

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21340157

研究課題名（和文）初期原生代の大気酸素上昇の定量的予測：極低酸素風化環境下での Fe の挙動

研究課題名（英文）Estimate of atmospheric oxygen rise in the Paleoproterozoic: Fe behavior under very low oxygen conditions

研究代表者

村上 隆 (MURAKAMI TAKASHI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：00253295

研究成果の概要（和文）：風化現象は鉱物-水-大気反応であるので、風化帯はその時の大気の記録を残している。特に Fe は大気酸素濃度により、風化帯での濃度に変化する。低酸素下での鉱物溶解速度と Fe 酸化速度実験、古土壌（風化を受けた古い時代の土壌）解析、風化モデルにより、25 から 20 億年前の 5 億年の間に、大気酸素濃度が $<10^{-6}$ 気圧から $>10^{-3}$ 気圧に徐々に上昇したことがわかった。海洋組成、生物もこれに合わせて変化、進化したと予想される。

研究成果の概要（英文）：Because weathering is a mineral-water-atmosphere interaction, a weathering profile retains records of atmospheric oxygen level at the time of weathering. Especially, the Fe concentration in a weathering profile reflects an atmospheric oxygen level. Mineral dissolution and Fe oxidation experiment under low O_2 conditions, analysis of paleosols (ancient weathering profiles) and weathering model reveal that the atmospheric oxygen level changed from $<10^{-6}$ to $>10^{-3}$ atm between 2.5 and 2.0 billion years ago. This increase would have affected ocean chemistry and life evolution.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 7,200,000 | 2,160,000 | 9,360,000 |
| 2010年度 | 4,100,000 | 1,230,000 | 5,330,000 |
| 2011年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 13,800,000 | 4,140,000 | 17,940,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：生体・環境鉱物、大気進化、古土壌、Fe、風化、酸化速度

1. 研究開始当初の背景

初期原生代の大気酸素上昇は、表層の sulfatic と深層の sulfidic という海洋組成成層化、真核生物の進化、氷河作用を含む気候との関連が指摘されており、地球表層環境を一変させたイベントであった。酸素上昇パターンの定量的解明は、地質記録の少ないこの時代の海洋化学、生物の進化、気候などに大きな制約を与えることができるので、地球

科学の重要な課題である。ところが、硫黄同位体が示した「 PO_2 が 25 億年以前に 10^{-6} 気圧以下、20 億年以降に 10^{-3} 気圧以上になった」という結果が、現在持ちうるすべての情報であり、20 年来の「23 億年前に酸素が急上昇した」という説に代わる定量的酸素上昇モデルは提唱されていない。風化帯は大気と直接接するので、鉱物から溶出した Fe(II) は PO_2 に応じ酸化し、酸化した Fe(III) は沈澱し風

化帯に残り、酸化しなかったFe(II)は流出する。従って、古土壌（当時の風化を受けた岩石）中のFe(II)/Fe(III)濃度は PO_2 の関数であり、古土壌は、現時点では酸素上昇の定量的パターンを得る唯一の対象となる。従来の古土壌研究は速度論的検討が欠落していたため、大気酸素上昇を定性的にしか評価できなかった。我々は非酸化的風化におけるFeの挙動を研究する中で、Feの酸化速度論を古土壌に導入することにより、古土壌中のFe濃度から PO_2 を定量的に評価できることを見出した。さらにこれを実証するため、低酸素環境下での実験がそれまでほぼ皆無であったFeを含む鉱物の溶解速度とFeの酸化速度を、 PO_2 の関数として実験的に求めたが、初期原生代の PO_2 を考慮すると、さらに 10^{-4} 気圧以下で実験・測定が必要となる。これらの実験データをパラメータとし、開発予定の風化モデルを異なる年代の古土壌中のFe濃度に適用することにより、初期原生代の大気酸素上昇の定量的パターンを求めることが可能になる状況になった。

2. 研究の目的

初期原生代（25 - 20 億年前）に大気酸素分圧（ PO_2 ）は、 $<10^{-6}$ 気圧から $>10^{-3}$ 気圧に上昇したと考えられている。我々はこのような低酸素状態でのFe(II)の酸化速度式と鉱物の溶解速度式を PO_2 の関数として実験的に決定し、風化当時の PO_2 の情報がFeの酸化速度の関数として残されている古土壌に適用する、また、この速度論を元に風化モデルを構築、数式化することにより、初期原生代の酸素上昇パターンを定量的に明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 古土壌組成と解析；組成はすべて文献から求めた。新たにcompaction factor (CF)の概念を導入し、風化前との組成の比較を可能にした。CFより酸化還元に敏感なFeとMnの風化帯中での組成の年代変化を求めた。Feの酸化速度が PO_2 に影響されると考え、古典的な速度式を $d[Fe(II)]/dt = -k[Fe(II)][OH^-]^2[O_2]^x$ ($0 < x < 1$)に修正し、古土壌のFe(II)、Fe(III)濃度に適用した。

(2) 室内実験での酸素分圧コントロール；現在の大気圧（0.2気圧）以外の実験はすべてグローブボックス内で行った。 PO_2 のコントロールはArガス、Ar+ O_2 ガス、それらの流量、酸素除去器（金属銅）の組み合わせで行い、 10^{-6} 気圧 $< PO_2 < 0.2$ 気圧の範囲で、所与の実験分圧を維持した。酸素濃度は溶存酸素濃度計と気体酸素濃度計を併用し実験中もモニターした。

(3) 低酸素下での鉱物の溶解速度実験とFe分配実験；黒雲母、金雲母、かんらん石を用い

た。溶解はflow-throughと修正flow-through方式を用いた。溶出した元素濃度はICP-AESで測定した。

(4) Feの酸化速度実験；初期Fe(II)濃度の時間減衰より、速度を見積もった。薄いFe(II)濃度を測定するため、 10^{-3} 気圧 $< PO_2 < 0.2$ 気圧では、PAR試薬を用いた分光光度計で、 10^{-6} 気圧 $< PO_2 < 10^{-3}$ 気圧では、ルミノール試薬を用いた化学発光計を使用した。後者では、50 pptのFe(II)をin-situでの測定を可能にした。

(5) 風化モデル；風化帯でのFe濃度を決定するのは、鉱物の溶解速度、Feの酸化速度、地下水流速であるので、この3つの要因を数式化した。必要なパラメータ値は、文献および本研究の結果から取った。また、微分方程式はRunge-Kutta法で解いた。

4. 研究成果

(1) 古土壌解析による大気酸素上昇；Feは約25億年前から風化帯に保持され始め、22億年前にはほぼ完全に風化帯に残り（酸化により生じたFe(III)が沈殿するため）、それ以降現代まで、その傾向が続く。MnはFeより遅く酸化し、ほぼ完全な保持が始まるのは、18億年前からである（図1）。これは、25-20億年前の風化帯の酸化が5,6億年かけて起こったことを意味する。

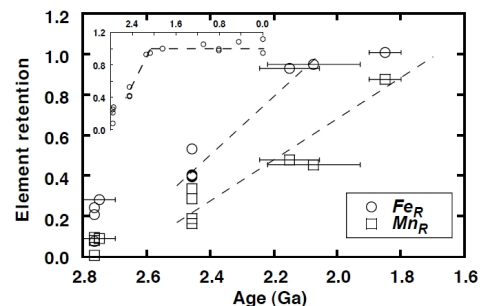


図1 古土壌でのFeとMnの保持率

一方、Feの酸化速度を古土壌のFe(II)、Fe(III)濃度に適用した結果から、大気酸素は25-20億年前の間に徐々に約3桁上昇することがわかった（図2）。これは従来の急激な（数千万年で）上昇という説と異なる。この緩やかな酸素上昇は、海洋化学組成変化、生物の進化に新しい考え方を要求することになる。

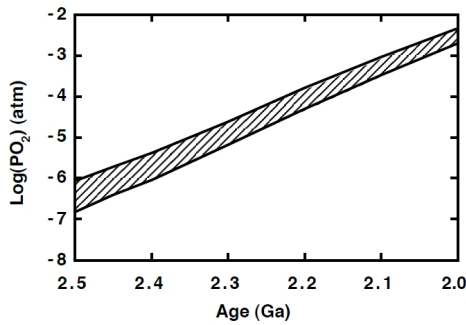


図2 初期原生代の酸素上昇パターン

(2) 低酸素下での鉱物の溶解速度とFe分配；酸素濃度は鉱物の溶解速度には影響しないことがわかった。一方、かんらん石の溶解に伴うFeの再分配をモデル化し、さらに数式化した結果、Feの酸化速度は古典則では説明できず、修正した速度式、 $d[\text{Fe(II)}]/dt = -k[\text{Fe(II)}][\text{OH}^-]^2[\text{O}_2]^x$ のxが酸素濃度減少とともに減少することで、説明できることがわかった（図3、図中の数字はxの値）。

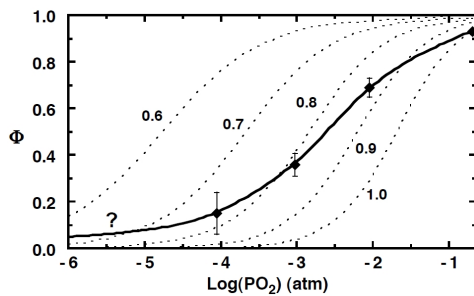


図3 酸素濃度とΦ (Feの保持率) の関係

(3) Feの酸化速度則と機構； $\text{PO}_2 = 6 \times 10^{-3}$ 気圧を境に、その速度則と機構が大きく変わる。 $6 \times 10^{-3} < \text{PO}_2 < 0.2$ 気圧では

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = -k_{\text{high}}[\text{Fe(II)}][\text{O}_2]^{0.98}[\text{OH}^-]^2$$

となり、古典則とほぼ同じであるが、 $\text{PO}_2 < 6 \times 10^{-3}$ 気圧では

$$\frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} = -k_{\text{low}}[\text{Fe(II)}][\text{O}_2]^{0.58}[\text{OH}^-]^2$$

となった。これは、 6×10^{-3} 気圧 $< \text{PO}_2$ では、酸素が酸化を支配しているが、 $\text{PO}_2 < 6 \times 10^{-3}$ 気圧では、過酸化水素が支配する機構に変化したためである。

(4) 風化モデルから予測される大気酸素上昇；このモデルで、風化帯に残るFeの濃度と PO_2 との関係を定量的に示すことができ、従って、任意の風化帯、特に古土壌のFe(II)/Fe(III)濃度が得られると、当時の PO_2 が計算できる。

感度解析より、風化時間、鉱物の溶解速度、酸素の風化帯への拡散は、風化帯中のFe(II)/Fe(III)濃度に影響しないことがわかった。一方、温度、pH、地下水流速は大きく影響する。このモデルを初期原生代の古土壌のFe(II)/Fe(III)濃度に適用し、当時の PO_2 を算出した。その結果、初期原生代の大気酸素分圧は、 $\log(\text{PO}_2)$ と年代がほぼ一次関数的に関係し、 $< 10^{-6}$ 気圧から $> 10^{-3}$ 気圧に徐々に上昇することがわかった（図4）。

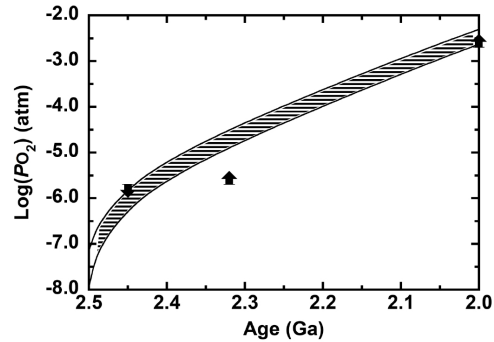


図4 モデルによる酸素上昇パターン

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 16 件) すべて査読有

- (1) Sugimori, H., Kanzaki, Y., Murakami, T.: Relationships between Fe redistribution and PO_2 during mineral dissolution under low O_2 conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 29-46 (DOI: 10.1016/j.gca.2012.01.001) (2012).
- (2) Murakami, T., Kasama, T., Utsunomiya, S.: Early Proterozoic weathering processes under low O_2 conditions reconstructed from a 2.45-Ga paleosol in Pronto, Canada, *American Mineralogist*, 96, 1613-1623 (doi: 10.2138/am.2011.3821) (2011).
- (3) Yokoyama, T. Nakashima, S., Murakami, T., Mercury, L., Kirino, Y.: Solute distribution in porous rhyolite as evaluated by sequential centrifugation, *Applied Geochemistry*, 26, 1524-1534 (doi 10.1016/j.apgeochem.2011.06.017) (2011).
- (4) Murakami, T., Sreenivas, B., Das Sharma, S., Sugimori, H.: Quantification of atmospheric oxygen levels during the Paleoproterozoic using paleosol compositions and iron oxidation kinetics, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3982-4004 (doi:

- 10.1016/j.gca.2011.04.023) (2011).
- (5) Sugimori, H., Kanzaki, Y., Yokota, K., Murakami, T.: Nonlinear dependence of the oxidation rate of Fe(II) on dissolved oxygen under low O₂ conditions in aqueous solutions, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 106, 142-152 (doi:10.2465/jmps.101105b) (2011).
- (6) Kogure, T., K. Mori, Y. Kimura, and Y. Takai (2011), Unraveling the stacking structure in tubular halloysite using a new TEM with computer-assisted minimal-dose system, *Am. Mineral.*, 96, 1776-1780, doi: 10.2138/am.2011.3907.
- (7) S. Mitsunobu, Y. Takahashi, S. Utsunomiya, M. Marcus, Y. Terada, T. Iwamura, & M. Sakata. Identification and characterization of nanosized triphuyite in soil near Sb mine tailings. *American Mineralogist*, 96 (2011) 1171-1181.
(<http://admin.geoscienceworld.org/content/by/year>)
- (8) Tsukimura, K., Suzuki, M., Suzuki, Y., Murakami, T.: Kinetic theory of crystallization of nanoparticles, *Crystal Growth & Design*, 10, 3596-3607 (2010). (doi: 10.1021/cg100488t)
- (9) Tanaka, K., Takahashi, Y., Horie, K, Shimizu, H., Murakami, T.: Determination of the oxidation state of radiogenic Pb in natural zircon using X-ray absorption near-edge structure, *Physics and Chemistry of Minerals*, 37, 249-254 (2010). (doi: 10.1007/s00269-009-02330-2)
- (10) A.P. Deditius, S. Utsunomiya, V. Pointeau, & R.C. Ewing. Precipitation and alteration of coffinite (USiO₄ n H₂O) in the presence of apatite. *European Journal of Mineralogy*, 22 (2010) 75-88
(<http://eurjmin.geoscienceworld.org/content/by/year>)
- (11) Kogure, T., C. T. Johnston, J. E. Kogel and D. Bish: "Stacking disorder in a sedimentary kaolinite", *Clays Clay Miner.*, 58 (2010) 63-72. DOI: 10.1346/CCMN.2010.0580106
- (12) Sugimori, H., Yokoyama, T., Murakami, T.: Kinetics of biotite dissolution and Fe behavior under low O₂ conditions and their implications for Precambrian weathering, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 3767-3781 (2009). (doi: 10.1016/j.gca.2009.03.034)
- (13) Kameda, J., Sugimori, H., Murakami, T.: Modification to the crystal structure of chlorite during early stages of its dissolution, *Physics and Chemistry of Minerals*, 36, 537-544 (2009). (doi: 10.1007/s00269-009-0299-x)
- (14) Ichimura, K., Murakami, T.: Formation of rare earth phosphate minerals in 2.45-Ga paleosol, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 104, 86-91 (2009). (doi:10.2465/jmps.081021d)
- (15) Rozhdestvenskaya, I. V., T. Kogure, E. Abe and V.A. Drits: "A structural model for charoite", *Miner. Mag.*, 73 (2009) 883-890. DOI: 10.1180/minmag.2009.073.2.883
- (16) S. Utsunomiya, A. B. Kersting, & R. C. Ewing, Groundwater Nanoparticles in the Far-field at the Nevada Test Site: Mechanism for Radionuclide Transport, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 1293-1298. (<http://pubs.acs.org/loi/esthag>)

[学会発表] (計 31 件)

- (1) 村上隆・菅崎良貴：風化モデルによる大氷河期時代の気酸素レベルの考察、日本鉱物科学会、茨城(2011/9/9-11)。
- (2) 菅崎良貴・村上隆：Fe(II) oxidation under very low O₂ conditions: New rate law and its implication, the 21th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Prague, Czech Republic (2011/8/14-19)
- (3) 菅崎良貴・村上隆：極低酸素条件下における溶存 Fe(II)の酸化速度、機構とその適用、地球惑星科学連合学会、東京(2011/5/22-27)。
- (4) 月村勝宏・鈴木正哉・鈴木庸平・村上隆：Kinetic theory of crystallization of nanoparticles, the 10th Conference of the Asian Crystallographic Association, Busan, Korea (2010/10/31-11/3)。
- (5) 松浦圭・村上隆・張銘：初期原生代の大陸風化による微量元素の挙動、日本鉱物科学会、松江(2010/9/23-25)。
- (6) 村上隆・B. Sreenivas：Application of Fe oxidation kinetics to Precambrian paleosols for the estimation of atmospheric oxygen levels, 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, Budapest, Hungary (2010/8/21-27)。
- (7) 村上隆・B. Sreenivas：Weathering under low O₂ conditions: Interpretation of

- Paleoproterozoic paleosols, the 20th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Knoxville, TN (2010/6/13-18).
- (8) 村上隆：低酸素条件下での鉱物の溶解速度と Fe の酸化速度、日本地球化学会、広島 (2009/9/15-17)。(招待講演)
- (9) 杉森博和・村上隆：Olivine の溶解による Fe の再分配と酸素分圧の関係、日本鉱物科学会、札幌 (2009/9/8-10)。
- (10) 杉森博和・村上隆：O₂ evolution in the Paleoproterozoic: Experimental simulation of the relationships between Fe in paleosols and P_{O2}, the 19th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland (2009/6/21-26).
- (11) 村上隆・B. Sreenivas：初期原生代の 大気酸素上昇、地球惑星科学連合学会、東京 (2009/5/16-21)。(招待講演)

[その他]

ホームページ等

<http://www-gbs.eps.s.u-tokyo.ac.jp/murakami/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 隆 (MURAKAMI TAKASHI)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：00253295

(2) 研究分担者

小暮 敏博 (KOGURE TOSHIHIRO)
東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究者番号：50282728

宇都宮 聡 (UTSUNOMIYA SATOSHI)
九州大学・大学院理学系研究院・准教授
研究者番号：40452792

(3) 連携研究者

なし