

黒海の底質における硫黄化合物の賦存形態の分布について*

E. A. OSTROUMOV, I. I. VOLKOV & L. C. FOMINA

矢 部 之 男 訳

きわめて活性度の高い化学元素の1つである硫黄は、火山源、堆積源をとわず、各種の鉱物の地球化学的生成過程で大きな役割を果している。堆積源岩石中やそれらと関連してさまざまな形態で存在し、分布する硫黄化合物の問題については、続成過程で生ずる地球化学的転移輪廻を認識するために、現世における海洋の堆積物を研究する必要がある。

硫化水素への硫酸塩の還元過程は、相互の転移回路において、互いに関連しあう各種形態の硫黄化合物を生成し始める。

易動型の鉄と硫化水素との相互作用により、硫化鉄が生成される。つまり、化学的、微生物学的作用が生ずる結果、硫化水素は元素（遊離）硫黄に転移をよぎなくされ、遊離硫黄の添加により、硫化鉄一単硫化物（ハイドロトロイライト）は鉄の二硫化物—黄鉄鉱（白鉄鉱）に変化する。遊離硫黄は、その後を生ずる特定の分解過程で有機物質と反応しながら、有機生成源の硫黄を形成する。

われわれによって、海洋の現世堆積物、なかんづく、黒海の現世堆積物中の硫黄化合物に関して、一連の研究が行なわれた（オストローモフ、1953、ボルコフとオストローモフ、1957、ボルコフ、1959、1960、1961、1962）。しかしながら、現在にいたるまで、われわれは黒海の高底域における硫黄化合物の賦存形態の分布の規則性について意に満つる図式を持ちえず、この問題の解明を目的とした研究結果を提示するだけである。研究用試料の採取位置は第1図に示してある。

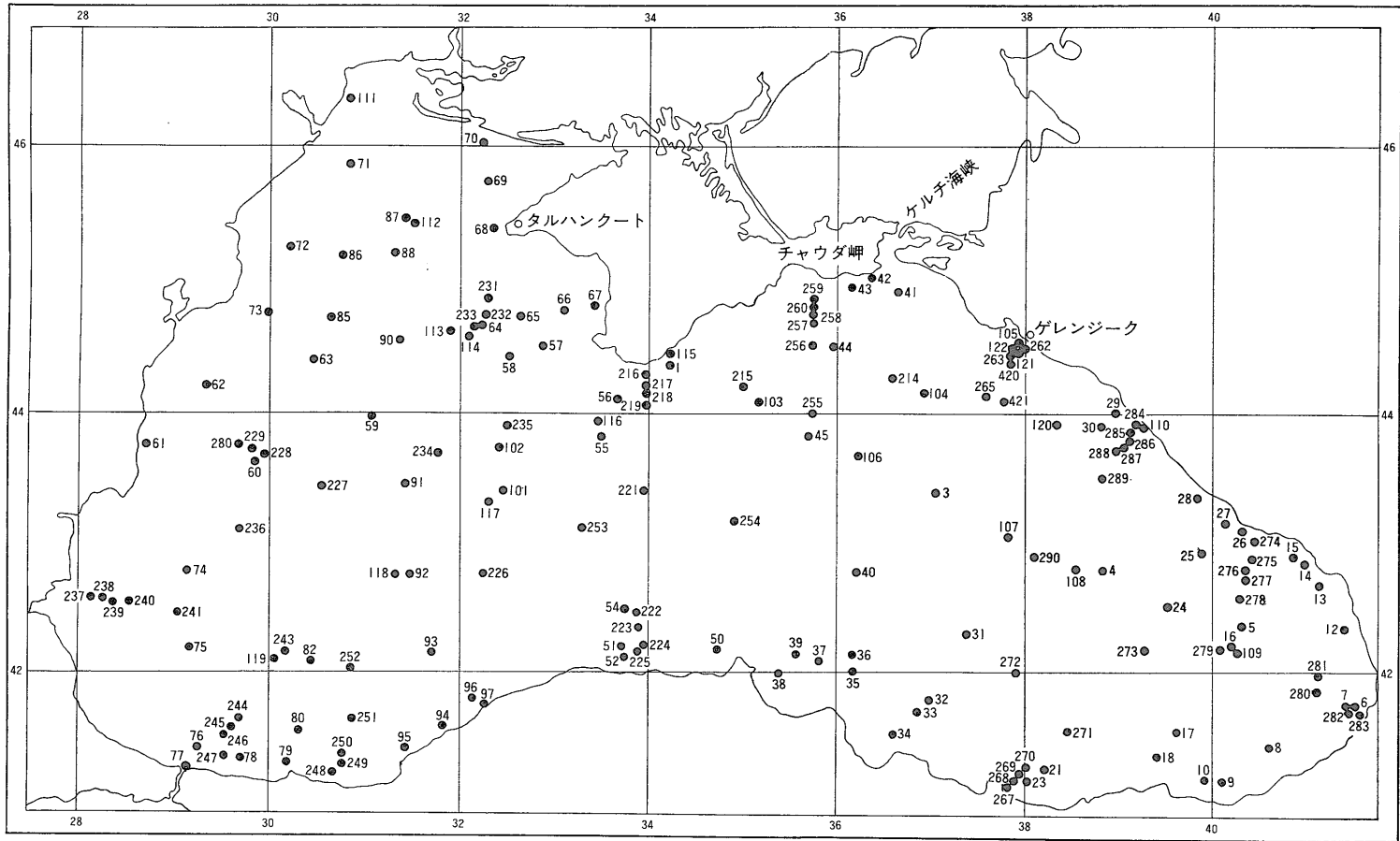
黒海の底質表層部の遊離硫化水素に関する研究は、I. I. ボルコフによって始めて研究された。

遊離硫化水素含量は黒海の堆積物中においては著しく変化にとみ、0ないし100mg/l H₂Sと変化する。遊離硫化水素は水深、175~200mの堆積物に初めて現われる。黒海の酸化帯をなす浅海堆積物中では、通常、上部酸化被覆層の下でさえ遊離硫化水素を含まず、前者での堆積物は明らかに還元特性をもっている。大陸斜面の堆積物は、もし、それらが古期のち密な粘土あるいはハイドロトロイライトに富む黒色粘土質軟泥ならば、遊離H₂Sを含んでいない（あるいは、ごく少量含む場合もある）。

大陸斜面の堆積物（水深200から1500mまで）は、遊離硫化水素の分布特性により、完全、かつ明瞭に2つのタイプ、すなわち、急傾斜大陸斜面型と緩傾斜大陸斜面型に区分しうる。

緩傾斜型堆積物（海の北西海域およびケルチ海峡北東部）においては、遊離硫化水素は水深175m（しかし、それ以上からでも可能性がある）から現われ、その量は深さとともに急速に増大し、水深200~400mの堆積物中で最大値（20~100mg/l H₂S）に達し、緩傾斜大陸斜面型堆積物中で遊離H₂Sの高含量帯を形造る。さらに深さを増すと、堆積物中の遊離硫化水素含量は著しく低下し、水深500~600mでは、はやくもわずかに5~7mg/l H₂Sになる。水深

* З. А. Остроумов, И. И. Волков, Л. С. Фомина : Распределение Форм Соединений Серы β Донных Отложениях Черного моря, Современные Осадки Моря и Океанов, Издательство Академии Наук СССР, p 597-633, 1961



第1図 黒海堆積物の研究用試料の採取点の分布を示す図

800m以深になると、堆積物中の遊離硫化水素含量はふたたび増加し始め、2000mでは8ないし12mg/l H_2S になる。

急傾斜型堆積物(コーカサスおよびアナトリア沿岸)中の遊離 H_2S の分布に関しては、まったく別の状態がみられる。水深200~500m(時に800~900まで)の堆積物は、ここでは通常、黒色粘土質軟泥からなり、ほとんど硫化水素を含んでいない。これらの堆積物に含まれる遊離 H_2S は0ないし2mg/lである。ここでの硫化水素の最大含量値は、深さ1200~1500mの堆積物中にあるが、時には1800~2000mの深さのものにまで及ぶこともあり、 H_2S 含量は8~48mg/lを示す。深度を増すとともに海底付近では、遊離硫化水素含量は安定し、8~12mg/lに落ち着く。このように、急傾斜大陸斜面型堆積物中における硫化水素の最大含量域は、斜面基底付近の平坦域に分布することになり、ここでも高含量帯と形成するが、しかしながら、緩傾斜斜面型でみられるような明瞭なものではなく、どこにでも存在するわけではない。

