

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13583

研究課題名(和文) 強酸性亜臨界流体と地殻岩石の反応実験から推定する原始海水組成

研究課題名(英文) Composition of the earliest ocean inferred from experimental reactions between highly acidic subcritical fluid and crustal rocks

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：原始海洋形成プロセスを実験的に再現するために、新たな実験装置の開発及び実験手法の確立を行った。開発した手法を用いて亜臨界原始大気と原始海洋地殻の反応を再現したところ、原始海洋組成は現在のものとは大きく異なり、現在の海水の主要成分であるNa以外の元素に富んでいたことが明らかになった。また、原始地殻がコマチアイトか玄武岩かによって原始海洋組成が大きく異なることもわかった。一方、これまで単純な考察から原始海洋は強酸性であるため生命の誕生には不適切であることが指摘されていたが、本研究から原始海洋のpHは生命の誕生に適切な値であることが示された。

研究成果の概要(英文)：To reproduce the formation process of the primitive ocean on Earth, a new gold-coated hydrothermal reactor and experimental techniques were developed. Using the new experimental methods, reactions between the subcritical atmosphere and the primitive crusts were simulated, which indicates that the composition of the primitive ocean in the early Earth was clearly different from the modern equivalent and that the primitive ocean was enriched in cations other than Na in contrast to the modern seawater. Furthermore, it was also revealed that the composition of the primitive ocean varies depending on the composition of the primitive crust (komatiite or basalt). In addition, it was previously suggested that the primitive ocean was inappropriate as an environment of the emergence of life because the primitive ocean was strongly acidic but our results implies that the pH value of the primitive ocean was near-neutral and appropriate for the emergence of life on Earth.

研究分野：地質学 地球化学 宇宙生物学

キーワード：地球史 冥王代 原始海洋 高温高压実験

### 1. 研究開始当初の背景

これまでの研究によって、冥王代の海水は非酸化的でCO<sub>2</sub>に富んでいたということは広く受け入れられている(たとえば Walker, 1983; Kasting, 1987, 1993)。しかしながら、その他の元素濃度や pH に関してはあまり現在と変わらないとする説(Morse and Mackenzie, 1998)や弱酸性で鉄に富んでいたとする説(Russell and Hall, 1997)など様々な説が提唱されている。これらは単純な計算や考察から推定されたものであり、未だ空想の域を出ていない。したがって、現状では冥王代の海水は非酸化的事実であることと、CO<sub>2</sub>に富んでいたこと以外は全く分かっていないと言え、このことが冥王代研究(生命の起源と初期進化の研究、冥王代縞状鉄鉱層や有機物の研究)の最も大きな問題の一つとなっている。

### 2. 研究の目的

冥王代の海水組成進化を明らかにするための最も重要な第一歩として、初期条件である原始海洋の組成を復元することが必要である。原始海洋は、地球形成直後の高温原始大気にもともと含まれていた水が高温の雨(強酸性亜臨界流体)となり地表に降り注ぎ地殻と反応しながら冷却されることで形成されたと考えられる。したがって、本研究課題では新たな実験手法を確立し、地球形成後の原始海洋形成プロセスを実験的に再現することで地球史を通じた海水組成進化の初期条件である原始海洋組成を具体的に提示することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験装置開発

これまで、CO<sub>2</sub>濃度の低い水と岩石の反応実験や、逆に水を含まない純粋なCO<sub>2</sub>を用いた実験は、純金製の容器とチタン製の蓋からなる反応セルをオートクレーブで昇温・昇圧することで行われてきた。しかし、本研究課題では強酸性(pH < 0.1)で高濃度のCO<sub>2</sub>を含む流体を扱うため、チタン製の蓋が強酸性亜臨界流体と反応してしまうという問題点があった。そこで、本研究課題では、チタン製の蓋を完全に金で被覆し、装置内すべての配管接合部は金で圧着することで、高温部の固体反応物と流体がすべて金で覆われる実験システムを考案し、ブランク実験を行った。一方で、チタン製バルブについては金で被覆することが不可能であるために、チタン製バルブからの溶出の程度を明らかにするために、反応溶液をイオンクロマトグラフ(IC)、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)を用いて分析した。また、反応流体中Cl濃度からリークの有無を確認した。

#### (2) 高CO<sub>2</sub>流体を用いた実験手法の確立

原始地殻と高CO<sub>2</sub>流体の反応を模擬するために、反応セルに大量のCO<sub>2</sub>を封入する必要がある。原始亜臨界大気が強酸性であること、

