

マイクロビームを用いた XRF 法による
ケイ質堆積物・チャート中の希土類元素の分布状態

Micro-XRF analysis of rare earth elements in siliceous sediments and cherts

村田美穂,¹ 高橋嘉夫,¹ 榊原直樹,¹ 福川昌宏,¹ 早川慎二郎²
Miho Murata,¹ Yoshio Takahashi,¹ Naoki Sakakibara,¹ Masahiro Fukukawa,
¹ and Shinjiro Hayakawa²

¹ 広大院理地球惑星、² 広大院工応用化学

¹Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science,
Hiroshima University

²Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

古海洋の環境を推定する上で重要なチャートの希土類元素存在度パターンがどのような過程で決定されるかは地球化学的に重要な課題である。本研究ではX線分光顕微鏡を用いて、チャートおよび堆積初期のケイ質堆積物の希土類元素（Y）および Fe, Mn, Rb, Sr などの岩石中の微小領域での分布状態を調べた。これまでの結果では、チャート中ではYより空間的に均一な分布をとっており、特定の鉱物に存在しているケイ質堆積物中のYがチャート中で再分配されている可能性を示している。

Diagenetic processes on the variation of REE patterns in cherts from siliceous sediments have been an important geochemical issue, since REE pattern has been used as an index to estimate the palaeoceanographic information. In this study, X-ray spectroscopic microscope has been employed for the distribution of REE (Y) and other reference elements (Fe, Mn, Rb, Sr). Yttrium is more distributed more uniformly in cherts than in siliceous sediments, showing that the redistribution of REE undergoes during the diagenesis of siliceous sediments where REE is incorporated in specific minerals at the initial state.

背景

全希土類元素の濃度を原子番号順に並べ、適切な物質で規格化して得られる希土類元素パターン（以下、REE パターン）は、地球の進化や物質移行を調べるツールとして地球科学・環境科学の分野で広く用いられている。このうち、チャート（ケイ質堆積岩）の REE パターンは、

その岩石が堆積した時代の海洋環境を示す指標になる。しかし、このチャートの REE パターンが持つ情報を精密に解析するには、チャートの生成過程で希土類元素がシリカ中に取り込まれていく過程を化学的に調べる必要がある。

研究目的

本研究では、チャートがケイ質堆積物から生成する過程（続成過程）で、希土類元素などの微量元素について岩石中の極微小領域の分布状態がどのように変化していくかを観察する。これは、チャートの REE パターンが保持する過去の地球環境の情報を正確に抽出する上で不可欠な問題である。しかし希土類元素はふつう岩石中の濃度が ppm オーダーであり、EPMA などで分布状態を直接見ることは不可能であるため、REE の分布状態はこれまで殆ど研究されて来なかった。本研究では、SPring-8 BL37XU の X 線分光顕微鏡を用いて、ケイ質堆積物やチャートでの希土類元素（主に Y）とその他の元素（Mn、Fe、Sr など）の分布状態を比較すると共に、Fe や Mn の化学状態を XANES 法で調べる。その結果、チャートに希土類元素が取り込まれていく過程や、チャートが堆積初期の REE パターンの特徴を保持しているか、などを明らかにできると期待される。

実験

チャート試料として、岐阜県美濃帯や大分県三宝山帯などに分布するチャートを用いた。また、堆積初期のケイ質堆積物として、深海掘削計画 DSDP Leg4 のコア試料を用いた。これらの研磨試料を作成し、SPring-8BL37XU において、マイクロビーム化（5-50 μm ）した 22 keV の X 線を試料に照射し、Y、Fe、Mn、Rb、Sr の蛍光 X 線（ $K\alpha$ ）を半導体検出器で検出した。試料ステージを移動させることにより試料上でマイクロビームを掃引しながら蛍光 X 線強度を得ることにより、測定元素の微小領域での分布状態を調べた。また Y が濃集している部位の Fe および Mn の XAFS 測定を行った。

結果と考察

Y のケイ質堆積物内での分布状態を図 1 a に示した。縦軸は蛍光 X 線強度（ I_f ）を入射 X 線強度（ I_0 ）で規格化した値である。ケイ質堆積物中では、いくつかの微小領域で高濃度の Y が見られたが、それ以外の部位では Y の蛍光 X 線強度は小さかった。また Y の分布は Fe の分布と関連しており、XANES によれば Fe は 3 価の状態にあることが推定された。これは海洋環境で酸化鉄に希土類元素が吸着した結果と考えられる。一方 Y の分布は Sr とも関連しており、両方の元素を多く含む微小なアパタイト粒子がケイ質堆積物中に存在していることを示唆している。一方チャートでも、Y の分布にはいくつかの濃集部がみられ（図 1 b）、その分布状態は Fe の分布と関連を見せた。