深さ1500m以深にある深海堆積物中の遊離硫黄含量は、 H_2S 12mg/l程度の高含量を示す停滞水塊境界帯の堆積物を除いてはきわめて均一である。黒海東半部の中央海域における堆積物は、この関係からみてまったく例外であり、ここでは著しく低く、1~2mg/l H_2S である。

I. I. ボルコフの編集図と彼の記載からわかるように、最大の H_2S 含量を示す堆積物地域(泥水の H_2S 含量は12mg/l以上)は、硫化水素帯の周縁にそって分布しており、黒海西部と東部海域のほとんどを環状に取巻いている。泥水中で H_2S 含量が8ないし12mg/lを示す堆積物地域は、黒海の深海域、すなわち、東西海域の大部分を占め、最大濃集帯をその外側から狭長な帯状をなして取巻いている。泥水が3ないし8mg/l H_2S を含む堆積物帯は、 H_2S 8~12mg/lをもつ全域を外側から包み、アナトリアおよびコーカサス沿岸にそって幾分拡がりを増しながら、ケルチ海峡を境としてクリミアと北コーカサスの間で著しく拡大している。この帯はまた、黒海西部の北西域において内側の最大濃集域環からの外側を占めており、そして東部海域中央の H_2S 最小濃集帯の周囲を取巻いている。

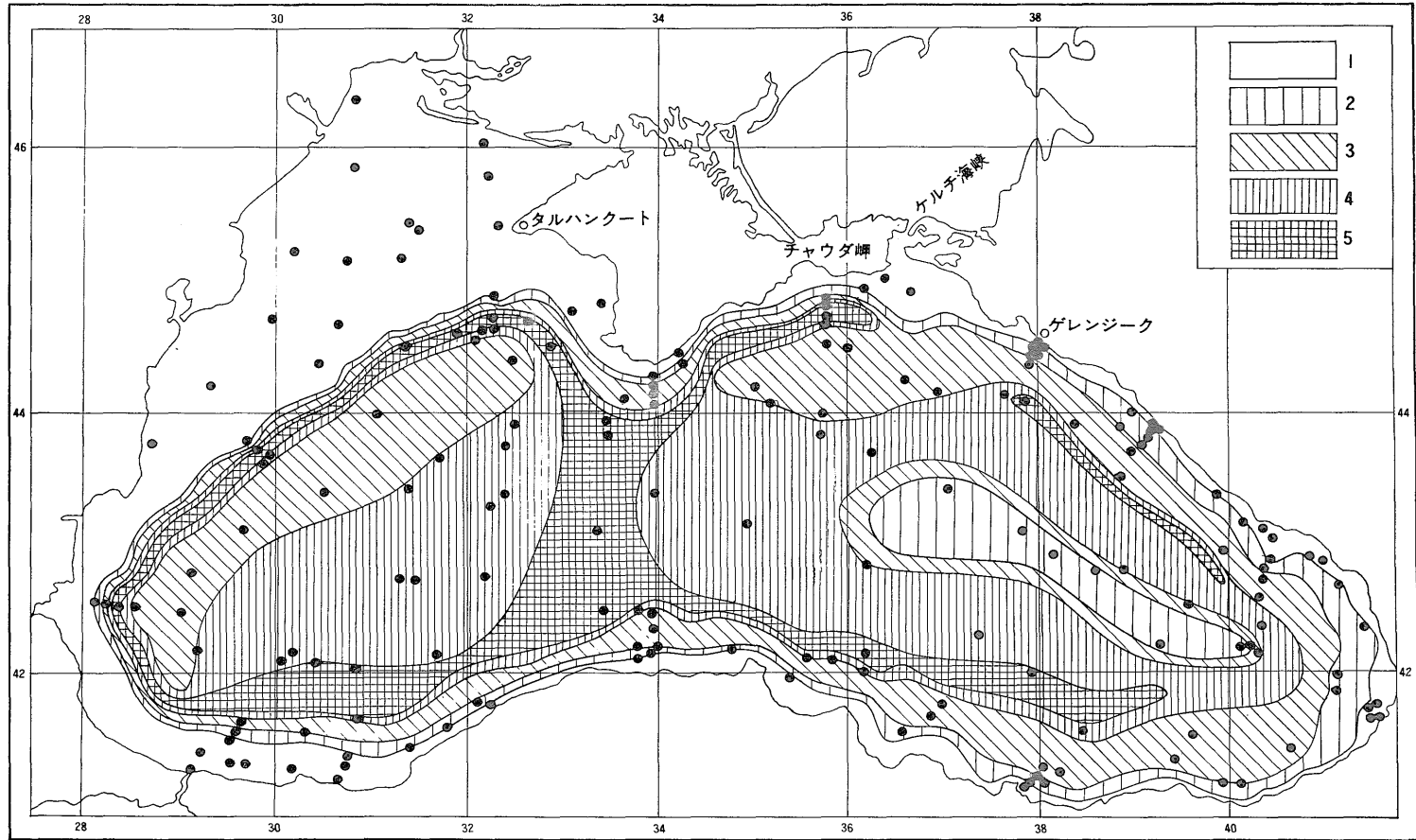
泥水が0ないし3mg/l H_2S を含む堆積物地域は、環状に連続して硫化水素帯の周縁にそって分布している。この堆積物地域は、このほかにも黒海東部の中央海域を占めるが、ここは黒海東南端の反サイクロン流域にあたる(訳注1)。

遊離硫化水素と有機炭素含量データとの比較により、 H_2S 含量は堆積物に含まれる有機物質の総量に左右されない、ということが明らかとなった。微生物による硫酸塩の還元過程においては、有機物質の質的組成がその総量よりも大きな意義をもつ、ということは明らかである。つまり、硫酸塩還元菌を給養するためには鉍化有機物質が少しであっても、それらはより新しくなければならぬ。おそらく、この比較的に新しい有機物質の堆積物中への分布によって、黒海の堆積物における H_2S の分布特性が釈明されるのであろう。

水深約200~400mの海底に落下する有機物質は、堆積過程で2000mの水層を通過して海底の中央域に落ち込む有機物質に比し、より新鮮であり、鉍化度は低い。急傾斜大陸斜面型の堆積物中に有機物質が存在する場合には、有機物質は堆積物とともに斜面にそって滑落することもあり、斜面のより緩傾斜部に沈積する。したがって、堆積物中での遊離 H_2S の最大含量域は、水深200~400m(緩傾斜面の場合)にある堆積物に相当するが、水深1200~1500m、時にはそれ以上の深さ(急傾斜面の場合)にある堆積物がそれに相当することもある。沿岸流の流れる海に現われ、上部酸化帯では消滅する有機物質は、海域にそって急速に拡がり、黒海に現存する循環の強さに応じて沈積する(クニポビッチ, 1938)。停滞水塊域を境する帯で遊離 H_2S 含量が上昇するという事実は、おそらく、これで説明できる。

第2図で明らかのように、遊離 H_2S の分布に関し、黒海の東西両半部では種々の条件が存在

訳注1) 気象学上という高気圧の空気の流れを、海流の流れとして表現したもの。すなわち、海流の周囲では時計回りの流れであり、中心部では、したがって下降流が生じている。サイクロン流とは、文字通りその逆で、周囲では反時計回りの、中心域では上昇流が生じている。



1—0; 2—3以下; 3—3から8まで, 4—8から12まで; 5—12以上。研究用試料の採取点は◎印で示す。
第2図 黒海の堆積物表層における遊離硫化水素の分布, $H_2S=mg/l$ (I. I. ボルコフによる)

