化石 86, 20-33, 2009

Fossils The Palaeontological Society of Japan

# 浮遊性有孔虫骨格の Mg/Ca 古水温計を用いた北西太平洋の高精度古環境復元にむけて

木元克典

独立行政法人海洋研究開発機構 地球環境変動領域

## Precised planktic foraminiferal Mg/Ca paleothermometry for reconstructing paleoclimate in the Northwesern Pacific

## Katsunori Kimoto

Research Institute for Global Change, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC) 2-15, Natsushima-cho, Yokosuka, 237-0061, Japan (kimopy@jamstec.go.jp)

Abstract. Reconstruction of paleo-sea surface temperature (SST) and vertical water structure made great impacts on understanding the climatic systems in each oceans during the Neogene epoch. The Magnesium/Calcium ratio (Mg/Ca) in planktic foraminifers reflects the calcified temperature and was identified as a reliable tracer of SST. In this decade, this relatively new paleotemperature proxy has been refined by precise geochemical analytical techniques, and applied for the geological materials. Despite of such utilities in paleoceanography, it has been recognized that Mg/Ca incorporation in the shells of planktic foraminifers is altered by several factors: 1) carbonate dissolution, 2) diagenetic overprints after deposition, 3) heterogenetic distributions of Mg in the foraminiferal calcite, and 4) biologic factors in foraminiferal microenvironments. These factors are possibly impediment to apply the Mg/Ca ratio to high resolution paleoceanographic reconstruction studies.

To explain these aspects of matter, I propose some approaches from geochemical and paleontological viewpoints to establish reliable calibration equation in the Northwestern Pacific, where there are no available calibration equations for paleothermometry at this time. The most fundamental thing is making consensuses for integration of geochemical procedures including chemical cleaning of foraminiferal shells and global standardization of analytical quality control. The second important thing is further studies of living planktic foraminiferal ecologies using plankton tows and sediment traps. Mutual efforts between these studies should give rise to establish reliable calibration equation in the Northwestern Pacific.

**Key words:** Mg/Ca planktic foraminifera, carbonate dissolution, calibration equation, Northwestern Pacific

#### はじめに

高緯度の氷床より採取されたアイスコアの精密分析に より、地球の表層環境には数千年-数百年オーダーで変動 するグローバルな環境変動周期が存在することが知られ ている.このような地球規模の環境変化のシグナルは、ア イスコアのみならず海底堆積物中にも確かに保存されて いることが明らかにされており(例えばBond et al., 1993; Bond and Lotti, 1995; Hendy and Kennett, 2000)、大気 – 海洋間の気象の変化を結びつける、遠隔相関(テレコネク ション)の存在とその解明に向けて、高時間分解能の古海 洋環境復元の重要性は以前にも増している.

過去の海洋環境を明らかにするツールとしての浮遊性 有孔虫は、中生代から現在にいたるまで世界の表層海洋に 広く分布している単細胞の浮遊性動物プランクトンであ る. 炭酸カルシウムの外骨格を形成し,その骨格は死後も 海底堆積物によく保存されているため,表層海洋環境変 動を広域かつ時系列で把握する上で適した素材のひとつ であるといえる. 古生物学的観点での研究では,浮遊性 有孔虫群集の生物地理区がおもに表層水温に依存してい ることを利用して,変換関数法(Imbrie and Kipp, 1971) やモダンアナログ法(Prell, 1985)と呼ばれる統計学的 手法を用いて,化石群集組成から表層水温を推定する研 究が1970年代から1980年代にかけてさかんに行われた. CLIMAP計画に代表されるこれらの手法を用いた汎世界 的な水温復元では,約2万年前の最終氷期に全球規模で 平均2℃の海水温低下があったことがはじめて示された (CLIMAP, 1976).しかし厳密には有孔虫群集は一元的に 水温のみで支配されるわけではなく,塩分,栄養など他の 要因によっても変わりうる.したがって高精度水温復元に は微化石群集を用いた手法は必ずしも適しているとはい えなかった.

一方、地球化学的観点で有孔虫をみた場合、ひとつひと つの有孔虫の作りだす炭酸塩の骨格が、生息するそれぞ れの水塊の物理化学的特性を記録している粒子として捉 えることができ、目的に応じた化学分析を行うことによっ てそれが形成されたときの海洋の様々な情報を推定でき る可能性がある.近年注目されているのが有孔虫の骨格中 に含まれるマグネシウム・カルシウム比 (Mg/Ca) である. 1990年代以降,表層水温指標として急速に発展してきた 浮遊性有孔虫骨格中の Mg/Ca 古水温計は、測定自体が比 較的容易であることに加え、低緯度海域から高緯度海域ま で幅広い海域に適用できるため、酸素同位体比にかわる独 立した古水温の代替指標(パレオプロキシー)として新生 代の古環境解析への応用が期待されている. Mg/Caを用 いた水温復元はこれまでにない大きな利点をもっている. 有孔虫骨格の酸素同位体比は水温と塩分の変化によって 決まるため、Mg/Caによって海水温が特定できれば、同 一の有孔虫の骨格から得られた酸素同位体比から水温変 化分を差し引くことにより,海水中の酸素同位体比の変 化, すなわち塩分変化を求めることが可能となることであ る. 復元された過去の塩分の変化は、その海域における海 水の蒸発/降水,あるいは氷床量復元をする上で重要な情 報をもたらす. さらに温度と塩分の函数である海水の密度 を求めることが可能となり,過去における水塊の鉛直方向 の密度勾配や、海洋循環についての情報も得ることができ ると期待できる.これらの根拠となる水温,塩分は,有孔 虫という単一の生物からもたらされるため、複数の起源の 異なるパレオプロキシー同士の比較よりも、より信頼性 の高い復元が可能になることが最大のメリットと言える. これまで Mg/Ca を用いた表層水温の復元研究は、大西洋 および太平洋低緯度海域を中心として発展してきた.しか し日本周辺を含む北西太平洋中緯度における Mg/Ca を用 いた研究例は非常に少ない. (Oba and Murayama, 2004; Sun et al., 2005; Sagwa et al., 2006) 北西太平洋中緯度は黒 潮や親潮など,主要な海流が混合する海域を擁し,熱帯 と極域の熱の移動を橋渡しする重要な役割を担っている. さらにアジアモンスーンや太平洋/シベリア高気圧など に代表される,北半球の気候を左右する大気現象の影響を 顕著に受ける. このため過去における太平洋中緯度域の表 層水温環境を精密に復元することは、地球表層環境システ ムを理解する上で極めて重要であると言える.

そこで、本稿ではこれまでの浮遊性有孔虫による Mg/ Ca 水温計に関する現状と問題点を概観し、北西太平洋中 緯度の高精度古海洋環境復元を目的とした水温復元と、そ の方法論について述べる.

#### 有孔虫骨格中のマグネシウム

炭酸塩 (CaCO<sub>3</sub>) の骨格を形成する有孔虫に含有される

金属元素の濃度は、彼らが生きていた時代の海洋の化学組 成、海洋環境を反映している可能性が期待できるため、古 くから研究が進められてきた (Chave, 1954; Blackmon and Todd, 1959; Duckworth, 1977). 海水中に存在する金属元 素のうち、マグネシウム (Mg) はナトリウムに次いで多 く存在し、平均濃度は 53.2 x10<sup>-3</sup> mol/kg, カルシウム (Ca) は 10.3 x 10<sup>-3</sup> mol/kg である. Mg は二価のイオンとなり、 カルサイト (CaCO<sub>3</sub>)の結晶格子中に、固溶体として入 り込むことができる (北野, 1990).

 $CaCO_3 + Mg^{2+} \Leftrightarrow MgCO_3 + Ca^{2+}$ (1)

炭酸塩中に含有される微量元素は、通常カルシウム濃度と の比で表現される.海洋中の平均滞留時間は Mg で 1.3x10<sup>7</sup> 年, Ca は 1.1x10<sup>6</sup>年(Broecker and Peng, 1982)と非常に 長いため、少なくとも更新世においては海水中の Ca およ び Mg の濃度はほぼ一定であると見なすことができる.し たがって、現在における海水中の Mg/Ca は約 5.16 mol/mol とほぼ一定の値と見なしている.

