

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610166

研究課題名(和文)新しい指標セリウム同位体比を用いた後期更新世の日本海溶存酸素環境史の復元

研究課題名(英文) Reconstruction of redox history of late Pleistocene Japan Sea using trace elements and Ce isotope

研究代表者

多田 隆治 (Tada, Ryuji)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：30143366

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：第四紀日本海は、溶存酸素に富む酸化的環境と酸素に乏しい還元的環境の間を繰り返し変動し、明色-暗色互層を堆積させてきた。本研究では、近年採取された日本海深海堆積物コアを対象に、微量元素組成分析を行って底層水の酸化還元度を復元し、酸化すると判断された層における酸化環境の程度を、セリウム安定同位体比を用いて細分化することを試みた。微量元素分析の結果、酸化環境と判別された明色層においてもセリウムを還元する程度には還元であり、同位体比の分析検討には適さないことが判明した。今後、最終年度に採取したサンプルについて更に検討し、よりセリウム同位体比の検討に適したサンプルを特定して研究を進める予定である。

研究成果の概要(英文)：Redox condition of the Japan Sea has been varied between oxic and euxinic repeatedly that resulted in deposition of light and dark sediments. This study aimed to develop a new proxy, Ce-isotope, to subdivide the oxic bottom water condition using the late Quaternary sediment cores recovered from the Japan Sea. First, composition of redox sensitive trace elements was analyzed for the sediment cores to select the samples with oxic evidence. The selected samples were subject to Ce-isotope analysis. According to degree of bioturbation and trace element contents, light layers are identified as oxic. However, analytical result of Ce-anomaly suggests the condition was still reducing below the point of Ce-reduction. Consequently, samples deposited under more oxic conditions are required to detect Ce-isotope variations reflecting more oxic paleo redox conditions. Recently, we collected new sediment cores which were deposited under more oxic conditions and suitable for Ce-isotope analysis.

研究分野：地質学、地球化学的手法による堆積記録解読と地球システム変動メカニズムの理解のための研究

キーワード：日本海 溶存酸素環境 酸化還元鋭敏元素 セリウム同位体比 深海堆積物 明暗互層 後期更新世

### 1. 研究開始当初の背景

日本海は、最大水深約 3,700m だが、四方を陸に囲まれた半閉鎖的な縁海であるため、固有の海洋循環を有し、過去の気候・海水準変動に鋭敏に反応してきた。日本海第四紀深海堆積物は、明色-暗色を示す泥質堆積物層の繰り返しで特徴付けられるが、(Tada et al., 1992, 1999), それは氷河性海水準変動と数百年～千年スケールのモンスーン変動に伴う海洋循環変動により、深層水環境が著しい有酸素 ( $O_2 > 0.2 \text{ ml/L}$ ) 状態から無酸素-含硫化水素状態の間で繰り返し変動した事を反映すると解釈されている。これまでの先行研究では、堆積相の記載と地球化学分析を基に、当時の底層水環境を有酸素-無酸素-硫化水素環境と 3~4 段階に分類しているが、生物の繁栄に重要な有酸素領域の細分評価はなされていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、日本海で 2013、2015 年に新たに掘削された堆積物試料 (IODP Exp. 364 U1425 地点, JAMSTEC 「かいいい」 KR15-10 航海若狭沖) を対象に、堆積場の貧酸素環境の指標となる堆積物の微量元素組成と、有酸素環境の細分評価の指標として期待されるセリウム同位体比 ( $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$ ) を用いて、底層水の貧酸素環境から富溶存酸素環境への移行過程を追跡することにある。コア試料において無酸素環境を示す暗色で平行葉理を持つ層から有酸素環境を示す明色で生物擾乱を持つ層にかけて連続的に分析を行い、海底の溶存酸素濃度が増加する過程を、堆積物中の酸化還元鋭敏元素、セリウム異常、 $^{142}\text{Ce}/^{140}\text{Ce}$  値を基に多段階に区分することを目指す。

### 3. 研究の方法

本研究の目的達成のために、以下の方法で研究に取り組んだ。

(1) 酸素に富む環境と酸素に乏しい環境を記録していると予想される日本海堆積物試料を採取する。採取の対象は、第四紀のうちの過去 15 万年間と、新第三紀鮮新世~中新世である。

(2) IODP 掘削や、「かいいい」で採取したピストンコアのなかから、記録されている溶存酸素環境のレベルが異なると予想される明色-暗色の試料を選択的に切り分けて採取する。

(3) 堆積物コア半断面の連続的 XRF スキャナ分析と採取試料の ICP-MS 分析を行うことによって、底層水の酸化還元環境の概要を明らかにする。また、分析結果を基に、新しい指標であるセリウムの安定同位体比が適用可能な範囲の酸化的環境を記録する堆積物を絞り込み、分析対象試料とする。

