

(様式第3号)

## 論文要旨

### 論文題目

サンゴ骨格への微量元素の共沈を規定するサンゴ礁環境因子に関する研究

Studies on factors controlling coprecipitation of minor and trace elements in coral skeletons associated with coral reef environments

### Abstract

The purpose of this study is to investigate the relationship between minor element in coral skeleton and seawater environment such as carbonate equilibrium system and heavy metal pollution.

In order to elucidate the controlling factors for fluoride incorporation into coral aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ), the mole ratio of fluorine to calcium (F/Ca) in coral skeletons was analyzed by using the ion-chromatograph method. The F/Ca ratio in coral shows a simple linear correlation with calculated seawater  $[\text{F}]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ . This finding suggests that F/Ca in coral skeletons is possibly controlled by carbonate ion concentration in seawater. Such a correlation was also observed between non-symbiotic coral from Tosa Bay (water depth 185-350 m), Japan and calculated  $[\text{F}]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$  in deep water.

In order to elucidate the controlling factors for boron concentration in coral aragonite, the mole ratio of boron to calcium (B/Ca) in coral skeletons was determined by using prompt gamma ray analysis (PGA). Assuming the ion-exchange reaction:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) = \text{Ca}(\text{HBO}_3)(\text{s}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$  for the coprecipitation process of B in coral aragonite, B/Ca is expressed as:  $\text{B}/\text{Ca} = K'_\text{B} [\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ . This equation indicates that B/Ca in coral is controlled by  $K'_\text{B}$  and seawater  $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ . With an increase in temperature (19-29 °C), the value of  $K'_\text{B}$  clearly shows a trend of decrease at ~50%, while seawater  $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$  increases at ~35%, indicating that temperature dependence of  $K'_\text{B}$  is larger than that of seawater  $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ . Therefore B/Ca in coral decreases with increasing temperature. This finding suggests that B/Ca in coral is mainly controlled by  $K'_\text{B}$  which has temperature dependency.

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) technique was applied for the analysis of heavy metals (V, Cd, Hg, Pb) content in *Porites* corals collected from Khang Khao Island (Thailand) from 1982-2008 in order to elucidate anthropogenic inputs of heavy metals into the Gulf of Thailand. For some coral samples from Khang Khao, unsystematic variation and large peaks in metal content are observed. The average metal content in Khang Khao coral is larger than that in coral from an unpolluted reef (Rukan-sho, Okinawa). These findings indicate that the Gulf of Thailand was suffered from discontinuous inputs of anthropogenic heavy metals from 1980's to 2000's.

氏名 田中健太郎

2011年2月17日

琉球大学大学院  
理工学研究科長 殿

論文審査委員

主査 氏名 大出 茂

副査 氏名 新城 竜一

副査 氏名 渡久山 章



### 学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	専攻名 海洋環境学 氏名 田中健太郎 学籍番号 088555A	
指導教員名	大出 茂	
成績評価	学位論文 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格	最終試験 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格
論文題目	サンゴ骨格への微量元素の共沈を規定するサンゴ礁環境因子に関する研究	
<p>審査要旨（2000字以内）</p> <p>二酸化炭素は地球表層における炭素循環にとって重要な物質であり、赤外線を吸収するために大気の温暖化をもたらす。大気中の二酸化炭素は19世紀はじめの280ppmから2008年には385ppmに増加した。さらに、2100年にその濃度は560ppmに達すると予測されている。大気中の二酸化炭素の増加は地球温暖化（表面海水温度の上昇）ばかりではなく、表層海水の水素イオン濃度(pH)および炭酸イオン濃度の減少をもたらす。そこで、大気二酸化炭素濃度の増大に伴うサンゴ石灰化への応答に関する研究は意義がある。</p>		

(次頁へ続く)

## 審査要旨

申請者は、大気二酸化炭素濃度の増加はサンゴ礁海水の pH の低下（酸性側へのシフト）を伴うとの考えから、サンゴ骨格（アラゴナイト結晶）中に含まれる微量元素を分析し、サンゴが生息していた海水の pH 指標となる微量元素を検索した。その結果、サンゴ骨格中に陰イオンとして存在するフッ素およびホウ素はサンゴが生息していた海水の炭酸イオンおよび炭酸水素イオン（pH とリンク）に規定されることを明らかにした。すなわち、サンゴ骨格アラレ石（ $\text{CaCO}_3$ ）結晶中の炭酸イオン（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）1 個が 2 個のフッ化物イオン（ $\text{F}^-$ ）と置換するイオン交換モデルを提出し、イオン交換モデルからサンゴ骨格中のフッ素含量は海水中の炭酸イオン濃度に対して反比例の関係を持つことを理論的に推定した。そこで、世界各地（タイ、フィリピン、ポナペ、沖縄など）から採取したハマサンゴ骨格中のフッ素を分析した。その結果、サンゴ骨格中の  $\text{F}/\text{Ca}$  とサンゴ礁海水中の炭酸イオン濃度（水質データを使った化学平衡計算値）の間には明確な反比例の関係が認められた。さらに、混合層より深い深海（185-350 m）に生息する非共生サンゴ骨格の  $\text{F}/\text{Ca}$  にも同様の関係が認められることを明らかにした。理論と実験が一致したので、サンゴ中のフッ素はイオン交換によって、サンゴ骨格中の炭酸イオンと置換し、海水中の炭酸イオンに規定されるという結論が得られた。また、イオン交換モデルを使って、サンゴ骨格中のホウ素は海水の炭酸水素イオンに規定されることを同様に示した。そこで、サンゴ骨格中のフッ素とホウ素は海水中の炭酸イオンと炭酸水素イオンがそれぞれ規定因子であると結論した。サンゴ骨格中のフッ素およびホウ素含量のデータからサンゴが生育していた海水中の炭酸イオンおよび炭酸水素イオン濃度ばかりではなく、海水の炭酸系化学平衡から海水の pH を計算できることを示した本研究は意義がある。サンゴ骨格の微量元素分析から海水の pH を推定できるとした本研究の成果は、過去、現在から未来への大気海洋の二酸化炭素に関連した地球環境変動を予測する基礎的研究として貢献すると思われる。

したがって、本研究成果は有用であり、提出された学位論文は博士の学位論文に相当するものと判断し、学位論文の審査を合格とする。また、2011 年 2 月 10 日に行われた論文発表会における発表ならびに質疑応答において、申請者は専門分野および関連分野の十分な知識ならびに琉球大学大学院理工学研究科博士後期課程修了者として十分な研究能力を有していることが確認できたので最終試験を合格とする。