

## 特集「火星圏のサイエンス」

マンガン酸化物と室内実験から示唆される  
初期火星の酸化的表層環境野田 夏実<sup>1,2\*</sup>, 今村 翔子<sup>1,2</sup>, 関根 康人<sup>1</sup>, 上杉 宗一郎<sup>2</sup>,  
栗栖 美菜子<sup>2</sup>, 高橋 嘉夫<sup>2</sup>, 寺田 直樹<sup>3</sup>, 福士 圭介<sup>4</sup>

2018年7月2日受領, 査読を経て2018年7月31日受理.

(要旨) 火星探査車Curiosityによって、35-30億年前に形成したGaleクレータ湖の湖底堆積物の化学・鉱物分析が進められている。本研究では、Curiosityが堆積物中に発見したマンガン酸化物に着目し、酸化物の形成に伴う微量元素の濃集パターンを調べる室内実験を行い、得られた結果を探査データと比較した。その結果、発見されたマンガン酸化物は二酸化マンガンである可能性が高く、当時の表層付近の水環境が極めて酸化的であったことが示唆された。これを実現しうる酸化剤の候補の一つは、大気中の酸素分子である。このような酸化的大気表層環境は、還元的な温室効果気体によって初期火星を温暖にする従来の理論とは矛盾する。また、酸化的な表層環境の存在は、地下の還元的環境との間での酸化還元勾配を形成し、生命にとって利用可能なエネルギーも供給しうる。

## 1. 背景

## 1.1 火星環境史と着陸探査車Curiosity

これまでの周回機によるリモートセンシングや着陸探査によって、過去の火星に液体の水が存在した証拠が数多く得られてきた。代表例として、持続的な河川流により浸食されたとみられる河川地形(バレーネットワーク)や、地殻を構成する火成岩が地下水や表層水による変成作用を受けて生じる粘土鉱物や蒸発岩の存在があげられる[1]。火星では、クレータ年代学的手法に基づいてAmazonian(現在から約30億年前まで)、Hesperian(約30億年前から約37億年前まで)、Noachian(約37億年前から約41億年前まで)、Pre-Noachian(約41億年前以前)の大きく4つの地質年代に区分されている。このうち特にNoachian後期からHesperian初期を形成年代とする地域に、河川地形や表層水により形成した粘土鉱物が集中することから、

この時代の火星表層に液体の水が多く存在したことが示唆されている[1]。

しかし、表層に水が多く存在するような温暖湿潤気候を維持するメカニズムは、恒常的な温暖化から一時的な温暖化まで多くの可能性が提案されているが、未だ決定的な理解にまで到達しておらず、長い間の論争となっている[2]。また、液体の水の存在量・存続時間、その化学状態(pHや酸化還元状態)、現在の寒冷・乾燥気候に至るまでの表層環境進化の理解は、惑星科学のみならず生命生存可能性の観点からも重要であるが、これらの実証的な制約は極めて乏しい。これらの問題点を解明するためには、液体の水があった当時の大気組成や水の化学状態、岩石との相互作用を地質記録に基づいて復元することが重要となる。

これらの課題に直結する実証的な地質記録を得ることを目的の一つとした火星着陸探査が、Mars Science Laboratory(MSL:通称Curiosity)である。着陸地点であるGaleクレータは、南北半球境界付近に位置する直径約140 kmの衝突クレータで、38-36億年前(Noachian-Hesperian境界)に形成したとされている[3]。最大の特徴は、その内部にSharp山と呼ばれる高さ約5 kmの堆積物からなる山が存在することである。

1. 東京工業大学地球生命研究所

2. 東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻

3. 東北大学大学院理学研究科

4. 金沢大学環日本海域環境研究センター

natsumi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

これは、クレータ形成後から約35億年前までに堆積した湖底堆積物や風成堆積物が、33-31億年前までに風食を受け、堆積物の一部がクレータ中央丘付近に山状に残ったものと解釈されている[3].

Curiosityは2012年、Sharp山のふもとにあたるBradbury群のYellowknife Bayに着陸し、その後堆積年代を辿るように、Sharp山を登りつつ堆積物層の上位に移動しながら探査を行っている[3]. 搭載された観測機器は、層序を構成する堆積岩の化学組成や鉱物組成の分析装置を含む。具体的には、レーザを照射し蒸発した岩石由来の元素の発光スペクトルを分光分析することで局所的な岩石化学組成を得る装置ChemCamや、長さ15 cm程度のドリルで採取したコア試料のX線回折パターンから鉱物組成を得る装置CheMin、 $\alpha$ 粒子を照射して生じた蛍光X線を分光する化学分析装置である $\alpha$ 粒子X線分光計(APXS)が搭載されている。探査車が移動する道筋のいくつかの露頭の堆積物に対して、これらの分析機器を用いた分析を行うことで、鉱物組成・化学組成に基づいた初期火星の環境復元が行われている。