(4) 選別した試料を用いて、セリウムの同位体比を測定する (MC-ICP-MS 分析)。

### 4. 研究成果

多田 (代表者) と高橋 (分担者) およびその指導学生は、2014 年の 9 月 15~27 日の日程

で、高知コアセンターに保管されている掘削試料日本海掘削コア (IODP Exp. 346) から分析サンプルを切り出し、プラスチックケースに収めた。このサンプル採取作業と同時に、掘削コアの半断面を観察して明色暗色互層を識別し、優先的に分析用サンプルに切り分けた。

日本海深海堆積物の明暗互層の変動の程度や様式の概要をつかみ、セリウム同位体分析に最適な試料を選択するため、多田 (代表者) とその指導学生は、高知コアセンターにおいて IODP Exp. 346 で掘削されたコアの XRF スキャナによる元素分析を行い、水深 1900m 付近における過去の酸化還元変動の様子を復元した。このデータを参考に、高橋 (分担者) は採取した約 50 試料を選んで酸溶解処理を行い、中田 (分担者) の指導の下、ICP-MS を用いて微量元素成分の定量分析を行った。分析の結果、過去 15 万年間の日本海の深海堆積物のなかで、酸素に乏しい還元環境の発達を示すモリブデンの濃度が増加する層準を複数見出した。なお、セリウムの安定同位体比が変動すると見込まれた酸化的明色層は、セリウム異常の値が安定して 1 に近い値 (0.9~1.1) を示したが、暗色層においても同様の値が示され、明暗互層の間では大きな差はみられなかった。この 1 に近いセリウム異常の値は、堆積物に残ったセリウムが溶解しやすい還元された三価の状態として挙動し、他のレアアース元素と類似した組成となったことを示すと考えることができる。今回分析した試料は、セリウムにより検出する酸化還元環境範囲の中ではもっとも還元的な状態を経験したものであると言える。このような画一的なセリウム異常の値は、今回採取したサンプルの中で生物擾乱がある明色層においても、堆積環境を反映したセリウム安定同位体比の変動を期待することはできないということを示唆している。

予想される安定同位体比の値が得られるか確認するため、採取試料を用いて、2015 年度 12 月および 2 月に、高知コアセンターでセリウム同位体比の分析を試みた。東京大学で酸溶解した試料を持ち込んだところ、溶解液に微量に残った過塩素酸と泥質サンプルに多く含まれるカリウムがサンプルの濃縮中に固体を形成し、安定同位体比の測定に必要不可欠であるセリウムの分離が出来なくなってしまった。このような問題を解決するため、その後、セリウム同位体比の測定用のサンプルの溶解では、過塩素酸の添加量を少なくすること、処理後の溶解液を十分に加熱して酸を追い出すこと、を徹底し酸分解の容器の容量等を改善した。改善した方法を基に、改めて処理したサンプルについては、2016 年夏中に分析を完了させる予定である。

高橋 (分担者) は、海洋研究開発機構の調査船かいいいによる日本海南部航海 (KR15-10 : 2015 年 6 月 30 日~7 月 10 日) に乗船し、若狭湾沖水深約 280m から 2500m

にかけての5地点でコアおよび表層堆積物を採取した。採取されたコアは過去10万年間をカバーし、氷期-間氷期変動に対応した深層水の酸化・還元環境変化の繰り返しを記録していた。採取されたコア試料の分割作業は、2015年8月31日~9月4日と2016年3月7日~11日の2回に分けて行われた。これらの試料のうち、採取深度の浅いものを観察すると、より酸化的な堆積記録を残していると考えられるマンガン酸化物の微粒子などが含まれている層準がみられた。これらの堆積物は、セリウムの挙動が段階的に変化する酸化的環境範囲での堆積環境変化を記録している可能性があり、現在、セリウム同位体の変化を得るのに適したサンプルであるかどうか確認のため、微量元素、希土類元素組成によるCe異常の測定を行っている。

多田(代表者)の指導学生は、秋田県に分布する後期中新世の日本海深海堆積岩の地質調査を行い、連続層序を復元した。採取した試料から放射虫微化石を抽出して年代を検討した結果、1300万年前から850万年前の年代をカバーしていることが判明した。この層序には日本海の還元環境の発達を示す暗色層の発達が繰り返しみられることから、この岩相の出現タイミングについて論文を準備中である。また、この明暗互層の出現層序区間に相当する日本海掘削コアとの分析値の比較を検討し、堆積物とより続成の進んだ堆積岩において、試料に記録される化学組成(微量元素、セリウム異常、セリウム同位体)に変化があるか検討を進めている。

