

# 水槽飼育実験による 造礁サンゴ骨格の環境指標研究

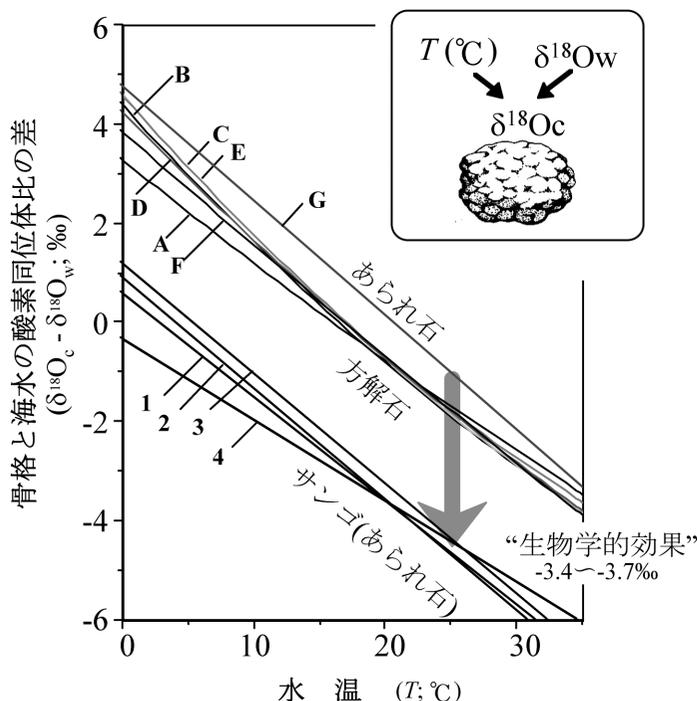
鈴木 淳<sup>1)</sup>・井上麻夕里<sup>2)</sup>・川幡 穂高<sup>3)</sup>, 2), 1)

## 1. はじめに

地球温暖化に伴う気候変動について大きな関心が集まる中、産業革命以降、海洋の水温や塩分がどのように変化してきたかを明らかにすることは重要である。また、最近では海洋の酸性化現象の進行が懸念され、過去の海水のpH変動の復元も重要な課題である。しかし、測器による観測記録は、水温でも1950年代以前になると急激に少なくなり、過去の気候変動の解析は著しく困難である。そこで、数百年に渡り成長を続けるサンゴ骨格を用いた高時間解像度(約1～

2週間)の海洋環境復元は、測器記録の代替として大きな期待を集めている。

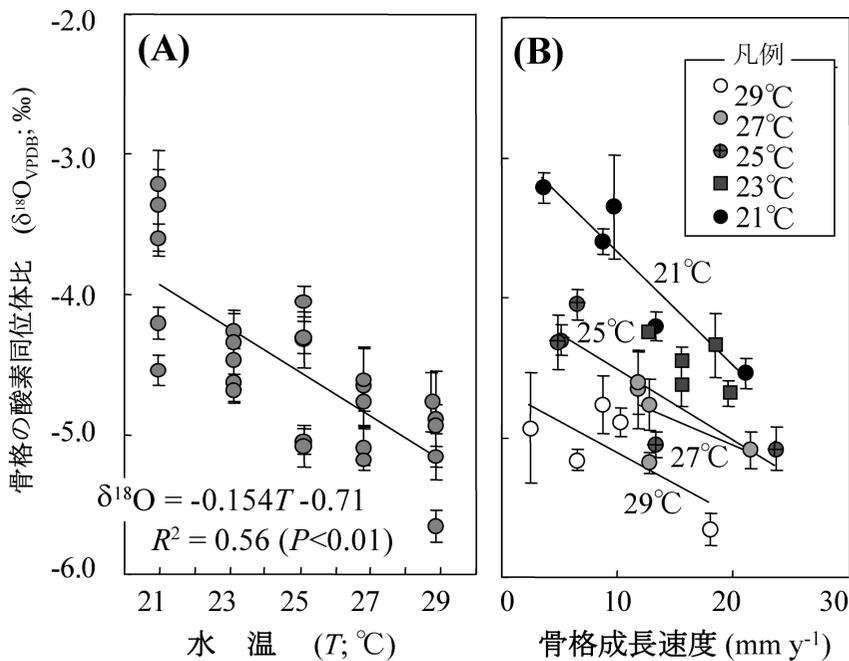
サンゴ骨格の環境指標の中でも重要なのは、酸素同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ )とストロンチウム／カルシウム比(Sr/Ca比)である。骨格の酸素同位体比は水温と塩分(正確には海水の酸素同位体組成)の双方に依存し(第1図)、Sr/Ca比は水温のみに依存する。したがって、Sr/Ca比から水温を推定し、骨格の酸素同位体比の変動から水温による変化分を差し引けば、その残差として海水の酸素同位体比組成あるいは塩分の変化を知ることができる(鈴木ほか, 1999)。また、炭



第1図  
サンゴ骨格の酸素同位体比温度計の原理。  
炭酸カルシウムの結晶形の違いにより、方解石(A～F)、貝類および有孔虫のあられ石骨格(G)、および造礁サンゴのあられ石骨格(1～4)の3群の研究例の関係式が示されている。

1) 産総研 地質情報研究部門  
2) 東京大学 海洋研究所  
3) 東京大学 大学院 新領域創成科学研究科

キーワード: 石灰化, 酸素同位対比, 反応速度論, ホウ素同位体比, pH



第2図  
 (A) 恒温水槽で飼育されたサンゴ骨格の酸素同位体比と水温の関係 (Suzuki *et al.*, 2005). 過去の研究 (1-4) および本研究全体 (5) の関係式の傾きをベクトルで示した. (B) 温度区ごとのサンゴ群体の骨格成長速度と酸素同位体比の関係.

酸塩のホウ素同位体比は、石灰化の際のpHを推定できる可能性があり、注目されている。

通常、サンゴ礁から採取されたサンゴ骨格は化学組成を分析し、最近の約10～20年間の分析結果と実測の水温記録とを対比して水温との関係式を求め、それを用いて過去の水温・塩分変動を復元するという手法が一般的である。しかし、熱帯域では水温とともに降水量や塩分の変化が見られ、また塩分の観測記録が乏しいため、水温関係式の誤差が大きい(第1図)。そこで、環境を制御した実験水槽でサンゴを飼育して骨格の化学組成を検討することが注目されている。特に、ホウ素同位体比の評価については、pH制御水槽による飼育実験が欠かせない。本論文では、最近の飼育実験によるサンゴ骨格の環境指標の研究について、有孔虫など他の生物殻とも比較しつつ紹介する。

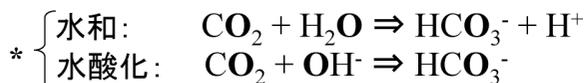
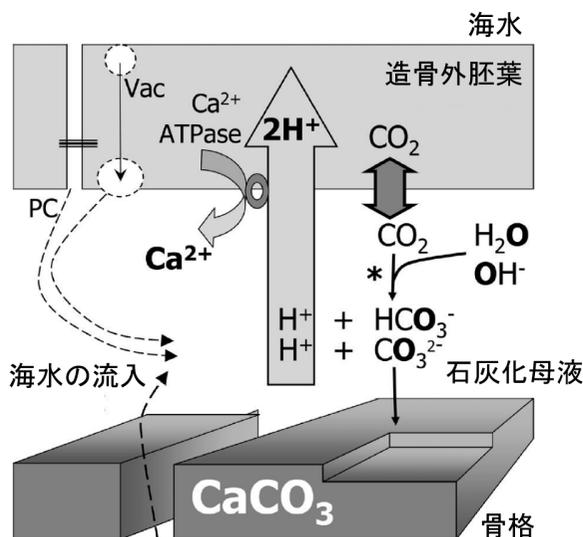
## 2. 酸素同位体比の骨格成長速度依存性

Suzuki *et al.* (2005) は、温調水掛流し式の恒温水槽でハマサンゴを約4か月間飼育し、同一温度区でも群体間で酸素同位体比に1‰以上の違いがあること、そしてその酸素同位体比が骨格成長速度と逆相関することを見出した(第2図)。全体としては従来の

報告と同様の温度依存性(-0.15‰°C<sup>-1</sup>)が得られるものの、このように大きな骨格成長速度依存性が現れたことは興味深い。また、実際のサンゴ礁でも、サンゴ群体毎の成長速度が骨格の酸素同位体比に影響する例が報告されている(Felis, *et al.*, 2003)。もしこのような効果が一般的であれば、長尺骨格試料の酸素同位体比から海水温を復元する際に、成長速度の変化が誤差要因となっていることが懸念され、今後の検証が必要である。ではなぜ、骨格の酸素同位体比が水温だけではなく、骨格の成長速度の影響を受けるのだろうか? 原因探求のために、サンゴの石灰化機構を見ていこう。

## 3. 造礁サンゴの石灰化機構と反応速度論的同位体効果

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いる。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ある石灰化母液の二酸化炭素濃度が低下し、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、近年の生理学的な研究によって、



第3図 造礁サンゴの石灰化機構 (Cohen and McConnaughey, 2003). 海水, サンゴの造骨外胚葉 (calicoblastic ectoderm), 石灰化母液間の物質移動を模式化したもの. 細胞膜は分子状の二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 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 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) や炭酸種のイオン ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) を容易には透過させない. 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 (PC) や, 液胞 (Vac) などを経由して, 石灰化部位にもたらされる.

光合成に伴う pH 上昇による石灰化促進効果は, さほど重要ではないと考えられている (渡邊, 2007).

McConnaughey (1994) は, 造礁サンゴについて, 酵素の一種, カルシウム ATP アーゼ ( $\text{Ca}^{2+}$ -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引き起こすとするメカニズムを提唱した (第3図). Cohen and McConnaughey (2003) は, 光合成の増進によって体内の二酸化炭素が欠乏すると, 水素イオンをカルシウムイオンと交換して細胞内に取り込み, 細胞内の二酸化炭素濃度を回復させる機構があると考えている.  $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$  イオン交換作用は, mM ( $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) オーダーで存在するカルシウムイオンよりも, nM ( $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ) レベルしかない水素イオンの濃度に大きく影響し, 石灰化母液の炭酸

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」と呼ばれる. 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. また,  $\text{Ca}^{2+}$ -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 比にも影響している (井上, 2006).

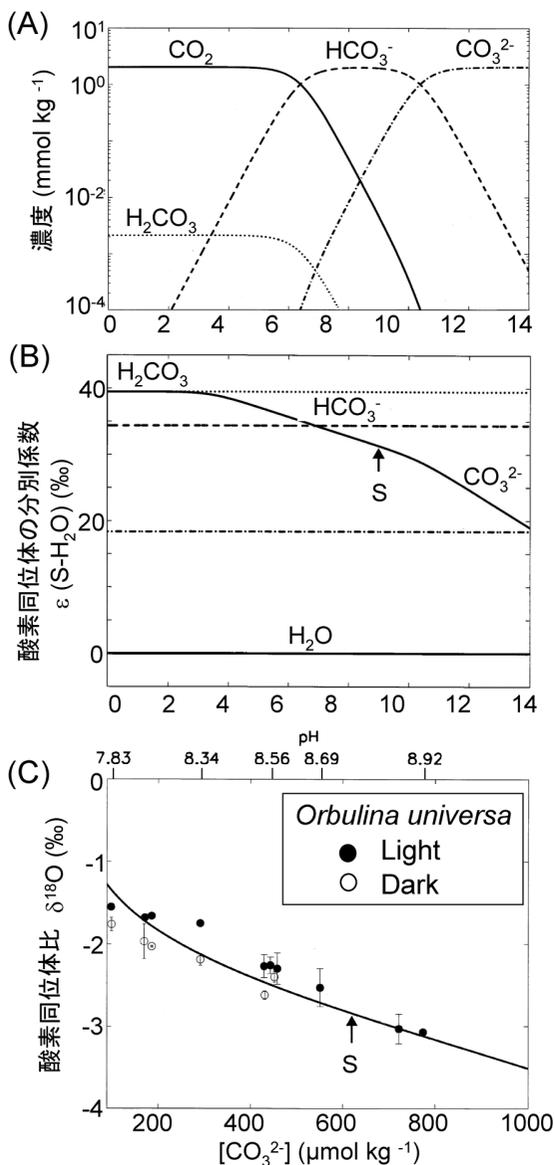
この「二酸化炭素依存石灰化モデル」によると, サンゴ骨格は, 主に細胞膜を透過してきたカルシウムイオンと二酸化炭素から形成されると考えられている. 二酸化炭素から, 次式で示される水和 (hydration) とそれに続く解離, あるいは水酸化 (hydroxylation) 反応によって炭酸水素イオンが生成し, さらに解離して生成する炭酸イオンが, 最終的に炭酸カルシウムとして析出する.



この中で, 二酸化炭素の水和と水酸化の反応は, 反応速度が遅く, 一方で, 炭酸カルシウムの析出が急速に進行するため, 反応系の非可逆性が高まり, 質量数の小さな  $^{16}\text{O}$  が結晶に濃集する (反応速度論的同位体効果). また, 水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) の酸素同位体比は著しく小さいので, 石灰化母液の pH が高く, 水酸化反応の寄与が大きい場合, 形成される炭酸水素イオンおよび炭酸イオンは  $^{18}\text{O}$  に乏しく, 析出する炭酸カルシウムも酸素同位体比は小さくなりがちである (McConnaughey, 1989). サンゴ骨格の酸素同位体比に見られた, 骨格成長速度への依存性は, この反応速度論的同位体効果が関与している可能性が高い (鈴木, 2003; Suzuki *et al.*, 2005; 鈴木・川幡, 2007).

#### 4. 有孔虫殻の酸素同位体比と炭酸イオン仮説

従来, 水温や塩分に規定されていると考えられてきた酸素同位体比が, 他の要因に影響される例は, サンゴだけでなく, 浮遊性有孔虫についても報告されている (黒柳, 2007: 本特集号). Spero *et al.* (1997) は, 浮遊性有孔虫 *Orbulina universa* と *Globigerina bulloides* 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, 低下していくこ



第4図 (A) 海水中の炭酸種の存在比のpH依存性。(B) 水と全炭酸(S)の酸素同位体分別係数のpH依存性。炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオンの順で水に比べて<sup>18</sup>Oに乏しくなるため、全炭酸の酸素同位体比はpH増加とともに低下する。(C) Spero *et al.* (1997)の有孔虫殻(明暗2条件)の酸素同位体比の炭酸イオン濃度依存性と全炭酸(S=[CO<sub>2</sub>]+[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]+[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>])の酸素同位体比。Zeebe and Wolf-Gladrow (2001)およびZeebe (1999)より。

とを見出した(炭酸イオン効果:第4図C)。

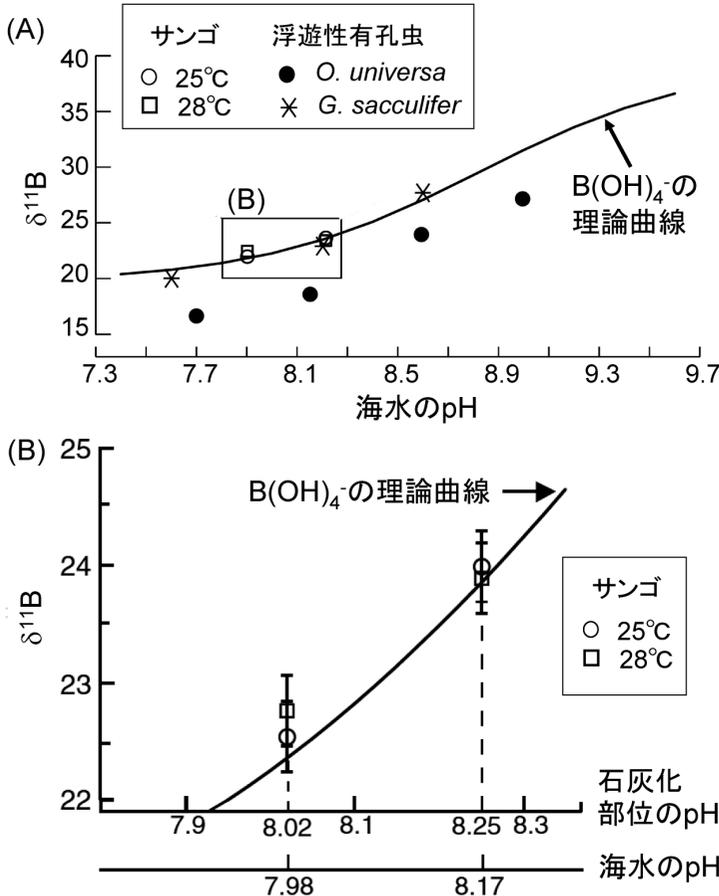
では、なぜ有孔虫殻の酸素同位体比が、炭酸イオン濃度に依存するのだろうか? この問題はまだ完全には解決していないが、大きく分けて「炭酸イオン仮説」と「反応速度論モデル」の2つの仮説が提案されている(McConnaughey, 2003)。

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<sup>18</sup>Oに乏しい(第4図B)。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(第4図A)、全炭酸の酸素同位体比は低下する(第4図C)。これを最初に指摘したのは、McCrea (1950)である。また、Usdowski and Hoefs (1993)は、無機的に合成された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。海水の全炭酸と有孔虫殻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る(炭酸イオン仮説)。また、Adkins *et al.* (2003)とRollion-Bard *et al.* (2003)は、深海サンゴ骨格の酸素同位体比が石灰化母液のpH変動に依存している可能性を示し、同様の「炭酸イオン仮説」を提示している。

しかし、Spero *et al.* (1997)自体は、この「炭酸イオン仮説」に懐疑的である。まず、共生藻をもつ*O. universa*と持たない*G. bulloide*で炭酸イオン効果(δ<sup>18</sup>O/[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>])が違い、種毎の機構の違いが考えられる。物質収支(マスバランス)計算によると、観察される同位体比の変化が炭酸種間の再配置では説明できないことも問題である。むしろ、石灰化部位のpHがわずかに高い状況で、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緩反応が卓越して、反応速度論的效果の発現により炭酸塩の<sup>18</sup>Oが減少して、酸素同位体比に炭酸イオン濃度依存性が生じると考えたほうが妥当かも知れない(Cohen and McConnaughey, 2003)。これは、造礁サンゴで見た「反応速度論モデル」に近い。

### 5. pH指標としてのホウ素同位体比

ここまで見てきたように、造礁サンゴの酸素同位体比に見られた成長速度依存性と、有孔虫殻の酸素同



第5図

(A) サンゴ (*Acropora* sp.)と浮遊性有孔虫 *Orbulina universa* (Sanyal et al., 1996) および *Globigerinoides sacculifer* (Sanyal et al., 2001) の炭酸塩殻のホウ素同位体比 ( $\delta^{11}\text{B} \pm 2 \text{ SE}$ )と海水のpHの関係. 25°Cおよび28°Cで飼育されたサンゴのホウ素同位体比に差は見られないので, 温度依存性は無視できる. (B) サンゴのホウ素同位体比と海水および石灰化部位のpHの関係についての拡大図. Reynaud et al. (2004) より.

位体比の炭酸イオン濃度依存性は, とともに石灰化母液のpHが関与している可能性が示唆された. そこで, 石灰化母液のpHを推定する方法が必要となる. この期待に応えるのが, 炭酸塩に含まれるホウ素の同位体比 ( $\delta^{11}\text{B}$ )である. ホウ素同位体比は, 石灰化の際のpHに相関することが知られ, 海水のpHを制御した飼育実験によってホウ素同位体比と海水pHの関係が検討されている(第5図).

浮遊性有孔虫 *Globigerinoides sacculifer*とサンゴ (*Acropora* sp.)のホウ素同位体比は理論曲線とよく一致していることから, 石灰化母液と海水のpHがほぼ同じで, 海水のpH指標としての有用性が窺える (Sanyal et al., 2001; Reynaud et al., 2004). 一方, もう一つの浮遊性有孔虫 *O. universa*のホウ素同位体比は理論曲線よりも小さい値を示すが, その差は広いpH範囲にわたり一定で, やはりpH指標として利用可能と思われる (Sanyal et al., 1996). *O. universa*に見

られるホウ素同位体比のシフトの原因は现阶段では不明であり, 同じく共生藻を持つ *G. sacculifer*やサンゴにはこのようなシフトが見られないので単純に共生藻が原因とも結論できない (Reynaud et al., 2004). また, ホウ素同位体比と理論曲線の一致・不一致は, 石灰化部位と周囲の海水との交換の大小に対応している可能性もある. 今後, 骨格の酸素とホウ素, そして炭素についても同位体比の関係を検討することで, それぞれの生物の石灰化機構の解明が進展するであろう.

