

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13580

研究課題名(和文)地質試料から温度復元する炭酸凝集同位体の効率的測定システムの製作

研究課題名(英文)Development of a practical system of carbonate clumped isotope for reconstructing paleo-temperature from geological material

研究代表者

狩野 彰宏(Kano, Akihiro)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：60231263

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)：過去の温度条件を復元するという地質学の重大課題を解決するために、炭酸凝集同位体温度計の開発が進んでいる。しかし、欧米諸国での活発な研究状況に比べ、国内においてこの分析法の導入は進んでいない。そこで、研究代表者は九州大学に配備されている高精度質量分析計を基盤として、測定システムの開発に挑んだ。

測定システムを製作するにあたり特に留意したのは、1) 効率的かつ純度の良い試料二酸化炭素ガスの精製、2) 分析計のバックグラウンド値の揺らぎ補正の2点である。独自にいくつかの改良を加えた結果、二酸化炭素の精製時間を70分/試料に短縮するとともに、測定誤差を0.01%に抑えることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Carbonate clumped isotope thermometry has been developed to resolve an important purpose of geology, which is reconstruction of temperature conditions in the past. Many laboratories in USA and Europe are challenging in this subject, however the clumped isotope thermometry is not familiar in Japan. This study tried to develop a measurement system on the basis of a high-tech mass spectrometry in Kyushu University. Improvement was focused to two points; 1) high-quality purification of sample CO₂ gas with a practical handling, and 2) correction of influence from instability of background values. Newly designed device could reduce the time for CO₂ purification to 70 min. and analytical error within 0.01%. This is an important step to introduce this innovative method to geology in Japan.

研究分野：地質学

キーワード：炭酸塩 同位体 古環境

1. 研究開始当初の背景

(1) 過去の温度を復元するために、炭酸塩鉱物の酸素同位体比は広く用いられている。しかし、温度評価のためには沈殿時の水の同位体比を知る必要があった。

(2) この問題を解決するために炭酸凝集同位体温度計(Carbonate clumped isotope thermometry)が提案された。これは、「2元素から成る化合物中で、それぞれの元素の重い同位体同士が結合しやすい性質を持ち、その性質は温度に逆相関する」という同位体凝集の原理を用いる。炭酸塩鉱物では¹³C-¹⁸O結合が該当し、炭酸塩-リン酸反応で生じた質量数47の二酸化炭素(¹³C¹⁸O¹⁶O)の存在度異常(Δ_{47})で温度が評価できる(Ghosh et al., 2006)。

(3) 質量数47の二酸化炭素の存在度は 4×10^{-5} 程度の小さい値であるが、最新鋭の分析機器(Thermo Scientific社のMAT 253)により精度よく測定できる。過去10年間で、炭酸凝集同位体温度計は、欧米諸国を中心に適用されてきたが、日本ではほとんど実施されていない。そこで、炭酸塩岩を用いた古環境・古気候研究に長年従事してきた研究代表者は、MAT 253導入を機に平成25年度末から炭酸凝集同位体温度計を試みている。

2. 研究の目的

(1) 温度復元のツールとして提案された炭酸凝集同位体温度計は沈殿時の水組成とは無関係である点で画期的である。しかし、炭酸塩試料からのCO₂精製に際した煩雑な手順がその汎用を阻んできた。本研究では九州大学に導入された最新鋭質量分析計をベースに、二酸化炭素精製ラインに独自の着想を加え、炭酸凝集同位体温度計の効率的な測定システムを完成させる。

(2) 具体的には、1) 正確な測定を妨害する有機物コンタミを効率的に排除するCO₂精製ラインを製作し、2) 装置固有のバックグラウンドノイズの影響を最小限にする測定条件を確立して、炭酸凝集同位体温度計の誤差を縮小する。その上で、 Δ_{47} 値の誤差が最小になるような測定条件を決定し、 Δ_{47} 値による温度換算式を決定する。

