

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20340157

研究課題名（和文） 光反応によるイオウ化合物の質量非依存同位体分別に関わる
基礎過程の解明研究課題名（英文） Studies on fundamental processes on mass-independent isotope
fractionation of sulfur compounds in photochemical reactions

研究代表者

奈良岡 浩 (NARAOKA HIROSHI)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：20198386

研究成果の概要（和文）：

二酸化イオウ(SO₂)の紫外線分解と質量非依存同位体分別の関係を調べるために、イオウの同位体置換アイソトポログ(³²SO₂, ³³SO₂, ³⁴SO₂, ³⁶SO₂)の紫外吸収スペクトルを、183～330nm 領域で、高分解能測定(0.1nm 幅で 0.05nm 毎)を行った。4つのアイソトポログ間の吸収断面積は 183～230nm 領域で大きく異なり、SO₂の 193nm レーザーによる紫外線分解実験の同位体分別と定量的に比較を行い、速度論的同位体効果で実験値が説明できることを示した。さらに酸素同位体置換アイソトポログ(³²S¹⁶O¹⁸O, ³²S¹⁸O₂; ³⁴S¹⁶O¹⁸O, ³⁴S¹⁸O₂)の吸収断面積も見積もった。

研究成果の概要（英文）：

To investigate the interaction between UV photolysis of SO₂ and mass-independent isotope fractionation of sulfur (MIF-S) signatures, absorption cross sections of all S-substituted SO₂ isotopologues (³²SO₂, ³³SO₂, ³⁴SO₂, and ³⁶SO₂) were determined between 183 and 330 nm in every 0.05 nm using a double-beam spectrometer. The cross sections of SO₂ are very different for the four isotopologues from 183 to 230 nm. The MIF-S signature of SO₂ by irradiation using a 193 nm ArF laser is well explained by different photolysis rate of SO₂ using a kinetic model depending on cross section of each isotopologue. Absorption cross sections of O-substituted SO₂ isotopologues (³²S¹⁶O¹⁸O, ³²S¹⁸O₂; ³⁴S¹⁶O¹⁸O, ³⁴S¹⁸O₂) were also estimated to clarify oxygen isotope variations associated with SO₂ photolysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：有機宇宙地球化学

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：イオウ同位体、質量非依存同位体分別、光化学反応、紫外吸収スペクトル、始生代堆積岩、大気進化

1. 研究開始当初の背景

地球の大気に遊離酸素(O₂)が富むようになった時期を推定する一つの重要な手段として、イオウの質量に依存しない同位体分別(質量非依存同位体分別, Mass-independent isotope fractionation of sulfur, MIF-S)が最近盛んに研究されている。³²S, ³³S, ³⁴S, ³⁶Sの4つの安定同位体を持つイオウは通常の化学反応では、質量に依存した同位体分別(質量依存同位体分別, Mass-dependent isotope fractionation of sulfur, MDF-S)をすることが知られており、デルタ表記 [$\delta^{3\#S} = \{(\frac{3\#S}{32S})_{\text{試料}} / (\frac{3\#S}{32S})_{\text{標準}} - 1\} \times 1000(\text{‰})$]された、それぞれのイオウの安定同位体比 $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$ は $\delta^{33}\text{S} = 0.515 \delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S} = 1.918 \delta^{34}\text{S}$ の直線的関係を満たす。これらの直線関係からの偏位 $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 0.515 \delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1.918 \delta^{34}\text{S}$ として定義された $\Delta^{33}\text{S}$ が $\pm 0.2\text{‰}$, $\Delta^{36}\text{S}$ が $\pm 0.5\text{‰}$ 以上の値を持つとき、一般的にMIF-Sとみなされる。

