

ESRによるサンゴ年輪の解析

塚本 すみ子¹⁾

1. はじめに

サンゴ年輪の研究では、炭素・酸素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) や金属元素濃度が測定され、海面水温や塩分の変化を明らかにすることで過去の ENSO 現象の強さやサイクルが明らかにされつつある。しかし私は、さまざまな偶然から日本の中では比較的早い時期にサンゴ年輪の研究をはじめることになったにもかかわらず、当初から ESR (電子スピン共鳴) という方法を用いて、サンゴ年輪中の CO_2 や SO_3^{2-} といった分子の量の変化を測定してきた。なぜこのような誰もやらないことをやっているのか？ その意義は？ 本稿は、私がこの研究をはじめきっかけとなった出来事からはじめ、以後の流れを時間を追って振り返り、これまでの成果をまとめてみたい。

私が化石サンゴの ESR 年代測定の研究をおこなっていた 1990 年当時、サンゴに観測される 4 種類の ESR 信号はそれぞれ A ($g = 2.0057$), B ($g = 2.0031$), C ($g = 2.0007$), D ($g = 1.997$) とよばれ、これらの信号がどのようなラジカルに帰因しているのか明らかにされていなかった。このうちの B の信号は有機ラジカルではないかとの説があったが、ESR 信号が同定されていないという事実は、これらの信号を用いて ESR 年代測定を行う上で、重大な問題の一つであった。1990 年の秋、私はオーストラリア国立大学 (ANU) で開かれた、7th International Symposium on Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology (ICOG7) に参加し、巡検でグレートバリアリーフのレディーエリオット島を訪れた。夜のミーティングで、案内をしていただいていたオーストラリア国立大学の Alan Chivas がサ

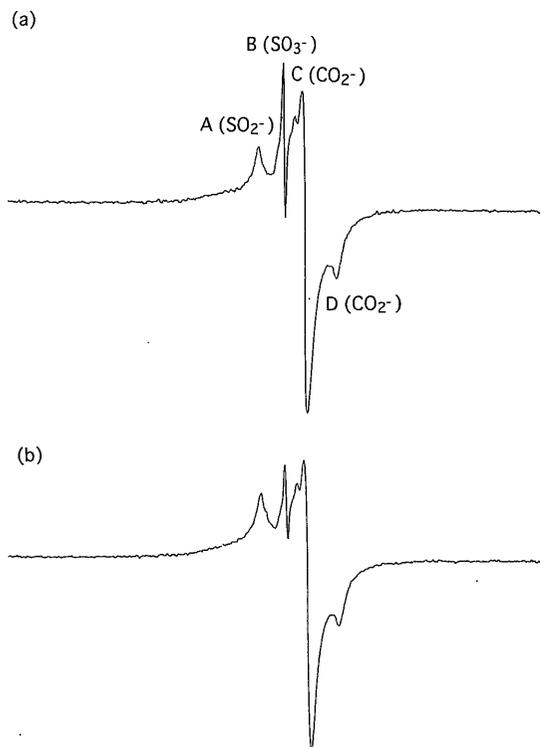
ンゴのコアを取り出し、部屋を暗くして紫外線ランプをあて、サンゴの蛍光バンドを見せてくれた。このとき私は年代測定を行っていたとはいえ、物理学専攻の大学院生で、サンゴに年輪があることも、それを分析することで過去の環境変動が復元できるということも全く知らなかったし、初めて耳にしたこの時も、別世界のことのように聞いていた。しかしサンゴの蛍光のもとになっているのは、有機物だということがわかり、同じ研究室から巡検に参加していた糟谷正雄氏が、「これは (正体のわかっていない) サンゴの B の信号と何か関係があるかもしれない。調べてみたら？」と言ったのだ。この一言がなければ私がサンゴ年輪の研究に取り組むことはなかったであろう。

