

高解像度の海洋古環境復元

堀 真子, 佐野有司*

1. はじめに

近年, 地球温暖化の危機を背景に, 古気候・古環境研究の必要性は益々高まりつつある. 海洋は, 地球表面のおよそ7割を占め, 大気との間の熱・水蒸気輸送は, 地球の気候システムに重大な影響を及ぼしている. 熱帯で発生する熱帯収束帯 (intertropical convergence zone, ITCZ) は, 降水の重要なソースであり, その南北方向への移動は地域の降水異常を引き起こすことが知られている¹⁻²⁾. フィリピン沖で発生する太平洋暖水域もエル・ニーニョ南方振動 (El Niño Southern Oscillation, ENSO) などの海水温異常によって移動し, アジア地域の降水量に重大な影響を及ぼす³⁻⁴⁾ ため, 熱帯~亜熱帯域の海洋古環境を研究する意義は大きい.

歴史記録が少なく, 樹木年輪が使えない熱帯~亜熱帯域の気候イベントを研究する上で, 炭酸カルシウムを古環境記録媒体とした地球化学的アプローチは非常に有効である. サングなどに代表される, 炭酸カルシウムの骨格を形成する海洋生物の多くは, 熱帯~亜熱帯域に生息するため, 過去の海水温異常などの気候イベントを記録している可能性が高い. 生物による炭酸カルシウムの生成速度は無機沈殿に比べて速く, 年間数 mm ~ 数 cm に及ぶため, 時間分解能の点でも優れている. さらに, 陸源碎屑物の混入が少ない高純度の炭酸カルシウムは, ウラン-トリウム非平衡年代など高精度の年代測定に適していること, 元素や同位体の分別効果が水

と単一鉱物の間の比較的シンプルな系で説明できることなども, これら炭酸塩試料を優れた古環境記録媒体にしている. 特に, サングや有孔虫の酸素安定同位体 ($\delta^{18}\text{O}$) 値を用いた古水温復元では, 長~短周期の海水温変動パターンが理解されるようになった⁵⁻⁷⁾.

シャコガイ殻などの炭酸カルシウムに含まれる微量元素も, $\delta^{18}\text{O}$ 値同様, 古環境指標としての可能性を秘めているものの, 一部を除いて, 実用的レベルには至っていない. それは, 生物の酵素反応や代謝によって, 元素の分配が無機化学反応の平衡条件からずれるためである. このことは, 反対に, 海洋生物の殻や骨格に記録される微量元素パターンを分析することで, 海洋の環境変化に応じた生態サイクルを解明できる可能性を示唆する. 高空間分解能の微量元素・同位体分析は, 古環境情報の時間解像度を向上させるだけでなく, 生物誘導の石灰化プロセスを理解し, 古環境指標としての役割を再考するためにも有効である. 浅海域に生息する生物のサイクルは, 夏~冬の年周期だけでなく, 昼夜周期, 或いは栄養塩の流入にも敏感に対応する. 海成炭酸塩試料には, こうした周期的な無機化学的/生理学的プロセスによって刻まれた, ミクロンスケールの縞状構造がしばしば観察される. 近年, 分析装置の空間分解能が向上するにつれ, こうした炭酸塩殻の微細組織に注目が集まるようになった.

本稿では, まず高解像度解析で用いられる研

*東京大学大気海洋研究所海洋地球システム研究系教授

究手法の概要を説明し、次に、代表的な海成炭酸塩である、造礁性サンゴ、浮遊性有孔虫、大型二枚貝（シャコガイ）の3つについて、近年報告されている高解像度の微量元素分析の結果を紹介する。これらの海洋生物は、いずれも褐虫藻を共生させており、光合成に依存した代謝サイクルを持つという共通点がある。これらの研究成果から、海成炭酸塩の海洋古環境指標としての役割について議論する。

2. 研究手法

炭酸塩試料から、微量元素やその同位体を分離する場合、酸処理に基づく分離方法が一般的に広く用いられる。例えば、酸素安定同位体組成を分析する場合、恒温下で無水リン酸と炭酸カルシウムを反応させ、二酸化炭素ガスを発生させる。微量元素の場合には、イオン交換樹脂を通すか、希硝酸で溶解して溶液にして測定する。これらの方法では、まず、粉末試料を作成する必要がある。粉末試料の作成では、歯科用ドリルや、オンラインで顕微鏡に接続したマイクロドリルを用いる。目視による試料採集ではサブmm、鏡下での試料採集では数10 μ mの空間解像度が得られる。酸処理に基づく分析方法では、安定したシグナルを得やすく、固体試料分析に比べて分析精度は高い⁸⁾。しかし、試料サイズが小さくなると、静電気などで粉末のロ

スが増えるため、純水の水滴中で作業するなど操作は煩雑になる。また、非常に微細な組織を観察する場合には、サンプリングでの試料の均質化が深刻な課題となる。

空間分解能を上げる場合、固体試料のその場分析は極めて有効である。レーザーアブレーション（LA）は、研磨した固体試料表面にレーザーを照射し、得られた微粒子をプラズマ誘導結合質量分析計（Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS）などの質量分析装置で測定する方法である。レーザー径は5 μ mほどまで絞ることが可能であるが、測定精度は、酸処理に基づく方法に比べて1桁以上劣る（表1）。電子線マイクロアナライザ（Electron Microprobe Analyzer, EPMA）は、研磨した試料表面上に電子線を照射し、励起電子が放出する特性X線から元素の種類と濃度を求める装置である。EPMAは固体試料をほぼ非破壊で分析できる（ビームダメージはある）と同時に、ピクセル解像度を1 μ mまで絞ることができるという利点がある。その一方で、感度は低く、定量分析の精度は低い。高い空間解像度と定量性の両方を兼ね備えた分析装置としては、二次イオン質量分析計（Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS）が挙げられる。特に、1 μ m以下の高空間分解能に設計されたものをNanoSIMSと呼ぶ。CAMECA NanoSIMS

表1. サンプリングと分析方法に依存した空間分解能と測定限界（Srを例に）

分析計	サンプリング	空間分解能	測定限界
イオンクロマトグラフ	マイクロドリル, 溶液	50 μ m-1mm	0.03mg/L ⁹⁾
ICP-OES	マイクロドリル, 溶液	50 μ m-1mm	0.2 μ g/L ¹⁰⁾
ICP-MS	マイクロドリル, 溶液	50 μ m-1mm	0.01-0.1ng/L ¹¹⁾
ICP-MS	レーザー	10 μ m-100 μ m	1ng/g ¹¹⁾
EPMA	電子プローブ	1 μ m-50 μ m	0.1-1.2wt% ¹²⁾
NanoSIMS	イオンプローブ	1 μ m-10 μ m	< 1 μ g/g ¹³⁾

NS50は、研磨した試料表面に一次イオンを照射し、得られた二次イオンを磁場分離して、多重検出器で計測する装置である。空間解像度は1 μ mで、サブppmレベルの微量元素濃度を定量できる¹³⁾(表1)。レーザーアブレーションとSIMSはビームを照射し続けることにより、3次元マップを得ることができるため、殻や骨格の複雑な内部構造の理解を後押しすると期待される。それぞれの装置の空間分解能と測定限界を表1に示す。

3. 海成炭酸塩の高解像度微量元素・同位体分析 3.1. 造礁性サンゴ

造礁性サンゴは、成長速度の速さと連続性から、高時間分解能の海洋古環境指標として最も優れた研究対象である。特に、その $\delta^{18}\text{O}$ 値やSr/Ca比は、温度計として古海洋学的に重要な成果を上げている^{6, 14-16)}。サンゴの成長速度は昼夜で大きく異なることが知られている。夜間には細かな結晶が沈殿し、center of calcification (COC) と呼ばれる核のような部位を形成するのに対し、昼間は大きな針状結晶が成長して、成長の不連続面を形成す

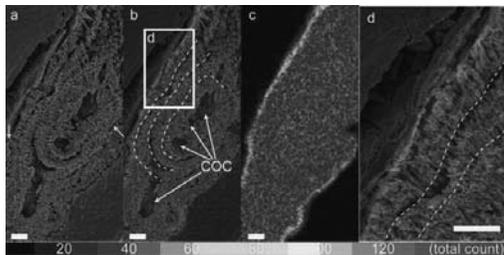


図1. *Porites australiensis* のSEM-EPMA画像 (Shirai et al.¹⁷⁾ より一部改め)。a) 骨格の微細構造。b) 骨格構造にSr元素マップを30%透過率で重ね合わせたもの。c) Sr元素マップ。d) 図1bの拡大。白い破線は成長面を、矢印はcenter of calcification (COC)を示す。色インデックスは、Srのピクセル当たりのカウント強度を示す。スケールバーは10 μ mに対応する。

(図1)。このような微細構造に着目すると、Sr/Ca比は、従来の温度依存性では説明できない偏りを示す。例えば、Meibom et al.¹⁸⁾は、NanoSIMSを用いて造礁性サンゴのひとつ、*Pavona clavus* のSr/Ca、Mg/Ca比を測定し、COCにSrとMgの濃集を認めた(図2)。

こうした微細構造における微量元素の濃集は、成長速度の変化を含む生理学的なプロセスによって、元素比が海水との平衡からずれることで説明されている¹⁹⁾。サンゴの成長は、一般に昼間に速いため、共生藻類の光合成と関連付けられている。光によって促進される石灰化過程には、いくつかのモデルが提唱されており、このうち、酵素の一種であるカルシウムATPアーゼによって Ca^{2+} を選択的に生体の石灰化母液に輸送するモデルをTrans-Calcificationと呼び、従来の CO_2 取り込みによって母液のpHが上昇する石灰化モデル(Cis-Calcification)とは区別する²⁰⁾。 Ca^{2+} の選択的移送は、石灰化速度の上昇とSr/Ca比の低下に寄与すると考えられていた。

ところが、イギリスの研究者らの高解像度

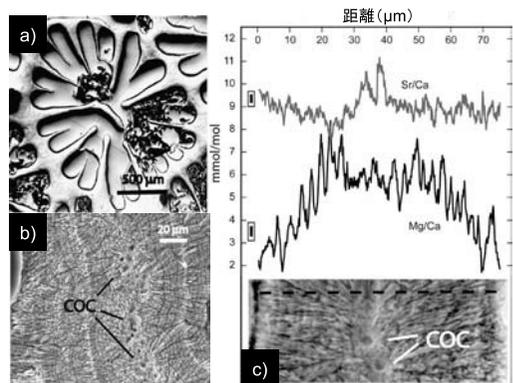


図2. *Pavona clavus* のSEM画像 (Meibom et al.¹⁸⁾ より一部改め)。a) 研磨した*P. clavus* ポリープの光学顕微鏡画像。b) COC周辺の骨格のSEM画像。c) COC近傍のSEM画像と、対応するMg/CaとSr/Ca比。

分析によって、石灰化速度と Sr/Ca 比の関係はほぼ否定されつつある。Allison and Finch²¹⁾ は、SIMS を用いて成長速度の異なる塊状サンゴ (*Porites lobata*) の Sr/Ca 比を COC と束状構造に分けて測定した。この結果、成長速度と Sr/Ca 比の間に明瞭な関係性は認められず、石灰化速度は *P. lobata* の Sr 取り込み過程に影響しないと結論した。さらに、Allison et al.²²⁾ は、飼育下の枝状サンゴを SIMS で分析し、その結果、ATP アーゼによる Ca^{2+} の選択的移送の影響は極めて小さいと結論している。以上の結果は、ミクロンスケールでの元素の不均質構造が、成長速度以外の、サンゴの生理学的なプロセスによって生じている可能性を示唆する。サンゴ骨格の微細組織におけるストロンチウムの偏りの原因は未だ理解されていない。将来、サンゴの微量元素比を用いて温度を定量的に復元するには、微量元素の移送に関わる生理学的な要素を明らかにすることが不可欠であろう。

3.2. 浮遊性有孔虫

浮遊性有孔虫は、その殻が沈降し、海底堆積物中に保存される。こうした殻の $\delta^{18}\text{O}$ 値や Mg/Ca 比は、古水温計としてよく用いられる^{7, 23)}。成体は直径 1mm に満たないほど小さく、方解石の薄い殻は、いくつかのチャンバーを構成し、外側へ付加しながら成長する (図 3a, b)。この

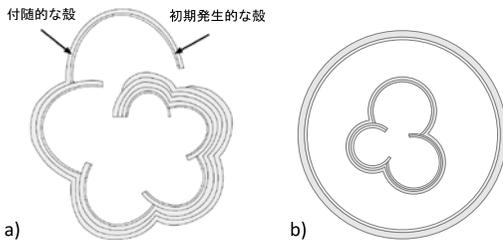


図 3. (a) 有孔虫の殻の模式図 (Erez,²⁴⁾ より一部改め) と、(b) *Orbulina universa* の殻の模式図。

とき、殻にはミクロンスケールの縞模様が刻まれる。分析は複数個体を併せて行われることが一般的であり、殻内の微量元素や同位体分布が調べられるようになったのは比較的最近である。Kozdon et al.²⁵⁾ は、高精度 SIMS, CAMECA ims-1280 HR を用いて、プランクトンネットで採集した *Neogloboquadrina pachyderma* の $\delta^{18}\text{O}$ 値を測定している。これによると、新しくチャンバーを形成する最初の殻と、それを覆う付随的な殻とで、温度依存性よりも大きな同位体分別が認められた。若い有孔虫と、成体の有孔虫とでは、構成する殻の割合が異なるため、この生物学的な効果が顕著になると結論している。

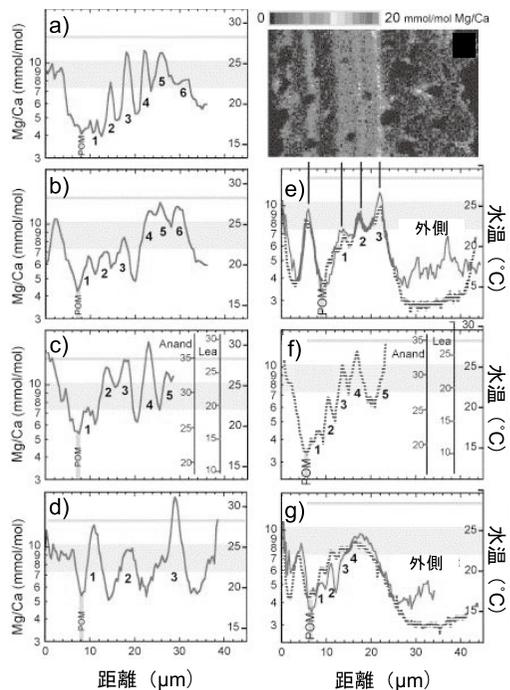


図 4. *Orbulina universa* の殻中の Mg/Ca 分布と復元された水温 (Eggins et al.²⁶⁾ より一部改め)。実線は EPMA の測定結果、破線は、LA-ICP-MS の結果を示す。水温は、 $\text{Mg/Ca} = 1.36 \times e^{0.085T}$ ²⁷⁾ と $\text{Mg/Ca} = 0.38 \times e^{0.090T}$ ²³⁾ に基づいて計算された。

殻内の微量元素分布に着目した研究のひとつが、Eggins et al.²⁶⁾である。彼らは、海底堆積物の表層から *Orbulina universa* を採集し、EPMA で Mg/Ca 比のマップを作成した。*O. universa* は、チャンバー型の殻を形成した後、成熟期になると、それまでの殻を包み込む球状の殻を形成する(図3b)。EPMA 分析の結果、この最外殻の Mg 濃度は成長面と水平な方向に縞状に分布しており、さらに、最外部で濃度が低下する傾向を示した(図4)。最外部での低 Mg/Ca 比は水温にしておよそ 10°C に相当し、一般に考えられている *O. universa* の生息深度(0 - 100m)よりも数 100m 深部へ鉛直移動した可能性を示唆する。*O. universa* が壮年期において深部へ鉛直移動するならば、共生藻類との共生関係や生活様式を理解する上で重要な現象である。一方で、殻内の微量元素分布の水温依存性を否定する研究結果も報告されている。Kunioka et al.²⁸⁾ は、海底コアから採集した *Pulleniatina obliquiloculata* の微量元素を NanoSIMS で測定し、その結果、Mg の濃集が有機膜の発生と調和的であることを示した(図5)。このことは、殻内の Mg/Ca 比の変動が、水と方解石間の水温に依存した分配ではなく、ホストの相によって支配されていることを意味する。先の *O. universa* の例に当てはめると、外縁部の低 Mg/Ca 比は、深部への移動ではなく、有機膜を分泌する有孔虫の骨格形成に依存することになる。今のところ、有孔虫殻の Mg/Ca 分布について、種を超えた一般的な見解は得られていない。飼育実験などを通して、定性的かつ定量的な議論が求められる。

さらに、海底堆積物から採集した試料の場合、堆積物からの汚染や、堆積物中での部分溶解も評価する必要があるだろう。コアから採集した *Globigerinoides* と *Neogloboquadrina* の4種に

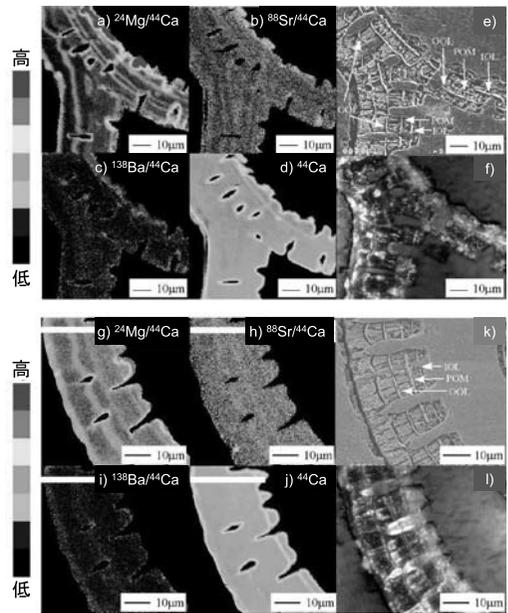


図5. *Pulleniatina obliquiloculata* の殻中の微量元素分布 (Kunioka et al.²⁸⁾ より一部改め)。IOL, OOL, POM は、それぞれ内側の有機膜 (inner organic layer), 外側の有機膜 (outer organic layer), 初生的な有機膜 (primary organic membrane) を示す。

ついて LA-ICP-MS で深さプロファイルをとった研究によると、Mg や Ba, Mn は、堆積物中での続成過程の影響を受けやすく、殻の最外部に濃集する²⁹⁾。一方、*G. ruber* と *N. dutertrei* の断面を EPMA で面分析した結果は、殻の内側に Mn の濃集を示し、続成は殻の内側でも進行することが明らかになった³⁰⁾。

3.3. シャコガイ

二枚貝の中で、最大の殻を持つものがシャコガイである。シャコガイは、*Tridacna* と *Hippopus* の2つの属を持ち、どちらも熱帯域の浅海に生息する。シャコガイの殻は外套膜から分泌したアラゴナイトと有機物の緻密な構造から成り、明瞭な年縞を形成する。初期の付加速度は速く、年間 1 cm 以上に達するが、付加

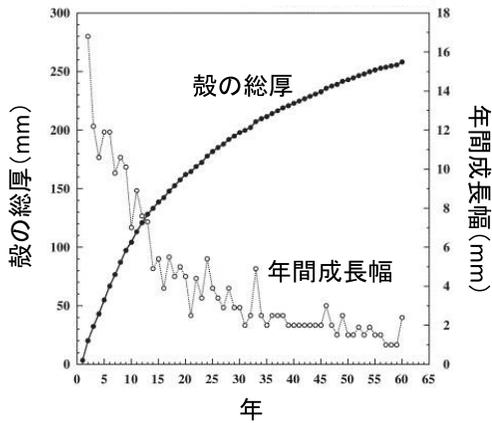


図6. *Tridacna gigas* の殻の最大成長軸から見積もった年間成長幅 (○) と殻の総厚 (●) (Watanabe et al.³¹ より一部改め).

速度は、加齢とともに指数関数的に減少する (図6)。シャコガイは二枚貝の中で唯一、外套膜に褐虫藻を共生させており、このことが巨大な殻を獲得するひとつの要因となっていると考えられる。

Watanabe et al.³² は、試料 (*H. hippopus*)

を水の中で凍結させ、50 μ m の薄片を削り取ることで、1~2 日の高時間分解能を得ている。この研究では、現世の *H. hippopus* の $\delta^{18}\text{O}$ 値を測定し、表層海水温度との間により対応関係を見出している。Welsh et al.³³ は、現世の *T. gigas* の $\delta^{18}\text{O}$ 値を 0.2 mm の空間分解能で測定し、El Niño 時における海水温異常を示すことを明らかにした。このように、シャコガイの $\delta^{18}\text{O}$ 値は、サンゴや有孔虫などと同様、古水温計として古海洋学的に重要な役割を果たしている。

二枚貝もサンゴ同様、殻の成長速度が日中に速くなるとされ、サンゴ研究で考察された、結晶成長速度と微量元素比との関係が指摘されている³⁴⁻³⁵。ただし、環境因子と生物学的要因が微量元素パターンに影響する程度は、試料の生息場所や個体によって異なっており、一般的な結論に至っているわけではない。Elliot et al.³⁶ は、*T. gigas* の同一個体を用いて、成長速度の異なる、ちょう番近傍、最大成長軸、及び縁辺部の Sr/Ca 比を LA-ICP-MS で測定している。この結果、成長速度の影響は認められず、

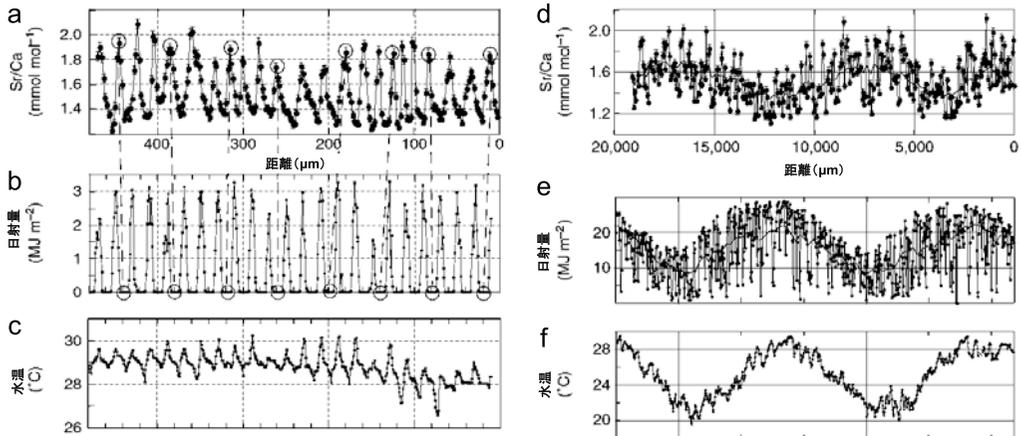


図7. *Tridacna maxima* の殻中の Sr/Ca 比と気候パラメータとの比較 (Sano et al.³⁷ より一部改め)。a) 2 μ m スポットサイズで測定した Sr/Ca 比と、b) 単位時間当たり日射量変化、c) 単位時間当たり水温変化。d) 10 μ m スポットサイズで測定した Sr/Ca 比と、e) 日当たり日射量変化、f) 日当たり水温変化。

Sr/Ca 比は、少なくとも定性的には温度計として利用できる結論した。しかし、興味深いことに、彼らの研究で殻の Sr/Ca 比は温度と正の相関を示す。これは、従来の水-アラゴナイト間の化学平衡とは逆のトレンドであり、一般的な温度計指標とは区別されるべきである。

Sano et al.³⁷⁾ は、現世の *T. maxima* の Sr/Ca 比を NanoSIMS で測定し、20 μ m 刻みの周期変動を見出した (図7)。この周期変動は、日周期に相当し、夜に極大値を、昼間に極小値を示す。Sr/Ca 比の変動は、温度よりも光量に対して比較的高い相関係数をとることから、彼らは、*T. maxima* の Sr/Ca 比の変動をカルシウム ATP アーゼによる Ca²⁺ の選択的な移送で説明した。さらに、彼らは、光によるカルシウム ATP アーゼの活性が、シャコガイの Sr/Ca 比を支配しているのであれば、この関係性を用いて過去の日射量または雲量を推定できる可能性がある」と指摘している。

シャコガイ殻の Sr/Ca 比は、おそらく成長速度とは直接的な因果関係を持たないが、温度以外の周期的な環境因子に支配されている可能性は高い。シャコガイの Sr/Ca 比を用いて過去の日射量が復元できれば、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の古水温計とは独立した気象パラメータとして、海水温と雲量の対応関係を導く新たな指標になると期待される。

4. まとめ

代表的な海洋古環境記録媒体である、造礁性サンゴ、浮遊性有孔虫、シャコガイに着目すると、近年の高解像度分析から得られる知見は以下のようにまとめられる。

- 1) サンゴ: COC とその周囲の針状結晶とで、微量元素の分布が大きく異なる。これは、従来の温度依存の分配過程では説

明できず、成長速度の変化にも対応しない。このことから、サンゴの微小領域における微量元素分配は、成長速度以外のなんらかの生理学的なプロセスに支配されていると考えられる。

- 2) 浮遊性有孔虫: 殻の成長線に平行な元素・同位体の不均質が認められる。酸素安定同位体組成は、新しくチャンバーを構成する殻とそれに付随する殻とで、温度依存では説明できない同位体効果を示す。微量元素濃度の場合、成長線と平行な縞状の不均質がある。この解釈は種によって異なっており、鉛直移動した可能性と、有孔虫が分泌した有機膜中に微量元素が濃集している可能性がある。
- 3) シャコガイ: 殻の微量元素濃度は、成長縞に対応したマイクロスケールの周期変化を示すものの、温度との対応関係は必ずしも認められない。シャコガイの Sr/Ca 比は光量と負の相関を示すことから、光合成促進の石灰化プロセスが殻の Sr/Ca 比を支配している可能性がある。

引用文献

1. Haug, G.H., Hughen, K.A., Sigman, D.M., Peterson, L.C., Röhl, U., Science 293, 1304 (2001)
2. Yancheva, G., Nowaczyk, N.R., Mingram, J., Dulski, P., Schettler, G., Negendank, J.F.W., Liu, J., Sigman, D.M., Peterson, L.C., Haug, G.H., Nature 445, 74 (2007)
3. Lau, N.-C., Nath, M.J., J. Climate 13, 4287 (2000)
4. Wang, B., Wu, R., Fu, X., J. Climate 13, 1517 (2000)
5. Aharon, P., Chappel, J., Palaeogeogra.

- Palaeoclimato. *Palaeoecol.* 56, 337 (1986)
6. Gagan, M.K., Ayliffe, L.K., Hopley, D., Cali, J.A., Mortimer, G.E., Chappell, J., McCulloch, M.T., Head, M.J., *Science* 279, 1014 (1998)
 7. Ravelo, A.C., Fairbanks, R.G., *Paleoceanography* 7, 815 (1992).
 8. Norman, M.C., Griffin, W.L., Pearson, N.J., Garcia, M.O., O'Reilly, S.Y., *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 477 (1998)
 9. Jones, P., Foulkes, M., Paull, B., *J. Chromatogr. A* 673, 173 (1994)
 10. Broekaert, J.A.C., Wopenka, B., Puxbaum, H., *Anal. Chem.* 54, 2174 (1982)
 11. Tibi, M., Heumann, K.G., *Anal. Bioanal. Chem.* 377, 126 (2003)
 12. Campana, S.E., Thorrold, S.R., Jones, C.M., Günther, D., Tubrett, M., Longerich, H., Jackson, S., Malden, N.M., Kalish, J.M., Piccoli, P., Pontual, H., troadec, H., Panfili, J., Secor, D.H., Severin, K.P., Sie, S. H., Thresher, R., Teesdale, W.J., Campbell, J.L., *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 54, 2068 (1997)
 13. Sano, Y., Shirai, K., Takahata, N., Hirata, T., Sturchio, N.C., *Anal. Sci.* 21, 1091 (2005)
 14. Quinn, T.M., Crowley, T.J., Taylor, F.W., Henin, C., Joannot, P., Join, Y., *Paleoceanography* 13, 412 (1998)
 15. Felis, T., Lohmann, G., Kuhnert, H., Lorenz, S.J., Scholz, D., Pätzold, J., Al-Rousan, S.A., Al-Mogharabi, S.M., *Nature* 429, 164 (2004)
 16. Felis, T., Merkel, U., Asami, R., Deschamps, P., Hthorne, E.C., Kolling, M., Bard, E., Cabioch, G., Durand, N., Prange, M., Schulz, M., Cahyarini, S.Y., Pfeiffer, M., *Nature Commun.* 3, DOI: 10.1038/ncomms1973 (2012)
 17. Shirai, K., Sowa, K., Watanabe, T., Sano, Y., Nakamura, T., Clode, P., *J. Struct. Biol.* 180, 47 (2012)
 18. Meibom, A., Cuif, J.-P., Houlbreque, F., Mostefaoui, S., Dauphin, Y., Meibom, K.L., Dunbar, R., *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1555 (2008)
 19. Cohen, A.L., Layne, G.D., Hart, S.R., *Paleoceanography* 16, 20 (2001)
 20. McConnaughey, T., *Bull. de l'Institute Océanographique Monaco no spécial* 13, 137 (1994)
 21. Allison, N., Finch, A.A., *Geochem. Geophys. Geosys.* 5, DOI: 10.1029/2004GC000696 (2004)
 22. Allison, N., Cohen, I., Finch, A.A., Erez, J., EMIF, *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6350 (2011)
 23. Anand, P., Elderfield, H., Conte, M.H., *Paleoceanography* 18, DOI: 10.1029/2002PA000846 (2003)
 24. Erez, J., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 54, 115 (2003)
 25. Kozdon, R., Uchikubo, T., Kita, N.T., Spicuzza, M., Valley, J.W., *Chem. Geol.* 258, 327 (2009)
 26. Eggins, S.M., Sadekov, A., Deckker, P.D., *Earth Planet. Sci. Lett.* 225, 411 (2004)
 27. Lea, D.W., Mashiotta, T.A., Spero, H.J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2369 (1999)
 28. Kunioka, D., Shirai, K., Takahata, N., Sano, U., Toyofuku, T., Ujiie, Y., *Geochem. Geophys. Geosys.* 7, DOI: 10.1029/2006GC001280 (2006)

29. Eggins, S., Deckker, P.D., Marshall, J.,
Earth Planet. Sci. Lett. 212, 291 (2003)
30. Pena, L.D., Cacho, I., Calvo, E., Pelejero, C.,
Eggins, S., Sadekov, A., *Geochem. Geophys. Geosys.* 9, DOI: 10.1029/2008GC002018 (2008)
31. Watanabe, T., Suzuki, A., Kawahata, H., Kan, H., Ogawa, S., *Palaeogeogra. Palaeoclimato. Palaeoecol.* 212, 343 (2004)
32. Watanabe, T., Oba, T., *J. Geophys. Res.* 104, 20667 (1999)
33. Welsh, K., Elliot, M., Tudhope, A., Ayling, B., Chappell, J., *Earth Planet. Sci. Lett.* 307, 266 (2011)
34. Gillikin, D.P., Lorrain, A., Navez, J., Taylor, J.W., Andre, L., Keppens, E., Baeyens, W., Dehairs, F., *Geochem. Geophys. Geosys.* 6, DOI: 10.1029/2004GC000874 (2005)
35. Carré, M., Bentaleb, I., Bruguier, O., Ordinola, E., Barrett, N.T., Fontugne, M., *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4906 (2006)
36. Elliot, M., Welsh, K., Chilcott, C., McCulloch, M., Chappell, J., Ayling, B., *Paleogeogra. Palaeoclimato. Plaeoecol.* 280, 132 (2009)
37. Sano, Y., Kobayashi, S., Shirai, K., Takahata, N., Matsumoto, K., Watanabe, T., Sowa, K., Iwai, K., *Nature Commun.* 3, DOI: 10.1038/ncomms1763 (2012)