

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510005

研究課題名(和文)有機態金属元素の同位体に着目した新しい環境変動解析手法の開発

研究課題名(英文)Development of analytical technique for environmental change using isotopes of organometals

研究代表者

浅原 良浩 (Asahara, Yoshihiro)

名古屋大学・環境学研究科・助教

研究者番号：10281065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：生物生産の高い北部北西太平洋では陸から供給される鉄が大きな役割を果たしている。本研究では、鉄の安定同位体をトレーサとして利用し、西部北太平洋亜寒帯域の鉄の供給源とその輸送過程の解明を目指した。その結果、アムール川から流入した溶存態鉄がアムール川河口域で粒子態鉄となり沈殿していること、この粒子態鉄がオホーツク海中層水に流入し、中層水の粒子態鉄はサハリン東岸を南下しながら西部北太平洋まで輸送されていること、が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Primary productivity is very high in the western subarctic Pacific (WSP), most likely because of terrigenous input including nutrients and iron. To reveal the origin and transport processes of the iron, stable isotopes of iron were used in this study. Results of the isotope ratios are summarized as follows: Most of dissolved iron from the Amur River chemically precipitates and deposits in the estuary, the deposited particulate iron is resuspended and flows out to the Okhotsk Sea intermediate water, and it is transported southward along the east coast of Sakhalin Island and partly flows out into the WSP.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：同位体 海洋科学 環境変動 地球化学

## 1. 研究開始当初の背景

現在および過去の大陸-海洋間の物質循環の変遷やその要因を解明することは、将来の地球表層環境を予測するための重要な手掛かりとなる。特に、大陸から海洋に供給される陸源物質は、鉄などの金属元素、栄養塩の供給に密接に関連しており、海洋の生態系をコントロールする重要な要因の1つである。生物生産の高い西部北太平洋では、陸から供給される鉄が大きな役割を果たしていることが指摘されている。シベリアの大河川アムール川からオホーツク海を經由し供給された溶存鉄、アジア大陸から風成塵として供給された鉄が北西太平洋の溶存鉄の供給源候補として考えられているが、決定的な証拠はまだない(e.g. Nishioka et al., 2007)。海洋において生物が摂取可能な鉄の主要な化学形態は、溶存態に加え、有機物態や水酸化物態である。鉄は還元的環境でより溶存すること、また有機物に“吸着”しやすいことから、これらは鉄などの金属元素の輸送・保持する媒体として重要である。この供給源地域を探る指標として、まず堆積物に含まれる有機物態や水酸化物態の可溶性粒子態鉄の安定同位体に着目する。

## 2. 研究の目的

本研究では、大陸から海洋に供給される鉄の起源解析の手法開発を目的としている。具体的には、西部北太平洋～オホーツク海周辺域をモデルフィールドとし、堆積物や浮遊性懸濁物に含まれる可溶性の粒子態鉄の起源を探るため、“鉄(Fe)同位体トレーサ”の確立を試みる。鉄の安定同位体比は沈殿、再溶出など様々な化学反応の過程で変化する可能性がある。鉄の安定同位体の有用性の検証は、陸源物質の起源を追跡する有力な指標であるストロンチウム(Sr)やネオジウム(Nd)、鉛(Pb)などの金属元素の放射起源同位体を併用することで行う。

## 3. 研究の方法

鉄の起源を特定する指標としてのFe安定同位体の有用性を検証するため、具体的には次の4点を行った。(1)堆積物および懸濁物からの可溶性の鉄の抽出法および分離法を確立するとともに、鉄同位体比の測定方法を検討した。(2)オホーツク海に供給される鉄の起源を識別するため、主な供給源候補であるシベリアの大河川アムール川の河川水および河川懸濁物中のFeおよびNd同位体を分析した。(3)アムール川河口からの距離を考慮してオホーツク海の河口域、沿岸(北西陸棚域)、オホーツク海南域および外洋(西部北太平洋)の堆積物および懸濁物を選定し、(1)の分析方法に基づき、その可溶性鉄(鉄マンガン水酸化物成分)のFeおよびNdの同位体マッピングを進めた。さらに、(4)可溶性粒子態鉄の輸送過程を明確にするため、SrやNd同位体を利用した珪酸塩砕屑粒子の起源解析も行った。

