

マンガンクラスト中の鉛同位体比を用いた

北西太平洋の古海洋環境復元の試み

2008年3月 海洋物質循環学分野 66719 高田雄一郎
指導教員 天川裕史 准教授

キーワード：マンガンクラスト 鉛同位体比 古海洋環境 NanoSIMS

はじめに

マンガンクラストとは黒色または暗褐色の鉄、マンガン酸化物を主成分とする堆積物であり、主に海山の斜面等に産出する。マンガンクラストは成長の際に周りの海水から溶存している元素も一緒に取り込むため、成長時の周囲の海水の組成を記録していると考えられている。成長速度が非常に遅い（数 mm/百万年）ことから、数 cm の試料で過去数千万年の海水の情報を保持しているものも多い。鉛やネオジウムといった元素は海水中での滞留時間が短いことから、海洋の循環によって同位体比が均一化されることなく、その供給源特有の同位体比が保存される。このことから、マンガンクラスト中の鉛やネオジウムの同位体比を表面から時系列的に測定することで、地球表層の環境変化やプレートの移動等によって生じる長期的な深層循環の変動を明らかにしようという試みが盛んに行われている。しかし、従来行われてきた方法では、試料調製のためにマンガンクラストを 0.5~1 mm 程度削る必要があり、時間分解能向上の面でネックとなっていた。そこで本研究ではマンガンクラストを削り、多重検出器型 ICP 質量分析計 (MC-ICP-MS) を用いて鉛同位体比を測定する従来法に加え、局所分析が可能である二次イオン質量分析計 (SIMS) も併用することで、数百万年スケールでの古海洋環境の変動とともに、従来法では成し得なかった氷期・間氷期など伴って起こると予想される深層循環の変動等のより短いスケールでの古海洋環境の変動を明らかにすることを試みた。

試料及び分析法

試料

試料は JAMSTEC (海洋研究開発機構) の研究船“かいれい”の調査航海 KR03-01 (2003年1月) において、パレスベラ海盆でドレッジを用いて採取されたマンガンクラストを用いた (図 1)。

分析法

MC-ICP-MS での分析においては、ミリングマシンを用いてマンガンクラストを 1 mm 間隔で削り粉末状にした。得られた試料をそれぞれ酸で溶解し、鉛を分離精製した後、質量差別効果の補正のためにタリウムの標準溶液 (NIST SRM-997) を加え、測定に供した。SIMS (NanoSIMS) での分析においては、マンガンクラ

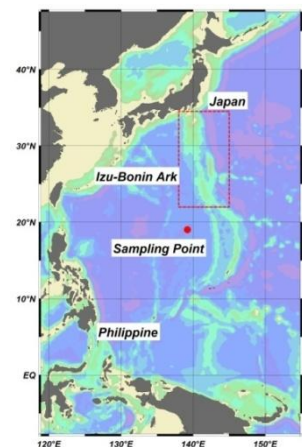


図 1 マンガンクラストの採取場所

ストを成長面に対して垂直にカットし、エポキシ樹脂に包埋した。そして、マンガクラスト表面が露出するまで研磨後、測定の際に生じる試料のチャージアップを防ぐために試料表面に金を蒸着し、NanoSIMS で同位体比測定を行った。

結果

MC-ICP-MS の結果と NanoSIMS の測定結果をそれぞれ図 2、図 3 に示す。MC-ICP-MS により得られた鉛同位体比は、表層部においてはこれまで報告されている北太平洋のマンガクラストのデータとほぼ同じ値を示しているが、底部ではこれまでの報告値に比べ、極めて低い $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.448$ という結果が得られた。一方、NanoSIMS により得られた鉛同位体比は MC-ICP-MS の結果と誤差の範囲内で一致するが、MC-ICP-MS で見られたような同位体比の変化は検出できなかった。

考察

NanoSIMS による鉛同位体比の測定結果は、測定誤差が大きいいため、時系列での鉛同位体比の変動に関する詳細な議論を行うには至らなかった。しかし、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比については表層部と底部で有意に異なる同位体比が得られている。従って NanoSIMS をマンガクラストの時系列での鉛同位体比の変動の評価に用いることは現時点では難しいが、化学分離が不要で迅速な測定が可能であるという利点を生かして、MC-ICP-MS で測定を行う前の予備実験等に用いることは十分に可能であると考えられる。

