

D-1 大陸棚海域循環過程における沿岸-外洋の物質フラックスに関する研究

(2)-① 海底堆積物の化学組成を用いた長期海洋環境の変動に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 高松武次郎

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ 海洋研究チーム 切刀正行・原島省・原田茂樹

水圏環境部 部長 渡辺正孝

土壌環境研究室 高松武次郎

(委託先) 名古屋大学 増澤敏行・中塚武

平成3-4年度合計予算額 15,058千円

[要旨]

堆積物中の微量金属元素、酸素・炭素同位体比測定を行い、有機物組成、炭酸カルシウムやオパール量の変動を用いて堆積物中の初期続成過程での変化を評価することにより過去の生物生産の変動量を推定する手法を確立する。南極海エンダビー沖海域で採取したコア中から浮遊性有孔虫分画を行い、その鉛直分布を明らかにした。さらに有孔虫分画試料を用いて加速器質量分析計による年代測定を行い、コア10~12cmで20,000年±810年という結果を得た。これは珪藻による年代測定に比較して若い年代であるという結果になっている。中性子放射化分析によるCaとAlの鉛直分布相関から、この地点ではオパールよりもむしろ炭酸カルシウムが主要な生物性沈降粒子であることが見出された。

[キーワード] 南極海、有孔虫、 ^{14}C 年代測定、元素分析

1. 序

海底堆積物は、海洋で起こった全過程の産物が連続的に堆積したものであり、海底堆積物柱状試料は、海洋環境の変動の連続的記録である。海底堆積物の主要構成成分は、海洋表層の生物活動により生産された有機物、珪藻などの殻である無定形ケイ酸、有孔虫などの殻である。炭酸カルシウムなど、海水中から沈積した鉄、マンガン酸化物など自生鉱物と大気あるいは河川を通して運ばれた陸源のケイ酸塩鉱物粒子などである。それに人類活動の結果である重金属や有機化合物も含まれている。これら海洋でのそれぞれの過程に特徴的な化学成分の堆積物柱状試料中の濃度や同位体組成とその変動をしらべる事により、海洋におけるそれぞれの過程の変動の復元が可能となる。海洋の物質循環にとり最も重要な過程はその循環の出発となる海洋表層での生物生産量とその変動であり、これは海洋の循環の変動に連動していると考えられる。

本研究では、生物生産の極めて高い南極海に注目し、堆積物中の生物源物質とその変動を見ることにより、過去の生物生産量の変動を推定する手法の開発を意図する。また主要及び微量元素組成を求める事により、それぞれの過程に特徴的な元素の抽出をはかる。タンデム加速器質量分析計により炭素14を用いて堆積年代を求める。

2. 実験方法

a) 試料採集

1989年12月23日に南極海域のエンダビー沖海域ケルゲレン海台南部西斜面基部 ($63^{\circ} 48' 30''$ S、 $78^{\circ} 53' 27''$ E；水深3658m、図1)において重力式柱状採泥器により採泥を行った。(コア番号GC1002、採泥長3.96m)、コアバレルからインナーチューブを抜き出し1mごとに切断した(コアは下位からCC、No1...、No4と番号がついている)。コアを縦に半割にし5℃にて保存を行ったサンプルから10cmごとに2cmの厚さで試料を採取した。