## 4. 研究成果

本研究で得られた主な成果は次の4点であ

る。

### (1)堆積物および懸濁物からの可溶性鉄の分離法の確立とFe同位体比測定方法

はじめに、堆積物および懸濁物から海水起源成分(可溶性粒子態鉄を含む)と珪酸塩砕屑物の分離法の確立を行った。オホーツク海およびベーリング海の表層堆積物と懸濁物の試料を使用し、炭酸塩、鉄マンガン水酸化物、珪酸塩砕屑物の各成分の化学的分離法を検討した(成果02a、03a、01c)。特に、化学処理の際の鉄の同位体分別について詳細な検討を行った。確立した方法に従い、各成分のFeおよびSr、Nd同位体分析、希土類元素(REE)を含む微量元素の定量分析を行った。

まず、炭酸塩および鉄マンガン水酸化物の各成分のSr同位体比、REE存在度パターンが海水組成を反映していることから、これらの成分が海水起源であることを確認し、さらにこれらの成分中のNd同位体はベーリング海における水塊トレーサとして有効であることを確認した(成果02a、03a、04a、10a、02b、05b、08b、11b、13b)。特に、鉄マンガン水酸化物成分のNd同位体比が周辺の大陸地殻(アムール川流域)やオホーツク・チュコトカ火山帯などからの流入の影響を強く反映していることが明らかとなった。また、各成分の化学的分離の際の鉄の同位体分別について、化学的溶出の際の条件(抽出試薬の濃度、時間、温度)による抽出率と鉄同位体比の関係、鉄の分離・精製の際の回収率と同位体比の関係を詳細に検討し、化学処理による鉄同位体分別を最小限に抑えられることを確認した(成果02b、08b)。さらに、懸濁物試料の場合、鉄・ネオジムの量が極少量であるため、数 $\mu\text{g}$ の鉄、数 $\sim 10\text{ng}$ のネオジムの同位体比の測定条件の確立を、多検出器型ICP質量分析計および多検出器型表面電離質量分析計でそれぞれ行った(成果05a、11a)。

ネオジムの同位体分析法については公表済みである。鉄の同位体分析法については学会発表では公表済みであるが、今後、これらの成果の詳細について論文で公表する。

### (2)アムール川の河川水および河川懸濁物中の鉄およびネオジムの同位体比

アムール川流域には湿地帯が広がっており、この還元的な環境のために河川水中の溶存態鉄の濃度が非常に高いことが知られている。分析の結果、この溶存態鉄の同位体比は高く、河川懸濁物中の可溶性鉄の同位体比は低いことが明らかとなった。溶存態鉄の高い鉄同位体比と、溶存態鉄と粒子態鉄(懸濁物中の可溶性鉄)の同位体比の差異は、湿地帯を流域にもつアムール川特有の特徴である。この溶存態鉄の大部分は、河口域での塩析作用によって鉄水酸化物としてオホーツク海北西陸棚域に堆積していると考えられる。一方、アムール川の溶存態ネオジウムは、流域の地質(岩石)を反映した、低いNd同位体比をもつ。河口周辺の沿岸堆積物に含まれる鉄水酸化物(可溶性粒子態鉄)のNd同位体分析の結果から、この溶存態ネオジウムの

大部分は、河口域で沈殿する鉄水酸化物に取り込まれていると考えられる(成果 03a、08b、14b)。

### (3)オホーツク海の粒子態鉄の鉄およびネオジムの同位体マッピング

オホーツク海の可溶性粒子態鉄の Fe 同位体比マッピングの結果から、アムール川起源の高い Fe 同位体比をもつ溶存態鉄がオホーツク海北西陸棚で粒子態鉄となり、高密度陸棚水によって、オホーツク海の中層水に運び込まれ、さらに中層水を経由してオホーツク海南域、外洋の西部北太平洋まで輸送されている様子が明らかとなった。

