

# 堆積物中の無機元素を用いた海洋環境の復元

川 幡 穂 高<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

将来の地球環境, 特に50-100年後の地球環境を評価するには, 現状を知るとともに, 過去から現在への変化の過程を正確に把握することが必要である。海洋環境の復元によく使用される試料としてサンゴ骨格や堆積物などが挙げられる。特に, 堆積物は沿岸から外洋にかけて, また熱帯域から極域まで広く分布しているのので, その材料として最も適しているといえる。

堆積粒子の起源は大きく分けるとA) 生物起源物質, B) 陸源物質, C) 海成起源物質, D) 宇宙起源物質になる。この中で, 隕石等の衝突を議論する場合を除くと, Dの量は普通極端に少ないので, 古環境の研究では最初の3つが重要である。

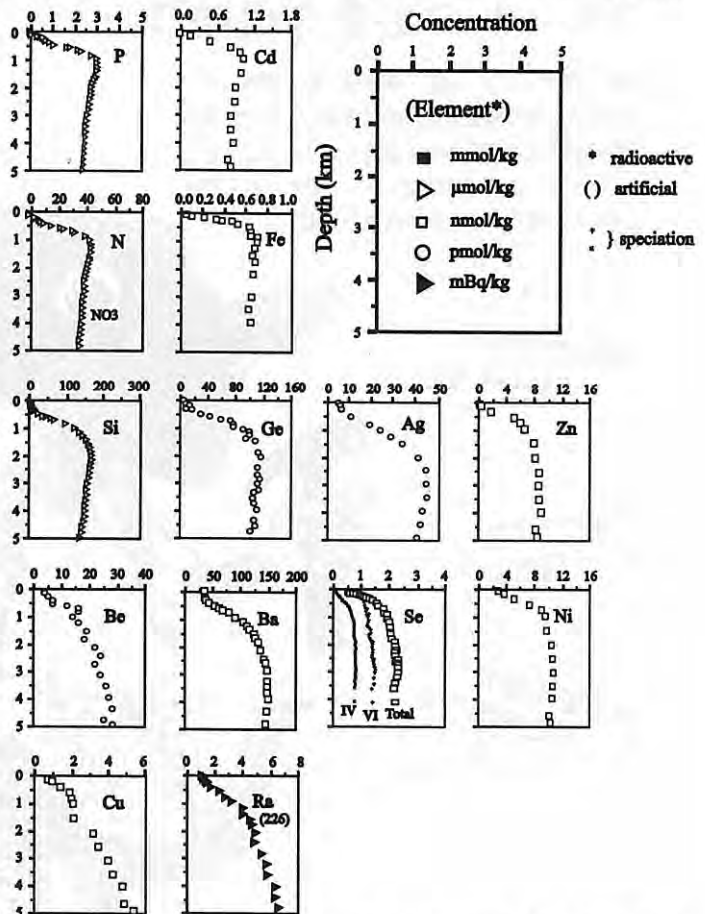
ここでは, 無機化学成分を地球環境の復元に利用するために, 無機元素を海水の溶存成分と沈降粒子や堆積物の固相成分の結果を整理する。なお, 有孔虫の炭酸塩殻のMg/Ca比等から水温を復元するように, ある特定の物質を分離した上で, その化学組成を間接指標として使用するケースは本論では紙面の都合から扱わないことにする。

## 2. 溶存成分からみた無機元素の挙動

海水に溶存する微量元素の濃度の地球規模での精度の高い鉛直分布に関する知見は, GEOSECS計画で大きな進歩を示した。栄養塩は表層で低く, 深層で高い分布を示している。このような性質を示すものには, Be(ベリリウム), Fe(鉄), Ni(ニッケル), Cu(銅), Zn(亜鉛), Ge(ゲルマニウム), Ag(銀), Cd(カドミウム), Ba(バリウム), Ra(ラジウム)などがある(野崎, 1995)(第1図)。

Bruland (1983)はこれらの栄養塩型の鉛直分布を持つ元素を次の3つに分類した:(1) 浅いところで再生し中層で濃度が最大値をとる元素群(硝酸

塩素系)



第1図 北太平洋における栄養塩型元素の溶存鉛直プロファイル(野崎, 1995)。

1) 産総研 海洋資源環境研究部門/東北大学大学院理学研究科 (連携講座)

キーワード: 古環境復元, 堆積物, 無機元素, ベリリウム

(N), Fe, リン酸 (P), Cd等), (2) 比較的深いところで再生し深層で濃度が最大値をとる元素群 (珪酸 (Si), Ge, Ag, Zn), (3) 再生が比較的浅いところでも深層でも起こっている元素群 (Be, Ba, Se, Ni, Cu).

