



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。



論文内容の要旨

氏名 外山 浩太郎
専攻 人間環境学専攻
指導教員氏名 寺門 靖高

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

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

論文要旨

石灰岩は、地球上に広く分布しており、形成年代は様々である。この炭酸塩堆積物である石灰岩は、主にカルサイト(CaCO_3)でできているが、陸源物質などの複数の起源物質を含んでいる。石灰岩中の炭酸塩部分の微量元素含有量は、生成時の環境を反映していると考えられていることから地球科学的研究が広く行われてきた。

まず、第2章の内容について示す。一部の石灰岩は、カルサイトから二次的に変化して形成されたドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)を含んでいる。ドロマイトの形成について、現在、ごく限られた地域(サブカやオーストラリアのクーロンラグーンなど)でしか確認されておらず、いくつかの成因モデルが提案されている(Budd, 1997など)。しかし、未だ不明な点もある。例えば、ドロマイト形成に必要な Mg^{2+} の起源を海水とするモデルがあるが、もしそのままの海水がカルサイトと接触することでドロマイト化が生じているならば、海水中でできた石灰岩にはドロマイトが含まれていると考えられるが、必ずしもそういったことはない。また、現在、海水によるドロマイト化が起こっている地域が見られても良いことが考えられるが、そういう報告はない。

ドロマイトの成因についてより理解するために、天然のドロマイト質石灰岩のカルサイトとドロマイトを分離して双方の微量元素含有量を求めることが必要である。まず分離方法の検討を行った。純粋なカルサイトやドロマイトを用いて0.5M酢酸に対する溶解速度の差を詳細に検討すると、約5分でカルサイトは全て溶けるが、ドロマイトは約4%しか溶解しなかったため、分別溶解が可能であることが分かった。この手法を実際の天然石灰岩に適用し、更に分離の程度を検討した。用いた試料は、枝折(ペルム紀、滋賀県)、舟伏山(ペルム紀、岐阜県)、葛生(ペルム紀、栃木県)、北大東島(新第三紀、沖縄県)である。石灰岩の粉末試料と粒度規定試料(10-20 μmol)を0.5M酢酸を用いて、短時間(1~5分)処理を行い、カルサイト部分を溶解し、その残渣を0.5M酢酸(あるいは0.5M塩酸)を用いて長時間(5~24時間)処理し、ドロマイト部分を溶解した。その結果、粉末試料よりも粒度規定試料を用いた実験の方がカルサイトとドロマイトの分離が良いことが分かった。粒度規定試料を用いた実験における両鉱物の分離の程度は、先行研究で行われたのものよりも比較的良かった。しかし、粉末試料を用いた場合でも、酢酸

による溶解時間をさらに短くすることにより、両鉱物の分離の程度は改善されることが分かった。

上記で述べた酸による短時間処理と長時間処理により分離したカルサイト部分とドロマイト部分における微量元素分析の結果について示す。リンに関して、塩酸溶解試料で高い濃度が検出されたが、酢酸溶解試料では検出限界以下であった。そのことから、リンは酢酸には不溶性だが塩酸には可溶である磷灰石に由来していると考えられる。Ba、Sr、Sはドロマイト部分よりもカルサイト部分で高い濃度を示したが、Mn、Fe、Zn、Na濃度は、ドロマイト部分で高くなる傾向を示した。両鉱物中の希土類元素存在度において、ほとんど違いはなかった。

ドロマイト化におけるドロマイト中の微量元素含有量の増加や減少を調査するために、ドロマイト部分の濃度をカルサイト部分の濃度で規格化した値とイオン半径との関係を調査した。そうすると、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。

上記のような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、ドロマイトを合成し分配実験を行った。ガラスチューブの中に CaCO_3 試薬と2M MgCl_2 溶液を封入し、200℃(あるいは130℃)で10から30日間それらを反応させ、ドロマイトを合成した。ここで使用した2M MgCl_2 溶液は、2M MgCl_2 +0.5M NaCl 溶液にSrとBaを10~100ppm、Mnを100~1000ppmになるように SrCl_2 、 BaCl_2 や MnCl_2 を加えたものである。合成によって得られた固体は、一部の試験ではドロマイトだけでなくカルサイトや少量のマグネサイト(MgCO_3)が含まれていたが、分別溶解によってこれらの鉱物を分離し、ドロマイト中の元素濃度を求めた。(ドロマイト中の微量元素濃度)/(溶液中の微量元素濃度)により求められた見かけの分配係数は、2価の元素においてMnで最も高く、Baで低い。このことは、Mgにイオン半径に近いMnで取り込みやすく、Mgイオン半径から離れているBaで取り込みにくいことを示している。この傾向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、Naに関して、イオン半径は Ca^{2+} と類似しているにもかかわらず、見かけの分配係数はかなり低かった。Naは1価であるため、2価であるCaサイトに取り込まれにくかったためだと考えられる。

