

1C01

(Keynote)

比較惑星海洋学とハビタビリティ

○関根康人¹

(¹ 東京大学・地球惑星科学専攻)

近年の太陽系探査によって、地球以外にも液体の水を大量にたたえた天体が存在し、その化学組成や酸化還元状態、温度環境まで明らかになるとうとしている。例えば、木星や土星といったガス惑星の氷衛星には、表面が氷で覆われているものの、潮汐加熱によって内部が暖められている。これによって長期にわたって内部海を維持する天体も、土星の衛星エンセラダスや木星の衛星エウロパなど複数見つかっている。特に、エンセラダスでは、内部海から噴出する海水プルームのその場分析から、海水の pH や岩石コアとの相互作用の物理条件も明らかになりつつある。しかし同時に、一口に氷衛星の内部海といっても、化学組成や酸化還元状態まで含めると非常に多様であることがわかってきている。例えば、エンセラダスの内部海は、海水プルームのその場質量分析から中性～還元的であり、pH もアルカリ性であると推測されているが、エウロパは表面の硫酸塩組成から内部は酸化的であり pH も低いと推定されている。また内側太陽系に目を移すと、約 40 億年前～35 億年前の火星には大量の液体の水が、地表および地下に存在していたことが明らかになっている。着陸探査機による堆積物の化学鉱物分析および周囲機の高解像度リモートセンシングによって、火星海洋の古環境も復元されつつあり、火星の水環境は 40 億年前から 30 億年前にかけて、還元的でアルカリ性から、酸化的で酸性の海水（地下水）に変化したという描像が描かれている。

このように近年では、大気科学や気象学に続いて、海洋化学も宇宙に展開しており、「比較惑星海洋学」と呼ぶべき学問体系を形成しつつある。このような現在、比較惑星海洋学における大目標は何になるだろうか。一つは、それぞれの天体の海洋の化学的多様性を引き起こした根本原因の解明である。還元物質（水素）の不可逆的散逸によって、海洋の酸化・酸性化が引き起こされたとすると、この多様性は天体の質量と熱源の大きさによって理解されるかもしれない。もう一つの大目標は、地球上の生命の起源・進化への示唆である。現在の惑星形成論では、形成直後の初期地球の大気海洋の酸化還元状態は、二酸化炭素に富む弱酸化的なものから、水素やメタンに富む還元的なものまで様々に取りうると考えられる。実際に初期地球がどのような大気海洋を持ち、地表においてどのような化学進化が進行するのかを特定することは難しい。しかし、地球外の海洋の多様性を踏まえれば、類似の海洋環境は上記の太陽系天体に存在するともいえる。これら天体上での物質循環や化学反応過程、そこで生成する有機物の化学進化を理解することは、すなわち生命の起源に向かう環境や化学進化の理解につながるだろう。

Comparative planetary ocean sciences and habitability

*Y. Sekine¹, (¹Dept. Earth and Planetary Sci., Univ. of Tokyo)

1C02

(Invited)

地球形成と初期進化

○玄田英典

(東京工業大学・地球生命研究所)

地球の多くの特徴（海、プレートテクトニクス、磁場、生命の存在など）が初期地球と深く関連している一方で、初期地球に関する研究は、物的証拠が限られていることから、数々の困難をとまなっている。一方、惑星形成論の立場から、初期地球がどのようなものであったのか（もしくはどうあるべきか）を推測することはある程度可能である。

初期地球を考える上で、地球がどのようにして作られたのかを知することは、地球のその後の進化の初期状態を与えるため重要である。そこで、本講演では、地球を含めた太陽系の惑星たちがどのようにして作られたのかについて、我々の研究成果を交えて最新のレビューを行う。そのなかで特に、以下の点に注目をして初期地球に関する議論を深めていきたいと考えている。

- (1) 地球型惑星形成の後半で頻繁に起こったとされる巨大天体衝突が地球全体（マagmaオーシャン、大気・海）に及ぼす影響について考える。
- (2) 地球がほぼ現在の大きさまでに成長した後に、小天体がたくさん地球に降ってきたとするレイトベニアのそもそもの起源（ソース）と、そのような隕石の爆撃が地球表層に与える影響について考える。
- (3) 比較惑星学的な観点から、地球が金星と異なる運命をたどることとなった原因について考察をする。
- (4) 現在非常に多くの太陽系外の惑星が発見されており、宇宙における地球という観点から我々の地球のような惑星が宇宙に普遍的に存在するのだろうか？について議論する。

Earth's Formation and Its Early Evolution

*H. Genda (Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology)

1C03

海洋底アルカリ熱水変成作用と熱水組成の経年変化

○小宮剛¹

(¹東大)

海洋底熱水変成作用に伴う熱水の海洋への流入は、大陸からの元素供給とともに海水組成をコントロールする重要なファクターである。一般に、表層環境の変動に比べて、固体地球進化は緩慢なものであるため、後者はしばしば地球史を通じて不変と仮定される。そして、高温・高圧条件下での岩石と水の熱力学反応である海洋底熱水変成作用も、地球史を通じて不変とされる場合が多い。しかし、海水の CO_2 濃度が高かった太古代では、熱水も CO_2 に富み、熱水変成作用時に炭酸塩鉱物が大量に生じるため、Ca-Al 鉱物や緑泥石などの苦鉄質鉱物の形成が阻害され、アルカリ性の熱水が生じることが知られている。そして、そのアルカリ熱水作用は太古代の地球表層環境の推定に非常に重要な示唆を与える。例えば、①還元的かつ CO_2 に富む海洋は現在に比べて pH が低く、中性～弱酸性であったと考えられる。その場合、海水は溶存 Fe^{2+} に富み、炭酸塩に不飽和であったと考えられる。そして、溶存シリカに非常に富むアルカリ熱水が海洋中に噴出すると、シリカと酸化鉄に飽和し、縞状鉄鉱層を形成する。これは還元的環境下で縞状鉄鉱層を形成する新しいモデルである。また、このモデルでは、炭酸塩はアルカリ熱水の噴出する熱水噴出口周辺では飽和していたが、そこから離れた地域では溶解し、シリカに置換され、珪化されることを示唆する。②現在の海洋底変成作用ではリンは岩石に固定され、相対的に熱水に乏しいことが知られている。しかし、アルカリ熱水作用では炭酸塩が大規模に形成されるため、熱水・母岩中の Ca が枯渇し、リン酸塩の形成が阻害されるため、リンは海洋に供給されたと考えられる。③アルカリ熱水変成作用とそれに続く珪化作用は海洋底玄武岩を極めて高い K/Na 比をもつ変成・変質岩に変える。

本研究では、特に親銅元素の挙動の違いについて着目し、太古代と顕生代の海洋底変成作用を受けた岩石の化学組成を比較した。現在の海洋底では熱水変成・変質作用により、母岩の Cu は増加し、Zn は減少する傾向が見られる。一方、太古代では、Cu は一部増加している傾向があるものの、全体としては減少している。特に、珪化作用時に、顕著に減少するため珪化岩は Cu に非常に枯渇している。一方、Zn は増加しているが、珪化岩では顕著に減少している。以上の結果は、中央海嶺下での海洋底変成作用では、Cu や Zn は岩石に固定されるが、オフリッジでの珪化作用ではそれらが放出されることを示唆する。

