

紫外線と硫酸による火星表層の玄武岩変質に関する実験的推定

小森 信男^{1,2}, 藤本 光一郎³

2022年5月8日受領, 査読を経て2024年1月22日受理

(要旨) 過去の火星環境を模して, 硫酸に浸した玄武岩(兵庫県玄武洞産)に, 紫外線C(254 nm)を照射し, 溶液の組成や玄武岩表面の変質の状況を調べた. その結果, 紫外線の照射によって玄武岩の変質が促進されるとともに, 水溶液中の三価鉄の濃度が増加し, 火星表層の赤色化の原因ともされる三価鉄の鉄水酸化物の沈殿が確認された. また, 硫酸塩や鉄リン酸塩の生成も促進された. この原因は, 紫外線照射によって鉱物中の鉄, リン, マグネシウム等の溶出が促され, 二価鉄の光酸化を生じさせたためと考えられる. 実際の火星表層では, 水酸化鉄, 鉄硫酸塩が検出され, 鉄リン酸塩の存在も示唆されている. それらの成因の一つとして, 硫酸水溶液の存在に加えて紫外線の作用があると考えられる.

1. はじめに

火星表層に特徴的な鉱物として, 火星表面が赤い原因とされる赤鉄鉱, 針鉄鉱などの酸化鉄鉱物や, 明礬石, 鉄明礬石, 石膏などの硫酸塩鉱物の存在が知られている[1, 2]. このように現在の火星の表層環境では形成されない酸化鉄鉱物や硫酸塩鉱物が存在することから, 40億年程前には, 火星表層に硫酸性の水溶液が存在したことが推定されている[3]. このような酸化鉄鉱物や硫酸塩鉱物等の成因を推定するため, 酸と玄武岩等を反応させるいくつかの室内実験が行われた. 例えばToscaらは, パスファインダーによって得られた火星玄武岩の平均化学組成に近い合成玄武岩を, 硫酸と塩酸の混合液に浸し乾燥させた. その結果サブミクロンスケールのさまざまな鉄酸化物(主に水酸化物), 硫酸塩及び二次シリカ変質相(主に玄武岩質ガラス)等が生成されることを確かめた[4]. Goldenらは, カンラン石に富む玄武

岩砂と斜長石に富む玄武岩質テフラを145℃の硫酸蒸気に曝す方法, 及び玄武岩試料を145℃で硫酸と酸化剤として過酸化水素を加えた溶液に浸す方法で, 硫酸に反応させた[5]. その結果, 硫酸マグネシウム, 硫酸アルミニウム, 石膏, 明礬石, 鉄明礬石, 非晶質シリカ等が生じることを明らかにした. そしてこの実験結果に基づき, 火星メリディアニ平原の露頭において検出された赤鉄鉱, 鉄明礬石, その他の硫酸塩は, カンラン石を含む玄武岩質物質と酸性流体の相互作用によって生じたと推定した. さらにグセフクレーターにおいて酸性の水に富む蒸気が, 玄武岩質の火山砕屑物の表面で相互作用することにより, 酸化鉄や水酸化鉄とともに硫酸塩を形成したと推定している[5]. またHausrathらは, Goldenらと同様な方法で, フッ素燐灰石等を用いた実験を行った. そしてグセフクレーター内のパソロプレス土壤に, 硫酸性水溶液により, リン酸塩及び硫酸塩が生じる可能性を示した[6]. しかし, 以上のような酸と岩石や鉱物を反応させる実験は, 火星表面に降り注ぐ紫外線の影響は考慮していない.

Hurowitzらは, メリディアニ平原において効果的な表層水の酸化を生じさせる要因の一つとして紫

1. 東京学芸大学大学院 連合学校教育学研究所自然系教育講座

2. 大田区立蒲田中学校

3. 東京学芸大学名誉教授

moriko-mo179@nifty.com

外線による光酸化があると考え、熱力学計算によりメリディアニ平原に、紫外線によって鉄明礬石、赤鉄鉱等や酸性流体が生成される過程を示した[7]. また、Nieら[8]とTabataら[9]は、紫外線による硫酸アンモニウム鉄水溶液中の二価鉄の光酸化について実験を行い、過去の火星表層における鉄酸化物の生成を考察した。これらの研究のように、紫外線が火星表層物質生成の一因として、指摘されている。それにもかかわらず、岩石や鉱物に紫外線を照射し、その変化を調べ火星表層の変質について推定した研究は少なく[10]、水中の岩石や鉱物に紫外線を照射した研究は、本研究を除いてこれまで行われていない。

小森は、中学校科学部における予察的な実験結果から、火星表層の玄武岩が褐色化する一因が水と紫外線の作用と考え[11]、酸性の水に浸した鉄カンラン石に、紫外線を照射した場合は、照射しない場合よりも水中の三価鉄イオン濃度が増加し、鉄(水)酸化物がより生成されるという結果を得た[12].

本研究では、上記の実験[11, 12]から、試料を火星表層を代表する玄武岩に替えて発展させたものである。具体的には、硫酸に浸した玄武岩に紫外線を照射し、溶液中の三価鉄濃度の増加の確認や玄武岩表面の変質状況を調べた。さらに、過去の火星表層における玄武岩の変質における紫外線の影響を考察した。本研究は、硫酸に玄武岩を浸すという点では、Toscaら、Goldenら、Hausrathらの実験と類似しているが、硫酸に玄武岩を浸しながら紫外線を照射するという点で異なる実験である。なおこの研究における生徒活動の概要は、エッセイとして示した[13].

2. 実験手法

2.1 実験用試料

Hurowitzらが、グセフクレターにおいて分析された岩石の化学的性質は、pH 0~3.5の溶液による鉱物との化学反応によって説明できることを示した[14]. そこでこの実験では、硫酸原液(18.3 mol/L)0.4 mLを、15分間以上煮沸した精製水200 mLに加え1/500に希釈したものをを用いた。pH計(HORIBA LAQUAtwin pH-22B 分解能 ± 0.1

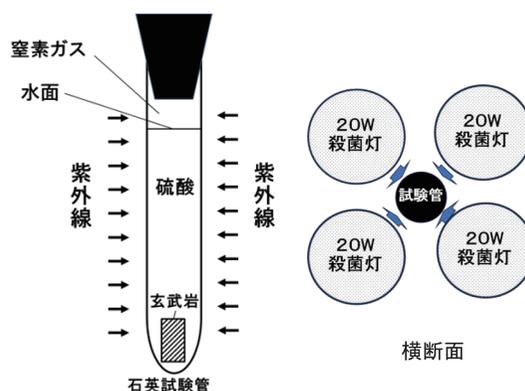


図1: 試料を入れた試験管の模式図(UVCの場合).

