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*

雪野 出[†]・鈴木 淳[‡]・川幡 穂高^{**}・塚本 斉^{††}

Janice M. Lough^{‡‡}・中森 亨^{***}・中野 義勝^{†††}

Seawater Temperature Reconstruction Using a *Porites* Coral from Sesoko Island, the Ryukyus, Japan: Mg/Sr Ratio as a Temperature Proxy

Izuru Yukino^{†††}, Atsushi Suzuki^{****}, Hodaka Kawahata^{††††}, Hitoshi Tsukamoto^{††††},
Janice M. Lough[‡], Toru Nakamori[¶], and Yoshikatsu Nakano^{||}

Abstract

The possibility of a paleotemperature proxy, skeletal magnesium/strontium (Mg/Sr) ratio analyzed using ICP-AES technique, was examined on a modern *Porites* coral skeleton from Sesoko Island, the Ryukyus. The Mg/Sr ratio showed clear cyclic variations along a growth axis in the skeleton, fluctuating between 0.40 ~ 0.59 (atomic ratio). The annual nature of the variations was confirmed by comparison with annual banding observed in X-radiographs, together with density measurements. Variations in Mg/Sr ratio were in phase with those in $\delta^{18}\text{O}$ of skeletal aragonite. Given a calendar in the skeleton based on temperature dependency using annual $\delta^{18}\text{O}$ variations, Mg/Sr ratio is strongly correlated with sea surface temperature, suggesting that the ratio have a potential as a paleo-thermometer. Mg/Sr ratio is an good proxy of temperature, compared to conventional Mg/Ca and Sr/Ca ratios due to the combination effect of directly opposed parameters. Mg/Sr ratio also has an advantage in measurements, because there is no necessity of calcium measurements, which might cause some trouble due to small amplitude of the variation when Ca is dominant. The Mg/Sr ratio using a convenient ICP-AES technique, yielding a precision of $\pm 1.02\%$ (2σ) for Mg/Sr ratio, enables to reconstruct paleo-temperature within the precision of $\pm 0.36^\circ\text{C}$.

1. はじめに

熱帯・亜熱帯海域に広く分布するハマサンゴ (*Porites* sp.) などのイシサンゴ類の塊状群体は、樹木の年輪に似た成長模様を持つ骨格を形成しながら、1年に約10 mmの割合で成長する。このサンゴ骨格は炭酸カルシウム (CaCO_3) のあられ石 (aragonite) からなり、水温・塩分・日射量などの様々な環境情報を記録している (Knutson *et al.*, 1972)。大きなサンゴ群体からは、長さが数メートルで数百年の年輪を持つコア掘削をすることが可能である。このコアには過去数百年分の連続した環

* 1999年4月1日受領; 1999年7月30日受理。著作権: 日本海洋学会

[†] 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

[‡] 工業技術院地質調査所; 〒305-8567 つくば市東1-1-3

^{**} 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,
工業技術院地質調査所; 〒305-8567 つくば市東1-1-3

^{††} 工業技術院地質調査所; 〒305-8567 つくば市東1-1-3

^{‡‡} Australian Institute of Marine Science; PMB. No.3, Townsville MC
4810, Australia

^{***} 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

^{†††} 琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所; 〒905-0227 沖縄県本部
町瀬底3422

^{††††} Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578,
Japan

^{****} Geological Survey of Japan, Tsukuba 305-8567, Japan

^{†††††} Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578,
Japan, Geological Survey of Japan, Tsukuba 305-8567, Japan

^{††††††} Geological Survey of Japan, Tsukuba 305-8567, Japan

[‡] Australian Institute of Marine Science, PMB. No.3, Townsville MC

4810, Australia

[¶] Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578,
Japan

^{||} Sesoko Station, Tropical Biosphere Research Center, University of
the Ryukyus, Okinawa 905-0227, Japan

Fig. 1. Locations of coral collection site and monitoring stations of seawater temperature.

境情報が記録されていることになる。

サンゴ骨格中のストロンチウム (Sr) 濃度の変化は、骨格形成時の水温に依存して変化することが知られ (Smith *et al.*, 1979 ほか), 酸素同位体比 (Fairbanks and Dodge, 1979 ほか) とともに骨格形成時の水温を推定する有力な方法とされている。海水中の Sr/Ca 比の変化はほとんどないため、水温計として利用するために多くの研究が試みられてきている (Beck *et al.* 1992; Alibert and McCulloch, 1997 ほか)。サンゴ骨格中の Sr 濃度はその平均濃度からの相対的な変動幅は 5% にすぎず、この微小な変動を正確に測定するために表面電離型質量分析装置 (Thermal Ionization Mass Spectrometer; TIMS) を用いての同位体希釈法による分析が望まれる。しかし、この方法は労力・コストを多く必要とするので、過去数百年にわたって月単位あるいは週単位での水温変動を復元することには、非常に困難を伴う。

一方、サンゴ骨格中の酸素同位体比の変化は水温とともに海水の酸素同位体比の変化にも依存している (Dunbar and Welling-

ton 1981)。したがって、降雨や湧昇などによって海水の酸素同位体比が大きく変化するような海域では、水温指標として用いることは危うい。

Oomori *et al.* (1982) はサンゴ骨格中の Sr/Ca 比に加えて、Mg/Ca 比の変動に周期的な変動を見だし、それが季節変動であると考えた。近年、Mitsuguchi *et al.* (1996; 1997; 1998) は、サンゴ骨格中のマグネシウム (Mg) 濃度に温度依存性があることを報告し、Mg/Ca 比による水温推定法の可能性を示した。サンゴ骨格中の Mg/Ca 比はおおよそ平均 4.4 (mmol/mol) であり、温度 1°C あたり 0.14 (mmol/mol) という大きな変化を示すので、誘導結合型プラズマ原子発光分析計 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer; ICP-AES) による簡便な測定が可能となる。この研究によって、過去数百年にわたってサンゴ年輪から水温変動を復元する可能性がより現実的となった。

