サンゴ年輪を用いた高時間解像の環境解析 —アジアモンスーン, ENSO に伴う海洋表層環境の復元—*

川幡穂高[†], 鈴木淳[‡]

High Resolution Environmental Analysis based upon Coral Annual Banding —Reconstruction of Past Fluctuation in Sea Surface Features in Relation to Asian Monsoon and ENSO—

Hodaka Kawahata,**Atsushi Suzuki^{††}

Abstract

The tropical ocean-atmosphere is a major component of the Earth's climate system and exerts a strong influence on climate variability worldwide. Especially, Western Pacific Warm Pool including the western equatorial Pacific and the eastern equatorial Indian Oceans plays an important role in climate variation of the ENSO (El Niño/Southern Oscillation) and Asian monsoon. Although the tropical climate system has been intensively studied in recent years, very little is known about its past behavior over interannual and interdecadal time-scales. Well-preserved massive coral, which is composed of aragonite crystals, provides a unique opportunity for precise time-series of reconstruction of climate and surface ocean environments. $\delta^{18}\text{O}$ in coral banding is controlled by sea-surface temperature and salinity (relative contribution by precipitation, river input and seawater). Precipitation in the western equatorial Pacific would reduce salinity, which should affect $\delta^{18}\text{O}$ in coral skeleton. Although Sr/Ca ratio in coral skeleton is good proxy for sea-surface temperature, the analysis by TIMS (thermal ionization mass spectrometer) costs too much to accomplish many measurements for long cores at high-resolution. Mg/Ca and/or Mg/Sr ratios may be alternative good proxies for sea-surface temperature because ICP-AES (Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry) and ICP-MS (Inductively coupled plasma - mass spectrometry) analyses are suitable for large number of measurements. Also trace metals to calcium ratios records offer a potential for estimating nutrient concentration, aerosol input, upwelling and oxidation/reduction levels.

1. はじめに

熱帯は大気循環を駆動する熱エネルギーと水蒸気の放出源となっているので、地球的規模での気候システムにとって重要な地域となっている。特に、熱帯域での海洋と大気の相互作用はエルニーニョ・南方振動 (ENSO: El Niño / Southern Oscillation)

やアジアモンスーンのような地球的規模の気候変動に大きな役割を果たしているので近年注目されている。

このように熱帯域は重要であるにもかかわらず、観測機器に基づく定量的な気候データの記録が取得されているのは1950年以降のことで、データの時間間隔、平面密度や精度を考慮すると有効なデータは1970以降のこの30年間に制限されてしまう。これらのデータは、熱帯域での気候変動を理解するために最も基礎となるもので、将来の気候予測をするために数値実験などに供される。しかし、このような短期間のデータのみで10年単位やそれ以上の長期変動を解析することは難しく、21世紀の気候予測のためには過去100年以上にわたる水温、塩分などの基本パラメーターの定量的復元が強く求められている。

サンゴ骨格は炭酸カルシウムのアラゴナイト結晶から成って

* 1998年8月19日受領; 1998年10月27日受理

[†] 東北大学大学院理学研究科; 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉, 地質調査所 海洋地質部 連携講座; 〒305-8567 茨城県つくば市東1-1

[‡] 地質調査所 海洋地質部; 〒305-8567 茨城県つくば市東1-1

** Marine Geology Department, Geological Survey of Japan, Higasi, 1-1, Tsukuba, Ibaraki, 305-8567, Japan; Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, 980-8578, Japan

^{††} Marine Geology Department, Geological Survey of Japan, Higasi, 1-1, Tsukuba, Ibaraki, 305-8567, Japan

おり、1年間に約10mm成長する。そこで、成長する方向に試料を連続的に採取し、その化学分析あるいは同位体比分析をすることにより高時間解像度(約1週間単位)で海洋環境を復元できる可能性を秘めている。現在のところ、*Porites lutes* や *Porites lobata* などの成長線がはっきりしたものがよく使用されていて、長尺のサンゴ骨格を用いた研究はガラパゴス諸島やパナマ海盆などから数例報告されており(例、Shen *et al.*, 1992; Dunbar *et al.*, 1994; Wellington and Dunbar, 1995, Crowley *et al.*, 1997), 200年を越えるような長期間にわたる海洋環境の変動に関する定量データを提供している。これらの環境変動は、ENSOの影響などを主体とした気候学的要素を反映したもののから、湧昇などの海洋表層環境を表したものでさまざまな。

この小論では、日本が位置している西太平洋域で近過去(この200~400年間)の気候や海洋環境の復元をターゲットとした研究を行うための準備として、ENSOとアジアモンスーンについて要点をまとめ、その課題を整理するとともに、長尺コアを分析するための問題点、そして、サンゴ骨格に含まれる微量成分を基にしたサンゴ研究について議論する。

2. 西太平洋暖水塊周辺地域に関する気候変動

西太平洋暖水塊周辺の熱帯海域には、ENSOやアジア・インドモンスーンなどの数年スケールで変動する大気と海洋の変動現象がみられ、これらは全球的な大気と海洋の変動にも大きな影響を与えている。ここではまず、ENSOとアジア・インドモンスーンについて整理する。それは、サンゴ骨格記録を用いた研究対象となる変動現象について、明確な研究目的を設定するためには、気候のメカニズムを理解しておくことが不可欠であると考えられるからである。なお、ENSOと西太平洋暖水塊についてはWebster and Palmer (1997)および鈴木ほか(1998)に詳しいので、これらも参照されたい。

2.1. ENSOと西太平洋暖水塊

エルニーニョ現象は東部赤道太平洋域一帯の海面水温が数年周期で異常に高くなる現象を指し、南方振動は東部インド洋からインドネシアにかけての地域と東部南太平洋域との間で、地上気圧が逆位相で変動する大規模な東西方向の振動を表している。これを対流圏全体の現象としてみると、インドネシア付近の対流活動による上昇流と、冷たい東部南太平洋上での下降流をつなぐ東西循環の強弱の変動としてとらえることができる。

通常の赤道太平洋の表層水温は、東部で25°C以下と低温で、西部で28°C以上と高温で、この高温水は西太平洋暖水塊

Fig. 1. Schematic diagram showing conditions in the Pacific (a) in normal years, and (b) during El Niño event. Note that although no El Niño can be labeled 'typical', the features shown in the diagram seem to occur in most El Niños. White-line circled area in the western equatorial Pacific indicates regions where the sea-surface temperature is higher than about 28°C (modified from Brown *et al.* 1989).

(Western Pacific Warm Pool; WPWP)と呼ばれており、地球上で最も水温の高い水塊となっている。もし、この西太平洋暖水塊を28°Cを越える表層水温をもつ水塊と定義すると、その分布範囲は西太平洋にとどまらず、東インド洋にまでまたがる東経100度~170度、北緯10度~南緯10度とかなり広い海域となる(Fig. 1)(Webster, and Yang, 1992)。もちろん、その分布は季節変動やENSOおよびアジアモンスーンなどの変動によって大きく変化する。

この暖水塊では温度躍層の深さが最大200mに達するくらい表層水が厚くなっている。逆に、東部赤道太平洋では、西向きの貿易風に表層水が吹送されて躍層の下に低温の水塊が湧昇してくるため表層水は低温となっている。表層水温の東西勾配と西向きの貿易風とは、それぞれ対をなして、赤道太平洋域の大気-海洋結合系の準安定状態を構築している。この状態が崩れ、暖水塊が東方に移動し、多雨域も暖水塊に伴って中部太平洋域に移動し、赤道太平洋全域にわたり表層水温が上昇する現象が一般にエルニーニョと呼ばれるもので、ENSOの「温暖期」(Warm Episode)に対応している(Fig. 1)。また、逆に東部太平洋域で水温が顕著に低下する状態はラニーニャと呼ばれており、ENSOの「寒冷期」(Cold Episode)に対応している。今世紀最大級の「温暖期」は1982~83年、1986~1987年、

1992 年, 1997 年に発生している。

さて, 現在のところエルニーニョとラニーニャは, 大気-海洋結合系の準安定状態の不安定性の結果引き起こされるものと解釈されているが, エルニーニョは赤道太平洋に西風の吹き出し(バースト)が1週間から3週間にわたって続いた後に始まる(Knox and Halpern, 1982). 暖水塊の上を吹く風は通常弱い西向きの風であるが, 西風の吹き出しによる海洋表層の擾乱が生じると, 赤道域の大規模大気循環系であるケルビン波は東方に移動する。このケルビン波は海洋の温度躍層に強い影響を与え, 中部および東部太平洋では, この移動によって躍層が発達し, より低温の水塊の湧昇が抑制され, 結果として水温は上昇しエルニーニョ状態に達する。

2.2. アジアモンスーン

モンスーンはアラビア語に起源をもつ言葉で, その季節内でその季節を代表するに足るほどの高い出現頻度をもち, 大気大循環の風系にふさわしいほどの地理的空間を占め, 冬から夏, 夏から冬にかけて風向が反対になるような1組の卓越風系のことを意味している(気象の事典, 平凡社)。特に, アジアモンスーンと指す場合には, アラビア半島, 南アジア(インド), 東南部から東部にかけてのアジア大陸, インドネシア, 熱帯西太平洋, オーストラリア北部の地域に至る地域で季節的に卓越する風と雨が, 冬と夏とで交替する現象を指している(Fig. 2)。

この地域にモンスーンが卓越する大きな原因は, ユーラシア大陸が低緯度にまで広い面積を占めていて, 周囲の海洋との間で, 季節的な加熱・冷却の差が大きいことで, この熱的な対照性はヒマラヤ・チベット山塊の存在によって強められている(Fig. 3)。さらに, モンスーンは水循環を伴うことで強力な大気循環系として存在している(安成・小池, 1993)。すなわち, モンスーン循環では, 海洋上で蒸散が活発で, 海から陸に向かう風によって水蒸気が大陸に輸送され, 大陸で起こる上昇気流によって凝結(雲の生成)し, 降雨となり, 最終的に地表面から流出していく。この過程で潜熱が海洋上で吸収され, 陸域上空で放出されることによって, 海洋上の大気は冷却され, 大陸域付近の大気は加熱される。この海洋域と大陸域の間に生じた大気の加熱・冷却の差は, モンスーン循環を強い状態で維持するには好都合の条件となる。強いモンスーン循環はこの水循環をさらに強めるので, 正のフィードバックとして働いている。

By the season's end, at the convective maximum moves on, relatively warm SSTs are left in its wake with associated increases of heat storage in the ocean. This warmer water then persists through the rest of the year (right panel) until the convective maximum returns on year later and the biennial

Fig. 2. Monsoonal wind direction and atmospheric circulation during boreal summer (a) and winter (b) Isothermal lines represents the temperature by black body radiation. The area at $>270\text{K}$ (hatched area) is that without clouds, while that at $<250\text{K}$ is covered with active convection cloud (shaded area). Solid lines represent monsoonal wind in the low level of troposphere and dotted lines trade wind (Yasunari, 1991; Webster, 1987).

