

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：18001

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24681005

研究課題名(和文) 定量的な気温復元を可能にする石筍の水同位体温度計の開発

研究課題名(英文) Development of isotope analyses system for fluid inclusions of speleothem: toward quantitative temperature reconstructions

研究代表者

植村 立 (Uemura, Ryu)

琉球大学・理学部・准教授

研究者番号：00580143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：気候変動のメカニズムを解明するためには、過去の気候変動を把握することが必要である。しかし、中低緯度の陸域においては、寒暖などの定性的な指標が多く解析を妨げる要因となっている。鍾乳石に含まれる流体包有物の水の酸素・水素同位体比が測定できれば、気温復元や水循環の推定が可能になると期待される。そこで、流体包有物の同位体比測定手法の開発と石筍への適用を目的として研究を行った。開発の結果、微量の流体包有物の水を抽出し、同位体比を測定することが可能になった。この手法を現代と最終氷期の石筍試料に適用し、本手法により気温復元が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Most of the terrestrial climate proxies in mid- and low-latitudes region are qualitative. Isotopic compositions of fluid-inclusion water in speleothems are promising tools, because they give quantitative information to reconstruct the past hydrological and temperature changes. Here, we have developed an isotope measurement technique for fluid inclusions in stalagmite, and applied the method to stalagmites in Okinawa, Japan. The developed system can measure the isotope ratios of fluid-inclusion water in nano-liter quantities. Data from the stalagmite samples of the modern and the last glacial period suggest that it is possible to reconstruct the past temperature.

研究分野：地球化学・古気候学

キーワード：鍾乳石 流体包有物 安定同位体 質量分析 石筍 水の酸素同位体 第四紀 最終氷期

## 1. 研究開始当初の背景

気候変動のメカニズムを解明し影響評価を行うためには、過去の気候変動を把握することが必要である。近年、地球温暖化等が社会的に注目を集めるなか、過去の気候変動(古気候)に関するデータの重要性が増している。なかでも、過去の気温変動はその復元手法の信頼性、地域的な代表性などの点で幅広い議論と関心を呼んでいる。

古気候学の研究では、氷床コアや海底堆積物等が、多くの成果を挙げてきた。しかし、これらの掘削地点は、人類の生活圏から離れており、文明と直結する環境変動を復元することが困難であった。また、二酸化炭素濃度の上昇に対する気温の応答には地域差があると予想され、極域ではない中低緯度地域の気温変動に関する情報が求められている。

これらの問題点を解決できる研究対象として、洞窟内で生成する炭酸塩(石筍)が注目を集めている。石筍は人類と近い環境に存在している。近年、石筍に含まれる微量物質の計測が可能になりつつあり、石筍に関する論文数も飛躍的に増加している。

このような背景のもと、本研究では石筍の「流体包有物」を主なターゲットとして研究を行った。流体包有物とは、石筍に含まれる微量(～0.1%)の「水」のことで、石筍の原料となった洞穴内の滴下水が内部に取り込まれて保存されている。多くの研究では石筍の炭酸塩( $\text{CaCO}_3$ )の酸素同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ )のみを測定して、環境を復元するが、実際に温度の関数となるのは、炭酸カルシウムと水の $^{18}\text{O}$ の差である。したがって、水の同位体比が測定できれば、炭酸カルシウムの $^{18}\text{O}$ との差から気温変動を定量的に推定することができる。と期待される。

## 2. 研究の目的

本研究の最大の目的は、(1)石筍の流体包有物中の水の酸素・水素同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ ・ $\delta\text{D}$ )分析手法の開発である。これに加えて、(2)温度計を確立するための滴下水が石筍に取り込まれるプロセスの検証、(3)開発した手法の沖縄の石筍への適用、も行う。

## 3. 研究の方法

(1)石筍の流体包有物測定方法の開発：必要試料量と処理速度の点から世界最高レベルの測定ラインを目指して、流体包有物の水の $\delta^{18}\text{O}$ ・ $\delta\text{D}$ 測定装置の開発を行った。同位体比分析には、従来の磁場型質量分析計ではなく、近年、市販が開始されたレーザー型安定同位体比アナライザーを用いた。

