

隕石と地球物質の中のランタニド元素の
存在度から見たマントルと地殻の生成

増田 彰 正*

The Possible Genesis of Mantle and Crust, Viewed
from the Abundances of Lanthanides
in Meteorites and Terrestrial Materials

By

Akimasa MASUDA

Abstract

The difference in abundances of lanthanides among terrestrial materials, Norton County achondrite, and chondrites was dealt with mathematically and its implication to the development of the mantle and crust was presented.

The difference, d , in relative partition coefficient to that for La was estimated to be 0.296 (see Figs. 3, 4, and 5) by assuming that Norton County achondrite represents the solid-type material corresponding approximately to a certain stage of solidification and by the use of a least square method. By introducing this value of difference ⁱⁿ relative partition coefficient, the abundances ($C_A=18.3$ and $C_A^0=0.32\div 0.832$, ppm) of La in

* 東京大学原子核研究所

Minami's shales and in average chondritic oxide phase (the average percentage of non-oxide components in chondrite was taken as 16.8%), and the slope coefficients in chondrite was taken as 16.8%), and the slope coefficient ($\mu=1.17$) of Fig. 1 into Eq. (12), the partition coefficient k_A of La was evaluated to be 0.121. If the lanthanide abundances in shales determined by Minami (1935) are assumed to approach the average crustal abundances of lanthanides, the thickness of the crust can be calculated to be 34 km.

This it could be said that the crust and mantle as a whole originated from chondritic oxide melt, the crust represents the final residual liquid, while the mantle represents the aggregate of crystals separated from the liquid, and the composition of mantle is to vary gradually and steadily with the depth.

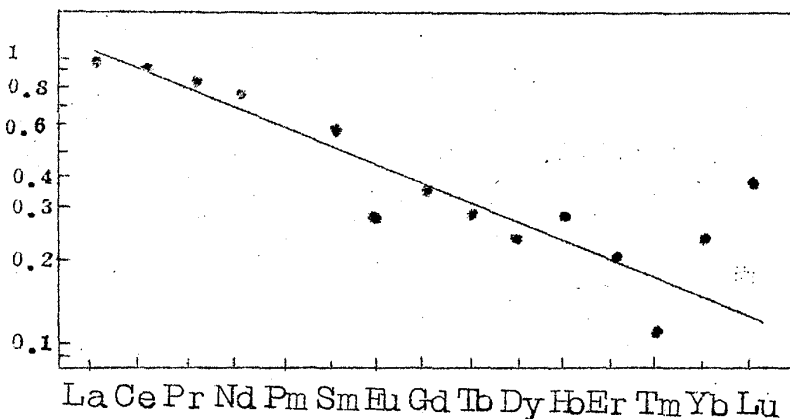
ランタニド (Lanthanides) というのは、原子番号57のLaから原子番号71のLuのに至る15種の元素をいう(厳密な語義からいえば、原子番号58のCeから71のLuまでの14個の元素を意味するが、Laを含めた一群のこれら15個の元素を指して使われることが多い)。この中で原子番号61のPmだけは安定な、あるいは、地球の年齢に比較できるほど長寿命の核種を持たないので、実際天然に安定に存在するのは14種類の元素である。^{これらの元素は}4f電子の充填の状態を除けば、完全に同じ核外電子配列を持つため、化学的性質が極めてよく似ている。とはいうものの、たとえば、イオン半径最大のLaと最小のLuの間で0.213Åの差 (Templetonと Dauben, 1954)がある。このようなわけで、地球物質や隕石に関する重要な情報をわれわれに伝え、またそれが新たな発展の糸口ともなるのではあるまいかという期待が十分持たれるのである。事実、下に述べるように、この問題は地球の構造的発生の問題と切り離すことの出来な

増田彰正

い性質のものである。

1957年、筆者は、Vainshteinら(1956)によつて発表されたセリウム鉱物中のランタニド元素の相対的存在量の変化がこれらの元素の原子番号の単純な函数として表されることを明らかにした。さらに、1962年、ランタニド元素の原子番号と共に直線的に変化すること(これをlog-linearityと呼ぶことにする)を、前述の結果の数学的変形から導いた。そして、この関係がセリウム鉱物のみならずbulkとしての岩石にも適用できることを松井と増田(1963)が指摘した。全く独立にCoryellら(1963)も同様の法則性を発表した。

