「2009年度最優秀研究者賞受賞記念論文」 化学実験から惑星の起源・多様性の理解を 目指して

関根 康人¹

2010年10月13日受領, 2010年11月5日受理.

(要旨) 惑星科学は,これまで主に地球物理学と天文学,岩石学にまたがる分野として発展してきたが,地 球外生命の可能性さえ研究課題の視野に入ってきた今世紀においては,このような物理系分野だけでなく, 化学や堆積地質学から生物学までを含む,他に類を見ない超分野型総合理学へと研究の裾野を広げる必要が あるだろう.しかし現実的には,惑星における化学や堆積地質学の本格的な展開は現在でも黎明期にあり, 生物学の展開に至ってはさらに道のりは遠い.著者はこれまで,惑星表層環境の形成・進化を物理的理解か ら化学的理解の段階へと進めること,そして惑星において化学を展開することを目標として,惑星上の地質 的・化学的プロセスを模擬した室内化学実験を行ってきた.本稿では、タイタンや原始地球における大気の 形成と進化を例として,1. 微惑星から惑星形成,2. 表層環境の安定性と進化,に関して,著者のこれまで の研究を紹介する.

1. はじめに

なぜ地球は生命に満ち溢れる惑星になったのか.地 球以外に生命を宿す天体は存在するのか、という問い に答えることは、地球惑星科学における最大の目標の 1つである、これまで様々な研究者によって、惑星系 や衛星系がガスと塵からなる原始太陽系円盤から形成 され、現在の姿に至る大まかな道筋は立てられてきた. しかし、これにより上記の生物学にもつながる問いに 答えが得られたかというとそうではないだろう、それ は、これらの研究は主に古典的な物理学(力学、熱力 学など)に基づいたもので、生物学的な問いに答える 上で不可欠な,惑星・衛星の進化段階における数多く の物質進化や化学反応の素過程をきちんと考慮しては いないからである。例を挙げれば、氷衛星エウロパが どのようにして形成し、その内部海がどのような加熱 機構で維持されているのかといった、大まかな物理過 程の理解は惑星形成論や惑星探査によって得られたも のの、内部海の化学組成やpHの進化、酸化還元状態

といった化学的情報はほとんど得られていない.した がって、生物学の中でも惑星科学に隣接する極限環境 生物学でさえ、これまでのところ、これを惑星におい て展開することは困難であった.すなわち、大胆な言 い方をすれば、20世紀までの惑星科学において、研 究の中心は惑星物理学であり、特に、惑星や衛星にお ける生命を育む環境の形成と進化に対する化学的、生 物学的理解は非常に乏しかった.

ところが,惑星形成に関する大まかな物理的道筋が 立てられた現在,我々の興味は惑星における生命の存 在に否応なく向かっている.実際,近年の火星探査ロ ーバーによる堆積岩による古環境推定[1]や,カッシ ーニ探査機による土星衛星エンセラダスの水プリュー ム内の有機分子の発見[2]は,地球環境進化を明らか にしてきた堆積地質学的・地球化学的アプローチが, 地球外に存在する未開拓な豊かなフィールドに向け展 開しつつあることを示している.さらに木星系探査計 画や火星次世代ローバー探査計画における探査計画を 見ても,今後の惑星科学の目的が,惑星形成の物理的 理解から化学的理解,そしてその地質学的検証へと向 かっていることは疑いなく,それはその先の極限環境

^{1.} 東京大学大学院新領域創成科学研究科 sekine@k.u-tokyo.ac.jp

生物学をはじめとする惑星における生物学の展開へつ ながっていく重要な布石となろう.

筆者がこれまで行ってきた研究を一言で表せば、こ のような"惑星化学"という学問の創成を目指した、 惑星・衛星における化学の展開である.具体的には、 タイタン、原始地球、氷衛星などを研究対象とし、そ の形成から現在の姿に至るまでの地質・化学プロセス (例えば、大気化学反応、隕石衝突、熱水活動、気候 変動など)を化学実験や地球化学分析により調べ、得 られた実験データを基にそれぞれの天体の大気・表層 進化を議論してきた.このような個々の地質プロセス における化学反応の解明は、太陽系内はもちろんのこ と、それらを一般化することで、今後の太陽系外の地 球程度の質量を持つ惑星大気の推定にも通じるだろう. 本稿では、2章で惑星大気の起源、3章で惑星表層環 境の進化に関する一連の研究を紹介するのに加え、紙 面の許す限り今後の展望についても述べたい.

2. 起源:微惑星から惑星・衛星大気の形成

惑星や衛星における大気や海洋,そして生命の起源 に化学の視点から迫るためには,それらを構成するC, N,O,Hといった揮発性元素が,初期太陽系におい てどのような分子種として分布し,どのように変成さ れるのかを理解することが必要である.特に,惑星形 成は微惑星の衝突の繰り返しであることを考えればわ かるように,初期太陽系において衝突現象は重要かつ 支配的な地質プロセスであるが,これは同時に重要な 化学プロセスでもある.ここでは,特に筆者がこれま で研究してきた土星の衛星タイタンを話題の中心にし, 原始太陽系星雲から大気の形成までの初期段階におけ る化学進化過程を見ていくことにする.

2.1 原始ガス星雲における触媒反応: 氷微衛星の化学組成

地球型惑星や氷衛星が, どのような化学組成の大気 を持つのかを考える際, 重要な制約条件は材料物質(微 惑星・微衛星)の化学組成である. 特に, 原始太陽系 星雲や原始ガス惑星星雲内の比較的温度の高い領域 (~300-1500 K)では, 星雲ガスに含まれる一酸化炭 素(CO)や二酸化炭素(CO₂), 窒素(N₂)が, 主成分で ある水素分子(H₂)と反応し, 熱力学的に安定なメタ ン(CH₄)や炭化水素(CmHn),アンモニア(NH₃)と水 (H₂O)へと変換される可能性が提案されていた[3].こ れらの揮発性分子種は円盤が冷却するに従い,それぞ れ異なる温度でハイドレート氷などの形で微惑星や微 衛星に取り込まれ,惑星や氷衛星に供給される.特に 氷衛星の場合,上記のCH₄やNH₃への変換反応の有無 によって,含まれる炭素量,窒素量,H₂O氷量は大き く異なる.またこれら分子種は,地表の温室効果や物 質循環,内部海の凝固点降下など,表層内部進化にも 影響を及ぼすため,原始太陽系星雲時にこれらの変換 反応の有無を明らかにすることは重要である.

原始太陽系星雲におけるCH₄(やNH₃)の生成反応に は、気相反応と触媒反応がある.しかし、CO(やN2) の共有結合による高い活性化エネルギーのため、気相 反応による CH4への変換は、ガス惑星内部のような 高温環境(T > 2000 K)でなければほとんど起きない [3]. 一方, 固体金属表面で起きる触媒反応は, 吸着過 程により反応全体の活性化エネルギーを下げるため, 気相反応が通常進行しないような温度下においても活 発に進行する可能性がある。特に、周囲より温度や圧 力の高い原始木星や原始土星の周りの周惑星星雲内で は、この触媒反応により、広範囲でCH₄(とNH₃)が生 成するという予想が立てられ[3]. タイタンをはじめ とする氷衛星の材料物質は, 原始太陽系星雲の氷微惑 星よりも還元的な炭素(窒素)化合物に富んでいると考 えられていた[4]. しかしながら、これらの研究では、 工業化学分野で行われた効率のよい条件(P = 1 bar, T = 513-553 K. H₂/CO = 0.6-15.1) での実験データを. 周惑星星雲条件($P = 10^{6}$ - 10^{3} bar, T = 400-1500 K, H₂/CO = 1000)まで外挿したもので、現実的な条件で 本当にこの触媒反応が進行するのか実験的に調べた研 究はなかった.

そこで著者らは、原始木星や原始土星に形成される 周惑星星雲と同様の条件において触媒反応実験を行い ($P = 10^4$ -1 bar, T = 475-650 K, H₂/CO = 1000), 星 雲ガスに含まれるCOやCO₂からCH₄が生成される反 応率やそのメカニズムを調べた[5,6]. その結果、これ までの予想に反し、星雲ガスのようなH₂に富む条件 においても、低圧になると触媒表面に吸着したCが水 素化されるよりも先にグラファイト化してしまい、触 媒表面を覆って反応を妨げる触媒被毒が起きることが わかった(図1). またN₂に関しても、Cによる触媒被



図1: 金属表面におけるCOの水素化反応と触媒被毒の概念図. 金属表面に吸着したCは、H2分圧が高い場合、表面のHに より水素化されCH4を生成する.一方、H2分圧が低い場合 は、CはHを反応する前に、不活性なグラファイト(G)化し て表面を覆ってしまい、反応を妨げる.

毒が起きた場合,N₂が吸着できなくなるためNH₃へ の変換も非常に起きにくい.得られた触媒反応率を原 始ガス惑星円盤モデルに組み込んだ結果,原始木星や 原始土星の周惑星星雲において,触媒被毒の影響で炭 素・窒素化合物の化学進化はほとんど進行せず,氷衛 星の材料物質は,基本的に原始太陽系星雲の氷微惑星 の組成を反映した酸化的なものになることが分かった [5,7,8].この結果は、エンセラダスの水プリュームの 化学組成が、彗星のそれに基本的にはよく似ていると いうその後の観測とも調和的である[2].

この周惑星星雲で大規模な化学進化は起きにくいと いう結果を考えると、氷衛星の組成の違いを使って、 原始太陽系星雲の温度進化へ制約を与えることができ るかもしれない.なぜなら、上記の場合、氷衛星の組 成の違いは、単純に原始太陽系星雲の各揮発性分子の 凝縮温度の違いが反映されることになるからである. 実際、木星の衛星カリストでは、地表面にCO₂が見つ かっているがCH₄は観測されていない[9].このことは、 原始木星が衛星系を形成した段階での5 AU付近の原 始太陽系星雲が、CO₂が凝縮できるが(< 80 K)、CH₄ は凝縮できない(> 50 K)温度だったことを示してい るかもしれない(図2).一方、土星系衛星ではCO₂の みならずCH₄も観測されているので[2]、土星系形成 時期の10 AU付近の原始太陽系星雲の温度は50 K以 下だったのであろう(図2).ただし、次章でも述べる

ように、タイタン大気に始原的なアルゴン(Ar)がほ とんど見つかっていないことから[10], Arが凝縮する 30 K を下回ってはいなかったと考えられる このよ うな氷衛星の組成から予想される円盤温度の違いは、 単純に太陽からの距離の違いを反映しているのかもし れない. または. 原始木星系では原始太陽系星雲内の ギャップの形成に伴い[11] 衛星系形成の終了が原始 土星系よりも早く起きたことを示唆しているのかもし れない. 衛星の化学物質はこれから示していく様々な 地質プロセスを経て変成されていく可能性があるため、 上記の議論をより確実なものにするためには、詳細な 氷衛星の化学組成・地質を調べる探査や、さらなる室 内実験が必要となる.しかしながら、このような初期 の材料物質の違いが、氷衛星の多様性(例えば、タイ タン、ガニメデ、カリストに見られる)を生み出した 本質的な一因になっているということは言えるであろ う.

