

研究種目：若手研究(B)
研究期間：2006～2008
課題番号：18740320
研究課題名（和文） 湖沼堆積物の珪藻殻酸素同位体比に基づく気候復元法の確立
研究課題名（英文） Development of climate reconstruction method based on oxygen isotope ratios of biogenic silica in lake sediments
研究代表者 森本 真紀 (MORIMOTO MAKI) 名古屋大学・大学院環境学研究科・研究員 研究者番号：30377999

## 研究成果の概要：

本研究では、生態系情報を使わず陸域気候変動を推定する有効な方法として、湖沼堆積物の珪藻殻などの珪酸塩鉱物と炭酸塩鉱物の酸素同位体比に基づく気候復元法の開発を目的とした。珪酸塩の酸素同位体比についてはフッ素カリウム-フッ化コバルトを用いる分析法の開発に取り組んだ。北海道・サロマ湖において結氷時の湖水の酸素同位体比分布の規定要因を明らかにし、モンゴル・フブスグル湖の堆積物の分析から炭酸塩鉱物の起源推定法の開発などをおこなった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,300,000	0	1,300,000
2007年度	700,000	0	700,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
総計	2,500,000	150,000	2,650,000

## 研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地質学

キーワード：湖沼堆積物・珪酸塩鉱物・炭酸塩鉱物・酸素同位体比

## 1. 研究開始当初の背景

現在顕在化しつつある地球温暖化により陸上生態系が大きく影響を受けることが予想されているが、その影響予測には過去における気候変動が及ぼした生態系への影響が重要な情報となる。国内外の研究者による先行研究によって、植物や動物などの過去の生態系変化に関する情報が蓄積されてきた。一方でこれまでの陸上における気候変動研究の多くは、過去の生態系変化情報を用いて気候変動を推定するか、非生物的な指標であっても気候的な数値化をされない定性的な復

元を主としており、生態系情報との比較や気候情報同士の比較には不十分であった。

## 2. 研究の目的

1の背景を踏まえて本研究では、生態系変化情報を使わず陸域気候変動を推定する有効な方法として、湖沼堆積物中に含まれる珪藻殻などの珪酸塩鉱物と炭酸塩鉱物の酸素同位体比に基づく気候復元法を確立することを目的とし、以下の3項目について研究を進めた。

(1)珪酸塩鉱物の酸素同位体比分析法の開発  
従来法では問題があった安全性、簡便性の向上と、従来法で不向きであった珪藻殻の分析に適した手法の開発・改良を目的とした。

(2)湖水の同位体比分布要因の解明

堆積物の同位体分析から復元される、過去の湖水の酸素同位体指標が記録する環境情報を、現在の環境で明らかにすることを目的とした。

(3)湖沼堆積物中の炭酸塩鉱物の起源推定

湖沼堆積物中の炭酸塩鉱物には、陸源流入物と湖内で生成された沈殿物が混在しており、このことが古環境復元を複雑にしていたため、両者を判別する方法の開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

(1)珪酸塩鉱物の酸素同位体比分析法の開発

珪酸塩鉱物の酸素同位体比を分析する従来法としてフッ素化合物により酸化させる方法が多く用いられてきた。フッ素化合物には三フッ化塩素と五フッ化臭素が用いられることが多いが、それぞれ気体と揮発性の高い液体であることから安全性と実験設備の簡便性に問題を抱えていた。反応にはレーザー照射法が近年普及しているが、この方法は珪藻殻など粒径の小さい珪酸塩を多く含む湖底堆積物の分析には不適であった。

そこで本研究では、Sakai and Honma (1967)により提唱されていたが広範囲への普及には至らなかったフッ素酸カリウムとフッ化コバルトを用いた個別反応管による分析方法を採用した。これらは固体試薬であるため比較的扱いが安全である。湖底堆積物の分析に適した方法への改良を目的として、分析システムの作成、酸素を二酸化炭素に変換せずに測定することによる分析の簡便化、必要試料量の減少、同位体測定精度の向上に取り組んだ。

(2)湖水の同位体比分布要因の解明

湖水の同位体比分布がどのような要因によって規定されているかを解明するため、北海道・サロマ湖において冬季の結氷期間の湖水と湖氷の塩分と同位体比の水平・鉛直分布を観測した。サロマ湖は海水が流入する沿岸の汽水湖であり、湖内の同位体比が水平方向にも鉛直方向にも大きな分布範囲を持つことが特徴である。さらに、冬季は表面が結氷し湖水が徐々に除去されるが、形成される氷はその場所における水同位体の時間変化の天然のレコーダーとなる。

