

珪藻が変える海洋化学，地球環境

赤木 右*

はじめに

海洋でのケイ酸の分布は，表層で欠乏し深層で富む，典型的な栄養塩型の鉛直分布を示す。ケイ酸塩の海洋循環で珪藻が中心的な役割を担っていることの表れである。また，珪藻は海洋の中で最も大きな一次生産者である。その一次生産の大きさは地球全体のそれのおよそ4分の1を占める。言い換えれば，固定される大気中の二酸化炭素の1/4は珪藻の身体を作る材料になる。したがって，ケイ素は珪藻を通して炭素の循環に大きく関わることができる。また，ケイ素と炭素以外の元素の循環に珪藻がどう関わっているかは，ほとんど議論されていない。本論説においては，珪藻が多く陸に起源を持つ元素（陸源元素）の循環に深く関わっていること，炭素循環，過去の地球環境への影響についての可能性を論説する。

古くから続く，珪藻ケイ酸殻中の不純物の問題

珪藻ケイ酸殻は含水無定形ケイ酸であるオパールを主成分としていることはよく知られている。しかし，それがどのくらい純粋なオパールであるかについては明らかではない。微小な珪藻ケイ酸殻を物理的に単離することの難しさに加え，この問題に対して未解決のまま終止符を打つような研究が，珪藻ケイ酸殻の姿を煙に巻いてしまったといえる。まず，その研究の歴史を概観する。

20世紀になるまでは，珪藻ケイ酸殻の量を知るためにケイ酸殻の選択的な溶解（化学的分離）に力が注がれてきた。そのためには，ケイ酸殻はオパールと仮定して，それのみを化学的に溶解する方法が提案された（Mortlock and Froelich, 1989）。オパールは反応性の高い物質であり，オ

パールは溶解するか（Dixit *et al.*, 2001），さもなくばAlを吸着し，化学的に別の形へと変化する（Houston *et al.*, 2008; Koning *et al.*, 2007）。海洋生物学にとっては堆積物中の珪藻の量はオパールの量である程度代表できるので、『珪藻殻 = オパール』とする捉え方でも許容されるべきかもしれないが，化学の視点からはそれは常に珪藻の量の過小な見積りを与えているということに注意する必要がある。しかし，筆者がもっと大きな問題と感じることは，Mortlockらの一連の仕事が，多くの研究者に『珪藻殻 = オパール』を既成の事実として信じ込ませたことである。21世紀になると珪藻殻にAlの存在を示すいくつかの論文（Gehlen *et al.*, 2002; Machill *et al.*, 2013）が発表される。しかし，一旦叩き込まれた『珪藻殻 = オパール』とする考えは現在でも地質学や地球化学の多くの論文で応用され続けている。例えば，珪藻土の珪藻の化学的特徴を調べるときにAlと相関する成分を除くこと（Xiong *et al.*, 2012）や，堆積物から過去の珪藻活動を読み取るにはもっぱらオパールだけに注目し，Alは粘土鉱物に由来するものとして常に除かれてきた。

希土類元素の循環

筆者が珪藻ケイ酸殻の成分が曖昧さを残したまま放っておくことができないと強く感じたきっかけは，珪藻ケイ酸塩中にAlと希土類元素の存在を認めると，今まで困難だった海洋の希土類元素の鉛直分布の解釈を著しく簡単にできることが分かったからである。その時，珪藻ケイ酸殻中の希土類元素の濃度は，海水に溶解している濃度では説明できないほどの高濃度であり，未知の供給源

*九州大学理学研究院地球惑星科学部門教授

の存在を示唆していた。次に、そう判断した過程を説明する。(希土類元素の地球化学に慣れていないとかなり分かりにくいので、次節に読み飛ばして頂いても構わない。)

希土類元素はAlと同じで、主に3価のイオンとして存在し、陸源元素である。通常、Laから始まる14種のランタニド元素とScとYを指す。本稿では、ランタニド元素を希土類元素と呼ぶ。希土類元素を用いる利点は、14種の希土類元素の性質が非常によく似ているために、海洋の元素の循環についてより深い洞察が得られる可能性があることである。著者もそれを期待して、希土類元素の循環について何らかの知見を得るために、沈降粒子の希土類元素組成を調査した。海洋の元素循環は、基本的には粒子相と海水との間の元素の移動、すなわち相互作用で決まる。海水中において、粒子成分は、炭酸塩(主に円石藻や有孔虫の殻)、酸化物(FeやMnの水酸化物)、ケイ酸塩(岩石の破碎粒子や風化した粘土、アルミノケイ酸塩など)、リン酸塩(主に動物の骨や歯)、オパール(珪藻の殻)、有機物などに大別される。今まで、オパールを除く全ての粒子相が、希土類元素を運ぶ相として報告されてきた。海洋では、希土類元素はケイ酸と同様、栄養塩型の分布を示すことが知られ、粒子が沈降する際に粒子から希土類元素が溶け出さなければならない。しかし、決定的な役割を担っている単独の相は未だ浮かび上がっていない。そのため、海洋における希土類元素の循環は不明のままであった。そのような状況の中で、筆者は珪藻生産性の高いベーリング海の沈降粒子中の希土類元素を測定した。

著者は、珪藻殻が含まれるケイ酸塩画分の希土類元素を測定した(Akagi *et al.*, 2011)。この画分には珪藻のケイ酸殻だけでなくアルミノケイ酸塩が含まれることが予想され、相当量のAlが含まれるであろう。当初、珪藻ケイ酸殻を構成するオパールの生産量の大きい時期の試料について、Alがアルミノケイ酸塩に由来するとして、アルミノケイ酸塩粒子の影響を除くと、珪藻ケイ酸殻

の希土類元素濃度を求めることができると考えていた。しかし、思いがけず、Alによって補正した補正後の組成ではなく、補正前の組成は以下で紹介する素晴らしい特徴を持っていることが分かった(Akagi *et al.*, 2013)。

海水柱では、珪藻ケイ酸殻は沈降しながら溶解し、ケイ酸イオンを放出する。その時同時に、珪藻ケイ酸殻に含まれる希土類元素のイオンも放出されると仮定する。珪藻ケイ酸殻中の濃度(A)からケイ酸の鉛直分布を基にケイ酸殻より放出されたと推定された各希土類元素濃度(B)を計算できる。それと実際に観測された濃度(C)との差(D)は何か除去された希土類元素の濃度をあらわしていることになる。(D)/(C)は、除去された(溶存相から粒子相に移行した)成分と溶存相の成分の比、すなわち粒子相と溶存相との分配比に相当する。珪藻ケイ酸殻中の濃度(A)に

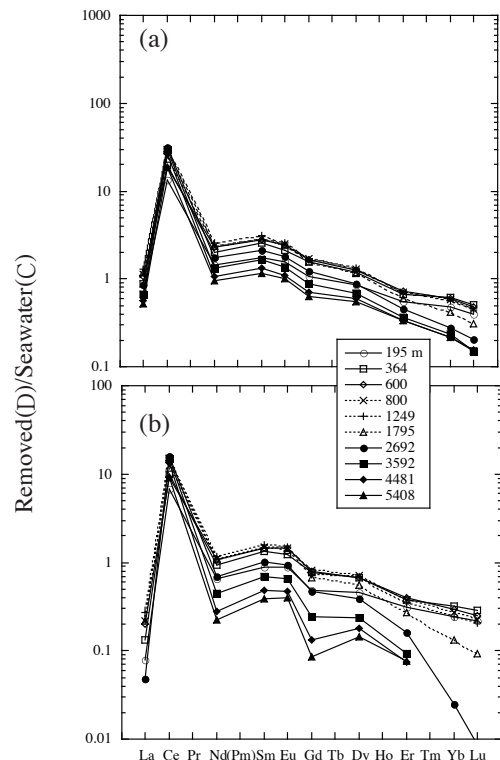


図1. 珪藻ケイ酸殻が溶解する時に希土類元素も溶解すると仮定して、海水から除かれる希土類元素の量(C)と存在する量(D)の割合(Akagi *et al.*, 2013) (a) 沈降粒子中のケイ酸画分に含まれるAlがもともと珪藻ケイ酸殻に含まれるものとした場合 (b) 沈降粒子中のケイ酸画分に含まれるAlがアルミノケイ酸塩に由来するとして、珪藻ケイ酸殻に含まれる成分を補正した場合

補正前の組成を用いて、(D)/(C) を全ての観測水深で求めると、どの観測水深でも全ての希土類元素が同じような相対値を示す(図 1-a, 対数軸上に表すと元素間の相対濃度が等しいと、線の折れ曲がりの格好が同じになることに注意)のに対し、補正後の組成を(A)に用いると、(D)/(C)は水深が変わると符号も異なる不揃いの値を示した(図 1-b)。ここで相対値という言葉を用いたのは、(D)/(C)は粒子相の量にも依存する筈であるのに、粒子相の量は観測していないからである。(観測していたとしても、粒子は短時間に沈降するので、意味を持つかどうか分からない。)一元素のみを用いて(D)/(C)を求めると、(D)は粒子の量に左右されるので、単にバラバラの値を示すと予想されるが、この値を14個の希土類元素について並べると、図 1-a に示したような規則性が現れる。これこそ希土類元素が地球化学のトレーサとして優れている理由を象徴している。

(D)/(C)は、先に述べたように、粒子相と溶存相との分配比に相当すると考えられるから、常に正で、しかも、水深によって希土類元素を分配する粒子相が大きく変化しなければ、ある程度一定の相対値になると考えられる。全希土類元素の示す(D)/(C)の特徴(これをパターンと呼ぶ)は海洋では炭酸塩の示す分配比とよく一致していた。以上より、著者は次のような結論を導いた(Akagi, 2013; Akagi *et al.*, 2011)。

1. アルミニウムを用いて補正した後の組成よりも、補正する前の組成が調和的な描像を導いたので、アルミニウムと補正前の希土類元素はそのまま珪藻ケイ酸殻に含まれていたもの、すなわちバイオジェニックなものである。
2. (D)/(C)の示した特徴(図 1-a)から、海水柱の希土類元素は炭酸塩への吸着により除かれる。
3. さらに定常状態を仮定した考察により、除去された量の希土類元素を補うために、表層からかなりの量の希土類元素が供給され

ていなければならない。

しかし、これらの結論は非常に強い批判にさらされた。ケイ酸殻の成分を直接分析をしていないではないか。オパール量と希土類元素量の逆相関を示しているのに、オパール中には元素は少ないはずである。酸化物や有機物は無視しているのか。どのようにして、表層で珪藻が表面に付加された希土類元素を吸収するか。などの批判である。

多くの批判に対しては容易に回答が見つかるが、回答が困難な批判は、珪藻が表面に供給された希土類元素を吸収し、ケイ酸殻中に取り込むプロセスに関するものである。表層に付加された希土類元素は、希土類元素が陸源元素であることを考えると、陸から風などで運ばれたケイ酸塩の粒子として供給されたものであろう。珪藻は希土類元素を海水に溶けたものでなく、ケイ酸塩粒子から吸収していなければならないとしたら、一体どうやって吸収するのだろうか。では、規則正しい(D)/(C)の特徴は単なる偶然として片付けるべきだったのだろうか。しかし、このような特徴はほとんどの海洋で認められることがわかった(Nishino, 2019)。

アルミニウムの存在

どのようにして、珪藻がケイ酸殻中にケイ酸塩鉱物中の希土類元素を取り込むかに関しての難題は棚上げしておいて、まず珪藻ケイ酸殻にAlが含まれていることを確認した。分析電顕や透過型電子顕微鏡を用いて、Alの分析を行った。写真(図 2)を見ると、Siの存在を示す高輝度の領域にAlも万遍に存在していることが分かる。この特性X線の強度からAlの濃度を定量値にはかなりの誤差を伴うが、0.4%から1%程度含まれている。ちなみにこの値は、私達がバイオジェニックなAlととらえている沈降粒子のケイ酸画分のICP発光分析による分析値によく一致する。

Alイオンはopalに対し極めて親和性が高く、opal表面に速やかに吸着される(Houston *et al.*, 2008)。存在するAlは沈降時に吸着したもののか

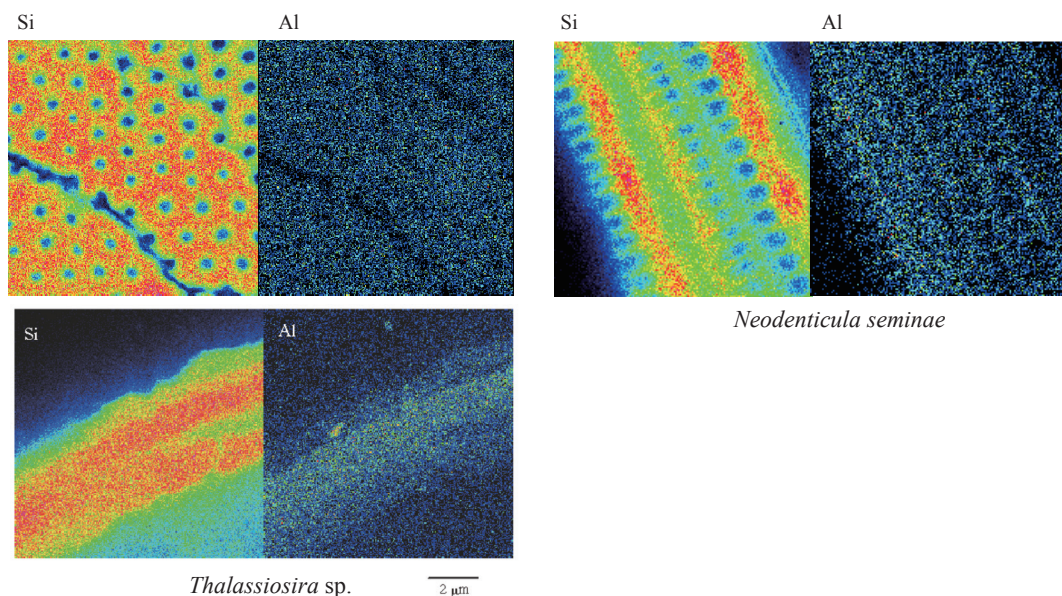


図2. 分析電子顕微鏡による元素マッピング像 (Emoto, 2016)