2. 最初の実験 —グレートバリアリーフ、ハドソン島と石垣島白保のサンゴの ESR—

ICOG7 ののち、2 ヶ月余り ANU に滞在することになっていた私は、滞在先のホストであった John Chappell に、「サンゴの ESR 信号のもとがと蛍光バンドをもたらす有機物と関連があるかもしれないので、それを調べたい」と申し出た。すると彼は、指導している大学院生の一人がサンゴの蛍光バンドの研究をしているといい、David Neil を紹介してくれた。我々はさっそく、グレートバリアリーフのハドソン島から採取されたハマサンゴ (*Porites* spp.) のコアを用い、蛍光バンドのあるところとないところを数カ所ずつ切り出し、ESR 信号強度に違いがあるかどうか調べることにした。ハドソン島はタリー川という川の河口から 17km のところにあり、このハマサンゴには河川から運ばれた腐食酸起源の蛍光

1) 東京都立大学大学院理学研究科地理学教室：
〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1

キーワード：ESR, サンゴ



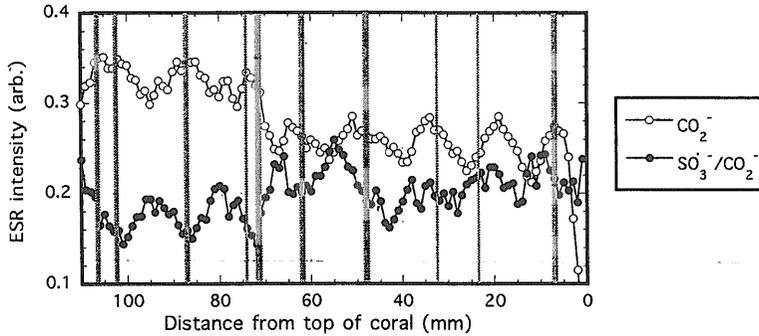
第1図 (a) 蛍光バンドのない部分と(b) 蛍光バンドの部分のESRスペクトル(グレートバリアリーフ、ハドソン島のハマサンゴ)。蛍光バンドのない部分の方がBの信号(SO_3^-)の信号強度が大きい。

が観測された。

現生のサンゴにはESR信号は観測されないが、放射線を人為的にあてることにより、A, B, C, Dの4つの信号が観測されるようになる。信号のもととなっている物質の量を知るためには、信号強度が飽和するまで放射線をあてつづけ、信号のもとをすべて信号に変えてしまえばよい。そこで現生のハマサンゴ試料に10kグレイのガンマ線をあてて、信号強度を飽和させ、ESRを測定した。すると、蛍光バンドのあるところとないところでは、Bの信号強度に大きく差があることがわかった(第1図)。ところが、蛍光バンドのあるところでは有機物が多く、Bの信号強度は大きいと予想していたのだが、実際はその逆で蛍光バンドのあるところでBの信号強度は小さく、ないところで大きかった。原因はわからなかったが次のステップとして、20cm程度の長さの試料を非破壊で連続的にESRの測定をしようということになった。

固体試料のESRを測定する場合、通常は試料を粉末にして石英ガラスからなる試料管に入れ、試料管を測定装置の空洞共振器と呼ばれる真鍮の箱の中に入れて測定を行う。しかし、試料を粉にしたくない場合もあるし、試料の中の信号強度の線的、面的分布を知りたいこともある。このような場合には、空洞共振器に小さな孔をあけ、孔に試料を密着させ、メカニカルステージで試料を操作することにより、非破壊でESRを測定でき、かつ試料の信号強度の分布を知ることができる。この装置は走査型ESRイメージング装置と呼ばれているが、これは手作りのものでももちろんANUにはなかったので帰国後に非破壊のスラブを測定することになった。

12月に帰国すると、研究室でESRイメージングの研究を行っていた古沢昌宏氏が試料の測定を担当してくれた。非破壊のESR測定は当時の私の手に負えなかった。この測定の結果、BとCの信号の強度が連続的に測定でき、いずれの信号強度も1年周期で変動していることがわかった。翌年の1991年、時を同じくして山口大学とドイツの研究のグループがサンゴのESR信号の同定に成功した(Barabas, 1991; Kai and Miki, 1992; Miki *et al.*, 1993)。Aは SO_2^- 、Bは SO_3^- 、CとDはともに CO_2^- であった。Bは有機ラジカルではなかったのだ。しかも、Bの SO_3^- はサンゴが亜硫酸イオン(SO_3^{2-})をとりこみ、放射線をあびたときのみ生じ、海水中に豊富に含まれる硫酸イオン(SO_4^{2-})からはできないという。これを聞いて過去の酸性雨の記録がわかるのでは、と考えた私は急いで論文を書く準備をすすめた。このとき私はひとつの致命的なミスをしてしまった。ESRのデータとサンゴの蛍光の位置関係を調べる際、蛍光を撮った写真と同じ大きさにプリントアウトした結果のグラフを比較しただけだったのだ。このやり方によりデータの位置に微妙なずれが生じ、今度は蛍光バンドの位置で SO_3^- が大きくなっている(オーストラリアで行った最初の実験と逆)ように見えたのである。結局私はこのままの解釈で最初の論文を書いてしまった(Ikeda *et al.*, 1992)。このときは、亜硫酸は海水より河川水に多く含まれていて、河川の河口付近に生息するサンゴは河川流量が多い時期に形成された骨格に亜硫酸が多くとりこまれ、 SO_3^- の信号強度が大きくなっていると考えていた。



第2図 グレートバリアリーフ、ハドソン島のハマサンゴのESRをスラブのまま非破壊測定したときの信号強度の分布。網がけの部分は蛍光バンドの位置。

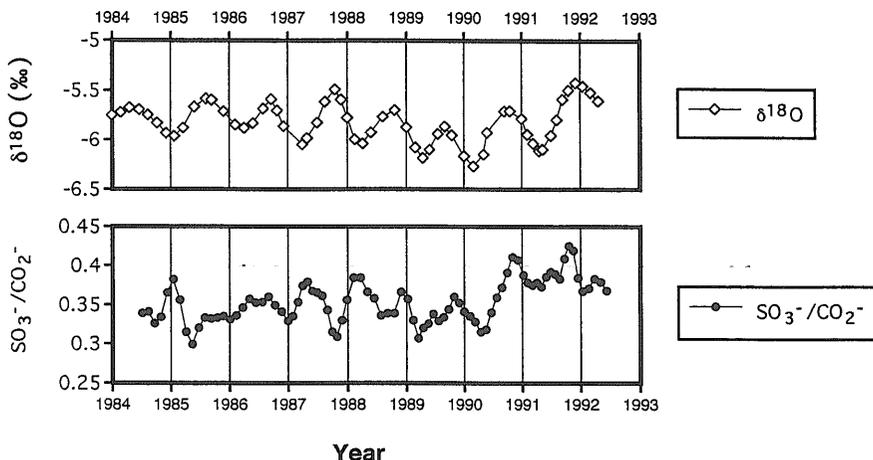
あらためてデータと蛍光バンドの位置とESR信号強度を図にあらわすと第2図のようになる。この実験では SO_3^- だけでなく、もっとも信号強度の大きい CO_2^- ($g = 2.0007$)の信号強度も測定した。 CO_2^- の信号は SO_3^- のような、骨格にとりこまれた不純物がもともになっているのではなく、骨格を構成している CaCO_3 の炭酸イオン CO_3^{2-} から酸素が一つ足りないもの(CO_2)がもともになっている。酸素の抜け穴は炭酸イオンに一定の割合で生じていると考えることができるので、非破壊でESRを測定した場合の CO_2^- の変動は、骨格の密度を表していると考えた。実際、レントゲン写真でわかる骨格の高密度バンドは CO_2^- の強い部分と、低密度バンドは CO_2^- の弱い部分と一致していた。骨格の密度の影響は SO_3^- にも同様にあるため、 SO_3^- の変動を CO_2^- で割った比が SO_3^- の真の変動といえる。このサンゴコアは1988年の5月に採取されている。 CO_2^- はコアの最上部で小さくなっていること、蛍光バンドは多雨季である夏に形成されることを考えると、このサンゴは夏に高密度バンドをつくったと考えることができるが、 SO_3^- のピークは CO_2^- のピークとピークのちょうど中間か、数ヵ月前にきている。つまり乾季の冬から春に亜硫酸が相対的に多くサンゴに取り込まれていることがわかる。

