

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18186

研究課題名（和文）鮮新世以降の大気二酸化炭素分圧の高精度制約

研究課題名（英文）Precise determination of atmospheric pCO<sub>2</sub> since Pliocene

研究代表者

窪田 薫（KUBOTA, Kaoru）

国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門（高知コア研究所）・特別研究員（PD）

研究者番号：80774075

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：浮遊性有孔虫のMg/Ca比、酸素同位体、ホウ素同位体を一つの試料から測定する一連の手法を、国内で初めて確立できたことは学術的意義が非常に大きい。手法およびその応用を報じる論文を国際学術誌Scientific Reportsから報告した。また、浮遊性有孔虫のホウ素同位体測定に必要な微量化の技術開発の過程で、様々な困難に直面したが、環境モニタリングを緻密に行うことで、ホウ素の汚染源を複数特定することができた。その結果についても国際学術誌Chemical Geologyから報告した。先進的な技術を有するアルフレッド・ウェゲナー極地研究所に1ヶ月滞在し、手法を学んだことも非常に大きかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海洋表層に生息する浮遊性有孔虫の殻のホウ素同位体は過去の大気中の二酸化炭素濃度を記録する。二酸化炭素は温室効果ガスとして地球の気候変動を支配する要因の一つであり、過去の変動を正しく理解することは、将来の気候変化予測の観点からも非常に重要である。しかしながら、浮遊性有孔虫の殻の中にホウ素はごく微量にしか含まれておらず、同位体比を正確に決定することは極めて困難である。特に、ホウ素はガラス器具や空気などにもふんだんに含まれるため、汚染を徹底的に低減しなければ正確な分析はできない。本研究課題では、国内の研究機関として初めて、浮遊性有孔虫の殻のホウ素同位体分析に成功した。

研究成果の概要（英文）：It was of great academic importance to establish for the first time in Japan analytical procedures for measurements of Mg/Ca ratio, oxygen isotope, and boron isotope from one planktonic foraminifera sample. We published a paper reporting the method and its application from the international journal Scientific Reports. In addition, though we faced various difficulties in developing the technology for reducing the amount of boron isotopes required for measurement of planktonic foraminifera, we identified multiple sources of boron contamination through conducting deliberate environmental monitoring. The results were also published from the international journal Chemical Geology. It was also very important that I stayed at the Alfred Wegener Polar Research Institute, which has advanced technology in the boron isotope measurement, for one month to learn the method.

研究分野：古気候学

キーワード：ホウ素同位体 ホウ素 炭素循環 有孔虫 海底堆積物 質量分析

## 1. 研究開始当初の背景

人間活動に伴う大気の大気二酸化炭素分圧( $p\text{CO}_2$ )の上昇が地球温暖化や海洋酸性化に代表される人為的気候変化を招いている。気候変化の未来を予測し、またそれが生物地球化学的循環や陸域・海洋生態系、人間の社会経済活動に及ぼす影響を予測する上でも、過去の大気  $p\text{CO}_2$  の情報は不可欠である。過去の大気  $p\text{CO}_2$  を記録できる、ほぼ唯一と言っても良い古環境指標の一つが、生物源炭酸カルシウム骨格中のホウ素同位体( $\delta^{11}\text{B}$ )指標である。これまで測定が難しい元素として知られていたが、汚染源の特定や測定技術の進歩によって、多重検出器型質量分析装置を用いて、比較的容易に測定が可能になりつつある。ただし、浮遊性有孔虫といった、骨格中のホウ素量がごく微量のもの(10 ppm 程度)に関しては、依然として分析自体が難しく、世界でも測定可能な研究機関は限定的である。これまで、5 倍程度のホウ素含有量を持つサンゴ骨格については、所属研究グループにおいてすでに測定が可能になっているが、浮遊性有孔虫については前例がなく、本研究が国内初の試みである。

## 2. 研究の目的

本研究は、現在よりも大気  $p\text{CO}_2$  が低く寒冷であった小氷期、現在よりも大気  $p\text{CO}_2$  が高く温暖であった中期鮮新世温暖期という二つの対照的な地質時代における大気  $p\text{CO}_2$  を高精度に復元することを通じて、気候変動および全球炭素循環の理解をより深めることを目的とする。寒冷期と温暖期という対照的な時代に注目することで、気候変動を支配する温室効果ガス  $\text{CO}_2$  の過去の変動要因をよりよく理解できる。

また、浮遊性有孔虫に関して  $\delta^{11}\text{B}$  が分析できるように手法開発を行うことも大きな目的の一つである。浮遊性有孔虫の  $\delta^{11}\text{B}$  から過去の大気  $p\text{CO}_2$  を復元するためには、他にも過去の水温や塩分の復元が必要である。それらを可能にするのが、Mg/Ca 比と酸素同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) である。そこで本研究では、一つの試料から  $\delta^{11}\text{B}$ ・Mg/Ca 比・ $\delta^{18}\text{O}$  のすべてを測定できる一連の測定手法を開発することも目的とした。

## 3. 研究の方法

復元手法として、所属研究グループが世界最高レベルの分析技術を実現している、生物源炭酸カルシウム骨格中の  $\delta^{11}\text{B}$  指標を利用する。対象とする時代に適した時間解像度を有する、海洋表層に生息する造礁サンゴと浮遊性有孔虫という 2 種類の海洋生物の骨格を分析対象とする。