## 1.2 湖底堆積物中のマンガン酸化物の発見

本研究では、CuriosityがGaleクレータ湖底堆積物中に検出したマンガンの濃集に着目する。着陸から576-632火星日後に分析されたKimberly層のうち、ラミナ構造を示すDillinger部層の中に、局所的にマンガンの濃度が高い部分があることが報告されている[4]. ChemCamを用いて、表面を覆うダストの下の堆積物の化学組成を分析した結果、マンガンの濃集部分は堆積岩全体ではなく、堆積物の割れ目を埋めるように存在しており、続成作用の過程で生じたベイン(脈)にマンガンが濃集していることが明らかになった[4]. さらに、APXSにより、マンガン濃集部の微量元素を含む化学組成が得られた(図1). その結果、マンガン濃集部分とその周辺の堆積物とを比較すると、ケイ素やカルシウムの濃度がマンガン濃集部分で周囲の堆積物より低く、マンガンの濃度と負の相関関係にあることが明らかになった[4]. このことは、ベイン中におけるマンガンの主な存在形態がケイ酸塩や炭酸塩ではないことを示している[4]. 同様に、塩素や硫黄との相関関係も見られず、マンガンは塩化物や硫酸塩として存在するのでもないことが示唆された[4]. その一

方で、ニッケルや亜鉛などのいくつかの遷移金属がマンガンと正の相関関係にある[4]. マンガン酸化物(あるいは水酸化物)は上記のような微量元素の濃集を伴うことで知られており、そのため発見されたマンガン濃集が酸化物(あるいは水酸化物)の沈殿として生じた可能性が高いことが示唆された[4]. 以上の存在形態や化学組成の特徴から、Galeクレータ湖に堆積物が堆積した後、続成時に堆積物の割れ目に間隙水が浸みこみ、溶解していた二価のマンガンイオン( $Mn^{2+}$ )が酸化物(あるいは水酸化物)としてノジュール状に沈殿したことでマンガン濃集が生成したと解釈されている[4].

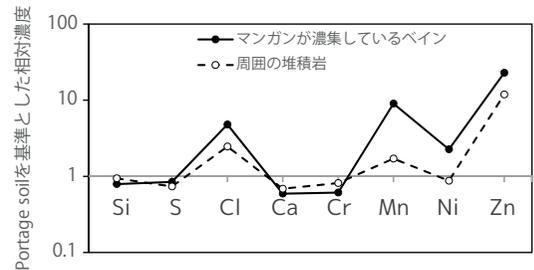


図1: 探査車Curiosity搭載の分析装置APXSにより得られた、マンガンが濃集しているベインとその周囲の堆積岩における各元素の濃度の比較([4]を改変). 着陸地点付近のPortageという地点で分析した土壌の化学組成で規格化している。Portageの化学組成は、Galeクレータから離れたGusevクレータやMeridiani平原で得られる土壌の化学組成と類似しており、火星の平均的な玄武岩質の砂の組成として用いられている。

このようなマンガンの沈殿が起きるためには、大きく二つの地球化学的要因が考えられる。一つは、 $Mn^{2+}$ を含む間隙水が酸化剤によって酸化され、 $MnO_2$ のような酸化物となること、もう一つは間隙水のpHが上昇し、 $Mn_3O_4$ や $Mn(OH)_2$ のような二価あるいは三価の酸化物や水酸化物として沈殿することである(図2). 前者の $MnO_2$ のように四価のマンガン酸化物が形成するためには、非常に高い酸化還元電位を必要とする(pH 7付近で $> 0.5 V$ : 図2) [4]. このような強力な酸化剤の候補として、過塩素酸( $HClO_4$ )や塩素酸( $HClO_3$ )、酸素分子、オゾン、硝酸が考えられる。上述のようにマンガンの濃集と塩素の存在量に正の相関がみられないため、過塩素酸や塩素酸が主要な酸化剤であったとは考えにくい[4]. したがって、前者の場合、続成当時の大気中あるいは表層付近に酸素分子やオゾ

ンが存在していた可能性を示唆する。一方、後者のように、マンガン濃集が二価や三価のマンガン酸化物・水酸化物であった場合、間隙水中のpHは10以上となるような高アルカリ環境が必要となる(図2)。このような高アルカリ環境は、地球上では、内陸の湖のような閉鎖的水環境が急激に乾燥化し、溶存成分が濃集することによって起きうる[5]。つまり、後者の場合、極端な気候変動が起き、それによって還元の間隙水が蒸発・濃集した可能性を示唆する。

以上のように、Galeクレータで発見されたマンガン濃集を引き起こした化学組成の同定は、当時の水環境や気候、大気進化を制約・復元する重要な鍵となりうる。しかしながら、Curiosityに搭載されたChemCamやAPXSといった化学組成分析では、これらマンガン酸化物(あるいは水酸化物)の鉱物組成や価数を直接調べることはできない。そのため、析出した当時の水のpHや酸化還元状態、さらには必要な溶存酸素や大気酸素分子の濃度の制約には至っていない。そこで本研究は、マンガンを酸化・析出させる室内実験を行い、次章で示すように微量元素の吸着あるいは共沈に着目することで、火星で発見されたマンガン酸化物の化学状態を制約することを試みる。

