

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03741

研究課題名(和文) 雲母から読む原始海洋のアンモニア：濃度と窒素同位体比の復元

研究課題名(英文) Concentration and isotope ratio of ammonia in ancient oceans

研究代表者

西澤 学 (NISHIZAWA, Manabu)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・深海・地殻内生物圏研究分野・研究員

研究者番号：60447539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,130,000円

研究成果の概要(和文)：アンモニアは細胞を作るための主要な材料物質であるが、生命が誕生した時代の海にアンモニアがどれだけあったかは謎のままであった。そこで本研究は地球初期の岩石・鉱物から30億年以前の海のアンモニア濃度を推定することを目的とした。研究期間中に30億年以前の海洋地殻から対象鉱物を分離・濃縮する方法や鉱物中の少量のアンモニアの濃度や窒素同位体比を実測する方法を開発し、対象試料にアンモニアが保存されていることを確認した。さらに岩石・鉱物へのアンモニアの取り込み実験を行い、海洋地殻が古海洋のアンモニアの情報を保持する優れた媒体であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Though ammonia is a key reactant for the synthesis of cellular materials, ammonia concentrations in the early oceans are largely unknown. The purpose of this study is to reconstruct ammonia concentrations in the early oceans from that in minerals in Archean oceanic crusts. We have newly developed the methodologies for separation of tiny minerals from archean basalts and for quantification of concentrations and isotope ratios of ammonium in separated minerals at the nanomole level. We find that the separated minerals preserve ammonium in seawater origin. Experiments for water-rock interaction in the presence of ammonium also support that oceanic crusts preserve ammonium in seawater origin.

研究分野：地球化学

キーワード：アンモニア 濃度 窒素同位体比 古海洋

1. 研究開始当初の背景

地球初期の海洋の生物量やその支配要因の解明は、還元的であった大気海洋が光合成生物の酸素生成でどのように酸化されていたのかを理解するための前提条件である。窒素は細胞の主要構成元素であり、タンパク質や核酸の生合成において窒素源として利用されるアンモニア (NH_3) は初期海洋の生物量を制限した可能性の高い栄養塩である。しかし、アンモニアを大気窒素分子 (N_2) から作る主要な反応は微生物の窒素固定と放電の二つしかない。このうち微生物の窒素固定は25億年以降に誕生したとする解釈がある。また太古代の弱酸化型大気では放電によるアンモニアの生成率が低いことが実験から示された。これらの根拠から太古代の海洋はアンモニアに極めて乏しかったと考えられてきた。

この考えは近年の地質証拠から再考が迫られている。微生物による窒素固定代謝は35億年前にはすでに誕生していたことや、アンモニアの放電合成に有利な還元型大気 (CH_4+N_2 大気) が太古代には数億年の間隔で出現していたことが、強く示唆されたためである。先行研究ではこうしたプロセスで海洋にどれくらいの量のアンモニアが供給されたかを見積もることが難しいため、太古代の海洋のアンモニア濃度は決定できない。このため、初期海洋のアンモニアの濃度はこれまで不明とされてきた。

研究代表者らはこれまで太古代の海洋地殻の熱水変質作用を研究した結果、玄武岩中に含まれる白雲母を使えば、太古代の海洋のアンモニア濃度を復元できると考えた。白雲母は結晶格子内に高濃度のアンモニアを固定できる鉱物で、堆積岩・火成岩・変成岩に普遍的に含まれている。このうち、中央海嶺やリフト帯での熱水変質作用で玄武岩中に晶出する白雲母には、有機物の影響のない海水中のアンモニアのみが固定されることに着目した。

2. 研究の目的

本研究は地球初期の海底熱水変質作用でできた白雲母から古海洋のアンモニア濃度を直接復元することを目的とした。アンモニアの窒素同位体比を測定する手法を同時に開発し、実測データを得ることで、古海洋のアンモニアの起源を推定する方法論の構築も目的とした。

3. 研究の方法

(1)【試料の選定】

太古代の海底熱水変質作用を記録した2つの地質帯から採取された玄武岩について、岩石組織の肉眼観察、顕微鏡観察ならびに XRD 解析を行うとともに、分離鉱物のカリウム-アルゴン年代測定を行い、窒素分析のための試料を選定した。

35億年前の中央海嶺、ドレッサー壘層(西オーストラリア、ノースポール地域)

32億年前の中央海嶺、リーガル壘層(西オーストラリア、クリーパービル地域)

これらの地質帯の変成度は太古代の他の地質帯に比べて低く、海底熱水変質でできた鉱物がよく保存されていることが研究分担者らの先行研究により判明しているため、研究対象として選定した。また2つの地質帯の試料を分析することで、太古代における海水アンモニア濃度の変遷の復元を目指した。

カリウム-アルゴン年代は、酸溶解した試料の蛍光分光法によるカリウムの定量と、真空中で加熱溶解(1500℃)して鉱物試料から抽出したアルゴン同位体核種の存在比の精密測定を別個に行い、二つの結果を年代算出式に代入することで求めた。

