

The role of sulfate reduction for the sulfur cycles in Europa's ocean

エウロパにおける熱水硫酸還元反応の実験的研究：
内部海の化学と硫黄循環への示唆

丹秀也^{1,2}, 関根康人¹, 渋谷岳造³, 宮本千尋², 高橋嘉夫²

¹ELSI, ²東京大学地球惑星科学専攻, ³JAMSTEC

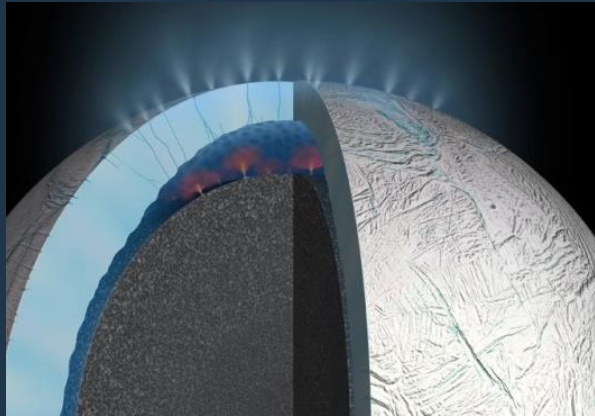
内部海の化学的状態

氷天体...内部海が存在

ハビタビリティの観点から重要

(Image credit: NASA JPL)

エンセラダス



Na^+ , CO_2 , H_2 など

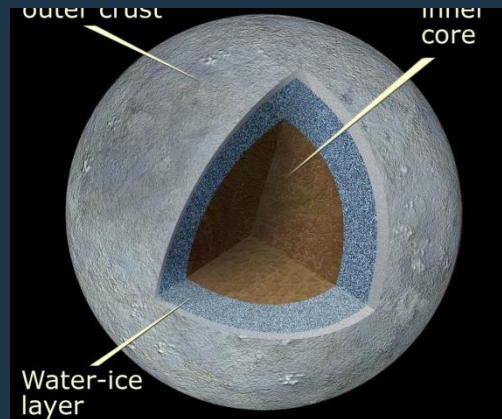
(Postberg et al., 2009;
Waite et al., 2009, 2017)

炭酸を含むアルカリの海水

探査の進展・計算/実験的研究

(e.g., Sekine et al., 2015; Zolotov et al., 2014)

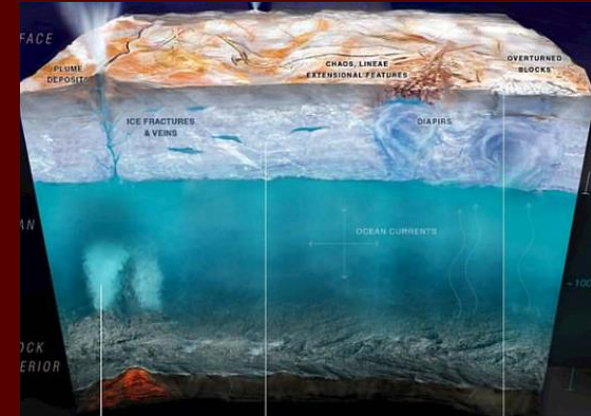
セレス



Na_2CO_3

(DeSanctis et al., 2016)

エウロパ



$\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$?

(Fischer et al., 2015;
Ligier et al., 2016)

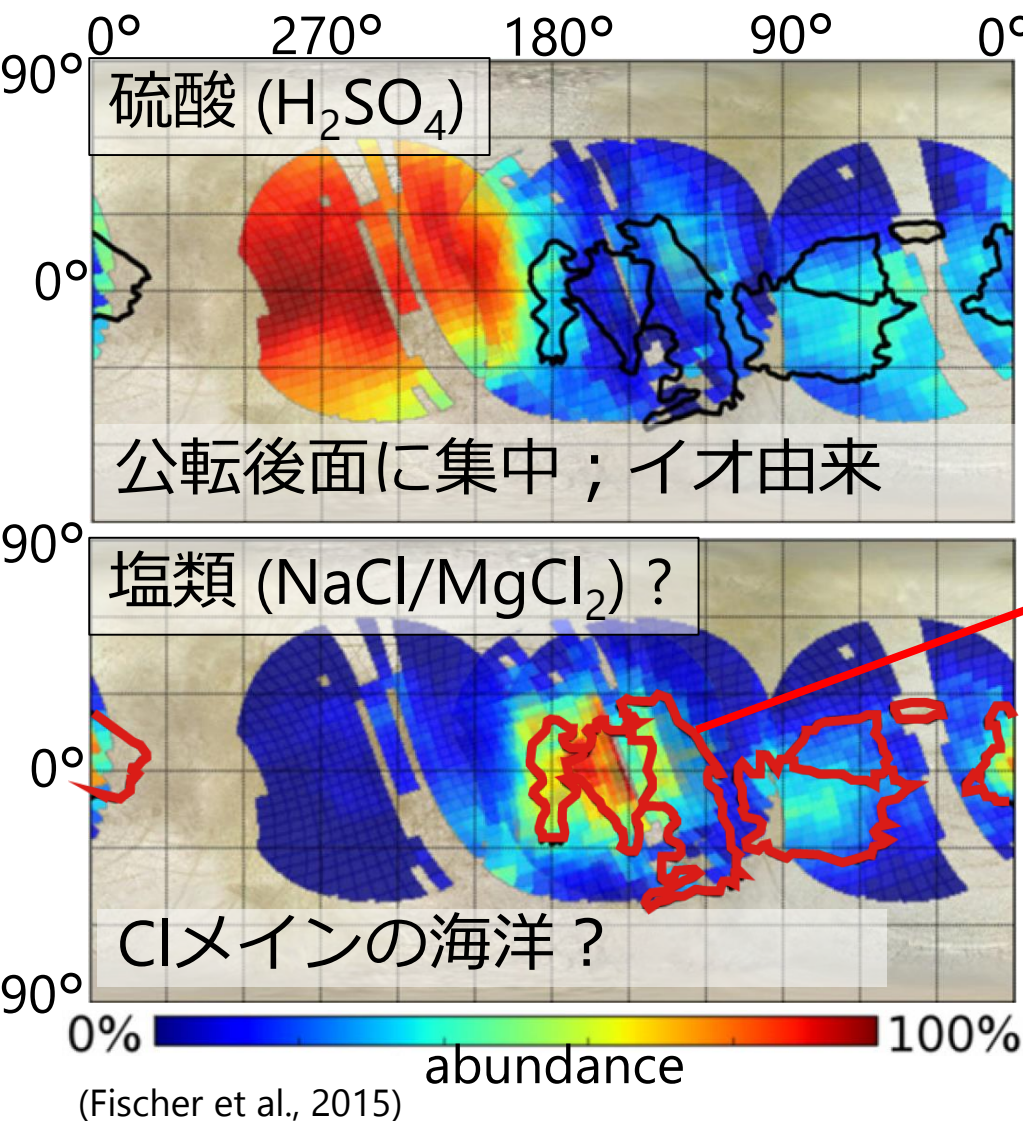
Clを含む海水 ?

探査・実験等不足

内部海の化学的状態には多様性; 左右するものは何か ?

エウロパ表面-内部の物質循環

大型望遠鏡による赤外面分光観測 (Fischer et al., 2015, Ligier et al., 2016)



Sulfur from Io

NaCl
 $/\text{MgCl}_2$?

活発な表面更新

(Zhanle et al., 2003)

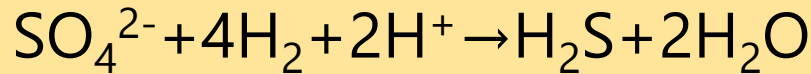
?