(1) の鉛直分布は, PやNのような生体の柔組織を形成する栄養塩の鉛直分布に類似しているものである. 柔組織は比較的分解されやすいので, 比較的浅い水深で再生する. 生物が積極的に摂取している代表的な元素としてFeがあげられるが, これは酵素系に必要とされる元素である (Martin *et al.*, 1988). 一方, 酵素系で使われていないと考えられるCdが, Pと強い正の相関を示している (Bruland, 1980). Cdについては, 海水中の濃度が有孔虫殻中に記録されることから, 栄養塩のPの間接指標として研究が最も進んでおり, その総説も多い.

(2) の鉛直分布は, 炭酸カルシウムやオパールを形成する生物の結晶格子中に取り込まれた元素と考えられ, Si等の鉛直分布に類似している. 骨格や殻は柔組織より分解されにくいので, これらの元素はPやNよりも再生する水深が深くなっている.

(3) の元素の輸送機構としては, 沈降粒子表面の微細環境下で無機的な沈殿によって深層に運搬されたり, 海底での溶解・再生による循環などが考えられている. Be, Ba, Se, Niは栄養塩と似た分布をしているが, 単純にN, P, Siとは相関している

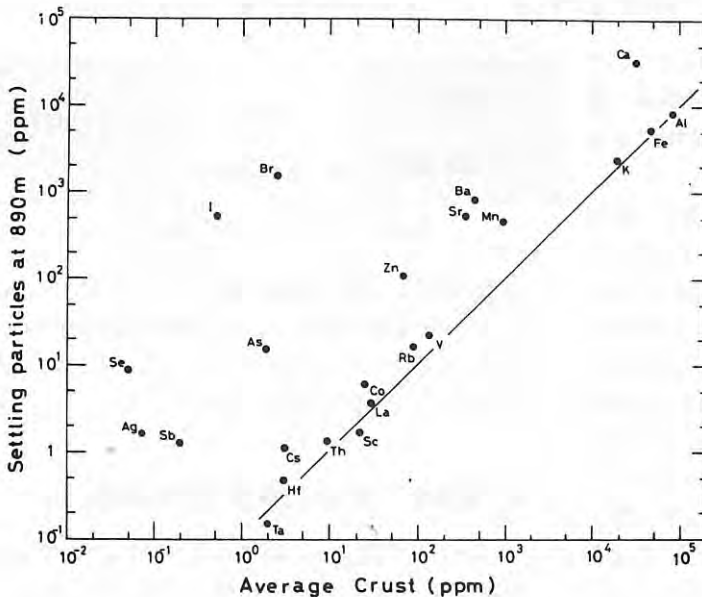
わけではない. Cuは, 他の栄養塩型の鉛直分布を持つ元素と異なり水深とともにほぼ単調に増加している.

### 3. 沈降粒子からみた無機元素の挙動

沈降粒子は, 外洋域および半遠洋域では堆積物の重要な起源粒子である. そこで, 沈降粒子の無機元素の特徴を活かすことにより, 無機元素を間接指標として用いることも可能である. ここでは, 大西洋の北緯13度と31度で行われた結果 (Brewer *et al.*, 1980) をさらに発展させ, 日本海の北緯40度40.4分, 東経138度40.7分に設置されたセジメントトラップ試料について25元素を分析した結果について紹介する (Masuzawa *et al.*, 1989).

