBO, Yuta^{1*}, YOKOYAMA, Yusuke¹, NOT, Christelle¹, MIYAIRI, Yosuke¹, INOUE, Mayuri¹, KAWAHATA, hodaka¹

1 東京大学大気海洋研究所

¹Atmosphere and Oceanic Research Institute, University of Tokyo

Geochemical features in biological carbonates such as foraminifera, coral, shell and otolith have been widely used as a useful recorder of the past oceanic conditions. During their growth, biological calcium carbonates composed of their skeleton may incorporate trace elements from their ambient seawater. The amount of the trace elements contained in the skeleton is depending on the seawater environments when they grown, hence trace elements in their skeleton preserve historical records of the physical and/or chemical oceanographic information. For example, corals, which live in the low latitude, has the potential for recording the seasonal variations of the oceanic conditions since they have annual bandings and the rapid rates of growth. Strontium in coral skeleton is currently used widely as a proxy of sea surface temperature and uranium is used for ocean redox condition.

In these days, Laser Ablation Inductively Coupled Mas Spectrometry (LA-ICP-MS) has been introduced in the marine environmental studies, which is the powerful technique for analyzing small samples almost undisruptive way. Compared with the conventional solution-based method, it enables us to measure multi-elements in high spatial resolution with little sample preparation. These advantages make LA-ICP-MS a cost effective and attractive analytical tool for analyzing trace elements in biological carbonates.

At present we are trying to set up and develop the method to measure the trace elements in biological carbonates using LA-HR-SF-ICP-MS system at the Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo. We will present the preliminary results we have obtained so far and the future prospects of our studies.

キーワード: 生物源炭酸塩, レーザーアブレーション質量分析法, 古気候

Keywords: Biological carbonate, Laser ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Paleoclimate

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



時間:5月21日17:15-18:30

MTT37-P03

会場:コンベンションホール

ナノ-加速器マスの開発 Development of NanoAMS

佐野 有司^{1*},平田 岳史²,小宮 剛³ SANO, Yuji^{1*}, HIRATA, Takafumi², KOMIYA, Tsuyoshi³

1 東京大学大気海洋研究所, 2 京都大学大学院理学研究科, 3 東京大学大学院総合文化研究科

¹Atmosphere and Ocean Research Institute, University of Tokyo, ²Graduate School of Science, Kyoto University, ³Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo

地球惑星科学の研究分野において、我々人類は深海底、地球超深部、宇宙へとその研究領域を拡大し続けてきた。そして、今や地球や月・火星の試料を用いて、40億年前の地球史や100km以浅の地球内部を詳細に描くことができるようになった。しかし、地球形成の根源に相当する最初の6億年や地球超深部の物質は、高硬度の鉱物中の極微細な包有物として含まれているため、現在の分析技術では正確な情報を引き出すことができない。また、生命の誕生と進化を記録するバクテリアや生物を構成するタンパク質、膜物質などの分析には、ナノスケールの空間分解能が必要であり、それらを直接分析するのは極めて困難である。そこで、地球惑星科学のみならず化学、物理学、医学、工学の広い研究分野の革新的推進に寄与できるナノスケールでの微量元素・同位体分析を実現するナノ-加速器マスの開発が切望される。

ナノ-加速器マスの画期的・独創的なポイント

これまで不可能であった、50ナノメーター・スケールでの微量元素および同位体組成の高精度分析を実現化する。 その結果として地球惑星科学の対象として重要であるが、手付かずであった1ミクロン以下のサイズの鉱物内包有物、鉱 物界面物質、地殻内細胞、エアロゾル、生物内細胞やタンパク質や膜物質などの微小生物物質とその化石、地球外天体 からのリターン物質など様々な試料から物質科学として重要な起源と進化の情報を引き出すことができる。さらに、100 ナノメーター以下の粒子は、粒子表面を構成する原子の数が粒子を構成する原子を上回るため、物質の物理化学的性質 が既存概念(鉱物学・結晶学)とは全く異なることが予想され、自然界でのナノメートルサイズ粒子の挙動を調べるこ とは、全く新しい物質学の創成につながる可能性がある。また、本装置では、生体試料(いわゆるウェットな試料)等の 分析に有利な新規大気圧試料導入系の実用化も行う。これにより、将来的には生体、臨床試料等の医学的・生理学的分析 展開に素早く対応できる。

