

平成 22 年 5 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19310011

研究課題名（和文）陸域縞状炭酸塩（鍾乳石、トウファ）から古環境情報をよむ

研究課題名（英文）Extraction of paleoenvironmental records from terrestrial laminated carbonates such as speleothems and tufa deposits

研究代表者

吉村 和久（YOSHIMURA KAZUHISA）

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：80112291

研究成果の概要（和文）：陸域縞状炭酸塩堆積物（鍾乳石とトウファ）を用いた環境変遷の記録の読み取りに関して次のような成果が得られた。i) 蛍光顕微鏡を用いて年縞を計数する絶対年代決定法を確立した、ii) 秋吉台石筍の炭素安定同位体比、微量成分（Mg など）濃度から植生の変遷を読み取ることができた、iii) 平尾台トウファに存在する  $^{137}\text{Cs}$  高濃度部分は原爆および大気圏核実験由来であることが分かった。iv) 沖縄県西表島において、石筍とリュウキュウマツを用いて酸性降水物量の増加が顕在化した時期を特定できた、v) 気温の異なる日本国内の鍾乳洞からの試料を用い酸素同位体比測地質温度計用データの蓄積を行った。

研究成果の概要（英文）：Past environmental information has been extracted from terrestrial laminated carbonates such as speleothems in limestone caves and tufa deposits in karst surface streams as follows: i) It was possible to determine the absolute age using microscopic fluorescent annual layers of the carbonates. ii) The historical anthropogenic vegetation change from forest to grassland on Akiyoshi-dai karst plateau, Yamaguchi was confirmed using the carbon isotope ratios and the concentration of trace elements such as Mg in stalagmites. iii) The unusual high activities of  $^{137}\text{Cs}$  in tufa deposits on Hirao-dai karst plateau, Kitakyushu were due to the global fallout of the atomic bombs and the tests of nuclear weapons in the atmosphere. iv) It is clarified that long-range transport of acid depositions from the Asian Continent has been clearly observed in a stalagmite and a pine tree on Iriomote Is., the Ryukyus, since 1980's. v) The  $\delta^{18}\text{O}$  geothermometer data have been compiled using samples collected from different temperature areas in Japan.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：鍾乳石、トウファ、古環境情報抽出、蛍光年縞、植生変遷、酸性雨、炭素安定同位体比、微量成分、古文書

## 1. 研究開始当初の背景

グローバルおよび地域的な環境の変遷を明らかにするために、氷床コア、サンゴ骨格、湖沼底質、木の年輪などのように、現在手に入れることのできる材料を使って、その中から古環境情報を取り出す試みがなされてきた。何らかの方法で絶対年代を確定するとともに、その年代の明らかになった部分から環境汚染、気候変動などの情報を取り出している。しかし、得られた情報の確かさを明らかにするためには、さまざまな材料によるクロスチェックが必要であり、より広域に渡って調査を行うことで、環境変化がグローバルであるか地域性の強いものであるかを明らかにすることも可能となる。

陸域縞状炭酸塩堆積物（鍾乳石とトゥファ）を用いて地域的あるいは地球規模の環境変遷の記録を読み取る試みは日本国内ではほとんど例がないが、陸域の古環境記録データベースとして非常に利用価値が高いと期待されている。鍾乳石（とくに石筍）に紫外線を照射すると顕微鏡スケールの縞状蛍光が観測され、フルボ酸由来の年単位の縞であることが明らかにされている。U-Th法による絶対年代測定とあわせて、過去数十万年にわたる気候変動と縞の厚さ、酸素・炭素安定同位体比、微量成分濃度との関連の解析がなされてきた。また、トゥファは、陸域で生成する炭酸塩堆積物であり、バウムクーヘンのように数 $\mu\text{m}$ の厚さの年縞をもつ。国内での存在は我々の手により明らかになった。炭酸塩の中ではサンゴ骨格を用いた研究が盛んであるが、対象が海水準変動や平均海水温度などを解明する事に主眼がおかれ、人為的な環境情報の抽出に取り組んだ研究例はほとんどない。また、陸域炭酸塩堆積物に着目して、

