

令和 4 年 6 月 19 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H04142

研究課題名(和文) レーザー分光を用いたレアアイソトープの高感度検出による新しい定量的環境解析

研究課題名(英文) A new quantitative detections of rare isotopes for environmental analyses by laser spectroscopy

研究代表者

坂井 三郎 (Sakai, Saburo)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋機能利用部門(生物地球化学センター)・主任研究員

研究者番号：90359175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,900,000円

研究成果の概要(和文)：地球環境の動態を理解する上で最も重要なパラメータである温度情報を定量的に得るために、炭酸塩の安定同位体比や微量元素比など多くの手法が提案されてきた。本課題では、クランプト・アイソトープ温度計の中で、温度依存性が高い $^{13}\text{C}180160$ と温度依存性が低い $^{13}\text{C}170160$ の吸収スペクトルの同時検出に成功した。レーザー分光による $^{13}\text{C}180160$ の検討は本課題が初めてで、安定同位体分析の歴史が長いアリゾナ大学と連携しながら、質量分析法に代わる新手法を確立した。さらに、質量分析法では検討されなかった「 $^{13}\text{C}170160$ 」について、一定のデータを取得し、本課題の基礎を築くことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的背景として、地球環境の動態を理解する上で重要なパラメータである温度を復元する代表的な指標である炭酸塩鉱物の安定同位体比の高精度化及び分析試料の微量化という課題が存在する。1950年代にEmilianiが炭酸塩による古水温推定法の道を切り開き、現在では炭酸塩のクランプト・アイソトープを巧みに利用した絶対温度計を手に入れたが、今尚その分析技術や計測結果の解釈には困難が付きまとっている。

本課題では、最先端のレーザー分光技術によるレア・アイソトープの検出法を駆使することで、これまでとは一線を画した炭酸塩の生成温度決定法を提案し、現状打破に一石を投じる定量的環境解析への新しい戦略を提示した。

研究成果の概要(英文)：Many methods, such as stable isotope ratios and trace element ratios of carbonates, have been proposed to quantitatively obtain temperature information, which is the most important parameter in understanding the dynamics of the global environment. In this project, we succeeded in simultaneous detection of absorption spectra of $^{13}\text{C}180160$ with high temperature dependence and $^{13}\text{C}170160$ with low temperature dependence for the clamped-isotope thermometer. This is the first investigation of $^{13}\text{C}180160$ by laser spectroscopy, and we established a new method as an alternative to mass spectrometry in collaboration with the University of Arizona, which has a long history of stable isotope analysis. Furthermore, certain data were obtained for $^{13}\text{C}170160$, which has never been examined by mass spectrometry, thus laying the foundation for achieving the objectives of this project.

研究分野：同位体地球化学

キーワード：レーザー分光 安定同位体 温度

1. 研究開始当初の背景

地球惑星システムの動態を探る上で、過去から現在に至る地球や惑星の地質試料や環境物質を高い時間・空間分解能で高感度に計測することは不可欠である。それを支える高度な分析技術の進歩は欠かせない。その中で、軽元素の同位体分子種(アイソトポマー)は様々な分子の循環を推定する上で非常に有効な指標として利用されており、その分析技術は高分解能化・微量化が進んだ。特に、存在量が数 ppm レベルの微量な同位体分子種の検出や質量が非常に近い分子間を区別するためには、大型で高価かつ構造が複雑な超高分解能扇形磁場型質量分析計などが必要である(例えば、Eiler et al., *Quat. Sci. Rev.*, 2011)。近年、環境水の影響を受けない絶対温度計として注目されている炭酸塩鉱物から得られる CO₂ のクランプト・アイソトープ(凝集・同位体: 重い同位体が 2 つ以上結合している分子: CO₂ の場合 ¹³C、¹⁷O、¹⁸O が 2 つ以上結合) 検出はまさにこの典型であり、質量分析に基づいた高感度・高精度検出のための努力が進められている。

一方で「光技術」を応用した環境計測技術は、正確で高感度の可搬型(航空機、船舶、宇宙探査機などに搭載)の環境計測法として、最近 10 年間で飛躍的に発展してきた。とくに温室効果ガスの例で知られているように、中赤外域には分子内振動に起因した強い光の吸収があり、気体の構成原子や分子構造によって吸収波長が異なるため「分子の指紋領域」と呼ばれている(図 1)。実際に質量分析では検出が困難な ppb レベルの微量の同位体分子種の高精度検出の研究が展開されつつある(例えば、Nelson et al., *Appl. Phys. B*, 2008)。

