地 球 化 学 **40**, 209-219 (2006)
Chikyukagaku (Geochemistry) **40**, 209-219 (2006)

総　説

温度指標としてのサンゴ骨格中の Sr/Ca 比変動に関する再考察

井　上　麻夕里*

(2005年12月16日受付，2006年４月３日受理)

Re-evaluation of Sr/Ca ratio in coral skeletons as a proxy for temperature

Mayuri INOUE*

* Graduate School of Science, Tohoku University,
Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan
Geological Survey of Japan, AIST,
1-1-1 Higashi Tsukuba 305-8567, Japan

Components in biogenic carbonates have been recognized to be attractive tools for reconstructing past oceanographic and climatic changes. Although chemical components in coral aragonite are precipitated away from equilibrium, fluctuations of Sr/Ca ratio in coral skeletons have been empirically considered to be controlled by temperature. Thus, Sr/Ca ratio in coral skeletons has been applied for paleoclimate reconstruction. Recently, coupled measurements of coral skeletal $\delta^{18}O$, indicator of both SST and seawater $\delta^{18}O$, and Sr/Ca ratio are used to reconstruct seawater salinity as well as SST. On the other hand, it has been reported that Sr/Ca is also affected by growth rate of coral skeleton besides SST. However, the impact of skeletal growth rate on Sr/Ca ratio is a matter of debate and controversial results have been reported at the present. In this review, recent progress of studies on the topics and a mechanism of growth rate-related Sr/Ca variation based on a physiological model are summarized.

Key words: biogenic carbonate, coral skeleton, Sr/Ca, temperature, growth rate

1. はじめに

有孔虫殻やサンゴ骨格のような炭酸塩生物殻の微量元素は，炭酸塩が作られた当時の環境を反映していることから，古環境復元の研究にとって欠かせない重要なツールである。これまでに海水温や湧昇，陸源物質の流入などの指標として様々な微量元素が測定されているが（Fallon *et al*., 2002; Inoue *et al*., 2004），この中でも特によく分析されているのは，温度指標としてのマグネシウム（Mg）とストロンチウム（Sr）である。炭酸塩生物殻中の酸素同位体比（$\delta^{18}O$）が温度と同様に海水中の$\delta^{18}O$の影響も受けるため，温度のみに依存して変動するマグネシウムやストロンチウムを$\delta^{18}O$と共に測定することで，塩分の復元も可能となり，現在その試みが活発に行われている（Gagan *et al*., 2000）。しかしながら，特にサンゴ骨格中の Sr/Ca 比については，近年温度だけではなく骨格の成長速度の影響も受ける可能性が指摘されている。そこで本報では，主にサンゴ骨格を中心に，これまで炭酸塩生物殻中の微量元素が温度指標として用いられてきた経緯と現状をまとめ，サンゴ骨格中の Sr/Ca 比変動と骨格の成長速度との関係について，近年報告されている

* 東北大学大学院理学研究科
〒980-8578　仙台市青葉区荒巻字青葉
現在，産業技術総合研究所　地質情報研究部門
〒305-8567　つくば市東1-1-1

生物鉱化作用（バイオミネラリゼーション）のメカニズムを紹介する。

2．温度指標としての炭酸塩生物殻中の微量元素

2.1　炭酸塩結晶への微量元素の共沈と温度との関係

生物殻を構成する炭酸塩には方解石とあられ石の２種類の結晶形が存在する。例えば，有孔虫殻は主に方解石形，サンゴ骨格はあられ石形の結晶形を持つ炭酸カルシウムで構成されている。また結晶構造の違いから，カルシウムのイオン半径より小さい２価の陽イオン（Me^{2+}）は方解石結晶に取り込まれやすく，逆にイオン半径がカルシウムより大きい Me^{2+}はあられ石結晶に取り込まれやすい。よって，イオン半径の小さい Mg^{2+}などは有孔虫の殻中で濃度が高く，サンゴ骨格中では Sr^{2+}などイオン半径の大きな微量元素の濃度が高い。あられ石への Sr^{2+}の共沈については佐藤・大出（2001）による解説が詳しい。

同一の結晶形における炭酸塩殻への微量元素の分配を支配する要因として，温度や母液の元素濃度，圧力の違いなどが挙げられる。サンゴのような地表付近に生息する炭酸塩生物殻では圧力をほぼ一定とみなすことができるので，炭酸塩殻中の微量元素変動は，主に温度と周りの水溶液中の元素変動に依存していると考えることができる。さらに海洋においては，カルシウムやマグネシウム，ストロンチウムといった元素はほぼ均質に分布しているため，有孔虫殻やサンゴ骨格中のマグネシウムとストロンチウムの分配係数は，熱力学的には海水温に依存して変動することが考えられる。実際に方解石やあられ石結晶への微量元素の分配の温度依存性は，溶液の温度を変えて無機合成された方解石とあられ石を用いて検証されている（Kinsman and Holland, 1969; Katz, 1973）。その結果，方解石においては Mg の分配係数が温度上昇とともに大きくなり，逆にあられ石においては Sr の分配係数が温度上昇とともに小さくなることが明らかにされた。またあられ石については，Kinsman and Holland（1969）によって16～96℃の間で実験的に求められた，結晶に取り込まれる Sr の温度依存性の値が平衡状態における値として30年以上参考にされてきた。最近の研究では，10～50℃の温度範囲で無機合成されたあられ石への Sr の分配係数（$D_{Sr,a}$）と温度（T）との関係式が以下のように求められた（Dietzel *et al.*, 2004）が，これは Kinsman and Holland（1969）の実験結果とほぼ一致していることが確認されている（Fig. 1）。

