

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

Geology and geochemistry of banded iron formations: Implications for secular variations of transitional element compositions in the seawater  
(縞状鉄鉱層の地質学・地球化学的研究：海洋遷移金属元素組成の経年変化の復元)

氏名 青木翔吾

地球生命は、表層環境とともに共進化してきたと言われている。特に、地球史を通じた海水の遷移金属元素濃度の変化は、生物の代謝や系統の進化・絶滅に影響を与えていた可能性が考えられる。なぜならば、生物が属する系統やその代謝活動の種類によって、遷移金属タンパク質の種類や構成割合が異なることが知られているからである。

これを物質学的に検証するために、当時の海洋で堆積した化学堆積岩の化学組成は、重要なプロキシになりうる。特に鉄酸化物とチャートの互層からなる縞状鉄鉱層は、先カンブリア代の一部の時代を除く地質帯にほぼ普遍的に存在するため、海洋化学組成の経年変化の復元研究に適しており、近年盛んに研究が行われている。しかし、先行研究で報告されている縞状鉄鉱層の分析値は、1つの地質帯の試料でさえ、非常に大きくばらついており、定量的な推定はおろか、定性的な議論すら十分に行なうことができていない。一般的に鉄質堆積物は、①海水組成のばらつき、②堆積速度変化や妨害元素による元素の水酸化鉄への吸着の阻害効果、③堆積時に混入する砕屑粒子や水酸化鉄以外の化学沈殿物、によっ

てその化学組成がコントロールされていると考えられる。本研究では、約 38-37 億年前に形成された南西グリーンランド Isua 表成岩帯の縞状鉄鉱層、約 39 億年前に形成されたカナダ Saglek 岩体 Nulliak 表成岩帯の縞状鉄鉱層、そして約 24-22 億年前に形成された南アフリカ Transvaal 超層群 Hotazel 層の縞状鉄鉱層および Mn 堆積物の化学分析から、それらの微量元素濃度のばらつきを作る要因として上記の③の影響が大きいことを解明し、より正確な遷移金属元素海洋組成変化の復元を試み、得られた推定値をもとに生物進化への影響を議論した。

第 2 章では、南西グリーンランドに存在する初期太古代(38-37 億年前)に形成された Isua 表成岩帯の縞状鉄鉱層の化学分析を行なった。この地域の縞状鉄鉱層は先行研究において、非常に高い Ni 濃度および Ni/Fe 比を持っていることが分かっている。本研究では、表成岩帯北東部において採取された縞状鉄鉱層露頭試料を岩相ごとに全岩化学組成分析を行い、遷移金属元素濃度のばらつきの要因を議論した。

本研究で分析した Isua 表成岩帯の縞状鉄鉱層は岩相観察から、それぞれ magnetite、quartz と actinolitic amphibole に富むものからなる。これらの全元組成分析を行ったところ、amphibole に富む試料(全岩 Ca, Mg 濃度の高い試料)は、Co、Ni、Cu、Zn、HREE、U に富んでいることが分かった。これらの遷移金属元素は初生的に Fe 酸化物に吸着していた元素とは考えにくく、海水組成推定に適さない。これは、先行研究の推定に用いられている Isua 表成岩帯縞状鉄鉱層の分析値にもあてはまり、高い Ni/Fe 比を持つ試料は、amphibole に富む(Ca, Mg 濃度の高い)試料に相当する。結果として、先行研究はこのような試料の化学組成から太古代海洋濃度を過剰評価している。また magnetite に富む試料試料は Ni、V、U と Zr 濃度との間に正の相関関係が認められた。これはそれらの遷移元素が当時の海洋ではなく砕屑粒子を起源とすることを示唆し、鉄酸化物に初生的に吸着していたと考えられる元素濃度は、先行研究の推定よりも低いことを意味する。更に、Zr 濃度と遷移金属元素濃度との相関関係は他の時代の縞状鉄鉱層にも見られ、正相関の切片の値を砕屑粒子の影響の無い試料の Ni 濃度であると仮定して改めてコンパイルし直した。その結果、初期太古代の縞状鉄鉱層は Ni 濃度が高く、従来の推定と同じように初期太古代海洋は Ni 濃度が高かったことが推定される。このことから、初期太古代海洋は、Ni を必

