



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	サンゴ骨格の微小領域における化学組成の不均質性 : 石灰化プロセスの解明とサンゴ古水温計への応用 (〈特集〉サンゴ年輪と低緯度の海洋環境)
Author(s)	渡邊, 剛; Juillet-Leclerc, Anne; Cuif, Jean-Pierre 他
Citation	地球化学, 38(4), 255-264
Issue Date	2004-12-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/56464
Type	journal article
File Information	GCj_38_255-.pdf



地球化学 38, 255-264 (2004)

Chikyukagaku (Geochemistry) 38, 255-264 (2004)

総説

サンゴ骨格の微小領域における化学組成の不均質性

—石灰化プロセスの解明とサンゴ古水温計への応用—

渡 邊 剛*・Anne Juillet-Leclerc*・Jean-Pierre Cuif**

Anders Meibom***・Yannicke Dauphin**・Dominique Blamart*・佐 野 有 司****

(2004年2月28日受付, 2004年7月28日受理)

Heterogeneity of chemical compositions in coral skeletons: Investigation of skeletal calcification and implications for coral thermometer

Tsuyoshi WATANABE*, Anne Juillet-Leclerc*, Jean-Pierre Cuif**,
Anders Meibom***, Yannicke Dauphin**, Dominique Blamart* and Yuji SANO****

- * Laboratoire de Sciences du Climat et de l'Environnement
Laboratoire Mixte CNRS-CEA, Domaine du CNRS,
91198 Gif sur Yvette Cedex, France
Present address: Division of Earth and Planetary Sciences,
Graduate School of Science, Hokkaido University
N8W10 Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan
E-mail: nabe@ep.sci.hokudai.ac.jp
- ** Faculte des Sciences, Universite de paris XI,
Bat 504 Geologie, 91405 Orsay, Cedex, France
- *** Geological and Environmental Sciences, Stanford University,
320 Lomita Mall, Stanford, CA 94305, USA
- **** Center for Environmental Research, Ocean Research Institute,
The University of Tokyo,
1-15-1 Minamidai, Nakanoku, Tokyo 164-8639, Japan

Massive corals have been widely used as proxies for past changes in sea surface temperature (SST) of the tropical and subtropical oceans because the oxygen isotopic ($\delta^{18}\text{O}$) and strontium/calcium (Sr/Ca) ratios of their aragonitic skeletons are believed to vary quantitatively as a function of the temperature of the ambient sea water. However, recent microanalytical studies using secondary ion mass spectrometry (SIMS) have revealed large chemical heterogeneities for Sr/Ca and oxygen isotopic ratios in coral skeleton, which cannot be explained by temperature variation. The newly developed NanoSIMS has a potential to determine chemical variations within the two basic building blocks of the coral skeleton; centres of calcification and fibers. Such data can provide important new information about the biomineralization process and help constrain the degree to which temperature and/or biological processes affect the composition of skeleton in corals, as well as in biogenetic carbonates formed by other marine organisms.

Key words: Coral skeletons, oxygen isotope, Strontium/calcium ratio, centres of calcification, fibres, secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), palaeothermometer

* フランス国立科学研究所
** パリ第11大学理学部
*** スタンフォード大学地質環境科学

**** 東京大学海洋研究所
現住所: 北大院理・地理惑星
〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西10丁目

1. はじめに

熱帯、亜熱帯域に広く生息する造礁性サンゴ骨格は年輪を刻みながら数百年間に渡って成長を続けるので、過去の環境情報に乏しい熱帯、亜熱帯域の古環境を高解像度で復元することのできる数少ない有力な試料として注目されてきた。特に、サンゴ骨格の酸素同位体比, Sr/Ca 比の水温依存性を用いて過去の水温を復元するという手法は、熱帯域における水温変動解析の重要性から、これまでに様々な海域の長寿群体や化石群体に応用されてきた (Gagan *et al.*, 2000)。これらの結果は、これまで不足していた熱帯域における水温変動を過去に遡って復元し、エルニーニョ南方振動 (El Niño-Southern Oscillation) など数年周期で繰り返される大規模な大気海洋変動が、記録のない過去においてどのような変動パターンを持っていたのかを知るための有力な情報として期待されている。一方で、分析機器の精度の向上やマイクロサンプリング技術の改良などによる高精度、高解像度分析が進み、また、様々な海洋環境及びサンゴ種における同様の研究が進むようになると、これらの“サンゴ水温計”の応用は、必ずしも容易ではなく、様々な問題が指摘されるようになってきた。

近年、イオンマイクロプローブを用いた化学分析がサンゴ骨格に応用されるようになると、これまで知ることのできなかったマイクロスケールの局所化学分析が可能となった。現在までに、微小領域におけるストロンチウムや酸素同位体比などの水温指標となる化学組成に、生息域の水温変化では説明がつけられない程の大きな不均質性が存在することが報告されてきており、サンゴ骨格を用いた古気候復元の研究に衝撃を与えている。

最近、フランスの Cameca 社で開発されたナノシムスは、ナノメートルスケールでの局所部位における質量分析を可能にする二次イオン質量分析計 (Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS) である。これは、生物源炭酸塩の石灰化過程の基本単位であるアラゴナイトの結晶レベルでの元素、同位体比分析を可能にするものであり、これまで未解決であったサンゴ骨格の石灰化のメカニズムを明らかにし、上述の様々な議論に一定の結論を与え得る可能性を秘めている。本稿では、サンゴ古水温計に関わる諸問題と微小領域における化学分析結果を紹介すると共に、ナノスケールでの高解像度化学分析によるこれらの問題の解決法を