サンゴ骨格中の Sr はあられ石型結晶構造のカルシウム (Ca) 部位を置換する形で存在すると考えられているが、本来、Mg は方解石 (calcite) 型結晶構造の Ca 部位を置換する形で存在するはずなので、どのような形でサンゴ骨格中に存在するのかわかっていない (北野, 1990; 三ツ口, 1995)。溶液中に存在する各種元素の炭酸塩鉱物へ取り込まれる量は、Ca に対する比として定義され、分配係数を K とすると、次の関係式で表現される。

$$(Me/Ca)_{\text{carbonate}} = K(Me/Ca)_{\text{solution}} \quad (1)$$

ここで $(Me/Ca)_{\text{carbonate}}$ は炭酸塩鉱物中の、 $(Me/Ca)_{\text{solution}}$ は溶液中の各種元素の Ca に対する濃度比である。通常、各種元素のあられ石への取り込みの比率は、分配係数を用いて検討される。分配係数は各元素の温度依存性を意味している。サンゴ骨格温度計は各種元素と Ca 濃度との比を用いて、温度との関係式を求めている。Mitsuguchi *et al.* (1996; 1997; 1998) もこれまでの研究で用いられてきた Sr にならい、Mg を用いて、Ca を分母とした Mg/Ca 比を温度指標としている。

各元素のサンゴ骨格中での濃度が温度と正相関するか、逆相関するかについては、イオン半径が重要なパラメータであると考えられる。Ca よりイオン半径の小さい Mg, Zn (亜鉛), Cu (銅) などの濃度は温度との間に正相関であることが報告されており、また、Ca よりイオン半径の大きい Sr, F (フッ素), ウラニルイオン (UO_2^{2+}) は温度との間に逆相関であることが知られている (Hart and Cohen, 1996; Min *et al.* 1995)。一方、その逆例もあり、Hart and Cohen (1996) および Sinclair *et al.* (1998) は、Ca よりイオン半径が明らかに小さい B の濃度は温度との間に逆相関であることを報告している。

しかし、各元素の分配係数は、熱力学的な予測値と炭酸カル

シウムの無機的合成実験から得られる値とは比較的一致しているものの、サンゴなどの生物骨格中の各元素の濃度比との間には大きな差があることが知られている。Kinsman and Holland (1969) は、高温下のあられ石の無機的合成実験によって得られた平衡下での Sr の分配係数を外挿して、16~96°C までの範囲における Sr/Ca 比と温度との関係式を報告している。サンゴ骨格の研究の初期において、サンゴ骨格中の Sr/Ca 比の温度依存性と Kinsman and Holland (1969) の関係式とを比較する研究も報告された。しかし、現在では両者の間には大きな違いがあることが知られており、生理的な作用 (vital effect) の存在が示唆されている。

前述したように、サンゴ骨格の炭酸カルシウム中の Sr が、どのような形でサンゴ骨格中に取り込まれているかについては骨格形成の根本的な課題として残されている。近年、シンクロトン放射光による X 線結晶構造解析によって、サンゴ骨格中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 (Gregor *et al.*, 1997)。サンゴ骨格中に含まれる Sr のうち最大 40% までが実はストロンチアナイトとして存在し、残りが従来考えられていたようにあられ石結晶構造の Ca 部位を置換して存在しているというと考えられている。サンゴ骨格中のストロンチアナイトの含有量が季節変化があるか、サンゴの種類によってその含有量が異なるのか、といった疑問に対して今後の検討が期待される。

ストロンチアナイトの発見は従来の Ca に対する各種元素の濃度比だけを議論している根拠を崩し、それを用いた温度との良い関係式を模索する必要性が薄れた。そこで、自由に各種元素を組み合わせ、その濃度比と温度との良い関係式を検討することも視野に入れて考えることも可能になった。

サンゴ骨格中の Sr/Ca 比や Mg/Ca 比などの温度依存性を用いて過去の水温などの環境を復元する場合、作業が簡便で、高い精度の測定法が確立できるかが重要な問題になる。例えば、サンゴ骨格を用いた従来の Sr/Ca 比と Mg/Ca 比を用いる環境 (水温) 復元方法では、Mg または Sr の濃度を測定すると同時に Ca の濃度を測定することが必然である。しかし、サンゴ骨格中の主成分である Ca を測定するためには、測定の前処理において、特に希釈などの作業が別途に必要となる場合がある。サンゴ骨格中の Ca の平均濃度は 40% であり、Mg の 0.1%、Sr の 0.7% と比較して桁違いの存在である。サンゴ骨格中には Ca は実に Mg の 400 倍も含まれているのである。

サンゴ骨格中で Ca 濃度は他の元素濃度と比較して桁違いに大きい。その Ca 濃度を測定することなく、サンゴ骨格から水温を復元できるとすれば、骨格中に多く含まれ、平均濃度が比較的近い Mg と Sr が注目される。そこで本研究では、Mg およ

び Sr 濃度を ICP-AES を用いて簡便に測定し、サンゴ骨格中の Mg/Sr 比の温度指標としての可能性を検討した。サンゴ試料は琉球列島瀬底島から採取したハマサンゴ群体を用いた。そして、試料採集点に近傍した水温観測点の水温記録とサンゴ骨格中の Mg/Sr 比と比較し、その整合性を検討した。

