

## 放射光蛍光 X 線分析による縞状鉄鉱層の形成過程に関する研究

## Study on Formation Mechanism of BIF by Using Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Analyses

# 福田 勝利[1], 松永 将弥[1], 加藤 泰浩[2], 中井 泉[3]

# Katsutoshi Fukuda[1], Masaya Matsunaga[2], Yasuhiro Kato[3], Izumi Nakai[4]

[1] 東理大・理, [2] 山口大・理・地球科学, [3] 東理大・理・応用化学

[1] Dept. of Appl. Chem., Facul. of Sci., Sci. Univ. of Tokyo, [2] Science, Science Univ. of Tokyo, [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>

オーストラリアのハマスレイ地域とクリバビル地域で採取された縞状鉄鉱層(BIF)の Ti の濃度分布、化学状態をシンクロトロン放射光を用いた蛍光 X 線イメージング法及び XANES 法により明らかにした。蛍光 X 線イメージングの結果、Ti の濃集に伴い Fe が濃集するという一般的な傾向が認められた。また Ti の濃集に伴い Fe と Ca が濃集する組み合わせ及び、Ti のみが特異的に濃集する組み合わせも確認された。XANES 分析の結果、BIF 中の Ti の価数はいずれも 4 価であることが分かった。また、大部分の BIF 中の Ti は珪酸塩で存在しているが、わずかに酸化物としても存在していることも明らかになった。

【緒言】縞状鉄鉱層(BIF)の縞は、BIF 形成当時の周期的な環境変動を反映していると考えられており、その縞に対応した成分、構成元素の化学状態を明らかにすることにより、堆積当時の環境に関する知見を得ることが期待される。しかし、鉄とケイ素以外の元素の存在状態についてはその濃度が低いため、よく分かっていない部分も多い。昨年度の本大会で我々は、BIF 中の微量成分元素の一つである Mn の化学状態、濃度分布について報告を行った。今回は、同じく BIF 中に微量に含まれる Ti に着目し、その濃度分布や他の BIF の構成元素との相関関係、及び化学状態を明らかにするため、シンクロトロン放射光を用いた蛍光 X 線イメージング法と XANES 法を適用し考察を進めた。

【実験】実験には西オーストラリアのハマスレイ地域、クリーバビル地域で採取された BIF 計 13 点を用いた。BIF は石英ガラス板を用いて薄片を作成し、測定用試料とした。試料は研究室において蛍光 X 線イメージング装置により予備調査を行った。測定を行った元素は Ti, Ca, Mn, Fe の 4 元素である。得られた元素濃度分布図をもとに BIF を分別し、代表的なサンプルを選別した。選別したサンプルは高エネルギー加速器研究機構 BL-4A の蛍光 X 線分析システムを使用し、イメージングと XANES の測定を行った。イメージング測定時のビームサイズは約 0.4(V)×0.6(H)mm<sup>2</sup>、1 点当たりの積算時間は 2~10 秒である。また、励起 X 線エネルギーを Ti の K 吸収端のすぐ下から約 50eV 程上までの範囲を 0.5eV 幅で変化させ、蛍光法により Ti K-XANES スペクトルを収集した。Ti K-XANES スペクトルはイメージングによってあらかじめ Ti の分布が均一であることを確認し、ビームサイズを 0.9(V)×2.7(H)mm<sup>2</sup> に広げ、計数率をあげて測定を行った。

【結果及び考察】研究室で行ったイメージング分析の結果、いくつか Ti の濃集が認められる層が確認された。そして他元素の濃度変化の挙動について検討した結果、Ti の濃集が認められる場合、一般的に Fe の濃度も高くなる傾向が見られることが分かった。一部、Fe に加え Ca も濃集するケース、及び Ti のみが特異的に濃集するケースも見られた。

そこで各ケースを Ti+Fe 型、Ti+Fe+Ca 型、Ti 型とに場合分けし、Ti の状態分析を行った。図 1 に標準試料の Ti K-XANES スペクトル、図 2 に Ti+Fe 型、Ti+Fe+Ca 型、Ti 型の BIF から得られた Ti K-XANES スペクトルをそれぞれに示す。図 1 から Ti の価数が高くなるに従い XANES スペクトルが高エネルギー側へケミカルシフトしていることが分かる。また標準試料と BIF から得られた Ti K-XANES スペクトルを比較すると、BIF から得られたスペクトルは、いずれも 4 価の Ti を持つ標準試料のスペクトルとスペクトルの立ち上がりが一致していることから、BIF 中の Ti は 4 価であることが分かる。

