

平成30年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13912

研究課題名(和文) 生物起源炭酸塩の有機物酸素同位体比分析による水温及び海水酸素同位体比の両方の復元

研究課題名(英文) Reconstruction of both salinity and temperature from oxygen isotope of biogenic calcium carbonate

研究代表者

白井 厚太郎 (SHIRAI, Kotaro)

東京大学・大気海洋研究所・助教

研究者番号：70463908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：貝殻やサンゴ骨格など生物がつくる炭酸カルシウムの骨格を分析することで過去の環境を復元することが可能である。炭酸カルシウムの「酸素同位体比」という指標は、形成時の水温を復元するための強力な指標としてこれまで用いられてきたが、最も重要な問題が塩分の影響を分離できないことであった。本研究では、炭酸カルシウム骨格に微量に含まれる有機物に着目し、そこに含まれる「酸素同位体比」や「炭素同位体比」に着目することで塩分の影響を分離する手法の開発を試みた。ムラサキガイの殻に付着した有機物の皮の「炭素同位体比」の分析手法を確立し、指標としての有用性を評価した結果、河川流入量の良い指標となることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Analysis of biogenic calcium carbonate such as bivalve shell and coral skeleton enable to reconstuct past environments. Although oxygen isotopic ratio of biogenic calcium carbonate has been used as a powerful proxy for reconstruction of water temperature at the time of formation, the most important problem was that it can not separate the effect of salinity. In this study, we focused on organic materials contained in a trace amount in the calcium carbonate skeleton, attempting to develop a method for separating the influence of salinity based on oxygen and carbon isotopic ratio. We established an analysis method of carbon isotopic ratio of the organic peel "periostrucm" adhering to the shell of the mussel, evaluated its usefulness as proxy, and confirmed that it is a reliable proxy for riverine input.

研究分野：古環境学，地球化学

キーワード：酸素同位体比 生物起源炭酸塩 古環境指標 水温復元 二枚貝 安定同位体

1. 研究開始当初の背景

生物起源炭酸塩の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$) は古環境復元で最も多く分析される信頼性の高い古水温指標である。特に、二枚貝殻、有孔虫殻、魚類耳石などは、無機的炭酸塩と同様に周囲の海水と同位体平衡で形成されると考えられており、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ と海水の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$) の差は温度と負の関数となる。

$$(\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}}) = f(\text{Temperature})$$

そのため、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ の値が既知であれば $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ を分析する事で形成時の水温を復元可能である。ただしこの式が示すよう、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ は水温だけでなく $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ にも影響を受ける。海洋の $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ は塩分と直線関係で変化し、さらに地質スケールでは氷床量に応じて変動する。そのため、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ から水温と $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ の寄与を分離することは、炭酸塩を用いた古環境復元の分野で最も重要な課題の一つである。

生物起源炭酸塩から水温と塩分の影響を分離する手法として、Sr/Ca 比や Mg/Ca 比など塩分変化の影響を受けにくい元素比指標から水温を復元し、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ の変動から水温の寄与を差し引く事で $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ を計算する手法が挙げられる。1990年代にこの手法が開発されて以来、革新的な研究成果が多く発表されるようになった。ただし、元素比水温指標と $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ の組み合わせはサンゴ骨格や有孔虫殻では比較的有效であるものの、二枚貝殻や耳石などでは元素比が水温を精度良く反映しないため、水温と塩分の分離は困難であった。また2000年代になってからは carbonate clumped isotope が $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ の影響を受けにくい独立した水温指標として注目されているが、古環境復元に応用するには精度が十分でない場合も多い。また微量元素も carbonate clumped isotope も生物活動に強く影響を受け、水温を反映しない場合がある事も問題である。このように、生物起源炭酸塩から水温と塩分の両方を復元する事は、古環境復元に非常に強く望まれる手法であるにも関わらず、いまだ手法が十分に確立されているとは言えない。

2. 研究の目的

本研究では「生物起源炭酸塩にわずかに含まれる有機物の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{organics}}$) が $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ を反映する」という作業仮説に基づき、生物起源炭酸塩の $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{organics}}$ を分析する事で水温と $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ (塩分) をそれぞれ復元する手法を確立する事を目的とする。

3. 研究の方法

広い塩分範囲に生息し殻皮が簡単に分取可能なムラサキガイをモデル生物とした。モデル生物とするムラサキガイは(1)幅広い塩分範囲に生息する、(2)表面に殻内有機物と連続している殻皮があるため有機物の

採取が容易である、という利点がある。塩分と $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ のデータの蓄積のある岩手県大槌湾と東京湾を調査地域とした。

4. 研究成果

岩手県大槌町にある東京大学大気海洋研究所国際沿岸海洋研究センターがある大槌湾の沿岸7地点から春夏秋冬を網羅するよう年に4回以上、ムラサキガイ・海藻・海水の試料採取を実施した。また河川が無く淡水の影響が小さいと考えられる、隣の船越湾の岸壁においても同様のサンプリングを実施した。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ の塩分依存性のエンドメンバーとして大槌湾に流入する大槌川・小槌川・鵜住居川の3河川から河川水を採取した。