探る。

2. サンゴ古水温計の発展と問題点

サンゴ骨格を用いて過去の水温を復元する試みは、まず、酸素同位体比を用いた研究が先行した。生物源の炭酸塩中の酸素同位体比の水温依存性が1947年に Urey (1947) によって発見され、続いて、1972年に Knutson *et al.* (1972) が X 線によってサンゴ骨格の年輪が観察できることを示すと、以降、サンゴ骨格の酸素同位体比を用いた古水温計の研究が進められた。炭酸塩骨格の酸素同位体比は、水温と海水の酸素同位体比の両方の変動を記録しており、海水の酸素同位体比があまり変化しない海域、または、その変動パターンが予想できる海域において酸素同位体比温度計は有効である。サンゴ骨格の酸素同位体比は、海水との同位体平衡の値からズレを生じること (生物作用; vital effect) が知られているが、水温換算式の傾きは無機合成されたものと平衡であり、現生のサンゴ骨格を用いたキャリブレーションを行った後に、過去に応用するという方法で、古水温計として用いられてきた。

サンゴ骨格の Sr/Ca 比は、1979年に Smith *et al.* (1979) によってその変動の温度依存性が確かめられたが、Sr/Ca 比の水温依存性は全体の変動の大きさの数パーセントであり、当時の原子吸光分光分析では測定誤差が大きく実用的ではなく、本格的な水温復元の研究は、1992年に Beck *et al.* (1992) が TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) を用いた高精度分析をサンゴ骨格に適用した以降になる。酸素同位体比古水温計が海水の組成に影響されるのに比べて、Sr/Ca 比は海水中のストロンチウムの滞留時間が長く、Sr/Ca 比の変化が少ないために、水温のみの変動を記録しているとされ、酸素同位体比水温計に代わる有力な水温計として注目を浴びた。また、この2つの水温計の特徴を生かし、水温と海水の酸素同位体比の両者の変動を記録している酸素同位体比の変動から Sr/Ca 比の変動から予想される水温変動分を差し引くことによって、海水の酸素同位体比の変動を復元する試みも行われるようになった (例えば、Gagan *et al.*, 1998)。このような酸素同位体比や Sr/Ca 比の水温依存性を用いた水温復元法は、太平洋、インド洋、カリブ海など様々な海域における長寿サンゴ群体や化石群体に応用され、過去数百年間の水温変動や氷期など過去の特定時期における水温を明らかにしてきた。

サンゴ骨格を用いた古水温復元の研究が盛んになっ

てくると、一方で、サンゴ水温計を常に一定の法則で用いることが困難であることもわかってきた。Fig. 1にこれまで報告された主なサンゴ水温計の換算式を示す。これらのサンゴ水温換算式には、酸素同位体比 (Fig. 1(a)), Sr/Ca 比 (Fig. 1(b)) 共に、過去の研究例によって大きな相違があることがわかる。これらのサンゴ水温計の不一致は、サンゴ骨格を用いて復元された過去の水温が、他のプロキシやモデリングの予想と大きく異なること (例えば氷期の水温を復元した Guilderson *et al.*, 1994と CLIMAP project members, 1976) などと同様に、サンゴ古水温計の妥当性及びその精度に関して、古気候学研究者に疑問を抱かせる大きな要因となった。これらのサンゴ水温換算式におけるバラツキの主な原因として、サンゴ礁内の海水組成の変動が正しく予想されていないことと、生物効果が酸素同位体比, Sr/Ca 比に与える影響が種

を越えて一定ではないことが挙げられる。前者について、サンゴ骨格の酸素同位体比が、海水の組成の影響を受けることは既に述べたが、近年では、海水の Sr/Ca 比の組成も異なる時間、空間スケールで変化する可能性があることが指摘されている (de Villiers, 1999; Stoll and Schrag, 1998)。この問題は、近年のリモートセンシングや海洋観測技術の進歩により必要な情報が集められつつあり、今後、サンゴ礁内の海水の組成の変化の解明が進むことが期待できる。後者については、サンゴ骨格の酸素同位体比, Sr/Ca 比は共に、無機合成されたアラゴナイトのそれぞれの値と大きく異なるが (Fig. 1), その主な原因として、生物作用が考えられている (例えば, Land *et al.*, 1975; McConnaughey, 1989; de Villiers *et al.*, 1995)。しかし、この生物作用が骨格の化学組成に及ぼす影響については、まだ不明な点が多い。サンゴ水温計が今後とも実用的な水温計として用いられていくかどうかは、この生物作用がサンゴ水温計に与える影響を正確に把握できるかが鍵となるであろう。そのためには、共生藻類の活動が石灰化に与える影響やアラゴナイト結晶中にどのような各元素が取り込まれ存在しているかなど、これまで未解明であったサンゴ骨格の石灰化過程を明らかにしていく必要がある。

3. サンゴ骨格における化学組成の不均質性

Barnes ら (Barnes and Lough, 1993; Barnes *et al.*, 1995) は、サンゴ骨格の複雑な骨格構造とそれぞれの成長方向や成長速度の違いは、サンゴ骨格の高分解能化学分析結果から復元される気候変動シグナルに大きな影響を与える可能性があることを指摘した。それに対するサンゴ骨格を扱ってきた古気候学者及び地球化学者の回答は、高分解能分析における結果が、季節変化より短い周期の気候変動や降水、河川の流入などのイベントと一致しているので、サンゴ骨格は非常に細かい気候変動を記録しているというもので (例えば, Gagan *et al.*, 1994), 石灰化過程の解明にまで踏み込んだものではなかった。

