

## 化石分子とその同位体の組成からみた白亜紀黒色頁岩の成因

大河内直彦

海洋科学技術センター 固体地球統合フロンティア研究システム 地球システム変動領域

### Origin of Cretaceous black shales deduced from chemical fossils and isotopic compositions

Naohiko Ohkouchi

Program for Paleoenvironment, Institute for Frontier Research on Earth Evolution (IFREE), Japan Marine Science and Technology Center (JAMSTEC), Natsushima-cho 2-15, Yokosuka 237-0061 (nohkouchi@jamstec.go.jp)

**Abstract.** The origin of Cretaceous black shales associated with Oceanic Anoxic Events is discussed based on evidence from sedimentary biomarkers, source-specific organic compounds and stable isotopic compositions of carbon, nitrogen, and sulfur. The black shales are characterized by extraordinarily high contents of hopanoids produced as structural reinforcements for prokaryotic membranes. Archaeal lipids such as polycyclic biphytane tetraethers have been sporadically found in OAE black shales. Nitrogen isotopic compositions of Cretaceous black shales suggest that most of the nitrogen in the black shales was fixed through a nitrogen fixation pathway. Derivatives of isorenieratene, accessory pigments of strictly anaerobic green sulfur bacteria, were often found in the black shales, suggesting the existence of a  $O_2/H_2S$  boundary in the euphotic zone when they were deposited. These lines of evidence suggest that diazotrophic cyanobacterium is a major primary producer during the black shale formation.

**Key words:** Cretaceous, black shale, biomarkers, isotopic composition

#### はじめに

「黒色頁岩」とは有機物に富んだ黒色の堆積岩のことである。図1には一例として中部太平洋域で堆積し現在はフランシスカン層として北米西海岸に分布する地層に含まれる黒色頁岩（海洋無酸素事変1a：約120Ma）の写真を示した。この例に示されるように黒色頁岩は顕著な黒色を呈し、周囲の岩石と強い色彩のコントラストを持つため、遠方からも黒色頁岩の存在を確認できる場合が多い。「黒色頁岩」という術語の細かい定義はさておき、この黒色で有機物に富んだ堆積岩は先カンブリア代から第四紀に至るまで、地球史のほとんどの時代に断続的に分布し、汎世界的な分布を示すものも少なくない。特に白亜紀の黒色頁岩は有機炭素濃度が非常に高く、また深海底掘削計画により陸上風化を受けていないサンプルが採取可能であるという理由から、その研究が集中している。本稿のトピックである白亜紀黒色頁岩中に含まれる化石分子の組成や生元素の安定同位体比の研究は、その有機物の起源生物や当時の海洋におけるプロセスを明らかにするためにこれまで数多く行われてきた。しかし黒色頁岩からは単なる有機溶媒でさえ無数の有機化合物が抽出される。したがって本稿ではこれまで黒色頁岩中から見出された化合物をカタログ的に記載することは避け、著者らの研究を交えてこれまで行われてきた研究の中から起源生物あるいはその生息環境の指標として有用と考えられるいくつかの化合物群と生元素の安定同位体比に焦点を絞って解説し、それらに基づいて黒色頁



図1. カリフォルニア州に分布するフランシスカン層中にみられる白亜紀海洋無酸素事変1a (OAE1a) の黒色頁岩。写真の人物はIFREE4の山口耕生氏。

岩が形成された当時の海洋環境について論じる。

#### 白亜紀黒色頁岩中に含まれる化石分子

化石分子、すなわち有機地球化学におけるバイオマーカーとは、特定の生物種や生物群によって特徴的に合成される有機化合物のことを指す。生体中に含まれる多様な化合物の中でも脂質化合物は、アミノ酸・核酸・糖など他の有機化合物に比べその構造が多様性に富み、起源生物を推定するのに有用な化合物が多く見出されている。本稿では

誌面の都合上化石分子の詳細については論じないが、それに関して興味のある読者はこれまで出版された総説論文(例えは、Meyers, 1997; Ohkouchi *et al.*, 1997a; Volkman *et al.*, 1998)や教科書(Engel and Macko, 1993; Hunt, 1996; Tissot and Welte, 1984)を参考されたい。ここでは黒色頁岩中に含まれる有機物の起源推定や、当時の海洋環境を推定するという観点から有用なホパノイド、エーテル脂質、色素化合物という3つの化合物群に関して個々に解説する。

## ホパノイド

生物は細胞内に核・ミトコンドリア・ゴルジ体などのオルガネラをもつ真核生物とそれらをもたない原核生物に大きく分けることができる。前者にはわれわれのような動物や高等植物・藻類などが含まれ、後者には様々なバクテリアやマイコプラズマなどが含まれる。この原核生物のうちシアノバクテリア・紅色非硫黄細菌・緑色細菌などはホパノイド(Hopanoid)と呼ばれる特徴的な基本骨格をもつ両極性の化合物群を細胞膜の成分として生合成する(Rohmer *et al.*, 1984)。他方真核生物においてホパノイドはコケ・シダ類を除いて全く見出されておらず、そのコケやシダ類も炭素数30以上のホパノイドは合成しない。したがって、炭素数が30以上のホパノイドは一部の原核生物の指標化合物となりうる。これらホパノイドは生体中においてバクテリオホパンテトロールと呼ばれる末端に4つの水酸基をもつホパノイド(図2a)やジプロテインなど多様な化合物群として合成される(Rohmer *et al.*, 1984)。通常、原核生物中に含まれるホパノイド誘導体の濃度範囲は0.1-2 mg g<sup>-1</sup>である(Ourisson *et al.*, 1987)。ホパノイドの水酸基に含まれる酸素は水の酸素原子を起源としているため、原核生物によるその生合成には遊離酸素を必要とせず、還元的な環境下でも合成されうる。ちなみにホパノイドから生化学的に進化し真核生物の膜脂質の一成分であるステロイド(コレステロールはその代表化合物; 図2b)も同じく水酸基をもつが、これは遊離酸素の酸素原子を用いており酸化環境でしか合成されない(Bloch, 1965)。このことは還元的な環境で真核生物が生息できない生化学的理由の一つであり、先カンブリア代に地球表層環境が還元的から酸化的に変わる過程にともなう生化学的な進化を反映したものと考えられている(Rohmer *et al.*, 1979)。