Alkaline ocean floor hydrothermal metamorphism: Implications for secular change of the composition of hydrothermal fluid

* T. Komiya¹ (¹The Univ. of Tokyo)

1C04

弱還元型惑星大気中でのアミノ酸生成のエナジェティック：タイタンと原始地球

○小林憲正^{1*}、阿部仁美¹、伊勢絢一¹、癸生川陽子¹、依田功²、
福田一志²、近藤康太郎³、小栗慶之³

(¹ 横浜国大院工、² 東工大技術部、³ 東工大原子炉研)

1953 年の Miller の実験では、メタン・アンモニア・水素・水という強還元的な原始地球大気が想定され、その中での火花放電によりアミノ酸の生成が報告された。しかし、新たな太陽系生成論からは、そのような強還元型原始地球大気の使用は否定され、二酸化炭素、窒素などを主とする大気であったと考えられている。しかし、若干の一酸化炭素やメタンが存在した可能性が示唆されている。この場合、窒素を主とし、副成分としてメタンを含むタイタン大気は原始地球大気のアナログと考えることができる。

われわれは、(1) 二酸化炭素+メタン(350 Torr)・窒素(350 Torr)・水蒸気混合気体への陽子線照射および火花放電、(2) メタン (5%)・窒素 (95%)の混合気体(模擬タイタン大気)への陽子線照射・ γ 線照射を行い、生成物中のアミノ酸分析などを行った。

陽子線照射は、タンデム加速器(東工大)からの 2.5 MeV 陽子線を混合気体に 2 mC 照射し、 γ 線照射は、混合気体 ^{60}Co 線源(東工大)を用いた。火花放電はテスラコイルを用い、混合気体に挿入した 1 対のタンゲステン電極間で行った。放電または照射後、容器から生成物(水溶液)を回収し、その一部を酸加水分解(6 M HCl, 110 °C, 24 時間)した後、陽イオン交換 HPLC 法(*o*-フタルアルデヒドと N-アセチル-L-システインによるポストカラム誘導体化-蛍光検出)によりアミノ酸分析を行った。

原始大気実験では火花放電・陽子線照射のいずれにおいても CH_4 の比率が高くなると、アミノ酸の種類や生成量が増加したが、火花放電では、 CH_4 混合比が 30%以下になると急激にアミノ酸生成量が減少し、ほとんどアミノ酸が生成しなくなった。一方、陽子線照射では、グリシン収率はほぼ CH_4 混合比に比例し、 CH_4 混合比が 1%でもアミノ酸の生成が確認された。このことから、もし原始大気の組成が弱還元型(N_2 、 CO_2 が主成分でごく少量の CH_4 が含まれる)であった場合、雷によるアミノ酸等の生成は期待できないが、宇宙線によるアミノ酸等の生成が可能であることが示唆された。

模擬タイタン大気への陽子線照射では気相中で霧が生じ、その加水分解でアミノ酸が生成した。タイタンでは高層大気では主として土星磁気圏電子(プラズマ放電)や紫外線、下層大気で宇宙線や隕石衝突が主なエネルギー源と考えられ、従来は高層大気中の有機物生成が主に考察されてきた。本研究では、アミノ酸前駆体の生成を考える場合、むしろ濃厚な下層大気中で宇宙線の作用による生成が重要であることが示唆された。

Energetics of Amino Acid Formation in weakly reducing planetary atmospheres: Titan and Primitive Earth

*K. Kobayashi¹, H. Abe¹, J. Ise¹, Y. Kebukawa¹, I. Yoda², H. Fukuda², K. Kondo² and Y. Oguri² (¹Yokohama Natl. Univ., ²Tokyo Inst. Tech.)

1C05

衝撃波による液体ベンゼンの反応

○三村耕一、西田民人（名大・院環境）

はじめに

天体衝突（たとえば、地球への隕石や彗星衝突など）は宇宙空間および地球上において普遍的な現象である。この衝突によって必ず発生する衝撃波は、物体を高温高压状態にする。炭素質隕石や彗星の衝突時には、衝撃波がエネルギー源となって有機物や含水鉱物に作用し、炭素質隕石や彗星の内部を反応場とした様々な反応（衝撃反応）が起こればと考えられる。地球生命が発生する以前から存在していたと考えられる隕石や彗星の有機物の衝撃反応による生成物の知見は地球生命の発生につながる化学進化過程において重要な情報となりうる。芳香族化合物の基本構造であるベンゼンは反応性に富む化学的性質を示すとともに、隕石や星間分子中に、そして、その誘導体は生体内にも存在する。よって、ベンゼンの衝撃反応は研究対象として好適である。一方で、ベンゼンは常温常圧下で液体であるため、高压領域での衝撃反応ののち、周囲からの汚染と損失なしに反応生成物を回収・分析することは非常に困難であった。本発表では、新たに開発した液体用反応容器を用いて行った液体ベンゼンの衝撃反応について報告する。

実験方法

反応容器にベンゼンを封入し、一段式火薬銃で加速した弾丸を衝突させた。弾丸衝突により反応容器に生じた衝撃波はベンゼンに伝播し、ベンゼンを高温高压状態にさせる。弾丸を衝突させた反応容器を回収容器に入れ、ジクロロメタン中に衝撃波を被ったベンゼンを拡散させた。回収容器中の試料をジクロロメタンとともに洗い出して試料溶液を得た。この試料溶液を濾過によって不溶性物質と可溶性物質に分けた後、元素分析計と GCMS で分析した。

結果と考察

本実験では、5 GPa から 27 GPa の圧力範囲における衝撃反応を検討した。出発物質であるベンゼンの残存量は衝撃圧力 22 GPa～24 GPa にかけて急激に減少し、27 GPa ではほとんどベンゼンが検出されなかった。衝撃反応の可溶性生成物としては、30 程度程度の多環式芳香族炭化水素（PAH）を確認した。生成物の収率は、24 GPa まで圧力に伴って増加し、分子量の大きさによってその増加率は異なった。さらに圧力を増すと、収率は急激に低下して 27 GPa では生成物はほとんど検出されなかった。不溶性生成物の収量は衝撃圧力の増加とともに単純に増加し、27 GPa の試料中の濃度が最も高かった。不溶性生成物の H/C（元素比）は、圧力の上昇とともに 1（0 GPa）から 0.25（27 GPa）まで減少した。これらの結果は、ベンゼンが脱水素して、ベンゼン環の重合ならびに炭化を起こしていることを示す。同程度の圧力における静水压下で起こる圧力誘起反応と比較すると、衝撃反応のほうが生成物収量の高いことが確認できた。さらに、衝撃反応生成物にはベンゼン環を骨格としてメチル基がついたものが多く検出されるのも異なる点である。これらの違いは、衝撃反応過程において圧力とともに温度が上昇して、ベンゼン環の壊裂が起これば、生成したメチルラジカルが反応機構の中で重要な役割を果たしていることを示唆する。

