《フロンティアセミナー・テキスト》 地球惑星環境進化論 第1回

門屋 辰太郎¹, 渡邉 吉康¹, 関根 康人², 田近 英一²

2012年4月3日受領, 2012年7月31日受理.

(要旨) 宇宙にはハビタブルな惑星が多数存在することが予想される.しかし,そのような惑星環境が形成 され,長期間維持されるために必要な条件は必ずしも自明ではない.地球が典型的なハビタブルプラネット かどうかはいまのところ不明であるが,少なくとも現時点で私たちが知り得るハビタブルプラネットの唯一 の実例である.したがって,地球のハビタビリティを理解することは,太陽系外惑星系におけるハビタブル プラネットを考える上で必要不可欠といえる.本テキストでは,地球環境の形成と進化および変動,生命進 化との関わりについて,比較惑星環境学的視点から考察する.第1節において水惑星環境のシステム論的な 安定性を議論し,第2節で冥王代から太古代,原生代初期にかけての地球表層環境進化を議論する.さらに, 第3,4節では原生代初期と後期にそれぞれ起きた大気酸素濃度の上昇と全球凍結イベントについて議論する.

1. 水惑星環境システムの安定性

地球上の生命は、基本的に海において誕生し進化し てきたものと考えられており、また液体のH₂Oを溶 媒とした化学反応ネットワークにより生命活動を営ん でいる.すなわち、生命にとって液体のH₂Oの存在 は必要不可欠である.そこで、地表面にH₂Oが液体 状態で存在可能惑星のことをハビタブルプラネット (生命生存可能惑星)と呼ぶ.ここではとくに、地表面 に地球並みの量(~10²¹ kg)の水を持つ惑星のことを "水惑星"と呼ぶことにする.

惑星が水惑星として存在するためには、惑星表層に 十分な量のH₂Oが存在することに加えて、地表面に おける温度条件がH₂Oの三重点(0.01 °C)と臨界点 (374.15 °C)の間になければならない.この条件に基づ き、惑星表層に液体のH₂Oが存在しうる軌道領域で あるハビタブルゾーンについて議論することが可能と なる.

まず、ハビタブルゾーンの内側の境界は、H₂Oがす べて蒸発してしまう条件から定義できる.物理的には、 惑星の受け取る正味入射太陽放射が水蒸気大気の射出 限界である約300 W/m²となる軌道長半径(現在の太 陽系では0.84 AU付近)である[例えば1, 2]. もしも水 惑星がこの境界より中心星の近くに存在する場合,正 味入射太陽放射が大気上端における惑星放射よりも大 きくなるため,惑星表面が暴走温室状態に陥る.この 場合,海水はすべて蒸発してしまう.これより少し低 い太陽放射条件(現在の太陽系における軌道に直すと 0.95 AU付近)でも,大気上層で水蒸気が分解し,水 素が宇宙空間へ散逸することによって46億年以内に H₂Oが失われてしまうという湿潤温室状態が知られて おり,これをハビタブルゾーンの境界だと考えること もできる[3].

ハビタブルゾーンの外側の境界は、H₂Oがすべて凍 結する条件から定義できるが、その位置はあまり明確 には定まっていない.ひとつの考えは、CO₂の凝結に よってCO₂雲が形成される条件(正味太陽放射 \leq 約 130 W/m²,現在の太陽系では1.37 AU以遠)に基づく [3].これはCO₂雲が形成されると、太陽放射の反射率 が増すなどの影響のために地表面温度が低下し、全球 凍結してしまう可能性があるからである.ただし、雲 粒の粒径等の条件によっては、CO₂雲は逆に強い温室 効果をもたらすため、最適条件ではかなり遠方(現在

^{1.} 東京大学大学院理学系研究科

^{2.} 東京大学大学院新領域創成科学研究科

kadoya@astrobio.k.u-tokyo.ac.jp



図1:水惑星の気候状態とハビタブルゾーン([6]に基づく).内 側限界は暴走温室限界[3],外側限界はCO2雲の温室効果限 界[4]を仮定した.大気(二酸化炭素など)の温室効果がな い場合には、液体の水が存在しうる領域は非常に狭いこと に注意.例えば、地球も十分な大気の温室効果がなければ 全球凍結状態に陥いることになる.

の太陽系では2.4 AU付近)までハビタブルゾーンを広 げる可能性もある[4](ハビタブルゾーンの境界につい ての詳細は,阿部(2009)[5]を参照のこと).

以上の議論でも分かるとおり,ハビタブルゾーンと いうのは液体の水が物理的に存在できる条件を満たす 領域のことであって,実際に水が液体として存在して いることを保証するものではない.ハビタブルゾーン に軌道を持つ惑星表面に,実際に水が液体状態で存在 するためには,十分な量の水が存在しなければならな いほか,大気の(通常はCO₂による)温室効果が必要で ある.上述の議論では,これらの条件が暗に仮定され ている.もし温室効果ガス(例えばCO₂)が大気中に十 分存在しなければ,たとえ惑星の軌道がハビタブルゾ ーンにあったとしても,H₂Oは凍ってしまう.

このことは、太陽放射と地球放射のつり合いで決ま る地球の有効温度が-18 ℃であり、もし大気の温室 効果がなければ液体の水は安定に存在できないことや、 実際、過去において地球は繰り返し全球凍結したとい う事実からも理解できるであろう.大気中にCO₂等の 温室効果気体が含まれないとした場合、惑星表面に液 体のH₂Oが存在できる軌道領域はきわめて限られる (暴走温室限界より外側でかつ有効温度が273 K以上 の領域)[6](図1).

つまり,惑星が水惑星として存在できるためには, ハビタブルゾーン内部に軌道を持つことに加え,大気 中に十分な量の温室効果ガスを有していること,また その温室効果が長期にわたって安定的に維持されるこ とが本質的に重要な条件となる.

地球の長期的な表層環境進化において二酸化炭素 (CO₂)は重要な役割を担ってきたものと考えられてい る. CO₂は温室効果を持つこと,表層に多量に存在す ること,そして光化学的にも安定であることがその理



図2: 大気-海洋-地殻-マントル間の炭素循環の概念図([8]に基づく). 大気中のCO2量は火成活動に伴う CO2の脱ガスによる供給と風化を介したCO2の除去のバランスで決まっている.

