

## 黒海の堆積物における硫黄の転移要因に関する問題について\*

N. M. STRAKHOV

矢部 之 男 訳

このシンポジウムで発表されたE. A. オストローモフ, I. I. ボルコフおよびL. S. フォミーナ, とJ. I. ボルコフの論文のなかで, 黒海の堆積物に含まれる硫黄の形態に関して, きわめて興味あるデータがのべられている。しかしながら, これらの研究者達によるデータは釈然としたものではなく, 2, 3の点で信じ難い, と筆者は考えている。なかんづく, 彼らは黒海海水の硫化水素帯と酸素帯との接触によって形成される遊離硫黄について, 海底にそって拡散させる要因としての水力学的条件の役割を過大評価し<sup>注1)</sup>, 一方では, それら硫黄の転移を規制する要因としての黒海堆積物中の有機物質の役割を過小評価している, と私には思える。筆者らのえた事実資料によれば, 硫黄の消長史を全く異なるかたちで表現できるように思われる。この小論では, この問題について別の解釈を試みることにしよう。

## 1. 硫黄化合物にみられる転移の一般的図式

まずはじめに, 黒海堆積物中にみられる各種形態の硫黄が, 相互に関連しあいながら転移する——このことは上述の著者らによって功妙に解釈されている——という一般図式に注目願いたい。

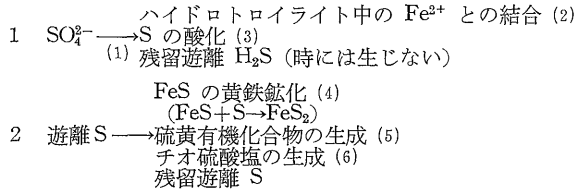
底層水中では,  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンは事実上唯一の硫黄の存在形態であり, この形態は堆積物表層の軟泥中で継承され, その後に転移し始める。それらの結合は次のようなものである。 $\text{SO}_4^{2-}$  イオンは脱硫酸塩菌の作用により  $\text{H}_2\text{S}$  に転移するが, 微生物学者のデータによれば, この作用の場合には, チオ硫酸塩型の中間化合物は存在しない。発生した硫化水素は, 一方では  $\text{FeO}$  と化合して  $\text{FeS}$  を作り,  $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (時には  $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{S}$ ) 組成のハイドロトロイライトを生成し, 他方では酸化されて遊離硫黄とチオ硫酸塩になる, という2つの方向に沿って費やされる。この作用が生ずる際にも, 主として硫黄酸化菌による微生物学的過程で行なわれる。 $\text{H}_2\text{S}$  が消費される上述の2つの作用は, ある場合には,  $\text{H}_2\text{S}$  の発生と同じ速度で行なわれるので, 堆積物中には事実上遊離硫化水素は存在しないことになる。しかしながら,  $\text{H}_2\text{S}$  の発生とその消費の間では連続的に正確な一致はなく, とくに最初の作用はわずかに第2の作用を抜んでおり, その時堆積物中ではある程度, すなわち, 数 mg から数 10mg/l (実測最大値は 103 mg/l),  $\text{H}_2\text{S}$  が増加する。したがって, 堆積物中の遊離硫化水素は, 上述のように, 2つの相対立する動力学的過程の残りであるが, その発生と消費が同時に生ずる過程である。微生物による  $\text{H}_2\text{S}$  の酸化によって生ずる遊離硫黄は, 別の方法でも費やされる。遊離硫黄はハイドロトロイライトと化合して二硫化物——白鉄鉱・黄鉄鉱——に転移する。有機物質が添加されると, 遊離硫黄は硫黄有機化合物を形成する。結局, チオ硫酸塩に酸化される。残りの反応しない部分は, 遊離硫黄として堆積物中に残存する。遊離硫黄は常に存在するので, 硫化水素による遊離硫黄の発生過程は, それら3つの消費過程の全体よりも幾分速いことは明らかである。

\* N. M. Страхов: К вопросу о факторах Преобразования Серы в Отложениях Черного моря. Современные Осадки Морей и Океанов, Издательство Академии Наук СССР, 1961, p. 634-642.

