

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20810007

研究課題名（和文） 堆積年代に応じた遠洋性海洋堆積物中の陸源碎屑物の供給源推定

研究課題名（英文） Estimation of the sources of pelagic sediments by sedimentation age

研究代表者

小豆川 勝見 (SHOZUGAWA KATSUMI)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：00507923

研究成果の概要（和文）：

2008 年度では南太平洋遠洋性海洋堆積物試料を用いて日本原子力研究開発機構研究炉 JRR-3M および JRR-4 において INAA 法、PGA 法を適用した多元素分析を行った。これらの手法から得られた 30-36 元素の定量値を多次元ベクトルと見なし、供給源に合致する元素濃度パターンの抽出を行う独自の統計処理を含めた多変量解析によって、堆積物に含まれるオーストラリアならびにニュージーランドから風送されるレスの寄与量を過去 20 万年の堆積年代の間で推定することが出来た。2009 年度では前年度で対象とした南太平洋よりもさらに南方にある南極海遠洋性海洋堆積物を研究対象に用いた。INAA 法および PGA 法を用いた多元素分析を適用すると同時に堆積年代別の海洋環境を評価する目的で  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法を用いて堆積物に含まれる鉄の状態分析を行った。詳細な検討の結果、スコシア海堆積物表層(5.0kyr)に四極分裂値が極めて大きいダブルレットピークを有する鉄化学種を確認し、この化学種が初生的な海緑石中に含まれる III 価鉄に由来するものと推定された。近年のスコシア海堆積物は海緑石を局所的に生成させる強い還元的環境下にあったことが示唆されることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Our study in 2008 is, in order to estimate the source in pelagic sediments, principal components analysis (PCA) was applied to the data matrix which was made by chemical compositions of sediments measured by instrumental neutron activation analysis and prompt gamma-ray analysis. The results of PCA represented 3-factor models in each sediment, explaining 58-98% of the total variations in the sediments. A comparison of eigenvectors of terrigenous elements indicated the existence of 2 sources. Group 1 is suggested to be continental dust, whereas Group 2 is suggested to be volcanic rock. Variation of K/Ti ratio and Eu anomaly of sediments supported the above results. In 2009, to elucidate the environment of sedimentation in the Scotia and Ross Seas in the Antarctic Ocean during the period from upper Pleistocene to the present, sediments from the seas were investigated by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy, instrumental neutron activation analysis and X-ray absorption near-edge structure. In Mössbauer spectra of Scotia Sea sediment, a specific doublet peak (isomer shifts of 0.57–0.59  $\text{mms}^{-1}$ , quadrupole splitting of 1.70–1.83  $\text{mms}^{-1}$ ) was observed, suggesting the generation of primary glauconite by detailed speciation. In contrast, sediment cores from the Ross Sea and another sea area around Antarctica had no specific peak in Mössbauer spectra. Concentrations of iron and other elements in both sediments hardly fluctuated,

that is, sedimentation matter in the Scotia Sea sediments containing iron species was not affected by the origin of specific iron species but by factors such as early-stage diagenesis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,280,000	384,000	1,664,000
2009年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
総計	2,260,000	678,000	2,938,000

研究分野：環境分析化学

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：古海洋環境, 多変量解析, 放射化分析法

#### 1. 研究開始当初の背景

海洋堆積物はその供給源で大別すると陸源砕屑物、海洋生物起源、自生作用(続成作用)による生成物からなる粒子群によって構成される。海洋堆積物はその堆積年代に起因する様々な外的要因によって組成が異なり、その状態を記録することから、海洋堆積物は古海洋環境を記録する貴重なプローブとなる。特に更新世後期以降から完新世にかけての古海洋環境変動の復元は、近年の氷期-間氷期サイクルを経験したグローバルな地球システム変動を評価する上で非常に重要な基礎データになる。古海洋環境復元については現在までに海洋堆積物を用いた国際的な古海洋環境復元プロジェクト DSDP/ODP/IODP などが順次遂行され、地球化学分野に大きな成果を上げてきた。一例を挙げれば、海洋底掘削コアから原生微生物を発見した業績は非常に評価が高く、地球システムの変遷のみならず生物史へ大きなインパクトを与えた。