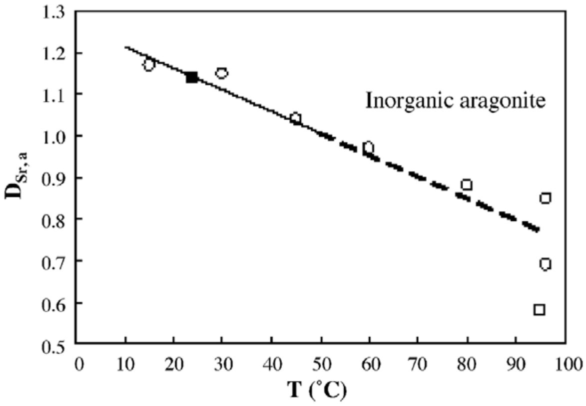

Fig. 1　Distribution coefficient of Sr^{2+} for inorganic aragonite as a function of temperature (Dietzel *et al.*, 2004): (○) Kinsman and Holland (1969), (■) Joschi (1960), (□) Holland *et al.* (1963), (solid line) Dietzel *et al.* (2004; according to Eq. (1)).

$$D_{Sr,a} = 1.27 - 0.005212\,T\,(℃) \qquad (1)$$

基本的にはこのような理論と実験に基づいて，有孔虫殻やサンゴ骨格中の微量元素を温度指標として応用することが試みられてきた。しかし海洋において Mg/Ca 比や Sr/Ca 比はほぼ一定であるが，pH や塩分などは時間や場所によって変化するパラメータであり，これらが海水温指標としての炭酸塩生物殻中の微量元素変動に及ぼす影響は明らかでない。またそれ以前に，炭酸塩生物殻は個々の生物活動を通じて非平衡状態で形成されるため，無機的な結晶の性質をそのまま有孔虫殻やサンゴ骨格に応用できるとは限らない。そこでこれまでに実際のサンプルを用いて，炭酸塩生物殻中における微量元素の温度計としての妥当性が検討され，またキャリブレーションが行われてきた。

2.2　これまでの研究例

まず有孔虫については1980年代から水温をコントロールした飼育実験が行われており，水温と殻の同位体比，微量元素との関係が検証されている（Erez and Luz, 1983; Delaney *et al.*, 1985）。さらに1990年代後半には，温度のみではなく塩分や pH，炭酸イオン濃度などの環境因子を変化させた飼育実験も行われている（Lea *et al.*, 1999; Russell *et al.*, 2004）。例えば Lea *et al.*（1999）は，浮遊性有孔虫である *Globigerina bulloides* を温度，pH，塩分を変えて飼育し

た結果，殻の Mg/Ca 比と温度との間に以下の関係式を求めている。

$$Mg/Ca = 0.528 * e^{0.102 * T} \quad (2)$$

また，pH，塩分の影響がない場合の Mg/Ca 比の温度計としての標準誤差は±1.1℃であることが見積もられている。さらに Mg/Ca 比に２次的に影響を与える pH と塩分の効果が加わると，温度計としての誤差が±1.3℃に上昇することが報告されている。このように有孔虫殻の微量元素に関しては，飼育実験を通してより精密な環境指標を構築するための研究が行われている。有孔虫の飼育実験に関する詳細については豊福（2002）を参照されたい。

一方，サンゴ骨格については，1990年代以降，塊状サンゴの年輪に沿って数ヶ月単位の分解能で微量元素が測定されており，海水温と連動した微量元素の変動が熱帯から亜熱帯の各地点で報告されている。Fig. 2にこれまでに報告されたサンゴ骨格中の Sr/Ca 比と海水温との関係をまとめたが，この図から，Shen *et al.*（1996）と de Villiers *et al.*（1994）を除いたこれまでの主な研究における Sr/Ca 比の温度依存性がほぼ等しいことが分かる。Shen *et al.*（1996）の関係式に見られる傾きは他の傾きに比べて小さくなっているが，これはサンゴ採取海域の海水の Sr/Ca 比が通常に比べ高かったことに関係していることが指摘されている（Alibert and McCulloch, 1997）。また，de Villiers *et al.*（1994）については，マイクロサンプリングの方法に問題があったことが指摘されている（Marshall and McCulloch, 2002）。1990年代から，高精度かつ高分解能分析のため，測定精度の向上とともにマイクロサンプリング法の開発が行われた（Gagan *et al.*, 1994）。通常，塊状サンゴのマイクロサンプリングは，骨格の最大成長軸に沿って精度よく行われるが（Suzuki *et al.*, 1999），de Villiers *et al.*（1994）の研究ではその手法が確立されていなかったため，信頼できる関係式が得られなかったと解釈されている。一方，それぞれの関係式から得られる温度には４℃近くの差があり，これは現在のところ海域や群体の違いが要因ではないかと考えられている（Marshall and McCulloch, 2002）。これらのことから Marshall and McCulloch（2002）は，単一種の群体に関して成長軸に沿ったマイクロサンプリングを行えば，その骨格中の Sr/Ca 比は温度のみの指標となり得ると指摘している。

サンゴ骨格中の Sr/Ca 比と温度の変動から求められた関係式以外にも，Sr/Ca 比の温度計としての妥当性はサンゴ採取地点の実測の水温と Sr/Ca 比変動を高分解能で照合することで検証されている。表層海水温のデータとして衛星データがよく用いられるが，衛星データと現場の水温は必ずしも一致するわけではない。そのため，サンゴ骨格中の Sr/Ca 比と衛星から得られた水温データにずれが生じた場合，それがサンプルに起因するものか，水温データに起因するずれか判断することができない。そこで，現場で実測された水温変動と Sr/Ca 比変動を直接比較検討する研究が行われている。例えばグレートバリアリーフから採取されたサンゴ骨格中（*Porites mayeri*）の Sr/Ca 比からは，現場で測られた水温とほぼ一致した季節変動が

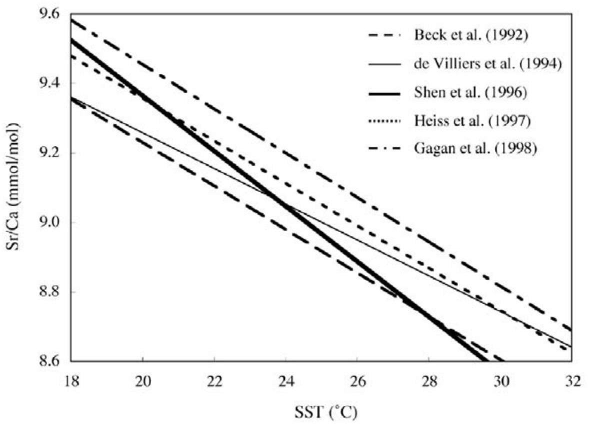

Fig. 2　Plots of previously published calibrations derived from Sr/Ca ratio and sea surface temperature (SST) (Marshall and McCulloch, 2002).

