HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	原始大気海洋間のNH3分配と前生物的地球表層環境
Author(s)	有馬, 銀河
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16244号
Issue Date	2025-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16244
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/97670
Type	doctoral thesis
File Information	Kirara_Arima.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士学位論文

原始大気海洋間の NH_3 分配と前生物的地球表層環境

有馬　銀河

北海道大学大学院 理学院
宇宙理学専攻

2025 年 3 月

概要

NH_3 は前生物的化学進化に必須な物質の一つであるだけでなく, その強力な温室効果が, 若年期の暗い太陽の下にあった初期地球に温暖湿潤気候をもたらした可能性がかねてから指摘されてきた. しかし NH_3 は光化学的に不安定であるため, 晴天大気条件下では太陽紫外線による光分解を経て迅速に N_2 に転換され, 十分な温暖化をもたらすのに必要な混合比の大気 NH_3 は数年程度で大気から除去されてしまう. 酸素に乏しい原始地球大気における, CH_4 由来の有機質ヘイズによる紫外線の遮蔽効果を考慮しても, 大気 NH_3 の寿命はせいぜい 5000 年程度にまでしか延びず, これは地質学的なタイムスケールと比較すると非常に短い. 一方, NH_3 は水への溶解度が非常に大きいため, ひとたび原始地球大気に NH_3 が存在すれば, それに接する原始海洋が巨大な NH_3 貯蔵庫として振る舞うことが予想される. これは原始海洋における前生物的化学進化の促進だけでなく, 原始地球表層の NH_3 の滞留時間の著しい長期化をもたらすかもしれない. しかし, 原始大気と原始海洋間の NH_3 の分配については, これまで理論的検討がなされてこなかった.

本研究では原始地球における大気と海洋間の NH_3 分配を記述する数値モデルを構築し, 原始海洋の NH_3 容量, H_2O の融点を超える温室効果および海洋中での前生物的化学進化をもたらすのに必要な NH_3 総量, そして光化学的な損失に対する大気海洋系の NH_3 の寿命を明らかにする. 数値モデルは, 大気 NH_3 分圧と水温の関数として海水への NH_3 溶存量を求める溶解平衡モデルと, 大気 NH_3 分圧及び背景大気組成を与えて地表面温度を求める鉛直一次元放射対流平衡モデルからなる. 以下に本研究で得られた結果を示す.

N_2 0.78 bar の無酸素大気が, 現在の 75% の光度を持つ太古の太陽の下で NH_3 なしに 273 K 以上の地表面温度を得るには, 体積混合比 1.7×10^{-2} 以上の大気 CO_2 が必要であり, これは地質記録から求められてきた太古代初期の大気 CO_2 分圧の推定よりも高い. また, 大気に CH_4 を加えると CH_4 由来ヘイズがアルベドを増大させ, 地表はむしろ冷える. これらは, 前生物学的化学進化が, 比較的還元的な組成の大気と表層水の存在下で進んだならば, 原始地球に別の温室効果源が望まれることを示唆している. 一例として CH_4 と CO_2 の混合比をそれぞれ 10^{-3}, 10^{-2} としたヘイズ含有大気においては, 大気におよそ 2.5×10^{-7} bar の NH_3 を与えれば地表面温度が 273 K まで上昇し, このとき現海洋と同質量の海水には 4.8×10^{19} mol の NH_3 が分配される. これは大気中の NH_3 量のおよそ 10^6 倍で, NH_3 は大部分海洋に分配されることを示す. このときの NH_3 総量は現在の大気 N_2 量の 17% に相当する. つまり NH_3 は地球表層の窒素在庫量の一部を占めるだけでも, 暗い太陽の下での地球表層における液体の水の生成に寄与しうる.

背景大気組成と NH_3 総量をパラメータに, 放射対流平衡と溶解平衡を同時にみたす地表面温度と大気 NH_3 分圧の値の組み合わせ, すなわち同時平衡状態を得ることができる. 同時平衡状態における地表面温度と NH_3 分圧は, NH_3 総量が多いほど上昇し, 同時に海洋への NH_3 分配比は溶解度の温度依存性によりやや低下するが, 海洋が支配的な NH_3 貯蔵庫となることは変わらない. 大気 CO_2 の増加は, 温室効果の増強化と海水中の酸生成を通じて, NH_3 の海洋分配をそれぞれ減増させる. 大気 CH_4 の増加は, ヘイズの生成を合わせた正味の温室効果を通じ NH_3 の海洋分配を強める.

生命必須アミノ酸が原始海洋中で維持されるのに必要な NH_4^+ 濃度条件を当てはめると, 大気海洋系に 1×10^{18} mol 以上の NH_3 が存在すれば海洋中でアミノ酸が維持される. 本研究で得た同時平衡状態は, 広いパラメータ範囲でこの条件をみたす. このとき, 海洋中ではアデニン合成に必要な NH_4^+ 濃度も達成される.

NH_3 の消費過程として光分解を仮定すると, ヘイズ含有大気下で, 273 K を上回る地表面温度をもたらす量の大気海洋 NH_3 の滞留時間は, CH_4 と CO_2 混合比の広いパラメータ範囲において $\sim 10^8$ 年に達する. NH_3 の溶解度の温度依存性によって低温環境ほど NH_3 の溶解度が上昇し, 海洋への NH_3 分配比が増すため, NH_3 総量が比較的少ない ($< 10^{20}$ mol: 現大気 N_2 の 35% 相当未満), 地表面温度が 280 K 以下の比較的低温な環境ほど滞留時間が延びる. つまり, 温暖化や化学進化に有意な NH_3 は地質学的タイムスケールにわたって維持でき, しかも現大気の N_2 量に匹敵するほどの多量の初期 NH_3 は必要ではない. また, 後期隕石集積による NH_3 供給は, こうした量の NH_3 の蓄積に十分な大きさの供給率と継続期間を持ちうる.

NH_3 と CO_2 が共存する大気海洋系では, CO_2 の増加は温室効果を強める一方で, 海洋 pH を低下させ海洋への NH_3 の吸収を促し, 大気 NH_3 混合比を下げる. そのため, NH_3 総量によっては大気 CO_2 量と地表面温度の間に負の相関が生じる場合があり, このとき大気 CO_2 量と地表面温度のそれぞれの増減の間には正の化学風化フィードバックがかかる. これは原始地球大気海洋系での NH_3 存在が, ウォーカーフィードバックによる気候の安定化を阻害する可能性があることを示唆する.

目次

1 研究背景 5
1.1 原始地球における NH_3 の潜在的な役割 5
1.2 原始地球大気の描像と NH_3 の供給可能性 6
1.3 NH_3 の光化学的な不安定性と大気ヘイズの効果 7
1.4 NH_3 の海洋への貯蔵と大気への持続的な供給 7
1.5 本研究の目的と本論文の構成 8

2 手法 9
2.1 溶解平衡計算モデル 9
2.1.1 海洋の質量と水温 9
2.1.2 海水組成と NH_3 と CO_2 の海洋への溶解 9
2.2 大気の放射対流平衡計算モデル 11
2.2.1 大気構造 11
2.2.2 放射伝達 14

3 結果 17
3.1 大気海洋間の NH_3 分配 17
3.2 地表面温度が 273 K を上回るのに必要な大気 NH_3 量 21
3.3 同時平衡状態 26
3.4 大気海洋 NH_3 の滞留時間 31

4 議論 33
4.1 NH_3 による温暖湿潤気候の形成可能性 33
4.2 NH_3 による温暖湿潤気候の長期的な持続可能性 36
4.3 原始地球における生命前駆物質合成の可能性 38
4.3.1 海洋におけるアミノ酸合成の可能性 38
4.3.2 海洋における核酸塩基合成の可能性 40
4.3.3 海洋表面での有機物層の生成可能性 42
4.4 大気海洋 NH_3 によるウォーカーフィードバックの阻害 43

5 結論 45

付録 A CO_2 と CH_4 の温室効果とヘイズの反温室効果 48
A.1 CO_2 の温室効果 48
A.2 CH_4 の温室効果とヘイズの反温室効果 50

付録 B 総 N 量を固定した場合の同時平衡状態 53

付録 C 単層海洋を仮定したときの同時平衡状態 55
C.1 温暖湿潤気候の形成に必要な NH_3 総量 55
C.2 大気海洋 NH_3 の滞留時間 57
C.3 NH_3 による温暖湿潤気候の持続時間 58
C.4 アミノ酸・核酸塩基合成の可能性 59

1 研究背景

1.1 原始地球における NH_3 の潜在的な役割

冥王代から太古代初期にかけての太陽光度は現在の 75% 程度しかなかったことが, 標準的な恒星進化理論から推定されている (e.g. Newman and Rood 1997). このとき現在の大気組成を仮定すると地表面温度が氷点を下回ってしまう (e.g. Catling and Kasting 2017) のに対し, 冥王代のジルコンには当時の地球に浸食堆積作用が存在していた傍証があり (Mojzsis et al. 2001, Wilde et al. 2001), また太古代初期の地質帯には流水作用を示す礫岩や海洋の存在を示す枕状溶岩が見つかっている (e.g. Komiya et al. 1999) ことから, 当時の地球表層には液体の水が豊富に存在し, 循環していたと推定される.

この予測気候と実際の地質記録の食い違いは暗い太陽のパラドックスと呼ばれ, 解決策として初期地球の大気組成の議論がこれまでなされてきた (Sagan and Mullen 1972, 最近のレビュー Feulner 2012). 強力な温室効果気体として知られる CO_2 は, 大気に 0.1 bar あれば, 平均地表面温度を 273 K 以上に上昇させるのに十分な温暖化をもたらす (e.g. Kasting 1987). 当時の CO_2 分圧の地質学的推定は, CO_2 圧力計となる試料の乏しさと, データ解釈の不確実性のために収束していない. しかし太古代の堆積物試料に基づく推定の多くは, その温室効果のみでは温暖湿潤気候をもたらすことが困難な CO_2 分圧値を示している (Feulner 2012). 最近求められた, 古土壌を用いた 3.3 Ga の推定 CO_2 分圧は 2.2-2.5 mbar とやはり低い (Retallack and Schmitz 2023). また, CH_4 もそれ自体は強い温室効果を持つが, 大気 CH_4 混合比が上昇すると, CH_4 の光分解を介して有機質ヘイズが生成される. この CH_4 由来ヘイズは反温室効果を持つため, 大気 CH_4 が増加すると地表面温度は, むしろ低下してしまう可能性がある (Haqq-Misra et al. 2008). H_2 は 10% 以上の高い体積混合比 (以下単に混合比と記す) と現在の 3 倍の質量の窒素大気があれば, 太古の地球の温暖化に寄与する可能性がある (Wordsworth and Pierrehumbert 2013) が, N_2 が当時多かった証拠はなく, 大気中の H_2 は大気散逸によって容易に枯渇する (e.g. Hunten 1973, Kuramoto et al. 2013). 一方, NH_3 は, H_2O の吸収が弱い 10 − 12 μm の大気の窓領域で大きな吸収係数を持つため, 微量でも大きな温室効果をもたらす. 太古の地球大気における NH_3 の温室効果について, 放射対流平衡モデルを用いてはじめて本格的に調べた Kuhn and Atreya (1979) は, 大気中に混合比 10^{-5} 程度の NH_3 が存在すれば, 地表面温度が氷点を上回ると推定した.

地球最古の生命の証拠については論争があるが, それは遅くとも約 35 億年前, 早けれ

ば約 38 億年前にまでさかのぼる (Nutman et al. 2016). 従ってそれまでに原始地球上で前生物的化学進化が起きたと考えられる. NH_3 はアミノ酸や核酸塩基などの生命前駆物質の必須材料物質としても注目されてきた. NH_3, アルデヒド, HCN を原材料とするストレッカー反応は, 原始地球におけるアミノ酸生成の主要経路と考えられている (e.g. Miller and Van Trump 1981). Bada and Miller (1968) は, 25 ℃の海洋で 2.7×10^{-3} mol/L の NH_4^+ が存在すれば, 生命が用いるアミノ酸の一種であるアスパラギン酸の海洋中での脱アミノ化が抑制されることを示した. また, NH_3 と HCN から生成されるシアン化アンモニウムの重合体の加水分解反応を通じて, 核酸塩基の構成物質であるアデニンやグアニンが合成されることが室内実験によって明らかになっている (e.g. Oro 1960, Levy et al. 1999).

1.2 原始地球大気の描像と NH_3 の供給可能性

原始地球表層への NH_3 供給プロセスには, TiO_2 触媒光化学反応 (e.g. Schrauzer and Guth 1977, Henderson-Sellers and Schwarts 1980), HCN 水和分解 (e.g. Stribling and Miller 1987), 還元大気中での放電誘起化学反応 (e.g. Miller and Schelsinger 1983), Fe^{2+} による硝酸還元 (Summers and Chang 1993), 隕石衝突 (e.g. Nakazawa et al. 2005, Hashimoto et al. 2007, Pizzarello et al. 2011, Shimamura et al. 2016, Zahnle et al. 2020), 熱水反応 (e.g. Brandes et al. 1998, Nishizawa et al. 2021, Shang et al. 2023), 窒素酸化物の湿潤大気光化学反応 (Zhang et al. 2022) などが提唱されてきた.

20 世紀後半に, 原始地球大気は, 地球形成の末期に酸化的な炭素質隕石様物質が地球に集積・脱ガスすることによって形成し, その結果, 主に H_2O-CO_2-N_2 からなる酸化的な組成をもつとする考えが主流になっていた (e.g. Pollack 1979, Wänke and Dreibus 1988). しかし, 近年の地球マントル岩の高精度同位体分析により, 地球形成末期に集積した物質は, 始原的隕石の中で最も還元的な化学組成を持つエンスタタイトコンドライトと同位体的に類似していることが明らかになった (e.g. Dauphas 2017, Fischer-Godde and Kleine 2017). エンスタタイトコンドライトは金属鉄を豊富に含むため, この発見は金属鉄を還元剤として原始地球大気に NH_3 などの還元的な大気種が多量に供給された可能性を強く示唆する.

1.3 NH_3 の光化学的な不安定性と大気ヘイズの効果

原始地球において温暖化や化学進化に有意な量の NH_3 が長期的に存在したかどうかについてはまだ議論が決着していない．これまでの関連研究は大気 NH_3 の光化学的な安定性に集中している．NH_3 は波長 < 230 nm の紫外線により光分解し, H に欠乏した環境下では光分解生成物は N_2 に転換される．Kasting (1982) は, N_2 主成分大気の光化学モデリングにより, 温暖化に必要な混合比 10^{-5} の大気 NH_3 の寿命は, 晴天条件下ではわずか数年であることを示した．

一方, NH_3 を含む還元的な大気は CH_4 も含むはずであり, $CH_4/CO_2 > 0.1$ の条件下では, CH_4 の光分解から出発する一連の化学反応により有機質ヘイズが生成される (DeWitt et al. 2009)．Sagan and Chyba (1997) は, 有機質ヘイズによる紫外線の遮蔽効果を考慮し, 混合比 10^{-5} の大気 NH_3 の寿命は 5000 年程度であると見積もった．これは NH_3 が, ヘイズ層よりも上空に渦拡散によって運搬される特徴的時間で決まっている．もし運搬がなければ, NH_3 の寿命は $\sim 10^7$ 年に延びる．

有機質ヘイズは, 大気分子の光分解を抑制する一方で, 日射を遮り地表を冷やす効果を持つ (Pavlov et al. 2001, Haqq-Mirsa et al. 2008)．Wolf and Toon (2010) は, ヘイズ粒子がふわふわしたフラクタル形状の集合体を形成することで, ヘイズの光学的深さが紫外域に比べて可視域では減少することを明らかにした．これは, ヘイズ粒子集合体形状のフラクタル性が, UV 遮蔽効果を維持したまま反温室効果を弱めることを意味する．

1.4 NH_3 の海洋への貯蔵と大気への持続的な供給

極性分子の一種である NH_3 は水への高い溶解性をもつため, 原始地球において NH_3 を含む大気が存在したならば, 海洋が大きな NH_3 貯蔵庫として振る舞ったと予想される．CO_2 の水への溶解度は NH_3 よりも標準温度において 3 桁小さい (NIST Standard Reference Data) が, 現在の地球においては海洋に大気の約 60 倍の CO_2 が溶解している (Sleep and Zahnle 2001)．これを, CO_2 よりもはるかに大きな溶解度をもつ NH_3 に当てはめると, 原始地球において海洋は NH_3 の巨大な貯蔵庫となりえ, 溶解平衡を通じて海洋から大気に NH_3 を持続的に供給することで, 含 NH_3 大気の持続時間を大幅に延ばす働きをもつ可能性が示唆される．一方, NH_3 の溶解度は高温ほど下がることから, 環境の熱的ゆらぎが海洋から大気への NH_3 放出を引き起こして温室効果を強化したり, 逆に NH_3 の高分圧化によって大気への放出が抑制され, 熱的ゆらぎが緩和するような正負のフィード

バック機構が発生する可能性も想定される．さらに, NH_3 およびそこから派生する NH_4^+ を溶かした海洋は, アミノ酸をはじめとする生命前駆物質の合成場として有効に機能した可能性がある．

1.5 本研究の目的と本論文の構成

以上のように NH_3 の大気海洋間の分配は, 初期地球の気候や前生物的な化学進化の場の形成に大きな影響を持つと考えられるが, これまでその検討はなされてこなかった．本研究では, 大気海洋間の NH_3 分配比, 原始地球において 273 K 以上の地表面温度の実現に必要な NH_3 総量, そのときの海洋における前生物的化学進化の可能性, そして海洋系の NH_3 の滞留時間を理論的に明らかにする．そのためにまず, 大気海洋間の NH_3 溶解平衡モデルを構築し, 地表面温度, 背景大気組成と NH_3 総量の関数として, 海洋への NH_3 の溶解量を推定する．次に, 大気の 1 次元放射対流平衡モデルを適用し, 背景大気組成と大気中の NH_3 量の関数として, 温室効果を推定する．これらの結果を組み合わせて, さまざまな背景大気組成と NH_3 総量に対し, 溶解平衡と放射対流平衡の両方を同時にみたす地表面温度と大気 NH_3 分圧の組み合わせ, すなわち同時平衡状態を導出する．得られた同時平衡状態の地表面温度ゆらぎに対する安定性を解析した後, H_2O の凝固点以上の平均地表面温度を持つ環境を作り出しうる NH_3 総量の範囲を求める．そして, 原始地球の大気海洋系が, 温暖な表層環境をもたらし, 生命前駆物質の合成を促進するのに有意な量の NH_3 を獲得できるか, またそれが保持できるタイムスケールを明らかにする．

本論文では, 2 章で本研究に用いた溶解平衡モデルと放射対流平衡モデルについて記述する．3 章では, まず NH_3 が含まれる原始地球における大気海洋 NH_3 分配の基本的な物理化学とそのときに達成される温度環境について示す．次に, CH_4 と CO_2 が NH_3 を含む大気海洋系にどのように作用するかを示す．最後に, 原始地球の NH_3 による温暖化の実現可能性とその時の表層 NH_3 の滞留時間について示す．4 章では, 海洋中でのアミノ酸合成の可能性と大気海洋 NH_3 による気候の安定化への影響について議論する．5 章で本研究の結論をまとめる．

2 手法

2.1 溶解平衡計算モデル

2.1.1 海洋の質量と水温

NH_3 の溶解度は強い温度依存性を持つので, 海水温は NH_3 の大気海洋間分配に大きな影響を与える. そこで, 海水の温度と組成が一様な単層海洋と, 寒冷な高緯度域で生成される冷たい深層海水を考慮した二層海洋をそれぞれ想定した, 2 つの溶解平衡モデルを構築する. 海洋の H_2O 質量は, 単層海洋と二層海洋のいずれの場合も現在の海洋質量 (1.4×10^{21} kg) とする. 二層海洋については, 現在の海洋の平均水深 3,800 m, 表層海水の平均厚さ 200 m (Pinet 2019) を参考に, 質量の 5.3% を表層水とし, 残り 94.7% を深層水とする. この質量比は, 原始地球の陸地被覆率が小さいと考えられることなどを考慮すると若干修正されるべきであるが, 全体的な結果はその値の多少の変化にはほとんど影響されないことに注意する. 表層水温は大気の一次元放射対流平衡によって決定される平均地表面温度に一致するものとし, 深層水温は 275 K か, あるいは表層水温が 300 K を超える場合は表層水温から 25 K を引いた温度と仮定する. これは太陽定数を変化させた大気大循環モデル (Ishiwatari et al. 2002) で得られた地表気温の緯度差に基づく.

2.1.2 海水組成と NH_3 と CO_2 の海洋への溶解

海水中の溶存成分として, NH_3, H_2CO_3, NH_4^+, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, OH^-, Na^+, K^+, OH^-, Cl^-, SO_4^{2-} を考慮する. それぞれの濃度は, NH_3 と CO_2 のヘンリーの法則, H_2O, NH_3, CO_2 由来イオンの電離平衡, 炭酸塩 $MgCO_3$, $CaCO_3$, $FeCO_3$ の飽和状態での溶液平衡, 緩衝作用をもたないイオン種の濃度, 陰イオンと陽イオンの電荷バランスを仮定し, NH_3 の溶解を含むように無酸素古海洋の化学モデル (Macleod et al. 1994) を改良して求める.

NH_3 と CO_2 の海洋への溶解は次式のヘンリーの法則に従う.

$$m_{\mathrm{NH_3}} = \frac{K_{\mathrm{NH_3}} P_{\mathrm{NH_3}}}{\gamma_{\mathrm{NH_3}}}. \tag{1}$$

$$m_{\mathrm{H_2CO_3}} = \frac{K_{\mathrm{CO_2}} P_{\mathrm{CO_2}}}{\gamma_{\mathrm{H_2CO_3}}}. \tag{2}$$

ここで m_i, K_i, P_i, γ_i は成分 i のモル濃度, ヘンリー定数, 分圧, 活量係数である. ヘンリー定数 [M/bar] は Clegg and Brimblecombe (1989) と Carroll et al. (1991) に基づ

いて温度 T [K] の関数として次式で与える.

$$\ln K_{\mathrm{NH_3}} = -8.09694 + 3917507/T - 0.00314T. \tag{3}$$

$$\ln K_{\mathrm{CO_2}} = -6.8346 + 1.2817 \times 10^4/T - 3.7668 \times 10^6/T^2 + 2.997 \times 10^8/T^3. \tag{4}$$

海洋中における $\mathrm{NH_3}$ と $\mathrm{CO_2}$ 由来イオンの電離平衡は以下の関係に従う.

$$m_{\mathrm{NH_4^+}} = \frac{K_b \gamma_{\mathrm{NH_3}} m_{\mathrm{NH_3}} a_w}{\gamma_{\mathrm{OH^-}} m_{\mathrm{OH^-}}}. \tag{5}$$

$$m_{\mathrm{HCO_3^-}} = \frac{K_{a1} \gamma_{\mathrm{H_2CO_3}} m_{\mathrm{H_2CO_3}}}{\gamma_{\mathrm{H^+}} m_{\mathrm{H^+}} \gamma_{\mathrm{CO_3^{2-}}}}. \tag{6}$$

$$m_{\mathrm{CO_3^{2-}}} = \frac{K_{a2} \gamma_{\mathrm{HCO_3^-}} m_{\mathrm{HCO3^-}} a_w}{\gamma_{\mathrm{H^+}} m_{\mathrm{H^+}} \gamma_{\mathrm{CO_3^{2-}}}}. \tag{7}$$

ここで, a_w は水の活量を表す. 海洋は希薄溶液であることから, 水の活量と, 溶存成分の活量係数はいずれも 1 と置く. K_b, K_{a1} と K_{a2} はそれぞれ $\mathrm{NH_3}$ と $\mathrm{H_2CO_3}$ の解離定数であり, 温度 T [K] の関数として以下のように与える (Clegg and Brimblecombe 1989, Saruhashi 1955).

$$\ln K_b = 16.9732 - \frac{4411.025}{T} - 0.0440T. \tag{8}$$

$$\log_{10} K_{a1} = -\frac{3405}{T} - 3.28 \times 10^{-2} T + 14.84. \tag{9}$$

$$\log_{10} K_{a2} = -\frac{2902.39}{T} - 2.379 \times 10^{-2} T + 6.498. \tag{10}$$

同様に水のイオン解離定数 $K_w = m_{\mathrm{H^+}} m_{\mathrm{OH^-}}$ は以下のように与える (Marshall and Franck 1981).

$$\log_{10} K_w = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \left(E + \frac{F}{T} + \frac{G}{T^2}\right) \log_{10} \rho_w. \tag{11}$$

ここで ρ_w は水の密度 [g/cc] を表し, 係数 A から G の値は表 1 に示した.

$\mathrm{CO_2}$ 分圧が増加すると, 海水の pH が低下し, $\mathrm{NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+}$ の反応が進むことによって海水への $\mathrm{NH_3}$ の溶解が促される. ただし, 海洋中の炭酸塩鉱物は, $\mathrm{CO_2}$ の増加による pH の低下を抑制し, 海洋への $\mathrm{NH_3}$ 溶解量に影響を与える. 本研究では原始地球の海水に活発な熱水活動などを通じて陽イオンが供給され, カルサイト ($\mathrm{CaCO_3}$), マグネサイト ($\mathrm{MgCO_3}$), シデライト ($\mathrm{FeCO_3}$) が飽和状態にあったと仮定する. このとき, $\mathrm{Ca^{2+}}$, $\mathrm{Mg^{2+}}$, $\mathrm{Fe^{2+}}$ 濃度は次式をみたす.

$$\Omega_{\mathrm{CaCO_3}} = m_{\mathrm{Ca^{2+}}} m_{\mathrm{CO_3^{2-}}}. \tag{12}$$

表 1 K_w の定数 (Marshall, 1981)

A	B [K]	C [K^2]	D [K^3]	E	F [K]	G [K^2]
-4.098	-3245.2	2.2362×10^5	-3.984×10^7	13.957	-1262.3	8.5641×10^5

表 2 古海水中の緩衝作用を受けないイオン種の濃度 [M] (De Ronde et al. 1997)

Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}
0.789	0.0189	0.920	0.0023

$$\Omega_{MgCO_3} = m_{Mg^{2+}} m_{CO_3^{2-}}. \tag{13}$$

$$\Omega_{FeCO_3} = m_{Fe^{2+}} m_{CO_3^{2-}}. \tag{14}$$

ここで, Ω_i は各炭酸塩鉱物の溶解度積で, 温度 T [K] の関数として次式で与えられる (Gal et al. 1996, Benezeth et al. 2011, Benezeth et al. 2009).

$$\log_{10} \Omega_{CaCO_3} = -171.0.077993T + 2839.319/T + 71.595 \log_{10} T. \tag{15}$$

$$\log_{10} \Omega_{MgCO_3} = -7.267 + 1476.604/T + 0.033918T. \tag{16}$$

$$\log_{10} \Omega_{FeCO_3} = 175.568 + 0.0139T - 6738.483T - 67.898 \log_{10} T. \tag{17}$$

緩衝作用に影響されない, Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{2-} の濃度には, 3.2 Ga の地質体で発見された海底岩石中の流体包有物から推定された古海水の組成 (De Ronde et al. 1997) を与えた (表 2). これらのイオン種の濃度は, 現代の海水濃度と大きな違いはない.

2.2 大気の放射対流平衡計算モデル

2.2.1 大気構造

大気構造は, これまで良く用いられてきた鉛直一次元放射対流平衡モデル (e.g. Kasting 1991) と同様に, 静水圧平衡をみたし, 湿潤断熱温度減率にしたがう対流圏と, 表皮温度をもつ等温成層圏からなる. 背景大気は 0.78 bar の N_2 と微量の CO_2, CH_4, 有機質ヘイズからなる. 微量気体成分の混合比はパラメータとし, 有機質ヘイズの光学的厚さは CH_4 混合比の関数として与える (後述). 対流圏は H_2O に飽和し, 地表面での NH_3 混合比はパラメータとする.

表皮温度 T_{skin} は次式で表される.

$$T_{skin} = \left(\frac{S(1-A)}{8\sigma}\right)^{\frac{1}{4}}. \tag{18}$$

ここで S は太陽定数, A はアルベド, σ はステファン・ボルツマン定数を表す. A の値は太陽放射の放射伝達を解くことによって得る (後述).

対流圏の温度構造は次式に従う.

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\bar{\mu}g\left(1+\frac{f_{\mathrm{H_2O}}h_{\mathrm{H_2O}}}{RT}\right)}{\bar{C_p}\left(1+\frac{f_{\mathrm{H_2O}}h^2_{\mathrm{H_2O}}}{\bar{C_p}RT^2}\right)}. \tag{19}$$

ここで, T は気温, z は高度, $\bar{\mu}$ は平均分子量, g は重力加速度 (9.8 m/s^2), $f_{\mathrm{H_2O}}$ は $\mathrm{H_2O}$ の混合比, $h_{\mathrm{H_2O}}$ は $\mathrm{H_2O}$ 1 mol あたりの蒸発熱, R は気体定数, C_p は気体の平均定圧モル比熱である. 対流圏界面は, 対流圏温度が表皮温度に達する高度で決定される. 平均定圧モル比熱は 29.1 kJ/(mol・K) で一定とした. 蒸発熱 $h_{\mathrm{H_2O}}$ は, Kasting (1984) に従い, 単位換算を行って与えた.

$$h_{\mathrm{H_2O}}[\mathrm{cal/g}] = \begin{cases} 597.3 - 0.221(T-273.15) & (T \geq 273.15\ \mathrm{K}) \\ 677 & (T < 273.15\ \mathrm{K}) \end{cases} \tag{20}$$

混合比は, 飽和水蒸気圧 (後述) と気圧 (全圧) の比で与えられる.

気圧分布は次式の静水圧平衡に従う.

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g = -\frac{\bar{\mu}g}{RT}P. \tag{21}$$

ここで, P は気圧, ρ は大気密度であり, 理想気体を仮定した.

飽和水蒸気圧 $P^*_{\mathrm{H_2O}}$ [Pa] は Eisenberg and Kauzmann (2005) に従い以下のように与えた (Abe and Matsui 1988).

T>273.15 K では

$$\ln P^*_{\mathrm{H_2O}} = \alpha - \beta/t + \gamma x/t(\exp(\delta x^2) - 1) - \epsilon\exp(-ny). \tag{22}$$

ここで

$$t = T[\mathrm{K}] + 0.01, \tag{23}$$

$$x = t^2 - 293700, \tag{24}$$

$$y = (647.26 - T[\mathrm{K}])^{5/4}, \tag{25}$$

$$\alpha = 24.021415, \tag{26}$$

$$\beta = 4616.9134, \tag{27}$$

$$\gamma = 3.1934553 \times 10^{-4}, \tag{28}$$

$$\delta = 2.7550431 \times 10^{-11}, \tag{29}$$

$$\epsilon = 1.0246503 \times 10^{-2}, \tag{30}$$

$$\eta = 1.3158813 \times 10^{-2}. \tag{31}$$

T<273.15 K では

$$\ln P^*_{\mathrm{H_2O}} = \alpha' - \beta'/t + \gamma' log_{10} t - \delta' t + \epsilon' t^2. \tag{32}$$

ここで

$$t = T[\mathrm{K}] - 0.05, \tag{33}$$

$$\alpha' = -10.666189, \tag{34}$$

$$\beta' = 5631.1206, \tag{35}$$

$$\gamma' = 18.953038, \tag{36}$$

$$\delta' = 3.8614490 \times 10^{-2}, \tag{37}$$

$$\epsilon' = 2.7749374 \times 10^{-3}. \tag{38}$$

雨水中の溶存ガス成分は希薄なため, その飽和水蒸気圧への影響は無視した.

NH_3 の鉛直分布は降水に伴う除去を考慮して次のように定式化した. 純水に NH_3 と CO_2 が溶解するものとし, 雨水中の NH_3 と NH_4^+ のモル濃度は, 海水組成を求める式 (1), (2), (5), (6), (7), (11) と電荷バランスを連立させて, 気温と NH_3 分圧, CO_2 分圧の関数として求められる. 次に, 大気の各層で凝結する水蒸気量を, 各層の下端と上端の水蒸気混合比 $f_{\mathrm{H_2O}}$ の変化量 $\Delta f_{\mathrm{H_2O}}$ として求める. そして, 地表から数えて第 i 高度グリッドの NH_3 混合比 $f_{\mathrm{NH_3}}$ は, より下層で凝結した H_2O に溶解した分の NH_3 を次式に従って減じることにより求める.

$$f_{\mathrm{NH_3}}(i) = f_{\mathrm{NH_3}}(1) - \sum_{j=1}^{i-1} \Delta f_{\mathrm{H_2O}}(j) x_{\mathrm{NH_3}}(j). \tag{39}$$

ここで, $x_{\mathrm{NH_3}}$ は 1 mol の H_2O に溶解する NH_3 量 [mol] を表す. CH_4 と CO_2 の混合比は, 凝結した H_2O への溶解量が無視できるほど小さいため, 鉛直方向で一様と仮定した. 大気層は大気上端を 120 km とし, 高度方向を 100 m 間隔で刻んで, 数値積分を行った. このグリッド間隔は, 放射伝達計算 (後述) にも用いた.

2.2.2 放射伝達

太陽定数と大気量および組成を与えたときの放射対流平衡状態は, 大気上端における外向き惑星放射の全フラックスと, 大気および地表に吸収される太陽放射のそれが一致する表面温度 T_s を求めることによって得られる. モデルの基本的な枠組みは先行研究 Kopparapu et al. (2013) と同様である. ただし本研究では, k-分布法は用いず, 波数ごとに放射伝達計算 (ライン-バイ-ライン計算) を行った.

太陽放射の大気中の伝達には, 大気分子 (NH_3, CH_4, CO_2, H_2O, N_2) とヘイズによる太陽光の散乱と吸収を考慮する. 各波数の太陽放射フラックスの計算には, 以下の二流近似 (Liou 2002) を用いる.

$$F^{\uparrow} = vKe^{k\tau} + uHe^{-k\tau} + \epsilon e^{-\tau/\mu_0}, \tag{40}$$

$$F^{\downarrow} = uKe^{k\tau} + vHe^{-k\tau} + \gamma e^{-\tau/\mu_0}. \tag{41}$$

ここで, $F^{\uparrow}$ と $F^{\downarrow}$ は上向きおよび下向き放射フラックス, τ は大気上端からの光学的深さ, μ_0 は鉛直下向きを基準とした日射入射角の余弦であり, 係数はそれぞれ次式で与えられる.

$$k^2 = \gamma_1^2 - \gamma_2^2, \tag{42}$$

$$v = \frac{1}{2}\Big(1 + \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{k}\Big), \tag{43}$$

$$u = \frac{1}{2}\Big(1 - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{k}\Big), \tag{44}$$

$$\epsilon = \frac{\Big(\gamma_3\Big(\frac{1}{\mu_0} - \gamma_1\Big) - \gamma_2(1-\gamma_3)\Big)\mu_0^2\omega S}{1 - \mu_0^2 k^2}, \tag{45}$$

$$\gamma = -\frac{\Big((1-\gamma_3)\Big(\frac{1}{\mu_0} + \gamma_1\Big) + \gamma_1\gamma_3\Big)\mu_0^2\omega S}{1 - \mu_0^2 k^2}, \tag{46}$$

$$\gamma_1 = (1 - \omega(1+g)/2)/\mu_1, \tag{47}$$

$$\gamma_2 = \omega(1-g)/2\mu_1, \tag{48}$$

$$\gamma_3 = (1 - 3g\mu_0)/2. \tag{49}$$

ここで, ω は一次散乱アルベド, g は非対称因子, μ_1 はガウス求積に基づき $1/\sqrt{3}$ とする. また, K と H は境界条件によって決定される係数である.

大気分子の散乱断面積 σ [cm^2] は Kopparapu et al. (2013) に基づいて次のように与える. H_2O 以外の分子種の散乱断面積は

$$\sigma = 4.577 \times 10^{-21} \Big(\frac{\delta}{\lambda^4} \Big) \Big(A \Big(1 + \frac{B}{\lambda^4} \Big) \Big). \tag{50}$$

H_2O の散乱断面積は

$$\sigma = 4.577 \times 10^{-28} \Big(\frac{6 + 3D}{6 - 7D} \Big) \Big(\frac{\gamma}{\lambda}^4 \Big). \tag{51}$$

ここで, $\delta = (6 + 3\Delta)/(6 - 7\Delta)$ で Δ は脱極性因子を表す. λ は波長 [μm], D は偏光解消度, γ は波長依存の屈折率を表す. A, B, は分子種に依存する係数で, Allen (2000) に基づいて与える. γ は屈折率で $0.85 \times r_{dryair}$ で与えた. r_{dryair} は乾燥大気における屈折率で Bucholtz (1995) に基づいて次式で与えられる.

$$(r_{dryair} - 1) \times 10^8 = \frac{5791817}{238.0185 - (1/\lambda)^2} + \frac{167909}{57.362 - (1/\lambda)^2} \tag{52}$$

気体分子の非対称因子は 0 とした.

大気分子の吸収線データは HITRAN2012 から取得した. CO_2 の吸収にはサブローレンツ線形 (Hartman and Perrin 1989), その他の分子種の吸収にはローレンツ線形を適用する.H_2O の連続吸収には MTCKD 法 (Mlawer et al. 2012) を用いた. 混合大気の各波数の吸収断面積は ExoCross コード (Yurchenko et al. 2018) を用いて計算し, 温度 150, 200, 250, 300, 350, 400 K, 圧力 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1, 10 bar での 6×7 条件でのデータテーブルを作成して, 任意の温度圧力に補間を行うことで吸収係数の温度圧力依存性を考慮した. この吸収係数計算は, 惑星放射の計算にも用いる.

ヘイズ粒子の単一散乱アルベドと非対称パラメータ, 数密度分布は, Wolf and Toon (2010) に従って与えた. 可視波長におけるヘイズの光学的厚さは, Wolf and Toon (2010) に記述されているように, ヘイズ生成率の関数である. ヘイズ生成率は, 上層大気中の H を含む分子種 (ここでは CH_4 のみを考慮) の混合比に依存する H 脱出率 [atoms/cm^{2}s] をその上限値とみなし, 次式の拡散律速散逸フラックス Φ_{esc} (Hunten and Donahue 1976) に基づいて推定する.

$$\Phi_{esc} \sim 2 \times 10^{13} f_t(H). \tag{53}$$

ここで, f_t(H) は $4 \times CH_4$ 混合比である. 各高度グリッドにおける大気分子とヘイズを併せた消散係数と非対称因子は, それぞれの分子種とヘイズの値を各層での光学的厚みで重みづけして与える.

太陽放射の伝達計算は波数 2000 $\sim$ 83682 cm^{-1} に渡って行った. 波数間隔は National Renewable Energy Laboratory (NREL) による Reference Air Mass 1.5 Spectra と同様

に不等間隔で与える. 太陽放射には, 現在の 75% の太陽定数 1024.5 $\mathrm{W/m^2}$ と太陽放射スペクトル (NREL 2004), 入射角の余弦には, 平均値 0.5 を与える. 地表面アルベドは, 現在の太陽定数と大気量および組成を与えたときに, 放射対流平衡時の地表面温度が 288 K になるよう調整し 0.30 と置いた. 単純化のためこの値は波数に拠らないものとした. 本研究で得た地表面アルベド値は, 同様の調整を行った Kopparapu et al. (2013), Kopparapu et al. (2014) と整合的である.

大気上端からの外向き惑星放射は, 散乱を無視した放射伝達方程式の形式解 (Liou 2002) を適用して求める.

$$F^{\uparrow}_{top} = 2\pi \int_{\nu}\int_{0}^{1} B_{\nu}(\tau_*)\exp\Big(\frac{-\tau_*}{\mu}\Big)\, d\mu d\nu + 2\pi \int_{\nu}\int_{0}^{1}\int_{0}^{\tau_*} B_{\nu}(\tau)\exp\Big(\frac{-\tau}{\mu}\Big)\frac{1}{\mu}\, d\tau d\mu d\nu. \tag{54}$$

ここで, $F^{\uparrow}_{top}$ は大気上端からの外向き惑星放射, B_ν はプランク関数, ν は波数, μ は天頂角の余弦, τ は各波数における大気上端からの光学的深さ, τ_* はその地表面における値である. ここでは地表面の惑星放射の射出は黒体のそれに等しいとした. 惑星放射に対する光学的深さの計算には, ヘイズによる吸収は無視した. 惑星放射の伝達計算は 1-30000 $\mathrm{cm^{-1}}$ の波数範囲で, 波数間隔を 1 $\mathrm{cm^{-1}}$ に区切り計算した.

太陽定数と大気量および組成を与えた場合の放射対流平衡状態は, 大気上端における上向き惑星放射の全フラックスが, 太陽放射の全吸収フラックスと一致する表面温度 T_s を探索的に求めることによって得られる.

3 結果

3.1 大気海洋間の NH_3 分配

大気と海洋の間の NH_3 分配の基本的な物理と化学を理解するために, まず, NH_3 総量を変化させたときの NH_3 の大気と海洋への分配を, 地表面温度の関数として示す. ここで, NH_3 総量とは, 大気中の NH_3 と海洋中の NH_3, NH_4^+ の物質量 (mol) の和である. 大気中の NH_3 量は, 次式で表される.

$$m_{NH_3} = P_{NH_3} \times \frac{4\pi R^2}{\bar{\mu} g}. \tag{55}$$

ここで, P_{NH_3} は地表面の NH_3 分圧, R は地球半径 (6371 km) である. 以下のモデル計算では, 0.78 bar の N_2 と微量成分からなる大気を仮定する.

まず, 先行研究との対比を目的に, Kuhn and Atreya (1979) と同様に大気に混合比 456 ppm の CO_2 を加えた条件下での NH_3 分配の挙動を図 1 に示す. 地表面温度を 273 K とすると, 単層海洋には大気の約 2×10^5 倍の NH_3 が溶解する (図 1(a)). これは, NH_3 の水への高い溶解度から予想されるとおり, 海洋が表層 NH_3 の支配的な貯蔵庫となることを裏付けている. NH_3 の溶解度は地表面温度の上昇とともに減少するが, 地表面温度が 373 K (100 ℃) の単層海洋でも, 海洋には大気の約 100 倍の NH_3 が分配される. 同じ NH_3 総量と地表面温度の下では, 冷水の方が NH_3 の溶解度が高いため, 冷たい深層水を持つ二層海洋にはより多く NH_3 が分配される (図 1(a),(b)).

