

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540505

研究課題名(和文) X線トモグラフィと地球化学指標に基づく新しい炭酸塩溶解指標の確立

研究課題名(英文) Development of new carbonate dissolution index by X-ray Tomography and geochemical proxies

研究代表者

木元 克典(KIMOTO, Katsunori)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境観測研究開発センター・主任技術研究員

研究者番号：40359162

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロX線CT(MXCT)技術による骨格密度測定手法の確立とその解析、そして地球化学的手法を用いた微量元素研究の2つの手法を用いて、炭酸塩溶解プロセスとその要因、そして骨格の地球化学的性質の研究を行った。北太平洋の観測点K2のセジメントトラップ観測により得られた浮遊性有孔虫の骨格密度には明瞭な季節性があり、年間を通して大きく変化していたことを発見した。この原因は海洋の物理環境と炭酸系の変化によるものである。また浮遊性有孔虫の骨格は異なる複数の結晶型からなる部位をもち、その化学的性質にも違いがある。これらの違いが選択的な溶解の促進と、殻の化学的性質を変化させることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We developed a novel method to know the shell density of calcareous zooplankton (foraminifera) by using Micro X-ray Computing Tomography (MXCT) successfully. We found that shell density of individual planktic foraminifers which were recovered by the sediment trap deployed at Stn. K2 (47N, 160E), North Pacific had remarkably changed seasonally. In particular, shell degradation progressed in winter season from December to April. According to observations of seawater chemistry, shell density changes might be closely associated with carbonate systems and related physicochemical parameters: vertical mixing, pH, TC02 and Omega. Geochemical proxy (strontium-calcium ratio, Sr/Ca) of individual foraminiferal shell indicated strong correlation with shell density, and it suggests that Sr/Ca of foraminiferal shells has potential to be a quantitative tracer of carbonate dissolution. These result should contribute to understand material cycles of ocean and biogeochemical cycles.

研究分野：微古生物学

キーワード：マイクロフォーカスX線CT 浮遊性有孔虫 微量元素比 海洋酸性化 炭酸塩溶解

1. 研究開始当初の背景

石灰質の骨格を持つ海洋プランクトン（有孔虫、介形虫、翼足類）は世界の海洋に分布しており、その骨格の形成・死後の溶解は海洋の炭素を中心とした物質循環に貢献するとともに、これらの化石群集および骨格形態の古生物学的・地球化学的研究は過去の海洋環境を明らかにする上で欠かせないツールとなっている。

しかし一方で、これら石灰質の骨格を持つプランクトンの化石を用いた研究には水柱中または堆積後に起こる炭酸塩骨格の選択的溶解という問題を避けて通ることができない。選択的溶解は、溶解に骨格をもつ種類や、個体部位からさきに溶解させるため、オリジナルの群集組成や骨格の形態を異なるものに変化させる。より精密な古海洋環境復元を行うには、炭酸塩溶解を考慮した骨格形態の変容過程と、その地球化学的影響を考察するプロセススタディが必須であるにもかかわらず、この分野の研究は実質的に 80 年代から進んでいない。

2. 研究の目的

そこで本研究では、この選択的溶解の本質を明らかにするため、2 つの異なる独立した手法から取り組むこととした。ひとつは最新の X 線 CT 法を用いた骨格の 3 次元画像構築からのアプローチ、そしてもうひとつは地球化学的手法、とくに微量元素元素からのアプローチである。本研究の目的は、1) 浮遊性有孔虫の個体別の形態認識法の確立、2) 石灰質プランクトンの水柱中での溶解プロセスの解明、3) 溶解による古海洋プロキシの改変の実体を明らかにすることによって、骨格の溶解量の定量と、失われた環境指標の情報を復元するためのモデル構築である。

本研究を実施するにあたり、新しい手法を導入した。それは X 線トモグラフィによる骨格密度測定法である。これにはマイクロフォーカス X 線 CT スキャナ（以下 MXCT と呼称する）が用いられる。MXCT は対象物に X 線を照射し、その X 線透過像から対象物の X 線吸収係数を求め、その三次元構造と密度の違いを非破壊でとらえることができるものである。対象物の X 線吸収係数の違いを空間的にマッピングすることにより、その対象全体の密度を精密に特定することが可能である。また非破壊であるがゆえに、測定試料をそのまま地球化学分析に供することができる大きな利点である。

3. 研究の方法

本研究を実施するにあたり、MXCT 法について 2 つのアプローチから実施することにし

た。1) 天然試料の時系列観測による環境中の骨格密度変化の把握、そして 2) 室内実験による溶解実験に基づく溶解メカニズムの解明である。形態計測技術の向上については、上記研究を行いつつ、測定方法の改善、再測定を行うことで対処した。

4. 研究成果

(1) 北太平洋における浮遊性有孔虫の骨格密度の時系列変化

試料は、北太平洋の観測点 K2（北緯 47 度 東経 160 度）に係留したセジメントトラップ試料中（150、550、1000、5000m の各水深に設置された）の浮遊性有孔虫グロビゲリナ・ブロイデスである。本種は北太平洋に産出が多い典型的な種で、世界の海洋に生息しているため、骨格密度を計測する代表種として適している。

MXCT にて骨格の密度の関数として表現される数値は 16bit イメージとして取得される平均画素値である。浮遊性有孔虫の殻はカルサイト結晶 (CaCO_3) からなり、平均画素値は X 線の透過率を示すため、この画素値を標準試料を用いて規格化することで平均 CT 値を求め、骨格の密度情報を得ることができる。平均画素値は以下の式に基づき平均 CT 値を算出した。平均 CT 値は 1 個体の総ボクセル（本研究では空間解像度 $0.8 \mu\text{m}$ であるため、1 ボクセルは $0.8 \mu\text{m}$ 四方の立方体を示す）の平均値である。

$$\text{平均 CT 値} = \mu_{\text{sample}} - \mu_{\text{air}} / \mu_{\text{calcite}} - \mu_{\text{air}} \times 1000 \quad (1)$$

μ_{sample} は浮遊性有孔虫、 μ_{calcite} は標準試料、 μ_{air} は試料中の空隙（空気層）の X 線吸収係数である。本研究では μ_{calcite} に無機炭酸塩岩を用い、これを標準試料とし、CT 値を 1000 と定義した。X 線の出力は、試料の測定の間に変動することがわかっている。このため無機炭酸塩岩を未知試料とともに毎回測定し都度補正を実行することで、1 個体中または各撮影個体間の平均画素値を規格化できる。本研究では、平均 CT 値が 600-1200 に相当する部分が炭酸カルシウムと定義される。まず、平均 CT 値が骨格密度とどのような関係にあるかを調べるため、高分解能 ICP-MS (HR-ICP-MS) を用いて、複数個体の浮遊性有孔虫 1 個体あたりのカルシウム (Ca) 重量を正確に求めた。ここで得られた Ca 重量 (分子量 40.08) から浮遊性有孔虫の炭酸カルシウム重量 (分子量 100.09) に換算した。体積は MXCT で求めた総ボクセル数より計算し、浮遊性有孔虫 1 個体ごとの真密度を計算した。この真密度と平均 CT 値をプロットしたのが図 1 である。

これによると両者は明瞭な直線関係をもつことがわかった ($R^2 = 0.92$)。すなわち平均 CT 値は密度の関数であるといえ、平均 CT 値を密度指標として使えることを意味している。

