

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 30 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510026

研究課題名（和文） 北西太平洋における海底堆積物中の珪酸塩酸素同位体比マッピング

研究課題名（英文） Oxygen isotope measurements on silica in marine sediments from the western North Pacific

研究代表者

岡崎 裕典（OKAZAKI YUSUKE）

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境変動領域・主任研究員

研究者番号：80426288

研究成果の概要（和文）：

古海洋環境復元の新たな定量的指標開発を目指し、海底堆積物中の珪酸塩（珪藻殻、放散虫骨格、石英粒子）の酸素同位体比測定を行った。分析法の開発、改良の結果、従来法と同等の精度（ $\pm 0.2\%$ ）の測定を1/20（ $\sim 50\mu\text{g}$ ）の試料量で実現した。開発した分析法を用いて、海底堆積物試料中の珪藻殻、大型放散虫骨格、石英粒子の酸素同位体比測定を実施し、古海洋環境復元のための基礎データを収集した。

研究成果の概要（英文）：

In order to develop a novel quantitative proxy for paleoceanography, we measured oxygen isotopes on silica in marine sediments. Our analytical system is able to measure the oxygen isotopes of small amount of silica ($\sim 50\mu\text{g}$) within analytical errors of $\pm 0.2\%$. We measured oxygen isotopes of diatom frustules, radiolarian skeletons and quartz in marine sediments to collect basic data for paleoceanography.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：古海洋学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：珪酸塩酸素同位体比、古海洋環境指標

1. 研究開始当初の背景

炭酸塩カルシウムで構成される有孔虫殻の酸素同位体比は、海水の温度と酸素同位体比を反映することから、最も重要かつ定量的な基礎データとして古海洋環境復元に大きく貢献してきた。しかしながら、炭酸カルシウムは極域などの高緯度海域や炭酸塩補償深度以深の深海底には堆積しないため、これらの海域では酸素同位体比のデータを得る

ことが出来ない。炭酸塩が保存されていない海域における定量的な指標の候補として、珪酸塩の酸素同位体比が挙げられる。深海底に堆積している珪酸塩は、珪藻や放散虫などの殻を更正する生物源オパールおよび、風成塵として陸から運搬されてきた石英粒子である。それらの酸素同位体比はそれぞれ形成過程の情報（生物源オパール：殻形成時の海水の水温・塩分；石英粒子：風成塵の母岩の形

成過程)を記録しているため、珪酸塩の酸素同位体比を測定できれば、炭酸塩が保存されていない海域においても定量的な古海洋研究が可能となる。しかしながら、珪酸塩の酸素同位体比測定には下記の通り大きく4点の分析上の問題があり、普及には至っていなかった：(1)珪酸塩の分解に用いる五フッ化臭素の反応性が高く取り扱いが難しい、(2)生物源オパール($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)中の水和物の酸素がシリカ(SiO_2)の酸素同位体比の測定の際に混合し測定値が真値からずれる、(3)大量の試料が必要、(4)珪質プランクトンと珪酸塩鉱物の分離が煩雑。

2. 研究の目的

新手法である誘導高温炭素還元法と連続フロー型質量分析システムの組み合わせにより、従来の珪酸塩(珪藻や放射虫;生物源シリカ,石英)酸素同位体比測定の問題点を解決する高精度・簡易・安全な分析システムを確立する。そして、海底堆積物試料中の珪酸塩を種類別に抽出し、酸素同位体比を測定することで、古海洋環境復元のための基礎的なデータを取得することを目的とした。従来法による先行研究では、大量の試料を必要としたため、バルク分析しか行えなかったが、本研究では微量分析法の確立により、分析に必要な試料量を少なくすることで、種別の酸素同位体比測定の取得を目標とした。

3. 研究の方法

高周波誘導加熱を利用した誘導高温炭素還元法と連続フロー型質量分析システムの組み合わせ、微量珪酸塩試料の酸素同位体比を、高精度・簡易・安全な分析システムを作成した。分析システムは、珪酸塩(SiO_2)中の酸素を還元しガス化する熱反応部と、生成したガスを捕集しキャリアガスに載せて質量分析計へ導入するガス分配部に分かれる(図1)。



図1. 分析装置の概観

熱反応部では、高純度炭素電極であるグラッシーカーボン製の炉に入れた珪酸塩試料を、高周波誘導加熱により、約1600°Cまで加熱することで、珪酸塩中の酸素がグラッシーカーボンにより還元され一酸化炭素を生成させる($\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}\uparrow$)。このとき、段階的な加熱を行うことで、有機物や珪質プランクトン殻内の水和物を除去する。生成した一酸化炭素ガスは、ステンレス製真空ラインに導入され、ヘリウムガスに載せて元素分析計(EA)に送られる。そこでカラムにより同じ質量数28を持つ窒素を一酸化炭素から分離し、質量分析計へと導入し酸素同位体比を測定した。

図2に反応炉周辺部の拡大図を示す。石英ガ

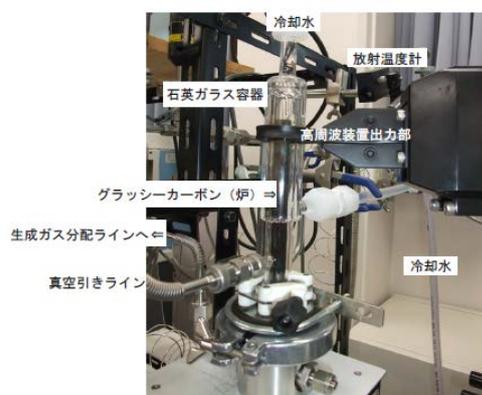


図2. 反応炉周辺の写真

ラス容器は二重構造になっており、外周部を冷却水が循環し、内部は真空引きされている。その中にグラッシーカーボン炉がある。グラッシーカーボン炉も、二重構造になっており、内部ロッドの先端に試料を入れる窪みがある。高周波装置により局所的にグラッシーカーボン炉および内部の試料を加熱し、生成した一酸化炭素ガスは、ガス分配ラインへ導入される。

4. 研究成果

(1) 高感度、高精度測定の実現

既存研究では、生成した一酸化炭素ガスを一旦液体窒素でトラップし、Dual Inlet法により酸素同位体比を測定しているが、最低1mg以上の試料量を必要とする。我々は、キャリアガスであるHeにより直接質量分析計にCOガスを導入する連続フロー分析を採用し、格段に少ない試料量での分析を試みた。連続フロー質量分析のテストにより、分析のブランクが予想以上に大きなことに気付いた。結果的にその原因は大きく3つあった：

(1) ライン自体のブランク、(2) 生成COガス中への窒素のコンタミネーション、そして(3) グラッシーカーボン由来のブランク、

である。(1) および (2) のブランクについては、2009 度中に分析に影響のない段階まで減らすことができたが、(3) については、高温加熱処理により一時的に減らせても、分析を行っていくうちに徐々に増加してしまうことが判明した。ブランクの評価結果を、図 3 と 4 に示す。

図 3 (上) のグラフからは、珪酸塩 (和光純薬無水ケイ酸) の試料量と質量分析計での質量 28 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) のエリアを示す。両者は直線関係にあり、導入した試料量に応じて、珪酸塩が還元され一酸化炭素ガス化されていることを示す。従って、エリアの大きさは試料量と比例関係にある。なお、完全な直線関係ではないのは、秤量後、試料をグラッシーカーボン炉に入れる際、多少こぼれたりアルミホイル上に残ったりするためである。図 3 (上) のグラフは、質量 28 エリアと酸素同位体比の関係を示しており、 $1/\text{Area mass28}$ が大きいほど (試料量が少ないほど)、酸素同位体比が軽くなる (ブランクの影響が大きくなる) ことがわかる。ここからブランクが持つ酸素同位体比を求めたところ、約-90‰と極めて軽い値を持つことがわかった。

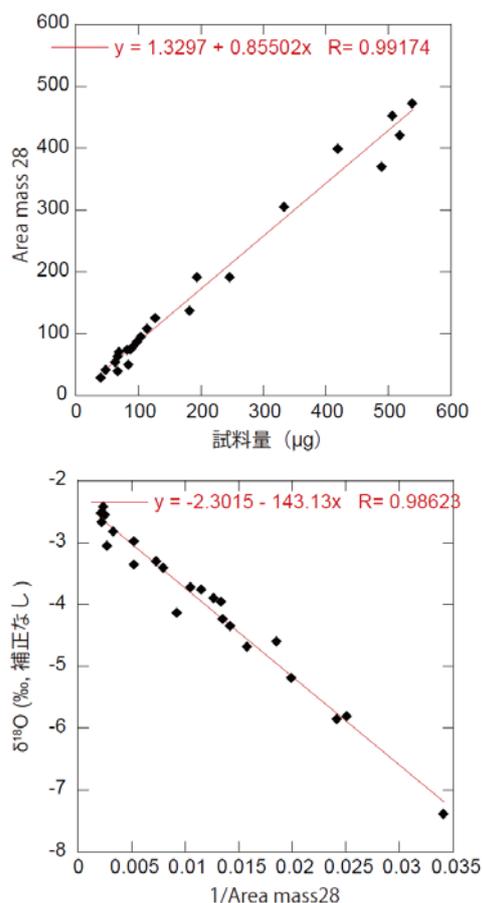


図 3. (上) 試料量と質量 28 のエリア、(下) 質量 28 エリアと酸素同位体比の関係

図 4 のグラフは、ブランク補正の有無が、特に微量分析 ($\sim 100\mu\text{g}$ 以下) を行う際に大きな影響を持つことを示している。すなわち、試料量が少ない場合に、軽いブランクの影響により、測定値が負の方向へシフトする。ブランク補正を行うことによって、 $10\mu\text{g}$ オーダー (現状は $40\mu\text{g}$ まで) における高精度 (S.D. 0,2‰) 分析が可能になったことが確かめられた。また、ブランク値の補正は、毎日の測定時に、標準試料による検量線作成とブランクエリア測定によって行え、分析回数を重ねてグラッシーカーボン炉由来のブランク値と量が増加した場合も対応可能である。したがって、長期にわたるルーチン測定が行えるようになった。

(2) 堆積物試料測定

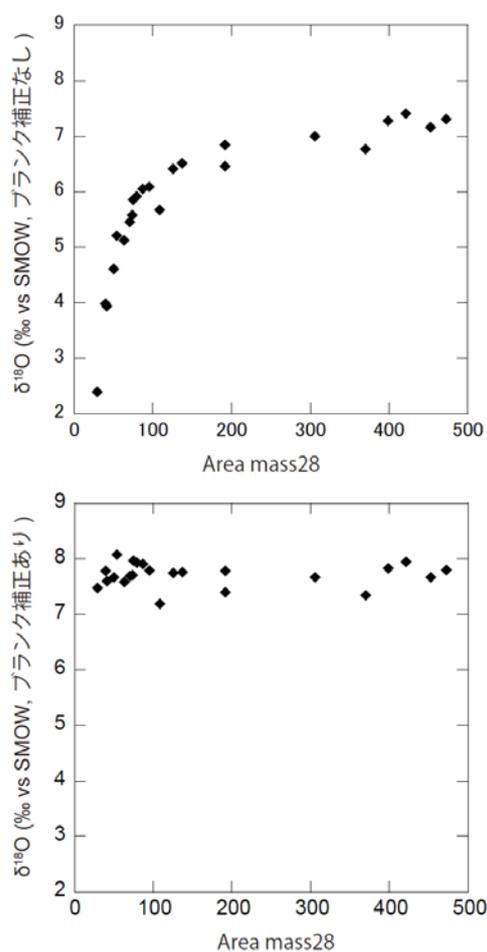


図 4. 質量 28 エリアと酸素同位体比の関係 (上) NBS28 による補正のみ、(下) NBS28 およびブランク補正

ベーリング海、北西太平洋、南大洋の海域から採取された堆積物試料中の珪藻殻、放射虫骨格、石英粒子の酸素同位体比を測定した。

放散虫単一種 (*Spongotrochus glacialis*) の酸素同位体比に初めて成功し、その酸素同位体比は同じ試料中の珪藻殻に比べて有意に重いことがわかった。このことは、放散虫と珪藻の生息深度、もしくは生産時期の違いにより説明できた。南大洋の堆積物試料、白鳳丸 KH07-04 航海により採取された COR-1PC (54°16.04'S; 39°46.00'E; 水深 2894 m) のを用い、過去 10000 年間について珪藻殻酸素同位体比の高解像度分析を行った (図 5)。過去 1 万年間は、完新世と呼ばれる比較的気候が温暖で安定している時期にあたる。COR-1PC コアの珪藻酸素同位体比は、時々大きな変化を示した。我々は、これらの変化を南大洋における海水消長に関係があると考えている。ただし、得られた酸素同位体比記録が過去のどのような環境を記録しているか、という点については、今後の検討が必要である。

