

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H01999

研究課題名（和文）局所硫黄4同位体比分析で初期地球環境解明に挑む

研究課題名（英文）The sulfur 4-isotope study for environment of the early Earth

研究代表者

牛久保 孝行（USHIKUBO, Takayuki）

国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・主任研究員

研究者番号：10722837

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：海洋研究開発機構高知コア研究所にある二次イオン質量分析計（SIMS）を用いて微小領域の硫黄同位体比分析技術を確立し、地質試料に記録されている地球表層環境や資源鉱床の形成過程に関する研究を行った。39億年前の地質試料の研究では、当時の大気組成がそれ以降の太古代の大気組成とは異なる微量成分が含まれていた可能性が示された。また、海底熱水鉱床の研究では、鉱床形成の際に微生物による硫化鉱物の形成が重要な役割を果たしていることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本ではこれまでも太古代や初期地球に関する優れた地質学的研究が行われてきたが、表層環境を推定する上で重要な硫黄の4同位体比組成の微小領域分析が出来る研究機関が無かった。本研究課題で微小領域分析技法を立ち上げて太古代試料の分析を行うことで、約39億年前の地球大気組成がそれ以降の大気組成と異なる特徴を持つことを初めて示すことが出来た。また、開発した技術を資源研究や火山研究にも応用することで、鉱床の成長過程や火山のマグマ形成に寄与した流体の特徴を調べることが出来ることを示した。今後、微小領域の硫黄同位体比研究が資源開発や火山防災の研究にも役立つことが期待される。

研究成果の概要（英文）：We developed an in-situ sulfur 4-isotope analysis technique by the secondary ion mass spectrometry (SIMS) at Kochi Institute, JAMSTEC, and we applied this technique to the studies of Archean geology, economic geology, and other geosciences. We recognized a characteristic sulfur isotope anomaly in the ca. 3.9 Ga sedimentary rock samples. This implies that the terrestrial atmospheric composition at ca. 3.9 Ga was slightly different from that of later Archean atmosphere. We also recognized large negative  $\delta^{34}\text{S}$  anomaly in framboidal pyrite in the seafloor hydrothermal deposits. This indicates that tiny pyrite grains formed by microbial sulfate reduction plays an important role at the initial stage of subseafloor sulfide mineralization.

研究分野：惑星物質科学

キーワード：硫黄同位体 硫化鉱物 太古代 二次イオン質量分析計 SIMS

## 1. 研究開始当初の背景

地球大気酸素濃度が上昇する 24 億年前以前の太古代の地球表層環境の情報はその当時に形成された地質試料の硫黄同位体比情報から探ることが出来る。しかし、古い地質試料は変成や風化作用の影響を受けてしまい、同位体比情報が乱されてしまっている。古い地質試料の変成や風化の影響を正確に評価し、岩石が本来持っていた初生の地球表層環境情報を調べるには、個々の硫化鉱物粒子の同位体比を分析出来る微小領域分析技術が必要である。日本では優れた太古代研究が数多く行われており、海外から持ち帰った太古代地質試料が数多く保存されている。しかし、それらの試料について微小領域の硫黄同位体比を分析できる研究機関が国内には存在しなかった。そこで、海洋研究開発機構高知コア研究所のマルチコレクター型二次イオン質量分析計 (MC-SIMS) を用いて局所高精度硫黄同位体比分析手法を確立し、太古代試料の分析研究を行うことを目指した。

## 2. 研究の目的

本研究提案で設定した達成目標は以下の通り。

- (1) MC-SIMS を用いた局所硫黄 4 同位体比 ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ ) 分析手法を確立する。
- (2) 局所分析用に、化学組成と同位体比の均質性が確認された標準鉱物試料を策定する。
- (3) 太古代の堆積岩試料の分析研究を行い、地球大気組成の進化に関する知見を得る。
- (4) 太古代の火成岩試料の分析研究を行い、沈み込みによる硫黄循環の痕跡を探す。

## 3. 研究の方法

(1) MC-SIMS を用いた硫黄同位体比分析手法の確立は研究代表者の牛久保 (海洋研究開発機構) が担当した。地質試料の硫化鉱物の種類や産状を良く知る研究分担者の清水 (海洋研究開発機構) と議論を行い、実用的な分析試料の加工法と分析条件の組み合わせを検討した。

(2) 標準鉱物試料の策定については、硫化鉱物鉱床に詳しい野崎博士 (海洋研究開発機構)、長瀬博士 (東北大学) に研究協力者として参画してもらい、均質性が高いと想定される鉱物試料の提供してもらった。化学組成の評価は野崎が行い、同位体比の均質性の評価は牛久保が、硫黄同位体比の定量分析は研究分担者の上野 (東京工業大学) が行った。

(3) 太古代の堆積岩試料に関する地質調査と岩石試料の記載、地球化学分析は研究分担者の小宮 (東京大学) が担当した。発見された硫化鉱物の産状に応じて分析のための試料の加工と分析手順については牛久保、小宮、清水の三者で議論を行い、決定した手順に従い分析を行った。

(4) 太古代の火成岩試料に関する地質調査と岩石試料の記載、地球化学分析は上野が担当した。発見された硫化鉱物の産状に応じて分析のための試料の加工と分析手順については牛久保、上野、清水の三者で議論を行い、決定した手順に従い分析を行った。

(5) 開発した硫黄同位体比の局所分析手法を応用して、硫化鉱物、炭酸塩鉱物、玄武岩質ガラスの同位体比分析研究も推進した。

## 4. 研究成果

(1) MC-SIMS による微小領域の硫黄同位体比分析手法の確立  
既存の黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) の標準試料を利用して、硫黄同位体比分析の条件と精度の確認を行った。分析条件は以下の通り。

### 硫黄 4 同位体比分析

分析ビーム径: 20 $\mu\text{m}$ 、ビーム強度: 5nA

検出器配列: Faraday Cups ( $10^9\Omega$ ,  $10^{11}\Omega$ ,  $10^{11}\Omega$ ,  $10^{12}\Omega$ )

分析精度 (2SD):

$$\delta^{34}\text{S}: \pm 0.2\%, \Delta^{33}\text{S}: \pm 0.05\%, \Delta^{36}\text{S}: \pm 0.5\%$$

### 硫黄 2 同位体比分析

分析ビーム径: 4 $\mu\text{m}$ 、ビーム強度: 100pA

検出器配列: Faraday Cups ( $10^{11}\Omega$ ,  $10^{11}\Omega$ )

分析精度 (2SD):  $\delta^{34}\text{S}: \pm 0.4\%$

硫黄 4 同位体比、2 同位体比分析で達成された精度は、大気中の光化学反応による硫黄の同位体比異常 (S-MIF) や硫黄サイクルを代謝活動用いる微生物の活動によって生じる硫黄同位体比異常 (S-MDF) を太古代試料から検出するのに十分な精度である。(文献 1, 2)

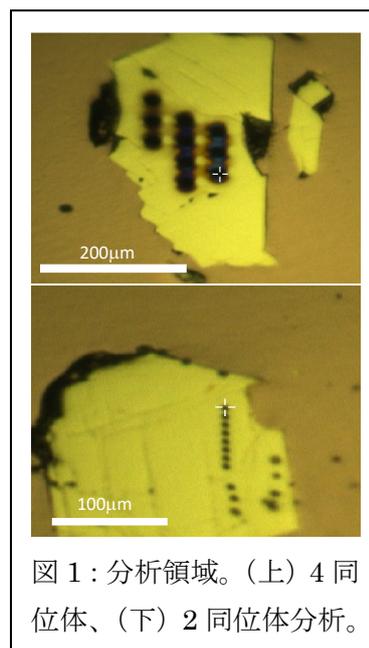


図 1: 分析領域。(上) 4 同位体、(下) 2 同位体分析。

## (2) 標準試料の策定

東北大学総合学術博物館が所蔵する日本各地の有望な鉱山試料を精査し、磁硫鉄鉱 ( $\text{Fe}_{0.84}\text{S}$ ) と黄銅鉱 ( $\text{CuFeS}_2$ ) の標準試料を策定することが出来た。この標準試料を使って、MC-SIMS で硫黄 4 同位体比分析を行う際の補正係数を鉱物毎に決定することが出来た。(文献 2)  
また、炭酸塩鉱物中の硫酸塩成分 (Carbonate Associated Sulfate, CAS) の濃度と同位体比分析用の標準試料の探索も行い、標準試料として利用可能な炭酸塩鉱物を見つけることが出来た。現在は微量の硫酸塩成分の同位体比を精密に決定するための準備を進めている。

## (3) 太古代試料の研究

開発した硫黄 4 同位体の局所分析手法と標準試料を用いて、カナダ・ラブラドル地域の約 39 億年前の表成岩の硫化鉱物の同位体比変動の解析を行った。その結果、大気中の光化学反応に起因する硫黄同位体比異常 (S-MIF) が他の太古代試料から報告されている値と異なる傾向を示すことが明らかになった。これは、約 39 億年前の大気組成がそれ以降の太古代時代の大气組成と異なっていたことを示している。また、硫黄を代謝に用いる微生物の活動が起源と考えられる硫黄の同位体比変動 (S-MDF) が発見された。(文献 3)

また、約 27 億年前にマントルプルームの影響で噴出したと考えられる南アフリカの火成岩試料の硫黄同位体比組成を分析したところ、マントルプルーム由来の物質が多いと考えられる試料に大気中の光化学反応に起因する硫黄同位体比異常 (S-MIF) が見つかる事が分かった。S-MIF は地球表層の大気・海洋での硫黄循環の過程で形成される。マントルプルーム成分から S-MIF が見つかる事は、それ以前に表層物質がマントル深部のプルーム形成領域 (マントル遷移層あるいはコア-マントル境界層) に到達していたことを示唆している。大規模な地殻の沈み込み機構が、27 億年よりも少なくとも数億年遡る時代から発生していたことを示す証拠と解釈できる。(文献 4)

他にも、地球大気の酸素濃度が大きく増加したと考えられているエディアカラ紀からカンブリア紀にかけての環境変動を調べるために、同時期の硫化鉱物の同位体比と微量元素組成、岩石中の有機物の同位体比を比較する研究を行い、地球表層環境の変動による同位体比、微量元素組成の変動と、地層内部で局所的に発生した変動とを読み分ける取り組みを継続して行っている。(文献 5, 6)

これら研究の成果はまだ論文発表は出来ていないが、いくつかの研究については投稿論文が査読中、あるいは論文原稿を作成中であり、なるべく早くに査読論文として発表する事を目指している。

## (4) その他、硫黄同位体比の局所分析手法の応用研究

日本の有望資源として期待されている海底熱水鉱床の硫化鉱物について、鉱化作用の初期段階には細粒の硫化鉱物が集積した 30~50 $\mu\text{m}$  ほどの球形構造がみられる。この球形構造とそれ以外の硫化鉱物の同位体比を MC-SIMS を用いて調べたところ、球形構造は  $\delta^{34}\text{S} < -20\text{‰}$ 、それ以外の硫化鉱物は  $\delta^{34}\text{S} \sim +10\text{‰}$  と極端に異なる同位体比を持つことが明らかになった (図 1)。これは、球形構造を持つ硫化鉱物が微生物の代謝活動によって先行して形成され、それらを核として熱水から硫化鉱物が神殿して硫化鉱物鉱床を形成していることを示している。(文献 7, 8)

また、島弧火山試料の鉱物中に捕獲されているメルト包有物の硫黄同位体比を分析することで、プレートと共に沈み込んだ海水を起源とする硫黄が島弧火山にマグマ源に供給されている証拠を示した。島弧火山試料の硫黄同位体比は火山直下のプレートの深さに応じて変動していることから、プレートの深さ (温度、圧力条件) に応じてプレートから供給される流体の性質が変化していることが考えられる。(文献 9-11)

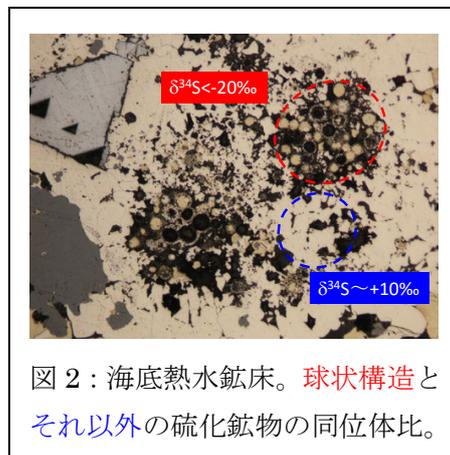


図 2：海底熱水鉱床。球形構造とそれ以外の硫化鉱物の同位体比。

## <文献情報>

- 1: 牛久保 他 (2020) JpGU 2020 abstract.
- 2: 牛久保 他 (2022) 日本地球化学会 abstract.
- 3: 三堀 他 (2024) JpGU 2024 abstract.
- 4: Kubota et al. (2024) Goldschmidt Conference abstract.
- 5: Matsu'ura et al. (2022) Goldschmidt Conference abstract.
- 6: Komiyama et al. (2022) JpGU abstract.
- 7: Nozaki et al. (2021) *Geology*, 49, 222-227.
- 8: Nozaki et al. (2024) *Resource Geology*, 74(1), e12328.
- 9: Kawaguchi et al. (2022) *Journal of Petrology*, 63, 1-31.

10: Kuritani et al. (2024) JpGU 2024 abstract.

11: Ushikubo and Shimizu (2024) Goldschmidt Conference abstract.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kawaguchi Masataka, Koga Kenneth T, Rose-Koga Estelle F, Shimizu Kenji, Ushikubo Takayuki, Yoshiasa Akira	4. 巻 63
2. 論文標題 Sulfur Isotope and Trace Element Systematics in Arc Magmas: Seeing through the Degassing via a Melt Inclusion Study of Kyushu Island Volcanoes, Japan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Petrology	6. 最初と最後の頁 1-31
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/petrology/egac061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nozaki Tatsuo, Nagase Toshiro, Ushikubo Takayuki, Shimizu Kenji, Ishibashi Jun-ichiro, and the D/V Chikyu Expedition 909 Scientists	4. 巻 49
2. 論文標題 Microbial sulfate reduction plays an important role at the initial stage of subseafloor sulfide mineralization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geology	6. 最初と最後の頁 222 ~ 227
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1130/G47943.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nozaki Tatsuo, Nagase Toshiro, Ushikubo Takayuki, Shimizu Kenji, Komuro Kosei	4. 巻 74
2. 論文標題 In situ sulfur isotope analysis of pyrite from the Ezuri Kuroko type volcanogenic massive sulfide deposit, northeastern Japan: Contribution of microbial sulfate reduction to initial sulfide mineralization	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Resource Geology	6. 最初と最後の頁 e12328
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/rge.12328	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 1件/うち国際学会 9件）

1. 発表者名 F. Matsu'ura, Y. Sawaki, T. Komiya, T. Ushikubo, K. Shimizu, Y. Ueno
2. 発表標題 Oxygen, not sulfate, as the driver of the Ediacaran Shuram excursion
3. 学会等名 JpGU 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Komiya, K. Namba, Y. Sawaki, T. Hirata, T. Ushikubo, K. Shimizu
2. 発表標題 Combination of in-situ sulfur isotope and trace element analysis of pyrites: Quantitative estimate of chemistry and redox condition of seawater in the Ediacaran
3. 学会等名 JpGU 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 F. Matsu'ura, Y. Sawaki, T. Komiya, T. Ushikubo, K. Shimizu, Y. Ueno
2. 発表標題 Large contribution of oxygen to organic matter degradation during the Ediacaran Shuram excursion
3. 学会等名 Goldschmidt 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小宮 剛、難波 恒太、澤木 祐介、牛久保 孝行、清水 健二
2. 発表標題 硫化鉱物の局所イオウ同位体と微量元素分析による海洋中の硫酸と微量金属元素濃度の定量法の開発とエディアカラ紀海洋への応用
3. 学会等名 日本地質学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 牛久保 孝行、清水 健二、野崎 達生、鳥本 淳司、長瀬 敏郎、久保田 勇祐、中川 麻悠子、上野 雄一郎
2. 発表標題 SIMSを用いた硫化鉱物の局所硫黄2-4同位体比分析高精度化への取り組み
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川口 允孝、K. T. Koga、E. F. Rose-Koga、清水 健二、牛久保 孝行、吉朝 朗
2. 発表標題 かんらん石メルト包有物の硫黄同位体および微量元素システムティクスで探る九州地方島弧マグマの硫黄の起源
3. 学会等名 国際火山噴火史情報研究集会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金山 壮一朗、柵山 徹也、清水 健二、牛久保 孝行
2. 発表標題 神鍋火山スコリア中のかんらん石のメルト包有物の研究
3. 学会等名 日本火山学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 R. Mihori, Y. Sawaki, M. Kayama, T. Ushikubo, K. Shimizu, T. Komiya
2. 発表標題 In Situ Sulfur Isotope Analysis of Sulfide in >3.95 Ga Metasedimentary Rocks: Sulfur Cycling and Microbial Activity in the Eoarchean
3. 学会等名 Precambrian World 2023 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Hanyu, K. Shimizu, T. Ushikubo, J.-I. Kimura, Q. Chang, M. Hamada
2. 発表標題 Highly enriched and depleted melt sources in mantle plumes recorded in olivine-hosted melt inclusions in Raivavae ocean island basalts
3. 学会等名 Goldschmidt 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Nozaki, T. Nagase, T. Ushikubo, K. Shimizu, J.-I. Ishibashi, CK16-05 cruise members
2. 発表標題 Extreme sulfur isotope fractionation in the seafloor hydrothermal deposit of the Okinawa Trough revealed by SIMS in-situ analysis
3. 学会等名 Goldschmidt 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 牛久保 孝行、清水 健二、野崎 達生、長瀬 敏郎
2. 発表標題 高知コア研における硫黄2同位体及び4同位体比局所分析の取り組み
3. 学会等名 JpGU 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野崎 達生、長瀬 敏郎、牛久保 孝行、清水 健二、石橋 純一郎、CK16-05航海乗船者一同
2. 発表標題 SIMS分析により解明された沖縄トラフ海底熱水鉱床の極端な硫黄同位体分別
3. 学会等名 JpGU 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野崎 達生、長瀬 敏郎、牛久保 孝行、清水 健二、石橋 純一郎、CK16-05航海乗船研究者
2. 発表標題 海底下の硫化物鉱床初期形成過程は微生物活動が促進する
3. 学会等名 海と地球のシンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Kawaguchi, K. T. Koga, E. F. Rose-Koga, K. Shimizu, T. Ushikubo, A. Yoshiasa
2. 発表標題 Nature of slab-fluid sulfur indicated from sulfur isotope and trace element systematics of olivine-hosted melt inclusions from Kyushu Island volcanoes, Japan
3. 学会等名 JpGU 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Ushikubo, K. Tani
2. 発表標題 Oxygen and silicon isotope systematics of zircons from Izu-Bonin-Mariana arc and the Izu collision zone, a modern analogue of the early evolved crust formation
3. 学会等名 6th International Archean Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三堀遼太、牛久保孝行、清水健二、澤木祐介、小宮剛
2. 発表標題 カナダ、ラブラドルのヌリアック表成岩(約39億年前)の硫化鉱物に対する局所4種硫黄同位体分析: 初期地球の大気化学と硫黄循環
3. 学会等名 日本地質学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takeshi Kuritani, Kenji Shimizu, Takayuki Ushikubo, Qun-Ke Xia, Jia Liu, Mitsuhiro Nakagawa, Hajime Taniuchi, Eiichi Sato, Nobuo Doi
2. 発表標題 Tracing the subducting Pacific slab with hydrogen and sulfur isotopic ratios in olivine-hosted melt inclusions
3. 学会等名 JpGU 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ryota Mihori, Takayuki Ushikubo, Kenji Shimizu, Tsuyoshi Komiya
2. 発表標題 In-situ quadruple sulfur isotope analysis from the Nulliak supracrustal rocks, Labrador, Canada: Atmospheric chemistry in the early Earth
3. 学会等名 JpGU 2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 T. Ushikubo, K. Shimizu
2. 発表標題 Systematic analyses of volatile abundances, hydrogen and sulfur isotope ratios of melt inclusions
3. 学会等名 Goldschmidt Conference 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Y. Kubota, T. Ushikubo, K. Shimizu, A. Ishikawa, Y. Ueno
2. 発表標題 In situ sulfur isotope analysis of Archean basalts associated with the Belingwe komatiite: Implications for recycling of oceanic lithosphere
3. 学会等名 Goldschmidt Conference 2024
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小宮 剛  (Komiya Tsuyoshi)  (30361786)	東京大学・大学院総合文化研究科・教授    (12601)	

## 6. 研究組織 (つづき)

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	清水 健二  (Shimizu Kenji)  (30420491)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・主任研究員    (82706)	
研究分担者	上野 雄一郎  (Ueno Yuichiro)  (90422542)	東京工業大学・理学院・教授    (12608)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	野崎 達生  (Nozaki Tatsuo)	海洋研究開発機構	
研究協力者	長瀬 敏郎  (Nagase Toshiro)	東北大学	
研究協力者	澤木 祐介  (Sawaki Yusuke)	東京大学	
研究協力者	松浦 史宏  (Matsu'ura Fumihiro)	南京大学	
研究協力者	川口 允孝  (Kawaguchi Masataka)	東京大学	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	栗谷 豪  (Kuritani Takeshi)	北海道大学	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	Universite Clermont Auvergne	CNRS	Universite d'Oireans	
中国	浙江大学	南京大学		
米国	Pennsylvania State University			