

サンゴ年輪気候学に基づく、アジアモンスーン域における海水温上昇の解析に関する研究
(2) 炭素 14 を用いた表層炭素リザーバーの二酸化炭素交換に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

化学環境研究領域

動態化学研究室

柴田康行、田中 敦、米田 穰、三ツ口丈裕
廣田正史、鈴木 亮、小林利行

平成13～17年度合計予算額 61,900千円
(うち、平成17年度当初予算額 10,253千円)

[要旨] 熱帯域の海洋と大気は、全球の循環を駆動する熱エネルギーと水蒸気の放出源となっており、地球的規模での気候システムに大きな役割を演じていると考えられている。特に、熱帯域での海洋と大気の相互作用としてアジアモンスーンなどの気候変動に関係して近年注目が集まっている。世界の総人口の半分以上がアジアモンスーンの影響下にあり、その変動は、この地域の環境および経済にとって大きな影響を及ぼすと推定されている。しかし、熱帯・亜熱帯域の大部分では、水温や塩分など観測機器の記録は過去 30～50 年間しかない。これらのデータを基に気候の長期変動を解析することは難しく、21 世紀の気候予測をするためには過去 100 年以上にわたる水温、塩分などの定量的データが不可欠である。

過去の海水中の水温、塩分等の情報を記録するプロキシデータとして、サンゴの骨格に記録された酸素同位体比、並びに Sr/Ca 比等の元素比が注目されてきた。Sr/Ca 比はサンゴ骨格成長時の周囲の水温に基本的に依存して変動する。一方の酸素同位体比も水温に影響されるが、これは地球規模での水収支に依存する全球レベルの変動、局所的な降雨、淡水流入に伴う同位体比変化等の影響も受ける。サンゴの成長軸にそった高分解能・高精度の元素比、同位体比測定により、過去に遡るこうした環境情報を抽出、解析できることが期待される。本研究のサブテーマ(1)では、1 世紀或いはそれ以上に渡る長期間のこれら環境情報プロキシを記録する長尺サンゴコアを、地域分布を考慮しつつ系統的に採取するとともに、月単位以上の高時間分解能で試料を測定してデータを蓄積し、アジアモンスーン等の気候変動に関する長期間の環境情報を得ることを主たる目的としている。

一方、地球規模の気候変動の長期的変化を考える上で、表層水温や塩分濃度の変化が大気側の変化を直接反映するばかりでなく、海洋の上下方向の動き、湧昇流の変化等にも依存することに留意する必要がある。上記のような元素比、同位体比の変動からは、上下の海水の動きを抽出することは困難である。一方、放射性炭素 14 は、表層付近では宇宙線起源の大気中 ^{14}C とほぼ平衡にあるものの、一端表層を離れて沈降すると 5,730 年の半減期で減衰し始めるため、深層の水では ^{14}C 濃度は一般に減少する。言い換えれば深層水の湧昇に伴い表層水中溶存無機炭酸 DIC の ^{14}C 濃度は低下することから、サンゴ中の ^{14}C 濃度変動は付近の海域の湧昇の状況を強く反映することになり、サンゴ中 ^{14}C 測定によって元素比、同位体比測定では得られない上下方向の海水の動きを捉えることができる。さらに、1950 年代から 60 年代半ばにかけて実施された大気圏核実験により放出された大量の ^{14}C が大気中 ^{14}C 濃度を倍増させた結果、その後の炭素循環に伴う海洋への炭素の移行のトレーサーとしても海水中 ^{14}C = サンゴ骨格中 ^{14}C が有用であることが理解される

ようになってきている。一方、この大気圏核実験の影響を受けない条件での海洋表層 DIC 中の ^{14}C 濃度は、海洋における海水の大きな流れを反映して海域毎に大気中 ^{14}C 濃度との差が異なることが知られている（海洋リザーバー効果の海域差）。これは海流の流れに乗った炭素循環を反映して変化していることから、この ^{14}C の海域差は炭素循環モデルの信頼性を評価する上で、上記の海域毎の核実験放出 ^{14}C の大気・海洋移行データとともに、重要な観測情報と考えられる。

本研究ではオーストラリア北部、琉球列島、東南アジア等のアジアモンスーン地帯からサンゴコアを採取し、高時間解像度で ^{14}C 濃度を測定し、酸素同位体や元素比から復元された水温、塩分、降雨などの環境因子と比較することで、二酸化炭素のリザーバー間での動態とモンスーン変動の関係を解明することを目的とする。そのために、多数の試料中 ^{14}C の高精度迅速測定を可能とする新しい前処理方法の開発を進め、その性能を評価するとともに誤差要因となる前処理ブランクの成因について解析を行った。こうして開発、確立された元素分析計ベースの迅速前処理法をもとに、採取されたサンゴコア中の ^{14}C 高精度高頻度測定を実施し、その短期、長期の変動の様子を捉えるとともに変動要因に関する解析を進めた。また、海洋リザーバー効果（大気 - 海洋表層間の ^{14}C 年代差）の海域毎のデータについて、核実験によるかく乱を受ける前のデータの蓄積を進めた。さらに、研究推進中にアジアモンスーンの千年～万年単位の長期間の変動を記録する陸上、海底のコア試料を共同で解析するチャンスを得、主に年代測定法としての ^{14}C の強みを発揮する形で共同研究を進め、アジアモンスーン変化に関する基礎情報の取得に努めた。

[キーワード] 地球温暖化、炭素循環、サンゴ骨格、モンスーン、炭素 14

1. はじめに

熱帯域の海洋と大気は、全球の循環を駆動する熱エネルギーと水蒸気の放出源となっているので地球的規模での気候システムに大きな役割を演じていると考えられている。特に、熱帯域での海洋と大気の相互作用としてアジアモンスーンのような気候システムの全球的気候変動に関係して近年注目が集まっている。特に、世界の総人口の半分以上がアジアモンスーンの影響下にあり、その変動は、この地域の環境および経済にとって非常に大きな影響を及ぼすと推定されている。

このようにアジアモンスーンは重要であるにもかかわらず、熱帯域のほとんどの地域では、水温や塩分など観測機器に基づく気候の記録は過去 30～50 年間しかない。一方、気象の記載などについては 1800 年代後半にまでさかのぼることができるが、記録は非常に限られている。これらのデータは、熱帯域での気候変動を理解するための最も基礎的データで、将来の気候予測をするための数値実験に供される。しかしながら、観測機器を用いて得られた定量的データは短い期間に限られるので、これらのデータを基に 10 年単位やそれ以上の長期変動を解析することは難しく、21 世紀の気候予測をするためには過去 100 年以上にわたる水温、塩分などの定量的データが不可欠である。

サンゴ骨格を用いた高時間解像度（約 1 週間単位）の海洋環境復元は、この数年の間に急速に発展してきた。特に長尺のサンゴ骨格を用いた研究は現在のところガラパゴス諸島やパナマ海盆などから数例報告されているが、これらは ENSO（エルニーニョ・南方振動）の影響などを研究対象としている。一方、日本が位置している西太平洋域では、ENSO よりもアジアモンスーンの影響

の方が大きいですが、サンゴ骨格を用いた長期間にわたる高時間解像度のアジアモンスーンの研究はまだほとんど行われていない。そこで、琉球列島・東南アジア・インドからサンゴ骨格を採取し、高時間解像度（週～月単位）で、過去200-300年の水温、塩分、降雨などを復元し、温暖化傾向とモンスーン変動の関係を解明することは、同地域での将来の温暖化に関連した気候・環境変動および農業などの経済予測をする上でも不可欠と考えられる。

2．研究目的

本研究は、琉球列島から東南アジアおよびインド周辺を対象として、その海域よりサンゴ骨格を採取し、高時間解像度（週～月単位）で、過去200-300年の水温、塩分、降雨などを復元し、地球温暖化傾向にともなう海水温の上昇とモンスーン変動の関係を解明することを目的とする。独立行政法人産業技術総合研究所および独立行政法人国立環境研究所が共同して本研究を実施する。これまでの研究の流れを継承して、琉球列島、フィリピン、マレーシア、オーストラリア、モルジブ等の沿岸海域より、各年度あたり、およそ1箇所を選定して現地調査を実施し、100-200年以上の記録を有するサンゴ柱状試料を採取する。サンゴ種としては、大型の群体に成長するハマサンゴ属を対象とする。このサンゴ骨格について、X線撮像によってサンゴ骨格の成長を確認するとともに、成長軸に沿って炭酸カルシウム微量試料を分取する。この微小試料について、水温および降水量の複合指標として有効な酸素同位体比を分析し、正確な年輪を計数する。

