

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23651013

研究課題名（和文）

湖沼堆積物の同位体温度計の提案

研究課題名（英文）

A proposal of new isotope geothermometer from lake sediments

研究代表者

北川 浩之 (Hiroyuki Kitagawa)

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号：00234245

研究成果の概要（和文）：

湖沼堆積物には過去の気候変動が記録されている。しかし、湖沼堆積物から得られる気候変動の記録は複数の環境因子の影響を受け、その定量的な解釈は容易でない。本研究では、湖沼堆積物に含まれる珪藻殻の酸素同位体比が湖水の酸素同位体比と湖水温の影響を受け、一方、水棲植物のセルロースの酸素同位体比が湖水の酸素同位体だけの影響を受ける点に着目し、両データを比較することで、過去の湖水温を定量的に推定する「同位体温度計」の開発を研究目的とした。中国東北部の火山湖と琵琶湖の表層堆積物の珪藻殻の酸素同位体比とセルロースの酸素同位体比分析を実施した。両地域の推定気温と同位体温度計で得られた温度差はほぼ等しく、湖沼堆積物の同位体温度計の有効性を部分的であるが検証できた。

研究成果の概要（英文）：

The past climate change is recorded on lake sediments. However, the records obtained from the lake sediments are subject to the influence of two or more environmental factors. The data interpretation is not easy task. In this research, a new approach was proposed and examined for quantitative reconstruction of lake water temperature. The isotope thermometer are based on the premise that aquatic cellulose $\delta^{18}\text{O}$ serves as a direct proxy for lake water $\delta^{18}\text{O}$, thereby allowing resolution of temperature signals in $\delta^{18}\text{O}$ records from co-existing diatom silica frustules which are influenced by lake water temperature and lake water $\delta^{18}\text{O}$. The diatom-cellulose isotope-thermometer was applied to the sediments from Lake Biwa (central Japan) and a marr lake in Inner Mongolia on a trial basis. Although our current data set cannot support more accurate scaling of developed isotope-thermometers, the difference in the presumed temperature was in agreement with the growth season temperature difference of two areas. It was confirmed that this novel multi-isotope approach clearly has much to offer the information of climate changes in continental environments.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：同位体地球化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：気候変動・安定同位体・アジア・湖沼堆積物・酸素同位体・セルロース・珪藻・気候プロキシ

1. 研究開始当初の背景

歴史時代の気候変動は、古文書、樹木年輪、氷床コア、海洋・湖沼堆積物、掘削孔

温度、氷河の拡大・縮小などの古気候代替指標から推定されてきた。しかし、過去の気温変動をこれらの代替指標から定量的に

復元することは容易でない。また、研究アプローチごとに研究対象地域が限定され、代替指標の違いによる推定温度の違い、代替指標の気温変化への応答や感度の違いがある。過去の気候変動の地域差や定量的な気候復元を行なうには、新たな方法を考案・導入する必要がある。

近年、湖沼堆積物コアの炭酸塩あるいは珪藻殻や水棲植物起源のセルロース成分の高精度な $\delta^{18}\text{O}$ 分析が可能な状況にある。珪藻殻(SiO_2)の酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$)と湖水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{LW}}$ の間には、

$$T(^{\circ}\text{C}) = 11.02 - 2.04 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{LW}}) \quad (1)$$

の関係(Riitti-Shati et al., 1998)、炭酸塩の $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ の間には、

$$T(^{\circ}\text{C}) = 13.8 - 4.58 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{LW}} + 0.08 \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}} \times \delta^{18}\text{O}_{\text{LW}})^2) \quad (2)$$

の関係(Leng and Marshall, 2004)が知られている。

珪藻殻や炭酸塩の $\delta^{18}\text{O}$ の温度依存性は古くから知られており、過去の気候変動の復元に用いられてきた。過去の気候変動を定量的に推定するためには、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{LW}}$ の変化を知る必要がある。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{LW}}$ は水文学的な変化の影響を受け地域・時間によって大きく変化する。しかし、従来の気温復元研究では、「 $\delta^{18}\text{O}_{\text{LW}}$ は過去に遡って変化しない」としてきた。従来の気温復元に不確かさを残す一要因となっている。

