



石灰岩中の希土類元素などの微量元素存在度に関する地球化学的研究

外山, 浩太郎

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2016-03-25

(Date of Publication)

2018-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6570号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006570>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博 士 論 文

石灰岩中の希土類元素などの微量元素存在度に関する地球化学的研究

平成28年3月

神戸大学大学院 人間発達環境学研究科

外山浩太郎

目次

第1章 序.....	3
第2章 ドロマイト質石灰岩中のカルサイトとドロマイト部分の微量元素含有量について.....	7
2.1. カルサイトとドロマイト部分の分離について.....	7
2.2. サンプルと実験方法.....	7
2.2.1. サンプル.....	7
2.2.2. 天然炭酸塩鉱物の処理.....	10
2.2.3. ドロマイト質石灰岩の処理.....	10
2.2.4. 分析方法.....	10
2.3. 実験結果.....	11
2.3.1. 純粋な炭酸塩鉱物の溶解特性.....	11
2.3.2. 分別溶解によるカルサイトとドロマイト量.....	13
2.3.3. カルサイト部分とドロマイト部分の微量元素について.....	15
2.4. 考察.....	19
2.4.1. 選択的溶解法の有効性.....	19
2.4.2. 微量元素含有量について.....	22
2.5. ドロマイト化における微量元素分配に関する実験.....	23
2.6. ドロマイトの合成法.....	24
2.7. ドロマイト合成の結果と考察.....	26
2.8. 2章のまとめ.....	30
第3章 石灰岩中の希土類元素などの微量元素について.....	32
3.1. 石灰岩中の希土類元素含有量についての先行研究.....	32
3.2. サンプルと実験方法.....	33
3.2.1. サンプル.....	33
3.2.2. 実験方法.....	34
3.2.3. 分析方法.....	34
3.3. 結果.....	34
3.3.1. 石灰岩に含まれる鉱物.....	34
3.3.2. 酸溶解試料中の微量元素含有量.....	37

3.4. 考察.....	40
3.4.1. 酸溶解サンプル中の REE パターン.....	40
3.4.2. 不純物による影響.....	42
3.5. 3章のまとめ.....	47
第4章 カルサイトと水溶液間での希土類元素分配に関する実験的研究.....	49
4.1. カルサイトの希土類元素(REE)分配について.....	49
4.2. 実験方法.....	50
4.2.1. カルサイト合成の概要.....	50
4.2.2. 溶液と種結晶.....	51
4.2.3. 実験の手順.....	52
4.2.4. 分析方法.....	52
4.3. 結果.....	52
4.3.1. pH、アルカリ度と Ca 濃度変化.....	52
4.3.2. REE 濃度.....	56
4.3.3. REE 分配係数.....	57
4.3.4. 結晶成長速度.....	60
4.4. 考察.....	62
4.4.1. イオン半径と分配係数.....	62
4.4.2. 結晶成長速度の影響.....	64
4.4.3. REE 濃度の影響.....	65
4.4.4. 溶存 REE 化学種の影響.....	65
4.4.5. 得られた REE 分配係数を用いた古海水の推定.....	68
4.5. 4章のまとめ.....	69
第5章 結論.....	71
謝辞.....	74
参考文献.....	75

第1章 序

石灰岩は、炭酸塩でできた生物骨格(サンゴ、ウミユリ、貝類、円石類や有孔虫など)が海洋域で堆積し、固結してできたものである。主な構成鉱物はカルサイト(CaCO_3)であり、さらに陸源物質や海洋の自生鉱物など様々な起源物質が含まれている。石灰岩は世界各地に分布しており、地球上の堆積岩の約 20%を占めている(Krynine, 1948)。形成年代も様々であり、最も古い石灰岩はオーストラリアピルバラ地塊の 34.3 億年前の地層から見つかったストロマトライトとされている (Allwood et al., 2006)。地球環境にとっての重要な役割として、石灰岩は CO_2 の貯蔵所(reserver)であることが挙げられる。初期地球の原始大気では、 CO_2 が約 97%を占めていたとされるが、現在の CO_2 は約 0.03%である。この理由として、原始大気の CO_2 が海水に溶解込むことによって大気から取り除かれ、海水中の Ca^{2+} と結びつくことによって石灰岩として海底に堆積したからである。石灰岩は、実用面でも重要でありセメントやガラスの原料、農業用の肥料、家畜の飼料など様々な用途で利用されている。地球科学的研究において、石灰岩中の同位体組成や微量元素含有量は、形成当時の環境を反映していると考えられており、上記のように時代的にも空間的にも広く部分布しているため、地球の歴史や古環境解析の指標として有効であると期待されている。例えば、石灰岩中の Sr 同位体比を用いて、海水 Sr 同位体比の変動曲線を求め、その変動から地球史のイベントに関する情報を得る研究がなされてきた(例えば、Burke et al., 1982)。また、新生代の海水の Sr 同位体比変動曲線を年代測定に利用することもある(例えば、Ohde and Elderfield, 1992)。

本論文では石灰岩中の微量元素を扱うが、主として 3 つのテーマが含まれている。第 2 章では、ドロマイト含有石灰岩についての検討を記す。石灰岩にはドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)を含むものがあり、含有割合は様々であるが、ドロマイトを 10~50%含んでいるドロマイト質石灰岩やほぼ 100%から出来ているドロストーンなどがある。ドロマイトは 3 つの点で注目されてきた。1 つは、地質時代を通してドロマイトの出現頻度の不均一性であり、ペルム紀から白亜紀には多いが、シルル紀から石炭紀や新生代では少ないことが知られている(松田, 2006)。現在において、ドロマイトが生成している場所は、砂漠気候の海岸地域の潮上帯であるサブカやオーストラリアのラグーン(Coorong Lagoon)などごく一部に限られており、きわめて頻度が少ない時代に相当している。2 つ目は、資源的価値であり、セメントの原料や農業用の肥料や食品など様々な用途で利用されている。3 つ目として、ドロマイト質

石灰岩は石油貯留岩の約 33%を占めており、その分布や成因を明らかにすることは石油探査の観点から重要であると考えられる(松田、2010)。

ドロマイトの成因について、“Dolomite problem”と呼ばれ、様々な研究がなされてきた(例えば、Ingerson, 1962)。これまで、以下のような 5 つのドロマイト化作用のモデルが検討されてきたが、どれも十分に一般的なドロマイト質石灰岩の成因を説明しきれていない。

(1) [サブカモデル] (Shinn et al., 1965; Bush 1973 など): サブカと呼ばれる砂漠気候の海岸地域の潮上帯に暴風などにより海水が供給されると、その海水は蒸発し、高塩分水になる。この高塩分水からアラゴナイト(CaCO_3)や Mg カルサイトや無水石膏(CaSO_4)が沈殿することによって、溶液から Ca が除去され、高い Mg/Ca 比を持つ灌水(高塩分水)になる。この水が、この地域に存在している石灰岩に浸み込みドロマイトが生成する。

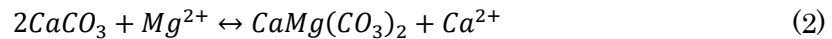
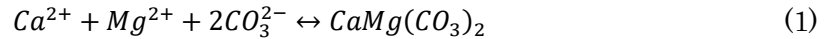
(2) [淡水-海水の混合モデル] (Badiozamani, 1973; Ward and Halley, 1985 など): 淡水中に海水が 10~40%入った混合水ではカルサイトには不飽和であるが、ドロマイトに過飽和な状態が生じることがありドロマイトが生成する(Hardie, 1987)。

(3) [埋没ドロマイト化作用](Mattes and Mountjoy, 1980; Gawthorpe, 1987 など): 深度や温度の増加に伴って、埋没した Mg の豊富な泥岩の圧縮による脱水や粘土鉱物の変質(例えば、スメクタイトからイライトへの変化)によって Mg の豊富な流体が放出される。このような Mg の豊富な流体が、熱対流などにより隣接した石灰岩に侵入するとドロマイトが生成する。

(4) [深海域でのモデル](Saller, 1984 など): 海洋において水深約 1000m (炭酸塩補償深度)で、カルサイトは不飽和になり溶解してしまうが、ドロマイトにとっては過飽和である。そのような海水が深海の炭酸塩堆積物中に浸入してくることによりドロマイトが生成する。

(5) [浅海域でのモデル](Vahrenkamp and Swart, 1994; Suzuki et al., 2006 など): 大洋島や炭酸塩プラットフォームに見られるドロマイトの中には炭酸塩層の下部ではなく上部にドロマイトが存在する場合がある(例えば、リトルバハマバンクや北大東島)。特に、地表近くにドロマイトが存在し、種々の証拠から海水によるドロマイト化作用を想定せざるを得ない場合には他のモデルを適用することは難しい。このような浅海域での海水ドロマイト化作用のメカニズムはよく分かっていないが、炭酸塩堆積物内の海水の循環がドロマイト化の大きな規制要因であるという指摘がなされている(松田、2010)。この循環機構として、基盤の海洋地殻の熱対流などが考えられているが、不明確である。

ドロマイトの無機化学的反応については、以下の 2 つの反応式が考えられる。



室内のドロマイト合成実験の結果により海水中の Mg^{2+} の濃度がはるかに高いか、または大気の二酸化炭素分圧が 4 気圧以上でなければ(1)の反応は起こらないと推定されている (Holland, 1965; 北野, 1968)。そのため、式(2)のようにカルサイトから二次的に変化して形成されたと考えられている (Warren, 2000 など)。この反応はドロマイト化作用と呼ばれている。ドロマイト化作用を引き起こすためには、 Mg^{2+} を含む溶液と、 Mg^{2+} をドロマイト化が起きている場所に連続的に供給するための機構が必要である。また、これらが長期間維持されるような地質学的環境が必要である (松田, 2006)。

研究対象のドロマイトがどのドロマイト化モデルに相当するかということや生成時の溶液組成に関する情報を得るために、ドロマイト質石灰岩のドロマイトとカルサイト双方の微量元素データは有効であると考えられる。そこで本論文では、天然ドロマイト質石灰岩に含まれるカルサイトとドロマイト部分の分離法を確立し、それぞれに含まれる微量元素含有量について検討した。さらにドロマイト化流体の組成を求めるために、実験的にドロマイトを合成し、微量元素分配係数を求めた。

第 3 章では、ドロマイトを含まない一般的な石灰岩中の希土類元素 (REE) 及び微量元素含有量について検討した。石灰岩中の微量元素を用いた研究としては、石灰岩中の Na は古海水中の塩分の指標となる可能性があると言われている (例えば、Land and Hoops, 1973)。また、Tanaka and Kawabe (2006) は、日本のペルム紀の海山型石灰岩中の REE 含有量と実験的な REE 分配係数を用いて、古海水中の REE 存在度を推定した。さらに、石灰岩の材料物質である生物骨格中の微量元素含有量については、それらが形成された海水中の温度、栄養塩や塩分を反映しているとして古環境解析の指標として用いられてきた。例えば、サンゴ骨格中の Sr/Ca 比は海水温の指標として使われている (例えば、de Villiers et al., 1994)。有孔虫殻中の Cd/Ca 比は、海水中の栄養塩供給の指標になると考えられている (例えば、Rickaby and Elderfield, 1999)。しかしながら、この様な単一の生物骨格と異なり、石灰岩は様々な生物種が混ざっているし、陸源物質を含んでおり、さらに続成作用の影響も受けている。石灰岩の微量元素含有量を扱う際にはそれらの影響を分けて考える必要がある。本研究では特に陸源物質や自生鉱物の影響について検討した。

本研究では様々な元素を測定しているが、特に REE に注目している。その理由として、海水中の REE 存在度は、陸源性物質、熱水、水深、酸化還元状態などの要因を反映してい

ることが知られており、古環境解析の有効な指標になると考えられるからである (Elderfield, 1988; Piepgras and Jacobsen, 1992; Bertram and Elderfield, 1993; Greaves et al., 1999)。また、希土類元素のうちの Eu や Ce は、酸化還元環境に応じて原子価が変化する。REE は本来 3 価であるが、表層海水のような酸化環境下で Ce^{3+} は、 Ce^{4+} として存在し、不溶性の CeO_2 として沈殿するため、表層海水中の REE 存在度を起源物質(例えば、オーストラリア頁岩)の存在度で規格化して REE パターンを描くと、Ce だけが低くなる負の Ce アノマリーが見られる(de Carlo et al., 1998 など)。さらに、Eu は、還元環境下で Eu^{2+} として存在するとされている(Danielson et al., 1992 など)。深海の熱水中で、正の Eu アノマリーが見られることが知られている(Bau et al., 1991 など)。さらに、Tanaka et al. (2003) は、様々な海水の水深による Ce アノマリーの変化をまとめ、水深 0-1000m において、負の Ce アノマリーは深さと共に大きくなり、1000m 以深は一定になることを示した。しかし、REE は、炭酸塩中よりも陸源物質、リン酸塩鉱物、Fe-Mn オキシ水酸化物などにかかなり多く含まれていると言われている(例えば、Nothdurft et al., 2004)。一般的に、珪酸塩鉱物には Al が、リン酸塩鉱物には P が、Fe-Mn オキシ水酸化物には Fe や Mn が、硫化物には S が多く含まれており、これらの REE 含有量に与える影響を検討した。

第 4 章では、カルサイトと水溶液間における REE 分配実験を行い、REE 分配係数を求め、さらに REE 分配の規定因子について検討した。カルサイトと水溶液間での正確な REE 分配係数を求めることや分配の支配因子について明らかにすることは、石灰岩中の REE から古環境を推定するために必要である。そのために、REE 分配に関する実験的研究がいくつか行われている(Terakado and Masuda, 1988; Zhong and Mucci, 1995; Tanaka and Kawabe, 2006 など)。しかし、REE 分配における支配因子や置換反応のメカニズムは解明されていない。さらに、求められた REE 分配係数には、文献によって 2~3 桁の差がある。また、従来の分配実験が、pH、イオン強度、成長速度、溶液中の REE 濃度などに関して、天然とかなり異なった条件で行われており、天然のカルサイトに適用できる分配係数を求められていない可能性があった。そこで、本研究では、比較的天然に近い条件で分配実験を行った。さらに、求めた REE 分配係数を石灰岩中の REE 存在度に適用し、古海水中の REE 存在度を算出し、古環境推定の可能性を示した。

第 2 章 ドロマイト質石灰岩中のカルサイトとドロマイト部分の微量元素含有量について

2.1. カルサイトとドロマイト部分の分離について

第 1 章に示したように、ドロマイトの成因について議論するために、ドロマイト質石灰岩中のカルサイトとドロマイト中の微量元素含有量を比較することは効果的である。そのために、石灰岩からドロマイトとカルサイトを分離する方法が必要である。

カルサイトとドロマイトでは酸に対する溶解速度が異なっておりカルサイトの方が溶解しやすい。このような性質を利用した分離法がよく使われる。Petersen and Chesters (1966)は、 $\text{pH}=5.85$ の 0.3 M クエン酸- NH_4OH 緩衝溶液を用いて、ドロマイト質石灰岩を 5 分間処理し、完全にカルサイトを溶かし、残りのドロマイト部分を、 3 M 塩酸で溶かすという方法を提案した。Zhao et al. (2009) は、 0.5 M 酢酸で 4 時間、ドロマイト質石灰岩を処理し主にカルサイト部分を溶かし、 3.4 M 酢酸を用いて 24 時間 60°C で残りのドロマイトを溶解した。El Hefnawi et al. (2012)は、選択的にカルサイトを溶かすためにパウダー状にした試料を 0.2 M 酢酸- 0.2 M 酢酸ナトリウムの緩衝溶液で 30 分間処理した。残ったドロマイト部分は、 1 M 塩酸で 30 分間溶解した。

上記の先行研究は、分別溶解法の効果を示しているが、さらなる改善の余地がある。例えば、先行研究のカルサイトとドロマイトの分離の程度は必ずしも良くないことが挙げられる。さらに、先行研究で使用されているクエン酸や酢酸ナトリウムは、精製することが困難であり、微量元素分析にはあまり向いていないと考えられる。本研究では、蒸留によって簡単に精製できる酢酸や塩酸を用いて、精度よく両鉱物を分離する分別溶解法を確立し、分離したカルサイトとドロマイト部分の微量元素含有量について検討した。

2.2. サンプルと実験方法

2.2.1. サンプル

炭酸塩鉱物の溶解特性を調べるために、純粋な天然のカルサイトとアラゴナイトとドロマイトとマグネサイトの結晶が用意された。これらの鉱物は、メノウ乳鉢ですり潰され、ナイロンメッシュを用いて規定の粒子サイズ($150\text{-}250 \mu\text{m}$ と $10\text{-}20 \mu\text{m}$)に揃えられた(マグネサイトは $10\text{-}20 \mu\text{m}$ のみで行われた)。分別溶解の有効性を示すために使用されたドロマ

イト質石灰岩試料は、図 1 に示された地域のものである。この試料の年代、地層は表 1 にまとめられ、これらの薄片写真は図 2 に示されている。これらのサンプルは、ジョークラッシャーとボールミルで砕かれ、メノウ乳鉢ですり潰され、パウダー状試料と粒度規定試料(10-20 μm)として準備された。

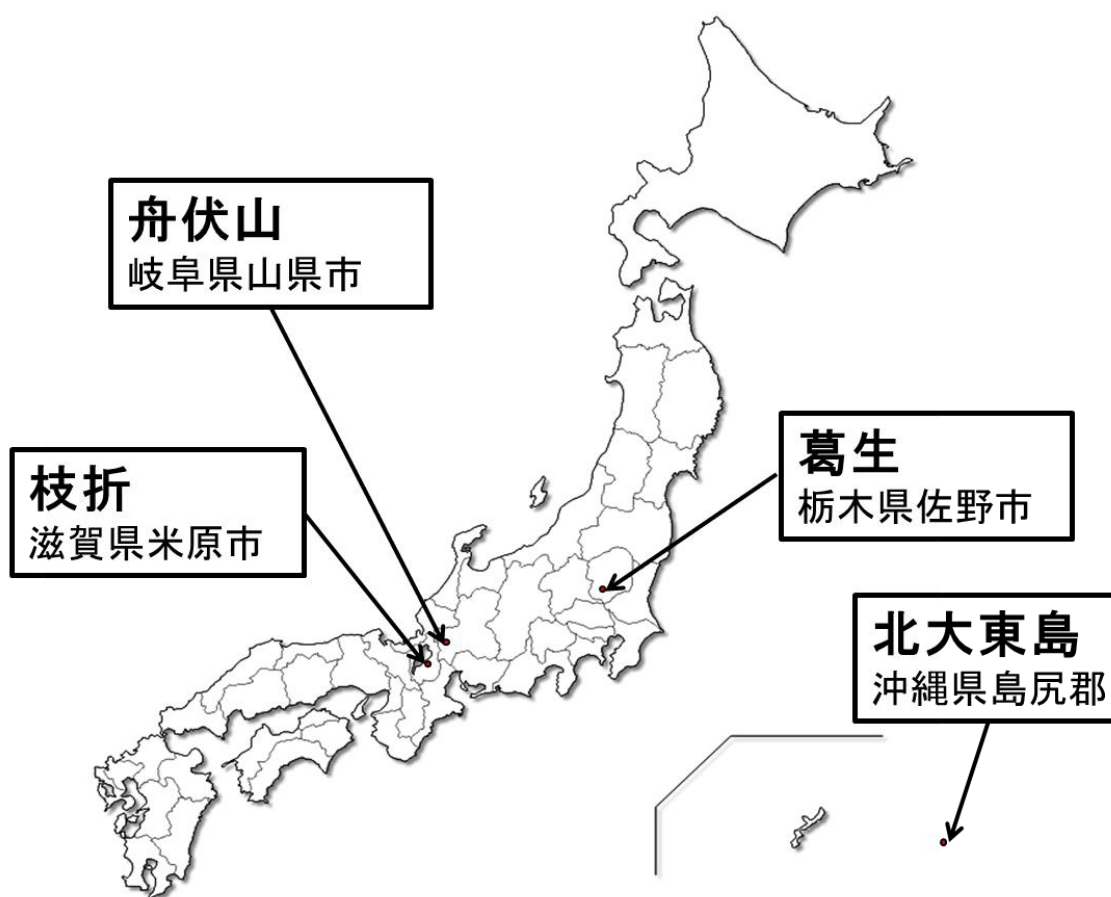


図 1 試料の地域

表1. サンプルデータ

	枝折	舟伏山	葛生①	葛生②	北大東島①	北大東島②	北大東島③
地層		舟伏山層	鍋山層	鍋山層	大東層	大東層	大東層
文献		Sano (1988)	Minoura (1992)	Minoura (1992)	Suzuki et al. (2006)	Suzuki et al. (2006)	Suzuki et al. (2006)
時代	ペルム紀	ペルム紀	ペルム紀	ペルム紀	新第三紀	新第三紀	新第三紀
ドロマイト含有率 (%)*	10	33	54	46	16	19	9
塩酸に不溶な物質 (%)	0.35	0.15	2.3	0.3	0.9	1.3	0.5

*ドロマイト含有率は、酸による短時間溶解と長時間溶解の結果から求められた(2.3.2項)。

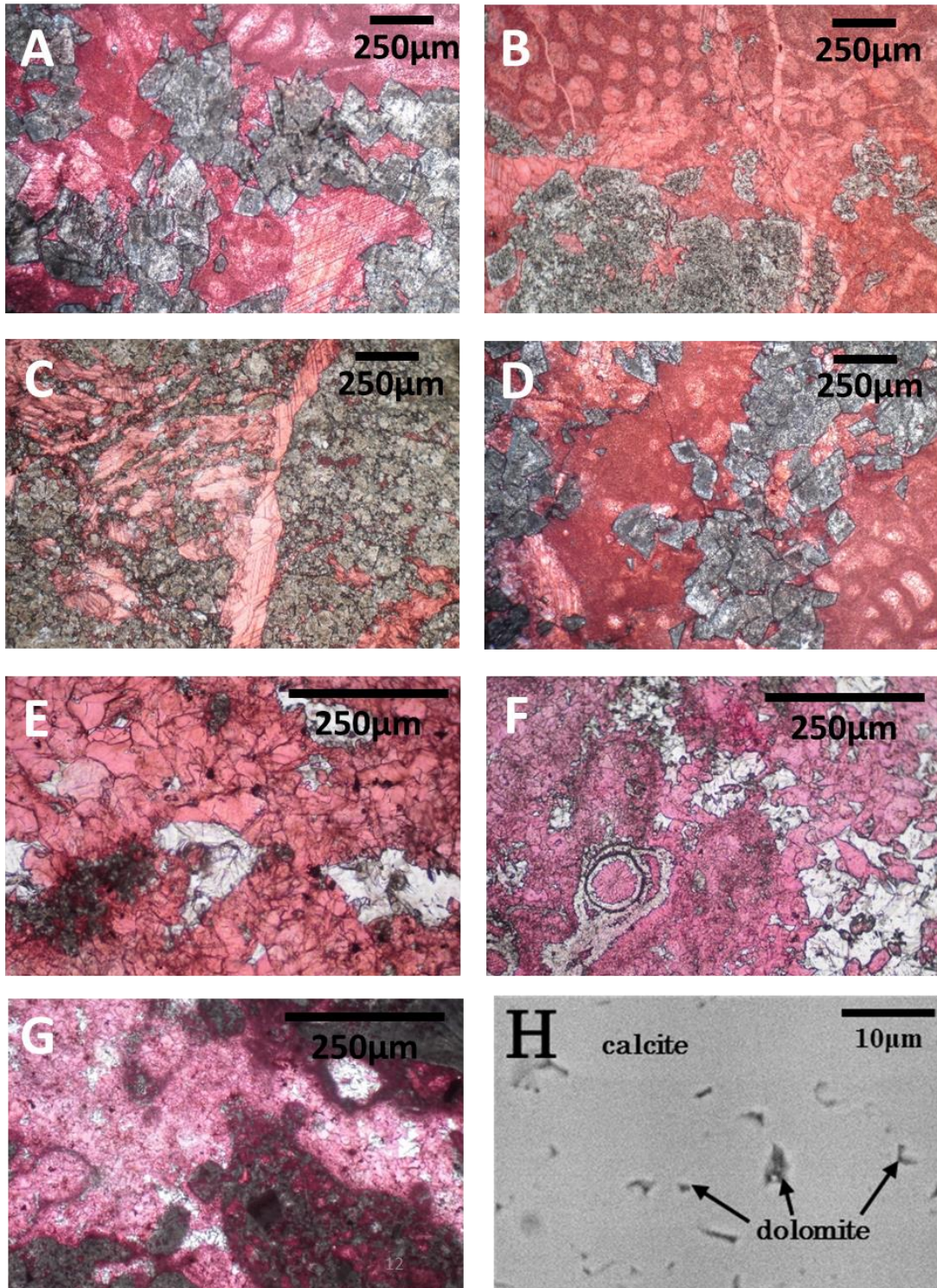


図2 サンプルの薄片写真

アリザリンレッドにより染色した。赤い部分が、カルサイトで、それ以外はドロマイトを示す。A: 枝折、B: 舟伏山、C: 葛生①、D: 葛生②、E: 北大東島①、F: 北大東島②、G: 北大東島③、H: 枝折の電子顕微鏡による組成像

2.2.2. 天然炭酸塩鉱物の処理

4種類の純粋な炭酸塩鉱物(0.5 g)は、それぞれ 25°Cで 0.5 M 酢酸(40 mL)で処理された。ある時間が経過すると、遠心分離を行い、上澄みを捨て、残渣は回収された。そして、約 50°Cで乾燥され、ドライボックス中に設置された電子天秤で質量を測定した。この作業を全て溶けきるまで繰り返した。

さらに、分別溶解の可能性を調査するために、10-20 μm に粒度を規定したカルサイト(0.25 g)とドロマイト(0.25 g)粒子の混合物を遠心分離管に入れ、0.5M 酢酸(40 mL)で 0 分、5 分、10 分間、溶解された。この溶液は、即座に 0.20 μm のメンブレンフィルターでろ過された。そして、溶液中の Ca と Mg 濃度から、溶解したカルサイトとドロマイト量を算出した。