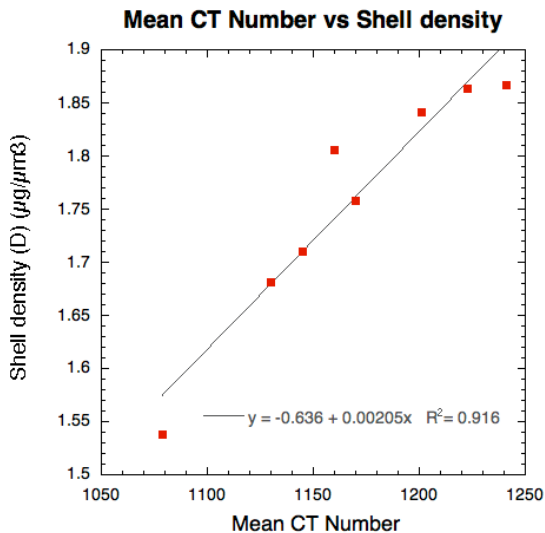


図1. 平均 CT 値と有孔虫骨格の真密度の関係を示したプロット。

次に、2008年11月から2009年11月までの1年間に係留されたセジメントトラップ中の浮遊性有孔虫骨格の平均 CT 値を、水深ごとに時系列で分析した。1年間の平均 CT 値は、約 700-1100 の間を変動し、しかも各水深で同期していた (5000m のトラップの結果のみ 1ヶ月遅れで同期)。個体ごとのばらつきが大きいものの、冬季 (12月~4月) の骨格密度の低下が著しく、とくに1月から2月については完全骨格が溶解によりほとんど残っていないという傾向は一致した。これに対し、夏季 (6~11月) の浮遊性有孔虫の骨格は高い密度を示すものが多く、平均 CT 値が 1000 より高い値を示すものが多く見られた (図2)。この季節性は、海洋の物理化学的変化、とくに炭酸系 (pH、全炭酸、アルカリ度など) の変化ときわめてよく一致していた。すなわち、冬季は二酸化炭素濃度の高い亜表層の水塊が鉛直混合により表層にもたらされ、水深 150m までの水塊が均質になる。これにあわせて海洋の pH も約 0.1 低下する (脇田私信)。水深 150m までは北太平洋の浮遊性有孔虫が生息する水深と完全にオーバーラップすることから、海洋の炭酸系の変化が浮遊性有孔虫の殻形成に影響を及ぼした可能性が考えられる。室内飼育実験報告によると、浮遊性有孔虫は海水の pCO_2 が上昇すると骨格の重量が軽くなるという結果が得

られており (Bijma et al. 1999)、この結果と整合的であるといえる。

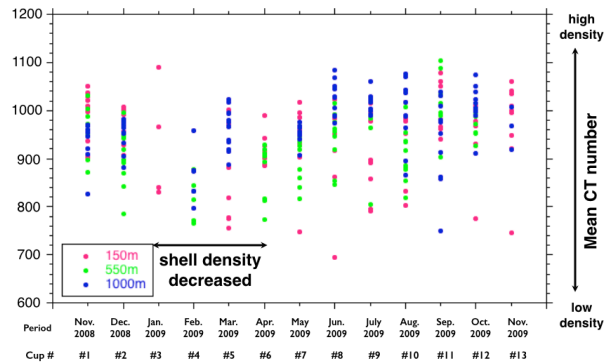


図2. 観測点 K2 における 2008-2009 年の浮遊性有孔虫骨格の平均 CT 値の時系列変化。

一方、浮遊性有孔虫の骨格内部の画像解析を詳細に行うと、密度が低下している部分は内側の骨格が優先的に溶解し、外側の骨格は保存されやすいという明瞭な傾向が観測された。この原因について明らかにするため、実験室内で CO_2 を曝気し、強制的に骨格の溶解を促進する実験を行い、骨格の溶解とその密度分布の対応を探った。その結果、高密度を示す最外殻部分 (Outer calcite) は緻密で大型の菱柱状結晶を示し、低密度を示す内殻部分 (Inner calcite) は細かい粒状結晶からなることを示していた (図3)。

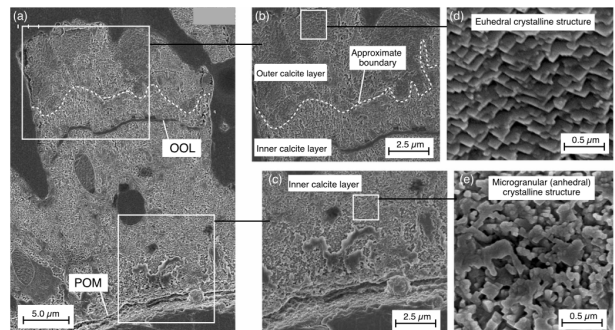


図3. 浮遊性有孔虫グロビゲリナ・ブロイデスの骨格断面の電子顕微鏡画像。内側と外側の結晶構造が異なる。(Iwasaki et al., 2015)

さらに、浮遊性有孔虫グロビゲリナ・ブロイデスの個体別重量の減少 (溶解量) は、平均 CT 値のヒストグラムの変遷パターンを解析することで、本種の初期溶解のパターンを初めてモデル化することができた (Iwasaki et al., 2015)。

これらの結果をまとめると、浮遊性有孔虫の骨格密度は一個体の中で必ずしも均質ではなく、結晶型の違いにより不均質分布を示す。骨格密度低下の原因は、主に海洋物理状態の変化に伴う海洋の炭酸系が決めている可能性が高い。また密度低下をもたらす部分

は、空隙の多い粒状結晶部位であり、この部分が選択的に溶解されることがはじめて定量的に明らかとなった。

(2) 炭酸塩骨格中の微量元素比との対応

有孔虫の炭酸カルシウム骨格の中には各種微量元素が混在している。とくにマグネシウムやアルカリ土類金属などは海洋の物理化学環境と密接に関して変動することが知られていることから、過去の海洋環境トレーサーとしての有用性がある。本研究ではこれらのなかでもっとも保守的な元素であるストロンチウム (Sr) に着目した。Sr は浮遊性有孔虫の殻のなかでは約 1.2~1.4 mmol/mol の値をとることが知られており、新生代以降の地質学的な時間スケールにおいても変動していることが知られているが、その変動の要因については必ずしも特定されていない。我々はこれまでの海底堆積物コアの浮遊性有孔虫化石の Sr/Ca の変動から、炭酸塩溶解が最も Sr/Ca に影響している可能性について指摘しており、これを明らかにするために、1 個体ごとの Sr/Ca を分析して検証を行った。

分析に用いた試料は、高濃度 CO₂ ガスの連続曝気による溶解実験で pH を強制的に低下 (約 6.0) させ段階的に溶解を行った 10 個体の浮遊性有孔虫骨格を用いた。分析には高分解能 ICP-MS を用いた。この結果、浮遊性有孔虫の Sr/Ca は、計算される骨格密度とは明確な逆相関を示すことが明らかになった (図 4)。つまり溶解が進行している個体では Sr/Ca が高く、溶解していない完全個体では Sr/Ca が低くなった。このことは、溶解が初期に進行する内側層には Sr の含有が外側層に比べて低いことを意味していると考えられる。これまで表層の海底堆積物の有孔虫殻の Sr/Ca は水深が増大するにつれ減少してゆることが知られていた (たとえば McCorkle et al., 1995; Elderfield, et al., 2000) が、上記の推測が正しいとすると、海底堆積物中の有孔虫殻の Sr/Ca は高くなってゆくはずであり、相反する結果を生じる。この原因としては、深海底の表層堆積物は溶解実験よりもはるかに長期間、未飽和な深層水にさらされているため、骨格の溶解がより進行している。これにより、最も溶解に強い最外殻層すらも溶解した結果、Sr が選択的に除去され、Sr/Ca が結果的に低くなることが推測される。今回の室内溶解実験では、浮遊性有孔虫の初期溶解過程に着目したため、これを再現することはできていないが、本件については、より多くの段階的溶解実験を行い、検証をしてゆく必要があると考えている。

いずれにしても、本研究では浮遊性有孔虫の Sr/Ca は、溶解の程度と骨格密度に強く関係した現象であることを突き止めたはじめて

の研究結果であり、炭酸塩溶解量を推定する上で新しい定量的指標になりうることを示している。

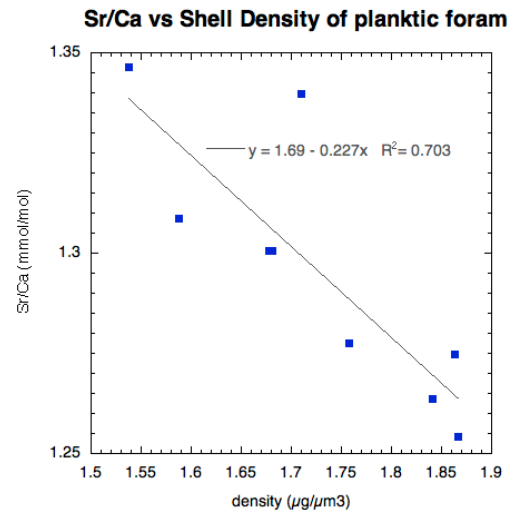


図 4. MXCT と ICP-MS 分析によって得られた骨格の真密度と Sr/Ca のプロット。

(3) 本研究のまとめ

本基盤研究の 3 年間の結果をまとめると以下ようになる。

2008 年から 2009 年に北太平洋に係留されたセジメントトラップの中に含まれる、浮遊性有孔虫の骨格密度変化は顕著な季節性を示した。低 pH、高全炭酸環境下の冬季 (12-4 月) にもっとも骨格密度が低かった。逆に高 pH、低全炭酸環境下である夏場 (5-11 月) は骨格密度の変化は小さく、高密度の骨格を保存していた。年間を通した骨格密度の変化は、海水の炭酸系の変化とよい相関性を示したことから、骨格形成は周囲の海水の炭酸系の影響を強く受ける可能性を示唆する。浮遊性有孔虫の骨格密度の違いを作る主な原因は、外側、内側の 2 層に分かれた炭酸塩結晶構造に主な要因があることが判明した。初期の骨格は粒状結晶からなるのに対し、最外殻を覆う殻は菱柱状構造であった。この結晶構造の相違は炭酸塩殻の地球化学的性質にも明瞭に表れていた。骨格中の微量元素であるストロンチウム (Sr) 含有量は、骨格の密度と明瞭な逆相関の傾向を示した。すなわち、内外層それぞれの Sr 含有量の違いがこの差異を生み出していたことを明らかにした。これは Sr/Ca を用いて骨格密度および炭酸塩溶解量を推測する新たな指標となりうる可能性を強く示唆する。

