

令和元年6月10日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13897

研究課題名(和文)有機炭素30ppmに挑む：普及型技術のみで遠洋性チャートの同位体比分析は可能か？

研究課題名(英文)Challenge to 30 ppm TOC: Does carbon isotope analysis on pelagic chert possible only with popular method?

研究代表者

長谷川 卓 (Hasegawa, Takashi)

金沢大学・地球社会基盤学系・教授

研究者番号：50272943

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：既存の有機炭素同位体比分析システム(EA-IRMS)を基本的に改造せずに、EAによる予察分析、前処理の工夫、量を減らした標準試料の繰返し測定を導入などでどこまで微量で分析が行えるかを検討し、さらに実際のチャートを用いた分析を行った結果、炭素量で約10マイクログラム、約0.025%TOCの試料であれば十分に再現可能な値を得られることが明らかになった。TOCがそれ以下ならば通常のEA-IRMS分析では値の信頼性は得られない。それらはフッ酸処理を行ってケイ酸塩を除去して有機物を濃集した上でEA-IRMS分析を行うつか、装置改造して還元管と燃焼管を一体化させ、さらに内部管を細くする等の対応が必要がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TOCが小さい試料を漠然とEA-IRMS法で他試料と同様に分析しても、一応のデータは出てしまう。それをそのまま分析値として用いる研究者が散見されたが、そのような分析に信頼性がないことが改めてわかった。一方、標準試料量を変えて特別に分析シーケンスを構築するなどすれば、0.025% TOCでも十分実用的なデータを出し得ることも分かった。それ以下のTOCであれば、分析装置だけでなくサンプルを包む錫箔に含まれる炭素の影響などもあり、EA-IRMS法での分析は困難であることが判った。TOC=0.025%を目安としてフッ酸処理するものとしいないものを見極めて、効率的に研究を進められるようになった。

研究成果の概要(英文)：To achieve carbon isotope analysis on samples with very low TOC, the minimum amount of introduced carbon, and minimum TOC available for regular EA-IRMS analysis was investigated. Our regular EA-IRMS system could reproduce the results with 10 micro gram carbon or 0.025% TOC samples. Therefore, 0.025% TOC is concluded to be a minimum TOC for regular carbon isotope analysis with EA-IRMS system. For samples with TOC<0.025%, pre-sample treatment with hydrofluoric acid to reduce the volume of silicate is required for the use of EA-IRMS. Or the sample introduction portion of the analytical system should be reconstructed to reduce the dead volume.

研究分野：古環境

キーワード：炭素同位体 古環境 層序 対比 チャート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Concise Geologic Time Scale 2016 (Ogg et al., 2016)を引用するまでもなく、炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$)層序は、今や年代層序学構築、および地域間対比での最も重要な要素の一つとなっている。炭素は地球表層では普遍的な元素であるため、 $\delta^{13}\text{C}$ 層序の構築のために用いられる媒体も、また多様である。大きく区分すると、炭酸カルシウムと有機炭素がある。遠洋域の $\delta^{13}\text{C}$ 層序構築には炭酸カルシウム(起源を絞り込むため、特定の生物種に由来する骨格殻、例えば浮遊性有孔虫の単一種の殻を用いることもある)を用いるが、炭酸塩補償深度を下回るような大水深で堆積したチャートや深海粘土のような試料では、炭酸カルシウムは溶解によって失われており、用いることができない。陸源物質の供給が多く、炭酸塩含有量が1%に満たないような半遠洋性堆積物でも要因は異なるとはいえ、やはり炭酸カルシウムを $\delta^{13}\text{C}$ 層序構築の材料に使うことはできない。このような状況では有機炭素が $\delta^{13}\text{C}$ 層序構築のための主要メディアになる。

有機炭素について、一般的な手法(元素分析装置直結型質量分析法)でその炭素同位体比を分析する場合、炭素換算で約50マイクログラム程度の試料が必要である。これをできるだけ減らし、微量の試料で分析することを目標の一つに設定した。特に、炭素の含有量がわずかしかない試料の場合、50マイクログラムの炭素を得るためには、濃縮をしない場合は大量の粉末資料が必要となる。例えば、0.1%の炭素含有量の場合、50ミリグラムの試料を導入しなければならないが、一般の元素分析装置では一度に燃焼できる試料量としては多すぎる。従って、通常法ではTOCが0.1%以下の試料の分析には技術的困難が伴った。