過去の $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ の変化を求め、その値を関係式(1)や関係式(2)に代入して、気温推定の不確かさを小さくし、定量的な気温推定を行なうアプローチができないかと、検討を重ねてきた。

水棲植物起源のセルロース成分の酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$)は、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ や $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate}}$ と異なり、温度依存の同位体分別を伴わないことが明らかにされている。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ の間には、

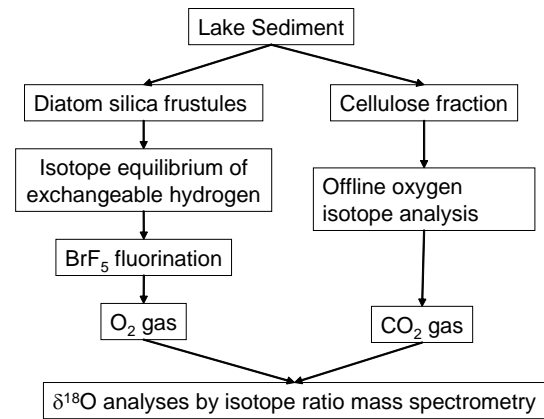


Fig 1: 堆積物の珪藻殻およびセルロースの酸素同位体比の測定の概略

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{lw}} + 28\% \quad (3)$$

の関係がある。つまり、従来の気温復元の不確かさに関する $\delta^{18}\text{O}_{\text{LW}}$ を求めることができる可能性がある。

上記のアイデア及び理論的な考察のもとに、湖沼堆積物を研究対象とした新たな地質温度計を提案できると考えた。

2. 研究の目的

本研究期間では、実験方法の確立および実際の湖沼堆積物へ応用し、アプローチの問題点を明らかにすることを研究の目的とした。本アプローチの有効性が検証できれば、アジア各地から採集してきた湖沼堆積物へ応用する予定である。

3. 研究の方法

(1) 実験方法の確立

本アプローチで用いた同位体分析のフローチャートを Fig. 1に示す。研究代表者の研究室では、石英粒子(SiO_2)の酸素同位体比の分析法、湖沼堆積物からのセルロース成分の抽出法・酸素同位体分析法等の研究開発を行ってきた。本研究で提案する同位体温度計($\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$ の比較)を確立させるためには、研究室で開発してきた技術の高度化を図り、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$ および $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ を高精度で測定する必要がある。そこで、次の実験を重点的に行ない、今回提案する同位体温度計の確立を目指した。

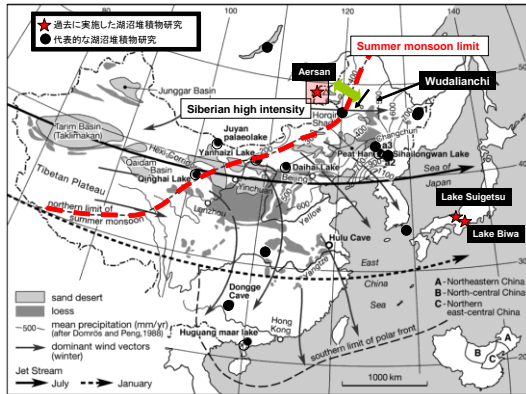


Fig.2 試料の採集地点。2009年に琵琶湖および内モンゴル阿爾山(Aersan)火山群の天池から採集した表層堆積物試料の珪藻殻・セルロースの酸素同位体分析を実施

- A. 湖沼堆積物から珪藻殻を確実に分離する方法の検討
- B. 珪藻殻の高精度酸素同位体分析法の開発
- C. 銅アンモニア水溶液を用いた堆積物中のセルロース分離
- D. オフラ・インセルロース酸素同位体法の検討

(2)珪藻殻・セルロース酸素同位体温度計の有効性の確認

本研究で確立した同位体温度計を琵琶湖および内モンゴル阿爾山(Aersan)火山群の天池(アーサン湖)から採集した表層堆積物に適用し、本研究で検討した同位体温度計の有効性について検討を行なった。

