

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：16401
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22540478
 研究課題名（和文） 地中海塩水湖コアにおけるモリブデン・タングステン比を用いた酸化・還元状態の復元
 研究課題名（英文） Mo/W ratio as proxy for reconstruction of paleoredox conditions: Implication of sediments of the hypersaline Meedee Lake in the eastern Mediterranean Sea
 研究代表者
 村山 雅史（MURAYAMA MASAFUMI）
 高知大学・教育研究部自然科学系・教授
 研究者番号：50261350

研究成果の概要（和文）：地中海で新たに見つかった塩水湖(Meedee Lake)は、塩分は通常海水の約 10 倍、溶存酸素がない極限環境にある。その湖畔より採取され明色層、暗色層の互層が繰り返し観察された海底コアの堆積環境を解明した。モリブデンとタングステンの比から酸化―還元状態の定量的な復元を行ない、底生有孔虫の産出種や群集変化とも比較し、酸化―還元に応答する底生生物群集の変遷を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In order to grasp information and preservation status in deep hypersaline anoxic basins such as the Meedee Lake in the eastern Mediterranean Sea, a sediment core (3 m length) was recovered using special NSS sampling system. Drastic color changes in this sediment indicate that the depositional environment has been changed drastically such as oxic and anoxic conditions during the last 200 kyrs. Here we have validated the evidence of Mo/W ratio as proxy for reconstruction of paleoredox conditions. Specially, redox conditions appear to influence microfauna composition, highlighting the role of the redox state as a regulator of organic matter preservation and microfauna accumulations in this ancient hypersaline anoxic lake.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：海洋地質学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・層位・古生物学

キーワード：モリブデン，タングステン，酸化還元プロクシ，地中海，塩水湖，海洋コア

1. 研究開始当初の背景

現在の海洋は、海洋大循環によって、海洋深層まで酸素が存在する酸化的状態にある。しかし、局所的または一時的に海底で酸素が欠乏し、硫化水素が発生するような強還元的状態が現れた。例えば、約 2 億年前の温室地

球であった白亜紀中期 (Larson, 1991 ほか) には、地球規模で黒色頁岩層が出現し、海洋無酸素事件 (Ocean Anoxic Event; OAE) における海洋底層の酸化―還元状態の変化が注目されている。また、酸化―還元状態の変化は、生物の絶滅・進化を繰り返す要因にも

なっていると考えられる。このように、当時の古環境を復元する上で、酸化―還元状態の推定は非常に重要である。

海底付近における初期続成過程、酸化―還元環境の程度を表すプロクシは、様々な元素が用いられてきた。バナジウム、モリブデン、ウランなどの元素は、酸化的な海水によく溶けるが、還元的条件では溶解度の小さい還元体となり、海水から堆積物へ除かれる。濃度そのものはさまざまな要因によって変動するので、陸源物質の指標となるアルミニウム濃度を規格化に用いることが多かった。しかし、バナジウム、モリブデン、ウランとアルミニウムの海洋における動態は全く異なるので、そのような規格化が妥当であるか疑わしい。研究分担者の宗林らは世界で初めてタングステンの海洋における分布 (Sohrin *et al.*, 1987; Sohrin *et al.*, 1999) や海底熱水中濃度を明らかにした (Kishida *et al.*, 2004)。その結果、モリブデンとタングステンは、同属元素であるにもかかわらず、海洋環境で著しく分別されることを見出した。酸化的状態ではモリブデンとタングステンはともに6価のオキソ酸であり、ともに保存性成分型の鉛直分布をとる。しかし、強還元的状態でモリブデンは容易に4価に還元され、硫化物として沈殿するのに対して、タングステンは還元されず海水に残る。すなわち、モリブデン/タングステン比は、酸化的状態から堆積した堆積物中では低く、強還元的状態から堆積した堆積物中では高くなる。したがって、モリブデン/タングステン比は、優れた酸化還元プロクシになると期待される。

堆積物中のモリブデンとタングステンは、濃度がppmレベルであり、アルミニウム、鉄、カルシウムなどの主要成分が存在する条件では定量が困難である。堆積物中のモリブデンとタングステンの抽出・分析法の確立と定量法の確立を終了し、日本海で採取された堆積物コア試料の分析から、モリブデンとタングステン比は酸化―還元状態のプロクシとして有望であることが明らかになった。明色と暗色を繰り返す地中海塩水湖コアへの本プロクシへの応用が期待できる。

2. 研究の目的

地中海で新たに見つかった塩水湖 (Meedee Lake) の湖畔より採取された海底コアの堆積環境を解明する。塩水湖内は、塩分が通常海水の約10倍にあたる>300 psu、溶存酸素がまったくない極限環境にある。コア試料は炭酸塩軟泥であるが、明色層、暗色層の互層が繰り返して観察され、予察的な観察では、酸化―還元環境に対応して堆積したと考えられる。本研究では、優れた酸化―還元指標のプロクシとしてモリブデンとタングステンの比から酸化―還元状態の定量的な復元を行