ナノ-加速器マスの構成

本装置は広い分析局面に対応するため2種類のイオン源を開発する。一つ目はフランス・カメカ社により市販されて いる NanoSIMS のイオン源の心臓部(分解能は30-50ナノメートル)を用いる。固体試料のイオン化の効率を向上させる ために、フェムト秒レーザー光によるポスト・イオン化機構を開発して装着する。もう一つのイオン源は、レーザーサ ンプリング法を組合せた大気圧高温プラズマイオン源である。次世代近接場光学系を用いることで60ナノメートルの空 間分解能を得る。いずれのイオン源も二次イオン光学系として、アメリカ・NEC 社から市販されている大型の加速器質 量分析計(6メガ AMS)を用いる。NanoSIMS のイオン源と加速器質量分析計を接続するためのインターフェースの開 発や、元素分析感度を飛躍的に向上するためのポスト・イオン化技術の設計・製作を行う。

キーワード: 加速器マス, ナノシムス, 同位体, 微量元素 Keywords: AMS, NanoSIMS, Isotopes, Trace elements

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MTT37-P04 会場:コンベンションホール

時間:5月21日17:15-18:30

現場型自動分析装置を用いた海水中の極微量鉄 (II) 分析法の開発 Determination of picomolar Fe(II) in seawater using an automated in-situ flow analyzer

小畑 元^{1*}, 脇山 真¹, 馬瀬 輝¹, 蒲生 俊敬¹, 丸尾 雅啓², 岡村 慶³, 紀本 英志⁴ OBATA, Hajime^{1*}, WAKIYAMA, Shin¹, MASE, Akira¹, GAMO, Toshitaka¹, MARUO, Masahiro², OKAMURA, Kei³, KI-MOTO, Hideshi⁴

¹ 東京大学大気海洋研究所,² 滋賀県立大学,³ 高知大学,⁴ 紀本電子工業 ¹AORI Univ. Tokyo, ²Univ. Shiga Prefecture, ³Kochi Univ., ⁴Kimoto Electronics

1.はじめに

植物プランクトンにとっての必須元素である鉄は、酸化的な海水中では主に Fe(III) として存在し、その大部分は有 機リガンドと錯生成していると考えられている。さらに、近年の研究では、海水中には Fe(II) も微量ながら存在するこ とが明らかになってきた。Fe (II) と Fe(III) では植物プランクトンによる利用性が異なるため、それぞれの化学種の分布 と挙動を把握することが重要な課題となっている。しかし、外洋海水中での Fe(II) 濃度は pM レベルと報告されており、 分析には高感度な検出法が必要である。また、酸素を豊富に含む海水中において、Fe(II) が半減するのに掛かる時間は数 分程度と言われており、正確に Fe(II) を測定するには酸化される前に濃度を測定する必要がある。この困難な分析を可 能にするため、本研究では現場型自動分析装置を用いて、海水中の Fe(II) の分析法の開発を行った。

2. 方法

現場型自動分析装置にはフロー系を用いたルミノール化学発光法(King et al., 1995)を適用した。分析システムは、海水中の Fe(II) とルミノールを反応させるフロー反応系と、光電子増倍管によって発光強度を測定する検出系から構成される。本研究では現場測定装置としてすでに開発されている Geochemical Anomaly Monitoring System (GAMOS, Okamura et al., 2001)を Fe(II) 測定用に改造した。GAMOS は被圧部、耐圧部、バッテリー、試薬バックに分けられる。ペリスタルティックポンプのモーターと流路を切り替える2方テフロンバルブは、シリコンオイルを満たした被圧容器内に配置した。光電子増倍管は耐圧容器内に収納し、アクリル製窓を通して発光強度を測定した。装置の制御、データの取り込みを行う CPU についても耐圧部に入れた。流路は全てテフロンチューブによって接続し、分析はすべて自動で行った。こうして開発した分析法は、白鳳丸 KH-09-5 次研究航海(西部インド洋)、KH-11-7 次研究航海(西部北太平洋)、KH-11-10 次研究航海(東部南太平洋)において観測に用いた。

