

生物源炭酸塩の古環境間接指標の開発と応用

2009年9月 地球海洋環境学分野 76887 吉村寿紘
指導教員 川幡穂高教授

キーワード：古水温計，酸素・炭素同位体比，Mg 同位体比，多重検出器型 ICP-MS

1. はじめに

生物源炭酸塩に含まれる元素比や同位体比といった化学組成は，生物の生息時における水温や水の化学組成によって決定される．そのため，化石試料や現生試料の化学組成を分析することにより，様々な時間スケールでの環境情報の復元が可能である．地球表層の物理化学条件のうち，海水温は最も重要なパラメータの一つであるため，現生生物殻の元素比・同位体比と生息水温の関係式を得ることで，生物殻による定量的な古水温復元が行われてきた．

本研究では，（1）養殖淡水真珠貝 *Hyriopsis* sp. (Unionidae)の酸素同位体比，炭素同位体比および（2）深海サンゴと造礁サンゴのマグネシウム(以下 Mg)同位体比の分析を行い，湖水の古環境復元と，生物骨格形成時における Mg 同位体分別時の温度依存性について検討を行った．

2. 霞ヶ浦産淡水真珠貝 *Hyriopsis* sp.の酸素・炭素同位体比

二枚貝は海域および淡水域の様々な環境に生息しており，生息年数と共に新しく付加される炭酸カルシウムの殻を有している．本研究では，世界最大級の淡水二枚貝 *Hyriopsis* sp.を用い，殻の同位体組成・内部構造と生息地の環境データとの高解像度の対比を行った．

試料には生息履歴が判明している養殖個体を用いた．殻は外層，中層，内層の三層構造からなり，鉍物組成はいずれもアラレ石であった．殻の最大成長軸に沿って外層から粉末試料のサンプリングを行った．殻の酸素同位体比（以下 $\delta^{18}\text{O}$ ）には7回の周期変動が認められ，*Hyriopsis* sp.の養殖年数と一致した．水温と湖水の $\delta^{18}\text{O}$ の記録，および殻の内部構造から，*Hyriopsis* sp.の殻は $\delta^{18}\text{O}$ について湖水との同位体平衡下で沈積していた．また，高水温期の酸素同位体比には短周期変動が認められ，降水による湖水の酸素同位体比変動の影響が顕著であった．夏期における湖水の $\delta^{18}\text{O}$ 変動の振幅は二週間あたり最大2‰と見積もられる．また，殻の内部構造には明瞭な

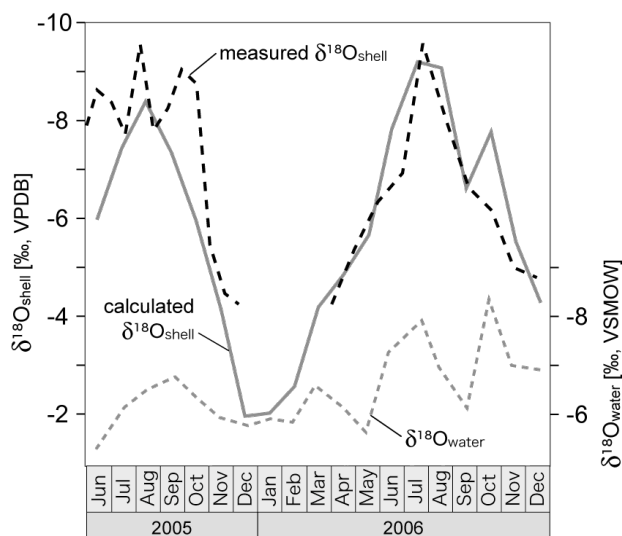


図1. 殻の酸素同位体比の実測値と湖水の $\delta^{18}\text{O}$ と水温から計算した殻の $\delta^{18}\text{O}$ の対比．

不連続面が観察され、その位置は $\delta^{18}\text{O}$ の正の各ピークと一致した。このことは *Hyriopsis* sp. は水温 $\sim 10^\circ\text{C}$ 以下では殻形成が停滞していたことを示す。同様の不連続面は夏期にも観察されるが、不連続構造の形態および形成時期は年によって異なっていた。夏期の湖水温は生息期間内ではほぼ一定であったため、夏期の成長障害輪の形成は、大雨や湖水の酸素濃度の低下などが原因であったと考えられる。

3. 造礁・深海サンゴの Mg 同位体組成

これまで古環境学分野における同位体比研究の多くは、同位体間の相対質量差の大きい酸素や炭素などの軽元素を用いてきた。しかし近年の分析技術の進歩によって、軽金属や重元素の同位体比を迅速かつ高精度に測定することが可能となり、新しい環境プロキシとして期待されている。本研究では、炭酸カルシウムの主要な共沈元素である Mg に着目し、同位体比分析手法の開発と生物骨格の Mg 同位体組成を報告する。海洋における Mg の滞留時間は 1,300 万年と非常に長いため、生物殻の Mg 同位体分別が温度依存性を示せば、第三紀後期～第四紀という長い時間スケールで使用可能な新しい古水温指標となることが期待される。

