

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03733

研究課題名(和文) 白亜紀末隕石衝突に伴って何が起きたのか：親銅元素組成をもとにした環境復元

研究課題名(英文) What happened after the meteoroid impact at the end of the Cretaceous Period? - Paleoenvironmental reconstruction based on chalcophile element composition

研究代表者

丸岡 照幸 (Maruoka, Teruyuki)

筑波大学・生命環境系・准教授

研究者番号：80400646

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：白亜紀末の大量絶滅は巨大隕石衝突が引きがねとなった。大量絶滅の直接的な要因は巨大隕石衝突に伴う環境変動であるが、それが何かは明確になっていない。白亜紀-古第三紀(K-Pg)境界層には隕石に由来する親鉄元素の濃縮が見出されているが、硫化物を形成しやすい親銅元素もK-Pg境界層に濃縮している。元素比による議論からK-Pg境界の親銅元素の濃縮は隕石由来ではなく、地表で起こる何らかの現象を反映していることが示されている。本研究では、K-Pg境界試料に対してレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法による局所親銅元素分析を行い、K-Pg境界における環境変動を議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、白亜紀-古第三紀(K-Pg)境界試料に対してレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法(LA-ICP-MS)による局所親銅元素分析を行った。親銅元素を含む硫化物は一様の組成ではなく、明らかに親銅元素濃度の異なる粒子が含まれていることを示した。このような濃度の異なる粒子は全岩分析を行っているだけでは見いだせなかったものである。また、このような組成の違う粒子は異なる環境で生成されたものであるが、このことは生成されたタイミングの異なる粒子が含まれていることを意味している。これらの生成時の時系列が分かれば、隕石衝突後の環境変遷を詳細に捉えられることが可能になる。

研究成果の概要(英文)：Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary clays are enriched in both siderophile and chalcophile elements. Although the enrichment of siderophile elements in these clays is owing to the incorporation of meteorite condensates, the chemical compositions of chalcophile elements in the K-Pg boundary clays should reflect environmental factors, such as pH and oxidation-reduction potential. However, the coexistence of siderophile and chalcophile elements in the K-Pg boundary clays implies that the processes inducing chalcophile enrichment occurred immediately after the K-Pg meteorite impact. Therefore, the environmental conditions immediately after the K-Pg meteorite impact may be reconstructed by using the chemical compositions of chalcophile elements in the K-Pg boundary clays. We applied the laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry method to analyze chalcophile elements in the K-Pg boundary clays from Stevns Klint, Denmark.

研究分野：地球化学

キーワード：巨大隕石衝突 親銅元素 環境変動解析 酸性雨 高温凝縮物 大量絶滅 白亜紀-古第三紀境界

## 1. 研究開始当初の背景

白亜紀-古第三紀(K-Pg)境界は顕生代におけるビッグファイブと呼ばれる生物大量絶滅事変の一つである。Alvarez et al. (1980)はK-Pg境界層にイリジウムが異常濃縮していることを示した。イリジウムを含めた親鉄元素は、金属鉄からなる地球中心核の形成とともに地殻・マントルから除去されるため、過剰に存在する親鉄元素は地球外天体(巨大隕石)に由来すると考えられた。このような天体が地表に衝突したことで地球環境が大幅に変化し、生物大量絶滅につながったという考えが示された。その後の研究によりイリジウム異常濃縮は世界中のK-Pg境界層に見出された。また、K-Pg境界層の親鉄元素の元素比は炭素質コンドライトと一致することが示され、彼らの結論を支持した。さらに、衝撃石英や微小ダイヤモンドなど衝撃圧縮を受けた鉱物などの巨大隕石衝突の証拠も見つかリ、最終的にはK-Pg境界層と年代の一致するチクシュルーブ・クレーターが見つかるに至った。これらの証拠により地球外天体の衝突が生物大量絶滅の引きがねになったことは一般的に認められるようになった(Schulte et al., 2010)。

