

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610159

研究課題名(和文) 太古代における海水硫酸の4種硫黄同位体比の解明

研究課題名(英文) Quadruple sulfur isotopic compositions of seawater sulfate in the Archean

研究代表者

齋藤 誠史 (SAITOH, Masafumi)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・次世代海洋資源調査技術研究開発プロジェクトチーム・特任研究員

研究者番号：80637588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：太古代の地質試料中には硫黄の質量非依存性同位体分別(S-MIF)が記録されている。S-MIFの生成過程を含む太古代の硫黄循環を解明することは、大気・海洋系の酸化史を理解する上で重要である。海水硫酸は、大気・海洋系の硫黄循環において、様々なプロセスに関わる要の物質である。太古代の海水硫酸の硫黄同位体比を復元することは特に重要である。炭酸塩置換態硫酸(CAS)は、太古代の海水硫酸の重要な記録媒体である。しかしCASの四種硫黄同位体分析法は未確立である。本課題はCASの新たな回収方法を考案し、その有用性を確かめた。さらにこの手法に従って地質試料を分析し、太古代の海水硫酸の四種硫黄同位体比を復元した。

研究成果の概要(英文)：Archean rocks record mass-independent isotopic fractionation of sulfur (S-MIF). To clarify the quadruple sulfur isotopic compositions of seawater sulfate in the Archean is important because seawater sulfate was likely a key element in the sulfur cycle in the ocean/atmosphere system. I tried to reconstruct the quadruple sulfur isotopic compositions of seawater sulfate in the Archean according to a new method of collecting carbonate-associated sulfate (CAS) in rock samples.

研究分野：地質学

キーワード：四種硫黄同位体比 海水硫酸 太古代

1. 研究開始当初の背景

太古代の地質試料中には、硫黄の質量非依存性同位体分別 (mass-independent isotopic fractionation; MIF) が記録されている (Farquhar et al., 2000; Johnston, 2011 など)。硫黄の MIF は、還元的な大気下での紫外線による硫黄化学種の光解離反応によって生成すると考えられている (Farquhar et al., 2001 など)。しかし、その生成メカニズムの詳細は明らかにされていない。硫黄の MIF の生成メカニズムをふくむ太古代の硫黄循環を解明することは、大気・海洋系の酸化史の詳細を理解する上で重要である (Ueno et al., 2009, 2015 など)。

海水硫酸は、大気・海洋系の硫黄循環において、硫酸還元や還元態硫黄の酸化などのさまざまな生物地球化学的なプロセスにかかわる要の物質である。したがって、太古代の硫黄循環を理解する上で、海水硫酸の四種硫黄同位体比を解明することはとくに重要である。

一般に、過去の海水硫酸の硫黄同位体比は、海水から沈殿した硫酸塩鉱物に記録されている。しかし海水中の硫酸濃度が低かったと推定される太古代の地質記録において、硫酸塩鉱物は乏しい。炭酸塩置換態硫酸 (carbonate-associated sulfate; CAS) は、硫酸塩鉱物に代わる、海水硫酸の重要な記録媒体となる可能性をもっている (Burdett et al., 1989)。しかし CAS の四種硫黄同位体分析法はまだ確立されていない。その重要性にもかかわらず、太古代の海水硫酸の硫黄同位体比の詳細は明らかにされていない。太古代の硫黄循環を解明する上で、このことは大きな障害の一つとなってきた。

これまで CAS の硫黄同位体比を正確に分析することができなかった理由の一つは、岩石試料中から CAS のみを回収する適切な方法が確立されていなかったことである。従来の方法では、CAS を回収する過程において、同一の岩石試料にふくまれる黄鉄鉱が部分的に酸化されて元素状硫黄となり、回収した CAS に混入してしまうことが指摘されている (Marenco et al., 2008)。この元素状硫黄に注目して、この除去を試みた先行研究はこれまでになかった。