Shock reaction of liquid benzene

K. Mimura, T. Nishida (Grad. School Env., Nagoya Univ.)

1C06

プロテノイド共重合体の質量分析計を用いた構造解析

○永沢恵理子、三田肇
(福岡工業大学、生命環境科学)

〔序論〕化学進化のステップとしては、ポリアミノ酸・タンパク質の生成が重要になるが、アミノ酸の縮合反応についてはまだ不明な点が多い。Fox と Harada は、リンゴ酸モノアンモニウム塩 (MAM) を加熱熔融することで、アスパラギン酸の縮重合体の生成を見出し、プロテノイドと名づけた。MAM の加熱熔融時に、他のアミノ酸を添加することで、共重合体が生成することも報告されている。しかし、この共重合体の化学組成は明らかになっていない。

そこで、MAM の加熱熔融系にアミノ酸を添加して生成するアミノ酸共重合体の化学組成を明らかにするために、高速液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC-MS) を用いて質量分析を行った。

〔実験〕MAM は、純水(50℃) に溶解した D,L リンゴ酸に等物質量のアンモニアを加え結晶化させることで得た。MAM に、アミノ酸を MAM と等物質量分加え、ドライヒーターを用いて 180 °C で、20 h 加熱した。加熱生成物であるプロテノイドを粉砕し、N,N-ジメチルホルムアミド水溶液に溶解後、質量分析計 (Thermo, Q Exactive) を用いて分析を行った。共重合アミノ酸にはアラニンとイソバリンを使用した。アラニンは最も豊富な光学異性体である。また、イソバリンは隕石中に豊富なアミノ酸であり、隕石中で光学異性体に偏りが存在し、加熱してもラセミ化しにくい特徴がある。

〔結果と考察〕これまで、加えた共重合アミノ酸は、カルボキシル基が活性化された酸無水物部分に結合することが考えられていた。そうであれば、C 末端のみに共重合アミノ酸が結合することになり、アスパラギン酸 unit の末端に 1~2 個の共重合アミノ酸がついた共重合体だけが生成することになる。しかし、今回は、様々なアスパラギン酸 unit と共重合アミノ酸 unit を組み合わせた共重合体が生成することが確認された。このことから、MAM はこれまで考えられてきた反応基質としての効果よりも、溶媒としての効果が共重合体生成にとって大きいものと考えられる。このことから、今回用いたアラニン、イソバリンだけで多くのアミノ酸が様々な組み合わせで取り込まれた共重合体が生成する可能性が見い出された。これは、多様な機能を有するタンパク質の誕生にとって重要である。

Structural analysis of proteinoid co-oligomers by mass spectroscopy.

*E. Nagasawa, H. Mita (Fukuoka Inst. Technol.)

1C07

メイラード・タイプ反応で生成する微小球状有機物の サイズ・形態・組成分布

○高橋絢子¹、藪田ひかる¹

(¹大阪大学理学研究科宇宙地球科学専攻)

【序論】生命起源に至る初期地球上の化学進化において、分子が形成した微小球が原始細胞の役割を果たしたと考えられている(Weber, 2005)。過去にもプロテノイドミクロスフィア(Harada and Fox, 1958)やコアセルベート(Oparin et al., 1976)など微小球状有機物の形成実験は報告されているが、微小球の形成過程や安定性について調べた報告はほとんどない。本研究では、初期地球に遍在したと考えられるホルムアルデヒドとアンモニアのメイラード・タイプ反応の過程で形成する微小球状有機物が持つ原始細胞としての可能性を探るため、そのサイズ・形態・組成と反応条件との関係性を調べた。

【実験】パラホルムアルデヒド(2M)、グリコールアルデヒド(1M)、アンモニア(0.5M)、水酸化カルシウム(0.2M)の水溶液(2 ml)を、90℃で3～90日間加熱した(Cody et al., 2009)。加熱後の溶液を遠心分離し、生成した黒色固体有機物を走査型電子顕微鏡(SEM)と光学顕微鏡で観察した。また全反射減衰赤外分光分析(ATR-IR)測定を行い、生成物の官能基組成を分析した。

【結果と考察】加熱実験で得られた黒色固体有機物の量は時間と共に増加し、最大収率は13.7%であった。微小球サイズは加熱時間と共に増大し、10日目では5～10 μm、50日目で最大サイズ10～20 μmに達したが、63日目には5～10 μm以下のものが多く生成した(図1)。またその形態は、微小球同士が結合したタイプ、内部に小胞を持つタイプといった多様性を持つことが分かった(図2)。ATR-IR測定の結果、黒色固体有機物の組成は加熱時間によらずほぼ一定で、アルキル炭素と芳香族炭素(π共役系)の両方を有した。以上の結果より、この微小球は両親媒性分子の自己組織化により形成され、成長・分裂といった原始細胞のような挙動を示すことが明らかとなった。

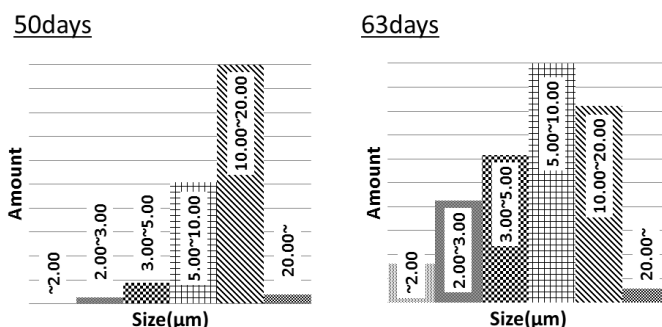


図1. メイラードタイプ反応で得られた微小球状有機物のサイズ分布

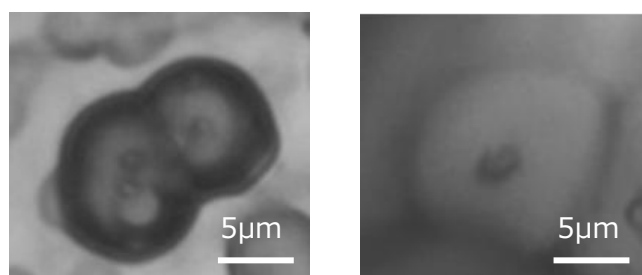


図2. 光学顕微鏡による微小球状有機物の観察画像

Size, shape, functional group distributions of organic vesicles formed by Maillard-type reaction

*A. Takahashi¹, H. Yabuta¹ (¹Earth and Space Science, Osaka Univ.)

