

第 22 回惑星圏研究会 発表要旨

火星における窒素の循環進化
： ALH84001 の痕跡と、将来展望

2021 年 2 月 18 日

発表者：小池みずほ

広島大学 先進理工系科学研究科

地球惑星システム学プログラム

火星の表層環境の大変遷史は、かつての海や大気を構成した揮発性成分 (H, C, N, …) の挙動に反映されている。窒素 (N_2) は、現在の火星大気の約 3% を占める。その安定同位体比 ($^{15}N/^{14}N$) は過去の大气散逸の影響により、地球大気の 1.6 倍 “重く” 進化したことが知られる (Wong et al., 2013)。一方、近年の探査により、ゲールクレーターの堆積物やダストが硝酸等の窒素化合物の塩を含むことが明らかとなった (Stern et al., 2015, 2017)。硝酸塩の存在は幾つかの火星隕石でも報告されており、太古の火星における窒素化合物の生成 (無生物窒素固定) と、それに伴う物質循環が注目されつつある。発表者が代表する研究グループでは、かつての火星における窒素循環メカニズムの理解と、その長期変遷史の解明を目的に、火星隕石の窒素の化学種と同位体比の局所分析を進めている。火星隕石は、約 44 億年前～2 億年前の様々な時代・場所の環境を記録している。それぞれの隕石に記録された「異なる窒素化学種」を区別して抽出し、その同位体比の変動を追跡できれば、「火星に、いつ・どのような窒素循環が卓越したか (あるいは循環していなかったか)」を解明できると期待する。

これまでの研究により、40 億年前の火星隕石 ALH 84001 中の炭酸塩鉱物が有機窒素化合物を保存していることが、局所窒素 X 線吸収端近傍構造 (N μ -XANES) 分析にて明らかとなった (Koike et al., 2020)。参照試料等との比較検討から、この有機物は 40 億年前の火星由来と推定される。さらに ALH 84001 からは硝酸塩等の窒素酸化物は検出されず、当時の火星表層が現在ほど酸化的ではなかったことが示唆された。一方、5 億年前の火星隕石である Tissint の衝撃溶融ガラスには N_2 および硝酸塩が含まれていることが判明しつつある (Koike et al., in prep.)。今後の研究にて、これらの「異なる窒素化学種」ごとの $^{15}N/^{14}N$ 比を局所分析にて決定できれば、窒素の循環と進化の観点から火星表層環境史を理解できると考える。

参考: Koike, M. et al., 2020, In-situ preservation of nitrogen-bearing organics in Noachian Martian carbonates. Nature Communications, 11, 1988. (DOI:10.1038/s41467-020-15931-4)

2021年2月18日(木) 第22回惑星圏研究会

火星における窒素の循環進化 ALH 84001の痕跡 (+ 将来展望)

小池みずほ

広島大学 先進理工系科学研究科
地球惑星システム学プログラム

火星の表層進化のトレーサー

揮発性成分 (H,C,N...) の安定同位体比が“重く”進化している

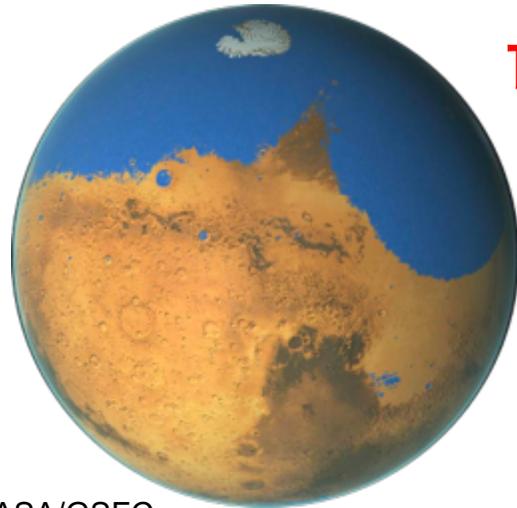
D/H ($\delta D \sim 5,000 - 7,000 \text{ ‰}$)

$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N} \sim 600 \text{ ‰}$)

散逸に伴う質量分別

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C} \sim 45 \text{ ‰}$)

noble gases



© NASA/GSFC



© NASA

火星の窒素同位体進化

N₂

- 現在の火星大気の~2.7%を占める
- **$\delta^{15}\text{N} = 572 \pm 82 \text{ ‰}$**
(地球¹⁵N/¹⁴Nの~1.6倍)
⇒ 過去の散逸を反映

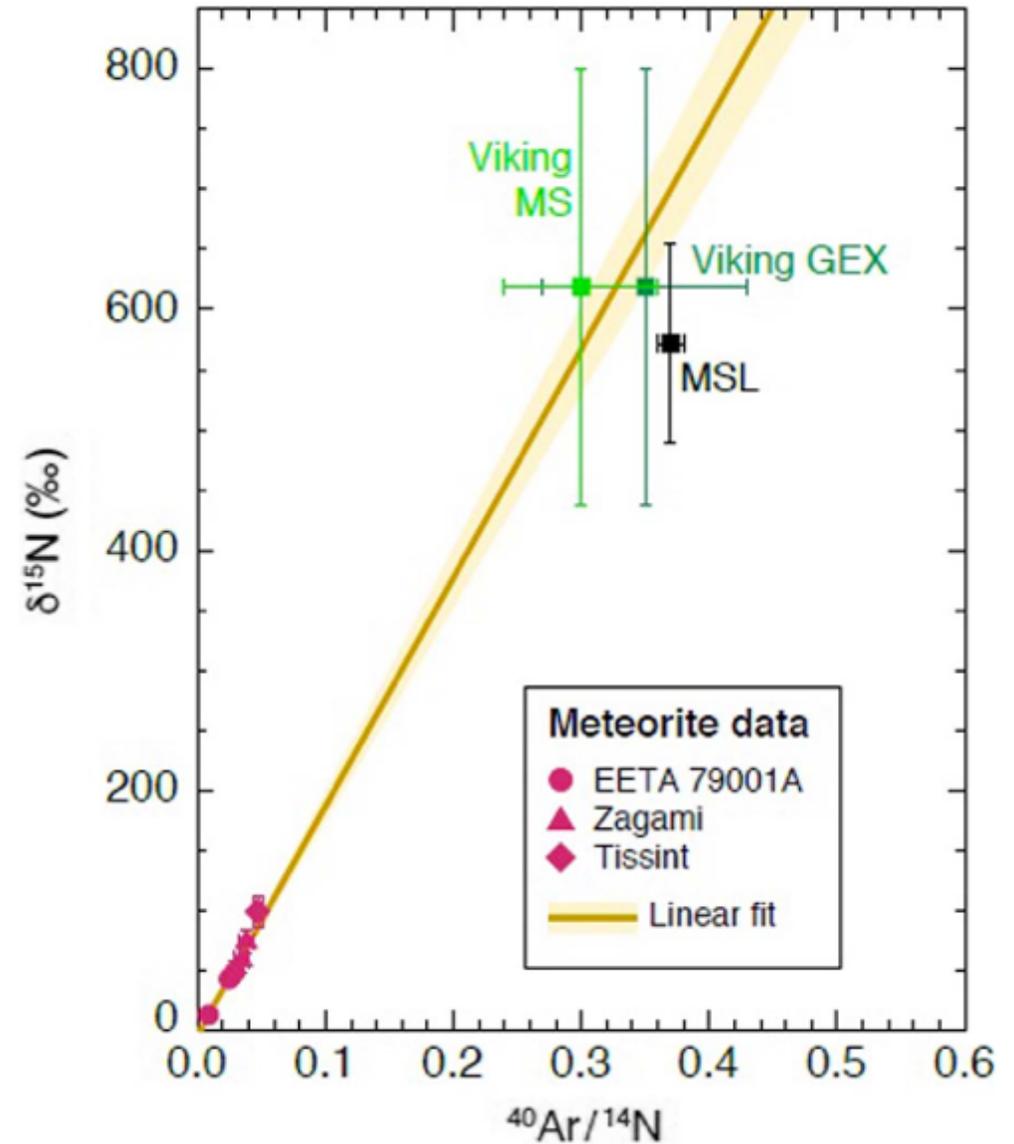
Wong+'13 GRL



火星隕石
(Tissint)

- 若い火星隕石(shergottite) のN
- **$\delta^{15}\text{N} \leq \sim 300 \text{ ‰}$**
全岩の段階加熱分析
⇒ 化学種は区別・考慮できない

e.g., Becker & Pepin, 1984; Wiens+ 1986;
Marti+ 1995; Aoudjehane+2012



↑ Fig. from Franz et al. (2017)

火星表層の硝酸塩の発見

- ゲールクレーターの堆積物/ダストから NO_3^- , ClO_4^- (ClO_3^-) を検出

Stern+'15 PNAS, Stern+'17 GRL

⇒ かつての硝酸塩 や (過)塩素酸塩?

(+ NH_4^+ smectite...?)

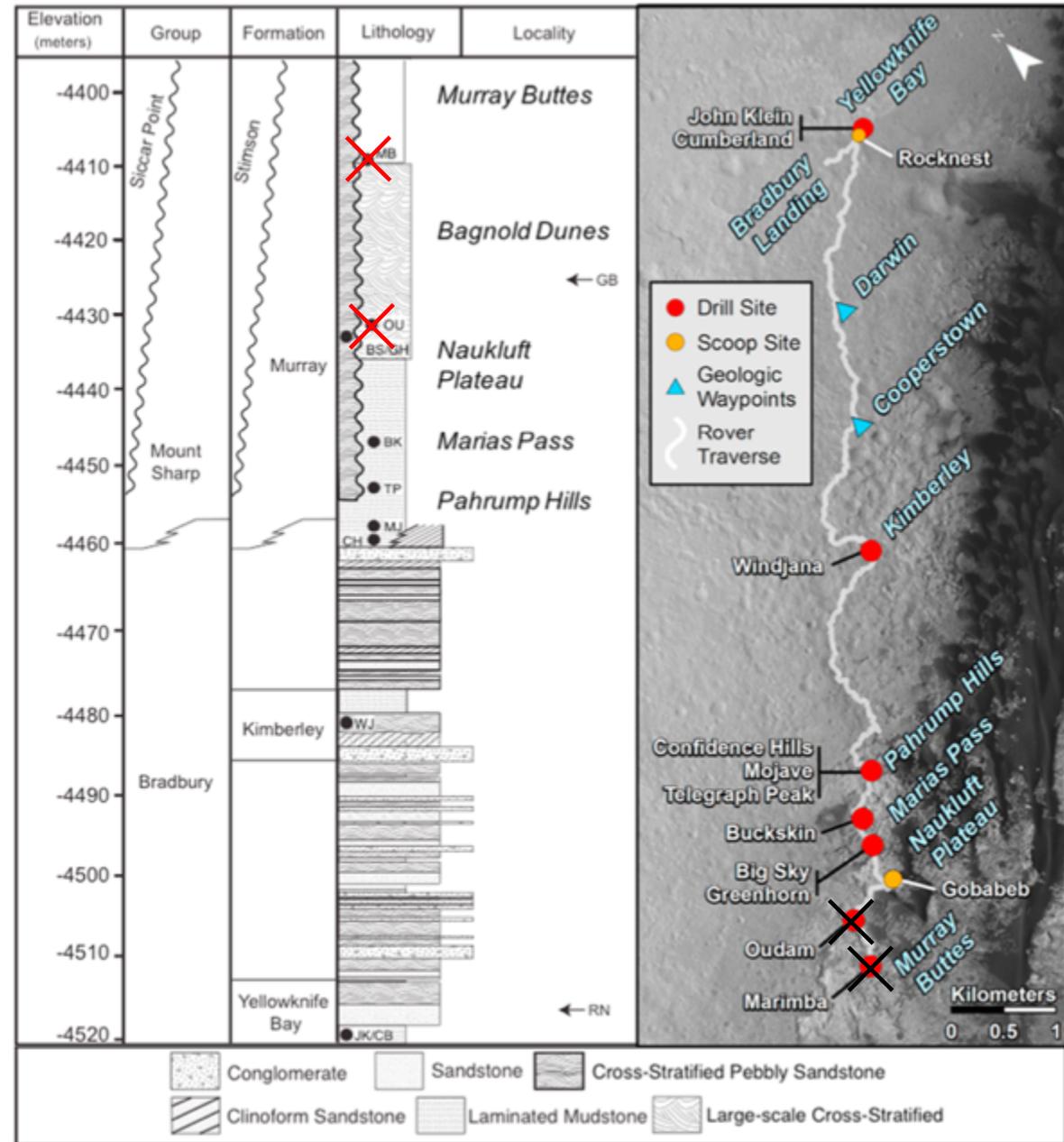
Navarro-González+'18 JGR
Andrejkovičová+'18 LPSC

いつ・どのように生成したのか?
現在も循環しているのか...?