外部由来の硫酸の流入
→ pHと海洋組成に影響する

外部由来の硫酸の行方

地球海洋での硫黄循環

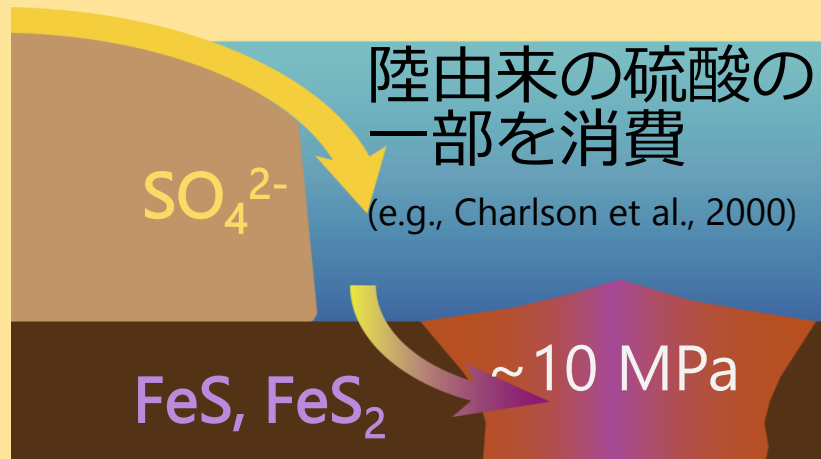
硫酸還元：



先行研究：～10 MPa

(e.g., Truche et al., 2009)

→ 低温(<200°C)・高pHで非常に遅い反応

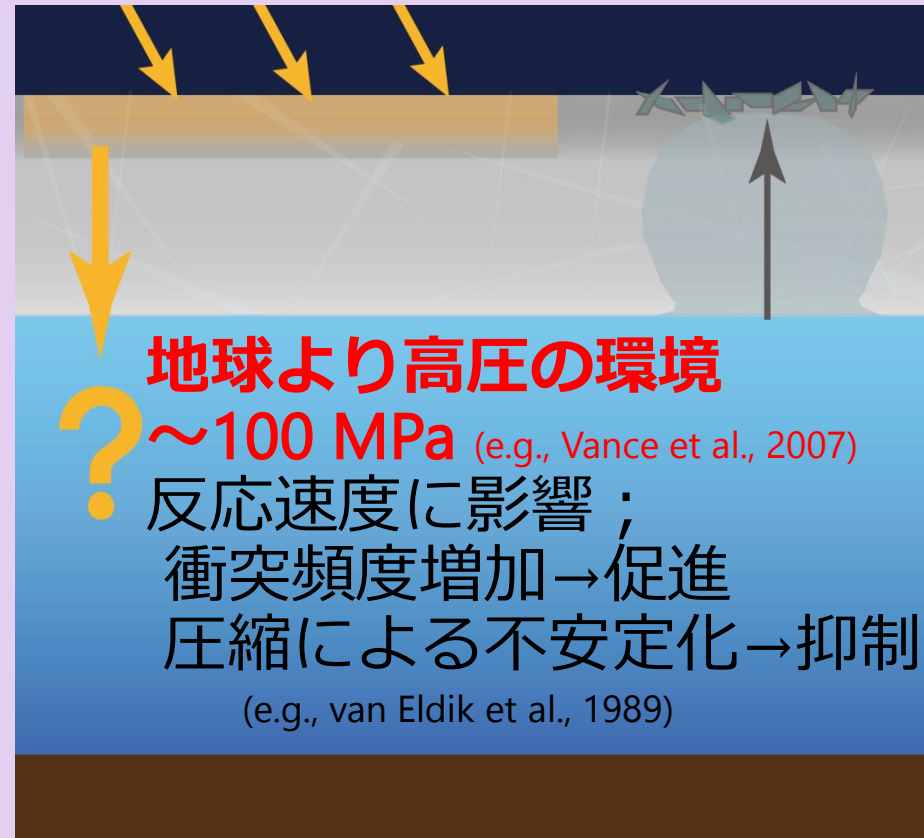


海底熱水系：高温環境(～300°C)

エウロパの場合

海底熱水系は存在か

(e.g., Lowell & DuBose, 2005)



エウロパ海底圧力条件での実験データが不足

本研究の目的

エウロパ内部海での硫酸の行方を明らかにすることで
海洋組成・長期進化について議論する

目的に向けた手順

1. エウロパ海底圧力での実験データ取得
2. 実験データを組み込んだ水岩石反応の熱力学計算の結果によりエウロパの海洋組成・進化について議論

硫酸還元反応の反応率測定

□ Dickson型熱水装置

圧力容器内の条件を変えず
溶液の一部を繰返し採取可能
地球外の圧力条件に設定可能
(最高130 MPa ; エウロパ海底)

□ 反応率測定手順

1. 溶液を封入・加圧・加熱

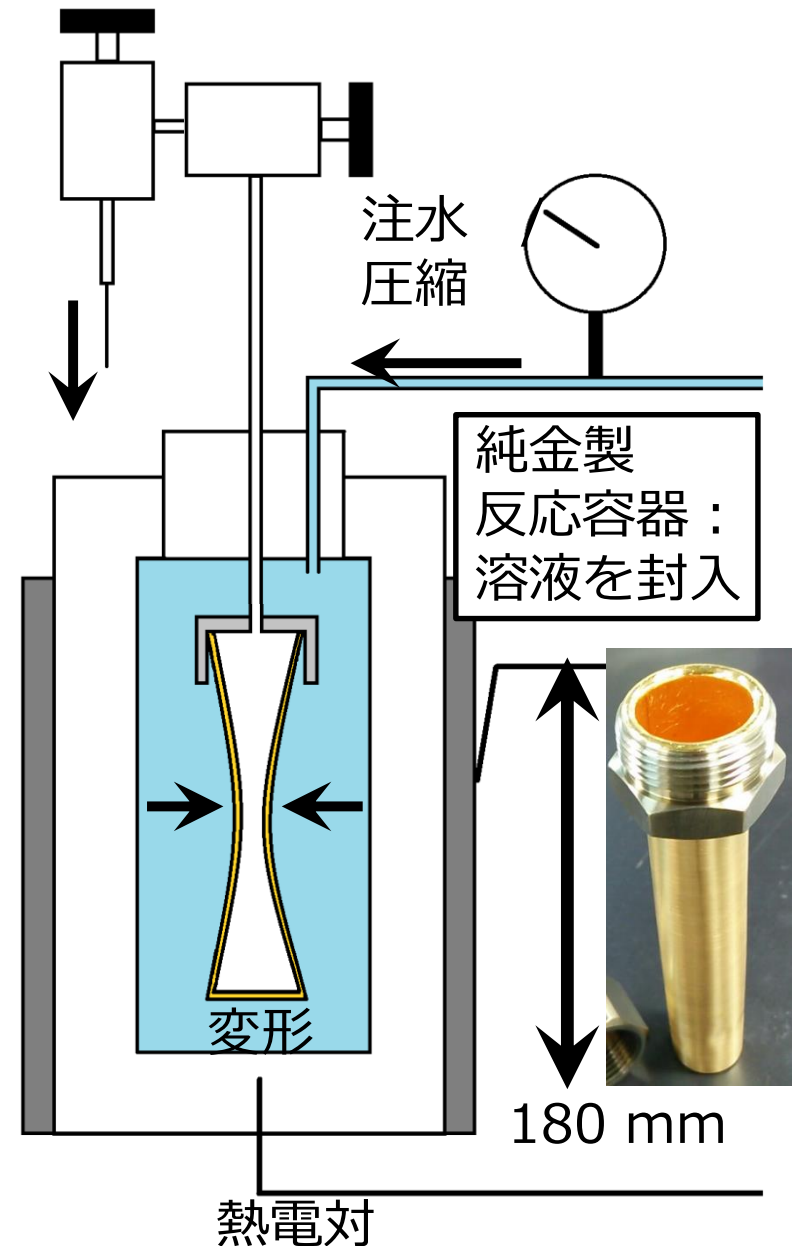
- Na_2SO_4 溶液, H_2 ガス
- $\text{pH} = 1.1 - 7.1$ (HClで調整)
- 100 MPa, 280°C