2. 研究の目的

本研究では、岩石試料中から CAS のみを適切に回収する方法を新たに確立することを目的とした。さらに、この新しい CAS 回収方法を用いて太古代の岩石試料を分析して、太古代の海水硫酸の四種硫黄同位体比を復元することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、Wotte et al. (2012) で最善とされた方法を改良して、上述の元素状硫黄の除去に焦点を当てた、新しい CAS 回収方法を考案した。そして、現世の海洋に生息する

ホタテの貝殻を用いた基礎実験を行い、考案した CAS 回収方法の有用性について詳しく検討した。

新しく考案された CAS 回収方法は、以下の通りである。まず粉末化した炭酸塩岩を塩化ナトリウム水溶液にて洗浄し、可溶性硫酸塩鉱物を除去する。吸引ろ過によって回収した溶液に塩化バリウム溶液を添加して、可溶性硫酸塩鉱物が溶出しているか否かを確認する。もしも硫酸バリウムの沈殿がみられ、硫酸塩鉱物の溶出が認められた場合には再度、塩化ナトリウム水溶液による洗浄を行う。硫酸バリウムの沈殿が見られなくなるまでこの工程を繰り返して、可溶性硫酸塩鉱物を完全に除去する。この残渣をアセトンにて洗浄して、元素状硫黄を除去する。この残渣を塩酸と反応させて、試料中から CAS を溶出させる。吸引ろ過によって残渣を除去した溶液に、塩化バリウム溶液を添加して、CAS を硫酸バリウムとして沈殿させる。この硫酸バリウムを再度アセトンにて洗浄し、上記の CAS 回収過程において硫化鉱物が部分的に酸化されることによって生成した元素状硫黄を完全に除去する。

硫酸バリウムとして回収した CAS については、すでに確立されている方法にしたがって、その四種硫黄同位体比を測定する (Aoyama et al., 2014 など)。乾固した硫酸バリウムを還元的環境下にて Kiba 試薬により硫化水素へ還元し、次いで硝酸銀溶液と反応させて硫化銀として回収する。濃硝酸によって不純物を取り除いた硫化銀を回収して、300 にてフッ素と 3 時間反応させて六フッ



図 1. CAS 回収に用いた吸引ろ過装置

化硫黄とする。真空ライン内で不純物を取り除いた六フッ化硫黄を、質量分析計（高精度安定同位体比質量分析計 MAT253、東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻所有）に導入して、四種硫黄同位体比を測定する。

上述の新しい方法にしたがって、西オーストラリア・ピルバラ地域から採集した約 26 億年前の炭酸塩岩試料中から CAS を回収して、その四種硫黄同位体比を測定した。太古代後期における海水硫酸の硫黄同位体比の復元を試みた。

4. 研究成果

上述の CAS 回収方法の有用性を、現世の海洋に生息するホタテの貝殻を用いた基礎実験によって詳しく検討した。これは、以下の手順からなる。まず、ホタテ貝殻の粉末から上述の方法にしたがって CAS を回収して、その四種硫黄同位体比を測定する。次に、このホタテ貝殻の粉末と、硫黄同位体比が既知の黄鉄鉱とを人為的に混合する。そして、この混合粉末について上述の方法にしたがって CAS を回収して、その四種硫黄同位体比を測定する。もしも、黄鉄鉱の混合にかかわらずホタテ貝殻の CAS の硫黄同位体比を再現することができれば、CAS 回収過程における黄鉄鉱のコンタミネーションを回避できたことが示されたことになる。すなわち、新しい CAS 回収方法の有用性が確かめられることとなる。

