

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2006～ 2008

課題番号：18710022

研究課題名（和文）

放散虫骨格の微量元素分析と古海洋環境復元への応用

研究課題名（英文）

Elemental analysis on radiolarian skeletons and its application for paleoceanography

研究代表者

岡崎 裕典（OKAZAKI YUSUKE）

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境観測研究センター・研究員

研究者番号：80426288

研究成果の概要：

二次元高分解能二次イオン質量分析計（Nano-SIMS）を用い、珪酸塩骨格を持つ海洋動物プランクトンである放散虫骨格中の元素組成（特にケイ酸塩濃度の指標となる可能性があるゲルマニウム）を種別・個体別に分析した。従来のバルク試料の分析結果と異なり、放散虫骨格中の Ge/Si 比が著しく低く、生息水深や時代を通じてほとんど変化しないことがわかった。このことから、少なくとも放散虫に関しては、骨格形成時に海水の Ge/Si 比を反映しないことが示唆された。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,400,000	0	1,400,000
2007年度	700,000	0	700,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
総計	2,800,000	210,000	3,010,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：海洋生物化学、古環境復元

## 1. 研究開始当初の背景

珪質プランクトンは、生産量の大きさと多様性の高さから海洋生態系の中で重要な役割を果たしている。放散虫は通常 30  $\mu\text{m}$  から数百  $\mu\text{m}$  の大きさの動物性珪質プランクトンであり、海洋表層から深層まで極めて多様な種が幅広く分布している。彼らは生息する水塊環境に鋭敏に反応して個体数および群集組成を変動させているため、海洋環境の記録者として多大な情報を有している。プランクトン群集が殻・骨格を生成する際、周囲の海水から元素を取り込むため、殻・骨格中には生成時の水塊環境情報（水温、塩分、海水の成分）が化学的に記録されている。放散虫は、

死後深海に沈降し珪酸塩の骨格が海底堆積物中に保存されるため海洋古環境復元の有力なツールと成りうる。しかしながら、炭酸塩プランクトンである有孔虫殻の酸素同位体比や微量元素などが定量性に優れた指標として第四紀の古海洋研究に活発に使用されているのに対し、珪質プランクトンの化学分析および古海洋研究への応用はわずかな例を除きほとんどなされておらず、放散虫に関しては種間や個体間で元素組成がどのように異なるか全く分かっていなかった。放散虫など珪質プランクトンの殻・骨格は、炭酸塩が保存されないような深海底や高緯度海域においても堆積物中に保存される。した

がって、放散虫骨格中の元素組成が過去の海洋環境復元のための定量的指標となれば、高緯度域をはじめ炭酸塩が保存されていない海域におけるブレイクスルーにつながるだろうと考えた。

## 2. 研究の目的

本研究は、これまで全く研究例のない放散虫骨格の種・個体レベルでの詳細な微量元素マッピングを行い、放散虫の骨格生成時に周囲の水塊環境がどのように反映されるか解明し、過去の海洋環境変動の指標開発を行うことを目的とする。特に、炭酸塩の保存が悪く、有力な古海洋指標である有孔虫殻の微量元素・安定同位体比測定が困難な北太平洋高緯度域における新たな海洋環境指標開発を目指した。放散虫は、生物源オパール骨格を持ち、炭酸塩が保存されにくい海域でも保存されるとともに、海洋表層から深層まで幅広く多様な種が生息しているため、これまで有力な指標が存在しない中層水などの水塊への応用も期待される。本研究では、現生プランクトンネット試料および海底堆積物中の放散虫骨格を拾い出し、(1)骨格中に含まれる微量元素濃度を調べ、(2)それらの濃度がどのように周囲の海水組成を反映しているか、また(3)氷期-間氷期サイクルにともなう海洋環境変化に応じて、どのように変化していたか、について、表面分析により検討した。なかでも、海水中の珪酸濃度に対応して変化すると考えられているゲルマニウムは、過去の栄養塩指標となることが期待されており、本研究でも重点的に分析を行った。

## 3. 研究の方法

電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) および二次元高分解能二次イオン質量分析計 (Nano-SIMS) により放散虫骨格の元素組成を種別・個体別に分析した。プランクトンネットにより採集された現生放散虫個体および海底堆積物中に保存されている放散虫個体を顕微鏡下で拾い出し、過酸化水素により表面の汚染を取り除いた後、ミリ Q 水により洗浄した。乾燥後、真空引きをしながらエポキシ樹脂に包埋した。このとき、標準物質として NIST ガラス (610, 612, 614) と、珪藻殻ペレット試料を封入した。放散虫骨格と同じく非晶質珪酸塩である珪藻殻は、ベーリング海堆積物試料の完新世後期層準より抽出後、過酸化水素およびミリ Q で洗浄、オイルシリンダーにより加圧 (125KN, 1 分間) し、ペレットを作成した。作成したエポキシ樹脂試料を、研磨シートを用いて鏡面研磨し、超音波洗浄、金蒸着を行い、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) および二次元高分解能二次イオン質量分析計 (Nano-SIMS)