人間活動による環境変化の情報を取り出す試みも国内外でほとんどなされていない。

研究代表者は、40年以上にわたって石灰岩地域における物質循環や水循環に関する研究を行ってきた。近年、炭酸塩岩がもつ縞模様から、人間活動による環境変化の情報を取り出す試みを開始した。これまでに炭酸塩堆積物の年縞を蛍光顕微鏡下で計数することにより、従来の放射性同位体を用いた手法よりも簡便かつ精度の高い試料の絶対年代測定法を確立させた。この測定によって決定できた試料の絶対年代をもとに、秋吉台の人為的な草原化が約400年前に始まったことを炭素同位体比から明らかにした。北九州工業地帯における戦後から現代に至る大気汚染状況の変遷を解明した。以上のように、陸域縞状炭酸塩からの古環境情報抽出の機は熟したと考えられる。

## 2. 研究の目的

陸域縞状炭酸塩堆積物（鍾乳石とトゥファ）を用いて地域的あるいは地球規模の環境変遷の記録を読み取り、本邦の陸域の古環境（たとえば古気温、古植生、環境汚染など）記録データベース構築を目的とした。

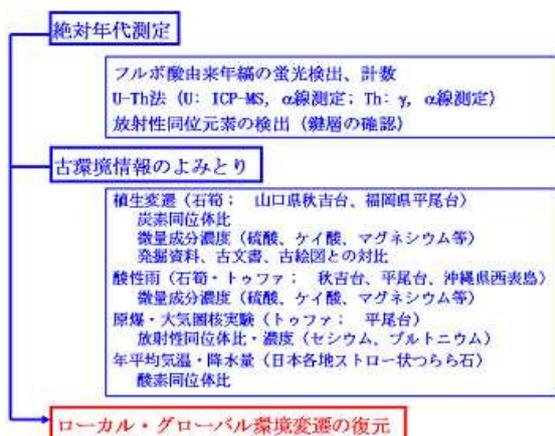
## 3. 研究の方法

ほとんど情報のない国内の縞状炭酸塩を用いて、陸域における古環境情報を蓄積するために、下の図にまとめたように、7項目について調査研究を行った。

(1) 現有設備の一部更新による絶対年代読み取りのための顕微蛍光システムのシステムアップ

(2) U-Th法による鍾乳石の絶対年代測定法の開発

- (3) 石筍試料を用いた植生変遷の読み取り
- (4) 石筍、トゥファ試料を用いた酸性雨の記録の読み取り
- (5) トゥファ試料を用いた原爆・大気圏核実験の痕跡の抽出
- (6) 石筍、トゥファ試料を用いた地質温度計の作製とそれを用いた古気温の読み取り
  - そのための日本各地での試料採取と、基礎データを得るための滴下水やカルスト表流水の継続的採取とその化学分析
- (7) 古文書から抽出される情報との対比



#### 4. 研究成果

期間内に研究集会を計4回開催し、共同研究体制を確認するとともに、情報の共有を図った。

##### 第1回研究集会

期日：平成19年6月9日(土)、10日(日)  
 会場：九州大学六本松キャンパス  
 目的：研究班および研究協力者間の情報交換と今後の研究計画

参加者：15名

##### 第2回研究集会

期日：平成20年1月4日(金)～7日(月)  
 会場：秋吉台科学博物館および秋吉台  
 目的：特に長登銅山に関する情報交換、研究成果の中間報告、長登大坑における採取鍾乳石の選定、秋吉台調査サイト巡検

参加者：11名

##### 第3回研究集会

期日：平成21年1月5日(月)～7日(水)  
 会場：九州大学六本松キャンパス  
 目的：研究成果の取りまとめ、情報交換、投稿論文の作成の割り振り・準備

参加者：18名

##### 第4回研究集会

期日：平成22年1月6日(水)、7日(木)  
 会場：九州大学箱崎キャンパス  
 目的：研究成果の取りまとめ、情報交換、投稿論文の作成の割り振り

参加者：14名

得られたそれぞれの成果は世界的に見てもきわめてユニークであり、気候変動に伴う環境変遷ばかりでなく、ヒトと自然の関わりを高分解能で抽出する手段としての可能性を明らかにできた。

(1) 年縞読み取りのシステムアップ：顕微蛍光法による年縞計測について、XYステージやホトマルの更新などにより現有設備のシステムアップを行い、年縞の計数の信頼性と簡便性の向上をはかった。また、デジタルカメラを顕微鏡鏡筒に装着することで、年縞の二次元画像を撮影することが可能となった(図1)。

