

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	中 田 亮 一
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
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)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	高橋 嘉夫	
審査委員	教 授	須田 直樹	
審査委員	教 授	関根 利守	
審査委員	教 授	日高 洋	
審査委員	客員准教授	谷水 雅治 (海洋研究開発機構)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>天然試料に含まれる希土類元素 (REE) の濃度を適当な参照試料中の濃度で規格化した REE パターンは、50 年以上に渡って地球科学の諸分野で用いられてきた重要な地球化学的ツールである。このような REE に対して中田君は、セリウム (Ce) などの REE の安定同位体比の利用や地球化学試料中の REE の化学状態の解明などの新たな手法の展開や、原油などこれまで REE が分析されてこなかった試料への REE 地球化学の応用などを進め、希土類元素地球化学の新境地を切り拓いた。さらに、それらの応用研究を進める中で、REE の利用や化学状態解明を含む新規な手法による地球の古環境の解明に関する研究も推進した。以下に中田君の博士論文の成果の概要を述べる。</p>			
<p><u>(i) 希土類元素の安定同位体比変動の地球化学への応用</u></p> <p>REE パターンに現れる Ce の濃度異常は、古海洋環境や大気酸素の増加の指標としてしばしば用いられてきた。しかし、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ことも同時に指摘されてきた。そこで本論文では、存在度、安定同位体比、化学状態という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 &gt; Ce の自発沈殿 ≥ 鉄水酸化物への吸着、の順に大きくなり、いずれも固相側に軽い同位体が分配された。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 価に酸化されたのに対して、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 が持つ情報を最大限に活用することで、酸化還元状態の変化を詳細に解明できることを示している。</p> <p>一方、水圏で生じる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考えられてきたが、Ce 安定同位体分別の結果はこれとは調和的ではなかった。そこで REE の鉄水酸化物や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として、ネオジム(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、</p>			

Nd や Sm とは異なり、第 1 配位圏が歪んだ構造をしていることが示唆された。また熱力学データは 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。

#### (ii) ユウロピウム異常の原因と水-岩石反応温度計

海嶺などでは激しい水-岩石相互作用により熱水の REE パターンに正のユウロピウム (Eu) 異常が現れる。その原因は斜長石の溶解であると言われてきたが、Eu<sup>2+</sup>が他の REE に比べて安定な塩化物錯体を形成する可能性も近年指摘されている。また、先行研究では 46°C で玄武岩と反応させた際には正の Eu 異常が生じなかったが、70°C では正の Eu 異常が報告されており、Eu 異常が水-岩石反応温度計になる可能性を示している。本論文では、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 溶液と 40、60、80°C で反応させることで、正の Eu 異常が生じる原因と反応温度の関係について考察した。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かった。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。また、超純水と反応させた試料では温度上昇とともに Eu 異常の程度が大きくなったことは、Eu 異常が水-岩石反応温度計になる可能性を示している。

#### (iii) 原油への REE の分配と原油の熟成過程における REE 濃度の変動

REE 地球化学を適用する試料として新たな可能性を秘めた対象が原油である。新疆ウイグル自治区で採取した原油に含まれる REE 濃度を定量したところ、イオン性の強い REE が共存する水試料よりも 100 倍以上多く含まれていた。また、<sup>13</sup>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錯生成していることが示唆された。カルボキシル基は REE と安定な錯体を作るが、原油の熟成過程での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、熟成度の低い新疆の原油試料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 <sup>13</sup>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を示す。また、室内実験ではフミン酸中のカルボキシル基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。

#### (iv) REE 地球化学や化学状態解析による古環境解析

(i)~(iii)までで確立した地球化学的手法や XAFS を用いた化学状態解析を用いて、ジュラ紀付加帯に産する炭酸マンガノジュール形成過程の地球化学的制約、チャートの鉄化学種変化に基づく三疊紀後期の Carnian pluvial event (CPE)の解析、チャート中の鉄の化学状態解明によるジュラ紀前期の Toarcian oceanic anoxic event (T-OAE)の解析、などの研究を行った。このうち特に CPE に関する研究では、美濃帯のチャート中の鉄化学種の解析に基づく粘土鉱物の組成分析から、(i) CPE 以前は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、という環境変動が三疊紀後期に起きたことが示唆された。

以上本論文は、REE 地球化学に新たな展開をもたらす共に、古環境学、海洋化学、有機地球化学などの幅広い分野に貢献するものである。従って審査の結果、本論文の著者である中田亮一君は博士 (理学) の学位を授与されるに十分な資格があるものと認める。

#### 公表論文

- [1] R. Nakada, Y. Takahashi, G. Zheng, Y. Yamamoto, and H. Shimizu (2010) Abundances of rare earth elements in crude oils and their partitions in water. *Geochem J.*, vol. 44 (5), p. 411–418.
- [2] R. Nakada, Y. Takahashi, U. Tsunogai, G. Zheng, H. Shimizu, and K. H. Hattori (2011) A geochemical study on mud volcanoes in the Junggar Basin, China. *Appl. Geochem.*, vol. 26 (7), p. 1065–1076.
- [3] R. Nakada, Y. Takahashi, and M. Tanimizu (2013) Isotopic and speciation study on cerium during its solid-water distribution with implication for Ce stable isotope as a paleo-redox proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 103, p. 49–62.
- [4] R. Nakada, M. Tanimizu, and Y. Takahashi (2013) Difference in the stable isotopic fractionations of Ce, Nd, and Sm during adsorption on iron and manganese oxides and its interpretation based on their local structures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press.

#### 参考論文

- [1] G. Etiope, R. Nakada, K. Tanaka, and N. Yoshida (2011) Gas seepage from Tokamachi mud volcanoes, onshore Niigata Basin (Japan): Origin, post-genetic alterations and CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> fluxes. *Appl. Geochem.*, vol. 26 (3), p. 348–359.
- [2] R. Nakada, and Y. Takahashi (2013) Thermogenic methane with secondary alteration in gases released from terrestrial mud volcanoes. *Hydrocarbon* (Edited by V. Kutcherov and A. Kolesnikov), pp. 29–42.
- [3] 中田亮一, 谷水雅治, 高橋嘉夫 (2013) 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. 化学工業、印刷中.