ケイ質堆積物とチャートについて、Y の分布

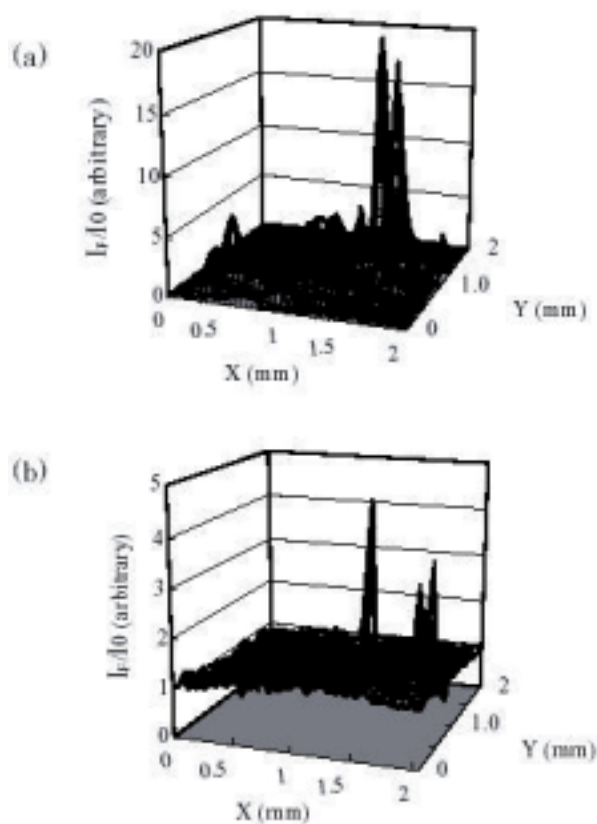


Fig. 1. Distribution of Y in the siliceous sediment (a) and the chert (b) by micro-XRF (beam size: 50 μm).

状態を比べた場合、ケイ質堆積物においてより空間的な不均一性が大きいように見える。I_f/I_o 比が平均値より 2σ 以上大きな値を示すポイントの割合を求めると、ケイ質堆積物では 2.4% に対しチャートでは 1.8% となった。これは、チャートではケイ質堆積物に比べ Y がより均一に分布している結果と考えられる。

チャート（主成分は石英）は、放散虫・ケイ藻などのシリカを主成分とする微生物が海底に堆積したケイ質堆積物（主成分は結晶度の低いシリカ）を前駆体とし、それが様々な物理的・化学的な作用（続成作用）を受けて生成する。我々はこれまで、チャートやケイ質堆積物に対して、主成分元素、希土類元素の全岩濃度を測定すると共に、異なる相を選択的に溶解する化学的手法（選択的抽出法）を使って、希土類元素を含む相に関する研究を行ってきた。その結果からは、堆積初期のケイ質堆積物で希土類元素を保持している相は、微小な鉄-マンガン酸化物相であることが示唆されている。つまり結晶度の低いケイ質堆積物中で、希土類元素は不均質に分布していると考えられる。一方、これが続成作用を受けて石英を主とするチャートになった場合には、その化学的な変質作用で希土類元素は石英中により均一に分布することが示唆されてきた。つまりケイ質堆積物からチャートが生成していく過程で、希土類元素はチャート中により均質に分布するようになったと考えられる。今回の X 線分光顕微鏡による結果は、このような岩石を化学的に溶解して行った分析結果とも比較的よい一致を示している。

今後の課題

今回見られた Y の蛍光 X 線強度は、試料の作成方法による影響を受けている可能性がある。

チャートは非常に硬い岩石であり、この中での分布状態を調べるには、石英板の上での薄片試料を調製する必要がある。しかし石英板が X 線光路上に存在することは、散乱 X 線を増加させ、S/N 比を減少させる結果になってしまう。今後この点を注意して試料作成に工夫を加える。

また測定項目として、今後は Ce の局所分布と Ce(IV)/Ce(III)比に着目したい。Ce は堆積初期には Ce(IV)として存在し得るが、チャートでは全て還元されると考えられ、これも続成作用の影響と考えられる[1]。この点を X 線分光顕微鏡による分布状態の情報と組みあわせて議論する。

参考文献

- 1) Y. Takahashi, H. Shimizu, H. Yoshida, H. Kagi, A. Usui, and M. Nomura, *Earth Planet. Sci. Lett.* **182** (2000) 201.