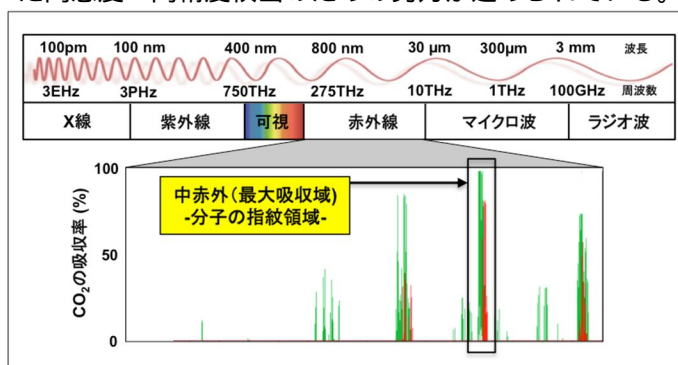


図 1. CO₂ 分子の赤外領域における吸収率の例。中赤外領域は同位体レベルまで識別可能な分子の指紋領域である。

申請者は、この光計測技術に着目して、炭酸塩の同位体分子種による新しい温度指標の確立を目的として、高出力で出力安定性のよい中赤外量子カスケードレーザーを用いた CO₂ の同位体分子種の高感度吸収分光法の開発を進めてきた(若手研究(A)(H23-25):代表)。特に、炭酸塩鉱物から抽出した CO₂ 中の重い同位体どうしの結合度(¹³C-¹⁸O 結合: クランプト・アイソトープ = 凝集・同位体)が炭酸塩形成時の正確な温度指標になることに着目して(Ghosh et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006)、¹³C-¹⁸O 結合をもつ存在度 45ppm という微量の ¹³C¹⁸O¹⁶O の吸収スペクトルの高感度検出を試みた(図 2 の従来の研究の曲線)。その結果、従来型質量分析法の 2 桁以下のサンプル量で同等以上の測定精度を得ることに成功した。さらに、寒剤を用いないスターリングクーラー(電子冷却)による精密 CO₂ ガス精製ラインを採用し、炭酸塩鉱物中の ¹⁷O/¹⁶O 測定についても、従来型質量分析計では不可能であった CO₂ ガスのままでの計測を 50μg という微量サンプル量で可能とした。また、メタン(CH₄)分子にも同じ原理が当てはまることから(Urey, *J. Chem. Soc.*, 1947)、海底下環境のメタンの生成温度を推定するための ¹³C-D 結合を持つメタン分子(¹³CH₃D)の検出法の開発を進めている(基盤研究(B)(H26-28):分担)。これら一連の研究で、レーザー吸収分光による微量の同位体分子種の高感度・高精度計測の有効性を証明した。さらに、最先端の中赤外半導体レーザーと光通信分野で活用されている光伝達・増幅・波長選択の機能をもつ「光ファイバデバイス」を融合するという斬新なアイデアで、超微量ガスの高感度多成分同時分析の基礎を築いた(基盤研究(B)(H27-29):代表)。

これら一連の技術開発の背景には、地球環境の動態を理解する上で最も重要なパラメータである「温度」を復元する代表的な指標である炭酸塩鉱物中の安定同位体比の高精度化及び分析試料の微量化という課題が存在する。1950 年代に Emiliani が炭酸塩を用いた古水温推定法の道を切り開き、現在では炭酸塩のクランプト・アイソトープを巧みに利用した絶対温度計を手に入れたが、今尚その分析技術や計測結果の解釈には困難が積みまわっている。

2. 研究の目的

本課題では、これまでの研究成果に立脚し、最先端のレーザー分光技術によるレア・アイソトープの検出法を駆使することで、これまでとは一線を画した炭酸塩の生成温度決定法を提案する。さらに、本課題で確立する分析技術で多分子同時計測の可能性を探索する。本課題を起爆剤として、環境解析における質量分析による従来の計測技術および温度指標の考え方からのブレークスルーを目指す。