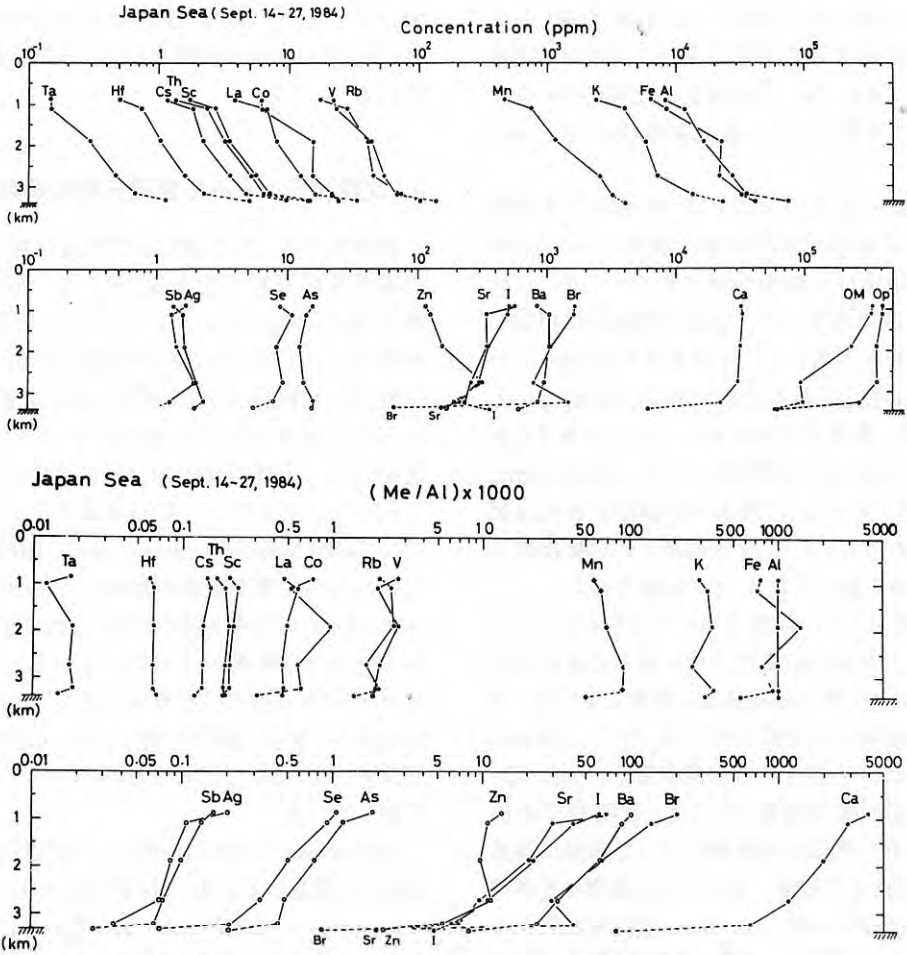
これらの元素を地球の地殻の平均組成とともにプロットしたのが第2図である. これによると, AlやTiなどはほぼ直線の上ののっている. この線の上にプロットされるものは石質成分としてしばしば扱われるものである. 線の左側にプロットされるものは, 石質成分に対して元素濃度が高くなっているものを表している.

Masuzawa *et al.* (1989) は, 水深に対する元素 (Me) の濃度およびAlに対する比を基に, 元素を4つのグループに分類した (第3図): (1) 石質成分 (refractory), (2) 生物起源 (biogenic), (3) スカベ



第2図

日本海の水深890mの40°49.4'N, 138°40.7'Eにおける沈降粒子の組成と平均地殻組成との関係 (Masuzawa *et al.*, 1989).



第3図 日本海の水深890mの40°49.4'N, 138°40.7'Eにおける沈降粒子の組成の鉛直変化 (Masuzawa *et al.*, 1989). 上は濃度を, 下はAlで規格化した値がプロットされている。

ンジング, (4) 生物スカベンジングと分類した。ここで, スカベンジングという用語は, 吸着, 吸収, 錯体化, 生物による取り込み等を含む総称である (Anderson *et al.*, 1994) (第4図)。

グループ(1)では, 元素濃度は水深に対して増加し, Me/Alはほぼ一定の1.3という値を示した。このような性質を示すグループにはAl, Sc, La, Th, Hf, V, Ta, K, Rb, Csがあった。グループ(2)に属する元素はI, Ba, Ca, Srで, 元素濃度およびMe/Alが水深に対して減少した。グループ(3)では, 元素濃度およびMe/Alが水深に対して増加した。これらに当てはまるのは, Mnであった。最後のグループ(4)では, 元素濃度はほぼ一定であるか, 多少増加するが, Me/Alは水深とともに減少した。このような性質は, Sb, Se, Agに認められた。Fe, Co, Zn,



第4図 スカベンジングの模式図。

Brは水柱内でMe/Al比の極大を示したが, Fe, CoをはじめCu (Brewer *et al.*, 1980; Fischer *et al.*, 1986)もスカベンジングのグループに, Zn, Brは生物スカベンジングに分類された。

#### 4. 堆積粒子からみた無機元素の挙動

西カロリン海盆から得られたコアC4402で20の無機成分が測定された(川幡, 未発表データ)。含

有量と沈積流量を解析した結果、無機元素の特徴について6つのグループに分類された：(1) 有機炭素、生物起源オパール、Zn, Na), (2) 炭酸塩, Sr, (3) Al, Ti, Mg, Fe, K, Cr, Y, Ba, (4) Mn, (5) P, (6) Cu, Ni. この中で、(1)は有機物および生物起源オパール生産に関係するものである。Znは基本的に生体に必須の元素であるとともに、粒子に吸着されやすいため、生物スカベンジングの性質を示す。また、Bruland (1983)の研究によると、Znは生物起源オパールに伴われるという報告があり、これと整合的である。また、(2)は炭酸塩に関係するもので、SrがCaを置換する形で炭酸塩を構成していることもよく知られている。(3)は石質成分に関係するものと解釈され、(4)は酸化還元に関係するものと考えられる。Pは、生物生産にも関係があるが、堆積後は炭酸塩と反応して保存されることもよく知られており、表層堆積物での続成過程を反映したものと考えられる。

## 5. 間接指標として使用可能な無機元素

2-4章をまとめて間接指標として使用可能な無機元素をまとめると以下ようになる。硝酸とはFe、リン酸とはCd、珪酸とはGe, Ag, Znが相関が高い。また、Be, Ba, Se (セレン), Ni, Cu, Ba, Raも溶存態が栄養塩型を示すので、大局的に栄養塩の指標として使えそうである。

一次生産の定義は「光合成で固定される炭素量」とされるので、一次生産の間接指標としては有機炭素を用いたものが最も理屈にあったものであるが、分解しやすいという欠点がある。生物起源炭酸塩、生物起源オパールもこれまで一次生産の指標としてしばしば使用されてきた。微量成分としては、パライト( $\text{BaSO}_4$ )、Mo, U, Ag等も指標として使用されている。但し、パライトは堆積物中の続成過程で還元環境の下では溶けて移動するので、酸化的条件の下でのみ使用可能である。そこで、酸化・還元の間接指標としては、パライトが使われることもある。また、Mn, Ceが酸化・還元の間接指標としてしばしば使用される。

ここで述べた指標については、使用に際して若干注意しておきたいことがある。海水中の鉛直分布から推定された挙動が必ずしも堆積物に反映さ

れないことがある。例えば、Agは珪藻と相関のよいことが知られているが、Agは石質成分にも伴われるため、北太平洋の外洋域など石質成分が少なく、珪藻に富んだ堆積物の場合にはAgが間接指標となりうるが、半遠洋域や沿岸など石質成分が多い堆積物の場合には珪藻以外のもので希釈されてしまうので、間接指標として用いることは難しい。

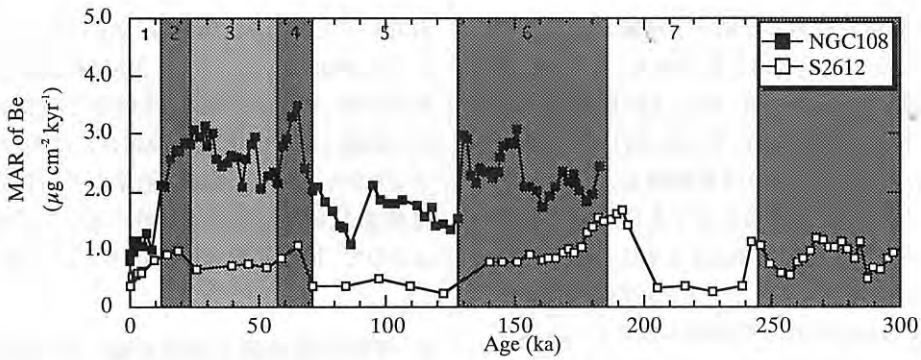
## 6. 平均滞留時間と気候変動に伴う海洋リザーバーの変化

海洋における平均滞留時間は、平均滞留時間 (yr) = 海水中の溶存総量/河川流入量という式で表され、ある元素が海洋リザーバーの中で入れ替わるのにかかる平均時間を意味している。