由である.大気中のCO2濃度は、火成活動に伴うCO2 の脱ガスによる供給と、大陸を構成するケイ酸塩鉱物 の化学風化を介したCO2の除去のバランスによって決 まる[7].中央海嶺や沈み込み帯などの火成活動によ って大気に供給されたCO2は、地球表層の水循環に伴 い雨水や地下水に溶け込んで、大陸表面のケイ酸塩鉱 物を溶解する化学風化反応を起こし、それによって溶 出したカルシウムなどの陽イオンとともに海洋へ運ば れる(図2).海洋では、これらの陽イオンとCO2が結 合し、炭酸塩鉱物として海洋底に沈殿する.海洋底に 堆積した炭酸塩鉱物は、プレートの沈み込みにより地 球内部に運ばれ、高温条件下で分解してCO2として再 び大気へ供給される(図2).

ここで,ケイ酸塩鉱物の化学風化および炭酸塩鉱物 の沈殿の過程を簡略化して表すと,以下のような化学 反応式で記述できる.

 $CaSiO_3 + 2CO_2 + 3H_2O \rightarrow$

Ca²⁺ + 2HCO₃ + H₄SiO₄(化学風化)

 Ca^{2+} + 2HCO₃⁻ → CaCO₃ + CO₂ + H₂O(沈殿) 化学風化の反応速度は、アレニウス則に従い、温度に 対して正の依存性を持つ、その一方、炭酸塩鉱物の沈 殿反応は、溶解しているカルシウム・イオンと炭酸イ オンの濃度の積が熱力学的に決まる溶解度積を上回る ことで進行する.このため、たとえば平衡状態にある 系において、何らかの理由で地表面温度が上昇すると、 それに伴って大陸のケイ酸塩風化率が上昇し、その分、 炭酸塩鉱物の固定が進むことで大気中のCO2は減少す る.これに伴って温室効果が弱まり、結果的に地表面 温度は低下する. 大気海洋系におけるCO2の供給から 除去までの時間(平均滞留時間)は10万年スケールで ある[7]. これより長い100万年以上の気候変動に対し て、このようなCO2の負のフィードバック(ウォーカ ー・フィードバック)は気候の安定化メカニズムとし て有効にはたらくと考えられる.

ところで、恒星進化の標準理論によると、過去に遡 るほど太陽は暗かったことが示唆されている.太陽放 射の減少だけを考えると、過去に遡るほど地球は寒冷 であり、約20億年前より以前の地球は全球凍結して いたことになる.しかし実際には、液体のH₂O(すな わち海洋)の存在を示す地質学的証拠は、少なくとも 約38億年前から存在している.これは「暗い太陽のパ ラドックス」と呼ばれる問題で、基本的に上述の炭素 循環システムにおけるウォーカー・フィードバックに よって解決されると考えられている[例えば7].

すなわち、炭素循環を考慮すると、太陽が暗かった 時代において現在よりもずっと高い大気CO2濃度によ る温暖環境が実現することによって、CO2の脱ガス率 と除去率の釣り合いが達成される[8, 9]. このような 炭素循環システムによる気候安定化のメカニズムは、 地球が40億年以上もの間、水惑星として安定的に存 在することができた大きな要因であると考えられる [6]. ただし、実際の地球史においては、大陸の成長や CO2脱ガス率の変化、あるいはCO2以外の温室効果ガ スの存在などの条件の変化によって、地球環境は時と して大きく変動してきた.

2. 炭素循環と気候進化

2.1 初期地球の表層環境

地球が誕生してから約5.5億年間は冥王代と呼ばれ ている. この時代の地質学的証拠は現在ほとんど残っ ていないが、隕石重爆撃の影響により、比較的還元的 な組成の大気、すなわちCO2, N2に加えて、H2やCO を含むような大気を持っていた可能性が高いことが理 論的に示唆されている[例えば10]. しかし, H2の選 択的な宇宙空間への散逸によって不可逆的な酸化が起 こり、その結果、初期大気はCO2とN2を主体とする ものへ変貌していくと考えられる[11, 12]. 初期の大 気組成は、生命の起源とも密接に関係している、紫外 線や放電などの形でエネルギーをCH4やNH3が含ま れるような強還元的組成のガスに与えると、生体分子 の構成要素のひとつであるアミノ酸が比較的容易に生 成されるが、CO2とN2のみからなる酸化的組成のガ スからはほとんど生成されないことが知られている [13].

約40~30億年前の初期地球の表層環境が現在と大 きく異なる点の一つに,当時は大陸がほとんど存在し ていなかったことが挙げられる.これまで地質記録に 基づいていくつかの大陸成長モデルが提案されてきた が,多くのモデルで共通しているのは,大陸地殻は約 30億年前から20億年前にかけて急成長し,それ以前 はごく小さかったという点である[例えば14,15].大 陸面積が非常に小さい場合,炭素循環システムにおい



図3:大陸成長に伴う大気CO2濃度と地表面温度の変化([8,9]に基づく).太陽放射の時間的増大と大陸成長を境界条件として 与え、二酸化炭素の脱ガス率変化を地球内部の熱進化計算から推定し、炭素循環の応答を調べたもの、実線は、大陸の 大きさが30億年前以前は地表面の1/100程度であり、30~20億年前にかけて急成長したと仮定した場合の炭素循環モデ リングによる結果.破線と点線は、比較のために、それぞれ大陸成長速度が一定の場合と大陸地殻なしの場合(実際には、 現在の1/100相当の火山島や島弧を想定した陸面を仮定)について推定した結果.

ては、大陸の単位面積あたりの化学風化率を著しく高 めなければ、火成活動によるCO₂の供給率と釣り合わ なくなってしまう[8,9,16]. そのためには、大気CO₂ 分圧が10気圧程度、地表面温度は50~100 ℃以上に 達するような超温暖な環境条件が理論的に予想される [8,9,16](図3).

では、当時は本当に超温暖環境が実現されていたの であろうか、実際、太古代から原生代にかけての深海 底堆積物中のシリカの酸素同位体比や、系統発生学的 手法で復元されたアミノ酸の祖先配列推定に基づいた タンパク質の熱安定性からは、太古代の海水温は約 70℃以上と非常に高温で、海水温の低下は原生代に 入ってから生じたという傾向が示唆されており[17, 18]、理論的な推定と整合的である.ただし、これら の指標が示唆する温度は、海底熱水噴出孔付近の環境 を反映したものではないかという反論もある.たとえ ば、海洋表層で沈殿したと考えられるリン酸塩鉱物の 酸素同位体比からは、約35億年前以降、海水温は30 ℃程度であったことが示唆される[19].つまり、初期 地球が本当に超温暖環境であったのかは、まだ決着し ていない.

