

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710011

研究課題名(和文)陸域炭酸塩中の炭素安定同位体による環境情報保存のオンサイトでの解明

研究課題名(英文) Estimation of carbon isotope equilibria for calcite precipitation by on-site analysis

研究代表者

栗崎 弘輔 (Kurisaki, Kousuke)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70507839

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円、(間接経費) 630,000円

研究成果の概要(和文)：洞内に生成する石筍は鍾乳石の一種で、数十～数万年という長い時間をかけて生成する陸域の炭酸塩である。成長した間に周囲の環境由来の成分が含まれており、年代と共に成分分析をすることで、歴史にない過去の情報を復元することが可能である。そこで炭酸塩の主成分である炭素安定同位体に注目した。炭素安定同位体比は地表の植生に大きく依存する。しかしながら情報保存のメカニズムは明らかとなっていなかった。そこで本研究では過去の地表の植生(森林、草原)を石筍から読み取るため、情報保存のメカニズムを炭素安定同位体比の同位体平衡を、実際に洞内で沈殿生成実験、あるいはコンピュータシミュレーションを用いて解明した。

研究成果の概要(英文)：The stalagmite carbon isotope ratio values largely reflect those of soil carbon dioxide derived from organic carbon associated with carbon isotope ratio values dependent on vegetation. When carbon isotope ratios of carbon dioxide in the soil are recorded into speleothem carbonate during calcite precipitation, the carbon isotope ratios may be controlled by the carbon isotope fractionation laws and other effects. We were clarified a discriminant function of paleo-vegetation information using carbon isotope ratio of stalagmite. The on-site measurement was done in a cave. As for a computer simulation, the carbon isotope ratio equilibrium of calcite precipitation was affected by a rate of drip water supply. For the evaluation of simulation results of carbon isotope ratio, the automatically calcite deposition system was built in caves. These results of on-site measurement was examined by a experiments at the laboratory scale.

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：古環境情報 炭素安定同位体比 同位体平衡 石筍 古植生 古気温 大気汚染 絶対年代

1. 研究開始当初の背景

現在拡大しつつある環境問題の未来を予測しその解決法を探るためにも、過去の環境情報の変遷を知ることは非常に重要であり、氷床コア、湖底堆積物、サンゴ骨格、樹木年輪などの試料を用いて地球規模および地域的な古環境情報を取り出す試みがなされてきた。本研究で取り上げる陸域炭酸塩とは、洞内生成物である鍾乳石(石筍)に代表される、炭酸カルシウムを主成分とした縞状構造を持つ堆積物であり、数十年～数十万年と長い時間をかけて成長する。陸域炭酸塩はその長い成長の間に、環境情報の担い手となる微量成分を堆積層中に共沈させる。当時の生成環境を反映した共沈物を含む堆積層の上に新しい沈殿がカバーするように成長し続けるため、過去の堆積層を風化させることなく保持することが可能である。さらには腐植物質による年単位の縞状構造を持つため、時間軸の設定をしやすく、長期間の環境情報を分析するための良い記録媒体であるといえる。国外ではこの陸域炭酸塩を用いて環境情報の担い手となる安定同位体および微量成分の抽出を試みる研究が数多くなされており、鍾乳石を用いた研究成果報告が専門のセッションとして行われるほどの関心が集まっている。国内でも地球化学学会年会、地球惑星科学連合大会にて鍾乳石を用いた報告が少しずつ増えつつある状況にある。しかしながら平衡、速度論から化学的に情報保存のメカニズムの解明を試みた研究はほとんど無い状況にある。

申請者はこれまで、平衡論、速度論的な視点から物質循環の現象を捉えることで、安定同位体および微量成分が持つ環境情報復元の可能性を探索することを目的とし、7年以上のフィールドワークの経験を通して、自然界における物質循環のメカニズムの解明を行ってきた。年代の決定が困難とされてきた現在～数百年の堆積層の絶対年代を顕微蛍光法で測定する方法を開発し、人為的な環境変化に関する古環境情報復元の研究を行った。炭素安定同位体は炭酸塩の主成分に含まれるため、採取、測定が容易であるだけでなく、環境情報のトレーサーとして利用可能である。申請者は炭素循環のメカニズムを明らかにする研究を進める中で、陸域炭酸塩の炭素安定同位体の起源に植物由来の炭素同位体が含まれることに注目し、陸域炭酸塩の堆積層の炭素安定同位体比の変動を読み取ることで、人為的な植生の変化を復元することに成功した(栗崎ほか, 地球化学, 40(3), 245-251 (2006).)。炭素安定同位体比は他にも古気温、降水量などより多くの環境情報を持つことが示唆されている。しかしながら古気温、降水量などの環境情報は炭酸塩中に残される炭素安定同位体比の変動量が小さく、より変動幅が大きい植生変化の変動に紛れてしまうため、情報を抽出することが非常に困難である。これらそれぞれの変動を正確に

