

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26287125

研究課題名(和文)地球海水の水素同位体進化

研究課題名(英文)Hydrogen Isotopic Evolution of Earth's Seawater

研究代表者

上野 雄一郎(Ueno, Yuichiro)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：90422542

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：太古代海洋底玄武岩の水素同位体組成を熱分解型質量分析法により決定した。約32億年前クリーバビル累層の試料200個以上を分析した結果、含水鉱物のdD値が変成度と明瞭な対応を示した。また現在の海洋底玄武岩に見られるのと同様なdD値と含水率の関係が得られた。これらの結果はいずれも、クリーバビル累層の含水鉱物が太古代海水の同位体情報を保持していることを示している。推定した32億年前海水のdD値は $-21 \pm 5\%$ であり、地球史を通して海水は重水素を濃縮した事が分かり、水素散逸による海水の減少を示唆している。また、火成角閃石の分析から、海水だけでなくマントルのdD値も太古代は低かった可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen isotopic compositions of Archean basalts were determined by TCEA-IRMS technique. The analysis of more than 200 samples from 3.2 Ga Cleaverville Formation showed that dD values of hydrous minerals are clearly correlated with metamorphic grade which reflect ocean-floor metamorphism at that time based on metamorphic mineral assemblages. Also, the dD values are correlated with water content of the basaltic rocks as observed in modern seafloor basalts. These observations all indicate that hydrous minerals in the Cleaverville basalts preserve the isotopic composition of Archean seawater. The estimated dD value of the 3.2 billion-years-old seawater is  $-21 \pm 5\%$ , indicating deuterium content of Earth's seawater increased through the history of the Earth, potentially owing to hydrogen escape into space. Furthermore, we found igneous amphibole from the most D-depleted sample, suggesting not only Archean seawater but also Archean mantle was depleted in deuterium.

研究分野：安定同位体地球化学

キーワード：水素同位体 海水の起源

## 1. 研究開始当初の背景

地球の海洋は遅くとも 40 億年前にはすでに存在しており、その後の地球史を通して存在し続けた。地球の海水量の長期変動や、酸化還元状態、組成、温度といった海洋環境の変遷は、生命の誕生とその後の進化を理解する上で最も重要であるが、地球初期、特に太古代の海洋環境は未だ定量的に理解されていない。なかでも海水総量は地球の海/陸比を左右し、海水組成を支配する極めて重要な要素である。海水総量の長期的な増減を支配する過程は、(1) 火成活動によるマントルから表層への水供給、(2) プレート沈み込みによる海洋からマントルへの水移動、(3) 宇宙への水素散逸、(4) 彗星等地球外物質による地球への水供給、の 4 つがある。しかし、40 億年間の海水量変動とそのメカニズムについては統一的な理解に至っていない (Ito et al., 1983; Kasting & Holm, 1992; Lecuyer et al., 1998)。

特に、宇宙への水素散逸が海水量の減少をもたらす場合は、それと同時に大気海洋系が酸化されることになる (Catling et al., 2001)。したがって、地球表層の酸化還元進化を考える上で、地球史を通じた水素散逸量を見積もることは極めて重要である。

海水の増減を支配する上述の過程はいずれも水素同位体比の分別を伴う。したがって、水素の最大の貯留源である海水の水素同位体組成を地球史を通して推定することは、上記の水循環メカニズムとその変遷を理解する上で有用な手がかりとなる。

## 2. 研究の目的

これまで、太古代海水の水素同位体比 (dD 値) を推定した研究は 2 例あり、いずれの研究も、太古代海水の dD 値は現在の海水と比べて数 10% 以上低いと結論付けている。Hren et al. (2009) は太古代チャートの酸素水素同位体計測により約 34 億年前の、海水を見積もったが、海水値を推定する際に必要なチャート-水間の同位体分別係数は低温で加水するために大きな不確実性がある。また Pope et al. (2012) は約 38 億年前の蛇紋岩の同位体計測により、当時の海水 dD 値を見積もった。しかし蛇紋石は 100°C 以下の低温でも水と同位体交換を引き起こすことが 1970 年代からすでに知られており、現在の天水・地下水によって一次情報がリセットされやすい (Sakai & Tsutsumi, 1978; Wenner & Talyor, 1973)。

これらの問題点を克服するために、水素同位体組成の改変が起こりにくい、角閃石・緑泥石などの含水鉱物に着目した研究を行う。この新たな手法を用いて、上記の太古代海水の dD 値が現在海水より低いかどうかを独立に検証することは本研究の第一の目的である。これが確かめられた場合、海水は 40 億