流体中にNaなどの金属は含まれないことが必須条件であるために、CO<sub>2</sub>を封入するためにNaHCO<sub>3</sub>などの試薬を用いることができないという問題点があった。そこで、CO<sub>2</sub>をドライアイスとして封入するか、液体CO<sub>2</sub>として封入するかの技術的検討を行った。

#### (3) コマチアイトと玄武岩を用いた強酸性亜臨界流体-原始地殻反応実験

本研究課題で開発した実験装置と実験手法を用いて原始地殻-強酸性亜臨界流体反応を模した高温高压実験を行った。実験に使用するコマチアイトと玄武岩を電気炉でそれぞれ1600、1350で加熱することでマグマを合成し、急冷させて初期物質を合成した(図1)。

初期流体には約1 mol/kgの塩酸を用い、高压下で液体CO<sub>2</sub>を反応セルに封入した(約6 mol/kg)。水/岩石比は約1(水深3km分の水と厚さ1kmの地殻)を想定した。実験は約180日ずつ行い、その間温度を350から250、175、100、25と段階的に低下させた。実験中に温度低下の前後に溶液試料を採取し、ガスクロマトグラフ(GC)、IC、ICP-OESを用いて溶存ガス濃度、溶存イオン濃度等を測定した。固体生成物については薄片を作成し、電子線マイクロアナライザ(EPMA)分析を行った。

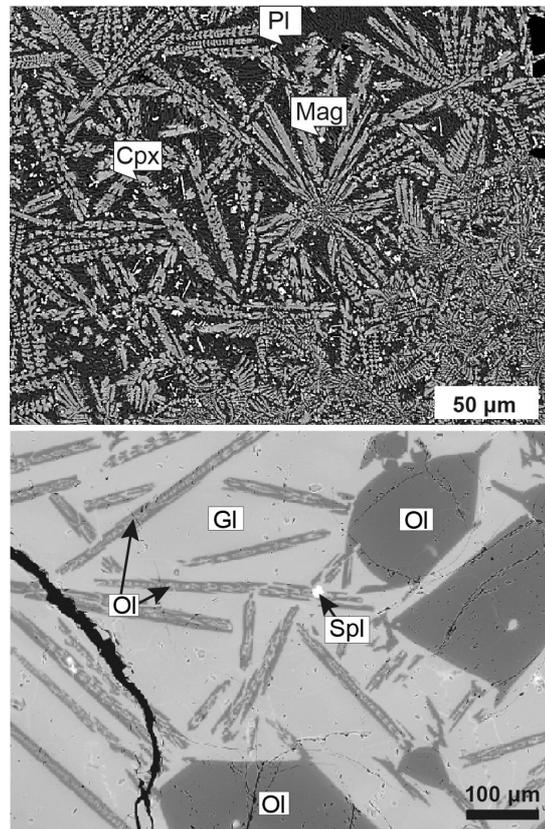


図1. 合成した玄武岩(上)とコマチアイト(下)の反射電子像。

#### 4. 研究成果

##### (1) 実験装置開発

チタン製の蓋を完全に金で被覆するための純金製パーツを製作し、固体反応物と流体がすべて金で覆われる実験システムを構築した。ブランク実験の結果、チタン製の蓋やオートクレーブからの溶出は確認されず、リークが発生しないことを確認した。また、チタン製のバルブからの溶出も限定的であり、溶液採取時に約2mlを廃棄すればチタンの溶出に汚染されていない反応溶液を採取できることが明らかになった。これにより、原始地殻と強酸性亜臨界流体の反応実験を行うことが可能になった。一方で、その他の元素のブランクとして、わずかに純金製反応セルに含まれる不純物の溶出が起きることも明らかになった。したがって、純金に含まれる不純物については実験の目的に応じて検討する必要があることがわかった。

##### (2) 高CO<sub>2</sub>流体を用いた実験手法の確立

反応セルに大量のCO<sub>2</sub>を封入する方法として、ドライアイスとして封入する方法と液体CO<sub>2</sub>として封入する方法を試みた。その結果、ドライアイスとして封入するために反応セルを液体窒素で冷却した場合は、反応セル内に大量の液体窒素が取り込まれてしまうという問題が発生し、ドライアイスで反応セルを冷却した場合は、封入するドライアイスの昇華を完全には抑えられないという問題が発生することもわかった。一方で、液体CO<sub>2</sub>として封入する方法は、反応セルにかかる圧力を調整することにより、定量的にCO<sub>2</sub>を反応セルに封入できることが明らかになった。

