

2004年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

硫黄および炭素の安定同位体を用いた 生物大量絶滅を引き起こした環境変動に関する研究

丸岡 照幸*

(2005年2月23日受付, 2005年4月7日受理)

Sulfur and carbon isotope study for environmental perturbations at the mass-extinction events

Teruyuki MARUOKA*,**

* Department of Geosciences, Osaka City University
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan

** Present address: Division of Integrative Environmental Sciences,
Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba
1-1-1 Tennodai, Tsukuba City, Ibaraki 305-8572, Japan

Environmental perturbations at mass extinction events are reviewed based on isotopic compositions of sulfur and carbon. Large negative excursions in marine carbonate ^{13}C are commonly associated with mass extinctions. The ^{13}C excursion after the Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary event has been linked to a collapse of the vertical carbon isotope gradient. As a vertical carbon isotope gradient is a function of photosynthetic productivity, the collapse of the isotope gradient implies cessation of photosynthesis. Some mechanisms for the decrease in sunlight after the K-T impact event were proposed so far, such as dust cloud, sulfate aerosol, and soot from global wildfires; however there is no consensus for the cause of the cessation of photosynthesis.

Both two major events that can initiate mass extinctions, i.e., bolide impact and intense volcanic activity, should release sulfur-bearing gases into the atmosphere. Such gases should be converted to sulfate aerosol and, eventually, sulfuric acid rain, which raises sulfate concentration in freshwaters. Increase of sulfate concentration in freshwaters enhances accumulation of sulfide produced by sulfate-reducing bacteria. Actually, sulfide enrichments were observed in the sedimentary rocks from the terrestrial K-T and Permian-Triassic (P-T) boundary sections. The duration of the sulfide enrichments can be used for the discussion of the causes of the mass extinction events.

Key words: mass extinctions, sulfur isotopes, carbon isotopes, Cretaceous-Tertiary boundary, Permian-Triassic boundary, acid rain, continuous-flow isotope-ratio mass spectrometer

* 大阪市立大学大学院理学研究科生物地球系専攻地球進化学講座

〒558 8585 大阪府大阪市住吉区杉本3 3 138

** 現在, 筑波大学大学院生命環境科学研究科生命共存科学専攻環境病理学分野

〒305 8572 茨城県つくば市天王台1 1 1

1. はじめに

Alvarez *et al.* (1980) は白亜紀-第三紀 (K-T) 境界粘土層におけるイリジウムの異常濃縮を報告した。彼らはこのイリジウムの異常濃縮が地球外天体 (隕石もしくは彗星) 起源であるとし, その衝突が K-T 境

界における生物大量絶滅の原因であるという仮説を提唱した。この研究以降、彼らを含めた多くの研究者によって K-T 境界の大量絶滅に関連する研究が精力的に進められた(例えば、八木下・平, 1990; 八木下, 1993)。まず、K-T 境界粘土層におけるイリジウムなど白金族元素の濃縮が地球上の広い範囲で見出されることが明らかになった(Kyte *et al.*, 1980; Smit and Hertogen, 1980; Ganapathy *et al.*, 1981; Orth *et al.*, 1981, 1982; Hsü *et al.*, 1982)。これに続いて、K-T 境界における地球外天体の衝突を裏付ける様々な発見が報告された。例えば、衝撃石英の発見(Bohor *et al.*, 1984, 1987; Bohor and Izett, 1986)、津波堆積物の発見(Bourgeois *et al.*, 1988)、衝撃形成ダイヤモンドの発見(Carlisle and Braman, 1991; Gilmour *et al.*, 1992)、衝突溶融ガラスの発見(Izett, 1991; Sigurdsson *et al.*, 1991; Swisher *et al.*, 1992)、衝突溶融ガラスを携えた Chicxulub クレータの発見(Hildebrand *et al.*, 1991)などがある。また、K-T 境界に見出された隕石破片の研究(Kyte, 1998)、堆積岩を用いた Cr 同位体に関する研究(Shukolyukov and Lugmair, 1998)などから、K-T 境界において地球に衝突した天体が炭素質隕石であったと推定されるにいたっている。これらの多くの研究を通じて、K-T 境界において隕石衝突が起こり、それによって引き起こされた環境変動によって生物大量絶滅が起こったことが一般的に認められるようになった。

しかし、生物大量絶滅を引き起こした直接原因である隕石衝突後の全地球規模での環境変動は理解されていない。Alvarez *et al.*(1980)は、地球外天体の衝突によって塵が撒き散らされ、太陽光を遮ることで、光合成の停止、地表温度の低下が起こり、これらによって大量絶滅が起きたという仮説を提案した。しかし、長期にわたる太陽光遮断を起こすような $1\mu\text{m}$ 以下の大きさの岩石破片は十分量生成されなかったとの報告があり(Pope, 2002)、硫酸エアロゾル(Sigurdsson *et al.*, 1992; Brett, 1992; Pope *et al.*, 1994, 1997)や自然発火による煤(Gilmore *et al.*, 1989; Wolbach *et al.*, 1990)が太陽光を遮蔽したのではないかという考えが提案されている。例えば、Pope *et al.*(1994)は隕石衝突後の硫酸エアロゾルの形成により 8~13 年程度にわたって太陽光の透過度が 10~20% 低下することを示した。この程度の太陽光の透過度の低下により、地球全体で数度の温度低下が生じると考えられている(Pope *et al.*, 1997)。しかし、衝突のターゲットに

なった石灰岩から放出される CO_2 による温室効果によって 2~10℃ の温度上昇が起こる可能性も示されている(O'Keefe and Ahrens, 1989)。隕石衝突後の温度の変化の有無、仮に変化した場合の変化量、その起こるタイミング・期間は生物絶滅を考えるうえで重要な要素であるが、十分には決められていない(Pierazzo *et al.*, 2003)。その一方で、温度の変化に弱い生物である変温性の爬虫類・両生類の多くが絶滅から免れた事実(Archibald, 1994)から、大規模な温度の変化がなかったという考えもある。

K-T 境界における生物大量絶滅の原因として隕石の衝突が認められるようになるにつれて、K-T 境界以外の生物大量絶滅に関しても K-T 境界の場合と同様に隕石衝突が引きがねであるのかどうか議論されるようになってきた(例えば、Grieve, 1997)。このような議論の背景には絶滅イベントの周期性がある(Raup and Sepkoski, 1984, 1986)。このような報告と同時期にクレータの形成年代にも周期性が報告されている(Rampino and Stothers, 1984a, b; Alvarez and Muller, 1984)。これらはともに約 30 My の周期を持ち、相関している(Rampino, 1999)。この周期は太陽の銀河面に対する上下運動の半周期に対応していると考えられている。しかし、クレータの年代に見出されたとされている周期は「真実の周期」を示していないとする報告もあり(Jetsu, 1997; Jetsu and Pelt, 2000)、このような周期の有無は現在でも決定的ではない。

実際に、K-T 境界、三畳紀 ジュラ紀 (T-J) 境界(Bice *et al.*, 1992; Olsen *et al.*, 2002)における生物大量絶滅を除けば、イリジウムの異常濃縮や衝撃石英といった地球外天体の衝突を示唆する決定的な証拠は見出されていない。特にここ数年においては、ペルム紀 三畳紀 (P-T) 境界における顕生代最大の絶滅イベントに関連する研究が精力的に進められているが、このイベントに地球外天体の衝突が関与した決定的な証拠は見出されていない(例えば、Retallack *et al.*, 1998; Koeberl *et al.*, 2004)。P-T 境界層に隕石起源の希ガスを含むフラレンが見出されたとの報告(Becker *et al.*, 2001)やオーストラリア沖に P-T 境界に対応するクレータを発見したとの報告(Becker *et al.*, 2004)があり、P-T 境界においても隕石衝突が起こった可能性が提示されている(例えば、Kaiho *et al.*, 2001)。しかし、これらの研究には議論の余地があり、P-T 境界における隕石衝突は一般的な考えに

たっていない (Farley and Mukhopadhyay, 2001; Isozaki, 2001; Koeberl *et al.*, 2002; Wignall *et al.*, 2004; Renne *et al.*, 2004; Koeberl *et al.*, 2004)。また、P-T 境界と同時期にシベリア洪水玄武岩の噴出が起こったことが示されており (Renne *et al.*, 1995), この火山活動が大量絶滅に関与した可能性も示唆されている (例えば, Campbell *et al.*, 1992; Renne *et al.*, 1995; Maruoka *et al.*, 2003a)。

生物大量絶滅がどのような原因により起こったにせよ、多種多様な生物が大きなダメージを受けたことは間違いない。したがって、生物活動を記録する炭素や硫黄の安定同位体比の変動を研究することで、生物が受けた環境変動に対する理解が深まるはずである。本稿では、著者の研究を含めたこれまでの生物大量絶滅イベント (特に K-T 境界, P-T 境界イベント) に関連した軽元素安定同位体に関する研究を紹介し、大量絶滅を引き起こした環境変動に関して議論する。

