

## 始生代スペリオル区の岩石のアンモニウム

本 間 弘 次

岡山大学温泉研究所 地質学部門

Henry P. SCHWARCZ

Department of Geology, McMaster University

(1979年7月24日受付)

### 1. 序言

最近 ITOHARA and HONMA (1979) は、堆積岩中に高濃度で含まれる生物起源のアンモニウムのかなりの部分(凡そ 1/2~1/4) が、高度の変成作用を経ても、主として黒雲母中に定着して受継がれること、日本の後期白亜紀花崗岩のうち変成帯に出現して、堆積岩と関係が深いと考えられるもののアンモニウム含量が、非変成帯のものより著しく高いこと、従ってまた、アンモニウム含量が、花崗岩への堆積岩の化学的寄与を推測する手段として使える可能性のあることを示した。

筆者の一人本間は、1978年度の文部省在外研究員としてカナダ盾状地を訪れることができたのを機会に、先カンブリア代の岩石のアンモニウムについて研究する計画を立てた。この研究の目的には、先カンブリア代の花崗岩類の性質を明らかにしようとする、上記の仕事に関連した問題と、地球の歴史の初期における生物の痕跡を求める問題とが含まれている。この小論では、カナダのマクマスター大学で行った予察的分析結果について報告したい。

### 2. 地質概説

今回取扱った岩石は、カナダ盾状地のうち、古期先カンブリア代の岩石が広く分布しているスペリオル区の、Abitibi グリーンストーン帯の Kirkland Lake 地域と、English River 片麻岩帯の Ear Falls-Dryden 地域からのものである。

Abitibi 帯は、世界的に見ても、最も大規模な、しかもよく保存されている始生代グリーンストーン帯の1つであって、超塩基性から酸性にいたる火山岩及びクラステックな堆積岩からなる表成岩類と、底盤状をなす塊状もしくは弱い片麻状構造を示す花崗岩で構成されている。表成岩類は、全般に緑色片岩相の下部程度の、弱い変成作用を受けている。底盤状花崗岩は、ほぼ 25~26

億年の年代測定値を示し、表成岩の多くは、それより若干以前に形成されたものと考えられてきた。Kirkland Lake 地域には、古典的に Keewatin 系と呼ばれた表成岩類が広く分布し、サブアルカリ質火山岩の2サイクルの活動が認められる。最近の、NUNES *et al.* (1978) による火山岩のジルコン年代は、下部で 27.11 億年、上部で 27.00 億年である。次の第3サイクルの、アルカリ質火山岩とクラステックな堆積岩からなる Timiskaming 層群は、最近の知見によると、下部層が 23 億年前、上部層が 21 億年前と考えられる (DR. L. S. JENSEN の口頭教示による)。

English River 帯は、北を Uchi, 南を Wabigoon の各グリーンストーン帯に挟まれて、巾(南北)約 100 km, 走向方向(東西)に約 1200 km の分布をもつ、始生代の高度変成片麻岩帯である。大きくみて、堆積岩源変成岩を主とする北部表成区域 (northern supracrustal domain) と、各種の花崗片麻岩類の卓越する南部深成区域 (southern plutonic domain) とに2分される。Ear Falls-Dryden 地域は、南側の Wabigoon 帯とのインターフェースに堆積岩源変成岩が分布する貴重な地域で、緑色片岩相から角閃岩相上部への変成作用の増進を追跡出来る。また、北部区域についても、Uchi 帯との境界付近から南へ、堆積岩源変成岩における変成度の増進、プロトメタテクサイト→メタテクサイト→不均質ダイアテクサイト→均質ダイアテクサイトのミグマタイト化の進行を追うことができる。当地域東方の Lac Seul 地域でのジルコンの U/Pb 法 (KROUGH *et al.*, 1976) と、西方 Kenora 地域での全岩 Sr 法 (GOWER, 1978) などによると、一部に 30.4 億年の年代を示すトナール岩片麻岩が存在するが、変成岩・ミグマタイト・同造山期花崗岩類は、ほぼ 26~27 億年、また、後造山期花崗岩は、隣接するグリーンストーン帯のものも含め、ほぼ 25.5~26.5 億年の年代を示す。30.4 億の年代値を

