REVIEW

同位体質量分析計を用いた環境変動解析

Applications of Isotope-Ratio Mass Spectrometry
to Paleoenvironmental Reconstruction

丸岡照幸

Teruyuki MARUOKA

筑波大学・生命環境系 Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba,
IBARAKI, JAPAN

Stable isotope studies for paleoenvironmental reconstruction are reviewed. Mass spectrometry has been an essential technique for these types of studies. The target elements, such as carbon, sulfur, and nitrogen, are converted into gaseous species, CO₂, SO₂, and N₂, respectively. The gaseous products are then introduced into the mass spectrometer and their isotopic compositions are determined. Two types of gas inlet systems (dual-inlet and continuous flow) have been proposed for isotope analyses. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS) is a more recent development compared to the dual inlet system. The dual inlet system requires high-purity sample gases prepared offline, whereas the CF-IRMS system introduces sample gases prepared in a continuous flow of helium to the mass spectrometer after separation by gas chromatography. The continuous flow technique has significant advantages over dual inlet in terms of a higher sensitivity and shorter analysis time. The precision of isotope analysis by CF-IRMS is believed to be lower than that of the off-line dual inlet system, but a high-precision, similar to that obtained using off-line methods, has been achieved recently, even for CF-IRMS. The present paper describes research on the Cretaceous–Paleogene (K–Pg) mass extinction event as an example of reconstructing paleoenvironments using light stable isotope compositions.

DOI: 10.5702/massspec.14-59

(Received June 4, 2014; Accepted July 1, 2014)

1. はじめに

“Isotope”という学術用語が導入されたのは1913年のことである¹⁾。放射壊変により生じた原子が、もともとあった別の原子と周期表において同じ位置を占めることが認識され、“Isotope” [isos (“equal”) + topos (“place”)] という言葉が導入された。その前年にはそれまで均一の原子だと考えていた同一の元素の中にも異なる重さの原子が存在することが示され²⁾、放射壊変にかかわらない「安定同位体」も認識されている。そして、質量分析計の利用により、多くの元素に安定同位体が発見されていった³⁾。このような同位体の発見と並行して、同位体の存在割合を精密に測定することにより、その物質が経たプロセスを復元することが可能になることも示された⁴⁾。

物質の同位体組成に変化を持たせる要因は主に二つある。その一つは放射性同位体の放射壊変によるものである。物質間の元素組成が異なると、放射壊変により付加される量

が変わり、同位体比に違いが生じる。したがって、物質の同位体比の違いはその親核種と娘核種の元素比とその元素比になってからの時間を反映している。このような物質ごとの同位体比の違いは主に年代測定をする際に利用される⁵⁾。

もう一つは同位体ごとの化学的な安定性の違いに起因する「同位体効果」によるものである。このような同位体比の変位は、調べようとする単一の元素が2種類以上の相や化学種に含まれるような場合に起こる。例えば、

という反応において、平衡状態では酸素はCO₂、H₂Oという2種類の化学種に含まれている。上述の同位体交換反応では室温 (25°C)・1気圧下ではわずかに右辺に偏りが生じることがわかっている。

化学式(1)の平衡定数Kは

$$K = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}_2]^{1/2}[\text{H}_2^{16}\text{O}]}{[\text{C}^{16}\text{O}_2]^{1/2}[\text{H}_2^{18}\text{O}]} = \frac{\{[\text{C}^{18}\text{O}_2]/[\text{C}^{16}\text{O}_2]\}^{1/2}}{[\text{H}_2^{18}\text{O}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}]} \\ = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{CO}_2}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

と書ける。ここで [] は各分子の濃度を表す。2相間の

Correspondence to: Teruyuki MARUOKA, Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, JAPAN, e-mail: maruoka.teruyuki.fu@u.tsukuba.ac.jp
丸岡照幸, 筑波大学生命環境系, 〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1

本研究は2013年度日本質量分析学会奨励賞を受賞した。

同位体比の比は同位体分別係数と呼ばれ、記号 α で表示する。化学式(1)においては $K=\alpha$ になっている。ここで分子分配関数 Q を用いて K を書き換えると、

$$K = \frac{Q_{C^{18}O_2}^{1/2} \cdot Q_{H_2^{16}O}}{Q_{C^{16}O_2}^{1/2} \cdot Q_{H_2^{18}O}} \quad (3)$$

となる。分子分配関数は分子の持つ状態 j のエネルギー E_j と環境の熱エネルギー kT の比から、 $Q = \sum e^{-E_j/kT}$ と書ける。この式に振動エネルギー $E = (n + 1/2)h\nu$ を代入すると $Q = e^{-h\nu/2kT} / (1 - e^{-h\nu/kT})$ となる。この Q を式(3)のそれぞれの分子種について計算すれば、同位体分別係数 α を求めることができる。熱エネルギー kT に比べて、分子の振動エネルギーが低いと仮定できる場合には、 α は

$$\ln \alpha = \frac{1}{24} \left(\frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \frac{\Delta m}{mm'} \Delta A \quad (4)$$

と近似できる⁴⁾。ここで m, m' はそれぞれの同位体の質量、 Δm は質量差を示す。また、分子の結合の強さを示す定数 A の差を ΔA で示した。ここで、 A は

$$4\pi^2(h\nu)^2 = \sum \frac{A}{m_j} \quad (5)$$

により振動数は同位体質量と結び付けられている。 A は同位体で変化しないが、化合物による違いがあり、 ΔA が生じる。

式(4)から平衡同位体効果に関して以下のことがわかる。(1) $\ln \alpha$ は $1/T^2$ に比例し、温度が上昇すると同位体効果は小さくなる。(2) $\Delta A > 0$ のときに $\ln \alpha > 0$ となるので、結合力が強い分子種に重い同位体が濃縮する。(3) 質量が小さい元素ほど同位体効果は大きい。

実際の化学反応では、室温程度の温度においては平衡に到達するのは困難な場合が多い。このような平衡に到達しない状態で反応が進むときには、質量差に起因した反応速度の違いにより、同位体比に違いが生じる(動的同位体効果もしくは速度論的同位体効果と呼ばれる)。

振動エネルギー $E = (n + 1/2)h\nu$ の $n = 0$ に相当する基底状態のエネルギー(ゼロ点エネルギー)は式(5)で示すように分子を形成する同位体の質量に依存している。質量の大きなものほどゼロ点エネルギーは小さくなり、より安定である。このことにより、分子の化学結合を断裂するのに必要なエネルギー(超えなければならないポテンシャルエネルギー)が大きくなるため、重い同位体を含んだ分子の反応は進みにくくなり、反応速度は小さくなる。これが動的同位体効果を生んでいる。

蒸発や拡散などの物理プロセスにおいても、同位体の質量の違いに起因する速度差に伴う分別が起こりうる。これによる分別も動的同位体効果に分類される。

同位体効果は質量差の質量に対する割合($\Delta M/M$)の大きなものほど顕著になるために、軽い元素ほど同位体効果が大きくなる。そのためCHONSといった軽元素の同位体比が伝統的に利用されてきた。一方で、最近では質量分析計の発展により、軽元素以外の同位体効果の報告例も増え

てきている⁶⁾。また、光化学反応などに伴って起こる質量に依存しない(非質量依存; Mass-Independent Fractionation; MIF) 同位体効果の存在も明らかになってきている⁷⁾。これらについての解説は他に委ね、本報告では軽元素(特に硫黄、炭素) 同位体組成を用いた環境変動解析のレビューを行う。

2. 軽元素安定同位体質量分析計

環境変動解析には堆積物や堆積岩など古環境情報を保持した固体物質が主に対象試料として用いられる。固体試料中の目的となる元素はガス化され、質量分析計に導入される。例えば、炭素は CO_2 、窒素は N_2 、硫黄は SO_2 に変換され、質量分析計に導入される。ガス導入法は主に二つの主要な方法が提案されている。デュアル・インレット(Dual Inlet; DI) 法とコンティニュアス・フロー(Continuous Flow; CF) 法である。