Fig. 3. Schematic illustration for the Asian monsoon in the Himalaya, India and Indian oceans.

cycle starts over.

さて, アジアモンスーンに伴う大気循環系では, 南アジア付近で上昇し, 南インド洋で下降するという緯度方向の循環とともに, アジアモンスーン域で上昇し, 赤道東部太平洋上で下降するという経度方向の東西循環も重要である(Fig. 4)(安成, 1984). この熱帯東西循環は, 上に述べた水循環による正のフィードバック

Fig. 4. Potential distribution for wind velocity and major divergent winds at the high level of troposphere (200 mb) (Yasunari, 1991).

ク機構によって、モンスーン域の対流活動を強め、東太平洋での下降気流を強めている。そして、この東西循環の大気下層部を占めている赤道沿いの西向きの貿易風は、エクマン効果によって東部から中部太平洋にかけて赤道湧昇をもたらし、これにより表層海水温は下がり、その上の大気は冷やされて気圧が高まるので、東西の気圧勾配はさらにきつくなり、貿易風もさらに強くなるという、もう一つの正のフィードバック効果が存在している。一方、モンスーンの対流活動域に向かって、西よりの強い風が吹いている東部インド洋や西部太平洋では、逆のエクマン効果により、表層に温かい海水がたまり、海面水温も高くなって、大気の対流はさらに強化される。すなわち、モンスーン地域の対流活動に励起された赤道沿いの大気の東西循環は、近接する太平洋とインド洋の海洋表層と相互作用していることになる。

アジアモンスーンは年変動として通常準2年周期 (Quasi-biennial oscillation) の振動をもっている (Meehl, 1993)。例えば、アジアモンスーンの強さの指標としてインドモンスーンの降水量と翌年1月の西太平洋暖水塊における混合層の水温の時系列データとの間には、非常に高い相関が示されている。これは、アジアの夏のモンスーンが活発な後の冬の水温は高く、不活発なモンスーン後の水温は低いということである (Yasunari, 1990)。このモンスーンの準2年周期の振動メカニズムについては、まだ解明されていないが、西部熱帯太平洋域を中心とした大気・海洋相互作用が鍵となる役割を果たしていることは、すでに多くの研究によって指摘されている。Meehl (1993) では、暖かい海水により、蒸発や水蒸気の収束が強化され、強い風によって熱が失われて海洋混合層も冷却されるので、より冷たい海水が形成されるという変化 (Fig. 5) が、対流活動の盛んな季節に起こり、静穏な季節には、この過程で作られた海水温偏差がそのまま、翌年まで保存されることにより、2年周期のサイクルが作られるという作業仮説を提案している。

Fig. 5. Schematic illustration of the biennial mechanism at a given location in the tropical Indian and Pacific regions (modified from Meehl, 1993). To follow the biennial cycle at a given location, it begins at the top frame during year 1 (stippled area) when the SSTs start out relatively high at this location. When the convective maximum comes overhead, the warm water is associated with greater evaporation and low-level moisture convergence and, consequently, stronger convection. As this season progresses, convection intensified with stronger low-level winds and greater heat loss and mixing in the ocean, and the upper ocean cools. At the end of this season, the convective maximum moves on and relatively cool water remains in its wake. Because of the strong air sea coupling during this season, the vertical temperature structure of the ocean is significantly altered, thus reducing heat stored in the upper ocean. This then contributes to the persistence of cool water through the rest of the year (left frame). A year later (year 2), the convective maximum again comes overhead at this location. During this season, however, relatively cool water remains from the previous year and results in less evaporation and low-level moisture convergence and weaker convection. As the season progresses, the weaker convection is associated with weak low-level winds and less heat loss and mixing in the ocean.

Table 1. Major subjects for the study on coral banding under the influence of ENSO and Asian monsoon.

ENSOに関係した重要課題

1. 過去200-300年間、表層水温と降雨の変動幅とその西太平洋暖水塊内の分布はどのようなものであったか？
2. 東太平洋のENSOの10年-200年の時間レンジの周期性対して、西太平洋暖水塊の変動はどのように応答してきたか？
3. ENSOに呼応する西太平洋暖水塊の長期変動について、その幅・周期性は産業革命以前あるいは以降で変化していたか？
4. 日本やオーストラリアの亜熱帯域の気候は、西太平洋暖水塊の長期変動とどのように関連してきたか？
5. 西太平洋暖水塊の範囲と強さ、ITCZの降雨地帯は、最終間氷期以降どのように変動してきたか？

アジアモンスーンに関係した重要課題

1. 東南アジアから東アジアにおいてアジアモンスーンに関係した表層水温や降雨は過去200-300年間どのように変動してきたか？
2. アジアモンスーンに特徴的な準2年周期はこの期間同じように維持されてきたか？
3. アジアモンスーンはENSOとどのように相互作用をしてきたか？ また、東アジアのアジアモンスーンと南アジアからアフリカにかけてのアジアモンスーンとはどのような関係をもってきたか？
4. 最終氷期あるいは最終間氷期の時期のアジアモンスーンは現在とどのような点で類似し、どのような点で相違がみられたか？

2.3. アジアモンスーンと ENSO の相互作用と将来の課題

アジアモンスーンと ENSO との関係については、観測事実として夏のインドモンスーンの降水量と次の冬の西太平洋暖水塊周辺海域の表層（混合層）水温との間に正の相関のあることが報告されている。例えば、夏のアジアモンスーンが通常よりも弱いと、熱帯太平洋域の東西循環も弱く、それに伴い貿易風である東風も弱まる（山形, 1991）。この東風による暖水の蓄積効果の減少は、西太平洋暖水塊の水温上昇を抑制するとともに、中部・東部赤道太平洋での湧昇を弱め、この海域の表層水温は上昇するため、通常の状態である「西暖東冷」という赤道太平洋の経度方向の対比は弱められることになる（安成・小池, 1993）。このように、アジアモンスーンと ENSO の間には密接な相互作用のあることが予想されているが、両者の関係は、まだよくわかっていない。ENSO およびアジアモンスーンに関係した研究目的の重要項目は Table 1 に示したとおりである。この目的を達成するためには、東はマジュロ環礁、西はモルジブ環礁群、北は九州、南はインドネシアに至る海域から試料が採取される必要がある。

3. サンゴ骨格を用いた水温と塩分の推定とその精度

3.1. 酸素同位体比

無機的に沈殿した方解石 (calcite) の酸素同位体比は、溶液の水温と溶液の水の同位体比によって支配されており、その分配係数は、

$$1000 \ln \alpha = 2.78(10^6 T^{-2}) - 3.39 \quad (1)$$

(O'Neil et al., 1969)

と報告されている。ここで、 $\alpha = R(\text{CaCO}_3)/R(\text{H}_2\text{O})$ 、 R は $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ で、 T はケルビン温度である。これは、 $0\sim 30^\circ\text{C}$ の間では、次のように近似され、

$$\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w = 21.90 - 3.162(31.06 + t)^{0.5} \quad (2)$$

となる。ここで、 $\delta^{18}\text{O}_c$ は方解石殻、 $\delta^{18}\text{O}_w$ は液相の酸素同位体比 (SMOW)、 t は水温 ($^\circ\text{C}$) である。もし、 $\delta^{18}\text{O}_w = 0$ の場合には、さらに式 3 へと変形される。

$$\delta^{18}\text{O}_c = 4.28 - 0.236t \quad (3)$$

サンゴのアラゴナイト骨格の酸素同位体比と現場の水温 (SST) および海水との間の関係式がいくつか報告されており、これまで発表されている中から代表的なものを Table 2 にまとめた。ここで、 $\delta^{18}\text{O}_a$ はアラゴナイト殻の酸素同位体比である。これらの式でどれくらい値が異なるのかを比べるために、*Porites lutea* でキャリブレーションされた式を用いて計算すると $\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w$ が -4.328 と同一条件の場合を想定しても Table 2-5 式だと 25.0°C 、Table 2-6 式だと 25.3°C 、Table 2-7 式だと 25.5°C 、Table 2-4 式だと 22.9°C 、Table 2-3 式だと 23.3°C となり、最大 2.6°C の差がでてしまう。このようにならばつきがあるので、現在のところ、それぞれの海域ごとに種もしくは属ごとに関係式を確認する必要がある。また、原理的にサンゴ骨格の酸素同位体比は水温と水の組成の両方に支配されるが、降水量が少ないガラパゴス諸島では酸素同位体比変動の 80 % 以上は水温によって支配されている (Dunbar et al., 1994)。一方、中部赤道太平洋のサンゴ礁では降雨の影響がかなり高いと予想されるので $\delta^{18}\text{O}$ のみで水温を復元することは難しい (Cole and Fairbanks, 1990; Cole et al., 1993)。

さて、サンゴ同様アラゴナイト骨格を作るものとしてシャコガイ (*Tridacna* 属など) があるが、この場合の関係式を式 4 に示した。

Table 2. Temperature dependency of oxygen isotope fractionations for coral skeletal aragonites.

Number	Equation	Remarks
(1)	$\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w = 0.594 - 0.209 \text{ SST}$	(<i>Porites lobata</i> in the Galapagos archipelago: McConnaughey, 1989)
(2)	$\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w = 0.665 - 0.205 \text{ SST}$	(<i>Pavona</i> the Galapagos archipelago: McConnaughey, 1989)
(3)	$\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w = -1.21 - 0.134 \text{ SST}$	(<i>Porites lutea</i> from Ishigaki Island, the Ryukyus: Mitsuguchi et al., 1996)
(4)	$\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w = 0.004 - 0.189 \text{ SST}$	(<i>Porites lutea</i> from Amedee, New Caledonia: Quinn et al., 1996)
(5)	$\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w = 0.146 - 0.179 \text{ SST}$	(<i>Porites lutea</i> from Orpheus Island, the Great Barrier Reef: Gagan et al., 1998)
(6)	$\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w = 0.447 - 0.189 \text{ SST}$	(density of 2.5 gcm^{-3} , <i>Porites lutea</i> from Orpheus Island, the Great Barrier Reef: Gagan et al., 1998)
(7)	$\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w = 0.002 - 0.174 \text{ SST}$	(density of 1.3 gcm^{-3} , <i>Porites lutea</i> from Orpheus Island, the Great Barrier Reef: Gagan et al., 1998)
(8)	$\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w = -0.826 - 0.156 \text{ SST}$	(<i>Porites australiensis</i> in Ishigaki Island: Suzuki et al., 1998)

$$\delta^{18}\text{O}_a - \delta^{18}\text{O}_w = 4.819 - 0.226 \text{ SST} \quad (4)$$

(Tridacna: Aharon et al., 1980; Aharon, 1983)

このシャコガイ殻は過去の環境をかなり正確に記録していると予想されており、殻には光の透過度の大小に起因する明暗バンドがみられる。暗色の部分は、酸素同位体比も大きくなることから、水温が低下した冬季に形成されたと考えられている (Pätold et al., 1991)。また、シャコガイの明暗バンドは単に年輪であるだけでなく、日輪に対応する微細構造を持ち、時間解像度が高いとの報告がある (蛭沼・中森, 1995)。しかしながら、シャコガイの寿命にはせいぜい 20 ~ 30 年間なので、連続的な記録も当然限られることとなり、長時間の時系列データを得ることは難しい。

3.2. サンゴ骨格中の Sr/Ca 比, Mg/Ca 比そして Mg/Sr 比

3.2.1. Sr/Ca 比による水温の推定

降水量や湧昇による海水の酸素同位体比の変化が相対的に大きい海域では、サンゴ骨格の酸素同位体比を温度のみに依存する間接指標 (proxy) として使うことはできない。そこで、ほぼ水温のみに依存する間接指標として最初に注目されたのが Sr (ストロンチウム)/Ca (カルシウム) 比である (Smith et al., 1979)。

炭酸カルシウム - 海水の系では、炭酸カルシウムに含まれる元素 Me に関する分配係数 (D_{Me}) は、

$D_{Me} = (\text{Me/Ca})_{\text{coral}} / (\text{Me/Ca})_{\text{seawater}}$ で表される。ここで、 $(\text{Me/Ca})_{\text{coral}}$ は骨格中での元素 Me の Ca に対するの活量比、 $(\text{Me/Ca})_{\text{seawater}}$ は海水中での元素 Me の Ca に対するの活量比である。サンゴや有孔虫のような生物の関与した系では、炭酸カルシウムが生成する母液の組成は海水とは異なっている可能性があり、さらに生物学的効果 (vital effect) (例, Erez, 1978) があるので上のような式で求められる D_{Me} は厳密には 'みかけ' の分配係数である。また、溶液中で単独のイオンの状態で存在しているのは通常一部であって、相当量は錯体として存在しているので、海水中の濃度をそのまま分配係数の式に用いることに

も問題がある。しかしながら、便宜上 D_{Me} の式は便利であるので、以下の議論においては 'みかけ' の分配係数を用いて行う。

さて、Sr の場合について考えてみると、海水の Sr/Ca 濃度比はほぼ一定で 8.6×10^{-3} であることが知られているので (Kinsman, 1969), Sr については上記の式は $(\text{Sr/Ca})_{\text{coral}} = 8.6 \times 10^{-3} \times D_{Sr}$ と変形することができる。Smith et al. (1979) では、原子吸光光度法を用いたので十分な分析精度を得ることができなかったが、Beck et al. (1992) は、表面電離型質量分析計 (TIMS) を使って同位体希釈法を採用してサンゴ骨格中の Sr, Ca 含有量を高精度で分析し、Sr/Ca 比の温度指標としての有用性を示した。これまで提案された Sr/Ca 比と水温との間の関係を Table 3 にまとめた。海水中の Sr および Ca は滞留時間が極めて大きいので、海水中の Sr/Ca 比も全海洋で均一であると予想されるので、骨格の Sr/Ca 比は塩分への依存性が極めて小さく、ほぼ水温のみに依存する指標と考えられている。この背景にある仮定は (1) 塩分が同じであるならどの海域でも Sr/Ca 比が同じであること、(2) 陸水、降水では Sr あるいは Ca 濃度が低く、海水と混合した場合には単純希釈となって Sr/Ca 比が同じであること、(3) 塩分の活量への影響より Sr/Ca 比の温度依存性の方がはるかに大きいことである。そこで、これらの一部でも欠けている場合には注意が必要である。例えば、古い石灰岩地帯を流域にもつ河川の河口に発達したサンゴの場合には、上記 (2) の条件が成立していないかもしれない。

Table 3 に掲げた式には微妙な差があり、一つの原因として種の違いが考えられる。Beck et al. (1994) と de Villiers et al. (1994) は *Porites lobata* を、McCulloch et al. (1994) では *Porites lutea* を使っている。しかし一方で、Alibert and McCulloch (1997) では、*Porites lobata*, *Porites lutea*, *Porites mayeri* の分析を行い、全体的に *Porites* 属の中の差については問題とならないという方向で議論している。

また、たとえ同じ種を用いても、McCulloch et al. (1994) がグレートバリアリーフから採取したサンゴ骨格の Sr/Ca 比を用いて水温変動を解析したところ、Beck et al. (1994) よりも de Villiers et al. (1994) の式を用いたほうが、実際の水温の年

Table 3. Temperature dependency of Sr/Ca ratios for coral skeletal aragonites.

Number	Equation	Remarks
(1)	$10^3 \text{ Sr/Ca (atomic)} = 10.479 - 0.06245 \text{ SST}$	(<i>Porites lobata</i> : Beck et al., 1994)
(2)	$10^3 \text{ Sr/Ca (atomic)} = 10.956 - 0.07952 \text{ SST}$	(<i>Porites lobata</i> : De Villiers et al., 1994)
(3)	$10^3 \text{ Sr/Ca (atomic)} = 10.286 - 0.0514 \text{ SST}$	(<i>Porites lutea & lobata</i> : Shen et al., 1996)
(4)	$10^3 \text{ Sr/Ca (atomic)} = 10.48 - 0.0615 \text{ SST}$	(<i>Porites lutea</i> : Alibert and McCulloch, 1997)
(5)	$10^3 \text{ Sr/Ca (atomic)} = 10.731 - 0.06800 \text{ SST}$	(<i>Porites lutea</i> : Gagan et al., submitted)

変動によく合うと報告している。また、冬期に形成される骨格は低温のため成長速度が小さくなる傾向があり、成長方向に粉末試料のサンプリングを行う際に、夏期と同じ幅で冬季の試料もとると時間解像度が粗くなる。これは、最低水温時に形成された部分の分析値を逃すこととなって、結果として、Sr/Ca 比-水温のキャリブレーションを行う際に誤差が生じる。長尺コアを解析する際には、サンゴ骨格の組成とコアを採取した海域の水温との対応を確認する必要がある。また、最近、シンクロトロン放射光による X 線結晶構造解析によって、サンゴ骨格にストロンチアナイト (SrCO_3) が存在していることが発見された (Gregeor et al., 1997)。骨格に含まれるストロンチウムのうち最大 40% までがストロンチアナイトの形で存在するという。ストロンチアナイトの含有量に季節性があるかどうか、種によって含有量は違うかなど、今後の検討が待たれる。

3.2.2. Mg/Ca 比, Mg/Sr 比による水温の推定

Sr/Ca 比以外にも水温との相関を示す間接指標として Mg/Ca 比が提案されている (Mitsuguchi et al., 1996)。この指標は有孔虫の方解石殻でも古くから検討されてきたが、サンゴ骨格の Mg/Ca 比が水温の推定法として確立するには検討すべき課題が幾つか残されている。その一つは、Mg がアラゴナイトの結晶格子の中のどこにはいつているのか不明である点に関係している。サンゴ骨格のアラゴナイト結晶を純水、弱酸などで洗浄していくと溶解 (リーチング) の程度に応じて Mg/Ca 比も変わってしまう。すなわち、Mg/Ca 比はクリーニングの度合いに応じて変化してしまう。しかも、同じアラゴナイトといっても、現在サンゴ礁に生息している‘新鮮な’サンゴ骨格と数千年前のサンゴ骨格のように続成過程で一部の結晶が方解石になりつつある‘古い’アラゴナイト結晶とは同じ洗浄過程を経ても異なった Mg/Ca 比を与えることが予想される。もう一つは、これまで Mg/Ca 比と水温の関係式が基本的に 2 つ発表されているが (Mitsuguchi et al., 1996; 1997, 1998), 例えばサンゴ骨格中の Mg/Ca 比として 4.375×10^{-3} という値が得られたとして Table 4-1 式を用いると 25.0°C , Table 4-2 式だと 29.5°C と、 4.5°C

Table 4. Temperature dependency of Mg/Ca and Mg/Sr ratios for coral skeletal aragonites.

