

サンゴ骨格年輪中の微量重金属元素で何がわかるか

岡井 貴 司¹⁾

1. はじめに

塊状の造礁サンゴ類の骨格には、木の年輪と同じような成長輪が見られ、骨格の密度の大きい部分と小さい部分とで一對をなして年輪を形成している。近年、この年輪中に含まれる様々な化学成分及び骨格密度・成長速度などを指標として、過去の環境変動を解明する研究が行われており、本地質ニュースにも1994年4月号に池田・茅根によるレビューが掲載されている。化学成分の指標としては酸素・炭素の同位体比、種々の金属元素及びプオールアウト(放射性降下物)核種などが報告されているが、このうち金属元素を指標として得られる情報について、主に用いられている分析方法とともに第1表に示した。

サンゴ年輪中の金属元素を用いた環境変動解析の原理は、サンゴが成長して骨格を形成していく際に、骨格を形成するアラゴナイト(CaCO_3)中のカルシウムを他の2価の金属陽イオン(Me^{2+})が置換す

る形で、周辺の海水から骨格中に取り込まれることによる。この海水からの取り込みが行われる際に、取り込まれる金属イオンの量は、周辺の海水の温度や海水中の金属元素の濃度等、周辺の環境により変化する。このため、サンゴ骨格年輪中の金属元素含有量を測定することにより、その絶対量の変化及び周期的な変動から、骨格が形成された時点における、その地域(海域)の様々な環境要素を推定することができる。

金属元素のうち最初に指標として用いられたのはストロンチウムで、骨格に取り込まれるストロンチウムの分配係数が温度のみに依存することからSr/Ca比が海水温の指標となることが示された(Smith *et al.*, 1979)。ストロンチウムが最初に用いられたというのは、アラゴナイト中にストロンチウムが多く含まれることから、測定に用いることができるサンゴ試料が極少量であっても、原子吸光法(AAS)により容易に分析可能であったことと無関係ではない。ただ、原子吸光法を用いた場合は

第1表 サンゴ骨格中の金属元素含有量により読みとれる情報。

測定元素	記録されている情報					主な分析方法
	海水温	栄養塩	人類活動	河川流量 (降水量)	海水のpH CO ₂ 濃度	
Mg/Ca	◎					ICP発光分光分析法(ICP-AES)
Sr/Ca	◎					表面電離質量分析法(TIMMS)
Ba/Ca	○	◎		○		同位体希釈ICP質量分析法(ID ICP-MS)
Cd/Ca		◎	○			黒鉛炉原子吸光分析法(GF-AAS)
Mn/Ca		○				黒鉛炉原子吸光分析法
Pb/Ca			◎			黒鉛炉原子吸光分析法
U/Ca	◎				○	同位体希釈ICP質量分析法, 表面電離質量分析法

池田・茅根(1994)より抜粋して加筆した。

1) 地質調査所 地殻化学部

キーワード: サンゴ, 年輪, 微量元素, 重金属元素, 環境変動

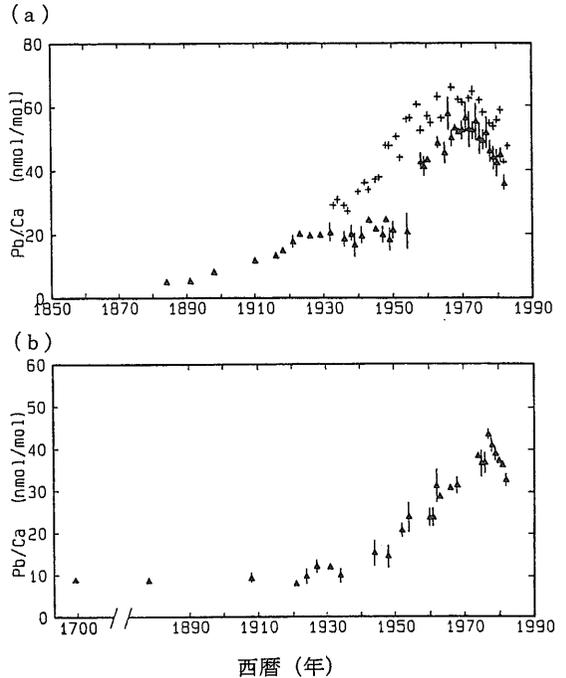
その分析精度の影響により、実際に海水温変動の指標として用いることは難しかったが、近年、表面電離質量分析法 (TIMS) によりストロンチウムが非常に精度良く分析できるようになり、正確な海水温計として様々な地域について報告がなされるようになった (Alibert and McCulloch, 1997; Beck *et al.*, 1992; de Villiers *et al.*, 1994; McCulloch *et al.*, 1994; Shen *et al.*, 1996). また、最近では、ストロンチウムのかわりにマグネシウムを海水温の指標として用いる報告がなされているが (松本ほか, 1995; Mitsuguchi *et al.*, 1996), これは Sr/Ca 比に比べ Mg/Ca 比は温度の変化による変動が大きいことと、それ故に TIMS に比べはるかに簡単・迅速な ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) による分析で正確な海水温計として用いることができる (Mitsuguchi *et al.*, 1996) というのも要因である (ただし、現状では分析誤差は桁違いで、分析誤差のみによる海水温の誤差はおよそ、TIMS の Sr/Ca 比で 0.07°C 、ICP-AES の Mg/Ca 比で 0.5°C になり、全体での誤差は各々 0.5°C 、 $>1^{\circ}\text{C}$ になる). このように、どの元素を指標として用いるのが有効及び容易かどうかは、その元素の分析がどれだけ正確に (精度良く) 及び容易に行えるかどうかという分析化学的な要因に大きく依存している。

本稿では、鉛をはじめとするいくつかの微量重金属元素について、サンゴ骨格年輪中の含有量の測定によりどのような環境情報が得られるかを紹介するとともに、研究を行う際の分析上の問題点について述べる。

2. 微量重金属により得られる情報

2.1 鉛

Shen and Boyle (1987) が、大西洋のパミュータとフロリダ海峡の試料について測定を行った結果を第1図に示した。パミュータの結果を見ると鉛濃度は1920年代にいったん上昇し、その後1940年代後半から急激に上昇、1970年代を境に急激に下降している。彼らは米国の工業活動による鉛の放出量を検討した結果、サンゴ年輪中の鉛の濃度変化は1920年代の米国の産業革命による上昇、1940年代後半からのガソリン使用量の急増に伴うガソリン中のアルキル鉛の燃焼による鉛放出量の増大、



第1図 サンゴ骨格中のPb/Caの変化 (a)パミュータ(2カ所) (b)フロリダ海峡 (Shen and Boyle, 1987).

そして1970年代からはガソリンの無鉛化が進んだことによる鉛放出量の急減に対応するとしている。フロリダ海峡でも、パミュータと同様の傾向を示すが、初期の産業革命による影響は見られない。これは、フロリダ海峡が鉛の放出源である米国北部の工業地帯から離れているため、鉛の移動距離が長く、影響が弱められたことによるとしている。鉛の測定は、人類の工業活動等による公害物質の海洋への放出の有力な指標となり (Shen and Boyle, 1987; 1988), 放出源に近接したいくつかの地点での測定から公害物質の移動経路も推定可能ではないかと思われる。

2.2 バリウム・カドミウム・マンガン

バリウム・カドミウムはBa/Ca比・Cd/Ca比が海水温と逆相関し (Shen *et al.*, 1992), 海水中の含有量が栄養塩の少ない暖かい表層海水で少なく、栄養塩の多い冷たい深層海水で多いことから、海水の鉛直方向の流動 (湧昇流の強弱) を示す指標となる (Shen *et al.*, 1987; Lea *et al.*, 1989; Tudhope *et al.*, 1996). ガラパゴスの試料につい

てバリウム (Lea *et al.*, 1989) 及びカドミウム (Shen *et al.*, 1987) を測定した結果, エルニーニョ時には海水温の上昇とともに Ba/Ca 比・Cd/Ca 比とも減少しており湧昇が弱まっていることを示した. このようにバリウム・カドミウムは似た傾向を示すが, Lea *et al.* (1989) は海水の深度に対する濃度勾配がカドミウムの方が大きいことから Cd/Ca 比の方が Ba/Ca 比よりも環境の変化に対して敏感に反応するとともに, 表層海水の栄養塩が乏しい時期には植物プランクトンにカドミウムがバリウムに対し選択的に多く取り込まれるため Ba/Ca 比と Cd/Ca 比の変動にずれが見られると報告している. また, パミューダの試料についてカドミウムを測定した結果, 鉛ほど顕著ではないものの, 米国の工業活動との関連が見られ, 鉛同様人類の工業活動等の影響の指標となりうるということが指摘されている (Shen *et al.*, 1987).

