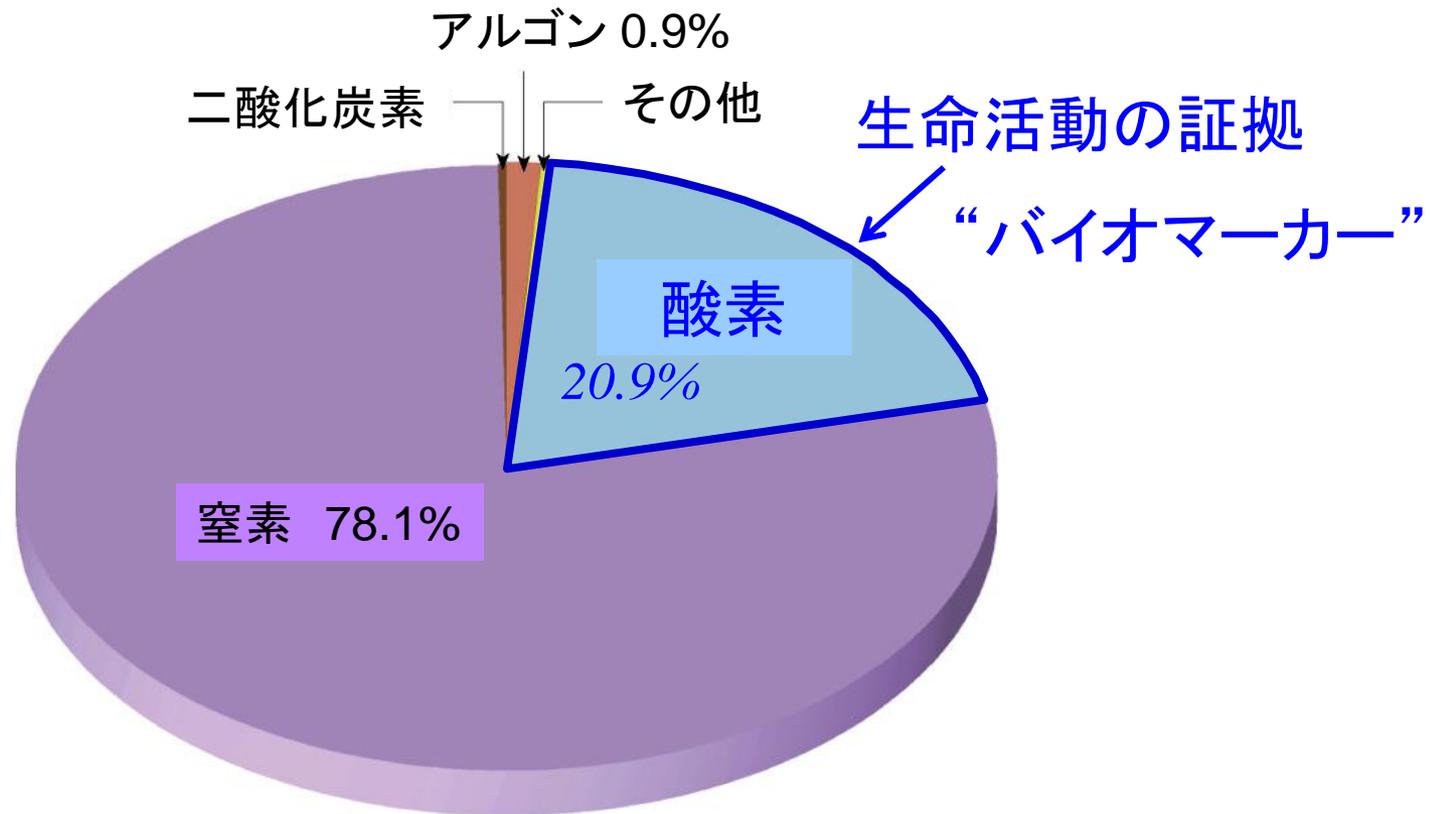




[3] 大気の進化と酸素

地球大気中の酸素



太陽系外地球型水惑星大気中の酸素を分光観測

酸素はいつから大気の主成分になったのか？

1. 酸素の収支

酸素の生成

■ 光合成



* 呼吸・分解



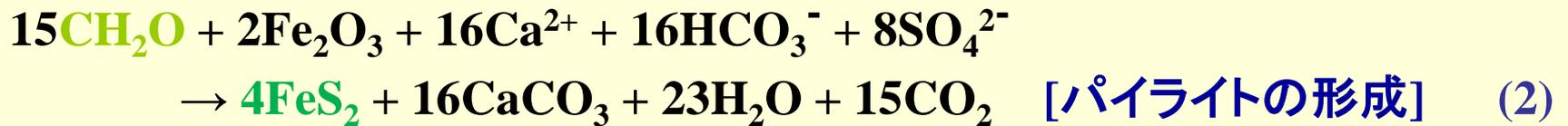
* 酸化的風化



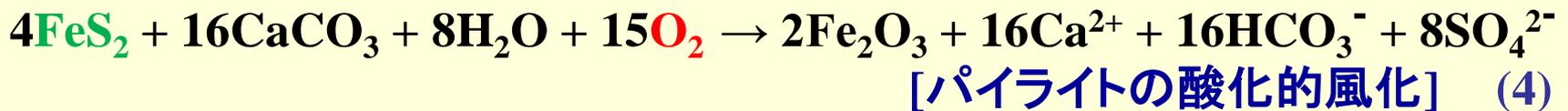
生成された有機炭素が(海底)堆積物中に埋没することによって、二酸化炭素が消費されて酸素が正味で放出される

酸素収支

■ 酸素の放出過程



■ 酸素の消費過程

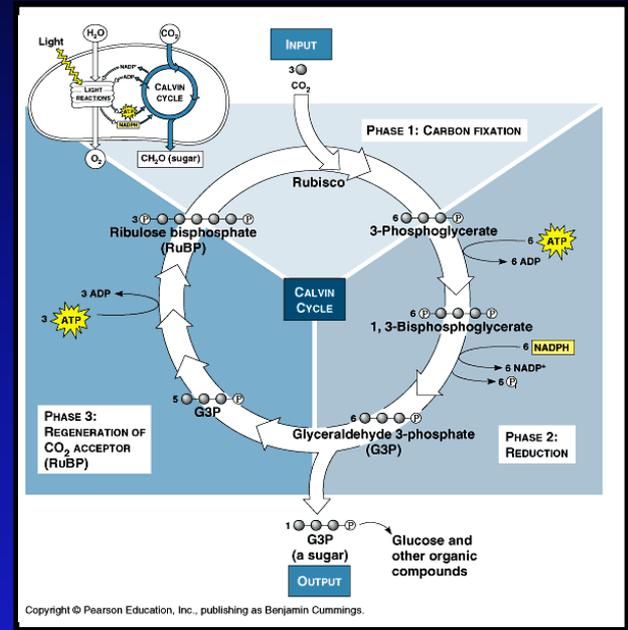
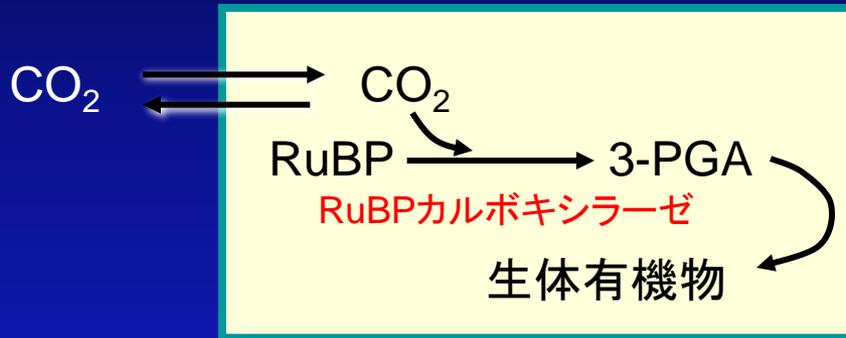


酸素の生成は生命の光合成反応によるが、正味の酸素放出は有機炭素(もしくはパイライト)の埋没によるもの

光合成(暗反応)

■ カルビン-ベンソン回路

C3植物の光合成回路



カルビン・ベンソン回路

* 炭素同位体の分別効果が生じる

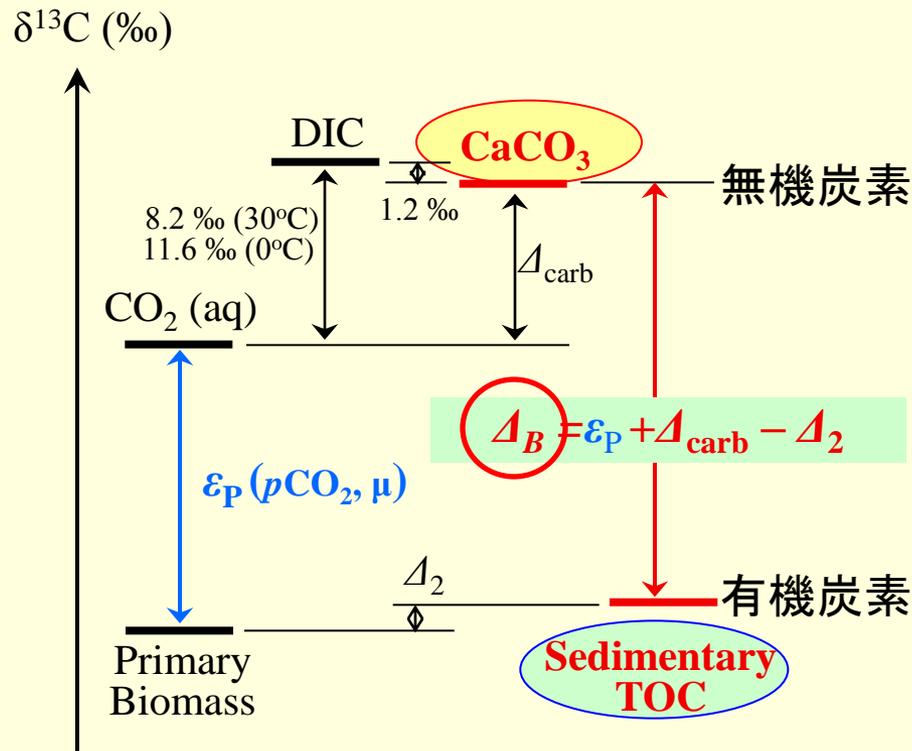
第1段階: 大気 → 細胞内

第2段階: RuBPカルボキシラーゼ反応

* 環境と細胞内の CO_2 分圧差に依存する

* 軽い炭素(^{12}C)をより多く取り込む性質がある

炭素同位体分別効果



DIC=dissolved inorganic carbon 溶存無機炭酸

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1,000 \text{ (‰)}$$

● 植物プランクトンの光合成における炭素同位体分別効果 ϵ_p

- ・海水の溶存 CO_2 濃度 ($\rightarrow p\text{CO}_2$)
- ・栄養塩濃度
- ・成長速度 μ
- ・体積/表面積比(V/S)

