

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740387

研究課題名(和文)過去の海水の酸化還元変動を知る～クロム同位体を用いた新しい挑戦～

研究課題名(英文) Establishing a new method for Cr isotopes to understand redox change of seawater in the geological pasts

研究代表者

黒田 潤一郎 (KURODA, Junichiro)

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・主任研究員

研究者番号：10435836

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、炭酸塩堆積物からクロム分離手法を確立してその同位体比を測定し酸化還元指標としての可能性を評価した。白亜紀アプチアンに太平洋の海山で堆積した浅海性石灰岩の主要元素、微量元素およびクロム同位体比を測定した。アプチアンには、世界各地で有機質黒色頁岩が形成する海洋無酸素事変(OAE)-1aが起こっており、海水の酸化還元電位が大きく変動している。クロム同位体比の最も重い値は黒色頁岩の堆積が始まる直前のアプチアン最初期に認められ、OAE-1aが始まる前に海水の酸化還元状態がすでに変化を始めていたことを示している。

研究成果の概要(英文)：During the two years, I have established a new method to separate Cr from sedimentary rocks deposited in the geological past to measure Cr isotopes which could be a new indicator of oxidizing condition of seawater in the deep time. I measured major, trace and rare earth element concentrations as well as Cr isotopic compositions of carbonate rocks of Lower Cretaceous sediments from Mid-Pacific Mountains. I compared chemical compositions of carbonate between deep pelagic chalk from DSDP Site 463, and shallow water limestone from ODP Site 866 on Resolution Guyot. My data track a stratigraphic interval representing Oceanic Anoxic Event (OAE)-1a of early Aptian time, characterised by an almost synchronous global deposition of organic carbon-rich black shale. The data suggest that seawater chemistry have changed a few hundred of thousand years before OAE-1a.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・層位・古生物学

キーワード：古海洋 クロム同位体

### 1. 研究開始当初の背景

クロム同位体組成は、海水の酸化還元条件の変動を知るのに有用な指標となる、というのが本研究のねらいであった。この原理は以下の通りである。現在の海洋では、大陸地殻が海洋へのクロムの主要な供給源となっており、河川や風成塵により海水中にクロムが供給される。これに対し、中央海嶺の熱水活動はクロムの供給源(ソース)ではなく除去機構(シンク)として機能していると考えられている。現在の海洋におけるクロムの平均滞留時間は8,000年~30,000年程度と見積もられている。つまり、大陸地殻から海洋に供給されたクロムは海洋に数万年滞留した後、海底の堆積物に除去される。

酸化された海水中海洋の酸化的水柱では、大部分のクロムが6価のクロムとして存在し、その濃度は平均4 nMと見積もられている。水柱の溶存クロム濃度の深度分布は、表層でやや枯渇する栄養塩タイプである。これに対し、3価のクロムの濃度は1桁低く、0.5 nM以下である。3価クロムは吸着性が強く、速やかに沈降粒子に吸着して水柱から除去される。クロムは<sup>50</sup>Cr (4.3%), <sup>52</sup>Cr (83.8%), <sup>53</sup>Cr (9.5%), <sup>54</sup>Cr (2.4%)の4つの安定同位体からなり、本研究で注目するのは<sup>53</sup>Cr/<sup>52</sup>Cr比( $\delta$ -53/52Cr)である。海水中では6価クロムが3価に還元される時に軽い核種が選択的に還元され、最大6%の同位体分別が起こる。クロムの還元は海水のpH範囲では0.3~0.4 Vの酸化還元電位で起こる。これは脱窒が起こる程度の条件である。つまり、現在のように海洋が酸化的である状態から、やや還元的な状態になる時にクロムの還元が進み、軽い核種が海水中から除去されて残った溶存クロムの同位体比が顕著に重くなるはずである。

3価のクロムに比べて6価のクロムは粒子への吸着性が低いが、6価クロムの一部はクロム酸イオンの形で炭酸塩鉱物の炭酸イオンを置換して取り込まれることが室内実験で明らかになっている。このことは、炭酸塩鉱物中のクロムの大部分は溶存6価クロムに由来することを示している。つまり、堆積物中の炭酸塩相からクロムを抽出できれば、その同位体比の深度分布を知ることによって過去の海水の溶存クロムの同位体比の時系列変動を復元することができるというのが本研究のねらいであった。

