

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04049

研究課題名(和文) 海底堆積物コアのBa安定同位体比で古海洋環境変動をトレースできるか？

研究課題名(英文) Is it possible to trace the environmental change of paleocean by using the stable Ba isotope ratio of ocean sediment cores?

研究代表者

宮崎 隆 (Miyazaki, Takashi)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海域地震火山部門(火山・地球内部研究センター)・主任研究員

研究者番号：80371722

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：海底堆積物コア試料のBa安定同位体比から、古海洋環境変動の記録を読み取ることができるのか？この疑問に答えるために、超温暖化イベントが発生した環境変動の激しい時代に堆積したコア試料についてBa安定同位体比を分析した。その結果、Ba安定同位体比は、温暖化指標である炭素同位体比と類似した変化を示すことが明らかとなった。Baの挙動は、海水中の生物活動に大きく影響されることから、Ba安定同位体比は、海洋生物活動を主眼とした古海洋環境変動トレーサーとして有効であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで古海洋環境変動の解明のため利用されてきた様々な元素濃度や同位体比は、堆積速度の影響を受けたり、生物活動以外の物理化学現象を反映するものであったりするため、過去の生物活動を主眼とした古海洋環境変動解明のためには、推定に基づく補正や間接的な解釈が必要であった。本研究によりBa安定同位体比が古海洋環境変動トレーサーとして利用可能であることが明らかとなり、過去の海洋生物活動を直接評価して古海洋環境変動を解析できる可能性が高まった。特に喫緊の課題である、地球温暖化に対しては、温暖化からの回復における生物活動が果たす役割の解明に強力なツールになると期待される。

研究成果の概要(英文)：Can the Ba stable isotope ratios of marine sediment core samples provide a record of palaeoceanographic environmental change? To answer this question, we analyzed the Ba stable isotope ratios of core samples from sediments deposited during the period of intense environmental change caused by super warming events. The Ba stable isotope ratios showed similar changes to those of carbon isotopes used as an indicator of global warming. Because Ba is affected by biological activity, the Ba stable isotope ratio is useful as a tracer of paleoceanographic changes from the biological point of view.

研究分野：地球化学

キーワード：Ba安定同位体 海底堆積物 超温暖化 古海洋環境 ODP Site 738 表面電離型質量分析計 トータルエバポレーション ダブルスパイク

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。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

海洋において、海水中の Ba は栄養塩的挙動をするため、海水塊をトレースするために有望な元素であることが知られている。研究開始当時、Ba 安定同位体比の分析精度が格段に向上したことから、様々な海域および深度の海水を対象に、Ba 安定同位体比の分析が行われていた。それらの結果は、Ba 安定同位体比は、河川流入や海底熱水の影響を局所的に受ける場合もあるが、海洋規模での水塊を詳細にトレースできることを明らかにしつつあった。また、どの海域においても、水深が深くなるにつれて、海水中の Ba 濃度は高くなり、一方、 $^{138}\text{Ba}/^{134}\text{Ba}$ 比は低くなる逆相関性が明らかにされた。海水から海底堆積物への Ba 供給は、生物源バライト（硫酸バリウム）が主に担うことが知られており (Paytan and Griffith, 2007) 上記逆相関性は、中深層域で生成された生物源バライトに軽い Ba 同位体が優先的に取り込まれ、その後、生物源バライトが深層へ沈降し、その一部が同位体分別しないで深層海水に再溶融することで説明できることが明らかにされた (Hsieh et al., 2017; Bates et al., 2017; Cao et al., 2016; Honer et al., 2015 など)。その一方で、海底堆積物を対象とした Ba 安定同位体比を用いた研究は黎明期であった。生物源バライト生成時の海水-バライト間の同位体分別は、世界中の海域ではほぼ一定であり、深層で再溶融せずに海底堆積層に保存された生物源バライトには、バライト生成時の海水の Ba 安定同位体比情報が保存されている可能性が期待された (Bridgestock et al., 2018)。また、サンゴなどの生物源炭酸塩についても海水-生物源炭酸塩間の同位体分別に関するデータが蓄積され、生物源バライトの他にも Ba を含む生物源堆積物であれば、過去の海水の Ba 安定同位体比を復元できる可能性も期待された (Mavromatis et al., 2016; Pretet et al., 2016; van Zuilen et al., 2016; Hemsing et al., 2018)。

生物源バライトの生成・沈降量は、中深層域での生物活動度に呼応する。生物源バライトの沈降量は、地球温暖化に連動して増加すると共に、生物源バライト生成反応は、温暖化からの気候回復においても能動的に関与していることが明らかにされた (Yasukawa et al., 2017)。例えば、生物源バライト生成量の増加は、中深層海水の Ba 同位体分別を加速させるため、そこからさらに生成し海洋底に沈降堆積する堆積物（生物源バライトや炭酸塩）は、さらに分別を受けた Ba 安定同位体比を持つはずである。海底堆積物の Ba 安定同位体比には古海洋の中深層域での生物活動度、つまり古海洋環境変遷の情報が記録されていると期待することができた。