紫外線は、4方向から試験管中の試料に照射される。

pH)による、実験前の実測値は1.4である。

使用した玄武岩は、入手しやすい兵庫県玄武洞産のアルカリ玄武岩を用いた。この玄武岩を業者に依頼し岩石カッターにより1 cm×1 cm×2 cmの直方体に整形し、超音波洗浄したものを実験用試料とした。試料の表面研磨は行っていない。なお火星地殻組成は、探査機のデータを基にソレライト質玄武岩組成が支配的であると推定されており、アルカリ火山岩や珪長質火成岩等も限定的ではあるが報告されている[15].

2.2 実験用試料を入れた試験管の準備

紫外線C(254 nm)を照射する試料(以下、UVCと呼ぶ)と比較のための照射されない試料(以下NCと呼ぶ)の二つのタイプの試験管を準備した。UVCについては、紫外線が透過しやすい石英ガラス製試験管(内径18 mm),NCについては同じ大きさのピアレックス製試験管を用いた。NCでは試験管の周りに、アルミホイルを巻いてあるので、内部には紫外線は透過されない。それぞれに、作成した玄武岩試料と硫酸水溶液を、口から2 cm(27.5 cm³程)入れた。そして窒素ガスで空気をパージし、シリコン栓をはめ密封した。その後これらの試験管を照射器に設置して実験を行った。

2.3 試験管の紫外線照射器への設置

UVCとNCを入れた試験管を図1のように紫外線

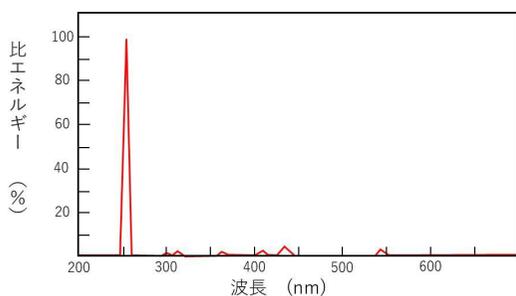


図2: 殺菌灯(GL-20)の分光スペクトル. 東芝ライテック施設・屋外照明カタログ 2023~2024 [16]を改変し, 転載した.

照射器に設置し, 紫外線を照射し続けた. 紫外線照射器は, 低圧水銀ランプの一種である20 W殺菌灯(東芝ライテック社製GL-20)を4本束にしたものであり, 試料側面には 16 W/m^2 程(実測値), 試料上面には 10 W/m^2 程の紫外線C(254 nm)を照射する. この照度は, 佐藤商事製紫外線強度計UV-SD(分解能 $\pm 0.01 \text{ mW/cm}^2$)を用いて測定した. 使用した光源は図2のように輝線光源であり, 波長254 nmの輝線が全体の光子フラックスの90%以上である.

2.4 観察と水溶液中の鉄分濃度等の測定

紫外線照射器から1週間程の間隔で試験管を取り出し, 試料や水溶液の肉眼観察を行った. その後シリコン栓をはずし, 水面から1 cm程の水溶液を定量ピペットで1.5 mL採取した. そして水溶液中の三価鉄イオン濃度を共立理化学研究所製デジタルパケットテスト三価鉄用DPM2- Fe^{3+} によって測定した. このデジタルパケットテストは吸光度計であり, 検水中の三価鉄イオンによる発色の程度を数値で表す. 液体を採取後すぐに空気を窒素ガスでパージしてシリコン栓をはめ直し, 再び紫外線C(254 nm)を照射した. 以上の作業を1か月以上続けた. この照射は, 912時間(38日), 1416時間(59日), 936時間(39日)の3回行った. さらに, 短期間での試料の変化を調べるため, 240時間(10日間)紫外線C(254 nm)を照射する実験を行い, 三価鉄イオン濃度を測定した.

三価鉄イオン測定用デジタルパケットテストの測定範囲は, $1 \sim 25 \text{ mg/L}$ (表示分解能 0.1 mg/L)である. 三価鉄イオン濃度が $25 \sim 250 \text{ mg/L}$ の場合は, $1/10$ に希釈し, 250 mg/L を超える場合は, $1/100$ に希釈した. 希釈には, 定量ピペットと20 mL

メスシリンダーを使用した. 定量ピペット, メスシリンダー, デジタルパケットテストの誤差を含めた全体の誤差は, $1/100$ 希釈の場合, 以下の式で求め, 10.2%となる. 同様に $1/10$ 希釈の場合は10.1%である.

全体の誤差(RSD)² = デジタルパケットテストの精度($\pm 10\%$)² + マイクロピペットの精度($\pm 1\%$)² × 使用回数 + 20 mLメスシリンダーの精度($\pm 1\%$)².

なお三価鉄パケットテストは, pH 1~9が適用可能な範囲であり, この実験では測定値に影響を与える共存物質はないと考えられる.

その他, 水溶液中のリン酸濃度を240時間(10日間)試料に紫外線を照射した後, 測定した. この場合は, デジタルではなく目視で行ったため, 誤差は, 読みとり値の $\pm 30\%$ 程となる.

2.5 水溶液中の溶存酸素濃度の推定

上記の実験における水中の溶存酸素濃度を推定するため, 以下の精製水中の溶存酸素濃度を測定した. ①煮沸中の精製水. ②加熱後15分間程で室温まで冷却した精製水. ③②の精製水を試験管に口から2 cm(27.5 cm^3 程)まで入れ, 空気を窒素ガスでパージしシリコン栓で密封し, 室内に432時間(18日)及び720時間(30日)静置した精製水. 測定には, 共立理化学研究所製溶存酸素キットAZ-DO-30(分解能 1 mg/L)または堀場製作所製ポータブル溶存酸素計OM-71(分解能 0.01 mg/L)を用いた. また, 同様にpH 1.4の硫酸水溶液を試験管に入れ, シリコン栓で密封し, 720時間(30日)静置した後, 硫酸水溶液中の溶存酸素濃度を測定した.

2.6 水溶液のpH値の測定

2.1~2.3に示した実験と同じ実験を行い, 水溶液のpHを測定した. このために, 紫外線照射開始から1週間前後の間隔で, 水面から3 cm程の深さの水溶液を, 定量ピペットで0.4 mL採取し, 2.1で示したpH計で測定した. 紫外線照射は696時間(29日)行った. 試験管内の空気は, 2.4に示した方法でパージした.