### 2. 研究の目的

地球史を通して、海洋が全球規模で還元的になる「海洋無酸素事変(Oceanic Anoxic Events, OAEs)」が繰り返し起こっている。本研究では、海洋無酸素事変の代表例である前期アプチアの海洋無酸素事変OAE-1aに注目した。OAE-1aでは、大西洋やテチス海、太平洋の浅海部などさまざまな場所でも有機質黒色頁岩が堆積した。これとほぼ同時期に、オントンジャワ海台の大規模火山活動を示

す地球化学記録が認められている。また、石灰質ナノプランクトンが激減し、有孔虫と放散虫の群集組成の変化が起きた。しかし、研究代表者らが詳細に調べたところ、これらは厳密には同時に起こっておらず、巨大火山活動と海洋生物相の変化は黒色頁岩の堆積が始まる時期よりも数10万年先行して始まっていることが明らかになった。このことは、OAE-1aが始まる数10万年前から火山活動による海洋環境の変化(おそらく貧酸素化)と、それによる生物相の変化が始まっていたことを示唆している。黒色頁岩の堆積が始まるのは海洋の無酸素化が十分進行した時期であったろう。その前に何かしら「OAEのタマゴ」とも言うべき前兆現象があったのではないかとクロム同位体記録は、その現象を評価するのに最適の指標となる。海洋が還元的になる初期段階でクロムの還元が始まり、海水の溶存クロム同位体比が重くなるはずである。クロムは海洋表層中では均質になっているので、この同位体変動は全海洋規模で認められるはずである。クロム同位体組成の変化は実際に認められるか?どのタイミングで起きたのか?これらを知ることで、海洋の還元化が漸進的・段階的に進んだのか、あるいはOAE直前に急激に進んだのか、という疑問に答えることができる。つまり、海洋環境の変化率を定量的に知ることができる。

本研究では、まず炭酸塩堆積物からクロムを分離する手法を確立し、その同位体比をマルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計で測定する方法を確立することが前半の目的として研究をスタートさせた。その後、中央太平洋のMid-Pacific Mountainsのブラトー部(Site 463)と平頂海山(Resolution Guyot)の外縁部(Site 866)で掘削されたコアと、イタリア中部(テチス海西部)の露頭から得たOAE-1aを含む前期白亜紀バレミアン~アプチアの石灰岩の連続試料を使用した。これら3サイトは微化石層序、古地磁気層序、炭素同位体層序が詳細に調べられており、本研究の遂行に最適の試料である。これらの試料の炭酸塩鉱物相からクロムを抽出して同位体比を測定し、OAE-1a前後の太平洋とテチス海の溶存クロム同位体比の時間変化を知ることが、本研究の最終目標であった。さらに、これら3サイトのクロム同位体記録と他の酸化還元指標(底生動物相や生痕化石の変遷、有機炭素濃度や希土類元素パターンの変化など)の記録を比較することで、OAE-1aでの還元化プロセスをより具体的かつ定量的に解明することを試みた。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、実施期間の前半に炭酸塩堆積物からクロムを分離する手法を確立し、その同位体比をマルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計で測定する方法を検討した。その結果、0.5Mに希釈した酢酸で炭

酸塩をリーチングすると海水由来のクロムを効率よく回収できることが明らかになった。また、陽イオン交換樹脂を用いて分離することで、クロムを60%前後の回収率で他の主要元素から分離できることが明らかになった。ただし、回収率をこれより上げようとすると、ナトリウムがクロムと同じ相に混入することも判明した。ナトリウムを効率よく分離しながらクロムの回収率を向上するためのさらなる分離方法の改良が必要であることが分かった。マルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計を用いたクロム同位体分析は、ダブルスパイク法を用いて中程度の質量分解能で分析することで精度よく同位体比を測定できることが既に先行研究で判明していたが、クロムの分析感度を高めるために用いる脱溶媒デバイスは、分析を繰り返すにしたがって中のキャピラリー管の表面と溶液との相互作用により、クロムが還元されて吸着しメモリ効果が顕著に出てくることも明らかになった。今後、さらに検討を重ねてこれらの課題に対応していく必要がある。