Number	Equation	Remarks
Mg/Ca (atomic)		
(1)	$10^3 \text{ Mg/Ca (atomic)} = 1.15 + 0.129 \text{ SST}$	(<i>Porites lutea</i> in Siraho Reef: Mitsuguchi et al., 1996)
(2)	$10^3 \text{ Mg/Ca (atomic)} = -0.43 + 0.163 \text{ SST}$	(<i>Porites sp.</i> in Great Barrier Reef: Mitsuguchi et al., 1998)
Mg/Sr (atomic)		
(3)	$10^3 \text{ Mg/Sr (atomic)} = 0.0461 + 0.0177 \text{ SST}$	(<i>Porites australiensis</i> : Saito et al., submitted)

も異なった値を与えてしまう。この違いの明確な説明はなされていない。

Mg/Ca 比が Sr/Ca 比よりもサンゴ年輪研究の上で有利なところがあるとすれば、それは相対変動幅である。例えば、1 年間の水温が $20 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲で変動すると、Sr/Ca 比は $9.23 - 8.61 \times 10^{-3}$ だけ変化する (Table 3-1 式を用いた場合) ので相対変動幅は 7% になる。一方、Mg/Ca 比の場合に同様の計算をすると、その変動幅は $3.73 \sim 5.02 \times 10^{-3}$ となり相対変動幅は 29% となる。Sr/Ca 比で水温を精度よく推定するには表面電離型質量分析計を使用して Sr/Ca 比を求める必要があるが、これには多大な労力、時間を要する。一方、Mg/Ca 比の場合には相対分析誤差のみで 0.5% あるものの ICP-AES (Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry) を用いて比較的精度の高い水温の推定ができ、労力的に余裕があるため長尺コアなどで多数の分析を行う場合には大きな利点となる。

これをもう一歩進めると、周期表のアルカリ土類元素の中で最も離れた Sr と Mg の間で、Sr/Mg 比を求めれば相対変動幅はより一層大きいものが得られるはずである。単純な計算によると相対変動幅は 37% である。Mg/Sr 比と水温の関係式 (Table 4-2 式 3) が提案されている (斎藤ほか, 投稿中)。この意義づけをあえて熱力学的にするなら、先にも述べたように有孔虫殻やサンゴ骨格などの生物殻では Sr/Ca 比や Mg/Ca 比で“みかけ”の分配係数を定義できるので、Sr/Mg 比の場合にはこれら 2 つの分配係数の割り算 ($D_{\text{Mg}}/D_{\text{Sr}}$) という形で与えられる。しかしながら、有孔虫殻やサンゴ骨格では、生物学的効果に関係した速度論的効果の影響が大きいので、Sr/Ca 比, Mg/Ca 比, Mg/Sr 比も分配係数に基づく議論は形式的であり意味がない。実際にこれらの比を使って水温などを推定するには、海域ごとに水温-化学組成のキャリブレーションを行わなければならない。しかも Sr, Mg が結晶構造にどのように組み込まれているのかがわからない現状は、“みかけ”の分配係数を用いた議論の限界を表している。

これらの指標は、有孔虫の方解石殻でも古くから検討されて

きたが、サンゴ骨格と比べて外洋で生息するため水温などの実測データが不足し、関係式の確定が遅れていたが、近年室内での飼育した有孔虫殻の分析が進んでいる(例, Toyofuku *et al.*, 1996). これらの議論で生物学的効果に影響を与える重要な因子として、水温、塩分、栄養塩濃度、成長速度、水温、光量子、溶液中の有機物濃度が挙げられたが、これらはサンゴ骨格にも影響を与えている可能性が高く、Mg/Ca 比、Mg/Sr 比を実用化するためにはこれらの因子との関係を検証していくことが必要である。また、現在は 0.5mm 以下の厚さでサンゴ骨格を切り出し、粉末試料をクリーニングして、溶液化して分析する必要があるが、将来 ICP-MS (Inductively coupled plasma - mass spectrometry) に接続したレーザーアブレーションを用いて表面分析が行えるようになると、CaCO₃ という同じマトリックス中で濃度のオーダーが同じ程度の Mg と Sr を分析する方が容易で、Mg/Sr 比の有用性が高まる可能性が高い。

3.2.3. Sr/Ca 比- $\delta^{18}\text{O}$ による塩分の推定

骨格の酸素同位体比は水温と海水の酸素同位体比(あるいは塩分)の双方に依存し、Sr/Ca 比はほぼ水温のみに依存する。したがって、骨格の Sr/Ca 比から水温を推定し、骨格の酸素同位体比変動から温度による変化分を差し引けば、海水の同位体比の変化を知ることができる (McCulloch *et al.*, 1994). これは、酸素同位体比と Sr/Ca 比をパラメーターとしてもった連立方程式を解いて温度と海水の同位体比を求めることに相当する。

海水の同位体比から塩分への読み替えは、あらかじめ端成分(通常は、降雨あるいは河川水と海水)の同位体比と塩分を測定しておき、その間の関係式を求めておく必要があるが、サンゴ骨格から水温-塩分という海洋物理学的に最も基本的なパラメーターを抽出することができるという点で非常に注目されている。温度-水収支推定法については鈴木ほか(1998)に詳しいので、これらの解説を参照されたい。ここでは、温度の誤差が塩分推定の際にどの位誤差となつてくるのかについて考察する。

Beck *et al.* (1992) ではスパイクとして $^{42-43}\text{Ca}$ を使用して 95%以上の確度で Sr/Ca 比の相対精度は $\pm 0.03\%$ であった。一方、McCulloch *et al.* (1994) では質量分析計の都合で $^{42-44}\text{Ca}$ を使用しているのでその相対精度は $\pm 0.05\%$ となる。ここで、Sr/Ca 比(原子比)が 0.0090 の場合について Beck *et al.* (1994) の式を用いると 23.68°C という値が得られる。もし、分析誤差が 0.05%であると、水温推定の誤差は、 $23.68 \pm 0.07^\circ\text{C}$ となる。しかしながら、実際の誤差は、Sr/Ca 比-水温のキャリブレーション等の誤差が含まれるので全体として $\pm 0.3^\circ\text{C}$ (2σ) 程度と見積もられている。すると、酸素同位体比のもつ幅は、 $-4.23 \pm 0.06\%$ になる。もし、塩分 0 で $\delta^{18}\text{O}$ 値 -7% をもつ河

川水と、塩分 35 で $\delta^{18}\text{O}$ 値 -4.23% の海水が混合した場合には、塩分推定の誤差は 0.8 と計算される。そこで、これ以上の変動があれば、サンゴ礁内の陸水もしくは降水による塩分変動を探知できるということになる。

次に、Mg/Ca 比について同様の計算をすると、Mg/Ca 比を ICP-AES で測定した場合の分析誤差は 0.5%なので、水温推定の幅は $23.68 \pm 0.16^\circ\text{C}$ となり、Sr/Ca 比を表面電離型質量分析計で分析した場合の 2 倍程度となる。しかしながら、全体の水温推定誤差は 0.7°C 程度と思われるので、酸素同位体比のもつ幅は $-4.23 \pm 0.14\%$ となる。そして、Sr/Ca 比と同様の計算をすると塩分の誤差推定は 1.8 となる。Mg/Sr 比の場合にも同様な計算を行うと塩分の誤差推定は 1.4 となる。この約 1.5~2.0% という値は、実際のサンゴ礁での塩分と比較するとどのように評価されるであろうか? マジロ環礁での外洋と環礁内側の礁湖(ラグーン)での塩分勾配は最大で 0.4 しかない (Suzuki *et al.*, 1997)、白保サンゴ礁の満潮時の塩分の分布でも外洋と岸の間の塩分差は 2 がせいぜいで、パラオのラグーンでも外洋と礁湖との塩分勾配は小さい (Kawahata *et al.*, 1997b; 1998)。このような状況から推察すると、実際に間接指標から求めた水温-塩分計が適用できるサンゴ礁はかなり限られており、アジアモンスーンなどに伴う降水による塩分変動を求めるためには、サンゴ礁の外側から得られたサンゴ骨格から塩分変動を検出することは難しいので内側の礁湖(ラグーン)からサンゴ骨格を採取する必要がある。

3.2.4. 化石サンゴを用いた水温の推定

過去の水温を求めるためには、第一に海洋の Sr/Ca 比がこの期間を通じてあまり変わらなかったことが前提である。海洋全体での Sr と Ca の滞留時間は、それぞれ 5.1×10^6 年、 1.1×10^6 年である (Broecker and Peng, 1982)。これは全球的な海水の混合時間である約 1,500 年と比較するとずっと長いので、外洋での Sr/Ca 比の変動は小さかったものと推測できる。但し、現在の海洋でも局所的な小さな変動は確認されている (Brass and Turekian, 1972; 1974)。例えば、大西洋と太平洋の緯度方向の表層水の観測によると南緯 10 度から北緯 30 度にかけての海域で、この比は約 2%異なるので、 $2\sim 3^\circ\text{C}$ の誤差が生まれる可能性がある (de Villiers *et al.*, 1995)。また、氷期・間氷期のスケールでは海底に沈積する炭酸塩の溶解強度が大きく変化することが知られている (Farrell and Prell, 1989)。もし、この変化が全海洋の 10%の海域で起こると、Sr/Ca 比は 0.45%変化する可能性があり、これは温度にして 0.5°C の誤差をもたらす。特に、この効果は西カロリン海盆のような低緯度海域での孤立海盆で湧昇が起こった場合に効くかもしれない (Kawahata *et al.*,

