

## 微量元素の酸化還元状態がもたらす地球化学的知見 ～セリウムを中心に～

## Geochemical implications from oxidation states of trace elements in geological materials

# 高橋 嘉夫[1]

# Yoshio Takahashi[1]

[1] 広大・院理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Systems Sci., Hiroshima University

<http://www.geol.sci.hiroshima-u.ac.jp/~environ/>

微量元素の存在度や同位体比は、様々な地球化学的議論に有用な情報を提供してきた。一方で微量元素の化学状態（酸化還元状態・結合状態）は、適切な分析法に乏しいこともあり、その情報が地球化学的に有効に活用されてきたとは必ずしもいえない。本講演では、主に蛍光 XANES 法を用いて、風化花崗岩・マンガン団塊・ケイ質海洋堆積物・チャート・ジルコンなどの地球科学試料中の微量元素（Mn, Co, Ce など）の酸化還元状態を明らかにした結果得られた地球化学的知見を紹介する。中でも Ce (Ce(III)/Ce(IV)比) は、REE パターンにあらわれる Ce 異常の程度と比較することで多彩な議論が可能であり、今後の発展が期待される。

【はじめに】 微量元素の存在度や同位体比は、様々な地球化学的議論に有用な情報を提供してきた。一方で微量元素の化学状態（酸化還元状態・結合状態）は、適切な分析法に乏しいこともあり、その情報が地球化学的に有効に活用されてきたとは必ずしもいえない。近年蛍光 XAFS 法などの分析法が発展し、地球科学試料中に ppm レベルで含まれる微量元素の化学状態を明らかにすることが可能になってきた。本講演では、主に XANES 法（XAFS 法の一つ）を用いて地球科学試料中の微量元素（Mn, Co, Ce など）の酸化還元状態を明らかにした結果得られた地球化学的知見を紹介する。中でも Ce (Ce(III)/Ce(IV)比) は、REE パターンにあらわれる Ce 異常の程度と比較することで多彩な議論が可能であり、今後の発展が期待される。

【実験】 Mn-K 端、Co-K 端、Ce-LIII 端などの XANES は、高工研 PF-BL12C で、主に 19 素子半導体検出器を用いた蛍光法より得た。試料は岩石片をそのままあるいは粉末状にしたものを用い、主に常温大気圧下で測定した。測定試料は、風化花崗岩・マンガン団塊・ケイ質海洋堆積物・チャート・ジルコンなどである。

【結果・考察】 風化花崗岩：岐阜県東濃地方の花崗岩（健岩部：DH3、風化部：ML1）を調べた。DH3 では Ce は 3 価しかみられず、これは DH3 に Ce 異常がないことと一致する。正の Ce 異常を示す ML1 では、約 30% が Ce(III) であった。この結果から予想される Ce(III) の値は ML1 の REE パターン上では La と Pr を結んだ線上にプロットされた。これは、岩石生成後に続成作用・変成作用を受けていない場合には、規格化値としての La 及び Pr の存在度の midpoint を用いて Ce(III) と Ce(IV) の割合が求められることを意味する。マンガン団塊：海水起源及び続成起源のマンガン団塊（中央太平洋）に Ce(III) は XANES 法の精度（約 10%）以下しか含まれておらず、Ce(IV) が卓越している。コンドライトや頁岩で規格化した場合、マンガン団塊の REE パターンからは、20-100% の Ce(III) の存在が予想されるが、この寄与は XANES スペクトルには表れていない。一方深海水で規格化した場合に予想される Ce(III) の割合は 2-8% で XANES の結果と矛盾しない。これは海水に溶存している REE がマンガン団塊中の REE の前駆体であることを示している。同じようにマンガン団塊に濃集する元素である Co については、3 価が卓越していることが分かった。海水中に溶存している Co は 2 価と推定されるので、Ce と同様に酸化吸着反応によって濃集していると考えられる。ケイ質海洋堆積物：ODP Leg191 航海で得られた堆積物コア（主にケイ質堆積物）では、最上部の試料で Ce(IV) 及び Mn(IV) がみられたが、より深部の試料では、Ce(III)・Mn(II) が主であった。同様のケイ質堆積物で、より顕著な Ce 異常がみられる試料をフッ酸により部分的に溶解すると、Mn がより溶出する相に Ce 異常が伴ってあらわれた。これらのことから、ケイ質堆積物にみられる Ce 異常も MnO<sub>2</sub> 相に起因して生じると考えられる。チャート：ケイ質堆積物が石化したチャート試料として、美濃帯及び秩父帯南帯のチャートを用いた。これらの REE パターン（隕石規格化）は正負様々な Ce 異常を示し、チャートの生成過程で Ce(IV) が関与したプロセスがあることを示している。一方 XANES からは Ce(III) のみしか含まれていないことが分かった。これはチャートの堆積初期には存在していた Ce(IV) が、続成作用を受けて Ce(III) へ還元されたことを示す。この場合、現在の Ce の価数は岩石の固結過程・固結後の環境の変化を反映しているのに対し、REE パターンは岩石の成因や生成環境に関する情報をより保持していると考えられる。ジルコン：山陽帯土生花崗岩から抽出したジルコン（メタミクト無）およびベトナム漂砂鉱床のジルコン（メタミクト有）を実験に用いた。SHRIMP により測定した REE パターンでは、いずれも大きな正の Ce 異常がみられた。一方 XANES によれば、メタミクトを受けていないジルコンでは Ce(IV) のみが見られたが、メタミクトを受けたジルコンでは Ce(III) のみしか見られなかった。後者ではジルコン生成後の二次的な作用（例えば放射線効果）で Ce の還元が起きたと考えられる。終わりに：上でみてきたように、微量元素の酸化還元状態を調べることは、地球上で起きている様々な化学反応を調べる上で重要である。

特に Ce の場合、REE パターンは岩石の成因や生成環境に関する情報を保持し、現在の価数は岩石の固結過程・固結後の環境変化を反映すると考えられるので、両者を比較することで多彩な議論が可能となる。特に続成作用・変成作用のような岩石固結後の状態変化を追う手段はこれまで少なく、XANES より求めた Ce(III)/Ce(IV)比と REE パターンを組み合わせることで続成作用・変成作用に関する情報が得られることは、地球化学的に興味深い。