

海成石灰岩と分配係数を用いた 古代海水の希土類元素存在度の新しい推定法

田中万也^{*,**}

(2004年11月10日受付, 2005年2月25日受理)

A new method for inferring REE abundances in ancient seawater from analyses of marine limestone and partition coefficients

Kazuya TANAKA^{*}

- * Department of Earth and Planetary Sciences,
Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University
Building E of Faculty of Science, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan
- ** Present address: Department of Earth and Planetary Systems Science,
Graduate School of Science, Hiroshima University
1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

The seamount-type limestone formed on the top of seamount away from continents, preserves chemical features of ancient seawater. Chondrite-normalized rare earth element (REE) abundance patterns for Japanese Permian seamount-type limestones show seawater-like characteristics of convex tetrad effects and Y fractionation from Ho as well as negative Ce and Eu anomalies. Apparent REE partition coefficients between marine limestone and present-day seawater suggest that REE fractionation and enrichment occurred when seawater REEs were incorporated into limestone. Laboratory REE partition experiments between calcite and aqueous solution have been carried out in order to elucidate the incorporation process. Experimentally determined REE partitioning patterns show concave tetrad effect variations and Y fractionation from Ho. Combining REE analyses of ancient limestone samples and the experimental partition coefficients, it is possible in principle to estimate REE abundances in ancient seawater. REE abundances in Permian seawater estimated by this new method quite resemble those in the present-day seawater samples in chondrite-normalized patterns.

Key words: rare earth element, seamount-type limestone, tetrad effect, ancient seawater, carbonate complex

1. はじめに

原子番号57のLaから71のLuまでの15元素から成

- * 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻
理学部 E 館地球惑星科学教室
〒464 8602 名古屋市千種区不老町
- ** 現在, 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 東広島市鏡山1 3 1

るランタニドに Y と Sc を加えた希土類元素 (REE) は, 全体として一つの元素グループとしての類似性を示すと同時に, 各元素の個別の特徴を保持するユニークな元素群である。このことから, REE は自然環境の変遷を解読するための重要な化学元素トレーサーとして用いられてきた。過去の自然環境の変化が物質循環系におかれた REE の挙動変化を通じて, 様々な地球物質に刻印されている。これら地球物質に刻印された REE の解析を行えば, 自然環境の変遷を調べるこ

とができる可能性がある。

石灰岩は古代海洋の情報を保存する化学化石であり、形成後の変質・変成作用などの影響を受けていない限り、その化学組成は形成当時の周囲の海水を反映しているはずである。石灰岩の中でも“海山型”石灰岩のREE存在度には海水の特徴が良く保持されている(Kawabe *et al.*, 1991; Tanaka *et al.*, 2003)。これは海山型石灰岩が外洋における海山頂上部に形成されたために陸源性物質の影響がほとんどないからであると考えられる(Sano and Kanmera, 1988)。一方、大陸縁辺部で形成された“陸棚型”石灰岩には陸源性物質の寄与が比較的大きく、REE存在度にもその影響が認められる(Mazumdar *et al.*, 2003)。石灰岩のREE存在度について議論する際には、堆積・形成環境や陸源性物質の影響が十分に考慮されなければならない。

石灰岩のREE存在度が海水を起源としているとしても、それがそのまま海水のREE存在度になるわけではない。海水から石灰岩へREEが取り込まれる過程では分別・濃集が起こっており(Tanaka *et al.*, 2003)、この分別・濃集過程が明らかとならなければ古代海水のREE存在度を推定することは困難となる。このようなREEの分別・濃集過程は室内でのREE分配実験により明らかにされる(Tanaka *et al.*, 2004)。

本論文は主に筆者らがこれまでに行ってきた研究の概要についてまとめたものである。まず、石灰岩のREE存在度と実験的に求めたカルサイト水溶液間のREE分配係数について説明する。その後、これらを組み合わせて古代海水のREE存在度を推定した結果と現在の海水データとを比較する。

2. 石灰岩が示す海水様のREE存在度パターン

コンドライトで規格化した本邦ペルム紀海山型石灰岩のREE存在度パターンは海水様の特徴、すなわち、1)下に凸なテトラド効果(Masuda and Ikeuchi, 1979; Kawabe *et al.*, 1991; Kawabe *et al.*, 1998; Tanaka *et al.*, 2003)、2)負のCe異常、3)負のEu異常、4)コンドライトよりも大きなY/Ho(Kawabe *et al.*, 1991; Bau *et al.*, 1995; Nozaki *et al.*, 1997; Tanaka *et al.*, 2003)の四つの特徴を示す(Figs. 1 and 2)。このことは石灰岩のREE存在度が海水を反映していることを強く支持するものである。

