

平成30年6月7日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12196

研究課題名(和文)炭酸塩の新しい同位体分子温度指標の開発

研究課題名(英文) Development of a new clumped isotope proxy of carbonates for paleotemperature reconstruction

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・生物地球化学研究分野・技術研究員

研究者番号：90359175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、重い同位体 $^{13}\text{C}$ と $^{18}\text{O}$ からなる二酸化炭素 $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ 分子の存在量が、 $\text{CO}_2$ 生成時の温度に“強い”依存性があることに着目し、新しい同位体分子温度指標を探索することを目的とした。そのために、中赤外領域に存在する $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の吸収波長帯に発振波長を持つレーザー分光システムの構築を目指した。その結果、炭酸カルシウムの必要量が数mg必要となるものの、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ と同等レベルである吸収強度 $10\text{E}-25$ レベルの吸収線を高い繰り返し精度で計測できることが判明し、適切な波長領域を発振する量子カスケードレーザーを導入すれば、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 検出が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The abundance of  $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$  carbon dioxide, contains heavy isotopes  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$ , has a "strong" dependence on the temperature of which  $\text{CO}_2$  produced, therefore this could be used as a new clumped isotope thermometer. The purpose of this study is to develop a mid-infrared laser spectroscopy system which includes  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  absorption spectra. As a result, detection of the absorption line with  $10\text{E}-25$  intensity level, which is equivalent to  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  absorption line of the natural abundance, could measure with high repeatability although required calcium carbonate amount is several mg. Therefore,  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  detection may be possible by using a quantum cascade laser with an appropriate wavelength region.

研究分野：同位体地球化学

キーワード：レーザー分光 レアアイソトープ 古水温

### 1. 研究開始当初の背景

過去の地球環境の変化を理解する上で、熱容量の大きい海洋の「水温」は最も重要なパラメータである。従来、定量的な数値としての水温の推定は、主に生物源炭酸塩(例えば有孔虫)の酸素同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ )が用いられてきた。しかし、炭酸塩を形成するときの「水温」に加えて「海水の $\delta^{18}\text{O}$ 」も同時に記録することから、正確な水温計としての限界が認識されていた。

2004年、クランプト(凝集)・アイソトープと呼ばれる重い同位体2つの $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$ 結合を持つ二酸化炭素( $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ :以後クランプト部に下線)の存在量が二酸化炭素の生成温度に依存することが、分子力学計算をもとに提案された(図1; Wang et al., 2004)。それから2年後の2006年、この理論が炭酸塩鉱物中の $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$ 結合の存在量にも適用できることを証明した画期的な論文が登場した(Ghosh et al., 2006)。重要な点は、このクランプト・アイソトープの存在量の変化が「温度のみ」に依存し、環境水の $\delta^{18}\text{O}$ の影響を受けないことである。しかし、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の温度依存性は、 $0.005\text{‰}/\text{°C}$ とわずかな上、現状の質量分析計では $\pm 2\text{°C}$ ( $\pm 0.01\text{‰}$ )の誤差を含み、莫大な試料量(>5mg)が必要であるという問題点が残された。この状況を打破するために、申請者は2011年からppt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(<0.2mg)、 $\pm 0.01\text{‰}$ の精度を得ることに成功した(Sakai et al., 2014)。このように、レーザー分光技術を採用することで、微量な二酸化炭素分子の高精度検出が可能になりつつある。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、さらに一步踏み込んで最も温度依存性が高い $\text{CO}_2$ 同位体分子種に着目した同位体分子温度指標の開発を試みた。図1をよく見ると、重い同位体3つの $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$ - $^{13}\text{C}$ 結合をもつ $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ (存在度46ppb)で、 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (図1:黒破線)と比べて、温度依存性は2.5倍ほど感度が高いため(図1:黒太線)、より高精度の古水温復元が可能となると予測される(図2)。

