

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23681006

研究課題名(和文) レーザー同位体分光による古水温の高精度復元法の開発

研究課題名(英文) Development of proxy for paleotemperature using laser spectroscopy

研究代表者

坂井 三郎 (SAKAI, Saburo)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋・極限環境生物圏領域・技術研究副主任

研究者番号：90359175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,900,000円、(間接経費) 6,270,000円

研究成果の概要(和文)：中赤外・量子カスケードレーザーを用いた分光法による二酸化炭素同位体分子種の高精度検出法の基礎を構築した。本分光計測の利点は、(1)従来の質量分析計におけるイオン化が必要でないため測定ガスが非破壊であること、(2)対象とした吸収波長帯には水の吸収波長帯がなく、炭酸塩とリン酸との反応で発生する水の影響も基本的にはないこと、(3)質量分析計では検出が困難な微量の二酸化炭素同位体分子種の検出が可能なこと、があげられる。これにより、質量分析計による計測法では不可能であった微量の二酸化炭素同位体分子種 (clumped isotope) の高感度検出が可能となり、古気候研究に新たな戦略を提示することができた。

研究成果の概要(英文)：A new mid-infrared laser spectrometer designed to measure the CO<sub>2</sub> isotopologues of carbonates including the doubly substituted CO<sub>2</sub> isotopologue has developed. This instrument has some advantage compared with mass spectrometer: 1) ionization is not needed, 2) no overlap with the absorption area of water, 3) high detection limit (ppt level). This new approach to the analysis of clumped isotopologues in carbonates dramatically expands the areas in which they can be applied.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境変動 酸素同位体 レーザー分光 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、最も重要なパラメータは海洋の「水温」である。海洋は熱容量が大きく、その温度変化は気候システムの中で重要な役割を担っているからである。定量的な数値としての水温変化は、おもに海底堆積物中に化石として保存された炭酸塩鉱物（例えば有孔虫、二枚貝、魚の耳石、サンゴ）の酸素同位体比から求められてきた。とくに原生生物の有孔虫は、海洋表層や海底に広く存在し堆積物中に多産するため、過去の水温を復元する上で重要なツールとして1960年代から多くの研究に用いられてきた。しかし、有孔虫をはじめとする生物源炭酸塩の酸素同位体比は、生息ときに炭酸塩殻を形成するときの「水温」と「海水の酸素同位体比（塩分または氷床量）」の情報がオーバープリントされるため、正確な水温を復元するツールとしての限界が認識されていた。

1990年代にはいると、有孔虫殻に含まれるマグネシウムとカルシウム含有量の比（Mg/Ca）が生息時の水温と高い相関があることが見いだされ、酸素同位体比にかわるMg/Ca古水温計として大きく発展を遂げた。現在の研究では、有孔虫殻のMg/Ca古水温計で水温を導きだし、得られた水温値を別途測定した有孔虫の酸素同位体比から差し引くことで海水の酸素同位体比を分離している。しかしこの方法では、精密な前処理と計元素質量分析計（酸素同位体比）と誘導結合プラズマ質量分析計（Mg/Ca）による測定が必要であることに加え、それぞれの分析行程で誤差が加算されてしまう。さらに「時間の経過とともにMgが方解石格子から溶脱する」という続成作用による本質的な問題を抱えている。

2006年、炭酸塩の酸素同位体比に基づく画期的な古水温復元の方法が公表された（Ghosh et al., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2006）。炭酸塩の酸素同位体比は、リン酸と炭酸塩鉱物の反応により発生した二酸化炭素を磁場型質量分析計によって測定する。Ghoshらは、通常用いる二酸化炭素の同位体 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ （質量数46）と $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ （44）の46/44（以後 $\delta^{18}\text{O}$ ）比に加えて、これらより1/1000の量しかない $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ （47）に着目した。47/44比（以後 $\Delta 47$ ）は理論上、炭酸塩鉱物の生成時の温度だけに支配されるからである。すなわち、 $\Delta 47$ は、海水の酸素同位体