示すトナル岩片麻岩が、より古い基盤を構成するものかどうかには問題があるが、主要な表成岩の形成は、27億年よりそれ程は古くなさそうである (GOWER, 1978)。

### 3. 実験方法

今回用いたアンモニアの分析法は、基本的には、BREMNER (1965) によるもので、1) 試料の濃硫酸による分解とダイジェスション、2) 水蒸気によるアンモニアの蒸溜、および 3) アンモニアの酸による滴定からなる。このうち、1) の試料の分解とダイジェスションについては、パイレックス管中に試料と濃硫酸を密閉して 420°C に 90 分間保つ STEVENSON (1960) の方法を用いた。1 回に分析される試料の量は、すべて 500 mg とした。2) の蒸溜には、手製のケルダールフラスコと、パイレックスガラス製の冷却器を用いたが、前者についてはフラスコ上部に充分のスペースをとり、試料液の飛込みを予防し、後者の場合は 40 cm と充分の長さをとることによって、充分な冷却を可能にした。3) の滴定には、0.005 N の塩酸標準液を用いた。今回用いた方法では、中和滴定にブロムクレゾールグリーンとメチルレッドの混合指示薬を使い、この変色域が純水の pH と一致しないため、全てのランについて常に蒸溜液量 (50 ml) とホウ酸一指示薬混合液の量 (5 ml) を正確に一定にすることに留意した。また、稀薄な標準液と 0.005 ml/目盛のビューレットを用いるため、用意した標準液の色と一致させることで正確に終点を決めた。

蒸溜・滴定過程における空実験での分析誤差は  $\pm 0.002$  mg  $\text{NH}_4$  以内で、これは 500 mg の試料に対しては  $\pm 4$  ppm に相当する。また、標準  $\text{NH}_4$  溶液による検定で求めた分析誤差もこの範囲に収まる。11 試料につき、全過程 2 回以上の繰返しの分析をしたが、その再現性は  $\pm 3$  ppm、以内であった (第 1 表参照)。この再現性からみて、試料の分解・ダイジェスションおよび回収は、ほぼ完全であると判断される。したがって、全過程を通じた分析誤差は、およそ  $\pm 4$  ppm 以内とみて差支えなからう。

この方法では、結晶格子に定着している  $\text{NH}_4$  (fixed  $\text{NH}_4$ ) や結晶表面に吸着 (absorbed) または結晶粒中に包有された  $\text{NH}_4$  などのアンモニア態の窒素のほか、他の全窒素化合物の窒素が  $\text{NH}_4$  として回収される。従って、得られた値は、本来、 $\text{NH}_4$  の形で求めた全窒素量を表わす。しかし、変成岩や火成岩中に含まれる窒素の大部分はアンモニア態のものであり、また、古生代以前の普通の泥質堆積岩でもほぼ同様である (STEVENSON, 1962) ので、全て  $\text{NH}_4$  量として表わした。この問題が、この小論の議論の範囲で重要であるとは思えない。今回