現在の海洋環境中にも原核生物は表層から底層に至るまで広く分布し、その原核生物によって合成されたホパノイドは、生物の死後堆積物に取り込まれる。その過程でそれらホパノイドの官能基の多くは、主に微生物を介した反応により変質や分解を受ける。その結果、生合成されたもののわずかの部分だけが炭化水素・ケトン・アルコール・カルボン酸などの誘導体として堆積物中に残される。Ohkouchi *et al.*(1997b)はイタリア北部アペニン山脈で採取されたOAE2の黒色頁岩(Livello Bonarelli)中に、このホパノイドの誘導体であるホパノールとホパン酸が周囲の堆積岩よ

りも3桁以上高い濃度(8 μg g<sup>-1</sup>)で含まれることを見出した。特にC<sub>32</sub>ホパン酸(Bishomohopanoic acid)とC<sub>32</sub>ホパノール(Bishomohopanol)の濃度は全脂肪酸の濃度に匹敵する高い濃度で含まれていた。長鎖脂肪酸のように長いアルキル基をもつ化合物に比べるとホパノイドは続成作用によって分解しやすい化合物であるため、堆積物が形成された当時は脂肪酸に対する相対濃度はさらに高かったものと予想される。このことは黒色頁岩中の有機物の非常に大きな部分が、何らかの原核生物に由来することを示唆する結果であり、Ohkouchi *et al.*(1997b)は窒素同位体比の結果と併せ、それらがシアノバクテリア起源であると結論づけた。最近になり、一部のシアノバクテリアやメタン菌に特徴的に見出される2位にメチル基をもった2β-メチルホパノイド(2β-Methylhopanoid, 図2c, Bisserset *et al.*, 1985; Summons *et al.*, 1999)がOAE1の黒色頁岩中に見出され、シアノバクテリアが主要な一次生産者であった可能性が指摘されている(ODP Leg198 Shipboard Scientific Party, 2002)。

## エーテル脂質

真核生物が生合成する脂肪酸は主に生体膜の主成分となるトリグリセリドと、エネルギーを貯蔵するリン脂質に分類できる。これらグリセリドやリン脂質は、長いアルキル基をもった脂肪酸がグリセロールにエステル結合したものである。この膜脂質の特徴は多くの原核生物にあてはまることが知られている。しかし真正細菌とは分子系統学的に一線を画し、メタン菌・高塩菌・高温高酸菌を含む生物群である古細菌(Woese and Fox, 1977)の膜脂質は、メチル基をもつイソプレンが多数重合したポリイソプレノイドがグリセロールにエーテル結合した化合物(エーテル脂質; 図2d)である(De Rosa and Gambacorta, 1988; Koga *et al.*, 1993)。したがってこの膜脂質の分析から、古細菌の存否は比較的容易に判定できる。またこのエーテル脂質は細胞膜に局在していることが知られているため、その絶対量はその場における古細菌の細胞量の目安にもなる。現在の深海底でも一般的に見出されるフィトール(phytol)・ファルネソール(farnesol)およびそれらの分解生成物であるブリスタンおよびフィタンというC<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>のイソプレノイドは、クロロフィル側鎖の酸化的/還元的分解生成物に由来していると考えられている。しかし、ペンタメチルエイコサン(PMI; 2,6,10,15,19-pentamethyllicosane)やクロセタン(Crocetane; 2,6,11,15-tetramethylhexadecane)などそれ以外の多くのイソプレノイドは、古細菌の膜脂質に由来していると考えられている。

最近になり還元環境で合成されるこれらのイソプレノイド化合物が-100%に達する軽い炭素同位体比をもち、古細菌の一部が還元環境下でメタン酸化を行っていることが報告されている(Hinrichs *et al.*, 1999)。この軽い炭素同位体比をもったイソプレノイド化合物はOAE1bの黒色頁岩中に多量に含まれているにもかかわらず、OAE2の黒色頁岩

