

サンゴ骨格中の Sr/Ca, Mg/Ca 比測定

ICP-AES, SIMS, EPMA 分析法の評価

織田 志保*・茅根 創**・白井 厚太郎*
高畑 直人*・佐野 有司*

(2005年12月28日受付, 2006年3月23日受理)

Sr/Ca and Mg/Ca ratio measurements of coral skeletons: Evaluation of analytical methods

Shiho ODA*, Hajime KAYANNE**, Kotaro SHIRAI*,
Naoto TAKAHATA* and Yuji SANO*

* Ocean Research Institute, The University of Tokyo,
1-15-1 Minamidai, Nakanoku, Tokyo 164-8639, Japan

** Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-0033, Japan

Sr/Ca and Mg/Ca ratios of coral skeletons have been used as proxies for past changes in sea surface temperature of tropical and subtropical oceans. Microanalytical methods such as electron probe micro-analyzer (EPMA) and secondary ion mass spectrometry (SIMS) may provide chemical heterogeneities for Sr/Ca and Mg/Ca ratios, which cannot be explained by the temperature variations. In order to validate these heterogeneities, it is necessary to evaluate the microanalytical methods by comparing data with a conventional method using chemical dissolution and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). We have measured Sr/Ca and Mg/Ca ratios of coral skeleton collected in Ishigaki island, southwestern Japan by EPMA, SIMS and ICP-AES methods. All data are consistent with each other within experimental errors, showing that there is a significant seasonal variation. EPMA and SIMS methods are probably useful in a paleoceanographic study. We have also determined Ba/Ca and U/Ca ratios by SIMS. U/Ca ratio shows a positive correlation with Sr/Ca ratio. Among these analytical methods, SIMS may be superior when its accuracy is improved, since the lateral resolution and sensitivity of minor and trace elements are the highest.

Key words: coral skeletons, minor/trace element, micro analyses, Secondary Ion Mass Spectrometry, paleothermometer

1. はじめに

熱帯域の気候変動に関する情報は、全地球規模の気候変動のメカニズムを理解する上で重要である。とこ

ろが熱帯域は気象観測データが不足しており、1950年以前からの連続データは稀である。人工衛星による全地球規模の気象観測は1970年代に始められたが、赤道太平洋の観測については1980年代に始められたにすぎない。そこで、このような熱帯域のデータ不足を補う手段として、塊状サンゴ骨格などが用いられている。

塊状サンゴ骨格には1~2 cm幅の年輪が刻まれていることが多く、一般的には骨格の低密度部と高密度

* 東京大学海洋研究所先端海洋システム研究センター
〒164 8639 東京都中野区南台1 15 1

** 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻
〒113 0033 東京都文京区本郷7 3 1

部の1対で1年をあらわす。また、塊状サンゴは数10年～数100年にわたって成長し続けることがあり、その場合、それに相当する年輪が存在する。サンゴ骨格の化学成分には水温や塩分等の環境因子に強く依存するものがあり、その様な成分は環境指標と呼ばれる。従って、長寿の塊状サンゴ骨格の環境指標分析を行えば、過去数10年～数100年間の海洋気象の変動を復元することができる。サンゴ骨格の環境指標のうち、水温依存性を示すのは酸素の安定同位体比 (^{18}O)、Sr/Ca 比、Mg/Ca 比、B/Ca 比、U/Ca 比などであるが、 ^{18}O は塩分にも依存する (Weber and Woodhead, 1972; Smith *et al.*, 1979; Beck *et al.*, 1992; McCulloch *et al.*, 1994; Min *et al.*, 1995; Mitsuguchi *et al.*, 1996; Sinclair *et al.*, 1998)。

従来、サンゴ骨格年輪の環境指標分析に際しては、骨格の成長方向に沿って (すなわち年輪に直交する方向に) 試料を細かく削り出し、それを処理して分析するのが主流であった。この場合の試料採取間隔は0.3～1 mm 程度である。サンゴの年輪幅が1 cm の場合、0.3～1 mm の間隔は2～5週間の時間分解能に相当する。二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は20～30 μm にしぼった酸素などの一次イオンビームを試料表面に照射し、照射部分より発生する二次イオンを検出して、元素・同位体分析を行う分析法である。近年、SIMS 法がサンゴ骨格に応用され、直径20～30 μm の領域で局所元素分析が準非破壊で行えるようになった (Hart and Cohen, 1996; Cohen *et al.*, 2001; 2002)。サンゴの年輪幅が1 cm の場合、20～30 μm を単純に時間分解能に換算すると約1日に相当する。

