

A new method for Chemical Demagnetization of Carbonate rocks

Chisato Anai[1]; Nobutatsu Mochizuki[2]; Hidetoshi Shibuya[3]

[1] Dep't Earth & Env., Kumamoto Univ; [2] Kumamoto University; [3] Dep't Earth & Env., Kumamoto Univ.

Chemical demagnetization (CD) has been used primarily for the red sandstones. However, it has not been applied to carbonate rocks in spite of the utility in stratigraphic and chronological studies. It is because strong acid such as hydrochloric acid is commonly used for the CD of red rocks, and unfortunately it dissolves carbonate rock itself. We examined a reductive rather than acidic etchant to remove magnetic minerals and to leave the carbonate framework intact, and an efficient etchant flow procedure for removing the iron ions from the specimens. The Fe^{2+} ions are soluble under a certain range of the pH-pE diagram (Henshaw and Merrill, 1980), in contrast to the Fe^{3+} ions which is not soluble almost in any conditions. For the ease of handling and disposal, we decided to use ascorbic acid as the reducing agent. In addition, using sodium hydrogen carbonate as a buffer, pH=6.5 and ORP=-10~15mv solution is prepared. The range is that Fe^{2+} ions are soluble and carbonates are not soluble.

The samples are Quaternary reef limestones of the Ryukyu Group. The reef limestones tend to have been exposed on shore several times, from the time of deposition up to now, and may acquire chemical remanent magnetizations (CRM) by the precipitation of magnetic minerals from the water passing between carbonate grains. As the etchant for CD reaches directly to those magnetic minerals, it should be very efficient to remove the secondary magnetization related to those CRM.

Another new point proposed here is a etchant flow system. Conventional CD was immersing the sample to an etchant during a predetermined time. Here, the etchant continuously flows between the grains of the specimen. It is because to help the reduced iron ions flow to the outside of the sample. Advection is almost always faster than diffusion.

Using drip-feeder, the adjusted reducing agent is supplied to flow for 72 hours at the rate of approximately 0.05ml / sec.

The alternating field demagnetization (AFD) after the CD is effective to recover the primary magnetization. The α_{95} and virtual geomagnetic pole latitude (VGP Lat.) are improved from 57.3 and -13.4 to 26.0 to -84.9, respectively, comparing with those samples without with AFD. but without CD. The clear polarity and better concentration indicate that the CD is very effective, and the recovered direction is primary.

The Ryukyu group including this carbonate rocks, have been found to be deposited 0.95~0.41Ma from calcareous nano fossils (Yamada, 2002). It consists of coral fossils and rhodolith fossils, thus natural remanent magnetization is weak as about 0.075~0.352mA/m. It can not be demagnetized completely even 100mT of AFD, and progressive thermal demagnetization experiments does not yield a good concentration like α_{95} is 50. The sites meet to a criteria of polarity (VGP Lat = more than 60 or less than -60) is less than 10% in overall. In application of CD plus AFD, it is possible to obtain a result of the significant improvement in α_{95} and VGPLat. in all sites, and it is possible to establish magnetostratigraphy of whole section. As the age markers for reef limestones are very scarce, the magnetostratigraphy can be a powerful tool for date the limestones.

化学消磁はこれまで主に赤色砂岩に対して用いられてきた。しかし、層序の対比や生層序年代が多く報告されている炭酸塩堆積物には用いられていない。これは赤色岩などの化学消磁でエッチャントとして用いられてきた塩酸などの強酸が炭酸塩岩全体を溶解するためである。今回我々は、炭酸塩岩を溶解しない磁性鉱物のエッチャントと、効率的な化学消磁の手順について検討を行った。

炭酸塩岩の化学消磁では、酸を主体としたエッチャントが使えないので、還元剤を用いることとした。磁性鉱物中の鉄イオンが Fe^{2+} となり溶液中に溶け出すことを予想したのである。Henshaw and Merrill(1980)の pH-pE ダイアグラムをもとに条件を検討し、使用および廃棄が容易なアスコルビン酸を用い、炭酸塩岩(炭酸カルシウム $CaCO_3$)が反応を起こさないよう、炭酸水素ナトリウムをバッファーとして溶液を pH6.5 (ORP=-10~15mv) に調整した。

試料は、琉球層群の第四紀礫性石灰岩を用いた。礫性石灰岩は堆積時から現在までにおいて複数回の陸上露出を行い、粒間を通り抜ける水分に含まれる鉄イオンが酸化し析出することで化学残留磁化を獲得している。粒間に析出した磁性鉱物のみを消磁する手段として化学消磁は最適であろう。従来、化学消磁はエッチャントにサンプルを一定時間浸す方法であった。今回、新たな手法として化学残留磁化を得たであろう粒間へ還元剤を流し続けることで、析出した化学残留磁化をもつ磁性鉱物を水溶性の Fe^{2+} イオンへ還元すると共に、サンプルの外へ流すことを考えた。これは、還元剤を流し続けることで、粒間に磁性鉱物を再付着させないためである。

調整した還元剤を、サンプルに点滴チューブを用いて一定間隔(およそ 0.05ml/sec)で 72 時間流し続けた。その結果、通常の段階交流消磁のみを施した試料と、化学消磁+段階交流消磁を行った試料の比較で、残留磁化方位の平均の 95% 信頼限界 (α_{95}) が 57.3 から 26.0、仮想地磁気極 (VGP) の緯度が -13.4 から -84.9 と、集中がよくなるとともに、双極子磁場方位に近い方位に改善した。これから、化学消磁は有効で初生磁化を取り出すことができたと考えている。

この炭酸塩岩を含む琉球層群は、山田(2002)で石灰質ナノ化石から 0.95-0.41Ma の堆積物であることがわかっている。サンゴ化石や石灰藻球化石・生細砕物を主体としており、自然残留磁化強度が 0.075~2.352mA/m と弱い。通常の段階交流消磁では 100mT でも完全に消磁できず、段階熱消磁では、 α_{95} が 50 前後となる。極性を判定するパラメーターの VGP の緯度は、60 以上もしくは -60 未満になるサイトは全体の 10% に満たなかった。他のサイトの試料にも化学消磁を適用することで、段階交流消磁が有効となり、 α_{95} 、VGP の緯度ともに大幅に改善した結果を得ることができ、古地磁気層序の議論が可能となった。今回の結果は、年代決定の手段の少ない礫性石灰岩に年代軸を設定する新たな手法を提供するものと考えている。