

宇宙・地球化学演習問題

A 宇宙・地球化学全般のテーマ

A.1 宇宙・地球化学の研究では、研究目的にあう試料を選ぶことが大変重要である。次の研究目的には、どのような試料を用いればよいか。試料と実験方法とを簡潔に述べよ。

- ① 太陽系ができる前から存在していた微粒子の同位体組成を知る。
- ② 過去 30 億年前から現在にいたる海水の化学組成を知る。
- ③ 1 万年前から現在までの地球に降り注ぐ宇宙線の強度変化を知る。
- ④ 1000 年前の大気の CO_2 や CH_4 の濃度を知る。
- ⑤ マントルの化学組成や同位体組成を知る。

A.2 技術的な進歩により採取不可能な試料が採取できるようになることや、新しい実験手段が開発されることで、地球化学研究は飛躍的な進展をとげる。以下の場合、どのような新しい知識が得られ、宇宙・地球化学の進展に寄与したか(あるいは、寄与することが期待されるか)。

- ① アポロ計画やルナ計画で月面岩石が入手できた。
- ② 深海掘削計画で、世界中の海嶺や海山の火山岩が入手できるようになった。
- ③ 高温高圧実験法が確立し、下部マントルの温度圧力の条件が実験室で実現できるようになった。
- ④ マイクロビームを用いる質量分析法が開発され、数 μm 程度の微小領域の同位体分析が可能になった。
- ⑤ 日本の惑星探査計画で小惑星 Itokawa から試料を持ち帰る。

A.3 地球化学的知見は、主として天然試料を実際に化学分析することで得られるが、分析できる試料が入手できないときは、いろいろな実験事実や観測結

果などを組み合わせて化学的な性質を推論する。次のことが結論づけられた根拠を述べ、そのことを否定するためにはどのような事実が見つかればよいかを述べよ。

- ① 地球を構成する元素は、多数回の元素合成で作られた元素が混合している。
- ② 地球のコアは、Fe-Ni 合金に軽元素が混じった組成である。
- ③ 地球形成後すぐに生成した大気の化学組成は水蒸気を除くと CO_2 が 99 % に近かった。
- ④ 誕生したばかりの海には Fe は 2 倍で存在していた。

B 元素存在度

B.1 下記の系の元素組成について、原子数として多い順に 2 つ元素を挙げよ。

- ① 原始太陽系星雲(太陽系を作った始源物質)
- ② 地殻やマントル(地球の中で岩石からなる部分)
- ③ 海水(水を構成する酸素と水素は除く)
- ④ 地表付近の大気
- ⑤ 生物圏

B.2 Fe より原子番号の大きい元素は赤色巨星表面や超新星の爆発時に起きた中性子捕獲反応で作られたと考えられているが、現在天然には 92 番元素の U までしか存在しない。また加速器を用いる人工的な核反応で作られる短い半減期の放射性同位体からなる元素まで含めても元素は 120 種を超えない。このように元素の数に上限がある理由を説明せよ。

B.3 太陽系の元素存在度(本書 p.30, 図 2.5)について以下の問い合わせよ。

- ① 太陽系の元素存在度の特徴を箇条書にせよ。
- ② ①で答えた太陽系の元素存在度に見られる特徴は、宇宙におけるどのような現象を反映しているのか、特徴ごとに簡潔に説明せよ。
- ③ 太陽系の元素存在度は太陽大気の化学組成と始源的隕石の化学組成をもとに推定されているが、両者がおおむね一致する理由を述べよ。
- ④ 地球の元素組成は Fe, O, Si, Mg の 4 元素で重量の 9 割を占めており、

太陽系の元素存在度が大きい H, He, C, N は、地球ではわずかしか存在しない。その理由を述べよ。

⑤ 現在太陽の中心では H が核融合して He ができている。にもかかわらず、太陽の表面大気にはあらゆる元素が存在する理由を説明せよ。

B.4 43 番元素 Tc には安定同位体は存在せず、最も半減期の長い放射性同位体 ^{98}Tc は、 4.2×10^6 年の半減期で β^- 壊変する。元素の周期表(本書 p.67, 図 3.5)を参考にして以下の問いに答えよ。

- ① 歴史的には 43 番元素を天然に探す試みが多くなされたが、元素の化学的な性質の類似性から考えて、どのような元素を含む鉱物に Tc が濃集する期待できるか。
- ② 地球物質から 43 番元素を発見することが失敗に終わった理由を述べよ。
- ③ しかし、太陽系形成時には ^{98}Tc が存在していた可能性は否定できない。この可能性は、どのような試料のどの同位体を調べれば明らかになるか。
- ④ もし ^{98}Tc の太陽系形成時の存在が実験的に確認された場合、このような放射性核種は総称して何と呼ばれるか。また、その例となる放射性核種を 2 つ挙げよ。
- ⑤ ある種の恒星の大気には Tc の原子スペクトルが見つかっている。このことは何を示唆しているか。

B.5 自然界では、いろいろな物質が気相、液相、固相の形で存在している。これらの相の間で元素が分配されるとき元素分別が起きるので、各々の元素は特定の相に濃縮したり欠損したりする。次に示す相間での元素の分配について、例を挙げて説明せよ。

- ① 液相-固相間の元素分配
- ② 気相-固相間の元素分配
- ③ 固相-固相間の元素分配

B.6 地球内部や表層では、特定の元素が周囲に比べて何百倍、何千倍と濃縮しているところがあり、われわれはそれを資源として利用している。天然でどのような現象が起きれば以下の元素の大規模な濃縮が起きるか簡潔に述べよ。

- ① Fe, ② C(石炭), ③ Al, ④ 希土類元素, ⑤ He

B.7 He は、地上で存在が認められる前の 1868 年に、地球外で発見された唯一の元素である。

- ① 地球外のどこから、どのような手段で発見されたか。
- ② 1895 年になって、He は地上の閃ウラン鉱の一種からも見つかった。この鉱物中になぜ He が濃縮しているか。
- ③ He と同じ希ガス元素の Ar は 1894 年に発見されたが、どのような試料から、どのように単離して確認したか。

C 同位体存在度

C.1 大部分の元素の同位体組成は自然界で極めて一定であるが、以下のように変動が測定されている元素もある。それぞれの場合について、なぜ変動が生じたのか、そのメカニズムを地球科学的な現象と関連させて説明せよ。

- ① 上部マントル起源の中央海嶺玄武岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.7028 前後で一定であるのに対し、下部マントル起源の海洋島玄武岩ではおよそ 0.703 ~ 0.707 と値も高く、分布幅も広い。
- ② 海洋地殻を代表する中央海嶺玄武岩の $^3\text{He}/^4\text{He}$ は、 1.1×10^{-5} で一定であるが、大陸地殻岩石では 10^{-6} 以下で、年代が古い程値が低くなり 10^{-8} 以下の岩石もある。
- ③ 現在の地球大気の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ は 295.5 であるが、現在のマントル物質中の値は 5000 を超える。
- ④ 赤道域の雨水(H_2O)に比べ、極域の雨水の $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ はそれぞれ 20%, 3% 程度低い(軽い雨水が降っている)。
- ⑤ 地球物質の $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ は、 3.66×10^{-3} であるが、隕石中 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ サイズの微粒子として 10 ppm 程度含まれる SiC 中では 10^{-4} から 10^{-1} まで広い範囲に分布する。

C.2 自然界では、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は ^{87}Rb の壊変の影響により変動が見られる。以下の問いに答えよ。なお、原子量は Rb: 85.47, Sr: 87.62、同位体存在度は

^{87}Rb : 27.83%, ^{86}Sr : 9.86%, ^{87}Rb の壊変定数は $\lambda = 1.42 \times 10^{-11} / \text{y}$ を使うこと.

- ① 始源的な隕石の分析によると, 46 億年前の原始太陽系星雲中の Rb/Sr 重量比は 0.29, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は 0.699 であった. これらの値を保持して地球ができたとすると, 現在の地球の平均的な $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比はいくつになるか.
- ② 現在の地球の平均的な $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は 0.705 である. この値をもとに地球の平均的な Rb/Sr 重量比を求めよ.
- ③ ②で計算された地球の平均的な Rb/Sr 重量比は, 原始太陽系星雲中の Rb/Sr 重量比 0.29 とは異なる. その理由を述べよ.
- ④ ②の Rb/Sr 重量比を持つ地球が 44 億年前に大規模な分別を起こし, 上部マントルと下部マントルに分離した. 上部マントルを起源とする MORB (中央海嶺玄武岩) の現在の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は 0.7025 である. 上部マントルの Rb/Sr 重量比を求めよ.
- ⑤ 大陸地殻は, 上部マントルが部分的に溶融し, その液相からできたと考えられている. 20 億年前に Rb/Sr 重量比が 0.50 として分離した液相から生まれた大陸地殻の現在の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を求めよ.

C.3 カルサイト (CaCO_3) と H_2O の間の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の平衡分別係数 α は $0 \sim 500^\circ\text{C}$ の間で,

$$10^3 \ln \alpha = \frac{(2.78 \times 10^6)}{T^2} - 2.89$$

に従うことが知られている. ここで T は単位 K で表した温度である.

- ① 5°C の海水と平衡を保ってカルサイトが析出するとき, 分別係数はいくつか.
- ② このときの海水の $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) が 0% であるなら, 析出したカルサイトの $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) はいくつか.
- ③ 海水の $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) が一定であるとすると, 海水温度が 1°C 上がるとカルサイトの $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) はどれだけ変化するか.

D 宇宙化学・惑星化学

D.1 隕石が落下したテレビニュースを見て, 隕石を探しにいった. コンドライト隕石らしい石を見つけたが, それが地球の石ではなく隕石であることは, どのようにして確かめられるか. もし必要なら次の装置を使うことができる: 各種の顕微鏡, 質量分析装置, 放射能測定装置, X 線回折装置, 蛍光 X 線分析装置, 発光分光分析装置, 電子プローブマイクロアナライザー, 有機元素分析装置.

D.2 火星に関連する次の問い合わせよ.

- ① 1976 年に火星探査に成功したバイキング計画では, 火星に軟着陸したのち, 大気と土壤の化学組成は, 質量分析装置と蛍光 X 線装置で無人測定された. どのような原理で測定が行われるか説明せよ.
- ② 火星大気の $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ は 90 ± 5 で地球大気の 89 と同じであるが, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ は 3000 ± 500 で地球大気の 296 と異なるし, $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ は 2.5 ± 1.5 で地球大気の 0.98 とは異なる. なぜ, 大気の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ や $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ は地球と火星とで異なるのか.
- ③ 火星と地球は水星や金星とともに地球型惑星と分類されている. しかし, 火星の密度は 3.93 g/cm^3 で地球の 5.52 g/cm^3 よりかなり小さい. 密度の違いは, 両者の惑星の構造や化学組成の違いにどのように現れているか.
- ④ 火星の物質的な情報は火星を起源とする隕石によっても得られている. ある隕石が火星起源であることを確かめるためには何が決め手になるか.
- ⑤ 火星隕石 ALH84001 には球状の微小炭酸塩鉱物と多環式芳香族炭化水素 (PAH) が見つかり, 過去の生命体の存在が提唱された. これらの発見がなぜ生命体存在の証拠となるのか.

D.3 隕石中のキセノン同位体分析を行うと, 消滅核種 ^{129}I の痕跡が見つかる. 隕石固化時の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は 1.0×10^{-4} であるとして, 以下の問い合わせよ. なお, ^{129}I の壊変定数は $\lambda = 4.1 \times 10^{-8} / \text{y}$ を使うこと.

- ① 消滅核種とはどのような核種をさすか. 半減期を示して説明せよ.

② ^{129}I と ^{127}I とは超新星爆発時の r 過程で作られ、その生成率は理論的に $P_{129}/P_{127} = 1.50$ と求められている。太陽系の ^{129}I と ^{127}I は 1 回の超新星爆発時の r 過程でできたとすると、それは隕石固化時の何年前に起きたか。

③ ^{238}U - ^{235}U - ^{232}Th による宇宙年代学から示されるように、宇宙形成以来 8.5×10^9 年間に多数回起きた超新星爆発でできた ^{129}I と ^{127}I とがすべて集まって太陽系を作ったとすると、最後の r 過程と隕石固化の時間差は何年になるか。

D.4 日本では小惑星物質を地球に持ち帰る計画を実行しており、2010 年にも試料が届く可能性がある。この試料は非常に微量であることを想定して、以下の質問に答えよ。

- ① 地球外物質を地球に持ち帰って研究する場合にまず注意すべき事柄は何か。
- ② この物質がどのような隕石と類縁関係をもつかを明らかにするためには、どのような元素組成・同位体組成をどのような分析装置で調べればよいか。
- ③ この物質が固化した年代は、どのようにして測定できるか。
- ④ この物質が惑星表面にどのくらいの期間存在したかを知るには、どのような測定が役立つか。

E マントル・地殻の地球化学

E.1 K-Ar 年代測定法について以下の問いに答えよ。ただし、 ^{40}K の同位体存在比は 0.0117%，K と O の原子量は 39.10, 16.00 とする。 ^{40}K の壊変定数は $5.54 \times 10^{-10}/\text{y}$ で、分岐比 11% で EC 壊変する。また、 $a \ll 1$ のときは、 $e^a = a + 1$ の近似を用いて計算できる。

- ① K_2O を 5.0 重量% 含む岩石 100 g 中に 1 億年間で蓄積する ^{40}Ar の量(標準状態)をモル数と体積で求めよ。
- ② K_2O を 1.70 重量% 含み、 ^{40}Ar を $6.0 \times 10^{-11} \text{ mol/g}$ 含む玄武岩の K-Ar 年代を求めよ。
- ③ 岩石中の K_2O を定量する方法を述べよ。
- ④ 岩石中の ^{40}Ar の量を測定する方法を述べよ。

⑤ 1 億年前に生成した岩石が加熱を受け、蓄積した ^{40}Ar の半分が散逸してしまった。この試料を年代測定すると見かけ上何年となるか。

E.2 花崗岩から斜長石と黒雲母を分離し、Rb と Sr の含有量と Sr 同位体比を測定し、以下の結果を得た。

	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
斜長石	0.0633	0.7344
黒雲母	116.7	4.543

- ① この花崗岩の Rb-Sr アイソクロン年代を求めよ。ただし、 ^{87}Rb の壊変定数は $1.42 \times 10^{-11}/\text{y}$ を用いよ。
- ② この花崗岩の初生 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 比を求めよ。

E.3 カンラン石 (70 重量%)、斜方輝石 (20%)、単斜輝石 (10%) からなるマントルの岩石が、1% 部分溶融し玄武岩マグマが生成した。この岩石(全岩)の Ni 含有量は 2500 ppm、Yb 含有量は 0.4 ppm であり、両元素の鉱物-マグマ(固相/液相) 間の分配係数は以下のとおりである。

	カンラン石	斜方輝石	単斜輝石
Ni の (固相/液相) 分配係数	10	1	1
Yb の (固相/液相) 分配係数	0	0.05	0.3

- ① Ni と Yb の全岩-マグマ間の固液分配係数を求めよ。
- ② 平衡溶融を仮定して、生成したマグマ中の Ni, Yb 含有量 (ppm) を求めよ。
- ③ 分別溶融を仮定して、生成したマグマ中の Ni, Yb 含有量 (ppm) を求めよ。

E.4 天然における元素の挙動は元素の化学的な性質の違いによって異なる。地球初期にコアとマントルの分離が起きたとすると、そのときどのような元素分別が起きたと期待されるか。

E.5 地球の中心に位置するコアは、これまで化学的な研究がほとんどなされていない。高い密度と元素の宇宙存在度の議論から Fe と Ni を主成分とする

推定されているが、純粋な Fe より密度が約 5% 小さく、軽い元素が含まれていると考えられている。候補としては、H, He, C, N, Si, Mg, O, S などが挙げられているが、どのような方法を用いれば共存する軽元素を特定できると考えるか。

F 大気・水圏・生物圏の地球化学

F.1 大気中の CO₂ に関する以下の問いに答えよ。

- ① 現在の地球の有効放射温度は −18°C であるが、地表の平均温度は 15°C であり、大気中の CO₂ など温室効果ガスが気温を上げるのに寄与している。このような温室効果のメカニズムについて分子論的に説明せよ。
- ② CO₂ 以外にも温室効果に寄与する大気成分を挙げよ。
- ③ 大気中の CO₂ 濃度は大気への供給と大気からの除去のバランスが崩れていますため年々増加しているが、1800 年以前は 280 ppm でバランスがとれていた。その当時の大気中の CO₂ 総量は C 換算で 615×10^{15} g、海洋や陸域からの大気への供給量は年間 120×10^{15} g であった。CO₂ の大気中での平均滞留時間を求めよ。
- ④ 大気中の CO₂ 濃度は 2005 年には 379 ppm に達したが、化石燃料の燃焼など人為的な CO₂ の供給がすべて大気中に蓄えられると、大気中濃度はもっと高くなるはずである。過剰に供給された CO₂ の一部はどこで蓄積されているのか説明せよ。
- ⑤ 現在の CO₂ 濃度は数百 ppm にも達しないが、地球初期の大気は大部分が CO₂ であったと考えられている。その根拠をいくつか挙げよ。
- ⑥ 大気中の CO₂ 濃度は地球形成直後から一様に減少していると考えられている。地球の歴史を通じて、CO₂ が大気から除かれていった過程を 2 つ挙げ、化学式を使って炭素が固定される過程を説明せよ。

F.2 現在の大気の総重量は 5.3×10^{21} g で、主として N₂ (78 体積 %), O₂ (21%), Ar (1%) の 3 成分から構成され、CO₂ は 0.04% にすぎない。O₂ は生物起源で、地殻内に存在する炭酸塩 (CaCO₃ 相当で 2.2×10^{23} g) は大気中の CO₂ が固定して生成したとして、初期地球大気中の N₂, O₂, Ar, CO₂ 含有

量を体積 % で求めよ。ただし N₂, Ar の総量は脱ガス後現在まで変化しないと仮定する。計算にあたっては、以下の原子量値を使え。C: 12, N: 14, O: 16, Ar: 40, Ca: 40。

F.3 大気中の CO₂ 濃度の経年変化 (本書 p.247, 図 11.11) について以下の問いに答えよ。

- ① マウナロア観測所はハワイ島の海拔 3397 m に位置する。ここに大気をモニターする観測所を作った理由を考えよ。
- ② 観測データのない古い時代の大気中の CO₂ 濃度を調べるにはどのような方法があるか考えよ。
- ③ マウナロアの CO₂ 濃度は 1 年周期の季節変動をしつつ経年に増加している。季節変動の理由を考えよ。
- ④ CO₂ の δ¹³C も季節変動する。マウナロアではどの季節に δ¹³C が高くなるか、理由を付けて答えよ。
- ⑤ 大気中の CO₂ 増加がなぜ気温上昇に結びつくか説明せよ。
- ⑥ 大気中の CO₂ 増加を食い止めるためにはどうしたらよいか考えよ。

F.4 CO₂ は、以下の式に示すように水に溶けると 2 段階の解離をする。

- $\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$
溶解平衡定数 $K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/L/atm}$
- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
解離平衡定数 $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$
- $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
解離平衡定数 $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 7 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

- ① CO₂ を 380 ppm 含む大気が水に溶解して平衡に達したときの水の pH を求めよ。

② 海洋の pH は約 8.2 である。①で求めた大気中 CO_2 と平衡な水の pH 値と異なる理由を説明せよ。

③ pH 8.2 の海水中に含まれる C の化学種のモル比 ($[\text{H}_2\text{CO}_3]$: $[\text{HCO}_3^-]$: $[\text{CO}_3^{2-}]$) を求めよ。

④ pH が 8.2 から 4 まで低下すると C の化学種のモル比はどのように変化するか。

⑤ ④の結果をふまえて、海洋が酸性化すると海洋生態にどのような影響が出てくると考えられるか。

⑥ pH が 8.2 から 12 まで上昇すると C の化学種のモル比はどのように変化するか。

F.5 海水中に Mg と Fe はそれぞれ 1.3×10^6 , $5.6 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{kg}$ 存在し、河川水中には Mg と Fe はそれぞれ 4.1×10^3 , $4.0 \times 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 存在する。

① 地球上の海水の総量を $1.4 \times 10^{21} \text{ kg}$ 、河川水の海への年間流入量を $3.6 \times 10^{16} \text{ kg}/\text{y}$ として、両元素の海水中での平均滞留時間を求めよ。

② 海水中の Mg 濃度の鉛直分布はほとんど変化がないが、Fe の濃度は表面が極端に低く、深さ 1 km あたりまで増加し、それより以深はほぼ一定である。このような鉛直分布の違いはどうしてできたか説明せよ。

③ 海水中の元素濃度は海洋への物質の流入と海洋からの物質の除去のバランスで決まる。Mg と Fe について海洋での除去過程を説明せよ。

④ 海水中の Mg/Ca モル比は、2 億年前頃と 4 億年前頃に、現在の 5.16 よりはるかに低い 1 ~ 1.5 の時期があったことが知られている。このことからどのようなことが推察できるか。