これらの元素、同位体の中で、放射性炭素 ^{14}C は他では得られない独自の情報を有している。表層海水と比較して深層水中の溶存無機炭酸の ^{14}C 濃度は低く、表層 ^{14}C 濃度の短期的変動は深層水の湧昇の指標として、海水の鉛直方向の動きを反映する。酸素同位体比など表層水温関連データを解釈する上で、湧昇の有無に関する理解は欠かせない。さらに、海洋の一次生産を支配し炭素循環に大きな影響を与える栄養塩の供給状態の指標ともなりうる。一方、1950年代半ば以降の大気圏核実験によって放出された ^{14}C の海洋への移行を詳細に解析し、全球レベルの炭素循環モデルと比較することで、モデルの検証やその精密化を推進することができ、気候変動のメカニズムの理解、解明に向けて大きく寄与できると期待される。この場合はアジアモンスーン地帯各地における核実験以前にまで遡った時間変化のトレンド解析が重要である。さらに核実験以前のデータに基づき海洋リザーバー効果の地域特性を明らかにすることで、気候変動を支配する海洋大循環の様子とその変動を検出できることも期待される。いずれの場合も多数の試料の ^{14}C 精密迅速測定技術の開発・整備が欠かせない。

本研究のうち国環研担当課題では元素分析計を核として迅速前処理システムを確立し、サンゴ骨格試料中の ^{14}C 濃度の変動を詳細に解析して、元素比、同位体比との比較、解析を進める。西太平洋のモンスーン海域で広範囲に分析結果を比較することで、深層水の湧昇や沿岸流などの地域的な要素が炭素循環に与える影響を評価することが可能であり、さらに古気候復元との統合によって、モンスーン変動と地球温暖化との相互関係を明らかにすることを目標にする。

3．研究方法並びに結果

(1) サンゴ前処理方法の概要

サンゴコア中の ^{14}C 分析のための前処理方法は基本的に既報¹⁻³⁾にしたがった。すなわち、コア試料を約2mm幅にダイヤモンドソーで薄切し、X線撮影結果をもとに各薄片で成長軸を確認する。

年輪と垂直に交わるよう切断し、超純水中で超音波洗浄後、ミリング装置を使って1年の成長幅の約40分の1の幅(0.2~0.4mm程度)でサンゴ片を年輪に平行に削る。各画分の一部を秤量後、以下に記載する元素分析計ベースの前処理システムを使ってサンゴ骨格中の炭素を二酸化炭素に燃焼して精製、捕集し、さらにガラス真空ラインの中で鉄触媒のもと水素で還元してグラファイトに変換し、加速器質量分析施設NIES-TERRAにより分析を実施した⁴⁾。また一部試料については、安定同位体測定用の試料を採取するため、リン酸で処理して骨格中炭素を二酸化炭素として採取したあと、一部は安定同位体測定用として別途とりわけ、残りを上記と同様に処理して¹⁴C測定を実施した。

(2) 元素分析計をベースとする、¹⁴C測定のための新しい迅速高精度前処理方法の開発

新たに迅速前処理方法を確立することが本研究の実施には必要不可欠であり、本研究では市販の元素分析計を改造することで二酸化炭素炭素の発生、精製を迅速化することにした。元素分析計を利用した二酸化炭素の精製技術はすでに安定同位体、炭素13の測定で広く応用されているが、炭素14の場合は同位体分別効果の影響が大きく、また濃度の変動が大きいためメモリー効果の影響が無視できないことが報告されている。また、試料毎に異なる炭素量の処理を考えると、従来安定同位体比分析に用いられることが多かったキャピラリGC型元素分析計では目的とする二酸化炭素と窒素等の成分との分離状況が試料量によって変化し、前処理操作の煩雑化を招きかねない。そこで、本研究では新しい試みとして、キャピラリGCによる分離ではなく、化学トラップによって二酸化炭素を分離精製するトラップ型元素分析計(ドイツ・エレメンタル社製元素分析計、Vario EL III)による前処理技術の確立を試みた。

元素分析計ベースの迅速前処理システムの検討、最適化並びに性能評価

元素分析計Vario EL IIIベースの迅速前処理システムについて、試料捕集条件などの細部に関する検討、最適化作業を進め、最適処理条件を確定した。その条件下で米国NISTやオーストラリアANU、国際原子力機関IAEAで作成された一連の¹⁴C測定用標準試料を用いて従来法である手作業に基づく試料処理と元素分析計処理を平行して進め、データのバラツキ(精度)と信頼性(確度)について検討、評価を行った。

処理過程におけるブランクレベルの確認、混入経路の解明、並びに低減策の確立

現在の安定同位体や元素比に基づくサンゴ分析手法においては、1ヶ月単位、あるいはさらに細かい2週間単位の時間分解能で試料を採取して測定する技術が確立されてきており、それらのデータとの比較検討のためにも、¹⁴C測定においても同等の時間分解能データの取得が期待される。そのためには、従来世界中でルーチン測定条件とされている1mg炭素レベルの試料処理技術ではとどかず、それより1桁低い0.1mg炭素の測定のための前処理システムの確立が欠かせない。これを実現するために、1)迅速前処理システムのブランクレベルの低減、2)グラファイト化のための真空ラインでのブランクレベルの低減、の2つを達成することを目的に、上記システムを用いて、前処理操作過程におけるブランクの混入レベルの確認とその混入経路の解明のための一連の実験を進めた。

結果並びに考察

ア) 元素分析計ベースの迅速前処理システムの検討、最適化並びに性能評価



図1 元素分析計(左奥)と二酸化炭素捕集トラップ(手前)、2つのトラップを交互に切り替えて使用する

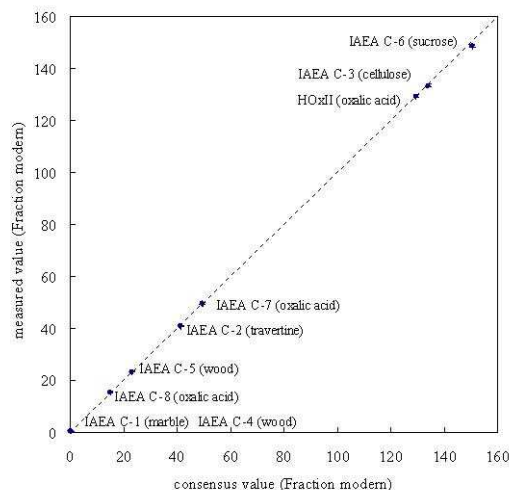


図2 各種標準試料の分析結果
横軸は保証値、縦軸は実測結果

作成した元素分析計ベースの前処理装置(図1)について捕集条件など一連の操作条件の検討並びに最適化を実施したあと、最適化された迅速前処理法の性能を評価するために、加速器質量分析法における ^{14}C 年代測定の標準として汎用されているNIST(National Institute of Standards and Technology)のシュウ酸標準(HoxII)に加えて、国際原子力機関IAEAから出されている一連の標準試料の測定を、従来法(手作業による封管燃焼)と迅速前処理法を使った手法とで実施し、結果を比較した。図2に標準試料の分析結果を示す。横軸は各試料の保証値、縦軸はこの元素分析計を使って1mg炭素レベルの各種標準試料を前処理して実測した結果で、両者の結果は広い濃度範囲に渡って互いによく一致する結果を得た。また、個々の試料の測定結果の再現性も極めて良好で、グラフィット化作業や分析も含めた全体の統計誤差は0.4%に落ち着いた。さらに、ブランクレベル(^{14}C を含まないはずの試料を前処理して測定した場合の、前処理過程における ^{14}C の混入量)を確認するためにIAEAのC1(サンゴと同じ炭酸カルシウムの大石からなる標準試料)試料を測定した結果も0.18pMC(大気核実験以前の大気中二酸化炭素の ^{14}C レベルを100%とした場合の数値(単位%): ^{14}C 年代として51,000年前)と良好な値を示し、手作業によるこれまでの前処理方法の最良の結果と比肩しうる精度、確度、ブランクレベルを有する迅速前処理手法を、元素分析計をベースとして確立できたことが確かめられた。

イ) 前処理過程におけるブランクレベルの確認、混入経路の解明、並びに低減策の確立

以上のように、従来の確立された手法である1mgレベルの炭素量に相当する試料の測定には、本研究で作成した迅速前処理装置が十分適用可能であることが実証できた。一方、安定同位体分析や元素分析においてはサンゴコアを0.4~0.2mm程度の幅に切り取って1か月~2週間単位の高い時間分解能で気候変動記録を読み出せるまでに至っているが、それらのデータとつぎあわせるために ^{14}C でも同様の細かさでデータを取ろうとすると通常の試料処理量である1mg炭素より一桁少

ない0.1mg前後或いはそれ以下の炭素量に相当する試料を処理して測定を実施する必要がある。処理試料量が減れば、それだけ前処理過程での各種炭素の混入の影響が大きくなり、測定結果の信頼性を損ねる原因ともなりかねない。そのため、混入経路を明らかにしてその低減を図るために、¹⁴Cを原理的に含まないIAEA C1試料を使って量を変えながら前処理を行い、分析結果を解析した。炭素量を1.2mgから0.1mgまで変えて測定した結果を図3に、また0.1mgからさらに従来より2桁下の0.01mgまで減少させて測定した結果を図4に、それぞれまとめる。

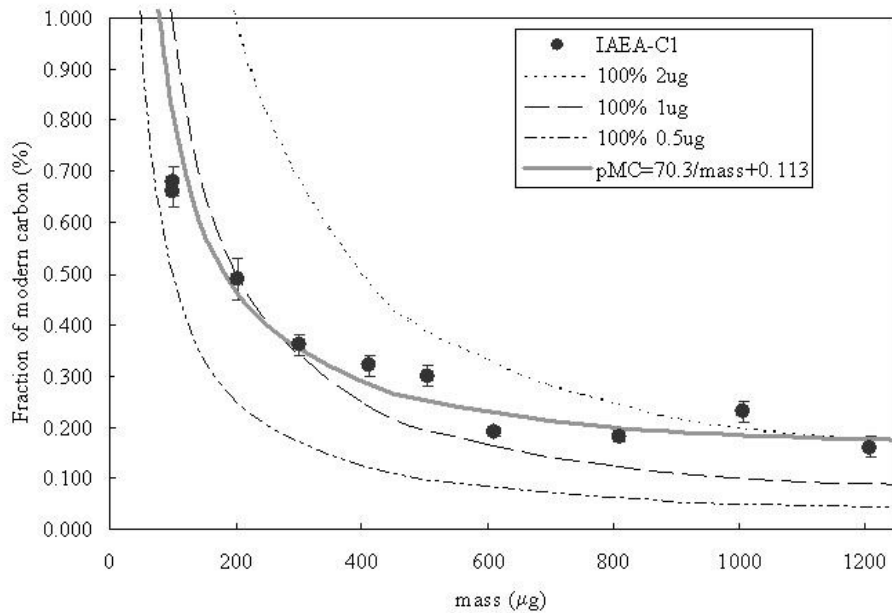


図3 迅速前処理システムによるブランクレベルの解析(1)

¹⁴Cを含まないはずのIAEA C1標準試料を、1.2mgから0.1mgの範囲で処理して測定

黒丸が実測値である。横軸は処理した試料の量(炭素としての重量で表示)、縦軸は各試料毎に¹⁴C/¹²C比を求め、現在の大気中二酸化炭素の¹⁴C/¹²C比(ただし核実験の影響を差し引いて天然レベルを計算)を100%としたときの値(単位%)で表したものである。試料量が減るほどブランク(縦軸)が増えるのは、前処理過程の混入量が試料量に比例しては低下していないためと考えられる。しかし、前処理過程での混入量が試料量によらず常に一定と仮定して計算した結果(図中の点線、破線、鎖線)とは対応せず、試料によらず一定の成分と試料量に比例する成分の2種類があると仮定した場合(実線)に最もよい一致がみられた。

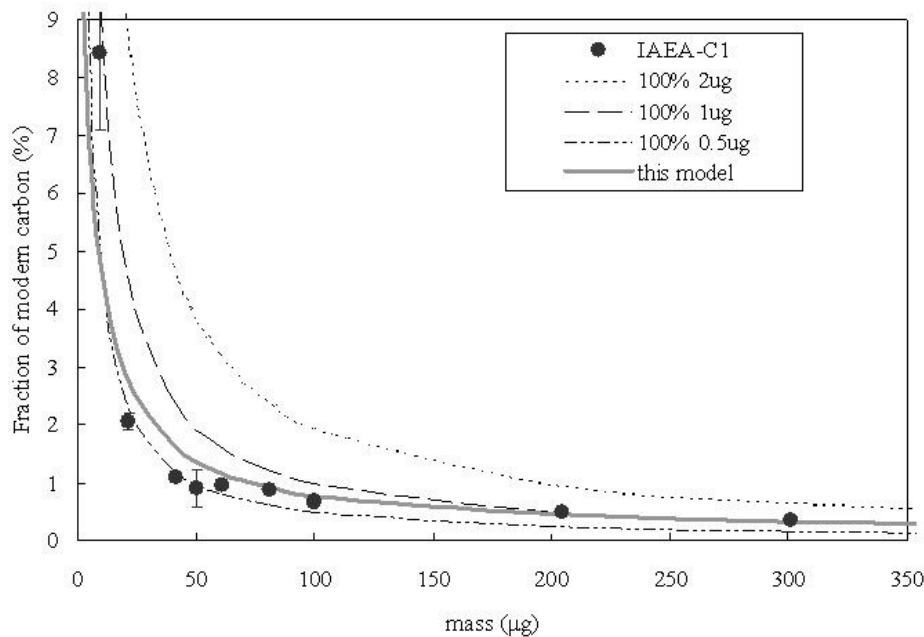


図4 迅速前処理システムによるブランクレベルの解析(2)
IAEA C1について、0.3mgから0.01mgまでの範囲で測定

以上の結果は、試料量をさらに減少させ、0.3mgから、実に従来法の2桁下に相当する0.01mgまで減らして測定してみた結果についても原則的になりたった(図4)。両者をあわせて解析を行った結果、一定成分は ^{14}C 濃度が低く(13.3pMC)、比較的量が多い(5.3 μg)ことが明らかとなった。一方、比例成分は現代炭素の寄与が61%、試料量に対しては炭素量として0.18%の寄与と計算された。一定成分のうち8割前後(4 μg 余り)は、別の実験で元素分析計の助燃剤であるスズ箔(^{14}C を含まないと考えられる)に由来することがわかっており、残りの1 μg 前後が真空ラインによるグラファイト化操作の過程での触媒鉄(^{14}C はおそらく低い)ないし真空コックOリング部分からの漏洩(空气中二酸化炭素由来:100pMC)ではないかと考えられる。両者を足した一定成分の ^{14}C レベルが13.3pMCという値は、この混入経路を考えると理にかなった結果と言える。一方、比例成分の由来についてはまだ確定的なことが言えない段階であるが、一つの有力な仮説として、生成したグラファイトが活性炭様の性質を持つために、作成後カソードに詰める作業の間に、或いはその後測定までの保管の間に周囲の空気中の様々な有機物を吸着して炭素量並びに ^{14}C 濃度が増加している可能性が考えられる。

以上の混入レベルは絶対値として比較的低く、またこのような数値解析が可能なほど再現性もよいことから、0.1mg炭素までのサンゴ試料処理にはそのままでも適用可能なレベルにある。しかしながら、さらに混入レベルを下げてより少ない量、或いはより古い年代のサンゴ試料の測定にも適用するためには、(1)助燃剤として用いるスズ箔の純度を上げること、(2)真空ラインにおいて周囲の空気の漏洩を構造的に遮断すること、の2つの改良によって混入レベルを下げるのが有効と考えられる。実際、グラファイト化の真空ラインとして新たに化合物毎の ^{14}C 年代測定のた

めの微量試料処理ラインを作成しており、そこで今回の結果を参考に、真空コックのOリングを二重にして粗引き真空ラインを間に構成して空気の漏洩を構造的に遮断する方法をとった。こうすることで、最もよい場合には旧来のシステムの数 μg レベルの数十分の1である $0.1\mu\text{g}$ 以下まで混入レベルを落とせることが実証できた。

(3) 各地点でのサンゴコアの分析

オーストラリア北西Rowley Shoalsと石垣島、鬼界ヶ島、ベトナム北部Con Dao島で採取されたサンゴコア試料に加え、産総研採取試料であるChuuk試料についても ^{14}C 分析を実施した。(2)に記すピート採取地点を含めて、下図にサンゴ採取地点を示す。