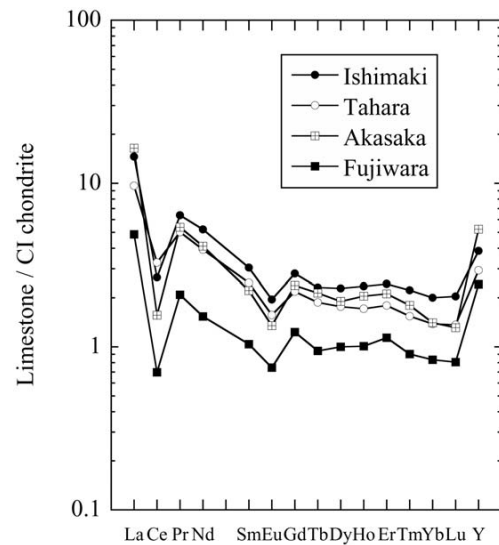


Fig. 1 Chondrite-normalized REE abundance patterns for Japanese Permian seamount-type limestones. The REE data of Ishimaki, Tahara, Akasaka and Fujiwara limestones are quoted from Kawabe (1994) and Tanaka *et al.* (2003). The CI chondrite values reported by Anders and Grevesse (1989) are used for normalization.

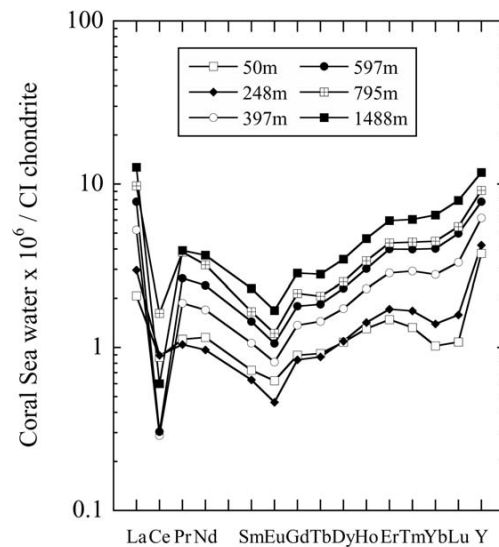


Fig. 2 Chondrite-normalized REE abundance patterns for Coral Sea waters by Zhang and Nozaki (1996) as examples of present-day seawater. The CI chondrite values are the same as cited in Fig. 1.

しかし、石灰岩のREE存在度が海水の特徴を保持していると同時に、両者の違いは注目すべきである(Figs. 1 and 2)。この違いは石灰岩を海水で規格

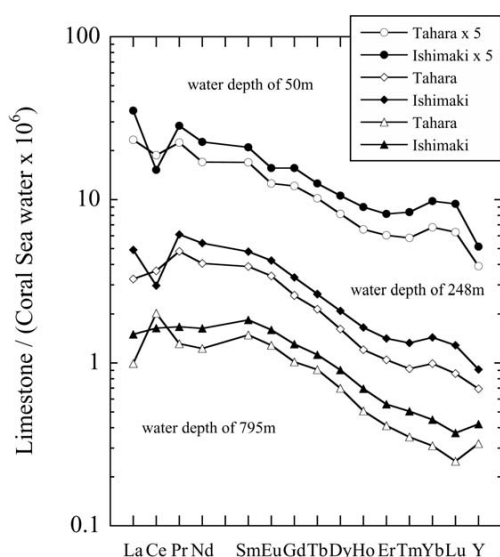


Fig. 3 Seawater-normalized REE patterns for Ishimaki and Tahara limestones shown in Fig. 1. The REE data for the water samples at depths of 50 m, 248 m and 795 m in the Coral Sea as cited in Fig. 2 are used for normalization.

