

海底堆積物に記録された堆積環境の復元と 海底鉱物資源の形成メカニズム

田中 えりか*

1. はじめに

ここ数十年にわたり、地球表層システムを記述するためのマスバランスモデルが多数提案されてきた。古気候・古海洋分野では、新生代・中生代を中心に、比較的短期間の地球環境変動（海洋無酸素事変；OAE，白亜紀－古第三紀境界；K-Pg境界，暁新世－始新世温暖化極大；PETM，中新世気候最適期；MECO）および長期間の気候変動に対して、「どのように地球システムが応答するのか」について議論・検討がなされてきた（Walker et al., 1981; Holland, 1984; Berner and Kothavala, 2001; Zeebe et al., 2009; Jenkyns et al., 2010; Li and Elderfield, 2013; van der Ploeg et al., 2018; Hull et al., 2020）。特に、海洋の Sr 同位体比・Os 同位体比は、地球システムの変化を反映して値が変化するため、広く利用されている。

ストロンチウムには4つの安定同位体 (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , および ^{88}Sr) が存在する (Meija et al., 2016)。このうち、 ^{87}Sr は ^{87}Rb のβ崩壊によって生成され、その半減期は 4.88×10^{10} 年である (Frank, 2002)。Sr の滞留時間は数百万年で、海洋循環 (~2000 年) よりも長いので、全海洋で一定の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比 (現在は 0.7092) となる (Broecker and Peng, 1982; Frank, 2002)。海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は主に、大陸のケイ酸塩風化とマントル起源の成分 (中央海嶺・海台・海洋島での熱水活動や玄武岩風化などによって供給される成分) からの Sr インプットのバランスによって決まる (Palmer and Edmond, 1989; Richter and

Turekian, 1993; Frank, 2002, Li and Elderfield, 2013)。現在は、大陸のケイ酸塩の風化に伴う Sr インプット ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.7119$) の影響が相対的に強い時代であるが、過去には、マントル起源成分 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.7050$) の Sr インプットの影響が相対的に強く、全海洋の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が現在よりも低かった時代もあった (Capo et al., 1998; Frank, 2002)。図1は、過去1億年の海水の Sr 同位体比の変動を示したものである。これを見ると、白亜紀 (Cretaceous) 後期から古第三紀中期における海洋の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は低いが、古第三紀 (Paleogene) の後期から現在にかけて海洋の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が次第に高くなっていく傾向が見られる。これは、白亜紀においては、中央海嶺における海洋地殻の形成、火山噴出物の風化、および海台形成に伴う熱水活動が Sr 同位体比をコントロールしていたのに対し、古第三紀後期から現在にかけてはヒマラヤ・チベットの隆起に伴う風化作用の増大が影響しているからである (Richter and

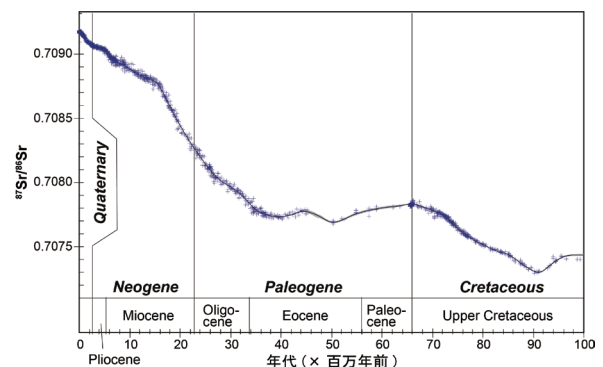


図1. 過去1億年の海洋の Sr 同位体比変化 (modified from McArthur et al., 2020)。

*高知大学海洋コア国際研究所

et al., 1992; Ingram et al., 1994; Jones et al., 1994; Jones and Jenkyns, 2001; Wallmann, 2001).

オスミウムには6つの安定同位体 (^{184}Os , ^{187}Os , ^{188}Os , ^{189}Os , ^{190}Os , ^{192}Os) と長期放射性同位体 (^{186}Os) が存在する (Meija et al., 2016). ^{187}Os は ^{187}Re の β 崩壊によって, ^{186}Os は ^{190}Pt の α 崩壊によって生成され, その半減期はそれぞれ 4.16×10^{10} 年および 4.69×10^{11} 年である (Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2000). 加えて, ^{186}Os は半減期 2×10^{15} 年の α 崩壊によって ^{182}W となることも特筆すべき点である (Walker et al., 1997). 古気候・古海洋分野では, 一般的に, ^{187}Os と ^{188}Os の比が利用されている. Sr と同様に, Os の滞留時間 ($\sim 10^4$ 年) は, 海洋循環の時間スケールよりも長いため, 海洋の $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ は全海洋でほぼ一定の値となる ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = \sim 1.06$; Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2000). 海洋の Os 同位体比 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) は, 大陸地殻の風化 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.4$), マントル由来成分 (海洋地殻の変成や熱水活動; $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.12$), および宇宙起源の成分 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.127$) のインプットのバランスを反映した値である (Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2000; 2012). 海洋の Os 同位体に影響を与える成分は Sr 同位体とほぼ同じではあるが, Os 同位体の滞留時間の方が短いため, 比較的短期間での変化を示すと考えられている. 図2に過去7000万年の海洋の Os 同位体比変化を示す. 白亜紀-古第三紀境界 (~ 6600

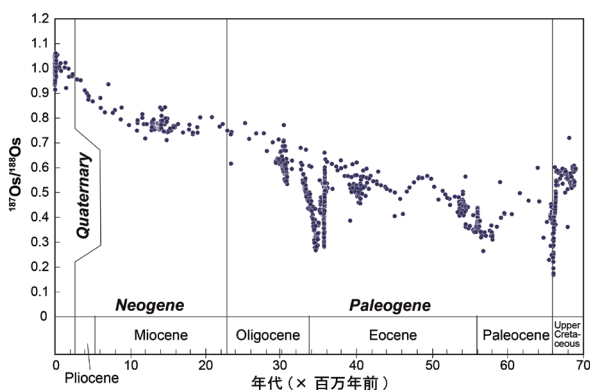


図2. 過去7000万年の海洋の Os 同位体比変化 (modified from Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2020).

万年前) や新生代後期 (~ 3540 万年前) に顕著な Os 同位体比の減少が見られるが, これは隕石衝突イベントを反映したものとされている (Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2012).

筆者は, 過去の地球システムを反映している海洋の Sr 同位体変動曲線と Os 同位体変動曲線に魅せられ, これを筆者自身の海底堆積物の研究に応用できないかを検討してきた. 本論文では, Sr 同位体と Os 同位体を利用したマスバランスモデルを紹介した上で, その応用例として, 筆者の実施した2つの研究を紹介していきたい.

2. 2種類のマスバランスモデル

現在利用されている Sr 同位体・Os 同位体マスバランス計算は2種類に大別できる. 本論文では, それらを Model 1, Model 2 と称して区別する. 本節では, 簡単のために, 時間変化は考えず, ある瞬間の大陸起源のケイ酸塩風化由来 (silicate weathering; silw) とマントル起源 (mantle-origin; mo) の2成分混合モデルにて説明を行う. 使用するパラメータについては表1に示す.

Model 1 は, 全体の Sr フラックスに対して各成分の Sr フラックスが占める割合に, 各成分の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を乗じる (あるいは全体の Os フラックスに対して各成分の Os フラックスが占める割合に, 各成分の $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ を乗じる) 形でマスバランス計算を行うもの (例えば Hodell et al., 1989; Richter et al., 1992; Ravizza et al., 2001) である. Sr 同位体と Os 同位体における式は以下のようになる.

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{ocean}} = \frac{Sr_{\text{silw}}}{Sr_{\text{silw}} + Sr_{\text{mo}}} \times \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{silw}} + \frac{Sr_{\text{mo}}}{Sr_{\text{silw}} + Sr_{\text{mo}}} \times \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{mo}} \quad (1)$$

$$\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{ocean}} = \frac{Os_{\text{silw}}}{Os_{\text{silw}} + Os_{\text{mo}}} \times \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{silw}} + \frac{Os_{\text{mo}}}{Os_{\text{silw}} + Os_{\text{mo}}} \times \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{mo}} \quad (2)$$

Model 2 は, 各起源成分における ^{87}Sr と ^{86}Sr (あ

表 1. モデル計算で使用するパラメータ

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{ocean}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of seawater	
Sr_{silw}	Sr flux from continental silicate weathering	mol/year
Sr_{mo}	Sr flux from mantle-origin components	mol/year
$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{silw}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of continental silicate	
$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{mo}}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of mantle-origin components	
$(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{ocean}}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ of seawater	
Os_{silw}	Os flux from continental silicate weathering	mol/year
Os_{mo}	Os flux from mantle-origin components	mol/year
$(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{silw}}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ of continental silicate	
$(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{mo}}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ of mantle-origin components	

るいは ^{187}Os と ^{188}Os のフラックスを個別に求め、それらの総和が海洋の ^{87}Sr 量と ^{86}Sr 量（あるいは ^{187}Os 量と ^{188}Os 量）になることを利用して海洋の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比（あるいは $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比）を求めるものである（例えば Holland, 1984; Li and Elderfield, 2013）。Sr 同位体における Model 2 の式は以下のとおりである。

$$^{87}\text{Sr}_{\text{ocean}} = \text{Sr}_{\text{silw}} \times \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{silw}}}{9.43 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{silw}}} + \text{Sr}_{\text{mo}} \times \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{mo}}}{9.43 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{mo}}} \quad (3)$$

$$^{86}\text{Sr}_{\text{ocean}} = \text{Sr}_{\text{silw}} \times \frac{1}{9.43 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{silw}}} + \text{Sr}_{\text{mo}} \times \frac{1}{9.43 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{mo}}} \quad (4)$$

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{ocean}} = \frac{^{87}\text{Sr}_{\text{ocean}}}{^{86}\text{Sr}_{\text{ocean}}} = \frac{\text{Sr}_{\text{silw}} \times \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{silw}}}{9.43 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{silw}}} + \text{Sr}_{\text{mo}} \times \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{mo}}}{9.43 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{mo}}}}{\text{Sr}_{\text{silw}} \times \frac{1}{9.43 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{silw}}} + \text{Sr}_{\text{mo}} \times \frac{1}{9.43 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{mo}}}} \quad (5)$$

「9.43」は、 $(^{84}\text{Sr}+^{86}\text{Sr}+^{88}\text{Sr}$ の存在比) / $(^{86}\text{Sr}$ の存在比) によって求められる値であり、 ^{84}Sr , ^{86}Sr ,

^{88}Sr はすべて安定同位体であるため、起源成分によらず一定の値となる。同様に、Os 同位体に関しては以下のように記述できる。

$$^{187}\text{Os}_{\text{ocean}} = \text{Os}_{\text{silw}} \times \frac{\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{silw}}}{7.4 + \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{silw}}} + \text{Os}_{\text{mo}} \times \frac{\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{mo}}}{7.4 + \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{mo}}} \quad (6)$$

$$^{188}\text{Os}_{\text{ocean}} = \text{Os}_{\text{silw}} \times \frac{1}{7.4 + \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{silw}}} + \text{Os}_{\text{mo}} \times \frac{1}{7.4 + \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{mo}}} \quad (7)$$

$$\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{ocean}} = \frac{^{187}\text{Os}_{\text{ocean}}}{^{188}\text{Os}_{\text{ocean}}} = \frac{\text{Os}_{\text{silw}} \times \frac{\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{silw}}}{7.4 + \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{silw}}} + \text{Os}_{\text{mo}} \times \frac{\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{mo}}}{7.4 + \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{mo}}}}{\text{Os}_{\text{silw}} \times \frac{1}{7.4 + \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{silw}}} + \text{Os}_{\text{mo}} \times \frac{1}{7.4 + \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}}\right)_{\text{mo}}}} \quad (8)$$

「7.4」は、 $(^{184}\text{Os}+^{186}\text{Os}+^{188}\text{Os}+^{189}\text{Os}+^{190}\text{Os}+^{192}\text{Os}$ の存在比) / $(^{188}\text{Os}$ の存在比) によって求められる値である。地球化学スケールでは ^{187}Os のみが放射壊変起源であると考えられるため、上述の値は、起源成分によらず一定とみなせる。Sr 同位体においては、当初は Model 2 が主流であった

(Holland et al., 1984; Francois and Walker, 1992) が、Hodell et al. (1989) や Richter et al. (1992) をはじめとして、次第に Model 1 がマスバランス計算に取り入れられるようになった。一方で、Os 同位体は Model 1 が長らく利用されてきたが (Ravizza et al., 2001; Ravizza and Paquay, 2008), ここ 10 年間で Model 2 が利用されるようになった (Li and Elderfield, 2013; van der Ploeg et al., 2018)。以下、これらの先行研究を踏まえ、筆者が研究に応用した例を 2 つ紹介したい。

3. 2 種類のモデル計算の比較：始新世前期における炭酸塩堆積物を用いた短期的な温暖化イベントの終息機構の解明

Model 1 は Model 2 よりもシンプルな形であるにも関わらず、なぜ、Os 同位体では Model 2 に回帰するようなトレンドが生まれたのであろうか。Tanaka et al. (2022a) は、始新世前期に発生した温暖化イベント“Eocene hyperthermals”中の海水の Os 同位体比を復元し、Os 同位体マスバランスモデルを考えることで、その問いに答えることを試みた。

