

## 特集：放射光利用の広がり(1)

## 岩石中のセリウムの酸化還元状態がもたらす地球化学的知見

高橋嘉夫

広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻\*

## Oxidation State of Cerium in Rocks and Its Geochemical Implications

Yoshio TAKAHASHI

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

## Abstract

Chemical-states of trace metal ions in rocks have not been applied so much to elucidate geochemical implications compared with wide applications of abundances and isotope ratios of trace elements. This is due to the high detection limit of appropriate physico-chemical method employed for the speciation of trace elements in rocks. Fluorescence XAFS especially with multi-element semiconductor detection system is a promising tool to develop the speciation study for trace elements in rocks. We have applied fluorescence XANES for the oxidation state of Ce in rocks and minerals such as weathered granites, ferromanganese nodules, cherts, and zircons. Cerium is of particular interest, since oxidation states of Ce have been estimated from the degree of Ce anomalies found in REE patterns [REE pattern: relative abundances of REE (rare earth elements) in rocks against reference material such as carbonaceous chondrite, shale, etc]. The Ce(IV)/Ce(III) ratios determined by XANES coupled with the degree of Ce anomalies provide new information for REE migration, oxidation states of depositional environment, and alteration effect after the formation of the samples. Examples of such applications were described in this review including our method to determine Ce(IV)/Ce(III) ratios.

## 1. はじめに

地球化学において、対象試料の起源・成因や物質循環を知る目的で、試料を構成する元素の存在度や同位体比を用いた手法が確立されている<sup>1,2)</sup>。この場合対象となる元素は、%オーダーの主要な元素から ppt レベルの微量な元素まで、多岐に渡っている。一方で、元素存在度や同位体比に続く情報源として、試料に含まれる元素の化学状態の決定(スペーシエーション, speciation)<sup>3,4)</sup>も、対象とする試料について何かを語る可能性がある。固体の地球科学試料に含まれる元素(ここでは主に金属元素を対象とする)のスペーシエーションは、X線回折で決定できるような鉱物を対象元素が構成していれば、その鉱物の同定で目的が達成されよう。X線回折が難しい場合でも、鉄、マンガ、アルミニウムなどの主要元素であれば、例えば、メスbauer分光法、ESR法、NMR法、XPS法などで、元素の価数や結合状態に関する情報を得ることができる<sup>5)</sup>。これらの情報からは、例えば価数から試料が生成した環境の酸化還元状態が分かる、などの利点がある。

このように、元素の化学状態は、存在度や同位体比に続く地球化学の有効なツールと考えられるが、状態分析の対象とされる元素は濃度の比較的高い元素に限られてきた。状態分析のための物理化学的手法の検出限界が制約となるからである。そのため、周期表に存在する沢山の元素がもたらすであろう有益な情報は、微量であるために手の届かないものであった。この状況の中で、放射光を光源としたX線吸収微細構造(SR-XAFS)の発展は、他の分野でも

そうであったように、地球科学試料中の微量元素の状態分析にとっても、待望した理想的研究手法の登場であったといえる。多素子の半導体検出器<sup>6)</sup>を利用した蛍光XAFS法を用いることで、SR-XAFSの更なる高感度化がなされ、ppmレベルの微量元素の状態分析が可能になってきたことも重要である。更に試料の前処理や真空が必要でないことは、元素の化学状態を保存したまま測定できる、という点で、大きなメリットである。

以上のことから、SR-XAFSを用いた地球科学試料中の元素の化学状態に関する研究は、これまでも多数行われている。これらの研究では、スペクトルの質的な問題のために、多くの場合XANESによる議論が主流であるが、それでもXANESを用いて酸化還元状態を推定したり、指紋法によって化学状態の変化を追跡するなどして、新しい知見が得られている(例えば鉄<sup>7-10)</sup>、マンガ<sup>9-11)</sup>、クロム<sup>12)</sup>、ウラン<sup>13)</sup>などの酸化還元状態や局所構造など)。

筆者らは、こうしたSR-XAFSによる状態分析を、微量元素の中でも特にセリウムに適用した研究を進めている<sup>14-16)</sup>。この理由は、セリウムが希土類元素パターンとして地球科学試料のキャラクタリゼーションに有用な希土類元素の一員であり、希土類元素の中でも特異な挙動を示す元素だからである。

2. 希土類元素パターンとCe異常<sup>2,17)</sup>

希土類元素(REE)パターンは、地球科学試料に含まれる希土類元素<sup>18)</sup>の濃度を起源物質中の希土類元素の濃度で規格化し、希土類元素の原子番号順に並べたものをい

\* 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻 〒739-8526 広島県東広島市鏡山1-3-1  
TEL: 0824-24-7460 FAX: 0824-24-0735 E-mail: takahasi@geol.sci.hiroshima-u.ac.jp

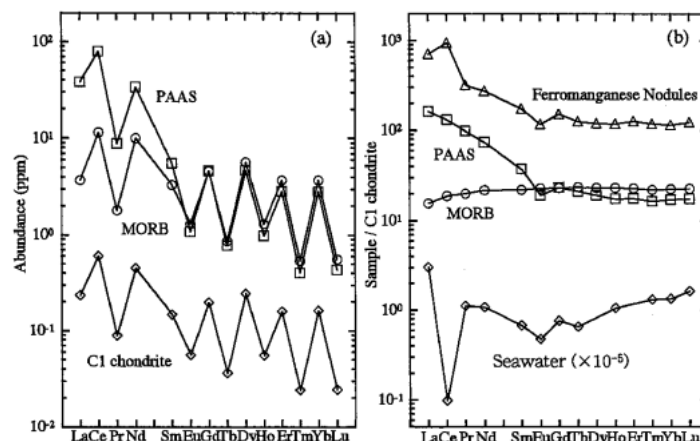


Figure 1. (a) Abundances of rare earth elements (REE) in C1 chondrite, PAAS (Post-Archean Australian Average Shale), and MORB (Mid-Ocean Ridge Basalt). (b) C1 chondrite-normalized REE patterns of PAAS, MORB, seawater, and ferromanganese nodule.