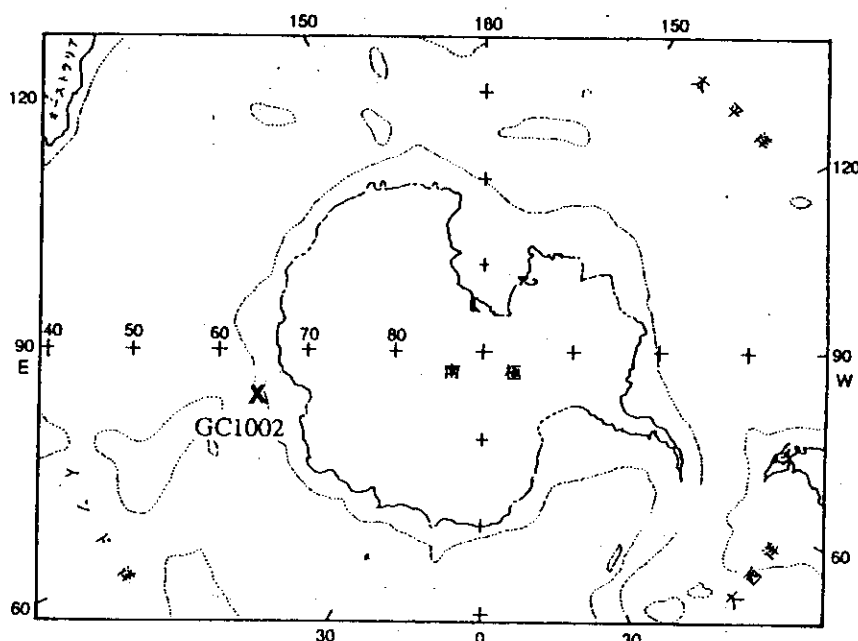


図1 南極海コアサンプルの採取位置

b) 底泥サンプルからの有孔虫の分画

サンプルを約10g(湿重量)とり約60℃の乾燥器で3日間乾燥させ秤量する。熱湯をそそいで数時間放置し泥化させた後63μmのふるいで水洗し、ふるい上の残渣を蒸発皿にとり乾燥させる。乾燥試料を実体顕微鏡下で水をつけた面相筆を使い浮遊性有孔虫と底生有孔虫に分けて分画した。

c) ^{14}C 年代測定

分画した浮遊性有孔虫試料は表面を希塩酸で処理し試料の約10%を溶解した後、MilliQ水で洗浄して乾燥した。この試料に同位体比測定用ピロリン酸で真空中で分解して二酸化炭素ガスを発生させる。二酸化炭酸ガスは真空ライン中で精製した後、鉄を触媒として水素還元を行いグラファイトにする。得られたグラファイトをターゲットとし名古屋大学のタンデトロンの質量分析計に導入して ^{14}C 濃度を測定した。試料の ^{14}C 濃度はNBS標準(シュウ酸、NBS SRM-4990C)を標準として年代を算出した(Kitagawa et al., 1993)。

d) 放射化分析

コアを縦に半割にし5℃にて保存を行ったサンプルから10cmごとに2cmの厚さで試料を採取し、試料は直ちに凍結乾燥を行った。凍結乾燥を行った試料を用いて中性子放射化分析を以下のごとく行った。

中・長寿命核種 (Rb, Cs, Ba, Fe, Co, Cr, As, Sb, Br, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu, U, Th, Hf, 及びTa) の定量：凍結乾燥した試料の約100mgを二重のポリエチレン袋に封入し、ミリポアフィルターに添着した50 μ gのCo標準（試料と同様に二重のポリエチレン袋に封入）とともに放射化した。放射化は京都大学原子炉実験所（KUR）の圧気輸送管（Pn-2、熱中性子束： $2.75 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ）において50分間行った。放射化した試料は7～10日間冷却した後開封し、Ge (Li) 半導体検出器を備えた波高分析器（4 Kチャンネル）で γ 線スペクトルを測定した。得られたスペクトルは小山らが開発した γ 線スペクトル解析プログラム（Koyama & Matsushita, 1980）を用いてコンパレータ法によって解析し、21種類の元素を定量した。

短寿命核種 (Na, K, Ti, Mg, Al, Mn及びCa) の定量：凍結乾燥した試料の約30mgと10 μ gのMn標準を上と同様にして放射化した。放射化は上記施設の圧気輸送管（Pn-3、熱中性子束： $2.34 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ）において20秒間行った。放射化した試料は約5分後に取り出し、上と同様にして γ 線スペクトルの測定・解析を行って、7種の元素を定量した。

得られた核種間の鉛直分布の相関解析を行った。

3. 結果

図2に乾燥泥3g中の浮遊性有孔虫数の鉛直分布を示す。GC1002柱状試料の中の50～52cm、150～152cm、350～352cmに大きなピークを示している。一方中性子放射化分析より得られたCaをはじめとする短・中・長寿命核種の定量結果の鉛直分布を図3、4に示す。柱状試料30～62cm、16

