

# 海底堆積物の色から海洋環境の変遷を読む

中 嶋 健<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

海底堆積物の色は、堆積時の表層及び底層の海洋環境を反映していることが知られている(例えば, Lyle, 1983). したがって堆積物の色から現在の海洋環境の分布や海洋環境の変遷を読みとることが原理的に可能である. そのためには、堆積物の色を定量的に表現することが求められる. 従来行われてきた海底堆積物の記載では、肉眼でマンセルカラーチャートと呼ばれる色のスタンダードと色を比較することで海底堆積物の色の定量化を試みてきた. しかし、このようなスタンダードを用いても、肉眼による観察では色の見え方に個人差があり、また光源や堆積物の表面の状態によって色の見え方は異なってしまうため、客観的かつ定量的な記載は不可能であった. さらに肉眼による色の記載には時間がかかるため、ODP (国際深海掘削計画) のように一航海で千メートルを越える堆積物コアの記載を行う場合には、大変な時間と作業量が必要となる. このため、迅速かつ客観的な色の定量化の開発が求められてきた.

以下に、この10年間に急速に普及しつつある様々な計測機器を用いた色相計測の研究を紹介し、色相計測を海洋環境の変遷の研究に適用する意義と問題点について述べる.

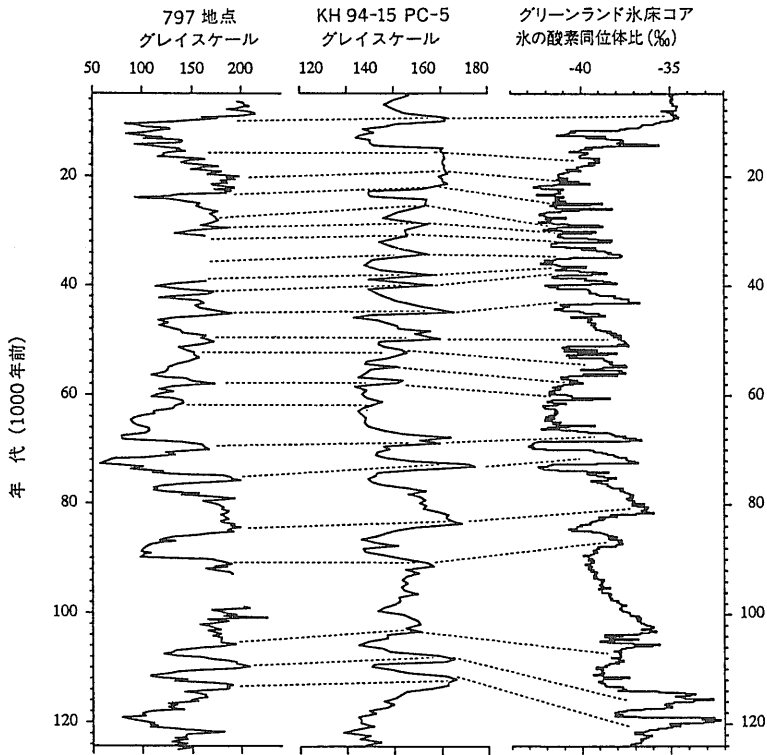
## 2. 海底堆積物の色の高分解能精密デジタル記載

海底堆積物の色のデジタル記載は、近年大きく進歩したカメラやビデオ等の光学機器を導入することによって可能となった. ここではODPでの研究を中心にその適用例を紹介する.

Busch (1991) は、オマーン沖で掘削されたODP Site 722及び728のコアを対象に、コアの白黒写真をCCDビデオで読みとり、色の濃淡をデジタル値に変換する方法で色のデジタル化を行った. このように白黒の画像の濃淡をデジタル化したものをグレイスケールと呼ぶことがある. Busch (1991) では、このようにして得られたグレイスケールをガンマ線透過強度から求めた堆積物の湿潤密度や炭酸カルシウム及び有機炭素含有量と比較し、炭酸カルシウムが増加すると色が明るくなり、有機炭素が増加すると色が暗くなるという関係を明らかにした. さらにBusch (1991) は、高時間分解能のグレイスケールのデータの周期解析を行い、10万年、4万年、2万3千年、1万9千年の周期のいわゆるミランコビッチサイクルが卓越していることを明らかにした. このように色の定量化を行うことによって、色を密度や組成等のデジタル値と比較して定量的な議論を行うことや、色相値の周期解析を行うことが初めて可能となり、堆積物の色による古環境解析の可能性が大きく広がった. Tada *et al.* (1992) は日本海の第四期に認められる、明暗をくり返す堆積物について、白黒写真から画像解析により読みとったグレイスケールによるコア間の暗色層の対比を行い、有機炭素含有量とグレイスケールとの相関を報告している. さらにTada *et al.* (1995) 及び多田 (1997) は日本海の過去約12万年の堆積物のグレイスケールとグリーンランドの氷床コアの酸素同位体比 (GRIP Members, 1993) との対比を試み、日本海堆積物に見られる明暗縞が、最終氷期に数百~数千年に一度の割合で突然かつ急激な気候変動がくり返したダンスガード・オシュガー・サイクルと対応している可能性を指摘した (第1図). Busch (1991) 及び多田の研究は、白黒写真に基づくもの

1) 地質調査所 海洋地質部

キーワード: 色相計測, 海底堆積物, 海洋環境変遷,  $L^*a^*b^*$  表色系, 分光分析



第1図  
日本海の過去約12万年の堆積物のグレイスケールとグリーンランドの氷床コアの酸素同位体比との対比(多田, 1997).

