

平成 25 年度廣川研究助成事業報告 (1)

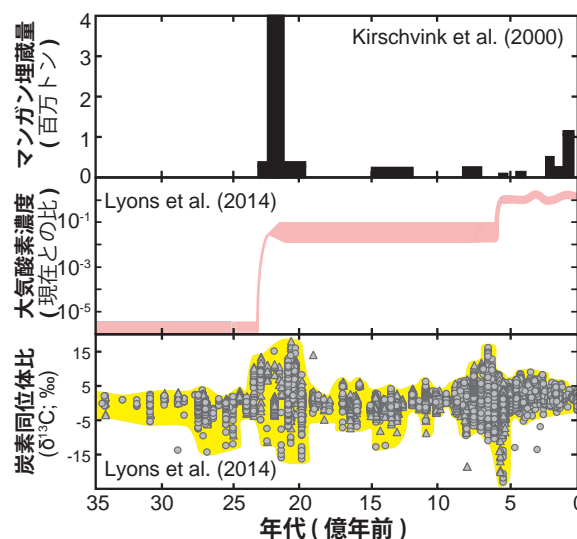
ガーナ・エンスタマンガン鉱床の成因解明に向けた試み

後藤孝介¹⁾

1. はじめに

今から 25 ～ 20 億年前 (原生代前期) の堆積岩からは、とりわけ多くのマンガン鉱床が確認されている (例えば, Kirschvink *et al.*, 2000; 第 1 図). 原生代前期は, 地球史を通じて初めて大気酸素に富む環境になったことで知られている (大酸化イベント; Lyons *et al.*, 2014; 第 1 図). マンガンは, 酸化環境では酸化物として沈殿しやすいため, 原生代前期マンガン鉱床の形成が, 大気進化と密接に関係している可能性が提唱されている (Kirschvink *et al.*, 2000). しかし, 個々のマンガン鉱床の成因は十分に制約されておらず, 原生代前期マンガン鉱床の形成と大酸化イベントとの因果関係は十分に理解されていない. また, 原生代前期の 22 ～ 20 億年前には, 炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) の正異常が, 様々な地域の炭酸塩岩から報告されている (第 1 図). この同位体異常は, 生物活動に伴う炭素循環の大きな擾乱であると一般的に解釈されている. 大気酸素濃度の上昇は, 酸素発生型光合成生物の進化・活動と密接に関係しているため, この $\delta^{13}\text{C}$ と関連した生物活動の変化が, 大酸化イベントの原因である可能性も考えられている. しかし, 近年の硫黄同位体分析などから, 大気酸素濃度は 24 億年前頃にはある程度上昇していた可能性が高く, $\delta^{13}\text{C}$ の正異常が, この時代のどのような物質循環を示しているのか分かっていない現状にある.

筆者は現在, 原生代前期のマンガン鉱床であるガーナ・エンスタ鉱床 (Nsuta deposit) の成因解明に向けた研究を, 茨城大学, 海洋研究開発機構, 九州大学, ガーナ大学などと共に行っている. エンスタ鉱床は, 原生代前期ビリミアン累層群に胚胎する堆積性のマンガン鉱床であり, 22 ～ 21 億年前に形成したことが分かっている. 鉱床試料の多くは, マンガン炭酸塩やマンガンケイ酸塩などとして産出するが, ビリミアン累層群の岩石試料の多くは, 続成作用や変成作用を受けているため, 必ずしも堆積時の鉱物組成 (初生鉱物) を反映していない. 例えば, 現在見られるマンガン炭酸塩は, 続成過程において形成した可能性も考えられており, 鉱物



第 1 図 地球史を通じたマンガンの埋蔵量, 大気酸素濃度, 炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) 変動.

