

— 総 説 —

## 海洋におけるカルシウムの地球科学と安定同位体指標\*

吉村 寿紘<sup>1\*\*</sup>・井上 麻夕里<sup>2</sup>

### 要 旨

カルシウムは海水の主成分元素であり、生体必須元素でもある。化学風化で岩石から溶け出したカルシウムは土壌で動植物に利用され、河川や地下水に運搬されて、最終的には海に注ぎ、そこで炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの固体として多様な生物に利用される。海洋におけるカルシウムの挙動は炭素循環と密接に関連しており、現代と過去の地球環境変動の理解にとって欠かせない。カルシウム安定同位体比の高精度測定が可能となって 20 年弱が経過した。本総説では、海洋に関連する各リザーバーの同位体組成とそれを駆動する生物学、化学、地球化学的な反応過程について、現代と過去のカルシウム循環を紐解くツールとしての役割とともに概説する。

キーワード：カルシウム、安定同位体比、カルシウム塩、生体必須元素

### 1. はじめに

カルシウムは海水の 5 番目の主成分元素である。地殻の主成分元素であるため海洋を含めた地球上のあらゆる場所に普遍的に存在し、化学的に移動性が高い特性から各種生物地球化学サイクルに取り込まれ、形態を変えながらヒマラヤ山脈から深海底の平原までの地球上のあらゆる場所の様々な環境をめぐっている (Fig. 1)。カルシウムの炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩などの無機化合物は、生物によって構造として利用されるだけでなく、地球表

層の炭素シンクとしての役割も担っている。陸域の化学風化作用と海洋の炭酸カルシウム沈殿作用が、地質学的な時間スケールにおける大気と海洋の炭素動態を規定している。このため、海洋で沈殿したカルシウム鉱物は過去の環境記録媒体として、古環境学研究で利用されている。このような海洋におけるカルシウムの役割を、本稿では地球化学的な観点から紹介したい。

カルシウム安定同位体比の高精度測定が可能となって 20 年弱が経過し、多様な環境におけるカルシウム同位体組成の変化についての体系だった知見が構築されてきた。以前は複数元素の濃度比や同族元素で化学的に似た挙動をとるストロンチウム同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) などによって間接的にカルシウムの地球化学サイクルが研究されていた。しかし、現在ではカルシウムが関与する地圏・水圏・生物圏の各種反応における同位体組成と同位体分別を精密に理解することで、化学反応におけるカルシウムの動態ならびに地球表層のカルシウム循環をより直接的に制約することが可能となっている。

\* 2016 年 1 月 31 日受領 ; 2016 年 2 月 28 日受理

著作権 : 日本海洋学会, 2016

1 東京大学 大気海洋研究所  
〒 277-8564 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

2 岡山大学大学院 自然科学研究科  
〒 700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

\*\* 連絡著者 : 吉村 寿紘

TEL : 04-7136-6142

FAX : 04-7136-6148

e-mail : yoshimura@aoriu-tokyo.ac.jp

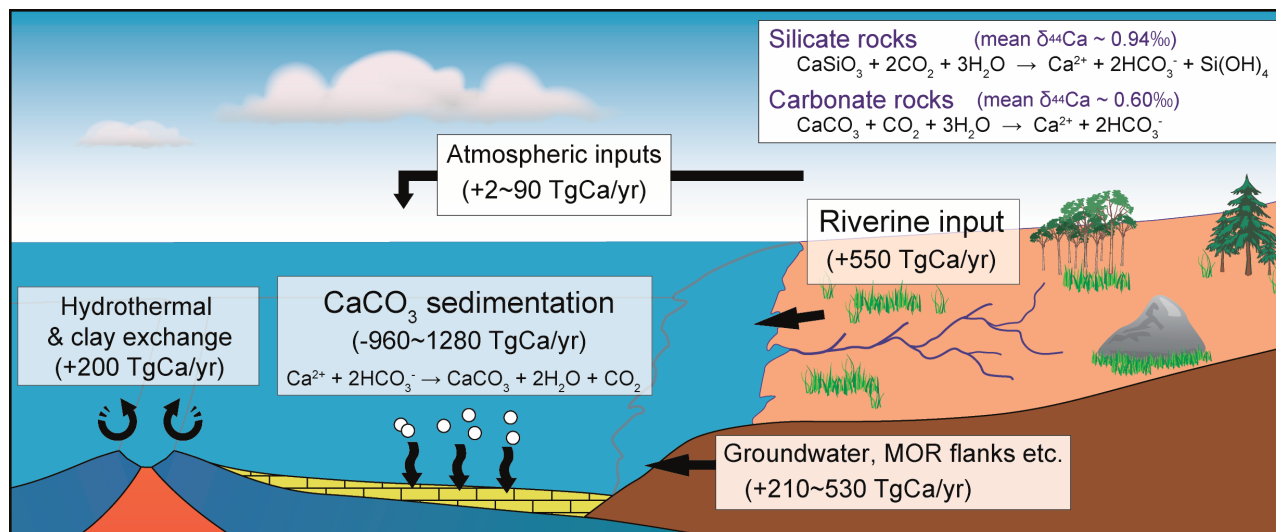


Fig. 1. Simplified calcium cycle and fluxes (after Berner and Berner, 1996; Fantle and Tipper, 2014 and references therein) in the ocean, and terrestrial and marine processes involving Ca that influence global carbon cycle.

## 2. 海洋におけるカルシウムの役割

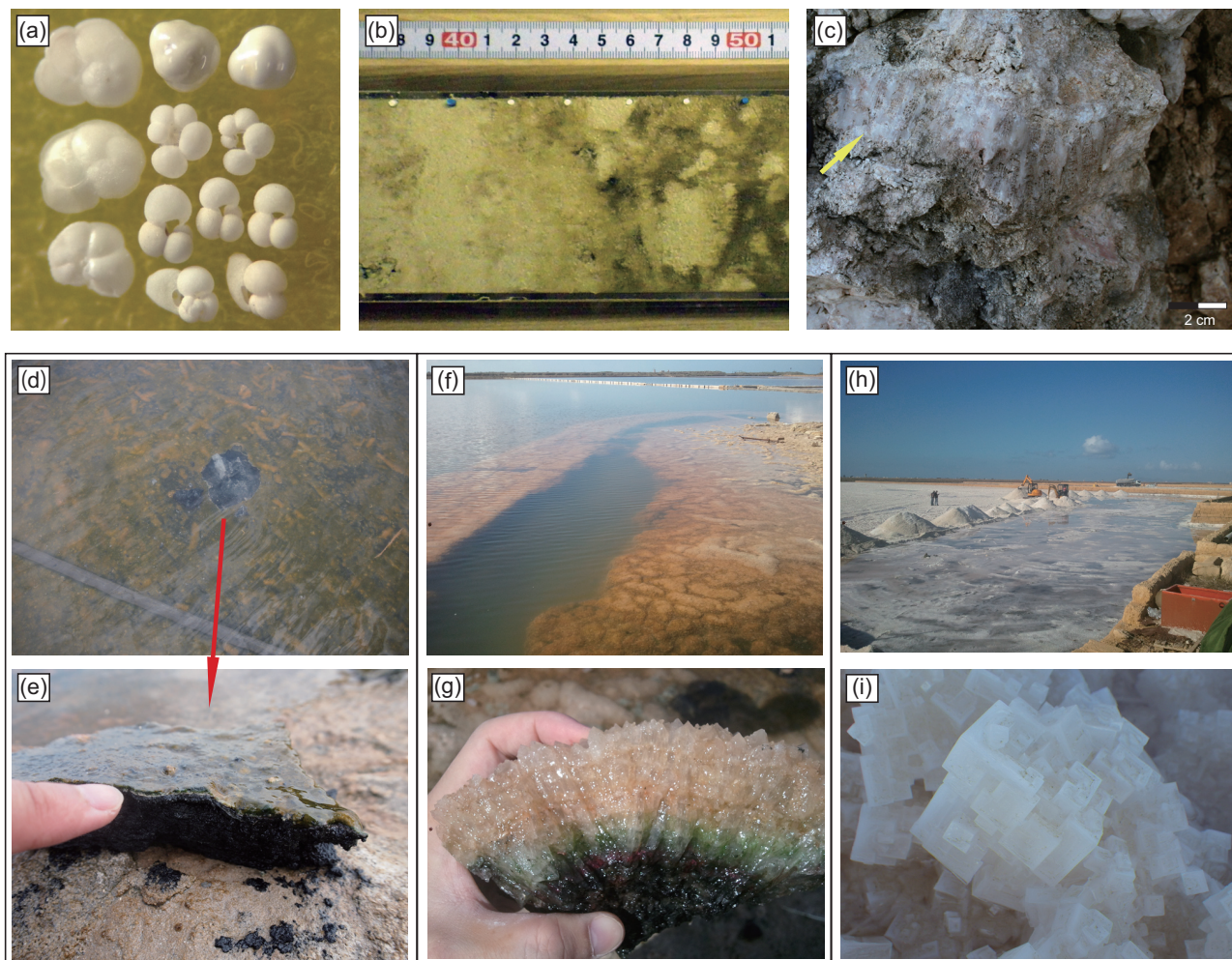
カルシウムは無機反応と生体反応の双方の過程で必要不可欠な元素である。海洋を含めた地球表層の元素サイクルでは炭酸カルシウムが重要な炭素シンクである。また、生物学的機能として、カルシウムイオンは生体反応の開始剤や電価担体の役割などを担う。Table 1 に様々な物質中における主要陽イオンの比率を示す。生物にとって必須元素であるカルシウムは海水中に多量に溶存しているため、不足することはない。反対に、生命体が成立する過程において細胞が機能を発揮するためには、細胞内からナトリウムイオンとカルシウムイオンを排出して濃度を低下させる必要がある (西井ほか, 2001)。そのなかでも  $\text{Ca}^{2+}$  濃度の制御が重要とされ、これは生命体が ATP などのアデニンヌクレオチド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いる。ATP の代謝過程で細胞内に生じる無機リン酸は、もし多量の  $\text{Ca}^{2+}$  が存在すると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。このため、生物は骨と細胞外液、細胞質内の間で一定の濃度勾配を維持し、細胞外液内の濃度は細胞質内の一万倍 (細胞外液では約 1 mM, 細胞質内では約 100 nM) であ

る (西井ほか, 2001)。

海洋のカルシウム化合物と聞いてまず思い浮かぶのが炭酸カルシウムであろう (Plate 1 の (a), (b), (c))。サンゴ、二枚貝など多くの生物が炭酸カルシウム硬組織をもつ。何故、カルシウムはこれほど多くの生物に利用

Table 1. Concentration ratios of major cations to the sum of sodium, potassium, magnesium and calcium ( $[\text{Me}]/[\text{Na}+\text{K}+\text{Mg}+\text{Ca}]$  [%]) in various materials. Data from Minagawa and Yoshioka (2005) and Nishii *et al.* (2001).

	Na	K	Mg	Ca
	Me/(Na+K+Mg+Ca) [%]			
Seawater	83.8	3.1	9.9	3.2
River	22.8	6.5	13.4	57.3
Earth's crust	21.3	19.4	21.3	38.0
Plant	0.5	61.0	6.4	32.1
Human	8.0	11.1	1.5	79.4
Extracellular fluid of vertebrate	91.9	5.4	1.7	1.0



**Plate 1.** (a), (b) Planktonic foraminifera picked from a Quaternary deep-sea sediment from western equatorial Pacific. (c) A Quaternary shallow-water limestone containing fossil corals (yellow arrow). Overview and close-up images of industrial salt ponds in Trapani, Sicily. From left to right: (d), (e) microbial mat; (f), (g) gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); (h), (i) halite ( $\text{NaCl}$ ) ponds (Some photographs kindly provided by Junichiro Kuroda).