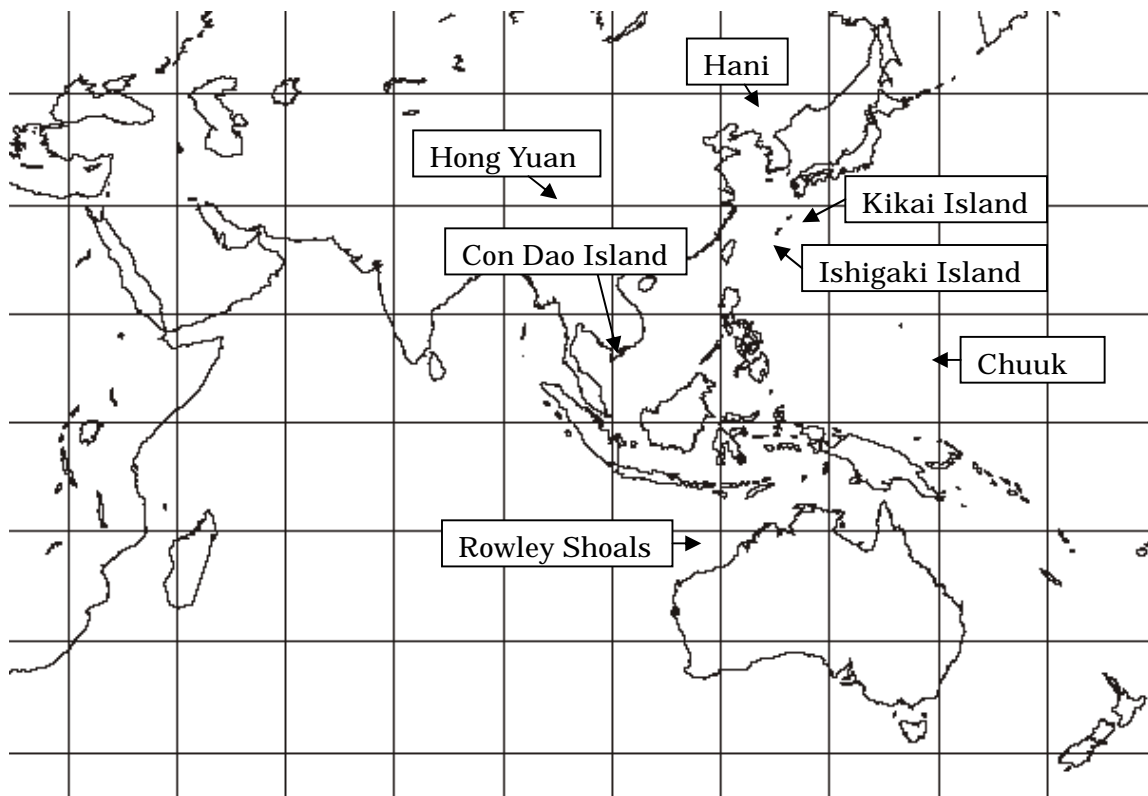


図5 測定対象サンゴコアの採取地点

このうち、西オーストラリアRowley Shoalsで採取された長さ1.8m、約百年に相当するサンゴコアについて、季節変動を見るための詳細解析、並びに核実験前から現在に至る ^{14}C 変動の様子を捉えるための概要分析の2種類の分析を実施した結果を以下にまとめる。詳細分析においては採取時点から約5年間に相当する部分を年間40層前後にわけて削りだし、その元素比を詳細に分析して水温変化に相当する情報を得た上で、約1.5ヶ月に1点の割合で ^{14}C 測定を実施した。図6に示されているように、水温の年変化に対応して、Sr/Ca比が周期的に変化する様子がきれいに捉えられている。一方、 ^{14}C の方は表層部(図6左側)で大きく乱れていることを除くとあまり大きな変動は示さなかったが、Sr/Ca比に少し位相がずれた形で同様の小さな変動が認められる。なお、こ

の分析では試料は超純水中での超音波洗浄のみを行い、特に有機物の分解処理は実施していない。 ^{14}C データに見られる表層の大きな乱れは、或いは残存しているサンゴ虫の有機体に由来するものかもしれない。

このローリーショールズ環礁における変動結果(図6)では、 ^{14}C が最小値を示すのは水温が最低となった後に上がり始めたころ、季節的には南半球の冬から春、北半球の夏から秋にかけての時期に相当する。同じような季節的な小さな ^{14}C の変動は、石垣島や喜界ヶ島のサンゴコアについても観測された(図7:石垣島サンゴコアのX線像並びに ^{14}C 測定結果)。石垣島、喜界ヶ島では、いずれも北半球の晩春から夏にかけての時期に ^{14}C 濃度が極小となる変化を示している。この時期には、モンスーンの影響で南南西ないし南からの風が卓越しており、この結果はこの卓越風によって島の東側の表層水がエクマン輸送により沖に流れ、局所的な湧昇流が誘起されて深層水が表層にあがる現象を反映しているのではないかと考えて矛盾しない。一方、主な大気圏核実験場を有する西部北太平洋石垣島の ^{14}C とインド洋側に属するローリーショールズの値では、絶対値に比較的大きな違いのあることが見て取れる。又、季節変動の幅にもかなり大きな違いがある。ローリーショールズは太平洋側からインド洋側への表層海水の主要移動経路であるインドネシア通過流の出口に近いところにあり、オーストラリア西岸を北から南に流れる暖流であるルーウィン海流の源流近くに位置する。図6、図7の2つのサンゴ礁での ^{14}C の差からも示されるように、太平洋側とインド洋側で表層海水中 ^{14}C の値には違いがあると考えられ、この位置関係にあるローリーショールズのサンゴコアには、太平洋側からの海水の通過の影響も反映されうるものと考えられる。この変動の理由については、さらに丁寧な解析が必要と考えられる。

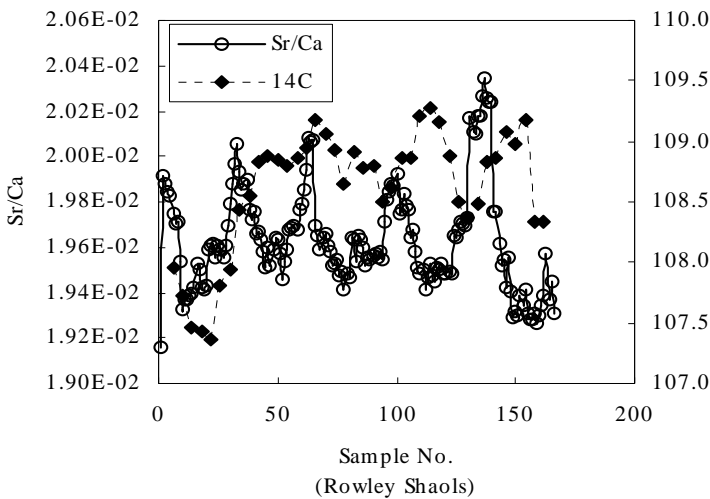


図6 西オーストラリア・ローリーショールズ環礁のサンゴ骨格で観察されたSr/Ca比と ^{14}C 濃度の時間変化

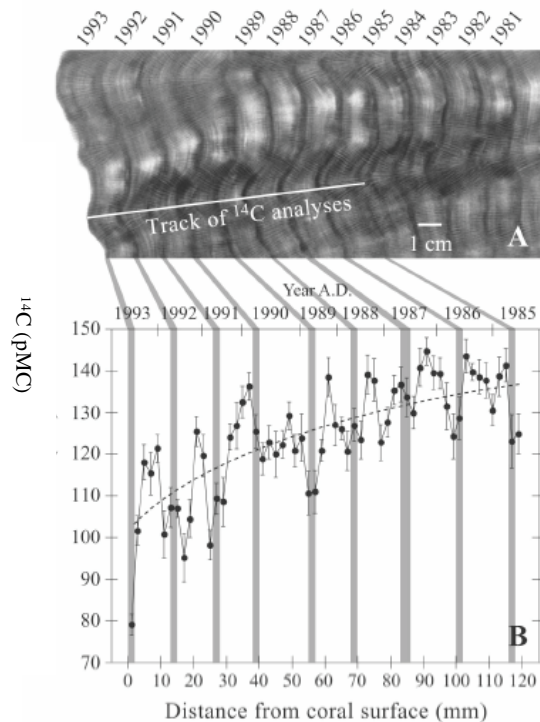


図7 石垣島採取サンゴの엑스線像並びに ^{14}C 変動

一方、Rowley Shoalsコアについては約80年前までの試料採取と分析を終了し、大気圏核実験による ^{14}C の一過性の上昇とその後の経過の概要を明らかにすることができた。分析結果を図8に示す。