実験室内における無機化学的沈殿実験によって得られ たカルサイト結晶中の Mg 濃度は、母液の水温と強い相関 をもち,共存する Ca や NaCl の濃度には無関係であるこ とが判明している(Katz, 1973). 上記反応は吸熱反応で あるため、系の温度が高くなるほど反応が進行する.この ため、炭酸塩骨格中の Mg/Ca は、骨格形成時の水温が高 いほどその比は大きくなる. 無機化学反応において, 金属 元素が炭酸塩中にどのくらいの割合で入り込むかを決め る分配係数は、それぞれの核種のイオン活動度積や溶解度 積をもとに熱力学的平衡論によって導出される.しかし有 孔虫の場合,炭酸塩骨格は海水中の元素から直接無機的に 沈殿するのではなく,有孔虫自身の代謝や捕食などを通し て最初に細胞内に取り込まれた後、生物学的鉱化作用(バ イオミネラリゼーション)を経て最終的に骨格として定着 される.このため熱力学的平衡論を直接適応することは難 しい.パレオプロキシーとしての用途としては、炭酸塩中 の Mg/Ca と水温との関係に重点が置かれるため、海水と 炭酸塩のエンドメンバー同士を直接的に比較する方法が とられる.このため、海水と有孔虫骨格の Mgの取り込 み比は, "経験的な分配係数" (Distribution cofficient ま たは Partition coefficient, ここでは  $D_{Mg}$  と表す) を用いて 以下の式で表している.

 $D_{\rm Mg} = ({\rm Mg/Ca})_{\rm foram} / ({\rm Mg/Ca})_{\rm seawater}$  (2)

 $(Mg/Ca)_{foram}$ と $(Mg/Ca)_{seawater}$ はそれぞれ有孔虫骨格と海水のMg/Caである.有孔虫骨格中で $D_{Mg}$ は $0.1 \sim 10^{-3}$ 程度の値をとる.Mg/Ca水温計では、この分配係数 $D_{Mg}$ が水温に依存する性質を利用している.

さて有孔虫の骨格中に含まれる Mg は、Ca に対して原 子量比にして約 0.5 ~  $5x10^{-3}$ %の割合で含有されることが



図1. 公表されている代表的な Mg/Ca と水温の回帰曲線. 各海域,有孔虫の種によって回帰曲線が異なっている. 各換算式の詳細は表1を 参照.

経験的に判明している (Lea, 1999). 有孔虫の Mg/Ca と水 温の関係は指数関数で表現され,以下のような式で表され る.

$$(Mg/Ca)_{foram} = B \exp(AT)$$
(3)

ここで  $(Mg/Ca)_{foram}$  は有孔虫の Mg/Ca, T は水温, B は y 軸切片 (pre-exponent), A は傾き (exponent constant) である. これを水温 A について解くと,

$$T = 1/A \times \text{Ln} \left( (\text{Mg/Ca})_{\text{foram}} / B \right)$$
(4)

となる. これまでに浮遊性有孔虫を用いた Mg/Ca 水温 計のための水温換算式がいくつかのアプローチによって 提案されており,古水温計としての地位を確立しつつあ る (Nürnberg, 1995; Nürnberg *et al.*, 1996; Elderfield and Ganssen, 2000; Lea *et al.*, 2000; Dekens *et al.*, 2002; Anand *et al.*, 2003) (図 1).

#### 古海洋環境復元への応用

第四紀後期から完新世にかけての浮遊性有孔虫の Mg/Ca を用いた研究は、現在生息している有孔虫の生態情報と海 洋環境との直接比較が可能であるため応用性が高く、ま

た炭酸塩堆積物の保存が新生代の中でも良いこともあっ て高時間分解能の研究がさかんに行われており,成果は 日々増加している.太平洋赤道海域では、アイスコアに 記録された大気変動や、日射量の変動と対比可能な千 年~百年スケールの詳細な解析が行われている(たとえ ば Nürnberg, et al., 1996; Mashiotta et al., 1999; Lea et al., 2000; Stott et al., 2002; Koutavas et al., 2002; Visser et al., 2003; Stott et al., 2004). これらの結果を総括すると、局地 的にわずかな差異があるものの,最終氷期極相期(LGM) の低緯度域においては完新世と比較すると2~3.5℃表 層水温が低下していたということになる(Barker et al., 2005, 図2). これはCLIMAP (1976) によって微化石群 集から推定された低緯度における LGM の水温低下の結 果を支持し、また数値モデルによる結果とも整合的であ る (Crowley, 2000). Lea et al. (2000) が行った Mg/Ca に よる東西赤道太平洋の過去50万年間の水温復元の比較研 究では、東赤道太平洋のほうがどの時期においても約3℃ 低い水温を示していたことが明らかになった.これは現 在の表層海洋環境とも整合的であり, "冷たい舌状水塊" (cold-tongue) ともいうべき東西の水温勾配の存在を示 している. de Garidel-Thoron et al. (2005) は赤道太平洋 の東西で採取された海底堆積物中の Mg/Ca をさらにさか のぼって過去180万年間にわたり詳細に分析した結果,西 赤道太平洋では更新世を通して26~28℃の安定した水



図2. 最終氷期(LGM)における浮遊性有孔虫の Mg/Caによる表層水温復元. 2005 年時点における結果. 北西太平洋をはじめ,両半球 高緯度域などがいまだ空白域として残されている. Barker *et al.* (2005)より引用・加筆.

温であったのに対し、東赤道太平洋では 21 ~ 25 ℃と変動 の幅が大きく、東西赤道海域の水温差ができていたという 同様の結果を得ている(図 3). すなわち西赤道太平洋暖 水塊(Western Pacific Warm Pool, WPWP)と東赤道太 平洋の湧昇という図式が更新世を通してずっと継続して いることを意味する.これに伴い海水中の酸素同位体比は 氷期ー間氷期の間で約 1.0 ~ 1.5 ‰と見積もられた.これ らの研究では、極域の氷床コア中に見られる二酸化炭素濃 度の変動と Mg/Ca による海水温変動が基本的に同期して おり、太平洋赤道域の水温変動が汎世界的な気候変動と密 接に関係していることを示唆している.

高緯度海域は Neogloboquadrina pachyderma (Ehrenberg) の左巻き個体や Globigerina bulloides d'Orbigny など低い 海水温でも産出する種を用いた研究が行われている.例 えば, Mashiotta et al. (1999) によって,南大洋のピスト ンコア 試料中の 浮遊性有孔虫 G. bulloides の Mg/Ca が 過去 30 万年間に遡って測定されている.彼らは室内飼 育実験で生育させた G. bulloides と表層堆積物に含まれ る骨格を用いて独自の水温換算式を構築し,これをコア 試料に応用することによって氷期の亜極域の水温は4℃ 低下していたことを明らかにした.Meland et al. (2005) は北大西洋の北緯 50°以北の最終氷期の堆積物を広く用 い, N. pachyderma の酸素同位体比と Mg/Ca による最終氷 期の北大西洋の表層水温を復元した.これによると最終氷 期には中央〜東大西洋の北緯 50°以北で南北方向へ暖かい 海流の流れの存在が示唆され,LGM においても高緯度海 域で海氷のない時期があったとしている.

新第三紀の海洋表層環境復元については、現在まで連 続して生息している浮遊性有孔虫種を用いて積極的に行 われている. 例えば鮮新世の温暖期(4.5~3 Ma) に おける東西赤道太平洋の水塊分布の復元は近年注目され ており、表層とより深い水深に生息する種の Mg/Ca に よる水温差を用いて,海洋の鉛直構造を復元する試み が複数報告されている(Wara et al., 2005; Ravelo et al., 2006; Rickaby and Halloran, 2005; Sato et al., 2008). 例 えばWara et al. (2005)は、東西赤道太平洋赤道域の コア中の浮遊性有孔虫 Globorotalia tumida (Brady)と Globigerinoides sacculifer (Brady)の Mg/Caを用いて、過 去5Ma以降の表層水温と水塊構造の復元を試みている. これによると, 東赤道太平洋は現在と比べると最大で約 2.5℃暖かく,逆に西赤道太平洋は最大2℃低かったこと が明らかとなった.これは上で記した現在の太平洋の東 西における水温のコントラストとは全く逆の結果であり, 鮮新世全体を通してエルニーニョに類似した海洋環境が 継続していたことを意味している. Wara らによると, 両 海盆で水温の差が開き始めたのは約2 Ma であるが、そ



図3. 西赤道太平洋で採取された IMAGES コア (MD97-2140) の過去 180 万年間の各パレオプロキシーの変動. 西赤道暖水塊 (WPWP) の水塊変動を記録している. a) 浮遊性有孔虫 G. ruber の酸素安定同位体比, b) G. ruber の Mg/Ca とそれから計算された表層水温, c) a と b より復元された海水の酸素同位体比の変動. 復元された表層水温は浮遊性有孔虫の酸素同位体比変動ときわめてよく同期しており, 海 水の酸素同位体比(氷床量変動と塩分変化の効果による)も約1.5%の範囲で変動していることがわかる. de Galidel-Thoron et al. (2005) より引用・加筆.

れ以後,西赤道太平洋域はWPWPの強化に伴い水温が 上昇し,逆に東赤道太平洋は徐々に水温が減少してゆく としている.Sato *et al.* (2008)は西太平洋フィリピン沖 から得られた DSDP Site 292 コアを用いて浮遊性有孔虫 群集,各浮遊性有孔虫の酸素同位体比,Mg/Caの複数の 指標を用いてこの時代の水塊構造の成立時期を検討した. その結果,表層水温の変化と鉛直水塊構造,浮遊性有孔 虫群集変化がよく一致し,約4.4 Maから3.6 Maの間 に,エルニーニョ的な東西水塊構造から,現在にいたる WPWPの影響下となる過程が詳細に明らかとなった.

古第三紀では近年, 暁新世と始新世の深層水や表層水温 の復元が試みられている. たとえば Tripati et al. (2003) は中央太平洋の Allison Guyot で採取された深海掘削試料 Site 865を用いて浮遊性有孔虫 Morozovella 属を用いた表 層水温の復元を暁新世後期から始新世中期までの時代に ついて試みている. これによると,始新世前期(54.8 ~ 51.0 Ma)で急速に表層水温が上昇し,その後300万年ほ ど28.5 ~ 34℃の高い水温が継続したが,48 Ma以降に は水温が3℃以上急激に低下した事を明らかにした.当 時の赤道付近の水温は現在とあまり大きく変わっておら ず、これまで酸素同位体比を用いて説明されていた比較 的冷涼な気候(17~25°C)ではなかったと結論している. Zachos et al. (2003)は、シャツキーライズから得られた掘 削コア中に含まれる浮遊性有孔虫 Morozovella, Acarinina の2属を使って、暁新世/始新世境界温暖化極大イベント (PETM)における Mg/Ca分析を行った.彼らは55 Ma のPETMの時期に表層水温がそれより以前と比べて約 5°C急激に上昇していることを示した.これはPETMの 時期の大気 CO<sub>2</sub>が3~4倍増加することによってもたら されたとする数値モデル計算による気温上昇値(Shellito et al., 2003)とほぼ一致する.ただし、すでに絶滅した浮 遊性有孔虫種の Mg/Caを現生種の水温換算式に適用する ことにはいくつかの仮定を必要とするため、慎重な検討が 必要である.

## 骨格中の Mg/Ca に影響をもたらす二次的影響

#### 堆積後の溶解と続成

ここまで述べてきたように、浮遊性有孔虫の Mg/Ca を 用いた新生代の海洋の水温復元は、酸素同位体比層序や群



図4. a) 太平洋と大西洋の炭酸塩溶解指標(Ω)の変化.1より大きいと炭酸塩は保存され、小さいと溶解が起こる.大西洋と比べて太平 洋の方がより溶けやすいことに注意.b)太平洋における有孔虫全体の数に対する破片の相対量、炭酸塩の重量損失(%)、そして炭酸塩 含有量をプロットしたもの.水深 3000 m 以深において著しく炭酸塩の溶解が起こっていることがわかる. 陰をかけた部分の最上部がラ イソクライン (Lysocline)である. Millero (1996)より引用・加筆.

集組成とともに、より物理的束縛条件を与える指標として 一定の貢献をしている。その一方で Mg/Ca 水温計につい ての研究が進むにつれ、水温指標としてのいくつかの問題 点や課題が指摘されはじめている。

骨格中の Mg/Ca の値に影響するもっとも懸案となる事 項は、浮遊性有孔虫の堆積後の続成と溶解である.これま でにいくつかの研究で堆積後の選択的溶解に伴う Mg/Ca の減少が報告されている.これは有孔虫骨格が死後沈降 し、水柱中で炭酸塩に対し未飽和な海水に曝されて起こ る、あるいは堆積後の間隙水中での溶解によるものである と考えられる.海水中の炭酸カルシウムの飽和度( $\Omega$ )は、 カルシウムイオン濃度 [Ca<sup>2+</sup>] と炭酸イオン濃度 [CO<sub>3</sub><sup>2+</sup>]の 積を、炭酸カルシウムの溶解度積( $K_{sp}$ )で割ったもので、 次の式で表される (Millero, 1996).

## $\Omega = [\operatorname{Ca}^{2+}][\operatorname{CO}_3^{2-}]/Ksp \tag{5}$

Ω>1の場合は過飽和, Ω<1の場合は未飽和となる.現 在の太平洋では,有機物の酸化による低 pH および,低炭 酸イオン濃度となっており,Ωは大西洋と比べると有為 に小さく,水深 3000 m 以深ではQ<1となる.このため, 太平洋では水深 3000 m 以深では炭酸塩の溶解が起こっ ていると考えてよい(図4).この堆積後の溶解による影 響ついては,McCorkle et al. (1995)が水深が増加するに つれて底生有孔虫化石中の微量元素濃度や安定同位体比 が減少してゆくことを指摘したことにより,堆積物の水 深と溶解の効果が注目されるようになった.Brown and Elderfield (1996) は西赤道太平洋から得られた堆積物の 浮遊性有孔虫 G. tumida の Mg/Ca を測定した結果,やは り水深が深くなるにつれ Mg/Ca が減少していることを示 し,Mg に富む骨格の一部が優先的に溶解する可能性を示 した.Rosenthal and Lohmann (2002)は浮遊性有孔虫 Globigerinoides ruber (d'Orbigny)とG. sacculifer の 重量損 失から,溶解によって選択的に溶脱した Mg/Ca の補正を 試み,回帰式のy軸切片(B)が有孔虫の重量の函数と なることを示している.Dekens et al. (2002)は,太平洋 と大西洋の赤道海域における水柱中の炭酸イオン濃度と Mg/Ca の減少の関係から回帰式を作成し,水温と Mg/Ca の関係式に水深および炭酸イオン濃度の補正項を導入し た水温換算式を提案している.

ここで注意すべき点は,浮遊性有孔虫の骨格中の Mg/Caの損失は、有孔虫骨格の破壊の程度や骨格の頑 丈さなど、物理的破壊強度とは<br />
無関係なことである。 Dekens et al. (2002)の結果では、水温躍層に生息する Neogloboquadrina dutertrei (d'Orbigny)の骨格中のMg/Ca の値は G. ruber のそれと比較して約 49~55%も小さい. これは両者の生息水深の違いによる Mg/Ca の減少のみで は説明が困難であり、堆積後の溶解による Mgの選択的 除去が示唆される.しかしながら N. dutertrei は, Berger (1970)による太平洋での有孔虫化石係留溶解実験による 溶解度ランキングに基づくと,炭酸塩溶解に対して耐性の ある種(22種中16位)とされており, G. ruber はもっと も溶解しやすい種となっている(22種中1位).したがっ て、溶解による浮遊性有孔虫の骨格中の Mgの損失の度 合いは,種ごとの骨格密度,あるいは化学的性質の違いに 起因すると推測される. Benway et al. (2003) は, 有孔虫

#### 化石 86 号

#### 木元克典



図 5. レーザーアブレーション ICP 質量分析法によって測定された,浮遊性有孔虫 G. ruber 1 個体の最後の4つのチェンバー(最も新しく できたものから F, F-1, F-2, F-3 の順)の断面の Mg/Ca 分布. チェンバーの内側から外側に向かってレーザーをパルス状に照射・掘削し, 揮発した炭酸塩に含有される微量元素の測定を行っている.ひとつのチェンバーの中でも Mg/Ca の濃度に不均質性があることがわかる. Sadekov et al. (2008)より引用・加筆.

骨格試料中に希薄な硝酸を一定容量で連続的に流し,溶出 した溶液を直接分析機器に送り込む連続導入システムを 開発することによって,有孔虫骨格の溶解による Mg/Ca の減少過程を明らかにしている.これによると,溶解の 開始に伴い,高い Mgの溶出が最初に起こり,その後時 間の経過とともにゆっくりと Mg 濃度が減少してゆく様 子が捉えられている.これは有孔虫の殻には溶解する順 序があり,早い段階で高い Mgを含有する一次炭酸塩(初 生的に沈殿する炭酸塩)が溶出してしまうことを意味して いる.高濃度の Mgを含んだ炭酸塩は溶解し易いことが 知られており(Rushdi *et al.*, 1998),これは後に述べる試 料の選定と化石試料のクリーニングとも関係する重要な 問題を提起しているといえる.