一方で、地球外天体衝突はあくまでも大量絶滅の「引きがね」であり、これから生物大量絶滅に至るには、隕石衝突に伴われた環境激変が必要となる。Maruoka (2019)は、地球外天体衝突後の環境激変として、(1) 太陽光の遮蔽(破砕塵、硫酸・硝酸エアロゾル、すす)、(2) 硫酸・硝酸酸性雨、(3) CO<sub>2</sub>温暖化、(4) オゾン層破壊による紫外線透過、(5) 地上オゾン毒性を挙げた。しかし、どのような環境激変がどのような規模で起きたのかに関しては不明な点が多い。これらの現象は数年-数百年で起きた現象であり、そのような現象を記録している媒体がこれまでなかったためである。

K-Pg境界層には、巨大隕石由来の親鉄元素だけでなく、硫化物に取り込まれやすい親銅元素の過剰も見出されている(e.g., Gilmour and Anders, 1989)。親銅元素/親鉄元素比は炭素質コンドライトに比べて2-3桁程度高く、親銅元素の異常濃縮は巨大隕石衝突後の何らかの環境変動を反映していると考えられている。したがって、親銅元素組成を読み解くことで隕石衝突直後におきた環境変動を捉えられる可能性がある。このようなアイデアをもとに Maruoka et al. (2020)ではデンマーク共和国 Stevns Klint で採取されたK-Pg境界試料の主要元素・微量元素分析を行った。巨大隕石衝突の指標として使われるイリジウムの濃度は、銀、銅濃度との相関が高いことが示された。イリジウムは巨大隕石衝突によって海洋に供給され、時間とともに海洋から除去される。したがって、イリジウムとの相関の高い元素が海洋に供給されたのも巨大隕石衝突直後であることを意味する。さらに Maruoka et al. (2020)では、放射光蛍光X線元素マッピングにより、銀・銅がパイライト(黄鉄鉱、FeS<sub>2</sub>)に濃縮していることに加えて、パイライトとは別個に銀・銅に濃縮している粒子も存在していることを示している。

このようなイリジウムと相関性の高い銀、銅を含む粒子から環境情報をうまく引き出すことができれば、隕石衝突直後すなわち生物大量絶滅を引き起こした環境変動に対して制約を与えることができるのではないかと考えた。

## 2. 研究の目的

親鉄元素、衝突石英、マイクロテクタイトといった巨大隕石衝突を示す決め手となった証拠の数々は、衝突現象に特徴的な物質であり、これらの物質から環境に関する情報を引き出せるわけではなかった。本研究の目的は、巨大隕石衝突後の地球表層環境変化を反映している親銅元素組成をもとにしてK-Pg境界に起きた環境激変を捉えることにある。

本研究で分析対象の一つとしたパイライトは、K-Pg境界層においては銀・銅を含む粒子であるが、パイライト自体はその下位・上位の地層にも含まれている。同一鉱物からの情報を比較することで地球環境「時間的変化」を捉えることが可能である。パイライトは、粒子の巻き上げや生物擾乱により、本来のその粒子が堆積した層から移動した可能性を考慮する必要がある。しかし、Stevns Klint から得られた試料に関しては、K-Pg境界層に含まれるパイライトには隕石由来のイリジウムと挙動を共にしており、これらの粒子はイリジウムが海洋に存在していた隕石衝突後短期間のうちに形成されたことになる。したがって、これらの粒子はK-Pg境界直後の環境に関する情報を保持していると考えられる。パイライトの親銅元素を用いることでK-Pg境界とその前後という、これまで得られてこなかった時間的に連続的な環境情報を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、K-Pg境界試料に対してレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法(LA-ICP-MS)による局所微量元素分析を適用し、巨大隕石由来のイリジウムと挙動を共にしている銀、銅を含有する粒子の微量元素組成を調べた。先に述べたように Maruoka et al. (2020)では、銀・銅はパイライトと銀・銅濃縮粒子に含まれていることを明らかにしている。それらは異

なる組成を持っているために、粒子をそれぞれ特定して分析をすることが必須となる。そのため本研究では LA-ICP-MS を利用した。試料としては Maruoka et al. (2022) でも使用したデンマーク共和国 Stevns Klint から得られた K-Pg 境界試料を用い、親銅元素を中心に微量元素分析を進めた。