もしれない。しかし、この電顕のマッピングは表面は内部を切り出したものであり、その可能性は少ない。恐らく、もともとの珪藻ケイ酸殻に含まれていたものと判断できる。Alが吸着するとopalの溶解度が低下することが知られている (Dixit *et al.*, 2001)。もともとの珪藻ケイ酸殻に含まれていたAlの濃度を求めるためには、オパールの選択的溶解によるバイアスを除く必要がある。オパールの一部はAlを残して溶解すると考えられる。そのため、Alの濃度は溶解の進行につれ増加するであろう。そのため、Alの濃度は高目に見積もられることになる。どのようにして、上の章で求めた値がもともと含まれる珪藻ケイ酸殻の真のものであると言えるのだろうか。幸運にも、その糸口を希土類元素の一元素であるCeを用いて探ることができた。

凝集体の溶解速度論の応用

ベーリング海で採取したケイ酸塩画分中の希土類元素、Alの濃度を、オパールのフラックス (単位時間単位面積あたりの沈降量) に対してプロットすると、常に下図に示した様な双曲線様の関係を示す (図3-a)。すなわち、オパールのフラックスが小さい時は、これらの元素の濃度が上がり、オパールのフラックスが大きくなると濃度は低く

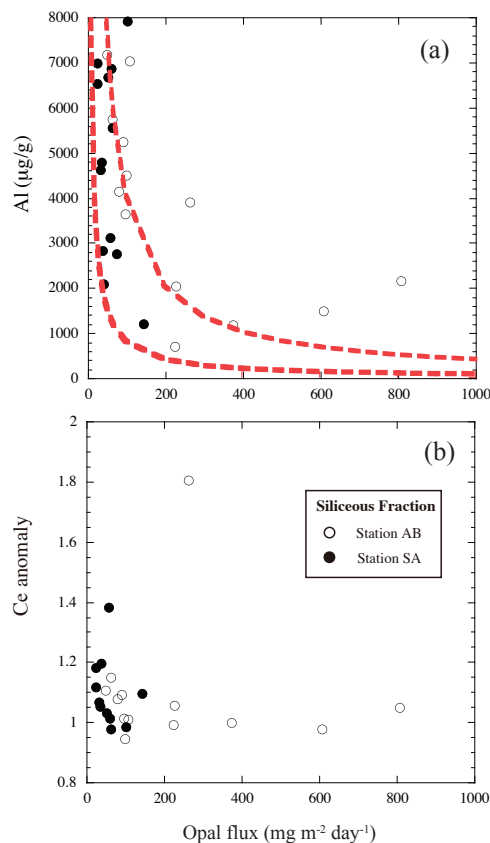


図3. (a) ケイ酸画分中のAlとオパールフラックスとの関係 (Akagi *et al.*, 2013; Akagi *et al.*, 2011) 図中の赤色の破線は珪藻ケイ酸殻がAlを含まないとした時の陸源物質 (Alの濃度の異なる2種類の陸源物質を想定) と珪藻ケイ酸殻の混合線 (b) ケイ酸画分中のCe異常とオパールフラックスとの関係
セディメントトラップ設置地点 AB ベーリング海 SA アリューシャン列島の南

なり、一定値に収束する。普通この関係は、これらの元素をほとんど含まない珪藻ケイ酸殻とより高濃度を含む粘土などの陸源物質の二つの端成分の混合によって説明される。粘土が珪藻殻によって希釈されているという解釈である。この時に、珪藻ケイ酸殻がこれらの元素を含まない端成分を仮定すると、この双曲線はうまく再現できないことに注意する必要がある（図3-aの二本の破線）。このことは珪藻ケイ酸殻にはこれらの元素がもとと含まれていることを示唆している。

しかし、この解釈には別の問題が残る。希土類元素が示すCe異常の変化（図3-b）を説明できないことである。先に、希土類元素は互いに化学的性質が類似していると述べたが、正確に言うと希土類元素の中でCeだけが4+の電荷を取りやすく、そのため外れた挙動を示す。Ce異常を数値化する時に、Ceの濃度を周期律表のCeの両隣の元素（LaとPr）の値と比較する。Ceの濃度が両隣の元素の濃度と整合的であれば1、両隣の元素より高ければ1より大、逆に低ければ1より小さくなる。希土類元素は、お互いに化学的性質が類似しているために、岩石や鉱物を含む地球上の多くの物質ではCeは連動性を示し、Ce異常はそのためにほぼ1になる。海水においてCeは他の希土類元素とは異なる酸化数を持つため、Ce異常が現れることがある。さて図3-bの場合、これを通常の二つの端成分の混合で説明すると、陸源物質が1より大きなCe異常を持っていないといけない。しかし、このような物質はジルコンしか知られていない。ジルコンには4価のCeが同じ価数のZrに置き換わって入っている。しかし、X線解析では、ジルコンは認められなかった。このCe異常の謎は、以前に野崎らによっても報告されていた。それはマリアナトラフで採取した沈降粒子中のケイ酸画分で、筆者らが報告したCe異常よりずっと大きい4程度の異常が報告され、野崎らも解釈に苦しんでいた（Lerche and Nozaki, 1998）。

酸化数の異なるCe（4価）は、難容性のCeO₂

となり、3価のCeと比べはるかに溶解しにくいという性質を持っている。筆者らは珪藻ケイ酸殻の凝集体の溶解速度論を提案して、この現象を説明した（Akagi, 2013; Akagi *et al.*, 2011）。珪藻は度々凝集体を作る（Alldredge and Gotschalk, 1989）。その時に生産性の高い海域では、珪藻の密度が高いために、大型の凝集体を作ると仮定した。大型の凝集体は、一個の珪藻あたりの海水に接触する面積が小さいだけでなく、速く海水柱を降下するため、溶解の程度が小さくなる。溶解の程度の小さい時はCe異常は1に近いが、溶解の程度が大きくなると、異常酸化数を持つCeの溶解残りが顕著になり、異常が1より大きくなるという考えである。（実際には内部には海水を取り込んだフワフワした凝集体となっている。理論的な考察から、溶解挙動は内部の海水の量に依存しないことが分かる（Akagi, 2013）。）この考えをAlにも適用すれば、これも図の双曲線をよく再現する。野崎らが観測した大きなCe異常も、ベーリング海より小さな珪藻生産性の海域に対応して、より激しい溶解を受けていたと考えられるので、提案した凝集体の溶解速度論と整合的である。ここで溶解の逆の現象に吸着があり、上の文章で、“溶解しにくい”を、“吸着しやすい”に置き換えても、同じような双極線で表される関係を与える。Alも4価のCeと同様に溶解しにくい成分を構成するので、図3-aに示した濃度変化は凝集体の溶解速度論によって説明できる。以上の議論より、珪藻凝集体の溶解（ないし吸着）速度論は、ある程度大きな生産性の時は、溶解ないし吸着のほとんど起きていない、本当の（バイアスのない）珪藻ケイ酸殻の組成を示しているという結論を導いた。

