

## 放射光蛍光X線分析による縞状鉄鉱層のキャラクタリゼーション

### Characterization of the Banded Iron-Formations by using SR-XRF

# 松永 将弥 [1], 沼子 千弥 [2], 加藤 泰浩 [3], 中井 泉 [4]

# Masaya Matsunaga [1], Chiya Numako [2], Yasuhiro Kato [3], Izumi Nakai [4]

[1] 東理大・理, [2] 徳島大・総合科学, [3] 山口大・理・地球科学, [4] 東理大・理・応用化学

[1] Science, Science Univ. of Tokyo, [2] Integrated Arts and Sci., Tokushima Univ., [3] Earth Sci., Yamaguchi Univ., [4] Dept. of Appl. Chem., Sci. Univ. of Tokyo

<http://www.ch.kagu.sut.ac.jp/OK/nakai/indexj.html>

先カンブリア紀の海洋堆積物と考えられている縞状鉄鉱層の縞模様について、構成する元素の濃度とその化学状態を放射光蛍光X線分析により調査し、得られた知見を元に堆積環境の推定を行った。得られた元素濃度分布図は黒色(酸化鉄主成分)層と赤色(チャート主成分)層の境界にCa, Ti, Mn, Sr等の濃集層があることを示した。また試料中に含まれるFeに加え、Mnの化学状態にも同様な周期的変化が認められた。これらの周期的変化は当時、生物の活動量が周期的に変化していたことを示しているのかもしれない。

【緒言】先カンブリア紀の海洋堆積物である縞状鉄鉱層(BIFs)は、地球史解読のための重要な試料として位置づけられており、その縞模様の解析が重要視されている。縞の研究ではその縞に対応した成分、構成元素の化学状態から当時BIFsが生成した環境に関する知見を得ることが期待される。そこで本研究ではBIFsに認められる縞模様について放射光蛍光X線分析により元素の濃度分布と化学状態を解明し、得られた知見を基に堆積環境の推定を試みた。

【試料】本研究で使用した試料はHamersley areaで採取されたBIFsである。このBIFsは層の色を基準として5つに分類されている(加藤 1995)。本研究では赤色層と黒色層の組合せの縞を調査の対象とした。試料は適当なサイズに切断した後、岩石薄片を作成し測定用試料とした。プレパラートにはガラスに含まれる元素の影響を除くため石英ガラス製を用いた。

【実験】実験は高エネルギー放射光研究施設のBL-4Aにおいて行った。実験ではまず試料の蛍光X線スペクトルを測定し、検出されたいくつかの元素についてイメージングを行った。イメージングでは試料各点からの各元素の蛍光X線強度を14段階の色階で視覚化し、元素濃度分布図を得た。ビームサイズは上下、左右共に100  $\mu\text{m}$ 、1点当たりの積算時間は3~10秒である。またFe, Mnの化学状態を明らかにするため、XANESスペクトルを測定し、標準試料との比較からその化学状態を決定した。

【結果】最初にイメージングの結果について述べる。得られた元素分布図はFeに加えTi, Mn, Cu, Znが赤色(主成分:チャート)層に比べ黒色(主成分:酸化鉄)層に、より高濃度に分布していることを示した。また黒色層、赤色層の境界にCa, Mn, Sr, Zr等が濃集している領域があることが明らかとなった。以上の知見をもとに、元素濃度分布の異なるこれら黒色層、赤色層、両者の中間の層についてFe K-XANESスペクトルの測定したところ、それぞれの縞を代表するスペクトルが得られた。標準試料との比較からスペクトルはそれぞれFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO(OH)と同定された。さて、縞状鉄鉱層に含まれるFeは、Fe(OH)<sub>3</sub>等の水酸化物として沈殿した後、周囲のpH, 酸化還元条件等に応じて変化した結果、現在の状態になったと考えられている(例えばDrever 1974等)。各層に含まれる鉄の状態差からE-pH図をもとにその堆積環境の差を解釈すると、黒色層、中間層、赤色層において観察された鉄の酸化状態の差は、環境の酸素濃度の差を反映した結果として解釈できる。またMnでもFeと同様に黒色層、中間層、赤色層とそれぞれの縞を代表するXANESスペクトルが得られた。標準試料との比較からスペクトルはそれぞれMnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnCO<sub>3</sub>と同定される。一般的な水環境においてMnは周囲のO<sub>2</sub>濃度に対応した酸化物が安定相となり、その炭酸塩はCO<sub>2</sub>が一定濃度以下では安定して存在できないことが知られている(Garrels and Christ 1965)。これらの物質をE-pH図から解釈した場合、黒色層から中間層の変化ではMnの価数上昇は環境が酸化的事になること、すなわち酸素濃度の増大を、さらに中間層から赤色層の変化では二酸化炭素濃度の増加を読みとることができる。

【考察】以上の結果をまとめると、本研究で対象とした縞状鉄鉱層の縞模様は、当時の海洋の酸素濃度、二酸化炭素濃度の変化に起因したものと解釈できることを示した。BIFsの成因については現在も新しい解釈が発表される等、議論の対象となっている領域ではあるが、ラン藻等原始的な生物がBIFsの生成に深く関与していたとする解釈については一般的な支持を得ている。そこで酸素濃度は当時存在していたラン藻等による光合成の活動量を、二酸化炭素濃度は海底に沈降する有機物の量、すなわち当時の生物の総量をそれぞれ反映していると仮定すると、赤色層での酸素、二酸化炭素量の増大は共に当時の生物の活動量の増大を示唆し、赤色層="生物の活動が活発な期間"との解釈が可能となる。

【まとめ】以上縞状鉄鉱層の縞模様について、構成する元素の濃度とその化学状態を放射光蛍光X線分析により調査し、得られた知見から、縞に含まれるFe, Mnの状態が層状に変化していること、その変化は生物の活動量が

ら説明が可能である事を示した。今後は同地域のBIFsで確認されている他の編についても解析を進めることにより、より総合的にBIFsの堆積環境についての研究を進めていきたい。