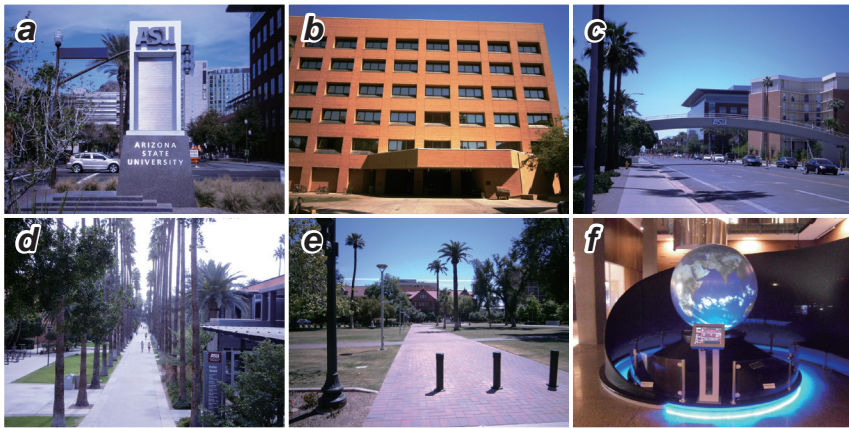
組成を主な根拠として初生鉱物を特定するのは困難である. そのため, 従来の鉱物学的・岩石学的アプローチだけでなく, 高次の化学分析に基づく地球化学的アプローチも合わせて成因論を議論する必要がある.

近年, マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICP-MS) の発展に伴い, 従来困難であった重金属元素の安定同位体比測定が可能になってきた (例えば Anbar *et al.*, 2001). 安定同位体比は, 化学反応の条件や経路などに応じて変動する. そのため, 地球・惑星科学の様々な現象・物質循環を理解するための新たな指標として期待されている. 特にマンガン酸化物は, 多くの重金属元素を濃集するため, 重金属元素安定同位体に関する研究が盛んに行われている. その結果, 重金属元素の中には, マンガン酸化物に固定される際に大きな同位体分別を起こす元素が存在することが分かってきた (例えば, ニッケル, モリブデン, ウランなど). このような重金属元素の安定同位体比に着目することで, 原生代前期マンガン鉱床の成因を, これまで以上に制約できる可能性がある.

本研究では, エンスタ鉱床の成因および鉱床形成と大

1) 産総研 地質情報研究部門

キーワード: 廣川研究助成金, 重金属安定同位体, マンガン鉱床, モリブデン同位体, 原生代前期



第2図 アリゾナ州立大学テンピキャンパス構内の様子。a. キャンパスの正面玄関, b. 研究室があるベイトマン物理科学センター, c. 構内を走るユニバーシティ・ドライブ, d. キャンパスのランドマークの1つ(パームウォーク), e. 構内で最も古い建物(オールド・メイン), f. 校舎内ロビーの様子。

気・生命進化との関係を明らかにすることを目的に、廣川研究助成事業により、アリゾナ州立大学のアリエル・アンバー教授およびグウィネス・ゴードン助教授の研究室(アンバー研)を訪問した(第2図)。アンバー研では、安定同位体分析を主な手法とし、地球・惑星科学だけでなく、生命科学、考古学、医学などの様々な分野に関する研究を行っている。重金属元素の安定同位体分析方法(Anbar *et al.*, 2001)や、太古代・原生代の地球表層環境変動(Anbar *et al.*, 2007)、マンガン酸化物への元素吸着(Wasylenki *et al.*, 2011)など、本研究と関係するテーマに関して、重要な成果をこれまでに挙げている。滞在中には、(1)筆者が行っている原生代前期ガーナ・エンスタ鉱床に関する研究の説明、(2)マンガン鉱床成因解明において有効な安定同位体指標に関する議論、(3)ガーナ・エンスタ鉱床のモリブデン(Mo)同位体比分析を行った。本報告書では、原生代前期マンガン鉱床の成因解明に有効な指標と思われるMo同位体の概要、アリゾナ州立大学で実際に行ったMo同位体分析、およびその結果について簡単に報告する。

2. モリブデン同位体の概要

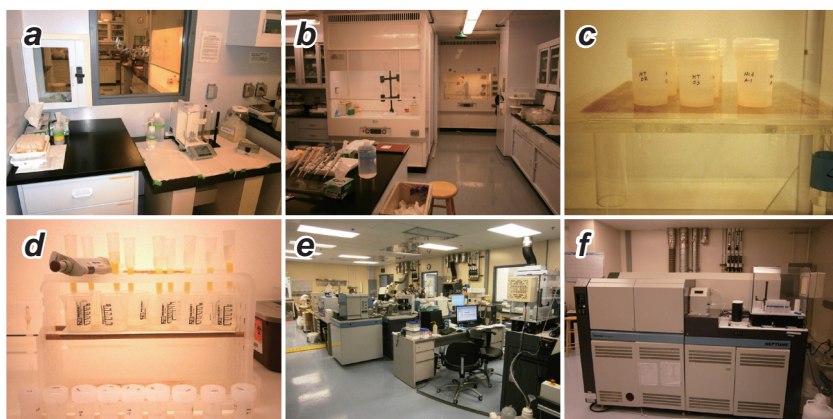
滞在中、エンスタ鉱床の成因制約に有効な指標に関して、アンバー教授と議論を行った。マンガン酸化物に取り込まれる際に同位体分別を起こす元素は複数存在するが、エンスタ鉱床試料にMoが濃集していたため、Mo同位体が最も有望な指標であるという意見で一致した。モリブデン同位体のシステムティクスに関しては、Anbar (2004) に詳述されており、ここでは、本研究と関係する内容を簡単に紹介する。

モリブデンは、原子番号42の元素であり、7つの安定同位体(^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{100}Mo)を持つ。 ^{100}Mo は、放射性元素であるが、半減期が対象とするタイムスケールに比べて有意に長いので、安定同位体として扱っている。地球科学の議論では、一般に ^{98}Mo と ^{95}Mo を用いて

同位体比を表し、標準物質からの相対的な値を千分率で表す： $\delta^{98/95}\text{Mo} = \left(\frac{^{98/95}\text{R}_{\text{sample}}}{^{98/95}\text{R}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$ 。ただし、 $^{98/95}\text{R}$ は $^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo}$ 比である。標準物質が研究室間で異なる問題があったが、近年、様々な研究グループが参加して標準物質の比較が行われた(Goldberg *et al.*, 2013)。アンバー研では、標準物質としてRochMo2を使用しており、以下ではRochMo2に対する値を用いている。

モリブデンは、酸化的な海洋において溶存イオン(MoO_4)として安定して存在する。そのため、現在の海洋では滞在時間が海洋循環に対して十分に長く、海洋のMo同位体比は均一の値を示す($\delta^{98/95}\text{Mo} = 2.4\text{‰}$; Goldberg *et al.*, 2013)。海水に溶存するMoは、大きく分けて2種類の堆積物に除去される：(1)酸素に乏しい還元的な堆積物、(2)マンガン酸化物を構成鉱物とする酸化的な堆積物。いずれの堆積物に取り込まれる際にも、同位体分別が起きることが知られている。ただし、硫化水素に富むような強還元的な堆積物では、溶存Moが全て堆積物中に保存されるため、マクロなスケールでは同位体分別が起きない。

天然試料や合成試料のMo同位体分析から、マンガン酸化物へ除去される際に、約2.7%軽いMoが、選択的に取り込まれることが分かっている。マンガン酸化物に吸着したMoは、酸素原子がMoに6つ配位した6配位の対称性を示すことが、X線吸収微細構造の解析により確認されている(Wasylenki *et al.*, 2011)。一方、マンガン酸化物へのMoの主な起源である海水には、4配位化学種の MoO_4^{2-} が主要である。マンガン酸化物へ取り込まれる際に見られる大きな同位体分別は、このような溶存Moと吸着Moの化学種の違いに起因すると考えられている。マンガン酸化物に取り込まれる際の同位体分別(約2.7‰)は、現世海洋では最も大きい。したがって、仮にマンガン酸化物にMoが取り込まれた場合、顕著に低いMo同位体比を示すことが予想される。本研究では、このような仮定のもと、エンスタ鉱床の初生鉱物の制約を試みた。ただし、海水の



第3図 アリゾナ州立大学における Mo 同位体分析の様子. a. 天秤部屋, b. 化学処理を行うクリーンルーム, c. テフロンバイアルを用いた酸分解, d. イオン交換樹脂による前処理, e. 測定室, f. 測定に使用した NEPTUNE.

Mo同位体比は、除去プロセスの相対的な割合の変化により、地球史を通じて大きく変化し、現在よりも約1%軽い時代も存在したと考えられている。本研究では、このような海水のMo同位体比変動の影響についても考慮した。

3. モリブデン同位体分析

アリゾナ州立大学滞在中には、原生代前期ガーナのエンスタマンガン鉱床のマンガン鉱床試料のMo同位体分析を行った(第3図)。モリブデン同位体分析は、全岩酸分解、同位体希釈、陰イオンおよび陽イオン交換、MC-ICP-MSによる測定の工程からなる (Barling *et al.*, 2001)。以下、分析方法を簡単に紹介する。

