

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K19863

研究課題名(和文)カソードルミネッセンスを用いた珪藻殻の微量元素分析法開発

研究課題名(英文)Development of a new method for trace element measurement within diatom frustules using cathodoluminescence

研究代表者

長島 佳菜(Nagashima, Kana)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球環境部門(地球表層システム研究センター)・副主任研究員

研究者番号：90426289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：海底堆積物に含まれる珪質プランクトン(珪藻、放射虫等)の殻は、過去の気候の記録媒体として期待されているが、非晶質で薄く繊細な構造を持つため、研究が遅れている。本課題では、物質に電子線を照射した際に生じる発光現象であるカソードルミネッセンス(CL)分析を珪藻殻に応用し、海洋環境(特に、高栄養塩低クロロフィル(HNLC)海域において基礎生産の制限要因となる鉄の濃度)と珪藻殻のCLスペクトルの関係を、培養実験および様々な海域で採取した珪藻殻のCL分析に基づき検証した。その結果、生息海水中の溶存鉄濃度に応じて、珪藻殻のCLスペクトルが異なることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題では、物質に電子線を照射した際に生じる発光現象であるカソードルミネッセンス(CL)分析を珪藻殻に世界で初めて応用し、海洋環境(特に、海洋の基礎生産に必須の栄養素である“鉄”の濃度)と珪藻殻のCLスペクトルの関係を、培養実験および様々な海域で採取した珪藻殻のCL分析に基づき検証した。その結果、珪藻殻のCLスペクトルが、生息海水中の溶存鉄濃度によって異なることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The chemical compositions of biogenic opal have a high potential to record marine environments. Here we applied cathodoluminescence (CL) analysis to diatom frustules for detecting the crystal-chemical features and examining the relation with marine environments, especially with the concentration of dissolved iron, which limits the primary production in the HNLC region. For this purpose, we conducted CL analysis using frustules of diatoms derived from the northwestern Pacific and the marginal seas and cultured with different concentrations of dissolved iron. We found significant differences in CL features between the diatom frustules under high and low dissolved iron concentration experiments, suggesting CL measurements help reconstruct past iron concentration history in the ocean.

研究分野：地球化学,古気候学

キーワード：カソードルミネッセンス 珪藻殻 鉄 アルミニウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プランクトン殻の微量元素組成や同位体比は、過去の海洋の環境情報、例えば水温、海水成分、酸化還元度等を記録しており、古気候復元の指標として注目されている。これまで有孔虫などの炭酸質プランクトンの殻の分析は多くの成果を挙げているが、珪質プランクトン(珪藻、放射虫等)の殻は繊細で非晶質であるため、微量元素等の測定が技術的に難しく、研究例が少ない。

研究代表者らはこれまで、珪質プランクトンと同じ組成で結晶質の石英に含まれる微量元素や格子欠陥などをカソードルミネッセンス(CL)で特定し、石英結晶中の供給源を推定する研究を行ってきた(Nagashima et al., 2017)。CLは、物質に電子線を照射した際に生じる発光現象で、物質中の構造欠陥や微量(>ppm)の不純物元素を鋭敏に検出することができる。先行研究では、珪質プランクトン殻と同じ非晶質シリカの組成・構造を持つオパールのCLスペクトル測定結果から、非晶質シリカに極微量含まれる不純物に起因するCLスペクトルの検出に成功している(Stevens-Kalceff et al., 1997)。研究代表者らは、石英のCL分析法を確立する過程で、CCDカメラを用いた迅速なCLスペクトル検出を導入し、時間積算による強度の確保によって加速電圧を下げることで、高空間分解能(~数百nm)の分析を可能にした。そこで、進化したCL分析法を非晶質の珪質プランクトン殻に应用することで、殻に含まれる微量元素の定量が可能になるのではないかと考えた。さらに、珪質プランクトンが生育した海水の組成と得られたCLスペクトルとの対応関係を検証し、過去の環境復元への応用を計画した。