電子線マイクロプローブ法 (Electron Probe Micro Analyzer: EPMA) 法は、細く絞った電子線を試料に照射し、照射部分より発生する特性X線を検出して元素分析を行なう方法であり、1960年代に実用化された。この方法では、照射電子線を約1 μm まで絞ることができるが、試料の励起領域を考えると、その空間分解能は数 μm である。この手法をサンゴに応用すれば、SIMS 法より高い分解能でサンゴ骨格の元素分析を行うことが可能であるが、報告例はほとんど存在しない。

本研究では、サンゴ骨格の元素分析において従来行われて来た手法 (サンゴ骨格試料を少しずつ削り取り、粉末をクリーニング・酸分解した後に、溶液を高周波誘導結合プラズマ発光分析計 (Inductively-

Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; ICP-AES) により測定する手法) と、準非破壊で高い空間分解能をもつ EPMA 法と SIMS 法を用いて測定する手法を相互に比較し、分析手法の評価を行った。また、SIMS 法により、微量成分 (Ba/Ca と U/Ca 比) の測定を試みた。

2. 試料

本研究で用いたサンゴ骨格試料は、2004年8月5日に石垣島の吹通川河口に生息していたハマサンゴ群体 (*Porites* sp.: 高さ203 cm, 直径250 cm, 外周680 cm) より採取した直径6 cm のコア試料の一部である。群体の頂部の水深は、210 cm (干潮時) であった。このコアから長さ20 cm, 厚さ5 mm の平板を切り出し研磨後、以下の手順で洗浄を行なった。

イオン交換水を用いて10分間超音波洗浄し、海水残渣を除去した。

30%過酸化水素水を用いて70度、15分間超音波洗浄し、骨格からの有機物除去を試みた。

イオン交換水を用いて70度、15分間超音波洗浄し、残留している過酸化水素水を除去した。

洗浄後、冷暗所で一週間自然乾燥を行った。その後、軟X線写真装置を用いてサンゴ骨格年輪を撮影し、年輪年代を確定した。なお、年輪幅は10～12 mm であった。そして1998年～2002年に相当する年輪部分を測定に用いた。

3. 分析法

3.1 高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES 法)

サンゴ骨格平板の一部を適当な大きさに切り出し、骨格成長方向に沿って2 mm 間隔 (約2～3ヶ月の時間分解能に相当) で骨格を削り出し、合計27試料 (1998年～2002年) を採取した。各試料はメノウ乳鉢を用いて粉末化した。Mitsuguchi *et al.* (2001) を参考にし、以下の手順で粉末試料表面に吸着している元素を、エチルアルコール (99.5%)、次に希硝酸 (0.005 mol/l) を使って、それぞれ15分間、室温で超音波洗浄することで除去した。洗浄後、各試料から一定量分取し、1%硝酸を加えて6時間以上放置し、完全に溶解した。この溶液を1%硝酸で希釈し、Ca濃度が約80 ppm になるように調整した。

分析用標準溶液に関しては、産業技術総合研究所地球科学情報研究部門が頒布している粉末ハマサンゴ

(JCp 1)(岡井ほか, 2004)を Ca 濃度が約80 ppm になるように調整した。

試料分析には東京大学海洋研究所に設置された ICP-AES (Jarrell Ash 社製 IRIS-Advantage) を用いた。測定元素(波長)は Ca(315.8 nm), Sr(407.7 nm), Mg(279.5 nm)である。予備的な実験で Ca 濃度が80 ppm において, Mg, Sr の検量線の直線性, 精度ともに十分なことを確認してある。分析精度は標準試料 JCp 1 の繰り返し測定から求められ, Sr/Ca 比, Mg/Ca 比ともに1.0% (2)であった。

3.2 二次イオン質量分析法 (SIMS 法)

ICP-AES 分析で用いた部分と隣接する部位を, 板状(長さ6 cm × 幅0.4 cm × 厚さ0.1 cm)に切り出した。次に長さ2 cm に3分割し, 直径1インチのエポキシ樹脂に3本平行に埋め込んだ。この際に, 標準試料として北イタリアで採取された約14,000年前の鍾乳石(LAS 20)を同様に埋め込んだ。試料表面を0.25 μm のダイヤモンドペーストで鏡面仕上げをした後, チャージアップを防ぐため金蒸着を行った。

分析は東京大学海洋研究所に設置された Cameca 社製 Nano-SIMS NS 50を用いた。試料はまず真空チャンパーに導入し, 加熱しながら一晚排気し表面の水分を除いた後に分析チャンパーへ導入した。一次イオンにはマスフィルターをかけた酸素イオン($^{16}\text{O}^+$)ビームを用いた。試料表面でのイオンビームの径は約5 μm, その際のイオン強度は4 nA である。分析間隔500 μm であり, これは約2週間の時間分解能に相当する。分析核種は ^{26}Mg , ^{43}Ca , ^{88}Sr , ^{138}Ba , $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2$ である。質量分解能は3,000~5,000であり, ^{26}Mg と ^{88}Sr は $^{13}\text{C}_2$ や $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}_3$ から分離されている。 ^{138}Ba と $^{40}\text{Ca}_2^{26}\text{Mg}^{16}\text{O}_2$ は分離できないので, 下記の経験式で補正した(Sano *et al.*, 2005)。

$$(^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca})_{\text{cor}} = (^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca})_{\text{obs}} - (^{26}\text{Mg}/^{43}\text{Ca})_{\text{obs}} \times 0.002$$

