

炭酸塩岩の鉄同位体地球化学

山口 耕生^{*,**}

(2006年2月16日受付, 2006年7月6日受理)

Iron isotope geochemistry of carbonate rocks

Kosei E. YAMAGUCHI^{*,**}

- * Institute for Research on Earth Evolution (IFREEE),
Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC),
2-15 Natsushima, Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan
- ** NASA Astrobiology Institute

Iron-bearing carbonate minerals such as siderite (FeCO_3) have formed throughout the Earth's history. However, its formational mechanism, in particular pathway (s) of Fe incorporation into carbonate crystals, have not been well constrained. Recent studies have demonstrated that large fractionations of stable Fe isotopes occur during biogeochemical redox cycling ($\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$). Therefore, Fe isotope (bio) geochemistry is potentially useful, when applied to the Fe-carbonate system, to understand the (bio) geochemical behavior of Fe during Fe-carbonate formation in sediment diagenesis and to constrain its depositional environment. In this contribution, the current progress of Fe isotope geochemistry for the Fe-carbonate system is summarized using examples from experimental studies and from field studies of Cretaceous, Jurassic, and Archean carbonate rocks. Future studies of Fe isotope geochemistry of carbonate rocks are proposed, with new hypotheses for the Neoproterozoic "Snowball Earth" and stromatolites. Experimental determination of essential isotope fractionation factors between different Fe-bearing carbonate minerals and between Fe-bearing minerals and Fe-bearing fluids are needed for better interpretation of field data. Despite its infancy, Fe isotope biogeochemistry will be a promising new tool for the studies of the Fe-carbonate system.

Key words: Iron isotope, Carbonate, Redox, Geochemical cycle, Stromatolite, Snowball Earth

1. はじめに 地球史・炭酸塩岩・そして鉄

炭酸塩岩は低緯度の浅海域を中心に広く世界に分布し、露出面積においては全堆積岩の約20%を占める。炭酸塩岩の堆積は、海水中の炭酸カルシウムの溶解度/飽和度や炭酸塩鉱物の生成速度に強く影響される。

- * 独立行政法人海洋研究開発機構地球内部変動研究センター
〒237 0061 神奈川県横須賀市夏島町2 15
- ** アメリカ航空宇宙局宇宙生物学研究所
(<http://nai.arc.nasa.gov>)
Email address: kosei@jamstec.go.jp

海洋で形成される生物起源・非生物起源の炭酸塩岩の時空分布や存在量は、海洋の地球化学組成や生物の進化を反映する。これらは地球環境の進化を解明する上で極めて重要な情報であり、そのために炭酸塩岩は時代を通じて広く研究に用いられてきた。炭酸塩岩に関して、大気・海洋の成分や酸化還元状態の進化を含めた堆積環境の推定や炭酸塩鉱物の形成メカニズムを解明する上で、地球化学的手法は主要なツールのうちの1つである。炭酸塩岩の地球化学では、主に炭素や酸素の安定同位体組成 (^{13}C ・ ^{18}O 値)・微量元素組成 (Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca 比等)・希土類元素組成が用いられてきており、古環境の復元に関する研究においては大きな力を発揮してきた。

炭酸塩岩は主に方解石（カルサイト： CaCO_3 ）やアラゴ石（アラゴナイト： CaCO_3 ）や苦灰石（ドロマイト： $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ）からなり、カルシウムやマグネシウム等のアルカリ土類元素の他には、鉄やマンガンに代表される遷移金属や希土類元素を含むことがある。特に遷移金属を含む炭酸塩は、菱鉄鉱（シデライト： FeCO_3 ）・菱マンガン鉱（ロードクロサイト： MnCO_3 ）・藍銅鉱（アズライト： $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ）・孔雀石（マラカイト： $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ）等、Table 1にあるような特徴ある鉱物を作る。遷移金属元素は基本的には酸化還元状態に敏感（redox-sensitive）であり、周囲の酸化還元状態によってその地球化学的挙動が影響を受ける（例： $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ）。鉄炭酸塩鉱物である菱鉄鉱は、太古代～原生代の縞状鉄鉱層に多量に含まれ（e.g., James, 1954; Klein and Gole, 1981; Beukes, 1983; Ohmoto *et al.*, 2004）、また同じく太古代～原生代の古土壌風化プロファイルや砂岩に含まれるとされている（Rasmussen and Buick, 1999; Ohmoto *et al.*, 1999）。古土壌中の菱鉄鉱の存在自体が、大気中の二酸化炭素やメタン濃度の指標になるとされている（Rye *et al.*, 1995）。よって、地球史初期の大気・海洋システムの進化を考える上で、炭酸塩鉱物を作る遷移金属の中では鉄が量的にも質的にも重要であると言える。炭酸塩岩を形成する際の鉄の挙動を理解することができれば、酸化還元状態を含めた当時の堆積環境を大きく規定していた条件が得られる可能性が高い。また、他の遷移金属に関しても同様の期待が持てる。

そのような研究における新たな手法として注目を集

Table 1 Carbonate minerals.

| Carbonate minerals | Compositions |
|-----------------------|---|
| Ankerite | $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ |
| Aragonite | CaCO_3 |
| Azurite | $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ |
| Calcite | CaCO_3 |
| Calcite (Desert Rose) | CaCO_3 |
| Calcite (Stalactite) | CaCO_3 |
| Cerussite | PbCO_3 |
| Dolomite | $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ |
| Hydrozincite | $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ |
| Kutnohorite | $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ |
| Magnesite | MgCO_3 |
| Malachite | $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ |
| Manganian calcite | $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$ |
| Rhodochrosite | MnCO_3 |
| Siderite | FeCO_3 |
| Smithsonite | ZnCO_3 |
| Sphaerocobaltite | CoCO_3 |

