



生物源炭酸塩に対する地球化学分析技術を駆使した 海洋炭素循環研究

窪田, 薫

(Citation)

地球化学, 54(2):61-78

(Issue Date)

2020-06-25

(Resource Type)

journal article

(Version)

Version of Record

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90008441>



生物源炭酸塩に対する 地球化学分析技術を駆使した海洋炭素循環研究

窪 田 薫*

(2020年4月15日受付, 2020年5月7日受理)

Marine carbon cycle revealed by geochemistry of biogenic calcium carbonate

Kaoru KUBOTA*

Graduate School of Human Development and Environment, Kobe University
3-11 Tsurukabuto, Nada-ku, Kobe, Hyogo 657-8501, Japan

* E-mail: kubota@aquamarine.kobe-u.ac.jp

Biogenic calcium carbonate (coral skeleton, foraminifera shell, bivalve shell, otolith, etc.) is one of the best archives of the past changes of aquatic environment that includes ocean, river, and lake. I have dedicated myself to the development and application of the environmental proxies such as trace element, stable isotope, and radiogenic isotope in calcium carbonate of marine organisms to study paleoclimate, paleoceanography, marine carbon cycle, and calcification processes of them. In this manuscript, I focus on boron isotope proxy of skeleton of marine calcifiers, coral and foraminifera, that are often used in paleoclimatology. Boron isotopes can record pH of the seawater, from which atmospheric carbon dioxide concentration can be estimated, thus it has been recognized as a holy grail in marine carbon cycle study. First, I review the mechanism of boron isotope as seawater pH proxy, history in technical development in the isotope measurement, issues with regard to fractionation factor between boric acid and borate ion in seawater, reconsideration of the boron incorporation mechanism into calcium carbonate skeleton, and recent findings. Then I overview my recent marine carbon cycle studies using boron isotope proxy in different timescales, since the Industrial Revolution (since 1750 C.E.) and since the last glacial period (since ~20,000 years ago). The boron isotopic composition was determined in high precision and accuracy by using thermal ionization mass spectrometry and multi-collector inductively-coupled plasma mass spectrometry in Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology.

Key words: Boron isotope, Calcium carbonate, Coral, Foraminifera, Carbon cycle

1. はじめに

本論文では、私がこれまでに携わってきた生物源炭酸カルシウム中のさまざまな元素・同位体を用いた古環境研究の中でも、とりわけ力を入れてきた、ホウ素同位体を用いた海洋炭素循環研究に焦点を当てる。同手法のこれまでの研究開発の歴史、同位体分別係数の見直しの経緯、統合理論の構築、最近の研究動向、さらには筆者の研究についてレビューする。

ホウ素は ^{11}B と ^{10}B の2つの安定同位体をもち、その

同位体比は、標準物質であるNIST SRM951からの千分偏差として $\delta^{11}\text{B}$ と表記する(単位は‰)。放射性同位体も存在するが(^{10}B - ^{11}B)、その半減期は1秒以下と短い。自然界ではオキソ酸(ホウ酸もしくはホウ酸イオン)の状態が存在する。ホウ素は地殻上部に平均12 mg/kg、降水・降雪・河川水中に0.01~0.1 mg/L、海水中に平均4.5 mg/Lの濃度で存在する(Shimada, 2013)(Fig. 1)。ホウ素化合物は水に対する溶解性が高く(例えば、ホウ酸の溶解度: 5.48×10^4 mg/L)、低温でも移動性が高いため(Shimada, 2013)、地下水・土壤汚染の研究などでも有効なトレーサーである。ホウ素の2つの安定同位体間の大きな質量差(10%)によって、水-岩石反応、揮発などの物理過程におい

* 神戸大学大学院人間発達環境学研究所
〒657-8501 兵庫県神戸市灘区鶴甲3-11

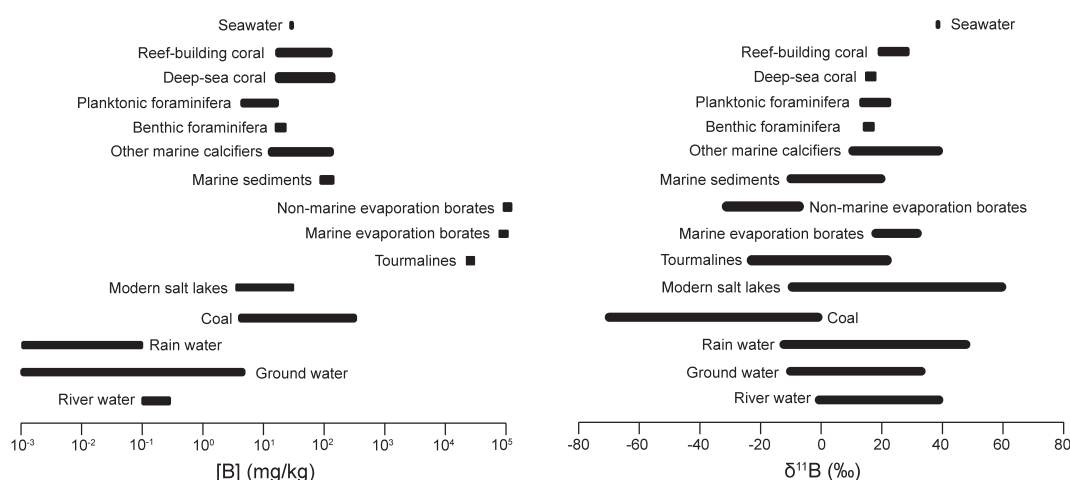


Fig. 1 Ranges of boron concentration and boron isotopic composition in various materials (seawater, skeleton of marine calcifiers, sediment, evaporates, tourmalines, coal, and meteoric water) (Data from Shimada, 2013; Stewart *et al.*, 2016; Aggarwal and You, 2017; Sutton *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2020).

て大きな同位体分別が生じる。そうした特徴から、地表のホウ素の同位体比は -70‰ から $+60\text{‰}$ までの大きな幅を持ち (Fig. 1)、さまざまなトレーサーとして地球化学研究に利用されている (大出 and Zuleger, 1999; Foster *et al.*, 2016)。

2. ホウ素同位体の古環境指標としての有用性

海には大気の60倍もの炭素が貯蔵されていることから、過去の炭素循環を理解する上では、海洋の炭酸系の変動を理解することが大変重要である。例えば、第四紀を特徴づける氷期-間氷期変動に伴い、大気中 CO_2 濃度が比較的寒冷な氷期に約180 ppm、比較的温暖な間氷期に約280 ppmの値で繰り返し変動していたが、その駆動要因は海の炭素循環だったと考えられている (Sigman *et al.*, 2010)。海水の炭酸系のうち、測定可能な量は4つあり (pH, 二酸化炭素分圧, 全炭酸, 全アルカリ度), うち2つを制約することができれば、炭酸系を完全に記述することができる。そうした中、石灰化生物の作る骨格のうち、造礁サンゴ・深海サンゴ・浮遊性有孔虫・底生有孔虫・石灰藻の炭酸カルシウム骨格中のホウ素同位体比は、海水のpHを記録するという特性が報告されている (Foster and Rae, 2016)。古海洋学の分野では生物源炭酸カルシウム中の微量元素や同位体を用いてさまざまな間接指標 (プロキシ) が開発されているが (水温, 塩分, 栄養塩濃度など), ホウ素同位体は海水pHを復元できる、唯一無二の指標である。例えば、長生きの造礁サンゴの一種塊状ハマサンゴ (massive *Porites*

sp.) の骨格を用いた過去数百年間の海水pH復元 (Shinjo *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2018), 掘削船によって掘削された化石のサンゴを用いた過去数万年間の海水pH復元 (Kubota *et al.*, 2014), 海底のドレッジで得られた深海サンゴの化石を用いた過去数万年間の深層水のpH復元 (Rae *et al.*, 2018), 海底堆積物に保存される浮遊性有孔虫の化石を用いた過去数百万年間の海水pH復元 (Hönisch and Hemming, 2005; Kubota *et al.*, 2019) などの成果を生み出している。

海水pH以外に、もう一つの炭酸系の変数を復元あるいは推定できれば、海水の炭酸系を完全に記述することができる。このことは、海水の二酸化炭素分圧, ひいては大気の二酸化炭素分圧 (濃度) を推定することが可能であることを意味する (後述)。そのため、生物源炭酸カルシウムのホウ素同位体指標のもう一つ代表的な用途が、古代の大気の二酸化炭素濃度の推定である (Foster and Rae, 2016; Dyez *et al.*, 2018)。これまで、南極氷床を掘削し、氷に捕われた空気を分析することによって、過去80万年間については連続的な大気中の二酸化炭素濃度変動が明らかになっている (Monnin *et al.*, 2001; Marcott *et al.*, 2014)。また、南極氷床の氷は絶えず流動するので、より古い氷が氷河の末端部に出現することがあり (ブルーアイス), 約100万年前の大気中の二酸化炭素濃度についても断片的に復元がなされている (Higgins *et al.*, 2015)。さらに古い氷を連続的に掘削するために、各国が適した掘削サイトの選定を急いでいる (Schiermeier, 2016)。アイスコアの限界を超えた、より古い

時代の二酸化炭素濃度を復元するために、海底堆積物中に保存されるさまざまな指標が開発されている (Beerling and Royer, 2011)。その中には、植物の葉の化石の気孔密度を利用するもの (Steinthorsdottir *et al.*, 2013)、土壌の化石の炭素同位体を利用するもの (Breecker *et al.*, 2010)、円石藻の合成する有機物 (アルケノン) を利用するものなどがあるが (Pagani *et al.*, 2011)、比較的制約すべき変数が少なく、定量的に復元が可能な間接指標がホウ素同位体指標である。特に、現在よりも温暖だった時代 (中期鮮新世温暖期 (mid-Pliocene Warm Period, mPWP)、中新世気候最適期 (Miocene Climatic Optimum, MCO)、暁新世-始新世境界 (Paleocene-Eocene Thermal Maximum, PETM) など) に着目した、地球の気候感度推定 (二酸化炭素濃度が倍増した際にどれほど温暖化するか) に関する研究が精力的になされている (Martínez-Botí *et al.*, 2015a; Gutjahr *et al.*, 2017; Sosdian *et al.*, 2020)。

ここで、炭酸カルシウムのホウ素同位体指標がなぜ pH に依存して変動するのかについて説明したい。海水中でホウ素は2つの溶存態で存在する。一つが三配位のホウ酸 (boric acid; $B(OH)_3$) であり、平面の構造を持つ。もう一つがホウ酸イオン (borate ion; $B(OH)_4^-$) であり、四面体の立体構造を持つ。それぞれのイオンの存在比は、海水の pH に応じて変化する (Fig. 2)。通常の海水 (pH=8.1 程度) では8割がホウ酸の形で存在し、残り2割がホウ酸イオンの形で存在する。ホウ酸およびホウ酸イオンのホウ素同位体比は、それぞれ pH 依存性を示し、 ^{11}B がホウ酸に約 20‰ 濃集するという性質がある (Klochko *et al.*, 2006) (Fig. 2)。石灰化生物がホウ素を骨格に取り込む際に、マイナスの電荷をもつホウ酸イオンが炭酸カルシウムの結晶表面に引きつけられやすいため、選択的にホウ酸イオンを取り込む。したがって、骨格のホウ素同位体比は、海水中のホウ酸イオンのホウ素同位体比を反映する。以下の式にしたがって、海水の pH が復元される。

$$pH = pK_B - \log \left(\frac{(\delta^{11}B_{SW} - \delta^{11}B_{carbonate})}{(\alpha_{3-4} * \delta^{11}B_{carbonate} - \delta^{11}B_{SW} + 10^3 * (\alpha_{3-4} - 1))} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

ここで、 pK_B はホウ素の解離定数、 α_{3-4} は3配位のホウ酸と4配位のホウ酸イオンとの間の同位体分別係数、 $\delta^{11}B_{SW}$ は海水のホウ素同位体比、 $\delta^{11}B_{carbonate}$ は石