化することによってより明確となる (Fig. 3)。石灰岩は海水に対して軽 REE を選択的に濃縮している。また、僅かではあるが上に凸なテトラド効果が認められ、Y が Ho に対して分別挙動を示すことも重要である。さらに、Fig. 3 の縦軸の値から判断すると石灰岩が海水に対して REE をかなり濃縮していることが伺える。石灰岩 海水間の見かけの分配係数 ($D_{\text{REE}} = (\text{REE}/\text{Ca})_{\text{limestone}} / (\text{REE}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$) に換算すると $10^2 \sim 10^4$ に達する (Tanaka *et al.*, 2003)。以上のように石灰岩 海水間では REE の分別及び濃集が起きていることが示唆される。しかし、直接的な分配反応関係にないペルム紀石灰岩と現在の海水のデータを用いた以上のような議論は、両者の時代の違いや海水の地域性 (深度) を考慮した場合にはやや厳密さに欠けるといふ指摘を受けるかもしれない。このような問題を排除し、直接的な分配関係を議論するためには、水溶液からの炭酸カルシウム生成過程における REE 分配を明らかにするための室内での再現実験が重要となる。

3. カルサイト 水溶液 (海水) 間の REE 分配

3.1 カルサイト 水溶液間の REE 分配に関する実験的研究

炭酸カルシウム 水溶液間での REE 分配過程の解

明を目的とした室内実験に関する研究はこれまでに数例報告されている。Terakado and Masuda (1988) は炭酸カルシウム (カルサイト・アラゴナイト) 水溶液間の REE 分配実験を初めて行った。その後、Zhong and Mucci (1995) はカルサイト 人工海水水溶液間の REE 分配実験について報告した。両グループの報告は炭酸カルシウムの REE 分配実験に関する先駆的な研究であるが、石灰岩から海水への REE 濃集過程を解明するには至っていない。それは全 REE データが揃っていないこともあるが、両者ともに後述するように、溶存 REE 炭酸錯体がもたらす効果をデータの解釈に取り入れていないことが最大の原因である。

筆者らはこのような状況を踏まえて新たに分配実験を試みた (Tanaka *et al.*, 2004)。実験法には Zhong and Mucci (1995) により用いられた constant addition technique を採用し、カルサイト $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 水溶液間の REE 分配実験を行った。カルサイト成長量が微量のため分配係数の絶対値は求められていないが、相対的な分配係数については再現性の良い結果が得られている。以下に筆者らの実験結果とそれに対する解釈について紹介する。詳しい実験方法・条件などについては文献を参照されたい (Tanaka *et al.*, 2004)。

カルサイト 水溶液間の REE 分配係数 $K(\text{REE})$ は次式で表される (Zhong and Mucci, 1995)。

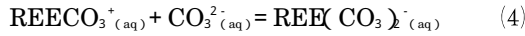
$$K(\text{REE}) = \frac{(X_{\text{REE}}/X_{\text{Ca}})_{\text{calcite}}}{([\text{REE}]_{\text{total}}/[\text{Ca}]_{\text{solution}})} \quad (1)$$

X と鍵括弧はそれぞれモル分率と重量モル濃度を表す。カルサイト 水溶液間の REE 分配はそれを支配する分配反応の熱力学的な平衡定数によって決まる。つまり、(1) 式で表される分配係数は熱力学的平衡定数と関連していることになる。したがって、分配係数を正しく理解し、評価するためには、どのような REE 化学種がどのような化学反応を経て分配されているのかについて考慮することが必然的に要求される。

REE は、自然環境において様々な化学種として地球化学的試料中に存在している。その中でも現在の海水では $\text{REECO}_3^+(\text{aq})$ や $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-(\text{aq})$ のような炭酸錯体が主要な化学種であるとされている (Byrne and Sholkovitz, 1996; Ohta and Kawabe, 2000)。したがって、海水の REE 濃度 (全 REE 化学種濃度) はほぼこれらの炭酸錯体の和で表されることになり、

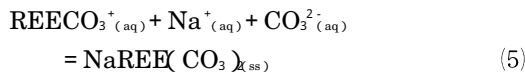
$$[\text{REE}]_{\text{total in seawater}} \approx [\text{REECO}_3^+(\text{aq})] + [\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-(\text{aq})] \quad (2)$$

となる (Ohta and Kawabe, 2000)。このことは海水中において以下の REE 炭酸錯体生成反応が重要な役割を果たしていることを意味する。



一方, Tanaka *et al.* (2004) が分配実験に用いた実験水溶液 (CaCl₂-NaCl 水溶液) は化学組成が海水とは異なり, REECO₃⁺(aq) や REE³⁺(aq) の割合が相対的に高い。これは海水と実験水溶液において pH や CO₂ が異なるためで, これらのパラメーターが反応(3)及び(4)を介して炭酸錯体の割合を支配しているからである。