う。規格化する物質としては、太陽系の平均的な元素組成を示すと考えられる始源的な隕石である炭素質コンドライト (C1 コンドライト, Leedey 隕石など) がしばしば選ばれる。Figure 1a に C1 コンドライト中の希土類元素の絶対濃度を示した<sup>19)</sup>。同時に、地球の物質として頁岩 (PAAS, Post-Archean Australian Average Shale)<sup>20)</sup>、中央海嶺玄武岩 (MORB)<sup>20)</sup>の希土類元素の濃度も示した。いずれも原子核の安定性を反映して、偶数の原子番号の元素が隣接する奇数の原子番号の元素よりも大きな濃度を示すオッド-ハーキンス則が、見事に現れている。しかし逆に、それ以外の特徴はこれらの濃度パターンでははっきりしない。そこで、これら地球物質の濃度を C1 コンドライトの濃度で規格化すると、非常になめらかな曲線が得られる (Fig. 1b)。こうして得られる規格化パターンは希土類元素パターンと呼ばれ、増田<sup>21)</sup>やコリエルら<sup>22)</sup>により独立に提案され、Masuda-Coryell diagram と呼ばれることもある。希土類元素パターンがなめらかな曲線となるのは、希土類元素が通常的环境中では全て 3 価が安定で相互に類似した化学的性質を持つことによるが、一方でイオン半径が原子番号と共にほぼ等間隔に減少していくランタノイド収縮のために、希土類元素パターンは試料によって特徴的な傾きを示す。例えば、PAAS が左上がりのパターンを示す (Fig. 1b) のは、地殻物質がマントルからマグマとして分離する際に、イオン半径の大きな元素は固相には取り込まれにくいこと、イオン半径の大きな軽希土が地殻に相対的に多く分配されることによる。またその相分離の相手と考えられる MORB は、軽希土に乏しい希土類元素パターンを示す。

REE パターンは、その傾きが大きなスケールでの地球の分化に応答する以外に、いくつかの副産物も有している。そのひとつが、ここで注目する Ce 異常である。Figure 1b に示した海水<sup>23)</sup>およびマンガン団塊<sup>14)</sup>の REE

パターンには、PAAS や MORB ではなめらかであった La-Ce-Pr の Ce の部分に大きな異常が認められる。これは Ce 異常と呼ばれており、その原因として、地球でできた試料中では他の希土類元素 (Eu は除く) は 3 価が安定なのに対して、Ce では試料の生成プロセスに Ce(IV) が関与し、他の希土類元素とは異なる挙動をとるため、と考えられてきた。同様に Eu にみられる異常も、Eu(II) の関与によると考えられる。例えば海水にみられる負の Ce 異常は、海洋中で不溶性の Ce(IV) が生成し、沈殿・吸着により除かれ、他の希土類元素に比べて溶存 Ce 濃度が小さいためと考えられる。それに対応するように、海洋に生成する鉄-マンガン酸化物であるマンガン団塊中では正の Ce 異常が現れている。

このように Ce の酸化還元状態は、Ce(IV) の生成がもたらす希土類元素パターンの Ce 異常という形で推定されてきたが、物理化学的手法により Ce の酸化還元状態を調べた例はこれまでなく、筆者らはこれに蛍光 XANES 法を用いた。その結果、希土類元素パターンに現れる Ce 異常の程度と Ce の実際の酸化還元状態を比較することで、新しい情報が得られることが分かった。特に Ce 異常の程度と Ce の現在の酸化還元状態に対応がつかない場合には、Ce 異常が試料生成時の情報を保持しているのに対し、現在の酸化還元状態は試料生成後の変動を示すと考えられ、これまでになくユニークな情報となる可能性がある。

以上のことから、ここでは筆者らの最近の研究例から、XANES 法による Ce の酸化還元状態 (Ce(IV) の割合) の測定方法と地球科学試料への応用例などについて、一部の元素の結果もまじえて紹介する。

### 3. 実験の概要

ここで紹介する実験は、主に高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory ビームライン BL12C で、常温大気圧下で行った<sup>24)</sup>。また Pb L<sub>III</sub> 吸収端の実験は SPring-8 ビー

ムライン BL01B1 で、やはり常温大気圧下で行った<sup>25)</sup>。検出には19素子半導体検出器を用いた。ここで測定した Ce L<sub>III</sub> 吸収端のエネルギーは5.73 keV 付近である。天然試料の場合、7.1 keV を超える吸収端を蛍光法で測定する場合には、主要元素である Fe・Mn の蛍光 X 線が発生し、妨害を与える場合が多い。しかし幸いなことに、岩石中の Ce の L<sub>III</sub> 吸収端はこうした影響はなく、フィルター等を利用しなくとも、50 ppm 程度までは容易に XANES を測定することができた。一部の結果を紹介する Co K 吸収端の測定では、鉄の蛍光 X 線の影響が大きく、適切なフィルターでこの影響を除く工夫が必須であった。岩石試料は、塊状のもの、粉末にしたもの、薄片にしたもの、など様々である。薄片試料を用いれば、ビーム径を絞ることにより局所分析も可能である。また希土類元素の濃度は、試料をフッ酸分解した溶液中の希土類元素の濃度を ICP 質量分析法で測定することにより定量した (誤差 5% 以内)<sup>14,26)</sup>。

#### 4. Ce L<sub>III</sub> 端 XANES による Ce の酸化還元状態の推定

Ce L<sub>III</sub> 端 XANES は、CeO<sub>2</sub> の特異な電子状態などのために、多くの研究がなされている<sup>27-33)</sup>。Ce(III) と Ce(IV) のいくつかの化合物の XANES スペクトルを Fig. 2 に示した。Ce(III) では、2p→(4f<sup>1</sup>)5d の電子遷移に対応するシングルピークが見られる。一方 Ce(IV) では、4f 軌道と最近接原子である酸素の 2p 軌道との相互作用のために、2p→(4f<sup>1</sup>)5d (5.730 keV) と 2p→(4f<sup>0</sup>)5d (5.737 keV) の電子遷移に由来する特徴的な 2 本の吸収がみられる (L は酸素の 2p から Ce の 4f に電子が流れこむことを示す)<sup>28-31)</sup>。これらの各ピークは、ローレンツ関数と arctan 関数の線形結合でカーブフィットできる (Fig. 3)<sup>27)</sup>。

Ce(III) と Ce(IV) が共存する試料での Ce(IV)/Ce(III) 比は、Ce L<sub>III</sub> 端 XANES スペクトルを 3 価と 4 価のスペクトルの線形結合でカーブフィットし、Ce(III) と Ce(IV) のローレンツ関数の部分の面積比から求めた。Ce(III) と Ce(IV) の基準となるスペクトルとして、塩化セリウム(III) と硫酸セリウム(IV) を用いた。Figure 3 に、Ce(III) と Ce(IV) のモル比を変化させた標準試料の XANES スペクトルと Ce(IV) が 70% の試料に対するカーブフィッティングの結果を示した。Ce(IV) のモル分率 (X<sub>IV</sub>) は、面積比  $R_{IV} (= S^{IV} / (S^{III} + S^{IV}))$ 、ただし S<sup>III</sup> と S<sup>IV</sup> は Ce(III) と Ce(IV) のピークのローレンツ関数部分の面積) にほぼ等しいが、本方法ではやや Ce(IV) の面積が大きくなる傾向があるようで、現在のところ実験式  $X_{IV} = S^{IV} / (1.20 S^{III} + S^{IV})$  で Ce(IV) の割合を求めている。標準試料を独立に調製し、Ce(IV) の割合を求める実験を繰り返した結果、得られた Ce(IV) の割合 (%) には、絶対誤差として ±10% 程度を見込む必要がある。