1C08

自然科学研究機構 アストロバイオロジーセンター

「実験・観測・計算シナジーによる自然界における生体分子の非対称性起源の解明」プロジェクト

○高橋淳一¹、小林憲正²、田村元秀³、梅村雅之⁴、加藤政博⁵

(¹ 阪大、² 横浜国大、³ 東大／国立天文台、⁴ 筑波大、⁵ 分子研)

自然科学における最大の謎のひとつに、地球上の生命体を構成する分子の非対称性起源の問題がある。アミノ酸に代表される生体分子の多くは、鏡像対称な構造（L体、D体）を取り得るが、地球上の生命体が用いているタンパク質は基本的にLアミノ酸のみから構成されている。このような非対称性の起源に関しては諸説があり、未だ実験的にも理論的にも解明されていない。代表的な発生源機構の説として、分子雲環境中で高分子態有機物が宇宙線や紫外線により生成される際、あるいは、そのようにして生成されたアミノ酸や核酸塩基の前駆体を含む高分子態有機物が隕石などに付着し宇宙空間を輸送される際に、宇宙空間での円偏光紫外線放射やベータ崩壊放射性元素からのスピン偏極電子線放出との相互作用が関与したとする説が提唱されている。

この謎の解明に向けて、自然科学研究機構では、分子科学研究所極端紫外光研究施設において横浜国立大学等と協力し、円偏光紫外線やスピン偏極電子線照射による非対称性発現に関する実験的研究を進めている。一方、国立天文台・東京大学においては、偏光観測により、宇宙空間において円偏光で満たされる広大な領域が存在するとの結果を得ている。また、理論の大学間共同研究により、円偏光二色性の第一原理計算によって、特定の波長帯で様々な生体アミノ酸の円偏光二色性が揃うことが示されている。これら実験・観測と理論の協働により、宇宙における円偏光源や偏極電子線源とそれらの非対称光学的特性の分布を「全天非対称エネルギー源の時間発展マップ」の作製を通じて考察し、生体分子における非対称性起源の根源的解明に迫ることを目指して議論を進めている。

本プロジェクト研究では、これまで独立して研究を進めてきたこれらの研究チーム間の連携を実現し、また、理論化学や生物学など、関連する自然科学研究機構内外の研究者を結集し、宇宙観測、地上実験、理論計算の3つの方向からこの問題に取り組む体制を整え、この分野の世界的な研究拠点を形成することを目指す。また、上記のような幅広い分野の研究者の議論の中に、若手研究者を積極的に取り込むことにより分野の裾野を広げることも目的とする。

The origin of terrestrial bioorganic homochirality relevance to asymmetry of the universe:

Approaches with synergy effects of observations, experiments and computations

*J. Takahashi¹, K. Kobayashi², M. Tamura³, M. Umemura⁴, M. Katoh⁵ (¹Osaka Univ.,

²Yokohama Natl. Univ., ³Univ. of Tokyo / NAOJ, ⁴Univ. of Tsukuba, ⁵UVSOR)

1C09

グリーンランド・イスア表成岩体の変成堆積岩中でのトルマリンの産出：冥王代海洋堆積物中におけるリボース安定化に対する示唆

○三嶋慎平¹、大友陽子²、掛川武¹

(¹ 東北大学理学研究科、² 北海道大学大学院工学研究院)

生命の起源において、RNA がかつて遺伝情報と化学反応の触媒の役割を同時に担っていたという RNA ワールド仮説は広く支持を集めている。RNA の単量体であるリボヌクレオチドの構成物質中で特に前生物的環境での利用性が問題視されているのがリボースである。リボースはその生成過程で多様な糖と炭化水素の混合物となる上、水溶液中で最も不安定な五炭糖であるが、ホウ酸と複合体を作ることによって選択的に安定化することが近年実験的に示されている。しかしそのためには水溶液中にホウ酸が高濃度で存在する環境が必要となる。本研究においては初期地球でホウ酸、および有機物が濃集しうる環境として海洋堆積物を想定し、濃集の痕跡がグリーンランド・イスア表成岩体中のザクロ石-黒雲母片岩に残されていると考えた。この岩質は隣り合った縞状鉄鉱層と平行な堆積構造をもち堆積岩由来の変成岩であることが明らかである。顕生代のザクロ石-黒雲母片岩中ではホウケイ酸塩鉱物であるトルマリンが普遍的に見られ、またイスア表成岩体の別の変成堆積岩には有機物由来のグラファイトが存在するため、ホウ酸と有機物を多く含む堆積物が続成・変成作用を被るとトルマリンとグラファイトが産出することが予想される。よって本研究では初期地球の海洋堆積物において、ホウ酸とリボースなどの有機物が複合体を作り得る環境が存在したことを示すことを目的とし、グリーンランド・イスア表成岩体北西部のザクロ石-黒雲母片岩試料を SEM-EDS と WDS を用いて観察・分析し、レーザーラマン顕微分光装置を用いてトルマリンとグラファイトのラマンスペクトルを測定した。また全岩の主要・微量元素分析を ICP-MS を用いて行った。

SEM-EDS 分析とレーザーラマン分光分析により、試料中でのトルマリンとグラファイトの共存が確認された。さらに WDS 分析により、顕生代の泥質変成岩中のトルマリンよりも鉄を多く含むことが判明した。このことと全岩組成が顕生代の堆積岩よりも鉄に富むこと、全てのトルマリンが自形結晶を示すことから試料中のトルマリンは堆積物の続成・変成作用中に生成したことが示された。ザクロ石と黒雲母の組成とグラファイトのラマンスペクトルにそれぞれ地質温度計を適用すると、どちらもイスア表成岩体の初期太古代における変成温度とほぼ同じ値を示した。以上の結果は海洋堆積物に濃集したホウ酸と、リボースなどの有機物が初期太古代に続成・変成作用を経てトルマリンとグラファイトが形成したことを示し、初期地球においてホウ酸とリボースが複合体を作りうる環境が海洋堆積物中に存在した可能性を示唆する。

Occurrence of tourmaline in metasedimentary rocks of the Isua Supracrustal Belt, Greenland: implications for ribose stabilization in Hadean marine sediments

*S. Mishima¹, Y. Ohtomo², T. Kakegawa¹ (¹Graduate School of Science, Tohoku Univ.,

²Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ.)

西オーストラリア・ノースポール地域の変質玄武岩の四種硫黄同位体比から制約する太古代海底下微生物活動

○青山 慎之介¹、上野 雄一郎^{1,2,3}

(¹東京工業大学、²地球生命研究所、³海洋研究開発機構 プレカンブリアンエコシステムラボラトリー)

硫酸還元は地球史を通じて最も普遍的に起きている微生物代謝の一つである。現世では遍く海底下で微生物硫酸還元が起きている(e.g., D'Hondt et al., 2002)。一方、地球最古の硫酸還元菌の活動記録は約 35 億年前まで遡る(Ueno et al., 2008)。しかし地球史を通じた硫黄同位体分別に着目すると、約 24 億年前の大酸化事変以前の硫酸塩鉱物-硫化鉱物間の硫黄同位体分別の多くは 5‰以内である(Canfield & Raiswell 1999)。Habicht et al. (2002)は培養実験より、このような小さい分別を低海洋硫酸濃度(<200 μM)に求めた。ところが、太古代でも熱水場に関連する岩石、例えば 35 億年前の南アフリカ・バーバートン緑色岩帯の枕状玄武岩は $\delta^{34}\text{S} = -40\text{‰}$ 程度、西オーストラリア・ドレッサー累層の重晶石中の微小黄鉄鉱も $\delta^{34}\text{S} = -25\text{‰}$ 程度と ^{34}S に大きく枯渇している(McLaughlin et al., 2012; Philippot et al., 2007; Shen et al., 2009)。これらの事実は、熱水が硫酸を供給した可能性を示している。これを検証するため、西オーストラリア・ノースポール地域の変質玄武岩の四種硫黄同位体比を測定し、さらに当時の地下生命圏の広がりやを推定することを試みた。同位体測定に際しては新たに開発したマイクロフロリネーション法を用いた。