MC-ICP-MS による鉛同位体比測定の結果から、このマンガクラストの成長当初から徐々に周囲の海水の鉛同位体比が変動したと考えることができる。表層部分（現在）の鉛同位体比は、風成塵と似た化学成分を示す中国の黄砂の、水に溶解しやすい部分の鉛同位体比とよい一致を示す。また、北太平洋中央部において風成塵フラックスの上昇が約 4 Ma から認められており (Pettke et al., 2002)、このことが鉛同位体比の変動に関与している可能性がある。成長当初の低い $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比は、サンプリングポイントの近縁にあるマリアナ海嶺などの火成活動などの影響によってマントル由来の低い $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比を示す鉛の供給を受けていたためだと考えられる。そしてその後、風成塵フラックスの上昇などに伴う大陸地殻由来の高い $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比を示す鉛の供給量が増加し、その結果急激な同位体比の上昇を示したのではないかと考えられる。

参考文献

Pettke, T., Halliday, A.N. and Rea, D.K., (2002) *Paleoceanography*, 17: 3.1-3.13

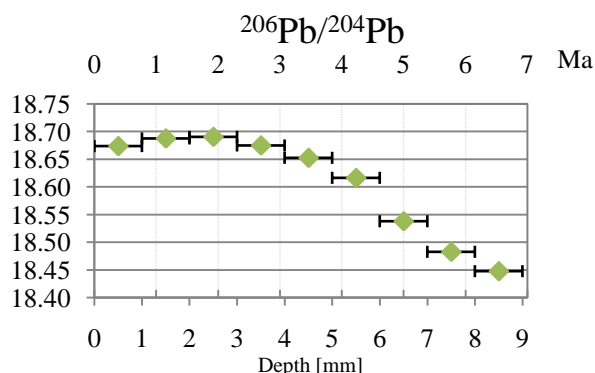


図 3 MC-ICP-MS により得られた鉛同位体比

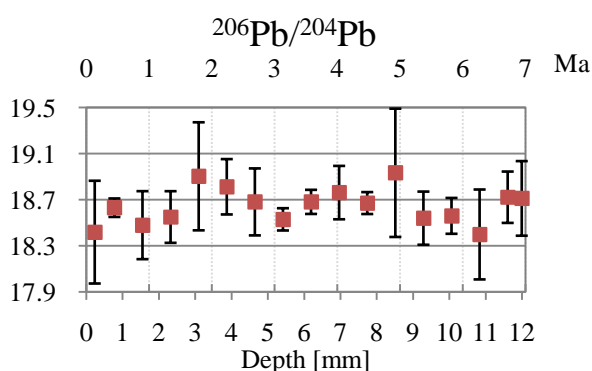


図 2 NanoSIMS により得られた鉛同位体比

An attempt to reconstruct paleoceanographic environment in the Northwest Pacific by using lead isotopic ratios in the ferromanganese crust

Mar. 2008, Program of Marine Biogeochemical Cycles, 66719, TAKATA Yuichiro
Supervisor: Associate Professor, AMAKAWA Hiroshi

Keyword: Ferromanganese crust, lead isotopic ratios, paleoceanographic environment, NanoSIMS

Introduction

The seawater isotopic compositions of such trace elements as Pb and Nd, which have short residence times in the ocean, are considered to be influenced by fluctuation of deep ocean circulation or shift in major sources of those elements. Therefore, the isotopic compositions of those elements in seawater could be a sensitive tracer for investigation of deep ocean circulation and environmental change in earth surface.

Ferromanganese crusts are regarded as a natural archive of past deep ocean environment. Because of quite low growth rates of crusts, a long range record of the environmental changes such as fluctuation of deep ocean circulation is expected to be preserved in them. By using Pb and Nd isotopic compositions of crusts, intensive studies have been undertaken to reconstruct the past deep ocean circulation pattern. However, in those earlier studies, spatial resolution for the isotopic analysis was only ~1 mm and it is equal to ~1 Ma. Therefore, in order to improve the spatial resolution, I applied SIMS (NanoSIMS) analysis for determination of lead isotopic ratios of ferromanganese crust. For comparison, lead isotopic ratios were also determined using MC-ICP-MS.