3. 研究の方法

(1) 炭酸凝集同位体温度計を正確にするには、測定対象である二酸化炭素から有機物コンタミを完全に排除しなければならない。本研究で製作した二酸化炭素精製装置は1) リン酸反応-CO₂捕獲のための真空系1、2) 有機物除去のためのHeフロー系、3) CO₂回収のための真空系2からなる。装置にはCO₂と有機物を完全に分離し、CO₂回収率を向上させ、前処理時間を短縮するための独自の工夫を加えた。

(2) 次に、装置固有のバックグラウンドノイズの影響をできるだけ排除するために、測定のシーケンスに off-peak 条件のセットを組み込んだ。これは、存在度が大きい質量数44のCO₂イオン跳躍による影響を見積もり、その値をバックグラウンドと評価し、質量数47のCO₂の存在度を測定する方法である。

4. 研究成果

(1) 二酸化炭素精製システムの製作は平成28年度の始めに終了した。精製ラインに6角バルブを組み込むことにより、操作手順は大幅に縮減され、反応で生成した二酸化炭素を効率的に-10℃で冷却したキャピラリーカラムへ導入し、1試料あたりの前処理時間を70分に短縮することが可能になった。また、質量数48,49の2つの検出器の測定値で評価できる有機物コンタミの量もほぼ検出限界まで低下できた。

(2) 次に、テスト試料の繰返し分析により、最適な分析条件を模索した。採用したのは、off-peak 分析によるバックグラウンドノイズの縮減である。これは、質量数45-49の検出器にCO₂イオンが入らない磁場設定で、全体の99%を占める質量数44のCO₂イオンの跳躍ノイズを見積もる方法である。Off-peak 測定は全体の測定時間を2倍にしようとするが、測定誤差を小さくするためには不可欠であると判断した。なお、最終的な測定条件は、44検出器電圧が16kV、積分時間20秒で10回測定したサイクルを8~10回繰り返すこととした。1試料の測定にかかる時間は4~5時間である。これにより測定誤差は0.01%程度に抑えられた。

(3) 凝集同位体の存在度異常(Δ_{47})はバルク同位体 [$\delta^{47}\text{CO}_2 = (\delta^{13}\text{C} + 1000)(\delta^{18}\text{O} + 1000)/10^6 - 1000$]の影響を受けることが知られているが、バックグラウンド測定を行ったことで、その影響を軽減することができた。図1は3つの温度条件(4℃, 58℃, 1000℃)

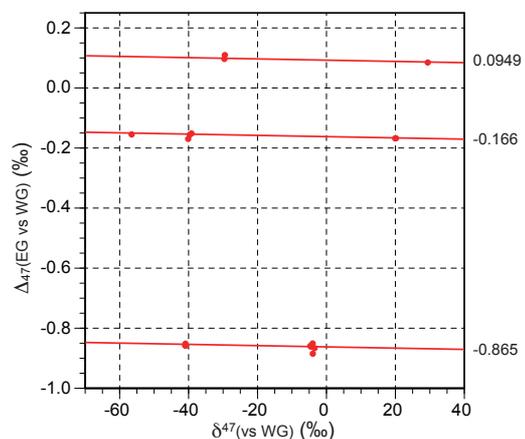


図1. δ^{47} が Δ_{47} に与える影響

で作成した平衡ガスと加熱ガスの測定結果であり、各々の温度条件での小さな傾斜は、 δ^{47} が Δ_{47} に与える影響が小さいことを示している。

(4) 次に、図1で得られる $\delta^{47}=0$ の時の Δ_{47} 値を統計力学的に求められた理論値と関連付けた(図2)。2つの値は極めて高い相関係数(0.999)で関連付けられ、測定が成功したことが裏付けられた。この関連式は、実験室で用いる測定条件で得られた Δ_{47} 値を実際の Δ_{47} 値に変換するために重要である(Dennis et al., 2011)。測定結果は全てこの式に投影され、 Δ_{47} 値を変換することとした。