され、海洋に普遍的に存在しているのであろうか？ もちろん生物の進化的な側面を無視することはできないが、その根本的な理由の一つは化学的特徴にあるといえる。カルシウムイオンは体積が小さく高い正電荷を持っており、電気イオン陰性度が高い塩基 ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  など) と静電的相互作用によって結合しやすい。カルシウム塩は溶解度が低いという特徴を有し、実際に海水を煮詰めた時に最初に沈殿する主成分元素の塩は炭酸カルシウムである (Table 2)。海水の第一、第二主成分である塩素とナトリウムの塩、すなわち

「しお」が析出するためには10倍以上の濃縮を必要とする。海水のナトリウムの濃度 ( $469 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) と塩素の濃度 ( $546 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) が、カルシウムの濃度 ( $1027 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) と溶存無機炭素 (dissolved inorganic carbon: DIC) の濃度 (およそ  $2 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) よりもはるかに高いことを考えると、カルシウム塩とナトリウム塩の溶解度の違いを実感できる。ナトリウムとカルシウムのイオン半径はほぼ同じでおよそ  $1.0 \text{ \AA}$  である (Shannon, 1976) が、一般的に価数大きい金属イオンの方が安定な結合をもつことができる (例えば同じイオン半径を比べると



**Table 2.** Evaporative facies continuum based on salinity change (after Schreiber and Tabkh, 2000). Sedimentary features are corresponding to the photos below (d)-(i) in Plate 1.

Features	Carbonate	Organic matter	Gypsum	Halite
Salinity [g/L]	36-80	80-140	140-300 (300+325)	325-350
Components	<ul style="list-style-type: none"> <li>•pelletal mud</li> <li>•diatomite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•carbonate</li> <li>•orgnic matter</li> <li>•diatomite</li> <li>•gypsum</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•various gypsum forms, with carbonate-coated cyanobacterial filaments</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•bottom nucleated hoppers and chevrons</li> <li>•cube, plate &amp; raft cumulates</li> </ul>

$\text{Th}^{4+} > \text{Y}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+}$ )。リン酸カルシウムと炭酸カルシウムを歯や骨格、殻に用いている生物は、その他の生体鉱物と比較しても圧倒的多数である。その理由としては、もちろん細胞内のカルシウム濃度の調整も大きいですが、カルシウム塩の溶解度が低く容易に沈殿することが考えられる。水溶液が過飽和になると起こる鉱物の沈殿の指標として式 (1) で定義される $\Omega$ が用いられる。

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{sp}} \quad (1)$$

ここで $K_{\text{sp}}$ は化学量論的溶解度積である。

実際に表層海水は炭酸カルシウムに対して過飽和で、カルサイト (calcite, 方解石, 菱面体晶  $\text{CaCO}_3$ ) は6倍, アラゴナイト (aragonite, 霰石, 斜方晶  $\text{CaCO}_3$ ) は4倍, またドロマイト (dolomite, 苦灰石,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) は50倍の過飽和状態である。海水中における $K_{\text{sp}}$ はカルサイトでは $4.39 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ , アラゴナイトで $6.65 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$ である (Morse *et al.*, 1980)。ただし, ドロマイトに関しては現代の海洋環境では沈殿しないことが知られている。その理由は陽イオンの規則配列やマグネシウムの脱水反応が反応速度論的な制約となっている可能性が高い (Goldsmith, 1953; Bathurst, 1972; Morse *et al.*, 2007)。

海水中で炭酸カルシウムの次に沈殿しやすいのはカルシウム硫酸塩であり, それに続くのが塩化ナトリウムである。湖や海盆 (sedimentary basin) スケールで水の蒸発が進行すると無機的に沈殿物が堆積する。この堆積物を蒸発岩 (evaporite) や蒸発鉱物 (evaporite mineral) という (Plate 1 の (d) から (i))。例えば「ヒマラヤの

塩」としても知られる赤色の岩塩も蒸発岩である。地中海の海底と縁辺部には597～533万年前に形成された蒸発岩が眠っており, その分布範囲は $2,400 \text{ km} \times 600 \text{ km}$ , 平均層厚は約2,000 mと非常に大規模である。これほどの広範囲で海水の蒸発が進んだ塩の析出イベントが, 地質学的な時間尺度においては「ごく最近」でも発生しており, 発生した地質時代区分の名称から地中海メッシンアン期塩分危機 (Messinian Salinity Crisis, MSC) と呼ばれている (Roveri *et al.*, 2014; 黒田ほか, 2014など)。このMSC蒸発岩の大部分を占めるのがカルシウム塩であり, 硫酸カルシウム・二水和物 (石膏, gypsum) である (Plate 1 の (f) と (g))。これら蒸発岩の形成とMSCについては黒田ほか (2014) に詳しいので, 参照されたい。

その他の主成分陽イオンのマグネシウムとカリウム塩は苦り (にがり) としても知られ, 沈殿は起こりにくい。反応性の高いアルカリ金属のカリウムが沈殿しにくいことは容易に理解できるが, 同族のマグネシウムとカルシウム塩との間にも明瞭な違いがみられる。マグネシウムはカルシウムと同じく二族元素であるが, そ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。カルシウムと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 $2.3 \text{ mol kg}^{-1}$ 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)。一方でカルシウムも同様の性質を持っているが、環境中で高濃度のカルシウムが生物の生息限界を決めていた可能性は低いと考えられている。なぜならばカルシウム塩は溶解度が低く、蒸発が進み高塩環境が形成される過程では最も先に除去されてしまい、環境中で極端な高濃度にはなり得ないと考えられるからである。

### 3. 海洋のカルシウム収支

現在の海水のカルシウム濃度は海域によらずほぼ一様である。これは海洋での平均滞留時間がおおよそ 100 万年程度 (60 ~ 110 万年, Broecker and Peng, 1982; Berner and Berner, 2012; Chester and Jickells, 2012; Pilson *et al.*, 2013) であり, 100 ~ 1000 年オーダーの海洋循環と比較すると非常に長いことにより, 海域によって差異がある流入・移流過程よりも海洋全体を混合する過程が卓越するためである。表層海水では生物が炭酸塩硬組織を沈積するため, ごくわずかに濃度が低く (Horibe *et al.*, 1974), また水深 2,500 m 付近では中央海嶺の熱水活動の影響によりわずかに高い (de Villiers, 1998)。海洋におけるカルシウムの収支を Fig. 1 に示す。現代の海洋において最も大きなカルシウムの質量フラックスは, 河川による流入の約 550 Tg Ca yr<sup>-1</sup> であり, 粘土鉱物と海水の間で起こる陽イオンの交換反応と高温の水-岩石反応は約 200 Tg Ca yr<sup>-1</sup> である (Berner and Berner, 1996)。また, 除去フラックスのほとんどは炭酸塩堆積物 (Plate 1 の (b) と (c)) の沈殿 (960-1280 Tg Ca yr<sup>-1</sup>) である。海中のカルシウム量が定常状態 (動的平衡状態) にあると仮定すると, 地下水と中央海嶺のフランクから海に供給されるカルシウムは 210-530 Tg Ca yr<sup>-1</sup> と見積もられる (Milliman, 1993; Berner and Berner, 1996; Holmden *et al.*, 2012)。このほかのフラックスとしては風成塵が考えられるが, その寄与は 2-90 Tg Ca yr<sup>-1</sup> と絶対量は少ない。ただし, 氷期には 2 ~ 3 倍のフラックスがあったとされる (Milliman, 1993; Mahowald *et al.*, 2006; Lawrence and Neff, 2009; Fantle *et al.*, 2012)。カルシウムの安定同位体収支をモデル化する場合, 各プロセスはさらに詳細に分類される。供給プロセスは (a) 海嶺の熱水活動, (b) 炭酸カルシウムのドロマイ

化, (c) 炭酸塩岩の風化, (d) ケイ酸塩岩の風化, (e) 蒸発岩の風化に, 除去プロセスは (f) 大陸棚における炭酸塩の沈殿, (g) 外洋における炭酸塩沈殿, (h) 蒸発岩の沈殿, (i) 海洋地殻の低温変質に分類される (Farkaš *et al.*, 2007)。ただし, 対象とする時間スケールに応じて簡略化される場合もある (De La Rocha and DePaolo, 2000)。

地質時代のうち顕生代 (Phanerozoic) とは 5.47 億年前 (カンブリア紀) ~ 現在までを指す地質時代区分である。この年代に形成された堆積岩のうち約 20 vol.% を炭酸塩が占めており, その結晶系はカルサイト (calcite, 方解石) もしくはドロマイト (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) である (Morse and MacKenzie, 1990)。地球史を通じて大局的な炭酸塩の堆積様式は非生物から生物起源へと変遷しており, さらに生物の生息場の拡大に伴い主要な堆積場が浅海の底生生物から外洋の浮遊生物へと変化した。炭酸塩岩の起源にはいくつかの主要な生産者が知られている。チョークの語源ともなっているドーバー海峡の堆積岩は主に植物プランクトンの円石藻 (coccolith) から成る。また海洋の炭酸塩生産者でもう一つ重要なのが原動物の有孔虫 (foraminifera, Plate 1 の (a)) である。これらの生物の多くは有光層 (photoc zone, 表層から 20 ~ 100 m) に生息している。植物プランクトンの生産力は水温と栄養塩に依存する。円石藻は主に温帯海域に生息しており, 高緯度域では珪質の殻をもつ植物プランクトンである珪藻 (diatom) の方が優勢となる。炭酸カルシウムはその化学的, 結晶学的な特徴から 3 種に分類されることが多い。海洋の主要な炭酸塩生産者である円石藻と有孔虫は共に低 Mg 方解石 (low-Mg calcite, 炭酸塩の Mg 濃度が < 4 mol% MgCO<sub>3</sub>) の殻をもつ。円石藻は非常に細粒であるため, 有光層で生産されて堆積物表面に沈降するまで 100 年オーダーの時間を要する (Lerman, 1979)。他方ある種の底生生物や堆積物中で無機的に沈殿したセメントは高 Mg 方解石 (high-Mg calcite, > 4 mol% MgCO<sub>3</sub>) からなるが, 堆積岩の構成要素としてはごくわずかを占めるにすぎない。炭酸カルシウムの別の結晶系であるアラゴナイト (aragonite, あられ石) は, 造礁サンゴや翼足類などが主要な生産者である。

