

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654182

研究課題名(和文)二酸化炭素及び酸素の二重置換同位体組成解析法の確立

研究課題名(英文)Development of analytical methods for clumped-isotope of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>

研究代表者

阿部 理 (ABE, Osamu)

名古屋大学・環境学研究科・助教

研究者番号：00293720

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：東京工業大学のDelta XP安定同位体比質量分析計を用いた二酸化炭素の二重置換同位体組成の計測システムを確立した。小磁場型の質量分析計による計測は本研究が初めてであり、大磁場型とほぼ同等の精度を得ることに成功した。

琉球列島与那国島沖で採取した、水温既知の環境下で生育したハマサンゴ骨格の二重置換同位体組成を2年分計測し、水温と非常に高い相関を持つことが明らかになった。酸素分子の二重置換同位体組成を、C-13を含まないグラファイトと酸素分子を燃焼反応によって二酸化炭素へと変換し、この二酸化炭素を計測する方法を確立した。

研究成果の概要(英文)：Analytical system of clumped isotopes in CO<sub>2</sub> was first established with a small-sector isotope ratio mass spectrometer. The internal precision of the single gas D47 measurements was obtained as 0.02 permil for the routine analytical condition, which are comparable with that obtained using a MAT253 mass spectrometer.

Temporal variation of clumped isotopes in Porites coral skeleton, which was collected at Yonaguni Island, southwestern Japan, was determined. The D47 time-series result shows a good agreement with observed temperature variation.

Analytical method of clumped isotopes in O<sub>2</sub> was established, based on the CO<sub>2</sub> analysis which is generated from O<sub>2</sub> and C-13 free graphite.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：安定同位体 二重置換同位体組成 clumped-isotope サンゴ骨格

## 1. 研究開始当初の背景

安定同位体地球化学は地球の構造や歴史を知る上で大きな役割を担ってきたが、これまでの同位体比計測は、たとえば二酸化炭素の場合、 $^{13}\text{C}$  または  $^{18}\text{O}$  がそれぞれ  $^{12}\text{C}$  または  $^{16}\text{O}$  と置換された、単置換同位体分子に限定されてきた。一方自然界には  $^{13}\text{C}$  および  $^{18}\text{O}$  の両方によって置換された同位体分子も存在しているものの、技術的制約からこれまで計測されることはなかった。この二重置換同位体分子が初めて計測されたのは 21 世紀に入ってからであり、非常に新しい分野である。

炭酸塩から作成する二酸化炭素の二重置換同位体組成( $\Delta_{47}$ )を計測すると、炭酸塩が形成された時の水温を復元することが可能である。他の古水温復元指標として代表的な  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比( $\delta^{18}\text{O}$ )と比較すると、後者が水の  $\delta^{18}\text{O}$  変化の影響を受けるのに対し、 $\Delta_{47}$  は一意に水温のみで決定される。この特徴により、水の  $\delta^{18}\text{O}$  を予測・仮定できない陸成・淡水成炭酸塩試料や地質年代試料等を用いた古温度復元の研究上、これまでにない強力なツールとなると期待されているが先行する理論に比べ、実際の水温と  $\Delta_{47}$  の関係式は十分に整備されたとはいえない。

以上の背景を受け、2010、2011 年に国際ワークショップが開催され、特に上記課題が活発に議論された。申請者らも日本からの唯一の参加者として得られた成果(標準試料及びサンゴ骨格の測定結果)の報告を行った。

## 2. 研究の目的

本研究では水温既知の環境下で成長したサンゴ年輪骨格の  $\Delta_{47}$  の計測を行い、水温と  $\Delta_{47}$  の正確な関係式を構築する。また、成長速度の異なるサンゴ試料の  $\Delta_{47}$  の計測を行い、可能性が指摘されている動的同位体効果による影響の有無について明らかにする。

また、新たに酸素分子の二重置換同位体組成( $\Delta_{35} \cdot \Delta_{36}$ )について、申請者らが開発した酸素の単離法と、 $^{13}\text{C}$  を含まない炭素を用いた燃焼法による分析法を比較検討する。また培養実験で得られる光合成由来の酸素と大気酸素の  $\Delta_{35}$ 、 $\Delta_{36}$  を計測し、全球規模の酸素の生産・消費過程について新たな知見を与える。

## 3. 研究の方法

本研究で実施する同位体計測はすべて東京工業大学にて行う。平成 24 年度はサンゴ骨格炭酸塩の  $\Delta_{47}$  を分析し、水温と  $\Delta_{47}$  の正確な関係式を構築するとともに動的同位体効果を影響の有無を調べる。また、標準物質の研究室間相互検定と、二酸化炭素—水平衡法による様々な温度での  $\Delta_{47}$  計測によって、測定値のキャリブレーション法を確立する。また、酸素の  $\Delta_{36}$ 、 $\Delta_{35}$  分析の最適な手法を検討・開発する。

平成 25 年度は二酸化炭素については引き続きキャリブレーション法の検討を行う。酸素については大気酸素の正確な値の決定を

行うとともに、温度を変えた植物プランクトンの培養実験を実施し、光合成由来酸素の  $\Delta_{36} \cdot \Delta_{35}$  の温度依存性を明らかにし、消費時の同位体分別の大きさを調べる。さらにこれらを組み合わせることで大気酸素の  $\Delta_{36} \cdot \Delta_{35}$  における質量非依存同位体分別の効果を定量的に評価する。

## 4. 研究成果

(1) Delta XP による二酸化炭素の二重置換同位体組成の計測システムの確立

東京工業大学の Delta XP 安定同位体比質量分析計を用いた二酸化炭素の二重置換同位体組成の計測システムを確立した。先行研究を行っているすべての研究室では MAT253 型の同位体比質量分析計を用いて計測されており、より小型の Delta XP 型で実施した例はなく、本研究が初めての成功例となった。計測精度に関しては、MAT253 型とほぼ同等の数値を得ることができた。また、MAT253 型で必ずみられる、イオン分子計測の非線形性については Delta XP では認められず、生データの補正を必要としない利点があることがわかった。

(2) 与那国島ハマサンゴ骨格炭酸塩の二重置換同位体組成の計測

2001 年に琉球列島与那国島沖で採取した、水温既知の環境下で生育した造礁サンゴ(ハマサンゴ)骨格の二重置換同位体組成( $\Delta_{47}$ ,  $\Delta_{48}$ ,  $\Delta_{49}$ )を 2 年分計測した。生育水温と  $\Delta_{47}$  の直線回帰の相関係数は -0.86 と非常に高い結果となり、サンゴ骨格の  $\Delta_{47}$  が水温復元に十分実用的であることを示すことがわかった。一方で、直線回帰の傾きは先行研究に比べて約 3 倍大きくなった。原因として、動的同位体効果の影響が考えられる。

(3) 西南日本に分布するキクメイシ骨格炭酸塩の二重置換同位体組成の計測

長崎県壱岐から沖縄県石垣島にかけての 5 地点で採取したキクメイシ属のサンゴ骨格の、各 5 年分を均質化した試料の二重置換同位体組成結果と、各地点の 5 年平均水温を比較したところ、与那国島ハマサンゴの時系列結果とは異なり、先行研究とほぼ同様の傾きを示した。

サンゴ骨格に関して今後は、2014 年 2 月にパラオ国際サンゴ礁センターから供与された、パラオサンゴ礁において生息した様々な種類のサンゴ骨格を分析することにより、水温の年較差が小さいパラオ海域における二重置換同位体組成から復元した水温が、様々な成長速度を持つサンゴ試料によりどのように変化するかを明らかにし、同位的同位体効果の評価を行う。

