

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2012～2016

課題番号：24221002

研究課題名(和文) NanoSIMSを用いた超高解像度海洋古環境復元

研究課題名(英文) Ultra-high resolution past marine environmental reconstruction using a NanoSIMS

研究代表者

佐野 有司 (SANO, Yuji)

東京大学・大気海洋研究所・教授

研究者番号：50162524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 149,700,000円

研究成果の概要(和文)：サンゴや二枚貝などの海洋生物は、成長する際の周囲の水温や塩分などの環境情報を記録しながら炭酸塩を主成分とする骨格や殻を作る。従来の分析手法と比較して非常に高い空間分解能で固体試料が分析可能な二次元高分解能二次イオン質量分析法(NanoSIMS)を、生物起源炭酸カルシウム試料に応用する事で、飛躍的に高い時間解像度で過去の環境や生態的な情報を復元することに成功した。また生物起源炭酸カルシウムに安定同位体を用いてラベリングする手法を確立した。

研究成果の概要(英文)：Marine biogenic calcium carbonate, such as coral skeleton, bivalve shell and fish otolith, may record past environmental and ecological information as their chemical and isotopic compositions. We have accomplished ultra-high resolution past marine environmental reconstruction by the analysis of biogenic calcium carbonate using a NanoSIMS. Moreover we have established a method of stable isotope labeling in the biogenic calcium carbonate.

研究分野：複合新領域

キーワード：環境変動 古環境復元

1. 研究開始当初の背景

サンゴや二枚貝などの海洋生物は、成長する際の周囲の水温や塩分などの環境情報を記録しながら炭酸塩を主成分とする骨格や殻を作る。同様に魚類は日輪や年輪を含む耳石を作る。生物起源の炭酸カルシウムの微量元素や同位体分析による古環境の復元は、測器による観測点がまばらで樹木年輪や氷床コアによるデータが乏しい熱帯や亜熱帯地域で威力を発揮し、気候変動評価に大きく貢献した。しかしこれまでの空間分解能はただか数ミクロン、時間分解能に換算すると1週間が限界であった。

2. 研究の目的

本研究で目指すのは、技術的には固体表面での二次元の分解能が高い NanoSIMS の機能を最大限に発揮して、直径 1~5 ミクロンのスポットで炭酸カルシウム試料中の微量元素濃度や同位体比を分析することである。そうすれば、サンゴ骨格やシャコ貝殻の成長速度から推定して、これまでの分析手法ではただか1週間であった環境プロキシの時間分解能を一気に1日以下の数時間まで縮めることができる。併せて有孔虫の殻や回遊する魚類の耳石を高空間分解能で分析し、これらの行動生態を高時間分解能で復元することを目標とした。

さらに、新しい技術として、炭酸塩中の塩素などのハロゲン元素濃度を直径 3 ミクロンのスポットで測定する分析法を開発する。これまで炭酸塩中のハロゲン元素は、酸による分解後にイオンクロマトグラフィーや ICP-質量分析計により分析されてきた。従って、固体試料中の空間分解能はほとんど議論されていない。本研究で NanoSIMS によるハロゲンの局所分析法が確立されれば、まったく新しい気候指標(プロキシ)となるだけでなく、隕石や火山岩の研究にも威力を発揮すると期待される。

3. 研究の方法

NanoSIMS の改造、高度なチューニング、標準試料の開発・作成、新規分析手法の確立を行い、炭酸カルシウム試料に関して世界最高レベルの分析および解析技術を確立する。分析技術の確立と並行して、微小領域の元素・同位体組成と環境因子の関係を明らかにし、有用な指標成分の検討や、有用性の評価などを行う。具体的には、サンゴ・二枚貝・有孔虫などに関して、環境制御下で飼育した試料や、環境が詳細にモニタリングされている場所から採取した試料などの分析を行い、測定結果と環境情報を照合する。分析技術や有用な指標などを確立した後、それを様々な試料に応用する事で、超高解像度海洋古環境復元

を行う。

4. 研究成果

(1) 標準試料の作成

標準試料となる可能性のある天然の鉱床起源の炭酸カルシウム鉱物を準備し、局所領域の不均質性を調べ、標準試料として使用できる鉱物を得た。不均質がある元素については、溶液中での沈殿実験や高温高压下で拡散により均質化させる実験を行い、塩素濃度が均質な炭酸塩試料を作成することに成功した。

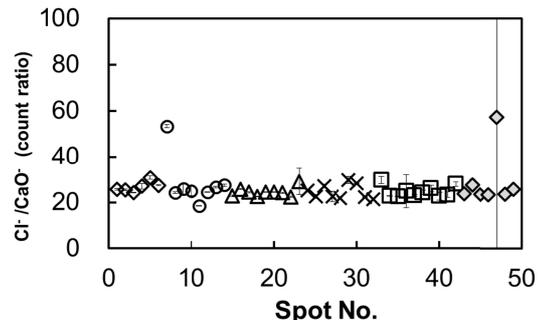


図1. 高压合成した炭酸塩試料の塩素濃度の均質性 (1RSD=8.7%)

(2) NanoSIMS の改造、分析手法の確立

NanoSIMS のソフトウェア、ハードウェアの両面から改造を施すと共に、試料の準備から分析法まですべてを見直して、微小領域の元素濃度や同位体を分析するのに最適な方法を試行錯誤して探した。まず対象とする元素が均質な鉱物試料を用いて、微小領域での濃度や同位体比が高精度で分析できる手法を検討した。特に同位体比の分析には高精度が要求されるため、様々な方法を試行錯誤し、ストロンチウムや塩素の同位体を高精度で分析する手法を確立した。また分析法の改良だけでは分析精度が上がらない場合には、試料の準備方法から見直し改良を加えた。

(3) 飼育実験および環境プロキシの評価

サンゴや有孔虫を同位体試薬でマーキングしながら飼育し、その骨格や殻を高解像度で分析した。その結果、同位体ラベルした部分は明瞭に識別できることを確認した。同位体ラベルした飼育試料の高解像度分析は、本研究が初めてであり、多くの研究に応用できる可能性があることがわかった。ラベルした部分の水温などの環境条件がわかっており、その環境情報と元素組成や同位体組成とを比較し、環境プロキシとなる元素や同位体組成を検討した。同位体ラベルに使用するカルシウムの同位体は存在度の小さい同位体であり、海水中のカルシウム濃度を変わらずに生物に取り込ませることができると、ラベルする元

素により生物にストレスを与えることなくマーキングできる画期的な方法である。有孔虫の場合、この手法を用いることで新たな殻が以前形成された殻を覆うように形成される事を明らかにし、石灰化作用が殻の局所的な元素組成に大きく影響することを明らかにした。

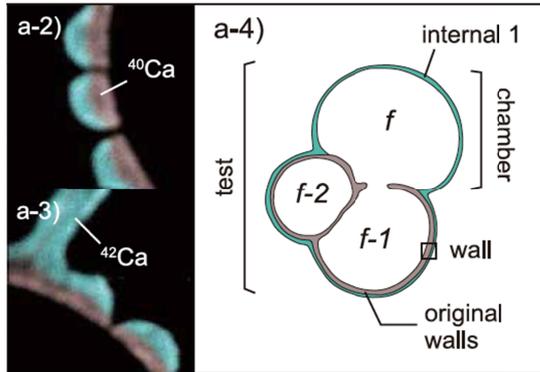


図2. カルシウムの同位体でラベルした有孔虫殻のイオン像

サンゴの場合、褐虫藻の有無によって骨格形成パターンが異なることが明らかになった。サンゴの骨格成長（石灰化）速度は昼夜で大きく異なることが知られている。これは、共生藻である褐虫藻の光合成活動によって、サンゴの昼の石灰化が促進されるためであると考えられている。海水中のCa同位体比を2日間(^{42}Ca)または半日ごと(^{48}Ca)に変えて飼育し、図で示された部位のように2日間および昼夜半日ごとの骨格成長を可視化した。その結果、褐虫藻共生ポリプでは昼の成長が夜の成長より多いのに対し、褐虫藻非共生ポリプでは昼夜の石灰化量に大きな違いがないことが示された。サンゴは褐虫藻の獲得により、石灰化量に昼夜のリズムが生まれ、褐虫藻の光合成を利用した昼の石灰化を促進していると考えられる。

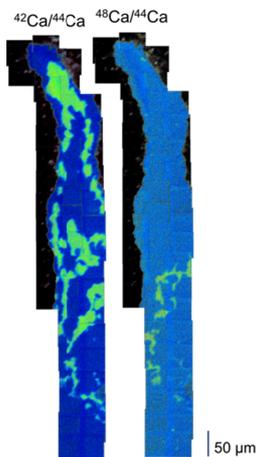


図3. NanoSIMSによる(左) $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ 、(右) $^{48}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ のマッピング像(CladeD 褐虫藻共生ポリプ)。黄色い箇所が ^{42}Ca 、 ^{48}Ca が高い部位

クラゲの場合、硫酸カルシウムで形成される

平衡石を使って移動経路の推定が可能になる可能性があるが、その形成過程やタイミングについてがわかっていなかった。そこでクラゲを ^{34}S とストロンチウムを添加した海水で飼育し、形成過程を図のように可視化した。その結果、クラゲの平衡石の成長速度は一日あたり0.2ミクロンであり、反口側で形成された平衡石が口側の末端に押し出されるように平衡包全体が成長するという形成過程が明らかになった。

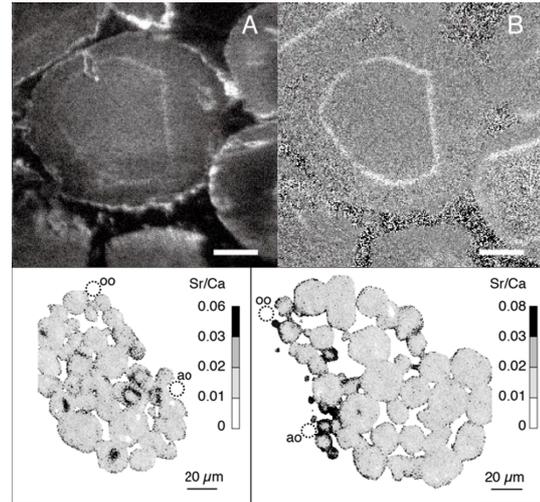


図4. クラゲ平衡石の硫黄同位体ラベル像と平衡包のストロンチウムラベル像

(4) 化石シャコ貝殻を用いた日射量の復元

日射量は、気温や降水量などと同様、気候変動に伴って変化する重要な環境要素であるにも関わらず、古い時代についてはほとんど研究が進んでいない。飼育したシャコガイ殻のストロンチウム/カルシウム比を分析し、これが日射量の変化と高い相関を示すことを明らかにしたが、それを化石のシャコガイに適用することで過去の日射量を復元することを試みた。沖縄県石垣島で、世界最大の二枚貝であるオオジャコの化石を採集し、炭素14年代を測定したところ約5000年前のものであることがわかった。NanoSIMSを使って

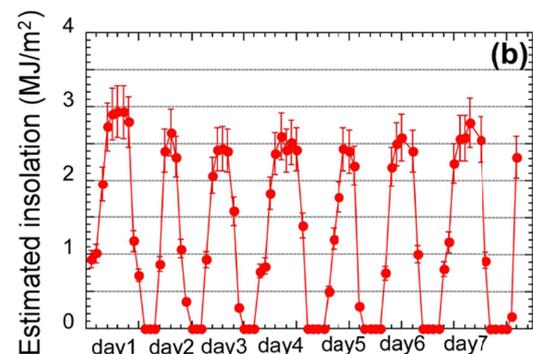


図5. 化石貝殻から復元した5000年前の日射量の日周変化

2 ミクロンの空間解像度(2~3 時間という高時間分解能に相当)で微量元素組成を分析した。その結果、冬の平均単位時間当たり日射量は、現在の晴天時の平均日射量に相当することがわかり、現在よりも温暖だったとされる約 5000 年前の日射量を復元することに成功した。

(5) 淡水二枚貝の微量元素変動メカニズム

古環境復元は炭酸塩の組成が環境パラメーターに影響を受け変化する事を前提としている。そのため信頼性の高い古環境復元のためには、炭酸塩中の元素の変動メカニズムを明らかにする事が重要である。二枚貝殻の微量元素と微細殻構造を比較する事で、生物の石灰化作用が元素変動に与える影響を評価した。その結果、微細殻構造とストロンチウムの分布は強い関係を示す事が明らかとなり、石灰化時の母液の有機物組成が殻の微量元素組成に大きく影響する可能性を示唆した。

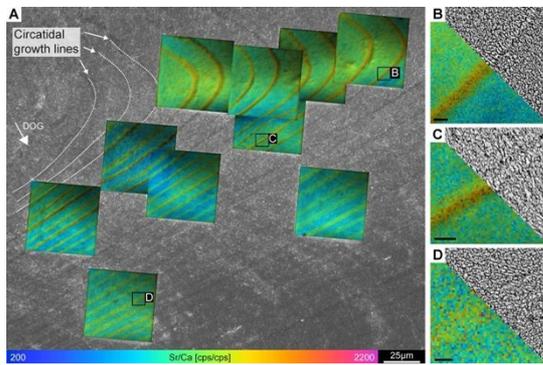


図 6 . 淡水二枚貝殻のストロンチウム濃度と微細殻構造の関係

(6) 東北沖地震による津波の影響の評価

2011 年 3 月の東北沖地震の津波を経験したと考えられる生物個体を用いて、津波の影響がどういう形で記録されるかを評価するために、二枚貝殻や魚の耳石の微量元素濃度や同位体比を測定した。岩手県沿岸で採集したムラサキガイ 2 個体は、2011 年 3 月に形成したとみられる殻の部分に、顕著に高いバリウムの濃集が認められた。また、2011 年 10 月に岩手県の川で捕獲された鮭の耳石の微量元素組成を分析した結果、耳石の縁辺部で微量元素濃度や同位体比が変動を示した。これらの結果から、沿岸および遠洋域での津波の影響が炭酸塩骨格に記録されている可能性を示した。

(7) 炭酸塩骨格内のハロゲン元素の挙動

塩素は海水中に多く存在し、海洋の生物にも多く取り込まれるため、炭酸塩骨格中のハロゲン元素を調べることはハロゲン元素が環境プロキシとなるかを評価する上で重要

である。しかしハロゲン元素を高解像度で分析した例はなく、その挙動についてはよくわかっていない。シャコ貝殻を用いて、塩素濃度を高解像度で分析したところ、季節変動を示すことがわかった。さらに解像度を上げると日周変化も見られ、殻内の塩素濃度と環境因子との関係を検討した。濃集パターンは、冬から春にかけて高く、夏から秋に低くなることがわかった。これはストロンチウムとは逆の傾向であり、生物硬化作用における陰イオンの挙動を調べる上で重要な知見となる。

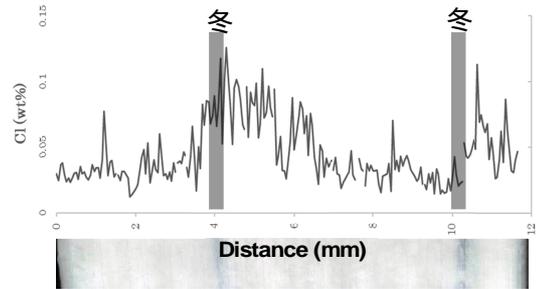


図 7 . 貝殻の塩素濃度の季節変化

一方、海底熱水活動域周辺に生息する二枚貝を採取し、その殻内のフッ素や塩素といったハロゲン元素を分析した。熱水に多く含まれるマンガンなどの元素が多い部分にはハロゲン元素も多く含まれることがあり、熱水活動を貝殻が記録している可能性を示唆した。

(8) まとめ

本研究では、海洋の古環境を高解像度で復元することを目的に、NanoSIMS を高度にチューニングし、海洋生物がつくる炭酸カルシウムの硬骨格に含まれる微量元素や同位体組成を、1~5 ミクロンの超高解像度で分析できるようにした。また同位体ラベルを用いた飼育実験により時間のマーキングを可能にし、幅広い応用の可能性を示した。本研究で確立した分析法と得られた知見は、海洋にとどまらず陸上の古環境復元にも応用でき、今後広い研究分野で格段の発展をもたらす可能性を秘めている。

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 36 件)

C.S. Füllenbach, B.R. Schöne, K. Shirai, N. Takahata, A. Ishida, Y. Sano. Minute co-variations of Sr/Ca ratios and microstructures in the aragonitic shell of *Cerastoderma edule* (Bivalvia) - Are geochemical variations at the ultra-scale masking potential environmental signals?

Geochimica et Cosmochimica Acta, 査読有, 205, 2017, 256-271.
DOI: 10.1016/j.gca.2017.02.019
L.Q. Dung, N.A. Haron, K. Tanaka, A. Ishida, Y. Sano, L.V. Dung, K. Shirai. Quantitative contribution of primary food sources for a mangrove food web in Setiu lagoon from East coast of Peninsular Malaysia, stable isotopic ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) approach, Regional Studies in Marine Science, 査読有, 9, 2017, 174-179.
DOI: 10.1016/j.rsm.2016.12.013
K. Kubota, K. Shirai, N.M. Sugihara, K. Seike, M. Hori, K. Tanabe. Annual shell growth pattern of the Stimpson's hard clam *Mercenaria stimpsoni* as revealed by sclerochronological and oxygen stable isotope measurements. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 査読有, 465, 2017, 307-315.
DOI: 10.1016/j.palaeo.2016.05.016
半澤浩美, 杉原奈央子, 山崎幸夫, 白井厚太郎. 茨城県鹿島灘産チョウセンハマグリの年齢形質と年齢推定法. 水産学会誌, 査読有, 83, 2017, 191-198.
DOI:10.2331/suisan.16-00038
H. Nomaki, J.M. Bernhard, A. Ishida, M. Tsuchiya, K. Uematsu, A. Tame, T. Kitahashi, N. Takahata, Y. Sano, T. Toyofuku. Intracellular isotope localization in *Ammonia* sp. (Foraminifera) of oxygen-depleted environments: results of nitrate and sulfate labeling experiments. Frontiers in Microbiology, 査読有, 7, 2016, 163.
DOI: 10.3389/fmicb.2016.00163
M. Hori, Y. Sano, A. Ishida, N. Takahata, K. Shirai, T. Watanabe. Middle Holocene daily light cycle reconstructed from the strontium/calcium ratios of a fossil giant clam shell. Scientific Reports, 査読有, 5, 2015, 8734.
DOI: 10.1038/srep08734
K. Shirai, B.R. Schone, T. Miyaji, P. Radarmacher, R.A. Krause Jr., K. Tanabe. Assessment of the mechanism of elemental incorporation into bivalve shells (*Arctica islandica*) based on elemental distribution at the microstructural scale. Geochimica et Cosmochimica Acta, 査読有, 126, 2014, 307-320.
DOI: 10.1016/j.gca.2013.10.050
Y. Sano, K. Toyoshima, A. Ishida, K. Shirai, N. Takahata, T. Sato, T. Komiya. Ion microprobe U-Pb dating and

Sr isotope measurement of a protoconodont. Journal of Asian Earth Sciences, 査読有, 92, 2014, 10-17.
DOI: 10.1016/j.jseaes.2014.05.024
A. Yamazaki, T. Watanabe, N. Takahata, Y. Sano and U. Tsunogai. Nitrogen isotopes in intra-crystal coralline aragonites. Chemical Geology, 査読有, 351, 2013, 276-280.
DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.05.024
堀真子・佐野有司. 高解像度の海洋古環境復元. 海洋化学研究, 査読有, 26, 2013, 5-13.
http://www.oceanchemistry.org/publications/TRIOC/PDF/trioc_2013_26_5.pdf
Y. Sano, S. Kobayashi, K. Shirai, N. Takahata, K. Matsumoto, T. Watanabe, K. Sowa and K. Iwai. Past daily light cycle recorded in strontium/calcium ratios of giant clam shell. Nature Communications, 査読有, 3, 2012, 761.
DOI: 10.1038/ncomms1763
K. Shirai, K. Sowa, T. Watanabe, Y. Sano, T. Nakamura and P. Clode. Visualization of sub-daily skeletal growth patterns in massive *Porites* corals grown in Sr-enriched seawater. Journal of Structural Biology, 査読有, 180, 2012, 47-56.
DOI: 10.1016/j.jsb.2012.05.017
K. Yamane, K. Shirai, Y. Nagakura and T. Otake. Assessing the usefulness of otolith elemental compositions for evaluating the population structure of the Pacific herring *Clupea pallasii* in northern Japan. Fisheries Science, 査読有, 78, 2012, 295-307.
DOI: 10.1007/s12562-011-0466-0

[学会発表](計112件)

K. Tanaka, A. Ishida, N. Takahata, K. Shirai, T. Watanabe, S.E. Kahng and Y. Sano. Geochemical study on precious coral skeletons: Effects of biomineralization and environmental variation. Goldschmidt Conference, 2016年6月26日~7月1日, 横浜国際平和会議場(神奈川県横浜市).
B.R. Schöne, C.S. Füllenbach, K. Shirai, N. Takahata, A. Ishida, Y. Sano. International Sclerochronology Conference, 2016年6月5日~9日, ポートランド(アメリカ).
K. Shirai. Middle Holocene daily light cycle reconstructed from the strontium/calcium ratios of a fossil giant clam shell. UTokyo AORI international workshop, 2016年6月

24日～25日, 東京大学(千葉県柏市). 樋口富彦, 石田章純, 白井厚太郎, 田中健太郎, 湯山育子, 高畑直人, 佐野有司. NanoSIMSを用いたサンゴ骨格成長の可視化と褐虫藻による寄与の評価. 日本サンゴ礁学会, 2016年12月1日～4日, 沖縄タイムスビル(沖縄県那覇市). 齋聡子, 雨宮柚衣, 杉原 奈央子, 田中健太郎, 瀬尾絵理子, 樋口富彦, 石田章純, 白井厚太郎, 高畑直人, 佐野有司. シンカイヒバリガイ貝殻に記録された熱水活動の復元. バイオミネラリゼーションシンポジウム, 2016年11月11日～12日, 東京大学(千葉県柏市). 豊川雅哉, 白井厚太郎, 高畑直人, 石田章純, 佐野有司. ミズクラゲにおける平衡石の形成過程について. プランクトン学会, 2016年9月7日～10日, 熊本県立大学(熊本県熊本市). Y. Sano, N. Sugihara, K. Shirai, M. Hori, A. Ishida, and N. Takahata. NanoSIMS analyses of Mediterranean mussel shells. Goldschmidt Conference, 2015年8月16-21日, プラハ(チェコ). 堀真子, 佐野有司, 石田章純, 高畑直人, 白井厚太郎. シャコガイの高解像度塩素分析. 日本地球化学会年会, 2015年9月16-18日, 横浜国立大学(神奈川県横浜市). 田中健太郎, 高畑直人, 石田章純. サンゴ骨格中の硫黄同位体比測定法の開発. 日本サンゴ礁学会, 2014年11月26日-12月1日, 高知城ホール(高知県高知市). 白井厚太郎, 杉原奈央子, 清家弘治. 貝殻成長線解析と安定同位体分析による二枚貝の成長様式推定～地球化学の水産学への応用～. 日本地球化学会年会, 2014年9月16-18日, 富山大学(富山県富山市). 杉原奈央子, 白井厚太郎, 堀真子, 福田秀樹, 天野洋典, 山根広大, 清家弘治, 佐野有司, 小川浩史. ムラサキイガイ貝殻が記録する大津波による環境変化. 日本プランクトン学会・日本ベントス学会合同大会, 2014年9月4-7日, 広島大学(広島県東広島市). Y. Sano, N. Sugihara, K. Shirai, M. Hori, A. Ishida, N. Takahata, Y. Fujii. Super-high resolution analysis of mussel shell by NanoSIMS. Goldschmidt Conference, 2014年6月8-13日, サクラメント(アメリカ). T. Kagoshima, N. Takahata, A. Ishida, Y. Sano. High resolution Cl and S isotope analyses in rocks and minerals using NanoSIMS. AGU Fall Meeting, 2014年12月15-19日, サンフランシスコ(アメリカ). 堀真子, 白井厚太郎, 高畑直人, 佐野有司, 倉沢篤史, 木元克典. 浮遊性有

孔虫の異常殻形成に関する研究. 日本地球惑星科学連合大会, 2014年4月28日-5月2日, 横浜国際平和会議場(神奈川県横浜市).

Y. Sano, M. Hori, N. Takahata, K. Shirai, T. Watanabe, F. Tokanai. Daily light cycle recorded in the strontium/calcium ratios of a fossil giant clam shell. AGU Fall Meeting, 2013年12月9-13日, サンフランシスコ(アメリカ).

M. Hori, K. Shirai, N. Takahata, Y. Sano, N. Kobayashi, K. Okamoto, T. Watanabe. Daily light cycle reconstructed by Sr/Ca in a fossil giant clam, *Tridacna gigas*, living in 4.6 ka, southern Japan. 日本地球惑星科学連合大会, 2013年5月19-24日, 幕張メッセ(千葉県千葉市).

〔図書〕(計2件)

佐野有司, 高橋嘉夫. 共立出版, 地球化学, 2013, 322.

〔その他〕

ホームページ

<http://co.aori.u-tokyo.ac.jp/macg/home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 有司 (SANO Yuji)
東京大学・海洋研究所・教授
研究者番号: 50162524

(2) 研究分担者

白井 厚太郎 (SHIRAI Kotaro)
東京大学・海洋研究所・助教
研究者番号: 70463908

高畑 直人 (TAKAHATA Naoto)
東京大学・海洋研究所・助教
研究者番号: 90345059

(3) 連携研究者

渡邊 剛 (WATANABE Tsuyoshi)
北海道大学・理学研究科・講師
研究者番号: 80396283