

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	SO ₂ 光化学反応における硫黄同位体非質量依存分別の実験的研究とその太古代大気への適用
Title(English)	Experimental study on sulfur mass-independent fractionation during SO ₂ photochemistry and its application to Archean atmosphere
著者(和文)	遠藤美朗
Author(English)	Yoshiaki Endo
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11053号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:上野 雄一郎,中本 泰史,横山 哲也,綱川 秀夫,奥住 聡
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11053号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	遠藤 美朗	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	上野 雄一郎	教授	奥住 聡	准教授
	審査員	中本 泰史	教授		
		横山 哲也	教授		
		綱川 秀夫	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Experimental study on sulfur mass-independent fractionation during SO₂ photochemistry and its application to Archean atmosphere」と題し、5章から成る。

第1章「Overview」では、太古代の大気組成に関するこれまでの研究と、硫黄同位体の非質量依存分別のメカニズムについてまとめている。太古代の堆積岩に非質量依存分別が発見されて以降、その分別メカニズムの研究が進展し、二酸化硫黄の光化学過程が大きな非質量依存分別を生じることが判明している。これを利用することにより、古大気の化学組成を知る手がかりがえられる。しかし、これまでの室内実験では、太古代の非質量依存分別の最も重要な特徴である $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ 比を再現できておらず、当時の大気の情報を引き出すためには、最も希少な同位体である ³⁶S を含めた大気中の分別メカニズムを明らかにすることが極めて重要である。

第2章「Photoabsorption cross-section measurements of ³²S, ³³S, ³⁴S, and ³⁶S sulfur dioxide from 190 to 220 nm」では、光解離反応における同位体分別係数は同位体分子ごとの吸収断面積から算出できることに注目し、4種の異なる同位体を含む SO₂ 分子それぞれについて、吸収断面積計測を行っている。特に、これまで報告のなかった ³⁶SO₂ の吸収断面積を本研究で初めて決定している。計測の結果、得られた吸収断面積はガスの圧力に依存して変化することが判明した。この圧力依存性は、実験上の問題で生じる見かけの変化であることを数式的な解析により突き止め、その補正法を考案・適用した結果、高精度かつ高精度(1%以下の誤差)で吸収断面積を決定することに成功した。この結果を用いて、SO₂ 光解離反応の非質量依存分別を推定したところ、その分別程度は先行研究の見積もりよりも小さく、太古代の地質記録と同程度、あるいはそれ以下であることを示した。

第3章「Sulfur isotope fractionation by broadband UV radiation to optically thin SO₂ under reducing atmosphere」では、SO₂ 光解離実験を一酸化炭素(CO)を含む還元大気下で行い、硫黄同位体分別を調べている。従来の研究では、4種硫黄同位体分析の量的制約から、現実的な大気に近い光学的に薄い SO₂ 条件での実験は不可能であった。学位申請者は4種硫黄同位体分析の少量化を実現し、光学的に薄い SO₂ 条件の実験を達成した。実験の結果、太古代の $\Delta^{36}\text{S}/\Delta^{33}\text{S}$ 比(およそ -1)を初めて再現することに成功した。さらに、同位体異常は SO₂ 光解離反応における自己遮蔽効果と光励起反応に伴う分別の2つでそれぞれ生じており、最終的な生成物に示す同位体異常は、それらの足し合わせが反映されていることを明らかにした。自己遮蔽効果は SO₂ 分圧、光励起反応による同位体異常は CO 分圧または CH₄ 分圧を反映すると考えられる。この解析により、後期太古代の地質記録を再現するためには、当時の大気が CO または CH₄ を数%程度含んでいる必要があると推定している。

第4章「Total pressure dependence of sulfur mass-independent fractionation by SO₂ photolysis」では、自己遮蔽効果の非質量依存分別が SO₂ の吸収線幅に依存することに着目し、SO₂ 光解離反応における非質量依存分別の全圧依存性を調べている。全圧と SO₂ 分圧をパラメータとして系統的に SO₂ 光解離実験を行い、非質量依存分別が全圧に依存することを実験的に明示した。吸収線幅に基づく解析により同位体異常の全圧依存性は SO₂ 吸収線幅の圧力広がりにより説明できることがわかった。この効果を第3章のモデルに代入し、後期太古代の同位体異常を説明するためには SO₂ 光解離反応が 1 bar 以下の全圧で起きる必要があると結論した。これは当時の大気の地表面気圧が現在と同程度であったか、または同位体異常を生じた SO₂ 光解離反応が低圧の大気上層部で主に起きていたことを示唆する。

第5章「Implication for Archean atmosphere from sulfur isotopes」では、前章までの結果を総合し、太古代の硫黄同位体異常($\Delta^{33}\text{S}$ および $\Delta^{36}\text{S}$ 値)から推定される当時の大気組成について論じている。SO₂ 光化学過程の非質量依存分別を SO₂ 柱密度、CO 分圧、大気全圧の関数として入力した大気化学モデルにより、様々な条件の下で $\Delta^{33}\text{S}$ および $\Delta^{36}\text{S}$ 値を見積もっている。この結果を後期太古代の大きな同位体異常と比較した結果、励起 SO₂ の項間交差による分別が還元性気体との反応を介して最終生成物に記録される過程が、地質記録を再現するためには重要であることを明らかにした。そこで、還元性気体の組成と量について反応速度定数を用いて議論し、CH₄ および炭化水素では地質記録を説明できず、当時の大気が含んでいた還元性気体としては CO が妥当であると結論している。

以上の通り、本論文は大気中の光化学による同位体分別メカニズムを系統的な実験により研究したものである。得られた実験結果は、非質量依存分別のメカニズムの解明、およびその定量化を行う上で必要不可欠な情報を与えている。この実験結果を地質記録と照合することにより、地球初期大気の組成および全圧を制約するという重要な結果を得ている。したがって、本論文は地球化学分野の研究に新たな方向性を与えるものであり、博士(理学)の学位を与えるにふさわしいものと認める。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。