

サンゴなどの生物起源炭酸塩および鍾乳石の酸素・炭素同位体比にみる反応速度論的效果

鈴木 淳*・川幡 穂高**,***,*

(2006年1月10日受付, 2006年12月5日受理)

Oxygen and carbon isotope ratios and their kinetic effects in biogenic and non-biogenic carbonates

Atsushi SUZUKI* and Hodaka KAWAHATA**,***,*

- * Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan
- ** Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 1-15-1 Minamidai, Nakano, Tokyo 164-8639, Japan
- *** Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 1-15-1 Minamidai, Nakano, Tokyo 164-8639, Japan

In this review, we examined the signal-recording ability of hermatypic corals, together with speleothem, by analyzing their fluctuations of oxygen and carbon isotope ratios ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) and controlling factors. Corals provide high-resolution climate and environmental records for the tropical shallow waters. The coral $\delta^{18}\text{O}$ reflects to changes in the sea surface temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of the ambient seawater (which is related to salinity). The observed offset of the coral $\delta^{18}\text{O}$ -temperature relationship from isotope equilibrium, which is known as the “vital effect”, is apparently caused by growth-rate related kinetic isotope effects. Skeletal $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ showed out-of-phase annual fluctuations in shallow waters, faster-growing corals from Sekisei Reef of the Ryukyu Islands. In contrast, in deep waters, slower growing corals, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ fluctuations were in phase, which was identified as a pattern influenced by kinetic isotope effects. A temperature-controlled tank experiment revealed that the observed large variation ($\sim 1\%$) in $\delta^{18}\text{O}$ values was attributable to growth-rate-related kinetic isotope effects. Because such large influences from kinetic isotope effects were observed in coral skeletal records, careful examination is needed for attributing these offsets to possible environmental causes. Similar story can be seen in isotopic records of speleothem, which is a unique archive of past climate on land. Calcite precipitated in disequilibrium condition may not record proper environmental signals due to strong influences of kinetic isotope effects. So-called “Hendy test” can serve as a useful tool for excluding speleothem records unsuitable for paleoclimate reconstruction.

Key words: coral, speleothem, carbonate, oxygen isotope, carbon isotope, isotope equilibrium, kinetic isotope effects, metabolic isotope effects, calcification, biomineralization

* 産業技術総合研究所地質情報研究部門
〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1
** 東京大学大学院新領域創成科学研究科
〒164-8639 東京都中野区南台1-15-1
*** 東京大学海洋研究所海洋底科学部門
〒164-8639 東京都中野区南台1-15-1

1. はじめに

産業革命以降, 人間活動によって大気に放出された二酸化炭素などの温室効果ガスによって, 地球の気候は大きく変化してきている。20世紀を通じて地球の全球平均気温は $0.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 増加した (IPCC, 2001)。

最近では、2005年9月と10月に世界の月平均地上気温が1880年以降で最も高い値となり、2ヶ月連続で第1位を更新したことが気象庁により報じられている。今後の気候変動予測は緊急の課題であり、その基礎データとして、人為的な影響が広がる以前の自然状態での気候がどのようなものであったかを明らかにすることは重要である。

海洋、特に低緯度域の古気候研究には、年輪が明瞭で時間分解能が高い造礁サンゴの骨格が用いられる。サンゴには、体内に共生藻を持ち成長速度の大きい造礁サンゴの他に、共生藻を持たない深海サンゴのグループがあるが、本論文では造礁サンゴをサンゴと呼称する。また、基本的に浸食の場である陸域では、古気候情報を記録した地質学的試料が乏しいが、鍾乳石は更新世から完新世にかけての環境変動を復元することができる試料として最近注目を集めている。サンゴ骨格も鍾乳石も炭酸カルシウムからなり、その酸素・炭素同位体比の変動から過去の水温や気温、水収支などの気候因子の復元が試みられている。

「サンゴ骨格気候学」の場合、骨格の酸素同位体比が、形成時の水温と水の酸素同位体比（塩分に相関）に依存するという性質に注目し、サンゴ骨格の酸素同位体比は高精度の古水温計あるいは古塩分計として利用される（鈴木ほか、1999）。ところが、骨格の酸素同位体比はサンゴの成長速度の影響を大きく受けていることが、近年明らかになってきた（*Felis et al.*, 2003; *Suzuki et al.*, 2005; 鈴木, 2003）。従来、炭酸塩殻の安定同位体比の変化は、水温や塩分など環境因子に専ら規定されていると考えられてきたが、生物学的な影響や反応速度論的な要因の影響も無視できない。これは、サンゴ骨格気候学の精度に関わる重要な問題である。本論文では、サンゴ骨格を中心に、鍾乳石を含めた古気候復元の手法を紹介し、炭酸塩の酸素・炭素同位体比がどのような機構に規定されているのか、最近の研究を解説する。

2. 平衡同位体効果と反応速度論的同位体効果

炭素には、 ^{12}C の他に ^{13}C という安定同位体が存在する。酸素にも ^{16}O の他に ^{17}O 、 ^{18}O の合計3つの安定同位体が存在し、存在量が少ない ^{17}O を除いた2つの同位体比が注目される。酸素同位体の地球化学については松久（1978）に詳しい解説がある（http://www.gsj.jp/Pub/News/n_index/cn78/7805.html）。ここで、

炭素同位体比 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ と酸素同位体比 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ は、それぞれ次式により標準物質との千分偏差 δ として定義される（単位：per mil, ‰）。

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{sample}} / \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{std}} - 1 \right) \right) \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{\text{sample}} / \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{\text{std}} - 1 \right) \right) \times 1000 \quad (2)$$

なお、世界標準物質であるPDB（Peedee層産ベレムナイト化石）が枯渇してしまったため、現在は、石灰岩試料であるNBS-19（ $\delta^{18}\text{O} = -2.20\text{‰}$ 、 $\delta^{13}\text{C} = 1.95\text{‰}$ ）を用いて標準化される（VPDBスケール）。同じ元素の同位体同士は、電子殻の構造が同じで基本的な化学反応は同じであるが、質量の差によってわずかに粒子の速度が違ったり、化学結合のエネルギーがわずかに異なったりするために、共存する二相間で同位体組成に差が生じる。このように物理的・化学的過程において、同位体の質量の差が及ぼす効果を「同位体効果」と呼び、同位体効果によって生じる同位体比の変動を「同位体分別」と呼ぶ。

同位体効果には同位体交換平衡が成立している場合に生じるものと同位体交換に関して非平衡で起こる反応の2種類がある（Hoefs, 1997）。前者が「平衡同位体効果」であり、後者は「反応速度論的同位体効果」あるいは「動力的同位体効果」（kinetic isotope effects）と呼ばれる（酒井・松久, 1996）。両者の特徴をTable 1に整理した。

共通の元素を持つ2つの相が共存している場合を考えてみる。同位体が自由に2つの相を行き来できる場合でも、両相の同位体の存在比はある一定の値で釣り合う。これが「同位体交換平衡」である。例えば、炭酸ガスと水が同位体交換平衡にある場合、 ^{18}O は炭酸ガスの方に濃縮する。炭酸塩（方解石）の場合は、共存する水に比べて、常温で約30%、 ^{18}O を濃縮する。平衡同位体分別の大きさは、化合物中の結合の振動数から理論的に計算することが可能である。ただし、平

Table 1 Characteristics of two types of isotope fractionation: equilibrium and kinetic fractionations.

Equilibrium isotope effects		Kinetic isotope effects
Reversible, equilibrium reactions	Reaction	Non-reversible, non-equilibrium reactions
Relatively small	Fractionation	Relatively large
High-temperature reaction Two-phase reaction	Examples	Evaporation, Diffusion, Biological reaction
Isotope thermometry	Applications	Trophic level analysis

平衡同位体効果の場合は、同位体分別が一般に小さい。これは、質量数の違いに起因する化学結合の振動数（振動エネルギー）の差が同位体間でわずかしかなことによる。

一方、反応速度論的同位体効果は、同位体交換平衡が成立していない状況で見られる同位体分別を指している。溶液から析出する結晶を考えた場合には、結晶の生成速度が大きく、一方向の沈澱反応が選択的に進む。また、溶液中に溶存していた溶質の一部分だけが析出するような状況下で、反応速度論的同位体効果がより明瞭に現われてくる。典型的な例は、水の蒸発や凝結作用にともなう酸素と水素の同位体の分別作用である。軽い水分子 (H_2^{16}O) は、重い水分子 (H_2^{18}O) よりも水蒸気圧が高いので、水蒸気は H_2^{16}O に富み、一方、蒸発が盛んな海域で海水の酸素同位体比が ^{18}O に富むようになるのは、反応速度論的同位体効果の例である。生物の細胞膜を分子が通過するときや細胞内での化学反応でも、この反応速度論的同位体効果が現われやすいことが知られている。反応速度論的同位体分別は、周囲の条件によって影響を受けるために、平衡同位体分別の場合とは異なり、理論的に計算することがたいへん困難である（酒井・松久，1996）。

3. 造礁サンゴの石灰化モデルと反応速度論的同位体効果

3.1 酸素同位体比温度計と vital effect

前章で触れたように、酸素について同位体交換平衡が成立している場合、炭酸塩（方解石）は、共存する水に比べて、 ^{18}O を濃縮する。この平衡同位体分別の温度依存性は、常温では約30%、 100°C では約16%となる（O'Neil *et al.*, 1969）。海水中では、二枚貝などの炭酸塩骨格と海水の間に酸素同位体の交換反応が起きており、海水の酸素同位体比が一定であれば、炭酸塩骨格の酸素同位体比から過去の水温を推定することができる（酸素同位体温度計）。これを初めて指摘したのは Urey (1947) であり、平衡同位体効果の応用例として極めて重要である。

酸素同位体温度計を海洋の生物骨格に適用する際には、炭酸カルシウムの結晶形が問題になる。有孔虫や二枚貝の多くは方解石 (calcite) からなり、サンゴ骨格やシャコガイの殻はあられ石 (aragonite) からなる。結晶形の違いは同位体分別にも影響を与える。理論的な計算によると、あられ石の酸素の同位体平衡の値は、方解石よりも 25°C において0.79%増加する

(^{18}O に富む)と予想された（O'Neil *et al.*, 1969）。Tarutani *et al.* (1969) は、あられ石の無機合成実験から、 25°C において約0.6%だけ方解石より酸素同位体比が大きくなることを示したが、これは O'Neil *et al.* (1969) の計算値とほぼ一致する。後に、Grossman and Ku (1986) も沿岸海域から採取した有孔虫や二枚貝殻の測定により、あられ石と方解石の酸素同位体比に約0.6%の違いを報告し、あられ石の生物殻に適すべき酸素同位体温度計の関係式を提示した (Fig. 1)。

さて、実際のサンゴ骨格にも、このあられ石についての関係式が適用できるだろうか？ もし、この関係式が適用できれば、サンゴは周囲の海水と同位体交換平衡で骨格を形成していることになる。Fig. 1に4つのサンゴの研究例を示した。グラフの傾きとして示されるサンゴ骨格の酸素同位体比の温度依存性は、方解石やあられ石と同様であって、サンゴ骨格も良好な古水温計となることが分かる。しかし、興味深いのはサンゴ骨格の酸素同位体比が、あられ石についての平衡値よりも、 25°C において3.4~3.7%ほど小さい値を示し、 ^{18}O に乏しいことである。このような平衡値からのずれの存在については、すでに Urey *et al.* (1951) によって、vital effect（生物的效果・生体効果）という表現で、いくつかの生物群について言及されている。しかし、この vital effect の原因については長い間研究が進まなかった。これは、炭酸塩殻生物の光合成や石灰化について生理学的な研究の進展を待たなければならなかったためと考えられる。

McConnaughey (1989a) は、サンゴ骨格にみられる平衡値からのずれを、反応速度論的同位体効果の概念を導入して説明するモデルを提案した。コモンシコロサンゴ (*Pavona clavus*) 群体の表面に沿って骨格を分析したところ、よく日射を受けて骨格成長が速い群体上部の部位に比べて、成長速度が遅い群体側面の部分では、酸素・炭素ともに重い同位体が濃縮する傾向が認められた (Fig. 2A)。年間の骨格成長速度が 2 mm yr^{-1} を下回ると、酸素同位体比はあられ石の平衡値に向かってシフトして行く。サンゴは、骨格の形成速度が小さいときは海水と同位体交換平衡が成立しているが、成長速度が大きくなると、同位体比が小さくなる（重い同位体が乏しくなる）方向にシフトするのである。炭素についても同じようなことが起きている (Fig. 2B)。サンゴ骨格の成長速度の増加は、酸素・炭素の両方の同位体比を同時に変化させるという特徴

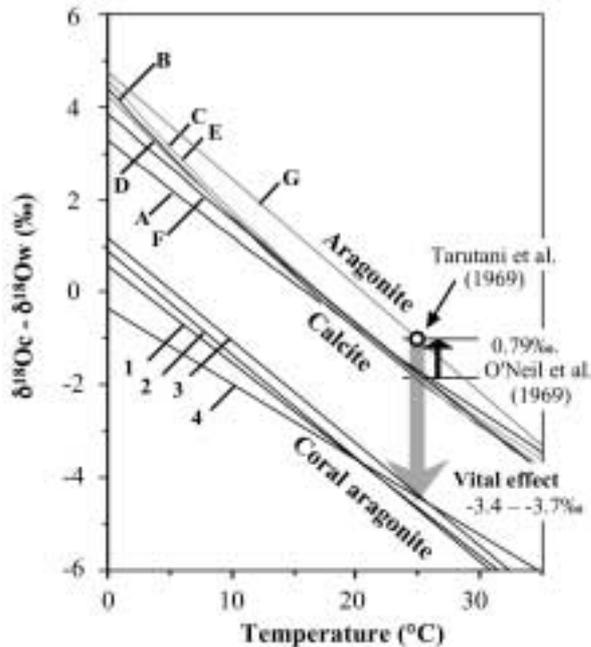


Fig. 1 Oxygen isotope thermometer. The $\delta^{18}\text{O}$ differences between calcium carbonate ($\delta^{18}\text{O}_c$) and water ($\delta^{18}\text{O}_w$), where both values are relative to VPDB, are plotted as a function of temperature for three carbonate groups including aragonite (curve G), calcite (curve A-F) and coral aragonite (curve 1-4). Curves A-G and 1-4 show reported temperature dependencies for equilibrium calcite experimentally obtained, foraminifera and *Porites* corals in the field. Curves A-F (calcite) are from McCrea (1950), Epstein and Mayeda. (1953), Craig (1965), O'Neil *et al.* (1969), and Horibe and Oba (1972), and Erez and Luz (1983), respectively. Curve G (aragonite) is from Grossman and Ku (1986). Curves 1-4 are for coral aragonite from McConnaughey (1989a), Wellington *et al.* (1996), Leder *et al.* (1996) and Abe *et al.* (1998). The $\delta^{18}\text{O}$ value of synthetic aragonite at 25°C reported by Tarutani *et al.* (1969) is plotted in the diagram. The difference in $\delta^{18}\text{O}$ between aragonite and calcite is 0.79‰ according to O'Neil *et al.* (1969).

を持ち、骨格成長が速いほど、生成する炭酸カルシウムの同位体比は平衡値からより小さい (^{18}O および ^{13}C に乏しい) ほうにシフトする。McConnaughey (1989a) は、サンゴ骨格にみられる vital effect の原因を、骨格成長に伴う反応速度論的同位体効果と考えた。

なお、このコモンシコロサンゴの分析結果には、もう一つ重要な意味がある (Fig. 2A)。年間の骨格成長速度が 5 mm yr^{-1} 以下の場合、酸素同位体比の成長速度依存性が大きい、 5 mm yr^{-1} を越えると酸素同位体比はほぼ一定になって成長速度依存性が無くなることがわかる。このときの平衡値からのずれは、酸素同位体比について約 3.5‰、炭素同位体比について $-3 \sim -4\%$ である (Fig. 2)。サンゴについて成長軸に沿った分析を行った場合、 5 mm yr^{-1} 以下の成長速度の群体では、成長速度の微妙な変化が酸素同位体比に大きく影響すると思われる。一方で、 5 mm yr^{-1} 以上の成長速度のサンゴについて酸素同位体比に変動が見られる場合、それは水温や塩分の変化によるものと考えられ、酸素同位体比を環境指標として用いることができるであろう。ある成長速度以上では vital effect が一定になるという性質を利用して、「サンゴ骨格気候学」では、なるべく成長速度が大きい群体を用いて、その最大成長軸に沿った分析を行うことが標準的な手法になっている。

3.2 造礁サンゴの石灰化に伴う代謝過程

この章では、反応速度論的同位体効果が、具体的にはサンゴ組織内のどの反応に由来するかを詳しく検討する。造礁サンゴでは、光によって石灰化が促進されることが古くから知られており、この現象は light-enhanced calcification (光促進石灰化) と呼ばれている (Barnes and Chalker, 1990)。この原因として、サンゴ体内の共生藻の光合成が増進すると、サンゴの軟体部と骨格の間に存在する石灰化母液の二酸化炭素濃度が低下して化学平衡が移動して pH が上昇し、炭酸カルシウムの飽和度が増加して骨格形成が促進されるというメカニズムが想定されてきた (Barnes and Chalker, 1990)。しかし、McConnaughey and Falk (1991) や McConnaughey (1994) などの一連の研究によって、サンゴについては全く別のメカニズムで石灰化が起きていることが明らかになってきた。

McConnaughey (1994) は、上述の光合成によって促進される石灰化過程を Cis-calcification と呼び、石灰化する緑藻類などに実際に見られることを報告している。しかし、彼は造礁サンゴについて、酵素の一種、カルシウム ATP アーゼ (Ca^{2+} -ATPase) が細胞からカルシウムイオンを石灰化母液に能動輸送して石灰化を促進させるとする Trans-calcification メカニズムを提唱した。Cis-と Trans-は、それぞれ同じ側、反対側という意味の接頭辞で、有機化合物の幾何異性

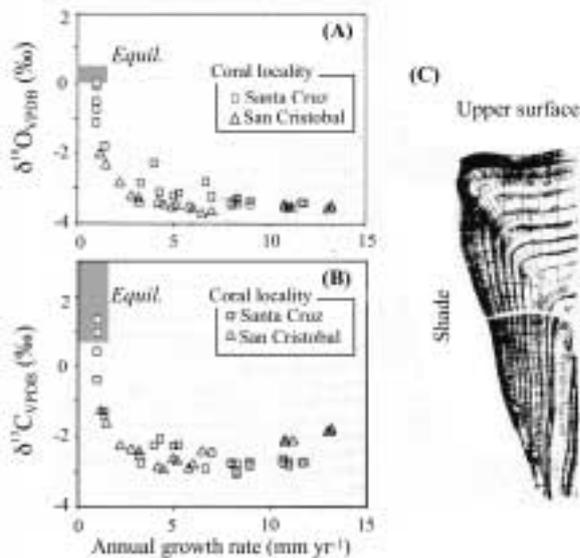
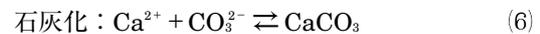
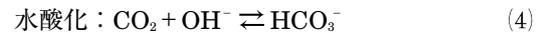


Fig. 2 Correlations between skeletal $\delta^{18}\text{O}$ (A) and $\delta^{13}\text{C}$ (B) and skeletal extension (growth) rate for *Pavona clavus* heads sampled along the colony surface. Samples represent skeletal materials deposited during the interval 1979-1982, for corals collected at Academy Bay, Santa Cruz Island, and Punta Pitt, San Cristobal Island, Galapagos Islands. Aragonite precipitation in isotopic equilibrium with Galapagos seawater is estimated to have a $\delta^{18}\text{O}$ between 0 to +0.4‰, $\delta^{13}\text{C}$ between +0.8 to +3.3‰, for mean annual condition (gray bars labeled "Equil."). (C) X-ray image of a portion of a *Pavona clavus* head from Punta Pitt. The upper surface of the coral head received more sunshine than the lateral surfaces, and grew faster, and was relatively depleted in ^{18}O . Reprinted from McConnaughey (1989a) with permission from Elsevier.

体の立体配置を示すために使われる。ここでは、光合成による二酸化炭素の吸収と石灰化が生物体表面の同一側面の隣接部位で起こる場合を Cis-calcification, 別の部位で起こる場合を Trans-calcification と呼んでいる。カルシウムイオンと交換して細胞内に取り込まれる水素イオンは、細胞内の二酸化炭素濃度を上昇させて光合成を促進させると McConnaughey (1994) は考えている。最近, Cohen and McConnaughey (2003) はこの考えを発展させて, $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^{+}$ イオン交換作用が栄養塩類の摂取にも利点があるとする「 H^{+} 仮説」を提唱している (McConnaughey and Whelan, 1997)。

Cohen and McConnaughey (2003) によるサンゴの石灰化過程についての模式図を Fig. 3 に示す。これは、海水、サンゴの造骨外胚葉 (calicoblastic ectoderm), 石灰化母液, そして骨格間の物質移動を模式化したものである。細胞膜は分子状の二酸化炭素 (CO_2) については比較的高い透過性を持つが, カルシウムイオン (Ca^{2+}) や炭酸種のイオン (HCO_3^- , CO_3^{2-}) を容易には透過させない。細胞膜にある Ca^{2+} -ATPase が細胞からカルシウムイオンを石灰化母液に輸送しており, 同時に水素イオンが細胞に取り込まれている。この酵素の働きにより石灰化母液の pH とカルシウムイオン濃度が同時に増加して炭酸塩の過飽和度が上昇し, 石灰化が促進される。

サンゴ骨格として析出する炭酸カルシウムは, 基本的には Ca^{2+} -ATPase により輸送されたカルシウムイオンと, 細胞膜を透過してきた二酸化炭素から形成される。この二酸化炭素から, 次式で示される水和 (hydration) とそれに続く解離, あるいは水酸化 (hydroxylation) 反応によって炭酸水素イオン (HCO_3^-) が生成し, さらに解離して生成する炭酸イオン (CO_3^{2-}) が, 最終的に炭酸カルシウムとして析出する。



これらの反応のうち, 二酸化炭素の水和と水酸化の反応は, 一般に反応速度が遅く, 骨格組成に見られる反応速度論的同位体効果の発現に重要な役割を担っており, 次節以降で詳しく述べる。

Ca^{2+} -ATPase による $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^{+}$ イオン交換作用は, mmol/l オーダーで存在するカルシウムイオンよりも, 10^{-8} mol/l レベルしかない水素イオンの濃度に大きく影響され, 炭酸塩の過飽和度の急増をもたらすので, この石灰化促進メカニズムは, 「二酸化炭素依存石灰化モデル (CO_2 based calcification)」と呼ばれる (Cohen and McConnaughey, 2003)。また, このような石灰化機構は, 造礁サンゴだけでなく, 深海サンゴや有孔虫にも存在すると考えられている。なお, 一部のカルシウムイオンと炭酸種は, 外部の海水から骨格の隙間を経て直接, あるいは液胞 (vacuoles) などを經由して, 石灰化部位にもたらされることもある。また, Ca^{2+} -ATPase による石灰化母液へのカルシウムイオン輸送は, 骨格の Sr/Ca 比や Mg/Ca 比にも影響しており, これらについては井上 (2006) に詳しく

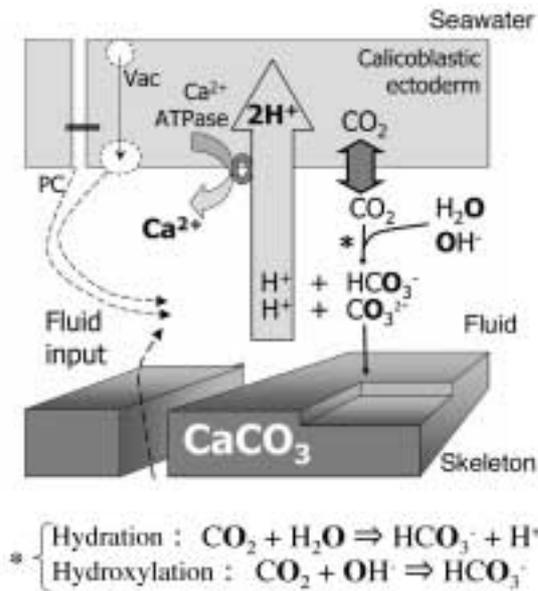


Fig. 3 Physiological model for coral calcification (Cohen and McConnaughey, 2003). Ca^{2+} -ATPase adds Ca^{2+} and removes protons from calcifying fluid, raising its pH. CO_2 diffuses in and reacts with H_2O and OH^- to produce CO_3^{2-} . Much of this ion transport may actually take place across the membranes of vacuoles (vac) that transfer seawater through the cells of the basal epithelium. Seawater may also reach the calcifying space by diffusion through the porous skeleton and pericellular channels (PC) between the epithelial cells. Reprinted from Cohen and McConnaughey (2003) with permission from the Mineralogical Society of America.

い解説がある。

3.3 サンゴ骨格の反応速度論的同位体効果モデル：特に酸素について

石灰化に伴う結晶—溶液間の酸素の同位体交換平衡を考えた場合、石灰化速度が十分遅ければ、結晶表面から炭酸イオン (CO_3^{2-}) が抜け出して、海水中の炭酸水素イオン (HCO_3^-) と水 (H_2O) との三者間で酸素について同位体交換平衡が成立し、この炭酸イオンは再び結晶に戻ることができるので、系全体の酸素同位体交換平衡が達成される (Fig. 4A; Cohen and McConnaughey, 2003)。McConnaughey (1989b) は、造礁サンゴの二酸化炭素依存石灰化モデルに基づき、特に酸素同位体比について、石灰化 (骨格成長) 速度依存性が現れるメカニズムについて次のような仮説を提唱した (Fig. 4B)。重要な反応は、石灰化母液

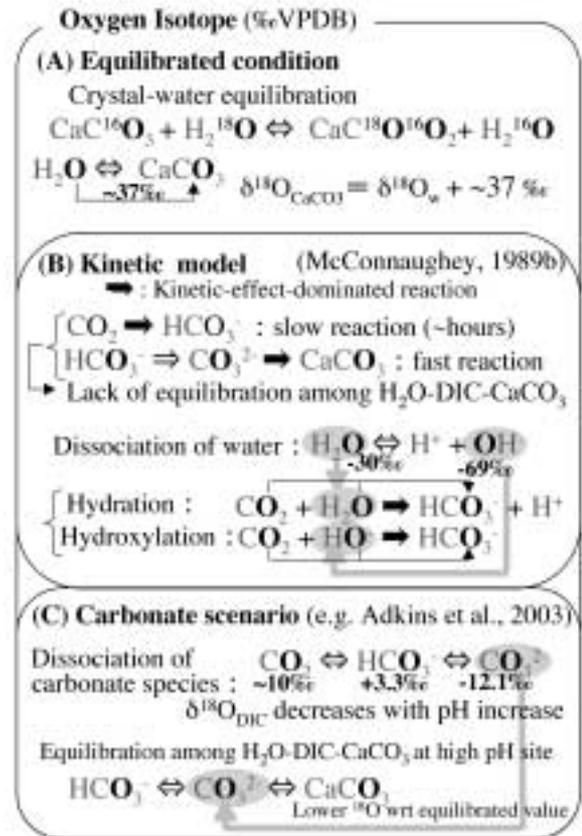


Fig. 4 Proposed mechanism of oxygen isotope fractionation during biogenic carbonate formation. Fundamental equilibration reaction for oxygen isotopic exchange between water and skeleton (CaCO_3) and its isotopic fractionation are shown in panel (A). Kinetic fractionation model (B) is originally proposed McConnaughey (1989b) and compatible with a Ca^{2+} -ATPase, CO_2 based calcification mechanism (Fig. 3). Oxygen isotope fractionations are from Cohen and McConnaughey (2003) and see the main text for details. In this model, it is supposed that isotopic equilibrium is not achieved among water, DIC in calcifying fluid and CaCO_3 . On the other hand, carbonate scenario (C) assumes isotopic equilibration for oxygen among them (Spero *et al.*, 1997; Zeebe, 1999; Adkins *et al.*, 2003).

中と骨格結晶の表面で生じる。彼はまず、サンゴ骨格ではその石灰化速度が大きいので、炭酸イオンが、水と酸素の同位体交換平衡に達する前に結晶格子の中に埋没してしまうと考えた。この炭酸イオンは、主として細胞膜を通して石灰化母液に混入した分子状二酸化

炭素に由来し、炭酸水素イオンを経て生成する。この炭酸水素イオンは、水と酸素同位体交換平衡に達するまでに時間がかかり、特に、高 pH 条件下では数時間を要する。炭酸水素イオンから炭酸イオンへの解離反応は速いが、生成した炭酸イオンはただちに骨格に取り込まれるため、反応速度論的同位体効果が卓越し、サンゴ骨格について結晶-溶液間の酸素同位体交換平衡は達成されることがない。このとき、もう一つ大切なことは、 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ の非可逆反応によって石灰化母液の全炭酸 ($\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$) の ^{18}O が乏しくなることである ($\delta^{18}\text{O}_{\text{DIC}}$ 減少; McConnaughey, 2003)。なぜならば、通常の海水の酸素同位体比は VPDB スケールで -29.9% であり (Craig, 1957), 海水と平衡状態にある水酸化物イオン (OH^-) の酸素同位体比は -68.7% であって (VPDB スケール; Thornton, 1962; Green and Taube, 1963), 水和および水酸化によって形成される HCO_3^- は、 ^{18}O に乏しく、酸素同位体比は小さくなりがちである (Fig. 4B)。

McConnaughey (1989b) は、水和と水酸化反応に注目して、簡単な実験系を用いた反応速度論的同位体効果の再現実験を行い、生成される炭酸塩の炭素・酸素同位体比の直線回帰式の傾き ($\Delta \delta^{18}\text{O} / \Delta \delta^{13}\text{C}$ 値) を計測した。これは、光合成反応に付随しない石灰化を模した実験であって、得られた値は、共生藻を持たないサンゴの一種であるイボヤギ (*Tubastrea sp.*) の骨格に見られるものと近いことを報告している。 $\Delta \delta^{18}\text{O} / \Delta \delta^{13}\text{C}$ 値は、生物の種類などによって固有の値を示す可能性があり、石灰化メカニズムを議論する上で重要なパラメータと考えられている (4.4節参照)。

3.4 炭酸イオン仮説による酸素同位体比変化の説明

海水中で解離平衡にある分子状二酸化炭素と炭酸水素イオン、炭酸イオンの間に酸素同位体交換平衡が成立していると、炭酸イオンは分子状二酸化炭素や炭酸水素イオンに比べて ^{18}O に乏しい (Fig. 4C)。また、海水中の全炭酸は、pH が増加するに従って炭酸イオンの存在比が高くなるために、全炭酸の酸素同位体比は低下する。これを最初に指摘したのは、McCrea (1950) であり、この研究に基づいて、Usdowski and Hoefs (1993) は、炭酸塩の酸素同位体比が溶液の pH に依存することを報告している (Fig. 5)。

Spero *et al.* (1997) は、浮遊性有孔虫 *Orbulina* 属

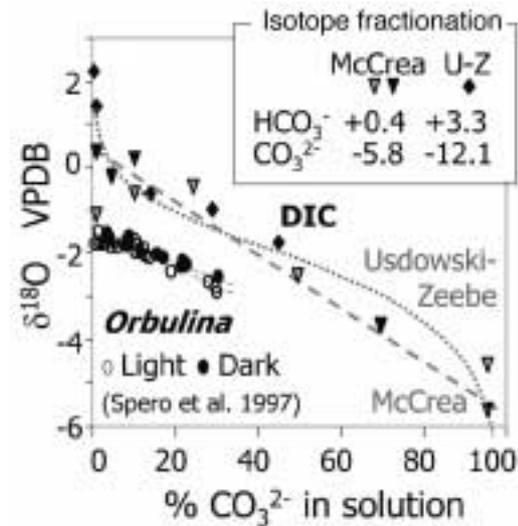


Fig. 5 Isotopic composition of foraminifers from pH experiments by Spero *et al.* (1997). Foraminiferal $\delta^{18}\text{C}$ compared to DIC in equilibrium with water. DIC equilibrium as modeled by McCrea (1950) and Usdowski and Hoefs (1993) as modified by Zeebe (1999). Reprinted from Cohen and McConnaughey (2003) with permission from the Mineralogical Society of America.

の炭酸塩殻の酸素同位体比が、海水の pH 上昇と炭酸イオン濃度増加に伴って、低下することを見出した (炭酸イオン効果; carbonate ion effect)。この発見は、従来、水温や塩分に規定されていると考えられてきた炭酸塩殻の酸素同位体比の解釈に再考を迫るものである (川幡, 2002)。

Cohen and McConnaughey (2003) は、この炭酸イオン効果について「炭酸イオン仮説 (carbonate scenario)」と呼び、彼ら自身の「反応速度論的同位体効果モデル」との整合性を検討している。端的に説明すると、炭酸イオン仮説では水と全炭酸と炭酸塩の三者間の同位体交換平衡を仮定しており、反応速度論的同位体効果モデルではその平衡が達成されていないと考えている点が大きな違いである。

全炭酸と有孔虫殻炭酸塩の同位体交換平衡を仮定すれば、炭酸イオン濃度増加に伴う有孔虫殻の酸素同位体比の低下を、全炭酸の酸素同位体比減少が原因と解釈することができ、「炭酸イオン仮説」と「反応速度論的同位体効果モデル」に矛盾はない。ただし、Cohen and McConnaughey (2003) は、Spero *et al.* (1997) が報告した *Orbulina* 殻の炭素同位体比変動

の幅（～8‰）が、酸素同位体比の変化幅（～2‰）と比べて著しく大きいこと、全炭酸と有孔虫殻炭酸塩の同位体交換平衡が炭素について成立しているかどうかについて疑問を示している。炭素同位体比については次節でも検討するが、有孔虫殻は、生物体内固有のなんらかの同位体分別を受けているのではないかというのが、Cohen and McConnaughey (2003) の推察である。

Adkins *et al.* (2003) は、深海サンゴについて、同様の「炭酸イオン仮説」を提示している。彼らは、サンゴ骨格の酸素同位体比が低いのは、石灰化部位の pH が高く、そこで水と全炭酸と炭酸塩の三者間の同位体交換平衡が成立しているためと考えた。Rollion-Bard *et al.* (2003) も、共生藻を持つ造礁サンゴと共生藻を持たない深海サンゴを比較検討して、炭酸塩骨格の酸素同位体比が石灰化母液の pH 変動に依存する可能性を示した。

これらの「炭酸イオン仮説」に対して、Cohen and McConnaughey (2003) は、高 pH 条件下では、水と全炭酸の酸素同位体交換平衡が達成されるまでに数時間を要することから（例えば、pH 8.6 で 4～12 時間）、石灰化母液が絶えず同じ場所に存在することは考えにくく、中間生成物として現れる分子状二酸化炭素も細胞膜から透過・拡散して失われ、三者間の同位体交換平衡の成立は難しいと考えている。Spero *et al.* (1997) 自身も指摘しているように、有孔虫殻の酸素同位体比の炭酸イオン濃度依存性の原因として、石灰化部位の pH がわずかに高い状態で、二酸化炭素の水和よりも水酸化によって炭酸水素イオンが生成する反応が卓越して炭酸塩の¹⁸O が減少すると考えたほうが妥当かも知れない。いずれにしても、Spero *et al.* (1997) や Adkins *et al.* (2003) らの研究は、石灰化部位の pH の重要性を指摘した点で大きな関心を引き起こし、今後の検討が待たれる。

3.5 造礁サンゴ骨格の炭素同位体比の変化要因

前節までは造礁サンゴ骨格の酸素同位体比を中心に見てきたが、炭素同位体比についてはどうなっているだろうか？ 海水からあられ石が析出する際に、炭素について同位体交換平衡が成立していると、海水の全炭酸 (DIC = [CO₂] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻]) の同位体比 (δ¹³C_{DIC}) とあられ石の同位体比はほぼ同じになる。これは、全炭酸の主構成種である炭酸水素イオンと無機的に析出するあられ石の炭素同位体交換平衡の同位体分別が小さいことによる。厳密には、炭酸水素イオ

ンに比べてあられ石の炭素同位体比は約2‰増加して、¹³Cに富むようになる（例えば、Romanek *et al.*, 1992）。しかし、δ¹³C_{DIC} は、炭酸水素イオンの同位体比よりわずかに小さいことから (Zhang *et al.*, 1995)、析出の際の同位体分別と相殺してしまう。なお、Zeebe and Wolf-Gladrow (2001) は、その Chapter 3 で炭酸系の炭素同位体の同位体分別係数の最近の報告値を Table 3.2.5 に整理し、また、Zhang *et al.* (1995) の分別係数に基づいた全炭酸と各炭酸種の同位体比分別を Fig. 3.2.14 に詳述しており、参考となる。

3.1 節で示したガラパゴス諸島海域のコモンシコロサンゴの場合、海水の δ¹³C_{DIC} 値がおおよそ +1.0‰ であるのに対し、骨格の炭素同位体比は -2～-3‰ の値を取り、平衡値から約 -3～-4‰ の大きなずれがある (Fig. 2B)。したがって、サンゴ骨格の炭素同位体比も酸素同位体比と同様に平衡値から大きくずれていることになる。まず、サンゴ骨格の炭素同位体比の変化の原因を、Cohen and McConnaughey (2003) に基づいて、サンゴの石灰化に伴う代謝過程から説明する (Fig. 6)。ここでも、二酸化炭素依存石灰化モデ

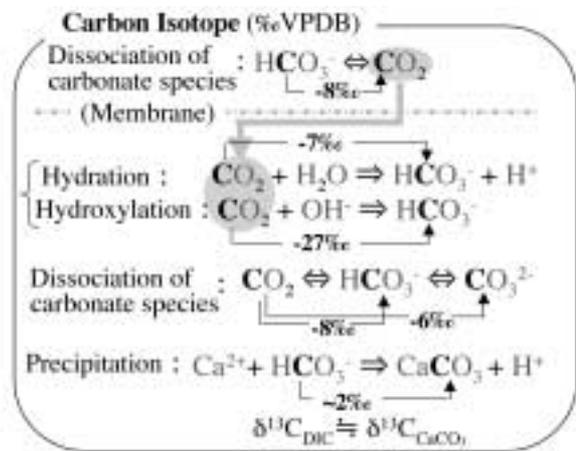


Fig. 6 Mechanism of carbon isotope fractionation during coral calcification. These scenarios are corresponding to the coral physiological model of a Ca²⁺-ATPase, CO₂ based calcification (Fig. 6). A number over an arrow represents carbon isotope fractionation factor for the process concerned. The isotope fractionation factor between the two substances connected by an arrow is expressed relative to the substance in the origin of the arrow. Carbon isotope fractionation factors are from Cohen and McConnaughey (2003) and see the main text for details.

ルが前提となる。炭酸種の解離に伴って、細胞の中では、分子状の二酸化炭素 (CO_2) は、炭酸水素イオン (HCO_3^-) よりも約8%炭素同位体比が小さく、すなわち ^{13}C に乏しい (Zhang *et al.*, 1995)。この分子状二酸化炭素が細胞膜を透過して石灰化母液にもたらされ、さらに、水和と水酸化の2つの反応によって炭酸水素イオンが生じる。このとき、反応速度論的同位体効果によって、水和反応により生じる炭酸水素イオンは、分子状の二酸化炭素よりも約7% (Marlier and O'Leary, 1984)、また水酸化反応により生じる炭酸水素イオンは27% (Siegenthaler and Münnich, 1981)、炭素同位体比が小さい。これらの同位体分別係数の測定と導出については、前出の Zeebe and Wolf-Gladrow (2001) に詳しい解説がある。こうして、石灰化母液中の全炭酸の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) は著しく ^{13}C に乏しいものとなる。これが、サンゴ骨格の炭素同位体比が、海水中の全炭酸と同位体交換平衡で析出したあられ石の値より低い原因となっている (Fig. 2)。

一方、細胞を通して周囲の海水と分子状二酸化炭素の交換が起きると、 ^{13}C に乏しくなった石灰化母液中の全炭酸の炭素同位体比は、再び周囲の海水の全炭酸の炭素同位体比に近づくことになる。また、細胞や骨格の隙間などを経て海水が石灰化母液に混入した場合も同様である。共生藻を持たないサンゴの一種であるイボヤギ (*Tubastrea* sp.) や深海サンゴの骨格の部分部分で、炭素同位体比が海水の全炭酸との平衡値から約-10%までの範囲でばらつくのは、これらの効果に起因すると考えられている (Cohen and McConnaughey, 2003)。また、石灰化母液に周囲の海水の混入が起こると、石灰化母液中の全炭酸の酸素同位体比も、炭素同位体比と同様に周囲の海水の値に近くなる。したがって、イボヤギや深海サンゴなどの非造礁性サンゴの骨格でよく見られるように、酸素と炭素同位体比の正相関が顕著になる場合がある (Cohen and McConnaughey, 2003)。

最近、著者等の研究グループでは、ハマサンゴ骨格の酸素・炭素同位体比組成に成長速度の変化に伴う反応速度論的同位体効果が見られることを、さまざまな試料で見い出している。次章で、個別に紹介しよう。

4. 造礁サンゴ骨格にみられる反応速度論的同位体効果

4.1 白化サンゴにみる反応速度論的同位体効果

1997年から1998年にかけて、世界各地のサンゴ礁で、かつて例を見ない大規模なサンゴの白化現象が発生した (鈴木・川幡, 2004)。健全なサンゴは体内に単細胞藻類を共生させて主に褐色を呈するが、異常高温によってサンゴと共生藻の共生関係が壊れてしまう。共生藻が失われたサンゴは骨格が透けて鮮やかな白色を呈し、「白化現象」と呼ばれている。白化したサンゴは、共生藻からエネルギー源となる有機物を得ることができなくなり、白化が長期にわたれば斃死してしまう。Suzuki *et al.* (2003) は、グレートバリアリーフの Pandora Reef および琉球列島石垣島から採取された白化サンゴの骨格の成長軸に沿って、微小試料採取技術 (Gagan *et al.*, 1994; 1998) を用いて酸素・炭素の同位体比を分析し、白化が劇的な骨格成長速度の低下を引き起こすことを見出した (鈴木・川幡, 2004)。

この白化に伴う成長停止前後の酸素・炭素同位体比変動を細かく見たところ、Pandora Reef のサンゴ試料では、白化に伴い酸素・炭素同位体比が同時に増大していた (Fig. 7B, C)。これは、白化に伴って成長速度が低下し、3.1節で示したように、酸素・炭素同位体比が vital effect 一定の領域から、海水とあられ石の同位体平衡点に向けてシフトした結果と解釈された。一方、石垣島の白化サンゴでは白化に伴い炭素同位体比のみが減少する様子が見られた (Fig. 7A)。本総説では詳しく触れないが、McConnaughey (1989a) はサンゴの共生藻の光合成による選択的な ^{13}C 摂取の結果、骨格の炭素同位体比が増加する「代謝同位体効果 (Metabolic isotope effects)」があることを報告している (Fig. 7D)。よって、石垣島のサンゴでは代謝同位体効果の消失のみが認められたと考えられる。

なぜ、Pandora Reef のサンゴでは反応速度論的同位体効果に関係する変動が顕在化し、石垣島のサンゴには代謝同位体効果に関連する変化が生じたのであろうか? Suzuki *et al.* (2003) らは、この違いを、骨格柱状試料を採取した群体の部位の違いに起因すると考えている。石垣島のサンゴ試料は群体の頂上部から採取されたものであるが、一方、Pandora Reef の試料は群体測部から採取されたものであって、低光量

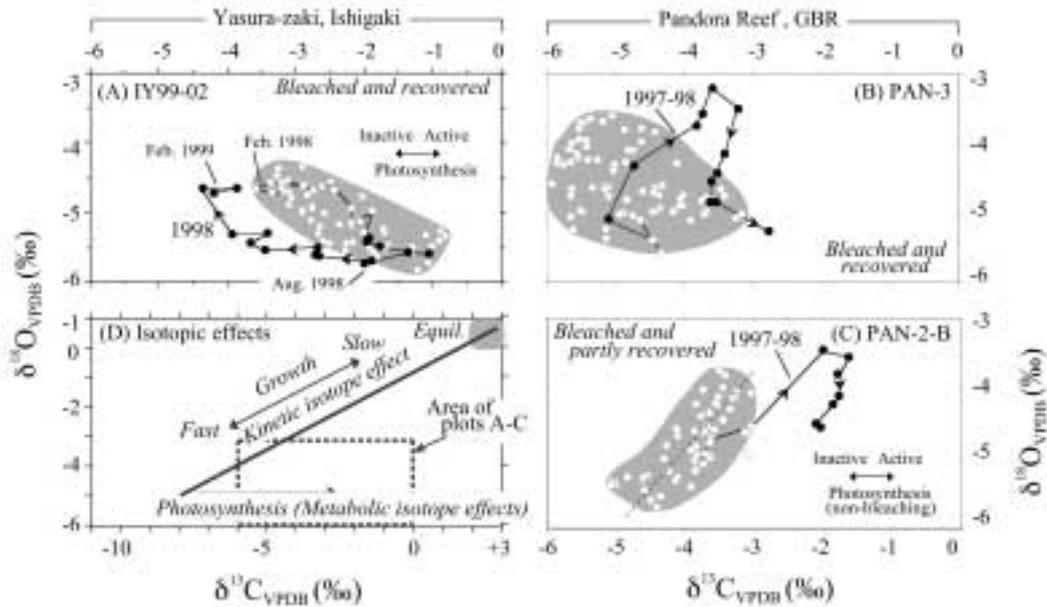


Fig. 7 Skeletal $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ plots of *Porites* corals bleached during the 1997-1998 major bleaching event. Sample IY99-02 was collected from a fringing reef of Ishigaki Island of Japan (A) while PAN-3 and PAN-2B were from Pandora Reef in the Great Barrier Reef of Australia. Temporal changes of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in the skeletal portion corresponding to the possible bleaching interval are represented by closed circles and loci with arrows. The intervals of growth discontinuity can be identified as rapid shift in isotope compositions on a $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ plane. The hatched areas are envelopes of isotopic compositions of the skeleton in normal condition (open circle). Data replotted from Suzuki *et al.* (2003). Panel D shows a hypothetical diagram of kinetic isotope effects and metabolic isotope effects associated with biological carbonate precipitation (see text for detailed explanation). Panel D partly modified after McConnaughey (1989a).

のため、もともと光合成活性が低い可能性がある。Suzuki *et al.* (2003) は、このようにもともと光合成活性が低いサンゴが白化した場合、共生藻の喪失に伴う代謝同位体効果低下の影響は底打ち状態で、むしろ骨格成長速度の低下に起因して反応速度論的同位体効果の変動が顕在化し、酸素・炭素同位体比が共に、海水とあられ石の同位体平衡点に向かって増加する効果、すなわち ^{18}O に富む効果が現れたと考察した。なお、サンゴ骨格の代謝同位体効果については、小俣ほか (2006) に詳しい解説がある。

4.2 棲息深度の違いに起因する反応速度論的同位体効果

琉球列島石垣島の礁池 (水深約2 m) から採取されたハマサンゴの成長軸に沿う炭素同位体比変動は、初夏に極大値を (^{13}C に富む)、また冬に極小値を取り (^{13}C に乏しい)、前節で触れた代謝同位体効果の存

在によって、日射量の指標とされる (Suzuki *et al.*, 2001)。しかし、石垣島と西表島の間に広がる、近隣の石西礁 (Sekisei Reef) 海域でも、水深が大きいところのハマサンゴでは、全く異なったパターンが見られた (Omata *et al.*, 2005)。浅い場所の群体では炭素・酸素同位体比に逆相関傾向が見られるのに対し、より深い群体では正相関となる (Fig. 8)。この海域の水深15 m付近では、水温に約22°Cから約30°Cの季節変化が観測され、水深による違いは小さい。サンゴ骨格の酸素同位体比は、水深に関わらず、水温に対応して、夏期に極小、冬期に極大の明瞭な季節変化を示し、酸素同位体比の水温依存性も従来の報告値の範囲内であって、酸素同位体比水温計としての要件を満たすと思われる。しかし、サンゴ骨格の炭素同位体比は、浅い群体では日射量の大きい夏に極大値をとる傾向を持つが、深い群体では、逆に夏に極小値をとる傾

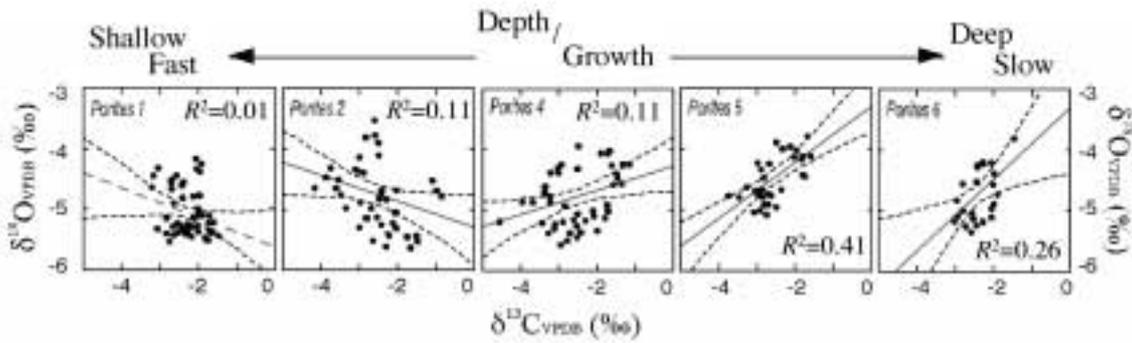


Fig. 8 Relationship between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ for *Porites* corals collected from Sekisei Reef of the Ryukyu Islands, Japan. Solid lines show regression lines with 95% confidence limit while dashed regression lines are not statistically significant. Depth and skeletal growth rate of each colony are as follows: *Porites* 1 (11.6 m, 7.8 mm yr⁻¹), *Porites* 2 (13.0 m, 6.4 mm yr⁻¹), *Porites* 4 (14.4 m, 4.7 mm yr⁻¹), *Porites* 5 (14.2 m, 3.3 mm yr⁻¹), *Porites* 6 (14.2 m, 3.2 mm yr⁻¹). Data from Omata *et al.* (2005).

向が認められた。水深によって変動パターンが異なる炭素同位体比は、もはや光量指標としては使えない。深いところから採取されたサンゴは、骨格成長が年間5 mm以下と遅く、したがって、炭素同位体比の成長速度依存性が顕著に現れて、成長速度の季節変化によって、炭素同位体比の変動が引き起こされたと考えられることができる。従来のサンゴ骨格気候学研究では、炭素同位体比の解釈について、このような要因は看過されてきた可能性がある。なお、Omata *et al.* (2005)は、サンゴ骨格の炭素同位体比を説明するベクトル解析法を提唱した。酸素・炭素同位体比のベクトル解析法については、小俣ほか(2006)に詳しい解説がある。

4.3 恒温飼育実験：成長速度の効果

骨格の化学成分について、環境指標としての有用性を検証する研究は、サンゴ礁から採取された試料の分析結果と近傍の観測データの比較によるものが一般的であるが、野外の天然の試料を用いる限り、水温と塩分が一緒に変動したり、サンゴ骨格の成長速度にも季節性がみられるなど、環境変動因子の影響が多く、原因を特定することが困難である。これに対し、制御された環境下での飼育実験では、注目する環境因子のみを変化させて影響をみるのが可能であり、同位体変動因子の影響を高精度に特定することが期待される。

Suzuki *et al.* (2005)による恒温飼育実験では、汲み上げた沿岸表層水を21~29°Cの5段階に調整して水槽に連続的に供給する方法(掛け流し水槽)を用いて、各温度の飼育水槽ごとに5群体のハマサンゴ属小

群体を光量250 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、日長12時間で140日間に渡り飼育した。実験終了後、骨格の最大成長軸に沿って0.2~0.4 mm間隔で連続的に骨格を切削し、同位体比を測定したところ、同一温度で飼育された群体間で酸素同位体比の平均値に1%以上の大きな違いが見られた(Fig. 9A)。同一温度の群体について酸素および炭素同位体比の平均値と骨格の直線成長速度との間に有意な負の相関関係が認められたことから(Fig. 9B, C)、この飼育環境下で、骨格が反応速度論的同位体効果の影響を強く受けて形成された可能性がある。骨格の酸素・炭素同位体比の正相関傾向も明瞭である(Fig. 9D)。なお、この実験にはハマサンゴ属の4種の群体が混在して用いられたが、これらの種は近縁であって、種による骨格の同位体比の違いは認められなかった。

従来、サンゴ群体の成長速度が、ある一定の値(例えば、*Pavona*属について5 mm yr⁻¹; Fig. 2)を越えると、反応速度論的効果はほぼ一定になると考えられてきた(McConnaughey, 1989a)。しかし、Suzuki *et al.* (2005)の結果では、成長速度が10 mm yr⁻¹を超えても酸素・炭素同位体比の減少傾向が止まらない(Fig. 9B, C)。Suzuki *et al.* (2005)は、飼育実験の光量が野外の海面直下の光量の半分程度と小さく、水深が大きい場合に相当することから、石灰化反応になんらかの影響があって、反応速度論的効果が強く現れた可能性を指摘しており、今後の検討が必要である。

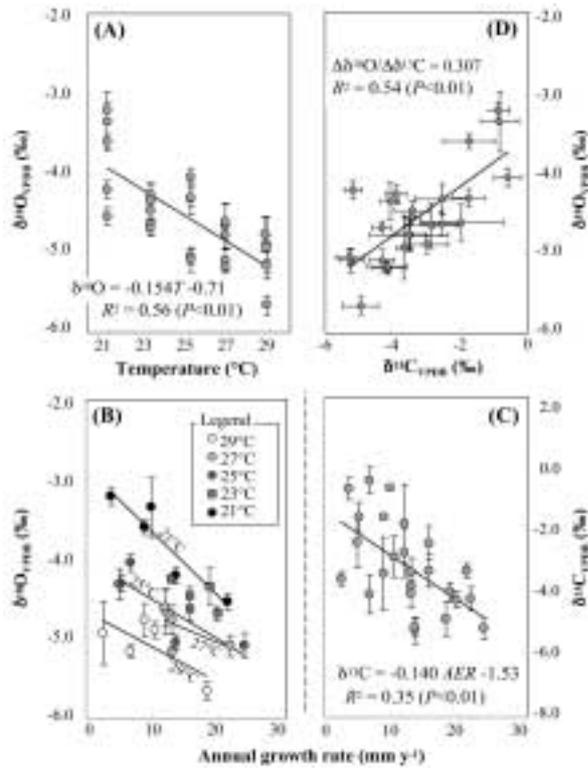


Fig. 9 Culture experiment of *Porites* spp. corals in thermostated tanks. A plot of skeletal $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ of colonies as a function of incubation temperature (A). The significant regression equation was obtained between skeletal $\delta^{18}\text{O}$ and temperature regardless of species. Growth-rate dependence of skeletal $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ (B) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (C) of *Porites* corals. Regressions between growth rates and $\delta^{18}\text{O}$ were examined for the pooled data of each temperature setting regardless of species. The significant regression equations, obtained for corals in 21, 25, 27, and 29°C tanks regardless of species. A significant regression equation was also obtained between skeletal $\delta^{13}\text{C}$ and the annual extension rate. A cross plot of $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (D). Data replotted from Suzuki *et al.* (2005).

4.4 各種生物の炭酸塩殻にみられる酸素・炭素同位体比の正相関

ここまでサンゴ骨格について、その同位体平衡値からのずれを見てきたが、vital effect は、他の生物の骨格や殻にも見い出される。いろいろな生物群について、骨格の酸素・炭素同位体比の範囲を Fig. 10 に示した。図中には水温や塩分等のデータから推定された炭酸塩の同位体平衡値 (図中の文字 E) も示されてい

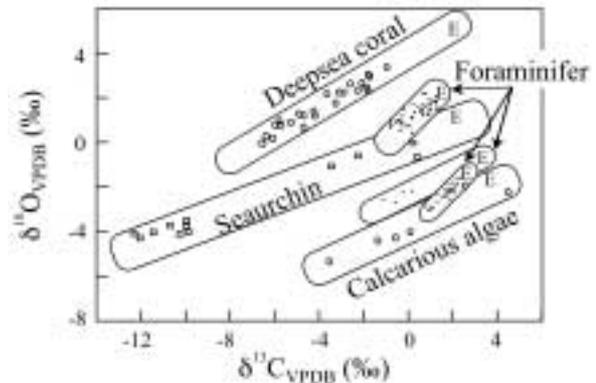


Fig. 10 Isotopic patterns in various organisms. Isotopic equilibrium (E) for calcite or aragonite was estimated using the best available data for seawater temperature and isotopic composition. From McConnaughey (1989a).

る。浮遊性有孔虫の多くは同位体平衡に比較的近い同位体比を示すが、サンゴ、ウニ、石灰藻類などは、酸素・炭素とも平衡状態から大きく外れた同位体比を持っていることが分かる。興味深いのは、各々の生物群の同位体比が、推定される平衡値から酸素、炭素同位体比がともに減少する傾向を示しながら直線的な分布を示している点である。そして、酸素と炭素同位体比の正相関が顕著である。これは、3.3節で詳述した二酸化炭素依存石灰化モデルによる反応速度論的同位体効果を見ている可能性が高い。また、生物群によって反応速度論的同位体効果の傾き ($\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta\delta^{13}\text{C}$ 値) が異なっている可能性も示唆される。

5. 鍾乳石の酸素・炭素同位体比と

Hendy Test の重要性

著者らは、今まで主に造礁サンゴ類を対象に研究を実施してきたが、反応速度論的效果が古環境解析の障害となる例が、鍾乳石にもある。鍾乳石は陸域の貴重な古気候研究試料であり、酸素・炭素同位体比の分析によって過去の気候情報を読み取ることができると最近たいへん注目されている (例えば Yuan *et al.*, 2004)。この章では、鍾乳石の形成過程で生じる反応速度論的效果が同位体比記録に与える影響について簡単に紹介する。

鍾乳石表面の方解石と地下水との間に同位体交換平衡が成立している場合、酸素同位体比は洞内温度や降水 (水蒸気の供給源、降水量、蒸発量など) に関する古気候指標として、炭素同位体比は植生 (C3植物、

C4植物)の指標として利用できる。しかし、地下水から二酸化炭素の脱ガス速度が大きければ、二酸化炭素と炭酸水素イオンとの間に反応速度論的な同位体分別が生じて、析出する方解石は ^{18}O と ^{13}C に富む。そこで、Hendy (1971)は同一層に沿って酸素・炭素同位体比の変化を見たときに、直線的な正相関を示す鍾乳石は、非平衡状態で形成された可能性が高く、古気候復元の試料から除外すべきとした。この検定法は「Hendy test」と呼ばれ、鍾乳石解析を行う場合の第一歩と位置づけられている。しかし、実際にはHendy testが慎重に実施された例は少ない。最近のMickler *et al.* (2004)によると、今までに公表された158の研究のうち、Hendy testに合格しないものが80%以上を占めるといふ。酸素・炭素同位体比の相関性を確認せずに、片方の変動パターンにのみ基づいて気温や降水量、植生の変化を論じることは危険と思われる。

鍾乳石表面の方解石と地下水の同位体平衡を妨げるのは、地下水からの急速な二酸化炭素の脱ガスあるいは水の蒸発に伴う反応速度論的効果の影響である。したがって、洞内の湿度が常に高く(すなわち、乾燥に

よる方解石の析出がない)、外気の流入が少ない(よって、洞内空気が土壌二酸化炭素濃度を反映する)洞窟の鍾乳石が、古気候復元に好適とされる。Fig. 11にSpötl and Mangini (2002)によるHendy testの例を示す。彼らはFig. 11に示したものを含めて、一つの石筍(stalagmite)について合計9測線について分析を行っており、今までの研究例の中でも最も慎重な検討が行われた例である。上方に向けて成長する石筍の場合、落下してきた地下水(drip water)が石筍の中心軸部分から周辺に流れる際に脱ガスや水の蒸発が起きやすく、石筍の側部では、方解石が同位体非平衡下で析出する。Fig. 11では、いずれの測線でも中心軸から20 mmより外側の周辺部では酸素同位体比が増加していく傾向が認められ、酸素・炭素同位体比に明瞭な正相関が見られるので、この部分の方解石の析出が非平衡状態であった可能性が疑われる。ガスや水の蒸発が活発であると、石筍の中心軸部分ですら非平衡下で方解石が析出し、その酸素・炭素同位体比には強い正相関関係が生じる。一方、脱ガスや水の蒸発が少ないと、中心軸の周辺に酸素・炭素同位体比がほぼ一定の範囲が現れる(酸素同位体比で0.8%

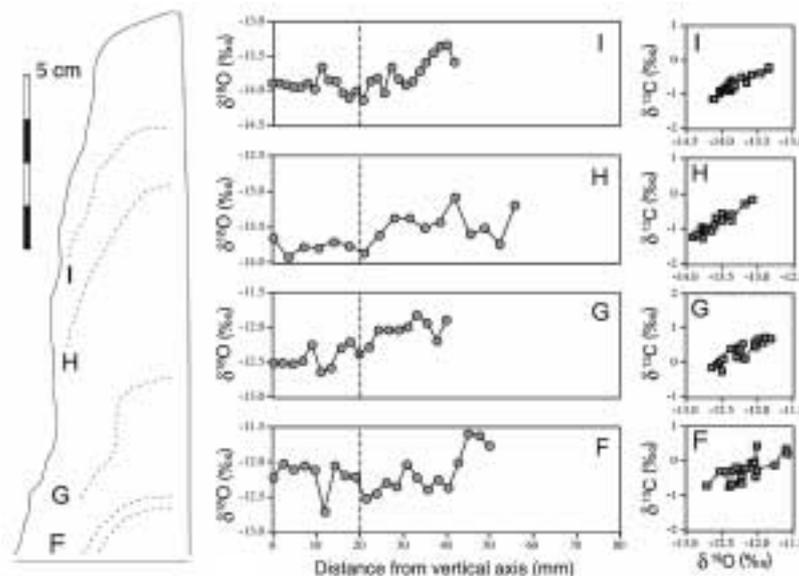


Fig. 11 A stalagmite showing its weakly laminated internal structure and the locations and results of four 'Hendy tests', labeled F-I. Note slightly different range of stable isotope diagrams. 'Hendy tests' for isotopic equilibrium reveal a general tendency for $\delta^{18}\text{O}$ values to increase from the axial zone down the flank of the stalagmite, although no clear trend is apparent within 20 mm of the apex (dotted lines in middle panels). Reprinted from Spötl and Mangini (2002) with permission from Elsevier.

以内が目安とされる)。形成に関する同一時間面に注意しながら時系列記録をこの範囲内で採取する必要がある。Fig. 11では、中心軸から20 mm 以内については酸素同位体比がほぼ一定であり、この部分はHendy test に合格である。

鍾乳石は貴重な洞窟生態系の一部であり、自然保護の観点から採取は必要最小限に留める必要がある。一方で、Hendy test の条件を満たさない鍾乳石も多く存在することから、採取に先立ち、鍾乳石の最表面部について、Hendy test を試みて良質の試料を選定する方法の開発も課題であろう。鍾乳石表面の微小部分と、そこを流れる地下水、いわゆる drip water を採取して、水の酸素同位体比および溶存全炭酸の炭素同位体比の測定を行い、方解石の析出に際して同位体平衡が成立しているかどうかを検討する試みも行われている (Mickler *et al.*, 2004)。

6. ま と め

一般に、サンゴ骨格など生物が作る炭酸塩殻や鍾乳石の安定同位体比の変化は、温度や降水量などの環境因子に規定されていると考えられてきた。しかし、生物および非生物起源炭酸塩では、形成時に反応速度論的効果が卓越して、有用な古環境情報の記録が妨げられる場合がある。このような場合、環境よりもむしろ結晶成長速度の変化に影響されて生じる同位体比や元素濃度の変化が記録されてしまう。

鍾乳石の場合、急速な方解石の析出に伴う反応速度論的な同位体分別効果は、環境情報の記録を阻害し、古気候解析の点では細心の注意が必要である。1970年代後半から、試料の選別に当たっては、Hendy test によって酸素・炭素同位体比の相関性について慎重な検討が必要であることが指摘されている。

造礁サンゴの石灰化は、鍾乳石の場合とは比較にならないほど複雑な反応機構を持ち、詳細についてはいまだ未解明の部分が多い。しかし、サンゴ骨格では、酸素同位体比が海水との平衡値から約3%減少する方向、すなわち¹⁸Oが乏しくなる方向へのシフト (vital effect) が見られるなど、全体的に反応速度論的効果が支配的である。水深が大きく成長速度が小さいサンゴ骨格では、同位体比の成長速度依存性が顕著で、炭素同位体比記録を光量指標として使うことはできない。また、低光量で飼育されたサンゴ骨格の酸素同位体比は、通常期待される温度依存性に加えて成長速度依存性が顕著で、酸素同位体比をそのまま水温に読み

替えることができない。日当たりのよい群体の最大成長軸付近では、この反応速度論的効果は一定しており、水温や海水の酸素同位体比の変動が骨格の酸素同位体比に記録されるものと考えられてきた。しかし、古気候研究に適したサンゴの判別には、なお一層の注意が求められる。年輪幅などから成長速度が分かる場合には、まず酸素・炭素同位体比の成長速度依存性を検討すべきである。反応速度論的効果が卓越する場合は、酸素・炭素同位体比が正相関するという特徴が見られるので、成長速度が不明な場合には、鍾乳石のHendy test と同様の判別法が手かかりとなる。本研究で紹介した知見は、古環境解析に適したサンゴ試料を選別する際のガイドラインとして示唆に富む。同様の現象は、他の軟体動物 (二枚貝・巻貝) や有孔虫などの生物殻と、トウファなどの非生物起源の炭酸塩析出物にも生じている可能性がある。

一方で、反応速度論的効果の影響を受けた鍾乳石の場合でも、ある条件を整えば、何らかの環境情報を正確に記録している場合があるかもしれない。多くの炭酸塩生物殻でも反応速度論的効果の影響が予想される。今後、これらの試料の有効利用法については広範囲に検討する必要がある。

謝 辞

The Australian National University の M. K. Gagan 博士には、サンゴ年輪研究全般にわたって貴重な助言を頂いた。和田秀樹博士、江崎洋一博士ならびに匿名査読者の方には丁寧な査読をして頂き、建設的な御指摘・御意見を頂いた。また、海洋研究開発機構小俣珠乃博士ならびに日本学術振興会特別研究員黒柳あずみ博士、同井上麻夕里博士から有益な御助言を頂いた。また、琉球大学の大出茂教授には本稿執筆のお勧めを頂いた。以上の方々に深く感謝致します。本論文は、環境省地球環境保全研究費「サンゴ年輪気候学に基づく、アジアモンスーン域における海水温上昇の解析に関する研究」および産業技術総合研究所運営交付金による研究の成果である。(2005年9月28日、2005年度日本地球化学会年会において発表)

文 献

Abe, O., Matsumoto, E. and Isdale, P. (1998) Paleo-SST reconstruction during the last two centuries by Ishigaki coral, Japan. In: Matsumoto, E. (ed) *Coral Climatology by Annual Bands*. Pro-

- ceedings of Third International Marine Science Symposium, pp. 8–14, Japan Marine Science Foundation, Tokyo.
- Adkins, J. F., Boyle, E. A., Curry, W. B. and Lutringer, A. (2003) Stable isotopes in deep-sea corals and a new mechanism for “vital effects”. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1129–1143.
- Barnes, D. J. and Chalker, B. E. (1990) Calcification and photosynthesis in reef-building corals and algae. In: Dubinsky, Z. (ed) *Coral Reefs. Ecosystems of the World*, Vol. **25**, pp. 109–131, Elsevier, Amsterdam.
- Cohen, A. L. and McConnaughey, T. A. (2003) A geochemical perspective on coral mineralization. In: Dove, P. M., Weiner, S. and deYoreo, J. J. (ed) *Biom mineralization. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **54**, 151–187.
- Craig, H. (1965) The measurement of oxygen isotope paleotemperatures, In: Tongiorgi, E. (ed) *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*. pp. 161–182, Pisa, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio de Geologia Nucleare.
- Epstein, S. and Mayeda, T. (1953) Variation of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochem. Acta* **4**, 213–224.
- Erez, J. and Luz, B. (1983) Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. *Geochim. Cosmochem. Acta* **47**, 1025–1031.
- 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.
- 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.
- Green, M. and Taube, H. (1963) Isotopic fractionation in the OH^- - H_2O exchange reaction. *J Phys. Chem.* **67**, 1565–1566.
- Grossman, E. L. and Ku, T. L. (1986) Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperayre effect. *Chem. Geol.* **59**, 59–74.
- Hendy, C. H. (1971) The isotope geochemistry of speleothems-I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimatic indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 801–824.
- Hoefs, J. (1997) *Stable Isotope Geochemistry*. 4th, Completely Revised, Updated, and Enlarged Edition, Springer-Verlag, Berlin, 201 pp.
- Horibe, Y. and Oba, T. (1972) Temperature scales of aragonite-water and calcite-water systems. *Fossils* (化石), **23/24**, 69–79 (in Japanese with English abstract).
- 井上麻夕里 (2006) 温度指標としてのサンゴ骨格中の Sr/Ca 比変動に関する再考察. *地球化学*, **40**, 209–219.
- IPCC (2001) IPCC Third Assessment Report-Climate Change 2001, Summary for Policymakers. A report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001.
- 川幡穂高 (2002) 海洋環境を記録する有孔虫炭酸塩殻—その1, 酸素同位体比について—. *地質ニュース*, **567**, 26–35.
- Leder, J. J., Swart, P. K., Szmant, A. and Dodge, R. E. (1996) The origin of variations in the isotopic record of scleractinian coral: I. Oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2857–2870.
- 松久幸敬 (1978) 酸素と水素の同位体地質学 (その2). *地質ニュース*, **285**, 5–13.
- Marlier, J. F. and O’Leary, M. H. (1984) Carbon kinetic isotope effects on the hydration of carbon dioxide and the dehydration of bicarbonate ion. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5054–5057.
- McConnaughey, T. (1989a) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 151–162.
- McConnaughey, T. (1989b) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates. II. In vitro

- simulation of kinetic isotope effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 163–171.
- McConnaughey, T. (1994) Calcification, photosynthesis, and global carbon cycles. *Bull. de l'Institut Océanographique Monaco no spécial* **13**, 137–161.
- McConnaughey, T. A. (2003) Sub-equilibrium oxygen-18 and carbon-13 levels in biological carbonates: carbonate and kinetic models. *Coral Reefs* **22**, 316–327.
- McConnaughey, T. A. and Falk, R. H. (1991) Calcium-proton exchange during algal calcification. *Biol. Bull.* **180**, 185–195.
- McConnaughey, T. A. and Whelan, J. F. (1997) Calcification generates protons for nutrient and bicarbonate uptake. *Earth-Science Rev.* **42**, 95–117.
- McCrea, J. M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* **18**, 849–857.
- Mickler, P. J., Banner, J. L., Stern, L., Asmerom, Y., Edwards, R. L. and Ito, E. (2004) Stable isotope variations in modern tropical speleothems: Evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4381–4393.
- 小俣珠乃, 鈴木淳, 川幡穂高, 丸山正 (2006) サンゴ骨格の炭素同位体比の年周期変動とその制御要因に関する研究. *地球化学*, **40**, 263–276.
- Omata, T., Suzuki, A., Kawahata, H. and Okamoto, M. (2005) Annual fluctuation in the stable carbon isotope ratio of coral skeletons: The relative intensities of kinetic and metabolic isotope effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3007–3016.
- O'Neil, J. R., Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Geochem. Cosmochim. Acta* **51**, 5547–5558.
- Rollion-Bard, C., Blamart, D., Cuif, J. -P. and Juillet-Leclerc, A. (2003) Microanalysis of C and O isotopes of azooxanthellate and zooxanthellate corals by ion microprobe. *Coral Reefs* **22**, 405–415.
- Romanek, C. S., Grossman, E. L. and Morse, J. W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 419–430.
- 酒井均, 松久幸敬 (1996) 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 403 pp.
- Siegenthaler, U. and Munnich, K. O. (1981) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ fractionation during CO_2 transfer from air to sea. In: *Carbon Cycle Modelling*. Bolin B. (ed) Wiley, New York, pp. 249–257.
- Spero, H. J., Bijima, J., Kea, D. and Bemis, B. (1997) Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature* **390**, 497–500.
- Spötl, C. and Mangini, A. (2002) Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stage 3: Implications for the absolute chronology of Greenland ice cores. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 507–518.
- 鈴木淳 (2003) サンゴ骨格の酸素・炭素同位体比にみられる代謝の影響と速度論的效果. *地質ニュース*, **585**, 7–13.
- 鈴木淳, 川幡穂高 (2004) 骨格の酸素・炭素同位体比にみるサンゴ白化現象の記録. *地球化学*, **38**, 265–280.
- 鈴木淳, 谷本陽一, 川幡穂高 (1999) サンゴ年輪記録: 過去数百年間の古海洋学的情報の復元. *地球化学*, **33**, 23–44.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4453–4462.
- 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 ^{18}O enrichment in the Ryukyu Islands, northwest Pacific. *Geophys Res. Lett.* **28**, 3685–3688.
- Suzuki, A., Gagan, M. K., Fabricius, K., Isdale, P. J., Yukino, I. and Kawahata, H. (2003) Skeletal isotope microprofiles of growth perturbations in *Porites* corals during the 1997–1998 mass

- bleaching event. *Coral Reefs* **22**, 357–369.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 987–996.
- Thornton, R. (1962) Solvent isotope effects in H_2O^{16} and H_2O^{18} . *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2474–2475.
- Uzdowski, E. and Hoefs, J. (1993) Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate, and water: a re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3815–3818.
- Urey, H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* **1947**, 562–581.
- Urey, H. C., Lowenstam, H. A., Epstein, S. and McKinney, C. R. (1951) Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and the Southern United States. *Bull. Geol. Soc. Am.* **62**, 399–416.
- Wellington, G. M., Dunbar, R. B. and Merlen, G. (1996) Calibration of stable oxygen isotope signatures in Galapagos corals. *Paleoceanog.* **11**, 467–480.
- Yuan, D., Cheng, H., Edwards, R. L., Dykoski, C. A., Kelly, M. J., Zhang, M., Qing, J., Lin, Y., Wang, Y., Wu, J., Dorale, J. A., An, Z. and Cai, Y. (2004) Timing, Duration, and Transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon. *Science* **304**, 575–578.
- Zeebe, R. E. (1999) An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2001–2007.
- Zeebe, R. E. and Wolf-Gladrow, D. (2001) CO_2 in seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier Oceanography Series **65**, Elsevier, Amsterdam, 346 pp.
- Zhang, J., Quay, P. D. and Wilbur, D. O. (1995) Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 107–114.