

特集 恐竜の進化とその時代

海洋無酸素事変

——地球のダイナミックな営みを探る

大河内直彦^{*1}・黒田潤一郎^{*2}^{*1} おおこうち なおひこ 独立行政法人海洋研究開発機構 海洋・極限環境生物圏領域^{*2} くろだ じゅんいちろう 独立行政法人海洋研究開発機構 地球内部ダイナミクス領域

海洋無酸素事変とは

恐竜の時代は、地球温暖化がきわめて進行した時代でもある。中生代には、大気中の二酸化炭素濃度は1000～3000 ppmと現在の5～10倍もあり、極域に氷床がないどころか、赤道域の平均表面海水温は35℃、白亜紀には極域でも20℃以上という、きわめて地球温暖化が進んだ気候であったと推定されている⁽¹⁾⁽²⁾。この時期、海洋では「海洋無酸素事変(OAE: Oceanic Anoxic Event)」⁽³⁾と呼ばれる現象が何度も繰り返された。

海洋無酸素事変とは、黒色頁岩^{けつがん}と呼ばれる有機物に富んだ堆積物が海洋の広範囲にわたって形成されたことで特徴づけられる。海洋の底層水や深層水が無酸素状態になることによって有機物に富んだヘドロ状の堆積物が形成されたと考えられたことから、「海洋無酸素事変」という名称が広く用いられてきた。本来ならば、「黒色頁岩イベント」とでも呼ぶべきところを、「海洋無酸素事変」という成因論まで含んだ名称が長年慣用的に用いられてきたため、一部混乱をきたす原因になっている。とはいえ、研究者の間で広く馴染んでいるので、本稿でもその名称を踏襲することにする。

黒色頁岩は、石油の根源岩であるとともにさまざまな微量元素を濃集しているため、その地質学的な研究は1世紀以上にわたって続けられてきた。しかし、黒色頁岩が形成された詳しい成因や当時の海洋環境について理解が進んだのは、実はこの10年ほどのことである。それらの成果は、海洋無酸素事変が単に海洋環境の酸化還元状態の変化にとどまらず、地球内部から表層環境までを串刺しにするダイナミックなイベントであった可能性を示唆している。本稿ではこういった新しい成果や、将来の研究の展望について解説することにする。

黒色頁岩の謎

図1は、白亜紀の地層中にみられる典型的な黒色頁岩の写真である。ヨーロッパでは、白い石灰岩中に黒色頁岩がはさまれていることが多く、数km離れたところからも肉眼で識別できるケースもある。黒い色を呈するのは、含まれている硫化鉄、有機物などが原因と言われている。

黒色頁岩の物質科学的に最も重要な特徴は、先にも述べたとおり有機物が濃集していることである。遊離酸素が存在しない環境下では酸化剤が限



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(OAE-1a)の黒色頁岩(矢頭)。

られ、有機物は化学的あるいは微生物学的に分解されにくくなる。海洋が無酸素状態になることは、黒色頁岩を形成するための必要条件であろう。しかし、黒色頁岩にはそれだけでは説明できそうにない化学的な特徴がある。炭素量に比べて窒素量が極端に少ないことだ。遠洋域で形成された黒色頁岩であっても、その炭素/窒素(C/N)比は100近くに及ぶこともある。現在の遠洋域で形成される堆積物中に含まれる有機物は、アミノ酸によっ

て構成されるタンパク質(C/N比=3~5)の分解生成物が多量に含まれるため、C/N比がほとんどの場合10以下である。もともと高いC/N比をもつ難分解性の糖や脂質(の誘導体)が有機物の主要な成分を占めない限り、黒色頁岩の高いC/N比は説明できない。つまり海洋無酸素事変時に海洋表層で生産されていた有機物の種類が、現在の海洋で生産される有機物とはかなり異なっていたことを示唆しているのである⁽⁴⁾。海洋が無酸素状態になることは、黒色頁岩を形成する十分条件ではないのだ。

