

# 大気はいつ酸化になったか？ —大本-Holland論争について—

渡辺 由美子<sup>1)</sup>

## まえがき

本稿は、1997年10月に発行されたアメリカ地球化学学会の“GEOCHEMICAL NEWS”, Newsletter of the Geochemical Society, 秋期号に掲載された大本 洋教授の論文: “When did the Earth’s atmosphere become oxitic?”を基にして、最近話題の初期地球大気に関する大本-Holland論争を紹介しようとするものである。さらに大本教授の了解を得て、原図に新しい図や写真、及び若干の解説を加え、わかり易く書き換えたものである。

大本教授は最近の10年余間、東北大学及びペンシルヴァニア州立大学において学生と共にこの問題を追及してこられたが、本稿はその研究成果の「第一段階のまとめ」というべき内容のものである。原著者である大本教授は、1987年からの11年にわたるペンシルヴァニア州立大学と東北大学との兼務に終止符を打たれて、本年4月東北大学を辞職され、現在はペンシルヴァニア州立大学専任教授としてご活躍されている。

初期地球の大気の酸素濃度の変遷を議論する際には、一般に縞状鉄鉱層(BIFs)や碎屑性ウラン鉱床の成因モデルとそれらの生成年代などがその議論の根拠となってきた。大本グループは、新しい手法及び考え方によって、これまでの「22億年以前の地球の大気は還元であった」という学界の定説の根拠とされてきた地球化学的データを再検証した。その結果、「初期地球における酸素濃度はこれまで考えられてきたよりはるかに高く、約40億年前より現在まで1PAL (Present Atmospheric Level) ±50%であった」という、これまでの説とは全く異なるモデルを提唱するに至った。このモデル

は学界でも注目を集め、今年も様々な国際学会で特別シンポジウムが企画されるなど、今、地球科学の分野でホットな議論を巻き起こしている。本稿の内容の多くは、アメリカ地質学会やV. M. Goldschmidt Conferenceなどの国際学会も含めた多くの学会や種々の学術雑誌に発表されているが、現在も、より確かなモデルの確立のために研究が継続されている。

## 1. 大本-Holland論争について

「地球の大気組成、特に酸素濃度が地球史を通してどのように変遷してきたか。大気がいつ酸化(>1% PAL)になったか」という問題は、地球科学における未決着の問題の一つである。大気酸素濃度の変遷史は、生物の発生・進化の問題だけでなく、大気の二酸化炭素量の変遷史、表層温度の変遷史、種々の元素循環の変遷史、さらには、地殻の成長史、コア-マントル-地殻間の物質循環史やプレートテクトニクスの歴史の問題に密接に関係している。したがって、初期地球の大気酸素濃度に関する研究とは、これらすべての問題を研究することを意味する。

大本教授の研究の対象は、1960年代から1980年代前半にかけては、主に鉱床学、安定同位体地球化学など、地球における元素循環に関することであった。しかし、様々な時代に生成した鉱床を研究されるうち、火山性塊状硫化物鉱床などの、地球史を通じての類似点あるいは相違点に着目されるようになった。そして1987年、始生代の硫化鉱物のイオウ同位体比の研究に基づき「始生代の硫化鉱物のイオウ同位体比の変化幅が小さい理由は、

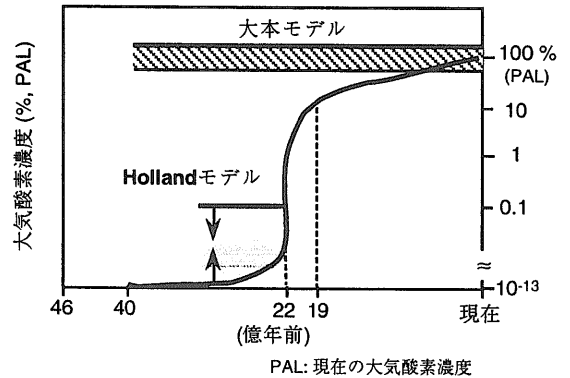
1) 東北大学大学院・理学研究科：  
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

キーワード：初期地球大気、酸素濃度、縞状鉄鉱層、碎屑性ウラン鉱床、古土壌、炭素同位体

これまで言われてきたようにそのすべてが火山性ガス起源の $H_2S$ から生成したためではなく、硫酸還元バクテリアの活動が活発であったためであり、海洋も硫酸還元バクテリアのエネルギー源である $SO_4^{2-}$ に富んでいた」という内容の論文をNatureに発表された(Ohmoto and Felder, 1987)。詳しくは、本文の「頁岩中の黄鉄鉱が示唆することは？」を参照していただきたいが、「海洋が $SO_4^{2-}$ に富んでいた」ということは「大気も酸素に富んでいた」ということを示唆している。これは「初期地球の大気は還元的であった」という、現在でも最も一般的に学界で受け入れられている「大気酸素濃度の進化モデル」と全く異なる「新しいモデル」の登場を暗示し、革新的な考えであった。

また、上記の「最も一般的に学界で受け入れられている大気酸素濃度の進化モデル」を提唱している人は、大本教授が北海道大学卒業後、フルブライト交換留学生としてアメリカ・プリンストン大学に留学された際の恩師である、現ハーバード大学Holland教授である。Holland教授は、多数の論文・著書を発表されていることはもとより、アメリカ地球化学会が非常に優れた業績を挙げた研究者に贈っているV. M. Goldschmidt Medalを1993年に受賞されるなど、輝かしい業績をお持ちの方で、地球化学界においては「神様」とも言われる存在の方である。また、大本教授にとってHolland教授は、サイエンスにおける師であるばかりではなく、プライベートな部分でも「アメリカでの父親」として最も敬愛されている方でもある。

1992年、Holland教授が万国地質学会出席のために来日され、数週間東北大学に滞在された際、大本・Holland両教授を拝見して非常に印象的だったことがある。それは「サイエンスについて、実に率直にお互いの意見を述べ、議論される」ことであった。その姿は、私がイメージしていた日本における師弟関係とは全く異なるもので、私にとっては「驚き」ですらあった。しかしながら、大本教授が、Holland教授のモデルに対立するモデル、特にHolland教授がライフワークとされている古土壌に関して異なった説(詳細は本文の「22億年以前の古土壌から推定される大気組成は？」参照)を発表されるにあたっては、やはりその心に大きな葛藤があったであろうことは想像にかたくない。実際、「発表



第1図 大気酸素濃度の進化に関する二つのモデル。

すべきかどうか」非常に悩まれ、周囲の方々に相談されたとうかがっている。しかし、サイエンスの進歩にとって何が重要か、ということ熟慮され、ご自身の研究から導かれた新しいモデルを1996年12月発行の“Geology”に発表された。

大本・Holland両教授は、大本教授の新しい大気酸素進化モデル発表後も、論文の上ばかりではなく、アメリカ地質学会や南アフリカでの野外調査(口絵参照)など、機会あるごとに熱心に議論を重ねられており、そのようなお二人の姿に深く感銘を受けた者は、私ばかりではないと思う。このような議論の積み重ねから科学の進歩があるのであろうし、まさに真の科学者の姿を見せていただいた思いである。

私には、大本教授が「結論」で述べられている最後の言葉に、大本教授の真の科学者とはいかにあるべきか、という思いと、若手研究者に対する心からの願いがこもっていると思えてならない。この願いが一人でも多くの研究者に届くことを祈っている。

## 2. 二つのモデル

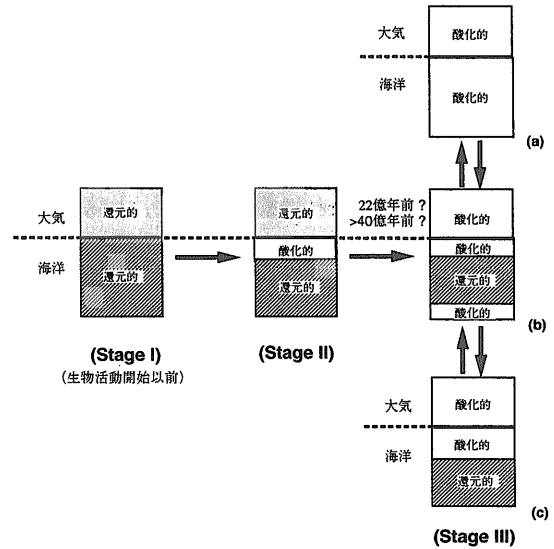
Holland教授によって提唱されている「大気酸素濃度の進化モデル」とは、最初、Preston Cloud (1968, 1972, 1973)によって「作業仮説」として提案され、その後、Walker (1977, 1985), Kasting (1987), Holland (1992)によって改訂されたものである(大本教授の論文ではC-W-K-Hモデルとされているが、以下、本文ではHollandモデルと呼ぶ:第1図)。このモデルは「22億年以前の大気酸

素濃度は、現在の $10^{-13}$ ~0.1%以下で、大気は還元的であった。しかし、22億から19億年前にかけて現在の15%以上に急増し、その後、徐々に、または段階的に現在のレベルまで上昇してきた」というものである。

それに対し、大本グループ (Ohmoto, 1987, 1992, 1993, 1996a, 1996b; Ohmoto *et al.*, 1993; Kakegawa, 1997; Watanabe *et al.*, 1997) が提唱しているモデルは「大気酸素濃度は、40億年前にはすでに現在とほぼ同じレベルであり、地球史を通して現在の±50%の範囲内に保たれてきた。地球は初期の段階から酸化的であった」という内容である。このモデルと基本的にほぼ同じ考えが、過去、Dimroth and Kimberley (1976) によって提唱されている。したがって、大本教授の論文ではこの説をD-K-Oモデルと呼んでいるが、本文では以下、大本モデルと呼ぶ(第1図)。

酸素発生型の生物は全て好気性である。光合成によって発生した酸素により大気酸素量が $10^{-13}$  PAL以上になっていたということは、既に好気性の生物が出現していたことを示す。さらに、真核生物は、大気にある程度(最低1%または10% PALかは、現時点では不明)の酸素がなければ息できないと考えられている。Cloud (1968) の頃に発見されていた真核生物の最古の化石は、約15億年前のものであったが、その後、次々、より古い時代の化石が発見され、現在では21億年前のものが最古とされている(Runnegar, 1994)。このことから、Holland教授の大気進化モデルは、「大気酸素量の段階的な増加が真核生物の発生と進化を支配した」という生物進化のモデルと結び付けられてきた。例えば、約20億年前に大気酸素濃度が現在の約1%以上に急増したことが、真核生物の出現をもたらした。さらに、約6億年前にほぼ現在と同じ酸素量まで急増したことが、「カンブリア紀の生物大爆発」と呼ばれる大型動物の出現をもたらした、という考え方である。

一方、大本モデルに基づけば、好気性生物の進化に必要な条件は約40億年前から既に整っていた。生物の進化は、分子レベルでの変異がある速度をもった確率で起こり続けてきたことによる(すなわち、分子時計の概念)という考えにつながる。この考え方によれば、21億年より古い真核生物の



第2図 大気・海洋の酸化状態の進化についての3段階モデル。

化石や6億年より古い大型動物化石が発見される可能性も予測できる。

### 3. 大気と海洋の酸化のプロセス

地球において、酸素は主に、 $H_2O + CO_2 \rightleftharpoons CH_2O + O_2$ の反応式で簡略化される光合成によって発生される。有機物( $CH_2O$ )が地表や海中にそのまま留まった場合、発生された酸素は、有機物(生物体)の酸化分解(上式の逆反応)によって消費され、長期的(>1万年)に見れば、大気には酸素の増加、または減少は起こらない。しかし、有機物が堆積岩中に埋没されることによって $O_2$ と隔離され、この酸化分解反応が抑制されると、発生した酸素は消費されることなく、長期的なスケールで海洋及び大気が酸化的になっていく。

堆積岩が地殻運動を経て地表に露出し、風化の過程で、主として堆積岩中の有機物が大気酸素によって分解されることによって、長期的に見て大気酸素は消費されている。堆積岩の有機物の埋没量及び生産量は現在、 $1.2 \times 10^{16}$ g/yrと推定されている(Sundquist, 1985)。この値を用いた場合、現在の大気中の酸素量は約370万年間で一新される(=滞留時間)ことになる。

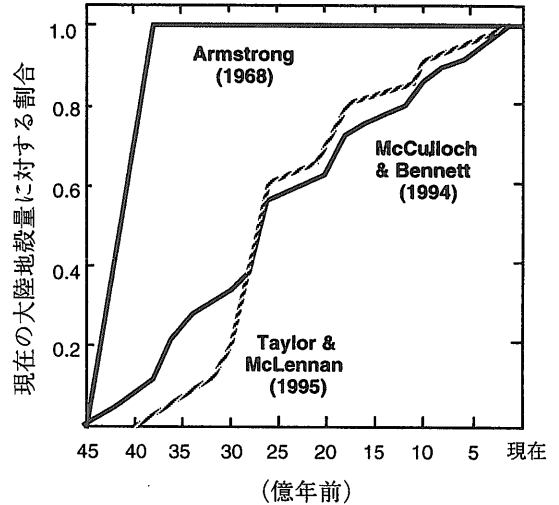
酸素発生型光合成生物の出現以前(第2図のStage I)においては、大気・海洋ともに還元的であ

ったと考えられる。この時期、大気中の酸素はH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>ガスの光分解によってのみ生成され、大気中の酸素量はKasting (1987) によって10<sup>-13</sup> PAL位だったと推定されている。酸素発生型光合成生物(シアノバクテリア)の活動は浅海で行われたため、浅海部分から酸素量が増え、大気及び深海に酸素が増加していったと考えられる。浅海の一部のみが酸化的で、大気及び深海が還元的な時期をStage II(第2図)と呼び、大気が酸化的(>1% PAL)になった時期をStage IIIと呼ぶ。一度、大気が酸化的状態になると、海洋はほとんどすべて酸化的状態(Stage III-a)、中深部が還元的状態(Stage III-b)や深部のみ還元的な状態(Stage III-c)と、気候の変動により比較的簡単に推移すると考えられている。研究者間の議論の中心は、Stage IIからIIIに『いつ』移行したか、ということである。

#### 4. 大陸地殻の進化と大気の進化との関連は？

従来の研究者は明確に述べていないが、大気酸素の進化は、大陸地殻の進化と深い関連がある、と考えられる。なぜなら、酸素発生量を規定する海洋での一次生物生産量は、リンなど、大陸からの栄養塩のフラックスによって制限されているからである。すなわち、一般的に、大陸が大きいほど栄養塩のフラックスは大きく、一次生産量も高くなると考えられる。一方、岩石の風化(特に堆積岩に取り込まれた有機物の酸化)による酸素消費量も、また、大陸のサイズに依存する。大気中の二酸化炭素濃度、気候、地形などのパラメーターが栄養塩のフラックスに与える影響は、大陸のサイズに比べると、より少ないと考えられる。また、大陸の成長の歴史は、いつプレートテクトニクスが始まったのか、あるいは、地質時代を通して地殻-マントル間の物質の循環速度がどのように変化したか、というプレートテクトニクスの進化史にも結び付いている。

**Hollandモデル:** Cloudは「始生代の大陸地殻は現在のものよりはるかに小さく、また薄いものであった。プレートテクトニクスや大陸の成長は22億年前から始まった」と提唱した。そのモデルの延長として、Knoll(1979)は「原生代前期には、火成活動が沈静化し、火山ガスの噴出量が減少した。その



第3図 大陸地殻の進化に関する代表的モデル (Sylvester, 1998)。

結果、火山ガスの酸化によって消費される酸素量は減少した。一方、この時期に巨大大陸や安定な大陸棚が形成され、一次生物生産量が増加した。これに伴い堆積物中への埋没有機物量も増加し、遊離酸素発生量が増加した。これらの結果、20億年前に大気酸素濃度が上昇した」と提唱した。

これまで多くの研究者(Condie, 1988; Veizer, 1994など)によって、Cloudモデルに則った様々な大陸成長カーブが提唱されてはいるが、これらの大陸成長カーブは、厳密にはHollandモデルの大気酸素進化カーブとは一致していない。例えば、第3図に示したようにTaylor and McLennan (1995)は、約30億~27億年前に大規模な地殻成長が起こったと提唱しているが、これはHollandモデルで大気酸素濃度が急上昇したとされる時期(約22億年前)とは大きく異なっている。

**大本モデル:** Dimroth and Kimberley (1976)は、大陸進化と大気酸素進化の関連性については触れていない。しかしながら、もし初期地球の大陸サイズが現在のものよりはるかに小さいものであれば、栄養塩のフラックスも小さかったと推定される。この場合、海洋での一次生物生産量は現在よりはるかに小さいものしか期待できない。当然、酸素発生量も少なく、「酸素濃度が地球史の初期の段階から高かった」という大本モデルは現実性を持た

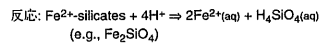
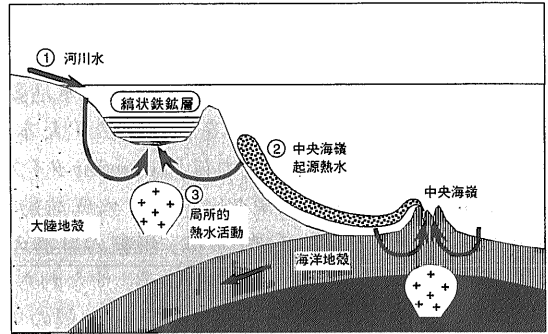
ないものとなってしまふ。すなわち、大気酸素の進化についての大本モデルは、必然的に、第3図に示されたArmstrong (1968, 1981, 1991)の大陸進化カーブが正しいことを求める。Armstrongの大陸進化モデルとは「地球の核、枯渇した(depleted)マントル及び地殻の分化は非常に早い段階で行われ、約45億年前から既にマントルを含む(すなわちプレートテクトニクスによる)リサイクリングが行われ、大陸のサイズは地質時代を通して本質的には一定に保たれてきた。しかし、リサイクリングの速度は時代と共に減少してきた」というものである。このモデルは、様々な地質時代の火成岩及び堆積岩のPb, Sr, Nd及びHf同位体のデータに基づいて提唱されたモデルである。

最近、幾多の地球化学者たちが、このArmstrongの大陸成長モデルを支持するような研究結果を発表している。始生代堆積岩のREEデータ、始生代変成岩のP-Tデータ、及び始生代及び原生代火成岩の古地磁気に基づいたKroner and Layer (1992)の研究、40億～36億年前のAcasta gneissesのNd同位体データに基づいたBowring and Housh (1995)の研究、オーストラリアYilgarn地塊の27億年前の玄武岩のNb/U比に基づいたSylvester et al. (1997)の研究が例として挙げられる(訳者注)。

### 5. 縞状鉄鉱層(BIFs)はどのような環境で生成したのか?

現在発見されている大規模な縞状鉄鉱層(BIFs)は、そのほとんどが約27億～19億年前の期間と約9億年前の二つの時期に生成したものである。そして、その生成モデルは、第4図に示すように二つ、または三つに大別される。この生成時期をどのように捉え、どのようなモデルを採用するかによって、初期地球における、大気酸素濃度を含めた表層環境がどのようなものであったかについての解釈は大きく異なることとなる。

**Hollandモデル:** Cloudの大気進化モデルの大きな根拠の一つは、19億年以前に生成したSuperiorタイプ縞状鉄鉱層(例えば、オーストラリアBrockman鉄鉱層)の成因に関する仮説である。その仮



第4図 縞状鉄鉱層の生成に関わる二価鉄の起源についての代表的モデル。

説とは「縞状鉄鉱層は、火成活動がほとんどない安定な大陸棚の海盆において、局所的及び季節的に行われた光合成生物活動によって発生した酸素と、深海から浅海にもたらされた二価鉄とが反応して水酸化鉄が沈澱し、生成した」というものである。溶液中に二価鉄を安定に保ち、遠く離れた深海から浅海まで運ぶために、このモデルでは、海洋全般が還元的事実であることが求められる。この深海の二価鉄の起源は、当初は、陸上の岩石の風化に寄るものであるとされていた(第4図の①)。このためには、大気も還元的でなければならない。すなわち、このモデルにおける22億年前の大気-海洋システムは、第2図のStage I,あるいはStage IIであったことになる。

しかし、その後、Superiorタイプ縞状鉄鉱層のREEやNd同位体の研究(Jacobsen and Oimentel-Klose, 1988)から、酸化鉄や付随する鉱物中に熱水起源のREEの痕跡が確認されたため、Cloudモデルの二価鉄の起源は「中央海嶺の深海熱水活動を起源とする二価鉄に富んだ溶液が、大陸縁に形成した浅海の家盆まで運ばれた」と修正された(第4図の②)。しかし、この修正された縞状鉄鉱層生成モデルにおいても、二価鉄が安定な状態で海中を遠距離運搬されるために、海洋は広範囲に還元的事実でなければならない(Beukes and Klein, 1992)。

