

## 32億年前の海底環境復元: DXCL 掘削試料の炭素・硫黄同位体比について Reconstruction of 3.2Ga sea floor environment: Carbon and sulfur isotopic ratios of DXCL drill cores.

三木 翼<sup>1\*</sup>; 清川 昌一<sup>2</sup>; 奈良岡 浩<sup>2</sup>; 高畑 直人<sup>3</sup>; 石田 章純<sup>3</sup>; 伊藤 孝<sup>4</sup>; 池原 実<sup>5</sup>; 山口 耕生<sup>6</sup>; 坂本 亮<sup>7</sup>; 佐野 有司<sup>3</sup>  
MIKI, Tsubasa<sup>1\*</sup>; KIYOKAWA, Shoichi<sup>2</sup>; NARAOKA, Hiroshi<sup>2</sup>; TAKAHATA, Naoto<sup>3</sup>; ISHIDA, Akizumi<sup>3</sup>; ITO, Takashi<sup>4</sup>  
; IKEHARA, Minoru<sup>5</sup>; YAMAGUCHI, Kosei E.<sup>6</sup>; SAKAMOTO, Ryo<sup>7</sup>; SANNO, Yuji<sup>3</sup>

<sup>1</sup>九州大学 大学院理学府 地球惑星科学専攻, <sup>2</sup>九州大学 大学院理学府 地球惑星科学部門, <sup>3</sup>東京大学 大気海洋研究所 海洋化学部門, <sup>4</sup>茨城大学 教育学部 学校教育教員養成課程 (理科教育), <sup>5</sup>高知大学 大学院 総合人間自然科学研究科, <sup>6</sup>東邦大学 理学部 化学科 / NASA 宇宙生物学研究所, <sup>7</sup>(株) 三井石油開発

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Sciences, 33 Kyushu University, <sup>2</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Sciences, 33 Kyushu University, <sup>3</sup>Department of Chemical Oceanography, Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, <sup>4</sup>Teacher Training Course (Science Education), College of Education, Ibaraki University, <sup>5</sup>Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University, <sup>6</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University / NASA Astrobiology Institute, <sup>7</sup>Mitsui Oil Exploration CO., LTD

西オーストラリアのピルバラ海岸グリーンストーン帯には、32~31 億年前の海底堆積物層 (デキソンアイランド層およびクリバービル層) が分布している。堆積環境の高精度復元を目的として 2007 年と 2011 年に DXCL 陸上掘削が行われ、4 本の掘削コア (DX, CL1, CL2, CL3) が得られた。先行研究によると、CL3 以外のコアでは炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) は岩相と相関なく約 30% 前後を示し、燃焼法によって得られた DX コア中の黒色頁岩の硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) は変動幅が大きく、非常に高い値 ( $\delta^{34}\text{S} = -10.1 \sim +26.8 \%$ ,  $n=93$ : 坂本, MS2010; Kobayashi, MS2013) を示した。これは報告されている太古代初期の堆積性硫化物の同位体比 ( $\delta^{34}\text{S} = -16.8 \sim +8.7 \%$ ,  $n=351$ : Strauss, 2003) と大きく異なっている。

本研究では DXCL 掘削試料における炭素・硫黄同位体変化を CL 3 コアを含めた全層について比較した。また特に黄鉄鉱硫黄同位体比のばらつきが大きかった DX コアについては、その原因を解明するために NanoSIMS による硫黄同位体比の微小領域分析を試みた。

(岩相) クリバービル層は下位の黒色頁岩部層 (CL1: 66.1m, CL2: 44.4m) と上部の縞状鉄鉱部層からなる。特に CL3 コア (200m) は黒色頁岩部層最上部と縞状鉄鉱部層からなり、黒色頁岩、炭酸塩岩、縞状鉄鉱層からなる。デキソンアイランド層 (DX コア: 100.4m) は、黒色頁岩と灰色チャート、黄鉄鉱層の互層からなる。顕微鏡観察により、数 mm 幅の黄鉄鉱層の中には数十~数百  $\mu\text{m}$  の自形黄鉄鉱の層や直径約 10  $\mu\text{m}$ 、殻厚約 2  $\mu\text{m}$  の微小球殻状黄鉄鉱の層がある。地層の切断関係や形態により、微小球殻状黄鉄鉱が続成作用の初期の段階に形成していることが分かる。

(硫黄同位体分析) 局所分析: 微小球殻状黄鉄鉱を含む薄片を標準試料と共に樹脂に包埋し、東京大学大気海洋研究所所有の NanoSIMS50 (二次元高分解能二次イオン質量分析装置) を使用して同位体比のマッピングを行った。全岩分析: 粉末試料を燃焼して  $\text{SO}_2$  ガスを単離し、そのガスを用いて同位体分析を行った。機器には九州大学有機宇宙地球化学研究室所有の FISIONS instruments 社製 NA 1500 NCS 元素分析計および Thermo Finnigan 社製 DELTA plus XL 同位体比質量分析計を使用した。

(炭素同位体分析) 粉末試料に対して Larson et al., (2008) に基づき菱鉄鉱の塩酸処理を行い、高知大学海洋コア総合研究センターの Thermo Finnigan 社製の元素分析オンライン質量分析計 Delta Plus Advantage を使用した。

(結果) 微小球殻状黄鉄鉱は球殻内部で 5~10% ほどの同位体分別を起こし、値の高い部分が内側にリング状に、低い部分が外側と中心部という同心円状の分布をしていた。また CL3 コア ( $n=27$ ) からは  $\delta^{34}\text{S} = +1.33 \sim +21.52 \%$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -30.79 \sim -28.57 \%$ ,  $\text{C}_{\text{org}} = 0.09 \sim 1.65 \text{wt}\%$  という結果が得られた。

(考察) 炭素同位体比は、DX-CL コアを通して約 400m の間ほとんど -30~-28% の値をとり、同一種類の炭素物質が海洋底に沈殿している事がわかった。これはシアノバクテリアのような光合成細菌の  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  値と一致する (Schidlowski, 1987)。当時の海洋表層部ではシアノバクテリアが活動し、その遺骸が沈殿したと思われる。また黄鉄鉱層の形成は、シアノバクテリアが沈殿する有機物に富む嫌気的な海底堆積物中で起こる。特に球殻状に形成した黄鉄鉱内部では硫酸塩に関して閉鎖系となり、硫酸還元菌によるレイリー分別が進んだ。その結果フィードバックを起こし、球殻内部では当時の海洋硫酸塩の硫黄同位体比 (+2%: Ohmoto, 1992) よりも同位体的に重い黄鉄鉱が形成していったと考えられる。一般的に硫酸還元菌が関与する場合、生成する硫化物の硫黄同位体比は負の値をとり同位体的に軽い方向にシフトするが、本層では +20% 以上の値を示している。当時の海洋底の堆積性硫化物は高い硫黄同位体比をもつ状態であった可能性がある。

キーワード: 太古代, 炭素同位体, 硫黄同位体, 黄鉄鉱, 二次イオン質量分析装置, 硫酸還元菌

Keywords: Archean, carbon isotopic ratio, sulfur isotopic ratio, pyrite, SIMS, sulfate reducing bacteria