

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870185

研究課題名(和文) 原生代の大气海洋化学組成の制約とその安定性・変動性に関する理論的研究

研究課題名(英文) A theoretical study on the stability and dynamics of the mid-Proterozoic oceanic redox chemistry

研究代表者

尾崎 和海 (Ozaki, Kazumi)

東京大学・大气海洋研究所・研究員

研究者番号：10644411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原生代海洋へと適用可能な海洋物質循環モデルの開発を行い、地質記録から示唆される当時の海洋環境を実現可能な物理化学条件を調べた。そして、その結果から明らかとなった当時の海洋物質循環や酸化還元収支を説明するために酸素非発生型の光合成生物を考慮した生態系モデルを開発し、当時の酸素生成率や大气海洋の酸化還元状態の安定性について議論した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the biogeochemical conditions for the mid-Proterozoic oceanic redox chemistry by developing a new ocean biogeochemical cycle model. By conducting a series of sensitivity experiments with respect to atmospheric oxygen, terrestrial weathering rate, and pyrite burial efficiency, we have discussed the stability and dynamics of oceanic redox state during the mid-Proterozoic.

研究分野：地球惑星科学

キーワード：生物地球化学 海洋物質循環モデル 原生代

1. 研究開始当初の背景

地球史を通じた大気海洋の酸化還元状態の変遷とその変動原因を理解することは地球惑星科学分野の重要課題の一つである。これまでに古土壌の化学分析や堆積岩に記録されている硫黄の質量非依存分別および鉄の形態分析といった地質学的研究に基づき、地球表層環境の酸化還元状態についての大局的な変遷は明らかとなっている。しかしながら、大気海洋の酸化還元状態が、どのような機構によって維持され、またいくつかの特徴的な時間スケールで、どの様に、どの程度変動するのか、その究極的な支配要因は何であるのかといった問いについての理論的説明は得られていない。これは、還元的条件下にある大気海洋での物質循環を地質学的証拠との対比も含めて評価可能な定量的手法が存在していないことが一因である。

本研究では、原生代の地球表層圏酸化還元状態について以下の背景と作業仮説に基づいて研究の遂行を目指した。

- (1) 近年報告された堆積岩中の鉄の形態分析結果は、原生代の海洋が Fe^{2+} を溶存する状態（フェルジナス条件）にあり硫化水素 H_2S を有する海水（ユーキシニア）が沿岸域や湧昇域に限られていたことを示している。海洋がフェルジナス条件になるのかユーキシニックな条件になるのかは Fe^{2+} と H_2S の供給比に依っているが、それら元素の物質収支を詳細に考慮した定量的手法（数値モデル）は存在せず、地質記録から推測されている原生代の海洋環境についての物理化学的条件が不明である。
- (2) 先カンブリア代の硫酸に枯渇した海洋内部ではメタン生成菌由来のメタンは酸化されることなく海洋表層に達し、大気へと放出されていた可能性がある。メタンの大気への放出フラックスの推定は当時の大気組成・気候条件を議論するうえで非常に重要であるが、当時の海洋化学条件が不明であるために十分な評価がなされていない。
- (3) 先カンブリア代の海洋では有光層内部に還元的水塊が存在する条件（有光層アノキシア）が実現していた可能性が高い。特殊な条件下では酸素非発生型の光合成生物が主要な一次生産者となることで大気海洋系への遊離酸素生成率が著しく低下する可能性がある。特に、原生代海洋がフェルジナス条件にあったとした場合の鉄酸化光合成細菌の一次生産への寄与を評価することが重要となり得る。
- (4) 古土壌の情報に基づく、約 25 - 22 億年前に生じた大気中酸素濃度の上昇現象（大酸化イベント）の 1 - 2 億年後に地球表層環境の貧酸素化が生じた可能性がある。大気中酸素濃度の上昇や減少に伴っては海洋の酸化還元状態および化学組成も大きく影響を受けたはずであるが、そ

の動態はよくわかっていない。

2. 研究の目的

本研究では、原生代の大気海洋の酸化還元状態とその安定性・変動性を、物質循環モデルを用いて明らかにすることを旨とした。具体的な目的を以下に挙げる。

- (1) 原生代の海洋環境を議論可能な海洋物質循環モデルを開発し、地質記録と整合的な物理的条件を明らかにする。とくに、当時の海洋が長期にわたってフェルジナス条件にあった必然的理由を、生物地球化学物質循環に基づいた理論的見地から説明する。
- (2) (1)の結果をもとに、酸素と硫酸に枯渇した原生代の海洋から大気へのメタン放出フラックスの評価及び当時の大気中メタン濃度の推定を行う。
- (3) フェルジナス海洋の有光層アノキシア条件において鉄酸化光合成細菌が主要な一次生産者となることで大気海洋への遊離酸素生成率が著しく低下していた可能性を検討する。
- (4) (1)-(3)を踏まえ、大気中酸素濃度の安定性解析を行う。

地質学的・地球化学的分析に基づいて進んでいる原生代の地球表層環境の研究について、本研究は“原生代の大気海洋化学組成の制約とその安定性”という未解明の問題に数値モデルを用いて取り組み、地球表層環境の化学的進化についての理論的理解へ向けた基盤づくりを行うことを旨とした。

3. 研究の方法

- (1) 原生代海洋へと適用可能な海洋物質循環モデルの開発を行った。原生代の海洋環境を議論可能な海洋物質循環モデルはこれまでに存在せず、地質記録から推測されているような海洋環境が実現された物理化学的条件が分かっていない。本研究では、まず研究代表者がこれまでに開発を行ってきた海洋物質循環モデル CANOPS を、海洋の硫黄収支が評価できるように改良した。その際、硫酸還元速度と黄鉄鉱の埋没過程を陽に計算し海洋の硫黄収支を求めることが可能なスキームを導入した。また、硫酸に枯渇した環境中で有機物がメタン生成菌によって分解される過程や嫌氣的メタン酸化反応などメタンに関する酸化還元反応過程も導入した。
- (2) 有光層アノキシア条件下にある海洋中で、鉄酸化光合成細菌が一次生産へと寄与する可能性を検討するため、海洋生態系モデルの開発を行った。その際、鉄酸化光合成細菌の活動によって生成される酸化鉄に主要栄養塩であるリンが吸着される過程を陽に計算する。まず、有光層内部を酸化的領域と嫌氣的領域のみに区別するボックスモデルと全海洋

の栄養塩収支を計算するボックスモデルを結合することで、深層水の Fe^{2+}/P 比に応じて一次生産及び鉄酸化光合成細菌の寄与がどのように変化するかを調べる。ボックスモデルで得られた知見をさらに調べるため、鉛直一次元の生態系モデルの開発も行った。

4. 研究成果

以下、研究目的の項目ごとに成果を報告する。

- (1) 原生代の海洋条件へと適用可能な海洋物質循環モデルの開発を行った。地質記録から推測されている海洋環境がどういった物理化学条件で実現されるのかを明らかにするため、大気中酸素濃度や陸域風化率、そのほか黄鉄鉱生成効率や硫酸還元菌の代謝パラメータについての系統的な感度実験を行った。その結果、全海洋規模でユーキシニアを形成するようなパラメータ空間が非常に限られており、原生代海洋がフェルジナス条件にあったことは現実的なパラメータ空間の範囲内では必然の結果であることが初めて示された。さらに、クロムや硫黄の同位体比記録に基づく制約によって、原生代の海洋環境を整合的に説明するには当時の海洋生物生産が現在の半分以下でなければならぬことが明らかとなった。生物生産の律速因子としては窒素やリン、そのほかモリブデンなどの微量元素の枯渇による律速が考えられるが、窒素については還元的海洋中ではアンモニア態窒素が蓄積するために生物生産の律速として否定的結果が得られた。また、フェルジナス条件にある原生代海洋に対してはモリブデンによる一次生産の律速についても否定的な結果が得られた。一方、フェルジナス条件ではリンが酸化鉄へと吸着除去されることで海洋表層でのリン制限が促される可能性がある。この点について検討するため、生態系モデルの開発を行った(3)参照)。
- (2) (1)で制約された原生代の海洋条件では海洋内部で生成されたメタンの大部分が海洋表層で硫酸及び酸素によって酸化される結果となった。この結果は、嫌氣的メタン酸化プロセスなどメタン生成・消費にかかわる酸化還元反応を詳細に考慮して初めて得られた知見であり、従来の定性的推定結果とは大きく異なる。本研究の結果、原生代海洋から大気へのメタン供給率は太古代に比べて著しく低くなったことを意味しており、当時の気候条件を理解するための境界条件を提供している。先行研究で開発された大気光化学モデルに本研究結果を適用した場合、原生代の大气中メタン濃度は 1 ppm に達しないレベルであったと推定された。ただし、本研究のモデルは空間解像度の問題から大陸縁辺部でのメタン放出を過小評

価する傾向があり、また堆積物中でメタンが飽和する可能性についても評価されていない。メタン放出域としての沿岸域の影響評価は今後の課題とされた。

- (3) (1)の結果により、原生代の生物生産が現在よりも著しく低かったことが示唆された。フェルジナス海洋での有光層アノキシア条件下で海洋表層がリンに枯渇していた可能性を検証するため、生態系モデルの開発を行った。その際、酸素非発生型の光合成生物である鉄酸化光合成細菌が、その活動に伴って水酸化鉄を生成し、リンが吸着除去されることで海洋表層のリン濃度が低下することに着目した。化学反応量論に基づいた見積もりでは、深層水の Fe^{2+}/P 比が 424 程度を超えると鉄酸化光合成細菌が主要な一次生産者になることが予想された。生態系モデルを用い深層水の Fe^{2+}/P 比についての感度実験を行った結果、 Fe^{2+}/P 比が 10 を超えるあたりからリンの律速は顕著になり、海洋での一次生産が大きく減少すること、424 を境に鉄酸化光合成細菌が主要な一次生産者となることを確認した。その結果、大気海洋系への酸素生成率も著しく低下することが明らかとなった。
- (4) (1) (3)の結果に基づき、原生代の大気海洋系の酸化還元状態について新たな描像が得られた。すなわち、原生代の海洋環境は、フェルジナスな海洋中でのリン枯渇によって一次生産が抑制されていたと考えることで整合的に説明される。その際、鉄酸化光合成細菌が一次生産に寄与するために大気海洋への酸素生成率も抑制されていたと考えられる。こうした状況は、深層水の Fe^{2+}/P 比があるレベル (<10) まで低下しない限り持続されたと考えられ、これが原生代にわたって貧酸素な環境が持続された原因であったかもしれない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

- (1) Lee, Cin-Ty, Yeung, L., McKenzie, N.R., Yokoyama, Y., Ozaki, K., Lenardic, A., 2016. Two-step rise of atmospheric oxygen linked to the growth of continents. *Nature Geoscience*, in press.
- (2) Ozaki, K., Tajika, E., 2013. Conditions for Proterozoic anoxic and non-sulfidic ocean: Constraints from a marine biogeochemical cycle model. *Mineralogical magazine*, 77, p. 1905.

[学会発表](計 16 件)

- (1) Ozaki, K., Tajika, E. (invited), Climatic, tectonic, and biological factors affecting

- the oxidation state of the atmosphere and oceans: implications for Phanerozoic O₂ evolution, American Geophysical Union, 2015年12月15日, San Francisco, USA
- (2) 尾崎和海, 田近英一, 中期原生代海洋の遊離酸素生成率とその律速因子, 地球環境史学会年会, 2015年11月21日, 東京大学, 東京
- (3) Ozaki, K., Tajika, E., Towards a quantitative understanding of the mid-Proterozoic redox state of the atmosphere and oceans, Goldschmidt, 2015年8月18日, Praha, Czech
- (4) 尾崎和海, 田近英一, 原生代海洋ユーキシニアのダイナミクスと生物圏への影響, 日本地球惑星科学連合 2015年大会, 2015年5月26日, 幕張メッセ, 千葉
- (5) Ozaki, K., Tajika, E., Widespread euxinia in the aftermath of the Lomagundi event: insights from a modeling study of ocean biogeochemical dynamics, European Geosciences Union, 2015年4月15日, Wien, Austria
- (6) Harada, M., Ozaki, K., Tajika, E., Sekine, Y., Overshoot of atmospheric oxygen caused by the Paleoproterozoic snowball glaciation: constraining its magnitude and duration from biogeochemical cycle modeling, American Geophysical Union, 2014年12月19日, San Francisco, USA
- (7) Harada, M., Ozaki, K., Tajika, E., Sekine, Y., Modeling dynamics of the rise of oxygen during Paleoproterozoic: deep water oxygenation and sulfate accumulation in the post-snowball ocean, Geological Society of America, 2014年10月20日, Vancouver, Canada
- (8) 原田真理子, 尾崎和海, 田近英一, 関根康人, 数理モデルによる原生代初期酸素濃度進化の制約: 全球凍結後のオーバーシュートと深海の富酸素化, 日本地球化学会, 2014年9月16日, 富山大学, 富山
- (9) 尾崎和海, 田近英一, Lomagundi イベント直後の大規模海洋ユーキシニア, 日本地質学会, 2014年9月15日, 鹿児島大学, 鹿児島
- (10) 田近英一, 原田真理子, 尾崎和海, 関根康人, 地球環境変動に伴う元素の生物地球化学循環変動: 全球凍結とマンガン鉱床形成, 日本地質学会, 2014年9月13日, 鹿児島大学, 鹿児島
- (11) Ozaki, K., Tajika, E., Dynamics of Proterozoic oceanic euxinia, Goldschmidt, 2014年6月12日, California, USA
- (12) 大井手香奈, 尾崎和海, 田近英一, 海洋ユーキシニアの発生条件: 海洋生物化学循環モデルからの制約, 日本地球惑星科学連合 2014年大会, 2014年5月2日, 横浜パシフィコ, 横浜
- (13) Harada, M., Tajika, E., Sekine, Y., Ozaki, K., Numerical study of mechanisms and timescales of oxygenation and interpretation of geological records in the snowball Earth aftermath, Geological Society of America, 2013年10月28日, Denver, USA
- (14) Ozaki, K., Tajika, E., Conditions for Proterozoic anoxic and non-sulfidic ocean: Constraints from ocean biogeochemical cycle model, Goldschmidt, 2013年8月27日, Florence, Italy
- (15) 尾崎和海, 田近英一, 原生代海洋化学環境の復元: 海洋生物化学循環モデルからの制約, 日本地球惑星科学連合 2013年大会, 2013年5月24日, 千葉幕張メッセ, 千葉
- (16) Harada, M., Tajika, E., Sekine, Y., Ozaki, K., Modeling the rise of oxygen in the Snowball earth aftermath: implications for the Paleoproterozoic manganese and iron formation, 日本地球惑星科学連合 2013年大会, 2013年5月21日, 千葉幕張メッセ, 千葉

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎 和海 (OZAKI, Kazumi)

東京大学・大気海洋研究所・特任研究員

研究者番号: 10644411