1997a). バヌアツ (Vanuatu) で掘削されたサンゴ化石年輪の Sr/Ca 比の結果は, 10,200 年前 (放射性炭素年代) には, 海水温の平均は 21°C, 年変動は 4.5°C と, 現在の平均水温約 26.5°C で変動幅 3°C と比較すると大きくシフトしていたことを示している. この水温差は緯度方向に換算すると約 5 度に相当し, CLIMAP (Climate: Long-Range Investigation, Mapping and Prediction, 1976) の結果とはかなり異なっている. なぜなら, CLIMAP によると最終氷期最盛期である約 18,000 年前のこの海域の表層水温は現在とほとんど違わなかったからである (CLIMAP Project Members, 1976). 一方, 陸上の雪線に基づく赤道域の気温は氷期最盛期にも間氷期への移行期でも低かったと推測されている (Rind and Peteet, 1985; Seltzer, 1990; Broecker and Denton, 1990).

この食い違いは解決されておらず, もしかするとサンゴ骨格の記録の方が正しい値を与えていた可能性がある. しかし, ある特殊な環境下ではサンゴ骨格の成長速度が Sr/Ca 比に影響を与え, しいては誤った水温推定に至る事があると指摘されている. 例えば, *Pavona clavus* について成長速度の異なった断面についてサンゴ骨格を分析した結果によると, 酸素同位体比ばかりでなく Sr/Ca 比でも成長速度依存性が認められている (de Villiers *et al.*, 1995). 成長速度が 6 mm yr⁻¹ と 14 mm yr⁻¹ の場合の Sr/Ca 比の温度依存性は式 5, 式 6 と与えられている.

$$10^3 \text{Sr/Ca} (6 \text{mm yr}^{-1}) = 10.25 - 0.0417 \text{SST} \quad (5)$$

$$[r^2=0.79]$$

$$10^3 \text{Sr/Ca} (14 \text{mm yr}^{-1}) = 9.92 - 0.0331 \text{SST} \quad (6)$$

$$[r^2=0.53]$$

そこで, もし, 氷期に成長速度が 6 mm yr⁻¹ まで下がった状態でサンゴが 25°C で成長するとその Sr/Ca 比は 9.21 になるはずである. これを間氷期に速度が 14 mm yr⁻¹ まで上がった時の式を用いて水温を推定すると 21.5°C で形成されたとなってしまう 3.5°C も下がった計算値を与えてしまう. これは酸素同位体比にもあてはまり (de Villiers *et al.*, 1995), 実態とかけはなれた推定値を生むおそれがあることを示している. 但し, グレートバリアリーフなどから得られたサンゴ骨格試料などでは, 成長依存性はほとんど認められないので (Alibert and McCulloch, 1997), この de Villiers *et al.* (1995) が扱った試料は水深 14 m と深い所から採取されたため, 利用できる光子の量も制限されるため共生藻などの活動が通常と異なっていたかもしれない, 非常に特殊なケースであると取り扱うことができないかもしれない (McCulloch, personal communication).

4. サンゴ骨格中の微量成分と海洋環境の推定

サンゴ骨格中の微量金属は, 湧昇, 風送塵, 一次生産, 酸化-還元の間接指標として使用できる潜在性を有している. ここでは, 幾つかの指標について整理するが, その含有量は, 先に述べた Sr, Mg の濃度 (1,000ppm のオーダー) より 2 ~ 4 桁小さいので, 現時点では分析値の信頼性が確立していない元素もある. また, 微量金属の分析ではクリーニングを含めて非常に手間がかかるため, 時間解像度も粗くなる (春夏秋冬を代表する位の年あたり 4 データ) 傾向がある.

4.1. カドミウム (Cd)

カドミウムは栄養塩のよい指標とされている. 実際, さまざまな場所の表層水およびさまざまな水深の海水中の Cd 濃度は, リン酸や硝酸濃度と非常に高い正の相関のあることが知られている (Boyle *et al.*, 1976; Bruland *et al.*, 1978; Bruland, 1980). 中部北太平洋の貧栄養海域での典型的な表層水における Cd 濃度は 2 pmol kg⁻¹ であるが, カリフォルニア沖の湧昇帯ではその値は約 50~160 pmol kg⁻¹ まで上昇する (Bruland, 1980). 深層水のリン酸濃度と底生有孔虫殻中の Cd 含有量との正の相関は, 過去の深層水の栄養塩の推定に応用されてきた (Boyle, 1988a, b).

ガラパゴス諸島の東端に位置するサン・クリストバル島 (San Cristóbal) のプンタ・ピット (Punta Pitt) 測点から得られたサンゴ骨格の Cd/Ca 比は表層水温と逆相関を示している (Fig. 6). 深いところの海水は冷たく, 栄養塩濃度も高いので, 骨格の Cd/Ca 比の増大は湧昇によるものと解釈されている (Shen *et al.*, 1987; Lea *et al.*, 1989). 海水中の Cd 濃度 ([Cd]) とリン酸濃度 ([PO₄]) との関係は東赤道太平洋の水深 0 ~ 60m までの範囲では, 正の相関を示している (式 7).

$$[Cd] (\text{pM}) = -16 + 105 [PO_4] (\mu\text{M}) \quad (7)$$

$$[PO_4 < 1.3 \mu\text{M}; r^2 = 0.80]$$

Ca と Cd のイオン半径はそれぞれ 1.12Å, 1.10Å と非常に類似しているので, Cd の“みかけ”の分配係数 (D_{Cd}) は 1.0 位であろうと予想されている (Shen *et al.*, 1987). そこで, プンタ・ピットのサンゴ骨格に含まれる Cd/Ca 比は 1.7 ~ 16.5 nmol mol⁻¹ なので, これから計算される海水中の Cd 濃度の平均は 53pM となり, 式 7 からリン酸濃度は 0.7μM と計算される. この値は, この海域の 0 ~ 25 m の間の水深から実測されたリン酸の平均濃度 0.77 μM とよい対応をしている (Shen *et al.*, 1992).

さて, サンゴが生息するような海洋表層での $\Delta[Cd]/\Delta[PO_4]$ は 105 (pM/μM) で, 深層をも含めた全海洋での $\Delta[Cd]/\Delta[PO_4]$

Fig. 6. Quarterly SST from 1960 to 1985 at Puerto Chicama, Peru and raw coral tracer data series from Punta Pitt, San Cristobal Island, Galapagos Islands. SST is plotted positive upward. Tracers are plotted such that El Niño conditions appear as positive deviations ($\delta^{18}\text{O}$, Ba/Ca, Cd/Ca are reversed; $\delta^{13}\text{C}$ and Mn/Ca are normal). Nine El Niño events of "moderate" (lighter stipple) to "strong" intensity (darker stipple) are indicated (modified from Shen *et al.*, 1992).

の平均値 210 (pM/ μM) (Boyle, 1988a) と比較すると 50% しかないならない。このことは深層と比べて海洋表層では、Cd よりもリン酸の方がより効率的に再生されることを示唆している。次に、表層水のリン酸濃度と表層水温 ($^{\circ}\text{C}$) の関係については式 8 と報告されている。

$$[\text{PO}_4] = 4.35 - 0.178\text{SST} \quad (8)$$

$$[r^2 = 0.97]$$

これらの式 7 と式 8 から水温、リン酸濃度、Cd 濃度の関係を考察することができる。式 8 では表層水温が 24.5°C になるとリン酸濃度はゼロになってしまう。暑い季節やエルニーニョ時には、サンゴの生育域ではこれより高い水温になることが知られている。平均的な Cd/Ca 比の年変動は 3 nmol mol^{-1} なので、 D_{Cd} を 1.0 と仮定すると海水中の Cd 濃度の年変動は 30 pM、リン酸の変動幅は $0.29 \mu\text{M}$ と計算される (式 7)。次に、式 8 の 0.178 という $\Delta[\text{Cd}]/\Delta[\text{PO}_4]$ の傾きを採用すると、水温

Fig. 7. Skeletal Cd/Ca atomic ratios in *Diploria strigosa*, North Rock, Bermuda. Annual determinations are in most cases triplicate analyses or better with resulting 1σ error bars. US production records of primary zinc and cadmium: 1850 to the present (modified from Shen *et al.*, 1987).

変動幅は 1.6°C と計算される。一方、水温変化は酸素同位体比からも求めることができ、その変動幅は 2.2°C とかなり大きくなってしまふ。一般に、水温推定の精度は酸素同位体比によるものの方が高いので、このような差は、 24°C 付近の高温では、 $\Delta[\text{Cd}]/\Delta[\text{PO}_4]$ の傾きをもっと小さいことに原因があるのかもしれない (Shen *et al.*, 1992)。

サンゴ骨格中の Cd/Ca 比は風送塵によって運搬された重金属の指標となることもある。湧昇等が認められないバミューダ (Bermuda) のノースロック (North Rock) で採取された *Diploria strigosa* の Cd/Ca 比は最小が約 $0.3 \text{ nmol mol}^{-1}$ 、最大が $1.3 \text{ nmol mol}^{-1}$ で変化するが、極大を示す時期は 1916 年から 1932 年、1942 年から現在までである (Fig. 7)。もともと歴史的には Cd は、亜鉛、量的にはずっと少ないが鉛や銅の精錬の過程ででてくる副産物である。通常、鉛-亜鉛、銅-亜鉛鉱床の Cd/Zn 比率は $0.3 \sim 0.7 \text{ wt.}\%$ である。亜鉛の生産は 1910 年に急激に増加し、世界恐慌にあたる 1932 年に激減している。サンゴ骨格中の Cd/Ca 比の 1916 年から 1923 年の間の極大はこの亜鉛の生産に帰することができる。亜鉛の精錬で放出され

る Cd の量はその後公害除去システムの確立で改善されたので、1970 年の亜鉛の生産は 100 万トンにも達しているものの 1970 年代には年輪の Cd/Ca 比は 1916 年のレベルまで減少している (Shen *et al.*, 1987).

4.2. バリウム (Ba)

サンゴ骨格中のバリウム (Ba) は、 ^{135}Ba をスパイクとして加えて $^{135}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$ 比を ICP-MS で測定して求められる (Lea *et al.*, 1989). この方法による相対精度 (1σ) はバリウムで 0.9%, カルシウムで 1.0%, Ba/Ca 比で 1.0% である. サンゴ骨格と海水との Ba の“みかけ”の分配係数 (D_{Ba}) は、バミューダ (Bermuda) で採取された *Diploria strigosa* の場合 1.27 ± 0.03 , ガラパゴス諸島で $D_{Ba} = 1.41 \pm 0.14$ である (Lea *et al.*, 1989). ガラパゴス諸島のサンゴ骨格中の Ba/Ca 比は 4.0 ~ 4.8 で変動するので、 D_{Ba} の値として 1.27 を採用すると、表層水の Ba 濃度は $32 \sim 38 \text{ nmol kg}^{-1}$ となり、太平洋での表層水温水の 34 nmol kg^{-1} とも整合的である (Ostlund *et al.*, 1987; Lea and Spero, 1992). 大西洋での表層水温水の Ba 濃度は 41 nmol kg^{-1} で、太平洋より高くなっているが、これは河川からの流入量が多いためと考えられている.

Ba も Cd 同様栄養塩の指標と考えられているが、水深 0~100 m の海洋表層での Ba の滞留時間は 13 年と計算されており、リン酸などの栄養塩と比べると 10 倍程度長くなっている (Lea and Boyle, 1991). このことは、湧昇帯の中心から離れるにつれて表層水にリン酸などが欠乏しても、バリウムは依然として存在しているということを示唆している. この傾向は Ba と Cd との関係にもあてはまり、水深に対する濃度勾配は Ba より Cd の方がきつくなっている、湧昇帯では Cd 分布は Ba よりずっと中心域に限定されることを意味している. ガラパゴスのサン・クリストバル島 (San Cristobal Island) のプナ・ピット測点の *Pavona clavus* では、Cd/Ca 比は約 4 倍も変化しているのに対し Ba/Ca 比は 20% しか変化していない (Fig. 8) (Lea *et al.*, 1989).

Ba はアルカリ土類元素であるので、Sr と同様温度依存性があるかもしれないと指摘されている (Shen *et al.*, 1992). もし、水温の年変動が 6°C だとすると、サンゴ骨格中の Ba/Ca 比の変動幅である 20% の 5 分の 1 に相当する 4% が水温変化によって変化している可能性がある.

4.3. マンガン (Mn)

海洋のマンガン (Mn) はさまざまな因子によって支配されている. 沿岸域では河川からの溶存・粒子状物質の供給、陸棚堆積物の再堆積、大気からの風送塵によるが重要である (Bender *et*

Fig. 8. Comparison of Ba/Ca (solid line) and Cd/Ca (broken line) in the Punta Pitt coral record over the time period 1965-1978 (modified from Lea *et al.*, 1989).

al., 1977; Landing and Bruland, 1980). 一方、陸から離れた海域では表層水中の Mn は風送塵の供給で影響され (Kremling, 1985), 水柱では酸化-還元状態によって粒子状と溶存状態との交換が起こる (Spencer and Brewer, 1971). 中央海嶺近傍では、熱水起源の Mn の供給と、熱水プリュームによる遠方への輸送が重要である (Von Damm *et al.*, 1985). 一般に、外洋域では Mn の濃度は、表層水で最大値を示し、躍層以深で減少するので、湧昇が活発なところでは濃度は比較的低くなる. 例えば、パナマ海盆の表層水中の Mn 濃度は $2.5 - 3.0 \text{ nmol kg}^{-1}$ であるが (Klinkhammer and Bender, 1980), ガラパゴス島周辺では湧昇があるためこれより低い値をとるものと推定されている. 通常、外洋表層水の Mn 濃度は沿岸水よりも値が低く、中部赤道太平洋 (0°S , 160°W) では 0.5 nmol kg^{-1} と非常に低い値を示すが、El Niño 時にはパナマ海盆の海水がエルニーニョ海流によって中部太平洋にまで運搬されるので、湧昇も抑制され、Mn 値は極大をもつようになる (Landing and Bruland, 1987).

これまで報告されているサンゴ骨格中の Mn 含有量の最大値は、パナマ湾で $350-1030 \text{ nmol mol}^{-1}$, 南西カリブ海のトバゴで $300-340 \text{ nmol mol}^{-1}$ といったところで、最小値は、西部赤道太平洋のタラワで 23 nmol mol^{-1} , バミューダで $18-30 \text{ nmol mol}^{-1}$ である. 西太平洋の台湾のナンワン湾 (Nanwan Bay) やフィリピンのガト島も高い値を示しており、それぞれ $360 \text{ nmol mol}^{-1}$, $220 \text{ nmol mol}^{-1}$ で、東南アジアからの風送塵と陸棚水から多量の Mn の供給によるものとされている.

ガラパゴス諸島の西端に位置するイサベラ島 (Isabela Island) の *Pavona clavus* で 1946 年-1953 年までの期間にわたり Mn/Ca 比が報告されている. El Niño 状態でなかった 1946-

Fig. 9. Quater-annual trace metal/calcium (Cu/Ca, Mn/Ca, Cd/Ca and Pb/Ca) ratios and $\delta^{18}\text{O}$ for a modern Hood Island coral (1964-1973). Results are plotted as means $\pm 1\sigma$ error vs. assigned band age (modified from Linn *et al.*, 1990).

1950年には顕著な季節変動が観察され、低い Mn/Ca 比はたぶん湧昇が強くなったためと解釈されている。 $\delta^{13}\text{C}$ にも Mn/Ca 比程ではないが季節変動が観察され、Mn/Ca 比が極大時に $\delta^{13}\text{C}$ は極小をもつ傾向が認められる。同じ試料で分析された Cd/Ca

比と $\delta^{18}\text{O}$ との間には季節変動はあまり認められない。El Niño 状態であった 1951 年には Mn/Ca 比、Cd/Ca 比ともに季節変動は中断している。

一方、ガラパゴス諸島の東に位置するフッド島 (Hood Island) では 1964-1973 年までの期間にわたってサンゴ骨格の $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、Cd/Ca 比、Mn/Ca 比が分析され、Cd/Ca 比と $\delta^{18}\text{O}$ との間には季節変動が認められ、湧昇の変動に呼応していると解釈されている。一方、Mn/Ca 比は明瞭な季節変動も示していない (Fig. 9) (Linn *et al.*, 1990)。Mn/Ca 比の平均値は、イサベラ島の方がフッド島より約 50% 小さいので、周辺の海洋環境を反映していると考えられるが、今のところ明確な原因は不明で、海洋環境の地域性と年輪との接点を十分につめることが求められる。

ガラパゴス諸島の東に位置するサン・クリストバル島ブンナビットでは、水温と $\delta^{13}\text{C}$ との間に正の相関が認められ、水温が高い状態の時期には、雲も少なく、日射量が多いため、光合成が活発になり、 $\delta^{13}\text{C}$ が増加するものと解釈されている (Fig. 6) (Shen *et al.*, 1992)。

1604 年から 1954 年までの約 350 年間にわたるガラパゴスのサンゴ骨格 (*Pavona clavus*) 中の Mn/Ca 比は長期トレンドとして年あたり $0.15 \text{ nmol mol}^{-1}$ の割合で下がっていることを示しており、全期間の減少幅は 20 - 30% となっている (Fig. 10)。これを説明するために 3 つの可能性が指摘されている。第 1 は実験上の問題で、アラゴナイト結晶格子のみに入っている Mn を抽出するクリーニング操作の問題、第 2 はガラパゴス諸島のテクトニックなものとの関連した海底火山活動に伴う Mn 供給量の変化、第 3 は長期間の大気/海洋の物質輸送の変動である。なお、同じコアは Linn *et al.* (1990) でも報告されており、ガラパゴス諸島の *Pavona clavus* の 1600 年から 1725 年までの分析結果は、1600 年代と 1700 年代初頭には Mn/Ca 比は、現在の $<100 \text{ nmol mol}^{-1}$ という値と比べて概して高く $200 \text{ nmol mol}^{-1}$ となっていて、小氷期に貿易風が強まったことを示唆している (Fig. 11)。Shen *et al.* (1991) と Linn *et al.* (1990) は同じ海域から採取したサンゴ骨格を分析しているものの、前者は後者より系統的に 30% 低い値を報告している。Mn の分析では、Mn を共沈させるために Co-APDC 錯体を使うが、これは pH 依存性が高い。そこで、試料と標準液との間で微妙に条件が異なると回収効率が変化するため、結果として異なった Mn/Ca 比が得られるものと考えられており、微量成分の分析が未だ確立していないことを示している。

Fig. 10. Annual determined Mn/Ca atomic ratios in uplifted *P. clavus* (UR-1) during period 1604-1953. Large peak band-dated at 1822 is a hypothesized response to the eruption of Fernandina caldera in 1825 (modified from Shen *et al.*, 1991).

