

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400505

研究課題名(和文) 岩塩流体包有物から読み解く海水組成の変化～白亜紀から現在まで～

研究課題名(英文) Variation of seawater chemical composition by fluid inclusions of evaporites

研究代表者

黒田 潤一郎 (Kuroda, Junichiro)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・生物地球化学研究分野・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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、地質時代の蒸発岩について、まずその年代決定法を検討して、それらの蒸発岩とその流体包有物の化学分析をおこなった。これにより、地質時代の地球環境変動と海水化学組成の関連を検討した。対象とした蒸発岩類は、若い時代から古い時代に現世の地中海の塩、現世の死海の塩、中新世末メッシニアン塩分危機の地中海の岩塩や石膏、タイの後期白亜紀の岩塩、およびタイの年代不明の硫酸塩岩類であった。それぞれの蒸発岩の採取を行い、その産状を観察、記載した。さらに、様々な元素の同位体組成を測定して、その形成年代に関する考察や、起源となった海水に関する情報を読み取ることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study we 1) developed a method to date evaporite with various isotope records (e.g., sulfur and strontium of sulfate evaporites), 2) measured the major element compositions of fluid inclusions of halite with a cryo-FIB-EDS, and then investigated water exchange history of the source brine based on Os isotopic records. The Os isotopic records of the drilled cores in the Mediterranean basins show that an offset with the coeval Atlantic ocean water, which is attributed to limited exchange with the North Atlantic during the Messinian salinity crisis. The source of unradiogenic Os is likely to be weathering of ultramafic rocks (ophiolites) cropping out in the editerranean drainage basins. Based on a boxmodel we estimated the amount of unradiogenic Os and the Atlantic-Mediterranean exchange rate to explain this offset.

研究分野：古海洋学, 海洋地質学

キーワード：蒸発岩 流体包有物

1. 研究開始当初の背景

石膏や岩塩などの蒸発岩は、地質時代の海水の「化石」である。蒸発岩から過去の海水の組成や海洋循環に関する情報を読み解くことで、地質時代のさまざまなイベントについて新しい知見が得られることが期待される。さらに、蒸発岩の分布は、乾燥気候の分布を示すため、地質時代の気候分布の解析に極めて重要である。しかしながら、蒸発岩は年代決定に有用な微化石や磁性鉱物を含まないことから、その年代を決定することが困難であった。蒸発岩の正確な年代決定と、その組成から過去の海洋環境を読み解くことは、新しい研究領域の開拓に直結することが予想された。しかしながら、日本には大規模な蒸発岩体が存在せず、蒸発岩研究はほとんどなされていない。その一方で、蒸発岩の流体包有物など微小領域の化学分析を行う高度な分析技術を持つ研究施設が多く存在する。その意味で、蒸発岩の化学分析から過去の気候や海水組成をこれまでにはない精度で復元するための分析環境を整える下地ができていた。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、地質時代の蒸発岩について、最新の分析技術を駆使し、まずその年代決定法を検討して、それらの蒸発岩とその流体包有物の化学分析をおこなうことで、地質時代の地球環境変動と海水化学組成の関連を検討することを目的とした。対象とした蒸発岩類は、若い時代から古い時代に現世の地中海の塩(シチリア島の塩田)、現世の死海の塩、中新世末メッシニアン塩分危機の地中海の岩塩や石膏(シチリア島のカルタニセッタ海盆や西地中海・東地中海の海底掘削コア)、タイの後期白亜紀の岩塩(コラート台地のマハ・サラカム層)、およびタイの年代不明の硫酸塩(石膏)岩類である。研究期間内に、それぞれの蒸発岩の採取を行い、それぞれについて、まずその産状を観察、記載する。また、X線回折を行って鉱物相を同定する。様々な元素の同位体組成を測定して、その起源となった海水や塩水に関する情報を読み取り、形成年代についての考察を行う。これらにより、これまでにはない精度で蒸発岩の年代測定と古環境解析が可能になる。

3. 研究の方法

本研究では、まず現世や地質時代の蒸発岩試料を採取することから開始した。若い時代から古い時代に遡って、現世の地中海の塩(シチリア島の塩田)、現世の死海の塩、中新世末メッシニアン塩分危機の地中海の岩塩や石膏(シチリア島のカルタニセッタ海盆や西地中海・東地中海の海底掘削コア)、タイの後期白亜紀の岩塩(コラート台地のマハ・サラカム層)、およびタイの年代不明の硫酸塩(石膏)岩類を採取した。このうち、シチリアの現世の蒸発岩およびメッシニアン蒸発

岩の採取は、イタリア・モデナ大学の Stefano Lugli 教授にご協力いただき、死海の蒸発岩の採取にはイスラエル地質調査所の Yoseph Yechieli 博士にご協力いただいた。さらに、タイ王国では、白亜紀の掘削コアの岩塩の採取にはタイ資源地質省の San Assavapatchala 博士にご協力いただき、年代未知の硫酸塩岩類の採取には福岡大学の上野勝美教授、産業技術総合研究所の原英俊博士、チュラロンコン大学の Tukata Charoentitit 博士にご協力いただいた。また、地中海の掘削試料は、統合国際深海掘削計画 IODP の試料を利用した。得られた試料はまず薄片を作成し、その結晶学的、鉱物学的特徴を記載した。その上で、X線回折や電子線マイクロプローブ、質量分析計などで各種分析を行った。

4. 研究成果

(1) 蒸発岩の採取

研究期間内に、当初予定通り、現世の地中海の塩(シチリア島の塩田)、現世の死海の塩、中新世末メッシニアン塩分危機の地中海の岩塩や石膏(シチリア島のカルタニセッタ海盆や西地中海・東地中海の海底掘削コア)、タイの後期白亜紀の岩塩(コラート台地のマハ・サラカム層)、およびタイの年代不明の硫酸塩(石膏)岩類を採取することができた。

(2) 蒸発岩の流体包有物の分析

蒸発岩のうち、岩塩 NaCl には流体包有物が豊富に含まれる。特に、乾季の昼間に成長する結晶は、その成長速度が高いために多くの流体包有物が結晶中に取り込まれる。この流体包有物中の流体は、いわば塩水の化石であり、ひいては地質時代の海水の化石である。この流体包有物の化学組成は、地質時代の海水の組成に関する情報が多く残されている。本研究では、この流体包有物の化学組成を極低温収束イオンビーム-エネルギー分散型 X 線分析装置(Cryo-FIB-EDS)を用いて分析する手法を構築した。Cryo-FIB-EDS は、試料を -140 で冷却した試料を真空状態でガリウム収束イオンビームを照射し、試料表面を加工して分析面を露出させ、電子線を照射して試料表面から放射される特性 X 線の波長と強度をエネルギー分散型 X 線分析装置で計測し、その元素組成を得る分析装置である。これまでは、極低温試料室で試料を物理的に切断してその切断面に電子線を照射して EDS 分析を行う Cryo-SEM-EDS が古典的手法として用いられてきた。しかし、この方法では流体包有物のどの部分を分析しているかがわからず、周囲の結晶の Na や Cl に電子線が貫通してそこから Na や Cl の特性 X 線が放射され、結果として Na や Cl の量を過大評価している可能性が高い。それに対して、Cryo-FIB-EDS では、流体包有物の表面状態を加工して分析できるため、流体包有物のどの部分を分析しているかが分かる。このため、結晶部位(固相)

に電子線が照射される可能性が極めて低くなり、固相からの Na や Cl の過大評価を防ぐことができる。この分析手法を用いて、白亜紀、中新世、現世の岩塩を分析し、その化学組成を分析した。この結果、白亜紀の岩塩の流体包有物は、中新世や現生の岩塩の流体包有物に比べて、同じ Cl 濃度で比較した時に Na 濃度は大差ないのに対し、Mg 濃度は有意に低いことが判明した。これは、白亜紀において、海水の Mg 濃度が現在や新第三紀に比べて低かったことを示唆する。白亜紀は現在や新第三紀に比べて海洋底拡大速度が高く、巨大火成岩岩石区の形成が盛んであり、それに伴い熱水活動も盛んであった。このため、海水中の Mg が熱水活動によってより海水から除去される比率が高かったことが原因であると考えられる。この分析は、高知コアセンターの富岡尚敬博士の協力のもと行うことができた。

