色相計測による遠洋性石灰質堆積物中の有機炭素含有量の推定

Estimating organic carbon contents in pelagic calcareous sediments by color measurement

中嶋 健* 川幡穂高*
長尾誠也**

Takeshi Nakajima*, Hodaka Kawahata*
and Seiya Nagao**

1997年7月15日受付.

1997年9月24日受理.

* 地質調査所海洋地質部.

Marine Geology Department, Geological Survey of Japan,
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

** 日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部.

Department of Environmental Safety Research, Japan
Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki 319-11,
Japan

Key words : color measurement, organic carbon, spectrophotometer, pelagic calcareous sediment, Hess Rise

はじめに

近年コンパクトな分光測色計やイメージスキャナーなどによる海底堆積物の色の定量的な計測が可能になり、国際深海掘削計画 (ODP) などでもコア間の対比に威力を発揮している (例えば Schaarf and Thurow, 1995). しかし、海底堆積物の色のパラメータを古環境の解析等に役立てるためには、色のパラメータに影響を及ぼしている物質を明らかにする必要がある. Nagao and Nakashima (1991) は色彩色差計を用い、船上で測定される海底堆積物の色相が、含水率、化学組成および粒度により変動することを明らかにした. さらに Nagao and Nakashima (1992) は色彩色差計により測定した海底堆積物粉末試料の色を化学組成などと比較し、堆積物の色相が炭酸カルシウム、有機物、鉄およびマンガンに影響されていることを明らかにした. 同様に Busch (1991) および Schaarf and Thurow (1995) らは、国際深海掘削計画 (ODP) の堆積物について、色の明暗が炭酸カルシウム含有量および有機炭素含有量と関係が有ることを示した. Tada et al. (1992) も日本海の堆積物について色の明暗と有機炭素量との相関を報告している. また Mix et al. (1995) は分光分析を用いて堆積物の炭酸カルシウム、生物源オパールおよび非生物源物質の3主要成分を推定する方法を提案した. しかし、これらの研究では堆積物の色相と堆積物組成との間の定量的な関係はその一部が判明したに過ぎず、多くは未解明もしくは定性的な検討にとどまっている. 特に有機炭素は生物生産に最も関係深い物質の一つであり、古環境解析のうえで重要であるにもかかわらず、色相との間の定量的な関係は明らかになっていない.

この研究では海底堆積物の色相と化学組成との間の関係を明らかにする目的で、北太平洋ヘス海膨から採取された石灰質柱状堆積物の乾燥粉末試料の色相計測を行い、明暗を表す色のパラメータと化学組成との比較を行った. その結果、この堆積物の明暗を表す色のパラメータに最も影響を及ぼしていると推定された有機炭素については、炭酸カルシウムと有機物の混合実験に基づいて、堆積物試料の色相と有機炭素含有量との間の回帰曲線を求め、有機炭素以外の物質の影響を評価した. つぎに、回帰曲線を基に色相から有機炭素含有量を求める方法を示し、この方法を同じヘス海膨の別の柱状堆積物試料に適用してこの方法の妥当性を検証した.

試料および分析法

試料: 用いた海底堆積物は、白嶺丸による NH 93-1 航海で北太平洋ヘス海膨の 34°11.65'N, 179°15.48'E の水深 2,662 m から採取された全長 266 cm の石灰質柱状堆積物試料 NGC 57 (本山ほか, 1995) および同航海でヘス海膨の 34°54.25'N, 179°42.18'E の水深 3,571 m から採取された全長 424 cm の石灰質柱状堆積物試料 NGC 59 (H 3571; 川幡ほか, 1997) である. これらの柱状試料については浮遊性有孔虫の *Globorotalia inflata* の酸素同位体比の測定が行われており、この結果と SPECMAP によって発表されている酸素同位体カーブの年代 (Imbrie et al., 1984) を比較することにより各々の層準に対応した年代が推定されており、両柱状試料では約 18 万年前から現在に至る堆積物がほぼ欠如無く堆積したことがわかっている (本山ほか, 1995; 川幡ほか, 1997).
分析法: 色相と化学組成との間の定量的関係を明らかにする目的のため、色相分析用の試料には乾燥粉末試料を用いた. この試料は柱状堆積物から、原則として 4 cm おきに採取された試料を 40°C で 4 日間乾燥後、めのう乳鉢で粉碎して作成した. 色相の測定は、この粉末試料約 2-3 g をビニル袋に詰め、ミノルタ製 CM-2022 分光測色計を密着させて測定した. 測定前にはビニル袋を通して白色校正を行った. 色相計測値は Nagao and Nakashima (1992) と同様に、国際照明委員会 (CIE) が 1976 年に規格化し、現在多くの分野で最も使用されている L*a*b* 表色系で表示し、解析した. 測定に際して、同一試料を 10 回測定し、平均値および標準偏差として $L^* = 84.595 \pm 0.029$, $a^* = 1.797 \pm 0.009$, $b^* = 10.000 \pm 0.015$ を得た. したがって、相対標準偏差は L* 値で測定値に対し 0.03%, a* 値で 0.5%, b* 値で 0.15% である. 色相分析を行った試料と同一の粉末試料については、川幡ほか (1997) の方法により、ICP 発光分光分析装置により無機化学組成を、CHN コーダにより有機炭素の測定をそれぞれ行った. 無機炭素の結果は、元素組成の重量百分率から、すべて炭酸カル

Fig. 1. (a) Time series profile of L^* value and CaCO_3 content of powdered samples from NGC 57. (b) Time series profile of L^* value and organic carbon content of powdered samples from NGC 57. Ages are estimated by correlation between $\delta^{18}\text{O}$ of NGC 57 and stacked oxygen isotopic curve of Imbrie et al. (1984). Numbers in italic correspond to oxygen isotopic stages of Imbrie et al. (1984).

シウムの形態で存在するとして含有量を計算した。一方有機炭素が白色物質の色に与える影響を調べるために、炭酸カルシウム含有量 99.99% の炭酸カルシウム粉末試料に、Aldrich 社製の高分子有機物のフミン酸（炭素含有率 55.23% ; Kim et al., 1990）を粉砕した粉末試料を混合し、海底堆積物粉末試料と同じ条件で色相の測定を行った。

結 果

ここでは NGC 57 柱状堆積物試料の 3 種類の色のパラメータのうち、明暗を表すパラメーター L^* 値の結果のみを示す (Fig. 1)。炭酸カルシウムが主要な成分であり（約 50% 以上）、陸源物質の寄与の少ない遠洋性石灰質堆積物では、色相の明暗は炭酸カルシウムおよび有機炭素に影響されていることが指摘されている (Busch, 1991 ; Nagao and Nakashima, 1992)。そこで、このコアに含まれる炭酸カルシウム、および

Fig. 2. The correlation between Humic acid (carbon) content in powdered samples of CaCO_3 and L^* value. The regression line is obtained by the least squares method. r corresponds to the correlation factor. The dotted line (3) corresponds to the regression line in Fig. 3b.

有機炭素の含有量を年代に対してプロットし、 L^* 値との比較を試みた (Fig. 1)。 L^* 値は、炭酸カルシウム含有量にほぼ同調して変動している (Fig. 1a)。一方 L^* 値と有機炭素含有量は逆の関係を示し、有機炭素含有量が高いところで L^* 値は低く、有機炭素含有量が低いところで L^* 値は高くなっている (Fig. 1b)。特にステージ 5 の前半から 6 にかけての炭酸カルシウム含有量の変化が少ないところでも L^* 値は有機炭素含有量の変動と逆の変動を示している。

炭酸カルシウムおよび有機炭素のそれぞれが L^* 値に及ぼす影響を定量的に調べるために、それぞれの含有量と L^* 値との相関を検討した。石灰質堆積物の炭酸カルシウム含有量と L^* 値との関係は、炭酸カルシウムが 45–85% の範囲では直線で近似できる (Nagao and Nakashima, 1992)。一方、炭酸カルシウムとフミン酸との混合実験の結果 (Fig. 2) では、フミン酸（炭素）含有量と L^* 値とは、フミン酸含有量 0.01–10 wt.%（炭素含有量 0.005–5 wt.%）の範囲では対数の関係にある。フミン酸（炭素）含有量の対数と L^* 値との間の回帰直線の傾き (Fig. 2) は、フミン酸含有量 0.3 wt.%（炭素含有率 0.15 wt.%）付近で変化するが、NGC 57 の有機炭素含有量の範囲（ほぼ 0.15–0.7 wt.%）では一定の傾きを持っている。これらの結果に基づき、NGC 57 の炭酸カルシウム含有量と L^* 値の関係は直線で (Fig. 3a)、有機炭素含有量と L^* 値との間の関係は対数で (Fig. 3b) それぞれ回帰させ、相関係数を求めた。炭酸カルシウム含有量と L^* 値の間には直線関係があるが、その相関係数は 0.575 と低く、分散の大きい分布を示す (Fig. 3a)。一方有機炭素含有量と L^* 値の間は Fig. 2-(2) の実験結果に近い傾きの対数曲線で良く近似され、その相関係数は 0.889 と高い (Fig. 3b)。この相関曲線は有機炭素含有量が数 10% の範囲では、Fig. 3a 同様直線関係に近似されると推定される。この相関曲線は片対数グラフ上では Fig. 2-(2) の直線にほぼ平行で、 L^* 値で 5–6 低い直線と

して表わされる (Fig. 2-(3)). Fig. 3b では炭酸カルシウム含有量で試料を区分し, 有機炭素含有量と L^* 値との関係を示した. その結果, 同じ炭酸カルシウム含有量の試料と比較すると, 有機炭素含有量が増加すると L^* 値が系統的に減少する. 一方有機炭素含有量 0.2-0.3% 付近では, 炭酸カルシウム含有量が高い試料と低い試料がほぼ同じ L^* 値のところで混在しており, 炭酸カルシウム含有量の高い試料が低い試料に比べて系統的に高い L^* 値を示すような関係ははっきりしない.

考 察

Fig. 3b からは有機炭素の増加に伴う L^* 値の系統的な減少が認められ, その回帰曲線は Fig. 2 の実験で得られた直線とほぼ平行な直線で示される. また Fig. 2-(2) から NGC 57 の有機炭素含有量の変化 0.13-0.63% に対応する L^* 値の変化量 13.6 は, NGC 57 の L^* 値の変動量 16.0 にほぼ匹敵する. これらのことから有機炭素が L^* 値に明らかに影響を及ぼしており, この試料の場合には L^* 値の主要な変動要因となっていると考えられる. 一方 Nagao and Nakashima (1992) が指摘したように炭酸カルシウムと L^* 値は正の相関を示すが (Fig. 3a), その相関は弱く分散の大きい分布を示す. これは L^* 値が有機炭素に大きく影響されているためと考えられる. また Fig. 1 および Fig. 3b から炭酸カルシウムの増加に伴い有機炭素が減少する傾向にあるため, 炭酸カルシウムが L^* 値に及ぼす実際の影響は, Fig. 3a の回帰直線の傾きから推定される影響 (炭酸カルシウム含有量の変動 67-84% に対し L^* 値の変動量約 8) よりも小さいと考えられる. Fig. 3b でも炭酸カルシウムの変動が L^* 値に与える系統的变化ははっきり認められず, この試料の場合には炭酸カルシウムの変動が L^* 値に及ぼす影響は有機炭素に比べて小さいと考えられる. この原因は炭酸カルシウムの変動が最大値/最小値で 1.25 に対し, 有機炭素の変動は 4.85 に及ぶためと考えられる. Fig. 3b の各点の相関曲線からのずれの最大値は, L^* 値にして 4, 有機炭素含有量にして 1.5 wt.% (分析値に対する相対比で 38%) に及ぶが, これは炭酸カルシウムよりもむしろ粘土鉱物等, 他の物質の影響が大きいと推定される. Fig. 2 で堆積物試料から得られた相関直線 (3) が, 実験で得られた相関直線 (2) より L^* 値が低いところに位置するのは, このような物質の影響か, もしくは実験と堆積物での有機物組成の違いに基づくかと推定される. 今後これらの物質および有機物組成の検討が必要である.

本研究の NGC 57 のように炭酸カルシウムの含有量が 50% 以上と高く, 陸源物質の寄与が小さく, しかも有機炭素量の変動が数倍以上と大きい試料の場合には, L^* 値は有機炭素含有量の変動に最も強く影響され, 有機炭素含有量の対数関数でほぼ近似されることが考えられる. したがって, この関係を逆に用いることにより, 有機炭素含有量を L^* 値から推定することが可能である.

同じヘス海膨の柱状石灰質堆積物試料 NGC 59 は炭酸カルシウム含有量が 51.6-80.3% と NGC 57 より炭酸カルシウム含有量の幅が広く, 有機炭素含有量は 0.08-0.34% と小さい

Fig. 3. (a) The correlation of CaCO_3 content and L^* value from NGC 57. (b) The correlation of organic carbon content and L^* value from NGC 57. The regression line is obtained by the least squares method. r corresponds to the correlation factor.

ものの, 両堆積物試料は同じヘス海膨のリソクラインより浅いところに位置しているため, 両者は類似の堆積物組成の変動を記録していると期待される. そこで, NGC 59 の L^* 値の測定結果に Fig. 3b の回帰式から得られる次式:

$$\text{Organic Carbon} = 10^{(71.289 - L^*)/20.119}$$

を適用して有機炭素含有量 (wt.% calculated) を求め, 分析値と比較したのが Fig. 4 である. 計算値と分析値は, 年代値に対するプロットでは表層約 20 cm の部分の褐色系を示す堆積物 (川幡ほか, 1997) の 2 測定値を除き, ほぼ良く一致する (Fig. 4a). また表層部の 2 点を除いた有機炭素含有量の計算値と分析値は, 相関係数 0.816 と高い相関を示す (Fig. 4b). 計算値の分析値からのずれは最大で 0.09 wt.% (分析値に対する相対比 36%) で, Fig. 3b の NGC 57 の分析値の相

Fig. 4. (a) Time series profiles of organic carbon content from NGC 59, comparing a calculated value from L^* value and a measured value. Ages are based on Kawahata et al. (1997). Numbers in italic correspond to oxygen isotopic stages of Imbrie et al. (1984). (b) The correlation between measured organic carbon content and organic carbon content calculated from L^* value. The correlation factor " r " is for solid circles.