4.4. 銅 (Cu) と鉛 (Pb)

銅 (Cu) は表層で極小となり深さとともに濃度が大きくなる元素で、典型的な表層水の濃度は外洋で 0.5 nmol kg^{-1} 、アメリカ合衆国西海岸で $>1 \text{ nmol kg}^{-1}$ である (Bruland, 1980).

ガラパゴス諸島のフッド島 (Hood Island) のサンゴ骨格中の Cu/Ca 比は 1964-1973 年までの期間 $20 - 70 \text{ nmol mol}^{-1}$ の幅で変動している。この期間全体として減少の傾向があり、その原因として表層水からのスカベンジングの増加が指摘されている (Fig. 9) (Linn *et al.*, 1990). また、ガラパゴス諸島のウルビナ湾 (Urvina Bay) のサンゴ骨格中の Cu/Ca 比は、1604 - 1725 年の約 120 年間で $20 - 40 \text{ nmol mol}^{-1}$ となっており、値そのものも低く、変動幅も小さかったという特徴を示しているが、なぜそうなったかは今のところ不明である (Fig. 11) (Linn *et al.*, 1990).

鉛 (Pb) の水柱 (water column) での分布は、表層下で最大となり、その後深さとともに濃度は減少するものの、水深 2.5km 以深では値はほぼ一定の値となる。このパターンは鉛が風送塵起源であるとともにスカベンジング (scavenging) によって支配されていることを示している (Flegal and Patterson, 1983). ペルー沖の表層水の鉛の濃度は約 $20 - 50 \text{ pmol kg}^{-1}$ で、典型的な外洋水の値は約 20 pmol kg^{-1} である。フッド島 (Hood Island) のサンゴ骨格中では、1964-1973 年までの 10 年間の Pb/Ca 比は $6 - 9 \text{ nmol mol}^{-1}$ で、減少する傾向を示しており表層水からのスカベンジングが増加したのではないかと指摘されている (Fig. 9) (Linn *et al.*, 1990). 一方、ウルビナ湾 (Urvina Bay) の 1618 - 1725 年のサンゴ骨格中の Cu/Ca 比は $1 - 5 \text{ nmol mol}^{-1}$ である (Fig. 11) (Linn *et al.*, 1990). パミューダの *Diploria*

Fig. 11. Annually sampled trace metal/calcium (Cu/Ca, Mn/Ca and Pb/Ca) ratios for a seveneenth-century Urvina Bay coral (1600-1725). Results are plotted as mean values of annual replicate samples (modified from Linn *et al.*, 1990).

strigosa のサンゴ骨格では Pb/Ca 比は約 $3 - 55 \text{ nmol mol}^{-1}$ と大きく変化する、1970 年位に極大をもっており、北米の工業活動の影響によるものと解釈されている (Shen and Boyle, 1988a, b).

4.5. 蛍光バンドと有機物

グレートバリアリーフの河口付近のサンゴ骨格には高密度骨格内に黄-緑色の蛍光バンドのあることが知られていて (Isdale, 1984), これはモンスーンに伴う降雨によって河川流量が増大す

るオーストラリアでの夏季(1-3月)に形成され、分子量が比較的小さい(<10,000) フミン酸(fulvic acid)の寄与が大きいと報告されてきた(Boto and Isdale, 1985). さて、サンゴ骨格には2種類の蛍光バンドがある:1) 紫外線下で、骨格全体に広がる青系のバックグラウンド的な蛍光バンド、2) オレンジ黄色系で不定期に存在する明瞭な蛍光バンド. 先のIsdale (1984)の指していたのは後者のオレンジ黄色系の蛍光バンドである. これまでもサンゴ骨格の蛍光バンドの成因については、河川起源の有機物に起因するという説に多くの反論があったが、最近、サンゴ骨格の蛍光バンドはサンゴ骨格表面の微小空隙や表面粗度などの物性によって生じるもので基本的には有機物とは無関係だという説が浮上している(Barnes, personal communication). 説明可能な因果関係は、洪水によりサンゴの生息環境が悪化し、石灰化が低下して、骨格密度が小さくなり、それによって生じた微小空隙や表面粗度が紫外線下で蛍光を発生させるというものである.

5. まとめ

西太平洋暖水塊周辺地域に属する熱帯海域には、アジア・インドモンスーンや ENSO などの数年スケールで変動する大気と海洋の変動現象がみられ、これらは全球的な大気と海洋変動にも大きな影響を与えている. サンゴ骨格はアラゴナイト結晶から成っており、高時間解像度(約1週間単位)で海洋環境の復元する潜在能力をもっている.

1. サンゴ骨格の $\delta^{18}\text{O}$ は水温と塩分(降雨、陸水の寄与による海水組成の変化)によって支配されている. 西太平洋のサンゴ礁では、降雨の影響があるので、 $\delta^{18}\text{O}$ の解釈には注意が必要である.

2. サンゴ骨格組成の $\delta^{18}\text{O}$ 、Sr/Ca比、Mg/Ca比、Mg/Sr比から海洋環境を復元するには、海域ごとに生物学的効果(vital effect)を考慮してキャリブレーションを行う必要がある.

3. 塩分の復元を行うためには、Sr/Ca比を測定して精度の高い温度推定が不可欠である. これを行うには表面電離型質量分析計による分析となるが、これには手間がかかり、この方法で数百年の環境復元をすることは事実上不可能である. そこで、他の間接指標を確立する必要がある.

4. サンゴ骨格中の微量金属の測定は始まったばかりで、現時点では測定値そのものの信頼性も確立していないものもある. しかし、環境指標となるべきものもあるのでさらなる間接指標の開発が望まれる.

謝辞

本稿を準備するにあたって、工業技術院特別研究「地球環境

の変遷に対する海洋物質循環の影響解明の研究」および科学技術振興調整費「炭素循環に関するグローバルマッピングとその高度化に関する国際共同研究」の研究費を使用した. 2人の査読者にコメントを頂き、原稿が改善された.

References

- Aharon, P. (1983): 140,000-yr isotope climatic record from raised coral reefs in New Guinea. *Nature*, **304**, 720-723.
- Aharon, P., Chappell, J. and Compston, W. (1980): Stable isotope and sea-level data from New Guinea supports Antarctic ice-surge theory of ice ages. *Nature*, **283**, 649-651.
- Alibert, C. and McCulloch, M.T. (1997): Strontium/calcium ratios in modern Porites corals from the Great barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: Calibration of thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanogr.*, **12**, 345-363.
- 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.
- Beck, J.W., Edwards, R.L., Ito, E., Taylor, F.W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P. and Henin, C. (1994): Errata to Beck et al. (1992). *Science*, **264**, 891.
- Bender, M.L., Klinkhammer, G.P. and Spencer, D.W. (1977): Manganese in seawater and the marine manganese balance. *Deep-Sea Res.*, **24**, 799-812.
- Boto, K.G. and Isdale, P. (1985): Fluorescent bands in massive corals result from terrestrial fluvic acid inputs to nearshore zone. *Nature*, **310**, 396-397.
- Boyle, E.A. (1988a): Cadmium: chemical tracer of deep-water paleoceanography. *Paleoceanography*, **3**, 471-489.
- Boyle, E.A. (1988b): The role of vertical chemical fractionation in controlling late Quaternary atmospheric carbon dioxide. *J. Geophys. Res.*, **93**, 15,701-15,714.
- Boyle, E.A., Sclater, F. and Edmond, J.M. (1976): On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, **63**, 42-44.
- Brass, G.W. and Turekian, K.K. (1972): Strontium distributions in sea water profiles from the GEOSECS I (Pacific) and GEOSECS II (Atlantic) test stations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **16**, 117-121.
- Brass, G.W. and Turekian, K.K. (1974): Strontium distribution in GEOSECS oceanic profiles. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **23**, 141-148.
- Broecker, W.S. and Peng, T.-H. (1982): *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, New York.
- Broecker, W.S. and Denton, G.H. (1990): The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles. *Quat. Sci. Rev.*, **9**, 305-341.
- Brown, J., Colling, A., Park, D., Philips, J., Rothery, D. and Wright, J. (1989) Ocean circulation. In Bearman, G. eds. Pergamon Press, Oxford, pp.238.

