

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03814

研究課題名(和文) 第四紀堆積物の精密年代決定を目的とした超高精度Sr同位体層序の確立

研究課題名(英文) Ultra-high precision Sr isotope analysis for Sr isotope stratigraphy of quaternary samples

研究代表者

若木 重行 (WAKAKI, Shigeyuki)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・研究員

研究者番号：50548188

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Sr同位体層序を利用した第四紀の精密な年代決定の実現を目的として、表面電離型質量分析計を利用したSr同位体比の超高精度分析技術の開発を行い、従来の手法と比較して5倍程度の分析精度の向上に成功した。この分析精度はおよそ5万年-10万年の年代決定精度に相当することから、本研究における分析技術開発によって第四紀の堆積年代決定に十分な分析精度が初めて実現された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではSr同位体層序を用いた第四紀の不連続な地層に対する年代決定の実現に向けた技術的革新を達成した。近年、国際深海科学掘削計画(IODP)で多くの掘削が行われているアクティブなプレート収束帯では、海洋底堆積物に大小様々の断層など地殻変動に由来する不整合が普遍的に存在する。今後Sr同位体層序を用いた第四紀の堆積年代決定が実現すれば、断層などの存在による堆積物の不連続性を証明する強力なツールとして、変動地形の活動度評価など地殻変動・防災に関する研究にも応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Sr isotope stratigraphy is widely used to determine sedimentation ages of marine sediments and carbonates. However, dating of quaternary samples by this method was difficult so far because the precision of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio measurement was insufficient to distinguish the very small $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation of the seawater during this period. To resolve this technical bottleneck problem, we developed method for an ultra-high precision analysis of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio using dynamic-multicollection thermal ionization mass spectrometry. The long-term analytical reproducibility of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio achieved in this study was 2 ppm (2RSD). This analytical precision is sufficient to discriminate between 100 ky cycle of glacial-interglacial periods of the quaternary era. Analysis of foraminifera samples separated from oceanic drilling cores suggested that the current seawater Sr isotopic evolution curve may contain very small systematic errors in the quaternary part.

研究分野：同位体地球化学

キーワード：ストロンチウム同位体層序 第四紀 堆積年代決定 高精度同位体分析 海洋底掘削コア

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

(1) 堆積岩層や海洋底堆積物の研究を行う上で、層序の解明と堆積年代の決定は最も基本的かつ重要な課題である。近年、環境復元あるいは地殻変動・防災の観点から重要性の増している第四紀(258万年前～現在)の海成層・海洋底堆積物に対する年代決定には、様々な手法が用いられている。しかし、氷河性の海水準変動あるいはプレート境界における活発な地殻変動などの影響をうけ地層・堆積物に不整合が存在する場合や、陸上における露出が乏しい単層など、地層の前後関係が不明瞭な場合には有効な手法が存在しない。

(2) 放射性同位体の壊変を利用する絶対年代測定法は、物理的原理に則った手法であるので、単一の試料に対して年代値(絶対値)の測定が可能である。第四紀の試料に対しては、 ^{14}C 法やU-Th非平衡法が一般的に利用されるが、これらの手法の適用範囲はそれぞれ0-5万年前程度・0-50万年前程度である。第四紀の後半区間に関しては、適切な半減期を持つ放射性同位体が存在しないため、絶対年代測定法による精密年代決定は困難であった。

(3) 地質学的年代決定法では、一般に石灰質ナノ化石や有孔虫化石などの示準化石を利用した生層序、古地磁気の逆転現象を利用した古地磁気層序、火山灰の存在を利用したテフラ層序、酸素同位体層序など、複数の手法を用いて総合的に堆積年代を決定する。これらの既存手法のうち生層序・古地磁気層序・テフラ層序では、示準化石の出現・消失や地磁気の極性逆転、火山灰層の出現など、それぞれのイベントに相当する年代値をタイムアンカーとして、示準面の間は一定の堆積速度を仮定することで、連続的な年代目盛りを構築する。この手法では、連続的な時間軸に対して、本質的にはごく限られた特定の点に対応する年代を決定しているにすぎない。タイムアンカー間の年代推定には必ず、地層の連続性および堆積速度が不変であるという点を大前提とする必要がある。アクティブなプレート収束帯では、海洋底堆積物に不整合が普遍的に存在する。このような堆積物の不連続性が、タイムアンカー数の少ない第四紀の精密な年代決定を困難にしている。酸素同位体層序は、氷期・間氷期サイクルにおける酸素同位体比の周期的な変化を利用する手法である。この手法では、連続的な地層に対しては1万年を切る時間解像度で年代決定が可能であるが、酸素同位体比と年代が1対1に対応しないため連続したデータの取得が必須で分析に必要な金銭および時間コストが非常に大きく、かつ地層の連続性が乏しい場合には精密な年代決定が困難である。

2. 研究の目的

(1) 既存の年代決定法の欠点を克服可能な手法として、海水の放射起源Sr同位体比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)の時代変化を利用したSr同位体層序が存在する。海洋のSr同位体比は均質であり、過去の海洋のSr同位体比進化曲線は基本的によく制約されている(McArthur et al., 2001)。海洋性の堆積物に含まれる海生生物の炭酸塩遺骸のSr同位体比は生物が生息していた時代の海水の値を保存しているため、これを海洋Sr同位体比進化曲線と対比することで、地層の連続性には影響を受けずにシームレスな年代決定が可能である。第四紀を含む漸新世以降において海水のSr同位体比は単調な増加を示し、Sr同位体比と年代値が1対1に対応するため、Sr同位体層序はたとえ1点の試料であっても年代決定が可能であり、不連続な地層の年代決定には特に有望な手法といえる。

(2) しかしSr同位体層序は、主に分析化学的な問題から第四紀の精密年代決定に応用することは行われてこなかった。第四紀における海洋の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の変化幅は0.70903から0.70917まで(McArthur et al., 2001)のおよそ0.2%程度と非常に小さい。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の一般的な分析精度はこれまでおよそ0.01%程度であり、この分析精度では第四紀区間における精密な $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の識別は困難であった。

(3) 本研究では、Sr同位体層序を利用した第四紀の海成堆積層・海洋底堆積物の精密年代決定の実現を目的とした。目的実現を妨げる最大の制限要素はSr同位体の分析精度であるため、分析化学的アプローチを用い、同位体分析精度の向上を目的とした分析技術の開発研究を行った。また、近年行われた第四紀の海水Sr同位体の高精度分析には、2つの研究例がある(Ando et al., 2010; Mokadem et al. 2015)が、いずれの例でも0-20万年とごく短い期間のみを対象にしており、第四紀全体の海水Sr同位体比進化曲線は90年代より更新されていない。そこで、新たに開発した超高精度Sr同位体分析法を用いて複数の良質な海洋底掘削コア中の有孔虫分析を行い、Sr同位体層序による年代決定の基礎となる海水Sr同位体比進化曲線の再定義を試みる計画であった。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、表面電離型質量分析計 (TIMS) を用いて放射起源 Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) の超高精度分析法の手法開発を行った。前述の先行研究における $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の分析精度は 5 – 10 ppm 程度と主張されている。しかし、第四紀における海洋 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の変化幅を考慮すると、10 万年周期の氷期・間氷期サイクルを区別するためには分析精度が 4 ppm を切るような超高精度での Sr 同位体分析が必要となる。本研究では、分析法開発にあたり分析条件を詳細に検討し誤差解析を綿密に繰り返すことで、10 万年の識別を目標とした世界最高レベルの分析精度実現を目指した。

(2) 現行の海洋 Sr 同位体比進化曲線 (McArthur et al., 2012) は、過去 30 年にわたって分析された海洋底堆積物中の有孔虫などの Sr 同位体データをコンパイルして構築されている。本研究では、堆積年代既知の良質で連続的な海洋底掘削コアを対象に、コア試料より分離した炭酸塩殻をもつ微化石である有孔虫の分析を行い、現行の進化曲線が第四紀における海洋 Sr 同位体変化の様相を十分記述できているか検証を行った。分析には、国際深海科学掘削計画 (IODP) 等で、東太平洋低緯度域 (コスタリカ西方沖 : IODP Exp. 344)、東インド洋 (オーストラリア西岸 : IODP Exp. 356)、西赤道太平洋 (RV みらい MR14-02 航海) より採取したコア試料を用いる計画であった。