2. 溶液採取

3. 濃度, pH分析

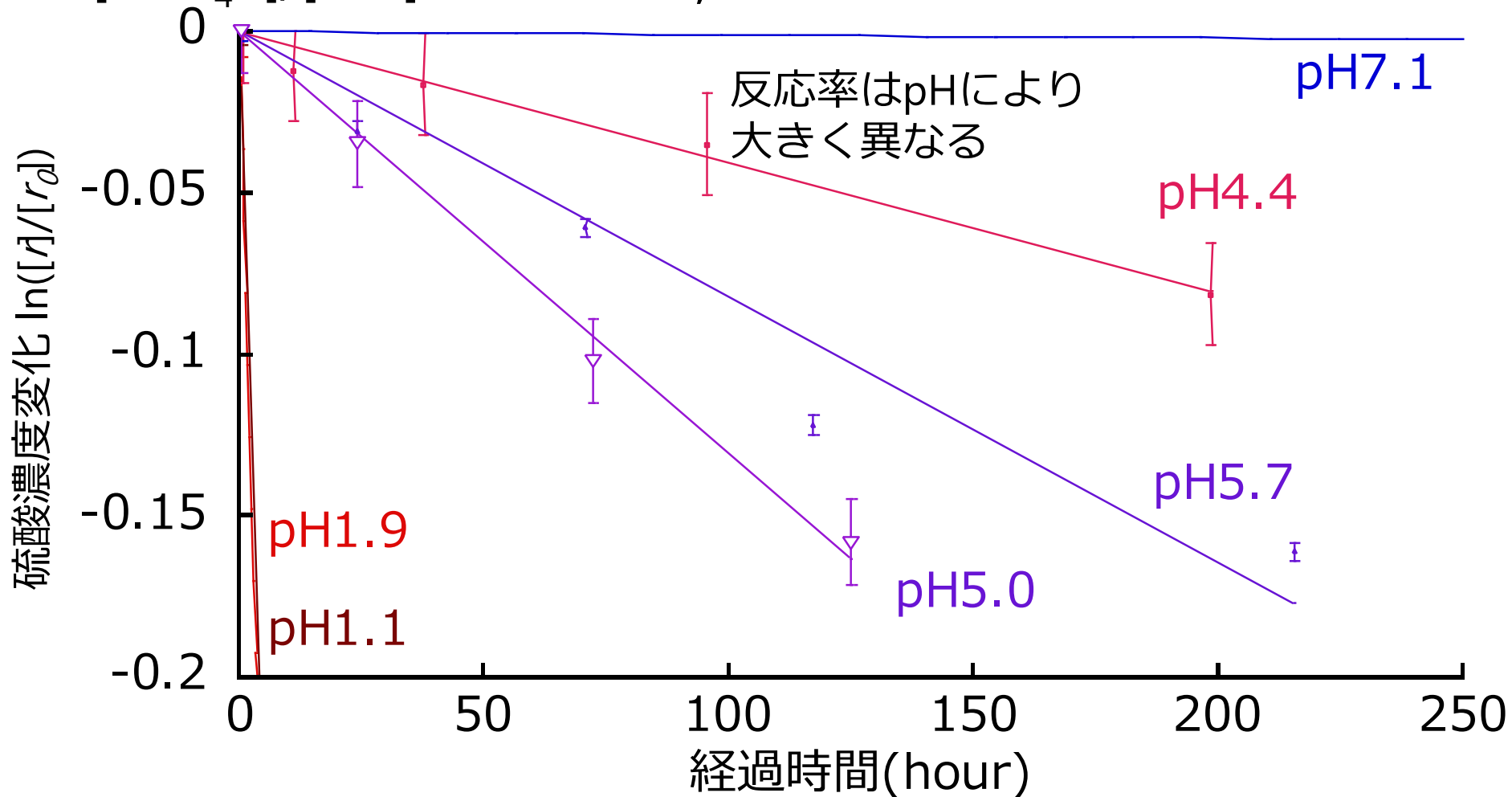
- $[\Sigma\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$...IC
- $[\text{H}_2]$...GC

4. $[\Sigma\text{SO}_4^{2-}]$ の時間変化から算出 ($[\text{Na}^+]$ を内部標準とする)