次に私は東北大学の中森 亨氏と山田 努氏に石垣島の白保で採取されたハマサンゴのスラブをお借りして非破壊測定を行った。このハマサンゴのコアはサンゴ年輪研究のために日本では他に先駆けて採取された試料で、白保の試料採取地点は轟川の河口から約1km南の礁原上であった。しかし河口から流入する河川水は白保と反対の北側へ流

れており、河川の影響はほとんどないと考えられ、サンゴ試料に蛍光バンドも認められなかった。この試料もガンマ線を10kグレイ照射後、非破壊測定を行った。この結果、 CO_2^- には1年周期の変動が認められたが、 SO_3^- に顕著な変動は認められなかった(Ikeda et al., 1993)。河川の影響を強く受ける環境のハドソン島のサンゴは SO_3^- が1年周期の変動をしていたのに対し、河川の影響を受けない石垣島白保のサンゴは周期的変動がみられなかったことから、私は SO_3^- の変動を支配しているものは河川水など、やはり陸水であるという確信をもった。

3. インドネシアのサンゴのESR

1994年の6月にカナダに赴いた際、MacMaster大学のESR年代測定の研究者仲間であるJack Rinkを訪問した。このとき、たまたま同じDepartmentのMike Riskの家で今夜パーティーがあるから来ないかと誘われ、いったのだが、このMike Riskはサンゴ年輪の研究者であった。そしてこの席で大学院生のJeff Heikoopと出会った。Jeffはインドネシアのサンゴの $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ を測定しているのだが、 $\delta^{18}\text{O}$ に現れる水温と塩分の変化を分離するのが難しく困っているという。Jackがあらかじめ彼にサンゴの SO_3^- の変動が陸水の変動と関係があるのでは?という私の考えを説明してくれていたおかげで、Jeffは筆者が同じ試料でESRを測定することで $\delta^{18}\text{O}$ の水温と塩分による変化を分離できないかともちかけた。当時からSr/Caが水温のみで変動することが知られており、Sr/Caを測定すれ



第3図 インドネシア、バンダ諸島ラン島のハマサンゴのESRと $\delta^{18}\text{O}$ の比較.

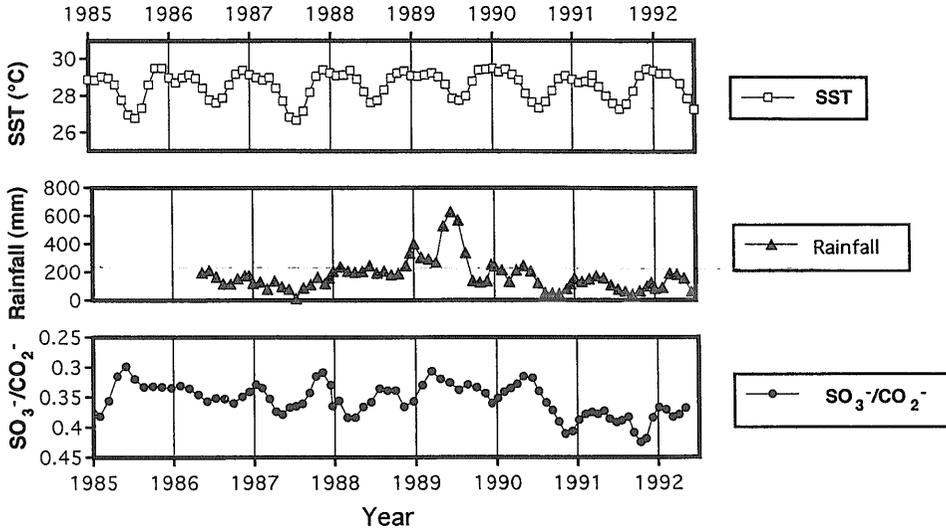
ばこの問題を解決できることはわかっていたのだが、同位体希釈法による測定が可能なラボは限られており、他の簡便な方法が見つかることが望ましかった。我々は帰国後に連絡をとりあって共同研究を開始することを約束した。