また Ti+Fe 型、Ti 型の BIF 試料から得られた Ti K-XANES スペクトルでは、同様に約 4.97keV の位置に一本のピークから成るプレッジピークが観察された(図 2A, B)。この特徴は同様に測定した標準試料の中でくさび石等の Ti を含む珪酸塩鉱物の XANES に見られる特徴であることから、これらの Ti は珪酸塩中の中に存在していると推定される。一方、Ti+Fe+Ca 型では、Ti+Fe 型、Ti 型とは異なり、2 つないし 3 つのピークから成るプレッジをもつ XANES スペクトルが観察された(図 2C)。この特徴は 4 価の Ti 酸化物標準試料にみられるものであり、Ti+Fe+Ca 型の BIF 中の Ti は酸化物の形で存在していると推定される。

【まとめ】以上、本研究により Ti の濃集に伴い濃集する元素の組み合わせとしては、Ti+Fe 型、Ti+Fe+Ca 型、Ti 型の少なくとも 3 つの組み合わせが存在することを示した。また、状態分析の結果から BIF 中の Ti の大部分は

珪酸塩の形で存在しているが、一部、酸化物として存在していることも明らかとなった。Ti の存在状態の差は堆積時の環境もしくはその供給源等の差を反映している可能性が推定される。今後、Ti を含めた他の微量元素の存在状態についてもその解析を進めることにより、より詳細な堆積環境についての議論が可能になることが期待できる。

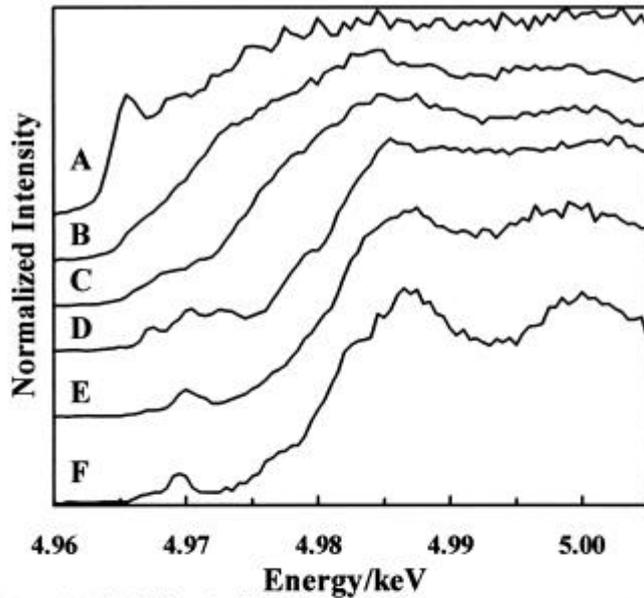


図1 標準試料から得られた Ti K-XANES スペクトル  
(A)Ti metal, (B)TiO, (C)Ti<sub>2</sub>O, (D)Anatase(TiO<sub>2</sub>),  
(E)Titanite, (F)Biotite

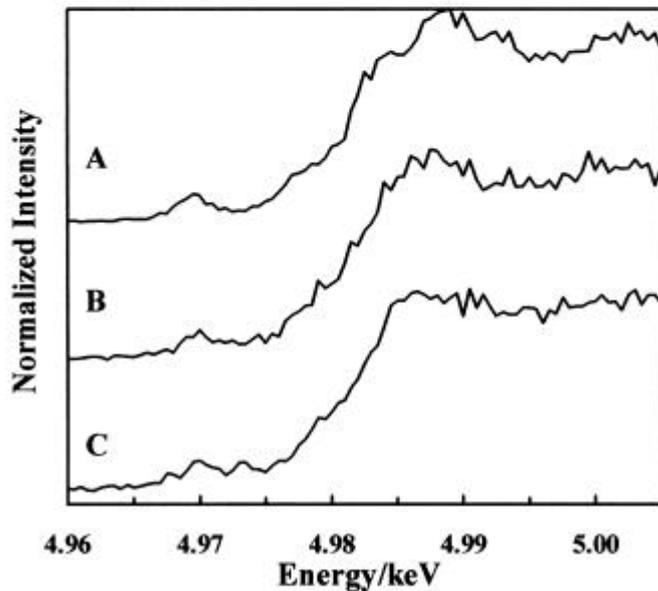


図2 BIF から得られた Ti K-XANES スペクトル  
(A)Ti+Fe 型, (B)Ti 型, (C)Ti+Fe+Ca 型