

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400484

研究課題名(和文) 原生代中期(17から14億年前)の海洋の酸化還元状態と微生物活動の解明

研究課題名(英文) Redox conditions and microbial activities in the middle Proterozoic Roper ocean

研究代表者

吉屋 一美 (YOSHIYA, KAZUMI)

東京工業大学・地球生命研究所・Affiliated Scientist

研究者番号：00636897

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では北オーストラリアマッカーサー盆で得られた前期から中期原生代(17～11億年前)の堆積岩を用いて、当時の海洋の酸化還元状態と窒素循環の関係を議論した。酸化および還元的な海洋環境での窒素同位体比の平均値はそれぞれ2.5および2.6‰であり、先行研究で指摘されていた遠洋での硝酸枯渇に疑問を示す結果となった。さらに、酸化還元状態によってC/N比の分布が異なることが判明した。酸化的環境では20以下、還元的環境では69に達する。高いC/N比はNに枯渇した生体分子の蓄積により形成された有機物を反映している可能性がある。これは先行研究による微化石の分布およびバイオマーカーの結果とも整合的である。

研究成果の概要(英文)：We focused on the relationship between redox conditions and N cycle using the analysis of N and C isotope compositions of middle Proterozoic sedimentary rocks from the McArthur Basin in Australia. The average  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$  value of oxic and anoxic sediments is 2.5 and 2.6‰ respectively, suggesting the occurrences of water column denitrification regardless of redox conditions. It means that the isotopic signature of the aerobic N cycle is seen in shallow photic zone even in offshore environments. And, the difference in distribution pattern of C/N atomic ratios related to redox conditions was observed in the Roper Group. In oxic conditions, C/N atomic ratios of samples were lower than 20, whereas those in anoxic conditions were up to 69. The high TOC/TN ratio might be explained by the accumulation of N-depleted bio-molecules. The distribution pattern of microfossils and biomarker studies in the Roper strata are consistent with our speculation of habitat segregation of microorganisms.

研究分野：地球化学

キーワード：中期原生代 酸化還元状態 McArthur Basin 窒素同位体比 炭素同位体比

### 1. 研究開始当初の背景

地球史において、地球の大気酸素は原生代前期、後期の二度に渡り増加したとされる説が有力である。一方、海洋の酸素濃度の増加については二説ある。一つはそれ以前の海洋は二価鉄に富む Ferruginous ocean であったが、最初の酸素分圧の上昇で深海まで酸化になったとする考えである。もう一つは、硫黄同位体比の経年変化から、最初の酸素分圧上昇で酸化されたのは表層のみで、深海は還元的で鉄に枯渇した Sulfidic ocean の状態であったとするものである。しかし最近、鉄鉱物の化学種分析により海洋は二価鉄に富む Ferruginous ocean であったと主張する研究が発表され、原生代中期の海洋酸化還元状態が注目を集めている。海洋の酸化還元状態は Mo などの生物必須元素濃度や生物の代謝系の優劣にも影響する重要な因子である。先行研究では、頁岩中に硫化鉄が他の鉄鉱物(ケイ酸塩、酸化鉄、炭酸塩)に比べて多量に含まれることから、深海域は Sulfidic であったと解釈されてきた。しかし、堆積物中の続成過程での鉄鉱物の変化や、砕屑物由来の黄鉄鉱の影響を除去できないため、岩石中に存在する鉄鉱物の量比が必ずしも堆積当時の海水の酸化還元状態を反映しているとは言えないという問題がある。

### 2. 研究の目的

海洋の酸化還元状態は、生物必須元素濃度や生物の代謝系の優劣に影響を与える。地球と生命の共進化を解明するには、地球史全体を通じた酸化還元状態の経年変化を知る事が重要である。原生代中期の深海は、長期に渡り嫌氣的で鉄に枯渇した Sulfidic な状態が続いたとされていたが、近年鉄に富んだ Ferruginous な状態であったと主張する研究が報告され始め、注目を集めている。しかし、堆積物中の続成過程における鉄鉱物の変化や、砕屑物由来の黄鉄鉱の影響を除去できないなどの問題があり、現存の岩石中に存在する鉄鉱物の量比が必ずしも堆積当時の海水の酸化還元状態を反映しているとは言えない。

