

炭酸カルシウムの Ca, Mg 安定同位体分別

吉村 寿紘*・谷水 雅治**

1. はじめに

過去の地球環境の変遷を理解するには、種々ある地質学的試料から気温、水温や元素の物質循環を復元することが必要である。このうち顕生代（5.4億年前～現在）の環境復元には生物起源の炭酸カルシウムが広く用いられており、生物殻の同位体比や元素比といった古環境代替指標（プロキシ）によって過去の環境情報の復元が試みられている。これまで安定同位体を用いたプロキシでは炭素・窒素・酸素といった軽元素が中心的な役割を担ってきた。しかし、近年の高精度分析機器の登場により、従来の同位体比分析と比較して測定精度が一桁以上向上した結果、これまでは自然界での安定同位体比の変動を十分な精度で観測することができなかった軽金属・重金属・遷移金属元素においても、元素の安定同位体分別や輸送プロセスの解明、人為起源の汚染の影響の程度把握などの議論を行うことが可能になった。同位体分別は一般に低温での化学反応で大きく観測されるため、各元素の同位体分析は海洋で最も盛んに研究されている。たとえば酸化還元状態の指標としてモリブデン、セレン、クロム、鉄などの重元素が用いられている (Siebert *et al.*, 2003; Beaud and Johnson, 2004; Johnson and Bullen, 2004など)。一方でマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどの2族元素は、一般に大きな同位体分別を伴う酸化還元反応には関与しないが、同位体間の相対質量差が大きいこと、水に溶存しやすいこと、カルシウムやマグネシウムは生体の必須元素であり多く

の生体反応に関わることなどから自然界での大きな同位体変動が期待される。2族元素を多く取り込む代表的な鉱物としては炭酸塩が挙げられ、鍾乳石などの無機的に沈殿するものと、サンゴ骨格や貝殻など生物が関与して沈殿するものが知られている。炭酸カルシウムは数日から数千万年という幅広い時間スケールの気候変動や地質現象の復元に用いられているため、炭酸カルシウムの主成分であるカルシウムと、主要な共沈元素であるマグネシウム・ストロンチウムの同位体分別に大きな関心が寄せられており、中心的な議論はプロキシとしての評価である。カルシウムとマグネシウムは海洋、地殻、マンツルのいずれにおいても主要構成元素であり (Fig. 1)、様々な生物地球化学反応に必要な不可欠である。炭酸塩に記録された古海洋の酸素同位体比変動曲線が古気候と密接に関連しているという事実は改めて述べるまでもないが、これらの新しい安定同位体比研究においても地質時代における海洋の元素収支の変化に伴った同位体比変動が起こることが期待され、カルシウム同位体比に関してはすでに顕生代を通じた同位体比変動曲線の報告がある (Farkas *et al.*, 2007など)。地質時代においては海水の Mg/Ca 比変動は単なる無機的な物質循環にとどまらず海洋生物の殻組成にも影響を与えた (Aragonite/Calcite seas) ことから、各元素の同位体比を用いた収支モデルによる海洋の元素循環過程の解明は分野横断的な意味合いを強く帯びている。本稿では、特に炭酸カルシウムの生成過程におけるカルシウムとマグネシウムの同位体分別効果を、無機沈殿と生物殻の沈殿の相違、ならびにその地球化学的な意義に焦点を当てて紹介する。地球科学的な応用に取り組む前に、当面の問題として反応過程である海水からの無機炭酸塩と生物炭酸塩沈殿時の同位体分別と、地球表層の低温での化学反応に伴う同位体分別機構の解明に焦点を当てる必要がある。

* 東京大学大学院新領域創成科学研究科，東京大学
大気海洋研究所，日本学術振興会特別研究員
〒277-8561 千葉県柏市柏の葉5-1-5

** 独立行政法人海洋研究開発機構高知コア研究所
〒783-8502 高知県南国市物部乙200
(2011年1月25日受付，2011年7月20日受理)

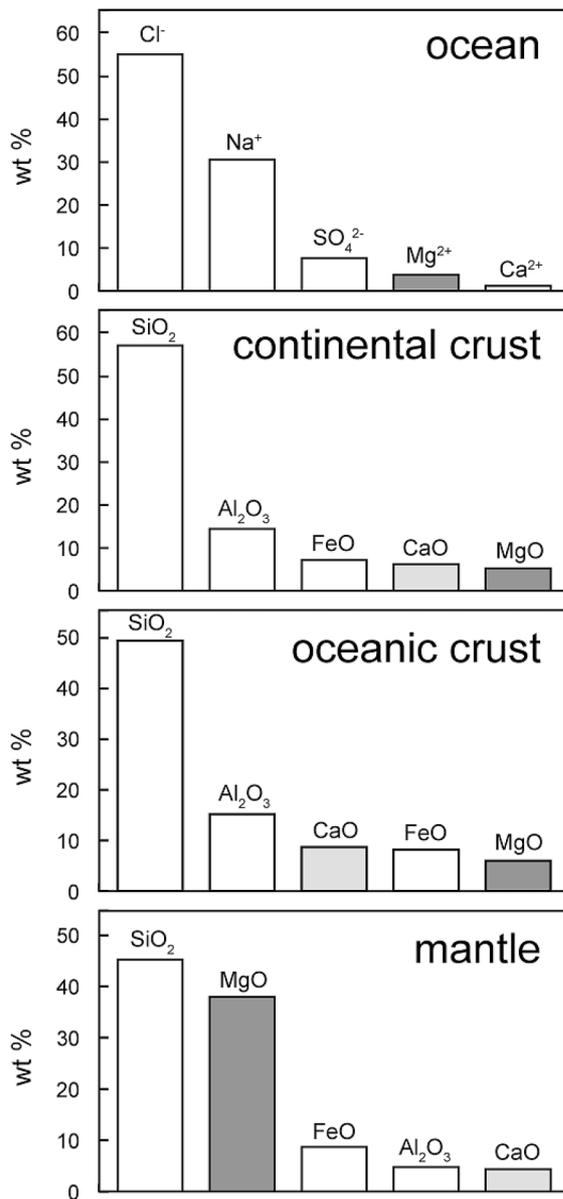


Fig. 1 The five most abundant compositions in ocean, crust and mantle. The schematic plot is modified from Ohtani (2005).

2. カルシウム、マグネシウムの安定同位体と同位体分析

一般に金属元素の同位体分析には表面電離型質量分析計 (TIMS) が広く普及している。TIMS は目的元素を化学処理によって単離したウエフィラメントに塗布し、真空中での加熱によってイオン化を行うことで高精度の同位体比分析を行う装置である。近年では多重検出システムを搭載し、同時に複数の同位体のイオ

ン信号を取得する装置も登場しており、非常に安定したイオンビームを利用して測定精度や分析の迅速性が向上している。

これに加えて1990年代初頭には多重検出器を搭載した高分解能二重収束型 ICP 質量分析計 (MC-ICP-MS) が登場し、軽金属・重金属・遷移金属元素の同位体比研究に大きな進展をもたらした。MC-ICP-MS はイオン源としてアルゴンガスをを用いた誘導結合プラズマ (ICP) を利用する装置で、霧状に噴霧した溶液試料を7,000°C 程度のアルゴンプラズマ中でイオン化を行う。特に表面電離ではイオン化することが難しい鉄やハフニウムなどのイオン化ポテンシャルが大きい元素ではアルゴンプラズマの高いイオン化効率が有効で、この装置の登場によって従来の質量分析計では高精度同位体比測定を行えなかった元素でも分析が可能となった。分析精度・確度ともに TIMS にほぼ匹敵する性能をもち、同位体比分析の新たなベンチマークとなりつつある (たとえば Halliday *et al.*, 1998; 大野・平田, 2004; Platzner *et al.*, 2008 など)。

本報で紹介する各元素の安定同位体比は酸素・炭素同位体比などと同様に標準物質に対する千分率偏差として式1で表す。

$$\delta^i X = \left(\frac{(^i X/^j X)_{\text{sample}}}{(^i X/^j X)_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

ここで、ⁱX, ^jX はそれぞれ、元素 X の質量数 i, j の安定同位体とする。

2.1 カルシウム

カルシウムは、海水中では塩素、ナトリウム、硫酸、マグネシウムに次いで5番目の主成分イオンで、平均濃度は10.27 mmol/kg である (Fig. 1)。カルシウムの平均滞留時間は110万年と長く、数千年スケールの海洋循環によって均質化されるため、現在の海水のカルシウム同位体比は水深・海域によらず一定の値を示す (Zhu and MacDougall, 1998; De La Rocha and DePaolo, 2000 など)。カルシウムはダブルスパイク法を用いた TIMS による測定がもっとも一般的である。カルシウムには⁴⁰Ca, ⁴²Ca, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁴⁶Ca, ⁴⁸Ca の6つの安定同位体が存在し、このうち⁴⁰Ca は魔法数の核種であるため、元素合成のうえで特に安定で存在度も高い (Table 1)。地球上の同位体分別の多くは質量数に依存した同位体分別に従うため、同位体間の質量差が大きいほど分別は大きくなる。一方で、存在度の低い同位体では十分な測定精度を得ることができないといった問題が生じるため、カルシウム同位体

Table 1 Natural isotopic abundances of Ca and Mg (de Laeter *et al.*, 2003). The isotopic data are reported as per mil (‰) deviations relative to standard materials (Eq. 1).

| | Mass number [u] | Isotopic abundance [%] |
|----|-----------------|------------------------|
| Ca | 40 | 96.941 |
| | 42 | 0.647 |
| | 43 | 0.135 |
| | 44 | 2.086 |
| | 46 | 0.004 |
| | 48 | 0.187 |
| Mg | 24 | 78.99 |
| | 25 | 10.00 |
| | 26 | 11.01 |

比の測定には $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ もしくは $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ が用いられ、同位体標準物質には SRM 915 (NIST, National Institute of Standards and Technology) が用いられている。TIMS のダブルスパイク法においては $^{43}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ 同位体スパイクが用いられる (Heuser *et al.*, 2002)。また、多重検出器を備えた TIMS による測定では、単検出器タイプに比べて測定時間が大幅に短縮されると共に測定精度が著しく向上する。ただし、イオン信号強度が安定した条件下では、各同位体のイオン軌道のわずかな違いによって、外部再現性は単検出器タイプの質量分析計より劣るという報告もある (Heuser *et al.*, 2002; DePaolo, 2004)。

近年では MC-ICP-MS での測定も行われている (Halicz *et al.*, 1999; Wieser *et al.*, 2004; Fietzke *et al.*, 2004)。ICP は一般にアルゴンプラズマ中で試料のイオン化を行うため、多量の $^{40}\text{Ar}^+$ イオンが形成され、 ^{40}Ca は $^{40}\text{Ar}^+$ イオンの同重体干渉により分析できない。このため MC-ICP-MS では $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ が用いられる (Halicz *et al.*, 1999; Wieser *et al.*, 2004)。ICP のアルゴンプラズマ出力は1,200 W 程度で、この高出力プラズマによって周期表のほとんどの元素で高いイオン化効率を誇るわけであるが、一方で高い高周波出力によって先述の $^{40}\text{Ar}^+$ イオンが生じる。 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ を ICP で測定した例としては Fietzke *et al.* (2004) が挙げられ、高周波出力を400 W に落とすことで $^{40}\text{Ar}^+$ イオンの同重体干渉が減少し、 $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ を測定することが可能と報告している。このような手法は Cool plasma 法と呼ばれる。本稿では $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ と $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$

を区別するために、それぞれを $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 、 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ と表記する。なお両者は

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = 2 \times \delta^{44/42}\text{Ca} \quad (2)$$

の関係にある。ここで右辺の係数は厳密には1.9995もしくは1.9095であるが、カルシウム同位体比の分析誤差は0.1~0.2‰であり、上記の式を用いても実用的には問題を生じない。

2.2 マグネシウム

マグネシウムは海水の4番目の主要成分イオンで、平均濃度は52.7 mmol/kg である (Fig. 1)。炭酸カルシウムの主要な共沈成分であるマグネシウムは、古海洋学では Mg/Ca 比が古水温プロキシとして広く知られている。マグネシウム同位体という宇宙化学分野で取り扱う消滅核種の ^{26}Al の放射壊変で生じる ^{26}Mg 異常の研究が先行しているが、2000年代半ばあたりからは様々な地球表層環境を対象とした報告が行われている。マグネシウムには ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 、 ^{26}Mg の3つの安定同位体が存在する (Table 1)。同位体比測定は分析の迅速性に優れており、共存する不純物成分によるマトリックス効果の影響が少ない MC-ICP-MS が広く用いられる (Galy *et al.*, 2001)。

金属元素の同位体比を測定するためには測定時の干渉を避けるため、イオン交換樹脂等を用いて目的元素を単離する必要がある。ICP はほとんどの元素で90%以上という高いイオン化効率を誇る (Houk *et al.*, 1980) が、第二イオン化エネルギーも低い元素はダブルチャージイオンが生成する。炭酸カルシウムからのマグネシウムの分離は、主成分であるカルシウムの安定同位体 $^{48}\text{Ca}^{++}$ の $^{24}\text{Mg}^+$ への干渉を避けるために特に厳密に分離する必要がある。二段階のカラム操作を要する (Chang *et al.*, 2003; Tanimizu, 2008)。また、マグネシウム含有量の少ない試料からの分離ではイオン交換樹脂由来のマトリックス成分による干渉にも注意を払わなければならない。測定には試料-標準物質の相互測定法を用い、同位体比は $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ の標準物質に対する千分率偏差 ($\delta^{26}\text{Mg}$) で表記する。初期の研究では同位体標準として NIST SRM 980 が用いられていたが、配布された標準試料毎に同位体的な不均質性が報告されたため (Galy *et al.*, 2003)、現在では DSM 3 (Dead Sea Magnesium) がもっとも一般的に用いられている。また、平均滞留時間も1,300 万年と非常に長いため、海水の $\delta^{26}\text{Mg}$ は海域・深度によらず均質であることが報告されている (de Villiers

et al., 2005; Foster *et al.*, 2010など)。よって、海水や他の標準物質 (IRMM 009など) との相互補正が行われることが望ましい。

3. 炭酸カルシウムのカルシウム・マグネシウム同位体分別

炭酸塩生物殻を用いた古海洋環境復元における第一級の目的のひとつは、海水温の復元である。水温は地球表層環境の熱輸送を担う海洋循環や大気循環にも大きく影響を与え、各時代の気候状態を理解する上で最も根幹的な役割を果たす。これまでも酸素同位体比、Mg/Ca比、Sr/Ca比、アルケノンなどの古水温指標が使用されているが、古環境を議論する際には特に復元された海水温の絶対値に対する信頼性が重要となる。カルシウムとマグネシウムは海洋での滞留時間が110万年、1,300万年と長いため、海水の両元素の同位体比は全海洋で均質 (Zhu and MacDougall., 1998; de Villiers *et al.*, 2005など) で、 $\delta^{44}\text{Ca}_{\text{SRM915a}} = 1.9\%$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}} = -0.8\%$ が一般的な海水の同位体比として報告されている (Hippler *et al.*, 2003; Foster *et al.*, 2010など)。プロキシによる水温復元は海水の酸素同位体比・Sr/Ca比・Mg/Ca比に対する分別・分配係数の温度依存性として扱われているので、復元される水温の絶対値は海水の化学組成自体を変化させる地域的な水の流入や氷期-間氷期の海水準変動などの短い時間スケールで起こる地質現象の影響を受けることになる。これに対して滞留時間の長いカルシウム・マグネシウムの同位体比は海水準や水の流入による影響を受けないので、これまでの古水温プロキシと比較してより古い時代に遡って温度変動を復元できると期待される。また、地質時代の試料に関しては、続成作用による初生的な同位体比の改変が危惧されるが、炭酸カルシウムの主成分であるカルシウムは、部分的な溶解を被った試料でも初生的なカルシウム同位体比と測定誤差の範囲で一致することが示されている (Gussone *et al.*, 2009)。このことは、同一の殻内での $\delta^{44}\text{Ca}$ の均質性を反映した結果と考えられる。

古水温プロキシとして使用するためには、水温と生物殻の各種化学組成との関係式を得ることが必要であり、大きく2つの方法がとられている。まずは実際の海洋や堆積物から試料を採取し、化学組成と現場の測器観測データを比較する手法が挙げられる。これによって、生物ごとに同位体比と水温の経験式を得ることが可能である。しかしながら、実際の海洋環境では

塩分、水温、日射量など複数の環境要素の変化が同時に起こるため、例えば水温の影響のみを抽出して評価する事は難しい。そこで、個々の環境要素の影響を評価するために、室内の水槽を用いた飼育実験が行われている。この場合、厳密な環境制御とモニタリングを行ったうえで、生物へのストレスに十分留意した上で実験を行う必要がある。

3.1 カルシウム

炭酸カルシウムでみられる酸素・炭素の同位体分別は、主に炭酸系の平衡反応におけるC-O結合の熱力学的挙動によって引き起こされる。これらの同位体交換反応の基礎理論はUreyらによって発表され (Urey, 1947)、同位体間の質量差に律速される同位体分別係数として質量依存同位体分別の研究が体系化された。一方でカルシウム・マグネシウム・ストロンチウムなどの2価イオン (Me^{2+}) は炭酸イオン (CO_3^{2-}) とイオン結合している。このとき2価イオンと CO_3^{2-} の結合 (具体的にはMe-O結合を指す) は20.6%の共有結合的性質をもちあわせており、結合エネルギーはC-O結合の4分の1程度である (Reeder, 1983)。天然における同位体分別効果では、1) 同位体交換反応、2) 反応速度の違いによる動的分別、3) 分子拡散、を考慮する必要があるが、同位体交換平衡時の同位体分別の大きさは、原子間の結合力に依存する。共有結合は外殻電子を共有する非常に強い結合であるのに対して、イオン結合はより弱い結合であるため、2価イオンの同位体分別における同位体交換反応的な性質は弱い。従ってこれらの元素の同位体分別を議論する際には動的同位体効果や拡散の影響を多分に考慮する必要がある。

現在、炭酸カルシウムのカルシウム同位体分別に大きく影響を与えると考えられる要因として、結晶系の違い (方解石/アラレ石)、結晶の沈殿速度 (石灰化速度)、生物による選択的取り込み、母液中の炭酸イオン濃度などが挙げられる。動的同位体効果に関して、炭酸カルシウム生成時の同位体分別とその温度依存性に関していくつかのモデルが示されており、水和殻の有無による実効的な化学種分子量の違いに起因すると考える kinetic diffusion model (Gussone *et al.*, 2003; 3.1.1で詳述) や、液相の炭酸イオン濃度の変化によって生ずる固相-液相の境界面近傍での CO_3^{2-} イオンの拡散によって同位体分別が律則されているとす rate-controlled fractionation model (Lemarchand *et al.*, 2004) がある。後者のモデルでは、炭酸カルシ

ウムの沈殿速度 R [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$] が <10 の場合には同位体交換平衡が達成されるが、それ以上の場合は R が大きくなるほど結晶の同位体組成はバルク溶液の組成に近づく、すなわち液相-固相間の同位体分別は減少するとされる。ただし、実際に生物殻と無機沈殿の炭酸塩鉱物で観測されたカルシウム同位体比は、アラレ石が方解石に比べて系統的に低い値を示し (Fig. 2a, b), この差は動的同位体効果のみでは説明できないことが指摘されている (Gussone *et al.*, 2005)。この場合、同位体平衡論によって同位体分別を説明する必要がある。

生物源炭酸塩の同位体分別における難題の1つは“生物学的効果 (vital effect)”の存在であり、生物

は酵素などを用いて能動的鉱化作用を行うため無機的な結晶沈殿と比較して反応速度が著しく速く、動的同位体効果を生じる (McConnaughey, 1989)。これに加えて、生物がカルシウムを海水から石灰化母液に取り込む際にも分別効果を生じることがあるため、生物を介する反応では反応経路と反応段階を理解することが重要である。また、鍾乳石や実験室で生成した炭酸カルシウム (無機炭酸カルシウム) と生物骨格・生物殻 (生物源炭酸カルシウム) の比較も同位体分別を議論する上で重要である。無機沈殿実験の $\delta^{44}\text{Ca}$ では方解石でおよそ -0.7% 、アラレ石ではおよそ -1.7% の同位体分別を示し、両結晶系の間にはおよそ 1% の差が認められている (Gussone *et al.*, 2005など)。こ

