

研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18684032
 研究課題名（和文） 生物由来物質の地球化学的指標から読み取る生物大量絶滅期の地球環境変動
 研究課題名（英文） Geochemical study for understanding the environmental perturbations at the mass-extinction events
 研究代表者
 丸岡 照幸 (MARUOKA TERUYUKI)
 筑波大学・大学院生命環境科学研究科・准教授
 研究者番号：80400646

研究成果の概要：生物大量絶滅イベントに対して、隕石衝突や大規模火山活動など「引きがね」となる事象についてはこれまでの研究により明らかになりつつある。しかし、大量絶滅の直接的な要因となる環境変動に関してはほとんど分かっていないのが現状である。そこで、堆積岩から読み取れる情報から環境変動に制約を与えるべく研究を行った。生物由来の有機炭素の同位体比変動をもとに白亜紀-第三紀境界における環境変動に対して、淡水環境における生態系の回復が海洋に比べて極めて早かったことを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	21,400,000	6,420,000	27,820,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	23,000,000	6,900,000	29,900,000

研究分野：地球化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：古環境変動・生物大量絶滅・同位体・質量分析・安定同位体・酸性雨・硫酸還元
 バクテリア・隕石衝突

1. 研究開始当初の背景

生命が誕生して以降、生命活動は脈々と引き継がれているが、それは常に単調なものではなかった。地球史においては、短期間に多くの生物が死滅し、生物多様性の低下した時期が知られている。これらは「生物大量絶滅イベント」と呼ばれ、大きなもので5つが知られている。

この生物大量絶滅イベントを引き起こす「引きがね」となる事象として、地球外天体の衝突や大規模火山活動が挙げられており、その「証拠探し」がこれまで行われてきた。

例えば、白亜紀-第三紀境界（K-T境界）の大量絶滅イベントに対しては、隕石衝突がその引きがねと考えられており、イリジウム濃縮や衝撃変成石英の存在などがその証拠として見出されている。

しかし、地球外天体衝突や大規模火山活動といった現象はあくまでも生物大量絶滅を起こす「引きがね」であって、生物活動に影響を与えたのは、これらの破滅的な現象に引き起こされた地球環境の変化である。これまで大量絶滅に関わる研究の多くは「引きがね」の探索に費やされてきたが、その後起きた環境変動に関して明確な答えを与えら

れる研究は少なかった。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目標は生物大量絶滅を引き起こした環境変動を明らかにすることである。そのために、生物活動を直接反映する生物由来物質（特に、硫化物・有機物）の同位体比分析、微量元素分析から、環境変動を読み取ることを目的として研究を進めた。

環境変動を読み取る指標を構築する必要があり、(1) 微量での同位体比分析が可能な質量分析システムの開発、(2) 高感度微量元素分析法の導入を行った。

3. 研究の方法

2006年度には筑波大学に連続フロー型質量分析計 (Isoprime-EA, Isoprime Ltd) を導入し、その調整を行った。また、標準試料として使えるように均質な石膏・石炭の採取を試みた。2006年度には炭素同位体比を中心に調整・分析に取り組んだ。また、淡水性堆積岩の炭素同位体比分析を行った。

2007年-2008年度は硫黄同位体比の分析に取り組んだ。Isoprime-EA は本来炭素・窒素同位体比分析用に作られているので、硫黄同位体比分析用に各種部品の交換等を行い、精度向上を試みた。

炭酸塩置換態硫酸の硫黄同位体比は、その生成時の海洋に溶存する硫酸イオンの硫黄同位体比をよく反映していることが知られている。この性質を利用して、炭酸塩置換態硫酸を用いて古海洋の硫酸の硫黄同位体比復元がなされている。炭酸塩置換硫酸は、炭酸塩を塩酸で溶解し、BaCl₂溶液を添加することで BaSO₄に変換される。しかし、堆積物にはさまざまな硫黄化合物が含まれており、これが分析に供する BaSO₄に混入しないようにするために、不安定成分を前処理により取り除く必要がある。その前処理法にはいくつかの「流派」があるが、どの方法が適切なのか明確ではない。また、これまでの分析では100g程度という非常に大量の試料が必要であったため、同一の試料を繰り返して分析したり、異なる手法で得た結果を比較したりすることが困難であった。しかし、近年普及してきた連続フロー型質量分析計を用いると、同様の精度の分析が数gの試料により可能になった。これだけ試料量を減らすことができるようになると、同じ試料に別の前処理法を適用して比較することも可能になる。地質調査所標準試料 JLS-1 から炭酸塩置換態硫酸を抽出する操作を繰り返し、同位体比が一定の値になるかどうか、別の手法でも同じ同位体比になるかどうか検討した。