Sample and Method

Sample

A sample was dredged from the Parece Vela basin (Northwest Pacific; 19°N, 138°E; Fig. 1) during 'RV Kairei' cruise KR03-01. The sample was dated by $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$ method.

Method

For MC-ICP-MS analysis, each part of the ferromanganese crust was sampled with milling machine and its lateral resolution was 1 mm. The each sample was dissolved in HCl and HF. Then, Pb was separated and purified by anion exchange resin. for further analysis.

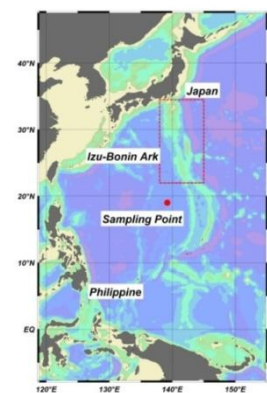


Fig. 1 Sampling point of the ferromanganese crust

For NanoSIMS analysis, the ferromanganese crust was cut perpendicular to the growth layering and embedded in epoxy resin. The surface of resin was polished and then, coated with Au.

Results

The data obtained by using MC-ICP-MS are shown in Fig. 2. The lead isotopic ratios in surface layer show good agreement with other ferromanganese crusts collected from the North Pacific. From the bottom (~9 mm) to the surface (0 ~ 3 mm), a gradual increase is observed. The data obtained by using NanoSIMS are shown in Fig. 3. Although these data agree with the MC-ICP-MS data within errors, they do not show the systematic change observed for the MC-ICP-MS data (Fig. 2).

Discussion

Because of large errors of NanoSIMS data, it is not easy to discuss change in lead isotopic ratios of the ferromanganese crust precisely by using those data. However, significant differences in $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios between the surface layer and bottom layer have been observed. Consequently, although the precision of NanoSIMS is not sufficient for evaluating the fluctuation of lead isotopic ratios of ferromanganese crusts, it can be used for preliminary analysis for MC-ICP-MS analysis.

The time series data obtained by using MC-ICP-MS indicate a clear change in lead isotopic ratios of ambient seawater. The data on surface layer of the crust shows a good agreement with those of easily soluble part of Asian loess implying large input from the continentally derived Pb to the surface layer. Pettke et al. (2002) found a drastic increase in dust flux at the North Central Pacific (~4 Ma; Pettke et al., 2002). The increase of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio (Fig. 2) may be related to this event. The low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of the bottom of the crust is explained by large input of mantle derived lead from volcanic rocks surrounding the sample. The clear increase in $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio afterwards may be attributable to the increase in dust flux having high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio.

References

Pettke, T., Halliday, A.N. and Rea, D.K., (2002) *Paleoceanography*, 17: 3.1-3.13

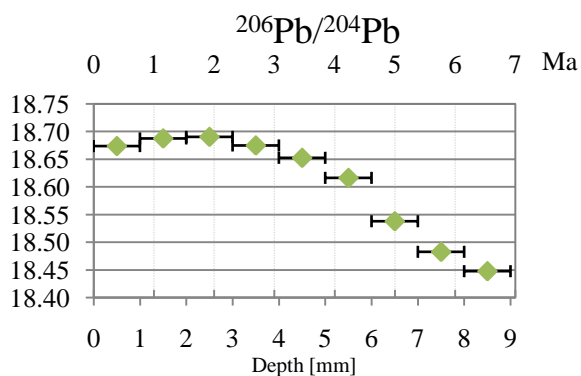


Fig. 2 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio obtained by MC-ICP-MS

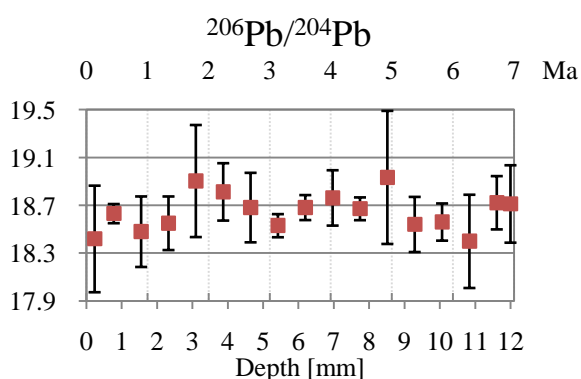


Fig. 3 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio obtained by NanoSIMS