2. 研究の目的

そこで、本研究では通常法でどこまで炭素含有量の小さなものまでが $\delta^{13}\text{C}$ 層序構築上実用的となるのか、その限界に挑戦することを目的とした。この取り組みを通じて「微量炭素を含む地層の炭素同位体比層序を用いた国際対比を普及させる」ことに貢献したい。

基本的には「装置の限界」に挑戦することに等しい。言い換えると、高価で、微量炭素の同位体比分析に特化して構築されたような装置であれば、当然であるが数十ppmの炭素含有量(TOC)の堆積物の炭素同位体比は測定可能である。このような高価で、国内に数台しかないような装置の利用は本研究では想定していない。炭素同位体比層序による国際対比は、できるだけ層序的に密に採取した試料を(密な層序間隔で)分析することによって詳細な炭素同位体比曲線を得ることによって実現するのであって、高額な利用コストや限られたマシンタイムに縛られてはならない。

一方で、汎用型の安定同位体比質量分析装置は多くの大学に導入されている。しかしそのメンテナンスの難しさから常時装置と向き合いながら保守を行い、できるだけセッティングを変更せずに継続した利用を行うことが安定して高品質なデータを供給していくことの重要な鍵である。装置に多少の改造を加える(スプリッター部分の変更やキャピラリー径など装置そのもの、液体窒素を用いた濃縮部を付加するなどしたクロマトグラム上のピークシェイプの改善によるコレクター側の電圧の確保など)などの工夫が想定されるが、それを行ってしまうと、装置の汎用性が失われ、大学での多様な分析を引き受けることができなくなり、微量炭素に特化した同位体分析装置として独立させざるを得なくなる。従って、これも「微量炭素を含む地層の炭素同位体比層序を用いた国際対比を普及させる」目的にそぐわない。

そもそも、我々は「汎用機器」の限界を知っているのだろうか? 汎用設備だけでどの程度の低TOCの堆積物まで測定できるのか、どの程度の再現性が確保できるのか、把握すべきである。

3. 研究の方法

本研究では元素分析装置直結型の安定質量同位体分析装置(EA-IRMS, 2009年金沢大学・地球環境進化学研究室(Paleo-Lab)に導入)を用いる。元素分析装置部はNCS2500であり、これをConFlo IVガス圧自動調整装置を経てThermoFisher Delta Vに導入する(オンライン法)。ま

たガラスチューブに試料を詰めて酸化剤と共に酸化させ、独立したガラスラインを用いて精製を行い、デュアルインレット法を用いて導入する方法（オフライン法）の検討も一部の試料について行った。これらの分析装置の写真と装置概要については本文の図と、ウェブサイト（http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Paleo_Lab/machine.html）を参照のこと。

以下にまず、課題を整理する。

装置における分析結果の再現性が確保できる、最低限の試料量はいくらか。国際層序対比を行うことを念頭に置けば、最低限 0.5‰の変動を検出したい。この場合は 1 で±0.2‰以下の精度が必要となる。一方で、三畳系/ジュラ系境界やペルム系/三畳系境界に見られる 1%以上の変動を捉えることを目的にするならば、1 で±0.3‰程度ならば十分許容できる。本研究では、まず通常 50 µgC を用いている分析を減らしていった際にどの程度の再現性が確保できるかを検討した。値のわかっている標準試料量を 20 µgC, 10 µgC, 5 µgC に減らして各試料を計 5 回ずつ分析を行い、得られた値に系統的なシフトはないか、値のばらつきはどの程度か、を確認した。