ホタテ貝殻の CAS の四種硫黄同位体比を測定し、こちらが現世の海水硫酸の同位体比とほぼ一致することを確認した。またこの過程で、ホタテ貝殻中の CAS の含有量を測定した。人為的に混合させる黄鉄鉱を含む試料として、黄鉄鉱の含有量および四種硫黄同位体比が既知のペルム紀の黒色泥岩を用いた。黒色泥岩中に元々含まれている CAS は、弱塩酸で処理することにより、あらかじめ取り除いた。ホタテ貝殻中の CAS 含有量および黒色泥岩中の黄鉄鉱の含有量にもとづいて、黄鉄鉱 / CAS のモル比が約 0.1、1、10 となるようにホタテ貝殻の粉末と黒色泥岩の粉末とを混合し、三種類の混合粉末を作成した。これらの混合粉末について、上述の新しい方法によって CAS を回収し、その四種硫黄同位体比を測定した。この結果、黄鉄鉱の混合比にかかわらず、ホタテ貝殻の CAS の同位体比を再現することができた。新しい CAS 回収方法によって、酸処理にともなう黄鉄鉱由来の硫黄のコンタミネーションを回避できることが示され、新しい CAS 回収方法の有用性を確かめることができた。

ホタテ貝殻を用いた基礎実験によって有用性が確かめられた上述の新しい方法に従って、西オーストラリア・ピルバラ地域から採集した約 26 億年前の炭酸塩岩試料中から CAS を回収した。そして炭酸塩岩中の CAS 含有量、および CAS の四種硫黄同位体比を測

定した。この結果、CAS が硫黄の MIF を記録していることが明らかになった。本研究によって考案された新しい CAS 分析方法に従って、太古代後期の海水硫酸の四種硫黄同位体比を復元することができた。

参考文献

Aoyama, S., Nishizawa, M., Takai, K., and Ueno, Y., 2014, *Earth and Planetary Science Letters* 398, 113-126.

Burdett, J.W., Arthur, M.A., and Richardson, M., 1989, *Earth and Planetary Science Letters* 94, 189-198.

Farquhar, J., Bao, H.M., and Thiemens, M., 2000, *Science* 289, 756-758.

Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S., and Thiemens, M.H., 2001, *Journal of Geophysical Research* 106, E12, 32829-32839.

Johnston, D.T., 2011, *Earth-Science Reviews* 106, 161-183.

Marenco, P.J., Corsetti, F.A., Hammond, D.E., Kaufman, A.J., and Bottjer, D.J., 2008, *Chemical Geology* 247, 124-132.

Ueno, Y., Johnson, M.S., Danielache, S.O., Eskebjerg, C., Pandey, A., and Yoshida, N., 2009, *Proceedings of National Academy of Sciences USA* 106, 14784-14789.

Ueno, Y., Danielache, S., and Yoshida, N., 2015, *Origin of Life and Evolution of Biospheres* 45, 371-374.

Wotte, T., Shields-Zhou, G.A., and Strauss, H., 2012, *Chemical Geology* 326-327, 132-144.

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4件)

Saitoh, M., Ueno, Y., Isozaki, Y., Shibuya, T., Yao, J.X., Ji, Z.S., Shozugawa, K., Matsuo, M., and Yoshida, N. (2015) Authigenic carbonate precipitation at the end-Guadalupean (Middle Permian) in China: Implications for the carbon cycle in ancient anoxic oceans. *Progress in Earth and Planetary Science* 2:41, doi: 10.1186/s40645-015-0073-2. (査読有)

Shimizu, K., Suzuki, K., Saitoh, M., Konno, U., Kawagucci, S., and Ueno, Y. (2015) Simultaneous determinations of fluorine, chlorine, and sulfur in rock samples by ion chromatography combined with pyrohydrolysis. *Geochemical Journal* 49, doi: 10.2343/geochemj.2.0338. (査読有)

Saitoh, M., Ueno, Y., Isozaki, Y., Nishizawa, M., Shozugawa, K., Kawamura, T., Yao, J.X., Ji, Z.S., Takai, K., Yoshida, N., and Matsuo, M. (2014) Isotopic evidence for water-column denitrification and sulfate reduction at the

end-Guadalupian (Middle Permian). *Global and Planetary Change* 123, 110-120, doi: 10.1016/j.gloplacha.2014.10.014. (査読有)

Saitoh, M., Ueno, Y., Nishizawa, M., Isozaki, Y., Takai, K., Yao, J.X., and Ji, Z.S. (2014) Nitrogen isotope chemostratigraphy across the Permian–Triassic boundary at Chaotian, Sichuan, South China. *Journal of Asian Earth Sciences* 93, 113-128, doi: 10.1016/j.jseaes.2014.06.026. (査読有)