本研究では、北オーストラリアの原生代中期の堆積岩の掘削試料を用いて、黄鉄鉱の鉄同位体比と有機物の窒素同位体比を分析する。これらの分析結果を用いて堆積環境および深度を考慮に入れた海洋の酸化還元状態の変遷を解明し、その海洋環境での微生物活動を解明する。

### 3. 研究の方法

局所鉄同位体比と窒素・炭素同位体比の測定を行うため、北オーストラリア地質調査所に保管されている複数の掘削試料から前期～中期原生代全体にわたる(約11 - 17億年前)堆積岩試料を採取し、岩石薄片と粉末試料を作成する。

海洋の酸化還元状態に関しては、黄鉄鉱の形態観察に基づく起源鉱物の推定と局所鉄同位体分析を組み合わせることで対応する。黄鉄鉱の鉄同位体比の測定は京都大学(現在は東京大学)の平田研究室のレーザーアブレーション ICP 質量分析計(LA-ICPMS)を用いて測定を行う。

また、海洋の酸化還元状態による微生物代謝活動の違いを見積もるために堆積岩に含まれる有機物の窒素同位体比を測定する。塩酸を使用して堆積岩の粉末から炭酸塩を溶解し、残渣を用いて海洋研究開発機構の安定同位体比質量分析計で窒素同位体比の測定を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 研究試料の採取

本研究では局所鉄同位体比と窒素・炭素同位体比の測定を行うため、北オーストラリアマッカーサー盆の中期原生代(11 から 16 億年前)の堆積岩を地質調査所に保管されている掘削試料から約 450 試料を採取した。

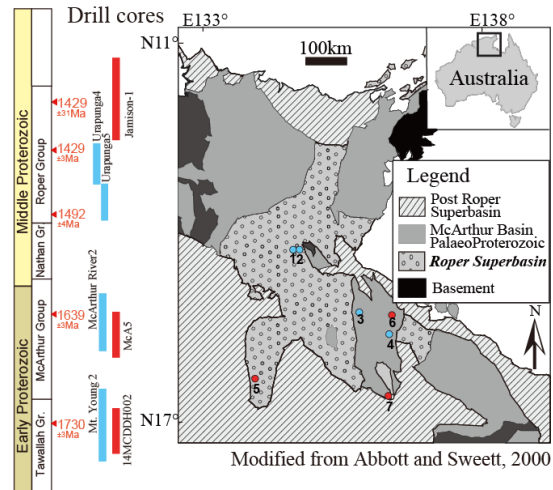


図 1 北オーストラリアの地質図と掘削試料の採取場所と堆積年代

#### (2) 黄鉄鉱の局所鉄同位体比の測定

採取した試料から作成した岩石薄片を用いて黄鉄鉱の形状および産状を観察し、局所鉄同位体比の測定を行った。測定機器の故障のため、現時点では黄鉄鉱の鉄同位体比は一部の試料しか測定を完了していない。今後測定を再開する予定である。

#### (3) 窒素・炭素同位体比の測定

##### 分析方法と測定結果

マイクロドリルを用いて採取した試料の岩石粉末を作成し、塩酸で炭酸塩分を除去した残渣に含まれる窒素・炭素同位体比を海洋研究開発機構の安定同位体比質量分析計で測定した。現在までに約 180 試料の測定を行った。その結果を以下に示す(図 2)。