約24億年以前の堆積岩中の硫化物などに $-2 \sim +8\text{‰}$ の大きな $\Delta^{33}\text{S}$ 値が発見され(Farquhar et al., 2000; Ono et al., 2003など)、それ以降の堆積岩には大きな $\Delta^{33}\text{S}$ 値が見出されないことから(Bekker et al., 2004; Papineau et al., 2007など)、当時の大気中のSO₂が無酸素下で光分解され、大きなMIF-Sが生じたと解釈された。なぜなら、現在までに大きなMIF-Sは実験室内での185nmや193nmなどの紫外線(UV)照射によって得られており、当時の大気が遊離酸素を含んでいないため、これらの短波長UVが地表付近に到達して、SO₂がUV照射で分解したと考えられたからである(Farquhar et al., 2001)。最近ではSO₂のUV照射で生成した正の $\Delta^{33}\text{S}$ 値を持った分子状イオウ(S⁰)がイオウ還元細菌によって硫化物を生成したとする始生代における新しい生物活動の探索にも研究が広がっている(Phillippot et al., 2007)。

しかしながら、このMIF-Sと始生代の地球組成との関係には、まだ不明な点が多い。現在の成層圏由来と考えられる硫酸塩には $\Delta^{33}\text{S} = -1 \sim +1\text{‰}$ の小さなMIF-Sが観測され(Savarino et al., 2003; Baroni et al., 2007)、約29~28億年前の堆積岩中にはMIF-Sが見出されない(Ohmoto et al., 2006a)、また、申請者らが研究した大きなMIF-S($\Delta^{33}\text{S} = -2 \sim +8\text{‰}$)を持つ約25億年前の西オーストラリアHamersley地域のMount McRae頁岩では、厚さ約25m層順の中で、 $\Delta^{33}\text{S}$ の変動は $\Delta^{33}\text{S}$ が大きくイオウ含有量が低いものと $\Delta^{33}\text{S}$ が小さくイオウ含有量が高いものの2成分の混合で説明され、さらにRb/K比など熱水作用で変化する金属元素存在度と非常に良い相関を持つ(Ohmoto et al., 2006b)。また、例

外的に高いイオウ含有量で大きな $\Delta^{33}\text{S}$ の高い試料のZn, Ni含有量が高く、 $\Delta^{33}\text{S}$ の分布には熱水作用が関わっている可能性もある。

また、現在のところUV照射によるイオウの同位体分別機構が全く不明である。実験室内におけるUV照射では一般的に $< \sim 220\text{nm}$ ではMIF-Sが生じ、 $> \sim 220\text{nm}$ ではMIF-Sは見出されないとされているが、実際には低圧水銀灯の輝線(184.9nm)やArFレーザー(193.3nm)などの単色光のUV照射によってのみ大きなMIF-Sが発見されており、紫外線の波長に依存して、同位体比は全く異なった挙動をとり、実際の太陽からの連続紫外線光との対応や波長依存性は謎であり、基本的な光化学プロセスの解明が必要である。

2. 研究の目的

本研究では自然界で見出されるイオウの非質量依存同位体分別(MIF-S)を引き起こす光反応の基礎過程を明らかにすることを全体の目的とする。特に、原始大気に存在していたと考えられているイオウを含んだ二酸化イオウ(SO₂)やその光反応で生成する分子状イオウ(S⁰)などの化学種が、安定同位体の異なる化合物(アイソトポログ)間でどのように光化学的特徴が異なるのかを分光学的に詳細に明らかにする。また、現在まで行われていない波長(213nm)も含んだUV照射をSO₂に対して行い、波長と同位体分別の依存性を明らかにする。これらの結果から紫外線領域におけるアイソトポログ間における反応性の違いと同位体分別の大きさを定量的に見積もる。その結果を実験で得られている同位体分別の大きさと合わせて考察し、MIF-Sを生成させる光反応を理解する。さらに現在の地球上層大気で見出されている小さなMIF-S($\Delta^{33}\text{S} = -1 \sim +1\text{‰}$)など地球表層のイオウサイクルに関して新たな知見を得る。

3. 研究の方法

MIF-Sを引き起こす光化学の基礎過程を解明する目的で以下の研究を行う。1)二酸化イオウ(SO₂)などのイオウを含んだ化学種のアイソトポログ(SO₂では³²SO₂, ³³SO₂, ³⁴SO₂, ³⁶SO₂とS¹⁶O₂, S¹⁸O₂)の紫外線領域(170~380nm)における吸収スペクトルを0.1nm幅の高分解能で測定し、アイソトポログ間の極大吸収波長や吸光度の違いを詳細に明らかにする。2)レーザーや水銀ランプ、エキシマランプなどの種々の波長の紫外線照射によるSO₂分解時の同位体分別を測定する。3)上記で得られた特定の波長におけるアイソトポログ間の吸光度の違いと本実験と文献から得られた同位体分別の大きさを定量的に結びつける。4)自然界における太陽からの連続光による紫外線照射と同位体分別の関

係を考察する。

同位体濃縮したイオウ ^{32}S (99.99%), ^{33}S (99.25%), ^{34}S (99.90%), ^{36}S (99.24%) を入手し、それぞれを高純度酸素 (^{16}O -99.743%) で燃焼し、 SO_2 に変換した。また、 ^{32}S , ^{34}S はさらに2種類の同位体置換酸素ガス (^{18}O -97.6%, ^{18}O -52.0%) を用いて、金管中で燃焼させて SO_2 に変換した。得られた SO_2 は寒剤を用いて真空蒸留により精製し、合成石英ガラス窓のついたガスセル(直径 2cm, 長さ 10cm) に閉じ込めた。ガス圧は約 1 Torr であり、キャパシタンスマンومترにて有効数字 3 桁で測定した。吸収スペクトル測定はダブルビームの紫外吸収分光光度計(Shimadzu Solid Spec-3700 DUV)を用いて、180-330 nm の範囲をスリット幅 0.1nm, 0.05nm 毎に測定した。吸収断面積(σ)は吸光度を用いて計算した。

4. 研究成果

180-220 nm 領域における $\text{C}^1\text{B}_2\text{-X}^1\text{A}_1$ 遷移および 250-320 nm 領域における $\text{B}^1\text{B}_1\text{-X}^1\text{A}_1$ 遷移において同位体シフトが見られた。特に 180-210 nm 付近では大きな吸収断面積と同位体効果が観察された。一例として、200-210 nm 領域における SO_2 イオウ同位体アイソトポログ 4 種 ($^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$, $^{36}\text{SO}_2$) の吸収断面積を図 1a に示した。また、参考として Danielache et al (2008) の結果を図 1b に示した。

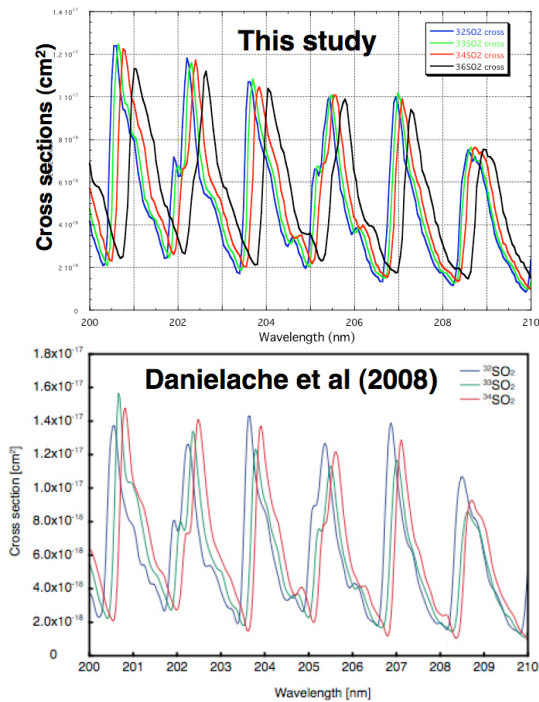


図1 SO_2 イオウ同位体置換アイソトポログの 200-210 nm 領域における吸収断面積
a) 本研究の 4 種 ($^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$, $^{36}\text{SO}_2$)、b) Danielache et al (2008) の 3 種 ($^{32}\text{SO}_2$, $^{33}\text{SO}_2$, $^{34}\text{SO}_2$)

観察された同位体シフトは波長のわずかなずれによって、アイソトポログ間の吸収エネルギーが異なることを示している。また、Danielache et al (2008) と比較してみると、同位体シフトの幅は非常に似ているが、吸収断面積の相対強度は異なっていることがわかる。

一般に光反応による基質の分解は一次反応で起こり、速度定数を k として、残存する基質量 $[\text{SO}_2]$ は式(1)で表される。

$$-d[\text{SO}_2]/dt = k[\text{SO}_2] \quad (1)$$

それぞれのアイソトポログにおける k の値は異なり、吸収断面積に比例すると考えられるので、次の式(2)が成り立つ。

$$-d[{}^{3X}\text{SO}_2]/dt = k' \sigma_{3X} [{}^{3X}\text{SO}_2] \quad (2)$$

ここで、 σ_{3X} は質量数 $3X$ のイオウからなる ${}^{3X}\text{SO}_2$ の吸収断面積である。この値を $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{36}\text{S}$ 値と結びつけると、以下のように表される。

$$\delta^{33}\text{S} = \{\exp[-k'(\sigma_{33} - \sigma_{32})t] - 1\} \times 1000 \text{ (‰)} \quad (3a)$$

$$\delta^{34}\text{S} = \{\exp[-k'(\sigma_{34} - \sigma_{32})t] - 1\} \times 1000 \text{ (‰)} \quad (3b)$$

$$\delta^{36}\text{S} = \{\exp[-k'(\sigma_{36} - \sigma_{32})t] - 1\} \times 1000 \text{ (‰)} \quad (3c)$$

例えば、図 2 で表されるように、193.3 nm のレーザーにより、 SO_2 の紫外線分解を行った場合には、狭い線幅のエネルギー照射となる。測定で得られた吸収断面積値を上式(3)

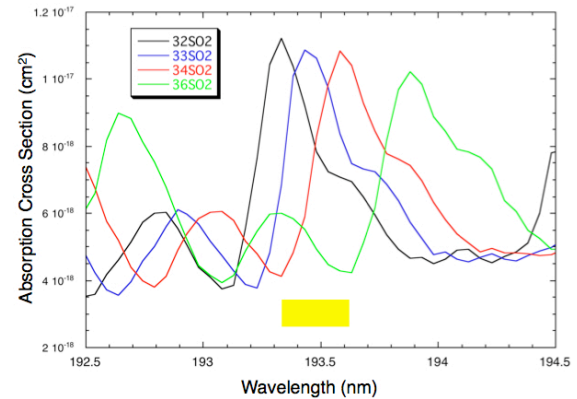


図2 SO_2 イオウ同位体アイソトポログ 4 種の 192.5-194.5 nm での吸収断面積と 193.3 nm レーザーの照射領域

に代入して、得られた計算値を実験で得られた残存 SO_2 のイオウ同位体比 (Farquhar et al., 2001) を表 1 に示した。実験値 (Farquhar-1 & -2) の $\delta^{33}\text{S}$ 値に合うように計算値を規格化した。 $\delta^{36}\text{S}$ 値に若干の違いがあるものの両者の値はよく一致している。よって、レーザーのような細い線幅の紫外線照射によって引き起こされた MIF-S の分布傾向を、実際の太陽からの連続光に適用することはできない。

表 1 193nm 紫外線レーザーによる SO₂ 分解時の残存 SO₂ のイオウ同位体比の実験値と吸収断面積からの計算値の比較

	$\delta^{33}\text{S}^*$	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{36}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$	$\Delta^{36}\text{S}$
Farquhar-1	-13.2	+15.3	+62.1	-21.0	+32.7
計算値-1 (反応時間= 100)	-13.2	+18.6	+82.7	-22.8	+47.4
Farquhar-2	-1.2	+0.9	+5.7	-1.7	+3.9
計算値-2 (反応時間= 9)	-1.2	+1.7	+7.2	-2.1	+4.0