2. 大量絶滅イベントに関連する海洋での環境変動

2.1 白亜紀 第三紀 (K-T) 境界

浮遊性のプランクトンは光合成によって¹²C を選択的に有機物として取り込むため、海洋表層で生成される炭酸塩鉱物の¹³C は上昇する。通常は生物活動の盛んなほど炭酸塩鉱物の¹³C は高くなる。したがって、炭酸塩鉱物の同位体比は海洋における生物生産量の指標になる。一方、海底付近の水では表層水に比べ、炭酸塩鉱物の¹³C が低くなる。これは、¹²C に富んだ有機物が沈降し、呼吸によって酸化され、重炭酸に¹²C に富む成分が付加されるためである。したがって、生成される深さによって炭酸塩鉱物の¹³C に違いが生じる (例えば, Spicer and Corfield, 1992; Corfield and Cartlige, 1992)。

Brennecke and Anderson (1977) は K-T 境界において海洋表層の¹³C の急激な低下を報告した。これ以降も世界各地で K-T 境界における同様の変動が見出された (例えば, Corfield, 1994)。また、このような急激な¹³C の低下と同時に、¹³C の生成された深さに対する違いがなくなった (Hsü and McKenzie, 1985; Hsü, 1986; Zachos and Arthur, 1986; Zachos *et al.*, 1989; Fig. 1)。これらの現象は、光合成停止により、海洋表面で (¹²C に富む) 有機物の生産が停止したことが原因であるとされている (“Strangelove” ocean; Hsü and McKenzie, 1985)。

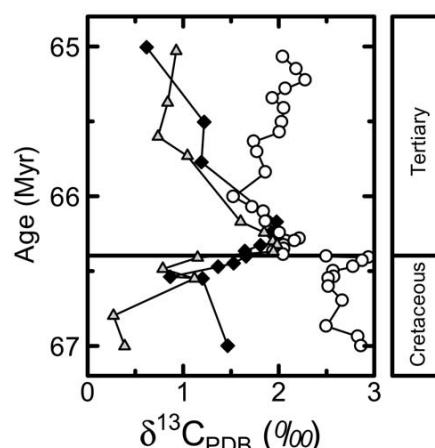


Fig. 1 Carbon-isotope stratigraphy across the Cretaceous/Tertiary boundary from DSPS Site 577, Shatsky Rise, Pacific Ocean (Zachos *et al.*, 1989). Open circles represent data for fine fraction (< 63 μm) carbonate. Diamonds and triangles represent data for benthic foraminifera.

このような光合成の停止を引き起こす原因として太陽光の遮蔽が考えられる。この太陽光の遮蔽を引き起こす要因として、隕石衝突で形成される塵 (Alvarez *et al.*, 1980), ターゲットに含まれていた硫酸塩を起源とする硫酸エアロゾル (例えば, Brett, 1992; Pope *et al.*, 1997), 世界規模で起こった自然発火による山火事からもたらされた煤 (例えば, Gilmore *et al.*, 1989; Wolbach *et al.*, 1990) などが提案されている。上述したように, Pope (2002) は太陽光を遮断するのに有効な 1 μm 以下のサイズの塵が十分な量生成されなかったことを示した。

K-T 境界において、隕石が衝突した地層に含まれていた堆積岩中の硫酸塩鉱物と隕石に含まれていた硫黄が、SO₂もしくはSO₃として大気に放出されたと考えられている。大気に放出されたSO₃は極めて短時間に硫酸エアロゾルを形成するが、SO₂は硫酸エアロゾルを形成するのにSO₃を経由する。この場合にはSO₂からSO₃への変換に時間がかかり、それが律速過程となるので硫酸エアロゾルの形成が長期にわたる。このため K-T 境界で開放される硫黄がすべてSO₂で放出されるとすると数年程度にわたり硫酸エアロゾルが形成され続けることになる。したがって、硫酸エアロゾルによって太陽光が遮断される期間は隕石衝突後のSO₂/SO₃比で決まる。Ohno *et al.* (2004) は K-T 隕石衝突で開放される硫黄のSO₂/SO₃が1に比べて十分に

小さかったと推定した。この推定が正しいとすれば、数年にわたり硫酸エアロゾルを形成し続けることは不可能であり、硫酸エアロゾルが太陽光の遮蔽の原因ではないということになる。

煤 (soot) は K-T 境界粘土層に見出されている (例えば, Gilmore *et al.*, 1989; Wolbach *et al.*, 1990)。このような煤は隕石と大気との摩擦による熱輻射によって引き起こされた山火事が原因となって生成されたと考えられてきた。一方で、このような大規模な山火事は起こっていないという考えも最近になって提示された (Belcher *et al.*, 2003)。生物を起源とする物質の燃焼が起こった場合には、煤以外に炭 (charcoal) が形成される。炭化片は K-T 境界粘土層に見つかる場合もあり、これも自然発火による山火事の証拠と考えられてきた。しかし、Belcher *et al.* (2003) は炭化片を伴わない煤を K-T 境界粘土層に見出した。このことは、他の地域で起こったとされる山火事が地域的なものであったことを意味している。隕石が衝突した地層には有機物も多量に存在し、隕石にも有機物が含まれており、これらが蒸発して煤が生成されたと考えれば、すべての K-T 境界粘土層に炭化片が含まれる必要はない。しかも、地域的な山火事では数年にわたって太陽光の遮断が起こらなかった可能性もある。

このように、 ^{13}C のシフトの原因は海洋表層における光合成の低下であると考えられているが、それを引き起こした太陽光の遮断の原因は現在のところ明確ではない。

2.2 ペルム紀 三疊紀 (P-T) 境界

炭酸塩鉱物の ^{13}C は P-T 境界において 2 ~ 4‰ 低下した (例えば, Baud *et al.*, 1989; Holser *et al.*, 1989; Fig. 2)。この同位体比の低下のタイミングは、生物の大量絶滅をもとに古生物学的に定義された P-T 境界に一致している (Jin *et al.*, 2000)。同様の ^{13}C の低下は海洋有機物 (Wang *et al.*, 1994; Krull *et al.*, 2000; Musashi *et al.*, 2001; de Wit *et al.*, 2002) および淡水有機物 (Thackeray *et al.*, 1990; Morante *et al.*, 1994) にも見られている。

海洋表層での生物生産量が変化すると、 ^{13}C ($^{13}\text{C}_{\text{carbonate}} - ^{13}\text{C}_{\text{organic}}$) が変化する。しかし、P-T 境界前後では ^{13}C がほぼ一定であることから、P-T 境界における炭酸塩鉱物の ^{13}C の低下が生物生産の低下ではなく、大気中 CO_2 の ^{13}C 低下を反映しているという考えが提案された (Magaritz *et al.*, 1992; Musashi *et al.*, 2001; Krull *et al.*, 2004)。しかし、炭

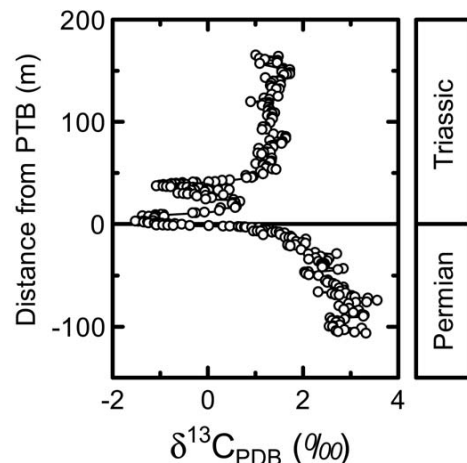


Fig. 2 Carbon-isotope stratigraphy across the Permian/Triassic boundary of Gartnerkofel-1 (GK-1) core (Holser *et al.*, 1989).

酸塩鉱物の ^{13}C の低下が見られる地層に有機物の ^{13}C の低下が伴っていない場合も報告されている (Dolenec *et al.*, 2001)。

P-T 境界における ^{13}C の低下は地球上の様々なところで見られるが、南半球・北半球ともに高緯度ほどその低下幅が大きいことが示されている (Krull *et al.*, 2000; Krull *et al.*, 2004)。仮に、大気中の二酸化炭素の ^{13}C が変化したとすれば、有機物・炭酸塩鉱物の ^{13}C の変化の同時性を説明することができるが、緯度による ^{13}C の変化は説明できない。Krull *et al.* (2000) は大気中 CO_2 の ^{13}C 低下の要因としてメタンハイドレートからのメタン放出を挙げている。放出されたメタンが局所的に酸化されて、その周辺の二酸化炭素の ^{13}C が低下したと提案した。高緯度ほど寒冷なためメタン保持能力が高く、温度変化や地すべりなどによってより多くの (^{12}C に富む) メタンが放出され、 ^{13}C の低下が低緯度より大きくなったとすれば ^{13}C 低下の緯度依存性は説明可能である。このような大気中での炭素同位体比の不均質が実際に起こりうるかどうかは今後検討されるだろう。

また、大気中の二酸化炭素の同位体比を変化させることなく、堆積物に取り込まれる際の炭酸塩 / 有機物の比を変化させることで炭酸塩・有機物の ^{13}C を低下させることは可能である (Broecker and Peacock, 1999)。海洋において有機物量が硫化物の生成量を規制しているため、海洋の硫酸イオンの同位体比は ^{13}C とともに変化する。確かに Holser (1977) の結果を見ると、硫酸塩 ^{34}S は P-T 境界で +5‰ 変動してい

る。しかし, Broecker and Peacock(1999)は, 堆積物の硫化物/有機物を現在の堆積物に比べて5倍程度上げなければ, P-T境界における炭酸塩・有機物の¹³Cと硫酸塩の³⁴Sの変動を定量的に説明できないことも指摘している。このようにP-T境界の海洋における¹³Cの変動の要因は解明されていない。

3. 大量絶滅イベントに関連する淡水での環境変動

3.1 大量絶滅と酸性雨

生物大量絶滅を引き起こすイベントとして, 隕石・彗星といった地球外物質の衝突や洪水玄武岩などによる大規模火山活動が考えられている。地球外物質は一般的に地球表面に比べて硫黄の含有量が高く, 衝突に際して揮発性の高い硫黄分は酸化され, SO₂もしくはSO₃として地球大気に放出される(Toon *et al.*, 1997)。一方, 火山活動においても火山ガスとしてSO₂が放出される。このように生物大量絶滅を引き起こす現象は, 大気への硫黄酸化物の放出を伴うことが分かっている。このような過程で大気に放出された硫黄酸化物はエアロゾルを形成し, 硫酸酸性雨として地表に戻る。したがって, 規模・期間を別にすれば大量絶滅を引き起こすイベントには硫酸酸性雨が伴われることになる。

海水中に含まれる硫酸イオン濃度は高いので, 酸性雨として海洋に硫酸イオンが付加されてもその影響は小さい。したがって, この酸性雨による影響を海洋堆積物から読み取るのは困難である。一方, 現代の人為的活動による酸性雨の影響を陸水堆積物に見出すことができるように, 大量絶滅を引き起こすイベントに伴って起こる酸性雨の影響を陸水堆積岩に見出すことが可能である。

海洋底だけでなく陸水環境においても, 硫酸イオンは堆積物中で硫酸還元細菌によって還元され, 鉄イオンが存在すると硫化鉄として堆積物中に保存される。現在に硫酸酸性雨の影響が見られる地域では, 陸水中の硫酸イオン濃度の上昇にともない堆積物に含まれる硫化物濃度の上昇が報告されている(例えば, Matisoff and Holdren, 1993; Olsson *et al.*, 1997)。これは硫酸イオン濃度の上昇にともなって硫酸還元細菌の活動が活発化するためである(Lamers *et al.*, 1998)。

また, 硫酸酸性雨による硫化物濃度の上昇にともなって陸水堆積物において有機炭素/硫化物の減少が

報告されている(例えば, Davison *et al.*, 1985)。一方, 海洋堆積物では硫酸イオン濃度の増加により有機炭素/硫化物は変動せず, 一定である(Berner, 1982)。陸水に比べて海洋では堆積物まで到達する有機物の量が少ないために, 硫化物生成量が細菌に必要な有機物量に規制され, 一定の有機炭素/硫化物になる。逆に, 陸水では有機物濃度が高く, 硫酸イオン濃度が低いので, 硫酸還元細菌の活動が有機物濃度に左右されない。そのため, 有機物量が変化しない場合でも硫酸イオン濃度の増加により硫化物生成量が増え, 有機炭素/硫化物が低下することになる(Berner and Raiswell, 1984)。

細菌による硫酸還元において硫黄同位体は分別し, 硫化物の硫黄同位体比(³⁴S)が低くなることが知られている(例えば, Kaplan and Rittenberg, 1964)。上記のように海洋堆積物中では, 生成される硫化物の量が有機物の量によって制限されるので, 硫酸イオンの一部のみが硫化物に変換される。したがって, 硫酸イオン 硫化物間の同位体比分別によって硫化物の硫黄同位体比は硫酸の同位体比に比べて低くなる。一方, 陸水堆積物中では, 硫酸還元が有機物に制限されず, 硫酸イオンのほとんどが硫化物に変換される。この場合には硫化物の同位体比は硫酸イオンの同位体比にほぼ一致することになる。しかし, 陸水堆積物においても硫酸イオンの一部しか変換できない場合には, 海洋堆積物に見られるのと同様に, 硫化物の硫黄同位体比は硫酸イオンの同位体比よりも低くなる。このようなことが起こるためには, (1) (海洋の濃度に匹敵する程度の)硫酸イオンの増加, もしくは(2)堆積物への有機物供給の低下のいずれかが起きたことを意味する。実際に近年の硫酸酸性雨による硫酸イオン濃度の上昇にともなって堆積物に含まれる硫化物の硫黄同位体比³⁴Sの低下も観測されている(Nriagu and Coker, 1983; Nriagu and Soon, 1985; Fry, 1986)。

したがって, 大量絶滅を引き起こすイベントに伴われる酸性雨を記録する堆積岩には(1)硫化物の濃縮, (2)有機物/硫化物比の低下, (3)硫化物の硫黄同位体比³⁴Sの低下が見出される可能性がある。ただし, 硫黄同位体比の低下は硫酸イオンの増加で必ず起こるものではなく, 硫化物生成量が有機物に制約を受けた場合にのみ起こる。

3.2 白亜紀 第三紀(K-T)境界

K-T境界でおきた隕石衝突において, 隕石は堆積

岩を含む地域に衝突した (López-Ramos, 1975; Ward *et al.*, 1995)。その堆積岩に含まれていた硬石膏 (Anhydrite) と隕石自体に含まれていた硫黄は, SO_2 または SO_3 として大気に放出された (例えば, Pope *et al.*, 1994; Pierazzo *et al.*, 1998, 2003)。このように放出された SO_2 または SO_3 は硫酸エアロゾルを形成し, 硫酸酸性雨となって再び地上にもどったと考えられている (例えば Brett, 1992)。K-T 境界における海洋の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の変動 (例えば, Macdougall, 1988; Martin and Macdougall, 1991; MacLeod *et al.*, 2001; Frei and Frei, 2002; Lyons and Ahrens, 2003) や K-T 境界粘土層にのみ見つかるエッチングされた穴 (etched pits) を持つスピネル粒子 (Preisinger *et al.*, 2002) などは, このような酸性雨によって引き起こされたと考えられている。

Maruoka *et al.* (2002) はアメリカ合衆国 Wyoming 州にある Dogie Creek セクションの K-T 境界粘土層 (Fig. 3 における灰色の領域) に硫化物の濃縮を見出した (Fig. 3 a)。ここに含まれる硫化物の硫黄同位体比の低下は明確ではないが (Fig. 3 b), Fig. 3 c

に見られるように前後の層に比べて有機物 / 硫化物比が低い。上述したように, 有機物 / 硫化物比は付加される有機物の量が減った場合にも起こりえる。しかし, Fig. 3 d で示すようにこの境界粘土層では有機物濃度も高いことから, 有機物付加の量が減少したのではなく, 硫酸イオン濃度が増加したことにより硫化物生成量の増加した結果, 有機物 / 硫化物比の低下が生じたと考えられる。一方, 同じくアメリカ合衆国 Montana 州にある Brownie Butte セクションでは硫化物濃度の上昇は見られないが (Fig. 3 e), Fig. 3 g に見られるように有機物 / 硫化物比は K-T 境界粘土層で極小になり, その値は Dogie Creek セクションの K-T 境界粘土層の値に近い。これらの値はこの時期の海洋堆積岩における有機物 / 硫化物の範囲 (1.8 ± 0.5 ; Raiswell and Berner, 1986) に入っており, 陸水環境であるにも関わらず, 海洋で起こっているように硫化物生成量が有機物量に規制されていたことを示す。これは, 海洋に匹敵するほど硫酸イオン濃度が高くなったことを意味している。堆積速度などの関係で必ずしも硫化物濃度としてはピークが見られなくて