3. 研究の方法

申請者は 2011 年から ppb レベルの超微量成分が検出可能な高感度レーザー同位体分光法を開

発し(若手研究(A):H23-25:代表)、クランプト・アイソトープ $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 検出を試みた。その結果、必要試料量は質量分析計を用いた Ghosh らの 2 桁以下 ($<0.2\text{mg}$)、5 分(1/50 の分析時間)の計測で $\pm 0.01\%$ 以下の精度を得ることに成功している。 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の他にも温度依存性が異なる多数のクランプト・アイソトープが存在する。もし、温度依存性が異なる 2 つのクランプト・アイソトープを同時に検出できたら何が出来るだろうか? 例えば、温度依存性が低い $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ を取り上げてみる(図 2)。異なる温度で生成した炭酸塩に含まれる両者の同位体比の差を比較することで、その生成温度を評価できる。原理的に実験室間のオフセットを生じない。最先端のレーザー分光技術によるレア・アイソトープの検出法を駆使することで、新しい炭酸塩の生成温度決定法を提案する。

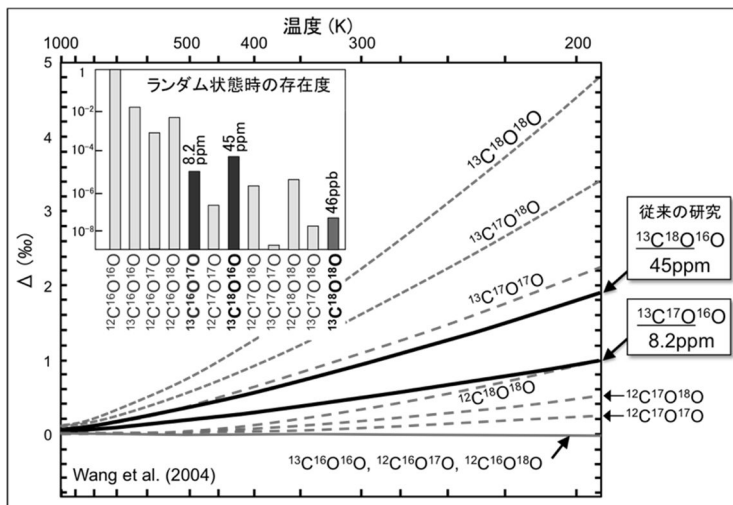


図 2. 各 CO_2 同位体分子種の温度依存性。重い同位体 ^{17}O , ^{18}O , ^{13}C が 2 個以上結合している CO_2 をクランプト(凝集)・アイソトープと呼ぶ。 CO_2 生成時の温度が低いほど、 CO_2 に含まれる重い同位体同士が結合しやすくなり、その程度は質量数が重いほど大きくなる。

4. 研究成果

本課題の研究成果は、(1)レーザー分光によるクランプト・アイソトープ $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 検出と $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ の成功、(2)酸素・炭素同位体比の超微量計測の成功、(3)多分子同時計測の可能性探索としての $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 同位体比の同時検出、である。以上の成果は全て従来法の質量分析法に代わる新しい同位体分析法を提示するものであり、今後、様々な分野への適用が見込まれる。

(1) レーザー分光によるクランプト・アイソトープ $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 検出と $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ 検出の成功

クランプト・アイソトープ温度計の中で、温度依存性が高い $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ と温度依存性が低い $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ の吸収スペクトルの同時検出に成功した。まず、レーザー分光による $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の検出は本課題が初めてで、炭酸塩の安定同位体分析の歴史が長いアリゾナ大学と連携しながら、質量分析法に代わる新手法を確立した。成功のポイントは、超リークタイトの多重反射セルを製作したこと、測定時のサンプルがすの温度・圧力条件を厳密に評価したこと、が挙げられる。

次に、質量分析法では検討されたことのない $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ について、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ と同時検出を試みた。まず High-resolution Transmission molecular absorption (HITRAN) database を用いて中赤外域の中から両者が同時検出できる波長帯を検索し、その波長範囲を発振できる量子カスケードレーザーを導入し、レーザー分光計に組み込んだ。Sakai et al. (2017)、Wang et al. (2019) の経験を基礎にして、一定のデータを取得し、本課題の目的達成の基礎を築くことができた。