湖水の塩分と同位体比の水平・鉛直分布、湖氷の同位体比の時間変化を再現するための水収支ボックスモデルを作成した。モデル

の感度分析と妥当性の評価をおこない、同位体比分布を主に規定する要因について考察した。

(3)湖沼堆積物中の炭酸塩鉱物の起源推定

湖沼堆積物中の外来性と内来性の炭酸塩を区別する方法の一つとして、炭酸塩の炭素安定同位体組成を用いた外来性・内来性の炭酸塩量の構成比の見積もりに取り組んだ。外来性と内来性の炭酸塩で同位体比が異なると共に過酸化水素への溶解度が異なると考え、過酸化水素処理前後の炭酸塩量と炭素同位体比の変化を調べた。試料にはモンゴル・フスグル湖の過去 24,000 年間の堆積物コアを用いた。

### 4. 研究成果

(1)珪酸塩鉱物の酸素同位体比分析法の開発

本手法は、珪酸塩鉱物をニッケル反応管中でフッ素化合物と混合して反応させ、発生した気体を真空ライン中で精製・回収して、質量分析計で同位体測定するものである。Sakai and Honma (1967)では発生した酸素ガスを二酸化炭素ガスに変換した後に同位体測定していたが、本研究では酸素ガスをモレキュラーシーブを用いて回収して測定することにより分析手順を減少させた。これに伴って $\delta^{18}\text{O}$ だけでなく $\delta^{17}\text{O}$ が測定可能となった。必要試料量については数 10mg であったものを 3mg に減少させることができた。

本手法は酸化反応を 300~350°C の高温で行い、その反応過程において少量のフッ化水素が発生するため、反応管や真空ラインの内部、さらにこれらを接続する Oリングや部品を腐食することによって酸素や別のガスの発生、さらには外部大気との混入などを起こすことがある。この混入が発生すると測定精度を悪くするため、システムの改良をおこない混入ガスを減少させて測定精度を安定させることが今後の課題となる。

(2)湖水の同位体比分布要因の解明

サロマ湖における観測は、湖に流入する河川の河口から海と繋がる水路（湖口）を結んだ測線上の 7 地点でおこなった。結氷時のサロマ湖の表層水の塩分、酸素・水素同位体比は河口から湖口に向かっていずれも増加していた。表層水とその直上の氷の酸素・水素同位体比を比較すると、どの地点においても氷の方が表層水よりも高い値 ( $\delta^{18}\text{O}$ : 2.8‰,  $\delta\text{D}$ : 21.8‰) を示したが、これは水が凍結する時の同位体分別によるものと考えられる。観測した湖水と湖氷の塩分と酸素同位体比の関係からは、これらの分布に影響を与えている要因が、流入する河川水と海水の混合と、氷が形成される時の脱塩と同位体分別であることを考察した。

これら2つの要因を組み込み、観測測線を元にしたシンプルボックスモデルを作成し、結氷時の湖水と湖氷の塩分・酸素同位体比分布を求めた。湖水の塩分・酸素同位体比について観測値に近い分布が再現された。湖氷については一冬の結氷開始時から氷が最も厚くなる時期までの氷の酸素同位体比変化が求められた。ボックスモデルの感度分析から、結氷時のサロマ湖の塩分・同位体比分布、すなわち水循環過程の主な支配要因は、表層水の水平移流、淡水流入、氷形成量であることが明らかになった。本研究から、湖底堆積物の珪酸塩鉱物や炭酸塩鉱物の酸素同位体比から過去の湖水の酸素同位体比を復元した際に、酸素同位体比が記録している情報の解釈には、試料が形成された湖内での位置や時期などを考慮する必要があると考えられる。

### (3) 湖沼堆積物中の炭酸塩鉱物の起源推定

フブスグル湖の堆積物中の炭酸塩量はどの年代においても過酸化水素処理によって減少した。炭素同位体比は過酸化水素処理による炭酸塩量の減少に伴って値が低下し、フブスグル湖周囲の陸上石灰岩の値に近づいた。内来性炭酸塩の方が過酸化水素処理による溶解を受けやすいこと、残存炭酸塩の同位体比は、溶解量と直線関係にあることが分かった。A. 過酸化水素処理により内来性炭酸塩のみが溶解すること、B. 内来性炭酸塩は、堆積年代によって同位体比の変化はあるが、層準毎には溶解性と同位体比が均質であること、C. 外来性炭酸塩は溶解性と同位体比が均質であり堆積年代により変化しないこと、を仮定し、炭素同位体比変化直線を外挿することによって、外来性と内来性炭酸塩の割合を見積もった。