この法則性の顕著な例を第1図と第2図に示す。第1図は南(1935)によりなされた頁岩の中のランタニド元素の分析に基づく(地球化学の分野で、この分析値ほど長いあいだ学問的な価値を持ち続け、しばしば引用されて来た例は極めて稀である)。第2図はSchmittら(1963)により発表されたHawaiiのIki-22玄武岩中の定量値に基づく。第1図では重い方のランタニドで規則



第1図 Chondrite 中のランタニド元素 (Schmitt et al., 1963) と頁岩中のランタニド元素 (Minami, 1935) との間の相対的存在度の変化; 縦軸は、頁岩中のLa に対する各ランタニド元素の存在比で割つた値。

性からのずれが多少見られるがこれは分析の誤差(近年まで、ランタニド系列の各メンバー、ことに重い元素を定量することは最もむずかしい分析技術であつた)とも考えられるが、むしろ、これらの頁岩が沈積した時(またはそれ以前)の特定鉱物による偶発的な selective fraction (増田、1962)によるもの

と考えられる(ただしEuのみは例外; Coryellら、1963,参照)。

この法則性、log-linearity をどのように解釈すべきであろうか? また、

それは地学的に何を意味するのであろうか？すでに増田と松井(1963)による preliminary report で述べたように(他にも発表の予定)、結論は次のように解釈される。

まず、地球のケイ酸塩始源物質は最も普通な石質隕石 chondrite の酸化物相のような化学組織を持っていたと仮定する。そして、さらに、地球全体が完全にとけていた時期があつたと仮定しよう。やがて、時間の経過と共に次第に温度が下がり、結晶が生じ始めるであろう。結晶は中心部へと沈降し、時間と共に内側の固体部分は増大し、外側の液体部分は減少していったであろう(ただし、ここでは酸化物の相だけに着目し、coreの問題にはふれない)。このような過程を通じて、液体中の微量元素Aの濃度 A/W とその液体から晶出したばかりの微小な結晶の中の元素Aの濃度 $\Delta A/\Delta W$ との比が一定に保たれたとすれば、次の式が成立する。

$$\frac{\Delta A/\Delta W}{A/W} = k_A \quad (1)$$

ここで、 k_A は元素Aの分配係数、 W は液相全体としての量、 A はその液体中に含まれている元素Aの全量、 ΔA はその結晶の中に入ったAの量である。したがって、積分すると、

$$\log(A/A^\circ) = k_A \log(W/W^\circ) \quad (2)$$

が得られる。この式で、 W° は結晶の晶出が始まる以前に存在していた元の液体酸化物の総量、 A° はその中の元素Aの総量を表わす。したがって、 A/A° および W/W° は最初の総量に比べてどれ位の割合が液体の側にあるかを示すものである。ここで f_A と f_W を次のように定義する。

$$f_A = A/A^\circ \quad (3)$$

$$f_W = W/W^\circ \quad (4)$$

ゆえに、(2)式は

増田彰正

$$\log f_A = k_A \log f_W \quad (5A)$$

今、元素AはLaを表わすものとし、アルファベット順にB, C, D, ……は原子番号が一つずつ多いランタニド元素Ce, Pr, Nd, ……をそれぞれ表わすものとする。これらについても(5A)式と同じ次の関係が成立するはずである。