2. 研究の目的

本研究では、海底堆積物の Ba 安定同位体比が、古海洋環境の変化を記録しているのか、深海堆積物コア試料を用いて、検証を行う事を目的とする。そのために、深海堆積物コア試料を対象に、Ba 安定同位体比の高密度分析を行い、コア全体の Ba 安定同位体比プロファイルを明らかにする。「超温暖化」イベントが繰返し発生した前期始新世を中心に、既存の微量元素濃度や炭素同位体比データと、本研究で得る Ba 安定同位体比との対応関係を明らかにする。上記とを統合して、古海洋環境イベントと Ba 安定同位体比の呼応関係を明らかにする。

3. 研究の方法

研究目的を達成するため、まず、(1)文献データを参考に分析対象試料を選択し、(2)試料分解および Ba 分離などの試料前処理方法の検討を行った。その後、(3)表面電離型質量分析計を用いた Ba 安定同位体比分析を行い、既存データとの比較しながら、Ba 安定同位体比の古海洋環境トレーサーとしての有効性を検証した。また上記(1)、(2)と並行して、(4)表面電離型質量分析計による Ba 安定同位体比分析法のさらなる分析精度向上のための改良を進めた。

4. 研究成果

(1) 分析対象試料の選定

本研究では、海底堆積物の Ba 安定同位体比が古海洋の環境変遷を反映しているのか検証を行うことが目的である。このため、本研究の対象となる試料については、あらかじめ他の地球化学的データ（特に炭素同位体比や微量元素濃度データ）が豊富に得られており、かつ古海洋の環境変遷について議論されている必要がある。また、環境変動の激しい時代、かつ陸源物質などの影響が可能な限り少ない地域から試料を選定することで、より明確かつ直接的な検証が可能となる。炭素同位体比や微量元素濃度データが豊富に得られている海底堆積物コア試料について検討した結果、Yasukawa et al. (2015)および Yasukawa et al. (2017)により元素組成や炭素同位体比などの豊富なデータが得られ、かつ詳細な議論が行われている、インド洋 ODP Site 738 コアを分析対象とした。約 5600 万年前の暁新世始新世境界温暖極大期 (Palaeocene-Eocene thermal maximum; PETM) 相当層を含む、超温暖化イベントが繰返し発生した前期始新世を中心に 19 ポジションの層準から Ba 安定同位体分析が可能な炭酸塩試料を選択した。特に、超温暖化イベントの前後を含む層については、Ba 安定同位体比に大きな変動が見込まれるため細かく試料を選択した。

(2) 試料前処理方法

一般に、海底堆積物には、砕屑成分や生物源バライト、生物源炭酸塩など起源の異なるいくつかの成分が混合している場合が多く、古海水の Ba 安定同位体比を推定するためには、生物源バライトあるいは生物源炭酸塩を他の成分から分離して Ba 安定同位体比を分析する必要がある。文献調査を基に各成分の分離方法について検討をした結果、酸性度など液性の異なる数種の試薬を用いて化学的に分離を行う多段階浸出法（リーチング法）の採用が有効であると判断した。しかしながら、本研究で選択した ODP Site 738 コア試料を用いた簡易的な酸溶解実験では、ODP Site 738 コア試料はほとんど炭酸塩成分であり、その他の成分は認められなかった。この結果から、バルク試料の Ba 安定同位体比は、直接炭酸塩の Ba 安定同位体比を反映しているものと強く期待することができる。さらに、砕屑由来成分の有無をバルク試料の元素組成からも検討を行った。砕屑成分由来 Ba の影響は、バルク試料の Ba/Al 比を用いた判定式で見積ることが可能である (Klump et al., 2000; Pfeifer et al., 2001; Reitz et al., 2004; Bridgestock et al., 2018; 2019)。本研究で Ba 安定同位体分析を行ったバルク試料について、Yasukawa et al. (2015) の元素濃度データを用いて計算を行った。砕屑成分の Ba/Al リファレンス比を世界平均として計算した場合、砕屑由来成分は最大でも 0.9%であった。また、Ba/Al リファレンス比を上部地殻として過剰見積した場合でさえも、砕屑由来成分は最大で 1.8%と計算された。この計算結果から、砕屑成分の影響は無視できるものと考え、本研究では、多段階リーチングによる堆積成分分離を行わずに、バルク試料を用いて Ba 安定同位体分析を行った。

