

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H01978

研究課題名(和文) 過去700万年間の大気中二酸化炭素濃度の連続記録の作成

研究課題名(英文) Establishment of continuous atmospheric CO2 record for the past 7 million years

研究代表者

窪田 薫 (Kubota, Kaoru)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海域地震火山部門(地震発生帯研究センター)・研究員

研究者番号：80774075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、中新世後期(約700万年前)から現代までの大気中の二酸化炭素濃度の連続した記録の作成のため、古気候学分野で確立された手法である、海底堆積物中の浮遊性有孔虫の殻のホウ素同位体指標を利用した。ホウ素は汚染の影響を受けやすい元素であることが知られているが(ホウケイ酸ガラスをはじめとして身の回りに多く存在するため)、本研究も様々な局面で汚染の影響を被ることになり、多くの分析結果を棄却せざるを得なかった。そうした汚染の影響を免れた分析結果を解釈すると、中新世後期から完新世にかけて気候が次第に寒冷化していく中で、大気中の二酸化炭素濃度もまた長期に次第に低下していたことを示していた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「地球沸騰化」や「海洋熱波」という言葉が世間に知られるようになるなど、地球温暖化は確実に進行している。大気中の二酸化炭素濃度がなかなか下がらない現状、今後も地球温暖化は進行する見込みとなっている。将来どれほど地球が温暖化し、海水準が上昇するかを予測する上で、過去の温暖期の二酸化炭素濃度、気温、海水準といった気候を高確度で復元することは非常に重要である。本研究では、地球温暖化の過去のアナログの一つである、中期鮮新世温暖期(約330万年前)を含む、過去700万年間の二酸化炭素濃度復元に取り組んだ。分析上の困難さでなかなかうまくいかなかったが、今後も努力を続けたいと考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we utilized the boron isotope proxy in the shells of planktonic foraminifera collected from marine sediment, an established method in paleoclimatology, to create a continuous record of atmospheric carbon dioxide concentrations from the late Miocene (about 7 million years ago) to the present. Boron is known to be susceptible to contamination (due to its prevalence in everyday materials such as borosilicate glass); our study faced significant contamination issues, forcing us to reject many analysis results. However, interpreting the uncontaminated results revealed that during the transition from the late Miocene to the Holocene, the climate gradually became colder, and the atmospheric carbon dioxide levels also showed a long-term decline.

研究分野：古気候学

キーワード：二酸化炭素 地球温暖化 地球化学 ホウ素同位体 海底堆積物 有孔虫

1. 研究開始当初の背景

人間活動に伴う大気の大気二酸化炭素分圧($p\text{CO}_2$)の上昇が地球温暖化や海洋酸性化に代表される人為的気候変化を招いている。気候変化の未来を予測し、またそれが生物地球化学的循環や陸域・海洋生態系、人間の社会経済活動に及ぼす影響を予測する上でも、過去の大気 $p\text{CO}_2$ の情報は不可欠である。過去 80 万年間に関しては、南極アイスコアを用いて比較的高解像度・連続的な記録が得られているが、それ以前については、海底堆積物コア中の浮遊性有孔虫殻のホウ素同位体($\delta^{11}\text{B}$)指標を用いて間接的に復元されているのが現状である。

これまで、過去の大気 $p\text{CO}_2$ 復元には主に赤道大西洋の海底堆積物コアが用いられてきたが、それ以外の海域の記録は限定的である。また、複数の海底堆積物コアが復元に用いられており、それぞれ異なる時代を細切れに復元していることから、必ずしも単一の堆積物コアから連続記録が得られているわけではないのが現状である。

ホウ素は身の回りの実験器具にも多く含まれているため(例えばガラス器具や、実験室のエアフィルターなど)、微量かつ高精度の $\delta^{11}\text{B}$ 分析が可能な研究室は極めて限定的である。また、大気 $p\text{CO}_2$ の復元のためには、水温の指標である Mg/Ca 比や、塩分・アルカリ度の指標である酸素同位体($\delta^{18}\text{O}$)も併せて分析する必要がある。研究代表者はこれまでの研究を通じて、海洋研究開発機構高知コア研究所において、一つの浮遊性有孔虫試料から $\delta^{11}\text{B}$ ・ Mg/Ca 比・ $\delta^{18}\text{O}$ のすべてを高精度に測定できる一連の測定手法を確立していた (Kubota et al., 2019, Scientific Reports)。従って、然るべき試料が入手できれば、過去の大気 $p\text{CO}_2$ 復元にすぐに着手できる状態にあった。