始新世前期 (5600 万年～4780 万年前) は、Hothouse Earth とよばれ、大気中の二酸化炭素濃度が高く (最高で $p\text{CO}_2 > 1000$ ppm)、地球表層が過去 6600 万年間で最も温暖だった時代である (Westerhold et al., 2020)。この時代は、全球における表層海水温が現在よりも高く、緯度方向の温度勾配も小さかったことが明らかになっている (Bijl et al., 2009)。加えて、この時代には、短期的な超温暖化イベントが繰り返し発生したことが確認されている。特に顕著なのが、PETM と呼ばれる約 5600 万年前の温暖化で、このイベントにおいては地球の平均気温が 5-8°C 上昇したと報告されている (McInerney and Wing, 2011; Zeebe and Lourens, 2019)。そのほかの温暖化イベントはまとめて“Eocene hyperthermals”と称され、その規模や年代から ETM2, ETM3, I1 event 等の名前が付けられている (Westerhold

et al., 2018)。なお、PETM と Eocene hyperthermals は、炭酸塩堆積物や浮遊性/底生有孔虫の $\delta^{13}\text{C}$ の負異常によって特徴づけられ、PETM, ETM2, ETM3, およびそのほかのイベントの一部については、 ^{13}C に枯渇した炭素供給源から莫大な量の炭素が地球表層環境に急速にインプットしたことが示唆されている (Stap et al., 2010; McInerney and Wing, 2011; Westerhold et al., 2018)。

一般に、地球表層環境に多量の炭素がインプットした際には、「生物ポンプの強化」と「化学風化の強化」という 2 種類の負のフィードバックによって、炭素固定と地球システムの安定化が図られることが知られている。前者は、植物プランクトンの光合成によって大気中の二酸化炭素が吸収され、一部が有機物として海洋深層に運搬されることで、大気中の二酸化炭素の減少に寄与するというものである (Bains et al., 2000; Bowen and Zachos, 2010; Ma et al., 2014)。一方、後者は、大気中の二酸化炭素が陸上のケイ酸塩岩と反応し、炭酸水素イオンとして河川水に溶け込むことで、それが海洋に運搬され、大気中の二酸化炭素の減少が図られるというものである (Ravizza et al., 2001; Wieczorek et al., 2013)。そのような背景の中で、Os は第 1 節に述べた特徴を有するとともに、海洋における滞留時間が、PETM や Eocene hyperthermals の発生から回復までの時間 (10⁵ 年オーダー) よりも短いことから、ここ 20 年間、それらのイベント中において、陸上の化学風化がどのくらい増大したかを評価するために使用されてきた (Ravizza et al., 2001; Kato et al., 2011; Peucker-Ehrenbrink and Ravizza, 2012; Dickson et al., 2015; 2021)。しかしながら、当該時代の先行研究における Os のマスバランス計算は Model 1 が主流であった。そこで、Tanaka et al. (2022a) では、Model 2 を用いた先行研究データの再計算を通じて Model 1 との比較を行い、どちらが適切なモデルかを検討した上で、新規データの議論を行った。

先行研究 (Ravizza et al., 2001) は, DSDP Site 549 の海底堆積物試料と Model 1 を使用し, PETM における化学風化強度は, PETM 以前と比較して 23% 増大したと報告した. 一方, Tanaka et al. (2022a) では, 同じデータと Model 2 を使用し, 42% の増大という結果を提示した. 以上の結果を鑑みると, この差が生じた一番の要因は, マスバランス計算手法の違いに内在していると考えられる. Model 1 の式 (式 2) を見てみると, すべての構成成分において, 分母 (^{188}Os の存在比) がほぼ一定であることを仮定としたモデル計算になっている. しかしながら, 図 3 を見るとこの仮定に疑念が生じる. 図 3 は, 大陸起源のケイ酸塩鉱物 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.4$) と, マントル起源物質 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.12$) における各 Os 同位体の存在比を示したものである. ^{187}Os および ^{188}Os は, それぞれ, 大陸起源のケイ酸塩鉱物で 15.90% と 11.36%, マントル起源物質で 1.59% と 13.29% である. すなわち, ^{188}Os の存在比は, 起源成分ごとに異なるため, それを分母として利用した Model 1 はマスバランス計算として適しているとは言い難い. 一方で, Model 2 (式 6-8) は, 海洋における ^{187}Os 量と ^{188}Os 量を導出 (式 6, 7) した後に, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ に変換 (式 8) するという操作を行っており, マスバランスが成立しているといえる.