このように、マイクロフォーカス X 線 CT スキャナを用いた新しい骨格密度の解析と、地球化学的手法を用いた微量元素研究の 2 つのアプローチより、精密な炭酸塩溶解プロセスとその要因、そして骨格に表れる化学的性質の変化を初めて明らかにしたことで、有孔

虫の骨格溶解過程の理解が飛躍的に進んだ。将来的にはこの手法をさらに拡張し、現在における海洋酸性化に対する低次生態系への応答と海洋の炭酸イオン濃度の復元研究、さらに過去の海底堆積物に応用し、地質時代における海洋の炭酸系復元にむけ精度の向上を推進してゆく予定である。

<引用文献>

① Bijma, J. et al. 1999. Reassessing foraminiferal stable isotope geochemistry: Impact of the oceanic carbonate system (experimental results). In: Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic, G. Fischer and G. Wefer, (Eds) pp. 489-512, Springer-Verlag, New York, 1999.

② Elderfield, H. et al. 2000. Sr/Ca in multiple species of planktonic foraminifera Implications for reconstructions of seawater Sr/Ca. *Geochem Geophys Geosys*, 28: 1-19.

③ Iwasaki, S. et al, 2015. Observation of the dissolution process of *Globigerina bulloides* tests (planktic foraminifera) by X-ray microcomputed tomography. *Paleoceanography*, 30: 1 - 15, doi: 10.1002/(ISSN)1944-9186.

④ McCorkle, D. C. et al, 1995. Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry: $\delta^{13}C$, Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca results from the Ontong Java Plateau. *Paleoceanography*, 10: 699-714.

5. 主な発表論文

[雑誌論文] (計 1 件)

① Iwasaki, S., Kimoto, K., Sasaki, O., Kano, H., Honda, M.C. & Okazaki, Y. 2015. Observation of the dissolution process of *Globigerina bulloides* tests (planktic foraminifera) by X-ray microcomputed tomography. *Paleoceanography*, 30, 1 - 15, doi: 10.1002/(ISSN)1944-9186. (査読有り)

[学会発表] (計 6 件)

① 木元克典ほか、北極海に生息する有殻翼足類ミジンウキマイマイ (*Limacina helicina*) の現場飼育実験と殻溶解. 日本海洋学会 2015 年度春季大会, 2015 年 3 月 21 日 (東京海洋大学, 東京都港区)

② 木元克典ほか、室内飼育実験で形成された浮遊性有孔虫の骨格計測. MRC 微化石研究集会. 2015 年 3 月 1 日. (高知大学, 高知県高知市)

③ Kimoto, K. *Microfocus X-ray Computing Technique: Applications for the Ocean Acidification study*. 1st International Ocean acidification workshop for EcoAcid. 3 Nov, 2014, KIOST (Ansan, Korea).

④ 岩崎晋弥、木元克典ほか、X 線 CT 測定による浮遊性有孔虫 *Globigerina bulloides* の殻内部構造と溶解プロセスの観察, 日本古生物学会 2014 年会, 2014 年 6 月 28 日. (九州大学, 福岡県福岡市)

⑤ Kimoto, K. Research activity of the ocean acidification in JAMSTEC. Norway-Japan Marine Seminar 2014. 4, June, 2014. (国際交流会議場, 東京都港区)

⑥ 岩崎晋弥、木元克典ほか、X 線 CT を用いた浮遊性有孔虫殻 *Globigerina bulloides* の溶解プロセスと海底堆積物における保存の研究. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会. 2014 年 5 月 1 日, 2014, (パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市)

[図書] (計 1 件)

① Kimoto, K. *Planktic Foraminifera*. In: Ohtsuka, S. et al (eds) *Marine Protists: Diversity and Dynamics*. Springer Tokyo. PP639, 2015. (In press)

[その他]

ホームページ等

浮遊性有孔虫データベース

<http://www.jamstec.go.jp/res/ress/kimopy/foraminifera/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木元 克典 (KIMOTO, Katsunori)

独立行政法人海洋研究開発機構

地球環境観測研究開発センター

主任技術研究員

研究者番号: 40359162

(2) 研究分担者

佐々木 理 (SASAKI, Osamu)

東北大学総合学術博物館 准教授

研究者番号: 60222006

入野 智久 (IRINO, Tomohisa)

北海道大学 地球環境科学研究院 助教

研究者番号：70332476

(3) 連携研究者

脇田 昌英 (WAKITA, Masahide)

独立行政法人海洋研究開発機構

むつ研究所 技術研究員

研究者番号：30415989