##### (3) コマチアイトと玄武岩を用いた強酸性亜臨界流体-原始地殻反応実験

開発した反応セル及び実験手法を用いて、強酸性亜臨界流体と地殻岩石の反応実験をコマチアイトと玄武岩を初期物質として計2回行った。

実験の結果、固体生成物中には大量の炭酸塩鉱物が含まれることがわかった(図2)。また、炭酸塩鉱物は累帯構造を示し、温度低下に伴う溶液組成の変化と相関していると考えられる。このことは、原始海洋形成時に表層地殻が著しく炭酸塩化し、様々な組成の炭酸塩鉱物が生成することを意味している。また、初期流体として使用した強酸性亜臨界流体中の約100気圧(6 mol/kg)のCO<sub>2</sub>は、実験とともに減少し、100以下の流体のCO<sub>2</sub>濃度は400mmol/kg程度になることが分かった(図3)。このことは、高温原始大気中のCO<sub>2</sub>の大部分が温度低下反応とともに岩石に炭酸塩鉱物として固定され、原始海洋形成時には大気CO<sub>2</sub>分圧が数気圧程度まで減少したことを示唆している。また、このプロセスによって、原始大気の温

室効果が急激に減少し、液体の海洋を安定化させたこと示唆される。さらに、原始海洋形成後にプレートテクトニクスが開始すれば、地殻とともに炭酸塩鉱物が一部マントルへと運ばれるため、表層CO<sub>2</sub>分圧は時代とともに減少していったと考えられる。

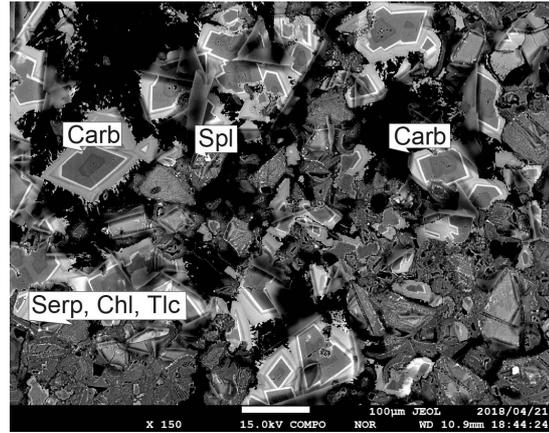


図2. 実験により変質したコマチアイト。累帯構造を示す炭酸塩鉱物を非常に多く含む。

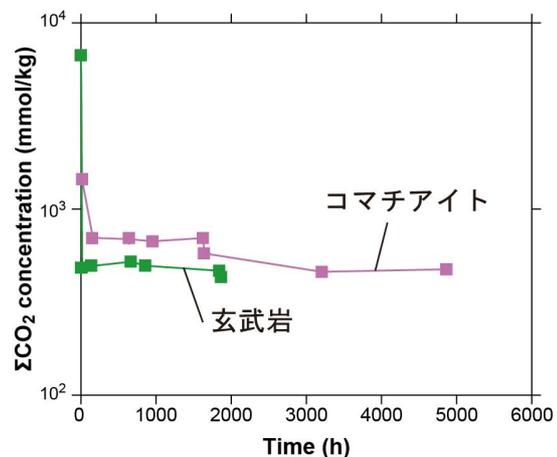


図3. 流体中の全炭酸濃度変化。実験時間とともに全炭酸濃度が減少した。特に、実験開始直後の数日で大部分のCO<sub>2</sub>が岩石に固定されたと考えられる。

また、岩石の炭酸塩化作用に伴い、強酸性であった亜臨界流体は温度低下反応を経て中性に近づくことも分かった(図4)。これは、流体中のH<sup>+</sup>イオンが岩石中の陽イオンと交換してH<sup>+</sup>イオンが減少するためであると考えられる。これまで、原始海洋は強酸性であり生命が誕生するには不適切な環境であったため、生命の誕生は陸上で起きたとする説が支持されていたが、本研究結果により、原始海洋は強酸性ではなく生命が誕生する上で適切なpHであることが明らかになった。

