

化学の目でみる地球の大気と海洋の起源と進化

北野 康*

1. はじめに

生物と生物の生存場である空・水・土を結ぶものは地球の表面にだけ満々と存在する水であると私は考え、水に主役を演じさせ、物質の動きを通して生物の生存場の形成をこの60年間検討してきた(北野, 1984, 1995, 2000, 2003, 2006)。水ほどありふれたものはない、しかし水素結合をもつ水ほど不思議なものもない。水だけを眺めていては、水の歴史は論じがたい。地球物理学者は水の代弁者として Ar をとりあげ、すばらしい成果をあげた。地球化学者の私は地球の空や水の事実上の源である二次原始大気で水蒸気に次いで2番目に多かった CO₂ を水の参考物質とした。CO₂ の歴史的変遷は炭酸塩堆積物をめきにしては語れない(北野, 1990, 2000, 2003, 2006)。CO₂ は地球温暖化に連なっている。水・炭酸塩・地球温暖化は私には無理なく連なっている課題である。地球の水の97%を占める海水と大気は切り離せない。地球の大気、水圏、生物圏の材料の原始大気から現地球の大気と海洋が形成された自然の経緯をこの分野の敬愛する研究者達のすばらしい成果をもとに、私なりに語らせて頂く。本論説では原著論文の紹介はしないし、また走り書きする事象の化学的な裏づけを私なりに持っているのだが私の著書で詳記していると付記するに留める。私は本論説で自然自体が持っている、入ってくるだけ除かれ、除かれるだけ入ってくる、実に見事な定常状態を強調する。その自然の定常状態

を近年の人間活動は簡単に破壊し、深刻な地球環境問題が登場してきた。私はいくつかの環境問題検討会の議長を務め、人間活動が自然の定常状態を破壊してきた経緯などを検討してきたが、本論説では言及しない。私の著書に書き込んであると思えるので参照して頂ければ幸である。本論説を読まれる前に、地球の自然像の一端を示す表1~3にまず目を通しておいて欲しい。

2. 大気の起源と進化

2-1. 原始地球と原始大気の生成

46億年前、太陽系では1つの星間雲が収縮した。その質量の99%は太陽を形成し、残りが太陽のまわりに円板状の原始太陽系星雲を作り、熱を発散させて冷却するに応じ微細な鉱物が星雲中に析出した。大きさ10kmほどの微惑星が多数生成され、微惑星間の衝突で微惑星は集合して固体地球が形成された。

衝突エネルギーの一部は熱に変換され、原始固体地球の表層は高温となって溶け、マグマの海(magma ocean)の状態であった。原始地球を含めた太陽系の元素組成は、元素の宇宙存在度と呼ばれるが、高温の太陽から地球にやってくるエネルギーのスペクトル解析と、最も原始的な隕石の炭素質コンドライト(C.1コンドライト)の化学分析で推定されている。

得られた元素の宇宙存在度は原子番号でプロットされて検討された結果、原子核のより安定、

*名古屋大学・椋山女学園大学名誉教授

表1 金星，地球，火星の質量や大気組成

	金星	地球	火星
太陽からの平均距離(10 ⁶ km)	107	148.8	277
質量 (g)	4.87×10 ²⁷	5.98×10 ²⁷	6.40×10 ²⁶
質量比(地球を1とする)	0.815	1.00	0.107
比重	5.21	5.52	3.94
大気圧 (atm)	90	1	1/132
表面温度 (°C)	500	15	-60
大気組成 (%)			
CO ₂	96.5	0.034	95.3
N ₂	3.5	78.1	2.7
O ₂	2×10 ⁻³	20.9	0.13
Ar	7×10 ⁻³	0.93	1.6
H ₂ O	2×10 ⁻³	(0~40)	3×10 ⁻²

太陽の質量, 1.99×10³³g

(R. P. Wayne, 1982)

表2 地球の各部分の体積と質量*

	厚さ (km)	体積 (10 ²⁷ cm ³)	平均密度 (g/cm ³)	質量 (10 ²⁷ g)	質量 (%)
気圏	—	—	—	0.000005	0.00009
水圏	3.80 (平均)	0.00137	1.03	0.00141	0.024
地殻	17 (平均)	0.008	2.8	0.024	0.4
マントル	2883	0.899	4.5	4.016	67.2
核	3471	0.175	11.0	1.936	32.4
全地球	6371	1.083	5.52	5.976	100

* 生物圏についてのデータは，質量からみて無視できるし，正確な数値もないので，ここに含めなかった。(B. Mason, 1970)

表3 水圏における水の分布 (米国，地質調査所による)

位置	水量 (l)	全体の水に対する百分率	平均滞留時間
淡水湖	125×10 ¹⁵	0.009	10年
塩水湖および内陸海	104×10 ¹⁵	0.008	
河川水	1.1×10 ¹⁵	0.0001	2週間
懸垂水 (土壌湿気を含む)	66.6×10 ¹⁵	0.005	2-50週間(?)
深度800m以浅の地下水	4200×10 ¹⁵	0.31	} 10000年 (数時間-10万年)
深度800m以深の地下水	4200×10 ¹⁵	0.31	
万年水および氷河	29000×10 ¹⁵	2.15	15000年
大気	12.9×10 ¹⁵	0.001	10日
海洋	1319800×10 ¹⁵	97.2	4000年

(B. J. Skinner, 1982)

つまり生成され易い原子ほど定量的に多量生成されたという明快な結論が得られた。元素にはなんらかの形で揮発し易く、大気・水圏・生物圏の材料となる揮発性なものと、揮発しにくく固体地球の材料の非揮発性なものが考えられる。固体地球の質量は約 6×10^{27} g であり、これだけの固体地球を宇宙存在度をもつ元素群から生成すると、 4×10^{27} g を超える実に大量の揮発性成分が大気に存在することになる。これは一次原始大気と呼ばれる。原始固体地球の表面は高温のマグマの海の状態であった。一次原始大気の圧力は大きかったので揮発性成分には溶け易さに差があり、一次原始大気とは化学組成の違う揮発性成分が少量だがマグマの海に溶けこんだと考えられる。現地球に存在する揮発性物質の量は、約 2.5×10^{24} g である。一次原始大気が地球に残存したとすると、量的にもまた質的にも現地球に存在する揮発性物質は全く理解できない。さて、宇宙物理学者は、地球形成後の間もない頃太陽は T. Tauri Stage に達し、強烈な太陽風が地球にやってきて一次原始大気を宇宙空間に完全に吹き飛ばしてしまったと言う。地球表面が真空のような状態になったあと、マグマの海に溶けこんでいた揮発性成分は短期間に地球大気に放出されたと考えられる。この二次的にマグマの海から大気に放出された揮発性物質は二次原始大気と呼ばれ、この二次原始大気こそが事実上の地球の大気、水圏、生物圏の材料物質である（北野，1984，1995，2000，2003，2006；メイスン，1970；ルーベイら，1976）。二次原始大気は地球の大気や海洋の起源・進化を論ずるうえでの出発物質である。

2-2. 二次原始大気の生成

二次原始大気に関しては、固体地球内部からの脱ガス速度およびその量と化学組成が問題に

なる。

脱ガス速度については、固体地球表層がマグマの海の状態にあった地球形成の初期に脱ガスしきつたと想像されよう。このことは、現地球大気中の Ar の安定同位対比 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ が 290 であることで支持される。原子核のでき易さは $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=10^{-4}$ であり、原始大気中の ^{40}Ar は無視できるほど小さかった。それなのに現地球大気に ^{40}Ar が ^{36}Ar の 290 倍も含まれているのは、岩石に含まれている放射性的 ^{40}K から生成された ^{40}Ar が地球内部から脱ガスして大気に加わったからである。岩石中の ^{40}K の含有量も半減期（12.5 億年）もわかっている。もし Ar の脱ガスが近年に起ったとすると、 ^{40}Ar の量は大きくなり、 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ の値は 5,000 ほどになるであろうと報告されている。その存在比が 290 であるのは、地球形成後の 5 億年ほどの間に Ar の大気への脱ガスは起ってしまい、その後の脱ガスは無視できると地球物理学者は報告している（北野，1995，2000，2003，2006）。高温下では揮発性物質は Ar の脱ガスに似た動きをし、二次原始大気は地球生成後 5 億年ほどの間に形成されてしまったと考えられる。さて、二次原始大気の構成物質量の推定は、現地球に存在する揮発性物質の量の観測から始める。その結果は表 4 に示される。ただ、 H_2 や He のように軽い気体は地球の質量に基づく引力が小さくて惑星空間に逃失してしまったので現地球から拾い出すことはできない。二次原始大気に本来含まれていた H_2 の量は二次原始大気の化学像を想定するのに推定しておかなければならない。地球化学者は二次原始大気中の H_2 の量の推定には、まず鉱物間の平衡関係から大気中の O_2 の分圧を想定した。水蒸気の平衡関係を示す次の定数 K は実験室内で求められる：
$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2, \quad [\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}/[\text{H}_2\text{O}] = K.$$

上記した $[O_2]$ の推定値を導入すると、 $[H_2]/[H_2O]$ の値が算出される。 $[H_2O]$ は氷をふくむ現地球の水の量から推定し、結局 $[H_2]$ の値が推定される。そもそも原始固体地球は核 (core) の構成成分の Fe, Ni とケイ酸塩岩石を主成分とするマントル物質から構成されていた。実はマグマの海から脱ガスを通して二次原始大気が形成された頃には、核とマントルは分離してしまっており、地球表層から金属鉄は核となって消え、マントル物質が表層を占め、二次原始大気中の O_2 の分圧は次に示す鉱物の平衡関係から推定されるという報告が目されてきた： $2Fe_3O_4 + 3SiO_2 \rightleftharpoons 3Fe_2SiO_4 + O_2$ 。この平衡関係の解析でえられる $[O_2]$ から $[H_2]/[H_2O] = 10^{-3}$ ほどとなり、その $[H_2]$ のもとでは二次原始大気の化学組成は表 4 に示すように水蒸気、 CO_2 、 N_2 、 SO_2 、そして Cl の大部分は HCl となり、酸化型の化学像であると強く主張されている (北野, 1984, 1995, 2000)。二次原始大気では O_2 は皆無だったと言える。なお、 H_2 の動きについては詳述しないが、今でもなお検討すべき課題であることを付記しておく (北野, 2006; ホランド, 1979)。 H_2 が断然多かった一次原始大気や核の金属鉄が表層に存在して O_2 の分圧を制御する場合などが考慮され、地球の原始大気は、 H_2 、 H_2O 、 CH_4 、 NH_3 、 H_2S の還元型の化学像であったと曾て想

表 4 (二次)原始地球大気の化学像 (単位 $10^{20}g$)

水蒸気 (H_2O)	16700
二酸化炭素 (CO_2)	2050
塩素 (Cl)*	330
二酸化硫黄 (SO_2)	50
窒素 (N_2)	70

* 大部分は HCl で、僅かな量の $CaCl_2$ 、 $NaCl$ などの化学形で存在 (北野 康, 1990)

定されたが、上述したように事実上の地球の原始大気である二次原始大気の化学像は還元型ではなく、酸化型であったと現在では考えられていると言えよう。地球生物誕生には生物誕生以前に非生物的に有機物が生成された化学進化過程を考慮する必要がある (北野, 2003)。その化学進化における有機物が38億年以前に地球のどこで、または地球圏外のどこかで非生物的に合成されたのかなどの検討にとって、二次原始大気の化学形は地球圏外の大気の化学組成とともに考慮されるべき重要課題でもある。

2-3. 二次原始大気から現地球大気への変異に伴う揮発性成分の動き

二次原始大気は現地球大気の気圏、水圏、生物圏に現存する部分と古い堆積岩中に埋没してしまった部分とに別かれてしまったと W. W. Rubey (1951) は考え、それらの数値を示す表 5 を提出した (メイスン, 1970; ルーベイヤ, 1976)。彼の提示した炭素と窒素の数字はその後検討され、より妥当な数値が報告されているので表 5 にそれらの数値を付記しておく (北野, 2000, 2006; ホランド, 1979)。

大気成分変遷の議論には、二次原始大気各成分が堆積岩中に埋没されて大気から失われた過程を論述することが有用である。主要成分について以下概述する。

2-3-1. 水蒸気

二次原始大気中の水蒸気量は大変大きいのに現地球大気では大変小さい。それは水素結合を持つ水分子が海水や氷となって大気から除かれたからである (表 3; 3-1, 3-3 項)。

さて、現地球の降水量は約 1 m/年であり、これを365で割ると日平均降水量が算出される。降水の源である現大気中の水蒸気の総量はたった10日間の降水量だけである (表 3)。降るこ

表5 現地球表層に存在する揮発性物質の推定量 (単位 10^{20} g)

	H ₂ O	CO ₂	Cl	N	S	H, B, Br, Ar, F など
(A) 二次原始大気中の存在量	16,700	921 (2050)*	306	43 (70)**	28	16.7
(B) 現地球の気圏, 水圏, 生物圏中の存在量	14,600	1.5	276	39	13	1.7
(C) (A)-(B)の値: 堆積岩中に埋没したと考えられる量	2,100	920 (約2050)*	30	4.0 (30)**	15	15

W. W. Rubey (1951)

(*Y. Kitano, 1980 ; **H. D. Holland, 1979による推定値)

とだけを見ると, 統計的に地球大気の水蒸気は10日たてば零になるのだが, 日平均降水量は持続する量である。それは大気から降水となって除かれる量の水蒸気が海水の蒸発などで大気に供給されているからである。現大気中の水蒸気は降水と蒸発・蒸散の過程を通して10日に一度の割合で置き代わり, 平均滞留時間は10日である。このことは存在量が地球上の水の0.0001%に過ぎない河川水に私どもが頼られる背景にもなっている(北野, 2003, 2006)。大気中の少量の水蒸気の大きな温室効果に注目すべきことを付記しておこう。

2-3-2. 二酸化炭素 — 現地球大気のCO₂が生物生存に好適な1気圧下0.03% (体積比)におちついている背景

地球形成後まもなく水蒸気は液体の海水になって二次原始大気から除かれた。二次原始大気に存在していたHClガスが原始海水などに溶けこんで水は酸性になった。酸性の水にはCO₂は溶けえない。CO₂は大気に残り, その時点では大気のCO₂の分圧は30気圧ほどであったと思われ, 金星大気にそれに似ている。表1が示すように地球の両隣の金星と火星の大気では95~97%がCO₂であるのに, その中間の兄弟星の地球の現大気ではたった0.03% (体積比)である。私が現在用いている現地球の炭素分布

表6 大気, 水圏, 生物圏, 堆積岩における炭素の分布 (単位はCO₂として 10^{20} g)

大気	0.025
海洋水と陸水	1.3
生物とその遺骸	0.13
石灰岩 (CaCO ₃)	1800
堆積岩中の有機物	250
石油・石炭など	0.2

(北野 康, 1980)

を表6に示す(北野, 1995, 2000, 2003, 2006)。この表から地球だけに満々と存在する海水中で誕生した生物が石灰石そしてまた有機物を生成・堆積させ, 大量のCO₂を大気から除いて現地球大気を1気圧下0.03%にしてくれたことが読みとれる。だが, 歴史的にみると, 生物誕生以前に海洋では無機化学的にCaCO₃が堆積したと私は想像している。その無機化学的に堆積したCaCO₃は現在では生物性のCaCO₃に生まれ代っていることや地球上のCaCO₃の存在量は変わってはいないことについては3-7項で触れるので参照されたい。

地球の平均気温が15°Cであることに地球大気の0.03% CO₂は大きく寄与している。人間活動のない地球の大気のCO₂が0.00%で, 水蒸気も大気から除かれると仮定すると, 地球大気の温度は33°C下がり, -18°Cになってしまう。大気

中の CO_2 は本来は見事な定常状態にあるのだが、大気 \rightleftharpoons 海洋間および大気 \rightleftharpoons 植生間の CO_2 交換量（両方ともそれぞれ $370 \times 10^9 \text{ CO}_2$ トン/年ほど）に比べて大きくはない人間活動による CO_2 排出量（ $20 \times 10^9 \text{ CO}_2$ トン/年ほど）で、定常状態は破れ、大気中の CO_2 が 0.06% になると、地球温暖化で大変だと懸念されている。よくぞ二次原始大気での分圧 30 気圧の CO_2 が本来の地球大気で生物生存に好適な 1 気圧 0.03% におちついてくれたものだと言わなければならない。

2-3-3. 窒素 — N_2 が現地球大気に最も多量存在している背景

表 5 からわかるように、二次原始大気では窒素は多量を占めてはいないのに現地球大気には最も多量（体積比 78%）含まれている。窒素は炭素に比べて反応性に弱く、炭素のほとんどが大気から除かれているのに比べ（表 5、表 6）、大気に多量存在し続けている（メイソン, 1970）。有機物として固定される窒素の量は無機化学的に固定される量を大きく引き離している。現地球における窒素の動きについて H. D. Holland が検討した成果は表 7 に示されるように整理される（ホランド, 1979）。表 7 から有機物生成などによって現大気から除かれる量の窒素は有機物の分解などによって大気に供給されており、現大気中の窒素は定常状態にあることがわかる。無機化学的反応性に弱く、生物活動に依存している現地球での窒素の動きの検討は古い時代の窒素の動きを推論するのに役立つであろう。窒素は反応性が弱いとはいえ、人間活動で降水が HNO_3 を含み、酸性雨問題に連なっている。

2-3-4. 酸素ガスおよびオゾン — 現地球大気の O_2 が生物生存に好適な 1 気圧下 21%（体積比）におちついている背景

二次原始大気に O_2 が皆無であったことは 2 -

2 項で論述した。20~30 億年前に生成した Fe_2O_3 と SiO_2 の縞状堆積物が確認され、その頃には地球に O_2 が存在していたとされている。30 億年以前には地球には O_2 は存在していなかったとされている。太陽からの紫外線が水蒸気を分解して O_2 が生成されることも想像されるが、30 億年以前の地球大気に O_2 が存在しなかったことから、それは無視されよう。地球では O_2 は緑色植物による光合成過程で生成された。3 - 2 項で後述するが、 O_2 が皆無だった 38 億年前に地球生物は海水中で誕生して進化し、30 億年前に海水中に緑色植物が登場して地球で初めて O_2 が海水中で生成された。3 - 7 項で後述するが海水に溶存していた Fe^{2+} の酸化などに O_2 は消費された後海水から大気に放出され、その O_2 に紫外線が当たって太陽からの紫外線を弱める O_3 が生成された。大気中の O_2 の量が現大気の 1/10 ほどになった 4 億 2 千万年前、大気で生成した O_3 は太陽からの紫外線を弱めて陸上での原始的な植物の生存が可能となり、植物が海から陸にあがったとされている。緑色植物の光合成活動は大気中の O_2 を 21% にしてくれた。現地球大気の O_2 濃度が不変であることについて H. D. Holland によって得られた検討結果を整理すると表 8 に示すようになる（ホランド, 1979; 北野, 2006）。 $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ で示される光合成過程を通して有機物が生成され、 O_2 が大気に放出されるが、その有機物が大気と接触していると O_2 が使われて有機物は分解し、そこでは大気中の O_2 量の増減はない。さて、有機物が埋没し、 O_2 による分解から免れると埋没された有機物の生成時に生産された O_2 は大気に付加されることになる。だが表 8 に示すように、地球では O_2 は有機物分解を通して消失する他に岩石中の元素状炭素 C^0 、 S^{2-} 、 Fe^{2+} などおよび火

表7 窒素の大気への供給量と大気からの消費量 (単位: N 10¹²g/年)

大気への供給量		大気からの消費量	
陸地での死んだ生物の有機物分解 (N ₂ +N ₂ O+NH ₃)	200	大気から陸の生物圏へ:	
海洋での死んだ生物の有機物分解 (N ₂ +N ₂ O+NH ₃)	45	窒素固定	100
風化と脱ガス	24	肥料	40
合計量	269	雨へ:	65
		河川へ:	10
		海洋へ: NO ₃ ⁻ +NH ₄ ⁺	45
		窒素固定	10
		合計量	270

(H. D. Holland, 1978)

表8 酸素ガス (O₂) の増減量 (単位: O₂ 10¹⁴g/年)

有機物埋没による O ₂ の増加量		O ₂ の減少量	
(海洋)	3.2±0.6)	岩石中の°Cの酸化	2.4±0.6
陸地をも含める	4~5	S ²⁻ の酸化	1.2±0.4
総増加量	4~5	Fe ²⁺ の酸化	0.4±0.2
		火山噴火ガス中の	
		SO ₂ , H ₂ などの酸化	0.5±0.3
		総消費量	約 4.5

(H. D. Holland, 1978)

山ガス中の SO₂ や H₂ などを無機化学的に酸化するのに使われており、有機物埋没によって放出される O₂ は消費され、現大気中の O₂ は定常状態にあり、その量は不変だというのである。生物活動の他に無機化学的過程が入りこんでいる。さて、歴史的にみて W. W. Rubey (1951) は地球の堆積岩中に埋蔵されている有機物の量は CO₂ 量にして 250×10²⁰g と報告している (表5; ルーベイ, 1976)。それだけの量の有機物生成時には 180×10²⁰g の O₂ が生成され、地球に残存する筈である。現地球大気中の O₂ の総量はたった 12×10²⁰g である。歴史的に 180×10²⁰g の O₂ が現大気で 12×10²⁰g ほどになってきたことの納得できる説明は現在全くできていない。どんな過程で大量の O₂ が消費されたのか解明すべき重要課題である (北野, 2006; ホランド,

1979)。なお、Rubey による堆積岩中の有機物推定量も検討するべきだと私は考えている。

現地球では地上の緑色植物が生成する O₂ に太陽からの紫外線が当たって O₃ ができ、上空 12~35km にオゾン層が形成されている。自然自体では O₂ に紫外線が当たって生成される量の O₃ は紫外線を吸収して分解し、オゾン層の O₃ 量は不変である。それが人間が合成して使ってきたフロンによる連鎖反応を通して O₃ は分解され、オゾン層破壊という深刻な地球環境問題を起こしているのが現状である (北野, 2003, 2006)。

2-3-5. アルゴン (Ar)

現地球大気で最も多いのは N₂、次いで O₂ であることは誰もが知っているが、3番目に多いのが Ar だと知っている人は少ない。Ar につ

いては2-2項で論述した。岩石に含まれる放射性の ^{40}K から ^{40}Ar が生成されて大気に加わり、反応性のないArは固相になって除かれることもなく大気に残り、地球の重力圏内にひきとめられて地球圏外に逃失することもなく、現大気中で1%（体積比）ほどを占め、3番目に多いのである。

2-4. 生命と自然とのからみあい

自然にも生命にもそれぞれ突発的また突然の変異はあったろうが、無秩序から秩序を生む連続変異もあったであろう。1970年代に入って地球環境と生物圏は一体であり、地球自体は生き物のように1つの自己調節的存在だと主張するガイア（Gaia）仮説がJ. E. Lovelockによって提起された（栗原，1998）。彼は次のように言っているように思える。生物たちは生物生存に最適な大気の O_2 を21%に、 CO_2 を0.03%に保とうとして生きているのではなく、地球の最適環境を決めるために活動しているのではない。生命は生命の活動によって構築された物質状態と生命状態に適応してきた。だがこの地球の大気や海洋などの化学的環境形成に大きく関与し、生命と物理・化学に基づき自己調節をする地球との共同作業で生物にとって最適な諸条件が生まれていると言う。ともあれ、生物の動きと非生物的な自然の動きはしっかりからみ合い、その結果として人間生存に最適な環境が生まれていることは事実である。

この事実に関し、生命と自然とのからみ合いの真相について私は考えてきたが、納得できる認知は未だされていない。私の大きな検討課題だと思っている。

3. 海洋の起源と進化

3-1. 地球の表面だけに満々と海水が存在（北野，1984，1995，2003，2006）

2-1項で記述したが、太陽系では生成され易い原子ほど定量的に多量生成され、水の材料のHとOは多量存在していた。分子量18という軽い水分子は水素結合を持っているが故に地球表面の自然環境で液体の水も固体の水も存在しうる。この2件は地球に海水が存在する基本条件である。さて、地球の表面だけに海水が存在することに言及しよう。表1が示すように地球より太陽に近い隣り星の金星の大気温度は 500°C 、遠い隣り星の火星は -60°C 、地球のそれは 15°C で、地球表面だけに液体の水が存在しうことは明白である。太陽に近い金星では太陽からの紫外線が強く、水蒸気は H_2 と O_2 に分解して消失してしまったが、太陽から適当に離れている地球にやってくる紫外線では水蒸気は分解されない。地球の重力に基づく引力は分子量18の水蒸気を地球の重力圏内にひきとめて宇宙空間に逃失させない。海水などから蒸発して大気に放出する水蒸気は低温の上空で水や水の降水となって地球表面に確実に戻っている。上記のどれか1つ違っても地球での海水の存在はありえない。2-3-1項で述べたが、地球上の年平均降水量は約1mであり、海水は1年に1mほど蒸発する。蒸発だけを考えると現地球で全海洋水が蒸発し切るには4000年で十分である。だが海水の量は不変である。蒸発して海水から失われる量の水が海洋上の降水と陸上からの陸水を通して海洋に戻っており、海水の量は変わらない。海水が1回おき代わる平均滞留時間はたった4000年である。海から出て海に戻る水の循環は激しい。

水期には大量の水が生成し、海水量は減少して海面は低下した。最寒期の今から1万5千

年～1万8千年前には海水面は100mほど低下していたと報告されている(1989)。しかし、或る時間帯で概観すると水深4,000mの海水面は変わってはいないとされよう。

3-2. 海は地球生命の故郷

太陽からの紫外線がとともに地球表面にやってくると、生物の遺伝子のDNAは破壊され、生物生存は考えがたい。38億年前の地球大気にはO₂は皆無で、従って紫外線を吸収するO₃は存在せず、地球表面にやってくる紫外線は強く地球表面は生物が存在できる環境ではなかった。それなのに地球生物が誕生したのは、紫外線の弱まった水深50～100mあたりの海水中で生物は誕生・生存したからであったと推論される。2-3-4項で述べたが、地球生物は海水中で進化し、4億2千万年前に植物が海から陸にあがり、生物の活発な発展に連なった。海は正に地球生物の故郷である(北野, 1984, 2003, 2006)。