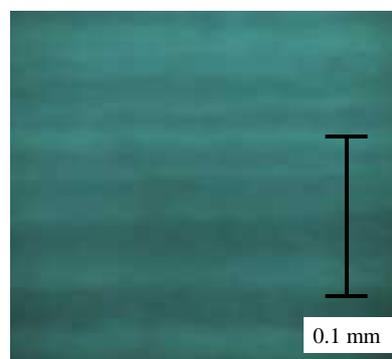


図1. 石筍の年縞(励起波長：365 nm)

(2) U-Th法による鍾乳石の絶対年代測定法の改良：数千年から数十万年前の炭酸塩の絶対年代測定には同位体希釈法に基づいたU-Th

法が適している。そこで、大学の RI センターで分析できる方法の開発を試みた。線、線スペクトロメトリーを用いた同位体希釈法による U-Th 絶対年代測定法のための前処理法およびイオン交換法による U、Th の精製法を確立した。研究はさらに進行中である。

(3) 植生変遷の読み取り：秋吉台において現時点での植生の異なる洞窟からの石筍試料を用い、炭素同位体比以外に植生変遷を反映する微量成分の探索を行った。草原植生の代表の一つであるネザサは C3 植物の炭素同位体比に近いことが明らかになり、Mg のような微量成分濃度を含めた総合的な解析が植生変遷情報抽出に必要であることがわかった。萩藩の古絵図情報は、石筍から今までに得られた植生情報と極めてよく一致することがわかった(図2)。

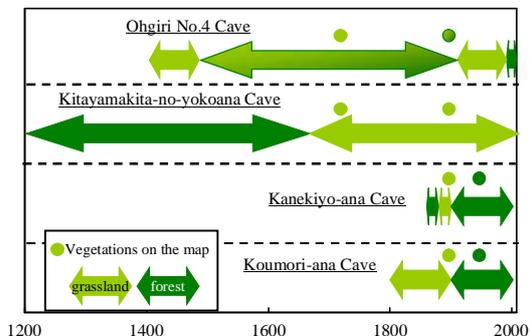
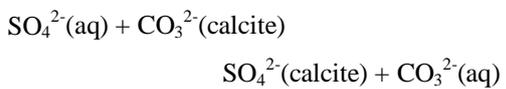


図2. 石筍から抽出した秋吉台の植生変遷情報と古絵図情報(岡本、未公表資料)

(4) 酸性雨の記録の読み取り：平尾台のトゥファに関して、硫酸イオン濃度を用いて過去100年間の局地的酸性雨の歴史の読み取りに成功している。酸性降下物による環境汚染の指標となり得る硫酸イオンは、炭酸イオンとのイオン交換により石筍中に共沈するため、石筍中の硫酸イオン濃度から石筍生成当時の滴下水中に含まれる硫酸イオン濃度を復元可能である。



$$D_{\text{SO}_4} = (\text{SO}_4^{2-} / \text{CO}_3^{2-})_{\text{calcite}} / (\text{SO}_4^{2-} / \text{CO}_3^{2-})_{\text{aq}}$$

山口県秋吉台長登銅山の銅は、奈良の東大寺大仏建立の際に用いられたと伝えられている。鉱業活動初期には酸化帯、後には硫化帯の銅鉱石を利用したと推定されており、硫化帯の銅鉱石の製錬による硫酸化物の発生により、局地的に酸性降下物量が増大したことが予測された。文化庁から許可を得て採取した石筍を用いた分析を行い、年縞の成長速度から決定した絶対年代に対して復元した滴下水中の硫酸イオン濃度を図3に示す。

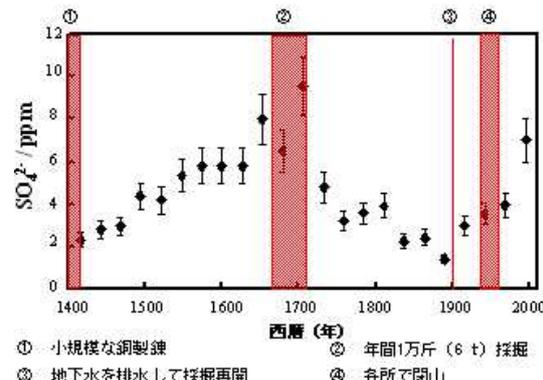


図3. 秋吉台長登銅山大切四号坑より採取した石筍から復元した滴下水中の硫酸イオン濃度と銅山開発の歴史(池田、2009)