- 2億年前の火星隕石(EETA79001)から、破壊分析で硝酸塩を検出

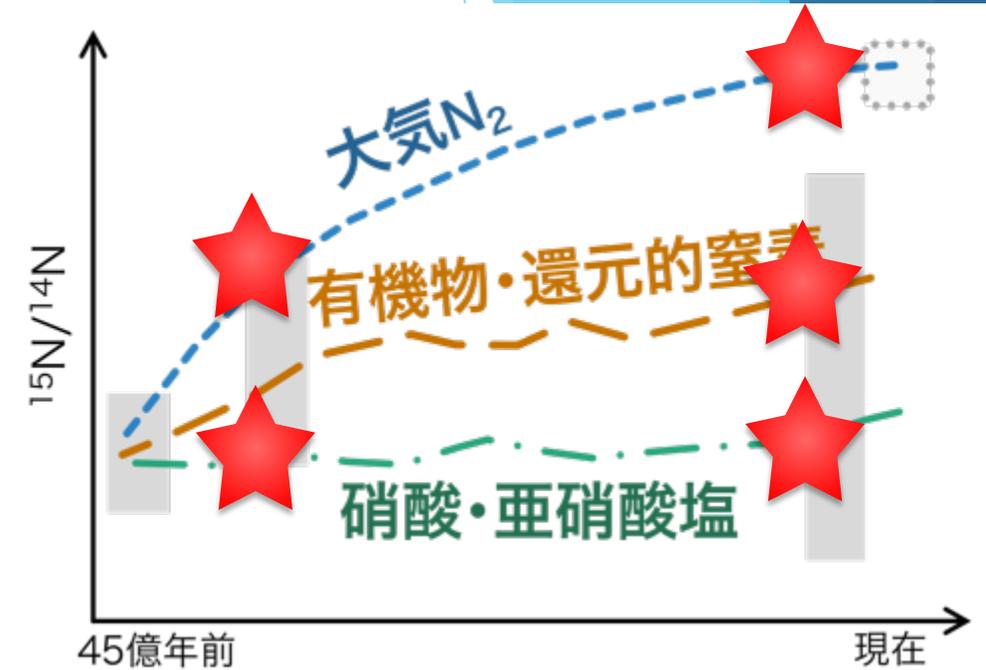
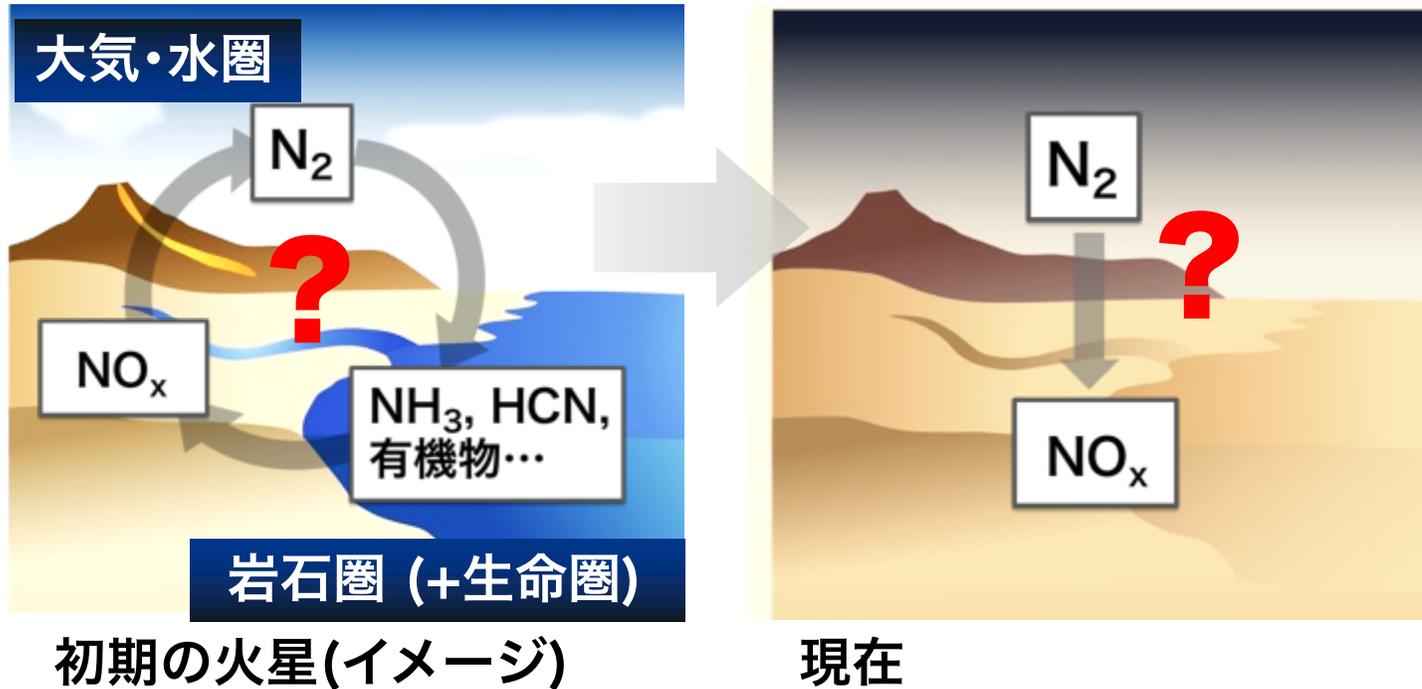
- $\delta^{15}\text{N} \leq 0 \%$

Grady+ 1995; Kounaves+ 2014



Map credit: NASA/JPL-caltech

かつての火星の窒素循環と、その長期進化の解明



- 様々な年代の火星隕石に記録された“異なる窒素リザーバー”を、種類 (=化学種) ごとに分離したい
- さらに、それぞれの $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比の進化を追跡したい

これまでの研究成果

- 2種類の火星隕石を局所分析し、それぞれに保持された窒素の化学種を特定

(1) 40億年前の火星隕石 ALH 84001が、有機窒素化合物を保存

Koike, M., Nakada, R., Kajitani, I., Usui, T., Tamenori, Y., Sugahara, H., and Kobayashi, A. (2020) In-situ preservation of nitrogen-bearing organics in Noachian Martian carbonates. *Nature Communications*, 11, 1988.

