

ガリウム水和錯体間の同位体分別の理論計算

Theoretical calculation of the isotopic fractionation between gallium hydrates

*加藤 千図¹, 藤井 俊行¹, Frédéric Moynier², 浅井 久瑠美³, 阿部 穰里³

¹大阪大学, ²パリ地球物理研究所, ³首都大学東京

フッ酸、硫酸、リン酸中のガリウム水酸化物の化学種の存在度及び同位体分別効果を理論計算で求めた。形成されるガリウム錯体、存在度及び同位体分別は、酸濃度に依存した。フッ酸とリン酸中では酸濃度が増加するにつれ、ガリウムの軽い同位体が濃縮するが、硫酸中では重い同位体に濃縮することが示された。

キーワード: ガリウム、同位体分別、フッ化物、硫酸塩、リン酸塩、水和物

1. 緒言

近年、地球化学分野において地球物質のガリウム(Ga)同位体分析が盛んである[e.g. 1]。しかし、どのような仕組みで同位体分別が起こるかは解明されていない。先行研究では、クラウンエーテルを用いた溶媒抽出における塩化ガリウム系の同位体分別を理論及び実験で検証した[2]。その結果、一定の同位体分別効果が見られた。本研究では、化学交換反応系におけるガリウム同位体分別の基礎特性を見極める対象を広げ、フッ酸、硫酸及びリン酸中におけるガリウム錯体形成の存在度、及び同位体分別効果を理論計算で求めた。

2. 実験

分子軌道と振動波長は Gaussian 09W、B3LYP/6-311+G(d,p)を用いて計算した。ガリウム六水和物を出発化学種とし、各水分子を対象基と順次置き換え一定の酸濃度範囲でのガリウム錯体の存在度を求めた。酸濃度の最大値は、市販物のそれを利用した。各化学種の同位体分別効果を求め、結果はデルタ表記 (‰) で表し、次のように定義した: $\delta^{71}\text{Ga} = \{(^{71}\text{Ga}/^{69}\text{Ga})_{\text{sam}} / (^{71}\text{Ga}/^{69}\text{Ga})_{\text{IPGP Ga std}} - 1\} \times 1000$, $\Delta^{71}\text{Ga} = \delta^{71}\text{Ga}_{\text{org}} - \delta^{71}\text{Ga}_{\text{aq}}$.

3. 結果と考察

形成されるガリウム錯体の存在度は、酸濃度および pH 濃度に依存した。同位体分別効果の一例を図 1 に示す。フッ化物系とリン酸系、水酸化物ではアニオン濃度が増加するにつれ、ガリウムの軽い同位体が Ga^{3+} に濃縮するが、硫酸塩系では逆に Ga^{3+} に重い同位体が濃縮することが示された。自然界の水溶液中においても同様の同位体分別効果が見られると予想される。

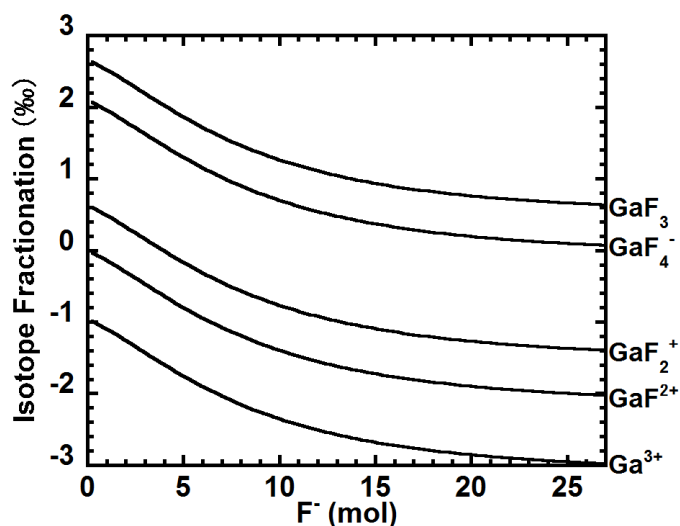


図 1 F^- 濃度に対するフッ化物ガリウムの同位体分別効果

参考文献

[1] Kato et al. 2017 Chem. Geol. 448. 164-172.

[2] Kato et al. 2017 AESJ Fall meeting 3K01.

*Chizu Kato¹, Toshiyuki Fujii¹, Frédéric Moynier², Kurumi Asai³ and Minoru Abe³

¹Osaka University, ²Institut de Physique du Globe de Paris, ³Tokyo Metropolitan University.