

リン酸（以下 PO_4 と表記）は、脊椎動物の歯や骨を構成するバイオアパタイト $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ の主成分である。生物体内に取り込まれた PO_4 は、細胞内酵素であるピロホスファターゼ（PPase）の作用によって体液 H_2O と温度依存の酸素同位体交換平衡に達することが知られている。一方、無機的な化学反応過程では H_2O との間の酸素原子交換は進行しないので、バイオアパタイト中の PO_4 の酸素同位体組成から体液 H_2O の酸素同位体組成やその時の温度に関する情報が抽出可能である。つまり、その生物が生息していた場所や時代の環境情報を取得できる可能性がある。ただし、体液 H_2O は、生物が生息する環境水と生体内反応によって大気 O_2 から生成した代謝 H_2O の混合物であるため、バイオアパタイトから環境水の情報を引き出すには、代謝 H_2O の影響を評価・補正する必要がある。

近年、従来の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) 指標に加えて三酸素同位体組成 $[\Delta^{17}\text{O} = \ln(\delta^{17}\text{O} + 1) - 0.528 \cdot \ln(\delta^{18}\text{O} + 1)]$ が古環境復元指標として併用されてきており、様々な物質の $\Delta^{17}\text{O}$ が報告されている。 $\Delta^{17}\text{O}$ は、化学反応過程における $\delta^{17}\text{O}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の変化の比 ($\theta_{\text{EQ}} \approx \delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O}$) が約 0.528 の場合は、異なる $\Delta^{17}\text{O}$ をもつ物質の混合割合のみを反映して変化する。バイオアパタイト中 PO_4 の $\Delta^{17}\text{O}$ ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{AP}}$) を定量した先行研究では、負の $\Delta^{17}\text{O}$ ($-280 \sim -54 \times 10^{-6}$) が報告されており、これは大きな負の ^{17}O 異常を示す大気 O_2 ($\Delta^{17}\text{O} \approx -400 \times 10^{-6}$) から生成した代謝 H_2O の寄与が主要因だと解釈されている。しかし、バイオアパタイト生成過程における θ_{EQ} の実測例はなく、また、ある特定の化学反応では θ_{EQ} の温度依存変化が確認されているため、同位体分別に伴う $\Delta^{17}\text{O}$ 変化が無視できない影響を及ぼしている可能性もある。

そこで本研究では、PPase を用いた $\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 酸素同位体交換培養実験を行い、バイオアパタイト生成過程における θ_{EQ} を実測によって導出した。次に様々な現生生物および化石の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{AP}}$ を定量し、 θ_{EQ} を用いて計算した同位体平衡状態の PO_4 の $\Delta^{17}\text{O}$ ($\Delta^{17}\text{O}_{\text{EQ}}$) と比較した。 PO_4 の $\Delta^{17}\text{O}$ は、Sambuichi et al. (2023) の手法で定量した。

培養終了後の PO_4 の $\Delta^{17}\text{O}$ は、周辺水よりも 100×10^{-6} 程度低い値になり、 θ_{EQ} は 0.528 よりも有意に低いことが明らかになった。 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{EQ}}$ と比較した結果、海生の現生魚類の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{AP}}$ ($-80 \pm 15 \times 10^{-6}$) は、海水との間の酸素同位体交換平衡のみで説明可能であり、大気 O_2 の寄与は無視できるほど小さいことが明らかになった。したがって、水生生物の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{AP}}$ は、生息していた環境水の同位体情報を直接反映した指標として活用できると結論した。海生生物の歯化石 (70~50Ma) の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{AP}}$ は現生魚類と同様な値を示すことから、当時の海洋は現在と同様な酸素同位体組成 ($\delta^{18}\text{O} \approx 0\text{‰}$, $\Delta^{17}\text{O} \approx 0 \times 10^{-6}$) であったことが推測される。本発表では、陸上生物の $\Delta^{17}\text{O}_{\text{AP}}$ についても議論する予定である。

Determination on the triple oxygen isotope composition of phosphate in bioapatite and application for reconstructing paleo-environments

*T. Sambuichi¹, U. Tsunogai¹, F. Nakagawa¹ (¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University)