ここで, “cor” と “obs” は補正值と実測値を示す。分析精度は標準試料 LAS 20 の繰り返し再現性から求めると, Sr/Ca 比で5.0% (2), Mg/Ca 比で10.4% (2), Ba/Ca 比で20% (2), U/Ca 比で26% (2) である。分析条件の詳細は Sano *et al.* (2005) に報告されている。

3.3 電子線マイクロプローブ法 (EPMA 法)

SIMS 法で用いた試料の表面の金蒸着を研磨・除去した後, 炭素蒸着を行なった。分析は東京大学海洋研究所に設置された EPMA (日本電子社製 JXA

8900 R) を用いた。定量分析では, 直径約1 μm, 12 nA の電子ビームを15 kV で加速し, 時間分解能で1日に相当する20 μm 間隔で試料表面に照射した。二次 X 線は $K\alpha$ 線を用い, 積算時間7秒として波長分散型検出器で分析した。

4. 結果と考察

4.1 高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES 法)

Fig. 1 は Mg/Ca 比と Sr/Ca 比の結果を成長距離に対してプロットしたものである。各元素比から水温への換算は Mitsuguchi *et al.* (1996) が提唱した以下の相関式で行なった。

$$\begin{aligned} 10^3 \times \text{Mg/Ca} &= 1.15 + 0.129 t \\ 10^3 \times \text{Sr/Ca} &= 10.50 - 0.0608 t \end{aligned}$$

ここで t は水温 (°C) を示し, 元素比はモル比である。換算水温は Fig. 1 の右縦軸の温度スケールによって示されている。気象庁が発表している石垣島の海水温データ(3ヶ月平均)もプロットしてある。

Sr/Ca 比と Mg/Ca 比は位相の揃った周期的変動(5サイクル)を示す。これは分析を行なった年輪数(1998年~2002年の5年)と一致する。上に示した2式を見ると, Sr/Ca 比は海水温と負の相関を示し, Mg/Ca 比は正の相関を示す。従って, Sr/Ca 比と Mg/Ca 比は負の相関を示すことになる。Fig. 1 においても, Sr/Ca 比と Mg/Ca 比は負の相関を示している。標準試料の繰り返し再現性から求めた分析誤差(Sr/Ca : 0.090 mmol/mol (1%), Mg/Ca : 0.037 mmol/mol (1%))を温度に換算すると, Sr/Ca 比は1.5°C (2), Mg/Ca 比は0.3°C (2) に相当する。Mitsuguchi *et al.* (1996) で求められた誤差は Sr/Ca 比で1.6°C (0.10 mmol/mol) と Mg/Ca 比で0.5°C (0.068 mmol/mol) であるから, 本研究の分析は換算した水温に関して同等の精度を有する。

各元素比の変動幅(変動率: 変動幅を平均値で割ったもの)は Sr/Ca 比で約0.30 mmol/mol (3.4%), Mg/Ca 比で約0.89 mmol/mol (24%) である。一方, Mitsuguchi *et al.* (1996) では, この変動はおの約0.6 mmol/mol (7%) と 約1.3 mmol/mol (26%) である。すなわち本研究では変動幅が若干小さくなっている。Fig. 1 によると, Sr/Ca 比および Mg/Ca 比から計算した換算水温の変動幅は, 観測記録に比べてそれぞれ3°C 及び1°C 小さい。このような変動幅の

