

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20510009

研究課題名（和文） 鍾乳石の茶色い縞々に着目した古気候復元の技術構築  
に関する基礎的研究研究課題名（英文） A basic study for paleoclimate reconstruction techniques focusing  
on the internal brown pinstripes of speleothem

研究代表者

大沢 信二（OHSAWA SHINJI）

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30243009

研究成果の概要（和文）：

鍾乳石の茶白の縞模様を通して過去の気候変遷を復元できるようにすることを最終目標とした研究を行い、①鍾乳石の茶色縞は磁鉄鉱、輝石などの鉱物を含むヒューミンとフルボ酸から構成される腐植物質から成り、洞内河川の懸濁物に由来すること、②鍾乳石が洞内河川に水没する増水時に茶色縞が鍾乳石に織り込まれること、③滴下水の方解石飽和度と滴下量に応じて鍾乳石本体（方解石）の成長は季節変動をしていることなど基礎情報として有用な多くのことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

We have investigated for reconstructing paleoclimatic change through the internal brown pinstripes of speleothem, and obtained useful basic information as follows. ①The cause materials for brown stripes are humus mainly consisting of humin and fluvic acid with colored minerals such as magnetite, augite and they are derived from brownish suspension of river water flowing in the cave. ②The brown stripes will be inserted when the stalagmite is submerged in the cave river in case of flood. ③The speleothem growth has a seasonal variation according to degree of oversaturation for speleothem calcite and flow rate of drip water.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：地球流体化学，同位体水文学

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，縞模様，茶色，白色，方解石，滴下水，洞内河川，懸濁物

## 1. 研究開始当初の背景

鍾乳石を用いた古気候変動解明の研究は、世界中の研究者／研究グループがしのぎを削る地質学的試料を用いた地球環境研究の中でも最もホットな研究領域の一つである。国際誌に多くの研究論文が毎年のように公表され、その数はまさに枚挙にいとまがな

い。研究代表者自身も、京都大学 21 世紀 COE プログラム「活地球圏の変動解明」の中で始まったプロジェクト研究『インドネシアの鍾乳石を用いた赤道域の古気候変動解明』に参加する機会をもって、この研究分野に参入し、トリチウム-ヘリウム 3 法を使った降雨が地中に浸透し鍾乳洞の天井に滲出するまでに

要する時間の推定〔Yamada et al., GRL, 2008〕や鍾乳石の微小部酸素・炭素同位体分析による過去の降水量変動を復元する研究〔Watanabe et al., PPP, 2010〕等にたずさわっている。

研究代表者は地熱流体研究を専門とするが、これまでに温泉沈殿物の色に関する研究〔大沢・他, 温泉科学, 1996〕や熱水性堆積物の色に着目した熱水活動変遷の研究〔Oue et al., Geothermics, 2002〕を行った経験を有することから、インドネシアの鍾乳洞から採取してくる鍾乳石の内部断面を見るたびに、その茶と白の縞模様が目がとまり、得意とする色彩測定法をそれに応用したところ、鍾乳石内部は色彩学的には茶と白の単純な2色の世界であり、縞模様は茶色の濃淡によって発現していることをつかんだ。

一方、土壌より抽出した腐植物質の内〔山田, 日本土壌肥料科学雑誌, 1968〕, 生成年代の新しい腐植の色が現在成長中の鍾乳石表面の茶色と一致することを分光測色計による色彩のその場観察から知ることとなり、鍾乳石の茶色い縞模様は腐植物質によるものと推察した。

腐植物質（フルボ酸やフミン酸）は地表直下の土壌層に由来し、地下に浸透する雨水に抽出され、鍾乳洞天井まで輸送されて洞天井から滴る落ち（滴下水と呼ぶ）、鍾乳石に供給されていると考えられている〔例えば、吉村・他, 分析化学討論会, 2007〕。土壌層における腐植物質の生産性は気象条件に依存するとされていることから、申請者は、以上の予察的な実験・考察から、鍾乳石の縞模様（高分解能）色彩測定によって鍾乳石内部に積層される腐植物質の時間変化を過去にたどることで、過去の気候変動を復元できるのではないかと考え、本研究課題を申請することにした。