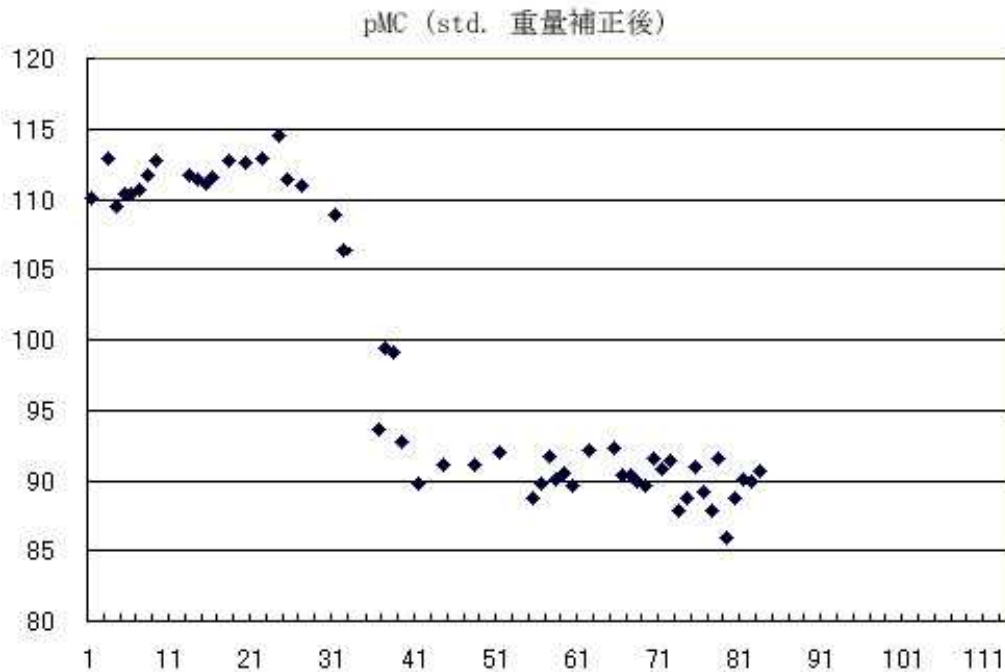


図8 Rowley Shoals採取サンゴコアの ^{14}C 測定結果

グラフ左側の試料番号1がサンゴの表面にあたる。このサンゴ塊は平均して1年約1.8cmの割合で伸長しており、X線写真の年縞を参考に、ほぼ1年に1カ所ずつ試料を採取して前処理し、 ^{14}C 測定を実施した。なお、表層近くで多少年代に曖昧な点が残ることから、横軸は年代を入れる代わりに試料番号で表示してある。

採取時からほぼ40年前に相当する1950年代半ばから ^{14}C 濃度が急速に立ち上がり、1970年前後にピークを迎えたあと、ゆっくりと下降を続けながら、現在は依然としてまだかなり高いレベルにあることが、図から見て取れる。これは基本的には大気圏核実験の影響による ^{14}C の生成（大気中窒素 ^{14}N の中性子捕獲、陽子放出と ^{14}C の生成）、ならびに海洋への移行を反映しているものであるが、大気中 ^{14}C 濃度が1955～1965年にかけて急激に立ち上がり65年にピークを迎えたあと、大気圏核実験の中止を反映して急速に減少に転じているのに対して、海洋への移行の時間的ずれを反映して海水DIC中の ^{14}C の増加、減少はよりなだらかで遅れたパターンを示す⁵⁾。このずれの海域による差は海洋循環や大気との交換速度の場所的な差を反映しており、炭素循環モデルの検証を行う上で重要な基礎情報として活用できることが期待されている⁵⁾。

また、核実験開始以前（1950年以前）の ^{14}C 濃度は、同じく海洋循環（特に深層からの湧昇流）の影響を反映して、海域毎に大きく異なることが知られている。この海洋表層に於ける ^{14}C 年代のずれを海洋リザーバー効果と呼び、大気中 ^{14}C 濃度と海洋表層中 ^{14}C 濃度の差が平均で400年と知られている。さらに、その平均値と、海域毎の海洋リザーバー効果の大きさを補正するための値をRと表示する⁶⁾。Rもモデルの検証のための基礎情報として、また年代決定の精密化のための

基礎情報として重要な意義を持っている。Rowley Shoalsでの核実験以前の海洋リザーバー年代は約800年、 R として約400年という結果となった。これは海洋大循環の影響で古い海水の湧き上がりの影響を受けてリザーバー年代が古くなる北部太平洋のリザーバー年代と同様のかかなり古い数字で、インド洋における海水循環の様子を探る上で貴重なデータといえる。一方、現在の値はpMCとしてまだ110近く、比較的高い水準に維持されている。西部低緯度海域での過去の核実験の影響が、インドネシア通過流を介してこのあたりの海域にまだ影響を及ぼしている様子が見て取れる。

なお、サンゴコアの接続の関係で測定点の間隔があき、現状ではまだあいまいな点が残るが、試料番号38前後で一旦 ^{14}C が急速に上昇したあと下がってから、再び上昇してピークを迎える様子が見える。最初の急激なピークは、年代的には1950年代半ばから後半に相当する。このころ実施された核実験としては、ビキニ環礁で実施されたBravoとそれに引き続く一連の水爆実験(いずれも1954)が注目される。他に、規模は小さいが、距離的に比較的近くのMonte Belloで実施された英国の核実験(1952、1956)も、何らかの局地的影響を残しているかもしれない。今後、より詳細にデータを積み重ねて細かい変動をおいかけながら、対応関係を調べていくことが望まれる。

(4) 海洋リザーバー効果の海域毎の違い

上記のように、大気圏核実験以前に遡る長尺サンゴコアの分析により、核実験の影響を受けない、自然の大気-海洋炭素循環並びに海水循環に基づく表層海水DIC中の ^{14}C 濃度の大气中濃度からのずれ R を求めることができた。この R の海域毎の変動を明らかにすることにより、炭素循環に関するモデルの精密化を図る上で基礎となる情報を提供できることが期待される。そこで本研究では産総研共同研究者の採取したChuukコアの炭素14測定を実施するとともに、核実験以前の1950年前後にしっかりした採取記録のある二枚貝試料を入手して炭素14測定を実施し、モンスーン地帯周辺での海洋リザーバー効果の地理分布に関する基礎情報の蓄積を行った。モンスーン地域における海洋リザーバー年代はこれまで報告されたデータに限られており、この基礎データは古環境や海洋学にも資するものである。この基礎データによって、Rowley Shoalsの大きな海洋リザーバー年代が当海域全体を反映するものであるか、それとも環礁環境によって局所的に現れた現象であるかを検討することが可能になった。

海域を代表する表層海水の炭素14年代を調べるため貝類は、潮間帯ではなく沖あいに生息し、かつ75m以浅を中心に生息すると考えられる二枚貝種を中心に採取した。肉食や底泥食の貝類は、河川などから運搬された古い有機物を体内に取り込んでおり、海水の溶存無機炭酸の炭素14濃度と非平衡状態である危険があるので、植物プランクトン食の二枚貝を中心に試料を採取した。分析に供された貝殻試料は、東京大学総合研究博物館で保管されている、1879年から1933年に理学部動物学教室によって採取された現生標本である。北海道、本州、九州、沖縄諸島、小笠原を含む日本沿岸から69試料と、台湾沿岸7試料、香港やフィリピン、インドネシア、シンガポールの東南アジアから5試料、ミクロネシア(パラオ、ヤルート、ポナペ、クサイエ)6試料、豪州トレス海峡から2試料、計89試料を分析した。

貝殻中の炭素14分析の前処理法は、個体が死亡する直前に形成されたと考えられる最外側の貝殻を10ミリグラム程度を採取し、超純水中で超音波洗浄後、表面を弱塩酸で洗浄した。それを乾燥して、メノウ乳鉢にて粉碎した。各画分の一部を秤量後、元素分析計ベースの前処理システムを使ってサンゴ骨格中の炭素を二酸化炭素に燃焼して精製、捕集し、さらにガラス真空ラインの

中で鉄触媒のもと水素で還元してグラファイトに変換し、加速器質量分析施設NIES-TERRAにより分析を実施また一部試料については、安定同位体測定用の試料を採取するため、リン酸で処理して骨格中炭素を二酸化炭素として採取したあと、一部は安定同位体測定用として別途とりわけ、残りを上記と同様に処理して¹⁴C測定を実施した。