堆積後の続成によっても有孔虫骨格の Mg/Ca は影響を 受けることが明らかとなっている. Uchida et al. (2008) は, 下北半島沖の堆積物試料中に含まれる浮遊性・底生有孔虫 の安定同位体比を測定したところ,著しく軽い炭素同位体 比を示す層準があることを発見した. この異常値を示し た層準と,そうでない通常の層準の底生有孔虫 Uvigerina akitaensis Asano の Mg/Ca を測定し両者を比較したとこ ろ,炭素同位体比異常を示す層準で,通常得られる Mg/Ca より4~7倍の高い濃度が得られた. またこれと同時に, マンガン/カルシウム比 (Mn/Ca)も同様に高い濃度を 示していた. Mn は反応性に富み海底下での酸化還元の影 響を敏感に受けることが知られている. 彼らはまた同位体 比異常を起こす層準の浮遊性および底生有孔虫骨格は肉 眼でも明らかに着色しており,かつ個体重量も増加してい たことを指摘している. つまり堆積後の続成によって二次 的な炭酸塩が付着し,同時に間隙水中や海底面で豊富に存 在する Mn や Mg の付着が起こっていることを意味して いる. この結果は,堆積後に生じる二次炭酸塩の影響は微 量元素を測定する際に無視できないことを示唆する.

#### 骨格中の Mg 分布の不均質性

浮遊性有孔虫骨格中の Mg をはじめとする微量金属元 素の微小領域における分布は、近年、EPMA やレーザー アブレーション ICP 質量分析法,二次元高分解能二次イ オン質量分析計 (Nano-SIMS) などの空間分析技術の向上 によって次第に明らかにされつつある.これらの結果は, 浮遊性有孔虫の骨格内の Mg 分布は必ずしも均質ではな く、複数の高 Mg 濃度と低 Mg 濃度の互層からなってい ることを明らかにした (Eggins et al., 2004; Sadekov et al., 2005; Kunioka et al., 2006). Eggins et al. (2004) は浮遊性 有孔虫 Orbulina universa d'Orbigny の骨格の空間分布を詳 細に調べた結果, Mg の分布は骨格の断面に沿って層状に 配列していることを発見し、この構造は、共生藻類の呼 吸/光合成の活動の周期が骨格形成時の微小環境中での pH環境を変化させ、Mgの炭酸塩中の取り込み比を変化 させている可能性を指摘した.しかしその後の研究によっ て、この不均質分布はほとんどの浮遊性有孔虫にみられ、 共生藻類を持たない種にも同様に観察されるため、骨格 形成の際の石灰化作用のメカニズムそのものに起因する ものと考えるのが適切である(Sadekov et al., 2005; 2008, 図 5). Kunioka et al. (2006) は、Nano-SIMS を用いて

Pulleniatina obliquiloculata (Parker and Jones)の骨格断面 の微量元素分布を分析し、Mg, Sr, Baのいずれの元素も 骨格の有機質部分で高い濃度を示す傾向を明らかにした. 有孔虫など炭酸塩を形成する生物は、炭酸カルシウムを沈 着させる際, 有機基質の鋳型(テンプレート)の上に鉱物 結晶を成長させるが、この有機基質であるタンパク質が炭 酸カルシウムの結晶をサンドイッチ状に挟み込むことに よって炭酸塩骨格の形状を保っている.溶解の影響を受 けることによって、このタンパク質は徐々に加水分解し、 ついには炭酸塩骨格を保持できなくなるため崩壊が起こ る.この有機基質中にMgを中心とした微量元素が濃集 していることは, 生物の石灰化機構に生体内の微量元素が 何らかの役割を担っていることを示唆する興味深い結果 であると同時に, 有機質部分の微量元素の選択的除去が, 有孔虫骨格全体の微量元素濃度の減少を引き起こす原因 の一つである可能性が指摘できる.

#### 海水の塩分, pH による影響

先に述べたように,閉じた実験系で無機的に沈殿するカ ルサイト結晶中の Mg は、共存する Ca や NaCl 濃度の影 響を受けないとされているが(Katz, 1973),海水中の塩 分,pH,炭酸イオン濃度変化が有孔虫骨格の Mg をはじ めとする微量元素濃度に影響するという複数の実験結果 が得られはじめてきている. Lea et al. (1999) は, 浮遊性 有孔虫 G. bulloides と O. universa の両種について pH と塩 分をコントロールした飼育実験を行い、骨格中の Mg お よび Sr 濃度を測定した.結果は塩分と pH に対して Mg, Sr/Caともに依存する傾向を示し、Mg/Caについては塩 分1の変動に対して4±3%, 0.1のpHの変動に対して -6±3%の割合で変化するとした. また最近, Kisakürek et al. (2008) は、塩分、温度、pHの3つのパラメータをコ ントロールした飼育槽で浮遊性有孔虫 G. ruber を飼育し, 骨格の Mg/Ca を測定した. この結果, G. ruber の Mg/Ca はpH, 水温, 塩分のそれぞれに依存する傾向を示して おり、pHが、7.6から8.65の範囲で、高くなるにつれて Mg/Ca が減少する傾向を示すが、実際の海洋で取りうる pHの範囲(8.1~8.3)においては有為な変化はみられな かった. 塩分については、32.1~44.3と増加するにつれ、 Mg/Ca も 3.6 ~ 5.5mmol/mol の範囲で変化していた. さ らに Ferguson et al. (2008)は、塩分が36~40の幅で変 化し、かつ5~8℃の水温変化がある地中海の表層堆積 物試料を用いて各種浮遊性有孔虫の Mg/Ca を測定した結 果,塩分1の変化において最大59%のMg/Caの違いが あることを報告している.海洋の塩分は、外洋では約34.0 ~ 35.0 付近であるが、降水/蒸発によって容易に変わり うるパラメータであり、とくに河川の影響のある沿岸域や 閉鎖的な海域においては局所的に急激な塩分変動が予想 される.浮遊性有孔虫の室内実験によると、浮遊性有孔 虫の生息可能な塩分は非常に幅が広いことが知られてお り (20~40‰, Hemleben et al., 1989), 上記のような特 殊な海域での Mg/Ca を用いた水温復元には塩分の効果を 考慮する必要があることを示唆している.しかしながら, このような炭酸塩中の微量元素の変化をもたらす原因に ついては未だ解明されておらず,十分に検討すべき課題で あるといえる.

以上のように、有孔虫骨格全体のバルク分析による Mg/Caは、溶解の影響がない場合において、その有孔虫 が生息していた平均的な水温情報に規制されるが、骨格中 の Mg/Ca分布を詳細にみてゆくと、一義的に炭酸塩形成 時の水温のみによって規制されるのではなく、有孔虫の 生態的な効果や、生息する周囲の何らかの環境変化の影 響を受けて Mg/Caが変化することがわかる.とくにチェ ンバー内部の微小領域の Mg/Ca変化は必ずしも水温を反 映したものではなく、生物鉱化作用(バイオミネラリゼー ション)が強く反映された結果である可能性があり、環境 中の水温とどのような関係があるかを今後精査してゆく 必要がある.有孔虫の Mg/Caは、その目的に応じてどの スケールの分析を行うかを見定める必要があるといえる.

## 北西太平洋におけるキャリブレーション: 高精度古水温復元に向けて

すでに述べたように、北西太平洋中緯度域で作成された Mg/Caによる水温換算式は現在までに存在しない.換算 式の主なものは低緯度域の表層堆積物試料を用いたもの、 あるいは大西洋など異なる海盆で作成されたものである. 図1に示したように、それぞれの種あるいは水温幅でその 水温換算式は異なっており、現時点でこの差異の原因は特 定されていない.このため、高精度で信頼性のある古水温 復元を行うためには、目的とする海域において独自の水温 換算式を作成することが必要となる.以下では、北西太平 洋中緯度域において古海洋学に貢献する精度の高い水温 復元を行うためにどのような試みが有効であるか、実践的 な方法論について考えてみたい.

#### 堆積物と有孔虫化石種の選定

北西太平洋は海洋深層水循環の終着点であり,全海洋の なかでももっとも炭酸塩に対して溶解しやすい海水の性 質をもっているため広域な古環境情報を得にくいという 地理的な制約がある.海底堆積物試料を用いた Mg/Ca に よる古水温復元では,前述のように溶解の影響を顕著に受 けるため,溶解の影響のない試料を用いることを最優先に すべきである.北西太平洋におけるライソクライン深度 (図4)より充分浅い水深をもつ水深,たとえば天皇海山, シャツキー海台,へス海膨,奄美海台などから採取された 堆積物試料を積極的に用いることによって,同一時間面の 記録を,面的に広げてゆくことが期待できる.

浮遊性有孔虫の分類についても従来以上に細心の注意 を払う必要がある.浮遊性有孔虫はその種類によって生息 水深や生態が異なるため単一種で測定することは言うま 化石 86 号

木元克典

	換算式.	いた代表的な水池	を用い	Mg/Ca	浮遊性有孔虫の	いる	されてい	ごに公表:	これまで	表 1.
--	------	----------	-----	-------	---------	----	------	-------	------	------

	Mg/Ca = 1	B*exp(AT)				
species	В	А	Temperature	Temp. range (°	C) Samples	Ref.
Globigerinoides ruber	0.3(±0.06)	0.089(±0.007)	Annual SST	23 - 30	Surface sediment1	1
	0.38	0.09	Annual SST	21 - 29	Surface sediment	2
	0.34(±0.08)	0.102(±0.01)	Isotopic temp	22 - 28	Sediment trap	3
	0.69	0.068	Annual SST	16 - 33	Sediment trap	4
	0.52	0.076	Annual SST	18 - 29	Surface sediment	5
Globigerinoides sacculifer	0.39(±0.06)	0.089(±0.008)	Fixed	19 - 30	Culture	6
	0.37	0.09	Annual SST	21 - 29	Surface sediment	2
	0.35(±0.01)	0.09	Isotopic Temp	21 - 27	Sediment trap	3
Globigerina bulloides	0.53(±0.17)	0.102(±0.008)	Fixed	16 - 25	Culture	7
	0.474(±0.03)	0.107(±0.003)	Annual SST	10 - 25	Culture, Surface sedimer	1 8
	1.23	0.057	Annual SST	16 - 33	Sediment trap	4
Orbulina universa	1.36(±0.24)	0.085(±0.011)	Fixed	15 - 26	Culture	7
Neogloboquadrina pachyderma (s)	0.46	0.088	Annual SST	0 -15	Surface sediment	9
Neogloboquadrina pachyderma (d)	0.51	0.10	Fixed	9 - 19	Culture	10
Stacked						
Mixed species (8 species)	0.52	0.10	Isotopic temp.	8 - 22	Surface sediment	11
Mixed species (10 species)	0.38(±0.02)	0.092(±0.003)	Isotopic temp.	13 - 27	Sediment trap	3

1. Lea et al. (2000), 2. Dekens et al. (2002), 3. Anand et al. (2003), 4. McConnell and Thunell (2005), 5. Sadekov et al. (2008), 6. Nürnberg et al. (1996). 7. Lea et al. (1999), 8. Mashiotta et al. (1999), 9. Nürnberg (1995), 10. von Langen et al. (2005), 11. Elderfield and Ganssen (2000).

でもないが、最新の分子系統学的見地からの情報にも注意 を払い、常に最新の分類学的知識を得ておくことも重要で ある. 近年の核内小サブユニットリボソーム DNA(SSU rDNA) やリボソーム遺伝子の ITS 領域を用いた研究によ れば、同一の形態種に遺伝型の異なる複数の集団が存在 することが明らかとなっており(隠蔽種という),遺伝型 が異なることで巻き方向や大きさ、壁孔などが異なるこ とが報告されている(de Vergas et al., 2001; Kucera and Darling, 2002; 土屋, 2009). このため亜種レベルで混同 した分析は、時として得られる結果の解釈に困難を生じる 可能性がある.具体的な例を挙げると、表層海水温を復 元するために用いられる浅海種の G. ruber は、分類学的に 亜種とされる Globigerinoides elongatus (d'Orbigny),および Globigerinoides pyramidalis (van den Broeck)と生息分布が それぞれ異なっていることが指摘されており (Wang, 2000; Kuroyanagi and Kawahata, 2004), これらのMg/Caも異 なる値を示すことが明らかにされている(Sadekov et al., 2008). 分析に供する種を厳密に選定することは、分析値 のより精密な解釈を可能にする.

#### 酸素同位体比水温と生息水温

表1の水温換算式に注目すると、水温の設定には、年 平均水温(Annual SST)と酸素同位体比水温(Isotopic Temp),すなわち酸素同位体比から見積もられる石灰化時 の水温があることがわかる.年平均水温は実測値に基づく ものであり、参照可能な水温データが豊富であるため対比 しやすいというメリットがある一方で、季節性が大きいこ とや、必ずしも採取した水温環境下で骨格を形成したかが 明らかでないという側面を併せ持つ. これに対して酸素同 位体比水温は,炭酸塩の酸素同位体比から推測される炭酸 塩生成時の水温であり,周囲の海水と同位体平衡が成立す る場合において計算で求められる水温である.同位体比水 温を用いる利点は,有孔虫の骨格が形成された平均的な水 温をある一定の確からしさで推定が可能なことである.炭 酸塩はある水温条件下で生成する際,以下の経験式に従っ て生成することが知られている(Kim and O'Neil, 1997).

$$T(^{\circ} C) = 16.1 - 4.64 \times (\delta^{18} O_c - \delta^{18} O_w) + 0.09 \times (\delta^{18} O_c - \delta^{18} O_w)^2$$
(6)

δ<sup>18</sup>O<sub>c</sub> は炭酸塩の酸素同位体比,δ<sup>18</sup>O<sub>w</sub> は海水の酸素同位体 比である.海水の酸素同位体比は、塩分との関数でもある ため,目的の海域における塩分と酸素同位体比の関係が判 明していれば塩分から外挿することが可能である.このよ うに有孔虫骨格と海水の酸素同位体比がわかれば,実際の 水温が観測されていない試料について石灰化水温を換算 することが原理的に可能であるため、過去に採取された膨 大な表層堆積物を有効に利用する上では有効な手段であ る. ただし、この方法を用いる上で考慮すべき点は、浮 游性有孔虫の酸素同位体比と海水の酸素同位体比のずれ, すなわち同位体非平衡をどのように見積もるかというこ とである. 浮遊性有孔虫の骨格は海水の酸素同位体比と必 ずしも同位体平衡で骨格を作らない事が知られている. 生 体効果(Vital effect)と呼ばれるこの同位体非平衡には さまざまな要因が考えられ、共生藻類の活動の変化や、炭 酸塩の成長の速度論的要因、また海水中の炭酸イオン量な

表 2. プランクトンネットより得られた主な浮遊性有孔虫の酸素同位体比の非平衡値と骨格の大きさ.

Planktic foraminifera species	δ <sup>18</sup> O disequilibrium range (‰)	effects from fraction (µm)	
G. ruber	0.0 to -1.0	200 to 400	
S. sacculifer	0.0 to -0.6	>200	
G. conglobatus	< -0.3	> 270	
G. aequilateralis	-0.4 to 0.0	120 to 500	
G. calida	-0.2 to -0.6	> 125	
P. obliquiloculata	< -0.4	> 250	
N. dutertrei	0 to -0.53	> 350	
<i>N. pachyderma</i> (sin & dex)	-0.7 to -0.8	> 125	
O. universa	< -0.4	200 to 400	
G. inflata	-0.4 to +0.4	> 200	
G. menardii	-0.2	> 200	
G. tumida	0.0	> 200	
G. hirsuta	-0.5 to +0.2	> 200	
G. scitula	< -0.4	> 150	
G. truncatulinoides	-0.3 to +0.2	> 250	
G. crassaformis	+0.2 to 0.0	250 to 500	

(Niebler *et al.*, 1999 より引用)

どが影響を与えている可能性が指摘されている(Fairbanks et al., 1982; McConnaughey, 1989; Bemis et al., 1998; Spero et al., 1997). これまでにこの酸素同位体比の非平衡値はい くつかの種についてそのとりうる値の幅が報告されてい る (たとえば Duplessy *et al.*,1981; Erez and Honjo, 1981). その偏差は種によって異なるが-1.0-+0.5‰の偏差が報 告されている(Niebler et al., 1999; 表 2). 1.0‰の偏差は 水温差にして約4℃の水温差となるため、この非平衡値は 酸素同位体比水温を計算する上で無視することができな い.現在のところこの非平衡値は、海水の酸素同位体比と 有孔虫骨格の酸素同位体比を比較し、その偏差をもとめる ことによって経験的に求める以外に方法がない. 石灰化水 温を用いて水温換算式をする際には、その同位体比平衡値 をいかに見積もるかが鍵となる.このように、現時点にお いて Mg/Ca の水温換算式を構築する際に用いられる水温 には、現場観測水温と酸素同位体比水温の2種類があり、 それぞれの海域における浮遊性有孔虫の生態情報の蓄積 に応じて使い分けられるため統一が図られていない. 異な る手法によって求められた水温同士の換算式を直接比較 することは困難が伴うため,将来的には統一されるべきパ ラメータであることを付記しておく.