3. 結果と考察

インド洋の観測においては、海水中の Fe(II) の鉛直的な濃度変化を把握できることを確認した。しかし、キャリブレーション用システムが完成されておらず、濃度を正確に見積もることは難しかった。また、海水の pH 調整法によっては Fe(II) 濃度を過剰に見積もってしまう可能性があった。

これらの問題を解消するため陸上の実験室において検討を行い、海水を直接ルミノール溶液と混合しても外洋海水 を分析するのに十分な感度が得られることを明らかにした。さらに、観測現場において海水に Fe(II) 標準溶液を添加し、 キャリブレーションを行うシステムを構築した。これらの基礎検討をもとに現場型自動分析計を改良し、西部北太平洋 および東部南太平洋において水深 1000m までの海水中の鉄 (II) 測定を行った。検出限界は 20pM 以下であり、海洋表層 における鉄の循環過程の研究に利用できる分析法となった。

キーワード:現場型自動分析装置,海水,鉄(II),太平洋 Keywords: In-situ autoanalyzer, seawater, Fe(II), Pacific Ocean

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MTT37-P05 会場:コンベンションホール

時間:5月21日17:15-18:30

フェリハイドライトに吸着した硫酸表面錯体のその場赤外分光観察 In-situ infrared spectroscopic observations of sulfate surface

楊 晨^{1*},北台 紀夫²,福士 圭介³ YANG, Chen^{1*}, KITADAI, Norio², FUKUSHI, Keisuke³

¹ 金沢大学大学院自然科学研究科,² 大阪大学大学院理学研究科,³ 金沢大学環日本海域環境研究センター ¹Graduate School of Natural Science and Technology,Kanazawa University, ²Graduate School of Science, Osaka University, ³Graduate School of Science, Osaka UniversityInstitute of Nature & Environmental Technology, Kanazawa

<<フェリハイドライトに吸着した硫酸表面錯体のその場赤外分光観察>>

金属酸化物表面への溶質の吸着は、天然水中の溶質濃度や移動性を支配する重要なプロセスである。鉱物表面の水酸 基と結合した溶質の分子構造は表面錯体構造と呼ばれる。溶質の吸着挙動は、表面錯体構造に支配されることが指摘さ れている。表面錯体構造は鉱物と溶質の種類により一義的に決められるものではなく、鉱物が接している溶液の水質条 件(pH、イオン強度、溶質濃度)によっても大きく変化する。従って、溶質の吸着挙動の理解には様々な水質条件にお ける表面錯体構造を明らかにする必要がある。天然水中における主要溶存種である硫酸イオン(SO42-)は共存するほか の無機陰イオンや微量金属、有機酸の吸着に影響を与えている。フェリハイドライトは地球表層に広く分布する低結晶 性鉄酸化物であり、巨大な比表面積に加え、天然水の中では表面が正に帯電することから、陰イオンの優れた吸着体と 考えられている。硫酸イオンのフェリハイドライトへの吸着は共存元素の移動性を支配する重要な反応であるが、表面 錯体構造などの吸着特性はあまり理解されていない。

減衰全反射赤外分光 (ATR-IR) 法は光が全反射する際に界面に潜り込む性質を利用した赤外吸収スペクトルの測定法 で、水溶液中における表面錯体構造の直接観察を行うことができる (Hug,1997)。Peak et al.,(1999) は ATR-IR を利用し た吸着反応の「その場」観察システムを提案している。本研究では、Peak et al.(1999) によるその場観察システムを用い て様々な pH、イオン強度、硫酸濃度条件におけるフェリハイドライト表面における硫酸の表面錯体構造を明らかにする ことを目的とする。

キーワード: 表面錯体, その場赤外分光観察, フェリハイドライト, 硫酸, 吸着, 減衰全反射赤外分光法 (ATR-IR) Keywords: surface complexation, In-situ infrared spectroscopic observations, ferrihydrite, sulfate, Adsorption, Attenuated total reflectance-infrared spectroscopy (ATR-IR)

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.