年を経て重水素を濃縮したことになり、特に水素散逸により軽水素が失われる過程が重要になる。そこで、同一の手法を時代の異なる岩体に適用し、海水水素同位体比の経年変化を推定することを目的とした。

また、海水同位体組成変動のメカニズムを明らかにするため、モデル計算を行い、水素散逸による海水消失速度とそれによりもたらされる酸化力の見積もりを行う。

## 3. 研究の方法

研究代表者は海底に噴出した玄武岩を分析対象とする新たな海水同位体組成推定法を提案した。玄武岩は海底に噴出した直後から海水との反応で加水し、含水鉱物を生じる。現在の海洋底玄武岩は未変質部分がマントル値の -80‰ を示すのに対して、海水付加により含水量が増加するに従い、海水との分別約 -35‰ に向かって漸近する。これは変質玄武岩中の水がほぼ緑泥石になることにより、その形成温度である約 350°C の分別が反映されるためである。この関係を太古代とそれ以降の海洋底玄武岩試料に適用することで、それぞれの時代の海水水素同位体組成を推定する。

また、地質試料を用いる際は、後の時代の変質 (脱水・加水・同位体交換) によって当時の情報が改変されている可能性があり、同位体情報の保存程度を評価する必要がある。そのため、海水同位体組成が現在とほぼ変わらないと思われる近過去の地質試料を分析し、記録の保存過程・後の変質過程を評価する基準を作る。

分析には熱分解型元素分析計を用いた。粉末化した岩石試料を He 気流下において 1450°C で熱分解し、岩石中の水を H<sub>2</sub> と CO に変換した後、ガスクロマトグラフによりこれらを分離精製し、それぞれ同位体計測を行うシステムである。水素と同時に酸素同位体比を計測することは二次的影響の評価のため重要であるが、現システムでは全岩酸素同位体を正確に計測できていない。これは珪酸塩中の酸素を全量 CO に変換することが困難であるためである。そこで PTFE 粉末を試料と混合し加熱するフッ化物添加熱分解法を導入する。これにより CO 変換の収率を上げ、酸素同位体の多試料自動計測法を確立する。

## 4. 研究成果

太古代および顕生代の海洋地殻が露出する以下の 5 地域を選定し、それぞれ 50 試料以上の水素同位体計測を行った。

- 1) 南アフリカ・バーバートン緑色岩帯 (約 35 億年前)
- 2) 西オーストラリア・クリーバビル地域 (約 32 億年前)
- 3) 西オーストラリア・ビーズリーリバー地域 (約 26 億年前)
- 4) チリ・タイタオオフィオライト岩体 (約

600 万年前)

#### 5) 井原緑色岩体 (約 3 億年前)

これらの地域では広域的な変成分帯がなされており、海洋底変成作用の履歴が鉱物組み合わせに記録されている。そこで変成度と得られた同位体組成の関係を調べた。その結果、2) クリーバビル地域に産する約 32 億年前の海洋地殻試料は、海洋底で生じた変成作用と水素同位体組成の間に明瞭な関係があり、含水鉱物が当時の海水同位体組成を反映していることが確かめられた。一方 3), 4), 5) の試料については、水素同位体組成が変成度と対応しておらず、海洋底変成作用の結果予想される同位体プロファイルは得られなかった。したがって、これらの試料は海水同位体組成の復元には適さない事が明らかになった。また、1) の試料については変成度との対応はわずかに見られ、当時の海水組成を推定できる可能性が残った。

このことから、特にクリーバビル地域に産する約 32 億年前の海洋地殻試料について、さらなる研究を進めることにした。

クリーバビル地域に産する約 32 億年前の変玄武岩・斑レイ岩を対象に同位体計測をさらにすすめた結果、変成度が下部緑色片岩相から角閃岩相へと上昇するに従って dD 値は減少する傾向が明らかになった。共存する含水鉱物種と水の間と同位体分別係数を用いて、これらの鉱物と共存した水の dD 値を推定すると、変成度に対応して僅かに変動がみられ、海洋底での水岩石反応を通して、海水が海洋地殻内部へ侵入するにつれて、同位体組成を変えることで説明が出来ることが分かった。また、現在の海洋底玄武岩と同様に、水素同位体組成と含水率が正の相関を持つことが明らかになった。これらの結果は、いずれも、同地域の含水鉱物が当時の海水同位体情報を保持していることを示している。本研究によって太古代の海洋底変成作用と水素同位体組成の関係を世界で初めて示した。