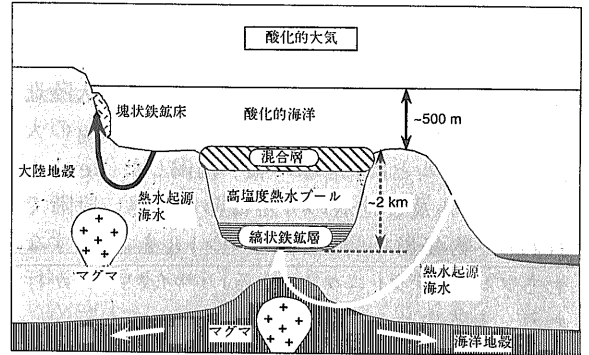
**大本モデル:** 最近、大本グループは、Brockman鉄鉱層の下盤岩石が熱水活動によって広範囲にわたり変質を受けていることを発見した(Ohmoto,

1993b; Albert and McCulloch, 1993; Uyeda *et al.*, 1994). さらに、様々な地球化学的研究に基づき、縞状鉄鉱層のテクトニクスな状態や熱水活動について全く新しいモデルを提唱した(大本, 1993a; Ohmoto, 1993b). それは「Superiorタイプ縞状鉄鉱層の生成環境(テクトニクス, 火成活動, 水門学的環境)や鉱化プロセスは、現在の紅海のものと同様であった」というものである。すなわち、「Superiorタイプ縞状鉄鉱層は、厚い大陸地殻のリフト帯に形成された海盆で生成した。熱水は海盆直下から供給され、海盆内に二価鉄とシリカに富んだ熱水が蓄積、還元的高塩濃度の熱水プールを形成した。その熱水が時々、酸素に富んだ上部の海水と混合し、水酸化鉄及びシリカが沈澱した」というものである(第4図の③及び第5図)。このモデルによれば、海洋全体が還元的である必然性はなく、海盆の底層水だけが還元的であればよい。すなわち、海盆の表層水は、リフト帯の外の海と同様に酸化的であったことになる。

### 6. 最古の赤色砂岩はいつ生成されたのか?

赤色砂岩における赤色は、赤鉄鉱の存在による。この赤鉄鉱は、主として陸成の砂岩が続成作用中、酸素に富む浅地下水と反応し生成したと考えられている。

Cloud (1968)の時代において発見されていた最古の赤色砂岩は約19億年前のものであり、このことも19億年以前は、還元的大気であったという根拠とされてきた。しかしながら、1968年以降、「最古の赤色砂岩」の年代はどんどん古くなってきている。例えば、フィンランド・Jatulian層群の赤色砂岩の年代は約24.4億年から20億年の間と考えられ、いくつかは約22億年以前に生成したと考えられている(Holland, 1994)。Stanworth and Badham (1984)はカナダ・Great Slave Lake地域の約24億~23億年前のWilson Island層群中に赤色砂岩が存在していると報告している。また、南アフリカ・Kaaopvaal地塊での最古の赤色砂岩は約23億年前のものであると推定されている(Eriksson and Cheny, 1992)。カナダ・Lake Shebandowan地域のTimskaming層の赤色砂岩は、約27億年前に、顕生代のもと同様に酸化的地下水との反応によ



第5図 縞状鉄鉱層の生成モデル(大本, 1993a).

って生成したと解釈されている(Shegelski, 1980).

24億年前の赤色砂岩が稀な理由は、そもそも生成されなかったからか、あるいは、地殻運動や風化で保存されなかったからか、将来の研究によって明らかにしていかなければならない。

### 7. 頁岩中の黄鉄鉱が示唆することは?

現在の海水は $SO_4^{2-}$ に富んでいる。それは、火山性ガスの $SO_2$ と $H_2S$ や岩石中の硫化鉱物の酸化により生成したものである。また、岩石中の硫化鉱物で最も量的に多いものは、堆積岩中の黄鉄鉱であるが、現在の海洋堆積物中の黄鉄鉱は、硫酸還元バクテリアによって海洋の硫酸イオンから生成されたものである。したがって、いつ海洋が $SO_4^{2-}$ に富むようになり、いつ硫酸還元バクテリアが黄鉄鉱を生成し始めたかが、大気酸素の進化の議論において重要となってくる。

**Hollandモデル:** 生物活動開始以前においても、海洋中には、火山性ガスの光化学反応によって生成した $SO_4^{2-}$ が、少量、約1mM程度(現在の海洋中の $SO_4^{2-}$ 濃度の1/30)存在していたと考えられている。これまで「22億年以前には、硫酸還元バクテリアは存在せず、堆積物中の黄鉄鉱はマグマ起源の $H_2S$ との反応によって生成された」と提唱されてきた(Hattori *et al.*, 1985; Lambert *et al.*, 1992)。この考えは、22億年以前の堆積岩中に存在する黄鉄鉱と硫酸塩鉱物の全岩分析のイオウ同位体比( $\delta^{34}S$ )が $0 \pm 5\%$ の範囲に入り、それ以降の新しい堆積岩のものと顕著に異なるという分析結果に基づいている。

**大本モデル:**大本グループは微小硫化鉱物のイオウ同位体分析方法を開発し、南アフリカ、オーストラリア及びカナダ産の34億~22億年前の堆積岩中の黄鉄鉱の粒子毎のイオウ同位体比を分析した。その結果、1cm<sup>3</sup>ほどの小さな岩石単位において、その中に存在する黄鉄鉱の $\delta^{34}\text{S}$ 値が10%以上の変動を示すことを発見した。それらのデータに基づき「始生代の堆積岩中の黄鉄鉱も硫酸還元細菌によって生成されたものである」との結論に達した。さらに、硫酸還元細菌による $\text{SO}_4^{2-}$ の還元に伴う同位体分別効果の大きさから、「始生代の海洋の $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度はすでに現在の1/3以上であった」と推定した(Ohmoto *et al.*, 1993)。このような高 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は、始生代の大気の酸素濃度が高かったことを示唆しているものである。

## 8. 22億年以前のウラン鉱床は、はたして碎屑性か?

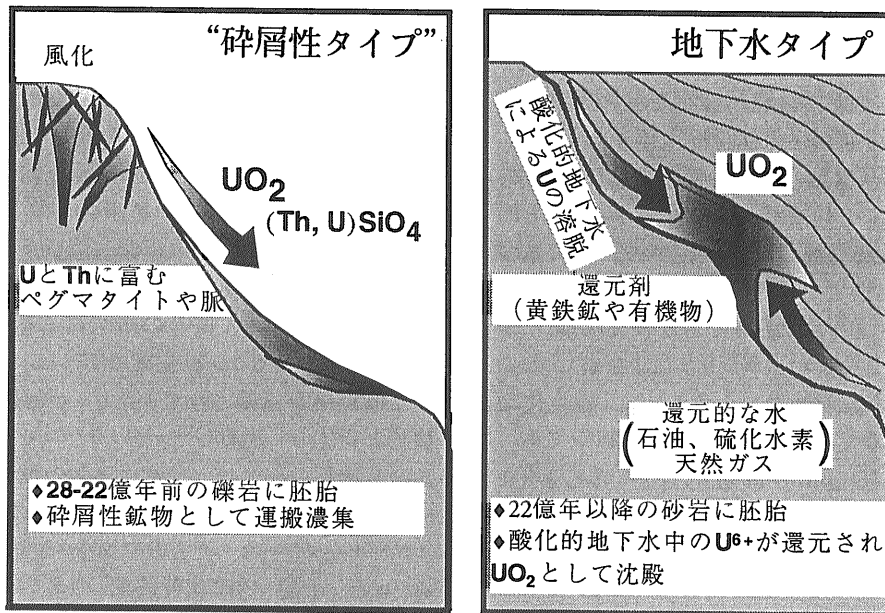
これまで世界のウラン生産を支えてきたのは、南アフリカのWitwatersrand地域やカナダのElliot Lake地域など、22億年以前の沖積礫岩層中に胚胎するウラン鉱床であった。これらの鉱床中には丸くなった閃ウラン鉱と黄鉄鉱が数多く存在している(口絵参照)。これらの鉱物は、酸化的条件下では不安定であるため、「これらがはたして本当に碎屑性であるのか」という問題が、大気組成の進化を評価する上で重要な鍵となっている。

**Hollandモデル:**南アフリカのWitwatersrand地域やカナダのElliot Lake地域など、22億年以前の沖積礫岩層中に存在する閃ウラン鉱と黄鉄鉱は、これまで碎屑性起源と考えられてきた(Grandstaff, 1976)。碎屑性起源の証拠として、Witwatersrand地域の金-ウラン鉱床中に存在する黄鉄鉱が“円礫状”であることが挙げられてきた(口絵参照)。閃ウラン鉱と黄鉄鉱は酸化的条件下では不安定であるため、この“円礫状黄鉄鉱”は、還元的大気の下、礫が川の中を運搬される際、摩擦により角がとれ、生成したものと解釈されてきた(Saager, 1970: 第6図6-a)。これら“碎屑性”鉱物の存在は、「22億年以前の大気が還元的大気であった」というHollandモデルの重要な根拠となってきた。

**大本モデル:**従来、Witwatersrand地域の金-ウラン鉱床において熱水活動の影響はほとんどないと考えられてきた(Sutton *et al.*, 1990)。しかし、最近のBarnicoat *et al.* (1997)の研究によると、鉱化層、及び上部と下部層で熱水による強い変質が観察された。さらに、鉱物の晶出順序を詳細に調べた結果、これらの鉱床中の金、閃ウラン鉱及び黄鉄鉱全てが変成作用あるいは熱水起源であることが明らかにされた。彼等の研究によるWitwatersrand地域の閃ウラン鉱生成モデルは「地下水によって母岩中を運搬されてきた $\text{U}^{6+}$ が礫岩層中で有機物と反応し、沈澱した」というものである。また、この有機物の起源は、堆積盆深部の堆積物中で生成した石油が上部に移動し、礫岩層に貯溜し、パイロビチューメンとなったものである、と考えられている。また、上記“円礫状黄鉄鉱”の多くのものには、円礫化したチャートや頁岩が、続成過程やその後の熱水活動の際、微小の黄鉄鉱の集合体によって置換され、生成したことを示唆する組織も見られる(Myers *et al.*, 1993; Phillips and Dong, 1993)。もし、これら閃ウラン鉱や黄鉄鉱が碎屑性起源でなければ、これらは還元的大気の証拠とは成り得ない。

Barnicoat *et al.* (1997)及び大本グループが支持する“碎屑性”ウラン鉱床の生成モデルは、本質的には第6図-bに示すGauthier-Lafaye and Weber (1989)によって提唱された20億年前に生成したガボンのOkloウラン鉱床の生成モデルと同じものである。このOklo鉱床は“natural fission reactors (自然核分裂反応炉)”として有名なものであり、Hollandは、この鉱床を酸化的な地下水によって生成した最初のウラン鉱床と位置づけている。しかしながら、上記Barnicoat *et al.* (1997)及びMock and Ohmoto (1997)の研究は、22億年以前に生成したウラン鉱床においても、鉱床生成には既に酸化的な地下水が重要な役割を担っていたことを示唆している。すなわち、“碎屑性”といわれていたウラン鉱床には、これまでの説とは正反対の「始生代の大気がすでに酸化的であった証拠」が存在することになる。

ほとんどの火成岩において、硫化物はジルコンより豊富に岩石中に存在する鉱物である。しかし、始生代を含め全ての地質時代の普通の沖積堆積



第6図 ウラン鉱床の生成モデル。

物中において、硫化物は究めて稀な碎屑性鉱物である。その理由は、硫化物は酸化的大気下では簡単に分解してしまうためであると考えざるを得ない。すなわち、始生代の通常の堆積岩石中で硫化物が乏しいこともまた「始生代において、大気は酸素に富んでいた」という大本モデルの正当性を示唆するものである。

9. 22億年以前の古土壌から推定される大気組成は？

鉄に富んだ珪酸塩は、酸素に乏しい水には簡単に溶けるが、水が酸素を含んでいると、Fe<sup>2+</sup>は瞬時に酸化され、不溶性のFe(OH)<sub>3</sub>を形成してその場で沈殿する。そのため、古土壌から鉄が溶脱されているか、または残留しているか、を調べることによって、その土壌が酸化的大気の下で生成したか、あるいは還元的大気の下で生成したかを判別できると考えられている。

**Hollandモデル：**Hollandなど、多くの研究者は「22億年以前に生成した古土壌はFeを失っているが、20億年以後に生成した全ての古土壌にはFeが残っている」と述べている(Holland, 1992, 1994;

Maynard, 1992)。このことは、Hollandが主張する「22億年から20億年前にかけて、大気中の酸素量が急増した」という説の最も重要な根拠となっている。

**大本モデル：**Ohmoto(1996b)は、古土壌のFe<sup>2+</sup>/TiとFe<sup>3+</sup>/Tiの深度分布を用いて、古土壌中のFeの挙動を再検証した。その結果、再検証したほとんどの古土壌において、22億年以前に生成した土壌も、それ以後に生成した土壌と同じように、土壌のΣFe/Ti比は母岩のΣFe/Ti比と同じ場合が多く、土壌部分の上部ほどFe<sup>3+</sup>/Ti比が増加していることが明らかにされた。すなわち、このことは「古土壌のFe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>-oxidesに酸化された」ということで、酸化的大気下で土壌が生成した際の特徴を示している。また、生成年代に無関係に、多くの古土壌において、土壌生成後のFe<sup>2+</sup>の減少と同様に、Fe<sup>3+</sup>の減少が観察されることも明らかとなった。種々の実験的なデータに基づくと、岩石からのFe<sup>2+</sup>及びFe<sup>3+</sup>溶脱は、100℃以下では有機酸によって、200℃以上では還元的大気下によって引き起こされたと考えられる。例えば、Holland(1994)によって、還元的大気下で生成した古土壌の最も代表的な例とされる22.2億年前に生成したHekpoort



古土壌におけるFeの溶脱も、海底熱水活動によって引き起こされたものである可能性が高いことが、その古土壌中の珪酸塩鉱物の酸素同位体の予察的分析の結果から推察される(Ohmoto, 準備中)。すなわち、古土壌からの鉄の溶脱は、土壌形成時に起こったものではない可能性が高い。

## 10. 有機炭素の炭素同位体比の変動が示唆することは?

堆積岩中の有機炭素の炭素同位体比は、水や堆積物中に生息する主要な生物種やその場の酸化還元状態を示していると考えられる。先カンブリア時代の堆積岩中の有機物の炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )は、現世の生物の $\delta^{13}\text{C}$ 値(-35~-15%平均-25%)に比べ、より大きな変動幅(-50~-10%平均-30%)を示す(Shidlowksi and Aharon, 1992)。このような大きな変動幅は、38億年前に生成したグリーンランド・Isua地域の堆積岩中の有機炭素の炭素同位体比においても観察される(Mojzsis *et al.*, 1996)。

**Holland モデル:** Hayesとその共同研究者たち(Des Marais *et al.*, 1992; Hayes, 1994)は、先カンブリア時代の堆積岩の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値のうち、約-30%以上の値は全て続性作用や変成作用の結果、値が大きく変わったためであると考え、22億年以前の海洋堆積物中の有機炭素の $\delta^{13}\text{C}$ の初生値は、-60~-30%という現世のものとは著しく異なるものであったと推定した(Hayes, 1994)。これらの値に基づくと、始生代の海洋における有機炭素サイクルは、酸素発生型光合成生物に加え、メタン生成バクテリア及びメタン酸化バクテリアに強く影響されたものであり、浅海を除き、海洋全体は還元的であったというモデルが考えられる。すなわち、このモデルによれば、22億年前の大気-海洋システムは、第2図のStage IIであったことになる。

**大本モデル:** Watanabe *et al.* (1997)は、熱による有機物の熟成に伴う炭素同位体比の影響を詳しく検討し、熟成度が高い場合でも、有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、2%程度しか変化しないことを明らかにした。したがって、38億~22億年前の堆積岩中の有機物について観察された-50~-10%という $\delta^{13}\text{C}$ 値の大

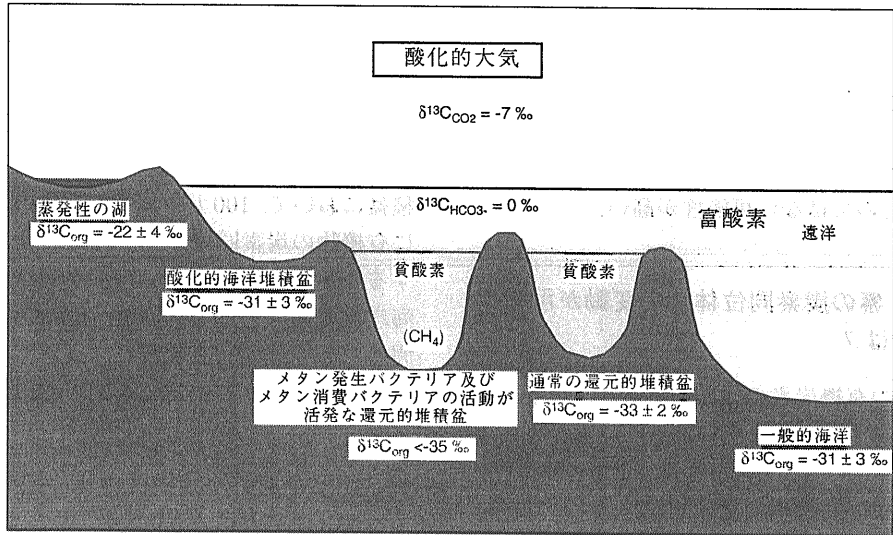
きな変動は、既に始生代の海洋においても多様な生物種が存在し、海洋は一律に還元的ではなく、様々な海洋の酸化還元状態が存在したことを示唆するものである(第7図)。また、Watanabe *et al.* (1997)は、30億~20億年前に生成した各地の堆積盆において、100万年以下の期間内で、時間と共に有機物の炭素同位体比が25%以上も大きく変化することも見出した。このような変化は、当時の海洋が基本的には酸化的で、還元的な深層水が時間的にも空間的にも限られて出現するような時にはじめて期待できる(第2図のStage III)。

## 11. 炭酸塩岩の炭素同位体比の正のシフトが示唆することは?

海洋炭酸塩鉱物の炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ 値)は、海洋中の $\text{HCO}_3^-$ の $\delta^{13}\text{C}$ と同じ値をとり、 $\text{HCO}_3^-$ が有機炭素及び炭酸塩鉱物として海洋から取り去られる比率( $f_{\text{org}}/f_{\text{carb}}$ 比)を反映していると考えられている。炭酸塩鉱物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は39億年前から現在まで、2, 3の例外的時期を除き、地質時代を通して0%で一定である(Shidlowksi *et al.*, 1983)。

**Holland モデル:** Karhu and Holland (1996)は、22.2億~20.6億年前に生成した炭酸塩鉱物が、例外なく、他の時代と比べ最大約10%も重たい $\delta^{13}\text{C}$ 値を示すと指摘している。この $\delta^{13}\text{C}$ 値に基づいて計算されたこの期間の $f_{\text{org}}/f_{\text{carb}}$ 比(海洋から除去される有機炭素と炭酸塩鉱物炭素の比率)は0.6と1.2の間となり、現在の比(0.25)に比べ著しく大きい。また、この比率から、この時期の酸素発生量は現在の2~3倍であった、と見積もっている。彼等は、22.2億~20.6億年前の炭酸塩岩に記録されている $\delta^{13}\text{C}$ 値の大きな正のシフトが、この時期の大気酸素量の劇的上昇の強い証拠であると述べている。同様の議論は、Des Marais *et al.* (1994)により、約23億~21億年前の頁岩中の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値に基づいても行われている。

しかしながら、Karhu and Holland (1996)やDes Marais *et al.* (1994)においては、 $f_{\text{org}}/f_{\text{carb}}$ 比から計算によって埋没有機物のフラックス(すなわち酸素発生量)を求める際の仮定と彼等が結論として導き出した説との間に大きな矛盾がある。彼等が用



第7図 南アフリカ・Kaapvaal地塊における有機炭素同位体比と堆積環境。

いた仮定は「堆積岩への炭素の総埋没量（大陸から海洋への総炭素フラックス）が、地質時代を通して現在の値と同じであった」というものであるが、この仮定は、Cloudの大陸地殻の成長モデルと矛盾し、地質時代を通して大陸地殻サイズが同じだという前提（すなわち大本モデル）の下に成り立つ仮定である。実際、彼等の計算方法に従えば、炭酸塩鉱物の炭素同位体比が0‰であった地質時代、すなわち38億年前から現在に至るほとんどの時期において、酸素発生量（及び酸素消費量）は現在と同じであったという結論に達する。これは、彼等の意図と異なり「地質時代を通して大気酸素量は一定であった」という大本モデルを支持することとなる。

**大本モデル：**上記で述べた22億～20億年前の炭酸塩鉱物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の正のシフトは、有機炭素埋没量の変化（すなわち酸素発生量の増加）と無関係であったとも考えられる。なぜなら、たとえ有機炭素埋没量に変化しなくとも、(a)大陸から海洋への総炭素フラックスが減少した時、あるいは(b)海洋からの炭酸塩鉱物の沈澱量が減少した時においても、 $f_{\text{org}}/f_{\text{carb}}$ 比は増加するからである。顕生代の炭酸塩鉱物でも同様の $\delta^{13}\text{C}$ 値の正のシフトが観察される時期があるが、Kump (1988)によって、上記の

大本の議論と同様の議論が行われている。また、炭酸塩鉱物の $\delta^{13}\text{C}$ 値の正のシフトを引き起こした原因を考える際、約22億年前に汎地球規模の水河期が訪れ、低緯度においてさえも水河が発達した証拠があることは大変興味深いことである (Evans *et al.*, 1997)。なぜなら、汎地球規模の水河期には、地球表面温度と降雨量が減少し、風化を受ける大陸面積も減少することにより、大陸から海洋への総炭素フラックスが減少し、また炭酸塩鉱物の沈澱量も減少すると考えられるからである。すなわち、上記(a)及び(b)の状態があった可能性を示唆している。

## 12. 始生代の頁岩の有機炭素量が示唆することは？

**大本モデル：**酸素発生量をより直接的に見積もる方法は、堆積岩中の埋没有機炭素量を見積もることである。Watanabe *et al.* (1997)は、有機炭素量の変成過程における減少を推定し、南アフリカ・Kaapvaal地塊に30億～20億年前に堆積した頁岩の初期有機炭素埋没量の平均値が、顕生代頁岩の平均値と同じ2wt.%であったことを明らかにした。これは、酸素発生量が地質時代を通して一定であり、また大陸のサイズも一定あったことを示唆する最も良い証拠であろう。堆積物中の埋没有機炭素

量と大陸サイズが一定であったことは、さらには、地質時代を通して、酸素消費量が一定であったことをも示唆していると考えられる。

## 結論

プレートテクトニクス理論の確立以前、海底熱水システムの発見以前、そして同位体地球化学の発展以前においては、Cloudの地球の進化に対する作業仮説は、それまでの地球化学的及び生物学的データを統合したすばらしいモデルであった。しかし、どのように素晴らしいモデルでも、科学の進歩と共に見直しが必要となる。この小論では、スペースの関係で、火山性塊状鉄床の鉱物学的及び同位体的データや頁岩の微量元素及び $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ のデータなど、大本モデルを支持する他の証拠を割愛した。近年、様々な研究者によって得られる地球化学的データに基づくと、大本モデルが大気進化モデルとしてより妥当であると思われる。しかし、現時点で大本モデルが正しいとすることは、やはり時期尚早である。ここに記したことが、地球の化学的・生物学的進化に対する現存の理論(大本モデルをも含め)に対してさらなる疑問を生み、若い地球化学者たちが斬新なアプローチをもって、地球科学の最も根本的問題の解決のために、新たな研究を推進してくれることを願ってやまない。

訳者注) "GEOCHEMICAL NEWS" Newsletterの1998年1月号にSylvesterが地殻進化についての議論をまとめているが、そこでOhmotoの大気進化説にも触れている。

## 文 献

- Alibert, C. and McCulloch, M.T. (1993) : Rare earth element and neodymium isotopic compositions of the banded iron formations and associated shales from Hamersley, western Australia. *Geochim Cosmochim. Acta*, v.57, 187-204.
- Armstrong, R.L. (1968) : A model for the evolution of strontium and lead isotopes in a dynamic Earth. *Rev. Geophys.*, v.6, 175-199.
- Armstrong, R.L. (1981) : Radiogenic isotopes: the case for crustal recycling on a near-steady-state no-continental-growth Earth. *Phil. Trans. R. Soc. London A301*, 443-472.
- Armstrong, R.L. (1991) : The persistent myth of crustal growth. *Australian J. Earth Sci.*, v.38, 613-630.
- Barnicoat, A.C., Henderson, I.H.C., Knipe, R.J., Yardley, B.W.D., Napier, R.W., Fox, N.P.C., Kenyon, A.K., Muntigh, D.J., Strydom, D., Winkler, K.S., Lawrence, S.R., and Conford, C. (1997) : Hydrothermal gold mineralization in the Witwatersrand basin. *Nature*, v.386, 820-824.
- Beukes, N.J. and Klein, C. Models for Iron-Formation Deposition. In *The Proterozoic Biosphere* (eds. Schopf, J.W. and Klein, C.) 147-151, Cambridge Univ. Press.
- Bowring, S.A. and Housh, T. (1995) : The Earth's early evolution. *Science*, v.269, 1535-1540.
- Cloud, P. (1968) Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth. *Science*, v.160, 729-736.
- Cloud, P. (1972) A working model of the primitive Earth. *Am. J. Sci.*, v.272, 537-548.
- Cloud, P. (1973) : Paleocological significance of the banded iron-formation. *Econ. Geol.*, v.68, 1135-1143.
- Condie, K.C. (1988) : *Plate Tectonics and Crustal Evolution*, third edition, Prentice-Hall, New York.
- Des Marais, D.J., Strauss, H., Summons, R.E., and Hayes, J.M. (1994) : Carbon isotope evidence for the stepwise oxidation of the Proterozoic environment. *Nature*, v.359, 605-609.
- Dimorth, E. and Kimberley, M.M. (1976) : Precambrian atmospheric oxygen: evidence in the sedimentary distributions of carbon, sulfur, uranium, and iron. *Can. J. Earth Sci.*, v.13, 1161-1185.
- Eriksson, P.G. and Cheney, E.S. (1992) : Evidence for the transition to an oxygen-rich atmosphere during the evolution of red beds in the Lower Proterozoic sequences of southern Africa. *Precam. Res.*, v.54, 257-269.
- Evans, D.A., Beukes, N.J., and Kirschvink, J.L. (1997) : Low-latitude glaciation in the Paleoproterozoic era. *Nature*, v.386, 262-266.
- Gauthier-Lafaye, F. and Werber, F. (1989) : The Francevillian (Lower Proterozoic) uranium ore deposits of Gabon. *Econ. Geol.*, v.84, 2267-2285.
- Grandstaff, D.E. (1976) : A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Econ. Geol.*, v.71, 1493-1506.
- Hattori, K., Cambell, F.A., and Krouse, H.R. (1985) : Sulfur isotope abundances in sedimentary rocks, relevance to the evolution of the Precambrian atmosphere. *Geochem. Int.* v.22, 97-114.
- Hayes, J.M. (1994) : Global methanotrophy at the Archean-Proterozoic transition. In *Early Life on Earth* (ed. Bengtson, S.), 220-236, Columbia Univ. Press, New York.
- Holland, H.D. (1992) : Distribution and paleoenvironmental interpretation of Proterozoic paleosols. In *The Proterozoic Biosphere* (eds. Schopf, J.W. and Klein, C.) 153-155, Cambridge Univ. Press.
- Holland, H.D. (1994) : Early Proterozoic atmospheric change. In *Early Life on Earth* (ed. Bengtson, S.), 237-244, Columbia Univ. Press, New York.
- Jacobsen, S.B. and Pimentel-Klose, M.R. (1988) : Neodymium isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron formations: The source of REE and iron in Archean ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.87, 29-44.
- Kakegawa, T. (1997) : Sulfur isotope geochemistry of the Archean shales. Unpub. Ph.D. thesis Penn State Univ.
- Karhu, J.A. and Holland, H.D. (1996) Carbon isotopes and the rise of atmospheric oxygen. *Geology*, v.24, 867-870.
- Kasting, J.F. (1987) Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. *Precam. Res.* v.34, 205-229.
- Knoll, A.H. (1979) : Archean photoautotrophy: some alternatives and limits. *Origin of Life*, v.9, 313-327.

- Kroner, A. and Layer, P.W. (1992) : Crust formation and plate motion in the early Archean. *Science*, v.256, 1405-1411.
- Kump, L.R. (1988) The coupling of the carbon and sulfur biogeochemical cycles over Phanerozoic time. In *Biological Cycles and Global Changes*. NATO ASI Series, Vol. 14 (eds. Wollast et al.) 475-490, Springer-Verlag, Berlin.
- Lambert, I.B. and Donnelly, T.H. (1992) : The paleoenvironmental significance of trends in sulfur isotope compositions in the Precambrian. A critical review. In *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralisation* (eds Herbert, H.K. and Ho, S.E.) 260-268, Univ. West. Aust. Publ. 23.
- Maynard, J.B. (1992) : Chemistry of modern soils as a guide to interpreting Precambrian paleosols. *J. Geol.*, v.100, 279-289.
- Mock, R. and Ohmoto, H. (1997) : Nondetrital origins of uranium-bearing minerals and pyrites in Early Proterozoic quartz-pebble conglomerates of the Elliot lake district, Ontario. Program and Abstract, V.M. Goldschmidt Conference, Tucson, Arizona, 224p.
- Mojzsis, S.J., Arrhenius, G., McKeegan, K.D., Harrison, T.M., Nutman, A.P., and Friends, C.R.L. (1996) : Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. *Nature*, v.384, 55-59.
- Myers, R.E., Zhou, T., and Phillips, G.N. (1993) Sulphidation in the Witwatersrand Goldfields: evidence from the Middlevelei Reef. *Mineral. Magazine*, v.57, 395-405.
- Ohmoto, H. (1992) : Biochemistry of sulfur and the mechanisms of sulfide-sulfate mineralization in Archean oceans. In *Early Organic Evolution* (eds. Shidlowksi, M. et al.) 378-397, Springer-Verlag, Berlin.
- 大本 洋 (1993a) : 科学, 大気はいつ酸素に富むようになったか? v.64, 360-370.
- Ohmoto, H. (1993b) The banded iron formations in the Hamersley Basin, Australia: products of oxygen-rich Archean atmosphere? Abstracts with Programs, *Geol. Soc. Amer. Ann. Mtgs.*, Boston, A-89.
- Ohmoto, H. (1996a) : Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: The Kuroko perspective. *Ore Geol. Rev.*, v.10, 135-177.
- Ohmoto, H. (1996b) : Evidence in pre-2.2 Ga paleosols for the early evolution of atmospheric oxygen and terrestrial biota. *Geology*, v.24, 1135-1138.
- Ohmoto, H. and Felder, R.P. (1987) : Bacterial activity in warmer, sulfate-bearing, Archaean oceans. *Nature*, v.328, 244-246.
- Ohmoto, H., Kakegawa, T., and Lowe, D.R. (1993) : 3.4-billion-year-old biogenic pyrites from Barberton, South Africa: sulfur isotope evidence. *Science*, v.262, 555-557.
- Phillips, G.N. and Dong, G. (1993) : Chert-plus-pyrite pebbles in the Witwatersrand Goldfield. *Int. Geol. Rev.*, v.36, 65-71.
- Runnegar, B. (1994) : Proterozoic eukaryotes: Evidence from biology and geology. In *Early Life on Earth* (ed. Bengston, S.), 287-297, Columbia Univ. Press, New York.
- Saager, R. (1970) : Structures in pyrite from Basal reef in the Orange Free State goldfield. *Geol. Soc. A. Africa Trans.*, v.73, 29-46
- Shegelski, R.J. (1980) : Archean cratonization, emergence and red bed development, Lake Shebandowan area, Canada. *Precam. Res.*, v.12, 331-347.
- Shidlowksi, M. and Aharon P. (1992) : Carbon cycle and carbon isotopic record: Geochemical impact of life over 3.8 Ga of earth history. In *Early Organic Evolution* (eds. Shidlowksi, M. et al.) 147-175, Springer-Verlag, Berlin.
- Shidlowksi, M., Hayes, J.M., and Kaplan, L.R. (1983) : in *Erath's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution* (ed. Schopf, J.W.), 149-184, Princeton Univ. Press.
- Stanworth, C.W. and Badham, J.P.N. (1984) : Lower Proterozoic red beds, evaporites and secondary uranium deposits from the East Arm, Great Slave Lake, Canada. *J. Geol. Soc. London*, v.141, 235-242.
- Sundquist, E.T. (1985) : Geological perspectives on carbon dioxide and the carbon cycle. In *The Carbon Cycle and Atmospheric CO<sub>2</sub>: Natural Variations, Archean to Present* (eds. Sundquist, E.T. and Broecker, W.S.), 5-59, Geophysical Monograph 32, Amer. Geophys. Union, Washington, D.C.
- Sutton, S.J., Ritger, S.D., and Marynard, J.B. (1990) : Stratigraphic control of chemistry and mineralogy in metamorphosed Witwatersrand quartzites. *J. Geol.*, v.98, 329-341.
- Sylvester, P.J. (1998) : Formation of the continents—drizzle or big bang? *Geochem. News*, v.94, 12-13, 23-25.
- Sylvester, P.J., Cambell, I.H., and Bowyer, D.A. (1997) : Niobium/Uranium evidence for early formation of the continental Crust. *Science*, v.275, 521-523.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1995) : The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.*, v.33, 241-265.
- Uyeda, K., Fujimaki, H., and Ohmoto, H. (1994) : Biological activities and hydrothermal activity records in the ~2.5 Ga Mount McRae Shale, Hamersley District, Western Australia. IV. Rb-Sr and Nd-Sm isotope systematics. *Abst., Ann. Mtg. of Soc. of Resource Geology*, Tokyo; *J. Soc. Resource Geol.*, v.44, 285-286.
- Veizer, J. (1994) : The Archean-Proterozoic transition and its environmental implications. In *Early Life on Earth* (ed. Bengston, S.), 287-297, Columbia Univ. Press, New York.
- Walker, J.G.G. (1977) : *Evolution of the Atmosphere*, Macmillan, New York.
- Walker, J.G.G. and Brimblecombe, P. (1985) : Iron and sulfur in the pre-biologic ocean. *Precam. Res.*, v.28, 205-222.
- Watanabe, Y., Naraoka, H., Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C., and Ohmoto, H. (1997) : Carbon, nitrogen, and sulfur geochemistry of Archean and Proterozoic shales from the Kaapvaal Craton, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.61, 3441-3459.

---

WATANABE Yumiko (1998) : When did the Earth's atmosphere become oxic? Ohmoto-Holland controversy.

---

< 受付 : 1998年4月27日 >