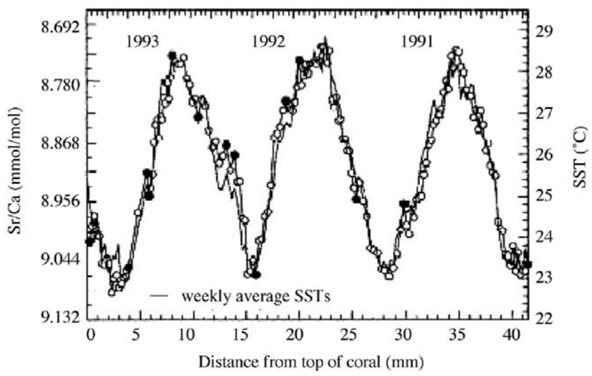

Fig. 3　Variations of instrumental SST and Sr/Ca ratios in a coral skeleton (*Porites mayeri*) collected from Davies Reef, Great Barrier Reef. Solid and open circles indicate Sr/Ca ratios (Alibert and McCulloch, 1997).

認められている（Alibert and McCulloch, 1997；Fig. 3）。また，1991年の夏には２つのサイクロンによって塩分が大幅に減少したことが予想されているが，この時期に Sr/Ca 比の異常値が特に認められなかったことから，サンゴ骨格中の Sr/Ca 比は塩分の影響をほとんど受けないことが指摘されている。さらに Swart *et al.*（2002）もフロリダ沖の塊状サンゴ（*Montaetraea annularis*）生息地において２年間の海水温のモニタリングを行い，この期間のサンゴ骨格中の Sr/Ca 比と海水温が類似して変動していることを明らかにした。

以上のように無機合成された方解石，あられ石を用いた実験と，炭酸塩生物殻である有孔虫殻とサンゴ骨格を用いたそれぞれの研究結果から，有孔虫殻中の Mg/Ca 比と，同一群体におけるサンゴ骨格中の Sr/Ca 比はこれまで信頼性の高い温度指標として古海洋／古気候学解析にとって重要な役割を担ってきた。しかし近年では，有孔虫１個体の殻の Mg/Ca 比の微小分布マッピングから，温度では説明できないほど大きな Mg/Ca 比の変動や（Eggins *et al.*, 2004），温度だけではなく骨格の成長速度の影響も受けたサンゴ骨格中の Sr/Ca 比変動が報告されている（de Villiers *et al.*, 1994）。今後，より厳密な温度指標として炭酸塩生物殻の微量元素を用いるためには，これらの問題を克服していくことが求められる。そのためには，なぜ温度以外の影響が微量元素変動に反映されるのか，そのメカニズムを知る必要がある。そこで第３章では，サンゴ骨格中の Sr/Ca 比変動の成長速度依存性について，現在提案されている生理学的モデルを中心に解説していきたいと思う。

2.3　ストロンチウム以外のサンゴ骨格中の微量元素と温度との関係

実はサンゴ骨格については Sr/Ca 比だけではなく，Mg/Ca 比や B/Ca 比，U/Ca 比についても Sr/Ca 比と同様に季節性が認められており，このことから，これら微量元素についても温度指標としての可能性が期待されている（Fig. 4；Mitsuguchi *et al.*, 1996; Fallon *et al.*, 1999; Wei *et al.*, 2000）。しかしながら，Fallon *et al.*（2003）はグレートバリアリーフの７地点から採取されたサンゴ骨格中の Mg/Ca 比変動から，それぞれの海域の海水温とは異なった変動が認められたため，Mg/Ca 比は温度以外の影響も受けていることを指摘している。一方で，Wei *et al.*（2000）や Watanabe *et al.*（2001）は Mg/Ca 比が温度計として有用であることを報告しており，さらに骨格の成長速度の違いによる Mg/Ca 比の変動も見られなかったことが指摘されている。また，石垣島の約17 km 離れた２地点から採取されたサンゴ骨格中（*Porites sp.*）の Sr/Ca 比からは系統的な差が見られなかったのに対して，Mg/Ca 比は〜0.7 mmol/mol ものずれが認められている（Mitsuguchi *et al.*, 2003）。これは両地点がほぼ同一の温度区であり，それぞれの地点の海水中の Mg/Ca 比もほぼ一定であることと，成長速度の影響がないこと，さらに同一の前処理法が適用されていることから，代謝等の生物活動の影響によるものではないかと解釈されている。