凝集体の溶解速度論はCe異常を説明するための仮説に過ぎない。この説を証明するためには、実際に同じ場所で凝集体を統計的に意味を持つ程度でも観測して、その挙動を調べる必要がある。時間とお金のかかる仕事である。実際に珪藻凝集体の溶解速度論が働いていることを示す証拠を、

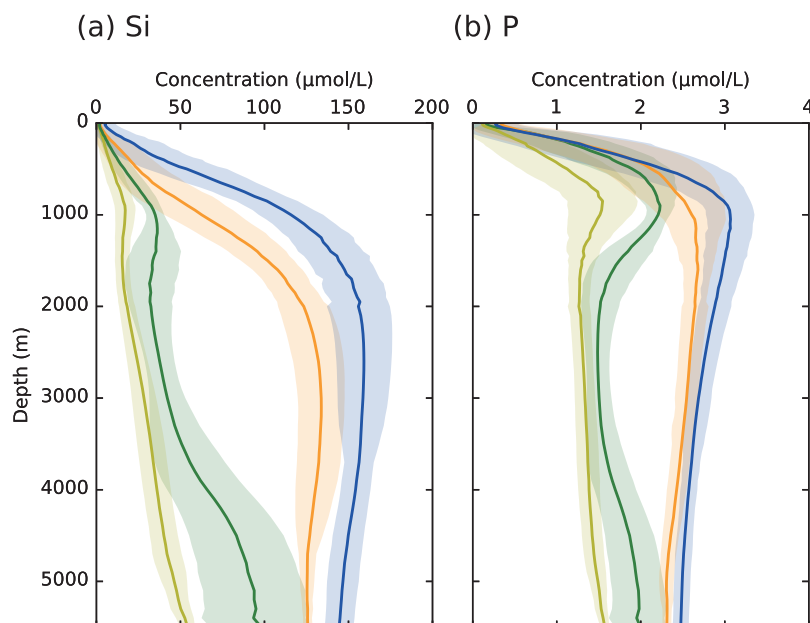


図 4. 各海洋における (a) ケイ酸と (b) 溶存無機態リンの鉛直分布の平均と偏差

すでに報告されている観測データに探してみた。リンや Si は栄養塩型と呼ばれる鉛直分布をとるが、よく見ると大西洋では水深 1,000 m に比較的低い濃度の、太平洋では水深 2,000 m ~ 3,000 m により大きな濃度の極大値を示す (図 4)。その深度がリンとケイ酸では異なっていて、大西洋では両者はほぼ同じ深度、太平洋ではケイ酸の方がはるかに深い深度に極大値を示す。珪藻殻の方が有機物に比べて溶解しにくいためと説明されていたが (Broecker and Peng, 1982)、この考えでは大西洋のケイ酸と溶存無機態リンの同程度の極大深度が説明できない。珪藻凝集体の溶解速度論を用いたモデル計算は、ケイ酸塩濃度の極大値とその水深との関係を再現することができる。さらに、珪藻凝集体の溶解速度論は、珪藻殻の堆積は限られた海域 (ベーリング海や南大洋など) でしか認められていないことも説明する (DeMaster *et al.*, 1991)。もしも、凝集体でない溶解なら、どの海域でも生産量に比例した珪藻殻が認められると考えられる。ベーリング海や南大洋では生産性が極めて高く、大型の凝集体の形成によって凝集体が海底まで到達することが可能となる。しかし、他のほとんどの海域では生産性が小さいことが多く、その結果凝集体のサイズも小さくなり、海底

に到達する前に溶解して消えてしまう。この珪藻ケイ酸殻の凝集体としての溶解挙動は、後述する水期 - 間水期変動に珪藻が関わっているという仮説 (ケイ酸非定常仮説) においてケイ酸濃度の急激な変化を説明する重要なメカニズムの一つとなる。

TEP は何のため

珪藻は、粘性の高い有機物を分泌し、度々この分泌物に取り囲まれている。この分泌物は Transparent Exopolymeric Particles (光透過性細胞外ポリマー粒子, TEP) と呼ばれている。栄養分が限られている時にその分泌物の量と粘性が大きくなることが知られている。TEP は、その高い粘着性によって、粒子状物質の凝集に寄与するため、海洋の物質循環に大きく関わっているという見解がある (Passow, 2002)。おそらく、前節で提案した凝集体の生成に TEP が関与しているであろう。しかし、TEP がなぜ分泌されるのかについて、合理的な説明がなされていない。TEP を生産するためにはエネルギーが必要である。分泌した個体の利益にならないことにその個体がわざわざエネルギーを費やすというのは理解しにくい。珪藻自身にとって、TEP の生産は、

何らかの利益があるはずである。その糸口を探る研究が、フランスの研究者により最近発表された (Toullec and Moriceau, 2018)。彼らは、珪藻が分泌する TEP を用いて、粒子の溶解実験を行った所、Al をほとんど含まない新鮮な珪藻殻に対しては作用せず、Al の濃度の高い珪藻土に対しては溶解度の有意の増加を認めた。前にも述べたように、オパールは Al を吸着し、溶解度の低い形になる。彼らが用いた珪藻土は Al を Al/Si のモル比にして 0.21 程度、含んでいる。この濃度は、通常の陸起源物質の平均的な Al の濃度 (Al/Si=0.27) に近い。従って、珪藻土に含まれる Al は化学的には通常のケイ酸塩鉱物に含まれる Al に近いことが予想できる。であれば、TEP 生産の珪藻自身への利益が浮かび上がる。陸源物質には、Si が 30%、P が 0.1% ほど含まれている。一方、珪藻は S と P を 15:1 の割合で含む (De La Rocha and Passow, 2014)。珪藻は栄養、特に Si が欠乏している時に陸源物質から補うために TEP を分泌すると推測するのは当然のことと思われる。筆者は、フランスの研究の実験条件を参考にしながら、長石の微粉末を用いて TEP による溶解を調査した。その結果、TEP を除いた海水に比べ、TEP を含む海水は長石の溶解速度が 2 倍程度高くなることが分かった。さらに、TEP は鉱物の微粉末に対して親和性が高く、速やかに鉱物粒子の表面に吸着することも確認した。