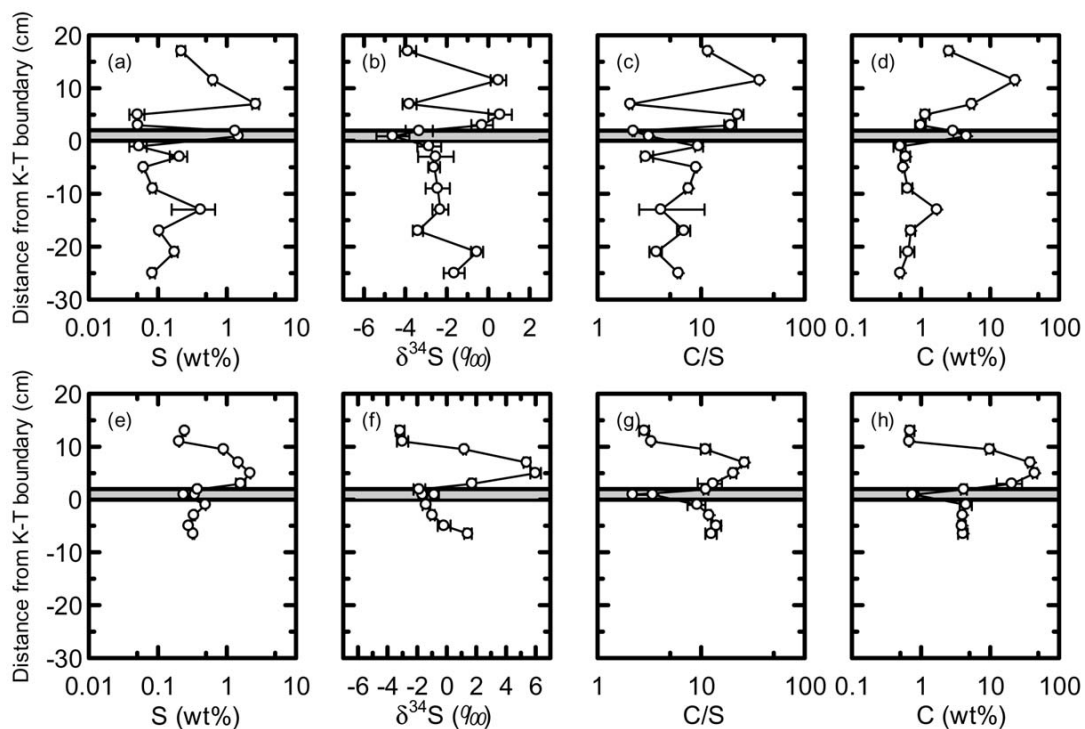


Fig. 3 Sulfur concentration (a and e), isotopic composition of sulfur (b and f), ratio of carbon and sulfur (c and g), and carbon concentration across the Cretaceous/Tertiary boundary at Dogie Creek and Brownie Butte, respectively. Shaded areas represent the position of the boundary clays. Data are from Maruoka *et al.* (2002).

も(例えば、有機物・硫化物以外の物質の堆積速度が高く、硫化物・有機物が薄められてしまう場合など)、有機物/硫化物比から硫酸イオンの増加を示すことができる。

上述したように Wyoming, Montana といったアメリカ中央部の K-T 境界粘土層から硫酸イオンの増加を示す結果を得たが、必ずしも、これが硫酸酸性雨の結果である必要はない。例えば、温度の上昇などに伴って風化の程度が増加し、陸水に付加される硫酸イオンの量が増加することも起こりえる。したがって、Maruoka and Koeberl (2003) は K-T 境界における隕石衝突で本当に酸性雨が起こりえるのかどうかを議論した。

Maruoka and Koeberl (2003) は隕石衝突に伴って生成された硫酸イオンの量と現在の硫酸酸性雨における“critical load”と呼ばれる量を比較した。“critical load”とは Nilsson and Grennfelt (1988) により、

“the highest deposition of acidifying compounds that will not cause chemical changes leading to long-term harmful effects on ecosystem structure and function according to present knowledge”

と定義された量である。一般的に $(0.6 - 2) \times 10^{-3} \text{ kgm}^{-2}\text{y}^{-1}$ の範囲である (Jeffries *et al.*, 1999)。前章で述べたように、隕石の衝突において硫黄は酸化され、 SO_2 もしくは SO_3 として大気に放出される。 SO_3 として放出された場合には速やかにエアロゾルを形成することがわかっているが SO_2 として放出された場合には、 SO_2 の酸化が律速過程となり、エアロゾル形成に遅れが生じる。仮に K-T 境界における隕石衝突で硫黄のすべてが SO_2 として放出されたとすると、すべてが硫酸エアロゾルに変換されるのに 4 ~ 10 年かかると考えられている (Pierazzo *et al.*, 2003)。K-T 境界における隕石衝突後の硫酸イオンの落下量は酸化にもっとも時間のかかった場合で $0.07 - 0.14 \text{ kgm}^{-2}\text{y}^{-1}$ と見積もられ、一般的な陸水における“critical load”に比べて 2 桁程度高い。このことは K-T 境界における隕石衝突では陸水環境において生物に影響を与える酸性雨が間違いなく起こったことを意味している。したがって、Maruoka *et al.* (2002) で示唆された K-T 境界における硫酸イオンの増加は酸性雨によるものと考えられる。

一方で、K-T 境界においては大規模な酸性雨は起こらなかったと考えている研究者も多い。その理由

は、人為的に起きた酸性雨の影響の強い地域では淡水における生物の死滅が起こっているが、K-T 境界においては淡水生物の絶滅はほとんど起きていないためである (例えば、Hutchison, 1982; Sheehan and Fastovsky, 1992; Cavin, 2001)。上述したように Maruoka and Koeberl (2003) は、K-T 境界における隕石衝突後に生じた酸の生成量を見積った。仮にこの量の酸性雨が現在降ると淡水生物の死滅は免れない。しかし、Maruoka and Koeberl (2003) はこの矛盾を解決するために、淡水生物の死滅が起こる前にこの酸を中和することのできる過程を提案した。

K-T 境界における隕石は炭酸塩、硫酸塩からなる堆積岩層に衝突した (Lopez-Ramos, 1975; Ward *et al.*, 1995)。したがって、衝突で巻き上げられた物質は Ca を多く富み、 Ca_2SiO_4 (larnite) が形成されることが示されている (Ebel and Grossman, 1999)。この鉱物は酸の中和能力が高く、隕石衝突の後に生成された酸が数時間以内に消費されることを Maruoka and Koeberl (2003) は示した。このような数時間の酸による曝露では多くの淡水生物は死滅にまでは至らない (例えば、Curtis *et al.*, 1989)。しかし、この中和過程には水の存在が不可欠であり淡水には有効であるが、酸が生物に直接の影響を引き起こす陸上では有効に働かない (Fig. 4)。したがって、恐竜などを含む陸上生物は絶滅を免れることができなかったと考えられる。このような酸中和のプロセスにより K-T 境界における海洋生物を含めたすべての生物の絶滅を説明できるわけではないが、予想される酸性雨が起こったとしても淡水環境において生物絶滅が起こらなくても問題はない。また、陸成 K-T 境界粘土層に含まれる有機物の炭素同位体比においても酸性雨で説明可能な変動が明らかになっている (Maruoka *et al.*, in preparation)。

3.3 ペルム紀 三疊紀 (P-T) 境界

ペルム紀 三疊紀 (P-T) 境界には顕生代で最大の大量絶滅が起こった。この境界においては K-T 境界で見出されたようなイリジウムの異常濃縮など明確な隕石衝突を裏付ける証拠が見出されていない (例えば、Koeberl *et al.*, 2004)。この境界に対応するとされる隕石クレータが発見されたとする報告がなされた (Becker *et al.*, 2004) が、P-T 境界における大量絶滅と隕石衝突の関連には議論の余地がある (Wignall *et al.*, 2004; Renne *et al.*, 2004)。