ポルフィリンから読む光合成生物

当時の海洋表層において、どのような生物が生息していたかを知るためには、「バイオマーカー」と呼ばれる起源生物に特異的な有機分子が役に立つ。とくに、バイオマスとして最も重要な一次生産者である光合成生物の情報を得るためには、クロロフィルの中心環の分解生成物であるポルフィリンが有用である。海洋表層で光合成生物によ

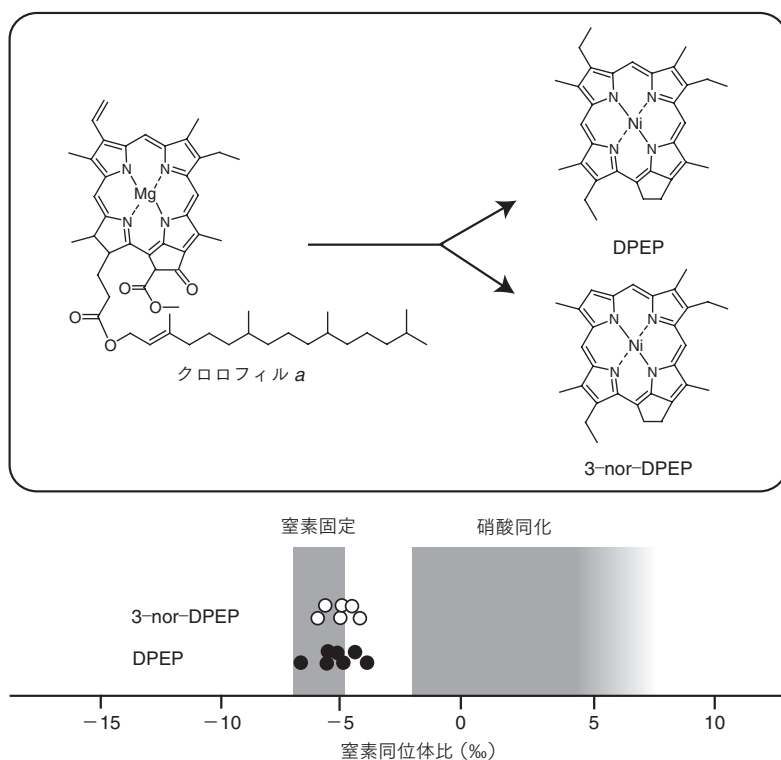


図2——(上)堆積物中でクロロフィルaから生成されるDPEPおよび3-nor-DPEP。(下)白亜紀黒色頁岩試料中から単離されたDPEPおよび3-nor-DPEPの窒素安定同位体比。比較のため、窒素固定および硝酸同化によって生成されるクロロフィルの典型的な窒素同位体比の範囲も示す。

って合成されるクロロフィルは、水界や堆積物中で多様な分解プロセスを経た後、最終的には中心環のテトラピロール構造が各種アルキル基で置換されたポルフィリンとして堆積物中に残される。

筆者らが、約1億2400万年前に起きたOAE-1aおよび約9400万年前に起きたOAE-2に堆積した黒色頁岩中に含まれるポルフィリンを分析した結果、DPEP(Deoxophylloerythroetioporphyrin)や3-nor-DPEPといったクロロフィル*a*起源と考えられるものが多量に含まれていることが明らかになった(図2上)。ポルフィリンの構造と組成は、(バクテリオクロロフィル類ではなく)クロロフィル*a*を起源とする生物が、主要な一次生産者であったことを強く示唆している⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

さらに筆者のグループでは、堆積岩中から単一のポルフィリンを単離してその炭素および窒素安定同位体比(用語解説参照)の精密測定法を確立し、黒色頁岩中に含まれる各種ポルフィリンの窒素同位体比の精密測定に成功した。その結果、ほぼすべてのポルフィリンの窒素同位体比が-5‰付近に集中することを見出した(図2下)。この窒素同位体比は、当時の海洋の一次生産者が窒素固定された窒素を主に用いてクロロフィルを合成していたことを示唆している⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

窒素固定とは、表層水中に溶存している窒素ガス(N₂)を細胞内に取り込み、ニトロゲナーゼによってアンモニアに還元するプロセスである。ニトロゲナーゼに触媒された窒素ガスのアンモニア化では、ほとんど同位体分別(用語解説参照)は生じない。しかし、クロロフィルの前駆体であるグルタミン酸からテトラピロール構造が合成される際に同位体分別が起きるため、窒素固定系で合成