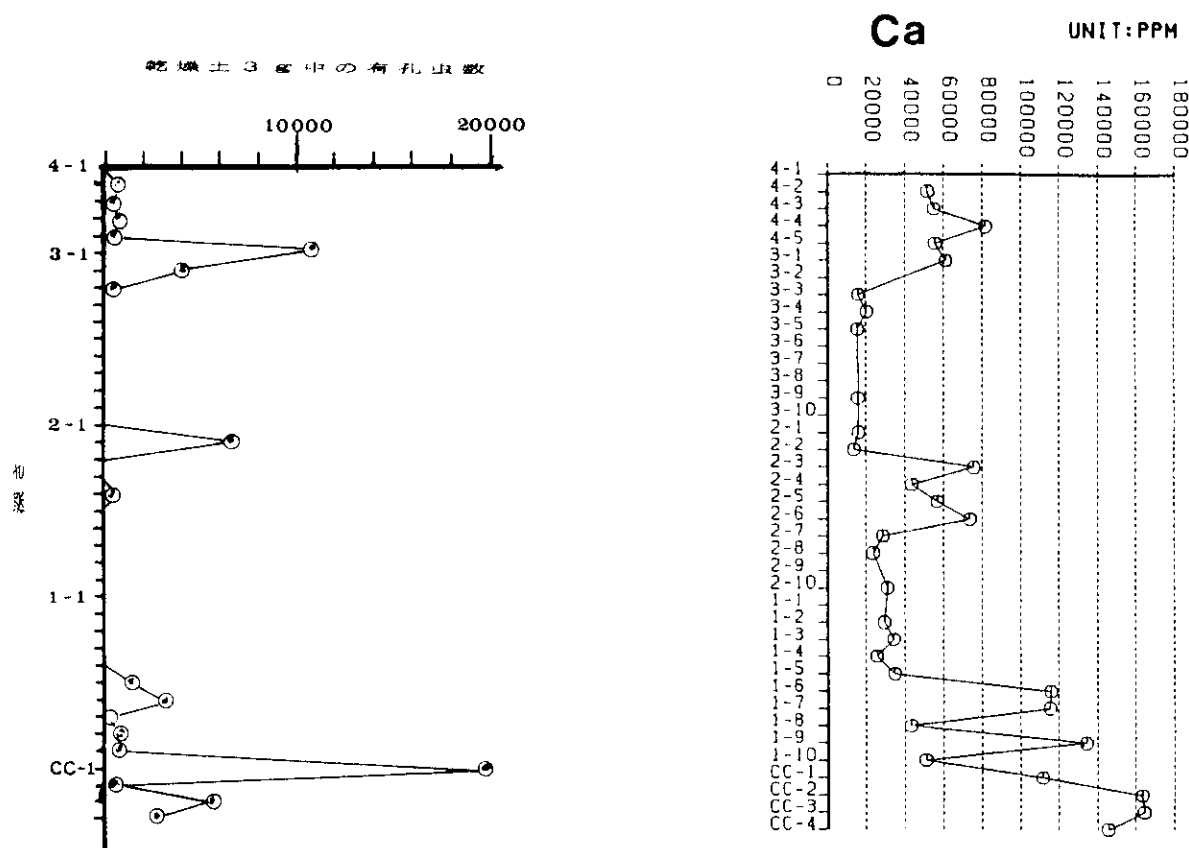
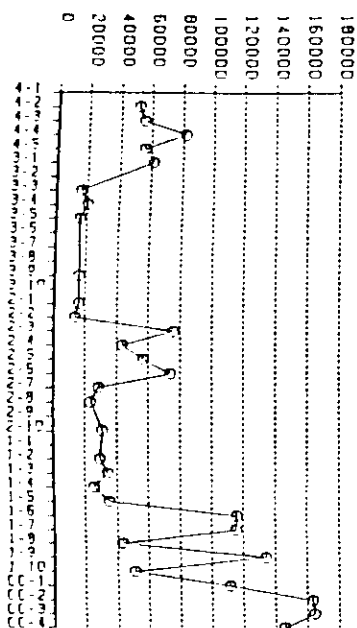
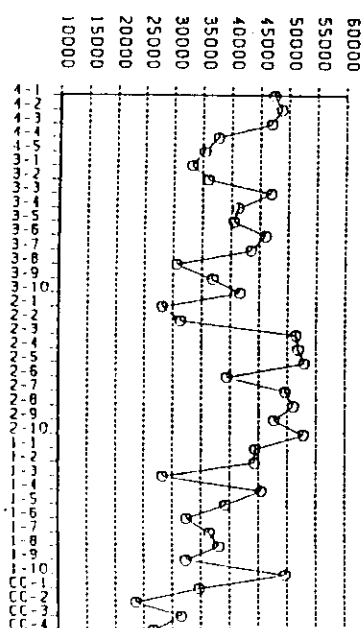


