

炭酸塩の化学種解析に基づく古海洋酸化還元状態の復元にむけた予察的検討 Preliminary results toward the estimation on the paleocean redox condition based on the speciation analysis of trace elements in carbonate

中田亮一^{1,*}

¹東京工業大学地球生命研究所, 〒152-8550 目黒区大岡山 2-12-1

Ryoichi Nakada^{1,*}

¹ Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo 152-8550, Japan

1 はじめに

我々人間が生命活動を維持するために必要不可欠な物質の1つは大気中の酸素であるが、地球史のほぼ半分の時代において大気中の酸素濃度は極めて低く、23億年前までの大気中の酸素分圧は0.0001気圧以下であったが、21億年前には0.02気圧まで増加していたことが硫黄の非質量依存同位体分別によって示唆されている¹⁾。一方で、生命の進化において重要となる海洋の溶存酸素濃度および酸化還元状態については十分な理解が得られていない。

古海洋環境の情報を保存する物質として炭酸塩岩が知られている。これまでも、炭酸塩中の元素濃度から古海洋の元素濃度が推定されているが、溶存酸素濃度および酸化還元状態についての直接的な証拠は得られていない。そこで筆者はXAFS法を用いて元素の化学状態を直接測定することで古海洋環境についての議論を試みる。これまでにチャートと言う90%以上が石英からなる岩石中の鉄(Fe)やバナジウム(V)など酸化還元状態の変化に敏感な元素の化学状態の測定にXAFS法が有効であることを示しており²⁾、炭酸塩岩に応用可能ではないかと期待される。

2 実験

試料は約27億年前のTumbiana Formation、約18億年前のDuck Creek Formationから採取された炭酸塩岩と、比較として喜界島にて採取された完新世(3000-4000年前)の珊瑚試料を用いた。なお、TumbianaおよびDuck Creekは薄片状になっており、それぞれ4スポットで測定を行った。喜界島の珊瑚は粉末状のものを用いた。

放射光分析はPF BL-9Aで行った。測定はV-K吸収端(5.46 keV)、Mn-K吸収端(6.54 keV)、Cu-K吸収端(8.98 keV)のXANES分析と、Fe-K吸収端(7.11 keV) EXAFS分析を行った。いずれの測定においても、標準試料を透過法で測定し、炭酸塩試料は多素子Ge半導体検出器を用いた蛍光法で行った。

3 結果および考察

V-K吸収端XANES分析はSSDにてVの蛍光X線を検出することができず、行えなかった。本研究で用いた炭酸塩試料中のV濃度は8-17 ppmであるが、それ以上の濃度がなければXAFS分析は不可能であることが明らかとなった。

Mn-K吸収端XANES分析では、Duck Creek試料は4スポット全てで菱マンガン鉱(MnCO₃)と同一のスペクトルを示したのに対し、Tumbianaは菱マンガン鉱とは異なるスペクトルを示し、かつピークが右側にシフトしていたことからより価数が高くなっていることが示された。ただし、マンガン酸化物よりは左側であるため、2価と4価の混合で2価成分がより多いことが明らかとなった。Duck Creek、Tumbianaともに、同一薄片中ではスポットによるスペクトルの違いは確認されなかった。

Fe-K吸収端EXAFS分析もMnと同様の傾向を示した。つまり、それぞれの薄片中では異なるスポットでも同一のスペクトルを示した。Duck Creekでは菱鉄鉱(FeCO₃)と同一のスペクトルを示したのに対し、Tumbianaでは異なるスペクトルであった。K-空間のフィッティングからは、幾つかの粘土鉱物が混入していることが示唆された(図1)。したがって、Duck Creekでは後背地からの供給が少ない海域で沈殿・生成した炭酸塩であるためにMn、Fe共に純粋な炭酸塩として存在していたのに対し、Tumbianaでは後背地から供給された粘土鉱物が炭酸塩と共に沈殿したために、これらの影響からMn、Fe共に純粋な炭酸塩以外の化学種が存在していることが明らかとなった。これまで、炭酸塩中の微量元素濃度などから古環境を推測する試みがなされているが、通常のXRD分析からは確認されなかった粘土鉱物の影響が現れるという結果は、微量元素が炭酸塩由来のものであるかどうかを確認する必要を示しており、極めて重要である。