MTT37-P06 **2**



会場:コンベンションホール

XAFS による構造解析に基づく固液界面でのモリブデンおよびタングステンの同位 体分別機構の解明 A XAFS study of isotopic fractionation mechanisms of molybdenum and tungsten at

A XAFS study of isotopic fractionation mechanisms of molybdenum and tungsten at solid/water interface

柏原 輝彦^{1*}, 高橋 嘉夫² KASHIWABARA, Teruhiko^{1*}, TAKAHASHI, Yoshio²

1海洋研究開発機構,2広島大学

¹Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, ²Earth and Planetary System Science, Hiroshima University

Recent development of mass spectrometry has revealed isotopic variations for a number of heavy elements in natural environment. However, a large part of the molecular mechanisms of their isotopic fractionation in natural environment have not been understood, yet. We suggest that X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy is a promising approach to understand the *non-traditional* stable isotope systems, especially, at the solid/water interface.

Molybdenum (Mo) shows large mass-dependent isotopic fractionation during adsorption on ferromanganese oxides, which is responsible for isotopic composition of Mo in modern oxic seawater. This fractionation process, although its mechanism is still unclear, is the basis of the utility of Mo isotope system as a paleocean redox proxy. We investigated the structure of Mo species on ferromanganese oxides by XAFS to understand the mechanism of its isotopic fractionation during adsorption on natural ferromanganese oxides.

Ferromanganese oxides are aggregates of amorphous Fe (oxyhydr)oxide (ferrihydrite) and Mn oxide (delta-MnO₂). Our XAFS analyses revealed that (i) Mo forms a T_d outer-sphere complex on ferrihydrite, (ii) distorted O_h inner-sphere complexes on delta-MnO₂, and (iii) delta-MnO₂ is the dominant host phase of Mo in the natural ferromanganese oxides [1]. This structural information provides a molecular explanation for preferential adsorption of lighter Mo isotopes on natural ferromanganese oxides that the structural change from T_d MoO₄²⁻ ion, major species in seawater, into distorted O_h species sorbed on delta-MnO₂ phase in natural ferromanganese oxides is the cause of observed isotopic fractionation of Mo, which is supported by quantum mechanical insights [2]. The structure of Mo on a series of other crystalline Fe oxides were also revealed by our studies and showed the excellent correlation with the isotopic fractionation of Mo reported in previous studies: the proportion of *Oh* species in Mo surface species become larger along with the degree of isotopic fractionation [3,4]. These relationships between molecular structure and isotopic fractionation imply that isotopic fractionation as the case of Mo could occur for other elements when the symmetry change occurred between dissolved and adsorbed species. We expect that tungsten (W), which is a congener of Mo, could also show isotopic fractionation during adsorption on ferromanganese oxides because it shows symmetry change between dissolved D_h species on ferromanganese oxides as is the case of Mo [5].

Referrence

[1]Kashiwabara et al., (2009) *Geochem. J.*, 43, e31-e36. [2] Bigeleisen and Mayer (1947) *J. Chem. Phys.* 15, 261-267. [3]Kashiwabara et al., (2011) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 5762-5784. [4]Goldberg et al., (2009) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 6502?6516. [5]Kashiwabara et al., (2010) *Chem. Lett.*, 39, 870-871.

