

課題番号	GR033
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 24 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	安定同位体異常を用いた地球大気硫黄循環変動の解析
研究機関・ 部局・職名	東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
氏名	上野 雄一郎

1. 当該年度の研究目的

四種硫黄同位体を用いた大気組成指標の構築と太古代末期に起きた大気組成変動の実体解明が本研究のゴールである。前年度までに得た SO₂ 同位体分子種の紫外吸収断面積を解析し、波長の違いにより生じる 33S, 36S の二つの同位体異常の関係性を明らかにする。一方、立ち上げ完了したチャンバーを用いて SO₂ 光解離を行い、分光実験の結果を補完する。特に低 SO₂ 分圧下での光解離実験を行うことで、SO₂ 光解離素反応に由来する同位体異常とその他の硫黄化学種間および大気分子間の反応経路に由来する異常成分を区別する。これにより大気組成の変化をもたらす大気硫黄の化学反応経路の違いについて示唆を与えることを目的とする。これらに加えて、計測法・地質試料分析・大気モデルについてはそれぞれ以下の目標達成をめざす。

- 1) 同位体計測の試料処理の迅速化
- 2) Dharwar 地塊同位体計測データの解析による大気変動成分の抽出
- 3) 大気モデルについて安定同位体分別の挙動に適用可能なモデルの構築

2. 研究の実施状況

これまで進めてきた光解離の波長帯の計算に加え、より波長の長い紫外線によって引き起こされる光励起の効果についてデータ取得し、その効果をモデル化して計算を行った結果、大規模火山噴火時に成層圏へ流入した SO₂ がどのような同位体異常をもちうるのか議論可能となった。この解析を従来報告されていた南極氷床中の硫酸降下物のデータと比較したところ、大規模噴火に特有の同位体組成が説明できることが分かり、成層圏に達する噴火を特定できる指標を構築することが可能となり、それに伴う寒冷化についてさらに深い議論ができることが明らかになった。この成果については PNAS 誌に発表し、プレスリリースを行った(Hattori et al., 2013)。

さらに前年度までに得られた 4 つの SO₂ 同位体分子種の分光および解離実験の結果を解析したところ、圧力による吸収断面積の変化とそれによる同位体効果の変化が確認された。こうした変化は従来予測されなかった新しい成果である。また、光解離よりも波長の長い紫外線により引き起こされる光励起も同位体異常を作ることが明らかにした。これらはどちらも古大気中の SO₂ 濃度やその火山活動などによる流入量を見積もるのに有用であるため、今後その指標化までを目指すことで、更に発展を測ることができる。特に過去の大規模噴火と気候変動の関係について、これまで想定しなかった議論を展開できることが期待される。

これらに加えて、計測法・地質試料分析・大気モデルについてはそれぞれ以下を達成した。

- 1) 多連フッ化装置を自作し、同位体計測の試料処理能力が 5 倍向上した。
- 2) Dharwar 地塊同位体計測データの解析によって、同時代他地域と共通する D36S/D33S 変動が見出され、これが大気変動成分である可能性が高まった。この発見について論文を執筆中である。
- 3) 数値モデルに C-S 化合物の関わる反応を導入し、還元大気下に適用可能なモデルが構築された。

<p>雑誌論文 計 15 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 12 件</p> <p>Danielache, S.O., Hattori, S., Johnson, M.S., Ueno Y., Nanbu, S., and Yoshida, N. (2012) Photoabsorption cross-section measurements of 32S, 33S, 34S and 36S sulfur dioxide for the B1B1-X1A1 absorption band. <i>Journal of Geophysical Research: Atmospheres</i>, v. 117, D24301.</p> <p>Danielache, S.O., Priyadarshi, A., Takemura, T., Yoshikawa, C., Ueno, Y., Johnson, M.S., and Yoshida, N. (2012) An estimation of the radioactive 35S emitted into the atmospheric from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant by using a numerical simulation global transport. <i>Geochemical Journal</i>, v. 46, p. 335-339.</p> <p>Enghoff, M. B., Bork, N., Hattori, S., Meusinger, C., Nakagawa, M., Pedersen, J. O. P., Danielache, S. O., Ueno, Y., Johnson, M. S., Yoshida, N., and Svensmark, H. (2012) An isotope analysis of ionising radiation as a source of sulphuric acid. <i>Atmospheric Chemistry and Physics</i>, v. 12, p. 5319-5327.</p> <p>Hattori, S., Schmidt, J. A., Johnson, M. S., Danielache, S. O., Yamada, A., Ueno, Y., and Yoshida, N. (2013) SO₂ photoexcitation mechanism links mass-independent sulfur isotopic fractionation in cryospheric sulfate to climate impacting volcanism. <i>Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America</i>, doi: 10.1073/pnas.1213153110.</p> <p>Hokada, T., Horie, K., Satish-Kumar, M., Ueno, Y., Nasheeth, A., Mishima, K., and Shiraishi, K. (2013) An appraisal of Archaean supracrustal sequences in Chitradurga Schist Belt, Western Dharwar Craton, Southern India. <i>Precambrian Research</i>, v. 227, p. 99-119.</p> <p>Ishikawa, T., Ueno, Y., Shu, D., Li, Y., Han, J., Guo, J.F., Yoshida, N., and Komiya, T. (2013) Irreversible change of the oceanic carbon cycle in the earliest Cambrian: High-resolution organic and inorganic carbon chemostratigraphy in the Three Gorges area, South China. <i>Precambrian Research</i>, v. 225, p. 190-208.</p> <p>Kawagucci, S., Ueno, Y., Takai, K., Toki, T., Ito, M., Inoue, K., Makabe, A., Yoshida, N., Muramatsu, Y., Takahata, N., Sano, Y., Narita, T., Teranishi, G., Obata, H., Nakagawa, S., Nunoura, T., and Gamo, T. (2012) Geochemical origin of hydrothermal fluid methane in sediment-associated fields and its relevance to the geographical distribution of whole hydrothermal circulation. <i>Chemical Geology</i>, v. 339, p. 213-225.</p> <p>Nakagawa, M., Ueno, Y., Hattori, S., Umemura, M., Yagi, A., Takai, K., Koba, K., Sasaki, Y., Makabe, A., and Yoshida, N. (2012) Seasonal change in microbial sulfur cycling in monomictic Lake Fukami-ike, Japan. <i>Limnology and Oceanography</i>, v. 57, p. 974-988.</p> <p>Nasheeth, A., Okudaira, T., Satish-Kumar, M., Hokada, T., and Ueno, Y. (2012) Preliminary results on the Chitradurga Shear Zone, The Dharwar craton, South India. <i>Journal of Geosciences, Osaka City University</i>, v. 55, p. 43-52.</p> <p>Yoshiya, K., Nishizawa, M., Sawaki, Y., Ueno, Y., Komiya, T., Yamada, K., Yoshida, N., Hirata, T.,</p>
------------------------	---