原子力研究開発機構・原子力研究所の共同利用による中性子放射化と同研究所にある多重γ線検出装置 (GEMINI II) を利用し、堆積岩およびその酸溶解成分などのイリジウム濃度測定を行った。イリジウム濃縮は地球外天体衝突の証拠のひとつとして挙げられており、イリジウム濃縮層を境界の基準として扱うことができる。同位体比分析をどこに重点を置くかを考えるために、同位体比分析前にその濃度を得ようと考えた。2007年次にハンガリー共和国において採取した、ペルム紀-トリアス紀 (P-Tr) 境界、トリアス紀-ジュラ (Tr-J) 紀境界に相当する堆積岩のイリジウム濃度測定を行った。

白亜紀-第三紀境界に相当する粘土層にはイリジウムが濃縮しているが、その担体は不明である。これまでの研究において、化学操作を含んだ全岩分析により参加により抽出される相（すなわち硫化鉱物もしくは有機物）に存在する可能性が示唆されているが、実際にどこに存在するのか不明であり、放射光を利用した蛍光X線分析によって1粒子ごとの分析を行った。

4. 研究成果

(1) 連続フロー型質量分析計の導入

新規に導入した連続フロー型質量分析計では、実験室温度の安定化、錫カプセルの脱炭素処理の確立などにより、30マイクログラム相当の炭素を±0.1%以下の誤差で分析できるようになった。

我々のシステムでは硫黄同位体比分析には SO₂ ガスを用いて分析するが、その酸素同位体比が一定でなければ、正確に δ³⁴S を得ることができない。これに対処するために、石英ウールを詰めた石英管にガスを通すことにより、SO₂ ガスの酸素を SiO₂ の酸素と交換させて一定の値に保つようにシステムに改良を加えた。また、連続フロー型の質量分析計においては、直前に分析したガスが次試料の分析結果に影響を与えることがある（これはメモリー効果と呼ばれる）。硫黄同位体比測定に関しては、ガス分離のために設置されているクロマトグラフィーに起因していることを見出した。そこで、カラム充填剤、充填剤をつめるチューブを変え、メモリー効果を低減させる組合せを得た。さらに、適切なカラム温度設定に変更することで、このメモリー効果をより低減させることが可能になった。25%の差のある試料の連続分析でもメモリー効果は見出せない程度まで低減させることが可能になった。これらの調整により、30マイクログラムの硫黄を±0.1%以下の誤

差で分析が可能になった。これら炭素・硫黄同位体比分析の調整に関わる一部のデータをまとめ、雑誌論文②にまとめた。

(2) 炭素同位体比から読み取る淡水環境復元

K-T境界に相当する淡水性堆積岩の有機炭素の炭素同位体比分析を行った。淡水環境の堆積物に含まれる有機炭素の炭素同位体比は「基本的」には大気CO₂の炭素同位体比の変動と同期する(CO₂-有機物間の同位体比分別は「基本的」には変化しないことを意味している)。また、大気CO₂は海洋の全炭酸と平衡になり、その同位体比を反映している。石灰岩の炭素同位体比から海洋炭酸の同位体比がK-T境界において2‰程度低下することが一般的に知られており、K-T境界の淡水堆積岩も大気CO₂のみを記録するのであればこれと同期して、2‰程度炭素同位体比が低下するはずである。しかし、今回得た結果では低下はあるが、その低下量は2‰に至っていない。有機炭素の同位体比は、大気CO₂の同位体比と有機物生成に伴う同位体比分別の二つにより表現されるので、K-T境界直後の環境で同位体比分別の程度が通常よりも小さくなったことを意味している。同位体比分別の低下は、光合成活動の活発化などにより引き起こされるので、陸域ではK-T境界直後に生物活動が活発化したことになる。海洋における同位体比の低下は生物活動の低下を反映している。海洋表層の光合成生物に比べて、淡水環境では圧倒的に早く生態系(の少なくとも一部)が回復していたことになる。この内容を雑誌論文⑥にまとめた。

