

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

鈴木 淳¹⁾

1. はじめに

熱帯から亜熱帯にかけて広く分布するサンゴ骨格の年輪を用いて、過去の長期間にわたる気候変動を復元しようとする試みが注目を集めている。「サンゴ骨格気候学」と呼ばれるこの手法は、炭酸カルシウムからなる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を高精度の古水温計あるいは古塩分計として利用しようとするものである(鈴木ほか, 1999)。

ところが、近年、同位体地球化学の常識を大きく書き換える発見が報告された。これは有孔虫の炭酸塩殻の酸素同位体比が、海水のpHの影響を大きく受けているというものである(Spero *et al.*, 1997)。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安定同位体比の解釈に再考を迫るものである(川幡, 2002)。同じ炭酸カルシウムからなるサンゴ骨格の場合にも同様の効果が予想され、特にサンゴ礁の場合は活発な光合成の影響によって海水のpHの変動幅が大きいため(Suzuki *et al.*, 1995)、その影響が注目される。

実は、サンゴ骨格の安定同位体比について、水温や水の同位体比組成以外の要因が作用しているのではないかとする指摘は従来から存在する。その中でも、1989年に発表されたMcConnaughey (1989a)のモデルは、炭酸塩生物殻にみられる平衡からのずれを速度論的同位体効果と代謝による効果の組み合わせで統一的に解釈しようとするものであり、その妥当性に関心が寄せられている。本小論では、サンゴ骨格を中心に、炭酸塩骨格の酸素・炭素同位体比がどのような機構に規定されているのか、最近の研究も紹介しながら解説する。

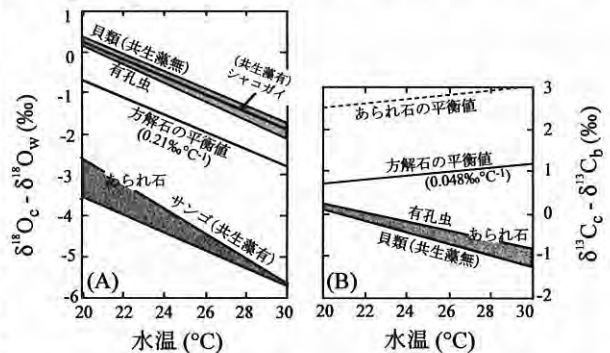
2. 炭酸塩生成における酸素と炭素の同位体平衡

生物殻を構成する炭酸塩にはあられ石と方解石の2種類の結晶形が存在する。地球表層の温度圧力条件下では方解石のほうが安定であるが、サンゴをはじめ多くの生物が、高温高压で安定な結晶形であるあられ石の骨格を生成する。溶液から同位体平衡が達成された状態で方解石が析出する場合、その方解石結晶と溶液の同位体平衡の関係は、温度T(°C)の関数として、酸素・炭素それぞれについて次式で記述される(第1図)。

$$\text{酸素: } \delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w = 21.9 - 3.16(31.1 + T)^{0.5} \quad (1)$$

$$\text{炭素: } \delta^{13}\text{O}_c - \delta^{13}\text{C}_b = -0.30 + 0.05T \quad (2)$$

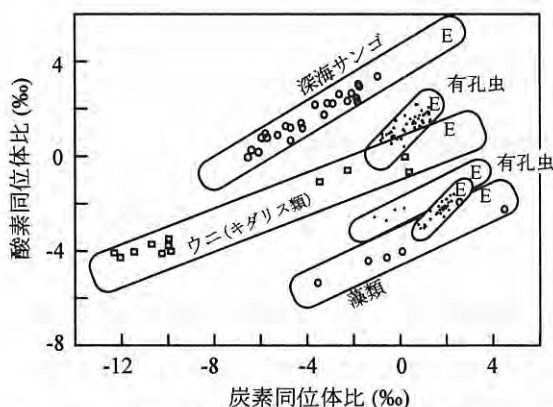
酸素同位体比については、骨格の酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}_c$)と溶液中の水の酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}_w$)との差が水温に依存し、直線近似した場合の係数はお



第1図 酸素(A)と炭素(B)についての安定同位体分別効果の温度依存性。Aharon (1991)を一部改変。無機合成された方解石とあられ石のほか、有孔虫、共生藻を持たない貝類と共生藻を有する貝類(シャコガイ)、サンゴから測定されたデータが示されている。あられ石の炭素同位体比の温度依存性については、方解石の値(Salomons and Mook, 1986)との一般的な差(1.4‰; Turner, 1982)を差し引いて求めた。同位体比の表記法については本文参照。

1) 産総研 海洋資源環境研究部門

キーワード: サンゴ骨格, 酸素同位体比, 炭素同位体比, 速度論的同位体効果, 動的同位体効果, 光合成, 石灰化



第2図 各種海棲生物の炭酸塩殻にみられる酸素・炭素同位体比パターン (MaConnaughey, 1989a)。「E」は海水温と塩分から推定される炭酸塩の平衡状態下での同位体比。深海サンゴと一部の藻類を除いて方解石である。各種生物の種名は以下の通り。深海サンゴ: *Bathypsammia tintinnulabulum*, ウニ: 種名未詳, 半外洋性浮遊性有孔虫: *Globorotalia truncatulinoides*, 底生有孔虫: *Sorites marginalis*, サンゴ礁底生有孔虫: 種名未詳, 藻類: *Halimeda*, *Udotea*, *Goniolithon*, *Amphiroa* spp. 有孔虫と藻類は同一個体群中の各個体の値を示し, 一方, 深海サンゴ及びウニは一個体の各部の測定値である。

よそ $0.21\text{‰}\text{°C}^{-1}$ である (O'Neil *et al.* (1969) ; 同位体比表記法や標準物質の詳細については鈴木ほか (2000) を参照されたい)。一方, 炭素同位体比の平衡も温度に依存し, 骨格の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}_c$) は, 溶液中の炭酸水素イオン (溶存二酸化炭素の大部分を占める) の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}_b$) に比べて, $0.048\text{‰}\text{°C}^{-1}$ だけ ^{13}C に富むことが知られている (Salomons and Mook, 1986)。炭素同位体比の温度依存性は酸素同位体比に比べて小さいため, 一般には無視されることが多い。

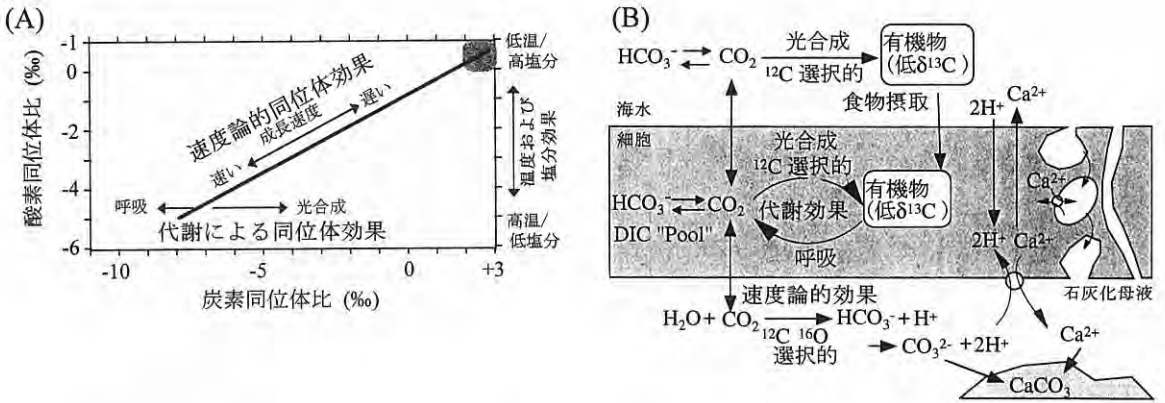
すべての生物の骨格や殻が同位体平衡で生成されるわけではないことが従来から指摘されている。第2図に浅海域の生物群を中心に, 骨格の酸素・炭素同位体比の範囲を示した。図中には水温や塩分等のデータから推定された炭酸塩の同位体平衡値も示されている。浮遊性有孔虫は同位体平衡に比較的近いが, ウニ, 石灰藻類などは, 酸素・炭素とも平衡状態から大きく外れた同位体比を持っていることが分かる。そして平衡から大きく外れるものの代表例はサンゴの骨格である。サンゴ骨格の

同位体比は周囲の海水の状態から予想される平衡値から酸素について $-3.4\sim-3.7\text{‰}$, 炭素についても約 4‰ の大きなずれを示し, 一般に「生物学的な効果」(vital effect) と呼ばれている。

炭酸殻の酸素同位体比について, 初期の研究では, 代謝の影響が見られるとする報告 (Emiliani *et al.*, 1978) があるが, これは骨格の成長線構造への配慮が不十分なバルクでの測定に基づくもので, 現在では誤った解釈と考えられている。Fairbanks and Dodge (1979) は, サンゴ骨格の酸素同位体比が水深に依存しないことを示した。水深によるサンゴ-共生藻系の代謝は変化するが, 骨格の酸素同位体比はサンゴの代謝にほとんど影響されないことを示すものである。その後, 各種の微小試料採取技術を用いて月単位の分解能を有する測定が行われ, 最近ではより精密な検討が可能になってきている。サンゴ骨格の酸素同位体比については, 水温と骨格の同位体比との間には, 平衡状態で生成したあられ石結晶の示す温度依存性に近い $0.17\sim 0.23\text{‰}\text{°C}^{-1}$ の傾きで安定した関係が存在する (たとえば Suzuki *et al.*, 1999)。サンゴ骨格の酸素同位体比が生物学的効果によって平衡値からずれているとしても, 温度係数が水深や季節に依存しなければ, 古水温計としては有用である。降水や湧昇に伴う海水の酸素同位体比の変動が小さい海域では $\pm 0.3\text{°C}$ の精度で水温を知ることができるとされている (鈴木ほか, 1999)。

3. 骨格の炭素同位体比の規定要因

Fairbanks and Dodge (1979) は, Land *et al.* (1975) のデータを再解釈し, 炭素同位体比については, 骨格の炭素同位体比に光量との関係があることを見出した。すなわち, 水面から指数関数的に減少する光量に比例する形で, 骨格のバルクでの炭素同位体比値も -0.5‰ から -3.0‰ (水深 30m) に減少する。さらに大西洋種のサンゴ *Montastrea annularis* の炭素同位体比が雲量の小さくなる (日射が大きくなる) 夏に極大値をもつ年周変動を示し, 光合成が骨格の炭素同位体比を増加させることが明らかとなった。光合成が活発になると有機物合成には軽い ^{12}C が選択的に取り込まれ, 体内の溶存二酸化炭素プール (DIC pool) の同位体比が相対



第3図 (A) 生物炭酸塩殻に見られる同位体分別効果についての模式図。McConnaughey (1989a) を一部改変。(B) 炭酸塩殻の生成に関する、海水と細胞、石灰化の母液の間の物質輸送の説明図。McConnaughey (1989b) および McConnaughey *et al.* (1997) を一部改変。詳細は本文を参照のこと。酵素の一種、カルシウムATPアーゼ (Ca^{2+} -ATPase; カルシウム-アデノシン三リン酸フォスファターゼ) が細胞膜を經由してカルシウムイオンを外部から石灰化が生じる部位に輸送しており、同時に水素イオンが外部に排出されている。この酵素の働きにより石灰化母液のpHと Ca^{2+} 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。一部のカルシウムイオンと炭酸イオンは液胞などを經由して石灰化部位に直接もたらされることもある。

的に重くなる(第3図B)。この結果、石灰化の母液の組成も変化して、重い炭素同位体比をもつ骨格が析出すると考えられている。この骨格 ^{13}C -光量モデル (skeletal ^{13}C - insolation model) は、その後も世界各地から観察例が報告されている。

Pätzold (1984) は、フィリピン・セブ島のハマサンゴ骨格について炭素同位体比と酸素同位体比の極値に1ヶ月の位相差(ラグ)があることを見出した。この地域では、雲量の最低値は3月あるいは4月で、最高水温は2月に観測される。同位体比記録に見られる位相差はこの時間差に対応すると解釈された。琉球列島でも、最高水温と最大日射量の時間差1~2ヶ月のずれが同位体記録にも捉えられており、サンゴ骨格の炭素同位体比が感度の高い光量計となりうる可能性を示唆する (Suzuki *et al.*, 1999)。

サンゴ骨格の炭素同位体比については、日射量に連動した代謝の効果以外にも、支配要因として、生殖活動や産卵 (Gagan *et al.*, 1996)、群体の表面形状 (Cohen and Hart, 1997)、捕食と共生藻生産物への依存比率 (Felis *et al.*, 1998) なども影響していると考えられている。

4. 速度論的同位体効果とは?

McConnaughey (1989a) は、炭酸塩生物殻にみ

られる平衡からのずれを、光合成・呼吸の代謝による効果に加えて、速度論的同位体効果の概念を導入して統一的に解釈しようとするモデルを提案した。第3図Aはその同位体比効果を模式的に示したものである。前節でみてきたように、光合成など代謝による影響は専ら炭素同位体比に現れ、光合成が活発になる程、骨格の炭素同位体比は大きくなる傾向が一般的である。一方、速度論的同位体効果は、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を持ち、骨格成長が速い程、生成する炭酸カルシウムの同位体比は平衡値から、より軽いほうにシフトする。

さて、一般にはなじみが薄い「速度論的同位体効果」とはどのようなものであろうか? 速度論的同位体効果は、英語ではkinetic isotope effectと呼ばれ、日本語では反応速度同位体効果、あるいは動的同位体効果とも呼ばれる。

これは、簡単にいうと、析出する結晶と周囲の溶液の間に同位体平衡が成立していない状況で見られる同位体分別効果を指している。このような効果は、結晶の生成速度が速く、また、材料の一部分だけが析出するような状況で、そして一方方向の反応だけが選択的に進む際に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 ($H_2^{16}O$) のほうが蒸発しやすく、その結果として、蒸発が盛んな海域の酸素同位体比が重くなるのは、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反応や細胞内での化学反応でもこの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。

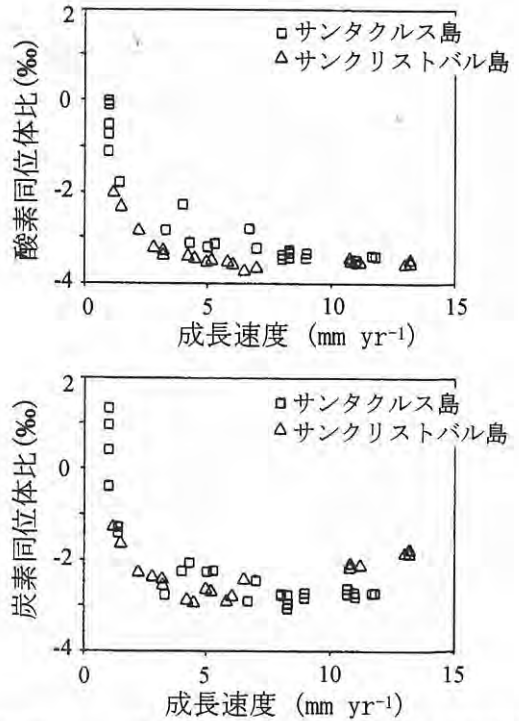
二酸化炭素ガス (CO_2) を例に上げてより定量的な解説を試みよう。このガスのなかで自由に飛び回っている二酸化炭素分子が持つ運動エネルギー (Kinetic energy; E) はみな等しく次式で表される。

$$E = 1/2 mv^2 \quad (3)$$

ここで、 m は分子量、 v は分子の速度である。このとき、ガスの中で $^{12}C^{16}O_2$ (分子量 44) と $^{13}C^{16}O_2$ (分子量 45) の 2 つの分子に注目すると、双方の分子とも同じ運動エネルギーを持っているため、その速度の比は $(45/44)^{1/2}$ 、すなわち 1.011 となる。つまり、軽い $^{12}C^{16}O_2$ 分子のほうが $^{13}C^{16}O_2$ 分子よりも約 1.1% (あるいは 11%) 速く移動することが可能で、化学反応が起きている場所にもより速く、より多く到達できることになる。他の気体分子が存在しているような状況では、衝突や分子間力の効果によって両者の差は小さくなるが、それでも空気中の場合、0.4% (あるいは 4%) の同位体分別効果が生じることが知られている。速度の差は分子量の違いに起因するので、炭素だけではなく酸素同位体にも同時に同位体分別効果が生じるのが速度論的同位体効果の特徴である。

McConnaughey (1989a) は、速度論的同位体効果が顕著に現れている例として 2 つの現象を紹介している。まず、コモンスコロサンゴ (*Pavona clavus*) 群体の表面に沿って骨格を分析したところ、群体上部の日射の良好で骨格成長が速い部位に比べて、群体側面の成長速度が遅い部分では酸素・炭素ともに同位体比が大きくなる傾向が認められた (第 4 図)。年間の骨格成長速度が 2mm yr^{-1} を下回ると平衡点に向かって大きくシフトして行く。これは、骨格の形成速度と同位体比のシフトが明瞭に対応している例であり、速度論的同位体効果の典型例と言えよう。

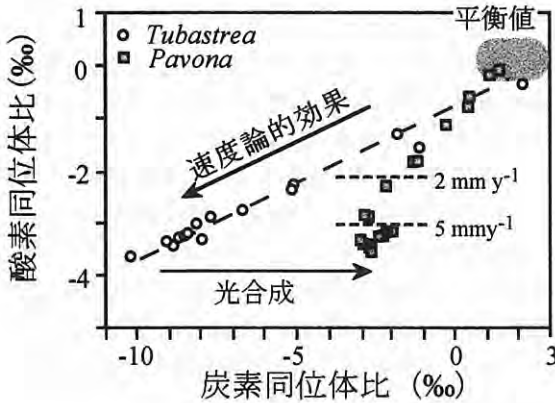
2 つめの例は、共生藻を持つコモンスコロサンゴと共生藻を持たないサンゴの一種であるイボヤギ (*Tubastrea* sp.) の骨格の同位体比の比較である (第 5 図)。この 2 つの群体はともにガラパゴス諸島



第4図 サンゴ骨格の酸素・同位体比と骨格の成長速度の関係 (McConnaughey, 1989a)。骨格成長速度が 2mm yr^{-1} 以下になると炭素・酸素同位体比が平衡値に近づくことが示されており、速度論的同位体効果が顕著に現われている例である。図中には東部赤道太平洋ガラパゴス諸島の 2 ヶ所 (サンタクルス島およびサンクリストバル島) から採取されたコモンスコロサンゴ (*Pavona clavus*) の値が示されている。

から採取されたものであるが、イボヤギは平衡値から酸素・炭素がともに軽くなる方向に直線的にプロットされる。一方、シコロサンゴは酸素同位体比の範囲はイボヤギと変わらないものの、炭素同位体比が大きくなる方向にシフトしている。共生藻を持たないイボヤギの同位体比分布は明らかに速度論的同位体効果の卓越を示唆し、光合成をするシコロサンゴの炭素同位体比のシフトは代謝による同位体効果によるものと考えられる。

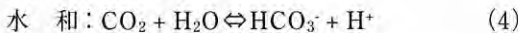
速度論的同位体効果は、各種海棲生物の炭酸塩殻の酸素・炭素同位体比の範囲を示した第 2 図にも見出すことができる (McConnaughey, 1989a)。各々の生物群の同位体比は、推定される平衡値から酸素、炭素同位体比がともに減少する傾向を示しながら直線的な分布を示している。また、生物群



第5図 ガラパゴス諸島から採取された共生藻を持つコモンシコロサンゴと共生藻を持たないのイボヤギの一種 (*Tubastrea* sp.) の骨格の同位体比の比較 (McConnaughey, 1989a).

によって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。

石灰化生物の炭酸カルシウム形成に伴う物質の代謝についての模式図を第3図Bに示した。生物の体外から二酸化炭素 (CO_2) が細胞膜を浸透・拡散して石灰化の母液にもたらされる。速度論的同位体効果が現れるのは、この二酸化炭素から、水和 (hydration) あるいは水酸化 (hydroxylation) によって炭酸水素イオン (HCO_3^-) が生成する反応とその逆反応である。



細胞膜は分子状二酸化炭素に対しては高い透過性を持つが、水和・解離して生成した炭酸種イオンを容易には透過させない。炭酸カルシウムの生成がゆっくり進む場合には、石灰化の母液中の炭酸種も細胞内の二酸化炭素と同位体平衡に近づくが、結晶の生成が速い場合には、平衡値から大きく離れた組成を持つ骨格が生成されることになる。

McConnaughey (1989b) は、簡単な実験系を用いて速度論的同位体効果の再現実験を行い、共生藻を持たないサンゴであるイボヤギの骨格に見られるのとほぼ同様の $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta\delta^{13}\text{C}$ 値が得られることを報告している。

5. 速度論的效果と代謝シグナルの分離

McConnaughey (1989a) により提示されたモデ

ルは、発表後10年を経過して、多くの研究によりその妥当性が検証・支持されている。McConnaughey et al. (1997) は、サンゴなどの海棲生物のみならず淡水生物や陸棲生物、化学合成栄養生物やメタン栄養生物の殻の炭素同位体比について代謝による同位体分別効果を検討した。カタツムリなど陸棲生物殻の炭素同位体比が一般に軽いのは、周囲の CO_2/O_2 比が低い、すなわち二酸化炭素が少ない環境にいるため、呼吸起源の二酸化炭素 (炭素同位体比が軽い) を細胞内に貯える傾向が強くと、その結果として骨格の同位体比が軽くなるかと考えている。一方、造礁サンゴの石灰化は光合成が活発な昼に起こるので、呼吸の影響よりも光合成の効果が勝り、炭素同位体比が重くなる方向にシフトすると考えた。

Heikoop et al. (2000) は、サンゴ骨格の炭素同位体比を光合成活性あるいは光量の高精度指標として使うことが一般に難しいのは、速度論的同位体効果によるものと考え、この効果を次の関係式で補正することを提唱した。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{transformed}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{original}} - 3(\delta^{13}\text{O}_{\text{original}} - \delta^{13}\text{O}_{\text{average}}) \quad (6)$$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{original}}$, $\delta^{13}\text{O}_{\text{original}}$ はそれぞれ骨格の炭素・酸素同位体比, $\delta^{13}\text{O}_{\text{average}}$ は骨格の酸素同位体比の平均, $\delta^{13}\text{C}_{\text{transformed}}$ は速度論的同位体効果が除去された値である。ここでは、過去の研究を検討して $\Delta\delta^{18}\text{O}/\Delta\delta^{13}\text{C}$ 値として0.33を採用している。東アフリカとジャマイカ産のサンゴ試料にこの関係式を適用したところ、元データでは有意な関係が認められなかった骨格の炭素同位体比と光量、さらには軟体部の炭素同位体比との相関関係が明瞭になってきた。この関係式による変換は炭素同位体比の値を大きく変え、骨格の炭素同位体比曲線の波形を大きく変形させる。サンゴ骨格の炭素同位体比の解釈を巡って、いままで多くの議論が行われてきたが、相互に矛盾する仮説の是非は、この変換式を適用することによって、単純かつ一般的な法則が見い出されることが予想される。

6. サンゴ白化現象の骨格記録

最後に速度論的同位体効果と代謝効果の概念を用いた実際の検討例を紹介しよう。1998年の

夏、琉球列島において、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。サンゴは、30℃から33℃に達するような高温や強い紫外線にさらされると、サンゴと共生藻の共生関係が壊れて、サンゴが共生藻を放出してしまう。サンゴの軟体部はもともと無色透明なので、共生藻が抜け出してしまったサンゴは、骨格が透けて見え、鮮やかな白色を呈する。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って、白化が長期にわたれば死滅してしまう。

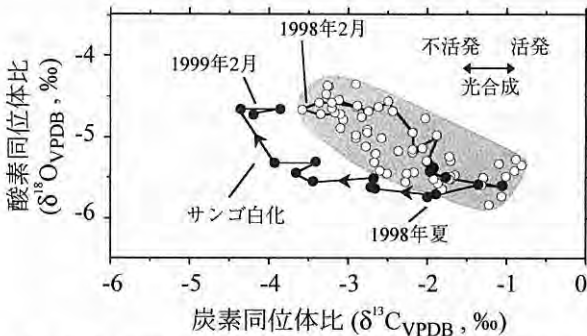
約4ヶ月間の白化から回復した部分のハマサンゴ骨格を1999年2月に採取し、群体表面から18mmまでの骨格の酸素および炭素同位体比の分析を行った(Suzuki *et al.*, 2000; 鈴木・川幡, 2000)。骨格の酸素同位体比と炭素同位体比は逆相関関係を示すが、これは石垣島のサンゴに一般的に認められる関係である(Suzuki *et al.*, 1999, 2001)。炭素同位体比は光合成活性に強く規定されており、日射量が多い夏に大きな同位体比を示すことによる。この骨格は通常半年で約7mm成長しているが、白化した1998年夏から1999年初めの冬にかけての成長はわずか2mmであった。これは、白化によって骨格形成が阻害されたためと考えられるが、この成長速度の低減によって速度論的同位体効果

は現れるであろうか？ 第6図によると、白化を呈した1998年の夏から冬にかけて、骨格の炭素同位体比が通常の変動範囲を越えて減少した値を示す。これは白化に伴う共生藻の喪失によって光合成による代謝効果が無くなったことによると考えられる。石垣島の白化サンゴ試料には代謝効果の消失のみが認められたが、一方、オーストラリア・グレートバリアリーフから採取された白化サンゴ試料には速度論的同位体効果によると思われる特徴が得られており、今後の詳しい検討が必要である(Suzuki *et al.*, 印刷中)。

7. 今後の課題

長尺のサンゴ骨格試料を用いて過去の気候変動を復元しようとする試みは、今後も盛んに行われていくであろう。その際、骨格の成長速度が時間とともに変化したり、また季節変化を示すことがある。特に、サンゴ礁分布域の限界域に近いところから採取されるサンゴ骨格は、成長が低温期に停止していることが知られている(Fallon *et al.*, 1999)。成長速度が低下した部分の骨格の酸素・炭素同位体比は、古気候情報として重要な水温や塩分の影響以外に速度論的同位体効果が顕著に現われている可能性が考えられる。速度論的同位体効果について事例を収集比較し、その現象の一般性や多様性などを解明する必要がある。Heikoop *et al.* (2000)が先鞭を付けた同位体効果の補正方法は、いくつかの変法の開発や応用が可能と思われる。冒頭で紹介した有孔虫の炭酸塩殻の酸素同位体比が海水のpH(より正確には、炭酸イオン濃度)の影響を受けるとする報告(Spero *et al.*, 1997)も、二酸化炭素の水和や水酸化により炭酸水素イオンが生成する際の反応速度がpH依存性を持つためと解釈されている(Spero *et al.*, 1997)。今後、速度論的同位体効果についての理解を深めることは、サンゴ年輪気候学のさらなる発展にとっても重要なステップとなろう。

謝辞：産業技術総合研究所 川幡穂高博士には研究全般に渡り有益な御助言を頂いた。海洋科学技術センター小俣珠乃氏ならびに東北大学大学院井上麻夕里氏には原稿を読んで頂きコメントを頂いた。



第6図 白化現象によるサンゴ骨格の酸素・炭素同位体比の変化。1998年夏に琉球列島で大規模サンゴ白化現象が発生した際に、石垣島安良崎のサンゴ礁から採取されたハマサンゴの1997年から1999年2月までの3年間の記録をプロットしたもの。通常の変動範囲にハッチを施し、白化が生じた1998年の同位体比変化については軌跡を示した。1998年の夏、白化とともに骨格の炭素同位体比が大きくなる方向にシフトしており、この期間に光合成活性が大きく低減したことを示す。Suzuki *et al.* (2000)を改変。

た。本研究には、産業技術総合研究所運営交付金および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」の成果の一部である。