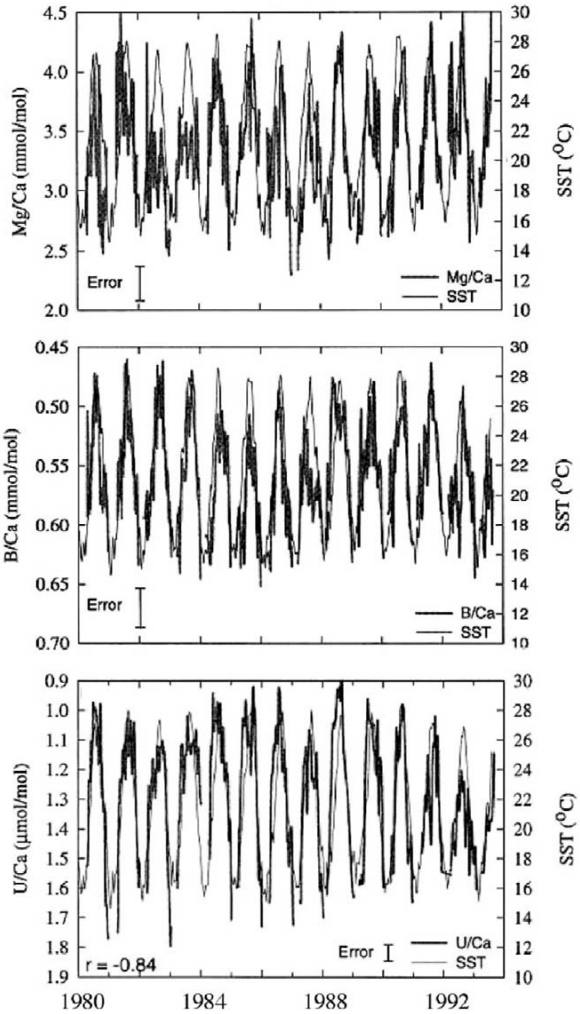

Fig. 4　Seasonal variations of trace elements (Mg/Ca, B/Ca and U/Ca) in *Porites lobata* and SST at Shirigai bay, Kochi, Japan (Fallon *et al.*, 1999).

グレートバリアリーフなど，いくつかの地点におい

て海水温とのよい相関（r＝−0.74〜−0.89）が報告されている B/Ca 比については（Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 2003），研究例がまだ少ないため，さらに研究が必要である。もともとホウ素は海水中で $B(OH)_3$ と $B(OH)_4^-$ として存在するが，これらの存在比は pH や温度とともに変化することが知られている（Hemming and Hanson, 1992）。これはウランについても同じことで，ウランは海水中で $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ や $UO_2(CO_3)_2^{2-}$，$UO_2CO_3^0$，UO_2^{2+} として存在しているが，pH が低くなると UO_2^{2+} の占める割合が多くなってくることが報告されている（Djogic *et al.*, 1986）。このホウ素，ウランともストロンチウムやマグネシウムと同様，海洋においてほぼ均質に分布しているため温度指標となり得る可能性はあり，実際に温度に関係した季節変動が認められている。しかし，これらの海水中で存在する化学種が複雑で，どのような形であられ石に取り込まれるかが不明なため，精密な温度指標としては広く用いられていないのが現状である。したがって温度指標としては，やはりサンゴ骨格中の Sr/Ca 比が現在のところ最も信頼性が高いと考えられる。

3．サンゴ骨格中の Sr/Ca 比の成長速度依存性

3.1 成長速度依存性に関する最近の研究

前述の通り，近年サンゴ骨格中の Sr/Ca 比が骨格の成長速度に依存して変動することが報告されているが，この現象は既に $\delta^{18}O$ において観察されており，速度論的同位体効果として知られている（McConnaughey, 1989）。炭酸塩生物殻における速度論的同位体効果については鈴木（2003）に詳細が解説されているので，そちらを参照されたい。酸素同位体比においては，骨格の成長速度が速いほど，より軽い $\delta^{18}O$ が骨格に取り込まれるようになることが報告されているが，これは骨格の成長速度が速いときには，析出する結晶と周囲の溶液との間に同位体分別効果が起きるためと解釈されている。また Suzuki *et al.*（2005）は，21〜29℃の間の５段階に温度をコントロールした水槽で５群体ずつサンゴ（*Porites sp.*）の飼育を行い，骨格中の $\delta^{18}O$ の測定を行ったところ，同一温度区における $\delta^{18}O$ のばらつきが温度では説明できないほど大きく，これが成長速度に起因したものであると報告した。このように現在では，温度と海水中の $\delta^{18}O$ に新たに骨格の成長速度の因子が加わり，これら３因子がサンゴ骨格中の $\delta^{18}O$ 変動を支配していると考える必要がある。

微量元素に関しても近年成長速度依存性が懸念されているものの，実はこれまでに骨格の成長速度の違いに対応したサンゴ骨格中の Sr/Ca 比変動は de Villiers（1994）によって報告されている程度であり，前述の通りこの結果もマイクロサンプリングの方法に問題があった可能性が指摘されている（Marshall and McCulloch, 2002）。しかし近年，有孔虫同様にサンゴ骨格の微小領域における Sr/Ca 比の変動が報告されており，この要因として石灰化速度の違いが挙げられている。一般に石灰化速度は骨格の成長速度と正の相関関係にあることが知られているため（Lough and Barnes, 1997），骨格中の $\delta^{18}O$ 同様，Sr/Ca 比に関しても成長速度依存性が懸念されているのが現状である。例えば Cohen *et al.*（2001）は，イオンマイクロプローブを用いた Sr/Ca 比測定の結果，昼と夜の石灰化速度の違いに対応した Sr/Ca 比の違いを示している。特に夜間のサンゴの光合成活動が不活発な時には，石灰化速度も遅いことが予想されるが，その時の骨格中の Sr/Ca 比変動と海水温との関係式から得られた傾き（−0.043）は，平衡状態で得られた傾き（−0.039；Kinsman and Holland, 1969）と近似であることを報告している。一方で共生藻の働きにより光合成が活発な日中に形成されたサンゴ骨格中の Sr/Ca 比と海水温との関係式から得られた傾きは，−0.197と平衡状態から大きくずれていることから，日中に形成されたサンゴ骨格中の Sr/Ca 比は温度以外の影響を強く受けていることが示唆されている。また夜間に形成された骨格中の Sr/Ca 比の方が，日中に比べ約0.5 mmol/mol も高いことが明らかにされている。さらに Cohen *et al.*（2002）は，アメリカ東部ウッズホール沖の水深約４m から採取されたサンゴ骨格中（*Astrangia poculata*）の Sr/Ca 比の測定を SIMS を用いて40 μm 間隔で行っている。この研究で用いられた *A. poculata* は，通常古海洋復元に用いられる熱帯から亜熱帯域に生息する造礁サンゴとは異なり，年間の海水温が−2℃から23℃で推移する比較的寒冷な海域に生息するサンゴである。さらに特徴的なことは，同一の種であっても，共生藻を持つ群体と持たない群体が自然の環境下において同時に存在することである。そこで Cohen *et al.*（2002）は，これら２つの群体の成長線に沿って Sr/Ca 比を測定し，それぞれのサンゴ骨格に刻まれた Sr/Ca 比

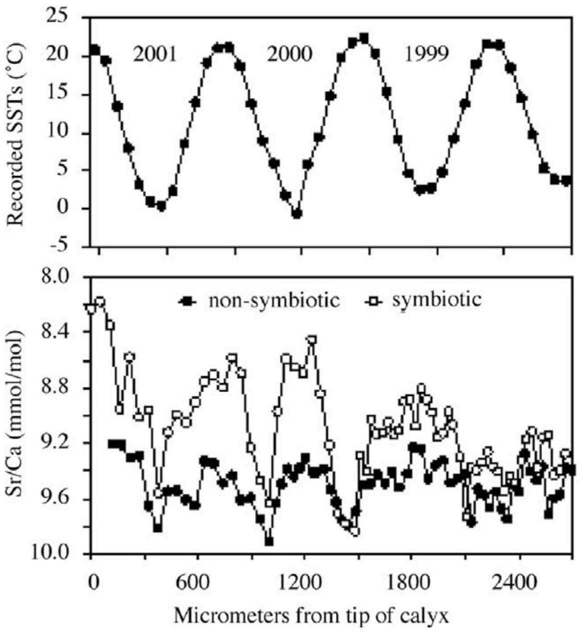

Fig. 5　Upper panel; Average monthly SSTs at the Woods Hole harbor between January 1998 and July 2001. Lower panel; Sr/Ca profiles from symbiotic (open circles) and non-symbiotic (solid circles) skeleton of *Astrangia poculata* colonies collected in Woods Hole in 2001 (Cohen *et al.*, 2002).

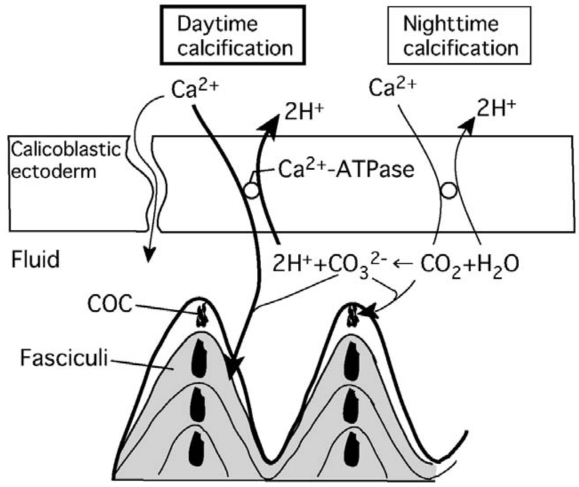

Fig. 6　Schematic diagram of coral calcification. Ca^{2+}-ATPase adds Ca^{2+} into the calcifying fluid and removes protons from the fluid, raising its pH. Then calcification is promoted due to the high saturation state of $CaCO_3$. Center of calcification (COC) is created during nighttime when activity of Ca^{2+}-ATPase decrease, while fasciculi is precipitated during daytime.

の季節性を明らかにした（Fig. 5）。その結果，共生藻を持った *A. poculata* の骨格中の Sr/Ca 比からは，現場の水温変動だけでは説明できない季節変動が見られた。一方，共生藻を持たない *A. poculata* においては，海水温を反映した骨格中の Sr/Ca 比変動が見られ，この時の Sr/Ca 比の温度依存性は，平衡状態で析出したあられ石と Cohen *et al.*（2001）の夜間における骨格形成時の Sr/Ca 比の温度依存性とほぼ等しいことが示された。このことから，サンゴ骨格中の Sr/Ca 比は群体表面の軟体部に生息する共生藻の働きによる影響を強く受けていることが指摘された。共生藻は光合成活動を通して，サンゴ骨格の石灰化に影響を与えていることが知られているが，それではなぜ，石灰化速度の違いに対応して Sr/Ca 比に変化が生じるのであろうか。

3.2　成長速度依存性が発現するメカニズム

サンゴの表面部分を模式的に示した図を Fig. 6 に示した。骨格の石灰化が生じる際には，酵素の一種である Ca^{2+}-ATPase（カルシウム―アデノシン三リン酸フォスファターゼ）が働いていることが報告されている（Kingsley and Watabe, 1985）。Ca^{2+}-ATPase は，細胞膜を経由して Ca^{2+}を外部から石灰化が生じる部位（fluid）に輸送すると同時に fluid から 2 個の H^+を細胞へ送り出す，いわばポンプの役割を果たしており，この働きにより石灰化母液のある fluid 中の炭酸塩の過飽和度が上昇し，石灰化が促進される。またこの酵素は，Ca^{2+}を選択的に取り込むことや（Yu and Insei, 1995），光によってその働きが活性化されることが報告されている（Al-Horami *et al.*, 2003）。よって，昼間の日射が強い時には fluid の過飽和度が上昇することで石灰化速度が増加する。その際，光によって活性化された Ca^{2+}-ATPase の働きにより，Ca^{2+}が夜間に比べより多く fluid に運ばれているため，その母液から作られた結晶中の Sr/Ca 比は夜間に比べ低くなると考えられている（Cohen and McConnaughey, 2003）。この傾向は石灰化速度の違いに対応した Sr/Ca 比変動を示した Cohen *et al.*（2001）の結果と同様であることから，現在のところこの生理学的モデルに基づいて Sr/Ca 比の骨格の成長速度依存性が解釈されている。