図 2(a) に示されるように, 海水中の $[NH_4^+]/[NH_3]$ 比は 1 よりはるかに大きいため, NH_4^+ の生成は NH_3 の海洋への優先的な分配を著しく促進する. 図 2(b) から海水の pH は ~ 8 であり, 系の全 NH_3 の増加に伴ってわずかに増加するが, pH の変化は NH_4^+ 濃度の変化よりもずっと小さい. これは, $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ による H^+ の取り込み (または OH^- の増加) が, CO_2 (aq) + OH^- の反応によって生成される HCO_3^- の濃度上昇と $MgCO_3$ の沈殿 (または Mg^{2+} の減少) によって補償されるためである. この緩衝作用は pH の変動を抑制し, NH_3 総量を 10^{20} mol 以下の範囲で大きく変えても $[NH_4^+]/[NH_3]$ 比をほぼ一定に保つ. このことは, 大気と海洋間の NH_3 分配比の, NH_3 総量に対する依存性が小さいことを示している. 一方, NH_3 総量が 10^{20} mol を上回ると, 海洋に対する大気への NH_3 分配比が増大する. これは海洋中の Mg^{2+} が枯渇することで pH が上昇し, 海洋中の NH_4^+ 濃度の上昇が抑制されることに由来する.

大気海洋系において CO_2 は, 酸性化反応 $CO_2(aq) + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+$, $NH_3(aq) +$

$H^+ \rightarrow NH_4^+$ を介して, 海水への NH_3 の有効溶解度, すなわち $([NH_3(aq)]+[NH_4^+])/P_{NH_3}$ を高める効果がある (図 1(c),(d)). ヘンリー定数 $[NH_3(aq)]/P_{NH_3}$ 自体は CO_2 の添加に依存しないが, NH_4^+ の生成が促進されると NH_3 の有効溶解度が増加する. 図 1(c),(d) は大気中の CO_2 混合比を増加させると P_{NH_3} が減少することを示しており, また, CO_2 添加による P_{NH_3} の変化の比率は温度が高いほど小さくなる. これは, CO_2 が温度の高い水に溶けにくくなるためである.

NH_3 の大気への分配は, 地表面温度を 273 K から 373 K に上昇させると, 単層海洋では約 10^4 倍, 2 層海洋では約 10^3 倍に著しく増加する (図 1(b), (d)). この挙動は, 大気中の CO_2 混合比にほとんど依存しない. この温度依存性は, 表層温度のわずかな上昇 (低下) が, NH_3 溶存海洋と大気との間の NH_3 の交換を通じて温室効果の増大 (低下) を引き起こす可能性を示唆している. この過程が熱擾乱を増幅する正のフィードバック機構として働くかどうかを調べるためには, 以下に示す放射対流平衡モデルの結果を組み合わせた解析が必要である. さらに, P_{NH_3} と CO_2 混合比の間には負の関係があることから, NH_3 を含む大気海洋系では, 必ずしも大気中の CO_2 の増加に伴って温暖化が起こるとは限らない可能性がある. これについては, 3.3 節で解析する.

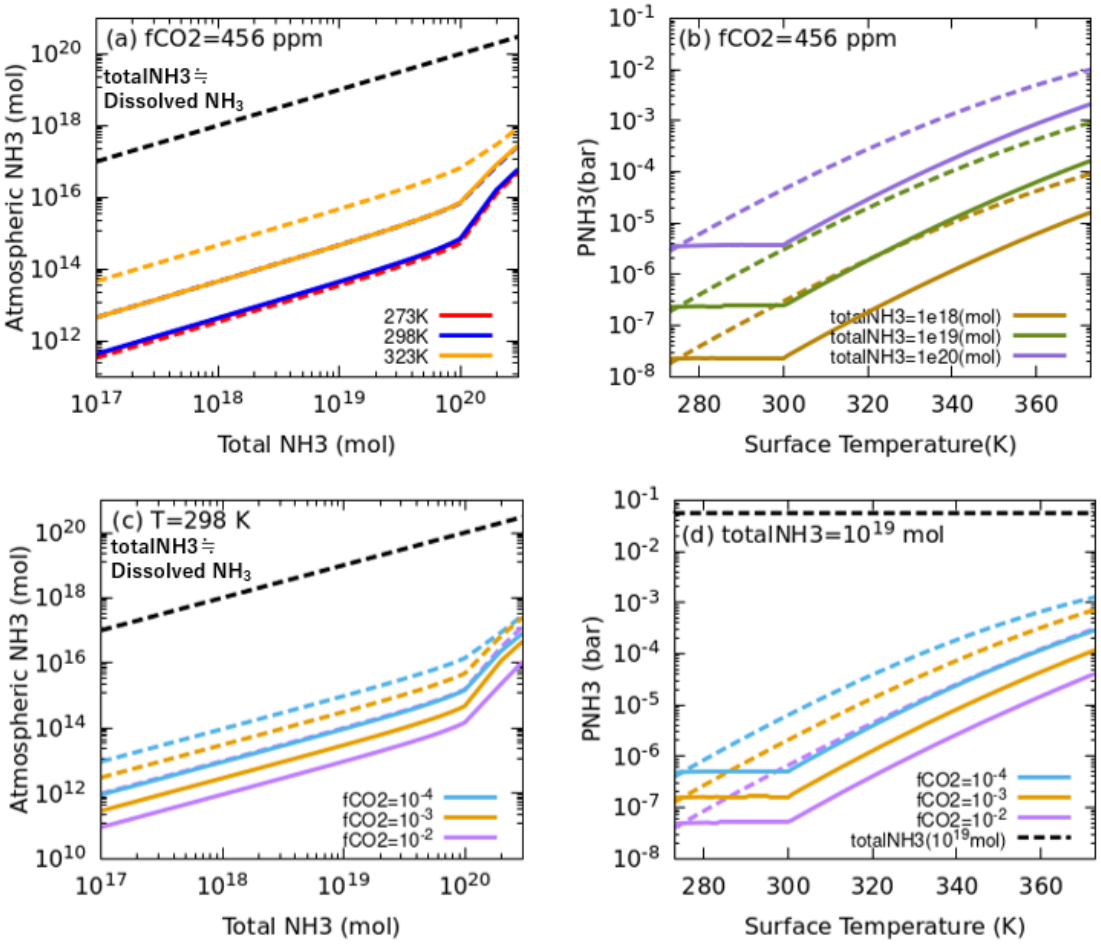

図 1　NH_3 の大気分配の NH_3 総量と地表面温度に対する依存性．各グラフの破線と実線は，それぞれ単層海洋と二層海洋に対する結果を表す．(a,b) 背景大気の CO_2 混合比を 456 ppm に固定した場合．(c,d) CO_2 混合比を (f_{CO2}) を 10^{-4} (青), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) と変化させた場合．(a) 曲線の色の違いは表面温度の違い (赤 273 K, 青 298 K, 橙 323 K) を表す．黒破線は NH_3 総量を表す．NH_3 は大部分が海洋に分配されるため，この線は海洋の NH_3 量を近似する．(b) 曲線の色の違いは NH_3 総量の違い (茶 10^{18} mol 緑 10^{19} mol 紫 10^{20} mol を表す．(c) 大気中の地表面温度を 298 K に固定．(d) 大気と海洋の NH_3 の合計は 10^{19} mol に固定．黒破線は NH_3 総量に相当する P_{NH_3} を表す．

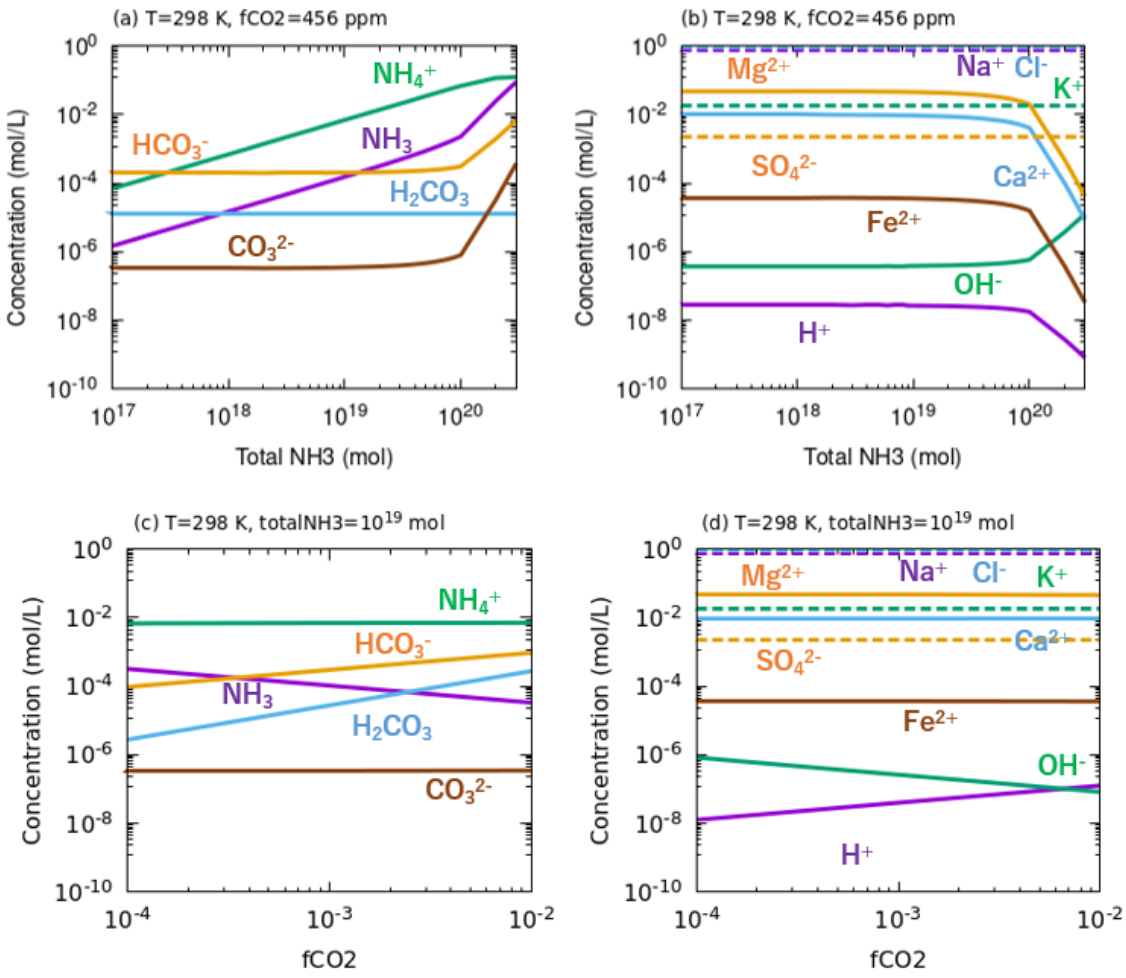

図 2　298 K の単層海洋の溶質濃度の NH_3 総量と大気 CO_2 混合比に対する依存性. (a, b) CO_2 混合比を 456 ppm に固定. (c, d) NH_3 総量を 1×10^{19} mol に固定.

3.2 地表面温度が 273 K を上回るのに必要な大気 NH_3 量

図 3 に, 放射対流平衡下の大気の熱構造の典型例を, H_2O と NH_3 の鉛直分布と共に示す. 対流圏では, 気温と水蒸気混合比が高度とともに減少しているのに対して, NH_3 混合比はほぼ一様であり, 雨滴による NH_3 の除去の影響は小さいことを示している. 地表面の NH_3 混合比を 0 から 50 ppm 程度まで増加させると 30 K 以上の温暖化が起こるが, これは NH_3 の温室効果が強いことを裏付けている. これは NH_3 が H_2O による吸収が弱い 10 μm 窓領域に強い赤外吸収を持つことによる (図 4). 実際, 大気上端における外向き上向き放射スペクトルの 10 μm 付近の成分は, NH_3 の導入によって著しく減少する (5(a)). 成層圏に見られる熱構造間のわずかな温度差は, H_2O による近赤外波長での日射吸収 (図 4) のため, 地表面温度が高くなり H_2O 混合比が増すとアルベドが減少し, 表皮温度が上昇することを反映している (図 3(a) と図 6(b)).

先行研究 (Kuhn and Atreya 1979) と同じ背景大気組成 ($CO_2$456 ppm, CH_4 なし) を与えた場合, NH_3 分圧が 7.3×10^{-6} bar (混合比 9.4×10^{-6}) を上回ると, 平均地表面温度 $T_s > 273$ K となる. この, 氷点を上回るのに必要な NH_3 混合比の下限は, Kuhn and Atreya (1979) の結果と概ね一致している (図 6(a)).

平均地表面温度が 273 K を上回るために必要な大気 NH_3 混合比は背景大気の組成に依存する. まず大気が NH_3 を含まない場合の, 地表面気温の CO_2, CH_4 混合比に対する依存性を図 7(a) に示した. CO_2 混合比が高いほど地表面温度は上昇する (付録 A.1) のに対し, CH_4 混合比が高くなると, 地表面温度は下がる. これは CH_4 に由来する有機ヘイズが, 惑星アルベドを増加させる (図 6(b)) ことによって反温室効果を持ち, その大きさが CH_4 の温室効果を上回ることによる (付録 A.2). NH_3 がなく CH_4 に乏しい大気では, 氷点を上回るのに少なくとも 1.7×10^{-2} 以上の大気 CO_2 混合比が必要であり, これは, 地質学的記録に基づく太古代の大気 CO_2 分圧の推定値 (Feulner 2012, Retallack and Schmitz 2023) よりも高い. これらのことは, NH_3 が原始地球において温室効果ガスとして寄与していた可能性を示唆している.

図 7(b) には, さまざまな CO_2, CH_4 混合比の背景大気に対して, 平均地表面温度を 273 K に到達させるのに必要な NH_3 混合比を示す. CO_2 混合比が小さいほど, また, ヘイズ生成に十分な量の CH_4 が大気に存在する場合には, 大気へ CH_4 を追加するほど, 氷点を上回るのに必要な大気 NH_3 混合比は増加する.

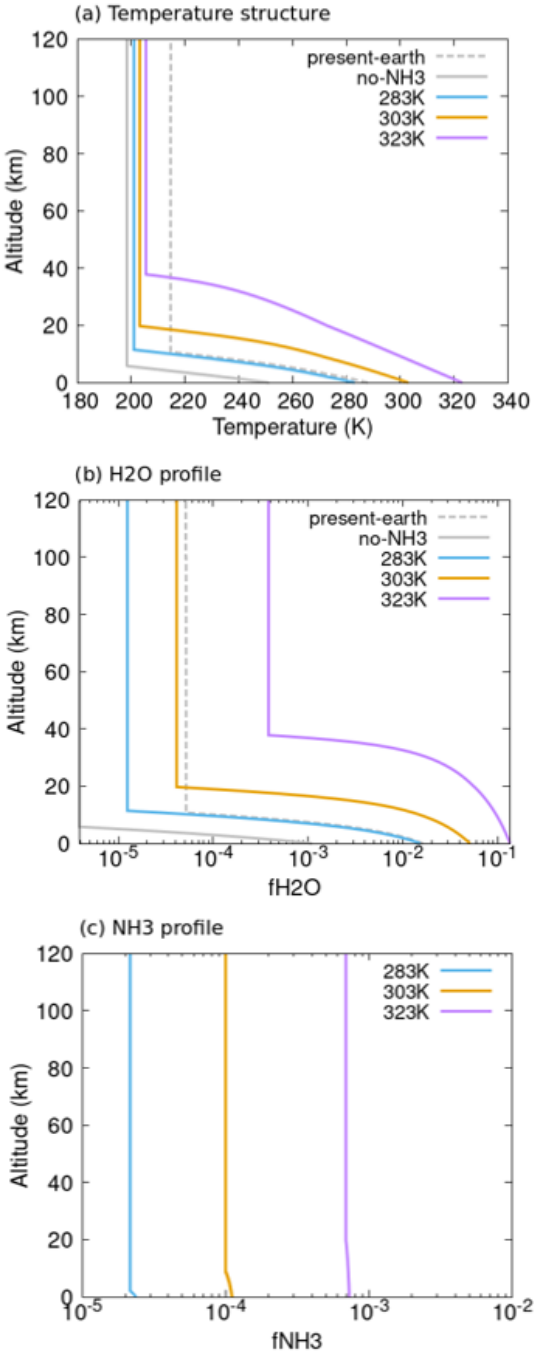

図 3　放射対流平衡下の (a) 気温, (b)H_2O, (c)NH_3 の鉛直分布. 地表面温度 が 283 K (NH_3 混合比 $= 2.37 \times 10^{-5}$), 303 K (1.11×10^{-4}), 323 K (7.31×10^{-4}) の場合をそれぞれ紫線, 橙線, 青線で示す. これらの背景大気組成 (CO_2 混合比 456 ppm, CH_4 なし) は, Kuhn and Atreya (1979) と同じである. (a,b) の灰実線は NH_3 を含まない大気, 灰破線は現在の地球大気から酸素を除いた大気 ($N_2$0.78 bar, O_2 0 bar, $f_{CH4} = 1.75$ ppm, $f_{CO2} = 330$ ppm, ヘイズなし, NH_3 なし, 惑星アルベド=0.28) を仮定した場合の平衡構造を表す.

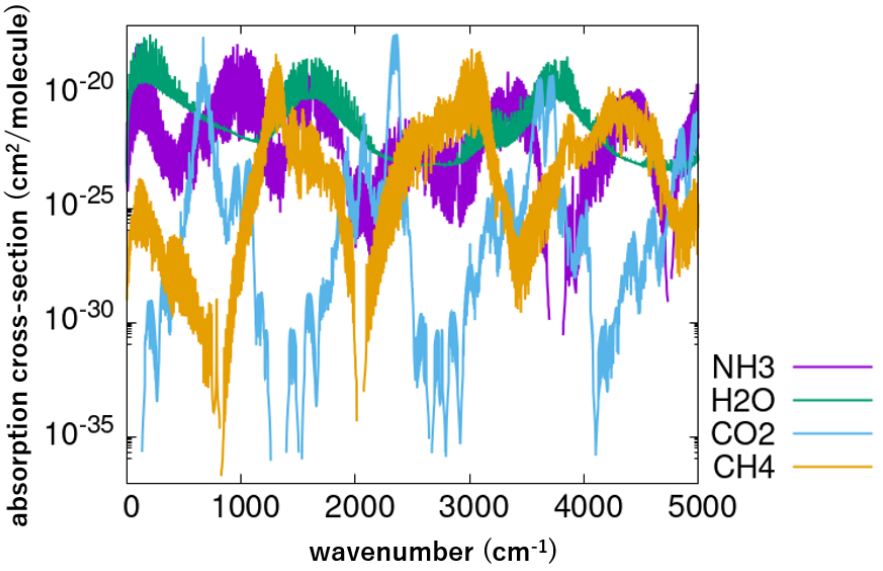

図 4　250 K, 0.1 bar における各大気分子種の吸収係数. NH_3, H_2O, CO_2, CH_4 の吸収係数をそれぞれ紫線, 緑線, 青線 橙線で表す.

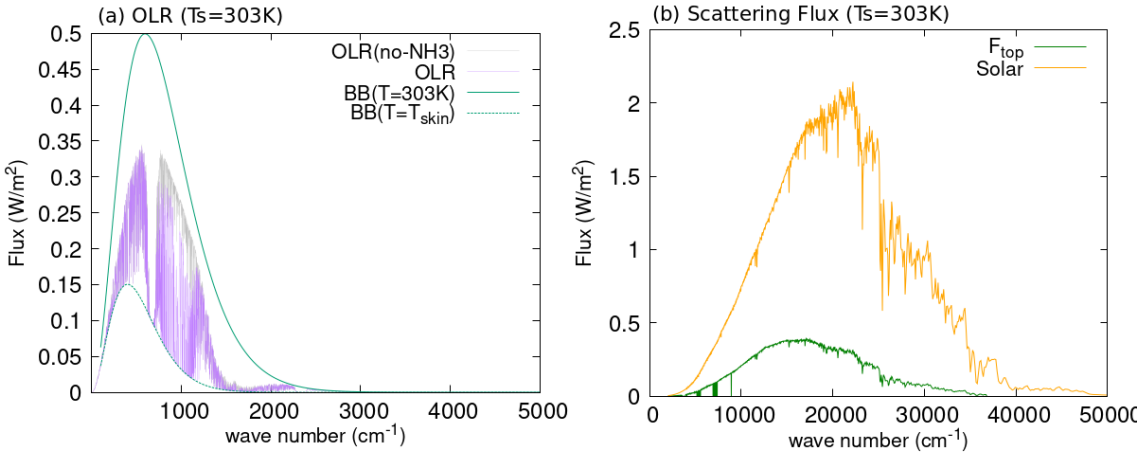

図 5　(a) 大気上端における外向き惑星放射のスペクトル (紫線) と地表面温度と大気表皮温度における黒体放射スペクトル (それぞれ緑実線と緑破線). NH_3 の吸収のため, 10 μm−H_2O 窓領域付近の外向き放射は, NH_3 による吸収を無視した大気 (灰線) と比べて著しく抑制されている. (b) 大気上端における外向き散乱太陽放射 (緑線) と入射太陽放射 (黄線) のスペクトル. この例では,CO_2 混合比 456 ppm, CH_4 なしを仮定し, 地表面での NH_3 の混合比を 1.11×10^{-4} とした.

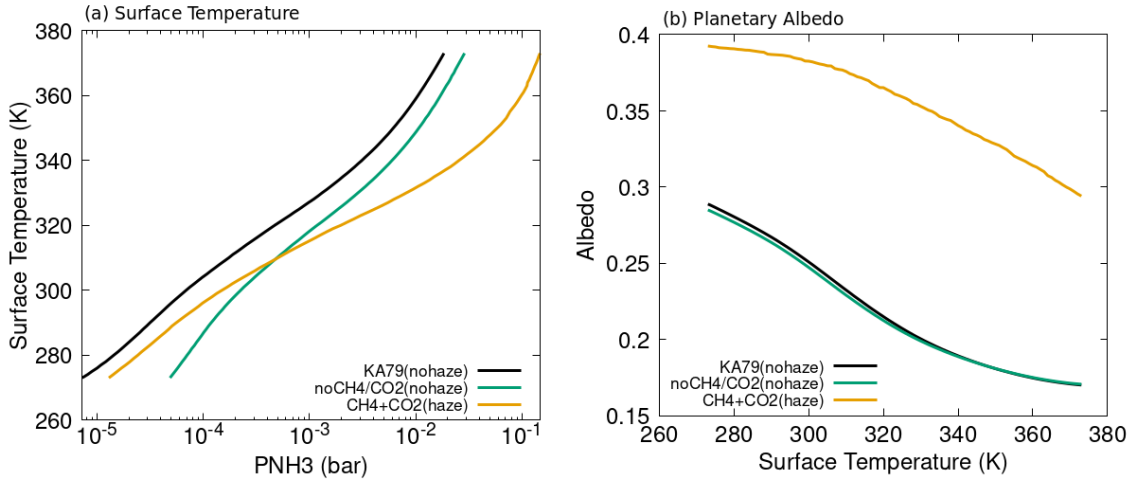

図 6　(a) 地表面温度の NH_3 分圧に対する依存性．(b) アルベドと地表面温度の関係．黒線は Kuhn and Atreya (1979) と同じ背景大気 (CO_2 456 ppm, CH_4 なし) での結果．緑線は CH_4, CO_2, ヘイズを含まない大気, 橙線は CH_4 混合比 10^{-2}, CO_2 混合比 456 ppm のヘイズ大気での結果．

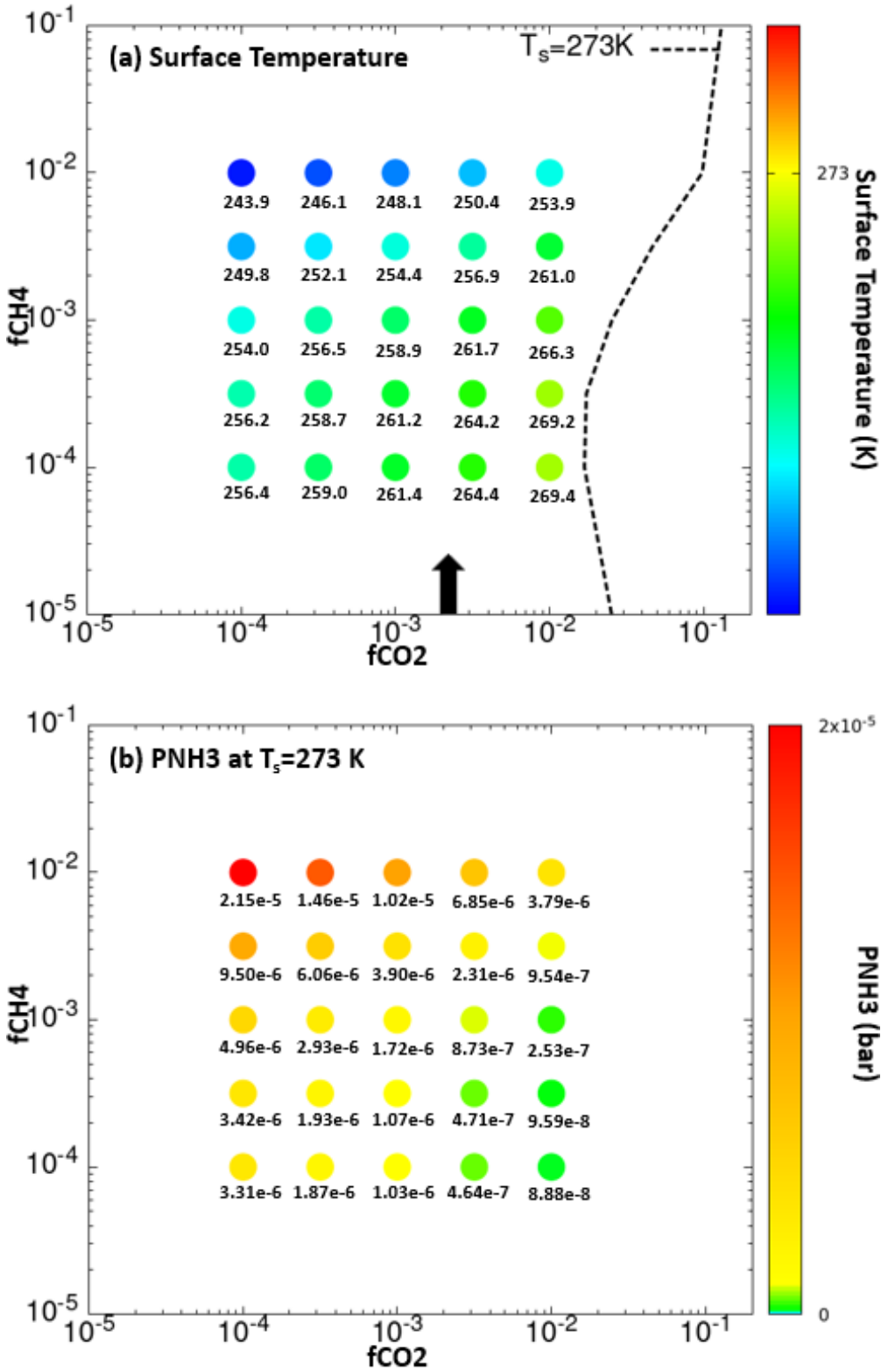

図 7　NH_3 を含まない大気の地表面温度 (a) と地表面温度が 273 K を上回るのに必要な大気 NH_3 量 (b) の CH_4, CO_2 混合比に対する依存性．黒矢印は Retallack and Schmitz (2023) による 3.3 Ga の CO_2 混合比の地質学的推定値を示す．破線は，NH_3 を含まない大気において，地表面温度が 273 K となる CH_4, CO_2 混合比の組み合わせ．

3.3 同時平衡状態

NH_3 総量と背景大気の組成を与えると, 2 種類の P_{NH_3}-T_s の関係が得られる: 1 つは溶解平衡 (3.1 節) をみたすものであり, もう 1 つは放射対流平衡 (3.2 節) をみたすものである. 両者を重ね合わせることで, 両方の平衡状態を同時にみたす同時平衡状態をグラフの交点として得ることができる (図 8). 図 9 は, いくつかの NH_3 総量について同時平衡状態を求めた例である. NH_3 総量が 1.4×10^{20} mol の単層海洋の場合のように, いくつかのケースで複数の同時平衡状態 (多重同時平衡状態) が得られている.

NH_3 の溶解度は強い温度依存性を持つが, 図 8(a) のように交点において溶解平衡曲線が放射対流平衡曲線よりも大きな傾きを持つ同時平衡状態は, 地表面温度の摂動に対して安定である. この場合, もし地表面温度が上昇 (下降) したとすると, 溶解平衡曲線に沿って P_{NH_3} が上昇 (下降) する. しかし, 放射対流平衡曲線の傾きが溶解平衡曲線のそれよりも小さいことから, 上昇 (下降) した P_{NH_3} を与えても, 与えた温度上昇 (下降) を得るのに十分な温室効果の変化は得られない. そのため, 地表面温度の摂動は成長せず, 元の同時平衡状態に戻る. これに基づくと, 本研究で得られた図 9 の黒丸は安定な同時平衡状態である. 一方, 交点における傾きが溶解平衡曲線よりも放射対流平衡曲線の方が大きい場合 (図 8(b)) は, 交点の周りで地表面温度の摂動が成長することになる. こうした不安定な同時平衡状態はいくつかのケースで得られ, その 1 つは図 9(a) の白丸で表されている. 不安定な同時平衡状態は実現しないと考えられるので, 以下では安定な同時平衡状態に絞ってその振る舞いをみることとする.

図 10 から, NH_3 総量が増加するにつれて, 同時平衡状態における地表面温度と NH_3 分

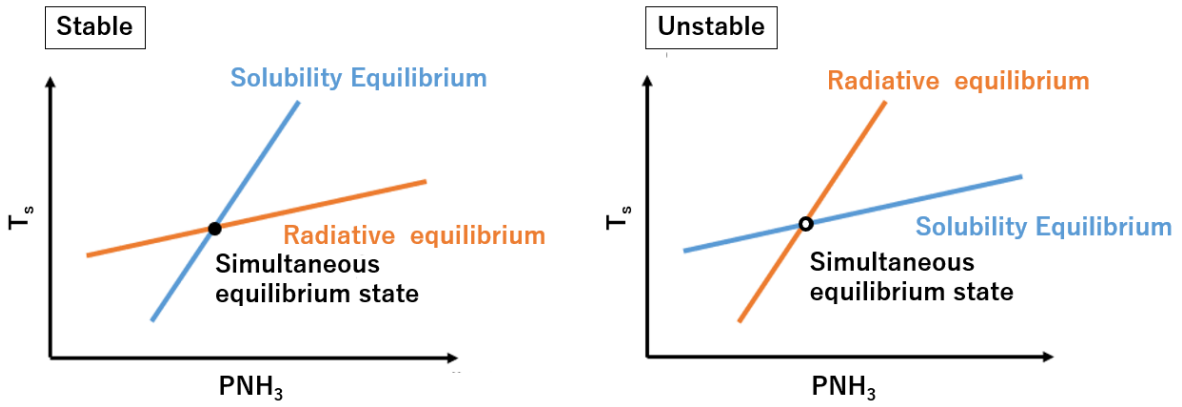

図 8 溶解平衡と放射平衡をともにみたす同時平衡状態の模式図.

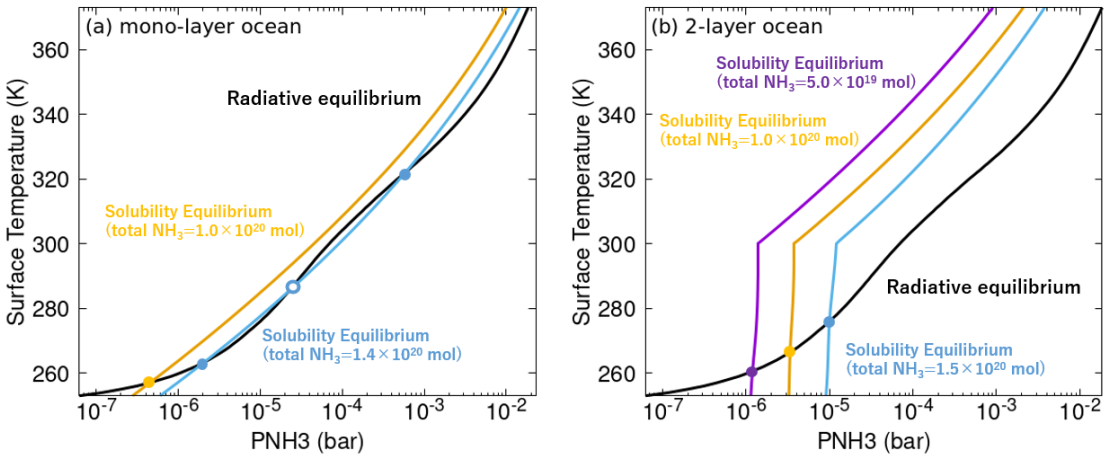

図 9　単層海洋 (a) と二層海洋 (b) をそれぞれ仮定したときの溶解平衡曲線 (紫線, 橙線, 青線) と放射対流平衡曲線 (黒線). 背景大気組成は $CO_2$456 ppm, CH_4 なし. 溶解平衡曲線の色の違いは, NH_3 総量の違いを表す. (a) 橙線は 1.0×10^{20} mol, 青線は 1.4×10^{20} mol の結果. (b) 紫線は 5.0×10^{19} mol, 橙線は 1.0×10^{20} mol, 青線は 1.5×10^{20} mol の結果. 黒丸は安定な同時平衡状態を示し, 白丸は不安定な同時平衡状態を示す.

圧は上昇する. Kuhn and Atreya (1979) と同じ背景大気 (456 ppm の CO_2, CH_4 なし, ヘイズなし) を仮定すると, 単層 (二層) 海洋の場合, NH_3 総量が約 $1.2 \times 10^{20}(1.4 \times 10^{20})$ mol あれば, 地表面温度が 273 K を上回るのに十分な量の NH_3 が大気に分配される. 二層海洋の場合は, 冷たい深層水への NH_3 溶解度が高いために, NH_3 総量の広い範囲において, 単層海洋の場合よりも大気への NH_3 の分配が非常に小さくなる. その結果, 系に同じ NH_3 総量を与えた場合, 二層海洋の場合の地表面温度は単層海洋の場合の地表面温度よりも低い. このことは, 冷たい深層水が原始地球の気水圏における NH_3 の分配と地表面温度に大きな影響を与えた可能性を示唆している. 図 10 には同時平衡状態曲線が二重の領域がある. これは先に述べたように, 同じ NH_3 総量に対し, 2 つの安定な同時平衡状態が得られていることを表している.

図 11 には二層海洋において, N_2 を 0.78 bar で固定し, CH_4 と CO_2 の混合比を変化させた場合の同時平衡状態の振る舞いを示している. CH_4 混合比が高いほど, 有機ヘイズの反温室効果によって, 地表面温度が 273 K を超えるのに必要な NH_3 総量は増加する (図 11(a), (b)). 大気中の CO_2 混合比を 10^{-3} に固定し, 大気中の CH_4 混合比を 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} と上昇させると, 地表面温度が 273 K を超えるのに必要な NH_3 総量の下限は 5.7×10^{19}, 8.3×10^{19}, 1.6×10^{20} mol と増加する (図 11(a)). また, NH_3 総量を固定

した場合, CH_4 混合比を上昇させると地表面温度が低下し, NH_3 の海洋への溶解量が高くなるため, 大気の NH_3 分圧は低下する.

NH_3 と CO_2 が共存する大気海洋系では, 大気への CO_2 の導入は, 自身の温室効果を強める一方で (3.2 節参照), 条件次第では海洋の pH を低下させることで大気への NH_3 分配を減らすため, NH_3 の温室効果を弱めることもある (3.1 節参照). NH_3 総量があまり大きくない範囲では, NH_3 の大気への分配は CO_2 混合比の上昇に伴って減少する (図 11(d)). 図 11(c) には, 同時平衡状態が, 大気中の CO_2 混合比が高いほど低温化する NH_3 総量の範囲がある. この範囲の NH_3 総量に対しては, CO_2 の温室効果の増大よりも, 大気 NH_3 混合比の減少による温室効果の減少の効果の方が大きい. NH_3 総量がこの範囲より小さい場合, 大気 NH_3 混合比がそもそも低すぎて, CO_2 の温室効果の増大の方が卓越するようになる. またこの場合, 大気中の CH_4 混合比を 10^{-3} とし, CO_2 混合比をそれぞれ 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} と増やすと, 地表面温度が 273 K を超えるために必要な NH_3 総量の下限量は, 7.8×10^{19}, 8.3×10^{19}, 4.8×10^{19} mol となり, それほど大きく変化しない (図 11(c)). これは, 地表面温度が 273 K を上回るのに必要な大気 NH_3 混合比の低下と, 海洋への実効的な NH_3 溶解度の増加が相殺するためである. 一方, NH_3 総量が十分に大きい場合, 海水が高温化し, CO_2 溶解度が低下する. このため, 大気中の NH_3 分配に対する CO_2 溶解の影響が弱まる (図 11(a) 参照, 3.1 節も参照). したがってこの場合には, 大気中の CO_2 量が高いほど地表面温度は高くなる. さらに, いずれの背景大気の場合にも, 単層海洋では二層海洋よりも大気への NH_3 分配量が増加し, 地表面温度が上昇する傾向が見られた (付録 C.1).

NH_3 は光化学反応によって N_2 に転換されるため, 原始地球では現在の大気 N_2 の一部が NH_3 として存在していたことが予想される. 地球表層の総 N 量が保存されるように背景大気 N_2 分圧を変えた場合の結果を付録 B に記述する.

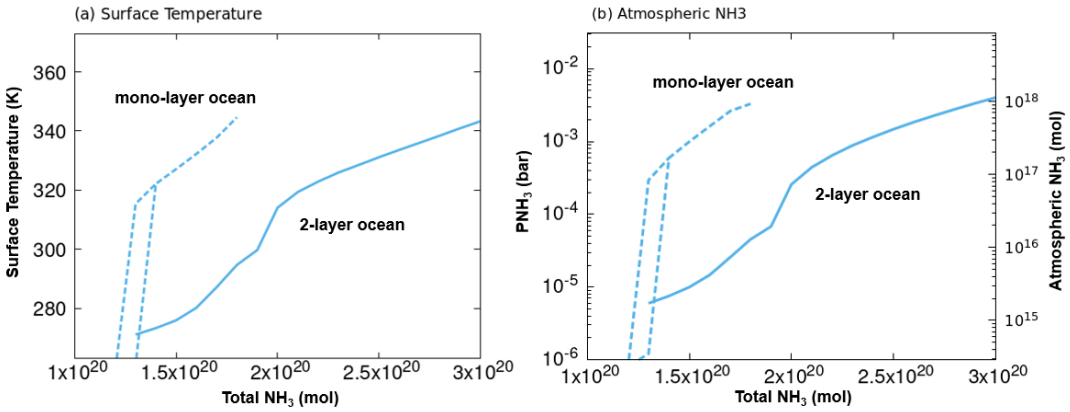

図 10　同時平衡状態における地表面温度と大気 NH_3 分圧の NH_3 総量に対する依存性. 背景大気は CO_2 456 ppm, CH_4 なし, ヘイズなし. 破線は単層海洋, 実線は二層海洋の結果を示す.

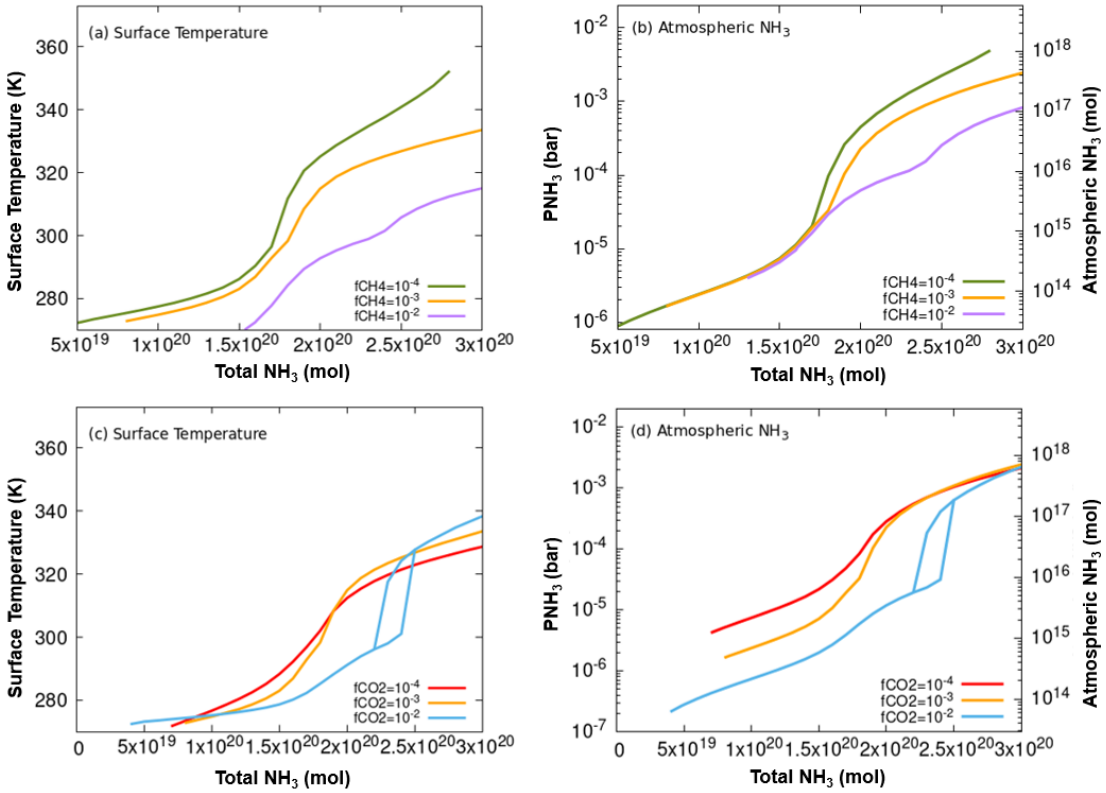

図 11　異なる背景大気組成を与えた場合の, 同時平衡状態における地表面温度と大気 NH_3 分圧の NH_3 総量に対する依存性. (a)(b) CO_2 混合比 10^{-3}, CH_4 混合比 10^{-4} (緑線), 10^{-3} (橙線), 10^{-2}(紫線) の場合の結果. (c)(d) CH_4 混合比 10^{-3}, CO_2 混合比 10^{-4}(赤線), 10^{-3}(橙線), 10^{-2}(青線) の場合の結果. いずれも二層海洋を仮定. グラフの分岐は, 多重同時平衡状態が得られたことを示す.

3.4 大気海洋 NH_3 の滞留時間

原始地球大気が NH_3 を含んでいたならば, これと接する海洋は必然的に NH_3 の巨大な貯蔵庫になることを 3.1 節で示した. 溶解平衡と放射対流平衡を同時にみたす同時平衡状態上では, 海洋には大気のおよそ 10^3-10^5 倍の NH_3 が分配される. 海洋への分配比は, 低温の深層水が大半を占める二層海洋の方が大きく (図 10), また NH_3 総量が小さいほど, CH_4 混合比が高いほど, そして CO_2 混合比が高いほどより大きくなる (図 11). NH_3 の主要な損失過程が大気光化学過程ならば, 海洋を加えた表層 NH_3 の滞留時間は, 大気のみを考えた場合の NH_3 寿命の約 10^5 倍に延びうる. この伸びの因子は, 海水への NH_3 溶解度が高まる, 低温の同時平衡状態において大きい.

図 12 に, NH_3 の損失過程として光分解のみを仮定した場合の, 同時平衡状態にある大気海洋系の NH_3 の滞留時間を, NH_3 総量の関数として示した. ここでは, Sagan and Chyba (1997) に基づき大気 NH_3 の滞留時間を 5000 年と仮定する. また, 議論の簡単化のために, ここでは二層海洋についてのみ取り上げる. 結果の一例として, CH_4 と CO_2 の混合比がいずれも 10^{-3} のとき, NH_3 の滞留時間は $\sim 10^8$ 年に達する. CH_4 と CO_2 の量が増加すると NH_3 の滞留時間が長くなる傾向がある. これは, それぞれ有機質ヘイズの反温室効果と海洋 pH の低下による大気 NH_3 量の減少による. さらに, NH_3 の溶解度の温度依存性が大きく, 地表面温度が低くなると海洋への NH_3 の分配の割合が増加するため, 大気と海洋中の NH_3 含有量が少ない場合ほど NH_3 の滞留時間が長くなる. このことは, 原始地球において比較的少ない NH_3 含有量, 低温 ($T_s < 280$ K) の環境が長く続きうることを示唆している. また, 単層海洋を仮定すると大気への NH_3 分配量が増加するため, 大気海洋 NH_3 の滞留時間は短くなるが, ほとんどのパラメータ範囲で $\sim 10^8$ 年を上回る (付録 C.2).

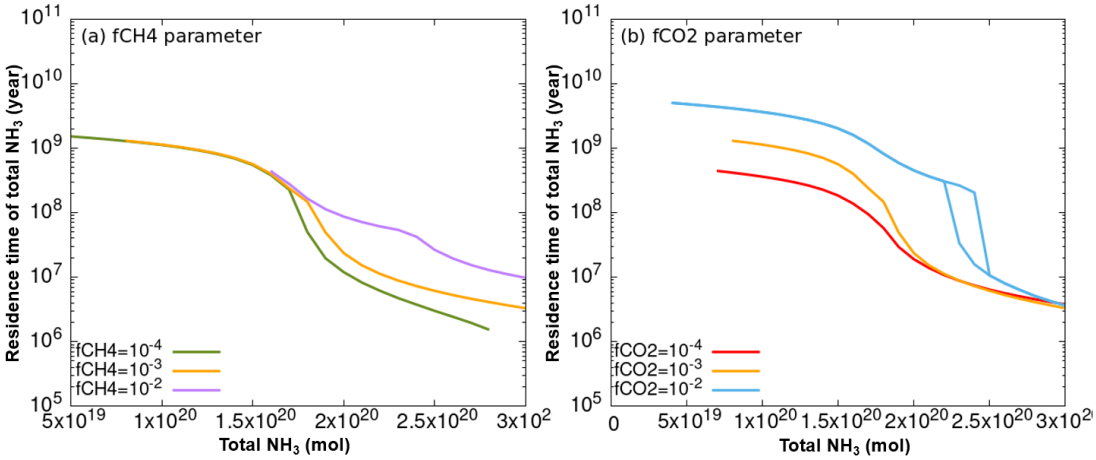

図 12　大気光化学過程による NH_3 消費を仮定した場合の NH_3 の滞留時間. (a) CO_2 混合比を 10^{-3} に固定し, CH_4 混合比を変化させた場合 (緑 10^{-4}, 橙 10^{-3}, 紫 10^{-2}) の結果. (b) CH_4 混合比を 10^{-3} に固定し, CO_2 混合比を変えた場合 (赤 10^{-4}, 橙 10^{-3}, 青 10^{-2}) の結果. いずれも二層海洋を仮定. グラフの分岐は, 多重同時平衡状態の存在を示す.

4 議論

4.1 NH_3 による温暖湿潤気候の形成可能性

原地球大気の温室効果に NH_3 が重要になるのは, $N_2$0.78 bar の背景大気を仮定した場合, 大気 NH_3 分圧がおよそ 10^{-7} bar かそれ以上の場合であり (3.2 節参照), これをもたらすのに最小限必要な NH_3 総量は, 現在と同質量の海洋を仮定すると, およそ 5×10^{19} mol である (3.3 節参照). この値は, 現在の地球大気の N_2 量 (1.5×10^{20} mol) のおよそ 17% に相当する. 大気の CH_4 混合比 が 10^{-2} 以上の場合は, ヘイズの反温室効果が効くため, 水の融点を超える温暖化を引き起こすのに必要な NH_3 総量はこれよりも数倍以上増す (図 11).

原始地球への NH_3 の供給過程が多数提案されてきた中で, N_2 主体大気と海洋を持つ原始地球環境で確実に起こる NH_3 供給過程の一つは, 隕石衝突である. 鉄含有隕石の衝突により N_2 と H_2O から NH_3 が生成される衝撃化学過程を, 第一原理化学反応計算を用いて詳細に検討した Shimamura et al. (2016) の収率に基づくと, 金属鉄を 10 wt% 含む普通コンドライト組成の天体が 2.7×10^{20} kg 集積することによって 10^{20} mol 以上の NH_3 が生成しうる. この集積量は, 後期集積期の総隕石衝突量 4×10^{21} kg (Kasting 1990) の数 % 程度に過ぎない. 同様の表層環境下で起こりうる, もう一つの NH_3 生成機構であるペリドタイトの熱水変質は, 現在の大気窒素量を上回る NH_3 を原始地球にもたらした可能性が示唆されている (Shang et al. 2023). 隕石衝突による衝突天体と標的物質の衝撃加熱や超苦鉄質岩の熱水変質過程においては, H_2O と CO_2 から CH_4 も効率的に生成されうることが理論的 (e.g. Hashimoto et al. 2007, Zahnle et al. 2020) にも実験的 (McCollom 2016) にも示されている.

NH_3 の蓄積量の NH_3 供給フラックスに対する依存性は, NH_3 消費率と大気海洋系での NH_3 総量の関係を調べることで推定することができる. これは, 十分に NH_3 が供給されるなら, 供給フラックスと消費フラックスがつり合うところで NH_3 総量が定常状態に達するためである.

図 13 に, 3.3 節で得られた NH_3 分配比に基づき, 大気での光分解による NH_3 の消費フラックスを NH_3 総量の関数として示した. このとき, 大気での光分解による NH_3 の消費フラックスは各 NH_3 総量における大気 NH_3 量を 5000 年で割ることで得た. 図 13 から, 地表面温度が 273 K となるのに必要な量の NH_3 が大気海洋系に蓄積するには, 10^{10}-10^{11} mol/yr 以上の NH_3 供給フラックスが必要である. Shimamura et al. (2016) に基づくと,

後期集積期において 6×10^8 年の間に 4×10^{21} kg の隕石が衝突すると仮定した場合の NH_3 供給フラックスは 2.5×10^{12} mol/year であり, これは NH_3 の蓄積に必要なフラックスを大きく上回る.

次に, これが現実的なタイムスケール (数億年以内) で起こりうるかを調べるために, 温暖化に必要な量の NH_3 が蓄積するのに要する時間を推定する. 一例として, 背景大気として CH_4 と CO_2 の混合比がいずれも 10^{-3} の場合 (図 13(a)(b) の黄線) を取り上げる. 図 13 から, CH_4 混合比と CO_2 混合比がいずれも 10^{-3} のとき, 地表面温度が 273 K を上回るのに必要な NH_3 総量は 8.3×10^{19} mol であり, そのときの NH_3 消費フラックスは 6.5×10^{10} mol/year である. このとき, 正味の NH_3 供給フラックスは 2.4×10^{12} mol/year 以上となり, 温暖化に必要な NH_3 総量の蓄積に要する時間はおよそ 3.4×10^7 年となる. これは, 後期集積期の隕石衝突によって温暖化に必要な量の NH_3 が容易に原始大気海洋系に蓄積しうることを示す.

過去の地球海洋組成を NH_4^+ も含め示している可能性のある最も古い地質記録は, 3.2 Ga の地質帯に発見された熱水活動起源の流体包有物である. De Ronde et al. (1997) は, この岩体に含まれる複数の流体包有物の組成トレンドを元に熱水系の周囲を取り巻いていた海水組成を推定した. その結果によると, 当時の海洋中の NH_4^+ 濃度は 5.1 mmol/L であった. 現在と同じ海水量を仮定すると, これは NH_3 総量 10^{19} mol に相当する. これは本研究で得た, NH_3 が顕著な温室効果を発揮するに必要な量とオーダーで一致している. 一方で, 3.2 Ga の地球では生物活動が既に始まっていた可能性が高い (Mojzsis et al. 1996). そのため, この地質記録が示す海洋 NH_4^+ の一部は微生物起源であり 熱水活動の起きていたローカルな深海底環境を反映している可能性が排除できない点には, 注意が必要である.

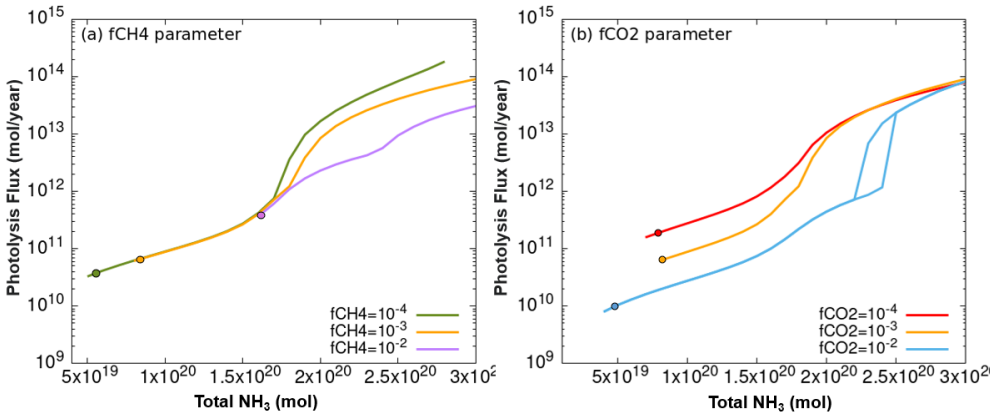

図 13　NH_3 消費フラックスの NH_3 総量に対する依存性. NH_3 の消費過程には大気光化学過程のみを想定した. (a) CO_2 混合比を 10^{-3} に固定し, CH_4 混合比を変えた (緑 10^{-4}, 橙 10^{-3}, 紫 10^{-2}) 場合の結果. (b) CH_4 混合比を 10^{-3} に固定し, CO_2 混合比を変えた (赤 10^{-4}, 橙 10^{-3}, 青 10^{-2}) 場合の結果. 黒丸は, 地表面温度が 273 K となるときの NH_3 総量を表す. いずれも二層海洋を仮定.

4.2 NH_3 による温暖湿潤気候の長期的な持続可能性

ここでは原始地球において, NH_3 が供給なしに光分解によって減少し続ける場合に, 273 K 以上の地表面温度をもたらす NH_3 総量が保たれる時間を, 初期 NH_3 総量の関数として調べる. ここでは, NH_3 の消費過程として大気光化学過程以外の過程は無視し, 大気 NH_3 の滞留時間は 3.4 節と同様に大気 NH_3 量に依らず 5000 年とする. 図 13 に示す, NH_3 消費フラックスの NH_3 総量依存性を用い, NH_3 総量が減少して, 地表面温度が 273 K まで低下するのに要する時間を初期の NH_3 総量の関数として数値的に求めた結果を図 14 に示す. 図 14 から, 初期の地球大気海洋系に NH_3 がおよそ 1×10^{20} mol 以上存在すれば, CH_4 と CO_2 混合比の広いパラメータ範囲で, 温暖湿潤気候が $\sim 10^8$ 年のタイムスケールで持続しうることがわかる. また, 単層海洋を仮定すると温暖湿潤気候の持続時間が短くなるが, 背景大気によっては $\sim 10^8$ 年にわたって温暖湿潤気候が持続しうる (付録 C.3). これは, NH_3 の溶解度の温度依存性によって低温になるほど NH_3 の滞留時間が伸び, 初期にそれほど多量の NH_3 が大気海洋系に存在しなくても温暖湿潤気候が長期間持続するためである. 1×10^{20} mol の NH_3 は後期集積期の総衝突隕石量の数 % の天体の衝突によって達成されうる量である (4.1 節参照). したがって, 地球初期数億年にわたる暗い太陽の下での温暖湿潤気候は, 主に NH_3 によりもたらされた可能性がある.

この推定では, 大気中の CH_4/CO_2 比が低い時に有機質ヘイズの生成が抑制される効果を無視した. ヘイズ生成実験 (DeWitt et al. 2009) によれば, CH_4/CO_2 比 <0.1 のときにはヘイズが生成されないため, このような条件下では NH_3 の大気海洋系の滞留時間は約 10^6 年かそれ以下になるであろう. したがって NH_3 による温暖湿潤気候の持続時間は, 実際にはむしろ CH_4 に富んだ大気の持続時間によって決まる可能性がある. CH_4 は大気での光分解によって消費されるものの, 4.1 節で述べた通り, H_2 が枯渇した後の原始地球大気においても CH_4 は非生物的な過程によって大気に供給され続けていた可能性がある. また, 海洋中では無生物的な有機物合成によって NH_3 が消費されると考えられるが, そのタイムスケールを明らかにするには, 反応相手となる例えば HCHO の濃度や供給率を知る必要がある. これについてはさらなる研究が必要である.

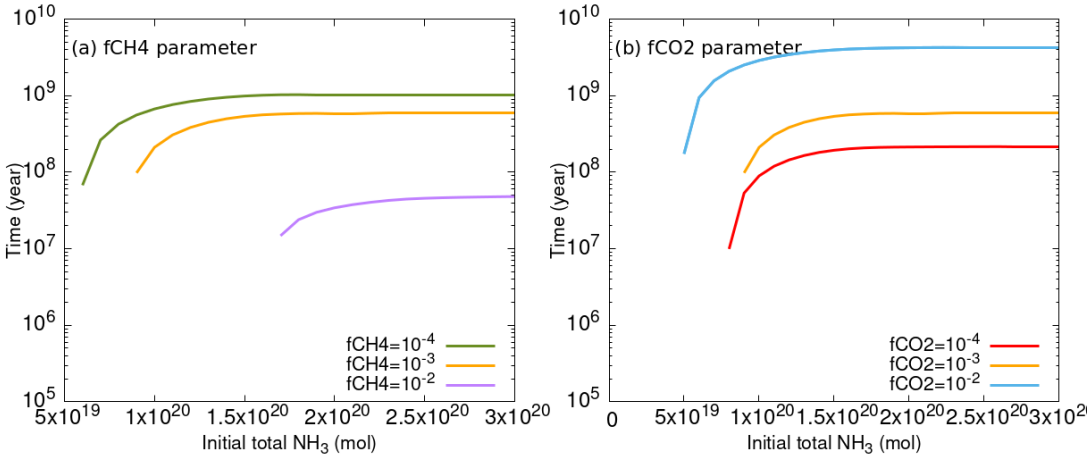

図 14　温暖湿潤気候の持続時間の初期 NH_3 総量に対する依存性. (a)CO_2 混合比を 10^{-3} に固定し, CH_4 混合比を 10^{-4} (緑), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) とした場合. (b)CH_4 混合比を 10^{-3} に固定し, CO_2 混合比を 10^{-4} (赤), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (青) とした場合. いずれも二層海洋を仮定.

4.3 原始地球における生命前駆物質合成の可能性

4.3.1 海洋におけるアミノ酸合成の可能性

NH_3 は生命前駆物質であるアミノ酸の材料の一つとして注目されてきた (e.g. Miller and Urey 1959, Ruiz-Mirazo et al. 2013). Bada and Miller (1968) は, 溶液中のアミノ酸の解離が抑制されることを必要条件とすることにより, 前生物的な有機物合成に必要な海水中の NH_4^+ 濃度 [M] 条件を以下のように定式化した.

$$m_{\mathrm{NH}_4^+} > K, \log_{10} K = 8.22 - 2276/T - 0.0106T. \tag{56}$$

ここで K はアスパラギン酸 $\leftrightarrow$ フマル酸 $+\mathrm{NH}_4^+$ の解離平衡定数, T は水温 [K] である. アスパラギン酸はタンパク質を構成するアミノ酸の中で最も容易に解離することが知られており, この関係をみたせば生物が用いている他のアミノ酸の解離も抑制されることになる (Bada and Miller 1968). 式 (56) は, 高水温ほど, アミノ酸解離の抑制に必要な NH_4^+ 濃度が上昇することを示している.

図 15 に, 式 (56) をみたす NH_3 総量と地表面温度の範囲を, 二層海洋の表層水と深層水それぞれについて色分けして示した. この範囲の大気 CO_2 混合比への依存性は小さい. なぜなら CO_2 分圧に拠らず, NH_3 の大部分は NH_4^+ の形で海水に分配されるためである. 深層水は基本的に地表面温度より低温であるためアミノ酸を保持可能な条件をみたす範囲が広い. ここに, CH_4 についてもさまざまな混合比を仮定した同時平衡状態曲線を重ねた. この結果から, 二層海洋を仮定した場合, およそ 1×10^{18} mol の NH_3 が大気海洋系に存在すれば, 海水中のアミノ酸分解が抑制されることが分かる. そして同時平衡状態は, 広いパラメータ範囲でアミノ酸を保持可能な条件をみたしている. 単層海洋を仮定した場合にも同様のことが示唆された (付録 C.4). 特に CH_4 が豊富な環境では, NH_3 総量 が比較的多くてもヘイズの反温室効果によって地表面温度の上昇が抑えられ, アミノ酸の分解がより抑制される. このことは, 低温の深層水の形成に加え, CH_4 に富む表層環境が, アミノ酸合成により有利であることを示している.

海洋中のアミノ酸合成を許すこのような環境は, 4.2 節から $\sim 10^8$ 年にわたって持続した可能性がある. ただし, 原始地球海洋では, 大気光化学過程だけでなく, 海洋中のアミノ酸等の有機物合成によっても NH_3 は消費されると考えられ, これが NH_3 の持続時間を縮めるかもしれない. これを確かめるには, 海洋中で反応相手となる物質の濃度や, ストレッカー反応や HCN の加水分解の反応速度と併せた, 本研究の範囲を超えた検討が必要である.

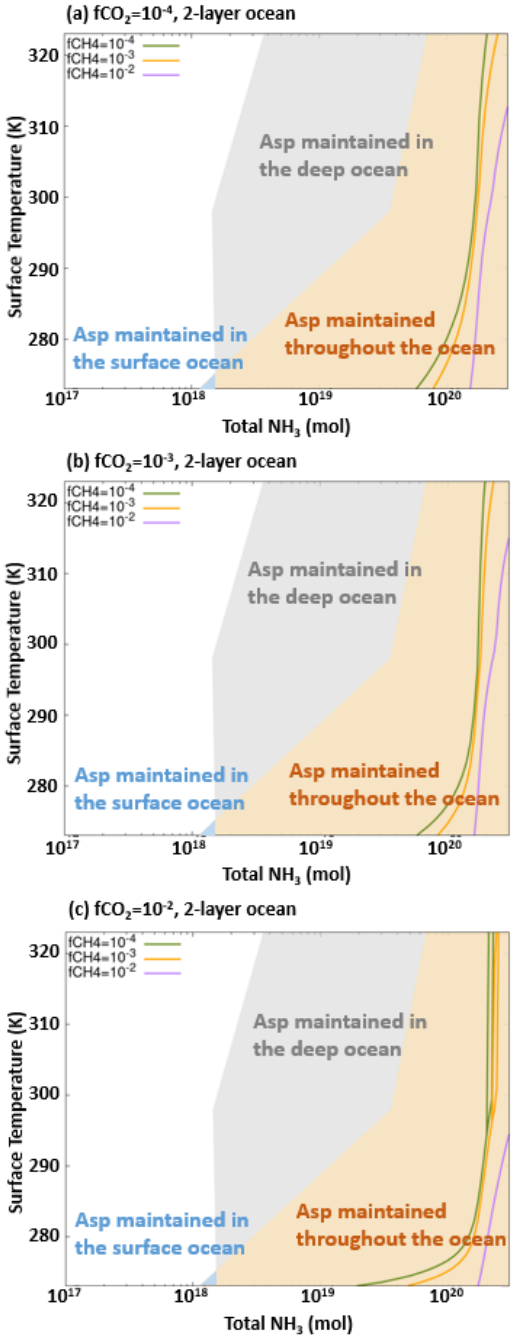

図 15　二層海洋においてアスパラギン酸が保持される地表面温度と NH_3 総量の範囲. 青色は表層水のみ, 灰色は深層水のみ, 橙色は表層水と深層水の両方で保持可能であることを示す. (a)〜(c) は大気 CO_2 混合比を変えた結果を示す (a. 10^{-4}, b. 10^{-3}, c. 10^{-2}). 図中のグラフは, CH_4 混合比をそれぞれ 10^{-4} (緑), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) とした場合の, 同時平衡状態を表す.

4.3.2 海洋における核酸塩基合成の可能性

核酸塩基は DNA や RNA の構成成分として知られ, 化学進化に重要な生命前駆物質の 1 つである. 原始地球において NH_3 は HCN の五量体化反応の触媒としてはたらき, 核酸塩基の一種であるアデニンの合成に寄与した可能性がある (e.g. Roy et al. 2007). アデニン合成に必要な海洋 NH_3 量の下限値はこれまでに推定されていないが, 室内実験から少なくとも 0.01 M の NH_4CN が存在する溶液中で HCN が重合し, アデニンやその前駆物質が合成されることが明らかになっている (e.g. Sanchez et al. 1967). NH_4CN は水溶液中で電離することによってそのほとんどが NH_4^+ の状態で存在するため, これは 0.01 M の NH_4^+ が存在すればアデニン合成が促進されうることを暗に示す.

図 16 には, アデニン合成に必要な NH_4^+ 濃度 (温度に依らず 0.01 M とする) をみたす NH_3 総量と地表面温度の範囲を二層海洋の表層水と深層水それぞれについて色分けして示し, そこに同時平衡状態曲線 (背景大気は CO_2 混合比が 10^{-3}, CH_4 混合比が 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} のヘイズ大気) を重ねた. 図 16 から, 大気海洋中に 2×10^{19} mol の NH_3 が存在するときアデニン合成に必要な海洋 NH_4^+ 濃度が達成される. これは, 原始地球大気海洋系に温暖湿潤気候を実現させるだけ NH_3 が存在するとき, 海洋中ではアデニン合成に必要な NH_4^+ 濃度が達成した可能性を表す. また, 本研究で得られた同時平衡状態は, 広いパラメータ範囲においてアデニン合成に必要な NH_4^+ 濃度を達成し, 4.2 節からこのような環境は $\sim 10^8$ 年にわたって持続した可能性がある. 単層海洋を仮定した場合にも同様のことが示唆された (付録 C.4).

HCN 五量体であるアデニンの合成には上記の NH_4^+ と同等以上の HCN が必要であるが, このアデニン合成の実現可能性の推定では, 海洋中での HCN 濃度について議論していない点に注意が必要である. HCN は大気での NH_3 の光化学反応によって生成されるため (e.g. Zahnle et al. 2020), NH_3 を含む還元的な大気では HCN が比較的生成されやすい. HCN 濃度の観点でアデニン合成の可能性を議論するには, 大気での光化学反応による HCN 生成率について調べる必要がある.

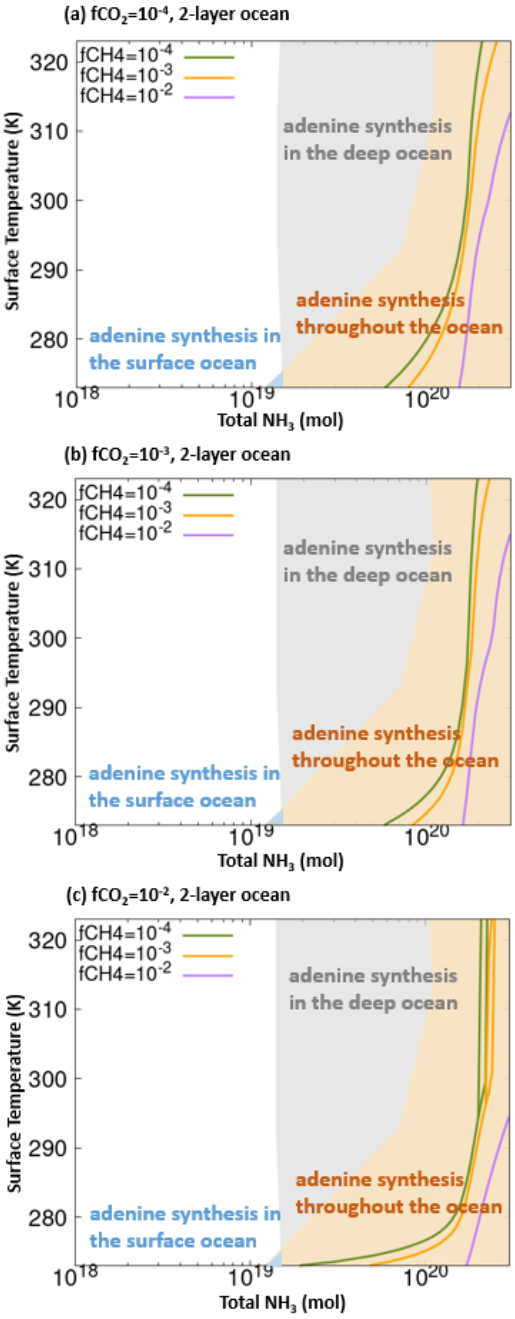

図 16　大気中 CO_2 混合比が (a)10^{-4}, (b)10^{-3}, (c)10^{-2} の場合の二層海洋においてアデニン合成が可能な地表面温度と NH_3 総量の範囲. 青色は表層水のみ, 灰色は深層水のみ, 橙色は表層水と深層水の両方で合成可能であることを示す. (a)〜(c) は大気 CO_2 混合比を変えた結果を示す (a. 10^{-4}, b. 10^{-3}, c. 10^{-2}). 図中のグラフは,CH_4 混合比をそれぞれ 10^{-4} (緑), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) とした場合の, 同時平衡状態を表す.

4.3.3 海洋表面での有機物層の生成可能性

NH_3 が 10^8 年のタイムスケールで大気海洋系に保持されるには, 有機質ヘイズによる紫外遮蔽が同様の期間にわたって維持される必要がある. もしヘイズ層が長期間維持された場合, ヘイズ粒子は地表に重力沈降し, 地表や海面に有機物層として堆積した可能性がある. Lasaga et al. (1971) は, 1 気圧の CH_4 は $1 - 10 \times 10^6$ 年以内に, 1-10 m の厚さの有機物層を形成する可能性があると推定した. また, Yoshida et al. (2024) は, 現在の地球上の C (CH_4 換算で 20 bar 相当) が冥王代の地球上で一旦すべて CH_4 として存在したと仮定して光化学計算を行い, CH_4 から生成された炭化水素化合物が, 数 100 m もの油層を海洋表面にもたらすと推定した.

本研究で仮定した大気 CH_4 量 (混合比 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}) の下で形成される有機物層の厚さを, Yoshida et al. (2024) と同様に見積もると, 数 cm-数 100 cm の有機物層が太古代の海洋表面に形成される可能性がある. また, NH_3 は光化学的に不安定であるため, NH_3 を含む大気では炭化水素だけでなく N を含む有機物も合成される. NH_3 に富んだ還元的な太古代の地球表層の有機物層には, アミノ酸や核酸塩基の材料となる有機物が含まれたことが予想される. 油水界面や油相中では, アミノ酸が合成されると同時に, 脱水縮合反応によってペプチドやたんぱく質形成が促進される (e.g. Nilson 2002). つまり, NH_3 を豊富に含む原始地球の表層には, N を含有する有機物が海洋表面に堆積することで, 多様な生命前駆物質が生成される化学進化に有利な環境がもたらされると考えられる.

4.4 大気海洋 NH_3 によるウォーカーフィードバックの阻害

原始地球では, ウォーカーフィードバック (Walker et al. 1981) によって, 気候が安定化していた可能性がある. ウォーカーフィードバックとは, CO_2 の炭酸塩への固定を律速する化学風化の効率の温度依存性によって, 大気の CO_2 量が調節されることで起こる負のフィードバック機構である. 大気海洋系における NH_3 は, その総量によってはウォーカーフィードバックによる気候の安定化を妨げる可能性がある. 実際に, NH_3 総量と CH_4 混合比を固定して大気 CO_2 混合比を上昇させると, NH_3 の実効溶解度が上昇し, 大気の NH_3 分圧が減少することで, 同時平衡状態をみたす地表面温度が低下する場合があることをすでに述べた (3.3 節参照).

大気海洋 NH_3 の滞留時間が比較的長いことを考慮し, 大気 CO_2 混合比がより短い時定数で変化する場合について考察する. 大気 CO_2 混合比と気温の間に, 上述の負の相関関係がある場合, まず, 大気 CO_2 混合比が減少し, 地表面温度が上昇したならば, 化学風化速度が上昇して CO_2 固定が促進され, さらに CO_2 混合比が低下することが考えられる. ただし気温の上昇は, 無 CO_2 条件下での同時平衡状態における気温が上限になる. 第二に, 大気 CO_2 混合比が増加し, 地表面温度が低下したならば, 化学風化速度が低下し CO_2 固定が抑制され, さらに CO_2 混合比が増すことも考えられる. この場合, CO_2 増による温室効果の強化とそれに伴う大気 NH_3 減による温室効果の弱化の大小関係がいずれ逆転するまで, 地表面温度は低下し続けると考えられる. この状態に至るには大気中の CO_2 混合比が少なくとも 2×10^{-2} を超える必要がある.

2×10^{-2} を超える大気 CO_2 混合比は太古代初期の地質学的推定値 (レビュー Feulner 2012; 新しい推定 Retallack and Schmitz 2023) とは整合しない. そのため, もし当時の地球表層に大気 CO_2 混合比と気温の負の相関をもたらすだけの NH_3 が存在したならば, CO_2 混合比が低く抑えられるケースが選択されたのかもしれない. 一方で, 大気光化学過程による NH_3 の損失も 10^9 年の時間スケールで少しずつ進む. やがて, 大気海洋 NH_3 総量が, 図 17 に示される 3 つのグラフが交わる点 (CH_4 混合比が 10^{-3} の場合には NH_3 総量が 1.1×10^{20} mol, 地表面温度が 275.4 K) よりも減少することで, 大気 CO_2 混合比と気温が正の相関を持つようになり, そこからウォーカーフィードバックによる気候の安定化が作用し始めると考えられる.

生命誕生期の原始地球の炭素循環は, 小さな大陸面積, 活発なプレート運動と熱水活動, より Mg 分に富む超苦鉄質海洋地殻と海水の相互作用などの影響で, 陸地の化学風化速度が CO_2 収支を制御している顕生代の炭素循環とは大きく異なっていた可能性がある.

NH_3 や CH_4 と併せて, これらの重要な揮発性分子の原始地球における地球化学的循環を今後明らかにしてゆく必要がある.

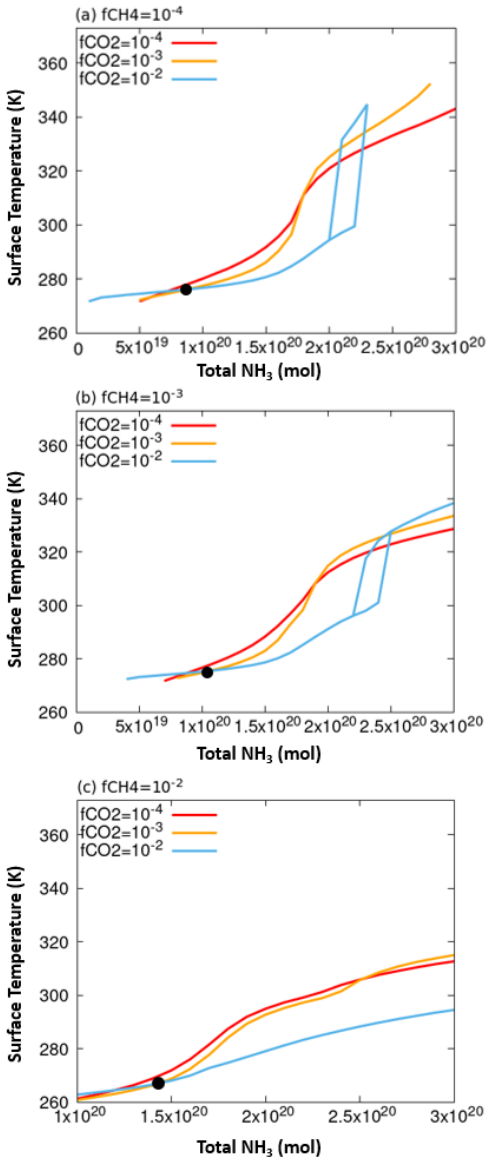

図 17 さまざまな背景大気組成下における, 地表面温度と NH_3 総量の関係. 大気中の CH_4 混合比をそれぞれ (a)10^{-4}, (b)10^{-3}, (c)10^{-2} とし, CO_2 混合比に 10^{-4}(赤線), 10^{-3}(橙線), 10^{-2}(青線) を与えた. いずれも二層海洋を仮定. それぞれ総 NH_3 量が (a)8.8×10^{19}-1.8×10^{20} mol, (b)1.1×10^{20}-1.9×10^{20} mol, (c)1.4×10^{20}-2.5×10^{20} mol の範囲にあるとき, ウォーカーフィードバックによる気候の安定化が阻害される. 黒丸が各範囲の最小を示す.

5 結論

本研究では, 生物出現前の原始地球における NH_3 の大気海洋分配を理論的に解析し, 表層 NH_3 が温暖湿潤環境の形成や化学進化に与える影響を検討した.

まずはじめに, 原始海洋への NH_3 貯蔵量を理解するために, 大気海洋間の溶解平衡モデリングによって大気と海洋への NH_3 分配を調べた. その結果, 海洋には大気の 10^3-10^5 倍の NH_3 が分配され, 海洋が NH_3 の巨大な貯蔵庫になることが明らかになった. 特に, NH_3 の溶解度が増す低温環境や海洋を酸性化する CO_2 に富んだ大気下で海洋への NH_3 比は増大する.

次に, 原始大気の放射対流平衡モデリングによって温暖湿潤環境の形成に必要な大気 NH_3 量を推定した. これは背景大気中の CH_4 と CO_2 の混合比に強く依存する. N_2 0.78 bar, CH_4 と CO_2 の混合比をそれぞれ 10^{-3}, 10^{-2} としたヘイズ含有大気においては, 大気に 2.5×10^{-7} bar の NH_3 が存在すれば, 現在の 75% の太陽光度の下で地表面温度が氷点を上回る. CH_4 に富んだ大気では, 反温室効果をもつ CH_4 由来ヘイズがアルベドを増大させ温暖化に必要な大気 NH_3 が増加する. 一方, CO_2 に富んだ大気では CO_2 の温室効果によって温暖化に必要な大気 NH_3 量が減少する.

上述の溶解平衡と放射対流平衡を同時にみたす地表面温度と大気 NH_3 分圧の組み合わせ, すなわち同時平衡状態を求め, 原始地球の温暖化に必要な NH_3 総量を調べた. その結果, CH_4 と CO_2 の混合比をそれぞれ 10^{-3}, 10^{-2} としたヘイズ大気下では, 大気海洋中に 4.8×10^{19} mol (現在の地球大気 N_2 のおよそ 17%) 以上の NH_3 が存在すれば, 大気に十分な量の NH_3 が分配され, 地表面温度が 273 K を上回る. また, 大気の CH_4 混合比が 10^{-2} 以上の場合は, ヘイズの反温室効果によって温暖化に必要な NH_3 総量はこれよりも数倍増す. さらに, NH_3 と CO_2 が共存する大気海洋系では, CO_2 の増加は温室効果を強める一方で, 海洋を酸性化し海洋への NH_3 の分配を促し, 大気 NH_3 量を低下させる. そのため, NH_3 総量によっては大気 CO_2 量と地表面温度の間に負の相関が見られる場合があり, このとき大気 CO_2 量と地表面温度のそれぞれの増減の間に, 正の化学風化フィードバックがかかる. これは原始地球大気海洋系の NH_3 がウォーカーフィードバックによる気候の安定化を阻害する可能性があることを示唆する.

後期集積期の天体衝突が引き起こす化学過程での初期地球表層への NH_3 供給は, その平均供給フラックスが, NH_3 の大気光化学過程による消費フラックスよりも大きく, 温暖湿潤気候の形成に十分な量の NH_3 を原始地球大気海洋系にもたらした可能性がある. NH_3 の消費過程としてヘイズ大気における光分解のみを仮定すると, 大気海洋 NH_3 の滞

留時間は CH_4 と CO_2 の混合比によらず $\sim 10^8$ 年を上回る．また, NH_3 の溶解度の温度依存性によって低温環境ほど NH_3 の滞留時間が長くなるため, 原始地球は NH_3 含有量が比較的低く (NH_3 総量 $< 10^{20}$ mol：現大気 N_2 の 35%) 温度が低い ($T_s < 280$ K) 環境が長期間持続していた可能性が示唆される．

Bada and Miller (1968) による海洋中でのアスパラギン酸維持に必要な海洋 NH_4^+ 濃度の推定値に基づくと, 大気海洋系に 1×10^{18} mol 以上の表層 NH_3 が存在すれば海洋中でアミノ酸が維持される．この条件は本研究で得た広いパラメータ範囲での同時平衡状態と整合的である．つまり, 原始地球大気海洋系が温暖化を実現するのに十分な NH_3 量を有するとき, 海洋中ではアミノ酸合成に必要な NH_4^+ 濃度が達成された可能性が高い．また, このとき, 海洋中ではアデニン合成に必要な NH_4^+ 濃度も達成される．これらは, 大気海洋 NH_3 が化学進化を促進した可能性を示唆する．

謝辞

本博士論文の作成にあたり, 多くの方々に大変お世話になりました．特に指導教員の倉本圭教授には, 研究の進め方から, 本稿の執筆まで丁寧に指導していただきました．研究活動の中でうまくいかないことやわからないことがあった際に, ご多忙の中時間を割いてご助言いただくことが多々ありました．心から感謝申し上げます.

東北大学研究員の吉田辰哉氏には, 大気物理の理解やモデルの構築を進めるにあたって大変お世話になりました．また, 石渡正樹教授, 鎌田俊一准教授にはセミナーで研究の進め方や数値計算に関する助言をいただきました．さらに, 惑星宇宙グループのメンバーの皆様には, 研究活動を進める中でさまざまな議論をしていただき, 研究を進める原動力となりました．この場を借りて深くお礼申し上げます.

付録 A　CO_2 と CH_4 の温室効果とヘイズの反温室効果

A.1　CO_2 の温室効果

図 18 に, CO_2 混合比が 10^{-4} と 10^{-2} の場合の大気上端の外向き惑星放射スペクトルの比較を示す. この比較例では, 地表面放射がそれぞれ同一になるよう, 地表 NH_3 分圧を調節した. CO_2 混合比を高めると, 波長 15 μm に相当する 670 cm^{-1} 付近の波数の放射フラックスがより低く抑えられていることが, 図 18 から確認できる. これは CO_2 がこの波長域に強い吸収をもつことで, 温室効果をもたらしていることを表している.

また, 地表面 NH_3 分圧をそろえて,CO_2 混合比を増加させると, 地表面温度は当然上昇する (図 19). これは, 大気中の CO_2 量が増加するほど, 温暖湿潤気候をもたらすのに必要な NH_3 分圧が減少することを意味する.

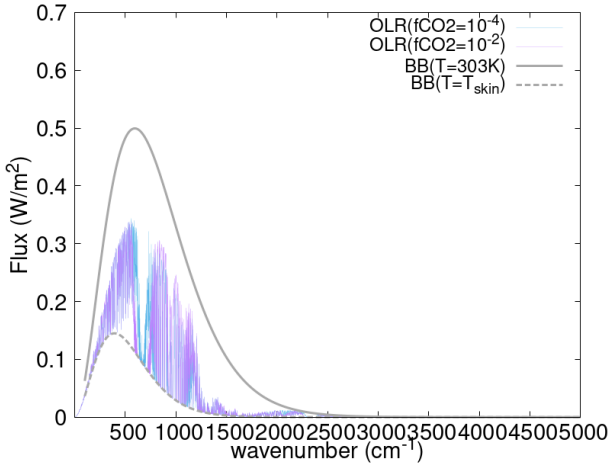

図 18　大気上端の外向き惑星放射スペクトルへの CO_2 の効果. 地表面アルベドは 0.3, CH_4 混合比は 10^{-3} に固定し, CO_2 分圧はそれぞれ 10^{-2} (紫) と 10^{-4} (青) とした. 地表面温度を 303 K にそろえるように, NH_3 混合比をそれぞれ 3.21×10^{-7}, 6.38×10^{-6} とした. 灰実線と灰破線は, それぞれ地表面温度と大気表皮温度におけるプランク関数.

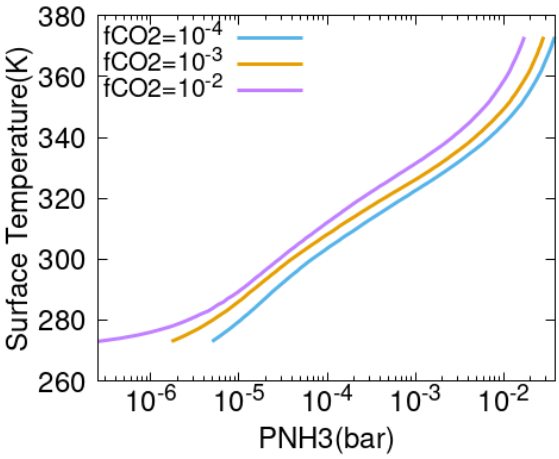

図 19　放射対流平衡状態における, 地表面温度の地表面 NH_3 分圧と CO_2 混合比に対する依存性. 地表面のアルベドを 0.3, CH_4 混合比を 10^{-3} に固定し, CO_2 混合比をそれぞれ 10^{-4} (青), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) とした.

A.2　CH_4 の温室効果とヘイズの反温室効果

CH_4 は温室効果を持つが, CH_4 に富む大気では反温室効果をもつヘイズが生成される. Wolf and Toon (2010) は, ヘイズ粒子がフラクタル形状を持つことで, 可視域での不透明度が紫外域に比べて下がり, UV 遮蔽効果を維持したまま反温室効果が弱まると推定した. 本研究でも, ヘイズをフラクタル粒子と仮定し CH_4 含有大気の温室効果について議論する.

図 21 に, 大気上端における上向き散乱太陽放射のスペクトルが CH_4 の有無でどう変化するか示した. ここでは太陽放射の吸収に寄与する水蒸気濃度をそろえる目的で, 地表面温度がともに 303 K となるよう地表面 NH_3 分圧をそれぞれ調整した計算例を示す. CH_4 無し, すなわちヘイズを含まない大気では, 特に長波長域で, 散乱フラックスの低下が顕著である. これは 15000 cm^{-1} (0.7 μm) よりも長い波長域で, 水蒸気等の大気分子による吸収が強いためである (図 20). 含 CH_4 大気では, 大気上層のヘイズによる散乱の効果によって, この波長域のアルベドが増加する. 他方, 短波長域 (高波数域) では, 含 CH_4 大気の方が散乱フラックスが低下する. これは, ヘイズによる吸収によるものであり, UV 遮蔽効果を裏付けている.

地表面 NH_3 分圧をそろえて CH_4 混合比を高めると, 地表面温度は基本的に低下する (図 22(a)). これは CH_4 の温室効果よりもヘイズによる反温室効果の方が強く効いているためである (図 22(b)) このことは, ヘイズのフラクタル性を考慮した場合にも, ヘイズの反温室効果が CH_4 の温室効果よりも強いことを表している.

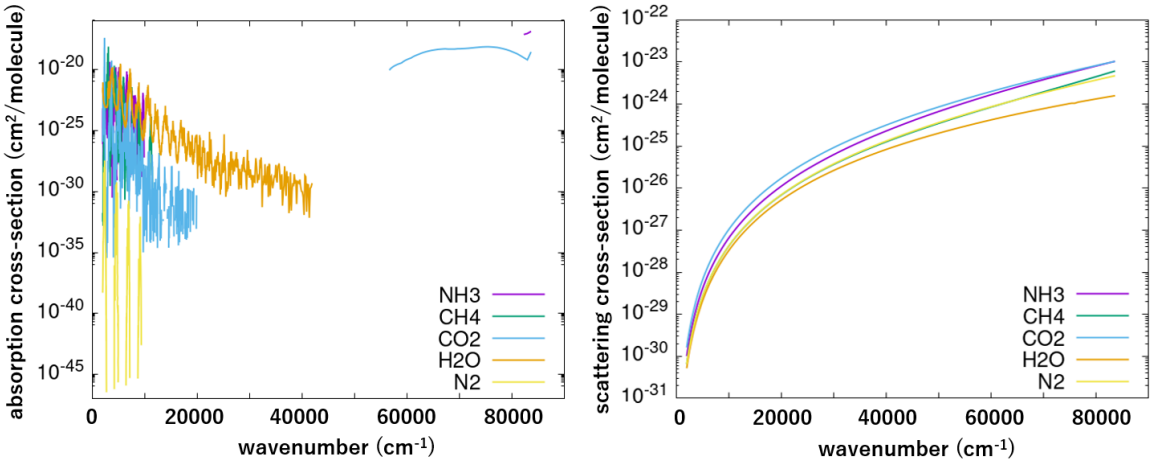

図 20　250 K, 0.1 bar における各大気分子種の (a) 吸収断面積と (b) 散乱断面積. 紫: NH_3, 緑: H_2O, 青:CO_2, 橙:CH_4, 黄:N_2.

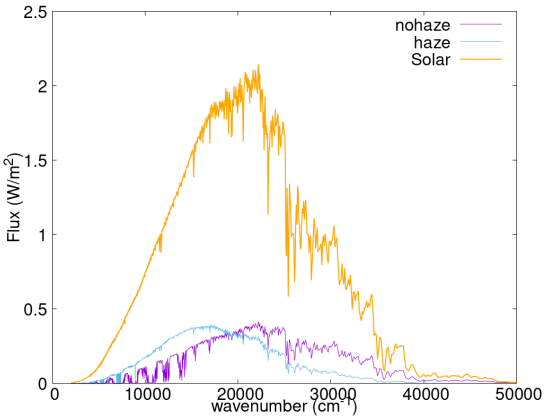

図 21　放射対流平衡状態における大気上端の外向き散乱太陽放射スペクトルの CH_4 の有 (青) 無 (紫) による比較. 大気上端の太陽放射スペクトルも示した (橙). いずれも地表面アルベドは 0.3, CO_2 混合比は 456 ppm とし, CH_4 含有大気には CH_4 混合比 10^{-2} 与えた. 比較を容易にするため, 地表面温度はそれぞれ 303 K となるよう NH_3 混合比を調整した (CH_4 有: 2.58×10^{-4}, 無: 1.11×10^{-4}). 得られた惑星アルベドは CH_4 有と無でそれぞれ 0.38, 0.25 である.

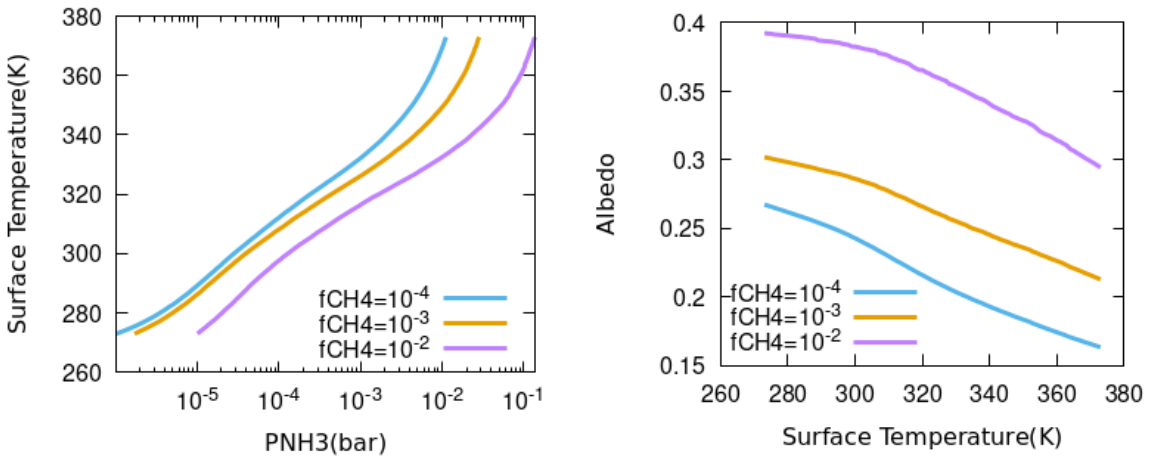

図 22　放射対流平衡状態における地表面温度 (a) とアルベド (b) の NH_3 分圧と CH_4 混合比に対する依存性. 地表面アルベドは 0.3, CO_2 混合比は 10^{-3} に固定し, CH_4 混合比をそれぞれが 10^{-4} (青), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) とした.

付録 B　総 N 量を固定した場合の同時平衡状態

NH_3 は光化学反応によって N_2 に転換されるため, 原始地球では現在の大気 N_2 の一部が NH_3 として存在していたことが予想される. 図 23 には, 大気海洋系の総 N 量が, $N_2$0.78 bar 相当分で固定されるように, NH_3 総量と N_2 分圧を変えたときの同時平衡状態を示す. 図 23 から, NH_3 総量の増加に伴う地表面温度の上昇が, N_2 分圧を 0.78 bar で固定した場合に比べて大幅に抑制され, 最大値は < 300 K 未満となっていることが分かる. これは, 大気主成分の N_2 分圧が低下することで大気の温室効果が弱まるためである. このとき地表面温度が 273 K を上回るのに必要な NH_3 総量は, いずれの背景大気においても N_2 分圧を 0.78 bar で固定した場合よりも大きく, 少なくとも 8.3×10^{19} mol (現在の大気 N_2 の 29%) の NH_3 が大気海洋中に存在する必要がある. もしも総 N 量が一定で, NH_3 の温室効果により初期地球に温暖湿潤環境がもたらされたなら, 当時の窒素分圧は 0.56 bar 未満だったと考えられる. しかし, 当時の N_2 分圧は明らかになっておらず (e.g. Marty et al. 2013), これに関してはさらなる研究が必要である.

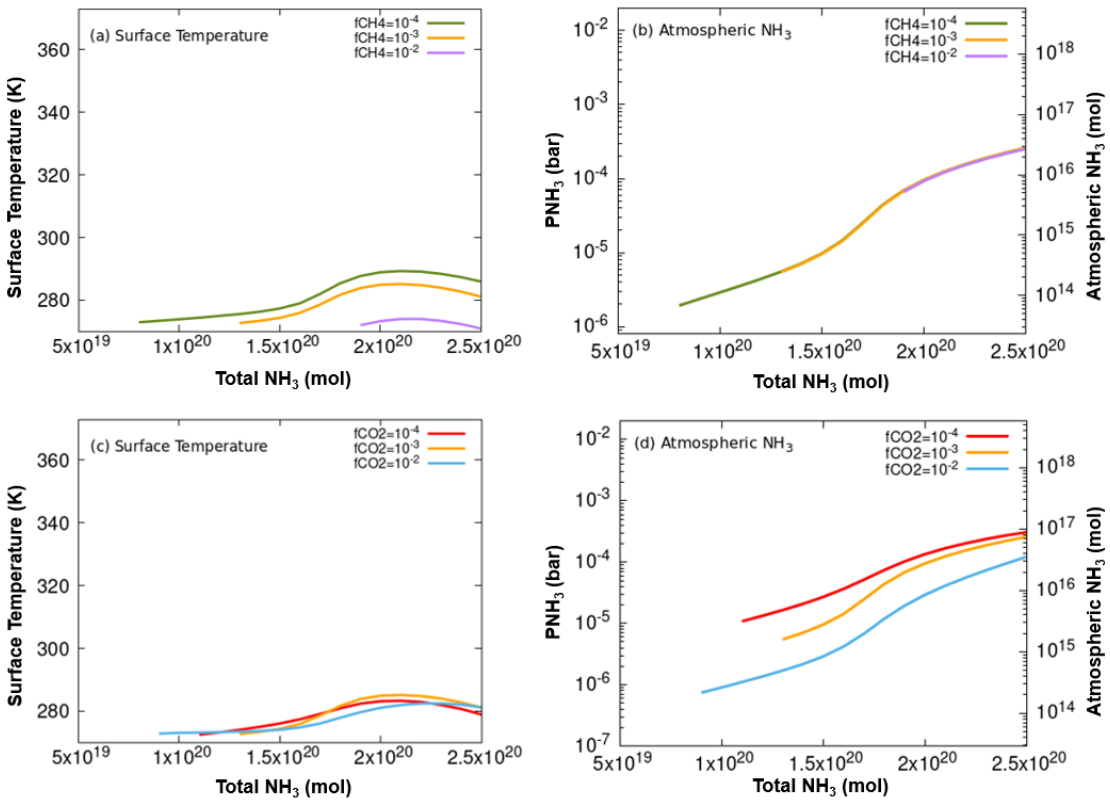

図 23　総 N 量を 0.78 bar に固定した場合の, 同時平衡状態における地表面温度と大気中 NH_3 分圧の NH_3 総量と背景大気組成に対する依存性. (a, b) CO_2 混合比を 10^{-3} に固定し,CH_4 混合比をそれぞれ 10^{-4} (緑), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) としたの場合の結果. (c, d) CH_4 混合比を 10^{-3} に固定し, CO_2 混合比をそれぞれ 10^{-4} (赤), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (青) とした場合の結果. いずれも二層海洋を仮定. グラフの一部の分岐は, 多重同時平衡状態の存在を示す.

付録 C　単層海洋を仮定したときの同時平衡状態

3 章と 4 章では, 議論の簡単化のために二層海洋に着目した. 深層水は海水の高密度領域が沈降することによって形成され, 海水の密度は主に水温と塩分濃度に依存する. 現在の海洋では極域の海水が低温であることに加え, 海氷の形成によって高い塩分濃度が達成されることで深層水が形成されると考えられている (e.g. Jones et al. 1995). しかし, 原始地球における深層水の形成メカニズムが, 現在の地球と同様かは不明である. 低中緯度で生成される温かいが高塩分の海水が沈み込んで, 表層水と深層水の水温差が小さくなるなどして, 単層海洋に近い状況が実現していた可能性も考えられる. そこで以下の各節では, 単層海洋を仮定した場合の同時平衡状態の振る舞いについて, 二層海洋の場合と比較しながら示す.

C.1　温暖湿潤気候の形成に必要な NH_3 総量

図 24 に, CH_4 混合比と CO_2 混合比をパラメータとし, 単層海洋を仮定して得られる同時平衡状態における地表面温度の NH_3 総量に対する依存性を二層海洋の場合と比較しながら示した. 図 24(b)(d) から, 単層海洋を置くと, 二層海洋の場合に比べて, 大気への NH_3 分配比が増加する傾向が見られる. これは, 単層海洋が低温の深層水を持たないため, 海洋全体への NH_3 溶解量が減少することに由来する. これは, 大気海洋 NH_3 の滞留時間に影響を与える (C.2 参照). さらに, 大気への NH_3 分配比が増加することよって, 単層海洋を置いた場合には二層海洋の場合と比べて, 同じ NH_3 総量に対して地表面温度が上昇する傾向が見られ, その差は, 最大で 60 K に達する (図 24(a)(c)). これらは, 翻ると, 冷たい深層水が存在する場合, これが NH_3 の巨大な貯蔵庫となることで, 表層の NH_3 量の増減に対し, 大気への NH_3 分配量や地表面温度の変化をより強く抑制する働きがあることを示す.

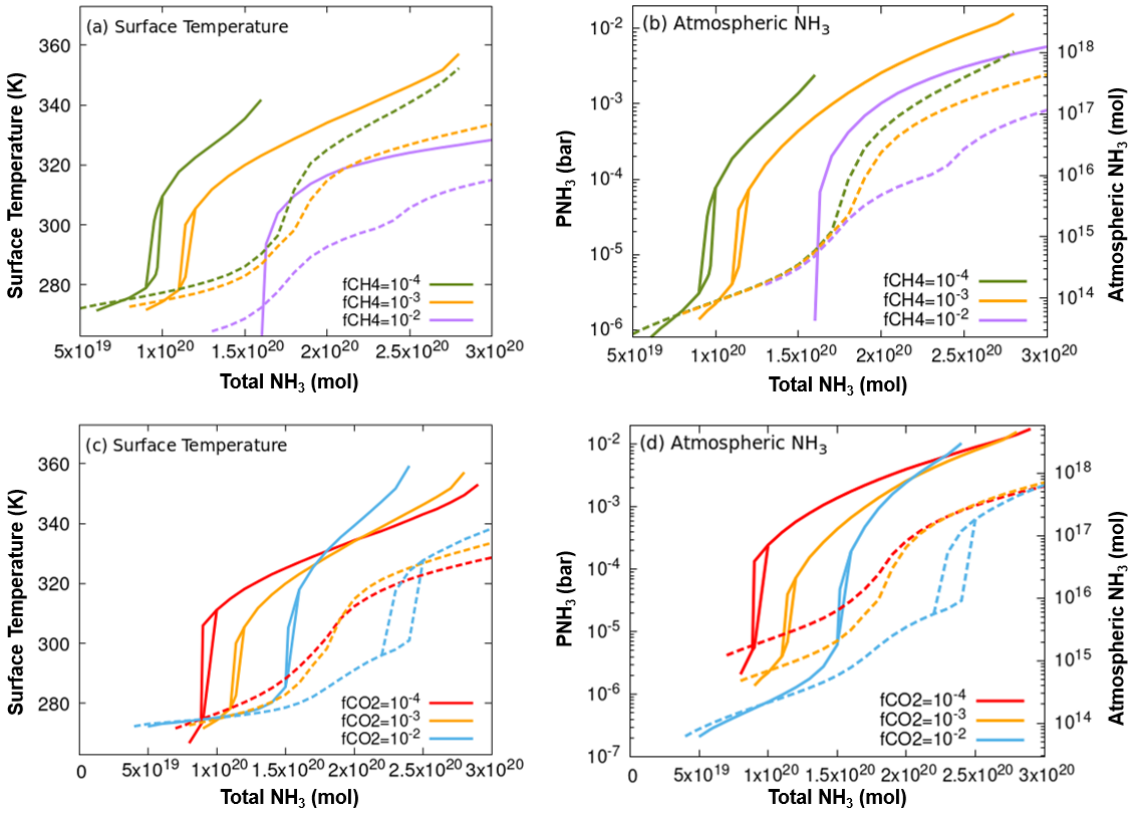

図 24　同時平衡状態における地表面温度と大気 NH_3 分圧の NH_3 総量と背景大気組成に対する依存性. 単層海洋と二層海洋で得られた計算結果をそれぞれ実線と破線で表す. (a, b) CO_2 混合比を 10^{-3} に固定し,CH_4 混合比を, それぞれ 10^{-4} (緑), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) とした場合の結果. (c, d) CH_4 混合比を 10^{-3} に固定し, CO_2 混合比を, それぞれ 10^{-4} (赤), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (青) とした場合の結果. グラフ一部の分岐は, 多重同時平衡状態の存在を示す.

C.2　大気海洋 NH_3 の滞留時間

図 25 には, 原始地球における大気海洋 NH_3 の滞留時間の NH_3 総量と背景大気組成に対する依存性を示す. C.1 で述べたように, 単層海洋では二層海洋と比べて海水温が高いため, 大気への NH_3 分配比が大きくなる. これによって, NH_3 消費率が上がり, 大気海洋 NH_3 の滞留時間が短くなる (図 25). これは, 翻ると原始海洋において深層水が海洋への NH_3 の貯蔵量を増加させ, NH_3 の滞留時間を著しく延ばす役割をもつことを示している. しかし, 単層海洋を仮定した場合にも, 海洋が NH_3 の巨大な貯蔵庫となることには変わりなく, ほとんどのパラメータ範囲において NH_3 総量が少ない低温の環境では NH_3 の滞留時間が 10^8 年を上回る.

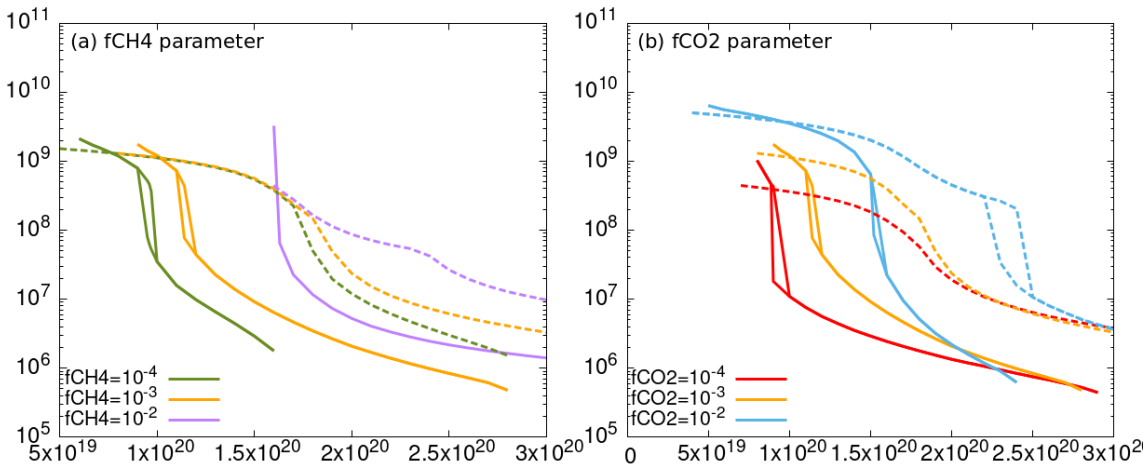

図 25　大気光化学過程による NH_3 の消費を仮定した場合の NH_3 滞留時間の NH_3 総量と背景大気組成に対する依存性. 単層海洋と二層海洋を仮定して得られた結果を, それぞれ実線と破線で表す. (a) CO_2 混合比を 10^{-3} に固定し, CH_4 混合比を変化させた場合 (緑 10^{-4}, 橙 10^{-3}, 紫 10^{-2}) の結果. (b) CH_4 混合比を 10^{-3} に固定し, CO_2 混合比を変えた場合 (赤 10^{-4}, 橙 10^{-3}, 青 10^{-2}) の結果. グラフの一部の分岐は, 多重同時平衡状態の存在を示す.