の分析にあたって、黒雲母は岩石よりの分離の過程で、純水とアセトンで洗滌したが、全岩試料については、特に洗滌をおこなっていない。

### 4. 測定結果と考察

測定結果を Table 1 に示し、試料岩石の採取地点と簡単な記載をその説明部分に与えてある。

#### 4-1. Kirkland Lake 地域 (グリーンストーン帯) の表成岩の $\text{NH}_4$ 含量

No. 1 の岩石は、タービダイト中の泥質岩相であるが、石墨と黄鉄鉱の包有量が多いことからみて、成熟度 (maturity) が No. 2・No. 3 の岩石より高いものと考えられる。No. 2 と No. 3 は、それぞれ、その色が淡緑色と緑黒色、粉末試料もそれぞれ白色および淡緑色であり、火山岩源物質そのものが主体をなすことが予想される。JENSEN (1978) の分析データによると、この地域の緑色泥質岩は、ほぼコマチ岩と流紋岩の混合物であると考えられるものが多く、特に No. 3 の岩石は、そのようなものに近いかと考えられる。Table 1 に見られるように、成熟度の低い岩石 (No. 2 と No. 3) では  $\text{NH}_4$  含量があまり高くない。これは、火山岩類 (No. 4 ~ No. 6) の  $\text{NH}_4$  含量が極めて低いことと、よい対応を示す。この地域に限らず、一般にスベリオル区のグリーンストーン帯の泥岩類には、火山岩源碎屑物を主とし、成熟度の低いものが多く、酸素同位体比の低いことの原因もそこにあるとされている (LONGSTAFFE and SCHWARCZ, 1977)。成熟度が相対的に高い黒色頁岩 (No. 1) では、全岩の  $\text{NH}_4$  含量は 130 ppm と著しく高い。今までにアンモニウム含量を分析された最古の岩石は、上部原生代の泥質岩・変成岩 (MILOVSKIY and VOLYNETS, 1966) であって、ごく低変成の泥質岩の  $\text{NH}_4$  含量が、古生代以降のものに近い 330~410 ppm の値をもつことが知られている。原生代の地層からは、メガスコーピックな化石が、世界各地から豊富に産出し、すでに生物相の活発な活動のあったことが知られている。特に藻類のものと確認されるストロマトライトは、カナダ盾状地の Aphebian の地層 (原生代最下部層、Slave 区の Pethei 累層の場合は 18.45 億年より前) にすでに頻繁に出ている。このことと、原生代の泥質堆積岩中の  $\text{NH}_4$  含量の高いこととは、よく調和しているように思われる。

現在、生物の痕跡を示すと考えられる最古のものとして、形態的なものには、ローデシアの Bulawayan 層群 (29~32 億年前) の石灰岩中のストロマトライト (SCHOPF *et al.*, 1971) や、南アフリカの Onverwacht 層群 (33.55 億年前) のチャート中の微化石 (ENGEL *et*

Table 1. Ammonium analyses of rocks and minerals from the Superior Province

No.	rock type	NH <sub>4</sub> (ppm)	
		whole-rock	biotite
<i>Supracrustal rocks of the Kirkland Lake area, Abitibi greenstone belt</i>			
1.	black shale	130±3	(2)
2.	pale green shale	43±1	(2)
3.	dark green shale	27±1	(2)
4.	Mg-rich tholeiite	0±0	(2)
5.	Fe-rich tholeiite	1	(1)
6.	Calcaline basalt	6	(1)
<i>Metamorphic rocks of the Ear Falls-Dryden area, English River gneissic belt</i>			
7.	pelitic hornfels (chl-bio zone)	49±2	(4)
8.	pelitic gneiss (and-mus-sill zone)	52	(1) 99±1 (2)
		[muscovite	32 (1)]
9.	pelitic gneiss (sill-cor-kf-gar zone)	54	(1) 102±3 (2)
10.	amphibolite		32±0 (2)
<i>Granitic rocks of the Ear Falls-Dryden area, English River gneissic belt</i>			
11.	neosome in migmatitic gneiss		32±3 (3)
12.	gneissose tonalite	27	(1) 44±1 (2)
13.	massive quartz monzonite	8	(1) 14±2 (2)

chl : chlorite, bio: biotite, mus: muscovite, sill: sillimanite, cor: cordierite,  
kf : K-feldspar, gar: garnet

Analytical error is the average deviation from the mean. Numbers in parentheses indicate number of separate analyses.

#### Description and Localities of Samples

1. HH 78102801, argillite (turbidite) of the Timiskaming Group. A black shale with graphite and pyrite. Stop 3, the Vigrass Lake tour\*1, Teck Township.
2. HH 78102605, argillite (turbidite), top of the first volcanic cycle. Pale-green shale, Stop 4, the Hwy 624 Bend tour\*1, Skead Township.
3. HH 78102713, argillite (fluviatite) of the Timiskaming Group. Dark green shale, presumably of komatiitic or basaltic composition. The Chaput Hughs road cut Stop\*1, Teck Township.
4. HH 78102706, Mg-rich tholeiite of the second volcanic cycle. Stop 1, the Larder Lakes Station Road tour\*1, McVittie Township.
5. HH 78102707, Fe-rich tholeiite of the second volcanic cycle. Locality near to HH 78102706.
6. HH 78102708, calcaline basalt of the second volcanic cycle. Stop 2, the Larder Lake Station Road tour\*1, McVittie Township.
7. HH 78102002A, pelitic hornfels in bedded sequence of wacke-argillite components of the Zealand Group, from chlorite-biotite zone. Black with much graphite and pyrite. Just to the north of a major fault which abruptly separates this metasedimentary sequence from the Wabigoon metavolcanics. Stop 2\*2, 3km WSW of Dryden.

8. HH 78102003 (2), pelitic gneiss interbedded with wackes, from andalusite-muscovite-sillimanite zone. Contains coarse xenoclasts of light pinkish brown andalusite. Stop 3\*2, Temple Bay.
  9. HH 78102006A, pelitic gneiss intercalated with wackes, from sillimanite-cordierite-K-feldspar-garnet zone (highest grade in the Ear Falls Area). Protometatexite in which the pelitic layers contain non-amalgamated leucosome patches. Stop 6\*2, 3km NE of Eagle River.
  10. HH 78102104, amphibolite (hornblende-biotite schist), near the contact with fine-grained massive pink biotite granite. Just to the north of the low-grade supracrustal assemblage of the Wabigoon Subprovince. Stop 12\*2, on Hwy 105, 5km north of Vermillion Bay.
  11. HH 78102110B, biotite concentrate in layer surrounding a granitic neosome of metatexite. Stop 20\*2, Ear Falls.
  12. HH 78102103, gneissose, medium-grained, hornblende-biotite tonalite. The representative of sodic gneissic granitoid suite in the southern domain of the English River Subprovince. Stop 13\*2, on Hwy 105, 6km north of Vermillion Bay.
  13. HH 78102009, massive equigranular biotite quartz monzonite of the potassic granite suite. Northern rim of the Dryberry Dome. Stop 9\*2, Docker Township.
- \*1 JENSEN (1978), \*2 BREAKS *et al.* (1978)

*al.*, 1968) などがあり, これらは, ポルフィリンの検出 (KVENVOLDEN and HODGSON, 1969) や安定な炭素同位体比 (SCHOPF *et al.*, 1971; MCKIRDY and POWELL, 1974 など) などによって, 生物起源であることが間接的に支持されている。しかし, 始生代の岩石から生物の痕跡を直接証明するものの出現頻度は極めて低く, 生物密度に, 始生代と原生代とで大きなギャップがあったのかどうか, 1つの問題である。No. 1の黒色頁岩の高い  $\text{NH}_4$  含量は, 約 21 億年前の海中に, かなりの密度で生物が存在していたことを示している。なぜなら, 最近の知見によれば, 初期始生代の地球大気中では, すでに,  $\text{NH}_4$  は安定でなく, 窒素は大気中で現在と同じく窒素分子の形態で存在していたものと考えられる (例えば WALKER, 1975)。また, 鉄鉱層の存在からみても, 当時の水圏全体が還元的で  $\text{NH}_4$  イオンに富んでいたとは考え難い。したがって, No. 1の分析値に見られるような高濃度のアンモニアの大部分は, 生物体由来しているとするのが妥当であると考えられる。この岩石の  $\text{NH}_4$  含量は, 原生代のものの 1/3~1/4, 古生代以降のものに比べると 1/4 以下であるが, その理由としては, ① 海洋における生物密度が小さかったこと, ② 堆積岩形成の場の個別性 (定着すべき粘土鉱物の量も, 大きく影響する), および ③ 低度ながらも明らかな変成作用の影響などが可能性として挙げられる。但し, Timiskaming 層群の岩石の変成度は極めて低く (黒雲母は生成していな