2.7 実験後の試料のSEM-EDS及びXRDによる分析

紫外線照射後, 試料上面や試験管底に沈殿した微粉末等を, SEM-EDSとXRDにより分析した. SEM-EDSは日立ハイテクS-3400N, HORIBAエ

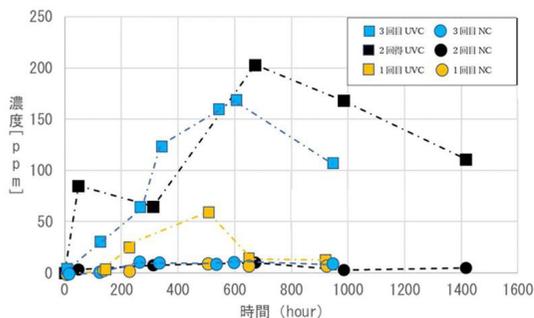


図3: 硫酸水溶液中の三価鉄イオン濃度の変化。3回の実験結果を示す。□がUVC, ○がNCを表す。希釈操作等による全体の誤差は, 文中の式で求めた。1/100希釈の場合, 誤差の最大値は±10.2%, 1/10希釈の場合は±10.1%となる。

エネルギー分散型X線分析装置X-MAXN20を使用し, 加速電圧は15 kV, プローブ電流は80 mAである。試料は風乾させ, 無蒸着で低真空条件で観察分析を行った。元素マッピングや半定量分析には解析ソフトウェアEMAXを用いた。低真空条件でビームが拡散するためにEDSの分析については, 目的の領域の周囲の元素も拾っている。XRDはRIGAKU Ultima IVを使用し, 管球はCuK α , 管球電圧は40 kV, 管球電流は40 mA, 走査角度は5°~70°, スキャンスピードは10°/分である。解析には解析ソフトウェアPDXL2を用いた。

3. 結果

960時間(40日)程の紫外線照射を2回, 1416時間(59日)を1回行った結果, それらの実験で共通して見出された現象を以下に示す。なおSEM-EDS及びXRDによる測定に用いた試料は, 図5~図11は1416時間(59日)紫外線を照射したもの, 図12は240時間(10日)のものを用いた。

3.1 水溶液中の三価鉄濃度等の変化

紫外線照射実験における三価鉄濃度は, UVCはNCよりも大きく増加し, 最大値ではNCの7倍以上となった(図3)。UVCでは照射後600時間(25日)前後まで増加し, その後減少する傾向がある。紫外線照射240時間(10日)の場合の三価鉄濃度は, UVCで47 mg/L, NCで9.4 mg/Lであり, リン酸濃度は, UVC, NCともに5 mg/L程であるが, NCの方がや

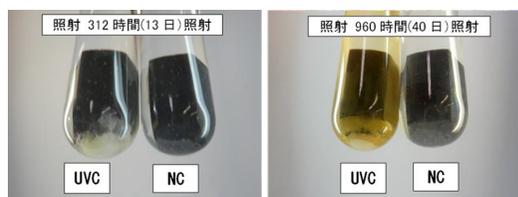


図4: 紫外線C(254 nm)の照射時間による試料の変化。UVCは, 紫外線照射312時間(13日)程では, 白い微粉末状の物質が試験管の底に生じた。その後, 960時間(40日)程では, UVCには水酸化鉄と思われる褐色の微粉末が, 試験管の底と試料上面に沈殿した。NCには変化が認められない。

や濃いバックテストの発色であった。

3.2 溶存酸素濃度の測定

煮沸中の精製水中の溶存酸素濃度は1 mg/L以下であった。煮沸をやめ15分間程, 25 °C程の室内に放置する間に5 mg/L程に上昇した。

この精製水を試験管に入れシリコン栓をして密封した状態にして, 432時間(18日)静置したものを測定すると6 mg/L程であった。数分間の測定後, 再び密封し720時間(累計30日)静置した後は, 8 ppm程であった。この値は, 平均気温25 °Cで大気に曝し平衡に達した場合の水中の溶存酸素濃度にほぼ一致する。またpH 1.4の硫酸水溶液の場合も, 720時間(30日)静置後の溶存酸素は, 8 ppm程であった。

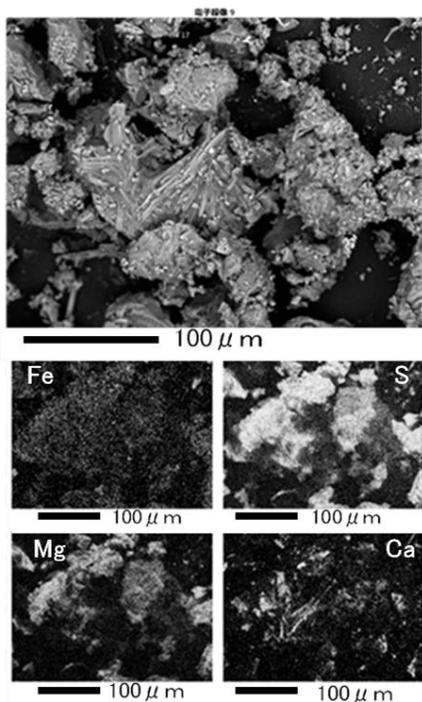
3.3 水溶液のpH値の変化

紫外線照射144時間(6日)では, UVCがpH 2.0, NCがpH 1.7, 336時間(14日)では, UVCがpH 2.5, NCがpH 2.4, 696時間(29日)では, UVC, NCともpH 2.7となった。

3.4 白色の微粉末と褐色の微粉末の沈殿

UVCでは照射312時間(13日)程で, 試料の上面や試験管の底に白色の微粉末が沈殿していることが, 明瞭に肉眼で確認できた。その後照射480時間程(20日)から, 試料の上面や試験管の底に褐色の微粉末が沈殿し増えていった。NCでは微粉末の沈殿が認められなかった(図4)。

UVCで試験管底に沈殿した白色粉末のXRDによる分析では硫酸マグネシウムと石膏が検出され, SEM-EDSによる元素マッピングで, Mg, Fe, Caが



酸化物	質量%
SO ₂	56.0
MgO	14.3
SiO ₂	11.5
FeO	9.5
CaO	5.3
Al ₂ O ₃	2.9
MnO ₂	0.5
計	100.0

