始生代の地球表層環境 二酸化炭素分圧，酸素分圧，メタン分圧

Earth's surface environment of Archean
Carbon dioxide, oxygen and methane partial pressures

鹿園 直建 (Naotatsu SHIKAZONO)*

Recently, a large number of geochemical and geological data on Archean have been obtained and the atmospheric gaseous oxygen (O_2), carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4) concentrations were estimated based on these data.

P_{O_2} (oxygen partial pressure) of Archean (3.8-2.5 billion age) atmosphere was estimated to be very low (10^{-5} PAL) from Paleosol compositions (FeO, trace elements, nitrogen isotope), sulfur isotopic composition of sedimentary rocks and presence of major banded iron formation and uranium deposits.

P_{CO_2} (carbon dioxide partial pressure) was estimated to be $10^{-2.5} \cdot 10$ atm and $10^{-2.5} \cdot 10^{-3.5}$ atm from dynamic equilibrium and chemical equilibrium model, respectively.

Recently, it was cited that sulfur isotopic composition of the sedimentary rocks cannot be explained by mass dependent isotopic fractionation but can be by mass independent fractionation.

Holland, Kasting, Pavlov and others inferred from these evidence that the Archean atmosphere was characterized by low O_2 , high CO_2 and high CH_4 concentrations. Their theory is widely accepted. In contrast Ohmoto and others insist oxygen-rich Archean atmosphere. For example, Ohmoto *et al.* (2006) and Watanabe and Ohmoto (2007) inferred that mass independent sulfur isotopic fractionation links to thermal and biological evolution of earth (thermal and chemical reduction of sulfate in sedimentary and diagenetic processes). Ohmoto and his associates postulate an essentially constant atmospheric P_{O_2} level since ~ 4 Ga.

We need to study the deviation from chemical equilibrium between waters and rocks, mechanism of water-rock interaction, mass independent sulfur isotopic fractionation, mechanism of methane generation and flux to precisely estimate Archean P_{O_2} , P_{CO_2} and P_{CH_4} .

Keywords: Archean, Atmosphere, Carbon dioxide, Oxygen, Methane, Water-rock interaction

I. はじめに

地球初期表層環境が還元的であったのか，酸化的であったのか，という問題は，地球大気，海洋の起源・進化の問題とともに，生命の起源・進化の問題とも密接に関連し，地球惑星科学にとって現在最も重要な問題といわれている。近年，始生代（約38億年前～25億年前）における地球環境に関する様々な地球化学，地質学的データが出され，この問題についての議論が白熱している。

ここでは，まず地球生成から現在に至る大気の酸素分圧推定に関するこれまでの研究を概観する。その上で，

始生代の酸化・還元条件（酸素分圧）に関する議論についてのレビューを行う。そして，主としてこの時代（約38億年前～25億年前）における海洋・大気系の二酸化炭素分圧の推定に関するこれまでの研究をまとめ，最近のメタンに関する研究例をあげる。この時代の酸素分圧が現在よりもかなり低く，メタンの存在する還元的環境であったことを示す論文を中心にまとめるが，相対立する考え（高二酸化炭素分圧対低二酸化炭素分圧，高酸素分圧対低酸素分圧の考え）についても紹介し，酸素分圧，二酸化炭素分圧，メタン分圧推定上の問題点を指摘する。これらの気体の分圧の推定には，様々な方法があるが，こ

Fig. 1. The probable evolution of atmospheric oxygen over time (Rollinson, 2007; Catling and Claire, 2005). The solid curve is inferred from sulfur isotope MIF, the dotted curve is taken mostly from Canfield (2005), and GOE is the great oxidation event of Holland (2002).

のような古い時代の気体は現在残っていないので、直接的に分析するのは不可能であり、間接的方法によって推定する。岩石 - 水 - 大気間では、相互作用がなされており、岩石 (特に堆積岩) に当時の大気・水環境の情報が残されている。大気 - 水間の反応速度は速いので、多くの場合、化学平衡に達していると思なすことができる。しかしながら、水 - 岩石間の反応速度は、水 - 大気間の反応速度より遅いため、水 - 岩石間で化学平衡、同位体平衡に達しているのか、達していないのか、という問題が生じる。すなわち、平衡モデル、非平衡モデルによって推定される分圧が異なってくる。本レビューでは、特に水 - 岩石反応をもとにした推定、および水 - 岩石 - 大気間のグローバル循環 (マスバランス) をもとにした推定に関する研究を中心にまとめてみたい。

II. 酸素分圧推定に関する研究

本論説では、始生代の地球表層環境の酸化 - 還元条件を中心に議論を行うが、まず始めに、これまでの地球生成から現在に至るまでの地球表層環境の酸化 - 還元状態 (または、酸素分圧) の変遷に関する研究を簡単にまとめる。

この問題について今まで多くの考えが出されたが、その多くは否定されていった。しかしながら、最近、始生代・前期原生代の堆積物や古土壌の研究及び、理論的モデル計算が進み、問題点がはっきりしてきた。

まず始めに、Oparin (1938), Urey (1952) 等によって、生命発生時 (40 ~ 35 億年前頃) は、非常に還元的な大気 (メタン、アンモニアに富む気体) が存在していたと考えられた。それは、主として地球が低温で形成されたと考えられたからである。しかし、メタン、アンモニアは、水蒸気存在下で太陽光紫外線に不安定であるといわれ、この考えは受け入れられなくなった。このほかの理由として約 38 億年前のグリーンランド・イスア地方の堆積岩起源の变成岩中に多くの炭酸塩鉱物がみられ、これは海水中の酸化炭素種から出来、大気中にすでに二酸化炭素があったと考えられたからである。

Holland (1962) は、地球生成時以降の大気の酸化 - 還元条件について議論をしている。地球生成初期 (45 億年 ~ 40 億年以前) には地球が溶け、金属鉄が存在していたと考え、 $\text{FeSiO}_4 = \text{Fe} + \text{FeSiO}_3 + 1/2\text{O}_2$ の化学平衡より、酸素分圧 $= 10^{-12.5}$ 気圧 (1200 °C) であり、二酸化炭素とメタンの化学平衡から、大気中ではメタンの方が二酸化炭素よりも多いと求められた。第 2 ステージ (40 億年 ~ 20 億年前) で金属鉄がコアに集まると、オリビン、輝石、磁鉄鉱により酸素分圧が決まる。この平衡より二酸化炭素 - メタンの大気組成と判定された。炭素は風化により除かれ炭酸塩として沈殿した。また、遊離酸素は存在していないと考えられた。第 3 ステージ (20 億年前以降) では、光合成による酸素放出量が火山ガスを酸化するのに必要な速度を超え、酸素量の多い大気となったと考えられた。