で、撮影時の光の当たり方等の条件に影響されるため、半定量的と言うべきものであるが、高時間分解能の色のデジタルデータを迅速に提供するデジタル記載の手段としての色相計測の有効性を十分に示している。

一方船上で使用できる色相計測システムを開発し、船上でより定量的にコアの色を直接読みとる試みも行われている。Schaaf and Thurow (1994, 1995)はカリフォルニア沖のサンタバーバラ海盆で掘削されたODP Site 893 コアを CCD カメラを用いて撮影し、90 ミクロンの分解能のグレイスケールの連続データを得ることに成功した。彼らは Hole 893A 及び Hole 893B の間でグレイスケールによるコアの対比を行い、893A コアのトップの欠損のために両者の間で 2.9m のずれが生じていると結論した。さらに彼らは時間分解能にして約 0.1 年の高分解能のグレイスケールデータのスペクトル解析を行い、1年、3年、5-8年、82-96年の卓越周期を認め、それぞれを年縞、エルニーニョの南方振動周期、ENSO イベント周期、太陽活動の周期と解釈した。一方、Merrill and Beck (1995)は Schaaf and Thurow (1994, 1995)と同じ ODP Site 893 コ

アを、RGB に対応する 3 つの CCD を持つビデオカメラでカラー撮影し、約 0.2 年の時間分解能に相当する高分解能の RGB のカラーデータを得た。彼らは Hole 893A 及び Hole 893B の間でデジタルカラーデータによるコアの対比を行い、893A コアのトップの欠損による 1.2m のずれがあると結論した。さらに彼らはカラーデータのスペクトル解析により、12年、17年、31年及び90年の卓越周期を認め、それらが太陽黒点活動周期に相当すると解釈した。これらの研究により、船上で採取直後のコアを直接色相計測し、高時間分解能のデジタルデータを得られるようになった。しかし、機器及び手法の異なる Schaaf and Thurow (1994, 1995) と Merrill and Beck (1995) とでは、同じコアの計測を行いながら、両者の対比結果が異なり、スペクトル解析の結果得られた卓越周期も約 90 年の周期を除いて両者で共通していないなど、異なる手法間での再現性に問題が残った。

以上に紹介した研究では、色相計測を高時間分解能の対比や周期解析などに応用している。しかし、そもそも得られた色のプロファイルや周期性が何の変化を反映しているのかと言う根本的な問題

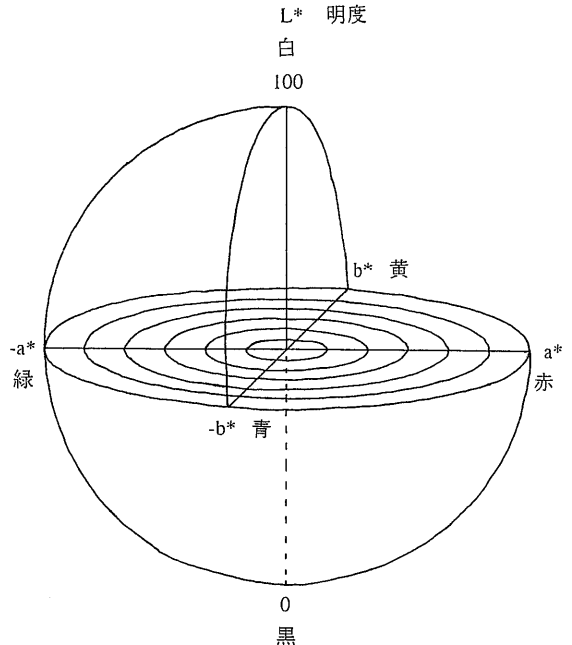
が十分解決されていない場合が多く、結果の解釈は時として困難である。特に、色と堆積物組成の関係についてはごく一部の組成との定性的ないしは半定量的な相関の検討を行ったにすぎず、不十分である。例えばSchaaf and Thurow (1995)では、グレイスケールと有機炭素との間の負の相関を報告しているが、その相関係数は50年以上の長周期の変動で0.5程度で、さらに短周期の変動では両者の間にほとんど相関は認められない。このことから、海底堆積物では単純な色の明暗(グレイスケール)においてさえ、それを規制している要因は複雑で、単一の組成(例えば有機炭素)だけではその変動を説明しきれないことを示している。したがって、色相のデジタルデータを用いた様々な応用を行う前に、基本となる「色の原因はなにか?」を解明することがまず重要である。

### 3. 堆積物の色の原因を調べる

海底堆積物は、一般に複数の起源の物質が混合した複雑な混合物であるので、色の原因を解明するのはそれほど簡単ではない。色の原因を確かめるためには、色の定量値を、堆積物の様々な組成のデータと比較したり、既知の組成の物質の色と比較する基礎的な研究が不可欠である。色の定量法には様々な種類があるが、以下には $L^*a^*b^*$ 表色系と分光分析を用いた研究の例を紹介する。

#### 3.1. $L^*a^*b^*$ 表色系による研究

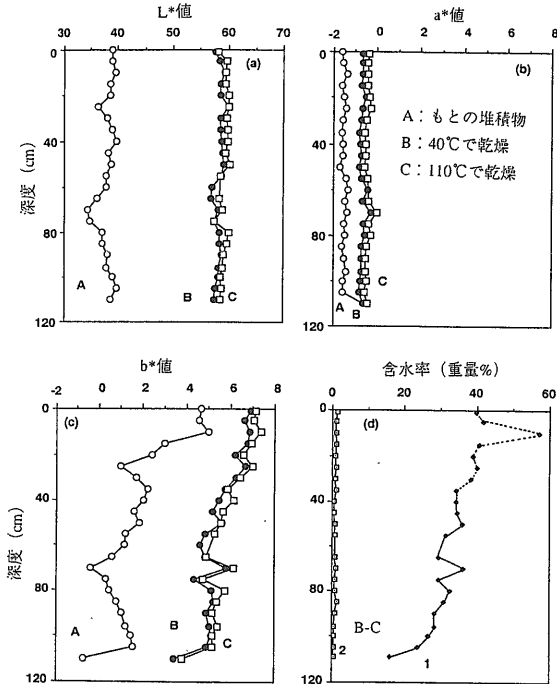
人間の目には、光の3原色と呼ばれる赤・緑・青の3つの色の光に対応した感覚(センサ)があり、これらが受け取った刺激が脳に伝わり、色として認識される。人間の目の可視光(380-780nm)に対する感度には個人差があるが、等色関数と呼ばれる標準的な分光感度曲線が国際照明委員会(CIE)により定められている。これらは450, 550, 600nm付近に感度の極大があり、光の3原色(赤緑青, RGB)に相当する。光をこの3つの感度のセンサで読みとった値を三刺激値(X, Y, Z)と呼び、色の定量的な知覚の表現の基礎となっている(中嶋, 1994)。この三刺激値は、人間の目の分光感度とほぼ同一の感度を持つ3つのセンサを持つ色彩計により測定する(刺激値直読方法)か、分光測色計に



