

窒素同位体に基づく地球形成時の揮発性元素の集積過程

中国科学院
富山大学
高知大学
カーネギー研究所

発表のポイント

- ◆2200°C、18GPa に達する高圧高温の室内実験で、鉄に富む金属メルト（溶融物）とケイ酸メルト間の窒素分配と同位体（ $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比）分別を明らかにした。
- ◆酸素フガシティー（分圧）が実験で重要な役割を果たし、平衡下で酸素量が多いほど窒素は金属に移行し、同位体比（ $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ）は低下する傾向にある。
- ◆この結果を取り入れて地球の多段階集積モデルのシミュレーションを行うと、現在の核やマントル、大気など地球の異なる部位の窒素存在度と同位体比組成が説明できる。

発表者

史蘭々（中国科学院広州地球化学研究所 博士課程学生）
盧文華（中国科学院広州地球化学研究所 博士研究員）
鹿兒島涉悟（富山大学理学部 特命助教、元東京大学大気海洋研究所 特任助教）
佐野有司（高知大学海洋コア総合研究センター 特任教授・センター長、
東京大学大気海洋研究所 名誉教授）
費英偉（カーネギー研究所 主任研究員）
李元（中国科学院広州地球化学研究所 准教授）

他の研究者3名

発表概要

地球の主要な揮発性物質の起源に関する詳細な過程は未解決のままです。窒素は地球化学的なりザーバー（貯留庫）の間で大きな同位体分別（ $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比の変動）が起きます。この分別を利用することで46億年前の地球初期の揮発性物質の集積過程を解明できる可能性があります。ここでは、地球の核とマントル間の窒素の分配と同位体分別を推定する実験的な研究を行いました。その結果、コアとマントルの窒素同位体分別は実験系の酸素分圧に強く支配されており、さらに温度、圧力、化学組成の多様性に依存することが明らかになりました。地殻と大気、マントルの窒素存在度と同位体組成は、地球創世記における還元的コンドライト物質の衝突や降着、その後、酸化が進んだ炭素質コンドライト物質の集積で最もよく説明できることがわかりました。また、このような不均質な集積過程に

よって、全地球の炭素-水素-硫黄の収支を説明することができます。結論として、地球は創世記に不均質な形で揮発性物質を獲得した可能性が高いと思われます。

発表内容

(1) 背景

窒素の安定同位体 ^{14}N と ^{15}N は、地球化学的および宇宙化学的リザーバー（貯留庫）間で大きな同位体比 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比) の変動を持つため、地球型惑星に付加された揮発性物質の起源を追跡するための優れた指標である (図 1)。始原的なダイヤモンドや中央海嶺玄武岩から推定される地球マンツルの $\delta^{15}\text{N}$ 値 (注 1) は主に -10‰ から 0‰ の間にあり、全球平均の -5‰ に収斂している。一方、地球深部マンツル起源のダイヤモンドでは、 -20‰ や -40‰ までの負の $\delta^{15}\text{N}$ が観測され、これは始原的な窒素の残存と解釈され、エンスタタイト・コンドライト (EC) が地球の窒素の起源であるとの議論に使われた。地表 (地殻+大気) の平均 $\delta^{15}\text{N}$ は約 $+3\text{‰}$ であり、マンツルと地表の $\delta^{15}\text{N}$ の不均衡は長年の未解決問題であった。本研究では、鉄に富む金属メルト (熔融物) とケイ酸メルトの間の窒素分配と同位体分別について実験的に得られたデータを報告する。データに基づき地球の多段階集積モデルのシミュレーションを行うと、コア形成が停止する前に揮発性物質が不均質に付加されたことにより、地殻と大気、ケイ酸塩マンツルなど地球の異なる部位の窒素存在度と同位体組成 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比) が説明でき、炭素、水素、硫黄地球の主要揮発性物質の集積プロセスに制約を与えるだろう。