#### 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 6件)

- ① Nakada, R., Waseda, A., Okumura, F. & Takahashi, Y. Impact of the decarboxylation reaction on rare earth elements binding to organic matter: From humic substances to crude oil. *Chemical Geology* 420, 231-239, doi:10.1016/j.chemgeo.2015.11.021 (2016). (査読有)
- ② Takahashi, Y., Hayasaka, Y., Morita, K., Kashiwabara, T., Nakada, R., Marcus, M. A., Kato, K., Tanaka, K. & Shimizu, H. Transfer of rare earth elements (REE) from manganese oxides to phosphates during early diagenesis in pelagic sediments inferred from REE patterns, X-ray absorption spectroscopy, and chemical leaching method. *Geochemical Journal* 49, 653-674, doi:10.2343/geochemj.2.0393 (2015). (査読有)
- ③ Ikeda, M., Hori, R. S., Okada, Y. & Nakada, R. Volcanism and deep-ocean acidification across the end-Triassic extinction event. *Palaeogeography*

*Palaeoclimatology Palaeoecology* 440, 725-733,

doi:10.1016/j.palaeo.2015.09.046 (2015). (査読有)

④ Takahashi, S., Yamasaki, S. I., Ogawa, K., Kaiho, K. & Tsuchiya, N. Redox conditions in the end-Early Triassic Panthalassa. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 432, 15-28, doi:10.1016/j.palaeo.2015.04.018 (2015). (査読有)

⑤ Nakada, R., Shirai, T., Takahashi, S., Suzuki, N., Ogawa, K. & Takahashi, Y. A geochemical constraint on the formation process of a manganese carbonate nodule in the siliceous mudstone of the Jurassic accretionary complex in the Mino Belt, Japan. *Journal of Asian Earth Sciences* 96, 59-68, doi:10.1016/j.jseaes.2014.08.032 (2014). (査読有)

⑥ 多田隆治. 統合国際深海掘削計画 (IODP)-2003年から10年の成果-アジアモンスーンの進化と変動:IODP 日本海・東シナ海掘削 (Exp. 346)を終えて. 月刊地球 月号40号, 242-249 (2014). (査読無し)

[学会発表] (計 22件)

- ① 中田亮一, 田中雅人, 谷水雅治 & 高橋嘉夫. 吸着および沈殿時のセリウム安定同位体分別における溶存錯体種の影響. 第14回 微生物-鉱物-水-大気相互作用研究会. 2016 東京大学(東京都文京区) 2016/3/3
- ② Seki, A., Kurokawa, S., Tada, R., Murayama, M. & Matsuzaki, T. Technical feature of ITRAX data (2nd generation) and important point for inter laboratory XRF scanner data comparison. IODP Exp. 346 2nd Postcruise meeting. 2016 The University of Melbourne, (Australia) 2016/1/24
- ③ Seki, A., Tada, R., Kurokawa, S., Murayama, M. & Matsuzaki, T. Estimation of eolian dust content and its temporal variability during the last 1Myr at U1425 based on high-resolution XRF scanning. IODP Exp. 346 2nd Postcruise meeting. 2016 The University of Melbourne, (Australia) 2016/1/23
- ④ Kurokawa, S., Tada, R., Lofi, J., Ikeda, M., Irino, T., Itaki, T., Kamikuri, S., Seki, A., Murayama, M. & Matsuzaki, T. Cyclo-stratigraphy of the Miocene interval at U1430 based on XRF scanning, MST and FMS data. Exp. 346 2nd Post Cruise Meeting 2016 The University of Melbourne (Australia) 2016/1/22
- ⑤ 関有沙, 多田隆治, 黒川駿介, 村山雅史, Murray, R. W., Zarijian, C. A. & Exp. 346.Scientists. XRF コアスキャナーを用いた日本海堆積物明暗互層への高解像度

迅速元素分析. 2015 年度地球環境史学会年会. 2015 東京大学本郷キャンパス (東京都文京区) 2015/11/22

⑥ 黒川駿介, 多田隆治, Lofi, J., 村山雅史, 関有沙, 入野智久, 板木拓也, Murray, R. W., Zarikian, C. A. & Exp. 346 Scientists. 日本海堆積物コアの物性および XRF コアスキャナーを用いた Pliocene-Miocene 部分のサイクル層序確立にむけて. 環境史学会年会. 2015 東京大学本郷キャンパス(東京都文京区) 2015/11/22

⑦ 関有沙, 多田隆治, 黒川駿介 & 村山雅史. XRF コアスキャナー (ITRAX) を用いた U1425 第四紀堆積物の元素分析 結果と解釈, 今後の方向性. IODP Exp. 346 ワークショップ. 2015 国立科学博物館 (茨城県つくば市) 2015/10/13

⑧ 高橋聡, 山崎慎一, 小川泰正, 木村和彦, 吉田武義, 土屋範芳, 中田亮一, 海保邦夫 & 高橋嘉夫. ペルム紀末大量絶滅期の還元環境における微量元素の挙動. 日本地球化学会. 2015 横浜国立大学常盤台キャンパス (神奈川県横浜市) 2015/09/17

