

硫黄の同位体比は語る ——K/T境界の海洋環境異変——

梶原良道¹⁾

1. はじめに

大量絶滅イベントを挟む白亜紀/第三紀(K/T)境界に関する地球化学的情報は近年になって著しく増大し、当時の古環境史的背景についてのシナリオも大筋ではほぼ確立されようとしている。とくに注目すべきは、世界各地のK/T境界層準において、海成炭酸塩の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比および $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の急激な減少傾向が共通して認められていることである。これらの記録は、それぞれ、大量絶滅によるバイオマスの絶対的減少およびそれと連動した気候の温暖化傾向、を証拠づけているものと一般に理解されている。よく知られているように軽い炭素同位体 ^{12}C は光合成を通じて選択的に生物体に濃縮する。従って、大量絶滅によるバイオマスの減少は、有機物系に固定される ^{12}C の絶対量を減少せしめ、海洋リザーバーにおけるそれを増大せしめる。その結果、炭酸塩の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は減少することになるであろう。また同時に、バイオマスの減少は海洋の溶存炭酸濃度さらには大気中の二酸化炭素濃度のレベルを上昇せしめ、いわゆる温室効果の相対的増加をもたらす。その結果、気候は温暖化し、軽い酸素同位体 ^{16}O を濃縮している極氷床の融解縮小と相まって、海成炭酸塩の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比は減少傾向を示すに至ったと考えられる。

海洋における有機物質の分解は生物活動に媒介された一連の酸化還元反応過程を通じて行われる。これらの過程は、溶存遊離酸素の消費にはじまり、最終的には豊富に存在している硫酸イオンの還元作用とカップリングして進行する。従って、大量絶滅によるバイオマスの著しい減少は、さらに海洋や大気中の酸素濃度レベルに対しては勿論のこと、海洋硫黄

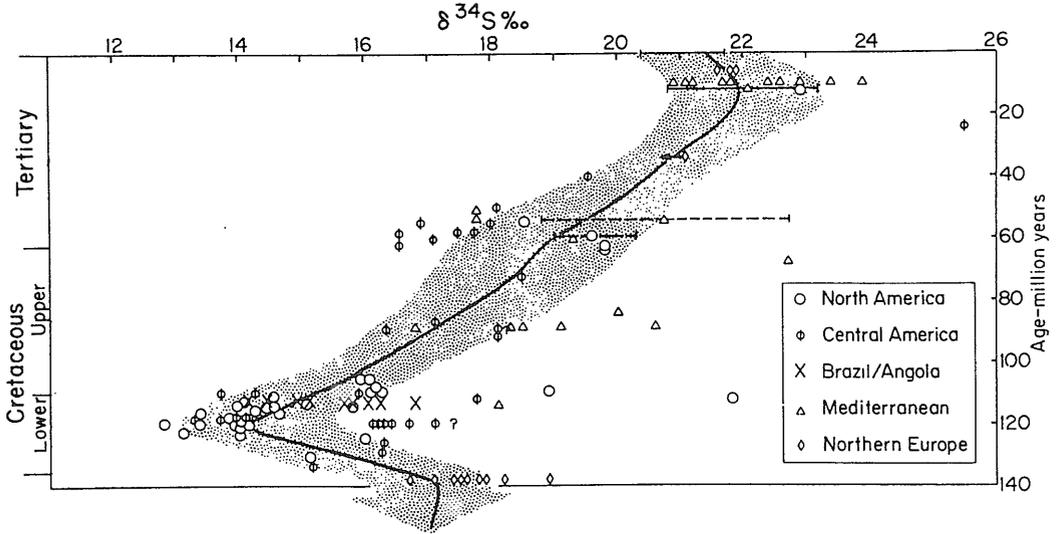
の地球化学サイクルに対しても、多かれ少なかれ影響を与えたにちがいない。

エバポライトの総括結果によると、海水硫酸イオンの $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比は白亜紀初期から中新世にかけて約10パーミル程度の単調な増加傾向を示したらしいと考えられている(第1図)。このような増加傾向は、海洋硫黄の地球化学収支において硫酸イオンの還元による硫化物の生産速度が硫化物の酸化分解速度を上まわる傾向にあったことを示唆している。周知の通り、軽い硫黄同位体 ^{32}S はバクテリアによる硫酸イオンの還元過程を通じて硫化物に濃縮する。従って、硫化物生産速度の増加は堆積系に固定される ^{32}S の量を増加せしめ、結果的に海水リザーバーの硫酸イオンの $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比を増大せしめるであろう。白亜紀初期以降の約1億年間はこのような大局的には硫化物の生産と保存が比較的活発に行われた時代であったらしい。しかしながら、K/T境界を挟む短期間内の高次の変動様式は未だ解明されていない。白亜紀末および第三紀初期のエバポライトから得られているデータはばらつきが大きく、これらエバポライトの生成環境や起源については議論の余地が残されている。

一方、硫化物の同位体比は、有機物の酸化分解とカップリングした海水硫酸イオンの還元過程そのものの履歴を伝えており、微生物生態系を含めた堆積盆の古環境を復元する上で第一級の指標となり得るはずである。最近筆者等は、北海道の川流布セクションにおいて、堆積成硫化物の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比がまさにK/T境界において急激かつ極端な異常増加を示す事実を見いだした。これは、K/T境界セクションから得られたおそらく最初の系統的な硫黄同位体的情報であり、白亜紀末の大量絶滅の原因と結果をめ

1) 筑波大学地球科学系：〒305 茨城県つくば市天王台1-1-1.