い), 少なくとも結晶格子に定着した  $\text{NH}_4$  のかなりの部分が逃散したとは考えられない。

#### 4-2. Ear Falls-Dryden 地域 (片麻岩帯) の変成岩の $\text{NH}_4$ 含量

No. 7~No. 9の岩石とそれぞれ同一露頭で採取された同一岩相の岩石の, F. W. BREAKS, W. D. BOND, D. STONE による未公表分析値 (BREAKS *et al.*, 1978の基礎データ) によると, これら岩石の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{K}_2\text{O}$  含量 (重量パーセント) は順に, 19.8 と 4.99, 20.3 と 3.97, 18.2 と 3.24 である。また, 3試料とも硫化物と石墨を含有している。これらから判断すると, これらの岩石の原岩は, 熟成度の高い粘土質岩であったものと考えられる。また, No. 7~No. 9の岩石は, 順に, BREAKS *et al.* (1978) の緑泥石-黒雲母帯 (低変成域), 珪線石-白雲母帯 (中変成域), 珪線石-葦青石-カリ長石-ざくろ石帯 (高変成域) のもので, 彼らは, 変成作用時の全圧力が水蒸気圧に等しかったとするなら, 中変成域は角閃岩相の中・高部で 550~650°C, 3~4.5 kb; 高変成域は角閃岩相の最高部~グラニュライト相で 650~790°C, 2.5 kb 以上の温度・圧力条件にあったと見積っている。これらの泥質変成岩の  $\text{NH}_4$  含量はほとんど一定で約 50 ppm であり, 中・高変成域の片麻岩中の黒雲母の  $\text{NH}_4$  含量も, お互いにほぼ等しく約 100 ppm である。

変成岩に受継がれる  $\text{NH}_4$  の量は, 鉱物組合わせの変

化と変成作用時の酸素分圧の大小に大きく影響されるものと考えられるが、ITIHARA and HONMA (1979)によると、領家帯の黒雲母帯のホルンフェルスと珪線石帯の片麻岩の全窒素量は、それぞれ 196 ppm と 106 ppm で、中国帯の非変成頁岩 (412 ppm) と比較して推定すると、変成岩に引継がれている窒素は、原岩の約 1/2 および 1/4 程度と考えられる。また、MILOVSKIY and VOLYNETS (1966)によると、緑色片岩相と角閃岩相中部の結晶片岩の  $\text{NH}_4$  含量はほぼ同程度、平均 114 ppm であり、原岩の  $\text{NH}_4$  (平均 371 ppm) の 1/3 を受継いでいると考えられ、角閃岩相高部の泥質片麻岩 (平均 43 ppm) では約 1/9 程度になる。

Ear Falls—Dryden 地域の泥質変成岩がこのような割合で原岩の  $\text{NH}_4$  を受継いでいるとすると、27 億年より若干古い年代に堆積したこの地域の泥質岩は、少なくとも、100 ppm を上回る  $\text{NH}_4$  を含んでいたものと推定される。原岩の高い  $\text{NH}_4$  含量が、主として変成岩中の黒雲母に受継がれ、従ってまた原岩の性質 (生物の寄与) を推定するのに、黒雲母の  $\text{NH}_4$  含量が有効であると考えられることは、すでに指摘されている (ITIHARA and HONMA, 1979) とおりである。地球上で見つかっている最古の岩石 (35~37 億年前) は、高度変成岩もしくは花崗岩類であって、このような岩石に生物の痕跡を直接求めることは不可能であり、また炭素同位体比も有効であるとは考え難い (MCKIRDY and POWELL, 1974 参照)。今回の結果は、このような岩石へのアプローチに道を開いているように思われる。

No. 10 の角閃岩は、火山岩起源のものと考えられるが、その黒雲母の  $\text{NH}_4$  含量からみると、変成作用時に若干のアンモニアの移動があったことが予想される。