などに依存する [Law et al., 1995, 1997; Pop et al., 1998; Birdigare et al., 1999]

光合成時の炭素同位体分別効果 ϵ_p は、無機炭素と有機炭素の炭素同位体比の差 Δ_B を、溶存炭酸種間の同位体分別効果などを補正して得られる

炭素同位体の分配

● 同位体質量バランス

$$(C_{\text{carb}} + C_{\text{org}}) \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{mantle}} = C_{\text{carb}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} + C_{\text{org}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$$

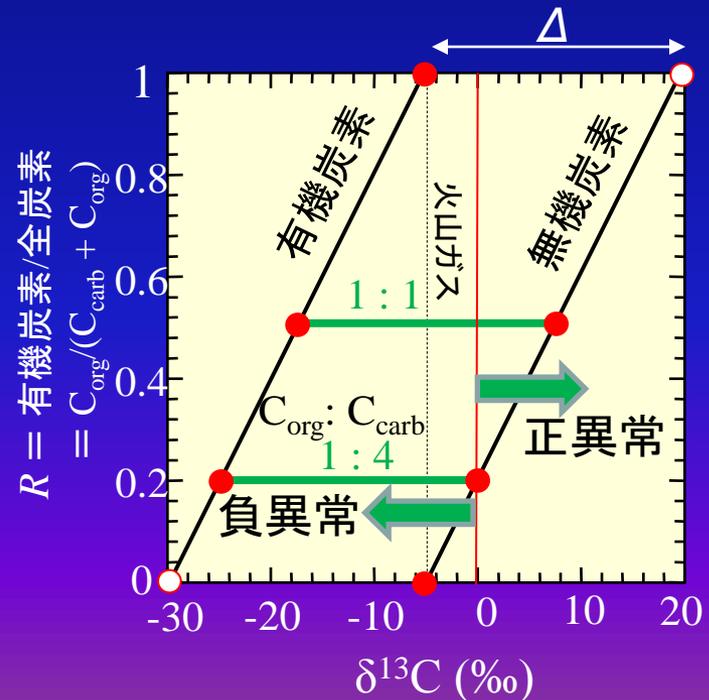
$$R = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{carb}} + C_{\text{org}}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{mantle}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{org}}}$$

C_{carb} : 無機炭素(炭酸塩)

C_{org} : 有機炭素(ケロジエン)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{mantle}} = -5 \text{ ‰}$

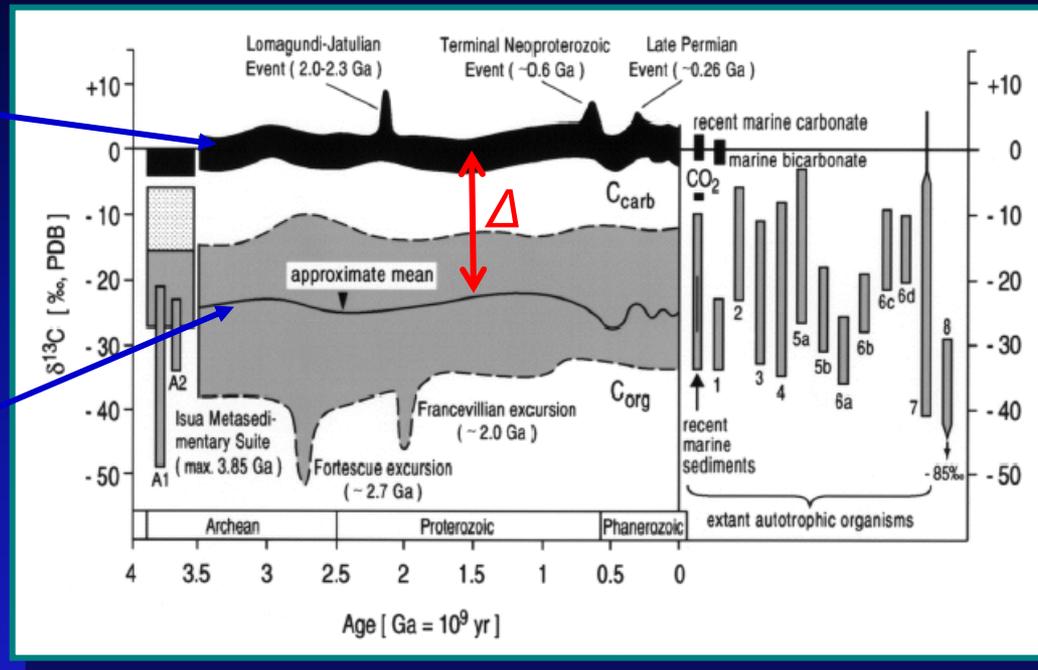
$\Delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = 25 \text{ ‰}$



地球史における炭素同位体比

無機炭素
~ 0 ‰

有機炭素
~ -25 ‰

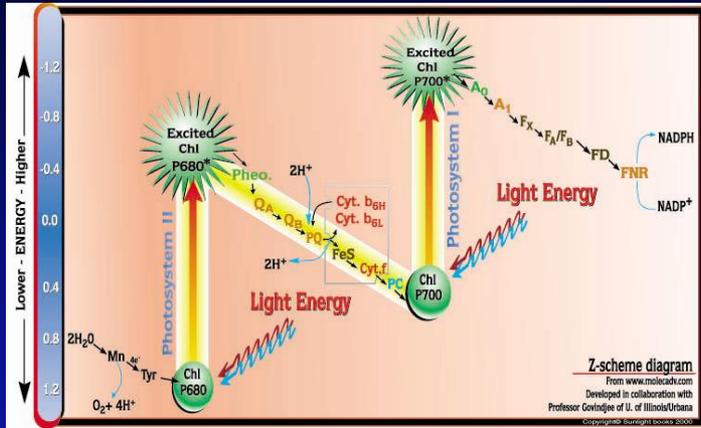


$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1,000 \text{ (‰)}$$

無機炭素と有機炭素の同位体比は、地球史を通じてほぼ一定!

$$\Delta = \delta^{13}\text{C}_{\text{無機炭素}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{有機炭素}} \sim 25 \text{ (‰)}$$

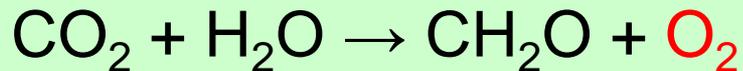
酸素発生型光合成生物の出現



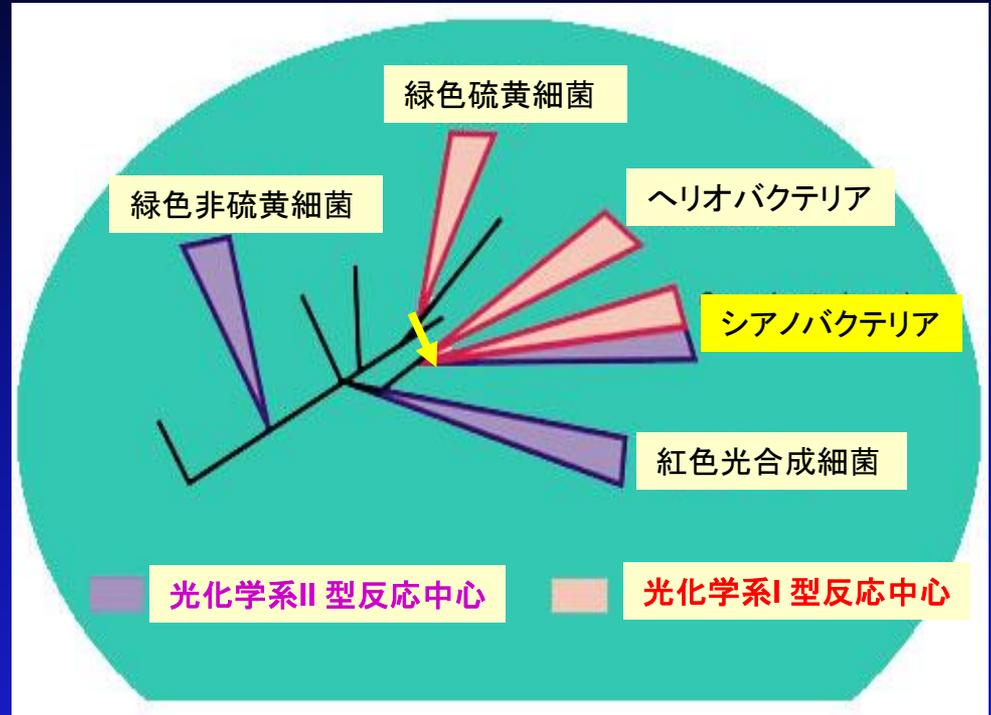
光合成の明反応 (光化学系I+II)

16S rRNA 塩基配列解析

- * 光化学系IとIIIは独立に成立した
- * 光化学系I + II により水を分解して酸素を放出 (酸素発生型光合成)



