

地球表層の炭素マス・バランスの長期的変動に関する基礎研究

Fundamental study on mass balance of carbons. ---long-term fluctuation on surface of the earth---

研究代表者：金沢大学理学部 助手

長谷川卓

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kanazawa University
Takashi HASEGAWA

Long-term carbon isotopic fluctuation of atmospheric CO₂, which reflects carbon mass balance, can be decoded from geologic record. Carbon isotope stratigraphy of terrestrial organic matter offers a proxy of it when higher plant contributing terrestrial organic matter is interpreted to have assimilated CO₂ with consistent isotopic fractionation. General correspondence of carbon isotopic curves between carbonate and terrestrial organic carbon shows that Late Cretaceous ocean and atmosphere were globally carbon-isotopically equilibrated. A large negative excursion of carbon isotope observed at the mid-Maastrichtian suggests major perturbation of global carbon mass balance 5 Ma before the bolide impact at the Cretaceous/Tertiary boundary that killed all dinosaurs. New analytical method for carbon isotopic study of terrestrial organic matter using compound-specific carbon isotopic analysis was tested and yielded important data that allows to interpret early Cretaceous carbon mass balance.

1. 研究目的

生物が光合成などによって無機炭素から有機物を合成する際に、20-30%にも及ぶ炭素同位体分別を行うため、地層中に記録された炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) は過去の炭素収支に由来する地球環境変動を推定する上で重要な情報である。

海洋起源の無機炭酸塩はコリスや浮遊性有孔虫によって形成され、炭酸塩堆積物には生息当時の表層海水の $\delta^{13}\text{C}$ の経時変動が記録されている。しかし表層海水の $\delta^{13}\text{C}$ 履歴は生物生産性などの要因で海域による地域性が存在する場合があります。ある海域の堆積物で $\delta^{13}\text{C}$ イベントが存在するとしてもそれがグローバルイベントなのか、ローカルイベントなのかを評価するためには複数の、地理的に離れた地点の $\delta^{13}\text{C}$ 経年変動と比較する必要があります。一方、炭素に関して表層海水と同位体平衡にあったと考えられる大気 CO₂ の炭素同位体比は、地質時代を通じて表層海水の全地球的な平均値の変動と平行であったと期待される。大気の攪拌速度は地質学的に一瞬であるので過去の大気 CO₂ の $\delta^{13}\text{C}$ をモニターできれば大気・海洋系平均値の経時変動曲線を得られる。そこで本研究では有機岩石学的手法を組み入れた全岩分析法（以下「手法1」）および GC/IRMS（ガスクロマトグラフ/燃焼/同位体質量分析）法（以下「手法2」）で泥岩中の陸源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ を求める方法を試み、これ

らから白亜紀の大気 CO₂ の炭素同位体比変動を解釈して、白亜紀の生物圏環境変化と炭素マス・バランスの変化の関係について考察した。

2. 研究経過

2. 1 手法

2.1.1 試料：化石を用いた研究により地層の堆積年代がよく知られているロシア・サハリン州南部のブイコフ層とクラスノヤルカ層（アカチャセクションおよびナイバセクション）、北海道・古丹別の蝦夷層群および年代情報は乏しいが陸源物質を豊富に含み、陸成層だと考えられている富山県の手取層群を研究対象とした。

2.1.2 手法1：サハリンと北海道の試料はビジュアルケロジェン法によって排他的な陸源有機物の含有を確認し、全岩で $\delta^{13}\text{C}$ 分析を行った。粉末化した約 200mg の岩石から塩酸で炭酸塩を除去し洗浄後乾燥させ、ガラスチューブ内に顆粒状酸化銅とともに真空封入し、850度で8時間加熱させ、有機物を二酸化炭素ガスに変換した。得られた二酸化炭素ガスは真空蒸留ラインを通して蒸留し、再びガラスチューブに回収して封入した。