地球外天体の衝突により引き起こされる酸性雨に関

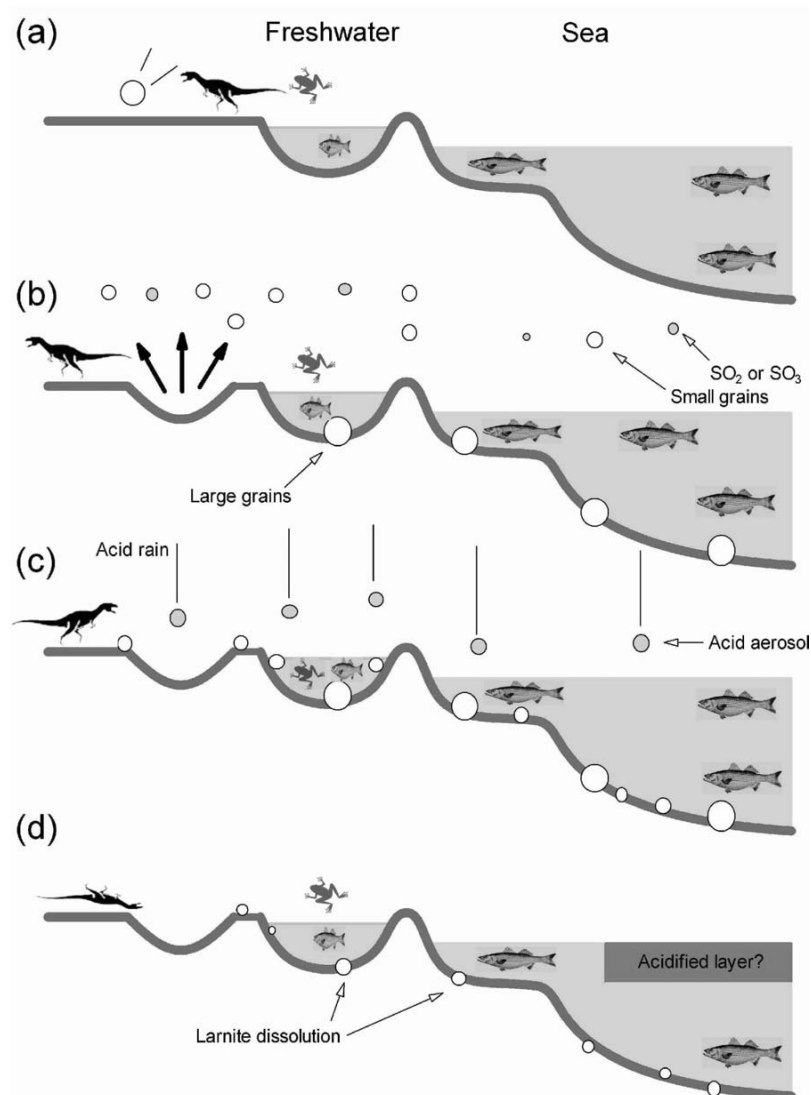


Fig. 4 Schematic drawing showing freshwater and marine ecosystems (Maruoka and Koeberl, 2003) before the Cretaceous-Tertiary (K-T) impact event (a), immediately after the impact event (b), acid rain after the impact event (c), and after acid neutralization by larnite (d).

しては前節において K-T 境界を例として述べた。本節では洪水玄武岩の噴出とともに放出された火山ガス中の SO_2 によって引き起こされた酸性雨に関して議論する。隕石衝突によって起こされた酸性雨は、長くても10年程度の酸性雨であったと考えられるが、洪水玄武岩の噴出に伴う火山活動においてはさらに長期の酸性雨が起る可能性がある。例えば、P-T 境界に関連するシベリア洪水玄武岩の噴出は、噴出期間が60万年以下とされ (Campbell *et al.*, 1992), 長期間にわたり酸性雨が降り続けた可能性が高い。火山活動はこの

期間にわたって一様でないで、このすべての期間にわたって酸性雨が引き起こされたとは考えられないが、地球外天体の衝突で引き起こされるものよりは期間が長いことは容易に予想できる。

Fig. 5 は陸水環境において硫酸イオンの濃度が一旦上昇し、また減少していくときに、有機物/硫化物比および硫化物の硫黄同位体比がどのように変化するかを模式的に表したものである。Fig. 5 a で示すように2段階 (A・B) の硫酸イオン濃度の上昇が起こったとする。まず A においてある程度まで硫酸イオン

濃度が上昇すると、Fig .5 bのように有機物 / 硫化物比は低下する。バクテリアによる硫化物生成が有機物量に規制されていない場合には、硫酸イオン濃度が増加すると生成される硫化物が増加し、有機物 / 硫化物比が低下する。一方、硫黄同位体比は、ほとんどすべての硫酸イオンが還元されるので、硫酸イオンが増加

する前と同位体比は変化しない。ただし、付加される硫酸イオンの硫黄同位体比が変化していないことが前提になる。したがって、陸水においては硫酸還元が有機物に規制されるようになるまでの硫酸イオン濃度増加においては有機物 / 硫化物比が低下するが、同位体比は変化しない。

次にさらに硫酸イオン濃度が増加し (Fig .5 a における B), 硫酸還元が有機物量に規制されるようになると、硫酸イオンの増加に伴って有機物 / 硫化物比はある値で一定になる。また、硫酸イオンの一部のみが還元されることになるので、硫黄同位体は分別され、硫化物の硫黄同位体は低下する。

Fig .5 で示した硫酸イオン濃度の2段階上昇、有機物 / 硫化物比や硫黄同位体比の変動は陸成 P-T 境界前後の地層に見出された (Maruoka *et al.*, 2003a ; Fig .6) Fig .6 a で示すように、P-T 境界に近づくにつれて硫化物が上昇し始めるとともに、有機物 / 硫化物比は低下する (Fig .6 b)。この間は硫黄同位体比が + 2‰ の値を保っている (Fig .6 c)。しかし、硫化物濃度が最大になる P-T 境界付近では、有機物 / 硫化物比は大幅には変化しない一方で、硫黄同位体比が - 10‰ という低い値を示す (Fig .6 c)。

K-T 境界の場合とは異なり、境界層前後の幅のある期間において硫化物の濃縮が見出されること、硫化物濃縮している層には衝撃を受けた鉱物などが見出されていないこと (Hancox *et al.*, 2002) から、硫化物

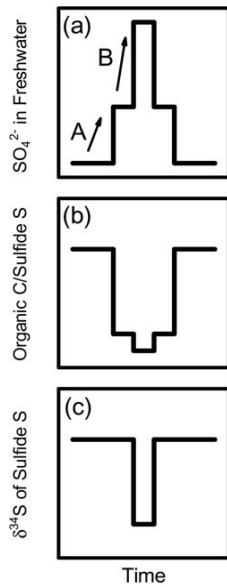


Fig .5 Two steps (A and B) increase of sulfate in freshwater (a) and their effects on ratio of organic carbon and sulfide sulfur and ³⁴S of sedimentary sulfide.

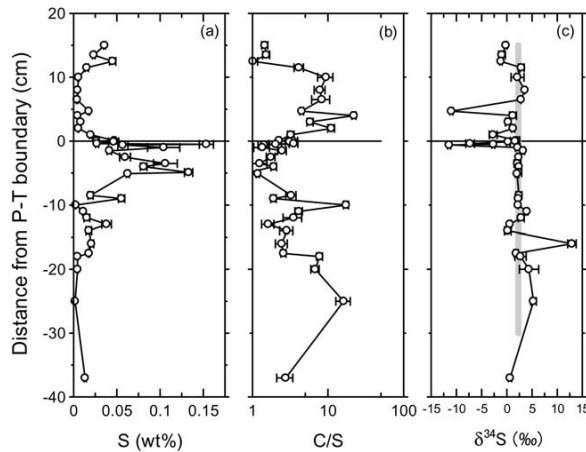


Fig .6 Chemostratigraphic profiles for (a) sulfur abundance, (b) ratio of carbon and sulfur abundances, and (c) ³⁴S values across the Permian/Triassic boundary at Karoo Basin, South Africa (Maruoka *et al.*, 2003a). Gray line in (c) represent average of the ³⁴S values from 10 to 2.5 cm below the Permian/Triassic boundary.

濃度の上昇, 有機物/硫化物比と硫黄同位体比の変動が隕石衝突を起源とするとは考えにくい。シベリア洪水玄武岩を噴出した火山活動はP-T境界の時期に対応していることから (Campbell *et al.*, 1992; Renne *et al.*, 1995), この噴出量が大きく, 長期間続いた火山活動に伴って放出されたSO₂ガスにより硫酸酸性雨が引き起こされ, 堆積物中の硫化物の濃縮が起こったと考えられる。

3.4 大量絶滅と硫化物の濃縮

陸成堆積岩を用いることで硫酸酸性雨による硫酸イオンの増加を検出できた (Maruoka *et al.*, 2002; Maruoka *et al.*, 2003a)。大量絶滅の引きがねとなりえる2つの現象, すなわち地球外天体衝突と洪水玄武岩噴出, どちらにおいても地表に酸性雨が起こり, 淡水中の硫酸イオンの増加を引き起こした可能性が高い。しかし, 3.2, 3.3節で述べたように酸性雨の持続期間の違いを利用することで大量絶滅の引き金となる現象を議論することが可能である。また, 本稿で示した有機物・硫化物量とその同位体比を用いることで, K-T, P-T境界以外の大量絶滅イベントに対してもその要因を解明していくことが可能になると考えられる。

このような議論を行うためには絶滅境界層を含めたその前後に対応する数多くの試料を取り扱う必要がある。このような目的には数多くの試料を簡便, 迅速に測定を行うことができ, また, 低濃度の試料も扱うことのできる連続フロー型の安定同位体質量分析計を用いることが今後も重要になってくると考えられる (例えば Galdenzi and Maruoka, 2003; Maruoka *et al.*, 2003b; Maruoka *et al.*, 2004)。