滴下水中に含まれる硫酸イオン濃度は、海塩由来の硫酸イオン濃度(1 mg kg<sup>-1</sup>)を大きく上回った。発掘資料や古文書には、長登銅山では1300年の終わりから1400年の初期にかけて小規模な、また、1600年の終わりから1700年の初期にかけて大規模な銅製錬が行われており、1900年代の初期から中期にかけても銅製錬が行われていたと記載されている(池田、未公表資料)。これら資料からの断片的な情報は、石筍より得られた結果と総合的であった。

沖縄県西表島においても現在平均 pH 4.9の酸性雨が降っており、今後の影響評価を行うために、東アジアからの長距離移流に伴う大気汚染が顕在化した時期の特定が必要で

ある。中野洞で採取した石筍中の硫酸イオン濃度およびリュウキュウマツ中の有機態硫黄の安定同位体比測定により、1980年代より酸性雨の影響が大きくなってきたことを明らかにできた。

(5) 原爆・大気圏核実験の痕跡の抽出：平尾台のトゥファについて、 $^{137}\text{Cs}$ だけでなくPu同位体比を測定することで、それぞれの試料中の $^{137}\text{Cs}$ が長崎あるいは広島原爆のどちらからもたらされたかを明らかにするとともに、絶対年代の鍵層としての信頼性を確認した。石坂湧泉付近の表層土壌のPu同位体比を測定したが、長崎原爆に由来する値は得られなかった。鍵層としての高濃度 $^{137}\text{Cs}$ 層の起源はグローバルフォールアウトの可能性が高いと推定される。

(6) 陸域炭酸塩を用いた地質温度計の作製と古環境情報抽出：1960年代より、鍾乳石の炭素・酸素安定同位体組成を用いた古環境の復元が試みられ、これまでに多くの研究成果が報告されている。しかし、鍾乳石形成にあたっては、沈殿時の二酸化炭素の急激な脱ガスや成長速度の違いなどの影響により、鍾乳石を構成する方解石は同位体非平衡下で形成される場合がある。そこで、鹿児島県沖永良部島の水連洞とクリンジョフキの滴水ならびに両鍾乳洞で採取された複数の対となる石筍とストローを試料として、それらの同位体組成の関係について検討した。実測された滴水の温度と酸素安定同位体組成を基に、同位体平衡で形成された場合の鍾乳石の酸素同位体組成を算出し、実測値と比較したところ、いずれも実測値が計算値より大きな酸素同位体組成を示した。同位体非平衡下で沈殿した可能性が高く、その度合いは、鍾乳石の成長速度に影響されていることが示唆された。サンゴ同位体温度計と同様に、鍾乳石の成長速度を考慮すれば、鍾乳石同位

体温度計を作成することができることを明らかにすることができた。

太平洋10年規模振動に関連していると考えられる10年スケールの気候・環境変化が沖永良部島水連洞およびクリンジョフキから採取した石筍に記録されていることを明らかにした。石筍を用いた古気候研究は、中国の複数の石灰洞から採取した石筍の酸素同位体比の変化から過去約22万年間のアジアモンスーンの強度変化を復元したWang et al. (2008)以降ますます盛んになっているが、彼らが示したような千年スケールの気候変化の記録媒体としてのみならず、我々が示したような10年スケールの気候変化や人為起源の環境改変の記録媒体としても有用であることは特筆すべきことであろう。

(7) 古文書から抽出される情報との対比：(3)、(4)ですでに述べたように、炭酸塩から読み取ることのできた情報は、断片的な古文書、発掘資料情報とよく一致しており、本研究の信頼性の評価に有効であった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計17件)

K. Yoshimura, M. Fujikawa, M. Ishida, K. Kurisaki and J. Aizawa, Cave wall erosion near the entrance of Akiyoshi-do Cave, Yamaguchi, *J. Speleol. Soc. Jpn.*, 査読有、**34**, 38-46 (2009).

K. Kurisaki and K. Yoshimura, Novel dating method for speleothems with microscopic fluorescent annual layers, *Anal. Sci.*, 査読有、**24**(1), 93-98 (2008).

吉村和久・栗崎弘輔樹木と鍾乳石に刻まれた大気汚染情報を読む、*化学*, 査読無、**63**(9), 66-67 (2008).