- Bruland, K.W., Knauer, G.A. and Martin, J.H. (1978): Cadmium in Northeast Pacific waters. *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 618-625.
- Bruland, K.W. (1980): Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **47**, 176-198.
- CLIMAP Project Members (1976): The surface of the ice-age earth. *Science*, **191**, 1131-1136.
- Cole, J.E. and Fairbanks, R.G. (1990): The southern oscillation recorded in the $\delta^{18}\text{O}$ of Corals from Tarawa Atoll. *Paleoceanogr.*, **5**, 669-683.
- Cole, J.E., Fairbanks, R.G., Shen, G.T. (1993): Recent Variability in the Southern Oscillation: Isotopic Results from a Tarawa Atoll Coral. *Science*, **260**, 1790-1793.
- Crowley, T.J., Quinn, T.M., Taylor, F.W., Henin, C., Joannot, P. (1997): Evidence for a volcanic cooling signal in a 335-year coral record from New Caledonia. *Paleoceanogr.*, **5**, 633-639.
- de Villiers, S., Shen, G.T., 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.
- de Villiers, S., Nelson, B.K. and Chivas, A.R. (1995): Biological controls on coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ reconstructions of sea surface temperature. *Science*, **269**, 1247-1249.
- Dunbar, R.B., Wellington, G.M., Colgan, N.W., Glynn, P.W. (1994): Eastern Pacific climate variability since 1600 A.D.: stable isotopes in Galapagos corals. *Paleoceanogr.*, **9**, 291-315.
- Erez, J. (1978): Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature*, **273**, 199-202.
- Farrell, J.W. and Prell, W.L. (1989): Climatic change and CaCO_3 preservation: an 800,000 year bathymetric reconstruction from the central equatorial Pacific Ocean. *Paleoceanography*, **4**, 447-466.
- Flegal, A.R. and Patterson, C.C. (1983): Vertical concentration profiles of lead in the central Pacific at 15°N and 20°S . *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**, 19-32.
- Gagan, M.K., Ayliffe, L.K., H. David, Cali, J.A., Mortimer, G.E., Chappell, J., McCulloch, M.T., and Head, M.J. (1998): Temperature and surface-ocean water balance of the Mid-Holocene tropical western Pacific. *Science*, **279**, 1014-1018.
- Gregor, R.B., Pingitore, E., Jr., Lytle, F.W. (1997): Strontianite in coral skeletal aragonite. *Science*, **275**, 1452-1454.
- 蛭沼紀江・中森 亨 (1995): シャコガイに記録された環境変動の解析. 月刊地球, **17**, p.1-6.
- Isdale, P. (1984): Fluorescent bands in massive corals record centuries of coastal rainfall. *Nature*, **310**, 578-579.
- Kawahata, H., Ahagon, N. and Eguchi, N. (1997a): The fluctuation of carbonate preservation in the deep sea of the Caroline Basin during the last 300kyr. *Geochem. J.*, **31**, 85-103.
- Kawahata, H., Suzuki, A. and Goto, K. (1997b): Coral reef ecosystem works as a source of atmospheric CO_2 : evidence from PCO_2 measurements of surface waters of Palau Barrier Reef and Majuro Atoll, Western Pacific Ocean. *Coral Reefs*, **16**, 261-266.
- Kawahata, H., Saito, I. and Suzuki, A. (1998): Nutrient input by terrestrial water in Shiraho fringing reef, the western Pacific. (Submitted).
- Kinsman, D.J. (1969): Interpretation of Sr^{2+} concentrations in carbonate minerals and rocks. *J. Sediment. Petrol.*, **39**, 486-508.
- Klinkhammer, G.P. and Bender, M.L. (1980): The distribution of manganese in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**, 361-384.
- Knox, R. and Halpern, D.J. (1982): Long Kelvin wave propagation of transport variations in Pacific Ocean Equatorial Currents. *J. Mar. Res.*, **40**, 329-339.
- Kremling, K. (1985): The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminum in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep-Sea Res.*, **32**, 531-555.
- Landing, W.M. and Bruland, K.B. (1980): Manganese in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**, 45-56.
- Landing, W.M. and Bruland, K.B. (1987): The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 29-43.
- Lea, D.W. and Boyle, E.A. (1991): Barium in planktonic foraminifera. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3321-3331.
- Lea, D.W., Shen, G.T. and Boyle, E.A. (1989): Coralline barium records temporal variability in Equatorial Pacific upwelling. *Nature*, **340**, 373-376.
- Lea, D.W. and Spero, H.J. (1992): Experimental determination of barium uptake in shells of the planktonic foraminifera *Orbulina universa* at 22°C . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2673-2680.
- Linn, L.J., Delaney, M.L. and Druffel, E.R.M. (1990): Trace metal contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: Records of seasonal and annual variations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 387-394.
- McCounaughy, T. (1989) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. cosmochim. Acta*, **53**, 151-162.
- McCulloch, M.T., Gagan, M.K., Mortimer, G.E., Chivas, A.R. and Isdale, P.J. (1994): A high-resolution Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982-1983 El Niño. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2747-2754.
- Meehl, G.A. (1993): A coupled air-sea biennial mechanism in the tropical Indian and Pacific regions: Role of the ocean. *J. Climate*, **6**, 31-41.
- Meehl, G.A. (1994): Coupled land-ocean-atmosphere processes and South Asian monsoon variability. *Science*, **266**, 263-267.
- 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., Abe, O., Uchida, T. and Isdale, P.J. (1997): Mg/Ca ratio of coral skeletons as a paleothermometer. *Proceedings of the 8th International Coral Reef Symposium*, 1701-1706.
- Mitsuguchi T., Matsumoto E., Uchida T., Kawana T., and Isdale P. J. (1998): An attempt to recover middle Holocene sea surface temperature in Okinawa region from coral Mg/Ca and Sr/Ca ratios. *Proc. 3rd Int. Mar. Sci. Symp. Tokyo*, 50-56.

- O'Neil, J.R., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, **51**, 5547-5558.
- Ostlund, H.G., Craig, H., Broecker, W.S. and Spencer, D.W. (1987): GEOSECS Atlantic, Pacific, and Indian Ocean Expeditions, vol. 7, National Science Foundation, Washington, D.C..
- Pätzold, J., Heinrichs, J.P., Wolschendorf, K. and Wefer, G. (1991): Correlation of stable oxygen isotope temperature record with light attenuation profiles in reef-dwelling *Tridacna* shells. *Coral Reefs*, **10**, 65-69.
- Quinn, T. M., Taylor, F. W., Crowley, T. J. and Link, S.M. (1996): Evaluation of sampling resolution in coral stable isotope records: A case study using monthly stable isotope records from New Caledonia and Tarawa. *Paleoceanography*, **11**, 529-542.
- Rind, D. and Peteet, D. (1985): Terrestrial conditions at the Last glacial maximum and CLIMAP sea-surface temperature estimates: are they consistent? *Quat. Res.*, **24**, 1-22.
- 斎藤 出, 鈴木 淳, 川幡穂高, 塚本 斉, Janice M. Lough, 中森 亨: 琉球列島瀬底島産のハマサンゴ骨格を用いた水温復元: 水温指標としての Mg/Sr 比. 海の研究. (投稿中).
- Seltzer, G.O. (1990): Recent glacial history and paleoclimate of the Peruvian-Bolivian Andes. *Quat. Sci. Rev.*, **9**, 137-152.
- Shen, G.T. and Boyle, E.A. (1988a): Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually banded corals. *Chem. Geol.*, **67**, 47-62.
- Shen, G.T. and Boyle, E.A. (1988b): Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **72**, 289-304.
- Shen, G.T. and Boyle, E.A. and Lea, D.W. (1987): Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout. *Nature*, **328**, 794-796.
- Shen, G.T., Campbell, T.M., Dunbar, R.B., Wellington, G.M., Colgan, M.W. and Glynn, P.W. (1991): Paleochemistry of manganese in corals from the Galapagos Islands. *Coral Reefs*, **10**, 91-100.
- Shen, G.T., Cole, J.E., Lea, D.W., Linn, L.J., McConnaughey, T.A. and Fairbanks, R.G. (1992): Surface ocean variability at Galapagos from 1936-1982: calibration of geochemical tracers in corals. *Paleoceanography*, **7**, 563-588.
- Smith, S.V., Budermeier, R.W., Redalje, R.C. and Houck, J.E. (1979): Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, **204**, 404-407.
- Spencer, D.W. and Brewer, P.G. (1971): Vertical advection diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea. *J. Geophys. Res.*, **76**, 5877-5892.
- Suzuki, A., Kawahata, H., and Goto, K. (1997): Reef Water CO₂ system and carbon cycle in Majuro Atoll, the Marshall Islands in the Central Pacific. *Proceedings of the 8th International Coral Reef Symposium*, 971-976.
- Suzuki, A., Saito, I. and Kawahata, H. (1998): Temperature - skeletal $\delta^{18}\text{O}$ relationship of *Porites australiensis* from Ishigaki Islands, the Ryukyus, Japan. (Submitted).
- 鈴木 淳・谷本陽一・川幡穂高 (1999): サンゴ骨格による古海洋学的情報の復元. 地球化学, (印刷中)
- Toyofuku, T., Kitazato, H. and Kawahata, H. (1996): Planktonic foraminifer in sinking particle obtained from middle latitude. *Proceeding of Techno-Ocean '96 International Symposium*. In *Techno-Ocean '96 Organizing Committee*, eds., 561-566, Kobe, Japan.
- Von Damm, K.L., Edmond, J.M., Grant, B., Measures, C.I., Walden, B., and Weiss, R.F. (1985): Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2197-2220.
- Webster, P.J. (1987): Monsoons, J.S. Fein and P.L. Stephens eds., Wiley-Interscience Pub. pp.272.
- Webster, P.J. and Palmer, T.N. (1997): The past and the future of El Niño. *Nature*, **390**, 562-564.
- Webster, P.J. and Yang, S., (1992): Monsoon and ENSO: Selectively interactive systems. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **118**, 877-926.
- Wellington, G.M. and Dunbar, R.B. (1995): Stable isotopic signature of El Niño -Southern Oscillation events in eastern tropical Pacific reef corals, *Coral reefs*, **14**, 5-25.
- 山形俊男 (1991): 大気と海洋の結合による 10 年スケールの気候変動. *岩波科学*, **61**, 689-696.
- 安成哲三 (1984): モンスーンとは何だろうか-その変動の意味するもの-. *岩波科学*, **54**, 487-494.
- Yasunari, T. (1990): Impact of Indian monsoon on the coupled atmosphere/ocean systems in the tropical Pacific. *Meteor. Atmos. Phys.*, **44**, 29-41.
- 安成哲三 (1991): 地球気候システムにおけるモンスーンの役割. *岩波科学*, **61**, 697-704.
- 安成哲三・小池俊雄 (1993): 地球の気候とアジアモンスーンの水循環. *岩波科学*, **63**, 626-634.