$$\log f_A = k_A \log f_W \quad (5A)$$

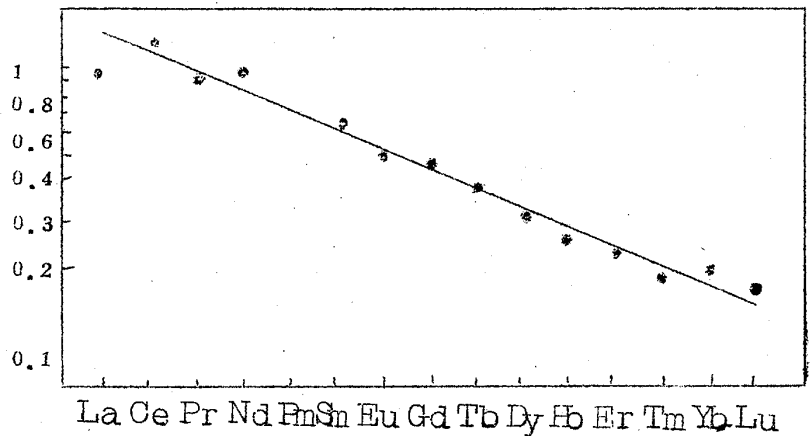
$$\log f_B = k_B \log f_W \quad (5B)$$

$$\log f_C = k_C \log f_W \quad (5C)$$

$$\log f_D = k_D \log f_W \quad (5D)$$

⋮

さらに、ここで第1図(と第2図)にプロットされている値と、 f_A, f_B, f_C, \dots との関係について考えなければならない。第1図の縦軸の数字は $C_A/C_{A^0}, C_B/C_{B^0}, \dots$ にある一定の共通の係数をかけたものである(C_A, C_B, \dots は試料中のLa, Ce, ……の濃度をそれぞれ示し、 C_{A^0}, C_{B^0}, \dots はchondrite中のLa, Ce, ……の濃度をそれぞれ示す)。濃度の定義から明らかのように、次の関係が成立する。



第2図 Chondrite中のランタニド元素 (Schmitt et al., 1963)とHawaii Iki-22元武岩中のそれら (Schmitt et al., 1963)との間の相対的存在度変化のパターン(第1図の説明参照)。

$$C_A/C_{A^{\circ}} = (A/W)/(A^{\circ}/W^{\circ}) = (A/A^{\circ})/(W/W^{\circ}) = f_A/f_W \quad (6A)$$

$$C_B/C_{B^{\circ}} = (B/W)/(B^{\circ}/W^{\circ}) = f_B/f_W \quad (6B)$$

$$C_C/C_{C^{\circ}} = (C/W)/(C^{\circ}/W^{\circ}) = f_C/f_W \quad (6C)$$

⋮

ゆえに、第1図にみられる規則性は $\log f_A, \log f_B, \log f_C, \dots$ が直線的变化することを意味する。さらにこのことは、(5A), (5B), (5C), ……の一連の式を見て分るように、分配係数 k_A, k_B, k_C, \dots が原子番号順に直線的に変化すること、すなわち、 k_A, k_B, k_C, \dots が等差級数が等差級をこなしていることを意味する。したがって、ランタニド元素の相対的濃縮度のlog-linearityは次の関係の反映と見做すことが出来る。