ほとんどの変質玄武岩中の硫化鉱物の硫黄同位体組成は質量依存($\Delta^{33}\text{S} \approx 0$)及び $\delta^{34}\text{S}$ が 0‰ ~ -25‰の範囲でバラつきを示す一方で、いくつかの変質玄武岩中の硫化鉱物は非質量依存($\Delta^{33}\text{S} \neq 0$)を示し、その同位体組成は玄武岩に貫入している熱水脈中の硫化鉱物と酷似していた。変質玄武岩から抽出できた硫酸塩鉱物の同位体組成は質量依存かつ $\delta^{34}\text{S} = +15\text{‰}$ であった。この値は重晶石の同位体組成と、熱水脈中の硫化鉱物の同位体組成から予測される大気由来硫酸の同位体組成の不一致を説明できる整合的な値である。観測した硫化鉱物同位体組成バリエーションを説明するため、基質の硫酸から生成する硫化物の同位体組成をモデル化した。その結果、①95%の熱水由来質量依存硫酸に 5%だけ大気由来の非質量依存硫酸を混ぜた硫酸を還元すると観測した同位体比を説明できること、② $\Delta^{33}\text{S}$ の僅かなバリエーションは熱化学的というよりもむしろ微生物的なプロセスで硫酸還元がなされたこと、がわかった。これらの結果は熱水が硫酸を供給したことを強く支持している。また、地質図より復元した当時の海底下深度を元にとると、太古代の海底下 1000 m まで微生物活動があったこととなる。

Microbial sulfate reduction below Archean seafloor constrained by quadruple sulfur isotopes analysis of ca. 3.5 Ga basalts from Pilbara Craton, Western Australia

*S. Aoyama¹, Y. Ueno^{1,2,3} (¹Tokyo Institute of Technology, ²Earth and Life Science Institute, ³Precambrian Ecosystem Laboratory, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology)

原生代前期全球凍結時の大気 CO₂ 分圧

○渋谷岳造¹、上野雄一郎^{2,5}、小宮剛³、西澤学²、北島宏輝⁴、山本伸次³、齋藤拓也⁵、松井洋平¹、川口慎介¹、高井研^{1,5}、吉田尚弘^{2,5}、丸山茂徳⁵、ラッセルマイケル⁶

(¹ 海洋研究開発機構、² 東京工業大学、³ 東京大学、⁴ ウィスコンシン大学、⁵ 地球生命研究所、⁶ ジェット推進研究所)

太陽進化モデルを考慮すると、20 億年前以前では太陽輝度が現在よりも低いため、大気中温室効果ガスが現在と同じ場合には地球が凍結してしまうと予測されるが、地質記録は 38 億年前から液体の海洋が存在していたことを示している (暗い太陽のパラドクス; Sagan and Mullen, 1972)。この暗い太陽を補償するものとして高濃度温室効果ガスなどが考えられているが (Kasting, 1993; Ohmoto et al., 2004; Rosing et al., 2010)、地質記録に基づく推定値が少なく未だ決着がついていない。そこで我々は、海洋底玄武岩の熱水変質作用および熱水性沈殿物である石英中の流体包有物から温室効果ガスとして有力な候補の一つである CO₂ の濃度変動を明らかにしようと試みている。本発表では、一連の研究プロジェクトの一例として 22 億年前の全球凍結時の大気 CO₂ 分圧の推定について報告する。

原生代前期全球凍結の原因については、火山活動が停止したことによる大気 CO₂ 分圧の減少 (Condie et al., 2009) や大酸化イベントによるメタン温室効果の崩壊 (Kopp et al., 2005) など様々な説が提唱されている。しかしながら、地質記録に基づく大気 CO₂ 分圧の推定からは、CO₂ がそれ自体で地球を温暖に保つために不十分だったのかが明らかになっていない。そこで、本研究では南アフリカ、トランスバール超層群のオンゲレック累層 (全球凍結時に海水中に噴出した玄武岩質安山岩) の地質調査・試料採取を行い、海洋底玄武岩の空隙を埋める熱水性石英に含まれている流体包有物の分析を行った。真空中で石英を破碎し、抽出した流体の CO₂ 濃度及び安定炭素同位体比を測定した。さらに、石英試料中の初生的流体包有物/二次的流体包有物の量比などの検討を行った結果、初生的流体包有物の CO₂ 濃度は 5.5 mmol/kg 以下であることが明らかになった。また、この海水 CO₂ 濃度の上限値から大気 CO₂ 分圧は 8.6×10^{-3} bar 以下と見積もることが出来た。この大気 CO₂ 分圧の上限値は現在の約 21 倍であり、海水温を氷点温度以上に維持するのに必要な CO₂ 分圧 (現在の約 50 倍以上) よりも低い。したがって、原生代前期全球凍結時の大気 CO₂ 分圧は CO₂ の温室効果だけで地球を温暖に保つには不十分であったことが地質記録から初めて明らかになった。

Atmospheric CO₂ levels during the Paleoproterozoic global glaciation

*T. Shibuya¹, Y. Ueno^{2,5}, T. Komiya³, M. Nishizawa¹, K. Kitajima⁴, S. Yamamoto³, T. Saito⁵, Y. Matsui¹, S. Kawagucci¹, K. Takai^{1,5}, N. Yoshida^{2,5}, S. Maruyama⁵ and M. Russell⁶ (¹JAMSTEC, ²TiTech, ³Univ. Tokyo, ⁴Univ. Wisconsin-Madison, ⁵ELSI, ⁶JPL)

1C12

22 億年前 Ongeluk 累層中に産する熱水性石英を用いた 当時の海水組成の復元

○齋藤拓也¹、渋谷岳造²、澤木佑介³、小宮剛⁴、丸山茂徳¹

(¹東京工業大学地球生命研究所、²海洋研究開発機構、³東京工業大学地球惑星科学専攻、⁴東京大学総合文化研究科)

海洋化学組成の経年変化を理解することは、生物の出現や進化を理解する上で非常に重要である。例えば、現在の水棲の後生動物は 2SU (1SU: 現在の海水塩化物イオン濃度) を超えるような高塩化物イオン濃度の環境下において棲息することはできない。現在の大陸地殻表層に岩塩や塩水として固定されている塩化物イオンの総量は、少なくとも海洋と同程度であり、これら塩化物の 90%以上は顕生代の期間に固定されたことが報告されている (Knauth, 1998 など)。このことは、陸地が少なかった太古代において、海水の塩化物イオン濃度が、少なくとも現在の二倍程度はあったことを示している。近年、太古代～原生代の海水組成を、玄武岩に伴う熱水性石英中流体包有物を用いた分析によって推定する試みがなされてきた (de Ronde et al., 1997 など)。しかしながら、これらの先行研究では、岩石学的記載が不足しており熱水性石英が海底熱水系起源ではない可能性が十分にある。そこで、本研究では、詳細な地質調査と岩石学的記載を行い、熱水性石英試料中の流体包有物から海水塩化物イオン濃度に推定を試みた。