第2図  $L^*a^*b^*$ 色空間。

より分光反射率を測定して積分計算により計算する(分光測色方式)かにより計測することができる。この三刺激値と光源の光の三刺激値の比を、直交する3つの座標 $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ へ変換したものが $L^*a^*b^*$ 色空間(第2図)で、この色空間を用いた表色系を $L^*a^*b^*$ 表色系と呼ぶ。 $L^*$ は明度に対応し、0(真黒)~100(真白)で表現される。 $a^*$ は正の値が赤で負の値が緑、 $b^*$ は正の値が黄で負の値が青に対応し、それぞれ絶対値が大きくなると彩度が増す(第2図)。

Nagao and Nakashima (1991)は色彩色差計を用いて様々な成分の海底堆積物の乾燥粉末試料を $L^*a^*b^*$ 色空間に定量的に表示し、これらの色の違いを表現した。実際の海底堆積物は水分を含み、様々な粒度の粒子が含まれるため、堆積物の組成が色に与える影響を調べる前に水分や粒度の影響を調べる必要がある。水分が色に与える影響を見るために、彼らは採取直後の海底堆積物の色と、40℃と110℃で乾燥した粉体の色を比較した(第3図)。その結果、 $L^*a^*b^*$ 値はいずれも乾燥により増大し、特に $L^*$ 値は大きくなった。これは、泥や砂が乾燥すると白くなることに対応し、堆積物の水分量が色に大きな影響を及ぼしていることを示す。さらに彼らは、堆積物の粒度がわずかで



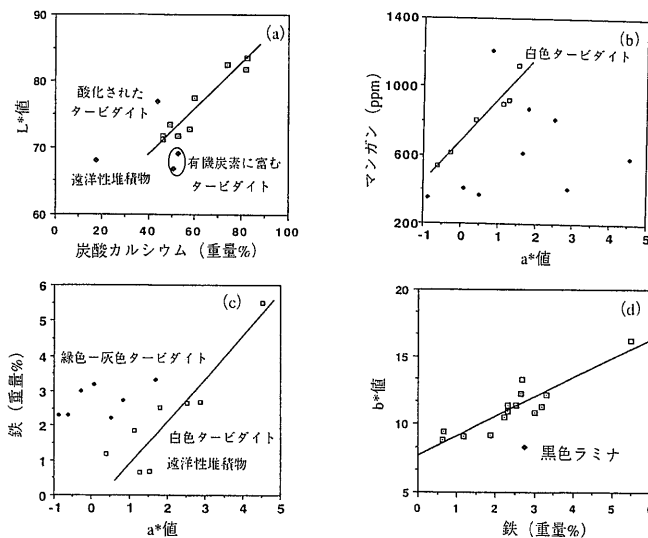
第3図 駿河湾海底堆積物の乾燥前後の色の变化 (Nagao and Nakashima, 1991).

はあるが色に影響を及ぼしていること、 $a^*$ 値や $b^*$ 値では堆積物の酸化により変化することを示した。彼らの研究により、堆積物の色には、その組成のほか含水率や粒度や酸化状態などの要素が複雑に影響していることがわかった。このような複雑な系で色の原因を調べる場合には、特定の要因と色との関係についてほかの条件をできる限り一定にし

て調べるという手法が有効である。

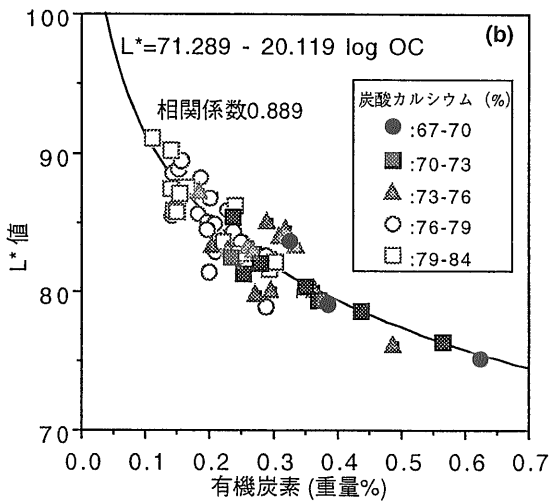
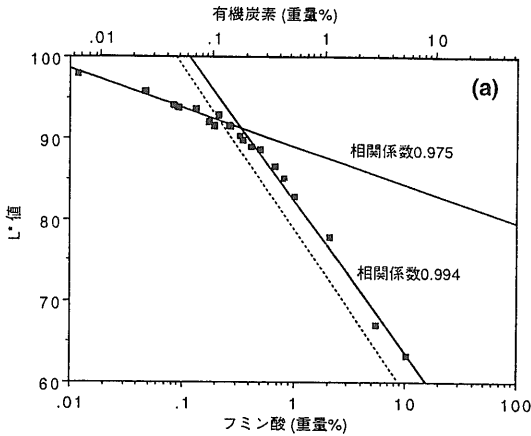
Nagao and Nakashima (1992) は、北大西洋マデイラ深海平原のタービダイトを含む色の变化の顕著な堆積物について色彩色差計による色相測定を行い、堆積物化学組成との比較を行った。乾燥粉末試料を用いて含水率と粒度の影響を最小限にした上で化学組成との定量的な比較を行った結果、1)  $L^*$ 値は炭酸カルシウムが増加すると直線的に増加し、有機物が増加すると減少する。2)  $a^*$ 値はマンガン及び鉄の濃度にそれぞれ比例して変動することがある。3)  $b^*$ 値は鉄の濃度と相関があり、鉄の濃度に比例した変動を示す(第4図)ことが明らかになった。このことから、海底堆積物の測色値は、炭酸カルシウム・有機炭素・鉄・マンガンの濃度などの定量的な指標になりうることを示している。ただし、第4図に示されているように、元素の化学形態や酸化還元状態によっては上に述べたような関係は必ずしも示さないことがある。

中嶋ほか(1998)は、北太平洋ヘス海膨の遠洋性石灰質堆積物の粉末乾燥試料の分光測色計による測色値( $L^*$ 値)と化学組成(炭酸カルシウム及び有機炭素)を定量的に比較し、その結果に基づいて測色値から有機炭素の定量を試みた。有機炭素含有量と $L^*$ 値との関係は、高分子有機物のフミン酸( $L^*$ 値約32:炭素含有量55.23%)と純粋な炭酸カルシウム( $L^*$ 値約100)との混合実験の結果では対数の関係を示す(第5図a)。この結果から、NGC57コアの乾燥粉末試料の有機炭素量と $L^*$ 値とを対



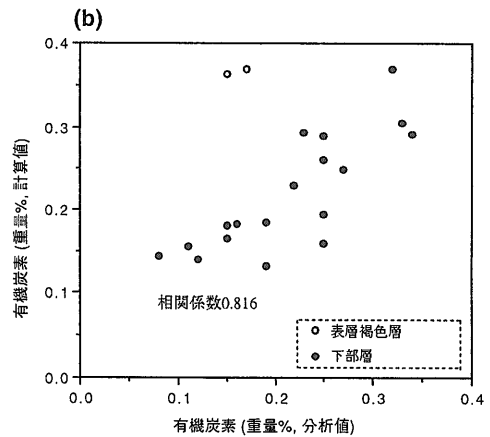
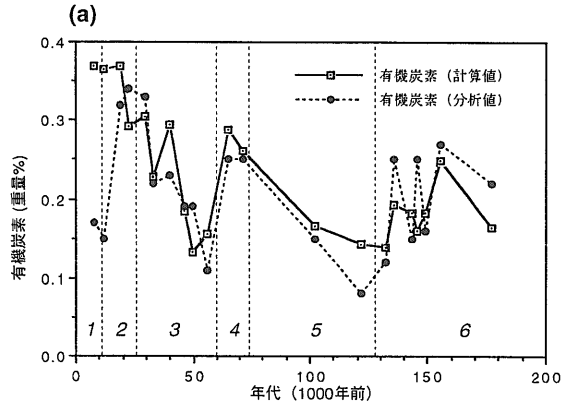
第4図

北大西洋マデイラ深海平原のタービダイトを含む堆積物の乾燥粉末試料の(a)  $L^*$ 値と炭酸カルシウム含有量の関係、(b)  $a^*$ 値とマンガン含有量の関係、(c)  $a^*$ 値と鉄含有量の関係、(d)  $b^*$ 値と鉄含有量の関係 (Nagao and Nakashima, 1992)。



第5図 (a) 純粋な炭酸カルシウム粉末中の有機炭素(フミン酸)含有量とL\*値との関係。点線は(b)図の回帰曲線。(b) 北太平洋ヘス海膨のNGC57コアのL\*値と有機炭素含有量及び炭酸カルシウム含有量との関係(中嶋ほか, 1998)。

数関数で回帰させると良い相関が認められた(相関係数0.889: 第5図b)。第5図bでは、炭酸カルシウム含有量で試料を区分して有機炭素とL\*値の関係を示しているが、炭酸カルシウム含有量の違いによる系統的な変化ははっきりとは認められないことから、L\*値と炭酸カルシウムとの相関は悪く有機炭素の影響がより強かったと考えられる。以上の実験により、有機炭素は炭酸カルシウムに比べてごく少量でもL\*値に大きな影響を及ぼし有機炭素の増加につれて対数関数的にL\*値を減少させていると考えられる。同様の実験(純粋なカルサイ



第6図 (a) 北太平洋ヘス海膨のNGC59コアの有機炭素含有量の計算値と分析値の時間変化。斜字体の数字は酸素同位体比ステージ。(b) NGC59コアの有機炭素含有量の計算値と分析値との関係(中嶋ほか, 1998)。

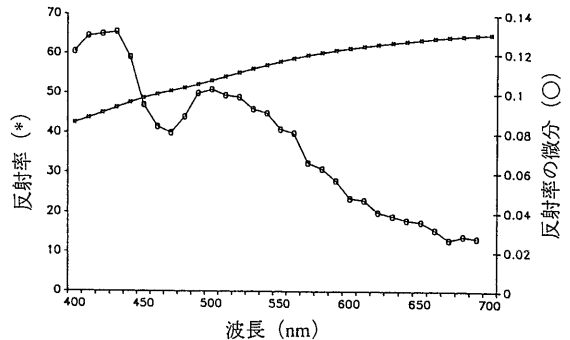
トと高分子有機化合物の混合実験)を近紫外-可視-近赤外域の分光分析により行ったDeaton and Balsam (1996)の研究でも有機物を加えていったときの各波長の分光反射率の減少は、少量の有機物により急激に減少したのち、有機物の増加につれてその減少率は急速に鈍化しており定性的には第5図aとほぼ同じ傾向が得られている。以上の結果から有機炭素含有量とL\*値との間の回帰対数関数(第5図b)をもとに、L\*値から有機炭素含有量を求める式を導き、同じヘス海膨の同種の組成を持つ別のコアNGC59の乾燥粉末試料に適用してL\*値から有機炭素の定量を試みた結果が第6図である。L\*値から推定した有機炭素含有量(第6図aの□)は、同じ乾燥粉末試料から実測した有機

炭素含有量(第6図aの●)と比較してチェックすることができる。両者の比較の結果は最表層の褐色層を除いてはほぼ良く一致し、両者の相関係数も0.816(第6図b)と高い。このことから、この方法による有機炭素の定量が妥当だったことを示している。しかし、一方で表層の褐色層中では高濃度で存在する二酸化マンガンや鉄酸化物がL\*値を低くしていると推定されるほか、褐色層以下の部分にも推定値と実測値の間に最大で38%程度の誤差が認められ、この堆積物中の炭酸カルシウムや有機物以外の主要成分であると考えられる粘土鉱物や生物源オパールによる影響が推定される。さらにここで用いた方法は炭酸カルシウムが主成分(約50%以上)で、有機炭素含有量の変化が大きい(数倍程度)遠洋性石灰質堆積物に限定して有効であり、有機炭素含有量の変化が乏しい試料や、陸源堆積物が主成分となるような試料にはそのまま適用できないことに留意する必要がある。

中嶋ほか(1998)の研究は限定された条件下ではあるが、 $L^*a^*b^*$ 表色系での測色値から海底堆積物の組成の定量を行った例である。しかしながら、測色値から複数の組成の定量を行ったり、より複雑な組成を持った堆積物の色から定量を行う場合、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ の三成分のみの色の定量法では原理的に限界がある。このように複雑な定量を行うには次に述べる分光分析を行うことが必要である。

### 3.2. 分光分析による研究

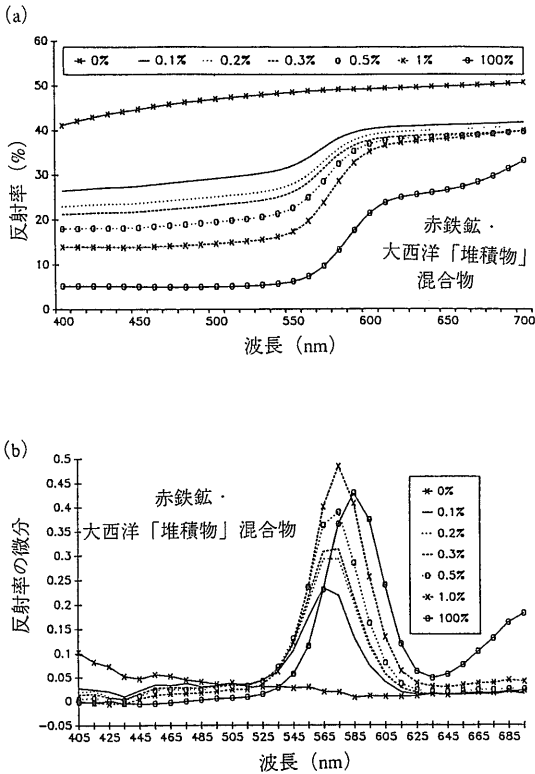
物質に光を当ててそこから拡散反射してくる光を集め反射スペクトルを得ると、物質により特定の波長域に光の吸収が見られることが知られている。例えば代表的な鉄さびである赤鉄鉱(鉄酸化物)と針鉄鉱(鉄水酸化物)のスペクトルを調べると、赤鉄鉱では550nmのところ大きな吸収の肩があり、針鉄鉱では480nm付近に吸収帯がある(Nagano and Nakashima, 1989; 中嶋, 1994)。Nagano and Nakashima(1989)は、花崗岩中の風化鉱物である針鉄鉱の含有量は、スペクトルでの針鉄鉱の吸収帯の面積から計算できることを示した。海底堆積物についても同様の手法が適用でき、Chester and Elderfield(1966, 1968)、Chester and Green(1968)及びHerbert *et al.*(1992)は赤外域でのスペクトルの特徴的な吸収のピークの高さと比から海



第7図 赤道南大西洋の堆積物の典型的な可視光分光反射率(\*)とその微分値(○)(Balsam and Deaton, 1991)。

底堆積物中の炭酸塩、オパール、石英及び粘土の定量を試みた。この定量法はX線回折法で行われている手法を色のスペクトルに応用したものと言える。しかし、この手法は実験室での高価な赤外分光分析装置と手間のかかる試料調整が必要なため、船上での計測や、高時間分解能の迅速な計測の要請に応えられるものではない。堆積物の色は肉眼でも様々な変化が認められるのだから、もっと簡便な可視光域での分光分析から組成の定量は行えないだろうか？

ところが、海底堆積物の可視光スペクトルは通常第7図に示すように特徴に乏しいならかな曲線を示し、これから吸収帯を読みとることは困難である。その原因は、海底堆積物は様々な組成の複雑な混合物であるため、いろいろな物質の特徴的なスペクトルが希釈されてしまい、さらには重なり合って相互に干渉していることや、堆積物の主成分である炭酸塩、オパール、石英などが、可視光域では赤外域のような顕著な光の吸収帯を持たないことにあって考えられる。しかしBarranco *et al.*(1989)、Balsam and Deaton(1991)、Deaton and Balsam(1991)らは、海底堆積物乾燥粉末試料の可視光スペクトルの微分すなわち曲線の傾きをとれば(第7図)、スペクトルの変化が強調されわずかに含まれる組成を読みとることができることを示した。第8図は合成した西部北大西洋の堆積物に、赤鉄鉱を加えて混ぜていったときの可視光反射スペクトルの変化(第8図a)とその微分関数の変化(第8図b)を示したものである(Balsam and Deaton, 1991)。赤鉄鉱は0.1%の微量でも各波長

