

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：14501  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23654174  
 研究課題名（和文） 生物による方解石・アラレ石の生成条件と微量元素分配の統合的理解の推進  
 研究課題名（英文） Comprehensive understanding of genetic conditions of calcite and aragonite by organisms and their related trace element partitioning mechanisms  
 研究代表者 寺門 靖高  
 ( TERAKADO YASUTAKA )  
 神戸大学・大学院人間発達環境学研究所・教授  
 研究者番号：30127378

研究成果の概要（和文）： 生物が作る炭酸カルシウム殻の貝殻とサンゴ骨格について希土類元素などの微量元素含有量を測定し見かけの分配係数をもとに分配メカニズムを検討した。サンゴについては飼育実験も行い、天然サンゴの値との比較も行った。また、実験室内での無機的条件での方解石の分配実験を行い、無機的条件と生物が作る炭酸カルシウムの場合との比較検討を行った。方解石とアラレ石型の相違は、サンゴ、有孔虫殻、貝殻ともに顕著ではないが、貝殻において特徴的で、今後の研究に資するデータが得られた。

研究成果の概要（英文）： The apparent partition coefficients of trace elements including rare earth elements have been obtained using natural seashells and coral skeletons, which can be considered as representatives of natural calcium carbonate materials generated by Organisms, and the mechanisms participated during their formation processes have been examined. Some corals have been cultured and compared to the natural corals. Moreover, the rare earth element partitioning experiments for calcite/aqueous solution have been performed to examine the trace element partitioning mechanism between natural and synthetic systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地質学

キーワード：炭酸カルシウム鉱物

## 1. 研究開始当初の背景

サンゴや有孔虫殻などの炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) は、古気候の復元のために多数の研究で用いられてきた。また、地球環境における二酸化炭素の循環と

深くかかわっているために、地球温暖化の原因や影響を検討する上で重要な要素であると考えられている。しかし、生物がそれらの  $\text{CaCO}_3$  殻をつくる場合の

メカニズムについては不明な点が多い。

無機化学的に水溶液から炭酸カルシウムが生成する場合には、マグネシウムが多いとアラレ石が生成することが知られている。これについては、マグネシウムはイオン半径が小さく、より小さい陽イオンサイトを持つ方解石結晶中に入りやすくなるが、方解石中の Mg 濃度が高くなると溶解度が増し溶けやすくなるために、溶液中にマグネシウムが多いと方解石が出来にくくアラレ石が生じると考えられている。しかし、方解石とアラレ石が生物の種類によって作り分けられている原因については、タンパク質が関係しているとされているものの、いまだ不明な点が多く興味深いテーマである。また、関連する背景として、炭酸カルシウムの生成過程の研究は、例えば、コンクリート、廃棄物の地層処分、添加物・基材など実用面でもいろいろ関連がある。さらに、申請者は蒸発法と言う従来なかった炭酸カルシウム結晶の生成方法を開発し、元素分配の実験的研究を行ってきた (Terakado & Taniguchi, 2006: *Geochem. J.*, 40, 161-170)。

## 2. 研究の目的

炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) は、方解石とアラレ石という異なる結晶構造をとる。天然では、主として生物がこれらの結晶を生成し、化石 (石灰岩) となって広く存在している。また、炭酸カルシウムは、地球温暖化の原因とされる二酸化炭素の循環とも密接に関係している。これらの生成に関しては、不思議なことが多く、例えば、有孔虫殻は方解石で、サンゴ骨格はアラレ石になっている。本研究では、申請者が開発した蒸発法による実験室内での方解石やアラレ石の生成実験と天然の有孔虫殻やサンゴ骨格の分析を融合させ、謎の多いバイオミネラ

リゼーション現象の解明に挑戦することを目的としている。

具体的には、溶液に添加する物質を変えて炭酸カルシウムの生成実験を行う。特に、いくつかのタンパク質あるいは有機物が炭酸カルシウムの多形や分配係数に及ぼす効果を明らかにする。また、天然の現生有孔虫やサンゴの分析を行い、元素の取り込みに関する検討を行い、実験結果とあわせて考察を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 蒸発法による炭酸カルシウム結晶作成系の装置の改良を行い、また、装置数を増やし能率の向上を図る。なお、Terakado & Taniguchi (2006) 以降、様々な改良を行ってきたが、さらに安定した実験が行えるよう装置の改良を行う。超音波液面センサーを導入し、液体量の精度を向上させる。また、液の拡散をマグネティックスターラーで行い、さらに、結晶の採取には、合成石英ガラス性の板を液中についたて上に立てて用いる。さらに、液の蒸発速度を速くする工夫を施す。この装置で、方解石を合成し、主として希土類元素の独活を変化させて実験を行う。

(2) 結晶の重量の測定精度を向上させるために、ドライボックスを用いる。ドライボックス中で結晶重量を測定することにより、湿気の影響を低減する。また、静電気除去装置を併用し、測定精度を向上させる。

(3) サンゴを水槽中で飼育する。このために、ホビーで広く用いられている方法を用いるが、改良を施す。まず、水槽水の pH およびカルシウム濃度を安定させるために、pH コントローラーを用い、さらに、液を安定的に送るために、チューブポンプを用いる。さらに、スキマーは微量元素を

除去する可能性が雇が得られるので用いないこととした。このようなシステムを用いて数種類の珊瑚（ウスエダミドリイシ、トゲスギミドリイシ、ハマサンゴ、コエダミドリイシ、アクロポーラドネイ）を飼育する（写真）。



写真：飼育サンゴ

(4) 天然の貝殻及び珊瑚を用いて、それらと、海水間での微量元素の見かけの分配係数を基に分配のメカニズムを検討する。

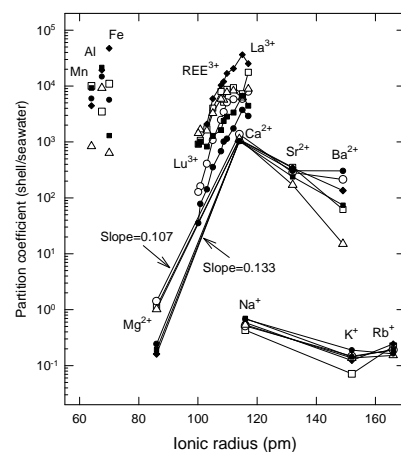
(5) これらのための分析には、希土類元素は、表面電離型質量分析計を用いた同位体希釈法、カルシウムなどの主成分は原子吸光法、アルカリ度は酸による滴定法、また、鉄は ICP 発光分析法またはフレームレス原子吸光法を用いた。

#### 4. 研究成果

(1) 方解石と NaCl 水溶液間での希土類元素の分配係数を合成実験により測定し、従来の実験条件より、天然の条件に近い pH や希土類元素濃度条件での分配係数を得た。得られた分配係数は、Lu については 10.9 から 44.5 で、Sm については 65.7 から 115.8 であった。これらは、Tanaka and Kawabe (2006) の値より 1 桁から 2 桁低く、また、Terakado and Masuda (1988) より約 1 桁高かった。また、中希土類 (Sm) で比較的高い値になっているものの、希土類元素相互の相違は比較的小さいフラット

なパターンを示した。このことから分配機構として、結晶構造と陽イオンサイトの大きさの効果は小さく、それ以外の要因が効いているものと考えられる。その一つとして、錯体の効果について検討したが、主要錯体存在度との関係は認められず要因は未解明である。希土類元素濃度レベルや結晶成長速度の影響など更なる検討が必要であるが、天然海水の濃度レベルでの妥当と考えられる分配係数を得ることができた。メカニズムは別として、実用的に分配係数を天然物に応用することはある程度可能であると考えられる。この成果については、Toyama and Terakado (2013) として投稿準備中である。

(2) 天然の貝殻について周辺海水との間の見かけの分配係数（貝殻中の濃度÷海水中の濃度）を求め見かけの分配係数をイオン半径に対してプロットし (PC-IR 図) 検討した (下図)。



図：貝殻－海水間での見かけの分配係数の PC-IR プロット (Kamo and Terakado, 投稿準備中)

貝殻は、方解石型とアラレ石型の両方の結晶構造を持ち、アラレ石 99% のものは多く存在するが、方解石型には少なからずアラ

レ石が含まれている。マグネシウムは、結晶構造の相違を反映して、方解石では、アラレ石と比較して高い分配係数になっている。興味深いことに、希土類元素のパターンは方解石・アラレ石ともに似ており、重希土から軽希土までほぼ単調に増大し、CeあるいはLa付近で最大値となる。詳しく見ると方解石試料の方が、アラレ石試料よりイオン半径の小さいほうにピークがあるように見え、結晶構造支配が現れていることが分かる。また、鉄の分配係数は希土類元素と同程度に高く、鉄の酸化物の沈殿に吸着していることを示唆している。

(3) 西表島の天然サンゴ骨格についての、PC-IR 図において、希土類元素の絶対値はCaと比較して大きく、希土類元素相互の分別が小さく、正のEuとCe異常を除くとフラットなパターンを示す。このようなフラットなパターンは、Terakado et al. (2010)による西表島の有孔虫殻のパターンと同様であった。なお、有孔虫殻は方解石で、サンゴはアラレ石である。一方、水槽で飼育したサンゴ(アクロポーラドネイとウスエダミドリイシ)については、絶対値はカルシウムと比較してやや小さく中希土類で最大値をとるパラボラに近いパターンを示し、結晶構造支配が利いていることを示唆している。

(4) 飼育サンゴと天然サンゴあるいは有孔虫殻および貝殻のデータを比較すると、基本的には結晶構造支配が分配機構として存在しているもののそれ以外の要因が重要であることを示している。Terakado et al. (2010)による、有孔虫殻の研究では、希土類元素の分配係数と相互の分別の少なさは、鉄酸化物あるいは水酸化物と一

緒に共沈し、その後有孔虫などの生物に取り込まれたと解釈された。本研究の天然サンゴではこの解釈と調和的である。微粒子による吸着・共沈効果に関与していると推定できるが、今後に残された課題が多い。

(5) しかし、今後の課題がある程度明確になってきた。第一に、無機的分配実験における希土類のデータも分配係数で比較的フラットなパターンを示しており、本来、無機の実験では鉄はドーピングしていないが、試薬に不純物として含まれる極微量の鉄に関与しているかどうかの見極めが今後の課題である。また、分配実験において希土類元素の分配係数の絶対値がかなり高いこと及び文献値との比較で変動が大きいことの解明が重要である。また、生物学的観点からは、貝殻では比較的大きな希土類相互の分別が得られており、貝とサンゴなどとの炭酸カルシウム殻の形成過程のメカニズムとの比較検討が興味深い。以上のように、本研究課題に掲げた「統合的理解」にはいたっていないが、多くの示唆が得られ解明の前段階に到達したと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕 外山浩太郎・寺門靖高、  
方解石と水溶液間での希土類元素分配  
に関する実験的研究。  
日本地質学会大 118 年学術大会、  
2011 年 9 月 10 日、茨城大学

## 6. 研究組織

研究代表者

寺門 靖高 (TERAKADO YASUTAKA)

神戸大学・人間発達環境学研究所・教授

研究者番号：30127378