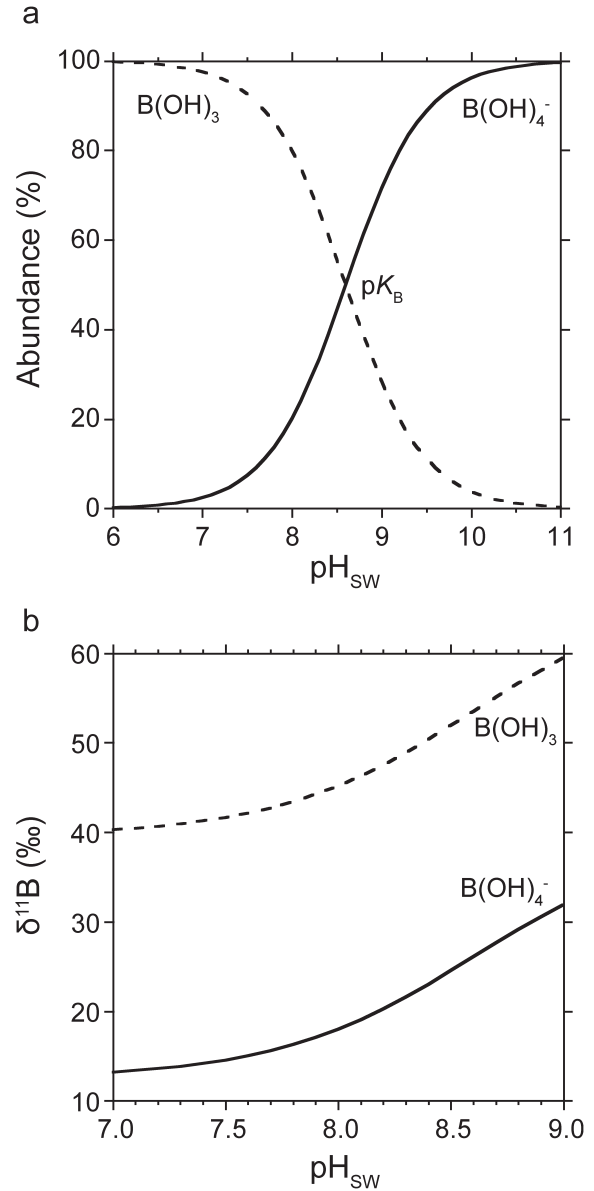


Fig. 2 (a) Variation in (a) concentration and (b) isotopic composition of borate ion ($B(OH)_4^-$) and boric acid ($B(OH)_3$) with seawater pH (total scale). Graphs are plotted for standard surface seawater conditions, with temperature of 25°C and salinity of 35 psu, giving $pK_B = 8.6$, and with $\alpha_{3-4} = 1.0272$ (Klochko *et al.*, 2006), isotopic composition of boron in seawater ($\delta^{11}B_{sw} = 39.6\%$) (Foster *et al.*, 2010), and total boron in seawater of 432.6 $\mu\text{mol/kg}$ (Lee *et al.*, 2010).

灰化生物の骨格のホウ素同位体比を表す。これら $pK_B \cdot \alpha_{3-4} \cdot \delta^{11}B_{SW}$ は、条件次第ではすべて定数として考えることができ、石灰化生物の骨格のホウ素同位体比 ($\delta^{11}B_{carbonate}$) を測定すれば海水の pH が復元できる。海水の pH が復元でき、さらに炭酸系のもう一つの変数 (一般的に全アルカリ度) が既知もしくは推定可能であれば、さらに海水の二酸化炭素分圧が求ま

る。海水-大気間の二酸化炭素分圧差が時間変化しないという条件が成り立つ場においては、海水の二酸化炭素分圧から大気中の二酸化炭素分圧が推定可能である。これがホウ素同位体から大気中の二酸化炭素濃度が推定できる原理である。

3. 炭酸カルシウム骨格のホウ素同位体分析の諸史

ホウ素の同位体分析は地球化学の中でもとりわけ難しいものとして知られる。その原因として、ホウ素同位体の質量差が大きく、試料中からホウ素を単離する化学操作によって同位体分別が生じる可能性があることが挙げられる。したがって、イオン交換や蒸留などによってマトリックス中からホウ素を単離する際には、収量を限りなく100%に近づけ、同位体分別の余地を無くす必要がある。同様に、質量分析の際の同位体分別（例えば、イオン化など）についても、最小限に抑える必要がある（鈴木, 1999）。また、ホウ素は身の回りに普遍的に存在し、実験中の汚染にも留意する必要がある。例えば、一般的な防塵フィルターはガラス製であり、ホウケイ酸ガラスには高濃度のホウ素が含まれるため（質量比で約3.5%）、そのアウトガスが重大な汚染源になり得る（Rosner *et al.*, 2005; Misra *et al.*, 2014）。実験室の壁の断熱材やガラス製実験機器類はもとより、プラスチック製の消耗品にもホウ素が含まれる場合がある。そうした経緯から、ホウ素濃度が特に低い生物源炭酸カルシウムのホウ素同位体分析はとりわけ困難であった。例えば、ホウ素濃度はアラゴナイトの結晶系を持つ造礁サンゴ骨格で50 ppm程度、カルサイトの結晶系を持つ浮遊性有孔虫殻で5~10 ppm程度である。また、有孔虫の化石は海底堆積物中に保存されるが、堆積物中の粘土鉱物（イライト）には非常に多くのホウ素が吸着しており（800~1,000 ppm程度）（Środoń, 2010）、またそのホウ素同位体比も有孔虫とは大きく異なることから、有孔虫化石を分析対象とする際には泥による汚染にも徹底した注意が必要である。一般的には、Al/Caが高い値を示す有孔虫の測定値は使用しないなどの措置が取られることが多い。しかしながら、堆積物ごとにAlの含有量は異なるため、具体的にどれほどAl/Caが高い値を示していれば汚染されているか、に関する定量的な判断基準はないのが現状である（Rae, 2018）。

ホウ素同位体の質量分析法の開発史はFoster *et al.* (2016) やAggarwal and You (2017) に詳しくまと

められている。地球化学の分野におけるホウ素同位体分析の開始は1940年代まで遡るが（Inghram, 1946; Thode *et al.*, 1948）、分析中の同位体分別を抑制することが難しく、信頼できる値が報告され始めたのは1980年代に入ってからである（Spivack and Edmond, 1986; Vengosh *et al.*, 1989）。はじめに、表面電離型質量分析計（Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS）を用いた分析手法が確立された。TIMSではタンタルなどでできたフィラメントを真空中で加熱することで目的元素のイオン化を行い、それを質量分析することで同位体比を決定する。ホウ素のイオン化傾向は小さいため、 B^+ をTIMSで生成することは難しく、はじめに陰イオン（ BO_2^- ）の形でイオン化する方法が確立された。Negative-TIMS（N-TIMS）は事前にホウ素を単離する必要もなく、比較的簡便に同位体比を測定することが可能であった（鈴木, 1999）。また、N-TIMSは感度が良い（数pgの微量で測定が可能）ものの、測定精度が比較的悪いことが応用上の課題となっていた（Fig. 3）。開発当時のN-TIMSの測定精度は $\pm 2\%$ 程度であり、特に CNO^- イオンの干渉が大きな課題であった。その後、N-TIMS法の改良が重ねられ（Hemming and Hanson, 1994; Foster *et al.*, 2006; Aggarwal *et al.*, 2009; Ni *et al.*, 2010）、ラモントドハーティー地球観測所（Lamont-Doherty Earth Observatory, LDEO）のN. Gary Hemming博士が中心となって開発した手法が現在のところ最も精度が良い。Hemming博士らは、

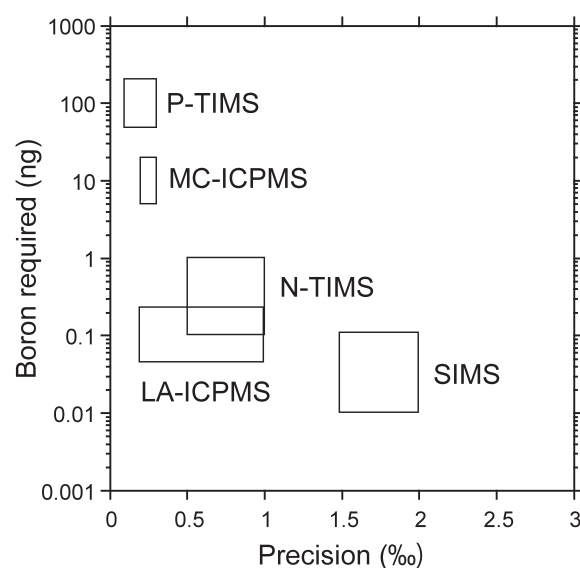


Fig. 3 A comparison of the precision obtained (‰, 1 σ) and amount required (ng) for isotopic analysis of boron by various mass spectrometric techniques.

フィラメントに試料を塗布する際に、ホウ素フリーの人工海水を付与することによってイオンビームの強度を安定させ、測定精度を向上させた (Hemming and Hanson, 1994)。しかしながら、それでも測定精度は $\pm 0.35\%$ 程度である (Dyez *et al.*, 2018)。さらに、N-TIMSによって得られた分析値は他の分析手法の結果と比べて1%ほど系統的に高いホウ素同位体比を示すという問題も指摘されており、補正が行われているのが実情である (Foster *et al.*, 2013; Dyez *et al.*, 2018)。例えば、ホウ素同位体指標を用いて海水pHや大気中CO₂濃度を推定する際には、 $\pm 0.2 \sim 0.3\%$ 程度の測定精度が要求されるが、N-TIMSではこの測定精度を達成することは難しい。LDEOの研究グループは平均7回の繰り返し測定を行うことで、比較的低い測定精度を補っている (例: $0.35\% / \sqrt{7} = 0.13\%$) (Dyez *et al.*, 2018)。

N-TIMSよりも測定必要量は多いものの (通常50 ng以上)、測定精度・確度ともに高いのがアルカリ金属ホウ酸塩の形で試料を精製し、フィラメント上でイオン化する、Positive-TIMS (P-TIMS) 法である。リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどのアルカリ金属の使用が模索されてきたが、現在最も一般的で、最も測定精度・確度ともに高いのがセシウム-ホウ酸塩 (Cs₂BO₂⁺) を用いたものである (Ramakumar *et al.*, 1985; Leeman *et al.*, 1992; Nakamura *et al.*, 1992; Ishikawa and Nagaishi, 2011)。P-TIMS法は比較的ホウ素量の多い、アラゴナイト結晶のサンゴ骨格の分析に適しており (通常5~20 mgの炭酸カルシウムを使用)、これまでに多くの研究報告がある (Liu *et al.*, 2009; Wei *et al.*, 2009; Trotter *et al.*, 2011; McCulloch *et al.*, 2012a, b; Kubota *et al.*, 2014, 2015, 2017)。一方、比較的ホウ素量の少ない、カルサイト結晶の有孔虫の分析には適さないため、有孔虫をP-TIMSで測った例はない。P-TIMSはN-TIMSと異なり、分析に先立って試料からホウ素を単離する必要があるのみならず、少量の有機物の残存もイオン化の際の同位体分別に繋がるため細心の注意が必要である (Wu *et al.*, 2012)。

現在最も一般的になっているのが、マルチコレクター (多重検出器) 型の誘導結合プラズマ質量分析計を用いた分析法である (MC-ICPMS)。測定精度はP-TIMSに若干劣るものの ($\pm 0.2 \sim 0.3\%$ 程度)、中程度のホウ素量 (10~50 ng) で測定が可能であることから、有孔虫・サンゴ試料両方の分析に用いられる。さ