により分析を行った。

## 4. 研究成果

電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) および二次元高分解能二次イオン質量分析計 (Nano-SIMS) により放散虫骨格の元素組成を種別・個体別に分析した。EPMA 分析では、骨格中の微量元素をほとんど検出できなかったため、Nano-SIMS 分析に注力した。日本近海で採集したプランクトンネット試料から拾い出した 7 種類の放散虫骨格中の分析を行った。アルミニウムや鉄、マンガンは、汚染由来と考えられる元素である。Nano-SIMS 分析の結果は、1ppm 以下であり、従来のバルク試料による湿式分析の結果と比べて 1/10 以下と汚染の影響を低減できた。珪藻殻の Ge/Si 比は、珪酸塩利用効率指標として用いられている。放散虫骨格の Ge/Si 比は、珪藻と比べてかなり低い値を示し、生息水深による有意な違いもみられなかった (珪藻: 約 0.6; 放散虫: 約 0.1)。

また、ベーリング海より採取した堆積物試料の最終氷期、最終退氷期、完新世後期の層準より、骨格の厚い部分のある放散虫 3 種 (*Spongotrochus glacialis* (表層種), *Ceratospyris borealis* (亜表層種), *Dictyophimus hirundo* (中層種)) を拾い出し、同様に Nano-SIMS 分析を行った。放散虫骨格中のマンガン濃度が非常に低く、汚染の影響はほとんどないと考えられた (表 1)。一方で、バルク珪藻殻のペレット試料では、殻の表面に付着している汚染を除去しきれなかった。これらの結果は、各個体の骨格内部の局所分析を行える Nano-SIMS 分析の有効性を示した。

時代	分析対象	Mn (ppm)	Ni (ppm)
完新世後期	珪藻	17.0-22.3	15.5-19.1
	<i>S. glacialis</i>	0-0.1	0.1-0.9
	<i>C. borealis</i>	0.1-0.7	0.5-1.3
最終退氷期 (BA)	<i>S. glacialis</i>	0-18.8	0.2-1.9
	<i>C. borealis</i>	0-1.7	0.3-1.1
最終退氷期 (H1)	<i>C. borealis</i>	0.9-4.5	0.9-7.6
	<i>D. crisiae/hirundo</i>	7.6	10.6
最終氷期	<i>C. borealis</i>	0.4-1.8	1.1-1.4
	<i>D. crisiae/hirundo</i>	0.1	0.6

プランクトンネット試料同様、これらの Ge/Si 比は、0.1 以下と著しく低い値を示し、表層種、亜表層種、中層種いずれも同様であった (表 2)。また、完新世後期、最終退氷期中の温暖イベントであるベーリングアレード期、最終退氷期中の寒冷イベントであるハインリッヒイベント 1、および最終氷期の層準のいずれにおいても、一様に低い値を示し、氷期-間氷期サイクルに対応した変化は認められなかった (表 2)。

時代	分析対象	Ge (ppm)	<sup>74</sup> Ge/ <sup>28</sup> Si (X10 <sup>-6</sup> )
完新世後期	珪藻	1.0-1.8	0.36-0.66
	<i>S. glacialis</i>	0.3	0.09-0.1
	<i>C. borealis</i>	0.2	0.06-0.08
最終退氷期 (BA)	<i>S. glacialis</i>	0.2-0.3	0.07-0.09
	<i>C. borealis</i>	0.1-0.2	0.05
最終退氷期 (H1)	<i>C. borealis</i>	0.1-0.2	0.05-0.09
	<i>D. crisiæ/hirundo</i>	0.2	0.07
最終氷期	<i>C. borealis</i>	0.1	0.07-0.09
	<i>D. crisiæ/hirundo</i>	0.1	0.05

従来のバルク試料で測定した結果と比べて、放散虫骨格中の Ge/Si 比が著しく低く、生息水深や時代を通じてほとんど変化しないことがわかった。このことから、少なくとも放散虫に関しては、骨格形成時に海水の Ge/Si 比を反映してゲルマニウムを骨格中に取り込まないことを示唆している。また、同時に分析した、放散虫骨格中の Al, Mn, Fe, Ni の各元素濃度も、既存研究に比べて著しく低く、放散虫骨格内部には、ほとんど微量元素が含まれていないことが示唆された。

表3に、先行研究（バルク試料を用いて湿式分析）と本研究結果の比較をまとめた。その結果は、バルクの珪藻殻試料では、先行研究と本研究で、Ge/Si 比に大きな差はなかったのに対して、放散虫骨格試料では、先行研究のバルク放散虫試料でも多少珪藻よりも低い Ge/Si 比が、個別分析では更に著しく低かった。このことは、このことは、ゲルマニウムが珪藻や放散虫の殻・骨格表面に存在しており、その内部にはほとんど存在していないためかもしれない。この場合、放散虫や珪藻が周囲の海水の Ge/Si 比を反映して、元素を取り込むというよりは、殻・骨格表面に吸着している Ge が周囲の海水の値を反映しているのかもしれない。もう一つの考えとしては、珪藻だけが殻を形成する際に、周囲の海水の Ge/Si 比を反映する、というものがある。これらのことを検討する上では、珪藻殻の個別分析を行うことが有効であるが、珪藻殻は、放散虫に比べて薄く、現段階では精度の良い分析を行うことが大変難しい。Nano-SIMS 分析では、プレスパッタリングにより試料表面を清浄化するが、殻・骨格の細い、もしくは薄い試料では、分析中にイオン強度が著しく低下する現象がしばしば見られた。これらの現象が、プレスパッタリング中に骨格が失われたためか、もしくは別の原因によるものかは本研究ではわからなかった。

SIMS 分析では、測定物質の組成・構造に起因したマトリックス効果によるイオン強度の変動がおこるため、測定物質と組成・構造が類似した標準物質を用いる必要がある。本研究では、標準試料として NIST ガラス 610,

試料	時代	対象・海域	種名	Ge (ppm)	Ge/Si (10 <sup>-6</sup> )	Reference
プランクトン	現生	珪藻 (ベーリング海)	多数混在	0.36	0.62	Shemesh et al. (1988)
プランクトン	現生	放散虫 (下北沖)	<i>C. borealis</i>	0.59	0.09	本研究
堆積物	完新世後期	珪藻 (各大洋)	多数混在	0.61-0.76	0.65-0.73	Shemesh et al. (1988)
堆積物	完新世後期	珪藻 (ベーリング海)	多数混在	1.0-1.8	0.36-0.66	本研究
堆積物	完新世後期	放散虫 (各大洋)	多数混在	No data	0.21-0.46	Shemesh et al. (1988)
堆積物	完新世後期	放散虫 (ベーリング海)	<i>S. glacialis</i>	0.26-0.29	0.09-0.10	本研究
堆積物	完新世後期	放散虫 (ベーリング海)	<i>C. borealis</i>	0.17-0.21	0.06-0.08	本研究
堆積物	最終退氷期 (BA)	放散虫 (ベーリング海)	<i>S. glacialis</i>	0.19-0.26	0.07-0.09	本研究
堆積物	最終退氷期 (BA)	放散虫 (ベーリング海)	<i>C. borealis</i>	0.15	0.05	本研究
堆積物	最終退氷期 (H1)	放散虫 (ベーリング海)	<i>C. borealis</i>	0.14-0.25	0.05-0.09	本研究
堆積物	最終退氷期 (H1)	放散虫 (ベーリング海)	<i>D. crisiæ/hirundo</i>	0.21	0.07	本研究
堆積物	最終氷期	放散虫 (ベーリング海)	<i>C. borealis</i>	0.12-0.14	0.07-0.09	本研究
堆積物	最終氷期	放散虫 (ベーリング海)	<i>D. crisiæ/hirundo</i>	0.1	0.05	本研究
堆積物	更新世-鮮新世	珪藻 (南大洋)	多数混在	0.53-0.71	0.54-0.68	Shemesh et al. (1988)
堆積物	更新世-鮮新世	放散虫 (南大洋)	多数混在	No data	0.24-0.46	Shemesh et al. (1988)

612, 614 に加えて、放散虫骨格と同じく非晶質珪酸塩である珪藻殻を、ベーリング海堆積物試料の完新世後期層準より抽出し、オイルシリンダーで加圧してペレット (珪藻殻バルク試料) を作成して用いた。珪藻殻の Ge/Si 比は、従来研究で報告されている値 (約 0.6) であった。このことから、放散虫骨格中の Ge/Si 比が珪藻に比べて有意に低いことは確かであろう。また、SIMS 分析の際、<sup>74</sup>Ge に重なる別のピークが見られた。当初はニッケル酸化物 (<sup>58</sup>Ni<sup>16</sup>O) を疑い、ニッケル粉末を同時に樹脂に埋め込んで分析を行った。そ

の結果、 $^{74}\text{Ge}$ に重なっているピークは、ニッケル酸化物ではないことが判明したが、その実体は未だ不明である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡崎 裕典 (OKAZAKI YUSUKE)  
独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境  
観測研究センター・研究員  
研究者番号：80426288

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし