

これまでの火星に関する様々な研究、特に火星探査によって得られた地質記録などの研究から、火星にはかつてその地表に液体の水があり、またその水環境は約 35 億年前に酸性化および酸化を経験したことが分かってきている。約 35 億年前を境に表層における液体の水の記録が消失し、火星は現在に近い環境となることから、この火星形成初期の環境変動のメカニズムを知ることは火星表層環境を理解する上で極めて重要である。

本研究で田畑氏は、火星における二価鉄光酸化反応の役割に着目し、室内実験と数値モデルを組み合わせることで、初期火星の水文地球化学の復元を行った。中でも、近年火星の着陸探査によって直接的に様々な物質科学的情報が直接得られている古 Gale 湖に着目し、火星表層環境を模擬した低酸素($< 10^{-15}$ bar)条件が実現可能なグローブボックスを用いた実験的研究と鉛直 1 次元の地球化学モデルを基盤にして、液体の水が存在した初期火星における湖水の水文学的な研究を進めてきた。これらは初期火星での物質循環の理解に重要な貢献をする研究と考えられる。

以下に全 5 章からなる本論文の概要をまとめる。

第 1 章は全体のイントロダクションであり、火星の表層環境進化に関する概説と本研究の目的が示されている。特に衛星観測から、火星表層の鉱物組成は約 35 億年前を境に全球的に二価鉄の粘土鉱物主体から硫酸塩や三価の酸化鉄主体へと変化したことが示唆されている。一方、着陸探査によって調べられた古 Gale 湖では、岩相の変化からかつて湖水が酸化還元成層していた可能性が指摘されており、本研究ではこの酸化還元成層の形成に着目している。そして、この酸化還元成層が成立する素過程として、二価鉄が太陽光によって酸化され三価の酸化鉄沈殿を生じる反応である二価鉄光酸化反応に着目し、初期火星においてこの反応が酸化還元成層を生む要因になった可能性を追求することが本研究の目的であることが述べられている。

第 2 章では、中性 pH における二価鉄光酸化反応の量子収率の解明に関する成果が述べられている。水溶液中の二価鉄は紫外光が照射されると、三価鉄へと酸化し酸化鉄鉱物として析出する。この反応は二価鉄光酸化反応と呼ばれ、鉄の酸化と同時に水環境の酸性化を説明できることから、火星環境変動のメカニズムとして提案されている。しかし、反応速度を決定するパラメタ（量子収率: 吸収された光子フラックスあたりの三価鉄生成フラックス）は pH 依存性がある上、pH が 3 以下の範囲でしか定量されておらず、初期火星水環境に応用することはできなかった。そこで田畑氏は、pH バッファを用いた二価鉄光酸化反応の室内実験を行い、pH が 2~7.6 の範囲で Fe^{2+} 光酸化反応の量子収率を定式化し、この pH 依存性に占める Fe^{2+} と FeOH^+ の寄与の違いを解明した。これにより、 Fe^{2+} の光酸化反応の速度を幅広い pH 条件で定量的に推定することが可能になった。

第 3 章では、第 2 章と同様の手法を用いて、この二価鉄の光酸化反応の量子収率

の波長依存性が詳細に調べられている。特に Fe^{2+} の化学状態に影響を与える可能性がある pH バッファを用いない系を対象にして、光学フィルターを用いた $\geq 260 \text{ nm}$ の照射実験を行った。その結果、反応速度から推定した $\geq 260 \text{ nm}$ 照射時の FeOH^+ の量子収率は、 $\geq 300 \text{ nm}$ 照射時と比べて約 1.4 倍であることを明らかにした。これは FeOH^+ の量子収率には波長依存性があるが、その影響は高々 1.4 倍程度であることを示唆する。第 2 章での結果も含めて、本研究は、 Fe^{2+} および FeOH^+ の量子収率の波長依存性を詳細に決定することに成功しており、惑星表層の二価鉄の酸化で重要と考えられる光酸化反応速度を定量的に推定する上で重要な知見を与えている。

第 4 章では、古 Gale 湖における二価鉄光酸化反応による酸化還元成層の形成条件が議論されている。約 38–31 億年前に堆積した Gale クレーター湖の湖成堆積物の鉱物組成は、堆積時の幅広い酸化還元状態の存在を示すことから、当時の湖水は水面付近は二価鉄光酸化反応によって酸化されておりながら底部は還元的な酸化還元成層状態にあった可能性があるが、二価鉄の光酸化反応速度が不明なため定量的な検討は行われてこなかった。そこで第 4 章では、第 2、3 章の成果を基盤として、従来の鉛直 1 次元地球化学モデルに放射輸送と量子収率を導入し、二価鉄供給形態、供給フラックス、湖水循環速度、pH 等をパラメータとして、湖水中の鉄の酸化還元状態の鉛直分布を計算した。その結果、酸化還元成層が成立するためには湖の循環速度が約 10^3 m/yr 以下という極めて低速である必要があり、この循環速度を達成するためには、湖水深が約 1000 m 以上深い必要があることが示唆された。また、二価鉄が地下水湧昇により湖底部から供給される場合に、広い pH 条件 (pH 5–7) で酸化還元成層が実現することも示唆された。これらのことは、初期火星における表層水供給が地下水湧昇によって行われていた可能性を示しており、初期火星の物質循環の描像に新たな知見を与えるものである。

第 5 章では、本論文全体の成果と将来展望がまとめられている。

本委員会は、2022 年 1 月 7 日に学位論文の内容および関連事項について口頭試験を行なった。その結果、本研究によって世界的にも稀な溶存酸素濃度が非常に低い系での鉄酸化実験を実施し、幅広い条件で二価鉄の光酸化反応速度のデータを得たことが高く評価されると共に、その結果を利用して、火星探査車によって得られた知見を説明するための湖水中の鉄循環モデルを構築し、その結果から初期火星の表層環境の復元に大きく寄与した点も高く評価された。これらの成果は、地球惑星システム学に重要な進展をもたらす業績であると判断されたため、審査員全員一致で本論文は博士論文として合格であると判定した。

なお、本論文には共同研究による成果も含まれているが、論文提出者が主体となって研究を行っており、論文提出者の寄与が十分にあると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。