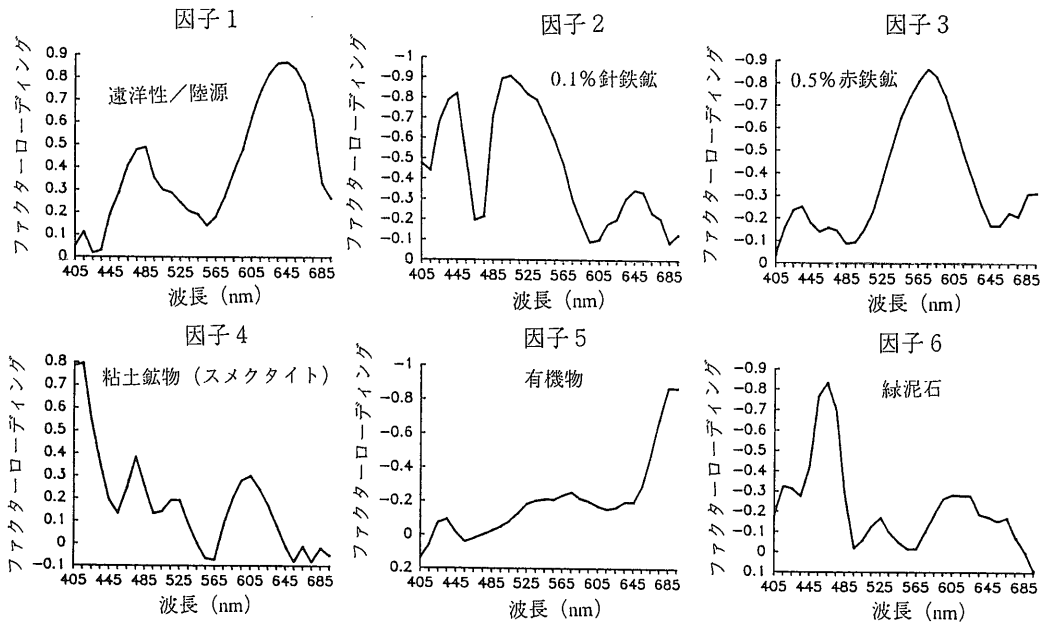


第8図 (a) 合成した北大西洋堆積物に赤鉄鉱を加えていったときの可視分光反射率の変化。図中の凡例の％は赤鉄鉱の重量％。(b) 合成した北大西洋堆積物に赤鉄鉱を加えていったときの可視分光反射率の微分値の変化 (Balsam and Deaton, 1991)。

の分光反射率を大きく減少させ、550-600nmで吸収の程度が変化するのに対応して曲線の傾きが変化している(第8図a)。これは微分関数ではもっとはっきりとしたピークで表れる(第8図b)。そして赤鉄鉱の割合が増加するにつれ、微分関数のピークの高さが増加し、2-3%で最大となりそれ以上ではわずかに減少する。同時に、ピークの位置は純粋な赤鉄鉱で595nmであるが、希釈とともに短い波長に移動し、0.1%では565nmとなる。このピークの高さと波長を用いれば堆積物中の赤鉄鉱の定量も可能である。Barranco *et al.* (1989)は、西部北大西洋に分布するカナダ沿岸部の古生層起源の特徴的な赤色堆積物 (brick red lutites) の定量を赤色のもとになっている赤鉄鉱の可視光反射スペクトルの微分関数に認められるピークの高さから行い、この赤色堆積物の水平分布と、更新世末期と

完新世初期の赤色堆積物の水平分布の違いを明らかにした。Deaton and Balsam (1991)は純粋なカルサイト、石英及び堆積物に赤鉄鉱及び針鉄鉱を混ぜていった時の可視分光スペクトルの微分関数の変化を調べ、その定量限界をX線回析法と比較した。その結果、赤鉄鉱及び針鉄鉱はカルサイト及び石英中では0.01%でも検出可能であるが、堆積物中ではおそらくは緑泥石のスペクトルの影響のため感度が落ちて、検出限界は0.03%程度であった。一方X線回析法による定量限界は赤鉄鉱、針鉄鉱いずれの場合も0.2%であった。これから、可視分光分析はX線回析法に比べて鉄鉱物をはるかに感度良く定量できることがわかった。

それでは、鉄鉱物だけでなく、複数の組成を第7図のような可視光反射スペクトルの微分から読みとることはできるだろうか？ Balsam and Deaton (1991)は北大西洋全域から採取された178点のコアのトップの試料の可視分光分析を行い、そのスペクトルの微分を因子分析し6つの因子を抽出した(第9図)。これらの因子は、1) 既知の鉱物もしくは鉱物の混合物のスペクトルの微分と比較する、2) 高い因子値(ファクタースコア)を持つ試料のスペクトルの微分を抽出した因子と比較する、3) 高い因子値を持つ試料を化学・鉱物分析する、4) 因子値の分布をマッピングし既存の化学組成等のマップと比較する、のいずれかの方法により対応する鉱物ないしは構成物の解釈を行った。その結果、因子1はどの鉱物とも一致しないが遠洋性/陸源組成の指標、因子2は0.1%の針鉄鉱、因子3は0.5%の赤鉄鉱、因子4は粘土鉱物(スメクタイト?)、因子5は有機物?、因子6は緑泥石と解釈された。この結果に基づき、彼らは各因子の因子値をマッピングすることにより、北大西洋での各組成の分布と拡散について論じた。Balsam and Wolhart (1993)は同様に、アルゼンチン海盆の表層堆積物の可視分光分析から4つの因子を抽出し、これらの因子のマッピングにより細粒な針鉄鉱が底層流で、粗粒な緑泥石は堆積物重力流で運搬されたと考察した。Balsam *et al.* (1995)はBalsam and Deaton (1991)で用いた北大西洋のコアのトップの試料に、最終氷期最盛期の試料を加え、近紫外-可視光-近赤外(255-725nm)に波長域を拡大してスペクトルを測定し、これをRモードで因子分析を行い、8つの因