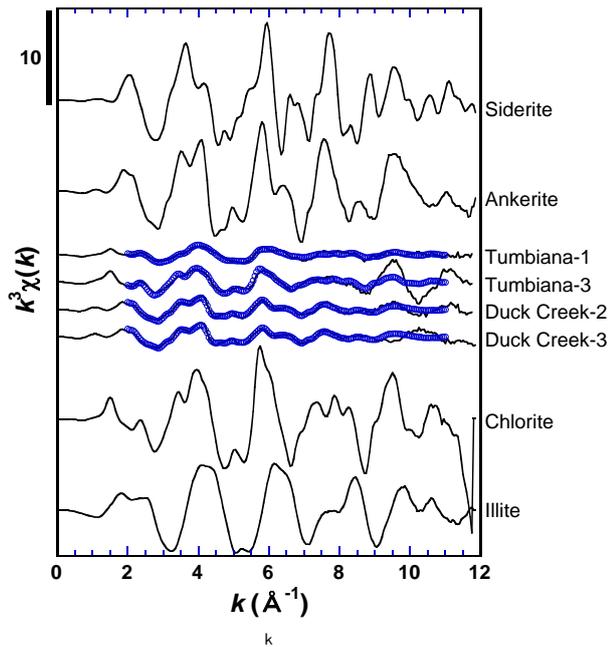


図 1 : Fe K 吸収端 EXAFS スペクトル。青丸はフィッティング結果。

Cu-K 吸収端 XANES 分析では Cu_2O と CuO でフィッティングを行い、2 価の Cu の割合を算出した。Tumbiana では 4 スポットで 25.6~33.5%であったのに対し、Duck Creek では 15.2~20.0%であった (図 2)。

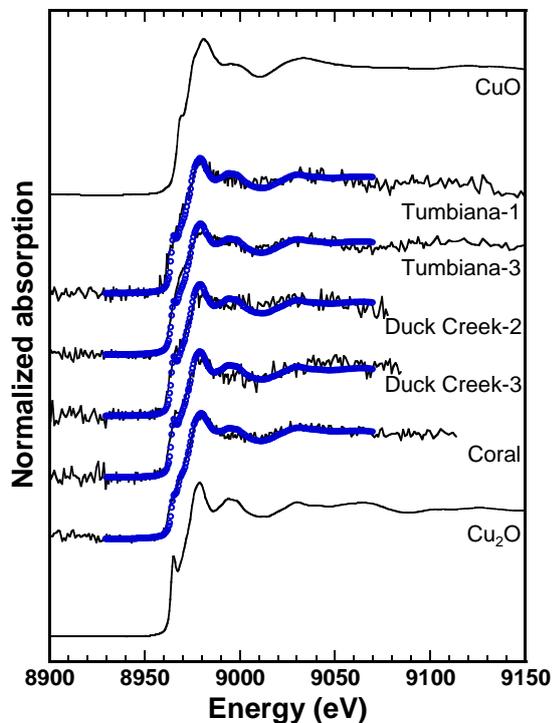


図 2 : Cu K 吸収端 XANES スペクトル。青丸はフィッティング結果。

より古い Tumbiana の試料により多くの 2 価銅が存在している原因としては、粘土鉱物の混入が考えられる。なお、喜界島の珊瑚では 2 価の割合がおよそ 50%であった。2 つの炭酸塩試料と比べて遥かに酸化海洋で生成したものであることを考慮すれば妥当な結果であると言える。これらの結果から、純粋な (粘土鉱物の混入が少ない) 炭酸塩同士であれば、微量元素の化学種に基づく古海洋酸化還元状態の復元が可能であることを示唆している。

4 まとめ

古海洋環境を推定する上で炭酸塩試料は極めて重要であるが、XRD では検出できないような微量の粘土鉱物が含まれている試料もあることが本研究から明らかとなった。一方で、粘土鉱物の混入が少ない炭酸塩であれば、微量元素の化学種に基づく古海洋酸化還元状態の復元が可能であることが示唆された。

参考文献

- [1] T. Lyons *et al.*, *Nature* **506**, 307–315 (2014).
- [2] R. Nakada *et al.*, *Palaeo-3* **393**, 61–75 (2014).

* makada@elsi.jp