$$k_B - k_A = k_C - k_B = k_D - k_C = \dots = \text{一定} = D \quad (7)$$

ゆえに、

$$k_B = (1+d) k_A \quad (7B)'$$

$$k_C = (1+2d) k_A \quad (7C)'$$

$$k_D = (1+3d) k_A \quad (7D)'$$

⋮

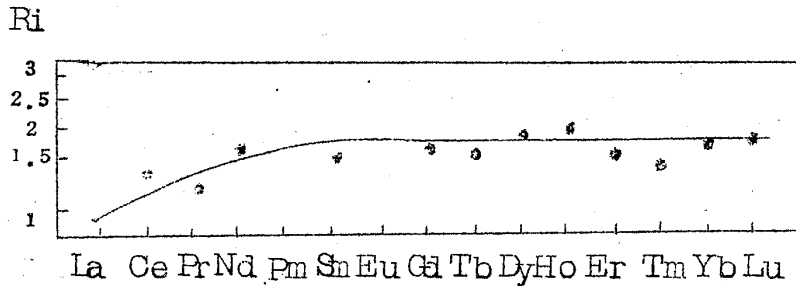
ただし

$$d = D/k_A \quad (8)$$

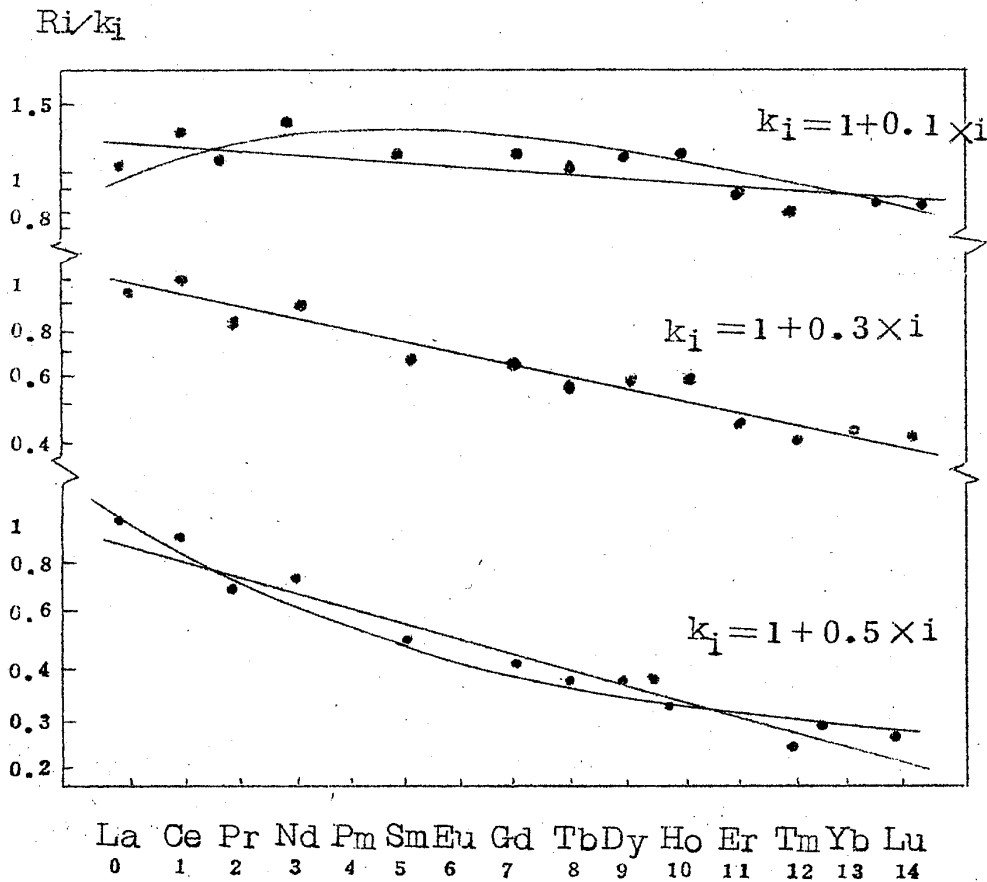
ここで定義された d を推定することはこれから後の理論的展開にとって必要不可欠といつてよいが、第一図や第2図から d を求めることは理論的に不可能である。再びここで(1)式にもとづいて d を推定する手掛りを検討しよう。まず考えなければならないことは、第1図や第2図で問題にしている濃度は(1)式の A/W

増田彰正

(および、これに対応する B/W , C/W , ...) を指しているということである。すなわち上記の図で扱われている濃度は液体中の濃度 (A/W , B/W , C/W , ...) であつて、固体(結晶)中の濃度 ($\Delta A/\Delta W$, $\Delta B/\Delta W$, $\Delta C/\Delta W$, ...) ではないということを銘記しておく必要がある(この液体と固体の区別をはつきりさせておくことは今後の発展にとって本質的な重要性を持つ)。



第3図 Chondrite 中のランタニド元素 (Schmitt et al., 1963) と Norton County achondrite (Norton et al., 1963) との間の相対的存在度変化のパターン(第1図の説明参照)。



第4図 Norton County achondrite の固体型パターン(第3図)と共役関係にある液体型パターンの探求; log-linearity の再現の良否がその目安となる。横軸の数字は La に対する各ランタニド元素の原子番号の差。

もしも、(1)式の平衡が保たれながら進んだ固化の過程の途中にある一つの段階を代表する物質または近似的にそのように見做せる物質が手に入れば、その中のランタニド元素の濃度を chondrite 中の濃度で割つて得られるパターンは log-linearity を示さず、定性的には凸型の曲線になるはずである。しかし、他方このような・固体・型の物質中のランタニド元素の濃度 ($\Delta A/\Delta W$, $\Delta B/\Delta W, \dots$) をそれぞれの分配係数で割ると、この固体型の物質と平衡にあつた・液体・中のランタニド元素の濃度が求められるはずである (1)式参照)。すなわち、固体型物質中のランタニド元素の各濃度を分配係数 (等差級数をなすような) で割つて、これをさらに chondrite 中の濃度で割ると、液体型に特有な log-linearity が再現されるはずである。問題のグラフの縦軸が対数目盛であること、また、(8)式の d は相対的な差を示す値であることから、 d の推定のためには $k_A = 1$ と仮に置いてよいわけである。

ところで、 d の推定に必要な典型的な固体型の物質が得られているだろうか。幸いなことに、Schmitt ら (1963) により分析された Norton County という achondrite はこのタイプに属するように見える (第3図参照)。第4図には、 $d=0.1, 0.3, 0.5$ とした場合に log-linearity がどの程度よく再現されるかを示した。ここに挙げた三つの場合では、 $d=0.3$ の場合に log-linearity が最もよいことが分るが、妥当な d の推定をもつと厳密に行なうため、最小自乗法により関係式を求め、この実験式と実測量との偏差を計算した (結果を第5図に示す)。その結果、 $d=0.296$ で偏差が最小になることが分つた。すなわち、 $d=0.296$ と置くと、log-linearity が最もよく再現される。

さらに分配係数の絶対値の推定へと話を進めるのであるが、その前に、それに必要な式を導いて置かなければならない。さて、La の濃度 C_A は次の式で示される (1), (3), (4)式参照)。

$$C_A = A/W = (f_A A^\circ) / (f_W W^\circ) = C_A^\circ f_A / f_W \quad (9)$$

両辺の対数をとると

$$\log C_A = \log C_A^\circ + \log f_A - \log f_W \quad (9)'$$

増田彰正

(5A) 式を代入すると

$$\begin{aligned} \log C_A &= \log C_A^\circ - (1 - k_A) \log f_W \quad (10) \\ &= \log C_A^\circ + (1 - 1/k_A) \log f_A \quad (10)' \end{aligned}$$

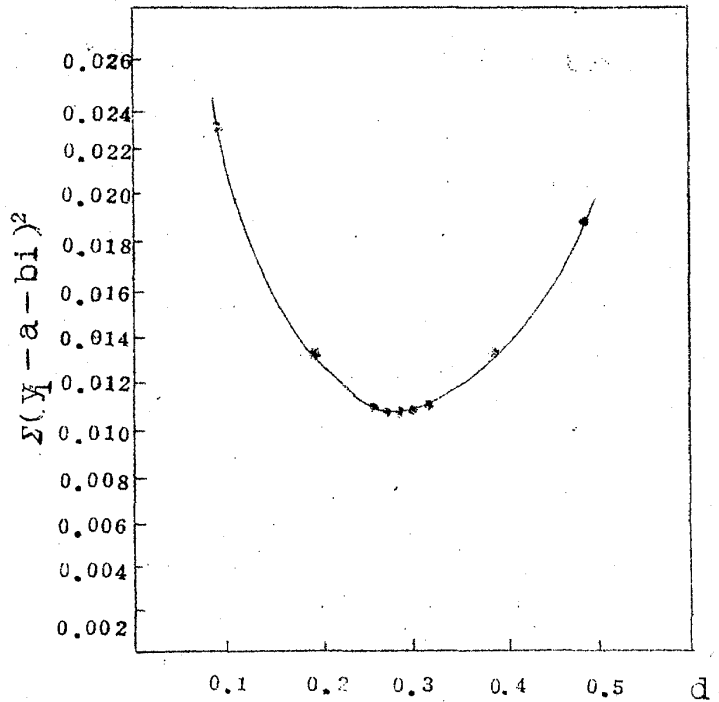
他方、log-linearity というこ
とから、次の関係が成立するはず
である。

$$\begin{aligned} \log(f_A/f_B) &= \log(f_B/f_C) = \\ \dots\dots\dots &= -d \log f_A = \log s \quad (11) \end{aligned}$$

この式の中で定義された s を勾配
係数と呼ぶことにする（濃縮係数
と呼んでもよい）。この値は第1
図や第2図の相関直線の勾配から
実測できる。(11) 式の関係
(10)' 式に入れると、

$$\log C_A = \log C_A^\circ - (1 - 1/k_A) (1/d) \log s \quad (12)$$

が得られる。 d は既知であり、 s と C_A は測定できるから、 C_A° が与えられれば
(12) 式から k_A の分配係数、 k_A の算出が可能である。ところで、先に述べた
ように、地球全体の酸化物相（ケイ酸塩相）の始源物質は chondrite の酸化
物相と同じようなものであつたと仮定する。Chondrite 中の La の平均濃度
は 0.32ppm であるが (Schmittら、1963), chondrite は平均して約 16.
8% の非酸化物成分を含むと考えられ (増田 1963 b), 化学的物質から見
てランタニド元素のほとんど 100% は酸化物相中に保持されると考えてよいか
ら、chondrite の酸化物相中の実質的な La の平均濃度は 0.385ppm (
= 0.32 ÷ 0.832) と推定される。南により分析された頁岩中の La の平均濃度は
18.3ppm, $s=1.17$ であるから、これらの数字を (12) 式に代入すると

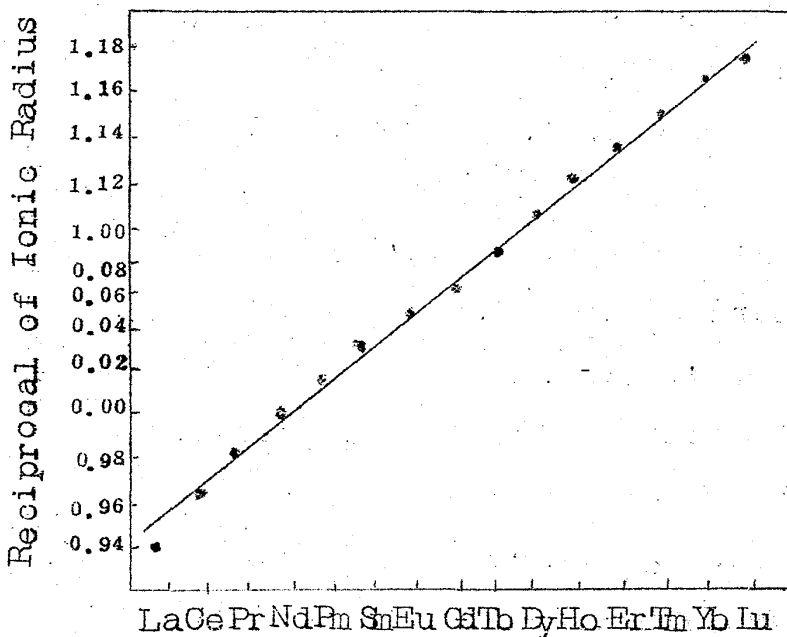


第5図 相対的分配係数に対して仮定した
差 d と log-linearity の良さ (才
4 図参照) との関係; $y_i = \log$
($P_i \cdot k_i$)。 a と b は最小自乗法に
より得られる。

$k_A = 0.121$ が得られる。加えて、 $C_A = 18.3$, $C_A^0 = 0.385$, $k_A = 0.121$ を (10) 式に入れると、 $f_W = 1/81$ が得られるが、ある仮定を置くと、これを厚さに換算することが出来る。すなわち、晶出した結晶は順次内部へと沈降し、残余液は地球の外表部に押し出されながら固化が進んだと仮定する。地殻とマントルを含めた全体の平均密度を ρ 、ある深さ ΔR よりも浅い部分の平均密度を ρ' とすると、 ΔR の深さまで固化が進んだ段階に対応する f_W は次の式で与えられる。

$$f_W = \frac{\left\{1 - \left(\frac{R - \Delta R}{R}\right)^3\right\} \rho'}{\rho \left\{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3\right\}} \quad (13)$$