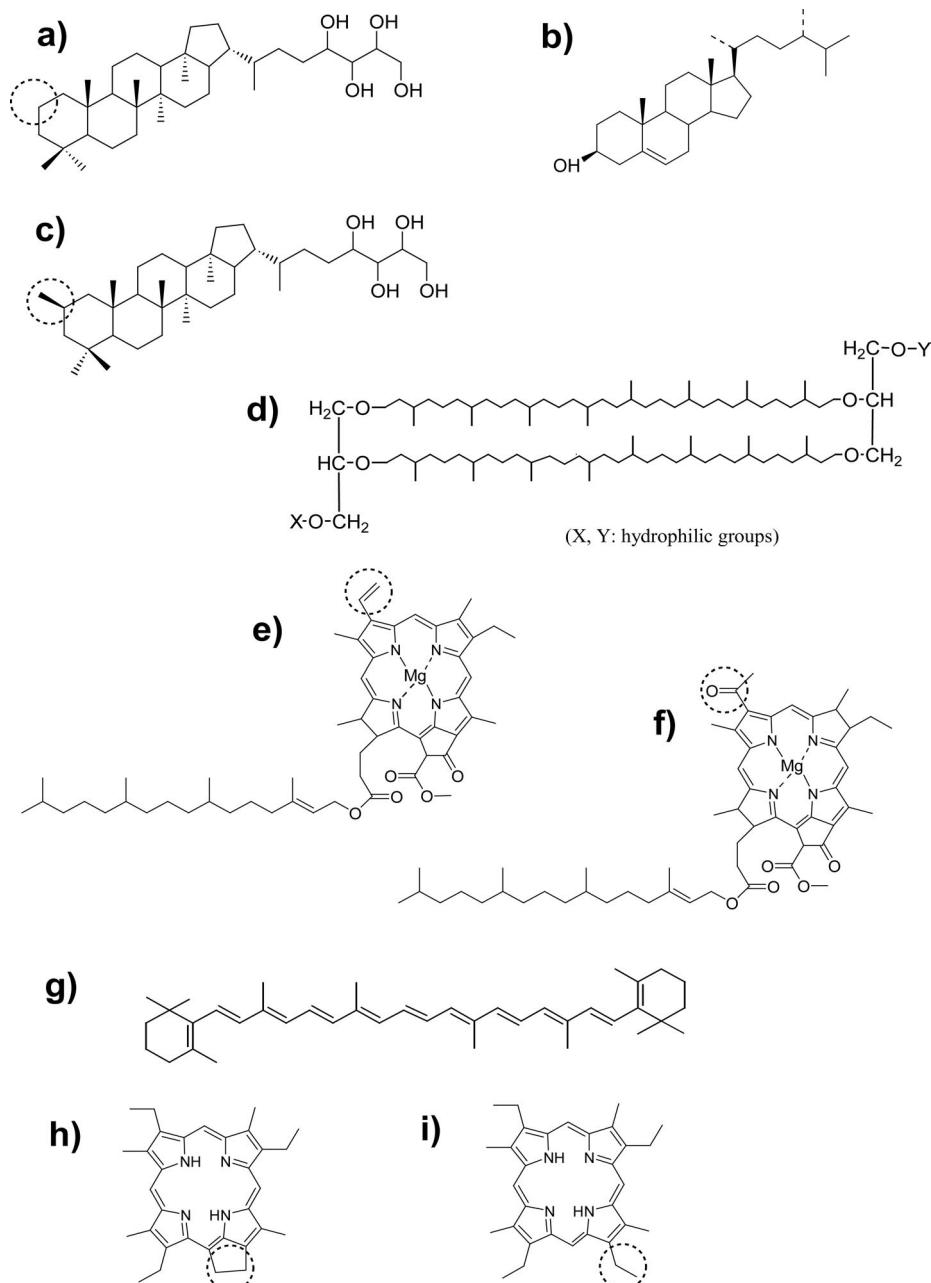


図2. 本文中に引用される化石分子。a) バクテリオホパンテトロール, b) コレスチロール, c) 2-メチルホバノール, d) グリセロールトリアルキルグリセロールテトラエーテル, e) クロロフィルa, f) バクテリオクロロフィルa, g) -カロチン, h) デオキソフィロエリスロエチオポルフィリン, i) エチオポルフィリン。注目すべき部分を点線の丸で示した。

中からはほとんど見出されない (Kuypers *et al.*, 2002). このイソプレノイド化合物は、その炭素同位体比を通してメタン生成がおこるような極度の還元環境が存在していたか、あるいはメタンが重要な炭素源であるような生態系が存在していたかを知るためのユニークな情報を提供してくれるのである。

### 色素化合物

色素化合物とは光合成明反応において光エネルギーを集めて化学エネルギーに変換する役目を担っている化合物で

ある。高等植物や藻類の葉緑体中に大量に含まれているクロロフィル $a$ (図2e)を代表格とするクロロフィル(Chlorophyll; Chl)と、ニンジンをはじめほとんどの植物に含まれオレンジ色を呈する $\beta$ -カロチン ( $\beta$ -carotene, 図2g)を代表格とするカロチノイド、さらにシアノバクテリアなどがもつフィコビリシン (phycobilins) に分類される。天然中にはこれらの分類群に属する多種多様な色素化合物が存在し、個々の生物群に対応してそれらの組み合わせや存在比が異なっている。生体中においてこの色素化合物はたんぱく質に結合した形で膜内に埋め込まれ、特徴的な波長の電磁波（主として可視光領域）を吸収している。例えば高等植物の葉が

緑色に見えるのは、それに含まれる主な色素である Chl *a* が主に青色と赤色領域の光を吸収し、その中間の波長(470-630nm)をもつ電磁波が反射された結果、われわれの眼に緑色として映っているからである。このような生物群に対する特殊性を生かして、堆積岩中に保存されている色素化合物の分布や量から、その堆積岩が形成された当時の水界の一次生産者に関する情報を得ることができる。様々な光合成生物における色素化合物の分布は、農学や天然物有機化学の分野においてこれまで非常に研究されてきたため、情報ベースが充実していることも大きな長所である。例えば、光合成細菌はバクテリオクロロフィル(Bacteriochlorophyll; BChl, 図2f)と呼ばれるクロロフィルに類似した化学構造をもつ色素化合物を用いて光合成を行っており、紅色硫黄細菌は主にBChl *a*と*b*を、緑色硫黄細菌は主にBChl *c*, *d*, *e*をもっている。光合成を担う遺伝子の研究から、これらのバクテリオクロロフィルはクロロフィルよりも先に進化した分子であることが明らかにされており(Xiong *et al.*, 2000), 色素化合物は古環境を復元する手法としてだけでなく生物の進化という側面からも興味深い示唆を与えてくれる化合物群である(Tomitani *et al.*, 1999)。

古い時代に堆積した堆積岩中にはこれらの色素化合物が官能基が脱離したり、酸化や還元を受けた誘導体として残されている。例えばクロロフィルは側鎖が加水分解され、さらにケトンやエステルなどの官能基が還元されたデオキソフィロエリスロエチオポルフィリン(DPEP; deoxophylloerythroetioporphyrin, 図2h)やエチオポルフィリン(etioporphyrin, 図2i)といった形で残されていることが多い。このようなクロロフィル起源の金属ポルフィリン化合物は比較的高温・高圧な状態にも耐え、原油中にも多量に見出される(Treibs, 1934)。堆積岩中に見出されるポルフィリン化合物は、中心に配位する金属イオンが元来クロロフィルに含まれているMg<sup>2+</sup>ではなく、ほとんどがNi<sup>2+</sup>やVO<sup>2+</sup>に置換されている。このようなテトラピロール構造をもつ化合物として天然にはクロロフィル以外に血液中のヘモグロビンに含まれるヘム、電子伝達に用いられるシトクロム、さらにビタミンB<sub>12</sub>などがあるが、天然におけるそれらの存在量はクロロフィルに比べ桁違いに小さく(Corwin, 1960)、堆積物中に残されているテトラピロールの起源は実質上クロロフィルだけと考えてよい。このように起源推定に非常に有用な化合物群であるにもかかわらず、白亜紀の黒色頁岩に含まれるこれらの色素化合物を詳細に記載した例はほとんどない(Baker and Louda, 1986)。これはテトラピロールが極性の大きな化合物であるため、その同定に高度な分離・精製技術と高価な質量分析計を必要とすることが大きな原因であった。しかし、近年の大気圧イオン化法の発展とともに液体クロマトグラフ/質量分析計の実用化により、この分野の研究も近い将来展開され、非常に重要な情報をもたらすであろう。