図2 底泥サンプル中の有孔虫数（乾燥土3g中）とCa濃度の鉛直分布

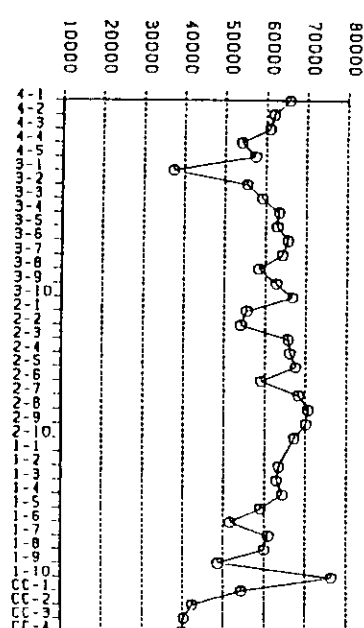
Ca GC1002 UNIT:PPH



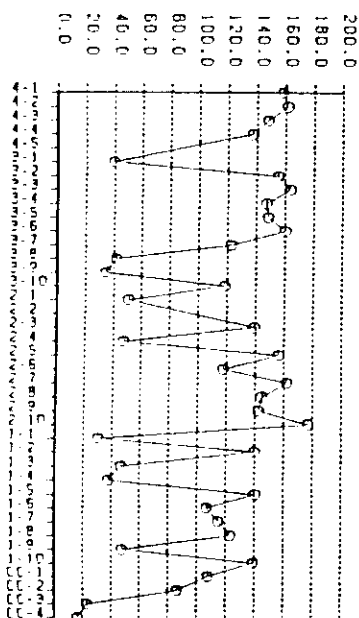
Fe GC1002 UNIT:PPH



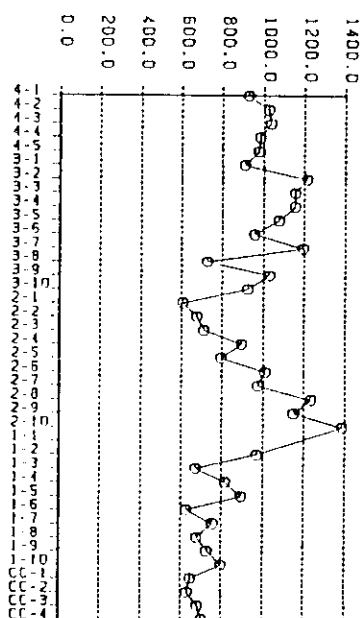
Al GC1002 UNIT:PPH



Zn GC1002 UNIT:PPH



Mn GC1002 UNIT:PPH



Co GC1002 UNIT:PPH

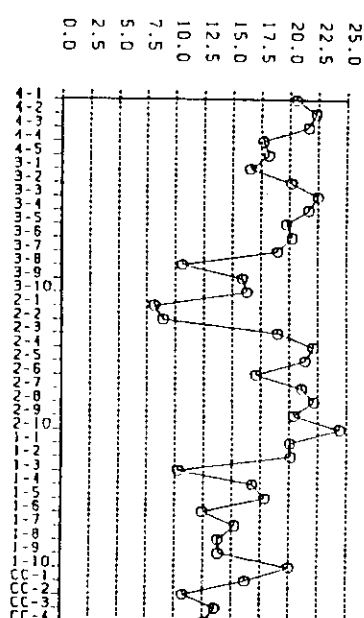