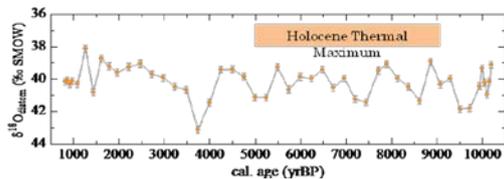


図 5. COR-1PC コアにおける過去 10000 年間の珪藻酸素同位体比変化

(3) 国際的な生物源シリカ酸素同位体比研究室間比較プログラム

2009 年秋に始まった、国際的な生物源シリカの酸素同位体比研究室間比較プログラム (Inter-laboratory comparison of the oxygen isotope composition of biogenic opal) へ参加した。生物源シリカの酸素同位体比測定を行っている全ての主要研究室が初めて相互の測定結果を比較する試みである。参加機関及び手法は以下の通りでバリエーションに富む: AWI (独, ヘリウムフロー脱水+レーザーフッ化法)・NERC (英, 段階フッ化+五フッ化臭素法)・CEREGE (仏, 同位体交換+レーザーフッ化法)・WEIZMANN 研究所 (イスラエル, 同位体交換+五フッ化臭素法)・Forschungszentrum (独, 高周波誘導加熱法)・ニューメキシコ大学 (米, 段階フッ化+レーザーフッ化法)・ウエスタンオンタリオ大学 (加, 同位体交換+三フッ化塩素法)・JAMSTEC (日, 高周波誘導加熱+連続フロー法)。この中で連続フロー質量分析を行っているのは我々だけ (他は Dual Inlet 法) であった。データ対比の結果、我々の分析システムでは他機関での試料導入手量の 1/10 程度の試料導入手量 (約 200µg) で分析を行ったにもかかわらず、他機関と同等、もしくはより高精度で結果を出すことができた (図 6)。これらの結果は、

GCA 誌に発表された。

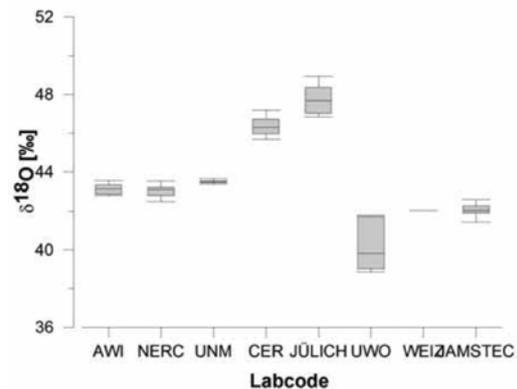


図 6. 珪藻試料の酸素同位体比の研究室間比較の結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Chapligin, B., M.J. Leng, E. Webb, A. Alexandre, J.P. Dodd, A. Ijiri, A. Lücke, A. Shemesh, A. Abelmann, U. Herzsuh, F.J. Longstaffe, H. Meyer, R. Moschen, Y. Okazaki, N.H. Rees, Z.D. Sharp, H.J. Sloan, C. Sonzogni, G.E.A. Swann, F. Sylvestre, J.J. Tyler and R. Yam, Inter-laboratory comparison of oxygen isotopes from biogenic silica, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 7242-7256, 2011. (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 岡崎裕典, 井尻暁, 珪藻殻・放散虫骨格の酸素同位体比測定法開発, 日本古生物学会第 160 回例会, 2011 年 1 月 29 日, 高知大学, B16.
- ② 井尻暁, 岡崎裕典, 山根雅子, 微量生物源オパール¹の酸素同位体比分析法の開発と応用, 2010 年度古海洋シンポジウム, 2011 年 1 月 6 日, 東京大学大気海洋研究所.
- ③ Ijiri, A., Y. Okazaki, M. Yamane, T. Sakamoto, and N. Harada, A simple method for oxygen isotope analysis on microgram quantities of biogenic opal, 10th International Conference on Paleoceanography, 2 September 2010, University of California, San Diego, Tu106.
- ④ 井尻暁, 岡崎裕典, 山根雅子, 坂本竜彦, 原田尚美, 微量生物源オパール¹の酸素同位体比測定法の開発 新しい珪質プラ

シクトン古海洋指標の開拓をめざして、
日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010
年 5 月 25 日, 幕張メッセ, BPO020-11.

- ⑤ Okazaki, Y., A. Ijiri, Development of
taxon-specific analysis on oxygen isotope of
diatoms and radiolarians, JSPS 日仏二国間
交流事業 Radiolarian Biology based on
Paleoceanography Workshop, 2 November
2009, Kyushu University, 2009.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡崎 裕典 (OKAZAKI YUSUKE)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境
変動領域・招聘主任研究員

研究者番号：80426288

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

井尻 暁 (IJIRI AKIRA)

独立行政法人海洋研究開発機構・高知コア
研究所・研究員

研究者番号：70374212

長島 佳菜 (NAGASHIMA KANA)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境
変動領域・研究員

研究者番号：90426289

(4) 研究協力者

山根 雅子 (YAMANE MASAKO)

東京大学大学院理学系研究科・地球惑星科
学専攻・大学院生