#### 4. 研究成果

本研究課題の実施期間の後半には、実際の地質試料の分析に取り組んだ。白亜紀バレミアン～アプチアンに太平洋の Mid-Pacific Mountains のプラトー部分 (Site 463) で堆積した浅海性石灰岩、平頂海山 (Resolution Guyot) 外縁部 (Site 866) で堆積した浅海性石灰岩、およびテチス海西部のプラットフォームで堆積し、イタリアの露頭に露出する遠洋性石灰岩の連続試料を採取し、それらの主要元素、微量元素およびクロム同位体比を測定した。太平洋で堆積した石灰岩のうち、Mid-Pacific Mountains の Site 463 の遠洋性石灰岩とイタリアの遠洋生石灰岩は、大陸地殻とほぼ同じクロム同位体比 ( $\sim 0\%$ ) を示した。これは明らかに海水の同位体比と異なる。これらの遠洋性堆積物中にはマンガンや鉄が非常に高い濃度で含まれる。このことは、遠洋性石灰岩ではマンガン酸化物や鉄酸化物がクロムの強力な酸化剤として働き、クロムの再酸化が顕著に起こったことを示している。つまり、得られたクロム同位体比は白亜紀の海水由来のクロムだけでなく粘土鉱物などの粒子表面に吸着したクロムまでもが再酸化され、オリジナルの海水起源のクロム同位体情報が上書きされたようだ。

一方、ほぼ海水準付近で堆積した Site 866 の浅海性石灰岩には海水の値に特徴的な重い同位体比 ( $+0.5 \sim 0.8\%$ ) が認められ、鉄-マンガン酸化物による  $0\%$  の同位体比を持つ大陸地殻由来のクロムの再酸化の影響は非常に小さいと考えられる。浅海性石灰岩には鉄やマンガンがほとんど含まれておらず、クロムの再酸化が顕著でないことと整合的である。

この Site 866 の浅海性石灰岩のクロム同位

体比は、OAE-1a の黒色頁岩の堆積が始まる約 10 万年前のアプチアン最初期に最も重い値が認められ、OAE-1a が始まる前に海水の酸化還元状態がすでに変化を始めていたことを示す衝撃的な結果となった。つまり、海洋が無酸素環境になる時期よりも 10 万年も前から海洋が還元的になり始めていたのである。この成果の一部は、以下に示す論文や図書、学会発表などで公表したほか、成果をまとめた論文を投稿準備中である。

#### 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7件)

黒田潤一郎, 吉村寿紘, 川幡穂高, Francisco J. Jimenez-Espejo, Stefano Lugli, Vinicio Manzi, Marco Roveri, 海盆の蒸発: 蒸発岩の堆積学とメッシン期地中海塩分危機, 地質学雑誌, vol. 120, no. 6, p. 1-20, 2014. 査読有

F. Javier Hernández-Molina, Dorrik A.V. Stow, Carlos A. Alvarez-Zarikian, Gary Acton, André Bahr, Barbara Balestra, Emmanuelle Ducassou, Roger Flood, José-Abel Flores, Satoshi Furota, Patrick Grunert, David Hodell, Francisco J. Jimenez-Espejo, Jin Kyoung Kim, Lawrence Krissek, Junichiro Kuroda, Baohua Li, Estefania Llave, Johanna Lofi, Lucas Lourens, Madeline Miller, Futoshi Nanayama, Naohisa Nishida, Carl Richter, Cristina Roque, Hélder Pereira, Maria Fernanda Sanchez Goñi, Francisco J. Sierro, Arun Deo Singh, Craig Sloss, Yasuhiro Takashimizu, Alexandrina Tzanova, Antje Voelker, Trevor Williams, Chuang Xuan, Onset of Mediterranean outflow into the North Atlantic, *Science*, vol. 344, no. 6189, p.1244-1250, doi: 10.1126/science.1251306, 2014. 査読有

黒田潤一郎, 地中海掘削がなぜ必要か? -地中海掘削の歴史と今後の展望-, 号外地球, vol. 65, p. 268-274, 海洋出版, 2014. 査読無

大河内直彦, 黒田潤一郎, 白亜紀の科学掘削に関して, 号外地球, vol. 65, p. 264-267, 海洋出版, 2014. 査読無

Junichiro Kuroda and Thomas Westerhold, Data report: Volcanic glass shards from Eocene-Oligocene transition interval at Site U1333, In

Pälike, H., Lyle, M., Nishi, H., Raffi, I., Gamage, K., Klaus, A., and the Expedition 320/321 Scientists, Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program, vol. 320/321: Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.), doi:10.2204/iodp.proc.320321.211.2013. 査読有