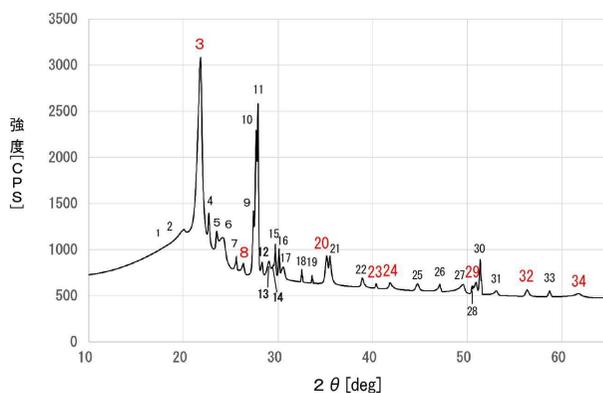
図5: 試験管底に沈殿した白色微粉末の反射電子像と同じ領域の元素マップ(Fe, S, Mg, Ca)。下の表はマップサムスペクトルから得られた領域の平均的な化学組成(100%に規格化)。マグネシウム硫酸塩、鉄硫酸塩、カルシウム硫酸塩が含まれると考えられる。

検出されたことから、鉄硫酸塩も混じっていると考えられる(図5)。

一方、試料上面に沈殿した褐色粉末では、針鉄鉱が検出された(図6)。

3.5 原岩, NC, UVCの変質状況の違い

SEM-EDSによって原岩の上面を観察したところ、斑晶は明瞭に判別できる。また石基が細粒の斜長石、輝石、カンラン石で構成されていることが確認された。元素マッピングで、かなりの部分が斜長石で占められ、FeとMgの重なっている部分で、Feと



ピーク番号	2θ [deg]	d (Å)	高さ (cps)	結晶相名
3	21.8377	4.06663	5740.96	goethite(1,0,1), cristobalite(1,1,1), Anorthite(0,3,-1)
8	26.3559	3.37885	390.1	goethite(2,0,1), Anorthite(2,-2,-2), Diopside(0,2,1)
20	35.112	2.55371	906.29	goethite(2,1,0), Anorthite(0,5,-1), Diopside(2,0,-2)
23	40.3625	2.2328	175.78	goethite(2,1,1), Anorthite(3,0,1), Diopside(3,1,-2)
24	41.7926	2.15964	242.25	goethite(4,0,1), cristobalite-beta, syn(3,1,1), Anorthite(2,-2,-6)
29	50.9333	1.79145	381.77	goethite(5,0,1), Anorthite(3,-5,-4), Diopside(4,2,1)
32	56.3277	1.632	228.91	goethite(6,0,0), cristobalite(3,3,1), Anorthite, Diopside(5,3,-1)
34	61.7702	1.50062	132.94	goethite(0,2,0), Anorthite(5,0,-7), Diopside(5,3,-2)

図6: UVC試料 紫外線照射1416時間(59日)上面のXRDスペクトル及び針鉄鉱と同定されたピークリスト。チャートは平滑化処理をしてあるため、このスケールでは1, 2のピークは見えにくくなっている。上面全体に沈殿した褐色微粉末は少量で分離が難しいために、試料の上面を直接測定した。変質層の下の玄武岩に含まれる長石のピークが多くを占める。

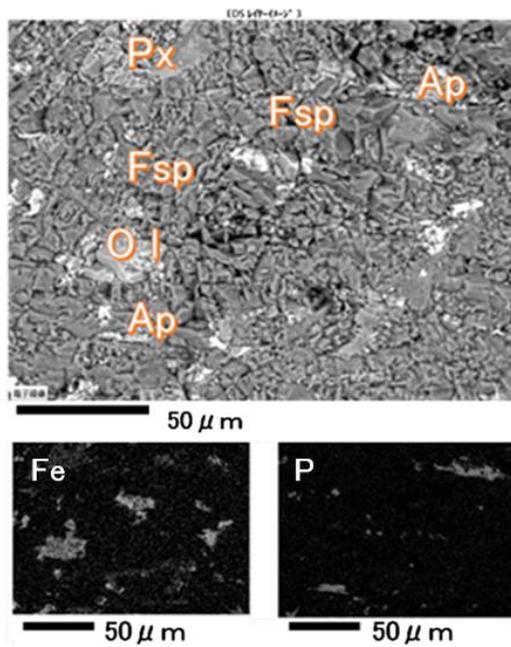


図7: 原岩表面の反射電子像と同じ領域のFeとPの元素マップ。反射電子像中の鉱物は、Ol(カンラン石)、Fsp(長石)、Px(輝石)、Ap(燐灰石)。

Mg濃度の高い部分がカンラン石, より少ない部分が輝石に相当する。また, Pの多い領域は燐灰石に相当する(図7)。

NCの上面は, 1416時間(59日)硫酸に浸した後も, 低倍率の反射電子像では原岩と大きな違いは見られないが(図8), 元素マッピングではかなり異なる。つまり, 原岩では有色鉱物の部分のみに含まれていたFeや, 燐灰石のみに分布していたPが, 濃度は低いものの領域全体に分布している。また, S8とS10は, FeとPの割合が高いことから, 鉄リン酸塩を主体として鉄硫酸塩を含むと考えられる。これらの部分は, 有色鉱物斑晶であった部分と考えられる。

UVC上面の反射電子像は原岩やNCとは異なり, 鉱物が明瞭に認識できず表面に微細な粉末が付着している様子が見られる(図9)。元素マッピングでは, そのような微細な粉末には, Fe, P, Sが濃集していることがわかる(図10)。また微粉末が見られなくても, NCと同様に, 表面全体にFe, P, Sが広く分布している。このようにFeとP, Sの分布が, 原岩とUVCでは大きく異なる。

以上のことから変質層は鉄硫酸塩, 鉄リン酸塩が多いと考えられ, UVCの表面全体を亀甲状のクラックを伴いながら覆っていると考えられる。なお亀甲状のクラックは, NC表面の一部にも観察された。