第9図 大西洋の178点のコアトップ試料の可視分光分析から因子分析によって抽出された6つの因子とその解釈 (Balsam and Deaton, 1991)。

子を抽出した。彼らはこのうちの赤鉄鉱 (+ 針鉄鉱) に対応する因子の分布と変化に注目し、風送塵に由来する堆積物の分布の時間変化について議論した。Balsam *et al.* (1997) は、Balsam *et al.* (1995) と同じ近紫外-可視光-近赤外 (255-725nm) の分光分析を、アマゾン海底扇状地の掘削試料 (ODP Leg 155) に適用し、6つの因子の鉛直変化 (時間変化) を明らかにした。Balsam と Deaton らの一連の研究では、多数のスペクトルの微分から因子分析を行うことにより、複数の組成に対応する因子を抽出することができることを示した。そして、その結果を各因子の平面分布や鉛直分布として表現することで、現在及び過去の海洋環境を反映した組成分布の平面分布や時間変化の解明へと応用した。一方この方法では、得られた組成の値は重量%のような定量的な数値ではなく、相対的な因子値 (ファクタースコア) としてのみ表現されるため、半定量的にしかならないという限界がある。これは、複雑な組成の混合物である海底堆積物では、マトリクス効果と呼ばれる複数の鉱物のスペクトルの干渉が生じて定量化を難しくしていること (Deaton and Balsam, 1991) にも一因がある。さらに、因子分析の手法では、Balsam and Deaton (1991) の因子1 (第9図) のようにいかなる鉱物にも特定できな

い因子が抽出されてしまうことがあるという問題がある。これは可視光の限られた波長域での組成の分解能の低さに由来すると考えられ、後に Balsam *et al.* (1995) により近紫外-可視光-近赤外に波長域を拡大して行われた研究の結果、因子1の一部はイライトおよび石英と解釈できる因子に分解できることが示されている。

それでは、海底堆積物を構成する各組成を重量%等の定量的な数値として解明することはできないのであろうか? このような試みは不完全ではあるが、Mix *et al.* (1995) 及び Balsam and Deaton (1996) により行われている。Mix *et al.* (1995) は、ODP の船上で、半割コアの表面の可視-近赤外 (455-945nm) の反射スペクトルを分光測色計により非破壊で迅速に自動計測するシステムを構築し、Leg 138 の掘削試料の堆積物の主成分 (炭酸カルシウム・生物源オパール・非生物源堆積物) を推定した。彼らは、得られた反射スペクトルの各波長の反射率と堆積物の主成分の化学分析値の重相関分析を行い、二次的回帰式を求めた。回帰式から推定されたコアの3主成分の値を分析値と比較したところ、炭酸カルシウムでは誤差平均9%と良い結果が得られたが、非生物源堆積物と特に生物源オパールでは一部に大きな違いが認められた。こ



の原因は、非生物源堆積物の組成が時間とともに変化すること、生物源オパールと炭酸カルシウムの反射スペクトルがこの波長域では類似しているため両者の識別が困難で、特に生物源オパールの高いところで低く見積もってしまう傾向があるためと考えられる。Balsam and Deaton (1996)は、Balsam *et al.* (1995; 1997)と同様に乾燥粉末試料の拡散反射光の近紫外-可視-近赤外 (250-850nm) の反射スペクトルを測定し一次の回帰式を求めるという手法で、大西洋の表層のサンプルと Mix *et al.* (1995)も用いたODP Site 847のコア試料の炭酸塩、有機炭素及びオパールの定量を試みた。化学分析値によるテストの結果、いずれの組成についても0.97-0.99のきわめて高い相関係数が得られた。特に、Site 847のオパールの定量では、Mix *et al.* (1995)の推定よりも精度が高く、Mix *et al.* (1995)では用いなかった近紫外線の波長域が、オパールと炭酸塩の識別に重要であると考察している。しかしながら、Balsam and Deaton (1996)の推定法によっても、オパールの定量誤差と炭酸塩含有量に相関が認められ、両者の識別が完全ではないことを示している。また、炭酸塩や有機炭素の定量でも、化学分析値との間に一部に絶対値の系統的な誤差が認められたが、これは炭酸塩や有機炭素の存在形態が単一でないためと考えられる。

このようなMix *et al.* (1995)とBalsam and Deaton (1996)との結果の違いは、前者は船上での水分を含む堆積コアの非破壊の測定、後者は実験室で乾燥粉末試料の測定で、波長域も異なるため単純に比較できない。水分を含む生の堆積物の測定による組成の推定と、実験室での乾燥粉末試料の測定による推定との間にどの程度再現性があるのかという問題も確認しておくべき問題である。Balsam *et al.* (1997)はODPのアマゾン海底扇状地の掘削試料について、船上でミノルタCM-2002分光測色計を用いた非破壊の可視光 (400-700nm) の反射スペクトルと、実験室で乾燥粉末試料を用いたPerkin-Elmer Lambda 6分光測色計による可視光反射スペクトルの比較を行った。その結果、非破壊コアの測定では間隙水による光の吸収のために、特に長波長域で乾燥試料よりも低い反射率を示す。一方反射スペクトルの微分関数は、

非破壊コアで変化が少し小さくなるものの、良く似た傾向を示し、両方法間で少なくとも定性的には比較が可能なことを示している。さらに、両者で同じ可視光域のスペクトルを使って因子分析を行い比較したところ、非破壊コアの測定では4つの因子が、乾燥試料の測定では7つの因子が得られた。非破壊コアの測定で得られた4つの因子はいずれも乾燥試料の測定から得られた7つの因子の中に対応するものが認められることから、両方法間の比較はある程度可能と考えられるが、これら4つの因子が占める重要度は両方法間で異なり、両方法間での定量的な比較は困難である。この違いが、水を含んだ堆積物と乾燥試料の違いに起因しているのかどうかは、両方法で用いられた機器の特性が異なるため、はっきりしない。