一方, 固相であるカルサイトでは REE はどのような形で取り込まれているのだろうか? 3価の REE が2価である Ca サイトを置換するためには過剰電荷をなんらかの形で補償する必要がある。Zhong and Mucci (1995) が報告した分配実験の結果からは 2Ca²⁺ = Na⁺ + REE³⁺ のような電荷均衡型置換が起きていることが示唆されている。このことから, カルサイト-海水溶液 (CaCl₂-NaCl 水溶液) 間の REE 分配では以下の反応が重要であると考えることができる。



次に分配係数(1)と分配反応(5)の関係について考えることにする。上記の通り現在の海水や Tanaka *et al.* (2004) が用いた実験水溶液中では炭酸錯体, 自由イオンやその他の錯体が混在しているため, (1)と(5)を直ちに結び付けることはできない。しかし, 以下に示すような REE 炭酸錯体生成定数を用いた補正を行えば (1)と(5)の関係を簡単に理解することができる。現在の海水のような化学組成 (特に pH や CO₂) を持つ水溶液を考えた場合, 全 REE 濃度は(2)のようにほぼ二つの炭酸錯体の和で表される。さらに, (2)式は REE 炭酸錯体生成定数 (K) と炭酸イオンの活量 (a) を用いて以下のように変形することができる (Ohta and Kawabe, 2000)。

$$\begin{aligned} [\text{REE}]_{\text{total in seawater solution}} &\approx [\text{REECO}_3^+(\text{aq})] + [\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-(\text{aq})] \\ &= \left\{ 1 + \frac{K(\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}))}{K(\text{REECO}_3^+)} \right\} \\ &\quad \cdot [\text{REECO}_3^+(\text{aq})] \end{aligned} \quad (6)$$

そして, (6)式を(1)式に代入すると, 以下のような式が得られる。

$$\begin{aligned} \log K(\text{REE}) &= \log \left\{ \frac{(X_{\text{REE}}/X_{\text{Ca}})_{\text{calcite}}}{([\text{REE}]_{\text{total}} [\text{Ca}])_{\text{seawater solution}}} \right\} \\ &= \log \left\{ \frac{(X_{\text{REE}}/X_{\text{Ca}})_{\text{calcite}}}{([\text{REECO}_3^+ [\text{Ca}])_{\text{seawater solution}}} \right\} \\ &\quad - \log \left\{ 1 + \frac{K(\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}))}{K(\text{REECO}_3^+)} \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

海水中の REE 化学種が REECO₃⁺(aq) のみとした場合の分配係数を K_f(REE) と定義すると(7)式より以下のようなになる。

$$\begin{aligned} \log K(\text{REE}) &= \log \left\{ \frac{(X_{\text{REE}}/X_{\text{Ca}})_{\text{calcite}}}{([\text{REECO}_3^+ [\text{Ca}])_{\text{seawater solution}}} \right\} \\ &= \log K_f(\text{REE}) \\ &\quad + \log \left\{ 1 + \frac{K(\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}))}{K(\text{REECO}_3^+)} \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

また, K_f(REE) は分配反応(5)の平衡定数 (K₅) = a(NaREE(CO₃)₂) / (a(REECO₃⁺(aq)) · a(CO₃²⁻(aq)) · a(Na⁺(aq))) と以下のように結び付けられる。

$$\begin{aligned} \log K(\text{REE}) &= \log \left\{ \frac{(X_{\text{REE}}/X_{\text{Ca}})_{\text{calcite}}}{([\text{REECO}_3^+ [\text{Ca}])_{\text{seawater solution}}} \right\} \\ &= \log \left\{ \frac{(\text{REECO}_3^+(\text{aq})) \cdot a(\text{Na}^+(\text{aq})) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}))}{(\text{NaREE}(\text{CO}_3)_2)} \right. \\ &\quad \left. \cdot \frac{[\text{Ca}]}{X_{\text{Ca}}} \right\} + \log K_5 \\ &= \log K_5 + \log C \end{aligned} \quad (9)$$