2.2 衝突脱ガスの化学反応:惑星大気の形成 と変成

微惑星·微衛星に取り込まれた揮発性成分が,惑星· 衛星の大気を形成する際,必ず経験する変成過程が衝 突脱ガスである.衝突脱ガスとは,天体の高速衝突時 に発生する衝撃波により,衝突天体と惑星の一部が高 温高圧状態に圧縮され,その後の希薄波による断熱膨



図2: 原始太陽系円盤における各分子種の凝縮温度曲線と5,10 AUでの円盤温度の冷却曲線. 円盤の温度圧力進化,各分 子のH₂に対する存在量は参考文献 [5,8] に基づく.



図3: 最大衝撃波圧力に対するNH₃からのN₂変換効率. 縦軸は, 衝撃波圧力を経験した標的中のNH₃がN₂に変換される割合 を示す. 上軸は, インピーダンスマッチング法 [12] によ り求めた, 下軸の最大衝撃波圧力を発生するために必要な 氷天体への彗星衝突の衝突速度を示す.

張冷却過程で,天体に含まれていた揮発性成分がガス として表層に放出される過程である [12].特に,集積 後期や後期隕石重爆撃期におきる超高速衝突では, 元々微惑星に含まれていた分子が完全に分解され,そ の後,高温状態で安定な別の分子に再結合した後に表 層に供給されることも起きる.したがって,このよう な衝突脱ガスが開始する衝突速度や,脱ガス気体の化 学組成を調べることは,惑星・衛星大気の起源を制約 し,それらの現在の化学組成を理解することに直結す る.

ところが、このような重要性にも関わらず、これま での衝突実験では脱ガス気体の化学組成を測定する研 究はほとんど行われてこなかった.なぜなら、従来の 実験では多くの場合、火薬を加速の燃料として用いる ため、その燃焼ガスと衝突発生ガスとの区別が困難で あったためである[13].我々は近年、高出力レーザー パルスを飛翔体の加速に使った化学的にクリーンな衝 突システム(レーザー銃)を構築し、衝突により生成す る気体成分の分析を行ってきた[14-17].レーザー銃 のメカニズムについての詳細は他稿に譲るとして、本 稿では特に、前章の氷衛星の形成に関連したタイタン 大気の起源について話を進めたい.

タイタンの表層環境は、太陽系で最も地球のそれに

似ていると言われる. タイタンの厚い大気(1.5 bar)の 主成分は N_2 であり,地表には地球の水循環に似た CH4循環も存在している.カッシーニ探査機が明らか にした,タイタンと地球とのさらなる類似点は、タイ タンの N_2 大気が地球と同じ脱ガス二次大気であると いうことである[10].これはタイタン大気中に始原的 Arがほとんど含まれていないという観測結果がから 導かれたものあるが、Arの欠乏はさらに、微衛星形 成時にArと同様の温度(<~30 K)で凝縮する N_2 も 微衛星には含まれていなかったこと、したがってタイ タンの N_2 は元々もっと高温でも凝縮する NH_3 (<~ 100 K)として微衛星に取り込まれ、何らかの反応を 経て現在の N_2 になった可能性を示唆する.

地球大気の起源論に基づいて考えると、タイタンに 限らず惑星や衛星の脱ガス二次大気は、集積時に材料 物質の加熱溶融と分化、それに伴う大規模脱ガスとそ こでの変成という過程を経て獲得されたと考えられる. しかし近年の観測から、タイタンは部分的にしか分化 しておらず、初期から現在まで冷たいままであった可 能性が示唆された[18]. したがって、タイタンの場合、 地球のように集積時の大規模脱ガスにより、現在の大 気が形成されたのではない可能性がある.未分化のタ イタンに厚い二次大気が存在するという問題は、単な るタイタンの問題というだけでなく、我々が持ってい る惑星・衛星の脱ガス二次大気形成概念への挑戦であ るともいえる.

我々はこの問題に対して、約39億年前に起きたと される後期隕石重爆撃期[19]が、タイタンN2大気の 形成に関して重要な役割を果たしたのではないかと考 えている[17]. 後期隕石重爆撃期における彗星の高速 衝突では、タイタン氷地殻中に含まれていたNH₃氷 が脱ガス分解しN2を生成するかもしれない. 実際, NH₃-H₂O氷へのレーザー銃を用いた衝突実験により求 めた、衝突脱ガスN2生成率と衝突衝撃圧力の関係(図 3)を見ると、タイタン集積後の高速衝突(~秒速11) km)では、NH₃が効率的にN₂に変換されることが分 かる、一方、集積途中の微衛星の衝突では(~秒速3) km)N2の生成はほとんど起きていない. この実験デ ータを、タイタンへの彗星の衝突の数値シミュレーシ ョンに組み込むことにより、衝突1回当たりにタイタ ンに供給されるN2量と、元々存在していた大気を吹 き飛ばす散逸量を計算することができる。その結果、