我々が用いたのは、インドネシアのバンダ諸島とスラウェシ島から採取された2試料のハマサンゴ(いずれも *Porites lobata*) だった。Jeff たちは、これらのサンゴを用いて西太平洋暖水塊 (West Pacific Warm Pool) の海面水温の変遷を明らかにすることを目的としていた。これらの試料の測定の際に、筆者は走査型 ESR イメージング装置によるスラブの非破壊測定ではなく、サンゴのスラブを 1mm おきに細いワイヤを用いた切断機で切断し、粉碎して粉末を測定することにした。大阪大学を離れ、通常の ESR 装置で測定するしかなかったのが理由だが、非破壊測定する場合は空洞共振器の外にもれてくるマイクロ波を用いるため、S/N も悪く、高精度の測定がむずかしいことや、スラブの微妙な凹凸で感度が変わってしまうなどの問題があったため、結果的にはこれが効を奏した。しかし、ESR で粉末測定をおこない、それらの信号強度を直接比較することは意外にむずかしい。

ESR で粉末測定をおこない、異なる試料の信号強度を比較する場合は、試料の重さをと試料管の中の高さをそろえる必要がある。試料が数 100mg もあれば粉碎後に篩にかけ、粒径をそろえることで、両者を満足することができる。しかしサンゴのスラ

ブを 1mm おきに切り出すと試料の量はせいぜい 20mg である。これを砕いてふるうと試料はなくなってしまふ。そこでとりあえず、信号の絶対強度を測定することをあきらめ、 SO_3^- と CO_2^- の比をとることにした。非破壊測定で CO_2^- を測定したときには、 CO_2^- の信号強度は骨格の密度の影響を受け CO_2^- は 1 年周期の変動を示したが、粉末測定の場合は同じ条件で同じ量のサンゴを測定すれば、 CO_2^- は変化しないと仮定し、 CO_2^- との比をとることで、 SO_3^- の変化を精度よく調べられると考えたのである。

用いた試料の一つはバンダ諸島の中のラン島と呼ばれる小さな島から採取されたもので、Jeff が $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ を測定したものの隣り合わせのスラブを用いた。また、スラウェシ島のマナドから採取されたサンゴは同位体比を測定したサンゴと同じコロニーが使えず、近くで採取された別のコロニーを使って ESR 測定を行った。第 3 図にスラブの長さを横軸にとった場合のサンゴの $\text{SO}_3^-/\text{CO}_2^-$ と $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ を示す。これを見てまず、上端から数 cm の間の $\text{SO}_3^-/\text{CO}_2^-$ と $\delta^{18}\text{O}$ の変化の類似に驚いた。サンゴ骨格の $\delta^{18}\text{O}$ は水温と海水の $\delta^{18}\text{O}$ により変化する。したがって $\text{SO}_3^-/\text{CO}_2^-$ も同様の理由(すなわち水温と塩分)によって変動している可能性がある。そこで試料採取した海域を含む海面水温の 2 度 \times 2 度のグリッドデータ(気象庁編集)、試料採取地域の降水量と $\text{SO}_3^-/\text{CO}_2^-$ を比較してみた。これが第 4 図である。 $\text{SO}_3^-/\text{CO}_2^-$ は上下を第 3 図と逆にしてある。 $\text{SO}_3^-/\text{CO}_2^-$ の変化は降水量の変化と同位相で、

