

約 32 億年前の黒色頁岩中の硫黄の存在形態別同位体分析から明らかにする海洋の硫黄循環

Sulfur cycling constrained from speciation and isotope analyses of 3.2 Ga black shale recovered by DXCL-DP

小林 友里^{1*}, 山口 耕生², 坂本 亮³, 奈良岡 浩³, 清川 昌一³, 池原 実⁴, 伊藤 孝⁵

KOBAYASHI, Yuri^{1*}, YAMAGUCHI, Kosei E.², SAKAMOTO, Ryo³, NARAOKA, Hiroshi³, KIYOKAWA, Shoichi³, Ikehara, Minoru⁴, ITO, Takashi⁵

¹ 東邦大学大学院理学研究科化学専攻, ² 東邦大学大学院理学研究科化学専攻, NASA Astrobiology Institute, ³ 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学専攻, ⁴ 高知大学海洋コア総合研究センター, ⁵ 茨城大学教育学部理科教育教室

¹Toho University, ²Toho University, NASA Astrobiology Institute, ³Kyushu University, ⁴Kochi University, ⁵Ibaraki University

生命の誕生と進化、大気と海洋の化学進化、特にその酸化還元状態の変遷など、地球史初期の表層環境と生命の共進化は極めて重要である。大気中の酸素濃度の急上昇があったとされるのは約 23?24 億年前だが、それよりも数億年も古い時代に、大気や海洋が酸化していたとする地球化学的・地質学的証拠も発表されている。これらの進化の謎を解明すべく、西オーストラリア・ピルバラ地域にて約 32 億年前の変成度の低い陸上掘削コアが得られた (DXCL-DP; Dixon Island-Cleaverville Drilling Project)。この試料を用いた先行研究によると、当時の海洋では、有機炭素の同位体組成から光合成生物による生物生産が盛んであった可能性や (細井他, 2011)、有機物の窒素同位体組成から窒素固定菌の活動が盛んであった可能性や (山田他, 2011)、物理的に分離した黄鉄鉱の硫黄同位体組成から硫酸供給の限られた環境で硫酸還元菌の活動が活発であった可能性 (Sakamoto et al., 2011) が示されている。

硫黄は、主に酸揮発性硫黄 (Acid Volatile Sulfur; AVS)・黄鉄鉱 (FeS₂)・硫酸塩・有機態硫黄 (Sorg)・元素状硫黄 (S₀) の形態で堆積物中に存在する。これらの存在比および硫黄同位体比は、海洋中の酸化還元状態や、微生物活動といった堆積環境によって異なる。本研究では、約 32 億年前の黒色頁岩中の硫黄化合物を 5 つの形態に分別し、各形態中の硫黄の存在量および安定同位体比から、堆積当時の海洋環境と硫黄循環を考察する。

試料の各形態別硫黄含有量の平均は、S = 2.56 wt. %、AVS = 0.02 wt. %、黄鉄鉱 = 1.61 wt. %、硫酸塩 = 0.57 wt. % で、黄鉄鉱が大部分を占めていることが分かった。また、黄鉄鉱中の硫黄と有機炭素の存在量に正の相関が見られ、回帰曲線の傾き (Spy/Corg) の 2.2 は現代の海洋堆積物の場合の 0.37 より大きい値となった。これらのことから、当時の堆積環境は黒海に近いものであり、深層海洋は嫌氣的でありながらも酸化的な表層海洋から限定的な硫酸の供給がある閉鎖的な系であり、嫌氣的水塊中で硫酸還元菌による硫酸還元が活発であった可能性が示唆される。硫酸塩の生成の起源は、海底熱水活動によるものと黄鉄鉱の酸化によるものが考えられるが、その硫黄同位体組成から制約が可能である。本発表では、各形態の硫黄同位体比のデータをもとに各存在形態の硫黄の起源を明らかにし、堆積当時の海洋における硫黄循環について議論を行う。

キーワード: 硫黄, 形態別, 同位体

Keywords: Sulfur, speciation, isotope