

機関番号：32644

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510018

研究課題名（和文）西部インド洋における溶存バリウムの化学海洋学的南北縦断マッピング

研究課題名（英文）Chemical oceanographic section study of dissolved barium in the western Indian Ocean

研究代表者

加藤義久（KATO YOSHIHISA）

東海大学・海洋学部・教授

研究者番号：00152752

研究成果の概要（和文）：国際GEOTRACES計画の一環として、インド洋のアラビア海から南極海に至る海域において、海水中のバリウムの南北縦断分布を明らかにした。また、古海水栄養塩濃度のプロキシとしてのバリウムの有用性を確かめるために、バリウムに対するケイ酸塩/硝酸塩比の関係（Ba-Si/Nダイアグラム）は直線性を示した。この直線の傾きは東インド洋南北断面観測結果とほぼ同等であった。

一方、表層堆積物コアを試料を用い、間隙水中溶存バリウムの南北縦断分布も明らかにした。堆積物中重晶石の溶解度と比較したところ、アラビア海海底では間隙水中バリウムが極めて過剰に存在していることが判った。海水中バリウムの南北縦断分布において、アラビア海における近底層中に溶存バリウムの高濃度域が存在するが、これは間隙水を経由したバリウムの拡散溶出に原因があることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Section profile of dissolved barium along the Arabian Sea to the Antarctic Ocean in the western Indian Ocean region covering the entire water depth was investigated through the Japanese-GEOTRACES study. In the barium vs silicate/nitrate diagram, there shows the linear relationship between barium and silicate/nitrate ratio, and the slope is almost equal to that obtained in the Eastern Indian Ocean.

Vertical distributions of barium in pore waters in sediment cores from the same transect were also measured. Particularly, in the Arabian Sea where higher barium concentrations in the bottom water were obtained, pore water barium concentrations in the top few cm were very much higher than the solubility of barite. It is suggested that the upward diffusive flux of barium beyond the sediment-water interface due to this concentration difference between in the bottom and pore waters maintain the higher barium bottom water in the Arabian Sea.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：西部インド洋，海水中バリウム，堆積物間隙水中バリウム，南北縦断観測，

生物生産緯度変動，堆積物続成作用，海底境界層拡散溶出，国際GEOTRACES計画

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 1970年代に行われた GEOSECS 計画の中で、海水中の微量元素の測定が行われた。その内、炭素 14 やラジウム 226 などの放射性同位体の濃度は十分な精度で測定された。その結果、熱塩循環の時間スケールの把握や水塊混合過程における同位体元素の挙動の理解が進み、三大洋における化学海洋学的な実態解明は大きく前進した。一方、微量元素の分布については、表層水では各元素間の分布の一致性は見られたが、鉛直分布となると、採水システムからの汚染を克服しなければならぬという困難な課題が残った。

溶存バリウムは、採水から分析定量までの操作中で比較的汚染されにくく、GEOSECS 研究においても、大西洋および太平洋における分布が明らかになった。しかしながら、溶存バリウムが測定された観測点は、大西洋 20 点、太平洋 16 点、それにインド洋にいたっては 8 点のみで、大洋縦断分布を描くまでには至らなかった。

一方、GEOSECS 研究におけるバリウムに関する重要な発見は、海水中の懸濁粒子中に重晶石が見いだされたことである。その成果によって、その後古海洋生物生産プロキシオンとして、深海コア中の過剰バリウムや重晶石（硫酸バリウムの鉱物）が盛んに測定されるようになった。

このように、バリウムの分布や挙動に関する海洋地球化学的知見は徐々に蓄積されてきたが、海水中のバリウムを測定すると、どのような海洋のプロセスを解き明かすのに役に立つのか。このような視点を持った研究はいまだ乏しいと言える。

(2) 国際 GEOTRACES 計画は、大洋縦断観測を主体とし、全球的な海洋環境における多数の微量元素と同位体分布を、最新の高精度分析法によって明らかにし、海洋の生物地球化学過程を過去の記録も含めて解明しようとする国際共同研究である。

筆者らは、GEOTRACES 研究の先駆けとして、2004 年から 2005 年にかけて中央太平洋を縦断する測線で海水試料を得る機会があり、溶存バリウムの南北縦断分布を明らかにした。バリウムの南北縦断分布は、バリウムが栄養塩と類似した再生型の分布を示すと共に、太平洋における主要な 4 つの水塊の混合によって、その分布が支配されていることが判った。