#### 骨格のクリーニング手法の統一化と自動化

現在の微量元素分析のための有孔虫試料のクリーニン グ法は,Boyle and Keigwin (1985) によって底生有孔虫の 骨格中のカドミウムを定量するために考案された手法が 基礎となっている.クリーニングの実際は、1)超音波洗 浄(付着物や鉱物粒子の除去)、2)還元試薬による鉄マ ンガン酸化物等の除去、3)酸化試薬による有機物の除去、 そして弱酸による炭酸塩表面のリーチングを経て、最終的

導入される. クリーニング方法は、ラボ単位、あるいは研 究グループによって部分的な変更がされているが (たと えば Martin and Lea, 2002; Barker et al., 2003; Marchitto, 2006),近年このクリーニング手法の違いがラボ間での 値のばらつきを生む要因となっているという指摘がある. Rosenthal et al. (2004) は, 欧米の13カ所のラボで測定し た標準溶液と均質化した有孔虫試料の Mg/Ca と Sr/Ca の 結果をまとめ興味深い報告をしている. 高純度の標準溶液 を測定した際の Mg/Ca の値のばらつきは、測定に用いた ICP 質量分析計や ICP 発光分析計等の分析機器の違い に関わらず 0.5 %未満と再現性のよい結果を示した. 一 方,有孔虫試料を用いた分析の再現性は, ラボ間におい て±8%以上と著しく悪く、これは水温換算して2~3℃ に相当する誤差に相当した. Graves et al. (2008) は、こ の結果を受け、3種類の組成の異なる炭酸塩の標準試料を 世界の33カ所のラボに配布し、試料の前処理法を固定し た上でそれぞれの所有する分析計を用いて結果を比較す る実験を行った. 彼らは, Mg/Ca で 0.8 ~ 5.6 mmol/mol の標準試料の値の範囲において,濃度にして 8.7~4.5% の範囲でラボ間での違いが発生したと報告している.これ らの実験でいえることは,有孔虫試料そのものの不均質性 に起因する分析値の再現性の悪さに加え、各ラボにおける 試料の処理過程のわずかな違いが測定結果に大きな影響 を与えている可能性があるということである.世界のラボ 間における化学クリーニングプロトコルの早急な統一が 必要であるとともに,確度の高い分析を行う上で薬液処理 の過程と時間コントロールが極めて重要であるといえる. とくに手作業でのクリーニング作業では、一度に大量に 行う場合は薬液の浸潤時間に差ができてしまうことから,

に硝酸酸性溶液として質量分析計あるいは発光分析計に

#### 化石 86 号

#### 木元克典



図 6. 試薬の同時排出装置の模式図. 上下可動式のピペットが同時に複数のマイクロチューブ内に挿入され、ペリスタルテイックポンプによっ て薬液の排出を行う. ピペットの最下端は試料より1mm 直上に位置し、有孔虫試料を吸引しない仕組みになっている.

精密なクリーニングのコントロールは難しい. これを解 決するには、薬液の同時注入・排出の自動化が有効となろ う. 筆者のラボでは薬液浸潤時間の差を最小限にするため、 薬液排出を自動で行う装置を製作し運用している(図6). これによって薬液浸潤時間の差を最小限にすることが可能 となり、また同時に多くの試料の処理を可能としている.

#### 浮遊性有孔虫の生態研究の重要性

上にあげたような懸案事項を克服し,且つ分析化学的手 法が向上して精密さを増したところで,実際の海洋に生息 する有孔虫の生態情報に基づく最終的な検証が行われな ければ無意味である.浮遊性有孔虫がいつ,どの段階で, どのようにして骨格を形成しているのか,またそれにはど のようなメカニズムが作用しているのか,Mg/Caの値の 意味の最終的な理解には,有孔虫についての深い生態の理 解が必要となる.現在までに,日本周辺をはじめ,北西太 平洋における現生の浮遊性有孔虫の研究例は数例にとど まり,現生の浮遊性有孔虫の水平および鉛直方向の分布, 季節性など基本的な生体情報が圧倒的に不足していると 言わざるを得ない.生物指標を用いた古海洋環境の復元 が,現在のモダンアナログである以上,現生における生態 がどれほど精確に理解されているかがその成否を分ける と言っても過言ではない.セジメントトラップなどの係留 系観測による浮遊性有孔虫の季節性の理解,そしてプラン クトンネットによる現生の深度分布について精密な観測 を幅広いエリアで実施し,さらにそこで捕獲される浮遊性 有孔虫の骨格の Mg/Ca がどのような分布を示すかを精密 に明らかにするという努力が今こそ必要になってきてい ることを指摘したい.

現在,筆者らのグループは太平洋中緯度の新しい水温指 標作成に取り組んでいる. 西太平洋赤道域からオホーツ ク海に至る 3,000 m 以浅の複数の海域より、 グラブ採泥器 およびマルチプルコアラーを用いて採取された24地点の 表層堆積物試料を用いてそれぞれの種について Mg/Ca 分 析を実施している.この研究では、表層堆積物と現生試 料がもつ情報との検証を行うため、日本近海の各水深か ら採取された13地点のプランクトンネット試料について も Mg/Ca と酸素同位体比の測定を同様に行い、現生の生 体情報を水温換算式に組み込んだ、北西太平洋中緯度にお ける新しい計算式を構築することを目的としている.予察 的結果では、プランクトンネット試料の Mg/Ca および酸 素同位体比は、表層堆積物のそれと非常に良く一致してお り、観測水温と酸素同位体比水温には矛盾がないことを確 認している.表層堆積物も試料をよく吟味し使用すること によって, 信頼性のある結果を得ることができる可能性が ある.

## おわりに

Mg/Caを用いた水温指標としての有用性, 付随する問 題点とその解決への糸口を述べてきた. Mg/Ca は古水温 指標として将来的に有効な手段であることは疑問の余地 はないが、同時に外的要因によって容易に乱されうる指標 である事も常に念頭においておくべきである. Mg/Ca水 温指標はいまだ発展の途にあり,問題点の克服には多大な 努力を要するが、日々新しい研究がなされ、その知見は 増加している.とくに微小領域の分析方法の発展は目覚 ましく、ごく最近では Nano-SIMS を用いた微小領域の酸 素同位体比の高精度での測定が技術的に可能となってい る (Rollion-Bard et al., 2008). ミクロン単位での局所的な 化学分析を行うことによって、有孔虫がどのような海洋の 物理・化学環境下で、どの部分の骨格をいつ形成したかと いうことを明らかにすることが現実味を帯びてきている. 精密にコントロールされた飼育実験技術と微小領域の分 析技術の両者を組み合わせることによって, 微量元素の石 灰殻への取り込みメカニズムの解明や,同位体非平衡の 解明など革新的な発展が期待できる.これらを総合的に, かつ同時並行で進めていくことによって、より信頼性の高 い古水温指標としてその地位を確立してゆくことができ るであろう.

#### 謝辞

本論文は2008年日本古生物学会総会(仙台)シンポジ ウムにおいて講演された内容の一部を再構成しまとめた ものである.シンポジウムを企画された東北大学の尾田太 良博士をはじめ,世話人の皆様方に深く感謝いたします. 本論文をまとめるにあたり,東北大学の鈴木紀毅博士およ び1名の匿名の査読者には有益かつ適切なコメント・助言 を頂いた.記して感謝する.本論文で用いたデータの一部 は,学術振興会平成18年度科学研究費補助金・基盤(C)(一 般)「海洋有殼動植物プランクトンの鉛直分布と適応放散」 (代表:木元克典,課題番号18540467)の成果の一部である.