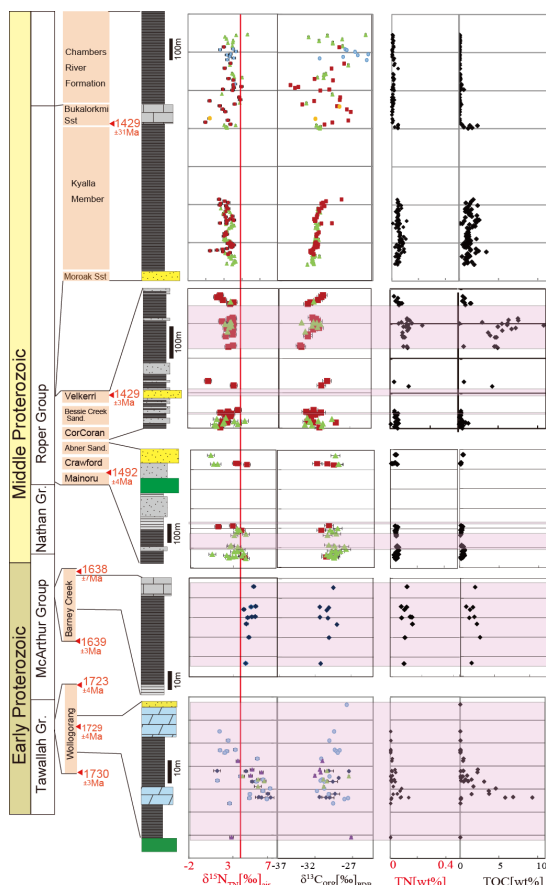
## 中期原生代の酸化還元状態と窒素循環

海洋の酸化還元状態と本研究の窒素同位体比の結果から当時の海洋の窒素循環を考察する。先行研究によると中期原生代の海洋は成層しており、上部は酸化的で深部は還元的な環境であったとされている。そうであれば還元的な環境の堆積物にはシアノバクテリアや藻類由来の有機物が埋没するため窒素同位体比は 0‰、酸化的な環境では部分脱窒を受けた結果、窒素同位体比は高くなることが推定された。しかし、本研究の結果では酸化還元状態によらず平均値は変わらない結果となった。これには 2 種類あ解釈が考えられる。1 つは先行研究での解釈とは異なり、遠洋部でも硝酸不足は起こっていなかったということ、もう 1 つは還元的な環境でも部分脱窒の影響により窒素固定による窒素同位体比が高めに出ているという解釈である。いずれの解釈が適しているか他の情報を加えて考察する。

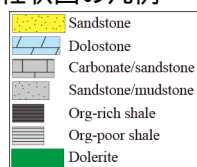
## 海洋の酸化還元状態と C/N 比

酸化還元状態によって窒素同位体比には違いが見られなかったが、C/N 比には違いが見られることが分かった。図 4 の右側の図は窒素同位体比と C/N 比のクロスプロットである。還元的な環境では酸化的な環境には見られない高い C/N 比が見られることが分かる。

高い C/N 比は続成作用以外にも炭素に富む生体分子の蓄積により形成される可能性がある。窒素固定を行うシアノバクテリアの持つヘテロシストは窒素を含まないことから高い C/N 比を説明できる。この推定はローグループの微化石についての先行研究 (Javaux et al., 2001) による結果 (シアノバクテリアの微化石と推定される化石は沖の深部で主に観察される) とも整合的である。また、バイオマーカーの報告によると沖の深部に相当する地層からは真核生物の指標であるステランがほとんど見られないことも整合的である。



柱状図の凡例



分析した試料の岩相

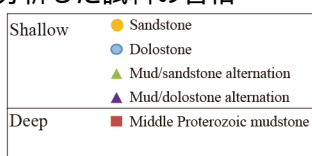


図 2 窒素・炭素同位体比の測定結果 (左から年代、柱状図、窒素同位体比、炭素同位体比、窒素含有量、炭素含有量) 桃色のシェード部分は鉄化学種を用いた先行研究で還元のとされた部分。

## 年代による窒素同位体比の分布の相違

下の図は本研究の結果得られた前期原生代と中期原生代の窒素同位体比の分布の違いを示したものである。前期原生代の平均値は 4.4‰ であるのに対して、中期原生代の平均値は 2.6‰ である (図 3)。これは部分脱窒の度合いの違いを示しているものと考えられる。