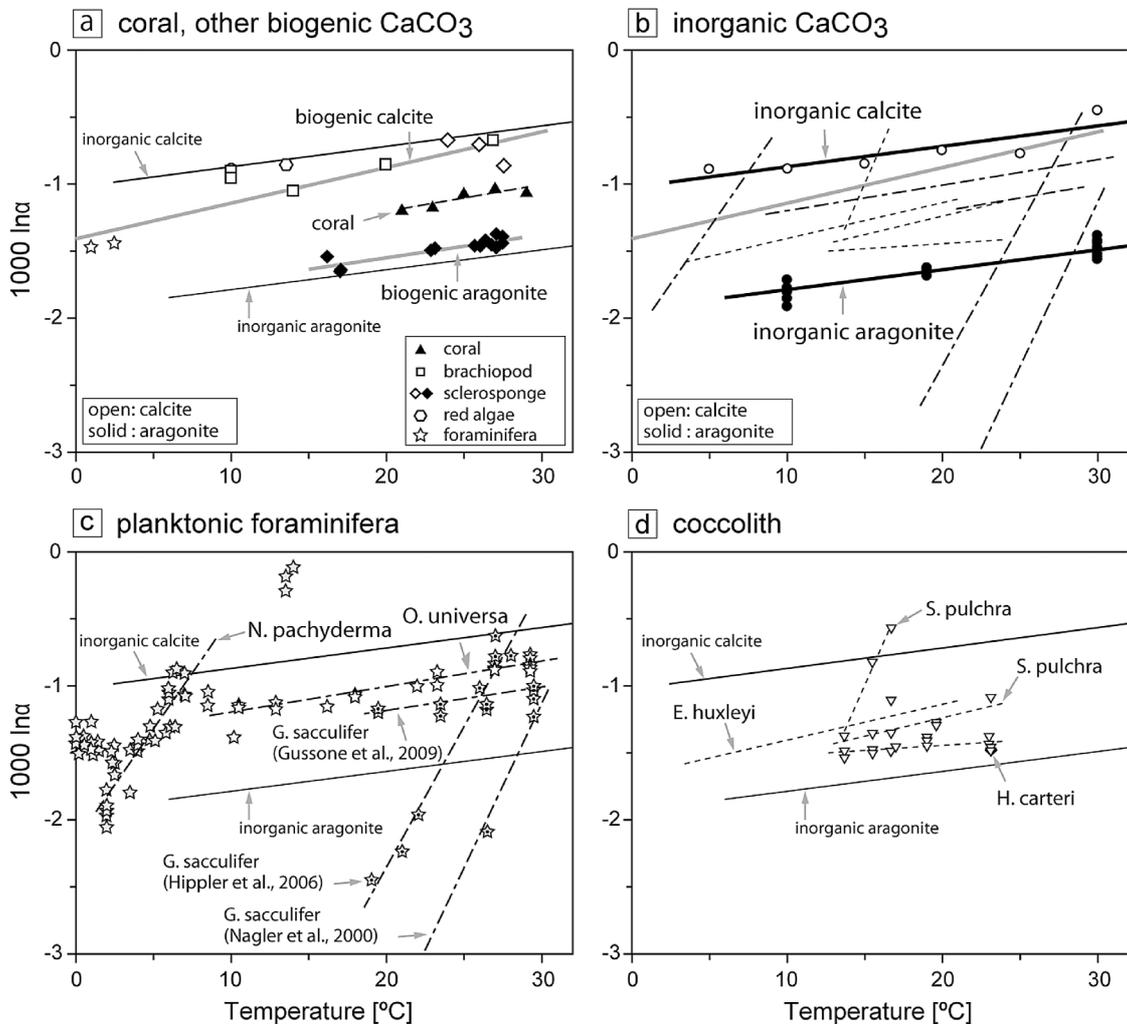


Fig. 2 Temperature dependence of Ca isotope fractionation in (a) coral and other biogenic carbonates, and (b) inorganic CaCO_3 , (c) planktonic foraminifera, (d) coccoliths. The solid, dashed and dotted lines show the best fit temperature dependence of each biogenic carbonate.

の差は生物殻においても系統的に認められるもので、方解石／アラレ石結晶中の配位数の違いなどが原因とされている (Fig. 2a; Gussone *et al.*, 2005)。同位体交換反応における同位体分別は、2つの化学種間において同位体を交換する際の自由エネルギーの差に起因し、より強い結合に質量数の大きい同位体が濃縮することが予測される (Bigeleisen and Mayer, 1947)。カルシウムの同位体分別においても先述の水和殻を考慮したうえで同位体平衡論的な説明もなされている。カルシウムが水溶液中で水和殻を有している場合には、水和錯体と比べてより結合力の弱い炭酸塩側が母液と比べて低い同位体組成を示し、さらに方解石における Ca-O 結合はアラレ石に比べて60%程度強い (Zheng *et al.*, 1999)、方解石が系統的に高い値を示すことも整合的である (Gussone *et al.*, 2005)。以下では、古海洋プロキシとして重要な母液 (海水) と炭酸塩との間の同位体分別とその温度依存性に焦点を当てながら生物群ごとのカルシウム同位体分別を紹介する。

3.1.1 有孔虫：種による $\delta^{44/40}\text{Ca}$ の差違とその原因 炭酸塩生物殻のカルシウム同位体比の報告は浮遊性有孔虫でもっとも盛んである。有孔虫は海洋の炭酸塩生産の約半分を担っており、ここで紹介する種に関しては、いずれも方解石の殻を有している。Zhu and MacDougall (1998) はコア試料の浮遊性有孔虫 *Globigerinoides sacculifer*, *Neogloboquadrina pachyderma*, 底生有孔虫 *Cibicides kullenbergi* のカルシウム同位体比を報告している。彼らは異なる温度環境の海域で得られた同一種の殻試料を比較することで、同位体分別の温度依存性に関して予察的な結果を報告した。有孔虫殻の $\delta^{44/40}\text{Ca}$ は海水と比較して $-0.56 \sim -1.45\%$ 低いカルシウム同位体比を示したが、完新世と最終氷期最盛期の *G. sacculifer* の $\delta^{44/40}\text{C}$ には 0.6% 、異なる海域のコア試料から産出した *N. pachyderma* の $\delta^{44/40}\text{Ca}$ に 0.5% 、水深 690 m および $3,800\text{ m}$ のコア試料から産出した *C. kullenbergi* の $\delta^{44/40}\text{Ca}$ に 0.5% の差が認められた。試料の産状 (氷期／間氷期, 水域, 水深) の違いは有孔虫の生息水温に対応するが、いずれの種においても低温に生息していた試料が低い $\delta^{44/40}\text{Ca}$ を示すことから、有孔虫殻中の $\delta^{44/40}\text{Ca}$ が新たな古水温プロキシとなりうることが指摘された。一方で、従来の Mg/Ca 比などで報告されているような有孔虫種間の同位体分別の大きさと温度依存性の相違も指摘されており、酸素同位体比や元素

／Ca 比などと同様に、種毎の検討が必要であるとしている。

この報告を受けて、実際に浮遊性有孔虫殻における温度依存性を詳細に検証する試みは、Nägler *et al.* (2000) によって行われた。彼らは熱帯から亜熱帯の有光層に生息する種として知られる *G. sacculifer* の飼育実験から、カルシウム同位体分別の温度関係式を報告した。これは飼育実験手法を用いた初めての報告であった。飼育実験は3段階に設定した温度区 ($19.5, 26.5, 29.5^\circ\text{C}$) で行われ、生育した有孔虫殻から以下の水温関係式を得た (Fig. 2c)。

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.24 (\pm 0.02) \times T - 8.03 \quad (3)$$

上記の関係式では、*G. sacculifer* のカルシウム同位体分別は $0.24\% / ^\circ\text{C}$ という大きな温度依存性を示した。飼育試料と合わせて、東大西洋赤道域で得られた堆積物コアの氷期・間氷期セクションから抽出した *G. sacculifer* の分析を行っており、完新世と最終氷期の試料間に $0.71 (\pm 0.24)\%$ の差が認められた。これを上記の換算式を用いて表層水温の差に換算すると $\sim 3.0 (\pm 1.0)^\circ\text{C}$ に相当し、この結果は Mg/Ca 比から求められた温度差とほぼ等しい。ただし、 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ と Mg/Ca 比から復元された水温の絶対値には差が生じており、 $\delta^{44/40}\text{Ca}$ が約 2.5°C 高い温度を示した点については未だ説明がついていないが、Nägler らの報告で水温に対して非常に大きな温度依存性が得られたことは、カルシウム同位体比古水温プロキシに対する期待を非常に大きくした。

さて、*G. sacculifer* は大きな温度依存性を示したわけであるが、他の有孔虫種ではまったく異なる結果が得られている。Gussone *et al.* (2003) は恒温水槽で飼育された浮遊性有孔虫 *Orbulina universa* と無機沈殿アラレ石の $\delta^{44/40}\text{Ca}$ の分析を行った。*O. universa* とアラレ石の温度依存性は、それぞれ $0.019\% / ^\circ\text{C}$ 、 $0.015\% / ^\circ\text{C}$ のわずかな正相関を示した (Fig. 2c)。この温度依存性は、*G. sacculifer* の $0.24\% / ^\circ\text{C}$ という非常に大きな温度依存性と比較して1桁小さい。彼らはこの非常に大きな相違を炭酸カルシウム形成時におけるカルシウムイオンの水和殻の有無によって説明している。安定同位体 ^{44}Ca 、 ^{40}Ca 間の質量差 (Δm) は常に一定であるが、石灰化反応が行われる際に反応に関わるカルシウム化学種の分子量 (m) が大きい場合、相対質量差 ($\Delta m/m$) が減少する。相対質量差が小さいとき、すなわちカルシウム化学種の質量が大きくな

るとき動的同位体効果の影響が小さくなるため、温度依存性も小さくなる。*G. sacculifer* (0.24‰/°C) が石灰化反応にカルシウムのフリーイオンを利用していると仮定すると、*O. universa* (0.019‰/°C) の炭酸塩骨格と無機沈殿アラレ石 (0.015‰/°C) の生成反応に関わるカルシウムの水和数はそれぞれ30程度である。以上のように、有孔虫の同位体分別の大きさおよび温度依存性は種間に大きな差が認められており、無機炭酸塩との相違からカルシウム同位体の分別効果にも生物学的効果が存在することが指摘されている。

また、最近の報告では、高緯度域の優占種である *Neogloboquadrina pachyderma* において、生息環境からのストレスがカルシウム同位体比に影響を与えることが報告されている (Hippler *et al.*, 2009)。低緯度域と比較すると、高緯度域の古環境復元には困難な点が多く、海水の酸素同位体比は氷床や海氷の融解によって大きく変化し、有孔虫における優良な水温指標として知られる Mg/Ca 比も高緯度域では十分に機能しないため $\delta^{44}\text{Ca}$ の可能性が検討されたわけである。*N. pachyderma* は北極・南極ともに生息しており、右巻き殻 (dex.) と左巻き殻 (sin.) の存在比率は海水温と密接に関係することが知られているが、Hippler *et al.* (2009) は現生 *N. pachyderma* (sin.) を遺伝子タイプごとに抽出したうえでカルシウム同位体比の水温関係式を報告している。その結果、遺伝子タイプによる明瞭な差は認められず、化石試料も含めた *N. pachyderma* (sin.) に対して以下の式を報告した (Fig. 2c)。

$$\delta^{44}\text{Ca} = 0.16 (\pm 0.03) \times T - 0.21 (\pm 0.18) \quad (4)$$

N. pachyderma (sin.) は温暖域に生息する *G. sacculifer* と同様に、非常に大きな温度依存性を示し、この2種は対照的な環境に生息しているものの、両者の殻形成が共通のプロセスによって支配されていることが示唆された。ただし、水温 $2.0 (\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、塩分 33.0 (± 0.5)‰ 以下で生息していた個体では、水温計としての機能が失われており (Fig. 2c)、このような環境下では古水温プロキシとしての信頼性が失われることが報告されている。

以上の研究によって、有孔虫のカルシウム同位体比の温度依存性に関しては1桁以上の種間差が存在することが示されたが、同一種に限っても温度依存性式の傾きは一致するものの同位体比の絶対値にずれが認められる (Hippler *et al.*, 2006; Fig. 2c) など、さらな

る検討を要する結果となっており、2009年には追加実験がなされた。これまでの研究で大きな温度依存性を示す温暖種の *G. sacculifer* と寒冷種の *N. pachyderma*、さらに小さな温度依存性を示す *O. universa* について再検討が行われた (Gussone *et al.*, 2009)。ここでは *G. sacculifer* と *O. universa* の結果について解説する。両試料は成長初期段階にスキューバダイビングによって採集された個体を、恒温水槽においてそれぞれ塩分 33~34.5, 34.5~36 の条件で飼育されたものである。ここで用いた *G. sacculifer* は、Nägler *et al.* (2000) が用いた試料とはほぼ同じ飼育実験手法で得られているが、Nägler らは高塩分 (34.5~36)、Gussone らは低塩分 (33~34.5) で飼育された試料を用いている。結果は、*O. universa* に関しては Gussone *et al.* (2003) とほぼ整合的であった。一方で、*G. sacculifer* ではこれまでの報告と全く異なる結果が得られた。低塩分の海水で飼育された *G. sacculifer* は数点の例外を除くと大きな温度依存性を示さず、むしろ無機沈殿方解石や *O. universa* と整合的な挙動を示した (Fig. 2c)。この結果は古海洋学の研究者にとってショッキングな結果といえるが、彼らはこの不可解な現象の原因を、有孔虫殻を形成する炭酸カルシウムが沈殿する石灰化母液へのカルシウム供給源として、細胞内カルシウムプールと海水の2つを考慮することで説明している。まず、Nägler *et al.* (2000) と Gussone *et al.* (2009) の飼育環境はほぼ同一の条件 (光量、採餌など) で飼育されており、大きく異なるのは塩分と飼育された季節である。塩分は *G. sacculifer* の生態に影響を与えることが指摘されており、Gussone らの飼育実験が行われたバルバドスでは夏に淡水の流入によって塩分が低下し、これに伴って *G. sacculifer* の出現が減少する (Hemleben *et al.*, 1987)。加えて *G. sacculifer* の生存率は高塩分が高いが、低塩分では低く殻サイズも小さい。彼らは生息塩分の違いによって、温度変化に伴って有孔虫の石灰化母液に供給されるカルシウムの全量に対する細胞内カルシウムプールの寄与量が増えること、もしくは海水の寄与量が増えることが *G. sacculifer* のバイモダルな温度相関の原因であるとした。有孔虫の Mg/Ca 比も無機方解石と比べて大きな温度依存性を示すことが知られているが、Bentov and Erez (2006) でもこのようなメカニズムを導入することで Mg/Ca 比の挙動を説明している。有孔虫の細胞内カルシウムプールから石灰化時のカルシウムが供給さ

れることは Anderson and Faber (1984) でも指摘されており、彼らは28°Cで1~39% (平均11%) のカルシウムが細胞から供給されるとしている。彼らが仮定した海水、細胞内カルシウムプール、石灰化母液間の同位体分別には実際には未知な部分が多いわけであるが、生体の膜組織を通過する時には特に大きな同位体分別を伴うことは後述する円石藻や造礁サンゴでも指摘されており (Böhm *et al.*, 2006; Gussone *et al.*, 2007; Langer *et al.*, 2007), 有孔虫でも生体内でのカルシウム輸送がこれにあたると思われる (Gussone *et al.*, 2009)。

3.1.2 円石藻：海洋のカルシウム同位体サイクルに影響を与える同位体分別 円石藻は、方解石の殻 (ココリス) を有する植物プランクトンである。ジュラ紀以降の炭酸塩堆積物の生産量では50%以上を占めるという試算もあり、現代の海洋でも有孔虫と双壁をなす石灰化生物である。生物が生産する炭酸塩は海洋からの主要なカルシウム除去源の1つであるため、ココリスのカルシウム同位体組成は、古海洋のカルシウム同位体比変動を計算する上で、大変重要なパラメータである。

円石藻においても、飼育実験による検討が行われている。Gussone *et al.* (2005) では *Emiliania huxleyi* を水温と炭酸イオン濃度制御下で、Gussone *et al.* (2007) では *Calcidiscus leptoporus*, *Helicosphaera carteri*, *Syracosphaera pulchra*, *Umbilicosphaera foliosa* を5段階の温度区 (14~23°C) で飼育実験を行い、同位体分別の温度依存性の報告を行った。同位体分別ならびに温度依存性に関しては、概ね浮遊性有孔虫 *O. universa* と同様の傾向を示し (Fig. 2d), *E. huxleyi* を例にとると0.027 (±0.006) ‰/°C のわずかな正の温度相関を示した。一方で、*S. pulchra* に関しては同一種内でもある温度区間では明瞭な温度依存性が認められるものの、全試料を比較した時には種内で同一の傾向を示さない (Fig. 2d)。

前章で説明した通り、沈殿速度は同位体分別に大きく寄与することが予想される。前述の Gussone らの飼育実験では温度のみを制御下に置いたが、Langer *et al.* (2007) では光強度を変えることで石灰化量 (円石の成長速度) を変化させ、温度と殻形成速度の影響を独立に求めている。このほかに、塩分ならびに培地のカルシウム濃度を変化させているが、成長速度・塩分・カルシウム濃度のいずれも殻の同位体比には影響を与えず、培地のカルシウム同位体比を変化させた場

合も、培地に対する殻のカルシウム同位体比の差は一定であることが確認された。このことは、過去の海水においてカルシウム濃度や同位体組成が異なる海水においても円石藻の同位体分別が一定と仮定できることを示唆しており、円石藻を顕生代の海水のカルシウム同位体比変動を駆動する要因の1つとしてモデル計算を行う際にも大きな意味をもつ。

3.1.3 造礁サンゴ：低緯度熱帯域の古水温プロキシとしての評価 熱帯浅海域の代表的な石灰化生物である造礁サンゴはアラレ石の骨格を有しており、過去数万年間の古環境を、高時間解像度で復元できる試料である。造礁サンゴ骨格では、年以下の高解像度の時間スケールで古水温復元が行える期待があるため、温度依存性の検討は大変重要である。Böhm *et al.* (2006) は6段階の温度区 (22~27°C) を設定した飼育実験で得られた *Acropora* sp. と、ガラパゴス島産 *Pavona clavus*, 紅海産 *Porites* sp. のカルシウム同位体比と温度依存性を報告している。*Acropora* sp. および *P. clavus* については、以下の水温関係式が得られた。

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.020 (\pm 0.015) \times T - 0.3 (\pm 0.4) : \\ \text{Acropora sp.} \quad (5)$$

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = 0.022 (\pm 0.021) \times T - 0.3 (\pm 0.5) : \\ \text{P. clavus} \quad (6)$$

ここで報告された温度依存性は、Gussone *et al.* (2003) が浮遊性有孔虫 *O. universa* で報告した温度依存性と同程度で、同位体分別の大きさに関しては無機沈殿アラレ石や硬骨海綿と比較して0.5%程度高い値を示した。サンゴ骨格の沈殿速度は無機沈殿アラレ石と比較して大きいため、母液-鉍物間の同位体分別が小さくなり、他のアラレ石骨格を有する生物や無機アラレ石と比較して海水のカルシウム同位体比に近い値を示すと解釈されている (Fig. 2a)。

3.1.4 腕足動物：顕生代を通じた古海洋の元素循環復元のプロキシ 腕足類は古生代の初期から現在まで脈々と生存しつづけ、過去には礁地形を形成するほど繁栄を極めた。腕足類が古環境的に注目される理由は、1) 殻が低マグネシウム方解石からなるため続成作用を被りにくく、2) 同系統の生物殻試料のみで顕生代を通じた古海洋の同位体情報の復元を行えることにある。これらの理由から腕足殻を用いて顕生代を通じた炭素同位体比、ストロンチウム同位体比の変動

曲線が作成されている (Veizer *et al.*, 1999)。カルシウムにおいても同位体比の永年変動を用いて古海水のカルシウム収支の復元 (供給源と除去源の特定) が試みられ、すでに顕生代を通じたプロファイルが得られている (Fig. 3; Farkas *et al.*, 2007)。この永年変動を復元している根拠となっている現生腕足殻のカルシウム同位体分別の大きさは Gussone *et al.* (2005) によって示されており (Fig. 2a), 現生試料は海水から約-1‰とされている。さらに浮遊性有孔虫 *G. sacculifer* や *N. pachyderma* で認められたような大きな水温の影響はないとされ、この同位体分別係数に基づいて化石試料から古海洋のカルシウム同位体比を復元した。ただし、有孔虫殻のような種間での相違や殻試料の切削プロファイルの検討は十分行われているとは言えない (同様の問題点は酸素・炭素同位体比でも指摘されている (山本ほか, 2006など))。

von Allman *et al.* (2010) では現生種 *Terebratulina septentrionalis*, *Gryphus vitreus* を用いて、主

に殻の成長方向に沿ったサンプリングを行い、殻内での $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 均質性を検討した。殻の成長軸に沿った試料では最大0.17‰の変動幅が認められており、これは顕生代を通じた $\delta^{44/40}\text{Ca}$ の0.7‰の増加傾向を議論する際には十分に小さいとはいえない。そして両種の最大値と最小値を比較した場合、最大0.62‰の差が生じることを報告した。同位体比の変動曲線を作成するために用いられている試料の数は膨大で、多くのデータを平滑化することで同位体比変動の傾向を報告しているため、これまでに報告されている知見が一概に誤っているとは言えないが、時代ごとの種の偏りが変動曲線に影響を与える可能性もあり、この種の問題には注意を払うべきである。

3.2 マグネシウム

カルシウム同位体の一連の研究から同位体分別に影響を与える因子として、鉱物組成 (アラレ石/方解石)、沈殿速度や温度などの物理化学条件、生物学的効果が提唱された。そこで炭酸カルシウムの共沈元素