通常、古環境解析に用いられるサンゴ骨格は、いくつものサンゴ個虫が集まって1つの塊をなす群体の形式をとっている。各々のサンゴ個虫はさらに、異なる形状の骨格組織から構成されている。また、これらの各骨格組織を形成するアラゴナイト結晶は、大きさと形状の異なる2つの結晶から構成されており、サンゴ骨格は異なる空間スケールで複雑な構造を成してい

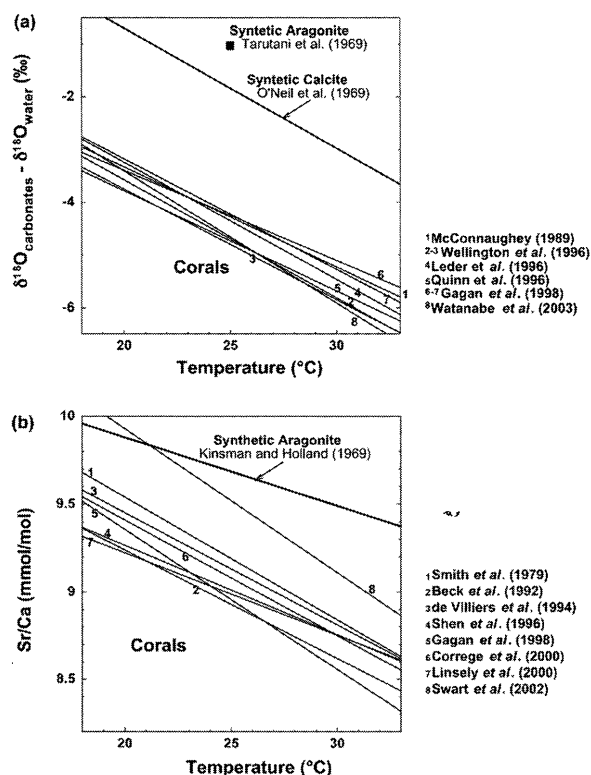


Fig. 1 Diagrams showing the disagreement between different calibrations of SST vs. (a) the oxygen isotopic composition and (b) the Sr/Ca ratio in coralline aragonites. Each calibration has been calculated from samples collected along main growth axis, by comparing the geochemical measurement with the SST variability.

る。本章では、これまでに明らかになっている様々なスケールでの化学組成の不均質性を、空間スケールの大きな例から順に述べていく。

3.1 マクロスケールの不均質性

サンゴ骨格の酸素同位体比, Sr/Ca 比水温計は、海水の組成に影響されるので、サンゴ礁のこれらの海水組成の変化を正しく評価できなければ、海域によって異なる水温換算式を導き出してしまう可能性があることは前章で述べた。さらに、同じ海域であっても用いるサンゴ種が異なれば、その生物作用の違いから、各々の関係式は異なることが、これまでの研究例から示唆されている (Gagan *et al.*, 2000; Marshall and McCulloch, 2002; Watanabe *et al.*, 2002; 2003)。さらに、同じ海域における同じサンゴ種の間でも、構成する群体毎に微量元素、同位体比が異なる値、異なる変動パターンを示す場合があることが報告されている (Allison, 1996; Wellintong *et al.*, 1996; Linsley *et al.*, 1999; Watanabe *et al.*, 2003)。これらの結果のいくつかは、成長速度が異なることによる試料毎の分解能の違いや礁内の微小環境の違いで説明できる。しかしながら、サンゴ骨格を用いて過去の水温を復元する際に、同じサンゴ種の同じ群体で検証された水温換算

式を用いることができない場合、復元水温に測定誤差では説明のできない誤差を生じる可能性があるということの意味している。

次に、同じ群体内の構成骨格組織間の比較から、ミリメートルスケールでの化学組成の不均質性を考えてみよう。Watanabe ら (Watanabe *et al.*, 2002; 2003) は、群体を形成しているサンゴ個虫が比較的大きく、各組織を分離して分析できるサンゴ種を用いて、ミリメートルスケールでの不均質性を調べた。サンゴ個虫の各骨格組織は、個虫壁 (theca wall), 軸柱 (columella), セプタ (septa), 泡沫状組織 (dissepiment) からなる (Fig. 2(a))。それぞれの形状及び発達様式は、それぞれのサンゴ種により異なるが、個虫壁と軸柱は、群体の成長軸に垂直に、つまり、時間軸に沿って形成していく。一方、他の組織は、個虫を肥厚させる方向に成長させたり (泡沫状組織), 萼 (calice) の形状に従って成長軸に対して斜めに伸長する (セプタ)。これらの組織が粉末試料作成時に混入すると、異なった時期に形成され、化学組成の異なる試料を同時に分析してしまうことになる (Fig. 2(b))。特に、インド、太平洋に広く生息し、これまでのサンゴ骨格を用いた古環境解析で最も多く用いられ