*計算値は実験の $\delta^{33}\text{S}$ 値に規格化した

また、低圧および高圧水銀ランプと 213nm レーザーを用いて、SO₂ の UV 照射分解実験を行った。213nm レーザー照射実験ではほとんど MIF-S は生じなかった。これは 213nm 領域において、3 種のアイソトポログ (³²SO₂, ³³SO₂, ³⁴SO₂) の吸収断面積にあまり違いがないことと一致する。低圧水銀ランプによる残存の同位体比は過去の結果と一致していたが、酸素同位体置換アイソトポログの効果が見られた。

同様に測定した酸素同位体置換アイソトポログの結果から S¹⁶O₂, S¹⁶O¹⁸O, S¹⁸O₂ の吸収断面積を見積もった。イオウ同位体置換アイソトポログの場合と同様に、200nm 付近において重い酸素の同位体置換アイソトポマーの吸収ピークが長波長側にシフトしていた。³²S¹⁶O¹⁸O の極大吸収ピークは ³⁶S¹⁶O₂ の吸収ピークとほぼ一致していた。これは理論計算によって求められた同位体シフトと異なっており、紫外線反応が質量非依存同位体分別の起源ならば、硫酸塩などの $\delta^{36}\text{S}$ に質量非依存同位体比が見られるとき、その酸素にも同位体分別異常が起こることを示す。

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 1 件)

(1) H. Naraoka and S.R. Poulson (2008) Multiple sulfur isotope fractionation of SO₂ by UV radiation with narrowly-defined wavelengths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, A671 (査読無).

[学会発表] (計 7 件)

(1) 奈良岡 浩、森脇絵美、S.R.Poulson, 後期始生代の堆積岩中に見られるイオウ質量非依存同位体分別(MIF-S)の特徴, 2010 年度日本地球化学会第 57 回年会, 平成 22 年 9 月 9 日, 立正大学, 熊谷

(2) 森脇絵美、奈良岡 浩, 後期太古代 Hamersley 地域頁岩中のイオウ同位体分別, 2010 年度日本地球化学会第 57 回年会, 平成 22 年 9 月 8 日, 立正大学, 熊谷

(3) H. Naraoka and S.R. Poulson, UV absorption spectra of oxygen isotopomers of SO₂, and implications for possible oxygen-mass independent fractionation (MIF) in the Archean. AGU 2009 Fall Meeting, 14th December 2009, San Francisco, California, USA.

(4) S.R. Poulson, H. Naraoka and H. Chiba, Multiple sulfur and oxygen isotope fractionation factors during UV photolysis of SO₂, 2009 GSA annual meeting, 18-21 October 2009, Portland, Oregon, USA.

(5) 奈良岡 浩, S.R.Poulson, SO₂ の光分解時に起因するイオウの異常同位体分別における酸素同位体置換の効果. 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 2009 年 9 月 17 - 19 日, 広島大学, 東広島

(6) 奈良岡 浩, S.R.Poulson, 千葉仁, SO₂ の紫外吸収スペクトルと分解時の同位体分別異常との関係. 2008 年度日本地球化学会第 55 回年会, 2008 年 9 月 17 - 19 日, 東京

(7) 奈良岡 浩, S.R.Poulson, UV レーザーによるイオウの質量非依存同位体分別: 速度論的アプローチ, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 2008 年 5 月 25 - 30 日, 千葉

[その他]

ホームページ等

<http://orge.geo.kyushu-u.ac.jp/home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奈良岡 浩 (NARAOKA HIROSHI)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号: 20198386

(2) 海外連携研究者

ポールソン サイモン (POULSON, SIMON)

米国ネバダ大学リノ校・地球科学科・

教授

(3) 研究協力者

森脇 絵美 (MORIWAKI EMI)

九州大学・大学院理学研究府・地球惑星

科学専攻 修士課程学生