#### 4. カルシウム安定同位体比の分析法と海水の同位体組成

自然界のカルシウム動態の追跡には濃度や元素比、またはカルシウムと化学的な挙動が似た元素の同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  など) を指標とした研究が主流であった。他方、安定同位体比は物質の起源を反映するだけではなく、自然界の反応過程で変化する(同位体分別を起こす)ため、元素の供給源と化学反応の履歴を追跡する化学トレーサーとして広く利用されている (Hoefs, 2004 和田・服部 訳, 2007 など)。カルシウム同位体比の研究自体は1980年前後から行われており、10億年よりも古い K/Ca 比の高い試料においては  $^{40}\text{K}$  の  $\beta^-$  崩壊による  $^{40}\text{Ca}$  過剰が観測されている (Marshall and DePaolo, 1982, Nägler and Villa, 2000)。2000年前後を境に高精度測定が可能な質量分析装置が台頭したことを受け、カルシウムの安定同位体比の精密測定が可能となった。その成果は、DePaolo (2004), Schmidt *et al.*, (2012), Fantle and Tipper (2014) のレビュー論文で紹介されている。これまでに地球のカルシウム同位体比は約4%変動していることが報告されている (Fig. 2)。この変動量は現在の分析技術で達成可能な測定誤差の30倍に相当するが、必ずしも大きな変化とはいえない。このため、カルシウム同位体比の測定には高精度測定装置の登場が必須であった。近年では多重検出器システムを搭載し、同時に複数の同位体のイオン信号を取得できる装置が登場し、測定精度や分析の迅速性が向上している。放射壊変の影響が強いカリウムに富む鉱物(黒雲母やカリ長石など)では8%を超えるが、 $^{40}\text{K}$  の半減期は  $1.277 \times 10^9$  年と長いこと、さらに形成年代が非常に古い岩体の分布は少なく地殻のリサイクルによって同位体組成がリセットされるため、海洋での元素循環に与える影響は限定的と考えられている。

カルシウムには5個の安定核種 ( $^{40}\text{Ca}$ , 96.941%;  $^{42}\text{Ca}$ , 0.647%;  $^{43}\text{Ca}$ , 0.135%;  $^{44}\text{Ca}$ , 2.086%;  $^{46}\text{Ca}$ , 0.004%) と、1つの放射性核種 ( $^{48}\text{Ca}$ , 0.187%) が存在するが、 $^{48}\text{Ca}$  の半減期は  $6 \times 10^{18}$  年と長いため、実用的には安定核種と同様に扱われることが多い。カルシウム同位体比は  $\delta$  単位で表記され、表面電離型質量分析装置 (TIMS) を用いる場合には  $^{40}\text{Ca}$  に対する  $^{44}\text{Ca}$  の比 ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) を、多

重検出器型の誘導結合プラズマ質量分析装置装置 (MC-ICP-MS) を用いる場合には  $^{42}\text{Ca}$  に対する  $^{44}\text{Ca}$  の比 ( $\delta^{44/42}\text{Ca}$ ) をとる。1978年には単検出器タイプの TIMS によって得られた結果が報告されている (Russell *et al.*, 1978; Russell and Papanastassiou, 1978 a, b)。ただし、当時から Ca 同位体比の単一の標準物質は国際的に流通しておらず、高精度測定が一般的になった昨今でも地球の全球平均や海水が標準化に用いられてきた。現在流通している同位体標準物質としては米国の国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 発行の SRM915a が用いられることが多いが、すでに枯渇しているため SRM915b や他の質標準試料を同時に報告することが推奨されている。また、分析前処理にはいくつかのイオン交換樹脂 (AG 50W-X8, AG50W-X12, AGMP50, MCI Gel-CK08P) と溶離液 (HCl,  $\text{HNO}_3$ , HBr) が利用されており、化学分離操作や質量分析に伴う系統誤差が生じる恐れがあるため、ほぼ100%の回収率を達成する必要がある (Russell and Papanastassiou, 1978 a, b; Chang *et al.*, 2004; Kreissig and Elliott, 2005; Amini *et al.*, 2009)。近年ではイオンクロマトグラフ装置によって短時間で分離能の高い自動単離法 (Schmitt *et al.*, 2009) も提案されており、将来的には多元素の自動分離への応用も期待されている (Shimizu *et al.*, 2015)。

安定同位体比は酸素・炭素同位体比などと同様に標準物質に対する千分率偏差として式 (2) で表される。

$$\delta^i\text{Ca} = ((^i\text{Ca}/^j\text{Ca})_{\text{sample}} / (^i\text{Ca}/^j\text{Ca})_{\text{standard}} - 1) * 1000 \quad (2)$$

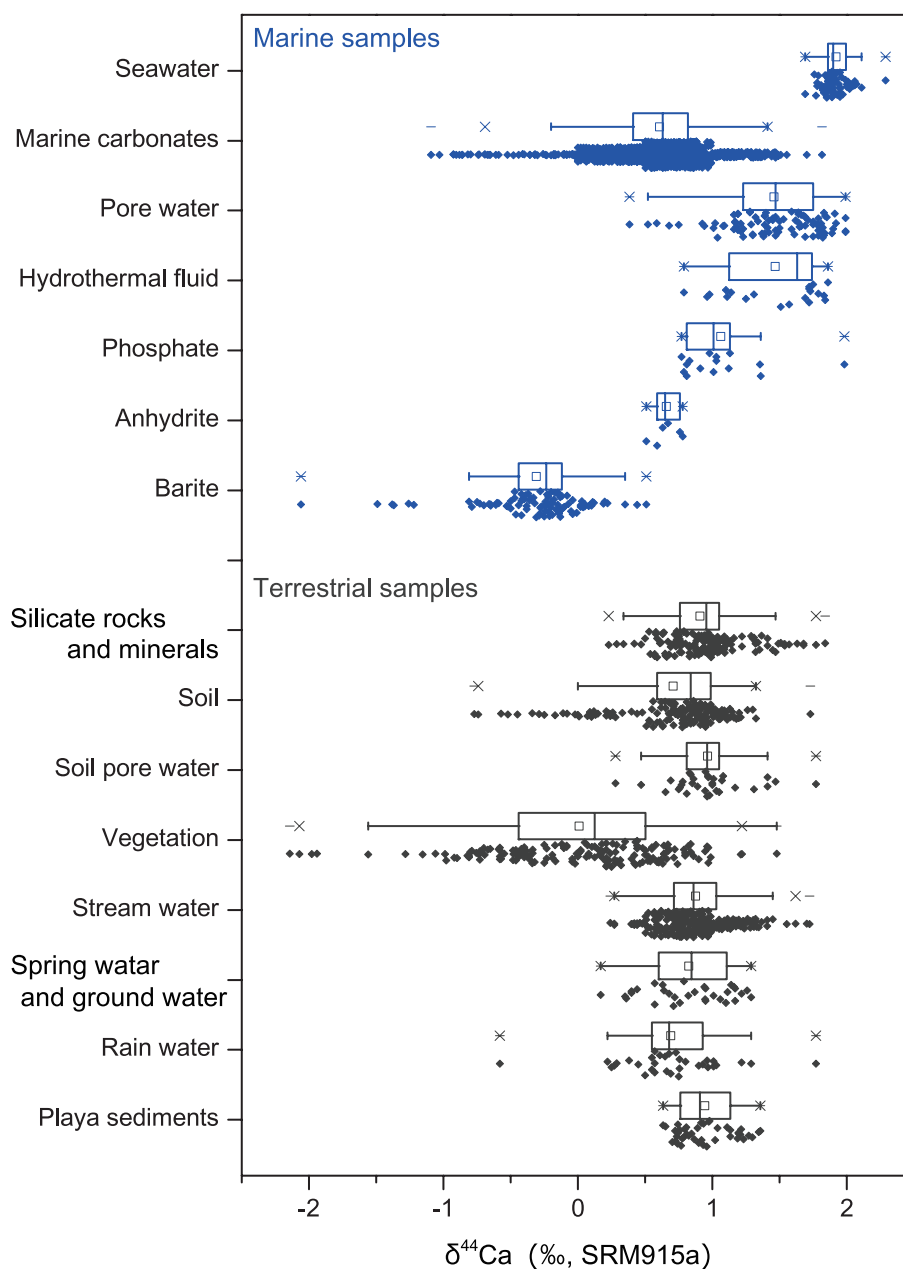
ここで、 $^i\text{Ca}$ ,  $^j\text{Ca}$  はそれぞれ、カルシウムの質量数  $i$ ,  $j$  の核種である。

TIMS はカルシウムを海水、炭酸塩、堆積物などの試料から化学処理によって単離したうえで  $300 \text{ ng} \sim 10 \mu\text{g}$  Ca をフィラメントに塗布し、真空中での加熱によってイオン化することで同位体比測定を行う装置である (Fantle and Bullen, 2009)。この分析法の高精度化を目指してさまざまな改良がなされている。フィラメントにはシングル、ダブル、トリプルタイプが用いられ、リボンの種類には Re, Ta, W が、さらにイオン化率やイオンビームの安定性を高めるためには  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 酸化物などを同時に塗布する手法が提案されている (Schmitt *et al.*,

2012を参照)。TIMSによる測定では、ダブルスパイク法という人工的に濃縮された核種を混合して作成される特殊な同位体比をもつカルシウム溶液を混合して分析する手法が開発され、 $^{43}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$  や  $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$  同位体スパイ

クが用いられている (Russell and Papanastassiou, 1978a; Heuser *et al.*, 2002; Holmden, 2005)。

MC-ICP-MSはイオン源としてアルゴンガスを用いた誘導結合プラズマ (ICP) を利用する装置で、霧状に噴霧



**Fig. 2.** Box plot showing the  $\delta^{44}\text{Ca}$  frequency distribution in marine and terrestrial materials compiled by Fante and Tipper (2014). The left and right sides of boxes are at the 25th and 75th percentiles, and the center line is the median value.



した溶液試料についてアルゴンプラズマ中でイオン化を行う。ただし、導入部で多量の  $^{40}\text{Ar}^+$  が形成されるため、 $^{40}\text{Ca}$  は  $^{40}\text{Ar}^+$  の同重量干渉により分析できない。また、存在度の 97% を占める核種を利用しないため、一般的にカルシウム濃度が 10 ppm 程度に調整した希硝酸溶液を導入する。これは他の元素を測定する場合と比べて大変高濃度で、例えば同じ二族元素のマグネシウムの場合では数 100 ppb で測定を行うことができる。MC-ICP-MS で測定される同位体比は  $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$  であり (Halicz *et al.*, 1999; Wieser *et al.*, 2004), サンプルと標準物質 (多くは SRM915b) を交互に測定するブラケット法 (standard-sample bracketing technique) が用いられる。このほかには  $^{48}\text{Ti}^+$ ,  $^{88}\text{Sr}^{++}$  (ダブルチャージイオン),  $^{40}\text{ArH}_2^+$ ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ ,  $^{14}\text{N}_3^+$  (多原子イオン) などの影響に注意が必要である。質量分析に際しては、装置内部のフライトチューブで  $^{40}\text{Ar}^+$  の後方散乱が多量に生じるため、検出器の配置には十分な検討が必要である。分析精度・確度ともに TIMS にほぼ匹敵する性能をもち、現代の同位体研究には必須の測定法である (Halliday *et al.*, 1998; 大野・平田, 2004; Platzner *et al.*, 2008; Tipper *et al.*, 2008b; 眞中・吉村, 2015 など)。

$^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  と  $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$  を区別するために、それぞれを  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{44/42}\text{Ca}$  と表記されることがあるが、本稿では  $\delta^{44/42}\text{Ca}$  も下の式 (3) を用いて核種の質量  $m$  に基づき換算したうえですべて  $\delta^{44}\text{Ca}$  として表記する (Sime *et al.*, 2005)。

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = [(1/m_{40} - 1/m_{44}) / (1/m_{42} - 1/m_{44})] * \delta^{44/42}\text{Ca} \quad (3)$$

海水のカルシウム濃度はほぼ一様であるが、同位体組成に関しては研究室間の測定値の再現性と  $^{40}\text{Ca}$  過剰の問題も含めた検討が必要である。現在の海水のカルシウム同位体比は水深・海域によらず一定で、海水は地球上で最も高い同位体組成をもつことが報告されている (Fig. 2, Zhu and MacDougall, 1998; De La Rocha and DePaolo, 2000 など)。これはカルシウム濃度分布から考えても整合的な結果である。2 種類の異なる測定法で報告された海水の Ca 同位体比について、これまでに報告されている値をまとめて Fig. 3 に示す (Fantle and Tipper, 2014

を改変)。TIMS の中央値として  $1.90 \pm 0.18\%$ , MC-ICP-MS では  $1.95 \pm 0.25\%$  とされている。測定誤差の範囲内とはいえデータの分布の比較によって TIMS と MC-ICP-MS との間に 0.05% のオフセットが存在することが指摘されている (Fantle and Tipper, 2014)。カルシウムの 5 つの同位体に対して質量差のみに依存した同位体効果 (質量依存同位体分別: mass-dependent isotope fractionation) が働けば、式 (3) の関係が成り立つが、一方で天然試料では常に  $^{40}\text{K}$  に起因する  $^{40}\text{Ca}$  過剰が生じる可能性を内包するため、厳密には  $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$  から  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  への換算は必ずしも一対一の関係として扱えない。残念

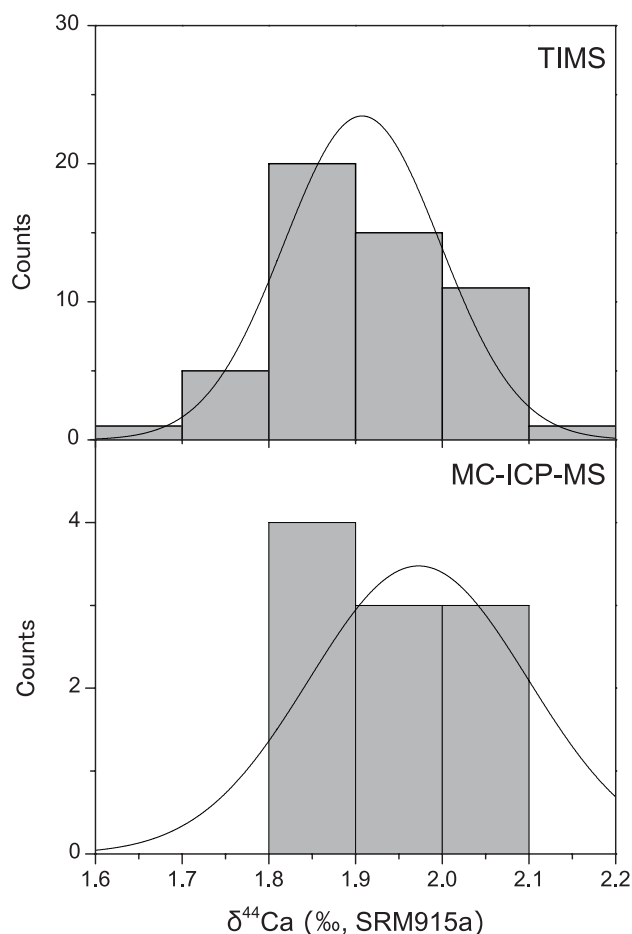


Fig. 3. Histogram of seawater Ca isotopic composition measured by TIMS and MC-ICP-MS (modified after Fantle and Tipper, 2014). The lines indicate normal probability distribution.



ながら現代のカルシウム同位体分析でもこの問題を完全に解決するだけの精度と外部再現性を達成していないのが現状である。実際に海水にも0.08%程度 $^{40}\text{Ca}$ の影響がみられるとの主張がある(例えば, Holmden and Bélanger, 2010; Caro *et al.*, 2010; Farkaš *et al.*, 2011)。

## 5. バイオミネラリゼーション

主に大陸と海洋地殻の風化により海へ供給されたカルシウムは石灰化生物によって炭酸カルシウムとして沈殿する。炭酸カルシウムの固定は炭素循環にも深く関わるため、海洋におけるカルシウムのインプットとアウトプットのバランスは全球の気候変動に影響を与える(Berner and Kothavala, 2001 など)。よって、過去の海洋におけるカルシウムの収支変動を知ることは重要であり、その復元を行い、どのような変化が起きてきたか、そのプロセスを知るためにも $\delta^{44}\text{Ca}$ が用いられている。これは、カルシウムが各生物の石灰化によって固定される際に、石灰化プロセスの違いによって形成された殻や骨格に含まれるカルシウムの同位体分別が異なるためである(Fig. 4)。例えば、生物によってカルサイトの殻を形成する生物とアラゴナイトの殻や骨格を形成する生物がいるが、それらの生物によって形成されたカルサイト、アラゴナイト中の $\delta^{44}\text{Ca}$ 値が異なることに着目して、顕生代におけるカルサイト-アラゴナイト海の変動プロセスが検証されている(Farkaš *et al.*, 2007; Blättler *et al.*, 2012)。しかしながら各生物によるカルシウムの同位体分別はまだ十分には研究されていない。有孔虫や円石藻についての飼育実験に基づく研究成果が多く報告されているもの(Gussone *et al.*, 2006; 2009; Langer *et al.*, 2007 など)、それ以外の石灰化生物についてはまだ $\delta^{44}\text{Ca}$ のデータが報告されていないか、あるいは1~2報しかデータが報告されていないのが現状である。このため、有孔虫や円石藻の研究ではカルサイトかつ外洋での炭酸塩固定の際の同位体分別を知ることはできるが、アラゴナイトかつ浅海域での炭酸塩沈積となると造礁サンゴ(これ以降は単にサンゴと表記する)による同位体分別を知ることはできない。同様の試みはマグネシウムやストロンチウム、バリウムの安定同位体比でも行われており、天然試料、飼育実験、無機実験から同位体分別の

制御因子の検討が行われている(Saenger and Wang, 2014; Yoshimura *et al.*, 2011; Pretet *et al.*, 2016 など)。カルシウムは生物起源炭酸塩の主成分にほかならないので結晶中の状態を明瞭に把握することができる。しかし、マグネシウムやストロンチウム、バリウムと同じ二価の陽イオンであっても、カルシウムはイオン半径と炭酸カルシウムの結晶構造の関係から存在状態が多様であるので、同位体分別を議論する際には注意が必要である(Finch and Allison, 2007; Finch *et al.*, 2010; Yoshimura *et al.*, 2015)。

サンゴは炭酸カルシウムの中でもアラゴナイトの外骨格を形成しながら成長する。その骨格形成時のカルシウムの同位体分別についてはBöhm *et al.* (2006)が初めて系統的に報告している。彼らはミドリイシ属(*Acropora* sp.)、コモンシコロサンゴ(*Pavona clavus*)、ハマサンゴ属(*Porites* sp.)の3種について分析を行っている。その中でもミドリイシサンゴについては、温度をコントロールした飼育実験において成長した骨格部分を分析し、サンゴ骨格中の $\delta^{44}\text{Ca}$ の温度依存性について議論している(Fig. 4)。その結果、 $0.02\text{‰}\text{°C}^{-1}$ の温度依存性があることが分かった。ただし、分析精度がおおよそ0.1%程度であることを考慮すると、実用的な温度計として利用するためには、さらなる分析精度の向上が必要であることが指摘されている。一方、平均的なサンゴ骨格中の $\delta^{44}\text{Ca}$ は約0.8%であり、海水からの同位体分別が約-1.1%であることが示された。この研究では主に枝状に骨格が成長するミドリイシ属が用いられた。近年のInoue *et al.* (2015)の研究では、古環境復元に多く利用されている塊状に成長するハマサンゴ属を飼育実験対象種として使い、温度に加え、海水のpHと光のそれぞれをコントロールした3種類の飼育実験で得られた骨格の $\delta^{44}\text{Ca}$ が測定されている。また、温度実験では3つの異なる群体を飼育実験に供することで、群体間でのカルシウムの同位体分別の有無や程度についても検証を行っている。

近年、サンゴのバイオミネラリゼーションでは、骨格の材料となる $\text{Ca}^{2+}$ がどのように石灰化部位へと輸送されているかが議論されている(Fig. 5の(a); Allemand *et al.*, 2011; 鈴木・井上, 2012)。同位体を調べることで、そのものが形成されたプロセスを知ることができるので、

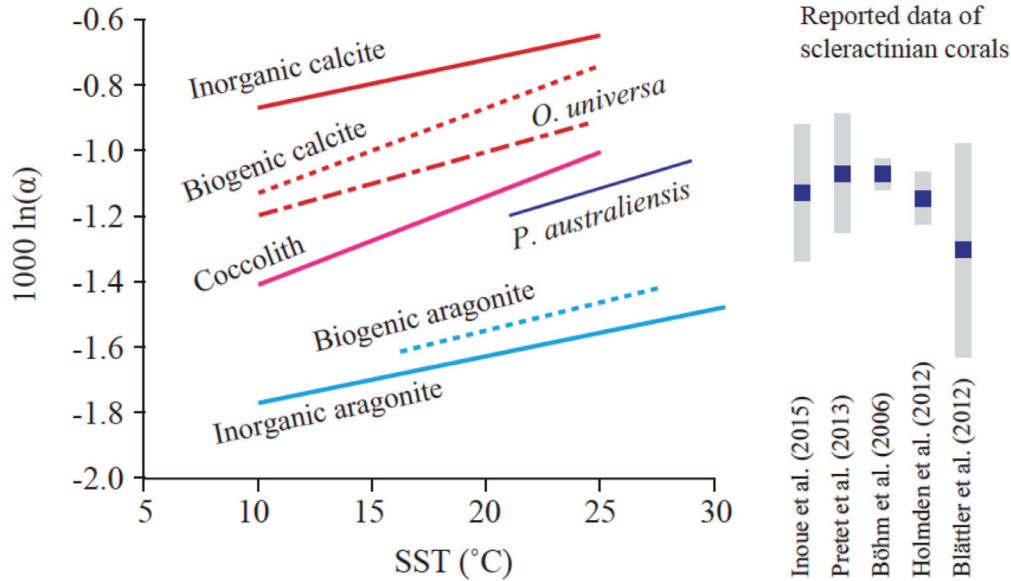


Fig. 4. Ca isotope fractionations obtained from *P. australiensis*: Inoue *et al.* (2015), Inorganic calcite: Marriott *et al.* (2004), Biogenic calcite and aragonite: Gussone *et al.* (2015), *O. universa* and inorganic aragonite: Gussone *et al.*, (2003), Coccoliths: Langer *et al.* (2007).