本研究で用いた熱水性石英試料は、玄武岩から空隙の中心に向かい成長縞を伴って成長し、初生的な形状を持つ空隙を充填して産している。これらの産状は、本研究で用いた石英試料が、玄武岩の噴出直後に晶出したことを示唆している。そのため、この石英中流体包有物に、玄武岩噴出当時の海水組成が保存されている事が期待できる。本研究では、さらに鏡下において、熱水性石英を詳細に記載し、初生的、二次的、その他の 3 つに分類し、加熱冷却実験と PIXE 分析を行い、塩化物イオン濃度を見積もり、また、形成時期を確認するために流体包有物の Ar-Ar 年代測定を行った。本研究では、22 億年前の南アフリカ Ongeluk 累層の熱水性石英を用いて加熱冷却実験、PIXE 分析、Ar-Ar 年代測定を行い、22 億年当時の海水塩化物イオン濃度を推定した。また、これまでに、32 億年前、26 億年前、6 億年前の試料に対して加熱冷却実験を行い、これらの時代の海水塩化物イオン濃度を推定した。

測定の結果から推定された太古代～原生代の海水塩化物イオン濃度は 2SU 以上の高い濃度となり、一方、6 億年前の海水塩化物イオン濃度はおよそ 2SU と比較的低い値となった。この海洋塩化物イオン濃度の変化は、6 億年前に後生動物の生息に適した海洋環境が達成されたことにより、後生動物が出現したことを示唆する。

今回の講演では 22 億年前の試料を用い、海水組成を推定した事例を中心に紹介する。

Estimation of the seawater salinity from fluid inclusion analysis used by hydrothermal quartz precipitated with hydrothermal altered basalt

*T. Saito¹, T. Shibuya², Y. Sawaki³, T. Komiya⁴, S. Maruyama¹ (¹ELSI, ²JAMSTEC ³TITech, ⁴Tokyo Univ.)

シアノバクテリアプロモーター配列に記録された地球大気酸素濃度上昇イベント

○原田真理子¹、古川龍太郎²、横堀伸一²、田近英一¹、山岸明彦²(¹ 東京大学、² 東京薬科大学)

地球大気中の酸素濃度は、原生代の初期（約 21 億年前）と末期（約 6 億年前）にそれぞれ急上昇したことが地質学的・地球化学的記録から知られている。このような酸素濃度変動は、生命の代謝系の進化に重大な影響を与えた可能性がある。本研究では、原生代の海洋表層に生息していたと考えられるシアノバクテリアに着目し、その酸素代謝に関わる酵素の発現量の変化を推定することによって、過去の環境中における酸素濃度変化に関する情報を得ることを試みた。

タンパク質の遺伝子発現量は、そのプロモーター配列（タンパク質をコードする遺伝子領域の上流に存在するプロモーター領域の遺伝子配列）に大きく影響される。本研究ではまず、(1) 酸素濃度に関わらず大量発現していると予想される遺伝子（rRNA）、および、(2) 酸素濃度に応じて発現量が変化すると予想されるタンパク質[RubisCO (ribulose 1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase)および SOD (Superoxide dismutase)]の両者について、現存のシアノバクテリアのプロモーター配列を収集した。そして、これら(1)、(2)の過去のプロモーター配列(祖先型プロモーター配列)を分子系統解析により推定し、両者を比較した。

研究の結果、rRNA のプロモーター配列はほぼすべての系統群において良く保存されていた。このことは、シアノバクテリア出現以降、rRNA が継続的に大量発現していたことを示唆する。一方、RubisCO および SOD のプロモーター配列は、約 21 億年前に分岐した系統群においてよく保存されていることがわかった。この分岐における RubisCO および SOD の祖先型プロモーター配列を推定したところ、rRNA のプロモーター配列と良い相同性をもつことがわかった。このことから、RubisCO および SOD は約 21 億年前に大量発現するようになったと考えられる。加えて、RubisCO のプロモーター配列は 6 億年前の分岐においても良く保存されていることから、6 億年前にも RubisCO が大量発現するようになった可能性がある。以上の結果からは、シアノバクテリア RubisCO および SOD は、原生代の初期および末期に生じた酸素濃度上昇イベントに適応して大量発現するようになったことが示唆される。本研究の結果は、タンパク質の祖先型プロモーター配列推定が、過去の地球環境化学変動を読み解く手法のひとつとなりうることを示している。

Rise of oxygen inferred from cyanobacterial promoter gene

*M. Harada¹, R. Furukawa², S. Yokobori², E. Tajika¹, A. Yamagishi² (¹The University of Tokyo,²Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

1C14

(Keynote)

三波川変成帯・高圧変成岩中に捕獲された沈み込み帯深部流体の B-Li-Cl 相対組成

○吉田健太^{1,2}、平島崇男¹、大沢信二¹、小林記之³、三島壮智¹、千眼喜照¹

(¹ 京都大学、² 大阪市立大学、³ 名古屋学院大学)

沈み込み帯に存在している水流体は、地震発生や島弧マグマ形成、物質循環などの諸過程において重要な物質の一つと見なされている(例えば Bebout, 2007). 本研究では沈み込み帯由来の高圧型変成岩と石英脈、およびそこに捕獲された流体包有物の組織観察とマイクロサーモメトリー及び粉碎抽出により、沈み込み帯深部流体の化学組成を検討した. 試料は西南日本四国・和歌山地域の三波川変成帯において緑泥石帯 (300 °C・0.5 GPa 程度) からエクロジャイト岩体 (550–650 °C・1.5–2.5 GPa 程度) で採取した. 採取した石英脈はその組織から、完晶質な類型 (polygonal: P-type), 変形の卓越する類型 (deformed: D-type) に分類することが出来た. P-type の石英脈は高温・低差応力下での組織形成によるものと考えられ、組織形成後の大規模な変形を免れている. その為、P-type の脈に捕獲されている流体包有物は変成ピーク時以前或いはピーク時から岩体上昇の比較的早期 (高温期) に捕獲されたものであると考えられる. 一方で、D-type の組織は低温 (<400 °C)・高差応力下で形成されたものと考えられ、これらに伴われる流体包有物は岩体上昇の後期にあった大規模な変形とそれに伴う浅部流体の浸潤により捕獲されたものと考えられる. P-type の脈は Na-Cl を主成分とする比較的塩濃度の高い水溶液包有物 (5–10 mass%_{NaCleq}) を伴う一方、D-type の脈中の包有物は希薄な水溶液 (<5 mass%_{NaCleq}) であり、陰イオンとして HCO₃ が卓越する傾向がある. これらの流体包有物の B-Li-Cl 組成に注目したところ、全ての試料に関して、海水と比較して (B+Li)/Cl の比が高いことがわかった. その組成範囲は、スラブ流体起源と考えられている「有馬型熱水」のものと似通っている. また、得られた流体組成に基づいて、沈み込み帯でのホウ素・リチウムの循環について検討を行った. 先行研究(例えば Marschall et al., 2009; Bebout et al., 2013)から、変質 MORB や堆積物により沈み込み帯に持ち込まれるホウ素・リチウムは、岩石中で概ね 100–1000 µg/g の濃度であると考えられる. 一方で本研究で P-type 脈に含まれる高塩濃度の流体包有物から見積もった深部流体の Li と B 濃度はそれぞれ 280–350 µg/g と 250–1000 µg/g 程度となった. これらの濃度と沈み込む岩石からの脱水量に基づきマスバランス計算を行ったところ、沈み込み過程での B や Li に富む流体の放出は全岩濃度に対しては 3–30% 程度の損失を及ぼすに過ぎないという結果が得られた. また、この B や Li に富む流体が地殻の浅部までその B・Li 量を保持したまま上昇するための条件を、Caciagli et al. (2011) のモデル計算に基づき検討すると流体は岩石と非平衡に上昇する必要がある. これらのことは、地下深部からの流体上昇はチャネリングにより「水みち」のようなものを作っていることを示唆する.

B-Li-Cl relative compositions of deep-origin fluids trapped in high-pressure rocks from the Sanbagawa metamorphic belt.

*K. Yoshida^{1,2}, T. Hirajima¹, S. Ohsawa¹, T. Kobayashi^{1,3}, T. Mishima¹, & Y. Sengen¹ (¹Kyoto Univ., ²Osaka City Univ., ³Nagoya Gakuin Univ.)

有馬温泉水の希土類元素から探る深部流体上昇過程

○中村仁美^{1,2}, 千葉紀奈¹, 常青¹, 中井俊一³, 風早康平⁴, 岩森光^{1,2}

(1 海洋研究開発機構, 2 東京工業大学・地球惑星, 3 東京大学地震研究所, 4 産業技術総合研究所)

非火山地域である有馬温泉には、塩濃度及び酸素-水素同位体比が高く、沈み込むスラブ起源と考えられる温泉と、それらの値が低く、より天水に近いと考えられるにも関わらず、炭酸を含むガス成分及び³He/⁴He 同位体比が高い冷泉とが混在する (Kusuda et al., 2014; Nakamura et al., 2014). しかし、それらの起源と関係性については未解明な点が多い. 本研究では、深部起源と考えられている有馬型塩水 (～6 wt.%塩濃度) を含む8つの泉源 (金泉・炭酸泉・銀泉・極楽・御所・稲荷金泉・天神・うわなり) における希土類元素(REEs), 特にランタノイド系列の組成を決定し、それらの上昇過程と起源・関係性について制約することを試みた. その結果, 約1キロ弱四方の狭い有馬温泉域に、4つの異なる REE パターンを見いだし、下記の通り、2つの REE 起源物質と2つの帯水層の関与により説明できることが分かった (Nakamura et al., under review).

火山岩から推定される深部起源塩水の REE 組成と重元素同位体比に基づく、起源物質のひとつは、この地域下に沈み込むフィリピン海プレートに由来するスラブ起源流体と考えられる. 金泉では、ほぼ周辺の岩石と接触せずに上昇していると考えられる、前弧域のスラブ起源流体に極似した REE 組成が検出されている (Nakamura et al., 2014). 一方、金泉、炭酸泉、銀泉を除く5泉源に共通する「下に凸の REE パターン」は、井戸深さ160 m以深に、REEs を共沈する水酸化物の沈殿が生じるような酸化的な条件をもつ帯水層の存在を示唆している (Ohta and Kawabe, 2000). また、5泉源に共通する Eu の強い正異常は、沈殿物生成と、長石などの正異常を持つ周辺岩石との接触という複合的な作用によると考えられる.

下部の帯水層で分離したガス (二酸化炭素やヘリウム) は、50 m以浅にある上部の帯水層に加わり、炭酸泉のような、天水起源ではあるが炭酸に富んだ泉源を作る. 水溶液中の炭酸濃度の上昇は、REEs 溶解度の上昇と、よりフラット (テトラド効果の少ない) 分配係数をもたらす (Ohta and Kawabe, 2000). このため、Eu に負異常をもつ母岩 (六甲花崗岩や珪長質火砕岩, Terakado and Fujitani, 1995) から REEs を溶け込ませることで、炭酸水は REEs に富み、かつ母岩の Eu 負異常を転写すると考えられる. 組成幅が広く、特異な4タイプの REE パターンは、深部流体の上昇過程における流体と地殻間の相互作用について有用な情報をもたらすことが分かった.

Rare earth elements of the Arima spring waters, Southwest Japan: implications for fluid–crust interaction during ascent of deep brine

*H. Nakamura^{1,2}, K. Chiba², Q. Chang¹, S. Nakai³, K. Kazahaya⁴ and H. Iwamori^{1,2} (1JAMSTEC.,

²Tokyo Institute of Technology, ³Univ. of Tokyo, ⁴AIST)

1C16

(Keynote)

火星の水の起源および地殻－マントル相互作用に関する地球化学的研究：水素同位体組成および揮発性元素濃度分析からの制約

○臼井寛裕¹

(¹ 東京工業大学大学院 地球惑星科学専攻)

はじめに

揮発性元素は、惑星集積時およびその後の火成活動による脱ガスを通じて大気組成を変化させ、生命の存在条件と密接な関係を持つ表層環境に大きな影響を及ぼすことが知られている。本研究では、太陽系内および惑星表層圏で大きな同位体変動を持ち、水の起源や進化を調べる上で優れた化学的トレーサーである水素同位体に着目した。水素同位体システムティクスを、地球化学的特徴の異なる複数の火星隕石に適用することで、（１）火星の水の起源、（２）火星マントルの含水量、および（３）火星玄武岩マグマの地殻同化作用を明らかにした。

隕石試料および分析手法

本研究では、液相濃集元素濃度および Sr・Nd 同位体組成の違いから異なるマグマソースを起源としていいると考えられる、２つのカンラン石玄武岩質火星隕石を用いた：Y-980459 ($\epsilon\text{Nd} = +37$), LAR 06319 ($\epsilon\text{Nd} = -7.2$)。二次イオン質量分析計 (SIMS, Cameca ims-6f, カーネギー研究所) を用い、これらの試料に含まれるカンラン石メルト包有物の水素同位体組成および揮発性元素濃度 (H, C, F, Cl, S) を測定した。カンラン石メルト包有物は地殻内部に位置する親マグマの化学情報を保持していると予想される。

水素同位体は、二次的変質や分析時の汚染の影響を受けやすいことが知られている。本研究では、代表的な汚染源となる石油化学系樹脂の代わりに、インジウムを用いて SIMS 研磨片を作成した。約 150°C に加熱した液体インジウム中に隕石試料を包埋後、真空デシケーター内で冷却・固化した。インジウムに包埋した試料はアイソメットで切断後、アルミナを用いて研磨した。SIMS 分析は Hauri et al. (2002, 2006) に従った。隕石試料中のカンラン石の水素濃度を測定し、ブランク値 (<0.3 ppm) として用いた。

火星の水の起源

地球化学的に枯渇したマントルの部分熔融液を反映していると考えられる Y-980459 隕石に含まれるカンラン石メルト包有物からコンドライト的な水素同位体比 ($\text{D}/\text{H} = <1.3 \times \text{SMOW}$) を得た。火星マントルが約 4.5 Ga に分離・形成されていること、および火星ではプレートテクトニクスによる表層物質の内部再循環の影響が小さいことを考慮すると、このコンドライト的な値は集積時に火星マントルに取り込まれた初生水の水素同位体比を反映していると考えられる。本研究結果は、地球と火星の水がお互いに似通った太陽系天体を起源とすること、またその天体は彗星ではなく炭素質コンドライト

母天体のような小惑星であることを示唆している (Usui et al. 2012)。

火星マンツルの含水量

カンラン石メルト包有物中の含水量 (140-250 ppm) は、硫黄やハロゲン元素 (F, Cl) に加え、液相濃集かつ親石性元素である Na や K の濃度と正の相関を示す。一方、噴出後に地表近くで形成された石基ガラスは、このような正の相関は認められず、また著しく低い含水量 (17-60 ppm) を示した (Usui et al. 2015)。カンラン石メルト包有物に認められる正の相関は、メルト包有物が化学的に閉鎖系を保っていたことを示している。岩石学的な記載 (Usui et al. 2008) に基づき結晶分化程度を推定し、Y-980459 隕石の初生メルト中の含水量 (75-116 ppm) を得た。次に、マンツル構成鉱物に対する水素の分配係数 (0.001-0.01) およびバッチ溶融を仮定した際の部分溶融度 (0.2-0.4) から、Y-980459 隕石のソースマンツルの含水量 (15-47 ppm) を得た。この結果は、Y-980459 隕石のソースマンツルが地球 MORB ソースマンツルと比較し著しく低い含水量を保持していることを示している。しかし、Y-980459 隕石が地球化学的に枯渇したマンツルを起源とすることを考慮すると、典型的な火星マンツルが“ドライ”である必然性はなく、地球化学的に異なる他の火星隕石を用いた包括的な検討が望まれる。

地殻同化作用の証拠

地球化学的に富んだ特徴を持つ LAR 06319 隕石に含まれるカンラン石メルト包有物からは、火星大気と同様の高い水素同位体比 ($D/H = 6.1 \times \text{SMOW}$) を得た。火星大気的な高い水素同位体比はキュリオシティ探査車によって火星土壌からも検出されており、火星地殻 (の一部) は火星大気と同位体交換を行っている表層水成分を取り込んでいると考えられている。マグマ溜り内でカンラン石に捕獲された LAR 06319 隕石中のメルト包有物が火星表層成分を保持していることは、LAR 06319 隕石の親マグマがマグマ溜り内で地殻同化作用を受けていることを示している。地殻同化作用では、水素同位体だけでなく、液相濃集元素濃度や Sr・Nd・Pb 同位体組成にも影響を与えることが知られている。火山岩を用いて火星マンツルの地球化学的特徴を正確に理解するためには、地球の火山岩岩石学で行われているのと同様に、地殻同化作用の影響を定量的に検討する必要がある。

References: Hauri et al. (2002) *Chem. Geol.*, **183**, 99-114. Hauri et al. (2006) *Chem. Geol.*, **235**, 352-365. Usui et al. (2008), *GCA*, **72**, 1711-1730. Usui et al. (2012) *EPSL*, **357-358**, 119-129. Usui et al. (2015) *EPSL*, **410**, 140-151.

Origin of water and mantle–crust interactions on Mars inferred from hydrogen isotopes and volatile element abundances in primitive shergottites

*T. Usui¹ (¹Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology)

NanoSIMS による火山ガラス中の揮発性物質量の分析法—
標準試料の作成、値付けを含めた開発○清水健二¹、伊藤元雄¹、浜田盛久¹、高橋栄一²(¹ 海洋研究開発機構、² 東京工業大学)

地球内部の水を初めとする揮発性物質は、数十～数百 ppm の微量でも岩石の粘性、密度、融点、酸素分圧に大きな影響を与え、地球内部の物質・熱循環に重要な役割を担っている。マンツルの揮発性物質量は一般的に地球化学的にはその融解物である火山岩から求めるが、揮発性であるが故に脱ガスなど 2 次的な影響が大きく、研究対象試料と分析方法は限られる。特にマグマがマグマ溜まりなどの圧力下で結晶化したときに取り込まれる脱ガスを免れたメルト包有物は一般的に極微小なので、二次イオン質量分析計 (SIMS) による分析が必須である。しかしながら、SIMS を用いた固体地球試料揮発性物質分析 (H_2O , CO_2 , F, Cl, S) はごく少数の研究機関に限られる。その大きな要因は十分な精度と組成範囲を持つ SIMS 用揮発性物質標準試料の欠如である。

本研究ではまず、試薬を用いて玄武岩組成に調合し、常圧雰囲気炉にて揮発性物質がない玄武岩ガラスを作成した。この玄武岩ガラスを粉末化し揮発性物質を加え、約 500mg の含揮発性物質玄武岩粉末を白金カプセルに封緘し、ピストンシリンダー (1 インチ径) にて 1GPa, 1400–1450 °C で 30 分間加熱して、標準ガラス物質を作成した。これらのガラス試料の H_2O , CO_2 量をフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)、F, Cl, S 量を加水熱分解-イオンクロマトグラフ法 (Shimizu et al., *Geochemical Journal*, 2015) を用いて分析した。試料それぞれの揮発性物質は H_2O : 0.02 - 3.3 wt%, CO_2 : 0 - 4,400ppm, F: 8 - 2,950ppm, Cl: 12 - 2,800ppm, S: 0.8 - 590 ppm の組成範囲にあり、深海底で採取された中央海嶺玄武岩のガラス試料を標準試料として加えると、S は 1,400ppm までは拡張され、固体地球試料の揮発性物質量の大部分をカバーできる。NanoSIMS によるイメージングと局所分析 (5–10 $\mu\text{m}\phi$) を行うことで、標準物質中の揮発性元素の均質分布を確認した。しかしながら、作成した揮発性物質最大量のガラスでは S と C に関して非常に不均質な分布を示していた。

上記の標準ガラスとリン濃度として USGS の標準ガラスの ^{12}C , ^{16}OH , ^{19}F , ^{30}Si , ^{31}P , ^{32}S , ^{35}Cl を 7 つの検出器で同時に測定し、検量線を引くと、 CO_2 以外は原点付近を通る R^2 の非常に良い直線が得られた。今後は CO_2 のより良い標準物質の確保や値付け、NanoSIMS による分析法を改善し、火山ガラス試料数ミクロン領域での H_2O , CO_2 , F, Cl, S, P 量の同時分析法の確立を目指す。

Analytical method of volatile contents in volcanic glasses using NanoSIMS

*K. Shimizu¹, M. Ito¹, M. Hamada¹, E. Takanashi² (¹JAMSTEC, ²Tokyo Inst. Tech.)