

機関番号：82706
 研究種目：研究活動スタート支援
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21840069
 研究課題名（和文） Re-0s 同位体迅速測定システムの開発～顕生代グローバル環境変動を読み解く～
 研究課題名（英文） Development of a new analytical method for rapid determination of Re-0s isotopes to unravel the global environmental change through the Phanerozoic
 研究代表者
 野崎 達生 (NOZAKI TATSUO)
 独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域・ポストドクトラル研究員
 研究者番号：10553068

研究成果の概要（和文）：本研究では、古海洋・古気候変動の原因解明に有用な Re-0s 同位体の迅速測定方法を開発した。Re, 0s は濃度が非常に薄いために TIMS での測定が一般的であるが、MC-ICP-MS と気化法を組合せた分析手法を開発し、従来よりも数倍サンプル処理能力を向上させることに成功した。本手法を美濃帯坂祝地域のチャート試料に適用し、三畳紀の約 40 Myr にわたる長期の古海洋 0s 同位体比経年変動曲線を復元した。本結果から、チャート試料が古海洋の 0s 同位体比を復元する記録媒体として有効であることが初めて明らかになった。また、三畳紀前期に今まで確認されていなかった還元的海洋環境が広がっていたことが解明された。

研究成果の概要（英文）：We developed a new analytical method for rapid determination of Re and 0s isotopes using a MC-ICP-MS (NEPTUNE) and sparging method. As a result, sample throughput of Re-0s analyses became several times higher than that of the N-TIMS method. We applied this method to pelagic chert samples from the Inuyama Area, Mino Belt, and have succeeded to reconstruct the secular variations of marine 0s isotope ratio through the Triassic period.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,090,000	327,000	1,417,000
2010 年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,080,000	624,000	2,704,000

研究分野：同位体地球化学，鉱床学

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：Re-0s 同位体，気化法，MC-ICP-MS，チャート，付加体，古海洋環境，地球化学，分析化学

1. 研究開始当初の背景

Re-0s（レニウム-オスミウム）同位体は、そのユニークな性質から、古環境変動の原因を解明する強力なツールである (e.g., Kato et al., 2005; Tejada et al., 2009; Kuroda et al., 2010). 現世の 0s 同位体比 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比) は、マントルおよび宇宙塵が 0.12~0.13 という低い値を、大陸地殻は 1.0

~1.4 の高い値を示し、海水の 0s 同位体比組成は上記 3 つのリザーバーからのフラックスによって支配されている (~1.06) (e.g., Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2000). また、0s は海洋での滞留時間が約 4 万年と短いために、Sr 同位体比 (滞留時間=約 3 百万年) に比べて遥かに高解像度で環境変動を解読することが可能である。0s 同位体比を用

いて、K-T 境界における隕石衝突イベントや OAE-1a とオントンジャワ海台噴出とのリンケージなど、画期的成果が報告されつつある (Luck and Turekian, 1983 ; Tejada et al., 2009).

しかし、一般的に岩石試料中に含まれる Re, Os 濃度は ppt~ppb レベルと極微量であり、分析の前処理や測定に多くの手間と時間・費用がかかることが問題であった。近年、Re-Os 同位体測定を行える研究室の数が世界中で増えると共に、データの質だけでなく数も重要になりつつある。また、古海洋の Os 同位体比の復元に用いられる試料は、海水中の Os を効率良く吸着・濃集する海底堆積物、Fe-Mn クラスト、黒色頁岩などが用いられてきたが (e. g., Ravizza, 1993 ; Ravizza and McMurty, 1993 ; Peucker-Ehrenbrink et al., 1995), 海洋堆積物は過去 2 億年よりも古い物が存在せず、他の試料についても分布年代が散点的であることから、Os 同位体比組成の新たな記録媒体の必要性が高まっていた。