C.3　NH_3 による温暖湿潤気候の持続時間

単層海洋を仮定して, 4.2 節と同様の方法で NH_3 による温暖湿潤気候の持続時間を, 初期の NH_3 総量の関数として求めた結果を図 26 に示す. 図 26 から, 単層海洋を仮定した場合には, 二層海洋よりも温暖湿潤気候の持続時間が短い. しかし, 単層海洋を仮定した場合にもほとんどのパラメータ範囲において, 温暖湿潤気候が $\sim 10^8$ 年にわたって持続しうることが分かった. これは, C.2 節で述べたように低温ほど NH_3 の滞留時間が長くなるため, 温暖湿潤気候の持続時間が NH_3 総量が少ないところでの NH_3 の滞留時間によってほとんど決まるためである. このことは, 海水温に依らず原始地球において海洋が NH_3 の巨大な貯蔵庫となり, NH_3 による温暖化が長期間にわたって持続しうることを示唆する.

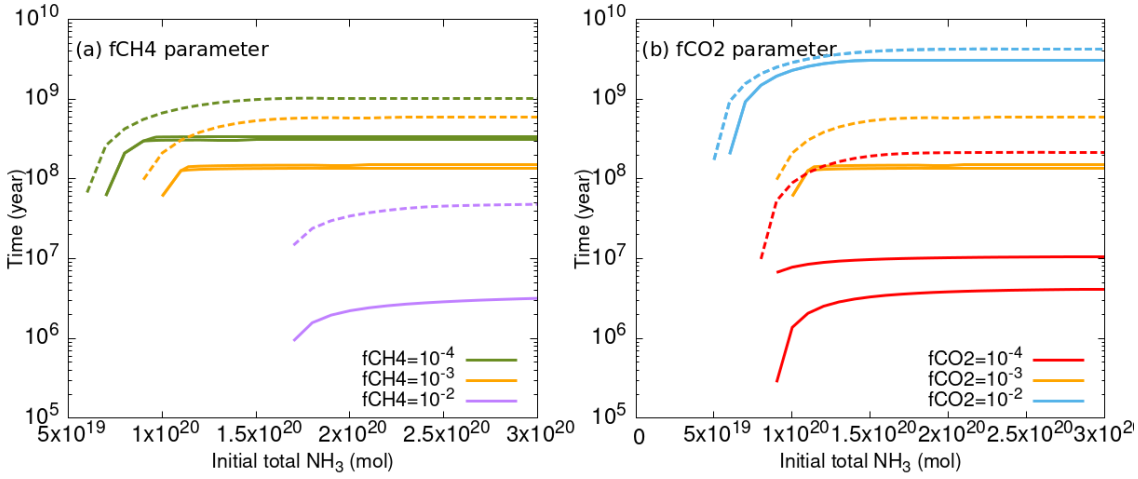

図 26　温暖湿潤気候の持続時間の初期 NH_3 総量と背景大気組成に対する依存性. 単層海洋と二層海洋で得られた計算結果をそれぞれ実線と破線で表す. (a)CO_2 混合比を 10^{-3} に固定し, CH_4 混合比を, それぞれ 10^{-4} (緑), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) とした結果を示す. (b)CH_4 混合比を 10^{-3} に固定し, CO_2 混合比を, それぞれ 10^{-4} (赤), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (青) として行った計算結果を表す. グラフの一部の分岐は, 多重同時平衡状態の存在を示す.

C.4　アミノ酸・核酸塩基合成の可能性

図 27(a)(b) には, 単層海洋中でのアミノ酸とアデニンの合成可能性について, 4.3.1 節, 4.3.2 節と同様に推定した結果を示した. 図 27 から, 二層海洋の場合と同様に単層海洋を仮定した場合にも, 同時平衡状態がアミノ酸やアデニンの合成に必要な温度と NH_4^+ 濃度をみたすことがわかる. これは, 単層海洋を仮定した場合にも, 温暖湿潤気候をもたらす十分な量の NH_3 が大気海洋中に存在すれば, 海洋中ではアミノ酸やアデニンの合成が促進される可能性があることを示唆する.

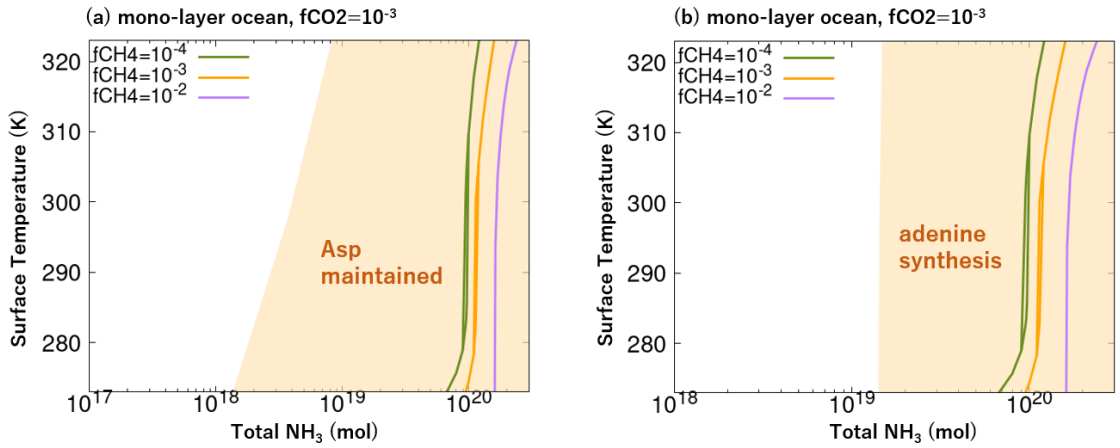

図 27　単層海洋における (a) アスパラギン酸の維持と (b) アデニン合成が可能な NH_3 総量と地表面温度の範囲 (橙色). CO_2 混合比 10^{-3} の場合の結果を示す. 図中の曲線は, それぞれ CH_4 混合比を 10^{-4} (緑), 10^{-3} (橙), 10^{-2} (紫) としたときに得られる同時平衡状態である.

参考文献

[1] Abe, Y., & Matsui, T. (1988). Evolution of an impact-generated H_2O–CO_2 atmosphere and formation of a hot proto-ocean on Earth. Journal of the Atmospheric Sciences, 45(21), 3081-3101.

[2] Allen, C. W., & Cox, A. N. (2000). Allen's astrophysical quantities. Springer Science & Business Media.

[3] Bada, J. L., & Miller, S. L. (1968). Ammonium ion concentration in the primitive ocean. Science, 159(3813), 423-425.

[4] Bénézeth, P., Dandurand, J. L., & Harrichoury, J. C. (2009). Solubility product of siderite ($FeCO_3$) as a function of temperature (25–250 ℃). Chemical Geology, 265(1-2), 3-12.

[5] Bénézeth, P., Saldi, G. D., Dandurand, J. L., & Schott, J. (2011). Experimental determination of the solubility product of magnesite at 50 to 200 ℃. Chemical Geology, 286(1-2), 21-31.

[6] Brandes, J. A., Boctor, N. Z., Cody, G. D., Cooper, B. A., Hazen, R. M., & Yoder Jr, H. S. (1998). Abiotic nitrogen reduction on the early Earth. Nature, 395(6700), 365-367.

[7] Bucholtz, A. (1995). Rayleigh-scattering calculations for the terrestrial atmosphere. Applied optics, 34(15), 2765-2773.

[8] Carroll, J. J., Slupsky, J. D., & Mather, A. E. (1991). The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 20(6), 1201-1209.

[9] Catling, D. C., & Kasting, J. F. (2017). Atmospheric evolution on inhabited and lifeless worlds. Cambridge University Press.

[10] Clegg, S. L., & Brimblecombe, P. (1989). Solubility of ammonia in pure aqueous and multicomponent solutions. The Journal of Physical Chemistry, 93(20), 7237-7248.

[11] Dauphas, N. (2017). The isotopic nature of the Earth ' s accreting material through time. Nature, 541(7638), 521-524.

[12] De Ronde, C. E., Channer, D. M. D., Faure, K., Bray, C. J., & Spooner, E. T. (1997). Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for

the composition of circa 3.2 Ga seawater. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(19), 4025-4042.

[13] DeWitt, H. L., Trainer, M. G., Pavlov, A. A., Hasenkopf, C. A., Aiken, A. C., Jimenez, J. L., ... & Tolbert, M. A. (2009). Reduction in haze formation rate on prebiotic Earth in the presence of hydrogen. Astrobiology, 9(5), 447-453.

[14] Eisenberg, D., & Kauzmann, W. (2005). The Structure and Properties of Water. OUP Oxford.

[15] Feulner, G. (2012). The faint young Sun problem. Reviews of Geophysics, 50(2).

[16] Fischer-Gödde, M., & Kleine, T. (2017). Ruthenium isotopic evidence for an inner Solar System origin of the late veneer. Nature, 541(7638), 525-527.

[17] Gal, J. Y., Bollinger, J. C., Tolosa, H., & Gache, N. (1996). Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition. Talanta, 43(9), 1497-1509.

[18] Hartmann, J. M., & Perrin, M. Y. (1989). Measurements of pure CO_2 absorption beyond the ν_3 bandhead at high temperature. Applied optics, 28(13), 2550-2553.

[19] Hashimoto, G. L., Abe, Y., & Sugita, S. (2007). The chemical composition of the early terrestrial atmosphere: Formation of a reducing atmosphere from CI ‐ like material. Journal of Geophysical Research: Planets, 112(E5).

[20] Haqq-Misra, J. D., Domagal-Goldman, S. D., Kasting, P. J., & Kasting, J. F. (2008). A revised, hazy methane greenhouse for the Archean Earth. Astrobiology, 8(6), 1127-1137.

[21] Henderson-Sellers, A., & Schwartz, A. W. (1980). Chemical evolution and ammonia in the early Earth's atmosphere. Nature, 287(5782), 526-528.

[22] Hunten, D. M. (1973). The escape of H2 from Titan. Journal of the Atmospheric Sciences, 30(4), 726-732.

[23] Hunten, D. M., & Donahue, T. M. (1976). Hydrogen loss from the terrestrial planets. In: Annual review of earth and planetary sciences. Volume 4.(A76-37259 18-91) Palo Alto, Calif., Annual Reviews, Inc., 1976, p. 265-292., 4, 265-292.

[24] Ishiwatari, M., Takehiro, S. I., Nakajima, K., & Hayashi, Y. Y. (2002). A numerical study on appearance of the runaway greenhouse state of a three-dimensional gray atmosphere. Journal of the atmospheric sciences, 59(22), 3223-3238.

[25] Jones, E. P., Rudels, B., & Anderson, L. G. (1995). Deep waters of the Arctic Ocean: origins and circulation. Deep Sea Research Part I: Oceanographic

Research Papers, 42(5), 737-760.

[26] Kasting, J. F. (1982). Stability of ammonia in the primitive terrestrial atmosphere. Journal of Geophysical Research: Oceans, 87(C4), 3091-3098.

[27] Kasting, J. F. (1987). Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. Precambrian research, 34(3-4), 205-229.

[28] Kasting, J. F. (1990). Bolide impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 20(3), 199-231.

[29] Kasting, J. F. (1991). CO_2 condensation and the climate of early Mars. icarus, 94(1), 1-13.

[30] Kasting, J. F., Pollack, J. B., & Ackerman, T. P. (1984). Response of Earth's atmosphere to increases in solar flux and implications for loss of water from Venus. Icarus, 57(3), 335-355.

[31] Komiya, T., Maruyama, S., Masuda, T., Nohda, S., Hayashi, M., & Okamoto, K. (1999). Plate tectonics at 3.8–3.7 Ga: field evidence from the Isua accretionary complex, southern West Greenland. The Journal of Geology, 107(5), 515-554.

[32] Kopparapu, R. K., Ramirez, R., Kasting, J. F., Eymet, V., Robinson, T. D., Mahadevan, S., ... & Deshpande, R. (2013). Habitable zones around main-sequence stars: new estimates. The Astrophysical Journal, 765(2), 131.

[33] Kopparapu, R. K., Ramirez, R. M., SchottelKotte, J., Kasting, J. F., Domagal-Goldman, S., & Eymet, V. (2014). Habitable zones around main-sequence stars: dependence on planetary mass. The Astrophysical Journal Letters, 787(2), L29.

[34] Kuhn, W. R., & Atreya, S. K. (1979). Ammonia photolysis and the greenhouse effect in the primordial atmosphere of the Earth. Icarus, 37(1), 207-213.

[35] Kuramoto, K., Umemoto, T., & Ishiwatari, M. (2013). Effective hydrodynamic hydrogen escape from an early Earth atmosphere inferred from high-accuracy numerical simulation. Earth and Planetary Science Letters, 375, 312-318.

[36] Lasaga, A. C., Holland, H. D., & Dwyer, M. J. (1971). Primordial oil slick. Science, 174(4004), 53-55.

[37] Levy, M., Miller, S. L., & Oró, J. (1999). Production of guanine from NH_4CN polymerizations. Journal of molecular evolution, 49, 165-168.

[38] Liou, K. N. (2002). An Introduction to Atmospheric Radiation. International

Geophysics Series, 84.

[39] Macleod, G., McKeown, C., Hall, A. J., & Russell, M. J. (1994). Hydrothermal and oceanic pH conditions of possible relevance to the origin of life. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 24, 19-41.

[40] Marshall, W. L., & Franck, E. U. (1981). Ion product of water substance, 0–1000 ℃, 1–10,000 bars New International Formulation and its background. Journal of physical and chemical reference data, 10(2), 295-304.

[41] Marty, B., Zimmermann, L., Pujol, M., Burgess, R., & Philippot, P. (2013). Nitrogen isotopic composition and density of the Archean atmosphere. Science, 342(6154), 101-104.

[42] McCollom, T. M. (2013). Laboratory simulations of abiotic hydrocarbon formation in Earth 's deep subsurface. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 75(1), 467-494.

[43] McCollom, T. M. (2016). Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(49), 13965-13970.

[44] Miller, S. L., & Schlesinger, G. (1983). The atmosphere of the primitive earth and the prebiotic synthesis of organic compounds. Advances in Space research, 3(9), 47-53.

[45] Miller, S. L., & Urey, H. C. (1959). Organic compound synthesis on the primitive Earth: Several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied. Science, 130(3370), 245-251.

[46] Miller, S. L., & Van Trump, J. E. (1981, February). The Strecker synthesis in the primitive ocean. In Origin of Life: Proceedings of the Third ISSOL Meeting and the Sixth ICOL Meeting, Jerusalem, June 22–27, 1980 (pp. 135-141). Dordrecht: Springer Netherlands.

[47] Mlawer, E. J., Payne, V. H., Moncet, J. L., Delamere, J. S., Alvarado, M. J., & Tobin, D. C. (2012). Development and recent evaluation of the MT_CKD model of continuum absorption. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 370(1968), 2520-2556.

[48] Mojzsis, S. J., Harrison, T. M., & Pidgeon, R. T. (2001). Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. Nature, 409(6817), 178-181.

[49] Mojzsis, S. J., Arrhenius, G., McKeegan, K. D., Harrison, T. M., Nutman, A. P., & Friend, C. R. L. (1996). Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago. Nature, 384(6604), 55-59.

[50] Nakazawa, H., Sekine, T., Kakegawa, T., & Nakazawa, S. (2005). High yield shock synthesis of ammonia from iron, water and nitrogen available on the early Earth. Earth and Planetary Science Letters, 235(1-2), 356-360.

[51] National Institute of Standards and Technology (NIST). (2024). NIST Chemistry WebBook. National Institute of Standards and Technology.

[52] National Renewable Energy Laboratory. (2004). *Reference Air Mass 1.5 Spectra* [Data set]. Retrieved from https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html

[53] Newman, M. J., & Rood, R. T. (1977). Implications of solar evolution for the Earth's early atmosphere. Science, 198(4321), 1035-1037.

[54] Nilson, F. P. R. (2002). Possible impact of a primordial oil slick on atmospheric and chemical evolution. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 32, 247-253.

[55] Nishizawa, M., Saito, T., Makabe, A., Ueda, H., Saitoh, M., Shibuya, T., & Takai, K. (2021). Stable abiotic production of ammonia from nitrate in komatiite-hosted hydrothermal systems in the Hadean and Archean Oceans. Minerals, 11(3), 321.

[56] Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R., Van Kranendonk, M. J., & Chivas, A. R. (2016). Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. Nature, 537(7621), 535-538.

[57] Oró, J. (1960). Synthesis of adenine from ammonium cyanide. Biochemical and biophysical research communications, 2(6), 407-412.

[58] Pavlov, A. A., Brown, L. L., & Kasting, J. F. (2001). UV shielding of NH_3 and O_2 by organic hazes in the Archean atmosphere. Journal of Geophysical Research: Planets, 106(E10), 23267-23287.

[59] Pinet, P. R. (2019). Invitation to oceanography. Jones & Bartlett Learning.

[60] Pizzarello, S., Williams, L. B., Lehman, J., Holland, G. P., & Yarger, J. L. (2011). Abundant ammonia in primitive asteroids and the case for a possible exobiology. Proceedings of the National Academy of Sciences, 108(11), 4303-4306.

[61] Pollack, J. B. (1979). Climatic change on the terrestrial planets. Icarus, 37(3), 479-553.

[62] Retallack, G. J., & Schmitz, M. D. (2023). Archean (3.3 Ga) paleosols and paleoenvironments of Western Australia. Plos one, 18(9), e0291074.

[63] Roy, D., Najafian, K., & von Ragué Schleyer, P. (2007). Chemical evolution: the mechanism of the formation of adenine under prebiotic conditions. Proceedings of the National Academy of Sciences, 104(44), 17272-17277.

[64] Sagan, C., & Chyba, C. (1997). The early faint sun paradox: Organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases. Science, 276(5316), 1217-1221.

[65] Sagan, C., & Mullen, G. (1972). Earth and Mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures. Science, 177(4043), 52-56.

[66] Sanchez, R. A., Ferbis, J. P., & Orgel, L. E. (1967). Studies in prebiodc synthesis: II. Synthesis of purine precursors and amino acids from aqueous hydrogen cyanide. Journal of molecular biology, 30(2), 223-253.

[67] Saruhashi, K. (1955). On the Equilibrium Concentration Ratio of Carbonic Acid Substances Dissolved in Natural Water A Study on the Metabolism in Natural Waters (II). Papers in Meteorology and Geophysics, 6(1), 38-55.

[68] Schrauzer, G. N., & Guth, T. D. (1977). Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide. Journal of the American chemical society, 99(22), 7189-7193.

[69] Shang, X., Huang, R., & Sun, W. (2023). Formation of ammonia through serpentinization in the Hadean Eon. Sci. Bull.(Beijing), 68, 1109-1112.

[70] Shimamura, K., Shimojo, F., Nakano, A., & Tanaka, S. (2016). Meteorite impact-induced rapid NH_3 production on early Earth: Ab Initio molecular dynamics simulation. Scientific Reports, 6(1), 38953.

[71] Sleep, N. H., & Zahnle, K. (2001). Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. Journal of Geophysical Research: Planets, 106(E1), 1373-1399.

[72] Stribling, R., & Miller, S. L. (1987). Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: the HCN and amino acid concentrations in the primitive ocean. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 17, 261-273.

[73] Summers, D. P., & Chang, S. (1993). Prebiotic ammonia from reduction of nitrite by iron (II) on the early Earth. Nature, 365(6447), 630-633.

[74] Walker, J. C., Hays, P. B., & Kasting, J. F. (1981). A negative feedback mechanism for the long‐term stabilization of Earth's surface temperature. Journal

of Geophysical Research: Oceans, 86(C10), 9776-9782.

[75] Wänke, H., & Dreibus, G. (1988). Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 325(1587), 545-557.

[76] Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H., & Graham, C. M. (2001). Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. Nature, 409(6817), 175-178.

[77] Wolf, E. T., & Toon, O. B. (2010). Fractal organic hazes provided an ultraviolet shield for early Earth. Science, 328(5983), 1266-1268.

[78] Wordsworth, R., & Pierrehumbert, R. (2013). Hydrogen-nitrogen greenhouse warming in Earth's early atmosphere. science, 339(6115), 64-67.

[79] Yoshida, T., Koyama, S., Nakamura, Y., Terada, N., & Kuramoto, K. (2024). Self-shielding enhanced organics synthesis in an early reduced earth ' s atmosphere. Astrobiology, 24(11), 1074-1084.

[80] Yurchenko, S. N., Al-Refaie, A. F., & Tennyson, J. (2018). ExoCross: a general program for generating spectra from molecular line lists. Astronomy & Astrophysics, 614, A131.

[81] Zahnle, K. J., Lupu, R., Catling, D. C., & Wogan, N. (2020). Creation and evolution of impact-generated reduced atmospheres of early Earth. The Planetary Science Journal, 1(1), 11.

[82] Zang, X., Ueno, Y., & Kitadai, N. (2022). Photochemical synthesis of ammonia and amino acids from nitrous oxide. Astrobiology, 22(4), 387-398.