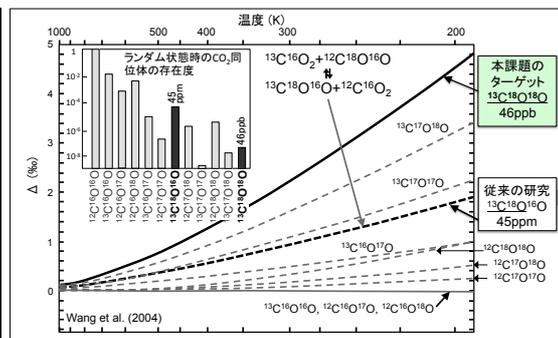


図1. 各 $\text{CO}_2$ 同位体分子の温度依存性。重い同位体 $^{13}\text{C}$ および $^{18}\text{O}$ が2個以上結合している $\text{CO}_2$ は、クランプト(凝集)・アイソトープと呼ばれる。例えば、 $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ は、図に示した同位体交換反応において非常に高温(>1000K)ではランダムに存在し、温度が低下するにつれて、ランダムな分布状態と比べて $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ の存在量( $\Delta(\text{‰})$ )が大きくなる。

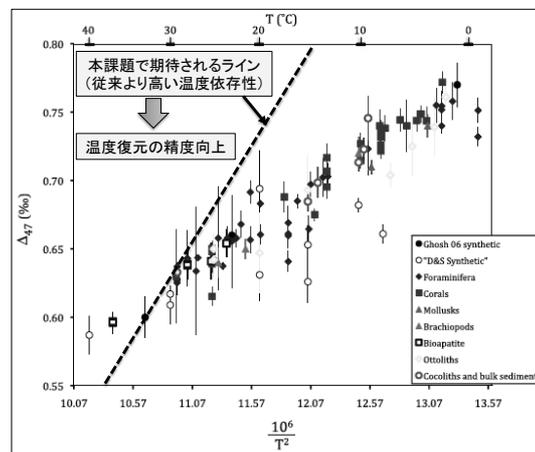


図2. 従来のクランプト・アイソトープ $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ による補正ラインと本課題で得られると予測される $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 補正ライン(イメージ)のプロット図。

本研究では、Sakai et al.(2014)のレーザー分光技術をさらに展開させ、中赤外領域に存在する $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の吸収波長帯に発振波長を持つ最新の半導体レーザーと光計測技術による定量システムを開発し、従来の酸素同位体比では不可能であった”環境水の影響を受けない”新しい同位体分子温度指標を探索した。本課題では、量子カスケードレーザーをベースにした光計測技術に着目し、従来の質量分析計による安定同位体分析によらない、超微量成分の高感度分析の萌芽研究を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究のチャレンジ性は、通常の質量分析計では極めて検出が困難である、存在量が46ppbの二酸化炭素分子 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ を高

精度に検出することにある。そのための手段として、従来の質量分析計による分析法を用いず、新しい半導体レーザーをベースにした高感度吸収分光法に着目する。

このチャレンジを可能にするために、高感度吸収分光技術に着目し、質量分析計にはない以下に述べる4つのアドバンテージを最大限に導入した。

- (1) 質量分析計で存在度が小さいクランプト・アイソトープを計測する場合、水はもちろんのこと、同等の質量数をもつ微量の有機物のコンタミが測定結果に重大な影響を及ぼす。これに対して、吸収分光法ではそれぞれのCO<sub>2</sub>同位体分子、水、有機物由来のガスごとに異なる吸収波長を持ち、他成分の干渉を受けないため水や有機物の分離が必要ない。これは前処理作業を格段に簡素化できることにもつながる。
- (2) 最新の半導体レーザー、特に量子カスケードレーザーの検出限界は ppt レベルで、通常の質量分析計の検出感度よりも優れているので <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O 検出 (存在量 46ppb) も射程圏内である。
- (3) 多重反射セルと呼ばれる両端に高反射ミラーをもつサンプルセルを用いることで、サンプルの吸収光路長を数十 m 以上の光路長にすることができるため、微量成分の高感度分析を可能にできる。
- (4) CO<sub>2</sub>ガスを計測するために、質量分析計ではイオンソースでイオン化する必要がある、それに伴う分子のフラグメンテーション等に関連した問題が生じるが、吸収分光法では密閉したサンプルセルにガスを拡散するだけなので完全に“非破壊分析”である。

これらのアドバンテージを最大限に引き出す定量システムの原型は、研究代表者の若手研究(A)(H23-25)で構築できている。本課題では、この定量システムに <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O 検出をするための半導体レーザーを導入し、多重反射セルを小容量化、試料前処理装置の簡素化、を実施することで、これまで以上の微量成分の高感度検出システムの構築