らに、TIMSと違い溶液のままイオン化部に導入できるため、フィラメントへの塗布や乾固といったプロセスを省略でき、より高いサンプルスループットを実現できるというメリットもある。P-TIMS同様、分析に先立ってホウ素の単離を必要とするが、プラズマによる高温で有機物が分解されるため、有機物を徹底的に除去する必要はない。TIMSのように作業者の習熟度に影響されにくい分析法であることもあり、世界中の研究機関で立ち上げが相次いでいる (日本 Tanimizu *et al.*, 2018, アメリカ Farmer *et al.*, 2016, フランス Louvat *et al.*, 2019, イギリス Ni *et al.*, 2010, ドイツ Kaczmarek *et al.*, 2015, オーストラリア McCulloch *et al.*, 2014, 中国 He *et al.*, 2019, 台湾 Wang *et al.*, 2010)。通常のICPMSではスプレーチャンバー内でミストを生成し、微小ミストだけがイオン化部に導入されるが、最近では直接ミストをイオン化部に導入する手法もパリ大学の研究グループによって開発され (ダイレクト・インジェクション法)、ごく微量 (数ng) の測定も可能になっている (Douville *et al.*, 2010; Louvat *et al.*, 2011, 2019; Dissard *et al.*, 2012)。ただし、わずかなアルゴンガスの揺らぎによって突然プラズマが消灯する問題があり、導入しているラボはほとんどない。

数10~数100 μm の空間分解能での微小領域の分析には、二次イオン質量分析計 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) (Allison *et al.*, 2010, 2014) やレーザーアブレーションとMC-ICPMSを組み合わせた方法が適用可能になっている (LA-MC-ICPMS) (Fietzke *et al.*, 2015; Kaczmarek *et al.*, 2015)。ともに測定精度はそれほど良くなかったが ($\pm 0.5 \sim 1.0\%$ 程度)、LA-MC-ICPMSについては最近飛躍的な技術向上がなされ、P-TIMSやMC-ICPMSに匹敵するほどの測定精度が報告され始めている (Sadekov *et al.*, 2019)。

4. 同位体分別係数の決定をめぐる問題

従来、ホウ酸-ホウ酸イオン間の同位体分別係数 (α_{3-4}) として、1.0194という値が広く受け入れられてきた。これは、分子軌道論に基づく推定値であり、なかでも東京工業大学名誉教授の垣花秀武博士が報告した値が長きにわたり信頼されてきた (Kakihana *et al.*, 1977)。この同位体分別係数に基づいて計算すると、海水中のホウ酸イオンのホウ素同位体比と実験水槽内で飼育されたサンゴ骨格のホウ素同位体比がよく

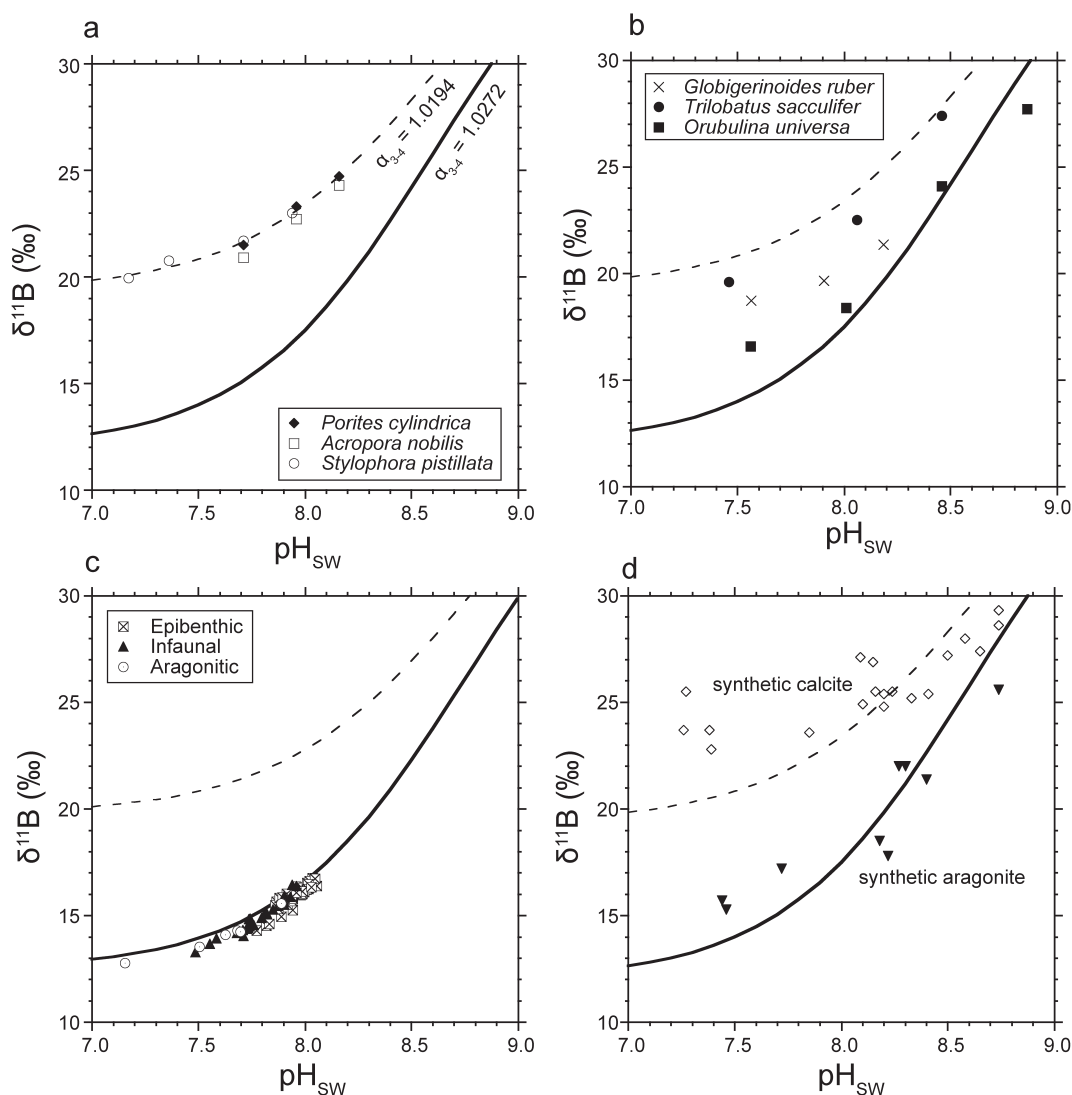


Fig. 4 The boron isotopic composition of (a) scleractinian coral aragonite, (b) low-Mg calcite planktonic foraminifera, (c) benthic foraminifera, and (d) inorganically precipitated calcium carbonate, compared to the pH (in total pH scale) of the water in which they grew. (a) Theoretical $\delta^{11}\text{B}$ curves of the borate ion calculated using fractionation factor of 1.0194 (a dashed line) and 1.0272 (a solid line) are also depicted. (b) Cultured planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber*, *Trilobatus sacculifer*, and *Orbulina universa* from Henehan *et al.* (2013), Sanyal *et al.* (2001), and Sanyal *et al.* (1996), respectively. (c) Core top epibenthic foraminifera (*Cibicidoides lobatus*, *Cibicidoides mundulus*, *Planulina ariminensis*, and *Cibicidoides wuellerstorfi*), infaunal benthic foraminifera (*Ammonia beccarii*, *Gyroidina soldanii*, *Lenticulina vortexfori*), and aragonitic benthic foraminifera (*Hoeglundina elegans*) from Rae *et al.* (2011). Note that $\delta^{11}\text{B}$ curve of the borate ion has been calculated considering deep-sea water temperature, salinity, and water pressure ($pK_b \sim 8.75$). (d) Inorganically grown calcite and aragonite, from Noireaux *et al.* (2015). Ionic strength, boron concentration, and boron isotopic composition of growth media are, in many cases, different among literatures cited here. For panels a, b, and d, corrections were made to place the data on the total pH scale ($\text{pH}_{\text{total}} = \text{pH}_{\text{NBS}} - 0.14$). See Foster and Rae (2016) for more detailed explanation.

一致するため、ホウ素同位体-pHプロキシの正しさの裏付けとされていた (Hemming and Hanson, 1992; Hönisch *et al.*, 2004, 2007) (Fig. 4)。しかしながら、この事実は、サンゴの石灰化母液 (石灰化の素になる

溶液) のpHや化学組成 (アルカリ度やカルシウム濃度など) が周囲の海水と異なるという生理学的な観測事実と相反するものであり (Al-Horani *et al.*, 2003), なぜサンゴ骨格のホウ素同位体比が理論予測によく合

うのかは長い間謎とされていた。その後、「1.0272」という理論・実測値を持つ同位体分別係数が次第に報告されはじめた (Oi *et al.*, 1991; Oi, 2000; Sanchez-Valle *et al.*, 2005)。これらの同位体分別係数の違いはわずかに見えるが、例えば海水のpHが8.1の場合の海水中のホウ酸イオンのホウ素同位体比は、約5.5%も異なり、重大な違いであることがわかる (Fig. 4)。その後、 ^{11}B および ^{10}B だけからできたホウ酸の解離定数 (正確にはpH) を正確に測定することを通じて、実験的に同位体分別係数が求められ、後者の「1.0272」と整合的な結果が示された (Klochko *et al.*, 2006)。さらに最近、逆透過膜を利用して海水からホウ酸のみを分離し、そのホウ素同位体を分析したところ、さらに後者を支持する結果 (Nir *et al.*, 2015) であったため、現在のところ同位体分別係数は後者が正しいと考えられている。それにより、造礁サンゴ骨格のホウ素同位体比は、海水中のホウ酸イオンのホウ素同位体比を直接反映しないことが明らかになった (Fig. 4)。このことは、後述するように、サンゴが石灰化母液の炭酸系 (特にpH) を能動的に制御していることも同時に示しており、これまでの生理学的な観測事実と整合する。現在のところ、海水中のホウ酸イオンから予測されるホウ素同位体比-pH関係を持つのは、無機的に沈殿させたアラゴナイトと底生有孔虫の殻だけとなっており、他のすべての石灰化生物の骨格・殻は予測からの乖離が見られる (Rae *et al.*, 2011; Noireaux *et al.*, 2015; Foster and Rae, 2016) (Fig. 4)。また、無機的に沈殿させたカルサイトのホウ素同位体も理論からの乖離が見られ (Fig. 4)、ホウ酸イオンだけではなく、わずかにホウ酸が取り込まれた結果ではないかと考えられている (Branson, 2018)。サンゴにせよ、有孔虫にせよ、過去のpHや大気中二酸化炭素濃度を復元する際には、こうした差を考慮した経験式が必須である (Kubota *et al.*, 2015; Foster and Rae, 2016)。

5. サンゴ骨格のホウ素同位体が記録するもの

理論から予測される海水中のホウ酸イオンのホウ素同位体比と、実際の造礁サンゴの骨格のホウ素同位体比の測定結果との差を説明するためには、石灰化母液 (または石灰化流体と呼称される) のpHが海水よりも「高い」値を持っている必要がある。サンゴの石灰化は細胞外で行われるため細胞外石灰化と呼ばれるが、石灰化母液は骨格とポリプの間のわずか数 μm の

厚さの空間に存在することが分かっている (石灰化母液と海水との間の物質の通過性については議論が続いている; Tambutti *et al.*, 2011)。細い電極を造礁サンゴの一種 (*Galaxea fascicularis*) のポリプに刺して体内のpHを調べた研究によって、ポリプの石灰化母液のpH (8.1~9.3) が、周囲の海水 (8.2) よりも高い状態に維持されていることが示されている (Al-Horani *et al.*, 2003)。また光を当てた状態で光合成と石灰化が盛んに起きている時ほど、石灰化母液のpHはより高い値を示し、よりアルカリ性になっていることも分かった。その後、造礁サンゴの一種ショウガサンゴ (*Stylophora pistillata*) の石灰化母液のpH

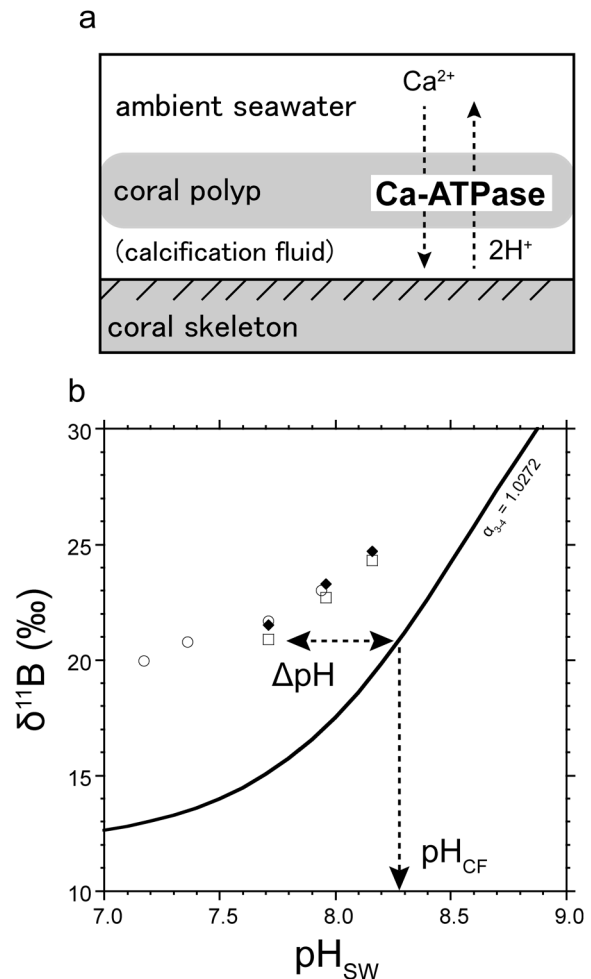


Fig. 5 (a) Schematics of coral calcification. Corals use an enzyme called Ca^{2+} -ATPase to pump H^{+} from and Ca^{2+} into the calcification fluid, which in turn increases pH and aragonite saturation state of the calcification fluid, thus promoting calcification. (b) Same as in Fig. 4(a), but the theoretical curve calculated using a fractionation factor of 1.0194 is not shown here. Coral $\delta^{11}\text{B}$ records pH of the calcification fluid (pH_{CF}) that has higher value than seawater.

を生きたまま共焦点顕微鏡で観察する手法がモナコの研究グループによって開発された (Venn *et al.*, 2011, 2013)。この研究では、蛍光色素の一種SNARF-1 (carboxyseminalphthorhodafluor-1) を海水とともに掛け流しすることで、生きたサンゴに取り込ませ、石灰化の際の石灰化母液のpH変化を可視化した。その結果、石灰化母液のpHが明るい状態で0.5、暗い状態で0.2、周囲の海水よりも高くなっていることが分かった。これらの生理学的な観察結果と骨格の地球化学分析結果とを統合的に説明できるのが、西オーストラリア大学のMalcolm T. McCulloch教授らによって提唱された、pH上昇制御機構 (pH-up regulation) である (Trotter *et al.*, 2011; McCulloch *et al.*, 2012a) (Fig. 5)。サンゴの石灰化を促進する酵素 Ca^{2+} -ATP-aseは石灰化母液の水素イオンを海水に放出する (結果的にpHが上昇する) 代わりに、カルシウムイオン (Ca^{2+}) を母液中に取り込む働きを持つと考えられている (Fig. 5)。pHが上昇すると炭酸系の平衡が変化し、炭酸イオン濃度が上昇する。炭酸イオン濃度とカルシウムイオンの濃度がともに上昇することになり、石灰化母液内のアラゴナイト飽和度 ($\Omega = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{sp}$) が上昇し、石灰化に有利な状態が実現する。光の存在下で石灰化が促進される事実についても、この機構によってうまく説明できる。また、無機的なアラゴナイトの合成実験からも、石灰化母液のアラゴナイト飽和度は周囲の海水よりも高く、11~20程度と予想されていたが、そうした実験結果とも整合的である (Cohen and Holcomb, 2009)。この研究では、合成したアラゴナイトの結晶と造礁サンゴ骨格の結晶のアスペクト比を比較することで飽和度を間接的に推定している。同じくモナコの研究グループによる最新の研究では、さらに石灰化母液のカルシウム濃度や炭酸イオン濃度をマイクロセンサーで直接測定しており、これら一連の説明をさらに裏付ける結果が得られている (飽和度は12程度と推定) (Sevilgen *et al.*, 2019)。これまでのところ、石灰化母液pHの可視化と骨格のホウ素同位体分析の両方とが行われたのが造礁サンゴの一種ショウガサンゴ (*Stylophora pistillata*) だけである。他の熱帯性・温帯性造礁サンゴ種については、骨格のホウ素同位体分析結果は得られているものの (種間差は約4% ; Trotter *et al.*, 2011)、石灰化母液のpHの可視化は行われておらず、さらなる研究が待たれる。

造礁サンゴと同じくアラゴナイトの骨格を持つ深海

サンゴのホウ素同位体比は、一般に造礁サンゴのホウ素同位体比よりも高い値を示す (McCulloch *et al.*, 2012b)。このことは、石灰化母液のpHは深海サンゴの方が高いことを示唆する。すなわち、石灰化母液内のアラゴナイト飽和度も周囲の海水に比べさらに高くなる ($\Omega = 8.5 \sim 13$)。深海サンゴにとってのメリットは、海洋表層よりも低い値を持つ深海の海水のpHや飽和度に打ち勝って石灰化ができるという点があるだろう。アラゴナイト飽和度が1を下回る深海でも深海サンゴが時折見つかるのは、こうした強いpH調整機構が備わっていることが原因かもしれない (Wall *et al.*, 2015)。深海サンゴの骨格成長が造礁サンゴのそれよりも遅いことは、石灰化母液の炭酸系の解釈と一見矛盾しているように思えるが、周囲の海水が骨格を溶かしやすいことや骨格密度の違い (深海サンゴの骨格の方がより高密度) も関係している可能性がある。

6. サンゴ骨格のホウ素同位体分析～海洋酸性化とサンゴ石灰化

上述の機構が明らかになったことで、海洋酸性化に対する石灰化母液の炭酸系の応答感度を推定することが可能になった。海洋酸性化 (ocean acidification) は、1750年頃から始まる産業革命以降の大気中の二酸化炭素濃度 (分圧) 増加によって海水の二酸化炭素濃度 (分圧) が上昇し、結果的に海水のpHや炭酸塩の飽和度が低下する全世界的な現象である (Fig. 6)。すでに大気中の二酸化炭素分圧は産業革命以前の値に比べ $130 \mu\text{atm}$ 上昇しており、その結果海水のpHは約8.2から約8.1へと0.1低下した (Fig. 6)。海水のpHがより酸性側にシフトするということから、海洋酸性化という名がついているが、海水が酸性状態になるわけではないことに注意が必要である。

海の石灰化生物は一般に海洋酸性化によって石灰化阻害の悪影響を被るが、造礁サンゴは特に悪影響を被りやすいことが室内飼育実験や野外での観測から広く指摘されている (Kleypas and Langdon, 2006; Doney *et al.*, 2009; Kleypas and Yates, 2009; Fabricius *et al.*, 2011)。海水のpHと、推定または直接測定された石灰化母液のpHとを比較したところ、石灰化母液には海洋酸性化に対する緩衝作用が存在することが明らかになった (Venn *et al.*, 2011, 2013; McCulloch *et al.*, 2012a)。例えば、周囲の海水のpHが0.1下がると、石灰化母液のpHも下がるが、その減少は約半分の0.05である。このことは、たとえ海洋酸性化が

進行しても、石灰化母液のpHやアラゴナイト飽和度がある程度一定に維持され、石灰化速度の低下を防ぐ作用があることを示唆しており、造礁サンゴに備わった耐性機構の一種と解釈されている（恒常性；ホメオスタシス）。

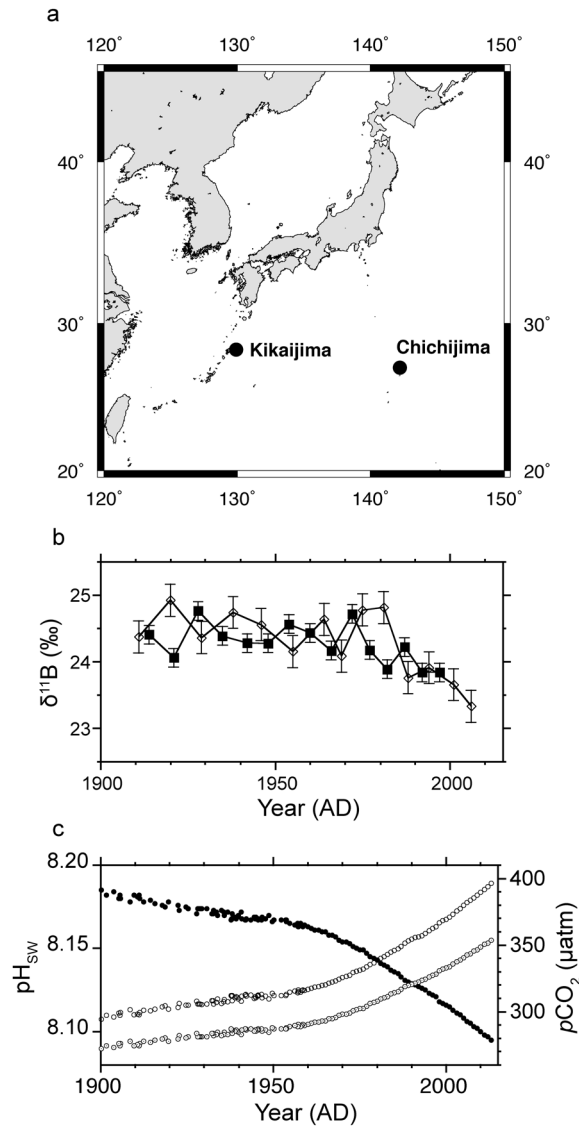


Fig. 6 (a) Location of Chichijima and Kikaijima where corals were collected. (b) $\delta^{11}\text{B}$ records of the corals from Chichijima (closed squares) and Kikaijima (open diamonds) (Kubota *et al.*, 2017). Each point is a 3-year average. Error bar is 2σ of the analytical uncertainty. (c) Partial pressure of CO_2 in the atmosphere (open circles). The CO_2 record in 1959–2013 was measured at Mt. Mauna Loa, Hawaii (Tans and Keeling, 2015) and that before 1959 was reconstructed from trapped air in the Antarctic ice sheet (Rubino *et al.*, 2013). Variability in pH and $p\text{CO}_2$ of the seawater since the pre-industrial era estimated from atmospheric $p\text{CO}_2$ (closed circles and opened circles with dots, respectively).