されたクロロフィルの窒素同位体比は、ふつう-6~-5‰という値をとる⁽⁵⁾。

犯人はシアノバクテリア

窒素固定能をもつ光合成生物は一部の原核生物に限られており、とくにシアノバクテリアや光合成細菌には窒素固定能をもつものが多い。クロロフィル*a*をアンテナ色素としてもち、窒素固定能をもつという2つの条件を満たす光合成生物は、シアノバクテリアにほぼ限られる。つまり、黒色頁岩が形成されたときは、海洋表層では窒素固定を行うシアノバクテリアが多量に生息していたものと推定できる。一部のシアノバクテリアや光合成細菌のみが合成する2-メチルホパンが黒色頁岩中から見出されることも、この結論と整合的である⁽⁷⁾。

シアノバクテリアは、現在の一部の海洋においても重要な一次生産者のひとつである。熱帯~亜熱帯海域の貧栄養海域においては表層水中に多数生息しており、*Trichodesmium* 属や *Synechococcus* 属などはまれに大規模な赤潮を形成する。現代の海洋において、熱帯~亜熱帯海域に生息するシアノバクテリアが行う窒素固定量は、窒素量にして年間1億トン以上にも及んでいる。とはいえ全球的にみれば、海洋表層に生息する光合成独立栄養生物にとって硝酸のほうが重要な窒素基質であるし、シアノバクテリアよりも渦鞭毛藻や珪藻のほうが桁違いに大きなバイオマスをもっている。

黒色頁岩中に含まれる有機物のC/N比がきわめて高いのは、シアノバクテリアが窒素固定のた

【用語解説】

安定同位体比 炭素、窒素、酸素など軽元素には、安定同位体のごく少量含まれている。たとえば窒素の場合は、¹⁵Nが¹⁴N中におよそ0.4%含まれている。天然試料における安定同位体の存在比は、慣用的に標準試料からの偏差を千分率で表した δ (デルタ)スケールで表される。たとえば窒素

の場合は $\delta^{15}\text{N} = \{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{試料}} / (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{標準物質}} - 1\} \times 1000 (\text{‰})$ であり、標準物質は通常大気中の窒素ガス(AIR)が採用される。

同位体分別 各同位体間で、反応系や外部環境に応じて反応速度が異なる結果として、反応物と生成物の間で同位体の存在比に違いが生じること。

めに特化した異質細胞ヘテロシストが犯人なのではないかと筆者らは睨んでいる。ヘテロシストは細胞内に酸素が拡散してくるのを防ぐために、糖や糖脂質でできた構造的に緻密な細胞壁を作る。筆者らが走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析装置を用いて観察した結果によると、黒色頁岩中に含まれる有機物粒子の中にはほとんど炭素だけからできたものが多数見出されている⁽⁴⁾。こういった有機物は微生物分解されにくく、黒色頁岩の有機炭素濃度を高める効果をもっているものと考えられる。まとめると、通常のC/N比(<10)をもつ有機物粒子と、ほぼ無限大のC/N比をもつ(海洋起源の)有機物粒子が混在したものが、黒色頁岩なのであろう。

まだ謎が多い当時の海洋環境

黒色頁岩中からは、さらにごく少量だが、絶対嫌気性光合成細菌しか合成しないバクテリオクロフィルを起源とする特殊な(炭素数34以上の)ポルフィリンや、イソレニアラタンと呼ばれるカロチノイド色素の誘導体が見出せる⁽⁵⁾⁽⁷⁾。このことは、海洋表層の有光層内(およそ200m以浅)にまで無酸素水塊が存在したことを示している。海洋は底層水や深層水が還元になっただけでなく、大西洋の中央部やテチス海の奥部など一部の海域では、酸化還元境界(O_2/H_2S 境界)がかなり表層近くまで上がってきていたことを示す証拠である。