4. 研究成果

(1) 珪藻の分離法と純度

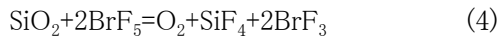
$\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ を求めるためには、堆積物から珪藻殻を不純物なく分離する必要がある。その方法は複数報告されているが、すべてのタイプの堆積物に適用できる方法は知られていない。岩石起源の鉱物粒子と生物起源の珪藻殻の $\delta^{18}\text{O}$ には明らかな違いがあり、珪藻殻の酸素同位体比を求めるには、不純物である鉱物粒子と珪藻殻を確実に分離する必要がある。本研究では、有機物・炭酸塩を $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ の混合液で分解後、10-20 μm サイズ画分(堆積物タイプごとに事前の検討が必要)について重液(SPT)を用い比重の違いから珪藻殻を

分離する方法を用いた。顕微鏡下で 90% (暫定評価基準)の粒子が珪藻殻であることを確認できた試料について $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ 分析を実施した。琵琶湖堆積物では、暫定評価基準をクリアする純度を得るためには、上記の処理(酸処理を除く)を複数回繰り返す必要があった。堆積物の種類や構成鉱物にもよるが、本方法では不純物を完全に取り除くことができなかった(例えば、珪藻殻のサイズと鉱物粒子のサイズが類似の琵琶湖堆積物)。現在、不純物の含有量と酸素同位体比測定値に相関があることを利用した、不純物を含む試料の $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ 測定値の補正法を検討している(今後の十分な検討後に適用する予定であるが、本研究では適用しなかった)。

(2) HFD・五フッ化臭素(BrF_5)を用いた珪藻殻の高精度酸素同位体測定法の確立

珪藻殻の化学式は、 $\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ で、シリカ(SiO_2)の結晶を構成する酸素と水和した水分子の酸素が含まれている。水和した水分子は周囲の水分子と容易に同位体交換反応がおき、珪藻殻の形成時に固定されるシリカの酸素同位体比を反映しない。同位体交換する水分子の酸素を除くため、ステップ・フッ化法や同位体交換法が多く研究室で採用されている。本研究では、最近提案された Helium Flow Dehydration (HFD;ヘリウムフロー脱水法, Chaplignin et al., 2010)を試験的に検討してみた。本方法では、セラミックチューブに試料を導入し、He フローの状態で、1100°C、4 時間加熱する方法で従来法より手間の掛からない。ステップ・フッ化法(研究室で採用していた方法)より、 $\delta^{18}\text{O}$ 測定値(及び収率)が再現性に優れている。本方法での $\delta^{18}\text{O}$ の再現性は、シリカの同位体測定用の標準試料(IAEA SRM28, CAS 中国地質科学院により提供されている二次参照試料)の測定精度と等しく、 $\pm 0.1\text{‰}$ (1STD)である。今回、新たに導入したHFD法は、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ を測定するうえで有効な方法であることが確認でき、本研究ではHFD法を採用した。

HFD 処理後の珪藻殻は、研究室に設置している五フッ化臭素(BrF_5)を用い、式(4)の反応で酸素ガスにした。



堆積物から高純度で珪藻殻が分離できれば、HFD・五フッ化臭素(BrF_5)法で、珪藻殻の $\delta^{18}\text{O}$ を $\pm 0.1\%$ (1STD)の精度で決定することが可能であり、関係式(1)に示されるように $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta T = 2.04$ の温度依存性があり、理論上 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 程度の小さな温度の変化を調べることが可能である。