他方カロチノイドに関するこれまでの研究によると、石

油中や石油の源岩からイソプレノイド鎖の両端にベンゼン環をもつアリルカルテノイド(Arylcartenoids)およびその誘導体がしばしば見出されてきた(Blumer, 1965; Summons and Powell, 1986)。白亜紀の黒色頁岩中からは、イソレニエラテン(Isorenieratene)と呼ばれる緑色硫黄細菌中に特異的に合成される色素化合物がしばしば見出されている(Sinninghe Damsté and Köster, 1998)。緑色硫黄細菌とは光合成細菌の一種で、海洋表層の有光層で光合成することによりエネルギーを獲得している。この緑色硫黄細菌は遊離酸素の全くない環境でのみ生息可能な絶対嫌気性細菌であるため、酸化還元境界層直下あるいはそれよりも幾分深いところに生息している(Nakajima *et al.*, in press)。また、生理学的に弱光環境に適応しており、黒海では有光層下部の150m以深からこの緑色硫黄細菌が見出されている(Repeta *et al.*, 1989)。この色素化合物が黒色頁岩から見出されるという事実は、海洋無酸素事変時において有光層内に酸化還元境界が存在していた最も強い証拠となっている。

### 有機物の炭素および窒素同位体比を用いた黒色頁岩の研究

堆積岩中に見出される各々の有機化合物の炭素・窒素・水素など化合物を構成する生元素の安定同位体比は、有機化合物の種類やその濃度とともに、その起源やそれが合成された時の環境に関する情報を保持している。一度分子量の大きな化合物として固定されると、それが変質・分解する続成過程では速度論的な同位体効果が無視できるほど小さくなる。この理論上の制約を主たる根拠に、堆積岩中に保存されている全有機炭素の同位体比を用いて過去の地球表層における炭素循環が論じられてきた。しかし、その根拠に落とし穴があることを如実に示した研究が白亜紀OAE時の堆積物を用いて行われたことは案外知られていない。Hayes *et al.* (1989)はアメリカ中西部に堆積したOAE2の堆積物中からニッケルポルフィリン分子群(中心にNi<sup>2+</sup>を配位したポルフィリン誘導体)を抽出・精製し、その炭素同位体比の時系列変化を測定した。その結果、OAE2時に全有機炭素の同位体比に見られる正方向へのエクスカーションに似た変動がポルフィリンの炭素同位体比に見出されることと、さらに重要なこととしてポルフィリンと全有機炭素の同位体比の差が大きく変動しOAE2付近では3%近く前者が後者よりも軽い値をもつことを報告した。この差は理論上、ポルフィリン化合物を合成する一次生産者が固定した炭素と微生物プロセスも含む海洋生態系全体の同位体比の差と考えることができる。したがってそれが変動することは、様々な同位体比をもった有機化合物の集合体である「全有機炭素」が、微生物分解や化学的なプロセスによって同位体的に変質したことを意味する。この研究の重要性は、全有機炭素が一次生産者の同位体比をほぼ反映しているであろうという当時流布していた楽観論を実証的に否定し、堆積岩に含まれる全有機炭素の同位体比で古環境、特に海洋表層の炭素循環を論じる際には十分注意して

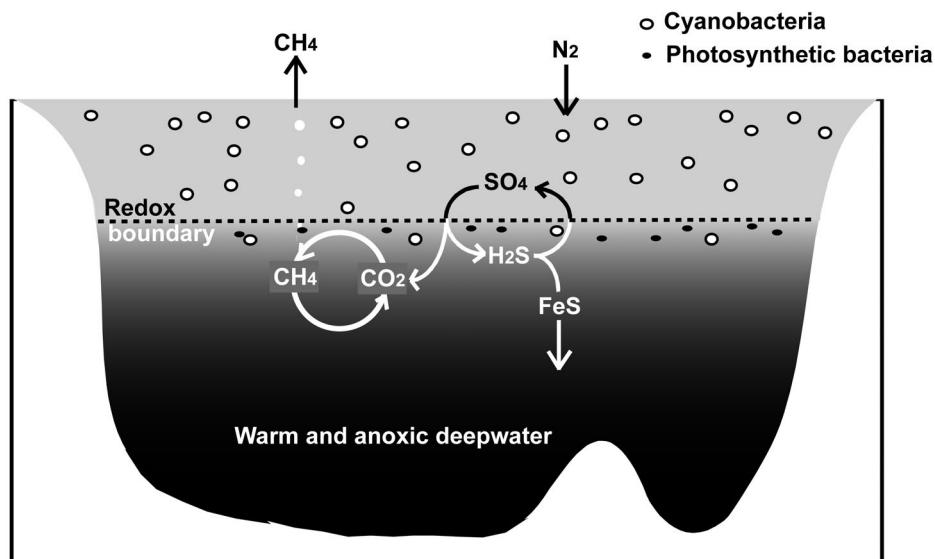


図3. 白亜紀海洋無酸素事変(OAE)時の海洋モデル. 海洋表層付近ではシアノバクテリアが、有光層内にある酸化還元境界層直下には光合成細菌が生息するモデル。

余りあることを示した点にある。その意味で古環境を論じるために化合物レベルの同位体比が重要な情報源であり、分析機器の進歩により分子レベルでの同位体測定が簡便になった1990年以降 (Hayes *et al.*, 1990), この手法は黒色頁岩の成因の研究にも応用されている。

その一例を示そう。化学プロセスとしての光合成は先カンブリア代前半からほとんど変化していない。ほとんどの光合成生物ではその暗反応において、カルビンサイクルを用いて炭素を同化している。すなわち、細胞外から取り込まれた二酸化炭素は、リブロース-1,5-2リン酸 (RuBP) カルボキシラーゼによって触媒されて RuBP と反応し、2分子のホスホグリセリン酸を生成する。その際に炭素安定同位体比は、約-30‰に達する大きな同位体分別を起こし (例えば, Raven, 1997), それが有機炭素が基質である二酸化炭素 (大気中の二酸化炭素の安定同位体比は-7‰) に比べて有意に軽い値をもっている主たる原因である。しかし進化的に古く、上にも述べた通り絶対嫌気性細菌である緑色硫黄細菌は炭素同化の際にカルビンサイクルではなく還元的TCAサイクルを用いているおり (e. g., Evans *et al.*, 1966), その合成される有機炭素の同位体比はカルビンサイクルを通して同化される炭素よりも8-15‰程度重くなることが知られている (Quandt *et al.*, 1977; Srevåg *et al.*, 1977)。黒色頁岩から見出される緑色硫黄細菌起源の色素化合物は、予想通り他の化合物群に比べて重い同位体比をもつことが多く、この光合成プロセスの存在と有光層中における嫌気環境の存在を強く示唆している。