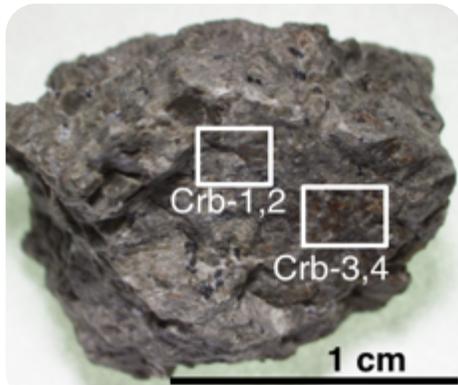
(2) 5億年前の火星隕石 Tissint から、硝酸塩 + N₂を保持 (?)

Koike et al. (in prep.)

唯一の40億年前の試料: Allan Hills (ALH) 84001

炭酸塩鉱物の微粒子

約40億年前の火星表層水 (または地下水) から沈殿



A fraction of ALH84001 (#248, from MWG, NASA)



ALH84001 の有機物 (先行研究)

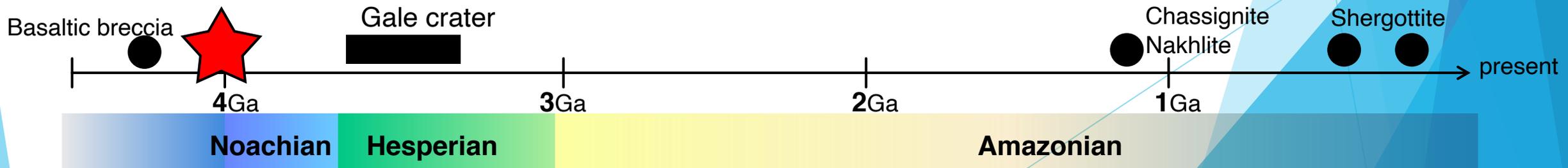
- Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)
- Amino acids
- Other reduced carbons

大部分は地球由来…?

- low $\delta^{13}\text{C}$ & modern $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$
- Terrestrial-like enantiomeric ratio for some molecules

e.g., McKay et al. (1996); Flynn et al. (1996); Bada et al. (1998); Jull et al. (1998); Becker et al. (1999); Stephan et al. (2003); Steele et al. (2007)

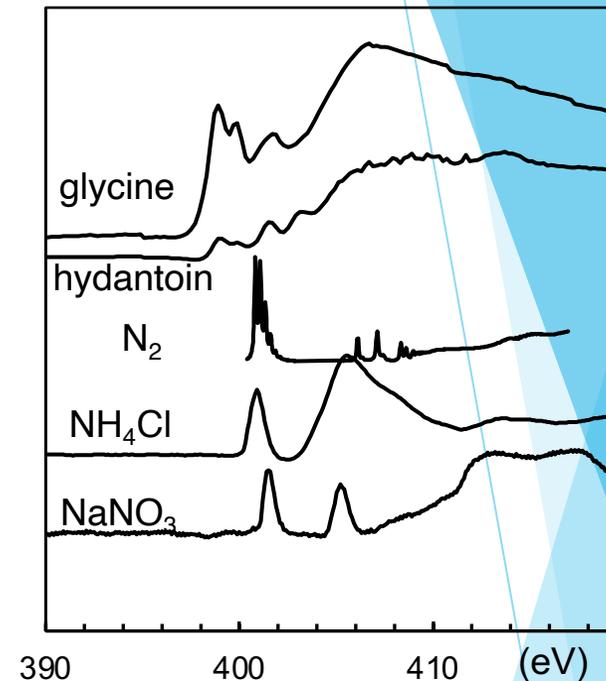
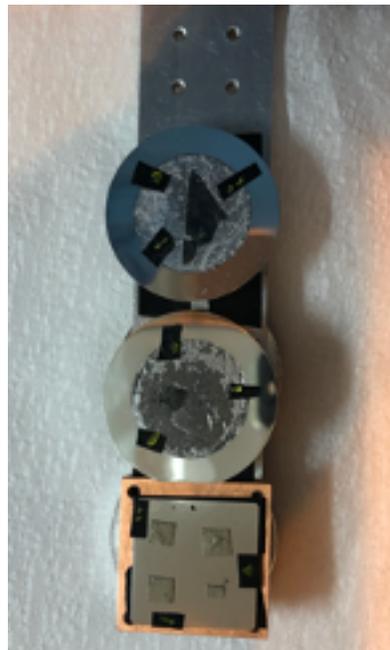
非破壊・その場分析ならば、
試料内部の情報を抽出できる…?



窒素 X線吸収端近傍構造 (N μ -XANES) 分析



@BL27SU, SPring-8 (Hyogo, Japan)



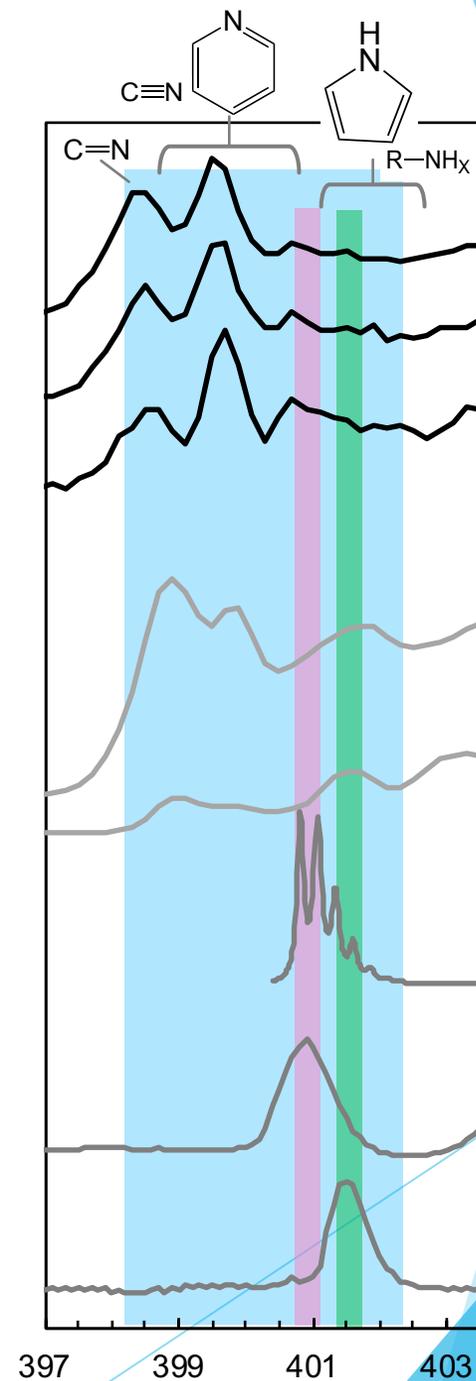
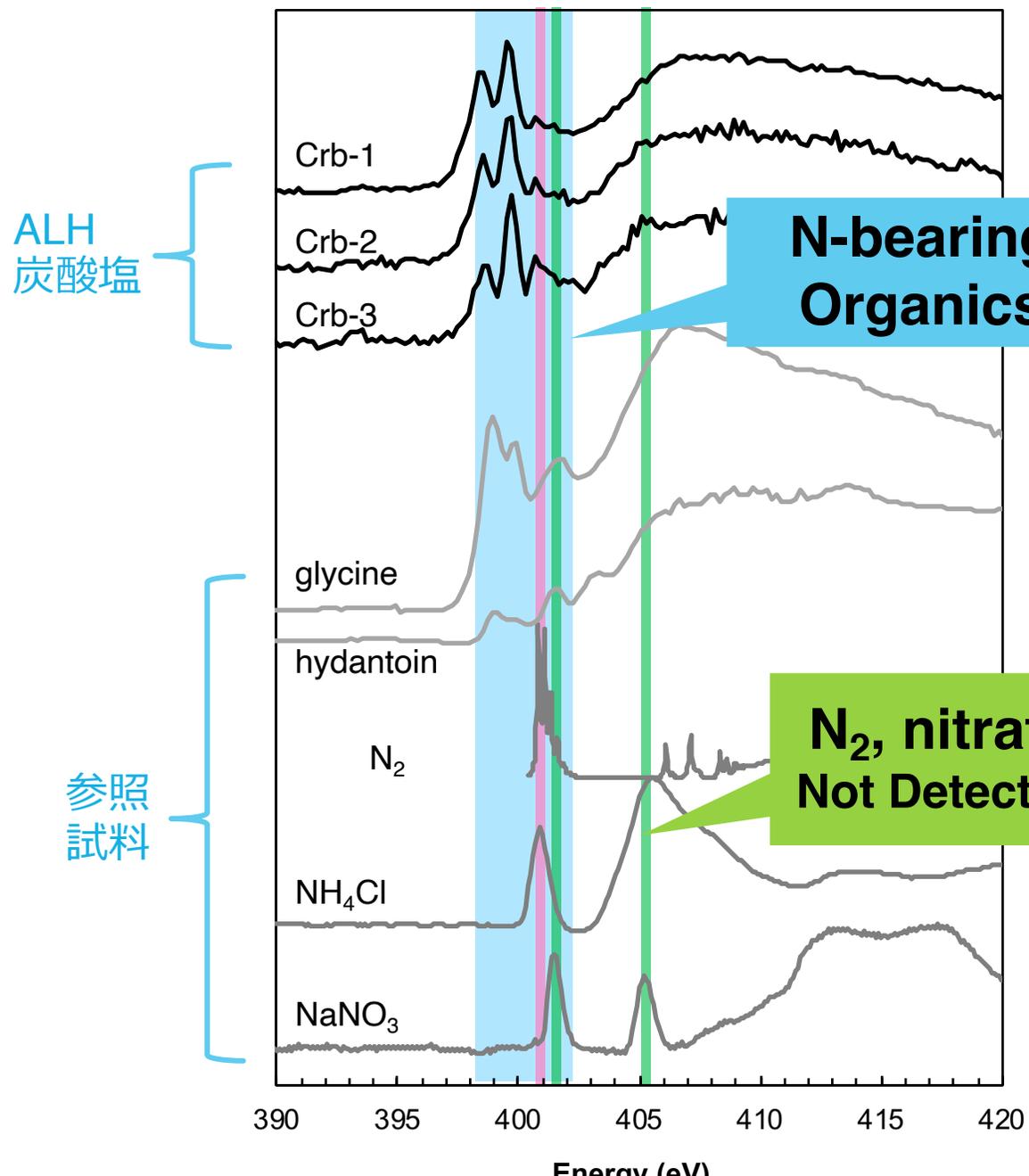
Targets

- ALH84001 carbonates + Controls (pyroxene, fresh silver-tape)
- References (N₂, NH₄Cl, NaNO₃ & N-bearing organic reagents)

Measurement conditions

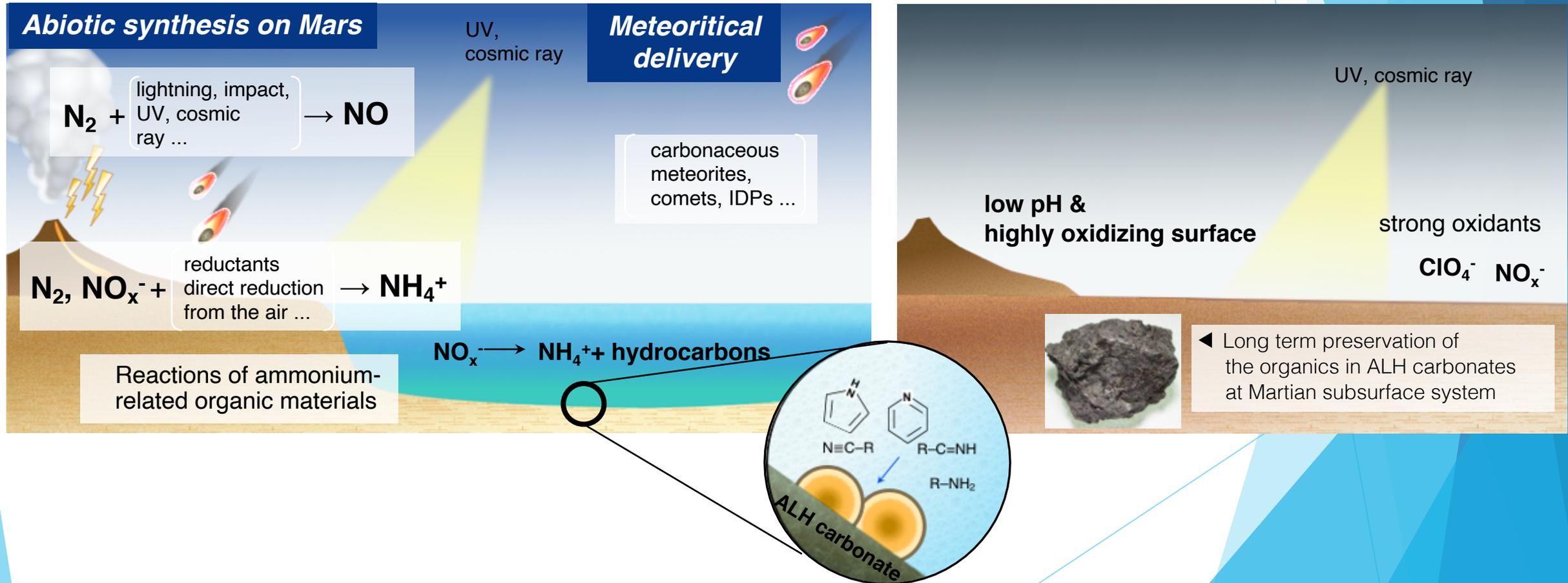
- beam size $\leq 30 \mu\text{m}$ (typical size of carbonates $\sim 100 \mu\text{m}$)
- energy range 385 – 425 eV (0.2 eV/step)
- ~ 1 hour measurement $\times 10$ times accumulation

