サンゴ化石の Sr/Ca 比と酸素同位体比を用いた古環境解析研究

浅海竜司

琉球大学亜熱帯島嶼科学超域研究推進機構

A review of paleoenvironmental studies on Sr/Ca ratios and oxygen isotopes from fossil corals

Ryuji Asami

Trans-disciplinary Research Organization, Subtropical Island Studies (TRO-SIS), University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara, Okinawa 903-0213, Japan (asami@lab.u-ryukyu.ac.jp)

Abstract. To elucidate the "Quaternary" history of climate and ocean variability necessitates the use of paleoclimate proxy records from the tropical/subtropical regions that extend far beyond instrumental data currently obtainable. Fossil corals are one of the best archives for reconstructing thermal and hydrologic changes at the sea surface from the past. Massive *Porites* corals, forming annually-banded aragonite skeletons and growing rapidly, provide chronological control and allow high-resolution sampling. In particular, coupled determinations of coral Sr/Ca ratio and oxygen isotope can yield independent timeseries of sea surface temperature and salinity, showing seasonal-to-decadal climatic variability such as El Niño/Southern Oscillation.

This paper is a review of previous studies on paleoenvironmental analyses using fossil corals and suggests what needs to be addressed to develop coral paleoclimatology. Some previous studies indicated that estimates of sea surface temperature and salinity from coral Sr/Ca ratio and oxygen isotope records were biased to some degree due to seawater-temperature calibrations, changes in chemical composition of "Quaternary" seawater, diagenetic alteration, and/or vital effects. Further accurate evaluations of potential influences affecting coral geochemistry will enable more robust and high-fidelity reconstruction of tropical/subtropical sea surface conditions from the past.

Key words: fossil coral, Sr/Ca ratio, oxygen isotope, paleoenvironment, proxy, Quaternary

はじめに

完新世~更新世の地球環境は、地球の軌道要素変動に伴 う日射量およびその地理的分布の変化、温室効果気体の濃 度変化、熱塩循環の強さやパターンの変化、氷床量の変化 など、地球の内的・外的営力やフィードバック機構の影 響を受けてきた.このような知見の集積には、深海底堆 積物や湖底堆積物、氷床コア、樹木年輪、鍾乳石、サンゴ などの試料を用いた古環境解析の研究が大きく寄与する. なかでも、海洋堆積物中の微化石や極域氷床コアの化学組 成の長期記録が蓄積されるにしたがって、完新世~更新世 の気候変動の詳細が明らかにされつつある.

海洋における熱帯域は、膨大な熱を中~高緯度域へ輸送するとともに、ENSO(El Niño/Southern Oscillation: エルニーニョ/南方振動)、モンスーン、IOD(Indian Ocean Dipole:インド洋ダイポールモード)のような規 模の大きい大気海洋相互作用現象を生むことなどから、そ の海洋場の動態変化は全球の気候変動に大きな影響を及 ぼすことが知られている.しかし、このような気候学的に 重要な海域における完新世~更新世の環境記録は乏しく, 特に,南太平洋熱帯~亜熱帯域の中央域では深海底堆積物 の古海洋記録が乏しい.本論で扱うサンゴ(以下,特に 記述がない場合,塊状の造礁ハマサンゴ Porites 属を指す) は,熱帯~亜熱帯域における過去の海洋環境を記録する貴 重な間接指標(プロキシ)であり,堆積物や氷床のコアの ように数十万年という長期データを取得することはでき ないものの,日単位~月単位という高時間解像度の時系列 データを提供することが可能である.

本論では、熱帯~亜熱帯域(特に太平洋域)から報告さ れたサンゴ化石のSr/Ca比と酸素同位体比の記録につい て紹介し、サンゴの古環境復元研究が抱える課題と展望、 古海洋学や"第四紀"学の地球科学分野に果たす役割に ついて論じる.本総説の内容をより深く理解するために、 サンゴの骨格記録を用いた古環境解析の研究についてま とめられた論文(例えば、Gagan *et al.*, 2000, 2004; Felis and Pätzold, 2004; 浅海ほか, 2004, 2006; Corrège, 2006; Grottoli and Eakin, 2007)や、骨格形成のメカニズムや バイオミネラリゼーションに関する論文(例えば, Cohen 浅海竜司

化石 86 号



図1. サンゴ骨格のコア試料の軟X線画像. Asami *et al.* (2004) の図を一部改変.

Fig. 1. Soft X-radiography image of a core sample of massive *Porites* coral skeleton. Modified from Asami *et al.* (2004).

and McConnaughey, 2003; 渡邊 ほか, 2004; Gaetani and Cohen, 2006) を参照されることをお勧めする.

サンゴの古環境プロキシとしての利点

これまで,サンゴが古環境解析の研究に広く用いられて きたのは,以下に挙げるような古環境のプロキシとして 様々な利点を有しているためである.

- 熱帯~亜熱帯の浅海域(約30m以浅)に広く生息し、 その化石試料は完新世~更新世に形成されたサンゴ礁 堆積物中に数多く認められる.
- 2)サンゴの骨格には樹木輪に類似した年輪(一般に,一年に一組の高低密度バンドからなる成長輪)が認められ,各年の時間設定が容易である(図1).
- 3) 成長速度が大きいため(年間のサンゴ骨格の伸長量が およそ数 mm ~ 20 mm),高時間解像度の解析を可能 とする.
- 4)アラレイシ(アラゴナイト; CaCO₃)からなるサンゴ 骨格の化学組成とその変化には、様々な海洋環境の情報 が記録されている.なかでも、Sr/Ca比や酸素同位体比 は、海水の温度や化学組成を強く反映する.
- 5) 放射性炭素年代法やウラン系列年代法を用いて、サン ゴ化石の生息年代を高精度で推定することができる.
- 6) サンゴ群体の直径が数mに達する場合があり、非常に 長寿である.

これらの利点に加えて,近年,分析機器の発達によって 化学分析の測定精度が飛躍的に向上し,サンゴ骨格の化 学組成を用いた古環境解析の研究が大きく進展した.特 に、現生サンゴのSr/Ca比の取り込みは温度に強く依存 することが確認され(例えば、Smith *et al.*, 1979; Beck *et al.*, 1992, 1994). これまで様々なサンゴ礁海域からSr/Ca比の 海水温回帰式が数多く報告されるとともに、海水温の指 標として広く使用されてきた(例えば、McCulloch *et al.*, 1994; Shen *et al.*, 1996; Alibert and McCulloch, 1997; Quinn and Sampson, 2002; Felis *et al.*, 2004; Corrège, 2006). サン ゴのSr/Ca比と海水温の関係は、次のように一次式で近似 される.

 $1000 \ge Sr/Ca = a \ge T + b \quad \cdots \quad (1)$

ここで, *Sr/Ca* はサンゴの Sr/Ca 比 (mol/mol), *T* は海水の温度 ($^{\circ}$ C), a と b は定数である.また,サンゴの酸素 同位体比は,一般に,次の関係式で近似される.

$$\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_w = a \times T + b \quad \cdots \quad (2)$$

ここで、 $\delta^{18}O_c$ はサンゴの酸素同位体比(% VPDB; Vienna Pee Dee Belemnite)、 $\delta^{18}O_w$ は海水の酸素同位体 比(% VSMOW; Vienna Standard Mean Ocean Water)、 a と b は定数である.なお、酸素同位体比は、次式のよう に標準物質に対する千分率偏差として定義される.

$$\delta^{18}O_{sample} = (({}^{18}O/{}^{16}O)_{sample} / ({}^{18}O/{}^{16}O)_{standard} - 1) \times 1000 \quad \cdots (3)$$

これによって、サンゴの酸素同位体比は、海水の温度と 酸素同位体比を反映しており(例えば、McConnaughey、 1989; Carriquiry *et al.*, 1994)、海水温のみならず降水量-蒸発量バランスや湧昇流の強度、水塊の移動などによる生 息海域の酸素同位体比(あるいは塩分)の変化の復元に用 いることができる(例えば、Gagan *et al.*, 1994; Tudhope *et al.*, 1995; Quinn *et al.*, 1998; Asami *et al.*, 2004, 2005). したがって、原理的には、サンゴのSr/Ca 比と酸素同位 体比の両組成を分析することによって、海水の温度と酸 素同位体比を独立の時系列データとして抽出することが 可能となる(例えば、McCulloch *et al.*, 1994; Gagan *et al.*, 1998).