めているのは、遷移金属の安定同位体組成である。マンガン以外の遷移金属には安定同位体が存在する。遷移金属の安定同位体組成の高精度測定が、近年開発された多重検出器型誘導結合プラズマ質量分析装置（MC-ICPMS: Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer）によって可能となってきた（Halliday *et al.*, 1998; Johnson *et al.*, 2004）。鉄同位体に関しては、ここ数年の先駆的研究により、平衡状態では溶存する Fe^{3+} と Fe^{2+} の間に大きな同位体分別が生じることや（Johnson *et al.*, 2002; Matthews *et al.*, 2001）、微生物による鉄還元・鉄酸化に伴って大きな同位体分別が生じること（Beard *et al.*, 1999; Beard and Johnson, 2004; Croal *et al.*, 2004; Table 2）などがわかってきた。これらの結果をふまえると、炭酸塩岩中の鉄の起源を規定するために、その安定同位体組成は非常にパワフルなツールとなる可能性が高い。炭酸塩岩の鉄の同位体組成に注目する本稿では、鉄同位体比の表現方法や試料前処理方法・測定方法について簡単に記した後、炭酸塩岩中の鉄の安定同位体地球化学について研究例（室内実験、白亜紀及びジュラ紀の炭酸塩、太古代の炭酸塩）を紹介し、スノーボールアース・ストロマトライトに関する新たな研究の将来展望を述べ、新たな古環境指標としての可能性を探る。

2. 鉄同位体比の表現及び測定方法

鉄は4つの安定同位体を持ち（ ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Fe ）、それぞれ5.8%、91.8%、2.1%、0.3%の存在度を持つ。鉄の安定同位体分別の程度の表現方法は、炭素・水素・窒素・硫黄等の軽元素の安定同位体の場合と同じく、一般に‰を用いる。具体的には、存在度の高い2つの鉄安定同位体（ ^{56}Fe 及び ^{54}Fe ）の比（ $R = ^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ）を用いて、その比がある標準と比べてどの程度大きいかわかりか小さいかを次のような千分率（‰: permil）で表す。

$$^{56}\text{Fe} = [(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 100 [\text{‰}]$$

異なるMC-ICPMSでの測定・検出方法の相違のため、 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比のかわりに $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比を用いた ^{57}Fe 値を用いている研究グループもあるが、両者間の近似的関係 $^{56}\text{Fe} = 0.667 \times ^{57}\text{Fe}$ を用いて相互変換が可能である。また、千分率のかわりに万分率（ $^{57}\text{Fe} = 10 \times ^{56}\text{Fe}$ ）を用いる研究グループもある。定義式の分母にくる標準としては、主に火成岩の平均組成や

IRMM 014という人工の標準物質が用いられている。両者の差はたかだか0.09‰程度であり (Beard *et al.*, 2003b), ^{56}Fe 値が0‰に近い多くのケースで、次式を用いて近似が概ね可能である。

$$^{56}\text{Fe}_{\text{igneous rock std}} = ^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014std}} - 0.09\text{‰}$$

なお本稿では、特にことわりがない限り、火成岩平均組成を標準に用いた ^{56}Fe 値を用いることとする。

炭酸塩鉱物や炭酸塩岩に含まれる鉄の安定同位体組成を分析するためには、まずそれらの試料から鉄を適切に分離することが必要となる。試料の前処理方法については Beard *et al.* (2003a) や Yamaguchi (2006) に詳しいので、ここでは簡潔に述べる。前処理の基本は、鉄を含む岩石及び鉱物試料を酸分解して完全に溶解し、陰イオン交換樹脂を用いて鉄を分離し、最後に濃度調整をすることである。酸分解の際には、蓋付きテフロンビーカーの中に秤量した粉末試料を入れ、超高純度・高濃度のフッ酸や硝酸や塩酸や過塩素酸を必要に応じて少量加え、ホットプレート上にて高温で数時間(分解が終わるまで)反応させる。蒸発乾固した試料を高純度塩酸で溶き、陰イオン交換樹脂を用いて濃度の異なる高純度塩酸を通して段階的にイオン交換分離を行う。再び蒸発乾固した試料を高純度硝酸で溶き、測定条件に即して鉄と硝酸の濃度調整(鉄: 数100 ppb ~ 数 ppm)を行う。以上のプロセスは必要に応じて繰り返す。MC-ICPMSを用いる測定の際には、妨害となるアルゴンの干渉 ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$: ^{56}Fe , $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}$: ^{57}Fe , $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$: ^{58}Fe 等) を極力排除する必要がある。特に炭酸塩岩を扱う際は、アルゴン同位体の中で最も存在度が高い ^{40}Ar とほぼ同じ質量を持つ ^{40}Ca (カルシウム同位体の中で最も存在度が高い) を排除する必要がある。カルシウムの除去は、繰り返しイオン交換をすることによって、鉄の収量とカルシウム濃度を確認しながら試料を純化することが効果的である。また、イオン交換の際にカラム中で鉄が同位体分別を起こすことが実験的に確認されていることから (Roe *et al.*, 2003), それを抑えるためにイオン交換の際の鉄の収率を100%に極力近付けることが大前提である。

3. 炭酸塩の鉄同位体地球化学:

これまでの研究例

3.1 菱鉄鉱の有機的・無機的生成に関する室内実験

鉄を含む炭酸塩鉱物で、最も一般的なものは菱鉄鉱

(siderite, FeCO_3) である。菱鉄鉱は有機的(微生物が間接的に関与した場合を含む)にも無機的にも生成する。菱鉄鉱の有機的・無機的生成に関しては、以下のようにウィスコンシン大学の研究者らが先駆的な結果を発表している。菱鉄鉱の有機的生成では、鉄還元バクテリア (*Shewanella putrefaciens*, *Shewanella alga*) にフェリハイドライトを基質として与えて行った室温での室内実験によると (Johnson *et al.*, 2004), 溶存鉄 ($\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$) と沈殿生成した菱鉄鉱の間の平衡状態での鉄同位体分別は $^{56}\text{Fe} = 0\text{‰}$ であると報告されている (Table 2)。一方で、菱鉄鉱の無機的な生成メカニズムについての研究を鉄同位体の観点から行ったのが Wiesli *et al.* (2004) であり、同様に $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ と沈殿生成した菱鉄鉱の間の平衡状態での鉄同位体分別は $^{56}\text{Fe} = +0.48\text{‰}$ であったと報告している (Table 2)。この値は、メスバウアーシフト等の分光学的研究から理論的に予測される室温での予測値 ($^{56}\text{Fe} = \sim +2.1\text{‰}$; Polyakov and Mineev, 2000; Schauble *et al.*, 2001) よりかなり低い。一方で、縞状鉄層中の菱鉄鉱等の各種鉄鉱物の鉄同位体組成に関する研究 (Johnson *et al.*, 2003) から示唆される室温での値の上限値 ($^{56}\text{Fe} = -1.7 \sim +0.3\text{‰}$) に近い。この理論的な予測値と実際の測定値の差異に対する説明として、理論計算に用いられたパラメタの誤差やモデリングの際の仮定が単純すぎることに原因がある可能性が指摘されている (Wiesli *et al.*, 2004)。今後、より精度の高い実験と理論計算が必要であることは明白だが、鉄を含む炭酸塩鉱物に関する鉄同位体分別係数を初めて提示した点で、これら一連の研究の意義は大きい。

3.2 ジュラ紀・白亜紀の炭酸塩岩

Matthews *et al.* (2004) は、イギリスに産するジュラ紀の Kimmeridge Clay Formation 中の泥岩のシークエンスに着目し、カルサイト・黄鉄鉱 (FeS_2)・菱鉄鉱を含む泥岩及びフェロアンドロマイト中の鉄の同位体組成を測定した。前者は $^{56}\text{Fe} = -0.2 \sim +0.2\text{‰}$ の値を示し、後者は $^{56}\text{Fe} = 0.0 \sim +0.4\text{‰}$ の値を示すことがわかった (Table 2)。この結果から、Matthews らは以下のように結論づけた。堆積物の続成作用中に、陸起源 (lithogenic) の Fe^{3+} 酸化物 ($^{56}\text{Fe} = \sim 0\text{‰}$; Table 2) が鉄還元バクテリア等の微生物によって還元されて、その結果軽い鉄同位体に富む Fe^{2+} のプールが堆積物の間隙水中に生じた。その Fe^{2+} のプールが泥岩中の黄鉄鉱や菱鉄鉱の生成に使われ、

Table 2 Summary of Fe isotope compositions.

| Fe sources and Fe species | $\delta^{56}\text{Fe}$ [‰] | References |
|--|----------------------------|--|
| Major Fe sources - Continental: | | |
| Bulk igneous rocks | 0.00 ± 0.05 | Beard <i>et al.</i> (2003b) |
| Phanerozoic weathering products | 0.0 ± 0.1 | Beard <i>et al.</i> (2003b) |
| Major Fe sources - Marine: | | |
| Hydrothermal MOR Fe | ~ -0.5 | Sharma <i>et al.</i> (2001) Beard <i>et al.</i> (2003a) |
| Fluid-mineral fractionations - Fe^{3+} reduction: | | |
| $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} - \text{Fe}^{3+}$ oxide during DIR (equilibrium) | -1.3 ± 0.1 | Beard <i>et al.</i> (1999, 2003a) |
| $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} - \text{FeCO}_3$ (siderite) during DIR (equilibrium) | 0.0 ± 0.1 | Johnson <i>et al.</i> (2004) |
| $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} - \text{FeCO}_3$ (siderite) during abiotic formation | $+0.4 \sim +0.6$ | Wiesli <i>et al.</i> (2004) |
| Aqueous $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ fractionations at 22°C: | | |
| $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} - \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ | $+2.9 \pm 0.2$ | Johnson <i>et al.</i> (2002) Welch <i>et al.</i> (2003) |
| Jurassic rocks | | |
| Calcite+pyrite+siderite-bearing mudstones | $-0.2 \sim +0.2$ | Matthews <i>et al.</i> (2001) |
| Feroan dolomite | $0.0 \sim +0.4$ | Matthews <i>et al.</i> (2001) |
| Cretaceous rocks | | |
| Limestones | $+0.1 \pm 0.2$ | Yamaguchi <i>et al.</i> , in prep. |
| Cherts | -0.4 ± 0.2 | Yamaguchi <i>et al.</i> , in prep. |
| Black shales | -0.1 ± 0.2 | Yamaguchi <i>et al.</i> , in prep. |
| Archean rocks | | |
| Carbonate rocks | $-1 \sim 0$ | Yamaguchi <i>et al.</i> (2005) |
| Stromatolites | ~ -2.4 | Yamaguchi <i>et al.</i> , in prep. |
| BIFs | $-2.5 \sim +1.0$ | Johnson <i>et al.</i> (2003) |

Notes: $\delta^{56}\text{Fe}$ values (in ‰) are calculated for $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios relative to bulk-earth (see Beard *et al.*, 2003b). For major Fe source, $\delta^{56}\text{Fe}$ values reported as measured. For isotopic fractionations between phases A and B (A-B), $\delta^{56}\text{Fe}$ values calculated using isotopic fractionation factors (Δ_{A-B}) from sources noted, setting $\delta^{56}\text{Fe}_B$ equal to zero. For isotope fractionations produced by biological cycling of Fe, "DIR" denotes dissimilatory Fe^{3+} reduction.