2. 研究の目的

本研究では、(1) MC-ICP-MS (NEPTUNE) と気化法を組合せて、Re-Os 同位体をより迅速かつ簡便に測定する手法を開発し、(2) その手法を美濃帯坂祝地域のチャート試料 (遠洋性堆積物) に適用し、古海洋の Os 同位体比を復元するうえでのチャート試料の有用性の検証および三畳紀の約 4 千万年間にわたる長期 Os 同位体比経年変動曲線の復元と古環境変動の解読を主な目的とした。

3. 研究の方法

従来、Re-Os 同位体分析は、N-TIMS を用いた手法が一般的であった (Creaser et al., 1991; Völkening et al., 1991). N-TIMS を用いた分析の前処理は、カリアスチューブによる試料の酸分解→ CCl_4 を用いた Re と Os の溶媒分離を行った後に、Re に関しては陰イオン交換樹脂を用いた 2 段階のカラム分離と純化を、Os に関しては、HBr への抽出と Micro 蒸留による Os の純化作業、そしてフィラメントローディングを行った後に N-TIMS での測定を行っていた (e. g., Kato et al., 2005 ; Suzuki and Tatsumi, 2006 ; Nozaki et al., 2010). N-TIMS での Re-Os 測定は高感度・高精度/確度で行うことが可能であるが、前処理と測定に多くの時間を要する。そこで、Hassler et al. (2000) および Schoenberg et al. (2000) によって開発された“気化法”と MC-ICP-MS を組合せることによって、Re-Os 同位体を迅速に行う手法の開発を行った。

Os は酸化されると OsO_4 の化学形態をとり、揮発性に富んだ物質になる。この揮発性は、分析前処理において試料溶液を冷やしなから作業しなければならずネックの 1 つであっ

たが、揮発性を逆手に取って気体の形態で Os のみを MC-ICP-MS へと輸送すれば、 CCl_4 による Re と Os の分離を経ずに、両者の分離と Os 同位体の測定を同時に行うことができる。また、Os 測定後の試料溶液 (逆王水) を、一晩乾固することによって残存する Os を完全に除去することが可能である。ICP-MS は TIMS に比べて元素をイオン化するダイナミックレンジが広いとため、イオン交換樹脂を用いた Re の分離・純化作業も 1 度で十分である。さらに、MC-ICP-MS を用いれば、フィラメントローディングの作業が要らず溶液で測定を行うことができ、測定時間は 5 分の 1~10 分の 1 と大幅に短縮される。

本手法を先駆的に導入したハワイ大学 SOEST の Gregory Ravizza 准教授の研究室を訪問し、気化法技術の習得を行った。また、JAMSTEC に導入されている MC-ICP-MS (NEPTUNE) は、8 つのマルチイオンカウンター (MIC) と 9 個の Faraday cup を搭載しており、7 つの同位体を持つ Os および 2 つの同位体を持つ Re を同時に検出・測定することが可能である。以上の気化法と MC-ICP-MS を組合せた Re-Os 同位体分析手法を、標準溶液および標準岩石試料の分析を重ねることで確立させた (Nozaki et al., *in revision*).

また、上記の方法で開発した Re-Os 同位体迅速測定方法を岐阜県美濃帯坂祝セクションに分布するチャート試料 (遠洋性堆積物) に適用した。坂祝セクションのチャート試料は、三畳紀前期~ジュラ紀前期までを完全連続にカバーしていることが生層序学的に明らかになっており (Sugiyama, 1997 ; 二階堂・松岡, 2010), Os 同位体比を用いた古海洋環境変動の解明には格好の研究試料である。しかし、チャートから古海洋の Os 同位体比を復元した例は今までに 1 つしか報告されておらず (Kuroda et al., 2010), チャートの Os 同位体比が本当に古海洋の Os 同位体比を反映・保持しているのか十分な検討は未だされていない。しかし、チャートは付加体中に広く分布する岩石であり、日本列島にも過去 4 億年以降のチャートが分布している (磯崎ほか, 2010)。したがって、チャートを古海洋の Os 同位体比組成復元に用いることができれば、顕生代を通じた古海水の Os 同位体比経年変動曲線の復元および環境変動の解読が大きく前進することになる。

