

論文審査の結果の要旨

氏名 菅崎 良貴

本学位論文は水—岩石—大気反応の速度論・熱力学を利用した3種の風化モデルによる先カンブリア時代の大気の進化、特に二酸化炭素と酸素の濃度の変遷を論じている。本学位論文は(1) General introduction、(2) Estimates of atmospheric CO₂ in the Neoproterozoic-Paleoproterozoic from paleosols、(3) Rate law of Fe(II) oxidation under low O₂ conditions、(4) Estimates of atmospheric O₂ in the Paleoproterozoic from paleosols、(5) Effects of atmospheric composition on apparent activation energy of silicate weathering: Implications for evolution of atmospheric CO₂ in the Precambrian、(6) General conclusions の全6章で構成されている。

第1章では、大気(二酸化炭素、酸素、メタン)進化の先行研究と現状での理解を述べ、生物進化、海洋進化、気候変化を含む地球表層環境変遷の理解に対し、大気進化の定量的記述の重要性を指摘している。続いて、風化現象と大気二酸化炭素・酸素の関係、また現在までそれがどのように研究されてきたかを述べた上で、本研究の目的である水—岩石—大気反応から先カンブリア時代の大気進化を推定する手法を要約している。

第2章では、新しい手法を用い、古土壌(当時の風化帯の情報を残している岩石)の化学組成から先カンブリア時代の大気二酸化炭素の分圧(P_{CO_2})を推定している。新手法では、(i) 古土壌の化学組成から形成時の間隙水中の陽イオン濃度の計算し、(ii) 間隙水中の電荷バランスから P_{CO_2} 、pH、陽イオン濃度の関係についての数式を立て、(iii) 所与の pH、温度から P_{CO_2} を計算する。この手法をまず P_{CO_2} 値が既知の現代の風化帯に適用し、現在の P_{CO_2} 値を再現できたことで、手法の妥当性を確認した。各古土壌の pH を風化二次鉱物の熱力学データから、古土壌形成時の温度を化学組成を用いた温度—溶質関係の経験式から、それぞれ制限を加え、 P_{CO_2} 計算のパラメータ値とした。計算の結果、28 から 18 億年前の大気二酸化炭素の分圧は、いずれも二酸化炭素のみで比較的温暖な温度の地球を維持できるくらい高かったと推定された。これは古土壌を用いた先行研究の P_{CO_2} 値と本質的に異なる。またこの結果を利用して、29 から 22 億年前の広域的氷河作用を引き起こした原因を議論した。

第3章では、室内実験による低酸素濃度での鉄の酸化速度則の決定について述べている。風化帯中の酸化還元に敏感な元素である Fe の挙動を用いて 28 から 18 億年前の大気酸素の分圧(P_{O_2})を推定するモデルには、低酸素状態での Fe(II)の酸化速度則が不可欠である。酸素濃度をコントロールできるグローブボックス内で、Fe(II)の酸化実験を行い、広範囲な酸素濃度($P_{\text{O}_2}=10^{-5}-0.2$ atm)での速度則を決定した。 P_{O_2} が 6×10^{-3} atm 以下では、従来速度則、反応機構は適用できず、水の酸化で発生する過酸化水素が Fe(II)の主な酸化剤として作用し、速度則を変化させていることを発見した。

第4章では、大気酸素濃度を古土壌中の Fe(II)、Fe(III)濃度から見積もる方法とその結果を述べている。全風化時間内に鉱物から溶出した Fe(II)に対する Fe(III)の比を ϕ と定義した。風化帯における ϕ と P_{O_2} との関係式を導出し、年代既知の古土壌の ϕ 値に適用することで、25 から 18 億年前の大気酸素濃度を定量的に算出した。 ϕ と P_{O_2} との関係式を、異なる酸素濃度で ϕ を計測した室内実

験に適用し、手法の妥当性を確認した。 ϕ と P_{O_2} との関係式に必要なパラメータのうち、各古土壌での pH (P_{CO_2}) と温度は第 2 章で得た値を使用した。各古土壌での地下水流速は、流速と水圧伝導度の関係の経験式などから制限を与えた。計算結果、25 億年前は P_{O_2} が 10^{-6} atm 程度で、その後長期的には徐々に上昇し、18 億年前には 10^{-2} atm 程度になったと推定された。この上昇は、海洋堆積物のプロキシから推定された結果と異なっている。

第 5 章では、大気組成（二酸化炭素、酸素、メタン）の風化への影響を理論的に考察した。風化帯中の溶液組成により、 P_{CO_2} と風化フラックスは関連づけられている。風化フラックスは、各鉱物の溶解沈澱反応速度、各元素の風化帯からの流出速度から求められるもので、この 3 者に対し、それぞれ活性化エネルギーの式を立てた。この 3 者の活性化エネルギーが整合的になるように見積もり、 P_{CO_2} の温度依存性と風化フラックスの活性化エネルギーの関係式を立てた。風化フラックスの補償則を利用し、風化フラックスの一般速度式を導いた。この速度式から P_{CO_2} の温度依存性、温度、風化フラックスの関係を記述できた。なお、メタンの影響は溶液組成から直接は評価できないが、 CH_4/CO_2 比を用い二酸化炭素から評価でき、また酸素の影響は、Fe(II)酸化反応の温度依存による風化フラックスの活性化エネルギー変化から評価できる。

風化の P_{CO_2} へのフィードバックは、 $P_{CO_2} > 10^{-0.5}$ atm の場合、 P_{CO_2} と温度に依存せず負であり、 P_{CO_2} と風化の関係は安定する。 $P_{CO_2} < 10^{-0.5}$ atm の場合、フィードバックは、 P_{CO_2} には依存しないが、温度が ~ 30 °C 以下なら負、以上なら正であった。この正の場合、わずかな P_{CO_2} 変化が大きな P_{CO_2} 、温度の変化になる。一方、負の場合、 P_{CO_2} と温度が安定することが予想される。メタンに関しては、 $0.03 < CH_4/CO_2 < 0.15$ で温度が 5 °C 以下の場合にフィードバックは正となり、温度がさらに急落する可能性が生じる。 P_{CO_2} に関しては、大気酸素が非常に低い値から 10^{-6} – 10^{-3} atm に上昇する時、風化フラックスが急増し、それに伴い温度が急落する可能性を示した。これらの結果を広範な氷河作用の原因として適用できることを示唆した。 P_{CO_2} の温度依存性、温度、風化フラックスの関係式から、先カンブリア時代の P_{CO_2} と温度の変遷を計算し、二酸化炭素のみで 0 °C 以上に地球表層の温度を維持できることがわかった。またこの計算値は第 2 章で古土壌から求めた P_{CO_2} 値とほぼ一致した。また 25 億年以前は地球表層の温度は 40 °C 以上であった可能性を示唆した。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの結論をまとめている。

本学位論文で示された、研究の新規性と関連する学識に審査員は一致して高い評価を与えた。

また本学位論文の研究は村上隆氏との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって研究を行ったもので、その寄与が十分であると判断する。

以上の理由により、菅崎良貴氏に博士（理学）を授与できることを認める。