2. 分析方法

2.1. サンゴ試料と軟 X 線撮像・骨格密度測定

瀬底島南海岸 (北緯 26 度 38 分・東経 127 度 52 分; Fig. 1) の琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所地先のサンゴ礁において、1993 年 9 月 6 日に塊状のハマサンゴ (*Porites lobata*, 和名: フカアナハマサンゴ) を採取し、各種測定に供した。なお、瀬底島は琉球列島中部の沖縄島の本部半島西岸沖に位置する。この群体は高さ 18.9 cm の半球状で、礁岩の上に生息していた。この海域の平均低潮位は 1.17 m であり、最干潮時にこのサンゴ群体の頂部の水深は 0.12 m である。この群体から、成長軸を含む厚さ 5 mm の薄板を切り出し、SOFRON 社 TYPE STA-1005 を用いて軟 X 線像を撮影した (Fig. 2)。この図の写真はポジであり、暗い部分ほど骨格の密度が高いことを表している。撮影条件は、出力 40 kVp、電流 4 mA、照射時間 40 s、撮影距離 58 cm である。また、オーストラリア海洋科学研究所にてアメリカシウムを線源とする γ 線測定装置を用いて骨格密度を測定した。 γ 線のビーム径は 4 mm であり、群体の成長軸に沿う測線に沿って 0.125 mm 毎に測定した (Barnes and Lough, 1993)。

2.2. 微小試料分取とクリーニング処理

群体の成長の中心軸に沿う断面から、高精度フライス盤 (酒井特殊カメラ製作所; ML-360) を用いて微小試料を連続採取し、横幅 5 mm、成長方向に 400 μm 間隔で微小試料を削り出し、各点から約 10 mg を得た。サンゴが年間 10 mm 成長すると、この 1 点はおおよそ 2 週間に相当すると推定される。フライス盤のドリルビットおよびステージは各粉末試料採取後に高圧窒素ガスによるエアブラシクリーニングを行い、試料の汚染や他試料の混入の可能性をできる限り排除した。粉末試料はポリエチレン製 1.5 ml マイクロテストチューブ容器に保存した。

粉末試料のクリーニング処理の方法について Fig. 3 に示した。ICP-AES 測定試料として 2 mg ($\pm 5\%$) を秤量し、ポリエチレン製 1.5 ml マイクロテストチューブ容器に取り分けた。0.01 N 硝酸 0.5 ml を加え、超音波洗浄機と遠心分離器を用いてクリーニング処理を行った。さらに 30% 過酸化水素水と 0.1 M 水酸化ナトリウムの混合液 (1:1) を 1 ml 加え、約 60°C の湯煎に

よって粉末試料中の有機物除去を行った。各処理前後に超純水を1.5 ml 加え、超音波洗浄機と遠心分離器を用いて試料を洗浄した。これらの処理の後、約40°Cに設定したホットプレート上で乾燥させた。このクリーニング過程における酸による試料の溶解率は8.34%である。

2.3. ICP-AES による元素定量

クリーニング処理が終了した粉末試料1 mg を硝酸に溶解させ、ICP 発光分析計 (JOBIN YVON 社; JY38S) により、Mg および Sr の濃度を測定した。測定は Mg については波長279.553 nm, Sr については波長421.552 nm を用いた。また、標準試料として関東化学社製のICP 分析用標準溶液 (1000 ppm) を希釈して用いた。地質調査所の岩石標準試料 (Ls-1) の同一溶液の繰り返し測定 ($n = 30$) による再現性は、Mg/Sr 比で $\pm 1.02\%$ (2σ) である。

2.4. 酸素・炭素同位体比測定

保存した粉末試料よりクリーニング処理をせずに分取した試料0.14 mg を真空中で60°Cの100%リン酸と反応させ CO_2 を発生させた。発生した CO_2 を精製し、質量分析計 (Finnigan MAT 社; Delta-S) によって酸素・炭素同位体比を測定した。測定値はリン酸反応温度を25°Cとした場合の値に換算し、PDBの同位体比からの千分率偏差で示した。また、測定値の温度補正はSwart *et al.* (1991) に基づいて行った。測定期間を通じての標準試料の繰り返し測定 ($n = 18$) による分析誤差は、酸素同位体比 $\delta^{18}\text{O}$ で $\pm 0.06\text{‰}$ (2σ)、炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ で $\pm 0.01\text{‰}$ (2σ) である。

2.5. 海水温測定

サンゴ採取地点の近傍における水温記録は、1) 琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所における観測記録、および2) 国営沖縄記念公園水族館における観測記録、さらに3) 人工衛星を主体とした観測記録、の合計3ヶ所の長期間連続記録が利用できる (Fig. 1)。

琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所では、1990年9月以降、サンゴ採取地から約100 mの地点で毎日午前10時に表層水温が標準棒状水銀温度計 (精度: $\pm 0.1^\circ\text{C}$) により観測されている。

国営沖縄記念公園水族館は瀬底島のサンゴ採集地から約5 kmの沖縄島本部半島に位置し、水深20 mからの海水採水口にて1976年以来、毎日午前9時および午後5時に水深20 mの水

Fig. 2. An X-radiograph of a coral specimen with a line showing the growth direction and analyzed track.

Fig. 3. Flow diagram for cleaning method of powder samples of coral skeleton.