残った重い鉄同位体に富む Fe^{2+} のプールが、フェロアンドロマイトの生成に使用された。Matthews らによって、堆積物の続成作用中に鉄が微生物によってリサイクルされるといふ以前の結果 (Yamaguchi *et al.*, 2003) が確認され、鉄の挙動を規定する際に鉄同位体組成が有効であることを示した。

イタリア産の白亜紀 Cenomanian ~ Turonian の OAE 2 シークエンス (OAE: Oceanic Anoxic Event) 中の石灰岩・黒色頁岩・チャートに関しても、鉄同位体分析が行われた (Yamaguchi *et al.*, in prep.)。その結果、石灰岩は $^{56}\text{Fe} = +0.1 \pm 0.2\%$ (average ± 1 ; $n = 4$)、黒色頁岩は $^{56}\text{Fe} = -0.1 \pm 0.2\%$ ($n = 6$)、そしてチャートは $^{56}\text{Fe} = -0.4 \pm 0.2\%$ ($n = 4$) であった (Table 2)。上に示したジュラ紀の例のように、異なる岩相で鉄同位体組成に明瞭な差異が存在することが確認された。試料グループの中では、石灰岩中の鉄の同位体組成が最も高い特徴があるが、この点は上記ジュラ紀の研究例と同じ傾向である。各岩相間で異なる鉄同位体組成は、上記した Matthews らの考えのように、異なる鉄の起源や続成作用を反映して

いる可能性が高い。

3.3 太古代の炭酸塩岩

Yamaguchi *et al.* (2005) では、南アフリカ産の約 32 億年前の菱鉄鉱に富む炭酸塩岩と約 26 億年前の炭酸塩岩・オーストラリア産の約 26 億年前の炭酸塩に富む頁岩を用いて、鉄同位体比を測定した。加えて、カナダ産の約 30 億年前のストロマトライト中に含まれる鉄の同位体組成を分析した。以上の試料では、ストロマトライトが最も大きな鉄同位体分別を示し ($^{56}\text{Fe} = \sim -2.4\%$)、その他の試料は $^{56}\text{Fe} = -1 \sim 0\%$ の値を示した (Table 2)。このストロマトライトと同程度の鉄同位体分別は、現生のバイオマット・バクテリア起源の黄鉄鉱・有機物に富む堆積物に見られる (Yamaguchi *et al.*, 2005; Yamaguchi and Ohmoto, 2006)。これらに共通なのは、微生物と水が関与したために鉄の酸化還元状態が変化し、堆積環境で鉄がリサイクルされている点である (Yamaguchi *et al.*, 2005)。室内実験による $\text{FeCO}_3\text{-Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ の鉄同位体分別は約 $+0.5\%$ であること (Wiesli *et al.*, 2004)・現代の海底熱水の鉄同位体組成は $^{56}\text{Fe} = \sim -0.5\%$ である

こと (Sharma *et al.*, 2001; Beard *et al.*, 2003a)・碎屑性堆積岩の鉄同位体組成は $^{56}\text{Fe} = \sim 0\text{‰}$ であること (Beard *et al.*, 2003b) から (Table 2), $^{56}\text{Fe} = -2 \sim 0\text{‰}$ の値を持つ太古代の炭酸塩岩試料中の鉄の起源は、以下のものを含むと考えられる。(1)堆積時/続成作用時に微生物によって(酸化)還元された大陸起源の $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$; (2)海底熱水起源の $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ (炭酸塩岩中への直接的取り込み); (3)酸化・沈澱除去・還元された海底熱水起源の $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ (炭酸塩岩中への間接的取り込み)。本研究で用いた試料の多くは、一般に有機炭素に富む ($C_{\text{org}} = \sim 2 \text{ wt. \%}$) ことから、鉄の起源として(1)の可能性が比較的高いと考えられる。

3.4 縞状鉄鉱層(Banded Iron Formation: BIF)

Johnson *et al.* (2003) は、南アフリカ産の約25億年前のBIF (Kuruman Iron Formation) のドリルコア試料中の各種鉄鉱物の鉄同位体組成を測定した。その結果、全体として大きな範囲で変動 ($^{56}\text{Fe} = -2.5 \sim +1.0\text{‰}$) することがわかった (Table 2)。この変動幅は、火成岩が持つ狭い変動幅 ($^{56}\text{Fe} = 0.00 \pm 0.05\text{‰}$; Beard *et al.*, 2003b; Table 2) と比べると際立っている。BIF 試料中で隣りあう菱鉄鉱と磁鉄鉱の鉄同位体比からみた両者間の同位体分別は $0 \sim 1\text{‰}$ であり、菱鉄鉱の方が磁鉄鉱よりも $\sim 1\text{‰}$ 低い値を示す (Beard and Johnson, 2004)。この結果は、同時代のオーストラリア産のBIFにおけるデータと調和的であり (Beard and Johnson, 2004), 理論的に予測された $^{56}\text{Fe}_{\text{菱鉄鉱}} < ^{56}\text{Fe}_{\text{磁鉄鉱}}$ という関係と同じである (Polyakov and Mineev, 2000)。しかしながら、(1)後者の関係での ^{56}Fe 値は菱鉄鉱と磁鉄鉱の両方において理論値と測定値で大きく異なる事、(2)BIF中の菱鉄鉱と磁鉄鉱のそれぞれの形成タイミングがわからない事、(3)鉱物間あるいは鉱物・水間の同位体分別係数に関する基礎データが不足している事などから、BIF中の菱鉄鉱の鉄の起源は規定できないままである。事態を更に複雑にする要因として、鉄炭酸塩鉱物の鉄イオンサイトの部分的置換 (カルシウム, マグネシウム, マンガン等) が鉄同位体組成に及ぼす影響が挙げられる。例えば、純粋な菱鉄鉱 FeCO_3 は、 $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)$ という組成を持つアンケル石と比べて、 ^{56}Fe 値が高いという理論的な予測がある (Polyakov and Mineev, 2000)。同位体分別係数の制約手段として、地質試料中の共存鉱物間の同位体組成の差を調べることは有効であるが、今後はより詳しい研究が必要とされる。

4. 炭酸塩の鉄同位体地球化学：研究のアイデア

4.1 スノーボールアース

後期原生代には地球全体を覆うような大規模な氷河が発達したと言われており、「スノーボールアース」と呼ばれている (例: Hoffman *et al.*, 1998; Fig. 1)。スノーボールアース期には、海洋表層は長期にわたり厚い氷の層で閉ざされてしまったとされる。しかし、海洋底層では、地熱・熱水等の影響で少なくとも局所的には海水が氷結せずにいたであろう。そこでは、海洋氷結前に存在していた溶存酸素 (DO) が有機物の分解等により消費され、海水が非酸化的/還元的となった可能性が高い。堆積物中の Fe^{3+} は還元溶解 (reductive dissolution) されて、 ^{56}Fe 値の低い Fe^{2+} が間隙水/海洋底層水に放出され、熱水起源の $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ ($^{56}\text{Fe} = \sim -0.5\text{‰}$; Sharma *et al.*, 2001; Beard *et al.*, 2003a) と合わせて海洋深層に蓄積していったであろう。この $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ の同位体組成は、堆積物還元溶解起源の $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ と熱水起源の $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ の量比にもよるが、恐らく $-1 \sim 0\text{‰}$ 程度であったであろう。

火山ガス等に起因する大気中 CO_2 濃度の上昇による温室効果の高まりで、スノーボールアース期は終焉を迎える (Hoffman *et al.*, 1998)。温暖化に伴って氷が融解し始めると、表層海洋では光合成活動が再び盛んになり、発生した酸素が海洋循環や鉛直混合等のメカニズムにより海洋深層にもたらされるようになる。還元的であった海洋深層は徐々に酸化的になり、 $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ は DO 等によって Fe^{3+} に酸化され急速に沈殿する。キネティックな同位体分別効果 (Table 2) により、この Fe^{3+} の ^{56}Fe 値は、 $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ の ^{56}Fe 値と比べて、プラス側に大きくふれる ($0 \sim +1\text{‰}?$) 可能性が高い。

スノーボールアース期の終焉期には「キャップカーボネート」として炭酸塩岩が急速かつ大量に堆積するイベントがある (Hoffman *et al.*, 1998)。これは、大気中に蓄積していた CO_2 が海洋に溶け込み、大陸氷河の融解と温暖化によって増大した大陸風化により海洋にもたらされたカルシウムやマグネシウムと結びつくことによって形成されたと解釈されている (Hoffman *et al.*, 1998)。キャップカーボネートの堆積/続成作用の際、鉄を含む炭酸塩岩及び微量の黄鉄鉱が形成される (Hurtgen *et al.*, 2002)。鉄炭酸塩の起源としては、海洋中で沈殿したものと堆積物続成作用中に形成

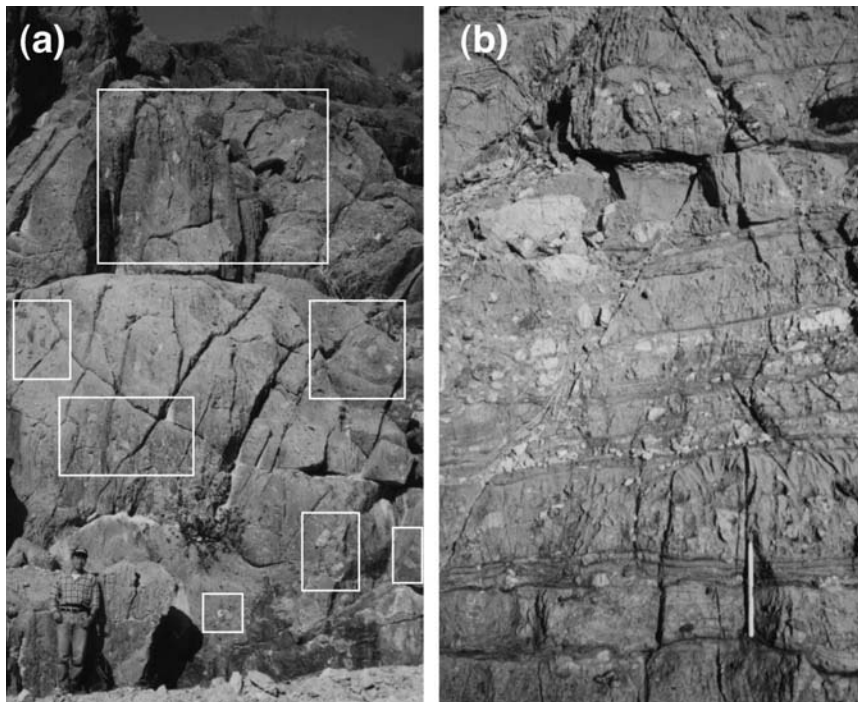


Fig. 1 Glacial deposits (dropstones) of the Chuos Formation of the Otavi Group, Namibia, indicating the “Neoproterozoic Snowball Earth” period. (a) Scattered distribution of dropstones (orange or gray in color) emphasized in white rectangles, hosted by “cap carbonates”. Scale: Dr. Takeshi Kakegawa, Tohoku Univ. (b) Up-colse view of dropstones hosted by “cap carbonates”. A pen is used for scale. “Cap carbonate” deposited during deglaciation stage of the “Snowball Earth” period. See Hoffman *et al.* (1998) for “cap carbonate”.

したものが考えられる。その Fe^{2+} の起源としては、海洋に溶存するものと、堆積物続成作用中に Fe^{3+} が還元されたものが考えられる。その鉄同位体組成 (^{56}Fe) は、前者の場合は前述のように $-0.5\% \sim +0.5\%$ (非生物起源の場合; Wiesli *et al.*, 2004) 程度と予想され、後者(微生物による鉄還元)の場合は $-1.5 \sim -0.5\%$ 程度と考えられる (Johnson *et al.*, 2004)。両者を端成分と仮定すると、実際のキャップカーボネート中の鉄の同位体組成は恐らく $-1 \sim 0\%$ 程度であろう。この値幅は、上記 BIF 中の菱鉄鉱の鉄同位体組成と似たものである (Johnson *et al.*, 2003)。

スノーボールアース終焉期の海洋においては、 $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ の同位体比は一定ではなく、酸化による海洋からの鉄の除去に伴って変化する可能性が高い。平衡状態にある Fe^{3+} と Fe^{2+} の間の同位体分別は $^{56}\text{Fe} = 3\%$ 程度 (Johnson *et al.*, 2002) であることから、海洋からは ^{56}Fe 値の比較的高い鉄が Fe^{3+} として徐々に除去

されていき、残った $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ は徐々に ^{56}Fe 値が低くなっていくことが予想される。従って、上記のメカニズムでは、鉄炭酸塩の ^{56}Fe 値も時間と共に徐々に低くなっていくことが予想される。また、鉄炭酸塩形成メカニズムを単純化して考えると、鉄炭酸塩の ^{56}Fe 値の時間変化率から、スノーボールアースの終焉に伴う海洋からの鉄の除去速度、すなわち海洋の酸化速度を見積もることが可能となる。また、炭酸塩中に微量で含まれる硫酸の硫黄同位体組成 (Hurtgen *et al.*, 2002) 及び黄鉄鉱の鉄-硫黄同位体組成と合わせると、鉄炭酸塩の鉄同位体組成は、スノーボールアース仮説を検証するツールとなる可能性を持っている。

4.2 ストロマトライト

ストロマトライトは、ドーム状・柱状・マット状の特徴ある縞状組織を持つ炭酸塩岩であり (Fig. 2), その堆積作用にシアノバクテリアのような光合成バクテリアが関与したものである。ストロマトライトは、現代では西オーストラリア沿岸域のハメンリンプール

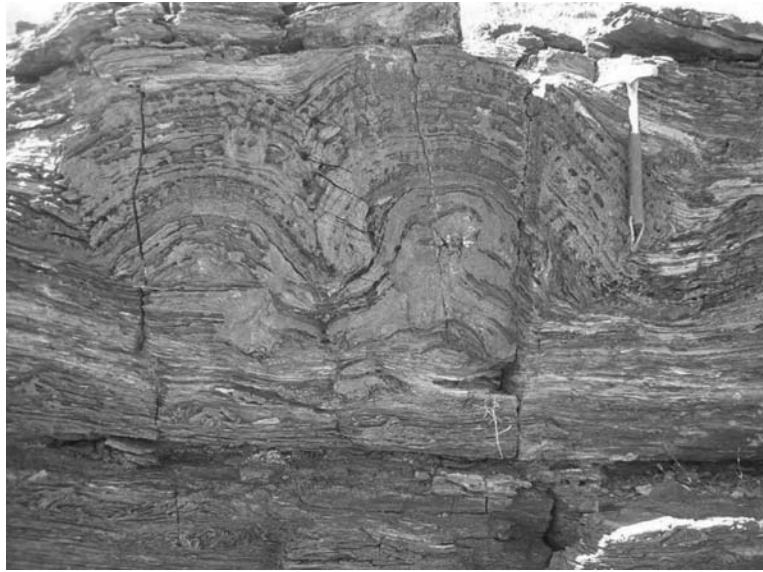


Fig. 2 2.7 Ga stromatolite in the Tumbiana Formation of the Fortescue Group, Western Australia. Note mat-like texture in the lower portion and domical texture in the upper portion.

等で形成が確認されており、約35億年前の地層中からも産出している。

ストロマトライトの多くは浅海（浅い湖を含む）で堆積し、フィラメント状の微生物（シアノバクテリアなど）が表面に付着している。微生物は、自身の粘液によって堆積物を捕獲したり、海水中からの炭酸塩結晶の沈殿を誘導したりする働きを持つ（e.g., Walter, 1994）。ストロマトライト最上部の数ミリ厚の層では、日中には光合成バクテリアが光合成によって酸素を発生し、夜間にはその酸素が有機物の分解等により消費される。このように、ストロマトライト表層部で1日のスケールで急激に変化している酸化還元状態は、鉄の挙動にも大きく影響を及ぼしている。さらに鉄の酸化還元状態の変化に伴って、同位体組成も大きな変動を示す（Johnson *et al.*, 2004）。

太古代中期の約30億年前のカナダ産のストロマトライト（Steep Rock Formation）について鉄同位体分析を行った予察的研究（Yamaguchi *et al.*, in prep.）では、その ^{56}Fe 値は平均で約-2‰という非常に特異な値を示すことがわかった（Table 2）。これは、1日のスケールで急激に変化している酸化還元状態におかれた鉄が、 $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ のように非常に活発にリサイクルされたことを示している可能性がある。その際には、ストロマトライト表層下部に生息したと推察される鉄還元バクテリアが、重要な役割を果たしていた

であろう。ここで考えられるプロセスとは、有機物分解等によって酸素が消費され周囲が還元的（非酸化的）になった夜間等に、鉄還元バクテリアが Fe^{3+} を還元し、還元された Fe^{2+} は光合成により周囲の酸素濃度が高くなる昼間に再び Fe^{3+} に酸化され、そして夜間に再度 Fe^{2+} に還元されるというものである。ストロマトライト表層部の堆積物中では、 $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ は拡散等のプロセスにより動きうるが、溶解度の非常に低い Fe^{3+} 微粒子は動かない。低い ^{56}Fe 値を持つ $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ はストロマトライト下部に炭酸塩鉱物として固定される一方で、 ^{56}Fe 値の高い非溶存 Fe^{3+} 微粒子はストロマトライト上部に残留したであろう。潮の満ち引きによって海面上に露出したストロマトライトは乾燥し、 Fe^{3+} 微粒子は風によってストロマトライトから除去されたであろう。このようなプロセスでは、常に ^{56}Fe 値の低い鉄がストロマトライトに固定されうる。

ストロマトライト表層部では一般に、多種多様なバクテリアが共同体を形成している。そこでは鉄だけでなく炭素や硫黄の循環も活発であり、密接に関連しあっていると考えられる。ストロマトライト表層部の鉄・硫黄・炭素の挙動を、存在種別存在量や安定同位体組成から規定することができれば、ストロマトライト形成に関する微生物コミュニティの役割及び生態に関して、有用な知見が得られるであろう。研究対象として、過去のストロマトライトだけでなく上述のよう

な現代のものやバイオマツト等を含めることができれば、地球史を通じた鉄 硫黄 炭素のシステムティクスの理解につながり、地球環境と生命の共進化に関する新たな知見を得ることができるであろう。特に、大気中に酸素が存在しなかったとされている太古代では、ストロマトライトが生息しうるような海洋沿岸域表層に、上記の元素循環に関して酸素が局所的にでも重要な役割を果たしてきたかどうかを探る上で、非常に興味深い。

5. 炭酸塩の鉄同位体地球化学：将来展望

炭酸塩鉱物は、海洋・河川・陸上・洞窟・(熱水) 鉱脈・鉱床・鉱泉・温泉・生体の内外等、様々なセッティングで生成する。上記のようなスノーボールアース時のものやストロマトライトはむしろ特殊な炭酸塩と言え、比較的最近(顕生代後半)の「古」環境復元のための試料としてより一般的なものは、造礁生物(サンゴ)・有孔虫殻・鍾乳石等である。これらを形成する炭酸塩鉱物中の鉄の含有量はごく少ないが、一部のものには比較的多く含まれている。もし鉄が含まれている場合、またその起源を規定することが古環境復元にとって重要な場合、鉄の同位体組成が有力なツールとなる。炭酸塩岩の鉄同位体地球化学はまだ黎明期にある故、古環境復元のための新たな指標としての可能性は未知数であるが、今後様々な研究が行われることにより、炭酸塩岩の鉄同位体地球化学の研究対象は大きくひろがっていくだろう。その前に認識すべき現状は、あらゆる鉄同位体データ解釈の基礎となる各種鉱物 鉱物間及び鉱物 溶液間の鉄同位体分別係数のデータが、まだまだ大幅に不足しているということである。まず、これらの基礎データを系統的な室内実験によって精度よく求めることが必要である。この種のデータに支えられて、フィールド試料における鉄同位体データの説得力のある解釈が可能となる。また、常に注意しなければならない点として挙げられるのが、得られた鉄同位体データの解釈がいったいどの空間サイズにおいて有効であるのか、つまり(例えばスノーボールアースの例で見たように)堆積盆サイズあるいはグローバルな環境の情報として有効なのか、あるいは(例えばストロマトライトの例で見たように)局所的な環境の情報として有効なのかである。

炭酸塩鉱物の中で、量的に最も重要なものは方解石と苦灰石である。それぞれの鉱物を構成する主要な陽イオンはカルシウムとマグネシウムであるが、前者に

は6つの安定同位体(^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca , ^{48}Ca)が存在し、後者にも3つの安定同位体(^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg)が存在する。本稿の主題からは範囲を逸脱するが、炭酸塩鉱物中のカルシウムやマグネシウムの安定同位体地球化学も大きな注目を集めている分野であり、特にカルシウムにおいては大陸風化フラックスの推定や過去の海水の温度の推定等、応用範囲は広い(例: DePaolo, 2004)。炭酸塩鉱物を構成する元素(Table 1)の同位体組成が概ね測定可能となった現在、炭酸塩鉱物の起源を理解する同位体地球化学のツールは整ったと言え、今後の研究の大いなる発展が期待される。

謝 辞

本稿は、2005年度日本地球化学会年会「炭酸塩セッション」にて発表した内容に、大幅に加筆したものである。本稿の執筆にあたり、ウィスコンシン大学のClark Johnson教授、Brian Beard博士、ペンシルヴェニア州立大学のHiroshi Ohmoto, Lee Kump, Mike Arthur教授ら、ノースウェスタン大学のMatt Hurtgen助教授、及びハーヴァード大学のPaul Hoffman教授らとの議論は有益であった。本稿の執筆を助めていただいた琉球大学の出茂教授、原稿に目を通していただいた海洋研究開発機構の大河内直彦・坂井三郎博士ら、有益なコメントをいただいた産業技術総合研究所の鈴木淳博士と匿名の査読者、及び編集の労をとっていただいた東京大学海洋研究所の川幡穂高教授に謝意を表す。

引用文献

- Beard, B. L., Johnson, C. M., Cox, L., Sun, H., Neelson, K. H. and Anguilar, C. (1999) Iron isotope biosignature. *Science* **285**, 1889-1892.
- Beard, B. L., Johnson, C. M., Skulan, J. L., Neelson, K. H., Cox, L. and Sun, H. (2003a) Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chem. Geol.* **195**, 87-117.
- Beard, B. L., Johnson, C. M., Von Damm, K. L. and Poulson, R. (2003b) Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in the oxygenated Earth. *Geology* **31**, 629-632.
- Beard, B. L. and Johnson, C. M. (2004) Fe isotope variations in the modern and ancient Earth and