#### 4. 研究成果

本研究では、白亜紀 - 古第三紀(K-Pg)境界試料に対してレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法(LA-ICP-MS)による局所微量元素分析を適用した。隕石由来のイリジウムと挙動を共にしていることが分かっている銀・銅を含有する粒子の微量元素組成を調べた。以前の放射光X線分析(SR-XRF)により、銀・銅はそれらの元素を主成分とする粒子とパイライト粒子にそれぞれ存在していることが示されていた。銀・銅を主成分とする粒子は、硫化物の主成分であるパイライトとは別の微粒子を構成しており、微量元素を比較するためには、それぞれの粒子を特定した局所分析が必須となる。本研究で行った LA-ICP-MS 分析においても銀・銅に富む粒子はその存在を確認することができた。SR-XRF での銀・銅粒子は X 線が試料を透過するため厚みを積算して粒子を認識するのに比べて、LA-ICP-MS は基本的に表面のみを分析している。この方法でも見出せたという事実は表面に少なからず銀・銅粒子が存在していることを示している。一方、これらの粒子は、銀・銅以外の元素に関しては銀・銅粒子からは検出できず、純度の高い粒子であることが確認された。

LA-ICP-MS における微量元素分析では主成分(マトリックス)を合わせた分析が必要になる。パイライトの分析においては、USGS から購入できる親銅元素に富み、鉄を多く含む MASS-1 という標準試料が多くの研究室で使われている。しかし、USGS の担当者が退職し、その後の担当の方が決まっておらず、標準試料の頒布が滞っている。本研究開始3年を経過したが未だ入手できていない。一方で、NIST-612、BAM-S005c、BCR-664 の3種の標準試料を用いることで、微量元素に関しては検量線を引くことができた。しかし、これら3種の標準試料は、パイライトの主成分である Fe を微量にしか含んでおらず、Fe の定量のための標準試料としては不適である。これらの試料だけでは Fe に対しては検量線を引くことができていなかった。この点に関しては、鉄濃度を別途に別の方法で定量された火山ガラスを用いることで鉄濃度の定量も可能になった。

各元素に由来するビームの強度の相関関係を調べることで、いくつかの微量元素において濃度の異なるパイライト粒子が存在することが分かった。鉄ビーム強度の低い微粒子由来のヒ素とそれが高い大きな粒子に由来するヒ素で、濃度に10倍程度の違いがあった。ヒ素は鉄酸化物・水酸化物に吸着することで堆積物に供給される。海洋底では鉄酸化物・水酸化物は還元されて、パイライトに変換されるが、このときにヒ素をはじめとする親銅元素はパイライトに取り込まれる。ヒ素は3価、5価と価数の異なる化学状態をとるが、その価数により鉄酸化物・水酸化物に対する吸着能力が異なる。ヒ素はオキソ酸として海洋に存在するが、価数によってイオンの取り得る電荷数が異なり、正に帯電する鉄酸化物・水酸化物に対する吸着能力はヒ酸(5価ヒ酸)が亜ヒ酸(3価亜ヒ酸)に比べて大きくなる。パイライト中濃度の違いはこのような価数の違いを反映していると考えられる。ヒ酸(5価)は酸化的環境で安定であり、高濃度ヒ素を含む粒子は酸化的環境下で生成されたと推定できる。

先述のように、ヒ素濃度の高い粒子は、鉄ビーム強度が高いもの、すなわちパイライト粒子の大きなものに限定されている。パイライト粒子の粒径も酸化還元状態の指標とされ、大きな粒子は酸化的海洋で生成されることが知られており、上の議論とは矛盾しない。パイライトはバクテリアによる硫酸還元で生成される硫化水素と鉄イオンの反応で生じる。硫酸還元が活発に起きている深度でパイライト形成は活発に起きる。そのような硫酸還元深度は一般的な海洋では海洋底下(堆積物内部)にある。このときにはパイライトは堆積物に支持された状態で成長でき、粒径は大きくなる。一方で、還元的海洋では硫酸還元深度は海底よりも上部にあり、海水中に硫酸還元深度がある。このような環境では、パイライトは形成されると同時に沈降する。このときには硫酸還元深度から離れるので結晶成長が阻害され、微粒子にしかならない。大きなパイライト粒子は酸化的(海底に硫化水素が存在せず、酸素は存在している)環境下で、小さなパイライト粒子は還元的(海底に硫化水素が存在し、酸素が存在していない)環境下で生成されたと推定できる。