#### 4. まとめ

以上に紹介してきたことから、海洋環境の変遷の研究に色相計測を適用する利点と現状での問題点を以下のように整理することができる。

1. 肉眼記載に比べて客観的・定量的な数値データが得られる。
2. 高時間分解能の数値データを迅速に測定できる。
3. 赤鉄鉱・針鉄鉱・有機炭素など特定の鉱物・物質に対してはきわめて感度が高く、X線回折法などで検出不可能な極微量の存在量でも検出可能である。
4. 一方、堆積物の主要構成物であっても、炭酸カルシウム・オパールなどの感度は低く検出が難しい。
5. 堆積物の色は、水分、粒度、酸化状態などに複雑に影響されていることや、マトリックス効果の影響があるため、組成の定量は一般に難しい。現状ではある程度の定量に成功しているのは、炭酸塩、オパール、有機炭素、鉄鉱物など一部の物質に限られている。
6. 現状の色相計測の研究は開発段階にあるため、様々な機器・手法・解析方法・表色法で行われており、相互にデータの互換性がないことが比較研究や再現性のチェックを妨げている。今後

は手法の標準化の方向に向かい、データの共有化をはかることが必要である。

謝辞：地質調査所海洋地質部の川幡穂高博士及び池原 研博士には本原稿を読んでいただき、ご意見をいただいた。記して感謝いたします。

#### 文 献

- Balsam, W.L., Damuth, J.E. and Schneider, R.R. (1997) : Comparison of shipboard vs. shore-based spectral data from Amazon Fan cores: implications for interpreting sediment composition. In Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., and Peterson, L.C. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 155: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 193-215.
- Balsam, W.L. and Deaton, B.C. (1991) : Sediment dispersal in the Atlantic Ocean: Evaluation by visible light spectra. *Rev. Aquat. Sci.*, 4, 411-447.
- Balsam, W.L. and Deaton, B.C. (1996) : Determining the composition of late Quaternary marine sediments from NUV, VIS, and NIR diffuse reflectance spectra. *Mar. Geol.*, 134, 31-55.
- Balsam, W.L., Otto-Bliesner, B.L. and Deaton, B.C. (1995) : Modern and last glacial maximum eolian sedimentation patterns in the Atlantic Ocean interpreted from sediment iron oxide content. *Paleoceanography*, 10, 493-507.
- Balsam, W.L. and Wolhart, R. (1993) : Sediment dispersal in the Argentine Basin: Evidence from visible light spectra. *Deep-Sea Res. Part A*, 40, 1001-1031.
- Barranco Jr., F.T., Balsam, W.L. and Deaton, B.C. (1989) : Quantitative reassessment of brick red lutites: Evidence from reflectance spectrophotometry. *Mar. Geol.*, 89, 299-314.
- 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., Niitsuma, N., et al., Proc. ODP, Sci. Results, 117: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 239-253.
- Chester, R. and Elderfield, H. (1966) : The infra-red determination of total carbonate in marine carbonate sediments. *Chem. Geol.*, 1, 277-290.
- Chester, R. and Elderfield, H. (1968) : The infra-red determination of opal in siliceous deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 1128-1140.
- Chester, R. and Green, R.N. (1968) : The infra-red determination of quartz in sediments and sedimentary rocks. *Chem. Geol.*, 3, 199-212.
- Deaton, B.C. and Balsam, W.L. (1991) : Visible spectroscopy-A rapid method for determining hematite and goethite concentrations in geological materials. *J. Sediment. Petrol.*, 61, 628-632.
- Deaton, B.C. and Balsam, W.L. (1996) : Determination of metalloporphyrins in rocks, sediments and other geological materials using total reflectance spectrophotometry. *Org. Geochem.*, 24, 323-331.
- GRIP Members (1993) : Climate instability during the last interglacial period recorded in the GRIP ice core. *Nature*, 364, 203-207.
- Herbert, T.D., Tom, B.A. and Burnett, C. (1992) : Precise major component determination in deep-sea sediments using Fourier transform infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1759-1763.
- 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.
- Merrill, R.B. and Beck, J.W. (1995) : The ODP color digital imaging system: color logs of Quaternary sediments from the Santa Barbara Basin, Site 893. In Kennett, J.P., Baldauf, J.G. and Lyle, M., Proc. ODP, Sci. Results, 146: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 45-59.
- Mix, A.C., Harris, S.E. and Janecsek, T.R. (1995) : Estimating lithology from noninclusive reflectance spectra: Leg 138. In Pisias, N.G., Meyer, L.A., Janecsek, T.R., Palmer-Julson, A., and van Andel, T.H., Proc. ODP, Sci. Results, 138: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 413-427.
- Nagano, T. and Nakashima, S. (1989) : Study of colors and degrees of weathering of granitic rocks by visible diffuse reflectance spectroscopy. *Geochem. J.*, 23, 75-83.
- Nagao, S. and Nakashima, S. (1991) : A convenient method of color measurement of marine sediments by colorimeter. *Geochem. J.*, 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.
- 中嶋 健・川幡穂高・長尾誠也 (1998) : 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. *地質雑*, 104, 64-67.
- 中嶋 悟 (1994) : 地球色変化 -鉄とウランの地球科学-. 近未来社, 292pp.
- Schaaf, M. and Thurow, J. (1994) : A fast and easy method to derive highest-resolution time-series data sets from drillcores and rock samples. *Sediment. Geol.*, 94, 1-10.
- Schaaf, 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.
- 多田隆治 (1997) : 最終氷期以降の日本海及び周辺域の環境変遷. 第四紀研究, 36, 287-300.
- Tada, R., Irino, T. and Koizumi, I. (1995) : Possible Dansgaard-Oeschger oscillation signal recorded in the Japan Sea sediments. In Tsunogai, S., Iseki, K., Koike, I. and Oba, T., eds., Global fluxes of carbon and its related substances in the coastal sea-ocean-atmosphere system. Proc. 1994 sapporo IGBP symposium, M&J International, Yokohama, 517-522.
- 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., Ingle, J.C., Jr., von Breyman, M.T., Barron, J., et al., eds., Proc. ODP, Sci. Results, 127/128, Pt. 1: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 577-601.

NAKAJIMA Takeshi (1998) : Evaluation of ocean environmental changes from sediment color.

<受付：1998年6月19日>