

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17669

研究課題名(和文) 硬骨海綿の骨格に記録された海水中二酸化炭素濃度の復元

研究課題名(英文) Sclerosponge as archive of pCO₂ in the past oceans

研究代表者

田中 健太郎 (Kentaro, Tanaka)

東京大学・大気海洋研究所・特任研究員

研究者番号：20792766

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：硬骨海綿は海洋の洞窟などに生息し、炭酸カルシウムの骨格を形成する。この研究では硬骨海綿の化学組成(ホウ素の濃度と同位体比)を利用して、海洋のpHや炭酸イオン濃度を推定できるか検証した。その結果、ホウ素同位体比を使って推定したpHは実際の海洋のpHと近い値を示し、硬骨海綿のホウ素同位体比を海洋pHの指標として利用できる可能性が示唆された。一方、ホウ素の濃度と同位体比を使って推定した炭酸イオン濃度は海水の値より数倍高い値を示し、硬骨海綿を使った炭酸イオン濃度の推定は正確ではないことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では硬骨海綿のホウ素同位体比が海水pHの指標となりうることを示した。これまでもサンゴの骨格や有孔虫に記録された化学組成を利用して海水のpHを推定する研究が行われてきた。しかし、サンゴ骨格の化学組成から推定されるpHは海水のpHより高く、有孔虫を使った研究が行われた海域は限られている。今回の成果によってこれまでより広い海域と年代のpHをより正確に推定できる可能性を提示できた。本研究の成果をもとに全球規模での大気・海洋間の二酸化炭素の収支をより正確に明らかにする試みが促進されると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Sclerosponges produce calcareous skeletons. In this study, we examined whether the chemical composition of sclerosponge skeletons (boron concentration and isotope ratios) reflects seawater pH and carbonate ion concentration. As a result, pH estimated from the boron isotope ratio was nearly consistent with seawater pH, suggesting that sclerosponge can be utilized as a new archive of seawater pH. However, the carbonate ion concentration estimated by boron concentration and isotope ratios was higher than seawater value, indicating that it is difficult to estimate carbonate ion concentration based on sclerosponges.

研究分野：地球化学

キーワード：古環境 炭酸カルシウム 海洋酸性化 硬骨海綿 二酸化炭素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気中 CO₂ 濃度の変遷は全球規模の気候変動に寄与してきた。海洋は炭素を貯蔵する働きを持ち大気 海洋間では CO₂ の交換が起きるため、大気 海洋間の CO₂ 収支は大気中 CO₂ 濃度の変動に影響する。しかし、大気 海洋間の CO₂ 収支については未だに不明な点が多く残っている。地球化学的手法を用いて過去の大気と海洋の CO₂ 濃度を復元し比較すれば、大気 海洋間の CO₂ 収支と気候変動の関係を明らかにできる。過去の大気中 CO₂ 濃度は氷床コアにトラップされた大気から復元できる。一方、海洋に CO₂ が溶け込むと炭素は無機的な化学形態で溶存し(CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻)、海水の pH が低下する。海水の CO₂ 分圧を復元するためには pH および溶存無機炭素(HCO₃⁻や CO₃²⁻)の濃度を知る必要がある。

表層海水に生息する造礁サンゴなどの海洋生物は炭酸カルシウムの硬組織を形成する。海水中のホウ素はホウ酸(B(OH)₃)とホウ酸イオン(B(OH)₄⁻)として溶存し、各化学種のホウ素同位体比(δ¹¹B)は pH に依存する。海水中のホウ酸イオンのみが海洋生物の硬組織に取り込まれることを仮定し、硬組織中の δ¹¹B から海水の pH を反映する可能性が報告された(Hemming and Hanson, 1992)。また、炭酸カルシウムのホウ素濃度(B/Ca)は海水の炭酸イオン濃度とホウ酸イオン濃度によってコントロールされることが明らかとなった(Holcomb et al., 2016)。これらの知見を組み合わせ δ¹¹B と B/Ca を併用して海水の pH と炭酸イオン濃度を推定し、海洋の CO₂ 分圧を過去に遡って復元できる可能性がある。