しかし、これらの多くの研究例は第三紀から第四紀にかけての長期的な古海洋環境変動の復元を主たる目的にしている。また第四紀以降の環境復元の研究例においては、堆積物の採取にピストンコアラを利用してきた。ピストンコアラは数 m 程度のリカバリが可能であるが、その反面、採取時に堆積物を非線形的に圧縮したり、あるいはパイロットコアラによって層序の攪乱が生じることが往々にして見受けられる。そのためピストンコアラによる採取法では、遠洋性海洋堆積物の堆積速度を考慮すると 100Ma オーダーでの古海洋環境のトレースは可能であるが、その一方で、更新世以降に堆積した海洋堆積物の採取および高時間分解での再現は非常に困難であった。

一般的に海洋堆積物の中でも遠洋性海洋堆積物は堆積速度が低速であり人為的影響が十分に無視できることから、海洋環境を堆積時からそのまま反映していると考えることが出来る。海洋堆積物はその供給源に

陸源砕屑物を有するが、遠洋性海洋堆積物についてはその多くがアルミノ珪酸塩を主な構成物質とする風送塵(レス)である。そのためその供給源を推定することは、レスの飛来地を推定することに他ならない。つまり、堆積年代毎のレス起源推定の議論は、堆積当時の気候変動に密接にリンクすると期待することができる。また、近年では南極域やグリーンランドなど極域ではボーリングコアラによって採取された雪氷試料(アイスコア)中に含まれるダストの解析、特に Sr や Nd の安定同位体比から、レスの飛来地を推定する研究報告が見受けられる。しかし、これらの研究例はアイスコア中のダスト濃度が極めて低濃度であるため分析が非常に困難である。さらにそもそも分析試料に供することが出来る量が限られていることから再現性が得られにくい。同時にアイスコアが採取された近辺の環境復元にしかこの手法を用いることが出来ない。これに対して遠洋性海洋堆積物は先述のプロジェクトをはじめとした採取計画によってアーカイブされているコアが世界中に数多く存在し、特に近年では採取時に攪乱が少ない採取が期待できるようになりつつある。

## 2. 研究の目的

現在までに東京大学海洋研究所(現:東京大学大気海洋研究所)および海洋研究開発機構(Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology ; JAMSTEC)によって採取された、層序に安定性がある極めて再現性の高い遠洋性海洋堆積物を更新世以降の古海洋環境復元試料として研究試料に供する。これらの試料は南極海から南太平洋ニュージーランド東方沖の西経 170 度沿いにトランセクト採取された海洋底コアである。これらの試料について多元素分析から多変量解析に基づいた統計処理を適用することに

よって、オーストラリアならびにニュージーランドからのレスの寄与の見積もりを予察的に得ることができた。この経験から海洋底コアの構成元素の定量に少なくとも半年程度の時間を必要とし、その後の統計作業を加えて合計 1 年程度の時間を必要とする。

本研究の最大の特色は多元素分析による定量値と統計的手法による元素濃度パターン抽出によって、汎用的な供給源推定を可能にすることである。例えば既存の供給源推定法を適用できる南極やグリーンランド、あるいは高山などの極域近辺以外に、中央海嶺域やハワイ沖などの遠洋性地域、つまりこれまで起源推定法が存在し得なかった海域について、容易に本手法を適用できることが地球化学分野において非常に重要な意味をもつ。本研究では特に近年の海洋環境変動に着目するため、更新世以降の堆積年代に着目しているが、アーカイブされているコアの中に層序の攪乱、圧縮のない堆積物が存在すれば汎用的に統計的手法を適用することが可能である。

本研究では採取コアに対して過剰  $^{230}\text{Th}$  堆積年代測定を適用し、堆積年代および堆積速度を明らかにする。レスの供給源あるいはその比率が堆積年代に応じて変化する過程を明らかにすることで、堆積年代当時の陸域との気候変動とのリンクをとることが最終的な目的である。

## 3. 研究の方法

1. 背景で挙げたように堆積物の粒径別同位体組成から供給源を推定する研究報告はこれまでに複数見受けられる。しかし、これらの手法は測定元素が限られ、マルチコレクタープラットフォームを備えた質量分析計(MC-ICP-MS)のような高価・高度な測定機器を必要とする。さらに供給源が 3 箇

所以上存在する場合には、希釈効果から供給源を特定することは困難であり、別手法によるサポートデータを必要とする場合がある。本研究が着目した点は、堆積物が異なる供給源複数を持つ場合、それぞれの供給源から飛来するレスの元素組成パターンが異なるという予測である。本研究では既存の多元素分析法(機器中性子放射化分析(INAA)法や即発ガンマ線分析(PGA)法)を用いて堆積物の定量値を堆積方向(堆積年代順)に測定し、その定量値を統計的手法によって各供給源の濃度パターン(固有ベクトル値)を抽出する。固有ベクトル値は、地理的要因によってグルーピングを行う。さらに定量値から得られる既存の地球化学的指標と比較することによってその整合性を確認する。