異なる微量元素濃度・粒子径を持つ粒子は、異なる酸化還元状態で生成されたことを意味する。それぞれの粒子に位置的な偏りはないので、異なるタイミングで生成された粒子が堆積岩の中に存在していることを意味している。ニッケル、コバルトといった隕石に由来のある成分が大粒子で濃度が低いので、これらは隕石由来成分が除去されてから、すなわち時間が経過してから堆積した可能性がある。この議論が正しいとすると隕石衝突直後に、海洋環境が一時的に還元的になり、微粒パイライトが形成され、時間が経過して(現在の海洋のように)酸化的な環境へ戻ったと考えられる。このような議論により隕石衝突直後の詳細な環境変遷を得ることができたと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 川崎 ナナ, 絹見 朋也, 佐藤 貴弥, 角野 浩史, 竹内 孝江, 内藤 康秀, 平田 岳史, 福山 繭子, 丸岡 照幸, 南 雅代, 本山 晃, 吉野 健一	4. 巻 72
2. 論文標題 質量分析関係用語集2024追補版	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan	6. 最初と最後の頁 4-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5702/massspec.S23-05	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 M. E. Varela, S.-L. Hwang, P. Shen, L. N. Garcia, M. Saavedra, T. Maruoka, M. Bose	4. 巻 59
2. 論文標題 The Vaca Muerta mesosiderite: The path under which Fe-Ni alloy $\pm$ C phases could have formed	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Meteoritics & Planetary Science	6. 最初と最後の頁 421-434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/maps.14120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Wataru Fujisaki, Yohei Matsui, Hisahiro Ueda, Yusuke Sawaki, Katsuhiko Suzuki, Teruyuki Maruoka	4. 巻 Vol. 46, No. 1, 2022, pp 5-1
2. 論文標題 Pre-treatment Methods for Accurate Determination of Total Nitrogen and Organic Carbon Contents and their Stable Isotopic Compositions: Re-evaluation from Geological Reference Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Geostandards and Geoanalytical Research	6. 最初と最後の頁 5-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/ggr.12410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Amir Taghavi, Mohammad Maanijou, David R. Lentz, Ali A. Sepahi-Gerow, Teruyuki Maruoka, Wataru Fujisaki, Katsuhiko Suzuki	4. 巻 412-413
2. 論文標題 Biotite compositions and geochemistry of porphyry-related systems from the central Urumieh Dokhtar Magmatic Belt, western Yazd, Iran: Insights into mineralization potential	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Lithos	6. 最初と最後の頁 1-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.lithos.2022.106593	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Otabek Ulugbek Ogli Anvarov, Yoshihito Kamata, Teruyuki Maruoka, Junichiro Kuroda, Shigeyuki Wakaki, Ken-ichiro Hisada	4. 巻 12
2. 論文標題 Paleogene Lithostratigraphy and Recognition of the Marine Incursion of the Proto-Paratethys Sea in the Fergana Basin, Uzbekistan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Geosciences	6. 最初と最後の頁 1-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/geosciences12050203	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 Kosuke T. Goto, Yasuhito Sekine, Takashi Ito, Katsuhiko Suzuki, Ariel D. Anbar, Gwyneth W. Gordon, Yumiko Harigane, Teruyuki Maruoka, Gen Shimoda, Teruhiko Kashiwabara, Yutaro Takaya, Tatsuo Nozaki, James R. Hein, George M. Tetteh, Frank K. Nyame, Shoichi Kiyokawa	4. 巻 567
2. 論文標題 Progressive ocean oxygenation at ~2.2 Ga inferred from geochemistry and molybdenum isotopes of the Nsuta Mn deposit, Ghana	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2021.120116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Narges Daneshvar, Mohammad Maanijou, David R. Lentz, Hossein Azizi, Chris R. M. McFarlane, Teruyuki Maruoka	4. 巻 133