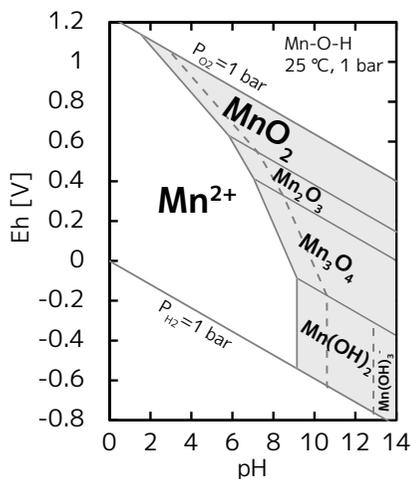


図2: 化学平衡計算から得られたマンガンのEh-pH図。溶液のpHと酸化還元電位Ehに対し平衡となるマンガンの化学状態を表す。計算手法と計算に必要な標準ギブス自由エネルギーの値は、[10]に則った。実線は溶液中のマンガン濃度を1 mmol/Lとしており、今回のLow-Mn実験の条件に相当する。破線は溶液中のマンガン濃度を1  $\mu$ mol/Lとしており、現実的な玄武岩での地下水の値に匹敵する[9]。網掛け領域は固体として析出する物質を表す。

## 2. マンガン酸化実験

### 2.1 微量元素の吸着・共沈

Galeクレータで発見されたマンガン濃集には、前述のようにニッケルや亜鉛とマンガンの濃度との間に正相関がある[4]。つまり、このことは間隙水中に溶存していたニッケルイオン ( $\text{Ni}^{2+}$ ) や亜鉛イオン ( $\text{Zn}^{2+}$ ) もマンガンと一緒に沈殿(共沈)するか、生成した沈殿の表面に吸着していることを示す。その一方で、同じ遷移金属であるクロムとは相関を持たない[4]。これら吸着や共沈は、微量金属イオンが鉱物表面の電荷特性に応じて吸着したり、同形置換して内部に取り込まれたりすることで生じる[6]。そのため、吸着・共沈による微量元素の濃集パターンは化学・鉱物組成を知る上での指標となる。本研究ではこのことに着目し、観測された微量元素の濃集パターンを指標として、これを再現するマンガン酸化物を明らかにすることで、Curiosityが検出したマンガン酸化物の化学状態を制約する。そのため、以下のようなマンガン、ニッケル、亜鉛、クロムを含む水溶液から、異なる化学組成のマンガン酸化物を沈殿させ、そのパターンを調べる室内実験を行った。

### 2.2 実験手法

本研究では、過去の地球化学分野におけるマンガン沈殿実験を参考に試料を合成した[7, 8]。まず、固体の塩化マンガン( $\text{MnCl}_2$ )をクロム( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、ニッケル( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )、亜鉛( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )の水溶液に溶解させ、これを超純水(Milli-Q)で希釈した出発溶液を作成した(表1)。次に、これらの上記溶液に対して、強力な酸化剤である過マンガン酸カリウム溶液を加え、反応率を高めるためアルカリ条件で酸化させる実験(実験1)、中程度の酸化剤として過酸化水素水を加える実験(実験2)、酸化剤を加えずに水酸化ナトリウム溶液を加えることでアルカリ性にする実験(実験3)という3種類の実験を行い、それぞれマンガンの沈殿物を作成した。出発溶液中の各金属イオンや加えた酸化剤の濃度、pHは表1の通りである。実験は大気環境下で行ったが、溶存酸素によるマンガンの酸化反応は非常に遅く、実験時間(18時間)程度の反応時間ではほとんど進行し

	Mn <sup>2+</sup> [mM]	Cr <sup>6+</sup> [mM]	Ni <sup>2+</sup> [mM]	Zn <sup>2+</sup> [mM]	KMnO <sub>4</sub> [mM]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mM]	pH
High-Mn-1	26.4	0.86	0.86	0.86	17.5	-	10.0
High-Mn-2	16.3	0.33	0.32	0.32	-	130	6.3
High-Mn-3	48.2	0.93	0.94	0.94	-	-	8.8
Low-Mn-1	0.59	0.020	0.020	0.020	0.42	-	10.8
Low-Mn-2	1.05	0.035	0.035	0.035	-	0.97	7.5
Low-Mn-3	1.05	0.035	0.035	0.035	-	-	11.9

表1：実験条件のまとめ。表中の単位mMとはmmol/Lを意味する。マンガンの濃度が10 mmol/L以上と高い条件(High-Mn)と、1mmol/L程度と低い条件(Low-Mn)でそれぞれ、用いる酸化剤やpHの異なる3つの条件で実験を行った(詳細は本文参照)。実験には六価クロムの標準液を用いているが、出発溶液においてマンガンや過酸化水素水に還元され、三価クロムとなると考えられる[24]。pHは水酸化ナトリウム溶液を加えることで調整している。

ない。

また本研究では、酸化剤やpHを変えることに加え、出発溶液の金属イオン濃度も変化させた(表1)。以降、濃度の高い出発溶液(16 mmol/L < [Mn<sup>2+</sup>] < 48 mmol/L : [X]は物質Xのモル濃度を表す)を用いた実験をHigh-Mn、濃度の低い出発溶液([Mn] ~1 mmol/L)を用いた実験をLow-Mnと呼び、Low-Mn条件での実験1、実験2、実験3をそれぞれLow-Mn-1、Low-Mn-2、Low-Mn-3と呼ぶ。濃度の異なる実験でも、マンガンとその他の金属イオンの量比は一定とし、地球上での玄武岩での地下水の溶存種組成[9]と同程度となるように、マンガンより一桁程度低い濃度で実験を行っている(表1)。High-Mnでは、過去のマンガン酸化物合成実験[7, 8]と同等のマンガン濃度で実験を行った。しかしながら、地球上の玄武岩質地殻内の間隙水の、一般的なマンガンやその他の金属イオン濃度は0.2-10  $\mu$  mol/Lと極めて低い[9]。そのため、溶液中の金属イオン濃度の影響を調べるため、より濃度の低いLow-Mnでの実験も行った。Low-Mnでも現実の間隙水と比較すると三桁程度濃度は高いものの、High-MnとLow-Mnでの沈殿パターンの違いはほとんどなかった。

反応はテフロン製容器を用いて行い、過マンガン酸カリウムを用いた実験では光による分解を防ぐため容器全体をアルミホイルで包んだ。いずれの条件でも、水酸化ナトリウムを加えるとすぐに沈殿物が生じたが、微量元素の酸化還元反応やそれに伴う吸着・共沈を十分に進行させるため、過去の実験[8]に倣って50℃で

18時間以上放置した。固体表面への金属イオンの吸着は、一般的に秒~分オーダーで進行するため[6]、実験時間内で吸着は平衡状態に達することが予想される。

反応後、溶液と沈殿物とを孔径0.22  $\mu$ mのフィルタを用いたろ過装置で分離し、両方を回収した。沈殿物に対しては、X線吸収微細構造(XAFS)法を用いて沈殿物中のマンガンの化学状態を分析し、溶液については高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)(SP3500: SII ナノテクノロジー社製)を用いて溶存イオンの濃度を測定した。XAFS法とは、X線の吸収スペクトルの構造から、元素の価数や周囲の局所構造などの情報を知ることのできる測定手法である。特に、X線吸収端(エネルギーの増加に対しX線の吸収が起こり始める領域)付近はXANES領域と呼ばれ、電子の空軌道への遷移によって大きな吸収が生じるため、吸収ピークとなるエネルギーや波形などの微細構造が着目元素の電子状態や価数を反映する。したがって、XANES領域における透過X線吸収スペクトルの微細構造を標準試料と比較することで、測定試料の価数や化学組成を特定することが可能である。本研究では高エネルギー加速器研究機構Photon Factoryにて測定を行った。加えて、High-Mn条件での沈殿物に対して、X線回折(XRD)法(PANalytical社製X'Pert PRO MPD)による分析も行った。またICP-AESに関しては、溶液中に残存したニッケル、亜鉛、クロムの濃度を、実験前のこれら元素濃度から引くことで、吸着や共沈により減少したこれら元素の含有量を求めた。そして、吸着・共沈した量と実験前の量の比をとることで、各酸化物への微量元素の沈殿パターンを得た。

### 3. 結果

図3に、Low-Mnでの各反応条件で回収された沈殿物をXAFS分析して得られた透過X線の吸収スペクトルを示す。比較のため、純物質である標準試料の吸収スペクトルも示す。横軸はX線の波長で定まるエネルギーの値、縦軸は透過X線の吸光度の相対的な変化を表しており、値が大きいくほどX線がより強く試料に吸収されたことを表す。

過マンガン酸カリウムを加えた最も酸化的なLow-Mn-1での沈殿物は、透過X線の吸収の開始エネルギー

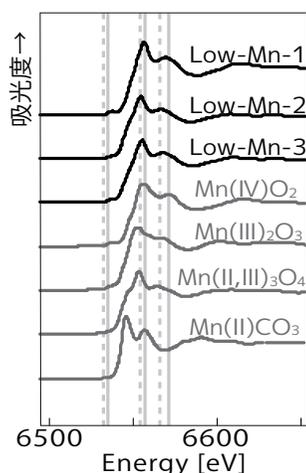


図3: XAFS法で得られた透過X線吸収スペクトル。エネルギーの領域はマンガンのK端にあたり、吸収端付近の微細な構造がマンガンの化学状態を反映する。縦軸は吸光度(=ln(入射光強度/透過光強度))を表す。各実験で生成した沈殿物の測定結果を黒い曲線で、純物質の標準試料を同じ条件で測定した結果を灰色の曲線で示している。縦線は、分析試料の吸収開始や吸収ピークなどの特徴がみられるエネルギーの値を示しており、Low-Mn-1の特徴に対し実線、Low-Mn-2やLow-Mn-3の特徴に対し点線を用いている。

一やピークエネルギーが $\text{MnO}_2$ とよく一致することがわかる(図3)。このことから、生成した沈殿物はほぼ純粋な $\text{MnO}_2$ であることがわかる。また、水酸化ナトリウムでアルカリ性にしたLow-Mn-3での沈殿物は、 $\text{MnO}_2$ と比べて吸収の開始エネルギーやピークエネルギーがやや低エネルギー側にありほぼ $\text{Mn}_3\text{O}_4$ のスペクトルに近いことがわかる(図3)。このことから、Low-Mn-3では主に $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が沈殿したと考えられる。過酸化水素水を加えたやや酸化的なLow-Mn-2での沈殿物も、同様の理由で $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 含まれる可能性があるが、6550 eVから6570 eVの波形は $\text{Mn}_2\text{O}_3$ に非常に近い(図3)。そのため、Low-Mn-2では $\text{Mn}_2\text{O}_3$ も存在していると考えられる。