そこで、本研究では坂祝セクションのチャート試料の Re-Os 分析と共に、XRF を用いた主成分元素濃度分析、ICP-MS を用いた微量元素濃度分析を行い、Re, Os と他元素の関係を詳細に検討することによって、チャート試料の Os 同位体比が堆積時の初生的な地球化学的情報・古海洋情報を保持しているのかについての検討から行った。

4. 研究成果

2009年5月にハワイ大学 SOEST の Gregory Ravizza 准教授の研究室を訪問し、気化法を用いた Os 同位体比測定のコツを習得した。この技術を、MIC を備えた MC-ICP-MS へと応用させ、より迅速かつ簡便に Os 同位体比測定が行える分析手法を開発した。

まずは、Re, Os の標準溶液を用いて分析手法の検討を行った。Os 測定では、導入系の開発などでカウントが検出できるまでに数ヶ月要したが、試料溶液の前処理法と導入系の検討を繰り返し、高感度・低メモリーでの OsO₄ 導入方法の確立に成功した。本手法により、例えば total Os が 50 pg の std 溶液でも、¹⁸⁸Os が測定開始時に約 11 万~12 万 cps のイオン強度を示し、Os 濃度の薄い試料（例えば数 ppt）を精度良く測定するには十分な感度である。また、標準溶液の測定を繰り返すことで、(1) 測定中のカウントの変化、(2) 測定中の同位体比の変化、(3) 異なるイオンカウンター間での efficiency (MIC によりイオンが増幅される効率) の差を補正する方法の確立を行った。以上の分析方法を確立させたうえで、標準岩石試料を繰り返し分析することで、本分析手法の確度/精度およびブランク値の見積もりを行った。その結果、TIMS よりは確度/精度はやや劣るものの、古海洋環境変動復元には十分な確度/精度を達成した。また、N-TIMS の場合と比較して、前処理が簡素かつ使用する試薬の量・種類が少ないことから、Os ブランクが約 3 分の 1 に低下し、Os 濃度の薄い試料の分析に適した手法であることが明らかとなった。Re 分析においては、脱溶媒ネブライザー、大型の排気ポンプ、高感度スキマーコーンを組合せることにより、約 1820 V/ppm の感度を達成した。また、Re の標準溶液を繰り返し分析することにより、分析確度/精度の見積もりを行った。本分析手法の開発に関しては、4 件の学会発表を行い、Geostandards and Geoanalytical Research に Revised Manuscript を投稿中である (Nozaki et al., *in revision*)。

上記の手順により開発した分析手法を、岐阜県美濃帯坂祝セクションに分布するチャート試料に適用した。三畳紀前期~後期 (Anisian~Rhaetian) の約 4 千万年間を完全連続にカバーする 76 個のチャート試料の主成分元素濃度分析、微量元素濃度分析、Re-Os 同位体分析を行った。

主成分元素組成の検討の結果、チャートの構成物質は生物源成分のシリカが卓越し、少量の陸源成分 (風成塵) とリン酸カルシウムに富む生物源成分から構成されていることが明らかとなった。また、陸源成分の元素組成変化は三畳紀を通じて大きな変化はなく、チャート試料が open ocean の遠洋域で堆積したことが裏付けられた。

微量元素組成に関しては、三畳紀前期において酸化・還元環境の変化に鋭敏な元素 (Redox sensitive element) が異常に濃集する層が発見された。本層では、薄片観察によりフランボイダル黄鉄鉱の晶出が顕著であり、従来発見されていなかった還元的海洋環境の存在が本研究により初めて明らかとなった。