以上のことから、サンゴ化石の骨格記録を分析するこ とによって、数十年~数百年間の時系列データを連続的 かつ高時間解像度で抽出できる.また、完新世~更新世 における海水温や塩分などの季節変化のみならず、ENSO やモンスーン、PDO(Pacific Decadal Oscillation:太平 洋十年規模変動)に代表されるような数年~数十年スケー ルの大気 - 海洋場の変動現象を復元できる可能性がある. なお、このようなタイムスケールの環境変動を対象とする 研究では、サンゴ骨格において数百マイクロ~数ミリの オーダーの解析を行い、化学組成の時系列データを得る ことが一般的である.本論では、特に記述がない場合は、



図2. 太平洋熱帯〜亜熱帯域のサンゴ化石から Sr/Ca 比および酸素同位体比の記録が報告された地点(本研究で取り上げた研究例を示した). 灰色部分は,1989年3月の平均表層海水温が28℃以上の地域を示し,西太平洋からインド洋にかけての海洋表層に分布する暖水塊(Warm Water Pool: WWP)に相当する.熱帯収束帯(Intertropical Convergence Zone: ITCZ)および南太平洋収束帯(South Pacific Convergence Zone: SPCZ)のおおよその位置も示す.

Fig. 2. Map of the tropical/subtropical Pacific Ocean showing the locations of fossil corals, of which Sr/Ca ratio and oxygen isotope records have been published. The grey part shows area with sea surface water of >28 °C (data from the Integrated Global Ocean Services System (IGOSS); March, 1989), corresponding to the WWP (Western Water Pool). Approximate distributions of the ITCZ (Intertropical Convergence Zone) and the SPCZ (South Pacific Convergence Zone) are also shown.

そのような手法による研究例を指すこととする.

サンゴ化石を用いた古環境復元の研究例

これまでの研究では、現生サンゴの Sr/Ca 比や酸素同 位体比と環境因子との関係をサンゴ化石の化学組成記録 に適用し、過去の環境変動を復元する試みが多くなされ ている(図2).なかでも、西太平洋の低緯度域からは他 の海域と比べて数多くの研究例が報告されており、過去 の ENSO に伴った海水温や降水量などの変化を示す貴重 なデータが提供された.

McCulloch *et al.* (1996)は、西太平洋赤道域のPapua New Guinea (PNG;図2)のHuon半島に分布する隆 起サンゴ礁堆積物からサンゴ化石を採取し、約5~6年 間のSr/Ca比の時系列データを月分解能以上の高解像度 で抽出した.その結果、完新世初期(約8.9 kaと7.4 ka) の海水温は現在より2~3℃低かったと推定した.また、 海水温の平均的な季節変化は現在と同じであるものの、 約±2℃の振幅を示す時期があることから、当時は現在 よりも強いENSOイベントが起きていた可能性があると 指摘された.Tudhope *et al.* (2001)は、同半島とその周 辺域から採取した複数のサンゴ化石試料(2.3, 6.5, 38~ 42, 85, 112, 118~128, 130 ka)と現生サンゴ試料につい て、それらの酸素同位体比の分析と周期解析を行い、過去 130 ka 間のENSOの周期と振幅の変遷を復元した.また、 McGregor and Gagan (2004)は、PNG 北部の隆起サン ゴ礁から採取した完新世のサンゴ化石(7 試料)の酸素同 位体比から,エルニーニョの頻度と強弱の変遷を調べた. その結果,7.6~5.4 ka にはエルニーニョの発生頻度は低 く,その変動の振幅は現在のそれと比べ15%程度小さい が,モデリング研究の結果よりは大きいこと,また,2.5 ~1.7 ka には,エルニーニョの規模は強く持続期間も長 かったと指摘された.これらのサンゴのプロキシ研究とモ デリング研究の結果の相違は,完新世では,エルニーニョ に伴った海水温偏差に対して大気が非線形の応答を示す ことを意味している.

南太平洋西部のVanuatu (図2)にも,隆起した過 去のサンゴ礁堆積物が広く分布しており、これまでにサ ンゴ化石を用いた古気候復元の研究が盛んに行われてい る. Beck et al. (1997) は, Espiritu Santo 島のサンゴ 化石のSr/Ca比の分析結果から、約10.4 kaの海水温は 現在より約6.5℃低く,その後,約1500年の間に海水温 の急激な上昇があったことを指摘した.この海水温の増 加は, Guilderson et al. (1994) によって大西洋熱帯域 の Barbados のサンゴ化石の Sr/Ca 比から見積もられた値 と一致している(Barbados では、最終氷期最盛期(Last Glacial Maximum: LGM) 末には現在より海水温が約6℃ 低く,11.5~14 kaの間に約5~6℃上昇したと報告さ れている).しかし、太平洋熱帯域(Vanuatu)における 最終氷期から完新世にかけての海水温上昇のタイミング は、

大西洋熱帯域(Barbados)の

それよりも約3000年 遅れていることが示された. また, Corrège et al. (2000)

化石 86 号

は、Vanuatuの約4.2 kaのサンゴ化石から47年間の Sr/Ca 比記録を月分解能で解析した.そして,現生サンゴ のSr/Ca比記録との比較から、当時の海水温は現在と同 じであり、ENSO 変動に対応する数年スケールの変化や +数年スケールの変化がみられることも示された. さら に, Corrège et al. (2004) は, Vanuatuの Diploastrea 属 の造礁サンゴ化石(成長速度は Porites 属よりも小さく, およそ2~5mm/year)から十数年間のSr/Ca比と酸素 同位体比の時系列データを抽出した結果、ヤンガードリ アス(Younger Dryas: YD)期に相当する約12.4~11.7 kaには、同島周辺の表層海水温は約4.5±1.3℃低いこ と、有意な十数年スケールの変動が認められること、海 水の酸素同位体比が約0.6‰高いことを示し、これらは、 南太平洋西部 に 分布 する 南太平洋収束帯(South Pacific Convergence Zone: SPCZ;図2)の活動強度の変化と分布 域の違いが要因であると指摘した. Kilbourne et al. (2004) は, 深海掘削計画 (Ocean Drilling Program: ODP) 第 134 航海によって Vanuatu の Bougainville 海山から採取 されたサンゴ化石試料の Sr/Ca 比と酸素同位体比を分析 した. その結果,この化石試料の年代は約350 kaで,酸 素同位体 ステージ(Marine Isotope Stage: MIS)MIS 10 に相当し,当時の海水温は現在に比べ約2℃低く,塩分は 0~2低いと推定された.また,現生サンゴの骨格記録と 比較した結果,サンゴ化石のSr/Ca比にはエルニーニョ に伴う海水温偏差が記録されていることが指摘された. さ らに,当時の海水温の季節変化の振幅は現在と比べて同程 度であるが、海水の酸素同位体比のそれは小さいことが示 され、この結果は SPCZ の南西方向への移動と関連して いると推察された.