温が棒状アルコール温度計 (精度: $\pm 0.5^\circ\text{C}$) により観測されている。

1982年以降、人工衛星による海水温観測をもとに船舶観測等の結果をも含めて推定される表層水温記録がある (Reynolds and Smith, 1994)。これは緯度経度1度間隔の格子毎に海域の週間平均値が報告されており、weekly IGOSS NMC SST (Integrated Global Ocean Services System Products Bulletin, National Meteorological Center, Sea Surface Temperature) と呼ばれる。精度は地域により異なり、沖縄近海における精度は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ である (Reynolds and Smith, 1994)。本研究では、コロ

ンピア大学ラモントドハティ地球科学研究所からインターネットにより公開されている weekly IGOSS NMC SST 記録から、瀬底島を含む北緯 26.5 度と東経 127.5 度を中心とする格子の週間平均推定値を取得した。

上述の 3 種の水温記録のうち、どれが、サンゴ採取地点の水温を最も正確に反映しているかを検討する必要がある。サンゴ礁内の微小な地形の違い、水深の違いによる水温の変化を把握するために、1996 年 3 月以降、メモリー式水温計 (離合社; RMT 水温計 (精度: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$); St. A, アレック電子; MDT-CT 水温塩分計 (水温精度: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$); St. B) による 20 分間隔の観測を琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所地先のサンゴ礁内の 2 点で実施している。St. A および St. B の平均水深はそれぞれ 1.5 m, 4.0 m である。

3. 結果

3.1. 水温記録

3.1.1. 長期水温記録

1987~1997 年の 3 種の長期水温記録を Fig. 4(A) に示し、比較した。

琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所における水温記録 (15 日移動平均値) は夏期の 30°C から冬期の 20°C までの約 10°C の季節変動が認められる。夏の最高水温は 8 月に、また冬の最低水温は 1 月下旬から 2 月上旬に掛けて観測されることが多い。特に 1994~1995 年にかけての冬に 19°C を記録している。

人工衛星観測に基づく weekly IGOSS NMC SST 記録 (週間平均値) によると、瀬底島周辺海域の水温は、夏期の 30°C から冬期の 21°C までの約 9°C の季節変動が認められる。琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所における水温記録と比較すると、夏期は良く一致しているものの、冬期は最大 2°C 高めの水温を記録している。

国営沖縄記念公園水族館における水深 20 m の水温記録 (15 日移動平均値) は夏期の 29°C から冬期の 21°C までの約 8°C の季節変動が認められる。全体的に琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所における水温記録に比べて季節変動が小さく、その差は特に冬期には約 1°C まで拡大する傾向が認められる。

3.1.2. 短期水温記録

最近 2 年間 (1996~1997 年) の 3 種の短期水温記録を Fig. 4 (B) に示し、比較した。

瀬底島サンゴ礁内の水深 1.5 m および 4.0 m の水温記録は夏

Fig. 4. Records of seawater temperature of the study area for comparison. (A) This panel shows 1987~1997 seawater temperature data from weekly IGOSS SST, Sesoko station and the aquarium. (B) This panel shows seawater temperature data 1.5m and 4.0 m depth using sensors with data loggers, Sesoko station.

は琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所における水温記録と良く一致している。冬季の水温記録には、 $2 \sim 3^{\circ}\text{C}$ の水温低下が短期的に認められ、おおよそ 1 週間の周期で繰り返している。

瀬底島サンゴ礁内の水深 4 m の水温記録は、全体的に琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所における水温記録に比べて季節変動が小さい傾向が認められる。

3.2. サンゴ骨格の密度と酸素・炭素同位体比および Mg/Sr 比

サンゴ試料の軟 X 線画像の観察により、この群体では少なくとも 10 年分の年輪が確認できる (Fig. 2)。成長軸に沿って測定された骨格密度は、平均 1.0 g/cm^3 であり、高密度バンド部では $1.05 \sim 1.10 \text{ g/cm}^3$ 、低密度バンド部では $0.90 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ と、おおよそ 20% の密度変化が認められた (Fig. 5 (A))。成長軸に沿う骨格密度の周期的な変動は X 線画像に認められた年輪によく対応する。骨格密度の最高値の間の距離をもとに年輪の厚さを測定すると、5 つの年輪に対して平均 9 mm/年 である。

サンゴ試料の成長軸に沿う測線について、群体の表面から 39.8 mm まで 100 点の酸素・炭素同位体比を測定し、35 mm まで 88 点の Mg および Sr の濃度を測定した。

酸素同位体比 (Fig. 5 (B)), 炭素同位体比 (Fig. 5 (C)) とともに骨格密度に対応した周期的な変化が見られた。酸素同位体比の変動幅は $-3.55 \sim -5.26 \text{ ‰}$ であり、骨格の低密度部分において低く、高密度部分において高い。一般に炭酸カルシウムの酸素同位体比は高い温度下で形成されるにつれ、より低い同位体比を持つことが知られている (Epstein *et al.* 1953; O'Neil *et al.* 1969 など)。したがって、サンゴ骨格の高密度部分は冬期に形成され、低密度部分は夏期に形成されたと考えられる。また、炭素同位体比の変動幅は $-0.21 \sim -3.57 \text{ ‰}$ であり、高密度部分で低くなる傾向を持ち、光合成活動が低下した可能性が高い。炭素同位体比の変動は大局的に酸素同位体比の変動と逆位相の関係にあり、また相関係数は小さいが逆相関の関係が認められる (Fig. 6 (B))。

Mg/Sr 比も骨格密度に対応した周期的な変化を示している (Fig. 5 (D))。Mg/Sr 比の変動幅は $0.40 \sim 0.59$ (atomic ratio) で、骨格の低密度部分において高くなる傾向が認められる。また、Mg/Sr 比は酸素同位体比と有意な逆相関の関係が認められる (Fig. 6 (A))。

4. 考察

4.1. 海水温観測記録の検討

サンゴ骨格の分析値と対比するための水温記録として、サンゴが生息していた同じ場所、水深における観測値を用いることが望ましい。本研究では、サンゴ採取地点における該期間の実測水温観測記録がないため、代用して対比可能な水温測定値を探す必要がある。

琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所の水温記録は、瀬底島サンゴ礁内の 1.5 m と 4.0 m 水温記録と変動傾向が一致することが確認された (Fig. 4 (B))。また、沖縄記念公園水族館における水深 20 m の水温記録はサンゴの記録期間も含む長期間の記録であるが、全体的に琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所の水温記録に比べて変化が小さい (Fig. 4 (A))。さらに、weekly IGOSS NMC SST 記録は沖縄記念公園水族館における水深 20 m の水温記録と同様に長期間の記録であるが、琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所の水温記録に比べ冬期の記録が高めである傾向を持つ。したがって、水深 1.4 m で採取したサンゴ試料の分析値との対比することができる連続記録は、琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所の水温記録が適当であると考えられる。

Fig. 5. Plots of skeletal density (A), $\delta^{18}\text{O}$ (B), $\delta^{13}\text{C}$ (C), and Mg/Sr ratios (D) versus distance from the surface along a growth axis of the coral colony. Hatched areas indicate positions of high density bands.

一般に沖縄諸島周辺の冬期の気温は海水温よりも低いため、表層海水は大気による冷却効果を強く受ける。水深が浅いサンゴ礁内では、大気による冷却効果が外洋よりも顕著に現われることが予想される。したがって、水深 1.5 m および 4.0 m の水温記録にある冬期の約 1 週間周期での水温低下は、周期的な季節風の吹き出しによる浅海表面による冷却現象と推定される。この冬期の短期的水温低下は、水深 1.5 m の水温記録の方が水深 4.0 m の水温記録よりも顕著である (Fig. 4 (B))。これは、水深に伴う温度勾配が海表面付近で大きいことを示す。

4.2. 酸素同位体比に基づく時間軸の導入

サンゴ骨格の酸素同位体比は形成時の水温と周囲の海水の酸素同位体比に依存することが知られている。P. lobata についての酸素同位体比を基に Beck *et al.* (1992) は次の関係式を与えている。

$$\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w = 0.594 - 0.209T \quad (2)$$

ここで、 $\delta^{18}\text{O}_c$, $\delta^{18}\text{O}_w$ はそれぞれサンゴ骨格と海水の酸素同位体比 (‰) であり、 T は温度 (°C) を示す。なお、酸素同位体比

Fig. 6. Relationships between skeletal $\delta^{18}\text{O}$ values and Mg/Sr ratios (A), and between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ (B) of a *Porites* coral specimen.

Table 1. Temperature dependency of oxygen isotope fractionation of coral skeletal aragonite. Symbol $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ represents oxygen isotope of coral skeleton relative to PDB scale.

References	Sampling Site	Species	Equation	Fig.9A-Line
Mitsuguchi et al. (1996; 1997)	Ishigaki I. (Okinawa)	<i>Porites lutea</i>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰}) = -1.21 - 0.134 \cdot \text{SST} (\text{°C})$	A
McConnaughey (1989)	Galapagos	<i>P. lobata</i>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰}) = 0.994 - 0.209 \cdot \text{SST} (\text{°C})$	B
Quinn et al. (1996)	Biscayne (Florida)	<i>P. lutea</i>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰}) = 0.00379 - 0.189 \cdot \text{SST} (\text{°C})$	C
Gagan et al. (1998)	Orpheus I. (GBR)	<i>P. lutea</i>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰}) = 0.147 - 0.179 \cdot \text{SST} (\text{°C})$	D
		<i>P. lutea</i>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰}) = 0.447 - 0.189 \cdot \text{SST} (\text{°C})$	E
		<i>P. lutea</i>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰}) = 0.00170 - 0.170 \cdot \text{SST} (\text{°C})$	F
This Study	Sesoko I. (Okinawa)	<i>P. lobata</i>	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰}) = -1.13 - 0.133 \cdot \text{SST} (\text{°C})$	

※ GBR : Great Barrier Reef

の標準試料としてサンゴ骨格に対しては PDB を、海水に対しては SMOW を用いている。

瀬底島周辺海域の塩分の年較差は約 0.4 ‰である (海上保安庁第十一管区海上保安本部, 1997)。大場, 魚本 (1989) は東シナ海における表層海水の塩分とその酸素同位体比について次の関係式を報告している。

$$\delta^{18}\text{O} = -6.76 + 0.203S \quad (3)$$

ここで、 $\delta^{18}\text{O}$ は海水の酸素同位体比 (‰) であり、 S は塩分を示す。この関係式 (3) から瀬底島周辺での塩分の年較差 0.4 ‰に対応して、海水の酸素同位体比の年較差は 0.08 ‰であると推定され、この同位体比の年較差は (2) 式から、約 0.4°C の水温変化

と同じ効果をサンゴ骨格の酸素同位体比に与える。しかし、この海域の表層水温の年較差はおおよそ 8°C であり、塩分の寄与による効果に比べ著しく大きい。したがって、このサンゴ骨格の酸素同位体比は基本的に水温に規定されて変動していると考えられることができる。

瀬底島から採取されたサンゴ骨格の酸素同位体比が、現場の表層海水の水温に対応しているとする、両者の対比から我々が測定したサンゴの成長軸に週単位の時間スケールを与えることができる。サンゴ骨格の各測定点の日付決定の手順について Fig. 7 に示した。水温記録は琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所の水温記録 (1990 年 9 月 ~ 1993 年末) と weekly

Table 2. Temperature dependency of Mg/Ca, Sr/Ca and Mg/Sr for coral skeletal aragonite.

References	Record Period	Sampling Site	Species	Growth Rate	Mg/Ca	Sr/Ca	Mg/Sr
Mitsuguchi et al. (1996)	1986 ~ 1993	Ishigaki I. (Okinawa)	<i>Porites lutea</i>	16mm/yr	Eq. 1	Eq. 2	Eq. A
Mitsuguchi et al. (1997)	1980 ~ 1993	Ishigaki I. (Okinawa)	<i>P. lutea</i>	16mm/yr	Eq. 3	Eq. 4	Eq. B
	1988 ~ 1991	Myrmidon Reef (GBR)	<i>P. sp.</i>	10mm/yr	Eq. 5	Eq. 6	Eq. C
Mitsuguchi et al. (1998)	1988 ~ 1991	Myrmidon Reef (GBR)	<i>P. sp.</i>	10mm/yr	Eq. 7	Eq. 8	Eq. D
This Study	1989 ~ 1993	Sesoko I. (Okinawa)	<i>P. lobata</i>	9mm/yr			Eq. E

Equation (1 ~ 8)	Equation (A ~ E)	Fig.9B-Line
(1) $10^3 \text{Mg/Ca (atom)} = 1.15 + 0.129 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	(A) $\text{Mg/Sr (atom)} = 0.0505 + 0.0177 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	A
(2) $10^3 \text{Sr/Ca (atom)} = 10.5 - 0.0608 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	(B) $\text{Mg/Sr (atom)} = 0.0920 + 0.0161 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	B
(3) $10^3 \text{Mg/Ca (atom)} = 1.47 + 0.118 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	(C) $\text{Mg/Sr (atom)} = -0.0393 + 0.0193 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	C
(4) $10^3 \text{Sr/Ca (atom)} = 10.4 - 0.0553 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	(D) $\text{Mg/Sr (atom)} = -0.133 + 0.0216 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	D
(5) $10^3 \text{Mg/Ca (atom)} = 0.448 + 0.141 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	(E) $\text{Mg/Sr (atom)} = 0.170 + 0.0134 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$	
(6) $10^3 \text{Sr/Ca (atom)} = 11.1 - 0.0794 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$		
(7) $10^3 \text{Mg/Ca (atom)} = -0.426 + 0.163 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$		
(8) $10^3 \text{Sr/Ca (atom)} = 11.4 - 0.0877 \cdot \text{SST (}^\circ\text{C)}$		

※ GBR : Great Barrier Reef

Fig. 7. Schematic diagrams for determination of a coral chronology based on seasonal SSTs. (A) Top curve shows SSTs between 1989~1993. Skeletal $\delta^{18}\text{O}$ values of a coral specimen are plotted in the middle panel (B). Lower panel (C) is a result of chronological determination for skeletal $\delta^{18}\text{O}$.

IGOSS NMC SST 記録 (1989 年 ~ 1990 年 9 月) を用いた。

まず、水温記録から各年の夏の最高水温および冬の最低水温の観測日を抽出する (Fig. 7 (A)). それに対して、サンゴ試料を採集した時期を考慮して骨格の酸素同位体比に認められる極値を抽出し (Fig. 7 (B)), 水温記録と重ね合わせる。骨格の酸素同位体比の極値の間 (例えば、夏の最高水温日および冬の最低水温日の間) に応じて単純に等分補間して時系列データに変換する (Fig. 7 (C)). この方法でサンゴ骨格の測定点に対して、日付を決定した時系列データを Fig. 8 に示す。

4.3. 酸素同位体比の水温依存性

瀬底島産サンゴ試料 (*P. lobata*) の酸素同位体比と対応する時期の水温との関係を Fig. 9 (A) に示した。サンゴの成長率から測定値 1 点あたりおおよそ 2 週間に当たるので、日付を対応させた琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所の水温記録の 15 日移動平均値を用いた。水温に関する回帰式として次の関係式を得た。

$$\delta^{18}\text{O (‰)} = -1.13 - 0.133 \text{SST (}^\circ\text{C)} \quad (4)$$

一方、Mitsuguchi *et al.* (1996; 1997) による石垣島の *P. lutea* に対する関係式をはじめ、最近発表された関係式を Table. 1 にまとめ、Fig 9 (A) に示した。これらの関係式について、酸素同位体比の係数、すなわち Fig. 9 (A) における回帰直線の傾きを比較すると、瀬底島の *P. lobata* の酸素同位体比は、他の地域

Fig. 8. Time series of seawater temperature (A), skeletal $\delta^{18}\text{O}$ values (B), $\delta^{13}\text{C}$ values (C) and Mg/Sr ratios (D) of the coral specimen.

のサンゴと同様の水温依存性を示していることがわかる。したがって、この瀬底島産サンゴ試料がその骨格に周囲の水温変動に対応した記録を留め、本研究で用いた時間軸導入法も妥当であると思われる。

4.4. Mg/Sr 比の水温依存性

従来、サンゴ骨格に取り込まれる元素と水温の関係について、Ca との濃度比を中心にして議論されてきた。しかし、本研究ではサンゴ骨格の Mg/Sr 比と水温の関係について検討し、その水温指標としての可能性を探る。

サンゴ骨格の Sr/Ca 比は水温と負の相関関係に、逆に Mg/Ca 比は正の相関関係にある (Mitsuguchi *et al.*, 1996; 1997)。したがって、この両者を組み合わせた Mg/Sr 比は、水温と正の相関を持ち、よりノイズに強い水温計として分解能の向上が期待できる。また、サンゴ骨格中において、3つの元素 (Mg, Ca, Sr) の中で濃度の比較的近い2つの元素 (Mg, Sr) のみの測定によって値が得られることにより、測定上の簡便性も向上すると考えられる。

瀬底島産サンゴ試料 (*P. lobata*) の Mg/Sr 比と対応する時期の水温との関係を Fig. 9 (B) に示した。水温記録は酸素同位体比と同様に日付を対応させた琉球大学熱帯生物圏研究センター

瀬底実験所の水温記録の15日移動平均値を用いた。水温に関する回帰式として次の関係式を得た。

$$\text{Mg/Sr}(\text{atom}) = 0.170 + 0.0134\text{SST}(\text{°C}) \quad (5)$$

サンゴ骨格中の Mg および Sr 濃度をともに報告している研究は多くないため、Mg/Sr 比と水温との関係式の係数の妥当性を比べる研究は限られる。Sr/Ca 比に加えて Mg/Ca 比と水温の関係を論じた Mitsuguchi *et al.* (1996; 1997; 1998) による石垣島の *P. lutea* などに対する関係式を Table. 2 にまとめ、Fig. 9 (B) に示した。

Mitsuguchi *et al.* (1996; 1997) は、石垣島サンゴ礁から採取した *P. lutea* の骨格の1980年から1993年にかけて Mg/Ca 比と Sr/Ca 比を測定し、水温との関係性を報告している (Table. 2)。また、Mitsuguchi *et al.* (1997; 1998) では、グレートバリアリーフの Myrmidon Reef から採取した *Porites* sp. の骨格の Mg/Ca 比と Sr/Ca 比について1988年から1991年にかけて水温との関係について成長モデルを考慮した幾何学的補正を行った関係性を報告している。これらの Mg/Ca 比、Sr/Ca 比と水温の関係式から連立させ Mg/Sr 比と水温の関係式を導いた。

これらの関係式について、Mg/Sr 比の係数、すなわち Fig. 9 (B) における回帰直線の傾きを比較すると、瀬底島の *P. lobata* の Mg/Sr 比は、他の地域のサンゴと同様の水温依存性を示していることがわかる。したがって、酸素同位体比と同様にこの瀬底島産サンゴ試料がその骨格に周囲の水温変動に対応した記録を留めていることがわかる。したがって、本研究において瀬底島サンゴ試料から見い出された Mg/Sr 比と水温との関係式 (5) は、Mg/Sr 比の水温指標としての一般性を示すと考えられる。

今回、ICP-AES を用いて測定した Mg/Sr 比の再現性は $\pm 1.02\%$ (2σ) であり、これは水温に換算すると $\pm 0.36\text{°C}$ となる。また、水温との相関係数は 0.79 であった。一方、TIMS を用いて測定した Sr/Ca 比 (Alibert and McCulloch, 1997) の水温再現性は $\pm 0.3\text{°C}$ (2σ) であり、水温との相関係数は 0.93 であった。ICP-AES を用いて測定した Sr/Ca 比 (Mitsuguchi *et al.*, 1998) の水温再現性は $\pm 1.1\text{°C}$ (2σ) であり、水温との相関係数は 0.83 であった。さらに、Mg/Ca 比 (Mitsuguchi *et al.*, 1998) の水温再現性は $\pm 0.4\text{°C}$ (2σ) で水温との相関係数は 0.92 であった。酸素同位体比は Sr/Ca 比や Mg/Ca 比のように水温だけに依存するのではなく、他の環境要素に影響を受けて変動するために水温再現性について言及できないが、水温との相関係数は 0.88 (Mitsuguchi *et al.*, 1997) という報告がある。したがって、今回、提示した Mg/Sr 比水温計は水温との相関係数は他の水温計に比較して少々小さいものの、水温再現性では他の水温計と比較して良い再現性を示し、分析の簡便さを考慮する

Fig. 9. Plots of skeletal $\delta^{18}\text{O}$ values (A) and Mg/Sr ratios (B) versus seawater temperature for a *Porites* coral specimen. Two-week moving average of SST observed at the Sesoko station are plotted against skeletal composition.

とサンゴ骨格を用いた水温計としては良い方法であると考えられる。

本研究では、試料の測定間隔はおおよそ 400 μm であり、時間分解能は約 2 週間であった。今後、微小試料採取技術が向上すると、測定間隔を細かくして 1 週間程度の時間分解能で測定を行うことも可能である。今後、サンゴの生息している場所において水温の連続測定を行い、骨格分析値を正確な現場水温に対比させることにより、Mg/Sr 比と水温との関係式の確度および精度を向上させる必要がある。

5. 結論

1) 瀬底島産サンゴ骨格の酸素同位体比は周期的な変化を示し、水温の季節変化に対応している。水温と酸素同位体比の関係については、従来から太平洋の *Porites* 属のサンゴについて報告されている関係式とよく一致した。