(2)石筍に水が保存されるプロセスの研究：気温復元手法を確立するための基礎研究として、鍾乳洞の現場観測と人工石筍の室内

実験を行った。

(3)石筍を用いた気候復元と解析：開発した手法を石筍に適用し、過去の流体包有物の同位体比から気候復元を行った。近年のデータ(過去100年以内)については滴下水の同位体比測定や洞窟の気温データなどに基づく総合的な解析を行い、機器観測データとの比較検証を行った。この検証の結果を踏まえて、機器観測開始以前についても、流体包有物の同位体比を用いて定量的な気温復元を行った。U-Th年代測定は、共同研究者のC.-C. Shen教授(国立台湾大)のもとで行った。

## 4. 研究成果

### (1)石筍の流体包有物測定方法の開発

初年度(H24)に、小型の気化・希釈装置を作成し、参照水の測定については市販装置の10分の1程度の試料量で測定可能になった。鍾乳石の流体包有物の同位体比を測定するためには、さらに水の抽出法の開発が必要になる。抽出法としては、より多くの水を抽出できると過去に報告されている熱破壊法を初めに試みた。これは、加熱(300-500)することで石筍を熱破壊し、放出された水の同位体比を測定する方法である。多くの実験を試みたが、 $\delta\text{D}$ が予想される値よりも20-60%低くなり、再現性も安定しない結果となった。種々の間接的なデータからは、この原因は、燃焼により発生した微量ガスによるスペクトル干渉と加熱法そのもの問題によるものと考えられた。

そこで、装置自体は水分子の吸着を低減するために加熱(120-150)し、石筍試料は機械的に破壊する装置を作成した。実験の結果、 $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta\text{D}$ ともに予想される値に近づき、かつ再現性も向上した。これにより、当初計画よりも時間を要したが、H25年度末には、ナノリットルレベル(50-300 nL)の流体包有物の水を抽出し、高い再現性( $\delta^{18}\text{O} \pm 0.2\text{‰}$ )で計測可能な測定システムの原型が固まった。これは、精度・感度ともに世界最高レベルである。具体的には、石筍の $\text{CaCO}_3$ では30-100mgに相当し、従来の数倍程度の高分解能測定が可能になった。

### (2)石筍に水が保存されるプロセスの研究

沖縄県玉泉洞内の気温・湿度・滴下水の安定同位体比を1-2か月ごとに観測した。また、結晶成長が現在も観測できる滴下水の直下にガラスプレートを設置し、1-2か月ごとに人工的な石筍( $\text{CaCO}_3$ )を採取した。降水の酸素・水素同位体比は、2008年から継続している沖縄本島の観測に加えて南大東島でも1年間の観測を行った。

滴下水の $\delta^{18}\text{O}$ は、降水の年平均値と誤差範囲内で一致しており、変動幅(1)は狭く( $\pm 0.29\text{‰}$ )帯水層で均質化された水が洞窟内に

滴下していることを示唆していた(図1)。 $\delta D$ も $\delta^{18}O$ と同様に降水の年平均値と一致していた。また、ガラスに生成した $CaCO_3$ の $\delta^{18}O$ と滴下水の $\delta^{18}O$ から、経験的な Calcite- $H_2O$  酸素同位体分別係数( )を求めた(図2)。

また、さらにコントロールされた条件下での流体包有物と石筍の分別係数を求めるために、実験室内で人工石筍を作成する実験を行った。しかし、実験室で、滴下法により石筍を高速で生成すると微結晶の集合状になってしまい、流体包有物を保持した人工的な石筍を生成することはできなかった。

### (3) 石筍を用いた気候復元と解析

玉泉洞(沖縄県)で採取した小型の石筍を用いて、流体包有物の $\delta^{18}O$ と $\delta D$ 値と成果(2)で観測した滴下水等の値の比較を行った。2個の石筍は、U-Th年代測定の結果、近年(5-80年前)成長したものであることが分かった。流体包有物の $\delta^{18}O$ と $\delta D$ 値は、滴下水の値(すなわち降水の年平均値)と整合的であった(図1)。この結果は、流体包有物の同位体比は $CaCO_3$ との再平衡や保存における蒸発等の二次的な影響をほとんど受けていないことを示している。すなわち、流体包有物の同位体比は、過去の滴下水の同位体比(降水の平均値)を保存していることを示唆している。