(3) 炭酸塩置換態硫酸の硫黄同位体比分析のための前処理法の検討

炭酸塩置換硫酸を得るための前処理法を大別すると(1)次亜塩素酸ナトリウム溶液処理、(2)NaCl溶液処理があげられる。(1)では有機物が効率的に取り除かれ、(2)では風化生成された水に溶解しやすい成分が取り除かれる((1)でもこの成分は取り除かれる)。地質調査所標準試料であるJLs-1を購入し、(1)、(2)の前処理方法を適用後に酸溶解で得られたBaSO₄の同位体比分析を行った。同じ試料に対して同じ処理法での結果であるにも関わらず(1)では最大数‰のばらつきが得られた。これは次亜塩素酸ナトリウムでは分解しないと考えられている硫化物(黄鉄鉱など)が(不完全に)酸化されて硫酸イオンを形成し、混入したことによるかと考えている。(2)の前処理法適用後に得られたBaSO₄に関しては繰り返し測定で得られた同位体比は一定であった。有機物除去などに有効であるとされる(1)の方法は適用するのが困難であ

り、この手法により得た同位体比の復元は適切でないことが分かった。前処理手法(1)と(2)から得たデータを直接比較して環境変動を議論している研究も存在するが、このような議論は危険である。これらは学会発表②にとりまとめた。また、JLs-1以外の試料についても同様の比較を行ったうえで学術論文にまとめる予定である。

(4) 硫化物・有機物の微量元素濃度を利用した古環境解析

① 全岩分析

2008年度にハンガリー共和国において採集したペルム紀-トリアス紀(P-Tr)境界、トリアス紀-ジュラ(Tr-J)紀境界に相当する堆積岩の全岩分析ではイリジウムの濃縮した層は見出せなかった。Tr-J境界にはこれまでの報告にはイリジウム濃縮が見出され、大量絶滅の引きがねとして隕石衝突が提案されている。境界付近のさらに細かなサンプリングを行った試料を得ており、その分析を今後行う予定である。

西尾嘉朗博士(海洋研究開発機構・高知コア研究所)との共同研究によるデンマーク共和国ステーブン・クリントにおいて採取した白亜紀-第三紀(K-T)境界試料についてもイリジウム濃度の分析を行った。K-T境界は明確に粘土層で白亜系-第三系が分けられる。この粘土層においてイリジウム濃縮を確認するとともに、露頭ごとの濃度の不均一性を見出すことができた。また、これと西尾博士により測定された他の微量元素濃度を比較することで、イリジウム濃度は親銅性元素濃度と相関性が高いことが分かった。さらに、硝酸による酸化処理により溶解した成分(有機物・硫化物が主成分)を蒸発乾固させて回収し、そのイリジウム濃度を測定したところ、イリジウムは溶解成分(有機物もしくは硫化物)に含まれていることが分かった。微量元素濃度の測定結果とも考えあわせると、硫化物に入る可能性が高いと考えて、②の局所分析のターゲットを硫化物にした。

② シンクロトロン放射光蛍光X線分析によるイリジウムの局所領域分析

堆積岩にイリジウム濃縮が見出されると、それは地球外天体の証拠になると考えられている。イリジウムは難揮発性元素であるために、隕石の衝突で気化した物質からの高温凝縮物(スピネルなどの酸化物)に取り込まれている可能性が高いと考えられてきた。しかし、化学処理による段階抽出法によると、酸化物にイリジウムは入っていないことが分かっており、その担体は何なのかは明確にはなっていない。一方、上述のように段階抽出において、有機物・硫化物に相当するフラ

クションにイリジウムが最も多く存在することが示されているが、硫化物・有機物にイリジウムが実際に存在するかどうか不明である。有機物もしくは硫化物にイリジウムが存在することになると、イリジウムは一旦海洋に溶解していたことになる。海洋に溶解したイリジウムは時間とともに低下するので、粒子に含まれるイリジウム濃度を時間指標として使える可能性がある。1粒子ごとのイリジウム濃度分析と同位体比・微量元素分析を組み合わせれば、より時間分解能の高い環境変動解析を行える可能性がある。

西尾嘉朗博士（海洋研究開発機構・高知コア研究所）らとともに大型放射光施設（SPring-8）のシンクロトン放射光蛍光 X 線分析により、酸化物、硫化物 1 粒子ごとのイリジウムの有無を調べた。しかし、いままで分析した粒子には定量可能な量（100ppm 程度？）のイリジウムが存在する粒子は見つかっていない。また、有機物に関しては取り組んでいないので、それも含めて今後も継続して取り組んでいく必要がある。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 9 件）

- ① Jadhav M., Amari S., Marhas K. K., Zinner E., Maruoka T., and Gallino R, New stellar sources for high-density, presolar graphite grains. *Astrophysical Journal*, 2008, 682, 1479-1485 (査読あり)
- ② 丸岡照幸、連続フロー型質量分析計による固体試料の炭素・硫黄同位体比分析：高精度分析のための改善点、地球化学、2008, 42, 201-216. (査読あり)
- ③ Itai, T., Masuda, H., Seddique, A. A., Mitamura, M., Maruoka, T., Li, X., Kusakabe, K., Dipak, B. K., Farooqi, A., Yamanaka, T., Nakaya, S., Matsuda, J., and Ahmed, K. M., Hydrological and geochemical constraints on the mechanism of formation of arsenic contaminated groundwater in Sonargaon, Bangladesh. *Applied Geochemistry*, 2008, 23, 3155-3176. (査読あり)
- ④ 柴田智郎、丸岡照幸、高橋徹哉、松田准一、多変量解析法を用いた北海道函館平野における深部地下水の供給源の推定、地球化学、2008, 42, 13-21. (査読あり)
- ⑤ Echigo, T., Kimata M., and Maruoka, T., Crystal-chemical and carbon-isotopic characteristics of karpaitite (C_2H_{12}) from the Picacho Peak Area, San Benito County, California: Evidence for the hydrothermal formation. *American Mineralogist*, 2007, 92, 1262-1269. (査読あり)

- ⑥ Maruoka, T., Koeberl, C., and Bohor, B. F., Carbon isotopic compositions of organic matter across continental Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary sections: Implications for paleoenvironment after the K-T impact event. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 253, 226-238. (査読あり)

〔学会発表〕（計 11 件）

- ① 丸岡照幸、連続フロー型質量分析計による硫黄同位体比測定におけるメモリー効果の低減、日本質量分析学会、同位体比部会、2008/11/5-7、愛知県民の森、
- ② 丸岡照幸、鈴木紀充、炭酸塩構造置換態硫酸の硫黄同位体比分析、日本地球化学会、2008/9/17-21、東京大学
- ③ Maruoka, T., Galdenzi, S., and Matsuda, J., Sulfur isotope geochemistry of sulfidic springwaters at Marche region, central Italy. Annual VM Goldschmidt Conference 2007, August 18-24, 2007, Köln, Germany.
- ④ 丸岡照幸、連続フロー型質量分析計による同位体測定の精度向上を目指して、日本質量分析学会 同位体比部会、2006/11/8-10、日光
- ⑤ 丸岡照幸、大量絶滅イベントを引き起こした環境変動—同位体比組成からの制約—、日本地球惑星科学連合 2006 年大会、2006/5/14-18、幕張メッセ。

〔その他〕

- ① 丸岡照幸、西尾嘉朗、堆積岩の微量元素組成から読み取る地球外天体衝突後の環境変動、「地球外起源固体微粒子に関する総合研究」小研究会、2009/03/30
http://www.geol.sci.hiroshima-u.ac.jp/~geochem/ICRR_meeting/pdf090330/maruoka.pdf
- ② 丸岡照幸、生物活動の痕跡が示す大量絶滅の真相、季刊「生命誌」、59、JT生命誌研究館
<http://www.brh.co.jp/seimeishi/journal/no59.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸岡 照幸 (MARUOKA TERUYUKI)
筑波大学・大学院生命環境科学研究科・准教授

研究者番号：80400646

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし