

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21740367

研究課題名（和文） 石灰質微化石の超微小領域安定同位体比研究：新しい環境変動シグナルの検出を目指して

研究課題名（英文） Micro-scale stable isotopic analysis of calcareous microfossils to detect new environmental proxies

研究代表者

石村 豊穂（ISHIMURA TOYOHO）

独立行政法人産業技術総合研究所・地質情報研究部門・特別研究員

研究者番号：80422012

研究成果の概要（和文）：近年開発した微量炭酸塩の安定同位体組成分析法を用い、各種底生有孔虫の安定同位体組成を明らかにした。その結果、底生有孔虫の同位体非平衡（vital effect）の特性を単純化できること、その特性を精度の高い環境解析に活用できることがわかった。また微量炭酸塩安定同位体分析を用いて、浮遊性有孔虫・魚類の耳石などを研究対象とした国内外の研究機関との新規共同研究も開始し、新たな環境指標を構築の基礎となる新知見を得はじめている。今後の研究発展に向けて、新たに海洋環境試料の安定同位体比総合分析システムを開発した。

研究成果の概要（英文）：To develop reliable environmental proxies, I clarified the interindividual differences in stable carbon and oxygen isotopes of benthic foraminifera by using microscale stable isotopic analytical system. We will be able to apply this finding to precise reconstruction of ancient water chemistry. In addition, to develop new environmental proxies, I started several collaborated studies of biogenic carbonate. For those studies, I have developed a new high precision isotopic analytical system for carbonate, DIC, and water samples.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学，層位・古生物学

キーワード：安定同位体，炭酸塩，有孔虫，微量分析，環境指標，地球化学，古生物学，海洋環境

1. 研究開始当初の背景

生物源炭酸塩（有孔虫・サンゴなど）の炭素酸素安定同位体組成（ $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ ）は地球環境変動を記録することから、過去 50 年以上にわたり古環境解析に多用されてきた。McCrea (1950) や Emiliani (1955) をはじめとする先駆的な研究以降、 $\delta^{13}\text{C}$ は炭素循環の解析や水塊構造の推定などに、 $\delta^{18}\text{O}$ は氷床量変動の推定や酸素同位体ステージに基づく年代決定、生息環境の温度指標などに利用されてきた。近年では環境周期変動のさらなる高解像度解析のために微量炭酸塩の安定同位体比分析が重要視されている。しかし、環境変動解析に有用な精度での分析には高価で複雑な分析システムが必要で、最新の分析システムでも 20 μg 以上の炭酸塩が必要であり、これが当該研究進展の大きな壁となってきた。

有孔虫を例にあげると、現行の石灰質有孔虫殻の安定同位体比分析には数個体～数十個体が必要であり、個別分析は殻サイズが大きめのものに限られる (Oba, 1988; Billups et al. 1998 など)。そのため、高緯度域の浮遊性有孔虫や深海の底生有孔虫など、貧産出もしくは小型の有孔虫のみが産出する場合はそれ自体が研究対象に成り得なかった。また、この分析技術の限界によって、数千種にもおよぶ底生有孔虫の中で安定同位体比分析に用いられた種は数えるほどしかなかった。さらに、環境要素と殻の化学組成との関係は明らかにされていない部分も多く、個別の同位体組成が環境指標として積極的に応用されるには至っていない。

2. 研究の目的

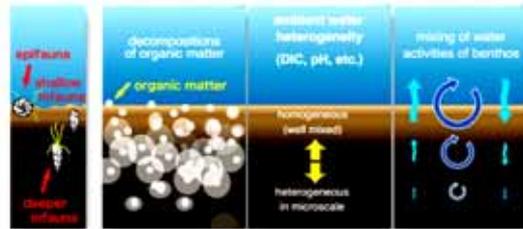
このような状況の中、現在私たちは微小な石灰質生物殻の安定同位体組成を定量し、環境プロキシとして積極的に活用することができる強力なツールを得ることができた (Ishimura et al., 2004, 2008)。この微小領域の炭酸塩安定同位体比分析を用いた研究により、私たちが扱う有孔虫全てを安定同位体比分析の対象とすることが可能になった。本研究は今後 10 年規模で取り組むべき「石灰質微化石の微小領域安定同位体分析を用いた新たな高解像度環境変動解析」を発展させるための基礎的な応用研究期間として位置づける。

本研究の第 1 の目的は、石灰質微化石の価値向上と有効利用を推進するために新たな環境指標の構築を目指し、世界をリードする高解像度環境変動解析の実現への応用研究が第 2 の目的である。また、この分析法に対する幅広い分野からの需要に応えるために、開発した分析システムの維持と改良

を継続し、分野を問わずに新たな研究成果へとつながる共同研究体制を積極的に構築することを本研究の第 3 の目的とする。

3. 研究の方法

(1) 本研究では微量炭酸塩安定同位体分析を用いて、これまで未知であった微細な底生有孔虫殻の酸素・炭素安定同位体比を 1 個体毎もしくは部位毎に測定する。例としてあげると、海洋堆積物表層付近では底層水の影響を受けて化学組成と温度は均質であるのに対し、堆積物中では有機物分解の影響を受けた軽い炭素同位体を持つ不均質な間隙水が存在する。この間隙水の不均質性に起因する同種内の同位体個体分散を用いることによって、生息深度などの生態や同位体 vital effect の特性を推定することが可能になり、過去の海洋環境の復元に適切な有孔虫種を選定し古環境の復元を行うことができると想定できる。(下図)



(2) 日本周辺海域で産出する代表的な底生有孔虫殻の安定同位体組成を個別分析し、生態情報や生息場の環境因子との相関を検討して古環境復元に有用な有孔虫種を選定する。それらの古環境復元への応用方法、有用性を提言し、実際の海洋柱状コアへ応用する。

(3) 微小領域の炭酸塩安定同位体組成分析法に対する幅広い分野からの需要に応えるために、開発した分析システムの維持と改良を継続し、分野を問わずに新たな研究成果へとつながる共同研究体制を積極的に構築する。

(4) 地球規模の環境変動を論じる際にこれまでの研究成果と比較や国際対比をするためには、国際標準炭酸塩や標準海水を用いた安定同位体比分析を高精度で安定して行うことが分析の基本となる。同時に、常に同じ基準での分析を維持するためには分析機器の長期安定性を確保する必要がある。

この問題を解決するために、質量分析計の高度な調整に加えて、信頼性と安定性の高い分析を実現するための試料導入システムを独自に構築し、高精度化と高感度化を実現しつつ分析の効率化と透明性の確保を目指す。新たな試みとして、これまで高精度高感度分析に用いられることが少なかった IsoPrime 社製の質量分析計を用いた分析法の確立を

試みる。

4. 研究成果

(1) 日本周辺海域で産出する代表的な底生有孔虫殻の安定同位体組成を個別に分析し、生態情報や生息場の環境因子との相関を検討して古環境復元に有用な有孔虫種を選定した。

これまでの炭酸塩安定同位体比研究では、生物学的な要因による同位体値の非平衡(vital effect)により、分析データの解釈が困難である場合があった。一方、炭酸塩試料を大量分析した時には平均化されて見えなかった同位体組成の不均質性(=同位体組成分散)と vital effect の傾向を、本研究で用いている高精度・高感度の分析法を駆使することによって解明できると推測できた。

また、各種底生有孔虫の安定同位体組成の全体像から、vital effect の単純化が可能であること、同時に、その特性を利用することで底層水化学組成の正確な推定が可能であることがわかってきた。これは、周辺水化学データの無い堆積物試料に対しても応用が可能で、過去～現在の海洋の正確な化学組成推定へとつながる。この成果は現在論文として投稿し査読中である。

(2) これまで分析することができなかった微細な有孔虫殻の酸素・炭素安定同位体比を個体毎に測定し、この炭素酸素安定同位体組成に炭酸塩重量の要素を加えた3要素を用いて殻成長過程の同位体組成の変化を解明する試みを開始した。これまで成長段階による同位体組成の変化を明確に調べるためには、殻の成長部位を物理的に分離して分析する方法が一般的であった。しかし、本研究では分析毎に炭酸塩重量を高感度で定量できる特性を活用し、ある時期に形成された殻の同位体組成のみを推定することができるようになった。これは、ある成長段階における平均的な同位体組成と殻重量を定量したうえで、その後一定期間に成長した殻の同位体組成を個体毎に仮想的に導き出す手法による。この研究手法は従来法に比べて信頼度の高い分析結果を得ることができている。