なお、バルク試料の酸分解および Ba 元素分離は、Miyazaki et al. (2014)の方法に従ったが、Ba の回収率を上げるための実験を行い、溶離液の硝酸を 1.5 mol/L から 2.0 mol/L へ変更した。さらに、全自動カラム分離装置(COLUMN SPIDER: Miyazaki et al., 2012)における Ba 分離プログラムを CSP-50 から CSP-100 へ移植し、Ba 元素分離作業をさらに効率化した。

(3) Ba 安定同位体比分析結果の解析と古海洋環境トレーサーとしての有効性検証

インド洋 ODP Site 738 コアにおける、約 5600 万年前の暁新世始新世境界温暖極大期 (PETM) 相当層、および前期始新世相当層について、層準 19 ポジションからのバルク試料について Ba 安定同位体比データを得た。本研究で得られたデータは、Ba 安定同位体比が、温暖化の指標である炭素同位体比と類似した変化を示すことを明白にした。また、Bridgestock et al. (2019)により報告された、南大西洋(ODP Site 690, 1262)コア試料の PETM 前後の Ba 安定同位体比変化とも大卒で類似することも明らかとなり、Ba 安定同位体比の変化は限られた海域だけではなく、地球規模での変化である可能性が明らかとなった。また、PETM における Ba 安定同位体比変化だけではなく、その後のいくつかの前期始新世温暖化イベントにおける Ba 安定同位体比変化も検出することができた。さらに、分析誤差ギリギリであるが、細かな変化の兆候もとらえることができ、さらなる分析精度向上により Ba 安定同位体比変化が検出できる可能性も明らかとなった。また、温暖化イベント前後を含む Ba 安定同位体比変化と炭素同位体比変化のタイミングが、PETM 以外は一致するのに対し、PETM ではそのタイミングがずれている可能性が明らかとなり、温暖化の始まりからその回復に至るシステムにおいて何かしらの違いを反映している可能性が明らかとなった。上記考察の結果から、Ba 安定同位体比は古海洋環境トレーサーとして非常に有効であると結論することができる。なお、この成果をまとめた論文は執筆中であり投稿予定である。

(4) 表面電離型質量分析計による Ba 安定同位体比分析法の改良

本研究では、Ba 安定同位体比を、表面電離型質量分析計を用いたトータルエバポレーションダブルスパイク法 (DS-TEV-TIMS 法) (Miyazaki et al., 2018) により測定を行った。より微細な Ba 安定同位体比の変化を検出するためには、分析精度の向上が欠かせない。本研究では、フィラメント上試料の不完全蒸発に起因する精度悪化を避けるために、イオン化フィラメントの加熱継続時間の見直しを行った。その結果、図 1 に示すように、加熱継続時間を最適化する行うことで不完全蒸発となる測定をほぼ防ぐことが可能となった。また、イオン化フィラメントへの試料の局所塗布を実現するための手法改良および環境整備 (図 2) 検出増幅器の安定性試験に基づく接続最適化、フィラメントリボンの厚さ均一性試験に基づくフィラメント選択と測定プログラムの改良なども行った。これらの改良の結果、海底堆積物の分析には十分な精度 $\pm 0.011\text{‰}$ ($^{137}/^{134}\text{Ba}$ (本研究期間)) を達成した。その他、 $^{137}/^{134}\text{Ba}$

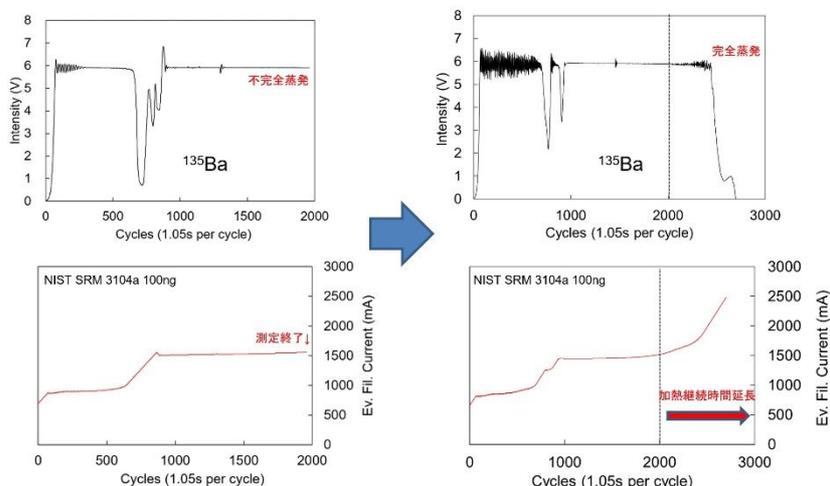


図 1 イオン化フィラメント加熱継続時間の最適化

$^{138/134}\text{Ba}$ への変換ファクターの確認、および標準試料 NIST SRM 3104a のロット間差異の確認、エラー検定などの統計的データ処理方法の最適化などを行い、分析データ信頼性を維持した。

引用文献

- Bates, S.L., Hendry, K.R., Pryer, H.V., Kinsley, C.K., Pyle, K.M., Woodward, E.M., Horner, T.J., 2017. Barium isotopes reveal role of ocean circulation on barium cycling in the Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 204, 286-299.
- Bridgestock, L., Hsieh, Y.-T., Porcelli, D., Henderson, G.M., 2019. Increased export production during recovery from the Paleocene-Eocene thermal maximum constrained by sedimentary Ba isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 510, 53-63.
- Bridgestock, L., Hsieh, Y.-T., Porcelli, D., Homoky, W.B., Bryan, A., Henderson, G.M., 2018. Controls on the barium isotope compositions of marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 481, 101-110.
- Cao, Z., Siebert, C., Hathorne, E.C., Dai, M., Frank, M., 2016. Constraining the oceanic barium cycle with stable barium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 434, 1-9.
- Hemling, F., Hsieh, Y.-T., Bridgestock, L., Spooner, P.T., Robinson, L.F., Frank, N., Henderson, G.M., 2018. Barium isotopes in cold-water corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 491, 183-192.
- Horner, T.J., Kinsley, C.W., Nielsen, S.G., 2015. Barium-isotopic fractionation in seawater mediated by barite cycling and oceanic circulation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 430, 511-522.
- Hsieh, Y.-T., Henderson, G.M., 2017. Barium stable isotopes in the global ocean: tracer of Ba inputs and utilization. *Earth Planet. Sci. Lett.* 473, 269-278.
- Klump, J., Hebbeln, D., Wefer, G., 2000. The impact of sediment provenance on barium-based productivity estimates. *Mar. Geol.* 169, 259-271.
- Mavromatis, V., van Zuilen, K., Purgstaller, B., Baldermann, A., Nägler, T.F., Dietzel, M., 2016. Barium isotope fractionation during witherite (BaCO_3) dissolution, precipitation and at equilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 190, 72-84.
- Miyazaki T., Kimura J.-I., Wakaki S., Vaglarov B.S., Haraguchi H., 2018. Determination of stable isotope ratios of Ba by ^{130}Ba - ^{135}Ba double-spike total evaporation method using thermal ionization mass spectrometry (DS-TEV-TIMS). *JAMSTEC Report of Research and Development* 27, 109-118.
- Miyazaki, T., Kimura, J.-I., Chang, Q., 2014. Analysis of stable isotope ratios of Ba by double-spike standard-sample bracketing using multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spec.* 29, 483-490.
- Miyazaki, T., Vaglarov, B.S., Takei, M., Suzuki, M., Suzuki, H., Ohsawa, K., Chang, Q., Takahashi, T., Hirahara, Y., Hanyu, T., Kimura, J.-I., Tatsumi, Y., 2012.



図2 マイクロスコープによるフィラメントローディング状態管理

Development of a fully automated open-column chemical-separation system—COLUMNSPIDER—and its application to Sr-Nd-Pb isotope analyses of igneous rock samples. *J. Mineral. Petrol. Sci.* 107, 74-86.

- Paytan, A., Griffith, E.M., 2007. Marine barite: recorder of variations in ocean export productivity. *Deep Sea Res. Part II Top Stud. Oceanogr.* 54, 687-705.
- Pfeifer, K., Kasten, S., Hensen, C., Schulz, H.D., 2001. Reconstruction of primary productivity from the barium contents in surface sediments of the South Atlantic Ocean. *Mar. Geol.* 177, 13-14.
- Pretet, C., van Zuilen, K., Nägler, T.F., Reynaud, S., Böttcher, M.E., Samankassou, E., 2016. Constraints on barium isotope fractionation during aragonite precipitation by corals. *Deposit. Rec.* 1, 118-129.
- Reitz, A., Pfeifer, K., de Lange, G.J., Klump J., 2004. Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. *Mar. Geol.* 204, 289-300.
- van Zuilen, K., Müller, T., Nägler, T.F., Dietzel, M., Küsters, T., 2016. Experimental determination of barium isotope fractionation during diffusion and adsorption processes at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 186, 226-241.
- Yasukawa, K., Nakamura, K., Fujinaga, K., Ikehara, M., Kato, Y., 2017. Earth system feedback statistically extracted from the Indian Ocean deep-sea sediments recording Eocene hyperthermals. *Sci. Rep.* 7, 1304.
- Yasukawa, K., Nakamura, K., Fujinaga, K., Machida, S., Ohta, J., Takaya, Y., Kato, Y., 2015. Rare-earth, major, and trace element geochemistry of deep-sea sediments in the Indian Ocean: Implications for the potential distribution of REY-rich mud in the Indian Ocean. *Geochem. J.* 49, 621-635.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------