大陸地殻がほとんどない場合には, CO2の除去過程 として海洋地殻の風化や海底熱水系における炭酸塩の 沈殿が重要となる.しかしながら,これらのプロセス に関する実験や観測による定量的理解はまだ不十分で ある. これらの重要性次第では,大陸面積が小さい時 代においても地表面温度は比較的低めに保たれたかも しれない. こうした初期地球環境の理解は, H₂O存在 量の多い太陽系外の水惑星(全表面が海で覆われてい て陸地がほとんどない場合はとくに"海惑星"と呼ぶこ とにする)の気候を考える際にも重要となる.

2.2 暗い太陽のパラドックス再燃

最近,通常は主として過去数千万年における大気中 CO2濃度を復元する手法が原生代以前に対しても試み られるようになってきた.その一つに,同時代の地層 中に含まれる有機炭素と無機炭素の炭素同位体比の差 (炭素同位体分別効果)からCO2濃度を推定したものが ある[20].

光合成プランクトンは、 $CO_2 \epsilon$ 取り込んで炭素固定 を行うが、その際、軽い炭素(12 C)を選択的に取り込 む性質がある、光合成を行う一次生産者の δ^{13} C値と 海水から沈殿した無機炭素の δ^{13} C値の差は25 ‰程度 である、ただし、 δ^{13} Cは次式で定義される、

 δ^{13} C = [(¹³C/¹²C)_{sample}/(¹³C/¹²C)_{standard} - 1]×1000 ‰

この差は主として光合成における炭素同位体分別効果 に起因するが、分別効果の大きさは環境中のCO2濃度 に依存する.そこで、同層準の無機炭素と有機炭素の 炭素同位体比の差から過去のCO2濃度の推定を行うこ とができる. KaufmanとXiao [20]は, この手法を用 いて,およそ14億年前のCO₂濃度が現在の10~200倍 以上であったと推定した. この値は, Kasting [21]に よる大気中のCO₂濃度の理論的推定範囲と整合的であ り,当時の地球環境がCO₂の温室効果によって温暖に 保たれていたことを支持する.

これより古い時代の大気CO2濃度については、古土 壌に含まれる鉱物の生成条件に注目した推定例がある. それによると、太古代末~原生代初期(27.5~22億年 前)の二酸化炭素濃度は理論的推定よりもずっと低く. もしも他に温室効果源がなければ地球は全球凍結して しまう. 27.5~22億年前の古土壌には、炭酸塩鉱物の 一種である菱鉄鉱(シデライト, FeCO₃)が存在しない [22]. 菱鉄鉱は大気中のCO₂分圧が10⁻²~10⁻³気圧以上 でなければ熱力学的に不安定であるため、古土壌に含 まれていないということは当時のCO2分圧がこの値以 下であることを示唆する[22].もしこの推定が正しく かつ当時の地球が温暖だったとすれば、地表環境を温 暖に保つためにCO2以外の温室効果ガスも重要な役割 を果たしていたことになる.また,鉱物の熱力学平衡 についての議論をより古い年代に適用して、太古代の 地球大気中にはCO2やCH4が地球を温暖に保つために 十分な量存在しなかったとする研究もある[23]. ただ し、こうした熱力学的平衡の議論には不確定要素も多 く,反論も少なくない.

さて, Kastingらは, 貧酸素大気中に存在するCH4 の温室効果が重要であると考えた[24-26]. 現在の大気 中のCH4は, 主にメタン生成菌によって以下の反応で 生成されている.

 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

このほとんどは、メタン酸化菌がO₂やSO₄を使って 除去している。

 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

 $5CH_4 + 4SO_4 \rightarrow 5CO_2 + 4H_2S + 6H_2O$

この結果,現在では正味のCH4生成率は低い.正味で 放出されたCH4も、大気上層における光化学反応によ って数年スケールでCO2に変化するため、大気中の CH4分圧は非常に低いレベル(~1 ppm程度)に保たれ ている.

しかしながら、O2濃度の低かった太古代や原生代 初期には、海水中のSO4濃度も低いためにCH4はほと んど除去されず、正味のCH4生成率が非常に高かった と考えられる.また、光化学反応によるCH₄の分解を 考慮しても、結果的に大気中にはCH₄が数百ppm程 度存在した可能性がある[25].当時はCH₄やその光化 学反応で生成されるC₂H₆の温室効果により、CO₂分 圧が低い状態でも地表が温暖に保たれていたかもしれ ない[25, 27].この場合、炭素循環によって大気中の CO₂分圧は低くなるが、それでもCO₂の脱ガス率につ りあう速度で大陸の岩石の化学風化を起こすことがで きる.したがって、このモデルはCO₂分圧が低いとす る地質的証拠とも調和的である.

ところが、大気中の CH_4 濃度が高く $CH_4/CO_2 > 0.1$ のような条件になると、光化学反応によって有機物エ アロゾルの"もや"が生成する.このもやは、大気上層 で太陽可視光を吸収して地表面温度を低下させる"反 温室効果"を持つ[28].その結果、もやの反温室効果 と温室効果が相殺して、 $CH_4 \approx C_2H_6$ だけでは地表を 温暖にすることができなくなるという問題が生じる [27].

WolfとToon[29]は、ホイヘンス・プローブによっ て観測された土星の衛星であるタイタンの大気中の有 機物エアロゾルがフラクタル構造を持つ点に注目した. フラクタル構造を持つエアロゾルによる太陽光の遮蔽 は、可視光領域に比べて紫外光領域で効果的に生じる [29].紫外光が遮蔽されると、対流圏でNH₃が光分解 を受けずに長期間にわたって高濃度で安定に存在でき るようになる.もしタイタン大気と同様のエアロゾル が過去の地球大気にも存在したなら、地表面はNH₃ の温室効果によって温暖に保たれた可能性がある[30].

以上のように、地球史前半の表層環境を温暖に維持 していたメカニズム、すなわち"暗い太陽のパラドッ クス"問題は、実はまだきちんと解かれていない、従 来はウォーカー・フィードバックによって解決された と思われていたが、最近ではその描像が二転三転して いる、大陸が30~20億年前に急成長を始め、CO₂分 圧が低下し始めるとともに、この時期にCH₄など他の 温室効果ガスの重要性が相対的に増すことは理論的に も十分ありうる。一方で、約22億年前以降は、大気 中のO₂濃度が上昇してCH₄などの還元ガスの存在量 が低下し、再びCO₂が地球環境を温暖に保つための主 役に返り咲いた可能性がある[20].

3. 大気の進化と酸素

3.1 大気はいつ酸素を含むようになったのか

酸素(O₂)は現在の地球大気の主成分のひとつであ るが,継続的な供給がなければ,地球表層に存在する 還元物質の酸化によって数百万年スケールで消失して しまう,化学的に不安定な分子種である[31].地球の 場合,O₂の継続的供給は生物の光合成によるもので あることから,系外惑星大気中におけるO₂やO₃の検 出は生命活動の証拠(バイオマーカー)となり得るもの と考えられている[32].したがって,地球大気がいつ どのようにO₂を含むようになったのかを明らかにす ることは,いまや地球科学の枠を超え,惑星科学や天 文学においても重要な意味を持つ.

地球大気中のO₂濃度増加の時期を制約する地質学 的証拠は,大きく1)鉱物学的証拠,2)古生物学的証拠, 3)地球化学的証拠の3つに分けられる.以下では,そ れらの代表的なものを紹介する.

まず鉱物学的証拠としては、鉄やウランなど環境の 酸化還元状態に敏感な元素の鉱物中での存在形態や存 在度の変化がある[例えば33-35]. たとえば鉄は、富 酸素条件では不溶性のFe³⁺となり水酸化鉄 (Fe(OH)₃)や赤鉄鉱(Fe₂O₃)として沈殿するが, 貧酸 素条件では水溶性のFe²⁺となる[34].赤色土層と呼ば れる赤鉄鉱の皮膜に覆われた堆積物が普遍的に産出す るようになるのは約22億年前以降であり、 縞状鉄鉱 床の形成年代は25~20億年前に集中していることが 知られている[35]. 一方、ウランは鉄とは逆に富酸素 条件では水溶性、貧酸素条件では不溶性となる、砕屑 性のウラン鉱床は、約24.5億年前以降に形成されたも のは知られていない.これは、それ以降の富酸素条件 下では、河川によって砕屑物が海洋へ運搬される途中 で、そこに含まれるウランが速やかに酸化されて水溶 性イオンになったからだと考えられる. これらの鉱物 学的証拠はともに、25~20億年前に大気中のO2濃度 の上昇があったことを示唆している[35]. 最近では, 鉄やウランよりも酸化還元電位が高く,酸化還元状態 により敏感なモリブデンやレニウムを使って、25億 年前以前のO2濃度の変化を調べる研究が行われてい る [36, 37].



図4:鉱物学的・古生物学的・地球化学的証拠に基づいて推定 された地球史を通じた02分圧の時間変化([21]に基づく). ハッチ部分は02分圧が取りうる値の推定範囲を表す.各 年代における上限と下限は地質記録等から制約されたもの で,矢印は制約に使われた地質記録を表す(詳しくは本文 参照).大気中の02分圧は25~20億年前と8~6億年前に, 段階的に上昇したと考えられている.図の上部には、氷河 時代とその規模および真核生物や多細胞動物の出現時期を 示す([55]に基づく).

古生物学的には、シアノバクテリアや真核生物の出 現時期が重要となる、シアノバクテリアは、分子系統 学的にみて、最初の酸素発生型光合成生物だとされて いる[38]. 真核生物は酸素呼吸を行うミトコンドリア を持ち、細胞膜を構成するステロールの合成のために 酸素を必要とするなど、その生存には現在の0.1~1% 以上のO2濃度を必要とする。シアノバクテリアに関 しては、約35億年前の地層からその微化石の発見の 報告がなされたが、それは後に間違いだったことが明 らかになっている[39]. また、2α-メチルホパンとい うシアノバクテリアの分子化石(バイオマーカー)が約 27億年前の地層から検出され、当時すでに酸素発生 型光合成が行われていたとも考えられたが[40]. 最近 の微小領域分析技術の進歩により、この分子化石が実 は後の時代の有機物の混入であったことが明らかにな った[41]. 現時点でシアノバクテリアの活動を示唆す る最も古い証拠は、約24.5億年前の分子化石である [42]. さらに古い時代にストロマトライト(通常はシア ノバクテリアがつくる石灰質の構造物と考えられるも の)が存在するという議論もあるが[43]、シアノバク

テリアが関与したものかどうかは不明である.一方, 真核生物に関しては,最古の化石と考えられるものが, 約20億年前の地層から産出しており[44],酸素濃度の 増加を示す鉱物学的証拠とも整合的である.

地球化学的証拠としては、最近になって堆積岩に含 まれる硫黄の質量非依存同位体異常を用いた大気中の O2濃度の制約が盛んに議論されている。硫黄には4つ の安定同位体が存在するが、通常の熱力学的および生 物的な反応では質量数に依存した同位体分別を起こす [45, 46]. 一方, 大気中における SO₂の光化学反応は, 質量数に依存しない硫黄同位体比の分別効果(MIF-S)を起こすと考えられている[45]. 大気中でこのよう な光化学反応が起き, MIF-Sの異常をもつ硫黄が堆積 物に保存されるためには、1)オゾン層による紫外線遮 蔽が起きていないこと、2)光化学反応の生成物である S₈が大気中で酸化されてSO₂に戻らないこと、という O2濃度に関係した2つの条件が満たされる必要がある. 光化学モデルを用いた理論的推定によると、これが実 現される大気中のO2濃度は現在の十万分の一以下で ある[47]. さまざまな地質時代の地層中に含まれる硫 化物や硫酸塩の硫黄同位体比を測定すると、このよう な MIF-Sの異常は約24.5億年前以前には確認されるが、 それ以降は認められなくなる[45.47]. このことは. 約24.5億年前を境に、大気中のO2濃度が現在の 0.001%以上に上昇したことを示唆する[47]. ちょうど この時期には、酸化還元に敏感な微量金属元素の挙動 が変化するなどの地球化学的証拠も知られている[例 えば36]. またこのほかにも、約22億年前になると炭 素の同位体異常が認められるが、これに関しては次節 で詳しく述べる.