2.2.3. ドロマイト質石灰岩の処理

石灰岩サンプルにおいて、2種類の処理が行われた。1つ目の処理方法を示す。粒度を 10-20 μm に規定したサンプルを 0.5 M 酢酸で 5 分間溶解し、ろ過した。回収された溶液は元素分析に使用され、残渣は、さらに 0.5 M 塩酸で 24 時間溶解された。回収された溶液の元素分析が行われた。2つ目の方法を示す。パウダー状にしたサンプルを 0.5 M 酢酸で 1 分間溶解しろ過した。回収した溶液は元素分析を行い、残渣は 0.5M 酢酸で 4 分間溶解しろ過した。この溶液は廃棄し、残渣は 0.5 M 酢酸で 5 時間溶解されろ過された。回収された溶液は元素分析に使用された。実験前の全岩や分別溶解の工程で生じる全ての残渣について、鉱物同定が行われた。

2.2.4. 分析方法

Ca と Mg 濃度は、フレイム原子吸光法で測定された。その際、干渉抑制剤として Sr を 4000ppm になるように測定溶液中に加えた。Fe、Mn、P、Al、Sr、S、Zn、Ba 濃度は、誘導プラズマ発光分析装置(ICP-AES)を使って標準添加法で測定された。この分析の測定精度は、 $\pm 5\%$ 以下である。この ICP-AES 分析の前に、酢酸溶液は、酢酸を除くために蒸発乾

固され、塩酸で再溶解された。希土類元素(REE)は、鉄共沈法で濃縮し、陽イオン交換樹脂を充填したカラムで主要イオンから分離した。それらは、表面電離型質量分析計を用いた同位体希釈法で測定された。その精度は、±5%以下である。鉱物同定には、粉末 X 線回折法が使用された。カルサイト中の MgCO_3 モル分率(M_{Mg})は、XRD データの 2θ 値のピークシフトを用いて以下のように計算された(Chave, 1952; Wada et al., 1993)。

$$M_{\text{Mg}} = \frac{(d_{(202)} - d'_{(202)})}{(d_{(202)} - d''_{(202)})} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 $d_{(202)}$ 、 $d'_{(202)}$ と $d''_{(202)}$ は、それぞれ、純粋なカルサイト、Mg カルサイト、マグネサイトの面間隔である。JCPDS カードのデータから $d_{(202)}$ と $d''_{(202)}$ は、それぞれ、2.095 と 1.939 Å である。

2.3. 実験結果

2.3.1. 純粋な炭酸塩鉱物の溶解特性

規定の粒子サイズ(150-250 μm と 10-20 μm)の鉱物について、0.5 M 酢酸による溶解時間に対する溶解率が図 3 に示されている。溶解率算出のために、各鉱物に含まれている塩酸で溶けない不純物の影響は補正された。粒子サイズ 150-250 μm で行った実験は、10-20 μm のものに比べてかなり時間がかかった。粒子サイズ 10-20 μm のサンプルについて、カルサイトとアラゴナイトは、それぞれ 3 分と 5 分以内に全て溶解した。一方、ドロマイトは全て溶けるまでに 300 分を要した。カルサイトとアラゴナイトの溶解時間は、ドロマイトのものよりもかなり短い。このような溶解特性を用いると、カルサイトとドロマイトの分別溶解は可能である。また、マグネサイトに関して、他の炭酸塩鉱物よりもはるかに溶解速度が遅かった。

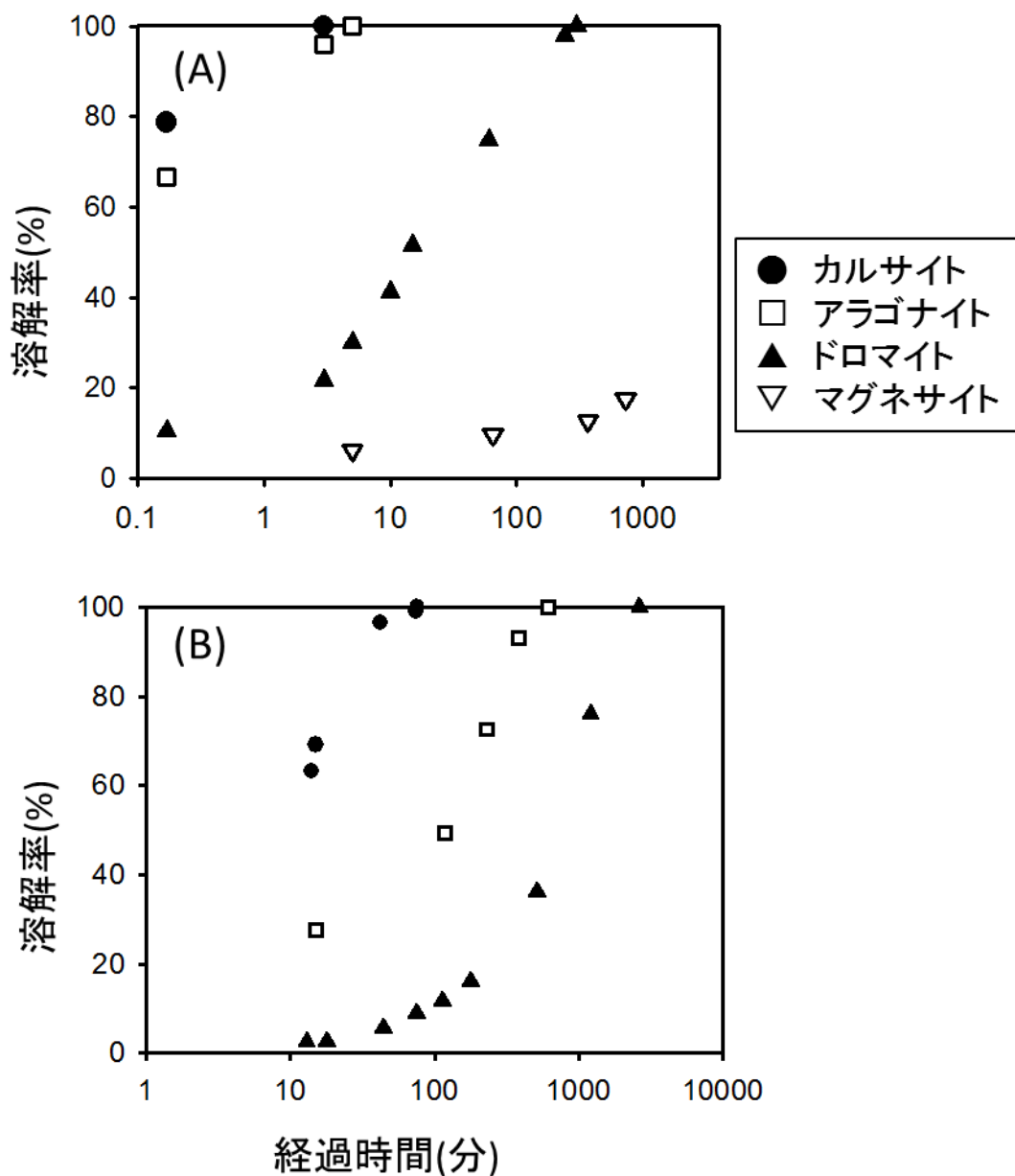


図3 0.5 M 酢酸でのカルサイト、アラゴナイトとドロマイトの溶解率
 (A)は粒子サイズ 10-20 μm、(B)は 150-250 μm のデータを示す。

さらに、図4でカルサイトとドロマイトの混合物について酢酸による溶解率が溶解時間に対してプロットされている。ここで、カルサイトとドロマイトの溶解量は、溶液中のCaとMg濃度から算出された。この時のドロマイトのCa/Mgモル比(1.18)は、塩酸でドロマ

イトを処理した溶液中の Ca と Mg 濃度から算出された。例えば溶解時間が 5 分で、ドロマイトの溶解率は 4%であるが、一方カルサイトは 100%溶解した。したがって、0.5 M 酢酸を用いた短時間処理でのカルサイトとドロマイトの分離の程度は、かなり良いと考えられる。

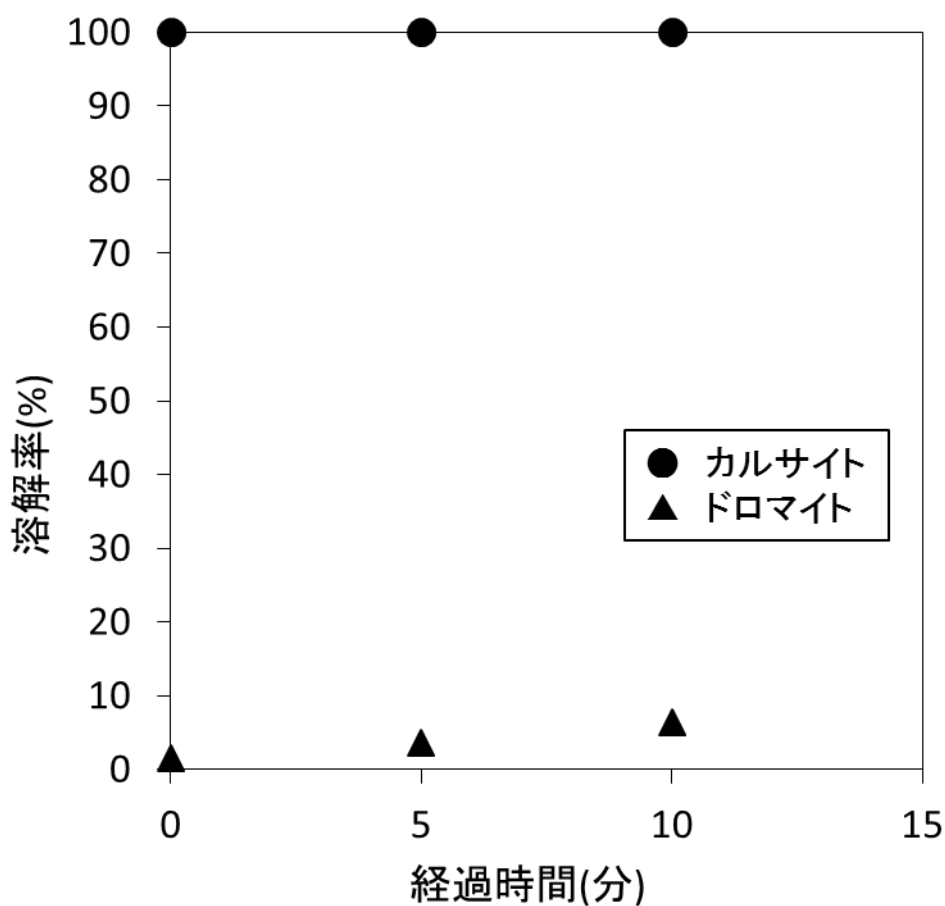
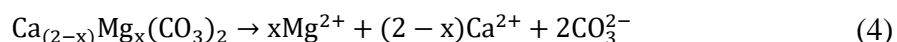


図 4 カルサイトとドロマイトの混合物を 0.5 M 酢酸で溶かした際の溶解率

2.3.2. 分別溶解によるカルサイトとドロマイト量

酸による短時間処理と長時間処理溶液中の Ca と Mg 濃度は、表 2 に示されている。これらの Ca と Mg 濃度、液量、カルサイトの Mg モル分率を使って、溶解したカルサイトとド

ロマイトの量を算出する。ここで、長時間処理に用いた試料について、XRD 分析の結果からカルサイトは、ほとんど含まれていなかったため(1-2%)、長時間処理溶液中の Ca と Mg 濃度は、全てドロマイトから溶出したものと仮定した。計算手順として、まず酸による長時間処理で溶解したドロマイト量を算出する。ドロマイトの化学反応式を以下に示す。



ここで係数 x は以下のように算出することが出来る。

$$\frac{[\text{Mg}]_{\text{Long}}}{[\text{Ca}]_{\text{Long}} + [\text{Mg}]_{\text{Long}}} \times 2 = x \quad (5)$$

ここで、 $[\text{Ca}]_{\text{Long}}$ や $[\text{Mg}]_{\text{Long}}$ は、それぞれ長時間処理溶液中の Ca と Mg モル量(mol)であり、溶液中の Ca と Mg 濃度と液量から算出された。そして、酸の長時間処理で溶解したドロマイト量(g)($W_{\text{Long, Dol}}$)を以下のように計算した。

$$W_{\text{Long, Dol}} = M_{\text{Dol}} \times [\text{Mg}]_{\text{Long}} \times \frac{1}{2-x} \quad (6)$$

ここで M_{Dol} はドロマイトの式量である。さらに、酸の短時間処理で溶解したカルサイト量 ($W_{\text{Short, Cal}}$, g) とドロマイト量 ($W_{\text{Short, Dol}}$, g) を以下の連立方程式を解くことによって算出した。

$$W_{\text{Short, Dol}} = \left([\text{Mg}]_{\text{Short}} - \frac{W_{\text{Short, Cal}}}{M_{\text{Cal}}} \times F_{\text{Mg, Cal}} \right) \times \frac{1}{x} \times M_{\text{Dol}} \quad (7)$$

$$W_{\text{Short, Cal}} = \left\{ [\text{Ca}]_{\text{Short}} - \frac{W_{\text{Short, Dol}}}{M_{\text{Dol}}} \times (2-x) \right\} \times M_{\text{Cal}} \quad (8)$$

ここで、 $[Ca]_{Short}$ や $[Mg]_{Short}$ は、それぞれ短時間処理溶液中のCaとMgモル量(mol)であり、溶液中のCaとMg濃度と液量から算出され、 M_{Ca} は、カルサイトの式量であり、 $F_{Mg, Cal}$ は、カルサイト中のMgモル分率である。これらの計算結果を用いて、酸による短時間溶解部分(カルサイト部分)と長時間溶解部分(ドロマイト部分)における試料中の微量元素含有量を求めた。

2.3.3. カルサイト部分とドロマイト部分の微量元素について

本研究で測定された微量元素濃度は、表 2 に示され、図 5 にまとめられている。Fe、Mn、Al、Zn、Na において、酸による長時間処理で溶けた試料(ドロマイト部分)中の濃度が、酸による短時間処理で溶けたもの(カルサイト部分)の値よりも高かった。一方、Sr、Ba、S に関して、ドロマイト部分のほうがカルサイト部分よりも値が低かった。また、図 6 に示されたように、カルサイト部分とドロマイト部分の REE 存在度に大きな違いは見られなかった。

表2. ドロマイト質石灰岩中の元素濃度

試料名 試料の粒度 処理方法 溶液中の濃度(ppm)	株折		舟伏山		鷹生①	
	ハウダ-状試料 0.5M 酢酸 (1分)	細度測定試料 0.5M 酢酸 (5分)	ハウダ-状試料 0.5M 酢酸 (1分)	細度測定試料 0.5M 酢酸 (5分)	ハウダ-状試料 0.5M 酢酸 (1分)	細度測定試料 0.5M 酢酸 (5分)
Ca	4000	3769	2035	1162	2279	1864
Mg	28	41	38	580	124	151
Ca/Mg (モル比)	88	56	33	1.2	11	7.5
固体中の濃度(ppm)						
Mn	23.5	26.7	3.7	80.4	18.7	22.6
Fe	84.0	85.3	B.D.	1206	43.6	53.4
Al	72.0	82.1	80.4	96.1	73.9	90.0
P	B.D.	67.8	B.D.	147	B.D.	29.8
Sr	162	141	224	64.5	154	241
S	1916	2464	2016	1449	1661	2732
Ba	30.8	7.1	17.8	1.8	10.6	10.7
Zn	10.2	6.3	9.8	48.1	8.7	7.9
Na	20.6	14.1	20.6	261	52.6	64.5
La	1.30	1.02	2.25	0.87	4.18	2.32
Ce	0.66	0.72	0.70	0.33	0.71	0.50
Nd	0.60	1.15	1.17	0.68	2.16	1.63
Sm	0.18	0.30	0.20	0.13	0.39	0.32
Eu	0.04	0.06	0.04	0.03	0.09	0.07
Gd	0.25	0.40	0.26	0.20	0.58	0.50
Dy	0.23	0.31	0.26	0.19	0.61	0.50
Er	0.16	0.20	0.18	0.14	0.46	0.40
Yb	0.11	0.13	0.11	0.08	0.40	0.40
Lu	0.02	0.02	0.02	0.01	0.06	0.05

B.D.は、検出限界以下を示す。

菓生②		北大東島①		北大東島②		北大東島③									
ハウダ一状試料 0.5M 酢酸(1分)	粗度規定試料 0.5M 酢酸(5分)	ハウダ一状試料 0.5M 酢酸(1分)	粗度規定試料 0.5M 酢酸(5分)	ハウダ一状試料 0.5M 酢酸(1分)	粗度規定試料 0.5M 酢酸(5分)	ハウダ一状試料 0.5M 酢酸(1分)	粗度規定試料 0.5M 酢酸(5分)								
2639 109 15	2418 1223 1.2	2565 146 11	1944 956 1.2	99706 130 19	275.93 1231 1.5	3524 130 16	1349 509 1.6	1087.40 148 13	356.51 1223 1.4	1883 652 1.6	3350 174 12	151.72 1093 1.5	1030.85 142 19	3834 129 18	1593 603 1.6
26.2 78.9 67.0 B.D. 129 2325 5.8 16.4 53.9	37.4 403 85.1 360 79.0 1630 2.3 69.4 90.8	32.4 92.2 94.1 78.7 141 2742 6.5 15.5 65.9	42.1 288 102 165 89.6 1607 1.8 61.9 104	8.6 75.1 242 188	32.5 339 152 460 361	5.8 3.5 63.2 66.9 210 15045 0.7	2.1 2.2 45.8 56.2 208 9904 0.8 3.0 339	15.3 88.6 261 300	44.2 208 481 570 355	12.3 4.7 46.6 80.0 188 10543 0.7 2.1 335	13.2 6.3 72.7 77.1 198 14407 0.8 2.4 114	7.8 149 241 375 510	7.3 1.2 69.3 109 333 15124 0.8 2.0 120	16.1 7.1 59.4 135 245 10480 3.0 361	
8.26 1.75 3.56 0.60 0.11 0.76 0.70 0.47 0.30 0.05	6.78 1.81 4.40 0.86 0.15 1.09 0.88 0.60 0.36 0.05	0.0147 0.0136 0.0134 0.0032 0.0006 0.0042 0.0044 0.0032 0.0025 0.0004	0.0284 0.0247 0.0207 0.0046	0.0906 0.1002 0.0670 0.0135 0.0029 0.0169 0.0149 0.0107 0.0064 0.0012	0.0906 0.1002 0.0670 0.0135 0.0029 0.0169 0.0149 0.0107 0.0064 0.0012	0.0906 0.1002 0.0670 0.0135 0.0029 0.0169 0.0149 0.0107 0.0064 0.0012	0.0906 0.1002 0.0670 0.0135 0.0029 0.0169 0.0149 0.0107 0.0064 0.0012								

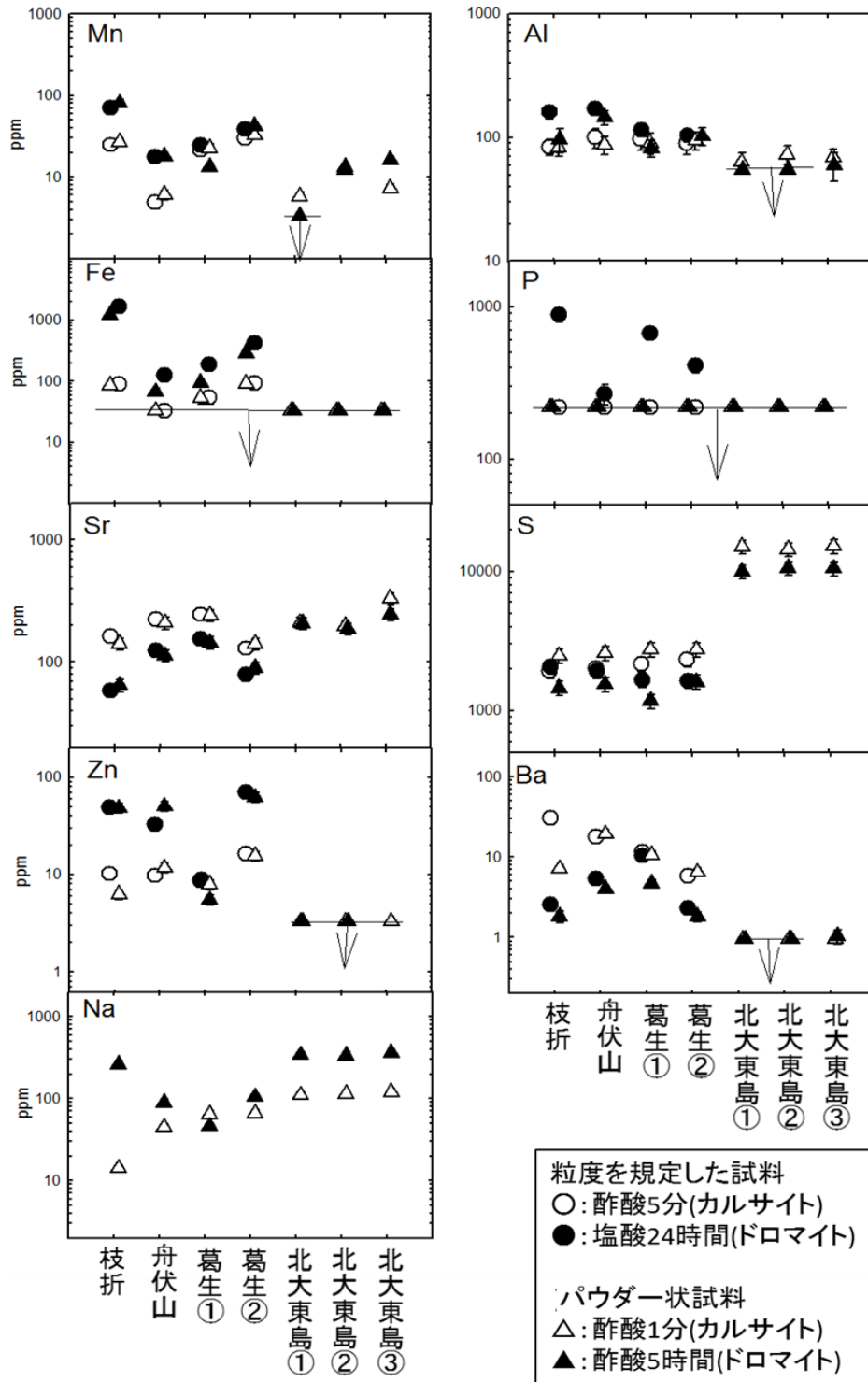


図5 酸による短時間処理と長時間処理で溶けた固体部分の微量元素含有量
横線と矢印は検出限界以下を示す。

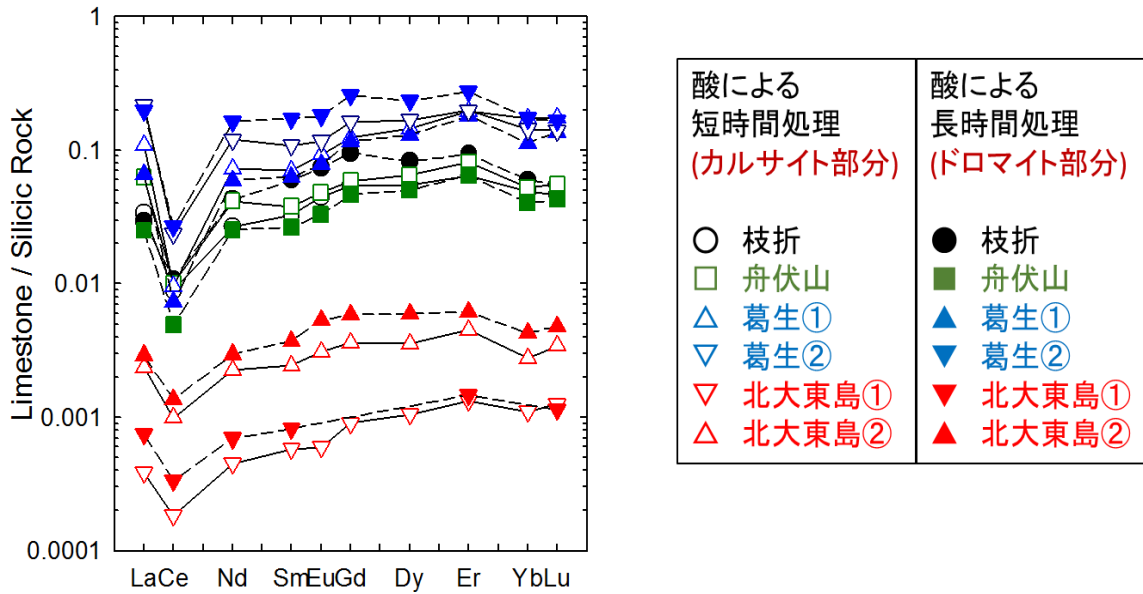


図 6 カルサイト部分とドロマイト部分の REE パターン

2.4. 考察

2.4.1. 選択的溶解法の有効性

ドロマイト質石灰岩に適用した分別溶解法の効果を調査するために、カルサイト溶解部分へのドロマイト成分の寄与(C_{Dol})が、以下のように推定された。

$$C_{Dol} = \frac{W_{Short, Dol.}}{W_{Short, Dol.} + W_{Short, Cal.}} \quad (9)$$

本研究のデータについて、式(7)と(8)で求められた値を用いて算出した。さらに、先行研究におけるこの値を推定するために、ドロマイトの Ca/Mg モル比を 1 とし、カルサイト溶解部分の Mg は、全てドロマイトから由来すると仮定し、算出された。求められた値は、図 7 のように全岩中のドロマイト量/(カルサイト量+ドロマイト量)に対してプロットされた。本研究のデータについて、パウダー状試料でのカルサイト溶解部分へのドロマイト成分の寄与は、最も低い SO-1 の 4% から、最も高い KZ-1 の 25% である。一方、粒度を規定して行

ったものは、SO-1 の 2%から KZ-1 の 17%であった。このように、カルサイト溶解部分へのドロマイト成分の寄与は、パウダー上試料を用いるよりも粒度規定試料で行った実験の方が低かった。このことから、パウダー状試料を用いるよりも粒度規定試料を用いた方が、カルサイトとドロマイトの分離は良いということが明らかになった。

また、カルサイト溶解部分へのドロマイト成分の寄与は、全岩中のドロマイト量/(カルサイト量+ドロマイト量)の関数として、理論的に計算できる。ここでは、カルサイトが完全に溶解し、ドロマイトがドロマイト溶解率を基に溶解したと仮定した。ドロマイト溶解率が 10%と 18%のラインが、図 7 に例として示されている。このラインは、カルサイト溶解部分へのドロマイト成分の寄与が、全岩中のドロマイト量/(カルサイト量+ドロマイト量)の増加とともに増えていくことを示している。

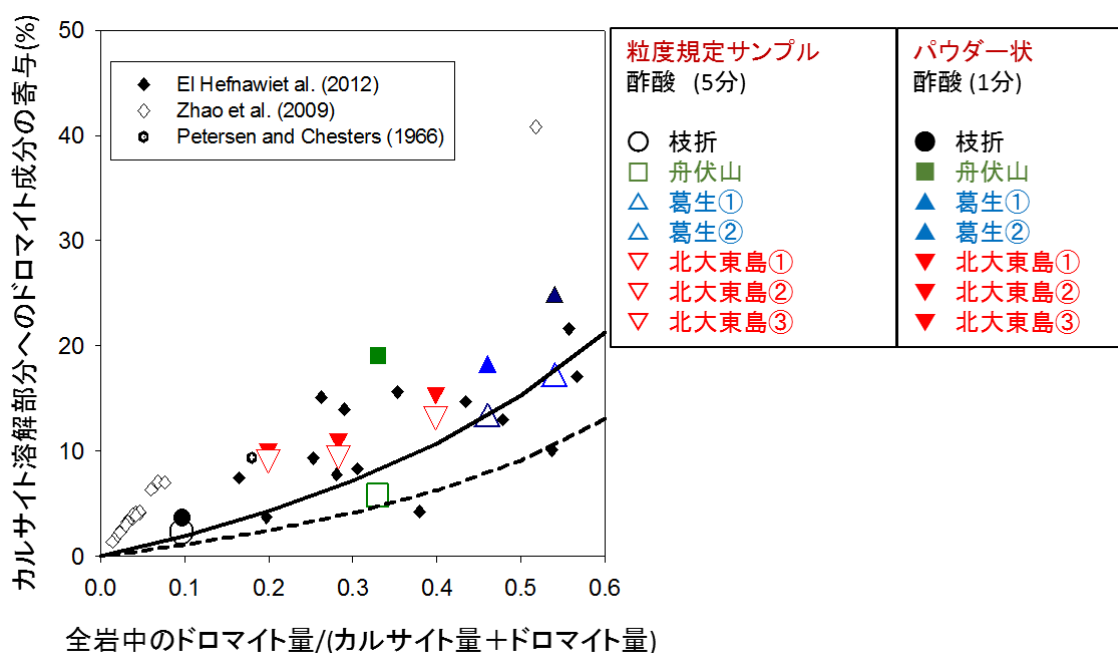


図 7 全岩中のドロマイト量/(カルサイト量+ドロマイト量)とカルサイト溶解部分へのドロマイト成分の寄与の関係

実線と点線は、ドロマイト溶解率を仮定してドロマイト量/(カルサイト量+ドロマイト量)の関数として、カルサイト溶解部分へのドロマイト成分の寄与を理論的に計算したものである(実線がドロマイト溶解率を 18%として、点線が 10%として計算したもの)。

粒度規定試料について、北大東島を除いて 10~18%のラインの範囲内に入る。しかしながら、このドロマイト溶解率は、純粋なカルサイトとドロマイト結晶の混合物を用いて行った実験のもの(0.04)よりも高い値となった。このような違いが生じた理由について、純粋な結晶と違って天然試料は、カルサイト粒子中に微細なドロマイト粒子が含まれており、それらが溶解したからだと考えられ、薄片観察でも微細なドロマイトが示されている(図 2-H)。また、北大東島の試料が他の地域のものよりも分離がやや悪かった。薄片観察から北大東島のドロマイトは、粒が小さく、さらにその粒の中にカルサイトが入っている(図 2)。酢酸溶解の際、ドロマイト中のカルサイトが溶けることにより、ドロマイトの粒が小さくなり、溶けやすくなったと考えられる。

続いて、先行研究との比較について示す(図 7)。Petersen and Chesters (1966)のデータにおけるカルサイト溶解部分へのドロマイト成分の寄与は、全岩中のドロマイト量/(カルサイト量+ドロマイト量)が約 0.18 のサンプルで約 10%である。この 10%という値は、本研究の粒度を規定したサンプルの推定値よりもやや高い。El Hefnawi et al. (2012)に関して、値にバラツキはあるけれども、ほとんどのデータがドロマイト溶解率 18%のラインよりも高い。Zhao et al. (2009)に関して、18%のラインよりもかなり高い。そのため、本研究の粒度を規定した実験におけるカルサイトの分離の程度は、先行研究よりも比較的良かった。

先行研究におけるドロマイト溶解部分へのカルサイト成分の寄与が、ドロマイト溶解部分中の Ca と Mg 濃度とドロマイト中の Ca/Mg モル比が 1 であるという仮定から算出された。Petersen and Chesters (1966)によって報告されたドロマイト溶解部分へのカルサイト成分の寄与は、約 6%である。Zhao et al. (2009)において、その値は、全岩中のドロマイト量/(カルサイト量+ドロマイト量)が 0.5~0.6 と 0.01~0.07 のそれぞれにおいて、ドロマイト溶解部分へのカルサイト成分の寄与は 4%から 5%と 70%から 99%である。El Hefnawi et al. (2012)によると、全岩中のドロマイト量/(カルサイト量+ドロマイト量)が 0.1~0.6 において、ドロマイト溶解部分へのカルサイト成分の寄与の平均値は 47%である。本研究におけるドロマイト溶解部分へのカルサイト成分の寄与は、XRD より 1%~2%である。この値は、先行研究の値よりも低く、本研究の実験のドロマイトの分離の程度は良かった。

このように、本研究の分別溶解法(特に粒度規定試料での実験)は、先行研究のデータと比べて、カルサイトとドロマイトの両方で有効である。そして、更なる改良も可能であるように思われる。特に分離が悪かった北大東島のサンプルに関して、酸による短時間溶解の時間をさらに短くすることなどによって、カルサイトとドロマイトの分離の程度を改善で

きると考えられる。

2.4.2. 微量元素含有量について

カルサイト部分とドロマイト部分の REE 存在度にほとんど差は見られなかったことについて(図 6)、非常に高いカルサイトの希土類元素分配係数が原因であると考えられる(分配係数は、4.1.項に示されている)。もともと REE はカルサイト中にかなり濃縮しており、その含有量はドロマイト化流体中のものと比べてはるかに高く、ドロマイト中の REE のほとんどは、カルサイトから受け継いだものであると考えられる。

P 濃度は、塩酸溶解試料でのみ高く、酢酸溶解試料では検出限界以下であった(図 5)。Akaiwa and Aizawa (1979)は、葛生石灰岩中に燐灰石が含まれていることを報告し、燐灰石は 6 M 酢酸には溶けにくい、2 M 塩酸には溶解することを示した。それゆえ燐灰石が酢酸には溶けなかったが、0.5 M 塩酸に溶解した可能性がある。このことは、カルサイトとドロマイト部分の P 濃度が、酸の強さや反応時間といった処理方法により変わることを提案している。もし、このように燐灰石が影響しているならば、ドロマイト溶解部分でより高い REE 存在度が期待される。その理由は、一般的に燐灰石が、高い REE 濃度を持つ傾向を示すからである(Banner et al., 1988)。しかしながら、ドロマイトとカルサイト中の REE 濃度は、類似している。このことは、燐灰石の溶解がかなり少ないことを示している可能性があるが、さらなる検討が必要である。

ドロマイトはカルサイトが二次的に変化して形成されたと考えられている。そのため、ドロマイト中の元素濃度をカルサイト中の濃度で規格化することによって、ドロマイト化における微量元素の変化が見やすくなると考えられる。その値を図 8 のように、イオン半径に対してプロットすると、Mg のイオン半径付近の元素が比較的ドロマイトに濃縮し、Mg イオン半径から離れると共に減少傾向にあることが分かる。この理由として、分配における置換する元素のイオン半径と置換される陽イオンサイトの大きさの効果を示している可能性がある。

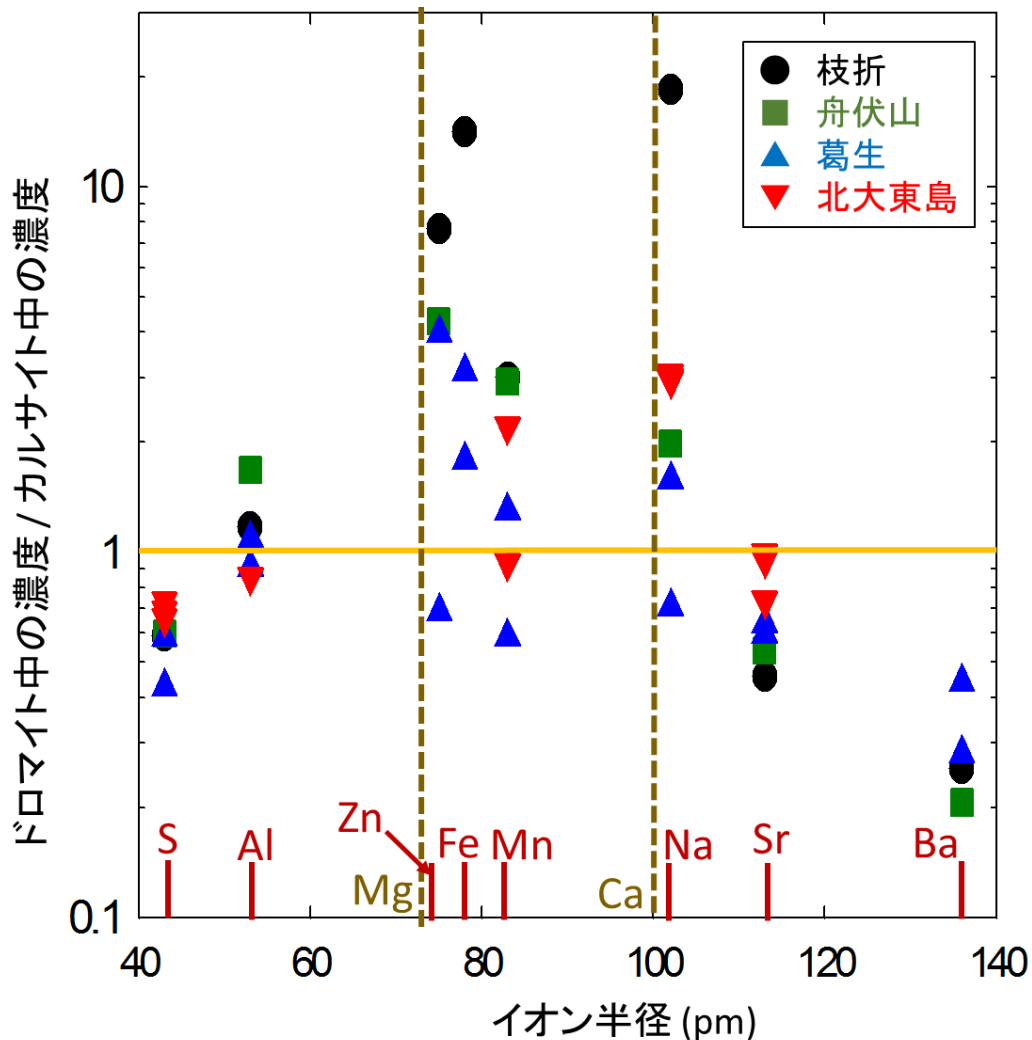


図 8 ドロマイト化に伴う微量元素の濃縮

点線は Mg と Ca のイオン半径で、小さい縦線はそれぞれの元素のイオン半径を示す。イオン半径は Shannon (1976)の値を使用している。

2.5. ドロマイト化における微量元素分配に関する実験

前項において、ドロマイトへの微量元素の濃縮について、分配におけるイオン半径と陽イオンサイトの大きさによる効果を示唆するデータが得られた(図 8)。この結果が正しいかどうかを明らかにするために、さらに天然のドロマイト中の微量元素濃度からドロマイト化流体の組成を予測するためにドロマイトと水溶液間での微量元素分配係数が必要である。しかし、先行研究では Sr 分配係数(0.01~0.06)は多く報告されているが(例えば Jacobson

and Usdowski, 1976; Baker and Burns, 1985; Vahrnkamp and Swart, 1990)、他の微量元素分配係数はほとんど報告されていない。そこで、実験的にカルサイトからドロマイトへ変化させ、ドロマイト化の際の微量元素分配係数を求めた。

2.6. ドロマイトの合成法

カルサイトを用いたドロマイトの合成について、いくつかの先行研究がある(Katz and Matthew, 1977; Usdowski, 1989; Miura and Kawabe, 2000; Kaczmarek and Sibley, 2011 など)。例えば、Usdowski (1989)は、 CaCl_2 と MgCl_2 飽和溶液をガラス容器に入れ密閉し、 60°C に保つと 7 年で全てドロマイトに変化したと報告した。Miura and Kawabe (2000)は、パウダー状にした日本の葛生地域の天然石灰岩(カルサイト)を 2 M MgCl_2 溶液中加入し、 150°C に保つと、20 日で 90%以上がドロマイトに変化すると示した。Kaczmarek and Sibley (2011)は、40-60 μm の大きさにそろえたカルサイト結晶を様々な Mg/Ca 比を持つ Mg-Ca-Cl 溶液に入れ、 218°C に保った。Mg/Ca 比が 0.43 である溶液中では、50%がドロマイト化するのに 1122 時間かかったが、Mg/Ca 比が 1.50 である溶液中では、35 時間で 95%以上がドロマイトに変化したと示した。

本研究において、ドロマイトを合成するために、 CaCO_3 試薬と 2 M MgCl_2 溶液が、カリウスチューブの中に入れられた。実験ごとの CaCO_3 量や 2 M MgCl_2 溶液量は表 3 に示されている。また、2 M MgCl_2 溶液は、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を蒸留水に溶かすことによって準備され、これらの元素濃度について、表 3 に示されている。

CaCO_3 と MgCl_2 溶液が入ったカリウスチューブを密閉し、200(あるいは 130°C)のオーブンに 10 から 30 日間入れられた(表 3)。実験期間中、反応物を混ぜるために、たまに振られた。実験後、カリウスチューブが開封され、固体と溶液は 0.20 μm のメンブレンフィルターでろ過することによって分けられた。

元素分析に関して、Ca、Mg や Na 濃度は、フレイム原子吸光法で測定された。Al、Zn、Mn、Sr、Ba は、ICP 発光分析装置(ICP-AES)を用いた標準添加法で測定された。固体中の Ba 濃度は、表面電離型質量分析計による同位体希釈法で測定された。一部の固体の Si、Al、Ca、Mg、Mn、Fe 濃度は蛍光 X 線分析法で測定された。固体の鉱物同定は X 線回折法(XRD)で行い、形状は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察された。

表 4 に示すように、実験によっては、ドロマイトだけでなくカルサイトやマグネサイトが検出された。そういった試料は、本章で述べたような分別溶解を行いドロマイト部分の分析を行った。0.5 M 酢酸に対してカルサイトは 3 分もあれば全て溶解、ドロマイトは 300 分で全て溶解するが、マグネサイトは、300 分で約 10%弱しか溶解しない(図 3)。また、生成固体の粒度が 10 μm よりも小さいことを考慮して分別溶解を行った(図 9)。試料を 0.5 M 酢酸で 2 分間処理することによってカルサイトを溶解し、残渣を再び 0.5 M 酢酸で 5 時間処理しドロマイトを溶解した。ろ過され、回収された溶液をドロマイト溶解試料とし、元素分析等に用いている。ドロマイト処理前の残渣の XRD 結果において、カルサイトは検出されなかった。

表3 実験条件と実験前の溶液組成

	実験温度(°C)	実験期間(日)	CaCO ₃ (g)	MgCl ₂ 溶液量(g)	実験前のMgCl ₂ 溶液組成(ppm)							
					Ca	Mg	Na	Sr	Ba	Al	Zn	Mn
実験1	200	10	6	20	D.L.	37014	9377	98	87	686	985	1009
実験2	200	10	6	20	D.L.	35062	7668	97	98	547	853	914
実験3	200	30	3	25	D.L.	36433	10573	33	11		91	89
実験4	200	30	3	25	D.L.	36433	10573	33	11		91	89
実験5	130	30	3	25	D.L.	36433	10573	33	11		91	89

D.L.: 検出限界

表4 実験後の溶液とドロマイトの元素濃度

		Ca	Mg	Na	Sr	Ba	Al	Zn	Mn	生成固体
		ppm								
実験1	実験後の溶液	58493	4554	9278	145	78.8	8.9	840	102	ドロマイト
	ドロマイト	265245	109765	38.8	19.9	2.31	1138	249	3144	
実験2	実験後の溶液	61834	4964	9585	146	95.8	10	752	107	ドロマイト
	ドロマイト	245890	99661	47.4	26.1	3.79		268	3042	
実験3	実験後の溶液	27167	19777	9559	14.6	10.3		76	31	ドロマイト マグネサイト
	ドロマイト	324942	182278	301	13.9	1.05		140.9	765	
実験4	実験後の溶液	23087	16184	7890	27.8	9.30		62	28	ドロマイト マグネサイト
	ドロマイト	247463	140574	237	10.9	0.85		61.7	609	
実験5	実験後の溶液	24917	23381	9772	22.6	11.1		15	2.6	ドロマイト マグネサイト カルサイト
	ドロマイト	259013	123140	57.3	20.1	6.36		763	255	

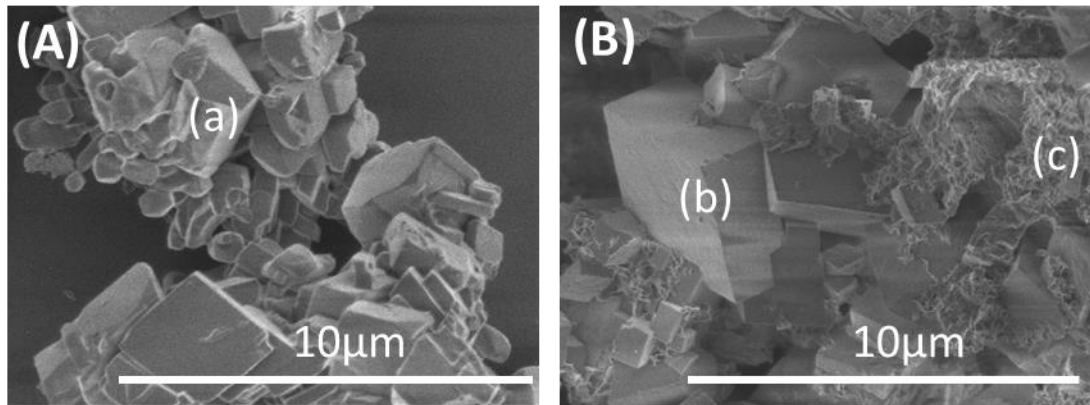


図 9 (A)合成前の CaCO_3 と(B)合成後の生成物の SEM 像

(B)は合成後の物質の代表として実験 1 の写真である。(a)カルサイト、(b)ドロマイト、(c)塩酸不溶物。

2.7 ドロマイト合成の結果と考察

実験によりカルサイトはドロマイトに合成された。実験前の CaCO_3 と実験後の固体の顕微鏡写真は図 9 に示されている。実験後の固体を HCl で溶解すると約 3%の溶け残りが確認された。XRF 分析により、高い、大量の Si (250000ppm)が検出されたため、ガラスの成分であるケイ素が溶け出し、ケイ酸塩が形成されていたと考えられる。他にも Mg (95000ppm)、 Al (22000ppm)、 Ca (3600ppm)などが検出されたが、他の微量元素についてはほとんど検出されなかった。そのため、以下の議論で Al については除外したが、それ以外の元素については問題ないと考えている。

実験後の溶液とドロマイトの元素分析結果は、表 4 に示されている。溶液中の Sr 濃度は、実験前の溶液よりも高くなっている。この原因として、使用した CaCO_3 中の Sr 濃度(190 ppm)は高く、ドロマイト形成に伴って CaCO_3 から放出されたため、溶液中の Sr 濃度が上がったと考えられる。 Sr 以外の微量元素や Mg は、 CaCO_3 にほとんど含まれていなかった。

溶液中の微量元素が固体中に取り込まれる割合(見かけの分配係数)を調査するために、(生成されたドロマイト中の元素濃度)/ (実験後の溶液中の元素濃度)を計算し、図 10 でイオン半径に対してプロットされた。2 価の微量元素において、 Mn で最も高く、イオン半径が

増加するとともに減少し、Ba で最も低かった。その理由に関して、分配における置換する元素のイオン半径と陽イオンサイトの大きさに関係していると考えられる。1 価の Na は、Ca とイオン半径が似ているにもかかわらず、見かけの分配係数はとても低かった。このことは、Ca と Na の価数の違いにより、Ca サイトに Na が置換しにくかったと考えられる。

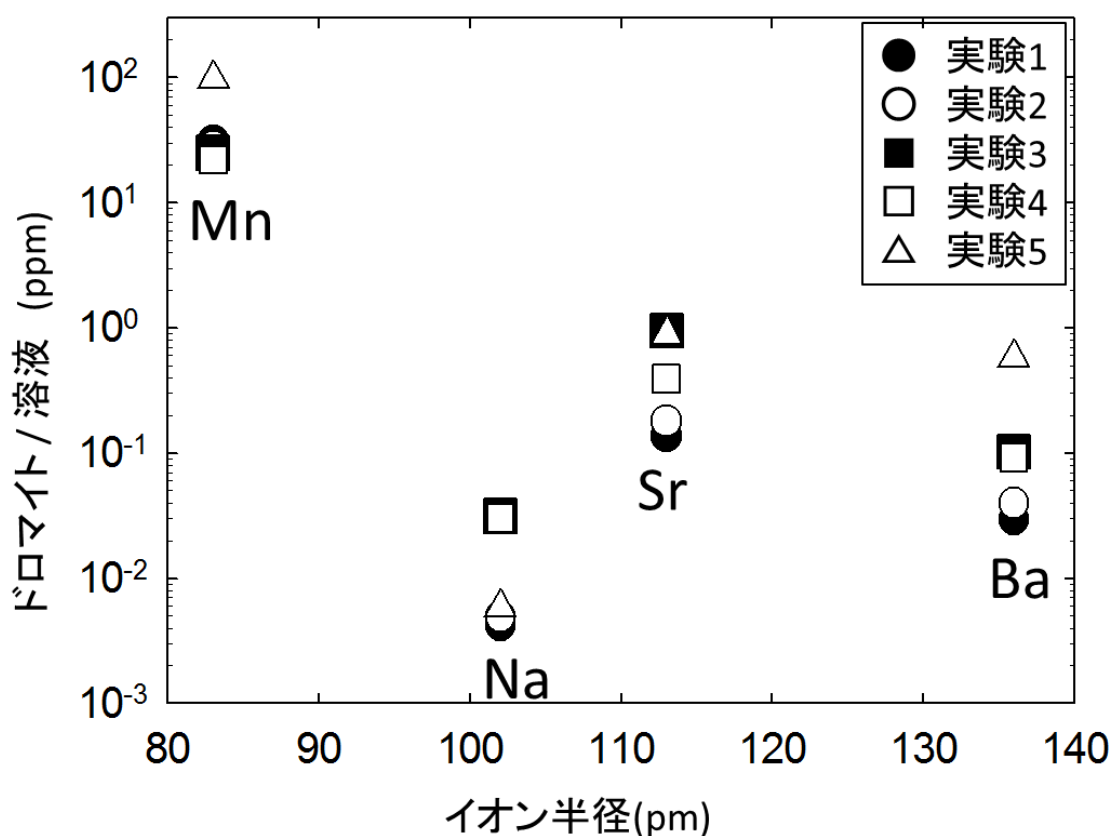


図 10 (ドロマイト中の元素濃度) / (実験後の溶液中の元素濃度) とイオン半径の関係

実験結果を天然データと比較するために、実験データから(ドロマイト) / (カルサイト)を算出する必要がある。この計算手順を以下に示す。まず、ドロマイトにおけるデータは実験結果を使用し、(ドロマイト中の微量元素モル分率: $X_{Me, Dol}$) / (実験溶液中の微量元素の重量モル濃度: $\{Me\}_{Dol}$) を算出した。そしてカルサイトは合成していないため、カルサイトの

微量元素分配係数を用いて(カルサイト中の微量元素モル分率: $X_{\text{Me, Cal}}$) / (実験溶液中の微量元素の重量モル濃度: $\{\text{Me}\}_{\text{Cal}}$)を以下のように算出した。

$$\frac{X_{\text{Me, Cal}}}{\{\text{Me}\}_{\text{Cal}}} = D_{\text{Me, Cal}} \cdot \frac{\{\text{Ca}\}}{X_{\text{Ca}}} \quad (10)$$

ここで、 $D_{\text{Me, Cal}}$ はカルサイトの微量元素分配係数であり、 $\{\text{Ca}\}$ と $\{\text{Me}\}$ はそれぞれ実験溶液中のCaと微量元素の重量モル濃度を示す。微量元素分配係数($D_{\text{Me, Cal}}$)について、文献値(Sr: Terakado and Taniguchi, 2006、Ba: Tesoriero and Pankow, 1996、Mn: Lorens, 1981、Na: Zhong and Mucci, 1995)が使用された。このように算出された两部分の(微量元素モル分率) / (微量元素の重量モル濃度)から以下の式のように、(ドロマイト) / (カルサイト)を算出した。

$$\frac{\text{ドロマイト}}{\text{カルサイト}} = \frac{\left(\frac{X_{\text{Me, Dol}}}{\{\text{Me}\}_{\text{Dol}}}\right)}{\left(\frac{X_{\text{Me, Cal}}}{\{\text{Me}\}_{\text{Cal}}}\right)} \quad (11)$$

このように実験から得られた(ドロマイト) / (カルサイト)は、天然物から得られたものと共に図 11 に示されている。天然の測定で得た値と実験値からの推定値は、それぞれの元素で類似していた。そのことから、得られた見かけの分配係数は、天然で起こっているドロマイト化における元素分配を検討するための妥当な値であると考えられる。