遺伝子の水平伝搬 (lateral gene transfer) が必要 → シアノバクテリア



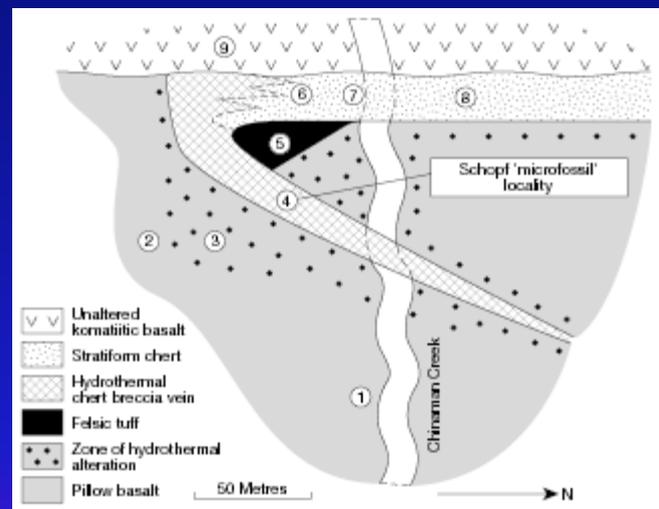
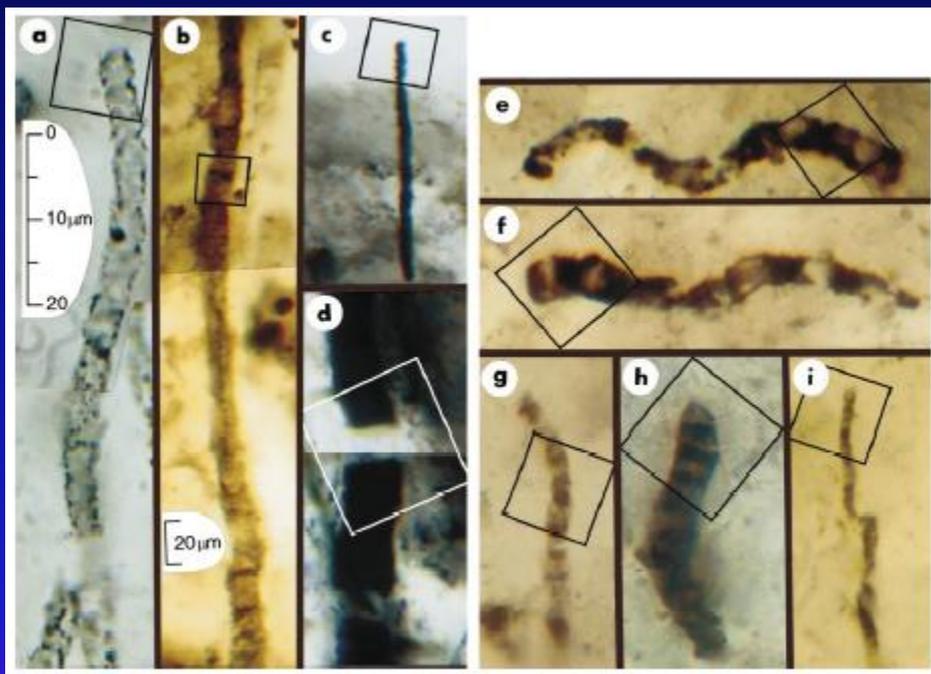
ストロマトライト



Transvaal Supergroup, South Africa

最古の生命化石？

- * 34.65億年前 西オーストラリア (Warrawoona Group, Apex cherts)
シアノバクテリア様の形態 (浅海性？ 酸素発生型光合成？)



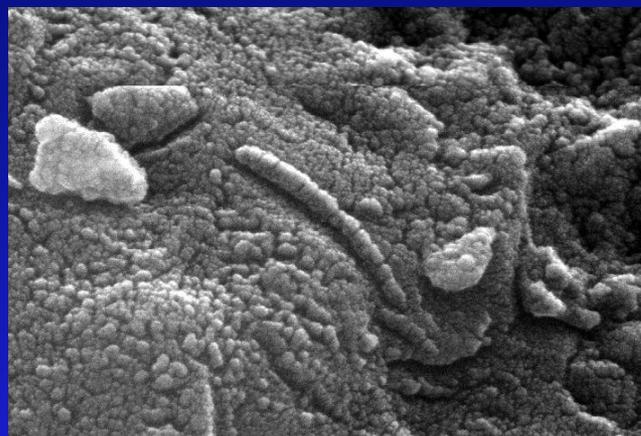
- * 無生物起源の二次的生成物の疑い
- * 少なくとも浅海堆積物ではなく、深海底の熱水性のvein
→ シアノバクテリアではないが、熱水系に生息する高熱菌かも知れない？

火星の生命化石？

1996年8月, NASAは, 火星で見つかった隕石の中に生命の痕跡らしきものがあると発表

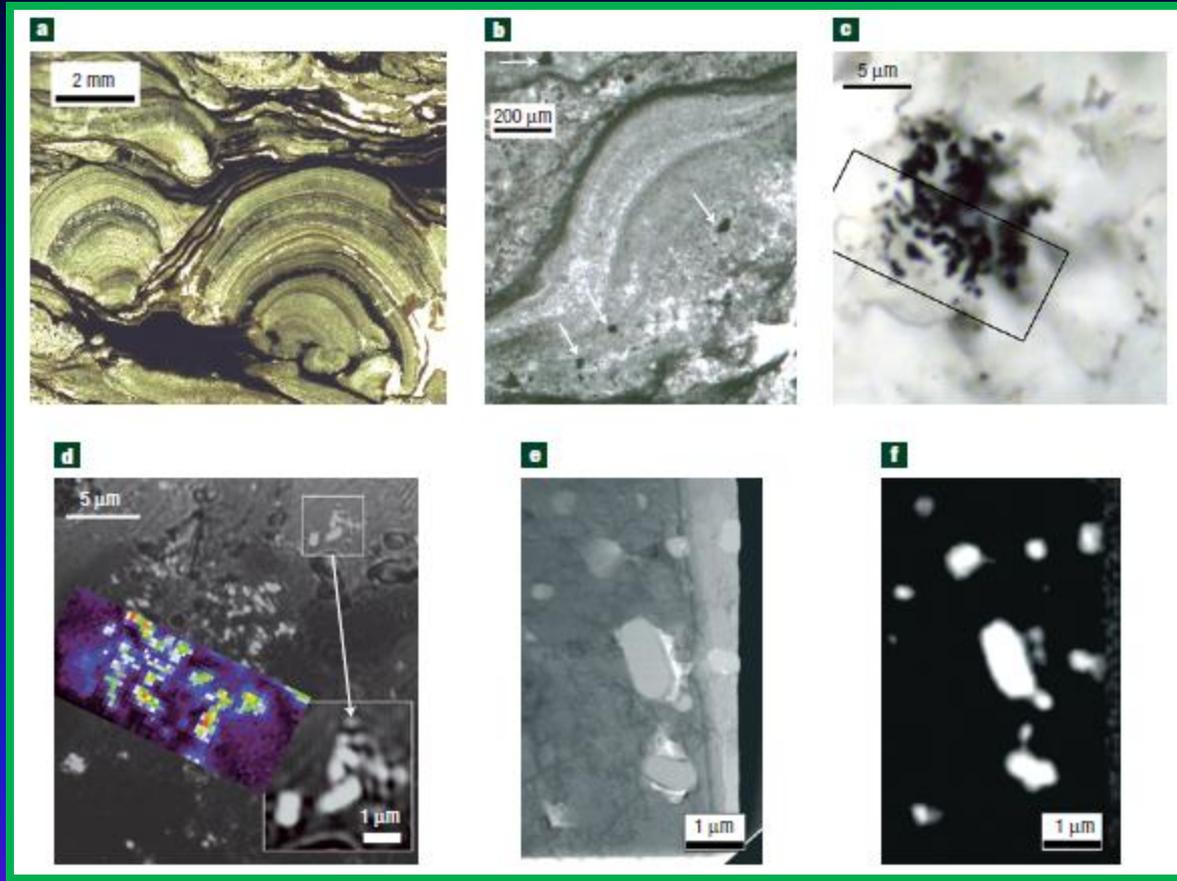


生命の「痕跡」が見つかった
火星隕石ALH84001



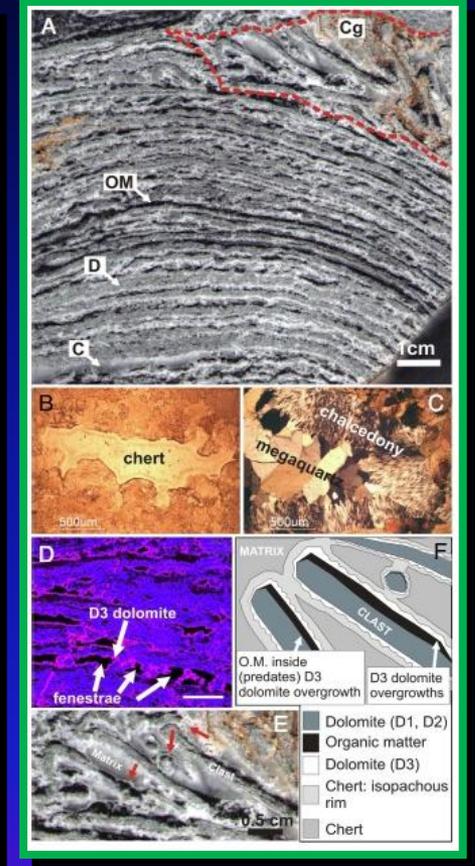
生命の「痕跡」とされる, チューブ状の構造
(サイズは20-100ナノメートル)

最古のストロマトライト？



■ 27億2400万年前

Tumbiana Formation, Fortescue Group,
オーストラリア
(Lepot et al., 2008)

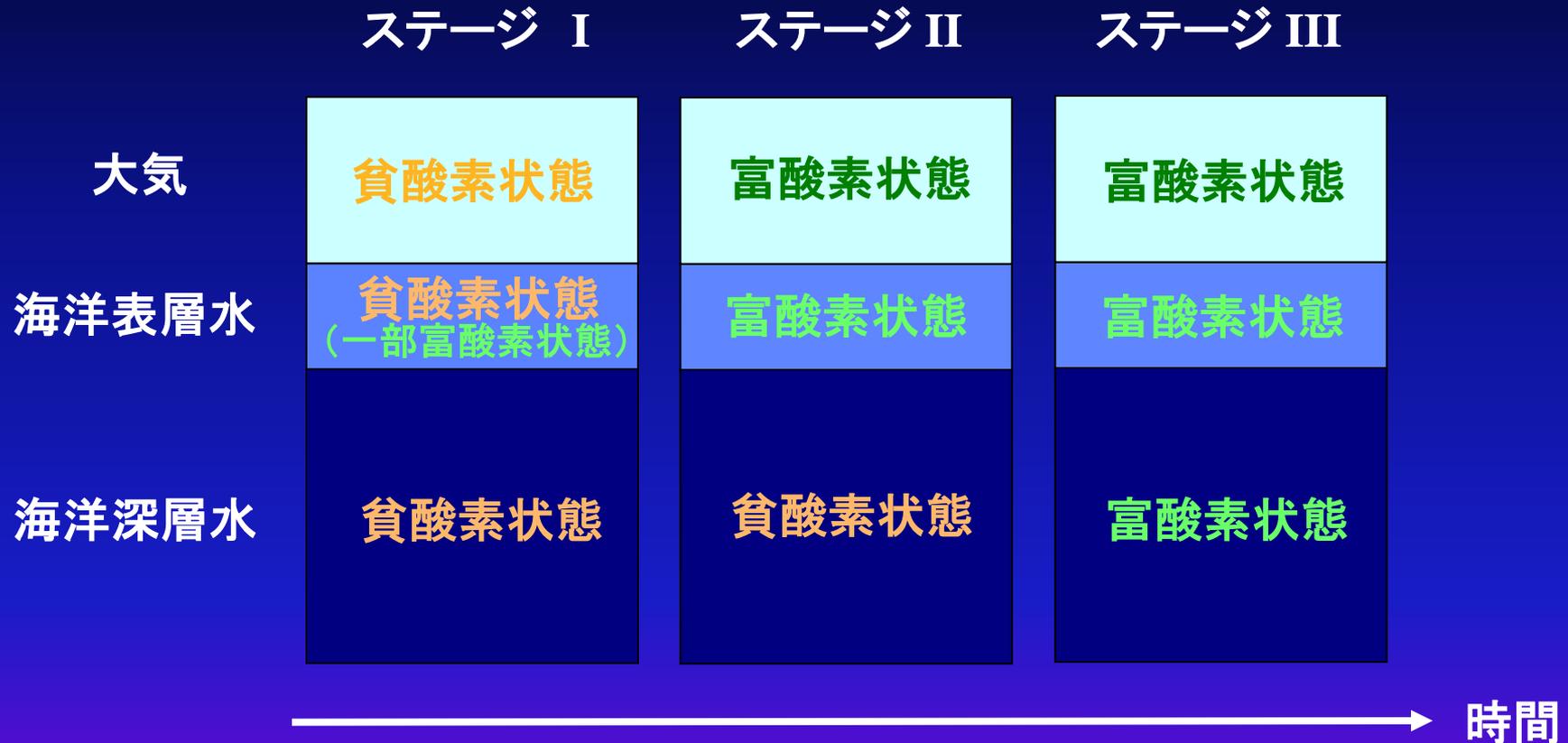


■ 34億5000万年前

Strelley Pool Formation
西オーストラリア
(Allwood et al., 2009).

2. 地球史における酸素濃度の増加

地球史における酸素濃度の増大



[Kasting, 1987, 1991, 1993]

鉱物学的制約条件

■ 碎屑性ウラン鉱床(uraninite), 黄鉄鉱床(pyrite)

流水のもとで分級されて堆積(粒状でよく円磨されている)した還元的な鉱物
富酸素条件下ではすみやかに酸化されてしまうはず (ステージ I)

約24.5億年前以降にはほとんど存在しない

■ 赤色土層(Redbeds)

赤鉄鉱(Fe_2O_3)の皮膜に覆われた石英を主体とした細粒堆積物

富酸素条件下で地表鉱物が風化を受けて生成されたもの (ステージ II 以降)

最古の確実なものは22.2億年前以降

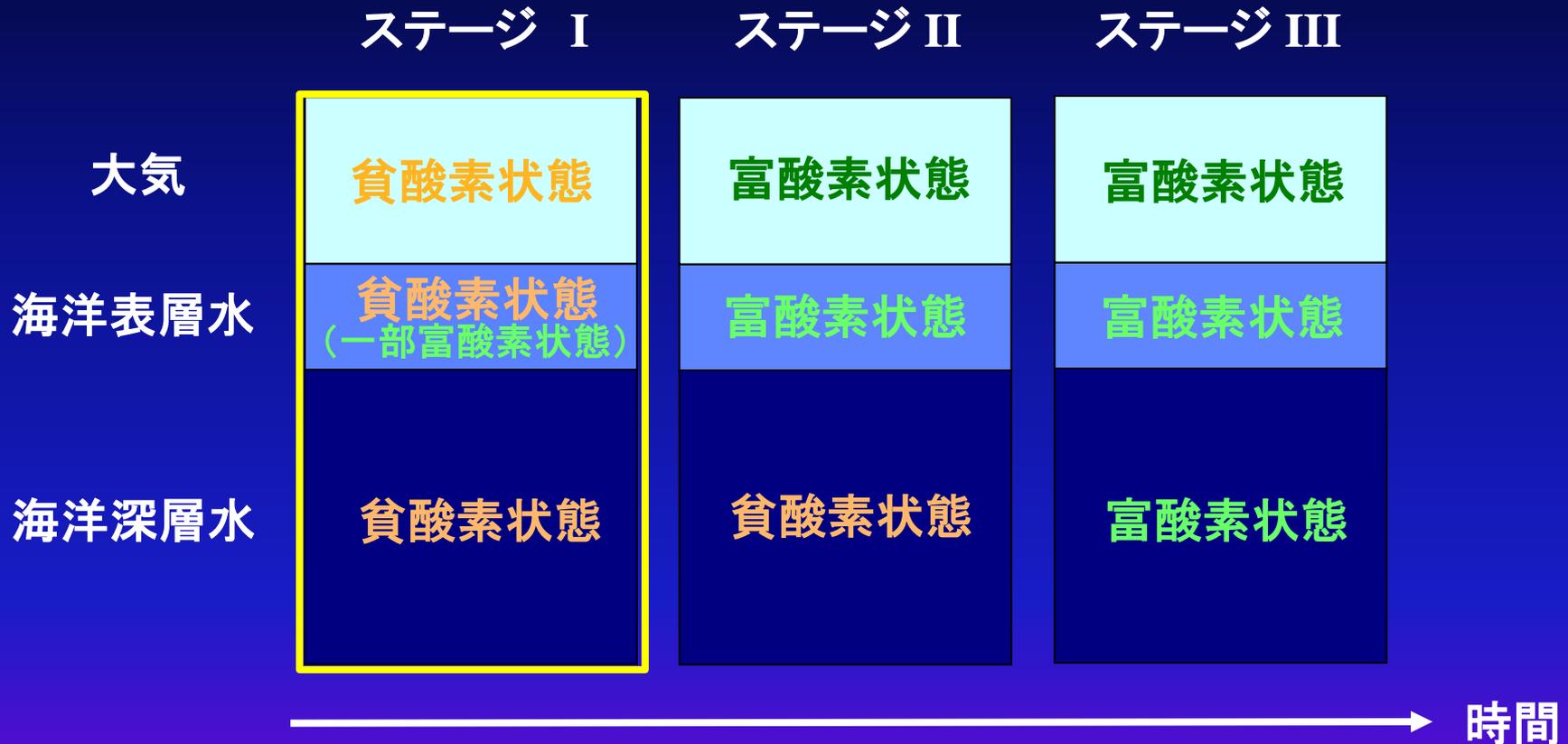
■ 縞状鉄鉱床(Banded Iron Formations, BIFs)

酸化鉄($\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3)に富む層とシリカ(SiO_2)に富む層が縞状に互層

陸源物質や海底熱水系に由来した溶存二価鉄を含む貧酸素的深層水が
富酸素的表層水と接触することで酸化鉄が沈澱した? (ステージ II?)

その形成は約20億年前に最大, 18億年前以降のものは例外的

地球史における酸素濃度の増大



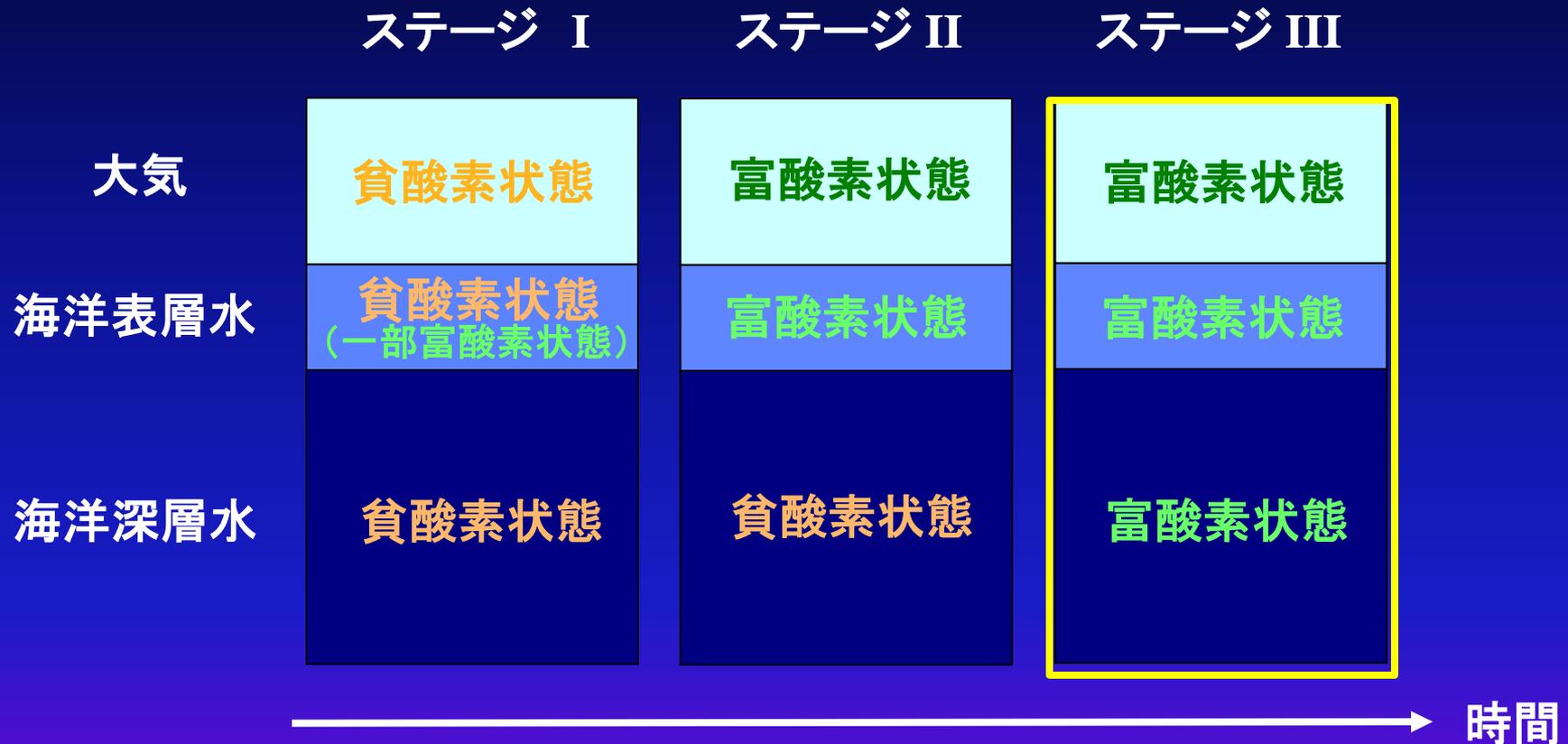
[Kasting, 1987, 1991, 1993]

酸化風化古土壌の形成



[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Palo_Duro_2002.jpg]

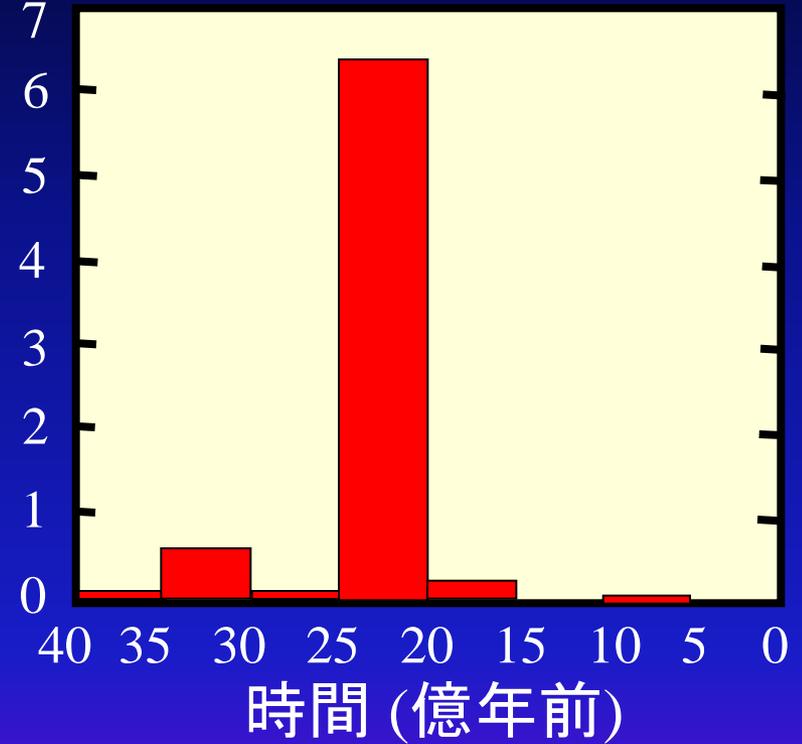
地球史における酸素濃度の増大



[Kasting, 1987, 1991, 1993]

縞状鉄鉱層(BIF)の形成

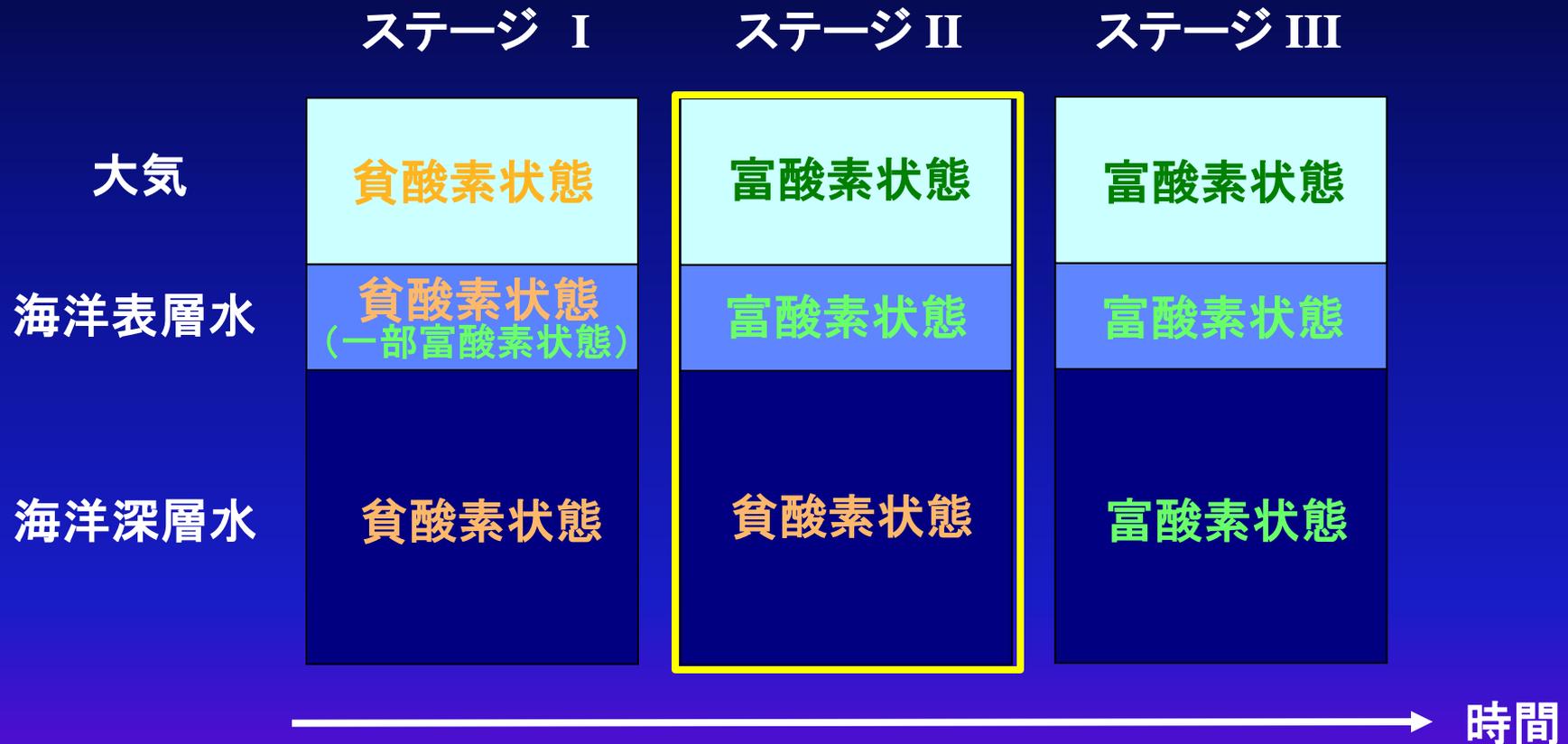
縞状鉄鉱床の推定初生量(10^{17} kg)



- * 鉄の酸化反応によって生成
- * 海水中に大量の Fe^{2+} が溶存→沈殿

ハマスレー, オーストラリア

地球史における酸素濃度の増大



[Kasting, 1987, 1991, 1993]

生物学的制約条件

■ 酸素発生型光合成生物

- ・最古の酸素発生型光合成生物は原始的なシアノバクテリア
- ・シアノバクテリアの出現時期はよく分からない

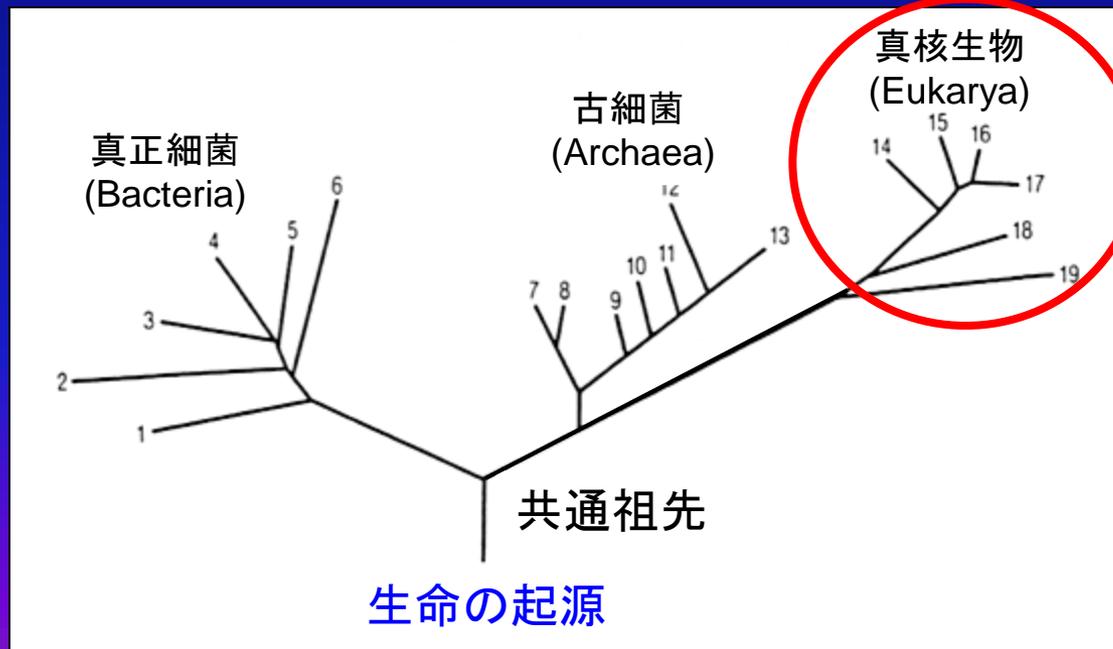
■ 真核生物 (Eukaryotes)

- ・細胞膜を補強するステロール等の生体化合物の生合成に酸素分子を必要とする
- ・細胞内のミトコンドリアによって酸素呼吸を行う
(周囲の酸素濃度 > 0.01 PAL である必要)
- ・最古の真核生物の化石は、**約19億年前**の *Grypania spiralis*
[Han and Runnegar, 1992]

真核生物の出現

リボソームRNAに基づく系統解析

- ・真正細菌 (Bacteria) … 細菌 (大腸菌, シアノバクテリアなど)
- ・古細菌 (Archaea) … 好熱菌, 高度好塩菌, メタン生成菌
- ・真核生物 (Eukarya) … 植物, 動物, 原生動物, 菌類



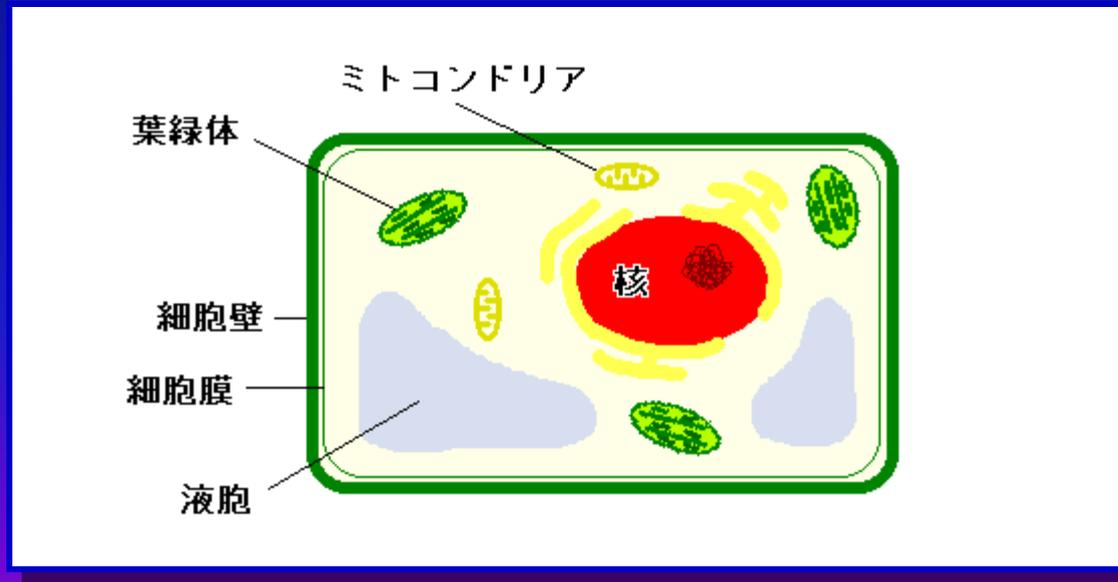
真核生物の出現

* 核膜で覆われた染色体を持つ細胞からなる生物

* 古細菌の細胞内に真正細菌が共生した

{ シアノバクテリアの一種 → 葉緑体

{ アルファプロテオ・バクテリア(好気性原核生物) → ミトコンドリア



最古の“バイオマーカー”

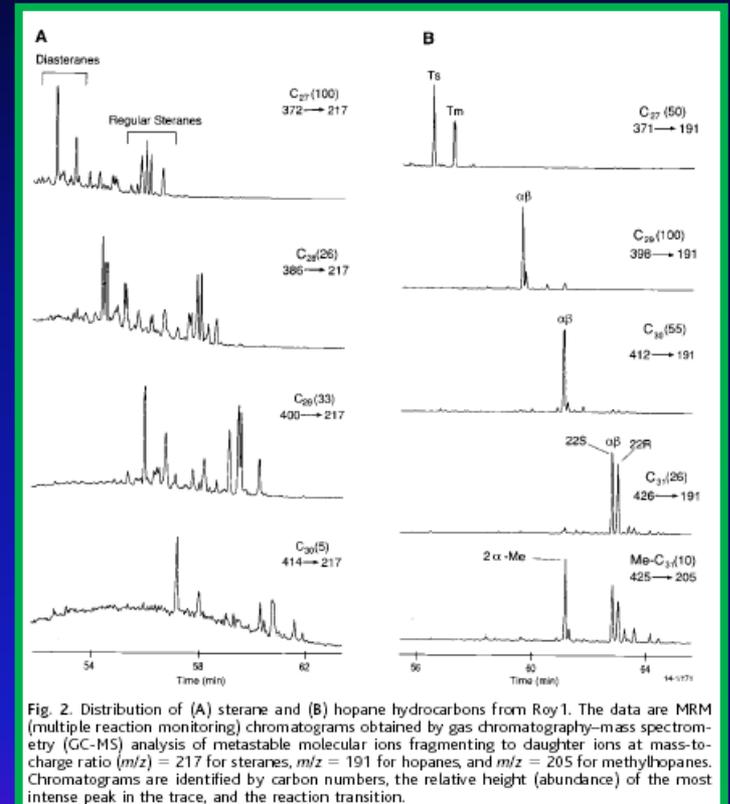
* **バイオマーカー**：
特定の生物種が生合成する有機化合物

バイオマーカーが発見されれば、それを
生産した生物種の存在を推定できる

{ 2 α -メチルホパン → シアノバクテリア？
ステロール → 真核生物？

* 27億年のピルバラ (オーストラリア)で
取得された試料中から発見

[Brocks et al., 1999]

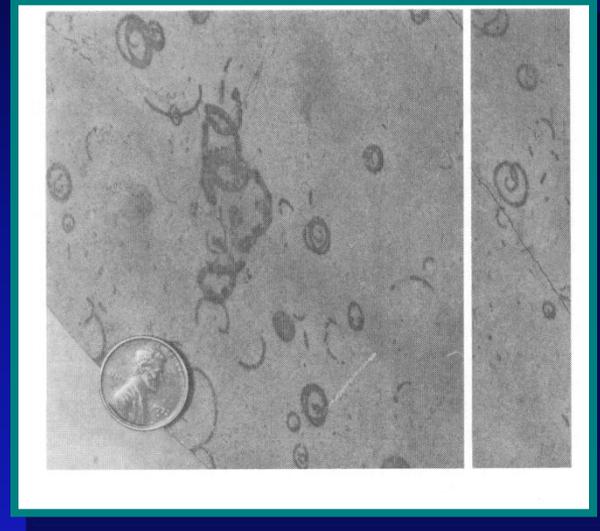
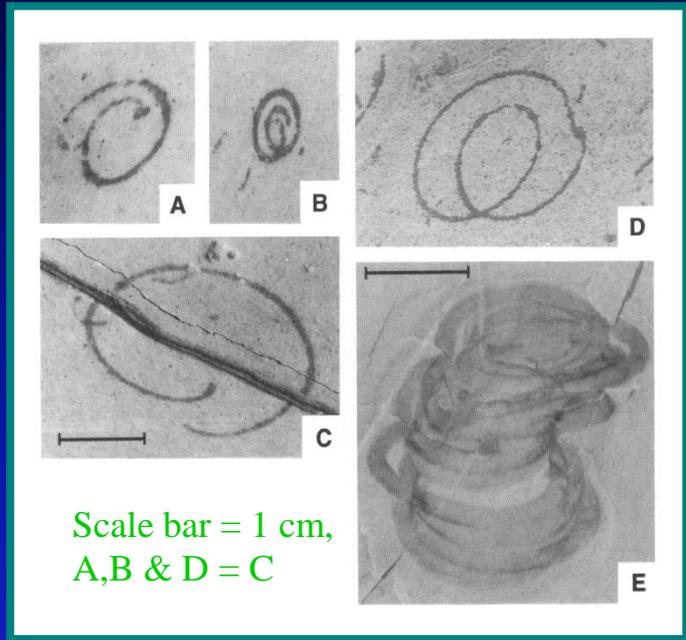


→ 実は、22億年前以降の有機物が混入したものだった [Rasmussen et al., 2008]

* 24.5億年前の地層からシアノバクテリアと真核生物のバイオマーカーを発見

[Dutkiewicz et al. (2008) Geology]

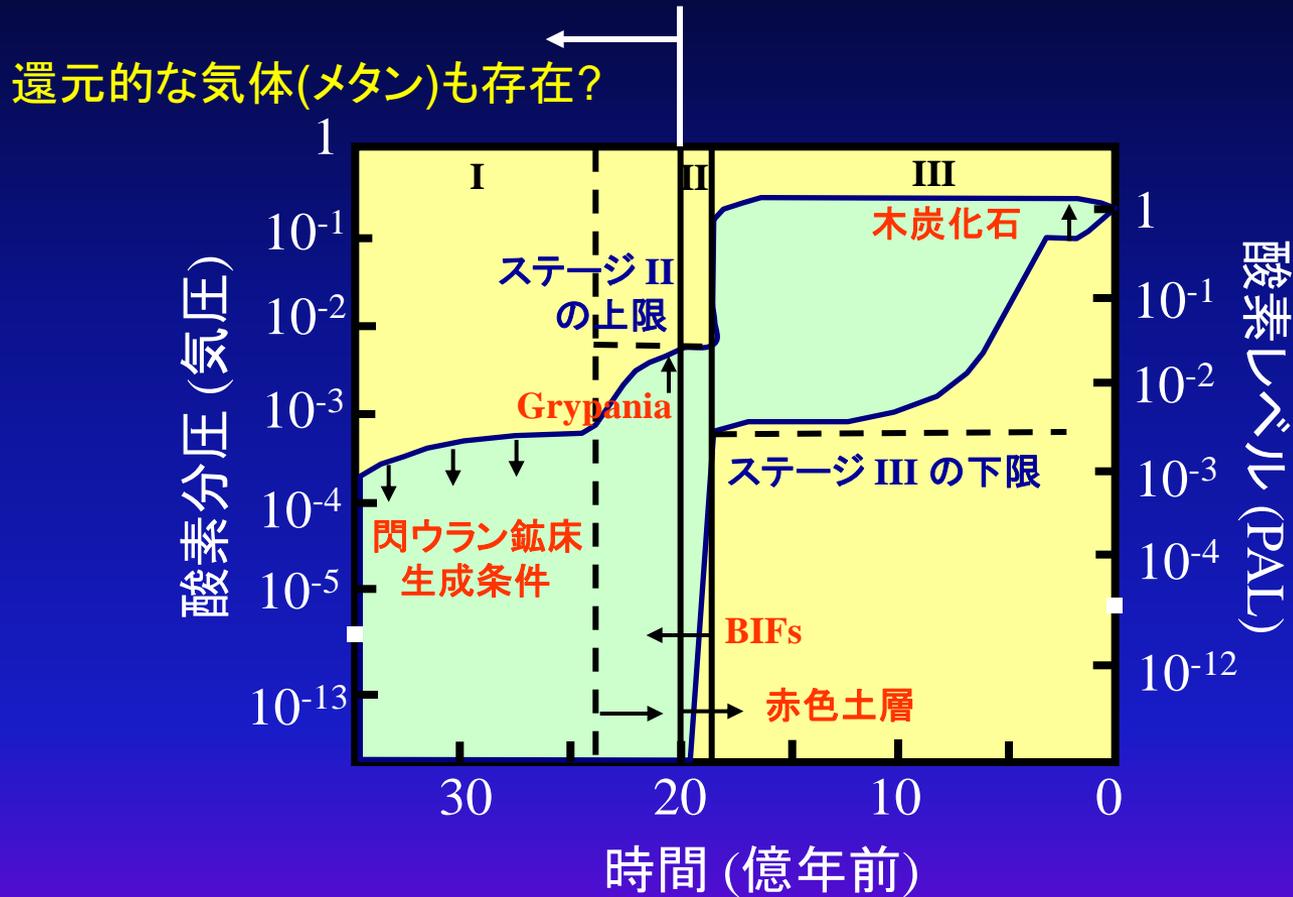
最古の真核生物の化石



Grypania spiralis (a megascopic eukaryotic algae)

* 約21億(19億)年前の地層(ネガウニー鉄鉱床, ミシガン州)から産出

地球史における酸素濃度の増大

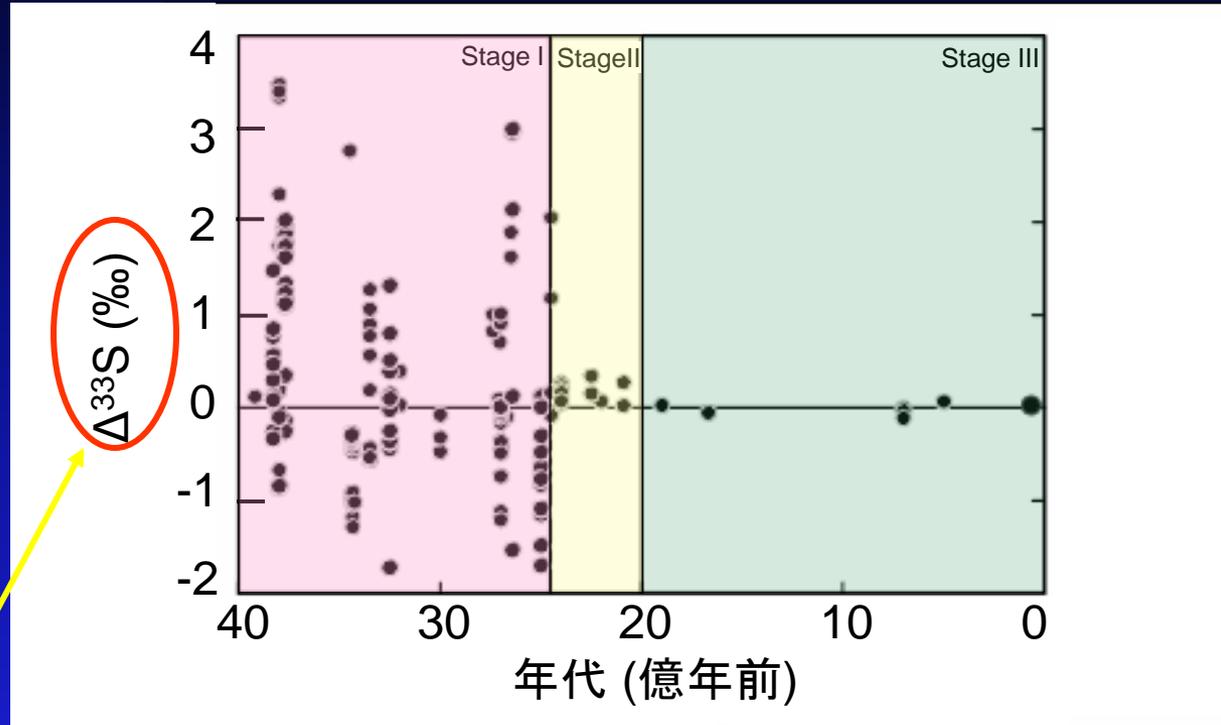


* PAL = present atmospheric level (現在との相対値)

[Kasting, 1993]

酸素濃度増加のタイミング

硫黄同位体の質量非依存性分別効果



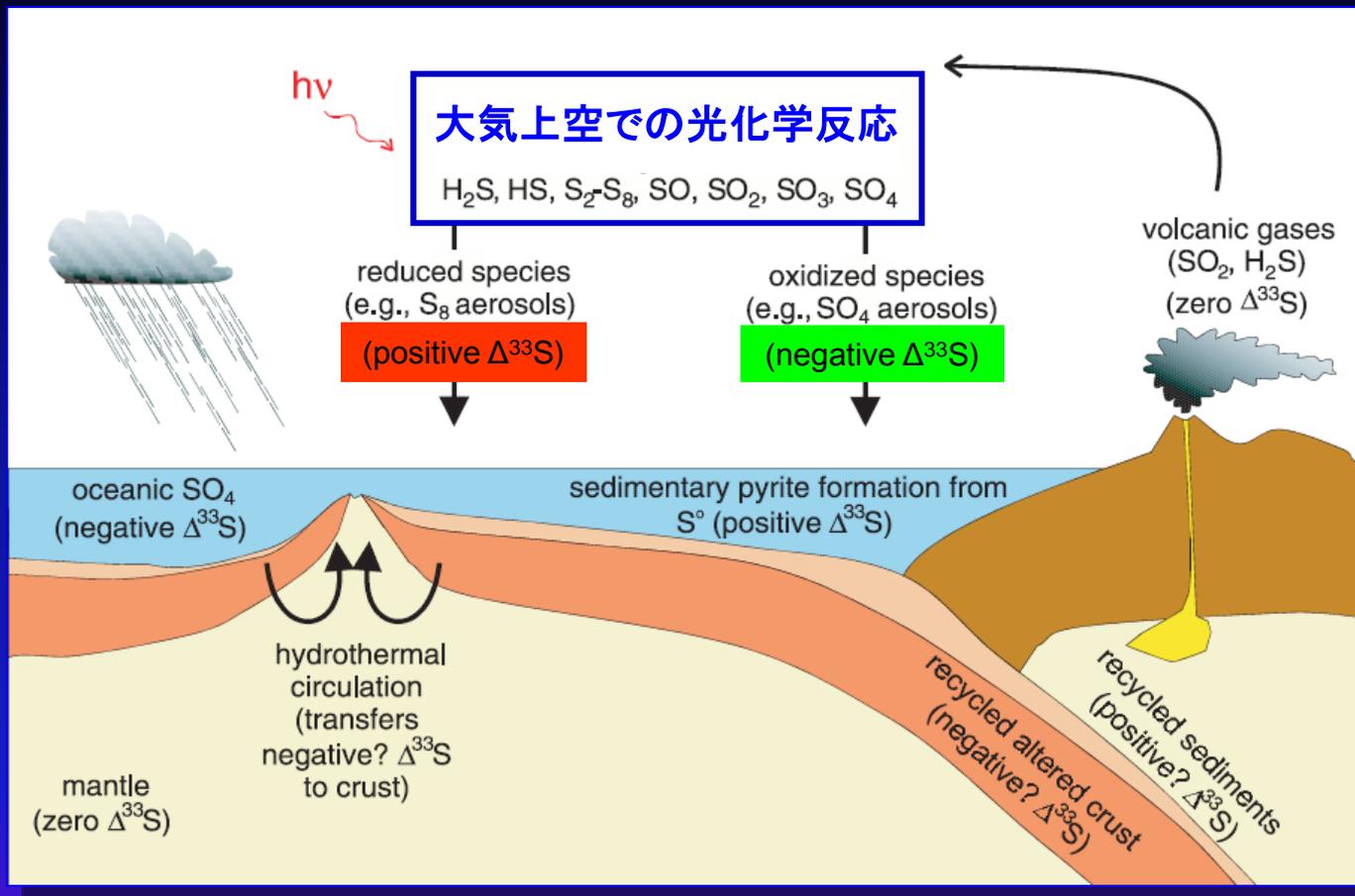
質量依存性同位体分別効果からのズレ
(堆積岩中の硫黄化合物を分析した結果)

$$\Delta^{33}\text{S} = [(1 + \delta^{33}\text{S}/1000) - (1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{0.518} - 1] \times 1,000 (\text{‰})$$

* 20-24億年前を境に、硫黄同位体比の質量非依存性分別効果がみえなくなる
→ この時期に大気中の酸素濃度が増加した証拠!?

[Farquhar et al., 2000, 2003]

硫黄同位体の質量非依存生分別効果



- * 硫黄の安定同位体(³²S, ³³S, ³⁴S)の存在比が質量と無関係に変化
- * 大気上空での光化学反応によって生じる
- * 現在ではオゾン層や酸素分子の存在によってこの効果がみえない
(大気中の酸素濃度と関係)

酸素濃度急増の理由(1)

< 還元物質の供給率が低下した >

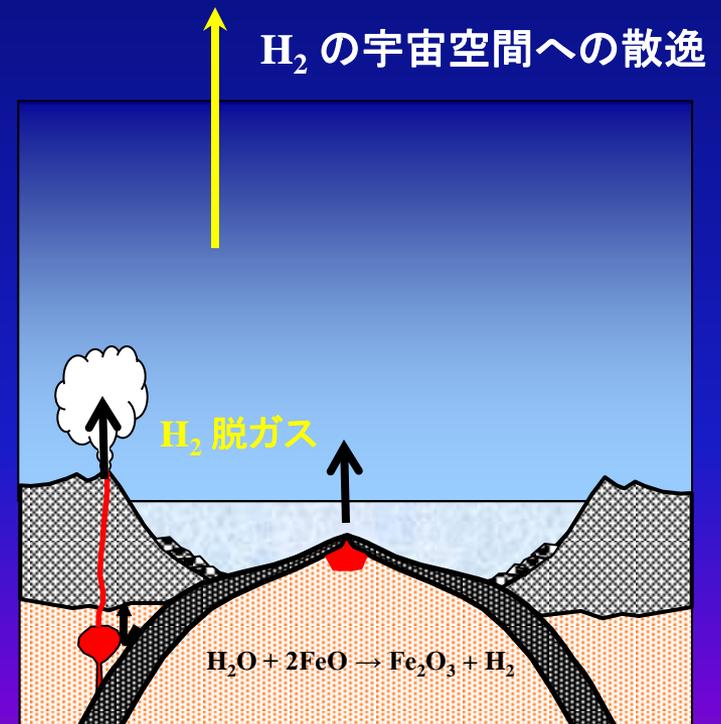
■ 還元気体の脱ガス率の減少が酸素放出率を下回った？

* 初期のマントルはきわめて還元的
マグマ生成に伴うH₂O脱ガス時に



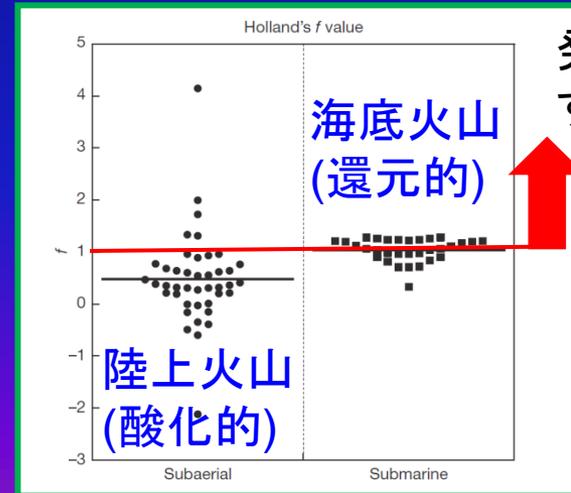
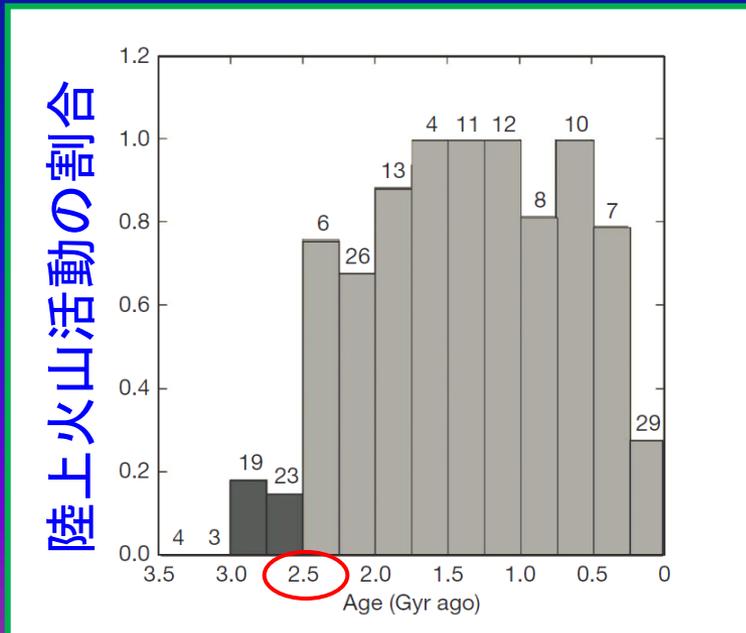
でマントルは酸化 (水素は散逸)