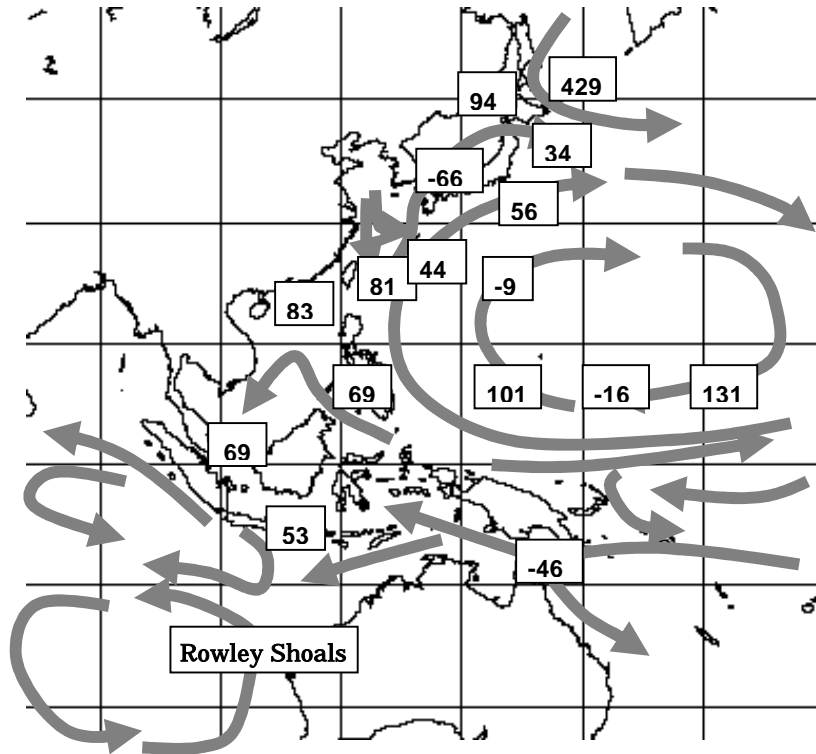


図9 モンスーン地域における R値の地域変動

北赤道流に由来する黒潮系の水塊では、平均表層水の海洋リザーバー年代との差（R値）はやや古くなっており、ミクロネシアでは100年程度の古い海水が存在する可能性が示された。しかし、ミクロネシア内での地域的な変異も認められ、この傾向についてはさらにデータを集める必要がある。東南アジア地域では、おおむね60年から80年という値になっている。これは既存の研究データと一致する。一方、亜寒帯フロント以北には平均よりも400年以上古い海水が存在しており、親潮やリマン海流の影響を受ける地域では、大きなR値が存在しており、R値の分布では日本沿岸で急激な断絶が存在することが明らかになった。

一方、インド洋東部Rowley Shoalsで採取されたサンゴコアに記録された1950年以前の¹⁴C濃度から、海洋リザーバー年代の補正值（R値）が400年と非常に大きな値であることが示された。この結果はどのような海水の動きによってもたらされたかを検討するために、太平洋西部における海洋リザーバー年代の地理的変動を、核実験以前に採取された貝殻試料の炭素14濃度から復元した。その結果、Rowley Shoalsで観察されたような大きなR値は、周辺海域の試料では認められなかった。一方、同じインド洋のアフリカケニア沖、並びにスマトラ西岸で採取されたサンゴコアの測定報告（Grumet et al., J. Geophys. Res., 109, C05003, doi:10.1029/2003JC002087, 2004）では、いずれも核実験前の¹⁴Cが-60~-70あたりで実験後の最大濃度が100前後と、この

Rowley Shoalsコアの値に比較的近いデータを示している。Rowley Shoalsのサンゴ骨格に記録された炭素14濃度の変動については、局所的な環境、例えば環礁内で炭素循環の影響が支配的だった可能性も否定はできないものの、インド洋におけるデータのさらなる蓄積が重要なことを示唆する結果といえる。

サンゴ骨格に残された炭素14年代の経年変化は、大気と海洋での二酸化炭素の動態を復元する上で非常に重要な指標となることが示された。モンスーン活動のような気候変動をおさえるためには、より広範囲の環境を反映する試料との比較検討も必要であると考えられる。この後の研究で、広範囲での炭素14動態と局所的な炭素14動態の関係をさらに比較、検討する必要がある。

(5) 中国ピートコア解析研究

中国ピートコア解析によるインドモンスーンの長期解析並びに年代測定に関する基礎研究

サンゴでは百年の単位で過去に遡り、モンスーンの歴史的変遷を解析することが可能と期待される。さらに長い歴史的変遷の解明が可能な試料として、過去に生育した古いサンゴ塊の発見とその分析、及びピートなどより長期間の記録を残す堆積物試料が考えられる。中国で採取されたピートコアの年代を調べたところ、約1万年前から現在までよい連続性を保って形成されたものであることがわかり、その安定同位体の解析からモンスーン変動と大西洋の気候変動との大きな関連が浮かび上がってきた⁷⁾。

植物組織中の炭素安定同位体比には、その時々々の土壌水分量が影響を及ぼすことが知られており、炭素安定同位体比の変動はモンスーンによる降雨の変動を一義的には反映するものと期待される⁸⁾。高精度¹⁴C年代測定の結果、ピートコアの炭素安定同位体比にあらわれる顕著な変化の一つが約1万1千年前のヤングドリラス期に相当することが明らかとなった(図10)。炭素安定同位体比から判断すると、その後数千年にわたり比較的湿潤な気候が続いた後、約4千年余り前に強い乾燥期を経験し、その後ゆっくりと乾燥度が強まってきているように見える。一方、特定の植物の根だけを取りだして測定した結果では、大西洋底に残る氷山由来残渣の量とよく対応する同位体比の変動が認められ、大西洋側の気候変動がアジアモンスーンに影響を及ぼす様子を捉えることができた。

その一方で、堆積物の年代決定に関する問題点も明らかになってきた⁹⁾。ピートコアのうち4層をとり、フミン酸、フルボ酸、セルロース、酸性脂質、中性脂質の各画分に加え、さらに総有機物、目視で採取した根(ひげ根と大きな根)及び木片をとりだして、定法にしたがいそれらの¹⁴C年代を測定した。中性脂質が最も古い年代を与え、総有機物はフルボ酸と類似した中間的な年代を与えた。一方、ひげね根は中性脂質より数百年若くセルロースとほぼ同様の年代を与えた。大きな根はさらに新しい年代を与えた。

セルロースは茎や葉などの陸上部ばかりでなく根にも存在するため、ある層のセルロースにはその層が堆積した後で上層からのびてきた根に由来するセルロースも混ざってくるものと考えられる。一方中性脂質は葉の表面や種子などに主に含まれ、根からの影響は受けにくい。したがって、中性脂質画分はその層の堆積年代を反映すると思われるのに対して、セルロースはより若い年代のセルロースの後からの混入が避けられないと考えられる。以上の結果はこの想定とよく対応する結果と言える。特に大きめの根がより新しい年代となったことは、より長い根、すなわちより後で堆積した上層の新しい植物からの影響を反映しているものと、合理的に解釈すること

ができる。

上記の安定同位体比測定はセルロース画分を対象に実施しており、年代測定も同じセルロースについて実施している。したがって、示す環境情報と年代には基本的にはずれはないと考えられる。しかしながら、後年の根の伸張の影響を受けやすいセルロース画分にはいろいろな堆積年代の影響が重複して入り、ある程度平均化されてしまった像が見えている可能性を考慮に入れながらの解析が重要と考えられる。

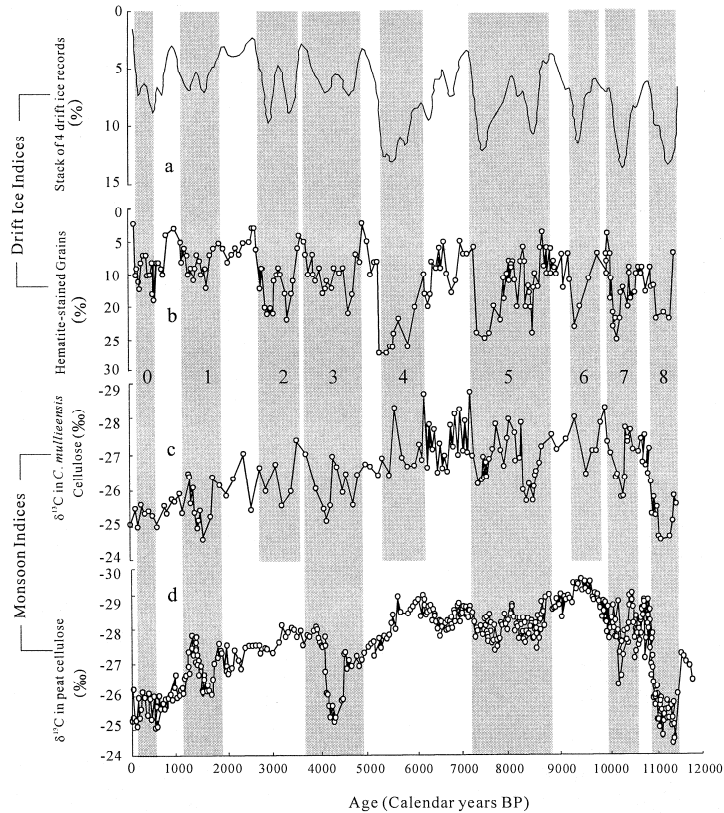


図 10 高精度¹³C測定結果に基づく中国ピートコアの炭素安定同位体比変化
上 2 段 大西洋の気候変動の指標としてのドリフトアイスインデックス
下 2 段 ピート堆積物から抽出したセルロースの炭素安定同位体比
(最下段：セルロース全体、その上：*C. mulieensis*の根のみの結果)