謝 辞

日本地球化学会奨励賞をいただくにあたり, これまで研究にご助力いただきました多くの方々へ深く感謝いたします。私を地球化学の研究に導いてくださり, 学生時代から多くの助言をいただいた大阪大学松田准一教授, 小嶋稔教授, ウィーン自然史博物館 Gero Kurat 教授に心から感謝いたします。富山大学佐竹洋教授, 大和田道子博士 (現産業技術総合研究所) には安定同位体の研究を始めるにあたって様々な助言をいただきました。Christian Koeberl 教授には博士研究員としてウィーン大学で研究をする機会を与えていただき, 自由に研究を進めていくことを許していただきました。Wolfgang Kiesel 教授, Helmut Weinke 教

授, Wilfried Körner 博士, Gerhard Kudielka 博士, Tesfaye Kebede 博士 (現広島大学) をはじめとするウィーン大学の方々, 故 Robert Walker 教授, Ernst Zinner 教授, 甘利幸子博士をはじめとするワシントン大学の方々には日本とは文化の異なる国での慣れない生活を手助けしていただき, 実験に関する様々な助言・助力をいただきました。W. Uwe Reimold 教授 (University of the Witwatersrand), Iain Gilmour 博士 (Open University), Sandro Galdenzi 氏 (Istituto Italiano di Speleologia) には共同研究を通じて, 研究することの面白さを教えていただきました。大阪大学土山明教授, 植田千秋博士, 佐藤博樹博士, Daniele Pinti 博士 (現 Université du Québec à Montréal), 橋爪光博士, 松本拓也博士, 柴田智郎博士 (北海道地質研究所), 和田直子博士には学生時代から今に至るまで研究を進めていくうえで様々な助言をいただきました。大阪市立大学の益田晴恵博士には研究活動を支援していただきました。柴田智郎博士, 大阪市立大学の伊藤美穂氏には原稿に対して有益なコメントをいただきました (2004年9月21日 日本地球化学会年会にて講演)。

文 献

- Alvarez L. W., Alvarez W., Asard F. and Michel H. V. (1980) Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science* **208**, 1095-1108.
- Alvarez W. and Muller R. A. (1984) Evidence from crater ages for periodic impacts on the Earth. *Nature* **308**, 718-720.
- Archibald J. D. (1994) Testing K/T extinction hypothesis using the vertebrate fossil record. *Lunar Planet. Inst. Contrib.* **825**, 6-7.
- Baud A., Magaritz M. and Holser W. T. (1989) Permian-Triassic of the Tethys: Carbon isotope studies. *Geologische Rundschau* **78**, 649-677.
- Becker L., Poreda R. J., Hunt A. G., Bunck T. E. and Rampino M. R. (2001) Impact event at the Permian-Triassic boundary: Evidence from extraterrestrial noble gases in fullerenes. *Science* **291**, 1530-1533.
- Becker L., Poreda R. J., Basu A. R., Pope K. O., Harrison T. M., Nicholson C. and Iasky R. (2004) Bedout: A possible end-Permian impact

- crater offshore of Northwestern Australia. *Science* **304**, 1469-1476.
- Belcher C. M., Collinson M. E., Sweet A. R., Hildebrand A. R. and Scott A. C. (2003) Fireball passes and nothing burns - The role of thermal radiation in the Cretaceous-Tertiary event: Evidence from the charcoal record of North America. *Geology* **31**, 1061-1064.
- Berner R. A. (1982) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. *Am. J. Sci.* **282**, 451-473.
- Berner R. A. and Raiswell R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology* **12**, 365-368.
- Bice D. M., Newton C. R., McCauley S., Reiners P. W. and McRoberts C. A. (1992) Shocked quartz at the Triassic-Jurassic boundary in Italy. *Science* **255**, 443-446.
- Bohor B. F. and Izett G. A. (1986) Worldwide size distribution of shocked quartz at the K/T boundary - Evidence for a North American impact site. *Lunar Planet. Sci.* **XVII**, 68-69.
- Bohor B. F., Foord E. E., Modreski P. J. and Triplehorn D. M. (1984) Mineralogic evidence for an impact event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science* **224**, 867-869.
- Bohor B. F., Modreski P. J. and Foord E. E. (1987) Shocked quartz in the Cretaceous-Tertiary boundary clays: Evidence for a global distribution. *Science* **236**, 705-709.
- Bourgeois J., Hansen T. A., Wiberg P. L. and Kauffman E. G. (1988) A Tsunami Deposit at the Cretaceous-Tertiary Boundary in Texas. *Science* **241**, 567-570.
- Brenneke J. C. and Anderson T. F. (1977) Carbon isotope variation in pelagic sediments. *EOS Trans.* **58**, 415.
- Brett R. (1992) The Cretaceous-Tertiary extinction: A lethal mechanism involving anhydrite target rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3603-3606.
- Broecker W. S. and Peacock S. (1999) An ecologic explanation for the Permo-Triassic carbon and sulfur isotope shifts. *Global Biogeochem. Cy.* **13**, 1167-1172.
- Campbell I. H., Czamanske G. K., Fedorenko V. A., Hill R. I. and Stepanov V. (1992) Synchronism of the Siberian Traps and the Permian-Triassic boundary. *Science* **258**, 1760-1763.
- Carlisle D. B. and Braman D. R. (1991) Nanometre-size diamonds in the Cretaceous/Tertiary boundary clay of Albert. *Nature* **352**, 708-709.
- Cavin L. (2001) Effects of the Cretaceous-Tertiary boundary event on bony fishes. In: *Geological and Biological Effects of Impact Events* (eds. E. Buffetaut, and C. Koeberl), Springer-Verlag, pp. 141-158.
- Corfield R. M. (1994) Palaeocene oceans and climate: An isotopic perspective. *Earth Sci. Rev.* **37**, 225-252.
- Corfield R. M. and Cartlidge J. E. (1992) Oceanographic and climatic implications of the Palaeocene carbon isotope maximum. *Terra Nova* **4**, 443-455.
- Curtis L. R., Seim W. K., Siddens L. K., Meager D. A., Carchman R. A., Carter W. H. and Chapman G. A. (1989) Role of exposure duration in hydrogen ion toxicity of brook (*Salvelinus fontinalis*) and rainbow (*Salmo gairdneri*) trout. *Can. J. Fish. Aqua. Sci.* **46**, 33-40.
- Davison W., Lishman J. P. and Hilton J. (1985) Formation of pyrite in freshwater sediments: Implications for C/S ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1615-1620.
- de Wit M. J., Ghosh J. G., de Villiers S., Rakotosolofon N., Alexander J., Tripathi A. and Lody C. (2002) Multiple organic carbon isotope reversals across the Permo-Triassic boundary of terrestrial Gondwana sequences: Clues to extinction patterns and delayed ecosystem recovery. *J. Geol.* **110**, 227-240.
- Dolenec T., Lojen S. and Ramovš A. (2001) The Permian-Triassic boundary in Western Slovenia (Idrija Valley section) : magnetostratigraphy, stable isotopes, and elemental variations. *Chem. Geol.* **175**, 175-190.
- Ebel D. S. and Grossman L. (1999) Condensation in