なお, サンゴ水槽は二酸化炭素ガスの通気によってpH調整をしているのに対し, 有孔虫実験には酸アルカリの添加によりpHの調整が行われた. 海水のpHの調整方法が違くと, 両者の海水の炭酸系の状態が異なり, 造礁サンゴと有孔虫の比較を難しくしている (Reynaud et al., 2004). 厳密な考察のために, 実験条件を統一する必要がある.

## 6. おわりに

サンゴ骨格や有孔虫殻の酸素同位体同位体比は、従来、専ら水温に規定されると考えられてきたが、最近の研究では、海水や石灰化母液のpHの影響が指摘されている。また、ホウ素同位体比の登場は、石灰化部位のpH推定に利用できる可能性とともに、過去の海水のpH指標として期待される。炭酸塩殻生物の生物鉱化作用の研究は、飼育実験と気候変動解析を基礎と応用の両輪として、今後も進展していくであろう。造礁サンゴや浮遊性有孔虫を始め、深海サンゴ、石灰質ナノプランクトンなどの石灰殻をもつ生物群について、共通の飼育実験手法を用いた比較研究の推進が望まれる。

**謝辞：**本稿について日本学術振興会特別研究員黒柳あずみ博士から貴重なコメントを頂いた。本論文は、科学研究費補助金「水槽飼育サンゴを用いた骨格環境指標の高精度化に関する研究」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。

### 引用文献

- 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*, 25, Elsevier, Amsterdam, 109-131.
- 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.
- 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.
- 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.
- 黒柳あずみ (2007) : 浮遊性有孔虫の飼育実験. *地質ニュース*, no.632, 18-22.
- McConnaughey, T. (1989) :  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 151-162.
- 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.
- McCrea, J. M. (1950) : On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18, 849-857.
- Reynaud, S., Hemming, N.G., Juillet-Leclerc, A. and Gattuso, J.-P. (2004) : Effect of  $p\text{CO}_2$  and temperature on the boron isotopic composition of the zooxanthellate coral *Acropora* sp. *Coral Reefs*, 23, 539-546.
- 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.
- Sanyal, A., Hemming, N.G., Broecker, W.S. and Lea, D.W. (1996) : Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: evidence from culture experiments. *Paleoceanography*, 11, 513-517.
- Sanyal, A., Bijma, J., Spero, H. and Lea, D.W. (2001) : Empirical relationship between pH and the boron isotopic composition of *Globigerinoides sacculifer*: implications for the boron isotope paleo-pH proxy. *Paleoceanography*, 16, 515-519.
- Spero, H. J., Bijma, J., Kea, D. and Bemis, B. (1997) : Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature*, 390, 497-500.
- 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効果. *地質ニュース*, no.585, 7-13.
- 鈴木 淳・川幡穂高 (2007) : 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効果. *地球化学*, 41, 17-33.
- 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) : Inter-colony variability of skeletal oxygen and carbon isotope signatures of cultured *Porites* corals: temperature controlled experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 4453-4462.
- Urdowski, 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.
- 渡辺俊樹 (2007) : 造礁サンゴ骨格形成における石灰化の分子機構. *地質ニュース*, no.632, 35-40.
- Zeebe, R. E. (1999) : An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 63, 2001-2007.
- Zeebe, R. E. and Wolf-Gladrow, D. (2001) :  $\text{CO}_2$  in seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. *Elsevier Oceanography Series* 65, Elsevier, Amsterdam, 346.

SUZUKI Atsushi, INOUE Mayuri and KAWAHATA Hodaka (2007) : Oxygen and carbon isotope ratios of hermatypic corals.

< 受付 : 2006年12月22日 >