Berkner and Marshall (1965) は、大気の化学的過程及び生物学的過程を考察し、大気生成時より現在までの酸素分圧の変化を求めた。基本的には Holland (1962) の推定と変わらない。Holland (1962), Berkner and Marshall (1965) らは、Oparin (1938), Urey (1952) ほど還元的ではなく、もう少し酸化的大気と考えたことになる。

その後、Cloud (1972) は、古生物学的データ及び縞状鉄鉱層、ウラン鉱床の生成年代をもとに、46~20 億年前までは大気中に遊離酸素がない状態であったが、20 億年前より急激に大気中の酸素濃度が増したと考えた。この Cloud の考えは、はっきりした地質学的データにもとづいていたため、多くの人に受け入れられた。

その後は、Owen *et al.* (1979), Kasting (1987) により“暗い太陽のパラドックス”を解決するために高い二酸化炭素分圧が考えられ (例えば、45~35 億年前で $10 \cdot 10^{-1}$ 気圧)、メタンではなく二酸化炭素の多い比較的酸化的大気であったと考えられるようになった。しかし、もしも二酸化炭素濃度が高いと、このような酸化的大気と水から生命が果たして生まれるのかが問題となった。しかし、これについては有機物が直接宇宙空間から運ばれたといわれ (Stribling and Miller, 1987)、可能であると考えられた。

その後、始生代の堆積岩の同位体分析や化学分析が多く行われるようになり、これらのデータが現在のものと変わらないといわれるようになり、始生代には既に遊離酸素があったといわれるようになってきた。例えば、Schidowski (1982) は、堆積岩中の有機物、炭酸塩の炭素同位体組成と炭素含有量を分析し、38 億年前から現在に至るまで同位体分別がほとんど変わらないこと、有機物:炭酸塩比が一定であることを示した。このことより 38 億年前より現在に至るまで同じ光合成反応を行う生態系があったとされた。Dimroth and Kimberly (1979) も堆積岩中の炭素、ウラン、鉄を分析し、始生代の堆積物は現在のもものと変わらないことを示している。

近年、堆積岩中の黄鉄鉱、硫酸塩の硫黄同位体の研究も進んだ。黄鉄鉱の硫黄同位体組成 ($\delta^{34}\text{S}$) は始生代ではほとんど 0‰ 位であったが、22 億年前位からばらつき出す (Hattori *et al.*, 1983)。このばらつきは、硫酸イオンの硫化水素への還元反応を促進する還元バクテリアの活動によると思われる。この還元の時に硫酸イオンからより軽い硫黄を濃集した硫化水素がとられる。従って、このことは 22 億年前以降、海水中に硫酸イオンがあったことを示す。硫酸イオンは、地殻中の硫化物と酸素ガスの反応により生成するので、この硫黄同位体データは 22 億年前以降の大気中に遊離酸素が存在していたことを示唆している。しかし、これ以前は還元的と考えられ硫酸イオンがなかったと考えられていた。ところが、始生代の研究が進み、硫酸塩 [重晶石 (BaSO_4), 石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)] 鉱床が比較的普遍的にあることがわかった。このことより、始生代の海水中に硫酸イオンが含まれていたといえる。また、35~25 億年前の黄鉄鉱粒子の硫黄同位体組成

を測ると、粒子内で大きく変動していることもわかった (Ohmoto *et al.*, 1993)。これらより、Ohmoto (1996) は、始生代の海水中に遊離酸素があるという考えを出した。しかし、24.5 億年以前の硫酸塩と硫化物の硫黄同位体組成はほとんど 0‰ であり、同位体分別が起こっていないと一般的には考えられている。一方、近年 Farquhar (2000), Pavlov and Kasting (2002), Bekker *et al.* (2002), Farquhar and Wing (2003), Mojzsis *et al.* (2003), Whitehouse *et al.* (2005) などは、始生代・前期原生代 (24.5 億年以前) 堆積物中の硫化物、硫酸塩の硫黄同位体組成 ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$) は、質量依存の同位体分別では説明出来ず、非質量依存の同位体分別 (MIF) によってはじめて説明出来ることを示した。彼らは、このことより 24.5 億年前より古い時代の大気中の酸素分圧を $<10^{-5}$ PAL (PAL: 現在の大気レベル) と推定した。しかしながら、これらについての考えの反論が Ohmoto *et al.* (2006), Watanabe and Ohmoto (2007) によりなされ、さらにこれらに対する反論が Farquhar *et al.* (2007) によりされており、今後の議論の行方が注目される。

また、Holland *et al.* (1986), Holland and Beukes (1990) は、古土壌の化学分析を行い、22 億年前より古い時代の古土壌は、二価鉄が溶脱されていることを見出し、このことより 22 億年前より古い時代は酸素分圧が低く、22 億年前頃に急激に増加 (Great Oxidation Event) したと考えた。また、Kasting (1987) は、理論的モデル計算を行い、酸素分圧 = 10^{-13} 気圧とかなり低い酸素分圧と推定している。この様に、Holland *et al.* (1986), Holland and Beukes (1990) 及び Kasting (1987) は、定量的に酸素分圧を求めたが、彼らの推定はかなりの説得力があるといえる。さらに Holland (1994) は、縞状鉄鉱層 (BIF)、堆積性ウラン鉱床、古土壌データをまとめ、これらはすべて、22 億年前頃に急激に酸素分圧が上昇していることを示しているとした。このほかに、古土壌中の微量成分のデータ (Yang and Holland, 2003; Murakami *et al.*, 2001)、頁岩中の有機物の $\delta^{15}\text{N}$ データ (Jia and Kerrich, 2004)、炭酸塩鉱物中の希土類元素濃度 (特に Ce 異常) (小宮, 2007) も得られ、これらの結果は上記考えを支持している。Figure 1 には、これらの研究により求められた大気酸素濃度の時間的変遷を示した。

一方、Ohmoto (1996) は、酸化的大気説を主張している。その根拠としては、30~20 億年前の頁岩中の炭素含有量が、顕生代のものと変わらないこと、スペリオール型縞状鉄鉱層中の鉄が熱水起源であること、古土壌中の鉄などの挙動が熱水変質の影響を受けていること、22 億年前のウラン鉱床の閃ウラン鉱、黄鉄鉱が碎屑性ではなく、熱水鉱床起源であることなどをあげている。ここでは、この対立点の詳細については立ち入らないが、これについては酸化的大気説に立った立場からの Ohmoto (1996) の議論が参考になる。Nedachi *et al.* (2002, 2004a, 2004b) は Mt. Roe について詳しい研究を行い、Mt. Roe は古土壌で

はなく、玄武岩噴出直後の熱水変質作用による鉄の溶脱を受けた玄武岩であるとした。Nedachi *et al.* (2004) は、カナダの始生代 (2.45 Ga) の花崗岩古土壌の分析的・鉱物的研究を行い、古土壌生成時に鉄の溶脱があまり起こらず、また鉄酸化物パッチ (数 10 mm) の存在を示した。したがって、酸素分圧の急激な上昇は 2.45 Ga 以前と古くなる可能性がある。一方、Utsunomiya *et al.* (2003) は、カナダの始生代 (2.45 Ga) 塩基性火山岩の古土壌の Fe^{2+} , Fe^{3+} 含有量を調べ、 Fe^{2+} の溶脱より当時は嫌気的大気環境であったと推定した。Nedachi *et al.* (2004), Utsunomiya *et al.* (2003) の解釈が共に正しいとすると、2.45 Ga に酸素分圧が急激に上昇した可能性がある。Kaufman *et al.* (2007) は、オーストラリア Mount McRoe 頁岩 (南アフリカ・Transvaal ベイズン堆積岩) の硫黄同位体 ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$) データより、25 億年前に初めて O_2 を含む硫黄サイクルが現れたと考えた。また、Anbar *et al.* (2007) は、オーストラリア Mount McRoe 頁岩にモリブデン、レニウムが濃集し、有機物含有量との正の相関より、Great Oxidation Event より 5 億年前の 25 億年前に大気中に少量の O_2 が存在していたと考えた。以上のように約 25 億年前に大気中の酸素濃度が増大した可能性があると考えた。これについて、Kump and Barrey (2007) は、この時代に陸上の火山活動が増加したためと考えた。それ以前は還元的な海洋性火山活動のみであり、これにより O_2 シンクが大きかったが、それ以降、酸化的な陸上の火山活動が活発になり、この O_2 シンクが少なくなったために、大気中の O_2 濃度が増加したというのである。この大気中の O_2 濃度は、シアノバクテリアにより O_2 発生量、海洋中の Fe^{2+} による消費、陸上風化によるリンなどの栄養塩の供給量と生物活動などにもよるので、大気中の O_2 濃度の変化の原因究明をすることは難しいが、Kump and Barley (2007) の考えは魅力的である。

この様に、現在 Holland *et al.* (1986), Holland and Beukes (1990), Kasting (1987) らの還元的大気説 [C-W-K-H (Cloud-Walker-Kasting-Holland) モデル] と、Ohmoto (1996) らの酸化的大気説 (遊離酸素説) [D-K-O (Dimroth-Kimberly-Ohmoto) モデル] が対立している (Ohmoto *et al.*, 2004)。

そこで、以下では、始生代の地球大気中の二酸化炭素分圧に関する研究を紹介し、酸素分圧との関連性について考える。そのために、まず、この時代の大気・海洋環境の二酸化炭素分圧の推定に関するこれまでの研究を紹介する。

III. 二酸化炭素分圧の推定に関する研究

太陽輝度は、太陽系が出来た 46 億年前には現在と比べて 25~30% 低く、その後太陽輝度が時間と共に大きくなっていったことが理論的に導かれる。従って、このことだけを考えれば、地球初期の地表温度は氷点下になっていたはずである。ところが、38 億年前の堆積岩起源の

変成岩がグリーンランドイスア地方から見つかっており、また、堆積岩中の微化石の発見より少なくとも 35 億年前には生命は誕生していたといえる。従って、38 億年前より液体状態の海水が地球上に存在していたことが明らかである。

以上の矛盾を“暗い太陽のパラドックス”という。このことに気づいた Sagan and Mullen (1972) は、アンモニアによる温室効果によりこの問題が解決出来ると考えた。ところが、その後の研究で、アンモニアとメタンは太陽光に不安定で、急速に分解するといわれている (Kasting *et al.*, 1983)。このほかに二酸化炭素が、温室効果ガスとして重要である。Owen *et al.* (1979) は、大気進化モデルと、放射循環二酸化炭素気候モデルを組み合わせ、地質学的データから推定される気温を保つ二酸化炭素濃度を計算で求めた。これより 38 億年前には液体の水が存在する温度になっていたことがいえる。

その後、この二酸化炭素分圧の推定が、主に (1) 動的平衡モデル、(2) 化学平衡モデルによりなされてきており、近年議論が活発になっている。そこで以下では、これらの研究についての紹介を行う。

1. 動的平衡モデル

Walker *et al.* (1981) は、珪酸塩の風化作用が起これば、カルシウムイオン、マグネシウムイオンが河川水によって海へ流入し、炭酸塩が出来、大気中の二酸化炭素濃度が下げられると考えた。Walker *et al.* (1981) は、ケイ酸塩 (長石) の溶解速度の二酸化炭素分圧依存式をもとにした動的平衡モデルをもとに、二酸化炭素分圧を求めた。その後は、この地球内部からの二酸化炭素の大気の流入と、岩石の風化にともなう炭酸塩鉱物の生成による流出のバランスによって、二酸化炭素分圧が支配されと考えられた。この風化フィードバックにもとづく計算では、大陸地殻が発達していない 30 億年前の二酸化炭素分圧は、 $10^{-1} \sim 10$ 気圧程度と考えられた。

Tajika and Matsui (1993) は、グローバル炭素サイクルモデルに基づいて、大気中の二酸化炭素分圧の変化を求め、特に海嶺からの二酸化炭素脱ガスと大陸の風化による大気からの二酸化炭素除去フラックスが大気中の二酸化炭素分圧を決める要因として重要であるとした。Tajika and Matsui (1992, 1993) では、35~25 億年前の二酸化炭素分圧として、およそ $10 \sim 10^{-1}$ 気圧と推定している。

Sleep and Zahle (2002) は、地球初期-現在にかけての大気中の二酸化炭素分圧をボックスモデルにより求めた。始生代に対して、海嶺、沈み込み帯からの熱水による二酸化炭素の脱ガスフラックス、玄武岩ガラス、衝突エジェクタ (冥王代) による除去フラックスをもとに、二酸化炭素分圧を現在のレベルに対して数倍~10 倍 (40 億年前頃の冥王代)、10 倍~100 倍 (35~25 億年前) と推定した。特に、冥王代においては、推定された二酸化炭素分圧では“暗い太陽のパラドックス”を説明出来ないとし、メタン、一酸化炭素レベルが二酸化炭素レベルと同じ位

か、それより高いことを示し、還元ガス(水素など)が衝突天体よりもたらされた金属鉄と地球表層の水と二酸化炭素との反応によりメタンがつけられたとした。

2. 化学平衡モデル

始生代の岩石中には炭酸塩鉱物が普遍的にみられる(グリーンランド, イスア地方, 南アフリカ, バーバートンマウンテンランド地方, カナダ楯状地の始生代の岩石など)(Holland, 1984)。また、海底下で生成した炭酸塩鉱物の報告もある(Grotzinger *et al.*, 1993)。Veizer *et al.* (1989)は、始生代の炭酸塩鉱物を詳しく調べ、アンケライト、ドロマイトの化学組成、同位体組成からその多くが熱水起源と考えた。オーストラリア, ピルバラ地方の始生代海洋地殻は、熱水変質作用を受けており、炭酸塩鉱物(カルサイト, アンケライト, ドロマイト)が多く認められる。このことは、この炭酸塩鉱物の生成が大気中の二酸化炭素のシンクとして働いていた可能性を示唆する(Nakamura and Kato, 2004)。

そこで筆者は、炭酸塩鉱物が海水と海洋との相互作用により海底及び海底下で生成されたとして、この炭酸塩鉱物及びこの相互作用で生成された粘土鉱物と、海水・大気が化学平衡にあった時の二酸化炭素分圧を推定した(鹿園, 1997)。

なお、このように大気中の二酸化炭素分圧が、珪酸塩鉱物や炭酸塩鉱物と化学平衡に近い状態にあることは、現在の海洋・大気に対してもいわれている。例えば、Holland (1978)は、カルサイト・ドロマイト・タルク(グローコナイト)・石英・二酸化炭素間の化学平衡を考え、この二酸化炭素分圧が現在の大気中の二酸化炭素分圧に近いことを示している。

粘土鉱物にも多種類あるが、モンモリロナイトは、一般的に最も普遍的である。始生代において海洋と海洋地殻が反応すると粘土鉱物が生成されるであろう。始生代の岩石の多くは、変成作用を受けているために、始生代の海底堆積物中の粘土鉱物を知ることは難しい。しかし、始生代の岩石の全岩組成のデータは多くあり、これより酸性下で出来やすいカオリナイトが多かったとはいえない。そこで、筆者は、炭酸塩鉱物(カルサイト)、粘土鉱物であるモンモリロナイトと海水・大気が平衡にあるとして計算を行った(鹿園, 1997)。モンモリロナイト、カルサイト、海水、大気間の反応は、以下で表される。

以上の反応式より、二酸化炭素分圧, pH を求めることができる。この場合, Cl^- 濃度, 温度を仮定し, 各溶存種

の活量係数が求められた。

上記平衡計算より, $\text{pH} = 7.7$, 二酸化炭素分圧 = $10^{-2.56} \cdot 10^{-3.56}$ 気圧と求めた(鹿園, 1997)。この pH は現在の海水の値(7.8-8.1)に近い。この二酸化炭素分圧は、従来の推定値(0.1-10 気圧)(Walker *et al.*, 1981; Sleep and Zahnle, 2001)よりかなり低く、現在の値($10^{-3.5}$ 気圧)に近い。

始生代大気中の二酸化炭素分圧が高い(10^{-1} -10 気圧)とすると、海水の pH は現在の値(8)よりかなり低くなると考えられる。しかしながら、このような酸性溶液と海洋地殻(玄武岩)が反応すると変質鉱物が生成し、溶液は中和されて行くであろう。そこで、海水・玄武岩間の反応速度が問題になる。Bischoff and Dickson (1975)は、高温(200-300 °C)で海水・玄武岩反応実験を行い、化学平衡になるのに約1年かかることを示した。この反応速度は、水/岩石比に依存するので、平衡になるまでの時間を求めるためには、当時の海水/岩石比を求める必要があるという問題がある。Bischoff and Dickson (1975)の実験は、高温の実験であり、この場合、水・岩石反応後の水溶液組成は鉱物の溶解・沈殿反応により決められる。しかしながら、低温においては、溶解・沈殿反応だけでなく、イオン交換、吸脱着反応が水溶液組成を決める反応として重要である。イオン交換・吸脱着反応速度は、溶解、沈殿反応に比べて圧倒的に速い(Lasaga, 1997)。例えば、平衡濃度の半分になる時間は、吸脱着反応で数秒-数10時間、溶解・沈殿反応で数日~ 10^6 年である(Lasaga, 1997)。したがって、このような反応により海水・堆積物(粘土鉱物)間で平衡になる時間は、溶解・沈殿反応より圧倒的に短いと考えられる。 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ の反応より明らかなように、二酸化炭素分圧は pH と関係しているので、二酸化炭素分圧もこのような反応により影響を受ける可能性がある。今後は、これらの反応速度を厳密に推定していかなければならない。

また、海水組成支配要因として、海水への流入フラックス(河川、熱水など)と流出フラックス(堆積作用など)のバランスにより、決められているという考え(動的平衡論)が出され、現在では、このような議論が Sillen (1961), Kramer (1965)などの化学平衡論よりも支配的に見える。厳密に言えば、自然界は化学平衡とはいえず、このような速度論、動的平衡論で考える必要があるが、化学平衡論と速度論、動的平衡論というのはどちらが正しいのかという、相対する概念ではない(Stumm and Morgan, 1996)。化学平衡論とは、速度論、動的平衡論の極端な場合であり、化学平衡モデルを海水組成の解釈に当てはめる場合には、化学平衡からどの位はずれているのかが問題となり、今後はこれらについての厳密な研究が必要がある。

以上の化学平衡論の議論では、海洋底下の変質鉱物、海洋、大気間の化学平衡をもとにしている。しかしながら、もしも海洋の成層構造が成立していると、大気と海

Fig. 2. Changing CO_2 levels in the earth's atmosphere over time expressed as partial pressure of CO_2 . The grey shaded area is the range of concentrations required to compensate for the faint young sun (Kasting, 1993). : Rye *et al.* (1995), : Shikazono (1997).