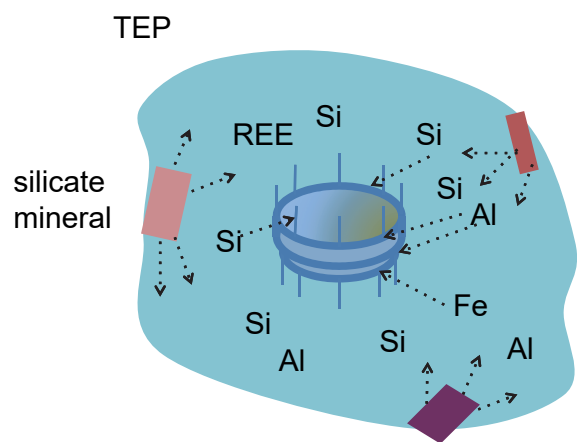


図 5. 光透過性細胞外ポリマー粒子 (TEP) による元素プールと珪藻との関わりを示す概念図

TEP は海洋の表面に供給される鉱物粒子から必要とする栄養を吸収するために、珪藻が分泌していると考えられる。ケイ酸塩鉱物に接した TEP はケイ酸塩鉱物から溶解した元素のプールとなっていて、そこから珪藻は栄養元素 (Si, Fe など) を余り役に立たない元素 (Al, 希土類元素) とともに摂取していたのではないかと考えられる (図 5)。珪藻のケイ酸殻が希土類元素や Al を含んでいることが自然に受け止められる。

仮に珪藻ケイ酸殻が 1% の Al を含むなら、珪藻はおおよそ 90% のケイ酸を海水から摂取し、おおよそ 10% のケイ酸をケイ酸塩鉱物の溶解により補っている。ケイ酸塩鉱物から補われるケイ酸の割合は栄養状態によって異なるであろう。この 10% のケイ酸の部分は Al 等が検出されるので、今まで、珪藻ケイ酸殻とは認められなかった部分である。

珪藻ケイ酸殻中の元素の運命

別の研究によって、筆者らは珪藻ケイ酸殻中に Al, Fe を始めとする雑多な陸源元素を高い濃度で含んでいることを明らかにした (Emoto, 2016)。これらの元素は、珪藻の殻が海底へと沈んで行くとき、どうなるのだろうか。そのまま海底に沈むのだろうか。それとも、殻の溶解に伴って溶解するのであろうか。

希土類元素については、先に議論したように、そのほとんどがケイ酸の溶解とともに溶解し海水柱に放出される。希土類元素は海水に溶解する炭酸塩やケイ酸イオンと錯イオンを作りやすいため (Akagi, 2013)、溶解しやすいと考えられる。一方、Al はケイ酸と結合した形が安定で溶解しにくいために、そのほとんどがそのまま溶解せずに残ると考えられる。どのように振る舞うかは、もっぱら化学的性質に依存するだろう。Fe は Al ほどケイ酸と結合した状態が安定でないだけでなく、有機物と錯イオンを作りやすいため、深層で溶解する割合は Al よりも多いと思われる。しかし、一旦溶解しても、例えば一部の希土類元素が

炭酸塩に吸着されるように、鉄もその一部が水酸化物として粒子相に戻る可能性もある。元素の鉛直分布を理解するには、このように同時に進行する複数の化学反応の理解が必須と考える。

氷期－間氷期問題への示唆 ケイ酸非定常仮説

氷期－間氷期サイクルにおいて、未だに解決されていない問題の一つに大気二酸化炭素濃度の変動がある（図 6-a）（Luthi *et al.*, 2008; Petit *et al.*, 1999）。大気中の二酸化炭素濃度は、最大氷期には 190 ppm, 間氷期には 280 ppm で推移している。間氷期に大気に存在していた炭素は氷期には海洋に吸収されていたことがかなり確実となっている。しかし、海洋がどのようにして、炭素を吸収できるのかは良く分かっていない。今まで、氷期－間氷期サイクルの原因が良く分からなかった訳が、科学者が珪藻の活動を知らなかった（珪藻に騙され続けていた）ことにあるのかもしれない。

珪藻は、現在の海洋において最も高い生物生産性を占めると述べたが、言い換えれば、珪藻が最も大気中の二酸化炭素の固定量を左右する能力がある生物相の一つであることを示している。珪藻の働きを考慮に入れば、今まで解けなかった難題が解明できるかもしれない。

ここで、もう一度、筆者が明らかにした珪藻の活動を含め、珪藻の役割をおさらいする。

1. 二酸化炭素を固定し、深海に隔離する（生物ポンプ）（既知）
2. ケイ酸を循環させる（既知）
3. 生産性が極めて高い時のみ、ケイ酸は珪藻の大型凝集体として堆積物に移行する。（新奇）
4. 陸源元素を一旦ケイ酸殻に取り込み、元素の化学的性質によって海洋に溶かし海洋循環に加えたり、海底に沈め海洋循環から除いたりする（新奇）

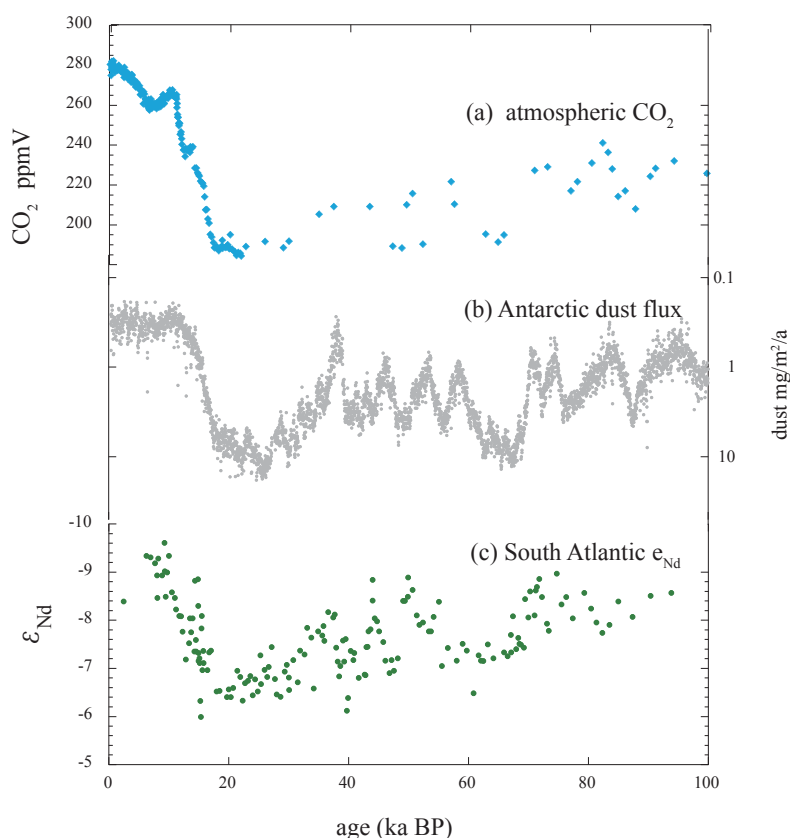


図 6. 過去 10 万年の変動 (a) 大気中の二酸化炭素濃度 (Luthi *et al.*, 2008; Petit *et al.*, 1999) (b) 南極に飛来したダストフラックス (Lambert *et al.*, 2012) (c) 南大西洋海水のネオジウム同位体比 (Piotrowski *et al.*, 2004; Piotrowski *et al.*, 2005; Rutberg *et al.*, 2000)