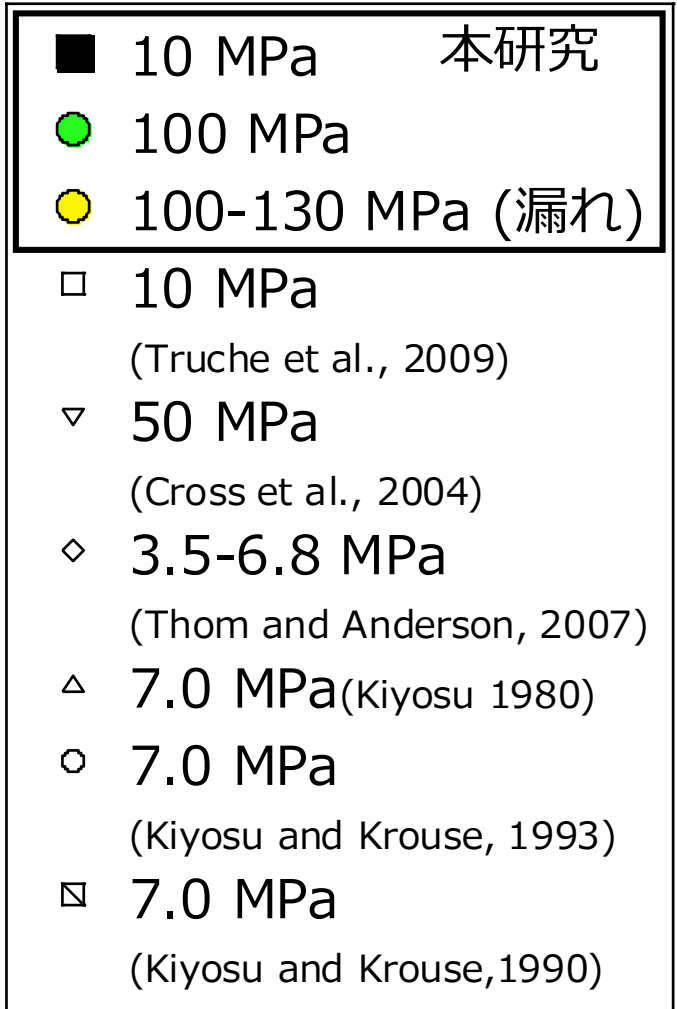
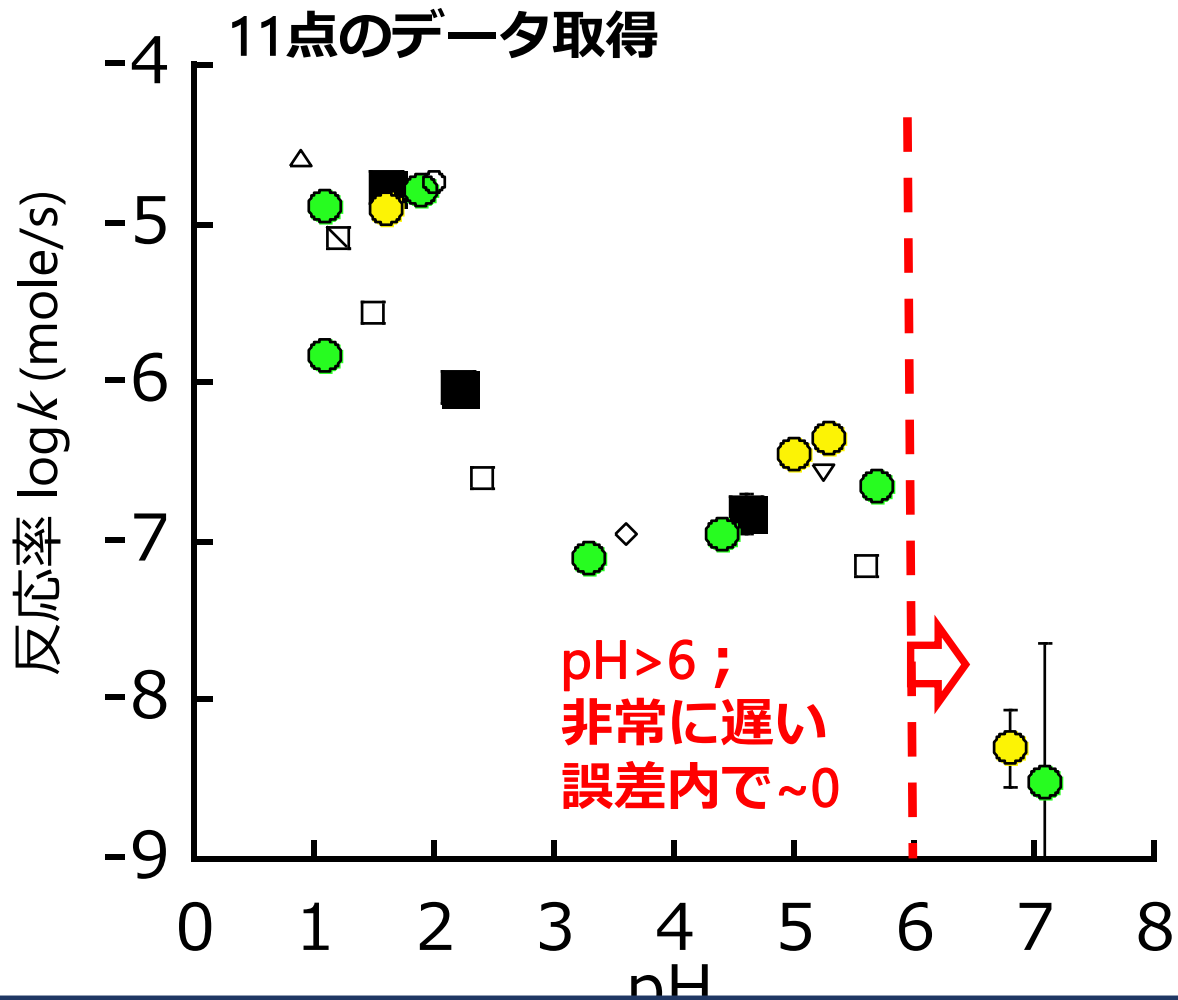
結果：硫酸還元反応の反応率

$r = [\Sigma\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Na}^+]$ の時間変化；傾きが反応率



100 MPa超で硫酸還元反応の反応率を測定

結果：反応率とpHの対応



圧力の影響は小さい (2つの効果は打消し合う/小さい)
pHの影響は大きい (pH > 6で大きく変化)

硫酸還元に必要な条件

エウロパ海底圧力条件での硫酸還元の性質

1. 熱水pH < 6では進行
2. 熱水pH > 6では抑制

エウロパ海底熱水系で硫酸還元は進行するか？

必要な条件：熱水pH < 6

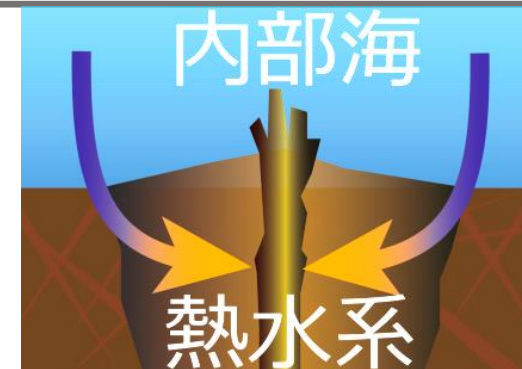
地球の熱水系のpH

➤ 海水・海底岩石の組成に左右される

(e.g., Shibuya et al., 2010, 2013)

例) $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \underline{2\text{H}^+} \leftrightarrow \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Mg}^{2+}$
 鋇物によるpH緩衝作用

● 熱力学平衡計算による水岩石作用の再現で検討可能

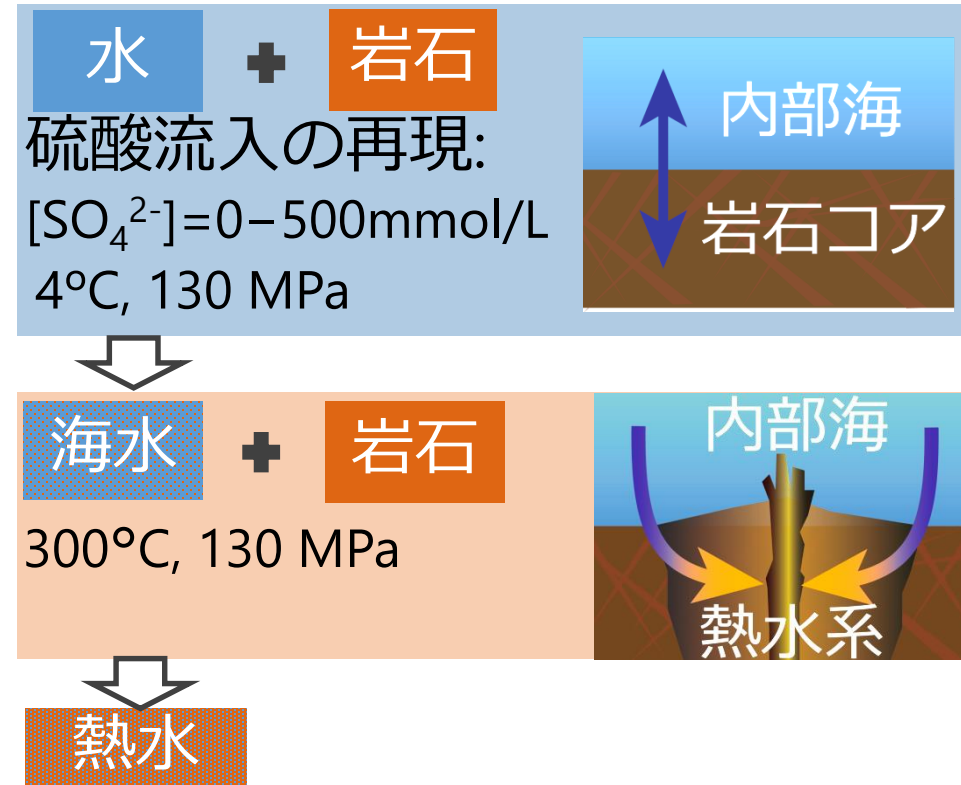


水岩石反応の熱力学平衡計算

- 複数の溶存成分-鉱物間の化学反応を計算
 - PHREEQC v3 (Parkhurst & Appelo, 2013)
 - 計算手順 (海水組成の影響を想定)