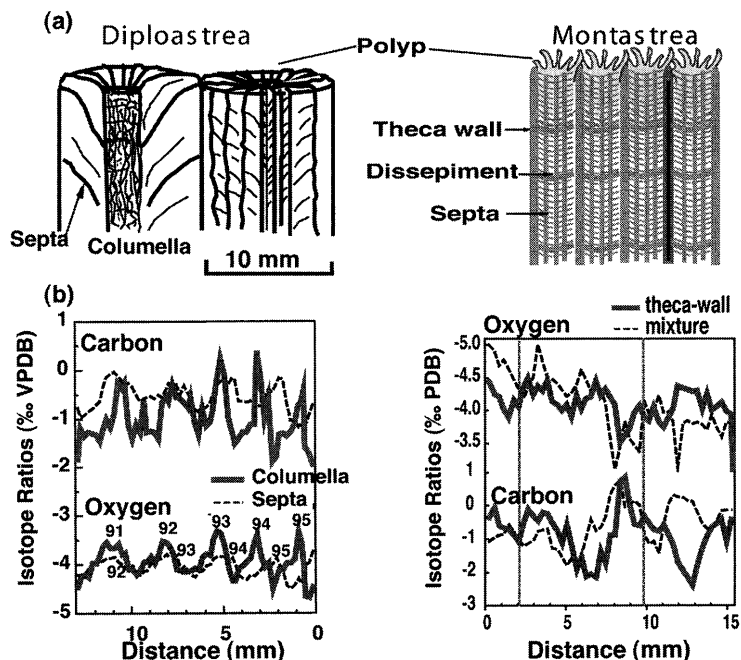


Fig. 2 (a) Morphology of coral skeletal structures and (b) millimeter scale heterogeneity in isotopic compositions for different skeletal elements in *Diploastrea* and *Montastrea* (Watanabe *et al.*, 2002; 2003).

てきた *Porites* 属は、サンゴ個虫が0.5~1 mm 程度と小さく、従来の骨格粉末試料を用いた化学分析では、各組織毎に分離して測定することが困難であった。

3.2 マイクロスケールの不均質性

1990年代の後半に入ると、レーザー・アブレーション-ICP 発光質量分析法 (LA ICP-MS) や SIMS を用いた微小領域における微量元素の分析手法がサンゴ骨格にも応用されるようになった (Allison, 1996; Hart and Cohen, 1996; Sinclair *et al.*, 1998; Fallon *et al.*, 1999)。これらの研究は、Sr/Ca 比などの水温指標となる微量元素を用いたマイクロスケールでの超高解像度古環境解析を目指したものであったが、これらの分析結果に共通するのは、データの大きなバラツキであった。当初は、これらの測定で観測された不均質性は、測定機器の不安定性に起因するノイズであると見なされていた。1997年に Greeger *et al.* (1997) が、X 線吸収端構造解析法 (X-ray absorption near-edge structure spectroscopy; XANES), 及び、X 線吸収微細構造解析法 (extended x-ray absorption fine structure spectroscopy; EXAFS) を用いて、サンゴ骨格中にストロンチウムの4割近くが、ストロンチアナイト (SrCO_3) として存在していると報告すると、マイクロスケールでのストロンチウムの不均質性について議論が及ぶようになり、このサンゴ骨格中のストロンチアナイトの存在がサンゴ Sr/Ca 比水温計のバラツキの原因になっているとする考え方が生まれてきた。このストロンチアナイトの存在比については、その後、同様の方法を用いて、古環境解析に用いられる種々のサンゴ骨格で再検討がなされた。サンゴ骨格中のストロンチウムの存在形の中で、ストロンチアナイトとしての存在比は、アラゴナイト中にカルシウムを置換して存在している割合に較べて極めて低く、サンゴ骨格中のマイクロスケールのストロンチウムの不均質性は、むしろ、サンゴ骨格の微細構造の違いによるものであると考えられるようになった (Allison *et al.*, 2001; Finch *et al.*, 2003; Finch and Allison, 2003)。

サンゴ骨格を構成するアラゴナイト結晶には、繊維状もしくは針状の結晶形と、その繊維状結晶の間に存在する粒状の結晶形から成ることが知られており、後者は、古くから “Centres of calcification (CC)” と呼ばれていた (Ogilvie, 1896) (Fig. 3)。Cuif and Dauphin (1998) は、*Porites* 属を含む15種のサンゴ骨格において、Centres of calcification と繊維状結晶の間に、

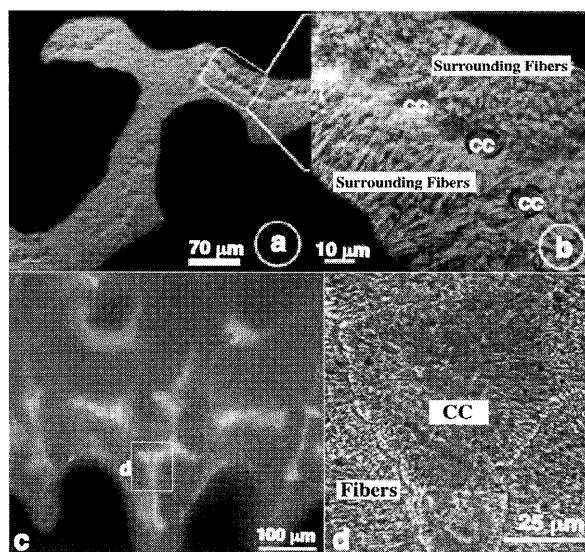


Fig. 3 Microstructure of coral skeleton of *Porites lutea* (a-b; Rollion-Bard *et al.*, 2003) and *Montastrea curta* (c-d; Cuif *et al.*, 2003) showing different sizes and shapes of the centres of calcification (cc) and fibers.

微量元素 (ストロンチウム, マグネシウム, 硫黄) の不均質性があることを見出した。Cohen *et al.* (2001) はこのうち、繊維状結晶は昼間に、粒状結晶は夜間に形成されるものと考え、*Porites* 属のそれぞれの結晶の Sr/Ca 比を SIMS を用いて測定した。その結果、夜間形成される粒状結晶の Sr/Ca 比と水温との関係は、無機合成したものと傾きが近く水温を正しく記録しているが、昼間に形成されている繊維状結晶は、昼間の共生藻類の活動などの影響を強く受けているとした。また、Cohen *et al.* (2002) は、共生藻類の存在する群体としない群体の Sr/Ca 比を SIMS を用いて比較し、共生藻類がいない群体の水温依存性は無機合成されたアラゴナイトのものに近いとして、共生藻類の活動がサンゴ Sr/Ca 比水温計に与える影響が大きいと結論した。

一方、SIMS を用いた酸素同位体比の測定も、2003 年に Rollion-Bard らによってはじめて報告された (Rollion-Bard *et al.*, 2003a, b)。彼らは、まず、*Porites* 属の骨格を、従来の酸素同位体比の測定法を用いて粉末試料をリン酸で反応させ、安定同位体比質量分析計で成長方向に約 1 mm 間隔で測定し、続いて、そのうちの約 6 ヶ月間分を SIMS を用いて $30 \times 50 \mu\text{m}$ のスポットサイズで測定を行った。その結果、従来法によるミリメートルスケールの測定結果では、

その変動幅が水温変動で説明できるのに対して、SIMSを用いたマイクロスケールの測定結果はその10倍以上もの変動幅を示した (Fig. 4 a)。この大きな酸素同位体比の変動は、これまでのどの水温換算式を用いても、到底、水温の変動だけでは説明がつけられない。彼らは、同様の酸素同位体比の大きな変動が、共生藻類の存在しない深海サンゴ *Lophelia* 属の場合でも観察されることから、これらの酸素同位体比の大きな変動は、共生藻類の活動による影響ではなく、石灰化過程における pH の変動によるものであると推測した。彼らはまた、pH の変動を記録していると思われるホウ素同位体比から、石灰化過程における pH の変動を求め、それぞれの条件下で存在しうる炭酸種 (H_2CO_3 , HCO^- , CO_3^{2-}) と海水の間の平衡値を用いれば、これらの変動が説明できるとした。この計算により、彼らは、石灰化過程における、pH の変動は、7.1から9.0で、石灰化に要する時間は1時間から12時間であるとした。これらの考え方は、サンゴ骨格の酸

素同位体比における生物効果を説明する上で興味深いもので、今後、サンゴ骨格石灰化過程における pH や各炭酸種の現場測定などの結果 (Furla *et al.*, 2000; Al-Horani *et al.*, 2003) と併せた検証が期待される。

Meibom *et al.* (2003) は、*Porites* 属の約7~9ヶ月分の骨格部位を、SIMSを用いて個虫壁のみにスポットを当てることにより Sr/Ca 比を測定した。ここでも、Sr/Ca 比には14~16%もの変動が観察された (Fig. 4 b)。これは、これまでの水温換算式を用いると14~19°Cの水温変動分に相当し、現場の3.5°Cの変動では説明ができない。彼らはこの変動を、月の周期運動に伴うサンゴの生物リズムの変化による影響と考えた。ここで特に興味深いのは、Sr/Ca 比と酸素同位体比という全く異なった化学種において、マイクロスケールで類似した大きな変動が観察されることである (Fig. 4)。これは、サンゴ骨格のマイクロスケールでの化学組成の不均質性は、ある特定の環境変動に起因するのではなく、これらに共通するサンゴ骨格の結晶単位での石灰化プロセスに由来するものであることを予想させる。

4. ナノスケールの微細構造とナノシムスの応用

4.1 ナノスケールの微細構造

繊維状結晶に囲まれ、粒状結晶の集まりからなる centres of calcification の存在は、様々な種のサンゴ類に共通して確認されるが、その centres of calcification の占める大きさは、種によって異なる。古環境解析に広く用いられている *Porites* 属において、centres of calcification の占める大きさは10~15 μm である (Fig. 3 a, b)。一方、これまで用いられてきた SHRIMP や Cameca IMS-1270 などの従来の SIMS は20~50 μm 程度のビームスポットが限界であり、centres of calcification のみにスポットを当てて測ることは困難であった。

また、骨格を形成している2つのアラゴナイト結晶は、*Porites* 属においては、それぞれ数マイクロメートル (繊維状結晶) と数十ナノメートル (粒状結晶) 程度と報告されている (Cohen *et al.*, 2001)。著者らは、最近、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) を用いた観察により、繊維状結晶においても、様々なサンゴ種において、ナノスケールの明瞭な構造を確認した。Fig. 5 に、*Porites* 属及び *Favia* 属の研磨面をエッチングした後に、AFM を用いて観察した

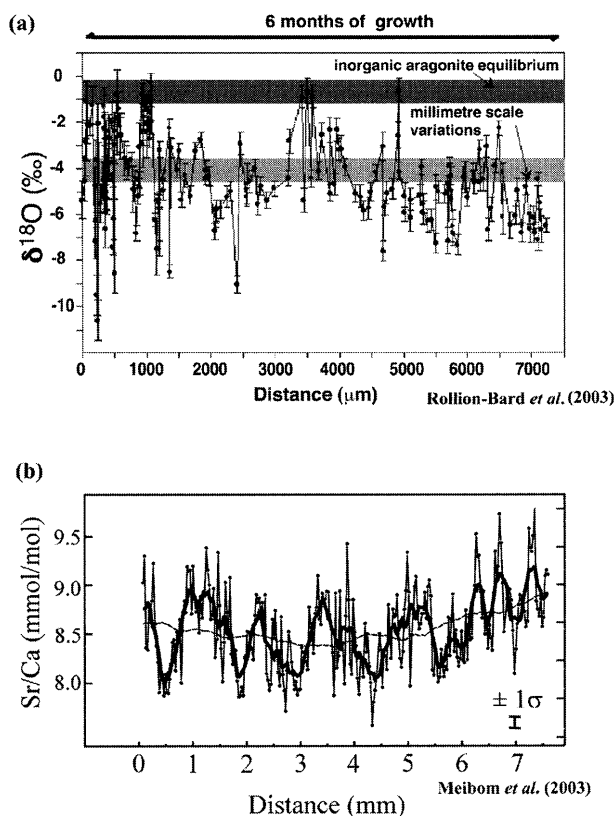


Fig. 4 Micro-scale heterogeneity observed in $\delta^{18}\text{O}$ (a; Rollion-Bard *et al.*, 2003) and in Sr/Ca (b; Meibom *et al.*, 2003) measured by ion microprobe.

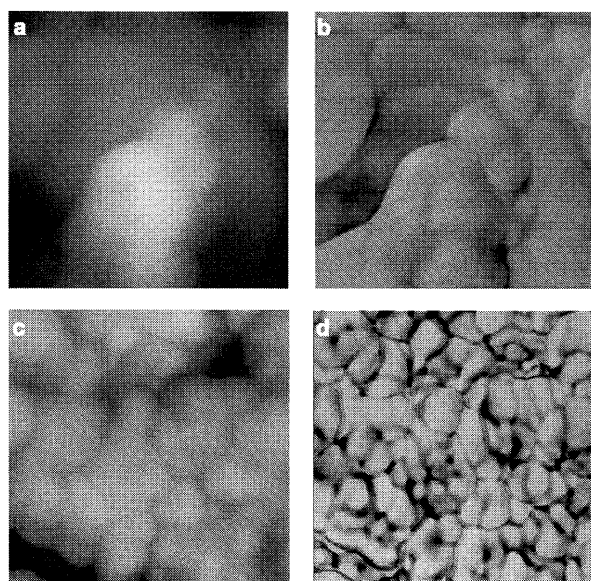


Fig. 5 Nano scale microstructure of coral skeleton of *Porites australiensis* (a-b) and *Favia stelligera* (c-d) imaged with Atomic Force Microscopy (AFM). Pictures in the left column (a, c) represent topography and those in the right column (b, d) phase contrast, respectively (Field view 500 nm).

イメージを示す。マイクロスケールでは繊維状に見える結晶構造も、さらに細かいナノスケールの粒状構造から成り、また、これらの粒状の結晶構造も種によって大きさが異なることが明らかになってきた。これは、サンゴの結晶化が主に生物過程によって支配され、また、個々の結晶化はナノスケールで起こっていることを意味している。これらのサンゴ骨格の結晶化過程を探るために、これまで以上の高空間分解能を有する測定技術が必要とされてきた。

Cuif *et al.* (2003) は、XANES を用いてサンゴ骨格中の硫酸塩のマイクロスケールでの存在形と存在位置を調べた。その結果、硫酸塩は主に有機態硫酸塩の形でアラゴナイト結晶内に存在していることがわかった。また、2つの結晶形のうち、粒状結晶がより高い濃度で存在し、また、繊維状結晶が成長パターンを形成している部分では、その成長パターンに沿って有機態硫酸塩の変動が確認された。これは、サンゴ骨格の石灰化過程の結晶単位において、有機物のもつ役割が大きいことが示唆される。このことは、前章で述べた結晶レベルにおける pH の短時間での変化が石灰化に及ぼす影響 (Al-Horani *et al.*, 2003) と併せて、今後、サンゴ骨格の石灰化過程を解明していく上で重要

である。

4.2 ナノシムスの基本構造とサンゴ骨格への応用

フランスの Cameca 社で開発され、2003年4月に東京大学海洋研究所海洋環境研究センターに導入されたナノシムス (NANOSIMS 50) は、イオンビームを固体表面に入射して、スパッタリング (衝撃によりはじき飛ばされること) によって固体表面から放出される2次イオンを質量分析する2次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS) の一種で、ナノレベルまでの超空間分解能 (最小ビームサイズ, 50 nm) を持つ同位体比・微量成分分析装置である。まず、一次イオンカラムにおいて、酸素系デュオプラズマトロン一次イオン銃、または、セシウム一次イオン銃により引き出された一次イオン (それぞれ、 O^+ イオン, Cs^+ イオン) は、レンズ系により調整された後、試料チャンバー内の試料に同軸上に照射される。 O^+ イオンは正の2次イオンを Cs^+ イオンは負の2次イオンをそれぞれ引き出す。放出された2次イオンは、エネルギースリットやレンズを通してエネルギーを調整された後、静電アナライザとラミネートマグネットで質量分離され、4つの駆動式検出器と1つの固定式検出器によって検出される (Fig. 6)。この NANOSIMS 50 が持つ高い空間分解能は、オーストラリア国立大学で開発された SIMS の SHRIMP や同じ Cameca 社の IMS などの従来の機種に比べて (ビー

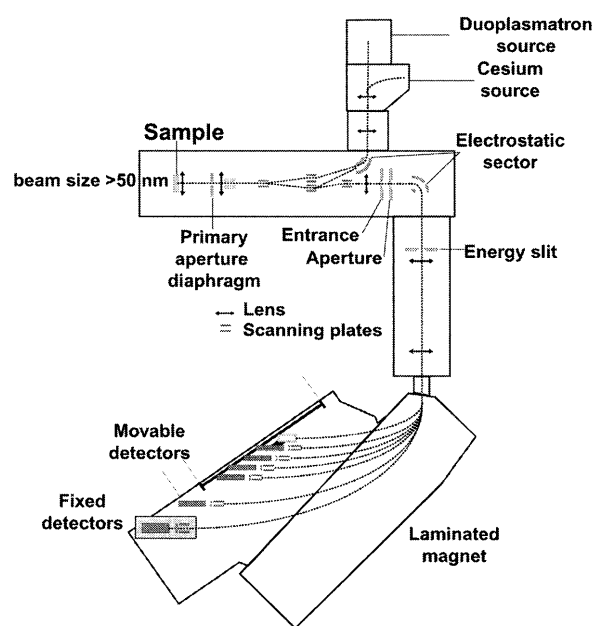


Fig. 6 Schematic diagram of NANOSIMS 50.

ムサイズ30~50 μm), 3桁小さいものであり, 生物炭酸塩の石灰化過程の基本単位であるアラゴナイトの結晶レベルでの微量元素, 同位体比分析を可能にする。著者らは, 今後, 異なる既知の環境下で生息したサンゴ群や, 一定の条件下で飼育されたサンゴを用いて, 微量元素, 同位体比のナノスケールでの不均質性を調べることで, これらの問題を明らかにしていく予定である。

サンゴ骨格の石灰化プロセスの解明は, サンゴ骨格を用いた水温復元に新しいアプローチの可能性を与え得るばかりではなく, これまで数多く研究されてきたサンゴ古水温計の信頼性, 有意性を検討する上で貴重な情報を与えてくれると期待される。また, これらの試みはサンゴ骨格ばかりではなく, 二枚貝や有孔虫, 石灰質ナノプランクトンなど, 炭酸塩殻を形成する海洋生物の石灰化プロセス解明への糸口となるであろう。

謝 辞

本論はまとめるきっかけは, 著者の一人の渡邊が, 東京大学海洋研究所に在籍中, 同研究所で行われているSIMS勉強会で得た知識と議論に端を発している。また, その後, 現在の所属機関であるフランス国立研究所及びパリ第11大学においても, 引き続き, 有意義な議論をさせていただいた。これらの人々に厚くお礼を申し上げる。名古屋大学の森本真紀博士, 及び匿名の査読者の方には, 大変親切かつ有意義なコメントを頂きました。また, 本特集号に, 寄稿のお勧めを頂いた産業技術総合研究所の川幡穂高博士にこの場をお借りして謝意を申し上げる。

文 献

- Al-Horani F. A., Al-Moghrabi S. M. and de Beer D. (2003) The mechanism of calcification and its relation to photosynthesis and respiration in the scleractinian coral *Galaxea fascicularis*. *Mar. Biol.* **142**, 149–426.
- Allison N. (1996) Comparative determinations of trace and minor elements in coral aragonite by ion microprobe analysis with preliminary results from Phuket, southern Thailand. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3457–3470.
- Allison N., Finch A. A., Sutton S. R. and Newville M. (2001) Strontium heterogeneity and speciation in coral aragonite: implications for the strontium paleothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2669–2676.
- Barnes D. J. and Lough J. M. (1993) On the nature and causes of density banding in massive coral skeletons. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **167**, 91–108.
- Barnes D. J., Taylor R. B. and Lough J. M. (1995) On the inclusion of trace materials into massive coral skeletons. Part II: distortions in skeletal records of annual climate cycles due to growth processes. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **194**, 251–275.
- Beck J. W., Edwards, R. Lawrence, Ito, Emi, Taylor, Frederick, W., Recy, Jacques, Rougerie, Francis, Joannot, Pascale and Henin, Christian (1992) Sea-Surface Temperature from Coral Skeletal Strontium/Calcium Ratios. *Science* **257**, 644–647.
- CLIMAP Project Members (1976) The surface of the Ice-Age Earth. *Science* **191**, 1131–1137.
- Cohen A. L., Layne G. D., Hart S. R. and Lobel P. S. (2001) Kinetic control of skeletal Sr/Ca in a symbiotic coral: Implications for the paleotemperature proxy. *Paleoceanography* **6**, 20–26.
- Cohen A. L., Owens K. E., Layne G. D. and Shimizu N. (2002) The Effect of Algal Symbionts on the Accuracy of Sr/Ca Paleotemperatures from Coral. *Science* **296**, 331–333.
- Cuif J. -P. and Dauphin Y. (1998) Microstructural and physico-chemical characterization of “centers of calcification” in septa of some recent scleractinian corals. *Palaont. Z.* **72**, 257–270.
- Cuif J. -P., Dauphin Y., Douget J., Salome M. and Susini J. (2003) XANES mapping of organic sulfate in three scleractinian coral skeletons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 75–83.
- de Villiers S., Shen G. T. and Nelson B. K. (1994) The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in (Sr/Ca) seawater and skeletal growth parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 197–208.
- de Villiers, S., B. K. Nelson, *et al.* (1995). “Biological controls on Coral Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ Reconstructions of Sea Surface Temperatures.” *Science* **269**, 1247–1249.

- de Villiers S. (1999) Seawater strontium and Sr/Ca variability in the Atlantic and Pacific oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 623–634.
- Fallon S. J., McCulloch M. T., van Woesik R. and Sinclair D. J. (1999) Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.* **172**, 221–238.
- Finch A. A. and Allison N. (2003) Strontium in coral aragonite: 2. Sr coordination and the long-term stability of coral environmental records. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4519–4527.
- Finch A. A., Allison N., Sutton S. R. and Newville M. (2003) Strontium in coral aragonite: 1. Characterization of Sr coordination by extended absorption X-ray fine structure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1197–1202.
- Furla P., Galgani I. and Allemand D. (2000) Sources and mechanisms of inorganic carbon transport for coral calcification and photosynthesis. *Journal of experimental biology* **203**, 3445–3457.
- 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 Planet. Sci. Lett.* **121**, 549–558.
- 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., 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 Sci. Rev.* **19**, 45–64.
- Gregor R., B., Pingitore N., Jr. and Lytle F. (1997) Strontianite in Coral Skeletal Aragonite. *Science* **275**, 1452–1454.
- Guilderson T. P., Fairbanks R. G. and Rubenstone J. L. (1994) Tropical temperature variations since 20000 years ago: modulating interhemispheric climate change. *Science* **263**, 663–665.
- Hart S. R. and Cohen A. L. (1996) An ion probe study of annual cycle of Sr/Ca and other trace elements in corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3075–3084.
- Kinsman D. J. J. and Holland H. D. (1969) The coprecipitation of cations with CaCO_3 . IV. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 1–17.
- Knutson D. W., Buddemeier R. W. and Smith S. V. (1972) Coral Chronometers: Seasonal Growth Bands in Reef Corals. *Science* **177**, 270–272.
- Land L. S., Lang J. C. and Barnes D. J. (1975) Extension rate: a primary control on the isotopic composition of West Indian (Jamaican) scleractinian reef coral skeletons. *Mar. Biol.* **33**, 221–233.
- Leder J. J., Swart P. K., Szmant A. M. and Dodge R. E. (1996) The origin of variations in the isotopic record of scleractinian corals: Oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2857–2870.
- Linsley B. K., Messier R. G. and Dunbar R. B. (1999) Assessing between-colony oxygen isotope variability in the coral *Porites lobata* at Clipperton Atoll. *Coral Reefs* **18** (13), 13–27.
- Linsley B. K., Wellington G. M. and Schrag D. (2000) Decadal Sea Surface Temperature Variability in the Subtropical South Pacific from 1726 to 1997 A. D. *Science* **290**, 1145–1148.
- Marshall J. F. and McCulloch M. T. (2002) An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea surface temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3263–3280.
- Meibom A., Stage M., Wooden J., Constantz B. R., Dunbar R. B., Owen A., Grunet N., Bacon C. R. and Chamberlain P. R. (2003) Monthly Strontium/Calcium oscillations in symbiotic coral aragonite: Biological effects limiting the precision of the paleotemperature proxy. *Geophysical Research Letters* **30**, 1029/2002 GL 016864.
- McConnaughey T. (1989) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: 1. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 151–162.
- Ogilvie M. (1896) Microscopic and systematic study of madreporarian types of corals. *R. Soc. London*

- don Phil. Marine Sci.* **28**, 173–180.
- O'Neil J. R., Clayton R. N. and Mayeda T. K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* **51**, 5547–5558.
- Quinn T. M., Taylor F. W., Crowley T. J. and Link S. M. (1996) Evaluation of sampling resolution in coral stable isotope records: A case study using records from New Caledonia and Tarawa. *Paleoceanography* **11**, 529–542.
- Rollion-Bard C., D., Blamart D., Cuif J. -P. and Juillet-Leclerc A. (2003a) Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate corals by ion microprobe. *Coral Reefs* **22**, 405–415.
- Rollion-Bard C., Chaussidon M. and France-Lanord C. (2003b) pH control on oxygen isotopic composition of symbiotic corals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **215**, 275–288.
- Shen C. -C., Lee T., Chen C. -Y., Wang C. -H. and Dai C. F. (1996) The calibration of δ [Sr/Ca] versus sea surface temperature relationship for Porites corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3849–3858.
- Sinclair D. J., Kinsley L. P. J. and McCulloch M. T. (1998) High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1889–1901.
- Smith S. V., Buddemeier, R.W., Redalje, R. C. and Houck, J.E. (1979) Strontium-Calucium Thermometry in Coral Skeltons. *Science* **204**, 404–407.
- Stoll H. M. and Schrag D. P. (1998) Effects of Quaternary sea level cycles on strontium in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1107–1118.
- Swart P. K., Elderfield H. and Greaves M. J. (2002) A high-resolution calibration of Sr/Ca thermometry using the Caribbean coral *Montastraea annularis*. *Geochem. Geophys. Geosystem* **3**, 8402, doi: 10.1029/2002 GC 000306, 2002.
- Tarutani T., R. N. Clayton and T. K. Mayeda (1969) The effects of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fraction between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 987–996.
- Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* 562–581.
- Watanabe T., Winter A., Oba T., Anzai R. and Ishioroshi H. (2002) Evaluation of accuracy in coral isotope records for environmental proxy. *Coral Reefs* **21**, 169–178.
- Watanabe T., Gagan M. K., Corregge T., Scott-Gagan H., Cowley J. and Hantoro W. S. (2003) Oxygen isotope systematics in *Diploastrea heliopora*: new coral archive of tropical paleoclimate. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **67**, 1349–1358.
- Wellington G. M., Dunbar R. B. and Merlen G. (1996) Calibration of stable oxygen isotope signatures in Galapagos corals. *Paleoceanography* **11**, 467–480.