この方法で Ce の酸化還元状態を XANES から推定するには、基準となる Ce(III) や Ce(IV) の XANES が価数のみに依存し、他の状態の違いで変動しないことが必要であ

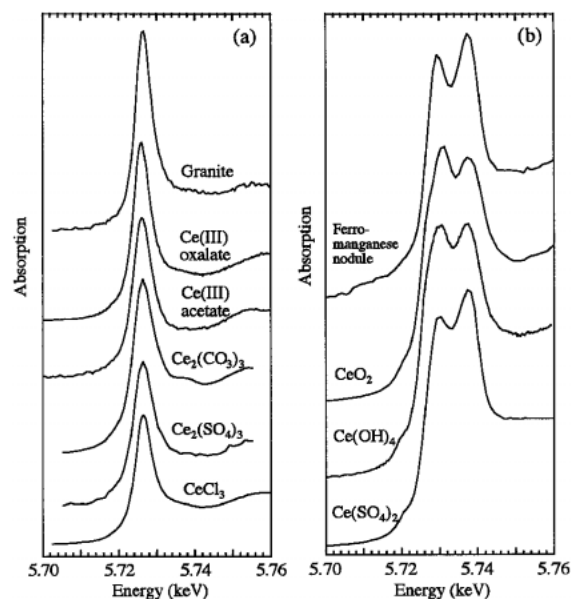


Figure 2. Cerium L<sub>III</sub>-edge XANES spectra of (a) Ce(III) and (b) Ce(IV) species.

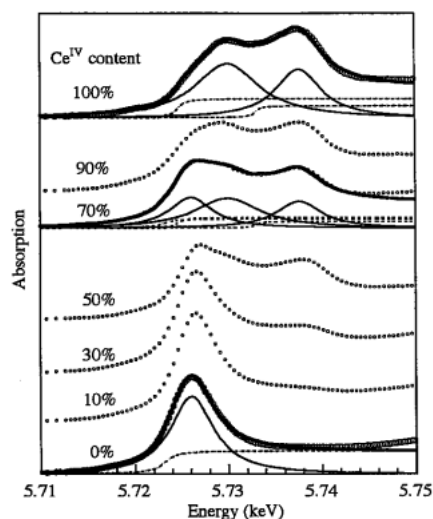


Figure 3. Variation of Ce L<sub>III</sub>-edge XANES spectra for the mixtures of Ce(III) chloride and Ce(IV) sulfate. The percentages of Ce(IV) contained in the mixtures are indicated.

る。Ce(III) の化学種は、Fig. 2 に示したスペクトルを見る限り、価数以外の影響は XANES には殆ど現れないようである。これは Ce(III) の 2p→(4f<sup>1</sup>)5d の電子遷移に及ぼす配位子場の影響が小さいことによると考えられる。一方 Ce(IV) では既に述べたように、最近接原子である酸素の 2p 軌道との相互作用のために、CeO<sub>2</sub> では Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> に比べて 5.730 keV 付近の吸収ピークの相対的な強度が増大している。このピークの相対的な強度は、Ce(IV) の共有結合性の増加と共に大きくなる<sup>29,31)</sup>。Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> のスペクトルを Ce(IV) の化合物の基準とし、CeO<sub>2</sub> に対して上記のカーブフィッティングを行うと、CeO<sub>2</sub> の XANES は、

Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>にCe(III)をモル比で約10%混合したスペクトルと類似していることが分かる。CeO<sub>2</sub>は、天然に存在するCeの化合物の中でも共有結合性の強いものと考えられ、天然のCe(IV)の化学種のXANESには、CeO<sub>2</sub>と(イオン性の強い)Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を端成分とする変動があると予想される。この場合、Ce(IV)のXANESとしてCe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を用いた計算を行っても、得られたCe(IV)の割合に及ぼす影響は相対誤差として10%以下であると考えられる。なお、天然で見いだされるCeの化合物では、Ceの最近接原子は例外なく酸素であり、その点からも天然物中のCe(III)やCe(IV)の化学種のXANESが大きくは変化しないと予想される。

## 5. Ce(IV)の割合とCe異常の程度の比較から得られる地球化学的知見

### 5.1 風化花崗岩に見られるCe異常とCe(IV)/Ce(III)比<sup>15,26)</sup>

岐阜県土岐市に分布する土岐花崗岩のうちで、風化の程度が様々である試料を同市松野湖周辺で採取した(ML-1, ML-2, ML-3, ML-5)。また風化を受けていない試料として、土岐花崗岩のボーリングコア試料DH-3を用いた。これらのREEパターンをFig. 4に示す。通常、風化を受けていない花崗岩にはCe異常は見られないが、水的作用を受け風化されるとFe(II)が溶出・酸化されてFe(III)の水酸化物・酸化物が生成したり、試料によってはCe異常が現れるなどする。DH-3は風化を受けていない花崗岩であり、Ce異常は見られない。また風化花崗岩であるML-3やML-5でもCe異常は見られない。一方、ML-1とML-2には正負の大きなCe異常が見られる。これらの岩石は、主成分元素の化学組成からも著しい風化作用を受けていることが分かっているが<sup>26)</sup>、その過程でCe(IV)が生じ、3価をとる他のREEから分別されて、Ce異常が生

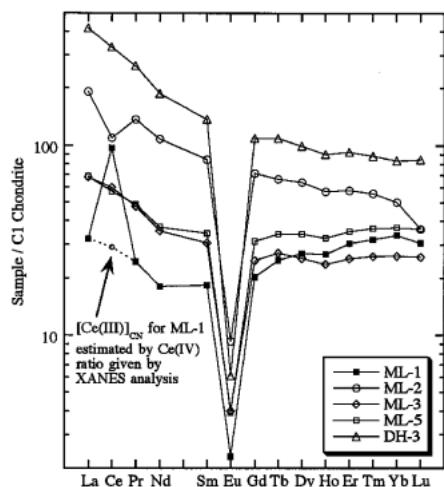


Figure 4. C1 chondrite-normalized REE patterns of weathered granite (ML-1, ML-2, ML-3, ML-5) and fresh granite collected around Tono area, Gifu, Japan.

じたと考えられる。Ce(III)の挙動が他のREEから予想される傾向と類似していれば、Ce(III)の濃度([Ce(III)]<sub>CN</sub>; なおCNはコンドライト規格化値の意)はREEパターンにおいて、[La]<sub>CN</sub>と[Pr]<sub>CN</sub>を内挿した点となり、一般的に次のように表現される<sup>34)</sup>。

$$[\text{Ce(III)}]_{\text{CN}} = ([\text{La}]_{\text{CN}})^{1/2}([\text{Pr}]_{\text{CN}})^{1/2} \quad (1)$$

するとCe(IV)の濃度([Ce(IV)]<sub>CN</sub>)は、Ceの全濃度([Ce]<sub>CN</sub>)から

$$[\text{Ce(IV)}]_{\text{CN}} = [\text{Ce}]_{\text{CN}} - [\text{Ce(III)}]_{\text{CN}} \quad (2)$$

として求められる。これを適用すると、例えばML-1ではCe(IV)の割合が29%であると計算される。以下では、この結果とXANESから得られるCe(IV)の割合を比較して議論する。

この風化花崗岩を均質化するために粉状にし、XANESを測定した(Fig. 5)。これらのXANESは、試料を空气中で18ヶ月間保管した後で測定しても変化しなかった。これは、岩石中のCe(IV)/Ce(III)比が比較的安定に保持されていることを示す。しかしより酸素の影響を受けやすいと考えられる試料では、その取り扱いには試料に応じた工夫が必要であろう。

DH-3のスペクトルは、Fig. 2aで示したCe(III)の化学種のスペクトルと一致し、予想通りCe(III)のみが含まれることが分かる。逆にREEパターンからCe(III)のみしか含まれないと仮定できるならば、花崗岩のような様々な鉱物の集合体でも、含まれるCe(III)は標準試料のCe(III)のスペクトルで模擬できることが分かる(Fig. 2a)。

ML-1では、XANESからCe(IV)が70%含まれることが推定される。これは、REEパターンから予想されるCe(IV)の割合と一致し、Ce(IV)の生成の影響が式1・式2の計算の通りにREEパターンに現れることが分かる。これを水-岩石反応という点から考えると、次のように解釈できる。水と接した花崗岩は風化作用を受け、その一部が

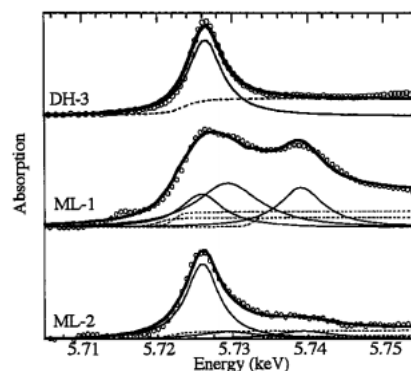


Figure 5. Cerium L<sub>III</sub>-edge XANES spectra of Ce species in weathered granite (ML-1, ML-2) and fresh granite collected around Tono area, Gifu, Japan.

溶解する。この時に溶解した REE のうち、Ce はその一部あるいは全部が酸化され、その場で沈殿・吸着により固相に再び取り込まれる。一方 Ce(III) や他の REE(III) は、溶解後に水によって流出する。その分別の結果が REE パターンに現れ、過剰となっている Ce の濃度は Ce(IV) の寄与に等しくなる。ML-1 の Ce(IV) の寄与分を除いたスムーズな REE パターン (Fig. 4 の点線部分) は、水と反応していない固相部分に含まれる REE が示すパターンと考えられる。

一方、ML-2 はやや解釈が難しい。この REE パターンは負の異常を示すので、Ce(IV) に欠乏した水から ML-2 に REE が付け加わったと考えられる。それでも Ce(IV) が 30% 程度含まれているのは、ML-2 に REE が付け加わる際に、Ce の一部が酸化されたと考えるしかない。次節で触れる鉄-マンガン酸化物のような相が存在すれば、そうした酸化を伴う吸着反応が生じると考えられる。より詳細なメカニズムは、岩石薄片に対してマイクロビームを用いた XANES 法を適用し、Ce(IV) がどのような部位に存在するかでより明らかになるであろう。

## 5.2 マンガン団塊による Ce, Co, Pb の濃縮<sup>14-16)</sup>

海水中の溶存元素の挙動は、鉄-マンガン酸化物、粘土鉱物、シリカ、有機物などの懸濁物質との吸着・脱着反応により大きく影響されている。マンガン団塊は鉄-マンガン酸化物を主成分としており、海洋環境で鉄-マンガン酸化物が微量元素の挙動に果たす役割を知る上での重要な研究対象である。マンガン団塊には大きな正の Ce 異常が見られることが知られており、この Ce を対象に XANES によってその酸化還元状態を調べた。同時に、やはりマンガン団塊に濃縮する Co・Pb についても、Co K 端および Pb L<sub>III</sub> 端による Co 及び Pb の酸化還元状態の解明を行った。マンガン団塊としては、中部太平洋で採取され、海水から生成したと考えられる海水起源のものをを用いた<sup>35,36)</sup>。

頁岩で規格化した REE パターンはいずれも正の Ce 異常を示した (Fig. 6a)。マンガン団塊のような海洋堆積物では、主に陸起源の碎屑粒子や粘土鉱物が堆積・固結してできた堆積岩である頁岩で規格化するのが一般的である。この REE パターンから予想されるマンガン団塊中の Ce(IV) の割合は、58-77% である。しかし XANES から予想された Ce(IV) の割合はどの試料でもほぼ 100% である (Fig. 7)。4 価の Ce が存在することは予想されたことであるが、Ce(IV) の割合は REE パターンからの計算値より大きい。これには規格化の方法が大きく影響していると考えられる。マンガン団塊中の REE は海水中の溶存態 REE から供給されたと考えるべきであり、規格化の対象としては海水を用いるべきである。海水の REE パターンは大きく Ce が欠乏しており (Fig. 1b)、海水で規格化すればマンガン団塊の正の Ce 異常は更に大きくなり (Fig. 6b)、REE パターンから計算される Ce(IV) の割合は 100% となって、XANES の結果と一致する。これは、マンガ

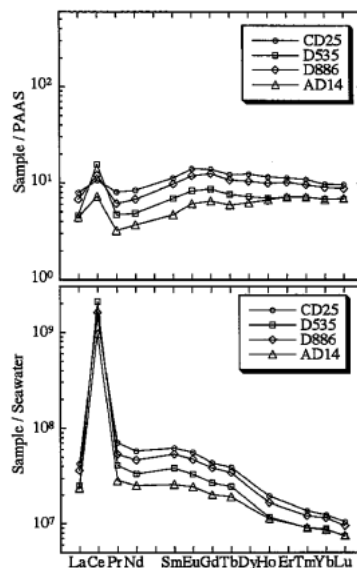


Figure 6. REE patterns of hydrogenetic ferromanganese nodules (CD25, D535, D886, AD14) recovered in the Central Pacific normalized by (a) PAAS and (b) seawater.