比の影響を受けない絶対古水温計になるのである。ところが、この原理は有孔虫殻をはじめとする生物源炭酸塩を用いた古気候研究の最前線に浸透するには至っていない。その原因は、室内実験において1~50°Cの温度条件で無機沈殿させた炭酸塩の $\Delta 47$ は温度と高い相関を示すが、その変動幅が0.75~0.50‰、つまり0.005‰/1°Cと極めて変動幅が小さく、現状の磁場型質量分析計の精度では $\pm 2^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.02\%$ )の誤差を含み、かつ莫大な試料量(>5mg)が必要であったからである。これは例えば、海底堆積物に含まれる有孔虫殻の酸素同位体比の測定には通常10個体程度（約0.1mg）が用いられるのに対し、500個体(>50倍)以上の試料量であることを意味しており、地球温暖化予測に提供できるような精密かつ100年~1000年スケールの超高時間分解能の古気候研究にとっては致命的である。さらに、Ghoshらが導き出した炭酸塩の $\Delta 47$ と温度の関係は、無機合成させた炭酸塩から得られたものであり、有孔虫殻などの生物源炭酸塩に基づく実験が未だ少ないことも、その大きな原因のひとつであった。

このような背景から、研究代表者は本研究を始めるにあたって、精度の高い $\Delta 47$ 測定の可能性を模索するために、ppt(1兆分の1)レベルの超微量成分が検出可能な赤外レーザー分光法に着目し、事前の基礎実験とシミュレーションを行ってきた。この分光法は、ガス試料を封入した共振器内で赤外線が往復を繰り返すことで光路長を大幅に延長し、気体成分の吸収効果を増幅する吸収分光法で、工学系分野では大気微量成分の現場高感度検出法として急速に発展している。またレーザー技術の急速な発展により、微量の同位体分子種を識別可能な量子カスケードレーザーが市場に現れてきた。これらの技術を応用して、高感度レーザー方式酸素同位体分光法の開発を始めるに至った。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、生物源炭酸塩に保存される酸素同位体から過去の「水温」と「海水の酸素同位体比（塩分あるいは氷床量）」の情報を同時に検出するための高感度レーザー方式同位体分光法を開発することである。本研究の達成は、古気候解析法に新たな戦略を提示するだけでなく、酸素同位体比の超微量分析によるバイオミネラリゼーション研究への応用、地球環境の予測の高度化の推進、さらには可搬型の特性を生かした野外や海

洋調査船上での研究推進などに大きく寄与できると考えられる。

### 3. 研究の方法

二酸化炭素の同位体分子種を高精度かつ実用レベルの試料量で検出する「高感度レーザー分光」と従来の「リン酸-炭酸塩の反応による二酸化炭素精製法」をリンクさせた炭酸塩の高感度レーザー方式酸素同位体分光法を確立するという形で実施した。

市販の装置をベースにレーザー方式同位体分光計の開発を行った(図1, 2)。分光計は、ガス試料を封入した共振器内で赤外線が往復を繰り返すことで、光路長を大幅に延長し、気体成分の吸収効果を増幅する超高感度分光計である。ただし標準装備のレーザーは $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  (47) の最大吸収波長を含まない波長領域なので、新規に質量数44、45、46、47の二酸化炭素が同時検出できる中赤外レーザー(連続量子カスケードレーザー)を導入した。このレーザーはpptレベルの超微量成分の検出に適しており、目的の分子種スペクトルを選択して計測できる。

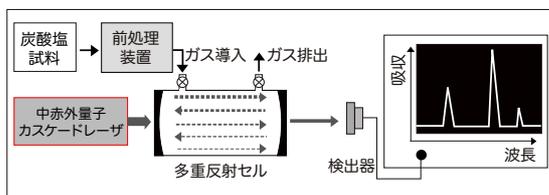


図1. 同位体分光計の模式図。入射するレーザー光が高反射率のミラーで挟まれた多重反射セル内で往復を繰り返し、出てくる光を検出器で検出。多重反射セルは世界最小の仕様。前処理装置で炭酸塩試料とリン酸の反応後に精製したCO<sub>2</sub>ガスは適切な温度・圧力条件でセルに導入する。