図3 堆積物試料 (GC1002) 中のCa, Fe, Al, Zn, Mn, Coの鉛直分布

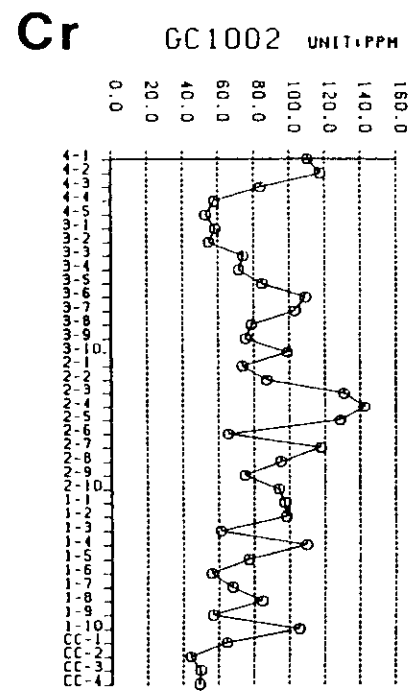
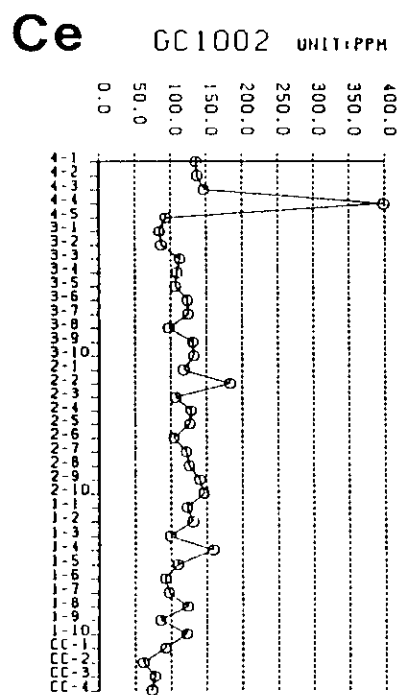
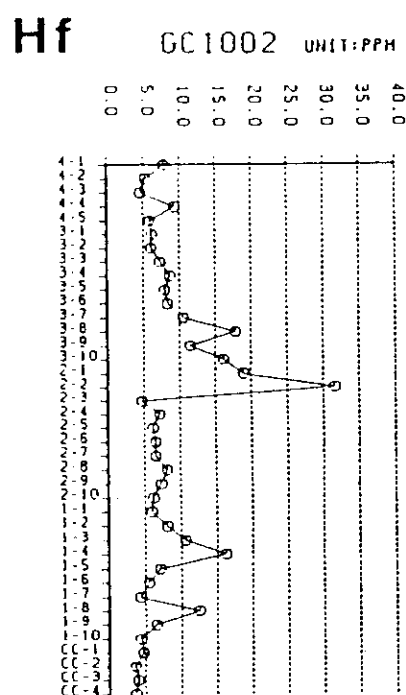
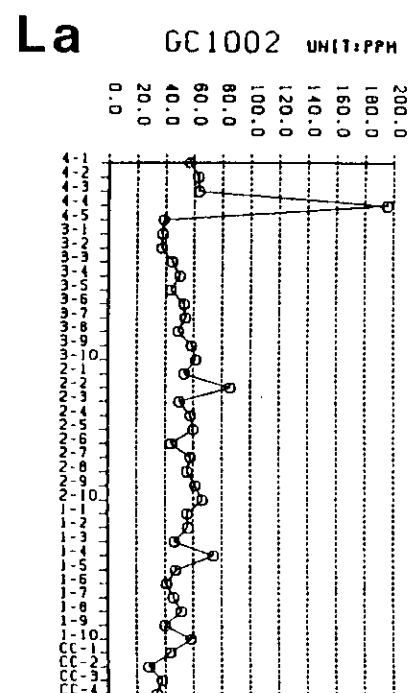
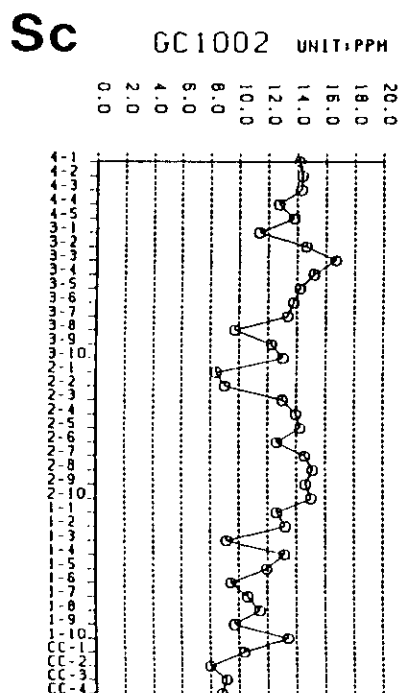
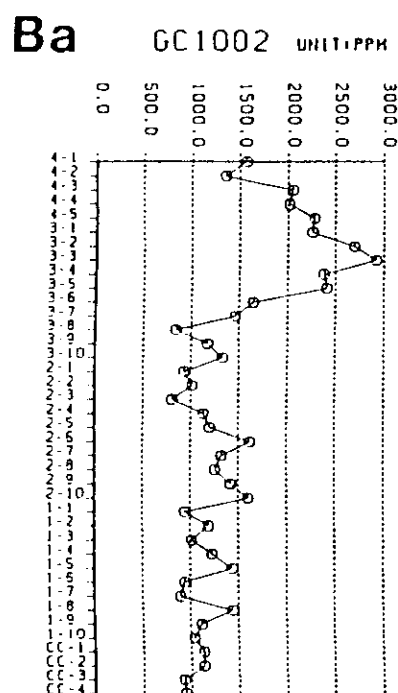