より簡単にその問題を可視化するために, 大陸起源のケイ酸塩由来の Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.4$) と

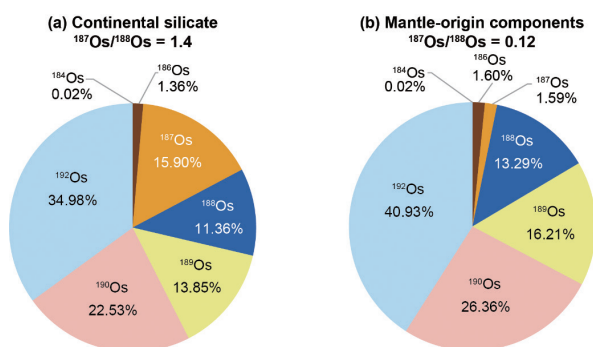


図 3. (a) 大陸起源のケイ酸塩鉱物 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.4$) および (b) マントル起源成分由来 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.12$) における各 Os 同位体の存在比 (Tanaka et al., 2022a).

マントル起源成分由来の Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.12$) の 2 成分のみを考え, Model 1 と Model 2 の計算を実施した結果を図 4 に示す. 大陸起源成分が 0% と 100% (すなわちマントル起源成分が 100% と 0%) の時には, Model 1 と Model 2 の結果は同じであるが, その他では, Model 1 が 1 次関数であるのに対し, Model 2 は下に凸な関数となっている. その差は 50% ずつ混合した際に最大となり, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比は, Model 1 で 0.7600, Model 2 で 0.7098 となる. 各モデルで使用しているのは同じ値にも関わらず, このような差が生まれるのは, 上述した問題の存在があるからだと考えられる.

なお, 以上の議論を基に, Tanaka et al. (2022a) では, ETM2, ETM3, I1 イベントにおける海洋の Os 同位体比変化と Model 2 を基に, 大陸起源のケイ酸塩の化学風化強度がどのくらい増大したかを議論した. 結果として, それぞれのイベント中の強度変化は, 各温暖化イベント前後と比べ, 18-22%, 13-16%, 17-21% の増大に達した.

4. 堆積物におけるマスバランスモデルの適用: 南鳥島周辺の遠洋性粘土を用いた長期的な堆積環境の変遷の解明

これまで述べてきた先行研究では, 海洋の Sr 同位体比および Os 同位体比に着目し, マスバラ

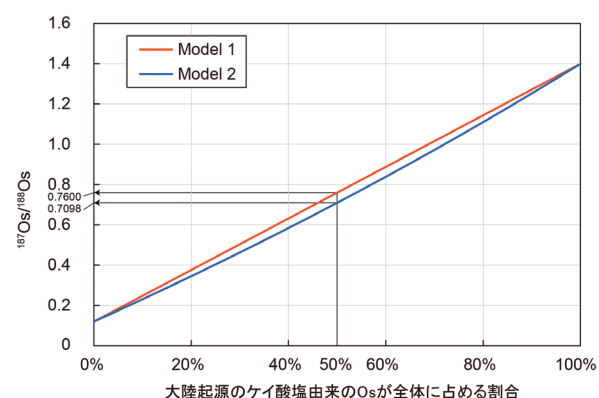


図 4. 大陸起源のケイ酸塩由来の Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.4$) とマントル起源成分由来の Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.12$) の 2 成分混合の結果 (Tanaka et al., 2020a). 大陸起源のケイ酸塩由来の Os + マントル起源成分由来の Os の和が 100% である.

ンス計算が実施されてきた。それを応用し、Tanaka et al. (2022b) は、堆積物中の起源成分の推定において、Sr 同位体比のマスバランス計算を利用することを試みた。海底堆積物は一般に、大陸起源、火山起源、海水起源、熱水起源、生物起源等の様々な起源成分の混合から成る。この起源成分は、その形成過程や供給源を反映した特徴的な化学組成・同位体比をそれぞれ有しており、堆積物の化学組成・同位体比バリエーションは起源成分の構成割合や供給源の変化、すなわち堆積環境の変化によって変化する (Kyte et al., 1993; Dunlea et al., 2015)。この性質を利用し、Tanaka et al. (2022b) では、南鳥島周辺で採取された海底堆積物、マンガンノジュール、および堆積物から取り出した魚類の歯が示す化学組成と Sr 同位体比を基に、海底堆積物を構成する起源成分の変化と、その要因となった堆積環境の変遷を議論した。