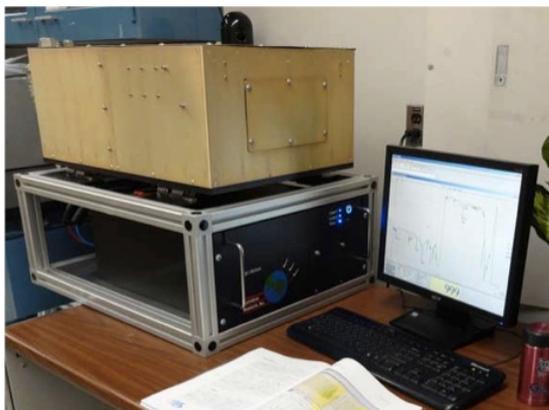


図2. 分光装置の外観

炭酸塩から二酸化炭素ガスを取り出す仕組みとして、従来の質量分析計による計測で用いられてきた、リン酸と炭酸塩試料の反応に

より発生する二酸化炭素を精製して装置に導入する前処理ラインを採用した。事前研究で、分光計測では圧力・温度を一定にすることが精度を確保する条件であることがわかっているので、前処理ライン作成にあたっては、この点を考慮した最適なガス導入法を作成した。

### 4. 研究成果

NBS19 により値付けがなされている炭酸塩試料を用いて種々の計測実験を実施した結果、微量の二酸化炭素同位体分子種である $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  検出において、現段階で必要試料量は質量分析計を用いた Ghosh らの1桁以下、 $\pm 0.1\%$ 以下の精度を得ることに成功した。図3はその吸収スペクトルである。 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  の吸収ピークが明瞭に検出できていることがわかる。これと同時に、同じ吸収波長帯において $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  (質量数44)、 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  (質量数45)、 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  (質量数46) の吸収ピークも検出しており、 $\Delta 47$  の計測はもとより、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$  も同時に計測が可能であることがわかった。

従来の質量分析計に対する利点として、分光計測ではイオン化が必要ではなく、測定ガスが非破壊であることがあげられる。また、対象とした吸収波長帯には水の吸収波長帯がないため、炭酸塩とリン酸との反応で発生する水の影響も基本的にはないことがあげられる。現段階において、シングルモードの連続量子カスケードレーザーを用いた分光計において、上記の二酸化炭素の同位体分子種の高精度計測を可能にしている唯一の装置である。

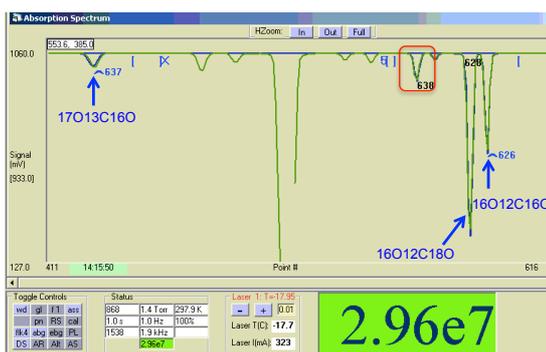


図3. 本装置による吸収スペクトルの例

### 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)

[学会発表] (計1件)

- (1) Sakai, S., Shimono, A., Hikita, T., Mcmanus, J.B., Zahniser, M., Nelson, D., Matsuda, S., Dettman, D.L., CO<sub>2</sub> Isotopologue Measurement of Carbonates by Tunable

Mid-infrared Laser Spectroscopy. The 7<sup>th</sup>  
International Symposium on Isotopomers,  
1<sup>st</sup>-4<sup>th</sup> July, Tolyo, 2014.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂井 三郎 (SAKAI, Saburo)

独立行政法人海洋研究開発機構・

海洋・極限環境生物圏領域・技術研究副主任

研究者番号：90359175