キーワード：K/T境界, 大量絶滅, 硫黄同位体比, 海洋無酸素症, バクテリア



第1図 白亜紀～第三紀のエバポライト硫酸塩の硫黄同位体変化(Claypool et al., 1980). 白亜紀末の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比(CDT) は約+18パーミルと推定されているが、絶滅層準からの直接的情報は未だ得られていない。

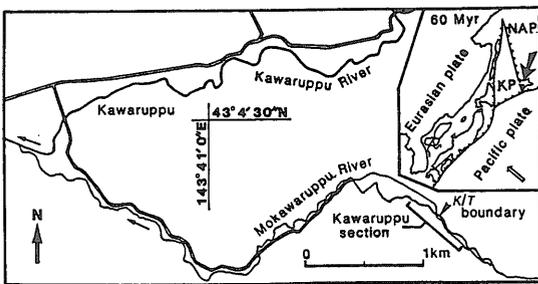
ぐる多様な議論に対して新たな地球化学的制約を与えるものと期待される。小論では、このトピックの紹介を中心にして、古環境論における硫黄同位体的アプローチの有効性をあらためて指摘したい。

2. K/T 境界の硫黄同位体異常

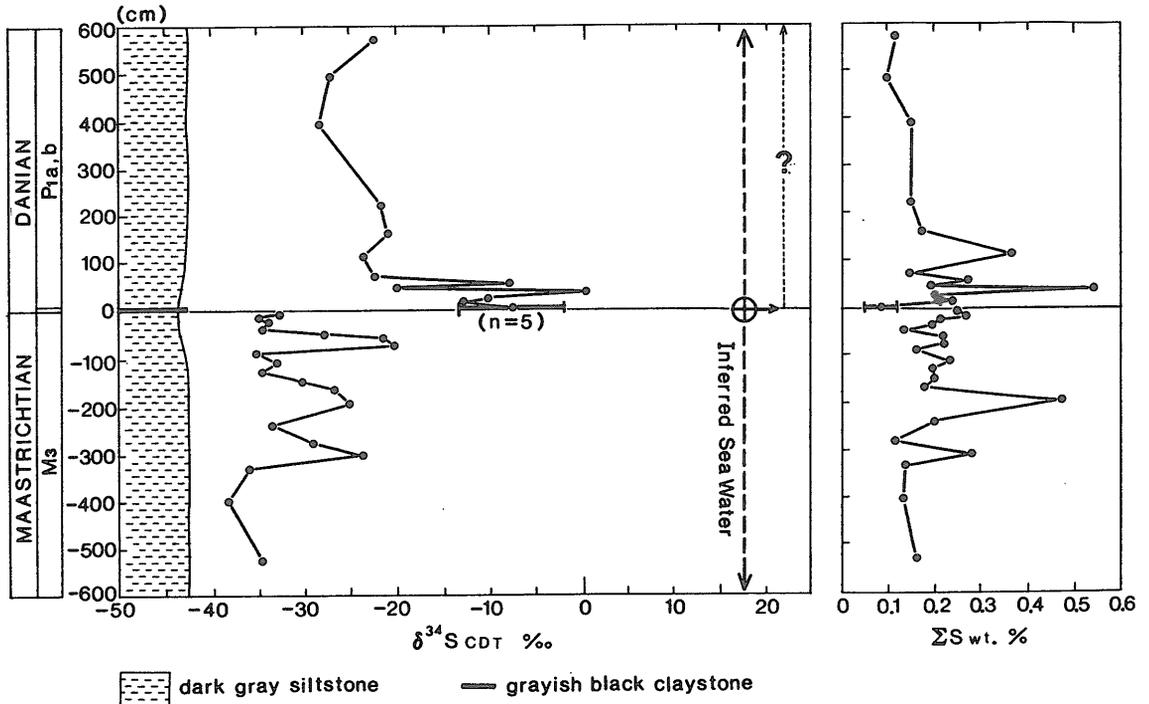
北海道十勝地方の茂川流布川上流域に位置する川流布セクションは、海成の暗灰色シルト岩を主とする連続堆積シーケンスによって構成されている(第2図)。微古生物学的に同定された最上部白亜系(Maastrichtian)と最下部第三系(Danian)の境界には、世界各地のK/Tセクションから報告されているいわゆる“境界粘土”に類似した、炭質物に富む

暗灰黒色の粘土層(厚さ5~10 cm)が特徴的に狭在している。第3図は、この粘土を含む約12 mのシーケンスから得られた全岩硫黄の分析結果である。分析に供した試料中には、黄鉄鉱のフランボイド粒子が普遍的に認められる。これらの粒子は一般に微化石の内部あるいは周辺部に濃集している。また、硫酸塩は、存在したとしても、検出限界以下であることが確認された。従って、第3図のデータは本質的に硫化物態(黄鉄鉱)硫黄の同位体比と含量の時系列変化を示しているとみなせる。

ここで注目すべきは、境界粘土下底から上方約65 cmの範囲で認められる極めて著しい $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比の増加である。この急激な変化パターンは白亜紀末にまさしく何らかのカタストロフィックな出来事があったことを想像させる。異常帯の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比は標準隕石硫黄(CDT)の値に近づく傾向を示している。そこで、これは地球外物質あるいはマントル起源火山物質の直接的寄与を証拠づけている、と考える人もいるかも知れない。しかしながら、ことはそう単純ではない。これらの岩石中の硫黄のキャリアーは、疑いもなく、一般に“バクテリア源”とみなされているフランボイド黄鉄鉱微粒子であり、また、同位体比異常は、境界粘土中に限定されているわけではなく、上位65 cmのシルト岩中にまで及んでいるからである。本地域における暁新統の平均堆積速



第2図 川流布K/T境界セクションの位置図(Kaiho and Saito, 1986). 古生物学研究についてはSaito et al. (1986)およびKaiho(1992)も参照されたい。



