

論文審査の結果の要旨

氏名 杉森 博和

本論文は、主に5章からなる。化学風化は水 岩石 大気反応であるので、化学風化から、先カンブリア時代の大气酸素濃度の推定が試みられている。そこに着目し、室内実験により低酸素環境下での化学風化過程を速度論的・機構論的に研究し、酸化還元環境のよい指標となるFeの風化過程での挙動と大气酸素濃度との関係を明らかにし、先カンブリア時代の大气酸素濃度の推定の基礎データを提出している。具体的には、低酸素環境下での(1) Feを含む鉱物の溶解(風化)速度の決定、(2) 溶液中のFeの酸化速度の決定、(3) 風化帯に残るFe濃度と大气酸素濃度との関係の決定、(4) これらの結果の先カンブリア時代の大气酸素濃度の推定への適用、を骨子とした構成になっている。

第1章は、その後の章での研究の予備的研究結果となっている。先カンブリア時代の大气酸素濃度の推定の対象となる鉱物は、Feを含む珪酸塩鉱物で、結晶構造と組成が互いに異なる珪酸塩鉱物の溶解実験を、現大气酸素濃度下で行い、Feとその酸化が溶解に及ぼす影響を調べている。溶解速度は、Feに富む黒雲母>Feが少ない黒雲母>Feが少ない緑泥石>Feに富む緑泥石>白雲母の順であった。黒雲母では、Feは珪酸塩層に存在し、鉱物表面のFe(II)の酸化が溶解を促進していると考えられた。一方緑泥石では、Feが少ない緑泥石のみ、層間イオンの選択的溶出が観察された。黒雲母と異なり、Feに富む緑泥石の層間はFe(II)の酸化により、Feが少ない緑泥石の層間より、安定することが考えられる。

第2章では、酸素濃度をコントロールできるグローブボックスを開発し、低酸素条件下で(酸素分圧が 6×10^{-4} atm)、Feに富む黒雲母とFeが少ない黒雲母の溶解実験を行い、溶解速度とFe含有量の溶解速度への影響を調べた。低酸素条件下では、2つの黒雲母とも、溶解速度が約3倍高くなり、従って、Fe含有量は速度そのものには、直接的影響はないことがわかった。一方、Feの見かけの溶出速度は、低酸素条件下ではSiのそれとほぼ同じであったが、現大气酸素濃度下ではSiの溶出速度より、一桁低かった。溶出したFe(II)のうち、低酸素条件下では60%が、現大气酸素濃度下では99%が、Fe(III)の酸化物として残留することが、化学的処理によりわかった。このFeの固液分配は、酸素分圧を因子とするFe(II)の酸化速度に起因すると結論された。

第3章では、Fe(II)の酸化速度に及ぼす酸素分圧の影響を定量的に見積もっている。酸素分圧を 7.9×10^{-5} atmから0.2 atmまでコントロールし、第2章同様、グローブボックス内で実験を行った。また、Fe(II)の酸化速度に影響するpHの

効果も独立に調べた。従来、Fe(II)の酸化速度と一次的关系にあると考えられていた酸素分圧は、 $[O_2]^x$ ($0.7 < x < 1.0$)の关系にあり、酸素分圧の減少とともに x も減少することがわかった。

さて、Fe の挙動をより定量的に見積もるために、溶解速度が早い Fe を含むカンラン石の溶解実験を行った。第4章では、風化の速度論的モデルを構築した。酸素分圧を 0.2 atm に固定し、Fe の挙動に及ぼす pH と温度の効果を定量化した。Fe の挙動を、 $\Phi = (\text{溶出した Fe(II)のうち酸化されて固相として残留する Fe(III)})/(\text{溶出した Fe(II)})$ で定式化して、実験とモデルから得られたそれぞれの Φ の値を比較すると、結果はよく一致し、モデルの妥当性が確認できた。

第5章では、グローブボックス内で酸素分圧を 9×10^{-5} atm から 0.2 atm までコントロールし、pH と温度を固定し、Fe(II)の酸化速度に対する酸素分圧の効果を調べた。第4章で得た速度論的モデルを適用して、実験値の Φ の酸素分圧に対する変化を調べると、酸素分圧が 0.2 atm から 9×10^{-5} atm に変化する時、 $[O_2]^x$ の x を第3章で得られたように 1 から 0.75 に変化させることで、実験値が説明できることがわかった。先カンブリア時代の 25 から 20 億年前の風化帯の Fe 濃度の一次的増加は、この実験結果を適用すれば、この期間、大気酸素は log スケールで、一次的増加をしていたことになる。

本学位論文が、低酸素環境下での化学風化の速度、Fe の挙動を室内実験により定量化し、先カンブリア時代の大气酸素の進化の定量化への道を開いたことは、高く評価され、また今後の関連分野の研究に寄与するところが大であると認められる。これらの点において、本論文は高く評価され、審査委員全員で、博士（理学）の学位を授与するにふさわしいと判断された。