マンガンは太平洋においては海水中の含有量が表層で多く, 深層で少ないことから, バリウム・カドミウムと逆相関する形で海水の鉛直方向の流動の指標となる (Linn *et al.*, 1990; Shen *et al.*, 1991; Delaney *et al.*, 1993). エルニーニョとの関連では, ガラパゴスの試料でエルニーニョ時に Mn/Ca 比が高くなることが示された (Linn *et al.*, 1990). タラワ環礁の外洋側から採取された試料ではエルニーニョ時に Mn/Ca 比が高くなるが, これはエルニーニョ時の西風に伴って礁湖で多い溶存マンガンを環礁の外側に運ばれたためと考えられる (Shen *et al.*, 1992). また, Shen *et al.* (1991) はガラパゴスの試料で 1821 年～1830 年に Mn/Ca 比が突発的に非常に高くなっていることを示し, すぐ近くのフェルナンディナ島で 1825 年に起こった火山の爆発の影響ではないかとしていることから, 重金属元素は突発的に発生するイベントの解析にも有効ではないかと思われる.

2.3 ウラン

サンゴ年輪中のウランを用いた研究についても最近行われはじめ, U/Ca 比が海水温の指標として有効であることが報告されている (Shen and Dunbar, 1995; Min *et al.*, 1995). ウランにはアラゴナイト中のカルシウムを置換する 2 価の陽イオンとして UO_2^{2+} があり, 海水中では UO_2^{2+} と炭酸イオン

(CO_3^{2-}) の錯体である $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ として多く存在する. この $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ は海水の pH の変化により $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ 及び $UO_2CO_3^0$ に変化する. このことから, サンゴ年輪中の U/Ca 比は海水中の pH 及び全炭酸量に敏感に影響されることも指摘されている (Min *et al.*, 1995).

2.4 その他

その他の金属元素としてはパミューダの試料についてバナジウム及び亜鉛 (Shen and Boyle, 1988), ガラパゴスの試料について銅 (Linn *et al.*, 1990) が黒鉛炉原子吸光分析法 (GF-AAS) により測定されているが, 指標としての有効性を指摘するには至っていない. また, 金属元素ではないが TIMS を用いてホウ素の同位体 (^{11}B) を測定した報告もなされており, 海水中の pH 指標としての有効性が指摘されている (Gaillardet and Allegre, 1995).

3. 微量重金属の分析上の問題点

前項で述べたようにサンゴ骨格中の微量重金属元素は過去の環境変動の解明に有効であるが, 現在までの研究例はそう多くない. その最大の理由は, 分析が難しいことにあると考えられる. サンゴ骨格の, 年単位あるいは季節・月単位の変動を見ようとすれば分析に使用できる試料の量はかなり限られる. 「微量」というくらいで元々含有量は非常に少ないため, 微量重金属を正確に分析するのは容易ではない. 一例として Shen and Boyle (1988) が GF-AAS を用いて鉛・カドミウム等を分析した際に用いた試料採取から元素の測定までの簡単な流れを第 2 図に示した. 洗浄の各段階では必要に応じ繰り返しての洗浄が行われているし, コバルト-ピロロジンジチオカルバミン酸アンモニウム (Co-APDC) による共沈分離にはある程度の熟練を要することから, かなり時間と手間がかかっていることがわかる.

Shen and Boyle (1988) は洗浄には特に手間をかけているが, これは鉛の含有量が微量のためほんの少しの不純物の混入が起こっても分析値に影響を与えるため, この洗浄方法は鉛に特化して最も厳しく行ったとしている. 第 2 表に Shen and

A. 試料採取とクリーニング

- サンゴ試料のコア採取し平板状に切断
- ↓
- 軟X線撮影による年輪の確認と分析に用いる測線の決定
- ↓
- 分析する部分の試料切り出し
- ↓
- 洗浄(1)
- ↓
- 粗粉碎 (< 5mm)
- ↓
- 洗浄(2)
- ↓
- 粉碎及びふるい分け(めのう乳鉢, 280-700 μ m)
- ↓
- 洗浄(3)

B. 分析操作

- 洗浄済み試料採取
- ↓
- 分解 2.0N硝酸
- Ca測定用溶液分取(フレーム原子吸光法測定)
- ↓
- Co-APDCによる共沈分離
- ↓
- 沈澱の溶解 16N硝酸
- ↓
- 希釈 純水
- ↓
- 黒鉛炉原子吸光法による測定(Pb, Cd他)

第2図 サンゴ試料の採取から元素の測定までの操作の概要(Shen and Boyle, 1988). 洗浄に用いた溶液は各々以下の通りで, (1)は純水及び0.2N硝酸, (2)は純水, 0.15N硝酸及び30%過酸化水素水と0.2N水酸化ナトリウム溶液を1:1混合したもの, (3)は(2)に加え無水ヒドラジンと濃アンモニア水と0.3Mクエン酸溶液を1:6:3に混合してアンモニア濃度として7Nにしたもの. Co-APDCによる共沈分離は, 分解した溶液に6N酢酸アンモニウム緩衝溶液を加えた後, 塩化コバルト溶液及びピロロジンジチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)溶液を加えて重金属を沈澱させ, 遠心分離にかけて沈澱を分離する.

Boyle (1988) が, 洗浄(3)の各段階でPb/Ca比・Cd/Ca比を測定した例を示したが, これによると洗浄(3)開始時で各々96, 8.0(単位は全てnmol/mol)だったのが, 純水と0.15N硝酸洗浄後で各々66, 3.3, そして最終的に各々38, 2.3と最初の1/3程度になっている. このことから鉛・カドミウムの測定では残念ながら洗浄を簡単に済ませることはできない. しかしながら, マグネシウム・ストロンチウムの様な含有量が多い元素ではここまで行う必要はなく, 分析する元素に応じてどの程度の洗浄を行うかを考えなくてはならない.

サンゴ骨格中の金属元素の分析方法としては,

第2表 洗浄(3)各段階における微量重金属測定例.

洗浄段階	Pb/Ca (nmol/mol)	Cd/Ca (nmol/mol)
洗浄開始時	96	8.0
純水	72	3.9
0.15N硝酸	66	3.3
酸化洗浄 a)	66	3.3
還元洗浄 b)	56	3.0
洗浄終了時 c)	38	2.3

Shen and Boyle (1988) より抜粋して作成.
 a) 過酸化水素水+水酸化ナトリウム溶液
 b) ヒドラジン+アンモニア水+クエン酸溶液
 c) 還元洗浄後, 酸化洗浄までを繰り返した後, 硝酸洗浄を繰り返し行った.

第1表に示した方法の他に, 最近では電子線マイクロアナライザー(EPMA; 塚本・塚本, 1995) や二次イオン質量分析法(SIMS; Allison, 1996a; 1996b; Hart and Cohen, 1996) を用いた測定も行われ始めた. 塚本・塚本(1995)はEPMAで1~2日に相当する微小領域のSr/Ca比の変動を測定した結果, 10℃以上の変化に相当する大きなSr/Ca比の変動を見いだした. Sr/Ca比は微小領域では水温以外の原因で変化しているのではないかと, バルク分析では微小領域の変動が平均化して水温のみを反映しているように見えているのではないかと, といった疑問が呈示された. 微小領域の元素分析については, これからさらに研究を積み重ねる必要がある.

4. おわりに

サンゴ骨格年輪中の微量重金属元素を用いた研究に関する今後の期待について述べる.

微量重金属は環境指標として極めて有効ながら, その分析の難しさが大きな問題であることを指摘した. したがって, 分析化学的に進歩する事が最も望まれることであるが, AAS, ICP-AES及びICP質量分析法(ICP-MS)といった方法は, 近年機器の性能の点でもさらに進歩してきており, 近い将来, より簡便に分析できるようになると思われる. SIMS及びレーザーアブレーションICP-MS(LA-ICP-MS)といった方法は, 標準試料の設定の難しさもあり, サンゴ試料に関しては現在やっと緒についたという段階である. これらの分析方法はこれから最も発展が期待される分野であり, 研究を進めていく

必要性を強く感じる。

また、従来の研究は地域的には、オーストラリア、カリブ海、赤道太平洋が中心で、近年まで北西太平洋ではほとんどデータがない状態であった。最近ではそれ以外の各地からも報告がなされるようになってきている。しかし、微量重金属については全般的に少ない状況にかわりはなく、今後、日本と最もつながりの深い西部太平洋地域での研究の推進が期待される。

謝辞：地質調査所の川幡穂高氏および鈴木 淳氏には貴重な助言・資料をいただいた。両氏に心より感謝申し上げる。

文 献

- Alibert, C. and McCulloch, M.T. (1997) : Strontium/calcium ratios in modern *Porites* corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: Calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography*, 12, 345-363.
- Allison, N. (1996a) : Comparative determinations of trace and minor elements in coral aragonite by ion microprobe analysis, with preliminary results from Phuket, southern Thailand. *Geochim. Cosmochim. acta*, 60, 3457-3470.
- Allison, N. (1996b) : Geochemical anomalies in coral skeletons and their possible implications for palaeoenvironmental analyses. *Marine Chemistry*, 55, 367-379.
- Beck, J.W., Edwards, R.L., Ito, E., Taylor, F.W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P. and Henin, C. (1992) : Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, 257, 644-647.
- Delaney, M.L., Linn, L.J. and Druffel, E.R.M. (1993) : Seasonal cycles of manganese and cadmium in coral from the Galapagos Islands. *Geochim. Cosmochim. acta*, 57, 347-354.
- de Villiers, S., Shen, G.T. and Nelson, B.K. (1994) : The Sr/Ca-temperature relationship in coralline aragonite: Influence of variability in (Sr/Ca) seawater and skeletal growth parameters. *Geochim. Cosmochim. acta*, 58, 197-208.
- Gaillardet, J. and Allegre, C.J. (1995) : Boron isotopic compositions of corals: Seawater or diagenesis record?. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 136, 665-676.
- Hart, S.R. and Cohen, A.L. (1996) : A ion probe study of annual cycles of Sr/Ca and other trace elements in corals. *Geochim. Cosmochim. acta*, 60, 3075-3084.
- 池田すみ子・茅根 創 (1994) : サンゴ骨格年輪の解析による過去の環境変動の解明. *地質ニュース*, no.476, 17-24.
- Lea, D.W., Shen, G.T. and Boyle, E.A. (1989) : Coralline barium records temporal Variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature*, 340, 373-376.
- Linn, L.J., Delaney, M.L. and Druffel, E.R. (1990) : Trace metals in contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: Records of seasonal and annual variations. *Geochim. Cosmochim. acta*, 54, 387-394.
- 松本英二・阿部 理・三ツ口丈裕 (1995) : サンゴ骨格年輪から読む大気-海洋の変動性. *月刊海洋*, 27, 516-519.
- McCulloch, M.T., Gagan, M.K., Mortimer, G.E., Chivas, A.R. and Isdale, P.J. (1994) : A high-resolution Sr/Ca and $\delta^{18}\text{O}$ coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982-1983 El Nino. *Geochim. Cosmochim. acta*, 58, 2747-2754.
- Min, G.R., Edwards, R.L., Taylor, F.W., Recy, J., Gallup, C.D. and Beck, J.W. (1995) : Annual cycles of U/Ca in coral skeletons and U/Ca thermometry. *Geochim. Cosmochim. acta*, 59, 2025-2042.
- Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T. and Isdale, P.J. (1996) : Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, 274, 961-963.
- Shen, C.C., Lee, T., Chen, C.Y., Wang, C.H., Dai, C.F. and Li, L.A. (1996) : The calibration of $D[\text{Sr}/\text{Ca}]$ versus sea surface temperature relationship for *Porites* corals. *Geochim. Cosmochim. acta*, 60, 3849-3858.
- Shen, G.T. and Boyle, E.A. (1987) : Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 82, 289-304.
- Shen, G.T. and Boyle, E.A. (1988) : Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chem. Geol.*, 67, 47-62.
- Shen, G.T., Boyle, E.A. and Lea, D.W. (1987) : Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout. *Nature*, 328, 794-796.
- Shen, G.T., Campbell, T.M., Dunbar, R.B., Wellington, G.M., Colgan, M.W. and Glynn, P.W. (1991) : Paleochemistry of manganese in corals from the Galapagos Islands. *Coral reefs*, 10, 91-100.
- Shen, G.T., Cole, J.E., Lea, D.W., Linn, L.J., McConnaughey, T.A. and Fairbanks, R.G. (1992) : Surface ocean variability at Galapagos from 1936-1982: calibration of geochemical tracers in corals. *Paleoceanography*, 7, 563-588.
- Shen, G.T. and Dunbar, R.B. (1995) : Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochim. Cosmochim. acta*, 59, 2009-2024.
- Shen, G.T., Linn, L.J., Campbell, T.M., Cole, J.E. and Fairbanks, R.G. (1992) : A chemical indicator of trade wind reversal in corals from the western tropical Pacific. *J. Geophys. Res.*, 97, C8, 12689-12697.
- Smith, S.V., Buddemeier, R.W., Redalje, R.C. and Houck, J.E. (1979) : Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, 204, 404-407.
- 塚本すみ子・塚本 斉 (1995) : 造礁サンゴ骨格中の微量元素分布と古海洋環境. *月刊海洋*, 27, 562-566.
- Tudhope, A.W., Lea, D.W., Shimmield, G.B., Chilcott, C.P. and Head, S. (1996) : Monsoon climate and Arabian Sea coastal upwelling recorded in massive corals from southern Oman. *Palaeo*, 11, 347-361.

OKAI Takashi (1998) : What do trace heavy metals in coral skeletons tell us.

<受付：1998年6月12日>