以上の地質学的証拠をまとめると、24.5~20億年前 の間にO2濃度がほとんどゼロの状態から、現在の1% 程度まで急激に増加したという描像が得られる(図4). さらに、約8~6億年前にも、O2濃度の大幅な上昇が あったと考えられており、それによって現在と同程度 のO2濃度に達したものと考えられている[例えば35] (図4).

3.2 酸素上昇のメカニズム

一般に,大気中のO2濃度が増加するには,O2と反応する還元的物質の供給率が低下するか,O2の供給率が増加する必要がある[例えば48].24.5~20億年前

に,いったい何が起こったのだろうか.

地球内部からの還元物質の供給率が低下した可能性 としては、マントルからH₂Oが脱ガスする際に、マ ントル中の鉄が酸化されるとともに、大気上端から H₂が宇宙空間へ散逸することを通じて、マントルが 時間とともに酸化され、マントルからの還元的成分の 脱ガス率が低下した可能性[49]や、大陸地殻の成長に より火成活動の主体が海底から陸上に変化し、脱ガス 気体が高圧低温で安定な還元的な組成から低圧高温で 安定な酸化的な組成に変化した可能性[50]などが提案 されている.

一方,大気へのO₂の供給率が増加するには,次の ような条件が必要である.O₂は光合成活動によって 有機物を合成する際の副産物として生成される.しか し,生成した有機物がすべて酸化分解すれば,等量の O₂が大気から除去されることになり,大気中にO₂は 蓄積しない.大気にO₂が蓄積するためには,光合成 によって生成された有機物がO₂から物理的に隔離さ れる必要がある.これは,有機物が海底堆積物中に埋 没することによって実現される.

O₂の大気への正味供給と有機物の堆積物への埋没 は地球化学的に等価であるから,有機物の埋没率を地 質記録から制約することにより,O₂の放出がいつ活 発に起きていたのかを推定することができる.前述の ように,生物は光合成の際,同位体的に軽い炭素を優 先的に取り込む性質がある.同位体的に軽い炭素を取 り込んだ有機物が堆積物中に埋没すると,結果として 同位体的に重い炭素が大気海洋システムに残される. この炭素は海水から炭酸塩鉱物として沈殿して堆積物 中に固定されるため,有機物の埋没率(=O₂の供給 率)が高かった時代の炭酸塩鉱物の炭素同位体比(δ ¹³C値)は,重い炭素の割合が高くなり大きな正異常を 示すことになる.

原生代初期の炭酸塩岩の炭素同位体比の分析から, 22~20億年前に大きな正異常がみられることが明ら かにされた[51].この正異常は、大気中に大量のO₂が 供給されたことを示す直接的証拠である.このことか ら、この炭素同位体比の正異常は「大酸化イベント」 と名付けられた.まさにこのとき、急激なO₂濃度の 上昇がもたらされたものと考えることができる(ただ し、最近では約25~20億年前に生じた酸素濃度の増 加現象全体を指して大酸化イベントと称する場合もあ

301

る).

それでは、どうしてこの時期にO₂の供給率が増加 したのであろうか.その解明は、地球大気中に酸素が 含まれるようになった理由の理解のみならず、太陽系 外惑星の大気中に酸素が含まれているかどうかを検討 する上でも重要な知見となるはずである.そこで次節 では、O₂供給率増大の原因が、同時期に生じた全球 凍結(スノーボールアース)イベントと関係していた可 能性について議論する.

4. 全球凍結と生命進化

4.1 スノーボールアース仮説

地球環境は、長期的には炭素循環システムが持つ地 表温度に対する負のフィードバックと連続的な脱ガス によって、温暖で安定な状態に保たれてきたと信じら れてきた.しかし、最近の地質学的研究によって、地 球表面全体がほとんど完全に凍りついてしまうような イベントが、原生代の初期(約23~22億年前)と後期 (約7~6.5億年前)に起きたのではないかと考えられる ようになった[52-55].これは、"全球凍結(スノーボー ルアース)"と呼ばれる地球史上の大イベントであり、 地球型惑星のハビタビリティを考える上でも非常に示 唆的な現象である.

地球史においては、大陸上に大陸氷床(以下,氷床) が存在する寒冷な時代である氷河時代が、顕生代や原 生代に何度か生じたことが知られている.氷河時代で あることを示す地質学的証拠としては、氷河による大 陸の浸食によって氷河末端に形成される、巨礫から粘 土までの様々な大きさの砕屑物が入り混じった堆積物 (ダイアミクタイト)や、礫が氷山によって沖合まで運 ばれて堆積したドロップストーン、氷河の流動によっ て基盤岩に残された削痕などが挙げられる.原生代後 期(約7~6.5億年前)には、このような氷河性堆積物が 汎世界的に分布していることが知られている.興味深 いことに、古地磁気の復元によって推定される当時の 緯度を調べると、低緯度域で形成された氷河性堆積物 が存在することが示唆される.

原生代後期の氷河時代には、さらに次のような不思 議な特徴がある.まず、氷河性堆積物に付随した縞状 鉄鉱床の形成である.縞状鉄鉱床は、大気中のO2濃 度の上昇によって、それまで海水中に溶存していた還 元的なFe²⁺が酸化されて形成したものと考えられて おり(第3節参照)、大気O2濃度が上昇した約18.5億年 前以降には基本的には形成されていない、ところが、 約7億年前のスターチアン氷河時代においては、縞状 鉄鉱床が約10億年ぶりに形成していることが明らか になっている[52].

さらに、氷河性堆積物の直上に、通常は熱帯域の海 洋で形成される炭酸塩岩が堆積している。これらの炭 酸塩岩は氷河性堆積物を覆うようにして存在している ことから"キャップカーボネート"と呼ばれる. その境 界はシャープな整合面となっていることから、寒冷環 境から熱帯環境へと非常に急激な環境変動が起こった ことが示唆される、それに加えて、このキャップカー ボネート中の無機炭素同位体比(δ¹³C値)が-5~-6 ‰という特別な値に漸近することも発見された[54]. この値は火山ガスの値に等しい.先に述べたように、 地球表層には火山ガスとしてCO2が供給されているが. 通常は¹²Cに富む有機炭素の生産とその埋没の結果, 同時期の海水は¹³Cに富むことになる、したがって、 海水から沈殿する無機炭素は、火山ガスよりも¹³Cに 富むことになるため、 δ^{13} C値は高く(~ 0 ‰)なってい るのが普通である、したがって、無機炭素の同位体比 が火山ガスに等しいことは、当時、光合成活動がほと んど完全に停止していた可能性を示唆する[54].

氷河性堆積物が低緯度で形成されたという問題に関して、Williams [56, 57]は、当時の地球の自転軸傾斜角が非常に大きく(>54度)、極域よりも赤道域で受け取る日射量のほうが小さかったことが原因であるとする仮説を提唱した、しかし、この仮説では上述のような地質学的な特異性を説明することはできない。

このような一連の地質学的特異性を一気に説明する のが、当時の地球全体が氷に覆われていたとする"ス ノーボールアース仮説"である[52]. スノーボールア ース仮説の提唱以前においては、いったん地球が全球 凍結状態に陥ってしまったら、氷の持つ高いアルベド によって太陽放射の大部分が反射されてしまうため、 全球平均気温は – 40 ℃という酷寒の世界となって、 地球は二度と温暖な気候へ戻ることができないと考え られていた.しかし、Kirschvink [52]は、水循環が停 止した全球凍結下においては大気中のCO₂の除去がほ とんど起こらなくなるため、地球は全球凍結状態から



図5:地球が取り得る気候状態(大気中のCO2レベルと氷床末端 緯度).実線は数学的な安定解,破線は不安定解.現在の 太陽光度を仮定し、与えた氷床末端緯度を実現するCO2レ ベルを南北一次元エネルギー収支モデルを用いて計算した もの、同じCO2レベルでも惑星アルベドの違いに応じて複 数の解が存在する条件があることに注意、全球凍結状態に 陥っても大気CO2の蓄積に伴って無凍結状態へ気候ジャン プが起こる(図は[59,60]に基づく).

回復できると考えた.すなわち,全球凍結の間も火山 活動を通じてCO₂は常に大気に供給されるが,大陸の 化学風化や生物による光合成活動による除去が起こら ないため,CO₂が大気中に蓄積する.これは,図5の 全球凍結解(氷線の末端の緯度が0)上で右方向に動く ことに相当する.やがて,大量に蓄積したCO₂の温室 効果によって,全球凍結状態から抜けだす.このとき, アイスアルベド・フィードバックが機能するため,一 気に超温室状態(全球平均気温~60 ℃)へと気候ジャ ンプが起こる.このようなプロセスを経て,地球は温 暖な状態に戻りうるというのである[58, 59].

スノーボールアース仮説により,上述の地質学的な 特異性はすべて整合的に説明できる.たとえば, 縞状 鉄鉱床の成因に関して,Kirschvink [52]は以下のよう な説明を提案した.全球凍結時は,海洋の表面が氷で 覆われるために,海洋は大気とのガス交換が遮断され て貧酸素環境となり,海底熱水系から供給される水溶 性の Fe^{2+} が蓄積する(全球凍結すると,海洋表層は厚 さ1000 mほどの厚い氷で覆われてしまうが,海底か らの地殻熱流量のために,氷はこれ以上厚くなること はなく,海洋深層領域の H_2O は凍らない).やがて海 洋を覆っていた氷が溶けると,海水中の Fe^{2+} は大気 中の O_2 と結びついて酸化され,酸化鉄として沈殿す る(図6).キャップカーボネートの成因も同じように 解釈できる.全球凍結中に大気中に蓄積した大量の CO₂は,融解後の超温暖状態において大陸の風化反応 を促進する結果,大量の陽イオンとともにHCO₃イオ ンとして海洋に供給される.これらのイオンが海水中 で反応し,大量の炭酸塩の沈殿が起こる[54](図6). さらに,全球凍結状態では,海洋表層水はすべて凍結 するため,光合成生物は大きなダメージを被ったであ ろうことから,キャップカーボネート中の炭素同位体 比に光合成の影響がみられなくなることも自然である [54].

以上のように原生代後期の氷河時代に関する一連の 特異な地質記録が整合的に説明できることから,スノ ーボールアース仮説は広く受け入れられるようになっ た.また,原生代後期(約7~6.5億年前)だけでなく, 原生代前期(約22億年前)においても低緯度氷床が存 在していた地質的証拠が発見され,より古い時代にお いても地球が全球凍結状態に陥っていたらしいことが 明らかになってきた[53,55].

全球凍結期の地球表層環境とそこからの脱出メカニ ズムについては上述のようなシナリオが描かれている が、全球凍結の発生メカニズムについては、さまざま な可能性が示唆されてはいるものの,未だ決定的な説 はない[例えば60], Hoffmanら[54,55]は、約6.5億年 前の全球凍結イベントであるマリノアン氷河時代前後 の炭酸塩岩の炭素同位体比を分析し、興味深い挙動を 発見した. それは、炭素同位体比(δ^{13} C値)が、全球 凍結に陥る直前に非常に高い値(約+10 ‰)から低い 値(約-6‰)へ急激に低下するということである(図) 7). 全球凍結前の非常に高い炭素同位体比は、活発な 光合成活動の結果として有機炭素の埋没率が増加した ことを示唆する.一方、炭素同位体比の低下の解釈は 難しい。Hoffmanら[54]は、全球凍結直前に寒冷化の ために生物活動が衰退した可能性について言及してい る.しかし、生物活動が停止すると光合成による有機 物への炭素固定が働かなくなり、結果としてCO₂が大 気中に蓄積する. その結果, CO2の温室効果が増加し て. 全球凍結には陥りにくくなるという問題点がある.

Schragら[61]は、この炭素同位体比の低下の原因を、 メタンハイドレートの分解と関連付けている.メタン ハイドレートに含まれるCH4は、主としてメタン生成 菌によって生成される過程で非常に低い炭素同位体比 (~-70‰)を持つ.このメタンハイドレートが分解



図6: 全球凍結による縞状鉄鉱床とキャップカーボネートの形成シナリオ.(左)全球凍結中は氷によって大気と海洋のガス 交換がなくなり、大気にはCO₂が、海洋にはFe²⁺が蓄積する.(右)全球凍結から脱出すると、風化や湧昇によって供給 された陽イオンとCO₂やO₂が反応することで、炭酸塩や酸化鉄の沈殿が大量に生じる.

して大気に供給されたことにより,このように低い炭 素同位体比が実現されたのではないかというのである. CH4は大気上層における光化学反応によって速やかに (現在では数年で)二酸化炭素に変化する.しかし, CH4の放出が続けば大気中のCH4濃度は増加し,その 温室効果によって気温が上昇する.この温度上昇を抑 制するために,ウォーカー・フィードバックがはたら いて,大気中のCO2濃度は低下する.そのような状況 で,メタンハイドレートが枯渇してCH4の温室効果が 急速に消失すれば,地球は全球凍結に陥る可能性があ る[61].

ただし、ウォーカー・フィードバックがはたらいて CO2濃度が低下するためには数十万年以上の時間を要 する.すなわち、このシナリオが成立するためには、 CH4の供給期間が数十万年以上継続している必要があ る.CH4の大気中での寿命を考えると、メタンハイド レートの分解はこのような長期間にわたって連続的か つ持続的に生じなければならないが、それはきわめて 難しいように思われる.

原生代後期のマリノアン氷河時代における全球凍結 について、炭素同位体比の挙動を整合的に説明できる シナリオは、現在のところメタンハイドレート仮説し か存在しないが、この仮説にも問題があるといえる. また、これ以外の全球凍結の原因についても、いろい ろな仮説が提唱されているものの、まだよくわかって いない、全球凍結発生の本当の原因はいまも謎である.

4.2 大気組成と生命進化への影響

全球凍結は、地球環境にどのような影響をもたらし たのであろうか.前節で述べたように、全球凍結と大 気中のO2濃度の上昇がほぼ同時期であることは非常 に興味深い(図4).両者の因果関係を結びつける地質 学的証拠が、南アフリカ共和国トランスバール累層群 にみられる.トランスバール累層群は原生代前期に形 成された堆積岩であり、全球凍結を示す氷河性堆積物 の直上に、地球史上初のマンガン鉱床であるカラハリ・ マンガン鉱床が堆積している[53].マンガン鉱床が形 成されるためには、高いO2分圧下においてMn²⁺がO2 によって酸化される必要がある.したがって、このこ とは全球凍結直後に光合成生物(シアノバクテリア)の 大繁殖が起きて、大気中のO2濃度が増加した可能性 を示唆する[53, 62].

Sekineら[63, 64]は、このような氷河期直後のマン ガン濃集に加えて、有機炭素の炭素同位体比の顕著な 低下が北米のヒューロニアン累層群(カナダ・オンタ リオ州)とマーケットレンジ累層群(アメリカ合衆国・ ミシガン州)の同時代の氷河性堆積物直上に記録され ていることを発見した、有機炭素同位体比の低下は、 全球凍結からの脱出直後の非常に温暖な環境で、全球 凍結中に形成されたメタンハイドレートが大量に分解 したことを示唆する、大気中に蓄積した CO₂に加えて、 CH₄の大規模供給が起きると、両者の温室効果によっ て超温暖環境が生じ、これによって大陸の風化が促進 され、大量の栄養塩(リン)が海洋に供給されると考え られる.栄養塩の過剰供給によって、シアノバクテリ アの大繁殖が起こり、その爆発的な光合成によって大 気O₂濃度が上昇し、全球的なマンガンの濃集を引き 起こした可能性が示唆される[64].

全球凍結は、大気組成だけでなく生命進化にも大き な影響を与えたことは間違いない.原生代後期の全球 凍結時には、光合成藻類を含む真核生物がすでに出現 していたが、これらが全球凍結を生き延びることは困 難だと考えられている[65].たとえば、前述のように、 全球凍結すると海洋表層は厚さ1000 mほどの厚い氷 で覆われてしまう.このような条件下では、太陽光が 届く範囲のH₂Oはすべて凍結してしまうため、光合 成生物は活動できない.

これは大変深刻な問題であるが、それを回避するた めのいくつかの可能性が考えられている.たとえば、 赤道域の海洋は凍結していなかったのではないかとい うものがある.実際、そのような準安定状態の存在が、 気候モデルから明らかにされている[66].しかし、こ の仮説は生命が生き延びるのには都合が良いが、海洋 と大気のガス交換が常に行われるため、縞状鉄鉱床や キャップカーボネートの形成は説明できない、別の可



図7:マリノアン氷河時代前後の無機炭素同位体比変動(ナミビア北西部の複数の露頭柱状図をつなげたもの).炭素同位体比は、全球凍結前に正異常を示した後、全球凍結に陥る 直前に急激に低下し、全球凍結終了後にはさらに火山ガス 組成へと漸近する(図は[54]に基づく).

能性は、赤道域の海洋も氷で覆われてはいるが、氷の 厚さが非常に薄かった(<数十メートル)というもので ある[67]. これならば、大気と海洋のガス交換は行わ れないが、太陽光は氷の下に届き藻類が光合成活動を 行うことが可能かもしれない. ただし、海氷(海氷河) の流動によって薄い氷は安定に存在できないという指 摘がある. あるいは、火山地域においては地熱によっ て氷が溶けて液体のH₂Oが存在していたとのではな いかいう考えもある[54]. そのような場所で光合成生 物が細々と生き延びていた可能性は十分ある.

一方,全球凍結は生命の大絶滅をもたらした反面. 飛躍的な進化を促したということを示唆する証拠もあ る.たとえば、原生代前期の全球凍結後まもなく真核 生物が出現しており、原生代後期の全球凍結直後には 多細胞動物が出現しているようにみえる.大気中の O2濃度が増加すれば、それまでの嫌気性生物は生存 することができなくなり、好気性生物が支配的になっ たはずである.好気性生物は、それまでの発酵に比べ、 酸素を使った好気呼吸でエネルギーを効率的に獲得す ることができるようになった.これがシアノバクテリ アなどとともに細胞内共生をして真核生物の出現につ ながったということが、リボソームRNAの塩基配列 から明らかになっていることはよく知られている(例 えば[68]).また、多細胞動物の出現にはコラーゲン の合成のためにより高いO2環境が必要とされる.

Goldblattらによれば、大気海洋システムの酸素濃 度には多重安定状態が存在する[48]. これは大気中の CH4酸化率が、異なるO2濃度で同じ値を取ることに 由来するものである.ここで、仮にO2濃度が安定状 態をとりうる領域を超えて増加したとすると、O3層 が形成されOHラジカルの生成率が減少し、結果的に CH4の酸化を妨げる. 逆もまた同様である. これは正 のフィードバックとして機能するため、多重安定状態 間の遷移が不可逆的に起きると考えられる、全球凍結 がO2大気形成の起爆剤的な働きをした可能性につい ては前述の通りであるが[64, 69]、これは、上記のよ うに、それまでの平衡状態を大きく壊すO2供給率の 増大イベントが誘発されてO2濃度の多重安定状態間 の遷移が引き起こされた結果であるのかもしれない. また、全球凍結後に真核生物や多細胞生物が出現した ことを考えると(図4)、全球凍結イベントとは、単な る大規模気候変動ではなく、大気や生命の進化に対し

て本質的な役割を果たした,地球史を画する現象だっ たという可能性も考えられる(図4).

謝 辞

本稿の作成にあたって,査読者の倉本圭先生には有 益なコメントを数多くいただきました.深く感謝申し 上げます.

参考文献

- [1] Kasting, J. F., 1988, Icarus 74, 472.
- [2] Abe, Y. and Matsui, T., 1988, J. Atmos. Sci. 45, 3081.
- [3] Kasting, J. F. et al., 1993, Icarus 101, 108.
- [4] Mischna, M. A. et al., 2000, Icarus 145, 546.
- [5] 阿部豊, 2009, 遊星人 18, 194.
- [6] Tajika, E., 2008, ApJ 680, L53.
- [7] Walker, J. C. G. et al., 1981, J. Geophys. Res. 86, 9776.
- [8] Tajika, E. and Matsui, T., 1992, Earth Planet. Sci. Lett. 113, 251.
- [9] Tajika, E. and Matsui, T., 1990, in Origin of the Earth, 347.
- [10] Hashimoto, G. L. et al., 2007, J. Geophys. Res. 112, E05010.
- [11] Kasting, J. F., 1990, Origins of Life 20, 199.
- [12] Tian, F. et al., 2005, Science 308, 1014.
- [13] Schlesinger, G. and Miller, S. L., 1983, J. Molec. Evol. 19, 376.
- [14] McLennan, S. M. and Taylor, S. R., 1982, J. Geol. 90, 347.
- [15] Rino, S. et al., 2004, Phys. Earth Planet. Inter. 146, 369.
- [16] Walker, J. C. G., 1985, Origins of Life 16, 117.
- [17] Robert, F. and Chaussidon, M., 2006, Nature 443, 969.
- [18] Gaucher, E. A. et al., 2008, Nature 451, 704.
- [19] Blake, R. E. et al., 2010, Nature 464, 1029.
- [20] Kaufman, A. J. and Xiao, S., 2003, Nature 425, 279.
- [21] Kasting, J. F., 1993, Science 259, 920.
- [22] Rye, R. et al., 1995, Nature 378, 603.
- [23] Rosing, M. T. et al., 2010, Nature 464, 744.
- [24] Kasting, J. F., 2001, Science 293, 819.
- [25] Pavlov, A. A. et al., 2003, Geology 31, 87.

- [26] Kharecha, P. et al., 2005, Geobiology 3, 53.
- [27] Haqq-misra, J. D. et al., 2008, Astrobiology 8, 1127.
- [28] McKay, C. P. et al., 1991, Science 253, 1118.
- [29] Wolf, E. T. and Toon, O. B., 2010, Science 328, 1266.
- [30] Sagan, C. and Chyba, C., 1997, Science 276, 1217.
- [31] Berner, R. A. et al., 1989, Am. J. Sci. 389, 333.
- [32] Des Marais, D. J. et al., 2002, Astrobiology 2, 153.
- [33] Holland, H. D., 1984, The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans (Princeton: Princeton University Press).
- [34] Rye, R. and Holland, H. D., 1998, Am. J. Sci. 298, 621.
- [35] Canfield, D. E., 2005, Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 33, 1.
- [36] Anbar, D. et al., 2007, Science 317, 1903.
- [37] Kendall, B. et al., 2010, Nat. Geosci. 3, 647.
- [38] Summons, R. E. et al., 1999, Nature 400, 554.
- [39] Brasier, M. D. et al., 2002, Nature 416, 76.
- [40] Brocks, J. J. et al., 1999, Science 285, 1033.
- [41] Rasmussen, B. et al., 2008, Nature 455, 1101.
- [42] Dutkiewicz, A. et al., 2006, Geology 34, 437.
- [43] Lepot, K. et al., 2008, Nat. Geosci. 1, 118.
- [44] Han, T. and Runnegar, B., 1992, Science 257, 232.
- [45] Farquhar, J. et al., 2000, Science 289, 756.
- [46] Ono, S. et al., 2006, Geochim. Cosmochim. Acta 70, 2238.
- [47] Pavlov, A. A. and Kasting, J. F., 2002, Astrobiology 2, 27.
- [48] Goldblatt, C. et al., 2006, Nature 443, 683.
- [49] Kasting, J. F., and Holm, N. G., 1992, Earth Planet. Sci. Lett. 109, 507.
- [50] Kump, L. R. and Barley, M. E., 2007, Nature 448, 1033.
- [51] Karhu, J. A. and Holland, H. D., 1996, Geology 24, 867.
- [52] Kirschvink, J. L., 1992, in The Proterozoic Biosphere, 57.
- [53] Kirschvink, J. L. et al., 2000, PNAS 97, 1400.
- [54] Hoffman, P. F. et al., 1998, Science 281, 1342.
- [55] Hoffman, P. F. and Schrag, D. P., 2002, Terra Nova 14, 129.
- [56] Williams, G. E., 1975, Geol. Mag. 112, 441.
- [57] Williams, G. E., 1993, Earth Sci. Rev. 34, 1.

- [58] Caldeira, K. and Kasting, J. F., 1992, Nature 359, 226.
- [59] Ikeda, T. and Tajika, E., 1999. Geophys. Res. Lett. 26, 349.
- [60] Tajika, E., 2003, Earth Planet. Sci. Lett. 14, 443.
- [61] Schrag, D. P. et al., 2002, Geochem. Geophys. Geosyst. 3, 1036.
- [62] Kopp, R. E. et al., 2005, PNAS 192, 11131.
- [63] Sekine, Y. et al., 2010, Geoche. Geophys. Geosyst. 11, Q08019.
- [64] Sekine, Y. et al., 2011, Earth Planet. Sci. Lett. 307, 201.
- [65] Runnegar, B., 1991, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 97, 97.
- [66] Hyde, W. T. et al., 2000, Nature 405, 425.
- [67] McKay, C. P., 2000, Geophys. Res. Lett. 27, 2153.
- [68] Reece, J. B. et al., 2010, Campbell Biology with Mastering Biology 9th Edition (San Francisco: Benjamin Cummings).
- [69] Sekine, Y. et al., 2011, Nat. Commun. 2, 502.