## 2. 研究の目的

鍾乳石の茶白の縞模様から過去の気候条件（降水量や気温）を復元できるようにするには、まずその第一歩として、(1) 鍾乳石内部の茶色の原因物質が腐植物質であることの確定を行わなければならない。しかし、数 $\mu\text{m}$ レベルの領域の腐植物質の分析は容易ではなく、複数の方法（分析機器）を相補的に用い、試料調整方法も工夫して作業に当り、その由来にまで踏み込んだ考察をすることにした。また、申請段階では、滴下水の腐植物質も分析し、モニタリングも行う予定であったが、交付額の関係で腐植物質分析用の蛍光分光光度計を入手できなかったため断念し、鍾乳石の腐植物質分析は、試料数が限定されるというハンディを負うが、外部分析機関へ外注するという方法をとることにした。

このように研究計画の大幅な変更を余儀

なくされたが、研究費交付直前に、野外観測の対象に予定していた大分県豊後大野市にある稲積鍾乳洞が梅雨や台風による大雨の際に水没するという新情報を入手し、鍾乳石内部に見られる茶色い縞は増水・混濁した洞内河川の作用によって形成されるとの着想を得て以下のような新たな研究計画をラインナップし、鍾乳石内部に形成される茶と白の縞々の形成プロセスに迫り、鍾乳石の茶色い縞を用いた古気候復元技術の構築の足かりを得ることとした。

(2) 鍾乳石に茶色の筋が入るタイミングとそのメカニズムの解明

(3) 鍾乳石の成長レート(速度)に予想されている季節変動の検証

なお、3つ目の研究計画は、鍾乳石の茶色縞と対となり、かつ色の下地となる白色の部分、すなわち鍾乳石の本体をなす方解石の積層の様子を明らかにするための重要な課題である。

## 3. 研究の方法

### (1) 鍾乳石茶白縞の茶色い部位の分析

標準的な腐植物質分画法（IHSS法やNagoya法）に準じて鍾乳石粉末試料の塩酸溶解残渣を分析し、フルボ酸、フミン酸、ヒューミンの相対組成を求め、さらに、ヒューミン分画に分離されてくる無機物質の存在度と構成元素を重量測定、CHNO分析、蛍光X線分析から明らかにした。分画がうまく行っているかどうかの確認を蛍光分光分析（外部分析機関での外注分析）によって行い、分画液中のフルボ酸およびフミン酸の定量分析は、日本腐植物質学会から提供された段戸土壌から抽出精製したフルボ酸ならびにフミン酸を標準物質として紫外吸収分光分析によって行った。用いた鍾乳石試料は、稲積鍾乳洞とインドネシアジャワ島中部のスルパン鍾乳洞から採取してきた茶色い縞々が比較的是っきりとした鍾乳石を用いた（図1）。なお、稲積鍾乳洞の鍾乳石は採取当時は天然記念物に指定されておらず、所有者の許可を得て入手したものである。



図1 塩酸で溶解して分画・分析を行った鍾乳石試料

上記実験と並行して、顕微レーザーラマン分光分析による茶色い部位の局所鉱物分析

を行った。試料には後述する稲積鍾乳洞の定期観測地点近くの同じ水準レベルから採取した鍾乳石（図2）の薄片試料を用い、分析は京都大学理学研究科地質学鉱物学教室平島研究室の装置によって行った。

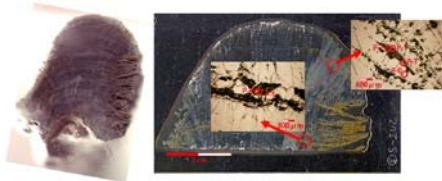


図2 顕微ラマン分析に用いた鍾乳石試料と測定部位

## (2) 形成中の鍾乳石の表面色彩、洞内河川の水位および懸濁物濃度の定期観測

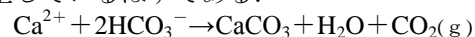
稲積鍾乳洞において、人工の手すりの上に生成中の鍾乳石（図3）の表面の色彩を分光側色計で毎月観測した。それと並行して、同観測点の直下を流れる洞内河川の水位と、（河川水位が上がったときにも作業できるように下流における）河川水の懸濁物濃度も合わせて観測した。水位はデータロガー内臓の自記水位計による連続観測、河川懸濁物濃度は一定水量の河川水をろ過して得られる残渣の重量から求めるといった方法で色彩測定と同様に繰り返し行った。そして、その懸濁物の色彩を鍾乳石と同じ様に分光側色計を用いて測定した。さらに、洞内河川水位の降雨応答特性を見るために、洞外にデータロガー記録式転倒マス型自記雨量計を設置し、降水量データを連続観測した。