試料は造礁サンゴ、深海サンゴおよびオオジャコガイを用いた。液体クロマトグラフィーによる炭酸カルシウム試料からの Mg 分離、および多重検出器を備えた磁場型 ICP-MS (MC-ICP-MS) での高精度 Mg 同位体比測定手法の開発を行い、殻試料の分析を行った。塊状および枝状造礁サンゴの $\delta^{26}\text{Mg}$ は $-0.89\sim -0.97\text{‰}$ 、深海サンゴは $-2.65\sim -2.30\text{‰}$ 、オオジャコガイは -2.58‰ であり、生物種によって明瞭な差が認められた。炭酸カルシウムにおける 2 価イオンの同位体分別は、結晶系、沈殿速度、生物学的効果 (Vital effect) が大きく影響を与えると考えられる。造礁・深海サンゴ骨格は無機炭酸塩に近い分別係数を示したが、沈殿条件が造礁サンゴと同程度であるオオジャコガイは $\sim 1.5\text{‰}$ 低い値を示した。二枚貝の石灰化母液は海水と比較して Mg に枯渇した組成であることが知られているため、Mg の輸送プロセスに起因する生物学的効果が働いていると考えられる。また、深海サンゴ試料は水深 100～1,500m から採取したものをを用いた。これは生息場所の年平均水温にして $2.5\sim 19.5^\circ\text{C}$ に相当する。骨格の Mg 同位体比と生息水温には $0.0078\text{‰}/^\circ\text{C}/\text{amu}$ の温度依存性が認められた。これは深海サンゴの Mg 同位体比が中深層水の水温指標となる可能性を示唆している。生物骨格における Mg 同位体比の温度依存性の報告は本研究が世界初となり、生物骨格の Mg 同位体比が水温の新規プロキシとなる可能性を示す結果である。

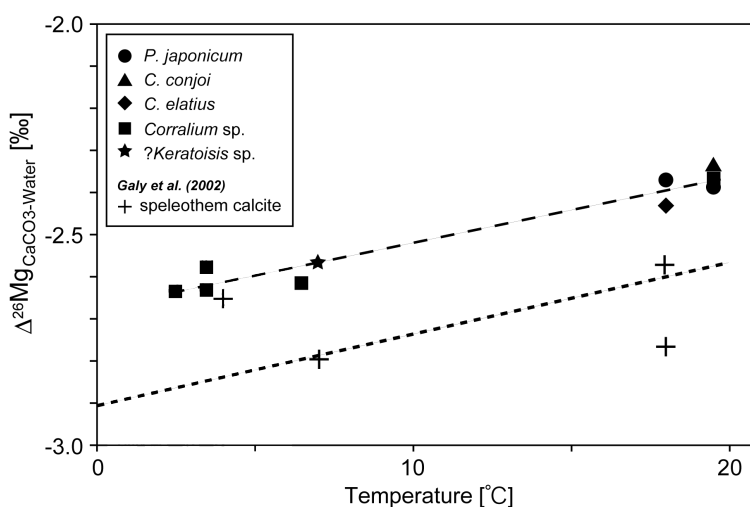


図 2. 深海サンゴの Mg 同位体分別の温度依存性

Development and application of paleoenvironmental proxy in biogenic calcium carbonate

Sep. 2009, Department of Global Marine Environment 76887 Toshihiro Yoshimura
Supervisor: Hodaka Kawahata

Keywords: Paleo-thermometer, Oxygen and Carbon isotopes, Mg isotope, MC-ICP-MS

1. Introduction

Biogenic calcium carbonates of marine organisms have been used for paleoenvironmental reconstruction under the assumption that stable isotope ratios and elemental ratios of biogenic carbonates are controlled by physiochemical conditions in the ambient water. A great number of researches have been focused on establishing the valid paleo-thermometer because the water temperature is the most fundamental parameter to control earth's surface environment.

In this study, I present (1) oxygen and carbon isotope profiles and the morphological structure of the cultured freshwater pearl mussel (*Hyriopsis* sp., Unionidae) shell and pearl, and (2) Mg isotope compositions of deep-sea and hermatypic corals and temperature dependence of Mg isotope fractionation in deep-sea corals.

2. Oxygen and carbon isotope records of cultured freshwater pearl mussel *Hyriopsis* sp. shell from Lake Kasumigaura, Japan

Marine and freshwater bivalve shells have been used for paleo-environmental and paleo-ecological reconstruction. In this study, I describe the shell structure and isotopic records of a cultured freshwater pearl mussel specimen and of a pearl from the specimen. The obtained chemical profiles were compared with observed physicochemical profiles to assess the controlling factors of chemical compositions of freshwater mussel shell.