● 二通りの岩石組成を想定:

- 玄武岩質
溶融・分化を経験
(Mg/Si = 0.3)
 - コンドライト質
溶融・分化を未経験
(Mg/Si = 1.0)
- (熱史との関連性も検討可能か)

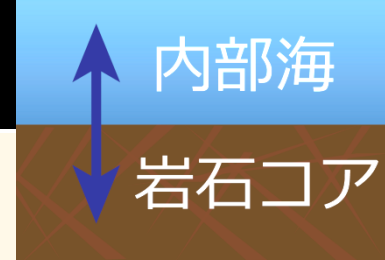


硫酸濃度[SO₄²⁻]に対して海水・熱水のpH・成分濃度を計算

※ 実験結果からの示唆:

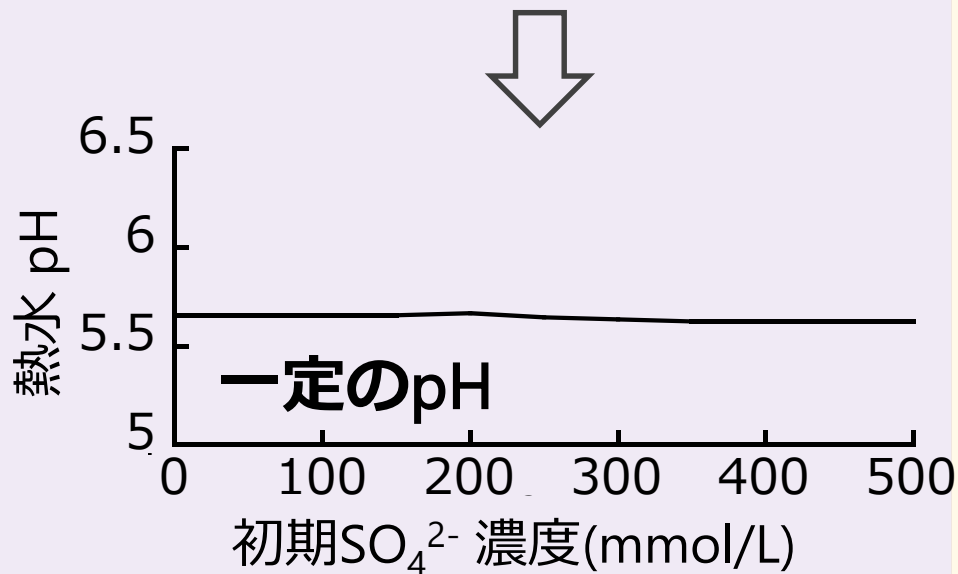
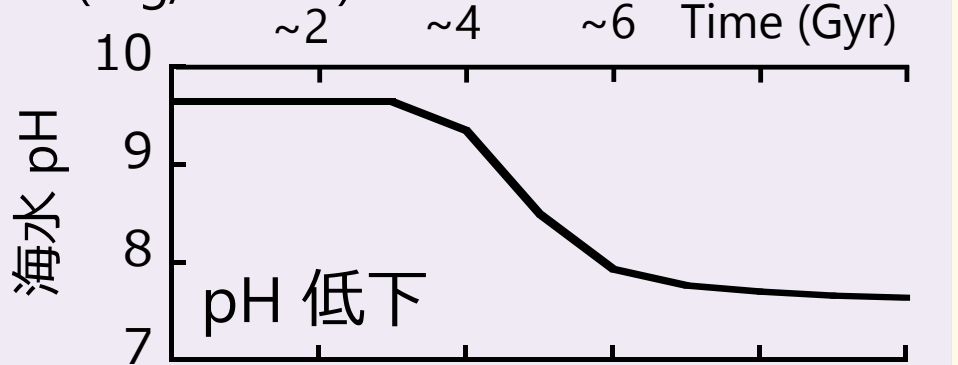
pH > 6・低温では計算に溶存成分としてH₂S, HS⁻を含まない

熱水pH



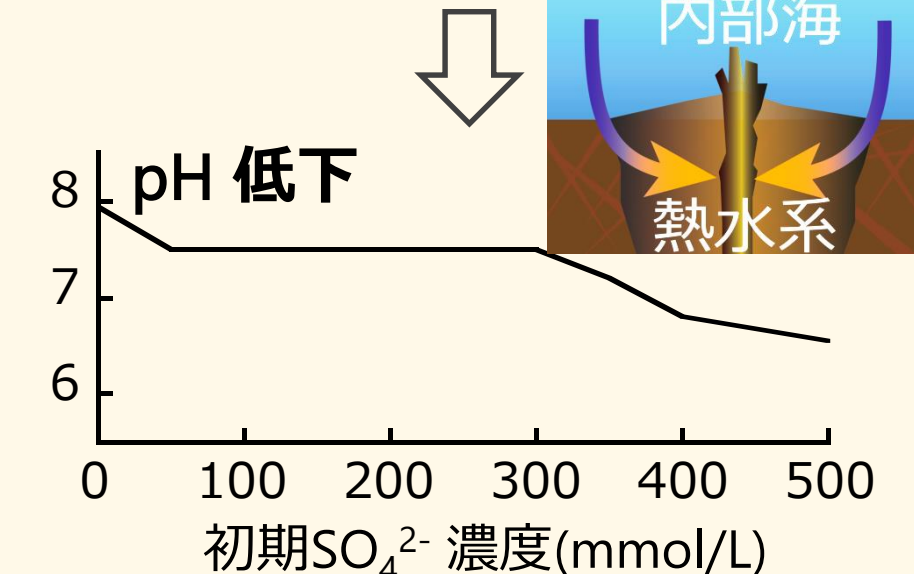
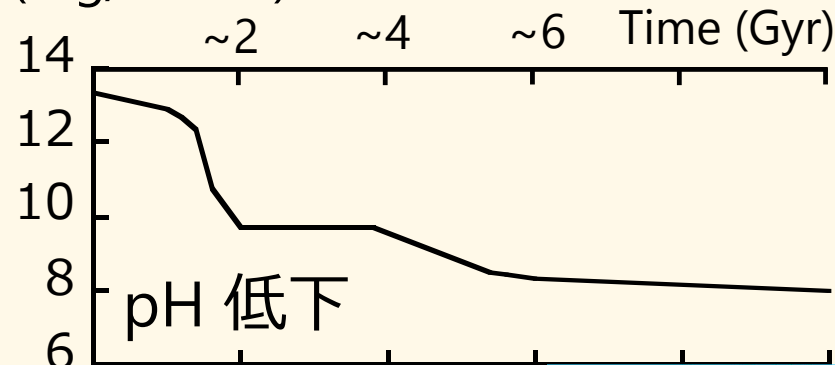
玄武岩

(Mg/Si=0.3)