まず、先行研究 (Kyte et al., 1993; Dunlea et al., 2015) と同様に、堆積物中の化学組成を基に起源成分を推定した結果、南鳥島周辺の堆積物には、魚類の歯と海水起源マンガン酸化物が含まれていることが明らかになった。また、一部の堆積物サンプルにおいては、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.712$ かつ大陸地殻と同様のレアアース濃度であり、大陸起源成分のインプットが示唆された。続いて、この結果を基に、起源成分を確定するための Sr 同位体マスバランス計算を行った。もし、南鳥島周辺海域の海底堆積物が、上述した大陸起源成分・魚類の歯・海水起源マンガン酸化物という 3 成分のみで構成されるのであれば、海底堆積物サンプルの Sr 同位体比の分析結果と、3 成分混合の計算結果が一致するはずである。そこで、上述した 3 成分を混合した場合の Sr 同位体比を、各起源成分の Sr 濃度・Sr 同位体比および Model 2 (式 3-5) を使用したところ、約 3440 万年前までの海底堆積物試料においては、Sr 同位体比分析結果と 3 成分混合の計算結果とがよい一致を見せた。しかしながら、約 3440 万年前以降に堆積した試料に

ついては、計算結果の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が最大で 0.04 程度高くなった。これは、後者の時代に、上述した 3 成分以外の低い Sr 同位体比を有する起源成分が含まれていることを意味している。そこで、追加の顕微鏡観察および化学組成に基づく検討を行ったところ、4 つ目の構成成分として伊豆・小笠原・マリアナ弧由来の火山起源成分の存在が示唆された。上述の 3 成分に加えて伊豆・小笠原・マリアナ弧由来の火山起源成分を加えた 4 成分のマスバランス計算を再度行ったところ、堆積物試料の Sr 同位体比をよく説明できる結果となった。このことから、Tanaka et al. (2022b) は、当該海域の堆積環境が約 3440 万年前に変化し、伊豆・小笠原・マリアナ弧の火山活動の影響を受ける堆積場となったことを明らかにした。

5. おわりに

ここまで示したように、海洋の Sr 同位体比や Os 同位体比は、地球システムを理解する上で非常に有用である。それゆえに、その値がどのような意味を持つのか、マスバランスモデルを含めて丁寧に検討することで、はじめて、新たな応用の可能性を見つけることができる。特に、本論文で引用した論文の発行年は、1980 年代から 2020 年代にわたっており、これらの同位体が約 40 年間にわたって先人たちに研究されてきたことが分かる。このように、多くの研究者によって、長きにわたって使われるプロキシであるからこそ、繊細に扱い、過去の研究者によって報告されたデータ、および、これから報告されるであろう多数のデータと比較可能な形で提供していくことが、現在を生きる筆者たちの役割であると考えられる。

6. 謝辞

第 7 回海洋化学奨励賞 (U30) の選考委員の皆様ならびに、推薦者の羽生毅博士と同位体分析の基礎を教えてくださいました国立研究開発法人海洋研究開発機構 (JAMSTEC) 海域地震火山部門火山・

地球内部研究センターの皆様にご感謝申し上げます。また、地球化学に対する心がまえについては、学部から博士課程を通じて東京大学大学院工学系研究科の加藤泰浩教授にご指導賜りました。加えて、筆者の研究は、深海掘削計画 (DSDP)、国際深海掘削計画 (ODP)、統合国際深海掘削計画および国際深海科学掘削計画 (IODP) をはじめとする掘削船を用いた国際プロジェクトと、かいいい・よこすか・みらい・かいいい・白鳳丸・新青丸等の日本の研究船がなければ推進できないものです。これまでお世話になった乗船研究者・技術者・運行支援の皆様にはこの場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- Bains, S., Norris, R. D., Corfield, R. M., & Faul, K. L. (2000). Termination of global warmth at the Palaeocene/Eocene boundary through productivity feedback. *Nature*, 407(6801), 171-174.
- Berner, R. A., & Kothavala, Z. (2001). GEOCARB III: A revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 301(2), 182-204.
- Bijl P. K., Schouten S., Sluijs A., Reichert G. J., Zachos J. C. and Brinkhuis H. (2009) Early palaeogene temperature evolution of the southwest Pacific Ocean. *Nature* 461, 776-779.
- Bowen, G. J., & Zachos, J. C. (2010). Rapid carbon sequestration at the termination of the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum. *Nature Geoscience*, 3(12), 866-869.
- Broecker, W. S., & Peng, T. H. (1982). *Tracers in the sea*. Columbia University.
- Capo, R. C., Stewart, B. W., & Chadwick, O. A. (1998). Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82, 197-225.
- Dickson, A. J., Cohen, A. S., Coe, A. L., Davies, M., Shcherbinina, E. A., & Gavrillov, Y. O. (2015). Evidence for weathering and volcanism during the PETM from Arctic Ocean and Peri-Tethys osmium isotope records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 438, 300-307.
- Dickson, A. J., Cohen, A. S., & Davies, M. (2021). The Osmium Isotope Signature of Phanerozoic Large Igneous Provinces. In R. E. Ernst, A. J. Dickson, & A. Bekker (Eds.), *Large Igneous Provinces: A Driver of Global Environmental and Biotic Changes* (pp. 229-246). American Geophysical Union.
- Dunlea, A. G., Murray, R. W., Sauvage, J., Spivack, A. J., Harris, R. N., & D'Hondt, S. (2015). Dust, volcanic ash, and the evolution of the South Pacific Gyre through the Cenozoic. *Paleoceanography*, 30(8), 1078-1099.
- Francois, L. M., & Walker, J. C. G. (1992). Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate: constraints from the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic ratio of seawater. *American Journal of Science*, 292(2), 81-135.
- Frank, M. (2002). Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. *Reviews of Geophysics*, 40(1), 1001.
- Hodell, D. A., Mueller, P. A., McKenzie, J. A., & Mead, G. A. (1989). Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(2), 165-178.
- Holland, H. D. (1984). *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton University Press.
- Hull, P. M., Bornemann, A., Penman, D. E., Henehan, M. J., Norris, R. D., Wilson, P. A., Blum, P., Alegret, L., Batenburg, S. J., Bown,