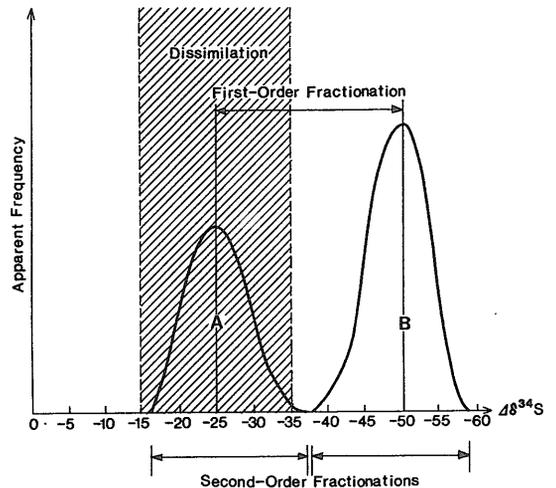
第3図 川流布 K/T 境界セクションの硫黄地球化学プロファイル(Kajiwara and Kaiho, 1991, 1992)．海水硫黄の同位体比は Claypool et al., (1980)による(K/T 境界で不連続的に変化した可能性もある：第4章の討論参照)．境界粘土の全硫黄濃度が上下シルト層より低いことに注意(第4章の討論参照)．

度は古地磁気データにもとづいて約0.9 cm/Tyr と見積られている．これによれば，同位体比異常の継続時間はおよそ7万年であったということになる．果してどのような出来事を記録しているのであろうか．

3. 7万年つづいた海洋無酸素症

硫黄還元バクテリア (*Desulfovibrio* spp. など)は硫酸イオンを代謝して軽い同位体 ^{32}S を濃縮した硫化物を生成する．この過程の同位体効果は硫酸イオンの還元速度が小さいほど大きく，放出される硫化物の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 分別度は最大値-35パーミル～最小値-15パーミルの範囲内にあることが知られている．

第4図は，川流布セクションのデータを，白亜紀末海水硫黄の推定値に対する分別度に換算して模式的に示したものである．境界異常帯と上下シルト層のデータは顕著なバイモーダル分布を示し，後者の平均的分別度は前者のそれのおよそ2倍となっている．このファーストオーダーの分別に対して，



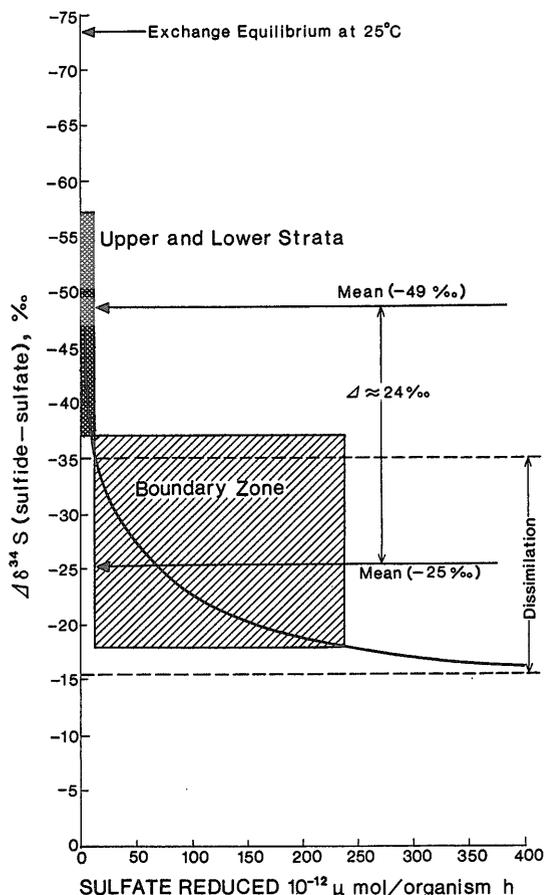
第4図 海水硫黄に対する硫化物の同位体分別度の分布を示す模式図(Kajiwara and Kaiho, 1992)．A：川流布セクションの境界異常帯，B：同上下シルト層．斜線部は Chambers et al. (1975)によって追試確認されたバクテリアによる硫酸イオン還元過程の同位体効果．

異常帯および上下層それぞれの内部で約20パーミル程度のセカンドオーダーの分別が認められる。ここでさし当って問題となるのは、異常帯と上下層の間に見られるファーストオーダーの分別が何に起因しているのかということである。

まず注目されるのは、異常帯の分別度の範囲が上述したバクテリア還元過程の同位体効果の範囲とほぼ定量的に一致していることであろう。この事実は、異常帯の硫化物が、当時の海水硫酸イオンの1回きりの還元過程で生じることが期待される硫化物と同位体的に等価であることを意味しており、それ故まさしく“バクテリア源”の直接的産物であることを強く示唆している。しかしながら、バクテリアが放出したこのような“初生”の硫化物をそのまま直接的に堆積系に固定せしめるには、明確な特定のコントロールが必要である。最も単純で最も合理的な可能性は強度に無酸素化した堆積盆の出現であろう。このような環境下では、溶存遊離酸素は勿論のこと硫酸化バクテリア (*Thiobacillus* spp. など) も存在しないため、もっぱら硫酸イオンの還元過程のみが一方向的に行われるはずである。その結果、硫酸イオンに関して開いたシステムでは、堆積および続成の過程で固定される硫化物の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比は必然的にバクテリア還元過程の同位体効果の範囲内におさまることになるであろう。

