

宝石サンゴ骨軸における炭酸塩構造の SR-IR 分析 Structural analysis of precious coral carbonate layers using SR-IR rays

岩崎 望^a, 長谷川 浩^b, 鈴木 淳^c, 村岡英一^d
Nozomu Iwasaki^a, Hiroshi Hasegawa^b, Atsushi Suzuki^c, Hidekazu Muraoka^d

^a高知大学, ^b金沢大学大学院, ^c産業技術総合研究所, ^d新日本海事株式会社
^aKochi University, ^bKanazawa University, ^cAdvanced Industrial Science and Technology,
^dSNK Ocean Co., Ltd

宝石サンゴの持続的利用と国際取引の適切な管理技術を確立するために、マイクロビームを利用した SR-IR 分析により成長速度、種及び産地の相違について解析した。粉末試料を用いた分析の結果、各種宝石サンゴの赤外吸収スペクトルはほぼ同じであったが、模造品とは異なっていた。また、深海サンゴでは、産地による相違が見られた。アカサンゴ及びシロサンゴの薄片を成長方向に沿って分析した結果、赤外吸収スペクトルに周期的な変動が見られ、その周期は 125–200 μm 間隔であった。これは成長に伴う年変動であると考えられる。

キーワード： 宝石サンゴ、SR-IR 分析、炭酸塩構造、成長速度

【背景と研究目的】

宝石サンゴ（花虫綱八放珊瑚亜綱ヤギ目サンゴ科）は、一般に知られている熱帯や亜熱帯地方の浅海域に分布する造礁サンゴ（花虫綱六放珊瑚亜綱）とは分類群が異なり、分布深度も数十 m から 2,000m と深い。その硬い骨格は主に炭酸カルシウムにより構築されており、その美しい外観から宝石やアクセサリとして高価に取引されている。

近年資源の枯渇が心配され、2007 年 6 月第 14 回ワシントン条約締約国会議において、CITES 附属書 II への掲載（国際通商の規制）が提案され、紛糾の末提案は否決された。しかし、本年 4 月中国が中国産宝石サンゴ類 4 種の附属書 III への掲載を通告したため、7 月から締約国は輸出入時に産地証明を義務づけられることになった。そのため貿易の際には種と産地を明確にする必要があるが、現在の技術では製品になったものの種と産地を同定することができない。国際取引の規制を通して資源の持続的利用を図るためには、種と産地の同定技術は欠かせない。また、海外市場における本邦産品質の優位性を訴えるためには、日本産品の詳細な分析により、海外品との差を明らかにする必要がある。さらに、資源管理には生物量、死亡率、成長速度などから適切な漁獲量を求めることが必要であるが、それらのパラメーターはまだ推定されていない。

そこで、マイクロビームを利用した SR-IR 分析により、宝石サンゴ粉末試料を用いて炭酸塩構造を分析し種及び産地の相違を明らかにすること、また薄片試料を用いた二次元分布像から成長を解析することを目的に研究を行った。2007 年 11 月に BL43IR で薄膜状試料（50–60 μm ）の SR-IR 分析を行ったが、薄膜状試料が厚く一部の赤外吸収スペクトルで正確な結果が得られなかった。そのため、本研究ではより薄い試料（30–40 μm ）を用いた。

【実験】

実験に用いた宝石類はサンゴ沖縄産アカサンゴ（*Paracorallium japonicum*）、沖縄産モモイロサンゴ（*Corallium elatius*）、高知産シロサンゴ（*Corallium konojoi*）、小笠原産深海サンゴ（*Corallium* sp.）、ミッドウェイ産深海サンゴ（*Corallium* sp.）である。また、比較対象としてバンブーコーラル（八放サンゴ亜綱ヤギ目トクササンゴ科）とサンゴモドキ（ヒドロ虫綱サンゴモドキ科）を実験に用いた。アカサンゴ、モモイロサンゴ、小笠原及びミッドウェイ産深海サンゴ、サンゴモドキについては、骨軸を覆う共肉に含まれる骨片と骨軸の粉末試料を分析に供した。試料に 10 μm

のマイクロビームを 20～200 秒照射し、 5000cm^{-1} ～ 400cm^{-1} 領域の赤外吸収スペクトルを測定した。また、同一試料について事前に ATR-IR による分析を行った。

アカサング、シロサング、小笠原産深海サング、バンブーコーラルについては、厚さ $30\sim 40\mu\text{m}$ の薄膜試料にマイクロビームを 1 カ所 85 秒間照射し、成長方向に沿って $10\sim 30\mu\text{m}$ 間隔の二次元分布像を求めた。

【結果および考察】

各種の骨軸及び骨片の粉末試料の分析の結果、同一種の骨軸と骨片の比較ではモモイロサングでは相違はみられなかったが、小笠原産深海サングでは異なり骨片では 1550 及び 1650cm^{-1} にピークがみられた。各種の骨軸を比較した結果、深海サングとモモイロサングは同じであったが、サングモドキはそれらと異なり $700, 860, 1481, 1788\text{cm}^{-1}$ にピークがみられた (図 1)。深海サングとモモイロサングは骨軸の赤外吸収スペクトルはほぼ同じであったが、骨片では異なっていた。深海サングの骨軸では、ミッドウェイ産では 1500cm^{-1} 前後の領域で良好な赤外吸収スペクトルを得ることができなかったが、 1100cm^{-1} 付近のピークが小笠原産とは異なっていた。これらの結果は、ATR-IR による測定結果とほぼ一致した。

以上の結果から、SR-IR 分析により宝石サングとその類似品との識別は可能であることが明らかになった。また深海サングについては、産地識別の可能性が示唆された。骨軸の形成について、骨軸先端部では骨片が集合して骨軸が形成されるが、先端以外の部位では骨片は骨軸形成に関与せず、骨軸を覆う骨軸上皮が骨軸を分泌形成すると考えられている[1]。そのため、骨軸と骨片の赤外吸収スペクトルが異なるものについては、骨軸形成過程における骨片の関与を解明するために応用できると考える。

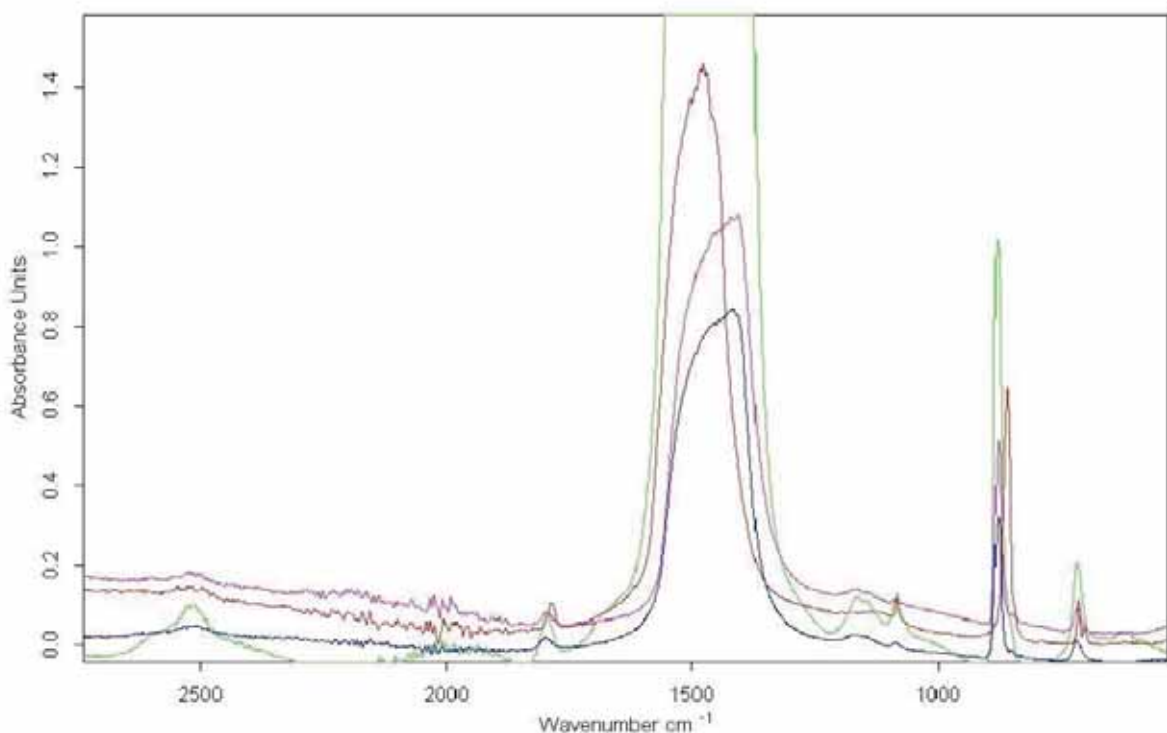


図 1 モモイロサング (青)、小笠原産深海サング (紫)、ミッドウェイ産深海サング (緑)、サングモドキ (赤) 骨軸の赤外吸収スペクトル

アカサングとシロサングを $30\mu\text{m}$ 間隔に測定し二次元分布像を得た結果、前者では 864cm^{-1} と 1142cm^{-1} (図 2)、後者では 864cm^{-1} と 3379cm^{-1} のピークの強度に周期的な高低が見られた。それらの周期は、アカサングで $162\sim 200\mu\text{m}$ 、シロサングでは $125\sim 200\mu\text{m}$ 間隔であった。これまでの

研究により骨軸成長線による成長速度はアカサングで 0.28 ± 0.12 mm/year、シロサングで 0.19 ± 0.04 mm/year であることが明らかになった。また、放射性鉛を用いた年代測定によりモイロサングの成長速度は 0.15 mm/year であることを明らかにした[2]。これらのことから、赤外吸収スペクトルの周期的な変化は年変動であると考えられる。骨軸断面のマグネシウムを EPMA により分析したところ、同心円状に濃度の変化がみられ、成長に伴い変化することが明らかになった[2]。そのため SR-IR 分析によるスペクトラムの周期的な変化は、マグネシウムの含有量と関係している可能性がある。

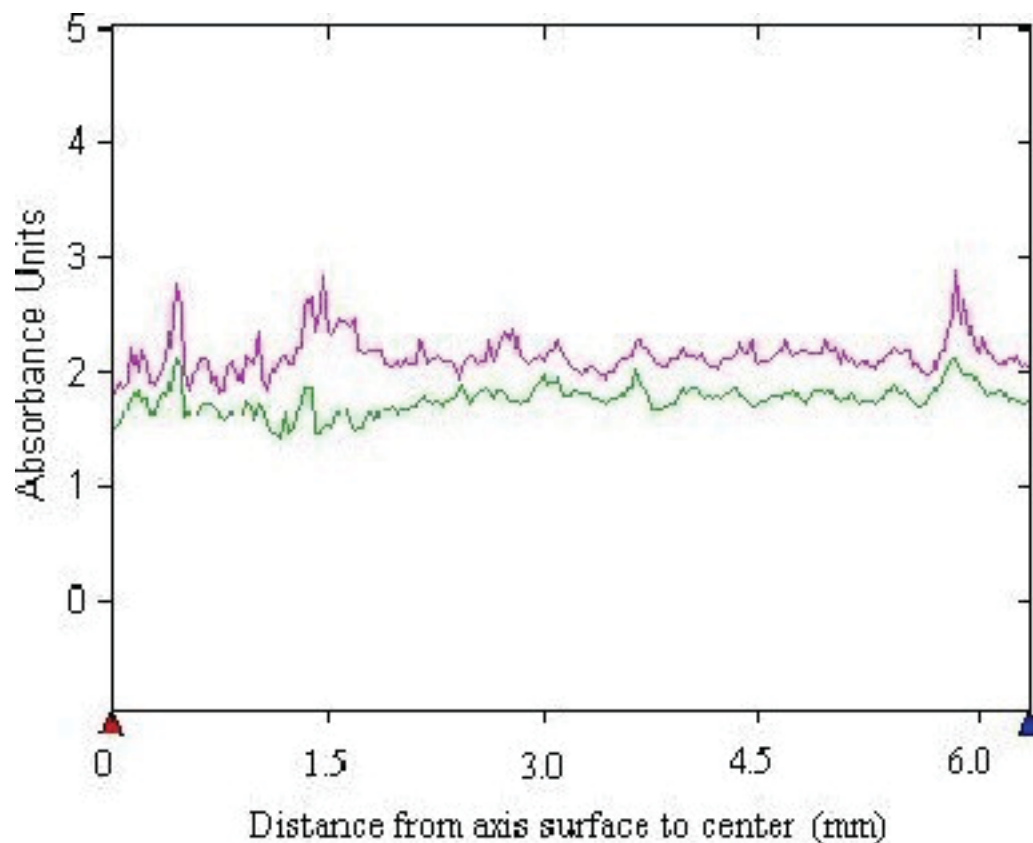


図2 アカサング骨軸成長方向に沿った赤外吸収スペクトルの変化（緑； 864cm^{-1} 、紫； 1142cm^{-1} ）

【今後の課題】

薄片の分析では時間の制約のため、成長方向に沿った1本のラインでしか分析を行うことができなかった。今後、骨軸外側から中心まで複数のラインを分析することで、骨軸断面に同心円状に現れる成長線と対応させたデータを得たい。また、骨軸の成長方向について骨軸は遠心的（骨軸中心から外側）に成長するが、カルサイト結晶は求心的（骨軸中心に向かって）に成長するとの指摘がある[1]。今後詳細な SR-IR マッピング分析と各種元素分布のマッピングにより、成長に伴う炭酸塩構造の変化や元素の取り込みを明らかにし、骨軸形成の要因と成長過程を解明したい。

【参考文献】

- [1] 岩崎望, 印刷中. 宝石サング骨軸の形成と成長. 月刊地球, 号外 59.
- [2] 長谷川浩・山田正俊, 印刷中. 宝石サングの炭酸塩骨格の化学分析. 岩崎望編, 宝石サングの文化誌, 東海大学出版会.