

報 文

蛍光 X 線分析法による宝石サンゴの炭酸塩骨格中における 微量元素の分布の測定

長谷川 浩^①, 岩 崎 望^②, 鈴木 淳^③, 牧 輝 弥^①, 早川慎二郎^④

宝石サンゴは日本が主要産出国である数少ない天然資源の一つである。本研究では、宝石サンゴの炭酸塩骨格に対して大型放射光施設 SPring-8 における放射光蛍光 X 線分析を適用して、微量元素の組成と二次元分布像を明らかにした。37.6 keV, 50 μm 角の励起 X 線を照射した点分析により、骨格中における主要元素の Ca, Sr に加えて、Ba, I, Mo, Sn, Mn, Zn, Cd, Br の 10 元素が検出された。マッピング分析においては、Ca 及び Sr は骨格全体にほぼ均一に分布するのに対して、Ba, I, Mo は成長輪よりも微細な粒状構造を示すことが分かった。日本近海産アカサンゴ、地中海産ベニサンゴ、小笠原及びミッドウェイ産深海サンゴの骨格中に含まれる微量元素組成を比較した結果、Ba 及び Cd については、各宝石サンゴの間で骨格中の濃度が異なる傾向が得られた。海水中における Ba 及び Cd の濃度に応じて骨格中の成分組成が変化したと考えられる。これらの微量元素は、宝石サンゴの種や産地を同定する指標としての役割が期待される。

1 緒 言

宝石サンゴは、骨格が有する美しさや神秘性に高い価値が見いだされ、装飾品や祭具、医薬品等の用途で高価に取引されてきた¹⁾²⁾。現在、生物資源としての宝石サンゴの希少性に国際的な注目が集まり、ワシントン条約締結国会議において、附属書 II への掲載（国際通商の規制）が議論されている³⁾。生物学的な分類において、宝石サンゴとは、刺胞動物門花虫綱八放サンゴ亜綱ヤギ目サンゴ科に属する動物であり、*Corallium* と *Paracorallium* の 2 つの属の中で、特にその骨格が装飾品に用いられる種の呼称である⁴⁾。海底に生息する宝石サンゴの外観は、樹木状に伸びたアカ、モモ、シロの石のような骨格により特徴付けられ、その根元は海底の岩盤等に固着している。骨格の表面は、0.7～3.0 mm の骨片を含む共肉部（有機組織）で覆われており、所々に 8 本の触手を有するポリプがみられる⁵⁾。

六放サンゴ亜綱に属する造礁サンゴが海水温 20℃ 以上の貧栄養海域の浅瀬でサンゴ礁を形成するのに対し、宝石サンゴはそれよりも深い数十 m から 2000 m に生息し、その分布は北半球の一部の海域に限られている⁵⁾。歴史上、最も広く用いられてきたのは地中海周辺の海域より産出さ

れるベニサンゴ (*Corallium rubrum*)⁶⁾で、最古の記録は古代ローマ時代までさかのぼる¹⁾。19 世紀に入ると、高知室戸沖で宝石サンゴが発見され、北太平洋東部の日本周辺の海域（高知、五島、鹿児島、沖縄、八丈、小笠原近海）において採取されたアカサンゴ (*Paracorallium japonicum*)、モモイロサンゴ (*Corallium elatius*)、シロサンゴ (*Corallium konojoi*) が日本産の宝石サンゴとして明治以降に流通するようになった⁷⁾。その後現在までに、ハワイ・ミッドウェイ周辺で *Corallium secundum*⁸⁾、ミッドウェイ・小笠原周辺で深海サンゴ (*Corallium* sp.) の分布等が報告されている⁹⁾。

宝石サンゴの骨格は、骨軸と呼ばれ、マグネシウムを含む炭酸カルシウムの高マグネシウムカルサイトを主成分とする炭酸塩で構成される¹⁰⁾¹¹⁾。造礁サンゴが形成する骨格も主要成分は炭酸カルシウムであるが、結晶形はアラゴナイトで所々に隙間が空いている。一方、宝石サンゴの骨軸は炭酸塩が密に詰まった結晶であるため、磨き上げると輝く光沢を示す。宝石サンゴの骨軸断面には、目視で同心円状の模様が現れる。この成長輪は、骨軸中心から外側にむかって成長する様子を記録しているが、無処理の骨軸断面で観察される成長輪は年輪よりも少ない。Marshall ら (2004) は、骨軸薄片上においてトルイジンブルーで染色された有機基質の濃淡で現れる成長線が 1 年に 1 本形成される年輪であることを明らかにした¹²⁾。宝石サンゴの骨軸の肥大成長速度（直径）は、ベニサンゴでは 0.35 mm/年¹²⁾、0.62 mm/年¹³⁾が報告されており、日本近海の宝石サンゴでは、アカサンゴで 0.34～0.50 mm/年¹⁴⁾、モモイロサンゴで 0.26～0.28 mm/年¹⁴⁾が得られている。

^① 金沢大学理工研究域物質化学系：920-1192 石川県金沢市角間町

^② 高知大学総合研究センター：781-1164 高知県土佐市宇佐町井尻 194

^③ 産業技術総合研究所地質情報研究部門：305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 産総研つくば中央第 7

^④ 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻：739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1

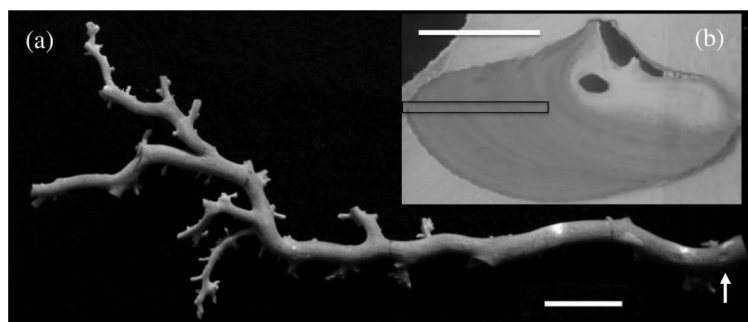


Fig. 1 *Paracorallium japonicum* DPC-M3 (Japanese red coral ; Aka-sango)
(a) Dried skeleton (scale bar = 2 cm). (b) Thin axis-cross section of the skeleton (scale bar = 0.5 cm). Boxed area and arrow show a part that was measured by mapping analysis of SR-XRF.

