

HABITABILITY OF EARLY MARS

Sakiko Kikuchi and Takazo Shibuya

Super-cutting-edge Grand and Advanced Research (SUGAR) Program, Institute for extra-cutting-edge science and technology avant-garde research (X-star), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), 2-15 Natsushima-cho, Yokosuka, Kanagawa, 237-0061, Japan

E-mail: skikuchi@jamstec.go.jp

(Received: July, 1, 2019 Accepted: October, 7, 2019)

Abstract

It is believed that early Mars possessed liquid water that is the most essential ingredients for life. However, to create a habitable environment for microorganisms, not only the presence of liquid water alone but also the source of energy is required. Here we introduce our ongoing research revealing potential habitability on early Mars, based on the thermodynamic calculation of Gibbs free energy distribution in mixing where groundwater and lake water may mix. Dissolved ion concentrations available from both groundwater and lake water can be obtained based on the thermodynamic calculations simulating water-rock reactions. Our preliminary Gibbs free energy calculations targeting Fe-oxidizing microorganisms suggest that in the mixing zone between Fe²⁺-containing anoxic groundwater and lake water, the energy released from Fe-oxidation could be higher than those calculated from terrestrial groundwater discharged area where Fe²⁺-oxidizing microorganisms are actually living. We propose that further Gibbs free energy calculation targeting various chemolithoautotrophic reactions better constrain the habitability of early Mars.

Key words: Gibbs free energy calculation, water-rock interaction, Gale crater

初期火星のハビタビリティ

菊池早希子, 渋谷岳造
海洋研究開発機構

〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15
skikuchi@jamstec.go.jp

1. はじめに

現在は乾燥した大地が広がっている火星にも、かつては液体の水が大量に、かつ長期にわたって存在していたと考えられている。その代表的な証拠として、火星表面に多数発見されている河川地形や、ローバーやオービターが広域で検出した粘土鉱物が挙げられる[1]。液体の水は、種や大きさを問わず

地球上に存在する全ての生命体に必要な物質である。したがって、初期火星における水の存在は、火星のハビタビリティ（生命居住可能性）を考慮する上で重要な発見といえる。

しかしながら、火星のハビタビリティについては未だに水の存否のみで議論されることが多く、「どのような代謝を持つ生命が存在しえたか」という問いには明確な答えがない。特にこの問いに答えるためには、物理的な水の存否を超えて、例えばpH、溶存イオンの種類や濃度、酸化還元状態など、水の化学的性質を理解する必要がある。さらにその上で、水循環により作り出される非平衡状態から、生物が利用可能なエネルギーを生み出せるかどうかを考慮することが必要不可欠である。

一方、上記の情報を含む水の化学的性質が、Curiosityと呼ばれるローバーを用いたGale craterの探査、およびそれらのデータに基づいた実験やシミュレーションから、今まさに明らかになりつつある[2, 3]。本稿では、Gale craterの探査により明らかになった当時の堆積環境について紹介しながら、探査結果をもとに火星のハビタビリティを詳しく議論することを目指した筆者らの現在の取り組みについて述べる。

1. Gale crater湖の化学組成の推定

Curiosityが探査を行っているGale craterは、約38億年前に湖として存在していたと考えられる直径154 kmのクレーターである。このクレーターの内部には、堆積物からなる山（Sharp山）が存在することが最大の特徴であり、山のみならず頂上にむかって探査を進めることで、古い層から上位に向かって岩石の鉱物種や主要・微量元素成分のデータを得ることが可能である。

このSharp山の下部に位置する、Murray層と名付けられた堆積層の鉱物分析から、過去の湖の酸化還元状態や地下水の存在に迫るデータが得られている[2]。Murray層はHematiteや層状ケイ酸塩、マンガン酸化物を含む上層と、Magnetiteやシリカが含まれる下層に大別することができる。ここで共に鉄鉱物であるHematite (Fe₂O₃)とMagnetite (Fe₃O₄)に着目すると、HematiteはFe³⁺から構成される鉱物である一方で、MagnetiteはFe²⁺とFe³⁺の混合鉱物である。つまり、Murray層では下層から上層に向かって鉄の価数が増えているのである。このことから、