なお、No. 8 の岩石での黒雲母と白雲母の間の  $\text{NH}_4$  の分配は、ほぼ 3:1 で、一般の高変成岩や花崗岩の場合 (ITIHARA and HONMA, 1979) と同等である。

#### 4-3. Far Falls—Dryden 地域の花崗岩類の $\text{NH}_4$ 含量

No. 11 の岩石は、泥質片麻岩中にブーディン状に発達する、花崗岩質ネオゾームである。領家帯のミグマタイト中の黒雲母は片麻岩のものよりむしろ高い  $\text{NH}_4$  含量をもつ (ITIHARA and HONMA, 1979) のに反し、No. 11 の黒雲母の  $\text{NH}_4$  含量は 32 ppm で、前記変成岩類のものに比べ著しく低い。

No. 12 の岩石は、造山作用・変成作用と同時期に進入したと考えられるトナール岩片麻岩ないしトナール岩で、堆積岩類と調和的で、かつ堆積岩類の層状捕獲岩体を取りこんでいる。一方、No. 13 は後造山期に進入したと考えられる塊状の石英モンソニ岩である。全岩の

$\text{NH}_4$  含量はそれぞれ順に 27 ppm と 8 ppm であって、両者間に差が認められる。この関係は、両者中の黒雲母の  $\text{NH}_4$  含量に特に顕著に示されている。後者の低い  $\text{NH}_4$  含量は、堆積岩の化学的寄与の少いと見られる花崗岩に見られるのと同程度 (ITIHARA and HONMA, 1979)、また、前者の高い値は、マグマの生成時や侵入時における堆積岩の影響によるか、もし固結後引続き変成作用を受けているならばその際のアンモニアの移動を物語るものと考えられる。

#### 5. 結語

1) 21 億年前の黒色頁岩に 130 ppm のアンモニウムが含まれる。この量は、上部原生代のものについて知られているものの約 1/3 であるが、なおこの時代に既に、海中の生物密度がかなり高かったことを、間接的に示すものと考えられる。

2) 約 27 億年前の泥質変成岩にも、高濃度でアンモニウムが含まれ、その原岩のアンモニウム含量が高かった (>100 ppm) ことを予想させる。このような古い時代の岩石についても、アンモニウムの分析は片麻岩の原岩の推定や花崗岩への堆積岩の寄与の推測などに有効であろう。

3) このような知見をもとに、カナダ盾状地を中心とする始生代の岩石についての、詳細にわたる研究を目下遂行中である。

#### 謝 辞

この仕事の全般に互り、いろいろ教示され、また励ましを戴いた、大阪市立大学の市原優子博士に御礼申上げる。岩石試料の採集には、オンタリオ州地質調査所の、L.S. Jensen 博士 (Kirkland Lake 地域) と、F.W. Breaks 博士 (Ear Falls—Dryden 地域) に大変お世話になった。厚く御礼申上げる。

#### 文 献

- BREAKS, F. W., BOND, W. D., BARTLETT, J. R. and FACCA, F. (1978) The English River Subprovince, an Archean gneissic belt. Its characteristics and associated mineral deposits. *Field Trips Guidebook, Toronto '78, GSA, GAC, MAC*, 220-236.
- BREAKS, F.W., BOND, W.D. and STONE, D. (1978) Preliminary geological synthesis of the English River Subprovince, northwestern Ontario, and its bearing upon mineral exploration. *Ontario Geological Survey Miscellaneous Paper 72*, 55p.