2. 研究の目的

本研究では、西インド洋で得られた海底堆積物コアの浮遊性有孔虫の $\delta^{11}\text{B}$ 分析を通じて、過去 700 万年間の大気 $p\text{CO}_2$ の連続記録の作成に取り組んだ。2016 年に行われた国際深海科学掘削計画第 361 次航海に研究代表者自ら参加し、試料を得た。西インド洋の海底堆積物が用いられたのは世界的に見ても例がない。測定の再現性を確認するためにも、分析には *Grobigerinoides ruber*、*Trilobatus sacculifer*、*Orbulina universa* の 3 種の浮遊性有孔虫を用いた(既往研究はすべて *G. ruber* もしくは *T. sacculifer* の 1 種または 2 種)。これら 3 種について、 $\delta^{11}\text{B}$ ・ Mg/Ca 比・ $\delta^{18}\text{O}$ のすべてを分析し、これまでで最も確度の高い、かつ連続した大気 $p\text{CO}_2$ 復元を行うことが本研究の目的である。

3. 研究の方法

～ $\delta^{11}\text{B}$ 指標の原理～

浮遊性有孔虫が海水中からホウ素を取り込む際にホウ酸イオンのみを選択的に取り込むが、海水中のホウ酸イオンの $\delta^{11}\text{B}$ は海水の pH に依存して変動するため、生物源炭酸カルシウム骨格中の $\delta^{11}\text{B}$ は pH 指標になる。海水の pH と、もう一つの炭酸系の変数(一般に全アルカリ度)が仮定できれば、海水の $p\text{CO}_2$ が求まる。「海水の $p\text{CO}_2$ と大気 $p\text{CO}_2$ の差が不変である」という仮定が成り立つ海域では、生物源炭酸カルシウム骨格中の $\delta^{11}\text{B}$ から大気 $p\text{CO}_2$ を復元できる。

より微量で $\delta^{11}\text{B}$ を測定できるようにするには、実験環境におけるホウ素汚染を徹底的に抑える必要がある。これまでの研究から、海底堆積物中の泥由来のホウ素、クリーンルーム内の空気、質量分析装置のオートサンプラー、試薬類・保存容器からのホウ素汚染が特定されている (Kubota et al., 2021, *Chemical Geology*)。研究代表者は 2020 年度に神戸大学に移籍したが、所属部局にクリーンルームが備え付けられておらず、また前任の教員が高い濃度のホウ素を含む試薬類を使用していたこともあり、実験環境の整備から着手する必要があった。

4. 研究成果

神戸大学在籍中は(2020~2021 年度)、コロナ禍で出張制限が厳しく、これまで通りに海洋研究開発機構で実験することが難しかった。そのため、神戸大学において実験器具類を整備し、海底堆積物をフリーズドライし、水で洗い、サイズごとに篩い分け、目的の浮遊性有孔虫を実体顕微鏡下で拾い出すまでの実験環境を整備することから着手した。2021 年度からは技術補佐員を 1 名雇用し、上述の一連の作業を研究代表者の代わりに行ってもらう体制を構築した。研究代表者が大学業務で忙殺される中、分業の重要性を強く実感した。また、神戸大学所有の ICP 質量分析装置または ICP 分光分析装置を用いて浮遊性有孔虫の Mg/Ca 比分析ができないか模索したが、技術的困難が多く断念せざるを得なかった。浮遊性有孔虫の $\delta^{18}\text{O}$ 分析については、高知大学に在籍しているかねてからの共同研究者に試料を郵送して代理で分析してもらう体制を整えた。

2022 年度に、神戸大学から海洋研究開発機構(横須賀本部)に移籍し、改めて実験環境を整える必要性に迫られた。ホウ素の混入量を把握するため、実験室やクリーンルームにおける暴露実験を一年を通じて行った。その結果、クリーンルーム内においては、季節を問わずホウ素の混

入量が低く抑えられていることが判明した。意外なことに、クリーンドラフトが最もホウ素の混入が多く、実験には適さない環境であることも分かった。また、2022年の夏に、分析用の有孔虫試料をアルフレッドウェゲナー極地研究所に持ち込み、蒸留法によるホウ素単離の技術を習得するとともに、 $\delta^{11}\text{B}$ 分析を行った。同研究所には2019年にも訪れていたが、蒸留法や $\delta^{11}\text{B}$ 分析に詳しい研究者がラボを去っていたことから、ノウハウがうまく継承されておらず、試料が全て汚染の影響を被ってしまった。原因は、通常清浄であるはずのテフロン製バイアルの内壁が十分に洗われていないことであったことが判明した。有孔虫量が少ない箇所を優先的に分析したため、一部の試料は残ったが、多くを失うことになってしまった。帰国後、追加分析を行うために、高知コアセンターにおいて改めて海底堆積物のサンプリングを行った。それらを洗い、乾燥させ、サイズごとに篩い分け、有孔虫を拾い出す作業を今も進めている。これらの試料の $\delta^{11}\text{B}$ 分析は、研究助成期間終了後の2024年度に、有孔虫の $\delta^{11}\text{B}$ 分析に関して洗練された技術を有するセントアンドリューズ大学で行う予定である。また、2022年度には、*O. universa* の殻について追加実験を行った。というのも、これまでの研究から、過去700万年間のMg/Ca比の長期的な増加傾向が確認されており、過去の水温変動だけでは説明できなかったためである。その原因を探るために、レーザーアブレーション ICP 質量分析装置 (LA-ICPMS)、走査電子顕微鏡 (SEM)、マイクロフォーカス X 線 CT を用いて殻表面や内部の物理化学特性を明らかにした。その結果、Mg/Ca の殻内変動を維持したまま、殻の厚みが長期的に変化しており、Mg 元素の取り込み過程が時代とともに変化している可能性が示唆された。それらの分析結果を論文にまとめ、投稿した。現在は査読後の改訂作業を行なっているところである (Kubota et al., in revision, *Paleoceanography and Paleoclimatology*)。

得られた研究成果は、日本質量分析学会 (2020年)、Goldschmidt2020 (2020年)、日本地球化学会年会 (2022年)、地球環境史学会年会 (2023年)、Goldschmidt2023 (2023年) などで発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Barker Stephen, Starr Aidan, van der Lubbe Jeroen, Doughty Alice, Knorr Gregor, Conn Stephen, Lordsmith Sian, Owen Lindsey, Nederbragt Alexandra, Hemming Sidney, Hall Ian, Levay Leah, Berke M. A., Brentegani L., Caley T., Cartagena-Sierra A., Charles C. D., Expedition 361 Scientists (Kaoru Kubota et al.) et al.	4. 巻 376
2. 論文標題 Persistent influence of precession on northern ice sheet variability since the early Pleistocene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 961 ~ 967
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.abm4033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kubota K., Yokoyama Y., Miyairi Y.	4. 巻 361
2. 論文標題 Data report: radiocarbon age of planktonic foraminifera collected at Site U1474, Natal Valley, IODP Expedition 361	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proceedings of the International Ocean Discovery Program Volume 361	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14379/iodp.proc.361.203.2023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 de Azevedo Allana Queiroz, Jimenez Espejo Francisco J., Bulian Francesca, Sierra Francisco J., Tanguan Deborah, Takashimizu Yasuhiro, Albuquerque Ana Luiza S., Kubota Kaoru, Escutia Carlota, Norris Richard D., Hemming Sidney R., Hall Ian R.	4. 巻 38
2. 論文標題 Orbital Forcing and Evolution of the Southern African Monsoon From Late Miocene to Early Pliocene	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Paleoceanography and Paleoclimatology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2022PA004588	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kubota Kaoru, Ishikawa Tsuyoshi, Nagaishi Kazuya, Kawai Tatsuya, Sagawa Takuya, Ikehara Minoru, Yokoyama Yusuke, Yamazaki Toshitsugu	4. 巻 576
2. 論文標題 Comprehensive analysis of laboratory boron contamination for boron isotope analyses of small carbonate samples	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2021.120280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Cartagena Sierra Alejandra, Berke Melissa A., Robinson Rebecca S., Marcks Basia, Castaneda Isla S., Starr Aidan, Hall Ian R., Hemming Sidney R., LeVay Leah J., Expedition 361 Scientific Party (Kaoru Kubota et al.)	4. 巻 36
2. 論文標題 Latitudinal Migrations of the Subtropical Front at the Agulhas Plateau Through the Mid Pleistocene Transition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Paleoceanography and Paleoclimatology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020PA004084	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 窪田 薫	4. 巻 54
2. 論文標題 生物源炭酸塩に対する地球化学分析技術を駆使した海洋炭素循環研究	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 地球化学	6. 最初と最後の頁 61~78
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14934/chikyukagaku.54.61	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Taylor Audrey K., Berke Melissa A., Castaneda Isla S., Koutsodendris Andreas, Campos Hernan, Hall Ian R., Hemming Sidney R., LeVay Leah J., Sierra Alejandra Cartagena, O'Connor Keith, Expedition 361 Scientists (Kaoru Kubota et al.)	4. 巻 36
2. 論文標題 Plio Pleistocene Continental Hydroclimate and Indian Ocean Sea Surface Temperatures at the Southeast African Margin	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Paleoceanography and Paleoclimatology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020PA004186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Starr Aidan, Hall Ian R., Barker Stephen, Rackow Thomas, Zhang Xu, Hemming Sidney R., van der Lubbe H. J. L., Expedition 361 Science Party (Kaoru Kubota et al.), et al.	4. 巻 589
2. 論文標題 Antarctic icebergs reorganize ocean circulation during Pleistocene glacials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 236~241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-020-03094-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 窪田 薫, 石川剛志, 吉村寿紘, 木元克典, 常 青, 池原 実, 横山祐典, Francisco Jimenes-Espejo, Sidney R. Hemming, Steve Barker, Ian R. Hall.
2. 発表標題 鮮新世の大気中二酸化炭素濃度復元 海底堆積物中の浮遊性有孔虫の殻のホウ素同位体分析
3. 学会等名 2023年度地球環境史学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 窪田 薫, 石川剛志, 吉村寿紘, 木元克典, 常 青, 池原 実, 横山祐典, Francisco Jimenes-Espejo, Sidney R. Hemming, Steve Barker, Ian R. Hall.
2. 発表標題 国際深海科学掘削計画第361次航海の成果 過去500万年間の南アフリカにおける気候変動
3. 学会等名 インド洋-西太平洋における古海洋環境の変遷
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kubota, K., Ishikawa, T., Yoshimura, T., Kimoto, K., Chang, Q., Ikehara, M., Yokoyama, Y., Jimenez-Espejo, F.J., Hemming, S. R., Barker, S., Hall, I.R.
2. 発表標題 Seven million year record of multiple geochemical proxies of planktonic foraminifera shells collected from marine sediment core (IODP Exp.361 Site U1476) after removal of clay and boron-specific contamination influences
3. 学会等名 Goldschmidt2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 窪田 薫, 石川剛志, 吉村寿紘, 木元克典, 常 青, 池原 実, 横山祐典, Francisco Jimenes-Espejo, Sidney R. Hemming, Steve Barker, Ian R. Hall.
2. 発表標題 鮮新世の大気中二酸化炭素濃度復元 海底堆積物中の浮遊性有孔虫の殻のホウ素同位体分析
3. 学会等名 古気候研究におけるプロキシとモデルの融合: 温暖期の気候変動
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hemming, S., I. Hall, A. Nederbragt, C. Mwinde, A. Braunthal, A. Liang, S. Wang, M. Estrada, D. Babin, M. Simon, A. Franzese, S. Goldstein, and Exp 361 Science Party (including Kubota, K.)
2. 発表標題 Update on benthic isotope stratigraphy for Site U1474, Natal Valley, southeastern Africa
3. 学会等名 AGU Fall Meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 窪田 薫, 石川剛志, 池原 実, 横山祐典, フランシスコ ヒメネス-エスベホ, シドニー ヘミング, スティーブ パーカー, イアン ホール
2. 発表標題 海底堆積物コア中の浮遊性有孔虫の地球化学分析結果に対する汚染の影響の除去と古気候学的示唆.
3. 学会等名 日本地球化学会2022年度年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 窪田 薫, 横山祐典, 石川剛志, 佐川拓也, 池原 実, 山崎俊嗣
2. 発表標題 浮遊性有孔虫のホウ素同位体分析を通じた海洋炭素循環研究
3. 学会等名 日本質量分析学会 第68回質量分析総合討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kubota, K., Y., Ishikawa, T., Nagaishi, T., Kawai, T., Sagawa, T., Ikehara, M., Yokoyama, Yamazaki
2. 発表標題 Boron Contamination during Boron Isotope Analysis of Planktonic Foraminifera
3. 学会等名 Goldschmidt 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kubota, K., Nakano, R., Murayama, M., Ishikawa, T., Yokoyama, Y., Suzuki, A.
2. 発表標題 Annual record of boron isotopes of massive Porites coral skeleton from Chichijima Island in the western North Pacific
3. 学会等名 JpGU-AGU 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 窪田 薫
2. 発表標題 有孔虫：炭酸塩の化学
3. 学会等名 Online Meeting of Micropaleontology (On-Mic) (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	石川 剛志 (Ishikawa Tsuyoshi) (30270979)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・研究所長代理 (82706)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	コロンビア大学			
英国	カーディフ大学			
スペイン	グラナダ大学			

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	アルフレッドウェゲナー極地研 究所			