導入できる試料の最大量はどのくらいか。TOC が小さくても、一度に導入できる量を増やせば、燃焼で得られる CO₂ の量が増し、分析可能な炭素量が確保できる。一方で、導入量を増やせば、試料を詰めたカプセルの大きさが大きくなってしまい、自動試料導入用ターンテーブルや燃焼管への導入経路に詰まりを生じて故障の原因になる。またカプセルの破損を誘発し、導入部分を汚染するだけでなく、他試料への汚染の原因にもなる。さらに無事に燃焼部分に到達したとしても、試料が一瞬で完全に燃焼しない（不完全燃焼、燃え残りなど）ことによって同位体分別が生じる可能性と、次に導入された試料が燃焼する際に前試料の残り物質が燃えて汚染する可能性がある。炭素量が把握されている試料であれば、分析した際に生じるピーク面積が推定できる。その推定値から乖離して小さなピーク面積となるならば、それは上述のような問題が生じている証拠である。このことを確かめるため、燃焼処理を行った海砂(TOC=0%)を粉末化したものを用いて 0.1 ないし 0.05% TOC に希釈した標準試料(L-alanine)を用いて、一度に導入する試料量を 40mg, 50mg, 100mg, 200mg と変更して装置に導入して値を比較した。

標準試料はアミノ酸であり、非常に燃焼しやすいが、実際の地質試料中に含まれる有機物は多様であり、一般には難燃性のケロジェン(フジニット, セミフジニット等)も含んでおり、一部は粘土鉱物に吸着している。で確かめた導入可能量を、実際の地質試料で確かめる必要がある。本研究では、岐阜県坂祝町のジュラ系/三畳系境界近傍のチャート、および IODP Exp. 369 U1516 の白亜系セノニアン階/チューロニアン階境界付近の試料を用いて、実際の測定を行い、このことを確かめた。

これらの「限界」を打破するため、オフライン法の使用を試みた。ここでは L-alanine の他、ANU-Sucrose, Eicosane, Triphenyl-amine を炭素同位体比基地の物質として用いた。

4. 研究成果

まず、標準試料の元素分析装置への導入量を減らして複数回測定し、どこまで装置の安定性が維持できるかを確認した。炭素換算で約 10µgC 未満になると、大きく分析結果がシフトし、安定性が悪いものの、10µgC までは 0.2%程度の標準偏差の範囲にとどまる事が解った。従って、炭素 10µgC 程度を得ることができれば、標準試料も 10µgC に減らして試料と交互に 3 回程度測定することで十分に実用的な結果を得ることが分かる事が分かった。通常の分析用カプセルでは最大で 40mg 程度を包むことができるから、TOC>0.025%の使用であれば、通常の分析と同様な手法で分析できることが分かった。

炭素「量」は約 10µgC(通常分析の 1/5)まで減らすことが可能であることが分かったが、「希薄」であることに由来する問題が解決できなかった。

分析用カプセル(錫箔)を 2 重にする、2 つに分けてそれぞれ 40mg の試料を導入する、大きな分析用カプセルを用いる、などの手法で最大 200mg の試料を導入することを試みたが、導入経路での「詰まり」やカプセルの破損と汚染を頻発してしまい、実用的と

は言えない。分析用カプセルにはわずかではあるが炭素が含まれており、微量分析の場合、これに由来する混入を無視することができなくなる。このことが試料量を 10 μ gC 未満とした場合に値のばらつきが大きくなる上述の分析結果の要因の一つになっていることも考えられる。低 TOC (約 0.006%) のチャート試料の分析をこの手法によって場合、導入する粉末試料の量が多くなり、上述のように分析用カプセルを大きくしなければならないこと、燃え残りなどの影響で後続試料の分析に影響を与えること (メモリ 効果)、そして装置 (燃焼管) へのダメージも確認されたため、一般的なオンライン EA/IRMS 法はチャートの有機炭素同位体比測定に不向きであると判断される。以上、従って、オンライン法を用いる場合は TOC=0.025% が分析可能な含有量の下限値であり、分析可能量としては 10 μ gC が下限値と結論できる。

オフライン (Dual Inlet) 法に関しては 1) 分析可能な導入 CO₂ ガスの下限量の検討; 2) 微量測定時の有機炭素同位体比値の安定性の検討; 3) 複数の標準試料を用いた検量線の確認を行った上で、4) 天然のチャート試料の有機炭素同位体比測定を試みた。その結果、標準試料分析では炭素量 50 μ g 未満でも信頼性の高い値を得られることが判った。だがチャート (~700mg) の $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ は複数回分析で約 1% の差が出るなど不安定であった。一方、低 TOC (0.007%) に調整した L-alanine (約 760mg) 分析と通常分析による L-alanine (約 0.1mg) の $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 値のずれは約 0.5% であり、天然のチャート試料より安定していた。オフライン法では取扱量が 0.7g 以上にも達するような低 TOC の試料についても測定可能な状況に近づいたと言えるが、チャート特有の解決すべき問題が残されている。Dual Inlet を用いたオフライン法もチャートの有機炭素同位体比分析には実用的とは言えないようである。