評価するためには、分別定数の見積りの誤差を小さくし、変動幅の小さな情報を見逃さないようにする必要がある。これらの同位体分別の正確な評価のため、炭酸塩沈殿時の同位体平衡を見積もるラボスケールの実験が数多く行われているが、自然界の化学組成を反映しない、あるいは極端に短い時間で強制的に沈殿生成を行うなど、自然界と等しい物理的条件の再現が困難であることから、情報保存のメカニズムを良く再現した結果が得られていない状況にある。そこで本研究では現地洞窟内にてラボスケールの実験を行うことにより、自然環境下と完全に同一の堆積環境で同位体平衡の見積もりを行うことを目的として研究を行う。

また保存時の理論的なメカニズムを実証するためには、実際の自然環境下での測定データによる裏付けがもっとも効率的である。本研究の測定対象である山口県秋吉台は、年に一度草原地形を維持するため台上の植物を焼き払う『山焼き』が行われており、年単位の大きな植生変化を観察できる地形であるため、人為的な影響を観察する上でも研究対象として適している。山口県秋吉台は特別天然記念物であり、通常は研究許可を得ることは難しいが、申請者は8年にわたる秋吉台でのフィールドワークにより現地関係者との信頼関係を結び、現在も様々な研究活動を遂行しており、本研究課題を秋吉台で行う上で人的、法的な障害はない。申請者はこれまでに、陸域炭酸塩中の炭素安定同位体比が地表の植生に大きく影響を受けることを見いだした。分別定数は炭酸塩生成過程の最後の沈殿生成時において、実験値よりも常に大きくなることが知られているものの、その原因については未だ解明されていない。また、同一の気温、降水量、植生条件下でも炭素同位体比は細かい変動を示しており、これらの変動の要因となる環境情報も興味深い研究対象となりえる。

これらの科学的メカニズム解明は今後の環境情報復元の研究にも寄与するものでもあり、より化学的、定量・定性的な理論の確立が望まれている。

2. 研究の目的

陸域の炭酸塩(鍾乳石、トウファ)の炭素安定同位体比からは堆積当時の地表の植生情報を読み取ることが可能である。しかしながら沈殿生成時の分別定数など、情報保存のメカニズムはまだ未解明な点も多い。本研究では炭酸塩生成過程の各段階の炭素安定同位体の分別定数(地表土壤中での間隙水への二酸化炭素の供給、地下における石灰岩の溶解、洞窟内における炭酸塩生成)を正確に見積もり、陸域炭酸塩中に保存される炭素安定同位体比を決定する環境要因を探索する。

3. 研究の方法

炭酸塩沈殿生成装置の制作
温度一定、湿度 100%の実験環境を再現す

るため、山口県秋吉台の“こうもり穴”洞内で沈殿生成装置を組み立てる。また沈殿物を生成させる母液も自然環境を忠実に再現させるため、昨年1年分の地下水を取り貯めた20 dm³超の地下水を用いる。この地下水は洞窟内に昨年一年間設置し続けたポリタンク中に貯蔵されており、成分組成は秋吉台の地下水の年間平均値を持つ。これに市販の¹³C標準試料の二酸化炭素から調製した¹³C炭酸カルシウムを加えることで任意の炭素同位体比を持つ地下水を作成することが出来る。¹³Cの存在割合は約7%と少ないため、加える¹³C炭酸カルシウムはごく微量で十分であり、母液の溶液組成を誤差範囲を超えて変化させることはない。さらに洞窟内にはこうもりの生態研究のための設備があり、電源が確保できるため、これらの母液をベリスタポンプを用いて常時滴下、沈殿生成させることが可能である。これにより同位体比、滴下量を変化させて炭酸塩を自然試料と同一の環境で沈殿させ、分別定数を見積もり、同位体平衡を明らかとする。

滴下水連続採取装置を用いた試料採取
滴下水中の炭素安定同位体比は、溶存無機炭素の化学種によって異なる。溶存無機炭素の化学種の存在割合を見積もるためには、pH、アルカリ度はもちろん、イオン強度計算のためにも他の微量成分濃度も重要である。上記の炭酸塩沈殿装置の実験とあわせて、現在成長中の鍾乳石(石筍)の同位体分別を測定するために、滴下水と石筍の採取を行う。滴下水については年間平均値が必要であるため、1年分の滴下水を滴下水連続採取装置を用いて採取する。装置は20 dm³ポリタンクと数mのビニルチューブとポリロートで構成される。ポリロートで滴下水を受け、ビニルチューブを伝ってポリタンクに貯蔵する。梅雨の時期にも左右されるもの、およそ1~2ヶ月(平均降水量によって期間は季節毎に異なる)でタンクが満水になるため、この頻度で水量と成分濃度を測定し年間平均値を求める。この年間平均値と実際の鍾乳石の分別定数を炭素安定同位体比を測定することで求める。

4. 研究成果

鍾乳石に代表される陸域炭酸塩は数百から数千・数万年にわたる沈殿を連続した層として保持しているため、過去の環境情報を読み取り可能な記憶媒体として利用でき、古気候などの復元を目的として多くの研究が行われている。陸域炭酸塩から^{δ13}Cを用いて古環境情報を読み出す場合、周囲の環境が^{δ13}Cを変化させる要因を正確に見積もることが必要である。そこで本研究では洞内滴下水採水装置、コンピュータシミュレーションによる同位体の分別定数を見積もりを試みた。

同位体分別は温度の他、pHに大きく影響を受けることが分かった。鍾乳石を沈殿させる母液のpHは3種類の溶存無機炭素が混在する領域であり、pHによりその組成は大きく変化するため、CO₃²⁻の^{δ13}CがpHの影響を受け、炭酸塩沈殿物の^{δ13}Cに伝播する。なお、母液の溶存無機炭素の炭素同位体比^{δ13}C_{total}は、供給源である石灰岩と石灰岩を溶解させる土壌二酸化炭素の^{δ13}Cの平均値を由来とし、強塩基性条件下で大過剰のBa²⁺

で回収して得られるBaCO₃の^{δ13}Cと等しい。同条件下の^{δ13}C_{total}でも、 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ は温度では約-0.013 ‰ / 1 K (pH 8, 10 ~ 30)で変化し、pHでは約-0.24 ‰ / 0.1 pH (pH 7.0 ~ 7.5, 15) 約-0.060 ‰ / 0.1 pH (pH 7.5 ~ 8.5, 15)で変化した。鍾乳石の場合、温度(=洞内気温)は地表の年間平均気温を反映し、季節変化も少なく、分別定数に与える影響はpHに比べると大きくない。そのためpHは植生変化(約±5 ‰ / 植生)に次ぐ炭酸塩沈殿中の^{δ13}Cを決定する要因と言える。pHが8より下がるに従って、 $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ は大きくなった。これは溶存無機炭素のうち、HCO₃⁻と比べて数%小さな^{δ13}CのCO_{2aq}の生成率が急激に増加するためと考えられる。洞内滴下水のpHは8付近がよく観測されるが、6.8~7付近の値の報告例もあり、鍾乳石中の^{δ13}Cが滴下水のpHに影響を受けている可能性がある。滴下水のpHが変動する要因の一つとしてPCP(Prior Calcite Precipitation)が挙げられる。滴下水の元となる間隙水がCO₂分圧の低い開放系にさらされた場合、PCPと同時にpH変化を伴う脱CO₂が生じる。脱CO₂では優先的に小さな^{δ13}CのCO₂が系外に放出されるため母液の¹³Cの濃縮が起きるが、mmol dm⁻³単位で存在する溶存無機炭素の量に比べると減少量は極微量であり、^{δ13}C変化はほとんど無視できる量でしかない。しかしながら脱CO₂はpH低下の原因となるため、溶存無機炭素の生成率が変化し、石筍中に保存される^{δ13}Cが大きくなる可能性があることが示唆された。

洞内に生成する石筍は鍾乳石の一種で、数十~数万年という長い時間をかけて生成する陸域の炭酸塩である。成長した間に周囲の環境由来の成分が含まれており、年代と共に成分分析をすることで、歴史にない過去の情報を復元することが可能である。本報告の研究対象である、炭酸塩の主成分である炭素安定同位体比は地表の植生に大きく依存するものの、情報保存のメカニズムは明らかとなっていなかった。本研究では過去の地表の植生(森林、草原)を石筍から読み取るため、情報保存のメカニズムを炭素安定同位体比の同位体平衡を、実際に洞内で沈殿生成実験、あるいはコンピュータシミュレーションを用いて解明することができた。

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1件)

栗崎弘輔、中尾武史、富田麻井、藤川将之、岡本透、能登雅美、吉村和久、石筍が語る山口県秋吉台の土地利用と植生の変遷、月刊地球、35巻(10)、2013、585-592、査読無、DOI無

〔学会発表〕(計3件)

栗崎弘輔、陸域炭酸塩中の炭素安定同位体による環境情報保存のオンサイトでの分析、日本地球化学会第60年会、茨城、2013年9月13日

Kumi Hatae, Kousuke Kurisaki, Naoto Ichimaru, Tomonori Akashi, Takatoshi Fujino, Kazuhisa Yoshimura, Past atmospheric pollution record extracted from terrestrial carbonates, Asianalysis XII, Fukuoka, August 23, 2013

Kousuke Kurisaki, On-site analysis of carbon isotope equilibria of calcite precipitation in caves, Asianalysis XII, Fukuoka, August 23, 2013

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し