ここで, は水溶液中での活量係数, は炭酸カルシウム固溶体中での活量係数を表す。(9)式中における2行目の右式の第一項は REE シリーズを通してほぼ一定とみなすことができ, 定数項 C を用いて略記できる。平衡定数, K₅, はギブス自由エネルギーを用いて,

$$\begin{aligned}
 RT \ln K_{(5)} &= - G_r^\circ \\
 &= - G_f \{ \text{NaREE}(\text{CO}_3)_2 \} + G_f \{ \text{REECO}_3^+(\text{aq}) \} \\
 &\quad + G_f \{ \text{Na}^+(\text{aq}) \} + G_f \{ \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \} \quad (10)
 \end{aligned}$$

と記述される。ここで、 G_r° は標準状態での反応(5)の自由エネルギー変化、 G_f° は標準生成自由エネルギーを表す。(10)式を(9)式に代入すると分配係数と平衡定数の熱力学的関係がさらにはっきりとする。

$$\begin{aligned}
 \log K_d(\text{REE}) &= \log K_{(5)} + \log C \\
 &= \frac{G_f \{ \text{REECO}_3^+(\text{aq}) \} - G_f \{ \text{NaREE}(\text{CO}_3)_2 \}}{2 \cdot 303 RT} \\
 &\quad + \frac{G_f \{ \text{Na}^+(\text{aq}) \} + G_f \{ \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \}}{2 \cdot 303 RT} + \log C \\
 &= \frac{G_f \{ \text{REECO}_3^+(\text{aq}) \} - G_f \{ \text{NaREE}(\text{CO}_3)_2 \}}{2 \cdot 303 RT} \\
 &\quad + \text{constant term}, \quad (11)
 \end{aligned}$$

(11)式は $\log K_d(\text{REE})$ パターンの相対変化量が REE シリーズにおける $\text{REECO}_3^+(\text{aq})$ と $\text{NaREE}(\text{CO}_3)_2$ のギブス自由エネルギーの差を表していることを意味する。このように、分配係数の対数値は分配反応の G_r に対応する。室内実験を行うには現実の反応が適切に表現されていることが重要なのであって、分配反応を G_r に対応させれば、 G_r は普遍定数であるから、

必ずしも実験系を天然系(海水)に一致させる必要はないのである。

実験水溶液の場合についても(2)式にあたる全 REE 濃度に関して、上記と同様な補正を加えれば $K_d(\text{REE})$ を求めることができる (Tanaka *et al.*, 2004)。Tanaka *et al.* (2004) により実験的に求められた $K_d(\text{REE})$ 及び $K_d(\text{REE})$ パターンには上に凸なテトラド効果や Y の Ho に対する分別といった特徴が認められ、補正前と補正後ではあまり違いがない (Fig. 4 a and 4 b)。これは実験水溶液中において $\text{REECO}_3^+(\text{aq})$ が最も主要な REE 化学種であるためである。実験水溶液中の REE 濃度を変化させても La や Ce などの軽 REE を除いてかなり再現性の良い結果が得られている。上に凸なテトラド効果は水溶液中の $\text{REECO}_3^+(\text{aq})$ のラカー係数がカルサイト中に取り込まれた REE 化学種よりも大きいことを示している (Kawabe, 1999)。また、Y は Ho に対して水溶液側に選択的に分配されることが明らかとなった。

しかし、Tanaka *et al.* (2004) と Zhong and Mucci (1995) の分配係数を比較すると、両者は全く一致しない (Fig. 4 a)。これは Zhong and Mucci (1995) が実験に用いた人工海水溶液中では、 $\text{REE}(\text{CO}_3)_2(\text{aq})$ が最も主要な REE 化学種であるためであると考えら

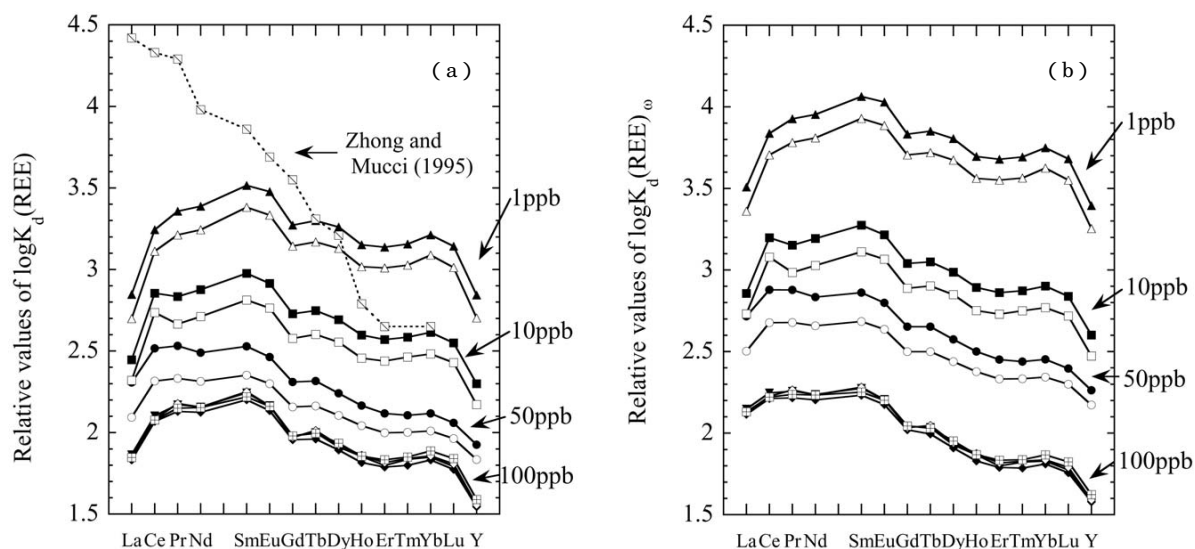


Fig. 4 Variation patterns of (a) $\log K_d(\text{REE})$ and (b) $\log K_d(\text{REE})$ determined by Tanaka *et al.* (2004). Vertical displacements of respective REE variation patterns are arbitrary. The concentration values in the right are the concentration level of each REE in experimental solutions. The experimental data of partition coefficients between calcite overgrowths and seawater solution at individual REE concentrations of 70 nM reported by Zhong and Mucci (1995) are plotted for comparison.

れる。彼らが用いた人工海水溶液もまた、その pH や CO_2 に関しては、天然の海水とは異なるのである。後述するとおり、室内実験から得られた分配係数を実際の天然系に対応させるためには補正が必要となる。

3.2 海水から石灰岩への REE 濃集過程

では海水から石灰岩への REE 濃集はどのような過程で起こっているのだろうか？ サングなど生物性炭酸塩はその多くがアラゴナイトであり、REE をほとんど濃集しておらず、周囲の海水とのみかけの分配係数 ($D_{\text{REE}} = (\text{REE}/\text{Ca})_{\text{coral}} / (\text{REE}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$) は 1 ~ 4 と、カルサイトから成る石灰岩に比べると REE 濃度レベルはかなり低い (Sholkovitz and Shen, 1995; Wyndham *et al.*, 2004; Akagi *et al.*, 2004)。このことから石灰岩の起源物質である生物性炭酸塩が堆積後の初期続成作用の過程でカルサイトに变化する際に、REE を濃集したのではないかと解釈することができる。この濃集過程では、炭酸塩堆積物の間隙率や透水係数が重要なパラメーターとなる。すなわち、炭酸塩堆積物がどれだけ効率良く海水と接し、海水から REE を取り込むことができるかが、石灰岩の REE 濃度レベルを決定する重要な要素である。例えば、初期続成作用で炭酸塩の間隙率が小さくなれば、透水係数が減少し、効率的な海水からの REE の取り込みは不可能になる。濃度レベルを含めた議論は分配係数の絶対値が求まっていないため、現時点では定量的に行うことはできないが、この点に関しては他の機会に考えることとする (Tanaka and Kawabe, in preparation)。

4. 古代海水の REE 存在度の推定

相対的ではあるがカルサイト 水溶液間の REE 分配係数を実験的に求められたので、石灰岩の分析値と組み合わせることにより古代海水の相対的な REE 存在度を推定することができる。ただし、前述の様に実験的に求められた分配係数を海水条件に補正する必要がある。この補正は実験から得られた $K_d(\text{REE})$ に(6)式を代入するだけの簡単なものである。ここでは相対的な値のみを考えるので、

$$K_d(\text{REE}) = [\text{REE}]_{\text{calcite}} / [\text{REECO}_3^+]_{\text{solution}} \quad (12)$$

となる。この式に(6)式を代入すれば、カルサイト 海水間の REE 分配係数 $K_d(\text{REE})_{\text{seawater}}$ が得られる。

$$\begin{aligned} K_d(\text{REE})_{\text{seawater}} &= [\text{REE}]_{\text{calcite}} / [\text{REE}]_{\text{total in seawater}} \\ &= K_d(\text{REE}) / \\ &\quad \left\{ 1 + \frac{K_d(\text{REE})(\text{CO}_3^{2-})}{K_d(\text{REECO}_3^+)} \cdot \alpha(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

あとは石灰岩の REE 分析値を(13)式に代入すれば古代海水の REE 存在度が求められる。

ペルム紀では海水の主要な化学組成が現在とおおよそ同じであったとする。具体的には、塩濃度 (35‰)、pH (8.0)、 CO_2 (2.35 mmol/kg) を仮定すると、Fig. 5 のようなペルム紀海水の REE 存在度パターンが得られる。ペルム紀海水の REE 存在度パターンは現在の太平洋海水と非常に類似した特徴を示している (Figs. 2 and 5)。特に、いずれの石灰岩から推定したパターンでも比較的深い 400 m から 1,000 m 程度の海水と類似している点が興味深い。これは海山型石

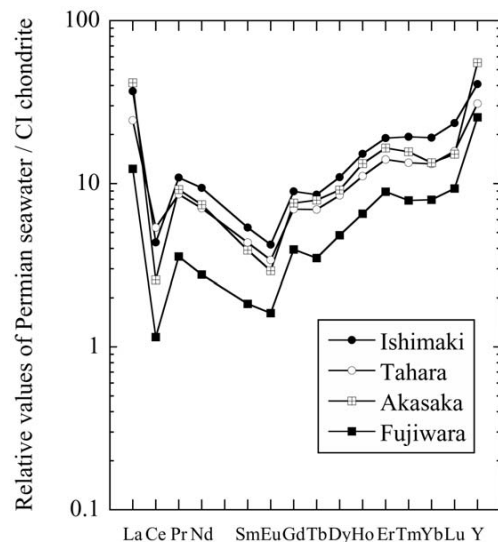


Fig. 5 Relative REE abundance patterns for Permian seawater estimated from the averages of experimental $\log K_d(\text{REE})$ by Tanaka *et al.* (2004) and analyses of Ishimaki, Tahara, Akasaka and Fujiwara limestones (Kawabe, 1994; Tanaka *et al.*, 2003). In calculating relative values of REE abundances for Permian seawater, it was assumed that CO_2 is 2.35×10^{-3} M in seawater with pH = 8.0 and S = 35‰, where the concentration of $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ is 3.16×10^{-5} M. The CI chondrite values are the same as cited in Fig. 1. Vertical displacements of respective REE variation patterns are arbitrary.

灰岩の形成過程に起因すると考えられる。石灰岩の起源となる生物性炭酸塩は浅海域で堆積したと考えられるが、海山は海洋プレートの移動とともに次第に収縮・沈降していくために (Grigg, 1997), 沈降後比較的深い海水から REE を取り込むことができたのではないかと解釈することができる。このことは推定されたペルム紀海水の持つ負の Ce 異常の大きさからも支持される。

5. ま と め

海山型石灰岩はその堆積・形成過程において陸源性物質の寄与がほとんどなく、テトラド効果をはじめとする海水 REE 存在度の特徴をよく保持している。さらに、石灰岩は海水から REE を取り込む過程でかなり濃集しており、REE シリーズを通しての分別も示唆される。石灰岩 海水間の REE 分配過程はカルサイト 水溶液間の REE 分配実験によって人工的に再現することができる。分配実験の結果、カルサイト 水溶液間での REE 分配過程におけるテトラド効果や Y の Ho に対する分別といった興味深い事実が確認された。実験的に求められた分配係数は、熱力学的平衡定数との関係を適切に表現することによって、正しく理解することができる。カルサイト 水溶液間の REE 分配係数では、特に、水溶液の pH や CO₂ を介した REE 炭酸錯体効果を考慮することが非常に重要である。この実験的に求めた分配係数と石灰岩の REE 分析値を組み合わせることにより、古代海水の REE 存在度パターンを推定することが可能である。この手法により推定したペルム紀海水の REE 存在度は現在の海水と非常に類似した特徴を示した。

海水の REE 存在度パターンに認められるテトラド効果は未だ多くの地球化学者の興味の的とはなっていないが、今後この重要性が理解され、海洋における REE の地球化学的研究が進むことが期待される。