する。最大含量海域が明白な環として海の西部を取巻き、西半部の中央海域での H_2S 含量が 8 ないし $12\text{mg}/\ell$ となるいっぽう、海の東半部では最大含量の環はどこにも見当らず、中央海域では著しく低い遊離硫化水素含量 ($1\sim 3\text{mg}/\ell$) をもつ堆積物で占められる。有機物質の分布にみられるこの現象の原因を究明する必要がある、より詳しくは黒海の東西両半部の中央海域における有機物質の差として究明する必要がある。最大の硫化水素含量域は黒海の周縁にそって環状の硫化水素帯を形成している、酸化帯で占められる沿岸海域が、この領域へ新鮮な有機物質を搬入するのに少なからざる意義を有している、ということが出来る。通常酸化状態を保ち、有機物質にとむこの帯は、硫化水素帯に隣接し、相対的により新鮮な有機物質を供給する独特な栄養域となりうる。この点では、黒海の西部と東部はまったく非平衡な位置にある。つまり、完全な酸化帯である広大な浅海域は、黒海の北西部から硫化水素帯の西部に接している。この浅海域と黒海に現存する循環流の影響によって、われわれが提示した図から明らかな遊離硫化水素の分布にみられる黒海の東部と西部との差異を解明しうる可能性が生ずる。したがって、堆積物表層の泥水中における硫化水素の分布は、循環流と調和的であり、微生物学的作用による硫酸塩の還元にとって不可欠の相対的に新しい有機物質の分布は、循環流に依存する。

チオ硫酸塩の分布は底質の泥水中における遊離硫化水素の分布と関連する。

硫化水素とチオ硫酸塩の相関関係は I. I. ボルコフによって明らかにされた。黒海の堆積物における泥水中のチオ硫酸塩含量は、0 から $16\text{mg}/\ell \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ と変化する。I. I. ボルコフが作成した堆積物表層における泥水中のチオ硫酸塩の分布を示す第 3 図で明らかなように、チオ硫酸塩の最大含量域は海の西部と東部を環状に取巻いており、高 H_2S 含量を示す堆積物帯と基本的に一致している。泥水中で 1.0 から $4.0\text{mg}/\ell \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を示す堆積物の分布域は、硫化水素帯の周縁にそって細く環状に取巻き、また、海の東南部にある反サイクロン流の中央部を占めるとともに、東西両海域の中央域にも分布している。

硫化水素帯の外側、つまり、水深約 200m あるいはそれ以浅の海域では、堆積物の上部はチオ硫酸塩を含まない酸化層からなっている。その下位にあたって、明らかに還元性をもつ堆積物中の泥水や黒海東南部の反サイクロン流域中央部のごくわずかの遊離硫化水素を含む堆積物中の泥水は、 $1\text{mg}/\ell \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 以下のチオ硫酸塩濃度をもつ。

堆積物表層における他の形態の硫黄 (遊離の、硫化物の、黄鉄鉱の、有機の、および硫酸塩の) の分布を研究するため、海洋観測船“アカデミック・ワリロフ”号による探測作業で採取した堆積物を分析した。

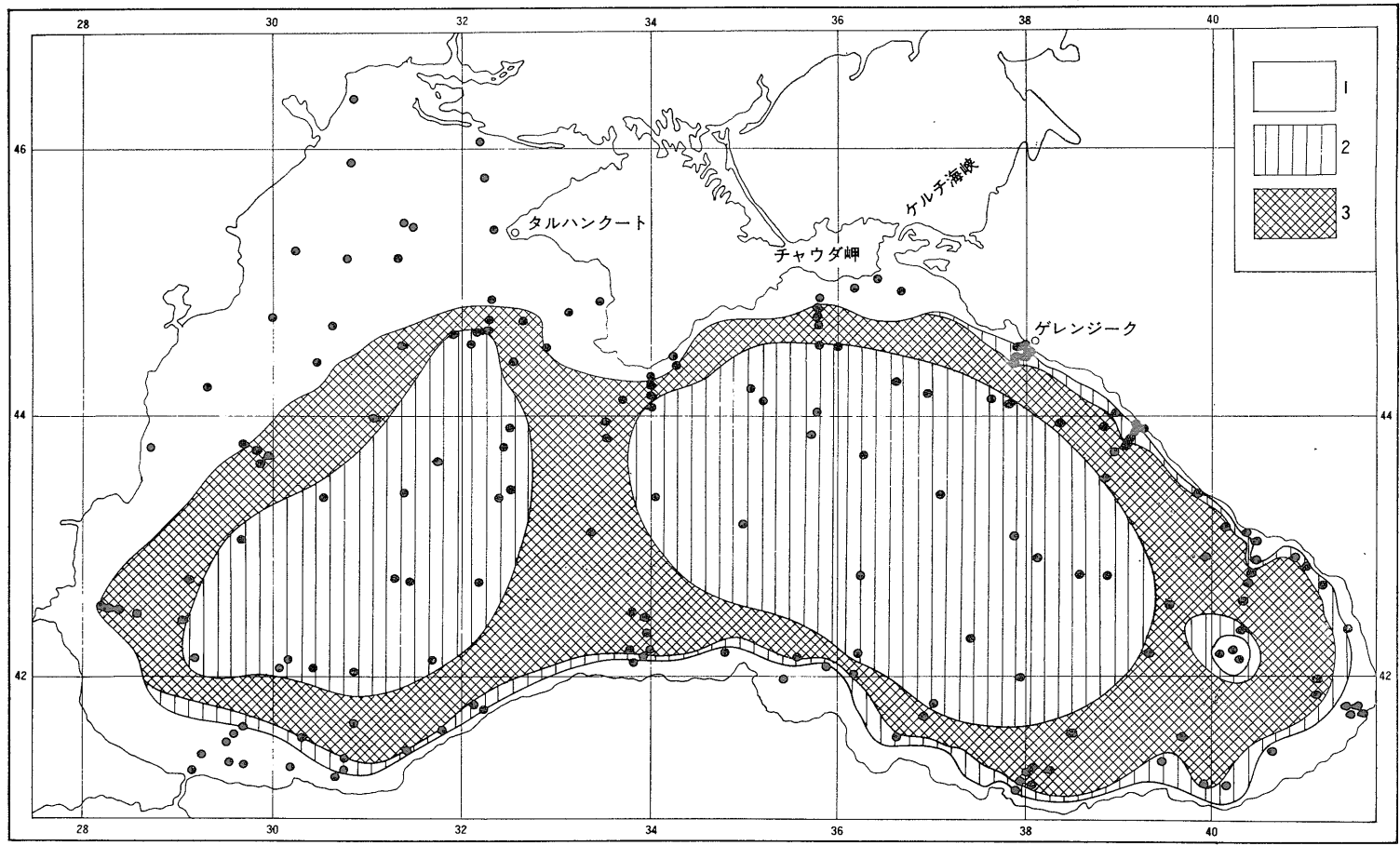
上記成分のほかに、水分と堆積物の特徴を知るため、 CaCO_3 と有機物質中の炭素を定量した。研究用堆積物試料の採取点は図上で点で示す。最も特徴的な試料については、I. I. ボルコフ (1959₂) の方法により、硫黄化合物の賦存形態を定量した。この結果については第 1 表に示したとおりである。

全形態の硫黄化合物の分析結果 (硫酸塩を除く) は、乾燥試料について % で計算したものである。硫酸塩の含量は泥水 (水分) についての % と等しくなるように計算した。

これらの数値に基づいて、黒海の硫化水素帯の底質域における各種形態の硫黄化合物の分布図を作成したが、これらの図は、海底堆積物表層におけるスタティックな硫黄化合物の賦存形態を示す特異な“スナップ写真”といえよう。しかしながら、個々の賦存形態の分布は、それらの相関関係の規則性を充分、かつ完全に解明する可能性を示すものではない。

