

希土類元素濃度と多元素の酸化還元状態に基づく堆積環境と初期続成作用の解析

Geochemical study of the sediments at Site 1179, ODP Leg 191 - Direct observation of the oxidation states of Mn and Ce -

福川 昌宏[1]; 高橋 嘉夫[2]; 清水 洋[1]

Masahiro Fukukawa[1]; Yoshio Takahashi[2]; Hiroshi Shimizu[1]

[1] 広島大院・理・地球惑星; [2] 広大・院理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Systems Sci., Graduate School of Sci., Hiroshima Univ.; [2] Earth and Planetary Systems Sci., Hiroshima University

[はじめに]

深海堆積物の地球化学的特徴は、堆積時の海洋環境の情報をもたらすと認識されている。堆積環境を表す化学的な指標としては、MnO/TiO₂、REE パターン、La/Ce(C1 コンドライトによって規格化)と Al₂O₃/(Al₂O₃ + Fe₂O₃) のプロットなどがあり、堆積物中の元素存在度比を用いた堆積環境の推定に関する多くの研究がなされてきた。しかし、深海堆積物の化学的特徴の解析で問題となる堆積後の変化(続成作用)については、元素存在度を用いた研究はあるが、元素の酸化還元状態を測定した研究はメスバウアー分光法を用いた鉄に関する研究以外にはほとんど例がない。本研究では、深海堆積物コア中に含まれる諸元素の濃度の深度プロファイルと、Mn、Ce の酸化状態の分光学的手法による直接測定の結果とを対応させることで、続成作用による堆積物中の元素の移行と、地球化学的に堆積環境の推定を行う上での続成過程の影響について考察した。

[試料・実験]

試料は ODP leg191-Site1179 core-B, C (41.4°N, 159.6°E) の海底面から深さ 36.1m までの 42 試料で、その成分は珪質軟泥と粘土の混合物である(SiO₂:56%-66%、Al₂O₃:11%-17%)。試料は 2 cm の厚さで採取した。堆積物中の元素濃度は XRF、ICP-MS により分析した。濃度測定用試料は純水で二度洗浄し、乾燥後、粉末化した。Mn、Ce の酸化状態は蛍光 XANES 法により分析した。酸化状態測定用試料は、堆積物に含まれる元素の酸化状態が変化しないように Ar または N₂ 雰囲気中で密閉保存した。

[結果と考察]

Mn 濃度と酸化還元状態

堆積物コアに含まれる Mn 濃度の深度プロファイルは、0-1 mbsf (meters below sea floor) で高濃度 (2 - 6 wt.%)、それより深度の大きな試料では 0.5 wt.% である。間隙水中の Mn 濃度の深度プロファイルは、堆積物中の Mn が高濃度となる深度(0.20 mbsf)では 13.9 mM、堆積物中の Mn が低濃度となる深度(6.45 mbsf)では 255.6 mM である。Mn は海底面付近で高濃度となることが知られており、本研究の試料においては 0.31 mbsf に濃度極大層が見られた。XANES 法により求めた堆積物中の Mn の平均的な酸化状態は、0.6 mbsf の試料では 4 価、6.45 mbsf の試料は 2 価である。したがって堆積物中の Mn の高濃度層形成は間隙水中に溶解している Mn(II)成分が上方に拡散し、海底面付近で Mn(IV)に酸化・固定されるためと考えられる。堆積物の堆積環境推定に用いられている MnO/TiO₂ 比は、本研究の試料では、海底面から約 1 mbsf までの試料では 5.20 であり、遠洋域の堆積を示す値である。一方、それよりも深い試料では MnO/TiO₂ = 0.57 と 1 桁小さな値であり、半遠洋性堆積物に対応する値を示した。MnO/TiO₂ 比を用いて堆積物の堆積環境を推定する場合に、続成作用の影響を考慮する必要があることが従来から指摘されている。今回の測定値にもその影響が認められ、MnO/TiO₂ 比のみから堆積環境を推定することの問題点が、Mn の酸化還元状態の直接測定で示された。

REE パターンと Ce の酸化還元状態

得られた全コアの堆積物試料の REE パターンは類似しており、LREE に富み、HREE が乏しい。この結果より、Site1179 の堆積環境におけるプロセスは過去 1Ma の間(堆積速度より推定)ほぼ一様であったと考えられる。堆積環境の推定指標とされている La/Ce 比は、深度 0.31 mbsf より深い試料については 1.17 であるのに対して、表層から 0.31 mbsf までの浅い堆積物試料では 1.05 と、10%程度の変動を示している。一方、Ce の酸化還元状態の測定では、表層(0.6 mbsf)の Mn に富む試料には Ce(III)と Ce(IV)が存在し、それよりも深い試料では Ce(III)のみが存在する結果が得られた。この酸化還元状態の実験結果をもとに考察すると、La/Ce 比の深度による変動は、初期続成作用によって高濃度となった表層の Mn に Ce(IV)が吸着・固定されるためであると考えられる。

[まとめ]

本研究により、深海堆積物について、Mn、Ce の酸化状態の分光学的手法による直接測定が初めて報告された。Mn、Ce の酸化状態の直接測定の結果をもとにして、Mn、Ce 濃度の深度プロファイルを検討し、堆積後の Mn、Ce の移行過程がより明確になった。