4. 研究成果

(1) 放射起源 Sr 同位体比超高精度分析法開発の第一段階として、前述した海水 Sr 同位体高精度分析の先行研究で用いられた手法 (TIMS のマルチスタティック法) の再現を行い、分析誤差の要因について詳細な解析を行った。その結果、マルチスタティック法による Sr 同位体比の高精度分析では、ファラデーカップ検出器の劣化に伴うイオン検出効率の時間変化が最大の誤差要因となり、長期的な繰り返し分析精度 (2SD) としておよそ 10 ppm を下回ることが困難であるという結論を得た。そこで本研究では、検出器の検出効率の影響を抑えることが可能なマルチダイナミック法による同位体分析を試みた。特定の分析条件のもと誤差解析を行い、判明した誤差要因を取り除くために分析条件を変更するという分析条件の最適化サイクルを継続的に行った結果、当初の達成目標であった 4 ppm をわずかに上回る、3.5 ppm の長期的な繰り返し分析精度 (2SD) で $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比分析を実現した (図 1)。さらに、一試料あたり複数回の測定を繰り返すことで分析精度の向上を試み、最終的には 4 回の繰り返し分析により 2.0 ppm の長期的な繰り返し分析精度 (2SD) を達成した (図 1、2)。この分析精度は、第四紀における海洋 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の変化率と比較した場合およそ 5 万年・10 万年の年代決定精度に相当する。本研究において開発された先端的同位体分析技術によって、第四紀の堆積年代決定に十分な Sr 同位体分析精度が初めて実現された。

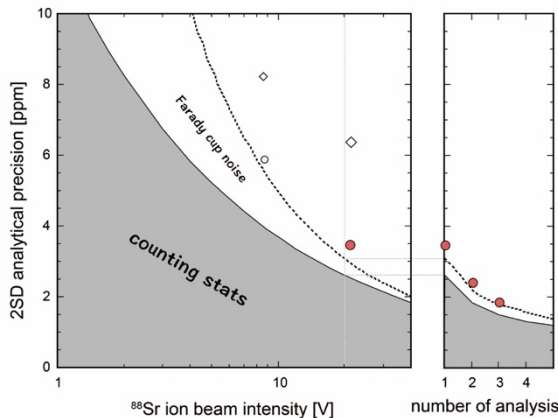


図 1 本研究における Sr 同位体分析条件と達成精度ならびに誤差要因の関係

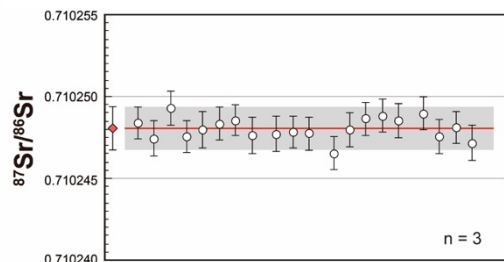


図 2 標準試薬の超高精度 Sr 同位体分析結果

(2) 本研究で開発した超高精度 Sr 同位体分析法では、2 ppm の分析精度実現のために 1 試料あたり 24 時間を超える長時間測定を必要とする。このため、限られた研究期間内に多数の試料の分析を行うことが困難となった。当初の計画では複数の海洋底掘削コア試料の分析を行う予定であったが、RV みらい MR14-02 航海で採取された西赤道太平洋の海洋底掘削コア試料の一部に絞って分析を行った。第四紀のうち 1 Ma までの区間を対象に、海洋底掘削コア試料より分離した浮遊性有孔虫

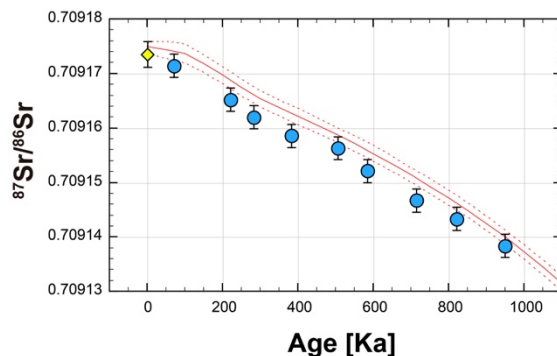


図 3 有孔虫試料の Sr 同位体分析結果

(*Globorotalia menardii*) の分析を行った結果、有孔虫試料の保存している Sr 同位体比が現行の海洋 Sr 同位体比進化曲線 (McArthur et al., 2012) よりも系統的に低い値を示し、そのずれは同位体比の 2 – 6 ppm であることが判明した (図 3)。現行の海洋 Sr 同位体比進化曲線 (McArthur et al., 2012) は、過去 30 年にわたって分析された海洋底堆積物中の有孔虫などの Sr 同位体データをコンパイルして構築されている。特に第四紀の区間に注目すると、現行の進化曲線を定義しているオリジナルデータは 1990 年代の研究 3 件のみであるが、それらの Sr 同位体分析精度は 10 – 20 ppm であった。これらの結果から、現行の海洋 Sr 同位体比進化曲線における第四紀区間は、本研究で実現した超高精度分析のデータを対比する上では精度が十分ではないと結論づけられる。今後、Sr 同位体層序を利用した第四紀の海成堆積層・海洋底堆積物の精密年代決定を実現するためには、超高精度データを用いて海洋 Sr 同位体比進化曲線を精密に再定義する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Yoshimura T., Wakaki S., Kawahata H., Hossain H. M. Z., Manaka T., Suzuki A., Ishikawa T. and Ohkouchi N.	4. 巻 9
2. 論文標題 Stable Strontium Isotopic Compositions of River Water, Groundwater and Sediments From the Ganges?Brahmaputra?Meghna River System in Bangladesh	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Earth Science	6. 最初と最後の頁 1-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/feart.2021.592062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshimura T., Wakaki S., Ishikawa T., Gamo T., Araoka D., Ohkouchi N. and Kawahata H.	4. 巻 8
2. 論文標題 A Systematic Assessment of Stable Sr Isotopic Compositions of Vent Fluids in Arc/Back-Arc Hydrothermal Systems: Effects of Host Rock Type, Phase Separation, and Overlying Sediment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Earth Science	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/feart.2020.591711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 若木 重行, 川合 達也, 永石 一弥, 石川 剛志	4. 巻 27
2. 論文標題 多段抽出クロマトグラフィーを利用した地質試料に対するSr-Nd-Pb逐次化学分離法	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 JAMSTEC Report of Research and Development	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5918/jamstecr.27.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Wakaki S., Yoshimura T., Takayanagi H., and Wakaki H.
2. 発表標題 High precision analysis of radiogenic Sr isotope ratios of modern and quaternary oceans
3. 学会等名 Goldschmidt conference 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 若木重行
2. 発表標題 ダブルスパイク-TIMS法を用いたSr安定同位体の高精度分析とその地球化学・考古科学への応用
3. 学会等名 第9回同位体環境学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SHIGEYUKI WAKAKI, HAJIME OBATA, HIROFUMI TAZOE AND TSUYOSHI ISHIKAWA
2. 発表標題 Precise and accurate analysis of stable Sr isotope ratios by DS-TIMS and its application to paleoenvironmental studies
3. 学会等名 Goldschmidt conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 若木重行、吉村寿紘、高柳栄子、若木仁美
2. 発表標題 第四紀Sr同位体層序の精密化を目的とした放射起源Sr同位体比の超高精度分析
3. 学会等名 2018年度 日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeyuki Wakaki, Toshihiro Yoshimura, Hideko Takayanagi, Hitomi Wakaki
2. 発表標題 High precision radiogenic Sr isotope analysis by TIMS - error sources and limitations
3. 学会等名 3rd Korea-Japan Joint Workshop on Isotope-Ratio Mass Spectrometry (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	若木 仁美 (WAKAKI Hitomi) (20817043)	高知大学・海洋コア総合研究センター・短期研究員 (16401)	
研究分担者	高柳 栄子 (TAKAYANAGI Hideko) (40729208)	東北大学・理学研究科・助教 (11301)	
研究分担者	吉村 寿紘 (YOSHIMURA Toshihiro) (90710070)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋機能利用部門(生物地球化学プログラム)・研究員 (82706)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------