

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01203

研究課題名(和文) 硫黄同位体記録の高解像度復元から氷期-間氷期のグローバルな海洋酸化還元動態を解く

研究課題名(英文) High-resolution sulfur isotope analysis for reconstructing the perturbation of ocean redox condition during glacial-interglacial cycle

研究代表者

小川 奈々子 (Ogawa, Nanako O.)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋機能利用部門(生物地球化学センター)・グループリーダー

研究者番号：80359174

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、氷期-間氷期の海洋堆積物中の有孔虫殻化石に含まれる炭酸置換型硫酸(CAS)の硫黄同位体比情報を復元し、海洋の酸化還元環境と気候変動の関連性を考察する。微量硫黄同位体比分析技術とCAS試料前処理技術の開発と最適化に注力した。この結果、百ナノモル以下の微量CAS由来硫酸を採取・単離し硫黄同位体分析に供するために、弱酸性CAS溶解法、ICFC単離法、マイクロバライト化法の3つの新しい前処理技術の開発に成功した。本研究で新規開発及び最適化した手法により得られたオントングジャワ海台堆積物中の氷期-間氷期CAS硫黄同位体比結果は、当時の海洋硫酸の硫黄同位体比に0.6‰の差があったことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では技術的な課題の克服というアプローチで、オントングジャワ海台堆積物からの氷期-間氷期の硫黄同位体比記録の復元に成功した。世界で初となる微量同位体変動の復元データはそれ自身が今後の海洋理解のための知見として意義を持つ。

一方、硫黄同位体比は多くの研究分野で活用されているものの、分析技術の高感度化では他の元素に大きく後れをとり、これまではエアロゾル(都市域を除く)、アイスコア、隕石など試料量が限られる研究への適用が難しかった。本研究で開発・最適化した微量硫黄試料の前処理および同位体分析の新技术は様々な研究に新しい解析ツールを提供し、各分野の研究の裾野を広げる効果を有するものである。

研究成果の概要(英文)：This research aimed to assess the response of marine sulfur cycles to its redox changes during glacial-interglacial periods by sulfur isotopic information from carbonate-associated sulfate (CAS) in foraminiferal fossils collected from marine sediments. We approached the subject by developing and optimizing micro-sulfur pretreatment and high-sensitivity isotopic analysis and observed 0.6‰ variations in sulfur isotope ratios in Ontong Java Plateau sediments between glacial and interglacial periods. We developed three new technologies (weak acid CAS dissolution, ICFC purification, and nano barite forge) to isolate sulfate from small CAS samples to enable isotope analysis. Together with these pretreatment techniques and optimized trace sulfur EA/IRMS, we reconstructed the CAS sulfur isotopic record from marine sediments of the Ontong Java Plateau. This approach provides insight into the relationship between marine sulfur dynamics and glacial-interglacial climate change.

研究分野：生物地球化学・同位体分析

キーワード：硫黄同位体比 微量硫黄同位体比分析 炭酸置換型硫酸(CAS) CAS弱酸性溶出法 硫酸ICIF法 マイクロバライト化法

### 1. 研究開始当初の背景

硫黄(S)は、自然界において-2 価から+6 価まで大きく価数変動するダイナミックな元素である。海洋中には硫酸イオンとして塩化物イオンに次ぐ濃度の陰イオンとして存在し、海洋の生物地球化学の理解には欠かせない生元素でもある。堆積物には主に硫化物として埋没されるため、海洋における硫黄循環には海洋の酸化還元条件の変動が大きく影響を及ぼす(図 1)。硫酸還元時には硫黄同位体比( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  比の千分率偏差,  $\delta^{34}\text{S}$ )に大きな分別 (~60‰) が伴うため、硫酸の硫黄同位体比は海洋深層の無酸素水塊の拡大縮小により変動する「硫酸還元フラックス」を知るうえで重要な制約条件を与える。

地球史研究においては、海水から沈殿した重晶石(Barite)や石膏(Gypsum)の硫黄同位体比記録の復元が、 $10^6$ - $10^9$  年スケールの長期的な海洋進化、特に全地球規模での硫酸還元速度の変化や大規模硫酸塩岩体の形成・風化の理解に貢献してきた。一方、氷期-間氷期サイクルのような  $10^3$ - $10^5$  年という時間スケールにおける硫黄循環に関する研究、特に硫黄同位体比の知見は、非常に限定的であった。氷期から間氷期へのわずかに約 1 万年程度の移行期間は、地球の平均気温が  $4$ - $7^\circ\text{C}$  上昇し  $120\text{ m}$  を越える海面上昇が起きるなど、地球史を通して非常に激しい気候変動を経験した時代である。この気候変動に同期して海洋は酸化還元状態に変化を受けたと考えられる。この時代の硫黄同位体比変動記録の復元は、急激な気候変動と海洋環境の関連性を定量的に考察する格好の例となる。このような可能性を秘めた時代であるにも関わらず研究実績がほとんど存在しない。その理由として、以下の 2 点が挙げられる。1) 海洋硫黄(主に硫酸)は滞留時間が長く、氷期-間氷期サイクルの短いスケールでの変動は比較的小さい(1‰前後)と予想されること。2) これを解析するに足る微量かつ高精度な硫黄同位体比分析技術が未だ開発途上であること。

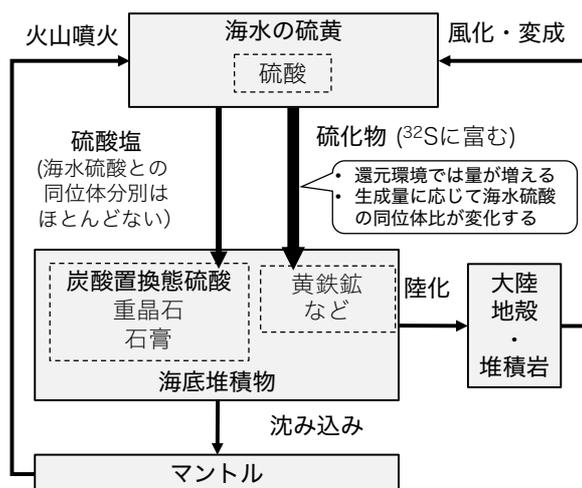


図 1. 海水の硫酸を中心とした硫黄循環の模式図  
硫化物として堆積する量は酸化還元状態で変化する。  
貧酸素水塊が拡大して硫化物の生成量が増えると、海水硫酸の硫黄同位体比が高くなると予想される

### 2. 研究の目的

本研究は、技術的な要因により限定的であった、氷期-間氷期の気候変動に伴う海洋に溶存している硫酸の硫黄同位体比の復元を行い、それをもとに海洋の酸化還元環境と気候変動の関連性を定量的に考察することを目的とする。新しい分析技術の開発を軸に研究を推進してきたこれまでの経験を生かし、微量な硫黄試料の同位体比分析という技術面からアプローチし、古環境学的に意味のある成果を得ることを主命題とした。

### 3. 研究の方法

本研究では氷期-間氷期の硫黄同位体解析のため、海洋堆積物中の有孔虫殻化石に微量に含まれる「炭酸置換態硫酸(Carbonate-Associated Sulfate: CAS)」を単離精製して硫黄同位体分析を行う。有孔虫殻内 CAS は、海洋に生息する浮遊性有孔虫が炭酸カルシウムの殻を作る際に、海水中の主たる硫黄成分である硫酸( $\text{SO}_4^{2-}$ ) が同時に取り込まれたものである。海底堆積物中に残された浮遊性有孔虫殻化石は表層海水中の硫酸情報をより直接的に反映する「良好な記録媒体」であり、気候変動に伴う海洋硫黄循環変動の解析に適した試料である。

本研究において用いた主要な堆積物試料は、西赤道太平洋のオントンジャワ海台で採取された堆積物コア(MR14-02 PC04,  $2^\circ 03.00\text{N}$ ,  $156^\circ 06.48\text{E}$ , 水深  $2447\text{ m}$ , コア長  $13.6\text{ m}$ ) である。陸から離れた遠洋域であり、海洋の平均的な情報を得られる堆積物であると判断した。このコアから産する浮遊性有孔虫の酸素同位体比から、過去 100 万年間の氷期-間氷期サイクルが連続的に記録されていることが確認済みで(佐川他未発表データ)、その層序学情報はすでに解析されており本研究の目的に最適である。

硫黄同位体比記録復元の具体的な手順は以下の通りである。海洋堆積物中から採取された微量有孔虫殻について、1) 分担者である黒田らが洗浄し微量の硫酸イオンを溶出、2) 分担者の吉村の開発した分取イオンクロマトグラフィー手法で単離精する。さらにこれを 3) 硫酸バリウムとして化学的に沈殿し、4) 代表者小川が令和 2 年度中に新たに構築した硫黄同位体比の測定シ

システムを用いた微量硫黄同位体比測定に供する。微量硫酸試料前処理手法である 1)、2)、3) は、新しい技術の開発となる。有孔虫試料には概ね約 0.5  $\mu\text{g}/\text{mg}$  の硫酸態硫黄が含まれることから、4) の微量硫黄同位体分析についても、既存の元素分析計/同位体比質量分析装置を改良した微量分析システム (硫黄量 1.7  $\mu\text{g}$  (55 nmol) の試料で精度 $\pm 0.17\%$  の分析が可能) のさらなる最適化を想定した。

このため本課題研究では、研究期間を通して分析手法の開発と最適化に注力した。また得られた新手法の検証として、アクセス可能な各種の天然試料・標準試料等の分析を実施することで、手法の一般化/安定化を確認した。

#### 4. 研究成果

課題は順当に推進され、課題期間中に 100 nmol 以下の微量 CAS 由来硫酸を採取単離し、硫黄同位体分析に供するための、3 つの新しい前処理技術 (弱酸性 CAS 溶解法、ICFC 単離法、マイクロバライト化法) を開発した (図 2)。一つ目は、有孔虫殻 CAS を陰イオンクロマトグラフィー (IC) による単離処理に適した条件で溶解させる新しい前処理手法 (弱酸性 CAS 溶解/単離手法) である。二つ目は、得られた CAS 由来硫酸イオンを IC のフラクション・コレクター (FC) を用いて、数ナノモルレベルで単離する技術 (ICFC 単離法) である。IC の特性を利用して、他の陰イオンから硫酸イオンだけを分離することができる。三つ目は単離された微量硫酸試料を、損失無く硫黄安定同位体測定システムに導入し硫黄同位体比測定に供するための前処理手法 (マイクロバライト化手法) である。従来手法であるバライト沈殿法は、希塩酸溶液中で硫酸イオンと塩化バリウムを反応させバライト (硫酸バリウム) 沈殿として回収する。一方バライト自体には僅かに水に溶解性があり常温 (20 $^{\circ}\text{C}$ ) では 10 mL の水溶液中に 105 nmol が溶解するため、従来手法で 100 nmol 以下の硫酸をバライト沈殿として採取するのは実験操作的に極めて困難であった。本課題で開発した三段階の前処理手法は、この問題を克服する実用性の高い新手法となる。これらを完成させたことにより、1 mg 以下の有孔虫殻から正確な硫黄安定同位体比情報を得るための手法が確立できた。

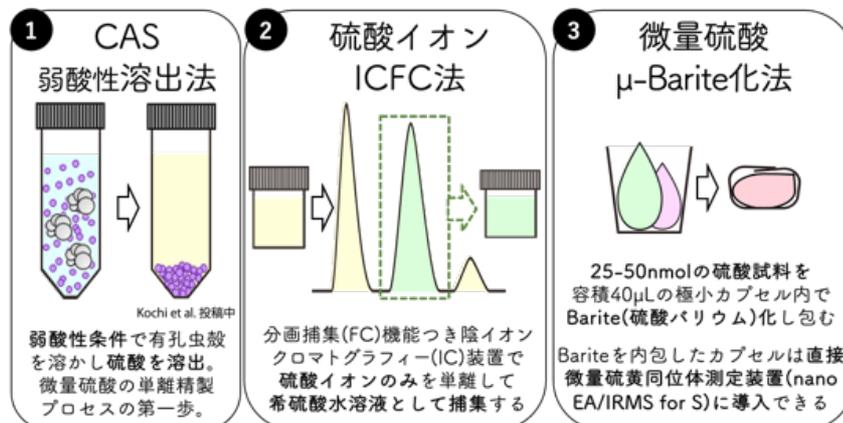


図2 本課題で開発した有孔虫殻化石CAS (炭酸置換態硫酸) の新前処理技術

有孔虫CASの硫酸モル濃度は0.1%~0.3%と少ない。量の問題を克服し微量なCASから硫黄同位体比記録を得る手法として新たに3つの微量CAS用の前処理技術を開発した。微量硫黄同位体分析装置と併用し、古日本海の海洋硫酸の硫黄同位体記録を有孔虫殻化石CASから復元することに成功した。本手法により分析に要する殻化石量は浮遊性有孔虫 0.8-2mg、底生有孔虫 0.3-0.5mg と大幅に少なくなった。

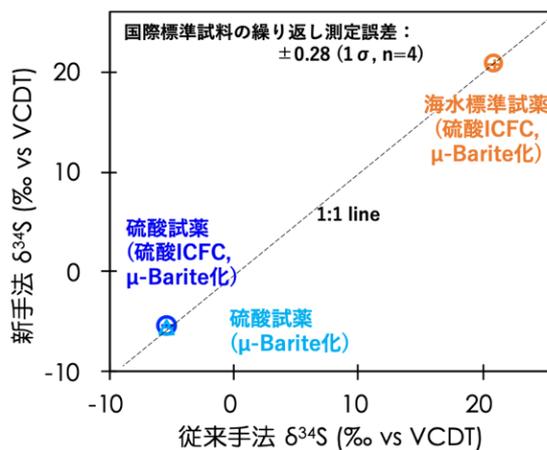


図3 確立された微量硫酸の前処理手法の検証

本研究で開発した新しい前処理手法 (硫酸ICFC法、 $\mu$ -Barite化法) と従来手法 (Barite沈殿法) の比較分析結果。試料に高純度硫酸と海水標準試薬 (NASS-7) を用い、測定には代表者が開発した微量硫黄同位体分析装置を使用。硫黄量 25-50nmol で測定した。

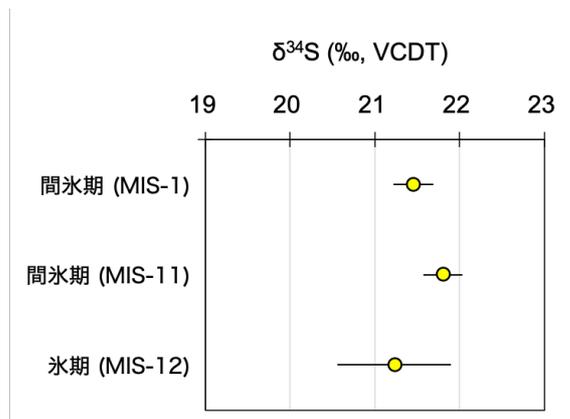
本研究によって確立された手法は、手法検証と応用を通し地球内外から得られる微量物質試料の分析にも適用された。また、国内・国際学会での発表および査読付き論文 (*Geostandards and Geoanalytical Research* 誌) として公表された。

実際の堆積物試料への応用による結果は、以下のとおりである。氷期-間氷期の海洋記録を保持したオントンジャワ海台堆積物の間氷期セクション (PL04 5-8.5cm および PC04 Sec. 6 15-20 cm) および氷期セクション (Sec. 6 55-60cm) から 250-500  $\mu\text{m}$  のサイズの有孔虫殻を篩いによって分画した。そしてそれらの試料に新たに開発された上記の方法論を適用した。間氷期の CAS 硫黄同位体比は、 $21.45 \pm 0.23\%$  および  $21.80 \pm 0.23\%$  であったのに対し、氷期の CAS 硫黄同位体比は、 $21.23 \pm 0.67\%$  であった (図 4)。この結果は、氷期の海洋における硫酸の硫黄同位体比が、