Table 1 Samples used for measurements of elements in carbonate skeletons of precious corals

Species		Sample No.	Sampling			Measurement
Name (Japanese name)	Scientific name		Date	Location	Depth/m	
Japanese red coral (Aka-sango)	<i>P. japonicum</i>	DPC-M3	July 15, 1991	Amami, Japan	230	Spot and mapping analysis (SR-XRF, EPMA)
	<i>P. japonicum</i>	DPC-06	June 17, 2004	Muroto, Japan	100	Mapping analysis (XRF)
Red coral (Beni-sango)	<i>C. rubrum</i>	MED-1	January 23, 2006	Portofino, Italy	32	Spot analysis (SR-XRF)
Deep-sea coral (Shinkai-sango)	<i>Corallium</i> sp.	DPC-727	May 12, 1985	Ogasawara, Japan	1420~1620	Spot analysis (SR-XRF)
Deep-sea coral (Shinkai-sango)	<i>Corallium</i> sp.	MID-1	1977~1985	Off Midway Islands	1000	Spot analysis (SR-XRF)

海洋生物が炭酸塩骨格を形成する際、主要成分であるカルシウムだけでなく、海水の成分組成や水温等に応じて他の元素も微量成分として骨格に取り込まれることが知られている。造礁サンゴでは、炭酸塩骨格中に含まれるマグネシウム、ストロンチウム、ウラン、カドミウム、バリウム、マンガン、鉛、銅等の分布が定量されており、地球化学・環境化学分野において過去の海水温や栄養塩環境、汚染度をあらわす環境指標としての有効性が多数報告されている¹⁵⁾¹⁶⁾。一方、宝石サンゴが生産する炭酸塩に関しては、微量元素の報告例が数報のみで著しく少ない^{17)~20)}。宝石サンゴの中で、唯一、微量元素の挙動を検討されているのは地中海産のベニサンゴ *C. rubrum* で、炭酸塩中に保存された Mg/Ca 比が海水温に、Sr/Ca 比が炭酸塩の成長速度に比例することが見いだされている²⁰⁾。その他の宝石サンゴ種については、日本近海の宝石サンゴ種を含めて、骨軸中における含有成分の情報は報告されていない。

宝石サンゴの骨軸中における微量元素の測定例が少ないのは、1) 限られた海域の深海に生息する稀少生物であるため、試料の入手が困難であることに加えて、2) 成長速度が小さく、経年変化を測定するために得られる試料量が少ない、3) 炭酸カルシウムに対して微量元素の含有量が少ない点にある。特に、電子プローブ・マイクロアナライザー (EPMA)、蛍光 X 線分析 (XRF) 等の分析装置では、カ

ルシウム、マグネシウム、ストロンチウム以外の元素濃度をマイクロメートルの間隔でマッピング分析を行うことは現段階では極めて困難である。そこで本研究では、大型放射光施設 SPring-8 のマイクロビームを利用した放射光蛍光 X 線分析 (SR-XRF) で宝石サンゴ断面を 50 μm オーダーの空間分解能で分析し、微量元素の分布を明らかにした。また、SR-XRF により得られた結果から骨軸内部における各微量元素の分布の特徴を求めるとともに、宝石サンゴの種間において炭酸塩骨軸中の成分組成を比較し、各微量元素の挙動に関与する環境因子を解析した。

2 実 験

2.1 宝石サンゴの採取

本研究において主に検討した宝石サンゴ試料には、奄美群島沖の水深 230 m より潜水艇で採取したアカサンゴ (*P. japonicum*; 長さ 24.1 cm, 幅 3.9 cm, 重量 105 g) を用いた (Fig. 1)。この宝石サンゴは、1991 年 7 月 15 日から 1995 年 4 月 28 日まで高知県深層水研究所で育成後、実験に供した。また、比較のための試料として、室戸沖よりアカサンゴ、地中海 Portofino 沖よりベニサンゴ (*C. rubrum*)、小笠原及びミッドウェイ沖より深海サンゴ (*Corallium* sp.) を採取した。宝石サンゴ試料の詳細を Table 1 に示す。SPring-8 における蛍光 X 線分析に供した宝石サンゴには、

生きている状態, すなわち, 生木(せいき)として海底にあったものを採取し, 精製水で十分に洗浄後に室温で乾燥して保存したものを使用した。

2・2 大型放射光施設 SPring-8 における放射光蛍光 X 線分析 (SR-XRF)

宝石サンゴ骨軸中における ppm 以下の微量元素に関して, 高輝度光科学研究センター (JASRI) 大型放射光施設 SPring-8 BL37XU に設置された蛍光 X 線分析装置を用いて, 放射光蛍光 X 線分析を行った。

宝石サンゴの骨軸試料は, 乾燥した有機組織が表面に薄く付着した状態で, 淡色透明注型用樹脂 [リゴラック 2004WM-2, 促進剤 E (以上, 昭和高分子製), 硬化剤パーメリック N (日本油脂製) を 100:0.8:2 の割合で混合] 中に埋め込み固化させた。樹脂中の骨軸をダイヤモンドカッターで厚さ約 3 mm ごとに切り取り, 600, 1000, 2000 番の研磨剤 (炭化ケイ素) を順に用いて切断面を研磨し, 厚さ 100~200 μm の薄片試料に仕上げた。

SR-XRF の測定には, 挿入光源アンジュレータからの白色 X 線を Si(111) 2 結晶モノクロメーターにより 37.6 keV に単色化し, スリットで 50 マイクロメートル角のマイクロビームに整形した励起 X 線を用いた。試料は垂直に設置し, ほぼ直入射の配置で放射光ビームを照射した。試料から発生した蛍光 X 線は, Si(Li) 検出器を用いて入射ビームに垂直な方向から測定した。組成分析では, CCD カメラでモニターしながら 1 測点に対して励起 X 線を 10 分間照射して, 骨軸中に含まれる元素の定量を行った。また, 骨軸断面の成長輪を観測するために, 薄片試料に対して 50 マイクロメートル角のマイクロビームとした励起 X 線を 1 箇所 4 秒間試料に照射して蛍光 X 線スペクトルを測定し, 蛍光 X 線イメージングより各層の微量元素の二次元分布像を求めた。すべての測定は大気中で行った。

2・3 電子プローブ・マイクロアナライザー及び X 線分析顕微鏡によるアルカリ土類元素のマッピング分析

EPMA の測定では, SR-XRF に用いた試料の表面を粒径 0.1 μm のラッピングシート (酸化アルミニウム, 丸本工業製) で磨いて鏡面に仕上げた。蒸着物質として炭素を用い, 膜厚を制御して 10 μm 厚で骨軸断面に蒸着した。EPMA には, EPMA-8705 (島津製作所製) を用いた。薄片試料に対して, X 軸及び Y 軸方向に 29 μm 間隔でマッピング分析を行い, 2 次元分布像を求めた。測定条件は, 加速電圧 15 keV, 試料電流 0.3 μA とし, 1 箇所の測定時間を 0.04 秒 (Ca), 0.22 秒 (Mg) で行った。

また, XRF には, 宝石サンゴ試料をダイヤモンドカッターで直接切断して, 研磨剤で厚さ約 3 mm まで研磨した薄片試料を供した。測定には, 堀場製作所分析センターの X