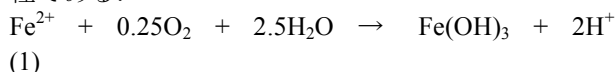
Murray層の形成時、湖は酸化的であり、そこに還元のかつ溶存 Fe^{2+} を多く含む地下水の流入が生じることで、下層にMagnetite、上層にHematiteが沈殿する層序が生まれたのではないかと考えられている。以上のような2種類の水の混合場は、まさに地球上で微生物が酸化還元反応を介してエネルギーを得ている場である。したがって、このような場を対象にハビタビリティを考慮することで、どのような代謝を持つ微生物が存在し得たか、より詳しく議論することが可能になるだろう。

では、初期火星に存在し得た湖水と地下水の具体的な水質はどのように推定できるだろうか。初期火星を模擬した実験や、ローバーが検出した粘土鉱物からの組成復元など、いくつかの手法が用いられているが、筆者らは現在、水-岩石反応を考慮した熱力学計算からの推定を試みている。熱力学計算では、先行研究によって明らかにされている平衡定数をもとに、岩石が水と反応した際に生成される二次鉱物の組み合わせや溶存イオンの濃度、pHなどを推定することが可能である。火星の玄武岩組成は隕石の分析やローバーを用いた探査によって既に明らかにされているため[例えば4]、それらを用いることで今後様々な温度、水/岩石比を対象に水質を推定する予定である。

2. 酸化還元反応によって得られるエネルギーの推定

混合する2種類の水組成を推定できれば、これらが様々な割合で混ざり合う際の反応自由エネルギーを見積もり、エネルギー代謝論に基づいてGale craterのハビタビリティを議論することが可能である。特にこの計算は、熱水と海水が混合する環境を模擬したMcCullom and Schock (1997)をはじめとして、既に様々な地球上の天然環境に適用されている[5-7]。実際にエネルギー計算から予測される微生物群集はDNA解析とも一致することがわかっているため、火星のように水が存在していた当時の新鮮な試料を得ることが困難な場所におけるハビタビリティを推定するうえでも、エネルギー計算は有益である。

例として、鉄酸化によって得られるエネルギーを計算する場合を考える。鉄酸化菌は酸化的な水に Fe^{2+} を含む還元的な水が供給される地球表層環境(e.g., 地下水口、海底熱水孔)で普遍的に存在しており[8]、また、上述した溶存 Fe^{2+} の供給が示唆されているGale craterのような火星環境でもその存在が期待されている微生物である[9]。電子受容体としていくつかの物質が報告されているが、地球表層で最も普遍的に見られる鉄酸化菌は酸素を使用する種である。



この反応が進む時に得られるエネルギーは以下の計算で見積ることができる。

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q_r \quad (2)$$

ここで、 ΔG_r° は標準反応エネルギー、Rは気体定数、Tは温度を示す。また、 Q_r は反応商(reaction quotient)であり、以下の計算により求められる。

$$Q_r = a_{\text{H}^+}^2 / (a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot a_{\text{O}_2}^{0.25}) \quad (3)$$

Gale craterのMurray層を模した予察的な熱力学計算をもとに鉄酸化から得られるエネルギーを見積もった結果、条件によっては、火星では地球表層で鉄酸化菌が実際に生きている場所よりもはるかにエネルギーを獲得できる可能性があることもわかった。現在は、より様々な大気組成、温度、水/岩石比を考慮して計算を行っており、どのような環境下でGale craterの地質条件を最もうまく説明でき、またその場合どのような代謝を持つ微生物が十分なエネルギーを獲得できるか検討中である。

3. まとめと今後の展望

本稿では、水が存在していた火星において獲得される代謝エネルギーが、どのような方法で推定できるか紹介した。エネルギー計算は、火星のハビタビリティをエネルギー代謝論に基づいて議論するだけに留まらない。熱力学計算時に求められる二次鉱物の組み合わせをもとに将来の火星探査候補地を絞り込み、また候補地に適用すべき具体的なバイオマーカーを提示するなどの展開も期待される。本稿で例に挙げた鉄酸化菌の場合、鉄酸化菌の代謝によって生成された水酸化鉄(Biogenic iron oxyhydroxides: BIOS)には特徴的な結晶構造や微量元素の吸着能が示されることが明らかになっている[10, 11]。したがって、火星で鉄酸化菌がエネルギーを獲得できるかを確認したうえで、実際に火星堆積物にBIOSに示される鉱物学的特徴が見られるかを調べることで、初期火星で鉄酸化菌が存在し得たかをより詳しく議論できるかもしれない。