図3 稲積鍾乳洞の洞内地図と定期観測点等の位置と状況

## (3) 形成中の鍾乳石の成長レートの測定

(2)の定期観測点の手すりの上に生成する鍾乳石（石筍）では、その主要構成体である方解石（ $\text{CaCO}_3$ ）を析出させた後の滴下水が手すりの下に流出しており、それを採取することができる。 $\text{CaCO}_3$ の析出（＝鍾乳石の成長）は、下式に示した化学反応によって起こっているとされており、鍾乳石に滴下する前の滴下水と滴下後に流れ去る水では、鍾乳石の成長に見合った分だけ $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{HCO}_3^-$ の濃度に差が生じているはずである。



従って、その濃度差に滴下水の流出量を掛ければ、鍾乳石の成長レート（ $\text{CaCO}_3$ の析出量）を間接的に見積もることができる。

その算出に必要なパラメータは、滴下水の

滴下量と、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度ないし $\text{HCO}_3^-$ 濃度であるが、我々が用いている分析方法では、 $\text{Ca}^{2+}$ の分析精度の方（ $\pm 0.4\%$ ）が $\text{HCO}_3^-$ のそれ（ $\pm 1.1\%$ ）より良いので、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度を用いることにした。その計算式は次式の通りである。

$$\text{成長レート}(\text{mol}/\text{min}) = (\text{C}_{\text{be}} - \text{C}_{\text{af}}) \times \text{Dr}$$

ここに、 $\text{C}_{\text{be}}$ は手すりの鍾乳石に滴下する前の滴下水の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度（mol/L）、 $\text{C}_{\text{af}}$ は鍾乳石から流れ去る滴下水の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度（mol/L）を表し、 $\text{Dr}$ は滴下水の滴下量である（L/min）。滴下量は鍾乳石表面に滴下する際に一部（20%程度）が飛沫として飛散し、その分は鍾乳石の生成には関わらないと考えられるので、鍾乳石から流出する水の流量（L/min）を用いた。

化学分析用の滴下水は、ガスバリア性に優れたポリエチレンテレフタレート（PET）製試験管（容量10 mL）に採取し、空気が入らないようにシリコン栓で密栓して実験室に持ち帰った。滴下水の滴下量は、PET製試験管の実容積が12.3 mLであるので、試験管が満水になるまでの時間をストップウォッチで計測して、それから求めた。また、化学分析値から方解石飽和度（Calcite Saturation Index = CSI）や平衡 $\text{CO}_2$ 分圧（ $\text{pCO}_2$ ）を計算する目的で、採水時に、水温計測と（試料水量が少量で済む堀場製作所製Twin pHを用いて）pH測定を合わせて行った。実験室に持ち帰った試料水は、分析まで冷蔵庫内に保存し、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度はイオンクロマトグラフィーで、 $\text{HCO}_3^-$ 濃度は少量の試料水で分析できる、中和反応を原理とした分光光度法〔三島・他、2009〕で行った。さらに、現場では、滴下水の採水時に付近の洞内空気 $\text{CO}_2$ 濃度の測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 鍾乳石の茶色縞の原因物質とその由来

分画操作がうまく行えているかどうかを示す、フルボ酸とフミン酸のそれぞれの分画液の3次元蛍光分光スペクトルを図4に長尾・他（1997）に掲載されている標準的なデータとともに示す。フルボ酸とフミン酸に特徴的なスペクトルピークが現われており、本研究の分画作業は満足できるものであることが保証された。

