

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610180

研究課題名(和文) マイクロフッ化法による迅速同位体計測法の開発

研究課題名(英文) Development of rapid isotope analysis by micro-fluorination method

研究代表者

上野 雄一郎 (Ueno, Yuichiro)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90422542

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロフッ化法による四種硫黄同位体の迅速高精度分析を実現し、その成果を出版した(Ueno et al., 2015)。従来のF2法と異なり、固体CoF₃試薬と硫化物をパイロfoilに包んだ上で誘導加熱を行う事により、これまでに半日を要した硫黄のフッ化工程を数秒にまで短縮することが可能となった。さらに、フッ化条件の最適化を行ったところ、100 nmolSの微量硫化銀試料についても、従来法と遜色ない分析精度で硫黄の四種安定同位体組成の計測が可能であることを示した。また、同様の手法により50 μgの黄鉄鉱粒子を直接計測可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A novel micro-fluorination method has been developed for rapid high precision quadruple sulfur isotope analysis (Ueno et al., 2015 Chemical Geology). In contrast to the previous F2 method, reaction with solid CoF₃ reagent allows us to fluorinate sulfide samples into SF₆ gas within several second. Furthermore, the analytical protocols were successfully optimized for analyzing small samples down to 100 nmolS with the highest precision that has made by conventional F2 method. In addition, the same technique was shown to be applicable to fluorinate pyrites directly.

研究分野：地球化学

キーワード：物質循環

1. 研究開始当初の背景

硫黄は質量数 32, 33, 34, 36 の四種の安定同位体をもつ。これらのうち 3 種以上を計測した場合には、質量依存の法則からの偏差として同位体異常の有無を計測することが可能となる。近年、硫黄の同位体異常は大気で生じる特異的な反応に由来することから、現在の大気化学輸送過程や、地球史を通じた大気進化を堆積物記録から追跡することに適用されている。また、これら四種の同位体計測から、従来と異なる観点で微生物硫酸還元過程の解析も行われる様になった。

このように、四種硫黄同位体の分析は近年盛んに研究がなされているものの、高精度分析には煩雑な工程がかかるために、10 試料程度の分析も 1 週間程度の時間を要していた。また、高精度の分析結果を得るには通常 10 μ molS 程度の試料量が必要であった。これらの理由から、高精度の四種硫黄同位体分析は世界的にも数カ所の研究室でしか分析が行われておらず、より簡便な分析法の開発が期待されていた。

2. 研究の目的

そこで、高精度四種硫黄同位体計測の分析時間を短縮、簡便化し、さらに試料量を低減するために、固体フッ化物試薬と硫黄化合物の反応であるマイクロフッ化法の開発を試みた。近年、マイクロフッ化法は珪酸塩試料の酸素同位体計測などに適用されつつあり、本研究は類似の手法を硫黄同位体計測に適用することを目的とした。また、迅速なフッ化を行うために、新たにキュリー点加熱法を応用し、簡便かつ迅速な手法の開発を行うことを目的とした。さらに、この分析法の最適化を行い、nmol レベルの微量試料において、分析精度を落とすことなく計測が可能であるかを調べた。

3. 研究の方法

硫化物のマイクロフッ化法による迅速硫黄

同位体計測法を確立するため、まずキュリーポイントパイロライザーを導入し、加熱・反応条件の最適化を行った。一般的に四種硫黄同位体計測は種々の化合物を硫化銀に変換した後にフッ化する方法が適用されてきたため、まず硫化銀試料のフッ化について、加熱温度条件、フッ化物試薬の種類と添加量、硫化銀試料量等の分析条件をテストし、最適化を行った。具体的には、種々の条件で、生成した SF₆ の変換率と分析中に生じる同位体分別を計測した。フッ化の際に生じる副生成物について除去する必要があり、蒸留法およびガスクロマトグラフによる SF₆ ガスの分離精製法の確立も行った。

硫化銀試料の計測法を確立した後、黄鉄鉱試料、硫酸塩鉱物試料および有機硫黄化合物試料についても直接フッ化が可能であるかをテストし、可能な場合について、同位体計測に適した分析条件の最適化を個々に行った。

上記の確立した手法を用いて、実試料の大量分析を行った。多試料の分析による四種硫黄同位体化学層序を構築する目的で、南中国に産する後期原生代の堆積物試料を研究対象とした。

4. 研究成果

マイクロフッ化法による四種硫黄同位体の迅速高精度分析を実現し、その成果を出版した (Uen et al., 2015 Chemical Geology) 従来の F₂ 法と異なり、固体 CoF₃ 試薬と硫化物試料をパイロfoil に包んだ上で誘導加熱を行う事により、これまでに半日を要した硫黄のガス化・SF₆ 生成工程を数秒にまで短縮することが可能となった。さらに、フッ化条件の最適化を行ったところ、100 nmolS の微量硫化銀試料についても、従来法と遜色ない分析精度で硫黄の四種安定同位体組成の計測が可能であることを示した。