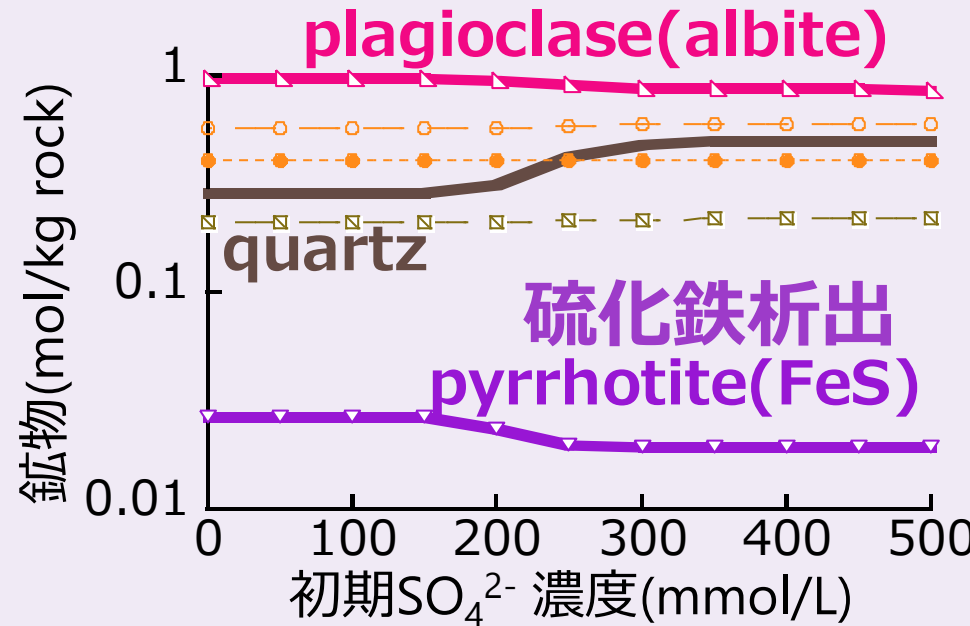
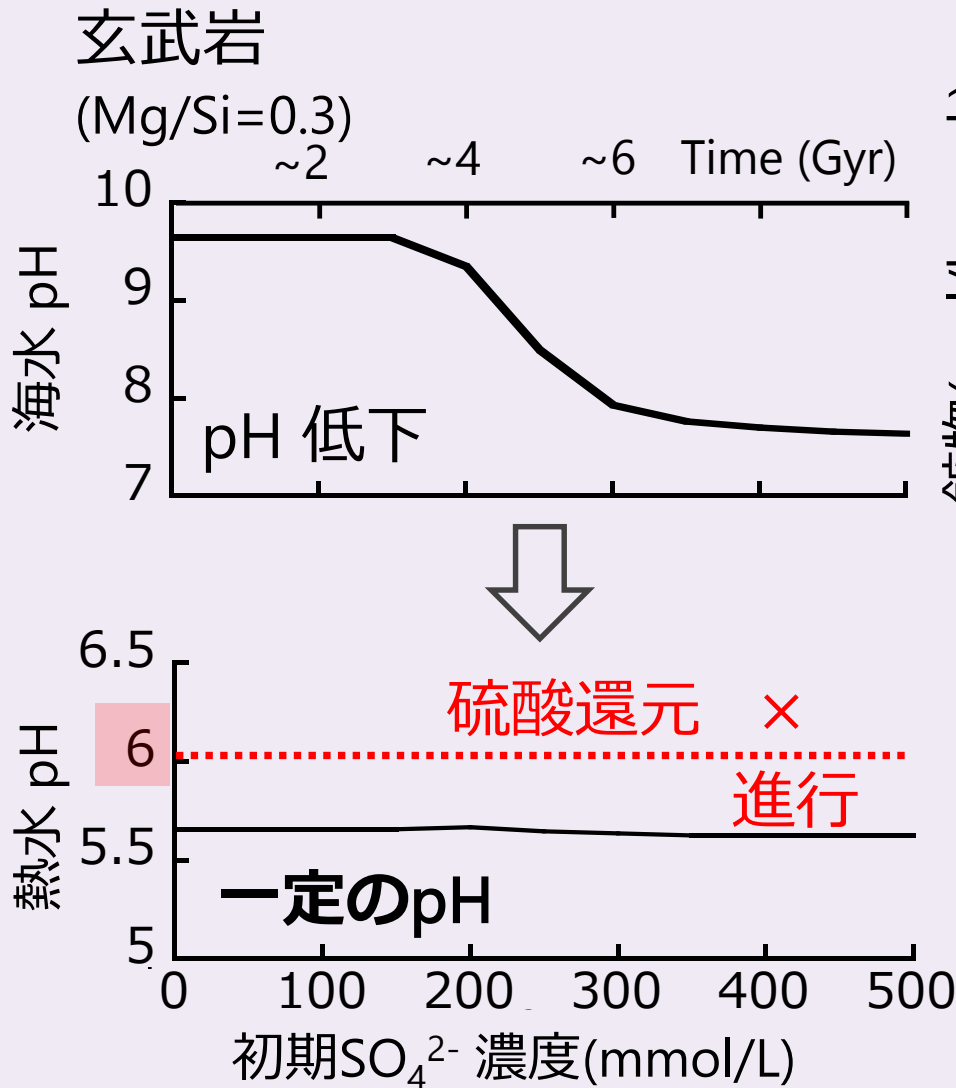
コンドライト

(Mg/Si=1.0)



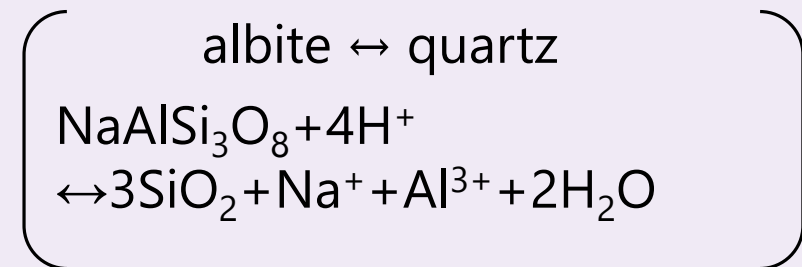
酸性pH 少 ← 陽イオンの溶存量 → 多 アルカリ性pH

熱水pH, 化学組成, 鉱物組成

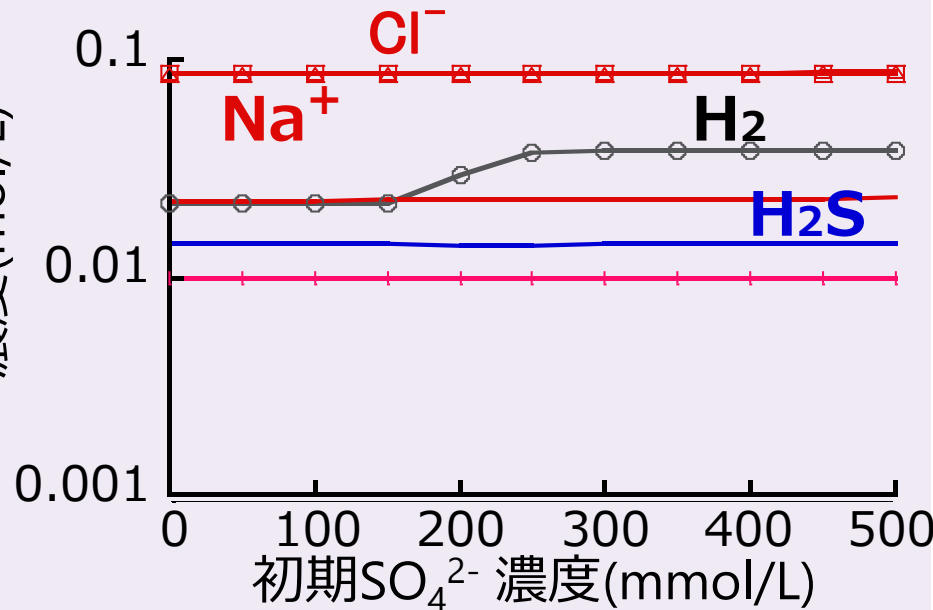
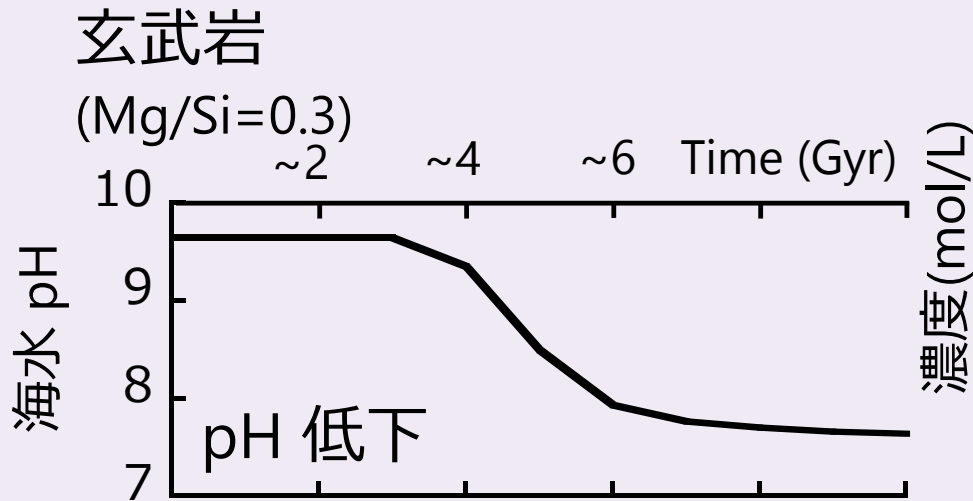