彗星衝突でタイタンに供給されるN2の内, 彗星自身 に含まれていたNH₃の分解による供給はわずかであ り、大部分は地殻中のNH₃の分解によるものである ことがわかった.また、集積中に大気を形成しなかっ た場合でも、後期隕石重爆撃期において現在のN2量 を生成することができることがわかった、さらに、仮 に後期隕石重爆撃期以前に何らかの大気をもっていた としても、タイタンのように重力が小さく揮発性元素 を多く含む天体では、活発な供給と散逸により、大気 の入れ替わりが起きることがわかった。これらの場合、 生成されるN2量はタイタン地殻中のNH3含有率と地 表温度によって決まる値に漸近してゆくことになる. 現在のN2量を生成するために必要なNH3含有率は1-4%程度であり、これは前章で述べた原始ガス惑星星 雲内でNH₃への変換が起きなかった場合に予想され る微衛星のNH3含有率(0.5-5%)ともよい一致を示す [8].

ところで、タイタンにおいて後期隕石重爆撃期に N2大気が生成するのならば、他の氷天体でもそのよ うなことは起きないのであろうか、氷天体において、 彗星衝突でN2が生成する条件は、(1)氷天体自身に NH₃が含まれること。(2)衝突速度が十分早いこと。 の2つである。木星系衛星では、表面にNH3氷は見つ かっておらず、条件1が満たされなかった可能性があ る. 土星系以遠では、微惑星の形成温度は十分低いた め、条件2が重要になる、氷衛星への彗星衝突の場合、 ガス惑星の強い重力により、彗星は高速度(秒速6-60 km)で衝突するので、NH3は容易にN2に変換される (図3). 例えば、衝突によるN2生成と散逸の計算をト リトンで行った結果、後期隕石重爆撃期後のN2量は 約10¹⁸ kgとなり、トリトン表面のN2霜の観測による N₂量の推定(10¹⁶-10¹⁹ kg)[20]とも矛盾しない. また, 土星系の他の衛星でも、地質活動のあるエンセラダス を除けば、表面にNH₃の存在は観測されていない.こ れは、形成後の彗星衝突で、表面付近のNH₃はN₂に ほぼすべて分解し、N2ガスは宇宙空間に散逸したた めであろう、一方、冥王星やカロンのような矮惑星や その衛星の場合, 衝突速度が低いため (~2 km/s), 衝突によるNH₃のN₂への変換は起きない.これらの ことは、タイタンやトリトンのN₂と冥王星のN₂は、 その起源が根本的に異なることを示唆している。この ように、仮に同じ材料物質で出来ていたとしても、ガ

ス惑星の衛星なのか矮惑星なのかで衝突による変成の 度合いは大きく異なり、それが現在見られる個々の天 体の特徴を形作る主要な要素となっているのだろう.

もし上記の結果のように、タイタンのN₂が後期隕 石重爆撃期に形成されたとすると、1つの重要な問題 が残る. それは. タイタンN2の同位体比(¹⁵N/¹⁴N ≈ 5.5 × 10⁻³)が、地球の値(3.5 × 10⁻³)よりも高い(つま り¹⁵Nに富む)という点である[10]. これまでは、タイ タンの窒素の同位体は元々地球と同じ値であり、それ が形成直後の太陽からの強い紫外線による大気散逸で 同位体的に重くなったと解釈されていた[10]. しかし、 後期隕石重爆撃期に大気が形成された場合、散逸によ る同位体分別はほとんど起きないため、タイタンの重 い窒素同位体比は初生的であるということになる. 我々は.酸素同位体と同様に,窒素同位体にも太陽系 内で大規模な不均一があるのではないかと推測してい る。分子雲や原始太陽系星雲の紫外線自己遮蔽効果を 考えると、これらの環境でN2から生成したNH3や HCNは、ちょうどCOから生成するH₂Oが¹⁸Oや¹⁷O に富むように[21].¹⁵Nに富むことになる.この¹⁵Nに 富んだNH₃氷は、少なくとも土星形成領域までは、 ¹⁴Nに富んだN₂ガス(¹⁵N/¹⁴N $\approx 2 \times 10^{-3}$) [22]とは混じ らずに、タイタン大気中のN2の高い¹⁵N/¹⁴N比を実現 したのだろう。一方、内側太陽系では蒸発したNH₃ とN2が同位体的に均一になり、地球のような低い ¹⁵N/¹⁴N比を実現したのかもしれない. このように考 えると、初期太陽系における揮発性元素の振る舞いが、 酸素だけでなく窒素も含めて統一的に理解できるかも しれない. このような可能性を検証するためには、こ れまでほとんど未知であった外側太陽系天体の揮発性 分子の化学組成や同位体比データが重要になる. 今後 の大型望遠鏡による彗星の揮発性元素の同位体観測や、 冥王星などの外惑星探査の結果が待たれる。

図3の実験結果は、地球の脱出速度での衝突では、 NH₃はほぼ完全にN₂に分解してしまうことも示して いる.惑星集積モデルによると、質量小さいM型星 の周りには、地球や火星サイズの惑星が氷微惑星から 形成される可能性が示されている[23].このような惑 星は、集積途中にNH₃が分解した非常に厚いN₂大気 を形成することになるだろう.NH₃の微惑星での含有 量が太陽系と同じ(約1%)だと仮定しても、N₂大気の 圧力は100気圧以上になる可能性がある.このような 非常に厚いN₂大気を持つ, "スーパータイタン"とも 呼ぶべき地球サイズの氷惑星は, 低質量星の周りでは 普遍的な存在かもしれない.

3. 大気進化と地表環境の安定性

ダイナミックに形成した大気や表層環境は、その後、 数10億年という長期にわたって進化していくことに なる.地球型惑星や氷衛星の場合,H2は宇宙へ散逸 するため、大気海洋組成の進化とは初期組成からの不 可逆的な酸化に他ならない.そして、長期にわたる地 表環境の安定性を理解するためには、酸化還元状態が 変化していく中で、惑星の気候がどのようにして安定 に保たれるのか、あるいは不安定に陥るかを惑星シス テムとして理解することが必要である.ここでは、タ イタンや原始地球のような還元的大気をもつ天体の表 層環境の安定性、そして原始地球における酸化的大気 への移行である大酸化イベントに関する著者らの研究 を紹介する.

3.1 還元大気中での有機物エアロゾルの役割

近年の地質学的・地球化学的研究によると、20億 年以上前の地球大気中のCO2濃度推定値では、地表を 温暖にできるかが疑問視されており[24.25]. 大気表層 が酸化される前に高濃度存在することができるCH4 などの還元的気体による温室効果が重要とされている. CH4を含むような還元的大気の場合, CO2/CH4比が 0.5以下であれば、地球においても光化学反応により 有機物エアロゾルが生成し、タイタンのように濃密な 層を形成する、このようなエアロゾル層は、大気上層 で太陽光の大部分を吸収・散乱し、地表を冷却する強 力な反温室効果を持っている[26]. これまで現在のよ うな酸化的大気における炭素循環と地球表層環境の安 定性について多く研究がなされてきたが、還元的大気 における安定性については、ほとんど研究はなされて いない、なぜなら、生成する有機物エアロゾルについ て、その生成過程や組成、生成率や光学特性などほと んどが実験的・観測的に未解明であるからである。こ のようなエアロゾルが、惑星スケールでどのような役 割を果たしているのか理解するのに最も良いリファレ ンスはタイタンであろう、このように、原始地球がど うしてハビタブルであったのかという問題は、地球科



44: 大気中のCO₂/CH₄比に対する有機物エアロソル生成率変化の概念図(実験データは [30] に基づく). 高いCO₂/CH₄ 比を持つ大気組成では、エアロゾル生成と気温変化は負のフィードバックの関係にあるが、低いCO₂/CH₄比を持つ 大気組成では、正のフィードバック関係にあることが予想される.

学だけの問題ではなく、タイタンや系外惑星まで広く 関連性のある重要な課題である.

有機物エアロゾルの生成とは、言い換えればCH4の 高分子化である.そして、CH4の高分子化は、反応系 から水素原子(H)が効率的に除去されることで不飽和 炭化水素の存在量が多くなり、これらがさらに重合さ れることで進行する.したがって、何がエアロゾルの 生成を決定しているかという問いは、何が大気中のH を除去しているのかという問いに言い換えることがで きる.実際、現在有機物エアロゾル生成が起きている タイタンでも、大気化学モデルによると、熱圏に近い 大気の上層ではHは直接宇宙空間に散逸するが、成層 圏以下では不飽和炭化水素と反応してしまい、現在の 大気中の不飽和分子量やエアロゾルの生成率を説明で きないことが示唆されている[27].そのため、成層圏 には何かしらの効率的なH除去プロセスがあるだろ うと言われていた[27].

筆者らはこれまで、タイタン大気におけるH除去過 程として、有機物エアロゾル表面反応が重要な役割を 果たしていることを実験的・理論的に示してきた [28,29]. エアロゾル表面反応とは、大気中の日がエア ロゾルと衝突し他の日と反応することで、不活性な H₂になる反応である。H₂は分子量が小さく短時間で 宇宙空間に散逸し大気中から除去される。筆者らの研 究によると、熱圏近くの高層大気で生成した有機物エ アロゾルの種は、大気中を沈降してくる間の中間圏や 成層圏で触媒のように日を除去し、大量の不飽和炭化 水素が存在できるように働いていることが示唆される。 不飽和炭化水素は、成層圏でさらなるエアロゾルの生 成や成長に寄与したり、大気上層に拡散しエアロゾル の種の材料になったりすることになる。実際、エアロ ゾルの表面反応を組み込んだ新たな大気化学モデルで は、タイタン大気中の不飽和炭化水素量とその分布を よく再現しており[29]、このこともタイタン大気での エアロゾル表面反応の重要性を示していると言える。

このように考えると、還元大気中に生成する有機物 エアロゾルは、惑星システム内のサブシステムの1つ であることがわかる。例えば、タイタンにおいて地表 温度が何かの理由で上昇したとする。その場合、大気 中のCH4濃度(CH4鉋和蒸気圧)が上昇し、材料が多く なる分、エアロゾル生成率は上昇するだろう。このこ とは大気中でのエアロゾルの数密度の増加になるため、 エアロゾル表面反応がさらに起きるようになる。この ことは、不飽和炭化水素の増加と、結果的にさらなる エアロゾル生成率・大気中の数密度の上昇を引き起こ す.すると今度は、濃密なエアロゾル層の形成により、 地表温度は下がりCH4の濃度が低下することにより元 の状態に戻る。このように、エアロゾルはタイタン地 表環境を安定化させる負のフィードバックの中心とな っている可能性がある。