同じ小型石筍の $CaCO_3$ の $\delta^{18}O$ 値を測定し、流体包有物の $\delta^{18}O$ 値を用いて、同位体分別係数( )を求めた(図2)。このをガラスプレート実験で求めた(成果(2)参照)と比較したところ、誤差範囲内で一致していた。この結果は、石筍の $CaCO_3$ と流体包有物の $\delta^{18}O$ 値から過去の同位体分別係数が測定可能であることを示している(図2)。このは温度に依存して( $\sim 0.2\text{‰}/^\circ\text{C}$ )変動するため、過去のから気温変動を推定することが可能であることを示唆している。

この手法を、完新世初期から最終氷期にかけて成長していた玉泉洞の石筍に適用した。その結果、測定されたからは、最終氷期(2万6千年前)の気温が $8.2 \pm 2.4$  低かったことが示唆された。

これらの結果は、複数の国内・国際学会での発表を行った。(1)(2)(3)の成果のうち、手法の開発・洞窟での現場観測・石筍試料への適用結果、は相互に深く関係する内容のため、全ての結果を1つの論文としてまとめ国際誌に投稿し、掲載された(Uemura et al., Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016)。なお、この論文は研究成果の普及と活用を促進するため、オープンアクセスとして公開した。

なお、本研究は、平成24年度~平成27年度の4年間を計画していたが、「研究計画最終年度前年度の応募」として、発展的な研究課題を申請し採択されたため、研究期間は1年間短縮した。

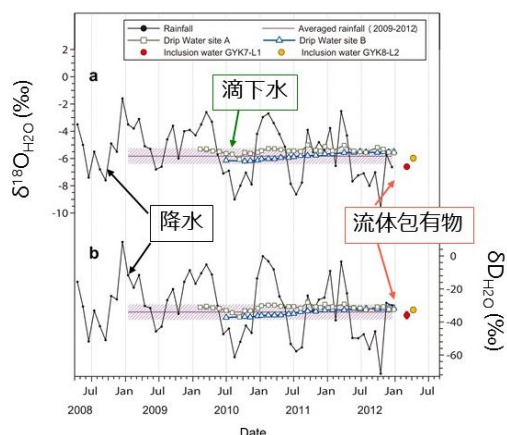


図1 降水・滴下水・流体包有物の $\delta^{18}O$ と $\delta D$  (Uemura et al., 2016 を改編)

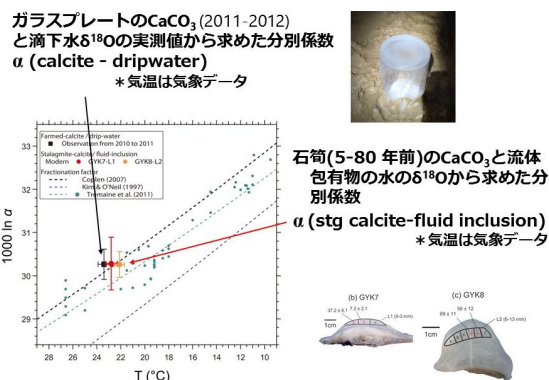


図2 小型石筍とガラスプレート実験から求めた同位体分別係数の比較 (Uemura et al., 2016 を改編)

## 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3件)

- ① Ryu Uemura, Masashi Nakamoto, Ryuji Asami, Satoru Mishima, Masakazu Gibo, Kosuke Masaka, Chen Jin-Ping, Chung-Che Wu, Yu-Wei Chang, Chuan-Chou Shen, Precise oxygen and hydrogen isotopic determination of speleothem inclusion water in nanoliter quantities using cavity ring-down spectroscopic techniques, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172, 159-176, 2016, doi:10.1016/j.gca.2015.09.017 (査読有)
- Ryuji Asami, Mika Konishi, Kentaro Tanaka, Ryu Uemura, Masahide Furukawa, Ryuichi Shinjo, Late Holocene coral reef environment recorded in *Tridacna* shells from archaeological sites in Okinawa-jima, subtropical southwestern Japan, *Island Arc*, 24, 61-72, 2015, doi: 10.1111/iar.12076 (査読有)

Ryu Uemura, Nao Yonezawa, Kei Yoshimura, Ryuji Asami, Hisashi Kadena, Keita Yamada, Naohiro Yoshida, Factors controlling isotopic composition of precipitation on Okinawa Island, Japan: Implications for paleoclimate reconstruction in the East Asian Monsoon region, *Journal of Hydrology*, 475, 314-322, 2012, doi:10.1016/j.jhydrol.2012.10.014( 査読有 )

[学会発表](計 10 件)

- ①植村立, 仲本壮志, 三嶋 悟, 浅海竜司, 儀保雅一, 眞坂昂佑, Chen Jin-Ping, Chung-Che Wu, Yu-Wei Chang, Chuan-Chou Shen, 日本地球化学会年会, 2014/9/16-18, 富山大学(富山・富山市) 三嶋悟, 仲村賢作, 植村立, 鍾乳石中の流体包有物の同位体比測定法の改良: 石筍同一層内の均一性の検証, 日本地球化学会年会, 2014/9/16-18, 富山大学(富山・富山市)
- 植村立, 仲本壮志, 儀保雅一, 三嶋悟, 浅海竜司, 分光式質量分析計による石筍中の流体包有物の水の同位体組成測定法の開発, 日本地球惑星連合大会, 2014/4/28-5/2, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)
- 浅海竜司, 小西香, 田中健太郎, 植村立, 古川 雅英, 新城 竜一, 沖縄島の遺跡から出土したシャコガイ殻化石によるサンゴ礁環境解析日本地球惑星連合大会, 2014/4/28-5/2, パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)
- Masashi Nakamoto, Ryu Uemura, Masakazu Gibo, Satoru Mishima, Ryuji Asami, Isotopic composition of water from fluid inclusions in stalagmites using thermal and crushing extraction, American Geophysical Union fall meeting, 2013/12/9-13, サンフランシスコ, アメリカ
- 仲本壮志, 植村立, 儀保雅一, 三嶋悟, 浅海竜司, 加熱法により抽出した石筍に含まれる流体包有物の水の同位体組成, 日本地球化学会 年会, 2013/9/11-13, 筑波大学(茨城県・つくば市)
- 松本理誠, 植村立, 宮城正宙, 藤村弘行, 新垣雄光, 棚原朗, 硫黄安定同位体比による沖縄本島における湧水中の硫酸イオン濃度上昇の要因解析, 日本地球化学会年会, 2013/9/11-13, 筑波大学(茨城県・つくば市)
- Uemura, R., M. Nakamoto, M. Gibo, R. Asami, Oxygen and hydrogen isotope measurements of water from fluid inclusions in stalagmites using cavity ring-down spectroscopy, American Geophysical Union fall meeting, 2012/12/3-7, サンフランシスコ, アメリカ
- ⑨Wang, H.-C., C.-C. Shen, C. Sakonvan, L.

Ludvig W. Barbara, X.-Y. Jiang, H.-C. Li, R. Asami, and R. Uemura, An absolute-dated Indian summer monsoon record over the past 16 kys from Thamklang Cave, Thailand, American Geophysical Union fall meeting, 2012/12/3-7, サンフランシスコ, アメリカ

植村立, 過去の水の同位体比は何を示すか? 日本第四紀学会 公開シンポジウム, 2012/8/22, 立正大学(埼玉・熊谷市)

[図書](計 2 件)

- ①新版 雪氷辞典, 公益社団法人日本雪氷学会編(項目分担), 古今書院, 2014, 307 ページ ISBN-13: 978-4772241731
- 琉球列島の自然講座 サンゴ礁・島の生き物たち・自然環境 琉球大学理学部 「琉球列島の自然講座」編集委員会, 2015, ボーダーインク, 分担部分 3-4 「鍾乳石の内側」 ISBN-13: 978-4899822721

[その他]

ホームページ等

<http://www.cc.u-ryukyu.ac.jp/~ruemura/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

植村立 (Uemura Ryu)

琉球大学・理学部・准教授

研究者番号: 00580143