(3) 堆積物中のセルロースの溶解および再生法の検討

堆積物中に含まれる水棲植物起源のセルロースの $\delta^{18}\text{O}$ は過去の湖水の $\delta^{18}\text{O}$ を推定する手段として、1990年代後半に提案された。本方法は、過去の陸域の水循環変動の解析に有効な情報を与えてきた。アメリカ・ヨーロッパの研究者によって過去の湖水の $\delta^{18}\text{O}$ を調べる方法として一般的に利用されている。本方法を湖沼堆積物に適用するためには、堆積物からセルロースを高純度・高収率で分離する必要がある。従来法では、セルロース成分以外の有機物を分解して、残渣成分(化学分離成分)をセルロースとみなし $\delta^{18}\text{O}$ が行なわれてきた。Wisselほか(2008)は、セルロースが銅アンモニア水溶液(Cuprammonium solution or Schweizer reagent)に選択的に溶解することに注目し、堆積物からセルロース成分を実験室スケールで分離することに成功した(産業的には、再生紙の製造過程で利用さ

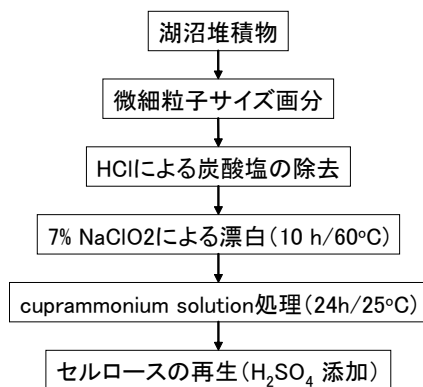


Fig. 3 銅アンモニア水溶液によるセルロースの選択溶解およびセルロースの再生法(銅アンモニア水溶液は、15gのcopper hydroxide $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$, 900 ml ammonium hydroxide solution (25%), 100 ml-MQ 水を混合して作成。保存は冷暗所に保存する必要がある。長期保存するとセルロースの回収率が低下する傾向にある(通常、2週間程度はセルロースの溶解に利用できる)

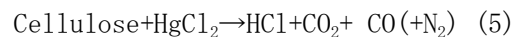
れることもある)。Fig. 3に、本研究で確立した堆積物からのセルロースの分離方法をの概略を示す。

堆積物中のセルロースの溶解および再生法の条件(温度、溶解時間、再生時間、再生時のpH)について詳細な検討の実験を行ない、高純度・高収率でセルロースが分離できる条件を求めた。

IRスペクトル法、固体 ^{13}C -NMRを利用した方法で求めたセルロースの純度は95%以上である。またセルロースの収率は、おおまかに70%と推定している。

(4) セルロースの酸素同位体分析法の検討

本方法では、珪藻殻の $\delta^{18}\text{O}$ の温度依存性を利用し定量的に温度推定を行なう。推定される温度の精度は、珪藻殻の酸素同位体比 $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ とセルロースの酸素同位体比 $\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$ の測定誤差の両方が関係するため、より高精度に同位体分析を行う必要がある。本研究では、セルロースの不純物(主に窒素)が同位体測定に影響を与えない方法として、オフ・ライン酸素同位体分析法について検討をした。本方法では下記の一連の反応を用いた。



セルロースを 550°C で熱分解し(反応式(5)) HgCl_2 と反応させ、生成物であるHClと金属Znチップを 200°C で反応し、HClを除去した(H_2 と試料の二酸化炭素は液体窒素温度で分離)。 $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0.05 \sim 0.1$ の割合で発生する熱分解生成物COは、Niとの反応(反応式(7))で CO_2 に酸化した。高純度Niは $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を水素ガスで還元したものを利用した。試料セルロースの酸素は、最終的に CO_2 に変換し、研究室に設置している質量分析計(VG-Optima)を用い $\delta^{18}\text{O}$ を決定した。本方法は、Schimmelmann & DeNiro (1985: Anal. Chem. 1985; 57: 2644)の方法を参考に確立したものである。高価な超高温熱分解装置や連続フロー型質量分析計を必要としない利点がある(現在、本方法に関する論文を準備

中)。

オランダ・グローニンゲン大学、カリフォルニア工科大学等(故 S. Epstein 教授から提供された)、IAEA 標準試料(C3)などの $\delta^{18}\text{O}$ が既知の参照試料(セルロース)を測定した結果、3~10 mg 程度のセルロース試料の $\delta^{18}\text{O}$ が $\pm 0.1\%$ (1STD)の精度で決定できることを確認した。また、標準試料の $\delta^{18}\text{O}$ の報告値と誤差内で一致している。