底下の変質鉱物間での化学平衡が成り立たないかもしれないという問題がある。しかしながら、大陸の風化鉱物であれば大気と接しているので、二酸化炭素分圧と関係し生成するであろう。例えば、Holland (1994) は、22 億年以前の古土壌では、酸素分圧が低いために風化作用により、土壌中の二価鉄が溶け出し、これが下層へ移動し、鉄珪酸塩鉱物（鉄緑泥石）として沈殿をすることを考えた。しかし、シデライト（ FeCO_3 ）がみられないことより、当時の大気中の二酸化炭素分圧 $< 10^{-2.4}$ 気圧と推定した。しかし、この位の低い二酸化炭素分圧では「暗い太陽のパラドックス」を説明できない。少なくとも二酸化炭素分圧 $= 10^{-2}$ 気圧でないとはいえない。そこで、温室効果ガスとして二酸化炭素以外にメタンが考えられた。Rye *et al.* (1995) は、もっと多くの地域の古土壌（27 億 5 千万年～22 億年前）中の鉱物を調べ、シデライトがみられず、鉄・マグネシウム緑泥石がみられることを確認した。このことより、彼らは溶液中のシリカ濃度、温度の効果も検討し、27.5 億万年前の二酸化炭素分圧を $10^{-1.4}$ 気圧より低いと推定した。これは、それまでの理論的な推定値、二酸化炭素分圧 $= 10^{-0.7}$ 気圧 (Kasting, 1987) より低い。また、Hesster *et al.* (2004) は、32 億年前の河川堆積物中に粘土鉱物よりもシデライトが多く含まれ、シデライトと粘土鉱物の平衡計算より、32 億年前の大気中の二酸化炭素分圧が現在よりも数倍高いと推定した。しかし、Murakami *et al.* (2004) は、古土壌ではシデライトは形成されず、Fe (II) 粘土鉱物が形成されるとしている。

以上の始生代大気中の二酸化炭素分圧の推定値をまとめると、動的平衡モデルでは、 10^{-10} 気圧 (Walker *et al.*, 1981; Tajika and Matsui, 1993), $10^{-1.5}$ - $10^{-2.5}$ 気圧 (Sleep and Zahnle, 2001), 化学平衡モデルでは、約 $10^{-2.5}$ - $10^{-3.5}$ 気圧 (鹿園, 1997; Hesster *et al.*, 2004) であり、明らかに異なっている (Fig. 2)。そこで、この相異の原因を明らかにする必要があるが、そのためには、化学平衡からのずれがどの位あり、そのずれをもたらす要因は何であるのか

明らかにする必要がある。特に、高二酸化炭素分圧下での溶解・沈殿反応速度、メカニズムに関する研究が不可欠であるが、この種の研究はほとんどなされていない。

IV. メタンの発生

熱水条件や低温条件で、珪酸塩鉱物の溶解が起こり、炭酸塩鉱物が沈殿し、大気中の二酸化炭素分圧が下がる。このような低い二酸化炭素分圧では二酸化炭素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が難しい。これを解決するためには、二酸化炭素以外の他の温室効果ガスを考えるのが最もよさそうである。二酸化炭素にかわる温室効果ガスとして最も考えやすいのは、メタンである。

以上述べてきたように、始生代の地球表層環境では二酸化炭素分圧が低く、メタン分圧がある程度高かったことが考えられるが、この考えで問題となるのはメタンがどのようにして発生したかである。このメタン発生の主なメカニズムとして、メタン生成菌による発生という説が現在強調され注目を受け、また広く受け入れられつつある。

例えば、Pavlov *et al.* (2000) は、生物発生後においては、無機的フラックスよりもメタン生成菌によるメタンフラックスの方が大きくなったと考えた。このメタン生成菌とは酸素のない所でメタンを発生して生きていくことの出来る特殊な細菌の総称であり、古細菌の一種である。このメタン細菌がいつから出現するようになったのかははっきりしていないが、おそらく始生代の始めには現れたのであろう。例えば、Ueno *et al.* (2006) はオーストラリア、ピルバラクラトンの熱水性シリカ脈（2-3.5 Ga）中の流体含有物中のメタンの炭素同位体分析を行い、メタン生成菌によるメタンの存在を明らかにした。従って、始生代の始めにはこのメタン生成菌によるメタンの発生が現在より大きかった可能性がある。現在、陸の下や海の下のかなり深い所まで微生物が多く存在していることが明らかにされ、注目を浴びている。この地下生物圏が地球初期においても存在していた可能性もあるので、このメタン生成菌によって地球大気中のメタン濃度が決められていた可能性もある。このほかに、大気中の光化学反応により生じた有機物よりメタンが生成することも考えられている (Catling *et al.*, 2001)。

Kasting and Brown (1998) は、マントルがかなり還元的な場合 (Li and Agee, 1996; Richter and Drake, 1997; Kadik, 1997)、海嶺の熱水により脱ガスするメタンの量が多かったと推定した。また、低温での鉄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りメタンが生成される。現在の海洋から噴出する熱水中においても、二酸化炭素と共にメタンが多く含まれている (0.03 - 6.8 nM) (Rona *et al.*, 1992)。しかしながら、メタン濃度は二酸化炭素濃度よりは低い。従って、メタン/二酸化炭素比の大きい熱水が始生代海洋に流入し、海洋、大気中のメタン/

二酸化炭素比が高くなる可能性もある。この現在の熱水中のメタンの起源については、玄武岩起源、堆積岩起源などが考えられ、はっきりしていない。硫化鉄 (FeS) と硫化水素が反応して、黄鉄鉱 (FeS₂) が生成し、この時に発生した水素が二酸化炭素と反応し、メタンが出来るという反応も考えられる。Berndt *et al.* (1996) は、二酸化炭素を含む溶液をオリビンと 300 °C で反応させ、メタンが大量に生成されることを示した。これはオリビンが蛇紋石と磁鉄鉱に変わる時に水素が発生し、磁鉄鉱が触媒となり、二酸化炭素が水素により還元されて出来るものである。

