

ペルム紀末大量絶滅時の硫化水素の大量放出に伴う大気酸素濃度の急減

An abrupt decrease in atmospheric oxygen by massive release of hydrogen sulfide during the end-Permian mass extinction

海保 邦夫^{1*}, 古賀 聖治², 大庭 雅寛¹, 高橋 聡¹, 福田 良彦¹, 山北 聡³

Kunio Kaiho^{1*}, Seiji Koga², Masahiro Oba¹, Satoshi Takahashi¹, Yoshihiko Fukuda¹, Satoshi Yamakita³

¹東北大学大学院理学研究科地学専攻, ²産総研, ³宮崎大学教育文化学部

¹Tohoku University, ²AIST, ³Miyazaki University

浅海層の炭酸塩中の硫酸塩の硫黄同位体比($\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ vs CDT)データをまとめると、ペルム紀末の100万年間で10%から20%へ増加し、ペルム紀末の大量絶滅と同時に10%へ減少している。一方、日本の深海堆積物の硫化物硫黄同位体比もまた、ペルム紀末の大量絶滅と同時に10%減少している。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ の減少は2万年間で起きたことが、イタリアのブラセクションのデータから推定された。また、中国のメイシャンセクションの $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$ の増加期と減少時に、緑色硫黄細菌起源と考えられるアリルイソプレノイドの濃集が認められた。緑色硫黄細菌の存在は、光合成帯が還元環境であったことを示す。アリルイソプレノイドの含有量は、大量絶滅後は極端に減少する。

以上の事実は、大量の H_2S がペルム紀末の100万年間で強還元的海洋に蓄積し、蓄積された H_2S のほとんどが大量絶滅と同時に海洋中深層から海洋表層または海洋表層と大気の両方へ放出されたことを示唆する。この時、 H_2S の酸化過程で大気中の酸素(O_2)が消費され、 O_2 濃度が減少したと考えられる。そこで、 H_2S のほとんどが大気へ放出された場合について、大気化学反応モデルを用いて、 H_2S 大量放出時の O_2 濃度の変化を計算した。

使用したモデルは、高さ9.5 kmのボックスモデルである。計算では、現在の南緯35度における春分の日を仮定した。 NO_x 濃度は10 pptで一定とし、 H_2 、 CO 、 CH_4 の放出量には現在の自然起源からの推定値を使用した。大気に放出された H_2S は、まず初めにOHと反応し、この反応によりHSが生成する。この後、HSは一連の反応を経て、二酸化硫黄(SO_2)に変換される。

この H_2S の酸化過程において、 O_2 が消費されることになる。ペルム紀末の海底堆積物中の硫黄同位体比変動から、中深層水に H_2S が約100万年間で6 mmol kg^{-1} の濃度で蓄積したと推定される。

この値はKump et al. (2005)の予想値である3 mmol kg^{-1} の2倍である。Kump et al. (2005)は、海洋から大気への H_2S 放出量を4,000 TgS yr^{-1} と推定した。そこで、 H_2S 放出量を4,000、8,000、16,000 TgS yr^{-1} として、2万年間の O_2 濃度の変化を計算した。上記の硫黄同位体比変動が、硫化水素の海洋への蓄積と大気への放出による場合、推定される放出量は13,000 TgS yr^{-1} である。

計算によって得られた結果は、大気中の H_2S の酸化に伴い、 O_2 が一定の割合で消費されることを示している。酸素は2万年間で、 H_2S 放出量が4,000 TgS yr^{-1} の場合で約10%、8000 TgS yr^{-1} で約20%、16000 TgS yr^{-1} では約40%減少した。また、 H_2S 濃度は大気への放出量に依存し、2万年の時点で4,000 TgS yr^{-1} の場合で2 ppb、8,000 TgS yr^{-1} で4 ppb、16,000 TgS yr^{-1} で7 ppbであった。

上記の硫黄同位体比変動が硫化水素の海洋への蓄積と大気への放出による場合、大気酸素濃度は、硫化水素の海洋への蓄積時に増加したが、大気への放出時に相対的に約30%減少したことになる。硫化水素の酸化に伴うこの大気酸素濃度の急減は、海洋無酸素水塊の発達を助長し、極端温暖化や CO_2 増加などとともに、ペルム紀末の生物大量絶滅の主な原因であったかも知れない。大気 H_2S 濃度自体は、6 ppbであり、陸上生物の絶滅要因ではない。

硫化水素の海洋中深層への蓄積とその後の海洋表層・大気への放出は、さらに初期の地球史（30億年前?10億年前）において、大気酸素濃度を低く維持したかもしれない。このメカニズムは、地球生命誕生以来30億年間、単細胞を超える進化を遅らせることができただろう。

キーワード:ペルム紀末,大量絶滅,硫化水素,大気酸素,硫黄同位体比,バイオマーカー

Keywords: end-Permian, mass extinction, hydrogen sulfide, atmospheric oxygen, sulfur isotope ratio, biomarker