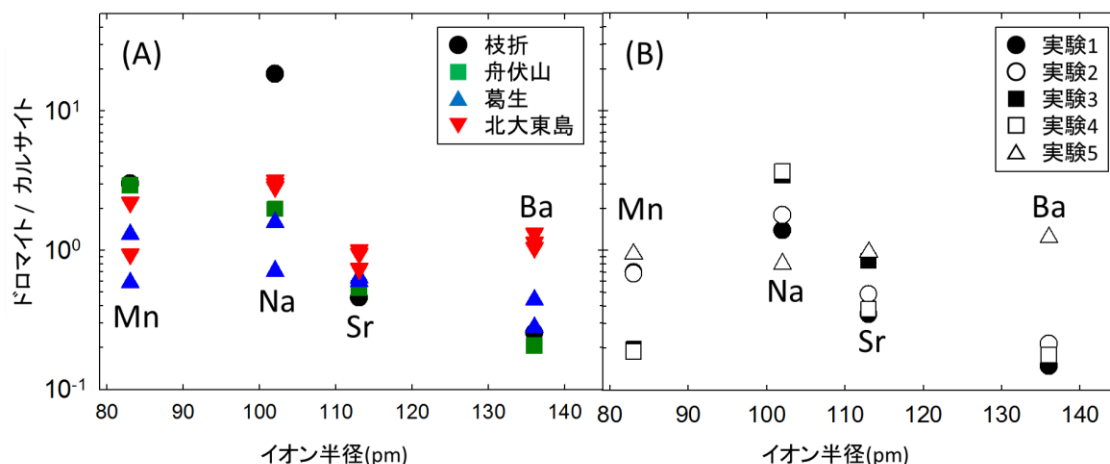


図 11 天然データ(A)と実験データ(B)の(ドロマイト)/(カルサイト)の比較

実験データからの(ドロマイト)/(カルサイト)の算出方法は本文中に示されている。

最後に、得られた見かけの分配係数(それぞれの元素の最大値と最小値)と前述した天然石灰岩のドロマイト中の微量元素含有量からドロマイト化流体中の微量元素濃度を推定した。例として北大東島のドロマイトについて、本研究の分配係数を用いて求めた北大東島試料のドロマイト化流体の微量元素濃度は、Sr(200~1800ppm)、Ba(1.5~30ppm)、Mn(0.02~0.7ppm)、Na(11000~90000ppm)であった。求めた値に約 1 桁のバラツキがあるが、これは分配係数のバラツキから生じたものである。Suzuki et al. (2006)は、北大東島のドロマイトが氷河期の比較的低温環境下で海水準の低い時期に形成されたと述べている。推定された Na 濃度の低めの値は、現在の北太平洋の値(約 10000ppm)と類似している(Nozaki, 1996)。しかし、推定された Sr、Ba と Mn 濃度は、現在の北太平洋の値(Sr: 8ppm、Ba: 0.004~0.02ppm、Mn: 5×10^{-6} ~ 4×10^{-5} ppm)よりもかなり高い(野崎、2001)。そのため、北大東島のドロマイトを形成した流体が通常海水である可能性は低いと考えられる。また、葛生地域のドロマイトについて、Minoura (1992)は、深層海水が湧昇し浅海域の石灰岩中に浸入によるものだと提案している。本研究の分配係数を用いて算出した葛生試料の Na 濃度(1500~26000ppm)は、比較的現在の北太平洋海水に近いが、それよりも低い値であったが、Sr、Ba、Mn 濃度(Sr: 90~1000ppm、Ba: 3~150ppm、Mn: 0.09~1.2ppm)は、北太平洋の値よりも 2~4 桁以上高かった。そのため、葛生地域のドロマイトを形成した流体が通常海水ではない可能性がある。このように、本研究の分配係数を用いてドロマイト化流

体の組成を予測できるが、現時点では分配係数のばらつきが大きいため正確な予測は困難である。

2.8. 2章のまとめ

ドロマイト質石灰岩のカルサイトとドロマイト双方に含まれる微量元素含有量を求めるために両鉱物の分別溶解法を検討した。粒度を規定した試料とパウダー状にした試料を 0.5 M 酢酸で短時間処理(1分と5分)し、カルサイト部分を溶解し、残渣を 0.5 M 酢酸あるいは 0.5 M 塩酸で長時間処理(5時間と24時間)し、ドロマイト部分を溶解した。その結果カルサイトとドロマイトの分離の程度は、パウダーにするよりも、粒子サイズを規定した試料を用いた方が良かった。また、粒度規定試料について、先行研究で示された分別溶解法よりもカルサイトとドロマイトの分離の程度が良かった。このような手法は、酢酸や塩酸を使用するため微量元素分析に適していると考えられる。

分離されたカルサイトとドロマイト中の微量元素分析について、塩酸溶解成分中の P 濃度は、酢酸溶解したものよりかなり高く、磷灰石に由来していると考えられる。REE 濃度について、カルサイトとドロマイトで違いは見られなかった。このことに関して、カルサイトの REE 分配係数は大きく、カルサイト中の REE が濃縮していると考えられるため、ドロマイト中の REE のほとんどがもともとのカルサイト中に含まれていたものであると考えられる。ドロマイトへの微量元素の濃縮を調査するためにドロマイト中の濃度をカルサイト中の濃度で規格化すると、Mg にイオン半径が近い元素ほどドロマイトに濃縮する傾向があり、分配におけるイオン半径とサイトの大きさの効果を示している可能性がある。

上記のようなドロマイト化による微量元素の濃縮を深く理解するために、ドロマイトを合成し分配実験を行った。2 M $MgCl_2$ 溶液中にカルサイトを入れ、200(あるいは130)°Cで10~30日間保つとドロマイトが生成された。このドロマイト化における微量元素の見かけの分配係数を求めた。2価の元素について、Mn で最も高く、イオン半径の増加とともに減少していく傾向が見られた。これは天然石灰岩で見られたものと一致しており、天然試料のドロマイトとカルサイト中の元素含有量の違いが、元素分配におけるイオン半径と陽イオンサイトの大きさの効果に影響されていると考えられる。また、実験データを基に計算された(ドロマイト)/(カルサイト)は、天然データと類似しており、得られた分配係数が、天然で起こっているドロマイト化を検討する妥当な値であると考えられる。最後に、Srを除いてドロマイトと水溶液間での微量元素分配係数はほとんど報告されておらず、本研究

で得た見かけの分配係数は、ドロマイト中の微量元素を解釈するための基礎データになると考えられる。海水によるドロマイト化作用が示唆されている北大東島と葛生地域のドロマイトに求めた分配係数を適用したところ、通常海水からドロマイトが形成された可能性は低いと考えられる。しかし、得られた分配係数のバラツキなどもあり、正確にドロマイト化流体の組成を求められたわけではないので、今後更なる分配実験が必要であると考えられる。

第3章 石灰岩中の希土類元素などの微量元素について

3.1. 石灰岩中の希土類元素含有量についての先行研究

古環境に関する情報を得るために、石灰岩中の REE パターンに関する多くの研究がなされている。Webb and Kamber (2000)は、浅瀬の礁(Reef)から採取した完新世マイクロバイアライト中の REE 含有量を測定した結果、REE パターンが浅瀬の海水の特徴と一致しており、REE が生成時の海水に由来している可能性を示唆した。Tanaka et al. (2003)は、日本のペルム紀の海山型石灰岩中の REE 含有量を測定し、その REE パターンは海水のものと似ているが、その REE/Ca は、サンゴのような現在の生物炭酸塩のものよりも $10^2 \sim 10^4$ 倍高いと報告した。そのため、彼らは、はじめ生物起源の炭酸塩が続成作用により無機カルサイトに変形する時と、そのカルサイトが 2 次的成長する時に多くの REE が石灰岩中に取り込まれると考えた。Nothdurft et al. (2004)において、マイクロバイアライトや骨格炭酸塩(層孔虫など)や海洋セメントといった共生している炭酸塩物質中 REE パターンは、ほとんどのサンプルで一致しており、浅海の REE パターンと似た特徴を示した。しかし、REE 含有量はそれぞれのサンプルで異なっていた。そのため、それぞれの炭酸塩において、異なった REE 分配挙動を示しており、この違いは生命の効果(vital effect)に関係していると提案した。

しかし、REE は、炭酸塩中よりも陸源物質や燐灰石や Fe-Mn 水酸化物に多く含まれていることが知られており注意が必要である(Banner et al., 1988; Goldstein and Jacobsen, 1988; Picard et al., 2002; Terakado et al., 2010 など)。Terakado et al. (2010)は、有孔虫殻に含まれる REE 濃度が、Fe の濃度と相関があることを報告した。その理由として Fe オキシ水酸化物への REE の共沈であるとしている。また、Mn についても Mn オキシ水酸化物を形成し、REE を吸着する性質があると考えられている。Frimmel (2009)は、南アフリカや中央アフリカの原生代後期の炭酸塩中の REE を分析し、オーストラリア頁岩(PAAS)で規格化した REE パターンを描くと、比較的フラットであった。それらのサンプル中の全 REE 含有量と Fe に相関が見られたことから、Fe オキシ水酸化物の影響であると述べている。Bannar et al. (1988)は、炭酸塩部分の REE 存在度よりも燐灰石部分のもので約 2~3 桁高い値を持つと報告した。Nothdurft et al. (2004)は、比較的 REE 濃度の低い海洋セメント(約 0.1ppm)に PAAS(オーストラリア頁岩)を様々な割合で混ぜたものを測定した。その結果、海洋セメント中に PAAS が 1%以上混ざると、元々の海洋セメントの REE パターンが PAAS

の影響を受け、変化することを示した。本研究では、石灰岩中の REE 含有量に対する不純物の影響について調査した。また、得られた石灰岩の REE パターンを文献値と比較しながら検討した。

3.2. サンプルと実験方法

3.2.1. サンプル

本研究で用いた石灰岩は、日本の様々な地域や時代に形成されたものである。詳細は、図 12 にまとめられている。

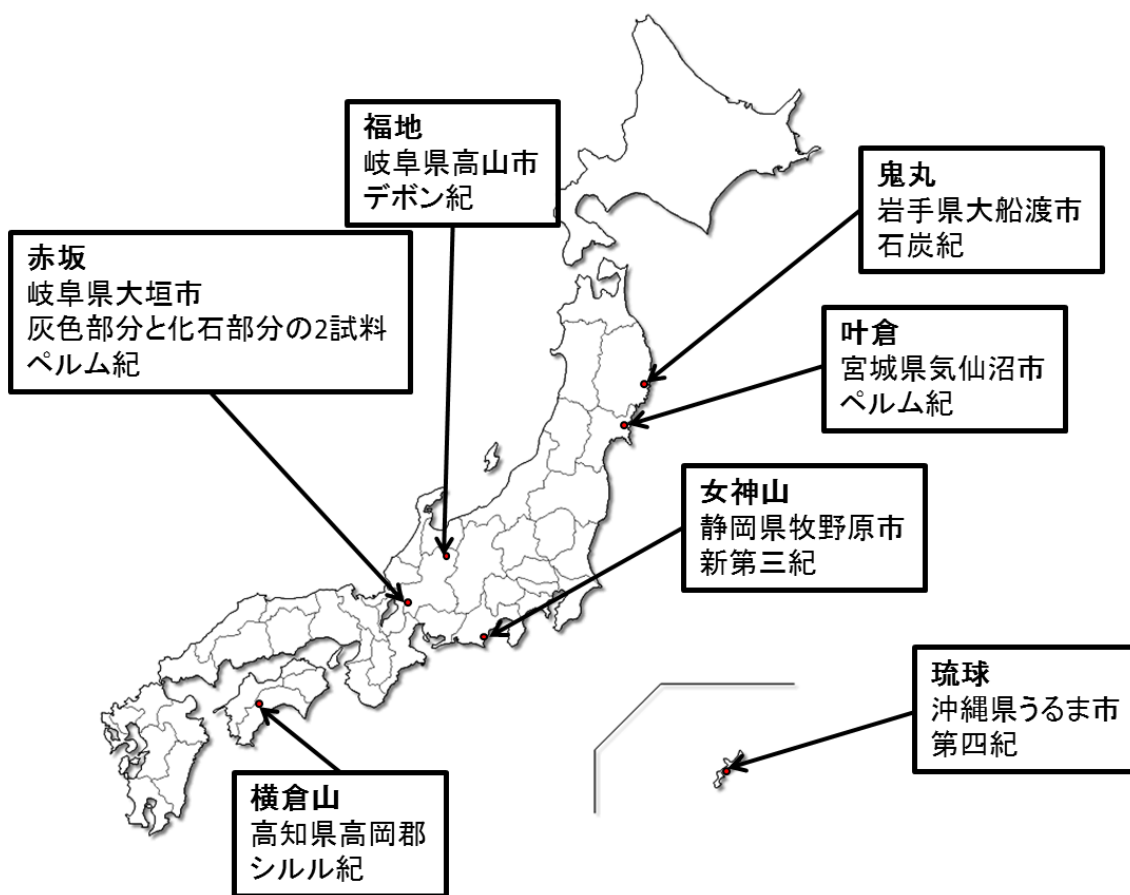


図 12 サンプルの地域

3.2.2. 実験方法

まず、石灰岩を砕いて、蒸留水ですすぎ、超音波洗浄を行った。試料約 10 g を 2 M 酢酸と 2 M 塩酸でそれぞれ溶解し、0.5 μm のテフロンフィルターでろ過した。そして、溶液中の元素濃度を測定した。また、残渣について、鉍物同定を行いフッ化水素酸と過塩素酸で溶解し元素濃度を測定した。ここでは、塩酸で溶解したサンプルを塩酸溶解試料、酢酸で溶解したサンプルを酢酸溶解試料と表記する。

3.2.3. 分析方法

試料中の Ca、Na、Mg、K 濃度は、干渉抑制として Sr を用いて、フレイム原子吸光法により測定した。Al、Fe、Mn、P、Si、Zn、S 濃度は、ICP-AES を用いた標準添加法で測定した。また、REE、Ba、Sr 濃度は、表面電離型質量分析計を用いた同位体希釈法で測定した。鉍物同定は、X 線回折法を行った。

3.3. 結果

3.3.1. 石灰岩に含まれる鉍物

本研究で用いた石灰岩(全岩)の主な鉍物は、XRD の結果、カルサイトであるが、わずかに石英も見られた。塩酸に不溶な残渣の割合は、表 5 に示している。残渣中の大部分は石英であり、いくつかの種類粘土鉍物も含まれていた。粘土鉍物は、主にイライト、スメクタイト、カオリナイトである。福地のサンプルでのみ黄鉄鉍が見られた。

表5 全岩の鉱物同定結果

サンプル	塩酸不溶物の割合 (%)	残渣中の鉱物
赤坂	<0.1	
赤坂(ウミユリ)	<0.1	
琉球	0.2	石英、カリ長石、緑泥石、イライト、スメクタイト
女神山	1.5	石英、カリ長石、緑泥石、イライト、スメクタイト
横倉山	3.5	石英、斜長石、緑泥石、カオリナイト、イライト
叶倉層	0.6	石英、斜長石、緑泥石、カオリナイト、
鬼丸	2.8	石英、斜長石、緑泥石、カオリナイト、イライト
福地	11	石英、斜長石、カリ長石、緑泥石、黄鉄鉱、セリサイト、スメクタイト、カオリナイト

表6. 塩酸及び酢酸溶解試料中のREE及び微量元素濃度

溶解に用いた酸	赤坂		赤坂 (ウツリ部分)		琉球		女神山		横倉山		叶倉		鬼丸		福地		赤坂		女神山		横倉山		福地	
	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm	塩酸 ppm
Ca	382602	16.6	391902	434076	415614	414870	428597	403663	361866	419516	361866	419516	403663	361866	419516	361866	419516	419516	419516	419516	419516	419516	419516	419516
Na	16.6	52.1	52.1	82.0	114	114	4.4	8.5	36.7	15.4	36.7	15.4	8.5	36.7	15.4	36.7	15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	27.2	27.2	27.2
Mg	2269	3287	3287	1641	3971	1711	2280	2796	3645	2405	3645	2405	2796	3645	2405	3645	2405	2405	2405	2405	1715	1715	1715	1715
K	D.L.	D.L.	D.L.	4	5	7	DL	DL	11	D.L.	11	D.L.	DL	11	D.L.	11	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	5	5	5	5
Ba	2.45	0.47	0.47	1.71	155	2.19	19.4	0.24	5.80	3.10	5.80	3.10	0.24	5.80	3.10	5.80	3.10	3.10	3.10	3.10	3.04	3.04	3.04	3.04
Sr	198	124	124	453	3808	292	368	520	80.2	2467	80.2	2467	520	80.2	2467	80.2	2467	2467	2467	2467	2467	2467	2467	2467
Al	56.9	63.7	63.7	109	77.5	77.7	57.0	688	1249	688	1249	688	57.0	688	1249	1249	688	688	688	688	688	688	688	688
Fe	D.L.	D.L.	D.L.	100	35.8	100	68.8	72.8	192	72.8	192	68.8	72.8	192	72.8	192	192	192	192	192	192	192	192	192
Mn	19.6	8.1	8.1	8.5	36.4	234	44.6	20.7	125	20.7	125	44.6	20.7	125	20.7	125	125	125	125	125	125	125	125	125
P	338	52.5	52.5	265	103	47.2	46.8	32.8	54.6	32.8	54.6	46.8	32.8	54.6	32.8	54.6	54.6	54.6	54.6	54.6	54.6	54.6	54.6	54.6
Si	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	21.7	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
Zn	2.39	1.49	1.49	7.3	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
S				2921	2952	3146	2896	2916	2756	2916	2756	2896	2916	2756	2916	2756	2756	2756	2756	2756	2756	2756	2756	2756
La	2.550	0.226	0.226	0.435	0.564	2.043	0.547	0.471	3.219	2.467	3.219	0.547	0.471	3.219	2.467	3.219	2.467	2.467	2.467	2.467	2.073	2.073	2.073	2.073
Ce	0.757	0.053	0.053	0.831	0.845	3.989	0.360	0.734	5.802	0.826	5.802	0.360	0.734	5.802	0.826	5.802	0.826	0.826	0.826	0.826	3.894	3.894	3.894	3.894
Nd	1.260	0.100	0.100	0.502	0.541	1.774	0.401	0.453	2.761	1.141	2.761	0.401	0.453	2.761	1.141	2.761	1.141	1.141	1.141	1.141	1.520	1.520	1.520	1.520
Sm	0.251	0.017	0.017	0.130	0.134	0.375	0.085	0.111	0.629	0.201	0.629	0.085	0.111	0.629	0.201	0.629	0.201	0.201	0.201	0.201	0.374	0.374	0.374	0.374
Eu	0.051	0.004	0.004	0.033	0.030	0.094	0.025	0.027	0.203	0.048	0.203	0.025	0.027	0.203	0.048	0.203	0.048	0.048	0.048	0.048	0.097	0.097	0.097	0.097
Gd	0.348	0.032	0.032	0.161	0.150	0.378	0.122	0.123	0.582	0.271	0.582	0.122	0.123	0.582	0.271	0.582	0.271	0.271	0.271	0.271	0.313	0.313	0.313	0.313
Dy	0.350	0.027	0.027	0.161	0.139	0.324	0.124	0.134	0.476	0.307	0.476	0.124	0.134	0.476	0.307	0.476	0.307	0.307	0.307	0.307	0.285	0.285	0.285	0.285
Er	0.259	0.022	0.022	0.105	0.080	0.187	0.083	0.114	0.233	0.254	0.233	0.083	0.114	0.233	0.254	0.233	0.254	0.254	0.254	0.254	0.170	0.170	0.170	0.170
Yb	0.209	0.020	0.020	0.081	0.067	0.154	0.074	0.109	0.214	0.209	0.214	0.074	0.109	0.214	0.209	0.214	0.209	0.209	0.209	0.209	0.148	0.148	0.148	0.148
Lu	0.037	0.003	0.003	0.012	0.010	0.023	0.012	0.018	0.036	0.034	0.036	0.012	0.018	0.036	0.034	0.036	0.034	0.034	0.034	0.034	0.022	0.022	0.022	0.022

D.L.は検出限界を示す

3.3.2. 酸溶解試料中の微量元素含有量

石灰岩の塩酸あるいは酢酸溶解試料の主要元素や微量元素濃度は、表 6 に示されている。PAAS で規格化された塩酸溶解試料中の REE パターンが、図 13 に示されている。赤坂のウミユリ部分の REE 含有量は他の試料よりもやや低いが、それ以外のサンプルはほぼ 1 桁の範囲に収まっている。REE パターンは、それぞれのサンプルで少し異なっている。さらに、酢酸溶解試料の結果は、塩酸溶解試料のものと共に図 14 に示されている。2 種類の処理により得られた REE パターンに違いは見られなかった。

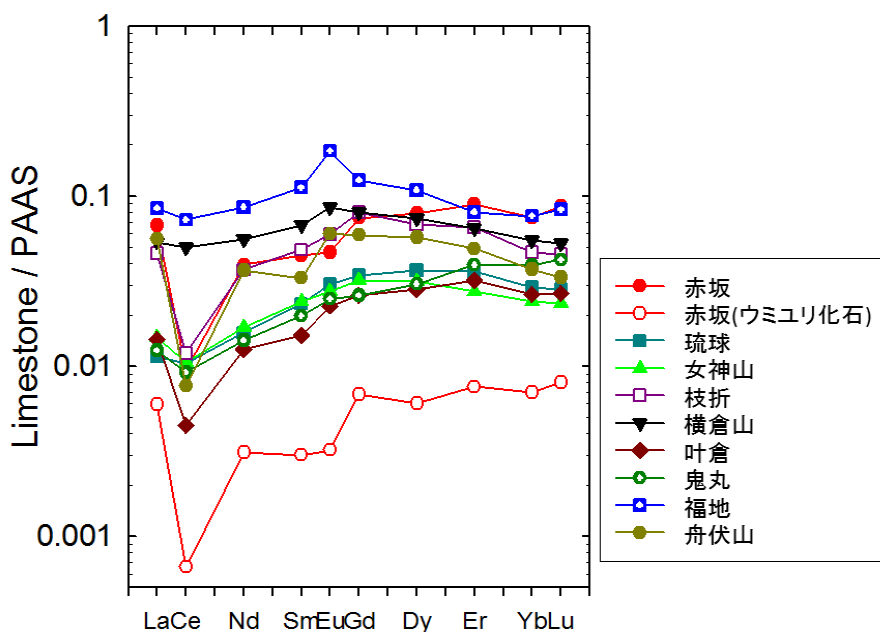


図 13 PAAS で規格化した塩酸溶解試料の REE パターン

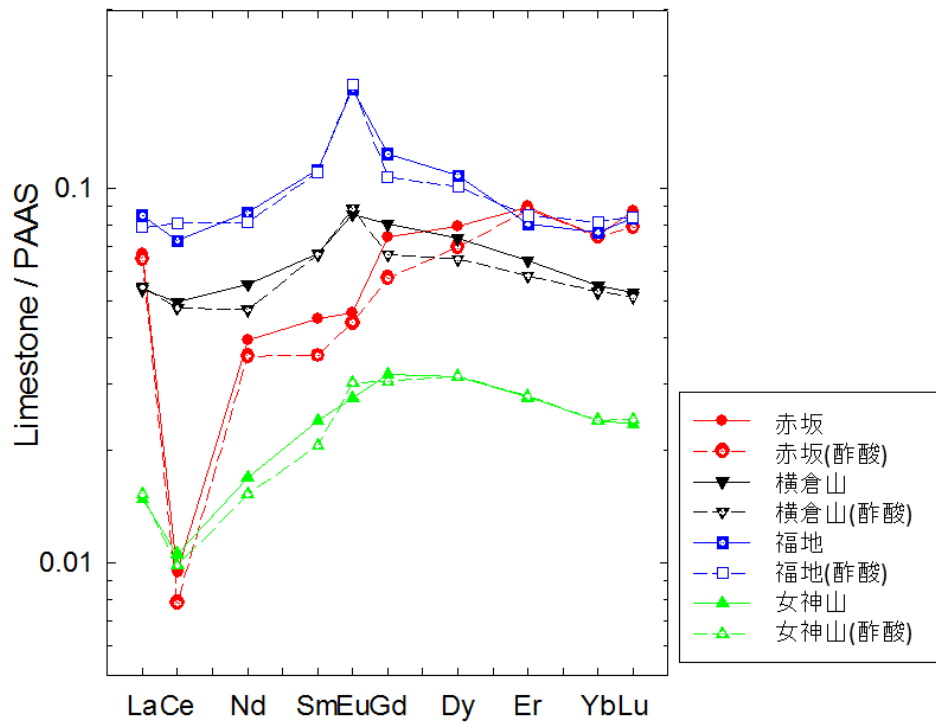


図 14 塩酸溶解試料と酢酸溶解試料の REE パターンの比較

さらに、塩酸に不溶な残渣中の微量元素濃度が、表 7 に示されている。PAAS で規格化された REE パターンが、塩酸可溶性部分の結果と共に図 15 に示されている。横倉山と福地の残渣の REE パターンは、重希土上がりのパターンを示しているが、女神山の REE パターンはフラットなパターンを示している。残渣の REE 存在度を塩酸に可溶性部分と比較してみると同じくらいかやや低い値であった。

表7. 残渣物中のREE及び微量元素の濃度

	女神山 ppm	横倉山 ppm	福地 ppm
Al	25046		22829
Fe	22426		57470
Mn	328		573
P	189		294
S	321		3386
La	0.176	1.111	
Ce	0.457	2.683	0.170
Nd	0.126	0.887	0.076
Sm	0.037	0.169	0.022
Eu	0.008	0.032	
Gd	0.045	0.112	0.027
Dy	0.095	0.134	0.042
Er	0.108	0.083	0.030
Yb	0.152	0.115	0.036
Lu	0.028	0.019	0.006