Pälike, H., Lyle, M.W., Nishi, H., Raffi, I., Ridgwell, A., Gamage, K., Klaus, A., Acton, G., Anderson, L., Backman, J., Baldauf, J., Beltran, C., Bohaty, S.M., Bown, P., Busch, W., Channell, J.E.T., Chun, C.O.J., Delaney, M., Dewangan, P., Dunkley Jones, T., Edgar, K.M., Evans, H., Fitch, P., Foster, G.L., Gussone, N., Hasegawa, H., Hathorne, E.C., Hayashi, H., Herrle, J.O., Holbourn, A., Hovan, S., Hyeong, K., Iijima, K., Ito, T., Kamikuri, S., Kimoto, K., Kuroda, J., Leon-Rodriguez, L., Malinverno, A., Moore, T.C., Jr., Murphy, B.H., Murphy, D.P., Nakamura, H., Ogane, K., Ohneiser, C., Richter, C., Robinson, R., Rohling, E.J., Romero, O., Sawada, K., Scher, H., Schneider, L., Sluijs, A., Takata, H., Tian, J., Tsujimoto, A., Wade, B.S., Westerhold, T., Wilkens, R., Williams, T., Wilson, P.A., Yamamoto, Y., Yamamoto, S., Yamazaki, T., and Zeebe, R.E., A Cenozoic record of the equatorial Pacific carbonate compensation depth, *Nature*, vol. 488 (7409), p. 609–614, doi:10.1038/nature11360, 2012. 査読有

Junichiro Kuroda, Masaharu Tanimizu, Rie S. Hori, Katsuhiko Suzuki, Nanako O. Ogawa, Maria L.G. Tejada, Millard F. Coffin, Rodolfo Coccioni, Elisabetta Erba and Naohiko Ohkouchi, Lead isotopic record of Barremian-Aptian marine sediments: implications for large igneous provinces and the Aptian climatic crisis, *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 307, p. 126–134, doi:10.1016/j.epsl.2011.04.021, 2011. 査読有

[学会発表] (計 8 件)

Junichiro Kuroda, Francisco J. Jimenez-Espejo, Osmium isotopic records of Miocene to Pleistocene sediments from the Mediterranean basins and the Gulf of Cadiz, Integrated Ocean Drilling Program

(IODP) Expedition 339 2nd Postcruise Meeting, Casa de la Cultura, Tarifa, Spain (4, June 2014)

Junichiro Kuroda, Francisco J. Jimenez-Espejo, Tatsuo Nozaki, Katsuhiko Suzuki, Sedimentary osmium isotopic records of Mediterranean basins, 2013 Goldschmidt Conference, Firenze Fiera Congress and Exhibition Centre, Florence, Italy (28, August 2013), Abstract in: *Mineralogical Magazine*, vol. 77, no. 5, p. 1526, doi: 10.1180/minmag.2013.077.5.11, 2013

Tetsuji Onoue, Honami Sato, Tatsuo Nozaki, Junichiro Kuroda, Katsuhiko Suzuki, Meteorite impact, volcanism, and radiolarian faunal turnover recorded in the Upper Triassic of Japan, , 2013 Goldschmidt Conference, Firenze Fiera Congress and Exhibition Centre, Florence, Italy (27, August 2013), Abstract in: *Mineralogical Magazine*, vol. 77, no. 5, p. 1893, doi: 10.1180/minmag.2013.077.5.15, 2013

Junichiro Kuroda, Katsuhiko Suzuki, Naohiko Ohkouchi, Lead isotopic record of Barremian-Aptian marine sediments: Implications for large igneous provinces and the Aptian climatic crisis, IAVCEI 2013 Scientific Assembly, かがしま県民交流センター, Kagoshima, Japan (23, July 2013), Abstract p. 724, 2013

黒田潤一郎, 鈴木勝彦, 大河内直彦(招待講演), 海洋堆積物のオスミウム同位体組成が語る環境変動, 日本古生物学会 2012年度年会シンポジウム, 名古屋大学, 名古屋, 2012年6月29日

黒田潤一郎, 鈴木勝彦, 大河内直彦(招待講演), 白亜紀における大規模火山活動と地球環境変動のリンク ~ 遠洋性堆積物からの読み取地球内部ダイナミクスと環境変動~, 日本地球惑星科学連合 2012年大会, 幕張メッセ, 千葉, 2012年5月25日

黒田潤一郎(受賞講演), 同位体記録が語る白亜紀温室地球の世界, 日本地球化学会奨励賞受賞講演, 日本地球化学会 2011年度年会, 北海道大学, 札幌, 2011年9月15日

黒田潤一郎（受賞講演）、白い時代の黒い地層～白亜紀黒色頁岩の魅力と、白黒つかない問題と、日本地質学会小澤儀明受賞講演、日本地質学会第118年学術大会、茨城大学、水戸、2011年9月9日

〔図書〕（計1件）

黒田潤一郎、火山活動と地球環境変動、地球と宇宙の化学事典、p 16、日本地球化学会編、朝倉書店、2012.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

黒田 潤一郎 (KURODA, Junichiro)  
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・主任研究員  
研究者番号：10435836