サンゴ骨格は水温や塩分などの情報を記録する古環境のアーカイブとして広く研究されてきた。一方、サンゴの骨格は軟組織と骨格表面の空隙を満たす石灰化母液で形成され、石灰化母液の pH や炭酸イオン濃度はサンゴの生理的活動により海水よりも高くなることが報告された(e.g. Sevilgen et al., 2019)。こうした生理的影響はサンゴ骨格の δ¹¹B と B/Ca から海水の pH および炭酸イオン濃度を推定する試みの妨げとなる。そのため、海洋の pH や炭酸イオン濃度を推定し大気 海洋間の CO₂ 収支を過去にさかのぼって明らかにするためには、サンゴの代わりとなる古環境のアーカイブを利用する必要がある。

2. 研究の目的

こうした背景を踏まえ、本研究では古環境を記録するアーカイブとして硬骨海綿骨格に着目し、硬骨海綿の δ¹¹B と B/Ca から海水の pH と炭酸イオン濃度を推定できるか検証する。また、硬骨海綿の化石試料の分析も行い、過去の海洋 pH と CO₂ 分圧の推定を試みる。

3. 研究の方法

3.1. 試料

沖縄県伊江島の水中洞窟内で採取された硬骨海綿 (*Astrosclera willeyana*) の現生試料および化石試料を入手した。現生試料は 2007 年に採取され、化石試料は洞窟内の堆積物から採取された。化石試料の年代は堆積物中の微小二枚貝の ¹⁴C 年代から推定された堆積速度に基づき推定した。

鹿児島県沖永良部島から現生の硬骨海綿 (*Acanthochaetetes wellsi*) を 2018 年に採取した。*A. willeyana* と *A. wellsi* はそれぞれアラゴナイトとカルサイトの骨格を形成することが知られている。*A. willeyana* 化石試料は続成作用による変質の有無を確認するため、XRD で結晶の多形(アラゴナイトまたはカルサイト)を観察した。*A. willeyana* 化石試料の表面付近で続成作用によるカルサイトへの変性が認められた。そのため、各化石試料を半分に切断して中心付近から化学分析のための粉末試料をハンドドリルで削り取った。*A. willeyana* と *A. wellsi* の現生試料は厚さ 5 mm の板状に切断し、*A. willeyana* の試料は更に板状試料から棒状の試料に切断した。現生試料の成長方向に沿って化学分析のための粉末試料をハンドドリルで削り取った。

3.2. 化学分析

粉末試料を洗浄・乾燥したのち、硝酸に溶解しマイクロ昇華法でホウ素を単離した。ホウ素同位体比は琉球大学に設置された MC-ICP-MS で測定した。ホウ素を含む微量元素の濃度は東京大学に設置された LA-ICP-MS を使って測定した。

3.3. pH と炭酸イオン濃度の推定

pH は硬骨海綿試料から得られた δ¹¹B_{carb} を次の式に代入し計算した。

$$\text{pH} = \text{pK}_B - \log \left[\frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{carb}}}{\alpha_{\text{B}_3\text{-B}_4} \delta^{11}\text{B}_{\text{carb}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 1000(\alpha_{\text{B}_3\text{-B}_4})} \right]$$

ここで pK_B はホウ酸の解離定数 (Dickson, 1990), α_{B₃-B₄} はホウ酸の同位体平衡定数 (1.0272) (Klochko et al., 2006), δ¹¹B_{sw} は海水のホウ素同位体比 (39.61‰) (Foster et al., 2010) を表す。

炭酸イオン濃度 ([CO₃²⁻]) は次の式を使って計算した。

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_D \frac{[\text{B(OH)}_4^-]}{(\text{B/Ca})_{\text{carb}}}$$

ここでホウ素がアラゴナイトに共沈する際の分配係数 (K_D) は次式で定義される (McCulloch et al., 2017)

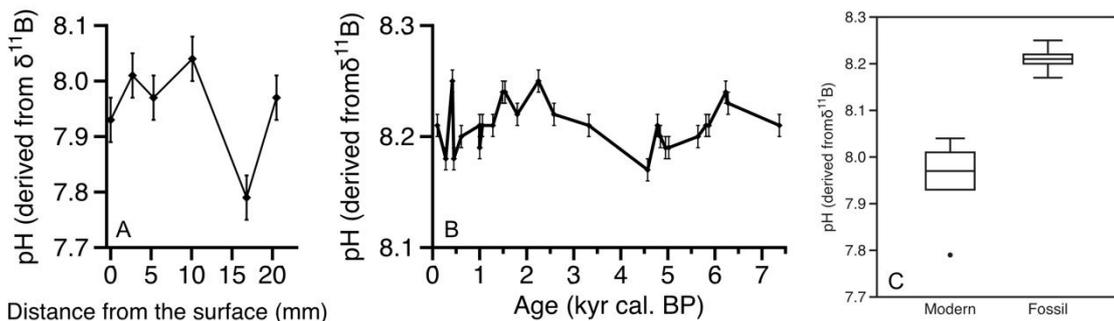
$$K_D = 2.965 \exp(-0.0202[\text{H}^+]_T)$$

ここで $[H^+]_T$ は水素イオン濃度を表し、 $\delta^{11}B$ から計算した pH から求められる。

4. 研究成果

4.1. pH の推定

A. willeyana の $\delta^{11}B$ から推定した pH を図 1 に示す。現生試料の $\delta^{11}B$ から得られた pH (図 1A) は 1 点 (7.8) を除き、およそ 7.9-8.0 の値を示し海洋の pH (およそ 8.1) とおおむね一致した。堆積速度から推定した化石試料の年代は 0.1-7 kyr で、 $\delta^{11}B$ から推定された pH はおよそ 8.2 だった (図 1B)。現生試料と化石試料から得られた pH 平均値 ($\pm 1sd$) を比較すると (図 1C)、現生試料の pH (7.95 ± 0.09) は化石試料の pH (8.21 ± 0.02) よりも低かった。この結果は 19 世紀後半の産業革命以降、人為的な CO_2 排出量が増加し海洋の pH が低下した海洋酸性化の傾向と一致する。



Distance from the surface (mm)

Age (kyr cal. BP)

Modern Fossil

図 1. *A. willeyana* の $\delta^{11}B$ から推定した pH. (A) 現生試料 ($n=1$) の成長方向に沿って 6 点の粉末試料を採取し測定した $\delta^{11}B$ から推定した pH. (B) 化石試料 ($n=27$) の $\delta^{11}B$ から推定した pH. 各試料から 1 点の試料を採取し $\delta^{11}B$ を測定した. (C) 現生試料と化石試料の $\delta^{11}B$ から推定した pH の比較.

A. wellsi の $\delta^{11}B$ から推定した pH を図 2 に示す。 $\delta^{11}B$ の測定は 2 個体の成長方向に沿って行った。*A. wellsi* から推定した pH は 8.2-8.3 の範囲を示し海洋の pH (およそ 8.1) とおおむね一致した。

A. wellsi から推定した pH は *A. willeyana* から推定した pH よりも高かった。カルサイトを無機的に合成した研究から、カルサイトには $B(OH)_4$ だけでなく $B(OH)_3$ も取り込まれる可能性が指摘された (Farmer et al., 2019)。海水中に溶存する $B(OH)_3$ の $\delta^{11}B$ は $B(OH)_4$ よりも高い

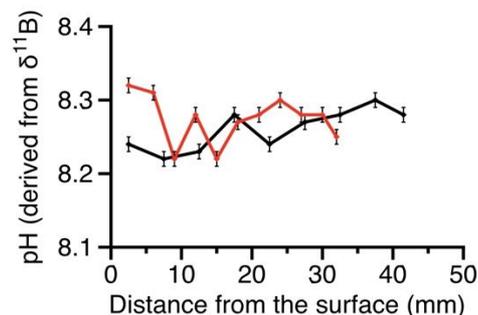


図 2. *A. wellsi* の $\delta^{11}B$ から推定した pH.

ことから $B(OH)_3$ もカルサイトに取り込まれた場合、 $\delta^{11}B$ が上昇し pH の推定値も上昇する。*A. wellsi* (カルサイト) から推定された pH が *A. willeyana* (アラゴナイト) から推定された pH より高かった原因の一つとして、*A. wellsi* の骨格には $B(OH)_4$ に加えて $B(OH)_3$ も取り込まれた可能性が示唆される。

4.2. 炭酸イオン濃度の推定

A. willeyana 化石試料の成長方向に沿って微量元素濃度 (Mg/Ca, B/Ca など) を測定した結果、試料の表面付近は続成作用によってカルサイトに変性していたため Mg/Ca が高いことがわかった。Mg/Ca を指標として変性を受けた部分のデータを除外すると、化石試料の B/Ca 平均値は 0.22 ± 0.1 mmol/mol で、現生試料の分析で得られた B/Ca (0.20 ± 0.1 mmol/mol) とおおむね一致した。

現生試料と化石試料の $\delta^{11}B$ と B/Ca を使って $[CO_3^{2-}]$ を計算した結果、それぞれ約 1400, 840 mmol/kg だった。一般的な表層海水の $[CO_3^{2-}]$ がおよそ 200-250 $\mu\text{mol/kg}$ であることを考慮すると、硬骨海綿から推定される $[CO_3^{2-}]$ は実際の海水よりも数倍高い値を示すことが判明した。したがって、本研究の成果として硬骨海綿の $\delta^{11}B$ と B/Ca を併用した海水 $[CO_3^{2-}]$ の推定は正確ではないことを明らかにした。

4.3. 海洋の二酸化炭素分圧

今回の研究で得られたデータから過去の水温や塩分は推定できないため、水温 (25°C)、塩分 (34.5)、アルカリ度 (2300 $\mu\text{mol/kg}$) が現在と過去 100-7,000 年間で一定だったと仮定し、沖縄県で採取された現生試料と化石試料から推定した pH の平均値 (図 1C) を使って、試験的に pCO_2 を計算した。その結果、過去 (100-7000 年前) と現在の pCO_2 はそれぞれ約 250, 550 ppm と

いう結果が得られ、過去から現在にかけて $p\text{CO}_2$ が上昇した傾向を捉えることができた。水温やアルカリ度などのパラメーターにより $p\text{CO}_2$ の推定値には誤差が生じると考えられるが、本研究の結果から得られた傾向は、産業革命以降に人為的な CO_2 排出量が増加し海洋が吸収する CO_2 が増加した傾向と一致した。

4.4. まとめ

本研究ではほぼ計画通りに化学分析を実施し、硬骨海綿を利用して海洋の pH、炭酸イオン濃度、 $p\text{CO}_2$ を推定できるか検証できた。その結果、硬骨海綿の ^{11}B から推定した pH は海水の pH と近い値を示し、サンゴに代わる新しい pH のアーカイブとして硬骨海綿を利用できる可能性を提示できた。一方、 $\delta^{11}\text{B}$ と B/Ca を併用して推定した $[\text{CO}_3^{2-}]$ は海水の値よりも数倍高く、硬骨海綿を使った $[\text{CO}_3^{2-}]$ の推定は困難と判断した。硬骨海綿を使って海水の $[\text{CO}_3^{2-}]$ を正確に推定できなかったため、pH の推定値を使って $p\text{CO}_2$ の推定を試みた。現生試料から推定した $p\text{CO}_2$ は化石試料（100-7,000 年前）から推定した値よりも高く、人為起源の CO_2 排出増加に伴う海洋酸性化の傾向と一致した。これまでの成果は国内外の学会で発表した。 $p\text{CO}_2$ の計算に必要な水温や塩分のデータを他の指標（例えば、酸素同位体比など）を使って推定すれば、 $p\text{CO}_2$ をより正確に推定できると期待される。今後は追加分析と解析を進め、論文として公表する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件／うち国際共著 12件／うちオープンアクセス 3件）

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 Liqiang Zhao, Kotaro Shirai, Kentaro Tanaka, Stefania Milano, Tomihiko Higuchi, Naoko Murakami-Sugihara, Eric O. Walliser, Feng Yang, Yuewen Deng, Bernd R. Schöne | 4. 巻 235 |
| 2. 論文標題 A review of transgenerational effects of ocean acidification on marine bivalves and their implications for sclerochronology | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Estuarine, Coastal and Shelf Science | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106620 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Liqiang Zhao, Stefania Milano, Kentaro Tanaka, Jian Liang, Yuewen Deng, Feng Yang, Eric O. Walliser, Bernd R. Schöne | 4. 巻 705 |
| 2. 論文標題 Trace elemental alterations of bivalve shells following transgenerational exposure to ocean acidification: Implications for geographical traceability and environmental reconstruction | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Science of Total Environments | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135501 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Liqiang Zhao, Michael Zuykov, Kentaro Tanaka, Kotaro Shirai, Julia Anderson, Chris McKindsey, Yuewen Deng, Graeme Spiers, Michael Schindler | 4. 巻 520 |
| 2. 論文標題 New insight into light-enhanced calcification in mytilid mussels, <i>Mytilus</i> sp., infected with photosynthetic algae <i>Coccomyxa</i> sp.: ^{13}C value and metabolic carbon record in shells | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Experimental Marine Biology and Ecology | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.jembe.2019.151211 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Liqiang Zhao, Kentaro Tanaka, Naoko Murakami-Sugihara, Hirofumi Tazoe, Tsuyoshi Iizuka, Kotaro Shirai | 4. 巻 148 |
| 2. 論文標題 Determination of the geographical origin of marine mussels (<i>Mytilus</i> spp.) using $^{143}Nd/^{144}Nd$ ratios | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Marine Environmental Research | 6. 最初と最後の頁 12-18 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2019.05.002 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Kentaro Tanaka, Nobuyuki Okaniwa, Tsuzumi Miyaji, Naoko Murakami-Sugihara Liqiang Zhao, Kazushige Tanabe, Bernd R. Schöne, Kotaro Shirai | 4. 巻 51 |
| 2. 論文標題 Microscale magnesium distribution in shell of the Mediterranean mussel <i>Mytilus galloprovincialis</i> : An example of multiple factors controlling Mg/Ca in biogenic calcite | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Geology | 6. 最初と最後の頁 521-532 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.025 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Jen Chieh Shiao, Kotaro Shirai, Kentaro Tanaka, Naoto Takahata, Yuji Sano, Silver Sung Yun Hsiao, Der Chuen Lee, Yung Che Tseng | 4. 巻 32 |
| 2. 論文標題 Assimilation of nitrogen and carbon isotopes from fish diets to otoliths as measured by nanoscale secondary ion mass spectrometry | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Rapid Communications in Mass Spectrometry | 6. 最初と最後の頁 1250-1256 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1002/rcm.8171 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

{学会発表} 計2件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 田中健太郎, 白井厚太郎, 北村晃寿, 上野大輔, 矢島健, 佐々木猛智, 新城竜一 |
| 2. 発表標題 硬骨海綿を使った過去の海水pHの推定 |
| 3. 学会等名 日本サンゴ礁学会第22回大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kentaro Tanaka, Kotaro Shirai, Akihisa Kitamura, Ryuichi Shinjo |
| 2. 発表標題 Sea surface pH over the last 7 kyr reconstructed by boron isotope ratio of sclerosponges |
| 3. 学会等名 Goldschmidt2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Kohki Sowa and Kentaro Tanaka | 4. 発行年 2018年 |
| 2. 出版社 Springer | 5. 総ページ数 179 |
| 3. 書名 Coral Reef Studies of Japan Chapter 6 Frontiers of Coral-Based Sclerochronological Studies in Japan | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|