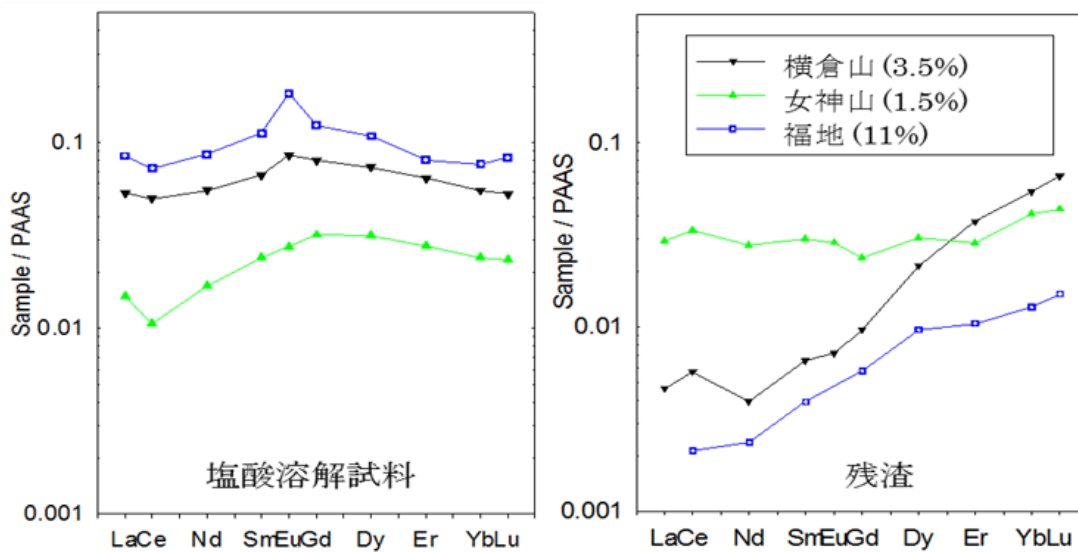


図 15 塩酸溶解後の残渣物と塩酸溶解試料の REE パターンの比較

凡例の括弧内は、残渣の割合を示している。

3.4. 考察

3.4.1. 酸溶解サンプル中の REE パターン

本研究の塩酸溶解試料の REE パターンにおいて3つのタイプに分けることが出来る。それは、①Ce アノマリーが大きいもの(図 16-a)と②Ce アノマリーが小さく軽希土下がりなもの(図 16-b)と③比較的フラットなパターンを示すもの(図 16-c)である。これらの REE パターンを文献値と比較した。

①Ce アノマリーが大きいもの(図 16-a)

本研究における赤坂、赤坂(ウミユリ)、叶倉のサンプルが、このタイプに当たる。これらは、ペルム紀の石巻石灰岩や田原石灰岩(Tanaka et al., 2003)や赤坂石灰岩や藤原石灰岩(川邊ほか, 2009)の REE パターンと類似している。これらのサンプルは、陸源物質の影響をあまり受けていない海山型石灰岩である。そのため、形成当時の海水の特徴を保持していると考えられている。

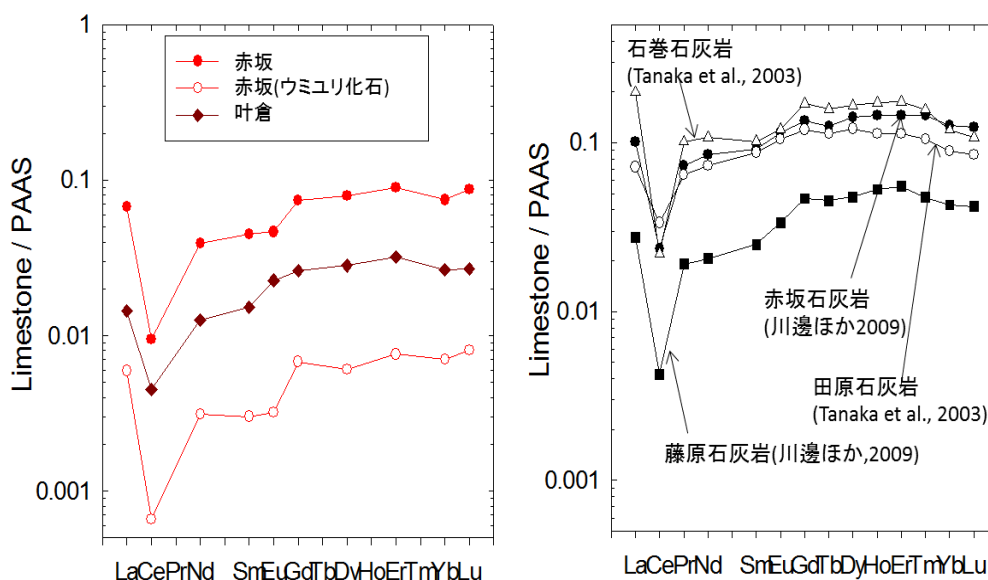


図 16-(a) PAAS で規格化した塩酸溶解試料の REE パターン(Ce アノマリーの大きいもの)の文献比較

②Ce アノマリーが小さく軽希土下がりなもの(図 16-b)

このタイプには、琉球、女神山、鬼丸が該当する。似た REE パターンをもつサンプルの例として、Nothdurft et al. (2004)で測定されたデボン紀のマイクロバイアライト、Webb and Kamber (2000)の完新世のマイクロバイアライトや Mazumdar et al. (2003)の後期原生代の浅瀬の海洋プラットフォーム炭酸塩が挙げられる。Webb and Kamber (2000)の試料は、陸源からかなり離れたプラットホームリーフからのものであり、不純物を含まない。その REE パターンは浅瀬の海水の特徴(①HREE の濃縮 ②小さい負の Ce アノマリー ③海洋の Y/Ho(約 56) ④わずかな正の Gd アノマリー)と一致していると述べている。本研究における試料も浅瀬の海水による影響を受けている可能性がある。

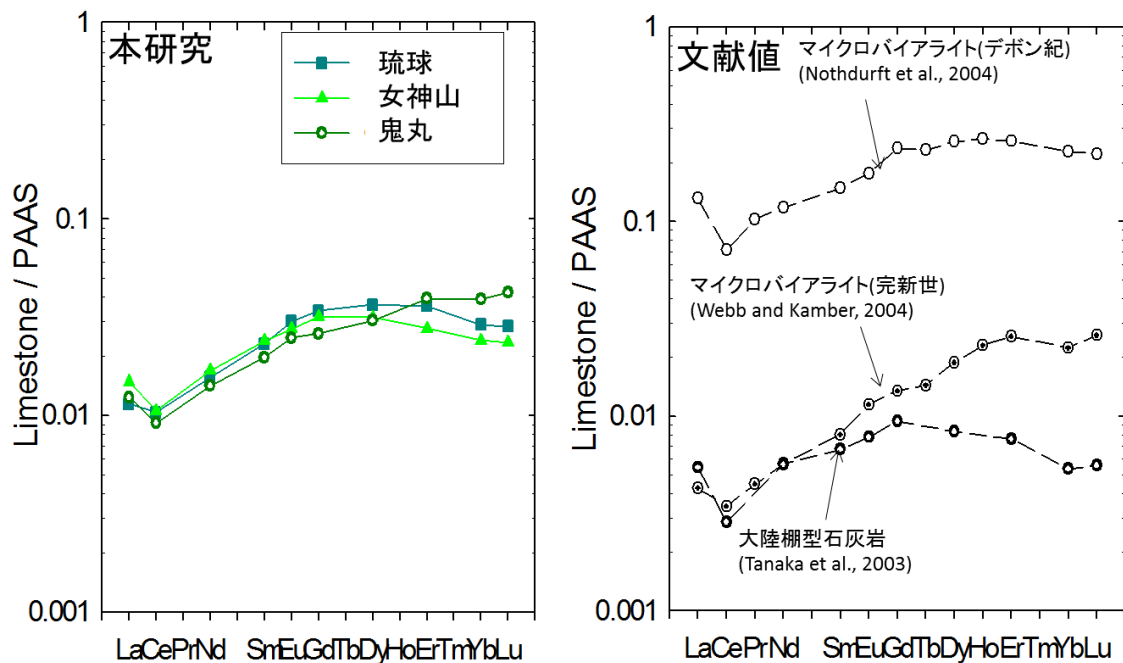


図 16-(b) 塩酸溶解試料の REE パターン(Ce アノマリーの小さく、HREE/LREE が大きいものを集めた)と文献比較

③比較的フラットなパターンを示すもの(図 16-c)

このタイプには、横倉山と福地のサンプルが該当する。文献値において、この特徴を示

す石灰岩は、後期原生代の石英シルトを含む石灰質微生物の炭酸塩(石英シルトを含む Rothpletzella)や陸源物質を含む裾礁堆積物(Nothdurft et al., 2004)など明らかに不純物を含むものと類似している。実際に、酸溶解後の残渣物は、横倉山と福地でそれぞれ 3.5 と 10% と比較的高い値であり、不純物の寄与が考えられるが、残渣物中の REE 含有量は比較的低かった(図 15)。そのため、それ以外の理由が考えられる。Frimmel (2009)で報告されたドロマイトについて、正の Eu アノマリーが見られた。これは海底における熱水中の REE パターンの特徴である。更に黄鉄鉱も含まれており、熱水の影響を支持している。福地は正の Eu アノマリーも見られたことから海底における熱水の影響が考えられる。さらに、黄鉄鉱も検出された。また、横倉山のサンプルは、大理石化しており、変質の影響を受けている可能性がある。

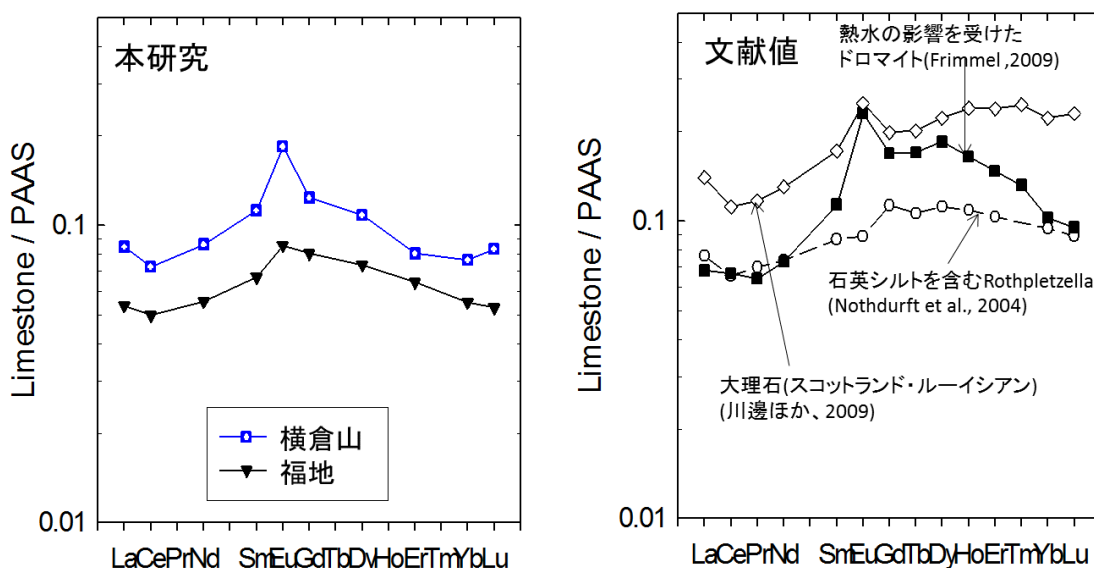


図 16-(c) 塩酸溶解試料の REE パターン(フラットな REE パターンのもの)と文献比較

3.4.2. 不純物による影響

本研究における塩酸と酢酸溶解試料中の REE パターンは類似しており(図 14)、それらの残渣中の鉱物に違いはなかった。このことから処理に用いる酸の強さの違いによって生じる溶存物質の違いが、測定した REE 存在度に影響しているとは考えにくい。

陸源性物質である珪酸塩、Fe-Mn オキシ水酸化物、リン酸塩や硫化物のような物質は、REE を濃縮している可能性がある。もしかすると、酸処理によって石灰岩と共にこのような物質も溶解し、得られた REE 存在度の大部分が不純物に由来している可能性がある。まず、陸源性の珪酸塩による影響について議論する。そもそも珪酸塩鉱物は塩酸に対して不溶性であるため、残渣として残るはずである。溶解試料中の REE 存在度について珪酸塩鉱物が影響しているならば、石英や粘土鉱物が含まれている残渣の量と関係があると考えられる。しかし、残渣の割合と REE 含有量との間に明確な相関は見られなかった。さらに、塩酸溶解試料に比べてやや低い残渣(主に石英と粘土鉱物)中の REE 存在度からも分かるように酸溶解試料への残渣の影響は少ないと考えられる(図 15)。さらに、Al は、粘土鉱物やジルコンのような陸源性物質に多く含まれている。陸源物質は HREE に比べて LREE を濃縮するという特徴を持つため、図 17 のように Al 濃度と La/Lu の関係を調査したが、正の相関は見られなかった。しかし、Al 濃度を指標として陸源性の珪酸塩物質の影響に関して定量的な評価を試みた。図 18 は概念図である。不純物に関係しない分配による石灰岩中の Al 濃度について、クリーニング後の有孔虫殻の Al 濃度は 2ppm であり(Palmer, 1985)、この値を珪酸塩物質の影響のない当然含まれているべき Al 濃度と仮定した。同じく分配による当然含まれているべき REE 濃度が a ppm とする。そして、塩酸溶解試料の平均 Al 濃度は、70ppm であり、これを実際のサンプル濃度とする。また、珪酸塩鉱物中の Al 濃度として PAAS の値(100058ppm; Taylor and McClelland, 1985)を使用した。塩酸溶解試料の Al 濃度(70ppm)から有孔虫殻の濃度(2ppm)を引いた 68ppm が、陸源性物質に由来していると考えられる。そうすると、塩酸溶解試料中に約 0.07%の陸源性物質が、溶解していることになる。つまり、実測値は、0.07%の陸源性物質と炭酸塩(カルサイト)中の濃度の和であり、以下の式で表すことができる。

$$(\text{REE})_{\text{陸源性物質}} \cdot \frac{0.07}{100} + (\text{REE})_{\text{真の値}} \cdot \left(1 - \frac{0.07}{100}\right) = (\text{REE})_{\text{実測値}} \quad (12)$$

ここで(REE)は、REE 濃度(ppm)を示す。カルサイト由来と考えられる真の値は、実測値から陸源性物質の寄与を引くことで、カルサイト中の濃度を求めることができる。

そこで、最も REE 含有量の低かった赤坂(ウミユリ部分)中の真の REE パターンを推定し、図 19 に示した。ほとんどの REE 存在度に関して、それほど変わらない値となったが、Ce

でマイナスの値となった。この理由として、実際のところ塩酸などでは陸源の鉱物などは溶解せず、陸源物質の寄与が 0.07% よりも低かったと考えられる。あるいは、たとえ陸源物質が 0.07% 溶けていたとしても測定した REE 存在度に影響はなかったということも考えられる。また、Banner et al. (1988)によると、純粋な炭酸塩中の REE 存在度よりも珪酸塩のものの方が、約 1 桁高いというデータを示した。つまり、陸源物質の寄与が 0.1% 以下では、石灰岩中の REE 存在度に影響を与えるほどではない可能性がある。このようなことから本研究において陸源物質の影響はほとんどないと考えられる。しかし、酸溶解サンプルへの陸原性物質の寄与を正確に算出するためには、カルサイトと水溶液間における Al 分配係数が必要である。

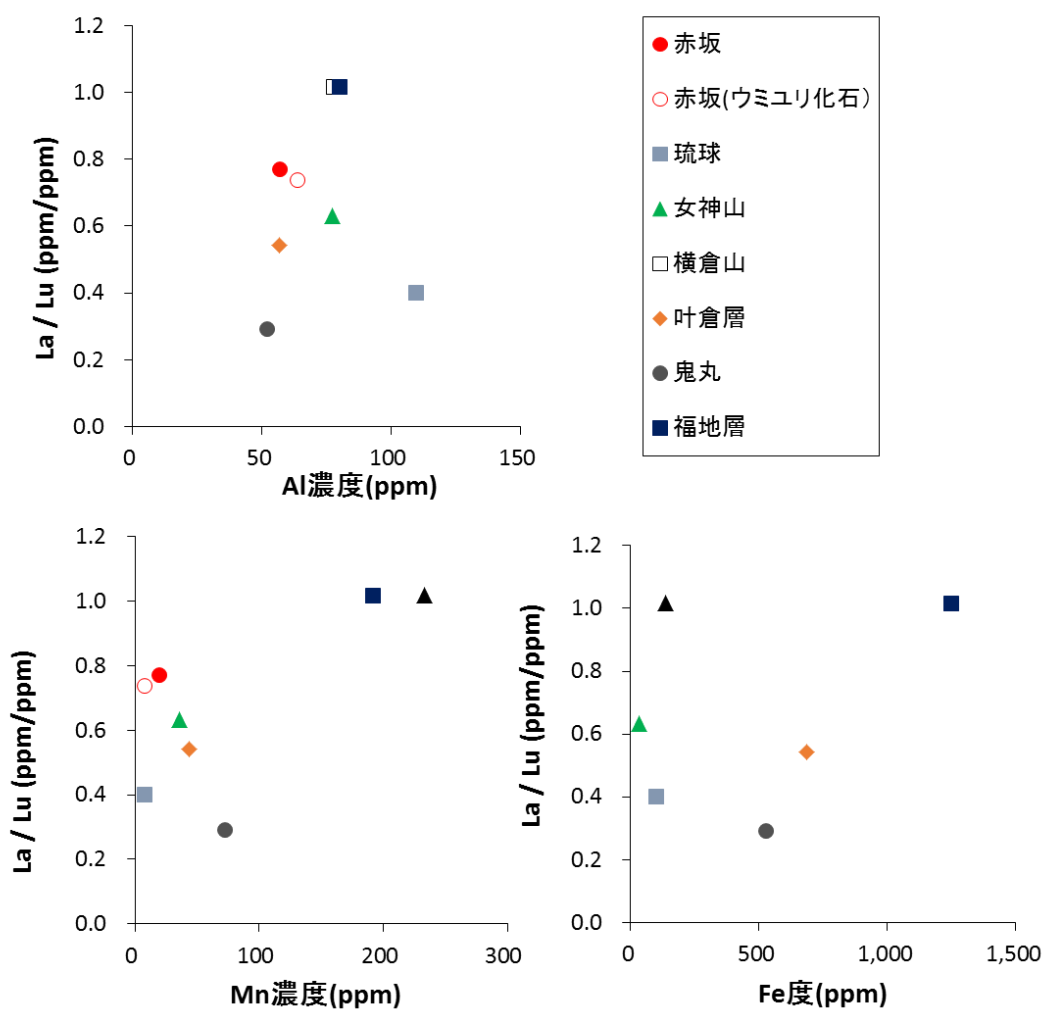


図 17 La/Lu(濃度比)に対する Al と Fe と Mn 濃度

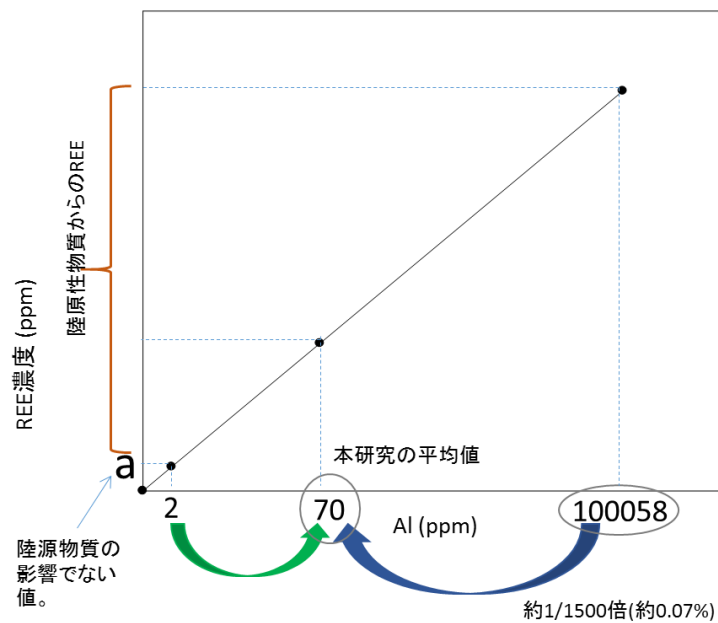


図 18 Al を指標にした珪酸塩鉱物の影響評価の概念図

詳細は本文に記されている。なお、グラフの縦軸と横軸は、対数スケールである。

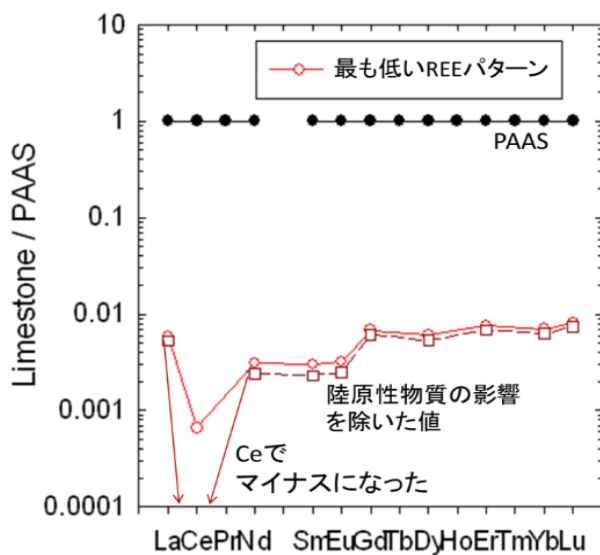


図 19 Al 濃度から算出した真の赤坂(ウミユリ)中の REE パターン

また、炭酸塩中の REE への Fe や Mn オキシ水酸化物の影響について示す。それらは、LREE を濃縮する。塩酸溶解試料の La/Lu が Fe あるいは Mn 濃度に対してプロットされたが、相関関係は見られなかった(図 17)。そのために、本研究で使用したサンプル中の REE 含有量への Fe や Mn による影響は少ないと考えられる。リン酸塩による影響について、P 濃度と Nd 存在度に大きな相関は見られなかった(図 20)。また、硫化物の影響を調査するために、S 濃度と Nd 存在度との間に相関は見られなかった。そのため、これらの不純物による影響はほとんどないと考えられる。本研究では、様々な地域や年代の石灰岩を使用している。そのため、起源の違いなどから、それぞれの石灰岩で REE 含有量に影響している要因が異なっていると考えられるため、それぞれの地域での詳細な研究が必要である。

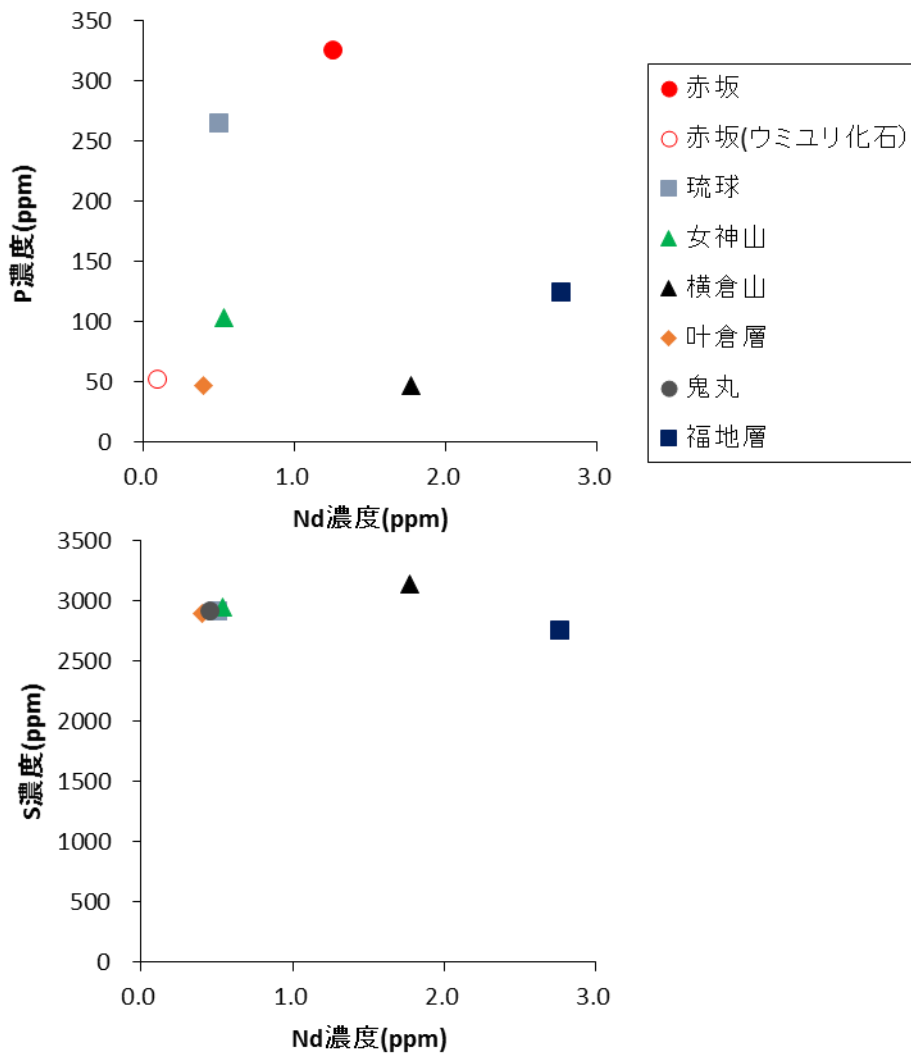


図 20 Nd 濃度に対する P と S 濃度

3.5. 3章のまとめ

日本の様々な地域や年代の石灰岩サンプルについて、2種類の処理(酢酸あるいは塩酸溶解)を行いREE及び微量元素分析した。さらに不溶残渣の微量元素分析と鉱物同定も行った。塩酸および酢酸で処理した試料中のREE含有量は、似たような値だった。そのため、強さの異なる酸で溶解した物質のREE濃度への影響はほとんどないと考えられる。そして、酸に不溶性の残渣は、主に石英と粘土鉱物であり、その中に含まれているREE含有量は、酸溶解試料のものと同じくらいか低い値であった。さらに、酸で溶解した試料中のREE含有量への陸源の珪酸塩物質の影響について、Al濃度を指標として調べた結果、ほとんど影響

はなかった。このことから、酸で溶解した試料中に珪酸塩物質が溶け、酸溶解試料中の REE 含有量に影響している可能性は低いと考えられる。

また、石灰岩中に含まれる REE の鉄やマンガンへの吸着、リン酸塩鉱物、硫化物の影響について、サンプル中の鉄、マンガン、リン、硫黄濃度と REE 含有量の関係を調べたが、どの元素も相関関係は見られなかった。その原因として、本研究の場合、様々な地域や時代のサンプルを使用したため、石灰岩中の REE に影響している原因が、地域などによって異なり一様ではないことを反映している可能性がある。最後に、本研究で測定した石灰岩は、Ce アノマリーや LREE/HREE から 3 つのタイプに分けることが出来た。石灰岩中の REE パターンは、一貫性があるように見えるため、古環境の情報の手がかりになると期待される。また、現時点において、石灰岩中の REE 含有量や REE パターンを変化させる原因は完全には明らかになっていない。