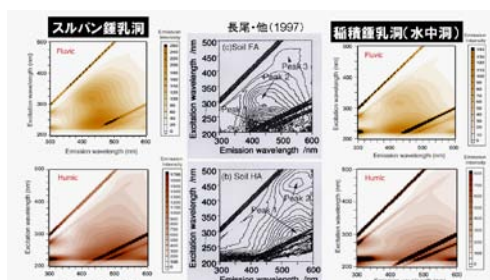
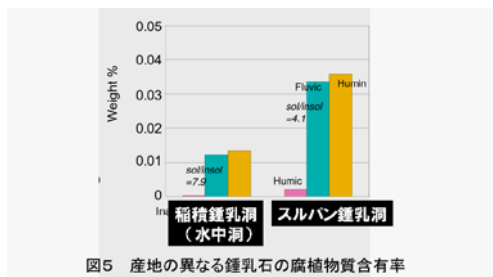


図4 産地の異なる鍾乳石塩酸溶解残渣のフルボ酸ならびにフミン酸分画溶液と、標準的なその3次元蛍光分光スペクトル



分画・分析によって明らかとなった鍾乳石に含まれるフルボ酸、フミン酸ならびにヒューミンの割合を図5に示す。インドネシア産、日本産ともに鍾乳石の腐植物質はほとんどフルボ酸とヒューミンから成り、それらの含有率はほぼ同じで、フミン酸は無視できるほどにしか含まれていないことが分かった。合算量は鍾乳石全重量の高々0.1%であるが、いずれも茶色い物質であることから鍾乳石の白い部分に含まれている可能性はなく、茶色の縞の部位に偏在しているとしてよい。なお、ヒューミン分画の重量の大半(90%以上)は無機物質から成ることが判明し、その構成元素はSi, Al, Fe, Tiであり、これらの元素を主要成分とする鉱物が鍾乳石にはわずかに含まれることが示唆された。



一方、顕微ラマン分析から、図6に示すように、磁鉄鉱、輝石、石英、長石、オパールが検出され、フルボ酸とヒューミンはこれらの鉱物とともに茶色い縞の部位に存在することが明らかとなった。このように、フルボ酸がこれらの低温の水にほとんど不溶である鉱物と共存するという事は、これまで考えられてきたように鍾乳石の腐植物質は滴下水からもたらされるのではなく、茶色い縞もまた滴下水の作用で出来るのではないことを強く示唆している。

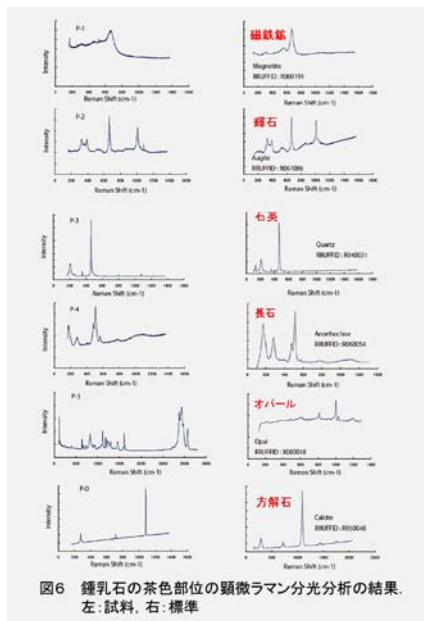


図6 鍾乳石の茶色部位の顕微ラマン分光分析の結果。左：試料、右：標準

## (2) 鍾乳石(表面)が茶色になるタイミングとそのメカニズム

洞内河川の水位と懸濁物濃度の関係を図7に示す。データのほとんどが平水時のものであり、水位が上昇すると懸濁物濃度が増加するという一般河川に見られるのと同様な関係が見てとれ、我々が鍾乳洞内を流れる水を通常に倣って地下水と呼ぶ、"河川"とする根拠の妥当性が傍証的ではあるが示されている。データ数が不十分でまだ説得力に欠けるが、洞内が河川水によって水没するような洪水時には河川水は烈しく土色に濁り、これに対応した懸濁物濃度の急激な増大が観測され(図7の赤いデータポイント)、これも一般の河川で目にする光景である。