原始地球の場合,エアロゾルのフィードバックは負 に働くだけでなく,正にも働く可能性があり非常に複 雑である.なぜならば,地球型惑星の場合,エアロゾ ル表面反応だけでなく,大気中に存在するCO2濃度に よって,エアロゾルの生成率は大きく変化するからで ある[30].例えば,CH4大気にCO2を徐々に加えて行 った時,エアロゾルの生成率は上昇することが知られ ている[30].これは,CO2が上記の表面反応と同様に Hのシンクとなって,不飽和炭化水素の存在量が上昇 するからである.しかし,あるCO2/CH4比を境に, 今度はCO2量が増えるほどエアロゾル生成率は悪くな る.これは,CO2がHを消費しても過剰に存在し,今

度は不飽和炭化水素やエアロゾル自身を酸化すること に使われるからである. このようにエアロゾル生成率 と大気中のCO₂/CH₄比の間には、最大値をとるよう な関係があることが予想される[30](図4).もし, CO₂/CH₄比が大きいCO₂に富む大気組成(図4:黒矢 印)であった場合、何かしらの理由で地表温度が低下 したとする. すると、大陸風化の低下(CO2上昇)とメ タン生成菌の活動低下(CH4低下)により、CO2/CH4比 は増加する.このことは、エアロゾル生成率の低下と それによる反温室効果の低下で地表温度の上昇を引き 起こし、地表環境は安定することになる(負のフィー ドバック) [31]. 一方, CO₂/CH₄比の小さいCH₄に富 む大気組成(図4:白矢印)であった場合、地表低下に 伴うCO₂/CH₂比の増加は、エアロゾル生成率の上昇 と地表温度のさらなる低下を引き起こす(正のフィー ドバック).

このように同じ惑星であっても大気組成のわずかな 違いによって、気候変動に対する安定性は大きく変わ ってしまう可能性がある。特に、原始地球の場合、恒 星進化に伴う太陽光度の上昇により、大気中のCO2濃 度は徐々に低下していくため[32]. より最近に近い時 代に、上の様な内在していた気候の不安定性が出現し やすくなるはずである。このような地球型惑星に内在 する気候の不安定化が本当に起きうるのかを確かめる ためには、今後、様々な大気組成でのエアロゾル生成 率を求めるだけでなく、光学定数やエアロゾルの構造 も実験的に明らかにし、総合的に判断することが必要 となるだろう.ただ、このような不安定化が起きると すれば、CO₂/CH₄比が小さくなる原生代一太古代境 界付近(約30-20億年前)であり、このことと次章での べるスノーボールアース(全球凍結)を含むヒューロニ アン氷河期が、同じ原生代-太古代境界付近に発生し ていることとは、無関係ではないかもしれない.

3.2 大酸化イベントにおける気候,大気,生命 のフィードバック

地球の大気海洋の酸化還元状態は,時間と共に徐々 に変化してきたわけではなく,ある特定の時期に安定 状態から別の安定状態へ急激に移行する変動期を経て 進化してきたと考えられている.大気中酸素(O₂)濃 度は,約23億年前と約7億年前に急激に上昇したこと が知られている(図5)[33].約23億年前には,それま



図5:様々な地球化学データにより制約された,地球大気組成の進化と氷河期の起きた時期と規模との関係を示す [30-38].O2濃度の上昇する約23億年前と約7億年前に, 大規模な氷河期が繰り返し起きていたことが分かる.

でほぼ無酸素状態であった還元的大気に、 O_2 が現在 の値の約 10^2 倍 $(10^2$ PAL)まで急激に上昇する大酸化 イベントと呼ばれる事件が起きた [33,34]. そして、約 7億年前には現在と同じ程度の大気 O_2 レベルにまで達 し、海洋も深海までほぼ全域が酸化的になった. 生命 の進化にとっても O_2 上昇は重大事件であり、大酸化 イベント後には真核生物が、約7億年の O_2 上昇の後 には大型生物がそれぞれ登場している[35].

近年,この2度の酸素上昇期が,スノーボールアース(全球凍結)を含む大規模氷河期の発生時期とよく一致することが分かってきた(図5)[35].このことは,

地球システムの中で、気候変動が、大気海洋や生命と 何かしらの因果関係(フィードバック)を持って共進化 していることを暗示している。特に、大酸化イベント では、これと時をほぼ同じくしてヒューロニアン氷河 期と呼ばれる、汎大陸規模の氷河期が少なくとも3回 繰り返し起きていたことが分かっている[36]. この大 酸化イベントとヒューロニアン氷河期に関する因果関 係に関しては、いくつかの仮説が提案されているが、 これまで因果関係を実証する具体的な地球化学的証拠 はなかった.

筆者らは、24-22億年前の堆積物層が連続して露出 しているカナダ・ヒューロニアン累層群など北米五大 湖周辺地域を中心に地質調査を行い、気候変動とO₂ 上昇の因果関係を実証する証拠を探すべく、岩石試料 の地球化学分析を行ってきた.気候変動とO₂濃度上 昇の因果関係を調べるためは、この繰り返し起きた氷 河期から氷河期後の気候回復期に、O₂濃度がどのよ うに変化したのかを明らかにする連続的な地球化学デ ータが必要になる.これまでの多くの研究では、硫化 物中の硫黄の質量非依存同位体分別[33,35]、砕屑性の ウラン鉱や赤色砂岩[33]の存在から、それらが形成さ れた時点でのO₂濃度が制約されてきたが、これらは いずれも上記の鉱物が形成した層準1点での情報であ り、氷河期前後の連続的なデータを得ることは難しい.