飼育実験から得られた知見が、野外に生きる造礁サンゴにも成り立つかどうかを明らかにするべく、筆者の研究グループは過去数百年間生き続けた塊状ハマサンゴ (massive *Porites* sp.) の石灰化の履歴から、海洋酸性化の影響を検証した。塊状ハマサンゴは、ドーム状の形状を持ち、長生きのものは直径数mにも成長する。研究対象地は、北西太平洋に位置する小笠原諸島父島と南西諸島喜界島の2地点である (Fig. 6)。この地域の利点としては、東経137度線に沿った海洋酸性化の連続観測が行われており、詳細な海水のpHの変動様式が明らかになっていることが挙げられる (Midorikawa *et al.*, 2010)。2つの島の水深10 m以浅に生息する塊状ハマサンゴに対して、水中ドリルを用いて天頂部から垂直に掘削を行い、骨格の柱状試料を採取した (Kawakubo *et al.*, 2014; Felis *et al.*, 2009)。塊状ハマサンゴの骨格の断面には、明瞭な年輪が刻まれているため、非常に厳密な年代軸が得られる。骨格の成長方向に沿って、過去100年間分の骨格のホウ素同位体を分析したところ、石灰化母液のpHが近年急激に低下しつつあることが分かった (Fig. 6)。海水のpH低下に対する石灰化母液のpH低下の感度をもとめたところ、ほぼ1対1であり、飼育実験の予想の2倍早い速度であることが分かった (Kubota *et al.*, 2017)。このことは、飼育実験から指摘されていた石灰化母液のホメオスタシスが機能不全に陥っている可能性を意味する。なぜ飼育実験よりも野外のサンゴの方がより海洋酸性化の影響が大きいのかについては、飼育実験の設定によるものなのか、サンゴ種間もしくは種内でもばらつきがあるのか、今後さらなる研究が待たれる。筆者自身も今後造礁サンゴの飼育実験にも関わる予定であり、この問題の解明に取り組みたいと考えている。

石灰化母液のpH低下は、アラゴナイト飽和度の低下につながり、石灰化を阻害する。実際に、琉球大学の瀬底飼育実験施設で行われた室内飼育実験から、塊状ハマサンゴの石灰化は海水のpH・飽和度の低下によって低下すること、さらに産業革命以降、現在までに生じた海洋酸性化 (pHにして約0.1) でも石灰化阻害が起きることが明らかになっており (Iguchi *et al.*, 2014)、今回得られた知見とも整合的である。塊状ハマサンゴはパプアニューギニア、パラオ、ガラパゴスなどで見つかっている自然の酸性化サイトでもその生息が確認されているような比較的環境の変化に強い種である (Manzello *et al.*, 2008; Fabricius *et al.*, 2011;

Barkley *et al.*, 2017)。したがって、より海洋酸性化の影響を被りやすい大多数の造礁サンゴが、すでに海洋酸性化の脅威にさらされている可能性がある。実際にグレートバリアリーフで行われた野外の酸性化実験では、すでに海洋酸性化がサンゴ礁生態系の総石灰化量を低下させているという結論が得られた (Albright *et al.*, 2016)。

ラマン分光法を用いた最新の研究で、石灰化母液のアラゴナイト飽和度を推定する手法が開発され (DeCarlo *et al.*, 2019)、石灰化母液の炭酸系がより詳細に議論できるようになりつつある。それによると、石灰化母液のpHだけでなく、カルシウム濃度をどれだけ上昇させることができるかが、造礁サンゴの海洋酸性化に対する応答を決めている可能性が指摘されている (DeCarlo *et al.*, 2018; Comeau *et al.*, 2019)。例えば、強い酸性化状態でも石灰化を維持できるハナヤサイサンゴ (*Pocillopora damicornis*) は、石灰化母液のカルシウム濃度を海水よりも25%高く維持できる機構を備えている (DeCarlo *et al.*, 2018)。他方、酸性化状態で石灰化が阻害されるミドリイシ類 (*Acropora* sp.) は、石灰化母液のアラゴナイト飽和度を維持できないことが指摘されている (DeCarlo *et al.*, 2018)。

7. 有孔虫殻のホウ素同位体分析～最終退氷期の大気中二酸化炭素濃度上昇の謎の解明

最終退氷期 (約19,000年前から11,500年前) は、最終氷期が終わり、間氷期 (完新世) へと気候が大きくシフトした時期に相当する。この際、大気中の二酸化炭素分圧は2つのステップに分かれて合計で約80 μ atm増加したことが南極氷床で掘削されたアイスコアの分析から明らかになっている (Fig. 7)。

一つ目のステップはハインリッヒ・イベント1 (HS1) である (約18,500年前から約14,600年前)。北米大陸のローレンタイド氷床が崩壊し、ラブラドル海経由で多くの氷河性碎屑物 (Ice Rafted Debris: IRD) が北大西洋にばら撒かれた時期に相当する (ハインリッヒ・イベント) (Heinrich, 1988)。その際、北半球高緯度域が比較的寒くなり、北極海に淡水が撒かれた結果海水範囲が増え、北大西洋における深層水の沈み込みが妨げられることで、大西洋の深層循環 (大西洋子午面循環: Atlantic Meridional Overturning Circulation: AMOC) が劇的に弱化した (McMa-

nus *et al.*, 2004)。AMOCの弱体化は、本来であれば北大西洋の高緯度域に運ばれるはずだった熱を南大洋へと再分配し、代わりに南大洋の水温を上昇させ、南極の気温を上昇させた (バイポーラー・シーソー) (Barker *et al.*, 2009)。南大洋の水温の上昇は、南極周辺の海水範囲を縮小させ、偏西風帯をより南に押し下げ、湧昇を強化した。その結果、氷期に深層水に蓄えられていた二酸化炭素が大気へと戻り、大気中の二酸化炭素を増加させたというフィードバック機構が存在したと考えられている (Sigman *et al.*, 2010)。HS1には大気中の二酸化炭素濃度が約50 μ atm上昇した (Fig. 7)。

二つ目の二酸化炭素濃度上昇のステップはヤンガー・ドリマス期 (Younger Dryas: YD) であり (約12,900年前から約11,500年前)、一部HS1と似たメカニズムが働いていた。YDの誘因としてローレンタイド氷床に存在した氷河湖 (アガシ湖) に蓄えられた大量の淡水が一気に大西洋にもたらされた証拠が多く得られているが、その流入ルートについてはまだ議論が続いている (Broecker, 2006; Teller, 2012; Meissner, 2015)。北大西洋にIRDの堆積は確認されておらず、ラブラドル海ではなく、別の経路 (極北もしくはミシシッピ川経由) で大西洋に大量の淡水が注いだ可能性が高い。いずれにしても、北半球の急激な寒冷化と、南極の温暖化とが同時に起きており (バイポーラー・シーソー)、YDには大気中の二酸化炭素濃度が約30 μ atm上昇した (Fig. 7)。

HS1とYDに囲まれるのがボーリング・アレレード期 (Bolling-Allerød: B/A) であるが、これは北半球がHS1の寒冷化後に急激に温暖化した時期に相当する (約14,600年前から約12,900年前)。B/A期には、南極が逆に寒冷化していた (Antarctic Cold Reversal: ACR)。B/A期には大気中の二酸化炭素濃度は変化していないことも特筆すべきである (Fig. 7)。海からも二酸化炭素放出はあったが、北半球が温暖だったために陸上の植生がそれを打ち消すほど成長し炭素を固定したといったアイデアも提示されている (Yu *et al.*, 2010)。

以上をまとめると、大西洋への淡水流入によって北大西洋子午面循環が弱体化し、北半球が寒冷化し、バイポーラー・シーソーにより南大洋が温暖化し、結果として大気中の二酸化炭素濃度が増加するという一連のフィードバックが存在した。これまで、主に南大洋周辺海域が最終退氷期における海から大気への二酸化炭

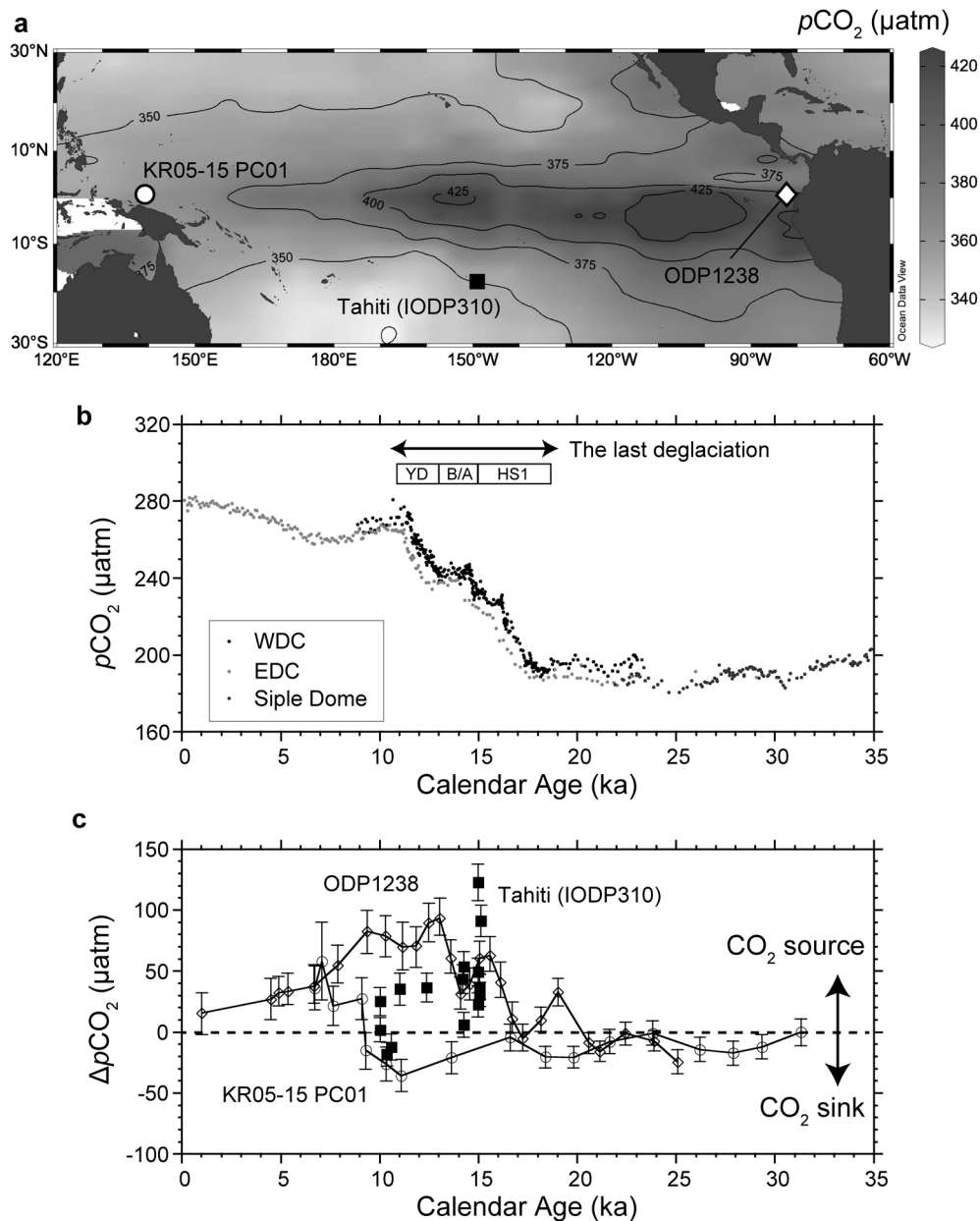


Fig. 7 (a) Sea surface $p\text{CO}_2$ in the equatorial Pacific for the reference year 2000 CE (Takahashi *et al.*, 2009). Symbols indicate the location of marine sediment cores and fossil corals. (b) Atmospheric $p\text{CO}_2$ reconstructed from Antarctic ice cores (West Antarctic Ice Sheet Divide ice core, WDC; EPICA Dome C, EDC; Siple Dome) (Marcott *et al.*, 2014; Ahn and Brook, 2014; Lüthi *et al.*, 2008). An arrow indicates the time period of the last deglaciation. (c) Reconstructed $\Delta p\text{CO}_2$ of surface seawater (seawater $p\text{CO}_2$ minus atmospheric $p\text{CO}_2$) in the western equatorial Pacific (KR05-15 PC01, open circles, Kubota *et al.*, 2019), the eastern equatorial Pacific (ODP1238, open diamonds, Martinez-Boti *et al.*, 2015b), and the central equatorial Pacific (Tahiti, IODP310, closed squares, Kubota *et al.*, 2014; Douville *et al.*, 2010). Error bars of $\Delta p\text{CO}_2$ were calculated using a Monte Carlo approach (see Kubota *et al.*, 2019). Positive and negative $\Delta p\text{CO}_2$ values suggest CO_2 emission from the ocean (CO_2 source) and CO_2 absorption by the ocean (CO_2 sink), respectively.

素の出口として考えられてきたが、それ以外の出口についてはほとんど調べられていないのが現状である。また、出口となる海洋表層は二酸化炭素分圧が大気よりも高くなっているはずであり（炭素が海水から大気

へと移動する際には、溶存無機炭素ではなくガス状の二酸化炭素の形で移動するため）、それは浮遊性有孔虫殻のホウ素同位体指標から復元される二酸化炭素分圧から特定できる。南大洋においてはそもそも有孔虫

が少なく、また海底堆積物にも殻が残りにくい（堆積後すみやかに飽和度の低い海水によって溶かされてしまうので化石として保存されない）という特徴があり、直接的に復元できた例はない。一例のみ、南大洋ドレーク海峡で海底をドレッジすることで得られた深海サンゴの化石のホウ素同位体分析から、深層水から二酸化炭素が大気へと移動した証拠が提示されているが（Rae *et al.*, 2018）、それ以外は間接的な証拠（深層水の溶存酸素濃度や全炭酸の放射性炭素の復元など）から推定されているに過ぎない（Sigman *et al.*, 2010）。南大洋以外に、深層と海洋表層とを結ぶ出口として寄与しそうな場所が、赤道太平洋である。現在、赤道太平洋の海洋表層水の二酸化炭素分圧は大気（2000年当時で約375 μatm ）に比べて非常に高く、世界最大の二酸化炭素放出場となっている（Fig. 7）（Takahashi *et al.*, 2009）。もし最終退水期に海洋表層水の二酸化炭素分圧が高まっていれば、赤道太平洋が二酸化炭素の出口として寄与していたことを実証できる。

そこで筆者の研究グループは、南太平洋タヒチ島で国際深海科学掘削計画（International Ocean Drilling Program: IODP）第310次計画のもとで掘削された化石のサンゴ試料のうち、塊状ハマサンゴの骨格を選別し、そのホウ素同位体分析を通じて海洋表層の二酸化炭素分圧を復元した（Kubota *et al.*, 2014）。その結果、最終退水期のうち、特にHS1とYDの終わり頃に、海洋表層水の二酸化炭素分圧が大気の二酸化炭素分圧よりもはるかに高まっており、大きな二酸化炭素放出が赤道太平洋で起きていたことが明らかになった（Fig. 7）。この結果は、東赤道太平洋から得られた海底堆積物コア（ODP1238）中の浮遊性有孔虫 *T. sacculifer* のホウ素同位体比からも裏付けられており（Martinez-Boti *et al.*, 2015b）、同じく海洋表層で最終退水期に大きな二酸化炭素放出が起きていたことが明らかになっている（Fig. 7）。さらにその後、筆者らの研究グループは、西赤道太平洋（パプアニューギニアの北）から得られた海底堆積物コア（KR05-15 PC01）中の浮遊性有孔虫 *G. ruber* の殻のホウ素同位体分析を通じて、海洋表層の二酸化炭素分圧を復元した。浮遊性有孔虫のホウ素同位体分析に成功したのは国内初である。その結果、最終退水期を通じて、大気と海洋の二酸化炭素分圧がほぼ釣り合っており、少なくとも西赤道太平洋からの二酸化炭素放出は起きていなかったことが確かめられた（Kubota *et al.*, 2019）

（Fig. 7）。

以上をまとめると、赤道太平洋表からの二酸化炭素放出は東部や中央部付近に偏っていたことになる。このことは、現在観測される赤道湧昇が東部や中央部に偏っていることと類似した特徴である（Fig. 7）。赤道湧昇が貿易風の強化などにより物理的に強化されると、より冷たい深層水が湧昇するはずだが、そうした水温復元結果は得られていない。したがって、海洋表層の二酸化炭素分圧が増加したのは、赤道湧昇の物理的な強化が原因というよりは、むしろ亜表層への二酸化炭素の供給が増えたことによる化学的な変化が原因と考えられる。赤道太平洋の亜表層と南大洋とはモード水（特定の性質を有する水塊）を通じて密接に繋がっている（Iudicone *et al.*, 2011）。特に南半球の冬季に南大洋の亜南極前線（Subantarctic Zone）付近で冷却されることにより重くなって沈み込んだ水塊は、亜南極モード水（Subantarctic Mode Water: SAMW）として赤道方向に輸送され、熱帯域に物質を輸送している。したがって、最終退水期に南大洋の海洋表層に現れた高い二酸化炭素分圧をもった水塊の一部が、SAMWに取り込まれ、赤道太平洋に現れた結果ではないかと考えられる。こうした高緯度・低緯度の繋がりが最終退水期に強まっていた証拠は、海底堆積物コア中のさまざまな間接指標（例えば炭素同位体、放射性炭素、ネオジム同位体など）を用いた研究からも指摘されている（Spero and Lea, 2002; Marchitto *et al.*, 2007; Pena *et al.*, 2013）。

8. おわりに

ホウ素同位体指標の測定立ち上げが世界各国で続いているが、日本国内の生物源炭酸カルシウムのホウ素同位体測定に関しては、特に諸外国に遅れをとっている。MC-ICPMSによる測定法が一般的となった結果、ホウ素同位体測定の敷居は格段に下がっており、新規ユーザーの参入が大いに望まれる。地球温暖化／海洋酸性化が叫ばれる昨今においては、過去の炭素循環研究の重要度は増すばかりであり、その中でホウ素同位体指標の古気候プロキシとしての立場は揺るがないであろう。自然の海水pH変動や古pH計としての不確かさが比較的大きいことから、ホウ素同位体の測定精度の向上については最近頭打ちになった感が否めない。一方で、実験環境におけるホウ素汚染に関するノウハウの蓄積とともに、今後は測定の微量化かつ迅速化に向けて、世界各国の研究グループがいっそう凌ぎ

を削るだろう。それによって、より高時間解像度の記録が次々に得られることは間違いない。筆者の今後の取り組みとしては、より汚染が少なく、より微量で、しかしながら簡便にホウ素同位体測定が可能のように、手法をさらに改良したいと思っている次第である。

謝 辞

東京大学大気海洋研究所の横山祐典教授には、私が学生時代にホウ素同位体分析を含む、炭酸塩地球化学と、それを通じた古気候・海洋炭素循環の世界に誘っていただき、私は見事にはまってしまいました。サイエンスへの真摯さや、国際的な視野を持つことの重要性、海外の研究者とのコミュニケーションなど、あまりに多くのことを横山研究室で教わりました。海洋研究開発機構高知コア研究所の石川剛志博士には、ホウ素同位体分析の基礎から応用まで叩き込んでいただいただけでなく、分析化学の奥深さに私を誘っていただき、見事にはまってしまいました。学振PDの受け入れ研究者にもなっていただき、お忙しい中でも公私ともにさまざまな相談に乗っていただきました。マリンワークジャパンの永石一弥博士、松岡淳博士、川合達也博士には、高知コア研究所における分析の点であらゆる指導・サポートをいただきました。海洋研究開発機構の坂井三郎博士には、私が初めて扱った生物源炭酸カルシウムである耳石の分析と、卒業論文の執筆の点で多くの指導・サポートをいただきました。海洋研究開発機構の豊福高志博士には、ドイツのアルフレッド・ウェゲナー極地研究所のJelle Bijma教授を紹介いただき、同研究所に1ヶ月間滞在する機会を設けていただきました。Jelle Bijma教授率いるMarine BioGeoscienceグループのメンバー、特にMarkus Raitzsch博士には、滞在中の有孔虫ホウ素同位体分析の技術的な指導・サポートをいただきました。産業技術総合研究所の鈴木淳博士、井口亮博士、岡山大学の井上麻夕里准教授には、サンゴ骨格気候学の手ほどきをしていただいただけでなく、多くのサンゴ試料を提供いただきました。気象研究所の石井雅男博士には、海洋酸性化の初歩についてご指導いただくとともに、観測データや解析プログラムを提供していただきました。KR05-15 PC01堆積物コアを用いた研究では、東京大学大気海洋研究所の山崎俊嗣教授、金沢大学の佐川拓也助教、高知大学の池原実教授、秋田大学のステイーブン・オブラクタ准教授に、さまざまな

データを提供していただくとともに、分析やシミュレーションの点でサポートいただきました。高知大学海洋コア総合研究センターの技術補佐員の方々にも、分析の面でサポートしていただきました。東京大学の白井厚太郎准教授には、学位取得後の不安定な中で私をポスドクとして迎えてくれただけでなく、これまで縁のなかった全く新しい研究分野（二枚貝を用いた古環境学、水産学など）に触れることを通じて研究の裾野を広げていただきました。また、白井研究室のメンバーにも暖かく迎えていただき、実験や分析における多くのサポートをいただきました。産業技術総合研究所の清家弘治博士には三陸海岸における野外調査に誘っていただき、極寒の潜水調査など、貴重な経験をすることができました。名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究部の中村俊夫名誉教授、南雅代教授、北川浩之教授、奈良郁子博士、池田晃子技術専門職員には、放射性炭素年代測定の上で金銭的・技術的なサポートをいただきました。海底深海科学掘削計画第361次航海参加時には、ホウ素同位体分析用の有孔虫のサンプル取得交渉が難航しましたが、Francisco Jimenez-Espejo博士と山根雅子博士に多くのサポートをいただきました。他にもお世話になった方々が多くいらっしゃいますが、枚挙に暇がありません。私の研究に関わっていただいたすべての皆様に、深く御礼申し上げます。最後に、国内外の出張で家を留守にすることの多かった私を遠くから励まし、支えてくれた家族に、深く感謝いたします。

引用文献

- Aggarwal, S. K. and You, C.-F. (2017) A review on the determination of isotope ratios of boron with mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, **36**, 499–519.
- Aggarwal, S. K., Wang, B.-S., You, C.-F. and Chung, C.-H. (2009) Fractionation correction methodology for precise and accurate isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry based on BO_2^- ions and using the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio from ReO_4^- for internal normalization. *Analytical Chemistry*, **81**, 7420–7427.
- Ahn, J. and Brook, E. (2014) Siple Dome ice reveals two modes of millennial CO_2 change during the last ice age. *Nature Communications*, **5**, 3723.
- Albright, R. *et al.* (2016) Reversal of ocean acidification enhances net coral reef calcification. *Nature*, **531**, 362–365.
- Al-Horani, F. A., Al-Moghrabi, S. M. and de Beer, D. (2003) The mechanism of calcification and its relation to photosynthesis and respiration in the scleractinian coral *Galaxea fascicularis*. *Marine Biology*,

- 142, 419–426.
- Allison, N., Finch, A. A. and EIMF (2010) $\delta^{11}\text{B}$, Sr, Mg and B in a modern *Porites* coral: The relationship between calcification site pH and skeletal chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 1790–1800.
- Allison, N., Cohen, I., Finch, A. A., Erez, J. and Tudhope, A. W. (2014) Corals concentrate dissolved inorganic carbon to facilitate calcification. *Nature Communications*, **5**, 5741.
- Barker, S., Diz, P., Vautravers, M. J., Pike, J., Knorr, G., Hall, I. R. and Broecker, W. S. (2009) Interhemispheric Atlantic seesaw response during the last deglaciation. *Nature*, **457**, 1097–1102.
- Barkley, H. C., Cohen, A. L., McCorkle, D. C. and Golbuu, Y. (2017) Mechanisms and thresholds for pH tolerance in Palau corals. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **489**, 7–14.
- Beerling, D. and Royer, D. (2011) Convergent Cenozoic CO_2 history. *Nature Geosciences*, **4**, 418–420.
- Branson O. (2018) Boron Incorporation into Marine CaCO_3 . In: *Boron Isotopes. Advances in Isotope Geochemistry* (eds. H. Marschall and G. Foster), Springer, pp. 71–105.
- Broecker, D. O., Sharp, Z. D. and McFadden, L. D. (2010) Atmospheric CO_2 concentrations during ancient greenhouse climates were similar to those predicted for A.D. 2100. *The Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**, 576–580.
- Broecker, W. S. (2006) Was the younger dryas triggered by a flood? *Science*, **312**, 1146–1148.
- Cohen, A. L. and Holcomb, M. (2009) Why corals care about ocean acidification: uncovering the mechanism. *Oceanography*, **24**, 118–127.
- Comeau, S., Cornwall, C. E., DeCarlo, T. M., Doo, S. S., Carpenter, R. C. and McCulloch, M. T. (2019) Resistance to ocean acidification in coral reef taxa is not gained by acclimatization. *Nature Climate Change*, **9**, 477–483.
- DeCarlo, T. M., Comeau, S., Cornwall, C. E. and McCulloch, M. T. (2018) Coral resistance to ocean acidification linked to increased calcium at the site of calcification. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, **285**, 20180564.
- DeCarlo, T. M., Comeau, S., Cornwall, C. E., Gajdzik, L., Guagliardo, P., Sadekov, A., Thillainath, E. C., Trotter, J. and McCulloch, M. T. (2019) Investigating marine bio-calcification mechanisms in a changing ocean with in vivo and high-resolution ex vivo Raman spectroscopy. *Global Change Biology*, **25**, 1877–1888.
- Dissard, D., Douville, E., Reynaud, S., Juillet-Leclerc, A., Montagna, P., Louvat, P. and McCulloch, M. T. (2012) Light and temperature effects on $\delta^{11}\text{B}$ and B/Ca ratios of the zooxanthellate coral *Acropora* sp.: Results from culturing experiments. *Biogeosciences*, **9**, 4589–4605.
- Doney, S. C., Balch, W. M., Fabry, V. J. and Feely, R. A. (2009) Ocean acidification: A critical emerging problem for the ocean sciences. *Oceanography*, **22**, 16–25.
- Douville, E., Paterne, M., Cabioch, G., Louvat, P., Gaillardet, J., Juillet-Leclerc, A. and Ayliffe, L. (2010) Abrupt sea surface pH change at the end of the Younger Dryas in the central sub-equatorial Pacific inferred from boron isotope abundance in corals (*Porites*). *Biogeosciences*, **7**, 2445–2459.
- Dyez, K. A., Hönisch, B. and Schmidt, G. A. (2018) Early Pleistocene obliquity-scale $p\text{CO}_2$ variability at ~1.5 million years ago. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, **33**, 1270–1291.
- Fabricius, K. E., Langdon, C., Uthricke, S., Humphrey, C., Noonan, S., De'ath, G., Okazaki, R., Muehllehner, N., Glas, M. S. and Lough, J. M. (2011) Losers and winners in coral reefs acclimatized to elevated carbon dioxide concentrations. *Nature Climate Change*, **1**, 165–169.
- Farmer, J. R., Hönisch, B. and Uchikawa, J. (2016) Single laboratory comparison of MC-ICP-MS and N-TIMS boron isotope analyses in marine carbonates. *Chemical Geology*, **447**, 173–182.
- Felis, T., Suzuki, A., Kuhnert, H., Dima, M., Lohmann, G. and Kawahata, H. (2009) Subtropical coral reveals abrupt early-twentieth-century freshening in the western North Pacific Ocean. *Geology*, **37**, 527–530.
- Fietzke, J., Ragazzola, F., Halfar, J., Dietze, H., Foster, L. C., Hansteen, T. H., Eisenhauer, A. and Steneck, R. S. (2015) Century-scale trends and seasonality in pH and temperature for shallow zones of the Bering Sea. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**, 2960–2965.
- Foster, G. L. and Rae, J. W. (2016). Reconstructing ocean pH with boron isotopes in foraminifera. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **44**, 207–237.
- Foster, G. L., Ni, Y., Haley, B. and Elliott, T. (2006) Accurate and precise isotopic measurement of sub-nanogram sized samples of foraminiferal hosted boron by total evaporation NTIMS. *Chemical Geology*, **230**, 161–174.
- 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**, Q08015.
- Foster, G. L., Hönisch, B., Paris, G., Dwyer, G. S., Rae, J. W. B., Elliott, T., Gaillardet, J., Hemming, N. G., Louvat, P. and Vengosh, A. (2013) Interlaboratory comparison of boron isotope analyses of boric acid, seawater and marine CaCO_3 by MC-ICPMS and NTIMS. *Chemical Geology*, **358**, 1–14.
- Foster, G. L., Lécuyer, C. and Marschall, H. R. (2016) Boron stable isotopes. In: *Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series* (ed. W. M. White), Springer, https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_238-1
- Gutjahr M., Ridgwell A., Sexton P. F., Anagnostou E., Pearson P. N., Palike H., Norris R. D., Thomas E. and Foster G. L. (2017) Very large release of mostly volcanic carbon during the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum. *Nature*, **548**, 573–577.
- He, M. Y., Deng, L., Lu, H. and Jin, Z. D. (2019). Elimination of the boron memory effect for rapid and accurate boron isotope analysis by MC-ICP-MS using NaF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **34**, 1026–1032.

- Hemming, N. G. and Hanson, G. N. (1992) Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 537–543.
- Hemming, N. G. and Hanson, G. N. (1994) A procedure for the isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, **114**, 147–156.
- Heinrich, H. (1988) Origin and consequences of cyclic ice rafting in the northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research*, **29**, 142–152.
- Henehan, M. J., Rae, J. W., Foster, G. L., Erez, J., Prentice, K. C., Kucera, M., Bostock, H. C., Martínez-Botí, M. A., Milton, J. A. and Wilson, P. A. (2013) Calibration of the boron isotope proxy in the planktonic foraminifera *Globigerinoides ruber* for use in palaeo- CO_2 reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, **364**, 111–122.
- Higgins, J. A., Kurbatov, A. V., Spaulding, N. E., Brook, E. J., Introne, D. S., Chimiak, L. M., Yan, Y., Mayewski, P. A. and Bender, M. L. (2015) Atmospheric composition 1 million years ago from blue ice in the Allan Hills, Antarctica. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**, 6887–6891.
- Hönisch, B., Hemming, N. G., Grottoli, A. G., Amat, A., Hanson, G. N. and Bijma, J. (2004) Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: Empirical calibration and vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 3675–3685.
- Hönisch, B., Hemming, N. G. and Loose, B. (2007). Comment on “A critical evaluation of the boron isotope-pH proxy: The accuracy of ancient ocean pH estimates” by M. Pagani, D. Lemarchand, A. Spivak, J. Gaillardet. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 1636–1641.
- Hönisch, B. and Hemming, N. G. (2005) Surface ocean pH response to variations in $p\text{CO}_2$ through two full glacial cycles. *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, 305–314.
- Iguchi, A., Kumagai, N. H., Nakamura, T., Suzuki, A., Sakai, K. and Nojiri, Y. (2014) Responses of calcification of massive and encrusting corals to past, present, and near-future ocean carbon dioxide concentrations. *Marine Pollution Bulletin*, **89**, 348–355.
- Inghram, M. C. (1946) The isotopic constitution of tungsten, silicon, and boron. *Physical Review*, **70**, 653–660.
- Ishikawa, T. and Nagaishi, K. (2011) High-precision isotopic analysis of boron by positive TIMS with sample preheating. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **26**, 359–365.
- Iudicone, D., Rodgers, K. B., Stendardo, I., Aumont, O., Madec, G., Bopp, L., Mangoni, O. and Ribera d'Alcalá, M. (2011) Water masses as a unifying framework for understanding the Southern Ocean Carbon Cycle. *Biogeosciences*, **8**, 1031–1052.
- Kaczmarek, K., Horn, I., Nehrke, G. and Bijma, J. (2015) Simultaneous determination of $\delta^{11}\text{B}$ and B/Ca ratio in marine biogenic carbonates at nanogram level. *Chemical Geology*, **392**, 32–42.
- Kakihana, K., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M. and Okamoto, M. (1977) Fundamental studies on ion exchange separation of boron isotopes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **50**, 158–163.
- Kawakubo, Y., Yokoyama, Y., Suzuki, A., Okai, T., Alibert, C., Kinsley, L. and Eggins, S. (2014) Precise determination of Sr/Ca by laser ablation ICP-MS compared to ICP-AES and application to multi-century temperate corals. *Geochemical Journal*, **45**, 145–152.
- Kleypas, J. A. and Langdon, C. (2006) Coral reefs and changing seawater carbonate chemistry. In: *Coastal and Estuarine Studies: Coral Reefs and Climate Change Science and Management* (eds. J. T. Phinney, O. Hoegh-Guldberg, J. Kleypas, W. Skirving and A. Strong), American Geophysical Union, pp. 73–110.
- Kleypas, J. A. and Yates, K. K. (2009) Coral Reefs and Ocean Acidification. *Oceanography*, **22**, 108–117.
- Klochko, K., Kaufman, A. J., Yao, W. S., Bryne, R. H. and Tossell, J. A. (2006) Experimental measurement of boron isotope fractionation in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **248**, 276–285.
- Kubota, K., Yokoyama, Y., Ishikawa, T., Obrochta, S. and Suzuki, A. (2014) Larger CO_2 source at the equatorial Pacific during the last deglaciation. *Scientific Reports*, **4**, 5261.
- Kubota, K., Yokoyama, Y., Ishikawa, T. and Suzuki, A. (2015) A new method for calibrating a boron isotope paleo-pH proxy using massive *Porites* corals. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **16**. <http://dx.doi.org/10.1002/2015GC005975>
- Kubota, K., Yokoyama, Y., Ishikawa, T., Suzuki, A. and Ishii, M. (2017) Rapid decline in pH of coral calcification fluid due to incorporation of anthropogenic CO_2 . *Scientific Reports*, **7**, 7694.
- Kubota, K., Yokoyama, Y., Ishikawa, T., Sagawa, T., Ikehara, M. and Yamazaki, T. (2019) Equatorial Pacific seawater $p\text{CO}_2$ variability since the last glacial period. *Scientific Reports*, **9**, 1–11.
- Lee, K., Kim, T.-W., Byrne, R. H., Millero, F. J., Feely, R. A. and Liu, Y.-M. (2010) The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 1801–1811.
- Leeman, W. P., Sisson, V. B. and Reid, M. R. (1992) Boron geochemistry of the lower crust: Evidence from granulite terranes and deep crustal xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 775–788.
- Liu, Y., Liu, W., Peng, Z., Xiao, Y., Wei, G., Sun, W., He, J., Liu, G. and Chou, C.-L. (2009) Instability of seawater pH in the South China Sea during the mid-late Holocene: evidence from boron isotopic composition of corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 1264–1272.
- Liu, Y. W., Sutton, J. N., Ries, J. B. and Eagle, R. A. (2020) Regulation of calcification site pH is a polyphyletic but not always governing response to ocean acidification. *Science Advances*, **6**, eaax1314.
- Louvat, P., Bouchez, J. and Paris, G. (2011) MC-ICP-MS Isotope measurements with direct injection nebulisation (d-DIHEN): Optimisation and application to Boron in seawater and carbonate samples. *Geostan-*