図4 堆積物試料 (GC1002) 中のBa, Sc, La, Hf, Ce, Crの鉛直分布

0~212cm及び300~382cmの部分に高いCa濃度を示している。分画した有孔虫個体数の鉛直分布と中性子放射化分析により得られたCa濃度とはほぼ傾向は一致するものの、ピークの位置にずれが観測される。有孔虫分画作業にはサンプルの不均一性を避けることが困難であり、一方放射化分析は試料全体に含まれるCa濃度を計測していることから代表性としては信頼できる。乾燥土3g中の有孔虫計数後、乾燥土全量から浮遊性有孔虫分画を行った。この浮遊性有孔虫分画試料を用いて年代測定を行った結果GC1002、10~12cmは20,000年±610年という結果を得た。これより深い試料で有孔虫が多く分画されているものについては ^{14}C 年代測定法の測定限界を超えていた。

Feの鉛直分布は2-3~2-10にかけて5%程度と多く、深い部分ではFeは低い濃度になっている。その他Al、Zn、Mn、Co及びBa、Sc、La、Hf、Ce、Crについてもその鉛直分布が得られている。

中性子放射化分析の結果から、GC1002コアではCaは殆ど全ての元素と負の鉛直分布相関を示すことが明らかとなった。そこで、 $\text{Ca}/0.4$ と $\text{Al}/0.08$ （CaとAlはいずれも%濃度）の関係を図5に示した。なお、ここで用いた係数0.4と0.08は、それぞれCaとAlが炭酸カルシウム及び地殻物質中に占める割合である。両者は勾配-1の逆相関（ $r=0.873$ ）の関係にある。このことから、GC1002コアでの元素組成の変動は、主に地殻物質が炭酸カルシウムで希釈された結果であると考えられ、この地点ではオパールよりもむしろ炭酸カルシウムが主要な生物性沈降粒子となっていることを裏付けている。また、GC1002地点では、Hf濃度が顕著に高く、160~162cmの深さでは32ppm（クラーク数の約11倍）にも達する。海底堆積物でこのような濃度のHfが見いだされることは稀であり、詳しい検討が必要である。

