

研究成果報告書（第26回学術研究助成）

2019年 4月 11日

公益財団法人 藤原ナチュラルヒストリー振興財団
理事長 野村茂樹 殿

所属機関名 東北大学大学院理学研究科地学専攻

職 名 助教

氏 名 高柳栄子

1. 研究課題

現生腕足動物殻の微量金属元素に関する基礎的研究

2. 共同研究者

西尾拓哉・東北大学大学院理学研究科地学専攻・微量金属元素分析

3. 研究報告

I. 研究の目的

顕生代の地球史において、 PCO_2 が1000ppm（現在の2.5倍）を超えていたとされる時代は少なくない。Royer (2006) によれば、中・古生代の大部分は PCO_2 が1000ppm以上であり、特に古生代初期のカンブリア紀～オルドビス紀は PCO_2 が約6000ppm（現在の約15倍）にも達していたとされている。しかし、このような PCO_2 が高かった時代にも生物源炭酸塩堆積物（石灰岩）は多数堆積している。また、 PCO_2 が顕生代の中で最も高かったカンブリア紀～オルドビス紀は、 $CaCO_3$ の骨格をもつ生物の多様性が進んだ時期ともされ、前者は「カンブリア爆発」として有名である。以上を踏まえると、前述の高 PCO_2 環境の時代に海洋が著しく酸性化していたとは考え難く、それらの効果を抑制する負のフィードバック作用が働いていた可能性が高い。先行研究のモデル計算結果によると、海水の「アルカリ度」は高 PCO_2 環境下での海洋酸性化の度合いを決める重要な要素であることが示されており、当時の海水中の炭酸系化学組成（例えば、pH, アルカリ度, 全炭酸濃度, 炭酸飽和度など）がこれらの疑問を解決するための重要な鍵を握っていると思われる。しかし現時点では、古い時代に遡って過去の海水の炭酸系パラメーターを複合的かつ高精度に復元するための代替指標（プロキシ）が存在しない。以上より本研究では、顕生代を通じて化石記録を有する腕足動物の殻の微量金属元素（Sr, U, B, Mnなど）が過去の海水の炭酸系を考察する有用なプロキシとなりうるかを検討することを目的とする。

II. 研究の方法

本研究では、岩手県大槌湾で採取された現生腕足動物4種（*Terebratulina crossei*, *Terebratalia coreanica*, *Laqueus rubellus*, *L. blanfordi*）の殻を使用した。まず、同殻は超純水と超音波洗浄機を用いてクリーニングを行い、同位体分析および微量金属元素濃度分析用の粉末試料を採取した。採取した微量金属元素濃度分析用の粉末試料は、2%硝酸に溶解し、琉球大学理学部新城研究室の所有する誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）を用い、各元素（Ca, Mg, Sr, Mn, Fe, Uなど）の濃度を測定した。マトリックス効果

の影響を最小限にするため、まず溶液中の主要成分であるCa濃度の定量を行い、Ca濃度のある濃度に合わせて希釈した溶液を本測定用試料とした。

III. 研究結果

本研究で用いた現生腕足動物4種のMg/Ca比には、明瞭な周期的変化が認められる種 (*T. crossei*) と認められない種 (*T. coreanica*, *L. rubellus*, *L. blanfordi*) がみられた。Mn/Ca比は全体的に低い値 (<0.07 mmol/mol) を示した。Fe/Ca比は全体的に低い値を示したが、部分的に異常に高い値を示す個体もみられた。Sr/Ca比には、明瞭な周期的変化が認められる種 (*T. crossei*) と認められない種 (*T. coreanica*, *L. rubellus*, *L. blanfordi*) がみられた。また、現生腕足殻中に含まれるUの濃度はpptのオーダーであり、現在の測定方法で変動を捉えるのは困難であることが分かった。

分析によって得られた腕足動物殻の $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、Me/Ca比の間にみられる相関関係について検討した結果、 $\delta^{13}\text{C}$ とSr/Ca比の間には、全ての個体において強い負の相関 ($r = -0.48 \sim -0.84$) が認められた。Mg/Ca比とSr/Ca比の間には、大部分の個体において正の相関 ($r = 0.21 \sim 0.74$) がみられた。Mg/Ca比と $\delta^{18}\text{O}$ の間には、負の相関がみられる個体 ($r = -0.20 \sim -0.59$) とみられない個体が認められた。Mn/Ca比とFe/Ca比の間には、多くの個体で弱い正の相関関係 ($r = 0.26 \sim 0.54$) を示した。

IV. 考察

本研究より、全ての個体においてSr/Ca比と $\delta^{13}\text{C}$ の間に強い負の相関が認められることが明らかとなった。また、Sr/Ca比と $\delta^{13}\text{C}$ のプロファイルを同一グラフ上にプロットすると、多くの場合、両者の位相がよく合って変動していることが分かった。これは、Sr/Ca比と $\delta^{13}\text{C}$ が共通した因子によって変化している可能性を示唆している。先行研究では、深海の海水の $\delta^{13}\text{C}$ と炭酸イオン濃度 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の関係を検討し、両者の間に有意な正の相関関係が認められること、また、有孔虫殻のSr/Ca比と生息域周囲の海水の $\Delta[\text{CO}_3^{2-}]$ との間に正の相関があることを見出している (Yu et al., 2008, 2014)。以上を踏まえると、腕足動物殻のSr/Ca比と $\delta^{13}\text{C}$ の変動を規正している要因として海水の炭酸系の可能性が考えられる。

平成30年度の東京大学大気海洋研究所国際沿岸海洋研究センターの全国共同利用にて2ヶ月に1度の採水調査を計画し、現生腕足動物の生息域周辺の海水の炭酸系 (pHなど) の季節変化を明らかにする予定であったが、1年を通して悪天候に見舞われ調査を十分に行うことが出来なかった。そこで本研究では、殻形成サイトのpHを反映している可能性が先行研究より示唆されている腕足動物殻の $\delta^{18}\text{O}$ 値と平衡状態で形成された方解石の $\delta^{18}\text{O}$ 値の差分 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{EC}}$) から殻形成サイトの炭酸系の変化を推定し、それと本研究で得られたSr/Ca比と $\delta^{13}\text{C}$ の関係を検討した。両者を比較検討した結果、($\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{EC}}$) と各個体のSr/Ca比に有意な負の相関関係が認められた。pHが変化すると炭酸系化学種 (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) の存在度の平衡状態が変化するため、pHの変化と $[\text{CO}_3^{2-}]$ は密接な関係にある (pHが低下すると $[\text{CO}_3^{2-}]$ の存在度が低下、pHが上昇すると $[\text{CO}_3^{2-}]$ の存在度も上昇)。よって、($\delta^{18}\text{O}_{\text{shell}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{EC}}$) 値とSr/Ca比の間にみられた負の相関関係は、石灰化サイト内におけるpHの変化とそれに伴う $[\text{CO}_3^{2-}]$ の存在度の変化の関係をみている可能性が高く、腕足動物殻のSr/Ca比が $[\text{CO}_3^{2-}]$ の新たな古環境指標となりうる可能性が示唆される。今後より詳細に検討する必要がある。

V. 成果発表

西尾拓哉・高柳栄子・浅海竜司・新城竜一・山本鋼志・井龍康文. 現生腕足動物の微量元素濃度に関する基礎的研究. 日本古生物学会2018年年会, 2018年6月22日~24日, 仙台.

Nishio, T., Takayanagi, H., Asami, R., Shinjo, R., Yamamoto, K., Iryu, Y., Variations in trace element concentrations of modern brachiopod shells. 8th International brachiopod congress, 11-14 Sep. 2018, Milano, Italy.

西尾拓哉・高柳栄子・浅海竜司・新城竜一・山本鋼志・井龍康文．現生腕足動物殻の微量金属元素濃度の変動とその要因．地球環境史学会2018年年会，2018年11月17日～18日，仙台．※優秀発表賞を受賞

VI. 今後の課題

本研究により，現生腕足動物殻のSr/Ca比と $\delta^{13}\text{C}$ が生息域周辺の海水もしくは石灰化サイト内の炭酸系と密接に関係している可能性が明らかとなった．この傾向を捉えたのは，本研究が世界初である．しかし，現時点では，生息域周辺の海水および石灰化サイト内の炭酸系のデータが限られており，現生腕足動物殻のSr/Ca比・ $\delta^{13}\text{C}$ と実際の生息域周辺における海水の炭酸系の季節変化との関係や腕足動物の石灰化サイト内の炭酸系の変化との直接的な比較検討ができていない．今後は生息域周辺の海水および石灰化サイト内の炭酸系のデータを蓄積することと，現生腕足動物各種の微量金属元素濃度の変化に関する理解を深化し，腕足動物殻のSr/Ca比と $\delta^{13}\text{C}$ が過去の海水の炭酸系を考察する有用なプロキシとなりうるかについて，さらに追求していきたい．