(2) 実験と結果

実験は $1700\text{--}2200^\circ\text{C}$ 、 18GPa 、酸素フガシィ (f_{O_2}) $0.3\text{--}4.7$ で、ピストンシリンダーとマルチアンビル型高压装置を使って鉄主成分の金属メルトとケイ酸塩メルト間の窒素の分配 ($D_{\text{metal/silicate}}$ 、注 2) と窒素同位体分別 ($\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}}$ 、注 3) の測定を行った。金属メルトは $87.0\text{--}98.8\%$ の鉄を含み、最大で 6.8% Si, 1.8% S, 11.5% C を含む。急冷した試料の窒素量と $\delta^{15}\text{N}$ は改良希ガス質量分析計を用いて定量した。金属メルトとケイ酸塩メルトにはそれぞれ $43\text{--}6390\text{ ppm}$ と $44\text{--}1590\text{ ppm}$ の窒素が含まれていた。2 つの窒素飽和状態の実験 (LY24 および LY25; 補足データ 2) では、金属メルトはそれぞれ 1.1 および 1.4% の窒素を含んでおり、これは以前に決定した窒素溶解度の値と同程度であった。ラマン分光法では、 OH^- , CH_4/CH , N_2 , NH_3/NH , H_2 を含む N, C, H, O 分子種が、 f_{O_2} が -0.5 の急冷したケイ酸メルトに存在し、過去の測定結果と一致した。計算された $D_{\text{metal/silicate}}$ は 0.03 から 78 まで変化した (図 2) が、これは従来の実験で認められていたように、主に f_{O_2} に支配されている。なお、今回の $D_{\text{metal/silicate}}$ は、試料中の ppm レベルの窒素を用いて決定されており、電子線プローブ (EPMA) を用いた窒素測定のために試料中に $\%$ レベルの大量の窒素を加えた先行研究とは異なるものであった。

図 3 は酸素フガシィ (f_{O_2}) と金属メルトとケイ酸塩メルト間の窒素の同位体分別 ($\Delta^{15}\text{N}_{\text{Metal-Silicate}}$) 関係を示す。金属メルトの $\delta^{15}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Metal}}$) は f_{O_2} の減少とともに -7.0‰ から

+7.6‰に増加し、ケイ酸塩メルトの $\delta^{15}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N}_{\text{silicate}}$) は $f\text{O}_2$ の減少とともに+0.42‰から-7.0‰に減少した (図3 a, b)。また、金属/ケイ酸塩の窒素同位体分別係数、 $\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{metal}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{silicate}}$ は、 $f\text{O}_2$ の減少に伴い-4‰から+10.4‰に増加した (図3 c)。このように、 $f\text{O}_2$ が $\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}}$ の変化の主な要因であることがわかる。しかし、 $f\text{O}_2$ は金属メルト中のNi、Si、Sの含有量と弱い相関があり、金属メルトの $\delta^{15}\text{N}$ と弱い相関がある。したがって、金属メルト中の軽元素とNiは、金属シリケートの $\delta^{15}\text{N}$ に無視できない影響を与えている可能性がある。図3dは、 $\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}}$ と $D_{\text{metal/silicate}}$ にも負の相関があることを示している。 $\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}}$ と $f\text{O}_2$ (Fig. 3c)、 $\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}}$ と $D_{\text{metal/silicate}}$ の負の相関は、 $\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}}$ の変動も $f\text{O}_2$ の関数としてケイ酸塩メルト中の窒素分子種の変化によって説明できる。 $f\text{O}_2 > -2$ における負の $\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}}$ は、重い同位体が強い結合を持つ分子種に集中する傾向があるため、金属メルトのFe-N結合よりも珪酸塩メルト中の N_2 の三重結合がはるかに強いことを示している。一方、 $f\text{O}_2 < -2$ における正の $\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}}$ は、金属メルト中のN-Hまたは N_3 -カチオン結合よりも強いFe-NまたはSi-N結合を反映している可能性がある。