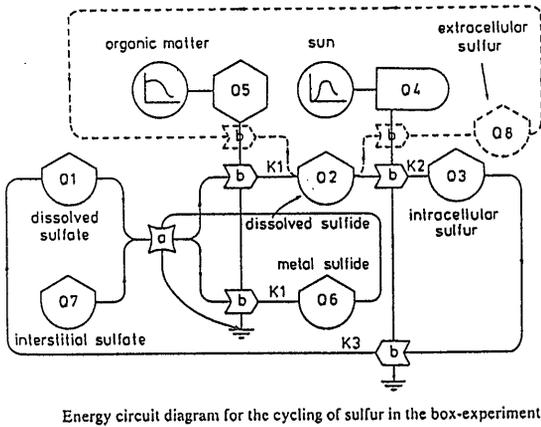
一方、上下シルト層中の分別度は異常帯のそれに比較して平均的に約2倍大きく、軽い同位体 ^{32}S を著しく濃縮している。バクテリア還元過程の同位体効果は硫酸イオンの還元速度に依存することが知られているので、両者間のファーストオーダーの分別は単に還元速度の系統的相違を表わしているにすぎない、と考える人もいるかも知れない(第5図)。しかしこの考えをすんなりと受け入れることはできない。何故なら、上下層の分別度は全体として、実験的に確認されているバクテリア同位体効果の最大値を越えているからである(第4, 5図)。

このような ^{32}S の著しい濃縮は、実は、海成の堆積物および堆積岩中で広く一般に知られている現象であり、そのメカニズムをめぐって、とくに堆積物続成過程でのイオンの拡散現象に注目した様々なモデルが提案されてきた。しかし、これらの物理的モデルのみでは説明し得ない事柄もまた多く残されている。最近、微生物化学者による海洋底での観測や

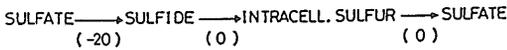


第5図 バクテリア同位体効果の還元速度依存性から見た川流布セクションの硫黄同位体データ (Kajiwara and Kaiho, 1992). 曲線は Kaplan and Rittenberg (1964) による最適曲線. バクテリア同位体効果の範囲 (Chambers et al., 1975) および 25°Cでの交換平衡値 (Tudge and Thode, 1950) も示されている。

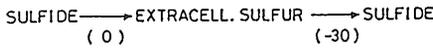
実験が行われるようになり、この問題に対する新たな展望が開かれつつある。とりわけ注目されるのは、バルチック海の海底で行われた実験結果から、硫黄還元バクテリアと硫酸化バクテリアの両者が介在する2つの同時進行的硫黄同位体分別サイクルの存在が立証されたことである(第6図)。その1つは、硫酸イオン→硫化物→細胞内硫黄→硫酸イオンのサイクル(ループA)であり、同位体の分別は硫酸イオンの硫化物への還元段階で生じる。この段階の同位体効果は約-20パーミルであり、還元バクテリア (*Desulfovibrio* spp.) 純粋培養系で知られている平均値とはほぼ等しい。他の1つは、硫化



LOOP A



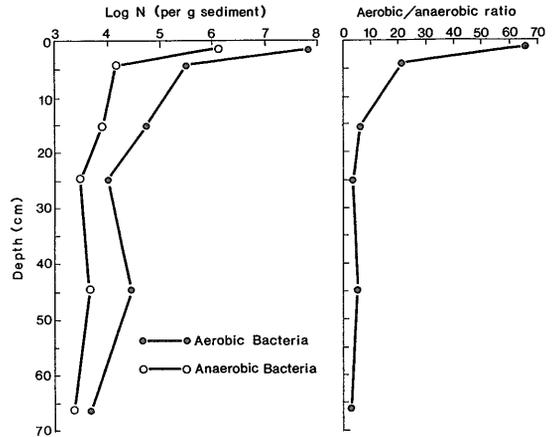
LOOP B



第6図 バルチック海底での実験観測結果から得られた硫黄同位体の分別サイクルモデル(Hallberg, 1985).

物→細胞外酸化態硫黄→硫化物のサイクル(ループB)であり、同位体の分別は細胞外酸化態硫黄の硫化物への再還元段階で生じる。この段階の同位体効果は細胞外酸化態硫黄の化学種に依存するが、自然硫黄の場合はおよそ-30パーミル程度であろうと推定されている。硫化物の細胞外酸化態硫黄への酸化過程には、酸化バクテリアによる生化学的反応のみでなく、非生物学的な無機化学反応も関与している。

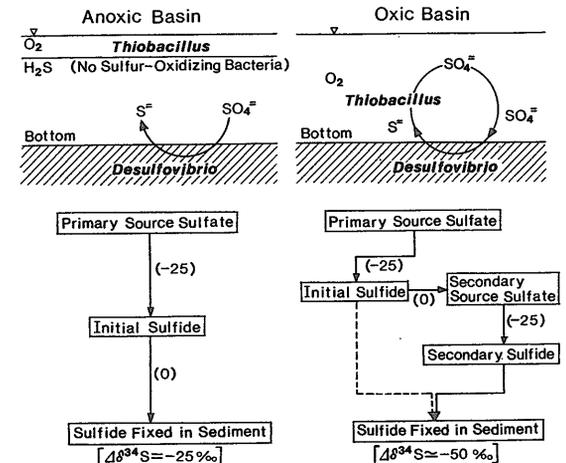
この“同時2-サイクル分別モデル”によれば、海成堆積物中に見られる ^{32}S の著しい濃縮現象はかなりうまく説明される。通常の富酸素的海盆の堆積物表層部では嫌気性バクテリアに比較して好気性バクテリアが卓越している(第7図)。このような条件下では、ループAにおける1回きりの還元によって生産されている“初生”の硫化物は、ほぼことごとく酸化される運命にある。堆積物の埋没が進むにつれ、この“初生”の硫化物は減少し、代わりにループBで再生産される“二次成”の硫化物の割合が増大することになる。この“二次成”の硫化物は、“初生”の硫化物と同じ同位体比をもつ酸化態硫黄の再還元産物であり、“初生”硫化物に比べておよそ2倍程度軽い同位体 ^{32}S を濃縮している。また、



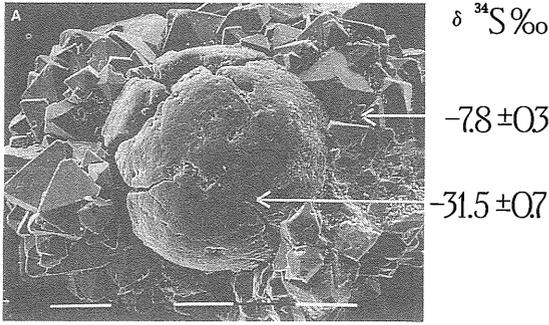
第7図 サンジェゴ湾の堆積物中における好気性バクテリアと嫌気性バクテリアの個体数変化(Zobell and Anderson (1936)のデータから作図)。

埋没が進むにつれ、上方から浸透する新鮮な海水硫酸イオンは加速度的に減少するであろう。通常の富酸素的堆積盆で続成的に固定される全硫化物の平均同位体比は、従って、見かけ上バクテリア同位体効果のおよそ2倍の分別度に相当する値に収束することが期待される。

第8図は以上の議論をまとめた概念図である。川流布セクションで見いだされたファーストオーダーの顕著な同位体比異常は、実は、白亜紀終末期に発生し約7万年間にわたって続いた強度の海洋無酸素症を証拠づけていたのである。これに関連して、



第8図 硫化物同位体比の環境システムコントロールを示す模式概念図(Kajiwara, 1989; Kajiwara and Kaiho, 1992)。



第9図 Stevns Klint(デンマーク)の K/T 境界基底粘土 (Fish Clay) 中での黄鉄鉱の産状とその硫黄同位体比(Schmitz et al., 1987).

Stevns Klint(デンマーク)の K/T 境界基底粘土 (Fish Clay) から報告されている 2 つの黄鉄鉱分析値に言及しておこう(第9図)。この基底粘土(厚さ約 5 mm)中には球状の黄鉄鉱微粒子とそれらの微粒子の表面に生長している自形の黄鉄鉱結晶が認められる。興味深いことは、これら 2 種類の黄鉄鉱の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比が、川流布セクションの上下シルト層平均値および異常帯平均値とそれぞれ見事に一致していることである。Stevns Klint においてもまた同様の海洋無酸素症が生起していたものと思われる。それはおそらく基底粘土の堆積中あるいは堆積直後に発生し、少くとも上位の黒色マール(厚さ 5~10 cm)堆積中は継続していたであろう。

一方、異常帯および上下層それぞれの内部で見られるセカンドオーダーの分別は、いずれもおおよそ 20パーミルの範囲にあり、バクテリア同位体効果の範囲と調和している。従って、これらのセカンドオーダーの分別はおそらく、基本的にはバクテリア代謝過程における還元速度の変動を反映しているのであろう。しかしながら、これには生物学的および物理化学的な多くの因子が関与しており、現時点ではいずれの因子が支配的であったかを特定することはできない。今後の重要な課題の 1 つである。

4. 海洋無酸素症の原因と結果

序章でレビューしたように、K/T 境界における炭酸塩の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比および $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の急激な減少傾向は、バイオマスの減少および気候の温暖化傾向をそれぞれ証拠づけていると考えられている。バイ

オマスの減少と温暖化傾向との連動は、生物源有機物の酸化分解による二酸化炭素濃度レベルの上昇を意味している。この有機物酸化分解過程では著量の遊離酸素が消費されるはずである。海洋生物のバイオマスの急減は、溶存有機物量を急増せしめ、結果的には溶存酸素の消費量を非典型的に増大せしめるであろう。従って、海洋無酸素症の発生もまた大量絶滅イベントに伴った必然的帰結の 1 つであるとみなすことができる。しかし、ひとたび海洋無酸素症が発生すると、それ自体が、とりわけ好気性生物生態系の破壊を通じて、大量絶滅を含む生物圏の異変を加速せしめる役割を演じ得ることに留意したい。いずれにせよ、これらの異変の謎を解く鍵は“境界粘土層”に隠されている可能性がある。

ラジオトレーサーを用いた沿岸堆積物中でのイオン拡散速度の観測結果によると、バクテリアによって生産される硫化物イオンのおよそ 9 割は生物活動による酸化や拡散によって堆積物から逃散しているらしい。このことは逆に言えば、強度に無酸素化した堆積盆での硫化物の集積速度は、通常の富酸素的堆積盆でのそれに比較して、およそ 10 倍程度高くなり得ることを意味している。この値はともかく、無酸素堆積盆の方が富酸素堆積盆よりも一般に硫化物集積速度が大きいことは容易に想像される。しかし、川流布セクションの境界粘土の全硫黄濃度は、上下のシルト岩に比較して、むしろ低いレベルにある(第3図)。これはおそらく、境界粘土自体の堆積速度が上下シルト岩のそれ(上位シルト: 0.9 cm/Tyr, 下位シルト: 1.5 cm/Tyr)よりもはるかに大きかったことを示しているのであろう。いいかえると、境界粘土の形成は極めて短い時間内で行われた現象であり、その意味で何らかのカタストロフィックなイベントを記録している可能性がある。同位体比異常はまさに境界粘土を境として突然に開始している。従って、海洋無酸素症の発生もこのカタストロフィックなイベントに起因していると思わずに自然であろう。周知の通り、このイベントの実体については、地球外物質衝突説や大火山活動説が提唱されている。これらの仮説の主な地球化学的拠り所は、古典的 K/T セクションで相次いで確認された、イリジウムをはじめとする重金属希元素の異常濃縮である。これらの希元素の起源を地球外物質に求めるか地球内部のマントル物質に求めるか