これまでのいくつかの研究によると、白亜紀の黒色頁岩中に含まれる全窒素の同位体比は0‰付近の値を示す (Rau *et al.*, 1987; Ohkouchi *et al.*, 1997b)。この同位体比は、現在あるいは過去の「普通の」堆積物 (+4~+12‰) に比べると明らかに軽い値である。他方、実験室における培養実

験や野外観察により、分子状窒素 ( $N_2$ ) がニトロゲナーゼ複合体に触媒されてアンモニアに還元される窒素固定プロセスではほとんど同位体分別がおきないことが明らかにされている (Hoering and Ford, 1960; Wada, 1980; Minagawa and Wada, 1986)。したがって、もし大気中の窒素の同位体比が白亜紀も現在と同じ0‰であると仮定すると、黒色頁岩中の窒素が窒素固定プロセスを通して有機物として固定されたものであることを示唆している。岩石中に取り込まれた窒素ガスの同位体比の研究により、過去数億年にわたって大気中の窒素同位体比が大きく変化していないことが知られているが (Sano and Pillinger, 1990), このことは上述の仮定があながち根拠のないものではないことを示唆している。酸化的な海洋環境において窒素固定を行う生物は、シアノバクテリアや光合成細菌などの原核生物に限られており、この窒素同位体比は先に述べたホパノイドが大量に見出されることと整合的である。この窒素の同位体比も炭素と同様に、化合物レベルの同位体比の結果を待つところである。特にポルフィリン分子には窒素が4原子含まれているため、その窒素同位体比は一次生産者の純粋な情報を保持しており、重要な情報を提供するであろう。

最近になり還元的な環境で窒素固定を行う細菌 (anammox) が黒海やコスタリカのダルス湾で見出された (Dalsgaard *et al.*, 2003; Kuyper *et al.*, 2003)。特殊な化石化分子をもつこの細菌による窒素固定プロセスがOAE時にどの程度卓越していたかは、近い将来の黒色頁岩に関する研究のひとつの焦点になると思われる。

### 黒色頁岩の成因に関する考察

上で解説した有機物や同位体比からの証拠は、以下の3つにまとめることができる。

- 1) 黒色頁岩は原核生物起源の有機化合物に富んでいる
- 2) 黒色頁岩中の窒素は窒素固定系を通して有機物として固定された

3) 有光層内にまで酸化還元境界がしぶしぶ上がっていた  
 これら制約条件のうち2)で述べた窒素固定能をもつ生物は原核生物にのみ限られるため、1)は2)から導くこともできる。この3つの条件を満たす生物群はシアノバクテリアと光合成細菌である。このうち光合成細菌に関しては、イソレニエラテンの量がそれほど多くないこと、上述した光条件から考えて主要な一次生産者としてはなりえないと考えられる。それに対しシアノバクテリアは、*Trichodesmium* のように現在の外洋域において大規模なブルームを形成し、主要な一次生産者となりうる(Capone *et al.*, 1997; Zehr *et al.*, 2000)ことから、その候補として挙げられる。ちなみに、地中海のサプロペル中には光合成細菌の主要なクロロフィルであるバクテリオクロロフィルやバクテリア起源のカロチノイドの誘導体は見出されておらず(Gall *et al.*, 1998)、やはり光合成細菌は主要な一次生産者とは考えられていない。

先に述べたとおり、黒色頁岩形成時のある時は有光層内に酸化還元境界が存在していたと考えられる。熱塩循環が停止した海洋において酸化還元境界の深さは、海洋表層から溶け込んだ酸素を混合層からさらに深い部分へと供給する渦拡散と、有機物分解とともに酸素の消費との動的平衡面と捉えることができる。したがって酸化還元境界層は理論上、混合層直下まで上がってくる可能性はあるが、逆にそれより浅い水深まで上がってくる可能性はほぼないと見える。混合層では風により海水が物理的に混合されるため大気から酸素が十分に供給され、無酸素状態を保つことが難しいからである。この温度躍層は現在の海洋でいうと、湧昇の弱い中央赤道太平洋域では一年を通して水深100m付近、亜熱帯—亜寒帯では30-150m付近にあり季節変動する。重要なことは、大気が酸素が満ちた時代であっても有光層は、上部を除けば嫌気的な環境になりうるということである。そしてある水深までそれが上昇してくると、海洋表層の生態系が現在の海洋のような「酸化環境タイプ」からシアノバクテリアを中心とする「還元環境タイプ」へと変化し、特徴的に黒い堆積物が形成される可能性があるということである。Ohkouchi *et al.* (1999)は、AOE2付近の海水中の溶存硫酸の硫黄同位体比を復元するために堆積岩中に含まれる硫酸の硫黄同位体比を測定し、それがAOE2をはさんで約7%上昇したことを明らかにした。1ボックスモデルを用いて、彼らは黒色頁岩形成時に硫化鉄として堆積物中に沈殿する量がその前後の時代に比べて9-27倍大きくなつたと推定した。さらにKuroda *et al.* (submitted)によると、AOE2の黒色頁岩には特に硫化鉄に濃集したラミナが存在している。これらの結果は、黒色頁岩形成時に還元水塊が形成され、それが時として巨大化したことを見唆している。

現在の黒海は中層および深層が無酸素状態にあるため、

これまで白亜紀OAEの現代版としてしばしば引き合いに出されてきた(例えば、Ryan and Cita, 1977)。しかしながら、現在黒海で形成されている堆積物の有機炭素濃度は1.3-4.0%と決して高くはない(Strakhov, 1971; Calvert *et al.*, 1987)，特徴的に黒色を呈する堆積物も形成されていない。黒海に限らずカリアコ海溝・サンタバーバラ海盆など深層が無酸素な海域において筆者の知る限りにおいて黒色頁岩状の黒色の堆積物は形成されていない。また、同じくOAEの現代版とされる高い生物生産性をもつ沿岸湧昇海域(例えば、ペルー沖)の酸素極小付近でも同様である。最近の調査によると黒海の酸化還元境界は徐々に上昇しており、1990年代後半においてその有光層最下部は嫌気的になっており、絶対嫌気性光合成細菌が生息している。しかし黒海における光合成バクテリアの炭素固定量は、黒海表層における一次生産の非常にわずかな割合しか占めていないと推定されている(Jørgensen *et al.*, 1991)。重要な一次生産者は酸化的な有光層上部に生息するシアノバクテリア(*Synechococcus* spp.)であり、その固体数は約 $1.0 \times 10^5$  cell mL<sup>-1</sup>に達する海域もある。近い将来黒海でも黒色頁岩が形成されはじめるとも思われるかもしれない。