キーワード: XAFS, 同位体分別, 固液界面, モリブデン, タングステン, 吸着構造

Keywords: XAFS, isotopic fractionation, solid/water interface, molybdenum, tungsten, structure of adsorbed species

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MTT37-P07

会場:コンベンションホール

In-situ spectroscopic observation of transformation of monohydrocalcite in aqueous solutions In-situ spectroscopic observation of transformation of monohydrocalcite in aqueous solutions

白井 涼大^{1*}, 北台 紀夫¹, 福士 圭介¹ SHIRAI, Ryota^{1*}, KITADAI, Norio¹, FUKUSHI, Keisuke¹

1 金沢大学大学院自然科学研究科

¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

モノハイドロカルサイト (MHC) は CaCO3・H2O の組成をもつカルシウム炭酸塩鉱物の準安定相である。カルシウム炭酸塩鉱物は少なくとも6つの異なる結晶相が確認されており、無水結晶の多形として、カルサイト、アラゴナイト、ファテライトが存在する。含水系として、1 水結晶であるモノハイドロカルサイト、6 水結晶であるイカイト、コロイド(非結晶)が確認されている (Clarkson et al.1992)。モノハイドロカルサイトは水溶液中で安定相のカルサイトやアラゴナイト に変質することが分かっているが、その変質速度は様々である。

室内で合成したモノハイドロカルサイトは水溶液中で数時間から数日程度で安定相のカルサイトやアラゴナイトに変 質することが報告されている (Fukushi et al. 2011)。一方、福本 (2010MS) ではフブスグル湖の湖底堆積物から数 10 万年 前に相当する深度にモノハイドロカルサイトが生成していることを見出した。変質速度がこれほど異なる原因の解明に はモノハイドロカルサイトの変質挙動について定量的に理解することが必要である。

水溶液中におけるモノハイドロカルサイトの変質挙動と速度に関する検討は Munemoto and Fukushi(2008) により行われている。その検討では 10,25,40,50 の条件でモノハイドロカルサイトの懸濁液を攪拌させ一定時間ごとに懸濁液を 採取した。採取した懸濁液を濾過・濃縮させ、スライドガラスに塗布し乾燥後に粉末 X 線回折 (XRD) により鉱物同定を 行うとともに、ピーク面積から変質速度を定量化した。この結果によると、モノハイドロカルサイトの変質挙動はモノ ハイドロカルサイトが変質せずに維持されている誘発時間とアラゴナイトへの変質が起こる後半の変質時間の 2 つのス テップから構成されることを示した。

一方彼らの方法は、試料の採取時間間隔が25 の条件では120分であり、実験の時間解像度は高くない。また、分析 は試料の乾燥後に行うため溶液中で起こっている反応とは違う現象を観察している可能性は否定できない。

Munemoto and Fukushi(2008) での問題点を解決するためには、溶液中で生じる反応をその場で観察・分析すること が必要である。その場観察ができる手法として減衰全反射赤外分光法 (ATR-FTIR) が挙げられる。減衰全反射赤外分光法 は光が全反射する際に界面に潜り込む性質を利用した赤外吸収スペクトルの測定法である。この方法を利用すると、溶 液中に鉱物が懸濁したままの状態で鉱物を構成する分子の結合状態をその場で観察することができる。また赤外分光の 測定時間が他の分析法と比べて短く高い時間解像度で分析を行うことが期待できる。

本研究は ATR-FTIR 法による鉱物変質過程を追跡できるシステムを構築するとともに、モノハイドロカルサイトの変 質挙動を明らかとすることを目的とする。

キーワード: モノハイドロカルサイト, その場分光観察 Keywords: monohydrocalcite, in-situ spectroscopic observation

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MTT37-P08

会場:コンベンションホール

時間:5月21日17:15-18:30

室内実験及び量子化学計算に基づくカルサイト-水界面でのオキソ酸陰イオンの挙動 解析

Experimental and computational studies on immobilization of oxyanions at the calcitewater interface

横山 由佳^{1*}, 高橋 嘉夫¹, 田中 雅人¹ YOKOYAMA, Yuka^{1*}, TAKAHASHI, Yoshio¹, TANAKA, Masato¹