この結果から、当時の海水 dD 値を推定したところ、 $-21 \pm 5\text{‰}$  の推定値が得られた。この結果は、太古代の海水は現在よりも水素同位体比が低いという事実を追証した。さらに、32 億年前の海水 dD 値について、先行研究よりも信頼度の高い推定値を得ることができた。これらの事実は、地球史を通じて海水の重水素濃度が上昇したことを示唆している。

さらに、含水率・水素同位体組成が最も低かったサンプルについて詳細な観察を行い、Ti に富んだ角閃石を発見した。Ti に富む角閃石はマグマからの晶出温度で形成するものであり、海洋底変成作用の低温過程では形成できない。そのためこの角閃石は当時のマントルから晶出した火成鉱物であり、本試料が当時のマントルを代表していると仮定すると、太古代マントルの dD 値は  $-120 \pm 10\text{‰}$  であったことになる。したがって、海水のみ

ならず、マントルの水素同位体組成も地球史を通して上昇した可能性がある。マントル水素を地球史を通して重水素濃縮させるには、プレート沈み込み等の過程を通して、海水からマントルへ水を流入させる必要があるため、海水-マントル間の水移動は従来考えられたよりも速い可能性がある。

このような海水の水素同位体変化を、宇宙空間への水素散逸を考慮したボックスモデルを用いて計算した。水素の宇宙空間への散逸は、上層大気への水素キャリアー分子の拡散速度で律速するため、水分子はコールドトラップの存在により、効率良く上層大気には運ばれない。そこで、太古代当時に存在していたと考えられるメタン生成菌によって生じたメタンを上層大気への水素のキャリアー分子として考えた。メタン生成菌による水素同位体分別効果 ( $dD_{\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}} = -500\text{‰}$ ) を考慮し、海水の水素同位体進化を計算したところ、32 億年前の海水の低い水素同位体比 ( $dD = -21\text{‰}$ ) を説明するためには、現在の海水量の約 4% の海水に相当する水素が宇宙空間へ散逸しなければならないことがわかった。

今後は、海水-マントル間の水移動とそれにもなう水素同位体分別効果を考慮したモデル計算を行い、海水とマントルの水素同位体進化を統一的に説明することを試みる予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 14 件)

1. Suda K, Gilbert A, Yamada K, Yoshida N, Ueno Y (2017) Compound- and position-specific carbon isotopic signatures of abiogenic hydrocarbons from on-land serpentinite-hosted Hakuba Happo hot spring in Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 206: 201-215. (査読有)
2. Mishima K, Yamazaki R, Satish-Kumar M, Ueno Y, Hokada T, Toyoshima T (2017) Multiple sulfur isotope geochemistry of Dharwar Supergroup, Southern India: late Archean record of changing atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 464: 69-83. (査読有)
3. Genda H, Iizuka T, Sasaki T, Ueno Y, Ikoma M (2017) Ejection of iron-bearing giant-impact fragments and the dynamical and geochemical influence of the fragment re-accretion. *Earth and Planetary Science Letters* 470: 87-95. (査読有)
4. Saito T, Shibuya T, Komiya T, Kitajima K, Yamamoto S, Nishizawa M, Ueno Y, Kurosawa M, Maruyama S (2016) PIXE and microthermometric analyses of fluid inclusions in hydrothermal quartz from the 2.2 Ga Ongeluk Formation, South Africa: implications for ancient seawater salinity. *Precambrian Research* 286: 337-351. (査読有)
5. Gilbert A, Yamada K, Suda K, Ueno Y,

- Yoshida N (2016) Measurement of position-specific  $^{13}\text{C}$  isotopic composition of propane at the nanomole level. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 177: 205-216. (査読有)
6. Ghosh P, Vasiliev M, Ghosh P, Sarkar S, Ghosh S, Yamada K, Ueno Y, Yoshida N, Poulsen C (2016) Tracking migration of Indian continent using clumped isotope technique in Phanerozoic soil carbonates. *Scientific Reports* 6: 22187, doi:22110.21038/srep22187. (査読有)
  7. Genda H (2016) Origin of Earth's oceans: An assessment of the total amount, history and supply of water. *Geochemical Journal* 50: 27-42. (査読有)
  8. Ueno Y, Aoyama S, Endo Y, Mats'ura F, Foriel J (2015) Rapid quadruple sulfur isotope analysis at the sub-micromole level by a flash heating with  $\text{CoF}_3$ . *Chemical Geology* 419: 29-35. (査読有)
  9. Shimizu K, Suzuki K, Saitoh M, Konno U, Kawagucci S, Ueno Y (2015) Simultaneous determinations of fluorine, chlorine, and sulfur in rock samples by ion chromatography combined with pyrohydrolysis. *Geochemical Journal* 49: 113-124. (査読有)
  10. Kodama T, Genda H, Abe Y, Zahnle K J (2015) Rapid water loss can extend the lifetime of planetary habitability. *The Astrophysical Journal* 812: 165 (11pp). (査読有)
  11. Ueno Y (2014) Coping with low ocean sulfate. *Science* 346: 703-704. (査読無)
  12. Suda K, Ueno Y, Yoshiyaki M, Nakamura H, Kurokawa K, Nishiyama E, Yoshino K, Hongoh Y, Kawachi K, Omori S, Yamada K, Yoshida N, Maruyama S (2014) Reply to comment on "Origin of methane in serpentinite-hosted hydrothermal systems: The  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$  hydrogen isotope systematics of the Hakuba Happo hot spring" by Suda et al. [*Earth Planet. Sci. Lett.* 386 (2014) 112-125]. *Earth and Planetary Science Letters* 401: 376-377. (査読有)
  13. Kawagucci S, Kobayashi M, Hattori S, Yamada K, Ueno Y, Takai K, Yoshida N (2014) Hydrogen isotope systematics among  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_4$  during the growth of the hydrogenotrophic methanogen *Methanothermobacter thermoautotrophicus* strain  $\Delta\text{H}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142: 601-614. (査読有)
  14. Aoyama S, Nishizawa M, Takai K, Ueno Y (2014) Microbial sulfate reduction within the Iheya North subseafloor hydrothermal system constrained by quadruple sulfur isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 398: 113-126. (査読有)

〔学会発表〕(計 1 1 件)

1. Ueno Y and Endo Y (2016/9/15) Tracing evolution of Earth's atmosphere using multiple S isotopes. GSK-GSJ joint symposium, Osaka, Japan. (Invited)
2. Ueno Y (2017/1/13) Redox buffering of Archean atmosphere, 5th ELSI symposium, Tokyo, Japan (Invited)
3. Murai T, Ueno Y & Foriel J (2016/6/28) Hydrogen Isotopic Analysis of Seafloor Basalts and Evolution of Earth's Seawater,

Goldschmidt Conference, Yokohama, Japan. (poster)

4. Ushikubo T, Shimizu K & Ueno Y (2016/6/28) Hydrogen Isotope Analyses of Forearc Volcanic Glasses from IODP Exp. 352 Using IMS 1280-HR, Goldschmidt Conference, Yokohama, Japan. (oral)
5. Ueno Y (2015/5/26) Biogeochemistry of life-inhabited planets: Lessons from Early Earth, JPGU Geoscience Ahead, Makuhari, Japan [Keynote talk]
6. Ueno Y and Ito S (2015/8/20) Supply of organic compounds from early atmosphere into hydrosphere, Goldschmidt Conference 2015, Prague, CZ. [oral]
7. Genda H (2015/1/13) Splashed Hadean seawater hypothesis, 3rd ELSI Symposium, Tokyo, Japan. [Oral]
8. Ueno Y, Mishima K, Endo Y and Danielache S (2014/7/1) Reproducing the Archean  $\text{D}36\text{S}/\text{D}33\text{S}$  trend by optically-thin  $\text{SO}_2$  photolysis and photo-excitation. 7th International Symposium on Isotopomers, Tokyo, July 1-4 [Keynote talk]
9. Ueno Y, Tomiyasu F, Mishima K, Murakami Y, Aoyama S, Shibuya T, Maruyama S, deWit M, Furnes H (2014/7/8) Hydrogen escape from the early Earth: dD record of the Archean oceanic crust. Origins 2014, Nara, Japan. [Oral]
10. Suda K, Ueno Y, Gilbert A, Yoshida N, Maruyama S (2014/6/9) Origin of hydrocarbons in continental serpentinite-hosted Hakuba Happo hot spring. Goldschmidt Conference, Sacramento, USA. [Oral]
11. Genda H, Hamano K, Abe Y (2014/6/10) Formation and early evolution of atmosphere and ocean, Goldschmidt Conference, Sacramento, USA. [Invited]

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上野 雄一郎 (UENO Yuichiro)  
東京工業大学・理学院・准教授  
研究者番号：90422542

(2) 研究分担者

玄田 英典 (GENDA Hidenori)  
東京工業大学・地球生命研究所・特任准教授  
研究者番号：90456260

(3) 連携研究者

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

(4) 研究協力者

フォリエル ジュリアン (FORIEL Julien)  
東京工業大学・地球生命研究所・特任助教