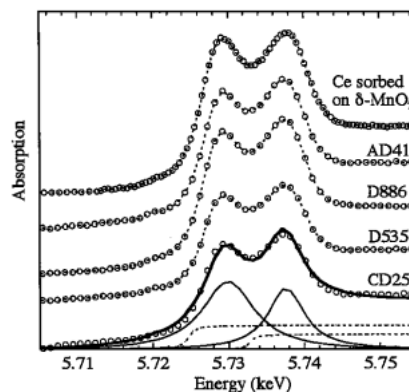


Figure 7. Cerium L<sub>III</sub>-edge XANES spectra of Ce species in hydrogenetic ferromanganese nodules (CD25, D535, D886, AD14) recovered in the Central Pacific and Ce species sorbed on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> prepared in laboratory.

ン団塊中の REE が海水中の溶存態に直接由来するものであることを示唆している。

こうした規格化の議論は基本的に平衡論に基づいている。しかし鉄-マンガン酸化物は常に成長していると考えられるので、実際の海水での反応はむしろ速度論的に考えるべきかもしれない。Figure 7 には、実験室で Ce(III) の溶液中にマンガン酸化物 ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) を加えた時に、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub> に吸着された Ce の XANES も示したが、やはり Ce(IV) のみを含むスペクトルとなっている。これはマンガン酸化物に吸着されれば、Ce は全て 4 価になることを示しており、マンガン団塊への Ce の濃縮は速度論的に考えるべきであることを示唆している。海水中の溶存 Ce は 3 価と考えられるので<sup>37)</sup>、マンガン団塊中の Ce はマンガ

ン団塊に吸着された後で酸化されると考えるのが自然である。この場合、鉄-マンガン酸化物表面はCe(III)に欠乏した状態になるので、次の溶存Ce(III)の吸着と酸化が起き、この繰り返してCeの濃縮が生じると考えられる。一方でCeO<sub>2</sub>やCe(OH)<sub>4</sub>が海水中で直接生じ、そのコロイド様物質が鉄-マンガン酸化物に取り込まれた可能性もある。しかしこれは、マンガン団塊中のCeのXANESがCeO<sub>2</sub>やCe(OH)<sub>4</sub>とは異なったスペクトルを示すことから否定される(Fig. 2b)。Ceの濃縮が速度論的に生じるとすれば、Ceの濃縮の程度(Ce異常の大きさ)は、鉄-マンガン酸化物が成長し、ある部位が海水に対して閉鎖された時にCeの濃縮が止まると考えれば説明がつく。つまり成長速度が遅いマンガン団塊ほど、Ceの濃縮の程度が大きくなると考えられる。この考え方は、成長速度の異なるマンガン団塊のREE分析からも実証されている<sup>38)</sup>。現在成長速度の遅いマンガン団塊についても、吸着されているCeがやはり全て4価なのかなどについて研究を進めており、海洋環境でのCeや他のREEの挙動を素反応のレベルから明らかにしていきたい。

Coの濃縮もCeと同じように考えられる。Coの濃縮の程度は、溶存態が2価で更に酸化されることはないCuやNiとの相対比で比較されるが、この場合Ce異常の程度とCo/(Ni+Cu)比には、強い相関がある<sup>38)</sup>。そこでXANESでCoの化学状態を調べた。マンガン団塊中のCoのXANESはCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と類似しているが、CoOとは異なる(Fig. 8)。この結果は、海水中の溶存態が2価であると考えられるCoが<sup>39)</sup>、マンガン団塊中では完全に3価に酸化されていることを示す。これはCeの場合と同様に、鉄-マンガン酸化物による酸化がCoの濃縮にも強く影響することを示す。またCoの濃縮の程度も、Ceと同様に成長速度が大きく関係すると考えられる<sup>40)</sup>。

Pbも同様にマンガン団塊に濃縮することが知られている。マンガン団塊中のPbの濃度はCoやCeと相関しており、Pb(II)からPb(IV)への酸化的吸着がPbの濃縮の原因であると予想される<sup>41,42)</sup>。そこでPbについても、Pb L<sub>III</sub>端XANESを測定した(Fig. 9a)。Pbは2価では2p→6dの遷移の吸収がXANESに現れるが、4価になると、2価では閉殻であった6s軌道への遷移が生じ、2p→6dの遷移の10 eV程度低エネルギー側に特徴的なpre-edgeピークが生じる(Fig. 9)<sup>43,44)</sup>。しかしマンガン団塊ではこのような遷移はみられず、Pbは4価ではないことが推定される。CoやCeでは酸化が起き、Pbでは酸化が起きないのは、Eh-pHダイアグラム<sup>45)</sup>からも分かるように、海水のpH=8という条件下では、CoやCeに比べてPbの酸化が起きにくいことから理解される。従って、Pbの濃縮をもたらす原因を他に求める必要があるが、これは、Pbの鉄酸化物・水酸化物相への高い親和性であると考えられる。選択的溶解法によりマンガン団塊中のマンガン酸化物相と鉄酸化物相を選択的に溶解すると、Coはマンガ

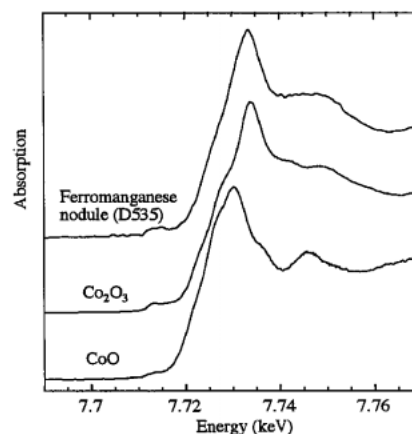


Figure 8. Cobalt K-edge XANES spectra of CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co species in ferromanganese nodule (D535).

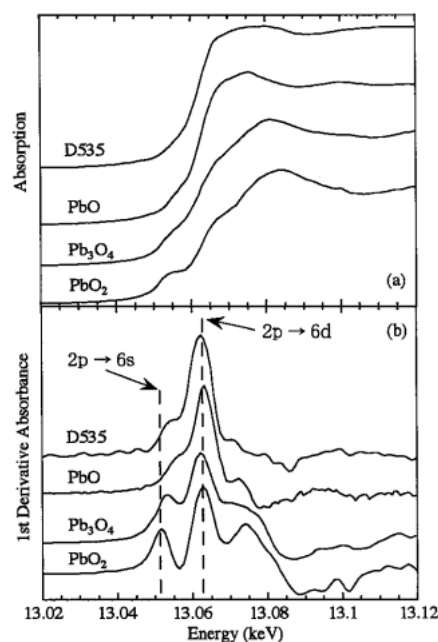


Figure 9. (a) Lead L<sub>III</sub>-edge XANES spectra of PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, and Pb species in ferromanganese nodule (D535) and (b) their first derivative.

ン酸化物相に含まれる割合が高いのに対し、Pbは鉄酸化物相に含まれる割合が高い<sup>46)</sup>。また成長速度の遅い海水起源のマンガン団塊はFe/Mn比が高く、遅い成長速度のマンガン団塊ほど間接的にPbの濃縮の程度が大きくなることが分かっている。このようにPbの濃縮は、鉄酸化物相への高い親和性によると考えられる。従って、Co(及びCe)とPbのマンガン団塊への濃縮には、酸化的吸着と鉄酸化物相への濃縮、というふたつの異なるメカニズムがあることが推定される。

海水からマンガン団塊への元素の濃縮は、実験室で水の中に二酸化マンガンを入れて元素の吸着を調べる、というようにごく初歩的な化学の実験を、地球というピーカー中

の海水で行っているかのようなのである。地球で起こるこのような化学反応を詳しく見る上で、XAFSを用いた状態分析は大きな威力を発揮する。

### 5.3 チャートに見られるCe異常とCeの酸化還元状態<sup>15)</sup>

チャートとは、化学組成がほぼSiO<sub>2</sub>からなる堆積岩である。化学的に安定なため、地球の過去の歴史を読み解く上で重要な岩石である。例えば、チャートの示す色調で過去の酸化還元状態が分かるとする説もある<sup>47)</sup>。チャートが赤色であれば、Fe(III)の存在を意味し、それが堆積した時代は酸化環境であったとし、黒色であれば還元環境だったと考えるのである。この例のように、堆積岩は過去の地球の歴史を保存した岩石だと考えられ、元素の酸化還元状態は、堆積環境を推定する有効な指標となる可能性がある。一方でこうした議論では、堆積岩に含まれる元素の現在の状態が堆積時のものを保持しているのかどうかを常に検証していく必要がある。この検証には、REEパターンとCeの現在の酸化還元状態との関係が有効となる可能性がある。前者は堆積時の情報を保持し、後者はその後の変化(続成過程)に反応すると考えられるからである。

そこで、西南日本内帯の美濃帯のチャート(Mino-9及びMino-17, 三畳紀, 岐阜県犬山地域)および西南日本外帯の秩父果帯南帯のチャート(N19, 二畳紀, 大分県佐伯地域)を試料として選び<sup>48)</sup>, XANESによるCeの酸化還元状態の測定を行った。チャートは頁岩やコンドライトで規格化した場合、堆積環境に応じて正負様々なCe異常を示す(Fig. 10)。REEパターンから予想されるCe(IV)の割合は、正の異常を持つMino-17では20%となり、これは堆積初期に含まれたCeの状態を示すと考えられる。もしチャート中のREEが海水中の溶存態から供給されたと考えて海水で規格化すれば、正のCe異常は更に大きくなり、初期的に含まれたCe(IV)の割合はより大きく計算される。しかしこれらの試料のXANESを測定すると、どの試料においてもCe(IV)の寄与はみられず、Ce(III)のみしか含まれていないことが分かる(Fig. 11)。これは堆積初期に含まれていた4価のCeが、堆積後のプロセス(続成過程)において還元されたことを意味する。この続成過程では、含まれる有機物の量に応じて還元反応が進行するのが一般的であり、観察されたCeの還元はこのプロセスに反応していると考えられる。逆に考えるならば、Ceが全て3価に還元されたのに対して、REEパターンに見られるCe異常の程度に多様性が残っていることは、REEパターンが堆積時の情報を保持している可能性があること示している。チャートのCe異常の程度は、チャートが堆積した環境が遠洋であるか大陸縁であるかを示していると推定されている<sup>49)</sup>。今後このモデルを更に検証し、チャートのREEパターンに見られるCe異常の原因を明確にすれば、チャートの示すCe異常は古環境推定の有効な指標になると考えられる。現在、海洋底から採取し

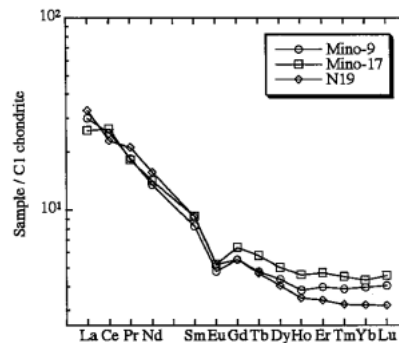


Figure 10. C1 chondrite-normalized REE patterns of cherts in the Mino terrane (Mino-9, Mino-17) and in the Southern Chichibu terrane (N19).

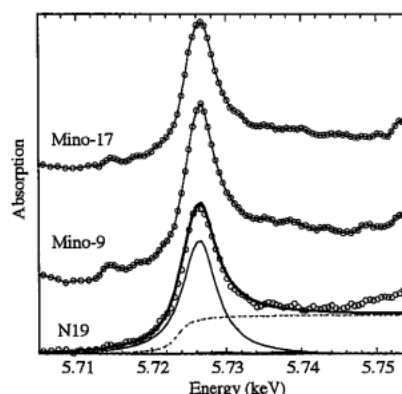


Figure 11. Cerium L<sub>III</sub>-edge XANES spectra of Ce species in cherts in the Mino terrane (Mino-9, Mino-17) and in the Southern Chichibu terrane (N19).

たケイ質堆積物(固結すればチャートになる)に対して同様の解析を行い、そのCe異常が示す意味について更に研究を進めている。

### 5.4 ジルコン中のCe(IV)の放射線還元<sup>50)</sup>

ジルコン(ZrSiO<sub>4</sub>)は火成作用で生成し、地球上の様々な岩石に含まれるアクセサリ鉱物で、化学的に極めて安定な性質を持つ。普通、ウランやトリウムを高濃度を含んでいるので、U-PbやTh-Pbなどの放射壊変系による年代測定を行う鉱物として有名である<sup>51)</sup>。一方でジルコンは、主成分であるZrが4価なので、マグマ中に微量に存在するCe(IV)を集める。そのため、ジルコンのREEパターンは正のCe異常を持つ場合が多い<sup>52)</sup>。このジルコンについても、Ce(IV)の割合をXANESによって測定した。

ジルコン試料(粒径10-100 μm)は、山陽帯土生(はぶ)花崗岩(生成年代: 8590万年前)<sup>53)</sup>と領家帯山中花崗岩(生成年代: 1億400万年前)<sup>54)</sup>から鉱物分離により抽出した。この試料が示すREEパターンは、二次イオン質量分析計で測定した(Fig. 12)。いずれも大きなCe異常を示し、ジルコン生成時に含まれるCeはほぼ100%が4価であったと推定される。もちろん全岩のREEパターンには

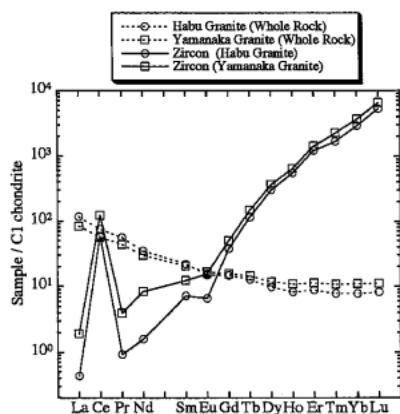


Figure 12. C1 chondrite-normalized REE patterns of zircons separated from Habu and Yamanaka granites. C1 chondrite-normalized REE patterns of their host granitic rocks are also shown.