### 古環境指標としての化石分子の短所

古環境あるいは古生態を復元するうえで化石分子を用いる長所の一つは、古生物学的な手法に比べて、独立栄養生物から従属栄養生物に至るまで多様な生物相の情報をより広く、普遍的に反映しているという点である。海洋における物質循環に重要な役割を担っている一次生産者の中には殻を作らないものや痕跡を残さないものが多いため、そういう生物の情報は必然的に化石分子からの情報に頼らざるをえない。さらに地球表層で光合成生物や化学合成生物により作られた還元物質のほとんどを酸化してしまい、同じく地球環境の大きな担い手である微生物に関する情報も保持している。しかし、このような堆積物中に残された有機物を使って過去の環境を復元しようという試みにはいくつかの欠点がある。まず堆積学的な問題として、必ずしも堆積物が形成された直上の海洋表層でできたものであるとは限らないという点である。最近の堆積物を用いた化合物レベルの放射性炭素を用いた研究によると、有機物の堆積プロセスは沿岸や大陸斜面さらに一部の深海底では水平方向の物質移動が卓越している(Ohkouchi *et al.*, 2002)。有機物は細粒の粒子により多く含まれるため、この水平方向のプロセスに左右されやすく海底堆積物中に含まれる有機物は必ずしも有光層の有機物を反映していない可能性がある。さらに考慮すべきは、堆積物中に含まれる有機物の中には堆積後に付加されたものがあるという点である。すなわち、数億年前に堆積した有機物を「餌」にして現在生息しているバクテリアがあり、それらのバクテリアによって再合成あるいは付加される有機化合物が黒色頁岩中に存在することも確認されている(Petsch *et al.*, 2001)。このプロセス

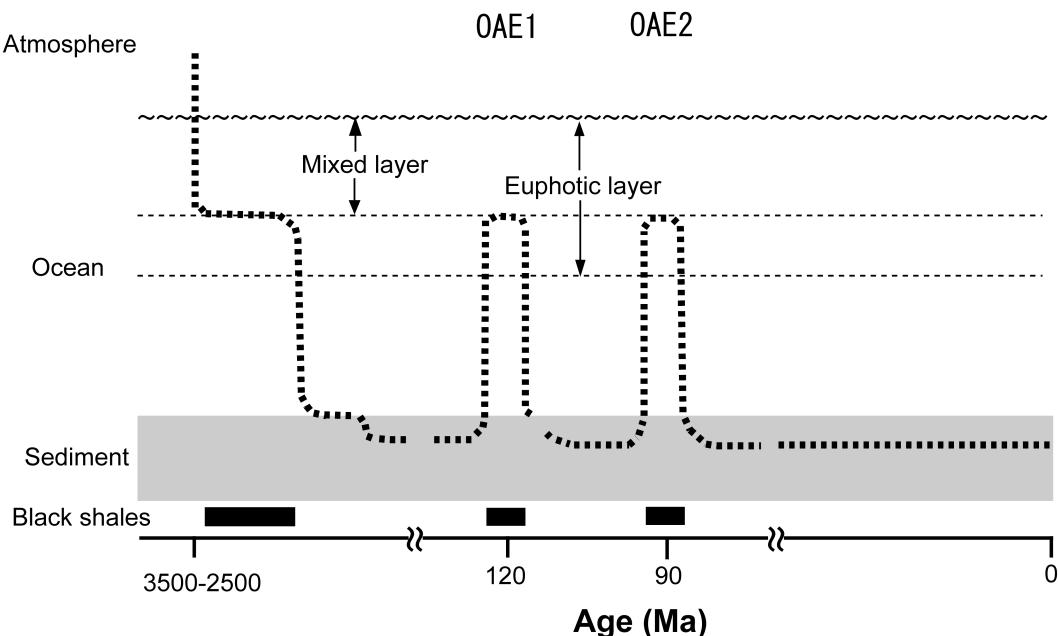


図4. 地球史における酸化還元境界(太い破線)の変化。酸化還元境界が有光層内にまで上昇した時に黒色頁岩が形成される概念図。

は陸上あるいは陸上付近だけに見られるプロセスではなく、比較的高温・高圧の地殻内部でも起こっていると予想されている。残念ながらこのような「後付け」の有機化合物を見分けることは必ずしも容易ではない。有機物やその同位体比の分析結果から得られた情報をクロスチェックするためにも、様々な手法を用いた多方面からのアプローチを必要としている最大の理由である。

### 地球史や生物史と黒色頁岩との関わり

地球上に最初に現れた酸素発生型の光合成生物はシアノバクテリアであると考えられており、そのシアノバクテリアが出現した年代には諸説あるものの、30億年は下らないと考えられている (Yamaguchi, 2002)。それ以降の地球表層環境は基本的には酸化環境が拡大する歴史をたどった。酸素発生型光合成によって環境中に放出された遊離酸素は、最初は大気・海洋表層水中あるいは陸上の物質が酸化し、それらを酸化し尽くすと大気・海洋表層水中に蓄積し始め、それが熱塩循環を通して徐々に海洋深層に及んでいったと考えられる。現在では多くの海域において堆積物中にまで遊離酸素を見出すことができる (図4)。この流れの中を見ると白亜紀などに見られる海洋無酸素事変は、地球史の初期あるいは中期の遊離酸素が海洋深層に定常的に存在していなかった時代の環境を再現している、と考えることができる。したがって、シアノバクテリアが一次生産者として重要な黒色頁岩生成当時の海洋生態系は、「先祖帰り」のようなイベントとして捉えることができるかもしれない。もしこの見方が正しいならば、われわれはこのイベントから地球史初期一中期の海洋環境についての知見を得ること

ができることになる。

また海洋の酸化還元状態の変化は、それに酸化数や存在状態を強く左右される遷移金属のプロセスやリザーバーを大きく変化させ、各遷移金属種間の溶存バランスを変化させた可能性がある。遷移金属の中には生物が生きていくうえで必須の元素 (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W) が多く含まれており、このバランスの変化は海水中に溶存している微量遷移元素組成に大きく制約を受けている海洋生物の生理生態に影響を及ぼした可能性が考えられる。例えばアンモナイトの異常巻きは OAE2直後のチュロニアンに見られ、黒色頁岩が堆積することにより大きく崩れた海洋中の溶存微量元素の組成のバランスに対する生理学的な反応を反映しているのかもしれない。

