

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14592

研究課題名（和文）初期地球表層のリンの化学形態と高精度Cr-Ti安定同位体比を用いた起源物質の解明

研究課題名（英文）Mineralogy and Geochemical speciation of phosphorus minerals and Titanium and Chromium isotope analyses of spherule layers in the Barberton Barberton Greenstone Belt

研究代表者

吉屋 一美 (Yoshiya, Kazumi)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任研究員

研究者番号：00636897

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：リンは生命の起源を知る上で重要な元素のひとつであり、生命誕生に携わったリンが宇宙からもたらされたとする説が有力である。本研究は、最も古い隕石衝突の痕跡が見られる南アフリカ、バーバートン緑色岩体に着目し、隕石により形成されたスフェリユールを用いて、その中に含まれるリン酸塩鉱物に対して詳細な観察を行った。その結果、リン酸塩は複数の種類に分類されることと、クロムスピネルと共存するリン酸塩にはアルミを含むものがあることが分かった。また、スフェリユール内のクロムスピネルの中には白金のメルトインクルージョンを含むものが見つかった。さらに、クロムとチタンの同位体比を用いることで隕石の種類の特定を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義としては、先行研究では太古代のリンの存在度は平均して低く、該当地域のリン酸塩も続成初期に形成されたものと考えられていた。本研究により、複数の形成過程があり、一部はインパクトの衝撃時の非平衡な状態を保存しているものがあることが分かった。また、堆積環境により同じ時代でもリン酸塩の存在度や存在形態が大きく異なることが判明した。リンについての研究の多くは顕生代初期に集中していたが、本研究により太古代にもリンが多く存在した環境があることが分かった。これは初期生命の進化などの分野にも波及する結果であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Phosphorus is one of the important elements for elucidating the origin of life. Phosphorus, which was involved in the origin of life, is widely believed to be of extraterrestrial origin. We focused on one of the spherule layer of the Barberton Greenstone belt in South Africa, which is believed to be the trace of a meteorite impact. We have made detailed observations of phosphate minerals contained in spherules. As a result, phosphates can be classified into multiple types and that some phosphates that coexist with chromium spinel contain aluminum. Some of the chromium spinel in the spherules contain melt inclusions of platinum group metals. Furthermore, we tried to identify the type of impact by combining the chromium and titanium isotope analyses.

研究分野：地球化学

キーワード：リン スフェリユール バーバートン緑色岩体 Cr-Ti同位体比 PGE

## 1. 研究開始当初の背景

リンは、生命の基幹となる部分の形成に重要な元素であり、ATP や NADH などのエネルギー代謝、細胞構造を保つためのリン脂質、遺伝情報の伝達を行う DNA や RNA などの形成に必須である。最近の研究で RNA の基となるヌクレオチド前駆体の形成時に無機リン酸塩が存在することが重要なことが分かってきた (Powner et al., 2009)。

地球表層で最も多くみられるリン酸塩鉱物は、安定で反応性が低いアパタイトなどの 5 価のリン酸塩鉱物である。そのため、反応性の高いリン化鉄を含む隕石が起源ではないかとする説が有力である。隕石などに含まれるシュライバーサイト(Fe,Ni)<sub>3</sub>P が水に溶けて酸化されると 3 価の phosphite HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> と 1 価の hypophosphite H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> が形成される。Pasek et al., 2013 は、オーストラリアの 35 億年前の最古の炭酸塩岩中から亜リン酸を抽出し、35 億年前の海水には反応性の高い亜リン酸が含まれていたことを示した。彼らは NMR (Nuclear magnetic resonance) 核磁気共鳴法を用いて 3 価の亜リン酸が炭酸塩岩中に保存されていることを示し、生命のもととなるリンの起源として隕石中のシュライバーサイトの可能性を示唆した。

## 2. 研究の目的

彼らの研究で 35 億年前の浅海に亜リン酸が存在した可能性は示されたが、隕石衝突との関連性を直接的に示したのではなく、生命のもととなるリンの起源が宇宙起源であるか、地球表層に存在したものであるかは不明である。そのため本研究では、最古の隕石衝突の痕跡とされる南アフリカ共和国バーバートン緑色岩帯 (BGB) のスフェリユール層に注目した。スフェリユール層内に記録されたリンを含む鉱物の形状とその産状を分類し、リン鉱物の化学組成と化学形態の分析を試み、その起源に迫ることとした。

## 3. 研究の方法

<研究に使用した試料>

南アフリカ・バーバートン緑色岩帯では、インパクトスフェリユールを含む堆積層が 8 層発見されている。これらの層は、35~32 億年前に堆積したことが知られており、約 3 億年間に少なくとも 8 回という高頻度で隕石衝突が起こったであろうと考えられている。8 層のスフェリユール層のうち、共同研究者から提供された S3 層の砂岩試料 (採取地: Jays Chert) を主に用いた。また、隕石中のリンと比較するため、イミラックパラサイト中のシュライバーサイトを用いた。

<研究手法>

岩石チップを作成、 $\mu$ XRF を用いて岩石試料中の元素分布を測定し、リンの分布状態からリンを含むスフェリユールを分類した。さらに岩石薄片を作成し、偏光顕微鏡、SEM-EDS を用いることで、スフェリユール内に含まれる自形の Ni-rich クロマイトのインクルージョンとして含まれるリン鉱物とデンドライト構造を示すクロマイト中のインクルージョンとみられる微細なリン鉱物を観察し、分類した。分類に基づき、 $\mu$ XAFS を用いてリンの価数を測定した。

また、高精度クロム-チタン安定同位体比の測定準備のためにマイクロドリルを用いて個々の試料からスフェリユールのみを選び、削り出した。元素の分離と測定は、共同研究者の日比谷博士が実施した。

## 4. 研究成果

<スフェリユール含有試料中のリンを含む鉱物の分類>

岩石薄片と約 4.5 cm x 3 cm 岩石チップ  $\mu$ XRF の測定により、S3 Jays chert 地域の試料中のリンの形態は、(1) スフェリユール全体にリンが分布するもの、(2) 周囲だけにリンが分布するもの、(3) マトリックス内に点状に存在するものの 3 種類が確認された。顕微鏡観察と SEM-EDS を用いて、個別のスフェリユール中の鉱物を詳細に観察したところ、上記 3 種類に加えて、スフェリユール内に含まれる (4) 自形の Ni-rich クロマイトのインクルージョンとして含まれるリン鉱物と (5) デンドライト構造を示すクロマイト中の微細なインクルージョンとみられるリン鉱物が複数観察された。

それぞれの産状のリン鉱物の価数を測定するため、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) にて  $\mu$ XAFS を測定した。その結果、測定できなかったデンドライト構造を示すクロマイト中の微細なリン鉱物を除いて 5 価のリン酸塩のアパタイトであることが分かった。

#### <高精度クロム-チタン安定同位体比の分析>

高精度クロム-チタンの安定同位体比のうち、チタン安定同位体比からは同位体異常は見られなかった。チタン同位体比は地球上の岩石（玄武岩～コマチアイト）を反映していることが示唆された。クロム同位体比は正の異常が見られ、炭素質コンドライト (CB の可能性が示唆された) からの寄与が推定された。

#### <リン鉱物の起源の推定>

Ni-rich クロマイトが含まれるスフェリユールは、ほとんど石英とセリサイトから構成されており、およそ 1mm サイズの他のスフェリユールと比較して小さく 500 $\mu\text{m}$ ～800 $\mu\text{m}$  程度である。Ni-rich クロマイトの一部には、プラチナ族元素(PGE)の一つである Pt が濃集した Pt クロットが複数観察された。Ni-rich クロマイトを含むスフェリユールは、衝突後の情報を比較的よく保存していると考えられている。全体にリンが含まれるスフェリユールと縁のみにリンが含まれるスフェリユールは細粒の石英と共に針状結晶を示すルチルやアナターゼと共存しており、続成初期に周囲の環境からスフェリユール内に侵入して形成されたことが推定される。マトリックス内に点在するリン鉱物はその形状と組成から碎屑性のリン酸塩鉱物であると考えられる。そのため、衝突時に形成されたリン鉱物で残存しているものはNi-rich クロマイトのインクルージョンおよびNi-rich クロマイトと共存するリン鉱物のみであることが推定された。

#### <今後の展望>

研究期間終盤に、S3 スフェリユール層のうち、他の堆積環境で形成された試料を提供して頂くことができた。現在は、これまでと同様に  $\mu\text{XRF}$  での測定を行い、元素分布状態を調べているところである。今後は、これらの結果をまとめて国際誌へ投稿するための準備を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kazumi Yoshiya, Keita Itano, Tsuyoshi Iizuka, Shigenori Maruyama
2. 発表標題 U-Pb chronology and geochemistry of detrital monazites from major North American rivers
3. 学会等名 Goldschmidt 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazumi Yoshiya, Keita Itano, Tsuyoshi Iizuka, Shigenori Maruyama
2. 発表標題 U-Pb chronology and geochemistry of detrital monazites from major North American rivers
3. 学会等名 JpGu2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉屋 一美、板野 敬太、飯塚毅
2. 発表標題 北アメリカ大陸主要河川の川砂モナザイトのU-Pb年代・Nd同位体・微量元素組成
3. 学会等名 地球化学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 板野 敬太、吉屋 一美、飯塚毅
2. 発表標題 モナザイトのU-Pb年代・Nd同位体・微量元素同時分析法の開発と今後の展望
3. 学会等名 地球化学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazumi Yoshiya, Shinji Yamamoto, Yoshio Takahashi
2. 発表標題 Geochemical speciation of phosphorus minerals in early earth spherule beds from Barberton Greenstone Belt
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Hibiya , K. Yoshiya , T. Iizuka , S. Yamamoto, T. Komiya , K. Suzuki
2. 発表標題 Titanium and Chromium isotope analyses of spherules in the Barberton greenstone belt
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazumi Yoshiya, Keita Itano, Tsuyoshi Iizuka, Shigenori Maruyama
2. 発表標題 U-Pb chronology, rare earth element (REE) geochemistry, and Nd isotope ratios of detrital monazites from major North and South American rivers
3. 学会等名 Goldschmidt2022 ( 国際学会 )
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日比谷由紀、吉屋一美、飯塚毅、山本 伸次、小宮 剛、鈴木 勝彦
2. 発表標題 バーバートン緑色岩体における隕石衝突起源スフェールの探索
3. 学会等名 2022年度日本地球化学会第69回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazumi Yoshiya, Shinji Yamamoto, Yoshio Takahashi, Tsuyoshi Komiya
2. 発表標題 Mineralogy and Geochemical speciation of phosphorus minerals in early earth spherule beds from Barberton Greenstone Belt
3. 学会等名 AGU Fall Meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	日比谷 由紀  (Hibiya Yuki)		
研究協力者	山本 伸次  (Yamamoto Shinji)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------