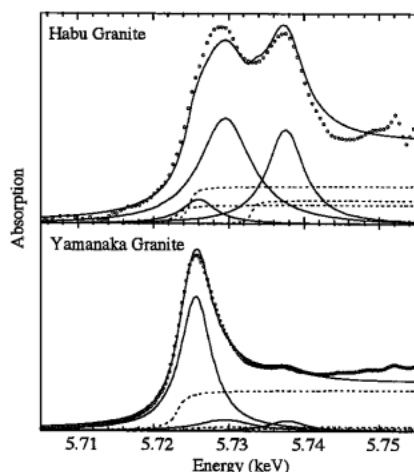


Figure 13. Cerium  $L_{III}$ -edge XANES spectra of Ce species in zircons separated from Habu and Yamanaka granites.

Ce 異常はなく、岩石全体からみれば Ce(IV) の寄与は無視できるほど小さいことが分かる。

次にジルコン試料を数100粒ほど集め、これをポリ袋に封入して、XANES を測定した。その結果、土生花崗岩のジルコンではほぼ4個に近いスペクトル (Ce(IV) の割合: 90%) を示したが、山中花崗岩では Ce(IV) の割合は20% となった (Fig. 13)。これは、ジルコン生成時にあった Ce(IV) が何らかの作用で還元されたことを示す。ジルコン中には100–500 ppm のウラン・トリウムが含まれており、還元をもたらす作用の候補に放射線による還元が挙げられる。一般に放射線の照射により固体中には電子が誘起されるので、これが Ce(IV) に捕らえられれば Ce(III) が生成する可能性がある。これを再現するために、広島大学工学部放射線総合実験室の Co-60 $\gamma$  線照射装置を用いて  $\gamma$  線を照射した試料について XANES の測定を行った結果、照射量の増加と共に Ce(III) の XANES に近づいていくことが分かった。これは、 $\gamma$  線によって Ce(IV) の

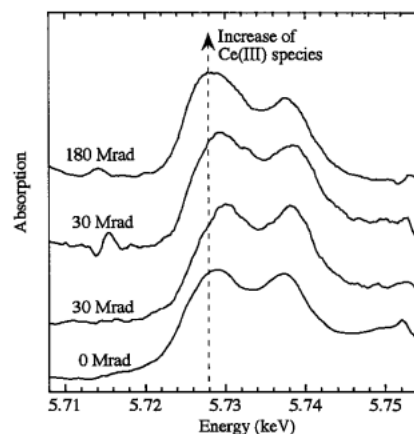


Figure 14. Radiation effect of  $\gamma$ -rays on the Ce  $L_{III}$ -edge XANES spectra of Ce species in zircons separated from Habu granite. The numbers indicate the amount of  $\gamma$ -ray radiated to the samples.

還元が起きることを示す (Fig. 14)。この時に照射した放射線量と Ce(IV) の還元量の関係は、山中花崗岩が示す年代の間にウラン・トリウム由来の放射線量 (線質の違いは換算係数により換算) と山中ジルコンで生じたと考えられる Ce(IV) の還元量の関係と、オーダーとしては一致していることが分かっている。詳細はここでは述べないが、これらの結果は、Ce(IV) の還元量が、ジルコンの受けた放射線量についてはジルコンの年代と相関があることを示唆しており、興味深い。

このジルコンや前項のチャートの例でも分かる通り、REE パターンに見られる Ce 異常の程度と Ce(IV) の割合を比較することは、このふたつの指標に対応がつかない場合に、試料の生成後の変化を反映することになる。このような変化を捉えた地球化学的ツールはこれまで少なく、今後地球化学者の有効な武器になることが期待される。

## 6. おわりに

以上のべてきたように、Ce という微量元素の中でも特異な元素について、従来の REE パターンからの知見と XANES から得られる Ce の酸化還元状態の情報を比較することで、多彩な地球化学的な知見が得られることが分かる。

化学屋としては当然のことだろうが、XAFS のような状態分析を天然の岩石試料に応用した研究は数多く試みられている。しかしそれを方法論に終始した一過性のものとせず、地球惑星科学の本質に貢献するような本格的な研究は決して多くはない。しかし、様々な技術により XAFS 法の感度が向上し、本論文で述べた Ce のように、対象となる微量元素が更に増えてきたことは、XAFS 法を活用した本格的な地球化学研究の可能性を大いに高めるものである。岩石中の微量元素の存在状態が何を意味するかについては常に議論が必要であるが、本研究は今後の地球化学の新しい方向性を示しているといえる。

技術的な点からいえば、天然試料ではどうしても質のよ



い EXAFS を得ることは難しいので、XANES の解析法が一層進むことも、今後の大きな突破口になると考えられる。また光源としては、より強力なマイクロビームの利用が可能になれば、XAFS は地球化学研究の不可欠なツールとして更に発展すると思われる。筆者は现阶段では、XAFS と地球化学の組み合わせがもたらす沢山の新しい試みを行っているところであるが、日進月歩の放射光利用技術になんとか歩調を合わせて、放射光を利用した新しい地球化学研究を貪欲に開拓していきたい。

#### 謝辞

私は化学科の学生時代に強く興味を抱いていた XAFS 実験に、地球惑星科学系の学科の教官になってから初めてトライさせて頂きました。その最初の私の申し出に快く応じ、お忙しい中 XAFS 実験の基礎をご指導して下さいました。野村昌治先生 (KEK-PF) に、この場を借りて深くお礼を申し上げます。また共同研究者であり、色々にご指導下さった清水洋先生 (広島大)、宇賀賀朋也博士 (JASRI)、奥村和博士 (鳥取大)、鍵裕之博士 (東京大)、臼井朗博士 (産総研)、津野宏博士 (産総研) に感謝致します。最後に、この原稿を書く機会を与えて頂いた編集委員会にもお礼を申し上げます。

この研究は、KEK-PF の共同利用実験 99G074 および 2000G267, SPring-8 の共同利用実験 2000B0276-NX-np のもとで行われました。また本研究は、科学研究費補助金課題番号 13740317 および住友生命財団から研究費の補助を受けています。

#### 参考文献

- G. Faure: *Principles and Applications of Geochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed. (Prentice-Hall, New Jersey, 1998).
- 鳥海光弘, 河村雄行, 大野一郎, 赤荻正樹, 川崎智佑, 清水洋: 地球惑星物質科学, 岩波講座地球惑星科学 5 (岩波書店, 東京, 1996), p. 233.
- スペーシエーションという言葉は、特に元素の溶存態に関連して使われることが多いが、ここでは固体中の微量元素の化学状態を決める意味も含めた。
- J. R. Kramer and H. E. Allen: *Metal Speciation* (Lewis Publication, Chelsea, 1988).
- F. C. Hawthorne: *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, Review in Mineralogy*, vol. 18 (Mineralogical Society of America, Washington D.C., 1988).
- S. P. Cramer, O. Tench, M. Yocum and G. N. George: *Nucl. Instrum. Methods* **A266**, 586 (1988).
- S. Bajt, S. Sutton and J. S. Delaney: *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5209 (1994).
- M. Wilke, F. Farges, P. Petit, G. E. Brown Jr. and F. Martin: *Am. Mineral.* **86**, 714 (2001).
- A. Manceau, A. I. Gorshkov and V. A. Drits: *Am. Mineral.* **77**, 1133 (1992).
- A. Manceau, A. I. Gorshkov and V. A. Drits: *Am. Mineral.* **77**, 1144 (1992).
- D. G. Schulze, S. R. Sutton and S. Bajt: *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **59**, 1540 (1995).
- S. Bajt, S. B. Clark, S. R. Sutton, M. L. Rivers and J. V. Smith: *Anal. Chem.* **65**, 1800 (1993).
- N.C. Sturchio, M. R. Sutton, L. Soderholm, S. R. Sutton and J. C. Brannon: *Science* **281**, 971 (1998).
- Y. Takahashi, H. Shimizu, A. Usui, H. Kagi and M. Nomura: *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2929 (2000).
- Y. Takahashi, H. Shimizu, H. Yoshida, H. Kagi, A. Usui and M. Nomura: *Earth Planet Sci. Lett.* **182**, 201 (2000).
- Y. Takahashi, A. Usui, K. Okumura, T. Uruga, M. Nomura, M. Murakami and H. Shimizu: *Chem. Lett.*, in press.
- B. R. Lipin and G. A. McKay: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Review in Mineralogy*, vol. 21 (Mineralogical Society of America, Washington D. C., 1989).
- ここでは主に La から Lu までのランタノイド元素を指す。ただし Pm は安定同位体がなく、天然試料には含まれていないため、REE パターンにはプロットされない。
- E. Anders and N. Grevesse: *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 197 (1989).
- S. R. Taylor and S. M. McLennan: *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* (Blackwell, Oxford, 1985), p. 312.
- A. Masuda: *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* **10**, 173 (1962).
- C. K. Coryell, J. W. Chase and J. W. Winchester: *J. Geophys. Res.* **68**, 559 (1963).
- H. J. W. de Baar, M. P. Bacon, P. G. Brewer and K. W. Bruland: *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1943 (1985).
- M. Nomura and A. Koyama: *KEK Report*, 95-15 (1996).
- T. Uruga, H. Tanida, Y. Yoneda, K. Takeshita, S. Emura, M. Takahashi, M. Harada, Y. Nishihata, Y. Kubozono, T. Tanaka, T. Yamamoto, H. Maeda, O. Kamishima, Y. Takabayashi, Y. Nakata, H. Kimura, S. Goto and T. Ishikawa: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 143 (1999).
- Y. Takahashi, H. Yoshida, N. Sato, K. Hama, Y. Yusa and H. Shimizu: *Chem. Geol.*, in press.
- J. Röhrler: in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 10, edited by K. A. Gschneidner, J. R. Eyring, and S. Hufner (Elsevier, New York, 1987), p. 453.
- A. Bianconi, A. Marcelli, H. Dexpert, R. Karnatak, A. Kotani, T. Jo and J. Petiau: *Phys. Rev.* **B35**, 806 (1987).
- G. Kaindl, G. Schmiester, E. V. Sampathkumaran and P. Wachter: *Phys. Rev.* **B38**, 10174 (1988).
- A. V. Soldatov, T. S. Ivanchenko, S. D. Longa, A. Kotani, Y. Iwamoto and A. Bianconi: *Phys. Rev.* **B50**, 5074 (1994).
- A. Z. Hu, S. Bertram and G. Kaindl: *Phys. Rev.* **B49**, 39 (1994).
- H. Shigekawa, M. Ishida, K. Miyake, R. Shioda, Y. Iijima, T. Imai, H. Takahashi, J. Sumaoka and M. Komiyama: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 460 (1999).
- E. Fonda, D. Andreatta, P. E. Colavita and G. Vlaic: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 34 (1999).
- T. Akagi and A. Masuda: *Geochem. J.* **32**, 301 (1998).
- A. Usui, A. Nishimura and N. Mita: *Marine Geol.* **114**, 133 (1993).
- A. Usui: *Marine geology, geophysics, and manganese nodule deposits in the Penrhyn Basin, South Pacific. Geol. Surv. Cruise Rep.*, **23** (Geological Survey of Japan, Tsukuba, 1994).
- H. J. W. De Baar, R. C. German, H. Elderfield and P. Van Gaans: *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1203 (1988).
- 竹松伸: マンガン団塊 (恒星社厚生閣, 東京, 1998).
- K. W. Bruland: in *Chemical Oceanography*, edited by J. P. Riley and G. Skirrow (Academic Press, London, 1983), p. 157.
- P. Halbach, M. Segl, D. Puteanus and A. Mangini: *Nature* **304**, 716 (1983).
- P. Halbach, D. Puteanus and R. Giovanoli: in *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*, edited by P. Halbach, G. Friedrich, and U. von Stackelberg (Enke, Stuttgart, 1988), p. 151.

- 42) 西村雅吉：海洋化学（産業図書，東京，1983），p. 82.
- 43) K. J. Rao and J. Wong: *J. Chem. Phys.* **81**, 4832 (1984).
- 44) Y. G. Choi, K. H. Kim, V. A. Chernov and J. Heo: *J. Non-Cryst. Solids* **246**, 128 (1999).
- 45) D. G. Brookins: *Eh-pH diagram for geochemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 46) A. Kochinsky and P. Halbach: *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 5113 (1995).
- 47) Y. Isozaki: *Science* **276**, 235 (1997).
- 48) H. Shimizu, T. Kunimaru, S. Yoneda and M. Adachi: *J. Geol.* **109**, 105 (2001).
- 49) H. Shimizu and A. Masuda: *Nature* **266**, 346, (1977).
- 50) 高橋嘉夫，清水洋，鍵裕之，足立守，野村昌治：2001年度日本地球化学会講演要旨集，p. 105.
- 51) G. Faure: *Principles of Isotope Geology, 2<sup>nd</sup> ed.* (John Wiley & Sons, New York, 1986), p. 290.
- 52) P. W. O. Hoskin and T. R. Ireland: *Geology* **28**, 627 (2000).
- 53) K. Suzuki and M. Adachi: *J. Metamorphic Geol.* **16**, 23 (1998).
- 54) 高木秀雄，曾田祐介，吉村浄治：地質学論集 **56**, 213 (2000).