⑨ 中田亮一, 田中雅人, 谷水雅治 & 高橋嘉夫. 吸着および沈殿時のセリウム安定同位体分別における溶存錯体種の影響. 2015 年度地球化学会年会. 2015 横浜国立大学常盤台キャンパス(神奈川県横浜市) 2015/9/17

⑩ 関有沙, 多田隆治, 入野智久, 烏田明典, Murray, R. W., Zarikian, C. A. & Exp. 346. Scientists. 色を用いた第四紀日本海堆積物の明暗層分類とそれに基づく氷期-間氷期サイクルの認定. 日本地質学会第 122 年学術大会. 2015 信州大学長野 (工学) キャンパス (長野県長野市) 2015/9/12

⑪ Nakada, R., Tanaka, M., Tanimizu, M. & Takahashi, Y. Dissolved species controlling isotope effect for cerium during adsorption and precipitation. The 25th Goldschmidt Conference. 2015 Prague (Czech) 2015/8/17

⑫ Karasuda, A., Tada, R., Irino, T., Murra, R. W., Zarikan, C. A. & Exp. 346 Scientists, Ultra-high resolution inter-Hole and inter-Site correlation of dark and light layers in the Quaternary sediments of the Japan, Yamato, and Ullung basins drilled during IODP Expedition 346. XIX INQUA 2015. 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市) 2015/7/28

⑬ 烏田明典, 多田隆治, 入野智久, Murray, R. W., Zarikan, C. A. & Exp. 346. Scientists. IODP Exp. 346 日本海第四紀半遠洋性堆積物の明暗層に基づくコア間、サイト間精密対比とその応用. 日本地球惑星科学連合 2015 年大会. 2015 幕張メッセ (千葉県千葉市) 2015/05/27

⑭ Nakada, R., Takahashi, Y. & Tanimizu, M. Cerium stable isotope fractionation as a potential paleo-redox proxy. The 3rd

ELSI International Symposium. 2015 東京工業大学くらまえホール(東京都目黒区) 2015/1/13

⑮ 黒川駿介, 多田隆治, 高橋聡 & 板木拓也. 中期中新世女川層に見られる orbital から suborbital スケールの堆積リズム. 2014 年度古海洋・古気候に関するシンポジウム. 2015 東京大学大気海洋研究所 (千葉県柏市) 2015/1/7

⑯ 高橋聡, 中田亮一 & 高橋嘉夫. ペルム紀末の深海底で起きたモリブデンの還元. 2014 年度古海洋・古気候に関するシンポジウム. 2015 東京大学大気海洋研究所 (千葉県柏市) 2015/1/6

⑰ Kurokawa, S., Tada, R., Takahashi, S., Itaki, T. & Kubota, Y. Orbital and suborbital-scale sedimentary rhythms in the Middle Miocene Onnagawa Formation, Northeastern, Japan. AGU Fall Meeting. 2014 San Francisco, (U.S.A.) 2014/12/18

⑱ 中田亮一, 高橋嘉夫 & 谷水雅治. 鉄マンガン沈殿物のセリウム安定同位体比: 古酸化還元指標としての可能性. 2014 年度質量分析学会 同位体比部会. 2014 筑波山温泉旅館 一望(茨城県つくば市) 2014/11/26

⑲ 多田隆治. 東アジアモンスーンの変動とその時代変化. 日本第四紀学会. 東京大学柏キャンパス(千葉県柏市) 2014 2014/9/5

⑳ 中田亮一, 田中雅人, 谷水雅治 & 高橋嘉夫. 古酸化還元指標としてのセリウム安定同位体分別. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会. 2014 パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市) 2014/4/30

㉑ Kurokawa, S., Tada, R., Takahashi, S., Mizutani, A. & Kubota, Y. Sedimentary rhythms in the Middle Miocene Onnagawa Formation in Northern Japan. 日本地球惑星科学連合大会 2014. 2014 パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市) 2014/4/29

㉒ 高橋聡, 山口飛鳥, 水谷茜, 石田潤, 山本信治, 池田昌之, 尾崎和海 & 多田隆治. ペルム紀末-最前期三畳紀の遠洋域深海相黒色粘土岩層の堆積. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会. 2014 パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市) 2014/4/28

[図書] (計 0 件)

[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

<http://www-sys.eps.s.u-tokyo.ac.jp/~tada/> (多田・高橋研究室ホームページ)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

多田 隆治 (TADA, Ryuji)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：30143366

### (2) 研究分担者

高橋 聡 (TAKAHASHI, Satoshi)  
東京大学・大学院理学系研究科・助教  
研究者番号：60615251

中田 亮一 (NAKADA, Ryoichi)  
国立研究開発法人海洋研究開発機構・高知  
コア研究所・研究員  
研究者番号：50726958