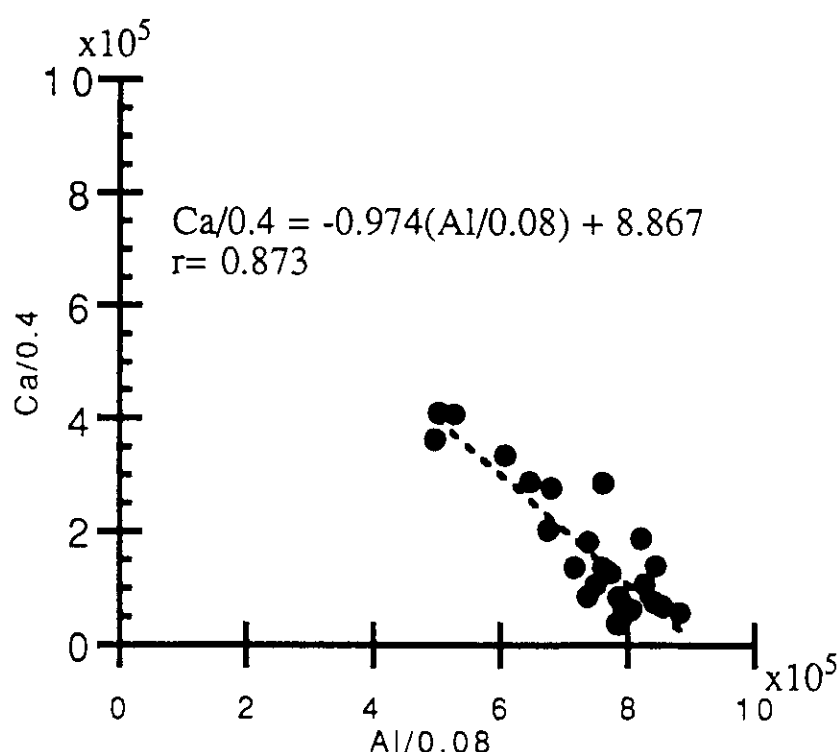


図5 GC1002中のCaとAl濃度の相関
係数0.04と0.08は各々Caが炭酸Ca及びAlが地殻中に占める割合

4. 考察

年代決定の手段として南極海においては珪藻分析が行われている。分類学的に問題のある種が多いものの0~62cmでの優先種はNitzschia kerguelensis、70~102cmでの優先種はHemidiscus isopolica、110~382cmでの優先種はRouxia isopolicaであった(Nishimura、私信)。これらの結果より0~62cmは0~19.5万年、70~102cmが19.5万年~35万年、110~382cmが35万年~86万年と推定されている。一方浮遊性有孔虫分画試料を用いた¹⁴C年代測定によれば10~12cmが20,000±810年という結果であり、コアトップが保存されているとした場合平均堆積速度としては0.55cm/1,000年となる。珪藻による年代推定にもとづく平均堆積速度(0.32cm/1,000年)より大きな堆積速度であり、珪藻による年代測定より若い年代であるという結果になっている。

現在の南極海の表層堆積物は主に珪藻軟泥からなり、またセディメントトラップ実験の結果からも生物性オパールが沈降粒子の主要部分をしめ、炭酸カルシウム含有量は数%にすぎない(Tsunogai et al., 1986; Fisher et al., 1988)。海底堆積物中の炭酸カルシウム含有量を支配する最大の因子は海洋表層での一次生産・有孔虫生産及び炭酸カルシウム補償深度(CCD)であり、Berger(1976)の図からは水深3,658mのGC1002の地点のCCDは3,500mもしくはそれ以浅と推定され、現在はCCD以深にあると考えられる。図2-aおよび2-bに示されるような高有孔虫含有層の出現は、少なくともその時点でこの地点のCCDが現水深より深くなったことを示し、これは深底層水の化学組成および循環形式が大きく変動したことを示している。

今後堆積物の生物源物質の組成および非生物源物質の化学組成から、南極海における一次生産と堆積環境の変遷を復元する手法の開発を行っていく。

引用文献

- Berger, W. H. (1976) Biogenous Deep Sea Sediments Production, Preservation and Interpretation. In : J. P. Riley and R. Chester eds. Chemical Oceanography, 2nd ed., Vol. 5, Academic Press, London, p. 265-388.
- Fisher, G. et al. (1988) Nature 335, 426-428.
- Kitagawa, H., T. Masuzawa, T. Nakamura and E. Matsumoto (1993) A batch preparation method of graphite target with low background for AMS ¹⁴C measurements. Radiocarbon 34[2] (in press).
- S. Tsunogai, S. Noriki, K. Harada, T. Kurosaki, Y. Watanabe and M. Maeda (1986) Large but variable particulate flux in the antarctic Ocean and its Significance for the Chemistry of Antarctic Water. J. Oceanogr. Soc. Jpn., 42, 83-90.

研究発表

- Kitagawa, H., T. Masuzawa, T. Nakamura and E. Matsumoto (1993) A batch preparation method for graphite targets with low background for AMS ¹⁴C measurements. Radiocarbon, 35, 295-300.