ただし、 R は地球の半径 (6370km), r は地球の core の半径 (3470km) を示すものとする。 $\rho = 4.5 \text{ g/cm}^3$, $\rho' = 2.8 \text{ g/cm}^3$, $f_W = 1/81$ を (13) 式に入れると $\Delta R = 34 \text{ km}$ が得られる。地球を代表すると考えられる頁岩に対する計算値 ΔR が地殻の実際の厚さによく合うということは、ここまでの到達に必要なだつた推論の道筋が真実に非常に近いものだつたということを示唆すると考えてよいであろう。



第6図 原子番号順に並べたランタニド元素のイオン半径の逆数。

ゆえに、以上のことをまとめると、地球のマントルと地殻について次のような推論が導かれる。(i)地球の地殻とマントルを含めた全体の平均組成は chondrite の酸化物相の平均によく似ている。(ii)地球のケイ酸塩相は完全な熔融状態をかつて経験し、その融体から晶出した結晶の集合体がマントルであり、残留液に相当するのが地殻の平均組成である。(iii)しかも、マン

増田彰正

トルとして均質なものではなく、連続的に一定の方向に組成が変っているはずのものである。

なぜランタニド元素の分配係数が等差級数をなすかは興味ある問題であるが、おそらく、ランタニド元素のイオン半径の逆数が原子番号と共に直線的变化すること（第6図参照）と本質的なつながりを持っているものと考えられる（増田、1963a）。

この研究で取上げた問題を、上に述べたような大がかりな過程を考えずに、partial melting とか zone melting とかで説明することもうまく行かなかった。

ここで紹介した論旨を、radioactive heat production や magma の発生の問題に展開した報告はその後、別になされている（増田、1964 a, 1964 b）。

最後に、本研究が岡山大学温泉研究所松井義人博士との討議によつて進められ、両者の連名で一部は発表され、一部は発表の予定であることをあらためて記しておきたい。

文 献

- 1) Coryell, C. D., Chase, J. W. and Winchester, J. W. : A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rareearth abundance patterns, J. Geophys. Res., 68, 599-566, 1963.
- 2) Masuda, A. : Simple regularity in the variation of relative abundances of rare earth elements, J. of Earth Sci., Nagoya Univ., 5, 125-134, 1957.
- 3) Masuda, A. : Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals, J. of Earth Sci., Nagoya Univ., 10, 173-187, 1962.
- 4) Masuda, A. and Matsui, Y. : Geometrically progressional residual

- model as the explanation of lanthanide pattern variation, Inst. for Nucl. Study, Univ. of Tokyo., INSJ-53, 1963.
- 5) Masuda, A.: Partition coefficients and reciprocal ionic radii, Inst. for Nucl. Study, Univ. of Tokyo, INSJ-54, 1963a.
- 6) Masuda, A.: The abundance ratio between the basic rock and the chondrite as a function of the reciprocal of ionic radius, Inst. for Nucl. Study, Univ. of Tokyo, INS Report 57, 1963 b.
- 7) Masuda, A.: Distribution of Th, U and K and radioactive heat production as a function of depth within the earth, Inst. for Nucl. Study, Univ. of Tokyo., INSJ-65, 1964 a.
- 8) Masuda, A. : Some consequences from lead isotopes in nature, Inst. for Nucl. Study, Univ. of Tokyo, INSJ-67, 1964 b.
- 9) Matsui, Y. and Masuda, A.: On the variation in relative abundances of rare earth elements among meteorites, igneous rocks, and sediments, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 27, 547-549, 1963.
- 10) Minami, E.: Gehalte an seltenen Erden in europäischen und japanischen Tonschiefern, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., IV, 1*, 155-170, 1935.
- 11) Schmitt, R. A., Smith, R. H., Lasch, J. E., Mosen, A. W., Olehy, D. A., and Vasilevskis, J.: Abundances of the fourteen rare-earth elements, scandium and yttrium in meteoritic and terrestrial matter, *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 27, 577-622, 1963.
- 12) Templeton, D. H. and Dauben, C. H.: Lattice parameters of some rare earth compounds and a set of crystal radii, *J.*

増田彰正

Am. Chem. Soc., 76, 5237-5239, 1954.

- 13) Vainshtein E. E., Tugarinov, A. I. and Turanskaya, N. V.
: On the regularities in the distribution of rare earths
in some minerals, Geokhimiya., 2, 36-56, 1956.