1 広島大学大学院理学研究科

¹Graduate School of Science, Hiroshima University

Geochemical processes at mineral-water interfaces (e.g., mineral growth/dissolution, mobilization/immobilization of trace elements) play a critical role in determining contaminant transport and nutrient availability in natural water environments. Understanding such processes is central to many environmental challenges we are facing today such as the prediction of the long term fate of contaminants for nuclear waste disposal, the design and implementation of carbon sequestration strategies, and trapping of metal contaminants as impurities. Recent advances in computing power and development of computational methods have made possible their physicochemical investigation at the molecular level. This presentation introduces one of the geochemical studies at mineral-water interfaces based both on laboratory experiments and quantum chemical calculations (QCC).

Calcite (CaCO₃) is known as a mineral which can play a role as an effective scavenger of toxic elements in the surface environment. This study focused on the interactions of arsenic (As) and selenium (Se) oxyanions with calcite. The contamination of natural water with them is occurring in various areas in the world. Especially, migration of ⁷⁹Se from nuclear wastes to biosphere will pose a serious problem for the safe geological disposal of nuclear wastes.

Our coprecipitation experiments and XANES measurements revealed that calcite selectively incorporated arsenate rather than arsenite, and selenite was selectively incorporated rather than selenate. Although molecular geometries of dissolved selenite and selenate are similar to those of arsenite and arsenate, respectively, there is no relationship between their molecular geometries and incorporation behavior into calcite. EXAFS analyses using FEFF shows that these oxyanions are incorporated into calcite through substitution with carbonate ion, which indicated that these impurities are combined with Ca^{2+} ion when they deposit on the calcite surface. In order to determine the factor controlling the preferences of arsenate and selenite for the incorporation of As and Se, respectively, into calcite, their affinities to Ca^{2+} ion, which reflect their reactivities with calcite at the calcite-water interface, were evaluated based on the QCC.

Estimation of intermolecular binding energies between each oxyanion and Ca^{2+} ion by QCC shows that the affinity orders for Ca^{2+} ion are arsenite > arsenate and selenite > selenate. The preference of selenite for incorporation into calcite is related to its higher affinity to Ca^{2+} ion than selenate. On the other hand, though QCC shows that arsenite has higher affinity for Ca^{2+} ion than arsenate, arsenite is hardly incorporated into calcite as shown experimentally. This preference can be attributed to the much lower abundance of deprotonated arsenite as shown in its large dissociation constant (pKa = 9.3). Other oxyanions (arsenate, selenite, and selenate) dissociate into their anionic forms and can interact with Ca^{2+} ion under pH conditions where calcite can precipitate, whereas neutrally charged arsenite cannot display its high affinity for Ca^{2+} ion except for under high alkaline condition. Hence, the factors controlling their preferences for the incorporation into calcite-water mineral interface is expected to contribute to further investigation at the molecular level. The present findings should provide some insights into natural behavior of As and Se because their oxidation states are variable in subsurface environment, and into physicochemical systematics of oxyanions interaction with calcite.

キーワード: XAFS 法, 量子化学計算, 固液界面, カルサイト Keywords: XAFS, Quantum chemical calculation, Mineral-water interface, Calcite

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MTT37-P09

会場:コンベンションホール

X線吸収法を応用した地球化学・環境化学:現状と将来展望 X-ray absorption spectroscopy in geochemistry and environmental chemistry: present status and future prospect

高橋 嘉夫 ^{1*} TAKAHASHI, Yoshio^{1*}

¹ 広島大学 ¹Hiroshima University

In this session, we include a series of presentations related to X-ray absorption spectroscopy (XAS), or X-ray absorption fine structure (XAFS). The presentations in this session focus on the applications of XAS technique to relatively new fields in geochemistry and environmental chemistry including (i) application of scanning transmission X-ray microscopy (STXM) to carbons in geochemical samples, (ii) understanding of mechanism of isotopic fractionation based on the speciation analysis by XAS, (iii) interpretation of XAS results by molecular simulation, and (iv) coupling of micro-XAFS with fluorescence in-situ hybridization (FISH) method.