

微量生物源オパール¹の酸素同位体比測定法の開発 新しい珪質プランクトン古海洋指標の開拓をめざして

A new method for oxygen isotope analysis of microgram quantities of biogenic opal

井尻 暁^{1*}, 岡崎 裕典¹, 山根 雅子², 坂本 竜彦¹, 原田 尚美¹

Akira Ijiri^{1*}, Yusuke Okazaki¹, Masako Yamane², Tatsuhiko Sakamoto¹, Naomi Harada¹

¹独立行政法人海洋研究開発機構, ²東京大学大学院理学研究科

¹JAMSTEC, ²University of Tokyo

1.はじめに

炭酸カルシウムで構成される有孔虫殻の酸素同位体比は、海水の温度と酸素同位体比を反映することから最も重要かつ定量的な基礎データとして古海洋環境復元に大きく貢献してきた。しかしながら、炭酸カルシウムは極域などの高緯度海域や炭酸塩補償深度以深の深海底には堆積しないため、これらの海域では酸素同位体比のデータを得ることが出来ない。一方、放散虫や珪藻の殻を構成する生物源オパールは、炭酸塩補償深度以深の深海底（水深4000m）にも保存されており、もしこの同位体比を測定できれば、これまで有孔虫の残っている海域でしか得られなかった海水の温度、酸素同位体比の指標を得ることができ、古海洋環境復元研究の大きなブレイクスルーになると期待できる。

この着想自体は以前からあり、1970年代には珪藻殻の酸素同位体比が海水の酸素同位体比と温度を反映していることが確かめられ少しずつ実用化が試みられてきた。しかし下記の通り大きく3点の分析上の問題があり、普及には至っていない：(1) 従来の分析手法で生物源オパールの分解に用いられている五フッ化臭素は、反応性が高く取り扱いが非常に危険である、(2) 生物源オパール(SiO₂·nH₂O)中の水和水の酸素がシリカ(SiO₂)の酸素同位体比の測定の際に混合し測定値が真値からずれる、(3) 珪質プランクトンは有孔虫と比べて小さく殻も薄いので分析のために大量の試料が必要となる（このためこれまでバルクの珪藻試料しか分析例がない）。

今回、これらの問題点を全て解決すべく、高周波誘導加熱炭素還元法(Lucke et al. 2005)と連続フロー型質量分析法を組み合わせ、微量生物源オパール¹の酸素同位体比測定法を開発したので報告する。

2.分析手順

①ガス不透過のグラッシーカーボン製反応チャンバー内に試料とグラッシーカーボン粉末を導入、②真空下(<10⁻⁴ torr)で高周波誘導加熱により5分間で1100℃まで昇温。この際、試料中の有機物などを燃焼し生成した気体を排気する。③1100℃で10分間加熱。この間に水和水を除去する。④バルブを閉じ閉鎖系にした状態で1600℃まで昇温、4分30秒間加熱。生物源オパールをグラッシーカーボンで還元し一酸化炭素ガスを生成。⑤加熱終了後、液体窒素で冷却したモレキュラーシーブ充填トラップに生成したガスを捕集。⑥捕集したガスをガスクロマトグラフィーで窒素と一酸化炭素に分離し、連続フロー型質量分析計に導入し、一酸化炭素の酸素同位体比の測定を行う。

3.結果

高周波誘導加熱による段階加熱により、酸素のコンタミ源となる有機物や、水和水を除去する

ことができるため、試料の前処理が必要ない。本測定法では最小で50 μ gの生物源オパールの酸素同位体比測定が可能で、測定精度は1 σ で0.2%以下であった。また一試料あたりの測定時間は50分であり、従来法の半分近くまで所要時間を減らすことができ、古海洋研究に必要な多数の試料を短時間で測定することが可能である。

本測定法を用いて、これまで測定が不可能だった放散虫の種別の酸素同位体比の測定に世界で初めて成功したのでこの結果についても報告する予定である。

キーワード:生物源オパール,酸素同位体比,高感度分析,新しい古海洋指標,放散虫

Keywords: biogenic opal, oxygen isotope, high sensitivity analysis, new paleothermometer, radiolaria