一方、 Fe^{2+} 以外にも、 H_2 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 、 CH_4 など、火星上には微生物が利用可能な酸化剤や還元剤が多数報告されている[12]。今後は鉄還元菌やメタン菌など、より幅広い代謝反応を考慮することで、エネルギー代謝論に基づいて火星のハビタビリティを議論することを目指す。

謝辞

本稿執筆の機会を与えてくださった、大石雅寿博士(国立天文台)、田村浩二博士(東京理科大)、高井研博士(海洋研究開発機構)に感謝致します。

引用文献

- Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Bibring, J.P., Meunier, A., Fraeman, A.A., Langevin, Y. Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars, *Nature* 479, 53-60 (2011)
- Hurowitz, J.A., Grotzinger, J.P., Fischer, W.W., McLennan, S.M., Milliken, R.E., Stein, N., Vasavada, A.R., Blake, D.F., Dehouck, E., Eigenbrode, J.L., Fairen, A.G., Frydenvang, J., Gellert, R., Grant, J.A.,

- Gupta, S., Herkenhoff, K.E., Ming, D.W., Rampe, E.B., Schmidt, M.E., Siebach, K.L., Stack-Morgan, K., Sumner, D.Y., Wiens, R.C. Redox stratification of an ancient lake in Gale crater, Mars, *Science* 356, 6341 (2017)
3. Tosca, N.J., Ahmed, I.A.M., Tutolo, B.M., Ashpitel, A., Hurowitz, J.A. Magnetite authigenesis and the warming of early Mars, *Nature Geoscience* 11, 635-639 (2018)
 4. McSween, H.Y., Arvidson, R.E., Bell, J.F., Blaney, D., Cabrol, N.A., Christensen, P.R., Clark, B.C., Crisp, J.A., Crumpler, L.S., Des Marais, D.J., Farmer, J.D., Gellert, R., Ghosh, A., Gorevan, S., Graff, T., Grant, J., Haskin, L.A., Herkenhoff, K.E., Johnson, J.R., Jolliff, B.L., Klingelhoefer, G., Knudson, A.T., McLennan, S., Milam, K.A., Moersch, J.E., Morris, R.V., Rieder, R., Ruff, S.W., de Souza, P.A., Squyres, S.W., Wanke, H., Wang, A., Wyatt, M.B., Yen, A., Zipfel, J. Basaltic rocks analyzed by the Spirit rover in Gusev Crater, *Science* 305, 842-845 (2004)
 5. McCollom, T.M., Shock, E.L. Geochemical constraints on chemolithoautotrophic metabolism by microorganisms in seafloor hydrothermal systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4375-4391 (1997)
 6. Shibuya, T., Russell, M.J., Takai, K. Free energy distribution and hydrothermal mineral precipitation in Hadean submarine alkaline vent systems: Importance of iron redox reactions under anoxic conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 175, 1-19 (2016)
 7. Amend, J.P., McCollom, T.M., Hentscher, M., Bach, W. Catabolic and anabolic energy for chemolithoautotrophs in deep-sea hydrothermal systems hosted in different rock types, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5736-5748 (2011)
 8. Emerson, D., Fleming, E.J., McBeth, J.M. Iron-oxidizing bacteria: an environmental and genomic perspective, *Annual Review of Microbiology* 64, 561-83 (2010)
 9. McMahon, S., Bosak, T., Grotzinger, J.P., Milliken, R.E., Summons, R.E., Daye, M., Newman, S.A., Fraeman, A., Williford, K.H., Briggs, D.E.G. A Field Guide to Finding Fossils on Mars, *Journal of Geophysical Research-Planets* 123, 1012-1040 (2018)
 10. Kikuchi, S., Makita, H., Takai, K., Yamaguchi, N., Takahashi, Y. Characterization of biogenic iron oxides collected by the newly designed liquid culture method using diffusion chambers, *Geobiology* 12, 133-145 (2014)
 11. Kikuchi, S., Makita, H., Konno, U., Shiraishi, F., Ijiri, A., Takai, K., Maeda, M., Takahashi, Y. Limited reduction of ferrihydrite encrusted by goethite in freshwater sediment, *Geobiology* 14, 374-89 (2016)
 12. Nixon, S., Cousins, C.R., Cockell, C. Plausible microbial metabolisms on Mars, *Astronomy & Geophysics*, 13-16 (2013)