(3) 一方、バリウムとケイ酸塩、あるいはバリウムとリン酸塩の濃度相関関係で比べると、どの二成分間においても分布の相関性は低いことが判ってきた。そこで、バリウム対ケイ酸塩/硝酸塩比の相関関係 (Ba-Si/N ダイアグラム) を調べたところ、大洋の海盆規模において、両者の濃度相関関係が直線性を示すことが明らかとなった。これまでに北太平洋東西断面（北緯 47 度および北緯 30 度）、東部

インド洋 (EI)、亜南極海域 (SAA)、南極海 (AA)、および太平洋赤道域 (EEqP) において、Ba-Si/N ダイアグラムにおける両者のプロットは直線関係を調べた結果は以下のようであった。

$$\text{NP: Ba} = 2.1 + 32.4(\text{Si/N}), R^2 = 0.98$$

$$\text{EI: Ba} = 33.5 + 18.4(\text{Si/N}), R^2 = 0.97$$

$$\text{SAA: Ba} = 52.1 + 12.8(\text{Si/N}), R^2 = 0.96$$

$$\text{AA: Ba} = 57.4 + 10.6(\text{Si/N}), R^2 = 0.92$$

$$\text{EEqP: Ba} = 16.7 + 32.0(\text{Si/N}), R^2 = 0.99$$

Boyle (1981) が考えたように、「海水中の微量元素と栄養塩の分布との間にある規則性は過去においても同じである」との仮定が成り立つなら、上記の直線関係は過去の海水組成を復元する物差し（曲がっていない）として利用できるものと考えられる。例えば、ある水深から採った堆積物コア中の底棲有孔虫殻のバリウム/カルシウム比から、その殻が堆積した当時の深さの底層水中のバリウム濃度が復元できるなら、上記のような直線関係を利用して、当時の底層水のケイ酸塩/硝酸塩比を推定することに役立つ。このように、Ba-Si/N ダイアグラムは古海水栄養塩濃度を復元のための便利な道具となる可能性がある。

## 2. 研究の目的

(1) 国際 GEOTRACES 計画の一環として、インド洋のアラビア海から南極海に至る海域において、海水中のバリウムの南北縦断分布を明らかにする。また、古海水栄養塩濃度のプロキシオンとしてのバリウムの有用性を確かめるために、バリウムに対するケイ酸塩/硝酸塩比の関係を作図法 (Ba-Si/N ダイアグラム) によって解析し、これまでに太平洋で得られた直線関係と比較する。

(2) 同航海の縦断測線で採取した表層堆積物コアを試料を用い、堆積物中重晶石と間隙水中溶存バリウムの南北縦断分布も明らかにし、海底に沈積した生物起源粒子としての重晶石（硫酸バリウム）の溶解によって、海底から底層水中にバリウムが再生する効果を検証する。

## 3. 研究の方法

白鳳丸 KH-09-5 次航海による、アラビア海から南極海に至る西部インド洋において、各層海水試料、および海底堆積物試料を採取する。

(1) 海水中の溶存バリウムを測定する。加えて、船上にて得られる水温や塩分、栄養塩などの海洋観測データを利用して、各成分の縦断分布図を作成する。

Ba-Si/N ダイアグラムによる作図法を用いて、西部インド洋におけるバリウムとケイ酸塩/硝酸塩比の濃度相関関係を求め、これま

での研究成果と比較する。

(2) 堆積物間隙水を抽出し、溶存バリウム、および栄養塩を測定し、各成分の鉛直分布の地理的変動要因を明らかにする。そして、各成分の濃度勾配を求めて、海底から底層水中へのそれぞれの溶出フラックスを求める。

(3) また、インド洋西部域の表層における生物生産量と海底に埋没した重晶石、および生物起源の炭酸カルシウムとオパール含有量の関係性を調べ、主としてインド洋西部域におけるバリウムの循環の特徴を総合的に明らかにする。

#### 4. 研究成果

(1) 2010年度は、試料の保存性を考慮して、間隙水中のバリウムおよび栄養塩の分布とその地理的変動を調べた。

2009年11月から2010年1月に実施された白鳳丸 KH-09-5 次航海では、西部インド洋における南北縦断測線において、合計11本の堆積物コア試料が採取された。間隙水試料は、船上の冷蔵実験室において、堆積物コアの各層から分離抽出されたものを用いた。

間隙水中の溶存バリウムの鉛直分布は、いずれのコアにおいても、表層0-1cm層中において極大値を示した。これら極大値を重晶石飽和濃度と比較したところ、アラビア海（北緯17度）のコアでは6倍もの高い値を示した。次に北緯10度コアでは3.5倍、南緯20度では2.4倍、南緯62度の南極海コアでは飽和濃度とほぼ等しい値であった。一方、各コアの極大層以深においては、バリウム濃度は急激に減少し、コア深度に対してほぼ一様の分布を示した。その一様な濃度を重晶石飽和濃度と比較すると、アラビア海コアで2.2倍、北緯10度で1.6倍、南緯20度で1.2倍、南極海コアでは1.1倍であった。これらの事実から以下のことが指摘できる。(a) 海底におけるバリウムの再生は、表層において活発に起こっている。(b) 生物生産の高いアラビア海ではコア表層中でバリウムの再生が著しく大きく、海底から底層水中へバリウムが拡散回帰している。(c) 堆積物表層のバリウムの再生は赤道域から南インド洋亜熱帯に至るにつれて減少する。(d) 南極海では、採取された堆積物がほとんど陸源物質によって構成されていたために、バリウムの再生量が著しく制限されていたと考えられる。

(2) 2011年度は、9測点で得た合計200個の各層海水試料を分析し、海水中における溶存バリウムの南北縦断分布を明らかにした(図1)。

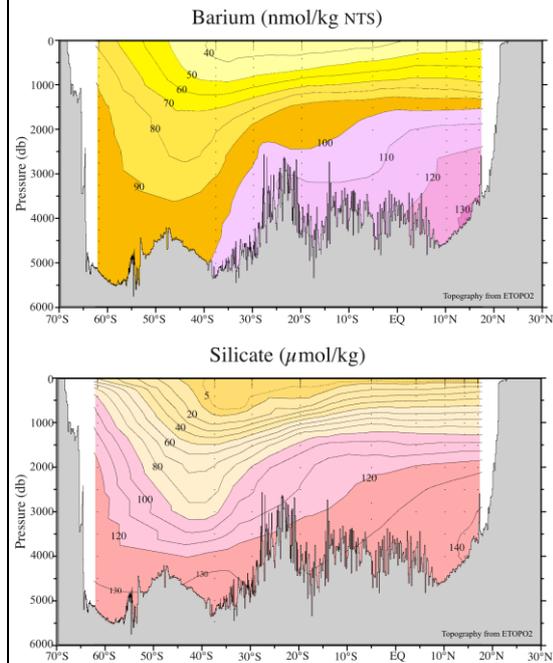


図1. 西部インド洋における溶存バリウムおよびケイ酸塩の南北断面。

溶存バリウムの分布を測点毎に比較すると、南極海（南緯62度）における鉛直分布はほぼ一様であった。このことは、南極海では海水の鉛直混合が活発であると共に、深層水の年齢が若いことの証拠でもある。一方、最北端であるアラビア海（北緯17度）では、表層から底層に向かって溶存バリウム濃度の著しい増加が認められた。そして、底層水中の溶存バリウムは、南極海のそれと比べて1.5倍高濃度であった。アラビア海の表層は生物生産が活発であること、また南極海から北上する深層水の終端域であることを考えると、生物起源物資を含む沈降粒子に取り込まれたバリウムが、深層に向かって再生し、深層水の北上とともに徐々に濃度を増加させているものと考えられる。一方、アラビア海の堆積物間隙水中の溶存バリウムは、表層数cm層において著しく高濃度であった(2010年度)。すなわち、アラビア海海底境界層では、堆積物から底層水に向かって、極めて活発なバリウムの拡散が起こっていることを示している。このように、インド洋の北部域には、底層に溶存バリウムの高濃度層が形成されるものと考えられる。

(3) 2012年度では、海水中のバリウムの分布を支配する要因を探るべく、堆積物粒子中の重晶石、オパールおよびカルサイトの地理的変動を明らかにすることを目的とした。

堆積物試料から重晶石の単離捕集効率を向上させるために、重液分離法とオレイン酸ナトリウム溶液を利用した浮選分離法を組み合わせた。その結果、アラビア海海底堆積物における重晶石の濃度は、これより南の海域で得られた値と比較して約2倍大きかった。昨年度までの知見として、アラビア海の海底では、間隙水中の溶存バリウム濃度が著しく高く、重晶石の飽和度の約2倍に達していることが判った。すなわち、生物生産力の高いアラビア海の海底には重晶石の堆積量が高く、それが堆積物中で溶解し、間隙水を経由してバリウムが活発に底層水に拡散回帰していると結論した。

