

平成21年3月31日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19740310

研究課題名(和文) 四種硫黄同位体から読む嫌氣的硫黄代謝の進化

研究課題名(英文) Quadruple sulfur isotopic study of anaerobic sulfur metabolisms and their evolution

研究代表者：

上野 雄一郎 (UENO YUICHIRO)

東京工業大学・グローバルエッジ研究院・テニュアトラック助教

研究者番号：90422542

## 研究成果の概要：

四種硫黄同位体分析法の高精度分析を確立し、岩石試料・湖水試料・微生物培養実験試料のそれぞれに適用した結果次のような事が明らかになった。35億年前の硫酸塩鉱物に含まれる硫化物の四種同位体組成から当時、硫酸還元菌が活動した証拠を得た。一方、光合成硫黄細菌活動の類似環境として現在の成層湖において昨年から湖水の硫酸・硫化水素の観測および採取試料の培養実験を行って来たが、その結果、硫黄細菌の光合成活動が活発な夏の成層期には湖水中で硫酸還元と硫黄の酸化が生じていることが明らかになった。さらに、その期間は特異な四種同位体分別が見られる事から、存在度の低い $^{36}\text{S}$ の分析を高精度に行う事によって過去の嫌気光合成生物による硫黄酸化活動を検知できる可能性を示唆する結果となった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

研究分野：数物系化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地質学

キーワード：地球史

## 1. 研究開始当初の背景

酸素発生型光合成の出現以前の地球表層は還元的であり、嫌気光合成細菌や硫酸還元菌、硫黄還元菌等の硫黄代謝微生物が活動した事が予測されている。これら微生物の進化は最初に出現した酸素を発生しない光合成の起源を理解する上で重要である。しかし、これら微生物の活動を示す地質学的な証拠は今のところほとんど発見されていない。一方、近年硫黄の安定同位体は存在度の低い質量

数33および36の硫黄についても計測が可能となり、それが微生物代謝をモニターする上で有用である事が分かりつつあった。

## 2. 研究の目的

(1) 種々の硫黄代謝微生物により引き起こされる同位体分別の特徴を明らかにする。

(2) 堆積物の硫黄同位体計測をおこなう事で、これまで初期地球における活動が検知

されてこなかった種々の硫黄代謝微生物が存在した証拠を探索する。

### 3. 研究の方法

(1) 従来のフッ化法を改良する事で高精度の四種硫黄同位体分析法を確立する。

(2) 初期地球に生息したともくされる硫黄代謝微生物が現在生息している成層した湖、海底熱水において硫酸・硫化物の観測および試料採集を行う。それら化合物の四種硫黄同位体計測を行う。

(3) 硫黄代謝微生物の培養実験を行い、それら微生物活動が示す硫黄同位体分別の特徴について記述する。

(4) 既に採集された太古代の堆積岩試料について硫酸塩鉱物・硫化物の四種硫黄同位体計測を行う。その結果を解析し、当時の硫黄代謝微生物活動について、その活動の有無を検証する。

### 4. 研究成果

(1) 分析法改善のため多段階ガスクロマトグラフィーを導入した結果、イオウ同位体分析精度が<sup>36</sup>Sについて3倍程度に向上する事に成功した。

(2) 光合成硫黄細菌活動の類似環境として現在の成層湖において昨年から湖水の硫酸・硫化水素の観測および採取試料の培養実験を行って来たが、その結果、硫黄細菌の光合成活動が活発な夏の成層期には湖水中で硫酸還元と硫黄の酸化が生じていることが明らかになった。さらに、その期間は特異な四種同位体分別が見られる事から、存在度の低い<sup>36</sup>Sの分析を高精度に行う事によって過去の嫌気光合成生物による硫黄酸化活動を検知できる可能性を示唆する

一方沖縄トラフにおいて熱水調査に参加し試料を採集するとともに、現在の海底熱水に生息する原始的原核生物が生成する硫化水素と熱水に含まれる無機的硫化水素の両者が示す硫黄同位体比を実測した。その結果、生物代謝がしめす同位体比の特徴としてD<sup>33</sup>S値のみが高いという結果を得た。

(3) 元素硫黄還元菌の純水培養実験を開始し予察的な分析を行った結果、同種の原核生物が示す同位体分別は硫酸還元菌のそれと比較して極めて小さい事が明らかとなりつつある。これは硫黄同位体組成を用いてこれら二種の生物代謝が区別可能である事を示唆している。