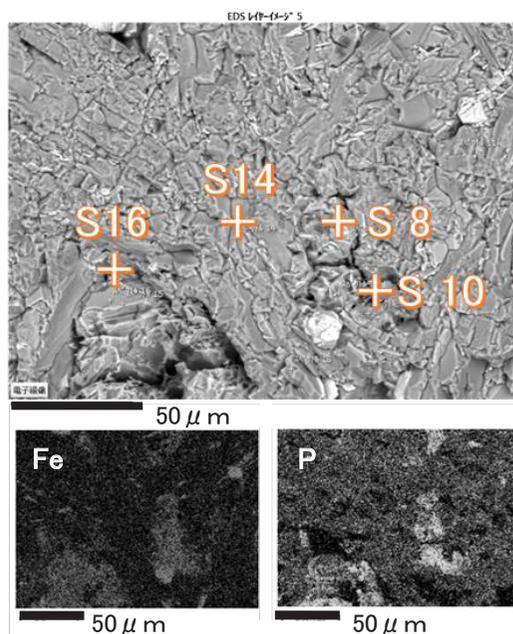
図9の左上の部分拡大して観察すると, 下地となっている鉱物の上に, 亀甲状のクラックの入った薄い層状の物質が見られる(図11)。下地の鉱物はEDS分析からはアルカリ長石であり(S19), その上の層状の物質には, Fe, P, Sが多く含まれる(S20, S21)。低真空条件での分析のため, 空間分解能が低く, 下地のアルカリ長石も周囲のFe, P, Sを拾っている。

紫外線照射240時間(10日)のUVC試料上面のS6, S7(図12)は, Fe, P, Sの濃度が高く鉄リン酸塩や鉄硫酸塩が多い部分と考えられる。この部分は有色鉱物斑晶であったと思われる。紫外線照射1416時間(59日)NCのS8, S10の部分(図8)とSi, P, Feの割合が似ている。

4. 考察

4.1 三価鉄濃度の変化と水酸化鉄の生成

UVCとNCで三価鉄濃度に明瞭な違いが見られ,

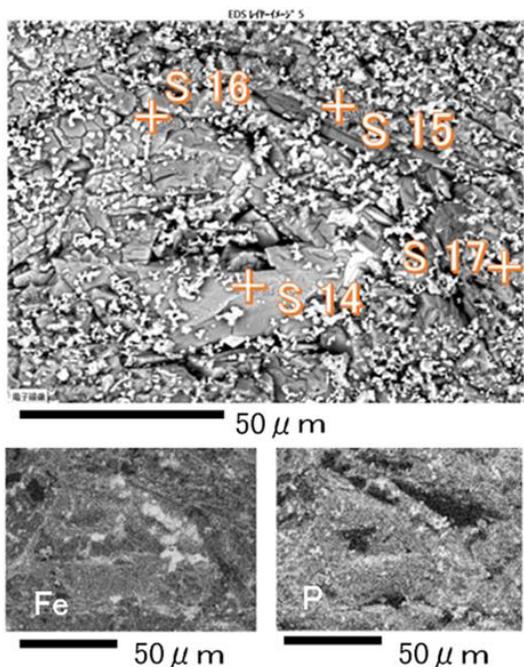


酸化物	領域全体	S8	S10	S14	S16
SiO ₂	40.1	15.2	15.5	49.2	38.3
FeO	18.8	41.3	42.2	6.6	19.0
Al ₂ O ₃	14.9	4.4	4.5	25.4	2.3
P ₂ O ₅	9.2	29.2	27.6	4.4	3.0
CaO	6.6	2.2	2.1	9.6	1.4
Na ₂ O	3.0	0.9	0.8	3.7	—
SO ₃	2.0	3.5	3.2	0.0	0.5
MgO	1.8	1.8	1.9	—	34.9
K ₂ O	1.8	0.8	0.8	0.6	0.3
TiO ₂	1.7	0.8	1.4	0.4	0.3
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

図8: NC紫外線照射1416時間(59日)上面の反射電子像と同じ領域のFeとPの元素マップ。下の表は領域全体と反射電子像中のS8, S10, S14, S16の地点の化学組成(100%に規格化)。分析値の横線は検出限界以下を示す。FeとPは, どの部分にも含まれていることがわかる。S8とS10は, 有色鉱物の変質した部分と考えられるが, FeとPは特に多くSも多いため, 鉄リン酸塩, 鉄硫酸塩が存在していると考えられる。

UVCがより酸化が進んでいる。この原因については, 紫外線による光酸化が考えられる。

Jortner and Steinは, 空気を真空ポンプで排気した場合と排気せず大気圧と平衡した場合において, pH 0.4の硫酸アンモニウム鉄(II)水溶液に低圧水銀ランプによる紫外線(254 nm)を照射した。そして水溶液中の二価鉄の光酸化が, 大気圧と平衡した

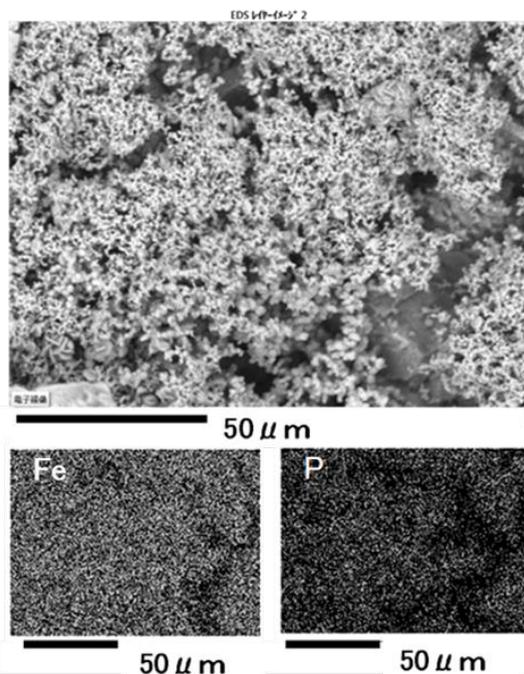


酸化物	領域全体	S14	S15	S16	S17
SiO ₂	37.3	20.0	21.3	40.7	39.4
FeO	27.2	46.2	47.2	20.0	20.8
Al ₂ O ₃	11.2	4.1	6.8	5.1	11.2
CaO	7.0	5.9	10.6	14.2	6.5
SO ₃	5.9	10.0	5.4	3.5	10.5
P ₂ O ₅	4.2	8.6	3.9	3.1	4.0
Na ₂ O	2.4	1.0	1.1	1.0	3.6
TiO ₂	1.7	1.3	1.6	2.6	0.3
MgO	1.5	2.5	0.9	9.7	—
K ₂ O	1.5	0.5	1.3	0.2	3.8
MnO ₂	0.1	—	—	—	—
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

図9: UVC 紫外線照射1416時間(59日)上面の、反射電子像と同じ領域のFeとPの元素マップ。下の表は領域全体と反射電子像中のS14, S15, S16, S17の地点の化学組成(100%に規格化)。分析値の横線は検出限界以下を示す。Fe, P, Siは、どの部分にも含まれていることがわかる。P, Siに対してFeの割合がNCよりも多いため、鉄水酸化物が全体的に多く、鉄硫酸塩、鉄リン酸塩も存在していると考えられる。

溶存酸素が存在する場合においても進むことを示した[17]。

今回の実験では水溶液中の溶存酸素を排除することはできていないが、紫外線照射の有無で酸化状態に大きな違いが生じており、Jortner and Stein が示したような溶存酸素が除去されていない状態で

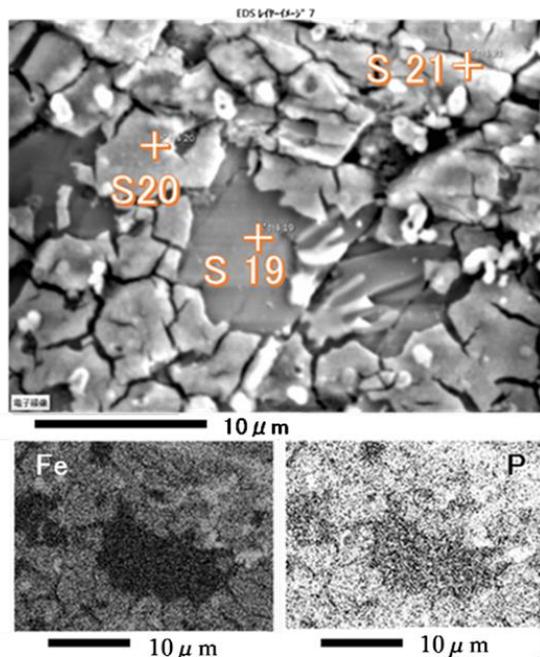


酸化物	領域全体
FeO	67.4
SO ₃	15.7
P ₂ O ₅	9.0
SiO ₂	5.0
CaO	1.0
K ₂ O	0.8
Al ₂ O ₃	0.7
TiO ₂	0.4
計	100.0

図10: UVC上面における、褐色沈殿物の多い部分の反射電子像と同じ領域のFeとPの元素マップ。下の表はマップサムスペクトルから得られた化学組成(100%に規格化)。SO₃やP₂O₅の量を考えると、鉄水酸化物が多いが、鉄硫酸塩、鉄リン酸塩も存在していると考えられる。

の光酸化が起こっていると考ええる。

二価鉄イオンの、溶存酸素による酸化速度へのpHの影響が大きいが、知られている[18, 19]。3.3で述べたように、UVCとNCともに試料の溶解による中和の影響でpHの上昇がみられたが、両者の値に大きな違いが見られなかった。このことからpH

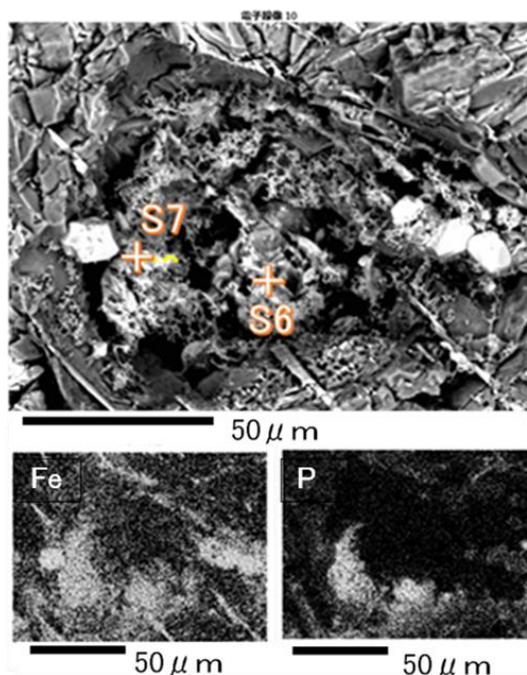


酸化物	領域全体	S19	S20	S21
SiO ₂	50.4	60.8	53.2	44.2
FeO	16.2	5.7	14.5	22.4
Al ₂ O ₃	14.7	18.0	15.0	12.5
K ₂ O	4.7	6.2	5.1	3.8
Na ₂ O	4.5	6.0	4.7	4.2
SO ₃	3.8	1.2	3.2	6.3
P ₂ O ₅	3.1	0.9	2.9	5.3
CaO	1.8	1.0	1.1	1.1
TiO ₂	0.8	0.4	0.3	0.3
計	100.0	100.0	100.0	100.0

図11: 図9の左上部の領域の反射電子像と同じ領域のFeとPの元素マップ。下の表は領域全体のマップサムスペクトルとS20, S21(亀甲状クラックのはいた変質層), S19(下地の部分)の化学組成(100%に規格化)。S20, S21は, Fe, S, Pが多く, 主に鉄硫酸塩, 鉄リン酸塩が存在すると考えられる。

による二価鉄イオンの酸化速度の差は僅かと考えられる。しかしUVCでは三価鉄イオン濃度が, NCよりも大きく増加している。

また, 陰イオン特にリン酸イオンが溶存酸素による二価鉄の酸化を促進し, 三価鉄濃度が増加することも知られているが[18, 19], 紫外線照射240時間(10日)では, UVC, NCともリン酸イオン濃度は5



酸化物	領域全体	S6	S7
SiO ₂	40.0	12.0	11.0
FeO	23.3	42.1	45.4
Al ₂ O ₃	12.6	3.0	3.0
P ₂ O ₅	6.5	30.4	29.5
TiO ₂	4.2	1.0	1.0
CaO	3.6	0.9	0.8
Na ₂ O	3.4	0.9	0.9
K ₂ O	2.6	0.7	0.7
SO ₃	2.1	8.4	7.7
MgO	1.0	0.7	—
Cr ₂ O	0.6	—	—
計	100.0	100.0	100.0

