

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月2日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740342

研究課題名（和文） 非生物反応における硫黄安定同位体分別と質量依存性的実験的・理論的研究

研究課題名（英文） Theoretical and experimental studies on fractionations of sulfur isotopes and their mass dependency during abiotic reactions

研究代表者

大竹 翼（OTAKE TSUBASA）

独立行政法人産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・産総研特別研究員

研究者番号：80544105

研究成果の概要（和文）：第一原理計算の結果、核の大きさによる同位体効果では硫黄の特異な同位体分別は起こらない事が明らかになった一方、様々な表面反応では特異な同位体効果が起きうる事が明らかになった。非生物反応の非平衡反応では、平衡時の質量依存則に従う可能性がある事が示された。また、高温高圧実験の結果、有機物の無機硫酸還元反応によって硫化鉄の生成に成功した。

研究成果の概要（英文）：Results of a series of theoretical investigations showed that nuclear field shift effect will not produce anomalous fractionations of sulfur isotopes while various surface reaction may produce anomalous fractionation of sulfur isotopes. On the other hand, kinetic isotope effect during abiotic reactions may not deviate from the mass-dependent relationships predicted on equilibrium isotope exchange reactions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：元素分別濃集過程

1. 研究開始当初の背景

硫化鉱物及び硫酸塩鉱物中の硫黄の安定同位体比は、生物活動や熱水中での酸化還元を伴う化学反応などによって大きく変動することが知られている。これまでの研究の多くは、存在度の高い質量数 32 (^{32}S), 34 (^{34}S) の比によって議論されており、存在度の低い質量数 33 (^{33}S), 36 (^{36}S) はほとんど用い

られてこなかった。近年、 ^{33}S と ^{36}S を含む全ての硫黄同位体比の測定が堆積岩中の硫化鉱物・硫酸塩鉱物分析に幅広く適用され、同位体の異常組成が見いだされてきている。これまでの研究において申請者は、第一原理計算を用いて、平衡時における無機反応中の硫黄同位体の挙動を調べてきた (Otake *et al.*, Chem. Geol., 2008)。その結果から、平衡

同位体分別における質量依存性分別の“ずれ”は、生物活動による“ずれ”と比較すると小さく、無機反応が平衡に達している場合には生物活動と判別できる可能性が高いことを示した。しかしながら、自然界でおきる無機化学反応は、堆積物の続成作用や低温熱水での酸化還元反応など、多くの場合が非平衡反応である。ところが、非平衡無機反応における全ての硫黄安定同位体 (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) の挙動は依然よく分かっておらず、無機反応と生物反応を完全に区別するには至っていない。

2. 研究の目的

本研究課題では、実験的手法及び理論計算を用いて、 ^{33}S と ^{36}S の異常組成を持つ化合物が生物を介した反応と無機反応のいずれによって生成したか判別できるのかを検証する。

3. 研究の方法

硫酸イオン (SO_4^{2-}) は、自然界において硫黄を含む重要な化学種であり、海中では塩化物イオンの次に多く含まれる陰イオンである。硫酸イオンは、無機的もしくは生物活動によって硫化水素に還元され、堆積物や石油中、海底熱水鉱床などに固定される。したがって、硫酸イオンの還元反応は地球上の硫黄の循環を考える上で最も重要な反応の一つと言える。従って本研究課題では、硫酸イオンの還元反応を考えた。

(1) 理論計算

Gaussian®プログラムを用いた第一原理計算によって、核付近の電子密度を計算し、① 核の大きさによる硫黄の同位体効果を評価した。また、同様に第一原理計算によって、② 硫酸還元時の動的同位体効果および表面反応における③ 平衡時の硫黄の同位体効果も求めた。理論計算は、比較的lowレベルの理論である Hartree-Fock 法と、より高レベルの Moller-Plesset 摂動論や密度汎数理論を用いて、比較を行った。