2) 骨格の高密度バンド部は冬に形成される。比較的高緯度(北緯 27 度)に位置する瀬底島は冬期の水温低下が顕著なため、骨格の成長が停滞して高密度部が形成されると考えられる。高密度バンド部分は炭素同位体比が軽くなる傾向が認められ、光合成活性が低下した可能性が高い。

3) 骨格の Mg/Sr 比は水温を推定するのに適した測定の簡便な指標となりうる可能性が示された。瀬底島産サンゴ骨格の Mg/Sr 比について次の水温推定式が得られた。

$$\text{Mg/Sr}(\text{atom}) = 0.170 + 0.0134\text{SST}(\text{°C}) : R = 0.79$$

謝 辞

本研究を進めるにあたり、琉球大学熱帯生物圏研究センター瀬底実験所 酒井 一彦助教授には、サンゴの採取、自己記録水温観測計の設置・維持等のフィールド作業においてたいへんお世話になりました。国営沖縄記念公園水族館の水温観測データの使用に際し、同水族館の戸田 実氏に便宜を図っていただいた。ICP-AES による定量分析について地質調査所地核化学部の岡井 貴司氏に貴重な助言をいただいた。英文要旨の校閲は地質調査所海洋地質部の Dr. Lallan P. Gupta にお世話になりました。また、査読者 2 人からのコメントによって論文が改善されました。以上の方々に心より感謝いたします。また、工業技術院特別研究「物質循環に関する海洋環境変遷の研究」の研究費を使用しました。

References

- Alibert, C. and M. T. McCulloch (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. *Paleoceanography*, **12**, 345–363.
- Barnes, D. J. and J. M. Lough (1993): On the nature and causes of density banding in massive coral skeletons. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **167**, 91–108.

- Beck, J. W., R. L. Edwards, E. Ito, F. W. Taylor, J. Recy, F. Rougerie, P. Joannot, and C. Henin (1992): Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, **257**, 644-647.
- Dunbar, R. B. and G. M. Wellington (1981): Stable isotopes in a branching coral monitor seasonal temperature variation. *Nature*, **293**, 453-455.
- Epstein, S., R. Buchsbaum, H. A. Lowenstam, and H. C. Urey (1953): Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **64**, 1315-1326.
- Fairbanks, R. G. and R. E. Dodge (1979): Annual periodicity of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in the coral *Montastrea annularis*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1009-1020.
- Gagan, M. K., L. K. Ayliffe, H. David, J. A. Cali, G. E. Mortimer, J. Chappell, M. T. McCulloch, and M. J. Head (1998): Temperature and surface-ocean water balance of Mid-Holocene tropical western Pacific. *Science*, **279**, 1014-1018.
- Gregor, R. B., E. Pingitore, Jr., and F. W. Lytle (1997): Strontianite in coral skeletal aragonite. *Science*, **275**, 1452-1454.
- Hart, S. and A. L. Cohen (1996): An ion probe study of annual cycles of Sr/Ca and other trace elements in corals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3075-3084.
- 海上保安庁第十一管区海上保安本部 (1997): 沖縄周辺の海洋データ図集.
- Kinsman, D. D. J. and H. D. Holland (1969): The co-precipitation of cations with CaCO_3 -IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16°C and 96°C . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1-17.
- 北野 康 (1990): 炭酸塩堆積物の地球化学. 東海大学出版会, 391pp.
- Knutson, D. W., R. W. Buddemeier, and S. V. Smith (1972): Coral chronometers: Seasonal growth bands in reef corals. *Science*, **177**, 270-272.
- McConnaughey, T. (1989): ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 151-162.
- Min, G. R., R. L. Edwards, F. W. Taylor, J. Recy, C. D. Gallup, and W. Beck (1995): Annual cycles of U/Ca in coral skeletons and U/Ca thermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2025-2042.
- 三ツ口 丈裕 (1995): 造礁サンゴ骨格の金属元素濃度の変動とその要因. 名古屋大学大学院理学研究科大気水圏科学専攻修士論文, 45pp.
- Mitsuguchi, T., E. Matsumoto, O. Abe, T. Uchida, and P. J. Isdale (1996): Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, **278**, 961-963.
- Mitsuguchi, T., E. Matsumoto, O. Abe, T. Uchida, and P. J. Isdale (1997): Mg/Ca ratio of coral skeletons as a paleothermometer. *Proc. 8th Int. Coral Reef Symp.*, 1701-1706.
- Mitsuguchi, T., E. Matsumoto, T. Uchida, T. Kawana, and P. J. Isdale (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., R. N. Clayton, and T. K. Mayeda (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, **51**, 5547-5558.
- 大場 忠道, 魚本 和典 (1989): セジメント・トラップ JT-01, 02 中の浮遊性有孔虫殻の酸素・炭素同位体比. 月刊海洋, **21**, 239-246.
- Oomori, T., K. Kaneshima, Y. Nakamura, and Y. Kitano (1982): Seasonal variation of Minor elements in coral skeletons. *Galaxea*, **1**, 77-86.
- Quinn, T. M., F. W. Taylor, T. J. Crowley, and S. M. Link (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.
- Reynolds, R. W. and T. M. Smith (1994): Improved global sea surface temperature analyses using optimal interpolation. *J. Climate*, **7**, 929-948.
- Sinclair, D. J., P. J. Kinsley, and M. T. McCulloch (1998): High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1889-1901.
- Smith, S. V., R. W. Buddemeier, R. C. Redalje, and J. E. Houck (1979): Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, **204**, 404-407.
- Swart, P. K., S. J. Burns, and J. J. Leder (1991): Fractionation of stable isotopes of oxygen and carbon in carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as a function of temperature and technique. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **86**, 89-96.