

令和元年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	H31-R2
研究課題名	モリブデン・タングステンに基づく日本海における古海洋環境の復元
研究代表者	辻阪 誠
所属・職 (または学年)	京都大学大学院理学研究科・博士後期課程3年

1. 研究目的

海底堆積物中の元素濃度と同位体比は、堆積物が堆積した時代の海洋環境を反映するため、古海洋復元の重要な手がかり(プロキシ)となる。本研究では、新しいプロキシとして6族元素のモリブデン(Mo)とタングステン(W)に着目した。

Moは、酸化的な海洋では MoO_4^{2-} として存在するが、還元的な海洋ではチオモリブデン酸として堆積物へ除去される。また、Mo同位体比($\delta^{98}\text{Mo}$)は、酸化堆積物中では1%以下であるが、還元堆積物中では海水の値である2.4%に近づく。そのため、堆積物中Moの濃度と同位体比は酸化還元プロキシとして非常に有用である¹⁾。Wは、酸化海水ではMoに比べ低濃度だが、還元環境ではMoに比べてチオタングステン酸を形成しにくく海水から除去されにくい²⁾。また、地質試料によって同位体比($\delta^{186}\text{W}$)が変動する³⁾。そのため、本研究では堆積物中Mo/W濃度比が新たな酸化還元プロキシに、Wの濃度と同位体比が物質供給のプロキシになる可能性があると考えた。

本研究では、日本海中層海底堆積物コア(IWANAI No. 3)中のMo、Wの濃度と同位体比に基づく過去47,000年の日本海古海洋環境の推定を行った。

2. 測定試料および実験方法

日本海堆積物試料IWANAI No. 3コア(43°22'36.0"N, 140°04'10.0"E, 水深900m, 堆積年代4.6万年前～, コア長7m, Fig. 1, 2)は、1998

年11月に行われた北海道岩内町沖で航洋丸(日本サルヴェージ株式会社)航海にてピストンコアラを用いて採取した(Fig. 1)。採取した堆積物は、高知大学海洋コア総合研究センターにて1cmずつ切り分け、乾燥・粉碎後、デシケーター内で保存した。

Mo、W濃度は、堆積物を酸分解した後、ICP

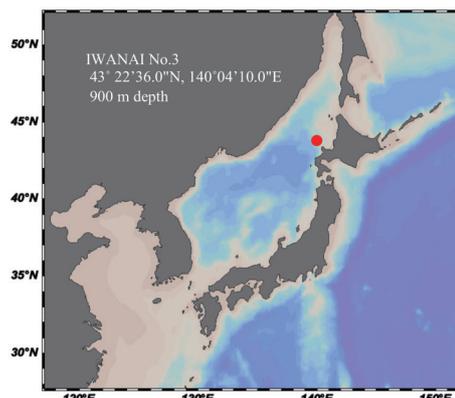


Fig. 1 IWANAI No. 3 コアの採取地点

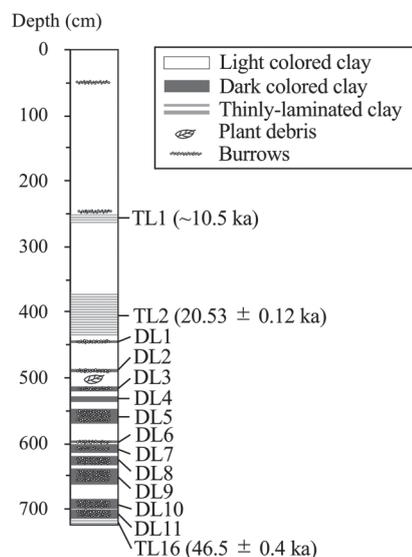


Fig. 2 IWANAI No. 3 コアの層順および堆積年代

質量分析装置 (ELAN DRC II, Perkin Elmer) を用いて測定した。また Mo, W 同位体比は、堆積物中の Mo, W をキレート樹脂 NOBIAS Chelate PA1 (Hitachi High Technologies) と陰イオン交換樹脂 AG1-X8 (Bio-Rad) を用いて共存元素から分離した後、マルチコレクター型 ICP 質量分析装置 (Neptune plus, Thermo Fisher Scientific) を用いて測定した。

3. 研究結果

Mo 濃度, Mo/W 濃度比の深度分布は, 10.5 ka, 21-14.5 ka (最終氷期極大期), 31 ka, 45 ka にピークを示した。これらの時代に IWANAI No.3 の測定は, 底層海水中もしくは海底下の間隙水中での H₂S が存在する還元環境を示唆するものだと考えられる。また, 堆積物中 $\delta^{98}\text{Mo}$ は海水中より有意に低かった。現在の還元的海洋である黒海の深層堆積物では, 堆積物中 Mo 濃度の増加とともに $\delta^{98}\text{Mo}$ の上昇が報告されている。そのため, IWANAI No.3 の深層は酸素が枯渇している環境であっても, 黒海深層のような強還元的環境でなかったと考えられる。また, 現在報告されている

様々なモデルより, 底層海水中もしくは間隙水中の H₂S 濃度は 11 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 以下であったと推定できる。W 濃度はほぼ一定であったが, ベースライン値は 15 ka で低くなった。このシフトは, 先行研究で報告された日本海海水の塩分・温度の変化と調和していた。一方, $\delta^{186}\text{W}$ は IWANAI No.3 コア全体でほぼ一定であり, W の供給源および除去源に大きな変化がなかったことを示す。

上記の内容を, 日本地球化学会第 66 回年会 (2019 年 9 月, 東京) にて発表した。また, Mo, W に基づく過去 47,000 年における日本海北部中層海底環境の推定についての論文を現在投稿中である。

参考文献

- 1) Scott, C. and Lyons, T. W. (2012). *Chem. Geol.* **324-325**, 19-27
- 2) Mohajerin, T. J., Helz, G. R. and Johannesson, K. H. (2016). *177*, 105-119
- 3) Tsujisaka, M., Takano, S., Murayama, M. and Sohrin, Y. (2019). *Anal. Chim. Acta.* **1091**, 146-159