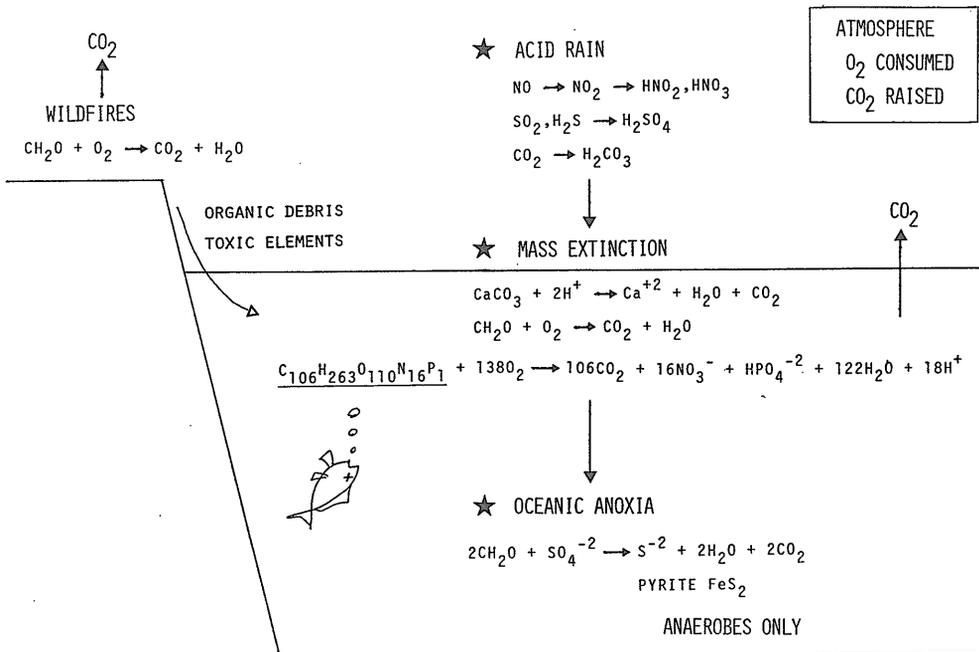
意見が対立している。しかし、重金属希元素の濃縮そのものは、鉱床研究者にとってはさほど驚くべき現象ではない。実際、これらの重金属希元素は生物活動を含む酸化還元沈殿過程を通じて海水から濃縮したものである、とする異説も一方では強く主張されている。強度の海洋無酸素症の発生は重金属元素の地球化学的挙動にも大きな影響を与えるにちがいない。境界粘土の成因論は、特定元素の濃度レベルのみに注目するのではなく、海洋酸化還元条件の異変をも考慮した観点から今後さらに注意深い総合的検証が必要となるであろう。

小惑星や巨大彗星の衝突あるいは巨大な火山噴火活動が起これば、地球表面には激しい酸性雨が降り注ぐ。この酸性雨が、海洋生物とりわけ石灰質プランクトンの大量絶滅の直接的原因であったと一般に考えられている。この大量絶滅は海洋無酸素症を生ぜしめ、海洋無酸素症の発生はさらに海洋生態系全体の異変を加速せしめるであろう。陸上生態系もまた、当然ながら、森林火災や酸性雨によって壊滅的な危機を迎えたにちがいない。第10図はこのようなシナリオを漫画で示したものである。これらの現象のことごとくが、遊離酸素を消費して二酸化炭素

濃度レベルを上昇せしめる化学反応過程であることに注目したい。このような危機的環境の回復には逆の化学反応過程、すなわちバイオマスを増大せしめる過程が必要である。危機に直面した生物界はそれ自体の復元力によって環境を修復せしめたのであろうか。

川流布の硫黄同位体データによれば、少なくとも海洋中間水圏の無酸素症は約7万年間で回復したものであると思われる。しかし、異常帯上位のシルト岩中の³⁴S/³²S比(とくにその下限レベル)は下位のシルト岩に比較して系統的に高い値を示している(第3図)。このことは、海洋無酸素症の回復した後しばらくの間(少なくとも約60万年間)、バクテリアの硫黄還元速度を異常に高めるような条件あるいは環境が継続していたことを意味しているかも知れない(因みに、炭酸塩の炭素および酸素の同位体プロファイルの検討から、海洋環境の再平衡化には約70万年要したとの推論もなされている)。この解釈の当否を検証するには、K/T境界を挟む短い期間内の海洋リザーバー硫黄の同位体比変動そのものを解明する必要がある。大量絶滅に伴って仮に著量の硫化物の形成が地球規模で行われていたとすれば、