アジアモンスーンの長期解析

植物組織中の炭素安定同位体比には、その時々々の土壌水分量が影響を及ぼすことが知られており、炭素安定同位体比の変動はモンスーンによる降雨の変動を一義的には反映するものと期待される⁸⁾。上記のHongYuanはインドモンスーンの影響を強く受ける地帯に属しているのに対して、今年度は中国極東部の、アジアモンスーンの影響を強く受ける地域Haniからピートコアを採取し、その年代決定を行うとともに、炭素同位体比測定を実施した。その結果、Haniのピート層の炭素同位体比の変動はHongYuanと比較して大きく逆位相の変動を示すこと、またいくつかの時期に、同時に逆相の大きな変化が認められることなどが明らかとなった。

2カ所のピートコア中炭素安定同位体比の変動を図 11 に示す。上段の点はインドモンスーンの影響を受けやすいHongYuanのデータ、下段の点はアジアモンスーンの卓越するHaniのデータで

ある。上下の曲線は、3月と9月の赤道での日射量の差が地軸の傾きに対応して過去1万年間にどのように変化してきたかを示す。この図から、アジアモンスーン、インドモンスーンの強度は、それぞれ日射量の変化に対応する形で過去1万年間変化してきているものの、その位相は逆で一方が強まると他方は弱まる関係にあることがわかる。また、より短い数百～千年単位のパルス状の変動においても、これらの間には基本的に逆相関の傾向が認められる。アジアモンスーンとインドモンスーンの逆相関関係は現在でも見られる基本的な特徴であり、以上の結果はモンスーンの変動が最終氷河期以降の温暖化時期から現在に至る過去1万年以上にわたって継続してきたことを基本的に示す結果と解釈できる。

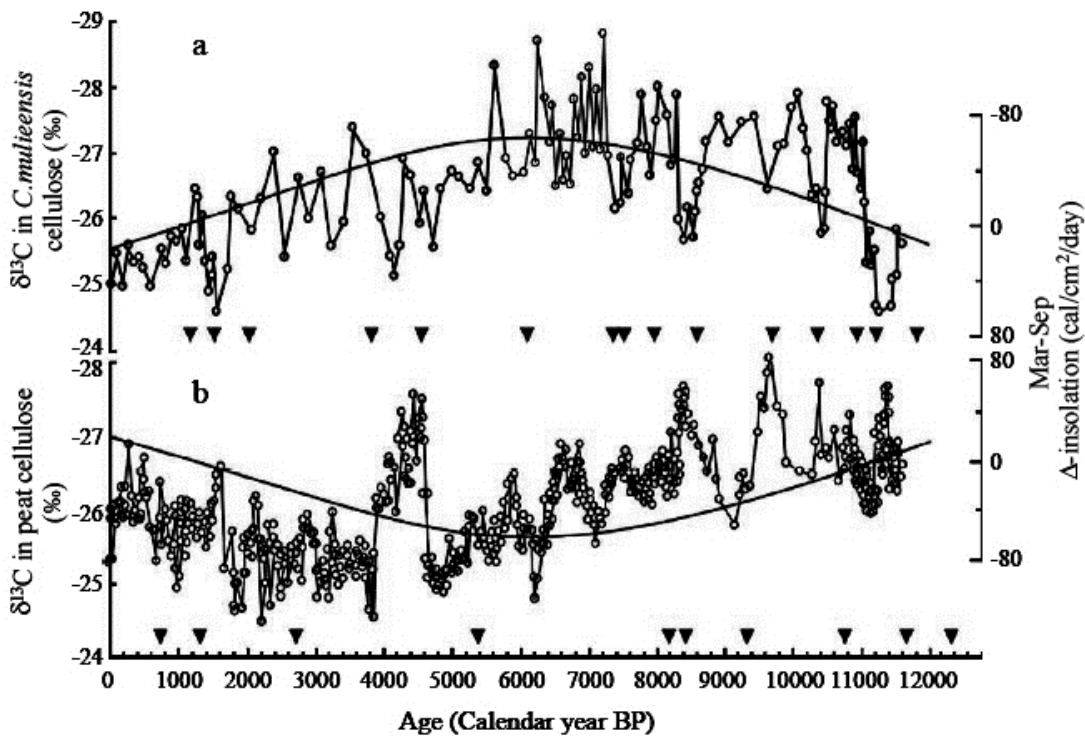


図1 1 中国ピートコアの炭素安定同位体測定結果（上段：HongYuan、下段：Hani）

4．本研究により得られた成果

- 1) サンゴコア中に記録される¹⁴C変化を高精度高頻度に読み出すための迅速前処理方法として、吸着材利用型元素分析計を用いた新たなシステムを開発し、性能評価を行った。期待通りの性能を示すとともに、微小試料における正確な測定に欠かせないブランクレベルの低減に必要なブランク混入過程について、大きく二つの経路があることを明らかにした。
- 2) サンゴコア中¹⁴C濃度の詳細な解析により、モンスーン卓越風に依存した季節的变化が認められ、卓越風に起因する局所的な湧昇流変化を主に反映するものと合理的に解釈できた。
- 3) インド洋東部、Rowley Shoalsで採取されたサンゴコアに記録される¹⁴Cの、核実験以前にまで至る変動の様子を明らかにした。大気圏核実験の影響が明瞭に捉えられ、この海域の海洋リザーバー年代は北部太平洋と同等の約800年（地域補正值 Rとして400年）という古い年代になることが明らかになった。

4) 同様に他の海域の長尺サンゴコア、並びに核実験以前の既知の時期に採取された二枚貝試料を用いて、海洋リザーバー年代の海域毎の違いを明らかにすることができた。その結果、Rowley Shoalsで観察された大きな海洋リザーバー年代は、局所的な炭素14動態を反映している可能性が明らかになった。

5) より長期に渡るモンスーン変動を解析する目的で中国ピートコアの解析を年代測定面からサポートし、アジアモンスーンとインドモンスーンが過去1万年以上にわたって逆相関の関係を維持してきた様子を捉えることができた。

5. 引用文献

- 1) 「サンゴ年輪気候学に基づく、アジアモンスーン域における海水温上昇の解析に関する研究」平成13年度地球一括計上研究報告書
- 2) 「サンゴ年輪気候学に基づく、アジアモンスーン域における海水温上昇の解析に関する研究」平成14年度地球一括計上研究報告書
- 3) 「サンゴ年輪気候学に基づく、アジアモンスーン域における海水温上昇の解析に関する研究」平成15年度地球一括計上研究報告書
- 4) M. Yoneda, Y. Shibata, A. Tanaka, T. Uehiro, M. Morita, M. Uchida, T. Kobayashi, C. Kobayashi, R. Suzuki, K. Miyamoto, B. Hancock, C. Dibden, J. S. Edmonds, AMS 14C measurement and preparative techniques at NIES-TERRA, Nucl. Instr. Meth. B 223-224, 116-123 (2004).
- 5) 例えば、A. Mahadevan: An analysis of bomb radiocarbon trends in the Pacific, Mar. Chem. 73, 273-290 (2001).; N. S. Grunet, et al. (2004): Coral radiocarbon records of Indian Ocean water mass mixing and wind-induced upwelling along the coast of Sumatra, Indonesia, J. Geophys. Res., 109, C05003, doi:10.1029/2003JC002087
- 6) Yoneda, M., M. Hirota, M. Uchida, K. Uzawa, A. Tanaka, Y. Shibata, and M. Morita (2001). Marine radiocarbon reservoir effect in the western North Pacific observed in archaeological fauna. Radiocarbon 43(2A), 465-471.
- 7) Y.T. Hong, B. Hong, Q.H. Lin, Y. Shibata, M. Hirota, Y.X. Zhu, X.T. Leng, Y. Wang, H. Wang, L. Yi, Inverse phase oscillations between the East Asian and Indian Ocean summer monsoons during the last 12,000 years and paleo-El Nino, Earth Planet. Sci. Lett., 231, 337-346 (2005).

