

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：84502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651021

研究課題名(和文) ppm量元素の化学状態をプロキシとした、海洋 pH の光科学的復元法の開発

研究課題名(英文) Chemical analysis of trace elements in biogenic carbonates: development of a novel proxy for paleoclimatology

研究代表者

為則 雄祐 (TAMENORI, Yusuke)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：10360819

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000 円、(間接経費) 870,000 円

研究成果の概要(和文)：生物炭酸塩骨格中に含まれる微量元素の化学形態を指標として、古環境を読み解く新しい分析手法の開発を実施した。目的とする元素吸収端近傍で X 線エネルギーを変化させ、軟 X 線吸収分光法によって元素の化学形態を識別すると同時に、試料位置を走査しながら蛍光 X 線信号を検出し、化学形態を識別した元素分布を測定する手法を確立した。本手法を宝石サンゴ骨格中の硫黄の分析に適用し、有機硫黄ならびに無機的硫酸イオンが混在するなかで、無機硫酸が成長線と相関することを明らかにした。環境指標として微量元素を正しく解釈するためには、化学形態を識別した空間分布測定が不可欠であることを示し、古環境復元へと展開する足掛かりを築いた。

研究成果の概要(英文)：The novel analytical techniques which chemically distinguish the trace elements in biogenic carbonate have been developed as a new proxy for paleoclimatology. X-ray photoabsorption spectroscopy (XAS) is a nondestructive analytical technique for characterizing and identifying trace elements in compositionally complex natural materials. Furthermore, the combination of XAS and X-ray fluorescence analysis (XRF) using a micro-focused X-ray beam allow determination of both the chemical state of environmentally important trace elements and their spatial distribution in biogenic carbonates. A series of XRF/XAS mapping analyses clarified that the spatial distributions of sulfur compounds in Japanese pink coral (*C. e latius*) was strongly dependent on their chemical forms. The present research demonstrates that speciation analysis contributes to a more precise understanding of trace elements in biogenic carbonates as a proxy for paleoclimatology.

研究分野：軟 X 線分光分析

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：生物炭酸塩 古環境 環境指標 軟 X 線 放射光 スペシエーション 化学形態分析

## 1. 研究開始当初の背景

これまでも増して、地球表層における環境動態の解明が重要な課題となっている。全地球レベルで社会問題となっている二酸化炭素濃度の増加を例にとると、気温の上昇や海洋酸性化による生態系への影響、あるいは台風の増加や猛暑/暖冬といった、短期/長期の環境変動への影響が指摘されている[1]。例えば、海洋は大気中の二酸化炭素を大量に吸収し、CO<sub>2</sub>濃度上昇を緩和している。一方で、CO<sub>2</sub>を大量に吸収した結果、海洋は急激に酸性化しつつあり、石灰化機構を有するサンゴや貝類などの生態系が深刻な打撃を受ける危険性が示唆されている。産業革命以後、これまでに人為的に放出された大気CO<sub>2</sub>の約半分が海洋に吸収されたと言われており、2100年までに海水のpHは0.3～0.4程度低下するとの予想もある。

しかしながら、このような将来の環境変動を正確に予測するためには、まずはこれまでに環境がどのように変化してきたのかを正確に把握し、現在へと至る過程を正しく理解することが必要不可欠である。しかしながら、水温・栄養塩・海洋のpHといった基本的な古環境データでさえ未だ欠如している部分が多く残っている。例えば、海洋のpHの観測記録は過去わずか数十年程度に限られ、その実態の解明は急務となっている。

観測データが欠如している過去の気候データを復元する一つの手法として、生物炭酸塩殻中の微量元素や同位体組成の分析が進められている[2]。サンゴや二枚貝が生成する生物炭酸塩は付加成長するため、その骨格には成長線が記録される。一方で、生物炭酸塩に取り込まれる炭素・酸素の同位体組成や微量元素濃度は、周辺環境の様々な条件に依存して変化することが知られており、環境指標(proxy)と呼ばれている。そこで、生物炭酸塩骨格中の成長線を時間指標として、同位体組成の変化や微量元素濃度の変化を分析することにより、間接的に過去の気候や環境の復元が行われている[2]。