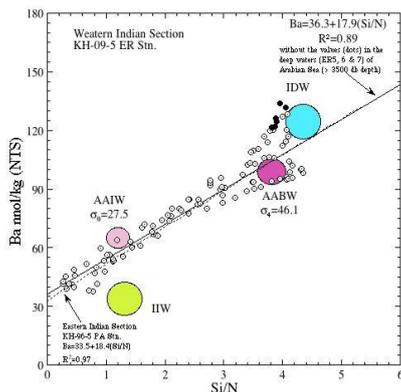


図2. 西部インド洋における Ba-Si/N ダイアグラム。

一方、これまでの研究から、Ba-Si/Nダイアグラムが表す両者の関係は、太平洋の海盆規模において直線性を示すことが判ってきた。同様に、この西部インド洋南北縦断観測結果(WI)をこのダイアグラム上にプロットすると、東部インド洋南北測線(EI, 1995年観測)から得られた直線関係とほぼ近似した傾きをもった直線関係が得られた(図2)。

WI:  $Ba = 36.3 + 17.9(Si/N)$ ,  $R^2 = 0.89$

(EI:  $Ba = 33.5 + 18.4(Si/N)$ ,  $R^2 = 0.97$ )

しかしながら、このダイアグラム上においても、アラビア海の底層水(4000db基準の海水密度で45.86以深 [3500m以深])のプロットはこの直線の傾向からずれて、より高濃度側に位置することが判った。

このように高い生物生産海域であるアラビア海においては、重晶石が形成し易く、海底に堆積後も溶解し、結果として底層水中の高いバリウム濃度域を形成していると考えられる。

## 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1件)

①Horikawa, K., M. Murayama, M. Minagawa,

Y. Kato and T. Sagawa (2010) Latitudinal and downcore (0-750 ka) changes in n-alkane chain lengths in the eastern equatorial Pacific. *Quaternary Research*, 73, 573-582. (DOI:10.1016/j.yqres.2010.01.001), 査読有り

[学会発表] (計7件)

①加藤義久, 大場貴史, 坂本 緑 (2012) 西部インド洋における溶存バリウムの南北縦断分布: GEOTRACES KH-09-5 航海. 高知大学海洋コア総合研究センター「化学トレーサーで紐解く地球環境: 海と地球の現在・過去, そして未来」, 2012年3月15日, 高知大学海洋コア総合研究センター(南国市)

②加藤義久, 大場貴史 (2012) インド洋におけるバリウムの南北縦断分布: 古海洋プロキシの開発に向けて. 東京大学大気海洋研共同利用研究集会「白鳳丸クリーン観測による微量元素・同位体研究の現状と展望 (GEOTRACES 計画)」, 2012年3月8日, 東京大学大気海洋研究所(柏市)

③村山雅史・多賀順一・山本裕二・加藤義久 (2011) 第四紀後期における南大洋インド洋セクター65°Sから採取された海洋コアの古環境解析. 日本第四紀学会2011年大会, 2011年8月27日, 鳴門教育大学(鳴門市)

④加藤義久 (2011) 海洋におけるバリウムの分布とBa-Si/Nダイアグラムの特徴. 2011年度日本海洋学会春季大会, 2011年3月22日, 東京大学大気海洋研究所(柏市)

⑤南 秀樹, 山田悠香子, 小畑 元, 中口 譲, 村山雅史, 加藤義久, 南川雅男 (2010) 海底境界層における親生物元素および微量金属元素の動態解明-東部太平洋の観測結果を中心に. 2011年度日本海洋学会春季大会, 2011年3月22日, 東京大学大気海洋研究所(柏市)

⑥坂本 緑, 小西由紀, 南 秀樹, 村山雅史, 加藤義久 (2010) インド洋および南極海における堆積物中の生物生産指標成分の分布: KH-09-5 次航海. 2011年度日本海洋学会春季大会, 2011年3月22日, 東京大学大気海洋研究所(柏市)

⑦坂本 緑, 小西由紀, 南 秀樹, 村山雅史, 加藤義久 (2010) 東西太平洋赤道域の堆積物中における  $Ba_{ex}$  の年代分布. 2010年度日本海洋学会秋季大会. 2010年9月7日, 東京農業大学(網走市)

[図書] (計1件)

①加藤義久 (2012) 日本地球化学会(編)「地

球と宇宙の化学事典」：「海底堆積物」，「堆積過程の化学変化」，「続成作用」の各項，朝倉書店，pp. 48-49, pp. 60-61, pp. 129-130.

〔受賞〕（計 1 件）

海洋化学学術賞，2013 年 4 月 27 日，一般財団法人海洋化学研究所.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

加藤 義久 (KATO YOSHIHISA)

東海大学・海洋学部・教授

研究者番号：00152752