

放射光粉末 X 線回折法による宝石珊瑚骨軸の炭酸塩構造解析 Structural analysis of precious coral carbonate layers using SR- X-ray diffraction method

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

^a金沢大学, ^b高知大学, ^c産業総合技術研究所, ^d新日本海事株式会社
^aKanazawa University, ^bKochi University, ^bNational Institute of Advanced Industrial Science and
Technology, ^dSNK Ocean Co., Ltd

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が、現在、資源枯渇が懸念されている。宝石産業で利用されている宝石サンゴ骨格の主要成分は、海水中の Ca イオンと重炭酸イオンから生成した炭酸カルシウムである。そこで本研究では、宝石サンゴ資源の持続的利用を促す観点から、ビームライン BL19B2 の粉末 X 線回折装置を用いて、宝石サンゴ骨格の炭酸塩構造や含有有機物の組成変化を明らかにした。

キーワード： 宝石サンゴ、炭酸塩、粉末 X 線回折

背景と研究目的：

宝石サンゴは、熱帯や亜熱帯の浅海に分布する造礁サンゴとは異なり、太陽光の届かない深海で長い年月をかけて成長するサンゴである。硬度は大きく、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。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り、高知や沖縄で漁獲されている。海外では、地中海、ミッドウエー沖が産地として知られている。

近年、資源の枯渇が危惧され、現在、ワシントン条約締結国会議で、CITES 附属書 II への掲載(国際通商の規制)が議論されている。日本の宝石関連産業において宝石サンゴを今後も取り扱うためには、宝石サンゴ資源を持続的に利用することが求められており、そのためには宝石サンゴの種類毎の現存量と成長速度を正確に知ることが基本となる。宝石サンゴの成長速度は、水深や表層での生物生産量など多様な要因が影響している可能性があり、その主要な要因を解明することが不可欠である。また、国際通商の規制が行われた場合、種と産地を明確にして取引する必要があり、種と産地同定の技術は欠かせない。さらに、日本産品の詳細な分析により、海外品との差違を明らかにし、本邦特産イメージを明確にすることも重要である。

宝石サンゴに関する学術研究は、莫大な数の研究が積み重ねられてきた造礁サンゴと比較して著しく少ない。特に、日本近海種に関しては解明が不十分で、国際間取引では未記載種も流通している。このような状況の下、申請者のグループは、数年前より日本近海の宝石サンゴを対象とした研究プロジェクトに取り組み、宝石サンゴの分布や資源量の調査を実施してきた。従来、宝石サンゴ類の同定には有機組織が用いられてきたが、フィールドより得られる多くの試料や市場で流通している宝石サンゴは有機組織が落ちた硬組織(炭酸塩骨格)である。最近、申請者らは、宝石サンゴの硬組織中に含まれるカルシウム以外の主要金属成分の組成が生息地に特有であるこ

とを見いだした[1]。この現象が微量な無機・有機成分においても観測されると、硬組織から生息地や生物種を同定する新しい技術への発展が期待できる。

そこで本研究では、ビームライン BL19B2 の粉末 X 線回折装置を用いて、各種宝石サンゴの粉末試料を分析し、種や産地の違い、骨片と骨軸の違い、さらに内部から表層に向かったの骨軸成長過程において、炭酸塩構造(カルサイト、アラゴナイト、高マグネシウム方解石結晶の相違)や含有有機物の組成変化に関して検討した。

実験：

宝石サンゴは、高知、沖縄、小笠原、ミッドウェイ、イタリア Portofino 沖より採取した。生木(採集時に生きていた宝石サンゴ)については、有機組織と骨格(骨軸)を分離し、有機組織に対して水酸化ナトリウム溶液でアルカリ処理を施して、骨片を取り出した。また、比較試料として、造礁サンゴ骨格および貝類殻試料を用いた。

骨格試料の枝状群体の骨軸基部横断面について、成長軸から成長輪を横切る方向で 0.2 mm および 0.4 mm 間隔で精密サンプリング(0.2 mm および 0.4 mm 間隔)を行い、粉末試料 約 0.5 mg を調製した。各試料をキャピラリーに詰め、SPring8 のビームライン BL19B2 において大型デバイスカメラを用いて X 線回折データを測定した。

結果および考察：

宝石サンゴ類の科学的データは、1) 生きたポリープの形状と色、2) 硬組織の色彩による判断、3) 硬組織断面のトルイジンブルー染色法・放射性年代法による解析等より得られてきた。しかしながらこれらのデータだけでは曖昧な点が残り、宝石サンゴの硬組織の特性を断定することは困難である。そこで本研究では、宝石サンゴ骨格の粉末試料の X 線回折データから、炭酸カルシウムの結晶形、及び、含有有機物の組成変化を求めた。

宝石サンゴ試料及び比較試料を用いて、炭酸塩骨格の中心から表層に向かって各層の炭酸塩構造を解析し、同心円状に成長する骨軸構造を解析した。比較試料として用いたマダカアワビでは、骨軸の外層はアラゴナイトとカルサイトの混合構造であり、アラゴナイトは 40~85wt% の混合割合であることがわかった。アラゴナイトとカルサイトの混合割合は、殻外層の部位により異なり、測線に沿って縁からの距離が 0~150 mm の部分(成長の後半に対応する)においては、酸素同位体比の結果と概ね正の相関を示した(図 1)。