間氷期のそれに比べて 0.2-0.6‰ほど  $^{34}\text{S}$  に乏しかったことを示している。氷期の海洋における硫酸の窒素同位体比が軽い値をもつ理由として、海底付近における硫酸還元フラックスが氷期は間氷期に比べてより小さかった可能性が考えられる。間氷期は海面が上昇し大陸棚が広がった時期であり、この大陸棚の形成が硫酸還元フラックスに大きく寄与した可能性がある。つまり堆積速度が大きく、海水中の硫酸が堆積物中に間隙水として埋没し、そこで硫酸還元を受けるが、それが氷期-間氷期という時間スケールで見れば海洋全体の硫酸のフラックスをコントロールしていたと考えられる。

本研究によって得られたデータはわずか3点にすぎない。しかし、本研究は氷期-間氷期サイクルにおける海洋の硫黄同位体比を推定する初めての試みであり、氷期と間氷期の間で海洋の硫黄同位体比に有意な差があったことを示す最初の証拠を示すことができた。本研究で開発された硫黄同位体比の分析法が今後より多くの試料に応用されることによって、氷期-間氷期の硫黄サイクルについてより確かな情報が得られるだろう。

本研究によって得られた結果は、2024年春に行われた日本地球惑星科学連合において口頭発表され、現在国際誌への投稿準備中である。



**図4 オントンジャワ海台堆積物の有孔虫殻化石CASから得られた氷期-間氷期の海洋硫酸の硫黄同位体比**

本課題で開発した手法を用い、硫黄量 15-20nmol で3回ずつ測定した平均値と標準誤差(1σ)で示した。得られた結果からは、氷期の海洋における硫酸の硫黄同位体比が、間氷期のそれに比べて0.2-0.6‰ほど $^{34}\text{S}$  に乏しかったことが示唆された。

氷期-間氷期の硫黄サイクルについてより確かな情報が得られるだろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kochi Takeru, Yoshimura Toshihiro, Ogawa Nanako O., Ohkouchi Naohiko, Kobayashi Yasuyuki, Kuroda Junichiro	4. 巻 48
2. 論文標題 Carbonate Associated Sulfate Extraction Method Using Weakly Acidic Cation Exchange Resins	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Geostandards and Geoanalytical Research	6. 最初と最後の頁 77～89
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/ggr.12536	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 -
1. 著者名 Toshihiro Yoshimura, Yoshinori Takano, Hiroshi Naraoka, Toshiki Koga, Daisuke Araoka, Nanako O. Ogawa, Philippe Schmitt-Kopplin, et al. (以下36名省略)	4. 巻 14
2. 論文標題 Chemical evolution of primordial salts and organic sulfur molecules in the asteroid 162173 Ryugu	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-023-40871-0	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 該当する
1. 著者名 Hashiguchi Minako, Aoki Dan, Fukushima Kazuhiko, Naraoka Hiroshi, Takano Yoshinori, Dworkin Jason P., (15名中略)、Ogawa Nanako O., et al. (以下32名省略)	4. 巻 75
2. 論文標題 The spatial distribution of soluble organic matter and their relationship to minerals in the asteroid (162173) Ryugu	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Earth, Planets and Space	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s40623-023-01792-w	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 該当する
1. 著者名 Pierre Methou, Nanako O. Ogawa, Hidetaka Nomaki, Naohiko Ohkouchi, Chong Chen, Kareen Schnabel	4. 巻 -
2. 論文標題 Genetic connectivity and isotopic niches of alvinocaridid shrimps from chemosynthetic habitats in Aotearoa/New Zealand, with a new Alvinocaris species	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Marine Ecology Progress Series	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3354/meps14611	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 該当する

1. 著者名 Naraoka, H., Takano, Y., Dworkin, J.P., Oba, Y., Hamase, K., Furusho, A., Ogawa, N.O., Hashiguchi, M., Fukushima, K., Aoki, D., Schmitt-Kopplin, P., Aponte, J.C., Parker, E.T., Glavin, D.P., McLain, H.L., et al.	4. 巻 379
2. 論文標題 Soluble organic molecules in samples of the carbonaceous asteroid (162173) Ryugu	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.abn9033	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 該当する

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 古知 武、黒田 潤一郎、小川 奈々子、吉村 寿紘、大河内 直彦
2. 発表標題 蒸発実験とシチリア島塩田から採取した石膏および塩水試料を用いた石膏形成時の 硫黄同位体分別の推定
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2023年大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小川 奈々子、高野 淑識、大河内 直彦
2. 発表標題 分子レベル同位体分析の最先端技術：地球物質循環と生態環境解析のための有機化合物炭素窒素同位体分析
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2023年大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小川奈々子・高野淑識・大河内直彦
2. 発表標題 分子レベル同位体比計測の最先端技術：地球物質循環と生態環境解析のための有機化合物の炭素・窒素・硫黄同位体比分析法
3. 学会等名 第 71 回質量分析総合討論会 (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Adam David Sproson, Toshihiro Yoshimura, Shigeyuki Wakaki, Takahiro Aze, Tsuyoshi Ishikawa, Yusuke Yokoyama, Naohiko Ohkouchi
2. 発表標題 The impact of Antarctic ice sheet expansion (ca. 34 Ma) on silicate weathering, erosion and the carbon cycle: insights from Li and Mg isotopes
3. 学会等名 Goldschmidt Conference 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Nanako O. Ogawa
2. 発表標題 Measurements and applications of compound-specific C, N, and S isotope ratios with HPLC purification system and ultra-sensitive EA/IRMS
3. 学会等名 International Symposium on Isotope Physiology, Ecology, and Geochemistry 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Adam David Sproson, Toshihiro Yoshimura, Takahiro AZE, Shigeyuki Wakaki, Tsuyoshi Ishikawa, Yusuke Yokoyama, Naohiko Ohkouchi
2. 発表標題 Can Mg and Li isotopes in the authigenic and detrital fractions of sediments be used to trace paleoweathering? Case study: The EOT
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Yoshimura, Y. Takano, H. Naraoka, T. Koga, Y. Oba, N. O. Ogawa, N. Ohkouchi, S. Sakai, J. P. Dworkin, S. Tachibana, The Hayabusa2-initial-analysis SOM team, The Hayabusa2-initial-analysis core
2. 発表標題 Water- and Acid-Soluble Components in the Asteroid Ryugu: Insight from Primordial Salt with Aqueous Alteration
3. 学会等名 53rd Lunar and Planetary Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古知武、黒田潤一郎、小川奈々子、吉村寿紘、宮崎 隆、Vaglarov Bogdan S.、大河内直彦
2. 発表標題 蒸発岩の硫黄同位体比を用いた中新世メッシニアン塩分危機における地中海の硫黄サイクル復元
3. 学会等名 Japan Geoscience Union (JpGU) Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小川 奈々子・高野 淑 識・大河内 直彦・奈良岡 浩
2. 発表標題 超微量測定システムの開発と炭素質隕石中の炭素/窒素/硫黄の定量および多次元同位体比分析 の最適化
3. 学会等名 日本地球化学会第68回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小川 奈々子、吉村 寿紘、古知 武、黒田 潤一郎、高野 淑識、大河内 直彦
2. 発表標題 Sub-microgram sulfur isotope analysis for the biological, geological, and extraterrestrial samples by sensitivity-improved EA/IRMS
3. 学会等名 Japan Geoscience Union (JpGU) Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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	黒田 潤一郎  (Kuroda Junichiro)  (10435836)	東京大学・大気海洋研究所・准教授    (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	吉村 寿紘  (Yoshimura Toshihiro)  (90710070)	国立研究開発法人海洋研究開発機構・海洋機能利用部門(生物地球化学センター)・副主任研究員     (82706)	

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