

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05338

研究課題名(和文) 後期始生代-初期原生代の地球大気二酸化炭素・酸素濃度とその地球表層環境への影響

研究課題名(英文) Atmospheric oxygen and carbon dioxide in the late Archean and early Proterozoic

研究代表者

村上 隆 (Murakami, Takashi)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・名誉教授

研究者番号：00253295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)： 後期始生代-初期原生代は、地球表層環境の大変動時代であった。この時代の地球大気二酸化炭素、酸素濃度の定量的算定は、気候変動、海洋進化、生物進化により正確な制限を与える。鉱物-水-大気相互作用である風化をモデル化し、大気進化を定量化した。酸素濃度は約25から18億年前におよそ $10E-6$ から $10E-3$ 気圧に上昇した。大気二酸化炭素濃度は約28から18億年前におよそ $10E-0.5$ から $10E-1.5$ 気圧に減少した。この二酸化炭素濃度は地球を氷結させない濃度である。これにより地球表層環境大変動に包括的理解を与えた。

研究成果の概要(英文)： The late Archean and early Proterozoic witnessed tremendous changes on the Earth's surface environments: climate change, ocean evolution and life evolution to which atmospheric oxygen and carbon dioxide concentrations can give more accurate limitations. We made quantitative calculations based on newly constructed weathering models: an increase from  $10E-6$  to  $10E-3$  atm between 2.5 and 1.8 Ga in atmospheric oxygen, and a decrease from  $10E-0.5$  to  $10E-1.5$  atm between 2.8 and 1.8 Ga in atmospheric carbon dioxide. The carbon dioxide concentrations were high enough not to maintain the Earth above the freezing point. Our results has given a deeper understanding of the changes on the Earth's surface environments between 2.8 and 1.8 Ga.

研究分野：環境鉱物学

キーワード：大気進化 酸素 二酸化炭素 風化 古土壌 先カンブリア時代

1. 研究開始当初の背景

初期原生代の大气酸素(O<sub>2</sub>)上昇は Great Oxidation Event (GOE)と呼ばれ、その海洋組成変化、生物の進化、氷河作用を含む気候変動との密接な関係から地球表層環境変動をより正確に理解する上で重要である。O<sub>2</sub>上昇の有無そのものの論争を経て、硫黄同位体の質量非依存性分別作用の画期的成果の後、GOEのタイミングとその上昇の仕方の議論が行われた。このO<sub>2</sub>上昇に対応した「酸化的大陸風化」により、生物必須元素である微量元素が増加または減少して、生物進化が起こった。即ち、海洋化学が生物進化をコントロールしたという説が提唱された。一方、近年、海洋堆積物の微量元素データが集積され、i) この生物進化と海洋化学変動は必ずしも一致しない、さらには、ii) 一時的な大陸風化(O<sub>2</sub>上昇) 25あるいは23億年前の急激で大きなO<sub>2</sub>上昇、約20億年前の酸素低下など、後期始生代—初期原生代の酸素進化は単調増加ではなく、複雑な増減を伴っていた、との説が提唱された。これら微量元素分析を元にした考えはいずれも「酸化的大陸風化」を前提にしているが、我々は古土壌中での微量元素の分析から、酸化風化は25-20億年前の期間で徐々に起こったことを示した。

大気二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)濃度は通常、大気モデルにより推定されてきた。CO<sub>2</sub>は温室効果ガスであるため直接気候を左右し、後期始生代-初期原生代では暗い太陽と大氷河期が大気モデルの重要な指標となった。古土壌化学組成から導かれたCO<sub>2</sub>濃度は大気モデルのそれより1桁少なく、暗い太陽を避けるため大気モデルにメタン(CH<sub>4</sub>)が導入され、酸素の上昇によるCH<sub>4</sub>の崩壊で、初期原生代の3つの大氷河期が説明された。しかし、近年氷河期の年代決定に疑義が出され、globalな氷河期は約23億年前の一つだけであるとの考えが示された。さらに我々は、Sheldon(2006)の式に重要な間違いがあり、式はCO<sub>2</sub>濃度を過小評価していることを指摘したい。大氷河期 trigger ガスは不確定になったと言える。

このように大気進化-海洋進化-生物進化-気候変動を有機的に関連づけようとしてきたが、この関連の核となる大気進化の記述が不正確なので、大気を直接反映し、その組成の定量的推定が可能な大陸風化(鉱物-水-大気相互作用)からのデータ取得は不可欠である。後期始生代—初期原生代のCO<sub>2</sub>濃度とO<sub>2</sub>濃度をより正確に、より定量的に導き出すことにより、生物進化、海洋進化、気候変動に、より正確な制限を与えることができる。

2. 研究の目的

後期始生代-初期原生代、地球表層環境大変動時代の大气二酸化炭素、酸素は主に気候変動と海洋進化・生物進化にそれぞれ直接関連している。大気二酸化炭素濃度が不確定のため大氷河期の原因は未確定である。海洋の

微量元素分析による海洋進化、生物進化の議論は整合的な結論に至っていない。この結論の前提は酸化的大陸風化であるが、その証拠は未だ示されていない。風化は鉱物-水-大気相互作用であり、古土壌(当時の風化を受けた岩石)は風化当時の大気二酸化炭素・酸素濃度を直接反映している。二酸化炭素-風化モデル、酸素-風化モデルを構築・数式化し、古土壌化学組成に適用して大気二酸化炭素・酸素濃度を正確に記述することにより、生物進化、海洋進化、気候変動に、より正確な制限を与え、地球表層環境大変動の包括的理解に迫る。

3. 研究の方法

3-1. 二酸化炭素-風化モデル

このモデルは古土壌化学組成から大気二酸化炭素濃度を計算する:(i) 古土壌化学組成から当時の間隙水の陽イオン濃度を計算し、(ii) 間隙水のイオンのチャージバランスから、陽イオン濃度、pH、大気二酸化炭素濃度の関係を導き、(iii) 風化二次鉱物からpHを制限し、ある温度での大気二酸化炭素濃度を計算する。(i)では液相中での陽イオンXの運搬方程式から、定常状態(ss)になった時の液相中でのXの濃度は、固相(rock、古土壌の化学組成)を利用して

$$[X]_{ss} = \frac{[X\text{-rock}]_{\text{loss}}}{[Si\text{-rock}]_{\text{loss}}} [Si]_{ss}$$

と表される。(ii)では最終的に

$$\sum_x Z_x [X^{Zx+}] = \frac{K_1 K_H P_{CO_2}}{[H^+]} + 2 \frac{K_1 K_2 K_H P_{CO_2}}{[H^+]^2}$$

と表現できる(Kは平衡定数、P-CO<sub>2</sub>は大気二酸化炭素濃度)、(iii)で各古土壌での想定される二次鉱物から古土壌形成時の温度が推定できると大気二酸化炭素濃度が計算できる。

3-2. 酸素-風化モデル

このモデルは、含Fe一次鉱物の溶解、溶存Fe(II)の溶存酸素によるFe(III)への酸化と沈殿、及び溶存Fe(II)の水による運搬という一連のFeの風化帯における挙動から大気酸素濃度を求める。最終的には風化帯におけるFe(III)/Fe(II)濃度比と大気酸素濃度の関係を正確に計算する。Fe(II)の酸化速度定数は

$$\lambda = k[O_2]^x [OH^-]^2$$

と書け、酸素濃度の項を含む。Fe(II)、Fe(III)の運搬方程式より、溶け出したFe(II)に対する酸化したFe(III)の比

$$\phi = \frac{[Fe(III)\text{-rock}]_{\text{gain}}}{[Fe(II)\text{-rock}]_{\text{loss}}}$$

を古土壌中のFe(II)、Fe(III)の濃度から求められる。k<sub>f</sub>を地下水速度定数とすると

$$\phi = \frac{\lambda_{ave}}{k_f + \lambda_{ave}}$$

となり、上記のFe(III)/Fe(II)濃度比と大気酸素濃度の関係を数式化できる。計算には、風

化帯中の pH、温度、二酸化炭素分圧（この 3 つは 3 - 1 ですでに求めている）、地下水流速、土壌中での酸素の拡散がパラメータとして必要である。地下水流速の速度定数は、風化帯での Si 濃度、孔隙率、水の飽和率などが関与し、大きな誤差を含むが各風化帯毎に求められる。土壌中での酸素の拡散は大気酸素とも関係し、拡散定数、Fe(II)の酸化速度、水の飽和率、地下水流速など多くのパラメータが関与する。

上記の 2 つのモデルを適用する古土壌の化学組成データは文献から取得した。形成年代は、28 から 18 億年前である。

#### 4. 研究成果

##### 4 - 1 . 大気二酸化炭素の定量的算定

二酸化炭素 - 風化モデルが、正当に大気二酸化炭素濃度を計算するか、ということを確認するために、本モデルを現代の風化帯に適用した（図 1）。本モデルの数式化が妥当であったことが示されている。特に玄武岩の風化では正確性が増す。一方、Sheldon (2006) の式による計算値は妥当ではないことがわかる。

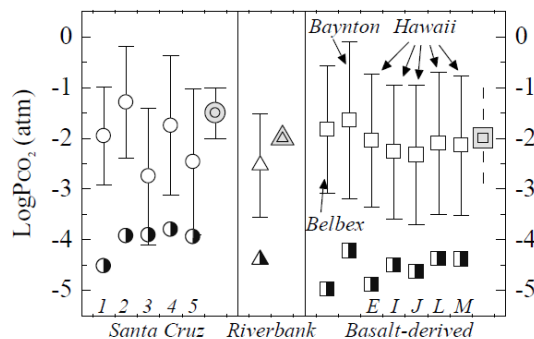


図 1 . 大気二酸化炭素濃度の計算値（一重記号）と実測値（二重記号）の比較。半充填記号は Sheldon (2006) の式から計算した値。

モデルを古土壌に適用した計算結果を図 2 に示した。大気二酸化炭素濃度は約 28 から 18 億年前におよそ  $10^{(-0.5)}$  から  $10^{(-1.5)}$  気圧に減少している。濃度は地球を凍結させないくらい高く、29 億年前の大氷河期はおそらくメタン、23 億年前の大氷河期は二酸化炭素とメタンの効果で起こったと考えられる。

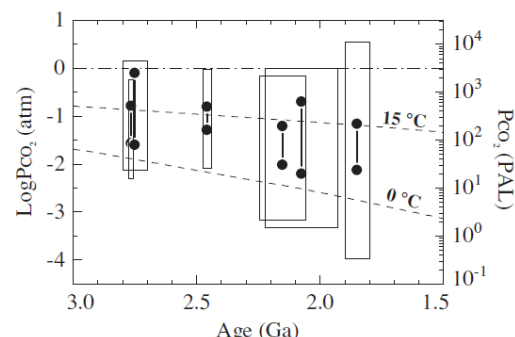


図 2 . 先カンブリア時代の大気二酸化炭素濃度の変遷。黒丸で引いた線が濃度の幾何学的

平均を表す。枠で囲んだ部分が、年代と濃度の誤差。

##### 4 - 2 . 大気酸素濃度の定量的算定

酸素-風化モデルの妥当性は Sugimori et al. (2012) による溶存酸素濃度、水流速度をコントロールした Fe(II)の酸化速度実験のデータとよく一致したことで示された。図 3 に結果を示す。年代の誤差も大きい、pH や地下水流速等のパラメータの誤差が大きい、大気酸素濃度も誤差が大きい。しかし、定量的データとしては最も信頼できるデータを示すことができた。酸素濃度は約 25 から 18 億年前におよそ  $10^{(-6)}$  から  $10^{(-3)}$  気圧に上昇している。この結果は酸素上昇パターンの仮説のいくつかに誤りがあることを示している。

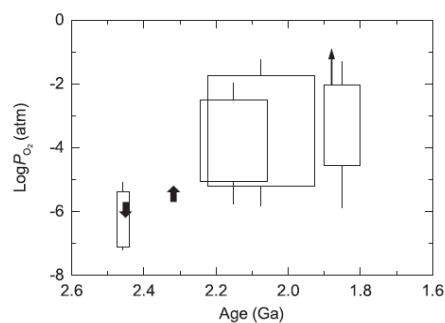


図 3 . 先カンブリア時代の大気酸素濃度の変遷。枠で囲んだ部分が、年代と濃度の誤差。

<引用文献> Sheldon (2006) Precambrian Res. 147, 148-155 ; Sugimori, Kanzaki and Murakami (2012) Geochim. Cosmochim. Acta 84, 29-46.

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 28 件) すべて査読有

1. Y. Kanzaki, T. Murakami, Effects of atmospheric composition on apparent activation energy of silicate weathering: I. Model formulation, Geochimica et Cosmochimica Acta, in press (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.008>
2. J. Imoto (略) S. Utsunomiya (9人中9番目). Caesium fallout in Tokyo on 15th March, 2011 is dominated by highly radioactive, caesium-rich microparticles, Scientific Reports, 7 (2018) 42118. In press. DOI: 10.1038/srep42118
3. 菅崎良貴, 村上隆, 先カンブリア時代の 大気酸素濃度の変遷, 地球化学 57 (2017) 61-77 (doi:10.1493/chikyuu-kagaku.51.61).
4. T. Horiike (略) S. Utsunomiya (7人中5番目), Removal of soluble strontium into biogenic carbonate minerals from a highly saline solution using halophilic bacterium, Bacillus sp. TK2d. Applied and Environmental Microbiology 83(20) (2017)

- e00855-17, DOI: 10.1128/AEM.00855-17.
5. S. Masaki (略) S. Utsunomiya (8人中8番目). Adsorption of extracellular polymeric substances derived from *S. cerevisiae* to ceria nanoparticles and the effects on the colloidal stability. *Environments*, 4(3) (2017) 48; doi:10.3390/environments4030048.
  6. X. B. Yin (略) S. Utsunomiya (7人中4番目), Effect of temperature on K<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> extracted desorption of Cs from vermiculitized biotite, *Chemistry Letters*, 46 (2017) 1350-1352 doi:10.1246/cl.170551.
  7. A. Ochiai & S. Utsunomiya, Crystal Chemistry and Stability of Hydrated Rare-Earth Phosphates Formed at Room Temperature, *Minerals* 84 (2017) 7; doi:10.3390/min7050084
  8. T. Ohnuki, N. Kozai, F. Sakamoto, S. Utsunomiya, & K. Kato, Sorption behavior of Np(V) on microbe pure culture and consortia, *Chemistry Letters*, 46 (2017) 771-774. DOI: 10.1246/cl.170068
  9. K. Ino (略) Y. Suzuki (20人中20番目) (2017) Ecological and genomic profiling of anaerobic methane-oxidizing archaea in a deep granitic environment. *The ISME Journal*, doi: 10.1038/ismej.2017.140.
  10. A.W. HERNSDORF (略) Y. Suzuki (10人中5番目) (2017) Potential for microbial H<sub>2</sub> and metal transformations associated with novel bacteria and archaea in deep terrestrial subsurface sediments. *The ISME Journal*, 11:1915-1929. doi:10.1038/ismej.2017.39
  11. T. Murakami, K. Matsuura, Y. Kanzaki, Behaviors of trace elements in Neoproterozoic and Paleoproterozoic paleosols: Implications for atmospheric oxygen evolution and continental oxidative weathering, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192, 203-219 (2016). (doi:10.1016/j.gca.2016.07.008)
  12. Y. Kanzaki, T. Murakami, Estimates of atmospheric O<sub>2</sub> in the Paleoproterozoic from paleosols, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 174, 263-290 (2016). (DOI: 10.1016/j.gca.2015.11.022)
  13. D. Kawamoto (略) S. Utsunomiya (10人中9番目). Structure of a gold(III) hydroxide and determination of its solubility. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 89 (2016) 1385-1390. https://doi.org/10.1246/bcsj.20160228
  14. Y. Suzuki (他7人) (2016) Formation and Geological Sequestration of Uranium Nanoparticles in Deep Granitic Aquifer. *Scientific Reports*, doi:10.1038/srep22701.
  15. L. Hug (略) Y. Suzuki (17人中12番目) (2016) A new view of The Tree and life's diversity. *Nature Microbiology*, doi:10.1038/nmicrobiol16048.
  16. Y.S. Togo (略) Y. Suzuki (9人中5番目) (2016) Age and speciation of iodine in groundwater and mudstones of the Horonobe area, Hokkaido, Japan: Implications for the origin and migration of iodine during basin evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, 165-186. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.012
  17. K. Yanagawa, A. Tani, A. Hachikubo, A. Kano, Y. Suzuki (2016) Biogeochemical Cycle of Methanol in Anoxic Deep-Sea Sediments. *Microbes and Environments*, 31:190-193. https://doi.org/10.1264/jsme2.ME15204
  18. Y. Kanzaki, T. Murakami, Estimates of atmospheric CO<sub>2</sub> in the Neoproterozoic-Paleoproterozoic from paleosols, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159, 190-219 (2015). (DOI: 10.1016/j.gca.2015.03.011)
  19. A. Chaou (略) S. Utsunomiya (7人中5番目), Vapor hydration of a simulated borosilicate nuclear waste glass in unsaturated conditions at 50 °C and 90 °C. *RSC Adv.*, 5 (2015) 64538-64549. DOI: 10.1039/C5RA12384D
  20. T. Ohnuki (略) S. Utsunomiya (11人中8番目), Sorption of trivalent cerium by a mixture of microbial cells and manganese oxides: Effect of microbial cells on the oxidation of trivalent cerium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 163 (2015) 1-13. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.043
  21. P. Deditius, F. Skomurski, S. Utsunomiya & R. C. Ewing, Role of vein-phases in nanoscale sequestration of U, Nb, Ti, and Pb during the alteration of pyrochlore. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150 (2015) 226-252. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.11.024
  22. S. D'Hondt (略) Y. Suzuki (35人中28番目) (2015) Presence of oxygen and aerobic communities from seafloor to basement in deep-sea sediment. *Nature Geoscience*, 8: 299-304. doi:10.1038/ngeo2387
- [学会発表](計16件)
1. H. Tabata, Y. Sekine, Y. Kanzaki, S. Sugita, T. Murakami: An experimental study on ferrous iron photo-oxidation: Effect of the solar spectrum on the surface for acidification of surface water in the early Hesperian Mars, Fall Meeting of American Geophysical Union, New Orleans (2017)
  2. 田畑陽久・関根康人・菅崎良貴・杉田精司・村上隆: 中性 pH における Fe<sup>2+</sup>光酸化反応の実験的研究: 初期火星の表層酸性化イベントに対する示唆、日本惑星科

学会 秋季講演会、大阪(2017)

3. N. Noda, S. Imamura, Y. Sekine, H. Tabata, S. Uesugi, T. Murakami, and Y. Takahashi: Low-CO<sub>2</sub> atmosphere on early Mars? An interpretation of manganese oxide on Gale crater by laboratory experiments. The 48th Lunar and Planetary Science Conference, The Woodlands, Texas, 2017
4. 鈴木庸平. 微生物細胞の局在化で解明する地球規模で進行する鋳物-水反応のフロント, 日本鋳物科学会 2017 年年会, 愛媛 2017.
5. 田畑陽久・関根康人・菅崎良貴・杉田精司・村上隆: 火星地表水 pH の進化と安定性 - Fe<sup>2+</sup>光酸化反応の理論的考察と室内実験、日本惑星科学会 秋季講演会、岡山 (2016)
6. Y. Suzuki(他 5 人) Detection of microbial life in the oceanic crust aged 13-100 million years, 2016 Goldschmidt Conference, Kanagawa, 2016
7. 鈴木庸平, 得丸絢香, 朱彦北, 臼井朗. Distributions of Rare Earth Elements between Seawater and Fe-Mn Crust Surface at the Takyo Daigo Seamount, Northwestern Pacific, 地球惑星科学連合 連合大会 2016 年, 千葉, 2016.
8. 榊原正信・高橋嘉夫・村上隆: フェリハイドライトの相転移に伴う亜鉛の再分配, 第 13 回 微生物-鋳物-水-大気相互作用研究会、東京 (2015)
9. Y. Suzuki, Formation and element enrichment of ferromanganese crust: abiotic or biology mediated? International Workshop on Marine Manganese Minerals 2015, Kochi, 2016.3.17.
10. 鈴木庸平, 花崗岩深部におけるウランの物質移行特性の長期変遷. 2015 年度日本地球化学会第 62 回, 神奈川, 2015
11. 鈴木庸平, 花崗岩深部におけるウランの物質移行特性の長期変遷, 日本鋳物科学会 2015 年年会, 東京, 2015

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村上 隆 (MURAKAMI, TAKASHI)

東京大学・大学院理学系研究科・名誉教授  
研究者番号: 00253295

### (2) 研究分担者

宇都宮 聡 (UTSUNOMIYA, SATOSHI)

九州大学・大学院理学系研究科・准教授  
研究者番号: 40452792

鈴木 庸平 (SUZUKI, YOHEY)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授  
研究者番号: 00359168

### (4) 研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

菅崎 良貴 (KANZAKI, YOSHIKI)

米国カリフォルニア大学・博士研究員

〔その他の研究協力者〕

( )