注1) 酸素帯と硫化水素帯との境界(深度 150~200 m)における水の運動は, 多少, 底質の分散と分布に影響を与えるのみで, きわめて弱い。このような影響は, 黒海では動力学的に充分な活性をもつ 50~70 m 帯の上部にだけ生ずる。

すなわち、遊離硫黄の発生と消費作用間の動力学過程の残りは、上記で検討した硫化水素と同様なもので、遊離硫黄そのものを示すわけである。

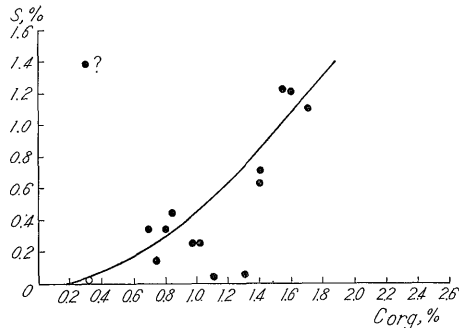
上述の続成過程における硫黄の転移の要因については、以下の式により示すことができる。



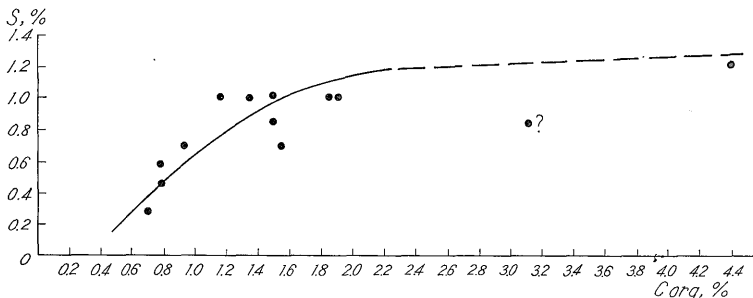
ここで、上述の過程の強さを規制するのは、どのような要因によるのであろうか？、という問題が当然起ってくる。

## 2. 硫黄の形態と有機物質との関係

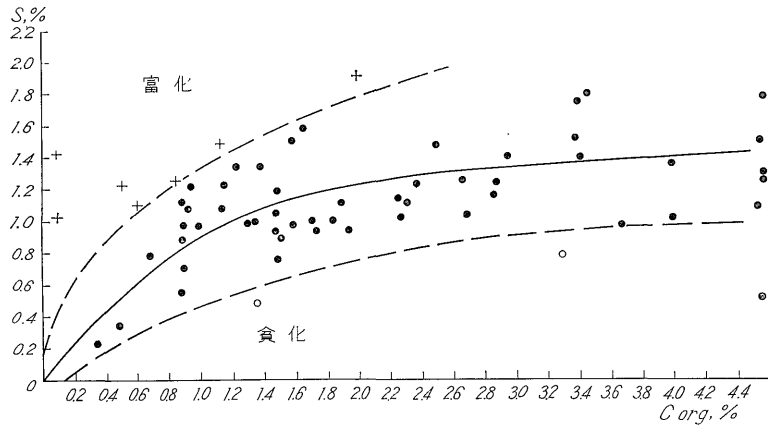
はじめに、 $\text{H}_2\text{S}$  の発生量、すなわち、 $\text{SO}_4^{2-}$  の  $\text{H}_2\text{S}$  への還元強度を検討してみよう。遊離  $\text{H}_2\text{S}$  の総量と堆積物中で生じたその全量は、この作用の強さを示す基準である。 $\text{SO}_4^{2-}$  の  $\text{H}_2\text{S}$  への還元は、微生物学的作用をへて、すなわち、従属栄養的に行なわれるので、その強さは堆積物中の有機物質、あるいは有機Cと何らかの関係がなければならない、ということが当然予測される。このような考え方を検討するために、3つのダイアグラムを作成した。これらのダイアグラムの各々には、縦軸にあらゆる形態のSを、横軸には有機Cの総量をとってある。はじめのダイアグラム(第1図)には、黒海の酸素帯の粘土中におけるこれらの関係を示してある；粘土の表面下通常10~15cmの深さにある酸化層の上部で採取した試料についての関係を；第2のダイアグラム(第2図)には、硫化水素帯の200m上部の堆積物(試料は堆積物の0~10cm上から採取)における関係を；第3のダイアグラム(第3図)には、硫化水素帯に



第1図 黒海の酸素帯の軟泥における硫化水素の発生総量 (E. A. オストローモフ、およびI. I. ボルコフのデータによる)