(2) 高温高圧実験

オートクレーブおよびピストンシリンダーを用いて、有機物による硫酸還元実験を行い、硫化物を生成させ、その時の同位体効果を調べる。出発物質として、硫酸ナトリウム水合物と反応性の高いアミノ酸の混合物を使用し、高温高圧状態で実験を行った。また、生成する硫化水素を固体物として回収するために、鉄水酸化物も入れて、硫化水素と反応する事で硫化物を生成させた。

4. 研究成果

(1) 理論計算

^{33}S と ^{36}S を含む全ての硫黄の同位体効果に関して、本研究費によって購入したコンピューターおよびソフトウェアを使用し、① 核の大きさの違いによる同位体効果および② 硫酸イオンの水素分子による還元反応時の同位体効果について第一原理計算を行った。

まず、①に関しては、このような同位体効果を計算するために、さまざまな硫黄種について核上における電子密度を計算した。核の大きさを考慮しない場合とした場合のポテンシャルの差は、

$$\Delta E = \rho_{elec}(0)4\pi \int_0^{r_0} [V(r) - V_{coul}(r)]r^2 dr$$

で表される。ここで、 $\rho_{elec}(r)$ は中心から r の距離での全電子密度である。また、同位体置換によるポテンシャルの差は、

$$\delta\Delta E = a \cdot \Delta\rho_{elec}(0) \cdot \delta r_0^2$$

である。ここで、 a は定数、 δr_0 は同位体間における核の大きさの差であり、硫黄の場合には $r_0^{32} = 3.248 \times 10^{-15} \text{ m}$, $r_0^{34} = 3.281 \times 10^{-15} \text{ m}$ である。

計算の結果、 H_2S における $\rho_{elec}(0)$ は、2504.156 electrons/bohr³, SO_2 における $\rho_{elec}(0)$ は、2504.876 electrons/bohr³ であった。この計算結果は、Hartree-Fock 法によるものだが、Moller-Plesset 摂動論や密度汎数理論の結果もほとんど変わらなかった。

その結果、硫黄については核の大きさによる同位体効果は非常に小さいという事 ($\delta^{34}\text{S}$ 値で 0.05%以下) が明らかになった。また、本研究では、硫黄種が鉱物表面に吸着したことを想定し、鉱物表面の電荷が核の大きさによる同位体効果に与える影響も計算したが、これらの影響を考慮しても同位体効果や質量依存性には大きな影響がないことを明らかにした。

次に、②に関しては、古典的遷移状態理論を用いて動的同位体効果と質量依存性を計算した (Fig.1) が、平衡時に得られる質量依存性とほとんど違いがみられなかった。

これらの研究結果は、先行研究で得られた結果とは大きく異なる (Fig.2)。その理由として、古典的遷移状態理論では考慮に入っていないトンネル効果や透過係数が、質量依存性に影響を与えているためだと考えられる。また、理論レベルによる違いも見られたため、活性化エネルギーの計算には、高レベルの理論を用いる必要があることも分かった。

最後に③に関しては、硫化水素ガスと鉄酸化物表面の吸着反応によって同位体効果が起きるかどうかを検証した。その結果、硫化水素ガスと鉄酸化物の表面に吸着し平衡に達しているとき、質量依存性を大きく逸脱する特異な同位体効果が起きうる事が明

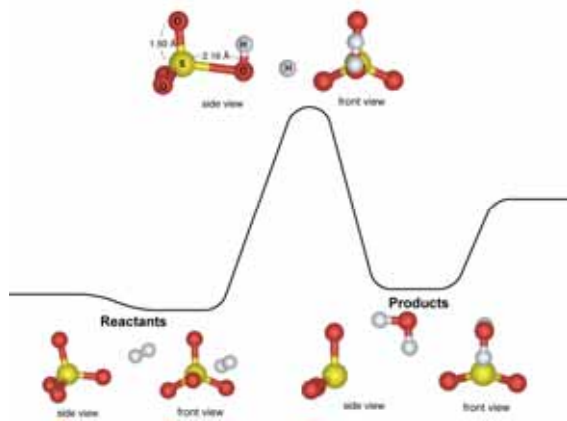


Fig.1 Reaction pathway obtained using transition state theory for sulfate reduction.

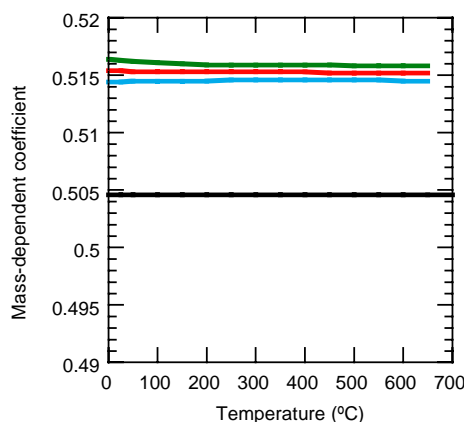


Fig. 2 Mass-dependent relationships (δ^{30} values) calculated using various ab initio methods in this study (colored lines), compared with a previous study (black line).

らかになった。これは、以前 Lasaga et al. (2007, Earth Planet. Sci. Lett.)で行われた二酸化硫黄ガスと有機物表面での同位体効果の理論計算と同様の結果であり、今回の計算結果によって、様々なガス（もしくは溶存種）-固体表面の反応が質量依存性に従わない特異な同位体効果を起こし得る事が明らかになった。

(2) 高温高压実験

理論計算の結果を実験的に検証するために、東北大学のオートクレーブおよびピストンシリンダーに本研究費により改良を加えた。ピストンシリンダーは一般にマグマ生成などの比較的高圧（約 1GPa）での環境を模擬するために用いられるが、続成作用（<400MPa）を模擬したより低圧での実験を行うために、方解石-霞石の相転移を用いた新たな圧力キャリブレーション法を用いた。

実験の結果、鉄酸化物と硫酸ナトリウムを混合し、高温高压にする事によって鉄硫化

物が生成する事を明らかにした。今後、これらの生成物の同位体比を測定する事によって同位体効果について検討することができる。

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3件）

- ① 大竹翼, 渡辺由美子, 硫黄同位体から読み取る太古代地球の表層環境：現状とその問題点. 地球化学, Vol. 45, pp.251-264 (査読有), <http://ci.nii.ac.jp/naid/110008913807>.
- ② Otake, T., Taniguchi, T., Furukawa, Y., Kawamura, F., Nakazawa, H., and Kakegawa, T. Stability of amino acids and their oligomerization under high-pressure conditions: implications for prebiotic chemistry. 2011, Astrobiology, vol. 11, pp. 799-813 (査読有), DOI:10.1089/ast.2011.0637.
- ③ Otake, T., Wesolowski, D.J., Anovitz, L.M., Allard, L.F., and Ohmoto, H., Mechanisms of iron oxide transformations in hydrothermal systems. 2010, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 74, pp. 6141-6156 (査読有) DOI:10.1016/j.gca.2010.07.024.

〔学会発表〕（計 18 件）

- ① 遠藤美里, 山田亮一, 大竹翼, 掛川武, 秋田県北鹿地域に産する泥岩 (15-10Ma) 中の黄鉄鉱の産状から推定される古日本海低層環境変動. 日本地球化学会年会, 2011年9月14日, 札幌.
- ② 大竹翼, 谷口尚, 古川善博, 中沢弘基, 掛川武, 高温高压条件下における固体アミノ酸の安定性と重合反応. 日本地球化学会年会, 2011年9月14日, 札幌.
- ③ 古川善博, 大竹翼, 中沢弘基, 掛川武, バリン重合反応に対する圧力の影響. 日本地球化学会年会, 2011年9月14日, 札幌.
- ④ 坂本祐樹, 掛川武, 大竹翼, 南アフリカ・バーバトン地域の 32 億年前砕屑性及び化学性堆積岩にみられる磁鉄鉱とクロム鉄鉱の起源. 日本地球化学会年会, 2011年9月14日, 札幌.
- ⑤ Otake, T., Sakamoto, Y., and Kakegawa, T., Origins of chromite found in chemical and clastic sedimentary rocks of the 3.2 Ga Moodies Group, South Africa. Goldschmidt Conference 2011, August 16, 2011, Prague, Czech Republic.
- ⑥ Otake, T., Taniguchi, T., Furukawa, Y., Nakazawa, H., and Kakegawa, T., Stability of