これを解決する方法としては、フッ酸処理を行って、ケイ酸塩の量を減らし、分析試料としての TOC を上昇させてやるのが考えられる。これにより TOC が 0.003% の試料でも TOC を 0.03% 程度まで上昇させることができ、オンライン法による分析で測定できる範疇に入る。この場合の問題点としてはフッ酸処理に伴うハロゲンガスの残存が分析機器に与える悪影響である。長時間の高真空吸引などでこのリスクを最低限に抑えれば、既存の手法で TOC が 30ppm の有機炭素の炭素同位体比分析も可能になるといえる。

5. 主な発表論文等

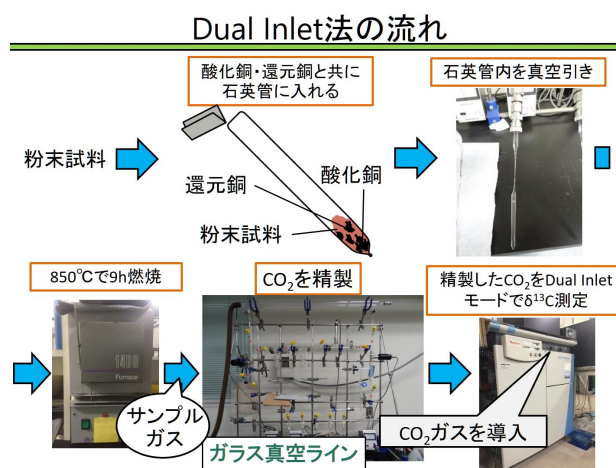
[雑誌論文] (計 7 件)

Hobbs, R.W., Huber, B.T., Bogus, K.A., and the Expedition 369 Scientists, (2019). Australia Cretaceous Climate and Tectonics. Proceedings of the International Ocean Discovery Program, vol. 369, <https://doi.org/10.14379/iodp.proc.369.2019>.

Li, X., Matsuoka, A., Bertinelli, A., Chiari, M., Wang, C. (2019). Correlation of Early Cretaceous radiolarian assemblages from southern Tibet and central Italy. Cretaceous Research, inpress.

Huber, B.T., Hobbs, R.W., Bogus, K.A. and the Expedition 369 Scientists (2018). Australia Cretaceous Climate and Tectonics Tectonic, paleoclimate, and paleoceanographic history of high-latitude southern margins of Australia during the Cretaceous. International Ocean Discovery Program Expedition 369 Preliminary Report, <https://doi.org/10.14379/iodp.pr.369.2018>

Hasegawa, H., Ando, H., Hasebe, N., Ichinnorov, N., Ohta, T., Hasegawa, T., Yamamoto,



M., Li, G., Erdenetsogt, B., Heimhofer, U., Murata, T., Shinya, H., Enerel, G., Oyunjarga, G., Munkhtsetseg, O., Suzuki, N., Irino, T. and Yamamoto, K. (2018). Depositional ages and characteristics of Middle–Upper Jurassic and Lower Cretaceous lacustrine deposits in southeastern Mongolia. *Island Arc*, 27, e12243. DOI: 10.1111/iar.12243

Jenkins, R.G., Hasegawa, T., Haggart, J. W., Goto, A. S., Iwase, Y. and Nakase, C. (2017). Cool eastern rim of the North Pacific during Late Cretaceous time; A seep-carbonate paleothermometry from the Nanaimo Group, British Columbia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 487, 407-415. DOI: [10.1016/j.palaeo.2017.09.027](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.09.027).

Hong, T. B., Nagao, S., Ochiai, S., Fukushi, K., Goto, A., and Hasegawa, T., 2017, Characterization ascertained from $\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ of particulate organic matter in surface water from a shallow and semi-closed Lake Kiba. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 17, (e-journal).