須元素として用いる、初期生命の1つであるメタン生成金の繁栄には適した環境であったと推定される。しかし、従来の推定よりも早い、29億年前には縞状鉄鉱層のNi濃度は減少していたことがわかった。これは同時に29億年以前の海洋中のNi濃度も減少しており、メタン生成菌の繁栄は制限されていたことを示唆する。このことは、29億年には既に酸素発生型光合成が出現し、地球表層環境が酸化になっていたことを示唆するいくつかの先行研究を支持する。

第3章では、カナダ Saglek 岩体に存在する39.5億年以前に形成された Nulliak 表成岩帯の縞状鉄鉱層の化学分析を行ない、初期太古代海洋の遷移金属元素濃度推定に関して、第2章の Isua 表成岩帯で行なった推定の再現性を確かめた。岩相観察から、この地域の縞状鉄鉱層は、magnetite、quartz と pyroxene から構成されていることがわかった。Pyroxene の存在は、この地域の縞状鉄鉱層が堆積後に granulite 相程度の高温変成作用を被ったことが推定される。また、全岩 Ca、Mg、Fe 濃度から、pyroxene は初生的には dolomite などの炭酸塩鉱物として沈殿したものであると示唆される。しかし、Isua 表成岩帯の縞状鉄鉱層とは異なり、そのような Ca-Mg 炭酸塩鉱物の遷移金属元素濃度への影響は見られなかった。一方で、遷移金属元素濃度(V, Cr, Ni, Cu, U)と Zr 濃度との間には正の相関関係が見られ、分析値のばらつきが碎屑粒子の混入によって説明できることがわかった。第2章で行なった方法と同様に、碎屑粒子の影響のない縞状鉄鉱層の組成を推定したところ、Isua 表成岩帯の縞状鉄鉱層と同様に、Ni 濃度はそれ以後の地質帯で形成された試料に比べて高く、初期太古代の海洋は Ni 濃度が高かったことが改めて確かめられた。

第4章では、古原生代(24-22億年前)に形成された南アフリカ Transvaal 超層群 Hotazel 層の縞状鉄鉱層および Mn 堆積物の化学分析を行ない、大酸化イベント当時の海洋生命必須元素循環の推定を行なうとともに、それ以後の地質帯から出現が示唆される真核生物の進化への影響を議論した。

全岩化学分析の結果、試料の全岩遷移金属(Co, Ni, Zn)濃度は Mn 濃度と正の相関をもつことが分かった。このことは、現在の酸化的な海洋環境と同様に、Mn 酸化物がこれらの海水中に溶けている遷移金属元素を吸着除去していたことを示唆する。一方で、Mn 鉱物を含まない縞状鉄鉱層試料について、微量元素濃度イメージングを行なったところ、Zn は Fe 酸化物層に濃集しているのに対し

て、CoはAl濃度の高い層やスポットに濃集していることが分かった。Alは砕屑粒子などを起源とすると考えられるので、Mn酸化物を含まない縞状鉄鉱層中のCoは砕屑粒子由来と考えられる。全岩組成分析によるMn濃度と遷移金属濃度との相関関係と、遷移金属元素濃度イメージングによるZnとCo濃度の分布の違いから、酸化的な海洋環境で、Znは比較的海水に溶けていたのに対して、CoはMn酸化物によって2価から溶解度の低い3価に酸化され、Mn酸化物中に固定されたことで海洋Co濃度は低かったことが、定性的に推定される。また他の時代の縞状鉄鉱層の報告値から、Co濃度とMn濃度との正の相関は、29億年前には見られることから、後期太古代には既に海水中のCoはMn酸化物によって固定化され、Co濃度は低く保たれていた可能性が示唆される。

Coは、タンパク質材料であるメチオニン合成を触媒するビタミンB12に使われる元素であり、真核生物に比べて原核生物はその相対依存度は低い。真核生物や一部のシアノバクテリアなどの原核生物は、Coの機能をZnで代用している。本研究で示された約29億年以降のMn酸化物への固定化にともなう海水Co濃度の減少によって、高いCo依存性を持つ原核生物の中から、Co依存性の低いシアノバクテリアが生まれ、真核生物の祖先となった可能性を示唆する。これはCoとZn酵素の発現遺伝子の系統解析を行なった先行研究からも支持される。

以上の縞状鉄鉱層の化学分析から推定される海水の遷移金属元素濃度変化は、様々な代謝や系統の生物の進化に影響を与えてきており、両者の地球史を通じた共進化は現在の子孫生物の金属元素利用能として記録されていることが示唆される。