

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610187

研究課題名(和文) 海洋の生物地球化学循環を駆動する有機金属化合物の分子・原子レベル動態解析

研究課題名(英文) Molecular/atomic-level analysis of metal-bearing compounds for in-situ proxy of marine biogeochemical cycling

研究代表者

吉村 寿紘 (Yoshimura, Toshihiro)

東京大学・大気海洋研究所・助教

研究者番号：90710070

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：海洋や海底堆積物中に存在する金属は海洋生物によって利用され生化学プロセスを駆動している。陸域からの碎屑物の供給量が少ない西赤道太平洋で採取された堆積物試料について金属(鉄・亜鉛・銅・マンガン・モリブデン)濃度測定とSr放射性同位体比による年代を決定した。また、湿式分離によって抽出した脂質、タンパク質、色素などの画分について誘導結合プラズマ質量分析装置での金属濃度の測定を行った。また、有機物濃度が非常に高い海水の濃縮塩田に発達した微生物マットおよび、その関連堆積物について金属の化学形態分析ならびに高塩水の金属濃度測定を実施し、化学形態のその場分析を行い試料の堆積環境に関する知見を得た。

研究成果の概要(英文)：The amount of bioessential metals play a key role in marine biogeochemical processes as a limiting factor for vital reactions. Quantitative analysis of metal-bearing compounds may be able to indicate in situ proxy for biological activity. I measured down-core data of bioessential metals (Fe, An, Cu, Mn, Mo), and radiogenic Sr isotope ratios in a Quaternary sediment core recovered from the West Caroline Basin in the western equatorial Pacific. Following chromatographic separation of lipid, protein, and pigment fractions, metal concentrations were measured with a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer. I also measured dense benthic microbial mat of solar salterns which harbor surprisingly diverse microorganisms. The in situ geochemical signatures and sediment fabrics of salt deposits allows proposing a past depositional environment with marked impact on the benthic biota of the depositional basin.

研究分野：地球化学

キーワード：有機金属化合物

1. 研究開始当初の背景

海水中に存在する微量金属元素（濃度が 1ppm 以下であるもの）の中でも、Be、Fe、Ni、Cu、Zn、Ge、Ag、Cd、Ba、Ra の濃度は海域や深さ、季節などによって大きく変動する (Bruland and Lohan, 2003 など)。これらの元素は生体必須微量元素 (bioessential trace metals) と呼ばれ、例えば Fe は光合成や窒素固定に必須であることが知られている (表 1)。海水中の微量元素と同位体組成の分布調査を行う国際プロジェクト GEOTRACES でも Fe、Cu、Zn、Cd は測定項目の“key parameter”として位置づけられており (GEOTRACES Science Plan, 2006)、海洋の生物地球化学循環を駆動する重要な因子となっている。

生化学プロセス	重要な微量元素
炭素固定	Fe, Mn
窒素固定	Fe, Mo (?V)
脱窒	Cu, Fe, Mo
硝化	Cu, Fe, Mo
メタン酸化	Cu
有機窒素利用	Fe, Cu, Ni
有機リン利用	Zn
毒性	Cu, As (?Cd, Pb)

表 1. 生化学反応に必須な微量金属元素 (Morel et al., 2003)。

環境中の生体必須微量元素はその名の通り濃度が極めて少なく、生化学反応の制限元素として働く。例えばモリブデン (Mo) は窒素固定の必須金属であるが、酸化的な条件下では極めて溶解しやすいため、例えば土壌中では降雨の影響で Mo が欠乏することが予想される。このため Mo を土壌系に保持する何らかの機構が存在すると考えられてきたが、近年の分析機器の高度化を背景として微量元素の化学種の同定が可能となった。Wichard et al. (2009) *Nature Geoscience* では土壌中の Mo の化学形態分析を行い、Mo と植物由来のタンニン類が錯形成することで土壌からの溶出を防いでいることを示した。自然界では微生物の窒素固定によって溶存窒素ガス (N₂) から有機態窒素を合成し、生態系に加わった窒素は様々な化学形態 (NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺) で生物に利用される。生態系由来の物質が作用することで土壌中で窒素固定反応が継続して起こり、土壌生態系にとってもっとも重要な栄養塩の一つである窒素を得ていることを示唆している。

また、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの主要元素も生体必須元素である。例えばカルシウムは無機反応と

生体反応の双方の過程で必要不可欠な元素である。生物学的機能として、カルシウムイオンは生体反応の開始剤や電価担体の役割などを担う。主要元素は海水中に多量に溶存しているため、不足することはない。反対に、生命体が成立する過程において細胞が機能を発揮するためには、細胞内からナトリウムイオンとカルシウムイオンを排出して濃度を低下させる必要がある (西井ほか, 2001)。Ca²⁺濃度の制御が重要とされ、これは生命体が ATP などのリン酸化合物をエネルギー源として使うことと深く関係しており、ATP の代謝過程で細胞内に生じる無機リン酸は、多量の Ca²⁺ が存在下ではリン酸カルシウムとなり、生命体は代謝活動を維持することができなくなる可能性がある。主要元素も微量元素と並んで海洋の生体反応を駆動する重要な環境条件として作用する。