Gagan et al. (1998, 2000) は、オーストラリア東岸の Great Barrier Reef (GBR; 図2) のサンゴ化石の Sr/Ca 比と酸素同位体比を分析し、約5.4 ka は現在より海水温 が 1.2 ℃高く,海水の酸素同位体比が約 0.5 ‰高いことを 示した. また, Indonesia の約4.3 ka のサンゴ化石記録か らも海水の酸素同位体比は現在より約0.5%高いことが示 唆され,これらより,完新世中期には大気循環による熱帯 域外への水蒸気輸送が高く維持されており,暖水塊(Warm Water Pool: WWP; 図2) が分布する西太平洋熱帯域の 海洋表層では蒸発が顕著であったと推定された.赤道太平 洋中部に位置する Kiritimati 島 (Christmas 島; 図2)の マイクロアトール(2.2 ka)からは、酸素同位体比の20 年分の時系列データが得られ、当時のエルニーニョに伴 う海水温の上昇は1.5~3℃と見積もられた(Woodroffe and Gagan, 2000). その後, Woodroffe et al. (2003) は, 同島の現生および化石のマイクロアトールの酸素同位体 比記録に基づいて、3.8~1.5 kaには海水温が最大で約 2.5 ℃低いことを指摘し、さらに、約3.8~2.8 ka におい ては、ENSO に伴う海水温と降水量の数年スケールの変 動が小さく、約1.7 ka以降その変動が顕著になることを 示した. Cohen and Hart (2004) は, サンゴの古気候研

究に広く用いられるミリメータスケールの解析とは異な る手法で、南太平洋熱帯~亜熱帯域に位置する Tahiti 島 沖(図2)から得られたサンゴ化石を分析した.彼女らは, 同島の約13.7 kaと13.1 kaのサンゴ化石について,一年 という短い時系列データではあるものの,その骨格の石 灰化の中心部位(Center of Calcification: COC, 無機的 に析出したアラゴナイトの化学組成と近い値を示す部位) の Sr/Ca 比 を 二次 イ オ ン 質量分析機器 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)を用いて超高解像度で分析し た. その結果、ベーリングアレレード(Bølling-Allerød: B-A) 期の同島周辺海域の海水温は0.5~1.5℃低く,そ の季節変化は現在と同程度であることを示した. この海水 温の復元値は、これまでに後氷期のサンゴ化石から報告さ れた熱帯域の復元値と比べ大きく異なり, 深海堆積物中の 有孔虫の Mg/Ca 比から推定された値と一致する. Ayling et al. (2006) は、南東太平洋亜熱帯域の Henderson 島 (図2)のサンゴ化石の Sr/Ca 比と酸素同位体比を分析し, MIS9(339~303 ka)の海水温の季節変化の振幅は現在 と比べ同じかやや大きいことを示した. さらに彼らは、日 射量の季節性と海水温の季節性の関係を応用すれば, サン ゴ化石から復元される海水温の季節変化の振幅をウラン 系列年代と併せることによって、より正確な年代決定が可 能となることを示した.

琉球列島(図2)でも、サンゴ化石を用いた古環境復元 の研究が行われてきた. Suzuki et al. (2001)は,琉球列 島の与那国島のサンゴ化石の酸素同位体比から、最終間氷 期に相当する127 kaの古海洋環境を推定した.彼らは、酸 素同位体比の季節変化の振幅が現在と比べ大きいことを示 し、これは北半球の日射量の季節変化のそれと対応すると した. また, 酸素同位体比の値は現生サンゴのそれと比べ て約1.1‰高いことから、当時の琉球列島における海洋表層 環境は、海水温が低下していたことに加え、蒸発量もしく は黒潮流量フラックスの増加によって海水の酸素同位体比 が変化していたことが示された. Mitsuguchi et al. (1998) は、沖縄本島南部の完新世のサンゴ化石の Sr/Ca 比から、 7.2 ka と 6.7 ka の海水温は現在とほぼ等しいと推定した. Morimoto et al. (2007) は、サンゴ礁分布域の北限に近 い喜界島の現生および化石のサンゴの Sr/Ca 比と酸素同 位体比の記録から, 完新世中期の海水温と塩分の変化を 調べた.その結果,約7.0 ka では,夏季・冬季ともに海 水温は現在と比べそれぞれ0.8℃,0.6℃低く,海水の酸 素同位体比(塩分)は高いこと(夏季:+0.3‰,+0.6;冬 季:+0.8‰,+1.9),約6.2 kaの海水温は現在と同じであ り,海水の酸素同位体比(塩分)は夏季・冬季ともに高 い(夏季:+0.5%,+1.1;冬季:+0.2%,+0.6)ことが示 された.この結果は、同島の完新世中期~後期の複数のサ ンゴ化石から得られた酸素同位体比の記録(Abram et al., 2001)と調和的である.これらの記録は、北西太平洋の 低~中緯度域から報告された古海洋記録と調和的であり, 完新世中期には東アジアの夏季・冬季モンスーンが強まっ



ていた可能性を示している.

このように、サンゴ化石の Sr/Ca 比や酸素同位体比を用 いることによって,過去の海洋表層の温度,塩分,蒸発-降水量バランスなどが復元され、その季節性や数年スケー ルの変動に関する時系列データと知見が蓄積されてきた. 特に、過去の ENSO に関連する数年スケールの変動の復 元記録は、深海堆積物中の微化石記録では読み取れない高 時間解像度の記録であり、古気候シミュレーションに用い られる物理パラメタの定量的な検証に有用である.しか し, サンゴ化石の骨格記録から復元された古水温・古塩 分の値は、深海堆積物コアからの復元値やシミュレーショ ンの結果と大きく異なる場合があるだけでなく,太平洋の 熱帯~亜熱帯域のサンゴ化石の復元値にも大きな差異(ば らつき) が認められる(例えば,LGM 末~完新世の後氷 期においては最大5℃の差異;図3).過去2万年間の熱 帯域の海洋表層の海流系は大きく変わっていないと考え られ、全球気候のヒートエンジンの役割を果たす熱帯域の 海洋表層水が、中緯度域のそれと同程度の海水温低下を引 き起こすことは考え難い. このように、サンゴ化石や微化 石などのプロキシを用いた古環境復元の手法や復元され る古水温・古塩分の値については、今後、十分かつ慎重な 検討を要すると考えられる.

- 図3. サンゴ化石の Sr/Ca 比および酸素同位体比から推定された 過去2万年間の海水温偏差(現在の平均海水温に対する偏差). サンゴ化石の記録は、大西洋のBarbados (Guilderson et al., 1994) と太平洋の Papua New Guinea (McCulloch et al., 1996; Tudhope et al., 2001), Vanuatu (Beck et al., 1997; Gagan et al., 2000; Corrège et al., 2000, 2004), Great Barrier Reef (Gagan et al., 1998), Indonesia (Gagan et al., 2004), Tahiti (Cohen and Hart, 2004), Okinawa (Mitsuguchi et al., 1998; Morimoto et al., 2007)から報告された値を用いた. 深海堆積物コアの有 孔虫の Mg/Ca比(ref. 1: Lea et al., 2000, ODP Hole 806B on the Ontong Java Plateau, the center of the WWP) およびアルケノ \sim (ref. 2 and 3: Pelejero *et al.*, 1999, Core17694 and 17940 in the southern South China Sea)から推定された海水温データを示 す. また, 最終氷期最盛期 (Last Glacial Maximum: LGM), ベー リングアレレード期 (Bølling-Allerød: B-A), ヤンガードリア ス期(Younger Dryas: YD), 完新世気候最温暖期(Holocene Climatic Optimum: HCO)のおおよその時期を示す.
- Fig. 3. Reconstructed sea surface temperature relative to modern for the last 20,000 years based on Sr/Ca ratios and oxygen isotopes of fossil corals from Barbados (Guilderson et al., 1994) in the Atlantic and Papua New Guinea (McCulloch et al., 1996; Tudhope et al., 2001), Vanuatu (Beck et al., 1997; Gagan et al., 2000; Corrège et al., 2000, 2004), Great Barrier Reef (Gagan et al., 1998), Indonesia (Gagan et al., 2004), Tahiti (Cohen and Hart, 2004), and Okinawa (Mitsuguchi et al., 1998; Morimoto et al., 2007) in the Pacific. Reconstructed sea surface temperature based on foraminiferal Mg/Ca from ODP Hole 806B on the Ontong Java Plateau near the center of the WWP (ref. 1: Lea et al., 2000) and alkenone from Core17694 (ref. 2) and 17940 (ref. 3) in the southern South China Sea (Pelejero et al., 1999) are also shown. Last Glacial Maximum, Bølling-Allerød, Younger Dryas, and Holocene Climatic Optimum are maked LGM, B-A, YD, and HCO.