第3章では、ドロマイトを含まない一般的な石灰岩中の微量元素データについて、陸源物質等の影響を評価する必要があるため、酸不溶性残渣などについて検討を行った。用いた試料は、赤坂(ペルム紀、滋賀県)、叶倉(ペルム紀、宮城県)、鬼丸(石炭紀、岩手県)、福地(デボン紀、岐阜県)、女神山(新第三紀、静岡県)、横倉山(シルル紀、高知県)、琉球(第四紀、沖縄県)である。まず、2M酢酸と2M塩酸で石灰岩を処理し、ろ過することによって溶液(酸可溶性部分)と溶け残った部分(残渣)に分け希土類元素などの微量元素濃度を測定した。塩酸と酢酸に可溶性部分の希土類元素存在度に大きな違いはなかった。塩酸溶解後の残渣中の希土類元素存在度は、塩酸に可溶性部分の存在度と同じくらい低かった。残渣の割合は、今回用いた試料では10%未満であり、残渣に含まれる希土類元素存在度が、酸可溶性部分の値に寄与している可能性は低いと考えられる。また、塩酸あるいは酢酸溶解後における残渣中の含有鉱物に違いはなかった。一般的に、軽希土濃度が高い陸源性物質や鉄とマンガン水酸化物が、試料中に含まれると、

石灰岩中の希土類パターンの(軽希土)/(重希土)は、大きくなる。陸源性物質についてAl濃度を、鉄とマンガン水酸化物についてFeやMnを指標として、酸可溶性部分で濃度を測定した結果、それらの元素とLa/Lu比に相関は見られなかった。また、Al濃度を指標として、酸で可溶な部分の希土類元素存在度に対する陸源性物質の寄与を検討した結果、本研究で用いた試料について、酸溶解試料への陸源性物質の寄与は0.07%よりも低いことが明らかになった。このように、Al濃度を用いて陸源性物質の寄与を推定することができた。また、燐灰石中の希土類元素存在度は、炭酸塩鉱物よりも2から3桁高いと言われている(Banner et al., 1988)。そこで、Pと希土類元素存在度の関係について検討したが、関係は見られなかったため、測定した試料について燐灰石の影響を受けていないことが明らかとなった。

第4章では、カルサイトと水溶液間での希土類元素の分配係数は、文献によって2~3桁異なっており、石灰岩のデータを解釈するために正確な値を求める必要があるため、天然海水に比較的近い希土類元素濃度、pH、結晶成長速度やイオン強度で分配実験を行い、カルサイトと水溶液間での希土類元素分配について検討した。実験において、2つの異なる希土類元素濃度を持つ添加溶液が使用された。得られた希土類元素分配係数は、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(Zhong and Mucci, 1995; Tanaka and Kawabe, 2006など)。イオン半径-分配係数ダイアグラムにおいて、従来、班晶-マagma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なかった。それゆえ、カルサイトと水溶液間の希土類元素分配において、イオン半径と結晶構造による支配が主ではないと考えられる。希土類元素分配の支配因子において、母液中の希土類元素濃度の影響、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。成長速度や溶存化学種と希土類元素分配の関係は、見られなかった。しかし、母液中の希土類元素濃度の影響に関して、希土類元素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。そのため、希土類元素分配係数は、溶液中の希土類元素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、天然海水に比較的に近い条件であったため、得られた分配係数は、天然の石灰岩中の希土類元素存在度を検討する際に有効であると考えられる。

そこで、得られた希土類元素分配係数と日本各地の石灰岩中の希土類元素存在度を用いて、石灰岩形成時の古海水中の希土類元素存在度の復元を試みた。求められた値は現在海水と比較的類似していたが、形成時代によってCeアノマリーの大きさに違いがあった。このような手法を用いて、古環境に関する環境要因を検討できる可能性があることが示された。

論文審査の結果の要旨

氏名	外山 浩太郎		
論文題目	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		
判定	合格 不合格		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	寺門 靖高
	副査	教授	齊藤 惠逸
	副査	准教授	大串 健一
	副査	教授	蛭名 邦禎
	副査	内海環境教育研究センター 教授	兵頭 政幸
要 旨			

本論文は、石灰岩に含まれている微量元素を検討し形成時の環境要因を解明しようとした研究であり、以下に示すように5章より構成されている。

第1章は、炭酸カルシウムを主成分とする石灰岩の地球環境研究における意義、特に、ドロマイタイト化のメカニズムと希土類元素などの微量元素を用いて研究するところの意義が示されている。