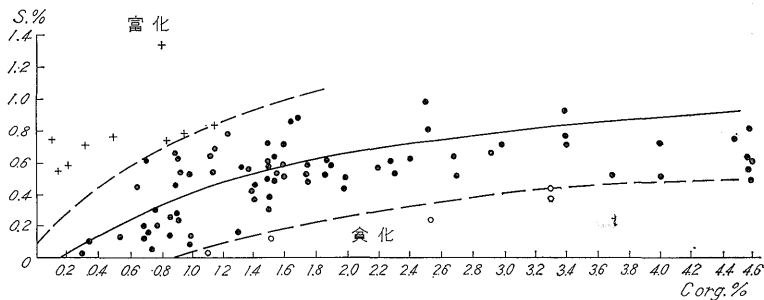


第2図 硫化水素帯上部、(175~350 m) の堆積物中の硫化水素の発生総量



第3図 硫化水素帯下部、(350~2200 m)の堆積物中の硫化水素の発生総量

ある軟泥(試料は堆積物表層の0~5 cmから採取)中の関係を、示してある。すべてのダイアグラムから、発生する $H_2S$ の総量と堆積物中の有機物質との関係をきわめてはっきりと、かつ容易にみいだすことができる。いかにも、この関係は数学的な厳密さではないにしろ、それでも、有機C含量の増加に伴って発生する $H_2S$ の量は増加している、ということが明らかである。この場合、有機Cが0.2から1.6%まで増加する際には、同時に $H_2S$ が急激に増加するが、それ以後有機Cが急増しても、 $H_2S$ の増加は次第にテンポが緩くなって行く。この場合、平均化曲線からきわだって離れていることがあるので、点の分散ということは概して意義のあることである。実際には、黒海の堆積物中の硫黄の転移過程は未詳のことが多い。したがって、0~1 cm、0~3 cm、あるいは0~5 cmから試料が採取される時には、それらは有機Cと全く同一のさまざまな転換“成長”を示すので、点の分散には影響を及ぼすことがなく、いわんや、各地の海底域における堆積速度は本質的に同一ではない。また、はじめに述べたように、私は硫黄の転移を最終にいたるまでの各段階についてとらえているのであり、堆積物における有機Cの量とそれらの関係をあいまいにしておくことはできない。正しいと思うが(データによっては、ここ当分は明らかにし得ないが)、 $H_2S$ の発生強度を残留有機C量と比較するが、はじめの有機Cとは比較しない、ということも重要である。はじめの有機Cと残留有機Cとの間には、確たる量的関係がないので、ある値を他の値に置き換えることは当然、ダイアグラム上で点の分散を大きくするだけである。結局のところ、堆積物中の硫黄の再分布、つまり、ある1点においては堆積物中で硫黄の過剰富化をもたらし、他の地点では欠乏をもたらす、ということは検討されねばならない。あらゆる点に注目すれば、点の分散は不可避であると考えざるをえない。すなわち、実測値でさえも $H_2S$ の総量と有機物質の関係は、厳密に



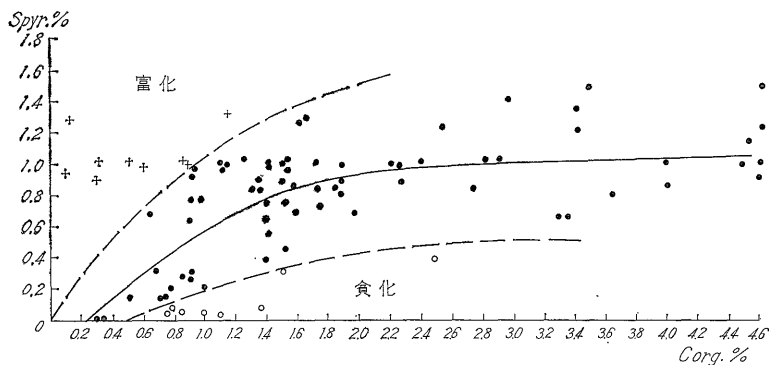
第4図 “生産硫黄”と有機物質との関係

は数学的でないとしても、概して実際に即した関係にある、といえるからである。

H<sub>2</sub>Sの酸化によるSへの過程の強さを規制する要因を決定するため、上記の事柄を整理した類似のダイアグラムを作成した(第4図)。縦軸には、いわゆる生産硫黄、すなわち、生産された全遊離硫黄をとってある(I. I. ボルコフの論文参照)。グラフからわかるように、酸化は有機物質総量の関数でもあり、加えて、分散点がより少なくなるので、ここではH<sub>2</sub>Sの総量で表わすよりも、よりよく表わされる。ここで注目してほしいことは、第3、4図上の平均化曲線を比較すればわかるように、すでに1つの本質的な状態が存在する、ということである。有機C量が少ない場合には、H<sub>2</sub>Sの発生も少なく、硫黄へのH<sub>2</sub>Sの酸化過程はかろうじて検知しうる程度で、実際には存在しない。有機C量が増加する場合には、H<sub>2</sub>Sの発生は強められ、同時に硫化水素の還元作用も強まるが、しかし、はじめの過程よりも急テンポで進行する。このように有機C=0.2%のときには、Sまで酸化される硫化水素量は発生するH<sub>2</sub>S総量の15%と見込まれる。有機C=1.6%のときには53%、有機C=2.6%のときには、60%まで、有機C=4.4%のときには68%までとなる。このように、堆積物中で有機Cが増加するにつれて、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のH<sub>2</sub>Sへの還元過程が強化されるだけでなく、遊離硫黄へのH<sub>2</sub>Sの逆の酸化過程が強化され、さらに第2の過程もはじめの過程より幾分速くなる。酸化機構はここ当分つまびらかにされないだろう。ただ、ここで考えられることは、嫌気性硫黄酸化菌が分類学上の嫌気性硫黄菌と比較して、別の生理的グループを形成し、有機物質中での生命活動を維持するため従属栄養を必要とする、ということである。

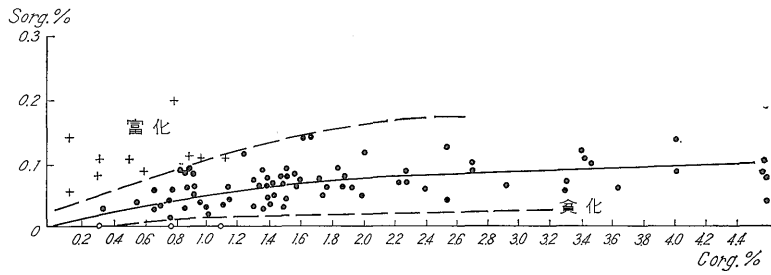
ここで明らかにしたように、遊離硫黄は黄鉄鉱・有機硫黄、およびチオ硫酸塩の形成によって費やされる。この場合には、H<sub>2</sub>Sの酸化によって発生する“生産硫黄”は、直接的な素因であるので、作用をうける量とそれらとの規則によって、黄鉄鉱化作用の強度が比較されねばならない。I. I. ボルコフが示したように、生産硫黄が量的に少ない場合には、黄鉄鉱化作用は弱い、生産硫黄が増加すれば、黄鉄鉱化作用は急速に強まり、生産硫黄が約0.5~0.6%に達すると、黄鉄鉱化作用によるハイドロトロイライトは97~98%になる。堆積物中の有機物質質量と黄鉄鉱化作用の強さを比較しても、あまり興味ある関係は明らかにされない。というのは、このような比較は第5図でなされているからである。第5図から明らかのように、黄鉄鉱化作用は有機Cの増加に伴って強まる。つまり、有機C=1.6%からは、黄鉄鉱は堆積物中では支配的な硫化鉱物となる。硫黄有機化合物についても全く同じようなことがいえる(第6図)。このように、黄鉄鉱と硫黄有機化合物の発生は、作用の強さに起因し、堆積物中における有機Cの量と直接的な関係にあるが、正確な数学的比例関係にあるのではなく、ただ一般的な形において有機Cの増加に伴って強まる。

ハイドロトロイライトの硫黄および元素硫黄(遊離の)それ自体は全く異なる挙動を示す。第7図にみられるように、ハイドロトロイライトの硫黄は有機Cが増加する際、平均してはじ

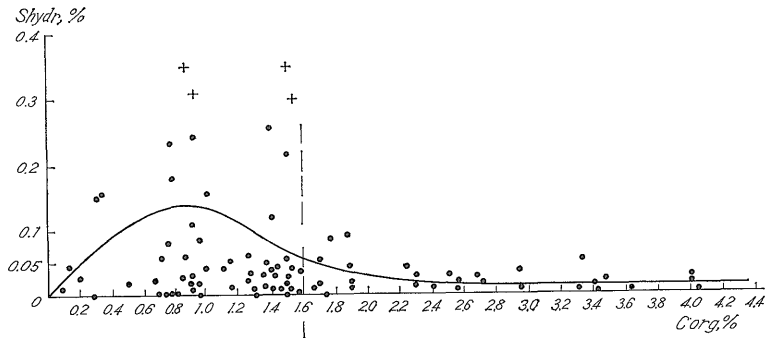


第5図 黄鉄鉱の硫黄と有機物質との関係

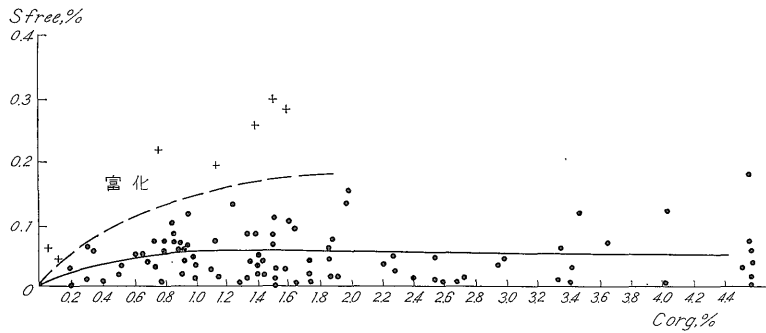
黒海の堆積物における硫黄の転移要因に関する問題について(矢部之男訳)



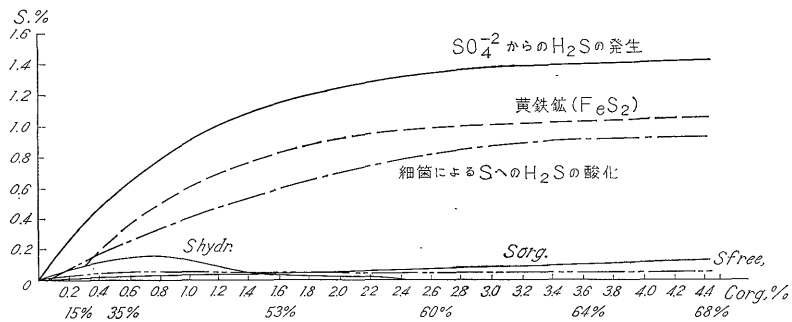
第6図 有機硫黄と有機物質との相関関係



第7図 ハイドロトロイライトと有機物質との関係



第8図 遊離(元素)硫黄と有機物質との相関関係



第9図 硫黄の各形態と有機物質との相関関係を示す概要図

めの0.15% (有機Cが0.8~1.0%のとき)までは増大するが、以後、急速に減少し、わずかに検出される程度まで低下する(0.02%)。元素硫黄(第8図)は0.05%の平均レベルに急速に達すると(有機C0.6%のとき)、それ以後は、測定点の分散は相当に認められるが、有機物質が多く含まれるようになって、實際上、平均レベルに留まる。したがって、これら2型の硫黄は、同じ内容の有機物質とは関係がない。これは予期されるべき結果とはなったが、それというのは堆積物中のハイドロトロイライトの硫黄と元素硫黄の量は、硫黄の転移回路における余剰産物であり、それらの動力学的過程の残りだからである。

有機物質と形態との関係についてのべたすべてのことは、第9図に要約してあり、第3図の平均化曲線をそれに移してある。すべての形態を2つのグループに分けたことは、各種有機物質との関係で、はっきりとわかるはずである。

筆者が考えているおもな目的のほかにも、要約したダイアグラムは、いまだに解決されていない1つの問題、すなわち、硫黄の転移によって促進されるいろいろな作用の相対速度を解明しうる可能性がある。上位の曲線で示される  $\text{SO}_4^{2-}$  の  $\text{H}_2\text{S}$  への還元作用(a)は、もっとも強く現われ、有機Cの平均含量が0~0.6%のとき、その強度は0.7から1.4%にまで高まる。生産硫黄中での  $\text{H}_2\text{S}$  の酸化という逆の作用においては(b)、著しく弱くなり、平均有機C含量が同じ場合には、0.25から0.9%まで変化する。つまり、硫酸塩の還元よりも  $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$  弱い。黄鉄鉱化作用の過程で(c)、硫黄は0.2から1.1% (有機C含量の間隔が同じ場合)まで変化する；有機化合物中の硫黄(d)は0.001から0.1%まで変化する、つまり、黄鉄鉱中の硫黄に比し、1ケタ低くなる。チオ硫酸塩の硫黄(e)は大体においてさらに低いケタの量となる。このように、各種の形態をなす硫黄が発生する際のおもな作用の速度関係は、公式的に次のように表わすことができる。 $a : b : c : d : e = 150 : 100 : 100 : 10 : 1$ 。

上述の事柄から推して、各種の形態を示す硫黄が広い範囲にわたって分布する、という E. A. オストローモフ、I. I. ボルコフ、L. S. フォミーナの論文は理解し難い。

### 3. 黒海堆積物における硫黄の形態の面的分布

E. A. オストローモフ、I. I. ボルコフおよびL. S. フォミーナの論文にみられるすべての図は、明白に2つのグループに分けられる。 $\text{H}_2\text{S}$ の発生総量、“生産硫黄”、黄鉄鉱の硫黄および有機硫黄の総量を示す図は、第1グループに属する。これらのすべては有機Cの図と幾分一致することが特徴である。発生する  $\text{H}_2\text{S}$  総量(あるいは別の方法によるその生産総量)の分布図が重要である。堆積物中の有機Cの図(この論文集における筆者の論文、p.8 参照)とそれとの比較から、確かに  $\text{H}_2\text{S}$  の最大量は有機Cの濃集領域に生ずるが、その際には当海域の西半部でもっともよく一致し、そこでは相互に繰返すかのように図が対照されている、ということが明らかである。東半部においては、 $\text{H}_2\text{S}$ の最大値は、相対的に有機Cの最大値を示す南東部に移化するにもかかわらず、ここでは、有機物質への総体的な  $\text{H}_2\text{S}$  の濃集が保持されている。これらの図にみられる“支離滅裂さ”は、あたかもダイアグラム(第3図)上での点の分散として表現されるように、同じ原因に基づいている。これらの支離滅裂さは、 $\text{H}_2\text{S}$  が一般的に堆積物における有機C含量の上昇域へと濃集するという事実を撤回することはできない。有機Cと生産硫黄との関係はきわめて明白であり、それらの図は双方ともはなはだ似ている。つまりダイアグラム(第4図)で明らかかなように同じことを繰返しているわけである。

黄鉄鉱のSと有機Sの分布図も有機Cの図にきわめて近似している。このように、有機Cと直接関連するこれらすべての形態の硫黄の図は、有機物質の分布図と似ており、互いに同じであることを示している。あらゆる形態の硫黄の最大値は、多少とも明瞭に有機Cの最大濃度集域に一致し、また、最小値は有機物質最小含量域と一致する。

第2グループに属するのは、遊離硫化水素、チオ硫酸塩、遊離(元素)硫黄、およびハイドロトロイライトの図である。これらのあらゆる形態の硫黄にとっては、それらの量は硫黄の一

般的転移過程において残留的なものである。というのは、各形態の硫黄自体が当該の形態をもたらす過程や後の反応において、それ自体を消費する過程の動力学的過程の残りを表わすからである。したがって、あらゆる形態の硫黄が濃集するためには、あたかも黄鉄鉱や有機硫黄が著しく形成される地域をさけるように、主として黄鉄鉱化作用と硫黄有機化合物の生成停滞域の縁にそって行なわれる、ということが予測されるはずである。関連図を検討すれば、ほとんどの場合がこのような状態にある、ということがわかる。とくに、遊離硫化水素、ハイドロトロイライトおよびチオ硫酸塩において、このような状態が現われる、ということは一目瞭然である。遊離硫化水素は黒海の東部と西部において、2つの周縁環を形成し、その含量はこれらの海域では1 l 当り数 10 mg と測定されている。黒海の中央恒常停滞水塊では、堆積物におけるその含量は急速に減少し、全体で 8~12 mg/l になるが、ある場合にはそれより低くなることもある。ハイドロトロイライトとチオ硫酸塩も同じような周縁環を形成する。これに反して、これらのあらゆる海域における生産硫黄の発生と黄鉄鉱の形成は、上述したように弱まり、 $H_2S$ 、ハイドロトロイライト、およびチオ硫酸塩の消費過程の弱화가、まさに、黒海深部域の周縁部に沿ってそれらが濃集する原因となる。 $H_2S$ を硫黄にまで酸化するその中央域においては、ハイドロトロイライトおよび有機物質とそれとの反応は、急速に強まり、初源物質( $H_2S$ 、ハイドロトロイライト、チオ硫酸塩)の堆積物における含量は、急速に低下し、最少となる。