図12: UVC紫外線照射10日間(240時間)試料上面の反射電子像と同じ領域のFeとPの元素マップ。下の表は領域全体のマップサムスペクトルとS6, S7の化学組成(100%に規格化)。分析値の横線は検出限界以下を示す。Fe, Pが特に多く, Sが多いことから, この部分は鉄リン酸塩を主体としており, 鉄硫酸塩も含まれていると考えられる。

mg/L程であり, UVCはNCよりも5倍程, 三価鉄濃度が増加した。

以上のことから, UVCの三価鉄濃度の増加は, 溶

存酸素による酸化ではなく、紫外線による光酸化が原因と考えるのが妥当である。

UVC試料上面に検出された針鉄鉱は、二価鉄が光酸化による酸化によって三価鉄になり、それが針鉄鉱の溶解度積を上回ったために沈殿したと考えられる。この沈殿は、紫外線照射480時間(20日)程で生じ始める。そのため600時間(25日)前後で三価鉄濃度が減少に転じると考えられる。

4.2 鉄リン酸塩、鉄硫酸塩、硫酸マグネシウムの生成

UVCでは、試料上面の有色鉱物と考えられる部分と、表面に沈殿した褐色微粉末には、Fe, P, Sが多いことがわかった。またFe, P, Sが有色鉱物と考えられる部分に存在する傾向は、**NC**でも認められる。このことから、硫酸によって、カンラン石、輝石や燐灰石からFe, Pが溶出し、鉄リン酸塩や鉄硫酸塩が生じたと考えられる。そして**UVC**では褐色微粉末が生じ、**NC**では生じていないことから、鉄リン酸塩や鉄硫酸塩の生成は、紫外線照射によって促進されたと考えられる。

藤本はサンカルロス産のカンラン石を25℃で塩酸、純水、水酸化ナトリウム水溶液で処理し、その表面をSEMで観察すると共に、X線光電子分光(XPS)によりMg, Si, O, Feの相対濃度の深さ方向の分布を調べた。そして、酸性領域ではMg, Feが選択的に溶脱することを見出した[20]。今回の実験の場合も、**UVC**や**NC**では有色鉱物からMgとFeが選択的に溶脱する。そしてFeは、燐灰石から溶出したリン酸イオンと反応し、鉄リン酸塩として有色鉱物表面付近に沈殿する。リン酸イオンはFeに収着しやすいことが知られている[21]。そして溶液中に大量に存在する硫酸イオンもFeと反応し鉄硫酸塩が生じたと考えられる。そのため、有色鉱物の斑晶表面のFe, P, Sの分布範囲は、重なる部分が多いと考えられる。そしてこれらの鉄リン酸塩や鉄硫酸塩はXRDでは、検出されないことから、多くが非晶質と考えられる。またMgは、試験管の底に硫酸マグネシウムとして沈殿したと考えられる。**NC**は、**UVC**に比べると、紫外線照射の影響がないため、FeやP, Mg等の溶出量が少なく、生じる鉄リン酸塩や鉄硫酸塩、硫酸マグネシウム等も少ないと考えられる。

紫外線は、石英ガラスを損傷させること[22]や、波

長254 nmの紫外線Cは、水中で反応性の強いOHラジカルを生じること[23]が知られている。このような紫外線的作用によってFe, P, Mg等の溶出の程度は、紫外線を照射しない場合よりも、増加した可能性がある。なお**UVC**試料全面にわたり生じた亀甲状のクラックは、紫外線と硫酸的作用により試料表面に、硫酸塩やリン酸塩などを含む変質層が形成され、それが乾燥脱水する過程で形成されたと考えられる。

紫外線照射240時間(10日)の**UVC**試料上面の有色鉱物であった部分(図12のS6, S7)は、Fe, P, Sの濃度が高く、照射していない**NC**の上面の有色鉱物の部分(図8のS8, S10)とSi, Fe, Pの割合が類似しており、同程度の変質状況と考えられる。そしてこの後、紫外線を照射した試料においては、S6, S7のような変質部が、試料全体を覆う変質層や、褐色微粉末の形成に関わってくると推定する。

褐色微粉末は、4.1の考察も加えると、針鉄鉱を主体として、非晶質の鉄硫酸塩、鉄リン酸塩も混在していると考えられる。

5. 火星表層で検出された物質との関連

40億年前の火星表面に照射された紫外線照度は、放射伝達モデルによる計算から紫外線Cが1 W/m²程、紫外線Bが3 W/m²程、紫外線Aが20 W/m²程、そして現在はそれぞれ40億年前の2倍程と推定されている[24]。一方、他の銀河の太陽に似た恒星の観測結果から、35億年前の波長0.1~120 nmにおける太陽放射照度は、現在の6倍程と推定している研究がある[25]。そのため紫外線C~Aの放射照度も現在よりも高かった可能性もある。以上のような理由のため、この研究結果から、過去の火星表層において、硫酸に浸った玄武岩から溶出した二価鉄が、太陽紫外線によって、光酸化を受け三価鉄が増加し、三価鉄水酸化物が生じた一因になった可能性はある。そしてこの推定は、二価鉄の光酸化が過去の火星での酸化鉄堆積物の形成に関与している可能性を示している点において、Hurowitzら[7]、Nieら[8]及びTabataら[9]が得た結論と整合性がある。

Coleらは、グセフクレーターコロンビアヒルズの一部であるハズバンドヒルにおけるメสบアウアー分光計等による観測から、30 mの範囲内で、全鉄に占める三価鉄の比が0.43から0.94の範囲に変化していることや、岩石内の鉱物が初期構造を失い、結晶性が低下し、非晶質になっていることを明らかにした[26]。そしてこの原因について、Toscaらの実験結果[4]をもとに、酸性の霧が、露頭の表面に凝縮し、凝縮面の界面で物質を溶解させゲルを形成し、吸着された水が蒸発するにつれて乾燥して表層の物質が形成されたと推定した。さらに日射量及び風による凝縮滞留時間の違いにより、鉱物学的な変化や、微細組織の変化が生じたと推定した。しかし、太陽光線中の紫外線の影響も含めて酸化反応が起こる原因については言及していない。本実験結果から、酸性の霧が凝縮し乾燥する過程で、太陽紫外線が降り注ぐことにより、凝縮面付近で三価鉄濃度の増加を促進した可能性があると考えられる。

コロンビアヒルズのバソロプレス土壤には、硫酸塩が検出されており、三価鉄リン酸塩の存在も推定されている[27, 28]。この起源は、硫酸性の火山活動による高温の移動する液体からの沈殿と火山蒸気からの凝縮物からなると推定されている[28]。このような変質から生じる鉱物相を調べるために、Hausrathらは、カンラン石、玄武岩ガラス、フッ素燐灰石、そしてそれらの混合物を、150℃程の硫酸蒸気に曝露する実験と濃硫酸に浸出させる実験を行い、両方でマグネシウム硫酸塩、カルシウム硫酸塩、鉄リン酸塩を形成することを見出した。そして、バソロプレス土壤においてカルシウム硫酸塩やリン酸第二鉄が形成された可能性を示した[6]。

本実験結果では、SEM-EDSとXRDにより紫外線照射により硫酸水溶液中に浸した玄武岩からの硫酸マグネシウムの生成が促進されること、及びFe, P, Sが多い、非晶質の鉄リン酸塩や鉄硫酸塩を含む褐色微粉末が、生成されることを確認した。このような紫外線によって、硫酸塩やリン酸塩が増加する現象は、酸性の霧や酸性流体による岩石の変質に加えて、紫外線が十分に到達する浅い硫酸性の水域でも生じたと推定する。現在までにグセフクレーターの他、メリディアニ平原、ゲールクレーターでは、酸性水によって硫酸塩が生じたと推定されている[5, 29]

が、これらの硫酸塩の生成は、紫外線の作用によって促進されたと推定する。

6. 結論

pH 1.4の硫酸水溶液に浸した玄武岩に紫外線を照射する実験を行った。その結果、紫外線を照射した場合は、照射しない場合に比べて次のような特徴が見られた。

1) 玄武岩の溶解が進行するとともに、紫外線による光酸化等で、溶液中の三価鉄濃度が紫外線照射600時間(25日)前後までは上昇し、その後減少に転じる。紫外線を照射しない場合は、水溶液中の三価鉄濃度の上昇は、僅かである。

2) 紫外線照射312時間(13日)程で、白色の微粉末の沈殿が生じる。紫外線を照射しない場合は、白色微粉末の沈殿は生じない。この白色の微粉末は硫酸マグネシウムを主体とし、鉄硫酸塩、石膏を含むと考えられる。

3) 紫外線照射480時間(20日)程で、褐色の微粉末の沈殿が生じる。褐色の微粉末は、鉄の水酸化物を主体としており、鉄硫酸塩、鉄リン酸塩も含まれていると考えられる。一方、玄武岩表面には、鉄リン酸塩、鉄硫酸塩を主体とする亀甲状のクラックを伴う変質層が広く形成される。紫外線を照射しない場合は、褐色の微粉末は生じない。また亀甲状のクラックを伴う変質層は、表面の一部に認められた。

以上のような実験結果から、紫外線照射によって玄武岩の変質が促進されるとともに、水溶液中の三価鉄の濃度が増加し、赤色化の原因ともされる三価鉄の水酸化物が沈殿することがわかった。また、硫酸塩や鉄リン酸塩の生成も促進されることがわかった。

過去の火星においても、硫酸水溶液が存在したと推定されている地域において、このような紫外線の作用によって、水酸化鉄、硫酸塩、鉄硫酸塩、鉄リン酸塩の生成が促進されたと推定する。

謝辞

この研究を進める上で、2年間以上週3回の部活動において、水溶液中の測定を確実にしてくれた大田区立蒲田中学校科学探究部の廣田祐希君(現高

校生), 科学部活動を常に支えていただいている中野敏英校長はじめ教職員の皆さん, 保護者の皆様に, 深く感謝申し上げます。また, 溶液の希釈操作における誤差について, ご教示いただいたFUMI理論研究所所長の林讓博士に, 厚くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] Ming, D. W. and Morris, R. V., 2017, Dust in the Atmosphere of Mars, Abstract #6027.
- [2] Flahaut, J. et al., 2014, 8th International Conference on Mars, Abstract #1196.
- [3] Ehlmann, B. L. and Edwards, C. S., 2014, Annual Review of Earth and Planetary Sciences 42, 291.
- [4] Tosca, N. J. et al., 2004, Journal of Geophysical Research Planets 109, E05003.
- [5] Golden, D. C. et al., 2005, Journal of Geophysical Research 110, E12S07.
- [6] Hausrath, E. M. et al., 2013, Journal of Geophysical Research: Planets 118, 1.
- [7] Hurowitz, J. A. et al., 2010, Nature Geoscience 3, 323.
- [8] Nie, N. X. et al., 2017, Earth and Planetary Science Letters 458, 179.
- [9] Tabata, H. et al., 2021, Geochimica et Cosmochimica Acta 299, 35.
- [10] Yen, A. S., 2000, 5th International Conference on Mars, Abstract #6076.
- [11] 小森信男, 2006, 地学教育 59, 177.
- [12] 小森信男, 2020, 学校教育学研究論集 42, 63.
- [13] 小森信男, 2022, 遊星人 31, 174.
- [14] Hurowitz, J. A. et al., 2006, Journal of Geophysical Research 111, E02S19.
- [15] 白井寛裕, 2011, 地球化学 45, 159.
- [16] 東芝ライテック施設・屋外照明カタログ 2023~2024, 1114.
- [17] Jortner, J. and Stein, G., 1962, J. Phys. Chem. 66, 7, 1258.
- [18] 日根文男, 保田昌樹, 1974, 材料 23, 654.
- [19] 田村紘基ほか, 1972, 色材 45, 629.
- [20] 藤本光一郎, 1993, 鉱物学雑誌 22, 173.
- [21] 南條正巳, 2018, 土壌の物理性 138, 5.
- [22] Khrapko, R. et al., 2014, Appl. Phys. Lett. 105, 244110.
- [23] 細谷和輝ほか, 2017, Journal of the Vacuum Society of Japan 60, 275.
- [24] Cockell, C., 2002, in Astrobiology: The Quest for the Conditions of Life (G. Horneck, C. Baumstark-Khan, Eds.), Springer Nature, 219.
- [25] Ribas, I. et al., 2005, The Astrophysical Journal 622, 680.
- [26] Cole, S. B. et al., 2015, 2015 GSA Annual Meeting in Baltimore, Paper No.94-10.
- [27] Lane, M. D. et al., 2008, American Mineralogist 93, 728.
- [28] Yen, A. S. et al., 2008, Journal of Geophysical Research: Planets 113, E06S10.
- [29] Rampe, E. B. et al., 2017, Earth and Planetary Science Letters 471, 172.

著者紹介

小森 信男

東京学芸大学大学院 連合学校教育学研究科自然
系教育講座

大田区立蒲田中学校

私立中学高等学校教諭を7年間，東京都公立中学校
教諭を31年間勤め，2022年3月退職。退職後も指導
員として科学部指導を継続中。日本惑星科学会，日
本地球惑星科学連合，日本科学教育学会，日本地学
教育学会等に所属。