2. 研究の目的

海洋および海底堆積物の生物地球化学循環は、海洋の食物連鎖や地球表層の炭素循環に影響を与える。生化学反応を駆動する微量元素の動態について、特に化学形態に関する知見がまだまだ乏しい。本申請では海洋の生物地球化学反応に関わる必須金属について、海水と海底堆積物中の微量必須金属の化学形態の決定ならびに定量手法の開発と応用に取り組んだ。

本研究では、陸域からの碎屑物の供給量が少ない西赤道太平洋で採取された堆積物試料について金属 (鉄・亜鉛・銅・マンガン・モリブデン) 濃度測定と Sr 放射性同位体比 (87Sr/86Sr) による年代を決定した。また、湿式分離によって抽出した脂質、タンパク質、色素などの画分について誘導結合プラズマ質量分析装置での金属濃度の測定を行った。また、有機物濃度が非常に高い海水の濃縮塩田に発達した微生物マットおよび、その関連堆積物について金属の化学形態分析ならびに高塩水の金属濃度測定を実施し、化学形態のその場分析を行い試料の堆積環境に関する知見を得た。

3. 研究の方法

研究調査船「みらい」MR14-02 航海 (2014 年 2~3 月) で採取した西赤道太平洋の堆積物を分析対象とした (図 1)。本海域は陸源物質の流入が少なく、水塊中で生産された生物起源粒子が主な構成物である。陸域からの無機鉱物の流入が少なく微量元素のバックグラウンドが低いので、海洋中で生産された粒子の沈降・堆積過程における微量元素利用の検

証には最適な分析試料である。
 表層 0 m から 20 m まで微量元素の化学種



図 1. 本研究で使用した赤道太平洋・西カロリン海盆で採取された堆積物コア試料。石灰質軟泥からなる。

(無機溶存態や有機物との錯体など)ごとに深度プロファイルを作成し、海底堆積物中で微生物が利用可能な微量元素の化学形態とその深度変化を検討する。湿式分離によって抽出した脂質、タンパク質、色素の画分について誘導結合プラズマ質量分析装置での金属濃度の定量を行った。

また、有機物濃度が非常に高い海水の濃縮塩田に発達した微生物マットおよびその関連堆積物について高輝度放射光施設で金属の化学形態分析を実施し、化学形態の非破壊・非抽出分析を行った(図 2)。通常室内分析機器では実現不可能な高感度 X 線吸収分光分析を行い、微量元素の化学形態を決定する。液相と固相の両面から、詳細な微量元素動態の解析を行う。

4. 研究成果

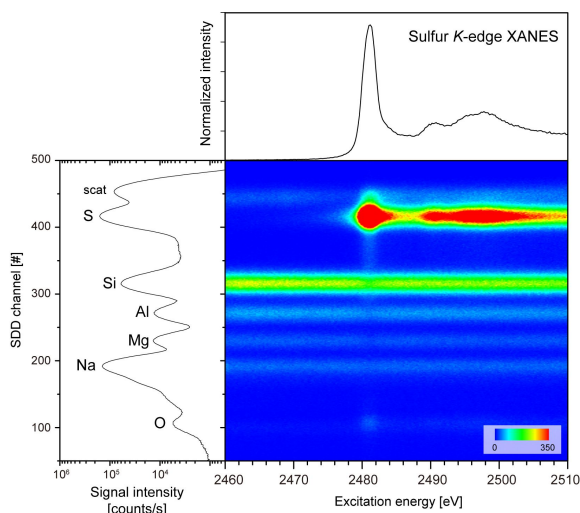


図 2. SPring8 で高塩環境から沈殿した鉍物試料の軟 X 線分光分析を行った際の XRF・XAS データ。主要の硫黄とマグネシウムについて化学形態分析を実施した。

水深 3855 m と 2447 m から得られた約 15 メートルの堆積物試料 2 本について堆積物試料のバルク金属濃度、ならびに間隙水の主要・微量元素濃度の測定を行った。特に間隙水試料の金属濃度に大きな変化が認められ、3855m の試料に関しては銅・マンガンは深度と伴に増加傾向、亜鉛・モリブデン表層 4m で大きく増加しその後減少に転じた。鉄には大きな変化が認められなかった。2447m の試料については 3 倍の解像度で間隙水の採取を行い、鉄には約 1m の振幅で増減が認められ、モリブデンは深度とともに減少した(図 3)。