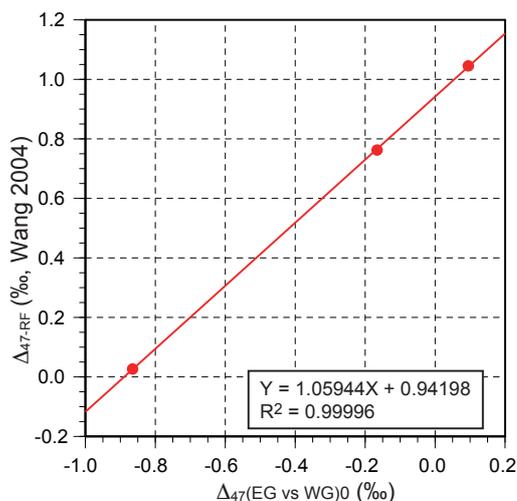


図2. Δ_{47} 値の測定値と理論値の関係 (九州大学モデル)

(5) 図2の式はあくまでも気体二酸化炭素について導かれた関係式なので、炭酸カルシウム-リン酸反応で生じた二酸化炭素についての温度換算式を作成しなければならない。そこで、研究代表者は塩化カルシウムと炭酸水素ナトリウム溶液を一定温度で混合することで生じた方解石を作成し、その Δ_{47} 値を測定した。同位体平衡を達成させるため、方解石の合成は、1~2週間かけて、なるべくゆっくりと、5°C、24°C、33°C、50°C、61°Cの5つの温度条件で行った。

(6) 合成カルサイト-リン酸反応で生じた Δ_{47} 値の測定結果は、 $\pm 0.015\text{‰}$ の制度で、 T^{-2} (絶対温度の-2乗)と線形関係を示した(図3)。得られた関係式は以下の通りである。

$$\Delta_{47} = 0.06651 \times 10^6/T^{-2} + 0.2840$$

この換算式は欧米の実験室から提示されているもの(Spencer and Kim, 2015)に比べると、若干切片が小さいものの、ほぼ同じ傾斜を示している。また、統計力学的に求められた理論式にも近い。分析と方解石合成は成功したと考えるべきであろう。

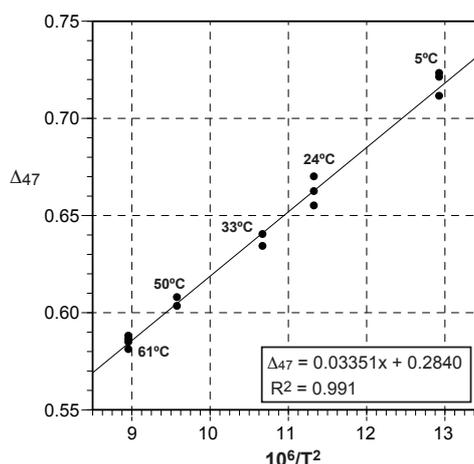


図3. 異なる温度で合成された方解石試料の分析結果から得られた温度換算式。分析結果は高い相関係数を示す(0.991)。

(7) 換算式作成が成功した平成28年11月以降には天然試料の測定も行った。分析対象としたのは、温度条件が既知である現世の河川性炭酸塩堆積物(トUFFア)と広島県北部で採集された石筍である。2つの天然試料の Δ_{47} 温度は想定された値よりも4~8°Cほど高いという傾向があった。これは、トUFFアと石筍を構成する方解石が、 CO_2 脱ガスの起因とする非平衡状態で沈殿したことを暗示する。欧米での研究(Affek et al., 2014)で示されたとおり、凝集同位体比は水中での炭酸システム内での同位体平衡が達成されていない場合には、やや低くなると考えられる。

(8) これを考慮して、トUFFアの Δ_{47} 値と沈殿時の温度の関係から換算式を作成した。得られた式は、(6)で示した式よりも切片がやや小さいものの、傾斜は同等であり、何らかの温度情報を含んでいるものと考えられる。この式をもとに、広島石筍の分析結果から過去の温度を復元したところ、完新世の平均気温が13~17°C、最終氷期の平均気温が6~10°Cと得られた(図4)。この洞窟の現在の平均気温が11°Cであることを考慮すると、これらの結果は依然としてやや高いと言える。ただし、完新世と最終氷期の温度差(7°C)は海洋堆積物や気候モデルで提示された温度差とそれほど大きな差はない。