謝 辞

本論文を執筆するにあたり、有意義なコメントをして頂いた名古屋大学川邊岩夫教授に深く感謝致します。また、二名の匿名査読者からは本論文の改良に関して有益なコメントを頂いた。本研究を進めるにあたり、文部科学省研究拠点形成費補助金 (21世紀 COE プログラム No. G 4「太陽・地球・生命圏相互作用系の変動学」) から援助を受けたことをここに記します。

文 献

- Akagi, T., Hashimoto, Y., Fu, F-F., Tsuno, H., Tao, H. and Nakano, Y. (2004) Variation of the distribution coefficients of rare earth elements in modern coral-lattices: Species and site dependences. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2265-2273.
- Anders, E. and Grevesse, N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197-214.
- Bau, M., Dulski, P. and Moller, P. (1995) Yttrium and Holmium in South Pacific Seawater: Vertical Distribution and Possible Fractionation Mechanisms. *Chem. Erde* **55**, 1-15.
- Byrne, R. H. and Sholkovitz, E. R. (1996) Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (eds. K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring), Elsevier Science B. V. v. **23**, pp. 497-593.
- Grigg, R. W. (1997) Paleooceanography of coral reefs in the Hawaiian-Emperor Chain-revisited. *Coral Reefs* **16**, S 33-S 38.
- 川邊岩夫 (1994) 構造帯の堆積岩・堆積岩源変成岩の化学的特徴とその堆積環境・生成条件に関する研究. 平成 5 年度科学研究費補助金研究成果報告書, pp. 1-209.
- Kawabe, I. (1999) Hydration change of aqueous lanthanide ions and tetrad effects in lanthanide (III)-carbonate complexation. *Geochem. J.* **33**, 267-275.
- Kawabe, I., Kitahara, Y. and Naito, K. (1991) Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in Pre-Cenozoic limestones. *Geochem. J.* **25**, 31-41.
- Kawabe, I., Toriumi, T., Ohta, A. and Miura, N. (1998) Monoisotopic REE abundances in seawater and the origin of seawater tetrad effect. *Geochem. J.* **32**, 213-229.
- Masuda, A. and Ikeuchi, Y. (1979) Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem. J.* **19**, 19-23.
- Mazumdar, A., Tanaka, K., Takahashi, T. and

- Kawabe, I. (2003) Characteristics of rare earth element abundances in shallow marine continental platform carbonates of Late Neoproterozoic successions from India. *Geochem. J.* **37**, 277-289.
- Nozaki, Y., Zhang, J. and Amakawa, H. (1997) The fractionation between Y and Hoin the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* **148**, 329-340.
- Ohta, A. and Kawabe, I. (2000) Theoretical study of tetrad effects observed in REE distribution coefficients between marine Fe-Mn deposit and deep seawater, and in REE (III)-carbonate complexation constants. *Geochem. J.* **34**, 455-473.
- Sano, H. and Kanmera, K. (1988) Paleogeographic reconstruction of accreted oceanic rocks, Akiyoshi, southwest Japan. *Geology* **16**, 600-603.
- Sholkovitz, E. and Shen, G. T. (1995) The incorporation of rare earth elements in modern coral. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2749-2756.
- 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.
- Terakado, Y. and Masuda, A. (1988) The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chem. Geol.* **69**, 103-110.
- Wyndham, T., McCulloch, M., Fallon, S. and Alibert, C. (2004) High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: Biogeochemical cycling and a new environmental proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2067-2080.
- 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.
- Zhong, S. and Mucci, A. (1995) Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 443-453.
- 本論文に関連する学会講演
学会発表 (口頭発表)
愛知県東部, 石巻・田原地域における石灰岩の希土類元素と Sr 同位体比の研究
田中万也, 川邊岩夫
1999年度日本地球化学会年会, 工業技術院地質調査所, 1999/9/29 ~ 10/1
- カルサイト 水溶液間における希土類元素の分配実験
田中万也, 川邊岩夫
2000年度日本地球化学会年会, 山形大学, 2000/9/25 ~ 27
- カルサイト 水溶液間における希土類元素の分配実験: 再論
田中万也, 川邊岩夫
2001年度日本地球化学会年会, 学習院大学 (学習院創立百周年記念会館), 2001/10/18 ~ 20
- カルサイト 水溶液間の希土類元素分配に関する実験的研究
田中万也, 川邊岩夫
2002年度日本地球化学会年会, 鹿児島大学, 2002/9/26 ~ 28