チャート試料の Re, Os 濃度は上記の Redox sensitive element と良好な正の相関関係を示すことから、海洋の酸化・還元環境の変化を反映していることが明らかとなった。また、Re, Os 濃度と陸源成分を反映する元素 (例えば、Al₂O₃, TiO₂, Zr, Hf, Th) の間には相関が見られないこと、さらに本研究から復元した三畳紀における Os 同位体比経年変動曲線と古海洋の Sr 同位体比経年変動曲線 (Korte et al., 2003) が非常に良く一致したトレンドを示すことから、遠洋域で堆積したチャート試料は、古海洋の Os 同位体比を復元するうえで有効な記録媒体であることが初めて実証された。また、Redox sensitive element が異常に濃集している層準においては、Re, Os の濃集と Os 同位体比の著しい低下が観察され、本層準における急激な古海洋環境の変動が同位体比組成からも裏付けられた。坂祝セクションのチャート試料の分析により得られた結果については、1 件の学会発表を行っており、国際学術雑誌への論文投稿を準備中である。

チャートは、様々な時代に堆積し、日本列島を含めて世界中に分布する岩石であり、本研究により確立された手法は、今後古海洋環境変動を解明するうえで極めて強力なツールになることが期待される。

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 7 件)

- ① 藤永公一郎・野崎達生・中山健・加藤泰浩, 高知県安芸地域に分布する層準規制型 Fe-Mn 鉱床のレアアース資源ポテンシャル. 資源地質, 査読有, 61 巻, 1 号, 2011, 1-11.
- ② 山口飛鳥・野崎達生・初谷和則, 2009 年度 資源地質学会若手会秋季巡検 四万十帯延岡衝上断層に見る沈み込み帯の変形と流体移動. 資源地質, 査読無, 60 巻, 3 号, 2010, 245-248.
- ③ 野崎達生・初谷和則・山口飛鳥, 2009 年度 資源地質学会若手会秋季巡検 宮崎県榎峰地域における別子型塊状硫化物鉱床の観察. 資源地質, 査読無, 60 巻, 3 号, 2010, 239-243.
- ④ Nozaki, T., Kato, Y. and Suzuki, K.,

Re-Os geochronology of the Iimori Besshi-type massive sulfide deposit in the Sanbagawa metamorphic belt, Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有, vol. 74, No. 15, 2010, 4322-4331.

- ⑤ 野崎達生, Re-Os 放射壊変系による別子型塊状硫化物鉱床の生成年代決定と成因の解明. *資源地質*, 査読無, 59 巻, 3 号, 2009, 253-254.
- ⑥ 野崎達生, Re-Os 放射壊変系による別子型塊状硫化物鉱床の生成年代決定と成因の解明. *地球化学*, 査読無, 43 巻, 2 号, 2009, 89-89.
- ⑦ 野崎達生・高谷雄太郎・初谷和則・小室光世・中山健・加藤泰浩, 露頭観察可能な本邦の別子型鉱床—宮崎県榎峰鉱床—. *資源地質*, 査読有, 59 巻, 3 号, 2009, IV-VI.

[学会発表] (計 25 件)

