

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14817

研究課題名(和文) Lu-Hf法を用いた遠洋性褐色粘土堆積物の堆積年代決定手法の確立

研究課題名(英文) Development of age determination procedure for pelagic brown clay by Lu-Hf method

研究代表者

大田 隼一郎(Ohta, Junichiro)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：70793579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：遠洋性褐色粘土とは、堆積フラックスの小さな成分からなるため、こうした成分に記録された地球環境変動の微弱な信号を読み解く鍵となるが、堆積年代決定ができないことが問題となっていた。本研究は、遠洋性褐色粘土に含まれている魚の骨の化石に対し、ルテチウムがハフニウムに放射壊変することを利用した年代決定手法を適用することで、遠洋性褐色粘土の年代決定手法を確立することを目的とした。本研究により、遠洋性褐色粘土試料から試料となる魚の骨の化石を効率的に分離する方法が確立されたが、同位体分析の結果、正確な測定値を得るためには、魚の骨の化石試料を10 mg以上確保する必要があることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、ルテチウム-ハフニウム法は、年代の非常に古い岩石に対して適用されることがほとんどであり、比較的若い年代の海底堆積物に適用したのは本研究が世界初である。本研究による試みの結果としては、正確な年代値を得ることはできなかったものの、分析対象となる魚の骨の化石を堆積物試料から効率的に確保する方法と、正確な分析のための試料の要件を明らかにすることができた。こうした情報は、今後の開発の継続と手法の確立にあたって極めて重要な情報となる。こうした情報に基づいて遠洋性褐色粘土の年代値を体系的に決定できれば、真の地球環境変動の解読の鍵となる画期的な年代決定手法となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Pelagic brown clay is considered to be useful medium for reconstructing weak signals of earth environment changes because pelagic brown clay consisted of slowly depositing materials that recorded the weak signals. However, difficulty with dating it has prevented us to reconstruct time record of the weak signals. The aim of this study was to establish dating procedure for pelagic brown clay with lutetium-hafnium method, a method using radioactive decay of lutetium incorporated in fish skeletal debris contained in pelagic brown clay. This study established a procedure to efficiently separate fish skeletal from sediment samples. However, unfavorable disturbance on isotope ratio occurred when the amount of fish skeletal debris sample was less than 10 mg. Therefore, to obtain correct data for dating, more than 10 mg of fish skeletal debris is necessary.

研究分野：古海洋環境学

キーワード：地球環境変動 深海底堆積物 遠洋性褐色粘土 年代測定 Lu-Hf法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

過去の地球環境変動の変遷を知るには、それを記録しながら長期間かけて堆積した海底堆積物の組成を把握し、それを堆積年代と結び付けることが最も有効である。このために従来から用いられてきたのは、生物源堆積物である。生物源堆積物は、豊富に含まれる微化石や、両行に保存された古地磁気記録から信頼性の高い年代制約が可能であるが、生物源物質の堆積フラックスが非常に大きいため、その他の堆積フラックスの小さな成分に記録された情報が埋もれてしまう。一方、遠洋性褐色粘土と呼ばれる堆積物は、堆積フラックスの小さな成分から構成されるため、こうした成分に記録された情報を読み取るのに有用であるが、上記のような年代指標となる情報を含んでいないため、これまで年代決定が困難であった。しかし、真の地球環境変動の記録を知るには、この遠洋性褐色粘土に記録された情報を時間情報と結び付けるのが必須である。

2. 研究の目的

本研究では、遠洋性褐色粘土中でもよく保存されている魚の骨の化石が、レアアースを高濃度で含むことに着目した。レアアースのひとつであるルテチウム (Lu) の同位体である ^{176}Lu は半減期約 357 億年で ^{176}Hf に壊変する。ここで、試料に含まれている ^{176}Lu と ^{176}Hf の比率を測定すれば、試料の年代がわかる。これを Lu-Hf 法とよぶ。本研究では、この Lu-Hf 法を用いて、遠洋性褐色粘土の信頼性の高い堆積年代を得る手法を開発し、実用化することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は、遠洋性褐色粘土に含まれている魚の骨の化石を分離し、それを試料として用いて Lu-Hf 法を適用する。具体的な研究の方法として、測定妨害物質の除去、高精度測定条件の決定、年代地の正確性の検討、および魚の骨の化石の回収率の最大化、4つの研究項目により研究を構成した。

測定妨害物質の除去 正しい年代値を示すような Lu-Hf の同位体組成は、魚の骨の化石に付着したマンガン酸化物や、分離しきれなかった鉱物 (ジルコンやその他ケイ酸塩鉱物) によって擾乱される恐れがあるため、これを適切に除去する必要がある。本研究ではまず、他の粒子よりも粒度の大きな魚の骨の化石を大まかに分離するため、ふるいを用いて 20 μm 未満の粒子を除去した。さらに、32 μm 、62 μm 、125 μm のメッシュを用いて、それぞれの粒度を持つ魚の骨の化石を含む粒子を得た。次に、魚の骨の化石とその他の鉱物の密度差を利用して分離するために、ジヨードメタン (比重 3.325 g/cm^3) とアセトン (比重 0.788 g/cm^3) を混合した重液を用いて、魚の骨の化石よりも重い鉱物および軽い鉱物を除去した。さらに、魚の骨の化石に付着したマンガン酸化物を除去するために、緩衝溶液中に溶解させた亜ジチオン酸ナトリウムで還元することにより除去した。なお、この研究項目においては、ふるい分けの際のメッシュの目開きの選択や、重液の比重調整、および、試料の取り扱い方法の工夫により、魚の骨の化石の回収率が最大化するように配慮した。

高精度測定条件の決定 魚の骨の化石試料の Lu-Hf 分析には、マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた。このとき、Lu、Hf 測定値に対する装置特性による酸化物同重体イオンからの妨害を適切に除去することが年代値の正確性を大きく左右する。そこで、Lu および Hf の標準溶液を用いて、酸化物イオン生成を抑えつつ、妨害イオンの干渉を適切に補正できる分析条件を決定した。次に、により得られた魚の骨の化石を用いて Lu-Hf 年代を実際に得るには、Lu および Hf の同位体比だけでなく、それぞれ定量分析を行う必要がある。そこで、 ^{176}Lu と ^{180}Hf の濃縮された濃縮同位体溶液を試料に添加し、同位体分析値から定量値を計算する、同位体希釈法を用いた。まず、 ^{176}Lu と ^{180}Hf の濃縮同位体物質を硝酸に溶解して希釈し、濃縮同位体標準溶液を作成した。次に、濃縮同位体溶液と天然同位体比をもつ標準溶液を混合し、Lu-Hf 同位体分析を行って、濃縮同位体溶液の正確な濃度を決定した。この濃縮同位体溶液を、秤量した魚の骨の化石試料に添加したうえで、試料分解用の酸による影響を確認するために塩酸あるいは塩酸と過塩素酸の混合酸により溶解し、イオン交換樹脂を用いて Lu および Hf を分離したのち、マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて Lu 同位体比および Hf 同位体比を測定した。

年代値の正確性の検討 本研究では、北西太平洋の南鳥島沖から採取された、魚の骨の化石を含み、極めて高いレアアース濃度を持つ遠洋性褐色粘土「超高濃度レアアース泥」を資料として用いた。筆者らの研究により、超高濃度レアアース泥はおよそ 3450 万年前に生成したことが明らかとなったため [1]、本研究の Lu-Hf 法による年代と、この生成年代とを比較することによって年代地の正確性の検討を行った。年代地の計算には、アイソクロン法という方法を用いた。これは、同一の年代をもつ複数の試料を分析し、得られた Lu-Hf 同位体比プロットに対し、回帰直線から年代を求める手法である。本研究では、ふるい分けにより同じ堆積物試料から 32 μm 以上、62 μm 以上、125 μm 以上の粒度を持つ魚の骨の化石を分離したため、これら 3 つの試料の Lu-Hf 同位体比プロットからなる直線から年代値を与えることを想定した。

4. 研究成果

測定妨害物質の除去 本研究による、ふるい分け、重液分離、および化学洗浄の結果、堆積物試料の一般的な保管量のおよそ4分の1となる約5gの堆積物試料から、32 μm以上、62 μm以上、125 μm以上のそれぞれの粒度について、魚の骨の化石を1 mg以上回収することに成功した。これは測定に必要な十分な量であるといえる。ただし、32 μm以上、62 μm以上のものについては10 mg以上の量が回収できたものの、125 μm以上ではほぼ1 mgと、比較的少ない回収量となった。なお、ふるい分けについては、32 μm以上、62 μm以上の魚の骨の化石粒子には、魚の脊椎などの骨格の破片が多く含まれ、125 μm以上の粒子には魚の歯の化石が多く含まれていることがわかった。また、重液分離については、魚の骨の化石を構成するリン酸カルシウムの比重は3 g/cm³を超えるものの、有機物を多く含む多孔質な物質であるため、魚の骨の化石の比重を2.8-2.9 g/cm³と想定して重液分離を行った結果、最も効率よく分離できることが分かった。さらに、化学洗浄の効果を目視で確認した結果、付着物はほぼ除去されたことが分かった。以上のような検討により、海底堆積物試料から魚の骨の化石を効率よく回収できる手法が確立されたといえる。

高精度測定条件の決定 本研究による、Lu-Hf分析を高精度、高確度に行うために検討した分析条件にて、標準溶液を測定した結果、Lu-Hfの同位体比は標準溶液の確認されている同位体人一致した、小数点以下4桁以上の精度の値を得ることに成功した。

年代値の正確性の検討 本研究で分離した魚の骨の化石試料のLu-Hf分析を行った結果、Lu濃度は26-61 ppm、Hf濃度は0.89-1.22 ppmとなった。この値は、先行研究によって報告された魚の骨の化石の微量元素組成[2]と一致する。なお、Lu濃度については、32 μm以上、62 μm以上の魚の骨では60 ppm程度であったものの、125 μm以上のものでは30 ppm程度と低い濃度を示した。これは、125 μm以上のものに多く含まれていた魚の骨の化石の結晶構造が緻密なため、Luを含むレアアース濃集度が低いことを反映していると考えられる。これらの試料について、Lu-Hf同位体比をプロットしたところ、極めて大きなばらつきを示し、年代決定に必要な高い直線性をもつプロットが得られず、年代値を算出することができなかった。この原因を明らかにするため、各分析値同士の比較を行ったところ、魚の骨の化石試料の秤量値の少ないものほど¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf比が高く、最も高いものでは、¹⁷⁶Luの放射壊変を考慮したとしても自然界で取りうる同位体比を逸脱することがわかった(図1)。このことから、試料量が少ないことが、意図しない同位体比変動を引き起こし、年代決定を困難にしている可能性がある。これまで岩石などを用いてHf同位体比分析を行った数多くの研究では、岩石試料であったため大量の試料(数十mg以上)を分析に供することができた(例えば、[3])。しかしながら、本研究で用いた魚の骨の化石試料は、最も少ないものでは1 mgに達しないため、これが原因でイオン交換樹脂による分離などの際に意図しない未知の同位体分別が起きた可能性がある。それ以外にも、同重体イオンの干渉、酸化物イオンの干渉、といった考えられうる様々な要因を検討したものの、原因は不明である。

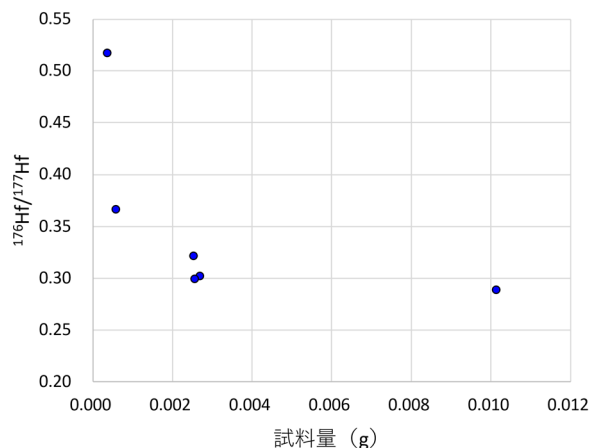


図1 魚の骨の化石試料量と¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hfの関係

以上のように、本研究により分析のための魚の骨の化石試料を効率的に分離する手法が確立されたが、実際の同位体分析に際して、これまで一般的に多数行われてきた岩石などに対するLu-Hf分析では報告されたことのない、未知の同位体分別が起こった結果、年代決定が難しくなることが分かった。こうした問題は、得られる試料量に制約のある、本研究のような魚の骨の化石のLu-Hf分析に特有の事象である可能性があるため、分析手順を最初から見直し、原因を明らかにしていく必要がある。しかしながら、最も多くの試料量(約10 mg)を確保できた試料については、天然の¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf比に¹⁷⁶Luの放射壊変分を加えた自然な同位体比を示したため、試料をそれぞれ10 mg以上程度確保することが、正確な分析の鍵となると考えられる。

引用文献

- [1] Ohta et al., *Sci. Rep.* **10**, 9896, 2020. [2] Takaya et al., *Sci. Rep.* **8**, 1-8, 2018. [3] Hanyu et al., *Geochem. J.* **39**, 83-90, 2005.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Junichiro Ohta, Kazutaka Yasukawa, Tatsuo Nozaki, Yutaro Takaya, Kazuhide Mimura, Koichiro Fujinaga, Kentaro Nakamura, Yoichi Usui, Jun-ichi Kimura, Qing Chang, Yasuhiro Kato
2. 発表標題 Fish debris and rare-earth deposition event in the latest Eocene revealed by osmium isotope stratigraphy
3. 学会等名 Goldschmidt Conference 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Junichiro Ohta, Kazutaka Yasukawa, Tatsuo Nozaki, Yutaro Takaya, Kazuhide Mimura, Koichiro Fujinaga, Kentaro Nakamura, Yoichi Usui, Jun-ichi Kimura, Qing Chang, Yasuhiro Kato
2. 発表標題 Fish debris and rare-earth deposition caused by topographically induced upwelling in the latest Eocene
3. 学会等名 JpGu-AGU Joint Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------