水棲植物が生育した湖水の酸素同位体比を $\pm 0.1\%$ (1STD)の精度で調べることが可能となった。現状では、珪藻殻の $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ とセルロースの $\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$ の測定誤差が各々 $\pm 0.1\%$ であり、関係式(1)の $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{lw}}$ の推定誤差は $\pm 0.2\%$ である。したがって、水棲起源のセルロース合成と珪藻の合成が同時に起きたと仮定すると、原理的には、 $\pm 0.4^\circ\text{C}$ 程度の精度で湖水温が推定できることになる。

(6) 琵琶湖表層堆積物のセルロース成分の同位体測定とセルロースの起源

琵琶湖の高島沖水深約 70mで採集した表層堆積物のセルロース成分の炭素・酸素同位体分析を行った。琵琶湖表層堆積物から分離したセルロースの割合は 0.1~0.5% (N=5)である。このセルロースの起源が水棲植物であるかを検討するために $\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$ および $\delta^{13}\text{C}_{\text{LSC}}$ を測定した。いずれも沿岸から湖心に向かって系統的に値が変化する傾向が認められた。また、堆積物中の有機物の炭素と窒素の割合(C/N)の平均は、10前後である。琵琶湖の表層水の酸素同位体比は季節変化をもつが、平均して $\delta^{18}\text{O}_{\text{LW}} = -6 \sim -8$ である(Taniguchi et al., 2000, Hydrol. Process. 14, 539)。水棲植物と湖水の酸素同位体分別効果を $+27\%$ とすると、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}} = +20\%$ 前後の値であることが予測される。実際の琵琶湖堆積物のセルロースの $\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$ は大きな値(陸上植物のセルロースの値に近づく方向)にシフトしている。これらの結果を総合的に考えると、陸上植物起源のセルロースが湖底堆積物に多かれ少なかれ混入している可能性があり、今後、この影響がどの程度か推定する方法を検討する必要がある。

(7) 琵琶湖および中国内モンゴル火山湖からの表層堆積物への応用

琵琶湖堆積物と中国内モンゴル阿爾山火山群の天池(アーサン湖)の堆積物の $\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$ 及び $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ を求め、珪藻殻・セルロース酸素同位体温度計の有効性について検討した。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{LSC}}$ 及び $\delta^{18}\text{O}_{\text{diatom}}$ の測定値から推定された琵琶湖湖水の温度(気温から推定)は 24.5°C 、アーサン湖の湖水温度は 18.0°C で、温度差は 6.5°C である。両地域の過去10年間の4月~8月の平均気温の差(再解析データを利用)は 6°C であることから、よく一致した値が得られた。理論上 0.1°C の精度で気温復元が可能と考えられるが、陸上植物起源のセルロースの混入や珪藻殻の不完全な分離(鉱物粒子の混入)などの影響を考えると、 0.5°C の違いは誤差内と考えられる。

(8) 結論

研究期間では、高感度な同位体温度計を確立する実験的な検討を主に行なった。原理的には 0.4°C 程度の分解能で過去の気温復元が可能である(実験方法の再検討で、 0.2°C 程度の精度まで向上可能と予期できる)。また、本研究で提案した珪藻殻・セルロース酸素同位体温度計を実際の堆積物試料に適用した結果、湖沼の生物生産が高い春~夏の平均気温が正しく推定できた。本研究を行なう過程で、珪藻殻・セルロース酸素同位体温度計を実際の試料に適用するうえでの留意点が明確になった。これらの留意点についての詳細な検討を行なえば、過去の気温変動の推定を高精度で定量的に可能であると結論した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計1件)

北川浩之: 歴史時代の気候変動を探る。「地球からのおくりもの」(しんきん環境事業イノベーション寄附講座編集)、風媒社 48-57, 2011

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川浩之(KITAGAWA HIROYUKI)

名古屋大学大学院環境学研究科・教授

研究者番号:00234245

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