- a model Chicxulub fireball. *Lunar Planet. Sci.* **XXX**, CD-ROM, abstract 1906.
- Farley K. A. and Mukhopadhyay S. (2001) An extraterrestrial impact at the Permian-Triassic boundary? *Science* **293**, 2343a.
- Frei R. and Frei K. M. (2002) A multi-isotopic and trace element investigation of the Cretaceous-Tertiary boundary layer at Stevns Klint, Denmark-inferences for the origin and nature of siderophile and lithophile element geochemical anomalies. *Earth Planet. Sci. Lett.* **203**, 691 708.
- Fry B. (1986) Stable sulfur isotopic distributions and sulfate reduction in lake sediments of the Adirondack Mountains, New York. *Biogeochemistry* **2**, 329 343.
- Galdenzi S. and Maruoka T. (2003) Gypsum deposits in the Frasassi Caves, central Italy. *J Cave Karst Stud.* **65**, 111 125.
- Ganapathy R., Gartner, S. and Jiang M. -J. (1981) Iridium anomaly at the Cretaceous-Tertiary boundary in Texas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **54**, 393 396.
- Gilmour I., Wolbach W. S. and Anders, E. (1989) Major wildfires at the Cretaceous-Tertiary boundary. In: *Catastrophes and evolution: Astronomical foundations* (ed. S. V. M. Clube), Cambridge Univ. Press, pp. 195 213.
- Gilmour, I., Russell S. S., Arden J. W., Lee M. R., Franchi I. A. and Pillinger, C. T. (1992) Terrestrial Carbon and Nitrogen Isotopic Ratios from Cretaceous-Tertiary Boundary Nanodiamonds. *Science* **258**, 1624 1626.
- Grieve R. A. F. (1997) Extraterrestrial impact events: the record in the rocks and the stratigraphic column. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **132**, 5 23.
- Hancox P. J., Brandt D., Reimold W. U., Koeberl C. and Neveling J. (2002) The Permo-Triassic boundary in the northwest Karoo Basin: Current stratigraphic placement, implications for basin development model, and the search for evidence of impact. In: *Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impact and Beyond* (eds. C. Koeberl and K. G. MacLeod), *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **356**, 429 444.
- Hildebrand A. R., Penfield G. T., Kring D. A. and Boynton W. V. (1991) Chicxulub crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatan Peninsula, Mexico. *Geology* **19**, 867 871.
- Holser W. T. (1977) Catastrophic chemical events in the history of the ocean. *Nature* **267**, 403 408.
- Holser W. T., Schönlaub H. P., Attrep M. Jr., Boeckelmann K., Klein P., Margaritz M., Orth C. J., Fenninger A., Jenny C., Kralik M., Mauritsch H., Pak E., Schramm, J. M., Statteger K. and Schmoller R. (1989) A unique geochemical record at the Permian/Triassic boundary. *Nature* **337**, 39 44.
- Hsü K. J. (1986) Cretaceous/Tertiary boundary event. In: *Mesozoic and Cenozoic Oceans* (ed. K. J. Hsü), Am. Geophys. Union Geodynamics Ser. **15**, 75 84.
- Hsü K. J. and McKenzie J. A. (1985) A "strangelove" ocean in the earliest Tertiary. In: *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural variations Archaen to Present* (eds. E. T. Sundquist and W. S. Broecker), Geophys. Monogr. Am. Geophys. Union **32**, 487 492.
- Hsü K. J., He Q., McKenzie J. A., Weissert H., Perch Nielsen, K., Oberhansli H., Kelts, K., LaBrecque J., Tauxe, L. Krahenbuhi U., Percival S. F., Wright R., Karpoff A. M., Petersen N., Tucker P., Poore R. Z., Gombos A. M., Pisciotto K., Carman M. F. Jr. and Schreiber E. (1982) Mass mortality and its environmental and evolutionary consequences. *Science* **216**, 249 256.
- Hutchison J. H. (1982) Turtle, crocodilian, and champsosaur diversity changes in Cenozoic of the north-central region of western U.S.A. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **37**, 149 164.
- Isozaki Y. (2001) An extraterrestrial impact at the Permian-Triassic boundary? *Science* **293**, 2343 a.
- Izett G. A. (1991) Tektites in Cretaceous-Tertiary

- boundary rocks on Haiti and their bearing on the Alvarez impact extinction hypothesis. *J. Geophys. Res.* **96**, 20879-20905.
- Jeffries D. S., Lam D. C. L., Moran M. D. and Wong I. (1999) Effect of SO₂ emission controls on critical load exceedances for lakes in southern Canada. *Water Sci. Technol.* **39**, 165-171.
- Jetsu L. (1997) The "human" statistics of terrestrial impact cratering rate. *Astron. Astrophys.* **321**, L33-L36.
- Jetsu L. and Pelt J. (2000) Spurious periods in the terrestrial impact crater record. *Astron. Astrophys.* **353**, 409-418.
- Jin, Y. G., Wang Y., Wang W., Shang Q. H., Cao C. Q. and Erwin D. H. (2000) Pattern of marine mass extinction near the Permian-Triassic boundary in South China. *Science* **289**, 432-436.
- Kaplan I. R. and Rittenberg S. C. (1964) Microbiological fractionation of sulphur isotopes. *J. Gen. Microbiol.* **34**, 195-212.
- Kaiho K., Kajiwara Y., Nakano T., Miura Y., Kawahata H., Tazaki K., Ueshima M., Chen Z. and Shi G. R. (2001) End-Permian catastrophe by a bolide impact: Evidence of a gigantic release of sulfur from the mantle. *Geology* **29**, 815-818.
- Koeberl C., Gilmour I., Reimold W. U., Claeys P. and Ivanov B. (2002) End-Permian catastrophe by bolide impact: Evidence of a gigantic release of sulfur from the mantle; Comment. *Geology* **30**, 855-856.
- Koeberl C., Farley K. A., Peucker-Ehrenbrink B. and Sephton M. A. (2004) Geochemistry of the end-Permian extinction event in Austria and Italy: No evidence for an extraterrestrial component. *Geology* **32**, 1053-1056.
- Krull E. S., Retallack G. J., Campbell H. J. and Lyon G. L. (2000) ¹³C_{org} chemostratigraphy of the Permian-Triassic boundary in the Maitai group, New Zealand: evidence for high-latitude methane release. *New Zealand J. Geol. Geophys.* **43**, 21-32.
- Krull E. S., Lehrmann D. J., Druke D., Kessel B., Yu Y. -Y. and Li R. (2004) Stable carbon isotope stratigraphy across the Permian-Triassic boundary in shallow marine carbonate platforms, Nanpanjiang Basin, south China. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **204**, 297-351.
- Kyte F. T. (1998) A meteorite from the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **396**, 237-239.
- Kyte F. T., Zhou Z. and Wasson J. T. (1980) Siderophile-enriched sediments from the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* **288**, 651-656.
- Lamers L. P. M., Tomassen H. B. M. and Roelofs J. G. M. (1998) Sulfate-induced eutrophication and phytotoxicity in freshwater wetlands. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 199-205.
- López-Ramos E. (1975) Geological summary of Yucatán Peninsula In: *The Ocean basins and Margins. vol. 3, The Gulf of Mexico and the Caribbean* (eds. A. E. M. Narin and F. G. Stehli), Plenum Press, pp. 257-282.
- Lyons J. R. and Ahrens T. J. (2003) Terrestrial acidification at the K/T boundary. In: *High-Pressure Shock Composition of Solid V: Shock Chemistry with Applications to Meteorite Impacts* (eds. L. Davison, Y. Horie and T. Sekine), Springer-Verlag, pp. 181-197.
- Macdougall J. D. (1988) Seawater strontium isotopes, acid rain, and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science* **239**, 485-488.
- MacLeod K. G., Huber B. T. and Fullager P. D. (2001) Evidence for a small (~0.000-030) but resolvable increase in seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology* **29**, 303-306.
- Magaritz M., Krishnamurthy R. V. and Holser W. T. (1992) Parallel trends in organic and inorganic carbon isotopes across the Permian-Triassic boundary. *Am. J. Sci.* **292**, 727-739.
- Martin E. E. and Macdougall J. D. (1991) Seawater Sr isotopes at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth Planet. Sci. Lett.* **104**, 166-180.
- Maruoka T. and Koeberl C. (2003) Acid-neutralizing scenario after the K-T impact event. *Geology*