古環境復元の高確度化に向けて

本章では、サンゴ化石の骨格記録から復元された古水 温・古塩分の値に誤差を生む要因についてまとめ、より確 度の高い推定を行ううえで検討すべき点を指摘するとと もに、今後の古環境復元の研究分野のさらなる進展のため に必要な課題について提案する.

海水温回帰式

過去の環境情報を得るためには、現在の環境情報とプロ キシとの定量的関係を適用する手段が用いられる.本論で も、現生のサンゴのSr/Ca比と海水温データの関係式(回 帰式)をサンゴ化石のSr/Ca比に当てはめて古水温を推定 した手法の多くを紹介した.これまで、Sr/Ca比-海水温 回帰式が数多く報告されているが、それらの傾き(式1の a)や切片(式1のb)は様々である(図4).このばらつ きの要因としては、回帰式の導出に用いられた海水温デー タの種類、研究機関の間の化学分析値の精度と確度、サ ンゴの個体差(生物学的差異)、地域性(海水化学組成の 差異や変化など)などが考えられる.これらの要因を定 量的に評価することは難しいものの、これまでに報告さ れた Porites 属サンゴのSr/Ca比-海水温回帰式の傾き(海 水温依存性)の多くは、およそ0.05~0.07 mmol/mol/℃ 化石 86 号

浅海竜司



図4. 現生サンゴの Sr/Ca 比(A) および酸素同位体比(B) と海水温の関係式. 無機的に析出されたアラゴナイトおよびカルサイト,サンゴ以外の生物(貝類,有孔虫など)が形成するアラゴナイトおよびカルサイトの殻や骨格に見出された関係式も示す. サンゴの回帰式は, 浅海ほか(2004)の表3, Corrège(2006)の Table 1, Shimamura *et al.* (2005)の Table 1 を参照した. 図4Aの太線は平均された回 帰式を示す.

Fig. 4. Relationships of seawater temperature vs. Sr/Ca ratios (A) and that vs. oxygen isotopes (B) of modern *Porites* spp. corals. Watertemperature calibrations and data of aragonite and calcite are shown. Data are available from Asami *et al.* (2004, Table 3), Corrèg (2006, Table 1), and Shimamura *et al.* (2005, Table 1). The bold line represents the average calibration of Sr/Ca ratio derived from 30 previously published calibrations.



の範囲にあり、その平均的な回帰式の傾きは-0.0607 ± 0.0057 mmol/mol/ \mathbb{C} (1 σ , n = 30) である (図 4).

サンゴの酸素同位体比-海水温回帰式は、これまでに 様々な海域から数多く報告されており、Shimamura et al. (2005)やGrottoli and Eakin (2007)にそれらの一部が まとめられている(図4).サンゴの酸素同位体比の海水 温依存性(傾き)や回帰式の切片にもばらつきが認められ、 その要因としては、海水温データの種類、生物学的要素に よる同位体非平衡の差異(詳しくは後節"生物学的効果" で述べる)、地域性(海水化学組成の差異や変化など)な

- 図 5. 過去約 13 万年間の海水準変動と推定される海水の Sr/Ca 比と酸素同位体比の変化. 図中の数字(太字)は酸素同位体 比ステージを示す. 海水の Sr/Ca 比と酸素同位体比のデー タ は, ref. 1: Fairbanks and Matthews (1978), ref. 2: Fairbanks (1989), ref. 3: Schrag *et al.* (2002), ref. 4: Stoll and Schrag (1998), ref. 5: Stoll *et al.* (1999), ref. 6: Martin *et al.* (1999) に基づく.
- Fig. 5. Relative sea level changes for the last 130,000 years, derived from the SPECMAP records of variations in global oxygen isotope (thick line; Imbrie *et al.*, 1984) and variations in reconstructed oxygen isotope of seawater (dotted line; Shackleton, 2000), and consequent variations in seawater Sr/Ca ratio and oxygen isotope. The numbers of marine isotope stage are also labeled. The records of seawater Sr/Ca ratio and oxygen isotope were derived from Fairbanks and Matthews (1978; ref. 1), Fairbanks (1989; ref. 2), Schrag *et al.* (2002; ref. 3), Stoll and Schrag (1998; ref. 4), Stoll *et al.* (1999; ref. 5), and Martin *et al.* (1999; ref. 6).

どが考えられる. これまでの研究結果によると、サンゴの酸素同位体比の海水温依存性は-0.13 ~ -0.22 ‰ /℃を示すが、その多くは-0.16 ~ -0.20 ‰ /℃の範囲にある.

これらの回帰式の傾きのばらつきは,Sr/Ca比に関して は約0.3℃,酸素同位体比に関しては約0.5℃の海水温に 相当する.いずれにしても,海水温回帰式(特に切片)は 各海域において大きく異なることから(図4),現在のと ころ,サンゴ化石の骨格記録から古水温・古塩分を復元す る際には,化石試料と同地域の現生サンゴから導出された 回帰式を使用することが推奨される.また,同地域の複数



図 6. 現生(A, B, D, E, H) および化石(C, F, G)の*Porites* 属サンゴの電子顕微鏡写真. 写真は, 続成作用を被っていないサンゴ(A: Kilbourne *et al.*, 2004; B: Asami *et al.*, 2004; C: Allison *et al.*, 2007), アラゴナイトセメント(D, E: 浅海ほか, 2004) とカルサイトセメント(F, G: Allison *et al.*, 2007) が認められるサンゴ, 溶解を受けたサンゴ(H: Hendy *et al.*, 2007) から撮影された. Centers of Calcification (COC), Secondary Aragonite (SA), Secondary Calcite (SC), fasciculi (F)を図中に示す.

Fig. 6. Scanning electron microscope images of modern (A, B, D, E, H) and fossil (C, F, G) *Porites* spp. corals. Well-preserved pristine skeletons (A: Kilbourne *et al.*, 2004; B: Asami *et al.*, 2004; C: Allison *et al.*, 2007), aragonite cement (SA: secondary aragonite) (D, E: Asami *et al.*, 2004) and calcite cement (SC: secondary calcite) (F, G: Allison *et al.*, 2007), and dissolution around fasciculi (F) bundles and within aragonite fibers (H: Hendy *et al.*, 2007) are observed. Centres of calcification are marked COC.

の現生サンゴに基づいた関係式が得られれば,個体差(詳 しくは後節"生物学的効果"で述べる)や地域性によるば らつきを評価することができ,より確度の高い古環境復元 が可能となるであろう.

海水の化学組成

完新世~更新世の気候状態は氷期-間氷期のサイクル で大きく変化することが知られており、それによって、極 域のグリーンランド氷床や南極氷床は発達と融解を繰り 返してきた.氷床の発達と縮小によって、120 m以上にも 及ぶ海水準の上昇と低下が繰り返され、それに伴って海水 の化学組成は変化したと考えられる(図5).したがって、 海洋生物の殻や骨格の化学組成の記録を用いて過去の海 水温や塩分を復元する際には、現在と当時の海水の化学組 成の変化(差異)を考慮に入れなければならない.

より軽い同位体比をもつ水は、氷期における極域氷床の 発達によって極域に保存され、間氷期には氷床の融解に よって極域から放出されるが、その過程において海水の酸 素同位体比は大きく変動する.Fairbanks and Matthews (1978)とFairbanks (1989)は、大西洋のBarbadosの サンゴ化石の骨格記録に基づいて、LGM 末から現在に かけて、120 mの海水準上昇に伴って海水の酸素同位体 比が約1.3%低下したことを報告している(図5).また、 Schrag et al. (2002)は、大西洋の深海堆積物中の間隙水 の酸素同位体比から、LGM 以降の全球平均の海水の酸素 同位体比変化は約1.0±0.1%であると見積もった(図5). これらの値は、氷期と間氷期での海水の酸素同位体比の差

異が海水温に換算して約5~8℃にも相当することを意 味する.一方,海水の Sr/Ca 比の変化は,海水準の変動に 伴う浅海域の堆積物(特にサンゴ礁堆積物)の露出・風化・ 再結晶化などによって引き起こされると考えられる(例 えば, Stoll and Schrag, 1998). その変化は, 各海域の有 孔虫の化学組成記録やモデル計算によって見積もられて おり、氷期-間氷期サイクルにおける海水の Sr/Ca 比の 変化は約1~5%, LGM から現在にかけての変化は約0.5 ~3%と推定されている (Stoll and Schrag, 1998; Martin et al., 1999; Stoll et al., 1999; 図 5). 海水の Sr/Ca比 0.5~ 3%の差異は、現在のサンゴ礁域の海水の Sr/Ca 比を 8.54 mmol/mol (de Villiers et al., 1994) と仮定した場合、お よそ1~4℃もの海水温の変化に相当する. 今後, 古水 温をより高確度に復元するためには、海水の化学組成の 変動を正確に見積もることが望まれる(Kilbourne et al., 2004).

