# $^{18}O/^{16}O$法による古海水温度測定の基礎的研究
## ―アラレ石温度スケールの検証―

堀部純男＊・大場忠道＊

### はじめに

炭酸カルシウム（$CaCO_3$）から成る化石骨格中の酸素同位体比（$^{18}O/^{16}O$）を測定して過去の海水温度を算出する方法は，近年，地質学および考古学の分野で古環境の研究に極めて有効な手段として重要視されてきた。この方法は基礎となる原理が物理化学的に明確であり，かつ，過去の海水温度を具体的な数値として算出できる点で，従来の古生物学的方法と比べてはるかにすぐれている。

Epsteinら（1953）[1]の研究以来，天然の状態で安定な方解石が着目され，深海堆積物中の有孔虫を試料とする古海水温度の測定の研究が，Emiliani（1955）[2]を中心として行なわれた。彼らが古水温を算出するのに用いている式は次のとおりである。

$$t = 16.5 - 4.3(\delta^{18}_{S} - \delta^{18}_{SW}) + 0.14(\delta^{18}_{S} - \delta^{18}_{SW})^2 \qquad (1)$$

ここで，tおよび$\delta^{18}_{SW}$はそれぞれ有孔虫が棲息した海水の温度と酸素同位体比，$\delta^{18}_{S}$は炭酸カルシウム（有孔虫）の酸素同位体比である。そこで，炭酸カルシウムの酸素同位体比は実測し得るので，もし，古代の海水の酸素同位体比が既知であれば，一義的に古代海水温度を算出し得る。われわれはこの式を方解石の温度スケールと呼んでいる。古代の海水の酸素同位体比は実測することができないので，現在の海水のそれに等しいと仮定したり，あるいは，地球上の氷の量を推定して，算出したりしている。この難点を除くために，(1)式と同じような他の温度スケールを他の結晶について作ることができるならば，未知数である温度と海水の酸素同位体比を2つの式を使って一義的に解くことができ，古代海水温度のみでなく，結晶の生成した海水の酸素同位体比をも実測できることになる。

他の温度スケールを作る試みの一つは，リン酸塩の結晶を用いる方法である。リン酸塩法は試料中の酸素同位体比を正確に測定することがむづかしいので，まだ広く用いられるに至っていない。そこで，われわれ[3]は，炭酸カルシウムの他の結晶形であるアラレ石についての温度スケールを作

＊　東京大学海洋研究所　東京都中野区南台1－15－1

ることを試み，次の式がなり立つことを報告した(第1図)。

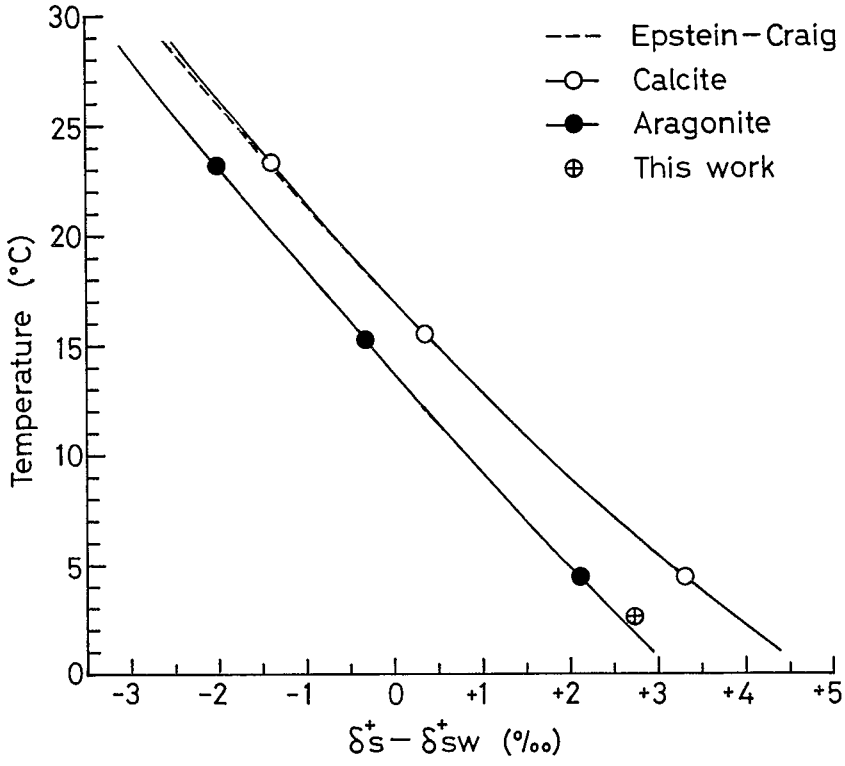
$$t = 13.85 - 4.54\,(\delta^{+}_{S} - \delta^{+}_{SW}) + 0.04\,(\delta^{+}_{S} - \delta^{+}_{SW})^2 \qquad (2)$$

なお，方解石についても，同様の実験を行なって，方解石についての温度スケールとして次の式を得た(第1図)。

$$t = 17.04 - 4.34\,(\delta^{+}_{S} - \delta^{+}_{SW}) + 0.16\,(\delta^{+}_{S} - \delta^{+}_{SW})^2 \qquad (3)$$

この式は Epstein [1]らの式に Craig [4] が補正を加えた次式に極めて近いものである(第1図)。

$$t = 16.9 - 4.2\,(\delta^{+}_{S} - \delta^{+}_{SW}) + 0.13\,(\delta^{+}_{S} - \delta^{+}_{SW})^2 \qquad (4)$$




第1図　堀部・大場のアラル石および方解石温度スケール．アラレ石について新たな結果が加えられた．
Horibe-Oba's Aragonite and Calcite temperature scales. A new datum for Aragonite was added.

**アラレ石温度スケールの問題点**

Epsteinら[1]の結果は，同一温度においてアラレ石の方が方解石より軽い酸素同位対比を持つ傾向を示唆したが，結晶構造の違いからくる結晶格子内の炭酸イオンの振動数の相違からは，僅かではあるがアラレ石の方が方解石より $^{18}O$ に富むと予想されている。(O'Neill ら[5]，酒井ら[6])
この予想を裏付けるような結果は Tarutaniら[7]による炭酸カルシウムの無機的合成実験によって得られた。彼等の結果によると，25℃で合成されたアラレ石は方解石より 0.6 ‰ 重い酸素同位体比を持つ。しかし，Tarutani らの合成した方解石の結晶中には，天然に滅多に存在しない炭酸カルシウムの別の結晶形を持つ Vaterite が含まれていたり*，同じ溶液から晶出した方解石で酸素同位体比に最大 0.65‰ もの差が見られたりして，結果の信頼性に乏しい面がある。

筆者ら[3]は，アラレ石と方解石のそれぞれ100％の結晶を無機的に合成し，それぞれの温度スケールを検討したが，無機的に晶出したアラレ石および方解石中の酸素同位体比は再現性のある結果を示さなかった。このことは，一見単純に見えるビーカー内での炭酸カルシウムの晶出が，実は液体内における固体表面の反応により，一定条件で生成していないことを示すものと考えられる。そこで，天然において一定水温で成長したアラレ石の殻を持つ貝（アカガイ，*Anadara broughtnii* および方解石の殻を持つ貝（ホタテガイ，*Patinopecten yessoensis*）を採集し，比較的短かい期間（5～10日間）で成長した殻の酸素同位体比，その期間の前後で採水した海水の酸素同位体比，および，その期間の水温の平均値から，アラレ石および方解石のそれぞれの温度スケールを作成した(第1図)。その結果はさきに記した式(2)，(3)であり，アラレ石の方が方解石より同一温度でより軽い酸素同位体比を示している。

**アラレ石温度スケールの検証**

上述したように，アラレ石温度スケールには対立した結果が出されており，どちらが正しいかを検討する必要がある。それには，履歴の明らかな現生の貝について，殻の成長段階に応じて酸素同位体比を詳細に測定し，算出される水温の季節変動幅を実測される水温範囲と比較する方法が考えられる。ただし，その場合には，海水の酸素同位体比が一定な海域からアラレ石の殻を持つ貝を採集することが必要である。また，アラレ石温度スケールの特に低温部分を検討するには深海から採られた貝が良い材料となる。

現生アカガイ

写真1に掲載したアカガイ（*Anadara broughtnii*）は，陸奥湾・大湊の水深10mの深さで，1967年8月から1970年10月まで生存した3年貝である。殻長は約 55mm，殻の表面には外観上，いわゆる年輪と呼ばれる成長線の密な部分が，Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，の箇所に見られる。特にⅡおよびⅢの部分

---

* Vaterite 中の酸素同位体比はアラレ石や方解石中のものより重い（堀部ら[8]）

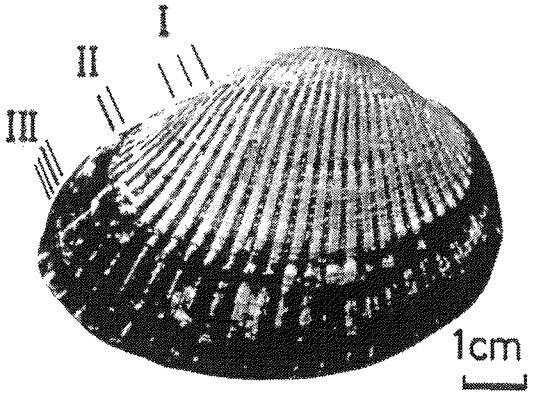



写真1　陸奥湾・大湊の現生アカガイ（*Anadara broughtnii*）と殻の表面に見られる顕著な成長線.

The living *Anadara broughtnii* from Ōminato in Mutsu Bay and the distinct growth bands observed on the shell surface.

では殻の表面に明瞭な段ができている。まず，殻の成長方向に直角な切断面のレプリカを作り（写真2），微細構造を観察しながら各成長段階に応じた試料の採取位置を決定した。各試料は，殻皮を取除いた殻の表面から，成長線に沿って幅 0.5～1 mm，深さ 0.3～0.5 mm，長さ20～30mmの溝を掘るようにして削り取られた（写真2）。ただし，試料24以降28までは，殻の厚さが薄いので，削取る深さを浅く（0.2 mm以下），幅を広く（1.5～4 mm）して採取した。それぞれの試料（約10mg）を，ヘリウム気流中で1時間加熱（450°C）し，堀部ら[8,9]が既に報告した常法に従って処理した後，含まれる酸素同位体比を同位体比質量分析計によって測定した（第1表）。

測定値（$\delta^{+}_{S}$）を堀部・大場のアラレ石温度スケール(2)式に代入して水温を算出する場合に，試料として採取した殻の各部分が形成された時の海水の酸素同位体比（$\delta^{+}_{SW}$）が必要である。陸奥湾の海水の酸素同位体比は，筆者ら[3]が1970年3月，6月，8月に，夏泊半島西岸の茂浦（水深5 m）で測定した例があるが，それらの値は，時期が異なるにもかかわらず，いずれも－0.30～0.36‰の間にあって，陸奥湾の海水の酸素同位体比が時期を問わず一定であることを示している。

第1表の測定値$\delta^{+}_{S}$と$\delta^{+}_{SW}$＝－0.33とを(2)式に代入して水温を算出すると，第2図に示すように，3.4°C～20.9°Cの水温の季節変動が得られる。陸奥湾・大湊における表面水温の記録は，青森県水産増殖センターにおいて1953年頃から1967年まで継続されてきたが，1968年に同センタ

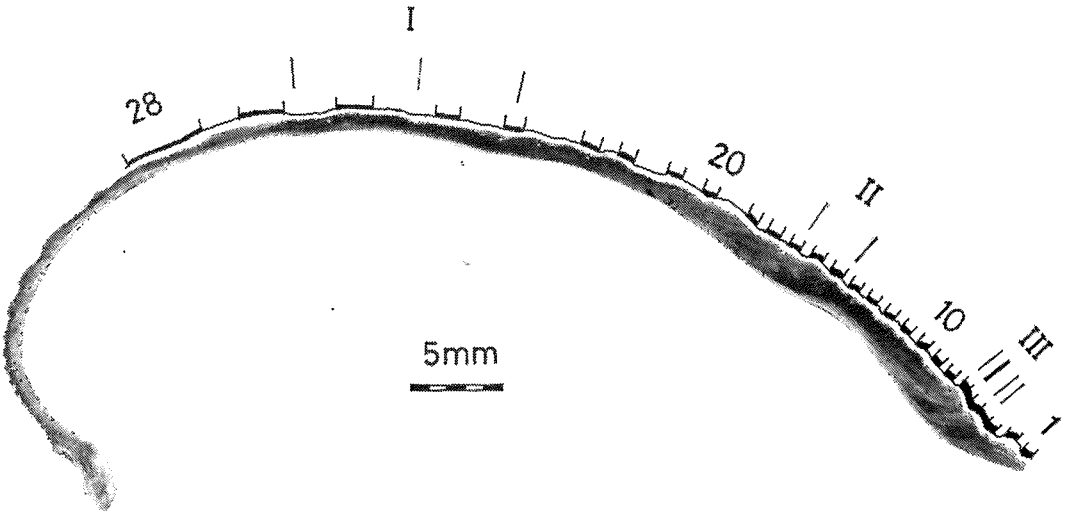


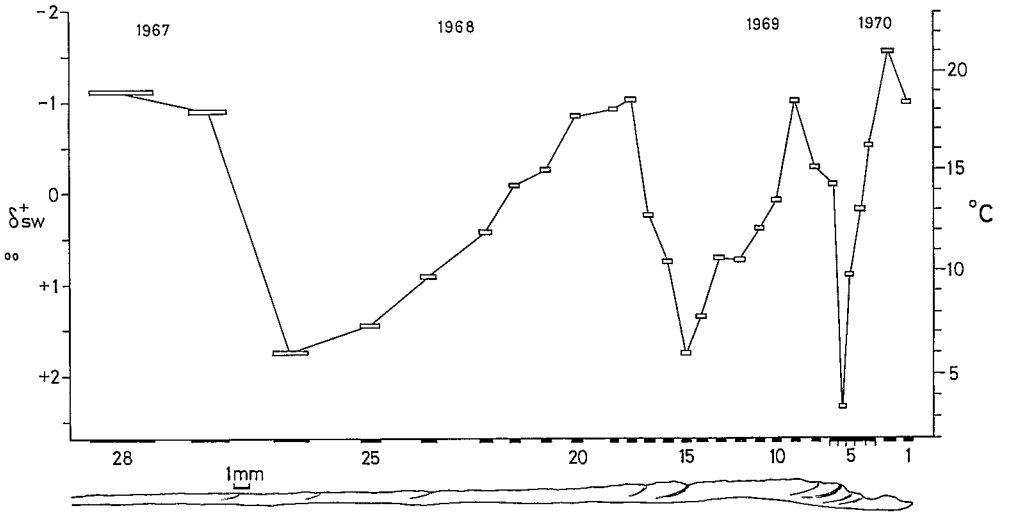

写真 2　現生アカガイ（*Anadara broughtnii*）の殻の断面構造と試料採取位置.

The shell structure of the vertical section of the living *Anadara broughtnii* and the sampling positions for the $^{18}O$ measurement.

第 1 表　陸奥湾・大湊の現生アカガイ *(Aradara broughtenii)* の殻の酸素同位体比。

The $\delta^{18}O$ values in the shell of the living *Anadara broughtnii* from Ōminato in Mutsu Bay.

| Sample No. | $\delta^{+}_{s}$ ‰ | Sample No. | $\delta^{+}_{s}$ ‰ |
|---|---|---|---|
| 1 | −1.31 | 15 | +1.44 |
| 2 | −1.86 | 16 | +0.45 |
| 3 | −0.84 | 17 | −0.07 |
| 4 | −0.15 | 18 | −1.35 |
| 5 | +0.58 | 19 | −1.24 |
| 6 | +2.02 | 20 | −1.16 |
| 7 | −0.41 | 21 | −0.57 |
| 8 | −0.60 | 22 | −0.41 |
| 9 | −1.32 | 23 | +0.10 |
| 10 | −0.41 | 24 | +0.59 |
| 11 | +0.07 | 25 | +1.12 |
| 12 | +0.41 | 26 | +1.41 |
| 13 | +0.39 | 27 | −1.22 |
| 14 | +1.03 | 28 | −1.44 |

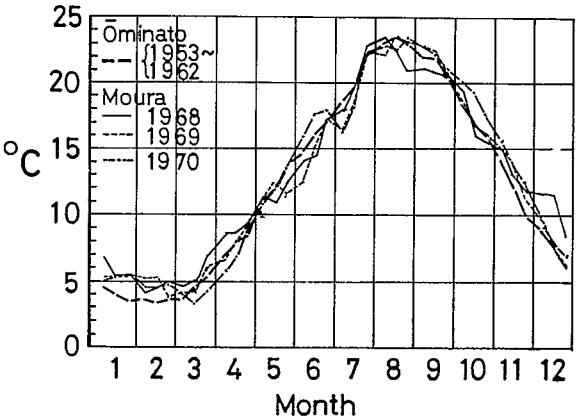



第２図　陸奥湾・大湊産現生アカガイ（*Anadara broughtnii*）の殻の酸素同位体比から算出された1967年から1970年までの海水温度の季節変化．横軸は資料採取位置と殻断面に見られる顕著な成長線の部分を示す．

The seasonal variation of sea water temperature between 1967 and 1970 calculated from the $\delta^{18}O$ values in the shell of the living *Anadara broughtnii* from Ōminato in Mutsu Bay. The sampling positions and the distinct growth lines are represented on the abscissa.

一の移転に伴ない，表面水温の記録は茂浦において行なわれるようになった。第３図には，大湊における1953年から1962年までの10年間の表面水温の旬平均水温，および茂浦における1968年，1969年，1970年の表面水温の旬平均水温が示されている。大湊は陸奥湾の北東に位置し，茂浦は南岸の夏泊半島西岸に位置している。第３図を見る限り，両地域の表面水温はほとんど差がなく，僅かに大湊の１月および２月の表面水温が低い程度で，全体として，水温の季節変動は 3.5°C～23.5°C の間である。

堀部・大場のアラレ石温度スケール(2)式を使って算出された陸奥湾・大湊の 1967年から1970年までの水温の季節変化は実測値とかなり良く一致する。算出された夏の最高水温（20.9°C）が実測値 ～23.5°C より幾分低いが，この理由は，アカガイの棲息していた水深が10mで 夏期に表面水温より１～２°C低かったためであると考えられる。1967年から1969年の間で算出された水温の季節変動は概して小さいが，この理由は，殻の断面構造が殻の表面に対してゆるやかに斜交している（写真２）ため，試料を削り取った幅と深さが1970年の場合と同じであっても，より長い期間の水温の平均値になるからである。特に，成長速度の遅い冬期では試料採取の幅と深さを最少限度にしない限り，実際の水温に近い値は得られない（第２図）。




第3図　陸奥湾・大湊（1953～1962）および茂浦（1968，1969，1970）の表面海水温度.
Surface water temperatures at Ōminato (1953 – 1962) and Moura (1968, 1969 and 1970) in Mutsu Bay.

深海の貝

深海底に棲息している貝や有孔虫などは，水温ばかりでなく海水の酸素同位体比も一定の条件で殻を形成するので，温度スケールの検証あるいは作成にとって非常に良い材料となる。筆者らは，1977年10月初旬に日本海の水深150 mの海底からアラレ石の殻を持つ巻貝（クビレバイ，*Buccinum opisthopetum*）を採集した。日本海の海水の水温は100 m以深で急に低くなり[10]，150 m における水温の実測値は2.8°Cであった。この貝の殻口外舌部から試料を削り取り，常法に従って処理を行ない，殻の酸素同位体比を測定した。また，同時に採水した海水の酸素同位体比いても測定を行ない，第2表に示すような結果が得られた。これらの値（$\delta^{18}_{S}-\delta^{18}_{SW}$）を堀部・大場のアラレ石温度スケール，(2)式に代入して水温を算出すると，実測値と近い値（1.8°C）が得られた（第2表・第1図）。この外に，深海の貝について酸素同位体比が測定された例は，Keithら[11]の報告に見ることができる（第2表）。メキシコ西岸水深3,000 m の海底から採られたアラレ石の殻を持つ貝の酸素同位体比は平均+2.92‰で，海水の酸素同位体比は外洋水であるので0‰と仮定し，水温を算出すると0.9°Cという結果が得られる。この値も水温の実測値（1.8°C）に近い。

第2表　深海の貝について，その殻の酸素同位体比と水温の実測値および計算値

The $\delta^{18}O$ values in the molluscan shells from the deep-sea floor, and the measured and calculated sea water temperatures.

| Species | $\delta^{18}_{S}$ ‰ | $\delta^{18}_{S}$ ‰ | sea water temperature °C | |
|---|---|---|---|---|
| | | | measured | calculated |
| *Buccinum opisthopectum* | +2.92, +2.94 } +2.93 | +0.19, +0.20 } +0.20 | 2.8 | 1.8 |
| *Limopsis compressus* *Dentalium megathyris* (Keith et al.1964, Table 7) | +2.67, +3.18 } +2.92 | assume 0 | 1.8 | 0.9 |

謝辞　現生アカガイの殻　よび陸奥湾の水温記録の資料を提供して下さった青森県水産増殖センター津幡文隆所長・直江春三氏，アカガイの殻の断面構造の写真を提供下さった東京大学総合研究資料館小池裕子氏，貝の鑑定をして下さった東京大学海洋研究所堀越増興教授に厚く御礼申し上げる。

## 参　考　文　献

1) S. Epstein, R. Buchshaum, H. A. Lowenstam and H. C. Urey (1953) Carbonate-water isotopic temperature scale. Geol. Soc. Am. Bull., **62**: 412.

2) C. Emiliani (1955) Pleistocene temperature. J. Geol., **63**: 538.

3) 堀部純男・大場忠道(1972) アラレ石－水および方解石－水系の温度スケール. 化石, **23・24**: 69.

4) H. Craig (1965) The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. in "Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperature", Speleto Italy, **3**: 161.

5) J. R. O'Nell, R. N. Clayton and T. K. Mayeda (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. J. Chem. Phys., **51**: 5547.

6) 酒井均・小西健二・中道修(1969) 南西諸島および台湾産二枚貝ならびにさんご化石の炭素・酸素同位体比. 化石, 増刊号：1

7) T. Tarutani, R. N. Clayton and T. K. Mayeda (1969) The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. Geochim. Cosmochim. Acta, **33**: 987.

8) 堀部純男・大場忠道・新妻信明(1969) 水温変化と酸素同位体比. 化石, 増刊号: 15

9) 堀部純男・大場忠道(1969) インド洋深海底コアーの炭酸塩温度計法による古水温. 化石, 増刊号: 21

10) Y. Horibe (in press) Preliminary report of the Hakuho maru Cruise KH-77-3.

11) M. L. Keith, G. M. Anderson and R. Eicher (1964) Carbon and oxygen isotope composition of mollusk shells from marine and freshwater environments. Geochim. Cosmochim. Acta 28 1757.

## Fundamental Studies of $^{18}O/^{16}O$ Paleotemperature Analysis

### – Verification of the Aragonite Temperature Scale –

Y. HORIBE AND T. OBA

Ocean Research Institute, University of Tokyo

In order to verify the aragonite temperature scale which was established by Horibe and Oba (1972), the $^{18}O$ contents in the shell of a living shallow water mollusc (*Anadara broughtnii*) were measured. The temperatures calculated with the Horibe-Oba aragonite temperature scale were in good agreement with the seasonal variations observed in the surrounding water temperature The temperature calculated by the same equation using the $^{18}O$ content in the shell of a deep water mollusc, where the $^{18}O$ content of sea water is known, was quite consistent with the measured temperature of the sea water at the depth from which the shell was obtained.