メノウ乳鉢で粉末化した試料約200 mgを、硝酸、フッ化水素酸、塩酸とともにテフロンバイアルに加え、加熱・分解した。分解後、高精度に同位体比を求めるために、同位体比が既知の⁹⁷Moと¹⁰⁰Moが濃縮したスパイク溶液を添加した(同位体希釈法)。スパイク溶液を添加することで、分析における同位体分別を補正することが可能である。先行研究では、化学分離後にジルコニウム (Zr) やストロンチウム (Sr) などの異なる元素を添加し、測定装置内における同位体比分別を補正した例がある。一方、⁹⁷Mo-¹⁰⁰Moスパイクを用いた方法は、測定だけでなく、化学分離における同位体分別の補正も可能である。

溶液試料に含まれるMoは、陰イオンおよび陽イオン交換樹脂を用いて分離した。ジルコニウムは、Moと同様の質量数を示す同位体が存在し、MC-ICP-MSによる測定において、Moのイオンビームに干渉する。そのため、陰イオン交換樹脂を用いて、Zrやその他多くの元素を取り除いた。陰イオン交換樹脂による化学分離では、鉄 (Fe) がMoとともに回収される。MC-ICP-MSによる測定では、アルゴンプラズマを使用するが、試料溶液中にFeが存在すると、質量数が96や97のアルゴン化物 (⁵⁶Fe⁴⁰Arや

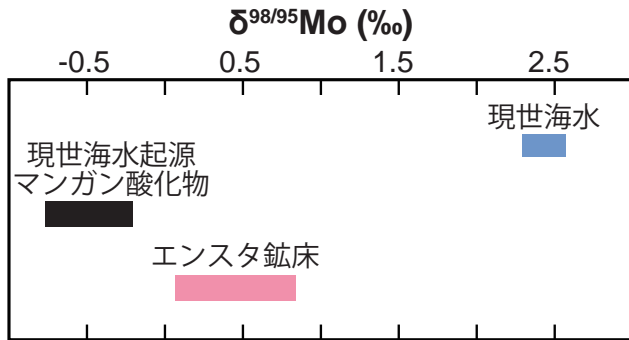
⁵⁷Fe⁴⁰Ar) が生成されやすい。鉄のアルゴン化物は、Zrと同様、Moのイオンビームに干渉するため、Feは陽イオン交換樹脂を用いて分離した。

分離後、試料を希釈して、脱溶媒ネブライザー (Apex-Q; Elemental Scientific) を用いて、MC-ICP-MS (NEPTUNE; Thermo Fisher Scientific) に導入した。試料は、9つのファラデーカップを用いて、7つのMo同位体および⁹¹Zr, ⁹⁹Ruのイオンビームを同時に検出した。2つのサンプルの測定の前後に、スパイクを添加した同位体比既知のMo標準溶液を測定し、測定におけるドリフトおよび同位体分別を補正した。

4. エンスタマンガン鉱床のMo同位体比とその意義

アリゾナ州立大学滞在中に行ったエンスタマンガン鉱床試料のMo同位体分析の結果を、簡単に紹介する。エンスタマンガン鉱床試料のMo同位体比は、現世のマンガン酸化物よりも0.7%程度重いものの、現世海水のMo同位体比 (2.4‰) よりも2%程度軽い値を示した (第4図)。得られた低いMo同位体比は、先行研究で述べられているような約1%程度の海水Mo同位体比変動だけでは説明できないほど軽い。そのため、エンスタマンガン鉱床試料にMoが取り込まれる際に、同位体分別が起き、軽いMoが選択的に取り込まれた可能性が高い。軽い同位体を選択的に取り込むプロセスとして、還元堆積物へのMo除去、鉄酸化物へのMoの吸着、マンガン酸化物へのMoの吸着などが考えられる。しかし、筆者らが行った全岩化学組成分析の結果は、還元堆積物へのMo除去や鉄酸化物への吸着を支持しない。鉱床試料中の高いマンガン濃度を考慮すると、マンガン酸化物へMoが吸着し、同位体分別が起きた可能性が高い。したがって、エンスタマンガン鉱床のMo同位体比は、初生鉱物がマンガン酸化物であったことを示唆する。

エンスタマンガン鉱床のMo同位体比は、現世海水よりも有意



第4図 エンスタ鉱床のMo同位体比。

に低い、現世の海底マンガン酸化物より重い(第4図)。マンガン酸化物に取り込まれる際の同位体分別は一定であるため(約2.7‰; Wasylenki *et al.*, 2011), この重い値は、マンガン酸化物へのMoの主な供給源である海水のMo同位体比が、現在よりも0.7‰程度重かったことを示唆する。現世海水のMo同位体システムティクスを考慮すると、軽いMoが多く堆積物中に固定されたために、海水に残ったMoの同位体比が重くなった可能性が高い。

海水中に溶存するMoは、強還元的な堆積物を除く、還元的な堆積物や鉄・マンガン酸化物に除去される際に、軽いMoが選択的に取り込まれる。各堆積物へ取り込まれる際の同位体分別の大きさが異なるため、海水のMo同位体比は、どのような除去プロセスが卓越したかによって変化する。各除去プロセスにおける同位体効果は詳しく調べられており、簡単な同位体マスバランス計算により、各除去プロセスの割合が異なる環境における海水のMo同位体比を見積もることができる。そこで、本研究でも、河川水から供給されるMo同位体比が一定であり、また海水のMo循環が定常状態にあるという仮定のもと、計算を行った。その結果、分析により示唆される重いMo同位体比は、(1) 還元的な堆積物および鉄酸化物へのMo除去の拡大だけでは再現できないこと、(2) マンガン酸化物によるMoの除去が現在の約1.6倍程度に拡大し、還元的な堆積物へのMo除去が減少することで再現できることが分かった。これらは、マンガン酸化物へ取り込まれる際のMo同位体比分別が最も大きいことや、強還元的な堆積物へ取り込まれる際に同位体分別が起きないことが主な原因である。計算では、上述のような仮定や同位体分別の大きさに伴う不確実性があるが、大局的には、海底においてマンガン酸化物によるMo除去が拡大したことを示唆する。これは、原生代前期において大規模なマンガン鉱床が多く存在することと調和的である。したがって、エンスタ鉱床のMo同位体比は、鉱床が形成した時代に、地球規模で海底マンガン酸

化物の形成が卓越したことを示している可能性が高い。

マンガンは、還元的な環境ではイオンとして海水に安定的に溶存し、酸化的な環境でマンガン酸化物として沈殿する。そのため、エンスタ鉱床のMo同位体比は、約22～21億年前に、酸化的な海洋環境が拡大したことを示唆する。また、酸化的環境の拡大に伴い、還元的環境が縮小した可能性が高い。25億年よりも古い時代は、大気中の酸素は乏しく、このような酸化的な海洋環境は、広くは存在していなかったと考えられている(Lyons *et al.*, 2014)。また、20～14億年前頃(つまりエンスタ鉱床の形成後)には、強還元的な海洋環境が拡大したことが、有機物に富む還元的な堆積岩のMo同位体などを根拠に述べられている。再び酸化的な海洋環境が拡大したのは、深海域に多細胞生物が出現した5.8億年前頃であることが、鉄の化学種などを根拠に議論されている(Lyons *et al.*, 2014)。このような先行研究による海洋環境復元を考慮すると、本研究により示唆される原生代前期の酸化的な海洋環境は、一時的なものであり、特異的な状態であった可能性がある。

エンスタ鉱床が形成した22～20億年前には、 $\delta^{13}\text{C}$ の正異常が、様々な地点で採取された炭酸塩岩で確認されている(第1図)。この $\delta^{13}\text{C}$ の正異常は、海水の重い $\delta^{13}\text{C}$ を反映すると一般的に考えられており、生物活動に伴う物質循環の変化が関係している可能性がある。これは、生物が軽い炭素を選択的に取り込んで有機物を作成し、さらに有機物が堆積物中に埋没することで、海水から軽い炭素が除去されるためである。生物が合成する有機物(CH_2O)は、その材料である二酸化炭素(CO_2)よりも、含まれる酸素原子の割合が少ない。そのため、有機物の形成・堆積物中への埋没に伴い、余った酸素が海水や大気中に正味放出される。つまり、 $\delta^{13}\text{C}$ の正異常は、酸素が大気・海洋中に放出される際の、物質循環の変化を示している可能性もある。しかし、大気酸素濃度の上昇は、24億年前頃から徐々に起きていた可能性が高く、大気進化と炭素同位体比異常の関係は分かっていた。一方、エンスタ鉱床のMo同位体は、22～21億年前に特異的に酸化的な環境が拡大したことを示唆しており、炭素同位体比異常と整合的に解釈できる。つまり、大気酸素濃度は24億年前頃より上昇はしていたが、22～20億年前頃に、有機物の埋没により、さらに酸化的な環境が拡大したと解釈できる。

したがって、本研究の行ったエンスタ鉱床のMo同位体分析および先行研究により報告されている地質学的・地球化学的証拠より、原生代前期の環境変動に関して、以下のようなシナリオが考えられる。24億年前頃より大気酸素

濃度が徐々に上昇していたが、22～20億年前頃に有機物の埋没が卓越し、酸化的な環境がさらに拡大した。このような酸化的な地球表層環境が形成したことにより、これまで海水に安定して溶存していたマンガンの、酸化物としての沈殿が促進された。沈殿したマンガン酸化物の一部は、エンスタマン床のように、我々人類が利用するマンガン鉱床として保存された。しかし、マンガン鉱床の形成を可能にした酸化的な環境は、地球史的には一時的なものであり、20億年前頃には硫化水素などに富む還元的な海洋環境が拡大した。

5. おわりに

本研究により得られたエンスタマン床のMo同位体比は、原生代前期のマンガン鉱床、大気進化、生物活動が密接に関係していたことを強く示唆する。今後、他の地域でのMo同位体の検証や、有機物の大規模な埋没が起こるメカニズムの理解、22～21億年前の酸化的な環境が安定的に維持されなかった原因の解明などが課題となる。

今回の研究は、重金属元素の安定同位体が、地球惑星科学の様々な現象を理解する上で、有効な指標であることを示す一つの例になると考えられる。ここ数年で、日本国内でも多くの機関が、MC-ICP-MSを保持するようになったが、重金属の安定同位体を積極的に利用する機関は、欧米に比較すると非常に乏しい。産業技術総合研究所は、MC-ICP-MSを保持しており、重金属元素の安定同位体分析手法を確立することで、国内の地球惑星科学の発展に大きく貢献できると考えられる。

謝辞: 本研究には、廣川研究助成を一部使用させていただきました。アリゾナ州立大学滞在中、アリエル・アンバー教授やグウィネス・ゴードン助教授、アンバー研究室の方々に、とても親切にいただきました。本研究を進めるにあたって、茨城大学の伊藤孝博士、海洋研究開発機構の鈴木勝彦博士、柏原輝彦博士、九州大学の清川昌一博士、産業技術総合研究所の下田玄博士、東京大学の田近英一博士、関根康人博士、尾崎和海博士に多くの助言をいただきました。渡航に際して、産業技術総合研究所の牧野雅彦部門長、広野健氏、宮本浩江氏、井上卓彦氏、池原研グループ長に大変お世話になりました。また、本報告書の作成では、GSJ地質ニュース編集委員の金井豊氏に有益なご意見をいただきました。心より御礼申し上げます。

文 献

- Anbar, A. D. (2004) Molybdenum stable isotopes: observations, interpretations and directions. *Rev. Mineral. Geochem.*, **55**, 429–454.
- Anbar, A. D., Knab, K. A. and Barling, J. (2001) Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICPMS. *Anal. Chem.*, **73**, 1425–1431.
- Anbar, A.D., Duan, Y., Lyon, T.W., Arnold, G.L., Kendall, B., Creaser, R.A., Kaufman, A.J., Gordon, G.W., Scott, C., Garvin, J. and Buick, R. (2007) A whiff of oxygen before the great oxidation event? *Science*, **317**, 1903–1906.
- Barling, J., Arnold, G. L. and Anbar, A. D. (2001) Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **193**, 447–457.
- Goldberg, T., Gordon, G., Izon, G., Archer, C., Pearce, C. R., McManus, J., Anbar, A. D. and Rehkämper, M. (2013) Resolution of inter-laboratory discrepancies in Mo isotope data: an intercalibration. *J. Anal. At. Spectrom.*, **28**, 724–735.
- Kirschvink, J. L., Gaidos, E. J., Bertani, L. E., Beukes, N. J., Gutzmer, J., Maepa, L. N. and Steinberger, R. E. (2000) Paleoproterozoic snowball Earth: extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **97**, 1400–1405.
- Lyons, T. W., Reinhard, C. T. and Planavsky, N. J. (2014) The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*, **506**, 307–315.
- Wasylenki, L. E., Weeks, C. L., Bargar, J. R., Spiro, T. G., Hein, J. R. and Anbar, A. D. (2011) The molecular mechanism of Mo isotope fractionation during adsorption to birnessite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 5019–5031.

GOTO Kosuke T. (2014) Report of the Hirokawa Research Fund in the 2013 fiscal year (1) : an attempt to understand the genesis of Paleoproterozoic Nsuta Mn deposit in Ghana.

(受付: 2014年7月1日)