第4章 カルサイトと水溶液間での希土類元素分配に関する実験的研究

4.1. カルサイトの希土類元素(REE)分配について

まず一般的な考え方として、鉱物と水溶液間の微量元素分配の主な支配要因は、陽イオンサイトの大きさと置換するイオンの大きさであることが知られている。つまり、結晶中の陽イオンサイトのサイズにより適したイオン半径を持つ元素ほど置換しやすい。分配係数とイオン半径の関係をグラフにすると、最も置換しやすい元素で分配係数の最大値を持つパラボラ型のグラフになるとされている(Onuma et al., 1968)。REEのイオン半径は、ランタニド収縮によりLaからLuへ体系的に減少していくという性質があり、イオン半径の効果を調査することができる。

カルサイトへのREEの取り込みメカニズムについて、 REE^{3+} と Ca^{2+} の置換反応が、議論されている。しかし、 REE^{3+} と Ca^{2+} では電価が異なっているため、それを埋め合わせる反応が必要である。Zhong and Mucci (1995)や Fernandes et al. (2008)は、 $2\text{Ca}^{2+} = \text{REE}^{3+} + \text{Na}^{+}$ というチャージバランスによる置換反応を提案した。Lakshtanov and Stipp (2004)は、カルサイト中の3つのCaサイトを2つのEuイオンと1つの空席が埋め、3つの CO_3^{2-} と結合して $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ となる反応を示した。Curti et al. (2005)は、 $\text{H}^{+} + \text{Eu}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}$ やEuオキシ水酸化物の取り込みを提案した。このように、様々な反応が提案されているが、未だ明らかになっていない。

カルサイトと水溶液間のREE分配実験はいくつか行われている。Terakado and Masuda (1988)は、Free drift法を用いてカルサイトと水溶液間の実験的REE分配係数を求めた。彼らの実験は、添加するREE濃度を変えて行われた。彼らの実験方法は、結晶を合成する際、 CO_2 を脱ガスさせるため、Ca濃度やpH(開始時の6.5から終了時の8.5)が変化するため、定常状態ではなく、天然の条件とは異なっている。彼らは、REE分配係数に濃度依存性があることを明らかにし、REE分配が、結晶構造-イオン半径支配ではなく、溶液中の錯体効果のような他の要因によって支配されていることを示唆している。Zhong and Mucci (1995)はConstant addition法(Zhong and Mucci, 1993)を用いて、 $25^{\circ}\text{C} \cdot 1 \text{ atm}$ におけるカルサイトと人工海水間のREE分配係数を求めた。彼らは、添加したREE濃度や成長速度を変えて実験を行った。彼らの分配係数はLaの $10^{3.6}$ からLuの $10^{1.9}$ へと体系的に減少している。個々のREEの分配係数は、成長速度や溶液の CO_3^{2-} 濃度に影響しなかったが、軽希土(LREE)の分配係数は、溶液中のREE濃度に依存していると報告した。また、彼ら

の実験における REE 濃度は、天然海水と比べると約 1000 倍高い。Tanaka and Kawabe (2006) は、Constant addition 法を基にした実験システムを用いて、25°C・1 atm におけるカルサイトと水溶液 (CaCl₂+NaCl) 間の実験的 REE 分配係数を算出した。算出された平均 REE 分配係数は、10^{2.90}から 10^{3.46}であった。彼らの実験溶液の pH は、6.0~7.5 であった。しかし、溶液中の REE 濃度は、天然海水より約 1000 倍高かった。このように、従来の方法は、天然海水環境に比べて pH が低いもの・成長速度がかなり遅いもの・REE 濃度が高いものといったように天然の生成条件とは異なっていた。しかし、天然物に REE 分配係数を適用するためには天然条件で求めた分配係数が必要である。そのため、イオン強度、結晶成長速度、溶液中の REE 濃度、pH をより天然に近い条件でカルサイトを生成し、REE 分配について検討した。

4.2. 実験方法

4.2.1. カルサイト合成の概要

本研究の分配実験は蒸発濃縮法(Terakado and Taniguchi, 2006)を用いており、実験装置の概要は、図 21 に示されている。まず、反応装置に種結晶の付着した石英ガラスプレートを差し込み、母液を 4 L 入れ、マグネティックスターラーで攪拌した。加熱機を用いて、母液の蒸発を促し、冷却機、除湿機を用いて乾燥した空気が反応装置内を循環するようにした。この過熱、乾燥した空気は、約 50°C であり、母液の温度を約 20~25°C に保った。実験開始後、母液の水が蒸発して液面が下がると、反応装置内に取り付けた超音波式液面センサーが反応し、自動的にポンプで Ca 補充溶液が補充され、母液が約 4 L に保たれた。また、REE 補充溶液が一定の速度で添加された。CaCO₃ の合成は、母液中の水の蒸発によって、母液中の Ca 濃度が高められることによって促される。

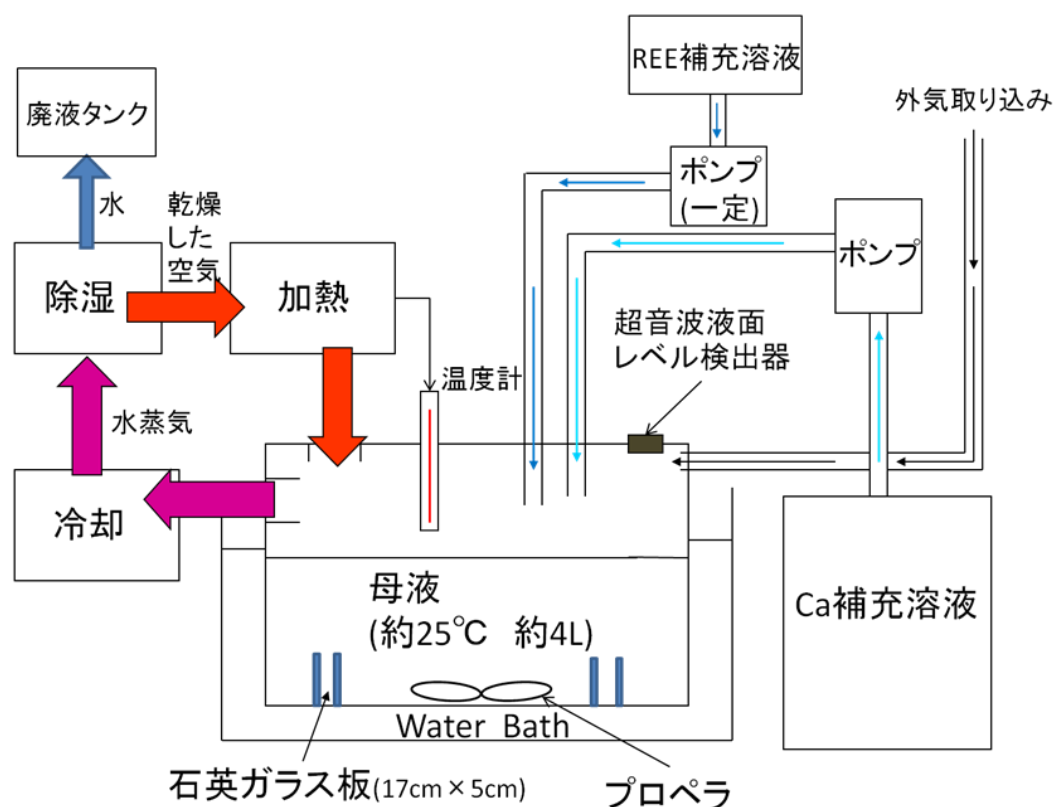


図 21 実験装置

4.2.2. 溶液と種結晶

母液と Ca 補充溶液は以下のように準備された。NaCl(純度 99.8%)は、イオン強度が海水と同じ 0.7 になるように蒸留水に溶かされ、ポリエチレンボトルで保存された。金属カルシウム(99.99%)が、Ca(OH)₂ 溶液を作成するために、蒸留水に溶かされた。母液(初期溶液)は、Ca(OH)₂ 溶液と NaCl 溶液を混ぜ、空気を入れながら 2 週間以上熟成させることによって準備された。Ca 補充溶液は、Ca(OH)₂ 溶液を蒸留水で薄め、約 2 週間熟成させることによって作成した。この溶液中の Ca 濃度は約 20ppm である。REE 補充溶液は、それぞれの REE 標準溶液を薄め、混ぜ合わせるによって準備された。

石英ガラスプレート(17 cm × 5 cm)が装置内に立てられ、種結晶がプレート上に合成された。カルサイト結晶が、ある程度形成されたら、プレートは装置から取り出された。蒸留水で何回もすすぎ、モレキュラーシーブ 3A を用いたドライボックスで乾燥させた。プレートごと種結晶の重量を測定した。

4.2.3. 実験の手順

実験の開始から 1~2 週間後、母液中に REE 補充溶液の添加がペリスタポンプを用いて 180 g/day で開始された。実験ごとに 100 と 1000ppt の 2 種類の REE 補充溶液が用いられ、それぞれ Exp-A と Exp-B と名付ける。Exp-A において、種結晶付きプレートが実験開始から 406 時間後に装置に入れられ、889 時間後に新しいものと交換された。889 時間までの実験を Run A-1 とし、889 から 1494 時間の実験を Run A-2 とした(表 8 と図 22)。Exp-B について、種結晶付きのプレートが、実験開始 261 時間で装置内に入れられ、677 時間で新しいものと交換された。Run B-1 と B-2 は、それぞれ 261 から 677 時間と 677 から 1130 時間の実験である。実験中に装置の底にたまった結晶は 3~5 日ごとに取り除かれた。

液相のサンプリングについて、pH、アルカリ度、Ca や Na 濃度の測定のために、時々母液から 20 mL 採取された。REE 濃度測定用に 1 回の実験につき 250 ml ずつ 4 回採取し、保存のために HCl を加えた。固体部分について、実験中に成長させた結晶の付着した石英ガラスプレートを装置内から取り出し、蒸留水ですすぎ、ドライボックスで乾燥させ、重量を測定した。その後、プレートに付着したカルサイトを Na 分析用に全体の約 10% を葉さじで軽く削りとった。NaCl を取り除くために、メノウ乳鉢ですり潰し、遠心分離した。残りのカルサイトは Ca や REE 測定のために HCl で溶かして溶液を回収した。

4.2.4. 分析方法

pH は、ガラス電極法で測定した。アルカリ度測定には、 H_2SO_4 滴定法を用いた。Ca、Na 濃度は、フレイム原子吸光法により測定し、干渉抑制剤として 4000ppm Sr+0.12 M HCl を用いた。REE 濃度は、表面電離型質量分析計を用いた同位体希釈法で測定した。分析の精度は、5%以内である。

4.3. 結果

4.3.1. pH、アルカリ度と Ca 濃度変化

母液の pH、アルカリ度および Ca 濃度は表 8 にまとめられている。これらのデータは、図 22 で経過時間に対してプロットされた。Exp-A について、初期段階で pH、アルカリ度

と Ca 濃度の値は、それぞれ、8.35 から 8.76、2.17 から 6.74 meq/ L、43.6 から 128ppm に増加し、約 210 時間後に最大値をとった。その後これらの値は減少し、406 時間後、比較的値が安定し、pH、アルカリ度及び Ca 濃度の平均値は、それぞれ 8.49、4.42 meq/ L および 103ppm である。同様に、Exp-B における初期段階の pH、アルカリ度と Ca 濃度は、それぞれ 8.42 から 8.71、3.01 から 4.97 meq/ L と 69.7 から 111ppm へと増加し、その後これらの値は、それぞれ、8.43、3.51 meq/ L や 78.9ppm に減少した。pH、アルカリ度と Ca 濃度の平均値は、表 8 に示されている。Exp-A および Exp-B の母液からの H₂O の蒸発速度は、それぞれ、3.3 と 2.8 kg /day であった。Exp-A および-B の溶液中の Na 濃度は、それぞれ 15400(±540)ppm と 15700(±310)ppm であった。

表8. 実験における溶液中の化学組成

	Run	時間 (hour)	pH	アルカリ度 (meq/l)	溶液中のCa (ppm)			
		0	8.35	2.17	43.6			
		21	8.36	2.65	52.2			
		95	8.56	4.23	84.1			
		143	8.72	5.78	106			
		210	8.76	6.74	128			
		269	8.48	5.91	117			
		311	8.32	4.95	100			
		357	8.30	4.39	90.3			
Exp-A	Run A-1	406	8.61	5.07	105			
		477	8.43	5.07	107			
		500	8.34	4.62	101			
		553	8.68	5.49	115			
		576	8.69					
		621	8.37	(8.54)	4.73	(4.72)	103	(103)
		647	8.60					
		668	8.68		5.39		116	
		690	8.52		5.01		112	
	792	8.37		3.49		80.9		
	818	8.61		4.45		101		
	889	8.45	×	3.85	×	89.6	×	
	957	8.68		5.17		127		
	1030	8.34		4.21		97.2		
	1124	8.34		4.09		96.0		
	1182	8.34	(8.43)	4.21	(4.02)	100	(102)	
	1238	8.34		3.47				
	1298	8.61		4.35		110		
1354	8.43		3.65		94.8			
1494	8.38	↓	3.21	↓	103	↓		
Exp-B	Run B-1	0	8.42	3.01	69.7			
		92	8.71	4.97	111			
		194	8.41	3.91	90.1			
		261	8.43	3.51	78.9			
		308	8.61	4.39	95.9			
		354	8.61	(8.49)	4.77	(4.01)	105	(88.2)
		426	8.43		3.97		96.1	
	522	8.44		3.83		79.4		
	677	8.44	×	3.61	×	73.7	×	
	812	8.48		3.45		74.3		
	834	8.41		3.29		69.3		
	976	8.40	(8.39)	3.45	(3.45)	75.8	(73.9)	
	1024	8.38		3.69		78.5		
	1130	8.24	↓	3.21	↓	71.9	↓	

カッコ内に平均値が示されている。

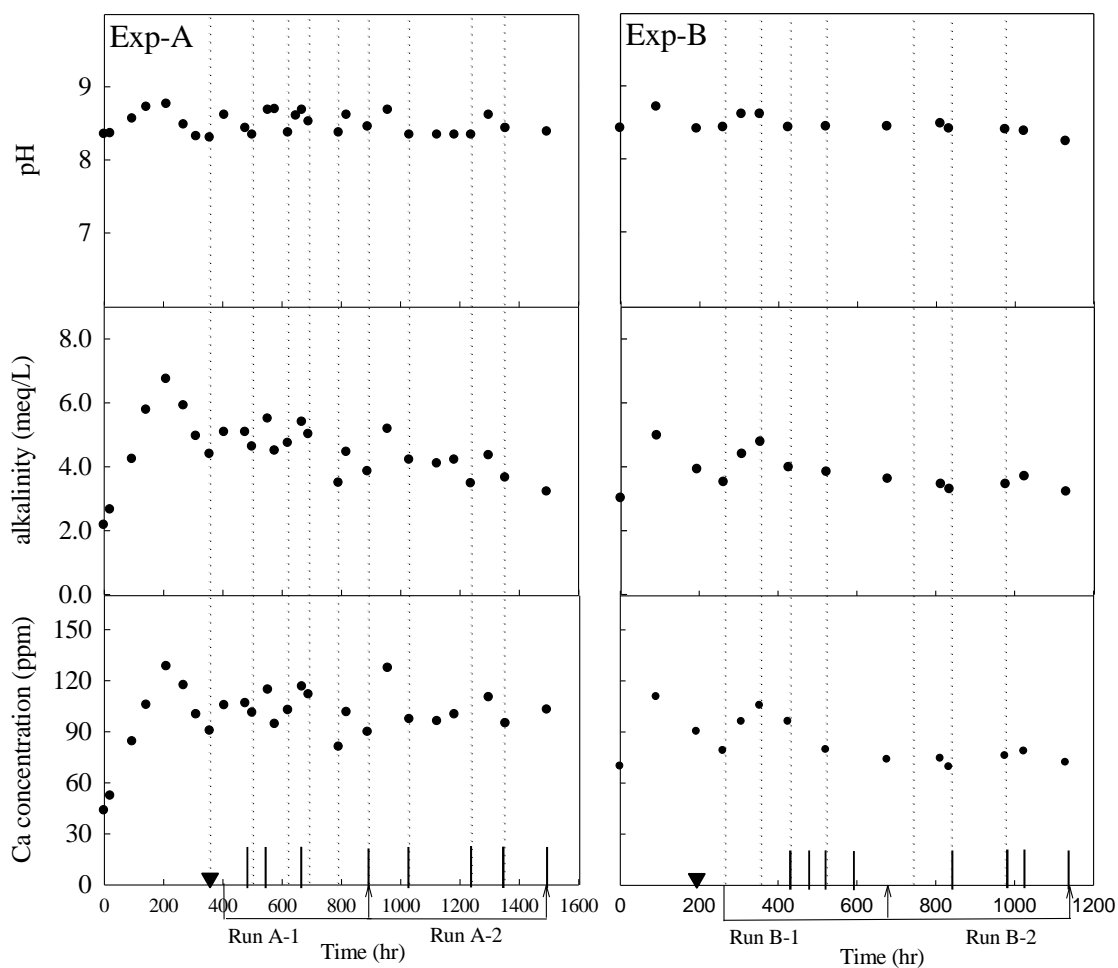


図 22 溶液中の pH、アルカリ度、Ca 濃度の変化

底辺の▼は、REE 溶液を添加した時間である。点線は、装置の底にたまった結晶を除去した時間を示している。短い縦線は、REE 測定のための溶液のサンプリング時間を示している。実験 A について、406 時間で種結晶をつけたプレートが入れられ、889 時間で交換され、1494 時間で取り出された。ここで、最初のプレートで行ったものを Run A-1 とし、2 番目のものを Run A-2 とした。同様に、はじめのプレートが、261 時間で入れられ、677 時間で交換された。それぞれ、初めのものを Run B-1 と 2 番目を Run B-2 とした。

4.3.2. REE 濃度

本研究における固相中と液相中の REE 存在度は、表 9 にまとめられ、図 23 に示されている。まず固相について、実験ごとに REE 濃度のパターンを見てみると、Exp-A では、0.1ppm 付近でほぼフラットな傾向を示した。実験 B では、1.0ppm 付近でほぼフラットなパターンではあるが、La から Lu にかけてほんの少しずつ上昇しているような傾向が見られた。

続いて、液相中の REE 濃度について、Exp-A と B において、Sm~Lu にかけて徐々に上昇していくような傾向が見られた。Run A-1 と A-2 や B-1 と B-2 において、同じ実験にもかかわらず値に差が見られる。この理由として、実験中に装置の底にたまった結晶を頻繁に除去して行ったため(図 22)、除去した直後では、結晶はできずに REE 濃度は上昇するが、結晶が生じ始めると REE は結晶に取り込まれるため、REE 濃度は減少するということを繰り返している。そういったことから、液相中の REE 濃度は一定ではなく、サンプリングのタイミングによって測定した REE 濃度に違いが出たと考えられる。

表 9. 母液とカルサイト中の Na と REE 濃度

Run	Na	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	
	(ppm)											
Solution												
Exp-A	A-1	15400	2.78E-06	5.91E-06	3.55E-06	3.42E-06	3.75E-06	3.60E-06	3.99E-06	4.32E-06	4.84E-06	5.16E-06
	A-2	15400	1.05E-06	1.82E-06	1.02E-06	1.03E-06	1.15E-06	1.27E-06	1.52E-06	1.88E-06	2.07E-06	2.34E-06
Exp-B	B-1	15700	4.79E-06	6.68E-06	4.58E-06	4.67E-06	4.63E-06	5.33E-06	6.10E-06	7.30E-06	8.05E-06	9.11E-06
	B-2	15700	2.65E-06	3.61E-06	2.77E-06	2.66E-06	2.78E-06	2.94E-06	3.22E-06	3.74E-06	4.48E-06	4.74E-06
Calcite												
Exp-A	A-1a ^(*)	752	0.256	0.088	0.240	0.272	0.250	0.255	0.226	0.227	0.227	0.215
	A-1b ^(*)		0.247	0.109	0.255	0.272	0.228	0.266	0.233	0.221	0.223	0.231
Exp-B	B-1a ^(*)	571	0.224	0.149	0.238	0.260	0.226	0.254	0.235	0.223	0.236	0.241
	B-1b ^(*)	693	1.45	1.32	1.31	1.35	1.28	1.40	1.55	1.58	1.74	1.78
Exp-B	B-2a ^(*)	626	1.50	1.57	1.51	1.57	1.31	1.61	1.72	1.84	1.92	2.02
	B-2b ^(*)	622	1.46	1.45	1.54	1.67	1.49	1.71	1.76	1.87	1.93	2.03

^(*)いくつかのRunについている小文字の "a" and "b" は、異なるプレートから得たデータである。

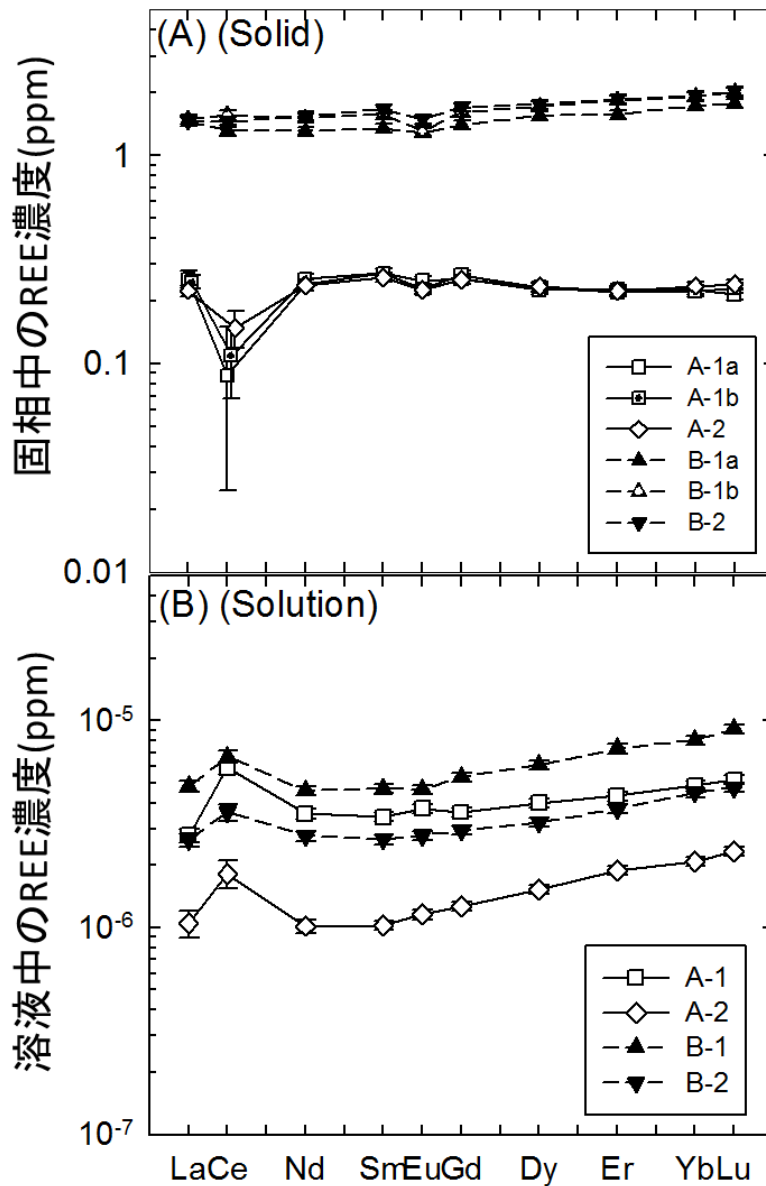


図 23 固相と液相中の REE 濃度

各値のバーは、誤差を示す。

4.3.3. REE 分配係数

カルサイトと水溶液間の微量元素 Me の分配は Hengerson and Kracek (1927) で定義され、分配係数 D_{Me} は次式で与えられる。本研究ではこの式を用いて、REE と Na における分配係

数を求めた。

$$D_{\text{Me}} = \frac{X_{\text{Me}}}{X_{\text{Ca}}} \cdot \frac{\{\text{Ca}\}}{\{\text{Me}\}} \quad (13)$$

ここで、 X_{Me} と X_{Ca} は、固相中のMeとCaのモル分率であり、 $\{\text{Me}\}$ と $\{\text{Ca}\}$ は液相中の重量モル濃度(mol/kg)を示している。本研究のREE分配係数は、表10にまとめられ、図24に示されている。これらのREE分配係数パターンは、明らかな負のCeとわずかな負のEu anomaliesを持ち、わずかな軽希土(LREE)濃縮を示す。また、Exp-BでのREE分配係数は、Exp-Aのものより高い。Run A-2のREE分配係数は、Run A-1のものよりも約3倍高く、同様に、Run B-2は、Run B-1よりも2倍高い。カルサイト中のREE濃度が類似しているため、このようなRun B-1と-2の間のREE分配係数の違いは、母液中のREE濃度の差に起因するものと考えられる(図23)。

表 10. REE とNa分配係数

Run	A-1		A-2	B-1		B-2	Recommended values ⁽¹⁾
Plate name	A-1a	A-1b	A-2	B-1a	B-1b	B-2	
La	24.1	23.3	55.1	69.0	71.0	102	86
Ce	3.9	4.8	21.0	45.0	53.4	74.1	62
Nd	17.7	18.8	60.3	64.9	75.1	103	86
Sm	20.8	20.9	65.1	65.8	76.6	116	94
Eu	17.5	16.0	50.5	63.1	64.4	99.1	81
Gd	18.6	19.4	51.4	59.9	68.8	107	86
Dy	14.9	15.3	39.8	57.9	64.3	101	81
Er	13.8	13.4	30.6	49.1	57.4	92.2	73
Yb	12.3	12.1	29.2	49.1	54.4	79.5	66
Lu	10.9	11.7	26.5	44.5	50.4	79.1	63
Na	1.29×10^{-5}		9.81×10^{-6}	1.19×10^{-5}	1.30×10^{-5}	1.38×10^{-5}	1.2×10^{-5} (2)