(4) 35億年前の海水硫酸は硫黄不均化反応

による硫酸と同位体異常を持つエアロゾル硫酸の混合である事が分かった。当時のエアロゾルの同位体組成が推定されたことで、今後古大気組成についての制約が可能となり、あらたな研究へ発展した。またこの硫酸塩鉱物に含まれる硫化物の四種同位体組成を高精度に決定した事により35億年前の硫酸還元菌活動を強く支持した。

### 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7件)

① Y. Ueno, S. Ono, D. Rumble, and S. Maruyama (2008) Quadruple sulfur isotope analysis of ca. 3.5 Ga Dresser Formation: new evidence for microbial sulfate reduction in the Early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* in press. (査読有り)

② T. Takai, T. Nunoura, J. Ishibashi, J. Lupton, R. Suzuki, H. Hamasaki, Y. Ueno, S. Kawagucci, T. Gamo, Y. Suzuki, H. Hirayama, and K. Horikoshi (2008) Variability in the microbial communities and hydrothermal fluid chemistry at the newly-discovered Mariner hydrothermal field, southern Lau Basin. *Journal of Geophysical Research* 113, G02031, doi:10.1029/2007JG000636 (査読有り)

③ S.O. Danielache, C. Eskebjerg, M.S. Johnson, Y. Ueno, and N. Yoshida (2008) High precision spectroscopy of <sup>32</sup>S, <sup>33</sup>S and <sup>34</sup>S sulfur dioxide: ultraviolet absorption cross sections and fractionation constants. *Journal of Geophysical Research* 113, D17314, doi:10.1029/2007JD009695 (査読有り)

④ T. Ishikawa, Y. Ueno, T. Komiya, Y. Sawaki, J. Han, D. Shu, Y. Li, S. Maruyama, and N. Yoshida (2008) Carbon isotope chemostratigraphy of a Pc/C boundary section in the Three Gorge area, South China: Global scale prominent isotope excursions just before the Cambrian Explosion. *Gondwana Research* 14, 193-208. (査読有り)

⑤ T. Ohno, T. Komiya, Y. Ueno, T. Hirata, and S. Maruyama, (2008) Determination of <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr mass-dependent isotopic

fractionation and radiogenic isotope variation of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in the Neoproterozoic Doushantuo Formation. *Gondwana Research* 14, 126-133. (査読有り)

⑥ Y. Ueno (2007) Stable carbon and sulphur isotope geochemistry of the c. 3490 Ma Dresser Formation hydrothermal deposit, Pilbara Craton, Western Australia. In *Earth's Oldest Rocks* (ed. M. J. Van Kranendonk, R. H. Smithies, and V. Bennett), pp. 879-896. Elsevier. (査読有り)

⑦ M. Nishizawa, Y. Sano, Y. Ueno, and S. Maruyama (2007) Speciation and isotope ratio of nitrogen in fluid inclusions from seafloor hydrothermal deposits at ~3.5 Ga: Implication for N cycle on the early Earth. *Earth and Planetary Sciences Letters*. 254, 332-344. (査読有り)

[学会発表] (計21件)

① 上野雄一郎、太古代から原生代への大気変動と微生物進化、アストロバイオロジーワークショップ、湘南国際村、2008年12月20日 (招待講演)

② Y. Ueno, Stable Sulfur and Carbon Isotope Biogeochemistry of Early Archean Hydrothermal system. 7th International Symposium for Subsurface 2008年11月16日 Microbiology. Granship Shizuoka

③ S.O. Danielache, C. Eskebjerg, M.S. Johnson, Y. Ueno, N. Yoshida, High Precision Spectroscopy of  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  and  $^{34}\text{S}$  Sulfur Dioxide: Ultraviolet Absorption Cross Sections and Fractionation Constants, International Symposium of Isotopomer 2008, 2008年10月7日、Nihon Kagaku Miraikan, Odaiba, Tokyo.

④ Y. Ueno, M.S. Johnson, S.O. Danielache, C. Eskebjerg, N. Yoshida, Geological Sulfur Isotope Distributions and MIF originated from  $\text{SO}_2$  photolysis, International Symposium of Isotopomer 2008, 2008年10月5日、Nihon Kagaku Miraikan, Odaiba, Tokyo.

⑤ M. Nakagawa Y. Ueno, N. Yoshida, Biological fractionations of quadruple sulfur isotopes in a stratified lake. International Symposium of Isotopomer 2008, 2008年10

月5日、Nihon Kagaku Miraikan, Odaiba, Tokyo.

⑥ Y. Ueno, M.S. Johnson, S.O. Danielache, C. Eskebjerg, A. Pandey, N. Yoshida, Photochemical mechanisms of S-MIF and Archean/Proterozoic boundary events, From Genome to Snowball Earth, Metazoan Evolution and Habitable Planets: Multidisciplinary Relations, 2008年9月30日、Nihon Kagaku Miraikan, Odaiba, Tokyo..

⑦ 上野雄一郎 セバスチャンダニエラチエ、吉田尚弘、マシュージョンソン、二酸化硫黄の光解離と太古代原生代境界の硫黄同位体異常、日本地球化学学会年会、東大駒場 2008年9月19日 (招待講演)

⑧ 中川麻悠子、上野雄一郎、吉田尚弘、四種硫黄同位体比を用いた成層湖、深見池における季節変動解、日本地球化学学会、2008年9月17日、東京大学教養学部、駒場

⑨ Y. Ueno Spectroscopic and Stable Isotopic Fingerprints of Prokaryotic Fossils, World Summit on Ancient Microscopic Fossils, University of California, Los Angeles, California, USA 2008年7月28日、(招待講演)

⑩ Y. Ueno, M. Nakagawa, and N. Yoshida. Biological fractionations of quadruple sulfur isotopes in a stratified lake. Goldschmidt Conference, 2008年7月18日 Vancouver, Canada.

⑪ S. Tsuruoka, Y. Ueno, T. Komiya, N. Yoshida and S. Maruyama, Quadruple Sulfur Isotope Analysis of ~2.9Ga Pongola Supergroup, Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada. 2008年7月18日 (招待講演)

⑫ 伊規須素子、上野雄一郎、下嶋美恵、中嶋悟、太田啓之、丸山茂徳、原生代細菌化石中に残存する脂肪族炭化水素の起源、日本地惑惑星星科学連合2008大会、2008年5月28日、幕張メッセ

⑬ 上野雄一郎、光化学反応によらない $\Delta^{33}\text{S}$ 、 $\Delta^{36}\text{S}$ 値のバリエーション、日本地惑惑星星科学連合2008大会、幕張メッセ、2008年5月26日

⑭ 吉田尚弘、上野雄一郎、ダニエラチェセバスチアン、 $\text{SO}_2$ 光解離と非質量依存同位体分別、日本地惑惑星星科学連合2008大会、幕張メッセ、2008年5月26日

⑮ 中川麻悠子、上野雄一郎、吉田尚弘、四種硫黄同位体を用いた湖水の物質循環解析、日本地惑惑星星科学連合2008大会、2008年5月26日、幕張メッセ

⑯ S.O. Danielache, C. Eskebjerg, M.S. Johnson, Y. Ueno, N. Yoshida, Ultraviolet Absorption Cross Sections and Fractionation Constants. EGU General Assembly 2008, 2008年4月17日、Austria Center, Vienna, Austria.

⑰ Y. Ueno and S.O. Danielache, Geological and Experimental Constraints on Multiple Sulfur Isotopic Composition of Archean Sulfate Aerosol. Astrobiology Science Conference, Santa Clara Convention Center, California, USA 2008年4月16日、(招待講演)

⑱ Y. Ueno, Geological and Experimental Constraints on Non Mass Dependent Sulfur Isotope Anomaly of Sulfate Aerosol. International Symposium on Water Isotopes and Climates, Univ. Nagoya, Japan 2007年12月4日 (招待講演)

⑲ 鶴岡昂、上野雄一郎、小宮剛、吉田尚弘、丸山茂徳、30億年前の岩石の四種硫黄同位体分析、質量分析学会同位体比部会、2007年10月25日、北海道大学、札幌

⑳ Y. Ueno, K. Takai, S. Nakawaga, N. Yoshida, Quadruple sulfur isotope analysis ( $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}/^{34}\text{S}/^{36}\text{S}$ ) of the deep-sea IheyaNorth hydrothermal field mid Okinawa Trough back arc basin, Inter Ridge Theoretical Institute, 2007年9月12日、Woods Hole, USA.

(21) 上野雄一郎 四種硫黄同位体から読む太古代の硫黄循環、大陸地殻セミナー、産業技術総合研究所、2007年7月17日 (招待講演)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

上野 雄一郎 (UENO YUICHIRO)  
東京工業大学・グローバルエッジ研究院・  
テニユアトラック助教  
研究者番号： 90422542

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし