

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24340132

研究課題名(和文) 微量元素をプロキシとした初期原生代の大気酸素上昇パターン解明

研究課題名(英文) Atmospheric oxygen evolution in the Paleoproterozoic revealed by behavior of trace elements in weathering profiles

研究代表者

村上 隆 (Murakami, Takashi)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00253295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：風化帯にはその時代の大気の記録が残るということを利用して、新太古代から古原生代の古土壌(風化を受けた古い時代の土壌)中での酸化還元 민감な元素を含む微量元素の挙動を調べた。古土壌での保持・流出のパターンにより、これらの元素は2つに分けられ、かつ、流出と保持のタイミングの年代は元素ごとに異なっていることがわかった。この結果は、大陸の酸化的風化が古原生代を通じて徐々に進行したことを示し、大気酸素濃度が急上昇したのではなく、古原生代を通じて徐々に酸素濃度が上昇したという説と整合的である。海洋の化学組成の年代変化もこれに準じていたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Weathering profiles retain records of atmospheric compositions at the time of weathering. We examined the behaviors of redox-sensitive trace elements in paleosols (ancient weathering profiles) formed in the Neoproterozoic and Paleoproterozoic. There are two distinct types in trace element behavior in the paleosols in terms of retention and loss, and the timings of the retention and loss differed between trace elements. The results suggest that continental oxidative weathering increased its intensity gradually in almost the whole Paleoproterozoic, and thus, support rather gradual oxygen increase in the same time period. The ocean chemistry could have changed with age accordingly.

研究分野：環境鉱物学

キーワード：大気進化 風化 低酸素 微量元素 古土壌

1. 研究開始当初の背景

様々な地質記録により、25-20 億年前の初期原生代に大気酸素が上昇したことが知られていた。Holland らは、1980 年代から古土壌を用いた半定量的な酸素レベルの評価法を開発し、約 23 億年前に酸素が急上昇したと提唱した。その後、硫黄同位体の研究などから年代と酸素レベルに関しては訂正があったものの「酸素の急上昇」という説は現在でも主流と言える。一方、我々は大気酸素上昇を鉱物-水-大気の相互作用から速度論的にとらえ、大気酸素分圧(pO<sub>2</sub>)と風化帯での Fe の再分配との関係を定量化し、それを古土壌に適用し、「pO<sub>2</sub> は 25 億年前に約 10<sup>-6</sup> 気圧で、徐々に上昇し 20 億年前に 10<sup>-3</sup> 気圧以上になった」という新しい説を提唱した。大気酸素上昇は海洋組成変化、真核生物の進化、氷河作用を含む気候変動と密接に関係しているため、酸素上昇パターンの差異は重要な意味を持つ。このような酸素上昇の長期的傾向に対し、近年、微量元素(Mo, Cr, Ni)や硫黄同位体を海洋堆積物に適用し、比較的短期間での酸素濃度の変動が主張され、また海洋での Mo, Cr の増加は酸化的大陸風化によると考えられた。さらに微量元素は生物の酵素の成分となっているので、海洋の微量元素濃度は酵素(即ち、生物)の進化と関連する。実際、非酸化的大気では海洋での Mo の欠乏で真核生物の進化が制限されることが示唆されている。このような背景において、様々な酸化還元ポテンシャルを持つ微量元素(V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, U)の古土壌中での特有な挙動解明は、長期的傾向としての緩慢な酸素濃度上昇の検証につながり、海洋堆積物中での挙動解明は、さらに短期的な酸素濃度変動の解明につながり、古土壌中と海洋堆積物中との挙動の差異より、大陸風化の海洋の微量元素化学組成への影響が明らかになる。これらの研究結果は初期原生代における海洋化学、生物の進化、気候変動に大きな制約を与えることができる。

2. 研究の目的

25-20 億年前の初期原生代に地球史上最大の地球表層環境変動イベントが起こった。微量元素(V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, U)は様々な酸化還元ポテンシャルを持つので、当時の大気酸素濃度に応じ、それぞれ特有の挙動を示すことが期待できる。28-18 億年前の古土壌での微量元素の挙動を解析し、大陸の酸化風化がどのように推移したのか、さらに大気酸素はどのように進化したかを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

試料は 28 - 18 億年前に形成した古土壌で、主要元素は X 線蛍光分析法、微量元素は誘導結合プラズマ発光分光または質量分析法で行った(一部試料に関しては文献値)。当時の風化帯からある元素が流出していたか、風

化帯に保持されていたかの判定は、以下に示す元素保持率(M<sub>R</sub>)および元素間の相関(特に Si と各微量元素)によった。M<sub>R</sub>は

$$M_R = \frac{\sum(C_{M,PS-j} \times h_{PS-j})}{C_{M,PR} \sum(h_{PS-j} \times \frac{C_{Ti,PS-j}}{C_{Ti,PR}})}$$

で表され、風化帯における現在の元素 M と風化前の M との、Ti のような不動元素で規格化された、質量比である。Fe(III)のような特別の元素以外は通常、0 < M<sub>R</sub> < 1 となる。風化帯中のある層と原岩の M の質量比は不動元素で規格化すると、

$$\frac{C_{M,PS-j}/C_{Ti,PS-j}}{C_{M,PR}/C_{Ti,PR}} \equiv M-Ti(lyr)$$

のように表される。対象としている岩石は主に珪酸塩鉱物から成りかつ Si は風化により流出するので、元素 M との相関から、M が Si より保持されるのか流出されるのかわかる(図 1)。

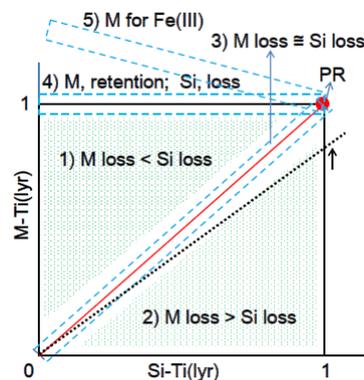


図 1. Ti で規格化された元素 M と Si の相関の模式図

4. 研究成果

図 2 に示されるように Co, Ni, Zn の挙動は Fe の挙動に類似している。即ち、25 億年前までは風化帯から流出するが、それ以降は保持される。それは Si との相関とも整合的である。

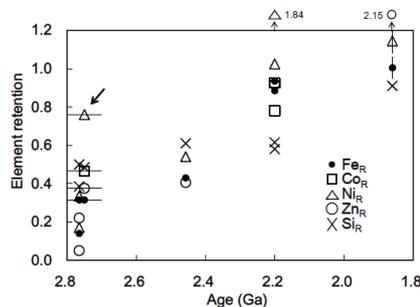


図 2. Co<sub>R</sub>, Ni<sub>R</sub>, Zn<sub>R</sub> および Fe<sub>R</sub>, Si<sub>R</sub> の年代変化

一方、V, Cr, Cu は Co, Ni, Zn の挙動とは逆に 25 - 22 億年前までは風化帯に保持されるが、それ以降は流出する(図 3)。Si<sub>R</sub>

との関係および Si との相関からわかるように、V, Cr, Cu は保持・流出の変化のタイミングの年代が異なる。

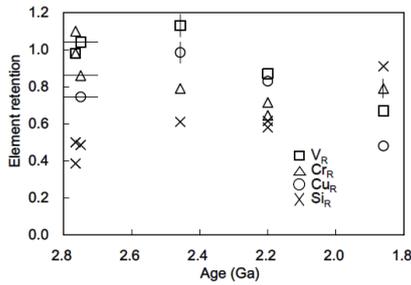


図3.  $V_R$ ,  $Cr_R$ ,  $Cu_R$  および  $Si_R$  の年代変化

Mo, W, U に関しては、試料数が若干少ないが、Mo, U は V, Cr, Cu と類似の挙動、W は Co, Ni, Zn と類似の挙動をすることがわかった (図4)。

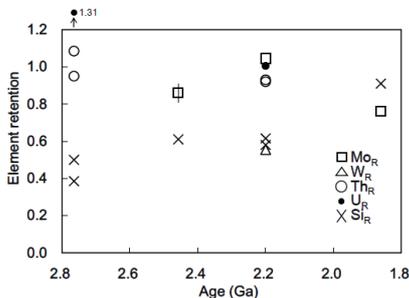


図4.  $Mo_R$ ,  $W_R$ ,  $Th_R$ ,  $U_R$  および  $Si_R$  の年代変化

これらの微量元素の新太古代から古原生代での風化帯における挙動をまとめると図5のようになる。

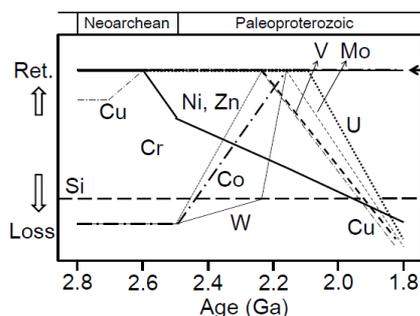


図5. 古土壌での微量元素の挙動の年代変化の模式図

この図からわかるように、古土壌での微量元素の保持・流出のパターンは2つに分類できる。一つは Co, Ni, Zn, W で、新太古代までは流出するが、古原生代中期より保持に転じる。もう一つは V, Cr, Cu, Mo, U で保持・流出が逆のパターンを示す。さらに重要なことは、流出から保持あるいは保持から流出に変わるタイミングの年代は元素ごとに異なっていることである。元素による酸化ポテンシャルの差や主ホスト鉱物の酸素濃度に対する溶解速度の差が原因と考えられる。保持・流出のパターンの違いは、

大陸の酸化的風化が古原生代を通じて徐々に進行したことを示し、大気酸素濃度が急上昇したのではなく、古原生代を通じて徐々に酸素濃度が上昇したという説と整合的である。これらの微量元素の海洋での化学組成を、新太古代から古原生代にかけても現代同様に大陸からのフラックスが支配していたなら、一部の元素を除き、海洋堆積物の分析結果と整合的ではなく、今後さらなる精査が必要である。

## 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 31 件)すべて査読有

- (1) Kanzaki, Y., Murakami, T.: Estimates of atmospheric CO<sub>2</sub> in the Neoproterozoic-Paleoproterozoic from paleosols, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159, 190-219,(2015), DOI: .1016/j.gca.2015.03.011
- (2) M. Kaneko (略) S. Utsunomiya (14人中14番目), Radioactive Cs in the severely contaminated soils near the Fukushima Daiichi nuclear power plant, *Frontiers in Energy Research* 3:37, (2015), DOI: 10.3389/fenrg.2015.00037
- (3) A.P. Deditius, S. Utsunomiya (略) Constraints on Hf and Zr mobility in high-sulfidation epithermal systems: Formation of kosnarite, KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, in the Chaquicocha gold deposit, Yanacocha district, Peru *Mineralium Deposita*, 50, 429-436, (2015), DOI: 10.1007/s000126-015-0586-z
- (4) D'Hondt, S. (略) Suzuki, Y. (36人中29番目) Presence of oxygen and aerobic communities from seafloor to basement in deep-sea sediment, *Nature Geoscience*, 8, 299-304,(2015), DOI:10.1038/ngeo2387
- (5) Ino, K. (略) Suzuki, Y. (14人中14番目) Deep Microbial Life in High-Quality Granitic Groundwater from Geochemically and Geographically Distinct Underground Boreholes, *Environmental Microbiology Reports*,(2015),DOI:10.1111/1758-2229.12379
- (6) Munemoto, T., Fukushi, K., Kanzaki, Y., Murakami, T.: Redistribution of Pb during transformation of monohydrocalcite to aragonite, *Chemical Geology*, 387, 133-143 (2014), DOI: 0.1016/j.chemgeo.2014.08.024
- (7) A.R. Parent, T. Nakazono, S. Lin, S. Utsunomiya & K. Sakai, Mechanisms of water oxidation by non-heme iron catalysts when driven with sodium periodate, *Dalton Transactions* 43,12501-12513, (2014), DOI: 10.1039/C4DT01188K
- (8) M. Jiang, Y. Nakamatsu, K.A. Jensen & S. Utsunomiya, Multi-scale analysis of the