- dards and Geoanalytical Research*, **35**, 75–88.
- Louvat, P., Tharaud, M., Buisson, M., Rollion-Bard, C. and Benedetti, M. F. (2019) μ -dDIHEN: A new micro-flow liquid sample introduction system for direct injection nebulization in ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **34**, 1553–1563.
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K. and Stocker, T. F. (2008) High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature*, **453**, 379–382.
- Manzello, D. P., Kleypas, J. A., Budd, D. A., Eakin, C. M., Glynn, P. W. and Langdon, C. (2008) Poorly cemented coral reefs of the eastern tropical Pacific: Possible insights into reef development in a high-CO₂ world. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**, 10450–10455.
- Marchitto, T. M., Lehman, S. J., Otiz, J. D., Fluckiger, J. and van Geen, A. (2007) Marine radiocarbon evidence for the mechanism of deglacial atmospheric CO₂ rise. *Science*, **316**, 1456–1459.
- Marcott, S. A. *et al.* (2014) Centennial-scale changes in the global carbon cycle during the last deglaciation. *Nature*, **514**, 616–619.
- Martínez-Botí, M. A., Foster, G. L., Chalk, T. B., Rohling, E. J., Sexton, P. F., Lunt, D. J., Pancost, R. D., Badger, M. P. S. and Schmidt, D. N. (2015a) Plio-Pleistocene climate sensitivity evaluated using high-resolution CO₂ records. *Nature*, **518**, 49–54.
- Martínez-Botí, M. A., Marino, G., Foster, G. L., Ziveri, P., Henehan, M. J., Rae, J. W. B., Mortyn, P. G. and Vance, D. (2015b) Boron isotope evidence for oceanic carbon dioxide leakage during the last deglaciation. *Nature*, **518**, 219–222.
- McCulloch, M., Falter, J., Trotter, J. and Montagna, P. (2012a) Coral resilience to ocean acidification and global warming through pH up-regulation. *Nature Climate Change*, **2**, 623–627.
- McCulloch, M. *et al.* (2012b) Resilience of cold-water scleractinian corals to ocean acidification: Boron isotopic systematics of pH and saturation state up-regulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **87**, 21–34.
- McCulloch, M. T., Holcomb, M., Rankenburg, K. and Trotter, J. A. (2014) Rapid, high-precision measurements of boron isotopic compositions in marine carbonates. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **28**, 2704–2712.
- McManus, J. F., Francois, R., Gherardi, J.-M., Keigwin, L. and Brown-Leger, S. (2004) Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. *Nature*, **428**, 834–837.
- Meissner, K. (2015) The dynamics of cold events. *Nature Geosciences*, **8**, 904–906.
- Midorikawa, T., Ishii, M., Saito, S., Sasano, D., Kosugi, N., Motoi, T., Kamiya, H., Nakadate, A., Nemoto, K. and Inoue, H. Y. (2010) Decreasing pH trend estimated from 25-yr time series of carbonate parameters in the western North Pacific. *Tellus*, **62B**, 649–659.
- Misra, S., Greaves, M., Owen, R., Kerr, J., Elmore, A. C. and Elderfield, H. (2014) Determination of B/Ca of natural carbonates by HR-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **15**, 1617–1628.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D. and Barnola, J. M. (2001) Atmospheric CO₂ concentrations over the last glacial termination. *Science*, **291**, 112–114.
- Nakamura, E., Ishikawa, T., Birck, J. L. and Allegre, C. J. (1992) Precise boron isotopic analysis of natural rock samples using a boron-mannitol complex. *Chemical Geology*, **94**, 193–204.
- Ni, Y., Foster, G. L. and Elliott, T. (2010) The accuracy of $\delta^{11}\text{B}$ measurements of foraminifera. *Chemical Geology*, **274**, 187–195.
- Nir, O., Vengosh, A., Harkness, J. S., Dwyer, G. S. and Lahav, O. (2015) Direct measurement of the boron isotope fractionation factor: Reducing the uncertainty in reconstructing ocean paleo-pH. *Earth and Planetary Science Letters*, **414**, 1–5.
- Noireaux, J., Mavromatis, V., Gaillardet, J. and Neuville, D. (2015) Crystallographic control on the boron isotope paleo-pH proxy. *Earth and Planetary Science Letters*, **430**, 398–407.
- Oi, T. (2000) Calculations of reduced partition function ratios of monomeric and dimeric boric acids and borates by the *ab initio* molecular orbital theory. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **37**, 166–172.
- Oi, T., Kato, J., Ossaka, T. and Kakihana, H. (1991) Boron isotope fractionation accompanying boron mineral formation from aqueous boric acid-sodium hydroxide solutions at 25°C. *Geochemical Journal*, **25**, 377–385.
- 大出茂・Evelyn Zuleger (1999) 海洋におけるホウ素同位体とpH. *地球化学*, **33**, 115–122.
- Pagani, M., Huber, M., Liu, Z., Bohaty, S. M., Henderiks, J., Sijp, W., Krishnan, S. and DeConto, R. M. (2011) The role of carbon dioxide during the onset of Antarctic glaciation. *Science*, **334**, 1261–1264.
- Pena, L. D., Goldstein, S. L., Hemming, S. R., Jones, K. M., Calvo, E., Pelejero, C. and Cacho, I. (2013) Rapid changes in meridional advection of Southern Ocean intermediate waters to the tropical Pacific during the last 30 kyr. *Earth and Planetary Science Letters*, **368**, 20–32.
- Rae, J. W. (2018) Boron isotopes in foraminifera: Systematics, biomineralisation, and CO₂ reconstruction. In: *Boron Isotopes. Advances in Isotope Geochemistry* (eds. H. Marschall and G. Foster), Springer, pp. 107–143.
- Rae, J. W., Foster, G. L., Schmidt, D. N. and Elliott, T. (2011) Boron isotopes and B/Ca in benthic foraminifera: Proxies for the deep ocean carbonate system. *Earth and Planetary Science Letters*, **302**, 403–413.
- Rae, J. W. B. *et al.* (2018) CO₂ storage and release in the deep Southern Ocean on millennial to centennial timescales. *Nature*, **562**, 569–573.
- Ramakumar, K. L., Parab, A. R., Khodade, P. S., Almaula, A. I., Chitambar, S. A. and Jain, H. C. (1985) Determination of isotopic composition of boron. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **94**, 53–62.
- Rosner, M., Romer, R. L. and Meixner, A. (2005) Air handling in clean laboratory environments: The reason

- for anomalously high boron background levels. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **382**, 120–124.
- Rubino, M. *et al.* (2013) A revised 1000 year atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ record from Law Dome and South Pole, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **118**, 8482–8499.
- Sadekov, A., Lloyd, N. S., Misra, S., Trotter, J., D'Olive, J. and McCulloch, M. (2019). Accurate and precise microscale measurements of boron isotope ratios in calcium carbonates using laser ablation multicollector-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **34**, 550–560.
- Sanyal, A., Hemming, N. G., Broecker, W. S., Lea, D. W., Spero, H. J. and Hanson, G. N. (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. J. 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.
- Sanchez-Valle, C., Reynard, B., Daniel, I., Lecuyer, Ch., Martinez, I. and Chervin, J.-C. (2005) Boron isotopic fractionation between minerals and fluids: New insights from in situ high pressure-high temperature vibrational spectroscopic data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 4301–4313.
- Schiermeier, Q. (2016) Speedy Antarctic drills start hunt for Earth's oldest ice. *Nature*, **540**, 18–19.
- Sevilgen, D. S., Venn, A. A., Hu, M. Y., Tambutté, E., de Beer, D., Planas-Bielsa, V. and Tambutté, S. (2019). Full in vivo characterization of carbonate chemistry at the site of calcification in corals. *Science Advances*, **5**, eaau7447.
- Shimada, N. (2013) The essence of problems on groundwater and soil pollutions caused by naturally occurring heavy metals and harmful elements: Boron. *Oyo Technical Report*, **32**, 29–55.
- Shinjo, R., Asami, R., Huang, K. F., You, C. F. and Iryu, Y. (2013) Ocean acidification trend in the tropical North Pacific since the mid-20th century reconstructed from a coral archive. *Marine Geology*, **342**, 58–64.
- Sigman, D. M., Hain, M. P. and Haug, G. H. (2010) The polar ocean and glacial cycles in atmospheric CO₂ concentration. *Nature*, **466**, 47–55.
- Sosdian, S. M., Babila, T. L., Greenop, R., Foster, G. L. and Lear, C. H. (2020) Ocean Carbon Storage across the middle Miocene: A new interpretation for the Monterey Event. *Nature Communications*, **11**, 1–11.
- Spero, H. J. and Lea, D. W. (2002) The cause of carbon isotope minimum events on glacial terminations. *Science*, **296**, 522–525.
- Steinthorsdottir, M., Wohlfarth, B., Kylander, M. E., Blaauw, M. and Reimer, P. J. (2013) Stomatal proxy record of CO₂ concentrations from the last termination suggests an important role for CO₂ at climate change transitions. *Quaternary Science Reviews*, **68**, 43–58.
- Stewart, J. A., Anagnostou, E. and Foster, G. L. (2016) An improved boron isotope pH proxy calibration for the deep-sea coral *Desmophyllum dianthus* through subsampling of fibrous aragonite. *Chemical Geology*, **447**, 148–160.
- Sutton, J. N., Liu, Y.-W., Ries, J. B., Guillermin, M., Ponzevera, E. and Eagle, R. A. (2018) $\delta^{11}\text{B}$ as monitor of calcification site pH in divergent marine calcifying organisms. *Biogeosciences*, **15**, 1447–1467.
- Środoń, J. (2010) Evolution of boron and nitrogen content during illitization of bentonites. *Clays and Clay Minerals*, **58**, 743–756.
- Spivack, A. J. and Edmond, J. M. (1986) Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation. *Analytical Chemistry*, **58**, 31–35.
- 鈴木勝彦 (1999) 負イオン質量分析法による超高感度同位体分析とその地球化学・環境科学への応用. 地球化学, **33**, 67–102.
- Tans, P. and Keeling, R. (2015) Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (Date of access: 04/12/2015)
- Takahashi, T. *et al.* (2009) Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **56**, 554–577.
- Tambutté, S., Holcomb, M., Ferrier-Pagès, C., Reynaud, S., Tambutté, É., Zoccola, D. and Allemand, D. (2011) Coral biomineralization: from the gene to the environment. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **408**, 58–78.
- Tanimizu, M., Nagaishi, K. and Ishikawa, T. (2018) A Rapid and Precise Determination of Boron Isotope Ratio in Water and Carbonate Samples by Multiple Collector ICP-MS. *Analytical Science*, **34**, 667–674.
- Teller, J. T. (2012) Importance of freshwater injections into the Arctic Ocean in triggering the younger dryas cooling. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **109**, 19880–19881.
- Thode, H. G., MacNamara, J., Lossing, F. F. and Collins, C. B. (1948) Natural variation of the isotopic content of boron and its chemical atomic weight. *Journal of the American Chemical Society*, **70**, 3008–3011.
- Trotter, J., Montagna, P., McCulloch, M., Silenzi, S., Reynaud, S., Mortimer, G., Martin, S., Ferrier-Pages, C., Gattuso, J. and Rodolfo-Metalpa, R. (2011) Quantifying the pH 'vital effect' in the temperate zooxanthellate coral *Cladocora caespitosa*: Validation of the boron seawater pH proxy. *Earth and Planetary Science Letters*, **303**, 163–173.
- Vengosh, A., Chivas, A. R. and McCulloch, M. T. (1989) Direct determination of boron and chlorine isotopic compositions in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, **79**, 333–343.
- Venn, A. A., Tambutte, E., Holcomb, M., Allemand, D. and Tambutte, S. (2011) Live tissue imaging shows reef corals elevate pH under their calcifying tissue relative to seawater. *PLoS ONE*, **6**, e20013.
- Venn, A. A., Tambutte, E., Holcomb, M. and Tambutte, S. (2013) Impact of seawater acidification on pH at the tissue-skeleton interface and calcification in reef cor-

- als. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **110**, 1634–1639.
- Wall, M., Ragazzola, F., Foster, L. C., Form, A. U. and Schmidt, D. N. (2015) pH up-regulation as a potential mechanism for the cold-water coral *Lophelia pertusa* to sustain growth in aragonite undersaturated conditions. *Biogeosciences*, **12**, 6869–6880.
- Wang, B.-S., You, C.-F., Huang, K.-F., Wu, S.-F., Aggarwal, S. K., Chung, C.-H. and Lin, P.-Y. (2010) Direct separation of boron from Na- and Ca-rich matrices by sublimation for stable isotope measurement by MC-ICP-MS. *Talanta*, **82**, 1378–1384.
- Wei, G., McCulloch, M. T., Mortimer, G., Deng, W. and Xie, L. (2009) Evidence for ocean acidification in the Great Barrier Reef of Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 2332–2346.
- Wu, H. C., Dissard, D., Douville, E., Blamart, D., Bordier, L., Tribollet, A., Le Cornec, F., Pons-Branchu, E., Dapoigny, A. and Lazareth, C. E. (2018) Surface ocean pH variations since 1689 CE and recent ocean acidification in the tropical South Pacific. *Nature Communications*, **9**, 1–13.
- Wu, H. P., Jiang, S. Y., Wei, H. Z. and Yan, X. (2012). An experimental study of organic matters that cause isobaric ions interference for boron isotopic measurement by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **328**, 67–77.
- Yu, J., Broecker, W., Elderfield, H., Jin, Z., McManus, J. and Zhang, F. (2010) Loss of carbon from the deep sea since the Last Glacial Maximum. *Science*, **330**, 1084–1087.