

**Stable isotopic and speciation studies on neo-rare earth element geochemistry
and paleoenvironmental analysis**

(安定同位体と化学種解析に基づく新しい希土類元素地球化学
および古環境解明)

大学院理学研究科 地球惑星システム学専攻

中田 亮一

本博士論文では、第 2 章から 6 章で新しい希土類元素地球化学について、第 7 章から 9 章では古環境解明についての議論を行う。

—新しい希土類元素地球化学—

REE は周期表で 3 族に位置するスカンジウム(Sc), イットリウム(Y)とランタノイド 15 元素の総称であり, 試料の起源や反応過程を議論する上で有効な地球化学的指標である。REE は相互に類似した化学的性質であるため単離が難しく, 1794 年に Y が発見されてから全ての REE が発見されるまでに 153 年を要している。REE 発見の歴史や化学的性質, 分析手法や REE パターンの意味などの根本的かつ重要な事柄を第 1 章でまとめた。

海嶺では水-岩石相互作用が活発に生じており, 熱水の REE パターンに正の Eu 異常が現れることが知られている。その原因は斜長石の選択的な溶解であると言われてきたが, 他の REE に比べて Eu^{2+} が極めて安定な塩化物錯体を形成する可能性が近年指摘されている。そこで第 2 章では, 玄武岩ガラスもしくは斜長石を晶出した玄武岩を, 超純水もしくは 0.7 M NaCl 溶液で反応させることで, 正の Eu 異常が生じる原因について考察した。溶液の塩濃度に関わらず, より多くの REE が斜長石を含む玄武岩から溶出した。Eu 異常の程度は, 0.7 M NaCl 溶液と反応した場合の方が斜長石の有無に関わらず小さい値となった。したがって, Eu 異常が生じる際には斜長石の溶解がより大きく寄与していることが示唆された。

Eu と同様に濃度異常を示す REE としてセリウム(Ce)が知られている。これまでも Ce が酸化還元状態を敏感に反映することに着目し, Ce 異常は古海洋環境や大気酸素の増加の指標として用いられてきたが, Ce 存在度のみに基づく議論ではその酸化過程を完全に理解することは難しい。そこで第 3 章では, 存在度, 安定同位体比, 化学状態という 3 つの地球化学的に重要な要素を組み合わせることで, Ce 異常が持つ情報の意味を明確にする試み

を行った。固液間における同位体平衡反応を仮定した際の Ce 同位体分別は、マンガン酸化物への吸着 \geq Ce の自発沈殿 $>$ 鉄水酸化物への吸着、の順に大きくなり、いずれも液相が重い同位体に富むという結果となった。この際、Ce の自発沈殿とマンガン酸化物に吸着させた Ce は+4 価に酸化されていたのに対し、鉄水酸化物では+3 価のままであった。つまり、酸化を伴わない吸着、酸化を伴う自発沈殿、酸化的吸着の順に、環境がより酸化的になるにつれて固液間での Ce 安定同位体比の分別が大きくなることが示された。これらの結果は、Ce の安定同位体比と化学状態を組み合わせることで、Ce が持つ情報が酸化還元状態の変化を詳細に判別する有用なトレーサーとなり得ることを示している。

これまで、固液間における同位体平衡反応を考えた場合、水圏で生じる最も基本的な反応である吸着反応では重い同位体はより強い結合へと分配されると言われてきた。しかし、Ce をマンガン酸化物へと吸着させた際、より強い結合であると考えられるにも関わらず、軽い Ce の同位体が選択的に固相へと吸着することが明らかとなった。そこで第 4 章では、REE の鉄水酸化物およびマンガン酸化物への吸着における同位体分別を支配する要因について、ネオジウム(Nd)とサマリウム(Sm)の同位体比測定と配位環境の変化を調べることで考察を行った。固液間における同位体平衡反応を仮定した際の Nd と Sm の同位体分別では、重い同位体が固相へと分配されていることが明らかとなった。X 線吸収微細構造(XAFS)解析において、鉄水酸化物への吸着では第 1 配位圏の REE-O 結合距離が溶液とほとんど変わらなかったのに対し、マンガン酸化物への吸着においては結合距離が短くなった。また、固相に吸着した Ce は第 1 配位圏が歪んだ構造をしている事が示唆されたが、Nd と Sm では歪みの影響は見られなかった。加えて、熱力学データは Ce が溶液中で他の REE と比べて安定である事を支持している。以上のことから、Ce は水相での安定性と第一配位圏の歪みによって軽い同位体が固相へ吸着し、Nd と Sm は吸着によって結合距離が短くなったために重い同位体が吸着したと考えられる。

