

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	13C-13C二重置換同位体分子の生物地球化学とその炭化水素起源への応用
Title(English)	Biogeochemistry of 13C-13C clumped isotopologue and its implications on hydrocarbon origin
著者(和文)	田口宏大
Author(English)	Koudai Taguchi
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12649号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:上野 雄一郎,GILBERT ALEXIS ROMAI,横山 哲也,尾崎 和海,癸生川 陽子
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12649号, Conferred date:2024/3/26, 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	田口 宏大	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	上野 雄一郎	教授	審査員	癸生川 陽子	准教授
	審査員	横山 哲也	教授			
		GILBERT Alexis	准教授			
		尾崎 和海	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Biogeochemistry of ^{13}C - ^{13}C clumped isotopologue and its implications on hydrocarbon origin」と題し、全8章から構成されている

第1章「General introduction and overview」では従来の研究を概説し、本論文の目的を述べている。二重置換同位体分子 (clumped isotopologue) とは、分子内に存在度の低い安定同位体を2つ有する同位体分子種を指す。近年、メタンなど簡単な分子について二重置換度の高精度分析が可能となり、環境化学、地球化学等に適用されるようになったが、同様の研究を種々の有機分子へ拡張するには技術的な困難を先ず克服する必要がある。本論文では、エタン(C_2H_6)等のC2分子について ^{13}C を2つ含む同位体分子種の存在度($\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値)を計測する新たな方法論を確立し、天然の炭化水素が示す ^{13}C - ^{13}C 存在度のバリエーションと、その分別メカニズムを明らかにすることを主な目的としている。

第2章「A fluorination method for measuring ^{13}C - ^{13}C isotopologues of C2 molecules」および第3章「Standardization and calibration for ^{13}C - ^{13}C clumped isotope analysis by fluorination method」では、C2分子の $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値を高精度に決定する新しい計測法を提案・開発し、生成エタノール等の分析結果を得ている。開発されたフッ化法では、エタン、エテン、エタノール等の分子を先ずパーフルオロエタン(C_2F_6)に変換することにより、水素の重水素置換による同重体干渉を防ぐことで、高精度の ^{13}C - ^{13}C 同位体分子計測を達成している。化学修飾と質量分析を含むプロトコル全体を通して、 $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値の分析精度は $\pm 0.1\%$ であった。次に、C3、C4、およびCAM植物が合成したグルコースを、発酵によってエタノールに変換し、その ^{13}C - ^{13}C 存在度を計測したところ、植物種によらず、生成エタノールはある一定の $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値を示すことを明らかにしている。この均質性が生じる要因は、 CO_2 からグルコースが合成される際に、カルビン回路を通じて炭素原子が六単糖分子内でシャッフルされることにあり、その結果、多くの生体分子のC-C結合では、その ^{13}C - ^{13}C 存在度が室温での同位体交換平衡に達しているとの仮説を提示している。密度汎関数理論を用いて計算した同位体交換平衡におけるエタン、エタノールの $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値は 25°C でいずれも $+0.2\%$ であり、これは計測結果と符合しているため、仮説はたしからしい。

第4章「Low ^{13}C - ^{13}C abundances in abiotic ethane」では、世界各地の天然ガスを分析し、そのほとんどが生成由来の $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値(およそ $+0.2\%$)と近い値を持つことを明らかにしている。一方、実験室内で CH_4 から非生物的に合成したエタンは、これよりも ^{13}C - ^{13}C 存在度が明らかに低く、負の $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値(anti-clumping)を持つことが示された。 CH_4 の重合過程をモデル化して検討したところ、重合の際に ^{13}C 同士の衝突頻度が ^{12}C と ^{13}C の衝突頻度よりも低いことが原因となり、無機合成エタンは負の $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値をもつことを明らかにしている。また、有機物の熱分解で生成する一般的な天然ガスと異なり、カナダ、キッドクリーク鉱山などに産出する特殊な炭化水素は、周囲に堆積有機物が存在せず、非生物起源炭化水素と呼ばれてきたが、その $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値も予想通り負の値を示した。したがって、 ^{13}C - ^{13}C 存在度は天然ガスの起源判別に利用可能であると論じている。

第5章「Experimental study of the ^{13}C - ^{13}C clumping in thermogenic ethane」では、有機物の熱分解過程で生じる ^{13}C - ^{13}C 存在度の変化について論じている。堆積有機物を模擬した出発物質を加熱し、生成した炭化水素の同位体変化を約2年間にわたって記録した結果、エタンの ^{13}C - ^{13}C 存在度は出発物質よりわずかに低くなるものの、 $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値はほとんど変化しなかった。したがって、熱分解起源天然ガスの $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値は、元となった堆積有機物の $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値をほぼ反映すると考えて良い。

第6章「Ab initio calculation of clumped isotope effects on C_2H_6 dissociation and production using (micro)canonical transition state theory」では遷移状態理論を用いた量子化学計算により、エタン解離反応における ^{13}C - ^{13}C 存在度の変化を理論的に算出している。有機物の熱分解過程では、生成したエタンが更に解離することも想定されるが、計算の結果、分解を経験したエタンの $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値は、一般的な天然ガス貯留層の温度においてはほとんど変化しないと結論している。

第7章「Origins of hydrocarbons found in the serpentinite mud volcano at the Mariana convergent margin」では、 ^{13}C - ^{13}C 存在度の計測を、マリアナ前弧域の蛇紋岩泥火山から噴出する炭化水素の起源判別に適用している。マリアナ泥火山の炭化水素は、従来、蛇紋岩化反応に伴って合成された非生物炭化水素であるとされてきたが、堆積有機物から生成した熱分解起源炭化水素である可能性も排除できない。そこで、エタンの $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値を計測したところ熱分解説を支持した。また、沈み込んだ堆積有機物が炭化水素の起源物質であると仮定して、その熱履歴と分解反応の進行度をモデル化したところ、観測されたエタンの $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値と同時に、異常に高い炭化水素の $\delta^{13}\text{C}$ 値の両者を定量的かつ整合的に説明できると述べている。

第8章「Summary」では第6章までで得られた $\Delta^{13}\text{C}^{13}\text{C}$ 値についての知見を体系化し、今後の展望について論じている。有機分子の ^{13}C - ^{13}C 存在度は、環境物質の起源推定に有用であり、さらに地球外環境の有機分子についても、生物・非生物起源の判別に重要な手がかりを与えると論じている。

以上の通り本論文は有機分子の ^{13}C - ^{13}C 存在度の計測法を初めて確立し、また炭化水素等天然有機分子の ^{13}C - ^{13}C 存在度が変動する原理を明らかにしている。さらに、本論文はそれらを体系化し、地球化学的应用例を提示することで、新規の研究分野を開拓したものである。よって、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。