(2)【岩石・鉱物試料のアンモニア濃度の定量と窒素同位体比の分析法の確立】

白雲母の結晶格子や海洋地殻に固定された ppm オーダーのアンモニアの濃度と窒素同位体比をハイスループットで測定する微量窒素分析法を確立し、(1)で選定した試料を測定した。

(3)【実験に基づく白雲母-海水間のアンモニアの分配係数と窒素同位体分別係数の決定】

海洋底熱水変成作用に相当する温度圧力組成条件で白雲母の水熱合成実験法を開発し、白雲母と熱水間のアンモニアの分配係数と窒素同位体分別値の決定を目的とした。(2)と(3)の結果を合わせて、太古代の熱水(=海水)のアンモニアの濃度と窒素同位体比を復元することを目的とした。

4. 研究成果

(1)ドレッサー壘層およびリーガル壘層の玄武岩は石英、長石、方解石、緑泥石、白雲母など鉱物からなり(図1)、二酸化炭素に富む太古代の海底熱水変質作用の特徴を持つことを確認した。薄片の顕微鏡観察から、白雲母を比較的多く含む岩石試料を17試料選別し、鉱物分離を行った。玄武岩中では白雲母はサイズ10 μm 以下の細粒結晶として存在するものが多かった。このため、花崗岩に含まれる雲母の粗粒結晶の分離するための常用法を改良し、遠心分離や塩酸処理による緑泥石の選択的な分解の条件を検討し、白雲母を濃縮する細粒画分の回収法を開発した。この手法を使うことで、1キログラムの全岩試料から0.2グラム程度の白雲母の濃縮画分を回収した。濃縮画分のカリウムの濃度は0.5-5wt%であり、画分中の白雲母の含有率は5-50%であると見積もられた。カリウム-アルゴン年代測定の結果、大部分の試料は太古代の熱水変質作用で形成したことを確認した。

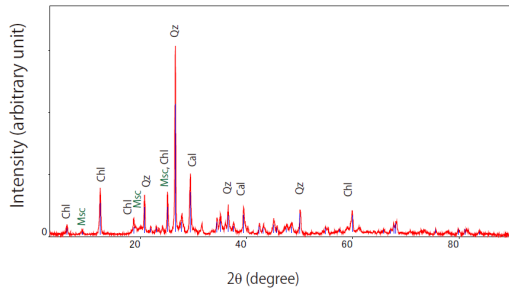


図 1、リーガル層の玄武岩試料の代表的な XRD パターン。Qz：石英、Msc：白雲母、Chl：緑泥石、Cal：方解石

(2) 試料から抽出されるナノモル量のアンモニアを分析するため、連続フロー型同位体比質量分析計 (Finnigan 社製、DELTAplus Advantage) を用いた微量窒素分析法を確立した。具体的には、 10^{-5} torr の真空度を達成するステンレス製の高真空ラインを作成した (図 2)。このラインを用いて、真空下での試料の硝子管への封入、燃焼によって抽出したアンモニア由来の窒素分子の分離と精製、オンラインで質量分析計への導入を行うことで、約 3 ナノモルの窒素分子の同位体比が誤差 0.2‰ で測定可能になった。

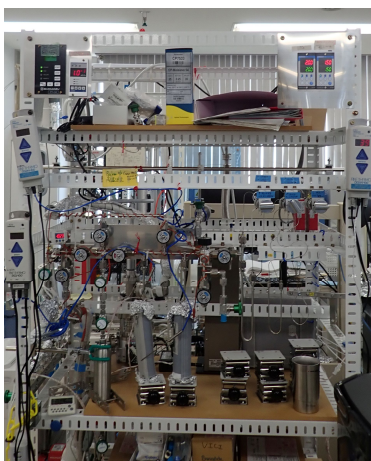
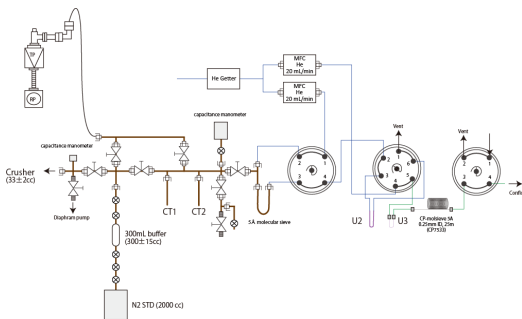


図 2、岩石中に固定された微量の窒素を同位体分析するために開発した高真空試料精製・導入ライン (上図は模式図、下図は実写真)

元素分析計を用いた従来の EA-IRMS 法を使った場合、同等の精度で同位体比を測定するためには 1 マイクロモル以上の窒素分子が必要であるため、本課題で確立した手法は岩石や鉱物に保存された微量の窒素の同位体比をトレーサーとした大気水圏から固体地球圏への窒素動態を調べるための新しいツールとなることが期待される。また試料の分析に要する時間は抽出ガスの精製と導入を含めて、50 分/試料であるため、1 日で 8 試料の分析ができるようになった。この手法を用いて (1) で準備した雲母濃縮画分の分析を行い、窒素を検出した。これは太古代の海水にアンモニアが溶存したことを地層記録から直接示す成果として重要である。また試料の窒素同位体比が精度よく測定できるようになったため、太古代の海水のアンモニアの起源を地層記録から直接推定する方法論の枠組みが本研究で作られた。

(3) 海洋研究開発機構で運用されているバッチ型熱水実験装置を使い、アンモニアを分析するための熱水実験法を開発し、国際誌で公表した。太古代海洋地殻の観測ならびに熱力学計算から、白雲母が晶出する温度圧力範囲を 200 ~ 350 、300 気圧と推定した。Si-Al-K 系において 200 、300 気圧の条件で水熱合成実験を行った。三か月にわたる実験の結果、水溶液中のアンモニア濃度は減少し、固体試料へのアンモニアの固定が示唆された (図 3)。一方で、白雲母の生成は XRD 法では検出できなかった。その原因として、白雲母の生成量は XRD 法による検出限界の 5% 以下である可能性が高い。

次に、350 、500 気圧の条件で太古代の海洋地殻の熱水変質の再現できる手法を開発し、アンモニア固定実験を行った。水溶液中のアンモニア濃度の減少から、海洋地殻へのアンモニアの固定が示唆された。一方で、白雲母の生成は XRD 法では検出できなかった。以上の結果は、海洋地殻が海水のアンモニアの情報を保持した地質アーカイブとなることを実験から示した点で重要である。

本研究では白雲母と熱水間のアンモニアの分配率の決定に至らなかったが、今後さらに条件検討をかさね、雲母の定量的な合成や微小領域分析を行うことで決定できると思われる。玄武岩試料のアンモニアのデータは (2) ですすでに得ているため、今後分配係数が実測できれば、地球初期の海洋のアンモニア濃度と窒素同位体比の変遷が復元できる。その結果、初期生命のバイオマスやそれを支えたアンモニアの起源の変遷過程の理解が大きく進むと期待される。

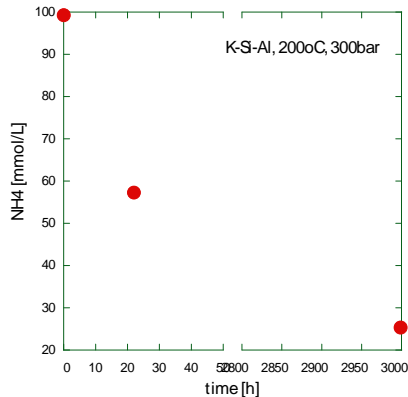


図3、200、300気圧における水熱合成実験での液相アンモニア濃度の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Aoyama, S., Nishizawa, M., Miyazaki, J., Shibuya, T., Ueno, Y. and Takai, K. (2018) Recycled Archean sulfur in the mantle wedge of the Mariana Forearc and microbial sulfate reduction within an extremely alkaline serpentine seamount. Earth and Planetary Science Letters. 491, 109-120. Doi:10.1016/j.epsl.2018.03.002, 査読あり。
2. Nishizawa, M., Saitoh, M., Matsui, Y., Usui, Y. and Shibuya, T. (2017) Removal of organic contaminants from iron sulfides as a pretreatment for mineral-mediated chemical synthesis under prebiotic hydrothermal conditions. Geochemical Journal. 51, 495-505. Doi: 10.2343/geochemj.2.0481. 査読あり。
3. Ueda, H., Shibuya, T., Sawaki, Y., Saitoh, M., Takai, K. and Maruyama, S. (2016) Reactions between komatiite and CO₂-rich seawater at 250 and 350 °C, 500 bars: implications for hydrogen generation in the Hadean seafloor hydrothermal system. Progress in Earth and Planetary Science 3. Doi: 10.1186/s40645-015-0076-z. 査読あり。

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 齋藤誠史、黒澤耕介、臼井洋一、奥村知世、尾上哲治、佐藤峰南、石田湧也、渋谷岳造、西澤学、松井洋平、澤木佑介、佐藤友彦、上野雄一郎 (2017) 天体衝突による大気の酸化仮説: 後期太古代の地

質記録による検証、日本地球化学会第64回年会

2. M. Nishizawa (2016) The evolution of Nitrogen Fixation Metabolism, 18th Annual Meeting of the Society of Evolutionary Studies, Tokyo. August 27, 2016

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西澤 学 (NISHIZAWA, Manabu)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・深海・地殻内生物圏研究分野・研究員
研究者番号: 60447539

(2) 研究分担者

渋谷 岳造 (SHIBUYA, Takazo)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・深海・地殻内生物圏研究分野・研究員
研究者番号: 00512906