2. 研究の目的

本研究では、CL分析を珪藻殻に初めて应用し、珪藻殻のCLスペクトルに基づく古気候復元の可能性を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

上記の目的のため、

(1)これまでに北西太平洋やオホーツク海で採取された珪藻の殻を用いたCL分析を行い、異なるサイズおよび殻の厚さを持つ珪藻殻からCLスペクトルの採取が可能かを調べる。さらに珪藻の種類や海域毎のCLスペクトルの違いを明らかにする。

(2)様々な微量元素の中から、高栄養塩低クロロフィル(HNLC)海域において基礎生産の制限要因となる鉄(Fe)に特に注目し、異なる溶存鉄濃度に調整した海水中で珪藻を培養し、それぞれの殻のCLスペクトルおよびその違いを調べる。その上で、溶存鉄濃度とCLスペクトルとの関係を明らかにする。

(3)珪藻殻のCL分析が古気候復元にどのように有効かを検討する。

4. 研究成果

(1)珪藻殻を用いたCL分析 異なる種・生育環境におけるCLスペクトルの差異は？

北西太平洋、オホーツク海、ベーリング海のセジメントトラップ試料や海水に含まれる10種以上の珪藻についてCL分析を行い、珪藻殻のサイズや厚さに関わらずCLスペクトルの測定が可能であることを明らかにした。これらの珪藻殻から得られたCLスペクトルは、石英および非晶質オパールを用いた先行研究(Stevens-Kalceff et al., 1997, 2009ほか)からFe³⁺(1.7 eV)、Non-bridging oxygen hole center (1.9 eV)、Self-trapped exciton (2.2 eV)、Self-trapped exciton もしくはTi (2.7eV)、Al³⁺(3eV)に起因すると予想される発光中心を持つことが分かった(図1)。また、海域によってどの発光中心が卓越するのが異なっていることが明らかになった(表1)。

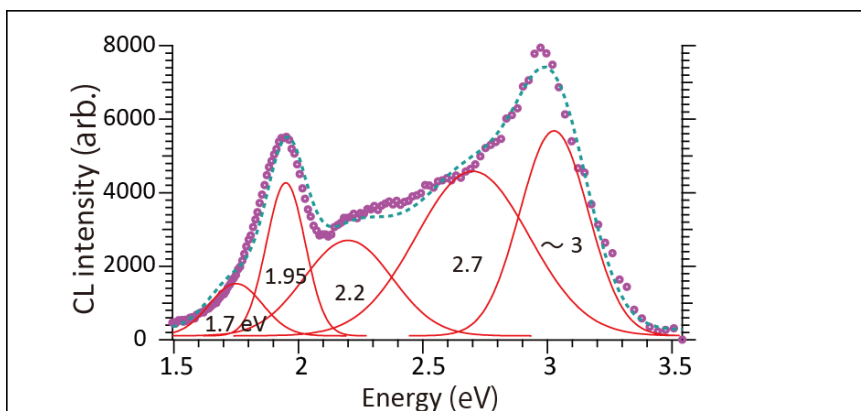


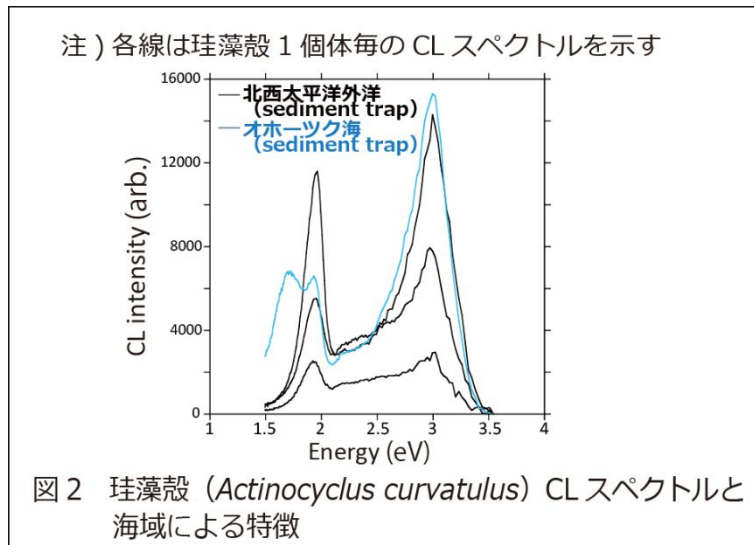
図1 珪藻のCLスペクトル(ピンク点線)と5つの発光中心(赤線:数字は各発光中心のエネルギー中央値)への分離(緑点線は5つの発光中心を合わせたスペクトル)

表1 各海域における珪藻殻 CL スペクトルの特徴

Energy (eV)	1.7	1.95	2.2	2.7	3
発光の原因 (Stevens-Kalceff, 2009)	Substitutional Fe ³⁺ impurity center	Non-bridging oxygen hole center	Self-trapped exciton	Self-trapped exciton or Ti impurity	Al ³⁺ impurity center or imperfection
北西太平洋三重沖 (海水)	▲	×	●	●	▲
オホーツク海 (sediment trap)	▲	▲	▲	▲ ●	● ▲
北西太平洋外洋 40N (sediment trap)	×	▲	▲	▲ ●	● ▲
北西太平洋外洋 50N (sediment trap)	×	▲	▲	▲ ●	● ▲

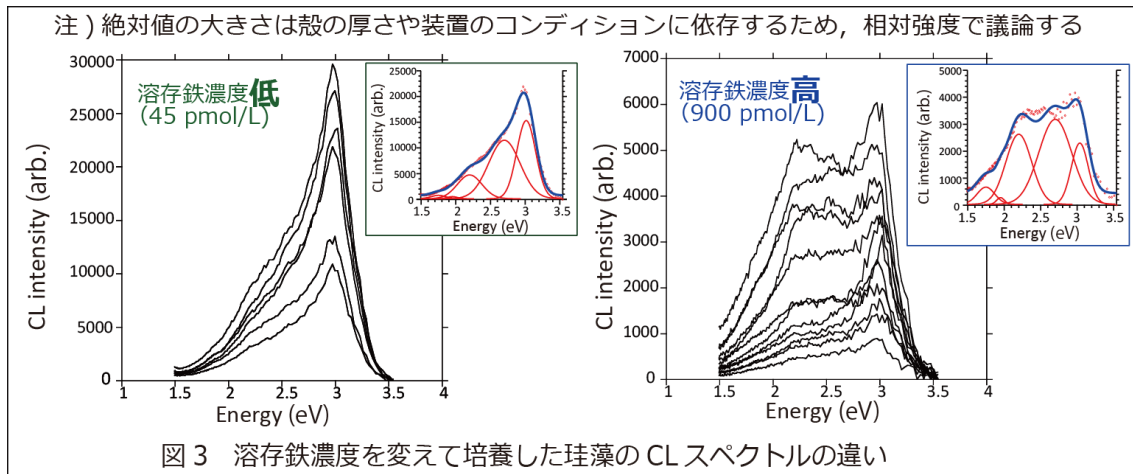
各発光中心の相対強度：● 高い ▲ 低い × 非検出

そこで、これらの海域毎の差が、珪藻の生育環境の違いを反映したものなのか、それとも種の違いを反映したものなのかを明らかにするため、北西太平洋、オホーツク海、ベーリング海にかけて広く生息する珪藻種 *Actinocyclus curvatulus* や *Shionodiscus trifultus* 等のデータを抽出し、同一種であっても生息する海域毎に CL スペクトルの差異があるのか検証した。その結果、同一種でも海域によって CL スペクトルが異なることが分かった (図2)。即ち、珪藻殻の CL スペクトルは種毎に特有のものではなく、生息している海洋の環境に依存していることが明らかになった。