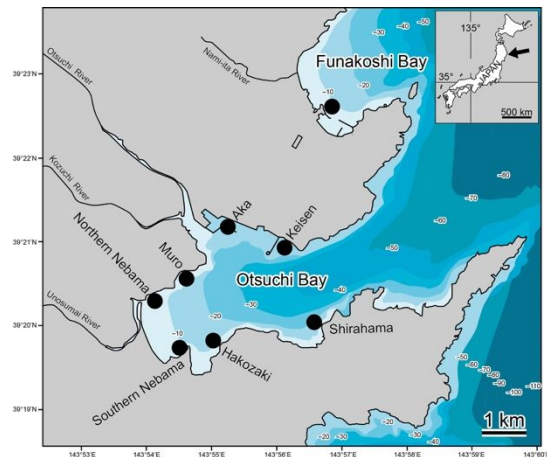


図1. サンプル採取地点

湾内の河川水の影響を最も強く受ける地点において、夏期の最低塩分が15psu程度まで低下し、その際には $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ は -4 ~ -5 パーミルまで低下することを明らかにした。この値は大槌湾に流入する河川水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ の分析により得られた -8 ~ -9 パーミルという値と整合的であった。また、湾内の塩分および $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ の地理的分布は、3河川の河口がある湾奥部で低く、湾口部で高い傾向を示し、その地理的傾向は降水量の多い夏期において顕著であった。これらの塩分および $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ の季節変化の結果は、採取したムラサキガイは塩分の影響を評価するのに適したサンプルセットであることを支持している。

当初計画ではムラサキガイを塩分を変えて飼育実験を行うことで「正解」が既知の試料を基本材料として用いる予定であった。しかし、申請金額に対する交付金額の減額、当初雇用予定であった技術補佐員の雇用が叶わなかった、などの理由により当初の計画通りに研究を遂行することが困難となった。そのため研究計画を変更し、平成28年度はまずは予備的な実験として、淡水に生息する二枚貝と海産二枚貝の $\delta^{18}\text{O}_{\text{organics}}$ の分析を実施し値の比較を行った。その結果、淡水二枚貝の $\delta^{18}\text{O}_{\text{organics}}$ は海産二枚貝と比較して有意に

低い組成を示すことを明らかにした。この結果は当初の作業仮説である $\delta^{18}\text{O}_{\text{organics}}$ が環境水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ の組成を反映するという変動と整合的であった。しかし、それぞれ分析した部位の形成時の $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ の組成が未知であるという問題により、その組成の定量的な解釈が困難であった。

そこで平成 29 年度に実際にムラサキガイのサンプルに取りかかる際にはさらに方針を変更し、まずは陸源物質の信頼性の高い指標となる炭素同位体比、および殻の酸素炭素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{shell}}$) について分析する事で淡水(塩分)がサンプルに及ぼす影響について既に確立された手法で定量的に評価したうえで、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{organics}}$ の分析に取り組むこととした。それぞれ採取したムラサキガイのサンプルについて、閉殻筋・殻皮の炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}_{\text{organics}}$ の分析を行った。その結果、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{organics}}$ は淡水の影響を受けやすい湾口部に近い程低い値を示し、その季節周期は淡水の影響を受けやすいことを明らかにした。

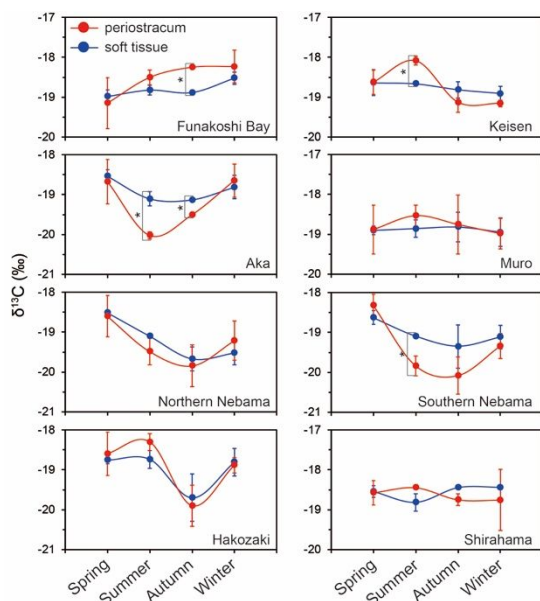


図 2. $\delta^{13}\text{C}_{\text{organics}}$ の地理的分布及び季節変動

さらに、本研究の最終的な目的である古環境復元に応用するためには殻内有機物もしくは殻皮から組成が復元できる必要がある。そこで、筋肉だけでなく殻皮の分析も実施した結果が図 2 の赤色のシンボルである。図 2 のように、殻皮も筋肉と同様の傾向を示すことから殻皮も筋肉同様に陸起源の炭素流入の良い指標となること、かつ振幅が大きいため殻皮は筋肉と比べて代謝回転速度が高いこと、が示唆された。