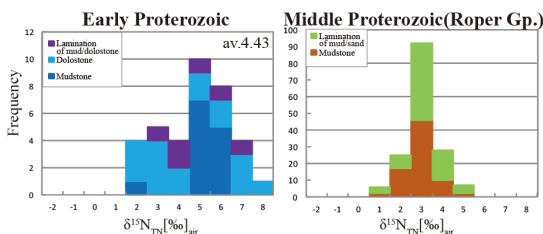


図 3 時代による窒素同位体比の分布の違いの頻度分布

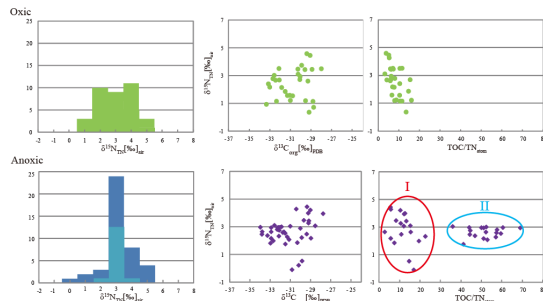


図 4 酸化還元状態と窒素同位体比 (薄い色の部分は右図の II に当たる部分) 窒素・炭素同位体比のクロスプロット、窒素同位体比と C/N 比

## 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 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 原生代中期(17 から 14 億年前)の海洋の酸化還元状態と微生物活動の解明(ポスター発表)

吉屋一美、澤木佑介、西澤学、小宮剛、平田岳史、丸山茂徳

日本地質学会第 121 年学術大会(鹿児島大学) 2014 年 9 月

2. In-situ iron isotope analysis of pyrite and organic carbon/nitrogen isotope ratios in the Middle Proterozoic sediments from McArthur Basin, Northern Australia (ポスター発表)

Kazumi Yoshiya, Yusuke Sawaki, Manabu Nishizawa, Tsuyoshi Komiya, Takafumi Hirata, Shigenori Maruyama

Geological Society of America Annual Meeting (バンクーバー)

2014 年 10 月

3. In-situ iron isotope analysis of pyrite and organic carbon/nitrogen isotope ratios from the Middle Proterozoic sediments (口頭発表)

吉屋一美、澤木佑介、西澤学、小宮剛、平田岳史、丸山茂徳

日本地球惑星科学連合 2015 年大会(幕張メッセ)

2015 年 5 月

4. In situ Iron Isotope Analysis of Pyrite and Carbon/Nitrogen Isotope Ratios from the Middle Proterozoic Sediments, McArthur Basin, Northern Australia (ポスター発表)

Yoshiya, K., Sawaki, Y., Nishizawa, M., Komiya, T., Hirata, T., Maruyama, S.

Goldschmidt 2015 Conference 2015 (プラハ) 2015 年 8 月

5. Organic Nitrogen/Carbon isotope ratios from the Middle Proterozoic sedimentary rocks, McArthur Basin, Northern Australia (ポスター発表)

吉屋一美、澤木佑介、西澤学、小宮剛、丸山茂徳

日本地球惑星科学連合 2016 年大会(幕張メッセ)

2016 年 5 月

6. Nitrogen/Carbon isotope ratios from the early to middle Proterozoic sedimentary rocks, McArthur basin, northern Australia (ポスター発表)

Yoshiya, K., Sawaki, Y., Nishizawa, M., Matsui, Y., Komiya, T., Maruyama, S.

GSA Annual Meeting (デンバー)

2016 年 9 月

7. Nitrogen/Carbon isotope ratios from the early to middle Proterozoic

sedimentary rocks, McArthur basin, northern Australia (口頭発表)

Yoshiya, K., Sawaki, Y., Nishizawa, M., Matsui, Y., Komiya, T., Maruyama, S.

4th IGS Precambrian World (九州大学)

2017 年 3 月

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉屋一美(YOSHIYA, kazumi)

東京工業大学・地球生命研究所・  
Affiliated Scientist

研究者番号: 00636897

(2) 研究分担者

澤木佑介(SAWAKI, Yusuke)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号: 00635063

西澤学(NISHIZAWA, Manabu)

海洋研究開発機構・深海・地殻内生物圏研究分野・研究員

研究者番号: 60447539

(3) 連携研究者

( )

研究者番号:

(4) 研究協力者

( )