うことを目的とする。また、底生有孔虫の産出種や群集変化と比較し、酸化―還元に応答する底生生物群集の変遷を明らかにする。明色層、暗色層との対比、さらには、塩水湖の湖面上下変動と氷期―間氷期における気候変動との応答についても考察を行う。

3. 研究の方法

基礎解析 (物性、岩相記載、年代等) が終了している塩水湖コアにみられる明色層と暗色層から1 cmごとにサンプリングをおこない、約120個の試料を用意する。その後、モリブデンとタングステンをアルミニウム、鉄などの主要陽イオンと分離し、ICP質量分析装置を用い高精度定量分析をおこなう。堆積物試料約100 mg (dry) を用いて、モリブデンとタングステンを回収率95%以上、変動係数5%未満、有効数字3桁で分析を引き続き行う。モリブデンとタングステン比を用いて酸化―還元状態を定量化し、底生有孔虫の群集組成と対比させ底生生物の種の応答をみる。また、有機物含有量や明色層、暗色層の色彩デジタルデータとの対比もおこない相関をとる。以上のことをもとに定量的に求められた酸化―還元状態と生物群集応答や岩相変化の対比、さらには、地中海塩水湖の湖面変動と氷期―間氷期などの気候変動について考察を行う。

4. 研究成果

①地中海の塩水湖 Meedee Lake 堆積物コア (全長290.5 cm) は、石炭質シルト～粘土であり、明色層、淡褐色層、および暗色層が数cm～数10 cm間隔で繰り返す。本コアの年代は、酸素同位体層序から約5～21万年をカバーし、暗色層は寒冷期に、明色層は温暖期に形成されたことが明らかになった。底生有孔虫群集解析、pyrite 産出量や、CaCO₃ 含有量、全炭素 (TC) 量の分析から、明色層は還元的な塩水湖内で、暗色層は、塩水湖外の酸化的な水塊において形成されたと考えられる。

②底生有孔虫群集解析から、Benthic Foraminifera Number (BFN) /g と貧酸素耐性種と高塩分耐性種、高酸素種の割合を求めた。その結果、明色層では相対的に産出個体が少なく多様性が低い。暗色バンドではその逆の傾向が見られた。また、明色層では貧酸素耐性種 (*Stainforthia complanata*) や高塩分耐性種 (*Articulina tubulosa*) の産出が多かった。一方、還元環境の指標であるframboidal pyriteが、明色層では多産する。以上のことから、暗色層は酸化的環境で、明色層下部でpyriteが産出することは、還元的環境で堆積したと考えられる。

③5万6000年～18万年前の堆積層において、

Mo 濃度は地中海や日本海の堆積物と比較して著しく低かった。Mo 濃度は、暗色層において高濃度であり、明色層において低濃度であった。淡褐色層では明色層および暗色層の中間の値を示した。Mo/Al 比は 0.08-0.24 であった。この変動幅も日本海北部の堆積物と比べ著しく小さかった。明色層及び淡褐色層における Mo/Al 比は、それぞれ 0.15 ± 0.04 , 0.13 ± 0.02 であり、地殻中 Mo/Al 比の 0.12 とほぼ一致した。すなわち、明色層に堆積した Mo は陸源物質であると考えられ、明色層では自生 Mo は堆積していないと考えられる。Mo/W 比は明色層、暗色層、淡褐色層においてほぼ一定で、 0.77 ± 0.15 であり、地殻中 Mo/W 比 0.8 に一致した。明色層及び淡褐色層において貧酸素に極端に強い底生有孔虫は産出されない。

④ TC は、日本海北部で採取された堆積物の 1/10 である。Mo は、 H_2S が発生しないような弱還元的環境下では堆積物中に濃縮されない。従って、Meedee Lake 堆積物の採取地点では、供給される有機物が極端に少なく、5 万 6000 年～18 万年前は硫酸還元がほとんど起こらなかったと考えられる。約 5 万年～5 万 6000 年前に相当するコア最上部 (0～12 cm) では、Mo 濃度は 1.3 ppm, Mo/W 比は 2.0 で、有意な濃縮が見出された。しかし、日本海の酸化堆積層における Mo/W 比とほぼ等しかった。この層では、深度 290.5～12 cm と比較し pyrite が多く産出している。従って、コア最上部 (0～12 cm) では、 H_2S が十分に存在し、 MoS_2 が沈殿した可能性がある。

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 4 件)

- ① Nakagawa, Y., Takano, S., Firdaus, M. L., Norisuye, K., Hirata, T., Vance, D., Sohrin, Y., The Molybdenum Isotopic Composition of the Modern Ocean. *Geochem. J.* 46, 2012, 131-141. (査読あり)
- ② 村山雅史, 豊村克則, 坂耕多, 成田尚史, 加藤義久, 四国沖表層堆積物の AMS¹⁴C 年代による堆積速度と有機物運搬過程, 第 12 回 AMS シンポジウム報告集, pp. 77-80, 2011. (査読なし)
- ③ Kato, Y., Murayama, M., Minami, H., Yamada, Y., Sakamoto, M., Toyomura, K., Sakamoto, T., Piston and multiple core works (group report), KH09-5 Cruise

Report, Ocean Research Institute, Univ. of Tokyo, 2010 (査読なし)

- ④ Murayama, M., Distribution of oxygen stable isotope in the Indian Ocean and Southern Ocean, KH09-5 Cruise Report, Ocean Research Institute, Univ. of Tokyo, 2010 (査読なし)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 村山雅史, インド洋の古海洋学, PALEO 研究最前線「地球環境史学会」発足シンポジウム, 2012 年 11 月 09～10 日, 東京大学大気海洋研究所 (千葉県).
- ② 市脇翔平, 宗林由樹, 平田岳史, 村山雅史, 堆積物中 Mo, W 安定同位体分析法の最適化検討. 日本地球化学会, 2012 年 09 月 10-13 日, 九州大学 (福岡県).
- ③ 南秀樹, 山田悠香子, 澤崎和也, 小畑元, 中口讓, 村山雅史, 東部太平洋における親生物元素および金属元素の堆積過程, 日本海洋学会春季大会, 2012 年 3 月 27-29 日, 筑波大学 (茨城県).
- ④ Murayama, M., Toyomura, K., Saka, K., Horikawa, K., Narita, H., Kato, Y., Deposition and transportation processes of organic materials along shelf to slope off Shikoku, southwestern Japan, inferred from stable and radioactive carbon isotope. 7th International Conference on Asian Marine Geology, Oct. 11-14, 2011, Goa (India)
- ⑤ 森島唯, 西田真輔, 中川裕介, 宗林由樹, 平田岳史, 村山雅史, モリブデン同位体比に基づく古日本海酸化還元状態の変動, 日本地球化学会, 2011 年 9 月 14-16 日, 北海道大学 (北海道).
- ⑥ 村山雅史, 泉谷直希, 森島唯, 西田真輔, 中川裕介, 宗林由樹, 佐川拓也, 朝日博史, 北里洋, 千代延俊, KH06-5 次航海乗船研究者一同, 地中海から発見された塩水湖堆積物から復元する酸化-還元状態. 日本古生物学会, 2011 年 1 月 28-30 日. 高知大学 (高知県).
- ⑦ 村山雅史, 西田真輔, 森島唯, 宗林由樹, KH06-5 次航海乗船研究者一同, 堆積物から読み取る酸化・還元状態—地中海と日本海を例として—, 東京大学大気海洋研究所共同利用研究集会 (古海洋学シンポ

ジウム), 2011年1月6-7日, 東京大学
大気海洋研究所(千葉県).

- ⑧ 森島唯, 西田真輔, 中川裕介, 宗林由樹,
平田岳史, 村山雅史, モリブデン同位体
比に基づく古日本海酸化還元状態の変動.
日本地球化学会, 2010年9月7-9日, 立
正大学(埼玉県).
- ⑨ Murayama, M., Izumitani, N., Sagawa,
T., Ikehara, M., Asahi, H., Nakamura,
Y., Shirai, M., Ashi, J., Tokuyama, H.
and Chiyonobu, S., KH06-4 Leg. 6
Research Group, Oxidic and anoxic
environments in the brine “ Meedee
Lake” the eastern Mediterranean Sea
and its paleoceanographic
significance. 10th International
Conference on Paleoceanography, Aug.
29-Sept. 3, 2010. University of
California, San Diego, California
(USA).
- ⑩ 泉谷直希, 村山雅史, 佐川拓也, 池原実,
朝日博史, 中村恭之, 白井正明, 芦寿一
郎, 徳山英一, 北里洋, KH06-4 Leg. 6 研
究者一同, 東地中海の塩水湖(Meedee
lake)より採取された海洋コアの堆積環
境の解明. 日本地球惑星科学連合大会,
2010年5月25-30日. 幕張メッセ(千葉
県).

[図書] (計1件)

- ① 日本地球化学会編(分担執筆; 村山雅
史2項目, 宗林由樹2項目執筆), 「地
球と宇宙の化学事典」, 朝倉書店,
62-63, 88, 105-106, 156, 2012.

[産業財産権]

- 出願状況(計0件)
○取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村山 雅史 (MURAYAMA MASAFUMI)
高知大学・教育研究部自然科学系・教授
研究者番号: 50261350

(2) 研究分担者

宗林 由樹 (SOHRIN YOSHIKI)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 50197000

北里 洋 (KITAZATO HIROSHI)
海洋研究開発機構・極限環境生物圏
領域・領域長
研究者番号: 00115445
(2011年度より連携研究者に変更)

徳山 英一 (TOKUYAMA HIDEKAZU)
高知大学・海洋コア総合研究センター・
特任教授
研究者番号: 10107451
(2011年度より連携研究者に変更)

(3) 連携研究者
なし