2.1.3 手法2：富山とサハリンの一部の試料はジクロロメタンを用いた溶媒抽出の後、シリカゲルクロマトグラフィーで分画し、ガスクロマトグラフ (GC) と GC 質量分析装置 (GC/MS) で含有有機物を同定した。陸上高等植物に由来す

ると考えられるレテン、ピレン、フェナントレンの芳香族炭化水素の個別分子を $\delta^{13}\text{C}$ 分析対象とした。

それらの試料はインディアナ大学地質科学教室と東京都立大学理学部設置の質量分析装置で複数回分析を行い、平均値を取って $\delta^{13}\text{C}$ を求めた。

2. 2 結果・考察

2.2.1 手法1: この手法では広い地域に由来する、よく混合された、炭素同位体的に平均化された有機物を測定することになる。ナイバセクションとアカチヤ・ルート $\delta^{13}\text{C}$ 変動曲線を、同時に得られる TOC (全有機物量) と並列して示す(それぞれ図1, 図2)。

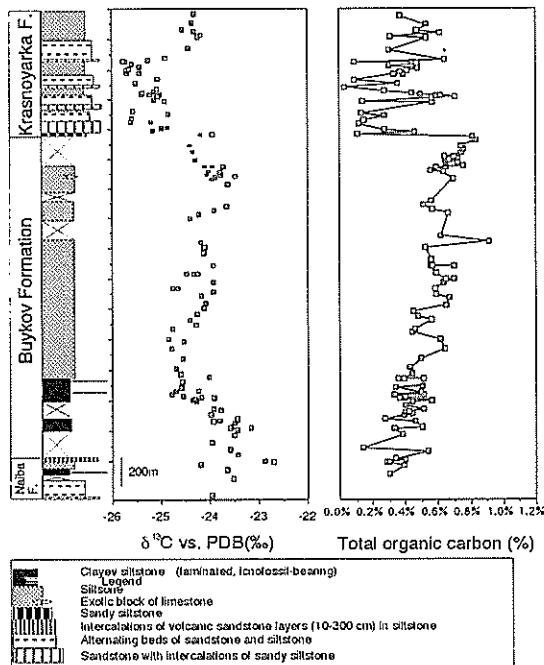


Figure 1. Carbon isotope stratigraphy and total organic carbon content (TOC) of the Naiba section, Sakhalin, Russia.

北海道のデータは紙面の都合上示すことができないが、ナイバセクションと同様の結果を得ている。ナイバセクションの $\delta^{13}\text{C}$ 曲線に見られる Cenomanian/ Turonian 境界で顕著な正のスパイク、Turonian 前期における「ステップ」イベント、Turonian 中-後期の負のエクスカージョン、Coniacian および Santonian の二つの時代で見られる正のエクスカージョンという構造はイギリスなど世界他地域の炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ 曲線に見られる構造である。炭酸塩と陸源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 曲線がパラレルな変動を示すということは、当

時の大気 CO_2 と海洋表層の CO_2 が炭素同位体平衡にあり、これらの変動曲線が炭素マス・バランスの変動を反映していることを示している。

反面、世界の他地域では確認されていない傾向は Campanian 中部以上に見られる。炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ には現れず、陸起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 経時変動においてのみ現れる変動要因は：汎世界的 CO_2 分圧の変化；大気の乾燥/湿潤状態の変化；有機物の起源となった植物コミュニティの変化；差別的続成作用などが考えられる。Campanian 中