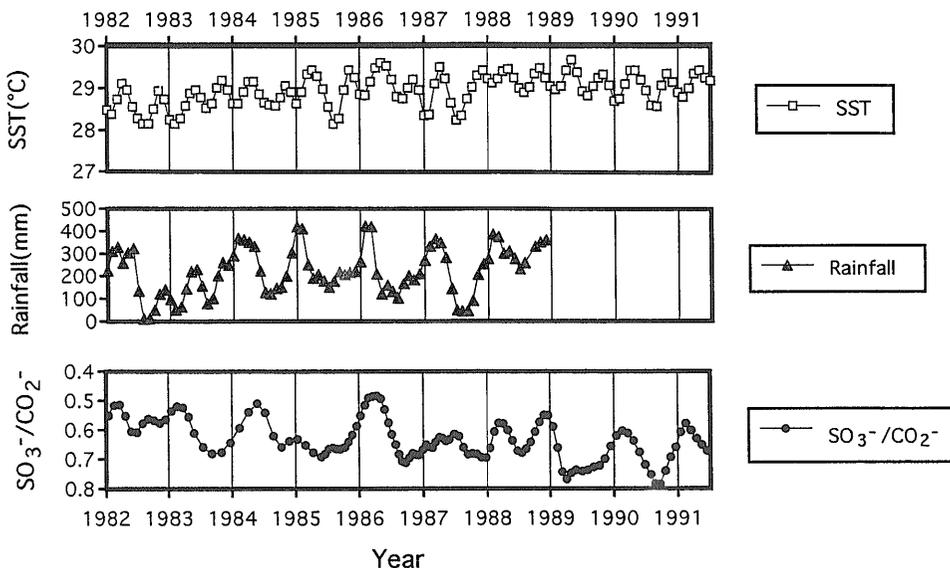


第4図 インドネシア、バンダ諸島ラン島のハマサンゴの SO_3^-/CO_2^- と海面水温、降水量の観測記録との比較。 SO_3^-/CO_2^- のデータは骨格年輪の特徴をもとに時系列になおした。

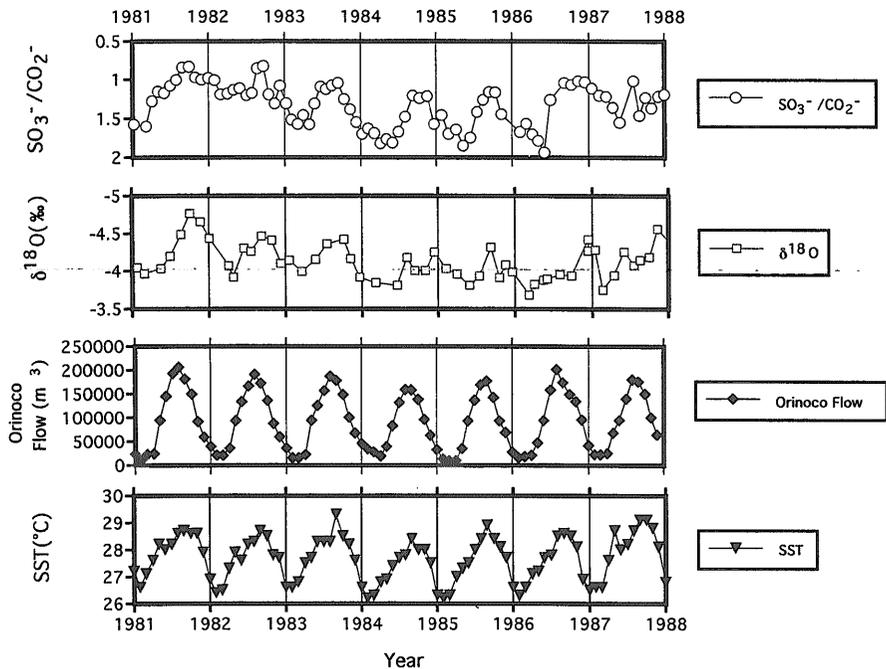
海面水温の位相とはずれている。ハドソン島のサンゴと同様に降水量の多い時期に SO_3^-/CO_2^- は小さくなり、降水量の小さい時期に強くなっている。ラン島は河川のない小さな火山島で、降水は比較的短時間に海に流出すると考えられる。このことから SO_3^- のもとになっている亜硫酸はもともと海水中にあり、降水量の多い時期にはこれが薄められ、 SO_3^-/CO_2^- も小さくなるという解釈がなりたつ。また、 SO_3^-/CO_2^- と $\delta^{18}O$ の変化の類似性から、水温