安定同位体比と並んで多くの可能性を秘めた研究が原油中の REE である。REE パターンによって原油の種類や起源を推定可能だと言われているが、信頼度の高いデータは報告されていない。そこで第 5 章では新疆ウイグル自治区で採取した原油に含まれる REE 濃度を定量し、原油と接していた水試料と原油間での REE の分配についての議論を行った。驚くべきことに、イオン性の強い REE が共存する水試料よりも疎水性である原油試料中に 100 倍以上含まれていた。水試料中の REE のうち、錯体を形成していないフリーな REE 濃度を計算し、原油に含まれる REE を水試料中のフリーな REE で規格化することで REE 分配パターンを求めた。その結果、Sm とイッテルビウム(Yb)が極大となり、エルビウム(Er)が極小となる REE 分配パターン得られた。報告のある REE-カルボン酸錯体の錯生成定数との比較から、原油中の REE がカルボキシル基と錯生成していることが示唆された。また、

$^{13}\text{C-NMR}$ でカルボキシル基とフェノール基が検出されたことから、これらの官能基が REE の結合サイトとなっていることが示唆された。

カルボキシル基は REE に対して高い分配係数を持つが、原油の熟成過程において脱カルボキシル化反応により二酸化炭素となり、原油中から除かれる。そのため、熟成に伴うカルボキシル基の減少により、REE は原油中から排除されると考えられる。そこで第 6 章では、日本の 5 つの油田から採取した熟成度の高い原油試料に含まれる REE 濃度を、熟成度の低いもの（第 5 章）と比較することで、原油の熟成過程での REE の再分配について考察を行った。また、脱カルボキシル化反応を模擬した実験を行い、REE の再分配について評価した。日本の原油は $^{13}\text{C-NMR}$ でカルボキシル基が検出されず、REE 濃度は新疆の原油と比べて 2 桁以上低かった。本研究で測定した原油試料の REE パターンは W 型のテトラドを示したことから、再分配された REE のホスト相は M 型のテトラドを示す粘土鉱物などであることが示唆される。カルボキシル基の有無による比較からは、1 L の原油が生成される際に 1 mg の REE が放出される事が示唆された。これは、1 バレルの原油が生成される際に 16 g の REE が有機物相から放出されることになる。また、室内実験ではフミン酸中のカルボキシル基濃度が熱分解するにつれて、より多くの REE が放出されることが確認された。このように、有機物の熟成過程では大量の REE が有機相から排除されることが考えられ、その 2 次的な移行挙動を理解することは重要であると思われる。

—古環境解明—

付加体中に分布する海洋底堆積岩には、時折炭酸マンガノジュール(MnCO_3)ノジュールが産する。このノジュールについて、地質学および鉱物学の視点から多くの検討がなされているが、その堆積環境についてはよく分かっていない。そこで第 7 章では REE に着目し、炭酸マンガノジュールの形成過程について考察を行った。本研究にて採取した MnCO_3 は針状結晶が放射状に集合した自形の構造であり、クロスニコルで十字型の消光を示した。従ってこのノジュールは、初生的に形成されたものであると考えられる。 MnCO_3 、珪質泥岩共に REE パターンは正の Ce 異常を示したが、XAFS 解析から Ce は 3 価で存在している事が示された。この事実は、試料生成時には正の Ce 異常が表れるような酸化的環境であったが、熟成過程で Ce が還元したことを示唆している。また、 MnCO_3 への吸着実験において正の Ce 異常が認められなかったことは MnCO_3 ノジュールに現れる正の Ce 異常がマンガノジュール由来している事を支持する。しかし、炭酸塩相のみを抽出して REE を測定したところ正の Ce 異常は見られなかった。これらの結果から MnCO_3 は初生的なものであり、遠洋域で形成したものが移動して珪質泥岩に取り込まれたと考えられる。