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

K. Matsumoto, K. Kawamura, M. Uchida, Y. Shibata, and M. Yoneda: Compound specific radiocarbon and $d^{13}C$ measurements of fatty acids in a continental aerosol samples. Geophys. Res. Lett. 28, 4587-4590 (2001).

Y. Tani, K. Yoshii, N. Itoh, F. Nara, M. Soma, A. Tanaka, Y. Soma, M. Yoneda, M. Hirota, Y. Shibata: Photosynthetic pigments and other biological indicators in the

sediment core from the southern basin of Lake Baikal, *Rus. Geol. Geoph.* 42 (1-2), 206-212 (2001).

M. Yoneda, M. Hirota, M. Uchida, K. Uzawa, A. Tanaka, Y. Shibata, and M. Morita (2001). Marine radiocarbon reservoir effect in the western North Pacific observed in archaeological fauna. *Radiocarbon* 43(2A), 465-471.

M. Uchida, Y. Shibata, K. Kawamura, Y. Kumamoto, M. Yoneda, M. Hirota, H. Mukai, A. Tanaka, and M. Morita (2001). Compound-specific radiocarbon ages of fatty acids from bathyal sediments in the western North Pacific. *Radiocarbon* 43(2B), 949-956.

Y. Shibata, M. Hirota, M. Yoneda, M. Uchida, A. Tanaka, T. Uehiro, J. Yoshinaga, H. Ito, M. Morita (2001). GC-AMS program at NIES-TERRA. *Analytical Science* 17 (supplement), i625-i628.

M. Yoneda, A. Tanaka, Y. Shibata, M. Morita: Radiocarbon marine reservoir effect in human remains from the Kitakogane site, Hokkaido, Japan, *J. Archaeol. Sci.*, 29, 529-536 (2002)

M. Yoneda, M. Hirota, M. Uchida, A. Tanaka, Y. Shibata, M. Morita, T. Akazawa: Radiocarbon and stable isotope analyses on the earliest Jomon skeletons from the Tochibara rockshelter, Nagano, Japan, *Radiocarbon*, 44, 549-557 (2002)

Y. Shibata, M. Yoneda, A. Tanaka, T. Uehiro, M. Morita, M. Uchida, J. Yoshinaga, M. Hirota: Application of Accelerator Mass Spectrometry (AMS) to environmental researches, JEARI-Conf 2002-002, Japan Atomic Energy Research Institute, 39-42 (2002).

Y. Shibata, M. Yoneda, M. Uchida, A. Tanaka, T. Uehiro, J. Yoshinaga, M. Morita: Accelerator Mass Spectrometry Researches at NIES-TERRA, Proceedings of ISMAS Silver Jubilee Symposium, ISMAS Mumbai (2003).

Y.T. Hong, B. Hong, Q.H. Lin, Y.X. Zhu, Y. Shibata, M. Hirota, M. Uchida, X.T. Leng, H.B. Jiang, H. Xu, H. Wang, L. Yi: Correlation between Indian Ocean summer monsoon and North Atlantic climate during the Holocene, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 211, 371 (2003)

T. Mitsuguchi, H. Kitagawa, E. Matsumoto, Y. Shibata, M. Yoneda, T. Kobayashi: High-resolution ¹⁴C analyses of annually-banded coral skeletons from Ishigaki Island, Japan, *Nucl. Instr. Meth. B*, 223-224, 455-459 (2004).

M. Yoneda, Y. Shibata, A. Tanaka, T. Uehiro, M. Morita, M. Uchida, T. Kobayashi, C. Kobayashi, R. Suzuki, K. Miyamoto, B. Hancock, C. Dibden, J. S. Edmonds, AMS ¹⁴C measurement and preparative techniques at NIES-TERRA, *Nucl. Instr. Meth. B*, 223-224, 116-123 (2004).

P.X. Dang, T. Mitsuguchi, H. Kitagawa, Y. Shibata, T. Kobayashi, Marine reservoir correction in the south of Vietnam estimated from an annually-banded coral, *Radiocarbon* 46, 657-660 (2004).

M. Morimoto, H. Kitagawa, Y. Shibata, H. Kayanne, Seasonal radiocarbon variation of surface seawater recorded in a coral from Kikai Island, subtropical northwestern

Pacific, Radiocarbon, 46, 643-648 (2004).

Y.T. Hong, B. Hong, Q.H. Lin, Y. Shibata, M. Hirota, Y.X. Zhu, X.T. Leng, Y. Wang, H. Wang, L. Yi, Inverse phase oscillations between the East Asian and Indian Ocean summer monsoons during the last 12,000 years and paleo-El Nino, Earth Planet. Sci. Lett., 231, 337-346 (2005).

(2) 口頭発表

米田穰・柴田康行・田中敦・内田昌男・廣田正史・植弘崇嗣・森田昌敏(2001). NIES-TERRAの現状とAMS研究. 第14回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会(岐阜).

廣田正史・柴田康行・米田 穰・内田昌男・Hong Yetang, Qinghua Lin, Zeng Yiqiang (2001). ビート土壤中より抽出した腐植質および脂質画分の¹⁴C年代の比較. 第14回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会(岐阜).

米田穰(2001). 北太平洋の放射性炭素年代における海洋リザーバー効果. 第10回東京大学原子力研究総合センターシンポジウム(東京).

柴田康行・廣田正史・米田穰・田中敦・森田昌敏(2001). GC-AMS program at NIES-TERRA, ICAS2001(東京)

三ツ口丈裕、北川浩之、松本英二、柴田康行、米田穰、小林利行: 石垣島産現生ハマサンゴ骨格年輪の¹⁴C季節変動、日本さんご礁学会第5回大会(2002).

M. Morimoto, H. Kitagawa, Y. Shibata, H. Kayane: Seasonal radiocarbon variation of surface seawater recorded in a coral from Kikai Island, subtropical Northwestern Pacific, 17th International Radiocarbon Conference (2003).

P.X. Dang, T. Mitsuguchi, H. Kitagawa, Y. Shibata, T. Kobayashi: Marine reservoir age in the south of Vietnam, estimated from annually-banded coral skeletons, 17th International Radiocarbon Conference (2003).

M. Hirota, Y. Shibata, M. Uchida, M. Yoneda, Y. Hong, Q. Lin, Y. Zeng, H. Mukai, A. Tanaka, T. Uehiro, M. Morita: Comparison between the radiocarbon ages of various components from peat sediments, 17th International Radiocarbon Conference (2003).

M. Yoneda, H. Uno, A. Tanaka, T. Uehiro, R. Suzuki, T. Kobayashi, C. Kobayashi, M. Uchida, Y. Shibata, M. Morita: Status and plans for AMS at NIES-TERRA, 10th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Abstract 20 (2005)

M. Morimoto, H. Kitagawa, M. Yoneda, Y. Shibata: Convenient sampling from coral skeleton using a CO₂ laser system for determining ¹⁴C contents, 10th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Abstract 79 (2005)

M. Yoneda, H. Uno, Y. Shibata, R. Suzuki, Y. Kumamoto, K. Yoshida, T. Sasaki: Radiocarbon marine reservoir ages in the western North Pacific estimated by pre-bomb molluscan shells, 10th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Abstract 99 (2005)

T. Mitsuguchi, P.X. Dang, H. Kitagawa, Y. Shibata: Seawater ¹⁴C time series of AD 1948-1999 in the tropical south China Sea: reconstruction from coral annual bands, 19th International Radiocarbon Conference, Abstract 241 (2006)

K. Ohkushi, M. Uchida, K. Aoki, K. Minoshima, H. Kawahata, M. Yoneda, Y. Shibata: Radiocarbon marine reservoir ages in the subarctic region off North Japan during the last Glacial period, 19th International Radiocarbon Conference, Abstract 243 (2006)

(3) 出願特許

とくになし

(4) 受賞等

とくになし

(5) 一般への公表・報道等

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

炭素循環に対するモンスーンの影響の歴史的変遷の解明を通じて、近年の人間活動による気候変動へ影響をより詳細に解析できる研究基盤を作成し、気候変動対策に貢献できるものと期待される。