

# 科学研究費助成事業(基盤研究(S))公表用資料 [研究進捗評価用]

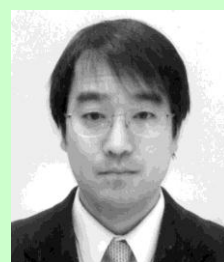
平成22年度採択分  
平成25年4月10日現在

## 分子地球化学：原子レベルの状態分析に基づく地球と生命の 進化史の精密解析

Molecular geochemistry: analyses of evolution of earth  
and life based on speciation from atomic scale

高橋 嘉夫 (TAKAHASHI YOSHIO)

広島大学・大学院理学研究科・教授



### 研究の概要

本研究では、分子地球化学的手法に基づき、モリブデン (Mo) およびタングステン (W) の海洋中での同位体比の分別の酸化還元状態依存性、セリウム安定同位体比による古酸化還元状態の推定法の開発、バイオマーカーとしての希土類元素パターン、酸化還元状態に依存した Mo および W の水溶解性の変化とその必須元素の変遷への示唆、などの研究を推進した。

研究分野：地球化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球化学

キーワード：物質循環

### 1. 研究開始当初の背景

地球化学の発達により、地球科学試料の元素濃度や同位体組成は様々に利用され、地球進化史の解明、物質循環研究、環境問題に対して多大な貢献をしてきている。しかし、こうしたデータはその数が増すにつれて、その数値の本質を顧みられることなく、盲目的に利用されている場合も多い。このような濃度や同位体組成は、様々な物理化学的・生物化学的なプロセスの最終結果として得られるので、その素過程を十分に吟味することで、これまでにない新たな知見が得られる可能性がある。我々の研究グループでは、原子・分子レベルでの元素の化学種を明らかにし化学的素過程を調べることで、マクロな現象の地球化学の本質を明らかにする研究を展開しており、このような分野を「分子地球化学」とよんで精力的に研究を行っている。そこで本研究では、分子地球化学的研究手法を用いて、(主に海洋中での) 元素の濃度や同位体比を支配する物理化学的な素過程を明らかにする。さらにその結果に基づき、酸化還元状態をパラメータに加えることで、古海洋の酸化還元状態の精密解析、元素の溶解性の系統的理解、生体必須元素の変遷などに関する研究を推進する。

### 2. 研究の目的

本研究では、X線吸収微細構造(XAFS法)などにより固液界面での元素の局所構造を精密に調べる(化学種解析)ことで、海洋での微量元素の固相への吸着反応に伴う同位

体分別のメカニズム解明を行うと共に、それに基づいた精密な古海洋の酸化還元状態解析を行うツールを開発する。一方、微量元素の水溶解性は固相への吸着反応に規定されるので、固液界面の元素の局所構造の情報を基に、元素の水溶解性を支配する因子を明らかにする。こうした元素の固液分配を酸化的な海洋と還元的な海洋を想定した系で調べ、地球の進化に伴う酸化還元状態の変化により微量元素の溶解性がどのように変わったかを明らかにする。そして、これらの結果と生体必須元素の変遷とを比較し、地球の酸化還元環境の変化史-元素の水溶解性-生命進化を関連づけた分子地球化学的・生物地球化学的研究を行う。

### 3. 研究の方法

本研究では、XAFS法などを用いた主に固液界面での元素の局所構造に基づき様々な元素の海洋環境での同位体比の変動(マルチコレクター型ICP質量分析計を使用)を理解する。対象元素は主にMo、W、Se、Asなどであり、その結果に基づき古海洋の酸化還元状態を精密に推定する。次に固液界面での化学種の情報に基づき、様々な元素の溶解性を系統的に理解し、微量元素の生物必須性との関係を明らかにする。さらに固液分配実験を現在の酸化的な地球と過去の還元的な地球を想定した系で実施し、様々な酸化還元状態での元素の水溶解性を明らかにすることで、地球の歴史(=酸化還元状態の変動)と微量元素の生体必須性の変遷の関係を解明する。