図4に、XRD法で得られたhigh-Mn条件でのマンガン沈殿物のX線回折スペクトルを示す。High-Mn-1の回収試料のXRDピークは、バーナダイト( $\delta\text{-MnO}_2$ )によるXRDパターンと一致した。また、High-Mn-3の回収試料のXRDピークはハウスマンナイト( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )によるXRDパターンと一致し、それぞれXAFS法によるマンガン酸化物の同定結果を支持している。一方で、High-Mn-2の回収試料のXRDピークは、

ピロクロアイト( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ )を主とし、これに少量のピクスピアイト( $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ) (あるいはマンガナイト( $\text{MnO}(\text{OH})$ ))が混合している。これらの結果は、XAFSスペクトルが示す $\text{Mn}_2\text{O}_3$ は、その大部分が非晶質あるいはナノ粒子であり、過酸化水素によって酸化しきれなかった $\text{Mn}(\text{OH})_2$ がわずかに残っていると解釈される。

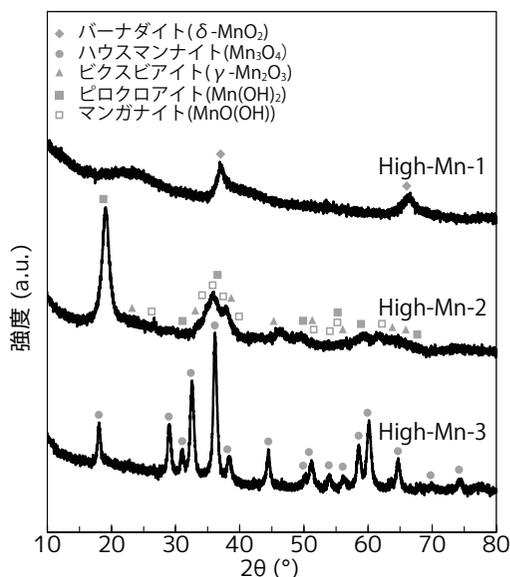


図4: XRD法で得られた沈殿物の回折パターン。X線の入射角 $\theta$ に対する回折(反射)X線強度を示している。記号は各鉱物種に対応するピーク位置を表す。

図2の平衡状態におけるEh-pH図を見ると、Low-Mn-1やLow-Mn-3のアルカリ条件下では、酸化的な場合(pH 10付近でEh > 0.5 V)で $\text{MnO}_2$ が安定となり、還元的な場合(pH 12付近でEh < 0.1 V)では $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が安定な状態をとることがわかる。Low-Mn-1のように強力な酸化剤が存在する場合 $\text{MnO}_2$ が沈殿し、酸化剤なしにアルカリ化したLow-Mn-3の場合 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が沈殿したという結果は、Eh-pH図から見て取れる熱力学的安定性と整合的である。また、Low-Mn-2の中～弱アルカリ条件下で過酸化水素を酸化剤として用いた場合には、過酸化水素による酸化還元電位の上昇により $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が共存する条件(pH 8付近でEh ~0.4 eV)に到達したため、上記の沈殿物が得られたと解釈される。

図5には沈殿物と出発溶液の微量金属量の比(沈殿パターン)を示す。まず、Low-Mn-1で沈殿した $\text{MnO}_2$

では、もともと溶存していたニッケルと亜鉛の99%以上が $MnO_2$ とともに沈殿している一方、沈殿したクロムは出発溶液の4%に過ぎない(図5)。この実験を行ったpH領域(pH ~11)において、安定なクロムの化学種は、酸化的条件( $E_h > \sim 0.2$  V)ではクロム酸イオン( $CrO_4^{2-}$ )、還元的条件( $E_h < \sim 0.2$  V)では固体の酸化クロム(III)である[10]。このことから $MnO_2$ が沈殿するような条件( $E_h > \sim 0.4$  V)においては、クロムが $CrO_4^{2-}$ として溶液中に存在することになる。 $MnO_2$ は層構造中の欠陥や、 $Mn^{4+}$ の $Mn^{3+} \cdot Mn^{2+}$ ・その他のイオンによる置換によって表面が負電荷を帯びるため[6]、 $CrO_4^{2-}$ のような陰イオンは $MnO_2$ 表面と電気的に反発し吸着しにくく、また化学構造が一致しないため同形置換して取り込まれることもない。一方、ニッケルは $MnO_2$ 表面に吸着するだけでなく、Mnと置換して結晶構造に取り込まれる[11, 12]。亜鉛は $Zn^{2+}$ として $MnO_2$ 表面に化学吸着する[11, 12]。実際、地球上のマンガンノジュールの分析から、ニッケルや亜鉛は $MnO_2$ に対し共沈あるいは吸着することが知られている[11, 12]。したがって、本実験でも溶液中の $Ni^{2+}$ や $Zn^{2+}$ が、上記のプロセスによって $MnO_2$ に共沈あるいは共沈することで溶液から除去されたと考えられる。これに加えて、実験を行ったアルカリ条件下(pH ~11)では水酸化ニッケル( $Ni(OH)_2$ )や酸化亜鉛( $ZnO$ )が熱力学的に安定な状態となるためそれらが単体で沈殿した可能性もありうる。このため $MnO_2$ に対して、ニッケル、亜鉛は共沈・吸着して溶液から除かれる一方、クロムはあまり除かれないというパターンになったと考えられる。

次に、 $Mn_2O_3$ が生成したLow-Mn-2の場合、出発溶液に対して、クロムは96%、ニッケルは28%、亜鉛は93%がそれぞれ沈殿した(図5)。酸化的な地球上で生成し、地質資源的にも重要な $MnO_2$ に比べ、 $Mn_2O_3$ への共沈や吸着に関する地球化学的研究は極めて乏しい。そのため、本研究ではEh-pH図に基づく安定条件等から、これらに対する亜鉛、ニッケル、クロムの濃集の解釈を行う。この実験を行ったpH領域(pH ~8)では、 $Mn_2O_3$ が存在できる酸化還元電位( $E_h \sim 0.4$  V)において、六価クロムがマンガンや過酸化水素により還元され準安定な水酸化クロム( $Cr(OH)_3$ )が生成し、溶解度が低いため沈殿したと考えられる[13]。ニッケルは $Ni^{2+}$ として溶液中に安定に存在できるpH領

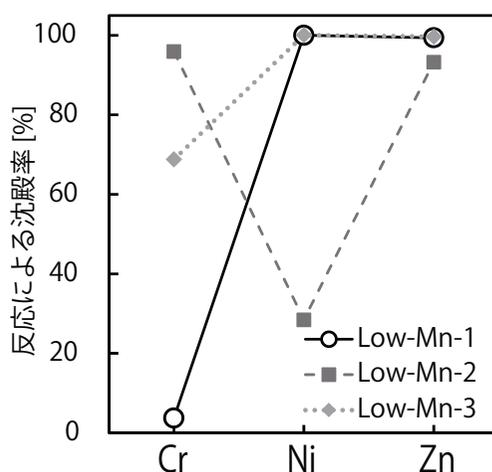


図5：各実験で沈殿したクロム(Cr)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)の沈殿パターン。反応後の溶液中の各イオンの濃度( $C_{after}$ )をICP-AESを用いて測定し、反応前の濃度( $C_{before}$ )から減少した分だけ固体沈殿物に取り込まれたとして、沈殿率( $= (C_{before} - C_{after}) / C_{before} \times 100(\%)$ )を得ている。

域にあたるため、溶存イオンの一部が固相表面と電気的に引き合い、吸着した可能性が考えられる。亜鉛は、マンガン酸化物に $Zn^{2+}$ が吸着した可能性が高い。これに加えて、酸化亜鉛( $ZnO$ )や大気中の微量な二酸化炭素と結合して炭酸亜鉛( $ZnCO_3$ )として沈殿した可能性もある。これらの形成より、出発溶液に含まれたほぼ全ての亜鉛が液相から除去されたと考えられる。これにより $Mn_2O_3$ に対し、クロム、亜鉛がともに沈殿し、ニッケルはやや沈殿しにくいという沈殿パターンとなったと考えられる。

最後に、 $Mn_3O_4$ が主な沈殿物であったLow-Mn-3では、出発溶液に対してクロムは69%、ニッケルと亜鉛は99%以上沈殿した(図5)。この実験を行ったpH領域(pH ~12)では、 $Mn_3O_4$ が析出する還元的な条件( $E_h < \sim 0.1$  V)では酸化クロム(III) ( $Cr_2O_3$ )が熱力学的に安定だが、クロム酸イオン( $CrO_4^{2-}$ )が安定な領域( $E_h > \sim 0.1$  V)との境界付近にあたる[10]。そのため多くは酸化クロム(III)として沈殿または三価のマンガンと同形置換することで固相中に入り、一部はクロム酸イオンとして溶液中に残った可能性が考えられる。ニッケルと亜鉛は、上記の議論と同様に出発溶液中の $Ni^{2+}$ や $Zn^{2+}$ がマンガンの酸化物に電気的な引力で吸着した可能性が高い。これに加えて、水酸化ニッケル( $Ni(OH)_2$ )と酸化亜鉛( $ZnO$ )といった熱力学的に安定な

沈殿物を形成した可能性も考えられる。これにより  $Mn_3O_4$  に対しニッケルと亜鉛が吸着あるいは共沈しやすく、さらにクロムもやや吸着・共沈しやすいというパターンが得られたと推測される。

## 4. 議論；初期火星の水環境・大気組成の制約

### 4.1 マンガン酸化物の化学状態

ニッケルと亜鉛がマンガんとともに沈殿する一方、クロムは濃集しないという、火星Galeクレータのマンガン濃集部分の微量元素濃度を最も良く説明するのは、図5で得られた微量元素の沈殿パターンから、 $MnO_2$ が沈殿したときであることがわかる。一方、 $Mn_3O_4$ や $Mn_2O_3$ が沈殿した場合、もし間隙水にクロムが含まれていれば、ニッケルや亜鉛だけでなく、クロムも沈殿することが予想される。

以上の結果から、火星上のマンガン濃集について、二つの可能性が考えられる。一つは、もともと間隙水中にマンガン、ニッケル、亜鉛、クロムが溶存しており、これが大気表層から供給された強力な酸化剤によって酸化され、 $MnO_2$ が沈殿したというものである。もう一つは、間隙水が蒸発に伴いアルカリ性になり、 $Mn_3O_4$ (あるいは $Mn_2O_3$ )が沈殿したが、もともとの間隙水中にクロムがほとんど含まれていなかったため、見かけ上、クロムが濃集していない微量元素パターンが現れたというものである。