(3) 蒸発岩の年代測定

蒸発岩研究の最大の難点は、その年代測定が難しいことである。なぜなら、蒸発岩には年代測定に有用な有孔虫やナノ化石といった生物化石や古地磁気測定に必要な磁性鉱物や火山由来のジルコンが含まれていないからである。これまで、比較的若い蒸発岩の一部は、その上下位に挟まれる海洋性堆積物の化石や古地磁気記録から年代が得られてきた。その代表例が中新世メッシニアン蒸発岩類である。しかし、中生代のほとんどの蒸発岩類は、その上下位の堆積物との層序関係が不明瞭であり、その年代が分からない。そのような年代不明瞭な蒸発岩の一つに、タイ中部、ナコンサワンの硫酸塩岩類がある。これは、年代不明の蒸発岩類であるが、その上下位の石灰岩類から、石炭紀であることが示唆された。しかし、その石灰岩と硫酸塩岩類との層序関係は不明瞭であった。そこで、本研究では硫酸塩鉱物の岩石学的、鉱物学的特徴を記載し、それらが海水由来であると結論付けた。その上で、硫酸塩鉱物類の S 同位体比および Sr 同位体比を測定し、その組成と過去の海水の S 同位体比、Sr 同位体比とを比較した。この結果、硫酸塩鉱物は石炭紀サーブコピアン海水から析出した石膏を起源とすることがもっともらしいことが判明した。これは、テチス海の東縁にあったインドチャイナ古陸が石炭紀サーブコピアンに乾燥気候帯に位置していたことを意味し、極めて重要な新発見となった。この研究では、S 同位体分析で筑波大学の丸岡照幸博士に、Sr 同位体分析で JAMSTEC 宮崎隆博士に協力いただいた。この成果は、Island Arc 誌に投稿し、現在改訂中である (Kuroda et al., in review)。

(4) 蒸発岩形成時の海水循環

本研究の最大の成果の一つである。これは、蒸発岩類の様々な同位体記録から、蒸発岩が

析出した時の起源となった塩水のコンディションを解析するというものである。特に重要なのは、白金族元素であるオスミウム (Os) の同位体組成である。その同位体比は放射性起源同位体 187Os と安定同位体 188Os の比で表わされる。海水の Os は、大陸起源の同位体比の高い (放射性起源同位体に富む) Os と、マントル起源と地球外起源の同位体比の低い Os との供給量のバランスで変動する。海洋での Os の平均滞留時間は 1 万年以下と見積もられており、海洋中で十分に均質化されている。実際に現在の海水の Os 同位体比は世界中で均質であることが分かっている。地質時代における Os 同位体比も復元が進められており、新第三紀においては、海水の Os 同位体比は徐々に上昇していることが分かっている。もし、蒸発岩の「もと」となった塩水が大洋と十分に交換されていれば、その同位体比は蒸発岩堆積時の大洋の同位体比と一致するはずである。

本研究では、地中海の掘削試料から、中新世～更新世の地中海の Os 同位体比を測定し、各時代の地中海の北大西洋との海水の交換の歴史を調べた。地中海は、その流域にマントル由来の超塩基性岩 (オフィオライト) が広く分布しており、マントル由来の同位体比の低い Os が供給されるという特殊な環境にある。このため、地中海が大西洋から孤立すると、たちどころに地中海の海水の Os 同位体比が低下することが予想される。掘削試料の分析の結果、メッシニアン塩分危機において地中海と北大西洋との間で海水交換が著しく減少していたことが判明した。その低下は、塩分危機前のおよそ 1/20 程度まで達していたことが分かった。これは、大変大きな成果となり、Paleoceanography 誌に掲載された (Kuroda et al., 2016)。

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12件)

- 1) Junichiro Kuroda, Francisco J. Jiménez-Espejo, Tatsuo Nozaki, Rocco Gennari, Stefano Lugli, Vinicio Manzi, Marco Roveri, Rachel Flecker, Francisco J. Sierro, Toshihiro Yoshimura, Katsuhiko Suzuki and Naohiko Ohkouchi, Miocene to Pleistocene osmium isotopic records of the Mediterranean sediments, *Paleoceanography* 31, 148-166, doi:10.1002/2015PA002853, 2016. 査読有
- 2) Toshihiro Yoshimura, Junichiro Kuroda, Stefano Lugli, Yusuke Tamenori, Nanako O. Ogawa, Francisco J. Jiménez-Espejo, Yuta Isaji, Marco Roveri, Vinicio Manzi, Hodaka Kawahata and Naohiko Ohkouchi, An X-ray spectroscopic perspective on

- Messinian evaporite from Sicily: Sedimentary fabrics, element distributions, and chemical environments of S and Mg, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 17, 1383-1400, doi: 10.1002/2015GC006233, 2016. 査読有
- 3) Junichiro Kuroda, Natsuko Ihoriya, Rie S. Hori, Nanako O. Ogawa, Minoru Ikehara, Masaharu Tanimizu and Naohiko Ohkouchi, Geochemistry of an Aptian bedded chert succession from the deep Pacific basin: New insights into Cretaceous oceanic anoxic event (OAE) 1a. In Neal, C.R., Sager, W.W., Sano, T., and Erba, E., (eds.), The origin, evolution, and environmental impact of oceanic large igneous provinces, *Geological Society of America Special Paper* 511, 305-328, doi: 10.1130/2015.2511(16), 2015. 査読有
- 4) Naohiko Ohkouchi, Junichiro Kuroda, and Asahiko Taira, The origin of Cretaceous black shales: a change in the surface ocean ecosystem and its triggers, *Proceedings of the Japan Academy Series B* 91, 273-291, doi: 10.2183/pjab.91.273, 2015. 査読有
- 5) Chiaki Toyama, Jun-Ichi Kimura, Qing Chang, Bogdan Stefanov Vaglarov, and Junichiro Kuroda, A new high-precision method for determining stable chlorine isotopes in halite and igneous rock samples using UV-femtosecond laser ablation multiple Faraday collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30, 2194-2207, doi: 10.1039/c5ja00268k, 2015. 査読有
- 6) Marina Rabineau, Sierd Cloetingh, Junichiro Kuroda, Daniel Aslanian, A Droxler, Christian Gorini, D Garcia-Castellanos, Andrea Moscariello, E Burov, Francisco Sierro, F Lirer, François Roure, Phillippe A. Pezard, L. Matenco, Yann Hello, Yosi Mart, Angelo Camerlenghi and A Tripathi, Probing connections between deep earth and surface processes in a land-locked ocean basin transformed into a giant saline basin: The Mediterranean GOLD project, *Marine and Petroleum Geology* 66, 6-17, 2015. 査読有
- 7) 大河内直彦, 黒田潤一郎, 科学通信コラム 17 塩の世界, *科学* 85, 735-737, 2015. 査読無
- 8) 黒田潤一郎, 吉村寿紘, 川幡穂高, Francisco J. Jimenez-Espejo, Stefano Lugli, Vinicio Manzi and Marco Roveri, 海盆の蒸発: 蒸発岩の堆積学とメッシニアン期地中海塩分危機, *地質学雑誌* 120, 118-200, doi: 10.5575/geosoc.2014.0016, 2014. 査読有
- 9) 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
- 10) 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 65, 268-274, 海洋出版, 2014. 査読無
- 11) 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 65, 264-267, 海洋出版, 2014. 査読無
- 12) 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, 2013. 査読有
- [学会発表](計12件)
- 1) Junichiro Kuroda, Katsuhiko Suzuki and Naohiko Ohkouchi, Decoding Earth's surface environment by osmium isotope records of marine sediments (invited), International Conference on Paleooceanography, Utrecht, Netherland (29 August 2016).

- 2) Junichiro Kuroda, Francisco J. Jimenez-Espejo, Tatsuo Nozaki, Rocco Gennari, Stefano Lugli, Vinicio Manzi, Marco Roveri, Rachel Flecker, Francisco J. Sierro, Toshihiro Yoshimura, Katsuhiko Suzuki and Naohiko Ohkouchi, Miocene to Pleistocene osmium isotopic records of the Mediterranean and Atlantic sediments. The 26th Goldschmidt Conference, Pacifico Yokohama, Japan (1 July 2016).
- 3) Junichiro Kuroda, Characterization of a sulfate rock body in the central Thailand. The 4th International Symposium of the International Geosciences Programme (IGCP) Project 589 "Tethys in Asia", Chulalongkorn Univ., Bangkok, Thailand (27 October 2015).
- 4) Junichiro Kuroda, Naohiko Ohkouchi and Saburo Sakai, Geochemistry of the Aptian Calera Limestone, Franciscan Complex, California, The 25th Goldschmidt Conference, Prague, Czech Republic (17 August 2015), abstract p. 1721, 2015
- 5) Junichiro Kuroda, Francisco J. Jiménez-Espejo, Tatsuo Nozaki, Rocco Gennari, Stefano Lugli, Vinicio Manzi, Marco Roveri, Rachel Flecker, Katsuhiko Suzuki, Toshihiro Yoshimura, Francisco Sierro and Naohiko Ohkouchi, Miocene to Pliocene osmium isotopic records of Mediterranean sediments, European Geoscience Union General Assembly 2015, Wien, Austria (15 April 2015), abstract in: Geophysical Research Abstracts 17, p. EGU2015-4585, 2015.
- 6) Yuta Isaji, Hodaka Kawahata, Toshihiro Yoshimura, Junichiro Kuroda, Nanako O. Ogawa, Francisco J. Jimenez-Espejo, Stefano Lugli, Vinicio Manzi, Marco Roveri, Yusuke Tamenori, and Naohiko Ohkouchi, Carbon and nitrogen stable isotope measurements and X-ray photoabsorption spectroscopy of microbial-mat-containing gypsum crust in modern saline pan. European Geoscience Union General Assembly 2015, Wien, Austria (15 April 2015), abstract in: Geophysical Research Abstracts 17, p. EGU2015-9205, 2015.
- 7) Junichiro Kuroda, Masaharu Tanimizu, Maria L. G. Tejada, Rie S. Hori, Katsuhiko Suzuki, Nanako O. Ogawa, Millard F. Coffin, and Naohiko Ohkouchi, Radiogenic isotopic records of Early Cretaceous marine sediments: implications for large igneous provinces and the Aptian climatic crisis. The second international symposium of International Geoscience Programme (IGCP) Project 608 "Cretaceous ecosystems and their responses to paleoenvironmental changes in Asia and the western Pacific", Waseda University, Shinjuku, Tokyo (4 September 2014).
- 8) Junichiro Kuroda, Rie S. Hori, Tetsuji Onoue, Katsuhiko Suzuki, Darren R. Gröcke and Naohiko Ohkouchi, Geochemical records of chert from Panthalassa, implications for the end-Triassic event (invited), Asia Oceania Geoscience Society (AOGS) 11th Annual Meeting, Royton Sapporo, Sapporo, Hokkaido, Japan (1 August 2014).
- 9) Junichiro Kuroda and 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, Tarifa, Spain (4 June 2014).
- 10) Tetsuji Onoue, Honami Sato, Tatsuo Nozaki, Junichiro Kuroda and Katsuhiko Suzuki, Meteorite impact, volcanism, and radiolarian faunal turnover recorded in the Upper Triassic of Japan, The 23th Goldschmidt Conference, Florence, Italy (28 August 2013), abstract in: Mineralogical Magazine 77, 1893, doi: 10.1180/minmag.2013.077.5.15, 2013.
- 11) Junichiro Kuroda, Francisco J. Jimenez-Espejo, Tatsuo Nozaki and Katsuhiko Suzuki, Sedimentary osmium isotopic records of Mediterranean basins, The 23th Goldschmidt Conference, Florence, Italy (28 August 2013), abstract in: Mineralogical Magazine 77, p. 1526, doi: 10.1180/minmag.2013.077.5.11, 2013.
- 12) Junichiro Kuroda, Katsuhiko Suzuki and Naohiko Ohkouchi, Lead isotopic record of Barremian-Aptian marine sediments: Implications for large igneous provinces and the Aptian climatic crisis, IAVCEI 2013 Scientific Assembly, Kagoshima Prefectural Citizens Exchange Center, Kagoshima, Kagoshima, Japan (23 July 2013), abstract p. 724, 2013.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

黒田 潤一郎 (Kuroda, Junichiro)

国立研究開発法人海洋研究開発機構 生物地球化学研究分野 主任研究員

研究者番号：10435836