[学会発表](計 11 件)

Saitoh, M., Ueno, Y., Isozaki, Y., Shibuya, T., Yao, J.X., Ji, Z.S., Shozugawa, K., Matsuo, M., and Yoshida, N. Authigenic carbonate precipitation at the end-Guadalupian (Middle Permian) in China: Implications for the carbon cycle in ancient anoxic oceans. The 26th Goldschmidt Conference, Pacifico Yokohama, 神奈川県横浜市, June 27, 2016.

Torimoto J., Saitoh M., Shibuya T., Nozaki T., Ueda H., and Suzuki K. Experimental Hydrothermal Alteration of Andesite at 325 °C, 300 Bars: Comparison with Hydrothermal Fluids in the Hatoma Knoll, Southern Okinawa Trough. The 26th Goldschmidt Conference, Pacifico Yokohama, 神奈川県横浜市, June 27, 2016.

Matsu'ura F., Makita H., Saitoh M., Takai K., and Ueno Y. Large Sulfur Isotope Fractionation during Microbial Sulfate Reduction in Maintenance Metabolism of *Desulfovibrio Desulfuricans*. The 26th Goldschmidt Conference, Pacifico Yokohama, 神奈川県横浜市, June 27, 2016.

Ueda H., Shibuya T., Sawaki Y., Saitoh M., Takai K. and Maruyama S. Experimental Study on H₂ Generation by Reactions between Komatiite and CO₂-rich Seawater. The 26th Goldschmidt Conference, Pacifico Yokohama, 神奈川県横浜市, June 29, 2016.

齋藤誠史, 渋谷岳造, 野崎達生, 上田修裕, 鳥本淳司, 鈴木勝彦. 沖縄トラフ南部鳩間海丘熱水域から採取された安山岩を用いた熱水反応実験: 天然との熱水組成の比較. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ, 千葉県千葉市, 2016 年 5 月 26 日.

齋藤誠史, 上野雄一郎, 磯崎行雄, 渋谷岳造, 小豆川勝見, 松尾基之. ペルム紀中期末における自成炭酸塩の沈殿: 古海洋の炭素循環への示唆. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ, 千葉県千葉市, 2016 年 5 月 25 日.

松浦史宏, 齋藤誠史, 澤木佑介, 上野雄一郎. 炭酸塩構造置換態硫酸の同位体比分析によるエディアカラ紀ドウシャントフォーメーションの硫黄循環の解明. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 幕張メッセ, 千葉県千葉市, 2016 年 5 月 25 日.

上田修裕, 渋谷岳造, 澤木佑介, 齋藤誠史, 高井研, 丸山茂徳. コマチアイトと二酸化炭素に富んだ海水との反応による水素発生の実験的研究. 2016 年大会, 幕張メッセ, 千葉県千葉市, 2016 年 5 月 25 日.

齋藤誠史, 西澤学, 上野雄一郎, 小福田大輔, 磯崎行雄, 高井研. ペルム紀中期末における超海洋パンサラッサの窒素循環変動. 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 幕張メッセ, 千葉県千葉市, 2015 年 5 月 24 日.

Saitoh, M., Ueno, Y., Nishizawa, M., Isozaki, Y., Takai, K., Yao, J.X., and Ji, Z.S. (2014) Nitrogen isotope chemostratigraphy across the Permian–Triassic boundary at Chaotian, Sichuan, South China. The 2014 AGU Fall Meeting, Moscone Center, San Francisco, US, December 19, 2014.

齋藤誠史, 上野雄一郎, 西澤学, 磯崎行雄, 高井研. 南中国朝天セクションの P-T 境界層における N 同位体層序. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市, 2014 年 4 月 28 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 誠史 (SAITOH, Masafumi)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・次世代海洋資源調査技術研究開発プロジェクトチーム・特任研究員
研究者番号: 80637588