海洋のpHを復元する指標として、サンゴ中のホウ素同位体組成(<sup>11</sup>B)が注目されてきた[3]。しかしながら、この方法はホウ素水酸化物がpHに依存して異なる化学形態をとること[B(OH)<sub>3</sub>/B(OH)<sub>4</sub>]、それぞれの分子種の同位体濃縮率が20%程度異なることを利用した、間接的な手法である。この方法では、“化学

状態のpH依存性”と“同位体異常”という二つの特性を示す元素しかpH復元の環境指標となりえない。元素の化学形態を環境指標として直接利用可能な、新しい分析手法の開発が必要となっている。

## 2. 研究の目的

本研究では、生物炭酸塩骨格中に含まれる微量元素の空間分布を化学形態ごとに読み解き、“微量元素の化学状態”を古環境・古気候分析の新しい環境指標として利用する方法論を確立する。特に、pHによって化学形態を変化させることが知られているホウ素や硫黄などの軽元素を中心に、生物炭酸塩骨格中の微量元素の分析を行い、海洋のpH復元に利用できる環境指標を探索する。

その実現のため、複数のX線分光分析法を組み合わせ、スペシエーションマッピング分析法を開発する。軟X線吸収分光法(Soft X-ray photoabsorption spectroscopy:XAS)によって、試料を破壊することなく微量元素の化学形態を分析し、同じ元素でも化学形態によって共鳴エネルギーが異なることを利用する。化学形態ごとに特徴的な共鳴励起エネルギーのX線を照射して対象とする微量元素を励起し、蛍光X線元素マッピング法(X-ray fluorescence spectroscopy:XRF)によって化学形態を選択した微量元素の空間分布を観察する。化学形態を識別した生物炭酸塩中の微量元素の空間分布を高精度で読み解くことにより、これまで復元されていない古環境情報を復元するとともに、従来手法よりも高精度で古環境データを復元する方法論を確立することを目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 分析手法(XRF/XAS法)

励起エネルギーを任意に制御可能な放射光を光源として利用するため、研究は大型放射光施設Spring-8/BL27SUにおいて実施した。アンジュレータ光源で発生した軟X線は、二結晶分光器によって単色化した後、Kirkpatrick-Baez配置された集光鏡によって試料位置に集光した(図1)。分光後の光子数は $\sim 1 \times 10^{11}$  photons/sであり、試料位置におけるX線の集光サイズは $\sim 12 \times 14 \mu\text{m}$ (縦×横)であった。分析試料はパルスモータ制御されたXYZステージ上に配置し、XASならびにXRFスペクトルはともにステップスキャン法

によって測定を行った。蛍光X線信号は、エネルギーが低い軟X線領域の蛍光X線を高感度で検出可能とするため、窒化ケイ素窓を搭載した半導体X線検出器 (Silicon-Drift Detector: SDD) を用いて検出を行った。XAS, XRFいずれの測定においても、全ての測定点でXRFスペクトル情報を保存することで、励起エネルギーよりも低エネルギー領域に吸収端を持つ全ての元素に関する情報を同時に取得した。

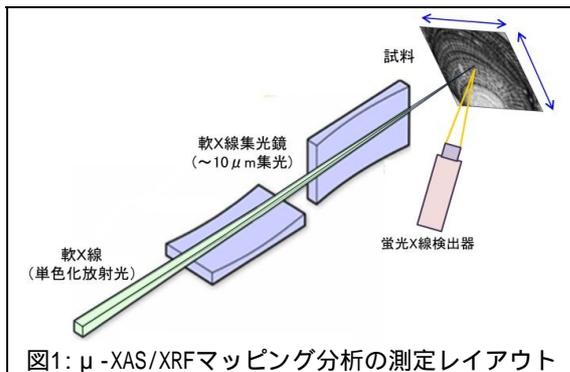


図1:  $\mu$ -XAS/XRFマッピング分析の測定レイアウト

## (2) 分析試料

分析は、2005年に沖縄近海で採取されたモイロサンゴ (DPC10: *Corallium elatius*) の骨軸を中心に実施した。*C. elatius*は宝石サンゴの一種であり、骨軸は高マグネシウムカルサイトで構成されている。自然乾燥させた試料の骨軸をエポキシ樹脂に包埋し、成長線に対して垂直方向に切断したのち、骨軸断面を#6000番相当のフィルムヤスリで研磨した。研磨された試料は超純水で超音波洗浄した後、分析に利用した。

## 4. 研究成果

### (1) 軟X線用SDD検出器の開発

軽元素から放出される低エネルギーの蛍光X線を高感度で検出するため、窒化ケイ素膜 ( $\text{SiN}_4$ ) を真空窓として使用した半導体検出器を導入し、軟X線領域の蛍光X線分析テストを実施した。

図2は、*C. elatius*の骨軸断面に2500eVの軟X線を照射し、骨軸中の微量元素分析を行った蛍光X線スペクトルである。骨軸からは、Na, Mg, Sr, P, Sといった軽元素が検出された。一方で、主成分である炭酸カルシウムの構成元素であるC, O, Caの信号強度は比較的小さい。これは、2500eVの励起エネルギーを用いているため、軽い元素のX線吸収係数が小さくなっていると同時に、これらの元素は

蛍光X線緩和確率が小さいために相対的に信号強度が弱くなっているためである。すなわち、この条件下での測定では、主成分である炭酸カルシウムからの信号が低減されるため、数10~1000ppm程度の低濃度で分布する軽元素の信号が強調され、1000~2500eVの範囲に存在する元素を高感度に分析できることが確認された。

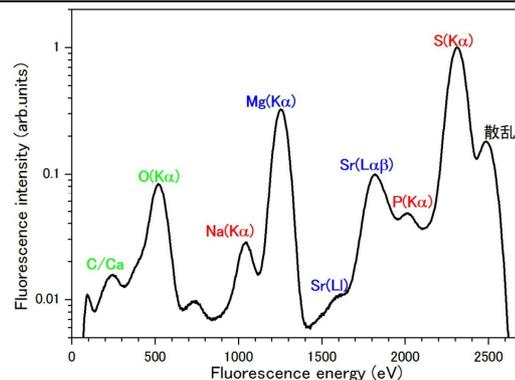


図2: *C. elatius*のXRFスペクトル。励起X線には2500eVの軟X線を使用した。位置による不均一性を排除するため、骨軸の0.5×0.5mmの領域をマッピング測定したデータの、積分スペクトルを示した。

一方で、pHの環境指標として注目したホウ素の蛍光X線信号を検出することはできなかった。さらに他の生物炭酸塩試料を対象としたXRF分析も実施したが、10,000ppmよりも低濃度のホウ素を捉えることはできなかった。原子番号が小さいホウ素のK殻励起では、蛍光緩和確率が0.002%以下と小さいとともに、真空窓の透過率が10%以下と小さいために、十分な検出感度が得られなかったことが要因として考えられる。これらの分析結果から、本手法のホウ素への適用は困難であるとの結論に至った。そこで、同じくpHの指標としての可能性が示唆され、かつ高感度で蛍光X線信号が検出されている硫黄を対象を切り替えて研究を進めることとした[4]。

### (2) XAS分析による硫黄の化学形態分析

XAS法により、*C. elatius*の骨軸断面中に分布する硫黄の化学形態分析を行った。図3には、*C. elatius*の骨軸断面内の骨軸 (赤) および共肉部 (青) ならびに、標準物質のXASスペクトルの比較を示した。

*C. elatius*中の硫黄は、観測部位によらずいずれも2481.9eVに強いピークを示した。標準試料との比較から、生物炭酸塩骨格中の硫黄は強く酸化されており、硫酸イオンが主成分であることが分かる。一方で、共肉部にX

線を照射して測定したXASスペクトルにおいては、骨軸部では明瞭に現れていない2472.2eVならびに2480eVにもピークが観測されている。XAS分析の結果は、宝石サンゴ中には、組織の部位に依存して化学形態の異なる硫黄分子が混在していることを示唆している。

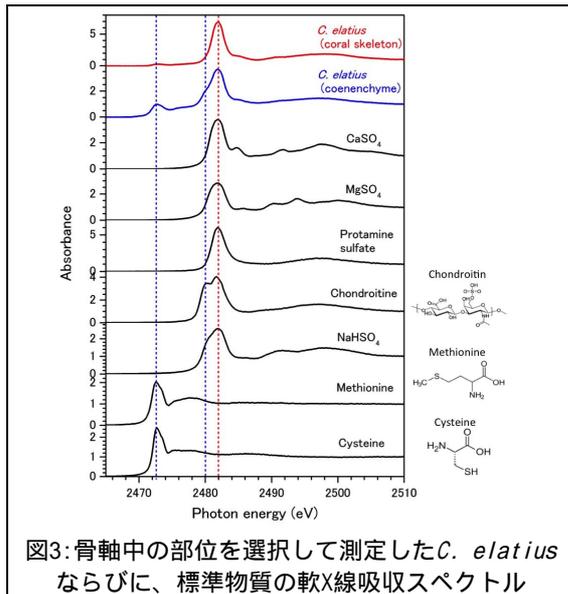


図3: 骨軸中の部位を選択して測定した*C. elatius*ならびに、標準物質の軟X線吸収スペクトル

さらにスペクトルの形状を詳細に分析した結果、骨軸中に含まれる硫黄は硫酸イオンであり、大部分は無機的な石膏( $\text{CaSO}_4$ )であると結論された。これらの無機的な硫酸イオンは、炭酸塩骨格中の炭酸イオンを無機的に置換していると考えられる。一方で、骨軸の外周部である共肉部において選択的に観測される低エネルギー領域のスペクトル構造は、標準物質のスペクトルとの比較から、S-C結合やS-H結合をもつ有機硫黄分子に帰属された。これらのピークは、有機組織である共肉部に含まれる多糖などに含まれる有機硫黄成分に起因していると考えられる。

### (3) 化学形態を識別した硫黄化合物の分布

XAS分析で特徴的に観測された、無機硫酸イオン(2481.9eV)ならびに、有機硫黄(2472.2eV)のエネルギーに励起X線エネルギーを固定し、化学形態が異なる硫黄分子の空間分布の測定を行った。図4には、*C. elatius*の骨軸における(a)無機硫酸イオン(2481.9eV)ならびに(b)有機硫黄分子(2472.2eV)の分布を示した。また、比較のため、(c)マグネシウムと(d)リンの分布についても合わせて示した。

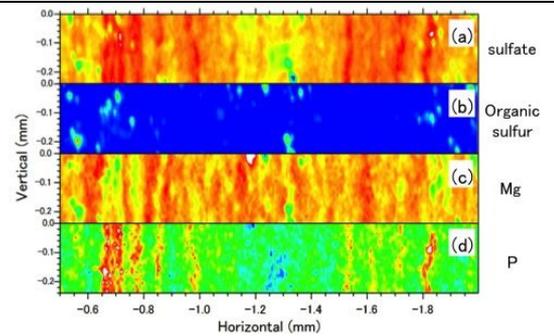


図4: 化学形態を識別した、*C. elatius*骨軸中硫黄の空間分布。比較のため、同時に測定したマグネシウムならびにリン濃度の空間分布も示した。

無機硫酸の空間分布(a)には、骨軸の成長方向に沿って、明確な濃淡模様が観測された。そこで、無機硫酸イオンの信号強度を成長方向と直角方向に積分し、周期間隔を解析した結果、周期の平均値( $138.1 \mu\text{m}/\text{year}$ )は、鉛年代測定によって決定された宝石サンゴの成長量( $150 \mu\text{m}/\text{year}$ )と良く一致した[5]。この結果から、無機硫酸イオンの空間分布に現れる周期構造は、年輪に相当する成長線であると結論した。すなわち、生物炭酸塩中の硫黄分子(無機硫酸イオン)は、サンゴの成長量解析等や、環境指標として利用できる可能性が示唆された。

無機硫酸イオンの空間分布(a)は、マグネシウムの分布と明確な逆相関を示している。宝石サンゴ中のマグネシウムは、比較的良好な古水温計になる可能性が示唆されており、これまでの研究からマグネシウム濃度が高い時期は成長期(夏)であり、低い時期は成長が遅い季節(冬)であることが知られている[6]。従って、無機硫酸イオンの取り込みは、サンゴの成長期(夏)には減少し、逆に成長が遅い季節(冬)には増加する傾向を示している。この結果は、冬期には生物の活性が低下し、石灰化母液中の $\text{CO}_3^{2-}$ 濃度が低下するため $\text{SO}_4^{2-}$ がカルサイト結晶に混入しやすくなると考えることで説明ができる。

一方で、無機硫酸イオン濃度の空間分布は、リン濃度(d)の空間分布と正相関を示している。リンは主として有機物由来であると言われており、また、サンゴはリンを栄養塩(エサ)を通して獲得していることから、無機硫酸の濃度分布に現れる周期構造は、栄養塩の供給量などを通じた生物学的な効果が働いていると考えられる。マグネシウムとの相関と合わせて、硫酸イオン濃度は、栄養塩などの間接的な指標となる可能性が示唆された。

硫黄が硫化水素の形態を持つ場合、pHが7近傍で安定構造が $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ へと変化する。そのため、生物炭酸塩骨格中の硫黄が硫化水素の形態を持つ場合には、海洋のpHの直接的な指標となることが期待される。しかしながら、今回の分析では、宝石サンゴ中の硫黄は、大部分が硫酸イオンの形態であった。硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )から安定構造が硫酸水素イオン( $\text{HSO}_4^{2-}$ )へと変化するためには、pHが3よりも低くならなければならない。今回の測定結果からは、 $\text{HSO}_4^{2-}$ は検出されていない。この結果は、現在の海洋のpHから考えると妥当な結果であり、宝石サンゴ中の硫黄の化学形態は、pHの指標としては適正が低いと考えられる。

有機硫黄分子は局所的に不均一に分布していることが確認できるものの、無機硫酸に見られる明瞭な周期構造は観測されなかった。従来、生物炭酸塩中の硫黄は有機物の指標になると考えられてきた[7]。しかしながら、本研究結果は、宝石サンゴ骨格においては明瞭な成長線を示しているのは無機硫酸であり、成長線の形成に対する有機硫黄分子の寄与は小さいことを示唆している。本研究では、生物炭酸塩中の微量元素は、同一の元素であっても多様な化学形態をもつ分子が混在しているとともに、化学形態に依存して部位と濃度に強い依存性があることを示している。この結果から、微量元素が持つ環境指標としての意味を正しく解釈し、微量元素を環境指標として利用するためには、化学形態を識別した微量元素の空間分布測定が不可欠であることを実験的に確認することができた。

## 総括

本研究課題では、化学形態を識別した微量元素の空間分解能を高精度で分析可能なXAS/XRF法を開発した。微量元素の化学形態を区別した空間分布測定は、微量元素が持つ環境指標としての意味をより正確に解釈することが可能になるとともに、同じ元素であっても化学形態ごとに異なる環境指標として分析可能であることを示すことができた。化学形態からpHを直接的に復元可能な環境指標を発見するには至らなかったが、本研究課題の実施により、生物炭酸塩骨格中の微量元素の化学形態を環境指標として利用し、新たな古気候・古環境復元へと広く展開するための足掛かりを築くことができた。

## 参考文献

- [1] 例えば、IPCC第4次報告書; E. Jansen, et al., *Paleoclimate*, In: "Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change" 433-497 (2007).
- [2] 鈴木淳、シンセシオロジー、5, 80 (2012)
- [3] D. Lemarchand, J. Gaillardet, É. Lewin and C. J. Allègre, *Nature*, 408, 951-954 (2000)
- [4] J.N. Berry, Massachusetts Institute of Technology, Master Thesis, (1998)
- [5] 長谷川浩、山田正俊、“宝石サンゴの炭酸塩骨格の化学分析”、サンゴの文化誌、岩崎望編
- [6] D. Vielzeuf, et al., *Chem. Geol.* 355, 13-27 (2013)
- [7] Y. Dauphin and J.-P. Cuif, *Ann. Sci. Nat. Zool. Biol. Anim.* 20,73-85(1999)

## 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 4 件)

- (1) T. Yoshimura, A. Suzuki, Y. Tamenori and H. Kawahata, "Micro-X-ray fluorescence-based comparison of skeletal structure and P, Mg, Sr, O and Fe in a fossil of the cold-water coral *Desmophyllum sp.*, NW Pacific" *Geo. Marine. Lett.* 34, 1-9 (2014), DOI:10.1007/s00367-013-0347-x
- (2) N. T. Luan, M. A. Rahman, T. Maki, Y. Tamenori, T. Yoshimura, A. Suzuki, N. Iwasaki, and H. Hasegawa, "Distribution of trace element in Japanese red coral *Paracorallium japonicum* by  $\mu$ -XRF and sulfur speciation by XANES:Linkage between trace element distribution and growth ring formation" *Geochim. Cosmochim. Acta*, 127, 1-9 (2014), DOI: 0.1016/j.gca.2013.11.023
- (3) T. Yoshimura, Y. Tamenori, N. Iwasaki, H. Hasegawa, A. Suzuki and H. Kawahata, "Magnesium K-edge XANES spectroscopy of geologic standards" *J. Synchrotron*

Rad.20, 734-740 (2013),  
DOI: 10.1107/S0909049513016099.

(4) T. Yoshimura, Y. Tamenori, A. Suzuki, R. Nakashima, N. Iwasaki, H. Hasegawa and H. Kawahata, "Element profile and chemical environment of sulfur in a giant clam shell: insights from micro X-ray fluorescence and X-ray absorption near edge structure." *Chem. Geology*, 352, 170-175(2013),  
DOI:10.1016/j.chemgeo.2013.05.035

〔学会発表〕(計 9 件)

(1) 為則雄祐、吉村寿紘、Luan Trong Nguyen、長谷川浩、鈴木淳、川幡穂高、岩崎望、"  $\mu$ -XRF/XASスペシエーションマッピングによる化学形態を区別した生物炭酸塩中硫黄化合物の分布測定" 第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2014年01月11日~2014年01月13日, 広島

(2) 吉村寿紘、為則雄祐、高橋修、Luan Trong Nguyen、長谷川浩、岩崎望、黒柳あずみ、鈴木淳、川幡穂高、" 生物起源炭酸カルシウムにおけるマグネシウムの化学形態" 2013年度日本地球化学会, 2013年09月11日~2013年09月13日, 筑波

(3) 為則雄祐、吉村寿紘、Luan Trong Nguyen、長谷川浩、鈴木淳、川幡穂高、岩崎望、" スペシエーションマッピングによる化学形態を区別した生物炭酸塩中硫黄化合物の分布観察" 2013年度日本地球化学会, 2013年09月11日~2013年09月13日, 筑波

(4) 為則雄祐, " 高輝度軟X線を用いたXAFS分析: 計測の基礎と先端応用" 第93回日本化学会年会(招待講演), 2013年03月20日~2013年03月26日, 草津

(5) 為則雄祐、吉村寿紘、Luan Trong Nguyen、長谷川浩、岩崎望、鈴木淳、川幡穂高、" 軟X線  $\mu$ -XRF/XAS法による生物炭酸塩骨格中微量軽元素の化学形態分析", 第25回放射光学会年会・合同シンポジウム, 2013年01月12日~2013年01月14日, 名古屋

(6) 吉村寿紘、鈴木淳、為則雄祐、川幡穂高、" 冷水サンゴ *Desmophyllum sp.* 骨格の微量元素に記録された古環境情報と骨格微細構造

の影響" 2012年度古海洋シンポジウム, 2013年01月07日~2013年01月08日, 柏

(7) 為則雄祐, " 宝石サンゴ骨軸中微量元素の化学形態分析を指向した軟X線  $\mu$ -XAFS法の開発" 日本分析化学会第61年会(招待講演), 2012年09月19日~2012年09月21日, 金沢

(8) 吉村寿紘、黒柳あずみ、為則雄祐、川幡穂高、" 浮遊性有孔虫殻におけるリンと硫黄の分布" 2012年09月10日~2012年09月13日, 2012年度日本地球化学会, 博多

(9) 為則雄祐、吉村寿紘、Luan Trong Nguyen、長谷川浩、岩崎望、鈴木淳、川幡穂高、" 軟X線  $\mu$ -XRF/XAS法による生物骨格中微量軽元素の化学形態分析" 2012年09月10日~2012年09月13日, 2012年度日本地球化学会, 博多

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

為則 雄祐 (TAMENORI YUSUKE)  
公益財団法人高輝度光科学研究センター・  
利用研究促進部門・副主幹研究員  
研究者番号: 10360819