GEOCHEMICAL CONSEQUENCES OF TERMINAL CRETACEOUS CATASTROPHIC EVENT



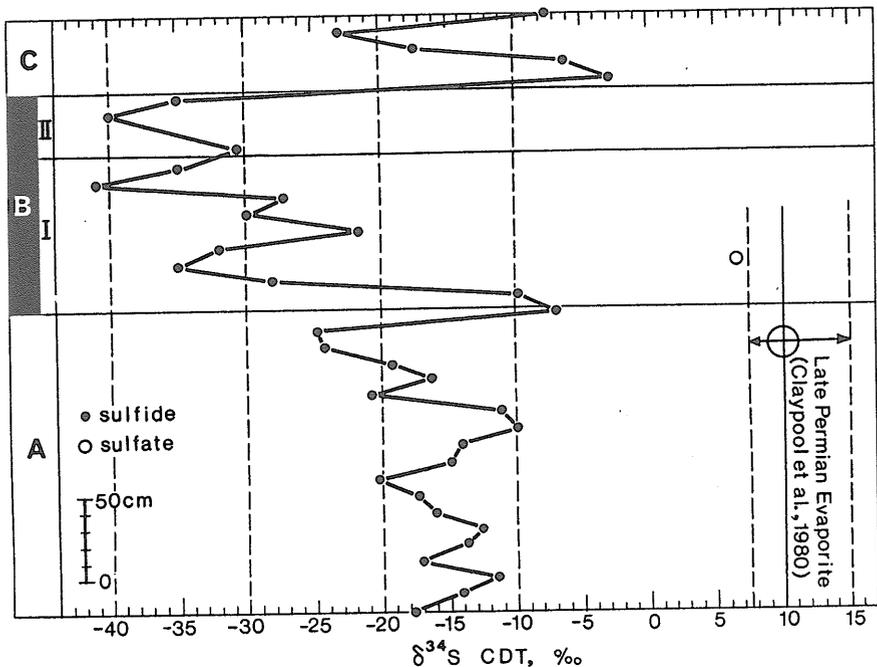
第10図 K/T境界期の環境異変を示す模式概念図。

リザーバー硫黄の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比は同境界において不連続的に増大した可能性があり、上位シルト岩中での系統的に高い $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比はその結果を反映しているにすぎないとも考えられるからである。

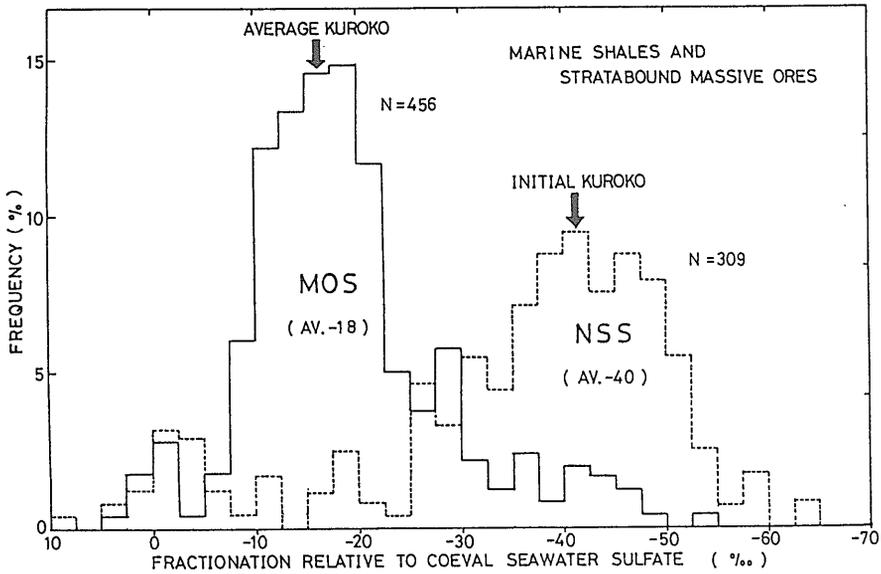
5. P/Tr 境界への応用

ペルム紀/三畳紀(P/Tr)境界は顕生代の生物進化史上最も特筆すべき大量絶滅のあった時期として知られている。最近、徳島県木沢村のスーパー林道で同境界を挟む連続堆積シーケンスの露頭が発見された。この露頭ではペルム紀末の灰黒色チャート(A層)と初期三畳紀の珪質頁岩(C層)が、K/T境界の“境界粘土”に類似した炭質物に富む黒色頁岩(B層)を挟んで、整合的に漸移している。第11図は、筆者等が同露頭から得た全岩硫化物(黄鉄鉱)の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比プロファイルである。明らかなように、ここでも、K/T境界で見られたと同様のファーストオーダーの著しい分別が認められる。しかし最も注目すべきは、ここで得られた変動パターンとK/T境界のそれとは幾何学的に全く対照的であることであ

る。すなわち、A層とC層の同位体的性格は川流布セクションの異常帯に対応しており、B層の同位体的性格は川流布セクションの上下シルト層と等価である。このことは、P/Tr境界の海洋環境変遷様式がK/T境界のそれとは全く異なったものであることを示唆している。第3章で展開したロジックをそのまま適用すれば、A層とC層を堆積せしめた当時の古秩父海は既に海洋無酸素症にかかっていたと考えざるを得ない。そして、境界B層の形成は、このような停滞した海洋の構造を破壊し、一時的に堆積盆を富酸素化せしめる役割を果たしたように見える。P/Tr境界の大量絶滅は、おそらく、K/T境界におけるそのような短期的でかつ突発的な性格のものではなく、より長期的な環境異変に関係した現象であったものと想像される。目下、ペルム紀での海洋無酸素症の開始時期および三畳紀でのその回復時期に関する硫黄同位体的証拠を得るため、他のP/Trセクションでの検討を進めつつある。いずれその顛末について紹介する機会も来るであろう。ここでは、硫黄同位体的アプローチが海洋古環境の変遷様式の相違を識別する上でかなり有効であるこ



第11図 徳島県木沢村のP/Tr境界露頭(山北, 1987)で得られた全岩硫化物の硫黄同位体プロファイル(棍原ほか, 1991)。A: ペルム紀チャート, B: 黒色頁岩, C: 三畳紀珪質頁岩。



第12図 顕生代の層準規制型鉱床(MOS: Major Ore Sulfide)と頁岩(NSS: Normal Shale Sulfide)の同位体的性質(Kajiwara, 1989).