(3) 考察

多段階コア形成モデルは、原始地球が分化した他天体との激しい衝突を繰り返して成長していくというもので、地球のマントル主要組成と一部の微量元素組成を再現することに成功した。このモデルは、Grand Tack N体降着シミュレーションと組み合わせることで、さらに洗練されたものになった。そこで、本研究で得られた図2と図3の関係を多段階モデルに適用し、降着シミュレーションの結果を入力し、地球のコアとマントル間の窒素の分配と同位体分別について調べた (図4)。具体的には地球は最初の60%を還元型エンスタタイト・コンドライト (EC) 型インパクト (隕石) の衝突で、最後の40%を酸化型インパクト (隕石、炭素質コンドライト、CI) の衝突で付加したと考え、窒素の挙動をモデル化した。還元型インパクトは天文距離0.9-1.2AUで形成され、 $\delta^{15}\text{N} = -30\text{‰}$ 、酸化型インパクトは天文距離1.2-3AUから来たものと仮定した。太陽系の $\delta^{15}\text{N}$ は太陽からの距離とともに増加するため、酸化が進んだインパクトの $\delta^{15}\text{N}$ は-30‰ (エンスタタイト・コンドライト、ECの値) から3AUでやや正の値まで増加するはずである。月形成の巨大衝突で地球に10%の質量を加えた最後のインパクトの $\delta^{15}\text{N}$ を+5‰とした。N体シミュレーションでは、地球が60%の質量を吸収した後、6-7AU以遠で形成された1000ppm程度の窒素を含む完全酸化コンドライト型物質が地球のマグマオーシャンに供給されることにした。マグマオーシャンでコンドライト型物質が添加されても、金属とケイ酸塩メルトの分離は起こらなかったが、ケイ酸塩のマグマオーシャン中の窒素は、その後の金属を含むインパクトが付加されたコア形成イベントに影響を受けた。大型で酸化したインパクトは、小型で還元したインパクトよりも多くの窒素を保持すると考えられ、この窒素は主にコアに貯蔵されるだろう。このモデルでは、バルクの窒素含有量を、小型・還元型インパクトの50ppmから、大

型・酸化型インパクトの 150 ppm まで変化させた。また、原始大気の形成、ケイ酸塩マグマオーシャンと原始大気の平衡、衝突付加のたびに原始大気が破壊されること、地球のコアの軽元素組成など、地球の異なる貯留層の窒素含有量と同位体組成に影響を及ぼす可能性のある他の要因も検討した。モデル計算の結果を図 4a, 4b に示す。本研究の計算結果は、地球形成の最終段階で、原始地球の窒素濃度と同位体比は約 2.4ppm と-4.7‰となった。この値は現在のマンツルの推定値である濃度 1-3ppm と $\delta^{15}\text{N}=-5\pm 2\%$ と整合的である。原始大気中の窒素含有量は約 1.7ppm (地球のマンツル質量で規格化) であり、現在の大気中の窒素質量の約 1.7 倍で、地球初期大気の窒素量の推定値とよく一致している。また、原始大気の $\delta^{15}\text{N}$ は 0‰~+3‰であり、地球表面のリザーバーの $\delta^{15}\text{N}$ (地殻+大気; 図 1) と整合的である。炭素質コンドライトは全地球質量の 0.1%程度しか添加されていないにもかかわらず、原始大気 $\delta^{15}\text{N}$ を 0‰から+3‰に増加させる重要な役割を果たした (図 4b)。これは、炭素質コンドライト型物質から供給された浅いマグマオーシャン中の窒素が、比較的酸化的な条件下では珪酸塩メルトへの溶解度が低いため、原始大気にほとんど放出されたためであろう。このように、私たちのモデルは地球上のさまざまなリザーバーで観測された窒素含有量と $\delta^{15}\text{N}$ を説明することができる (図 4c)。また、地球コアには 160ppm の窒素が含まれている可能性があり (図 4a)、これは全地球の窒素の 90%以上を占めていること、地球コアの $\delta^{15}\text{N}$ は-9‰に近く、地球のケイ酸塩リザーバーよりも負側にある可能性があること (図 4b) は注目に値する。このモデルは、地球の様々なリザーバーの窒素含有量と $\delta^{15}\text{N}$ が、複雑なプロセスによって決定されているが、初期地球の主要な集積期に起こっていることを示すものである。しかし、衝突による壊滅的な大気の消失や、ケイ酸塩マグマオーシャン・大気平衡の程度など、地球の多段階集積過程には緩やかな制約が残っているため、本モデルで用いたパラメータを同時に変化させれば、目標とする地球の異なるリザーバーの窒素量と $\delta^{15}\text{N}$ を求めることができる。このように、地球は太陽系内の異なる距離で形成されたインパクト・小惑星の不均質な付加によって、窒素存在度と同位体組成を確立したことが示唆される。