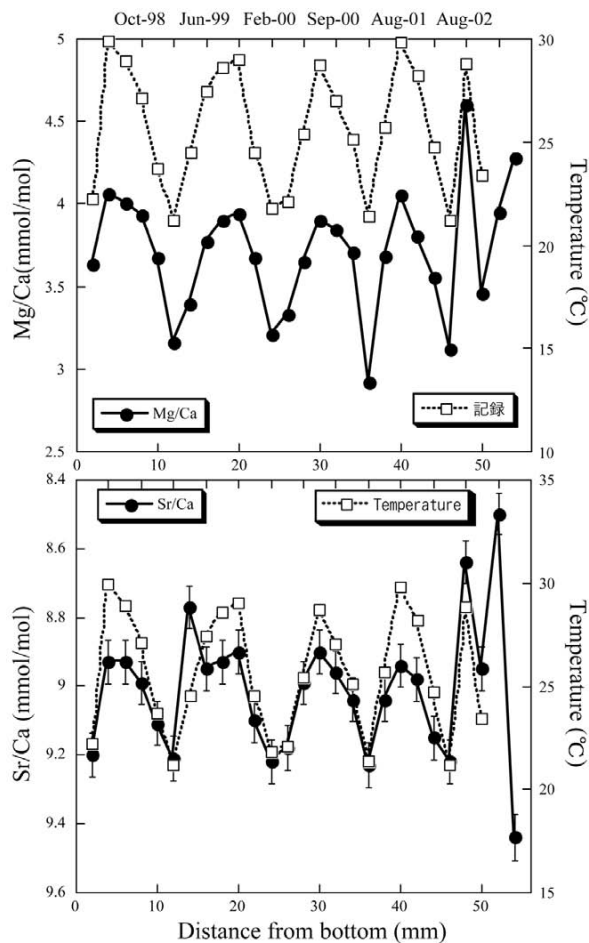


Fig. 1 Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios () along skeletal growth axis of *Porites* coral collected from Ishigaki island, southwestern Japan together with seawater temperature records (). The ratios in the coral were measured by ICP-AES using a conventional chemical method. Error assigned to the symbol shows 2 sigma values. Note that vertical axis of Sr/Ca ratio is upside down.

減少は、サンゴ骨格のサンプリング間隔の違いによると思われる。Mitsuguchi *et al.* (1996) のデータの時間分解能は15~16試料/年であり、1試料は約3週間の海水温を反映していると考えられる。一方、本研究では6試料/年にすぎず、1試料は約2~3ヶ月の海水温を平均化していると考えられる。このために8月や2月の年間最高気温と最低気温を示すはずの元素比が平均化されてしまった可能性が高い。

Mitsuguchi *et al.* (1996) の式を用いて Mg/Ca 比から計算した水温は観測水温よりも7℃程低温側にシ

フトしている (Fig. 1)。同様の結果が、Mitsuguchi *et al.* (2003) により報告されており、彼らの場合には、換算水温は観測水温よりも約6℃低くなっている。成長速度は、Mitsuguchi *et al.* (1996) が~16 mm/year, Mitsuguchi *et al.* (2003) が11~20 mm/year, 本研究は10~12 mm/year であり、大きな違いはない。本研究で用いた試料洗浄手法は Mitsuguchi *et al.* (1996; 2003) と若干異なるが、前処理の違いによる元素変動の効果はせいぜい2.3℃ (0.3 mmol/mol) (Mitsuguchi *et al.*, 2001) だと推定されるので主たる要因であるとは考えにくい。海水中の Mg/Ca 比の変動は1% (Carpenter and Manell, 1973) と報告されているため海水中の Mg/Ca 比の影響によるとは思われない。

サンゴ骨格が形成される際、骨格中に取り込まれる全ての元素は多かれ少なかれ生理学的な影響を受けると考えられる。従って、サンゴ骨格中の化学成分のうち、生理学的変動の影響をなるべく受けず、しかも海洋環境の状態をより忠実に反映する成分が環境指標として有効なものとなる。実際のところ、水温の指標として提唱されている Sr/Ca 比、Mg/Ca 比、U/Ca 比の全てについて生理学的な影響が指摘されている (de Villiers *et al.*, 1994; Cohen *et al.*, 2001; 2002; Fallon *et al.*, 2003; Meibom *et al.*, 2004)。これらの研究によると、Sr/Ca 比は生理学的影響が最も少なく、水温指標として最も有効であると考えられている。一方、Mg/Ca 比は生理学的影響が比較的大きいことが指摘されている。Fig. 1 に示したような Mg/Ca 比から計算した水温と観測水温との食い違いは、Mitsuguchi *et al.* (1996) で用いられたサンゴ試料と本研究で用いたサンゴ試料の間の生理学的な違いによるものだと考えられる。

4.2 二次イオン質量分析法 (SIMS 法)

ICP-AES 法で分析した年輪部分と隣接した部分を SIMS 法で分析し、Mg/Ca 比と Sr/Ca 比の結果を Fig. 1 と同様にプロットした (Fig. 2)。標準試料の繰り返し再現性から求めた分析誤差を上記の Mitsuguchi *et al.* (1996) の式に代入して温度誤差に換算すると、Sr/Ca 比は7.5℃ (2%)、Mg/Ca 比は3.1℃ (2%) に相当する。これらの誤差は ICP-AES における誤差のそれぞれ約6倍、約10倍程度と大きくなっている。

各元素比の変動幅 (変動率: 変動幅を平均値で割った値) は、Sr/Ca 比で2.6 mmol/mol (29%)、Mg/Ca

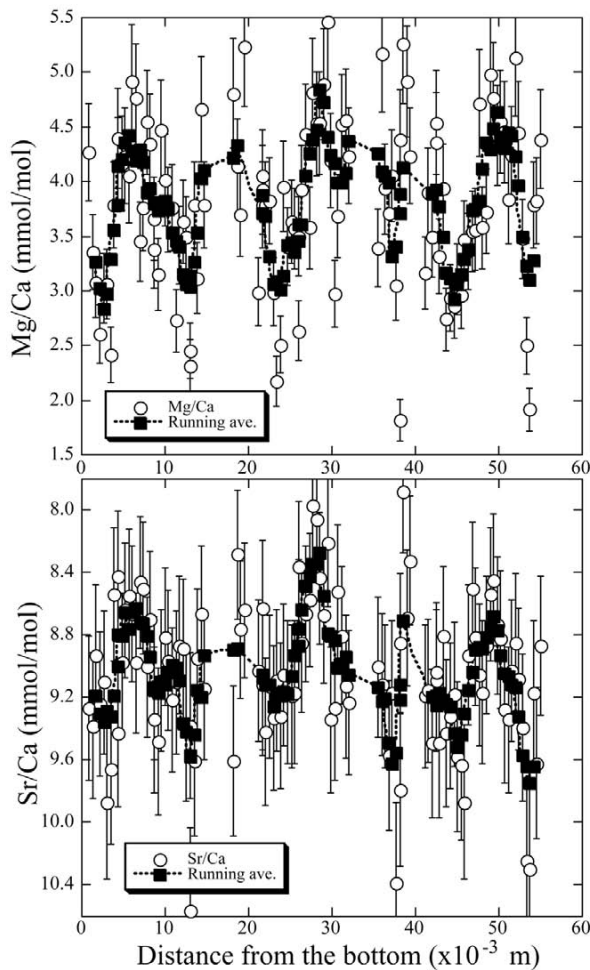


Fig. 2 Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios measured by SIMS (○). Five points running averages are given by solid squares (■). Error assigned to the symbol shows 2 sigma values. Note that vertical axis of Sr/Ca ratio is upside down.

比で3.5 mmol/mol (92%)であった。これらの変動率は本研究において ICP-AES 法により得られた変動 (Sr/Ca 比: 約0.30 mmol/mol (3.4%), Mg/Ca 比: 約0.89 mmol/mol (24%)) だけでなく, Mitsuguchi *et al.* (1996) の報告した変動 (Sr/Ca 比: 約0.6 mmol/mol (7%), Mg/Ca 比: 約1.3 mmol/mol (26%)) と比較しても非常に大きい。Cohen *et al.* (2002) は SIMS 法を用いて *Astrangia poculata* の骨格の Sr/Ca 比を測定した。その結果, Sr/Ca の季節変動は約 1.6 mmol/mol (20%) と報告されている。また, 彼らはこの変動の内最大65%は共生藻類の生物学的効果によるもので, 海水温を反映していないと述べている。一方, Meibom *et al.* (2003) は本研究と同じ属

である *Porites* の約8ヶ月分に相当する骨格の Sr/Ca 比を SIMS 法で分析した。その結果として約1.6 mmol/mol (20%) の変動を示したが, これは観測された海水温変動から予測される変動よりはるかに大きい。以上の結果を統合すると, 本研究で観測された30%に及ぶ Sr/Ca 比の変動率には, 生理学的な効果が影響していると考えられる。

Mg/Ca 比は Sr/Ca 比と弱い負の相関 ($R = -0.58$) を示す。また, Mg/Ca 比の変動率は Sr/Ca 比の変動率の3倍強となっている。ICP-AES 法を用いた Mitsuguchi *et al.* (1996; 2003) の結果では, Mg/Ca 比の変動幅は Sr/Ca 比の変動幅の4倍であり, 本研究の結果と類似している。Meibom *et al.* (2004) は Nano-SIMS NS 50を用いて, サンゴ骨格 (*Pavona clavus*) を高空間分解能で元素分析を行なった。その結果, 骨格中の“石灰化中心部 (Centres of calcification: COC)”と呼ばれる粒状結晶の集合体で形成される直径10 μm の領域で, Mg 濃度が他の部分と比べて約10倍も高くなっていることが示された。

本研究では, このような COC の位置を考慮せず, 5 μm のビーム径を用いて500 μm 間隔で分析したため, COC 部位とそうでない部位の分析値がデータに混在していると考えられる。これが原因で, Fig. 2 に見られるような不規則な変動が生じたものと思われる。この不規則な変動を緩和するため, Fig. 2 のデータにおいて5点の移動平均を計算しプロットした。この結果を Fig. 1 の ICP-AES 法のデータと比較すると, 5年間の季節変動を概ね表していることが分かる。また, 移動平均を用いた場合, Mg/Ca 比と Sr/Ca 比の相関は $R = -0.727$ となり, 生データにおける相関係数より高くなる。このことは, 各測定点のみに注目した場合には骨格構造に起因する元素変動を検出でき, 移動平均を用いた場合には水温などの環境変動に起因する元素変動を検出できる可能性を示している。また測定点の骨格構造と対応させる事で, 特定の骨格構造からの情報のみを引き出す事も可能になるであろう。

Fig. 3 は最も若い部分からの距離に対して Ba/Ca 比と U/Ca 比をプロットしたものである。5点の移動平均を用いても, Ba/Ca 比の変動には Mg/Ca 比や Sr/Ca 比との共変動は見られない。生データで相関係数を計算すると Mg/Ca-Ba/Ca では $r = +0.224$, Sr/Ca-Ba/Ca では $r = +0.241$ となり, 関連は非常に弱い。移動平均値を用いると, 相関計数はおのおの +0.100

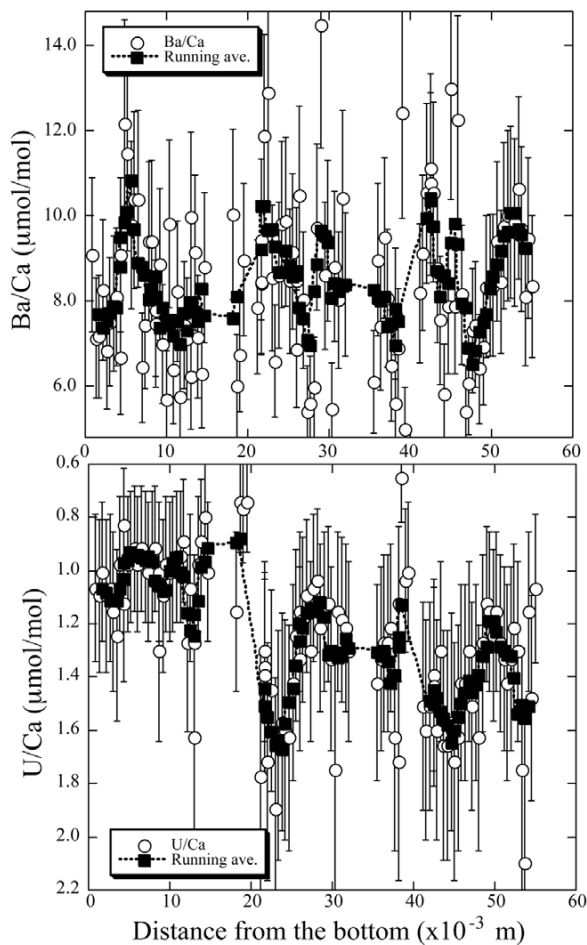


Fig. 3 Variations in Ba/Ca and U/Ca ratios measured by SIMS (○). Five points running averages are given by solid squares (■). Error assigned to the symbol shows 2 sigma values. Note that Ba/Ca and U/Ca ratios are upside down.

と +0.095 とさらに小さくなる。サンゴ骨格中の Ba/Ca 比の変動は、河川水の流入や湧昇現象による海水の Ba/Ca 比の変動を反映しているとの報告がある (Lea *et al.*, 1989; McCulloch *et al.*, 2003)。一方 Sinclair (2005) はレーザーアブレーション ICP-MS 法を用いてサンゴ骨格中の Ba/Ca 比を高空間分解能で分析し、似たような環境から採取されたサンゴ骨格でさえも Ba/Ca 比が河川水の流入に伴って変動する場合とそうでない場合がある事を明らかにした。その報告ではサンゴ骨格中にスパイク状に Ba の大きなピークが存在し、それは植物プランクトンや *Trichodesmium* のブルーム、サンゴの産卵など従来報告されている要因だけでは説明できないと結論づけてい

る。本研究の結果では温度依存性は小さく、河川水の流入に伴う栄養塩の変動や湧昇といった効果、その他の生理学的な効果を反映しているのかもしれない。

Ba/Ca 比とは異なり、U/Ca 比は移動平均をみると、Mg/Ca 比や Sr/Ca 比との有意な共変動が見られる (Fig. 3)。生データで相関係数を計算すると Mg/Ca-U/Ca では $r = -0.517$, Sr/Ca-U/Ca では $r = +0.581$ となり、Mg/Ca-Sr/Ca 間の相関に匹敵する。Min *et al.* (1995) は *Porites* 試料を用いて、サンゴ骨格中の U/Ca 比が水温の指標となることを示した。そして、U/Ca 比は Sr/Ca と正の相関を示し、U/Ca 比の変動率は Sr/Ca 比の変動率の約 6 倍もあることを示した。本研究の移動平均値で見ると、U/Ca 比の変動率は Sr/Ca 比の 4 倍弱であり、いくぶん小さいが、温度指標になると考えられる Sr/Ca 比や Mg/Ca 比と相関が高いことから、本研究で得られた U/Ca 比の変動も水温の変動に起因するものであろうと考えられる。

4.3 電子線マイクロプローブ法 (EPMA 法)

SIMS 法で分析した試料を、金蒸着を炭素蒸着に変更し、EPMA 法で Mg/Ca 比と Sr/Ca 比を測定した。Ba と U は検出限界以下であった。不規則な変動を緩和するために 10 測点の移動平均値を分析結果として Fig. 4 にプロットした。Sr/Ca 比では有意な周期性を持つ変動が見られなかった。一方 Mg/Ca 比は、有意な周期性を持つ変動を示している。EPMA 法では、炭酸カルシウム試料に長時間ビームを照射すると、試料表面が溶融・分解などのダメージを受けることで測定精度が悪くなるため、短時間しか照射することができない。サンゴ骨格中に Mg と Sr は 0.1 ~ 1% しか存在しないため短時間のビーム照射では十分な信号が得られなかったと考えられる。サンゴ骨格の Mg/Ca 比の水温に対する感度 (約 5%/°C) は比較的大きいため、EPMA 法で水温変動を捉えることができたが、Sr/Ca 比の感度 (約 0.7%/°C) と小さいため、変動が見られなかったと考えられる。

5. ま と め

過去の表面海水温を復元するのに有効だと考えられているサンゴ骨格中の Mg/Ca 比と Sr/Ca 比を 3 つの分析法 (ICP-AES 法, SIMS 法, EPMA 法) で測定し、その結果を比較検討した。ICP-AES を用いた従来法の結果は、既に報告された結果とほぼ一致する明確な周期性を持つ変動がみられた。SIMS 法の結果は、骨格の微小領域における元素の不均一分布に起因

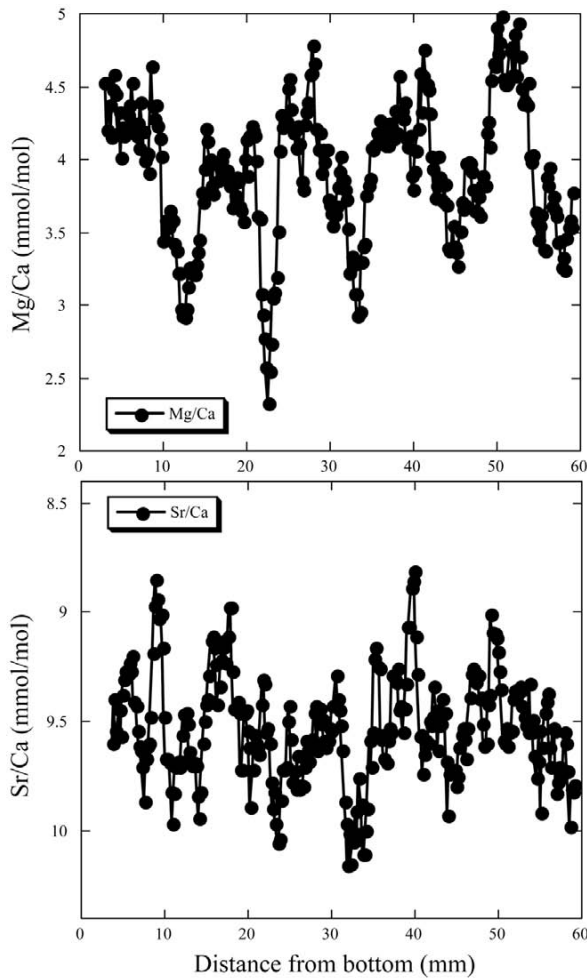


Fig. 4 Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios measured by EPMA. Ten points averages are plotted by solid circles (●). Note that Sr/Ca ratio is upside down.

する不規則な変動を除くと、従来法の結果と整合的であった。ただし分析誤差は ICP-AES 法に比べると約 10 倍大きい。また、SIMS 法では、Ba/Ca 比と U/Ca 比も測定した。Ba/Ca 比には周期性を持つ変動は見られなかった。これは従来報告されているように、Ba/Ca 比の変動要因が水温ではなく、河川からの栄養塩や湧昇の影響を受けやすいためであろう。一方、U/Ca 比は周期性を持つ変動を示し、水温変動を反映していると考えられる。EPMA 法では、Mg/Ca 比において、有意な周期性を持つ変動が捉えられた。今後 SIMS 法において分析精度が向上すれば、空間分解能、微量元素に対する感度などからサンゴ骨格を用いた古海洋学において、SIMS 法は非常に有用な手法となるであろう。