2. 論文標題 Interpretation of hydrothermal evolution in the Qolqoleh Gold Deposit, Southwest of Saqqez, Iran: Analysis of pyrite by LA-ICP-MS and sulfur isotopes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ore Geology Reviews	6. 最初と最後の頁 1-27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.oregeorev.2021.104087	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 藤枝 菜央、丸岡 照幸、西尾 嘉朗
2. 発表標題 白亜紀末隕石衝突直後の環境擾乱: K-Pg境界層の硫黄同位体組成からの制約
3. 学会等名 日本地球惑星連合2024年大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 鈴木美洸, 丸岡照幸
2. 発表標題 鍾乳洞から得られる石膏の酸素同位体比を用いた古環境推定：前処理条件の検討
3. 学会等名 第72回質量分析総合討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 藤枝 菜央, 丸岡 照幸
2. 発表標題 分別抽出による化学種別硫黄同位体分析法の確立
3. 学会等名 第71回質量分析総合討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 丸岡 照幸、西尾 嘉朗
2. 発表標題 局所親銅元素組成をもとにした白亜紀末隕石衝突直後の古環境推定
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2023年大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤枝菜央、丸岡 照幸
2. 発表標題 化学種別硫黄同位体分析のための標準試料の検討
3. 学会等名 日本質量分析学会・同位体比部会研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 丸岡照幸、西尾嘉朗
2. 発表標題 白亜紀末隕石衝突直後の古環境復元：局所親銅元素組成をもとにしたアプローチ
3. 学会等名 第69回質量分析総合討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤枝 菜央、丸岡 照幸、西尾 嘉朗
2. 発表標題 硫黄同位体組成をもとにした白亜紀末隕石衝突後の古環境復元
3. 学会等名 日本地球惑星連合2022年大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸岡 照幸, 西尾 嘉朗
2. 発表標題 白亜紀末隕石衝突直後の環境変動：親銅元素組成からの理解
3. 学会等名 日本地球化学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸岡 照幸
2. 発表標題 局所親銅元素組成をもとにした古環境変動解析
3. 学会等名 日本質量分析学会・同位体比部会研究集会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸岡 照幸
2. 発表標題 親鉄元素・親銅元素組成に基づく古環境変動解析
3. 学会等名 第69回質量分析総合討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸岡 照幸, 上松 佐知子, 指田 勝男, Mat Niza Abdul Rahman
2. 発表標題 オルドビス紀末大量絶滅イベントの環境変動解析：寒冷化を伴う大量絶滅イベントの理解に向けて
3. 学会等名 日本地球化学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Teruyuki Maruoka, Sachiko Agematsu, Katsuo Sashida, Mat Niza Abdul Rahman
2. 発表標題 Carbon and sulfur isotope systematics of Upper Ordovician to Lower Silurian shales from the Langkawi Islands in Malaysia
3. 学会等名 International Geoscience Programme (IGCP) -668 2021 Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 藪田ひかる 監訳, 丸岡照幸 (7章訳)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 西村書店	5. 総ページ数 221
3. 書名 地球生命誕生の謎 カラー図解 アストロバイオロジー	

1. 著者名 生命の起原および進化学会 (監修)	4. 発行年 2024年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 328
3. 書名 生命起源の事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>SPring-8で解き明かす生物大量絶滅の謎 地層が記憶する6600万年前の環境  <a href="http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_100/">http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_100/</a>  恐竜が絶滅した日  <a href="https://www.newtonpress.co.jp/dcms_media/image/newton202305_090-091.jpg">https://www.newtonpress.co.jp/dcms_media/image/newton202305_090-091.jpg</a>  筑波大学 放射線・アイソトープ地球システム研究センター・アイソトープ宇宙地球化学部門  <a href="https://www.ied.tsukuba.ac.jp/space/">https://www.ied.tsukuba.ac.jp/space/</a>  SPring-8で解き明かす生物大量絶滅の謎 地層が記憶する6600万年前の環境  <a href="http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_100/">http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_100/</a></p>
---

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	西尾 嘉朗  (Nishio Yoshiro)  (70373462)	高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・准教授    (16401)	

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			
アルゼンチン	Universidad Nacional de San Juan			
イラン	Bu-Ali Sina University	University of Kurdistan		
カナダ	University of New Brunswick			