→ マントルと地球表層は酸化的環境に
必然的に進化



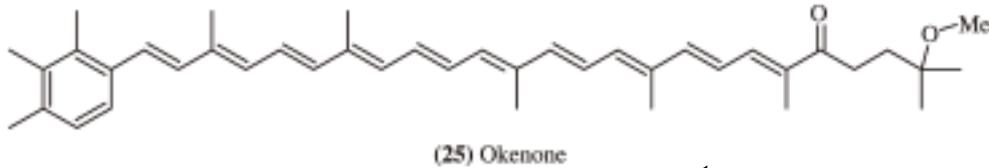
酸素濃度急増の理由(2)

- 約25億年前を境に大規模火成活動(LIPs)が海底から陸上で生じるようになったことに伴う火山ガス組成の変化による？
 - ・ 海底火山活動は低温条件でガス組成は還元的 (H_2 , CO , CH_4 , H_2S)
 - ・ 陸上火成活動は高温条件でガス組成は酸化的 (H_2O , CO_2 , SO_2)
- 酸素シンクの低下によって大気中に酸素が蓄積

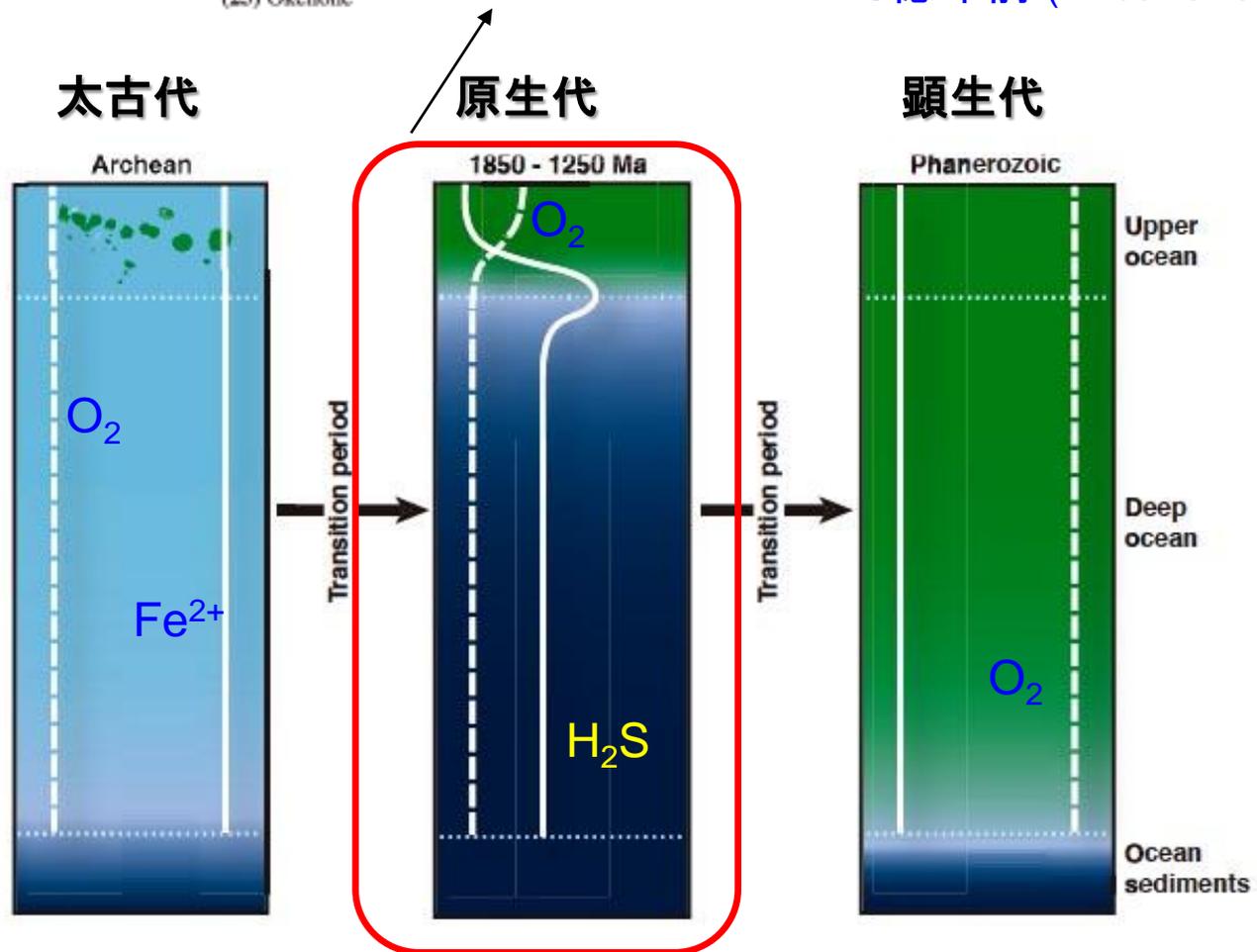


発生した酸素を
すべて消費可能

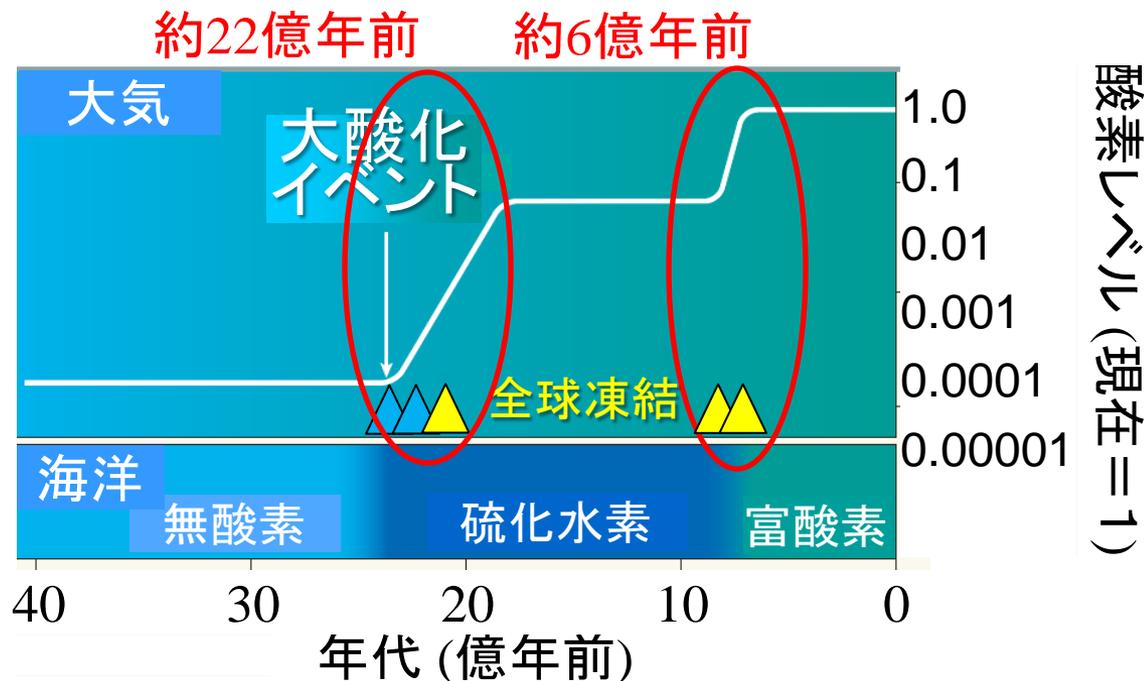
原生代の海洋環境



嫌気性光合成細菌の分子化石
→有光層に硫化水素が存在
19億年前 (Anbar and Knoll, 2002)



地球史における酸素濃度の増大



* 酸素濃度は原生代の初めと終わりで二段階の増大？

酸素濃度急増の理由(3)

<酸素の放出率が増加した>

■原生代全球凍結イベントと関係!?

酸素濃度の急増は全球凍結イベント直後に生じた!?

次回へつづく

参考文献(1)

- Schidlowski, Manfred, 1988: A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks, *Nature* **333**, 313-318.
- "The Z-Scheme Diagram of Photosynthesis"
<http://www.life.illinois.edu/govindjee/ZSchemeG.html>
- Schopf, J. William; Kudryavtsev, Anatoliy B.; Agresti, David G.; Wdowiak, Thomas J.; Czaja, Andrew D., 2002: Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils, *Nature* **416**, 73-76.
- Brasier, Martin D.; Green, Owen R.; Jephcoat, Andrew P.; Kleppe, Annette K.; Van Kranendonk, Martin J.; Lindsay, John F.; Steele, Andrew; Grassineau, Nathalie V., 2002: Questioning the evidence for Earth's oldest fossils, *Nature* **416**, 76-81.
- "NASA - JSC at 40 Center Gallery"
http://www.nasa.gov/centers/johnson/about/history/jsc40/jsc_gallery_center18.html
- "アラン・ヒルズ84001 - Wikipedia"
<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%A2%E3%83%A9%E3%83%B3%E3%83%BB%E3%83%92%E3%83%AB%E3%82%BA84001>

参考文献(2)

- Lepot, Kevin; Benzerara, Karim; Brown, Gordon E.; Philippot, Pascal., 2008: Microbially influenced formation of 2,724-million-year-old stromatolites, *Nature* **1**, 118-121.
- Allwood, A. C.; Grotzinger, J. P.; Knoll, A. H.; Burch, I. W.; Anderson, M. S.; Coleman, M. L.; Kanik, I. ,2009: Inaugural Article: Controls on development and diversity of Early Archean stromatolites , *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, 9548-9555
- "File:Palo Duro 2002.jpg - Wikipedia, the free encyclopedia"
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Palo_Duro_2002.jpg
- "真核細胞" <http://contest.thinkquest.jp/tqj1998/10098/dic/shinkaku.html>
- Jochen J. Brocks.; Graham A. Logan.; Roger Buick.; Roger E. Summons. , 1999: Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes, *Science* **285**, 1033.
- Han, Tsu-Ming; Runnegar, Bruce., 1992: Megascopic Eukaryotic Algae from the 2.1-Billion-Year-Old Negaunee Iron-Formation, Michigan, *Science* **257**, 232-235.

参考文献(3)

- Farquhar, James; Wing, Boswell A., 2003: Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere, *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 1-13.
- Karhu, Juha A.; Holland, Heinrich D., 1996, Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen, *Geology*, **24**, 867
- Kump, Lee R.; Barley, Mark E., 2007, Increased subaerial volcanism and the rise of atmospheric oxygen 2.5billion years ago, *Nature* **448**, 1033-1036.
- Anbar, A. D.; Knoll, A. H., 2002, Proterozoic Ocean Chemistry and Evolution: A Bioinorganic Bridge?, *Science* **297**, 1137-1143.
- Philip C. J. Donoghue¹ & Jonathan B. Antcliffe¹., 2010, Early life: Origins of multicellularity, *Nature* **466**, 41-42.