### おわりに

黒色頁岩の成因を説明するためには高い有機炭素濃度だけでなくそれが顕著な黒色を呈する原因についても説明しなければならない。これまで有機物あるいは硫化物がこの黒い色の原因と漠然と考えられてきた (例えば、Arthur and Sageman, 1994)。しかし図1に示したOAE1aの黒色頁岩をもう一度見ていただきたい。写真からも明らかのようにかなり「黒い」にもかかわらずその平均有機炭素濃度は1.8%でしかなく、現在の海洋でも沿岸域に見られる一般的な堆積物と同じ程度である。また硫化物に関する硫化物量を定量した研究例も現時点ではなく、この黒さの原因は今後の研究が待たれる問題である。

また白亜紀の黒色頁岩は主に中東で採掘される石油の源岩であると考えられており、黒色頁岩を研究することによ

り石油がどのような環境で生成された何の生物を起源にしているのかについての示唆を得ることができる。筆者がここで述べたシアノバクテリアが主要な一次生産者であるという仮説は、石油から多くのホパノイドが見出されるという事実 (e. g., Ourisson *et al.*, 1984) とも整合的である。現代文明が究極的にシアノバクテリアによって支えられているかどうかは、今後の研究を待つところである。

### 謝辞

筆者の黒色頁岩に関する一連の研究を進めていく上で平朝彦、和田英太郎、梶原良道、北里洋、黒田潤一郎、中島陽司、岡田誠、金松敏也、多田隆治、岡田尚武、河村公隆、山口耕生、故 William V. Sliter の各氏からは多くの助力と助言を得た。また 2 名の匿名の査読者にはコメントをいただいた。以上の方々にお礼申し上げます。

### 文献

- Arthur, M. A. and Sageman, B. B., 1994. Marine black shales: Depositional mechanisms and environments of ancient deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **22**, 499-551.
- Baker, E. W. and Louda, W., 1986. Porphyrins in the geological record. In Johns, R. B. ed., *Biological Markers in the Sedimentary Record*, 125-225. Elservier.
- Bisserset, P., Zundel, M., and Rohmer, M., 1985. Prokaryotic triterpenoids.  $2\beta$ -Methylhopanoids from Methylobacterium organophilum and Nostoc muscicum a new series of prokaryotic triterpenoids. *European Journal of Biochemistry*, **150**, 29-34.
- Bloch, K., 1965. The biological synthesis of cholesterol. *Science*, **150**, 19-28.
- Blumer, M., 1965. Organic pigments: their long-term fate. *Science*, **149**, 722-726.
- Calvert, S. E., Vogel, J. S., and Southon, J. R., 1987. Carbon accumulation rates and the origin of the Holocene sapropel in the Black Sea. *Geology*, **15**, 918-921.
- Capone, D. G., Zehr, J. P., Paerl, H. W., Bergman, B., and Carpenter, E. J., 1997. *Trichodesmium*, a globally significant marine cyanobacterium. *Science*, **276**, 1221-1229.
- Corwin, A. H., 1960. Petroporphyrins. *5<sup>th</sup> World Petroleum Congress, New York*, Paper V-10, 119-129.
- Dalsgaard, T., Canfield, D., Petersen, P., Thamdrup, B., and Acuna-Gonzalez, J., 2003. N<sub>2</sub> production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica. *Nature*, **422**, 606-608.
- De Rosa, M. and Gambacorta, A., 1988. The lipids of archaeabacteria. *Progresses in Lipid Research*, **27**, 153-175.
- Engel, M. H. and Macko, M. A., 1993. *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. 861p., Prenum, New York.
- Evans, M. C. W., Buchana, B. B., and Arnon, D. I., 1966. A new ferredoxin dependent carbon reduction cycle in a photosynthetic bacterium. *Proceedings of National Academy of Science*, **55**, 928-934.
- Gall, V. C., Rosell-Mele, A., and Maxwell, J. R., 1998. Characterization of distributions of photosynthetic pigments in sapropels from Holes 966D and 969C. *Proceedings of Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **160**, 297-302.
- Hayes, J. M., Freeman, K. H., Popp, B. N., and Hoham, C., 1990. Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Organic Geochemistry*, **16**, 1115-1128.
- Hayes, J. M., Popp, B. N., Takigiku, R., and Johnson, M. W., 1989. An isotopic study of biogeochemical relationships between carbonates and organic carbon in the Greenhorn Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2961-2972.
- Hinrichs, K.-U., Hayes, J. M., Sylva, S. P., Brewer, P. G., and DeLong, E. F., 1999. Methane-consuming archaeabacteria in marine sediments. *Nature*, **398**, 802-805.
- Hoering, T. C. and Ford, H. T., 1960. The isotope effect in the fixation of nitrogen by Azotobacter. *Journal of American Chemical Society*, **82**, 376-378.
- Hunt, J. M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2<sup>nd</sup> ed. 743p., Freeman, New York.
- Jørgensen, B. B., Fossing, H., Wirsén, C. O., and Jannasch, H. W., 1991. Sulfide oxidation in the anoxic Black Sea chemocline. *Deep-Sea Research*, **38**, 1083-1103.
- Koga, Y., Nishihara, M., Morii, H., Akagawa-Matsushita, M., 1993. Ether polar lipids of methanogenic bacteria: structures, comparative aspects, and biosynthesis. *Microbiological Reviews*, **57**, 164-182.
- Kuroda, J., Ohkouchi, N., Ishii, T., Tokuyama, H., and Taira, A., submitted. High-resolution description of sedimentary components of Livello Bonarelli black shale at the Cenomanian/Turonian boundary, Cretaceous. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Kuypers, M. M. M., Blokker, P., Hopmans, E. C., Kinkel, H., Pancost, R. D., Schouten, S., and Sinninghe Damsté, 2002. Archaeal remains dominate marine organic matter from the early Albian oceanic anoxic event 1b. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, **185**, 211-234.
- Kuypers, M. M. M., Slieders, A. O., Lavik, G., Schmid, M., Jørgensen, B. B., Kuene, J. G., Sinninghe Damsté, J. S., Strous, M., Jetten, M. S. M., 2003. Anaerobic ammonium oxidation by bacteria in the Black Sea. *Nature*, **422**, 608-611.
- Meyers, P. A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, **27**, 213-250.
- Minagawa, M. and Wada, E., 1986. Nitrogen isotope ratio of red tide organisms in the East China Sea: A characterization of biological nitrogen fixation. *Marine Chemistry*, **19**, 245-259.
- Nakajima, Y., Okada, H., Oguri, K., Suga, H., Kitazato, H., and Ohkouchi, N., in press. Distribution of chloropigments in a meromictic lake, Lake Kaiike, Japan. *Environmental Microbiology*.
- ODP Leg198 Shipboard Scientific Party, 2002. *Leg 198 Preliminary Report*. 108p., Ocean Drilling Program, College Station.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., and Taira, A., 1997a. Molecular paleoclimatology: reconstruction of climate variabilities in the late Quaternary. *Organic Geochemistry*, **27**, 173-183.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Wada, E., and Taira, A., 1997b. High abundances of hopanols and hopanoic acids in Cretaceous black shales. *Ancient Biomolecules*, **1**, 183-192.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kajiwara, Y., Wada, E., Okada, M., Kanamatsu, T., and Taira, A., 1999. Sulfur isotope records around Livello Bonarelli (northern Apennines, Italy) black shale at the Cenomanian-Turonian boundary. *Geology*, **27**, 535-538.
- Ohkouchi, N., Eglington, T. I., Keigwin, L. D., and Hayes, J. M., 2002. Spatial and temporal offsets between proxy records in sediment drift. *Science*, **298**, 1224-1227.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M., 1984. The microbial origin of fossil fuels. *Scientific American*, **251**, 44-51.
- Ourisson, G., Rohmer, M., and Poralla, K., 1987. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Reviews of Microbiology*, **41**, 301-333.
- Petsch, S. T., Eglington, T. I., and Edwards, K. J., 2001. <sup>14</sup>C-dead living biomass: Evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering. *Science*, **292**, 1127-1131.
- Quandt, L., Gottschalk, G., Ziegler, H., and Stichler, W., 1977. Isotope discrimination by photosynthetic bacteria. *FEMS Microbiology Letters*, **1**, 125-128.
- Rau, G. H., Arthur, M. A., and Dean, W. E., 1987. <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N variations in Cretaceous Atlantic sedimentary sequences: implication for past changes