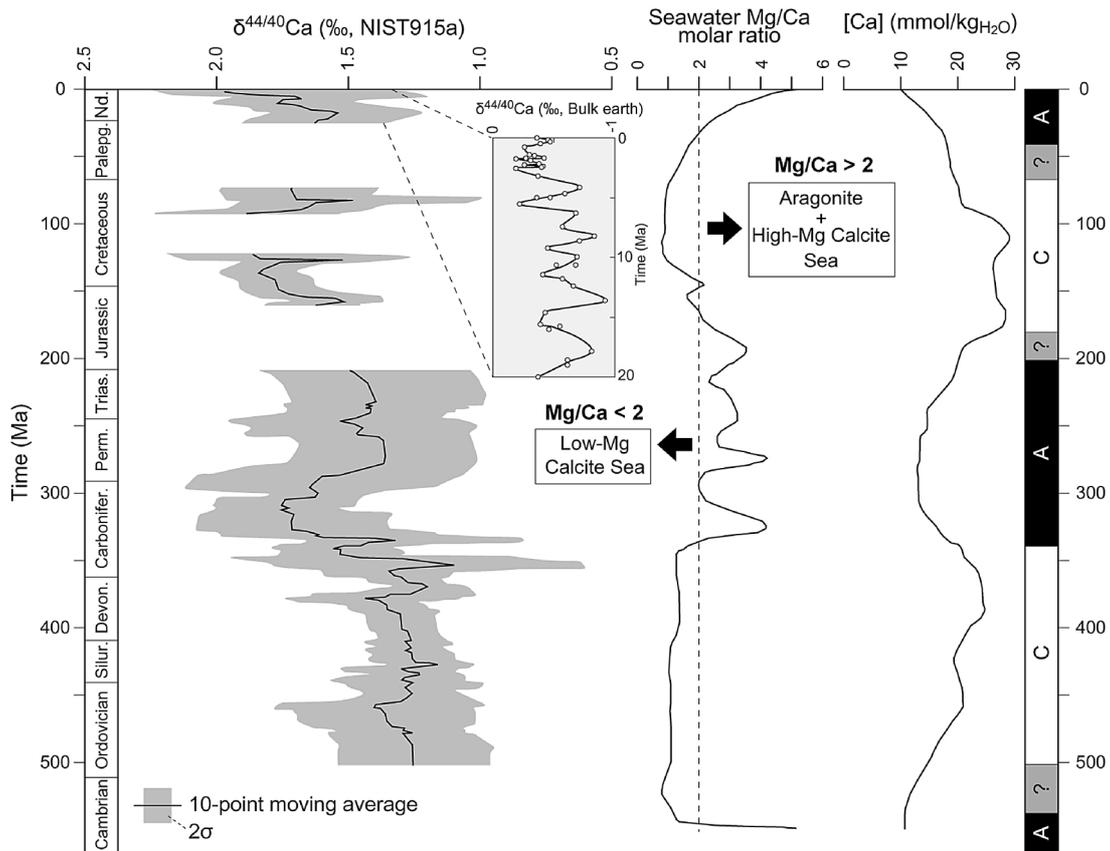


Fig. 3 Smoothed Phanerozoic $\delta^{44/40}\text{Ca}$ trend based on marine skeletal carbonates (Farkas *et al.*, 2007), Mg/Ca ratios, and Ca trends modeled by Hardie (1996). A and C represent ages of marine aragonite deposition and calcite deposition, respectively.

であるマグネシウムの同位体比を議論する際の当面の問題は、同様のメカニズムがマグネシウムの同位体分別にも適用できるか否か、ということになる。各種炭酸塩鉱物とそのほかの主要な地質学的試料のマグネシウム同位体比は Fig. 4 に示してある。

生物源炭酸塩の同位体分別を扱う上で、無機的に沈殿した炭酸塩のデータは不可欠であるが、マグネシウムについては現状では報告数は極めて少ない。Immenhauser *et al.* (2010) では水温、pH を一定条件 ($10.3 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 8.30 ± 0.02) として炭酸イオン濃度を変化させて沈殿速度をコントロールし、さらに異なる2種類の $\delta^{26}\text{Mg}$ を有する水溶液 I・II を作成し、ここから5試料の低マグネシウム方解石を得た。4試料は水溶液 I ($\delta^{26}\text{Mg} = -2.56\%$)、1試料は水溶液 II

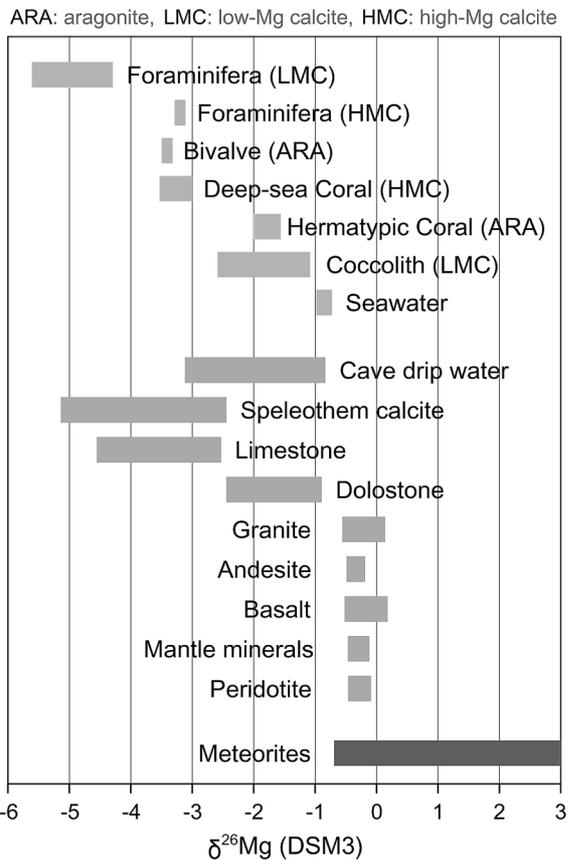


Fig. 4 Ranges of measured $\delta^{26}\text{Mg}$ values of biogenic CaCO_3 , rocks and meteorites from Young and Galy (2004), Pogge von Strandmann (2008), Huang *et al.* (2009), Yoshimura *et al.* (2011). Mg isotope values are expressed as the permil (‰) deviation from the isotope composition of the reference material DSM 3.

($\delta^{26}\text{Mg} = -0.14\%$) から析出し、それぞれの方解石のマグネシウム同位体比の平均値は -4.62% 、 -2.32% であった。固相-液相間の同位体分別を示す $1,000 \ln \alpha$ ($\Delta^{26}\text{Mg}$ とほぼ近似される) は $-2.33 \sim -2.09\%$ に集中するが、過飽和度が高い条件の水溶液 I から沈殿した1試料のみは -1.63% と高い値を示す。実験では過飽和度に対応して方解石の沈殿速度 R が算出されるが、この -1.63% の同位体分別は速い沈殿速度によって固相-液相間のマグネシウム同位体分別が顕著に減少したことに起因していることが指摘されている。定性的には速い沈殿速度では母液と鉱物間の同位体分別が減少するという結果はカルシウム同位体比で得られた結果と矛盾しない。だが、カルシウム同位体で認められている動的同位体効果の程度と比較すると、単位時間・面積あたりの沈殿量に対する同位体分別の変化量が極めて大きく ($\log R = 2.9$ で -1.63% に対して、 $\log R = 2.4 \sim 2.6$ では $-2.33 \sim -2.09\%$)、これに続く無機沈殿実験の報告が待たれる。

3.2.1 鍾乳石：陸域のマルチプロキシ環境復元に向けて 無機炭酸塩の1例として鍾乳石・石筍を紹介する。Galy *et al.* (2002) は鍾乳石とそこから滴下する水の $\delta^{26}\text{Mg}$ 、そして洞内の気温から方解石沈殿時におけるマグネシウム同位体分別と温度依存性について報告している。洞内を滴下する水の元素組成・濃度ともに海水や無機沈殿実験の条件とは大きく異なり、母岩のマグネシウム同位体比も一定ではないが、低マグネシウム方解石からなる鍾乳石は水の $\delta^{26}\text{Mg}$ から比較して $-2.57 \sim -2.80\%$ の分別を示した。これは他の研究とも整合的な値である。また、この 0.23% の変動は鍾乳洞内の気温に影響を受けた可能性を指摘している。ここから計算される方解石沈殿時における $\delta^{26}\text{Mg}$ の温度依存性は $4 \sim 18^\circ\text{C}$ の温度範囲で約 $0.0150\%/^\circ\text{C}$ で、分析誤差の影響を最大に加味しても $< 0.04\%/^\circ\text{C}$ である (Galy *et al.*, 2002; Pogge von Strandmann, 2008)。彼らのデータは測定数が少なく誤差が大きい。しかし、この研究は炭酸カルシウムと水の $\delta^{26}\text{Mg}$ の差 $\Delta^{26}\text{Mg}$ とその温度依存性に関しても先見の明を与えており、この後の多くの研究にとって良い比較材料である。

鍾乳石は U-Th 法による正確な年代決定が可能であるため、古気候学的にも重要な試料である。一方でサンゴ骨格などと同様に、酸素・炭素同位体比にみられる動的同位体効果の存在など厄介な問題を抱えていることも事実で、複数のプロキシを使用した信頼性の高

い古気候復元に向け、鍾乳石の $\delta^{26}\text{Mg}$ が何を反映しているのかという問題に取り組む必要がある。前述の無機沈殿実験で紹介した Immenhauser *et al.* (2010) では洞内から鍾乳石（石筍、流れ石）、滴下する水、洞内に形成されたプールとその水中で析出した方解石、地表の土壌の $\delta^{26}\text{Mg}$ の報告も行っている。マグネシウムは水によく溶解するため、地下水、土壌水、河川水などが存在した場合、固相から液相中に移動しやすい。そのため、化学風化を経験した水の $\delta^{26}\text{Mg}$ は母岩の $\delta^{26}\text{Mg}$ を強く反映することが知られており、例えばドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) とケイ酸塩を主体とする地質体を流下する2つの河川水を比較した場合、前者が1.5%程度低い値を示す (Tipper *et al.*, 2006a; 2006b)。実際の地質は炭酸塩岩とケイ酸塩岩の双方が存在しており、石灰岩地帯に限っても表層の堆積物には風成塵や運搬されてきたケイ酸塩鉱物が存在するわけであるが、特にマグネシウムの化学風化を問題とする場合には炭酸塩とフィロケイ酸塩（粘土や雲母類）が重要である。低マグネシウム方解石を母岩とする地帯では母岩由来のマグネシウムが少ないので、土壌由来のマグネシウムの影響を受ける。土壌中のマグネシウムやカルシウムは天水によって取り除かれた後、風成塵や雨水などによって再供給されるが、その際には特に二次鉱物の生成が土壌水や地下水、全岩の $\delta^{26}\text{Mg}$ に大きく影響を与えると考えられている。土壌やカルストで炭酸塩の沈殿が起こると、 ^{24}Mg が選択的に固相に分配されることが母液と炭酸カルシウムのマグネシウム同位体分別から予想される。この予想に反して、実際にカルクリートの $\delta^{26}\text{Mg}$ は母岩よりも1.5%大きい値であることが報告されている (Tipper *et al.*, 2006a)。これは土壌で生成した粘土鉱物が ^{26}Mg を選択的に取り込むことで、カルクリートのバルク同位体比を増加させることに起因すると考えられる。粘土鉱物の同位体分別に関しても今後の詳細かつ定量的な報告が待たれるが、この知見はケイ酸塩の風化が促進される環境下では粘土鉱物の形成によって土壌水や地下水の $\delta^{26}\text{Mg}$ が低下する、すなわちケイ酸塩の風化作用は ^{26}Mg のシンクとして働くことを意味している。一般的には温暖乾燥であるほどケイ酸塩の風化の影響が相対的に増大し、湿潤になるほど炭酸塩の影響が増大するため、鍾乳石の $\delta^{26}\text{Mg}$ が古環境プロキシとして意味をもつためには表層土壌中で起こる反応の理解が今後の重要課題である。今後の鍾乳石による古環境復元は、酸素炭素同位体比のみで

なく、これら新しい安定同位体も含めたマルチプロキシによる解析が1つの指針として提示されている (Immenhauser *et al.*, 2010)。

Immenhauser らが実際の洞内で得た結果に焦点を当て、もう少し詳しく解説すると、先ほどの無機沈殿実験では方解石は母液に対して $-2.3\sim-1.6\%$ の分別を示すという結果が得られたが、天然の鍾乳洞内では $-2.8\sim-1.6\%$ の同位体分別が観測された。ここで特徴的なのは、彼らは20点のデータを示しているが、このうち16点は $-2.8\sim-2.4\%$ 、4点は $-1.9\sim-1.5\%$ と同位体分別の大きさはバイモーダルな分布を示したことである。このデータの偏りには沈殿した環境（石筍、鍾乳石、プール）は関係ない。彼らはこの効果の原因として溶液中のマグネシウム水和錯体の形成とそれに伴う拡散と結晶時の脱水の作用、沈殿速度などを挙げている。水和錯体はイオンポテンシャル (z/r) が大きい元素ほど形成されやすいが、その形成/分解が同位体分別に及ぼす影響はまだ把握されているとはいえない (Markus, 2009)。炭酸カルシウムの沈殿時には水和殻の脱水を伴って Mg^{2+} イオンとして沈殿する必要があるが、 Ca^{2+} イオンと比較して z/r が大きい Mg^{2+} イオンではこの影響が大きい可能性が提唱されている (Immenhauser *et al.*, 2010)。拡散に関しては有孔虫のカルシウム同位体比の温度依存性の水和殻仮説で解説したものと類似の議論である。沈殿速度に関しては、鍾乳石では洞内の湿度、溶液の滴下量、大気のコ₂分圧などによって決定されているが、実際に鍾乳石のみから過去の沈殿速度を定量化することは難しい。彼らは無機沈殿実験の結果と合わせて、データの大半を占める $-2.8\sim-2.4\%$ にプロットされる16試料では遅い沈殿速度、その他の4試料は早い沈殿速度を反映した結果であるとしている。ここで Galy *et al.* (2002) の結果と合わせても大半の試料は約 -2.7% の同位体分別を示しており、これ以降で生物源炭酸塩との比較を行う際にも鍾乳洞の方解石、すなわち天然における無機方解石の同位体分別は常温で約 -2.7% であることに言及しておく。これ以降は海洋の古環境プロキシとして期待される生物殻の $\delta^{26}\text{Mg}$ と同位体分別に焦点をあてる。

3.2.2 有孔虫・造礁サンゴ：生物学的効果の存在と古環境プロキシとしての展望 海生炭酸塩中のマグネシウムの同位体組成を初めて詳細に報告したのは Chang *et al.* (2004) で、浮遊性有孔虫11種、底生有孔虫2種、現生の造礁枝サンゴ2属のマグネシウム、

カルシウム同位体比の報告を行った。有孔虫の Mg/Ca 比は古水温プロキシとして広く用いられていることから、ここでももちろん古水温プロキシとしての評価が第一目的であったと考えられる。彼らの $\delta^{44/42}\text{Ca}$ はいずれの有孔虫種、造礁サンゴも分析誤差の範囲で一致し、海水から約 -0.6% 低い値を示した。これは先述のカルシウム同位体比の結果と矛盾するようだが、彼らの測定誤差が比較的大きいことを考慮する必要がある。一方で $\delta^{26}\text{Mg}$ では試料間に明瞭な差が認められ、造礁サンゴの $\delta^{26}\text{Mg}$ は海水から -0.94% 、有孔虫の $\delta^{26}\text{Mg}$ は -4.52% の分別を示した (Fig. 4)。造礁サンゴはサンプリング海域や同一試料内のサンプリング位置での $\delta^{26}\text{Mg}$ の有意な差は認められなかった。有孔虫の方解石は無機沈殿した鍾乳石の $\delta^{26}\text{Mg}$ (-2.7%) よりも非常に大きい同位体分別を示し、また鍾乳石に認められたわずかな温度依存性も有孔虫の生息水温と $\delta^{26}\text{Mg}$ の対比では相関は見いだせなかった。有孔虫の生息深度が成長とともに変化する影響で表層水温と生息水温が必ずしも一致しないこと、彼らの測定誤差が大きいことも原因として挙げられるが、この研究の意義は無機沈殿方解石と有孔虫殻間で約 2% の大きな同位体比のずれが確認され、これが生物学的効果に起因することを提唱したことにある。彼らが分析した種類の有孔虫の殻は低マグネシウム方解石というマグネシウム含有量が低い方解石である。この Mg/Ca 比が 4 mmol/mol 以下の方解石が沈殿するためには、石灰化母液の Mg/Ca モル比が海水 (5.13) と比較してかなり小さい値 (<0.1) である必要がある (Mucci and Morse, 1983) とされる。よって、この種の生物では殻を沈殿させる石灰化母液の化学組成を低マグネシウム方解石の沈殿に有利な条件に変化させる時に ^{24}Mg を選択的に海水から取り込むことが提唱された。

有孔虫の $\delta^{26}\text{Mg}$ は Pogge von Strandmann (2008) でも報告されている。彼らの測定精度は現在の一般的なマグネシウム同位体比測定における精度である $\pm 0.1\%$ を達成しており、Chang らの研究と比較しても種間差や温度依存性の評価はより信頼性が高い。表層種の *Globigerinoides ruber* と *G. sacculifer* に関しては $20\sim 31^\circ\text{C}$ の海域で得られたコアトップ試料を用いたが、やはり Chang らと同様に水温との相関は認められなかった。また、彼らは殻サイズ分画ごとの詳細な測定も行ったが、 $\delta^{26}\text{Mg}$ には明瞭な温度相関やサイズ相関は認められなかった。判ずれば、有孔虫殻内

のマグネシウム同位体の均質性を示す結果である。ここで測定を行った7種の浮遊性有孔虫、2種の底生有孔虫のほとんどは海水に対して約 -3.9% の同位体分別を示した。これに対して、*G. sacculifer*、*O. universa*、*P. obliquiloculata* の3種では他の種とは明らかに異なる値を有しており、特に測定数も多くデータの信頼性の高い *G. sacculifer* では他の有孔虫の平均値より 0.5% も低い値を示した。*G. sacculifer*、*O. universa* は低マグネシウム方解石を形成する種の中でも高い Mg/Ca 比を示す有孔虫であるが、これらは共に低い $\delta^{26}\text{Mg}$ を示す。この2種の有孔虫については他の有孔虫種に比べてマグネシウムの同位体比が低くマグネシウム濃度が高いという傾向を考えると、マグネシウム同位体比と元素濃度の間に系統的な選択性が働いているように解釈される。一方でこの2種はカルシウムの同位体分別では全く異なる挙動を示しており (Fig. 2c)、生物鉱化時のカルシウムとマグネシウムの輸送とそれに伴う同位体分別には異なる細胞プロセスが働いていることが考えられる。有孔虫は古海洋学では海水温や酸素同位体比の変動曲線の復元に広く用いられている。マグネシウムの同位体分別に関しても種間差は認められるものの、同一種では試料間でほぼ一定の $\delta^{26}\text{Mg}$ を示す種も認められ、種内の同位体比の均一性からはコア試料などから特定の種を抽出することで過去の海水における $\delta^{26}\text{Mg}$ 変動曲線の復元に応用されることが期待されている。

3.2.3 円石藻：細胞膜でのマグネシウム同位体分別と殻の成長様式変化の影響 Ra et al. (2010) は現生の円石藻 (ココリス) の代表種でブルームを起こすことで知られる *E. huxleyi* と *Gephyrocapsa oceanica* の飼育実験によって $\delta^{26}\text{Mg}$ の種間差と温度依存性を検討している。有孔虫と同じく低マグネシウム方解石からなる円石藻は続成作用に対して堅牢であると考えられるが、その $\delta^{26}\text{Mg}$ が海水のマグネシウム同位体組成に対してどの様な情報を保持しているのか、という問いに対して解答を得るには、種間や種内の $\delta^{26}\text{Mg}$ の変動幅の検討が必要不可欠である。

E. huxleyi では $15, 20, 25^\circ\text{C}$ 、*G. oceanica* では $20, 25^\circ\text{C}$ の温度条件の下で人工海水の培地中で成長した群体を用いている。円石藻は増殖速度の速い late exponential phase と遅い stationary phases の二段階にわけて採取され、この違いが Mg/Ca と $\delta^{26}\text{Mg}$ に与える影響を評価している。late exponential phase では、*E. huxleyi* の $\delta^{26}\text{Mg}$ は培地と比較して $-1.00\sim$

-0.36‰, *G. oceanica* は-0.77~-0.31‰の分別を示し、それぞれ温度の上昇に対応して培地からの同位体分別が減少する傾向が認められた (Fig. 5)。一方で stationary phase では *E. huxleyi* は-1.72~-0.79‰, *G. oceanica* は-1.35~-1.31‰の分別を示した (Fig. 5)。同位体分別の温度依存性に関しては, stationary phase の *G. oceanica* では認められないものの, 他の条件では0.06~0.09‰/°Cと、無機沈澱と比べて非常に大きい温度依存性が見いだされた。いずれの種においても成長速度の速い late exponential phase では, stationary phase のココリスと比較して0.6~0.8‰高い $\delta^{26}\text{Mg}$ を示している。彼らはこれを海水中のマグネシウムの細胞膜内への輸送・摂取時に動的同位体効果が生じることで説明しており, Mg^{2+} の取り込み速度が速いほど海水からの同位体分別が小さくなり, ココリスの同位体比が海水の $\delta^{26}\text{Mg}$ 組成に近づくことを原因として挙げている。この知見は円石藻のプロキシとしての有用性も含めた, 石灰化様式と関連した生物学的な元素取り込みメカニズムの解明に寄与する。

3.2.4 深海サンゴと大型底生有孔虫：高マグネシウム方解石の同位体分別 アラレ石骨格を有する造礁サンゴは六放サンゴであるのに対して, 深海サンゴは八放サンゴで硬組織は高マグネシウム方解石からなる。先ほど紹介した浮遊性有孔虫は低マグネシウム方解石からなるが, 両者のマグネシウム含有量の違いは前述のように石灰化母液のマグネシウム濃度が決定要因として挙げられている。深海サンゴは数10~2,000 mの幅広い水深に生息しており, Yoshimura *et al.* (2011) では2.5~19.5°Cで採取された深海サンゴ骨格の $\delta^{26}\text{Mg}$ 測定を行い, 海水に対して-2.61~-2.28‰の同位体分別を示し, さらに0.0138‰/°Cの温度依存性を報告した (Fig. 5)。これは Galy *et al.* (2002) が鍾乳石から求めた同位体分別の大きさとその温度依存性と同程度である。生物による能動的な鉱物沈殿は無機沈殿と比較して沈殿速度が速いため, オーダーの異なる反応速度で得られた鍾乳石と生物起源の高マグネシウム方解石が同程度の同位体分別を示すことは, 先述の動的同位体効果の影響が小さい事を示唆している。さらに, 同じく高マグネシウム方解石からなる大

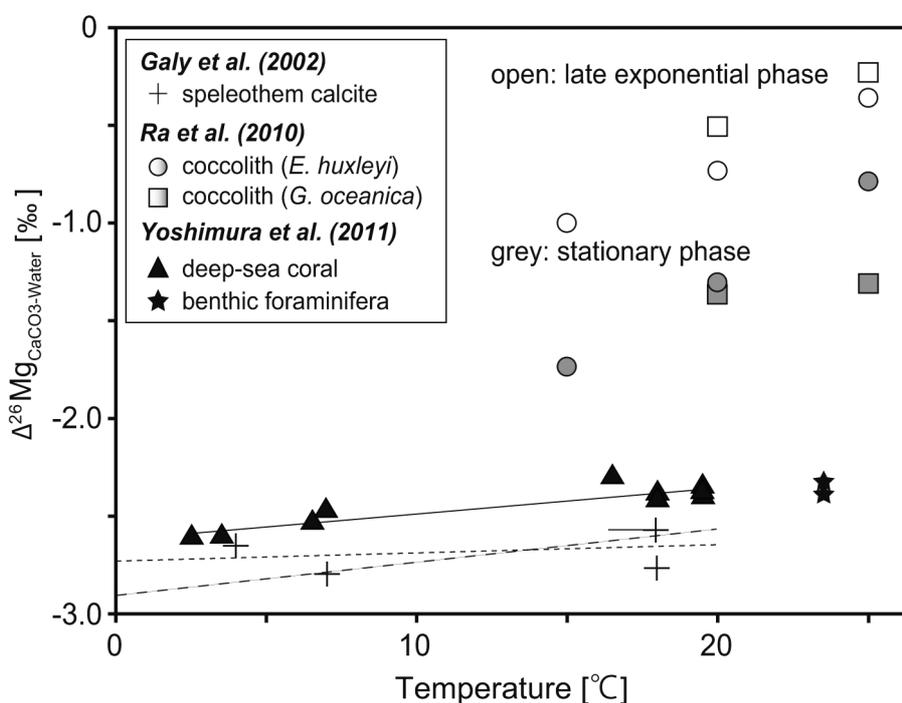


Fig. 5 Temperature dependence of Mg isotope fractionation in speleothem (Galy *et al.*, 2002), coccoliths (Ra *et al.*, 2010), and deep-sea corals and large benthic foraminifers (Yoshimura *et al.*, 2011). The solid line denotes the regression of deep-sea corals. The dashed and dotted lines show the best fit temperature dependence of speleothem which is known to be inorganically precipitated calcite weighted by measurement and external uncertainties, respectively (Galy *et al.*, 2002).

型底生有孔虫の $\delta^{26}\text{Mg}$ も、誤差の範囲内で深海サンゴの温度関係式上にプロットされた (Yoshimura *et al.*, 2011)。大型底生有孔虫は深海サンゴと比較して石灰化速度が2桁程度高いとされる。鍾乳石の同位体分別は、鍾乳洞内の水と鍾乳石から求めた値であり、海水から石灰化を行う生物とはまったく異なるシステムから求められた知見である。母液中の炭酸カルシウムの飽和度や元素組成など大きく沈殿条件は異なるが、鍾乳石と深海サンゴ、大型底生有孔虫の三者が同様の同位体分別を示すことは、低温での方解石のマグネシウム同位体分別が鉱物種に強く依存した現象であり、高マグネシウム方解石の $\delta^{26}\text{Mg}$ はそのでき方に依存しないことを意味している。つまり種々の地質学的方解石試料から、その母液の $\delta^{26}\text{Mg}$ を推定することが可能であり、ここで紹介した生物源炭酸塩、鍾乳石のみでなく広範な応用が期待される。

4. ま と め

1998年のカルシウム同位体比の報告を皮切りに、約10年間で得られた炭酸カルシウムの $\delta^{44/40}\text{Ca}$ および $\delta^{44/42}\text{Ca}$ と $\delta^{26}\text{Mg}$ の研究成果を紹介した。この他にも炭酸カルシウムの主要な共沈成分であるストロンチウムの安定同位体比 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ が注目されている。一般に、ストロンチウム同位体という ^{87}Rb の放射壊変の寄与がある $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を利用した同位体研究が盛んで、非常に馴染み深い元素である。非放射壊変起源のストロンチウム安定同位体比の測定には他の元素同様に高精度測定を要するため、近年になって測定が広く普及した。 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ も低温の地球化学プロセスでの同位体分別の程度の把握についてはまだまだ報告数は少ないが、化学風化のトレーサーや古環境指標として期待を集めている。生物源炭酸塩ではこれまで造礁サンゴと冷水サンゴで $\delta^{88/86}\text{Sr}$ の報告が行われているのみである (Fietzke and Eisenhauer, 2006; Ruggeberg *et al.*, 2008)。 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ における議論の内容は $\delta^{44/40}\text{Ca}$ 、 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 、 $\delta^{26}\text{Mg}$ の域を出ないのでここでは紹介を割愛したが、1つの潮流として重要な位置を占める。

無機炭酸塩ならびに生物殻の形成時における同位体分別効果や生物学的効果に関しては、いまだ新たなデータの発表によって活発な議論が行われているが、特にマグネシウムに関しては、データ不足が否めない。また、炭酸塩は様々なプロセスで生成されるため、将来的にはさまざまな地質時代の試料においても応用研究がなされるであろうが、現在進行中の地球化

学プロセスで各元素の収支に大きく影響を与える反応についてもまだまだ取り組まれていないものも多く、当面は本稿で紹介した生物源／無機炭酸塩の生成過程や各化学反応素過程における同位体分別、地質学的試料における同位体比変動幅など現生の化学反応における同位体比と諸現象の関わりを詳細に検討する必要がある。このためには、同位体比の測定精度と感度を向上させることはもとより、室内実験のデータに基づく同位体効果の理論においてもさらなる進展を期待する。今後も現生のフィールド試料と室内実験の双方からカルシウム・マグネシウムの同位体分別の把握に取り組むことが必要である。

謝 辞

本論を報告するにあたり、川幡穂高教授には研究にに取り組む機会と多くのモチベーションを与えていただいた。東京大学大気海洋研究所・黒柳あずみ博士、井上麻夕里助教、産業技術総合研究所・山岡香子博士からは本稿に明敏なご助言・ご指摘をいただいた。海洋研究開発機構・石川剛志博士、産業技術総合研究所・鈴木淳博士、立教大学・岩崎望教授には研究を進めるにあたり多大な支援を頂いた。マリンワークジャパン・松岡淳博士、永石一弥博士には分析全般にわたって支援して頂いた。海洋研究開発機構・豊福高志博士、大河内直彦博士には大変有意義なご討論・ご助言を頂いた。また学習院大学・大野剛博士には査読にあたり多くの建設的なご意見、ご指摘をいただいた。以上の方々にここでお礼申し上げます。

引用文献

- Anderson, O. R. and Faber, W. W. (1984) An estimation of the calcium carbonate deposition rate in a planktonic foraminifera *Globigerinoides sacculifer* using ^{45}Ca as a tracer: a recommended procedure for improved accuracy. *Journal of Foraminiferal Research.*, **14**, 303–308.
- Beand, B. L. and Johnson, C. M. (2004) Fe isotope variations in the modern and ancient earth and other planetary bodies. In: *Geochemistry of Nontraditional Stable Isotopes* (eds. C. M. Johnson, B. B. L. and Albarede, F.), Mineralogical Society of America, Geochemical Society, pp. 319–357.
- Bentov, S. and Erez, J. (2006) Impact of biomineralization processes on the Mg content of foraminiferal shells: a biological perspective. *Geochemistry Geophysics. Geosystems*, **7**, doi: 10.1029/2005 GC001015.
- Bigeleisen, J. and Mayer, M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *Journal*

- of *Chemical Physics*, **15**, 261–267.
- Böhm, F., Gussone, N., Eisenhauer, A., Dullo, W. -C., Reynaud, S. and Payton, A. (2006) Calcium isotope fractionation in modern scleractinian corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 4452–4462.
- Chang, V. T. -C., Makishima, A., Belshaw, N. S. and O’Nions, R. K. (2003) Purification of Mg from low-Mg biogenic carbonates for isotope ratio determination using multiple collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**, 296–301.
- Chang, T. C., Williams, R. J. P., Makishima, A., Belshaw, N. S. and O’Nions, R. K. (2004) Mg and Ca isotope fractionation during CaCO₃ biomineralization. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **323**, 79–85.
- de Laeter, J. R., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R. and Taylor, P. D. P. (2003) Atomic weights of the elements: Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **75**, 683–800.
- DeLaRocha, C. L. and DePaolo, D. J. (2000) Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the cenozoic. *Science*, **289**, 1176–1178.
- DePaolo, D. J. (2004) Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes. In: *Geochemistry of Nontraditional Stable Isotopes* (eds. C. M. Johnson, B. B. L. and Albarede, F.), Mineralogical Society of America, Geochemical Society, pp. 255–288.
- de Villiers, S., Dickson, J. A. D. and Ellam, R. M. (2005) The composition of the continental river weathering flux deduced from seawater Mg isotopes. *Chemical Geology*, **216**, 133–142.
- Farkas, J., Böhm, F., Wallmann, K., Blenkinsop, J., Eisenhauer, A., van Geldern R., Munnecke, A., Voigt, S. and Veizer, J. (2007) Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 5117–5134.
- Fietzke, J., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bock, B., Liebetrau, V., Nägler, Th. F., Spero, H. J., Bijma, J. and Dullo, C. (2004) Direct measurement of ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca ratios by MC-ICP-MS using the cool plasma technique. *Chemical Geology*, **206**, 11–20.
- Fietzke, J. and Eisenhauer, A. (2006) Determination of temperature-dependent stable strontium isotope (⁸⁸Sr/⁸⁶Sr) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS. *Geochemistry Geophysics. Geosystems*, **7**, doi: 10.1029/2006GC001243.
- Foster, G. L., Pogge von Strandmann, P. A. E. and Rae, J. W. B. (2010) Boron and magnesium isotopic composition of seawater. *Geochemistry Geophysics. Geosystems*, **11**, doi: 10.1029/2010GC003201.
- Galy, A., Belshaw, N. S., Halicz, L. and O’Nions, R. K. (2001) High-precision measurement of magnesium isotopes by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **208**, 89–98.
- Galy, A., Bar-Matthews, M., Halicz, L. and O’Nions, R. K. (2002) Mg isotopic composition of carbonate: insight from speleothem formation. *Earth and Planetary Science Letters*, **201**, 105–115.
- Galy, A., Yoffie, O., Janney, P. E., Williams, R. W. Cloquet, C., Alard, O., Haliz, L., Wadhwa, M., Hutcheon, I. D., Ramon, E. and Carignan, J. (2003) Magnesium isotope heterogeneity of the isotopic standard SRM 980 and new reference materials for magnesium-isotope-ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**, 1352–1356.
- Gussone, N., Eisenhauer, A., Heuser, A., Dietzel, M., Bock, B., Böhm, F., Spero, H. J., Lea, D. W., Bijma, J. and Nagler, F. (2003) Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 1375–1382.
- Gussone, N., Böhm, F., Eisenhauer, A., Dietzel, M., Heuser, A., Teichert, B. M. A., Reitner, J., Worheide, G. and Dullo, W. C. (2005) Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 4485–4494.
- Gussone, N., Langer, G., Geisen, M., Steel, B. A. and Riebesell, U. (2007) Calcium isotope fractionation in coccoliths of cultured *Calcidiscus leptoporus*, *Helicosphaera carteri*, *Syracosphaera pulchra* and *Umbilicosphaera foliosa*. *Earth and Planetary Science Letters*, **260**, 505–515.
- Gussone, N., Hönisch, B., Heuser, A., Eisenhauer, A., Spindler, M. and Hemleben, C. (2009) A critical evaluation of calcium isotope ratios in tests of planktonic foraminifera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 7241–7255.
- Halicz, L., Galy, A., Belshaw, N. S. and O’Nions, R. K. (1999) High-precision measurement of calcium isotopes in carbonates and related materials by multiple-collector ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14**, 1835–1838.
- Halliday, A. N., Lee, D. C., Christensen, J. N., Rehkämper, M., Yi, W., Luo, X., Hall, C. M., Ballentine, C. J., Pettke, T. and Stirling, C. (1998) Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 919–940.
- Hardie, L. (1996) Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m. y. *Geology*, **24**, 279–283.
- Hemleben, C., Spindler, M., Breiting, I. and Ott, R. (1987) Morphological and physiological responses of *Globigerinoides sacculifer* (Brady) under varying laboratory conditions. *Marine Micropaleontology*, **12**, 305–324.

- Heuser, A., Eisenhauer, A., Gussone, N., Bocka, B., Hansen, B. T. and Nägler, Th. F. (2002) Measurement of calcium isotopes ($\delta^{44}\text{Ca}$) using a multicollector TIMS technique. *International Journal of Mass Spectrometry*, **220**, 387–399.
- Hippler, D., Schmitt, A. -D., Gussone, N., Heuser, A., Stille, P., Eisenhauer, A. and Nägler, T. (2003) Ca isotopic composition of various standards and seawater. *Geostandards Newsletters*, **27**, 13–19.
- Hippler, D., Eisenhauer, A. and Nägler, Th. F. (2006) Tropical SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140 ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 90–100.
- Hippler, D., Kozdon, R., Darling, K. F., Eisenhauer, A. and Nägler, Th. F. (2009) Calcium isotopic composition of high-latitude proxy carrier. *Neogloboquadrina pachyderma* (sin.). *Biogeosciences*, **6**, 1–14.
- Houk, R. S., Fassal, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L. and Taylor, C. E. (1980) Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Analytical Chemistry*, **52**, 2283–2289.
- Huang, F., Glessner, J., Ianno, A., Lundstrom, C. and Zhang, Z. (2009) Magnesium isotopic composition of igneous rock standards measured by MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, **268**, 15–23.
- Immenhauser, A., Buhl, D., Richter, D., Niedermayr, A., Riechelmann, D., Dietzel, M. and Schulte, U. (2010) Magnesium-isotope fractionation during low-Mg calcite precipitation in a limestone cave -Field study and experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 4346–4364.
- Johnson, T. M. and Bullen, T. D. (2004) Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments. In: *Geochemistry of Nontraditional Stable Isotopes* (eds. C. M. Johnson, B. B. L. and Albarede, F.), Mineralogical Society of America, Geochemical Society, pp. 289–317.
- Langer, G., Gussone, N., Nehrke, G., Riebesell, U., Eisenhauer, A. and Thoms, S. (2007) Calcium isotope fractionation during coccolith formation in *Emiliania huxleyi*: Independence of growth and calcification rate. *Geochemistry Geophysics. Geosystems*, **8**, doi: 10.1029/2006GC001422.
- Lemarchand, D., Wasserburg, G. J. and Papanastassiou, D. A. (2004) Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 4665–4678.
- Markus, Y. (2009) Effects of ions on the structure of water: structure making and breaking. *Chemical Reviews*, **109**, 1346–1370.
- McConnaughey, T. (1989) ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonate: 2. In vitro simulation of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 163–171.
- Mucci, A. and Morse, J. W. (1983) The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 217–233.
- Nägler, Th. F., Eisenhauer, A., Muller, A., Hemleben, C. and Kramers, J. (2000) The $\delta^{44}\text{Ca}$ -temperature calibration on fossil and cultured *Globigerinoides sacculifer*: New tool for reconstruction of past sea surface temperature. *Geochemistry Geophysics. Geosystems*, **1**, doi: 10.1029/2000GC000091.
- 大谷栄治 (2005) 地球内部の岩石鉱物. 地学雑誌, **114**, 338–349.
- 大野剛・平田岳史 (2004) 誘導結合プラズマ質量分析法における元素定量及び同位体分析技術の進歩とその地球化学への応用. 分析化学, **53**, 631–644.
- Platzner, T. I., Segal, I. and Halicz, L. (2008) Selected isotope ratio measurement of light metallic elements (Li, Mg, Ca, and Cu) by multiple collector ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **390**, 441–450.
- Pogge von Strandmann, P. A. E. (2008) Precise magnesium isotope measurements in core top planktic and benthic foraminifera. *Geochemistry Geophysics. Geosystems*, **9**, Q12015, doi: 10.1029/2008GC002209.
- Ra, K., Kitagawa, H. and Shiraiwa, Y. (2010) Mg isotopes and Mg/Ca values of coccoliths from cultured specimens of the species *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa oceanica*. *Marine Micropaleontology*, **77**, 119–124.
- Reeder, R. J. (1983) Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Reviews in Mineralogy*, **11**, 1–47.
- Rüggeberg, A., Fietzke, J., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Dullo, W. -C. and Freiwald, A. (2008) Stable strontium isotopes ($\delta^{87}\text{Sr}$) in cold-water corals -A new proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, **269**, 570–575.
- Siebert, C., Nägler, T. F., von Blanckenburg, F. and Kramers, J. D. (2003) Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters*, **211**, 159–171.
- Tanimizu, M. (2008) Determination of Mg isotopic composition of seawater with rapid Mg purification. *Journal of Nuclear Science and Technology*, Supplement **6**, 51–54.
- Tipper, E. T., Bickle, M. J., Galy, A., West, A. J., Pomies, C. and Chapman, H. J. (2006a) The short term sensitivity of carbonates and silicate weathering fluxes: insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 2737–2754.
- Tipper, E. T., Galy, A. and Bickle, M. J. (2006b) Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: implications for the oceanic Ca cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, **247**, 267–279.
- Urey, H. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562–581.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn,

- F., Carden, G. A. F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, Ch., Pawellek, F., Podlaha, O. and Strauss, H. (1999) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**, 59–88.
- von Allmen, K., Nägler, Th. F., Pettke, T., Hippler, D., Griesshaber, E., Logan, A., Eisenhauer, A. and Samankassou, E. (2010) Stable isotope profiles (Ca, O, C) through modern brachiopod shells of *T. septentrionalis* and *G. vitreus*: Implications for calcium isotope paleo-ocean chemistry. *Chemical Geology*, **269**, 210–219.
- Wieser, M. E., Buhl, D., Boumana, C. and Schwieters, J. (2004) High precision calcium isotope ratio measurements using a magnetic sector multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**, 844–851.
- 山本和幸・井龍康文・山田努 (2006) 古環境指標としての腕足動物殻の炭素・酸素同位体組成の有用性. 地球化学, **40**, 287–300.
- Young, E. D. and Galy, A. (2004) The isotope geochemistry and cosmochemistry of magnesium. In: *Geochemistry of Nontraditional Stable Isotopes* (eds. C. M. Johnson, B. B. L., and F. Albarede), Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 197–230.
- Yoshimura, T., Tanimizu, M., Inoue, M., Suzuki, A., Iwasaki, N. and Kawahata, H. (2011) Mg isotope fractionation in biogenic carbonates of deep-sea coral, benthic foraminifera and hermatypic coral. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **401**, 2755–2769, doi: 10.1007/s 00216-011-5264-0.
- Zheng, Y. F. (1999) Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, **33**, 109–126.
- Zhu, P. and MacDougall, J. D. (1998) Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 1691–1698.

Ca and Mg stable isotope fractionation in calcium carbonate

Toshihiro YOSHIMURA* and Masaharu TANIMIZU**

* Graduate School of Frontier Sciences & Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo; Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8564, Japan

** Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology Monobe-Otsu 200, Nankoku, Kochi 783-8502, Japan

Variations in Mg and Ca stable isotope ratios provide constraints on a variety of geological and biogeochemical processes. Recent improvements in thermal and plasma mass spectrometry have allowed the precise measurement of small differences in Ca and Mg isotopic compositions in CaCO_3 , and consequently, their isotopic fractionation has been considered to have complementary information regarding marine temperature reconstructed from conventional proxies. These new tools can provide an opportunity to refine a biological control during biomineralization processes, which is critical for improvement of biological proxies. Studies on isotopic fractionation of marine CaCO_3 have been also performed to investigate past changes in marine Ca and Mg budgets that are controlled, for example, by continental weathering, mid-ocean ridge spreading rate, carbonate sedimentation, and dolomitization. Therefore, marine Ca and Mg isotope ratios play important roles to understand global Ca and Mg cycles and it is suggested that these cycles are likely related to climate change. This article reviews present knowledge and the potential of Ca and Mg isotope ratios in biogenic and inorganic CaCO_3 for reconstructing seawater temperature and isotope ratios in the oceans over geologic past.

Key words: Calcium carbonate, Isotope fractionation, Paleoenvironmental proxy, Proxy development