- amino acids and their oligomerization under high pressure conditions. ISSOL and Bioastronomy Joint International Conference, July 5, 2011, Montpellier, France.
- ⑦ Furukawa, Y., Ishiguro, T., Otake, T., Nakazawa, H., and Kakegawa, T., Oligomerization of valine under high temperature and high pressure conditions. ISSOL and Bioastronomy Joint International Conference, July 5, 2011, Montpellier, France.
- ⑧ 長谷川樹, 山田亮一, 大竹翼, 掛川武, 秋田県西観音堂黒鉄堆積物中に産する球状黄鉄鉱の鉱物学的, 地球化学的研究. 2011年度資源地質学会年会, 2011年6月23日, 東京.
- ⑨ 堀内真愛, 古川善博, 大竹翼, 掛川武, 初期地球環境下ホルモース反応実験と中間生成物および糖の液体クロマトグラフ質量分析計による分析計の開発. 地球惑星科学連合2011年大会, 2011年5月23日, 千葉.
- ⑩ 坂本祐樹, 大竹翼, 掛川武, 32億年前に存在した酸化的な海洋表層環境の痕跡. 地球惑星科学連合2011年大会, 2011年5月23日, 千葉.
- ⑪ 遠藤美里, 山田亮一, 大竹翼, 掛川武, 秋田県北鹿地域に産する泥岩(15-10Ma)中の黄鉄鉱の産状と推定される堆積環境変動との関係. 地球惑星科学連合2011年大会, 2011年5月24日, 千葉.
- ⑫ 長谷川樹, 山田亮一, 大竹翼, 掛川武, 秋田県西観音堂黒鉄堆積物中に産する球状黄鉄鉱の鉱物学的, 地球化学的研究. 地球惑星科学連合2011年大会, 2011年5月24日, 千葉.
- ⑬ Furukawa, Y., Ishiguro, T., Otake, T., Nakazawa, H., and Kakegawa, T., Valine peptide formation under high temperature and high pressure conditions. 地球惑星科学連合2011年大会, 2011年5月23日, 千葉.
- ⑭ Otake, T., Wesolowski, D.J., Anovitz, L. M., Allard, L. F., and Ohmoto, H., Mechanisms of iron oxide transformations in hydrothermal systems. 地球惑星科学連合2011年大会, 2011年5月23日, 千葉.
- ⑮ 大竹翼, 谷口尚, 古川善博, 中沢弘基, 掛川武, 初期地球における海洋堆積物中でのアミノ酸の安定性と重合反応, 第51回高圧討論会, 2010年10月20日, 仙台
- ⑯ 大竹翼, 平衡及び非平衡反応における硫黄の同位体効果と質量依存性の理論的研究. 地球化学会第57回大会, 2010年9月9日, 熊谷
- ⑰ 高橋拓人, 大竹翼, 古川善博, 掛川武, 海洋堆積物の続成環境模擬実験における混合アミノ酸の重合と安定性. 地球化学会第57回大会, 2010年9月8日, 熊谷
- ⑱ Otake, T., Taniguchi, T., Furukawa, Y., Nakazawa, H., and Kakegawa, T. Stability of amino acids and their oligomerization under high-pressure conditions: implications for prebiotic chemistry. Goldschmidt Conference 2010, June 17, 2010, Knoxville, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大竹 翼 (OTAKE TSUBASA)

独立行政法人産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・産総研特別研究員

研究者番号: 80544105