□ 硫酸還元進行

- 熱水pHはケイ酸塩により緩衝

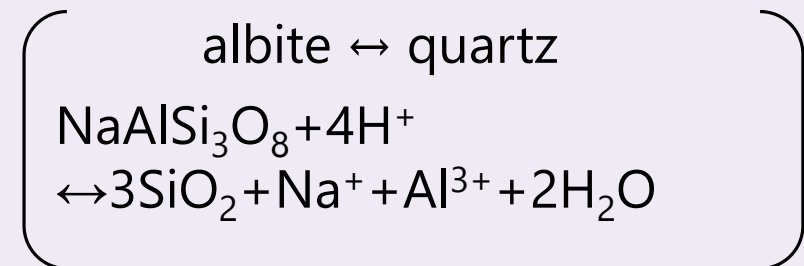


熱水pH, 化学組成, 鉱物組成

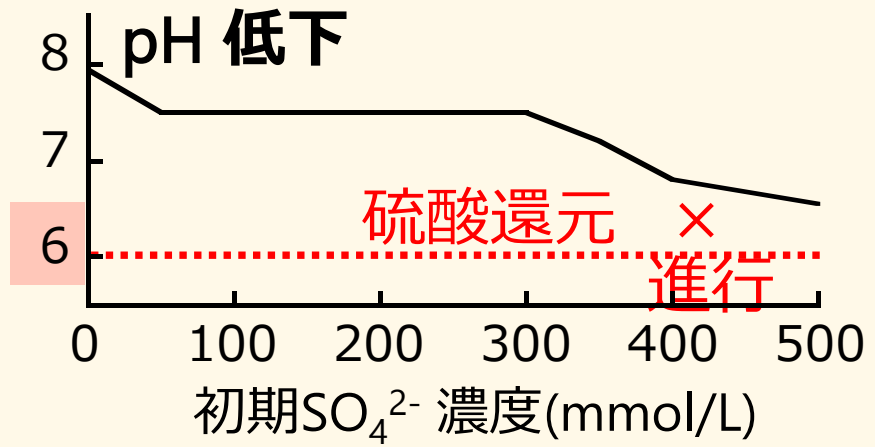
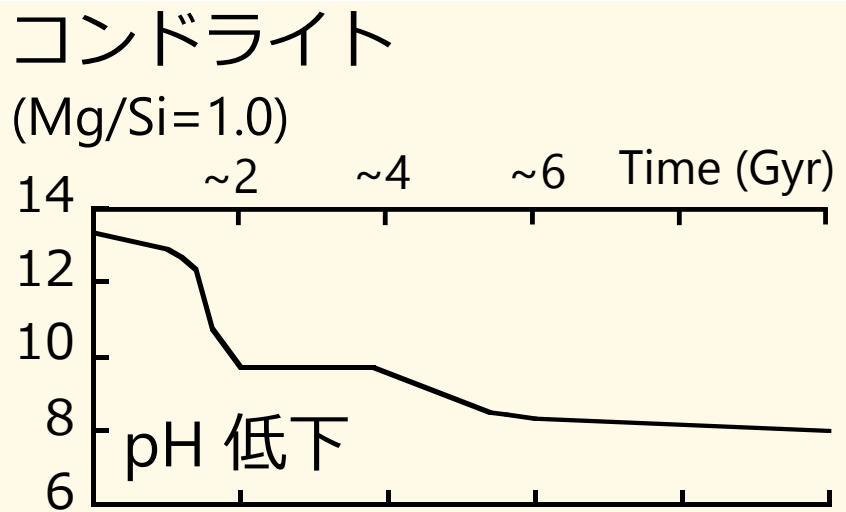
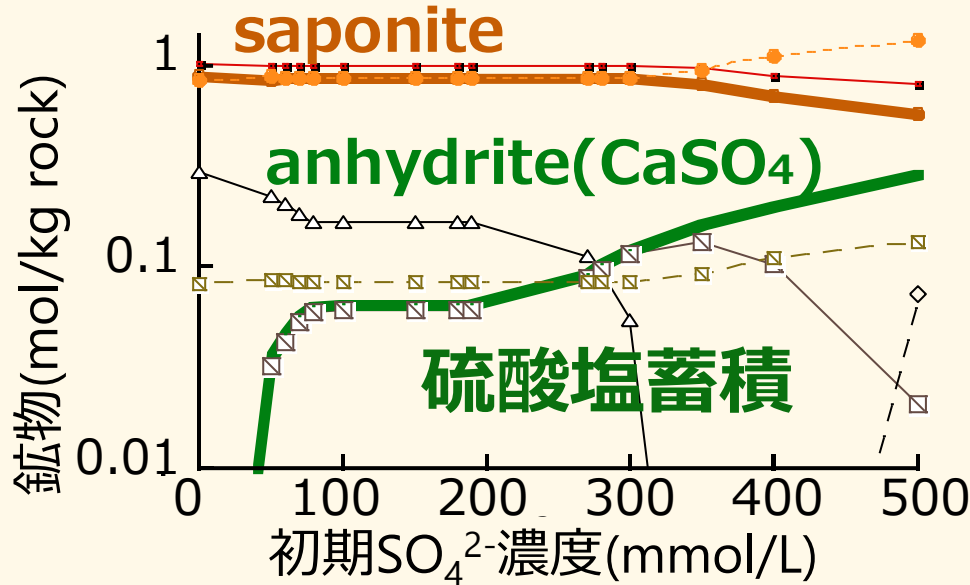


