

## 太古代の海水中の硫酸イオン濃度

現在の海水中には塩と微量金属が溶け込んでいる。硫酸イオンは塩化物イオンに次いで多く、その存在度は 28mM (ミリモル) である。硫黄は硫化水素、硫黄、亜硫酸、硫酸などの形で地球システムを循環しており、その素過程には生物圏も複雑に関わっている。硫黄の酸化還元反応は、生物のエネルギー代謝における重要な反応であり、酸素濃度の乏しかった太古代においては、生物にとっての主要なエネルギー源であった可能性がある。

海洋底堆積物中のような酸素の乏しい環境においては、硫酸還元菌が硫酸イオンを還元して有機物を分解する反応を行っている。この反応で生成される硫化水素は堆積物中に鉄と結合してパイライトという鉱物を生成する。硫酸還元菌による硫酸イオンの還元反応では、硫黄の同位体分別が起こる。硫黄の同位体には質量数 32、33、34 の 3 種類が知られているが、堆積物の分析においてよく使われるのは、 $34\text{S}/32\text{S}$  の比であり、標準試料からの偏差の千分率  $\delta 34\text{S}$  が指標とされている。硫酸還元菌による硫黄同位体分別では、質量数の小さい  $32\text{S}$  が選択的に反応に使われるため、パイライトの硫黄同位体比は負の値をもつようになる。

実際、23 億年前以降の堆積物では、堆積物中のパイライトの硫黄同位体比は大きな負の分別を受けていることを示しており、硫酸還元菌による有機物分解が行われたことが明らかにされている。では、25 億年前より前の太古代の海には、どれくらい硫酸イオンが存在したのか。また、硫酸還元菌による有機物分解は盛んにおこなわれていたのか？

硫酸還元菌による硫酸還元反応に関する最古の地質学的証拠は、西オーストラリアのピルバラ地域の地層に含まれる硫化物の硫黄同位体比であり、約 35 億年前のものである[1]。35 億年前から 23 億年前までの堆積岩中のパイライトの硫黄同位体比は、それ以後の測定データに比べて、硫黄同位体分別の程度が低くなっている。最近、メリーランド大学の地球化学者たち[2]が、ブラジルの 25 億年前の陸棚堆積物の炭酸塩岩と頁岩中のパイライトの硫黄同位体比を測定して、40‰に達する大きな硫黄同位体分別が認められたことを報告した。彼らは、こうした硫黄同位体比の大きさから、海水中に十分な硫酸イオンが存在していたとし、その推定値を  $200 \mu\text{M}$  (マイクロモル) とした。

硫酸還元菌による硫黄同位体分別の程度は、環境中の硫酸イオン濃度に左右される。ブリティッシュコロンビア大学の微生物学研究グループは、太古代の海洋と似た環境であると考えられるインドネシアのマタノ湖(Lake Matano)の湖底堆積物を研究し、堆積物中のパイライトの硫黄同位体の分別と環境中の硫酸イオンの関係を明らかにした。この結果に基づいて、硫黄同位体分別のモデルが構築され、硫酸イオン濃度が  $2.5 \mu\text{M}$  よりも低くても、

大きな硫黄同位体比の分別が起こりうることが示唆された。マタノ湖の環境が太古代の海洋環境のモデルとして妥当であれば、太古代の海水の硫酸イオン濃度は従来の推定値より 2 ケタ程度低くても、地質学的証拠を説明できることになる。

[1] Shen, Y. et al. (2009) *Earth Planet. Sci. Lett.*, 279, 383-391.

[2] Zhelezinskaia, I. et al. (2014) *Science*, 346, 742-744.

[3] Crowe, S. A. et al. (2014) *Science*, 346, 735-739.