昼夜の違いは酵素の働き方が異なるだけではなく，形成される骨格部位が違うことも報告されている

（Gladfelter, 1983; Le Tissier, 1988）。酵素の働きが不活発で，骨格の成長速度が遅い夜間には，海水との平衡に近い状態で石灰化が行われていると考えられている。この時に形成される鎖状のあられ石結晶は center of calcification（COC）と呼ばれており，これが成長線の軸を形成している。軸が形成された後に，軸の間を埋めるようなかたちで，針状の結晶（fasciculi）が昼間に成長するが，この fasciculi はサンゴ骨格全体の約96%以上を占めている（Allison, 1996）。よって COC 部分の Sr/Ca 比は，骨格の成長速度依存性の影響がなく，より高精度な温度指標となることが Cohen *et al.*（2001）によって指摘されている。マイクロサンプリング法を用いたこれまでの研究では，成長軸に沿って，長さ，幅とも数百 μm スケールでサンプリングが行われているものの，COC と fasciculi との間隔が20 μm ほどであるため，採取された骨格サンプルはこれら２つの骨格部位が混合したものと考えられ，前述のモデルに基づくと，このサンプリング法では温度のみの正確な情報が抽出できないことになる。

ところが近年，Cohen *et al.*（2001, 2002）と同様にマイクロプローブを用いた Allison and Finch（2004）の研究によって，興味深い結果が報告された。彼女らは古海洋復元に多用される *Porites lobata* を用いて，COC と fasciculi の成長方向に沿って10 μm 間隔で Sr/Ca 比測定を行った。サンプルにはハワイ沖から採取された成長速度の異なる２つの *P. lobata* が用いられた。これらは互いに10 m ほど離れた距離に生息しており，成長速度が速い方のサンゴは一晩に30 μm，遅いサンゴは一晩に15 μm の骨格成長が報告されている。前述の通り，この骨格成長の違いから石灰化速度もそれぞれ違っていたことが推察されるが，測定の結果，これら２つのサンゴの COC，fasciculi 共に成長速度の違いによる Sr/Ca 比の顕著な違いは見られなかった（Fig. 7）。また，Cohen *et al.*（2001）の結果と同様，どちらのサンゴとも COC に含まれる Sr/Ca 比の方が fasciculi より0.4～0.5 mmol/mol 高いことが分かった。

ただし，Fig. 7に見られるように，特に fasciculi における Sr/Ca 比変動は温度では説明できない週単位ほどの不均一な変動があり，これに関しては Ca^{2+}-ATPase の働きとはまた別の生物的あるいは速度論的効果がストロンチウムの取り込みに関与していることが指摘されている。また Cohen *et al.*（2001）は，COC の Sr/Ca 比は温度計として最適である可能性を示唆しているが，Fig. 7と Allison *et al.*（2005）によ

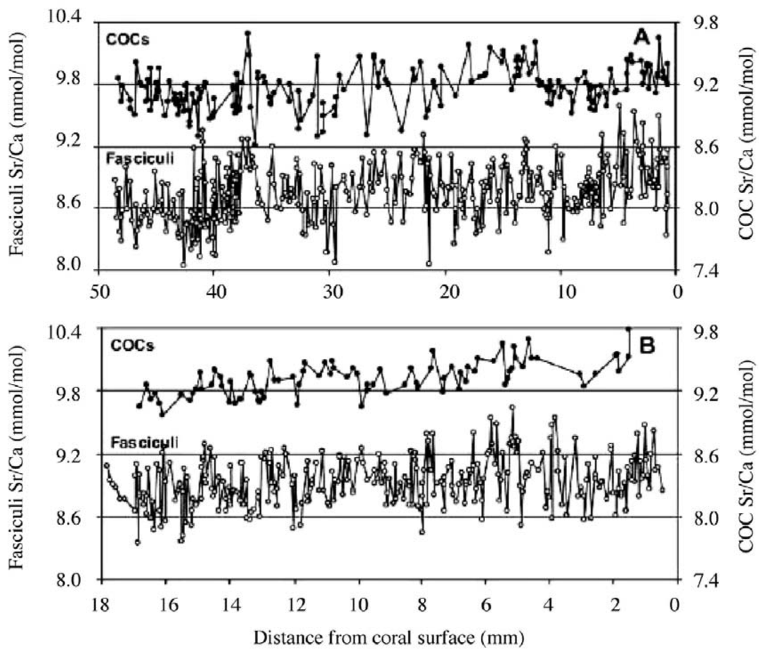

Fig. 7 Sr/Ca ratios of individual fasciculi and center of calcification (COC) analyses along transects of (A) a fast growing and (B) a slow growing *Porites lobata* coral (Allison and Finch, 2004).

る実験の結果から，COC の Sr/Ca 比変動にも温度以外の支配要因があることが指摘されており，これは暗い環境下でも石灰化の際に Ca^{2+}-ATPase が働くためではないかと考えられている（Allison *et al.*, 2005）。

Sinclair（2005）は，LA-ICP-MS を用いてグレートバリアリーフより採取されたサンゴ骨格中（*Porites sp.*）の５元素（B, Mg, Sr, Ba, U）について測定を行い，ストロンチウムだけではなく，マグネシウムについても温度変化分以上の週単位の大きな変動があることを報告している。またこの Mg/Ca 比の変動が Sr/Ca 比変動に対応しているため，両者の間には同一の生物的／化学的な石灰化作用が働いていることが示唆されている。そこで McConnaughey（1986）などによって提唱された石灰化モデルをもとにして，独自のモデルによる考察を行った結果，以下のような解釈がなされている。まず Ca^{2+}-ATPase の働きにより，fluid における Ca^{2+} と CO_3^{2-} が増加し，H^+ が減少することで，骨格の石灰化速度が上昇する。この際，Ca^{2+}-ATPase により Ca^{2+} が選択的に fluid に運ばれるため，母液中ではその他の微量元素濃度が相対的に減少する。その結果，この母液から骨格が形成されるため，石灰化速度が速い時には，骨格中の全ての元素・カルシウム比が減少すると考えられている。しかし実は Mg/Ca 比と Sr/Ca 比との間には負の相関関係があり，Mg/Ca 比の成長速度依存性は，単純にこのモデルで説明することはできない。