Batenburg, S. J., Friedrich, O., Moriya, K., Voigt, S., Cournède, C., Moebius, I., Blum, P., Bornemann, A., Fiebig, J., Hasegawa, T., Hull, P. M., Norris, R. D., Röhl, U., Sexton, P. F., Westerhold, T., Wilson P. A. and the IODP Expedition 342 Scientists (2017). Late Maastrichtian carbon isotope stratigraphy and cyclostratigraphy of the Newfoundland Margin (Site U1403, IODP Leg 342). *Newsletters on Stratigraphy*, 51/2 (2018), 245–260. DOI: 10.1127/nos/2017/0398

〔学会発表〕(計 10 件)

加藤禎理, 長谷川卓, 後藤晶子, Crampton, J. (2018) 白亜紀セノマニアン/チューロニアン期境界の南太平洋高緯度域における環境変動. 古生物学会 2018 年会, 仙台, 2018 年 6 月 23 日.

長谷川卓, 外山浩太郎, O' Connor, L.K., Huber, B.T., Hobbs, R.W., Bogus, K.A., IODP Exp. 369 乗船研究者 (2018) 南テチス海高緯度域における白亜紀セノマニアン/チューロニアン境界の OAE2: 国際深海科学掘削計画 (IODP) 第 369 次航海の予察成果. 古生物学会 2018 年会, 仙台, 2018 年 6 月 23 日.

吉川亞理紗, 長谷川卓, 後藤晶子, 岩瀬優也, 守屋和佳, Haggart, J. (2018) カナダ太平洋沿岸に分布する上部カンパニアン-マーストリヒチアン階に関する有機地球化学的特徴. 古生物学会 2018 年会, 仙台, 2018 年 6 月 23 日.

Hasegawa, T., Muta, S., Goto, A. S., Crampton, J., Response to Cretaceous Cenomanian/Turonian OAE2 in southern high latitude, Pacific. International Symposium “Permian-Triassic Climatic & Environmental Extremes and Biotic Response (IGCP 630)”, June 14-16, 2017, Tohoku University, Sendai, Japan.

長谷川卓, 牟田 宗一郎, 後藤 (桜井) 晶子, ジェームス・克蘭プトン, 白亜紀セノマニアン/チューロニアン境界の OAE2 に対する南半球高緯度の反応. 日本地球惑星連合大会 2017 年会, 2017 年 5 月 24 日, メッセ, 千葉市.

長谷川卓, チャートシーケンスの炭素同位体比層序構築を目指した超微量有機炭素の同位体比分析法の検討. 日本地質学会 第 123 年学術大会, 2016 年 9 月 10 日, 東京都.

Hasegawa, T. and Kobiyama, Y., Syndepositional formation of calcareous nodules on muddy sea floor: elucidating depositional history by C, O, S isotope characterization. Goldschmidt Conference 2016, June 27, 2016, Yokohama, Japan.

Hasegawa, T. and Kobiyama, Y., Syndepositional formation of calcareous nodules on muddy sea floor: elucidating depositional history by C, O, S isotope characterization. Japan Geoscience Union Meeting 2016, May 22, 2016, Chiba, Japan.

岩瀬優也・長谷川卓, 北海道穂別稲里地域の上部白亜系の地質と年代. 日本地球惑星科学連

合 2016 年大会，2016 年 5 月 25 日，幕張メッセ，千葉市。
長谷部桂一郎・後藤（桜井）晶子・長谷川卓，微量有機炭素・低 TOC 試料の有機炭素同位体
比分析法の検討．日本地球惑星科学連合 2016 年大会，2016 年 5 月 23 日，幕張メッセ，千
葉市．

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Paleo_Lab/index.html

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：松岡 篤

ローマ字氏名：Atsushi Matsuoka

所属研究機関名：新潟大学

部局名：自然科学系（理学部）

職名：教授

研究者番号（8 桁）：00183947

(2)研究協力者

研究協力者氏名：後藤晶子

ローマ字氏名：Akiko S. Goto

研究協力者氏名：長谷部桂一郎

ローマ字氏名：Keiichiro Hasebe

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。