一例を示すと、ダストの供給量の周期的変化（図 6-b）（Lambert *et al.*, 2012）は、氷期－間氷期仮説において鉄散布による生物ポンプの活発化を支持するものとして扱われている（Martinez-Garcia *et al.*, 2014）。しかし、よく見ると、Fe の堆積量と大気二酸化炭素濃度変化とは直線関係が認められるのに、ダストの供給量と Fe の堆積量や大気二酸化炭素濃度変化には直線関係が認められず、ダストの供給量の対数が大気二酸化炭素濃度の変化に比例するという関係があった。もしも普通の軸で表すと、氷期にははるかに多くの Fe が供給されていなければならない。氷期に供給された過剰なダストはどこに行ったのだろうか。多くのダストは遠洋域に届かず堆積し、遠洋域に届けられた Fe のほとんどは珪藻の働き 4 により一旦珪藻の身体を経由して、溶解したり、沈降したものと考えられる。そのため、ダストの供給量ではなく、遠洋での Fe の堆積量こそが珪藻の活動を反映し、その結果、珪藻の働き 1 により二酸化炭素が大気より隔離されたのではないだろうか。そう考えると、Fe の堆積量と二酸化炭素濃度が比例関係にあることが理解できる。このことを確認するために、著者は Garcia らの研究と同じ海域から試料を取り寄せ Fe の形態を調査した。もしも、鉄による肥沃化が主因なら生物が利用した Fe は最終的に酸化物の Fe として堆積するはずである。ところが、酸化物の Fe とケイ酸塩の Fe が存在し、その比は激しく変動していた。この結果は、鉄散布による生物ポンプの活性化の考えには不都合であるが、筆者の提唱する珪藻殻を介した Fe の拡散の考えには抵触しない。珪藻ケイ酸殻の中にいったん入ったものであれば、一部はケイ酸殻の溶解に伴い溶解して酸化物に変化するかもしれないし、溶解せずにケイ酸塩のまま堆積するかもしれない。珪藻の活動に比例するのは、深海に堆積する Fe のバルクの量であるからである。

もう一つの例を挙げる。南大西洋の海底の酸化物相の Nd の同位体比（Piotrowski *et al.*, 2004; Piotrowski *et al.*, 2005; Rutberg *et al.*, 2000）は

二酸化炭素濃度の変動と興味深い連動を示している（図 6-c）。酸化物相は海水から水成的に生まれるので、海水自身の Nd の同位体比の変化を意味している。従来、氷期の Nd の同位体比の高い値は Nd の同位体比の高い太平洋海水の大西洋への流れ込みを意味し、これが海洋の炭素の貯蔵量の増加につながったという解釈がなされている。ここで、珪藻の新しい役割 4 を考慮に入れると、以下に述べるように説明できる。珪藻がなければ海洋に溶解しない鉱物粒子中の希土類元素は、珪藻の介在により、海水に溶け込み海洋循環の中に入る。ところで南大西洋には、パタゴニア地域からダストが供給される（Basile *et al.*, 1997）。その供給量は図 6-b に示したように間氷期より氷期に多くなる（Lambert *et al.*, 2012）。パタゴニアのダストは Nd 同位体比が高いという特徴があるので、氷期に珪藻の活動が活発になれば、それに比例しその海域で高い同位体比を持つ Nd が海水に溶け込む量が多くなることが予想できる。珪藻の活動と大気二酸化炭素の隔離量とは直線関係が成り立っていると考えられるので、Nd の同位体比と二酸化炭素とが直線関係で繋がれることになる。

実は、上の二つの例は、氷期における低い大気中二酸化炭素濃度を説明する二つの主要な仮説、鉄散布による海洋の肥沃化、海流変化による海洋成層化に対応するものである。しかし、これらの変化はいずれも珪藻の活動の変化によっても説明できそうである。珪藻活動の変化と氷期間氷期サイクルを結びつけるためには、さらに次の二点、珪藻の活動の変化はどのようにして起こるのか、また、珪藻活動の変化は大気二酸化炭素濃度にどう影響するのか、を理解する必要がある。筆者は、海洋のケイ酸濃度に変化があったのではないかと考えた。

海洋のケイ酸濃度が変化すると珪藻の生物ポンプとしての活動が変化するという事は容易に想像ができる。しかし、実際にケイ酸濃度の変化に対応して、珪藻の活動によって固定される二酸化炭素の量はいかに変化するのであろうか。その間

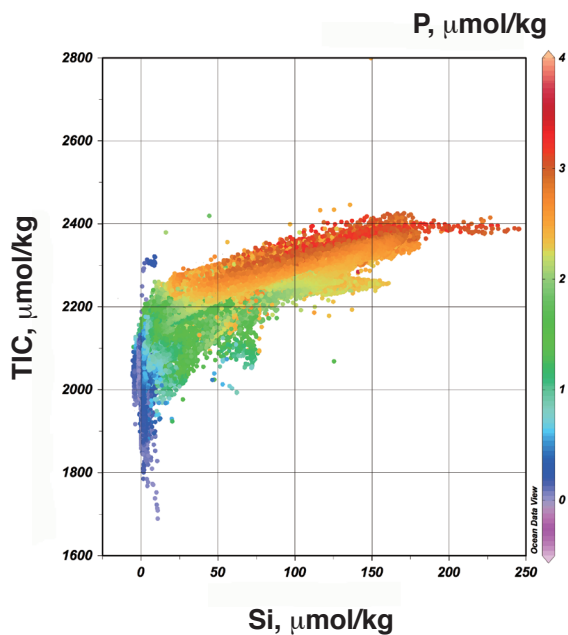


図7. 海水中のケイ酸塩濃度と溶存無機炭素量との関係 (WOCE Data Products Committee. 2002 (<http://www.ewoce.org/>)) 溶存無機態リンの濃度で色分けしてある。

題を考えるために、著者は現在の海洋の溶存ケイ酸と溶存炭素の観測データ (WOCE Data Products Committee. 2002 (<http://www.ewoce.org/>)) を調べたところ、両者の関係には非常に明瞭な関係が認められた。(図7) にその関係を示す。図のグラデーションはPの濃度である。Pの濃度が等しい海水を比べると、多くの領域で、両者は傾き1の関係を形成している。左右に関係が不明瞭な領域が認められるが、これらは表層水のデータと北太平洋の深層水のデータに対応する。海洋の大部分を占める深層水は1:1の直線で与えられる。このことは海洋においてケイ酸1 molの増加は海洋が吸収する二酸化炭素の1 molの増加をもたらしていることを意味する。このシンプルな関係は、一見容易に理解できそうに見えるが、考えてみればみるほど不思議に思えてくる。例えば、普通の珪藻は殻のSi 1molに対しておよそ10 molのCを持っている。珪藻の蓄えている有機炭素は殻に比べ分解しやすいので、深層に到達する前にSiに比べ減っていると考えられる。その分解が世界中の海洋で、1 molのSiに対し、いつもおよそ1 molのCが残るようになっているこ