□ 硫酸還元進行

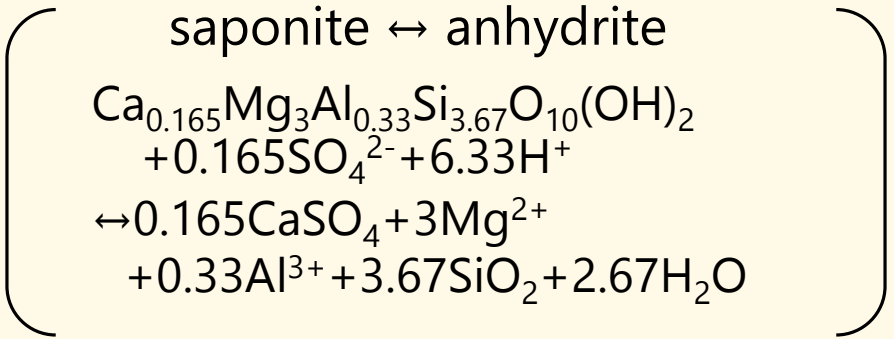
- 熱水pHはケイ酸塩により緩衝



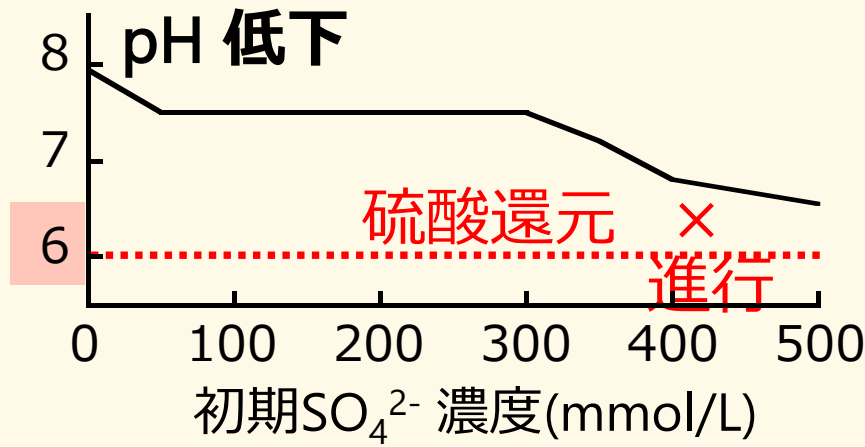
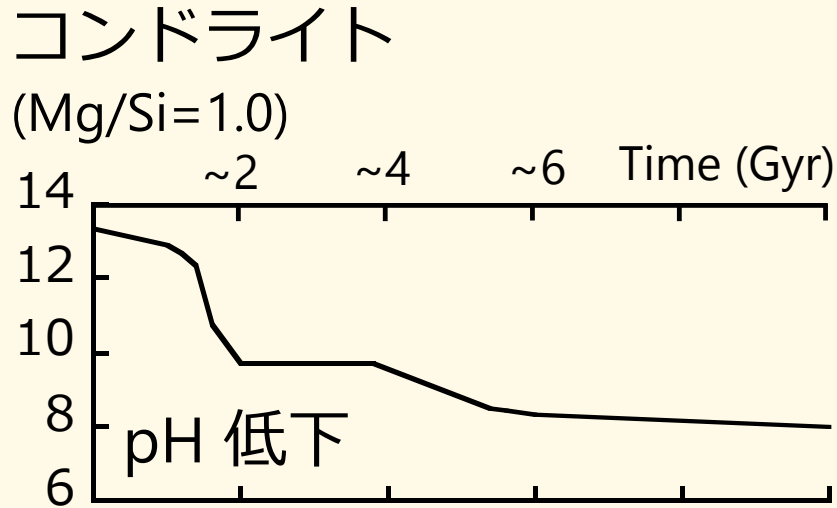
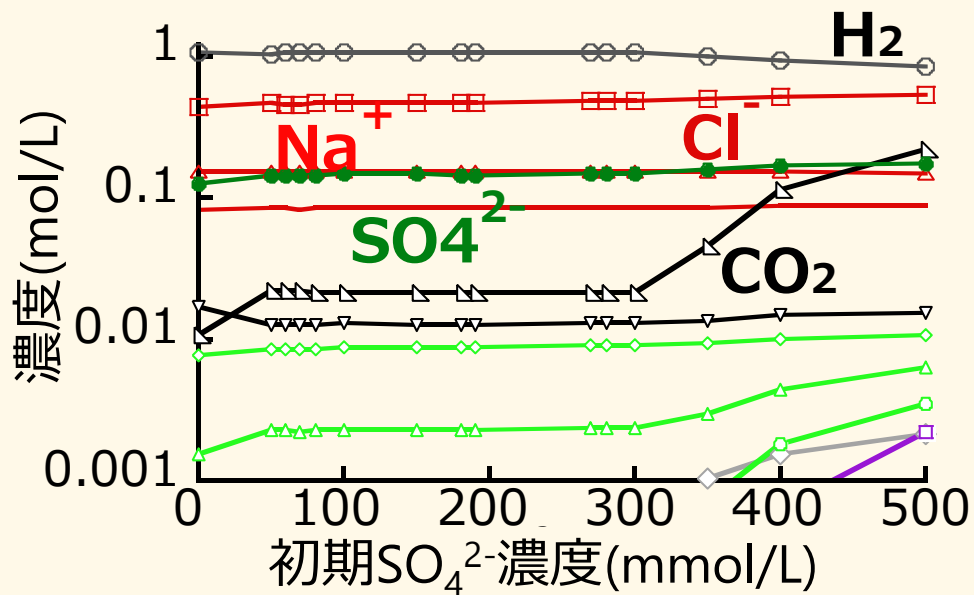
熱水pH, 化学組成, 鉱物組成



- **硫酸還元は進行しない**
- 熱水pHはケイ酸塩と炭酸塩/硫酸塩の平衡による

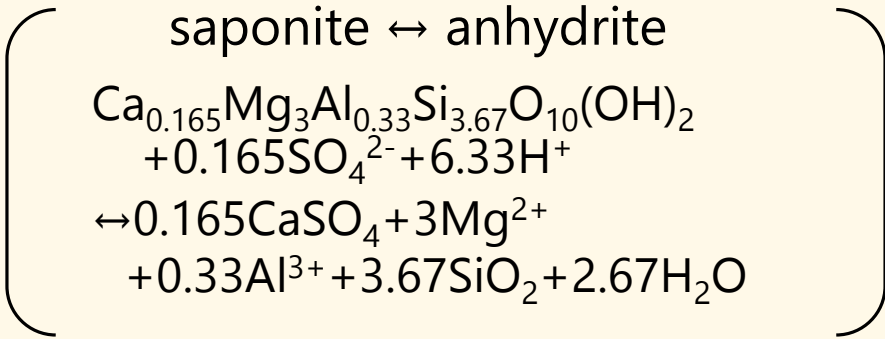


熱水pH, 化学組成, 鉱物組成



□ 硫酸還元は進行しない

- 熱水pHはケイ酸塩と炭酸塩/硫酸塩の平衡による



硫酸の行方と海洋組成の推定



玄武岩

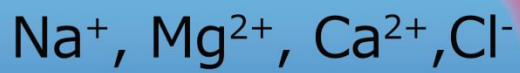
コンドライト



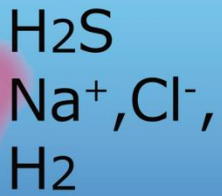
水プリューム
(Roth et al., 2014)



硫酸流入無しの場合

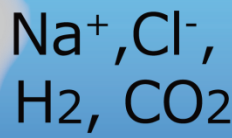
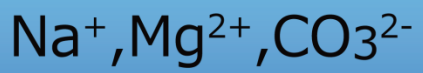


熱水系は
硫黄のsink



pH < 6

FeS
析出



pH > 6

玄武岩

コンドライト

エウロパと一致($NaCl/MgCl_2$)

エンセラダス(Na^+, CO_2, H_2),

セレス(Na_2CO_3)と一致

(Fischer et al., 2015, Ligier et al., 2016)

(Postberg et al., 2009, Waite et al., 2009, 2017,

DeSanctis et al., 2016)

本研究まとめ

エウロパ内部海での硫酸の行方について議論

- ① 100 MPa で硫酸還元反応の反応率測定
圧力依存性は小
pH依存性は大（特にpH > 6で抑制）
- ③ 実験結果を組み込んだ水岩石反応の平衡計算
玄武岩質：熱水系は硫黄のsinkとして作用
コンドライト質：硫酸は内部海に蓄積
- ④ 内部海の化学的多様性は岩石組成で説明される可能性