3-3. 原始海水の生成

液体の水の生成には温度374℃以下、そして水蒸気圧218気圧以上であることが必須条件である。氷をふくめた現地球上の水の総量2×10²¹kgが水蒸気になると水蒸気圧は約400気圧になる。地球形成後、熱い海水が生成されたであろうと想像される(北野, 2000, 2003, 2006)。温度が下がるにつれて水蒸気は降水となって除かれ、生物誕生以前には大気中の水蒸気は激減して海水は形成されていたと考えられる。

3-4. 海水の主要化学成分変遷の描き方

海水が1回置き代わる平均滞留時間はたった4000年であり、古い時代の海水は入手できない。海洋堆積物は海水の化学組成を指示する証拠物

件である。海底のプレートの動きで現海洋底には2億年より古い海洋堆積物は存在しないが、陸上に隆起した20～30億年前ごろまでの海洋堆積物は入手できる。現海水と海洋堆積物の化学組成に注目して現在から古い時代に向って海水の化学組成の変遷を描き出すことに努める。この攻め方では古代海洋堆積物が入手できる20億年ほど前、無理しても30億年前までが限度である。そこで一転して原始時代の二次原始大気を出発点として海水誕生、水-岩石の相互作用過程を考慮して古い時代から新しい時代に向けての海水の化学組成の変遷を描くことにする。38億年前の生命誕生の頃で、現代から古い時代にさかのぼって描いた変遷物語と原始時代から新しい時代にくだる変遷物語を私なりに矛盾しないように繋ぎ合わせて一貫した変遷物語を描き出すことにした(北野, 1995, 2003, 2006)。

3-5. 現海水の主要成分組成は全海域で一定 — 現在から古い時代への攻め

河川水と海上の降水・降下物を通して物質は海水に供給されるが、一方蒸発や堆積物生成を通して海水から失われている。次の3-6項でも言及するが、結論的には現海水に供給される量の成分は海水から除かれており、現海水の量も各主要成分の各溶存量も不変である。海水は開かれた系だが閉じた系と考えることができ、熱力学的取扱いが適用できる。海水の溶存主要イオンは海に存在する堆積物と安定な化学平衡にあるとJ. R. Kramer (1965)は仮定し、各イオンにとって信頼できる平衡定数が得られる海洋堆積物中のそれぞれの鉱物を表9に示すように選んだ。主要な陰イオンのCl⁻と平衡関係にある鉱物は存在しない。二次原始大気の水蒸気と塩素はともにそれぞれの80%ほどが海水を構成しているので、二次原始大気の両者の量比

表9 海水と化学平衡にあって海水中の主要成分イオン濃度を規定する鉱物種

イオン		鉱物種
ナトリウムイオン	(Na ⁺)	Na-モンモリロナイト
カリウムイオン	(K ⁺)	K-イライト
塩化物イオン	(Cl ⁻)	0.55mol/l (現海洋水の値を与える)
硫酸イオン	(SO ₄ ²⁻)	炭酸ストロンチウム, 硫酸ストロンチウム
カルシウムイオン	(Ca ²⁺)	灰十字石
マグネシウムイオン	(Mg ²⁺)	緑泥石
リン酸イオン	(PO ₄ ³⁻)	OH-リン灰石
二酸化炭素	(CO ₂)	方解石
フッ化物イオン	(F ⁻)	F-CO ₂ -リン灰石
水素イオン	(H ⁺)	陰イオン数から他の陽イオンの数を差引く
ストロンチウムイオン	(Sr ²⁺)	炭酸ストロンチウム, 硫酸ストロンチウム

(J. R. Kramer, 1965)

から海水の Cl⁻ 濃度は想定できる。平面的にみると蒸発の激しい高温の海域もあるし、時間的にみると氷の多かった氷期もあったが、概観すると平温になった海水の Cl⁻ 濃度は現在に至るまで一定であると考えてよかろう。各主要溶存イオンと鉱物間の平衡関係を示す平衡定数は実験室内で求めることができ、それらの定数を用いて計算した結果、表10に示すように海水の各主要イオン濃度の計算値は海水の実測値と驚くほど合致している。Cl⁻ 濃度が一定の海水の各主要成分濃度は溶存主要成分と海洋堆積物が化学的平衡状態にあれば現海水の濃度になってしまうことになる。

表9に示した鉱物の全ては全海域の海底堆積物に含まれているので、全海洋水の主要化学成分組成は同一となることになる。その論述の基本には溶存主要イオンと鉱物間に化学平衡が成立しているという仮定があり、これに疑念を抱く人はいる。しかし計算値と実測値が全く一致していることに私は驚嘆し、Kramerの論述を紹介し続けてきている(北野, 1984, 1995, 2000, 2003, 2006)。表9に示した鉱物はこの20億年間の、少々無理すると30億年間の海洋堆積物に見出せ、海水の Cl⁻ 濃度は不変であるの

で、Kramerの主張を受け入れると、この20～30億年間、海水の各主要成分濃度は現海水のそれにほぼ等しかったと推論されよう。

3-6. 海水の主要化学成分の地球化学的収支 — 現在から古い時代への攻め

海水に化学成分を運びこむのは河川水に代表される陸水と海洋上の降水・降下物である。

海水の溶存主要成分は、海水飛沫として大気に放出されるが、海洋上では降水・降下物として海水に戻っており、海洋上での主要化学成分の動きは地球化学的収支に考慮する必要はない。海水への主要化学成分の供給源としては河川水だけを考えればよい。河川水中の Cl⁻ は海水飛沫に由来しており、海に運びこまれる河川水の Cl⁻ の量に相応した海水組成(表10)の量の他の主要成分も海水飛沫起源と考えられる。表11に1年間に河川水が海に運びこむ各主要成分量(A欄)から海水起源の各成分量(B欄)を差引いた値を(C)欄に示すが、(C)欄の量の各主要成分は陸上の岩石の溶出に関連して海水に運びこまれる成分ということになる。表11から明らかなように、現海水に溶存している陽イオンの量とも陰イオンの量とも全く逆の組成の

表10 計算による海水の主要化学成分濃度と観測による現海水の主要化学成分濃度との比較
 P_{CO_2} は CO_2 の分圧, 炭酸アリカル度は当量 l^{-1} , イオンはモル l^{-1}

イオン		計算結果	現在の海水
ナトリウムイオン	(Na^+)	0.45	0.47
カリウムイオン	(K^+)	9.7×10^{-3}	1.0×10^{-2}
カルシウムイオン	(Ca^{2+})	6.1×10^{-3}	1.0×10^{-2}
マグネシウムイオン	(Mg^{2+})	6.7×10^{-2}	5.4×10^{-2}
フッ化物イオン	(F^-)	2.4×10^{-5}	7×10^{-5}
塩化物イオン	(Cl^-)	0.55 (現海洋水の値を与える)	0.55
硫酸イオン	(SO_4^{2-})	3.4×10^{-2}	3.8×10^{-2}
pH		7.95	7.89
炭酸アルカリ度		4.3×10^{-3}	2.3×10^{-3}
P_{CO_2}		1.7×10^{-4}	4×10^{-4}
全リン	(P)	2.7×10^{-5}	1.5×10^{-5}
ストロンチウムイオン	(Sr^{2+})	5.5×10^{-4}	4×10^{-4}

(J. R. Kramer, 1965)

表11 河川水など陸上の陸水を通して海洋に供給される主要化学成分の量と, 全海洋水中に溶存している主要化学成分の量

	海水中に供給される化学成分量 (kg/y) (A)	海水飛沫に由来する化学成分量 (kg/y) (B)	海水飛沫起源を除いた供給量 (kg/y) (C)=(A)-(B)	現海洋水中に含まれる化学成分量 (kg)
SiO_2 (溶存)	38.9×10^{10}	0	39×10^{10}	0.008×10^{18}
HCO_3^-	188×10^{10}	0.2×10^{10}	188×10^{10}	0.19×10^{18}
SO_4^{2-}	31.7×10^{10}	3.0×10^{10}	29×10^{10}	3.7×10^{18}
Cl^-	21.8×10^{10}	21.8×10^{10}	0	26.1×10^{18}
Ca^{2+}	48.4×10^{10}	0.5×10^{10}	48×10^{10}	0.6×10^{18}
Mg^{2+}	11.3×10^{10}	1.5×10^{10}	10×10^{10}	1.9×10^{18}
Na^+	19.3×10^{10}	12.0×10^{10}	7×10^{10}	14.4×10^{18}
K^+	5.5×10^{10}	0.4×10^{10}	5×10^{10}	0.5×10^{18}
懸濁物質	830×10^{10}	0	830×10^{10}	

海水の量 $13.7 \times 10^{20}l$, 河川水の量 $3.5 \times 10^{15}l/y$ (北野 康, 1990)

(C) 欄の成分が1億年間だけでも全海水の溶存量の数倍も河川水を通して海水に供給されている。それにも拘わらず、海水に溶存する各主要成分の各総量が不変であることは(C)欄の量の各成分は海水から堆積物となって除かれていると考えざるをえない。海底堆積物の鉱物を考慮すると溶存主要成分が海水から除かれる化学過程は表12に示される。表12の式に表11の(C)欄の値を入れて解くと、1年間に海洋で

堆積する鉱物量が算出され、算出結果を表13に示す。これだけの量の鉱物が海洋の長い歴史を通して年ごとに海洋で堆積していると考えられる。

ただし、海底のプレートの動きで海底堆積物は2億年ごとに海底から消えていることは考慮される(北野, 1995, 2000, 2003, 2006)。

この6億年間の貝殻化石が入手できる。貝殻化石の少量および微量元素含有量からこの6億

表12 河川水を通して海に運ばれる溶存主要化学成分の海水からの除去過程

$\text{FeAl}_6\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4 + \text{Si}_4^{2-} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{FeS}_2 + \text{HCO}_3^-$ (カオリン)
$\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{Na}^+$ $\rightarrow \text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+}$ (モンモリロナイト)
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{Si}_2.4\text{O}_{3.8}(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + \text{HCO}_3^-$ $\rightarrow \text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (モンモリロナイト)
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 (\text{固体}) + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{Si}_2.4\text{O}_{3.8}(\text{OH})_4 + \text{Na}^+ + \text{SiO}_2 + \text{HCO}_3^-$ $\rightarrow \text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (モンモリロナイト)
$\text{Al}_2\text{Si}_2.4\text{O}_{3.8}(\text{OH})_4 + \text{Mg}^{2+} + \text{SiO}_2 + \text{HCO}_3^-$ $\rightarrow \text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (緑泥石)
$\text{Al}_2\text{Si}_2.4\text{O}_{3.8}(\text{OH})_4 + \text{K}^+ + \text{SiO}_2 + \text{HCO}_3^-$ $\rightarrow \text{K}_{0.5}\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (イライト)

(F. T. Mackenzie and R. M. Garrels, 1966)

年間の海水の主要化学組成の推定を私も検討してきた。検討の結果、この6億年間の海水の各溶存主要成分の各濃度は現海水のそれと変わってはいないと、私は結論づけた(北野, 1990, 2000, 2003, 2006)。

3-7. 私が想像している海水の主要成分組成の歴史 — 古い時代から新しい時代への攻めをも含めて

2-1 および 2-2 項で述べたが、46億年前固体地球は形成され、それをとりまいていた一次原始大気は消失し、二次原始大気が形成された。二次原始大気から熱い海水が生成し、地球表面の温度が下がるにつれて大気中の水蒸気は海水となった。二次原始大気に含まれていた HCl が原始海水に溶けこみ、原始海水は酸性であった。酸性の水には二次原始大気で水蒸気

表13 1年間に河川水が運ぶ溶存主要化学成分によって海洋で生成される沈澱物の量

化学沈澱物	堆積量(ton)
	1年間
FeS ₂ (黄鉄鉱)	20 × 10 ⁷
カオリン	130 × 10 ⁷
MgCO ₃	5 × 10 ⁷
CaCO ₃	120 × 10 ⁷
SiO ₂	4 × 10 ⁷
Na-モンモリロナイト(イオン交換)	80 × 10 ⁷
Na-モンモリロナイト	240 × 10 ⁷
Ca-モンモリロナイト	170 × 10 ⁷
緑泥石(クロライト)	50 × 10 ⁷
イライト	130 × 10 ⁷

(Y. Kitano, 1980)

の次に多かった CO₂ は溶けず、大気に残った。酸性の水は岩石と接触し、岩石から Ca, Mg, Na, K, Al, Fe などを溶かして水は中和され、岩石は変質して粘土などが生成された。岩石からは Ca²⁺ が最も多く溶出され、その時点では海水は CaCl₂ 型の化学像であったと思われる。中性または微アルカリ性になった海水には CO₂ は溶けこめ、海洋では無機化学的に CaCO₃ が生成・堆積し、大気中の CO₂ を激減させ、また海水から Ca²⁺, Mg²⁺ などを除き、Al³⁺ も海水から除かれたと思われる。石灰石の堆積と海水-堆積物間の相互作用を通して CaCl₂ 型の海水は NaCl 型に変容したと考えられる。HCl とか CO₂ を溶存する水中で生成する粘土の海洋における存在は海水を中性に保つことに役立つ(北野, 1984, 2000, 2003, 2006), 能率よく大気中の CO₂ を海水に吸収させたと思われる。大気から大量の水蒸気と CO₂ が除かれ、地球表面の温度がさがった38億年前に NaCl 型の海水中で地球生物が誕生し、30億年前海水中に緑色植物が登場して初めて O₂ を生成した。そこで海水に溶存していた Fe²⁺ は酸化されて堆積し、海水から Fe²⁺ は除かれた。特に20億年ほど前に多量生成した酸化鉄堆積物は今、鉄文明

を支える鉄鉱石となっている。海水中の Cl^- 濃度は不変で海水と海洋堆積物間の化学的平衡関係が保たれ、20~30億年前には海水の主要化学成分組成は現海水のそれに近づいたと推論される。 CaCO_3 について論述しておこう。上記した無機化学過程で堆積した CaCO_3 は陸上に隆起し、溶解して生物性の炭酸塩に生まれかわってしまっていると考えられる。現在陸上で陸水によって溶解されるだけの量の石灰石が海で炭酸カルシウム生物殻として堆積しており、地球上の炭酸塩堆積物の量は変わってはいないことを私は確認している。海水に入ってくる成分はそのまま海水から除かれる定常状態に本来の自然ではなっていると考えられる(3-5, 3-6項; 北野, 1990, 2000, 2003, 2006)。これが今までに化学の目で私がみた海水の主要成分の進化についての誠に大ざっぱな荒筋である。微量成分については言及しなかったことをおことわりしておく。微量成分をもふくめ詳細については私の著書を参照して頂けると有りがたい。

参考文献

- 北野康：地球環境の化学，裳華房，pp. 237 (1984)
- 北野康：炭酸塩堆積物の地球化学，東海大学出版会，pp. 391 (1990)
- 北野康：新版水の科学，日本放送出版協会，pp. 254 (1995)

- 北野康：大気・海洋の化学像形成と地球温暖化，東海大学出版会，pp. 213 (2000)
- 北野康：地球の化学像と環境問題，裳華房，pp. 191 (2003)
- 北野康：化学の目でみる地球の環境 (改訂版)，裳華房，pp. 185 (2006)
- Kramer, J. R.: History of sea water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 921-945 (1965)
- 栗原康：共生の生態学 (岩波新書)，岩波書店，pp. 235 (1998)
- ホランド H. D. (山根登訳)：大気・河川・海洋の化学，産業図書，pp. 318 (1979)
- メイスン B. (松井義人・一国雅巳訳)：一般地球化学，岩波書店，pp. 402 (1970)
- ルーベイ W. W., バークナー L. V., マーシャル L. C. (竹内均訳)：海水と大気の起源，講談社，pp. 214 (1976)

謝 辞

(故) 石橋雅義先生から私は計り知れない尊い御教導を頂きました。先生に関係深い本誌に84歳にもなった私が投稿することを励まして下さった藤永太郎先生に唯々感謝するばかりです。定性的で粗雑な論説になってしまい恐縮なのですが、しかし今私にこのような語りかけをさせて頂けますことを心から有りがたく思っております。