結果：有機窒素化合物を検出



窒素有機物から示唆される, 初期火星の表層環境

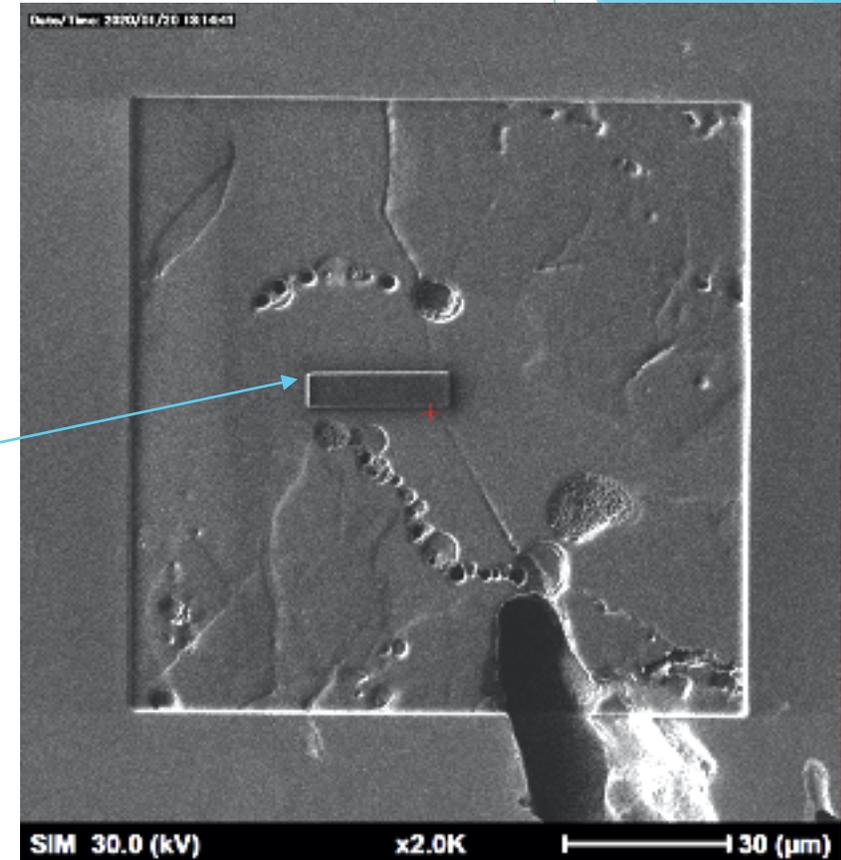
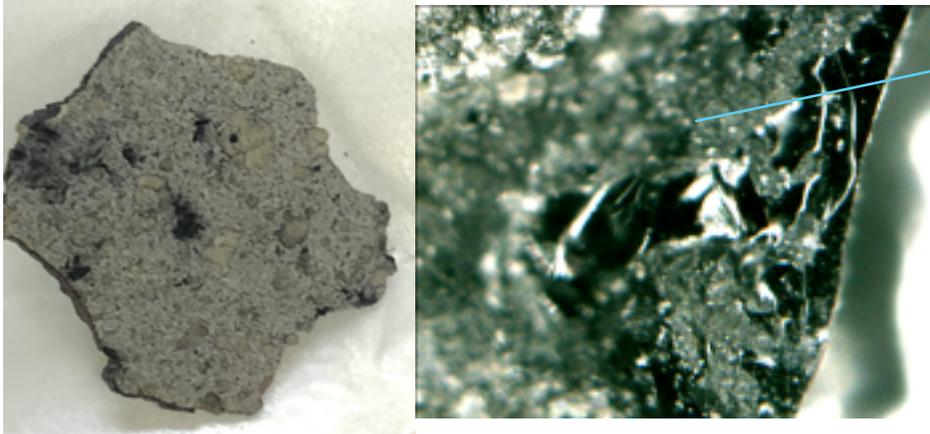
N-bearing organics resided in Noachian near-surface water
⇒ trapped into ALH carbonates & preserved for 4Gyr



5億年前の火星試料: Tissint

Tissint glass represents **recent Mars**

- Igneous formation at 574 ± 20 Ma
(5.7億年前のマグマから形成. Brennecka et al., 2014)
- Ejection at 0.7 ± 0.3 Ma
(7,000万年前に脱出. Chennaoui Aoudjhane et al., 2012)



将来展望

窒素の化学種 + 同位体分析で、表層環境進化を解明