しかしながら、地球の玄武岩地殻中を流れる地下水がニッケルや亜鉛と同程度のクロムを含むことから[9]、火星でもマンガンが溶解している地下水において、クロムだけがニッケルや亜鉛と比べ枯渇していたとは考えにくい。したがって、火星Galeクレータに検出されたマンガン濃集部分は、間隙水中のマンガンが強力な酸化剤によって表層で酸化され $MnO_2$ として沈殿したことで形成した可能性が高いと考えられる。

### 4.2 酸化剤

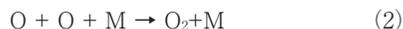
上記のように、Galeクレータにおけるマンガン濃集は、 $MnO_2$ の沈殿によるものである可能性がもっともらしいと考えられる。その場合、間隙水の酸化還元電位が極めて高いことが必要条件であり(図2)、1章

で述べたように、そのような高い酸化還元電位を実現しうる酸化剤の候補は、酸素分子、オゾン、硝酸に限られる。これら分子は火星環境ではすべて光化学反応で生成するものである。堆積物ベイン中で $MnO_2$ が沈殿したということは、地下の間隙水へ大気・表層からこれら酸化剤の輸送があったことを示唆する。このような酸化的表層環境は、マンガン濃集層の上位のMurray層に見つかるヘマタイトに代表される三価の鉄酸化物の沈殿とも整合的である[14]。さらに、探査車Opportunityによって、Galeクレータから約8500 km離れたEndeavourクレータのリム中のベインにもマンガン酸化物が検出されたことや[15]、過去に大気中の光化学反応でオゾンが生成していたことを示唆する火星隕石の分析結果とも調和的である[16]。

硝酸やオゾンは大気中の光化学反応で生成し、低温環境では表層の氷とともにごく浅い表層に凝縮することで蓄積しうる。これら蓄積した酸化剤が、初期火星における一時的な温暖化に伴い[2]、浅部地下の堆積物中の間隙水に供給される可能性は考えられる[17]。ただし、その場合、間隙水に含まれていた溶存マンガンをすべて酸化するのに、十分な量の酸化剤が蓄積していたのかは議論の余地がある。特に、Galeクレータ内のMurray層の層厚の厚いヘマタイトの形成も併せて考えると、これらの形成には大量の酸化剤が必要であり、表層に蓄積するオゾンや硝酸とは別の大量の酸化剤が必要となるかもしれない。

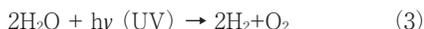
そのような大量の酸化剤の候補は、大気中の酸素分子である。地球化学的研究によると、 $MnO_2$ を沈殿させるには、溶液中に約3  $\mu\text{mol/L}$ 以上の溶存酸素濃度が必要とされる[18]。これは、大気との溶解平衡を仮定すると、数mbar以上の大気酸素分圧に相当する。もしこれが正しければ、Galeクレータのマンガン濃集が形成したHesperian期には、地球の大酸化イベント後(22億年前以降)に匹敵する酸素分圧がすでに存在していたことになる。

現在の火星においても、酸素分子は以下の二酸化炭素の光分解で生成される[19]。



しかしながら、酸素の蓄積につれて式(1)の逆反応も進行し、酸素分圧の上昇は制限されるため、この光分解反応のみで酸素分圧を高く維持することは難しい。

また、水蒸気の極端紫外線による光分解反応も酸素分子を生成する[20].



二酸化炭素の場合に比べ、生成した水素分子は宇宙空間への散逸によって大気から除去されやすく、それにより逆反応の進行が抑制されやすい。初期火星において、水が大規模に散逸したことは、火星隕石中の含水鉱物中のD/H比が、火星マントル中のD/H比より高いことから強く示唆されている[21]。しかしながら、式(3)の反応も、酸素分圧が上がりすぎると逆反応が生じて、水素の散逸と酸素分圧の上昇が抑えられる[22]。実際、大気化学モデル計算では、式(3)の逆反応によって酸素分圧は $10^{-5}$  bar以上には上がらないことが示唆されており[22]、 $\text{MnO}_2$ の沈殿に必要なmbar以上の高い酸素分圧を保つためには、若い太陽による極めて強い紫外線の照射により、式(1) (3)の逆反応の進行が抑制される必要があるかもしれない[22]。

初期火星が極めて酸化的な環境であったという本研究の示唆は、惑星気候学にも大きな問題を提示している。これまでの初期火星を長期的に温暖化することに成功しているいくつかの理論モデルでは、多くの場合、大量の二酸化炭素に加えて、還元的な水素やメタンの存在を必要とする[2]。これら還元的な温室効果気体は、酸素分子を含むような酸化的表層環境では大気中の寿命も短く、またこれらが大量に存在することが難しい。もし、酸化的表層環境と液体の水が初期火星に共存しているのであれば、そのような酸化的大気でも安定に存在できる新たな温室効果気体の提案が必要となるだろう。

### 4.3 生命生存可能性への示唆

生命の誕生や原始的な化学合成生物の生存にとって、酸化剤と還元剤が共存する非平衡状態が惑星表層に形成・維持されることは極めて重要である[23]。Galeクレータの堆積物中に濃集した $\text{MnO}_2$ は、地殻と水との間の水-岩石反応の結果、元々岩石に含まれていたマンガンが還元的な $\text{Mn}^{2+}$ として間隙水中に溶脱することで供給されていたと考えられる。このような水-岩石反応によって、 $\text{Mn}^{2+}$ だけでなく他の還元剤(二価鉄イオン $\text{Fe}^{2+}$ や水素分子)も同様に間隙水に供給されていたことが高い確度で期待される[9]。一方、本研究の結果は、同時期の火星において大気表層が酸化的で

あったことを示唆する。すなわち、これらの結果は、当時の火星の表層付近の水環境において、大気表層から浅部地下に大きな酸化還元勾配が存在したことを示唆している。

このような酸化剤、還元剤が出会う境界では、酸化還元反応が生じてマンガン酸化物や鉄酸化物のような化合物を残す。Curiosityが発見したマンガン酸化物のペインが堆積物中に存在していたことは、そのような非平衡状態が実現される場が、地殻深くではなく、比較的浅い地下浅部に存在していたことを示唆する。実際、マンガン濃集層の上位にあたるMurray層では、鉄酸化物であるマグネタイトに富む層とヘマタイトに富む層が存在し、Galeクレータ湖がかつて酸化還元成層していた可能性も指摘されている[14]。このような表層から地下にかけての酸化還元勾配が形成し、地質的時間スケールで維持されることは、有機合成反応や化学合成生物の維持にとって有利な条件となっていたかもしれない[22]。

## 5. まとめ

本研究では、Curiosityが発見したマンガン酸化物に着目し、室内実験によってその化学状態を制約した。その結果、これらマンガン酸化物は $\text{MnO}_2$ である可能性が非常に高く、当時の間隙水中の酸化還元電位が高かったこと( $E_h > 0.5$  V)が示唆された。高い大気酸素分圧は、このような極めて高い酸化還元電位を実現する一つの可能性であるが、必要となる酸素分圧を光化学反応で実現することは容易ではなく、極めて強い紫外線環境など特殊な条件を必要とするかもしれない。このような酸化的状態の実現条件は、今後の研究課題である。また、本研究の結論である酸化的な表層環境の存在は、還元的な温室効果気体を大量に必要とする既存の火星温暖化メカニズムとは矛盾している。これらのことは、地質的・地球化学的証拠が示唆する表層環境と、大気科学・気候学的が支持する大気気候モデルとの間に、大きな隔離が存在することを示すものである。今後は、これら異分野間の理解に基づき、地質・化学的にも気候・大気科学的にも整合的なシナリオの構築が必要となるだろう。

## 謝 辞

本論文の執筆にあたり、村上隆氏には大変貴重なコメントを頂きました。また、橘省吾氏には投稿原稿を丁寧に見査していただきました。ここに深く謝意を表します。本研究は、文部科学省による新学術領域研究（研究領域提案型）（水惑星学の創成：JP17H06456, JP17H06458）、および自然科学研究機構アストロバイオロジーセンターから研究助成を受けました。ここに感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] Ehlmann, B. L. et al., 2011, *Nature* 479, 53.
- [2] Wordsworth, R. D., 2016, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 44, 381.
- [3] Grotzinger, J. P. et al., 2015, *Science* 350, 7575.
- [4] Lanza, N. L. et al., 2016, *Geophys. Res. Lett.* 43, 7398.
- [5] Klemm, D. D., 2000, *J. African Earth Sci.* 30, 1.
- [6] 白井朗ほか, 2015, 海底マンガン鉱床の地球科学 (東京大学出版会)
- [7] Foster, A. L. et al., 2003, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67, 1937.
- [8] Mu, J. et al., 2006, *J. Dispers. Sci. Technol.* 27, 1223.
- [9] Aiuppa, A. et al., 2000, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1827.
- [10] Brookins, D. G., 1998, *Eh-pH Diagrams for Geochemistry* (Springer Berlin Heidelberg)
- [11] Manceau, A. et al., 2003, *Environ. Sci. Technol.* 37, 75.
- [12] Manceau, A. et al., 2007, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1967.
- [13] Rai, D. et al., 1987, *Inorg. Chem.* 26, 345.
- [14] Hurowitz, J. A. et al., 2017, *Science* 356, eaah6849.
- [15] Arvidson, R. E. et al., 2016, *Am. Mineral.* 101, 1389.
- [16] Farquhar, J. et al., 1998, *Science* 280, 1580.
- [17] Fukushi, K. et al. 2018, submitted.
- [18] Clement, B. G. et al., 2009, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1878.
- [19] Lu, Z. et al., 2014, *Science* 346, 61.
- [20] Lammer, H. et al., 2003, *Icarus* 165, 9.
- [21] Usui, T. et al., 2012, *Earth Planet. Sci. Lett.* 357, 119.
- [22] Zahnle, K., 2008, *J. Geophys. Res.* 113, E11004.
- [23] Russell, M. et al., 2011, *Astrobiology* 14, 308.
- [24] Fendorf, S. E. and Zasoski, R. J., 1992, *Environ. Sci. Technol.* 26, 79.