- ① 町田嗣樹・藤永公一郎・加藤泰浩・石井輝秋・野崎達生・平野直人, 南鳥島周辺の排他的経済水域内で見つかったマンガノジュールフィールド, *資源地質学会*, 2011 年 6 月 24 日, 東京大学.
- ② 野崎達生・加藤泰浩・鈴木勝彦・高谷雄太郎・中山健, 北海道下川および宮崎県榎峰別子型鉱床の Re-Os 年代—Kula 海嶺沈み込み現象の追跡—, *資源地質学会*, 2011 年 6 月 24 日, 東京大学.
- ③ Goto, K., Sekine, Y., Suzuki, K., Tajika, E., Senda, R., Nozaki, T., Tada, R., Goto, K., Maruoka, T. and Yamamoto, S.: A rise of atmospheric oxygen triggered by the Paleoproterozoic deglaciations: Insights from osmium isotopes. *日本地球惑星科学連合 2011 年大会*, 2011 年 5 月 24 日, 幕張メッセ.
- ④ Fujinaga, K., Kato, Y., Nozaki, T. and Suzuki, K., Marine Os isotopic variations during the glacial-interglacial cycles as inferred from the Lau basin carbonates. *日本地球惑星科学連合 2011 年大会*, 2011 年 5 月 24 日, 幕張メッセ.
- ⑤ Nozaki, T., Kato, Y., Suzuki, K., Takaya, Y. and Nakayama, K., Re-Os age of Besshi-type sulfide deposit associated with in-situ basalt as an age constraint for ridge subduction. *日本地球惑星科学連合 2011 年大会*, 2011 年 5 月 24 日, 幕張メッセ.
- ⑥ Nozaki, T., Nikaido, T., Takaya, T., Suzuki, K., Kato, Y. and Matsuoka, A.,

Reconstruction of Os isotope record of the Triassic seawater based on chert samples from the Sakahogi Section, Mino Belt. *日本地球惑星科学連合 2011 年大会*, 2011 年 5 月 24 日, 幕張メッセ.

- ⑦ Tokumaru, A., Urabe, T., Usui, A., Nozaki, T., Suzuki, K. and NT09-02 cruise member, Major and trace elements geochemistry of Co-rich ferromanganese crust from the #5 Takuyo Seamount, northwestern Pacific. *日本地球惑星科学連合 2011 年大会*, 2011 年 5 月 22 日, 幕張メッセ.
- ⑧ Goto, K., Sekine, Y., Suzuki, K., Tajika, E., Senda, R., Nozaki, T., Tada, R., Goto, K. and Yamamoto, S.: A rise of atmospheric oxygen triggered by the Paleoproterozoic deglaciations: Insights from redox-sensitive elements and osmium isotopes. *AGU Fall Meeting*, 14th December 2010, Moscone Convention Center.
- ⑨ Tejada, M. L. G., Nozaki, T., Ishikawa, A., Senda, R., Suzuki, K. and Kimura, J-I., No bolide impact trace for OJP volcanism that triggered Early Cretaceous anoxia event: PGE evidence from coeval organic-rich sediments, central Pacific Ocean. *AGU Fall Meeting*, 13th December 2010, Moscone Convention Center.
- ⑩ 野崎達生・加藤泰浩・鈴木勝彦, Re-Os 放射壊変系による別子型鉱床の生成年代決定と顕生代のグローバル海洋環境変遷. *日本地質学会*, 2010 年 9 月 19 日, 富山大学.
- ⑪ 後藤孝介・関根康人・鈴木勝彦・田近英一・仙田量子・野崎達生・多田隆治・後藤和久・山本信治, カナダのヒューロニアン累層群における Os 同位体比に基づく原生代初期氷河期後の酸素濃度の上昇. *日本地球化学会*, 2010 年 9 月 8 日, 立正大学.
- ⑫ 野崎達生・加藤泰浩・鈴木勝彦・高谷雄太郎・中山健, 宮崎県榎峰別子型鉱床の Re-Os 年代: 白亜紀後期海嶺沈み込み時期の制約. *資源地質学会*, 2010 年 6 月 25 日, 東京大学.
- ⑬ Nozaki, T., Suzuki, K., Ravizza, G., Kimura, J. I. and Chang, Q., A rapid determination method for Re and Os isotopic compositions using ID-MC-ICP-MS with sparging method. 20th V.M. Goldschmidt conference, *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 74, issue 11, Supplement 1, A767, 15th