飼育サンゴの骨格の  $\delta^{44}\text{Ca}$  はこの輸送経路を明らかにすることもできると考えられている。これまでに提唱されている  $\text{Ca}^{2+}$  の主な輸送経路は2つある。1つは  $\text{Ca}^{2+}$  が細胞を介して石灰化部位に運ばれる経路 (transcellular pathway) であり、もう1つは海水中の  $\text{Ca}^{2+}$  が細胞間隙などを通して直接石灰化部位に運ばれる経路 (paracellular pathway) である (Fig. 5の (a))。前者では、 $\text{Ca}^{2+}$  は細胞に取り込まれる際にはカルシウムチャネルを通り、その後、 $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase のポンプ作用により、石灰化部位の2個の  $\text{H}^+$  と交換する形で細胞から石灰化部位へと排出されていると考えられている (Allemand *et al.*, 2011)。Inoue *et al.* (2015) によるハマサンゴ骨格の  $\delta^{44}\text{Ca}$  の測定結果も Böhm *et al.* (2006) の結果と整合的で、 $\delta^{44}\text{Ca}$  の温度依存性が  $0.02\text{‰}\text{°C}^{-1}$  であり、全体的に  $-1.2\text{‰}$  の同位体分別が見られた。これは海水から石灰化母液へ  $\text{Ca}^{2+}$  が運ばれる際、 $\text{Ca}^{2+}$  が細胞を通過する時により軽いカルシウムが選択的に細胞内へと取り込まれるためである。この結果から  $\text{Ca}^{2+}$  は海水から直接ではなく、一度細胞を経由した  $\text{Ca}^{2+}$  が石灰化に使われていることが示唆された。ただし、海水成分が半閉鎖的な液包状態で細胞間隙に存在し、そこから  $\text{Ca}^{2+}$  などのイオンが石灰化に用い

られていることも指摘されている (Gaetani *et al.*, 2011; Gagnon *et al.*, 2012)。この場合はレイリー効果による同位体分別が考えられる。Inoue *et al.* (2015) では骨格中の Sr/Ca 比も測定しているため、 $\delta^{44}\text{Ca}$  と Sr/Ca 比を用いた計算の結果、レイリー効果ではサンゴ骨格中の  $\delta^{44}\text{Ca}$  と Sr/Ca 比のふりまいを説明できないことが報告されている。このことから  $\text{Ca}^{2+}$  の細胞通過型の輸送が支持されている。カルシウムは生物にとって必須元素の一つであり、細胞内にカルシウムチャネルを経由して  $\text{Ca}^{2+}$  が取り込まれる際には軽い  $^{40}\text{Ca}$  が選択的に取り込まれていることが円石藻や植物においても報告されている (Gussone *et al.*, 2006; Wiegand *et al.*, 2005; Schmitt *et al.*, 2013)。そのいずれにおいても  $-1.0\text{‰}$  ~  $-2.0\text{‰}$  の同位体分別が報告されており、サンゴ骨格で見られた同位体分別と同程度である。

カルシウムの同位体分別をもとに、サンゴのカルシウム輸送に着目して作成したサンゴの石灰化過程の模式図を Fig. 5の (b) に示す。前述のように、細胞を介して運ばれた  $\text{Ca}^{2+}$  は  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase によって石灰化部位に排出されると考えられているが、この際同位体分別の有無や程度についてはまだよく分かっていない。Böhm *et*

al. (2006) や Inoue *et al.* (2015) の結果から、カルシウムチャンネルで起きた同位体分別の影響により低い  $\delta^{44}\text{Ca}$  が細胞内に存在することになるが、骨格中の  $\delta^{44}\text{Ca}$  はその細胞内の  $\delta^{44}\text{Ca}$  とほぼ一致すると推察される。このことから、細胞内のほとんど全ての  $\text{Ca}^{2+}$  が細胞外へ排出され石灰化に使われているが、 $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase で  $\text{Ca}^{2+}$  が排出される際に同位体分別が起こらないか、あるいはその両方がサンゴ体内で起こっていることが示唆されている。Inoue *et al.* (2015) では温度の飼育実験に加え、海水の pH と光を制御した飼育実験も行い、飼育期間中に成長した骨格について  $\delta^{44}\text{Ca}$  を測定している。その結果は、興味深いことに、 $\delta^{44}\text{Ca}$  の変化は温度以外のパラメーターには依存しなかった。サンゴは共生藻による光合成活動により石灰化が促進される (Wooldridge, 2010; Davy *et al.*, 2012 など) ので、海水の pH, 光環境共に石灰化を上昇させるパラメーターであり、実際の飼育実験の結果からも有意にサンゴの石灰化量が異なることが示されている。また明環境では  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase の働きも活発化し、それにより石灰化がさらに促進されていることも報告されている (Al-Horani *et al.*, 2003)。この仮定に基づくと、異なる光環境下、つまり  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase の活

性化に差が生じても骨格の  $\delta^{44}\text{Ca}$  に変化が見られないことより、 $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase には同位体分別を起こす働きがないことが考えられる。また、pH や光が変化してもサンゴ宿主としてカルシウムを細胞に送り込む生物活動に有意差が生じることが無く、一方で石灰化量には有意差があることから、サンゴ体内でのカルシウムチャンネルの働きと石灰化は直接的には関係していないことが示唆される。他方、サンゴ骨格中の  $\delta^{44}\text{Ca}$  は温度依存性があることから、温度のみがサンゴ宿主の生物活動、具体的にはカルシウムチャンネルの働きをコントロールしていると考えられる。

サンゴについてはこのように飼育実験に基づいた  $\delta^{44}\text{Ca}$  の研究がなされており、温度依存性があるものの小さいこと、さらに pH や光環境に依存しないことから、サンゴ骨格を含む堆積物が固化・岩石化する過程で生じる組成変化 (続成作用) などの環境以外の要因を考慮しなければならないものの、化石サンゴなどの  $\delta^{44}\text{Ca}$  を用いることで過去の海水の  $\delta^{44}\text{Ca}$  を推定することが可能となっている。実際に Blättler *et al.* (2012) は、多くの石灰化生物の  $\delta^{44}\text{Ca}$  のデータベースをもとに顕生代の海水中におけるカルシウム同位体の変化について検討してい

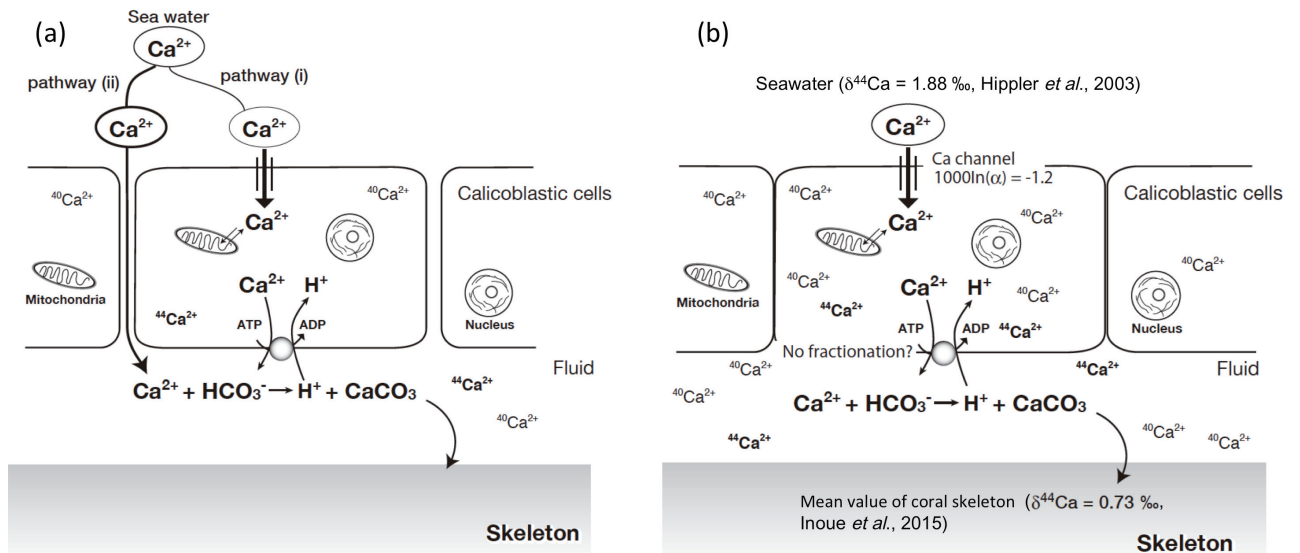
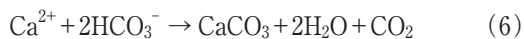


Fig. 5. (a) Schematic diagram of coral calcification in terms of  $\text{Ca}^{2+}$  transport. Pathway (i) indicates transmembrane transport of  $\text{Ca}^{2+}$  whereas pathway (ii) indicates direct transport from seawater. (b) Calcification based on isotope fractionation ( $\alpha$ ) during Ca-channel operation (Inoue *et al.* 2015).

る。しかし、この研究で浅海域のカルシウムシンクとして用いられた造礁サンゴの  $\delta^{44}\text{Ca}$  値の幅は広く、平均値も他の研究に比べ低い (Fig. 4)。その他のサンゴの研究では、石灰化のメカニズムは異なるものの、結果的にはカルサイトを作る円石藻の  $\delta^{44}\text{Ca}$  と同様の値となり、バルクの炭酸塩堆積物の  $\delta^{44}\text{Ca}$  からこれら2つのグループを分けて捉えることは難しいと考えられる。しかし、Fig. 4に見られるようにまだ数例の報告しかなく、造礁サンゴ全体の平均値  $\pm 1\text{sd}$  というように示すにはさらなる検討が必要であろう。それはサンゴのみに限らず、有孔虫や円石藻、二枚貝などについても同様であり、分析精度のさらなる向上と共にデータベースの構築も海水のカルシウム循環やその時系列変化を考える上で必要不可欠であろう。また、その研究過程において各石灰化生物の石灰化プロセスについても理解がより深まるものと期待される。

## 6. 地球表層環境におけるカルシウム安定同位体指標

この章では海洋から大陸に目を向けてみたいと思う。海水中の溶存成分や堆積物の多くは陸上に分布する岩石を起源としており、物理浸食 (physical erosion) と化学風化 (chemical weathering) によって地質学的な時間スケールで陸から海へダイナミックな元素移動が繰り返されている。降雨は岩石の溶解や変質を進行させ、また最終的には溶存物質を海洋まで輸送する。岩石は炭酸塩岩 (carbonate rocks) とケイ酸塩岩 (silicate rocks) に分類される。全球的な炭素循環は、岩石を炭酸塩岩と珪酸塩岩に区別して、海洋での炭酸カルシウム除去まで考慮した炭素収支として理解される必要がある。カルシウムを含む岩石の風化反応は以下で代表される。



風化反応にはケイ酸塩岩では2つ (式4)、炭酸塩岩では1つ (式5) の二酸化炭素が関わる。一方で、海洋で炭酸塩物質が沈殿する反応では、2つの重炭酸イオンのうち1つが固体として堆積物中に埋没、すなわち気圏+水圏から取り去られる (式6)。気圏+水圏と地圏の間の炭素のやりとりを考えると、炭酸塩岩では炭素移動が差し引きゼロとなるが、ケイ酸塩岩では大気中の二酸化炭素を消費する反応であることがわかる。これら陸域の反応についてカルシウムの移動と同位体比の挙動について代表的なものを以下に紹介する。

まず岩石の同位体組成であるが、地球のバルク  $\delta^{44}\text{Ca}$  組成は1‰で (Simon and DePaolo, 2010)、炭酸塩岩とケイ酸塩の  $\delta^{44}\text{Ca}$  の中央値はそれぞれ0.60, 0.94‰である (Fantle and Tipper, 2014)。一般にマグマ分化作用など高温で起こる同位体分別は小さいが、地球表層で起こる岩石-水反応による粘土鉱物の生成やイオン交換反応、海洋中の生物や無機沈殿に由来する炭酸塩鉱物の沈殿など、低温環境下の化学反応に伴う安定同位体比の変化は非常に大きい。ケイ酸塩岩のみでも2‰の変動幅が観測されているが、炭酸塩岩が3‰程度であることを考えるとこの変化は非常に大きい。このため、海洋地殻の沈み込みによって地球表層の炭酸塩がマグマにリサイクル物質として混ざり込んでおり、それらがケイ酸塩岩の広い同位体組成の要因であることが提唱されている (Huang *et al.*, 2011)。炭酸塩岩の中では、石灰岩 (limestone,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\delta^{44}\text{Ca} = 0.60\text{‰}$ ) よりも苦灰岩 (dolostone,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\delta^{44}\text{Ca} = 1.34\text{‰}$ ) の方が高い  $\delta^{44}\text{Ca}$  値をもつ (Tipper *et al.*, 2008a; Jacobson and Holmden, 2008; Komiya *et al.*, 2008; Holmden, 2009; Fantle and Tipper, 2014)。