黒色頁岩が形成された当時、一般に海洋表層では高い生物生産性があったとされることが多いが⁽⁸⁾、これについて筆者らは懐疑的に考えている。海洋の成層化は常識的には表層水の貧栄養化をもたらすはずだし、現在の海洋生態系を見る限り、硝酸に枯渇した貧栄養環境下においてはじめて窒素固定シアノバクテリアのニッチが生まれる。つまり黒色頁岩とは、基本的には貧栄養環境下における産物だろうと考えている。ただし、海洋表層におけるシアノバクテリアの細胞密度については、残念ながら推定する材料を持ち合わせていない。

海洋の無酸素化が長期間にわたって続けば、海水中に溶存する遷移金属類の組成変動を引き起こすだろう。遷移金属は多くの酵素に含まれているため、海水中の溶存濃度の極端な変化は、海洋生物の生理学的な機能に影響を及ぼすことも考えうる。OAE-2の後に見られる異常巻きアンモナイトなどは、そういった影響を受けたものかもしれない。また白亜紀には、太平洋に点在していた石灰礁が大規模に死滅する現象が知られている。しかし、平頂海山の造礁石灰岩のストロンチウム同位体層序をもとに石灰礁の死滅時期を調査した研究では、石灰礁の大規模な死滅時期は海洋無酸素事変と一致していない⁽⁹⁾。海洋無酸素事変にともなう海洋化学組成の変動が海洋生物へ及ぼす影響については、まだアイデアの段階を出ておらず、今後の興味深いテーマとして残されている。

通常、黒色頁岩には生物源炭酸塩は含まれていないが、生物源ケイ酸塩はほとんどのものに含まれている。このことを説明するために、ケイ酸塩殻を作る珪藻と窒素固定シアノバクテリアの共生というシナリオも考えることを最後に指摘しておきたい。海洋無酸素事変の地中海ミニチュア版ともいえる第四紀に形成されたサブロペル(腐泥)では、*Rechelia* 属のシアノバクテリアを内部共生させる *Rhizosolenia* 属の珪藻の殻化石が大量に見出されている⁽¹⁰⁾。*Rhizosolenia* 属を含む一部の珪藻は、窒素固定能をもつシアノバクテリアを内部共生させることによって、窒素源に枯渇する貧栄養海域までニッチを広げることに成功し、時として大増殖して赤潮を引き起こすことがある。白亜紀の海洋無酸素事変時も、珪藻-シアノバクテリア系の共生が重要な役割を果たしていたのだろうか⁽⁶⁾。今後の研究に俟つところである。

究極的な原因は火山活動か

当時、海洋が成層化した直接的な原因は、深層水形成場の水温上昇や塩分低下といった気候学的な現象であろう。そのさらに背後にはいったい何があったのだろうか。ここでは、大気海洋系と地