(3) 微量炭酸塩安定同位体分析を用いて、浮遊性有孔虫・魚類の耳石・コケムシ骨格などを研究対象とした国内外の研究機関との新規共同研究も開始し、新たな環境指標を構築の基礎となる新知見を得ており、複数の論文として投稿中もしくは投稿準備中である。

(4) Ishimura et al. (2008) で用いた自作のハードウェアとソフトウェアをベースに、三種類の省スペース前処理ライン(複数試料の同時精製ライン・微量炭酸塩用連続フロー導入ライン・DIC 抽出ライン)と質量分

析計への直接導入ラインを産業技術総合研究所で開発した。(下図)



構築した導入システムと既存のマイクロインレットシステムから 100 % CO₂ ガスを複数回測定した場合の外部精度は ¹³C・¹⁸O とともに 0.01‰ 前後であり、内部精度とほぼ同等の外部精度を引き出せることがわかった。また、開発した小型多連式ガス精製装置でガス化した標準炭酸塩 NBS19 (約 70 μg) の安定同位体組成は外部精度で ¹³C・¹⁸O とともに 0.1‰ 以下であり、20～2000 μg 相当の炭酸塩を同一手順で分析できる。また、ガスの挙動を可視化するなど、全ての分析過程での透明性を確保しているため、高品質のデータセットを得ることができるようになった。

連続フロー式分析の炭酸塩試料の外部精度は ¹³C・¹⁸O とともに 0.1～0.2‰ であり、1 μg の炭酸塩でも同位体比を測定することがわかった。精度・感度・安定性に関しては調整を加えることによってさらなる向上が期待できる。これは、Ishimura et al (2008) で開発した MICAL2 (北海道大学・Finnigan MAT252 に接続) に続く、高感度の炭酸塩安定同位体組成定量システムとなる。

今後この海洋環境試料の炭素酸素安定同位体組成の総合分析システムを用いて、生物源炭酸塩(微小領域～)と周辺水のダイレクトな比較を一元管理下で行うことを可能とした。

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6件)

1. Komatsu, D.D., Tsunogai, U., Kamimura, K., Nakagawa, F., Konno, U., Ishimura, T. 2011. Stable hydrogen isotopic analysis of nano-molar molecular hydrogen using automatic multi-step gas chromatograph. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 査読有. 25, 3351-3359. doi:

10.1002/rcm.5231

2. Izumida, H., Yoshimura, T., Suzuki, A., Nakashima, R., Ishimura, T., Yasuhara, M., Inamura, A., Shikazono, N., Kawahata, H.. 2011. Biological and water chemistry controls on Sr/Ca, Ba/Ca, Mg/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ profiles in freshwater pearl mussel *Hyriopsis* sp.. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 査読有 .309, 298-308. DOI: 10.1016/j.palaeo.2011.06.014
3. Mishima, M., Suzuki, A., Nagao, M., Ishimura, T., Inoue, M., Kawahata H. 2010. Abrupt shift toward cooler condition in the earliest 20th century detected in a 165 year coral record from Ishigaki Island, southwestern Japan, *Geophysical Research Letters*, 査読有 . doi:10.1029/2010GL043451.
4. Fukuda, A., Hagiwara, H., Ishimura, T., Kouduka, M., Amano, Y., Tsunogai, U., Suzuki, Y., Mizuno, T. 2010. Geomicrobiological Properties of Ultra-Deep Granitic Groundwater from the Mizunami Underground Research Laboratory (MIU), Central Japan. *Microbial Ecology*. 査読有 . doi: 10.1007/s00248-010-9683-9
5. 石村豊穂・角皆 潤. 2009. 高感度安定同位体組成定量法を用いた生物源炭酸塩の微小領域における安定同位体比分散の解明とその応用. *月刊地球*. 査読無 . 30. 11. 604-609. URL: <http://ci.nii.ac.jp/naid/40018987276>

[学会発表](計65件)