K. Kurisaki and K. Yoshimura, Kinetics of sulfate desorption from strongly acidic cation-exchange resin, *J. Ion Exchange*, 査読有、**18**(4), 158-161 (2007).

[学会発表](計 69 件)

青木雅美・栗崎弘輔・園山幸希・富田麻井・藤川将之・池田善文・岡本透・山田努・眞崎美穂・松田博貴・吉村和久・秋吉台長登の石筍に記録された酸性雨による古植生変化、2009 年度日本地球化学会年会、2009 年 9 月 15 日、広島大学

山田 努・馬淵しの・松田博貴・財津良太・吉村和久・栗崎弘輔・中尾武史、鍾乳石の炭素・酸素同位体組成に記録された 10 年規模の周期的な気候変化、日本地質学会第 116 年学術大会、2009 年 9 月 4 日 6 日、岡山理科大学

K. Kurisaki, T. Nakao and K. Yoshimura, Artificial vegetation change events read from stalagmites, Akiyoshi-dai Plateau, SW Japan, 19th Joint Seminar of the Busan Branch of KCS and the Kyushu Branch of CSJ, May 29-30, 2009, Busan, Korea

富田麻井、栗崎弘輔、藤川将之、天日美薫、吉村和久、鍾乳石中の微量成分を用いた秋吉台の植生変遷の復元、日本地球化学会第 55 回年会、2008 年 9 月 19 日、東京大学

中尾武史・栗崎弘輔・藤川将之・能登征美・吉村和久、炭素安定同位体比を用いた秋吉台の植生変遷の復元(九州分析化学ポスター賞)第 45 回化学関連支部合同九州大会、2008 年 7 月 5 日、北九州

栗崎弘輔・中尾武史・吉村和久、陸域縞状炭酸塩堆積物の新しい絶対年代測定法の確立、第 69 回分析化学討論会、2008 年 5 月 24 日、名古屋

馬淵しの、山田 務、吉村和久、松田博貴、栗崎弘輔、沖永良部島水連洞の石筍を用いた陸上環境変遷の復元、日本地質学会第 114 年学術大会、2007 年 9 月 9 日-11 日、札幌

吉村和久、畑江久美、栗崎弘輔、井倉洋二、高相徳志郎、植生に関する環境情報として鍾乳石に記録される炭素同位体比(展望とトピックス講演)第 68 回分析化学討論会、2007 年 5 月 19 日、宇都宮大学

[その他]

吉村和久(取材協力) ワンダー×ワンダー探検! 驚異の結晶洞窟、NHK 総合テレビ 2009 年 4 月 18 日(土)

吉村和久(取材協力) 石筍から「酸性雨」

毎日新聞朝刊、2007 年 5 月 23 日(水)

吉村和久(監修協力)「水入り大地起つ」 - 中国貴州省知られざる絶景 -、デジタル衛星ハイビジョン、2007 年 4 月 16 日(月)

ホームページ

[http://mole.rc.kyushu-u.ac.jp/~kazuz/index\\_j.html](http://mole.rc.kyushu-u.ac.jp/~kazuz/index_j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉村 和久 (YOSHIMURA KAZUHISA)  
九州大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号：80112291

### (2) 研究分担者

杉原 真司 (SUGIHARA SHINJI)  
九州大学・アイソトープ総合センター・助教

研究者番号：10253402

松田 博貴 (MATSUDA HIROKI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：80274687

山田 努 (YAMADA TSUTOMU)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：50321972

栗崎 弘輔 (KURISAKI KOUSUKE)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：70507839

### (3) 研究協力者

岡本 透

森林総合研究所木曾試験地・主任研究員

池田 善文

美祢市長登銅山文化交流館・館長

中川 良平

愛知教育大学教育学部・非常勤講師

藤川 将之

美祢市秋吉台科学博物館・学芸員

鮎沢 潤

福岡大学理学部地球圏科学科・助教

畑江 久美

九州大学理学府凝縮系科学専攻・修士

富田 麻井

九州大学理学府凝縮系科学専攻・修士

馬淵 しの

東北大学大学院理学研究科地学専攻・修士

中尾 武史

九州大学理学府凝縮系科学専攻・修士

青木 雅美

九州大学理学府凝縮系科学専攻・修士

眞崎 美穂

熊本大学理学部理学科・4 年

財津 良太

熊本大学理学部理学科・4 年

園山 幸希

九州大学理学部化学科・4 年