#### 4. 研究成果

2008 年度では南太平洋試料のうち数コアについて日本原子力研究開発機構研究炉 JRR-3M および JRR-4 において INAA 法、PGA 法を適用した多元素分析を行った。これらの手法から得られた 30-36 元素の定量値を多次元ベクトルと見なし、供給源に合致する元素濃度パターンの抽出を行う独自の統計処理を含めた多変量解析によって、堆積物に含まれるオーストラリアならびにニュージーランドから風送されるレスの寄与量を過去 20 万年の堆積年代の間で推定することが出来た。2009 年度では前年度で対象とした南太平洋よりもさらに南方にある南極海の遠洋性海洋堆積物を研究対象に用いた。これまでにほとんど明らかにされていない後期更新世から現世にかけての南極海の堆積環境を推定するため、ロス海およびスコシア海より採取された堆積物について、陸源破屑物の年代別供給量を明らかにする目的で INAA 法および PGA 法を用い

た多元素分析を行うと同時に堆積年代別の海洋環境を評価する目的で堆積物に含まれる鉄の状態分析を  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法を用いて行った。その結果、ロス海およびスコシア海の両堆積物ともに堆積年代別の主要な金属元素濃度に大きな変動はなかったが、その一方で、鉄の状態分析ではスコシア海堆積物には四極分裂値が極めて大きいダブルレットピークを有する鉄化学種を確認した。詳細な検討の結果、この化学種が初生的な海緑石中に含まれる III 価鉄に由来するものと推定された。この化学種は堆積物表層に生じており、また堆積年代が増加するとともにその存在量が減少する特徴がある。スコシア海堆積物表層の堆積年代は  $^{14}\text{C}$  年代測定法によれば 5.0kyr 程度であり、一般的に結晶性海緑石のようなフィロ珪酸塩の生成に必要な堆積年代ではない。一方でロス海堆積物では同様の鉱物は堆積物全体で存在しないことから、近年のスコシア海堆積物は海緑石を局所的に生成させる強い還元的環境下にあったことが示唆される。

#### 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 3 件)

- ① K. Shozugawa, A. Kuno, M. Hideki, M. Matsuo,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of Specific species in the Antarctic Ocean sediments, J. Nucl. Radiochem. Sci., 査読有, 10(1), 2009, 13-17.
- ② K. Shozugawa, A. Kuno, Y. Sano, M. Matsuo, Estimation of the sources of pelagic sediments from the South Pacific Ocean to the Antarctic Ocean, J. Radioanal. Nulc. Chem., 査読有, 278(2), 2008, 331-335.
- ③ 小豆川勝見, 金井豊, 佐野有司, 松尾基之, 南太平洋における遠洋性海洋堆積物をプローブとした堆積当時の気候変動の検討 Can pelagic sediments from

the South Pacific Ocean act as a probe for climate change at the sedimentation age?, 放射化分析法利用に関する国際化専門研究会 Proceedings of the Specialist Research Meeting on "Internationalization on the Utilization of Neutron Activation Analysis, 査読有, KURRI-KR-138, 2008, 58-69.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 小豆川勝見, 松尾基之, 大島真澄, 藤暢輔, 木村敦, 小泉光生, 雪氷中のダスト粒子に含まれる人為起源物質比の推定, 2009 日本放射化学会年会・第 53 回放射化学討論会, 2009.
- ② 原直樹, 小豆川勝見, 松尾基之, 還元的環境下における東京湾底質に含まれる元素の化学状態, 日本地球化学会年会, 2009.
- ③ 原直樹, 小豆川勝見, 松尾基之, 干潟底質における酸化還元電位と挙動に関する研究, 日本地球化学会年会, 2009.
- ④ 小豆川勝見, 金井豊, 佐野有司, 松尾基之, 過剰  $^{230}\text{Th}$  により年代決定された遠洋性海洋堆積物表層における Aragonite-Calcite 相転移, 2008 日本放射化学会年会・第 52 回放射化学討論会, 2008.
- ⑤ 原直樹, 小豆川勝見, 松尾基之, 硫酸還元と栄養塩から見た都市河川の環境評価, 日本地球化学会年会, 2008.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :

番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

6. 研究組織

(1)研究代表者

小豆川 勝見 (SHOZUGAWA KATSUMI)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教  
研究者番号 : 00507923