というのは、移動形の 2 価の鉄に硫化水素が作用すると、コロイド状で単構造の鉄——ヒドロトロイライト——が形成されるからである。最後に、遊離硫黄との反応が生じて複構造の鉄——白鉄鉱 (黄鉄鉱) ——がもたらされる。

したがって、硫化物の硫黄——ヒドロトロイライトの硫黄——の含量は、その生成速度とその (遊離硫黄の添加に伴う) 二硫化物——白鉄鉱 (黄鉄鉱) ——への転移速度に左右される。



46—(540)

1—1以下 ; 2—1から4まで ; 3—4以上
第3図 黒海堆積物の泥水中のチオ硫酸塩の分布, $S_2O_3^{2-}I$. (I. ボルコフによる)

黒海の底質における硫黄化合物の賦存形態の分布について (矢部之男訳)

第1表 黒海堆積物における各形態の硫黄化合物含量

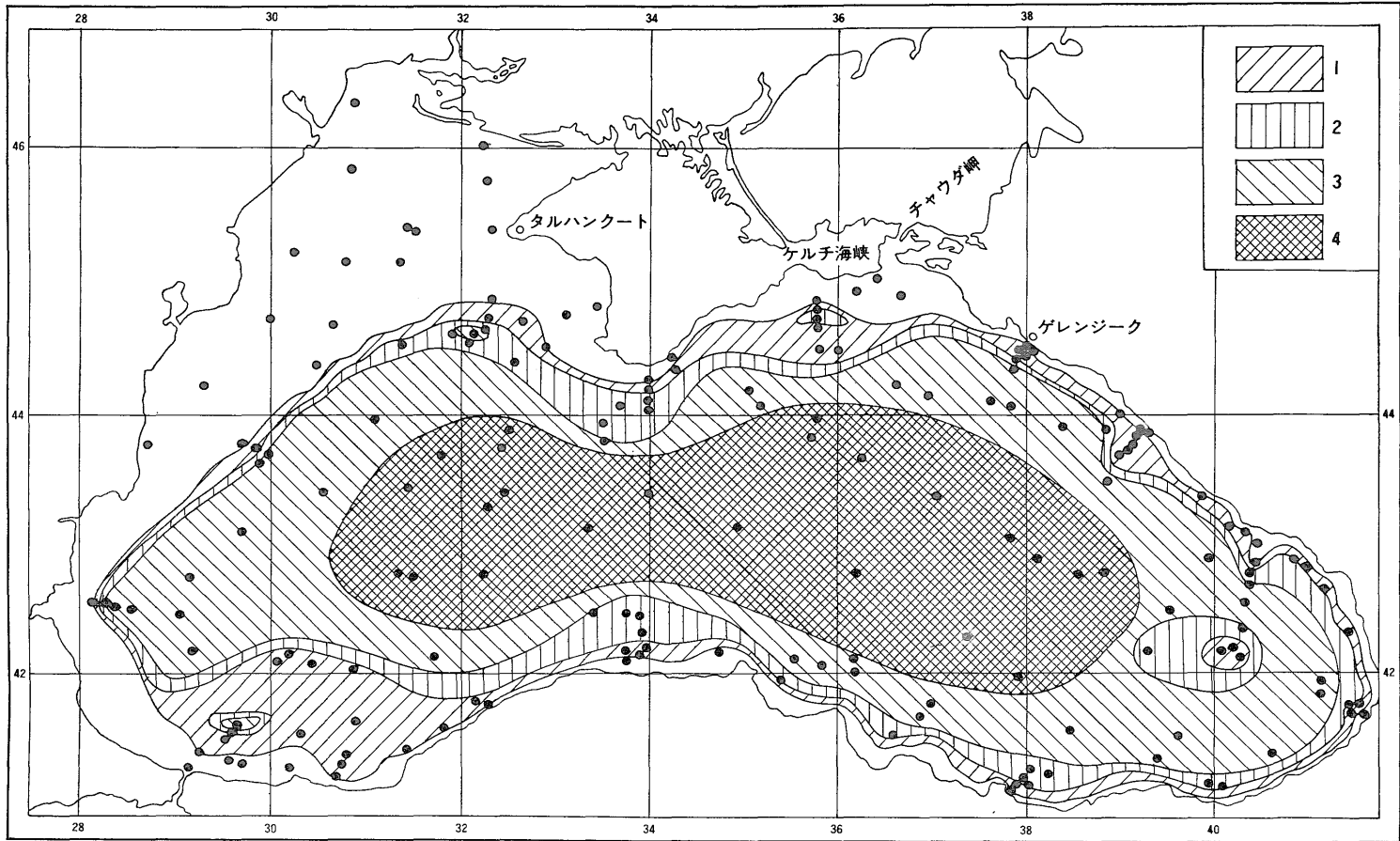
測定番号	深度 m	層準 cm	堆積物の特徴	水分 %	湿潤試料 の計算 %	乾燥試料の計算 %						
					硫酸塩 S	硫化物 S	遊離 S	黄鉄鉱 S	有機 S	遊離 S の生産力	CaCO ₃	Corg
6	300	0-3	黒色粘土質軟泥	47,59	0,044	0,179	0,22	0,18	0,015	0,325	9,78	0,77
6	300	5-10	灰色粘土質軟泥	45,16	0,036	0,026	0,05	0,69	0,06	0,455	13,74	0,65
18	1840	0-3	シルト混り灰色粘土質軟泥, 無層理	65,87	0,062	0,035	0,15	1,60	0,12	1,070	12,37	2,05
24	2030	0-3	灰色粘土・石灰質軟泥, 成層	70,28	0,076	0,026	0,12	1,48	0,10	0,960	30,04	3,46
24	2030	5-10	灰色粘土質軟泥, 無層理	52,42	0,054	0,032	0,07	1,05	0,09	0,685	9,50	0,90
30	1310	0-5	灰色粘土質軟泥, 成層	60,88	0,064	0,026	0,10	1,15	0,09	0,765	18,97	0,85
38	150	1-5	黒色包有物を含む灰色粘土質軟泥	46,49	0,057	0,064	0,08	0,29	0,03	0,255	18,97	0,85
54	2200	0-5	青味がかかった灰色粘土質軟泥, 無層理	59,60	0,047	0,056	0,11	1,11	0,09	0,755	14,71	1,52
92	2124	0-5	灰色石灰質軟泥, 成層	75,59	0,090	0,030	0,12	1,15	0,09	0,785	70,57	4,01
105	240	0-5	半液体状の黒色粘土質軟泥, 無層理	64,10	0,044	0,349	0,30	0,32	0,03	0,490	20,86	1,50
106	2100	0-15	灰色石灰質軟泥, 成層	74,72	0,105	0,021	0,005	0,86	0,14	0,575	67,77	4,00
107	2150	0-18	同上	74,31	0,086	0,020	0,005	1,36	0,12	0,805	63,45	3,40
108	2120	0-13	灰色石灰・粘土質軟泥, 成層	74,41	0,093	0,021	0,005	1,24	0,20	0,825	48,90	4,75
109	1850	0-9	黒色粘土質軟泥, 無層理	35,26	0,055	0,15	0,03	0,16	0,04	0,150	7,50	0,54
110	14,5	8-15	暗灰色粘土質軟泥	38,10	0,023	0,081	0,03	0,04	0,004	0,054	23,88	0,75
111	23	0-15	砂混りの暗灰色粘土質軟泥	72,65	0,003	0,15	0,06	1,07	0,11	0,705	13,28	0,31
112	49	25-31	灰色砂	17,86	0,110	0,0003	0,01	0,01	0,000	0,015	25,13	0,32
113	98	19-27	貝殻片を含む灰色粘土質軟泥	57,12	0,075	0,0045	0,01	1,04	0,07	0,600	25,93	1,74
114	1260	0-10	灰色石灰・粘土質軟泥細成層	75,70	0,058	0,042	0,04	1,17	0,07	0,695	27,97	2,92
115	46	0-9	シルト混りの灰色粘土質軟泥	31,91	0,043	0,044	0,025	0,04	0,008	0,053	15,46	1,10
116	1400	0-10	灰色粘土質軟泥	53,23	0,070	0,023	0,04	0,78	0,05	0,480	19,10	9,92
117	2078	0-20	灰色石灰質軟泥, 成層	75,50	0,078	0,010	0,04	1,53	0,19	0,995	63,91	5,04
119	2135	0-19	黒色粘土質軟泥	67,94	0,033	0,31	0,08	0,47	0,08	0,395	11,60	1,52
120	1820	0-10	灰色粘土・石灰質軟泥細成層	64,35	—	0,021	—	—	—	—	—	—
121	250	0-15	暗灰色粘土質軟泥	62,87	—	0,096	—	—	—	—	—	—
122	520	0-15	黒色粘土質軟泥	60,69	—	0,351	—	—	—	—	—	—
214	1620	0-5	灰色石灰質軟泥, 縞状	72,35	0,098	0,015	0,051	1,246	0,082	0,756	41,09	2,96
215	2040	0-5	灰色粘土・石灰質軟泥, 縞状	65,49	—	0,019	—	—	—	—	20,27	1,51
216	132	12-20	貝殻片混りの灰色粘土質軟泥	51,59	0,088	0,004	0,017	0,0263	0,030	0,189	18,98	1,31
217	300	0-3	暗灰色粘土質軟泥	70,60	0,608	0,068	0,044	0,852	0,063	0,533	16,14	1,89
217	300	5-10	灰白色粘土質軟泥	63,11	0,067	0,025	0,062	0,852	0,083	0,587	15,44	0,21
218	770	0-5	灰色粘土・石灰質軟泥	66,84	0,074	0,028	0,034	0,908	0,070	0,558	26,01	2,28
219	1319	0-5	灰色粘土・石灰質軟泥	63,85	0,076	0,018	0,033	1,101	0,064	0,647	26,10	2,40
221	2200	0-5	灰色粘土質軟泥, 無層理	66,40	0,069	0,011	0,094	0,852	0,071	0,591	13,51	1,33

地質調査所月報 (第19巻第8号)

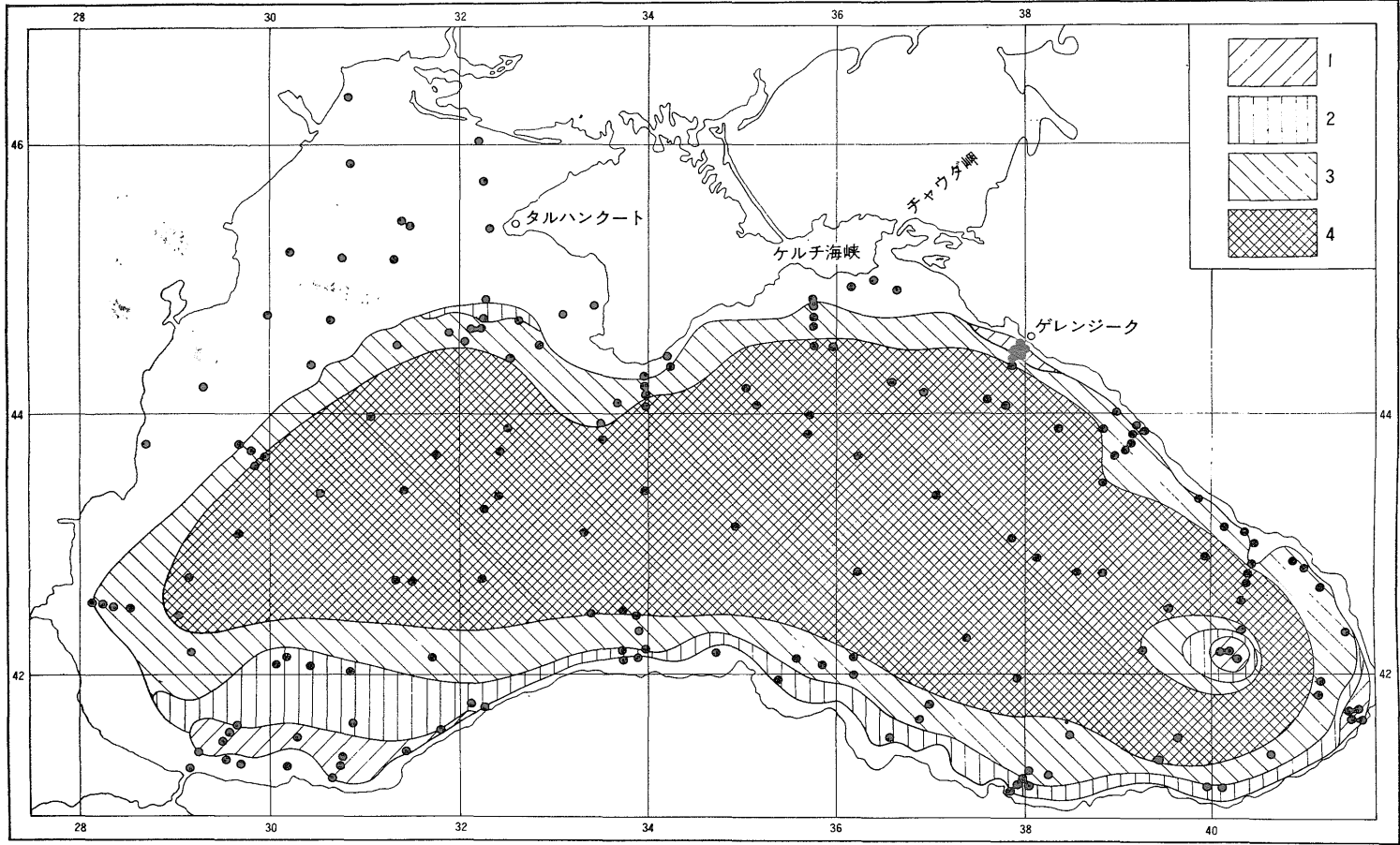
222	1660	1-5	灰色粘土・石灰質 軟泥成層	62,72	0,070	0,018	0,033	1,002	0,067	0,601	25,85	1,92
223	640	0-3	暗灰色粘土質軟泥	70,46	0,070	0,044	0,046	1,060	0,051	0,627	19,59	1,42
223	640	5-10	灰白色粘土・石灰 質軟泥, わずかに 成層化	65,41	0,071	0,027	0,024	0,983	0,046	0,562	27,10	1,56
224	280	0-5	石灰混りの暗灰色 粘土質軟泥	63,27	0,068	0,051	0,031	1,019	0,044	0,585	17,84	1,15
225	168	6-10	貝殻片混りの乳灰 色粘土質軟泥	47,83	0,073	0,005	0,013	0,332	0,027	0,206	15,07	0,69
226	2180	0-3	帯青灰色粘土質軟 泥	63,82	0,067	0,013	0,058	0,771	0,067	0,512	17,46	1,52
227	1480	0-5	灰色石灰・粘土質 軟泥成層	73,92	0,081	0,018	0,046	1,124	0,080	0,688	51,69	4,86
228	630	0-5	灰色粘土質軟泥, 成層	67,37	0,086	0,013	0,038	0,680	0,057	0,436	6,31	3,30
229	275	0-5	灰色石灰質軟泥, 成層	74,17	0,099	0,057	0,047	0,686	0,072	0,463	55,14	3,35
231	122	5-10	貝殻片混りの帯青 灰白色粘土質軟泥	55,02	0,081	0,004	0,015	1,114	0,085	0,657	21,88	1,54
232	320	0-2	暗灰色粘土質軟泥	76,60	0,048	0,183	0,087	0,908	0,106	0,647	23,63	4,62
233	700	0-5	灰色粘土・石灰質 軟泥成層	68,21	0,102	0,018	0,056	0,859	0,090	0,576	31,71	2,72
234	1705	0-5	同上	73,99	0,073	0,015	0,064	1,347	0,110	0,844	49,60	1,15
235	1800	0-3	空色を帯びた灰色 粘土質軟泥	61,28	0,093	0,011	0,071	0,933	0,108	0,646	21,22	0,91
236	1745	0-5	灰色石灰質軟泥, 成層	70,65	0,093	0,018	0,046	1,045	0,108	0,681	72,68	0,50
237	137	3-8	少量の貝殻片混り の灰色シルト・粘 土質軟泥	53,10	—	0,005	—	—	—	—	19,74	1,63
238	292	3-5	暗灰色粘土質軟泥	66,82	0,061	0,046	0,114	0,839	0,092	0,626	19,09	1,86
239	530	0-3	灰色粘土・石灰質 軟泥	48,34	—	0,014	—	—	—	—	25,42	1,88
243	2125	0-4	黒色粘土質軟泥, 無層理	67,15	0,055	0,136	0,058	0,702	0,046	0,455	17,59	1,97
243	2125	5-10	暗灰色粘土質軟 泥, 無層理	64,26	0,047	0,044	0,042	0,904	0,061	0,555	14,94	0,13
244	1395	2-8	灰色粘土質軟泥, 成層	64,18	0,062	0,022	0,079	0,863	0,049	0,560	17,07	1,74
245	630	0-3	黒色粘土質軟泥, 半液体状	70,36	0,062	0,263	0,070	0,096	0,031	0,149	10,85	1,38
246	255	1-2	黒色粘土, 極めて ち密	45,59	0,111	0,866	0,196	0,892	0,042	0,684	16,89	1,13
247	110	15-20	貝殻片を含む灰色 粘土質軟泥	61,65	0,071	0,006	0,283	0,866	0,060	0,778	11,92	1,58
248	255	3-5	灰色粘土, 極めて ち密	28,93	0,130	0,057	0,040	0,167	0,031	0,155	55,07	0,70
249	368	0-5	黒色粘土質軟泥, 成層理	59,92	0,031	0,350	0,068	0,077	0,041	0,148	19,02	0,87
250	910	0-3	同上	59,54	0,046	0,325	0,070	0,079	0,042	0,152	12,78	5,35
251	1290	0-5	帯青色灰色粘土質 軟泥で, 表面が黒 色の薄い軟泥でお おわれている	65,33	—	0,035	—	—	—	—	16,64	1,33
252	2030	0-1	黒色粘土質軟泥, 無層理	65,69	0,058	0,113	0,062	0,644	0,083	0,467	17,43	0,90
253	2220	0-5	淡青色粘土質軟 泥, 無層理	64,36	0,068	0,012	0,081	0,856	0,078	0,587	13,60	1,36
254	2200	0-3	灰色石灰質軟泥	73,77	0,090	0,013	0,074	0,821	0,064	0,549	67,28	3,64
254	2200	5-10	帯淡青灰色粘土質 軟泥, 無層理	56,04	0,069	0,006	0,048	0,981	0,082	0,621	15,19	0,62
255	2060	0-3	灰色石灰質軟泥, 成層	77,13	0,082	0,010	0,055	1,181	0,103	0,749	56,27	4,52
255	2060	20-25	灰淡青色粘土質軟 泥, 無層理	55,69	0,065	0,017	0,037	0,665	0,060	0,430	17,16	1,40
256	1340	0-3	灰色粘土・石灰質 軟泥や小塊状構 造	72,71	0,071	0,028	0,024	1,105	0,097	0,674	26,85	2,67