本コア試料について、Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を用いた堆積物の沈殿年代を決

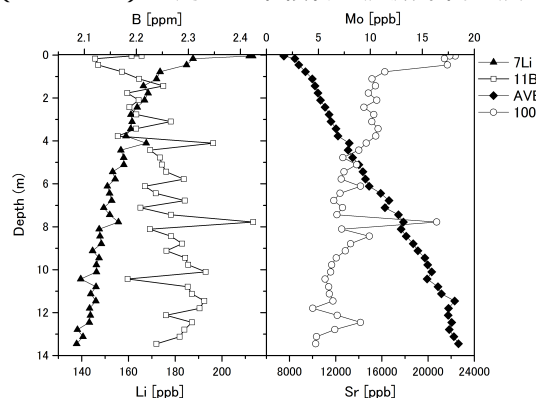


図 3. MR14-02 コアから抽出した堆積物間隙水の微量元素濃度の鉛直分布。

定を行った。堆積物試料から選別した浮遊性有孔虫 *Globorotalia tumida* のみを選別し、過塩素酸、水酸化ナトリウム、過酸化水素の混合液でクリーニングを行った後、表面電離型質量分析装置で同位体比の測定を行った。Sr 同位体比は表層 0.15 m で最も高い値 (0.7091719) を示し、最深部では 13.92 m では 0.7090630 まで漸減した。これは地質時代の海水 Sr 同位体比の変動と非常に良い一致を示し、過去 314 万年間に形成された地層であることが判明した。これは同試料から得られた地磁気年代の記録とも非常に良く一致する。

また、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) での有機溶媒の導入を行うために、有機溶媒試料導入キットと酸素ガスを用いた測定条件の決定を行い、良好な検量線が得られた。赤道太平洋の堆積物試料について中性脂質、酸性脂質、タンパク質、色素画分の金属濃度の測定を行った結果、いずれも検出限界以下であった。

本海域は陸源物質の流入が少なく、水塊中で生産された生物起源粒子が主な構成物であり、陸域からの無機鉱物の流入が少なく微量金属のバックグラウンドが低いので海洋中で生産された粒子の沈降・堆積過程における微量金属利用の検証には最適な試料であるが、有機金属化合物ならびに色素化合物も検出できなかった。この結果を踏まえ、有機物濃度が非常に高い海水の濃縮塩田に発達した微生物マットおよび、その関連堆積物について金属の化学形態分析ならびに高塩水の金属濃度測定を実施した。また、同様の堆積環境で形成された 550 万年前の堆積物試料 (図 4) について、放射光分析を用いた非破壊・非抽出

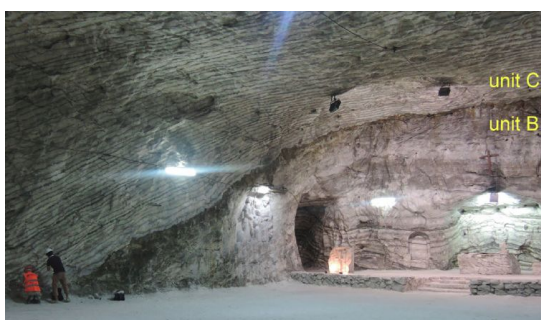


図 4. イタリアで採取した高塩環境で形成された堆積物試料の調査写真。

の化学形態分析を行い試料の堆積環境に関する知見を得ることに成功した。

X 線吸収微細構造によるマグネシウムと硫黄の化学形態分析 (図 5) を行った結果、マグネシウムは硫酸塩鉱物として存在していることが判明した。海水の主成分陽イオンのマグネシウムとカリウムの塩については、反応性の高いアルカリ金属のカリウムが沈殿しにくい。またアルカリ土類金属のマグネシウムの性質のいくつかはカルシウムよりも原子番号が大きい他の二族元素 (Ca, Sr, Ba) と全く異なることが知られており、厳密にはアルカリ土類金属には分類されない。その特徴の一つはマグネシウム硫酸塩が易水溶性であるのに対し、硫酸カルシウムが難水溶性であることである。よってマグネシウム塩は海水の濃縮が進んだ高塩環境においても沈殿は起こりにくく、析出には海水に対して 70 倍の濃縮を必要とする。マグネシウムはともに生体必須元素であるが、あまりにも高濃度になると生化学反応を阻害する。塩化マグネシウム溶液における生物の生息限界の閾値は 2.3 mol kg^{-1} で、海水の濃縮率にしておよそ 40 倍であることが報告されている (Hallsworth *et al.*, 2007)。このことは本堆積物試料が沈殿した環境下は微生物の生息限界を上回る高塩環境であったことを意味する。

また、同一試料について μ -XRF を実施し、軽元素の二次元マッピング測定を行い、酸素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、