続成作用

造礁サンゴの骨格はアラゴナイトよりなり,その構造は 多孔質な形態を呈しているため(図6),続成作用の影響 を被りやすい.続成作用には,主に,アラゴナイトセメン トやカルサイトセメントの付加,骨格の溶解などがあげら れ(図6),いずれの作用も海洋生物が形成する炭酸カル シウムの殻や骨格の化学組成の本来の値を改変すること が知られており,サンゴや微化石の化学組成を用いた古 環境復元の研究において大きな弊害となっている.また, サンゴの場合,続成作用の痕跡は化石のみならず現生のサ ンゴ試料においても認められることがあり、十分に注意を 払う必要がある.

アラゴナイトセメントは海水から無機的にかつほぼ同位 体平衡下で析出するため、それを含むサンゴ骨格の Sr/Ca 比と酸素同位体比は本来の値よりも高い値を示す(例え ば, Enmar et al., 2000; Müller et al., 2001; Asami et al., 2005; Quinn and Taylor, 2006; Hendy et al., 2007). その 場合、復元される海水温の値はより低く見積もられるこ とになり、アラゴナイトセメントの付加の程度にもよる が、最大で数℃のバイアス(ずれ)を生じると考えられ る. 一方, カルサイトセメントが付加したサンゴの Sr/Ca 比と酸素同位体比は、本来の値より低い値を示し、 復元 した海水温の値を高めに見積もることとなる(McGregor and Gagan, 2003; Allison et al., 2007). サンゴ骨格が海水 中で溶解すると、SrよりもCaの方が溶出しやすいため、 その効果を受けたサンゴの Sr/Ca 比は本来より高い値を 示し,結果的に,復元される海水温は低く見積もられる (Schroeder, 1969; Hendy et al., 2007). 一方, 海水準の低 下や基盤の隆起によって陸上に露出したサンゴ化石が天 水によって続成作用を被ると、CaよりもSrの方が溶出し やすいため、その効果を受けたサンゴの Sr/Ca 比は本来 より低い値を示し,結果的に,復元される海水温は高く見 積もられる(Fairchild and Killawee, 1995).

これらのことから、サンゴ化石の化学組成から古環境情 報を得る場合,続成作用の検討を慎重に行うことは必須で ある.カルサイトセメントの有無の評価は、粉末X線回 折分析による鉱物の同定により可能である.一方,アラゴ ナイトセメントの付加や骨格の溶解の有無は粉末 X 線回 折分析で確認ができないため,薄片や電子顕微鏡などで骨 格構造を観察し,保存状態の良い現生のサンゴ骨格と比較 検討する必要がある.これらの鉱物学的な手法による検 討は,多大な時間と労力を要するものの,サンゴ化石の 保存状態の良い部位を選定する場合重要である.しかし, 続成作用の有無を判定できるものの,その作用の度合いや 空間的な分布を定量することは難しく,本来形成された骨 格部位だけを残したまま付加セメントだけを完全に除去 することは不可能に近い. これは、サンゴの骨格構造は複 雑であり,不規則に分布するセメントや溶解の部位を三次 元的に特定することは極めて難しいためである(図6).

近年,分析機器の発達によって、ナノスケールでの超 空間分解能の化学分析が可能になっている. Cohen and Hart (2004) や Allison *et al.* (2007) は、SIMS を用い てサンゴ化石のアラゴナイトセメントの付加がみられな い骨格部位を選択的に分析し、Sr/Ca 比や B/Ca 比などの 金属元素濃度比の記録を抽出している. しかし、この手 法では、保存状態の良い骨格部位を数年さらには十数年 という長い期間を連続的に追跡することは容易ではない. また、古水温の復元をするうえで、レーザーアブレーショ ンや二次イオン源の質量分析の精度は、溶液試料を用いた 質量分析や発光分光分析に比べると十分でない. したがっ て、サンゴ化石の数ミリオーダーの解析から古環境に関 する長期の時系列データを復元するためには、続成作用 を被っていない試料を用いることが重要である.さらに、 抽出した化学組成の時系列データに異常値が含まれるか 否かは、続成作用の有無の判断に有効であろう.

生物学的効果(vital effect)

造礁サンゴの体内に共生する褐虫藻は,光合成作用や代 謝作用をとおして骨格の成長過程に生物学的な効果(vital effect)を生み,また,サンゴそのものの生理学的な変化 もその効果に関与する.サンゴ骨格中の化学組成に生物 学的な要素が関係することは以前から知られており(例 えば,McConnaughey,1989;Cohen and McConnaughey, 2003),近年,飼育実験や微少領域分析などによって,そ の関係を定量的に評価する研究が進められている.

これまでの多くの研究において、サンゴの Sr/Ca 比は海 水温の有用な指標となることが示されており、実際、近年 の飼育実験による評価研究によって Sr/Ca 比の海水温依 存性が確認され、骨格の伸長量との相関がないことが確認 されている(Inoue *et al.*, 2007). 当初、サンゴの Mg/Ca 比は Sr/Ca 比よりも強い温度依存性があるとして注目さ れたが(Mitsuguchi *et al.*, 1996),近年、Mg/Ca 比は骨格 の成長速度に大きく依存することが指摘されており、海水 温の指標としては疑問視されている(例えば Quinn and Sampson, 2002; Fallon *et al.*, 2003; Mitsuguchi *et al.*, 2003; Inoue *et al.*, 2007).

一方,サンゴの酸素同位体比は無機的に析出した 炭酸塩のそれと大きく異なり(図4)、海水の酸素同 位体比と非平衡であることが知られている (例えば, McConnaughey, 1989). その同位体非平衡の度合いはほ ぼ一定であり, 形成されるサンゴ骨格の酸素同位体比の温 度依存性は保存されていると考えられてきたため(図4), 古くから古水温計として広く用いられてきた.しかし、厳 密には、同位体非平衡の度合いはサンゴの成長速度に依 存することが指摘されている(例えば, McConnaughey, 1989; Allison et al., 1996; Felis et al., 2003; Maier et al., 2004; Suzuki et al., 2005). McConnaughey (1989) は、サンゴ の骨格伸長量が大きいほど酸素同位体比は軽くなり, その 同位体非平衡の度合いの変化は伸長量が年間約5mm/year までは大きいものの、それ以上になると酸素同位体比の変 化はほぼ一定となることを示した. Felis et al. (2003) も両 パラメタの間に指数関数で近似される関係を見出し(図7), McConnaughev (1989)の結果を支持している.一方, サンゴ骨格の成長速度と酸素同位体比にみられる負の相 関関係は、一次式で近似されることがある(Allison et al., 1996; Maier et al., 2004). 温度を一定にコントロールし た飼育実験によるサンゴの酸素同位体比と骨格伸長量と の関係の評価においても,直線的な関係が示されており (Suzuki et al., 2005; 図7), 今後, 両関係式の差異につい て検討する必要があろう.



図7. 紅海の Porites 属サンゴ(A: Felis et al., 2003) と温度コントロール下で飼育された Porites 属サンゴ(B: Suzuki et al., 2005) から見 出された,サンゴの酸素同位体比と骨格伸長量との関係. Felis et al. (2003) と Suzuki et al. (2005)の図を一部改変.

Fig. 7. Relationships between skeletal extension rates and oxygen isotopes of *Porites* spp. corals collected from the Red Sea (A: Felis *et al.*, 2003) and those cultured in temperature-controlled tanks at 21 °C , 25 °C , and 29 °C (B: Suzuki *et al.*, 2005). Modified from Felis *et al.*, (2003) and Suzuki *et al.*, (2005).

も う 一 つ の 検 討 課 題 と し て は、「inter-colony variation」, いわゆる 個体差の 問題が挙げられる.近年、 同サンゴ礁域で生息し、かつ同種のサンゴであるにも関 わらず、各々の化学組成(Sr/Ca 比、酸素同位体比など) の記録にはばらつきが認められることが報告されている (例えば、Felis *et al.*, 2004; Linsley *et al.*, 2006). そのばら つきは、海水温に換算すると± 0.7 ~ 0.9 °C (Rarotonga: Linsley *et al.*, 2006)、± 1.3 °C (Fiji: Linsley *et al.*, 2006)、 ± 1.7 °C (Red Sea: Felis *et al.*, 2004) と様々である. 一 方、New Caledonia の研究例 では、その差異は± 0.1 °C (Stephans *et al.*, 2004)、± 0.3 °C (DeLong *et al.*, 2007) と小さく、分析誤差以下に見積もられている.この intercolony variation の程度の違いを生む要因はいまだにわ かっておらず、今後、サンゴの生息環境や生理学的な要素 を含めて検討する必要がある.

サンゴの生物学的な要素を骨格の密度や伸長量などの 関数で定式化することができ、それらとSr/Ca比や酸素 同位体比との定量的な関係式が構築されれば、復元する海 水温の値に確度の高い補正が可能となる.今後のサンゴ骨 格の化学組成に関する生物学的な影響評価の研究の新展 開が期待される.

分析値のばらつき

各研究機関におけるサンゴ試料の一連の解析手法(試料 のミリング方法や化学的な前処理法など)の違いや,機器 装置や分析手法の違いによって生まれる分析値のばらつ きは,古水温の復元値に少なからず影響すると考えられ る.特に、Sr/Ca比の分析値のばらつきは、早急かつ慎重 に評価する必要がある.酸素同位体比に関しては、国際 標準物質であるNBS-19とのキャリブレーションによっ て研究室間の分析値の違いは小さいと考えられるものの、 Sr/Ca比に関しては国際的に認知された標準物質がないた め、各研究室の分析値の確度を評価しがたい状況にある. 有孔虫のMg/Ca比は古水温の指標として広く用いられて いるが、近年、研究機関の間での分析値の相互検定の試み がなされている(Greaves et al., 2008).今後、産業総合 研究所のグループが取り組んでいるサンゴやシャコガイ などの標準試料(JCp-1やJCt-1)の国際認定に向けた取 り組み(Okai et al., 2002; Inoue et al., 2004)への参加や、 炭酸塩生物を分析対象とする研究機関の間での分析値の 相互検定を行うシステムを構築する必要があろう.

おわりに

近年の分析機器技術の大きな発展によって化学分析の 精度が飛躍的に向上し、サンゴを用いた古環境解析の研究 が進展している.その一方で、サンゴ化石を用いて古水温 や古塩分の復元を行う場合、使用する Sr/Ca 比や酸素同位 体比の海水温回帰式,生息時の海水の化学組成,続成作用, vital effect などの評価は研究者や研究機関の間で異なっ ており、その復元値の確かさ(信頼性)を下げる危険性を 含んでいる.これらの要素を慎重に検討し、定量的な評価 をすることは、サンゴのみならず、深海堆積物中の微化石 の化学組成を用いた古環境解析においても重要な課題で ある.

サンゴは,過去の海洋表層の環境記録を高時間解像度で 復元することができる数少ない有用なプロキシの一つで あり, 深海堆積物コアから得られる長期の時系列データを 虫眼鏡で覗くかのごとく,環境パラメタ(海水温や塩分な ど)の季節変化や数年スケールの変化に関する情報を得る ことができる. すなわち, これらの複数のプロキシを統合 させることで, 完新世~更新世における海洋場の平均的な 状態や季節性、エルニーニョやモンスーンなどの変動現象 の変遷史を復元できる可能性がある.また,統合国際深 海掘削計画(Integrated Ocean Drilling Program: IODP) によるサンゴ礁堆積物のコア掘削は、2005年に Tahiti 島 沖で実施され (Camoin et al., 2007), それに引き続いて, グレートバリアリーフ(Webster et al., 2009)や様々な地 域においても予定されている. それらの成果は、完新世~ 更新世の気候変動に関する新たな知見をもたらし、古海洋 学や"第四紀"学をはじめとする地球科学の発展に大きく 貢献すると期待される.

謝辞

東北大学大学院の尾田太良博士には、本稿を執筆する機 会を与えていただいた.北海道大学大学院の西 弘嗣博 士,名古屋大学大学院の井龍康文博士には、本論文を査読 していただき、適切な助言を数多くいただいた.ここに記 して謝意を表す.本研究には、文部科学省科学技術振興調 整費・琉球大学「亜熱帯島嶼科学研究拠点を担う若手研究 者育成プログラム」を用いた.

引用文献

- Abram, N. J., Webster, J. M., Davies, P. J. and Dullo, W. C., 2001. Biological response of coral reefs to sea surface temperature variation: evidence from the raised Holocene reefs of Kikai-jima (Ryukyu Islands Japan). *Coral Reefs*, **20**, 221-234.
- 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 the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography*, **12**, 345-363.
- Allison, N., Finch, A. A., Webster, J. M. and Clague, D. A., 2007. Palaeoenvironmental records from fossil corals: The effects of submarine diagenesis on temperature and climate estimates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 4693-4703.
- Allison, N., Tudhope, A. W. and Fallick, A. E., 1996. Factors influencing the stable carbon and oxygen isotopic composition of *Porites lutea* coral skeletons from Phuket, South Thailand. *Coral Reefs*, 15, 43–57.
- 浅海竜司・山田努・井龍康文,2004. サンゴ骨格の Mg/Ca 比, Sr/ Ca 比を用いた古水温復元法の現状と問題点. 第四紀研究,43, 231-245.
- 浅海竜司・山田努・井龍康文,2006. 過去数百年間の古気候・古海 洋変動を記録する現生サンゴー数年〜数十年スケールの変動と長 期変動の復元-. 地球化学,40,179-194.
- Asami, R., Yamada, T., Iryu, Y., Meyer, C. P., Quinn, T. M. and Paulay, G., 2004. Carbon and oxygen isotopic composition of a Guam coral and their relationships to environmental variables

in the western Pacific. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **212**, 1-22.