The number of first-order fluctuations of $\delta^{18}\text{O}$ of the outer shell layer along the maximum growth axis was consistent with the number of cultured years. The dominant factor controlling annual $\delta^{18}\text{O}$ fluctuations was water temperature with a minor contribution from the variation in $\delta^{18}\text{O}$ of ambient water, especially during the rainy season. The $\delta^{13}\text{C}$

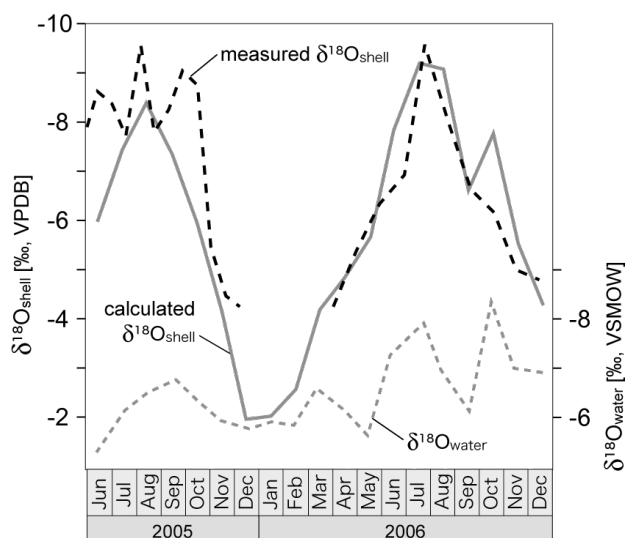


Figure 1. Comparison of measured $\delta^{18}\text{O}_{\text{Shell}}$ and calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{Shell}}$

values were approximately constant throughout the life of the mussel, suggesting that the contributions of body size to $\delta^{13}\text{C}$ of the shell were minor. Five disturbance rings coincided with the five winter peaks of the $\delta^{18}\text{O}$ profile, indicating winter growth cessation below approximately 10°C . In contrast, morphological observations and $\delta^{18}\text{O}$ profile suggest that summer growth cessation may be caused by occasional events such as heavy rains, as the decrease of dissolved oxygen concentration. The $\delta^{18}\text{O}$ profile and shell structures indicated that shell aragonite was precipitated at close to equilibrium conditions with respect to the oxygen isotope composition of the ambient water. *Hyriopsis* sp. shells can potentially be used for reconstruction of past hydrologic conditions.

3. Mg isotope composition in hermatypic and deep-sea corals

Recent developments in mass spectrometers allow exploring new stable isotope like Ca and Mg as new proxies in paleoceanography. In this study, the author focused on Mg isotopic compositions of biogenic CaCO_3 . Because Mg has a long residence time in seawater, Mg isotope ratios of biogenic shells are expected to become new valid paleo-thermometer during past dozens of million years.

High precision Mg isotope analysis technique on modern and fossil biogenic CaCO_3 was developed. Heavier Mg isotopes were depleted in biogenic skeletons relative to seawater. Hermatypic and deep-sea corals were lower in $\delta^{26}\text{Mg}$ values by 1.0 and 2.5 ‰ compared with seawater, respectively. Giant clam was more depleted in heavy isotopes relative to hermatypic corals. Both mineralogy and precipitation rate were not thought to be the main factor controlling the large isotope fractionation of giant clam. The plausible explanation for this large isotope fractionation is vital effects during the Mg uptake from seawater into calcifying fluids. Moreover, clear temperature dependence of Mg isotope fractionation was observed in deep-sea corals. The Mg concentrations and the relationship between Mg/Ca and temperature of three genus of deep-sea corals were also plotted on the same range and the regression line of inorganically precipitated calcite. These consistency between inorganic and deep-sea corals is possibly the result of strong mineralogical control on Mg isotope fractionation. The obtained temperature dependence of Mg isotope fractionation in biogenic CaCO_3 implies Mg isotopes as new environmental proxy for water temperature.

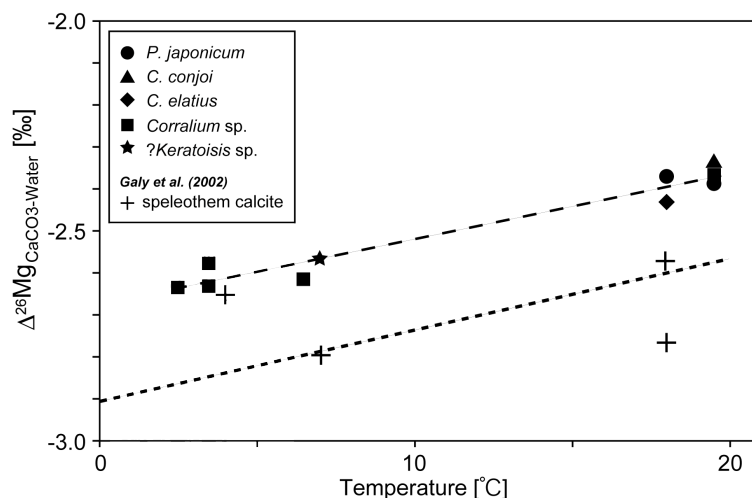


Figure 2. Temperature dependence of Mg isotope fractionation in deep-sea corals