

平成23年5月2日現在

機関番号：15401
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20540475
 研究課題名（和文）堆積・続成過程における微量元素の化学状態決定と化学的挙動の解明：
 古環境指標の確立
 研究課題名（英文）Chemical state of trace elements and their chemical behavior during
 sedimentation and diagenesis: proxy for paleoenvironment
 研究代表者
 清水 洋 (SHIMIZU HIROSHI)
 広島大学・大学院理学研究科・名誉教授
 研究者番号：60090544

研究成果の概要（和文）：堆積岩の地球化学的特徴は、地球表層環境の変遷を記録している。本研究では、希土類元素(REE)をはじめとする微量元素について、堆積物への取込みメカニズムと堆積後の反応を原子・分子のミクロな観点から解明した。海洋性堆積物において、堆積時にマンガン酸化物相に取り込まれたREEは続成作用によりリン酸塩相に移動するものの、堆積物全体としてのREEパターンはほぼ変化していないことを初めて明らかにした。この結果は、海洋性堆積物に対してREEパターンは古環境を推定する有効な地球化学的指標であることを示した。

研究成果の概要（英文）：Chemical state of trace elements such as rare earth elements (REE) and their chemical behavior during sedimentation and diagenesis were studied, in order to examine trace elements in sediments on the geochemical tracer reflecting their sedimentation environments. It is shown on marine sediments that REE incorporated into Mn oxides during sedimentation were released from Mn oxide dissolution during diagenesis, but the released REE were absorbed to phosphate phase such as apatite during the diagenesis. REE patterns in sedimentary rocks are confirmed to inherit their features as a whole through sedimentation and diagenesis and to be an useful geochemical tool reflecting the depositional environment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：地球化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：微量元素、希土類元素、堆積過程、続成過程、化学状態、古環境、堆積物

1. 研究開始当初の背景

堆積岩の地球化学的特徴は、堆積岩の生成環境及び供給源の情報をもたらし、地球表層環境の変遷を記録している。本研究では、代表

的な地球化学的指標である希土類元素(REE)および関連する元素について、堆積物への取込みメカニズムと堆積後の反応を原子・分子のミクロな観点から解明し、REEおよび関連

する元素の地球化学指標の意義付けを明確にする。地球化学指標の意義付けに必須である地球化学素過程の解明に関して、従来は岩石全体についての元素の濃度や同位体比のデータ等をもとにして間接的に推定することが多かったが、本研究ではREEのホスト相の決定やX線吸収微細構造(XAFS法)によるCe並びに関連元素の化学状態のデータも加味して、堆積及び続成過程におけるREEの関連した地球化学反応を直接的に解明する。

2. 研究の目的

REEなど微量元素のケイ質堆積物など海洋性堆積物への取り込みメカニズム、続成過程の影響、チャートなどの堆積物のREEパターンの持つ意味などを原子・分子のミクロな観点から解明し、堆積物の微量元素の示す情報を明確にする。特に元素の化学状態の変化が顕著である初期続成過程におけるREEの移行とホスト相の変化を解明するために、深海底堆積物コア試料について次の点を明確にする。

(1) Ceの酸化還元反応と主要元素(Fe, Mn)の酸化還元反応との関連性。

(2) 酸化還元反応に伴う、Fe, Mn, Ceの溶解・再沈殿反応の解明。

(3) REEホスト相の解明と続成過程におけるREEが関与する化学反応の解明

また、石灰岩のREEのホスト相についても原子レベルで検討を加え、石灰岩のREEの海洋環境指標について吟味する。さらに、堆積物へのREEの取り込み機構の基礎的研究として、天然有機物の腐植物質などと水との間におけるREEの分配についても明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 深海底堆積物コア試料による初期続成過程におけるREEの化学的挙動：REEなどの微量元素の堆積物への取込みメカニズム、続成過程の反応におけるREEなどの挙動、チャート中のREEのホスト相の決定などについて、XAFS法による原子の化学種の決定、LA(laser ablation)-ICP-MS法を用いた局所分析及び段階的抽出法を中心として研究を進めた。

試料：ODP、leg191サイト(41.4°N, 159.9°N)で採取された深海底堆積物コア試料

①LA-ICP-MS及び段階的抽出法によるREEのホスト相の同定とその深度別プロファイルの決定

②XANES法によるREEのCe並びに共存するFeやMn等の主要元素についての価数決定とその深度別分布の決定

③REE、Fe、Mn濃度の深度別プロファイルの決定

(2) 天然石灰岩試料中のREEのホスト相の決定：Yを添加したカルサイトと天然石灰岩試料について、Y-K吸収端XANES測定を行い、

REEのホスト相を決定した。

(3) 腐植物質(HS)に対するREEの錯生成数(β_{HS})の決定：REE/HS比を変化させてすべてのREEの β_{HS} を決定した。

4. 研究成果

(1) 深海底堆積物の初期続成過程におけるREEの挙動

①深海底堆積物コアにおいて、岩石全体としてのREEパターン及び濃度は深度による変化はほとんど認められない(図1)。

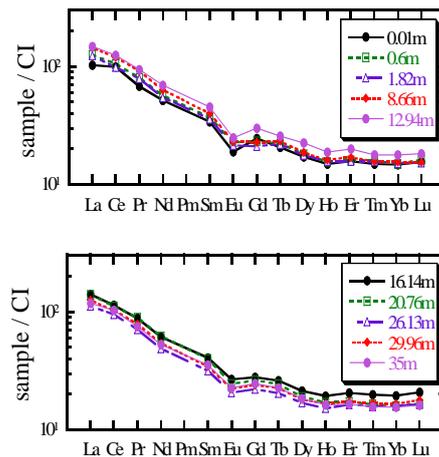


図1. 各深度における堆積物コア試料のREEパターン

②間隙水中及び堆積物中のMn濃度とCe(IV)/Ceの深度プロファイル：図2に示すように堆積物中のMn濃度は約0.3mの深度で極大を示している。深度の増加とともに堆積物が還元的作用になり(図3)、Mnが堆積物から溶出している。Ceも0.3mよりも深くなるにつれてCe(IV)からCe(III)へと還元されていることがXANESにより示された(図2)。

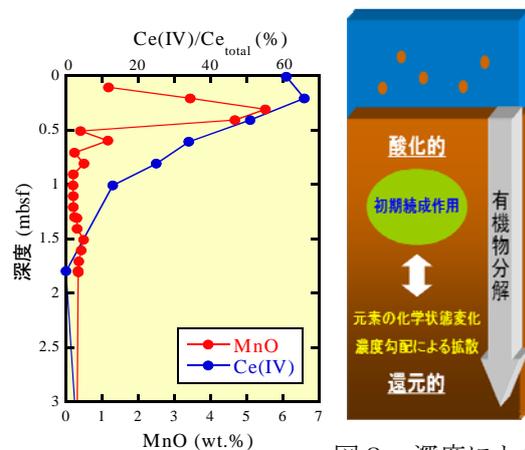


図2. 堆積物中のMn濃度とCe(IV)/Ce比の深度分布

図3. 深度にともなう酸化還元状態の変化

③深海堆積物のケイ酸塩相、Fe-Mn 酸化物相、リン酸塩相中の REE：堆積物中のケイ酸塩相については、REE 濃度、パターンとも深度にかかわらずほぼ一定の傾向を示した。一方、Fe-Mn 酸化物相についてはパターンを保持しながらも、濃度は深度とともに減少している（図 4 (a)）。リン酸塩相については、深度の増加に伴い、REE 濃度が上昇するとともに Ce の正の異常が認められる（図 4 (b)）。また、Fe-Mn 酸化物相とリン酸塩相をあわせた REE パターンや REE 濃度は、深度によらずほぼ一定の傾向を示している（図 4 (c)）。リン酸塩は酸化還元反応を引き起こすことがないこととあわせて考慮すると、初期続成過程において REE は Mn 酸化物相からリン酸塩相に移行していることが考えられる（図 5）。REE のホスト相の変化があるが、Ce 異常などの REE パターンは堆積物全体としては保持されていることが示された。

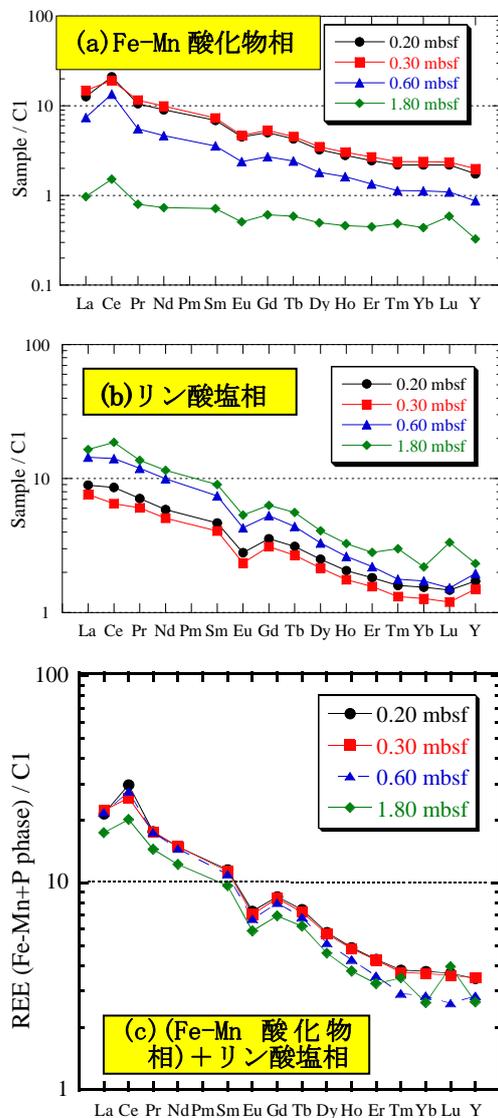


図 4. (Fe-Mn) 酸化物相、リン酸塩相の REE パターン

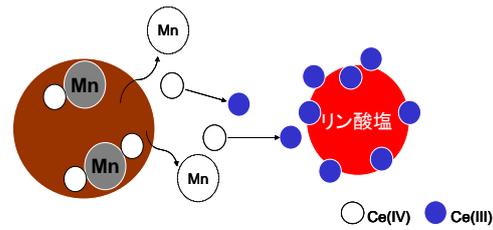


図 5. Mn 酸化物相からリン酸塩相への REE の移行の模式図

④REE パターン、Ce 異常は堆積環境を示す：Mn 酸化物相に取り込まれた REE は、初期続成過程の還元環境においては Mn 酸化物相の溶出にともない溶出する。Ce(IV)も Ce(III)に還元されて溶出する。溶出した REE はリン酸塩相に取り込まれ、リン酸塩相が REE のホスト相となる（図 6）。続成過程において REE のホスト相は変わるが、堆積物全体としての REE パターンは続成過程の影響を大きく受けることなく堆積環境を反映していることを、原子・分子ミクロの反応の観点から明確にした本研究の意義は大きい。

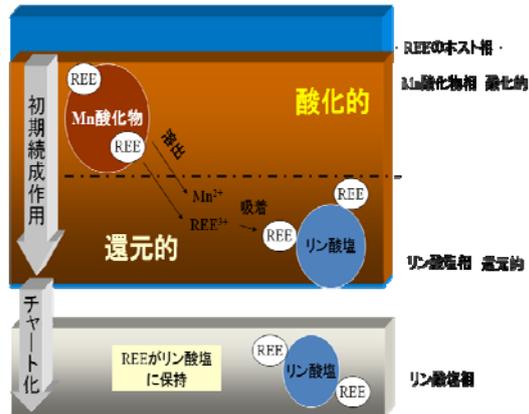


図 6. 続成過程における REE の挙動

(2) 天然石灰岩試料中の REE のホスト相の決定：天然石灰岩中の REE のホスト相は炭酸塩相であることを XANES 法により明らかにした。この結果は、海洋性石灰岩が海洋環境の指標となることを明確に示す重要な結果である。

(3) 腐植物質 (HS) に対する REE の錯生成定数 (β_{HS}) の決定：腐植物質 (HS) に対する REE の β_{HS} が、腐植物質の官能基の不均一性に起因し、REE/HS 比の上昇にともない減少することを明らかにした。そして、REE/HS 比が大きい領域ではカルボキシル基が、REE/HS 比が小さい領域ではキレート配位子が REE の結合サイトであることを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- 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.*, 44, 411-418. (査読有)
- ② Y. Yamamoto, Y. Takahashi and H. Shimizu (2010) Systematic change in relative stabilities of REE-humic complexes at various metal loading levels. *Geochem. J.*, 44, 39-63. (査読有)
- ③ Y. Talahashi, M. Yamamoto, Y. Yamamoto and K. Tanaka (2010) EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacteria cell surface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 5443-5462. (査読有)
- ④ Y. Yamamoto, Y. Takahashi and H. Shimizu (2009) Speciation of iron in humic substances by X-ray absorption fine structure and its effect on the complexation between humic substances and trace metal irons. *Chem. Lett.*, 38, 278-279. (査読有)
- ⑤ K. Tanaka, Y. Takahashi and H. Shimizu (2009) Determination of the host phase of rare earth elements in natural carbonate using X-ray absorption near-edge structure. *Geochem. J.*, 43, 143-149. (査読有)
- ⑥ Y. Takahashi, T. Miyoshi, S. Yabuki, Y. Inada, and H. Shimizu (2008) Observation of transformation of calcite to gypsum in mineral aerosols by Ca K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES). *Atmospheric Environment*, 26, 6535-6541. (査読有)
- ⑦ Y. Yamamoto, Y. Takahashi, Y. Knai, Y. Watanabe, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada and H. Shimizu (2008) High-sensitive measurement of uranium L3-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) for the determination of the oxidation states of uranium in crustal materials. *Applied Geochem.*, 23, 2452-2461. (査読有)
- ⑧ K. Tanaka, Y. Takahashi and H. Shimizu (2008) Local structure of Y and Ho in calcite and its relevance to Y fractionation from Ho in partitioning between calcite and aqueous solution. *Chem Geol.*, 248, 104-113. (査読有)

[学会発表] (計 2 件)

- ①中田亮一・高橋嘉夫・鄭国東・清水洋. 原油中の希土類元素 (REE) 存在度と水—原油間での REE の分配. 日本地球化学会第 57 回年会. 2010 年 9 月 9 日. 立正大学熊谷キャンパス.
- ②山本祐平・高橋嘉夫・清水洋. 腐植物質—水酸化鉄共存系における希土類元素の固液分配. 日本地球化学会第 55 回年会. 2008 年 9 月 19 日. 東京大学駒場キャンパス.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 洋 (SHIMIZU HIROSHI)
広島大学・大学院理学研究科・名誉教授
研究者番号：60090544

(2) 研究分担者

高橋 嘉夫 (TAKAHASHI YOSHIO)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：10304396

(3) 連携研究者

()

研究者番号：