

段階燃焼法で明らかにされた初期原生代有機物窒素同位体比の不均質性 Stepwise combustion analyses of distinct nitrogen isotopic compositions on Paleoproterozoic organic matter

石田 章純^{1*}, 橋爪 光², 掛川 武¹

ISHIDA, Akizumi^{1*}, HASHIZUME, Ko², KAKEGAWA, Takeshi¹

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻, ² 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

¹Graduate School of Science, Tohoku Univ., ²Graduate School of Science, Osaka Univ.

堆積物中の有機物の窒素安定同位体比は、堆積当時の海洋環境、微生物活動を規定する上で重要なツールである。特に近年、太古代から先カンブリア代にかけての地球表層環境を理解するために精力的な分析が行われている [e.g. Beaumont and Robert, 1999, Shen et al., 2006]。その一方で、多くの研究で目的有機物に由来しない窒素（粘土鉱物中のアンモニウムイオンや有機物表面への吸着窒素など）の影響が正しく評価されていない可能性があるという問題点があげられる。

段階燃焼法 [Yamamoto et al., 1998] はこうした吸着窒素の影響を排除して目的有機物のみ窒素安定同位体比を評価することのできる有効な手法の一つである。これは分析試料を酸素雰囲気下で段階的に昇温・燃焼させ、各温度フラクションで解放される窒素量と同位体比を測定する手法である。比較的低温側で吸着窒素が解放されるなど、分析試料の温度によるプロファイルの評価をすることができる。一方で、分析に伴う同位体分別効果を考慮する必要がある。Pinti et al. (2007) は、段階燃焼法による太古代チャート中の窒素の評価を行っており、全岩分析においては Rayleigh Distillation による窒素同位体分別効果 (以下 Rayleigh 効果) を考慮すべきとしている。しかし、先カンブリア時代の有機物のみ段階燃焼分析で同様の効果を検証している研究例はない。

本研究では、19億年前カナダ・ガンフリント層の炭酸塩質砂岩中の有機物を段階燃焼によって分析した。分析は、燃焼温度幅を 25 °C として、450 °C から 1100 °C の範囲で行った。その結果、450-500 °C (=低温部)、525-600 °C (=中温部)、625-1100 °C (=高温部) のそれぞれの温度画分でほぼ一定の窒素安定同位体比をとることがわかった。このうち低温部では吸着窒素が解放されており、中温部では平均 5.0 ‰、高温部では平均+7.3 ‰というプロファイルをとることが分かった。各温度幅で解放された窒素量から Rayleigh 効果を見積り、実測値との比較を行った結果、この傾向は Rayleigh 効果では説明されないことが分かった。さらに、温度ごとに解放された炭素の量に基づいたアレニウスプロットを行ったところ、中温部と高温部でそれぞれ異なる傾きを持つ直線となることが分かった。これは、中温部と高温部で炭素の反応の活性化エネルギーが異なる、つまり中温部と高温部で異なる炭素の構造を持つ可能性を示唆している。炭素の構造の変化に対応して窒素の解放量が変化し、かつ窒素安定同位体比に Rayleigh 効果がみられないことから、構造の異なる炭素に、窒素安定同位体比の異なる窒素がそれぞれ組み込まれていたと考えることができる。

本研究によって、初期原生代の有機物中に 2 つの異なる窒素同位体比が見られることが初めて確認された。この解釈として、初生的な有機物の違いを反映している、変成度の異なる有機物が混在している、などの可能性が考えられるが、いずれにしても先カンブリア時代の有機物中窒素同位体比の解釈に大きな影響を与えることができると考えられる。

キーワード: 段階燃焼法, 窒素安定同位体比, ケロジェン, 初期原生代, ガンフリント層

Keywords: stepwise combustion method, nitrogen isotopic composition, kerogen, Paleoproterozoic, Gunflint formation