1. 石村豊穂・北川貴士. 微化石としての魚類耳石・その環境指標としての有用性. 2011年度MRC研究集会. 2012年3月. 東北大学.
2. 石村豊穂・鈴木淳. 安定同位体比質量分析計ISOPRIMEを用いた高精度・高感度の炭素酸素安定同位体組成定量総合分析システムの開発. 地球化学会年会. 2011年9月. 北海道大学.
3. 石村豊穂・魚里怜那・北川貴士・木村伸吾・角皆 潤. 地球化学会. 微小炭酸塩

安定同位体比定量法のクロマグロ仔魚耳石への応用. 地球化学会年会. 2011年9月. 北海道大学.

4. 石村豊穂・兼子尚知・町山栄章. コケムシ炭酸塩殻は何を記録するのか? ~コケムシ群体の定点観測と環境指標としての活用に向けた試み~. 日本地質学会2011年度年会. 2011年9月. 茨城大学.
5. 石村豊穂・角皆 潤・大井剛志・長谷川四郎・中川書子. 底生有孔虫の個体別安定同位体組成: 同位体非平衡の特徴(国際セッション: Interindividual differences in stable isotopes of benthic foraminifera: the profile of isotopic disequilibrium). 日本地球惑星科学連合大会. 2011年5月. 幕張メッセ国際会議場.
6. 石村豊穂・角皆 潤・中川書子・大井剛志・長谷川四郎. 底生有孔虫殻安定同位体組成の vital effect の単純化と環境指標としての有用性. 2010年度MRC研究集会. 2011年3月. 東北大学.
7. 石村豊穂・鈴木 淳. 酸素炭素安定同位体組成の高精度省スペース総合分析システムの開発. 2010年度MRC研究集会. 2011年3月. 東北大学.
8. 石村豊穂. 底生有孔虫殻の安定同位体組成に見られる vital effect の特徴と環境指標としての利用価値. シンポジウム「バイオミネラリゼーションと石灰化-遺伝子から地球環境まで-」. 2011年2月. 東京大学大気海洋研究所.
9. 石村豊穂・鈴木淳. 酸素炭素安定同位体組成の高精度省スペース総合分析システムの開発. 2011年度古海洋シンポジウム. 2011年1月. 東京大学大気海洋研究所.
10. 石村豊穂・角皆潤・大井剛志・長谷川四郎・中川書子. 底生有孔虫の個体別安定同位体組成を用いた底層水安定同位体組成の新たな解析方法. 2010年度古海洋シンポジウム. 2011年1月. 東京大学大気海洋研究所.
11. 石村豊穂・野崎莉代・千代延 俊・尾田太良・鈴木紀毅・角皆 潤. 有孔虫殻に記録された中層水環境情報の高精度抽出. 古海洋シンポジウム. 2010年1月. 東京大学大気海洋研究所.

12. 石村豊穂・野崎 莉代・千代延 俊・角皆潤・尾田 太良・鈴木 紀毅 . 浮遊性有孔虫中層種に記録された水塊情報の抽出 ~ 古水塊の鉛直構造復元に向けた個別安定同位体定量の活用 ~ . 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会 . 2009 年 9 月 . 広島大学 .
13. 石村豊穂・角皆 潤・中川 書子 (2009) 「国際同位体標準炭酸塩の微小領域における均質性評価 - 超高解像度環境解析に向けて - Grain-scale heterogeneities in the stable carbon and oxygen isotopic compositions of the international standard calcite materials」日本地球惑星科学連合大会 . 2009 年 5 月 . 幕張メッセ国際会議場 .
14. 石村豊穂、角皆 潤 . 高感度安定同位体分析を用いた生物源炭酸塩の微小領域における安定同位体比分散の解明とその応用 . 東京大学海洋研究所共同利用研究集会「バイオミネラリゼーションと石灰化 - 遺伝子から地球環境まで -」 . 2009 年 4 月 . 東京大学海洋研究所

6 . 研究組織

(1)研究代表者

石村 豊穂 (ISHIMURA TOYOHO)

独立行政法人産業技術総合研究所・地質情報研究部門・特別研究員

研究者番号 : 8 0 4 2 2 0 1 2

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし