

炭酸塩—珪酸塩平衡から推定した 初期地球大気の一酸化炭素分圧

鹿園直建¹

1. はじめに

初期地球大気(40～35億年前)の一酸化炭素分圧(P_{CO_2})は、0.1～10バール程度であったと推定されている[1-5]。この推定が正しければ、初期海水の CO_2 濃度も現在よりかなり高かったと考えられる。もしも、この時、海水中のCa濃度やMg濃度がある程度高く、pHも高ければ、Ca・Mg炭酸塩鉱物が沈殿することも考えられる。この沈殿が起これば、海洋から CO_2 がとり除けられ、大気中の P_{CO_2} も低くなるであろう。

近年、海嶺や背弧海盆で海水・熱水循環が起こり、Ca濃度の高い熱水が噴出をしている現象が発見された。噴出孔付近には炭酸塩鉱物の沈殿がみられることもある。また、低温の海底風化作用やプレート収束境界における低温湧水と海水との混合によっても炭酸塩鉱物が生成をしている。初期海洋環境において、低温から高温に至る海水—海洋地殻相互作用は、現在よりもさかんになされていたと思われる。したがって、海底下で炭酸塩鉱物の生成が起こっていたことは十分に考えられる。Walker[6, 2]は、この点について検討し、初期海洋環境において炭酸塩鉱物の生成は起こるが、このことで P_{CO_2} は下がらないとしている。しかし、Walkerの議論では、海底堆積物を構成する珪酸塩鉱物と海水との相互作用が考慮されていない。ここではこの点を考え、炭酸塩鉱物—珪酸塩鉱物—

海水—大気間の化学平衡をもとに地球初期大気中の P_{CO_2} を推定し、 P_{CO_2} が従来の推定値(0.1～10バール)よりかなり低かった可能性があることを示す。

2. 初期地球における海水—海洋地殻相互作用と大気中の P_{CO_2} の推定

初期地球大気中の P_{CO_2} が現在よりもかなり高かったと従来考えられてきた理由は以下の通りである。太陽輝度が地球生成の初期においては現在よりも小さかったことが理論的に予測される。このことだけを考えると地表温度が低くなり、氷点下になっていたはずである。しかし、グリーンランド・イスア地方では38億年前の堆積岩起源の変成岩が存在していて、このことは少なくとも38億年前には、海水が存在していたことを意味している。さらに、地表温度は現在よりも高かったといわれている。例えば、チャートの酸素同位体組成より、当時の海水の温度が現在よりも高かったことが示唆されている[7, 8]。この矛盾を“暗い太陽のパラドックス”という。このパラドックスを解決するためには大気中の温室効果ガス濃度が高かったと考えればよい。温室効果ガスとして、 CO_2 、 CH_4 、アンモニアが考えられるが、 CH_4 とアンモニアは、太陽光に対して不安定で、分解をし、濃度が低かったといわれる[9]。もっとも可能性の高い温室効果ガスは CO_2 である。Owenほか[1]は、暗い太陽のパラドックスを解決するための P_{CO_2} の時間的変化を

¹慶應義塾大学理工学部地球科学教室

求めた。今、Owenほか[1]の求めた P_{CO_2} と温度変化が正しいとし、40億年前に、すでに海水、大気が存在し、地球の層構造(地殻、マントル、核)ができていたとする[10]。そこで、温度の初期値として、Owenほか[1]によって求められた310°Kを与える。この時の海水中の CO_2 濃度は以下の反応とその化学平衡より求められる。なお、以下で行う計算に用いたデータを表1にまとめた。



これらの反応式(1)、(2)、(3)の平衡定数 K_1 、 K_2 、 K_3 は、

$$K_1 = \frac{m_{H_2CO_3}}{P_{CO_2}} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{m_{HCO_3^-} \cdot m_{H^+} \cdot a_{H^+}}{m_{H_2CO_3}} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{a_{H^+} \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{HCO_3^-}} \quad (6)$$

となる。ここで、 m :モル濃度(モル/kg $\cdot H_2O$)、 a :活動度、 γ :活動度係数であり、 $\gamma_{H_2CO_3}$ を1とした。全炭酸濃度は

$$\Sigma CO_2 = m_{H_2CO_3} + m_{HCO_3^-} + m_{CO_3^{2-}} \quad (7)$$

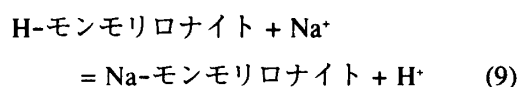
$$= K_1 P_{CO_2} + \frac{K_1 K_2 P_{CO_2}}{a_{H^+} \gamma_{HCO_3^-}} + \frac{K_1 K_2 K_3 P_{CO_2}}{a_{H^+} \gamma_{HCO_3^-} \gamma_{CO_3^{2-}}} \quad (8)$$

となる。(8)式より ΣCO_2 はpHによることがわかる。pHを正確に求めることはむずかしい。しかし、海

表1. 計算に用いた熱力学データ

平衡定数	活動度係数
$\log K_1 = -1.6$ [11]	$\gamma_{Na^+} = 0.7$ [13]
$\log K_2 = -6.3$ [12]	$\gamma_{Ca^{2+}} = 0.2$ [13]
$\log K_3 = -10.2$ [12]	$\gamma_{H_2CO_3} = 1.0$ [11]
$\log K_9 = -7.4$ [12]	$\gamma_{HCO_3^-} = 0.5$ [13]
$\log K_{13} = 1.2$ [11]	$\gamma_{CO_3^{2-}} = 0.2$ [14]
$\log K_{14} = -8.5$ [11]	

水が海底の粘土鉱物と化学平衡にあるとpHは以下より推定される。



$$K_9 = \frac{a_{NaM} a_{H^+}}{a_{HM} a_{Na^+}} \quad (10)$$

ここで、 a_{NaM} : Na-モンモリロナイト成分の活動度、 a_{HM} : H-モンモリロナイト成分の活動度である。電気的中性の条件として、

$$\Sigma v_i m_i = \Sigma v_j m_j \quad (11)$$

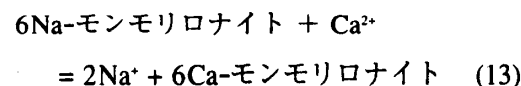
を用いる。ここで、 v_i : カチオン*i*種の電荷数、 v_j : アニオン*j*種の電荷である。一般に Na^+ 、 Cl^- がカチオン、アニオンの中で卓越しているので、

$$m_{Na^+} = m_{Cl^-} \quad (12)$$

と近似する。 m_{Cl^-} は、Rubey[15]の余剰揮発性成分、及び火山ガス組成より0.7と求められる[16]。したがって、 $m_{Na^+} = 0.7$ である。この他に $K_9 = 10^{-7.4}$ と与え、 $a_{HM} = 0.3$ 、 $a_{NaM} = 0.3$ とすると、 $pH = 7.7$ と求まる。このpHは、現在の海水のpHとかわりがない。

ところで、初期海水のpHは0.1とひじょうに低い値であると考えられてきた。しかし、このような強酸性溶液と海洋地殻(玄武岩)が反応をすると、変質鉱物が生成をし、溶液は中和される。この海水-玄武岩反応速度が問題となるが、これについては最近の多くの実験的研究をもとに求めることができる。その結果、地質学的に十分短い時間で反応が進み、pHが上昇をする。すなわち、40億年前にはすでに弱酸性-弱アルカリ条件に達していたと考えられる。

次に海水の $m_{Ca^{2+}}$ を求める。これについては以下の反応の化学平衡より求める。

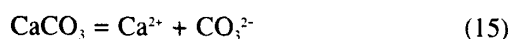


(13)の平衡定数は、

$$K_{13} = \frac{a_{Na^+}^2 a_{CaM}^6}{a_{NaM}^6 a_{Ca^{2+}}} \quad (14)$$

ここで, a_{CaM} : Ca-モンモリロナイト成分の活動度. これらにKの値[13], $a_{\text{Na}^+} (= m_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Na}^+})$, $a_{\text{CaM}} = 0.3$, $a_{\text{NaM}} = 0.3$ を入れると, $m_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-1.92}$ と求まる. 現在の海水の $m_{\text{Ca}^{2+}} = 0.012$ であるので, この $m_{\text{Ca}^{2+}}$ は現在の値より低い.

次に海水とCaCO₃の化学平衡を考える.



この化学平衡は以下の式で表せられる.

$$K_{14} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (16)$$

$a_{\text{Ca}^{2+}}$ が求まったので, これより, $m_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-5.26}$ と求まる. この値と(4), (5), (6)より, $m_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-3.16}$, $m_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-4.16}$, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2.56}$ と求まる. 現在の $m_{\text{HCO}_3^-}$ は0.00238だから, これとあまりかわりがないことが分かる. P_{CO_2} は現在の $P_{\text{CO}_2} (= 10^{-3.5})$ より大きい.

ところで, 上の計算を行う際の熱力学データの中でもっともはっきりしていないのが $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ である. これについては, 海水中, 常温条件で上の計算で用いた0.2ではなく, 0.02という推定もある[14]. したがって, この場合の計算も行った. この場合は $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.26}$ となり, これは現在とかわりがない.

以上の計算より, $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2.56} - 10^{-3.26}$ と求まり, これはOwenほか[1]をはじめこれまでの推定値より低いといえる.

次にこのような海水が海底下に行った時にCaCO₃が沈殿をするのかについて考える. 高温で岩石と海水が反応をするとpHは小さくなる. pHが小さくなるとCaCO₃は沈殿をしにくくなる. しかし, 温度が上がるとCaCO₃の溶解度は小さくなる(pH一定). 海水中にSO₄²⁻があればCaSO₄が沈殿をし, CaCO₃が沈殿をしない場合もある. 実際にはこのような簡単なプロセスではなく, 海水-岩石反応によって, 岩石からCa²⁺とCO₂が溶解をする. このことによってもCaCO₃が沈殿しやすい条件となる. したがって, このように海底下でもCaCO₃が沈殿をする可能性がある. このようなことは現在の海底で知られており, これがグローバルCO₂サイクルに影響を

与えるという研究もある[17].

次に, 海水が海底下にもぐり熱水となり, これが上昇をして冷たい海水と混合した時のCaCO₃の沈殿について考える. 35億年前にはすでにプレート運動が存在していたことが知られている[18-20]. また, グリーンランド・イスア地方に塊状硫化物鉱床が知られている. この種の鉱床は海嶺またはプレート収束境界(背弧海盆)で生成する. したがって, 少なくとも38億年前にプレート運動が起こっており, 海水・熱水循環が海嶺やプレート収束境界で起こっていたことは十分に考えられる. 次に海底に熱水が噴出してきた時に炭酸塩鉱物が沈殿をするのかについて考える. この熱水中のCa濃度, $\Sigma\text{CO}_2 (= m_{\text{H}_2\text{CO}_3})$, pHは現在の海嶺の熱水の化学組成をもとに決めることができる. 熱水は混合する前はCaCO₃に飽和していないが, 混合が進むとCaCO₃は沈殿をし, 熱水中のCO₂とCaの多くが沈殿をする. このような計算は最近くわしくなされている. したがって, このことによって, 炭酸塩鉱物が海嶺の近くの海底に沈積をしていく. しかし, 海水中にSO₄²⁻が多い場合にはCaCO₃のかわりにCaSO₄が沈殿をする. しかし, 後で述べるように初期海洋はかなり還元的でありSO₄²⁻濃度は低かったと考えられるので, CaSO₄の沈殿は考えにくい. この海嶺の軸部だけでなく軸部からかなり離れたところでもこのような熱水の循環が起こっていることが考えられ, 熱水と海水の混合によってCaCO₃が沈殿をする.

以上述べてきたように海嶺部でも次々に炭酸塩鉱物ができ, また低温の海水-海洋地殻においてCaCO₃がつくられていく. 炭酸塩鉱物にはCaCO₃だけでなく, CaMg(CO₃)₂, MgCO₃, FeCO₃がある. これらの沈殿についてのくわしい計算は行っていないが, これらの溶解度の温度, pH依存性の傾向はCaCO₃とかわりがなく, これらについても低温-高温の海水-海洋地殻相互作用によって沈殿する

ことが十分考えられる。したがって、炭酸塩鉱物が海底及び海底下に多く存在していることが考えられる。このようにして生成した炭酸塩鉱物は海水・熱水-岩石相互作用の結果できるので、石灰岩のように塊状に存在するのではなく岩石中に散在すると思われる。一方、海底の堆積物及び海底下の岩石の主要な構成鉱物は珪酸塩鉱物であり、これらと海水、熱水との反応も絶えず行われている。

したがって、これらの炭酸塩鉱物-珪酸塩鉱物(粘土鉱物)によって大気の P_{CO_2} がバッファーされ、現在の大気とあまりかわりのない P_{CO_2} が維持される。現在の大気 P_{CO_2} もこのような炭酸塩-珪酸塩平衡によって支配されていると考えられている。例えば、Holland[21]は $CaCO_3$ - $CaMg(CO_3)_2$ -タルク(グロコナイト)- SiO_2 - CO_2 平衡を考え、現在の大気 P_{CO_2} がこの平衡の近くにあることを示した。この P_{CO_2} が支配されるためには、海底岩石中の炭酸塩鉱物が多く存在していないといけない。始生代の岩石中にはこのような炭酸塩鉱物($CaMg(CO_3)_2$, $MgCO_3$, $CaCO_3$)が多く存在していることがグリーンランド・イスア地方、南ア・バーバートンマウンテンランド地方、カナダ楯状地から報告されている[16]。

以上推定した低い P_{CO_2} 値では、 CO_2 の温室効果によって暗い太陽のパラドックスを説明することはできない。これを解決するためには(1)雲、水蒸気の効果、または(2) CO_2 以外の他のガスによる温室効果、を考えないといけない。(1)についてはよくわかっていないが、今までの理論計算では雲量が多くなると温度があがるという[3]。しかしながら、三次元気候モデルの計算がなされておらず、これについては、はっきりしたことがいえない。

温室効果ガスとしてもっとも考えやすいのは CH_4 とアンモニアである。しかし、この CH_4 とアンモニアは光化学的に安定でないと言われてきた。しかし、

最近、Saganほか[22]により、“タイタンの大気中の赤いもやは、tholinsの光化学スモッグによる。地球上でも同様なスモッグが、対流圏における太陽光の紫外線による CH_4 の分解を防ぐスクリーンの役目をなしている”といわれている。したがって、 CH_4 の温室効果により暗い太陽のパラドックスを解決することが可能である。よって、初期大気、海洋には CH_4 が存在したかなり還元的な大気であったことが予想される。この推定は、最近、主流となりつつある酸化的大気説とは異なる。この酸化的大気説として、始生代前期にも遊離 O_2 の存在していたという考え(例えば、[23])、炭素種として CO_2 が多いという考え[2, 4, 5]がある。しかし、これに対して、最近、Hollandほか[24]は、2.2Ga以前の古土壌では、 P_{O_2} が低いために風化により Fe^{2+} がとけだし、これが下の層へ移動し、鉄珪酸塩鉱物(Fe クロライト)として沈殿をすると考えた。しかし、 $FeCO_3$ がみられないので、次の反応より P_{CO_2} を見積もった。

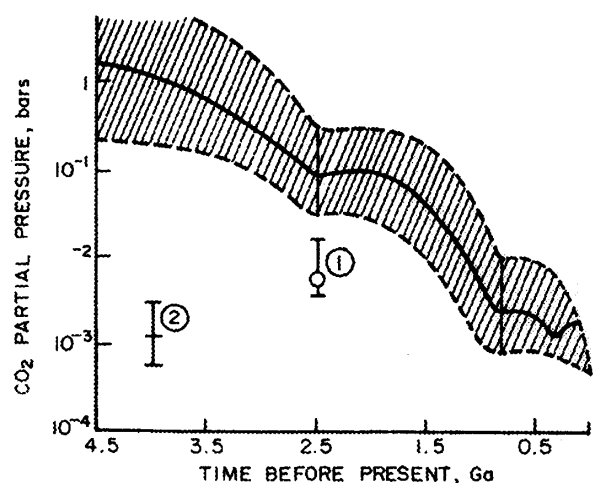
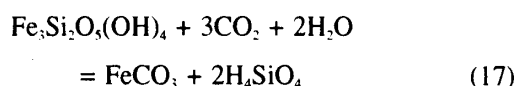


図1. Kasting[3]によって求められた地球大気 P_{CO_2} の時間的変化(斜線)。①古土壌をもとにした推定[27]、②今回の推定。



$$K_{15} = \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2}{P_{\text{CO}_2}^3} \quad (18)$$

これより、 $P_{\text{CO}_2} < 10^{-2.4}$ 気圧とした。さらに、Ryeほか[23]は、もっと多くの地域の古土壌(27億5千万年～22億年前)中の鉱物をしらべ、 FeCO_3 がみられず、 FeMg クロライトがみられることを確認した。このことより、27億5千万年前の P_{CO_2} を $10^{-1.4}$ 気圧より低いと推定した。これは、今までの推定値 $P_{\text{CO}_2} = 10^{-0.7}$ [3]より低い。この原因として、 CH_4 の効果が考えやすいとしている。Hollandほか[24]とRyeほか[25]の P_{CO_2} の推定が正しいとすると、Kasting[3]、Kasting[26]らの30～25億年前における大陸出現以

前の初期大気(40～25億年前)の P_{CO_2} が高かったという推定が成り立たないことを示唆している。したがって、ここでの P_{CO_2} の推定とHollandほか[24]とRyeほか[25]の推定とは取り扱っている時代が異なるものの調和的である。以上の P_{CO_2} の推定値を図1にまとめた。

Walker[2]は海嶺での海水循環により炭酸塩鉱物は生成するが、このレジデンスタイムと、海底に沈殿した炭酸塩鉱物がプレートとともに移動し、沈み込み帯で脱ガスをするレジデンスタイムより、海嶺の炭酸塩鉱物の沈殿により P_{CO_2} は変化をしないと考えた。しかし、ここで述べたように、海嶺だけでなく、低温の海水—海洋地殻相互作用によっても炭酸塩鉱物は沈殿をするし、また沈み込み帯ですべての CO_2 が脱ガスをするのではなく、1部が脱ガスをし、大部分はマントルに沈み込んでいく[28]。Walker[6]は、 CaCO_3 と平衡にある P_{CO_2} を求めている(図2)。その結果、低いpHで彼の求めた P_{CO_2} を説明できるとしている。しかしながら、図2に示すように当時の海洋のpHは低いことがなく現在とほとんどかわりがないと思われる。従来は、大陸が成長をし、大陸から十分なCaフラックスがあり、はじめて炭酸塩鉱物が海で生成し、 P_{CO_2} が低くなると考えられている[5, 29]。しかし、今回の研究でこのようなことはなくpHはすみやかに上昇し、Caも低温、高温の海洋地殻と海水との反応で海洋に供給され、 CaCO_3 が沈殿することが考えられる。

また、大陸の成長のされ方についても、最近Kroner and Layer[19]により35億年前にはすでに大量な大陸が存在し、プレート運動が起こり、プレート移動速度が現在とかわりがないとされている。Buickほか[30]は西オーストラリア・ピルバラ地域で風化層を発見し、35億年前に大きな大陸があったことを見いだした。したがって、現在では大陸の成長に関し、25～30億年に急成長したという考えが主流をしめているが、これについても再考の

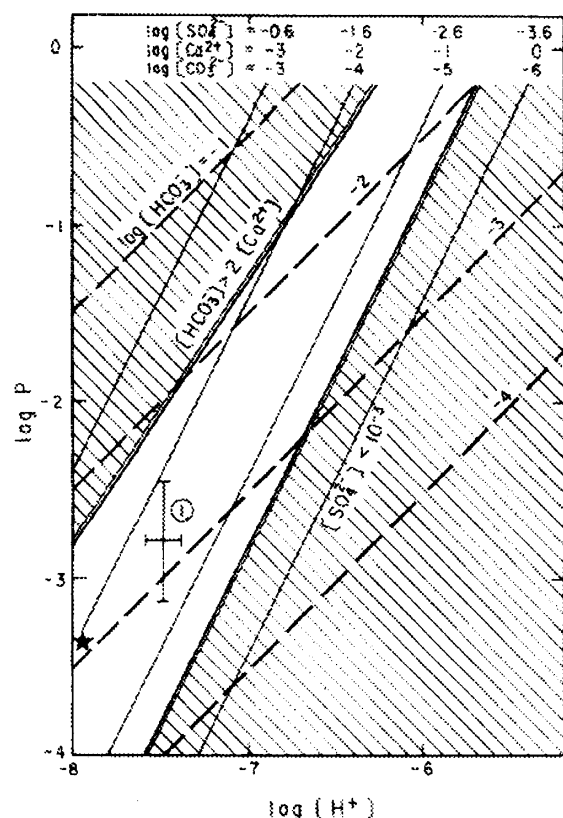


図2. Walker[6]によって計算された初期海洋の P_{CO_2} -pH範囲。Walker[6]によると、斜線内外の範囲が可能な P_{CO_2} -pH範囲である。点線は、 CaCO_3 と水溶液の平衡線、星印は現在の海洋組織。今回の計算で求められた P_{CO_2} 、pH範囲(①)も示した。濃度の単位は、モル/l。

余地がありそうである。もしも始生代のはじめから大量の大陸が存在をしていたならば、風化が起り、Ca, Mgが海洋へ流入し、炭酸塩鉱物が大量に沈殿してもよさそうである。しかし、炭酸塩鉱物の沈殿にとって、無機的作用ではなく、生物の働きで初めて海底に大量の炭酸塩鉱物が沈殿できるのかもしれない。20億年以前以降大量の石灰岩がみられることより、それ以降急激に P_{CO_2} が下がったという考えがあるが、炭酸塩鉱物の無機的、生物による沈殿、生成メカニズムをはっきりさせないことには石灰岩の大量出現と P_{CO_2} の減少とは簡単には結びつかないであろう。

それでは、この海洋地殻-海水との反応に伴う熱水によるCaフラックスはどれ位であろうか。現在の海嶺軸部での海水・熱水循環によるCaフラックスは、 $2-3 \times 10^{13} \text{g/年}$ [31]である。また軸部から離れた山腹部(フランク部)からもCaが供給され、

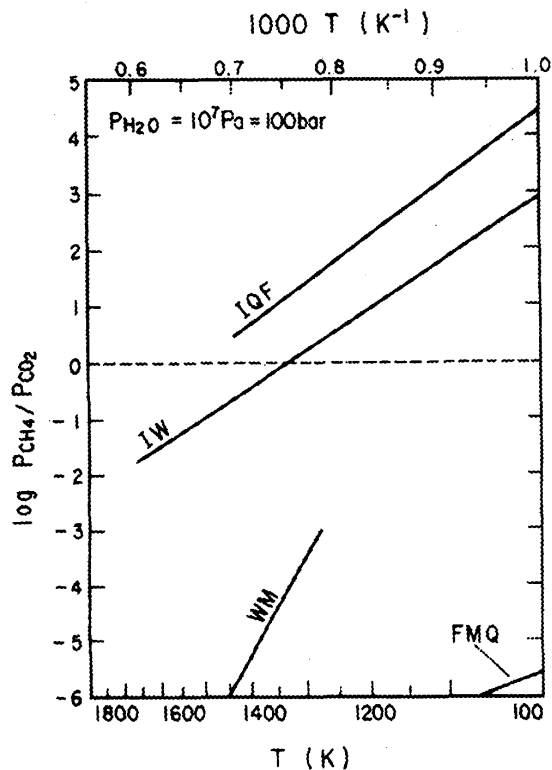


図3. P_{CH_4}/P_{CO_2} -温度図と鉱物によるバッファー線[10を改変]。IQF:Fe-Fe₂SiO₄平衡, IW:Fe-Fe₃O₄平衡, WM:Fe₃O₄-Fe₂O₃平衡, FMQ:Fe₂SiO₄-Fe₃O₄-SiO₂平衡。

これは $(9 \pm 3) \times 10^{13} \text{g/年}$ である[32]。この両者を足し、海嶺からのCaフラックスとして $(11-5 \pm 3) \times 10^{13} \text{g/年}$ が求まる。始生代の海嶺での海水・熱水循環速度はどれ位であろうか。この循環速度は海洋底拡大速度に比例するであろう。この拡大速度を現在と同じ位とすると、熱水フラックスとして $(11-5 \pm 3) \times 10^{13} \text{g/年}$ となる、また、初期地球では、多くのプレートが存在し、また地温勾配も高かった[18]ので、現在よりもさかんに海水・熱水循環がなされていた可能性が高い。この考えが正しければCaの熱水フラックスはこの推定値よりも大きいことになる。したがって、この熱水フラックスが小さいということではなく、Caフラックスは大きくCaCO₃を大量に沈殿するのに十分な供給量であったいえよう。始生代の頃の海水・熱水循環速度やフラックスの推定はあまりないが、Derry and Jacobsen [33]によってFe, SiO₂の熱水フラックスが求められている。これらは、Fe; $(3.7-19) \times 10^{13} \text{g/年}$, SiO₂; $2.4-12 \times 10^{13} \text{g/年}$ である。ところで、現在の海嶺におけるSiの熱水のフラックスは、

表2. 現在の海嶺及び背弧海盆熱水中のCH₄, CO₂濃度[34]。

	CH ₄ (mM)	CO ₂ (mM)
背弧海盆		
Okinawa Trough JADE	7.6	209
Okinawa Trough South Ensei	2.6-7.0	64-96
Izu-Bonin Suiyo SM	0.11	34-42
N-Fiji Basin	0.03-0.04	11.1-14.4
海嶺		
Juan de Fuca R. Endeavour	1.8-3.4	8-22
Juan de Fuca R. S. Cleft Seg.	0.08-0.12	3.7-4.5
Guaymas Basin	6.8	16-24
East Pacific Rise 21° N	0.05-0.09	5.7-8.0
East Pacific Rise 13° N	0.03-0.06	11-18
East Pacific Rise 9~10° N	0.01-0.3	2.6-6.5

$(1.5-6) \times 10^{13} \text{g/年}$ と推定されている。ここでは始生代の熱水フラックスを現在と同じとしたので、これは $(1.5-6) \times 10^{13} \text{g/年}$ となる。この推定値は今までの推定値とほぼ等しい。

ところで、従来は初期大気中で CH_4 ではなく CO_2 濃度の方が高いと考えられてきたが、その理由として、金属鉄が地球の表面付近には存在しにくいということがあげられる[10]。しかし、金属鉄を含むバッファーではなく、 Fe_{1-x}O (ウスタイト)– Fe_3O_4 (マグネタイト)バッファーによっても $1,200^\circ\text{C}$ 以下の温度では $P_{\text{CH}_4} > P_{\text{CO}_2}$ となる(図3)[10]。したがって、このようなバッファーが働き $P_{\text{CH}_4} > P_{\text{CO}_2}$ であった可能性がある。低温でのFe鉱物と海水との反応は、海嶺や海嶺から離れた海底熱水系で起こる。海水が玄武岩と高温で反応をし、熱水となるが、この熱水中の CH_4/CO_2 比は、玄武岩中の $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比や温度に大きく支配される。現在の海嶺と背弧海盆から噴出する熱水中には CO_2 と共に、 CH_4 が多く含まれている(0.01~6.8mM)(表2)[34]。現在の海嶺の玄武岩中の FeO_3/FeO 比は、初期海洋地殻のこの比よりも大きいと考えられ、現在の熱水よりも当時の CH_4/CO_2 比は大きかったことが十分に考えられる。したがって、 CH_4/CO_2 比の大きい熱水が初期海洋に流入し、海洋、大気の CH_4/CO_2 比が高くなる可能性がある。

従来は、大気中の CO_2/CH_4 比は、高温のマントルによって影響をうけると考えられていた。図3をみれば明らかなように高温条件かつ金属鉄を考えなければ、常に $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2} < 1$ となる。したがって、このようなガスが地球大気に流入をすれば、 $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2} < 1$ となる。しかし、低温で $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ という反応が起こる可能性もある。これについては、 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ の反応速度を知る必要がある。

ここでは、海洋ができた後は、 CO_2 が海洋により吸収され、 CaCO_3 として沈殿することを示した。そして CH_4 の方が CO_2 よりも温室効果ガスをして働い

たことを示唆した。しかし、海洋のできる以前のより高温条件では $P_{\text{CO}_2} > P_{\text{CH}_4}$ の可能性がある。しかし、この点に関して最近異なる考えが出され[35]再検討の必要がある。

3. まとめと問題点

今回の研究から明らかになった点、及び従来の考えとは違う点は以下の通りである。

- (1) 近年の研究によって初期地球においてプレート運動が起こっていたといわれている。したがって、海底及び海底下で海水及び熱水と海洋地殻との反応が起こっていたと考えられる。仮に初期海水のpHが低くても(pH=0.1)海水は海洋地殻(珪酸塩鉱物)と反応をし、海水組成は急速に現在の値に近づく。例えば、pHはすぐに弱酸性–弱アルカリ性になる。
 - (2) 初期大気の P_{CO_2} が仮にかなり高くても、その後の海洋地殻–海水・熱水相互作用により、炭酸塩鉱物が海底及び海底下で生成し、大気、海水から CO_2 が除去され、 P_{CO_2} は現在の値に近づく。
 - (3) 海底及び海底下で炭酸塩鉱物が生成した後は、 P_{CO_2} は炭酸塩鉱物–珪酸塩鉱物によって支配され、それほど変化することがない。
 - (4) 今回推定された P_{CO_2} では暗い太陽のパラドックスを説明することはできない。おそらく CH_4 も CO_2 とともに温室効果ガスとして働き温暖化を促進したのであろう。このことは始生代の大気が還元的であったことを示唆している。ただし、海洋により CO_2 が吸収される以前の高温大気の P_{CO_2} が低かったとは必ずしもいえない。
- 今後の問題点としては以下があげられよう。
- (1) 始生代の堆積岩中の炭酸塩鉱物、変質鉱物の産状、量、分布、化学組成などを調べ、その成因を明らかにしないといけない。
 - (2) 炭酸塩鉱物、珪酸塩鉱物の種類、化学組成、溶

液の条件(pH, 温度など)により, P_{CO_2} は変化をする。これらについてここでは第一近似的に検討をしたが, 今後はもっとくわしい検討が必要である。特に, モンモリロナイト(スメクタイト)の化学組成データ, 熱力学データが必要である。
 (3)もしも CH_4 にとむ大気であったならば, この生成メカニズムが明らかにされないといけない。

謝辞

今回の熱力学計算にコメントをいただいたハーバード大学H. D. Holland教授及びいくつかの有用なコメントをいただいた査読者の方に厚く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Owen, T., Cess, R. D., and Ramanathan, V., 1979: Enhanced CO_2 greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on early Earth. *Nature* **277**, 640-642.
- [2] Walker, J. C. G., 1985: Carbon dioxide on the early Earth. *Origin of Life* **16**, 117-127.
- [3] Kasting, J. F., 1987: Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. *Precam.Res.* **34**, 205-229.
- [4] Kasting, J. F., Toon, O. B., and Pollack, J. P., 1988: How climate evolved on the terrestrial planets. *Sci. Am.* **258**, Feb. 46-53.
- [5] Tajika, E. and Matsui, T., 1993: Degassing history and carbon cycle: From an impact-induced steam atmosphere to the present atmosphere. *Lithos* **30**, 267-280.
- [6] Walker, J. C. G., 1983: Possible limits on the composition of the Archaean ocean. *Nature* **302**, 518-520.
- [7] Perry, E. C. Jr., Ahmad, S. N., and Swulius, T. M., 1978: The oxygen isotopic composition of 380 m.y. old metamorphosed chert and iron formation from Isukasia, west Greenland. *J.Geol.* **86**, 223-239.
- [8] Knauth, L. P. and Lowe, D. R., 1978: Oxygen isotope geochemistry of cherts from the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, with implications for secular variations in the isotopic composition of cherts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **41**, 209-222.
- [9] Kuhn, W. R. and Atreya, S. K., 1979: Ammonia photolysis and the greenhouse effect in the primordial atmosphere of the Earth. *Icarus* **37**, 207-213.
- [10] 阿部豊, 1993: 惑星の大気。『惑星の科学』(清水幹夫編), 朝倉書店, 1-55.
- [11] Helgeson, H. C., 1969: Thermodynamics of hydrothermal system at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **267**, 729-804.
- [12] Kramer, J. R., 1965: History of sea water. Constant temperature, pressure equilibrium models compared to liquid inclusion analyses. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 921-945.
- [13] Stumm, W. and Morgan, J. J., 1981: *Aquatic Chemistry. 2nd ed.*, John Wiley & Sons, New York. 780 pp.
- [14] Garrels, R. M. and Christ, C. L., 1965: *Solution, Minerals and Equilibria*. Harper and Row, New York, 460 pp.
- [15] Rubey, W. W., 1951: Geologic history of sea water-An attempt to state the problem. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **62**, 1111-1148.
- [16] Holland, H. D., 1984: *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*. Princeton

- University Press.
- [17] Francois, L. M. and Walker, J. C. G., 1992: Modelling the Phanerozoic carbon cycle and climate : constraints from the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of seawater. *Am. J. Sci.* **292**, 81-135.
- [18] de Wit, M. J., Reering, G., Hart, R. J., Armstrong, R. A., de Ronde, C. G. J., Green, R. W. G., Tredoux, M., Peberdy, E., and Hart, R. A., 1992: Formation of an Archaean continent. *Nature* **357**, 553-562.
- [19] Kroner, A. and Layer, P. W., 1992: Crust formation and plate motion in the early Archean. *Science* **256**, 1405-1411.
- [20] 丸山茂徳, 1993: 【46億年地球は何をしてきたか?】. 岩波書店.
- [21] Holland, H. D., 1978: *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. A Wiley-Intersci. Pub.
- [22] Sagan, C., Thompson, W. R., Khare, B. N., and Wilson, P. D., 1994: *Fifth Symposium on Chemical Evolution and the Origin and Evolution of Life*. NASA Ames Research Center, 25-29.
- [23] 大本洋, 1994: 大気はいつ酸素に富むようになったか. *科学* **64**, 360-370.
- [24] Holland, H. D., Kuo, P. H., and Rye, R. O., 1994: O_2 and CO_2 in the late Archean and Early Proterozoic atmosphere. *Min. Magazine* **58A**, 424-425.
- [25] Rye, R., Kuo, P. H., and Holland, H. D., 1995: Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature* **378**, 603-605.
- [26] Kasting, J. F., 1993: Earth's early atmosphere. *Science* **259**, 1135-1138
- [27] Holland, H. D. and Zbinden, E. A. 1988: Paleosols and the evolution of the atmosphere, Part, in *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles* (Lerman, A. and Meybeck, M., Eds.), Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 61-82.
- [28] 鹿園直建, 1995: スーパープレュームがもたらす地球環境変動 -地球システム内グローバル CO_2 循環-, *科学* **65**, 324-332.
- [29] Walker, J. C. G., Hays, P. B., and Kasting, J. F., 1981: A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.* **36**, 9776-9782
- [30] Buick, R., Thornet, J. R., McNaughton, N. J., Smith, J. B., Barley, M. E., and Savage, M., 1995: Record of emergent continental crust 3.5 billion years ago in the Pilbara craton of Australia. *Nature* **375**, 574-577.
- [31] Wolery, T. J., 1979: Sea water-ocean crust hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges. *J. Geol.* **84**, 249-275.
- [32] 鹿園直建, 1995: 熱水フラックスとグローバル海洋組成. *地学雑誌* **103**, 95-110.
- [33] Derry, L. A. and Jacobsen, S. B., 1990: The chemical evolution of Precambrian seawater: Evidence from REEs in banded iron formations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2965-2977.
- [34] Gamo, T., 1995: Wide variation of chemical characteristics of submarine hydrothermal fluids due to secondary modification processes after high temperature water-rock interaction a review. in *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific* (Sakai, H. and Nozaki, Y., Eds.), Terra Scientific Pub. Co. (TERRAPUB), Tokyo, 425-451.
- [35] 阿部豊・橋本成司・戸田康史, 1995: 原始地球の表層環境. 地球惑星科学関連合同大会, 1995年合同大会予稿集, p. 476.