- BREMNER, J. M. (1965) Total nitrogen. *In Methods of Soil Analysis, Part 2 Chemical and Microbiological Properties* (Black et al, ed.), *Am. Soc. Agronomy*, 1149-1178.
- ENGEL, A. E. J. et al. (1968) Algal-like fossils in the Onverwacht Series, South Africa. Oldest recognized life-like forms on earth. *Science*, **161**, 1005-1008.
- GOWER, C. F. (1978) The tectonic and petrogenetic history of Archean rocks from the Kenora area, English River Subprovince, Northwest Ontario. *Unpublished Ph.D. Thesis, McMaster Univ.*
- 市原優子 (1978) 変成堆積岩中の黒雲母にみられるアンモニウム. 地質学論集 15号, 233-244.
- TIHARA, Y. and HONMA, H. (1979) Ammonium in biotite from metamorphic and granitic rocks of Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 503-509.
- JENSEN, L. S. (1978) Archean komatiitic, tholeiitic, calcalkalic and alkalic volcanic sequences in the Kirkland Lake area. *Field Trips Guidebook, Toronto '78, GSA, GAC, MAC*, 237-259.
- KROUGH, T. E., HARRIS, N. B. W. and DAVIS, G. L. (1976) Archean rocks from eastern Lac Seul region of the English River Gneiss Belt, northwestern Ontario. Part 2 Geochronology. *Canad. J. Earth Sci.*, **13**, 1212-1215.
- KVENVOLDEN, K. A. and HODGSON, G. W. (1969) Evidence for porphyryns in Early Precambrian Swaziland System sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1195-1202.
- LONGSTAFFE, F. J. and SCHWARCZ, H. P. (1977)  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  of Archean clastic metasedimentary rocks: a petrogenetic indicator for Archean gneisses? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1303-1312.
- McKIRDY, D. M. and POWELL, T. G. (1974) Metamorphic alteration of carbon isotopic composition in ancient sedimentary organic matter: new evidence from Australia and South Africa. *Geology*, Dec. 1974, 591-595.
- MILOVSKIY, A. V. and VOLYNETS, V. F. (1966) Nitrogen in metamorphic rocks. *Trans. Geochem. Int.*, **3**, 752-758.
- NUNES, P. D., PYKE, D. and JENSEN, L. S. (1978) Toward an absolute age stratigraphy for the Abitibi Greenstone Belt, eastern Ontario. Zircon ages from the Timmins and Kirkland Lake areas. *Abst. Joint Annual Meeting GAC, MAC, GSA*, 464.
- SCHOPF, J. W., OEHLER, D. Z., HORODYSKI, R. J. and KVENVOLDEN, K. A. (1971) Biogenicity and significance of the oldest known stromatolites. *J. Paleontology*, **45**, 477-485.
- STEVENSON, F. J. (1960) Microdetermination of nitrogen in rocks and silicate minerals by sealed tube digestion. *Analyt. Chem.*, **32**, 1704-1706.
- STEVENSON, F. J. (1962) Chemical state of nitrogen in rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, 797-809.

#### AMMONIUM CONTENT OF ARCHEAN ROCKS OF THE SUPERIOR PROVINCE

by Hiroji HONMA, *Institute for Thermal Spring Research, Okayama University, Misasa, Tottori-ken, Japan*, and Henry P. SCHWARCZ, *Department of Geology, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada*.

*Abstract.* Ammonium contents were determined for clastic sediments and associated volcanic rocks of the Kirkland Lake area, Abitibi greenstone-granite belt and metamorphic, migmatitic and granitic rocks of the Ear Falls-Dryden area, English River gneiss-granite belt.

The  $\text{NH}_4$  contents of Archean volcanic rocks (2700~2710 m. y.) are very low (0~6 ppm) and immature argillites have also low contents of  $\text{NH}_4$  (27~43 ppm). On the other hand, a black shale from the Timiskaming Group (2100 m. y.) are rich in graphite and pyrite and contain much  $\text{NH}_4$  (130 ppm), providing a firm evidence of relatively abundant presence of an Archean biota compared with a sparcity of morphological record of Archean fossils. The  $\text{NH}_4$  content of the rock mentioned above is about a third of those of the upper Proterozoic sediments and it remains to be

established whether it reflects the abrupt break in the evolution of life near the Archean-Proterozoic boundary or not.

A considerable amount of  $\text{NH}_4$  is inherited by highly metamorphic pelitic gneisses and there may be a possibility for indirect prospection of early

life by a study of  $\text{NH}_4$  in highly metamorphic rocks of the early Archean.

It was also found that the gneissic granitoid has much higher content of  $\text{NH}_4$  than the post-kinematic massive granitoid.