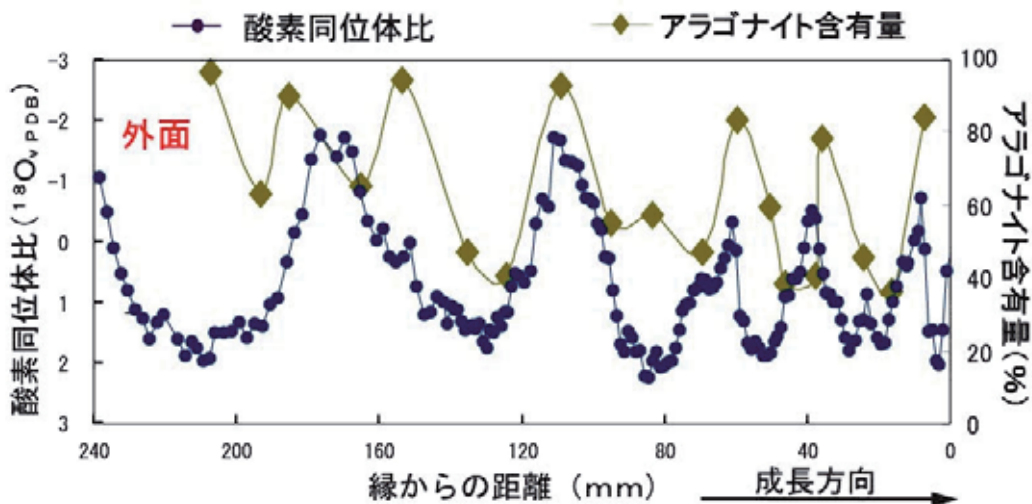


図 1. マダカアワビの骨軸中における炭酸塩の構造変化と酸素同位体比の関係

一方、アカサング、モモイロサング、シロサングの宝石サング3種に関しては、炭酸塩の結晶構造はほぼ純粋なカルサイトであるという結果が得られた。図2に、各宝石サングの代表的な回折プロファイルを示す。

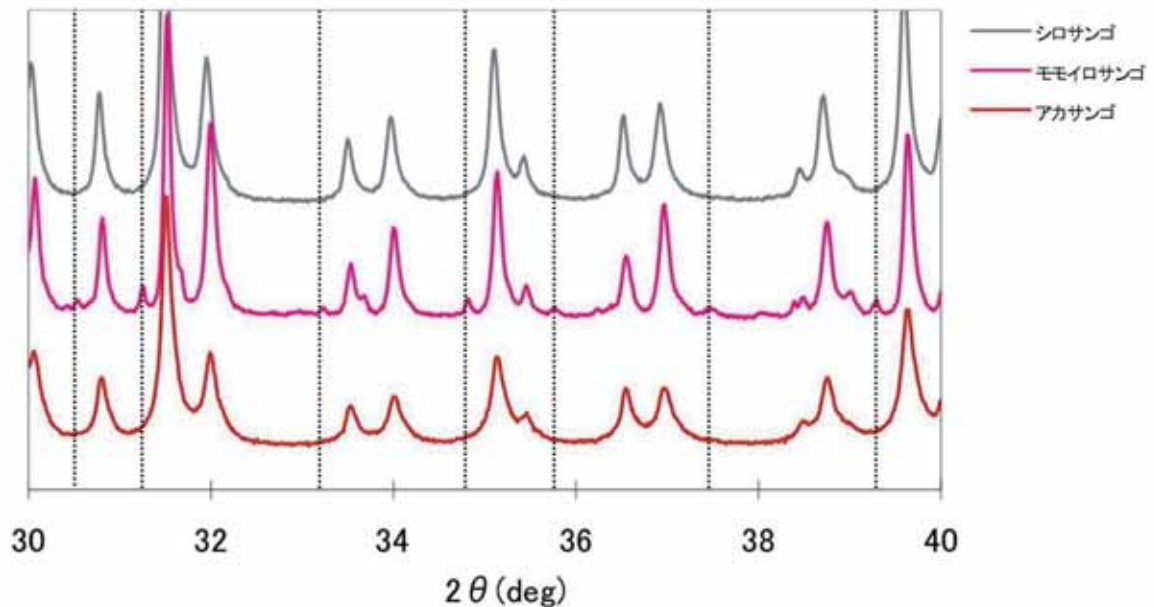


図2. 日本近海産宝石サングの回折プロファイル

全ての主要ピークはカルサイトに帰属され、アラゴナイトや他の金属の炭酸塩の混在は確認できなかった。この傾向は全ての層で同様であり、炭酸カルシウムの結晶形にはマグネシウム含量や酸素同位体比で観測されるような年輪の影響はなかった。ただし、微量成分のピーク(図2の縦線部分に相当するピーク)については、宝石サングの生物種によって若干の変化が見られた。これらのピークは、アカサングやモモイロサングで顕著であることから、宝石サングの色素成分に関係する有機物である可能性がある。

今後の課題：

今回の実験では、宝石サングの色素に関係のあると考えられる有機物を見いだした。これらの化合物は、宝石サング骨格に含まれる新規指標として、種や産地の同定に有用である可能性がある。現在、宝石サングに関わる産業分野においては、サング製品の産地同定、及び、天然資源としての持続性を評価する上で、骨格からサング種を同定する技術が切実に求められている。今後は、有機物成分の同定、成長線における微量成分の組成変化について詳細に解析を進める予定である。

参考文献：

- [1] 長谷川 浩、山田正敏、「宝石サングの炭酸塩骨格の化学分析」in 珊瑚の文化誌、岩崎望編、東海大学出版会、46-68 (2008)