を試みた。

#### 4. 研究成果

<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O 検出については前例がなく、本課題が初めての挑戦となる。まず HITRAN と呼ばれる分子吸収線のデータベースの編集チームの協力をもとに、中赤外 2235.56cm<sup>-1</sup> 領域に吸収波長帯があることを明らかにした (図3の太線)。この吸収波長域特定自体、新規の成果であるが、本課題ではこの波長域を含む量子カスケードレーザーの導入を試みた。しかしながら、

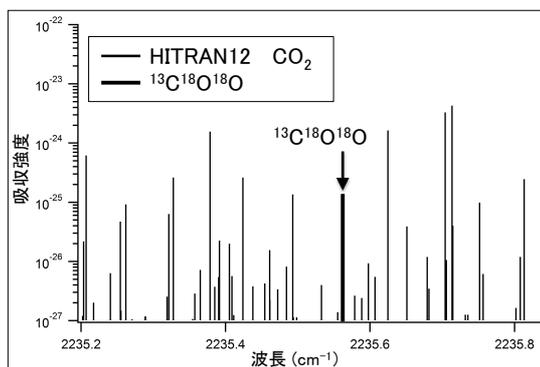


図3. HITRAN (高分解能透過分子吸収データベース) による <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O の分光吸収スペクトル位置のシミュレーション結果。2235.5cm<sup>-1</sup> ~ 2235.6cm<sup>-1</sup> 付近に明瞭なピークが存在する。

<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O は従来着目されてこなかった超微量の同位体分子種であり、中赤外 2235.56cm<sup>-1</sup> 領域にターゲットを絞った量子カスケードレーザーが市場に存在しなかったため、受注生産の形で製作する必要性があり、非常に高額かつ時間を要することが判明し、本課題での導入を断念せざるを得なくなった。これを踏まえて、主要同位体分子種である <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O の微弱な吸収線を用いて、代替の検出性能試験を実施した。使用した装置は、リアルタイム吸収分光法を採用している高感度レーザー同位体分光装置 (Aerodyne Research 社製) で、微量の吸収線を安定して検出するためにガス導入部をメインに最適化を実施した。その結果、炭酸カルシウムの必要量が数 mg 必要となるものの、吸収強度 10E-25 レベルの吸収線を高い繰り返し精度で計測できることが判明し、適切な波長領域を発振する量子カスケードレーザーを導入すれば、<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O 検

出が十分に可能であることを明らかにした。将来的には、科学掘削船で得られる海底下地質試料、地球の気候変動を精密に探る上で重要な氷床などに含まれる超微量の気体（揮発）成分の迅速な高感度計測法へと繋げたい。また装置自体が卓上サイズへの小型化が可能となることから、研究船や探査機への装備による現場観測へ応用も視野に入れていく。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計3件）

- 1) Sakai, S., Matsuda, S, Hikida, T., Shimono, A., McManus, J.B., Mark Zahniser, M., Nelson, D., Dettman, D.L., Yang, D. and Ohkouchi, N. High-precision simultaneous  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  analyses for  $\mu\text{g}$ -quantities of  $\text{CaCO}_3$  by tunable infrared laser absorption spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 89, 11846-11852, 2017. 査読有.
- 2) Sakai, S. and Matsuda, S. A practical cryogen-free  $\text{CO}_2$  purification and freezing technique for stable isotope analysis. *Analytical Chemistry*, 89, 4409-4412, 2017. 査読有.
- 3) 坂井三郎, 地球化学におけるマイクロサンプリング技術の進歩. 地球化学, 企画総説「最先端の分析解析法」, 39, 1-12, 2015. 査読有.

〔産業財産権〕

○取得状況（計1件）

名称：PRE-PROCESSING DEVICE FOR GAS ANALYSIS

発明者：SAKAI Saburo

権利者：同上

種類：特許

番号：PCT/JP2016/076107

取得年月日：2017年6月9日

国内外の別：国際特許

## 6. 研究組織

### (1) 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・生物

地球化学研究分野・技術研究員

研究者番号：90359175