- 31**, 489–492.
- Maruoka T., Koeberl C., Newton J., Gilmour I. and Bohor B. F. (2002) Sulfur isotopic compositions across terrestrial Cretaceous-Tertiary boundary successions. In: *Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impacts and Beyond* (eds. C. Koeberl and K. G. MacLeod), *Geol Soc Am. Sp. Pap.* **356**, 337–344.
- Maruoka T., Koeberl C., Hancox P. J. and Reimold W. U. (2003a) Sulfur geochemistry across a terrestrial Permian-Triassic boundary section in the Karoo Basin, South Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.* **206**, 101–117.
- Maruoka T., Koeberl C., Matsuda J. and Syono Y. (2003b) Carbon isotope fractionation between graphite and diamond during shock experiments. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 1255–1262.
- Maruoka T., Kurat G., Dobosi G. and Koeberl C. (2004) Isotopic composition of carbon in diamonds of diamondites: Record of mass fractionation in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1635–1644.
- Maruoka T., Koeberl C. and Bohor B. F. (2005) Carbon isotopic compositions of organic matter across the continental Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary sections: Implications for paleoenvironment after the K-T impact event. (in preparation)
- Matisoff G. and Holdren G. R. Jr. (1993) Historical loading record of sulfur in an Adirondack Lake. *J. Paleolimnol.* **9**, 243–256.
- Morante R., Veevers J. J., Andrew A. S. and Hamilton P. J. (1994) Determination of the Permian-Triassic boundary in Australia from carbon isotope stratigraphy. *Australian Petroleum Exploration Association Journal* **34**, 330–336.
- Musashi M., Isozaki Y., Koike T. and Kreulen R. (2001) Stable carbon isotope signature in mid-Panthalassa shallow-water carbonates across the Permo-Triassic boundary: evidence for ¹³C-depleted superocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **191**, 9–20.
- Nilsson J. and Grennfelt P. (1988) Critical loads for sulfur and nitrogen: Copenhagen, Nordic Council of Ministers, *Miljørapport* 1988, no. **15**, 343 p.
- Nriagu J. O. and Coker R. D. (1983) Sulphur in sediments chronicles past changes in lake acidification. *Nature* **303**, 692–694.
- Nriagu J. O. and Soon Y. K. (1985) Distribution and isotopic composition of sulfur in lake sediments of northern Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 823–834.
- Ohno S., Sugita S., Kadono T., Hasegawa S. and Igarashi G. (2004) Sulfur chemistry in laser-simulated impact vapor clouds: implications for the K/T impact event. *Earth Planet. Sci. Lett.* **218**, 347–361.
- O'Keefe J. D. and Ahrens T. J. (1989) Impact production of CO₂ by the K/T extinction bolide and the resultant heating of the Earth. *Nature* **338**, 247–249.
- Olsen P. E., Kent D. V., Sues H. -D., Koeberl C., Huber H., Montanari A., Rainforth E. C., Fowell S. J., Szajna M. J. and Hartline B. W. (2002) Ascent of dinosaurs linked to an iridium anomaly at the Triassic-Jurassic boundary. *Science* **296**, 1305–1307.
- Olsson S., Regnell J., Persson A. and Sandgren P. (1997) Sediment-chemistry response to land-use change and pollutant loading in hypertropic lake, southern Sweden. *J. Paleolimnol.* **17**, 275–294.
- Orth C. J., Gilmore J. S., Knight J. D., Pillmore C. J., Tschudy, R. H. and Fassett, J. E. (1981) An iridium abundance anomaly at the palynological Cretaceous-Tertiary boundary in northern New Mexico. *Science* **214**, 1341–1343.
- Orth C. J., Gilmore J. S., Knight J. D., Pillmore C. J., Tschudy R. H. and Fassett, J. E. (1982) Iridium abundance measurements across the Cretaceous/Tertiary boundary in the Sun Juan and Raton Basins of northern New Mexico. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **190**, 423–433.
- Pierazzo E., Kring D. A. and Melosh H. J. (1998) Hydrocode simulation of the Chicxulub impact event and the production of climatically active

- gases. *J. Geophys. Res.* **103**, 28, 607–625.
- Pierazzo E., Hahmann A. N. and Sloan L. C. (2003) Chicxulub and climate: Effects of stratospheric injections of impact-produced S-bearing gases. *Astrobiology* **3**, 99–118.
- Pope K. O. (2002) Impact dust not the cause of the Cretaceous-Tertiary mass extinction. *Geology* **30**, 99–102.
- Pope K. O., Baines K. H., Ocampo A. C. and Ivanov B. A. (1994) Impact winter and the Cretaceous/Tertiary extinctions: Results of a Chicxulub asteroid impact model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **128**, 719–725.
- Pope K. O., Baines K. H., Ocampo A. C. and Ivanov B. A. (1997) Energy, volatile production and climate effects of the Chicxulub Cretaceous/Tertiary impact. *J. Geophys. Res.* **102**, 21645–21664.
- Preisinger A., Aslanian S., Brandstätter F., Grass F., Stradner H. and Summesberger H. (2002) Cretaceous-Tertiary profile, rhythmic deposition, and geomagnetic polarity reversal of marine sediments near Bjala, Bulgaria, In: *Catastrophic events and mass extinctions: Impacts and beyond* (eds. C. Koeberl and K. G. MacLeod), *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **356**, 213–229.
- Raiswell R. and Berner R. A. (1986) Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shale. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1967–1976.
- Rampino M. R. (1999) Impact crises, mass extinctions, and galactic dynamics: The case for a unified theory. In: *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution II* (eds. B. O. Dressler and V. L. Sharpton), *Geol. Soc. Am. Sp. Pap.* **339**, 241–248.
- Rampino M. R. and Stothers R. B. (1984a) Terrestrial mass extinctions, cometary impacts and the Sun's motion perpendicular to the Galactic plane. *Nature* **308**, 709–712.
- Rampino M. R. and Stothers R. B. (1984b) Geological rhythms and cometary impacts. *Science* **226**, 1427–1431.
- Raup D. M. and Sepkoski J. J. Jr. (1984) Periodicity of extinctions in the geologic past. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **81**, 801–805.
- Raup D. M. and Sepkoski J. J. Jr. (1986) Periodic extinctions of families and genera. *Science* **231**, 833–836.
- Renne P. R., Zichao Z., Richards M. A., Black M. T. and Basu A. R. (1995) Synchrony and causal relations between Permian-Triassic boundary crises and Siberian flood volcanism. *Science* **269**, 1413–1416.
- Renne, P. R., Melosh H. J., Farley K. A., Reimold W. U., Koeberl C., Rampino M. R., Kelly S. P. and Ivanov B. A. (2004) Is Bedout an impact crater? Take 2. *Science* **306**, 610–612.
- Retallack G. J., Seyedolali A., Krull E. S., Holser W. T., Ambers C. P. and Kyte F. T. (1998) Search for evidence of impact at the Permian-Tertiary boundary in Antarctica and Australia. *Geology* **26**, 979–982.
- Sheehan P. M. and Fastovsky D. E. (1992) Major extinctions of land-dwelling vertebrates at the Cretaceous-Tertiary boundary, eastern Montana. *Geology* **20**, 556–560.
- Sigurdsson H., D'Hondt S., Arthur M. A., Bralower T. J., Zachos J. C., van Fossen M. and Channell J. E. T. (1991) Glass from the Cretaceous/Tertiary boundary in Haiti. *Nature* **349**, 482–487.
- Sigurdsson H., D'Hondt S. and Carey, S. (1992) The impact of the Cretaceous/Tertiary bolide on evaporate terrane and generation of major sulfuric acid aerosol. *Earth Planet. Sci. Lett.* **109**, 543–559.
- Smit J. and Hertogen J. (1980) An extraterrestrial event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* **285**, 198–200.
- Shukolyukov A. and Lugmair G. W. (1998) Isotopic evidence for the Cretaceous-Tertiary impactor and its type. *Science* **282**, 927–929.
- Spicer R. A. and Corfield R. M. (1992) A review of terrestrial and marine climates in the Cretaceous with implications for modelling the "Greenhouse" *Earth. Geol. Mag.* **129**, 169–180.
- Swisher C. C., Grajales-Nishimura J. M., Montanari A., Margolis S. V., Claeys P., Alvarez W., Renne

- P., Cedillo-Pardo E., Florentin J. -M., Maurrasse R., Curtis G. H., Smit J. and McWilliams M. O. (1992) Coeval $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Ages of 65.0 Million Years Ago from Chicxulub Crater Melt Rock and Cretaceous-Tertiary Boundary Tektites. *Science* **257**, 954-958.
- Thackeray J. F., van der Merwe N. J., Lee-Thorp J. A., Sillen A., Lanham J. L., Smith R., Keyser A. and Monteiro P. M. S. (1990) Changes in carbon isotope ratios in the late Permian recorded in therapsid tooth apatite. *Nature* **347**, 751-753.
- Toon O. B., Zahnle K., Morrison D., Turco R. P. and Covey C. (1997) Environmental perturbations caused by the impact of asteroids and comets. *Rev. Geophys.* **35**, 41-78.
- Wang K., Geldsetzer H. H. J. and Krouse H. R. (1994) Permian-Triassic extinction: organic ^{13}C evidence from British Columbia, Canada. *Geology* **22**, 580-584.
- Ward W. C., Keller G., Stinnesbeck W. and Adatte T. (1995) Yucatán subsurface stratigraphy: Implications and constraints for the Chicxulub impact. *Geology* **23**, 874-876.
- Wignall P., Thomas B., Willink R. and Waltling J. (2004) Is Bedout and impact crater? Take 1. *Science* **306**, 609.
- Wolbach W. S., Gilmour I. and Anders E. (1990) Major wildfires at the Cretaceous/Tertiary boundary. In: *Global catastrophes in Earth history; An interdisciplinary conference on impacts, volcanism, and mass mortality* (eds. L. V. Sharpton and P. D. Ward), *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **247**, 391-400.
- 八木下晃司 (1993) いわゆる “ K-T 境界問題 ” についての最近の研究動向 . 地学雑誌 , **102** , 205-216 .
- 八木下晃司 , 平朝彦 (1990) 白亜紀 ~ 第三紀 (K-T) 境界の異常堆積 問題の現状と展望 . 地質学雑誌 , **96** , 51-64 .
- Zachos J. C. and Arthur M. A. (1986) Paleoclimatology of the Cretaceous/Tertiary boundary event: inferences from stable isotopic and other data. *Paleoceanography* **1**, 5-26.
- Zachos J. C., Arthur M. A. and Dean W. E. (1989) Geochemical evidence for suppression of pelagic marine productivity at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **337**, 61-64.