一方、Nd 同位体マッピングの結果は、アムール川河川水の流入する北西陸棚域の表層水水塊(低い Nd 同位体比をもつ)がオホーツク海北域から南下してきた中層水(高い Nd 同位体比をもつ)に混合し、混合した水塊がサハリン東岸を南下し、西部北太平洋まで輸送されていることを示唆している。この水塊の挙動に対応して、アムール川から流入した鉄がオホーツク海南域および西部北太平洋まで輸送されていると考えられる。この水塊の挙動は、海洋観測及びモデリングによる研究より明らかになっているこの海域の水塊の動きと一致している。これらの結果は、海洋に供給される可溶性の鉄の起源解析に Fe および Nd 同位体の組み合わせが有用であることを示している(成果 14b、15b、16b)。

### (4) オホーツク海における陸源砕屑物のストロンチウムおよびネオジムの同位体マッピング

現世オホーツク海の表層堆積物および懸濁物中の珪酸塩砕屑物の Sr、Nd 同位体のマッピングを行った。REE 存在度パターン、微量金属元素濃度の結果と組み合わせることにより、この海域の珪酸塩砕屑物の供給源と運搬過程を推定した(成果 12a)。その結果、オホーツク海の堆積物・懸濁物に含まれる砕屑物は、アムール川流域の大陸地殻、オホーツク海北側のオホーツク・チュコカ火山帯の若い火山岩、サハリン島の3つを主な起源としていることが明らかとなった。ユーラシア大陸からの風成塵の寄与も考えられるが、その寄与は比較的小さい(成果 01a、01b、03b、04b、06b、07b、09b、)。3つの起源物質の同位体的特徴とその分布は次のとおりである。  
①アムール川起源の砕屑物は、古生代・中生代の大陸地殻を起源とする、高い Sr 同位体比・低い Nd 同位体比の物質から構成されている(03a、06a、07a、08a、09a、10b、12b)。Sr と Nd 同位体マッピングの結果は、このアムール川起源の砕屑物が河口域から北西陸棚域に広く拡散し、サハリン島の東を南に運搬されながら、表層から中層へ沈み込んでいることを示している。  
②サハリン島の北部は、アムール川流域と類似の岩石で構成されている。そのため、サハリン島北部からオホーツク海に流入する砕屑物の Sr、Nd 同位体比はアムール川起源の砕屑物に類似しているが、Nd 同位体比はアムール川起源の物質よりやや低い。このサハリン島からオホーツク

海への砕屑物の供給量は比較的少なく、その砕屑物の分布は島周辺の浅海域に限られている。  
③オホーツク海北西陸棚の北側に分布する堆積物は、Sr 同位体比が低く Nd 同位体比が高く、オホーツク・チュコカ火山帯を起源とする火山性砕屑物の寄与が大きいと考えられる。Sr と Nd 同位体比のマッピングの結果からは、この火山性砕屑物が、サハリン島の東を南下する流れによって北から南に運搬され、さらに北西陸棚域から流入するアムール川起源の砕屑物と混合していることが示された。

本研究は、生物生産の高い西部北太平洋亜寒帯域の鉄の供給源が、アムール川からオホーツク海を経由し供給された鉄であることを直接的に示す証拠を提示した。流域に湿地帯が広がるアムール川の溶存鉄の“重い”同位体を指標に、アムール川～オホーツク海～西部北太平洋の鉄の追跡に国内外で初めて成功した。また、アムール川からオホーツク海に流入した鉄の運搬・拡散過程は、粒子態鉄に含まれるネオジムの同位体トレーサを利用した起源解析の結果と整合的であり、鉄同位体トレーサの有用性を補強している。さらに、このアムール川起源の粒子態鉄の運搬・拡散過程は、Sr、Nd 同位体トレーサを利用した珪酸塩砕屑粒子の起源や輸送過程の解析結果からも支持される。今後、鉄同位体トレーサ法を利用した、様々な海域における鉄の供給源解析が展開されることが期待される。