(4) 合成炭酸カルシウムの二重置換同位体組成の計測

温度制御下で合成した方解石の二重置換

同位体組成を計測し、Dennis et al. (2011) によって提唱された calibration line とよく一致した結果を得ることができた。

#### (5) 酸素分子の二重置換同位体組成の計測法の開発

C-13 を含まないグラファイトとの燃焼反応により酸素を二酸化炭素へと変換し、この二酸化炭素の二重置換同位体組成を測定することにより、酸素の二重置換同位体組成を測定する方法を確立した。今後は、2014年に西部北太平洋において採取した海水中の溶解酸素の二重置換同位体組成を計測することにより、地球規模における酸素循環過程の評価を行う。

#### 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5件)

A. Gilbert, K. Yamada, N. Yoshida, Accurate method for the determination of intramolecular C-13 isotope composition of ethanol from aqueous solutions, *Analytical Chemistry*, 査読有, 85, 2013, 6566-6570, DOI: 10.1021/ac401021p

A. Gilbert, K. Yamada, N. Yoshida, Exploration of intramolecular C-13 isotope distribution in long chain n-alkanes (C-11-C-31) using isotopic C-13 NMR, *Organic Geochemistry*, 査読有, 62, 2013, 56-61, 10.1016/j.orggeochem.2013.07.004

H. Takayanagi, R. Asami, O. Abe, T. Miyajima, H. Kitagawa, K. Sasaki, Y. Iryu, Intraspecific variations in carbon- and oxygen-isotope compositions of a brachiopod *Basiliola lucida* collected off Okinawa-jima, southwestern Japan, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有, 115, 2013, 115-136. 10.5194/bg-9-2921-2012

N. Yoshida, M. Vasilev, P. Ghosh, O. Abe, K. Yamada, M. Morimoto, Precision and long-term stability of clumped isotope analysis of CO<sub>2</sub> using a small sector isotope ratio mass spectrometer, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 査読有, 27, 2013, 207-215. 10.1002/rcm.6431

J. Kaiser and O. Abe, Reply to Nicholson's comment on "Consistent calculation of aquatic gross production from oxygen triple isotope measurements" by Kaiser (2011), *Biogeosciences*, 査読有, 9, 2012, 2921-2933, 10.5194/bg-9-2921-2012

#### [学会発表](計5件)

O. Abe, Reconstruction of 9c-12c marine environment using long-lived fossil coral proxies, International Joint Workshop on coral reef environmental earth sciences, 2014年3月26日, Hokkaido University

O. Abe, Vertical distribution of triple isotopic composition of dissolved O<sub>2</sub> in the northwestern Pacific, EGU General Assembly 2013, 2013年4月11日, Vienna, Austria

阿部 理, 南西諸島石垣島の化石サンゴ長尺試料の骨格酸素同位体比、日本海洋学会2013年春季大会、2013年3月23日、東京海洋大学

阿部 理, 炭酸塩の炭素・酸素二重置換同位体分子研究の現状と課題～原子比から分子比へ～、日本地球化学会年会、2012年9月13日、九州大学

阿部 理, 代替水温指標としての炭酸塩の炭素・酸素二重置換同位体組成、日本古生物学会2012年年会、2012年6月29日、名古屋大学

#### [図書](計0件)

#### [産業財産権] 出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

#### 取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

#### [その他] ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

阿部 理 (ABE, Osamu)

名古屋大学・大学院環境学研究科・助教  
研究者番号：00293720

(2)研究分担者

山田 桂太 (YAMADA, Keita)  
東京工業大学・総合理工学研究科・准教授  
研究者番号： 70323780

(3)連携研究者

吉田 尚弘 (YOSHIDA, Naohiro)  
東京工業大学・総合理工学研究科・教授  
研究者番号： 60174942

森本 真紀 (MORIMOTO, Maki)  
名古屋大学・大学院環境学研究科・研究員  
研究者番号： 30377999