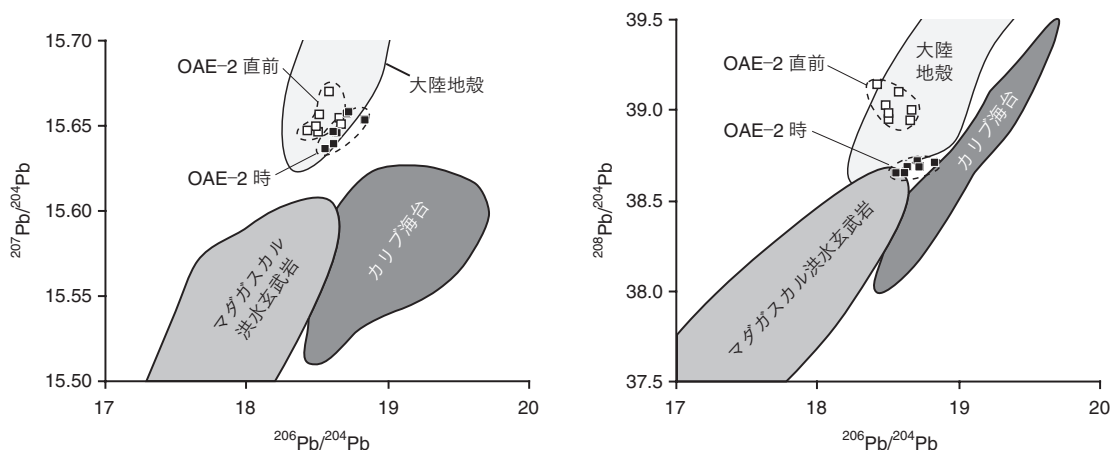


図3——イタリア中部で採取された海洋無酸素事変-2(OAE-2)黒色頁岩(■)とその堆積直前の石灰岩(□)の鉛同位体比⁽¹²⁾。いずれも年代補正済みの同位体比。比較のため、同時代に噴出した巨大火成岩区であるカリブ海台およびマダガスカル洪水玄武岩および上部大陸地殻(ユーラシア, アフリカ, 南米大陸)の鉛同位体比を示す。黒色頁岩の堆積とともに鉛同位体比は巨大火成岩区寄りにシフトしている。

球内部変動とのリンクについて注目したい。

海洋無酸素事変が頻繁に起こった白亜紀の中頃は、大規模な火山活動が頻発し、オントンジャワ海台、マニヒキ海台、カリブ海台、マダガスカル洪水玄武岩などが多数形成された時代と一致する。これらは数十万年～100万年程度の時間で大量の玄武岩質マグマを断続的に放出する特徴をもち、巨大火成岩区(LIP: Large Igneous Province)と呼ばれている。LIPはプレート内部で形成されるため、地球深部に根をもつマントル・ブルーム*がその原因であろうと考えられてきた⁽¹¹⁾。

1980年代以降、火山岩の放射年代測定により決められた巨大火成岩区の形成の時期が、層序学的に決められた海洋無酸素事変の年代と比較的近いことが知られてきた。このため、巨大火成岩区の形成にともなう大規模火山活動が引き金となって海洋無酸素事変が引き起こされた、という仮説が提唱された。ごく最近になって、堆積岩中に微量に含まれる鉛やオスミウムといった金属の同位体比の測定結果をもとに、海洋無酸素事変が巨大火成岩区の大規模火山活動と時期的にぴったり一致することが明らかになった。

たとえば、図3はイタリアに露出する海洋無酸

素事変「OAE-2」時(約9400万年前)の鉛同位体比の変化である⁽¹²⁾。OAE-2は白亜紀後期のセノマニアン/チュロニアン境界付近に相当し、大西洋やテチス海など広い範囲で黒色頁岩が堆積した。ほぼ同じ頃に太平洋ではカリブ海台が、南半球高緯度域ではマダガスカル洪水玄武岩といった巨大火成岩区が噴出していたことが知られ、両者の関連について1990年代以降活発に議論されてきた。筆者らの研究グループがイタリアに露出する黒色頁岩「Bonarelli層」およびその前後の地層中に含まれる鉛の同位体比を測定したところ、黒色頁岩の堆積開始とぴったり同時に、大陸地殻に特徴的な同位体比から巨大火成岩区の玄武岩に特徴的な同位体比にシフトすることが明らかになった。このことは、鉛を含むエアロゾルや火山灰を大気中に大量に放出する大規模な火山噴火が起きると同時に、黒色頁岩の堆積が始まったことを示唆している。おそらく、陸上噴火もしくは浅海部での爆発的な噴火であったと予想される。

筆者らがこの後に行った海洋無酸素事変「OAE-1a」の研究でも、同様のことが明らかになった。バレミアン/アプチアン境界に近いOAE-1a時(約1億2400万年前)には、大西洋やテチス海西部、太平洋の海台上で黒色頁岩が堆積した。一方、同じ頃の太平洋中央部では、マニヒキ海台、オントンジャワ海台、ヒ克蘭ギ海台と

* 上昇流と下降流の両方があるが、ここでは、コア/マントル境界に端を発する、周囲よりも高温の物質からなる上昇流を指している。

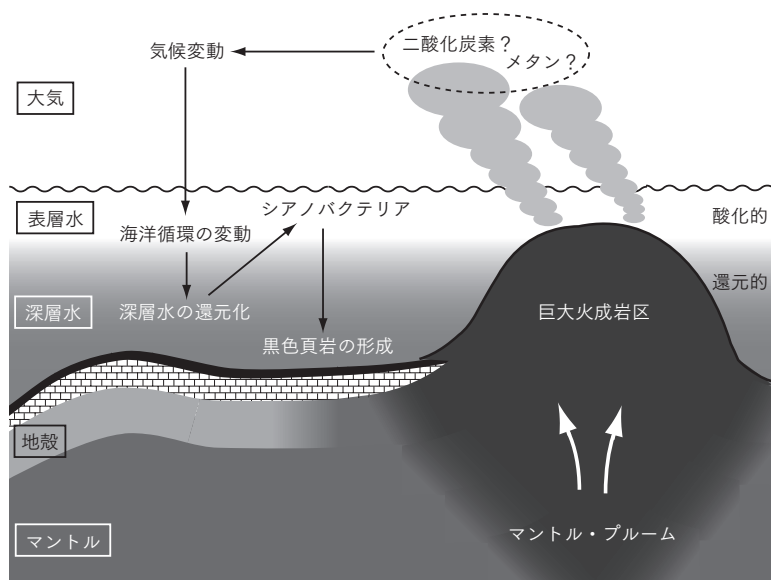


図4——筆者らが提唱している黒色頁岩の生成を説明する模式的な図。

いった巨大海台が形成されていたことが火山岩の放射年代測定によって明らかにされてきた。OAE-1aを代表する黒色頁岩「Selli層」では、黒色頁岩の堆積とぴったり同時に、オスミウム同位体比がマントル由来のオスミウム同位体比まで急変し、黒色頁岩が堆積した100万年ほどの期間を通して、その状態が続いていたことが明らかになった⁽¹³⁾。このことは、マントル物質を大量に放出する大規模な火山活動と、海洋無酸素事変が起きて世界各地で黒色頁岩が堆積することが密接にリンクしていることを強く示唆している(図4)。

こういった地球化学的証拠はいずれも、海洋環境の急激な変動が、究極的には火山活動によって引き起こされていた可能性がきわめて高いことを示している。堆積物に含まれる微量金属の同位体比を精密に測定できるようになって、はじめて実証的に考察できるようになったのである。近年進展が著しい同位体比測定技術の賜物と言えるだろう。ここ数年間、黒色頁岩のオスミウム同位体比の結果が続々と発表され、上述の両者の関係はゆるぎないものになりつつある⁽¹⁴⁾。

最大の謎: 火山活動と海洋変動のリンク

残された最大の謎は、巨大火成岩区の形成とい

う火山噴火イベントと、海洋無酸素事変を引き起こした気候変動の間をつなぐメカニズムである。これまでのところ、火山ガス中に含まれる二酸化炭素の放出や、広域の火山活動にともなうメタンハイドレートの崩壊にともなう地球温暖化が提唱されている⁽¹²⁾。また温暖化にともなって大陸風化が進み、大陸から海洋へのリンなどの栄養塩の供給が増加して海洋の生物生産が増加したというシナリオも提案されている⁽¹⁵⁾。大量の二酸化炭素が海水中に放出されれば、大規模な海水の酸性化を引き起こすだろう。テチス海の化石記録によると、OAE-1aとほぼ同時に石灰質ナノプランクトン(Nannoconid)の消滅や群集組成の大規模な変化が起こっている。これは、海洋の一時的な酸性化と関連づけて解釈されている⁽¹⁶⁾。しかし、現時点ではいずれのシナリオも仮説の域を出ておらず、今後の研究に俟つところである。

また、OAE-1aやOAE-2開始時には、炭素同位体比の2~3‰に及ぶ負のシフトが見られる。上部マントル中に含まれる炭素は、平均的な濃度が数百ppmでその同位体比が-8~-3‰と推定されているから、上部マントル起源のマグマの噴出だけでこれら炭素同位体比の負のシフトを説明するには量的に2桁足りない。ところが、もし地球内部で起きたブルームの上昇にともなって、下

部マントルやマントル・コア境界付近, さらにはコア中に含まれていた大量の炭素が地球表層へもたらされたとしたら, 話は変わってくる。

炭素質隕石の分析結果をもとにした太陽系の元素存在度によると, 炭素は水素, ヘリウム, 酸素に次いで4番目に多く, 量的にはきわめて重要な元素である。ただし地球における炭素存在度については, 炭素が揮発性の高い元素であることを反映して1700 ppmと比較的低く見積もられてきた⁽¹⁷⁾。ところが最近になって, 地球の炭素存在度がこれまで過少評価されてきたことが指摘されており⁽¹⁸⁾, 地球の核に含まれる炭素濃度が5%にも達するという推定値も提唱されている。地球深部の炭素の同位体比が炭素質コンドライトのそれ(−16〜−3‰)と同じと仮定すると, 地球深部に起源をもつ大量の二酸化炭素の放出というプロセスによって, 黒色頁岩形成時にみられる数%の負のシフトを説明できるかもしれない。もし, マントル・ブルームが地球深部に潜んでいる大量の炭素を地球表層に運んでくるメカニズムとして機能していたならば, 二酸化炭素犯人説は現実味を帯びてくる。

ダイナミックな地球の営み

まだ数多くのことが仮説として残されており, 今後も実証的な研究を積み上げていかなければならない。しかしながら, 海洋無酸素事変に関する最近の研究成果を通して, 地球の興味深い一面が新たに顔を覗かせつつある。つまり, 海洋無酸素事変とは単なる海洋が成層化したという単純な地球環境イベントではなく, 地球深部から地球表層環境までを貫きわめてダイナミックな地球の営みによる究極の産物というものである(図4)。

地球史における海洋生態系の変遷という観点からみても興味深い。海洋無酸素事変は, 海洋生態系の「先祖返り」とでもいうべき現象として見なすことができるからだ。つまり, 大気-海洋系に

酸素ガスがまだほとんど蓄積していなかった始生代の海洋表層の生態系がよみがえり, 原核生物が大きく幅を利かせた海洋生態系で形成されたのが黒色頁岩, という見方である。海洋が還元になれば, 脱窒によって海洋から大気への窒素フラックスが増加するが, それを補うかのように窒素固定系が駆動し大気から海洋への窒素フラックスを増加させるという, 地球環境の恒常的な一面を垣間見ることもできる。

さらに黒色頁岩は石油の根源岩でもあり, シアノバクテリアこそが石油の主たる起源生物と考えることができる。現代人は, 太古の昔にシアノバクテリアが数百万年にわたってせっせと貯め続けた太陽エネルギーの恩恵にあずかって暮らしている。そしてもし, その炭素の起源が地球形成当初に地球内部に閉じ込められていたもののだとしたら, きわめて興味深いことである。

文献

- (1) K. Moriya et al.: *Geology*, **35**, 615(2007)
- (2) H. C. Jenkyns et al.: *Nature*, **432**, 888(2004)
- (3) S. O. Schlanger & H. C. Jenkyns: *Geol. Mijnb.*, **55**, 179(1976)
- (4) N. Ohkouchi et al.: *Front. Res. Earth Evol.*, **1**, 239(2003)
- (5) N. Ohkouchi et al.: *Biogeosciences*, **3**, 467(2006)
- (6) Y. Kashiyama et al.: *Org. Geochem.*, **39**, 532(2008)
- (7) M. M. M. Kuypers et al.: *Geology*, **32**, 853(2004)
- (8) T. F. Pedersen & S. E. Calvert: *Am. Ass. Petrol. Geol.*, **74**, 454(1990)
- (9) P. A. Wilson et al.: *Nature*, **392**, 889(1998)
- (10) A. E. S. Kemp et al.: *Nature*, **398**, 57(1999)
- (11) M. F. Coffin & O. Eldholm: *Rev. Geophys.*, **32**, 1(1994)
- (12) J. Kuroda et al.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **256**, 211(2007)
- (13) M. L. G. Tejada et al.: *Geology*, **37**, 855(2009)
- (14) S. C. Turgeon & R. A. Creaser: *Nature*, **454**, 323(2008)
- (15) K. Misumi et al.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **286**, 316(2009)
- (16) E. Erba: *Paleoceanography*, **9**, 483(1994)
- (17) C. Allegre et al.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **185**, 49(2001)
- (18) T. N. Tingle: *Chem. Geol.*, **147**, 3(1998)