これらの研究成果一部は、すでに国際誌の論文として公表されているが、現在、本研究成果の(3)と(4)の内容を中心にした投稿論文の執筆を進めており、平成 26 年度中に国際誌に投稿する予定である。

### 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 12 件)

- 01a. 河野麻希子, 谷水雅治, 浅原良造, 南雅代, 細野高啓, 中村俊夫 (2012) 北海道利尻島の泥炭地に飛来する鉛の供給源の変遷. *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書 XXIII*, 138-148, 査読無, [http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/ja/tande\\_report/2011/kono2011.pdf](http://www.nendai.nagoya-u.ac.jp/ja/tande_report/2011/kono2011.pdf)
- 02a. Nagashima, K., Asahara, Y., Takeuchi, F., Harada, N., Toyoda, S., Tada, R. (2012) Contribution of detrital materials from the Yukon River to the continental shelf sediments of the Bering Sea based on the ESR intensity and crystallinity of quartz. *Deep Sea Research II* **61-64**, 155-171, 査読有, doi:10.1016/j.dsr2.2011.12.001
- 03a. Asahara, Y., Takeuchi, F., Nagashima, K., Harada, N., Yamamoto, K., Oguri, K., Tada, O. (2012) Provenance of terrigenous detritus

- of the surface sediments in the Bering and Chukchi Seas as derived from Sr and Nd isotopes: implications for recent climate change in the Arctic regions. *Deep Sea Research II* **61-64**, 145-154, 査読有, doi:10.1016/j.dsr2.2011.12.004
- 04a. Suzuki, K., Asahara, Y., Mimura, K., Tanaka, T. (2012) Another sea area separated from the Panthalassic Ocean in the Norian, the Late Triassic: the lowest Sr isotopic composition of the Ishimaki limestone in central Japan. *Chemie der Erde* **72**, 77-74, 査読有, doi:10.1016/j.chemer.2011.06.004
- 05a. Horikawa, K., Martin, E.E., Asahara, Y., Sagawa, T. (2011) Limits on conservative behaviour of Nd isotopes in seawater assessed from analysis of fish teeth from Pacific core tops. *Earth and Planetary Science Letters* **310**, 119-130, 査読有, doi:10.1016/j.epsl.2011.07.018
- 06a. Azizi, H., Tanaka, T., Asahara, Y., Chung, S.L., Zarrinkoub, M.H. (2011) Discrimination of the age and tectonic setting for magmatic rocks along the Zagros thrust zone, northwest Iran, using the zircon U-Pb age and Sr-Nd isotopes. *Journal of Geodynamics* **52**, 304-320, 査読有, doi:10.1016/j.jog.2011.03.001
- 07a. Azizi, H., Asahara, Y., Mehrabi, B., Chung, S.L. (2011) Geochronological and geochemical constraints on the petrogenesis of high-K granite from the Suffi abad area, Sanandaj-Sirjan Zone, NW Iran. *Chemie der Erde* **71**, 363-376, 査読有, doi:10.1016/j.chemer.2011.06.005
- 08a. Ahankoub, M., Jahangiri, A., Asahara, Y., Moayyed, M. (2012) Petrochemical and Sr-Nd isotope investigations of A-type granites in the east of Misho, NW Iran. *Arabian Journal of Geosciences*, 査読有, doi: 10.1007/s12517-012-0680-9
- 09a. Lee, S.G., Asahara, Y., Tanaka, T., Lee, S.R., Lee, T.J. (2013) Geochemical significance of the Rb-Sr, La-Ce and Sm-Nd isotope systems in A-type rocks with REE tetrad patterns and negative Eu and Ce anomalies: the Cretaceous Muamsa and Weolaksan granites, South Korea. *Chemie der Erde* **73**, 75-88, 査読有, doi.org/10.1016/j.chemer.2012.11.008
- 10a. Yamamoto, K., Ishibashi, M., Takayanagi, H., Asahara, Y., Sato, T., Nishi, H., Iryu, Y. (2013) Early Aptian paleoenvironmental evolution of the Bab Basin at the southern Neo-Tethys margin: Response to global carbon-cycle perturbations across Ocean Anoxic Event 1a. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **14**, 1104-1130, 査読有, doi:10.1002/ggge.20083
- 11a. Akagi, T., Yasuda, S., Asahara, Y., Emoto, M., Takahashi, K. (2014) Diatoms spread a high  $e_{Nd}$ -signature in the North Pacific Ocean. *Geochemical Journal* **48**, 121-131, 査読有, doi:10.2343/geochemj.2.0292
- 12a. Yasuda, T., Asahara, Y., Ichikawa, R., Nakatsuka, M., Minami, H., Nagao, S. (2014) Distribution and transport processes of lithogenic material from the Amur River revealed by the Sr and Nd isotope ratios of sediments from the Sea of Okhotsk. *Progress in Oceanography*, in press, 査読有, doi.org/10.1016/j.pcean.2014.04.015
- [学会発表] (計 16 件)
- 01b. 河野麻希子, 浅原良浩, 谷水雅治, 南雅代, 中村俊夫, 細野高啓. 過去 5000 年間に北海道利尻島に飛来した鉛の供給源解析. 日本地球化学会第 58 回年会 (北海道大学, 札幌), 平成 23 年 9 月.
- 02b. 浅原良浩, 市川諒, 谷水雅治, 河野麻希子, 申基澈, 南秀樹, 中塚武. オホーツク海陸棚堆積物の鉄の同位体分析. 第 1 回同位体環境学シンポジウム (総合地球環境学研究所, 京都), 平成 23 年 9 月.
- 03b. 河野麻希子, 谷水雅治, 浅原良浩, 南雅代, 細野高啓, 中村俊夫. 北海道利尻島泥炭湿地に飛来する鉛の供給源の変遷. 第 24 回 (2011 年度) 名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム (名古屋大学, 名古屋), 平成 24 年 1 月.
- 04b. 河野麻希子, 谷水雅治, 浅原良浩, 南雅代, 細野高啓, 中村俊夫. 北海道利尻島に大気輸送された鉛の起源の変遷. 平成 23 年度高知大学海洋コア総合研究センター共同利用・共同研究成果発表会 (高知大学海洋コア総合研究センター, 南国), 平成 24 年 3 月.
- 05b. 長島佳菜, 浅原良浩, 豊田新, 和田知之, 知北和久, 原田尚美. 石英の ESR・結晶化度分析に基づく、ユーコン川からベーリング海陸棚域へと運ばれる陸源碎屑物の評価. 日本地球惑星科学連合 2012 年大会 (幕張メッセ国際会議場), 平成 24 年 5 月.
- 06b. Kono, M., Minami, M., Tanimizu, M., Asahara, Y., Hosono, T., Nakamura, T. Old apparent  $^{14}C$  ages of a peat core from Rishiri Island, northern Japan. 21st International Radiocarbon Conference (Unesco HQ, フランス・パリ), 平成 24 年 7 月.
- 07b. 河野麻希子, 谷水雅治, 浅原良浩, 南雅代, 中村俊夫, 細野高啓. 北海道泥炭コア試料中に記録された人為起源放出鉛の時系列供給源解析. 第 21 回環境化学討論会 (愛媛大学, 松山), 平成 24 年 7 月.
- 08b. 安田友紀, 市川諒, 浅原良浩, 中塚武, 南秀樹, 長尾誠也, 西岡純, 谷水雅治, 申基澈, 河野麻希子. 鉄・ネオジム同位体から探るオホーツク海における鉄の供給源と輸送過程. 日本地球化学会第 59 回年会 (九