発表雑誌

雑誌名 : Nature Communications (2022) 13: 4769

論文タイトル : Nitrogen isotope evidence for Earth's heterogeneous accretion of volatiles

著者 : Lanlan Shi, Wenhua Lu, Takanori Kagoshima, Yuji Sano, Zenghao Gao, Zhixue Du, Yun Liu, Yingwei Fei, Yuan Li

DOI 番号: doi.org/10.1038/s41467-022-32516-5

問い合わせ先

高知大学 海洋コア総合研究センター

佐野 有司

電話：088-864-6712（事務室）

E-mail：yuji.sano@kochi-u.ac.jp

用語解説

注1) $\delta^{15}\text{N}$ 値：窒素の同位体比 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比) の変動を示す指標であり、標準大気の数からの偏差を千分率で示すもので、次の式で表される。

$$\delta^{15}\text{N} = \left[\left(\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}}{\text{sample}} / \left(\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}}{\text{air}} \right) - 1 \right) \right] \times 1000 \quad (\text{‰})$$

注2) $D_{\text{metal/silicate}}$ ：平衡下での窒素の分配係数であり、1より大きい場合には、窒素は金属に濃縮する。

注3) $\Delta^{15}\text{N}_{\text{metal-silicate}}$ ：平衡下で分配された窒素の同位体比の金属とケイ酸塩の値の差であり、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{metal}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{silicate}}$ で表される。

添付資料：

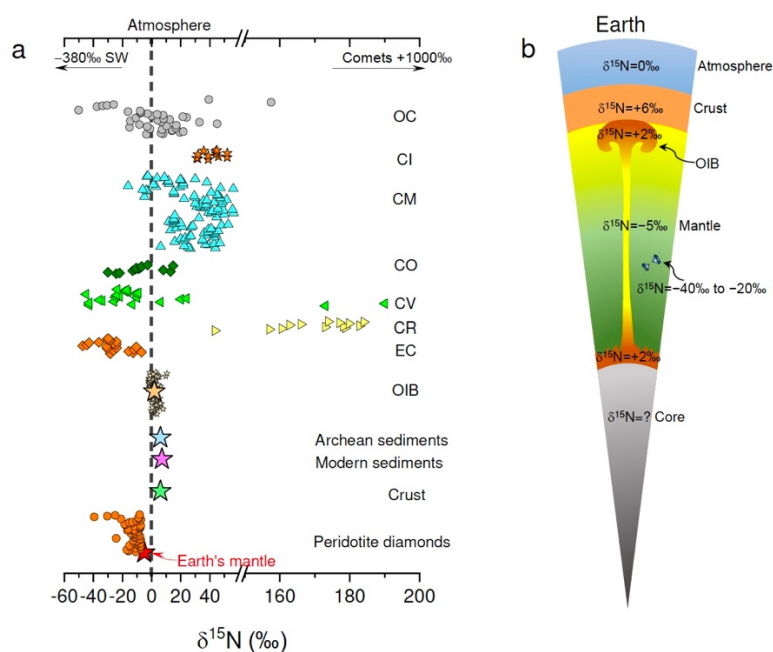


図1. 宇宙化学および地球化学における主たるリザーバーの窒素同位体比 OC, CI, CM, CO, CV, CR, EC は隕石の $\delta^{15}\text{N}$ 値である。OC は普通コンドライト、Cで始まるものは炭素質コンドライト、EC はエンスタタイト・コンドライトである。OIB は海洋島玄武岩を示す。

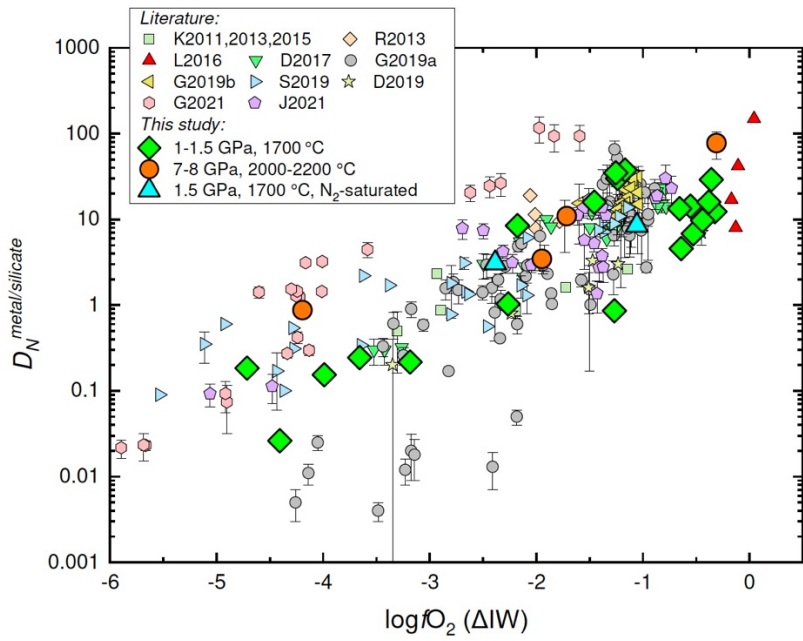


図2. 窒素の金属・ケイ酸塩メルト間の分配係数Dと実験系の酸素フガシティーとの関係

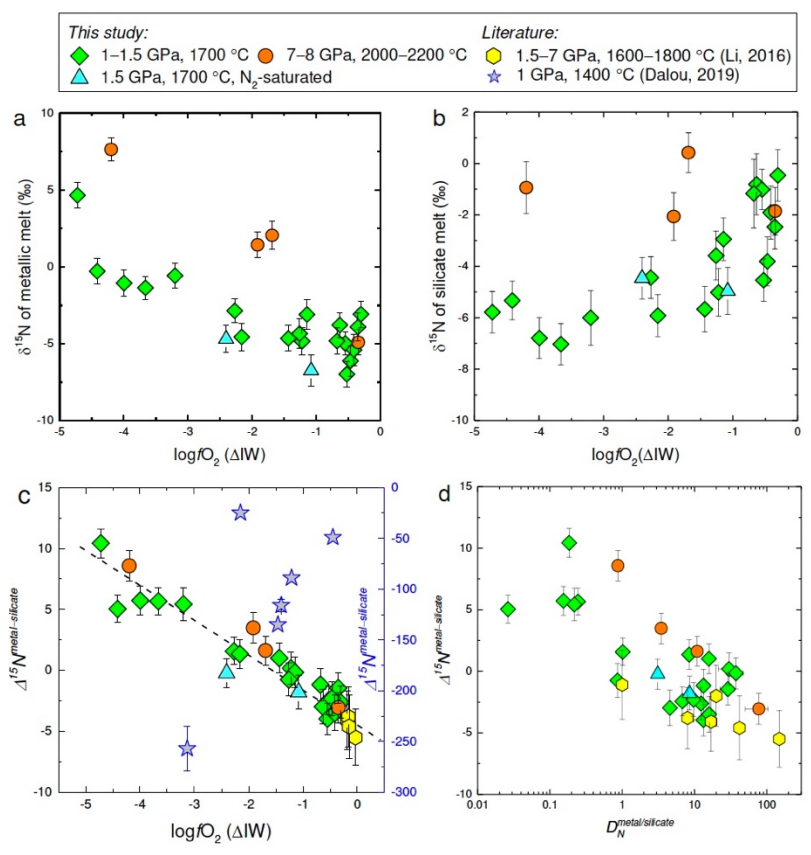