- occurrence of Pb, Cr and Mn in the NIST standards: Urban dust (SRM1649a) and indoor dust (SRM2584), *Atmospheric Environment* 48, 364-374, (2014), DOI:10.1016/j.atmosenv.2013.10.035
- (9) Yanagawa, K. (略) Suzuki, Y. (6人中6番目) Distinct microbial communities thriving in gas hydrate-associated sediments from the eastern Japan Sea, *Journal of Asian Earth Sciences*, 90, 243-249, (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2013.10.019>
- (10) Suzuki, Y., Konno, U., Fukuda, A. (略) Biogeochemical Signals from Deep Microbial Life in Terrestrial Crust, *PLOS One*, (2014), <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0113063>.
- (11) Nakagawa, S. (略) Suzuki, Y. (16人中4番目) Allying with armored snails: the complete genome of gammaproteobacterial endosymbiont, *The ISME Journal* 8, 40-51, (2014), DOI: 10.1038/ismej.2013.131
- (12) Kanzaki, Y., Murakami, T.: Rate law of Fe(II) oxidation under low O<sub>2</sub> conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123, 338-350, (2013), DOI: 10.1016/j.gca.2013.06.014
- (13) Yokota, K., Kanzaki, Y., Murakami, T.: Weathering model for the quantification of atmospheric oxygen evolution during the Paleoproterozoic, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117, 332-347, 2013, DOI: 10.1016/j.gca.2013.03.015
- (14) E. Kamiishi and S. Utsunomiya, Nano-scale reaction processes at the interface between apatite and aqueous lead, *Chemical Geology* 340, 121-130, (2013), DOI:10.1016/j.chemgeo.2012.12.019
- (15) M. Jiang, T. Ohnuki, S. Yamazaki, K. Tanaka & S. Utsunomiya, Adsorption of ytterbium onto *Saccharomyces cerevisiae* fungal cells – A pH-dependent contribution of phosphoryl functional group, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 295, 2283-2287, (2013), DOI: 10.1007/s10967-012-2285-x
- (16) Konno, U. (略) Suzuki, Y. (8人中8番目) Novel microbial populations in deep granitic groundwater from Grimsel Test Site, Switzerland, *Microbial Ecology*, 65, 626-637, (2013) DOI: 10.1007/s00248-013-0184-5.
- (17) Suko, T. (略) Suzuki, Y. (6人中6番目) Geomicrobiological properties of Tertiary sedimentary rocks from the deep terrestrial subsurface, *Physics and Chemistry of the Earth*, 58-60, 28-33, (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2013.04.007>
- (18) Saito, T., Suzuki, Y., Mizuno, T. Size and Elemental Analyses of Nano Colloids in Deep Granitic Groundwater: Implications for Transport of Trace Elements, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 435, 48-55, (2013), DOI:10.1016/j.colsurfa.2012.11.031
- (19) Tsubaki, H., Saito, T., Murakami, T.: Size distribution of ferrihydrite aggregate and its implication for metal adsorption and transport, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 107, 244-249 (2012), DOI:10.2465/jmps.120618
- (20) Sugimori, H., Kanzaki, Y., Murakami, T.: Relationships between Fe redistribution and PO<sub>2</sub> during mineral dissolution under low O<sub>2</sub> conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 29-46, (2012), DOI: 10.1016/j.gca.2012.01.001
- (21) M. Jiang, T. (略) S. Utsunomiya (6人中6番目), Post-adsorption process of Yb phosphate nano-particle formation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 30-46, (2012), DOI:10.1016/j.gca.2012.06.016
- (22) M. Kogawa, E.B. Watson, R.C. Ewing, & S. Utsunomiya. Pb in zircon at the atomic-scale, *American Mineralogist*, 97, 1094-1102, (2012), DOI: 10.2138/am.2012.3993
- (23) Kouduka M. (略) Suzuki, Y. (6人中6番目) A new DNA extraction method by controlled alkaline treatments from consolidated subsurface sediments, *FEMS Microbiology Letter*, 326: 47-54. (2012), DOI: 10.1111/j.1574-6968.2011.02437.x.
- [学会発表](計36件)
- (1) 村上隆・松浦圭・菅崎良貴：風化時の微量元素の挙動と大気酸素進化、日本鉱物科学会2014年年会、熊本大学(熊本県熊本市)(2014.9.18)
- (2) 菅崎良貴・村上隆：低O<sub>2</sub>環境下における黄鉄鉱の溶解速度と化学量論、日本鉱物科学会2014年年会、熊本大学(熊本県熊本市)(2014.9.18)
- (3) 菅崎良貴・村上隆：ケイ酸塩風化の見かけの活性化エネルギーに対する大気組成の影響 先カンブリア時代のケイ酸塩風化フィードバックに対する示唆、日本地球惑星科学連合2014年大会、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)(2014.4.30)
- (4) M. Kouduka (略) Y. Suzuki (8人中8番目) Preservation of ancient eukaryotic DNA in methane hydrate-associated marine sediments, the 23th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Sacramento (USA) (2014.6.13)
- (5) 鈴木庸平. ウランの地球微生物学-地下深部環境への挑戦、日本地球惑星科学連合2014年大会、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)(2014.4.30)
- (6) Utsunomiya S.: Nano- and molecular-scale phenomena in the

subsurface environment with nanoparticles and microorganisms; implication to nuclear waste management, the 15th ASRC International Workshop "Specific behavior of anthropogenic radionuclides at solid solution interface: implication for migration and remediation", Unix ビル (福島県福島市) (2013.11.12-13)

- (7) 宗本隆志・村上隆：準安定炭酸カルシウム鉱物の相転移に伴う Zn イオンの収着挙動の変化、日本鉱物科学会 2013 年年会、筑波大学 (茨城県つくば市) (2013.9.13)
- (8) 村上隆・菅崎良貴：風化モデルによる先カンブリア時代の $\text{O}_2$ ・ $\text{CO}_2$ の定量的推定; その優位と将来、日本鉱物科学会 2013 年年会、筑波大学 (茨城県つくば市) (2013.9.13)
- (9) 菅崎良貴・村上隆：Estimates of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the Neoproterozoic-Paleoproterozoic, the 23th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Florence (Italy) (2013.8.29)
- (10) 市村康治・村上隆・実松健造・昆慶明・高木哲一：ハロイサイトに伴うラドフェーンへの希土類元素の再分配、日本鉱物科学会 2012 年年会、京都大学 (京都府京都市) (2012.9.19)
- (11) 宗本隆志・村上隆：モノハイドロカルサイトのアラゴナイト相変化における鉛イオンの収着挙動の変化、日本地球惑星科学連合 2012 年大会、幕張メッセ (千葉県千葉市) (2012.5.25)
- (12) 菅崎良貴・村上隆：Effect of fluid flow rate on  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ratios of Paleoproterozoic paleosols and its implication for atmospheric oxygen levels, the 22th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Montreal (Canada) (2012.6.24-29)
- (13) Shiotsu H., Jiang M., Nakamatsu Y., Ohnuki T., Utsunomiya S.: Characteristic of the long-term accumulation of lanthanides on *Saccharomyces cerevisiae*, the 22th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Montreal (Canada) (2012.6.24-29)
- (14) 鈴木庸平 (略)：Unveiling key players in the geological disposal environment, the 22th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Montreal (Canada) (2012.6.24-29)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

## 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

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

鈴木 庸平 (SUZUKI, YOHEY)  
東京大学・大学院理学系研究科・准教授  
研究者番号：00359168

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：