

## 論文の内容の要旨

論文題目: Molybdenum isotope study on modern marine hydrothermal iron and manganese deposits: Implications for Archean and Paleoproterozoic ocean redox condition  
(現世熱水性鉄マンガン酸化物を対象としたモリブデン同位体研究: 太古代・原生代前期における海洋酸化還元環境への示唆)

氏 名: 後藤 孝介

### 1. はじめに

大気酸素濃度の変動は、生命進化と密接に関係してきたと考えられている (e.g., Anbar and Knoll, 2002). そのため、過去の大気・海洋酸化還元環境変動を詳細に復元することは、生命進化の必然性・偶然性を理解する一助となる. 近年、堆積岩に微量に含まれる Mo や U, Cr, Re, I などの酸化還元敏感元素の濃度情報に基づき、太古代における一時的な酸化イベント (whiffs of O<sub>2</sub>) や、約 22-21 億年前における大気酸素のオーバーシュートの可能性が提唱された (e.g., Lyons et al., 2014). しかし、濃度情報は解釈が一様ではなく、より高次な指標に基づく議論が必要であることも明らかとなってきた (e.g., Konhauser et al., 2011; Kendall et al., 2013).

重金属元素 (Mo, U, Fe, Cr) の安定同位体は、酸化還元環境変動を読み解くための新たな指標として期待されている. 安定同位体比は、特定の化学反応に対して、特定の方向 (・大きさ) に変化する. そのため、過去の物質循環を強く制約することが可能である. 近年、太古代や原生代前期における鉄マンガン堆積物の Mo 同位体 ( $\delta^{98/95}\text{Mo}$ ) に基づく、大気・海洋酸化還元環境の議論が行われるようになってきた (Canfield et al., 2013; Planavsky et al., 2014; Kurzweil et al., 2015, 2016). これらの新しい研究は、局所的な酸素発生メカニズムが約 30 億年前に存在していたことを示唆する新しい証拠として着目されている. しかし、鉄マンガン堆積物の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  に基づき、グローバルな酸化還元環境変動の議論はなされていない. その一つの原因として、天然における鉄マンガン酸化物の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  変動が、どのようなプロセスを反映しているかが分かっていないことが挙げられる.

そこで本研究では、太古代・原生代における地球表層の酸化還元環境変動と生命進化の関係を理解することを目的に、現世の熱水性酸化物の Mo 同位体に着目した. 現世の海水や熱水、

河川水などの同位体情報は、先行研究により制約されている (e.g., Siebert et al., 2003). また、吸着実験などにより、Mo の各除去プロセスにおける同位体効果も理解されている (e.g., Wasylenki et al., 2008). そのため、現世鉄マンガン酸化物試料の詳細な Mo 同位体分析を行うことで、天然の酸化物における  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  の変動要因を理解することが期待できる. 本論文では、第一章のイントロダクションに続き、第二章でダブルスパイクを用いた Mo 同位体分析の確立した. 第三章では、現世熱水性鉄マンガン酸化物の系統的な Mo 同位体分析に基づき、鉄マンガン堆積物における  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  変動を解釈するための枠組みを構築した. さらに第四章では、約 22 億年前に形成したヌスタ Mn 鉱床の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  に着目し、太古代・原生代前期の酸化還元環境変動の復元を行った. 最後の第五章では、総合討論として、原生代における大気進化と生命進化の関係を議論した. 各章により得られた知見は、以下のとおりである.

## 2. ダブルスパイク法に基づく Mo 同位体分析の確立

天然試料の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  を決定するために、分析時の同位体分別を補正する必要がある.  $^{97}\text{Mo}$ - $^{100}\text{Mo}$  濃縮スパイクを添加するダブルスパイク法は、化学分離・測定時の同位体分別を補正することが可能であり、確度・精度高く同位体比を求めることができる. 本研究では、産業技術総合研究所の所有するマルチコレクター誘導結合型プラズマ質量分析装置 (Thermo Fisher Scientific NEPTUNE) を用いて、ダブルスパイク法に基づく Mo 同位体分析の確立を行った. 分析確立のために、(1)  $^{97}\text{Mo}$ - $^{100}\text{Mo}$  スパイクのキャリブレーション、(2) 実験室の標準試料溶液 (Kanto-Mo) を用いた再現性の確認、(3) NIST SRM 3134 を用いた Kanto-Mo のキャリブレーション、(4) 岩石標準試料 (Nod A-1, Nod P-1, JMn-1) の同位体分析を主に行った. キャリブレーションを行ったスパイクを添加した標準試料溶液を繰り返し測定した結果、先行研究と同レベルの再現性 (0.03%) で測定可能であることを確認した. また、Kanto-Mo が NIST SRM 3134 よりも 0.73% 重く、先行研究と比較するためには補正が必要であることが分かった. 確立した分析方法に基づく岩石標準試料の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  は、Nod A-1 が  $-0.67 \pm 0.04\%$ 、Nod P-1 が  $-0.89 \pm 0.03\%$ 、JMn-1 が  $-0.93 \pm 0.02\%$  であり、先行研究の結果と誤差の範囲で一致した.

## 3. 現世熱水性鉄マンガン酸化物の系統的な Mo 同位体分析

太古代や原生代前期の鉄マンガン堆積物における  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  変動の古環境学的意義を理解するために、現世熱水性鉄マンガン酸化物の系統的な  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  分析を行った. その結果、(1) 熱水性酸化物の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  は、熱水由来の Mo の影響により大きく変動し得ること、(2) しかし、熱水性酸化物における Mo の主な起源が海水であること、(3) マンガン酸化物だけでなく、鉄酸化物への

吸着に伴う Mo 同位体分別が起きることが確認された。そこで、「 $\delta^{98/95}\text{Mo}-\text{Fe}/\text{Mn}$  ダイアグラム」における鉄マンガン堆積物  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  変動の古環境学的意義を理解するために、鉄およびマンガン酸化物への Mo 吸着と同位体分別を考慮した理論曲線を導出した。現世海水  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  (2.1‰) を用いて導出した理論曲線 (現世理論曲線) は、現世熱水性酸化物の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  変動とよく一致した。しかし、現世理論曲線は、同じ Fe/Mn 比で比較した場合、太古代や原生代前期の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  と明瞭なオフセットを示した。一方、25 億年前の海水  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  (1.5‰) を用いた場合の理論曲線は、太古代や原生代の試料と近い値を示すことが確認された。そのため、鉄マンガン堆積物における  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  と現世理論曲線のオフセット ( $\Delta^{98/95}\text{Mo}$ ) は、堆積時の海水同位体比の違いを反映していると考えられる。海水  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  が海洋のグローバルな酸化還元環境に応じて変化することを考慮すると、理論曲線および  $\Delta^{98/95}\text{Mo}$  を用いることで、鉄マンガン堆積物の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  比に基づき、海水  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  およびグローバルな酸化還元環境の変動が復元可能であることを明らかとなった。

#### 4. 原生代前期ヌスタ Mn 鉱床の Mo 同位体分析

原生代前期における大気酸素オーバーシュート仮説検証のために、約 22 億年前に堆積したガーナ・ヌスタ Mn 鉱床の Mo 同位体分析を行った。ヌスタ Mn 鉱床の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  は、-1.84 から +0.50 と大きく変動した。 $\delta^{98/95}\text{Mo}$  の大きな変動は、試料の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  が海水に溶存する Mo の吸着以外に、有機物や熱水に由来する Mo および続成作用の影響を受けた可能性を示唆する。そこで、Mo 濃度や Mo/TOC 比、Ca/Mn 比に着目し、有機物や熱水、続成作用の影響を評価した。その結果、海水より主に Mo を取り込んだ可能性の高い試料は、 $\delta^{98/95}\text{Mo}$  が -1.10 から -0.55 の範囲に収まった。この同位体比は、均一な  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  を示す海水より主に Mo を取り込んだという解釈と調和的である。そこでヌスタ鉱床の  $\Delta^{98/95}\text{Mo}$  を計算したところ、その平均値は、23.5 億年前や約 21 億年前の値とも近い値を示した。一方、得られた値は、18.8 億年前や 25-30 億年前の  $\Delta^{98/95}\text{Mo}$  よりも優位に重い。つまり、 $\Delta^{98/95}\text{Mo}$  変動は、約 23.5-21 億年において海水  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  が一時的に重くなっていたことを示している。海洋における Mo 同位体システムティクスを考慮すると、 $\Delta^{98/95}\text{Mo}$  変動は、マンガン酸化物による Mo の除去が卓越する酸化的な海洋環境が約 23.5-21 億年に広がっていたことを示唆する。したがって、ヌスタ鉱床および先行研究により報告されている鉄マンガン堆積物の  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  は、原生代前期に酸素オーバーシュートが起きていたことを示唆する。

#### 5. 酸素オーバーシュートの生命進化への影響

先行研究で用いられている簡単な同位体フラックス計算 (e.g., Arnold et al., 2004) を用いると、原生代前期における重い  $\Delta^{98/95}\text{Mo}$  は、海水 Mo の 20%以上が、マンガン酸化物への吸着によっ

て除去されていたことを示す。このようなマンガン酸化物の形成が卓越する環境は、酸素オアシスのような局所的な酸化的環境の存在だけでは説明ができない。現世の海洋では、深層水の酸素濃度が  $10\mu\text{M}$  以下の場合に、マンガン酸化物が形成しても長期的に保存されないことが報告されている (Shaw et al., 1990)。そのため、約 23.5 から 21 億年前の  $\Delta^{98/95}\text{Mo}$  記録は、酸素濃度が  $10\mu\text{M}$  以上の深層水が当時の海洋で普遍的に存在していたことを意味する。そこで現在と同様の海洋循環を仮定すると、オーバーシュート時の大気酸素濃度が  $\sim 7\% \text{PAL}$  以上であったと見積もられる。この酸素レベルは、拡散モデルなどで見積もられている初期の真核生物が必要とした酸素レベル ( $1-10\% \text{PAL}$ ; Runnegar, 1991) と概ね一致する。これまでに報告されている化石記録は、約 21 億年前ごろに真核生物が出現し (Albani et al., 2010)、約 8 億年頃に真核生物の多様化が起きたことを示唆している (Lenton et al., 2014)。本研究の結果とこれら化石記録を総合すると、(1) 酸素オーバーシュートによって引き起こされた酸化的な環境が真核生物の進化・出現を促したが、(2) 酸化的な環境が長期的に安定ではなかったために、真核生物の多様化まで 10 億年以上のタイムラグが生じたというシナリオが考えられる。したがって、酸素オーバーシュートは、原生代における真核生物の進化の描像を大きく規定した可能性が考えられる。