図3 窒素の金属・ケイ酸塩メルト間の同位体分別と実験系の酸素フガシティーとの関係

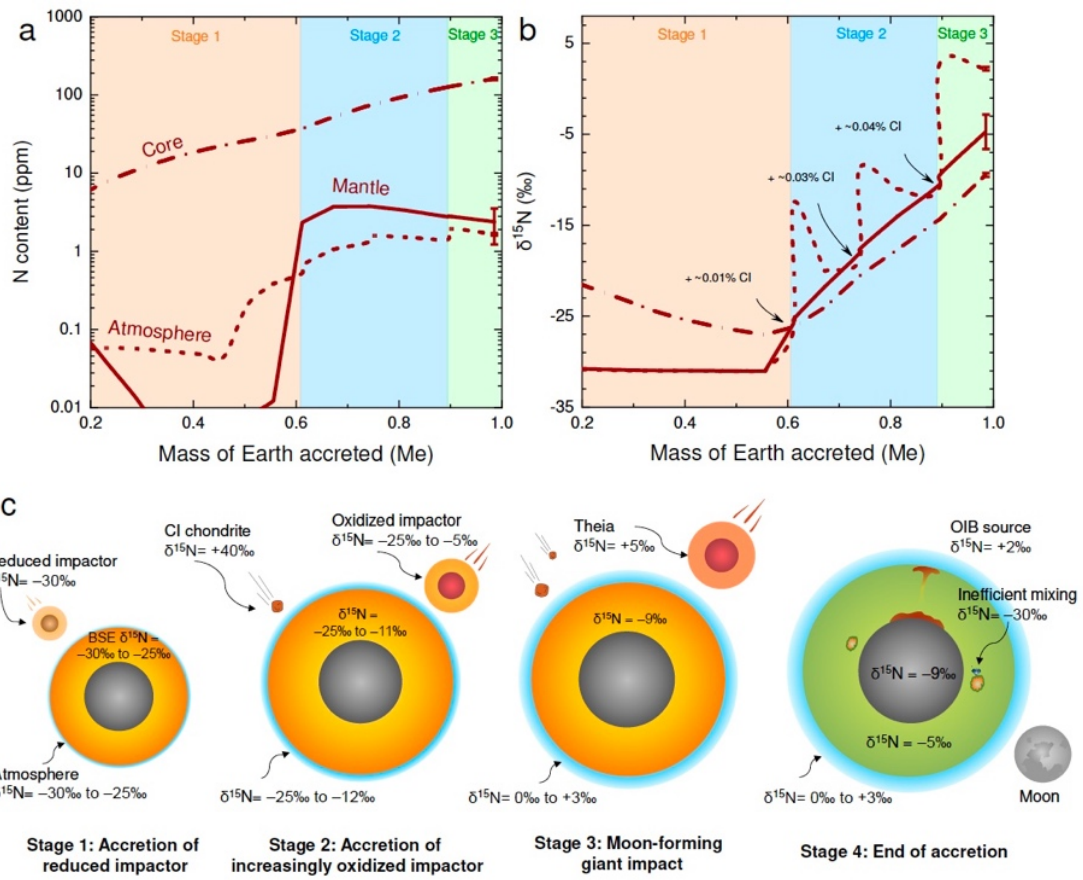


図4 創世記地球の集積過程と窒素濃度および同位体比の進化