(2) 溶存鉄濃度を変えて培養した珪藻の CL スペクトルの違い

海域毎に異なる CL スペクトルが海洋環境、特に海水中の鉄濃度の違いを反映している可能性を検証するため、海水中の鉄濃度を変えた培養実験を行った：EDTA から乖離する溶存無機態の鉄 (Fe²⁺) の濃度を 5 段階 (45 ~ 900 pmol/L) に調節した海水中で珪藻を培養し、それぞれの珪藻殻の CL 分析を行った。その結果、鉄濃度が高い環境下で培養した珪藻殻の CL スペクトルは、鉄濃度が低い環境下で培養した珪藻殻に比べ Self-trapped exciton (2.2eV) に起因すると報告されている発光の相対強度が大幅に高く、Fe³⁺ (1.7eV) に起因する発光がやや高い傾向が見られた (図3)。一方、その他の発光強度が相対的に低いことが分かった。この結果から、海水中の鉄濃度が珪藻の CL 発光に寄与している可能性が強く示唆される。鉄濃度を直接的に反映することが予想される Fe³⁺ に起因する発光のみならず、Self-trapped exciton に起因する 2.2 eV の発光強度にも違いが得られたことから、生息環境の微量元素量が様々なプロセスを通じて珪藻の殻形成に影響を与えている可能性を示唆する (Nagashima et al., in preparation)。



(3) 珪藻殻のCL分析が古気候復元にどのように有効か？

複数の海域から得られた珪藻殻のCLスペクトルの中で、鉄濃度が高い環境下で培養した珪藻殻のCLスペクトルに類似し、高い2.2 eVピークが見られたのは、西部北太平洋沿岸・三重県沖で採取された海水に含まれる珪藻である(表1)。沿岸域は遠洋域に比べて陸域からの鉄の供給が多いため、この特徴は培養実験の結果をサポートしている。従って、培養実験および実際の海洋で得られた珪藻殻のCL分析の結果からは、海水中の溶存鉄濃度に応じて、生息する珪藻の殻のCL特性が異なる可能性が高いことが示され、過去の栄養塩環境の復元に珪藻殻のCL分析が有効であると考えられる。一方、本研究で得られた知見を海底堆積物に含まれる珪藻化石などに応用し、過去の環境を復元するには、以下の点を更に確認する必要がある。

- ・珪藻殻のCLスペクトルは、堆積後にも保たれるのか？
- ・海水中の微量元素濃度以外の条件、例えば水温は、珪藻殻のCLスペクトルに影響を与えるのか？

今後、西部北太平洋のセジメントトラップ試料と表層堆積物の比較や、新たな培養実験を基にこれらの点の検証を進めた上で、珪藻殻のCLスペクトルを利用した過去の栄養塩環境(特に必須微量元素である鉄の濃度)の復元を試みる。

引用文献

- Nagashima, K. et al., 2017, Composition of Asian dust from cathodoluminescence spectral analysis of single quartz grains, *Geology* 45(10), 879-882.
- Stevens-Kalceff, M.A. et al., 1997, Cathodoluminescence microanalysis of natural hydrated amorphous SiO₂; opal, *Phys Chem Minerals* 24, 131-138.
- Stevens-Kalceff, M.A., 2009, Cathodoluminescence microcharacterization of point defects in α-quartz, *Mineralogical Magazine* 73, 585-605

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 長島佳菜, 鹿山雅裕, 岡崎裕典, 荒木英介
2. 発表標題 石英個別粒子・珪藻殻を用いたカソードルミネッセンス分析による古気候研究
3. 学会等名 2018年度地球環境史学会年会
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	杉江 恒二 (Sugie Koji) (00555261)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球環境部門(地球表層システム研究センター)・研究員 (82706)	

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
---------	---------