- P. R., Bralower, T. J., Cournede, C., Deutsch, A., Donner, B., Friedrich, O., Jehle, S., Kim, H., Kroon, D., Lippert, P. C., Lorocho, D., Moebius, I., Moriya, K., Peppe, D. J., Ravizza, G. E., Röhl, U., Schueth, J. D., Sepúlveda, J., Sexton, P. F., Sibert, E. C., Śliwińska, K. K., Summons, R. E., Thomas, E., Westerhold, T., Whiteside, J. H., Yamaguchi, T., & Zachos, J. C. (2020). On impact and volcanism across the Cretaceous-Paleogene boundary. *Science*, 367(6475), 266–272.
- Ingram, B. L., Coccioni, R., Montanari, A., & Richter, F. M. (1994). Strontium Isotopic Composition of Mid-Cretaceous Seawater. *Science*, 264(5158), 546–550.
- Jenkyns, H. C. (2010). Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(3), 1–30.
- Jones, C. E., Jenkyns, H. C., Coe, A. L., & Stephen, H. P. (1994). Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14), 3061–3074.
- Jones, C. E., & Jenkyns, H. C. (2001). Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science*, 301(2), 112–149.
- Kato, Y., Fujinaga, K., & Suzuki, K. (2011). Marine Os isotopic fluctuations in the early Eocene greenhouse interval as recorded by metalliferous umbers from a Tertiary ophiolite in Japan. *Gondwana Research*, 20(2–3), 594–607.
- Kyte, F. T., Leinen, M., Ross Heath, G., & Zhou, L. (1993). Cenozoic sedimentation history of the central North Pacific: Inferences from the elemental geochemistry of core LL44-GPC3. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1719–1740.
- Li, G., & Elderfield, H. (2013). Evolution of carbon cycle over the past 100 million years. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, 11–25.
- Ma, Z., Gray, E., Thomas, E., Murphy, B., Zachos, J., & Paytan, A. (2014). Carbon sequestration during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum by an efficient biological pump. *Nature Geoscience*, 7(5), 382–388.
- McArthur, J. M., Howarth, R. J., Shields, G. A., & Zhou, Y. (2020). Strontium Isotope Stratigraphy. In F. M. Gradstein, J. G. Ogg, M. D. Schmitz, & G. M. Ogg (Eds.), *Geologic Time Scale 2020* (pp. 211–238). Elsevier.
- McInerney, F. A., & Wing, S. L. (2011). The Paleocene-Eocene Thermal Maximum: A Perturbation of Carbon Cycle, Climate, and Biosphere with Implications for the Future. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39(1), 489–516.
- Meija, J., Coplen, T. B., Berglund, M., Brand, W. A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden, N. E., Irrgeher, J., Loss, R. D., Walczyk, T., & Prohaska, T. (2016). Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 88(3), 293–306.
- Palmer, M. R., & Edmond, J. M. (1989). The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(1), 11–26.
- Peucker-Ehrenbrink, B., & Ravizza, G. (2000). The marine osmium isotope record. *Terra Nova*, 12(5), 205–219.
- Peucker-Ehrenbrink, B., & Ravizza, G. (2012). Osmium Isotope Stratigraphy. In F. M. Gradstein, J. G. Ogg, M. Schmitz, & G. Ogg (Eds.), *The Geologic Time Scale 2012* (pp.