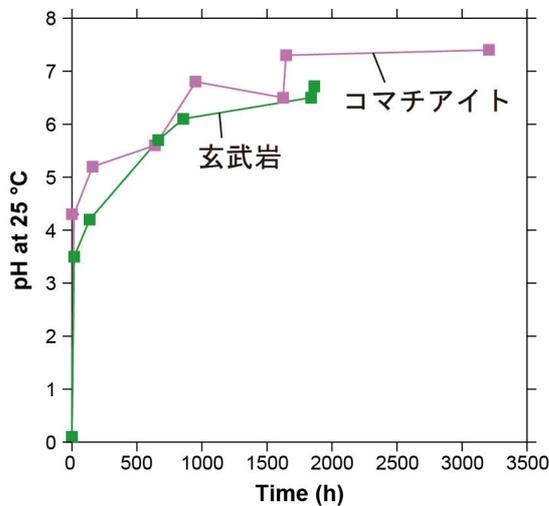


図4. 実験中の溶液 pH 変化。流体の pH は実験開始直後の約 0.1 から 7 付近まで変化した。

さらに、強酸性亜臨界流体と地殻岩石の反応によって流体組成が激的に変化することも明らかになった(図5)。コマチアイトを用いた実験では実験開始直後(350 )から Ca と Mg が大量に流体中に溶けだし、最終的に 100 以下に温度が低下した流体の Mg 濃度は約 700 mmol/kg、Ca 濃度は約 150 mmol/kg であった。一方、現在の海水の主要陽イオンである Na の濃度は 20 mmol/kg 程度であり非常に濃度が低かった。これは、原始地殻がコマチアイトであった場合の原始海洋組成は現在の海洋組成とは大きく異なり、Mg や Ca の濃度が非常に高かったことを示している。

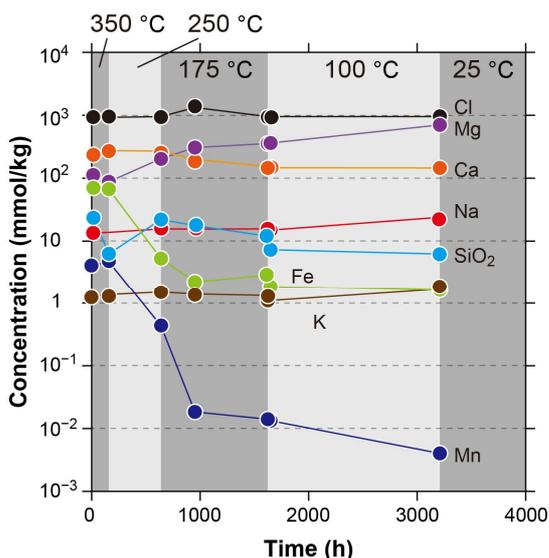


図5. コマチアイトを用いた実験中の流体組成変化。100 以下に温度低下した流体は Mg と Ca に富む。

玄武岩を用いた実験でも実験開始直後(350 )から Ca と Mg が大量に流体中に

溶けだした。しかしながら、最終的に 100 以下に温度が低下した流体の Mg 濃度は約 130 mmol/kg、Ca 濃度は約 270 mmol/kg であった。これは、原始地殻が玄武岩であった場合は、原始海洋の主成分が Ca であることを示唆している。一方、Na の濃度は 130 mmol/kg 程度であり、原始地殻がコマチアイトであった場合より濃度が大幅に高いことも明らかになった。また、流体中の Fe 濃度も比較的高く 100 以下に温度が低下した流体の Fe 濃度は約 60 mmol/kg であり、原始地殻が玄武岩で合った場合は、原始海洋が Fe などの金属成分にも富んでいたことを示している。

#### (4) まとめと今後の展望

本研究課題では、原始海洋形成プロセスを実験的に再現するために、新たな実験装置の開発及び実験方法の確立を行った。この新たな方法論を用いて亜臨界原始大気と原始海洋地殻の反応を再現したところ、原始海洋組成は現在のものとは大きく異なり、現在の海水の主要成分である Na 以外の元素に富んでいたことが明らかになった。また、原始地殻がコマチアイトか玄武岩かによって原始海洋組成が大きく異なることを示した。これまで、単純な考察から原始海洋は強酸性であるため生命の誕生には不適切であることが指摘されていたが、本研究から原始海洋の pH は生命の誕生に適切な値であることが示された。

今回初めて提示された原始海洋組成を用いることで、生命誕生前化学進化や縞状鉄鉱層の成因に関する研究においても具体的な初期条件を仮定することが可能になり、これらの研究が大きく進展することが期待される。一方で、原始海洋地殻の組成が原始海洋組成に大きく影響することも明らかになったため、マグマオーシャン冷却過程における原始地殻形成に関する火成岩岩石学的研究が今後必要になると考えられる。

#### <引用文献>

- Kasting, J.F. (1987) Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. *Precambrian Research*, 34, 205–229.
- Kasting, J.F. (1993) Earth's early atmosphere. *Science*, 259, 920–926.
- Morse, J.W. and Mackenzie, F.T. (1998) Hadean ocean carbonate geochemistry. *Aquatic Geochemistry*, 4, 301–319.
- Russell, M.J. and Hall, A.J. (1997) The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *Journal of the Geological Society*, 154, 1–10.

*Society, London*, 154, 377–402.

Sagan, C. and Mullen, G. (1972) Earth and Mars: evolution of atmospheres and surface temperatures. *Science*, 177, 52–56.

Walker, J.C.G. (1983) Possible limits on the composition of the Archean ocean. *Nature*, 302, 518–520.

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

Kato, S., Shibuya, T., Takaki, Y., Hirai, M., Nunoura, T. and Suzuki, K. (2018) Genome-enabled metabolic reconstruction of dominant chemosynthetic colonizers in deep-sea massive sulfide deposits. *Environmental Microbiology*, 20(2), 862–877, doi:10.1111/1462-2920.14032. (査読有)

Miyazaki, J., Kawagucci, S., Makabe, A., Takahashi, A., Kitada, K., Torimoto, J., Matsui, Y., Tasumi, E., Shibuya, T., Nakamura, K., Horai, S., Sato, S., Ishibashi, J.-i., Kanzaki, H., Nakagawa, S., Hirai, M., Takaki, Y., Okino, K., Watanabe, H.K., Kumagai, H. and Chen, C. (2017) Deepest and hottest hydrothermal activity in the Okinawa Trough: the Yokosuka site at Yaeyama knoll. *Royal Society Open Science*, 4:171570, doi:10.1098/rsos.171570. (査読有)

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(6), 495–505. doi:10.2343/geochemj.2.0481. (査読有)

Shibuya, T., Komiya, T., Takai, K., Maruyama, S. and Russell, M.J. (2017) Weak hydrothermal carbonation of the Ongeluk volcanics; evidence for low CO<sub>2</sub> concentrations in seawater and atmosphere during the Paleoproterozoic global glaciation. *Progress in Earth and Planetary Science*, 4, 31, doi:10.1186/s40645-017-0145-6. (査読有)

Ueda, H., Shibuya, T., Sawaki, Y., Saitoh, M., Takai, K. and Maruyama, S. (2016) Reactions between komatiite and CO<sub>2</sub>-rich seawater at 250 °C and 350 °C, 500 bars: implications for hydrogen generation in the Hadean seafloor hydrothermal system. *Progress in Earth and Planetary Science*, 3:35, doi:10.1186/s40645-016-0111-8. (査読有)

Shibuya, T., Yoshizaki, M., Sato, M., Shimizu, K., Nakamura, K., Omori, S., Suzuki, K., Takai, K., Hideo, T. and Maruyama, S. (2015) Hydrogen-rich hydrothermal environments in the Hadean

ocean inferred from serpentinization of komatiites at 300 °C and 500 bar. *Progress in Earth and Planetary Science*, 2, 46, doi:10.1186/s40645-015-0076-z. (査読有)

Sekine, Y., Shibuya, T., Postberg, F., Hsu, H.-W., Suzuki, K., Masaki, Y., Kuwatani, T., Mori, M., Hong, P.K., Yoshizaki, M., Tachibana, S. and Sirono, S.-i. (2015) High-temperature water–rock interactions and hydrothermal environments in the chondrite-like core of Enceladus. *Nature Communications*, 6, doi:10.1038/ncomms9604. (査読有)

[学会発表](計5件)

渋谷岳造, 高井研. 初期地球海底熱水系における液体・超臨界 CO<sub>2</sub> と化学進化. 日本地球化学会第 64 回年会. 2017 年. 上田修裕, 渋谷岳造, 澤木佑介, 齋藤誠史, 高井研, 丸山茂徳. 初期地球コマチアイト熱水系における流体の化学的性質. 日本地球化学会第 64 回年会. 2017 年. 上田修裕, 渋谷岳造, 澤木佑介, 齋藤誠史, 高井研, 丸山茂徳. 初期地球のコマチアイト熱水系における流体の化学的性質に関する実験的研究. 日本地球惑星科学連合 2017 年大会. 2017 年.

Ueda, H., Shibuya, T., Sawaki, Y., Saitoh, M., Takai, K., Maruyama, S. Reactions between komatiite and CO<sub>2</sub>-rich seawater at 250 °C and 350 °C, 500 bars. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会. 2016 年.

Ueda, H., Shibuya, T., Saitoh, M., Tkai, K., Maruyama, S. Experimental study on H<sub>2</sub> generation by reactions between komatiite and CO<sub>2</sub>-rich seawater. Goldschmidt 2016. 2016 年.

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

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

(2)連携研究者

齋藤 誠史 (SAITOH, Masafumi)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・次世代海洋資源調査技術研究開発プロジェクトチーム・特任研究員

研究者番号：80637588

(3)研究協力者

上田 修裕 (UEDA, Hisahiro)