図6: 簡略化したヒューロニアン累層群の柱状図と対応するO₂濃度変化. O2濃度は, 岩石試料中の酸化還 元敏感元素量などから推定(詳しくは本文を参照).

そこで筆者らは、酸化還元敏感元素と呼ばれる、大気 海洋の02濃度に依存して価数が変化し、挙動が変わ る遷移金属の堆積物中の存在量に注目した。例えば、 モリブデン(Mo), レニウム(Re), オスミウム(Os)は, 酸素濃度が高い時に大陸から海洋に供給される。一方、 鉄(Fe)やマンガン(Mn)は、酸素濃度の上昇により海 洋中で酸化して沈殿する。特に、酸化還元電位の異な るいくつかの元素の堆積物中の存在量を比較し、その 時のO2濃度を挟み込むことで制約することができる. 例えば、MoやReはO₂濃度が比較的低い10⁻⁵ PAL 程 度でも酸化され海洋に流れ出す[37]. 一方, Mnは非 常に酸化還元電位が高く。10⁻² PAL 程度以上ないと 酸化沈殿しない[38,39]. 我々は岩石試料の化学分析の 結果、ヒューロニアン累層群で、最も時代の古い氷河 期直後の海底堆積物中に MoとReが濃集し、次に古 い2番目の氷河期の直後にはOs が濃集していること が分かった。これは両氷河期の直後に、それぞれpO2 $\sim 10^5$ PAL および $pO_2 \sim 10^4$ PAL 程度の酸化的環境 が実現し、これらの元素が大陸から海洋に運ばれ始め たことを示唆する[40, 41]. 最後に一番新しい氷河期 では、Mnが沈殿する程度O2濃度が高くなっているこ とがわかった ($pO_2 \sim 10^2$ PAL) [39]. これらの地球化 学的証拠は、図6のように氷河期後の気候回復期にO2 濃度が上昇し、この繰り返し起きた氷河期に伴って階 段的にO2が上昇していったことを示唆している.

氷河期の後にO2が上昇していることは、気候変動 がトリガーとなって光合成生物の活動を活発化させた ように見える. では、実際に氷河期の直後のどのよう な環境変化が、O2上昇を引き起こしたのであろうか. 筆者らは次に、大規模氷河期からの気候回復時に何が 起きたのか明らかにするため、気候回復期における堆 積物中の無機・有機炭素同位体測定と大陸風化の度合 いを調べる化学風化指標測定を行った[42]. その結果, 3回のヒューロニアン氷河期の後に、いずれも炭素同 位体比の負異常があることが分かった。特に、スノー ボールアースの可能性のある最後の氷河期直後の有機 炭素同位体の負異常は、全地球史における堆積物中で 最も大きいものであった[42]. さらに、堆積物中の化 学風化指標を調べると、この炭素同位体比の負異常は、 地表温度の上昇に伴う激しい大陸風化とほぼ同時に起 きていることが分かった[42].

この大規模氷河期の直後に見られた、炭素同位体の

313

負異常と地表気温の上昇という2つの証拠を同時に説 明する1つの可能性は、メタンハイドレートの大規模 分解である[42]、メタンハイドレートに含まれるCH4 は非常に¹²Cに富んでいることが分かっている. この ようなCH4が氷河期後に氷の融解に伴い大量に放出さ れれば、炭素同位体の負異常を引き起こし、その温室 効果で地表は急激に温暖になる、実際、炭素同位体の 負異常を説明するために必要な量のメタンが放出され た場合、地表温度は30℃近く上昇し、化学風化指標 で見られる激しい大陸風化を整合的に説明する. その ような温暖状況では、激しい大陸風化により、光合成 生物の栄養塩であるリンが大量に大陸から供給される。 このことが、光合成生物の大繁殖とO2放出を引き起 こしたのかもしれない. 放出されたO2は、大気や表 層に存在する還元的な物質を酸化することに使われる ことになる. それにより、メタン生成菌などの嫌気的 細菌が生息する還元的な環境の減少やCH₄自身の酸化 により、大気中のCH4濃度の低下を引き起こす.この CH4の低下は、次なる氷河期を引き起こすことになる。 このような正のフィードバックは、大気や浅海にCH4 がほぼなくなり、O2が大気に満ちるまで続くことに なり、大酸化イベントの駆動力だったのかもしれない [42].

前章で述べた還元的地球型大気における気候の不安 定性と、本章で述べた氷河期をトリガーにするO₂の 増大を総合して考えると、地球のようにプレートテク トニクスを維持し生命を育む惑星では、CH₄大気から O₂大気への急激な進化は、ほぼ必然的に惑星の年齢 や大きさに対してある種の相関をもって現れるという ことが予想される.このような大気組成と惑星の年齢・ 大きさとの相関関係が、系外惑星の観測で統計的に議 論できれば、地球のような惑星システムを持つ天体の 普遍性を議論できることにもなるかもしれない.