引用文献

- Aharon, P. (1991) : Recorders of reef environmental histories: Stable isotopes in corals, giant clams, and calcareous algae. *Coral Reefs*, 10, 71-90.
- Cohen, A. L. and Hart, S.R. (1997) : The effect of colony topography on climate signals in coral skeleton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3905-3912.
- Emiliani, C., Hudson, J.H. and George, R.Y. (1978) : Oxygen and carbon isotopic growth record in a reef coral from the Florida Keys and a deep-sea coral from Blake Plateau. *Science*, 202, 627-629.
- Fairbanks, R. G. and Dodge, R. E. (1979) : Annual periodicity of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in the coral *Montastrea annularis*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1009-1020.
- 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.
- Felis, T., Pätzold, J., Loya, Y. and Wefer, G. (1998) : Vertical water mass mixing and plankton blooms recorded in skeletal stable carbon isotopes of a Red Sea coral. *J. Geophys. Res.*, 103, 30731-30739.
- Gagan, M.K., Chivas, A.R. and Isdale, P.J. (1996) : Timing coral-based climatic histories using ^{13}C enrichments driven by synchronized spawning. *Geology*, 24, 1009-1012.
- Heikoop, J.M., Dunn, J.J., Risk, M.J., Schwarcz, H. P., McConnaughey, T. A. and Sandeman, L. M. (2000) : Separation of kinetic and metabolic isotope effects in carbon-13 records preserved in reef coral skeletons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 975-987
- 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*, no.567, 26-35.
- Land, L.S., Lang, J.C. and Smith, B.N. (1975) : Preliminary observations on the carbon isotopic composition of some reef corals and symbiotic zooxanthellae. *Limnol. Oceanogr.*, 20, 283-287.
- 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.A., Burdett, J., Whelan, J.F. and Paull, C.K. (1997) : Carbon isotopes in biological carbonates: Respiration and photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3, 611-622.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1969) : Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 5547-5558.
- Pätzold, J. (1984) : Growth rhythms recorded in stable Isotopes and density bands in the reef coral *Porites lobata* (Cebu, Philippines). *Coral Reefs*, 3, 87-90.
- Salomons, W. and Mook, W.G. (1986) : Isotope geochemistry of carbonates in the weathering zone. In: Fritz, P., Fontes, J. Ch. (eds) *Handbook of environmental isotope geochemistry*, vol.2, Elsevier, Amsterdam, pp 239-269.
- Spero, H.J., Bijima, J., Kea, D. and Bemis, B. (1997) : Wffect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature*, 390, 497-500.
- Suzuki, A., Nakamori, T. and Kayanne, H. (1995) : The Mechanism of production enhancement in coral reef carbonate systems: model and empirical results. *Sediment. Geol.*, 99, 259-280.
- 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.
- 鈴木 淳・川幡穂高 (2000) : 骨格の酸素・炭素同位体比分析によるサンゴ白化現象の解析. *Isotope News*, 2000年9月号, 2-5.
- 鈴木 淳・渡邊 剛・川幡穂高 (2000) : サンゴ骨格の酸素同位体比温度計. *月刊地球*, 22, 631-637.
- Suzuki, A., Yukino, I. and Kawahata, H. (1999) : Temperature-skeletal $\delta^{18}\text{O}$ relationship of *Porites australiensis* from Ishigaki Island, the Ryukyus, Japan. *Geochim. J.*, 33, 419-428.
- Suzuki, A., Gagan, M.K., Fabricius, K., Isdale, P.J., Yukino, I. and Kawahata, H. (印刷中) : Skeletal isotope microprofiles of growth perturbations in *Porites* corals during the 1997-1998 mass bleaching event. *Coral Reefs*.
- Suzuki, A., Kawahata, H., Tanimoto, Y., Tsukamoto, H., Gupta LP. and Yukino, I. (2000) : Skeletal isotopic record of a *Porites* coral during the 1998 mass bleaching event. *Geochim. J.*, 34, 321-329.
- 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.
- Turner, J.V. (1982) : Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochim. Cosmochem. Acta*, 46, 1183-1191.

SUZUKI Atsushi (2003) : Metabolic and kinetic isotope effects on oxygen and carbon isotopes of coral skeleton.

< 受付：2002年11月14日 >