も SO_3^-/CO_2^- の変化に影響を及ぼしている可能性がある。

さらにスラウェシ島マナドの試料の SO_3^-/CO_2^- をマナドの降水量、海面水温と比較すると第5図のようになる。ここでも SO_3^-/CO_2^- と降水量は同位相で変化しており、取り込まれる亜硫酸が降水によって薄められるという説を支持している。しかし、降水量と同位相で変化しているというだけで、 SO_3^-/CO_2^- と降水量が強い相関関係にあるというわけ



第5図 インドネシア、スラウェシ島マナドのハマサンゴの SO_3^-/CO_2^- と海面水温、降水量の観測記録との比較。



第6図 カリブ海のトバゴ島のサンゴの $\text{SO}_3^{2-}/\text{CO}_2^{2-}$, $\delta^{18}\text{O}$ と海面水温, オリノコ川の流量との比較.

ではない。もう一つ、両者を比較して言えることは、同じ条件で測定した2試料で、 SO_3^{2-} と CO_2^{2-} の相対強度が大きく異なることである。これは海水中の亜硫酸濃度に地域差があることを示していると思われる。バンダ諸島のサンゴが河川のない小さな火山島から採取されたのに対して、マナドのサンゴはマナド川の影響をうける海域で採取されている。河口域では硫酸還元バクテリアの影響で還元状態になっている可能性があることから、河口近くでは亜硫酸濃度が高くなり、相対強度が大きくなっていると考えることができる。

ここまでの実験結果からわかったこと、推測できることをまとめると、以下ようになる(Tsukamoto and Heikoop, 1996)。

- ・サンゴ骨格中の亜硫酸の供給源は海水である。
- ・サンゴ骨格中の亜硫酸の変動は、海水が陸水の流入により薄められることにより変化する。また水温の変化も影響している可能性がある。
- ・河川の影響を受ける場所に生息するサンゴの亜硫酸濃度はそうでないサンゴに比べて高い。

4. トバゴ島のサンゴのESR

これらの仮説を検証するため、われわれは大河川の影響により、強い陸水からの影響を受ける、カリブ海のトバゴ島のサンゴで実験を行うことにした。トバゴ島はカリブ海に浮かぶ島で南米大陸を流れるオリノコ川の河口に位置している。今回用いた試料はハマサンゴ属ではなく、*Montastrea annularis*である。この試料についてはRisk et al. (1992)が $\delta^{18}\text{O}$ のを測定しており、1980年代前半のオリノコ川の流量が増大した時期に $\delta^{18}\text{O}$ は非常に軽くなり、 $\delta^{18}\text{O}$ の変化の40%が河川の流入による塩分の変化によると推定されている。第6図にサンゴの $\text{SO}_3^{2-}/\text{CO}_2^{2-}$, $\delta^{18}\text{O}$, オリノコ川の流量, トバゴ島を含む海面水温のグリッドデータを示す。またしても $\text{SO}_3^{2-}/\text{CO}_2^{2-}$ の変動は $\delta^{18}\text{O}$ と酷似していた。また、このトバゴ島の試料はこれまで測定した試料の中でもっとも河川の影響を強く受けていると考えられるが、 $\text{SO}_3^{2-}/\text{CO}_2^{2-}$ の平均値もこれまででもっとも大きい。上記の3つの仮説はトバゴ島のサンゴの測定からも支持される。