- Asami, R., Yamada, T., Iryu, Y., Quinn, T. M., Meyer, C. P. and Paulay, G., 2005. Interannual and decadal variability of the western Pacific sea surface condition for the year 1787-2000: Reconstruction based on stable isotope record from a Guam coral. *Journal of Geophysical Research*, **110** (C5), doi:10.1029/ 2004JC002555.
- Ayling, B. F., McCulloch, M. T., Gagan, M. K., Stirling, C. H., Andersen, M. B. and Blake, S. G., 2006. Sr/Ca and δ¹⁸O seasonality in a *Porites* coral from the MIS 9 (339–303 ka) interglacial. *Earth Planetary Science Letters*, 248, 462-475.
- Beck, J. W., 1994. Corrections and clarifications: Sea-surface temperature from coral strontium/calcium ratios. *Science*, 264, 891.
- Beck, J. W., Edwards, R. L., Ito, E., Taylor, F. W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P. and Henin, C., 1992. Sea-surface temperature for coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 257, 644-647.
- Beck, J. W., Recy, J., Taylor, F., Edwards, R. L. and Cabioch, G., 1997. Abrupt changes in early Holocene tropical sea surface temperature derived from coral records. *Nature*, **385**, 705-707.
- Camoin, G. F., Iryu, Y., McInroy, D. and IODP Expedition 310 Scientists, 2007. Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program, Volume 310 Expedition Reports, Tahiti Sea Level. *Integrated Ocean Drilling Program Management International*, Inc., Washington DC, doi:10.2204/iodp.proc.310.2007.
- Carriquiry, J. D., Risk, M. J. and Schwarcz, H. P., 1994. Stable isotope geochemistry of corals from Costa Rica as proxy indicator of the El Niño/Southern Oscillation (ENSO), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 335-351.
- Cohen, A. L. and Hart, S. R., 2004. Deglacial sea surface temperatures of the western tropical Pacific: A new look at old coral. *Paleoceanography*, **19**, doi:10.1029/2004PA001084.
- Cohen, A. L. and McConnaughey, T. A., 2003. A geochemical perspective on coral mineralization. In Dove P. M., et al. ed., Biomineralization: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 54, 151-187.
- Corrège, T., 2006. Sea surface temperature and salinity reconstruction from coral geochemical tracers. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, 232, 408-428.
- Corrège, T., Delcroix, T., Recy, J., Beck, W. and Cabioch, G., 2000. Evidence for strong El Niño-Southern Oscillation (ENSO) events in a mid-Holocene massive coral. *Paleoceanography*, **15**, 465-470.
- Corrège, T., Gagan, M. K., Beck, J. W., Burr, G. S., Cabioch, G. and Le Cornec, F., 2004. Interdecadal variation in the extent of South Pacific tropical waters during the Younger Dryas event. *Nature*, 428, 927-929.
- DeLong, K. L., Quinn, T. M. and Taylor, F. W., 2007. Reconstructing twentieth-century sea surface temperature variability in the southwest Pacific: A replication study using multiple coral Sr/Ca records from New Caledonia. *Paleoceanography*, 22, PA4212, doi:10.1029/2007PA001444.
- de Villiers, S., Shen, G. T. and Nelson, B. K., 1994. The Sr/Catemperature relationship in coralline aragonite: influence of variability in (Sr/Ca)_{seawater} and skeletal growth parameters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 197-208.
- Dietzel, M., Gussone, N. and Eisenhauer, A., 2004. Co-precipitation of Sr²⁺ and Ba²⁺ with aragonite by membrane diffusion of CO₂ between 10 and 50 °C . *Chemical Geology*, **203**, 139-151.
- Enmar, R., Stein, M., Bar-Matthews, M., Sass, E., Katz, A. and Lazar, B., 2000. Diagenesis in live corals from the Gulf of Aqaba.
 I. The effect on paleo-oceanography tracers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3123-3132.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. and Urey, H. C., 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scales, *Geological*

Society of American Bulletin, 64, 1315-1326.

- Fairbanks, R. G., 1989. A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature*, **342**, 637-642.
- Fairbanks, R. G. and Matthews, R. K., 1978. The oxygen isotope stratigraphy of the Pleistocene reef tracts of Barbados, West Indies. *Quaternary Research*, 10, 181-196
- Fairchild, I. J. and Killawee, J. A., 1995. Selective leaching in glacierized terrains and implications for retention of primary chemical signals in carbonate rocks, *In Balkema, A. A., ed.*, *Water-Rock Interaction, Proc. 8th International Symposium on Water-Rock Interaction*, Rotterdam, Netherlands, 79-82.
- 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.
- Felis, T., Lohmann, G., Kuhnert, H., Lorenz, S. J., Scholz, D., Pätzold, J., Al-Rousan, S. A. and Al-Moghrabi, S. M., 2004. Increased seasonality in Middle East temperatures during the last interglacial period. *Nature*, 429, 164-168, doi:10.1038/ nature02546.
- Felis, T. and Pätzold, J., 2004. Climate reconstructions from annually banded corals. *In Shiyomi, M., Kawahata, H., Koizumi,* H., Tsuda, A. and Awaya, Y., *eds., Global Environmental Change in the Ocean and on Land*, 205-227 Terrapub, Tokyo.
- Felis, T., Pätzold, J. and Loya, Y., 2003. Mean oxygen-isotope signatures in *Porites* spp. corals: Inter-colony variability and correction for extension-rate effects. *Coral Reefs*, **22**, 328-336.
- Gaetani, G. A. and Cohen, A. L., 2006. Element partitioning during precipitation of aragonite from seawater: A framework for understanding paleoproxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4617-4634.
- Gagan, M. K., Ayliffe, L. K., Beck, J. W., Cole, J. E., Druffel, E. R. M., Dunbar, R. B. and Schrag, D. P., 2000. New views of tropical paleoclimates from corals. *Quaternary Science Reviews*, **19**, 45-64.
- Gagan, M. K., Ayliffe, L. K., Hopley, D., 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.
- Gagan, M. K., Chivas, A. R. and Isdale, P. J., 1994. High-resolution isotopic records from corals using ocean temperature and mass spawning chronometers. *Earth Planetary Science Letters*, 121, 549-558.
- Gagan, M. K., Hendy, E. J., Haberle, S. G. and Hantoro, W. S., 2004. Post-glacial evolution of the Indo-Pacific Warm Pool and El Niño-Southern oscillation. *Quaternary International*, 118-119, 127-143.
- Greaves et al., 2008. Interlaboratory comparison study of calibration standards for foraminiferal Mg/Ca thermometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **9**, doi:10.1029/2008GC001974.
- Grossman, E. L. and Ku, T.-L., 1986. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology*, 59, 59-74.
- Grottoli, A. G. and Eakin, C. M., 2007. A review of modern coral δ^{18} O and Δ^{14} C proxy records. *Earth-Science Reviews*, **81**, 67-91.
- Guilderson, T. P., Fairbanks, R. G. and Rubenstone, J. L., 1994. Tropical temperature variations since 20,000 years ago: modulating interhemispheric climate change. *Science*, 263, 663-665.
- Hendy, E. J., Gagan, M. K., Lough, J. M., McCulloch, M. T. and deMenocal, P. B., 2007. Impact of skeletal dissolution and secondary aragonite on trace element and isotopic climate proxies in *Porites* corals. *Paleoceanography*, 22, doi:10.1029/ 2007PA001462.
- Imbrie, J., Hays, J. D., Martinson, D. G., McIntyre, A., Mix, A., Morley, J. J., Pisias, N. G., Prell, W. and Shackleton, N. J., 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine δ¹⁸O record. *In* Berger, A. L., Imbrie,

J., Hays, J., Kukla, G. and Saltzman, B., eds., Milankovitch and Climate, 269-305. D. Reidel, Norwell, Mass.

- Inoue, M., Nohara, M., Okai, T., Suzuki, A. and Kawahata H., 2004. Concentrations of trace elements in carbonate reference materials coral JCp-1 and giant clam JCt-1 by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 411-416.
- Inoue, M., Suzuki, A., Nohara, M., Hibino, K. and Kawahata, H., 2007. Empirical assessment of coral Sr/Ca and Mg/Ca ratios as climate proxies using colonies grown at different temperatures. *Geophysical Research Letters*, **34**, doi:10.1029/2007GL029628.
- Kilbourne, K. H., Quinn, T. M. and Taylor, F. W., 2004. A fossil coral perspective on western tropical Pacific climate ~350 ka. *Paleoceanography*, **19**, doi:10.1029/2003PA000944.
- Kinsman, D. J. J. and Holland, H. D., 1969. The coprecipitation of cations with CaCO₃: IV. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16 ° and 96 °C . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 1-17.
- Lea, D. W., Pak, D. K. and Spero, H. J., 2000. Climate impact of late Quaternary equatorial Pacific sea surface temperature variations. *Science*, 289, 1719-1724.
- Linsley, B. K., Kaplan, A., Gouriou, Y., Salinger, J., deMenocal, P. B., Wellington, G. M. and Howe, S. S., 2006. Tracking the extent of the South Pacific Convergence Zone since the early 1600s. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7, doi:10.1029/2005GC001115.
- Maier, C., Felis, T., Pätzold, J. and Bak, R. P. M., 2004. Effect of skeletal growth and lack of species effects in the skeletal oxygen isotope climate signal within the coral genus *Porites. Marine Geology*, 207, 193-208.
- Martin, P. A., Lea, D. W., Mashiotta, T. A., Papenfuss, T. and Sarnthein, M., 1999. Variation of foraminiferal Sr/Ca over Quaternary glacial-interglacial cycles: Evidence for changes in mean ocean Sr/Ca? *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1, doi:10.1029/1999GC000006.
- McConnaughey, T., 1989. ¹³C and ¹⁸O isotopic disequilibrium in biologic carbonates: I. Patterns. *Geochimica et Cosmochimica 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 δ^{18} O coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982-1983 El Niño. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 2747-2754.
- McCulloch, M. T., Mortimer, G., Esat, T., Xianhua, L., Pillans, B. and Chappell, J., 1996. High resolution windows into early Holocene climate: Sr/Ca coral records from the Huon Peninsula. *Earth Planetary Science Letters*, **138**, 169-178.
- McGregor, H. V. and Gagan, M. K., 2003. Diagenesis and geochemistry of *Porites* corals from Papua New Guinea: Implications for paleoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2147-2156.
- McGregor, H. V. and Gagan, M. K., 2004. Western Pacific coral δ^{18} O records of anomalous Holocene variability in the El Niño –Southern Oscillation. *Geophysical Research Letters*, **31**, L11204, doi:10.1029/2004GL019972.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T. and Isdale, P. J., 1996. Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, **274**, 961-963.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E. and Uchida, T., 2003. Mg/Ca and Sr/Ca ratios of *Porites* coral skeleton: Evaluation of the effect of skeletal growth rate. *Coral Reefs*, 22, 381-388.
- 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. In Matsumoto, E., ed., Coral Climatology by Annual Bands, Proceeding of 3rd International Marine Science Symposium, 50-56. Japan Marine Science Foundation, Tokyo.
- Morimoto, M., Kayanne, H., Abe, O. and McCulloch, M. T., 2007. Intensified mid-Holocene Asian monsoon recorded in corals

from Kikai Island, subtropical northwestern Pacific. *Quaternary Research*, **67**, 204-214.

- Müller, A., Gagan, M. K. and McCulloch, M., 2001. Early marine diagenesis in corals and geochemical consequences for paleoceanographic reconstructions. *Geophysical Research Letters*, 28, 4471-4474.
- Okai, T., Suzuki, A., Kawahata, H., Terashima, S. and Imai, N., 2002. Preparation of a new Geological Survey of Japan geochemical reference material: Coral JCp-1. *Geostandards Newsletter*, **26**, 95-99.
- O' Neil, J. R., Clayton, R. N. and Mayeda, T. K., 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*, 51, 5547-5558.
- Pelejero, C., Grimalt, J. O., Heilig, S., Kienast, M. and Wang, L., 1999. High-resolution U_{K}^{g} temperature reconstructions in the South China Sea over the past 220 kyr. *Paleoceanography*, 14, 224-231.
- Quinn, T. M., Crowley, T. J., Taylor, F. W., Hénin, C., Joannot, P. and Join, Y., 1998. A multicentury stable isotope record from a New Caledonia coral: Interannual and decadal sea surface temperature variability in the southwest Pacific since 1657 A.D. *Paleoceanography*, 13, 412-426.
- Quinn, T. M. and Sampson, D. E., 2002. A multiproxy approach to reconstructing sea surface conditions using coral skeleton geochemistry. *Paleoceanography*, **17**, doi:10.1029/2000PA000528.
- Quinn, T. M. and Taylor, F. W., 2006. SST artifacts in coral proxy records produced by early marine diagenesis in a modern coral from Rabaul, Papua New Guinea. *Geophysical Research Letters*, 33, doi:10.1029/2005GL024972.
- Schrag, D. P., Adkins, J. F., McIntyre, K., Alexander, J. L., Hodell, D. A., Charles, C. D. and McManus, J. F., 2002. The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews*, **21**, 331-342.
- Schroeder, J. H., 1969. Experimental dissolution of calcium, magnesium, and strontium from recent biogenic carbonates: a model for diagenesis. *Journal of Sedimentary Petrology*, 39, 1057-1073.
- Shackleton, N. J., 2000. The 100,000-year ice-age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide and orbital eccentricity. *Science*, **289**, 1897-1902.
- Shen, C.-C., Lee, T., Chen, C.-Y., Wang, C.-H., Dai, C.-F. and Li, L.-A., 1996. The calibration of D[Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for *Porites* corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 3849-3858.
- Shimamura, M., Oba, T., Xu, G., Lu, B., Wang, L., Murayama, M., Toyoda, K. and Winter, A., 2005. Fidelity of δ^{18} O as a proxy for sea surface temperature: Influence of variable coral growth rates on the coral *Porites lutea* from Hainan Island, China. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **6**, doi:10.1029/2005GC000966.
- Smith, S. V., Buddemeier, R. W., Redalje, R. C. and Houck, J. E., 1979. Strontium-Calcium thermometry in coral skeletons.

Science, 204, 404-407.

- Stephans, C. L., Quinn, T. M., Taylor, F. W. and Corrège, T., 2004. Assessing the reproducibility of coral-based climate records. *Geophysical Research Letters*, **31**, doi:10.1029/2004GL020343.
- Stoll, H. M. and Schrag, D. P., 1998. Effects of Quaternary sealevel cycles on strontium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1107-1118.
- Stoll, H. M., Schrag, D. P. and Clemens, S. C., 1999. Are seawater Sr/Ca variations preserved in Quaternary foraminifera? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3535-3547.
- Suzuki, A., Gagan, M. K., De Deckker, P., Omura, A., Yukino, I. and Kawahata, H., 2001. Last interglacial coral record of enhanced insolation seasonality and seawater ¹⁸O enrichment in the Ryukyu Islands, northwest Pacific. *Geophysical Research Letters*, 28, 3685-3688
- Suzuki, A., Hibino, K., Iwase, A. and Kawahata, H., 2005. Intercolony variability of skeletal oxygen and carbon isotope signatures of cultured *Porites* corals: Temperature-controlled experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 4453-4462.
- Tarutani, T., Clayton, R. N. and Mayeda, T. K., 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica* et Cosmochimica Acta, 33, 987-996.
- Tudhope, A. W., Chilcott, C. P., McCulloch, M. T., Cook, E. R., Chappell, J., Ellam, R. M., Lea, D. W., Lough, J. M. and Shimmield, G. B., 2001. Variability in the El Niño-Southern Oscillation through a glacial-interglacial cycle. *Science*, 291, 1511-1517.
- Tudhope, A. W., Shimmield, G. B., Chilcott, C. P., Jebb, M., Fallick, A. E. and Dalgleish, A. N., 1995. Recent changes in climate in the far western equatorial Pacific and their relationship to the Southern Oscillation: Oxygen isotope records from massive corals, Papua New Guinea. *Earth Planetary Science Letters*, 136, 575-590.
- 渡邊 剛・Juillet-Leclerc, A.・Cuif, J.-P.・Meibom, A.・ Dauphin, Y.・Blamart, D.・佐野有司, 2004. サンゴ骨格の微小 領域における化学組成の不均質性一石灰化プロセスの解明とサン ゴ古水温計への応用一.地球化学, 38, 255-264.
- Webster, J. M., Yokoyama, Y. and Cotterill, C., 2009. Great Barrier Reef environmental changes: the last deglacial sea level rise in the South Pacific: offshore drilling northeast Australia. *Integrated Ocean Drilling Program Scientific Prospectus*, **325**, doi:10.2204/iodp. sp.325.2009.
- Woodroffe, C. D., Beech, M. R. and Gagan, M. K., 2003. Midlate Holocene El Niño variability in the equatorial Pacific from coral microatolls. *Geophysical Research Letters*, **30**, doi:10.1029/ 2002GL015868.
- Woodroffe, C. D., and Gagan, M. K., 2000. Coral microatolls from the central Pacific record late Holocene El Niño. *Geophysical Research Letters*, 27, 1511-1514.