河川水の溶存成分として最も多いのはカルシウムであることが知られている (Table 1)。陸水の平均的な元素組成と海水組成は大きく異なっていることは、これまでも多くの研究者が指摘している。その原因は炭酸カルシウムの溶けやすく、沈殿しやすい特性にある。全世界の主要な河川を比較すると、アマゾン川以外ではアジア地域からのカルシウムフラックスが非常に大きいことがわかる (Fig. 6)。これは雨量が多く、炭酸塩岩の溶解反応が進行しやすいことが一因であろう。実際にヒマラヤ・チベット高原地域を流源とする水系では炭酸塩風化によ



る大気二酸化炭素の消費量がケイ酸塩に対して2倍程度となっている (Gaillardet *et al.*, 1999; Manaka *et al.*, 2015)。特にインド～中国の河川水の同位体組成は、海洋へ供給されるカルシウム同位体比に大きな影響を及ぼす。海洋へ流入する河川水がもつ  $\delta^{44}\text{Ca}$  のフラックス加重平均値は 0.80 ‰ である (Tipper *et al.*, 2010)。河川水による全球のカルシウムフラックスに対するケイ酸塩岩からの寄与率は 10～26 % とされるが (例えば, Meybeck, 1987; Berner and Berner, 1996; Gaillardet *et al.*, 1999), この寄与率をもって上に紹介した岩石の同位体組成の保存性の混合を計算すると, 全球平均の河川水は  $\delta^{44}\text{Ca} = 0.63 \sim 0.69 \text{ ‰}$  となる (Fantle and Tipper, 2012)。実際の観測値とのオフセットは岩石から溶脱したカルシウムが様々な同位体分別の影響を受けていることを示唆しており, 岩石から河川水にもたらされる過程で二次鉱物や生物などに  $^{40}\text{Ca}$  が選択的に取り込まれていることを意味する。前述の炭酸カルシウムの沈殿反応においては固相が低い  $\delta^{44}\text{Ca}$  をもつ (Fig. 4) ことが知られているが, 土壌や集水過程での二次炭酸塩鉱物の沈殿がその一

因である (Jacobson *et al.*, 2002; Bickle *et al.*, 2005; Tipper *et al.*, 2006, 2008a)。

海洋へのカルシウムフラックスで地下水の寄与も大きいことを紹介した。Holmden *et al.* (2012) は海水のカルシウム同位体組成が定常状態にあると仮定した場合に, 地下水の全球平均は 0.59 ‰ となると見積もっている。これは Tipper *et al.* (2010) による河川水の平均値 (0.80 ‰) と大きく異なる。さらに興味深いのは, 炭酸塩岩の平均組成 (0.57 ‰) と非常に近いことで, 炭酸塩岩の寄与が大きいことを示唆する。河川水と比べて地下水の報告は非常に少ないが, 非常に大きな同位体比の変化が観測されているため (未公表データ), 地下水からの同位体フラックスの見積もりは今後の大きな検討課題である。一方で現代の海水の化学組成や同位体組成に大きく影響を与える地質現象として氷期-間氷期サイクルの海水準変動や氷河作用が挙げられる。Clark *et al.* (2006) と Vance *et al.* (2009) は陸棚が露出することで溶解を被りやすい炭酸塩物質の流入が増加し, また細粒の氷河性碎屑物に含まれるケイ酸塩鉱物は迅速に風化を被ることを報告し

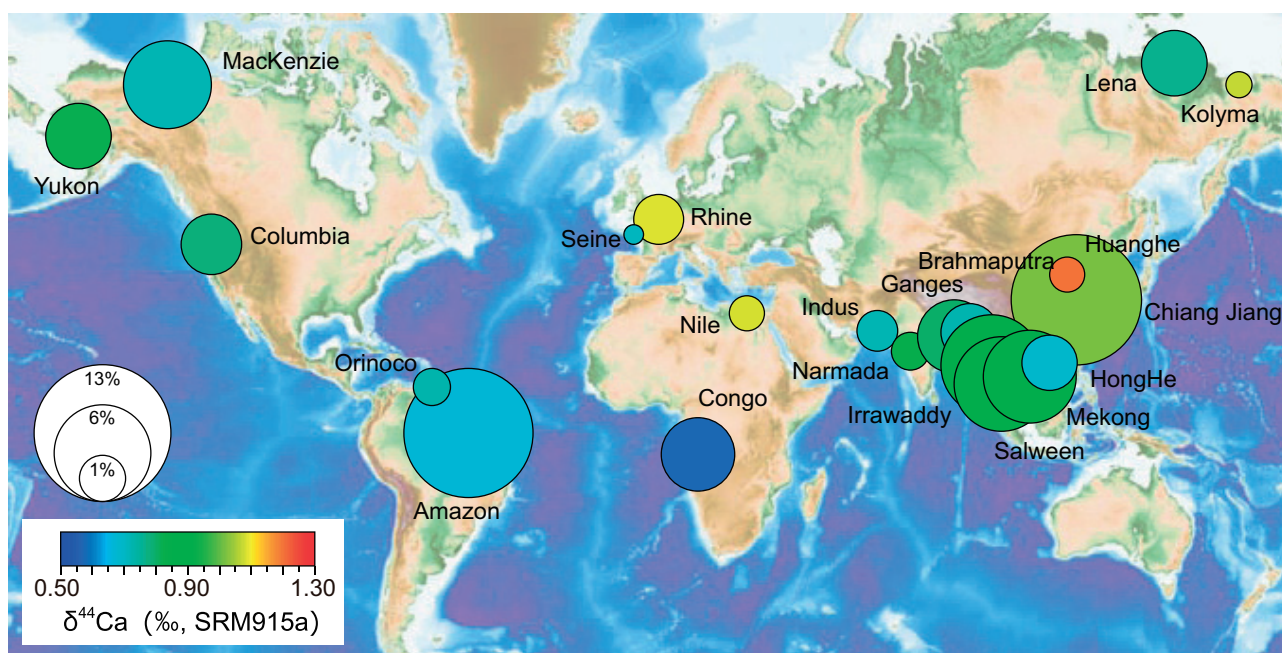


Fig. 6. The global riverine flux of Ca (circles) of the world's largest rivers and their Ca isotopic composition (color contour, from low to high values: blue-green-red). Data from Tipper *et al.* (2010) and Fantle and Tipper (2014).

ている。このような過去の風化反応の影響を残している可能性もあり、海水のカルシウム同位体組成には前者の影響が大きいことが予想される。

植生による同位体分別が河川水に与える影響は二次鉱物よりも小さいが、重要な過程である。地球上でもっとも低いカルシウム同位体比の変動が観測されているのは植物である (Fig. 2, Schmitt *et al.*, 2012 など)。植物においては細胞壁の構造を維持し、また細胞内の情報伝達物質の役割も担っているため、常にカルシウムが摂取・調節されている (McLaughlin and Wimmer, 1999; Taiz and Zeiger, 2010)。このような生物内で濃度の恒常性が維持されている元素 (例えばカルシウム、マグネシウム、鉄、亜鉛など) では、能動的な反応に伴って大きな同位体分別を伴うことが多い。土壌からカルシウムのリーチング手法や同位体比を測定している植物の器官が厳密に同一ではないため値にばらつきを伴うが、植物は生育する土壌のバルク値、土壌水、リーチング画分、また周辺の岩石に比べて低い  $\delta^{44}\text{Ca}$  組成をもっている (Schmitt *et al.*, 2003, 2012)。植物内部では次の3段階の Ca 同位体分別 (Cobert *et al.*, 2011) が報告されている。

- (1) 土壌水から栄養塩として Ca を吸収するが、その際に支根 (lateral roots) の細胞壁に存在するペクチンの主成分であるポリガラクトuron酸の R-COO<sup>-</sup> 基が  $^{40}\text{Ca}$  を選択的に吸着する。例えば水栽培した豆科植物では同位体分別が -1.2 ‰ である。
- (2) カルシウムは維管束の木部までは同位体分別を起こさずに輸送されるが、植物の上部に蒸散流で移動するに従って  $^{44}\text{Ca}$  に富む。
- (3) 生殖器官ではペクチンとのイオン交換で分別が起こるが、生育する水溶液のカルシウム濃度と pH が低い場合には植物の生育には影響がないものの同位体分別は小さくなる。

陸水のカルシウム同位体組成に植生の影響が現れるのは花崗岩など溶質の供給が少ない地質帯を厚い植生が覆う場合である (Cenki-Tok *et al.*, 2009; Holmden and Bélanger, 2010; Moore *et al.*, 2013)。

雨水の報告も行われている (Schmitt *et al.*, 2003; Schmitt and Stille, 2005; Cenki-Tok *et al.*, 2009; Holm-

den and Bélanger, 2010; Hindshaw *et al.*, 2011)。雨水の報告値は 2 ‰ 以上の大きな変動幅をもつが、これは大気中の風成塵が溶解する影響で、特にカルシウムでは炭酸塩物質による寄与が提唱されている (Capo and Chadwick, 1999; Schmitt and Stille, 2005)。雨水の  $\delta^{44}\text{Ca}$  の中央値は 0.72 ‰ で炭酸塩の値にやや近いのが特徴である (Fantle and Tipper, 2014)。報告は少ないが、風成ダストの供給地域である米国・ネバダのプラヤではダストの可溶画分で  $0.78 \pm 0.08$  ‰、雨水でも  $\sim 0.8$  ‰ である (Fantle *et al.*, 2012)。いまだ報告されていないが、海洋に大気経由でもたらされるカルシウムもこのような値をとることが予想される。一方で、岩石に同位体組成に近いため降水の影響を河川水から直接検出するのは難しい (Holmden and Bélanger, 2010)。また、森林では樹木の枝葉に接触した樹冠通過雨 (throughfall) によってカルシウムが付加されることも報告されている (Cenki-Tok *et al.*, 2009)。

## 7. おわりに

海水には様々な元素が含まれる。カルシウムは主要元素の中でも容易に沈殿するという点で非常に珍しい化学的特性を持つが、これは生物が利用するためには格好の性質である。カルシウムの生物地球化学的、地球環境化学的知見が数多く積み重ねられてきたが、その中でも  $\delta^{44}\text{Ca}$  に関連する基礎的な研究成果を紹介した。環境中に多量に存在するカルシウムであるが、その安定同位体指標の登場によってどのような形態で存在し、またどのような化学反応が介在しているのかを詳細に解析する手法として検討が続けられている。表層環境では非常に大きいカルシウム同位体分別が起こるため、海水の様な同位体的に均質なリザーバー内部での反応には非常に有効である。一方、ケイ酸塩、炭酸塩物質の間で同位体組成が類似しているため、物質の起源推定における指標として用いるのは難しい。測定手法も欧米各国で工夫がこらされているものの、国内の研究者による報告は少ない。海洋学の裾野の広い研究者ネットワークと安定した技術的研究基盤の構築を合わせることで、今後の発展に期待したい。

## 謝 辞

本論を報告するにあたり市川洋編集委員長，ならびに東京大学大気海洋研究所の川幡穂高教授には執筆の機会を与えていただきました。匿名査読者の方には丁寧な査読と有益なコメントをいただきました。共同研究者である Münster 大学の Nikolaus Gussone 博士，海洋研究開発機構の大河内直彦博士，黒田潤一郎博士，東京大学大気海洋研究所の山崎俊嗣教授，大澤里美氏，産業技術総合研究所の鈴木淳博士，荒岡大輔博士，高輝度光科学研究センターの為則雄祐博士，以上の方々にここでお礼申し上げます。

## References

- Al-Horani, F. A., S. M. Al-Moghrabi, and D. de Beer (2003): The mechanism of calcification and its relation to photosynthesis and respiration in the scleractinian coral *Galaxea fascicularis*. *Mar. Biol.*, **142**, 419–426.
- Allemand, D., E. Tambutté, D. Zoccola, and S. Tambutté (2011): Coral calcification, Cell to reefs, p. 119–150. In *Coral Reefs; An Ecosystem in Transition*, edited by Z. Dubinsky and N. Srambler, Springer Science + Business Media B. V., Dordrecht. DOI10.1007/978-94-007-01144\_9.
- Amini, M., A. Eisenhauer, F. Böhm, C. Holmden, K. Kreissig, F. Hauff, and K. P. Jochum (2009): Calcium isotopes ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) in MPI-DING reference glasses, USGS rock powders and various rocks: evidence for Ca isotope fractionation in terrestrial silicates. *Geostand. Geoanal. Res.*, **33**, 231–247.
- Bathurst, R. G. C. (1972): *Carbonate Sediments and Their Diagenesis: Developments in Sedimentology 12*. Elsevier, Amsterdam, 658 pp.
- Berner, E. K., and R. A. Berner (1996): *Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 376 pp.
- Berner, R. A., and Z. Kothavala (2001): GEOCARB III: a revised model of atmospheric  $\text{CO}_2$  over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.*, **301**, 182–204.
- Blättler, C. L., G. M. Henderson, and H. C. Jenkyns (2012): Explaining the Phanerozoic Ca isotope history of seawater. *Geology*, **40**, 843–846.
- Böhm, F., N. Gussone, A. Eisenhauer, W.-C. Dullo, S. Reynaud, and A. Paytan (2006): Calcium isotope fractionation in modern Scleractinian corals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4452–4462.
- Broecker, W. S., and T.-H. Peng (1982): *Tracers in the Sea*. Eldigo Press, Palisades, New York, 690 pp.
- Capo, R. C., and O. A. Chadwick (1999): Sources of strontium and calcium in desert soil and calcrete. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **170**, 61–72.
- Centi-Tok, B., F. Chabaux, D. Lemarchand, A. D. Schmitt, M. C. Pierret, D. Viville, M. L. Bagard, and P. Stille (2009): The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 2215–2228.
- Chang, T. C., R. J. P. Williams, A. Makishima, N. S. Belshaw, and R. K. O’Nions (2004): Mg and Ca isotope fractionation during  $\text{CaCO}_3$  biomineralization. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **323**, 79–85.
- Chester, R., and T. Jickells (2012): *Marine geochemistry*. Wiley-Blackwell, Hoboken, 411 pp.
- Clark, P. U., D. Archer, D. Pollard, J. D. Blum, J. A. Rial, V. Brovkin, A. C. Mix, N. G. Pias, and M. Roy (2006): The middle Pleistocene transition: characteristics, mechanisms, and implications for long-term changes in atmospheric  $\text{pCO}_2$ . *Quat. Sci. Rev.*, **25**, 3150–3184.
- Cobert, F., A. D. Schmitt, P. Bourgeade, F. Labolle, P. M. Badot, F. Chabaux, and P. Stille (2011): Experimental identification of Ca isotopic fractionations in higher plants. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 5467–5482.
- Davy, S. K., D. Allemand, and V. M. Weis (2012): Cell Biology of Cnidarian-Dinoflagellate Symbiosis. *Microbiol. Molecul. Biol. Rev.*, **76**, 229–261.
- DeLaRocha, C. L., and D. J. DePaolo (2000): Isotopic Evidence for Variations in the Marine Calcium Cycle Over the Cenozoic. *Science*, **289**, 1176–1178.
- DePaolo, D. J. (2004): Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes. In: *Geochemistry of nontraditional stable isotopes* (eds. C. M. Johnson, B. B. L. and Albarede, F.), Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 255–288.
- de Villiers, S. (1998): Excess dissolved Ca in the deep ocean: a hydrothermal hypothesis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **164**, 627–641.
- Fantle, M. S., and T. D. Bullen (2009): Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.*, **258**, 50–64.
- Fantle, M. S., and E. T. Tipper (2014): Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth Sci. Rev.*, **129**, 148–177.
- Fantle, M. S., H. Tollerud, A. Eisenhauer, and C. Holmden (2012): The Ca isotopic composition of dust-producing regions: measurements of surface sediments in the Black Rock Desert, Nevada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **87**, 178–193.
- Farkaš, J., F. Böhm, K. Wallmann, J. Blenkinsop, A. Eisenhauer, R. van Geldern A. Munnecke, S. Voigt, and J. Veizer (2007): Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 5117–5134.
- Farkaš, J., A. Déjeant, M. Novák, and S. B. Jacobsen (2011): Calcium isotope constraints on the uptake and sources of  $\text{Ca}^{2+}$  in a base-poor forest: a new concept of combining stable ( $\delta^{44/42}\text{Ca}$ ) and radiogenic ( $\epsilon_{\text{Ca}}$ ) signals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 7031–7046.
- Finch, A. A., and N. Allison (2007): Coordination of Sr and Mg in calcite and aragonite. *Mineral. Mag.*, **71**, 539–552.
- Finch, A. A., N. Allison, H. Steaggles, C. V. Wood, and J. F. W. Mosselmans (2010): Ba XAFS in Ba-rich standard minerals and the potential for determining Ba structural state in calcium carbonate. *Chem. Geol.*, **270**, 179–185.
- Gaillardet, J., B. Dupré, P. Louvat, and C. J. Allègre (1999): Global silicate weathering and  $\text{CO}_2$  consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.*, **159**, 3–30.
- Goldsmith, J. R. (1953): A "Simplexity principle" and its relation to "Ease" of crystallization. *J. Geol.*, **61**, 439–451.
- Gaetani, G. A., A. L. Cohen, Z. Wang, and J. Crusi (2011): Rayleigh-based, multi-element coral thermometry: a biomineralization approach to developing climate proxies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**,



- 1920–1932.
- Gagnon, A. C., J. F. Adkins, and J. Erez (2012): Seawater transport during coral biomineralization. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **329-330**, 150–161.
- Gaillardet, J., B. Dupré, P. Louvat, and C. J. Allègre (1999): Global silicate weathering and CO<sub>2</sub> consumption rates deduced from the chemistry of the large rivers. *Chem. Geol.*, **159**, 3–30.
- Gussone, N., A. Eisenhauer, A. Heuser, M. Dietzel, B. Bock, F. Böhm, H. J. Spero, D. W. Lea, J. Bijma, and T. F. Nägler (2003): Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ( $\delta^{44}\text{Ca}$ ) in inorganic aragonite and cultured planktonic Foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 1375–1382.
- Gussone, N., F. Böhm, A. Eisenhauer, M. Dietzel, A. Heuser, B. M. A. Teichert, J. Reitner, G. Wörheide, and W. C. Dullo (2005): Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 4485–4494.
- Gussone, N., G. Langer, S. Thoms, G. Nehrke, A. Eisenhauer, U. Riebesell, and G. Wefer (2006): Cellular calcium pathways and isotope fractionation in *Emiliana huxleyi*. *Geology*, **34**, 625–628.
- Gussone, N., B. Hönisch, A. Heuser, C. Hemleben, M. Spindler, and A. Eisenhauer (2009): A critical evaluation of calcium isotope ratios in tests of planktonic foraminifers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 7241–7255.
- Halicz, L., A. Galy, N. S. Belshaw, and R. K. O’Nions (1999): High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by Multiple-Collector ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1835–1838.
- Halliday, A. N., D.-C. Lee, J. N. Christensen, M. Rehkämper, W. Yi, X. Luo, C. M. Hall, C. J. Ballentine, T. Pettke, and C. Stirling (1998): Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 919–940.
- Hallsworth, J. E., M. M. Yakimov, P. N. Golyshin, J. L. Gillion, G. D’Auria, F. De Lima Alves, V. L. Cono, M. Genevese, B. A. McKew, S. L. Hayes, G. Harris, L. Giuliano, K. N. Timmis, and T. J. McGenety (2007): Limits of life in MgCl<sub>2</sub>-containing environments: chaotropy defines the window. *Environ. Microbiol.*, **9**, 801–813.
- Heuser, A., A. Eisenhauer, N. Gussone, B. Bock, B. T. Hansen, and T. F. Nägler (2002): Measurement of calcium isotopes ( $\delta^{44}\text{Ca}$ ) using a multicollector TIMS technique. *Int. J. Mass Spectrom.*, **220**, 387–399.
- Hippler, D., A.-D. Schmitt, N. Gussone, A. Heuser, P. Stille, A. Eisenhauer, and T. Nägler, (2003): Ca isotopic composition of various standards and seawater. *Geostand. Newslett.*, **27**, 13–19.
- Hoefs, J. (2004): *Stable isotope geochemistry*, 5th eds, Springer-Verlag, Berlin (ヘフス J. 和田秀樹・服部陽子 (訳) (2007) 同位体地球化学の基礎. シュプリンガー・ジャパン, 東京, 381 pp.)
- Holmden, C. (2005): Measurement of  $\delta^{44}\text{Ca}$  using a <sup>42</sup>Ca–<sup>43</sup>Ca double-spike TIMS technique. Summary of Investigations, Sask. Industry Resources, Misc. Rep. 2005-1, 1, pp. 1–7.
- Holmden, C. (2009): Ca isotope study of Ordovician dolomite, limestone, and anhydrite in the Williston Basin: implications for subsurface dolomitization and local Ca cycling. *Chem. Geol.*, **268**, 180–188.
- Holmden, C., and N. Bélanger (2010): Ca isotope cycling in a forested ecosystem. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 995–1015.
- Holmden, C., D. A. Papanastassiou, P. Blanchon, and S. Evans (2012):  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  variability in shallow water carbonates and the impact of submarine groundwater discharge on Ca-cycling in marine environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **83**, 179–194.
- Horibe, Y., K. Endo, and H. Tsubota (1974): Calcium in the South Pacific, and its correlation with carbonate alkalinity. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **23**, 136–140.
- Huang, S., J. Farkaš, and S. B. Jacobsen (2011): Stable calcium isotopic compositions of Hawaiian shield lavas: evidence for recycling of ancient marine carbonates into the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 4987–4997.
- Inoue, M., N. Gussone, Y. Koga, A. Iwase, A. Suzuki, K. Sakai, and H. Kawahata (2015): Controlling factors of Ca isotope fractionation in scleractinian corals evaluated by temperature, pH and light controlled culture experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **167**, 80–92.
- Jacobson, A. D., J. D. Blum, and L. M. Walter (2002): Reconciling the elemental and Sr isotope composition of Himalayan weathering fluxes: insights from the carbonate geochemistry of stream waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 3417–3429.
- Jacobson, A. D., and C. Holmden (2008):  $\delta^{44}\text{Ca}$  evolution in a carbonate aquifer and its bearing on the equilibrium isotope fractionation factor for calcite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **270**, 349–353.
- Komiya, T., A. Suga, T. Ohno, J. Han, J. Guo, S. Yamamoto, T. Hirata, and Y. Li (2008): Ca isotopic compositions of dolomite, phosphorite and the oldest animal embryo fossils from the Neoproterozoic in Weng’an, South China. *Gondwana Res.*, **14**, 209–218.
- Kreissig, K., and T. Elliott (2005): Ca isotope fingerprints of early crust-mantle evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 165–176.
- 黒田 潤一郎, 吉村 寿紘, 川幡 穂高, Francisco J. Jimenez-Espejo, Stefano Lugli, Vinicio Manzi, Marco Roveri (2014): 海盆の蒸発～蒸発岩の堆積学とメッシニアン塩分危機～. 地質学雑誌, **120** (6), 181–200.
- Langer, G., N. Gussone, G. Nehrke, U. Riebesell, A. Eisenhauer, and S. Thoms (2007): Calcium isotope fractionation during coccolith formation in *Emiliana huxleyi*: Independence of growth and calcification rate. *Geochem. Geophys. Geosys.*, **8**, doi:10.1029/2006GC001422.
- Lawrence, C. R., and J. C. Neff (2009): The contemporary physical and chemical flux of Aeolian dust: a synthesis of direct measurements of dust deposition. *Chem. Geol.*, **267**, 46–63.
- Lerman, A. L. (1979): *Geochemical Processes: Water and Sediment Environment*. Wiley-Interscience, New York, 481 pp.
- Mahowald, N. M., D. R. Muhs, S. Levis, P. J. Rasch, M. Yoshioka, C. S. Zender, and C. Luo (2006): Change in atmospheric mineral aerosols in response to climate: last glacial period, preindustrial, modern, and doubled carbon dioxide climates. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **111**, D10202.
- Manaka, T., S. Otani, A. Inamura, A. Suzuki, T. Aung, R. Roachanakanan, T. Ishiwa, and Kawahata, H. (2015): Chemical weathering and long-term CO<sub>2</sub> consumption in the Ayeyarwady and Mekong river basins in the Himalayas. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.*, **120**, 1165–1175.
- 真中 卓也, 吉村 寿紘 (2015): 化学風化と河川におけるマグネシウム同位体比の挙動. 地球化学, **49**, 45–58.
- Marshall, B. D. J. DePaolo (1982): Precise age determinations and petrogenetic studies using the K-Ca method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2537–2545.
- McLaughlin, S. B., and R. Wimmer (1999): Calcium physiology and terrestrial ecosystem processes. *New Phytol.*, **142**, 373–417.
- Meybeck, M. (1987): Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved load. *Am. J. Sci.*, **287**, 401–428.
- Milliman, J. D. (1993): Production and accumulation of calcium carbonate