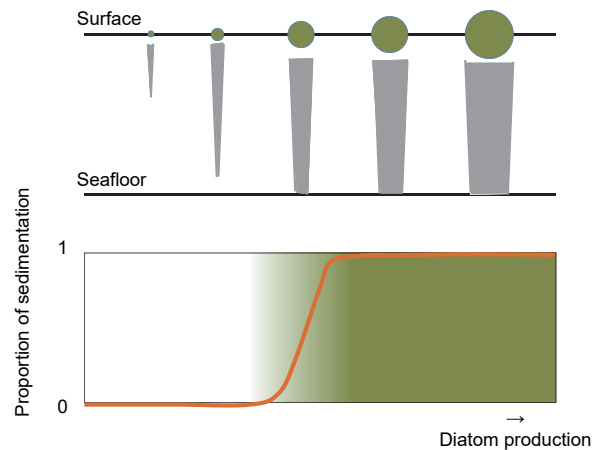


図8. 珪藻凝集体溶解速度論 (Akagi, 2013; Akagi *et al.*, 2011) の概念図。上図の円は凝集体の大きさ、その下に伸びた楔形は凝集体の残存量を表す。ほとんど溶解せずに堆積する高生産性領域と全く堆積しない低生産性領域に二分される。

とを意味している。とにかく、このシンプルな関係を氷期-間氷期サイクル当てはめると、計算上、氷期において間氷期に現在の海洋の10%程度のケイ酸濃度の増加があると、大気中の二酸化炭素濃度の90 ppm分の減少が実現できることを示すことができる。

大気中の二酸化炭素濃度は、間氷期から氷期への遷移期には緩やかに時間をかけて変化するのに対し、氷期から間氷期に遷移する際には急激に変化している(図6-a)。この変化をケイ酸濃度の変動で説明すると、間氷期から氷期に至る過程では、海洋のケイ酸濃度が徐々に増加し、氷期から間氷期に至る過程では、海洋のケイ酸濃度が急に減少していることになる。ケイ酸濃度の上昇は、ケイ酸が風化過程によって徐々に海洋に供給されることによって説明できる。一方、ケイ酸濃度の急な低下は、先に紹介した大型の珪藻凝集体溶解速度論を使うと説明できそうである。その理論に基づく、珪藻凝集体の堆積には閾値が存在し、凝集体のサイズがある値を超えると急に堆積するようになる(図8)。ケイ酸濃度が高い氷期には、珪藻の生産性が高くなって凝集体のサイズがある閾値を超えやすくなると考えられる。

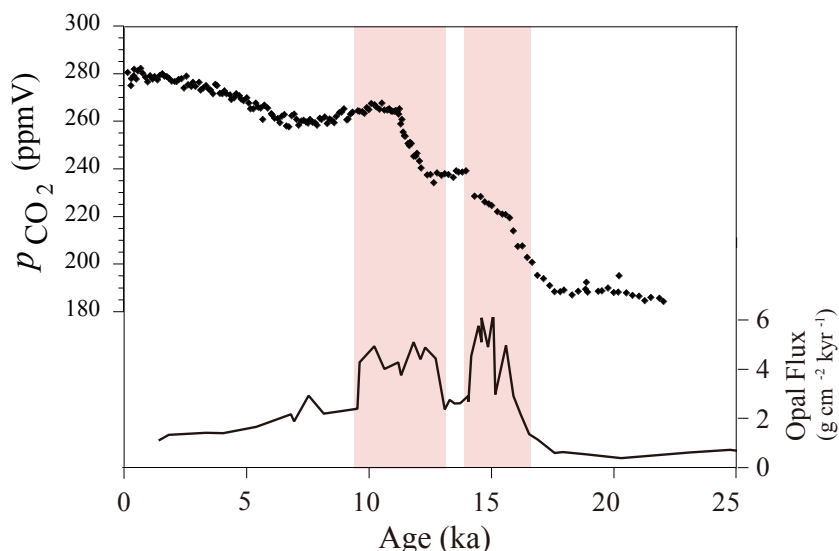


図9. 過去 25,000 年間の (a) 大気二酸化炭素濃度と (b) 南大洋におけるオパール堆積速度 (Anderson *et al.*, 2009) 赤色のハッチで示したように、オパールの堆積が増加した時に大気二酸化炭素濃度の増加が見られる。

取り去られるケイ酸非定常仮設の障壁

筆者は、氷期から間氷期への遷移期間に対応する堆積層に、大量のオパールの堆積が認められるはずであると考えていた。しかし、現在までに、オパールの堆積に同期した大気中の二酸化炭素濃度の増加は観測されていても (図9) (Anderson *et al.*, 2009), 二酸化炭素の増加に見合った量のオパールの堆積は観測されていない。

現在の大西洋のケイ酸と溶存 Al の分布 (Middag *et al.*, 2009) を眺めているとある特徴に気づく。ケイ酸が南大西洋の海底から、北大西洋の海底にかけて濃度が次第に小さくなり、逆に溶

存 Al は濃度が大きくなっている。ケイ酸は南大西洋の堆積物から発生し北上し、Al は北大西洋の堆積物から発生し、南下していることが分かる (図10)。南大洋の海底に堆積したオパールは徐々に溶解する一方で、Al が北方より供給されると、オパールは Al を速やかに吸着し、非オパール物質として固定される。このような変化は逆風化と呼ばれ沿岸では広く認められている反応である。これが起こると、堆積したオパールは消失することになる。氷期-間氷期に遷移における大気二酸化炭素濃度の増加に見合ったオパールの堆積は消えてしまっている可能性を強く示唆する。

堆積物から氷期間氷期遷移でのオパールの大量堆積の証拠を見つけることは困難な様相であるが、過去の海水中の濃度の変動を直接的に調べる方法はないのであろうか。深海性海綿骨針のケイ素同位体比は海水のケイ酸濃度の指標として用いられている (Hendry and Robinson, 2012)。しかし、この方法では、同位体比の変動として認められるためには、30% 以上のケイ酸濃度の変動が必要である。海洋のケイ酸非定常仮説で推測しているケイ酸濃度の変動は10% 以下であり、変動を検出するには感度が不足している。高精度のケイ酸濃度の代理指標の開発が望まれる。

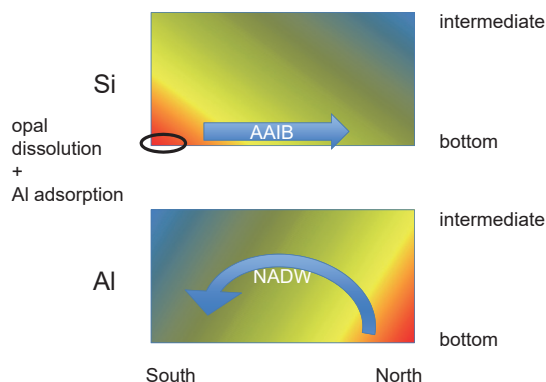


図10. 大西洋における Si と Al の分布から見えるオパールの溶解と Al 吸着による変質。図中、AABW は Antarctic bottom water, NADW は North Atlantic Deep Water