	<p>Wada, H., and Maruyama, S. (2012) In situ iron isotope analyses of pyrite and organic carbon isotope ratios in the Fortescue Group: Metabolic variations of a Late Archean ecosystem. <i>Precambrian Research</i>, v. 212-213, p. 169-193.</p> <p>Saitoh, M., Isozaki, Y., Yao, J.X., Ji, Z.S., Ueno, Y., and Yoshida, N. (2013) The appearance of an oxygen-depleted condition on the Capitanian disphotic slope/basin in South China: Middle-Upper Permian stratigraphy at Chaotian in northern Sichuan. <i>Global and Planetary Change</i>, v.105, p. 180-192.</p> <p>Tahata, M., Ueno, Y., Ishikawa, T., Sawaki, Y., Murakami, K., Han, J., Shu, D., Li, Y., Guo, J.F., Yoshida, N., and Komiya, T. (2013) Carbon and oxygen isotope chemostratigraphies of the Yangtze platform, South China: Decoding temperature and environmental changes through the Ediacaran. <i>Gondwana Research</i>, v. 23, p. 333-353.</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計0件</p> <p>(未掲載) 計3件</p> <p>Nakagawa, M., Ueno, Y., Yokoyama, A., Yagi, A., and Yoshida, N. Origin of sulfur and sulfur mass balance in monomictic Lake Fukami-ike, Japan. 「陸の水」 論文集, in press.</p> <p>Yamada, K., Ueno, Y., Yamada, K., Komiya, T., Han, J., Shu, D., Yoshida, N., and Maruyama, S. Molecular fossils extracted from the Early Cambrian section in the Three Gorges area, South China. <i>Gondwana Research</i>, in press.</p> <p>Saitoh, M., Isozaki, Y., Ueno, Y., Yoshida, N., Yao, J.X., and Ji, Z.S. (Middle-Upper Permian carbon isotope stratigraphy at Chaotian, South China: Pre-extinction multiple upwelling of oxygen-depleted water onto continental shelf. <i>Journal of Asian Earth Sciences</i>, in press.</p>
<p>会議発表 計 41 件</p>	<p>専門家向け 計 37 件</p> <p>Aoyama, S., Nishizawa, M., Takai, K., and Ueno, Y. Microbial sulfate reduction within the Iheya North subseafloor hydrothermal system constrained by quadruple sulfur isotopes. (poster) American Geophysical Union, San Francisco, U.S., 2012/12/3.</p> <p>Danielache, S.O., Hattori, S., Johnson, M.S., Ueno, Y., Nanbu, S., and Yoshida, N. Ultraviolet Spectroscopy of ³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S Sulphur Dioxide: Isotopic model for the SO₂* reaction. (poster) European Geoscience Union General Assembly, Vienna, Austria, 2012.</p> <p>Danielache, S.O., Hattori, S., Johnson, M.S., Ueno, Y., Nanbu, S., and Yoshida, N. Ultraviolet spectroscopy of ³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S sulfur dioxide: fractionation by photoexcitation. (poster) 6th International Symposium on Isotopomers, Washington D.C, 2012/6.</p> <p>Endo, Y., Danielache, S., and Ueno, Y. Experimental study of S-MIF by SO₂ photolysis under CO atmosphere. (poster) The 22nd V.M. Goldschmidt Conference, Montreal Canada, 2012/6/28. (自ら企画したテーマおよびセッションにおける発表)</p> <p>Enghoff, M.B., Bork, N., Hattori, S., Meusinger, C., Nakagawa, M., Pedersen, J.O.P., Danielache, S.O., Ueno, Y., Johnson, M.S., Yoshida, N., and Svensmark, H. An isotopic view of ionising radiation as a source of sulphuric acid. (poster) European Geoscience Union General Assembly, Vienna, Austria, 2012.</p>

- Enghoff, M.B., Bork, N., Hattori, S., Meusinger, C., Nakagawa, M., Pedersen, J.O.P., Danielache, S., Ueno, Y., Johnson, M.S., Yoshida, N., and Svensmark, H. An isotope view on ionizing radiation as a source of sulphuric acid. (poster) 6th International Symposium on Isotopomers, Washington D.C, 2012/6.
- Hattori, S., Schmidt, J.A., Danielache, S.O., Johnson, M.S., Schinke, R., Kjaergaard, H., Toyoda, S., Ueno, Y., and Yoshida, N. Ultraviolet absorption cross sections of isotopically substituted carbonyl sulfide species: Theory, experiment and modeling. (poster) European Geoscience Union General Assembly, Vienna, Austria, 2012.
- Hattori, S., Danielache, S., Johnson M.S., Schmidt J., Yamada A., Ueno Y., and Yoshida N. SO₂ photoexcitation explains mass-independent fractionation in present-day stratospheric sulfate. (oral) 6th International Symposium on Isotopomers, Washington D.C., 2012.
- Hattori, S., Schmidt, J.A., Danielache, S.O., Johnson, M.S., Ueno, Y., and Yoshida, N. Isotopic fractionation in OCS sink reactions and implication for the source of background stratospheric sulfate aerosols. (poster) 6th International Symposium on Isotopomers, Washington D.C, 2012/6.
- Mishima, K., Yamazaki, R., Satish-Kumar, M., Hokada, T., and Ueno, Y. Litho-, chrono- and S-MIF-chemo-stratigraphy of late Archean Dharwar Supergroup, south India. (oral) The 22nd V.M. Goldschmidt Conference, Montreal Canada, 2012/6/27.
- Nakagawa, M., Ueno, Y., and Yoshida, N. Seasonal change in microbial sulfur cycling in monomictic Lake Fukami-ike, Japan. (oral) ASLO Aquatic Sciences Meeting 2012, Shiga, 2012/7.
- Nakagawa, M., Ueno, Y., and Yoshida, N. Quadruple sulfur isotopic signature of the sulfur cycle system with anoxygenic photosynthesis and sulfate reduction in low sulfate concentration condition. (poster) The 6th International Symposium on Isotopomers, Washington DC, 2012/6.
- Nanbu, S., Suzuki, T., Kondorskiy, A.D., Tokue, I., Danielache, S.O., and Ueno, Y. Photodissociation dynamics of SO and SO₂. (oral) 6th International Symposium on Isotopomers, Washington D.C., 2012.
- Nishizawa, M., Aoyama, S., Ueno, Y., Takai, K. Chemical and isotopic compositions of Sulfur and Nitrogen in subseafloor hydrothermal environments at the Iheya North field in the mid-Okinawa Trough. (oral) IODP331 2nd Postcruise meeting, Hawaii, 2012/11/12.
- Schmidt, J.A., Johnson, M.S., Hattori, S., and Schinke, R. Accurate photolytic isotope effects from first principles. (oral) 6th International Symposium on Isotopomers, Washington D.C, 2012/6.
- Suzuki, T., Danielache, S.O., Ueno, Y., and Nanbu, S. Isotopic fractionation during photodissociation of SO. (poster) 6th International Symposium on Isotopomers, Washington D.C., 2012.
- Tahata, M., Ueno, Y., Sawaki, Y., Kikumoto, R., Nishizawa, M., Komiya, T., Yoshida, N., Maruyama, S. Ediacaran carbon isotope anomaly records shallow marine event, not entire ocean. (poster) The 22nd V.M. Goldschmidt Conference, Montreal Canada, 2012/6/27.
- Tahata, M., Okada, Y., Sawaki, Y., Yamamoto, S., Windly, B. F., Fujisaki, W., Saito, T., Ueno, Y., and

	<p>Maruyama, S. Decoding the Neoproterozoic global carbon cycle by analysis of carbonate carbon isotope ratios in the UK. (oral) Anglesey Research Workshop, Anglesey, UK, 2012/7/24.</p> <p>Ueno, Y., Danielache, S., Endo, Y., Johnson, M., and Yoshida, N. Photodissociation origin of Archean S-MIF and dynamical sulfur cycling under highly reducing atmosphere. (oral) The 22nd V.M. Goldschmidt Conference, Montreal Canada, 2012/6. (自ら企画したテーマおよびセッションにおける発表)</p> <p>Ueno, Y., Danielache, S.O., and Johnson, M. Spectroscopic prediction of $\Delta 36S$ anomaly by SO_2 photolysis and the Archaean atmosphere. (oral) 6th International Symposium on Isotopomers, Washington D.C., 2012.</p> <p>Yoshikawa, C., Danielache, S.O., Ueno, Y., Sudo, K., Ishijima, K., Takigawa, M., and Yoshida, N. Development of a three dimensional atmospheric sulfur isotopic model. (poster) 6th International Symposium on Isotopomers, Washington D.C., 2012.</p> <p>青山慎之介・西澤学・高井研・上野雄一郎: 四種硫黄同位体から制約した伊平屋北海底下熱水系での微生物硫酸還元. (ポスター) 地球惑星連合 2012 年大会、千葉、2012/5/22.</p> <p>Endo, Y. and Ueno, Y: Mass independent fractionation by UV photolysis of optically thin SO_2. (ポスター) 地球惑星連合 2012 年大会、千葉、2012/5/22.</p> <p>Enghoff, M.B., Bork, N., Hattori, S., Meusinger, C., Nakagawa, M., Pedersen, J.O.P., Danielache, S., Ueno, Y., Johnson, M.S., Yoshida, N., and Svensmark, H: An isotope view on ionising radiation as a source of sulphuric acid. (口頭) 地球惑星連合 2012 年大会、千葉、2012/5.</p> <p>服部祥平・Schmidt, J.A.・Johnson, M.S.・Danielache, S.O.・山田明憲・上野雄一郎・吉田尚弘: 二酸化硫黄の光励起反応は大規模火山噴火後の成層圏硫酸エアロゾルに見られる硫黄-MIF を説明できるか. (口頭) 第 59 回日本地球化学会年会、九州大学、2012/9.</p> <p>外田智千・堀江憲路・Satish-Kumar M.・上野雄一郎・三島郁・Nasheeth Abdulla・奥平敬元・白石和行: 太古代ダールワール岩体の片麻岩基盤に挟在される片岩帯の層序区分の再検討: SHRIMP ジルコン年代による制約. (ポスター) 日本地質学会 119 年学術大会、大阪府立大学、2012/9/16.</p> <p>伊規須素子・小宮剛・上野雄一郎・中嶋悟・丸山茂徳・高井研: 顕微赤外分光法による南中国瓮安地域から産出した微化石のキャラクタリゼーション. (口頭) 第 59 回日本地球化学会年会、九州大学、2012/9.</p> <p>Kawachi, K., Suda, K., Yoshizaki, M., Nakamura, H., Yamada, A., Yoshino, K., Nishiyama, E., Segawa, T., Maruyama, F., Ueno, Y., Maruyama, S., Kurokawa, K., Omori, S., and Hongoh, Y: Comparisons of prokaryotic microbiota in hot springs from different geological environments. 第 28 回日本微生物生態学会大会、豊橋技術科学大学、2012/9.</p> <p>菊本亮平・西澤学・田畑美幸・澤木祐介・高井研・上野雄一郎・小宮剛: Nitrogen cycles through Ediacaran to Cambrian transition. (ポスター) 地球惑星連合 2012 年大会、千葉、2012/5/21.</p> <p>Nasheeth, A., Okudaira, T., Hokada, T., Horie, K., Satish-Kumar, M., Ueno, Y., and Mishima, K:</p>
--	---

様式19 別紙1

	<p>Tectonic evolution of Chitradurga shear zone and the discovery of Pan-African orogenic imprints in Dharwar craton, southern India. (口頭) 日本地質学会 119 年学術大会、大阪府立大学、2012/9/16.</p> <p>Sasaki, T., Genda, H., Ueno, Y., Iizuka, T., and Ikoma, M: Newly proposed formation process of terrestrial ocean: Application to the early evolution of Earth and Venus. (口頭) 地球惑星連合 2012 年大会、千葉、2012/5/22.</p> <p>須田好・丸山茂徳・上野雄一郎・大森聡一・吉崎もと子・黒川顕・西山依里・吉野弘二・本郷裕一・河内賢一: 白馬八方温泉の水素同位体システムティックスー蛇紋岩熱水系のメタンの起源一。(ポスター) 第 59 回日本地球化学会年会、九州大学、2012/9.</p> <p>田畑美幸・澤木佑介・岡田吉弘・上野雄一郎・吉田尚弘・小宮剛・丸山茂徳: 堆積場の異なる南中国エディアカラ紀の炭素同位体比負異常。(口頭) 地球惑星連合 2012 年大会、千葉、2012/5/24.</p> <p>Ueno, Y., Danielache, S., and Endo, Y: Wavelength dependent isotope effect as a tracer for paleoatmosphere and solar evolution? (口頭) 地球惑星連合 2012 年大会、千葉、2012/5/22.</p> <p>上野雄一郎 (招待講演): 初期地球の微生物進化と表層の酸化還元分化. 古生物学会シンポジウム、横浜国立大学、2013/1/25.</p> <p>Yamada, K., Ueno, Y., Yamada, K., Komiya, T., Yoshida, N., and Maruyama, S: Microbiota in the Early Cambrian implicated by the molecular fossils extracted from the sedimentary rocks in Three Gorges. (口頭) 地球惑星連合 2012 年大会、千葉、2012/5/21.</p> <p>山田健太郎・佐々木一謹・佐藤寿年・上野雄一郎・山田桂大・小宮剛・吉田尚弘・丸山茂徳: 南中国三峡地域のエディアカラ紀-前期カンブリア紀堆積層中の分子化石を用いた生物地球化学。(口頭) 第 59 回日本地球化学会年会、九州大学、2012/9/13.</p> <p>一般向け 計 4 件</p> <p>オンラインサイエンス・カフェ 「初期地球熱水に生命はいたのか?」 2012/9/20</p> <p>大田区民大学 「地球に人間が住める理由」 2012/5/30</p> <p>大田区区民大学フォローアップ講座 「地球に人間が住める理由」 2012/10/31</p> <p>国民との対話・公開講演会「46 億年の地球史から、当たり前前の地球環境を問いなおす」 2012/9/29</p>
<p>図書</p> <p>計 0 件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>

様式19 別紙1

Webページ (URL)	
国民との科学・技術対話の実施状況	<p>○「46億年の地球史から、あたりまえの地球環境を問いなおす」 2012/8/29 東京工業大学大岡山キャンパス(東工大蔵前会館 ロイヤルブルーホール) 高校生・一般向け公開講演会 参加者 80名</p> <p>○オンラインサイエンス・カフェ 「初期地球熱水に生命はいたのか？」 2012/9/20</p> <p>○大田区民大学 「地球に人間が住める理由」 2012/5/30</p> <p>○大田区区民大学フォローアップ講座 「地球に人間が住める理由」 2012/10/31</p>
新聞・一般雑誌等掲載 計0件	
その他	<p>プレスリリース 2013年2月13日 地球寒冷化を引き起こす大規模火山噴火の特定が可能に http://www.titech.ac.jp/file/pressrelease20130213_hattori.pdf</p>

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	110,000,000	82,680,000	14,410,000	12,910,000	0
間接経費	33,000,000	24,804,000	4,323,000	3,873,000	0
合計	143,000,000	107,484,000	18,733,000	16,783,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を 除く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	1,729,184	14,410,000	2,175	16,141,359	13,069,429	3,071,930	0
間接経費	0	4,323,000	0	4,323,000	4,323,000	0	0
合計	1,729,184	18,733,000	2,175	20,464,359	17,392,429	3,071,930	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	5,038,405	高輝度クセノンイルミネーターシステム 他
旅費	3,955,316	野外調査旅費、研究成果発表旅費
謝金・人件費等	3,700,770	研究員(4~9月)、教育研究支援員2名(4~3月、11~3月)
その他	374,938	学会参加費・投稿料、採取試料運搬費等
直接経費計	13,069,429	
間接経費計	4,323,000	
合計	17,392,429	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
ニッケル真空容器 加熱ユニット	配管部:1、Ni反 応容器:6、ヒー ター部(ボルトス ライダー式):1	1	1,667,400	1,667,400	2012/10/11	東京工業大学
				0		
				0		