## 文献

- Anand, P., Elderfield, H. and Conte, M. H., 2003. Calibration of Mg/Ca thermometry in planktonic foraminifera from a sediment trap time series. *Paleoceanography*, 18, doi;10.1029/2002PA000846.
- Barker, S., Graves, M. and Elderfield, H., 2003. A study of cleaning procedures used for foraminiferal Mg/Ca paleothermometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4, doi:10.1029/ 2003GC000559.
- Barker, S., Cacho, I., Benway, H. and Tachikawa, K., 2005. Planktonic foraminiferal Mg/Ca as a proxy for past oceanic temperatures: a methodological overview and data compilation for the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews.*, 24, 821-834.
- Bemis, B. E., Spero, H. J., Bjima, J. and Lea, D. W., 1998. Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic

foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations. *Paleoceanography*, **13**, 150-160.

- Benway, H. M., Haley, B. A., Klinkhammer, G. P. and Mix, A. C., 2003. Adaptation of a flow-through leaching procedure for Mg/Ca paleothermometry, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4, 8403, doi:10.1029/2002GC000312.
- Berger, W. H., 1970. Planktonic foraminifera: Selective dissolution ant the lysocline. *Marine Geology*, 8, 111-138.
- Blackmon, P. D. and Todd, R., 1959. Mineralogy of some foraminifera as related to their classification and ecology. *Journal of Paleontology*, **33**, 1-15.
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J. and Bonani, G., 1993. Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature*, 365, 143-147.
- Bond, G. and Lotti, R., 1995. Iceberg discharges into the North-Atlantic on millennial time scales during the last glaciation. *Science*, **267**, 1005-1010.
- Boyle, E. A. and Keigwin, L. D., 1985. A comparison of paleochemical records from the North Atlantic and North Pacific Ocean: Changes in deep ocean circulation and chemical inventories. *Earth and Planetary Science Letters*, **76**, 135-150.
- Broecker W. S. and Peng, T. H., 1982. *Tracers in the Sea*, 690p., Eldigio Press, Palisades, New York.
- Brown S. J. and Elderfield, H. 1996. Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by postdepositional dissolution: Evidence of shallow Mg-dependent dissolution. *Paleoceanography*, **11**, 543-551.
- Chave, K. E., 1954. Aspects of the biogeochemistry of magnesium 1. Calcareous marine organisms. *The Journal of Geology*, **62**, 266-283.
- Crowley, T. J., 2000. CLIMAP SSTs re-revised. *Climate Dynamics*, 16, 1131-1137.
- CLIMAP Project Members, 1976. The surface of the Ice-Age Earth. *Science*, **191**, 1131-1137.
- de Garidel-Thoron, T., Rosenthal, Y. Bassinot, F. and Beaufort, L., 2005. Stable sea surface temperatures in the western Pacific warm pool over the past 1.75 million years. *Nature*, 433, 294-298.
- Dekens, P. S., Lea, D. W., Pak, D. K. and Spero, J. J., 2002. Core top calibration of Mg/Ca in tropical foraminifera: refining paleotemperature estimation. *Geochemistry Geophysics, Geosystems*, 3, doi.10:1029/2001GC000200.
- de Vergas, C., Renaud, S., Hilbrecht, H. and Pawlowski, J., 2001. Pleistocene adaptive radiation in *Globorotalia truncatulinoides*: generic, morphologic, and environmental evidence. *Paleobiology*, 27, 104-125.
- Duckworth, D. L., 1977. Magnesium concentration in the tests of the planktonic foraminifer *Globorotalia truncatulinoides*. Journal of Foraminiferal Research, 7, 304-312.
- Duplessy, J. C., Blank, P. L. and Bé, A. W. H., 1981. Oxygen-18 enrichment of planktonic foraminifera due to gametogenic calcification below the euphotic zone. *Science*, **213**, 1247-1250.
- Eggins, S. M., Sadekov, A. and De Deckker, P., 2004. Modulation and daily banding of Mg/Ca in Orbulina universa tests by symbiont photosynthesis and respiration: A complication for seawater thermometry? *Earth and Planetary Science Letters*, **225**, 411-419.
- Elderfield, H. and Ganssen, G., 2000. Past temperature and  $\delta^{18}$ O of surface ocean waters infferd from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature*, **405**, 442-445.
- Ferguson, J. E., Henderson, G. M., Kucera, M. and Rickaby, R. E. M., 2008. Systematic change of foraminiferal Mg/Ca ratios across a strong salinity gradient. *Earth and Planetary Science Letters*, 265, 153-166.
- Erez, J. and Honjo, S., 1981. Comparison of isotopic composition of planktonic foraminifera in plankton tows, sediment traps and sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 33, 129-156.

- Fairbanks, R. G., Sverdlove, M. S., Free, R., Wiebe, P. H. and Bé, A. W. H., 1982, Vertical distribution and isotopic fractionation of living planktonic foraminifera from the Panama Basin. *Nature*, 298, 841-844.
- Graves, M., Caillon, N. Rebaubier, H., Bartoli, G., Bohaty, S., Cacho, I., Ckarke, L., Cooper, M., Daunt, C., Delaney, M., de Menocal, P., Dutton, A., Eggins, S., Elderfield, H., Garbe-Schoenberg, D., Goddard, E., Green, D., Groeneveld, J., Hastings, D., Hathorne, E., Kimoto, K., Klinkhammer, G., Labeyrie, L., Lea, D. W., Marchitto, T., Martinez-Boti, M. A., Mortyn, P. G., Ni, Y, Nurnberg, D., Paradis, G., Pena, L., Quinn, T., Rosenthal, Y., Russell, A., Sagawa, T., Sosdian, S., Stott, L., Tachikawa, K., Tappa, E., Thunell, R. and Wilson, P. A., 2008. Interlaboratory comparison study of calibration standards for foraminiferal Mg/Ca thermometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9, 20080. Q08010, doi:10.1029/2008GC001974.
- Hemleben, C., Spindler, M. and Anderson, O. R., 1989. Modern Palnktonic Foraminifera, 363p., Springer Verlag, Berlin.
- Hendy, I. and Kennett, J., 2000. Dansgaard-Oeschger cycles and California Current system: Planktonic foraminiferal response to rapid climate change in Santa Barbara Basin, Ocean Drilling Program Hole 893A. *Paleoceanography*, **15**, 30-42.
- Imbrie, J. and Kipp, N. G., 1971. A new micropaleontological method for quantitative paleoclimatology: application to a late Pleistocene Caribbean core. *In* Turekian, K. K. *ed.*, *The Late Cenozoic Glacial Ages*, 71-181. New Haven.
- Katz, A. 1973. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90°C and one atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**, 1563-1586.
- Kim, S. T. and O' Neil, J. R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3461-3475.
- Kisalürek, B., Eisenhauer, A., Böhm, F., Garbe-Schönberg, D. and Erez, J., 2008. Control on shell Mg/Ca and Sr/Ca in cultured planktonic foraminiferan, *Globigerinoides ruber* (White). *Earth and Planetary Science Letters*, 273, 260-269.

北野康, 1990. 炭酸塩堆積物の地球化学, 391p. 東海大学出版会.

- Koutavas, A., Lynch-Stieglitz, J., Marchitto, T. M. and Sachs, J. P., 2002. El-Niño-Like pattern in ice age tropical Pacific sea surface temperature. *Science*, **297**, 226-230.
- Kucera, M. and Darling, K. F., 2002. Cryptic species of planktonic foraminifera: their effect on palaeoceanographic reconstructions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, 360, 695-718.
- Kunioka, D., Shirai, K., Takahata, N., Sano, Y., Toyofuku, T. and Ujiié, Y. 2006. Microdistribution of Mg/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca ratios in *Pulleniatina obliquiloculata* test by using a Nano SIMS: Implication for the vital effect mechanism. *Geochemistry*, *Geophysics, Geosystems*, 7, doi:10.1029/2006GC001280.
- Kuroyanagi, A. and Kawahata, H., 2004. Vertical distribution of living planktonic foraminifera in the seas around Japan. *Marine Micropaleontology*, 53, 173-196.
- Lea, D. W., 1999. Trace elements in foraminiferal calcite, In Sen Gupta, B. K., ed., Modern Foraminifera, 259-280. Louisiana State University, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Lea, D. W., Mashiotta, T. A. and Spero, H. J., 1999. Controls on magnesium and strontium uptake in planktonic foraminifera determined by live culturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2369-2379, 1999.
- 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.
- Marchitto, T. M., 2006. Precise multielemental ratios in small foraminiferal samples determined by sector field ICP-MS. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 7, doi:10.1029/ 2005GC001018.
- Martin, P. A. and Lea, D. W., 2002. A simple evaluation of cleaning

procedures on fossil benthic foraminiferal Mg/Ca. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **3**, doi:10.1029/2001GC000280.