第2章では、まず、ドロマイタイト質石灰岩中のカルサイトとドロマイタイトの分離手法として酢酸や塩酸を用いて溶解速度の差を利用して分離する分別溶解法を詳細に検討し、最適な実験手順を見出した。この新たに開発した手法を実際の石灰岩試料に適用し、カルサイトとドロマイタイト双方の微量元素存在度のデータを検討した。また、ドロマイタイトと水溶液間での微量元素の分配係数のデータは、これまでストロンチウムについてのみ報告例があるだけであったが、今回いくつかの微量元素について、従来用いられていない手法であるガラスチューブ封入法を用いて実験を行い、分配係数を得ることができた。このことによりドロマイタイト質石灰岩の微量元素に基づく成因的考察が可能になった。カルサイトとドロマイタイトにおける微量元素濃度の差については、Ba、Sr、Sはドロマイタイト部分よりもカルサイト部分で高い濃度を示し、Mn、Fe、Zn、Na濃度は、ドロマイタイト部分で高く、また、希土類元素では差は小さい結果になった。また、リンは磷灰石に含まれていることが明らかになった。ドロマイタイト部分の濃度をカルサイト部分の濃度で規格化した値とイオン半径との関係を見ると、Mgのイ

オン半径に近い元素ほどドロマイタ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、ドロマイタイト化の際の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を反映していると考えられた。また、Sr、Ba、Mn、Naについてドロマイタイト化作用における流体濃度を推定することができ、ドロマイタイト化流体が通常の海水とは異なることが示された。

第3章では、石灰岩には陸から運ばれ海洋域の石灰質物質の堆積場に定着した陸源性物質が含まれており、石灰岩の分析データを解釈する場合に、それらの効果を検討する必要がある。本研究では、炭酸塩部分を酢酸や塩酸で溶解し、残渣をケイ酸塩鉱物を主とする陸源性物質と考えて、アルミニウムを指標として影響を評価する手法を開発し検討した結果、本研究で用いた試料に関しては陸源性物質の効果は無視できる程度に小さいことが明らかになった。また、鉄とマンガン水酸化物の影響についてFeやMnを指標として、酸可溶性部分を検討した結果それらの元素とLaやLuとの相関は見られず、影響は小さいことが明らかになった。さらに、日本各地のデボン紀から第四紀に渡るいくつかの石灰岩を分析し微量元素の特徴を明らかにした。

第4章では、石灰岩の主成分であるカルサイトについての希土類元素の分配係数を実験的に測定した。先行研究においては2桁以上のバラツキがあったし、従来の実験条件は、pH、液の組成、希土類元素濃度レベル、結晶成長速度などの点で天然とはかなりかけ離れており信頼性が乏しかったが、本研究においては蒸発濃縮法を用いて、ほぼ天然に近い条件で実験を行い、比較的再現性の良いデータが得られた。イオン半径-分配係数図において、斑晶-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なかったため、カルサイトと水溶液間の希土類元素分配において、イオン半径と結晶構造による支配が主ではないことが明らかになった。得られた分配係数をもとに、石灰岩中の希土類元素存在度のデータから、それぞれの石灰岩形成時代の海水の希土類元素パターンを復元することができ、古海水にかかわる環境要因を検討できる可能性が示された。

第5章では、本研究を総括し結論が示されている。

以上のように、本論文は、ドロマイタイト質石灰岩中のドロマイタイトとカルサイトの最適な分離方法を提案したこと、ドロマイタイトと水溶液間での新たな分配係数を求めドロマイタイト化流体の組成を検討したこと、従来より天然に近い条件で希土類元素のカルサイトと水溶液間での再現性のよい分配係数を求めたこと、また、陸源性物質の影響をアルミニウムを用いて評価できることを示したこと、さらに、これらの手法を用いて古海水の組成や各時代の海水環境を議論できる道筋を示したこと、などの重要な知見を得ており、地球環境変動の解明に寄与する学術的に価値ある集積であると認められる。よって、本審査委員会は、学位申請者の外山浩太郎は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。

本研究の一部は、以下の2編の審査のある学術論文として公表されている。

- (1) Kotaro TOYAMA and Yasutaka TERAKADO (2014) Experimental study of rare earth element partitioning between calcite and sodium chloride solution at room temperature and pressure. *Geochemical Journal*, Vol. 48, pp. 463-477.
- (2) Kotaro TOYAMA and Yasutaka TERAKADO (2015) Differential dissolution technique for the geochemical separation of the calcite and dolomite of dolomitic limestones. *Geochemical Journal*, Vol. 49, pp. 567-570.