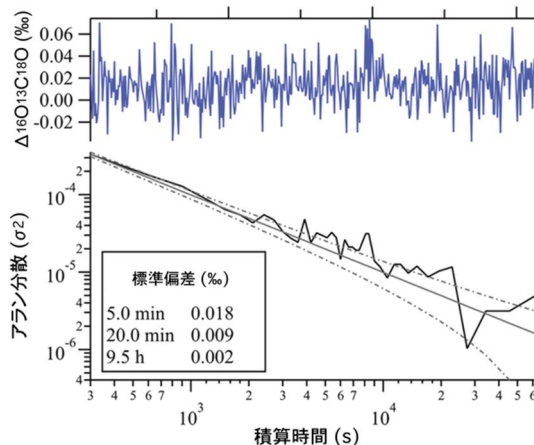


図 3. レーザー分光法によるクランプト・アイソトープ $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 計測例。 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ はリファレンスガスに対する値 (Wang, Sakai et al., 2019)。

(2) 酸素・炭素同位体比の超微量計測の成功

クランプト・アイソトープの存在度は極めて低い。例えば $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ は約 45 ppm である。したがって、レーザー分光法による高感度計測には、的確な CO_2 サンプルガスの導入と検出限界の評価が不可欠である。このような背景のもと、クランプト・アイソトープに先立って、Sakai et al. (2017) によって報告されたレーザー分光システムを用いて、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ の超微量検出の評価を実施した。

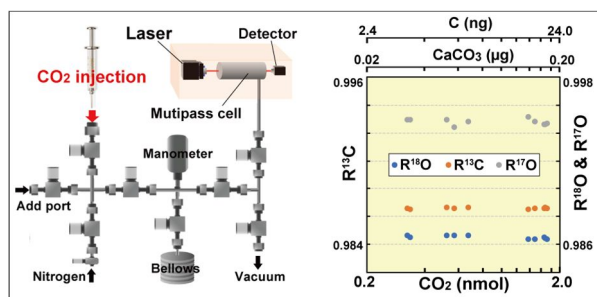


図 4. レーザー分光法による超高感度計測例 (Sakai et al., 2022)。

通常の質量分析法による炭酸塩の CO_2 安定同位体比の超微量計測の最低必要試料量は $0.2\mu\text{g}$ (Ishimura et al., 2014)である。本課題のレーザー分光法では、約 $0.03\mu\text{g}$ の計測を可能にし、これまでで最も超微量計測に成功した。この超微量化は今後、様々な分野に恩恵をもたらし、適用されることが予想される。

(3) 多分子同時計測の可能性探索としての $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 同位体比の同時検出

本課題の分析技術で多分子同時計測の可能性を探索した。ターゲットとして、はやぶさ2で得られるガス成分の初期分析項目として、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 同位体比の同時検出を想定し、両者の同時計測が可能な波長息を HITRAN によりシミュレーションし、その後、量子カスケードレーザーをレーザー分光計に組み込み、同時検出の試験を実施した(図5)。その結果、両者の吸収ピークの検出に成功したが、吸着性の高い分子であることから、計測後のサンプルセルへの吸着によるブランク状態への復帰まで長時間を要することが今後の課題として挙げられた。