遊離硫黄に伴う問題はこれより幾分複雑になる。図からわかるように、一方では硫化水素領域の周縁にそって遊離硫黄の量を増し、時には十分に広く周縁にそって増すこともありうるが、他方では、黒海の中央部に遊離硫黄は濃集する。例えば、黒海の西半部や東南半部においては、硫黄の高含量域は周縁部から海底の中央域にまで及ぶ、ということがはっきりと現われている。遊離硫黄の分布に関するこのより複雑な図は、堆積物中の硫黄の含有率を規制するメカニズムも上述のことと比較してより複雑である、ということで説明される。周縁部にそって遊離硫黄量が増加するためには、黄鉄鉱化作用や硫黄有機化合物の反応において、それらの硫黄が徐々に費やされることが条件となる。上述の双方の作用が現在、はなはだ活発である黒海中央の2、3の海域においても濃集という現象は、“生産硫黄”の発生総量が、ここでは特に大きな原動力となり、したがって、遊離硫黄の非消費残留物が大きな地位を占め、きわめて多量となる、ということで説明される。

## 結 論

上記の事柄から、黒海堆積物中で各種形態の硫黄を生成する、先に列挙した6つの反応のうち、全部で3つの反応、つまり、 $SO_4^{2-}$ の $H_2S$ への還元(1)、硫黄にいたるまでの $H_2S$ の酸化(3)および黄鉄鉱化作用(4)が、これら形態の分布を直接規制し、決定するものである、ということが明らかである。したがって、これらはすべて堆積物中に存在する有機物質質量に左右され、有機物質は海底における局所化の特徴や発生する $H_2S$ 、黄鉄鉱および有機硫黄の総量を直接左右する。というのは、有機物質は結果として黄鉄鉱をもたらすからである。別の反応において急速に受入れられる生成物およびある程度だけは堆積物中に濃集される生成物は、これ以外のあらゆる反応でもたらされるが、このような反応では、生成物は後に生ずる反応で費やされることはない(“残留”量)。この事象はそれらの賦存の場をはじめから方向づけている。黒海の硫化水素帯の周縁部に向って、黄鉄鉱化作用や硫黄有機化合物の生成という現象が弱まるので、遊離 $H_2S$ 、ハイドロトロイライト、チオ硫酸塩、部分的には遊離硫黄は、海盆の中央域に向っては、それらの生成力を弱めながら、周縁部に向って逆に濃集する。

しかしながら、検討を加えた図を然るべく評価するためには、次の実在する2つの事情を考慮せねばならない。

- 1) 筆者の図には、黒海の堆積物がいまだ未完成の各種硫黄化合物の転移状況を示すものと

して描かれており、硫黄化合物相互の間は平衡状態に達していない、ということである。つまり、黒海の堆積物中における各種形態の硫黄の分布の最終的状态を図上で表現するにあたって、故意に多小差を大きくとってある、ということに意義がある。これらの差異は実在するけれども、予見することは困難であり、この問題に関しては特に研究の要がある。

2) 黒海の堆積物における各種形態の硫黄の転移とそれらの分布が、硫化水素の貯留条件におけるそれらの動力学的過程を解く鍵を提供する。通常の通気性海盆の堆積物の還元帯において、各種形態の硫黄の分布過程およびその規則性に関与する動力学が、基本的には同じく黒海においても存在するであろうか?、という問題が起ってくる。ここにも何らかの差異が存在するであろうか?。他の貯留条件を研究することによっても、この問題に答えることができる。

これらの双方の問題に関しては未解決ではあるが、E. A. オストロモフ、I. I. ボルコフおよびL. S. フォミーナが提示した黒海の硫黄の形態に関するデータは、海盆における続成作用の理論を究明するのにはなほだ興味あるものである。というのは、彼らがはじめて、続成作用や地球化学的過程の骨組をなす多数の要因のうちの1つを、仮説的でない真の進歩としてそれをわれわれに知覚させてくれたからである。続成作用に対する認識をさらに深めるためには、物質の別の地球化学的転移に関して同様な研究を推進する必要がある。