#### 4. これまでの成果

(1) 固液界面のモリブデン (Mo) の化学種解析に基づき、海水-鉄マンガン酸化物間におけるモリブデン (Mo) の固液分配および同位体分別機構を詳細に調べた。[その結果、Mo の海洋環境での同位体分別の主要因は、天然の鉄マンガン酸化物中のマンガン酸化物相に取り込まれた Mo が 6 配位の吸着態に構造変化するためであることが明らかになった \(Kashiwabara et al., 2011\)](#)。また得られた構造に基づき、量子化学計算によりマンガン酸化物への  $\text{MoO}_4^{2-}$  の吸着に伴う同位体分別の程度を計算したところ、実測値を再現することができた。これまで多くの研究でこの大きな同位体分別の計算が試みられてきたが、正しい計算値を得ることができていなかった。本研究で正しい構造を用いることによりこうした計算結果が得られたことは、同位体分別メカニズムを解明する上で意義深い。

(2) 新規分析手法の導入によるタングステン (W) の XAFS 測定の実現により、W は水酸化鉄とマンガン酸化物のどちらに対しても 8 面体の対称性を持った内圏錯体を形成することが分かった (Kashiwabara et al., 2010, 2013)。このことは、[大気中の酸素濃度の増加に伴って海洋中で生成する水酸化鉄とマンガン酸化物に対して、Mo 同位体比は後者の生成のみに応答し、W 同位体比は両者の生成に応答することを示す](#)。そのため、様々な地球化学的試料に対して Mo と W の同位体比の変動を比較することで、酸素濃度の上昇の歴史を詳細に解明できる可能性がある。

(3) セリウム (Ce) 安定同位体比が古酸化還元状態を解明するツールとなり得ることを示した。[特に Ce の安定同位体比と化学状態を組み合わせることで酸化還元状態の変化を詳細に判別する有用なトレーサーとなり得ることが示された \(Nakada et al., 2013\)](#)。Ce 安定同位体に着目した古酸化還元トレーサーの提案は本研究が初めてであり、極めて独創性が高い

(4) 地球進化に伴う酸化還元状態の変化がモリブデンおよびタングステンの水溶解性に与える影響を調べるために、沖縄熱水地域の堆積物コア試料の解析を行った。その結果、(i) 還元的な海洋において Pyrite への吸着が Mo および W の溶解性を支配していること、(ii) W よりも硫化物化しやすい Mo が Pyrite へ多く吸着することが明らかになった。このことから、[Pyrite が溶解性を支配している還元的海洋においては Mo が吸着によって取り除かれ、吸着しにくい W が溶存するため、Mo よりも W の溶解性が高いことが示唆された](#)。これは、鉄マンガン酸化物への吸着が支配的で W よりも Mo の溶解性が高い現在の海洋とは対照的な結果である。この結果は、[地球進](#)

[化過程で酸化還元状態が変わることで Mo と W の溶解性が大きく変化した可能性が高いことを示し、さらにこのことは生物に必須な元素の時代による変遷とも関連があると推定される。](#)

#### 5. 今後の計画

今後の計画として主に、(i) 炭酸カルシウム中の Mo および W の化学種解明、(ii) 三瓶温泉での水酸化鉄およびマンガン酸化物への微量元素の分配、(iii) 量子化学計算を用いた固液分配反応の詳細な考察、の研究を進める。特に (iii) は当初計画では大規模には行わない計画であったが、量子化学計算によって同位体分別などをかなり精密に再現できることが分かってきたので、様々な系に適用することとした。こうした分子シミュレーション、室内実験と野外調査の 3 つを組み合わせた研究は、まさに「分子地球化学」の真髄であり、本研究の特徴である。

#### 6. これまでの発表論文等

T. Kashiwabara, [Y. Takahashi](#) et al., Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior in oxic ocean from molybdenum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 105 (2013) 364-378.

R. Nakada, [Y. Takahashi](#), and [M. Tanimizu](#), Isotopic and speciation study on cerium during its solid-water distribution with implication for Ce stable isotope as a paleo-redox proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 105 (2013) 49-62.

Y. Yokoyama, K. Tanaka, and [Y. Takahashi](#), Differences in the immobilization of arsenite and arsenate into calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 91 (2012) 202-219.

T. Kashiwabara, [Y. Takahashi](#), [M. Tanimizu](#), and A. Usui, Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75 (2011) 5762-5784.

[Y. Takahashi](#) et al., EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacterial cell surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74 (2010) 5443-5462.

K. Tanaka, Y. Tani, [Y. Takahashi](#) et al., A specific Ce oxidation process during sorption of rare earth elements on biogenic Mn oxide produced by *Acremonium* sp strain KR21-2, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74 (2010) 5463-5477.

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/ytakaha/>