まとめ

本小稿では、珪藻ケイ酸殻が幾つかの典型的な陸源元素を含んでいる可能性から出発し、珪藻の知られざる生理活動を展開した。それらを認めると地球史上未解決な重要な環境問題である氷期-間氷期サイクルの解明につながり得ることを解説した。

もしも創造主がいるとすれば、珪藻の殻の実態を隠し、さらに珪藻の堆積物の証拠を隠し続けていたことになる。氷期-間氷期遷移の証拠を、かなり上手に隠滅していると言える。これは、捉えがたいケイ酸と珪藻ケイ酸殻の化学によるところが大きい。

参考文献

- Akagi, T. (2013) Rare earth element (REE)-silicic acid complexes in seawater to explain the incorporation of REEs in opal and the "leftover" REEs in surface water: New interpretation of dissolved REE distribution profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 113, 174-192.
- Akagi, T. (2013) Revision of the dissolution kinetics of aggregated settling particles. *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. D Earth & Planet. Sci.* 33, 1-5.
- Akagi, T., Emoto, M., Tadkada, R. and Takahashi, K. (2013) Diatom frustule is an impure entity: Determination of biogenic aluminum and rare earth element composition in diatom opal and its implication on marine chemistry. *Distoms: Diversity and Distribution, Role in Biotechnology and Environmental Impacts*. 127.
- Akagi, T., Fu, F.-f., Hongo, Y. and Takahashi, K. (2011) Composition of rare earth elements in settling particles collected in the highly productive North Pacific Ocean and Bering Sea: Implications for siliceous-matter

dissolution kinetics and formation of two REE-enriched phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 75, 4857-4876.

- Allredge, A. and Gotschalk, C. (1989) Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatom aggregates. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 36, 159-171.
- Anderson, R., Ali, S., Bradtmiller, L., Nielsen, S., Fleisher, M., Anderson, B. and Burckle, L. (2009) Wind-driven upwelling in the Southern Ocean and the deglacial rise in atmospheric CO₂. *science*. 323, 1443-1448.
- Basile, I., Grousset, F. E., Revel, M., Petit, J. R., Biscaye, P. E. and Barkov, N. I. (1997) Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6. *Earth and Planetary Science Letters*. 146, 573-589.
- Broecker, W. and Peng, T. (1982) Tracers in the Sea, 690 pp. *Lamont-Doherty Geol. Obs., Palisades, NY*. Committee., W. D. P. (2002).
- De La Rocha, C. L. and Passow, U. (2014) 8.4 - The Biological Pump A2 - Holland, Heinrich D. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (Turekian, K. K. ed.), 93-122, Elsevier.
- DeMaster, D., Nelson, T., Harden, S. and Nittrouer, C. (1991) The cycling and accumulation of biogenic silica and organic carbon in Antarctic deep-sea and continental margin environments. *Marine chemistry*. 35, 489-502.
- Dixit, S., Van Cappellen, P. and van Bennekom, A. J. (2001) Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. *Marine Chemistry*. 73, 333-352.

- Emoto, M. (2016) Elemental analyses of diatom frustules. Dissertation.
- Gehlen, M., Beck, L., Calas, G., Flank, A.-M., Van Bennekom, A. and Van Beusekom, J. (2002) Unraveling the atomic structure of biogenic silica: evidence of the structural association of Al and Si in diatom frustules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 66, 1601–1609.
- Hendry, K. R. and Robinson, L. F. (2012) The relationship between silicon isotope fractionation in sponges and silicic acid concentration: Modern and core-top studies of biogenic opal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 81, 1–12.
- Houston, J., Herberg, J., Maxwell, R. and Carroll, S. (2008) Association of dissolved aluminum with silica: Connecting molecular structure to surface reactivity using NMR. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72, 3326–3337.
- Koning, E., Gehlen, M., Flank, A.-M., Calas, G. and Epping, E. (2007) Rapid post-mortem incorporation of aluminum in diatom frustules: evidence from chemical and structural analyses. *Marine Chemistry*. 106, 208–222.
- Lambert, F., Bigler, M., Steffensen, J., Hutterli, M. and Fischer, H. (2012) Centennial mineral dust variability in high-resolution ice core data from Dome C, Antarctica, *Clim. Past*, 8, 609–623.
- Lerche, D. and Nozaki, Y. (1998) Rare earth elements of sinking particulate matter in the Japan Trench. *Earth and planetary science letters*. 159, 71–86.
- Luthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J. M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K. and Stocker, T. F. (2008) High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature*. 453, 379–382.
- Machill, S., Köhler, L., Ueberlein, S., Hedrich, R., Kunaschk, M., Paasch, S., Schulze, R. and Brunner, E. (2013) Analytical studies on the incorporation of aluminium in the cell walls of the marine diatom *Stephanopyxis turris*. *BioMetals*. 26, 141–150.
- Martinez-Garcia, A., Sigman, D. M., Ren, H., Anderson, R. F., Straub, M., Hodell, D. A., Jaccard, S. L., Eglinton, T. I. and Haug, G. H. (2014) Iron fertilization of the Subantarctic ocean during the last ice age. *Science*. 343, 1347–1350.
- Middag, R., De Baar, H., Laan, P. and Bakker, K. (2009) Dissolved aluminium and the silicon cycle in the Arctic Ocean. *Marine Chemistry*. 115, 176–195.
- Mortlock, R. A. and Froelich, P. N. (1989) A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 36, 1415–1426.
- Nishino, H. A., Tasuku. (2019) Double scavenging processes explain the vertical distribution of rare earth elements in the oceans: Importance of surface plankton as a primary scavenger and carbonate/oxide as a secondary scavenger. *Geochemical Journal*. 53, 119–137.
- Passow, U. (2002) Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. *Progress in oceanography*. 55, 287–333.
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E. and Stievenard, M. (1999)

- Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*. 399, 429–436.
- Piotrowski, A. M., Goldstein, S. L., Hemming, S. R. and Fairbanks, R. G. (2004) Intensification and variability of ocean thermohaline circulation through the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters*. 225, 205–220.
- Piotrowski, A. M., Goldstein, S. L., Hemming, S. R. and Fairbanks, R. G. (2005) Temporal relationships of carbon cycling and ocean circulation at glacial boundaries. *Science*. 307, 1933–1938.
- Rutberg, R. L., Hemming, S. R. and Goldstein, S. L. (2000) Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios. *Nature*. 405, 935–938.
- Toullec, J. and Moriceau, B. (2018) Transparent Exopolymeric Particles (TEP) Selectively Increase Biogenic Silica Dissolution From Fossil Diatoms as Compared to Fresh Diatoms. *Frontiers in Marine Science*. 5, 102.
- Xiong, Z., Li, T., Algeo, T., Chang, F., Yin, X. and Xu, Z. (2012) Rare earth element geochemistry of laminated diatom mats from tropical West Pacific: Evidence for more reducing bottomwaters and higher primary productivity during the Last Glacial Maximum. *Chemical Geology*. 296, 103–118.