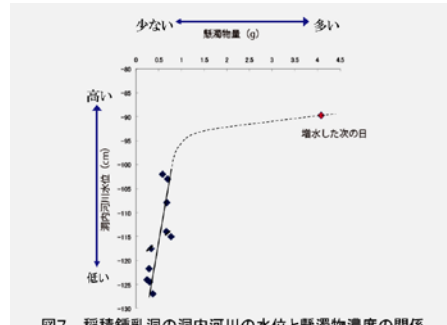


図7 稲積鍾乳洞の洞内河川の水位と懸濁物濃度の関係

生成中の鍾乳石の表面の色彩測定、洞内河川水位観測、降水量観測は現在も継続中であるが、これまでに整理できたデータを時系列上に並べて表わしたのが図8である。水位計導入時期が遅かったため、まだ1度だけしか見えていないが、洞内河川水位が急激に上昇し、観測している鍾乳石が手すりとともに水没したのを期に、その表面が茶色くなったのが見事に捉えられている。また、洞内河川の降雨応答性は鋭く、このことも洞内を流れる水を"河川"と呼ぶ根拠のひとつとなるが、日雨量が100mmを超える豪雨の際に鍾乳石が付着生成している手すりが水没し、鍾乳石表面が茶色に"染まる"ということが予想された。

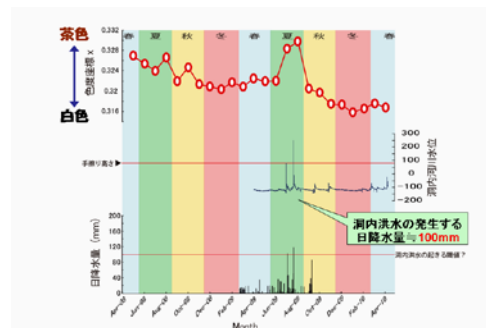
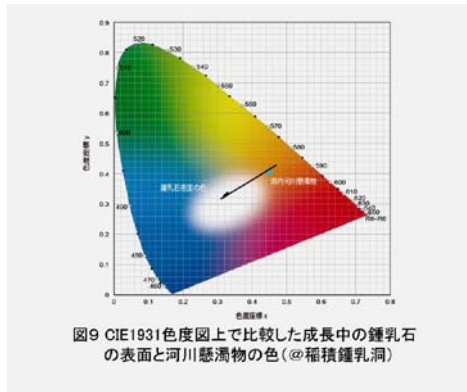


図8 稲積鍾乳洞において生成中の鍾乳石の表面の色(CIE1931色度のx)、洞内河川水位ならびに日降水量の時系列変化

図9は洞内河川の懸濁物と鍾乳石表面の色を色彩学的に比較した結果であるが、両者

がほぼ同色系であることから、『鍾乳石表面の茶色は、鍾乳石が洞内河川に水没する際に河川懸濁物によって与えられる』ことが論理的に推定される。これが正しければ、鍾乳石内部に見られる茶色い縞々は洞内河川の増水ともなう鍾乳石の水没の記録であり、茶色縞の厚さや色の濃さは降水量のプロキシとなりうる可能性が極めて高いことを示唆している。

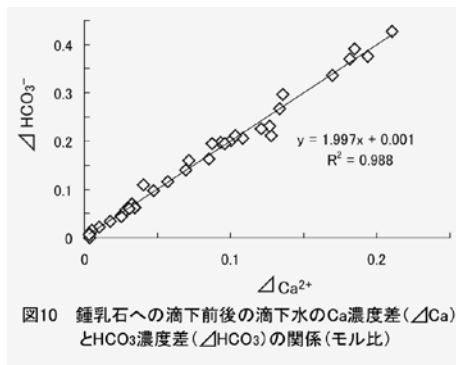


### (3) 鍾乳石の成長レートの季節変動

これに関する我々の観測法は前にも示したように鍾乳石の生成・成長が次式に従って進行していることを前提としている。



そこで、まずそれを保証するために、鍾乳石の表面に新たに方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) を析出させることで生じる主要な水質変化である、鍾乳石に滴下する前の滴下水とその後鍾乳石を流れ去る滴下水の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の差 ( $\Delta\text{Ca}^{2+}$ ) と  $\text{HCO}_3^-$ 濃度の差 ( $\Delta\text{HCO}_3^-$ ) の関係を検証した。前提通りに反応が進んでいるならば、 $\Delta\text{Ca}^{2+}$ と $\Delta\text{HCO}_3^-$ の間にはモル比で 1 : 2 の関係が成立していなければならないが、観測データは概ねその関係上にあり (図 10)、我々の観測方法で間接的に鍾乳石の成長レートを追えることが確認できた。