4. 最後に

今後,惑星表層環境の形成と進化を,物理的理解から化学的理解へと1つ上の段階に進めるためには,さらなる各過程の化学実験とモデリングによる定量的研究が必要である。しかし,それと同時に必要なことは,様々な化学分野(地球化学,触媒化学,応用化学,有機生物化学)や地質学分野(堆積学,古環境学,水文学,

雪氷学)の研究者たちに、豊かなフロンティアとして 惑星というフィールドを紹介し、積極的な人的参入と 交流を促すことであろう、その意味において、他に類 を見ない学術融合の場としてモデルケースとなるポテ ンシャルを、惑星科学は秘めている、惑星分野に化学 を本格的に展開するためには、少なくとも今後10年は、 様々な分野の研究者を巻き込みつつ化学実験によるデ ータの蓄積と評価を行なうことが必要であり、その後 10年は、得られた実験データや探査結果に基づく、 惑星形成過程の化学を含むモデルの構築を行なうこと

が目標となる.その後,築かれた惑星化学や惑星地質 学の基盤の上に,惑星生物学を展開してくれる若者が 現れバトンをつなげることができれば,一惑星科学者 としてこれ以上望むことはない.

謝 辞

本稿は、2009年度最優秀研究者賞記念論文として 執筆しました.内容は、大学院生時代にご指導いただ いた松井孝典先生や岩澤康裕先生をはじめ、杉田精司、 門野敏彦、紫藤貴文、山本孝、今中宏、クリス・マッ ケイ、ビシュン・カレー、エマ・ベイクス、セバスチ ャン・レボノワ、玄田英典、オリビエ・モーシスの各 氏との共同研究としての成果であり、また、その後の 助手・助教時代の田近英一、多田隆治、後藤和久、山 本信治、鈴木勝彦、大河内直彦、仙田量子、小川奈々 子、磯崎行雄、ジョセフ・カーシュビンクの各氏との 共同研究の成果です.また、ここに書ききれなかった 諸先輩や後輩、学生たちとの議論を通じて学んだ成果 でもあります.心より御礼申し上げます.また、倉本 圭氏には有益な査読意見をいただきました.感謝申し 上げます.

参考文献

- [1] Squyres, S. W. et al., 2004, Science 306, 1709.
- [2] Waite, J. H. et al., 2009, Nature 460, 487.
- [3] Prinn, R. G. and Fegley, Jr. B., 1989, in Origin and Evolution of Planetary and Satellites atmospheres, 78.
- [4] Lunine, J. I. and Stevenson, D. J., 1985, Astrophys. J. Supp. 58, 493.
- [5] Sekine, Y. et al., 2005, Icarus 178, 154.

- [6] Sekine, Y. et al., 2006, Meteorit. Planet. Sci. 41, 715.
- [7] Mousis, O. et al., 2006, Astron. Astrophys. 459, 965.
- [8] Alibert, Y. and Mousis, O., 2007, Astron. Astrophys. 465, 1051.
- [9] Hibbitts, C. A. et al., 2002, J. Geophys. Res. Planets 107, 14-1.
- [10] Niemann, H. B. et al., 2005, Nature 438, 779.
- [11] Sasaki, T. et al.. 2010, Astrophys. J. 714, 1052-1064.
- [12] Melosh, H. J., 1989, Impact Cratering: A Geologic Process (New York: Oxford Univ. Press).
- [13] Tyburczy, J. A. and Ahrens, T. J., 1986, J. Geophys. Res. 91, 4730.
- [14] Ohno, S. et al., 2008, Geophys. Res. Lett. 35, L13202.
- [15] Kawaragi, K. et al., 2009, Earth Planet. Sci. Lett. 282, 56.
- [16] Fukuzaki, S. et al., 2010, Icarus 209, 715.
- [17] Sekine, Y. et al., submitted.
- [18] Iess, L. et al., 2010, Science 327, 1367.
- [19] Gomes, R. et al., 2005, 435, 466.
- [20] McKinnon, W. B. et al., 1995, in Nepture and Triton, 807.
- [21] Yurimoto, H. and Kuramoto, K., 2004, Science 305, 1763.
- [22] Marty, B. et al., 2010, Geochim. Cosmochim. Acta 74, 340.
- [23] Ogihara, M. and Ida, S., 2010, Astrophys. J. 699, 824.
- [24] Rye, R. and Holland, H. D., 1998, American J. Sci. 298, 621.
- [25] Rosing, M. T. et al., 2010, Nature 464, 744.
- [26] McKay, C. P. et al., 1991, Science 253,1118.
- [27] Yung, Y. L. et al., 1984, Astrophys. J. Supp. 55, 465.
- [28] Sekine, Y. et al., 2008a, Icarus 194, 186.
- [29] Sekine, Y. et al., 2008b, Icarus 194, 201.
- [30] Trainer, M. G. et al., 2006, Proc. Nat. Acad. Sci. 103, 18035.
- [31] Pavlov, A. A. et al., 2003, Geology 31, 87.
- [32] Tajika, E. and Matsui, T., 1990, in Origin of the Earth, 347.
- [33] Canfield, D. E., 2005, Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 33, 1.
- [34] Pavlov, A. A. and Kasting, J. F., 2002, Astrobiology 2, 27.

- [35] Hoffman, P. F. and Schrag, D. P., 2002, Terra Nova 14, 129.
- [36] Young, G. M., 2004, in The Extreme Proterozoic: Geology, Geochemistry, and Climate, 161.
- [37] Anbar, A. D., et al., 2007, Science 317, 1903.
- [38] Kirschvink, J. L., et al., 2000, Proc. Nat. Acad. Sci. 97, 1400.
- [39] Sekine, Y. et al., in prep.
- [40] Goto, K. T., et al., in prep.
- [41] Sekine, Y., et al., Geochim. Cosmochim. Acta Supp. 73, A1193.
- [42] Sekine, Y., et al., 2010, Geochem. Geophys. Geosys. 11, Q08019.