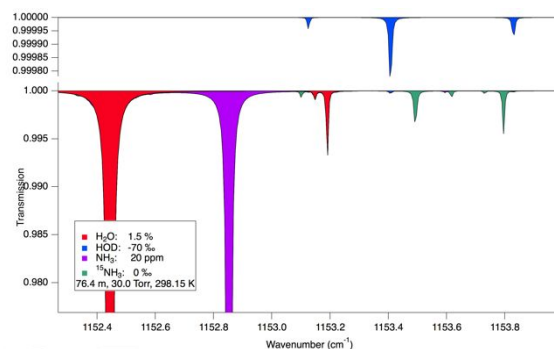


図 5.レーザー分光法による NH_3 と H_2O 同位体計測波長域の例.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Sakai Saburo, Otsuka Taiga, Matsuda Shinichi, Sakairi Yoshiyuki, Uchida Ryoma, Sugahara Kazunori, Kano Akihiro, Yang Danzhou	4. 巻 94
2. 論文標題 Subnanomolar Sensitive Stable Isotopic Determination in CO ₂ by Tunable Infrared Laser Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 6446 ~ 6450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.1c05458	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Luque Patricia Lastra, Sakai Saburo, Murua Hilario, Arrizabalaga Haritz	4. 巻 7
2. 論文標題 Protocol for Sampling Sequential Fin Spine Growth Intervals for Isotope Analysis in the Atlantic Bluefin Tuna	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Marine Science	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fmars.2020.588651	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Kawazu Masanori, Tawa Atsushi, Ishihara Taiki, Uematsu Yuki, Sakai Saburo	4. 巻 167
2. 論文標題 Discrimination of eastward trans-Pacific migration of the Pacific bluefin tuna <i>Thunnus orientalis</i> through otolith ¹³ C and ¹⁸ O analyses	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Marine Biology	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00227-020-03723-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 坂井三郎	4. 巻 2
2. 論文標題 炭酸塩の安定同位体レーザー吸収分光法の開拓	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ぶんせき	6. 最初と最後の頁 52-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Hironao, Kuroda Junichiro, Coccioni Rodolfo, Frontalini Fabrizio, Sakai Saburo, Ogawa Nanako O., Ohkouchi Naohiko	4. 巻 10
2. 論文標題 Marine Os isotopic evidence for multiple volcanic episodes during Cretaceous Oceanic Anoxic Event 1b	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-69505-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang Zhennan, Nelson David D., Dettman David L., McManus J. Barry, Quade Jay, Huntington Katharine W., Schauer Andrew J., Sakai Saburo	4. 巻 92
2. 論文標題 Rapid and Precise Analysis of Carbon Dioxide Clumped Isotopic Composition by Tunable Infrared Laser Differential Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 2034 ~ 2042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.9b04466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kitamura A., Ito M., Sakai S., Yokoyama Y., Miyairi Y.	4. 巻 403
2. 論文標題 Identification of tsunami deposits using a combination of radiometric dating and oxygen-isotope profiles of articulated bivalves	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Marine Geology	6. 最初と最後の頁 57 ~ 61
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.margeo.2018.04.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakai Saburo, Yang Danzhou, Yasuda Takashi, Akiyama Koichiro, Kuga Takayoshi, Kano Akihiro, Shiraishi Fumito, Amekawa Shota, Ohtsuka Susumu, Nakaguchi Kazumitsu, Yamaguchi Shyuhei	4. 巻 4
2. 論文標題 Pulsed Terahertz Radiation for Sensitive Quantification of Carbonate Minerals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 2702 ~ 2707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b03311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Jimenez-Espejo Francisco J., Garcia-Alix Antonio, Harada Naomi, Bahr Andre, Sakai Saburo, Iijima Koichi, Chang Qing, Sato Keiko, Suzuki Katsuhiko, Ohkouchi Naohiko	4. 巻 156
2. 論文標題 Changes in detrital input, ventilation and productivity in the central Okhotsk Sea during the marine isotope stage 5e, penultimate interglacial period	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Asian Earth Sciences	6. 最初と最後の頁 189 ~ 200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jseaes.2018.01.032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Nitzan, Y., Wang, Z., Dettman, D.L., Quade, J., Huntington, K.W., Schauer, A.J., Nelson, D., McManus, J.B., Sakai, S
2. 発表標題 Calibrating the Carbonate Clumped Isotope Thermometer from 7 to 70 C by Automated Laser Spectroscopy
3. 学会等名 AGU Fall Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 1.Nishida, K., Sakamoto, T., Aono, T., Sakai, S., Ishimura, T.
2. 発表標題 Microscale stable isotopic analytical system (MICAL3c) reveals high-resolution temperature history of fish otoliths
3. 学会等名 International sclerochronology conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kuroda, J., Saito, S., Usui, Y., Hagino-Tomioka, K., Bown, P.R., Hsiung, K.-H., Sakai, S., Hackney, R., and Ohkouchi, N.
2. 発表標題 Stratigraphy of the Cretaceous-Paleogene transition interval at the Lord Howe Rise, southern Pacific
3. 学会等名 American Geophysical Union Fall Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Gao, Y., Svec, R., Sakai, S., Dettman, D.L.
2. 発表標題 Isotopic records of Pacific halibut otoliths in detection of recent climate-related regime shifts in the Washington coast
3. 学会等名 International Otolith Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	狩野 彰宏 (Kano Akihiro) (60231263)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------