ケイ素、硫黄が検出された (図 2, 左)。その結果、マグネシウム硫酸塩が高濃度で含まれる

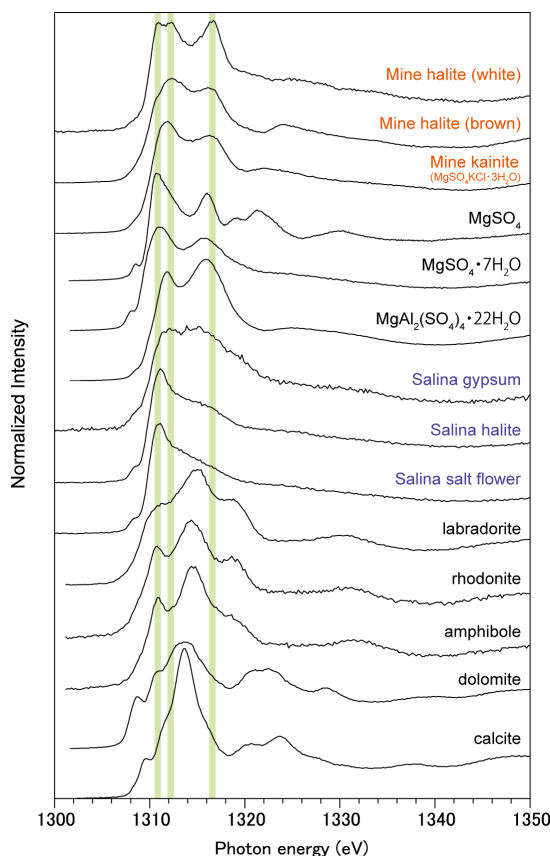


図 5. 塩田の堆積物ならびに中世代に形成された岩塩試料の Mg-XANES データ。Mg が溶解度の非常に高い硫酸塩として存在していることを示す。

部位は多量のアルミニウム、ケイ素が含まれており、また炭素同位体比の測定を行ったところ 1000ppm 程度の炭酸塩鉱物も含有していることが判明した。これらの分布様式からマグネシウム硫酸塩に過飽和の高塩水は浅海部で蒸発が進行し非常に高濃度に濃縮されたものが堆積盆の深部に流入し、その後沈殿したものと結論した。このとき海盆スケールで微生物すら生息できない極限環境が広がったことが示唆される。

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 2 件)

Yoshimura, T., Kuroda, J., Lugli, S., Tamenori, Y., Ogawa, N. O., Jiménez Espejo, F. J., Isaji, Y., Roveri, M., Manzi, V., Kawahata, H. and Ohkouchi, N. (2016). An

X-ray spectroscopic perspective on Messinian evaporite from Sicily: Sedimentary fabrics, element distributions, and chemical environments of S and Mg. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(4), 1383 - 1400, doi:10.1002/2015GC006233.

吉村 寿紘, 井上 麻夕里 (2016) 海洋におけるカルシウムの地球科学と安定同位体指標, 海の研究, 25, 81-99.

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) Yoshimura, T., Wakaki, S., Kuroda, J., Yamazaki, T., Takagi, H., Kimoto, K., Sakuramoto, Y., Ishikawa, T. and Ohkouchi, N., A Quaternary $\delta^{88/86}\text{Sr}$ record from planktonic foraminifera in equatorial Pacific sediment of West Caroline Basin, 26th Goldschmidt Conference, 2016年6月26日~7月1日, パシフィコ横浜, 横浜市.

(2) Isaji, Y., Kawahata, H., Kuroda, J., Yoshimura, T., Ogawa, N.O., Suzuki, A., Shibuya, T., Lugli, S., Jimenez-Espejo, F.J., Manzi, V., Roveri, M., Ohkouchi, N., Effects of increasing salinity on the biogeochemical cycle of the hypersaline biomat: Insights from the isotopic composition of pigments, 26th Goldschmidt Conference, , 2016年6月26日~7月1日, パシフィコ横浜, 横浜市.

(3) Isaji, Y., Kawahata, H., Yoshimura, T., Kuroda, J., Ogawa, N.O., Lugli, S., Jimenez-Espejo, F.J., Manzi, V., Roveri, M., Tamenori, Y. and Ohkouchi, N., Carbon and nitrogen stable isotope measurements and X-ray photoabsorption spectroscopy of microbial-mat-containing gypsum crust in modern saline pan, European Geoscience Union General Assembly 2015, 2015年4月12日~4月17日, ウィーン, オーストリア.

(4) Wakaki, S., Yoshimura, T., Kuroda, J., Ohkouchi, N. and Ishikawa, T., Isotopic analysis of ng-sized Nd by total evaporation TIMS and its application to foraminifera samples, 25th Goldschmidt Conference, 2015年8月15日~8月21日, プラハ, チェコ共和国.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉村 寿紘 (TOSHIHIRO YOSHIMURA)

東京大学大気海洋研究所・海洋底科学部門・助教

研究者番号 : 90710070