関曲線からのばらつき (1.5 wt.%, 相対比 38%) の範囲内である。これらのことから、NGC 59 の場合にも有機炭素含有量の変動が L^* 値の主要な変動要因になっており、上に記した有機炭素含有量の計算式の適用がほぼ妥当であったと考えられる。Fig. 4 で表層の褐色系を示す堆積物では、計算値が分析値の約 2 倍と大きく異なっていることの原因は、NGC 59 のマンガンの含有量が平均 0.07 wt.% であるのに対し、表層部は 0.21–0.22 wt.% ときわめて高い値を示し (川幡未公表資料)、表層部に酸化物の形態で存在する高濃度のマンガンの暗色 (低い L^* 値) の原因になっている (Nagao and Nakashima, 1991) ことと、表層で鉄が Fe (III) の形で存在することが褐色の原因となっている (Lyle, 1983) ためと考えられる。

本研究の結果によると、限られた条件下では、有機炭素は少量でも L^* 値の主要な変動要因になっており、その場合、

L^* 値から逆に有機炭素量を推定することもある程度可能である。分光測色計を用いた色相計測は、堆積物柱状試料の 1 cm 以下の間隔の高密度の計測を迅速に行えるため、時間分解能の高い有機炭素含有量のデータを迅速に推定することが今後可能であろう。

謝辞

研究航海では、白嶺丸乗組員の方々および乗船研究者にお世話になった。多田隆治博士と担当編集幹事には査読の際に貴重なコメントをいただいた。以上の方々にお礼申し上げます。本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構が関西総合環境センターに委託して実施している「海洋中の炭素循環メカニズムの調査研究」、工業技術院特別研究「物質循環にかかわる海洋地質学的研究」および「物質循環に関する海洋環境変遷の研究」により行われた。

文 献

- Busch, W.H., 1991, Analysis of wet-bulk density and sediment color cycles in Pliocene-Pleistocene sediments of the Owen Ridge (Site 722) and Oman Margin (Site 728). In Prell, W.L., Niituma, N., et al., *Proc. ODP, Sci. Results*, 117: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 239–253.
- Imbrie, J., Hays, J.D., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Morley, J.J., Pisias, N.G., Prell, W.L. and Shackleton, N.J., 1984, The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record. In Berger, A., et al., eds., *Milankovitch and climate*, D. Reidel, Dordrecht, 269–305.
- 川幡穂高・岡本孝則・氏家 宏・伊藤義則・松本英二, 1997, 北太平洋中緯度域のヘス海膨における過去 20 万年の風送塵の沈積変動と炭素循環に与えた影響. 地質雑, 103, 475–483.
- Kim, J.I., Buckau, G., Li, G.H., Duschner, H. and Psarros, N., 1990, Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater Fresenius. *Jour. Anal. Chem.*, 338, 245–252.
- Lyle, M., 1983, The brown-green color transition in marine sediments: A marker of the Fe(III)-Fe(II) redox boundary. *Limnol. Oceanogr.*, 20, 1026–1033.
- Mix, A.C., Harris, S.E. and Janecek, T.R., 1995, Estimating lithology from noninvasive reflectance spectra: Leg 138. In Pisias, N.G., Meyer, L.A., Janecek, T.R., Palmer-Julson, A. and van Andel, T.H., *Proc. ODP, Sci. Results*, 138: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 413–427.
- 本山 功・川幡穂高・中嶋 健, 1995, 北太平洋ヘス海膨から採取された柱状試料 (NGC 57) の古環境解析—放散虫・有機炭素量および色相計測によるアプローチ—. 月刊地球, 27, 549–553.
- Nagao, S. and Nakashima, S., 1991, A convenient method of color measurement of marine sediments by colorimeter. *Geochem. Jour.*, 25, 187–197.
- Nagao, S. and Nakashima, S., 1992, The factors controlling vertical color variations of North Atlantic Madeira Abyssal Plain sediments. *Mar. Geol.*, 109, 83–94.
- Schaarf, M. and Thurow, J., 1995, Late Pleistocene-Holocene climatic cycles recorded in Santa Barbara Basin sediments: interpretation of color density logs from site 893. In Kennett, J.P., Baldauf, J.G. and Lyle, M., *Proc. ODP, Sci. Results*, 146: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 31–44.
- Tada, R., Koizumi, I., Cramp, A. and Rahman, A., 1992, Correlation of dark and light layers, and the origin of their cyclicity in the Quaternary sediments from the Japan Sea. In Pisciotto, K.A., et al., *Proc. ODP, Sci. Results*, 127/128, Pt. 1: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 577–601.