また、同様の手法を黄鉄鉱試料、硫酸塩鉱

物試料、有機硫黄化合物に適用したところ、黄鉄鉱の直接計測が可能であることを明らかにした。硫酸塩試料についてはSF₆への変換が困難であるかわりに、SO₂F₂ガスへの量的変換が可能であることが分かった。また、有機硫黄化合物についてはスルホ基硫黄がSO₂F₂に変換される一方で、C-S-C結合態の硫黄はSF₆に変換される条件が見つかったため、堆積性有機分子内の硫黄化学種を分画可能であることも明らかになった。これらの結果は、今後、同位体分子計測に発展させる上で有用な知見である。上記の確立した手法を南中国山峡地域で掘削された後期原生代の堆積物試料に適用し、全岩硫化物、抽出黄鉄鉱および炭酸塩置換体硫酸の同位体計測を行った。特に全岩硫化物について、高時間分解能四種硫黄同位体化学層序を構築した。この結果、硫化物の硫黄同位体変動が硫酸-硫化物間の同位体分別の増減を反映している事が明らかとなった。また、これを既に得られている他の同位体化学層序と比較したところ、炭酸塩炭素同位体変動と硫化物硫黄同位体変動が同期していることが新たに明らかになった。これは当時の大陸からの硫酸供給により、硫酸還元およびそれと共役する有機物酸化が生じていたことを意味しており、したがって、後期原生代において既に酸化的風化過程が海洋への硫酸供給に重要な役割を果たしていたことを意味する。

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8件)

1. Matsu'ura, F., Sunamura, M., Ueno, Y., Urabe, T., 2016. Influence of cell's growth phase on the sulfur isotopic fractionation during in vitro microbial sulfate reduction. *Chemical Geology* 431, 1-9. 査読有
2. Ueno, Y., Danielache, S., Yoshida, N., 2015. Decoding redox evolution before oxygenic photosynthesis based on the Sulfur-Mass Independent Fractionation (S-MIF) record. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 45, 371-374. 査読有
3. Ueno, Y., Aoyama, S., Endo, Y., Matsu'ura, F., Foriel, J., 2015. Rapid quadruple sulfur isotope analysis at the sub-micromole level by a flash heating with CoF₃. *Chemical Geology* 419, 29-35. 査読有
4. Tahata, M., Sawaki, Y., Ueno, Y., Nishizawa, M., Yoshida, N., Ebisuzaki, T., Komiya, T., Maruyama, S., 2015. Three-step modernization of the ocean: Modeling of carbon cycles and the revolution of ecological systems in the Ediacaran/Cambrian periods. *Geoscience Frontiers* 6, 121-136. 査読有
5. Shimizu, K., Suzuki, K., Saitoh, M., Konno, U., Kawagucci, S., Ueno, Y., 2015. Simultaneous determinations of fluorine, chlorine, and sulfur in rock samples by ion chromatography combined with pyrohydrolysis. *Geochemical Journal* 49, 113-124. 査読有
6. Saitoh, M., Ueno, Y., Isozaki, Y., Yao, J., Ji, Z., Yoshida, N., 2015. Authigenic carbonate precipitation at the end-Guadalupian (Middle Permian) in China: Implications for the carbon cycle in ancient anoxic oceans. *Progress in Earth and Planetary Science* 2:41, DOI 10.1186/s40645-40015-40073-40642. 査読有
7. Hattori, S., Toyoda, A., Toyoda, S., Ishino, S., Ueno, Y., Yoshida, N., 2015. Determination of the sulfur isotope ratio in carbonyl sulfide using gas chromatography / isotope ratio mass spectrometry on fragment ions 32S⁺, 33S⁺ and 34S⁺.

Analytical Chemistry 87, 477-484.
査読有

8. Endo, Y., Danielache, S., Ueno, Y., Hattori, S., Johnson, M.S., Yoshida, N., Kjaergaard, H.G., 2015. Photoabsorption cross-section measurements of 32S, 33S, 34S and 36S sulfur dioxide from 190 to 220 nm. Journal of Geophysical Research, Atmosphere 120, doi:10.1002/2014JD021671.
査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

1. Ueno, Y., Biogeochemistry of life-inhabited planets: Lessons from Early Earth, JPGU Geoscience Ahead 2015/5/26, Makuhari, Japan [Keynote talk]
2. Ueno, Y., Danielache S and Endo Y, SO₂ photochemistry under reducing atmosphere & Archean S-MIF, 大気化学討論会 International session 2015/10/20, Tokyo, Japan [Invited]
3. Mishima K, Ueno Y., DeWitt M, and Furnes H., Multiple sulfur isotope geochemistry of the early Archean Onverwacht Suite, Barberton Greenstone Belt, South Africa, Goldschmidt Conference 2015, Prague, CZ. [poster]
4. Aoyama S and Ueno Y., Microbial activity below Archean seafloor constrained by quadruple sulfur isotopes of pyrite within ca. 3.5 Ga basalts from North Pole area, Western Australia, Goldschmidt Conference 2015, Prague, CZ. [poster]
5. Aoyama S and Ueno Y., Microbial activity below Archean seafloor constrained by 4 sulfur isotopes analysis of pyrite in ca. 3.5 Ga basalts, JPGU annual meeting, Makuhari, Japan 2015/5/25 [oral]
6. Mishima K, Satish-Kumar M, Hokada T, Toyoshima T, Horie K, and Ueno

Y., A revised tectonostratigraphy for Late Archean supracrustal rocks in the Chitradurga Schist Belt, Dharwar Craton, India, JPGU annual meeting, Makuhari, Japan 2015/5/27 [oral]

7. Koinuma K, Satish-Kumar M, Mishima K, Ueno Y. and Hokada T, Nd isotope geochemistry of Archean BIFs in the Chitradurga Schist Belt, Dharwar Craton, Southern India, JPGU annual meeting, Makuhari, Japan 2015/5/27 [oral]

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 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 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

上野 雄一郎 (Ueno, Yuichiro)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：90422542

(2) 研究分担者

()
研究者番号：

(3) 連携研究者

()
研究者番号：