観測された鍾乳石の成長レートは (図 11 (a)), 1月頃に見られる冬場の一時的な成長の鈍りを除外すれば、Spotl et al. (2005),

Dreybrodt (1988) や Baldini et al. (2008) の予測したように、概ね夏場に遅く、冬場に速いという周期的な変動をすることが確認された。Genty et al. (2001) は、鍾乳石の成長の変動には鍾乳石 (石筍) 上に滴下する滴下水の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が強く関与すると主張しているが、本観測の滴下水の  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度 (図 11(b)) と鍾乳石の成長レートとの間の 5% 有意水準の相関性 (相関係数 = -0.065, 無相関検定  $p$  値 = 0.73) からは関係があるとは言えず、その主張は支持できなかった。また、鍾乳石の成長を最も強く規定していると多くの研究者が信じている (例えば、Spotl et al., 2005; Dreybrodt, 1988; Baldini et al., 2008), 洞内空気の  $\text{pCO}_2$  と滴下水の平衡  $\text{pCO}_2$  の差 ( $\Delta\text{pCO}_2$ ) にも (図 11(c)) 期待される変化 ( $\Delta\text{pCO}_2$  が大きいと鍾乳石の成長レートは上がり、小さいと下がる) は認められなかった。この  $\Delta\text{pCO}_2$  の変動には、マイナスの時期 (滴下水の平衡  $\text{pCO}_2$  よりも洞内空気の  $\text{pCO}_2$  の方が高い) があり、もし鍾乳石の成長に係る全ての化学反応が理屈通りに進んでいるならば、 $\Delta\text{pCO}_2$  の値がマイナスの時は鍾乳石の生成反応は (可逆反応なので) 逆に進み滴下水が鍾乳石を溶解しているはずである。しかし、 $\Delta\text{pCO}_2$  が大幅にマイナスの時期 (2008年6月~7月, 2010年8月) にあっても、少量ではあるが滴下水からは  $\text{CaCO}_3$  が析出し、理屈に合わず (図 11 (a) と 図 11(c) を見比べよ)、鍾乳石の成長に関わる  $\Delta\text{pCO}_2$  の寄与は過大に評価されているように思える。

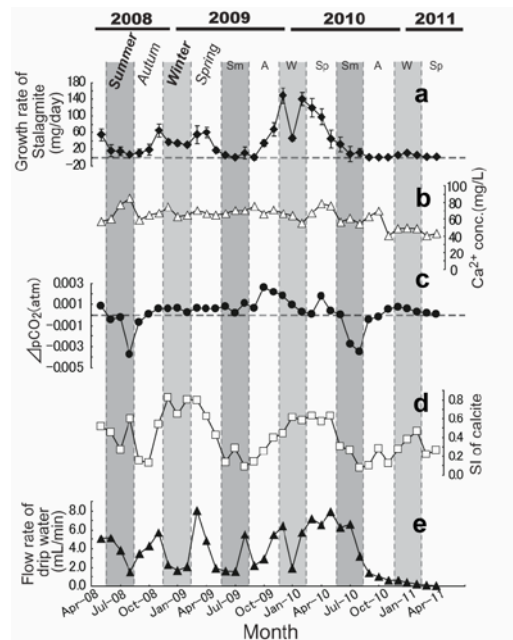


図11 鍾乳石の成長レートおよび関連パラメータの時系列変化

鍾乳石の成長を規定すると考えられる、 $\Delta\text{pCO}_2$  以外の要素としては、滴下水の CSI 方解石飽和度 (CSI) と滴下量がある。図 11(d)