24.1 kyr BP の試料で外来性炭酸塩の流入が全炭酸塩量の62%を占めていたが、13.4 kyr BP の試料では内来性炭酸塩が90%近くを占めていることが示された。全炭酸塩の炭素同位体比から混入割合を見積もった外来性炭酸塩の値を差し引くことによって、24.1 kyr BP から13.4 kyr BP の約1万年間に炭素同位体比が3‰小さくなったことが示された。

本研究は比較的簡便な方法ではあるが、いくつかの仮定を踏まえており、今後、無機元素分析や生物起源炭酸塩の同位体比分析などを組み合わせることがより精度の高い見積もりに繋がると考える。

### 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6件)

① Morimoto, M., Kawanobe, K., Abe, O.,

Kawai, T., Kawamura T., and Shirasawa, K., Under-ice salinity and stable isotopic distribution of Saroma-ko Lagoon, Hokkaido, northern Japan, Annual Report FY2007, Nagoya University the 21st Century COE Program "Dynamics of the Sun-Earth-Life Interactive System, 119-126 (2008) 査読有。

② 森本真紀, 安定同位体比を用いたモンゴル・フブスグル湖の堆積物中の外来性・内来性炭酸塩の構成比の見積もり, 名古屋大学21世紀COEプログラム「太陽・地球・生命圏相互作用系の変動学」平成19年度報告書, 127-131 (2008) 査読有。

③ Morimoto, M., H. Kayanne, O. Abe, and M. T. McCulloch, Intensified mid-Holocene Asian monsoon recorded in corals from Kikai Island, subtropical northwestern Pacific, Quaternary Research, 67, 204-214 (2007) 査読有。

④ Morimoto, M.,  $\text{KHF}_2\text{-CoF}_3$  method for determining oxygen isotopic compositions of quartz and biogenic silica, Annual Report FY2006, Nagoya University the 21st Century COE Program "Dynamics of the Sun-Earth-Life Interactive System, 154-158 (2007) 査読有。

⑤ 森本真紀, 赤外レーザーを用いた加熱分解による炭酸塩試料分析の簡便化, 名古屋大学21世紀COEプログラム「太陽・地球・生命圏相互作用系の変動学」平成17年度報告書, 102-104 (2006) 査読有。

⑥ 森本真紀, 2005年冬季のサロマ湖における表層水の酸素同位体比と塩分, 名古屋大学21世紀COEプログラム「太陽・地球・生命圏相互作用系の変動学」平成17年度報告書, 135-141 (2006) 査読有。

[学会発表] (計5件)

① Morimoto, M., Estimation of allogenic and authigenic carbonates in sediments from Lake Hovsgol, Mongolia using multi isotopes, The 4th International Symposium on Isotopomers (第4回国際アイソトポマーシンポジウム), 東京, 2008年10月5日。

② Morimoto, M., Sea surface temperature and salinity reconstruction in the Western Pacific using coral proxy records, International Symposium on Water Isotopes and Climates (名古屋大学21世紀COE主催国際シンポジウム「水の安定同位体と気象・気候に関する国際シンポジウム」), 名古屋, 2007年12月2日。

③ 森本真紀,  $\text{KHF}_2\text{-CoF}_3$ 法による石英及び生物起源シリカの三種酸素同位体組成の分析法の開発, 2007年度質量分析学会同位体比部

会, 札幌, 2007年10月25日.

④ Morimoto, M., KHF<sub>2</sub>-CoF<sub>3</sub> method for determining oxygen triple isotopic composition of quartz and biogenic silica. 2006 American Geophysical Union Fall Meeting (アメリカ地球物理学連合 2006年秋季大会), San Francisco, California, 2006年12月12日.

⑤ 森本真紀, KHF<sub>2</sub>-CoF<sub>3</sub>法による石英及び生物起源シリカの三種酸素同位体組成の分析,

2006年度質量分析学会同位体比部会, 栃木, 2006年11月9日.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森本 真紀 (MORIMOTO MAKI)

名古屋大学・大学院環境学研究科・研究員

研究者番号: 30377999