Cohen and McConnaughey（2003）によって提唱された生理学的モデルによって，サンゴ骨格中の Sr/Ca 比の成長速度依存性は説明できるかのように思われたが，マグネシウムのような他の元素に応用できないことや，微細な Sr/Ca 比の不均一性を説明できないなどの問題点もこのモデルには共在しているのが現状である。Sinclair（2005）や Allison and Finch（2004）は，Fig. 7 に見られるような，骨格の微小領域における微量元素濃度の不均一性が，骨格を形成するあられ石結晶の形状の違いによるものではないかとも考察している。この考え方は COC と fasciculi が異なる結晶形を持っていることからも支持されている。また方解石において，結晶面が異なると微量元素の分配の仕方も異なってくることが報告されていることから（Paquette and Reeder, 1995），今後，生理学的モデルだけではなく，結晶学的な観点からも研究が行われることが望まれる。

4．おわりに

サンゴ骨格中の特に Sr/Ca 比は海水温指標として古海洋／古気候学の分野で重要なツールとして期待されているが，サンゴの生理学的な機構がまだ十分解明されていないことや，骨格の成長速度依存性についても系統的な研究がまだされておらず不明な点も多いため，精度の高い温度計には至っていないと言えるだろう。一方で，1990年以降，多くの海域においてサンゴ骨格中の Sr/Ca 比と海水温とのほぼ一致した季節変動が認められており，温度指標として既に実用化されているのも事実である。しかしながら，現状のように問題を抱えたままで，Sr/Ca 比を用いて古環境を復元するのは危険と思われる。そこでこれからは，既に行われている有孔虫の飼育実験のように，温度や光などの環境因子を完全に制御した環境下でサンゴの飼育を行い，骨格中の微量元素と個々の環境因子との関係をさらに追求していくことが必要であろう。それと同時に，これまであまり注目されていなかった，あられ石の結晶の性質に基づいた観点からの研究も行っていく必要があるだろう。サンゴ骨格に見られるようなバイオミネラリゼーションのメカニズムを解明するためには，生化学的な側面と結晶・鉱物学的側面の双方からの綿密なアプローチが必要と思われる。

謝　辞

琉球大学理学部海洋自然科学科大出茂教授，東京大学海洋研究所川幡穂高教授ならびに産業技術総合研究所地質情報研究部門鈴木淳博士には，本稿に対してきわめて貴重かつ有意義なご指摘を頂いた。また，小論を査読頂いた匿名の査読者からは，本原稿改善のための貴重なご助言を頂いた。記して謝意を表します。

文　　献

Al-Horani, F. A., Al-Moghrabi, S. M. and de Beer, D. (2003) The mechanism of calcification and its relation to photosynthesis and respiration in the scleractinian coral. *Galaxea fascicularis. Mar. Biol.* **142**, 419–426.

Alibert, C. and McCulloch, M. T. (1997) Strontium/calcium ratios in modern *Porites* corals from the Great Barrier Reef as proxy for sea surface temperature; Calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography* **12**, 345

–363.

Allison, N. (1996) Geochemical anomalies in coral skeletons and their possible implications for palaeoenvironmental analysis. *Mar. Chem.* **55**, 367–379.

Allison, N. and Finch, A. A. (2004) High resolution Sr/Ca records in modern *Porites lobata* corals: Effects of skeletal extension rate and architecture. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 367–379.

Allison, N., Finch, A. A. Newville, M. and Sutton, S. R. (2005) Strontium in coral aragonite: 3. Sr coordination and geochemistry in relation to skeletal architecture. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3801–3811.

Cohen, A. L. and McConnaughey, T. A. (2003) Geochemical perspectives on coral mineralization. In: *Biomineralization, Vol. 54* (eds. Dove, P. M., De Yoreo, J. J. and Weiner, S.), pp. 151–187. Mineralogical Society of America.

Cohen, A. L., Layne, G. D. and Hart, S. R. (2001) Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: Implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography* **16**, 20–26.

Cohen, A., Owens, K., E., Layne, G. D. and Shimizu, N. (2002) The effect of algal symbionts on the accuracy of Sr/Ca paleotemperatures from coral. *Science* **296**, 331–333.

Delaney, M. L., Be, A. W. H. and Boyle, E. A. (1985) Li, Sr, Mg, Na in foraminifera calcite shells from laboratory culture, sediment traps, and sediment cores. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1327–1341.

de Villiers, S., Shen, G. T. and Nelson, B. K. (1994) The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite-Influence of variability in (Sr/Ca) seawater and skeletal growth parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 197–208.

Dietzel, M., Gussone, N. and Eisenhauer, A. (2004) Co-precipitation of Sr^{2+} and Ba^{2+} with aragonite by membrane diffusion of CO_2 between 10 and 50 ℃. *Chem. Geol.* **203**, 139–151.

Djogic, R., Sipos, L. and Branica, M. (1986) Characterization of uranium (VI) in seawater. *Limnol. Oceanogr.* **31**, 1122–1131.

Eggins, S. M., Sadekov, A. and De Deckker, P. (2004) Modulation and daily banding of Mg/Ca in *Orbulina universa* tests by symbiont photosynthesis and respiration: a complication for seawater thermometry? *Earth Plant. Sci. Lett.* **225**, 411–419.

Erez, J. and Luz, B. (1983) Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1025–1031.

Fallon, S. J., McCulloch, M. T., van Woesik, R. and Sinclair, D. J. (1999) Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth Plant. Sci. Lett.* **172**, 221–238.

Fallon, S. J., White, J. C., Culloch, M. T. (2002) *Porites* corals as recorders of mining and environmental impacts: Misima Island, Papua New Guinea. *Geochim Cosmochim Acta* **66**, 45–62.

Fallon, S. J., McCulloch, M. T. and Alubert, C. (2003) Examining water temperature proxies in *Porites* corals from the Great Barrier Reef: a cross-shelf comparison. *Coral Reefs* **22**, 389–404.

Gagan, M. K., Chivas, A. R. and Isdale, P. J. (1994) High-resolution isotopic records from corals using ocean temperature and mass-spawing chronometers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**, 549–558.

Gagan, M. K., Ayliffe, L. K., Beck, J. W., Cole, J. E., Druffel, E. R. M., Dunbar, R. B. and Schrag, D. P. (2000) New views of tropical paleoclimates from corals. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 45–64.

Gladfelter, E. H. (1983) Skeletal development in Acropora cervicornis: II. Diel patterns of calcium carbonate accretion. *Coral Reefs* **2**, 91–100.

Hemming, H. G. and Hanson, G. N. (1992) Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 537–543.

Holland, H. D., Borcsik, M., Munoz, J. and Oxburgh, U. M. (1963) The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90 and 100 ℃. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 957–977.

Inoue, M., Suzuki, A., Nohara M., Kan, H., Edward, A. and Kawahata H. (2004) Coral skeletal tin and copper concentration at Pohnpei, Micronesia: Possible index for marine pollution by toxic anti-biofouling paints. *Environ. Pollut.* **129**, 399–407.

Joschi, M. S. (1960) Precipitation of carbonates from sea water. Prog. Rep. U. S. AEC Contact No. AT (30–1)–2266.

Katz, A. (1973) The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90℃ and one atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1563–1586.

Kinsman, D. J. J. and Holland, H. D. (1969) The co-precipitation of cations with $CaCO_3$ IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16 and 96℃. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 1–17.

Kingsley, R. J. and Watabe, N. (1985) Ca-ATPase localization and inhibition in the gorgonian *Leptogorgia virgulata* (Lamarck) (Coelenterata: Gorgonacea) *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **93**, 157–167.

Le Tissier, M. (1988) Diurnal patterns of skeletal formation in *Pocillopora damicornis* (Linneaus). *Coral Reefs* **7**, 81–88.

Lea, D. W., Mashiotta, T. A. and Spero, H. J. (1999) Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2369–2379.

Lough, J. M. and Barnes, D. J. (1997) Several centuries of variation in skeletal extension, density and calcification in massive *Porites* colonies from the Great Barrier Reef: A proxy for seawater temperature and a background of variability against which to identify unnatural change. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **211**, 29–67.

Marshall, J. and McCulloch, M. T. (2002) An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3263–3280.

McConnaughey, T. (1986) Oxygen and carbon isotope disequilibria in Galapagos corals: Isotopic thermometry and calcification physiology. Ph. D. thesis. University of Washington.

McConnaughey, T. (1989) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 163–171.

Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T. and Isdale, P. J. (1996) Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science* **274**, 961–963.

Mitsuguchi, T., Matsumoto, E. and Uchida, T. (2003) Mg/Ca and Sr/Ca ratios of *Porites* coral skeleton: Evaluation of the effect of skeletal growth rate. *Coral Reefs* **22**, 381–388.

Paquette, J. and Reeder, R. J. (1995) Relationship between surface-structure, growth-mechanism, and trace-element incorporation in calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 735–749.

Russell, A. D., Hõnisch, B., Spero, H., J. and Lea D. W. (2004) Effects of seawater carbonate ion concentration and temperature on shell U, Mg, and Sr in cultured planktonic foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4347–4361.

佐藤悠介，大出茂（2001）サンゴ骨格の Sr/Ca 温度計．地球化学，**35**，1–11.

Shen, C. -C., Lee, T., Chen, C. -Y., Wang, C. -H., Dai, C. -F. and Li, L. -A. (1996) The calibration of D [Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for *Porites* corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3849–3858.

Sinclair, D. J., Kinsley, L. P. J. and McCulloch, M. T. (1998) High resolution analysis of trace elements in corals by laser-ablation ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1889–1901.

Sinclair, D. J. (2005) Correlated trace element “vital effects” in tropical corals: A new geochemical tool for probing biomineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3265–3284.

鈴木淳（2003）サンゴ骨格の酸素・炭素同位体比にみられる代謝の影響と速度論的効果．地質ニュース，**585**，7–13.

Suzuki, A., Yukino, I. and Kawahata, H. (1999) Temperature-skeletal $\delta^{18}O$ relationship of *Porites australiensis* from Ishigaki island, the Ryukyus, Japan. *Geochem. J.* **33**, 419–428.

Suzuki, A., Hibino, K., Iwase, A. and Kawahara, H. (2005) Intercolony variability of skeletal oxygen and carbon isotope signatures of cultured *Porites* corals: Temperature-controlled experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4453–4462.

Swart, P. K., Elderfield, H. and Greaves, M. J. (2002) A high-resolution calibration of Sr/Ca thermometry using the Caribbean coral *Montastraea annularis*. *Geochem. Geophys. Geosystems* **3**, 0.1029/2002GC000306.

豊福高志（2002）有孔虫殻の化学・同位体組成を用いた古環境間接指標の評価一飼育実験からのアプローチー．地質ニュース，575，12–18.

Watanabe, T., Winter, A. and Oba, T. (2001) Seasonal changes in sea surface temperature and salinity during the Little Ice Age in the Caribbean Sea deduced from Mg/Ca and $^{18}O/^{16}O$ ratios in corals. *Mar. Geol.* **173**, 21–35.

Wei, G., Sun, M., Li, X. and Nie, B. (2000) Mg/Ca, Sr/Ca and U/Ca ratios of a *Porites* coral from Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea and their relationships to sea surface temperature. *Palaeogeogra. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **162**, 59–74.

Yu, X. and Insei, G. (1995) Variable stoichiometric efficiency of Ca^{2+} and Sr^{2+} transport by the sarcoplasmic-reticulum Atpase. *J. Biol. Chem.* **270**, 4361–4367.