- 145–166). Elsevier.
- Peucker-Ehrenbrink, B., & Ravizza, G. E. (2020). Osmium Isotope Stratigraphy. In F. M. Gradstein, J. G. Ogg, M. D. Schmitz, & G. M. Ogg (Eds.), *Geologic Time Scale 2020* (pp. 239–257). Elsevier.
- Ravizza, G., Norris, R. N., Blusztajn, J., & Aubry, M.-P. (2001). An osmium isotope excursion associated with the Late Paleocene thermal maximum: Evidence of intensified chemical weathering. *Paleoceanography*, *16*(2), 155–163.
- Ravizza, G., & Paquay, F. (2008). Os isotope chemostratigraphy applied to organic-rich marine sediments from the Eocene-Oligocene transition on the West African margin (ODP Site 959). *Paleoceanography*, *23*(2), PA2204.
- Richter, F. M., Rowley, D. B., & Depaolo, D. J. (1992). Sr isotope evolution of seawater: the role of tectonics. *Earth and Planetary Science Letters*, *109*, 11–23.
- Richter, F. M., & Turekian, K. K. (1993). Simple models for the geochemical response of the ocean to climatic and tectonic forcing. *Earth and Planetary Science Letters*, *119*(1–2), 121–131.
- Stap, L., Lourens, L. J., Thomas, E., Sluijs, A., Bohaty, S., & Zachos, J. C. (2010). High-resolution deep-sea carbon and oxygen isotope records of Eocene Thermal Maximum 2 and H2. *Geology*, *38*(7), 607–610.
- Tanaka, E., Yasukawa, K., Ohta, J., & Kato, Y. (2022a). Enhanced continental chemical weathering during the multiple early Eocene hyperthermals: New constraints from the southern Indian Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *331*, 192–211.
- Tanaka, E., Yasukawa, K., Nakamura, K., Ohta, J., Miyazaki, T., Vaglarov, B. S., Machida, S., Fujinaga, K., Iwamori, H., & Kato, Y. (2022b). Secular variations in provenance of sedimentary components in the western North Pacific Ocean constrained by Sr isotopic features of deep-sea sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *23*(1), e2021GC009729.
- van der Ploeg, R., Selby, D., Cramwinckel, M. J., Li, Y., Bohaty, S. M., Middelburg, J. J., & Sluijs, A. (2018). Middle Eocene greenhouse warming facilitated by diminished weathering feedback. *Nature Communications*, *9*(1), 2877.
- Walker, J. C. G., Hays, P. B., & Kasting, J. F. (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research*, *86*, 9776–9782.
- Walker, R. J., Morgan, J. W., Beary, E. S., Smoliar, M. I., Czamanske, G. K., & Horan, M. F. (1997). Applications of the ^{190}Pt - ^{186}Os isotope system to geochemistry and cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(22), 4799–4807.
- Wallmann, K. (2001). Controls on the Cretaceous and Cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric CO₂ and climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*(18), 3005–3025.
- Westerhold, T., Röhl, U., Donner, B., & Zachos, J. C. (2018). Global extent of early Eocene hyperthermal events: A new Pacific benthic foraminiferal isotope record from Shatsky Rise (ODP Site 1209). *Paleoceanography and Paleoclimatology*, *33*(6), 626–642.
- Westerhold, T., Marwan, N., Drury, A. J., Liebrand, D., Agnini, C., Anagnostou, E., Barnet, J. S. K., Bohaty, S. M., De

- Vleeschouwer, D., Florindo, F., Frederichs, T., Hodell, D. A., Holbourn, A. E., Kroon, D., Lauretano, V., Littler, K., Lourens, L. J., Lyle, M., Pälike, H., Röhl, U., Tian, J., Wilkens, R. H., Wilson, P. A., & Zachos, J. C. (2020). An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science*, *369*(6509), 1383–1387.
- Wieczorek, R., Fantle, M. S., Kump, L. R., & Ravizza, G. (2013). Geochemical evidence for volcanic activity prior to and enhanced terrestrial weathering during the Paleocene Eocene Thermal Maximum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *119*, 391–410.
- Zeebe, R. E., Zachos, J. C., & Dickens, G. R. (2009). Carbon dioxide forcing alone insufficient to explain Palaeocene-Eocene Thermal Maximum warming. *Nature Geoscience*, *2*(8), 576–580.
- Zeebe, R. E., & Lourens, L. J. (2019). Solar System chaos and the Paleocene–Eocene boundary age constrained by geology and astronomy. *Science*, *365*(6456), 926–929.