

## 論文内容の要旨

# A quantitative element analysis method of wet sediment samples using an XRF microscanner and its application to the high resolution analysis of the late Quaternary paleoceanography of the Japan Sea

## XRF microscanner による含水試料元素定量法の開発と、第四紀日本海古海洋変動高解像 度解析への応用

木戸 芳樹

堆積コアを用いて高時間解像度で気候変動を復元するには、速い堆積速度で連続堆積した堆積物の高解像度分析が有効である。そこで、様々な種類の XRF コアスキャナーが開発され、含水堆積物コア試料を用いた主要元素組成の非破壊・迅速・高空間解像度分析法の確立を目指した研究が進められている。しかし、これまでの研究では、試料表面ににじみ出た水や間隙水による蛍光 X 線吸収の影響を評価し、補正する作業は行なわれていなかった。そのため、Fe や Ti, Ca など一部の元素について半定量分析が可能になったにすぎず、水による蛍光 X 線吸収の影響が特に大きい Al, Si, K などの軽元素については、定量法は確立していない。一方、日本海堆積物において、石灰質や珪質な生物源物質の含有量は汎世界的な海水準変動に同調した変動を示すように見えることから、堆積物の元素組成の高解像度復元は日本海堆積物の orbital scale の年代層序確立に非常に有効であると考えられる。

そこで本研究では、試料表面をスキャンし、その領域の積算 XRF スペクトルを得る際に、同時に積算透過 X 線強度を測定できるという X 線分析顕微鏡 Horiba XGT-2700 (以下 XGT)固有の機能を利用して、透過 X 線強度から含水率を推定する方法を確立し、その結果を用いて間隙水による蛍光 X 線吸収効果を補正することにより、含水堆積物試料主要元素組成を非破壊で迅速に定量する方法の開発を目指した。次に、その手法を用いて抽出できるパラメーターの変動と標準的  $\delta^{18}\text{O}$  曲線との関係を、過去 16 万年間について詳細に調べてその関係を明らかにし、その関係をそれ以前の層準に適用することで、日本海堆積物の

orbital-scale の年代層序の確立を試みた。

実験には、日本海隠岐堆から採取された 2 本の珪質堆積物コア MD01-2407 と D-GC-6、および西インド洋アデン湾から採取された石灰質堆積物コア GOA-6 を用いた。

まず、マイラー膜と呼ばれる X 線透過フィルムを試料表面にかぶせて実験中の試料表面の乾燥とそれに伴う変質を防いだ。その際、試料表面を 30 分程度半乾燥させてからマイラー膜をかぶせることで、試料表面とマイラー膜の間に形成される水薄膜を、薄く、安定な状態に保ち、かつその厚さは試料の含水率が低い試料ほど薄い傾向を示すことを見出した。そこで、水膜の厚さと含水率の関係をを用いて含水率から水膜の厚さを推定し、水膜による各元素の XRF 強度減衰率を求めた。

次に、間隙水による各元素の XRF 吸収の影響を評価するために、間隙水による XRF 強度減衰の指標として、含水試料の  $j$  元素の XRF 強度を同試料を乾燥粉碎して測定した XRF 強度で規格化した値を相対 XRF 強度比 ( $R_{jw}$ ) と定義した。 $R_{jw}$  は、全ての元素で含水率の増加に伴って減少する傾向を示した。 $R_{jw}$  と含水率の関係は、元素組成から推定した試料の質量吸収係数と含水率から計算することができ、推定した両者の関係は実験結果とほぼ一致した。

以上の結果は、含水率が求めれば水膜や間隙水による各元素の XRF 吸収の影響を評価できることを示す。そこで、XGT 分析した測定領域の透過一次 X 線強度積算値 (積算透過 X 線強度指数: TXI) を利用して、含水率との関係を調べた。その結果、TXI と含水率は非常に高い正相関を示した。そこで、TXI から推定した含水率を用いて  $R_{jw}$  を計算し、含水試料の XRF 強度をマイラー膜と水薄膜による X 線吸収の影響について補正した後、 $R_{jw}$  で割ることによって間隙水による蛍光 X 線吸収の影響を補正することにより、乾燥時の  $j$  元素の XRF 強度を推定した ( $I_{jd}'$ )。

$I_{jd}'$  と従来の XRF 法で求めた元素含有量は、Al, Si, Ca では高い相関を示した。一方、K, Ti, Fe では、一次 X 線により試料内部で発生した XRF 強度が Ca によって影響を受けた可能性が示された。そこで、 $I_{jd}'$  と元素含有量の回帰曲線からの  $I_{jd}'$  のずれの程度と Ca 含有量との関係を調べたところ、両者はやや高い正の相関を示した。そこで、Ca 含有量から XRF 強度のずれの程度を計算して K, Ti, Fe の蛍光 X 線強度に加えることにより、Ca の蛍光 X 線への影響を補正した後の  $j$  元素の XRF 強度を推定した ( $I_{jd}''$ )。