黒海の底質における硫黄化合物の賦存形態の分布について (矢部之男訳)

257	640	0-5	灰色粘土・石灰質 軟泥やや小塊状構 造	68,14	0,068	0,039	0,031	0,893	0,072	0,550	2,088	1,59
258	297	0-2	暗灰色粘土質軟泥	67,43	0,054	0,040	0,066	0,919	0,076	0,602	16,96	1,51
260	178	0-5	同上	56,53	0,066	0,040	0,049	0,585	0,048	0,390	16,12	1,41
261	310	0-3	黒色粘土質軟泥, 無層理	56,10	0,060	0,306	0,061	0,284	0,058	0,261	18,52	0,92
262	115	5-10	帯淡青灰色粘土質 軟泥, ハイドロト ロイライトの多数 のはさみを伴う	51,11	0,068	0,155	0,034	0,052	0,032	0,092	20,50	1,00
263	800	1-8	同上	54,31	0,058	0,040	0,045	0,790	0,115	0,555	3,22	0,98
265	2050	0-2	帯淡青灰色粘土・ 石灰質軟泥	67,53	0,071	0,016	0,037	1,231	0,107	0,760	39,41	3,41
267	155	0-2	黒色粘土質軟泥, 無層理	63,61	0,064	0,124	0,079	0,397	0,041	0,319	10,37	1,40
268	282	0-5	灰色粘土質軟泥, 表面は黒色軟泥 (約0.5m) 被膜で おおわれる	64,58	—	0,222	—	—	—	—	18,93	1,54
269	660	12-16	暗緑色粘土, 非常 にち密	44,01	0,085	0,003	0,072	2,202	0,192	1,365	8,17	0,79
270	1340	0-2	暗灰色粘土質軟泥	73,37	0,072	0,084	0,113	0,981	0,079	0,683	18,73	0,95
271	1992	0-1	灰色粘土質軟泥	69,31	0,100	0,034	0,127	1,132	0,111	0,804	14,69	1,24
272	2095	0-5	帯淡青灰色粘土質 軟泥	63,52	0,087	0,013	0,099	1,281	0,144	0,884	23,08	1,63
273	2050	0-7	暗灰色粘土質軟 泥, 無層理	62,15	0,078	0,053	0,087	1,318	0,145	0,891	11,87	1,65
274	78	15-20	貝殻片混りの灰色 粘土質軟泥	51,37	0,087	0,006	0,027	0,257	0,054	0,210	15,32	0,79
275	178	5-10	同上	44,65	0,133	0,012	0,014	0,398	0,044	0,257	35,50	2,56
276	264	2-5	灰色石灰・粘土質 軟泥, 成層	62,82	0,098	0,012	0,020	0,759	0,075	0,475	23,49	1,41
278	1215	0-5	帯緑灰色の粘土混 り石灰質軟泥, 成 層	68,73	0,066	0,023	0,053	1,267	0,126	0,813	26,82	2,56
279	1905	0-4	黒色粘土質軟泥, 無層理	47,09	0,064	0,245	0,060	0,323	0,062	0,284	9,08	0,91
279	1905	13-18	淡青灰色粘土質軟 泥, 無層理	53,92	—	0,018	—	—	—	—	10,37	0,93
282	500	0-3	黒色粘土, 非常 にち密で無層理	34,66	0,077	0,173	0,055	0,030	0,028	0,098	17,07	0,36
283	245	0-5	個々のレンズ状の シルトを伴う黒色 粘土質軟泥	48,79	0,069	0,234	0,075	0,090	0,040	0,160	11,80	0,76
284	125	12-16	貝殻片を含む灰色 粘土質軟泥	41,97	0,083	0,004	0,014	0,211	0,024	0,144	16,84	1,01
285	270	0-2	暗灰色粘土質軟泥	65,76	0,068	0,050	0,037	0,904	0,060	0,549	20,11	1,37
286	473	0-2	暗灰色(ほとんど 黒色)粘土質軟泥	71,20	0,069	0,093	0,062	0,838	0,071	0,552	16,18	1,88
287	795	0-4	帯淡青暗灰色粘土 質軟泥	66,19	0,072	0,039	0,024	1,018	0,068	0,601	21,18	1,41
288	1320	0-2	灰色粘土質軟泥, 成層	68,42	0,069	0,083	0,047	0,753	0,067	0,491	2,68	1,75
289	2016	1-4	灰色石灰質軟泥, 成層	69,90	0,081	0,021	0,057	0,995	0,083	0,638	53,88	2,27
289	2016	5-9	帯淡青灰色粘土質 軟泥	57,62	0,081	0,011	0,060	1,298	0,145	0,855	14,41	0,12
290	2144	0-4	灰色石灰質軟泥, 成層	75,64	0,075	0,015	0,029	1,016	0,071	0,608	66,51	4,53
290	2144	13-20	帯淡青灰色粘土質 軟泥	57,41	0,070	0,013	0,019	1,401	0,127	0,847	—	—
420	1441	0-5	半液体状の灰色粘 土質軟泥, 微小塊 状構造	60,89	0,066	0,020	0,070	1,083	0,061	0,673	18,11	1,15
421	1943	0-5	灰色粘土・石灰質 軟泥, 無層理	59,93	0,077	0,517	0,039	0,994	0,069	0,605	28,17	2,21