石灰化生物が海水中からホウ素を取り込む際にホウ酸イオンのみを選択的に取り込むが、海水中のホウ酸イオンの  $\delta^{11}\text{B}$  は海水の pH に依存して変動するため、生物源炭酸カルシウム骨格中の  $\delta^{11}\text{B}$  は pH 指標になる。海水の pH と、もう一つの炭酸系の変数(一般に全アルカリ度)が仮定できれば、海水の  $p\text{CO}_2$  が求まる。「海水の  $p\text{CO}_2$  と大気  $p\text{CO}_2$  の差が不変である」という仮定が成り立つ海域では、生物源炭酸カルシウム骨格中の  $\delta^{11}\text{B}$  から大気  $p\text{CO}_2$  を復元できる。

より微量で  $\delta^{11}\text{B}$  を測定できるようにするには、実験中のホウ素汚染を徹底的に抑える必要がある。これまで問題とならなかった汚染源を含め、あらゆる観点から汚染源を特定し、低減のための措置を講じる必要がある。まず、空気由来のホウ素汚染の特性を把握するために、実験室内で暴露実験を行った。堆積物に由来する汚染物質を効果的に除去する方法についても精査した。他にも、自動測定装置に用いるボックスや、試薬類・保存容器からのホウ素汚染についても精査した。

## 4. 研究成果

浮遊性有孔虫の Mg/Ca 比、酸素同位体、ホウ素同位体を一つの試料から測定する一連の手法を確立することに国内で初めて成功した。汚染源となる堆積物の効果的な洗浄方法についても確立することができた。得られた手法を、西赤道太平洋で得られた海底堆積物コアに応用し、海洋表層および亜表層(温度躍層付近)に生息する浮遊性有孔虫である、*Grobigerinoides ruber* と *Torilobatus sacculifer* の殻の  $\delta^{11}\text{B}$  分析を通じて、過去 3 万年間の古環境復元を行った。手法および応用研究の分析結果を、国際学術誌 Scientific Reports から報告した。また、浮遊性有孔虫のホウ素同位体測定に必要な微量化の技術開発の過程で、様々な困難に直面したが、環境モニタリングを緻密に行うことで、ホウ素の汚染源を複数特定することができた。その結果についても国際学術誌 Chemical Geology から報告した。先進的な技術を有するアルフレッド・ウェゲナー極地研究所に 1 ヶ月滞在し、手法を学んだことの意義も非常に大きく、今後さらなる技術開発を進める上での糧になると思われる。

< 引用文献 >

Kubota, K., Yokoyama, Y., Ishikawa, T., Sagawa, T., Ikehara, M., Yamazaki, T. Equatorial Pacific seawater  $p\text{CO}_2$  variability since the last glacial period. *Scientific Reports* 9:13814 (2019).

Kubota, K., Ishikawa, T., Nagaishi, K., Kawai, T., Sagawa, T., Ikehara, M., Yokoyama, Y., Yamazaki, T. (2021). Comprehensive analysis of laboratory boron contamination for boron isotope analyses of small carbonate samples. *Chemical Geology* 576, 120280.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kubota Kaoru, Yokoyama Yusuke, Ishikawa Tsuyoshi, Sagawa Takuya, Ikehara Minoru, Yamazaki Toshitsugu	4. 巻 9
2. 論文標題 Equatorial Pacific seawater pCO2 variability since the last glacial period	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-019-49739-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kubota Kaoru, Ishikawa Tsuyoshi, Nagaishi Kazuya, Kawai Tatsuya, Sagawa Takuya, Ikehara Minoru, Yokoyama Yusuke, Yamazaki Toshitsugu	4. 巻 576
2. 論文標題 Comprehensive analysis of laboratory boron contamination for boron isotope analyses of small carbonate samples	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 120280 - 120280
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemgeo.2021.120280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 窪田 薫
2. 発表標題 長寿二枚貝ピノスガイの殻に刻まれる水温・核実験・津波の履歴
3. 学会等名 第 14 回バイオミネラリゼーションワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田 薫
2. 発表標題 生物源炭酸カルシウム骨格に対する地球化学分析技術を駆使した海洋炭素循環研究
3. 学会等名 日本地球化学会2019年度年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田 薫
2. 発表標題 生物源炭酸カルシウムのホウ素同位体分析に基づく海水pH・大気中CO2濃度復元
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合連合大会2019年大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kubota, K., Yokoyama, Y., Ishikawa, T., Sagawa, T., Ikehara, M., Yamazaki.
2. 発表標題 Last deglacial pCO2 reconstruction in the western equatorial Pacific: new findings and issues of boron isotope proxy.
3. 学会等名 European Geosciences Union General Assembly 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 窪田薫, 横山祐典, 石川剛志, 佐川拓也, 池原実, 山崎俊嗣
2. 発表標題 最終退氷期の大气中二酸化炭素濃度の上昇における赤道太平洋の役割とは
3. 学会等名 2018年度地球環境史学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kubota, K., Yokoyama, Y., Ishikawa, T., Sagawa, T., Ikehara, M., Yamazaki, T.
2. 発表標題 Different CO2 history recorded in boron isotope ratio of two surface dwelling planktonic foraminifers
3. 学会等名 Goldschmidt 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kubota, K.
2. 発表標題 pCO2 reconstruction since Late Miocene using boron isotopes of planktonic foraminifera shells (Site U1476)
3. 学会等名 IODP Exp.361 Postcruise Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 窪田 薫
2. 発表標題 各種プロキシによる鮮新世温暖期の気候状態の復元：有孔虫ホウ素同位体（ 11B）プロキシ～海水pH・大気pCO2復元～
3. 学会等名 低温科学研究所 共同研究集会「未来の温室地球の類型としての過去の温暖期の気候状態の解明」
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関