2.1 デュアル・インレット法と δ 表記法

1950年にデュアル・インレット(Dual Inlet; DI) 法と呼ばれる導入方法が同位体比測定用に提案された⁸⁾(この方法自体はすでに別の目的で考案されていたが、この研究で同位体測定に導入された)。この導入方法では“Change-over valve”と呼ばれるガス導入装置により同位体比既知、未知の2種類のガスを別個に容器に収め、バルブ操作により交互に質量分析計に導入する(Fig. 1)。二つの同位体比を比較することで未知試料の同位体比が求められる。既知試料の同位体比さえ正確に決めておけば(もしくは測定者がすべて同一の既知ガスを用いれば)、その比に対する「ずれ」のほうが比の絶対値を決めるよりも高精度で決めることが可能である。

δ 表記と呼ばれる同位体比の表現手法もこの2種ガスを比較するDI法の導入と同時に提案されている⁸⁾。 δ 表記とは未知の同位体比 R_{sample} を基準となる R_{standard} と比較して、次のように表現する。単位はパーミル(‰)である。

$$\delta^i X = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (6)$$

ここでは、 i は微量成分の質量数、 X は目的元素の元素記号を示す。炭素、窒素、酸素、硫黄の同位体比 $^{13}C/^{12}C$ 、 $^{15}N/^{14}N$ 、 $^{18}O/^{16}O$ 、 $^{34}S/^{32}S$ は δ 表記法では、それぞれ $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{34}S$ と表記する。水素($^2H/^1H$)では、重水素の記号であるDを使って、 δD とするときもあるが、 δ^2H の表記で示されることもある。炭素、酸素はそれらを含む石灰石($CaCO_3$)からなる化石(Peedee Belemnite; PDB)が標準試料として用いられた⁹⁾。現在ではこの試料が枯渇したために、国際原子力機関(International Atomic Energy Agency; IAEA)が標準試料を新たに作成して、頒布している。PDBに近い値ではあるが、完全には一致していないので、V-PDBという名称に変更になっている。V-はIAEA本部のある“Vienna”(ウィーン)の略称である。水素、酸素には標準海水(Standard Mean Oceanic Water; SMOW)が標準に使われ、近年はV-SMOWという標準に

Fig. 1. Schematic drawing of changeover valves. Closed and open circles represent closing and opening valves, respectively. (a) Reference gas is introduced into the mass spectrometer, whereas sample gas is introduced to a waste pump. (b) Reference gas is introduced to the waste pump, whereas sample gas is introduced to the mass spectrometer. Switching between (a) and (b) is repeated during analyses.

Fig. 2. (a) Photograph of a metallic dual inlet system with two bellows for the injection of sample and reference gas. The gas pressure is controlled by adjusting the length of the bellows. (b) Photograph of changeover valves. (c) Photograph and (d) schematic drawing for crimps that squeeze stainless steel tubes to adjust the flow rates of sample and reference gas in the mass spectrometer.

統一されている。酸素にはPDB, SMOW両方の表記が存在するので、何を標準に取ったのかわかるように $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ のように下付き添え字で標準の種類を示すことがある。他の元素でも $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ のような表記はよく行われている。また、物質によって同位体比も異なるので、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$ や $\delta^{13}\text{C}_{\text{organic}}$ のように対象物質を添え字にすることもよくある。硫黄に関してはCanyon Diablo鉄隕石に含まれるトロイライト (troilite) が標準と決められ、Canyon Diablo Troiliteの略称でCDTという標準が決められた。実際のトロイライトは不均質であったことから標準が変更になり、元のCDTに近いV-CDTが標準として準備された。窒素は大気窒素が標準に定められている。

DI法導入からその直後はガラス加工によるガス容器が用いられたが、その後はステンレスを使用することが可能になり、ペローズ (蛇腹) によりガス圧の調整が可能になった (Fig. 2)。ガス圧を調整することで、同位体比未知・既知試料のイオンビームの強度をそろえることがで

き、これはさらなる精度向上につながった。

同位体比未知のガスはオフラインで準備し、容器に導入されるが、そのガスはそのまま質量分析計に入るので、高純度のガスを準備しないと、質量分析計内で妨害イオンを生成することになる。また、質量分析計も高真空中に保たなければ、ここでも妨害イオンが生じる原因となる。これらが要因となって、このガス導入法を用いた初期の質量分析装置は設計、製作、維持に高度な技術が要求され、誰でも参入できるわけではなかった。

2.2 コンティニュアス・フロー法

1976年にはコンティニュアス・フロー (Continuous Flow; CF) 法と呼ばれるガス導入方法が提案された¹⁰⁾。DI法ではオフラインで生成・精製した試料ガスを質量分析計に導入するが、CF法ではHeの連続的な流れ (コンティニュアス・フロー) の途中で (オンラインで) ガスを発生させる。その後、ガスクロマトグラフィーなどを通して他のガスと分離して質量分析計に導入される (Fig. 3)。

Fig. 3. (a) Schematic drawing of a continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry (CF-IRMS) system for carbon and nitrogen isotope analyses of solid materials. Sample gas produced in a continuous flow of helium is introduced into the mass spectrometer through an open-split interface. The reference gas is injected into the mass spectrometer with a He flow that differs from the sample gas flow. (b) Enlarged drawing of the open-split interface. A fused silica capillary tube connected to the mass spectrometer is inserted into a stainless (or PTFE) tube connected to the gas chromatography column.

この方法によって測定が極めて簡便になるとともに測定時間の短縮化が進んだ。さらに、CF部分には真空排気装置を設置する必要がないので、装置の小型化が進んだ。そして、このような装置は比較的低価格で販売されるようになり、1990年代以降ユーザー数が急増していった。特に、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ を利用し、食物連鎖における「食べる」-「食べられる」の関係を表現する、「同位体生態学」という分野が存在するほど、生態学における利用は多い¹¹⁾。

質量分析計内での試料ガスの圧力を一定になるように扱うDI型装置に比べて、Heフロー内の試料ガス圧が一定とはならないCF型装置は同位体比の測定精度が低いと考えられてきた (Fig. 4)。しかし、精度低下の要因を考慮し、その改善策を施すことで、DI型に遜色ない精度での測定を可能にするシステムが立ち上がりつつある¹²⁾。

DI型質量分析装置におけるガス導入口はクリンプで絞り、ステンレス管をつぶして細くなるようにしている (Fig. 2c, d)。この部分でのガス圧差がなくなってしまうと、ガスが粘性流体として振舞わなくなり、ガス導入とともにすべて排気されてしまうためである。DI型質量分析において実際に同位体比測定のために質量分析計に入るガスは非常にわずかで、ほとんどのガスは圧力を高く保つためにガス溜めに残される。そして、最終的には質量分析計に入ることなく排気される。一方、Open Split (Fig. 3b) から生成ガスが逃がされるために、CF型質量分析装置においてもすべてのガスを質量分析計に入れるわけではないが、DI型質量分析装置に比べれば圧倒的に必要なガス量が少なくて済む (1/100~1/1000程度)。したがって、CF型質量分析装置により以前は測定が困難であった極微

Fig. 4. Trace for m/z 44 acquired during a carbon isotope analysis using the continuous flow mass spectrometry system shown in Fig. 3. The reference gas is injected into the mass spectrometer before the sample gas reaches the mass spectrometer.

量成分や目的元素の濃度が低い固体試料に対しても同位体比分析が可能になっている。燃焼や加熱による元素の抽出以外にも、大気中微量成分などにも適応されてきた¹³⁾。また、ガスクロマトグラフィーで分離した化合物ごとの同位体比分析も可能になっている¹⁴⁾。質量分析計を高感度「検出器」として軽元素の極微量分析の目的に利用した例もある¹⁵⁾。

3. 硫黄同位体比を用いた環境変動解析

3.1 海洋環境の変遷

地球表層に生存する生物の多くは酸素 (O_2) を利用して有機物を燃焼させることでエネルギーを得ている。一方、酸素が消費し尽くされて存在しない環境では、硝酸イ

オン (NO_3^-) の酸素が使われるようになり、それもなく
なると硫酸イオン (SO_4^{2-}) の酸素が利用されるようにな
る。酸素、硝酸、硫酸と進むにつれて、一つの反応で得ら
れるエネルギーは減ってくる。このように硝酸や硫酸を利用
した呼吸はエネルギー効率が低いが、酸素がない条件下
で生存する生物はこれらの反応を利用している。

硝酸は表層環境で光合成に利用されるため、海洋では豊
富に存在するわけではないが、硫酸イオンはこのような消
費がないために、海洋に多く存在している。環境中には、
硫酸還元細菌が存在し、無酸素条件下で

という反応を通じて有機物と硫酸イオンから硫化水素を生
成する。硫化水素の多くは再び酸化されて、硫酸イオンに
戻るが、 H_2S の一部は鉄イオンと反応し、 FeS をいったん
経由して、最終的に FeS_2 が生成され、堆積物に固定され
る¹⁶⁾。式(7)の反応には

という同位体交換反応がかかわるが、室温付近では同位体
平衡には達せず、動的同位体効果により、硫酸イオンと硫
化水素間で同位体比に違いが生じる。この細菌による
硫酸還元では、 ^{32}S が選択的に反応に利用されるため、
生成される硫化水素、そしてその反応でできる硫化鉱物の
 $\delta^{34}\text{S}$ はもとの硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ よりも低くなる。このよ
うな反応が閉鎖系で起こると、硫化物、硫酸イオンを含めた
全体の $\delta^{34}\text{S}$ は最初に系に存在した硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ と等し
いので、 $\delta^{34}\text{S}$ の低い硫化物が生成されると、還元されな
かった残りの硫酸の $\delta^{34}\text{S}$ は上昇することになる。その残っ
た硫酸イオンから硫化水素が作られ、それが硫化物として
系から除去され、さらにその残りから硫化物が作られ…と
いう様子を数式で表現すると下記の式(9)で表現できる¹⁷⁾。

$$\ln(R_{\text{SO}_4^{2-}}/R_{\text{SO}_4^{2-}}^0) = (\alpha - 1) \ln f \quad (9)$$

ここで $R_{\text{SO}_4^{2-}}$ は系に残る硫酸イオンの同位体比、 $R_{\text{SO}_4^{2-}}^0$ は最初
に存在していた硫酸イオンの同位体比である。 f は残存す
る硫酸イオンの最初に存在していた硫酸イオンに対する比
率である。 α は同位体分別係数で、この場合には

$$R_{\text{H}_2\text{S}}/R_{\text{SO}_4^{2-}} = \alpha \quad (10)$$

となる。この関係式(9)で仮定しているのは、いったん形
成された硫化水素が硫化物として固定されて次の反応には
かかわらないことと同位体効果が常に一定であることであ
る。 δ 表記の定義式、

$$\delta = \left(\frac{R}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (11)$$

を変形すると、

$$R = R_{\text{standard}} \left(1 + \frac{\delta}{1000} \right) \quad (12)$$

Fig. 5. Rayleigh fractionation during the closed system reduction of seawater sulfate initially at +20‰ of the $\delta^{34}\text{S}$ value with a fractionation of 40‰. The grey line represents $\delta^{34}\text{S}$ values of the residual sulfate, the dotted line represents $\delta^{34}\text{S}$ values of H_2S being produced at any moment, and solid line represents $\delta^{34}\text{S}$ values of the accumulating H_2S . The horizontal axis represents the fraction of sulfate remaining.

と書ける。 $\delta/1000$ が十分小さいとすると、

$$\ln \left(1 + \frac{\delta}{1000} \right) = \frac{\delta}{1000} \quad (13)$$

とでき、式(9)は

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 1000 \cdot (\alpha - 1) \ln f = \Delta \cdot \ln f \quad (14)$$

とできる。ここで、 $\alpha - 1 = \Delta/1000$ とした。また、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ は系に残る硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}^0$ は最初に存在していた硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ を示している。

$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ を図示すると Fig. 5 のようになる。点線、実線で示したものはともに硫化水素の $\delta^{34}\text{S}$ であるが、点線はそれぞれの瞬間に生成される硫化水素の $\delta^{34}\text{S}$ であり、実線はこうして生成された硫化水素を集めたもの（固定された硫化鉱物を集めたもの）の $\delta^{34}\text{S}$ である。全部が硫化鉱物に変換されると (Fig. 5 で $f=0$) $\delta^{34}\text{S}$ は元の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ に等しくなる。それぞれの瞬間に生成される硫化水素 (点線) の $\delta^{34}\text{S}$ は、そのときに存在していた硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ と常に一定の差で変化している。この差 (Δ) が動的同位体効果である。細菌による硫酸還元では、硫酸イオンが十分量存在する範囲では一定であり、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ と $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ は常にグラフ上で並行に変化する。ただし、実際の系では変換が 100% に近くなると硫酸イオン濃度の効果が効いてこの関係は成り立たなくなる。この図ではこの濃度効果はないものとして、一定の同位体効果ですべて記述している。この Fig. 5 および式(9)で示した変化はレイリー

分別 (Rayleigh fractionation) と呼ばれる¹⁸⁾。このプロセスは同位体比を扱う際の基本過程の一つであり、次に述べる光合成による有機物生成 (CO_2 と有機物の $\delta^{13}\text{C}$) や雲内での雨滴形成 (蒸気と雨滴の $\delta^{18}\text{O}$, δD) でも同様の議論が可能である。

実際の海洋底堆積物中で起きているのは、上述のような完全な閉鎖系ではない。上方に存在する堆積物からの圧密により水が絞り出されると、それに伴って残存する硫酸イオンは抜け出すことになり、閉鎖系が成り立たなくなる。しかし、海洋全体でバクテリアによる硫酸還元がどれだけ起きているのかというのを考えるときには (すなわち海洋全体を閉鎖系として考えれば) Fig. 5 で示したような変化が期待される。海水中の硫酸イオン濃度が一定の条件下では、海洋底で硫化鉱物が生成されればされるほど、海洋全体の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ が上昇することになる。実際に Strauss ら¹⁹⁾ は蒸発岩の硫酸塩や炭酸塩置換態硫酸の $\delta^{34}\text{S}$ をもとに海洋硫酸の $\delta^{34}\text{S}$ の経時変化を推定している (Fig. 6)。海洋におけるバクテリアによる硫酸還元の程度、河川を通じて大陸風化により供給される硫酸イオン量に依存して、海洋硫酸の $\delta^{34}\text{S}$ が変化する。

バクテリアによる硫酸還元に伴う同位体効果は、硫酸イオン濃度が 1 mM よりも低くなると低下すると考えられている²⁰⁾。Fig. 6 の硫酸イオンと硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ は、大まかには同期しているので、この期間には分別が大幅に変化するような極端な海洋硫酸の濃度低下はなかったことを意味している。より細かく見るとおよそ 350 Ma (3 億 5 千万年前) 程度から硫酸-硫化物間の同位体比の違いが広がっている。この時期は陸上植物生態系が発達し、海洋底に存在する硫酸還元バクテリアに供給される有機物のうち利用 (分解) 困難な有機物 (陸上植物が生産する有機物) の割合が大きくなった時期に相当する。このために還元能力 (速度) が低下し、同位体効果が大きくなったと考えられ

ている。

さらに時代を遡って硫酸、硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ 差をもとに海洋の硫酸イオン濃度の変遷を議論する研究も行われている。硫酸イオン濃度の上昇時期から大酸化イベントと呼ばれる大気中酸素の急上昇時期を推定する研究が行われている²¹⁾。

このような硫酸イオンの時系列を議論する研究は主に「蒸発岩」と呼ばれる海水の干上がりに伴って生じる堆積岩中の硫酸塩鉱物が試料に用いられてきた。このような硫酸塩鉱物は硫黄を主成分として含むので、少量でも分析が可能である。しかし、蒸発岩の形成は空間的・時間的に連続性が乏しく、すべての時代を網羅するのは困難である。さらに、化石を含みにくいのでその年代を把握するのは容易ではなかった。このため、2000 年代から炭酸塩置換態硫酸 (Carbonate-Associated Sulfate; CAS or Structurally Substituted Sulfate; SSS) が利用されるようになってきた²²⁾。石灰岩を用いることで、広範囲の地域において、年代の決まった連続試料が得られる。特に CF 型質量分析装置の導入による高感度化により、DI 法での分析では 100 g オーダーの試料が必要であったものが、1 g から数 g 程度の量で同位体比分析が可能になった。このため CF 型質量分析装置の発展とともに炭酸塩置換態硫酸を用いた多くの研究が行われるようになってきている。

3.2 淡水環境の変遷

式(7)で示した反応式から明らかなように、バクテリアによる硫酸還元には有機物、硫酸イオンが不可欠である。海洋では硫酸イオンは豊富に存在するが、海底面への有機物の供給量が制限されているため、海成堆積岩中の硫化鉱物生成量は有機物供給量が支配している。したがって、一般的な堆積岩中の有機物と硫化鉱物の濃度には比例関係があることが示されている²³⁾。一方、淡水環境は、有機物が豊富に含まれているが、硫酸イオン濃度が一般的に低い。このような通常の淡水環境下では、堆積物の間隙水に取り込まれた硫酸イオンはほぼすべて硫化鉱物に変換される。このときには硫酸イオン濃度が硫化鉱物濃度の支配要因となる。この性質を利用すると淡水環境で形成された堆積岩、堆積物の硫化鉱物濃度から、その環境における硫酸イオン濃度の変遷を得ることができる。

1980 年代には石炭の燃焼により発生した硫黄酸化物が、酸性雨を引き起こした。酸性雨の影響のある地域では、淡水の硫酸イオン濃度が上昇した。しかし、硫酸イオン濃度は過去に継続的に測定されているわけではないので、どれほどの上昇があったのか直接的な観測はできていない。酸性雨の影響のある湖沼堆積物には硫化物濃度の上昇が見いだされており²⁴⁾、これは硫酸イオン濃度が上昇していた証拠となる。さらに、酸性雨の影響が硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ の変化としても見いだされている。

堆積物に含まれた硫酸イオンがほぼすべて硫化鉱物に変換されると、その同位体比はもとの硫酸の同位体比と一致する (Fig. 5 の $f=0$ に相当する)。しかし、硫酸イオンが増えると完全に変換できなくなり、海洋の場合と同様にその

Fig. 6. Secular variations in the isotopic composition of seawater sulfate estimated from the isotopic composition of carbonate-associated sulfate (CAS) and pyritic sulfur. Data for sulfide and sulfate are taken from refs. 19 and 22, respectively. The term for age "Ma" (Megaannum) represents million years before the present.

後の圧密で水が抜けるときに $\delta^{34}\text{S}$ の高くなった硫酸イオンが抜け出す。したがって、堆積物中に固定された硫化鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ はもとの硫酸イオンの同位体比よりも低くなる。酸性雨にかかわる堆積物で $\delta^{34}\text{S}$ の低下が見いだされたのは、このような効果による。

硫酸酸性雨の影響評価は地質学的なイベントにも適用される。例として、白亜紀-古第三紀 (Cretaceous-Paleogene; K-Pg) 境界イベント (6600 万年前) についての研究を紹介する (以前は第三紀 Tertiary を使って、K-T 境界と呼ぶことがあった。第三紀は正式な用語でなく、正式には K-Pg という略号が用いられる)。これは生命史における他の四つのイベントとともにビッグ・ファイブと呼ばれる大量絶滅イベントの一つである²⁵⁾。このイベントに関連して恐竜やアンモナイトなどが絶滅しているが、他の多くの生物も同じ時期に絶滅している。

K-Pg 境界の地層は粘土層で特徴づけられている。この粘土を挟んで、上下の地層で見いだされる化石種が全く異なっている。この層において、地殻における存在度の低いイリジウムが異常濃縮していることから、隕石衝突とのかわりが議論され始めた²⁶⁾。さらに衝撃を受けた証拠となる物質が次々と境界粘土層に見いだされた²⁷⁾。そして、それらと生成年代の等しいクレーター (チチュルブクレーター) が発見され²⁸⁾、大量絶滅に隕石衝突がかかわっていることは受け入れられるようになった²⁹⁾。一方、隕石衝突に伴って起こる環境変動が生物活動に影響を及ぼしたはずであるが、そのような環境変動のうち、最も影響の大きかった環境変動が何だったのかについては意見が分かれている³⁰⁾。

隕石が衝突した地層は浅海で、そこには炭酸カルシウム、硫酸カルシウムに富む堆積層が存在していた³¹⁾。そ

の硫酸カルシウムは衝撃による加熱に伴って分解し、 SO_3 が大気中に放出された³²⁾。 SO_3 は速やかに水蒸気と反応し、硫酸が生成され、さらに硫酸エアロゾルと呼ばれる微粒子を形成する。そして、このような微粒子は雨滴の核となり、最終的には酸性雨として表層に戻ることになる。この酸の量を計算すると確かに生物活動に影響を与える程度の量であったことが推定されている³³⁾。しかし、近年の酸性雨で影響を受けている淡水魚の絶滅がほとんど起きていないこと³⁴⁾、ワニ、カメなどの淡水に依存している生物には影響が大きくなかった³⁵⁾ (絶滅しなかった) ことから酸性雨の影響はなかったと考える研究者は多い。一方で、Maruoka and Koeberl³³⁾は K-Pg 境界直後の酸性雨は、衝突で形成されるカルシウムに富む微粒子によって淡水環境においては中和可能であることを示した。このような過程を含めると、予想されるような酸性雨が起きたとしても淡水にかかわる生物への影響は小さくなる。さらに、海洋において表層浮遊生物 (プランクトン) に比べて、底棲生物の絶滅率が低いこと³⁶⁾なども説明できるようになる。

Maruoka ら³⁷⁾は K-Pg 境界層を含めた堆積岩の硫化物濃度、その $\delta^{34}\text{S}$ の分析を行った。これらの地層は淡水環境で生成されたことが明らかにされている。2カ所のサイトのうちの一つ Dogie Creek セクション (Fig. 7a~d) では、淡水における硫酸イオン濃度の指標となる硫化物が境界で増加し (Fig. 7a)、同位体比の低下も見いだされた (Fig. 7b)。 $\delta^{34}\text{S}$ の低下が起こる境界層での C/S 比はそれを挟む前後の地層に比べて低く (Fig. 7c)、海洋堆積物の値 (1.8 ± 0.5)²³⁾に近くなっている。別のセクション (Brownie Butte セクション) では硫化物の過剰は見いだせないが (Fig. 7e)、C/S 比は先のセクションと同様に低い値を示した (Fig. 7g)。先に述べたように海洋堆積物では有機炭素

Fig. 7. Sulfur concentrations (a) and (e), isotopic compositions of sulfur (b) and (f), ratios of carbon and sulfur (c) and (g), and carbon concentrations (d) and (h) across the Cretaceous/Paleogene boundary at Dogie Creek and Brownie Butte sections, respectively. Shaded areas represent the position of the boundary clays. Data are taken from ref. 37.

量が硫化物生成量を支配し、それらの堆積物中の濃度は比例関係を持ち、一定のC/S比を示す。K-Pg境界におけるC/S比がこの値に近いということは、硫酸イオン濃度が海洋環境に匹敵する程度に高くなったことを示している。これは先に述べたような硫酸塩鉱物の分解による硫酸酸性雨の証拠の一つと考えることができる。

衝突を受けた地層の炭酸カルシウムが分解するとCO₂が放出される³⁸⁾。また、隕石衝突直後に投げ出された岩石片が大気圏に戻る際にはその前面空気の断熱圧縮により高温になり、大気は加熱される。この現象に伴って、地球全体に広がる程度の大規模山火事が起こることも予想されている³⁹⁾。このような大規模山火事においても大気中にCO₂が放出される。これらの現象に伴うCO₂の増加は気温上昇を引き起こし、降水量の増加を引き起こすとともに、高濃度CO₂との反応により岩石の溶解を促進する(化学的風化と呼ばれる)。このような大陸風化プロセスでも淡水環境に硫酸イオン濃度上昇を引き起こす可能性はある。しかし、このプロセスでは硫酸イオン濃度上昇はすぐには元に戻らず、CO₂が消費されるまでその効果は続くことになる。しかし、K-Pg境界イベントに関しては、境界粘土層にのみ硫化物の濃縮があり、CO₂に起因する長期間のイベントとは区別することができる。

長年K-Pg境界の酸性雨は起こらないとする考えが一般的であったが、近年の研究ではその影響は無視できないと考えられるようになってきている^{32), 40)}。また、酸性雨が起こるのは小天体衝突だけではなく、ほかにも大規模火山活動(洪水玄武岩、海台形成)や宇宙線強度増のようなイベントにおいても起こる現象であることが指摘されている⁴¹⁾。淡水起源堆積岩の硫化物の硫黄同位体分析をもとに生物史上最大の絶滅であるペルム紀-三畳紀境界イベントの引きがねを議論した研究も行われた⁴²⁾。K-Pg境界イベントは隕石衝突により引き起こされた現象であるが、他の大量絶滅についてはそれらの要因が明らかになっていないことが多い⁴¹⁾。クレーター形成イベントの周期性⁴³⁾や隕石母天体の破壊年代⁴⁴⁾に関する議論をもとにすべての大量絶滅イベントの原因を隕石衝突に結びつけようとする考えもあるが、これらですべてが説明できるわけではない。

4. 炭素同位体比を用いた環境変動解析

4.1 光合成に伴う同位体効果

光合成ではCO₂の炭素を有機物に変換する。このときの動的同位体効果により、 $\delta^{13}\text{C}$ の低い有機物が生成される。そして残ったCO₂の $\delta^{13}\text{C}$ は高くなる。Fig. 8はハワイMauna Loaにおける大気CO₂の濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の変動を示したものである⁴⁵⁾。大陸が北半球に偏っているため、北半球の春から夏にかけて、光合成により $\delta^{13}\text{C}$ の低い有機炭素が生成されて、大気CO₂の濃度は減少し、 $\delta^{13}\text{C}$ は上昇する。秋から冬にかけては、生成された有機物の多くが酸化分解されるために、 $\delta^{13}\text{C}$ の低いCO₂が付加される。このために秋冬にはCO₂濃度が上昇し、 $\delta^{13}\text{C}$ が低下する。このような1年周期の変動に加えて、時代とともにCO₂濃度が上

Fig. 8. Monthly variations of (a) CO₂ concentrations in the atmosphere at Mauna Loa, Hawaii and (b) its isotopic composition. Data are taken from ref. 45.

昇し、 $\delta^{13}\text{C}$ が下降している。これは人類の化石燃料燃焼に起因する。化石燃料は光合成で生成された有機物が地層に保存されたものであるため、その $\delta^{13}\text{C}$ は大気CO₂に比べて低い。したがって、CO₂濃度の上昇とともに $\delta^{13}\text{C}$ が引き起こされている。

現生の多くの植物の $\delta^{13}\text{C}$ を測定した結果をFig. 9に示す⁴⁶⁾。現在の大气の $\delta^{13}\text{C}$ は-8‰である。植物の同位体比は-13‰、-26‰にピークを持つ分布をしている。 $\delta^{13}\text{C}$ の違いは光合成に利用する酵素の違いによる。 $\delta^{13}\text{C}$ の高い植物はC4植物と名づけられており、Fig. 10bで示すプロセスにより有機物を生成している⁴⁷⁾。このC4植物に相当する植物は全植物の3%程度である。トウモロコシやサトウキビなどがC4植物に分類される。それ以外の97%程度の植物はC3植物と呼ばれ、Fig. 10aで示すプロセスで有機物を合成している。

C4植物は乾燥、高温に強く、分布は一様ではない。また、貧窒素環境やCO₂の不足した条件下でも生育が可能であり、C3植物の生育が困難な場所にも存在する。草食動物の骨コラーゲンの同位体比はその動物のエサとなる植物のC3・C4植物の存在比率を反映するので、その化石骨から得られたコラーゲンの同位体比から、C4植生被覆率の変遷を見いだす研究が行われている⁴⁸⁾。

一方で、飼育(家畜)草食動物の $\delta^{13}\text{C}$ は人間が餌を与えるため、植生は反映しない。したがって、環境を読み解くという点で直接的には利用できないが、当時のヒトがどのような植物を家畜に与えたのかなどの議論を行うことがで

Fig. 9. Carbon isotopic composition of plants. Data are taken from ref. 46. The peaks of $\delta^{13}\text{C}$ values around -13‰ and -26‰ correspond to C4 and C3 plants, respectively.

Fig. 10. Schematic drawing of the photosynthesis mechanisms of (a) C3 and (b) C4 plants.

きる。雑穀類はC4植物が多く、いつから採餌が始まったかという議論から、イヌやブタなどの家畜化がいつから始まったのかという議論も可能になっている⁴⁹⁾。

C3, C4植物の同位体比の違いは大きいですが、Fig. 10を細かく見るとC3, C4それぞれの植物の中でも同位体比にばらつきがあり、誤差に比べても明らかに大きな拡がりを持っている。これは光合成による同位体効果が一定ではないことを意味している。この同位体効果はモデル化され、次の式で説明できるとされている⁵⁰⁾。

$$\delta^{13}\text{C}_p = \delta^{13}\text{C}_a - a - (b-a) \frac{p_i}{p_a} \quad (15)$$

ここで、 $\delta^{13}\text{C}_p$ は植物 (plant) の同位体比、 $\delta^{13}\text{C}_a$ は大気 (atmosphere) の同位体比、 a は気孔を通過する際の同位体分別 (4.4‰)、 b はCO₂固定酵素によってCO₂が同化される時の同位体分別 (30±2‰)、 p_i は細胞間のCO₂分圧、 p_a は大気のCO₂分圧である。

上記の式からわかるように、 $\delta^{13}\text{C}_p$ は p_i/p_a により決まる。この値は主に気孔の開き具合に制御される。気孔が閉まった状態では植物内のCO₂は消費されてしまうので、 p_i/p_a は0に近づく。このとき $\delta^{13}\text{C}_p$ は $\delta^{13}\text{C}_a - a$ に近づいていく。植物内のCO₂が少ないので、同位体の区別なく光合成に使われるために、有機物の同位体比は大気値に近くなる。一方、気孔が開いた状態では植物内のCO₂は消費されるとすぐに大気から供給されるので、 p_i/p_a は1に近づく。このとき $\delta^{13}\text{C}_p$ は $\delta^{13}\text{C}_a - b$ に近づいていく。CO₂は常に気孔を通じて供給されるため、植物内にはCO₂が十分ある状態が実現され、軽い同位体が選択的に光合成に使われることになる。このために有機物の同位体比は大気値からずれて、 $\delta^{13}\text{C}_p$ は低い値になる。このような気孔の開け閉めが植物有機物の同位体比を制御している。 p_i/p_a に影響する環境要因としては以下のものが提案されている⁵¹⁾。

(1) 光量

光量の増加はCO₂固定を活性化する。成長期において光量が2倍になると、植物 $\delta^{13}\text{C}$ は1‰上昇するという報告がある。深い森林中では光量低下により、 $\delta^{13}\text{C}$ が数‰低下することがある (キャノピー効果と呼ばれている)。同じ木の葉を比較しても、南向きか北向きかでも光量は変化する。

(2) 栄養塩、塩分

土壌窒素レベルもCO₂固定に影響を与える。窒素濃度と植物 $\delta^{13}\text{C}$ に正の相関が見いだされている。また、高塩分では気孔を閉じる方向に働く (気孔から水が抜け出ると体内の塩分がさらに上がってしまうため)。高塩分における植物 $\delta^{13}\text{C}$ の上昇が観測されている。

(3) 温度

年輪資料から温度と植物 $\delta^{13}\text{C}$ に正の相関が見いだされている。しかし、温度だけの効果の影響を見いだすのは難しい。環境をよく制御したチャンバーを用いた研究では、温度上昇とともに $\delta^{13}\text{C}$ の低下が見いだされている。

(4) 利用可能水分

利用可能水分量と $\delta^{13}\text{C}$ は負の相関関係が見られる。乾燥度が増すと植物 $\delta^{13}\text{C}$ が上昇する。これはまさに気孔の開け閉めに関連する。乾燥した状態では水が抜け出ないように気孔を閉じる。典型的には、1%の湿度増加に対して、 -0.1‰ の $\delta^{13}\text{C}$ の変位がある。

先の(1)~(4)のなかで、利用可能水分が最も p_i/p_a に影響を与えていると考えられている。利用可能水分が低いとき (乾燥環境) に気孔を開けてしまうと植物体からの水分が蒸発してしまうので、気孔は極力閉じて蒸発を抑える。利用可能水分は降水量、農業活動に伴う場合には水供給量 (灌漑水量) に依存する。これだけではなく、土壌の浸透性、根の深さ、茎での抵抗、葉からの蒸散量などにも依存

している。

同一種を比較した場合では主に降水量の違いが $\delta^{13}\text{C}$ の違いとして表れるが、野生草食植物の骨コラーゲンの $\delta^{13}\text{C}$ を使って、その対象地域のC3植物全体の平均値を得ると乾燥・湿潤ではあまり $\delta^{13}\text{C}$ が変化しないとされる。これは種が入れ替わることに起因している。乾燥に本来強い種は乾燥環境に適応しているので、乾燥状態でも気孔を閉じずに光合成を行うことができ、乾燥環境でも $\delta^{13}\text{C}$ を低く保つことができる。乾燥するとこのような植物の割合が増えるので、地域全体の平均的な $\delta^{13}\text{C}$ の変化は小さくなる。したがって、 $\delta^{13}\text{C}$ を使って降水量を議論するには、同一種でどう変わったのかについて調べる必要がある。考古資料において、同一種の穀物の $\delta^{13}\text{C}$ が時代とともにどう変化したのかを利用して、降水量（や灌漑水量）の変遷を議論する研究などが行われている⁵²⁾。

非常に湿潤な環境では、気孔の開閉は降水量に依存せず、主に温度に依存するようになる。屋久島はこのような条件を満たす場所であり、そこに屋久杉は標高700 mから1400 mくらいまで自生する。同じ年代を示す年輪に含まれるセルロースの $\delta^{13}\text{C}$ を測定すると、標高と $\delta^{13}\text{C}$ とは一次式で表現できることが示された。標高により温度が変化するので、この関数から温度と $\delta^{13}\text{C}$ の関係式が得られる。この較正直線をもとに、年単位の温度変化を屋久杉年輪から得ることができる。このような研究により過去2000年程度の温度が復元され、その周期性や飢饉など社会情勢との関係が議論されている⁵³⁾。

淡水で形成された堆積岩においてK-Pg隕石衝突直後の硝酸酸性雨に起因する上述(2)の栄養塩効果由来の $\delta^{13}\text{C}$ 上昇で説明できる変位が見いだされている⁵⁴⁾。隕石衝突、その後の破砕物落下において、落下物質前面の大気の高圧圧縮により、その周辺大気が加熱され、NO（一酸化窒素）が形成される⁵⁵⁾。これはNO₂（二酸化窒素）を経由して最終的に硝酸酸性雨として表層に戻る。酸の量としては硫酸酸性雨に及ばないが、硝酸は中和されると栄養塩として利用できるため、その効果が表れる。次項で述べるように海洋では環境の抑制が数十万年に及んだが、陸域環境ではすぐに（10年程度で）光合成が活発になるほどに植生が回復していたことを意味している。植生シミュレーションによっても同様の結果が導かれている⁵⁶⁾。

4.2 海洋環境の変遷

海洋では植物プランクトンが光合成を行う。陸域と同様にCO₂の炭素を有機物に変換し、その動的同位体効果により元のCO₂よりも低い $\delta^{13}\text{C}$ の有機物が生成される。海洋に溶存するCO₂は重炭酸イオンHCO₃⁻を経由して、炭酸塩鉱物としてその同位体比が保存される。海洋には有孔虫のような炭酸塩鉱物の殻を持つ生物が存在し、それらの殻が沈殿して堆積岩（石灰岩）を形成する。その同位体比測定をすることで、その堆積当時の環境を推定することができる。

表層において光合成において生成された有機物は沈降するうちにバクテリアなどの働きにより酸化され、重炭酸イ

オンが生成される。このような有機物の酸化により生成された重炭酸イオンは $\delta^{13}\text{C}$ が低い。したがって、通常の海洋においては、表層と深部で重炭酸イオンの $\delta^{13}\text{C}$ が異なることが示されている⁵⁷⁾。光合成活発化により表層の $\delta^{13}\text{C}$ は上昇し、光合成で生成した有機物の酸化が起こる底層の $\delta^{13}\text{C}$ は下降する。光合成による有機物生産が活発なほど、 $\delta^{13}\text{C}$ 差は大きくなる。有孔虫には海洋表層、底層にのみそれぞれ棲息することがわかっている種が存在し、それぞれの化石を石灰岩から抽出し、 $\delta^{13}\text{C}$ を測定すれば、表層・底層の重炭酸イオンの $\delta^{13}\text{C}$ を復元することができる。底層に棲む有孔虫においても、堆積物表層に棲息する種、堆積物中に棲息する種が存在する。堆積物中ではそれまでに堆積した多くの有機物が酸化されるので、有機物起源炭酸の比率が高まり、より低い $\delta^{13}\text{C}$ を示すことがある。このように底棲有孔虫でも種が異なると、 $\delta^{13}\text{C}$ に違いが生じることがある⁵⁸⁾。

光合成の強さであれば、有機物の生成量を見ればよいと思うかもしれないが、有機物は途中でそのほとんどが酸化されるので、必ずしも光合成が活発であるから、有機物堆積量も多くなるとは限らず、どれだけ有機物が保存されるのかという酸化還元状態にも左右される。したがって、有機物量よりは $\delta^{13}\text{C}$ のほうが光合成の活発程度の指標としては有効である。

ここでは具体的に $\delta^{13}\text{C}$ を用いた研究として、再びK-Pg境界イベントにかかわる研究を紹介する。Brennecke and AndersonはK-Pg境界において石灰岩の $\delta^{13}\text{C}$ が急激に低下することを初めて示した⁵⁹⁾。この研究以降もK-Pg境界における同様の $\delta^{13}\text{C}$ の変動が示された。この急激な $\delta^{13}\text{C}$ の低下とともに $\delta^{13}\text{C}$ の深度差がなくなることも示された^{60), 61)}（領域A; Fig. 11）。さらに堆積物表層とその内部に棲息する種の違いも白亜紀には存在していたが、K-Pg境界でその違いも消滅している。K-Pg境界後にはまず $\delta^{13}\text{C}$ の深度差が復活し（領域B; Fig. 11）、次に $\delta^{13}\text{C}$ の値自体も白亜紀の値に戻っていった。

このように $\delta^{13}\text{C}$ の低下、深度差消滅を生み出す要因として、(1) 光合成停止⁶⁰⁾、(2) 有機物沈降停止⁶²⁾、(3) 生物種変化⁶³⁾が挙げられている。K-Pg境界における隕石衝突に伴って、塵が舞い、そのために太陽光が到達しなくなった可能性がある²⁶⁾。これが起きると光合成は停止したであろう。しかし、この太陽光の遮断の継続期間はただ数年程度であり、Fig. 11で示したように数十万年にわたるとは考えられない。そのため、(2)のプロセスが効いていたと考えるのが一般的である。有機物の沈降は大型生物がかかわっている。小さな有機物は沈降しにくい、魚などの動物が植物・動物プランクトンなどの小型生物を食べることで糞粒を形成し、沈降速度を大きくするためである。K-Pg境界では大型生物の絶滅が引き起こされたので⁶⁴⁾、それらの生物が復活するまで沈降に有効な大きさの有機物が生成されにくくなったと考えられている。

Fig. 11. Carbon isotopic stratigraphy across the Cretaceous/Paleogene boundary from DSDP site 577, Shatsky Rise, Pacific Ocean in ref. 61. Closed circles represent data for fine fraction (<63 μm) carbonate. Triangles and diamonds represent data for planktonic and benthic foraminifera. Region A represents the time interval during which the $\delta^{13}\text{C}$ differences between planktonic and benthic foraminifera were minimal. Region B represents the time interval during which the $\delta^{13}\text{C}$ differences arose; however, the $\delta^{13}\text{C}$ values did not return to the Cretaceous values.

5. ま と め

地球環境は大小さまざまなレベルで変化してきた。その変化にはそれぞれ要因があり、それを探ることが「環境変動解析」の目的である。温度・湿度などの基本的な指標であっても得られるのはたかだか100年程度であり、それ以外についてはほんの数年前の情報でさえ、直接的なデータとして残っていないこともある。そういった保存されてこなかった指標を議論するには、本稿で紹介した同位体比組成で代表されるような「代替指標」をもとにする必要がある。同位体比に限らず、このような研究には質量分析計の発展が深くかかわってきた。このような代替指標を用いた研究手法は決して完成したものではない。より微小な領域のより微量成分の分析が可能になれば、これまで利用できなかった物質を用いた新たな指標開発やより時間解像度の高い分析が可能となる。したがって、環境変動解析の研究をさらに進めるためには、装置開発も不可欠となる。

謝 辞 本稿は主に筆者の行ってきた同位体変動解析の内容をまとめたものである。2013年度日本質量分析学会奨励賞に推薦くださいました東京大学 長尾敬介先生に、深く感謝申し上げます。また、査読者により非常に有益な意見をいただいた。本稿の一部は科学研究費補助金(18684032, 24101010)の助成によって行われた。

文 献

1) F. Soddy, *Nature*, **92**, 399 (1913).

2) J. J. Thomson, *Philos. Mag. J. Sci.*, **24**, 219 (1912).
 3) F. W. Aston, "Mass-spectra and Isotopes," Longmans, Green and Co., New York (1933).
 4) H. C. Urey, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 562 (1947); J. Bigeleisen and M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **15**, 261 (1947).
 5) 兼岡一郎, "年代測定概論", 東京大学出版会, 東京 (1998).
 6) C. M. Johnson, B. L. Beard, and F. Albarede, *Rev. Mineral. Geochem.*, **55** (2004); 谷水雅治, *地球化学*, **45**, 129 (2011).
 7) M. H. Thiemens, S. Chakraborty, and G. Dominguez, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **63**, 155 (2012).
 8) C. R. McKinney, J. M. McCrea, S. Epstein, H. A. Allen, and H. C. Urey, *Rev. Sci. Instrum.*, **21**, 724 (1950).
 9) H. Craig, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133 (1957).
 10) M. Sano, Y. Yotsui, H. Abe, and S. Sasaki, *Biol. Mass Spectrom.*, **3**, 1 (1976).
 11) 和田英太郎, *日本生態学会誌*, **59**, 259 (2009).
 12) 丸岡照幸, *地球化学*, **42**, 201 (2008).
 13) 山本真也, 河村公隆, *低温科学*, **68**, 121 (2010).
 14) 力石嘉人, 大場康弘, *Res. Org. Geochem.*, **23/24**, 99 (2008).
 15) Y. Sekine, K. Suzuki, R. Senda, K. T. Goto, E. Tajika, R. Tada, K. Goto, S. Yamamoto, N. Ohkouchi, N. O. Ogawa, and T. Maruoka, *Nature Commun.*, **2**, 502 (2011); K. T. Goto, Y. Sekine, K. Suzuki, E. Tajika, R. Senda, T. Nozaki, R. Tada, K. Goto, S. Yamamoto, T. Maruoka, N. Ohkouchi, and N. O. Ogawa, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **376**, 145 (2013).
 16) L. G. Benning, R. T. Wilkin, and H. L. Barnes, *Chem. Geol.*, **167**, 25 (2001); D. T. Rickard, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 115 (1997).
 17) 酒井 均, 松久幸敬, "安定同位体地球化学", 東京大学出版会, 東京 (1996), 3章, p. 51.
 18) Lord Rayleigh Sec. R. S., *Philosoph. Mag.*, **5**, 42, 493 (1896).
 19) H. Strauss, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **132**, 97 (1997); H. Strauss, *Chem. Geol.*, **161**, 98 (1999).
 20) D. E. Canfield, *Rev. Mineral. Geochem.*, **43**, 607 (2001).
 21) D. E. Canfield, K. S. Habicht, and B. Thamdrup, *Science*, **288**, 658 (2000); K. S. Habicht, M. Gade, B. Thamdrup, P. Berg, and D. E. Canfield, *Science*, **298**, 2372 (2002).
 22) A. Kampschulte and H. Strauss, *Chem. Geol.*, **204**, 255 (2004).
 23) R. A. Berner and R. Raiswell, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 855 (1983); R. A. Berner and R. Raiswell, *Geology*, **12**, 365 (1984); R. Raiswell and R. A. Berner, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1967 (1986).
 24) J. O. Nriagu and R. D. Coker, *Nature*, **303**, 692 (1983); J. O. Nriagu and Y. K. Soon, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 823 (1985); B. Fry, *Biogeochemistry*, **2**, 329 (1986).
 25) D. M. Raup and J. J. Sepkoski, Jr., *Science*, **215**, 1501 (1982).
 26) L. W. Alvarez, W. Alvarez, F. Asaro, and H. V. Michel, *Science*, **208**, 1095 (1980); R. Ganapathy, *ibid.*, **209**, 921 (1980).
 27) 衝撃石英; B. F. Bohor, E. E. Foord, P. J. Modreski, and D. M. Triplehorn, *Science*, **224**, 867 (1984); B. F. Bohor and G. A. Izett, *Lunar Planet. Sci.*, **XVII**, 68 (1986); B. F. Bohor, P. J. Modreski, and E. E. Foord, *Science*, **236**, 705 (1987); Stishovite (石英の高圧相); J. F. McHone, R. A. Nieman, C. F. Lewis, and A. N. Yates, *Science*, **243**, 1182 (1989); 衝撃形成ダイヤモンド; D. B. Carlisle and D. R. Brame, *Nature*, **352**, 708 (1991); I. Gilmour, S. S. Russell, J. W. Arden, M. R. Lee, I. A. Franchi, and C. T. Pillinger, *Science*, **258**, 1624 (1992); 衝撃溶融ガラス; G. A. Izett, *J. Geophys. Res.*, **96**, 20879 (1991); H. Sigurdsson, S. D'Hondt, M. A. Arthur, T. J. Bralower, J. C. Zachos, M. van Fossen, and J. E. T. Channell, *Nature*, **349**, 482 (1991).
 28) A. R. Hildebrand, G. T. Penfield, D. A. Kring, and W. V. Boynton, *Geology*, **19**, 867 (1991).
 29) P. Schulte, L. Alegret, I. Arenillas, J. A. Arz, P. J. Barton, P. R. Bown, T. J. Bralower, G. L. Christeson, P. Claeys, C. S. Cockell, G. S. Collins, A. Deutsch, T. J. Goldin, K. Goto, J. M. Grajales-Nishimura, R. A. F. Grieve, S. P. S. Gulick, K. R. Johnson, W. Kiessling, C. Koeberl, D. A. Kring, K. G. MacLeod, T. Matsui,

- J. Melosh, A. Montanari, J. V. Morgan, C. R. Neal, D. J. Nichols, R. D. Norris, E. Pierazzo, G. Ravizza, M. Rebolledo-Vieyra, W. U. Reimold, E. Robin, T. Salge, R. P. Speijer, A. R. Sweet, J. Urutia-Fucugauchi, V. Vajda, M. T. Whalen, and P. S. Willumsen, *Science*, **327**, 1214 (2010).
- 30) 丸岡照幸, 日本生態学会誌, **64**, 63 (2014).
- 31) E. López-Ramos, "The Ocean Basins and Margins, Vol. 3, The Gulf of Mexico and the Caribbean," ed. by A. E. M. Nairn and F. G. Stehli, Plenum Press, New York (1992), Chap. 7, p. 257; W. C. Ward, G. Keller, W. Stinnesbeck, and T. Adatte, *Geology*, **23**, 874 (1995).
- 32) S. Ohno, S. Sugita, T. Kadono, S. Hasegawa, and G. Igarashi, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **218**, 347 (2004); S. Ohno, T. Kadono, K. Kurosawa, T. Hamura, T. Sakaiya, K. Shigemori, Y. Hirouka, T. Sano, T. Watari, K. Otani, T. Matsui, and S. Sugita, *Nature Geosci.*, **7**, 279 (2014).
- 33) T. Maruoka and C. Koeberl, *Geology*, **31**, 489 (2003).
- 34) L. Cavin, "Geological and Biological Effects of Impact Events," ed. by E. Buffetaut and C. Koeberl, Springer-Verlag, Berlin (2002), p. 141.
- 35) J. D. Archibald, *Lunar Planet. Inst. Contrib.*, **825**, 6 (1994).
- 36) S. J. Culver, *Marine Micropaleontol.*, **47**, 177 (2003).
- 37) T. Maruoka, K. Christian, J. Newton, I. Gilmour, and B. F. Bohor, *Geol. Soc. Am. Sp. Pap.*, **356**, 337 (2002).
- 38) J. D. O'Keefe and T. J. Ahrens, *Nature*, **338**, 247 (1989).
- 39) W. S. Wolbach, I. Gilmour, and E. Anders, *Geol. Soc. Am. Sp. Pap.*, **247**, 391 (1990).
- 40) 丸岡照幸, 地球化学, **39**, 73 (2005).
- 41) 丸岡照幸, "アストロバイオロジー", 化学同人, 京都 (2013), 14章, p. 179.
- 42) T. Maruoka, C. Koeberl, P. J. Hancox, and W. U. Reimold, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **206**, 101 (2003).
- 43) M. R. Rampino and R. B. Stothers, *Science*, **226**, 1427 (1984); M. R. Rampino and R. B. Stothers, *Nature*, **308**, 709 (1984).
- 44) 丸岡照幸, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **49**, 207 (2001).
- 45) <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/>
- 46) P. Deines, "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1," ed. by P. Fritz and J. Ch. Fontes, Elsevier, New York (1980), p. 329.
- 47) 園池公毅, "光合成とは何か", 講談社, 東京 (2008).
- 48) C. P. Osborne and D. J. Beerling, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **361**, 173 (2006); H. Bocherens, M. Mashkour, and D. Billiou, *Environ. Archaeol.*, **5**, 1 (2000).
- 49) A. Matsui, N. Ishiguro, H. Hongo, M. Minagawa, "The First Steps of Animal Domestication: New Archaeological Approaches," ed. by J. D. Vigne, J. Peters, and D. Helmer, Oxbow Books, Oxford (2005), Chap. 12, p. 148; M. Minagawa, A. Matsui, and N. Ishiguro, *Chem. Geol.*, **218**, 91 (2005).
- 50) G. D. Farquhar, J. R. Ehleringer, and K. T. Hubick, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Molecul. Biol.*, **40**, 503 (1989).
- 51) T. H. E. Heaton, *J. Archaeol. Sci.*, **26**, 637 (1999).
- 52) J. L. Arais, A. Febrero, R. Buxo, M. D. Camalich, D. Martin, F. Molina, M. O. Rodriguez-Ariza, and I. Romagosa, *Global Change Biology*, **3**, 107 (1997); J. L. Arais, A. Febrero, M. Catala, M. Molist, J. Voltas, and I. Romagosa, *ibid.*, **5**, 201 (1999).
- 53) 北川浩之, 松本英二, 気象研究ノート, **191**, 1 (1998).
- 54) T. Maruoka, C. Koeberl, and B. F. Bohor, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **253**, 226 (2007).
- 55) J. Lewis, G. H. Watkins, H. Hartman, and R. Prinn, *Geol. Soc. Am. Sp. Pap.*, **190**, 215 (1982); R. G. Prinn and B. Fegley, Jr., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **83**, 1 (1987); K. J. Zahnle, *Geol. Soc. Am. Sp. Pap.*, **247**, 271 (1990).
- 56) B. Lomax, D. Beerling, G. Upchurch, and B. Otto-Bliesner, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **192**, 137 (2001).
- 57) P. M. Kroopnick, *Deep Sea Res. A*, **32**, 57 (1985).
- 58) B. H. Corliss, *Nature*, **314**, 435 (1985).
- 59) J. C. Brennecke and T. F. Anderson, *EOS Trans.*, **58**, 415 (1977).
- 60) K. J. Hsü and J. A. McKenzie, *Geophys. Monogr. Ser.*, **32**, 487 (1985).
- 61) K. J. Hsü, *Am. Geophys. Union Geodynamics Ser.*, **15**, 75 (1986); J. C. Zachos and M. A. Arthur, *Paleoceanography*, **1**, 5 (1986); J. C. Zachos, M. A. Arthur, and W. E. Dean, *Nature*, **337**, 61 (1989).
- 62) S. D'Hondt, P. Donaghay, J. C. Zachos, D. Luttenger, and M. Lindinger, *Science*, **282**, 276 (1998).
- 63) L. Alegret, E. Thomas, and K. C. Lohmanne, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 728 (2012).
- 64) S. D'Hondt, *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.*, **36**, 295 (2005).

Keywords: Stable isotopes, Continuous-flow isotope mass spectrometry, Mass extinction, Sulfate-reducing bacteria, Photosynthesis