- 州大学, 福岡), 平成 24 年 9 月.
- 09b. 河野麻希子, 南雅代, 谷水雅治, 浅原良造, 細野高啓, 中村俊夫. 北海道利尻島泥炭コアの  $^{14}\text{C}$  年代と  $^{210}\text{Pb}$  年代の差異. 日本地球化学会第 59 回年会 (九州大学, 福岡), 平成 24 年 9 月.
- 10b. 清水美早, 浅原良造, 壺井基裕, Azizi, H. ザグロス山脈 Sanandaj-Sirjan Zone 北部のフェルシック深成岩の Rb-Sr, Sm-Nd 同位体分析. 日本地球化学会第 59 回年会 (九州大学, 福岡), 平成 24 年 9 月.
- 11b. 山本和幸, 石橋正敏, 高柳栄子, 浅原良造, 佐藤時幸, 西弘嗣, 井龍康文. アラブ首長国連邦アブダビ沖の前期アプチアン炭酸塩岩コア試料に記録された海洋無酸素事変 (OAE1a) 時におけるグローバル炭素循環と古海洋環境変遷. 日本地質学会第 119 年学術大会 (大阪府立大学, 堺), 平成 24 年 9 月.
- 12b. 浅原良造. ザグロス造山帯の火成作用と大陸地殻進化論. シンポジウム「西アジアの地質とテクトニクス」(筑波大学, つくば), 平成 24 年 12 月.
- 13b. 南雅代, 浅原良造, 丸山一平, 吉田英一. 実構造物中のコンクリートの中性化進行評価 -  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , EPMA 分析から何が言えるか -. 第 25 回(2012 年度)名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム (名古屋大学, 名古屋), 平成 25 年 1 月.
- 14b. 安田友紀, 浅原良造, 市川諒, 中塚武, 西岡純, 南秀樹, 長尾誠也, 谷水雅治, 申基澈, 河野麻希子. オホーツク海北西陸棚域から運び出されるアムール川起源の粒子態鉄~Fe・Nd 同位体による輸送過程の検証. 日本地球化学会第 60 回年会 (筑波大学, つくば), 平成 25 年 9 月.
- 15b. Yasuda, T., Asahara, Y., Ichikawa, R., Nakatsuka, T., Nishioka, J., Minami, H., Nagao, S., Tanimizu, M., Shin, K., Kono, M. Long-distance transport of particulate iron from the Amur River to the western subarctic Pacific reinforced by the combination of Fe and Nd isotopes. AGU Fall Meeting (Moscone Center, USA・サンフランシスコ), 平成 25 年 12 月.
- 16b. 安田友紀, 浅原良造, 市川諒, 中塚武, 西岡純, 南秀樹, 長尾誠也, 谷水雅治, 申基澈, 河野麻希子. 鉄を通して繋がるアムール川~オホーツク海~西部北太平洋亜寒帯域 (WSP) : Fe・Nd 同位体を用いた検証. 第 3 回同位体環境学シンポジウム(総合地球環境学研究所, 京都), 平成 25 年 12 月.

[図書](計 1 件)

- 01c. 総合地球環境学研究所編. 地球環境学マニュアル2 -はかる・みせる・読みとく-, 朝倉書店, 50-51 (2014) (3 章 7 節, 分担執筆)

[その他]

ホームページ等

[http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100000941\\_ja.html](http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100000941_ja.html)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

浅原 良浩 (ASAHARA, Yoshihiro)  
名古屋大学・大学院環境学研究所  
研究者番号: 10281065

### (2)研究分担者

谷水 雅治 (TANIMIZU, Masaharu)  
海洋研究開発機構・高知コア研究所  
研究者番号: 20373459

### (3)連携研究者

南 雅代 (MINAMI, Masayo)  
名古屋大学・年代測定総合研究センター  
研究者番号: 90324392