- Mashiotta, T. A., Lea, D. W. and Spero, H. J., 1999. Glacialinterglacial changes in subantarctic sea surface temperature and  $\delta^{18}$ O-water using foraminiferal Mg. *Earth and Planetary Science Letters*, **170**, 417-432.
- McConnaughey, T., 1989. δ<sup>13</sup>C and δ<sup>18</sup>O isotopic disequilibrium in biological carbonates: II *In vitro* simulation of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 163-171.
- McConnell, M. C. and Thunell, R. C., 2005. Calibration of the planktonic foraminiferal Mg/Ca paleothermometer: Sediment trap results from the Guaymas Basin, Gulf of California. *Paleoceanography*, **20**, doi:10.1029/2004PA001077
- McCorlke, D. C., Martin, P. A., Lea, D. W. and Klinkhammer, G. P., 1995. Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry:  $\delta^{13}$ C, Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/Ca results from the Ontong-Japan Plateau. *Paleoceanography*, **10**, 699-714.
- Meland, M. Y., Jansen, E. and Elderfield, H., 2005. Constraints on SST estimates for the northern North Atlantic/Nordic Seas during the LGM. *Quaternary Science Reviews*, 24, 835-852.
- Millero, F. J., 1996. Chemical Oceanography, 2nd edition. 469p., CRC Press.
- Nürnberg, D., 1995. Magnesium in tests of *Neogloboquadrina* pachyderma sinistral from high Northern and Southern latitudes. *Journal of Foraminfieral Research*, **25**, 350-368.
- Nürnberg, D., Bijma, J. and Hemleben, C., 1996. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 803-814.
- Niebler, H. S., Hubberten, H. W. and Gersonde, R., 1999. Oxygen isotope values of planktic foraminifera: A tool for the reconstruction of surface water stratification. *In Fischer, G. and Wefer, G., eds., Use of Proxies in Paleoceanography -Examples from the South Atlantic-*, 165-189. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Oba, T. and Murayama, M., 2004. Sea-surface temperature and salinity changes in the northwest Pacific since the Last Glacial Maximum. *Journal of Quaternary Science*, **19**, 335-346.
- Prell, W. L., 1985. The stability of low-latitude sea-surface temperatures: An evaluation of the CLIMAP reconstruction with emphasis on the positive SST anomalies. 53p., Report TR025, Department of Energy, Washington DC, 1985. No. DE-ACO2-83ER60167.
- Ravelo, A. C., Dekens, S. P. and McCarthy, M., 2006. Evidence for El Niño-like conditions during the Pliocene. GSA Today, 16, doi: 10.1130/1052-5173(2006)016.
- Rickaby, R. E. M. and Halloran, P., 2005. Cool La Niña during the warmth of the Pliocene ? *Science*, **307**, 1948-1952.
- Rollion-Bard, C., Erez, J. and Zilberman, T., 2008. Intra-shell oxygen isotope ratios in the benthic foraminifera genus *Amphistegina* and the influence of seawater carbonate chemistry and temperature on this ratio. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 6006-6014.
- Rosenthal, Y. and Lohmann, G. P., 2002. Accurate estimation of sea surface temperatures using dissolution corrected calibrations for Mg/Ca paleothermometry. *Paleoceanography*, **17**, 1044. doi.10.1029./2001PA000749.
- Rosenthal, Y., Perron-Cashman, S., Lear, C. H., Bard, E., Barker, S., Billups, K., Bryan, M., Delaney, M. L., Demenocal, P., Dwyer, G. S., Elderfield, H., German, C. R., Graves, M., Lea, D., Marchitto, T., Pak, D., Ravelo, A. C., Paradis, G. L., Russell, A. D., Schneider, R. R. and Scheindrich, K., 2004. Laboratory intercomparison study of Mg/Ca and Sr/Ca measurements in planktonic foraminfiera for paleoceanographic research. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5, doi:10.1029/2003GC000650.
- Rushdi, A. I., Chen-Tung, A. C., and Suess, E., 1998. The solubility of calcite in seawater solution of different magnesium concentrations at  $25 \,^{\circ}$ C and 1 atm total pressure: A laboratory

reexamination, La Mer, 36, 9-22.

- Sadekov, A., Eggins, S. M. and De Deckker, P., 2005. Characterization of Mg/Ca distributions in planktonic foraminifera species by electron microprobe mapping. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6, doi:10.1029/ 2005GC000973.
- Sadekov, A., Eggins, S. M., De Deckker, P. and Kroon, D., 2008. Uncertainties in seawater thermometry deriving from intratest and intertest Mg/Ca variability in *Globigerinoides ruber*. *Paleoceanography*, 23, doi:10.1029/2007PA001452.
- Sagawa, T., Toyoda, K. and Oba, T., 2006. Sea surface temperature record off central Japan since the Last Glacial Maximum using planktonic foraminiferal Mg/Ca thermometry. *Journal of Quaternary Science*, **21**, 63-73.
- Sato, K., Oda, M., Chiyonobu, S., Kimoto, K., Domitsu, H. and Ingle, J., 2008. Establishment of the western Pacific warm pool during the Pliocene: evidence from planktic foraminifera, oxygen isotopes and Mg/Ca ratios. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 265, 140-147.
- Shellito, C. J., Sloan, L. and Huber, M., 2003. Climate model sensitivity to atmospheric CO<sub>2</sub> levels in the Early-Middle Paleogene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **193**, 113-123.
- Spero, H. J., Bijma, J. and Lea, D. W., 1997. Effects of sea-water carbonate chemistry on planktonic foraminiferal carbon and oxygen isotope values. *Nature*, **390**, 497-500.
- Stott, L., Poulsen, C., Lund, S. and Thunell, R., 2002. Super ENSO and global climate oscillations at millenial time scales. *Science*, 297, doi:10.1126/science. 1071627.
- Stott, L., Cannariato, K., Thunell, R., Haug, G. H., Koutavas, A. and Lund, S., 2004. Decline of surface temperature and salinity in the western tropical Pacific Ocean in the Holocene epoch. *Nature*, 431, 56-59.
- Sun, Y., Oppo, D. W., Xiang, R., Kiu, W. and Gao, S., 2005. Last deglaciation in the Okinawa Trough: Subtropical northwest

Pacific link to Northern Hemisphere and tropical climate. *Paleoceanography*, **20**, doi:10.1029/2004PA001061.

- Tripati, A. K., Delaney, M. L., Zachos, J. C., Anderson, L. D., Kelly, D. C. and Elderfield, H., 2003. Tropical sea-surface temperature reconstruction for the early Paleogene using Mg/Ca ratios of planktonic foraminifera. *Paleoceanography*, 18, doi:10.1029/2003PA000937.
- 土屋正史, 2009. 浮遊性有孔虫の分子系統解析からみた両極性分布 の成立過程. 化石, 85, 14-24.
- Uchida, M., Ohkushi, K., Kimoto, K., Inagaki, F., Ishimura, T., Tsunogai, U., TuZino, T. and Shibata, Y., 2008. Radiocarbonbased carbon source quantification of anomalous isotopic foraminifera in last glacial sediments in the western North Pacific. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9, doi:10.1029/ 2006GC001558.
- Visser, K., Thunell, R. and Stott, L., 2003. Magnitude and timing of temperature change in the Indo-Pacific warm pool during deglaciation. *Nature*, 421, 152-155.
- von Langen, P. J., Pak, D. K., Spero, H. J. and Lea, D. W., 2005. Effects of temperature on Mg/Ca in neogloboquadrinid shells determined by live culturing. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6, doi:10.1029/2005GC000989.
- Wang, L., 2000. Isotopic signals in two morphotypes of *Globigerinoides ruber* (White) from the South China Sea: Implications for monsoon climate change during the last glacial cycles. *Palaeogeography. Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 161, 381-394.
- Wara, M. W, Ravelo, A. C. and Delaney, M. L., 2005. Permanent El Niño-like conditions during the Pliocene warm period. *Science*, 309, 758-761.
- Zachos, J. C., Wara, M. W., Bohaty, S., Delaney, M. L., Petrizzo, M. R., Brill, A., Bralower, T. J. and Premoli-Silva, I., 2003. A transient rise in tropical sea surface temperature during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Science*, **302**, 1551-1554.