三疊紀後期 Carnian には Carnian pluvial event (CPE) と呼ばれる大きな環境変動が生じ、一時的に湿潤気候に変化したことが主に西テチス浅海域での研究から明らかになっている。これまでにパンゲア大陸で広範囲に類似した事象が報告されているが、遠洋域での研究は行われていない。そこで第 8 章では、Carnian の連続したチャート試料を美濃帯犬山地域の Section R から採取し、XAFS を用いて鉄の化学種変化を測定した。本研究で対象にしたセクションにおけるチャート中の鉄化学種の層序変化は次の 3 段階に分類された：(i) Carnian 前期から中期にかけてクロライト+イライト+ヘマタイトの 3 種が存在、(ii) Carnian 中期でクロライトが現れなくなり、代わりにスメクタイトが存在、(iii) Carnian 後期には前期と同様の鉱物組成。遠洋域で堆積したチャート中の鉄化学種変化は、Carnian 期にパンゲア大陸で大規模な気候変動が生じ、遠洋域に運ばれる鉱物種が変化したためであると考えられる。大陸縁辺域で行われてきた先行研究と組み合わせると、Section R で採取したチャート中の鉄化学種変化は以下のように解釈される：(i) 比較的安定した乾燥気候、(ii) 急激に降雨量が増加して湿潤気候となった(CPE)、(iii) CPE 以前のような安定した乾燥気候へと回復。また、チャートの堆積速度と鉄化学種が変化した層序との関係から、CPE の継続期間は 88 万年であったと示唆された。さらに、クロライトは他の鉱物と比べて鉄の溶解度が高いため、海洋へのクロライトの供給は当時の海洋一次生産に影響を与えていた可能性もある。

ジュラ紀前期 Toarcian には Toarcian oceanic anoxic event (T-OAE) と呼ばれる大規模な海洋無酸素事象が生じ、大気-海洋システムが大きく乱されたと言われている。これまでに、炭素安定同位体比やそれに基づくモデル計算などが行われているが、酸化還元状態に敏感な元素の化学種変化については研究されていない。そこで第 9 章では、先行研究から最も還元的であったとされる黒色チャートと、その前後に堆積した灰色チャートを美濃帯勝山セクションから採取し、XAFS を用いて鉄および硫黄の化学種変化を明らかにした。黒色チャート、灰色チャートともに主要な鉄化学種はパイライトであり、さらに黒色チャートでは僅かながら Fe^{3+} 成分が存在する事が示された。黒色チャート中の Fe^{3+} 成分は、風化の際に酸化されたものであると考えられる。硫黄も同様にパイライトが支配的である事を示したが、硫酸塩(S^{6+})成分も確認された。さらに、硫酸塩の割合は堆積順に増えており、最も硫酸塩成分が少ないのは黒色チャートの前に堆積した灰色チャートで、黒色チャートの後に堆積した灰色チャートに硫酸塩成分が最も多く含まれていることが示唆された。硫酸塩成分が増加するためには、(i) 海洋が還元的環境から酸化的環境へと連続的に遷移していったか、(ii) 海洋の pH が酸性から中性に変化していった可能性が考えられる。チャートの灼熱減量は黒色チャートで最も多く、これは有機物量が多かったことを示す。そのため、硫酸塩成分が連続的に増加した過程は、海洋の pH が回復する過程を捉えたものであると考えられる。