5. 今後の研究の方向

サンゴ年輪試料のESR測定を粉末で行うさいには、 CO_2^- の量が単位重量あたりでは変化しないことが前提であった。しかし最近、やはり炭酸カルシウムからなる鍾乳石を輪切りにした試料を非破壊でESR測定を行うと、サンゴと異なり、密度は変化していない鍾乳石でも、 CO_2^- の信号強度が大きく変化していることがわかった(岡, 私信)。 CO_2^- の周囲にはMgなどの不純物が存在しているとの指摘もあり、これが正しければサンゴ骨格中のMg濃度は水温によって変化するため、 CO_2^- も水温によって変化していることになり、 SO_3^- と CO_2^- の比をとることは望ましくない。これまでの研究で $\text{SO}_3^-/\text{CO}_2^-$ をとった場合、2つの試料で $\delta^{18}\text{O}$ と同様の変化を示した。仮に CO_2^- が水温によって変化しているとすれば、 SO_3^- は主として塩分の変化によって変動すると考えることはできないだろうか? 最近、塩分の記録を復元するテクニックとして、 $\delta^{18}\text{O}$ とSr/Caのコンビネーションによって $\delta^{18}\text{O}$ から水温の変化分を取り除き、塩分の変化を求める方法が用いられている(McCulluch *et al.*, 1994)。しかし、単独の指標で塩分を復元する方法はまだみつからない。 SO_3^- がこれにあたるかどうかを確かめるためには、スラブから切り出した試料の粒径をそろえ、同じ重量で多くの試料を測定して、 SO_3^- の絶対強度を測定することが必要になる。これはかなり大変な作業でまだ試みていないが、ESR測定によって新しいトレーサーが開発できる可能性もある。挑戦してみたいと考えている。

謝辞：ここに紹介した研究は、本文中に登場するすべての方々の協力によるものです。この場を借りてあらためて感謝いたします。また海面水温のデータは気象庁海洋課編集のものを使用した。

引用文献

- Barabas, M. (1992) : The nature of the paramagnetic centres at $g = 2.0057$ and $g = 2.0031$ in marine carbonates. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 20, 453-464.
- Ikeda, S., Furusawa, M. And Ikeya, M. (1993) : Spatial variation of CO_2^- and SO_3^- radicals in massive coral from Ishigaki Island, Japan and its implications. *Proc. 29th Int'l Geol. Congr. Part B*, VSP International, 225-228.
- Ikeda, S., Neil, D., Ikeya, M., Kai, A. and Miki, T. (1992) : Spatial variation of CO_2^- and SO_3^- radicals in massive coral as environmental indicator. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L1644-1646.
- Kai, A. and Miki, T. (1992) : Electron spin resonance of sulfite radicals in irradiated calcite and aragonite. *Radiat. Phys. Chem.*, 40, 469-476.
- Miki, T., Kai, A. and Murata, T. (1993) : Radiation-induced radicals in sulfite-doped CaCO_3 . *Appl. Radiat. Isotop.*, 44, 315-319.
- McCulluch, 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.
- Risk, M. J., Van Wissen, A. A., and Carriquiry Beltran, J. (1992) : Sclerochronology of Tobago corals: A record of the Orinoco? *Proceedings of the 7th International Coral Reef Symposium, Guam*, Vol. 1, 156-161.
- Tsukamoto, S. and Heikoop, J. M. (1996) : Sulfite radicals in banded coral. *Applied Radiation and Isotopes*, 47, 1437-1441.

Tsukamoto Sumiko (1998) : ESR record in annually-banded corals.

< 受付：1998年6月12日 >