- in marine nitrogen biogeochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, **82**, 269-279.
- Raven, J. A., 1997. Inorganic carbon acquisition by marine autotrophs. *Advances in Botanical Research*, **27**, 85-209.
- Repeta, D. J., Simpson, D. J., Jorgensen, B. B., and Jannasch, H. W., 1989. Evidence for anoxygenic photosynthesis from the distribution of bacteriochlorophylls in the Black Sea. *Nature*, **342**, 69-72.
- Rohmer, M., Bouview-Nave, P., and Ourisson, G., 1979. Molecular evolution of biomembranes: Structural equivalents and phylogenetic precursors of sterols. *Proceedings of National Academy of Science USA*, **76**, 847-851.
- Rohmer, M., Bouview-Nave, P., and Ourisson, G., 1984. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of General Microbiology*, **130**, 1137-1150.
- Ryan, W. B. F. and Cita, M. B., 1977. Ignorance concerning episodes of ocean-wide stagnation. *Marine Geology*, **23**, 197-215.
- Sano, Y. and Pillinger, C. T., 1990. Nitrogen isotopes and N<sub>2</sub>/Ar ratios in cherts: An attempt to measure time evolution of atmospheric δ<sup>15</sup>N value. *Geochemical Journal*, **24**, 315-325.
- Sinninghe Damsté, D. S. and Körster, J., 1998. A euxinic southern North Atlantic Ocean during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event. *Earth and Planetary Science Letters*, **158**, 165-173.
- Sirevåg, R., Buchanan, B. B., Berry, J. A., and Troughton, J. H., 1977. Mechanisms of CO<sub>2</sub> fixation in bacterial photosynthesis studied by the carbon isotope technique. *Archives of Microbiology*, **112**, 35-38.
- Strakhov, N. M., 1971. Geochemical evolution of the Black Sea in the Holocene. *Lithology and Mineral Resources*, **3**, 263-274.
- Summons, R. E. and Powell, T. G., 1986. Chlorobiaceae in Paleozoic sea revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature*, **319**, 763-765.
- Summons, R. E., Jahnke, L. L., Hope, J. M., and Logan, G. A., 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, **400**, 554-557.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2<sup>nd</sup> ed. 699p., Springer-Verlag, Berlin.
- Tomitani, A., Okada, K., Miyashita, H., Matthijs, H. C., Ohno, T., and Tanaka, A., 1999. Chlorophyll b and phycobilins in the common ancestor of cyanobacteria and chloroplasts. *Nature*, **400**, 159-6.
- Treibs, A., 1934. Chlorophyll- and haemin derivatives in bituminous rocks, petroleum, mineral waxes and asphalts. *Annales de Chemie*, **509**, 103-114.
- Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M. P., Sikes, E. L., and Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, **29**, 1163-1179.
- Wada, E., 1980. Nitrogen isotope fractionation and its significance in biogeochemical processes occurring in marine environments. In Goldberg, E. D., Horibe, S., Saruhachi, K. eds., *Isotope Marine Chemistry*, 375-398, Uchida Rokkakudo Co., Tokyo.
- Woese, C. R. and Fox, G. E., 1977. Phylogenetic structure of the prokaryotic domain: The primary kingdoms. *Proceedings of National Academy of Science*, **74**, 5088-5090.
- Xiong, J., Fischer, W. M., Inoue, K., Nakahara, M., and Bauer, C., 2000. Molecular evidence for the early evolution of photosynthesis. *Science*, **289**, 1724-1730.
- Yamaguchi, K., 2002. Geochemistry of Archaean-Paleoproterozoic black shales: The early evolution of the atmosphere, oceans, and biosphere. Ph.D. Thesis, Penn State Univ., 1-456.
- Zehr, J. P., Carpenter, E. J., and Villareal, T. A., 2000. New perspectives on nitrogen-fixing microorganisms in tropical and subtropical oceans. *Trends in Microbiology*, **8**, 68-73.

(2003年5月15日受付, 2003年7月15日受理)