海洋における溶存炭酸塩および栄養塩のリン酸の平均滞留時間は10万年以上と計算されている。海洋の深層大循環にかかる時間は2千年以下なので、基本的にこれらの元素についてはよくかき混ぜられていることになる。そこで、氷期・間氷期といった気候変動に対しても海洋リザーバー内の総量はほとんど変化しない。

一方、大気中の二酸化炭素濃度は氷期で約200ppm、間氷期で約300ppmと大きく変動した。前述したように海洋リザーバー内の総量はほとんど同じなので、氷期と間氷期を比較すると、溶存炭酸塩は氷期には大気と直接接することがない中深層に貯蔵されていたと推定されている。すなわち、平均滞留時間の長い元素の場合、リザーバー内の総量でなく、ある物質の濃度分布を変えることにより、氷期・間氷期の物質輸送の違いを説明することができる。

では、滞留時間の短い元素の場合にはどのようなのであろうか？ Beの滞留時間は50-1200年と推定されているが(Ku *et al.*, 1990)、この元素には同位体が存在し、 $^{10}\text{Be}$ は放射性核種(半減期は約150年)で、大気より主に供給される。一方、 $^9\text{Be}$ は安定同位体で、大陸の岩石の風化生成物として、河川あるいは風送塵を介して海洋に供給される。太平洋の水柱におけるBeの鉛直分布は栄養塩類似型で、表層でのスカベンジングと深層での再溶解というプロセスを示唆している。逆に、赤道大西洋では、表層水で $^9\text{Be}$ に富んでいるが、これは主に



第5図 コアNGC108 (36° 36.85'N, 158° 20.90'E; 水深3,390m) and S2612 (32° 19.84'N, 157° 51.00'E; 水深 2,612m)におけるBeの沈積流量変化 (Maeda *et al.*, 2002).

サハラ砂漠からの風送塵の過剰な供給が表層水中でのスカベンジングを上回っているためと解釈されている (Prospero *et al.*, 1981).

さて、西太平洋中緯度域に位置するシャツキーライズで採取されたコアNGC108では、酸素同位体比ステージ(OIS) 2, 3, 4, 6の中期でのBeの沈積流量は、コアS2612で観察されたものより約4倍以上高くなっていた (Maeda *et al.*, 2002) (第5図)。これらの時系列のプロファイルは、風送塵の沈積流量の変化と概ね整合的であった (Kawahata *et al.*, 2000)。

<sup>10</sup>Be, <sup>9</sup>Be, <sup>27</sup>Alの間のよい相関に基づくと、海水中でのBe同位体の主要な運搬相はアルミノ珪酸塩または生物起源オパールであると提案されている (Sharma *et al.*, 1987; Lao *et al.*, 1992)。コアNGC108では、Beの濃度はAlと正の相関をもつものの、堆積物中のBe/Al比は黄砂よりも高い値であることから、海水中でスカベンジングしている可能性は高いと考えられる。そこで、西太平洋中緯度域では、氷期に風送塵起源のBeの供給が増大した一方、有機炭素、生物起源オパール、アルミノ珪酸塩がスカベンジングの媒体として働き、効率的にBeを海水から除去した可能性が高い。

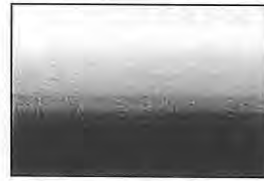
Beは海洋の中で最も粒子状物質と反応性の高い化学物質の一つである。Beの海洋における平均滞留時間は、海水の大循環に要する時間より比較的短いので (Anderson *et al.*, 1990; Kusakabe *et al.*, 1991), 風送塵の供給や一次生産の増加により、海洋リザーバーの中のBe量は氷期には非常に変化した可能性が高い。このことは、Beに関して、海洋リザーバーが定常状態なのではなく、気候変

**炭素, Pの場合**

リザーバーのサイズは変化しない。鉛直分布が変化する。

Low  $PCO_2$

High  $PCO_2$

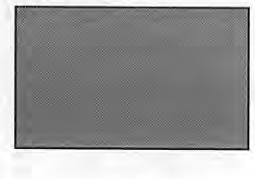


氷期

間氷期

**Beの場合**

リザーバーのサイズ自体が変化する。



氷期

間氷期

第6図 平均滞留時間が異なる場合の氷期・間氷期における物質循環の模式図。

動に対して大きく変動してきたことを意味している (第6図)。

**謝辞:** 本原稿は、産業技術総合研究所交付金「海洋地球変動研究」の成果の一部で、平成15年1月7, 8日に産業技術総合研究所で開催された第2回地球システム・地球進化ニューイヤースクールで講演した内容である。

**引用文献**

Anderson, R. F., Lao, Y., Broecker, W.S., Trumbore, S.E., Hofmann, H.J. and Wolffli, W. (1990): Boundary scavenging in the Pacific

- Ocean: A comparison of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{231}\text{Pa}$ , *Earth Planet. Sci. Lett.*, 90, 287-304.
- Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., Biscaye, P.E., Kumar, N., Dittrich, B., Kubik, P. and Suter, M. (1994) : Anomalous boundary scavenging in the Middle Atlantic Bight: evidence from  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{10}\text{Be}$  and  $^{210}\text{Pb}$ , *Deep Sea Res. II*, 41, 537-561.
- Brewer, P.G., Nozaki, Y., Spencer, D.W. and Fleer, A.P. (1980) : Sediment trap experiments in the deep North Atlantic: isotopic and elemental fluxes. *J. Mar. Res.*, 38, 703-728.
- Bruland, K.W. (1983) : Trace elements in sea-water. In: J.P. Riley and R. Chester (Editors), *Chemical Oceanography*, vol. 8, Academic Press, London, pp.157-220.
- Bruland, K.W. (1980) : Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the north Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 47, 176-198.
- Fischer, K., Dmond, J. and Lyle, M. (1986) : The benthic cycle of copper: evidence from sediment trap experiments in the eastern tropical North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1535-1543.
- Kawahata, H., Okamoto, T., Matsumoto, E. and Ujiie, H. (2000) : Fluctuations of eolian flux and ocean productivity in the mid-latitude north Pacific during the last 200 kyr. *Quaternary Science and Reviews*, 19, 1279-1291.
- Ku, T.L., Kusakabe, M., Measures, C.I., Southon, J.R., Cusimano, G., Vogel, J.S., Melson, D.E. and Nakaya, S. (1990) : Beryllium isotope distribution in the western North Atlantic: a comparison to the Pacific, *Deep-Sea Research*, 37, 795-808.
- Kusakabe, M., Ku, T.L., Southon, J.R., Liu, S., Vogel, J.S., Nelson, D.E., Nakaya, S. and Cusimano, G.L. (1991) : Be isotopes in rivers/estuaries and their oceanic budgets, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 102, 265-276.
- Lao, Y., Anderson, R.F., Broecker, W.S., Trumbore, S.E., Hofmann, H.J. and Wolff, W. (1992) : Transport and burial rates of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{231}\text{Pa}$  in the Pacific Ocean during the Holocene period, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 113, 173-189.
- Maeda, R., Kawahata, H. and Nohara, M. (2002) : Fluctuation of biogenic and abiogenic sedimentation on the Shatsky Rise in the western North Pacific during the late Quaternary. *Marine Geology*, 189, 197-214.
- Martin, J.H., Knauer, G.A. and Broenkow, W.W. (1988) : VERTEX: lateral transport of manganese in the northeast Pacific. *Deep-Sea Res.*, 32, 1405-1427.
- Masuzawa, T., Noriki, S., Kurosaki, T., Tsunogai, S. and Koyama, M. (1989) : Compositional change of settling particles with water depth in the Japan Sea. *Marine Chemistry*, 27, 61-78.
- 野崎義行 (1995) : 現代海洋化学の展望, 月刊海洋, 号外 8, 5-12.
- Prospero, J. M., Glaccum, R.A. and Nees, R.T. (1981) : Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America, *Nature*, 289, 570-572.
- Sharma, P., Mahannah, R., Moore, W.S., Ku, T.L. and Southon, J.R. (1987) : Transport of  $^{10}\text{Be}$  and  $^9\text{Be}$ , *Earth Planet. Sci. Lett.*, 86, 69-76.
- 
- KAWAHATA Hodaka (2003) : Reconstruction of paleo-environments by using inorganic elements in sediments.
- 

< 受付 : 2001年2月18日 >