線分析顕微鏡 (XGT-5000, 堀場製) を用いた。測定条件は, X 線管電圧 50 kV, 電流 1.0 mA, X 線照射径 10 μm とした。X 軸及び Y 軸方向に約 106 μm 間隔 (マッピング範囲 27.1 mm 四方, 画素数 256 \times 256) で測定を行い, 試料全体を 1 回につき測定時間 1000 秒で分析し, 10 回のデータを積算してマッピング分析を行った。

2・4 化学的手法による骨軸成分の定量

宝石サンゴの骨軸試料をめのう乳鉢で直径約 5 mm になるように破碎した。同じ骨軸試料から約 0.1 g のサンプル 3 つを秤量し, それぞれ 10 mL 試験管 (ポリプロピレン) に分取した。超純水 1 mL, 0.2 M 硝酸 1 mL を交互に用いて, 10 分間ずつ合計 4 回の超音波洗浄を行った。それぞれの洗浄の間には, 超純水によるすすぎを行った。試料を室温で乾燥後, めのう乳鉢で粉碎し, テフロン製メッシュを備えたポリプロピレン製ふるいを用いて 25 mesh から 50 mesh に分画した。10 mL 試験管に移し, 超純水 1 mL で 10 分間, 0.2 M 硝酸 1 mL で 3 分間超音波洗浄を行った。続いて, 30% 過酸化水素水と 0.2 M 水酸化ナトリウムの 1:1 混合溶液である酸化洗浄試薬 1 mL を用いて, 水蒸気浴及び超音波洗浄を交互に 2 分間ずつ合計 10 回繰り返した (酸化洗浄)。0.2 M 硝酸 1 mL で 3 分間, 超純水 1 mL で 10 分間, 0.2 M 硝酸 1 mL で 3 分間超音波洗浄の後, 再度, 酸化洗浄を行った。次いで, 97% ヒドラジン, 濃アンモニア水, 0.3 M クエン酸の 1:6:3 混合溶液である還元洗浄試薬 1 mL を用いて, 70 $^{\circ}\text{C}$ の湯浴と超音波洗浄を交互に 2 分間ずつ合計 16 回繰り返した (還元洗浄)。最後に酸化洗浄を行い, クリーンベンチ内で 0.2 M 硝酸 1 mL での 2 分間の超音波洗浄を 3 回繰り返した後, 0.2 M 硝酸 1 mL で 2 回すすぎ, 2 M 硝酸 1 mL に溶解した。

試料溶液を 0.5 M 硝酸で 1000 倍に希釈し, 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Perkin Elmer, Optima3300XL) により Ba, Ca, Mg, Sr を定量した。各希釈溶液に対して 3 回の繰り返し測定を行い, 検量線法により元素濃度を定量した。

3 結果及び考察

3・1 放射光蛍光 X 線分析 (SR-XRF) による宝石サンゴ骨軸の蛍光 X 線スペクトル

シンクロトロン放射光蛍光分析は, 固体試料に対して高輝度で指向性に優れた高エネルギー放射光を照射したときに発生する蛍光 X 線 (特性 X 線) を利用して, 試料を構成する元素を検出する分析法である²¹⁾。放射光の輝度は著しく高いので, 照射するビームをマイクロメートルオーダーに絞っても, 高感度かつ高精度なマッピング分析が可能である。

サンゴ試料 4 種の薄片試料 *P. japonicum* DPC-M3,

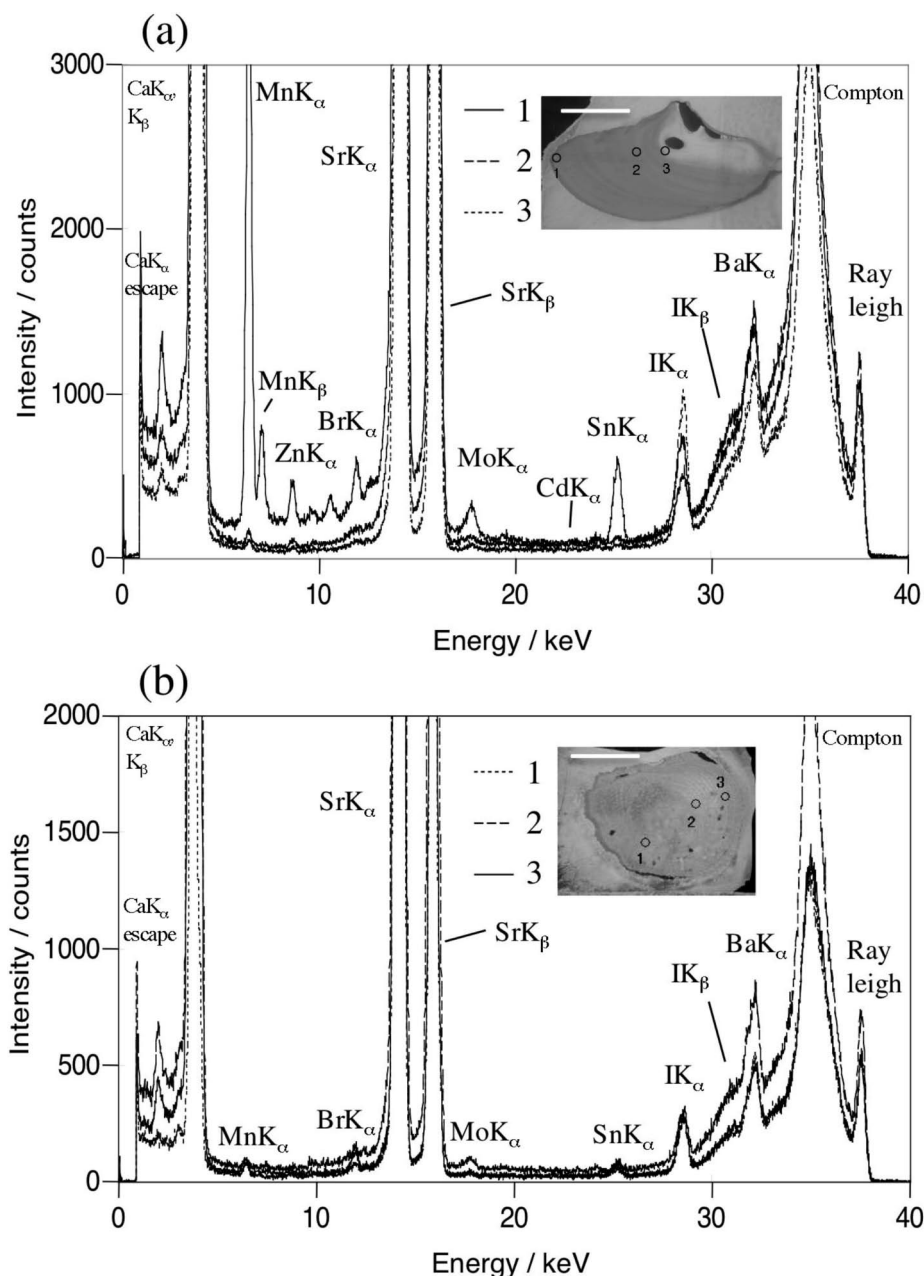


Fig. 2 SR-XRF spectra of the precious coral skeletons

(a) *Paracorallium japonicum* DPC-M3 (Japanese red coral; Aka-sango, scale bar = 0.5 cm), (b) *Corallium rubrum* MED-1 (Red coral; Beni-sango, scale bar = 0.25 cm), (c) *Corallium* sp. MID-1 (Deep-sea coral; Shinkai-sango, scale bar = 0.5 cm), (d) *Corallium* sp. DPC-727 (Deep-sea coral; Shinkai-sango, scale bar = 0.5 cm). Each photomicrograph shows measurement points on the thin section of the coral skeleton.

(continued on p. 525)

C. rubrum MED-1, *Corallium* sp. DPC-727, *Corallium* sp. MID-1 に対して、37.6 keV の励起 X 線を一箇所 10 分間照射して、骨軸中に含まれる元素の組成を点分析で解析した結果を Fig. 2 に示す。測定では、各薄片試料から 3 点を選んで、部位による差異を比較した。宝石サンゴの骨軸試料より得られた蛍光 X 線スペクトルにおいて、主要成分であるカルシウムに加えて、ストロンチウム、バリウム、ヨウ素、モリブデン、スズ、マンガン、亜鉛、カドミウム、臭素の 10 元

素に由来するピークが認められた。リンについては、カルシウム K_{α} , K_{β} 線由来のエスケープピークとピーク位置が重なるため、測定を行うことができなかった。検出された元素の中で、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ヨウ素は、宝石サンゴ骨軸のすべての箇所において明確なピークが検出された。モリブデン、マンガに関しては、著しく高濃度であった *P. japonicum* DPC-M3 の表層 1 箇所を除くと、ほぼすべての試料に少量の含有が認められた。

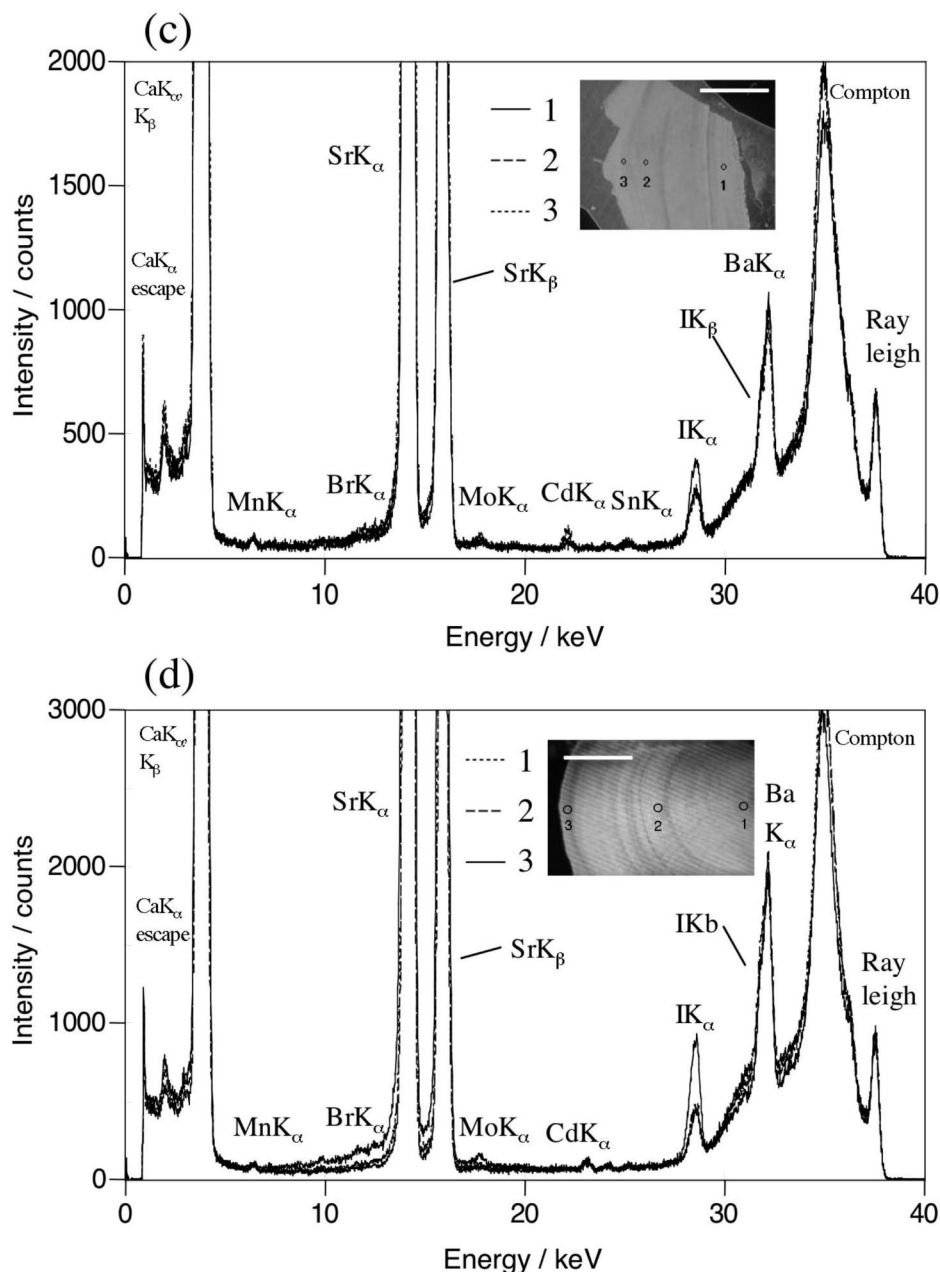


Fig. 2 (continued)

本研究で測定した宝石サンゴ骨軸試料の蛍光X線スペクトルでは、特に、*P. japonicum* DPC-M3の骨軸試料の表層(試料外周部; 写真中の測点1)でピーク強度が著しく増大した。Fig. 2(a)に示した蛍光X線スペクトルの中で、5~13 keVにおけるMn K α , Mn K β , Zn K α , Br K α , 17~26 keVにおけるMo K α , Sn K α のピークが相当する。このような骨軸表層の測定では、以下に述べるエッジ効果²²⁾により蛍光X線強度が増大した可能性があるため、骨軸表層における元素の含有量や分布については別の分析手法で確認する必要がある。今回の蛍光X線測定では薄片試料(Fig. 2)の左側から検出を行った。*P. japonicum* DPC-M3の骨軸表層に対応する測点1は、試料側面部に近く、更に試料側面が検

出器を向いた配置になっていた。入射X線(37.6 keV)に対するカルサイトの線吸収係数は 2.73 cm^{-1} であり、厚さ200 μm の本試料では試料裏面でも試料表面に対して95%の入射ビーム強度である。したがって、測点1では試料深部からの蛍光X線が試料側面を透過して検出される。他の測点では試料深部で発生した蛍光X線は試料表面へ到達するまでの経路で減衰され、蛍光X線の脱出深さで決まる深さからの信号のみが観測される。したがって、測点1ではこのエッジ効果によるピーク強度の増大が観測されたと考えられる。エッジ効果は比較的厚い試料の側面部付近を高エネルギーのX線で励起する条件で現れやすく、測点を検出器から遠い位置に配置すると影響を減じることができ

Table 2 Range of Mg, Sr and Ba concentrations in carbonate skeletons of precious corals

Species	No.	Concentration/ppm			Concentration ratio (mol/mol)						Reference
		Mg ($\times 10^4$)	Sr ($\times 10^3$)	Ba	Mg/Ca		Sr/Ca ($\times 10^{-2}$)		Ba/Ca ($\times 10^{-5}$)		
					Ave.	Dev.	Ave.	Dev.	Ave.	Dev.	
<i>P. japonicum</i>	DPC-M3	2.6~3.0	2.5~2.7	0.45~0.49	0.13	0.01	0.33	0.01	0.38	0.02	this work
	DPC-06	2.6~3.0	2.4~2.6	0.36~0.41	0.13	0.01	0.32	0.01	0.31	0.02	this work
<i>C. rubrum</i>	MED-1	2.6~3.1	2.5~2.7	0.88~1.0	0.13	0.01	0.33	0.01	0.76	0.05	this work
<i>Corallium</i> sp.	DPC-727	1.9~2.1	2.4~2.6	1.3~1.5	0.088	0.003	0.31	0.02	1.1	0.1	this work
<i>C. rubrum</i>		2.4~3.0	2.1~2.9	—	0.10~0.12		0.23~0.33		—		20
		2.1~2.9	1.7~1.8	—	0.10~0.16		0.22~0.28		—		18

Data in this work are calculated from measurements of three different samples.

る。エッジ効果の現れにくい条件での骨軸表層の測定が今後の課題である。

3・2 宝石サンゴの骨軸中における微量元素の組成

宝石サンゴの骨軸には有機組織起源の微量元素が含まれるため、無機成分である炭酸塩結晶に取り込まれた微量元素のみを正確に測定するためには、化学的手法による前処理により炭酸塩から有機物を分離する必要がある。本研究では、宝石サンゴの骨軸試料に対して物理的な分粒と化学的な洗浄を組み合わせた前処理を行い、炭酸塩成分のみを精製して、骨軸に含まれる正確な微量元素の含有量を求めた。宝石サンゴの骨軸の洗浄操作は、造礁サンゴの骨格の微量分析において Shen・Boyle が確立した洗浄方法を参考にして、超純水又は希硝酸中における超音波洗浄、過酸化水素水による酸化洗浄、ヒドラジン/アンモニア/クエン酸混合溶液による還元洗浄を組み合わせて行った¹⁵⁾。宝石サンゴの骨軸中における化学洗浄前後の Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca 比を比較すると、骨軸表面に有機組織が生息した生木では平均 41% の減少率であったのに対し、骨軸表面の有機組織が死滅した枯木では平均 7.8% の減少率であった。生木では、骨軸表面に共肉部が付着するなど有機物が多いことに起因すると考えられる。造礁サンゴの研究例においても、海底より採取した骨格の洗浄を行わずに微量元素を直接定量すると、有機物・土壌粒子等の混入や炭酸塩の劣化により定量値の測定誤差が大きくなることが報告されている¹⁵⁾。

宝石サンゴ *P. japonicum* DPC-M3, DPC-06, *C. rubrum* MED-1, *Corallium* sp. DPC-727 の炭酸塩中における各元素の濃度、及び、Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca 比の測定値を Table 2 にまとめた。骨軸中におけるマグネシウム、ストロンチウム、バリウムの濃度範囲は、それぞれ、19000~30000, 2400~2700, 0.36~1.5 ppm であった。本研究では、前処理過程の化学的洗浄法によって精製した骨軸の炭酸塩を硝酸に溶解し、ICP 発光分析法で微量元素を定量した。それに対して従来の報告では、95℃ に熱した漂白剤

(次亜塩素酸ナトリウム水溶液) で骨軸から有機物を除去し、顕微鏡により有機物がないことを確認した箇所より得た粉末試料を XRF 分析に供している。本研究で測定した地中海産ベニサンゴ *C. rubrum* MID-1 に含まれる Mg/Ca, Sr/Ca 比は、Weinbauer ら²⁰⁾ や Mate ら¹⁸⁾ が過去に報告した *C. rubrum* 中の分析値と良く一致した (Table 2)。日本産アカサンゴ *P. japonicum* DPC-M3 及び DPC-06 における Mg/Ca, Sr/Ca 比も *C. rubrum* とほぼ同じ値を示したが、深海サンゴの *Corallium* sp. DPC-727 では、Mg/Ca 比が 10~30% 程度低くなった。Weinbauer らは、*C. rubrum* の骨軸における Mg/Ca 比が水深とともに海水温に比例して減少することを報告している²⁰⁾。

宝石サンゴの骨軸試料を硝酸に溶解して ICP 発光分析により測定する化学分析では、骨軸の主成分であるカルシウムイオンがプラズマを不安定化させたり他の元素の発光スペクトルに干渉するために、微量元素の測定が妨害された。Table 2 に示した骨軸試料では、カルシウムとのモル比 (M/Ca) が 5×10^{-7} 以下の微量元素については、ICP 発光分析に供する試料溶液中のカルシウム濃度が高くなるため、精度の高い定量が困難であった。結果として、本化学分析では、M/Ca 比が 10^{-6} よりも大きいマグネシウム、ストロンチウム、バリウムのみが定量できた。宝石サンゴの炭酸塩骨格中における Ba/Ca 比の値については、本論文が初めての報告である。その他の微量元素を化学分析で測定するためには、主要成分であるカルシウム等から目的元素を分離濃縮する方法の導入が考えられるが、この場合、本研究と同様な洗浄操作に、更に、固液抽出や液液抽出、共沈法等が加わって前処理過程が複雑になる。これに対し、SR-XRF では、10 分間の励起 X 線照射でヨウ素、モリブデン、スズ、マンガン、亜鉛、カドミウム、臭素の測定が可能であった (Fig. 2)。化学分析では検出下限に近かったバリウムについても、SR-XRF ではすべての測定において Ba K_{α} 線の明確なピークを得ることができた。このように、SR-XRF は、宝石サンゴ骨軸中における微量元素の迅速な高感度分析に極めて有用であると考えられる。

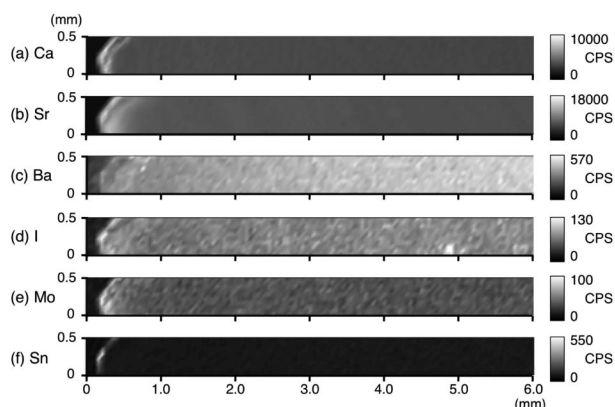


Fig. 3 Mapping analysis of *P. japonicum* DPC-M3 using SR-XRF

(a) Ca-K α , (b) Sr-K α , (c) Ba-K α , (d) I-K α , (e) Mo-K α , (f) Sn-K α .

Fig. 2 における SR-XRF を用いた宝石サンゴ試料の分析では, カドミウムの含有量が宝石サンゴ種で変化した。カドミウムに相当するピークは, 1000 m 以深に生息する深海サンゴ *Corallium* sp. DPC-727 及び *Corallium* sp. MID-1 の骨軸で共通して現れた [Fig. 2 (c) (d)] が, 生息域が 300 m 以浅のベニサンゴ *C. rubrum* MED-1 やアカサンゴ *P. japonicum* DPC-M3 の骨軸では, エッジ効果による誤差が大きいと考えられる表層箇所を除いて検出されなかった [Fig. 2 (a) (b)]。化学分析では, バリウムにおいて同様の傾向が観測され, 深海サンゴ *Corallium* sp. DPC-727 の Ba/Ca 比が他の宝石サンゴと比べて高い値を示した (Table 2)。海水中におけるカドミウム, バリウムの鉛直分布は, 表層で濃度が低く深度とともに濃度が増加する栄養塩型であることが報告されている²³⁾²⁴⁾。宝石サンゴ骨軸中において, マグネシウムやストロンチウムの含有量はほぼ一定であるが, カドミウム, バリウムに関しては海水中濃度が宝石サンゴ骨軸中における含有量の差異になって現れた可能性がある。

宝石サンゴの骨軸中における微量元素について, 従来の報告では, マグネシウム, ストロンチウムの濃度分布や挙動が議論されてきた¹⁹⁾²⁵⁾。その他の元素については, 宝石サンゴに関する報告値はなく, 産地や種同定のための新しい指標元素としての可能性が期待される。

3.3 アカサンゴの骨軸中における微量元素のマッピング分析

宝石サンゴの骨軸断面には, 同心円状の成長輪が形成される。宝石サンゴの成長輪の観察方法として, トルイジンブルーで骨軸中の含有有機物を染色したり, 偏光顕微鏡で薄片試料を直接観察する手法が報告されている¹²⁾。ベニサンゴにおいては, トルイジンブルー法で観察される成長輪

が年輪であることが確認されている²⁶⁾²⁷⁾。これらの測定で成長輪の識別に利用されるのは, 骨軸の密度や有機物の含有量である。一方, 無機元素の分布に関しては, ベニサンゴでマグネシウムの濃度分布が骨軸中心等の一部を除いて有機物と負の相関を示し, 年輪と一致することが明らかにされている²⁸⁾。研究例の多い造礁サンゴでは, 骨軸の内部から表層に向かっての成長過程において, 炭酸塩に取り込まれる複数の微量元素の成分組成が周囲の環境因子によって変化することが報告されている²⁹⁾。

本研究では, SR-XRF によるマッピング分析により, アカサンゴの骨軸断面における微量元素の濃度分布を測定した。マッピング分析では, 全体の測定時間の問題で, 1 測点当たりの放射光の照射時間を短くする必要があるため, 各元素の検出感度は点分析よりも低下する。そこで, 宝石サンゴの骨軸に対する点分析において明確な蛍光 X 線スペクトルが得られたカルシウム, ストロンチウム, バリウム, ヨウ素, モリブデンに加えて, 表層箇所でも濃度が著しく増加したスズの 6 元素を対象とした。日本近海のアカサンゴ *P. japonicum* DPC-M3 に対して, 点分析と同様の条件で 37.6 keV の励起 X 線を 1 箇所 4 秒間試料に照射してマッピング分析を行った結果を Fig. 3 に示す。Fig. 1 の線で囲んだ部分が蛍光 X 線イメージングより各元素の二次元分布像を得た領域で, X 軸方向に 120 点, Y 軸方向に 10 点の箇所を連続して測定した。Fig. 3 において, 表層付近では検出器に近い配置となっているため 6 元素すべてに強度比の著しい増加がみられる。これは, 宝石サンゴの骨軸と樹脂の境界面に起因するエッジ効果²²⁾に由来する誤差であると考えられる。この部分を除くと, SR-XRF によって得られた蛍光 X 線スペクトルでは, 炭酸塩の主要成分であるカルシウムだけでなく, ストロンチウム, バリウム, ヨウ素, モリブデンで明確な二次元分布像を得ることができた。一方, マグネシウムの分布は, SPring-8 BL37XU の SR-XRF では測定できないことから, 同じ薄片試料を用いて EPMA により測定した (Fig. 4)。また, SR-XRF との比較のために, *P. japonicum* DPC-M3 と組成がほぼ同じ *P. japonicum* DPC-06 (Table 2) を X 線分析顕微鏡による XRF に供して, カルシウム, マグネシウム, ストロンチウムの濃度分布を求めた (Fig. 5)。これらの分析機器で測定した場合, EPMA でマグネシウム (Fig. 4), XRF でストロンチウム (Fig. 5) に関して信頼性の高いマッピング分析を行うことができたが, それ以外の元素については感度の不足から明確な 2 次元分布像を得ることができなかった。

アカサンゴ *P. japonicum* DPC-M3 の骨軸中では, SR-XRF を用いたマッピング分析によってバリウム, ヨウ素, モリブデンの濃度分布に共通して粒状の微細構造が観察された (Fig. 3)。宝石サンゴの骨軸は不純物の少ない高マグネシウムカルサイトの結晶であるため, 従来の染色法や偏光顕

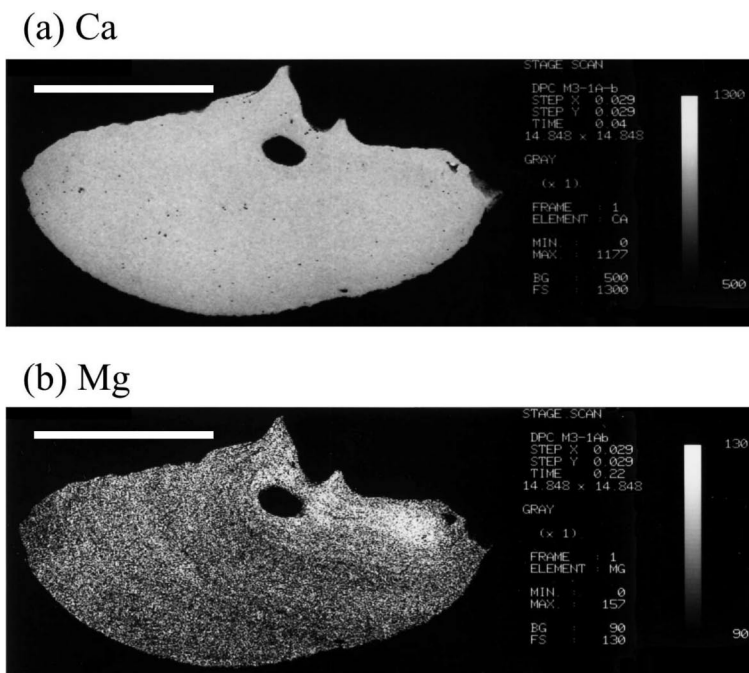


Fig. 4 Mapping analysis of *P. japonicum* DPC-M3 using EPMA (scale bar = 0.5 cm)

(a) Ca- K_{α} , (b) Mg- K_{α} .

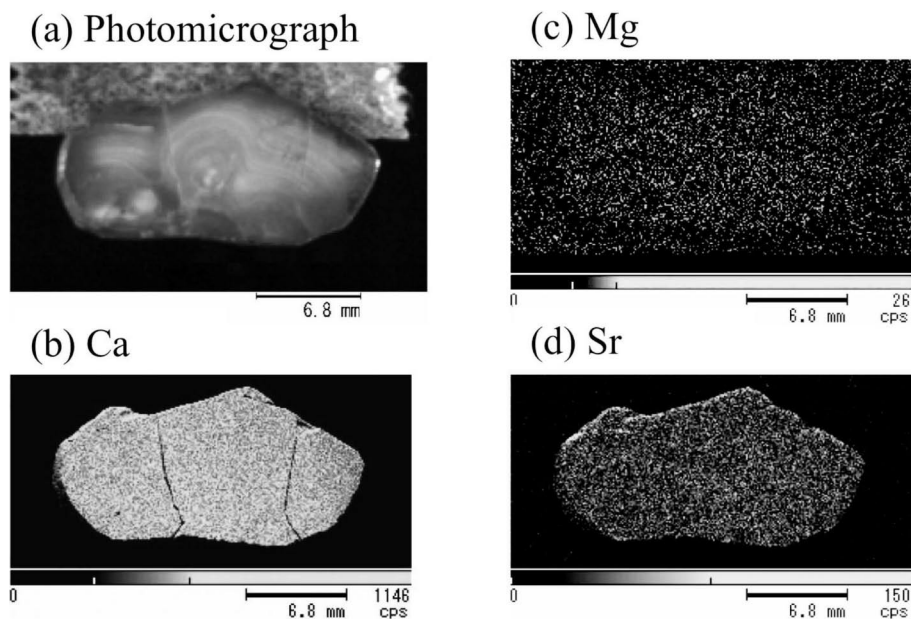


Fig. 5 Mapping analysis of *P. japonicum* DPC-06 using XRF

(a) Photomicrograph, (b) Ca- K_{α} , (c) Mg- K_{α} , (d) Sr- K_{α} .

微鏡ではこのような微細構造を観察することはできなかった。これらの分布は、EPMA 測定によるマグネシウムの濃度分布が示した 100～300 μm の成長線とも形状や領域が異なることが分かった (Fig. 4)。マグネシウムの濃度分布が成長線と一致するのは骨軸が形成される際の水温と比例することが原因と考えられている²⁰⁾。宝石サンゴの骨軸の

形成過程はいまだ解明されていないが、有機組織中で生産される 30～60 μm の骨片の関与が報告されている²⁵⁾。バリウム、ヨウ素、モリブデンで得られた粒状の分布は骨片を示す可能性があり、骨軸形成における骨片の凝集や炭酸塩の成長過程を解明する手がかりになることが期待できる。

一方、Fig. 3 におけるカルシウム、ストロンチウムに関

しては、表面の誤差の大きい部分を除くと濃度分布の変動幅は小さくほぼ一様で、骨軸表面で成長線として観察される赤色の模様とも相関がみられなかった。この2つの元素に関しては、X線分析顕微鏡によるXRF分析によっても明確な像 (Fig. 5) が得られたが、SR-XRFと同様に一様な分布で成長輪が観察されなかった点で一致した。Sr/Ca比に関しては、化学分析による定量ですべての試料において同様の値 $0.31 \sim 0.33 (\times 10^{-2} \text{ mol/mol})$ が得られた (Table 2)。Weinbauerらは、地中海産のベニサンゴ *C. rubrum* で、炭酸塩の成長速度とSr/Ca比が相関することを報告している²⁰⁾。

4 結 論

放射光を照射光源に用いたSR-XRF法では、宝石サンゴ炭酸塩骨格中の無機元素の組成分析において、化学的手法を用いた定量分析よりも迅速な測定が可能であるとともに、EPMA, XRFで検出困難な微量元素についても2次元分布像を得ることができた。本研究の測定条件では、宝石サンゴの骨軸試料からカルシウム、ストロンチウム、バリウム、ヨウ素、モリブデン、スズ、マンガン、亜鉛、カドミウム、臭素の10元素が検出され、特に、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ヨウ素、モリブデンに関しては、50 μm オーダーの空間分解能でマッピング分析が可能であった。検出感度が著しく高いSR-XRFは、宝石サンゴの骨軸中における微量成分のマッピング分析を行う唯一の方法として有用であると考えられる。更に、本研究では、世界の主要産地より採取した宝石サンゴ試料にSR-XRF法を適用して、骨軸中における微量元素の成分組成を比較した。海水中における濃度が水深等の生息域によって変化するカドミウム、バリウムについては、各宝石サンゴの間で骨格中の濃度が異なる傾向が得られた。また、バリウム、ヨウ素、モリブデンの濃度分布において、成長線よりも微細な粒状構造が観察できる可能性が示唆された。周囲の海水から炭酸塩骨軸中に微量元素が取り込まれる過程については、詳細なデータがほとんど無く、また、主要成分である炭酸カルシウム塩の形成過程に関しても不確定である³⁰⁾ことから、今後の研究の発展が望まれる。

研究例の多い造礁サンゴでは、骨格に含まれる微量元素の分布からサンゴが生きていた当時の水温や塩分などの推測が可能となっており、過去の環境変動の解明に大きく貢献している。宝石サンゴに関しても、骨軸中における微量元素は、生息環境や採取地を示す指標として有望であり、実用面では宝石サンゴ製品の産地同定、宝石サンゴの人工養殖技術に加えて、天然資源としての持続性を評価する上で有用である。宝石サンゴの炭酸塩骨格中における微量元素には、生態学的、文化史的、産業的に重要な情報元としての役割が期待される。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、SPRING-8 (課題番号2007B1862及び2008B1849)におけるSR-XRFの測定では寺田靖子博士、二宮利男博士、EPMA測定では新潟大学機器分析センターEPMA室の小林正義氏に、X線顕微鏡の測定では、堀場製作所分析センターの坂東 篤氏に多大なご協力をいただきました。宝石サンゴ試料の採取では、高知県海洋深層水研究所、吉本憲充氏 (株)パシフィック コーラル)、産業総合研究所第2白竜丸、G. Bavestrello教授 (Politecnica delle Marche大)、R. Cattaneo-Vietti教授 (Genova大) にご協力いただきました。また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費 (21651101及び20310144) の助成により行いました。ここに深く感謝いたします。

文 献

- 1) 鈴木克美: “珊瑚”, (1992), (法政大学出版局).
- 2) 西江雅之: “珊瑚の文化誌”, 岩崎 望編, p. 97 (2008), (東海大学出版会).
- 3) CITES-USA: “Proposal to Include All Species in the Genus *Corallium* in Appendix II of CITES, CITES COP 14 Prop. 21”, (2007).
- 4) F. M. Bayer, S. D. Cairns: *Proc. Biol. Soc. Wash.*, **116**, 222 (2003).
- 5) 岩崎 望, 鈴木知彦: “珊瑚の文化誌”, 岩崎 望編, p. 3 (2008), (東海大学出版会).
- 6) D. Allemand: *Precious Corals Octocorals Res.*, **2**, 19 (1993).
- 7) K. Kishinouye: *Zool. Anz.*, **26**, 623 (1903).
- 8) R. W. Grigg: “*Proceedings of the 2nd International Symposium on Coral Reefs*”, p. 235, (1974), (Great Barrier Reef Committee, Brisbane).
- 9) R. W. Grigg: *Mar. Fish. Rev.*, **55**, 50 (1993).
- 10) D. Allemand, M-C. Grillo: *J. Exp. Zool.*, **262**, 237 (1992).
- 11) M-C. Grillo, W. M. Goldberg, D. Allemand: *Mar. Biol.*, **117**, 119 (1993).
- 12) C. Marshal, J. Garrabou, J. G. Harmelin: *Coral Reefs*, **3**, 423 (2004).
- 13) L. Bramant, G. Magagnini, L. De Maio, G. Santangelo: *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **14**, 669 (2005).
- 14) 岩崎 望: 月刊地球, 号外 **59**, 40 (2008).
- 15) G. T. Shen, E. A. Boyle: *Chem. Geol.*, **67**, 47 (1988).
- 16) 井上麻夕里: 地球化学, **40**, 209 (2006).
- 17) J. D. Milliman: “*Marine Carbonates*”, (1974), (Springer, Berlin Heidelberg New York).
- 18) P. Mate, S. Revenge, C. Masso: *Biol. Inst. Esp. Oceanogr.*, **3**, 53 (1986).
- 19) M. G. Weinbauer, B. Velimirov: *Estur. Coast. Shelf Sci.*, **40**, 87 (1995).
- 20) M. G. Weinbauer, F. Brandstätter, B. Velimirov: *Mar. Biol.*, **137**, 801 (2000).
- 21) S. Muratsu, T. Ninomiya, Y. Kagoshima, J. Matsui: *J. Forensic Sci.*, **47**, 944 (2002).
- 22) 早川慎二郎ら: 投稿準備中.
- 23) E. A. Boyle, F. Sclater, J. M. Edmond: *Nature*, **263**, 42 (1976).
- 24) T. J. Chow, E. D. Goldberg: *Geochim. Cosmo. Acta*, **20**, 192 (1960).
- 25) Y. Dauphin: *Comp. Biochem. Physiol. A*, **145**, 54 (2006).

- 26) L. Bramanti, G. Magagnini, L. De Maio, G. Santangelo : *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **14**, 669 (2005).
27) M. Garcia-Rodriguez, C. Massò : *Biol. Ist. Esp. Oceanogr.*, **3**, 65 (1986).
28) D. Vielzeuf, J. Garrahou, A. Baronnet, O. Grauby, C. Marschal : *Am. Miner.*, **93**, 1799 (2008).
29) 井上麻夕里 : 地質ニュース, **575**, 26 (2002).
30) 鈴木 淳, 井上麻夕里, 横山祐典 : “珊瑚の文化誌”, 岩崎 望編, p. 69 (2008), (東海大学出版会).

Distributions of Trace Elements in Biogenic Carbonate Minerals of Precious Corals by X-ray Fluorescence Analysis

Hiroshi HASEGAWA¹, Nozomu IWASAKI², Atsushi SUZUKI³,
Teruya MAKI¹ and Shinjiro HAYAKAWA⁴

¹ School of Chemistry, Institute of Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

² Usa Marine Biological Institute, Kochi University, Usa-cho, Tosa-shi, Kochi 781-1164

³ Institute of Geology and Geoinformation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8567

⁴ Graduate School of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-8527

(Received 8 December 2009, Accepted 1 April 2010)

Precious coral is one of the natural resources of which Japan is a major supplier. Since the concentrations of trace elements in the skeletons are less than 1 ppm, it is difficult to determine the behavior of trace elements other than Ca, Mg and Sr using conventional instruments for mapping analysis at a laboratory scale. In this study, the distributions of trace elements in the skeletons of precious corals were analysed with XRF mapping employing synchrotron radiation at a large circular accelerator in SPring-8. Using 37.6 keV X-rays with a beam size of 50 μm (horizontally) \times 50 μm (vertically), Ba, I, Mo, Sn, Mn, Zn, Cd and Br, as well as the major element of Ca and Sr, were detected in the skeletons. Two-dimensional maps of the trace element distribution showed that those of Ba, I and Mo concentrations form fine granular structure in the skeletons of precious corals, while Ca and Sr are almost homogeneously distributed. As compared with the element composition in the skeletons of *Corallium rubrum* from the Mediterranean Sea, *Corallium japonicum* from Japanese waters, and deep sea corals from Ogasawara and Midway Islands, relatively high contents of Cd and Ba were detected in the deep corals, which suggested that Cd and Ba are incorporated in proportion to the concentrations in the surrounding seawater. These elements are expected to be good marker elements for identifying species and harvest areas.

Keywords : SR-XRF ; precious coral ; skeleton ; calcite ; trace elements.