- June 2010, University of Tennessee.
- ⑭ Kato, Y., Fujinaga, K., Nozaki, T. and Suzuki, K., Age distribution of strata-bound ore deposits in the Japanese accretionary complexes and its implication for mineral deposits on modern seafloor. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 26 日, 幕張メッセ.
- ⑮ Nozaki, T., Suzuki, K., Ravizza, G., Kimura, J. I. and Chang, Q., A rapid determination method for Re and Os isotope compositions using MC-ICP-MS combined with sparging method. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 25 日, 幕張メッセ.
- ⑯ Goto, K., Sekine, Y., Suzuki, K., Tajika, E., Senda, R., Nozaki, T., Tada, R., Goto K. and Yamamoto, S., Constraints from Os isotope on fluctuations of atmospheric oxygen levels during the Great Oxidation Event. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23 日, 幕張メッセ.
- ⑰ 野崎達生・鈴木勝彦・Ravizza, G.・木村純一・常青, MC-ICP-MS と気化法を用いた Re-Os 同位体組成迅速測定方法の開発. 日本質量分析学会同位体比部会, 2009 年 12 月 3 日, 箱根高原ホテル.
- ⑱ 加藤泰浩・藤永公一郎・野崎達生・鈴木勝彦, Re-Os 放射壊変系を利用した顕生代の海洋環境変動の解明. 日本地球化学会, 2009 年 9 月 17 日, 広島大学.
- ⑲ 野崎達生・鈴木勝彦・Ravizza, G.・木村純一・常青, MC-ICP-MS と気化法を用いた Re-Os 同位体組成迅速測定方法の開発 (予報). 日本地球化学会, 2009 年 9 月 16 日, 広島大学.
- ⑳ 中村謙太郎・宮下純夫・足立佳子・根尾夏紀・藤永公一郎・野崎達生・淡路俊作・高谷雄太郎・加藤泰浩, オマーンオフィオライト上部ガブロユニットに出現する緑泥石岩の成因. 資源地質学会, 2009 年 6 月 25 日, 東京大学.
- ㉑ Nozaki, T., Kato, Y. and Suzuki, K., Re-Os geochronology of the Iimori Besshi-type massive sulfide deposit in the Sanbagawa Belt, Japan. 19th V.M. Goldschmidt conference, Geochimica Cosmochimica. Acta, vol. 73, issue 13, Supplement 1, A955, 22th June 2009, Davos Congress Centre.
- ㉒ Nozaki, T., Kato, Y. and Suzuki, K., Redox history of the Phanerozoic ocean based on the Re-Os ages of Besshi-type massive sulfide deposits in the Sanbagawa Belt. 日本地球惑星科学連合

- 2009 年大会, 2009 年 5 月 18 日, 幕張メッセ.
- ㉓ Nozaki, T., Kato, Y. and Suzuki, K., Re-Os age distribution of Besshi-type massive sulfide deposits as an indicator for paleo-redox of deep-sea environment. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 2009 年 5 月 17 日, 幕張メッセ.
- ㉔ Nakamura, K., Miyashita, S., Adachi, Y., Neo, N., Fujinaga, K., Nozaki, T., Awaji, S., Takaya, Y. and Kato, Y., Theoretical constraints on the origin of chloritite at the uppermost gabbro unit in the Oman ophiolite. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 2009 年 5 月 17 日, 幕張メッセ.
- ㉕ Inoue, K., Fujinaga, K., Nozaki, T., Nakayama, K. and Kato, Y., Origin of the Aki stratiform Fe-Mn deposits and their potential evaluation as rare earth resources. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 2009 年 5 月 16 日, 幕張メッセ.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野崎 達生 (NOZAKI TATSUO)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域・ポストドクトラル研究員
研究者番号: 10553068

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

鈴木 勝彦 (SUZUKI KATSUHIKO)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域・チームリーダー
研究者番号: 70251329

加藤 泰浩 (KATO YASUHIRO)

東京大学・工学系研究科・准教授
研究者番号: 40221882

松岡 篤 (MATSUOKA ATSUSHI)

新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号: 00183947