謝 辞

電子線マイクロプローブ法による分析において、東京大学海洋研究所の石井輝秋博士から貴重な助言をいただきました。高周波誘導結合プラズマ発光分析装置は植松光夫博士の許可を得て使用しました。川幡穂高博士からサンゴ骨格中の微量元素に関する重要な文献を教えていただきました。感謝いたします。本特集号に投稿の機会を頂いた琉球大学理学部、大出茂博士に謝意を申し上げます。また、有益なコメントとご助言を頂いた新城竜一博士、および匿名の査読者に改めて感謝致します

文 献

- Beck, J. W., Edwards, R. L., Ito, E., Taylor, F. W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P. and Henin, C. (1992) Sea-surface temperature from coral skeletal strontium-calcium ratios. *Science* **257**, 644-647.
- Carpenter, J. H. and Manella, M. E. (1973) Magnesium to chlorinity ratios in seawater. *J. Geophys. Res.* **78**, 3621-3626.
- Cohen, A. L., Layne, G. D., Hart, S. R. and Lobel, P. S. (2001) Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: Implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanogr.* **16**, 20-26.
- Cohen, A. L., 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.
- de Villiers, S., Shen, G. T. and Nelson, B. K. (1994) The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: influence of variability in $(\text{Sr}/\text{Ca})_{\text{seawater}}$ and skeletal growth parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 197-208.
- Fallon, S. J., McCulloch, M. T., and Alibert, C. (2003) Examining water temperature proxies in Porites corals from the Great-Barrier-Reef: a cross-shelf comparison. *Coral Reefs* **22**, 389-404.
- Hart, S. R. and Cohen, A. L. (1996) An ion probe study of annual cycles of Sr/Ca and other trace elements in corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3075-3084.

- Lea, D. W., Shen, G. T. and Boyle, E. A. (1989) Coralline barium records temporal variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature* **340**, 373-376.
- Mcculloch, M. T., Gagan, M. K., Mortimer, G. E., Chivas, A. R. and Isdale, P. J. (1994) A high-resolution Sr/Ca and ^{18}O coral record from the Great-Barrier-Reef, Australia, and the 1982-1983 EL-NINO. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2747-2754.
- McCulloch, M., Fallon, S., Wyndham, T., Hendy, E., Lough, J. and Barnes, D. (2003) Coral record of increased sediment flux to the inner Great Barrier Reef since European settlement. *Nature* **421**, 727-730.
- Meibom, A., Stage, M., Wooden, J., Constantz, B. R., Dunber, R. B., Owen, A., Grumet, N., Bacon, C. R. and Chamberlain, P. R. (2003) Monthly Sr/Ca oscillations in symbiotic coral aragonite: Biological effects limiting the precision of the paleotemperature proxy. *Geophys. Res. Lett.* **30**, 1029/2002 GL016864.
- Meibom, A., Cuif, J. -P., Hillion, F., Constantz, B. R., Julliet-Leclerc, A. Dauphin, Y., Watanabe, T. and Dunbar, R. B. (2004) Distribution of magnesium in coralskeleton. *Geophys. Res. Lett.* **31**, 1029/2004 GL021313.
- Min, G. R., Edwards, R. L., Taylor, F. W., Recy, J., Gallup, C. D. and Beck, J. W. (1995) Annual cycles of U/Ca in coral skeletons and U/Ca thermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2025-2042.
- 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., Uchida, T., Matsumoto, E., Isdale, P. J., and Kawana, T. (2001) Variations in Mg/Ca, Na/Ca, and Sr/Ca ratios of coral skeletons with chemical treatments: Implications for carbonate geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2865-2874.
- 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.
- 岡井貴司, 鈴木淳, 寺島滋, 井上麻夕里, 野原昌人, 川幡穂高, 今井登 (2004) 産総研地球化学標準物質 J Cp 1 (サンゴ), Ct 1 (シャコガイ) の共同分析結果. *地球化学*, **38**, 281-286.
- Sano, Y., Shirai, K., Takahata, N., Hirata, T. and Sturchio N. C. (2005) Nano-SIMS analysis of Mg, Sr, Ba and U in natural calcium carbonate. *Anal. Sci.* **21**, 1091-1097.
- 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) Non-river flood barium signals in the skeletons of corals from coastal Queensland, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **237**, 354-369.
- Smith, S. V., Buddemeier, R. W., Redalie, R. C. and Houck, J. E. (1979) Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science* **204**, 404-407.
- Weber, J. N. and Woodhead, P. M. (1972) Stable isotope ratio variations in non-scleractinian coelenterate carbonates as a function of temperature. *Marine Biology* **15**, 293-297.