(1) Exp-Bで得た値の平均値である

(2) 全ての実験から得た値の平均値である。

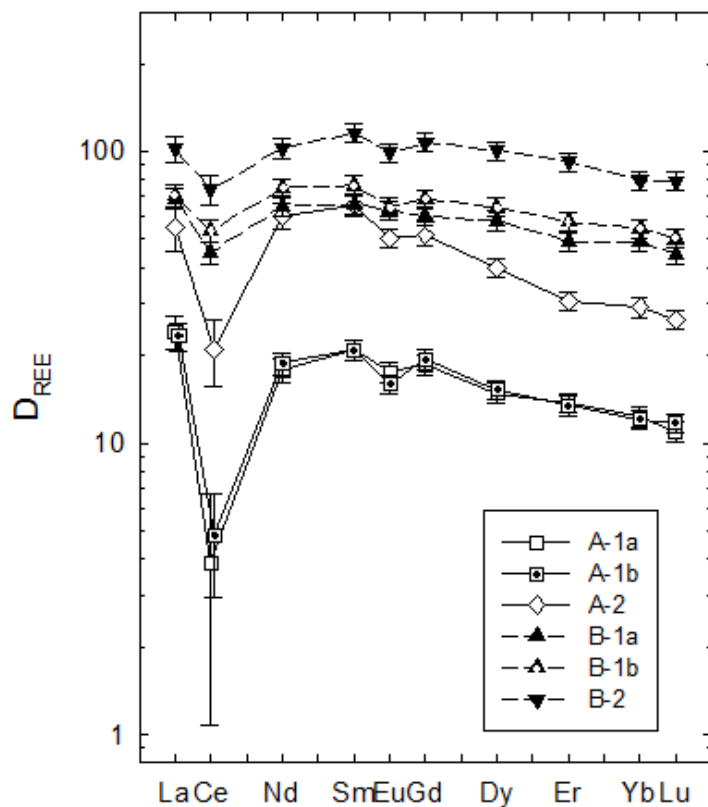


図 24 本研究での REE 分配係数

各値のバーは、誤差を示す。

本研究で得られた REE 分配係数は、図 25 のように先行研究で報告されたものと比較された。Terakado and Masuda (1988)によって報告された REE 分配係数は比較的 low、ほぼフラットなパターンを示す。Zhong and Mucci (1995)におけるカルサイトの REE 分配係数は、La の $10^{3.6}$ から Lu の $10^{1.9}$ に大きく減少する。Tanaka and Kawabe (2006)によって報告されたカルサイトの REE 分配係数は $10^{2.90}$ から $10^{3.46}$ の範囲である。彼らの REE パターンは中希土 (MREE) で極大値を持つ上に凸のパラボラ型を示す。Lakshtanov and Stipp (2004)によって得られた Eu 分配係数の平均値は $10^{2.89}$ である。本研究の分配係数との違いについて、4.4.項で議論する。

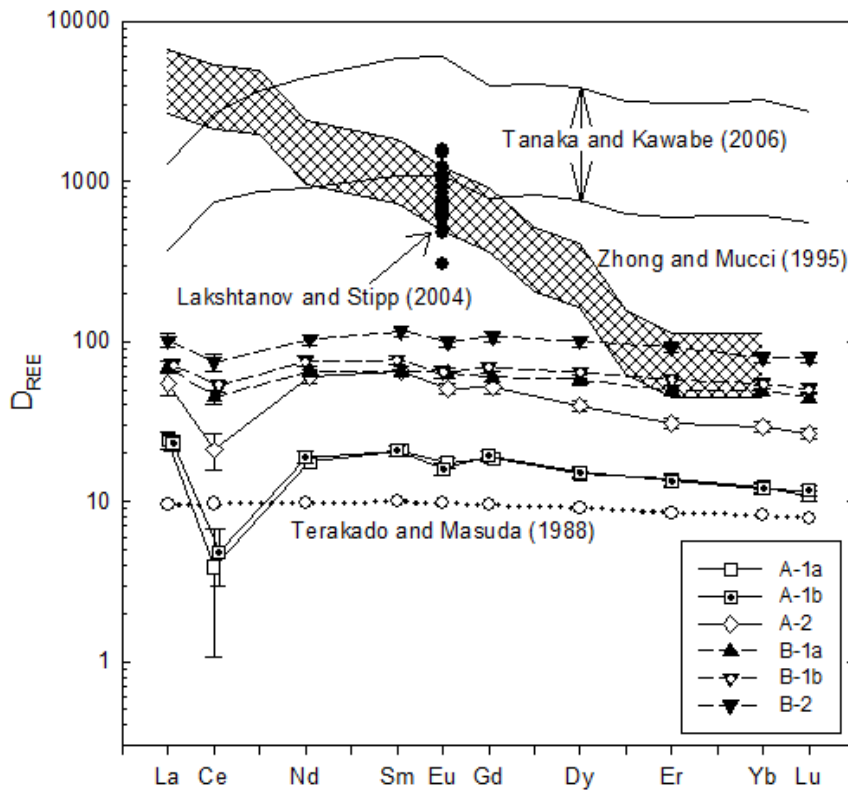


図 25 REE 分配係数の文献比較

各値のバーは、誤差を示す。

4.3.4. 結晶成長速度

各実験で得られた生成物は、XRD によってカルサイトであると同定された。プレート上のカルサイト成長速度 (R , $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hr}$) のおおよその値が、以下の式を用いて推定された。

$$R = \frac{V_f - V_i}{S \cdot T} \quad (14)$$

ここで、 V_i と V_f は、それぞれ、最初と最後の結晶量 (μmol) を示し、 T は、実験時間 (hr)、 S は、種結晶の表面積 (m^2) を示す。カルサイト結晶を立方体と仮定して、表面積が、プレート上の結晶重量と顕微鏡観察によるカルサイト結晶の 1 辺の長さ (平均 $70 \mu\text{m}$) から算出された。

本研究における成長速度は、先行研究のものと共に表 11 に示されている。本研究の平均成長速度は $880 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hr}$ である。成長速度の誤差は、主に種結晶の大きさを反映している。

以下のようにカルサイト飽和度(Ω)を算出した。

$$\Omega = \frac{\{Ca^{2+}\} \cdot \{CO_3^{2-}\}}{K} \quad (15)$$

ここで、 K は、カルサイトの溶解度積であり、 $\{Ca^{2+}\}$ と $\{CO_3^{2-}\}$ は、母溶液中の重量モル濃度を示す。 K は、 25°C の 35‰ 海水において $4.39 \times 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ である (Mucci, 1983)。炭酸イオンの濃度 $\{CO_3^{2-}\}$ は、以下の式によって算出した (Millero, 1979; Zhong and Mucci, 1989)。

$$\{CO_3^{2-}\} = \frac{A_t}{10^{-\text{pH}}/K_2' + 2} \quad (16)$$

A_t は、滴定のアルカリ度であり、 K_2' は、Luo and Byrne (2004) によって報告されたイオン強度 0.7 と 25°C での第二解離定数である。Exp-A と -B の平均 Ω 値は、それぞれ $2.1(\pm 1.0)$ と、 $1.3(\pm 0.6)$ である。

表 11. 本研究と先行研究の成長速度

	Run	元素	結晶成長速度 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hr}$)	平均 D_{Eu}	結晶成長速度 への依存性
本研究	A-1	REE	$500^{(1)} \pm 150$	$16.7^{(1)}$	
	A-2	REE	700 ± 200	50.5	
	B-1	REE	$1300^{(2)} \pm 400$	$63.7^{(2)}$	
	B-2	REE	1000 ± 300	99.1	
Zhong and Mucci (1995)		REE	1-20	800	なし
Tanaka and Kawabe (2006)		REE	$(30-40)^{(3)}$	2884	
Lakshatanov and Stipp (2004)		Eu	$5-650^{(4)}$ $(0.02-2.71 \text{ mol}/\text{mg}/\text{hr})^{(5)}$	770	なし
Lorens (1981)		Co	$12-12000^{(4)}$		あり
		Mn	$12-12000^{(4)}$		あり
		Cd	$130-12000^{(4)}$		あり
		Sr	$240-12000^{(4)}$		あり
Mucci and Morse (1983)		Mg	50-1040		なし
		Sr	50-1040		なし
Tesoriero and Pankow (1996)		Sr	低い場合 $(30-680)^{(4) (6)}$		なし
		Sr	高い場合 $(1900-42000)^{(4) (6)}$		あり
		Ba	低い場合 $(60-650)^{(4) (6)}$		なし
		Ba	高い場合 $(1300-27000)^{(4) (6)}$		あり
		Cd	低い場合 $(1.3-50)^{(4) (6)}$		なし
		Cd	高い場合 $(50-3000)^{(4) (6)}$		あり

(1) プレートA-1a and A-1bの平均値

(2) プレートB-1a and B-1bの平均値

(3) Tanaka and Kawabe (2006)中に示されている実験データ (1gの種結晶で0.001mol/50hrs) とカルサイト試薬の表面積の予想値 ($0.52 \text{ m}^2/\text{g}$)から計算された推定値である。

(4) もともと示されていたmol/mg/hrを $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hr}$ に変換した値である。

(5) Lakshatanov and Stipp (2004)に示されていたデータである

(6) 文献の著者に従って、成長速度の比較的早いものと遅いものに分けた。

4.4. 考察

4.4.1. イオン半径と分配係数

一般的に、置換する元素のイオン半径は、固液間の微量元素分配の重要な支配因子であると知られている。イオン半径-分配係数ダイアグラムで、同じ電価の元素について、置換される結晶の主要イオンのサイトの大きさに最適なサイズのイオン半径を持つ元素で分配係数の最大値をとるパラボラ型の曲線が描かれる (例えば、Onuma, 1968; Möllar, 1988;

Blundy and Wood, 2003)。Elzinga (2002)や Whiter et al. (2003)らによる広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 分光法を用いた研究は、REE はカルサイト構造中の Ca サイトを占めていることを示した。このような観察と上記の仮説を組み合わせることで、カルサイトと水溶液間の REE 分配係数は、イオン半径に対してパラボラ型の曲線を示すことが期待される。

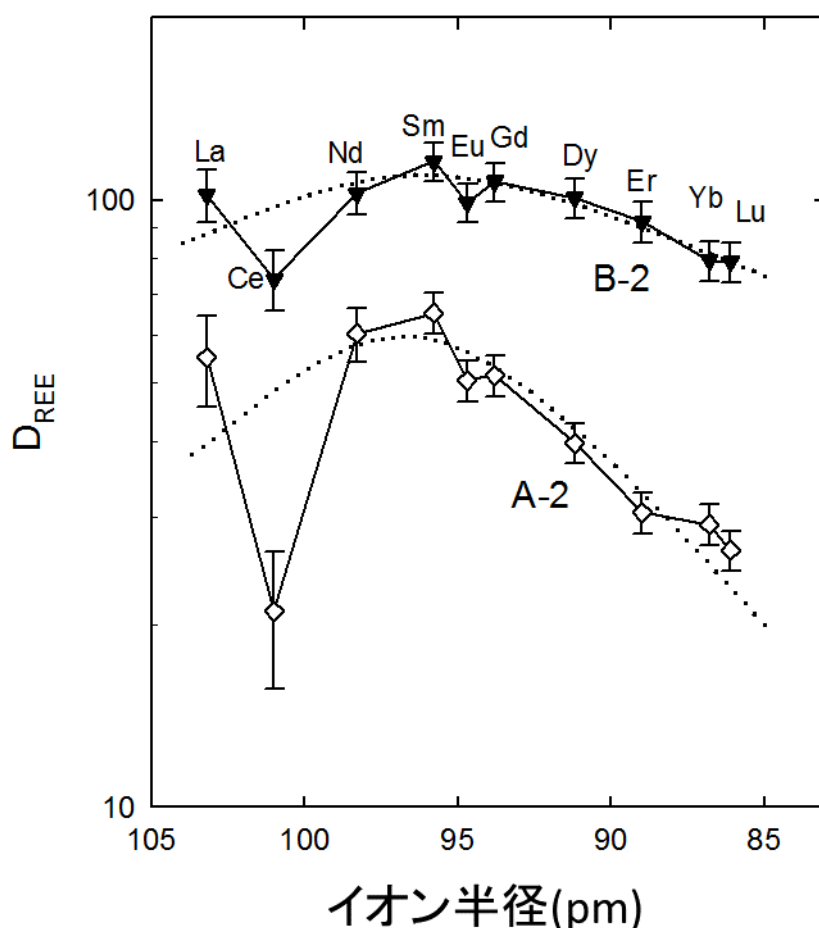


図 26 REE 分配係数とイオン半径との関係

バーは誤差を示す。

例として、Run A-2 と B-2 の REE の分配係数は、図 26 でイオン半径に対してプロットされた。これらの分配係数パターンは、LREE でわずかに最大値を持つ上に凸のパラボラ型曲線を示すように見える。しかし、この曲線の曲がり具合は、斑晶-石基間の分配係数に見られるものと比較して小さい (Onuma et al., 1968)。このように、ぼんやりしたパラ

ボラ曲線は、カルサイトの REE 分配が、結晶構造-イオン半径の効果ではなく、母液中の REE 濃度や溶存 REE 化学種のような他の要因によって支配されていることを示唆している(Terakado and Masuda, 1988; Zhong and Mucci, 1995; Lakshtanov and Stipp, 2004; Tanaka et al., 2004; Curti et al., 2005; Tanaka Kawabe, 2006)。

4.4.2. 結晶成長速度の影響

2 価のイオン (例えば、Sr、Mg、Mn、Ba、および Cd) の分配係数において、カルサイト成長速度と正あるいは負の相関があることが知られている (例えば、Lorens, 1981; Mucci and Morse, 1983; Tesoriero and Pankow, 1996)。Tesoriero and Pankow (1996)は、比較的高い成長速度において、Sr、Ba、および Cd の分配係数は、成長速度に強く依存するが、低い成長速度の領域ではほとんど一定だったと報告した(表 11)。

Zhong and Mucci (1995)と Lakshtanov and Stipp (2004)は、調査した成長速度の範囲に関して、REE 分配係数は、カルサイト成長速度と関係していないことを報告した(表 11)。Wang and Xu (2001)は、カルサイトの 2 価や 3 価のイオンの吸着と分配係数の間の関係を調査した。彼らは、カルサイト成長速度の REE 分配係数に対する効果は小さく、観察できないと報告した。

本研究において、Exp-B の REE 分配係数は Exp-A のそれらより約 2 倍～3 倍高く、Exp-B の成長速度は Exp A のそれより約 2 倍高かった(表 11)。Exp-B において、Run B-2 の成長速度が、Run B-1 のそれらより約 1.5 倍低いのにに対して、Run B-2 の分配係数は Run B-1 のそれらより約 1.5 倍高い。Run A-1 において、A-1a プレート (450 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hr}$) の成長速度は、A-1b プレート (700 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hr}$) のそれより低いけれども、それらの REE 分配係数は変わらない(表 11 と図 25)。

Zhong and Mucci (1995) の成長速度 (1-20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hr}$)は、本研究のもの(500-1300 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hr}$)よりも低く、これらの研究の REE 分配係数はかなり違う(図 25)。Zhong and Mucci (1995)と Tanaka and Kawabe (2006)の成長速度は、同様であるが、REE 分配係数パターンは異なっている。Zhong and Mucci (1995)の成長速度は、Lakshtanov and Stipp (2004)のもの(5-650 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hr}$)より 1 桁低いけれども、Zhong and Mucci (1995)と Lakshtanov and Stipp (2004)の Eu 分配係数は、類似している (表 11 と図 25)。本研究の成長速度は、Lakshtanova and Stipp (2004)の高めの値と同様であるけれども、分配係数は、

異なっている。それゆえ、分配係数と結晶成長速度との間に明確な関係を見つけることはできなかった。

天然の CaCO_3 の成長速度と本研究の速度を比較した。天然の成長速度は、環境によって様々であり、あまり知られていないけれども、 CaCO_3 が $0.1\sim 1 \text{ mm/month}$ の割合で成長すると仮定して天然の成長速度を計算すると 3800 から $38000 \mu\text{mol/m}^2/\text{hr}$ である。この値は、本研究の値よりもやや高く、Zhong and Mucci (1995) のものよりも 2 から 3 桁大きい。この天然の値が妥当であるという保証はないが、この仮定した値が当てはまる場合もあると考えられる。このように、より高い成長速度での REE 分配実験が、重要であるように思う。

4.4.3. REE 濃度の影響

Terakado and Masuda (1988) は、分配係数の REE パターンが、初めの溶液中の REE 濃度によって明らかに変化したと示した(例えば La; 12 nmol/L から 420 nmol/L まで)。Zhong and Mucci (1995) は、重希土(HREE)の分配係数において、濃度との関係は明確でないが、La について母液中の REE 濃度を 10 nmol/L から 70 nmol/L まで上げると、分配係数は $10^{2.4}$ から $10^{3.7}$ まで増加したと報告した。Tanaka et al. (2004) は、低い REE 濃度の溶液(1 ppb)を用いた時の La、Ce、および Pr の分配係数は、高い REE 濃度の溶液(10 ppb から 100 ppb)を用いた時のそれらよりも低かったが、HREE 分配係数について、そのような傾向は見られなかったと示している。

本研究において、高い REE 濃度で行った実験(Exp-B)の REE 分配係数が、低い REE 濃度で行った実験(Exp-A)のそれらより高い(図 24)。このように、上記で述べた先行研究と同様に、REE 分配係数が REE 濃度に依存していることを支持している可能性がある。しかし、本研究の分配係数は、ばらつきがあるので、明確な結論を出すことは難しい。

4.4.4. 溶存 REE 化学種の影響

REE 分配係数は、溶液中の REE 化学種に影響されている可能性がある。例えば、Tanaka et al. (2004) は、彼らの REE 分配係数と Zhong and Mucci (1995) のものが異なっている原因として、両方の実験で使用された溶液中の優占 REE 化学種の違いに起因していると指摘した。Tanaka et al. (2004) に従って、本研究の母液中の REE 化学種の割合が以下のように

計算された。 REE^{3+} 、 $REECO_3^+$ 、 $REE(CO_3)_2^-$ 、 $REE(HCO_3)_2^+$ 、 $REE(OH)_2^+$ と $REECl_2^+$ のような REE 化学種が仮定された。これらの錯イオンは、以下の反応式で示される。



ここで、A、n および v はそれぞれ、陰イオン、A の化学量論係数、A の価数を示す。錯体生成定数は、一般的に活量によって定義されるが、本研究では、Liu and Byrne (1998)、Klungness and Byrne (2000)、Schijf and Byrne (2004)、Luo and Byrne (2007) によって $I=0.7$ と 25°C で実験的に得られた重量モル濃度を基にした錯体生成定数が使用されている。上記の化学反応式(式 17)における錯体形成定数($K_{A,n}$)は、次式で表現される。

$$K_{A, n} = \frac{\{REEA_n^{3-vn}\}}{\{REE^{3+}\} \cdot \{A^{v-}\}^n} \quad (18)$$

ここで、 $\{REE^{3+}\}$ 、 $\{REEA_n^{3-vn}\}$ と $\{A^{v-}\}$ は、それぞれ、 REE^{3+} 、 $REEA_n^{3-vn}$ と A^{v-} の重量モル濃度を示す。全 REE 濃度 ($[REE]_{total}$) は以下のように書くことができる。

$$\begin{aligned} & \{REE\}_{total} \\ &= \{REE^{3+}\} + \{REECO_3^+\} + \{REE(CO_3)_2^-\} + \{REEHCO_3^+\} + \{REEOH^2^+\} + \{REECl_2^+\} \\ &= \left[1 + \sum_A \sum_n K_{A,n} \cdot \{A^{v-}\}^n \right] \cdot \{REE^{3+}\} \\ &= (1+\theta) \cdot \{REE^{3+}\} \end{aligned} \quad (19)$$

全溶存 REE 濃度に対する REE 化学種 ($\{REEA_n^{3-vn}\}$) の割合は以下のように算出される。

$$\frac{\{REEA_n^{3-\nu n}\}}{\{REE\}_{total}} = \frac{K_{A,n} \cdot \{A^{\nu-}\}^n}{(1+\theta)} \quad (20)$$

ここで、本研究における炭酸イオンの濃度は、式(16)で計算される。pH とアルカリ度の値は、それぞれ、8.50 と 4.72 meq/L として、Exp-A の Run A-1 の種計算を行った。

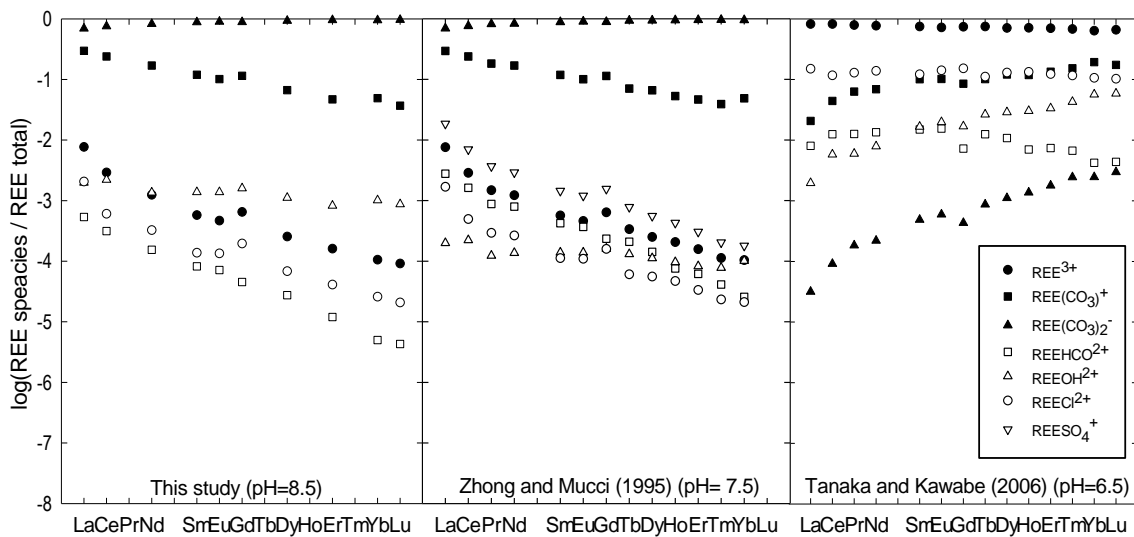


図 27 溶液中の溶存化学種

式(20)を用いた種計算の結果は、図 27 に示されている。同様に、Tanaka and Kawabe (2006)と Zhong and Mucci (1995)で使用された母液中の REE 化学種の割合が、比較のために算出された。Tanaka and Kawabe (2006)における、 $[HCO_3^-]$ 、 $[CO_3^{2-}]$ と $[Cl^-]$ の値は、Tanaka et al. (2004)により報告された平均活量と Millero and Schreiber (1982)に従って計算された活量係数と Tanaka and Kawabe (2006)中の pH 6.5 を使用した。Zhong and Mucci (1995)について、 $[HCO_3^-]$ 、 $[CO_3^{2-}]$ や pH 7.5 と Kester et al. (1967)によって示された $[SO_4^{2-}]$ と $[Cl^-]$ が使用された。

本研究と Zhong and Mucci (1995)の種計算の結果は、同様であった(図 27)。両研究の優占化学種は、 $REE(CO_3)_2$ である。一方、Tanaka and Kawabe (2006)の優占化学種は、 REE^{3+} である。そこで、優占 REE 化学種と REE 分配係数の関係が調査されたが、明確な規則性

は見られなかった。詳細について、本研究における Exp-B と Zhong and Mucci (1995)の HREE(Er から Lu)分配係数は比較的似ており(図 25)、両実験の優占 REE 化学種も似ている(図 27)。しかし、同様の優占化学種にもかかわらず、本研究と Zhong and Mucci (1995)の LREE や MREE(La から Dy)分配係数は異なっている。本研究の REE 分配係数は、Tanaka and Kawabe (2006)のものに比べてかなり低く、これは優占化学種の違い(本研究で $\text{REE}(\text{CO}_3)_2$ 、Tanaka and Kawabe (2006)で REE^{3+})によるかもしれない。しかし、Zhong and Mucci (1995)と Tanaka and Kawabe (2006)の LREE 分配係数は類似しているが、両研究の優占化学種は異なっている(Zhong and Mucci (1995)で $\text{REE}(\text{CO}_3)_2$ 、Tanaka and Kawabe (2006)で REE^{3+})。このように、REE 分配係数と優占 REE 化学種間の関係を調べたが、規則性を見つけることができなかった。

4.4.5. 得られた REE 分配係数を用いた古海水の推定

本研究で得られた REE 分配係数と本論文第 3 章で求めた天然石灰岩に含まれる REE 存在度を利用して、古海水中の REE 存在度を推定し、現在海水と比較した。用いた REE 分配係数は、Exp-A よりもバラツキが比較的小さいことなどから Exp-B の平均値を用いた。天然石灰岩試料において、熱水の影響や不純物の影響や大理石化しているもの(第 3 章の福地と横倉山)以外を使用した。

算出法として、分配係数を求める式から古海水を求めた。その際、古海水の Ca 濃度は、現在海水と同じ(415ppm)であると仮定した。求めた古海水を PAAS で規格化したものを図 28 に示す。比較のために、現在のコーラル海とベンガル湾のデータが示されている。求めた古海水の REE 存在度は、現在海水のものと同じくらいかやや高い値であった。しかし、海水中の REE 存在度は地域や深さによっても異なっており、値の違いはこういったことを反映している可能性がある。Horita et al. (1991)は、岩塩中のかん水の化学分析からペルム紀海水の主成分の組成が現代海水と似ていると報告している。このことが微量元素についても言えるなら、本研究の分配係数を用いて算出したペルム紀海水の REE パターンは比較的妥当であるかもしれない。Ce アノマリーについて、本研究の Ce 分配係数は、他の REE のものよりも低くなっており、古海水を求める計算において分配係数は分母にくるため、古海水中の Ce 存在度が本来の値よりも上がっている可能性があるけれども、古海水の負の Ce アノマリーはペルム紀海水では大きい、その他の時代のものではほとんど見られなか