地球内部でのガスの状態を知る方法として、鉱物中に含まれている流体包有物の分析は有効である。例えば、オフィオライトの流体包有物中にメタンが多いことも明らかにされている (Hopkinson and Roberts, 1996)。蛇紋岩の生成時の流体が還元的なことは、流体包有物中にメタンが見い出されていること (例えば、カナダ、Abitibi-Bowman 鉱床では 0.4 モル% メタンを含む)、フィリピンの Acoje マッシーフでは、メタン - 水素ガスが出ていること、蛇紋岩中には還元的条件で生成するメタンがみられることよりも推定される。

このほかにもっと深いところでの変成作用でもメタンは発生するであろう。すなわち、変成作用で FeO (マフィック鉱物中の FeO 成分) が二酸化炭素と反応し、酸化され、Fe³⁺ を含む鉱物 (磁鉄鉱、ガーネットなど) が出来、水素が二酸化炭素と反応し、メタンが生成されることが考えられる。この反応は、 $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$, $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ と表される。

変成鉱物中の流体包有物中には二酸化炭素やメタンが多い。このメタンは上のような反応によって生成されたのかもしれない。また、高压変成作用でガーネットを含むエクロジャイトがあるが、この生成反応に水が関与すれば、メタンが発生する可能性はある。深いところで出来たダイヤモンド中の流体包有物中にもメタンが見つかることがあるが (Meltan and Giardini, 1981)、これもこのようなメカニズムで出来たのかもしれない。

このような無機反応によりメタンが発生する可能性はあるが、その発生のメカニズム、メタン発生後の地表までのプロセス、地表から大気への流入フラックスなどについての研究は、これまでにほとんどなされていないので、今後の詳しい研究が必要である。

V. ま と め

以上述べてきたように、近年、始生代について多くの地球化学的、地質学的データなどが得られ、それらをもとに、この時代の大気中のガス (酸素・二酸化炭素・メタン) 分圧の推定がなされた。本レビューで述べた主な点は、以下の通りである。

(1) 古土壌組成 (二価鉄、微量成分、チッ素同位体など)、堆積物の硫黄同位体組成、および主な縞状鉄鉱床と

ウラン鉱床が存在しないことより、始生代 (38 ~ 25 億年前) の大気の酸素分圧はかなり低かった (例えば、 10^{-5} PAL) という Holland, Kasting らの考えが一般的には広く受け入れられている。

(2) 二酸化炭素分圧については、動的平衡モデル、化学平衡モデルより推定されている。動的平衡モデルでは、二酸化炭素分圧 = $10^{-1} \cdot 10$ 気圧 (Walker *et al.*, 1981; Tajika and Matsui, 1993), $10^{-1.5} \cdot 10^{-2.5}$ 気圧 (Sleep and Zahnle, 2001), 化学平衡モデルでは、 $10^{-2.5} \cdot 10^{-3.5}$ 気圧 (鹿園, 1997; Hestler *et al.*, 2004) であり、明らかに異なっている。Sleep and Zahnle (2001) の動的平衡モデルおよび化学平衡モデルでの二酸化炭素分圧の推定が正しいとすると、二酸化炭素のみでは“暗い太陽のパラドックス”を説明できない。

(3) 最近、質量依存の同位体分別では、堆積物中の硫黄同位体組成が説明できないが、非質量依存の同位体分別によって説明できるようになり、メタン生成菌によりメタンが発生し、このメタンにより“暗い太陽のパラドックス”が説明できるという考え方が注目されている。

(4) 以上の (1), (2), (3) より、始生代は低酸素、低二酸化炭素、メタンに富む大気によって特徴づけられるという Holland, Kasting, Pavrov らの考えが、有力であると一般的にはいわれているが、Ohmoto らによって酸化的大気説も主張されており、今後の検討を必要とする問題点も多い。例えば、Ohmoto *et al.* (2006), Watanabe and Ohmoto (2007) により、非質量依存の硫黄同位体分別は、大気環境ではなく地球の熱と生物進化 (堆積続成過程における硫酸塩の熱化学的還元) とリンクしているという考えも出されている。しかしこの考えに対する反論が Farquhar *et al.* (2007) によりなされ、議論が白熱化している。今後、さらに多くのデータを出し、それらの詳しい検討が必要である。

(5) 始生代大気が還元的・低二酸化炭素、メタンに富む大気であったのか、酸化的・高二酸化炭素、メタンに乏しい大気であったのかを明らかにするためには、特に水 - 岩石反応における化学平衡からのずれを明らかにすることが重要である。そのためには、水 - 岩石反応メカニズムに関する詳しい研究が必要であり、非質量依存の硫黄同位体分別、メタン発生メカニズム、大気へのメタンフラックスなどに関する詳しい検討も重要であろう。

なお、近年地球初期 - 中期大気・海洋環境に関する研究の進展は著しく、本レビューで取り上げなかった重要な研究も多くなされている。足りない点は、最近の他の優れたレビュー (Ohmoto, 2004; Holland, 2004, 2006; Canfield, 2005; Catling and Claire, 2005; Sreenivas and Murakami, 2005; Kasting and Ono, 2006; Rollinson, 2007) を参照していただきたい。

謝 辞 本レビューをまとめるにあたり、Dick Holland 氏、Rob Rye 氏との討論が大変有意義でした。村上 隆

氏, 根建心具氏より貴重なコメントをいただき, また文献について御教示をしていただきました。以上の方々に感謝致します。

参考文献

- Anbar, A.D., Duan, Y., Lyons, T.W., Arnold, G.L., Kendall, B., Creaser, R.A., Kaufman, A.J., Gordun, G.W., Scott, C., Garvin, J. and Bwick, R. (2007): A Whiff of oxygen before the Great Oxidation Event?. *Science*, **317**, 1903-1906.
- Beerling, D.J. (2004): CO₂ as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today*, 4-10.
- Bekker, A., Holland, H.D., Rumble, P., Yang, W., Wong, P.L. and Coetzee, L.L. (2003): MIF of S, oolitic limestones, redox sensitive elements in shales, and the rise of atmospheric oxygen (abst.). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, A64.
- Berkner, L.A. and Marshall, L.C. (1965): On the origin and rise of oxygen concentration in the earth's atmosphere. *J. Atm. Sci.*, **22**, 225-261.
- Berndt, M.E., Seyfried, W.E.Jr. and Janeckey, D.R. (1989): Plagioclase and epidote buffering of cation ratio in mid-ocean ridge hydrothermal fluid: Experimental results in and near the supercritical region. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2283-2300.
- Bischoff, J.L. and Dickson, F.W. (1975): Seawater-basalt interaction at 200 °C and 500 bars: implications for origin of seafloor heavy-metal deposits and regulations of seawater chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **25**, 385-397.
- Canfield, D.E. (2005): The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **33**, 1-36.
- Catling, D.C. and Claire, M.W. (2005): How Earth's atmosphere evolved to an oxic state: a status report. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **216**, 425-432.
- Catling, D.C., Zahnle, K.J. and McKay, C.P. (2001): Biogenic methane, hydrogen escape, and the irreversible oxidation of early earth. *Science*, **293**, 839-843.
- Cloud, P. (1972): A working model of the primitive Earth. *Amer. J. Sci.*, **272**, 537-548.
- Dimroth, E. and Kimberley, M.M. (1976): Precambrian atmospheric oxygen: evidence in the sedimentary distributions of carbon, sulphur, uranium, and iron. *Can. J. Earth Sci.*, **13**, 1161-1185.
- Farquhar, J., Bao, H. and Thiemens, M. (2000): Atmospheric influence of earth's earliest sulfur cycle. *Science*, **289**, 756-758.
- Farquhar, J., Peters, M., Johnson, D.T., Strauss, H., Masterson, A., Wiechert, U. and Kaufman, A.J. (2007): Isotopic evidence for Mesoarchaean anoxia and changing atmospheric sulphur chemistry. *Nature*, **449**, 706-709.
- Farquhar, J. and Wing, B.A. (2003): Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **213**, 1-13.
- Grotzinger, J.P., Sumner, D.Y. and Beukes, N.J. (1993): Archean carbonate basin, Belingwe Greenstone Belt, Zimbabwe. Geological Society of America Abstracts with Programs, 25, No. 6, p.A64.
- Hattori, K., Campbell, F.A. and Krouse, H.R. (1983): Sulphur isotope abundances in Archean clastic rocks: Implications for the coeval atmosphere. *Nature*, **302**, 323-326.
- Hesseler, A.M., Lowe, D.R., Jones, R.L. and Bird, D.K. (2004): A lower limit for atmospheric carbon dioxide levels 3.2 billion years ago. *Nature*, **428**, 736-738.
- Holland, H.D. (1962): Model for the evolution of the Earth's atmosphere. In Petrologic Studies: A volume to Honor A.F. Buddington (Engel, A.E.J. et al., Eds.). *Geol. Soc. Amer. Boulder, Colo.*, 447-477.
- Holland, H.D. (1978): The Chemistry of the Atmosphere and Ocean. pp. 351, Wiley Interscience, New York.
- Holland, H.D. (1984): The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans. pp. 582, Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Holland, H.D. (1994): Early Proterozoic atmospheric change. In Early Life in Earth (Bengtson, S., Ed.). Nobel Symposium No. 84. New York, Columbia University Press, 237-244.
- Holland, H.D. (2004): The geologic history of seawater. In Treatise on Geochemistry, **6**, 583-625.
- Holland, H.D. (2006): The oxygenation of the atmosphere and oceans. Philosophical Transactions of the Royal Society Section B, doi:10.1098/rstb.2006.1838.
- Holland, H.D. and Beukes, N.J. (1990): A paleo-weathering profile from Griqualand West, South Africa: Evidence for a dramatic rise in atmospheric oxygen between 2.2 and 1.9 BYBP. *Amer. J. Sci.*, **209A**, 1-34.
- Holland, H.D., Lasar, B. and McCaffrey, M. (1986): Evolution of the atmosphere and oceans. *Nature*, **320**, 27-33.
- Hopkinson, L. and Rovers, S. (1996): Fluid evolution during tectonic exhumation of oceanic crust at a slow-spreading paleo-ridge axis: evidence from the Lizard Ophiolite U.S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **141**, 125-136.
- Jia, Y. and Kerrich, R. (2004): A reinterpretation of the crustal N-isotope record; evidence for a N-enriched Archean atmosphere? *Terra Nova*, **16**, 102-108.
- Kadik, A. (1997): Evolution of earth's redox state during upwelling of carbon-bearing mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **100**, 157-166.
- Kasting, J.F. (1987): Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. *Precamb. Res.*, **34**, 205-229.
- Kasting, J.F. (1993): Earth's early atmosphere. *Science*, **259**, 920-926.
- Kasting, J.F. and Brown, L.L. (1998): In The Molecular Origins of Life, Assembling the Pieces of the Puzzle (Brack, A. Ed.). New York, Cambridge Univ. Press, 35-56.
- Kasting, J.F., Zahnle, K.J. and Walker, J.C.G. (1983): Photochemistry of methane in the Earth's early atmosphere. *Precamb. Res.*, **20**, 121-148.
- 小宮 剛 (2007): 地球の海水組成と生命の進化 46 億年. 地学雑誌, **116**, 95-113.
- Kramer, J.R. (1965): History of sea water. Constant temperature-pressure equilibrium models compared to liquid inclusion analyses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 921-945.
- Kump, L.R. and Barley, M.Z. (2007): Increased Subaerial volcanism and the rise of atmospheric oxygen 2.5 billion years ago. *Nature*, **448**, 1033-1035.
- Lasaga, A. (1997): Kinetic Theory in the Earth Sciences. Princeton New Jersey, Princeton University Press.
- Li, J. and Agee, C.B. (1996): Geochemistry of mantle-core differentiation high pressure. *Nature*, **381**, 686-689.
- Meltan, C.E. and Giardini, A.A. (1981): The nature and significance of occluded fluids in three Indian diamonds. *Amer. Mineral.*, **66**, 746-750.
- Mojzsis, S.J., Coath, C.D., Greenwood, J.P., McKeegan, K.D. and Harrison, T.M. (2003): Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides

- determined by ion microprobe analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 1635-1658.
- Murakami, T., Ito, J., Utsunomiya, S., Kasama, T., Kozai, N. and Onuki, T. (2004): Anoxic dissolution processes of biotite: implications for Fe behavior during Archean weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **224**, 117-129.
- Murakami, T., Utsunomiya, S., Imazu, Y. and Prasad, N. (2001): Direct evidence of late Archaean to early Proterozoic anoxic atmosphere from a product of 2.5 Ga old weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 523-528.
- Nakamura, K. and Kato, Y. (2004): Carbonization of oceanic crust by the seafloor hydrothermal activity and its significance as a CO₂ sink in the Early Archaean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 4595-4618.
- Nedachi, M., Nozaki, J., Hoashi, M., Nedachi, Y. and Ohmoto, H. (2002): The loss of iron from the 2.7 Ga Mt. Roe paleosols (Pilbara Australia) by methane-rich hydrothermal fluids: *Proc. 33rd Lunar Planet. Sci.* 1971 PDF.
- Nedachi, M., Ohmoto, H., Hickman, A. and Barley, M. (2004a): Scientific objectives of the Archean Biosphere Drilling Project (ABDP). *Inter. J. Astrobiology*. Supplement1, 14.
- Nedachi, Y., Nedachi, M., Kakegawa, T., Imura, R. and Ohmoto, H. (2004b): An initial report of ABDP investigation: Fluid inclusion in alteration zones of the 2.8 Ga Mount Roe Basalt, Pilbara, Western Australia. *Inter. J. Astrobiology*. Supplement1, 15.
- Ohmoto, H. (1996): Evidence in pre-2.2 Ga paleosols for the early evolution of atmospheric oxygen and terrestrial biota. *Geology*, **24**, 1135-1138.
- Ohmoto, H. (2004): The archaean atmosphere, hydrosphere and biosphere. In *The Precambrian Earth Tempos and Evens* (Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R. and Cataneanu, O. Eds.). Elsevier, Amsterdam, 361-388.
- Ohmoto, H., Kakegawa, T. and Lowe, D.R. (1993): 3.4-billion-year old biogenic pyrites from Barberton, South Africa: sulfur isotope evidence. *Science*, **262**, 555-557.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., Ikemi, H., Poulson, S.R. and Taylor, B.E. (2006): Sulphur isotope evidence for an oxic Archaean atmosphere. *Nature*, **442**, 908-911.
- Oparin, A.I. (1938): *The Origin of Life*. New York, MacMillan; (republished in 1953), pp. 270, New York, Dover.
- Owen, T., Cess, R.P. and Ramanathan, V. (1979): Enhanced CO₂ greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on early Earth. *Nature*, **277**, 640-642.
- Pavlov, A.A. and Kasting, J.F. (2002): Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments: Strong evidence for anoxic Archean atmosphere. *Astrobiology*, **2**, 27-41.
- Pavlov, A.A., Kasting, J.F. and Brown, L.L. (2000): Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of early earth. *J. Geophys. Res.*, **105**, 11981-11990.
- Righter, K. and Drake, M.J. (1997): Metal-silicate equilibrium in a homogeneously accreting earth: new results for Re. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **146**, 541-553.
- Rollinson, H. (2007): *Early Earth Systems*. pp. 285, Blackwell.
- Rona, P.A., Bougault, H., Charlou, J.L., Appriou, P., Nelsen, T.A., Trefry, J.H., Eberhart, G.L., Barine, A. and Needham, H.D. (1992): Hydrothermal circulation, serpentinization and degassing at a rift valley fracture zone intersection; Mid-Atlantic Ridge near 15°N, 45°W. *Geology*, **25**, 139-142.
- Rye, R., Kuo, P.H. and Holland, H.D. (1995): Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature*, **378**, 603-605.
- Sagan, C. and Mulren, G. (1972): Earth and Mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures. *Science*, **177**, 52-56.
- Schidlowski, M. (1982): Content and isotopic composition of reduced carbon in sediments. In *Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere* (Holland, H.D. and Schidlowski, M., Eds.). 103-122.
- 鹿園直建 (1997): 炭酸塩 - 珪酸塩平衡から推定した初期地球大気の二酸化炭素分圧. *日本惑星科学会誌*, **6**, 186-195.
- Sillen, L.G. (1961): The physical chemistry of seawater. In *Oceanography* (Mary Sears, Ed.). AAAS, Washington, D.C., 549-581.
- Sleep, N.H. and Zahnle, K. (2001): Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *J. Geophys. Res.*, **106**, 1373-1399.
- Sreenivas, B. and Murakami, T. (2005): Emerging views on the Precambrian atmospheric oxygen evolution. *Journal of Mineral and Petrological Sciences*, **100**, 184-201.
- Stribling, R. and Miller, S.L. (1987): Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses; the HCN and amino acids concentrations in the primitive ocean. *Origins of Life*, **17**, 261-273.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996): *Aquatic Chemistry*. pp. 1022, John Wiley & Sons, Inc.
- Tajika, E. and Matsui, T. (1992): Evolution of terrestrial proto-CO₂ atmosphere coupled with thermal history of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **113**, 251-266.
- 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.
- Ueno, Y., Yamada, K., Yoshida, N., Maruyama, S. and Isozaki, Y. (2006): Evidence from fluid inclusions for microbial methanogenesis in the early Archaean era. *Nature*, **440**, 516-519.
- Utsunomiya, S., Murakami, T., Nakada, M. and Kasama, T. (2003): Iron oxidation state of a 2.45-Byr-old paleosol developed on mafic volcanics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 213-221.
- Urey, H.C. (1952): *The Planets; Their Origin and Development*, pp. 245, New Haven, Conn., Yale University Press.
- Veizer, J., Hoefs, J., Ridler, K.H., Jensen, L.S. and Lowe, D.R. (1989a): Geochemistry of Precambrian carbonates: I. Archean hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 845-857.
- 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.
- Watanabe, Y. and Ohmoto, H. (2007): Linking the MIF-S record of sedimentary rocks to biological evolution. Goldschmidt Conference Abstracts 2007, A1093.
- Whitehouse, M.J., Kamber, B.S., Fedo, C.M. and Lepland, A. (2005): The importance of combined Pb and S isotope data from early Archaean rocks, southwest Greenland for the interpretation of S-isotope signatures. *Chem. Geol.*, **222**, 112-131.
- Yang, W. and Holland, H.D. (2003): The Hekpoort Paleosol profile in strata 1 at Gaborone, Botswana: soil formation during the Great Oxidation Event. *Amer. J. Sci.*, **303**, 187-220.