加えて、殻皮が時系列の環境変化を記録していることを示すため、最後の冬に採取したムラサキガイの殻皮の $\delta^{13}\text{C}_{\text{organics}}$ および殻の $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{shell}}$ について成長方向にそって分析した。

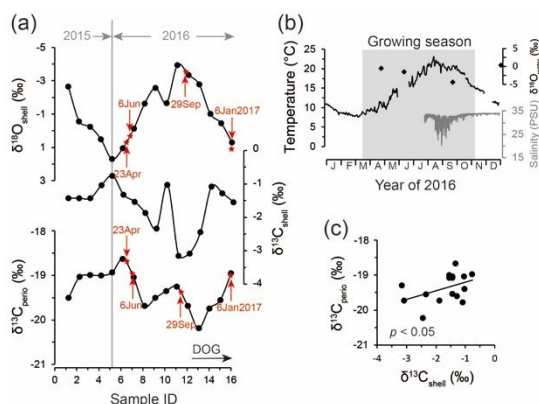


図 3 殻皮の $\delta^{13}\text{C}_{\text{organics}}$ および殻の $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{shell}}$ の時系列変遷

その結果、殻の $\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}}$ から正確な形成日時およびその時の水温・塩分が明らかにできること、殻皮の $\delta^{13}\text{C}_{\text{organics}}$ および殻の $\delta^{13}\text{C}_{\text{shell}}$ は同調して変化している、つまりいずれも河川水の影響を強く反映していること、そして殻皮と殻の分析を組み合わせることで、河川水流入の履歴を復元できる事を示している。この成果は現在、Environmental Science and Technology 誌に投稿中である。さらに、これと同一のサンプルについて $\delta^{18}\text{O}_{\text{organics}}$ を分析することで「正解」がわかっているサンプルとして解釈することが可能となる。

現在、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{organics}}$ の分析を進めており、ここで示したサンプルを分析することで当初の作業仮説が確かめられる状況にある。上述の理由で申請時の計画通りには研究が進まなかったものの、限られた予算と研究資源のなかで非常に興味深い成果が得られていると言えるだろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 30 件)

Kaoru Kubota, Kotaro Shirai, Naoko Murakami-Sugihara, Koji Seike, Masayo Minami, Toshio Nakamura, Kazushige Tanabe (in press) Bomb-14C Peak in the North Pacific Recorded in Long-lived Bivalve Shells (*Mercenaria stimpsoni*). Journal of Geophysical Research-Ocean. <https://doi.org/10.1002/2017JC013678>

Koji Seike, Shinji Sassa, Kotaro Shirai, Kaoru Kubota (2018) Lasting impact of a tsunami event on sediment-organism interactions in the ocean. Journal of Geophysical

Research-Ocean, 123, 1376-1392, <https://doi.org/10.1002/2017JCO13746>
Kotaro Shirai, Kaoru Kubota, Naoko Murakami-Sugihara, Koji Seike, Masataka Hakozaiki, Kazushige Tanabe (2018) Stimpson's hard clam *Mercenaria stimpsoni*, a multi-decadal climate recorder for the northwest Pacific coast. Marine Environmental Research, 133, 49-56. doi:10.1016/j.marenvres.2017.10.009
Kazushige Tanabe, Toshihiro Mimura, Tsuzumi Miyaji, Kotaro Shirai, Kaoru Kubota, Naoko Murakami-Sugihara, Bernd R. Schöne (2017) Interannual to decadal variability of summer sea surface temperature in the Sea of Okhotsk recorded in the shell growth history of Stimpson's hard clams (*Mercenaria stimpsoni*). Global and Planetary Change, 157, 35-47. doi:10.1016/j.gloplacha.2017.08.010
Koji Seike, Kotaro Shirai, Naoko Murakami-Sugihara (2017) Using tsunami deposits to determine the maximum depth of benthic burrowing. Kaoru Kubota, Kotaro Shirai, Tomihiko Higuchi, Toshihiro Miyajima (in press) Oxygen and hydrogen isotope characteristics of seawater in Otsuchi Bay and meteoric water of inflowing rivers. Coastal Marine Science
Kaoru Kubota, Kotaro Shirai, Naoko Murakami-Sugihara, Koji Seike, Masako Hori, Kazushige Tanabe (2017) Annual shell growth pattern of the Stimpson's hard clam *Mercenaria stimpsoni* as revealed by sclerochronological and oxygen stable isotope measurements. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 465, 307-315, DOI: 10.1016/j.palaeo.2016.05.016

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

白井 厚太郎 (SHIRAI, Kotaro)
東京大学・大気海洋研究所・国際沿岸海洋研究センター・助教
研究者番号：70463908

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
中塚 武 (NAKATSUKA, Takeshi)
総合地球環境学研究所・教授
研究者番号：60242880

(4)研究協力者
なし