った。Tanaka et al. (2003)は、様々な水深での負の Ce アノマリーの値をまとめた結果、表層では小さく、海洋の水深が増加すると大きくなることを報告している。そのため、本研究に用いたペルム紀の石灰岩は海洋の比較的深いところで形成された可能性があり、その他のものについては浅瀬で形成された可能性がある。このような手法を用いると石灰岩が形成された古海水に関わる環境要因を推定することができる。

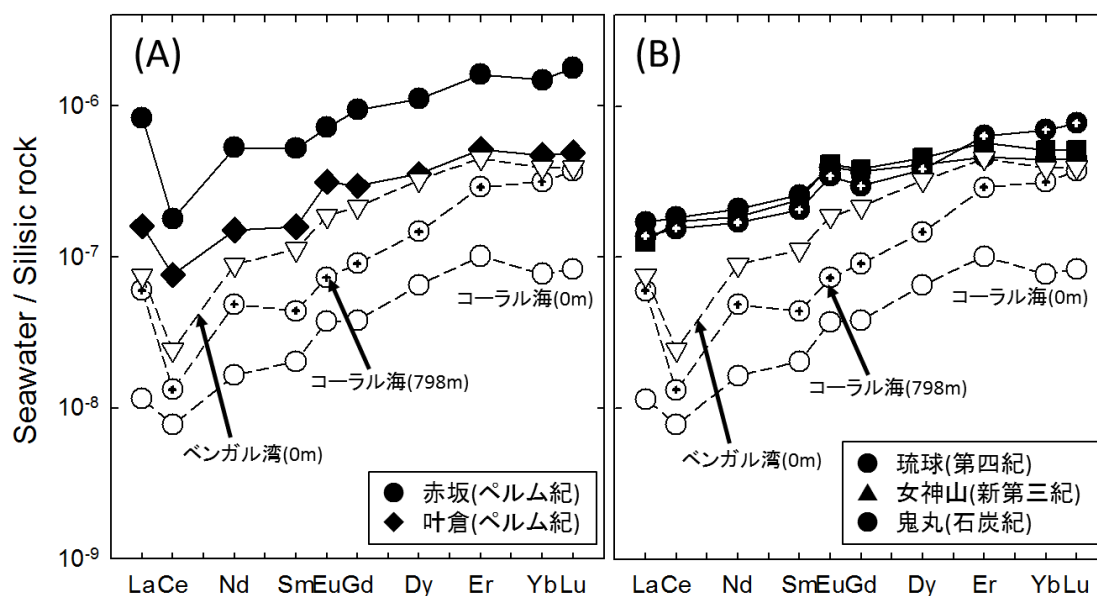


図 28 古海水の REE パターン

(A)はペルム紀石灰岩で、(B)はその他の時代の石灰岩を示している。コーラル海のデータは Zhang and Nozaki (1996)から、ベンガル湾のデータは Nozaki and Alibo (2003)から引用された。

4.5. 4章のまとめ

先行研究よりも天然に比較的近い条件で、カルサイトと水溶液間の REE 分配係数が、蒸発濃縮法を用いて得られた。母液の REE 濃度は、沿岸海水のものと同様であり、pH は 8.2 から 8.7 の範囲だった。REE 濃度の低いあるいは高い REE 補充溶液を使って、得られた REE 分配係数は、それぞれ Lu の 44.5 から Sm の 116 と Lu の 10.9 から Sm の 65.2 の範囲だった。これらの値は、先行研究の最も高い値よりも 1~2 桁低く、最も低い値よりも約

1 桁高い。

イオン半径—分配係数ダイアグラムにおいて、得られた REE 分配係数は、LREE で最大値を持つ上に凸のぼんやりとしたパラボラ型を示しているが、結晶構造・イオン半径の効果から予想されるような大きな曲線は見られなかった。そのため、カルサイトと水溶液間の REE 分配の主な支配因子が、結晶内の陽イオンサイトの大きさと置換するイオン半径の効果ではなく、他の要因である可能性が考えられる。

そこで、REE 分配に対する成長速度の影響、溶存 REE 化学種の影響を調べたが、これらの要因と REE 分配係数との間に明確な関係は認められなかった。しかし、母液中の REE 濃度の影響について、先行研究と同様に、REE 分配係数は母液中の REE 濃度に依存する傾向が見られたが、分配係数のバラツキにより明確に示すことはできなかった。

本研究によって、得られた REE 分配係数は、比較的天然に近い条件で求められており、天然の石灰岩中の REE 存在度を検討する際に役立つと考えられる。そこで、得られた分配係数と石灰岩中の REE 存在度のデータから、それぞれの石灰岩が形成された時代の海水中の REE パターンを復元したところ、古海水の REE パターンや存在度は現在海水と比較的
近かった。また、試料によって Ce アノマリーの大きさに差が見られた。このような手法を用いて、古環境に関わる環境要因を明らかにできる可能性がある。

第5章 結論

本研究では、石灰岩について 3 つの大きなテーマに分けて研究を行い、以下のような結論を得た。

1. ドロマイトを含む石灰岩の主要構成鉱物であるカルサイトとドロマイトの分離方法について、分別溶解法の条件を検討した。石灰岩試料の粒度を 10–20 μm に規定し、0.5 M 酢酸溶液で 5 分間という短時間処理を行うことによってカルサイトは完全に溶解され、大部分のドロマイトは溶け残った。この処理で溶解した少量のドロマイトのカルサイト溶解部分への寄与は 2–17% であり、先行研究より良好な結果であった。また、パウダー状試料に対して 0.5 M 酢酸で 1 分間処理したところ、カルサイトの分離の程度は粒度規定試料の場合ほどではないが、溶解時間を更に短くすることにより良好な結果が得られ、多量なサンプルを必要とする場合や石灰岩中のドロマイト含有量が比較的少ない場合には有効であることが分かった。
2. 本研究で開発した分別溶解法により分離したカルサイトとドロマイト中に含まれる微量元素含有量を測定し、次のような知見が得られた。ドロマイト中の濃度をカルサイト中の濃度で規格化した値とイオン半径との関係を見てみると、Sr、Ba、S、Al、Mn、Fe、Zn、Na に関して、Mg イオン半径に近い元素ほどドロマイトに濃縮しており、Mg イオン半径から離れるにつれて減少する傾向が見られた。希土類元素(REE)存在度は、両鉱物間でほとんど差はなかった。P は、塩酸溶解試料でのみ高い濃度を示したことから、酢酸には不溶で塩酸に可溶な燐灰石に由来していることが明らかになった。
3. ドロマイト化における微量元素の取り込みについて検討するために、200°C(あるいは、130°C)で、ドロマイトを合成し分配実験を行った。ドロマイトと水溶液間の微量元素分配係数に関して、今まで Sr 以外ほとんど報告されていなかったが、本研究では Sr、Ba、Mn と Na の見かけの分配係数を得た。それらの分配係数は、2 価の元素において Mn で最も高く Ba で低かった。このことは、Mg にイオン半径に近い Mn が取り込まれやすく、Mg イオン半径から離れている Ba が取り込まれにくいことを示している。この傾向は天然石灰岩での結果と一致しており、天然試料のドロマイトとカルサイト中の元素含有量の違いが、元素分配におけるイオン半径と陽イオンサイトの大きさの効果によって生じていると考えられる。また、得られた微量元素分配係数を北大

東島と葛生地域のドロマイトの微量元素存在度に適用し、ドロマイト流体の組成を求めた。推定されたドロマイト化流体の Na 濃度は比較的海水と近い値であったが、Sr、Mn や Ba 濃度は、海水のものよりも 2~4 桁高く、通常の海水によりドロマイトが形成された可能性は低いことが分かった。

4. ドロマイトを含まない一般的な石灰岩中の REE などの微量元素含有量について、陸源物質等の影響を検討するために、石灰岩を 2 M 酢酸あるいは 2 M 塩酸で処理し、溶液(酸可溶性部分)と溶け残った部分(残渣)に分け、微量元素濃度を測定した。その結果、塩酸と酢酸に可溶性部分の REE 存在度に大きな違いはなかった。塩酸溶解後の残渣中の REE 存在度は、塩酸に可溶性部分の存在度と同じくらいかそれよりも低かった。残渣の割合は、今回用いた試料では 10%未満であり、残渣に含まれる REE 存在度が、酸可溶性部分の値に寄与している可能性は低いことが明らかになった。また、Al 濃度を指標として、陸源物質の影響を推定する手法を開発し、試料に適用したところ、陸源性物質が最大約 0.07%寄与している可能性があることが分かった。この値は非常に小さく、測定した REE 存在度への影響は無視できる結果であった。
5. 石灰岩の REE 存在度から古環境を推定するために必要なカルサイトと水溶液間での REE 分配について検討した。従来の分配実験は、天然とかけ離れた条件で実験が行われていたため、天然に適用する場合にそれらの分配係数は信頼性に乏しかった。従来の実験条件よりも天然海水に比較的近い REE 濃度、pH、結晶成長速度やイオン強度で分配実験を行った。得られた REE 分配係数は、Sm で比較的高く、21~116 であり、Lu で比較的低く、11~79 であった。分配係数パターンは比較的フラットであった。本研究の分配係数は、先行研究の値と比べて中間くらいであった。イオン半径-分配係数ダイアグラムにおいて、従来、班晶-マグマ間の研究で示されているような強いパラボラ型の関係を示さず、カルサイトと水溶液間の希土類元素分配において、置換する元素のイオン半径と陽イオンサイトの大きさが主な支配要因ではないことが分かった。REE 分配の支配因子において、母液中の REE 濃度の影響、結晶成長速度の影響、希土類元素の溶存化学種の影響について検討した。REE 分配係数と成長速度あるいは溶存化学種の間に関係は、見られなかった。しかし、REE 濃度の高い溶液から求められた分配係数は、濃度の低い溶液から求めたものよりも大きくなったため、REE 分配係数は、溶液中の REE 濃度に依存している可能性があると考えられる。本研究で行った分配実験は、天然海水に比較的近い条件であったため、得られた分配係数は、天然

の石灰岩中の **REE** 存在度を検討する際に有効であると考えられる。

6. 得られた **REE** 分配係数と天然石灰岩中の **REE** 存在度を用いて、石灰岩形成時の古海水中の **REE** 存在度の復元を試みた。得られた古海水の **REE** パターンは **Ce** アノマリーの大きさに違いが見られ、このことを利用して古環境を推定できる可能性が示された。

謝辞

本研究を行うにあたり、研究室に受け入れてくださり、指導教員として終始御指導頂いた神戸大学人間発達環境学研究科の寺門靖高教授に厚く御礼申し上げます。先生には、研究の厳しさや取り組み方を教えていただきました。また、私が博士論文をまとめることができたのは、私の至らなさにも辛抱強く付き合っていた先生のおかげに他なりません。続いて、研究にとどまらず様々なご助言を頂いた神戸大学人間発達環境学研究科の大串健一准教授に深く感謝致します。また、本論文の審査にあたり、審査員をお引き受けくださり、貴重なご助言を頂いた神戸大学人間発達環境学研究科の齊藤惠逸教授、蛸名邦義教授、神戸大学内海域環境教育研究センターの兵頭政幸教授に深く感謝致します。さらに、寺門研究室や他の研究室の先輩、後輩、同輩とは研究生活を共にし大いに励まされ、切磋琢磨し、楽しい学生生活を過ごすことができました。逐一お名前は記しませんが、深く感謝します。最後に、大学院に行くことを快諾し、温かく見守り、辛抱強く支援してくださった両親に深い感謝の意を表します。

参考文献

- Akaiwa, H. and Aizawa, S. (1979) Fluorine contents of Permian carbonate rock in central Japan. *Chem. Geol.* 27, 157-169.
- Allwood, A. C., Walter, M. R., Kamber, B. S., Marshall, C. P. and Burch, I. W. (2006) Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature* 441: 714 –718.
- Badiozamani, I. 1973, The Dorag dolomitization model—Application to the Middle Ordovician of Wisconsin: *Journal of Sedimentary Petrology* 43, 965-984.
- Baker, P. A. and Burns, S. J. (1985) Occurrence and formation of dolomite in organic-rich continental margin sediments. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 69, 1917-1930.
- Banner, J. L., Hanson, G. N. and Meyers, W. J. (1988) Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): implications for REE mobility during carbonate diagenesis. *J. Sediment. Petrol.* 58, 415-432.
- Bau, M. (1991) Rare earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.* 93, 219-230.
- Bertram, C. J. and Elderfield, H. (1993) The geochemical balance of the rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1957-1986.
- Blundy, J. and Wood, B. (2003) Partitioning of trace elements between crystals and melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 210, 383-397.

- Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F. and Otto, J. B. (1982) Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516-519.
- Bush, P. (1973) Some aspects of the diagenetic history of the Sabkha in Abu Dhabi, Persian Gulf. In: Purser, B.H. (Ed.), *The Persian Gulf*. Springer-Verlag, New York, 395-407.
- Chave, K. E. (1952) A solid solution between calcite and dolomite. *J. Geology* 60, 190-192.
- Curti, E., Kulik, D. and Tits, J. (2005) Solid solution of trace Eu(III) in calcite: thermodynamics evaluation of experimental data over a wide range of pH and pCO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1721-1737.
- Danielson, A., Möller, P. and Dulski, P. (1992) The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chem. Geol.* 97, 89-100.
- de Carlo, E. H., Wen, X.-Y. and Irving, M. (1998) The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aquat. Geochem.* 3, 357-389.
- de Villiers, S., Shen, G. T. and Nelson, B. K. (1994) The Sr/Ca temperature relationship in coralline aragonite: influence of variability in (Sr/Ca) seawater and skeletal growth parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 197-208.
- Elderfield, H. (1988) The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. London* 325, 105-106.

- El Hefnawi, M. A., Mashaly, A. O. and Shalaby, B. N. (2012) Chemical fractionation of trace elements between calcite and dolomite fractions separated from their mixture in some Egyptian dolomite limestone rock. *Australian J. Basic and Applied Sci.* 6(3), 176-184.
- Elzinga, E. J., Reeder, R. J., Withers, S. H., Peale, R. E., Mason, R. A., Beck, K. M. and Hess W. P. (2002) EXAFS study of rare-earth element coordination in calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2875-2885.
- Fernandes, M. M., Schmidt, M., Stumpf, T., Walther, C., Bosbach, D., Klenze, R. and Fanghanel, T. (2008) Site-selective timeresolved laser fluorescence spectroscopy of Eu³⁺ in calcite. *J. Colloid Interf. Sci.* 321, 323-331.
- Frimmel, H. E. (2009) Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chem. Geol.* 258, 338-353.
- Gawthorpe, R. L. (1987) Burial dolomitization and porosity development in a mixed carbonate-clastic sequence: an example from Bowland Basin, northern England. *Sedimentology* 34, 533-558.
- Greaves, M. J., Elderfield, H. and Sholkovitz E. R. (1999) Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 68, 31-38.
- Goldstein, S. J. and Jacobsen, S. B. (1988) Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 87, 249-265.
- Hardie, L. A. (1987) Dolomitization; a critical view of some current views. *J. Sediment. Res.* 57, 166-183.

- Henderson, L. M. and Kracek, F. C. (1927) The fractional precipitation of barium and radium chromates. *J. Amer. Chem. Soc.* 49, 739-749.
- Horita, J., Friedman, T. J., Lazar, B., and Holland, H. D. (1991) The composition of Permian seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 417-432.
- Holland, H. D. (1965) The history of ocean water and its effect on the chemistry of the atmosphere. SYMPOSIUM ON THE EVOLUTION OF THE EARTH'S ATMOSPHERE: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 53(6), 1173-1183.
- Ingerson, E. (1962) Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26, 815-847.
- Jacobson, R. L. and Usdowski, H. E. (1976) Partitioning of strontium between calcite, dolomite and liquids – experimental study under higher temperature diagenetic conditions, and a model for prediction of mineral pairs for geothermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.* 59, 171-185.
- Katz, A. and Metthews, A. (1977) The dolomitization of CaCO₃: an experimental study at 252–295 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 297-308.
- Kaczmarek, S. E. and Sibley, D. F. (2011) On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: an alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites. *Sedimentary Geology* 240, 30-40.
- Klungness, G. D. and Byrne, R. H. (2000) Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength. *Polyhedron* 19, 99-07.

- Krynine, P. D. (1948) The megascopic study and field classification of sedimentary rocks. *J. Geol.* 56, 130-165.
- Lakshatanov, L. and Stipp, S. (2004) Experimental study of europium(III) coprecipitation with calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 819-827.
- Land, L. S. and Hoops, G. K. (1973) Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solutions. *Journal of Sedimentary Petrology* 43, 614-617
- Liu, X. and Byrne, R. H. (1998) Comprehensive investigation of yttrium and rare earth element complexation by carbonate ions using ICP-MS spectrometry. *J. Solut. Chem.* 27, 803-815.
- Lorens, R. B. (1981) Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 553-561.
- Luo, Y. R. and Byrne, R. H. (2004) Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 691-699.
- Luo, Y. R. and Byrne, R. H. (2007) The influence of ionic strength on yttrium and rare earth element complexation by fluoride ions in NaClO₄, NaNO₃ and NaCl solutions at 25°C. *J. Solut. Chem.* 36, 673-689.
- Mattes, B. W. and Mountjoy, E. W. (1980) Burial dolomitization of the Upper Devonian miette buildup, Jasper National Park, Alberta. *Soc. Econ. Paleontol. Mineral.* 28, 259-297.
- Mazumdar, A., Tanaka, K., Takahashi, T. and Kawabe, I. (2003) Characteristic of rare earth element abundances in shallow marine continental platform carbonates of

- Late Neoproterozoic succession from India. *Geochem. J.* 37, 277-289.
- Millero, F. J. (1979) The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1651-1661.
- Millero, F. J. and Schreiber, D. R. (1982) Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural water. *Amer. J. Sci.* 282, 1508-1540.
- Minoura, K., 1992. Dolomitization of Permian reef carbonates in a Jurassic subduction complex, central Japan. *Sedimentary Geology* 80, 41-52.
- Miura, N. and Kawabe, I. (2000) Dolomitization of limestone with MgCl₂ solution at 150 °C: preserved original signatures of rare earth elements and yttrium as marine limestone. *Geochem. J.* 34, 223-227.
- Möller, P. (1988) The dependence of partition coefficients on differences of ionic volumes in crystal-melt systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* 99, 62-69.
- Mucci, A. (1983) The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.* 283, 780-799.
- Mucci, A. and Morse, J. W. (1983) The incorporation of Mg²⁺ and Sr²⁺ into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 217-233.
- Nothdurft, L. D., Webb, G. E. and Kamber, B. S. (2004) Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 263-283.

- Nozaki, Y. and Alibo, D. S. (2003) Importance of vertical geochemical processes in controlling the oceanic profiles of dissolved rare earth elements in the northeastern Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 205, 155-172.
- Ohde, S., and Elderfield, H., 1992, Strontium isotope stratigraphy of Kita-Daito-Jima atoll, North Philippine Sea: implications for Neogene sea-level change and tectonic history: *Earth and Planet. Sci. Lett.* 113, 473-486.
- Onuma, N., Higuchi, H., Wakita, H. and Nagasawa, H. (1968) Trace element partitioning between two pyroxenes and the host lava. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 47-51.
- El Hefnawi, M. A., Mashaly, A. O. and Shalaby, B. N. (2012) Chemical fractionation of trace elements between calcite and dolomite fractions separated from their mixture in some Egyptian dolomite limestone rock. *Australian J. Basic and Applied Sci.* 6(3), 176-184.
- Palmer, M. R. (1985) Rare earth elements in foraminifem tests. *Earth Planet. Sci. Lett.* 13, 285-298.
- Petersen, G. W. and Chesters, G. (1966) Quantitative determination of calcite and dolomite in pure carbonates and limestones. *J. Soil Sci.* 17, 317-327.
- Piegras, D. J. and Jacobsen S. B. (1992) The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1851-1862.
- Picard, S., Le'cuyer, C., Barrat, J. A., Garcia, J. P., Dromart, G. and Sheppard, S. M. F. (2002) Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their

- potential to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chem. Geol.* 186, 1-16.
- Rickaby, R. E. M. and Elderfield, H. (1999) Plauletonic foraminiferal Cd/Ca: Paleonutrients or paleotemperature? *Paleoceanography* 14, 293-303.
- Saller, A. H. (1984) Petrologic and geochemical constraints on the origin of subsurface dolomite, Enewetak Atoll; an example of dolomitization by normal seawater. *Geology* 12(4), 217-220.
- Sano, H. (1988) Permian oceanic-rocks of Mino terrane, central Japan, part I. Chert facies. *Journal of the Geological Society of Japan* 94, 697-709.
- Schijf, J. and Byrne, R. H. (2004) Determination of β_1 for yttrium and the rare earth elements at $I=0.66$ *m* and $t=25^\circ\text{C}$ —Implications for YREE solution speciation in sulfate-rich waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2825-2837.
- Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 32, 751-767.
- Shinn, E. A., Ginsburg, R. N. and Lloyd, R. M. (1965) Recent supratidal dolomite from Andros Island, Bahamas. In: *Dolomitization and Limestone Diagenesis* (Eds L.C. Pray and R.C. Murray), SEPM Spec. Publ., 13, 112-123.
- Suzuki, Y., Iryu, Y., Inagaki, S., Yamada, T., Aizawa, S. and Budd, D. A. (2006) Origin of atoll dolomites distinguished by geochemistry and crystal chemistry: Kita-daito-jima, northern Philippine Sea. *Sediment. Geol.* 183, 181-202
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985) *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford. 312 pp.

- Tanaka, K., Miura, N., Asahara, Y. and Kawabe, I. (2003) Rare earth element and strontium isotopic study of seamount-type limestones in Mesozoic accretionary complex of Southern Chichibu Terrane, central Japan: implication for incorporation process of seawater REE into limestones. *Geochem. J.* 37, 163-180.
- Tanaka, K., Ohta, A. and Kawabe, I. (2004) Experimental REE partitioning between calcite and aqueous solution at 25°C and 1 atm: Constraints on the incorporation of seawater REE into seamount-type limestones. *Geochem. J.* 38, 19-32.
- Tanaka, K. and Kawabe, I. (2006) REE abundance in ancient seawater inferred from marine limestone and experimental REE partition coefficients between calcite and aqueous solution. *Geochem. J.* 40, 425-435.
- Terakado, Y. and Masuda, A. (1988) The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chem. Geol.* 69, 103-110.
- Terakado, Y. and Taniguchi, M. (2006) A new method for the study of trace element partitioning between calcium carbonate and aqueous solution: a test case for Sr and Ba incorporation into calcite. *Geochem. J.* 40, 161-170.
- Terakado, Y., Ofuka, Y. and Tada, N. (2010) Rare earth elements, Sr, Ba, Fe, and major cation concentrations in some living foraminiferal tests collected from Iriomote Island, Japan: An exploration for trace element behavior during biogenic calcium carbonate formation. *Geochem. J.* 40, 425-435.
- Tesoriero, A. J. and Pankow, J. F. (1996) Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺ and Cd²⁺ to calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1053-1063.
- Uzdowski, E. (1989) Synthesis of dolomite and magnesite at 60°C in the system Ca²⁺

$\text{-Mg}^{2+} \text{-CO}_3^{2-} \text{-Cl}_2 \text{-H}_2\text{O}$. *Naturwissenschaften* 76, 374-375.

- Vahrenkamp, V. C. and Swart, P. K. (1994). Late Cenozoic dolomites of the Bahamas: metastable analogues for the genesis of ancient platform dolomites. In: Purser, B., Tucker, M., Zenger, D. (Eds.), *Dolomites: A Volume in Honour of Dolomieu*. : Special Publication, 21. International Association of Sedimentologists, Oxford, 133-153.
- Von der Borch, C. C. (1976) Stratigraphy and formation of Holocene dolomitic carbonate deposits of the Coorong area, South Australia. *J. Sediment. Petrol.* 46, 952-966.
- Wada, N., Okazaki, M. and Tachikawa, S. (1993) Effects of calcium binding polysaccharides from calcareous algae on calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion. *J. Cryst. Growth.* 132, 115-121.
- Wang, Y. and Xu, H. (2001) Prediction of trace metal partitioning between minerals and aqueous solutions: a linear free energy correlation approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1529-1543.
- Ward, W. C. and Halley, R. B. (1985) Dolomitization in a mixing zone of near-seawater composition, Late Pleistocene, Northeastern Yucatan Peninsula. *J. Sediment. Petrol.* 55, 407-420.
- Warren, J. (2000) Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Sci. Rev.* 52, 1-81.
- Webb, G. E. and Kamber, B. S. (2000) Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1557-1565.
- White, T. and Al-Aasm, I. S. (1997) Hydrothermal dolomitization of the Mississippian

Upper Debolt Formation, Sikanni gas field, northeastern British Columbia, Canada.
Bull. Can. Petrol. Geol., 45, 297-316.

Withers, S. H., Peale, R. E., Schulte, A. F., Braunstein, G., Beck, K. M., Hess, W. P. and Reeder, R. J. (2003) Broad distribution of crystal-field environments for Nd³⁺ in calcite. Phys. Chem. Miner. 30, 440-448.

Zhang, J. and Nozaki, Y. (1996) Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 4631-4644.

Zhao, Y.-Y., Zheng, Y.-F. and Chen, F. K. (2009) Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China, Chem. Geol. 265, 345-362.

Zhong, S. and Mucci, A. (1989) Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: precipitation rates and overgrowth compositions. Chem. Geol. 78, 283-299.

Zhong, S. and Mucci, A. (1993) Calcite precipitation in seawater using a constant addition technique: A new overall reaction kinetic expression. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 1409-1417.

Zhong, S. and Mucci, A. (1995) Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solution at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. Geochem. Cosmochim. Acta 59, 443-453.

川邊岩夫、洞庭いずみ、田中万也、宮川和也、奥村友幸 (2009) 本邦石灰岩類の希土類元素存在度パターンとその四組効果--飛驒石灰質片麻岩と海山型石灰岩の対比. 石灰石 359, 39-55.

北野 康 (1968) 化石を化学的に見る－生物体で生ずる炭酸塩の結晶型と微量元素含有量を規定する因子－. 化学と工業 21, 1017-1028.

野崎義行 (2001) 海水中の貴金属元素. 海洋 25, 127-132.

松田博貴 (2006) ドロマイトの形成過程とドロマイト化作用. Journal of Society of Inorganic Materials, Japan 13, 245-252.

松田博貴 (2010) ドロマイト化作用と貯留岩性状. 地学雑誌 118(2), 297-308.