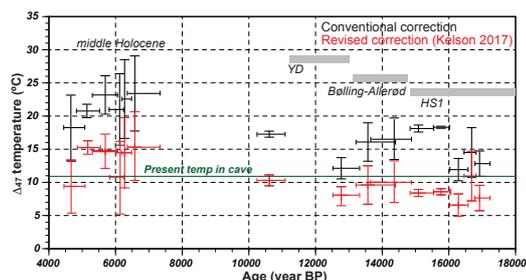


図4. 広島石筍の分析結果、赤はトUFFアの温度換算式を用いて得られたもの

(9) 本研究では、九州大学に配備された高精度の質量分析計を用いて、凝集炭酸同位体の分析システムを正常に運用することができた。この点においては、当初の目的が達成されたと自己評価できる。特に、効率的な二酸化炭素精製システムを構築することができた。また一方で、以下に示す3つの問題も明らかになった。

①Off-peak 測定の導入により、測定時間がかなり必要になった(4~5 時間/試料)。現在の測定は手動で行う部分があり、かなり手際よく分析を実施したとしても、3 試料/日の測定が限界である。測定時間を短縮するためには、off-peak 測定に代わる、バックグラウンド補正の方法を開発しなければならない。

②合成カルサイトと天然試料の間に温度換算式の違いが確認された。炭酸凝集同位体は温度だけでなく、方解石の生成条件にも影響を受けることが明らかになった。したがって、実際の条件にあった方解石の沈殿物を合成する必要がある。あるいは、温度条件が明確な現在生成中の石筍試料を数多く分析し、石筍のための温度換算式を独自に作成するべきであろう。

③現在の測定条件では Δ_{47} 値に 0.01%の誤差が含まれてしまう。この誤差は温度にすると $\pm 3^{\circ}\text{C}$ に相当する。炭酸凝集同位体が温度情報を提示するという意味は大きい、より精密な気候変動の議論を進めるためには、測定誤差をなるべく小さくする必要がある。そのためには、測定シーケンスでの分析回数(現在は 80~100 回)を増加することが考えられるが、それは測定時間を増加させてしまう。

(10) 炭酸凝集同位体温度計はポテンシャルの高い古気候復元のツールである。今回の研究で明らかになった問題点を念頭に、今後も研究と測定方法開発を進めていく予定である。

<引用文献>

- Affek, H.P., Matthews, A., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Burstyn, Y., Zaarur, S., Zilberman, T. (2014) Accounting for kinetic isotope effects in Soreq Cave (Israel) speleothems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 143, 303–318.
- Dennis, K.J., Affek, H.P., Passey, B.H., Schrag, D.P., Eiler, J.M. (2011) Defining an absolute reference frame for ‘clumped’ isotope studies of CO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7117–7131.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W.F., Schauble, E.A., Schrag, D., Eiler, J.M. (2006) ^{13}C – ^{18}O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1439–1456.
- Spencer, C. and Kim, S.-T. (2015) Carbonate clumped isotope paleothermometry: a review of recent advances in CO_2 gas evolution,

purification, measurement and standardization techniques. *Geosciences Journal*, 19, 357–374.

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 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- ①加藤大和・狩野彰宏・森大器・柳川勝紀 (2016) 炭酸凝集同位体温度計の実態と陸域炭酸塩への適応. 日本地質学会, 日本大学 (東京都世田谷区)
- ②宮原玲奈・狩野彰宏・加藤大和・石橋純一郎・CK16-01 航海乗船研究者 (2016) 沖縄トラフの熱水域堆積物中に含まれるドロマイトの生成条件. 日本地質学会, 日本大学 (東京都世田谷区)

[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://www-gbs.eps.s.u-tokyo.ac.jp/~kano/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

狩野 彰宏 (KANO, Akihiro)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：60231263

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

加藤 大和 (Kato, Hirokazu)

宮原 玲奈 (MIYAHARA, Reina)

雨川 翔太 (AMEKAWA, Shota)