- in the ocean: budget of a nonsteady state. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **7**, 927–957.
- 南川 雅男・吉岡崇仁 (2006) : 生物地球化学, 培風館, 東京, 256pp.
- Moore, J., A. D. Jacobson, C. Holmden, and D. Craw (2013): Tracking the relationship between mountain uplift, silicate weathering, and long-term CO<sub>2</sub> consumption with Ca isotopes: Southern Alps, New Zealand. *Chem. Geol.*, **341**, 110–127.
- Morse, J. W., R. S. Arvidson, and A. Lüttge (2007): Calcium carbonate formation and dissolution. *Chem. Rev.* **107**, 342–381.
- Morse, J. W., and F. T. Mackenzie (1990): *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*, Elsevier: Amsterdam, 706 pp.
- Morse, J. W., A. Mucci, and F. J. Millero (1980): The solubility of calcite and aragonite in seawater of 35‰ salinity at 25°C and atmospheric pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 85–94.
- Nägler, T. F., and Villa, I. M. (2000): In pursuit of the <sup>40</sup>K branching ratios: K-Ca and <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar dating of gem silicates. *Chem. Geol.*, **169**, 5–16.
- 西井 易穂・森井 浩世・江澤 郁子・小島 至 (2001) : カルシウムと骨, 朝倉書店, 425 pp.
- 大野 剛・平田 岳史 (2004) : 誘導結合プラズマ質量分析法における元素定量及び同位体分析技術の進歩とその地球化学への応用, *分析化学*, **53**, 631–644.
- Pilson, M. E. (2012): *An Introduction to the Chemistry of the Sea*. Cambridge University Press, Cambridge, 533 pp.
- Platzner, T. I., I. Segal, L. and Halicz, L. (2008): Selected isotope ratio measurement of light metallic elements (Li, Mg, Ca, and Cu) by multiple collector ICP-MS. *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 441–450.
- Pretet, C., K. Zuilen, T. F. Nägler, S. Reynaud, M. E. Böttcher, and E. Samkassou (2016): Constraints on barium isotope fractionation during aragonite precipitation by corals. *Deposit. Record*, **1**, 118–129.
- Roveri, M., R. Flecker, W. Krijgsman, J. Lofi, S. Lugli, V. Manzi, F. J. Sierro, A. Bertini, A. Camerlenghi, G. De Lange, R. Govers, F. J. Hilgen, C. Hübscher, P. T. Meijer, and M. Stoica (2014). The Messinian Salinity Crisis: past and future of a great challenge for marine sciences. *Mar. Geol.*, **352**, 25–58.
- Russell, W. A., and D. A. Papanastassiou (1978a): Calcium isotope fractionation in ion-exchange chromatography. *Anal. Chem.*, **50**, 1151–1154.
- Russell, W. A., and D. A. Papanastassiou (1978b): Isotope fractionation of Ca in ion-exchange chromatography. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **23**, 103.
- Russell, W. A., D. A. Papanastassiou, and T. A. Tombrello (1978): Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1075–1090.
- Saenger, C., and Z. Wang (2014): Magnesium isotope fractionation in biogenic and abiogenic carbonates: implications for paleoenvironmental proxies. *Quat. Sci. Rev.*, **90**, 1–21.
- Schmitt, A. D., S. Gangloff, F. Cobert, D. Lemarchand, P. Stille, and F. Chabaux (2009): High performance automated ion chromatography separation for Ca isotope measurements in geological and biological samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, **24** (8), 1089–1097.
- Schmitt, A. D., F. Chabaux, and P. Stille (2003): The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **213**, 503–518.
- Schmitt, A. D., and P. Stille (2005): The source of calcium in wet atmospheric deposits: Ca-Sr isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 3463–3468.
- Schmitt, A. D., N. Vigier, D. Lemarchand, R. Millot, P. Stille, and F. Chabaux (2012): Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. *Comptes Rendus Geosci.*, **344** (11), 704–722.
- Schmitt A. D., F. Cobert, P. Bourgeade, D. Ertlen, F. Labolle, S. Gangloff, P. M. Badot, F. Chabaux, and P. Stille (2013): Calcium isotope fractionation during plant growth under a limited nutrient supply. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **110**, 70–83.
- Schreiber, B. C., and M. E. Tabakh (2000): Deposition and early alteration of evaporites. *Sedimentology*, **47**, 215–238.
- Shannon, R. T. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, 751–767.
- Shimizu, K., K. Suzuki, M. Saitoh, U. Konno, S. Kawagucci, and Y. Ueno (2015): Simultaneous determinations of fluorine, chlorine, and sulfur in rock samples by ion chromatography combined with pyrohydrolysis. *Geochem. J.*, **49** (1), 113–124.
- Sime, N. G., C. L. De La Rocha, and A. Galy (2005): Negligible temperature dependence of calcium isotope fractionation in twelve species of planktonic Foraminifera. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **232**, 51–66.
- Simon, J. I., and D. J. DePaolo (2010): Stable calcium isotopic composition of meteorites and rocky planets. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **289**, 457–466.
- 鈴木 淳, 井上 麻夕里 (2012) : 造礁サンゴ類の石灰化機構と地球環境変動に対する応答, *海の研究*, **21** (5), 177–188.
- Taiz, L., and E. Zeiger (2010): *Plant Physiology*. Sinauer Associates Inc., Sunderland, 782 pp.
- Tipper, E. T., A. Galy, and M. J. Bickle (2006): Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: implications for the oceanic Ca cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **247**, 267–279.
- Tipper, E. T., A. Galy, and M. J. Bickle (2008a): Calcium and Magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: lithological or fractionation control? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 1057–1075.
- Tipper, E. T., P. Louvat, F. Capmas, A. Galy, and J. Gaillardet (2008b): Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method. *Chem. Geol.*, **257**, 65–75.
- Tipper, E. T., J. Gaillardet, A. Galy, P. Louvat, M. J. Bickle, and F. Capmas (2010): Calcium isotope ratios in the world's largest rivers: a constraint on the maximum imbalance of oceanic calcium fluxes. *Glob. Biogeochem. Cycles*, **24**, GB3019. <http://dx.doi.org/10.1029/2009GB003574>.
- Vance, D., D. A. Teagle, and G. L. Foster (2009): Variable Quaternary chemical weathering fluxes and imbalances in marine geochemical budgets. *Nature*, **458**, 493–496.
- Wiegand, B. A., O. A. Chadwick, P. M. Vitousek, and J. L. Wooden (2005): Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L11404.
- Wieser, M. E., D. Buhl, C. Boumana, and J. Schwieters (2004): High precision calcium isotope ratio measurements using a magnetic sector multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 844–851.
- Wooldridge, S. A. (2010): Is the coral-algae symbiosis really 'mutually beneficial' for the partners? *Bioessays*, **32**, 615–625.
- Yoshimura, T., Y. Tamenori, O. Takahashi, L. T. Nguyen, H. Hasegawa, N. Iwasaki, A. Kuroyanagi, A. Suzuki, and H. Kawahata (2015): Mg co-

- ordination in biogenic carbonates constrained by theoretical and experimental XANES. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **421**, 68–74.
- Yoshimura, T., M. Tanimizu, M. Inoue, A. Suzuki, N. Iwasaki, and H. Kawahata (2011): Mg isotope fractionation in biogenic carbonates of deep-sea coral, benthic foraminifera, and hermatypic coral. *Anal. Bioanal. Chem.*, **401**, 2755–2769.
- Zhu, P., and J. D. MacDougall (1998): Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1691–1698.

## A review of the marine calcium cycle and stable isotope tracers in geoscience studies

Toshihiro Yoshimura<sup>1\*</sup>, Mayuri Inoue<sup>2</sup>

### Abstract

Calcium is the fifth most abundant element in seawater and an essential nutrient in the marine and terrestrial biospheres. Dissolved Ca derived from rock weathering is transported to the ocean by rivers and groundwater, followed by active precipitation from seawater by organisms to form skeletal hard parts, such as Ca carbonates and phosphates. At the earth's surface, Ca has been regarded as an important element for controlling the carbon cycle over geological time. High precision isotope measurements over the last two decades provide insight into the role of Ca isotope ratios as a tool for elucidating biological, chemical and geological processes. This review notes the potential of Ca isotopes as a recorder of marine Ca-cycling in the present and the past.

**Key words** : calcium, stable isotope ratio, calcium salt, bioessential element

(Corresponding author's e-mail address : yoshimura@aori.u-tokyo.ac.jp)

(Received 31 January 2016 ; accepted 28 February 2016)

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2016)

---

1 Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8563, Japan

2 Division of Earth Science, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan.

\* Corresponding author : Toshihiro Yoshimura

TEL : +81471366142

FAX : +81471366148

e-mail : yoshimura@aori.u-tokyo.ac.jp