- other planetary bodies. In: *Geochemistry of non-traditional stable isotopes* (ed. C. M. Johnson, B. L. Beard, and F. Albarède), Chapter 10A Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 55, Mineral. Soc. Amer., 454 p.
- Beukes, N. J. (1983) Paleoenvironmental setting of iron-formations in the depositional basin of the Transvaal Supergroup, South Africa. In: *Iron-formation: Facts and problems* (eds. A. F. Trendall and R. C. Morris), Amsterdam, Elsevier, p. 131-209.
- Croal, L. R., Johnson, C. M., Beard, B. L. and Newman, D. K. (2004) Iron isotope fractionation by Fe (II) -oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1227-1242.
- DePaolo, D. J. (2004) Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic, and nucleosynthetic processes. In: *Geochemistry of non-traditional stable isotopes* (ed. C. M. Johnson, B. L. Beard, and F. Albarède), Chapter 8, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 55, Mineral. Soc. Amer., 454 p.
- Halliday, A. N., Lee, D. C., Christiansen, J. N., Rehkamper, M., Li, W., Luo, X., Hall, C. M., Ballentine, C. J., Pettlee, T. and Stirling, C. (1998) Applications of multiple collector ICPMS to cosmochemistry, geochemistry and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 919-940.
- Hoffman, P. F., Kaufman, A. J., Halverson, G. P. and Schrag, D. P. (1998) A Neoproterozoic snowball Earth. *Science* **281**, 1342-1346.
- Hurtgen, M. T., Arthur, M. A., Suits, N. and Kaufman, A. J. (2002) The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate: implications for a snowball Earth? *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 413-429.
- James, H. L. (1954) Sedimentary facies of iron-formation. *Econ. Geol.* **49**, 235-293.
- Johnson, C. M., Skulan, J. L., Beard, B. L., Sun, H., Neelson, K. H. and Braterman, P. S. (2002) Isotopic fractionation between Fe (III) and Fe (II) in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **195**, 141-153.
- Johnson, C. M., Beard, B. L., Beukes, N. J., Klein, C. and O'Leary, J. M. (2003) Ancient geochemical cycling in the earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contrib. Mineral. Petrol.* **144**, 523-547.
- Johnson, C. M., Beard, B. L., Roden, E. E., Newman, D. K. and Neelson, K. H. (2004) Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe. In: *Geochemistry of non-traditional stable isotopes* (ed. C. M. Johnson, B. L. Beard, and F. Albarède), Chapter 10B, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 55, Mineral. Soc. Amer., 454 p.
- Klein, C. and Gole, M. J. (1981) Mineralogy and petrology of parts of the Marra Mamba Iron Formation, Hamersley Basin, Western Australia. *Amer. Mineral.* **66**, 507-525.
- Matthews, A., Zhu, X. K. and O'Nions, K. (2001) Kinetic iron stable isotope fractionation between iron (-II) and (-III) complexes in solution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **192**, 81-92.
- Matthews, A., Morgans-Bell, H. S., Emmanuel, S., Jenkyns, H. C., Erel, Y. and Halicz, L. (2004) Controls on iron-isotope fractionation in organic-rich sediments (Kimmeridge Clay, Upper Jurassic, southern England). *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3107-3123.
- Ohmoto, H., Rasmussen, B., Buick, R. and Holland, H. D. (1999) Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250-2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia: Comment and Reply. *Geology* **27**, 1151-1152.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y. and Kumazawa, K. (2004) Evidence from massive siderite beds for a CO₂-rich atmosphere before ~1.8 billion years ago. *Nature* **429**, 395-399.
- Polyakov, V. B. and Mineev, S. D. (2000) The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 849-865.
- Rasmussen, B. and Buick, R. (1999) Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detri-

- tal heavy minerals in ca. 3250-2750 Ma sandstones from the Pilbara Craton, Australia. *Geology* **27**, 115–118.
- Roe, J. D., Anbar, A. D. and Barling, J. (2003) Non biological fractionation of Fe isotopes: Evidence of an equilibrium isotope effect. *Chem. Geol.* **195**, 69–85.
- Rye, R., Kuo, P. H. and Holland, H. D. (1995) Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature* **378**, 603–605.
- Schauble, E. A., Rossman, G. R. and Taylor, H. P. Jr. (2001) Theoretical estimate of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2487–2497.
- Sharma, M., Polizzotto, M. and Anbar, A. D. (2001) Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **194**, 39–51.
- Walter, M. R. (1994) Stromatolites: The main geological source of information on the evolution of the early benthos. In: *Early Life on Earth*, Nobel Symposium No. 84 (ed., S. Bengtson), New York, Columbia, 270–286.
- Welch, S. A., Beard, B. L., Johnson, C. M. and Braterman, P. S. (2003) Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe (III) and Fe (II). *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 423–4250.
- Wiesli, R. A., Beard, B. L. and Johnson, C. M. (2004) Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe (II), siderite, and “green rust” in abiotic systems. *Chem. Geol.* **211**, 343–362.
- Yamaguchi, K. E. (2006) Iron isotope analysis by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer: I. Sample pre-treatment method. *Frontier Research on Earth Evolution* **2** (Ed. Y. Fukao), 04–26.
- Yamaguchi, K. E. and Ohmoto, H. (2006) Comment on “Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state”. *Science* **311**, 177.
- Yamaguchi, K. E., Beard, B. L., Johnson, C. M., N. Ohkouchi, and Ohmoto, H. (2003) Iron isotope evidence for redox stratification of the Archean oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, A550.
- Yamaguchi, K. E., Johnson, C. M., Beard, B. L. and Ohmoto, H. (2005) Biogeochemical cycling of iron in the Archean-Paleoproterozoic Earth: Constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from Kaapvaal and Pilbara Cratons. *Chem. Geol.* **218**, 135–160.