に表わされているように、CSI は年間を通じてプラスの値を示し、滴下水は常に方解石に対して過飽和であり、程度の違いはあれ滴下水から鍾乳石は常に析出しようとしていることを示している。そして、その変動パターンは、鍾乳石の成長レートのそれ (図 11(a)) と比較的良く対応しており、方解石に対する滴下水の過飽和度が石筈成長の原動力であるように見える。しかし、細かく見ると、CSI だけでは、前述のような冬場の一時的な成長の鈍りや、2010 年夏以降の単調な成長レートの低下を説明できないことを認めなければならないが、この部分はもう一つの規定要素である滴下水の滴下量を加味することで説明がつくようになる (図 11(e))。つまり、滴下量が極めて少ないときは CSI が上がっても方解石を多量に析出させることにつながらず、結果的に石筈の成長は鈍るということであり、滴下量が非常に少ない場合には滴下量が石筈の成長を強く規定するという Genty et al. (2001) の主張に合致する内容である。

以上、本観測研究が明らかにしたことは、滴下水から石筈が生成・成長する原動力は、滴下水の方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) に対する過飽和度であり、鍾乳石の成長レートに現れる季節変動は主としてその変化によって生み出されているということである。それに加え、滴下水の滴下量が非常に少ない時には CSI が高くても鍾乳石成長に費やされる  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{HCO}_3^-$  のフラックスが少なくなるため成長レートは上がらず (成長が規制され)、滴下水の滴下量も鍾乳石の成長を一時的に規定すると要素となる。この考察結果は、鍾乳石の成長率とそれぞれの要素 ( $\Delta\text{pCO}_2$ , CSI, 滴下量) の間で行った 5% 有意水準での相関性の検討結果とも調和的であった。

#### (4) 鍾乳石(内部)の茶白の縞々について

(2) と (3) での解析・考察の結果を総合すると、鍾乳石内部に茶色の縞が入るのは、非常に強い雨が降る時であると推定され、稲積鍾乳洞地域では 6 月の梅雨、9~10 月にかけての台風シーズンに対応し、茶色の縞は大きく見て年に 2 回形成されるものと考えられる。一方、鍾乳石本体である白色の方解石部分はこの時期には成長が遅く (図 11 を見よ)、鍾乳石上に塗布される腐植物質を含む洞内河川懸濁物の占める割合が相対的に高くなることが予想され、茶色と白色のコントラストが強くなる仕組みが存在することを示唆している。ただし、茶色縞の厚さや色の濃さは洞内河川の懸濁物濃度と他の事象より秀でて強く対応しているとは限らないことを暗示しているため、茶色縞の厚さや色の濃さが降水量のプロキシであると言うためには、さらなる研究、例えば、洞内河川懸濁物の鍾乳石上 (表面) への沈着メカニズムの解明のよ

うな基盤的研究を丁寧に行っていく必要がある。

今後はまた、本研究を遂行することによって出てきた新たな疑問、例をあげると、①洞内空気の  $\text{pCO}_2 >$  滴下水の平衡  $\text{pCO}_2$  という条件下でも鍾乳石の生成反応が進むことのみならず、②滴下水の方解石飽和度 (CSI) や滴下量の変動を直接司る因子、③それら因子と気温や降水量との因果関係を解明して行きたいと考えている。

#### 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 2 件)

- ① 大沢信二, 鍾乳洞の気象と鍾乳石の成長, 大分地質学会誌, 査読無, 15 号, 2009, 1-10.
- ② 三島壮智, 大沢信二, 山田誠, 北岡豪一, 少量の試料水を用いる環境水中の炭酸水素イオンの新たな定量分析法の開発, 日本水文科学会誌, 査読有, 38 巻, 4 号, 2009, 157-168.

[学会発表] (計 2 件)

- ① 三島壮智, 大沢信二, 山田誠, 酒井拓哉, 水文化的手法によって明らかとなった鍾乳石の成長速度の季節変動とその支配要因, 日本陸水学会, 2010 年 9 月 18 日, 弘前大学.
- ② 大沢信二, 鍾乳洞の気象と鍾乳石の成長, 大分地質学会, 2009 年 1 月 11 日, 大分大学.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大沢 信二 (OHSAWA SHINJI)  
京都大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 30243009

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし

##### (4) 研究協力者

三島壮智 (MISHIMA TAKETOSHI)  
京都大学・大学院理学研究科・大学院生 (博士課程)