$I_{jd}'$  および  $I_{jd}''$  と元素含有量の相関係数を、補正前の含水試料の XRF 強度と比較すると、特に Al, Si, K で 0.5-0.42 上昇し、全ての元素で 0.86 以上になった。以上の結果は、含水試料を XGT 分析して得られた各元素の XRF 強度と TXI を用いて  $I_{jd}'$  および  $I_{jd}''$  を推定して、 $I_{jd}'$  および  $I_{jd}''$  と主要元素含有量との関係を求め、それを検量線として利用することで、Al, Si, K, Ca, Ti, Fe の元素を定量できることを示している。

第2部では、浮遊性有孔虫の産出が不連続的であり、かつ浮遊性有孔虫の  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$ ) の変動様式が外洋と異なる日本海堆積物について、氷期-間氷期サイクルに応答して特徴的な変動を示す古海洋環境指標を見出し、XGT や色分析など非破壊迅速分析法を用いてそれらを測定し、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  と相補的に利用することにより、orbital scale での年代層序を過去約 64 万年に渡って確立することを目指した。本研究では、隠岐堆で採取された MD01-2407 コアを用いて、色 ( $L^*$ )、浮遊性・底生有孔虫殻の  $\delta^{18}\text{O}$  分析、X 線分析顕微鏡を用いた主要元素組成の高解像度分析、浮遊性有孔虫殻の溶解度の分析を行ない、主要元素組成から生物源シリカ (Bsi)、生物源炭酸塩 (Bca)、陸源碎屑物 (Ter) の含有量を復元するとともに、氷期極相期に見られる無酸素含硫化水素環境 (euxinic) で堆積した暗色層を判別するための指標として excess S を定義し、その変動を復元した。

まず、過去 5 万年間における MD01-2407 コアの  $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  変動曲線と SPECMAP の標準的  $\delta^{18}\text{O}$  変動曲線との比較を試みた結果、両者の間に以下のような関係が見出された。

- (1) 主要浮遊性有孔虫種に基づく表層古環境が寒冷な環境に相当する層準において、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  が 1.5‰以下の軽い値を示し、かつそれが平行葉理を持った厚い暗色層に対応している場合、この暗色層において  $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  がその前後に比べて軽い値を取る層準が、氷期極相期における標準的  $\delta^{18}\text{O}$  変動曲線の負ピークと対比される。
- (2) 主要浮遊性有孔虫種に基づく表層古環境が温暖な環境に相当する層準において、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  が 1.5‰以下の軽い値を示す場合、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  変動は標準的  $\delta^{18}\text{O}$  変動曲線における間氷期極相期と対比される。
- (3) 氷期極相期に相当する寒冷な環境下における  $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  と、間氷期極相期に相当する温暖な環境下における  $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  の間の明色層において、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  が 3.6‰前後の大きい値を取る層準は、氷期-間氷期境界に対比される。

次に、5 万年前以前について、MD01-2407 コアにおけるテフラを年代基準面として利用することで過去 16 万年間の仮年代モデルを構築し、上に示した関係を用いて  $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  変動曲線と SPECMAP の標準的  $\delta^{18}\text{O}$  変動曲線との比較を試みた。その結果、主要浮遊性有孔虫種組み合わせに基づく表層古環境が寒冷な環境に相当する層準において、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  が 1.5‰以下の軽い値を示さない場合、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  変動は標準的  $\delta^{18}\text{O}$  変動曲線と対比される関係が見出された。

以上の特徴に基づき、MD01-2407 コアの  $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  変動曲線と SPECMAP の標準的  $\delta^{18}\text{O}$  変動曲線との対比を行ない、過去 16 万年間の日本海堆積物の層序を確立した。次に、その年代モデルに基づき Bsi, Bca と  $L^*$  の相関係数, excess S が、氷期-間氷期サイクルに伴って過去 16 万年間にどのように変動したかを調べた。その結果、おおむね以下のような特徴が明らかになった。

- (1) Bsi が 15%以上の正ピークを示す層準は、間氷期極相期に対応する。
- (2) Bca と  $L^*$  の相関係数が負の時期は氷期に、正の時期は間氷期におおむね対応する。
- (3) excess S が 0.5%以上と高い平行葉理の発達した暗色層は、海水準が -90m 以下にまで

低下した氷期極相期に、excess S が 0.5%未満でかつ暗色層で低く明色層で高い層準はそれ以外の時期に対応する。

Bsi, Bca と L\*の相関, excess S が氷期-間氷期サイクルに対応して特徴的な変動を示すことを利用して、まず Bca と L\*の相関から氷期から間氷期へ移行する境界を判別し、MIS7.3/7.4, 7/8, 9/10, 11/12, 13/14 境界を認定した。次に、Bsi から間氷期極相期を、excess S から氷期極相期をそれぞれ判別し、MIS7.3, 7.5, 9.1, 9.3, 10.2, 11.1, 13.1, 13.3, 15.3, 15.5, 16.2 を認定した。このことは、しばしば浮遊性有孔虫殻が産出せずかつ  $\delta^{18}\text{O}_{\text{pf}}$  が標準的  $\delta^{18}\text{O}$  曲線と異なる挙動を示す日本海堆積物において、迅速かつ高解像度の XGT や色分析を用いて Bsi, Bca と L\*の相関係数, excess S を高解像度復元し、これらのパラメーターの変動パターンを組み合わせて相補的に利用することで、過去 64 万年間の orbital-scale 層序を確立できることを意味する。