とを指摘するにとどめたい。

6. 鉱床成因論へのフィードバック： あとがきに代えて

小論では、K/T境界およびP/Tr境界の海成連続堆積シーケンスから見いだされた、全岩硫化物³⁴S/³²S比の顕著なバイモーダル分布について紹介し、これらのファーストオーダーの同位体分別が微生物生態系を含めた堆積環境の本質的な相違に起因しその結果を反映している可能性があることを指摘した。すなわち、海水リザーバー硫黄に対する平均的分別度が大略バクテリア同位体効果の範囲内にある硫化物は、好気性バクテリアの存在し得ない強度に無酸素化した堆積環境の指標であり、一方その平均的分別度がバクテリア同位体効果のおよそ2倍値に収束する傾向をもつ硫化物は、好気性バクテリアが卓越している通常の富酸素的堆積環境をあらわしていると考えられる。

第12図は、顕生代の主な層準規制型硫化物鉱床(MOS: Major Ore Sulfide)と通常海成頁岩(NSS: Normal Shale Sulfide)の同位体比データを海水硫黄に対する分別度に換算して総括した例である。両者の間にも見事なバイモーダル分布が成立しており、NSSの平均的分別度はMOSのおよそ2倍値に相

当していることに注目したい。小論のロジックをあてはめれば、MOSの多くは無酸素環境の産物であり、NSSの多くは富酸素環境の産物である、ということになる。また、わが国の黒鉱鉱床の全硫化物平均値と同鉱石中の初生フランボイド黄鉄鉱(レリクト)の値が、それぞれMOSとNSSの平均的値に比較でき、Stevens Klintの基底粘土(Fish Clay)から報告されている2種類の黄鉄鉱の関係(第8図)と酷似していることは興味深い。これは、おそらく、黒鉱鉱床を形成した堆積盆が、通常の酸化的環境からはじまって強度に無酸素化した還元的環境に変化したことを物語っているのであろう。

軽い同位体³²Sを著しく濃縮している頁岩中の硫化物を海水硫黄に由来した“バクテリア源”のものであるとみなすことにはほぼ共通理解が得られている。しかし、層準規制型鉱床の硫化物の起源については、それらの海水硫黄に対する³⁴S/³²S分別度がバクテリア同位体効果の範囲とほぼ定量的に一致しているにもかかわらず、“マグマ源”であると主張する声が高い。鉱床の形成はしばしば“低エントロピー”の現象であると言われる。この性格は生物圏を象徴するものでもある。小論で提起した、ファーストオーダーの同位体分別に対する生態系をも含めた“環境システムコントロール”の概念は、鉱床の形成もまた生物圏の介在するエネルギーと物質のサ

イクルを構成している本質的要素の1つである、とする自然観に根拠を与えるであろう。このことを強調して小論の結びとしたい。

文 献

参考にした論文は膨大であるので本文では全て割愛した。これらは図のキャプションに記載した下記の論文に全て引用されている。

Chambers, L.A., Trudinger, P. A., Smith, J. W. and Burns, M. S. (1975): Fractionation of sulfur isotopes by continuous cultures of *Desulfivibrio desulfuricans*. *Can. J. Microbiol.*, **21**, 1602-1607.

Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, T. R., Sakai, H. and Zak, I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, **28**, 199-260.

Hallberg, R. O. (1985): Computer simulation of sulfur isotope fractionation in a closed sulfurefum. *Geomicrobiol. Jour.*, **4**, 131-152.

Kaiho, K. and Saito, T. (1986): Terminal Cretaceous sedimentary sequence recognized in the northernmost Japan based on planktonic foraminiferal evidence. *Proc. Jpn. Acad.*, **62(B)**, 145-148.

Kaiho, K. (1992): A low extinction rate of intermediate-water benthic foraminifera at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Marine Micropaleontol.*, **18**, 229-259.

Kajiwara, Y. (1989): The potential contribution of biologically controlled sulfur sources to ore genesis. *Ann. Rep., Inst. Geosci., Univ. Tsukuba*, **15**, 96-101.

Kajiwara, Y. and Kaiho, K. (1991): Sulfur isotopic data from the

Cretaceous/Tertiary boundary sediments in the eastern Hokkaido, Japan, *Ann. Rep., Inst. Geosci., Univ. Tsukuba*, **17**, 68-73.

梶原良道・山北 聡・小林 大・今井 亮(1991): 本邦 P/Tr 境界の硫黄同位体的研究. 日本地球化学会年会講演要旨集, p. 51.

Kajiwara, Y. and Kaiho, K. (1992): Oceanic anoxia at the Cretaceous/Tertiary boundary supported by sulfur isotopic record. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.*, **99** (印刷中)

Kaplan, I. R. and Rittenberg, S. C. (1964): Microbiological fractionation of sulphur isotopes. *J. Gen. Microbiol.*, **34**, 195-212.

Saito, T., Yamanoi, T. and Kaiho, K. (1986): End-Cretaceous devastation of terrestrial flora in the boreal Far East. *Nature*, **323**, 253-255.

Schmitz, B., Anderson, P. and Dahl, J. (1988): Iridium, sulfur isotopes and rare earth elements in the Cretaceous/Tertiary boundary clay at Stevns Klint, Denmark. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **52**, 229-236.

Tudge, A. P. and Thode, H. G. (1950): Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulfur. *Can. J. Res.*, **B28**, 567-578.

山北 聡(1987): 四国東部秩父帯のチャート相二畳一三畳系間の層序関係, *地質雑*, **93**, 145-148.

Zobell, C. E. and Anderson, D. A. (1936): Vertical distribution of bacteria in marine sediments. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **20**, 258-269.

KAJIWARA Yoshimichi (1992): Marine environmental change at the Cretaceous/Tertiary boundary documented by sulfur isotope ratios.

〈受付: 1992年5月8日〉