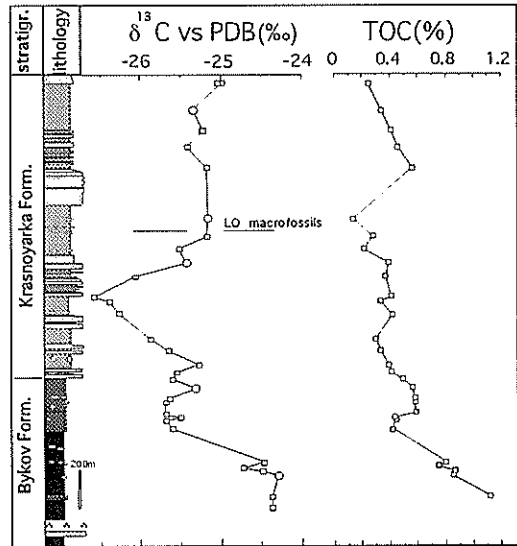
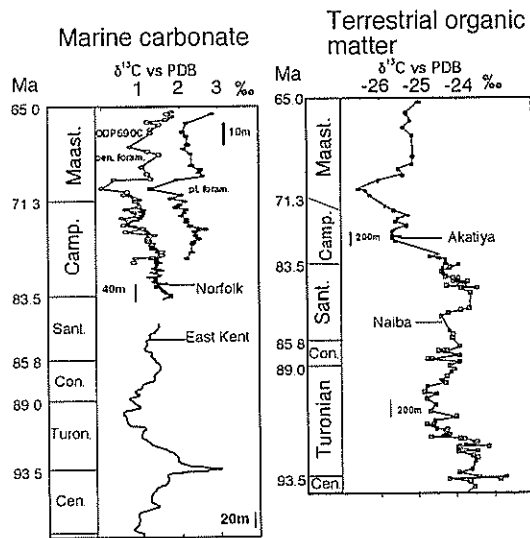


Figure 2. Carbon isotope stratigraphy and total organic carbon content (TOC) along the Akatiya section.

部の 1.5% に及ぶ $\delta^{13}\text{C}$ の急激な負シフトは、TOC および岩相の急変と同時に生じていることから、後背地の状態が急変した効果が現れたものと解釈される。これを境として堆積場が proximal になり、よりローカルな状況を反映してしまうため $\delta^{13}\text{C}$ が不規則に変動するようになったと考えられる。最上部の正シフト層準直下は不整合の可能性があり、 $\delta^{13}\text{C}$ の変動は議論できない。アカチヤセクションでも Campanian 中部に急激な負シフトがみられ同じ要因による地域的影響があるものの、それより上位の層準はナイバとは異なり、細粒の碎屑物から構成される。 $\delta^{13}\text{C}$ には細かい変動は見られず TOC も比較的安定していることから Campanian 中部以上では地域的影響はないと解釈できる。アカチヤセクションでは Maastrichtian 下部の漸移的負シフトと急激なりバウンド的正シフトで構成される負のエクスカージョンが顕著である。この時代の全く同様な $\delta^{13}\text{C}$ の変動は南大西洋の ODP690C (海底ボーリングコア) から報告されており、この $\delta^{13}\text{C}$

イベントが汎世界的なものであることを示している。このイベントはこれまで南大西洋でしか見つかっておらず、汎世界的なものかどうかは全く議論されたことがない。この $\delta^{13}\text{C}$ イベントは当時の大気海洋中にある全 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ を変化させたものであり、当時の炭素循環に大きな影響を及ぼした可能性があることが本研究で初めて示された。この $\delta^{13}\text{C}$ イベントの直後にイノセラムス類（世界的分布を持つ二枚貝）が絶滅したことが知られているが、サハリンでもこの層準を境として大型化石は産出しなくなる。従ってこの炭素循環の急変が当時の生物界に大きな影響を与えた可能性が高い。白亜紀/第三紀境界の隕石の衝突を待たずして生物が炭素循環の急変によって絶滅を始めていたことを示唆する重要な証拠である。

ナイバセクションでは Campanian 中部以下、アカチャセクションでは Campanian 中部以上が大気 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 変動を反映しているから、Campanian 中部のローカルな急変を補正して両セクションを合わせて示した $\delta^{13}\text{C}$ 曲線が陸上高等植物をプロキシとして解釈された後期白亜紀全体の大気 CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 曲線である (図 3 右)。



(Redrawn from Jenkyns et al., 1994 Barreira, 1994)

Figure 3. Comparison of carbon isotope stratigraphy between carbonate from Atlantic region and terrestrial organic carbon from Sakhalin, Russia. Note conspicuous correspondence of each isotopic event.

この複合曲線を、世界の他地域の炭酸塩から求めた海洋中炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 曲線と比較すると非常によく一致することが解る (図 3)。このことはこれらの曲線中に見られる変動が汎世界的な炭素マス・バランスの変動を記録しているものと

評価できる。このデータは後期白亜紀の約 3 千万年間の炭素マス・バランスに基づく気候変動を議論する際の重要なデータとなる。詳細は複数種類のデータに基づくモデル計算によらなければならないが、Cenomanian ~ Turonian と Santonian に大気・海洋系から系外への炭素フラックス (有機炭素として) が大きく (すなわち大気 CO_2 は減少した) Turonian 後期と Maastrichtian 中期にその逆のフラックスが大きくなったこと、約 9300 万年前の Cenomanian /Turonian 境界と、7100 万年前の Maastrichtian 中後期頃に安定していた炭素マス・バランスが崩れ、急激な炭素循環の変化が生じ、気候の急変を招いたものと推定される。

2.2.2 手法 2: サハリンの試料は、手法 1 で用いたクラスノヤルカセクションと同じものである。陸上高等植物のリグニン起源と考えられるフェナントレン、ピレンおよび特に球果植物由来と考えられるレテンの $\delta^{13}\text{C}$ を測定した (図 4)。

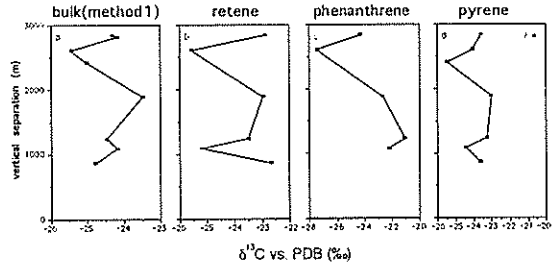


Figure 4. Carbon isotope fluctuation of PAHs (b-d) from Turonian to Maastrichtian analyzed by GC/IRMS (method 2). The carbon isotopic fluctuation obtained by method 1 (buk analysis) is also shown on the left. Samples are from the Naiba Section.

3 種とも約 2500m 付近の層準で最小値を持ち、2800m 付近で 2000m 以下の水準に近い値まで回復する。この傾向は、手法 1 によって得られた結果と同様である (図 4a には GC/IRMS 測定を行った層準のみのデータを示した)。複数回の測定の結果、最大で約 2% の測定値のばらつきがみられたが、これは測定した物質が GC 上で異物質と完全に分離できていないためと考えられる。最も分離が良好であったピレンに関しては、1 点を除いてほぼ手法 1 で得た値と同じ値を得ている。従って、泥岩中に様々な起源の有機物質が混在し、手法 1 による $\delta^{13}\text{C}$ 測定が行えない場合でも、高等植物起源物質を GC 上で良好に分離すれば $\delta^{13}\text{C}$ 測定が可能だといえる。

そこで、フェナントレンの GC 上での分離が良好な富山県の手取層群から得た試料から抽出したフェナントレンを用いて手法 2 で分析し、 $\delta^{13}\text{C}$ を求めた。その結果、2 回測定でも値のばらつきが 0.3% 程度と極めて安定した測定値を得ることができ、全層準を通じて測定値は約

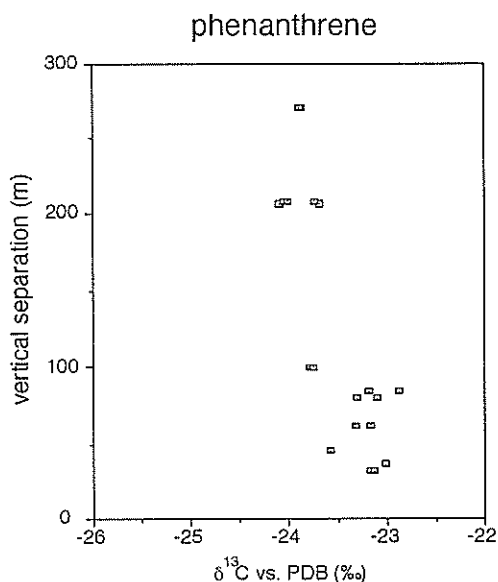


Figure. 5 Carbon isotope stratigraphy of phenanthrene from the Itoshiro and Akaiwa Subgroup of the Tetori Group analyzed by GC/IRMS (method 2).

1‰の範囲に包含されるほど安定した測定値を得た(図5)。このことは手法2が陸成層の $\delta^{13}\text{C}$ 層序解析に有効であることを示している。これまで白亜紀の陸起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 層序学的研究では本研究代表者の長谷川の手法1によるもの以外では古土壌や化石木片が用いられてきたので、植物の個体や種による差、地域的影響が強く反映されたデータしか得られていない。それらのデータはサンプル間でのばらつきが2~8‰と大きく、炭素マス・バランス推定を行う上で炭酸塩から求めたデータと比較して議論することが難しかった。本研究によって手法1の条件を満たさない場合でも手法2を用いて炭素マス・バランス解析上重要なデータを得られることが明らかとなった。同時に本研究の重要性は白亜紀 Valanginian から Barremian にかけての陸源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 曲線を初めて明らかにした所にある。この時代は炭酸塩からの $\delta^{13}\text{C}$ 曲線の報告も少ないが、炭酸塩でも陸源有機物と同様に1%程度の負へのシフトが確認される程度で安定した変動パターンを持っていることが知られている。このことは当時大気と海洋で CO_2 が地球全体として炭素同位体平衡であったことを示すと同時に、手取層群の石徹白亜層群および赤岩層群中・下部堆積時には大きな炭素マス・バランスの変化はなく、安定した気候が約1千万年に渡って続いたことを示すと考えられる。

3 研究成果

本研究では陸源有機物の炭素同位体比を求め、既存の炭酸塩の炭素同位対比曲線と比較することで地質学的過去、特に白亜紀(約1億4千万年前から6500万年前)の大気 CO_2 と海洋の溶存 CO_2 の炭素同位体の平衡状態を確認し、炭素マス・バランスの変化を予察的に考察することができた。長谷川がかつてより用いている手法1による更なる重要なデータが得られたこと、新たな手法2を開発し、応用例を示したことで、当初予定以上の成果があったと考える。

4 今後の課題と発展

今後は、これまでに得た白亜紀のデータを含んだモデルを構築し、数値シミュレーションによって当時の気候変動をダイナミックに再現すべく、関連研究者と共同研究に入る予定である。また、白亜紀以降の新生代を含む炭素同位体比データ(特に陸源有機物)のインベントリーを増やし、白亜紀から現在までの地球環境までを統一的に理解できるモデル構築を探索する。その際、炭素マス・バランスの長期的変動を地質学的データ(現実の地球が経験してきた事実)に基づいて復元し、気候変動モデルに制限条件を与えていく。そこで作られる長期気候モデルは、数千年単位の短期気候モデルおよび数万~数十万年単位の中期気候モデルと補完しあって現在から将来に渡る地球気候変動の理解のため重要な役割を果たすだろう。

5. 発表論文リスト

*Hasegawa, T. in prep. (投稿中), Carbon isotope stratigraphy and its chronostratigraphic significance on Cretaceous Yezo Group in Kotanbetsu area, Hokkaido, Japan. *Paleontological Research*.

*Hasegawa, T., Shigeta, Y., Maeda, H., Kase, T. and Uemura, K. in prep. (投稿準備中) A drastic turnover of global carbon cycle during mid-Maastrichtian suggested from carbon isotope stratigraphy of Sakhalin, Far East Russia. *Geology*.

*Hasegawa, T., Pratt, L. M., Shigeta, Y., Maeda, H., Okamoto, T., Kase, T. and Uemura, K. in prep. (投稿準備中) Upper Cretaceous carbon isotope stratigraphy of terrestrial organic matter from Far East Russia: a proxy of carbon isotopic composition of atmospheric CO_2 . *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.