1—1以下; 2—1から2まで; 3—2から4まで; 4—4以上
第4図 黒海の堆積物表層における硫化物硫黄に対する遊離硫黄の比の分布



1—50%以下; 2—50から80%まで; 3—80から95%まで; 4—95%以上
第5図 黒海の堆積物表層における鉄の硫化物の黄鉄鉱化度値の分布

遊離硫黄の量は、他の化合物、すなわち、鉄の二硫化物——白鉄鉱（黄鉄鉱）および堆積物中の有機物質と硫黄との相互作用によって生ずる有機化合物、と遊離硫黄との生成反応速度や発生速度にも左右される。

これらの事情に注目すれば、個々の形態の硫黄化合物の濃集のみならず、海底堆積物中における最終反応生成物の分布におよぼすそれらの相互転移の影響も考慮せねばならない、ということがわかる。この作用の動力学的機構を認識するために、硫黄化合物の形態相互間の関係を研究した I. I. ボルコフ (1961₁) によって、堆積物中で生成されるすべての遊離硫黄を決定する数量式——堆積物中に現存する遊離硫黄と、初期に遊離硫黄であって鉄の二硫化物の生成をもたらした硫黄および有機源硫黄のその部分の真の合計である、いわゆる「遊離硫黄の生産力」——が提唱された。

I. I. ボルコフ (1961₂) の研究によって明らかにされたように、二硫化物への単硫化物の転移速度は、遊離硫黄と硫化物硫黄の含量比に左右される。もし、この比の値が2あるいはそれより幾分小さい時には、二硫化物への鉄の単硫化物の移行過程はごく急速に行なわれるが、1より小さい場合にはこの移行速度は著しく遅くなる。この値の計算によってえたデータに基づいて、堆積物表層の硫化物硫黄に対する遊離硫黄の比を示す模式図（第4図）を作成した。

二硫化物への鉄の単硫化物の移行で特徴づけられるもう一つの値としては、黄鉄鉱化度がある（ボルコフ, 1961₂。）この値は%で計算してあり、100倍された黄鉄鉱硫黄の $\frac{1}{2}$ 量の硫化物硫黄と $\frac{1}{2}$ 黄鉄鉱硫黄の和に対する比に等しい。この値は、初めに鉄の単硫化物として関連した硫黄のそのような部分（%）が、現時点から鉄の二硫化物（白鉄鉱・黄鉄鉱）へ移行したことを物語っている。

海底堆積物に対して考えられるこの値の意義を基にして、堆積物表層における鉄の硫化物の黄鉄鉱化度を示す模式図（第5図）を作成した。

硫化物（ヒドロトロイライト）として鉄と関係する硫黄——つまり、硫化物硫黄は、黒海の全堆積物中に存在する。200m以浅の海域での黒海々水は、充分な通気性があるので、通常、硫化水素を含まず、したがって、これら海域の底質は表面を厚さ1cm程度の褐色酸化被膜層で被われており、硫化物を含んでいない。堆積物の酸化被膜層下では、還元過程がよく観察され、その堆積層は灰色および暗灰色（から黒色）を呈している。

この帯の砂は0.003%の硫化物の硫黄を（測点112）、貝殻片混りの粘土質軟泥は0.004から0.006%の硫化物硫黄（測点113, 216, 237, 247, 274, 284）を含んでいる。灰色粘土質軟泥は約0.04から0.08%のS（測点38, 110, 115, 260）を含み、黒色粘土質軟泥ないし黒色のはさみをもつ粘土質軟泥は0.08から0.15%のSを含んでいる。

黒海の硫化水素帯の底質表層における硫化物硫黄の分布を第6図に示す。

0.1%以上の硫化物硫黄を含む堆積物の帯は、ボスフォール・ザングールダクを通る線上で拡がりながら、コーカサスとアナトリア沿岸にそってほとんど連続した狭い帯として延びている。そのほかにも、この帯はタルハンコート岬南方と海の南東端に位置する反サイクロン流域の中心部とで2つの斑点を形成している。

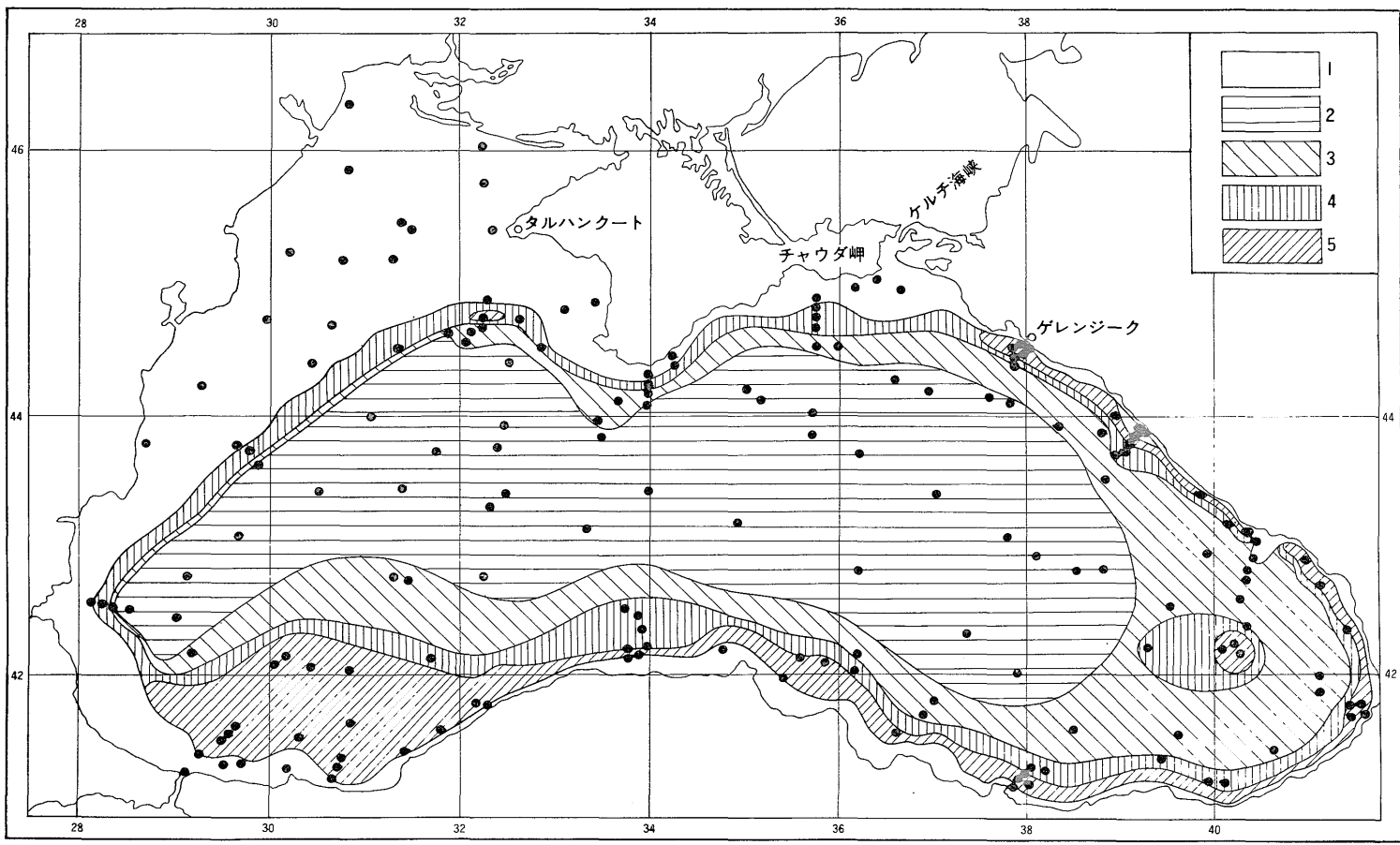
硫化物の硫黄含量0.04ないし0.1%を示す堆積物帯は、狭く環状に海を取巻いているが、イネポールを通るアナトリア沿岸近くで幾分拡がっており、このほか、海の南東端の反サイクロン流域の中心部を取巻いている。

0.02ないし0.04%の硫化物硫黄を含む堆積物帯も海を環状に取巻き、すべての端部を占めながら、北西部では極端に狭く、南東部では著しく拡がっている。

海の東西両域の中央部は、0.02%以下の硫化物硫黄を含む堆積物で占められている。

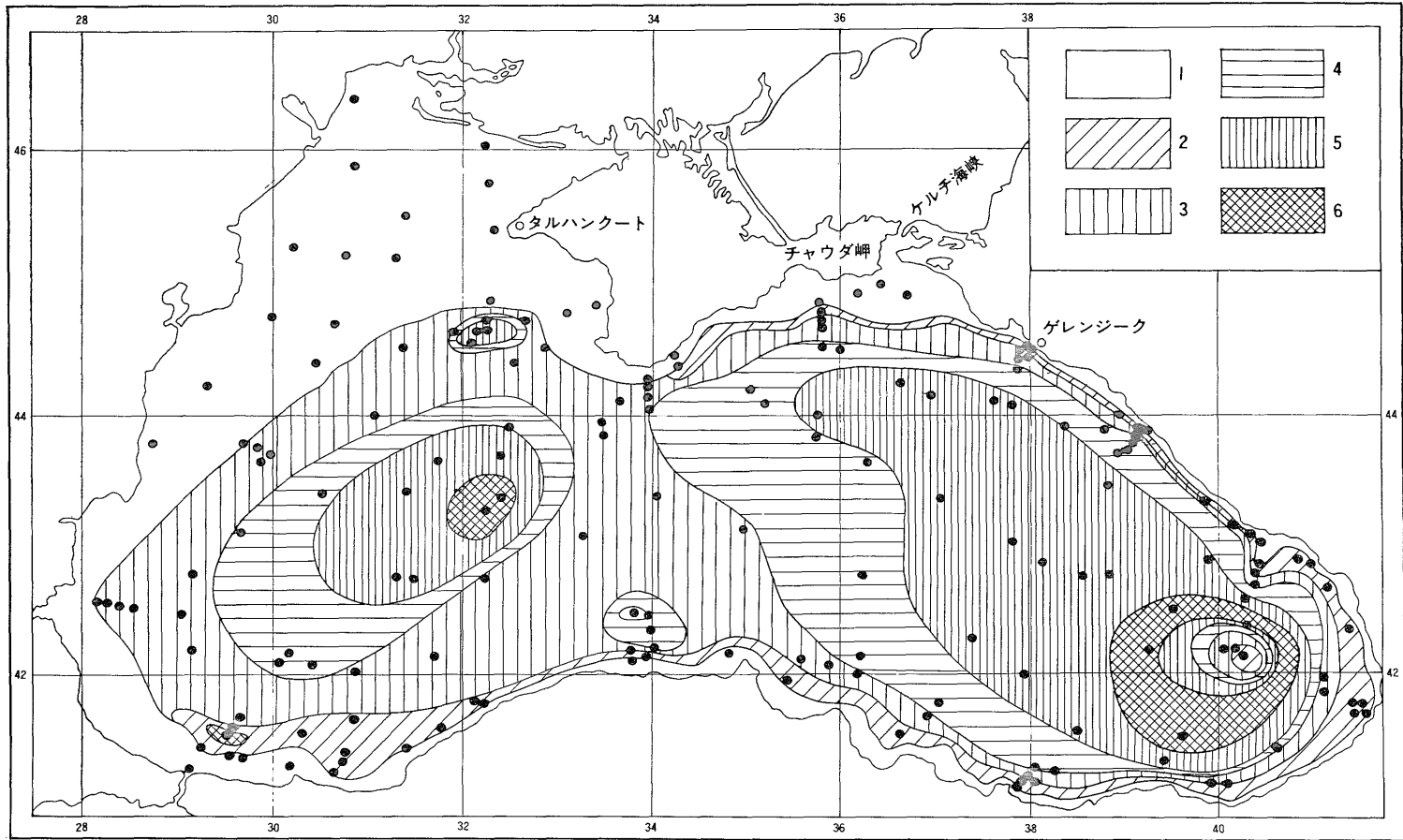
このような硫化物硫黄の分布は、I. I. ボルコフのデータと完全に一致し、黄鉄鉱化作用の速度、つまり、二硫化物への単硫化物の転移速度に左右される。

硫化物硫黄の分布と堆積物中にみられる硫化物硫黄に対する遊離硫黄の比を比較すれば（第



1—0% ; 2—0.02%以下 ; 3—0.02から0.04%まで ; 4—0.04から0.1%まで ; 5—0.1%以上

第6図 黒海の堆積物表層における硫酸塩硫黄の分布



1—0%；—0.4%以下；3—0.4から0.5%まで；4—0.5%から0.6%まで；5—0.6から0.7%まで；6—0.7%以上

第7図 黒海の堆積物表面における硫化物硫黄の“生産力”値

4 図参照) , 堆積物中に現存する硫化物硫黄の量は、まだ二硫化物 (白鉄鉱・黄鉄鉱) へ転移しえない一種独特の“残り”である、ということが明らかになる。

このデータは、海底堆積物表層における残りの硫化物の分布をきわめてはっきりと説明している。

生成途上の硫化物硫黄、現存する硫化物硫黄や二硫化物へと転移中の硫化物硫黄の総量が堆積物中へと分布する過程を認識するためには、I. I. ボルコフによるデータの試料について、遊離硫黄に対する“硫化物硫黄の生産力”を同様に計算する必要があり、したがって、その生産力は硫化物硫黄と硫化物硫黄の半分との和に等しくなるだろう。

第7図に示した模式図は、海底堆積物表層における硫化物硫黄の生産力に関するわれわれの考え方を提示したものである。

堆積物中における硫化物硫黄の生産力が、このような分布を示すのは次の原因による。

鉄の単硫化物——ハイドロトロイライトの生成は、黒海の堆積物中だけでなく、海水においても行なわれている。P. T. ダニリチェンコとN. I. チギリン (1926) は、深海部の底層水中に鉄の硫化物が存在することを明らかにした。

河川からもたらされる含鉄化合物のコロイド状懸濁物は、機械的分別作用の法則にのっとり、海流によって、黒海中央域の堆積物中に配分される。硫化水素帯の水層を徐々に通過した鉄の化合物は、それらの反応力に応じて、硫化水素の作用により鉄の単硫化物を生成する。このようにして、水層中で生成された硫化物硫黄の部分は、支配的な流れの強さに応じて堆積物表層に配分される。

堆積物表層における硫化物硫黄の生産力を特徴づける模式図をみれば、それらの最大値(0.7%以上)が西部においては、斑点の形(ボスフォールを通る線上で)で硫化物硫黄の生産力の中心に向っており、東部では反サイクロン流域を取巻いている、ということが一目瞭然である。堆積物中でその生産力が0.6~0.7%の範囲にある帯は、黒海の西半部ではその中央域に、東部ではその大部分に位置している。

このほか、イネポールを通る線上とタルハンクートの南方に個々の点がみられる。硫化物硫黄の生産力が堆積物中で0.5~0.6%の範囲にある海域は、移行域をなし、黒海の東西両半部でより高い濃度帯を取巻いている。

堆積物中でその生産力が0.5~0.4%の範囲にある帯は、より高い生産力をもつ海域の周囲を延びながら、海の中央域のすべてを占めている。

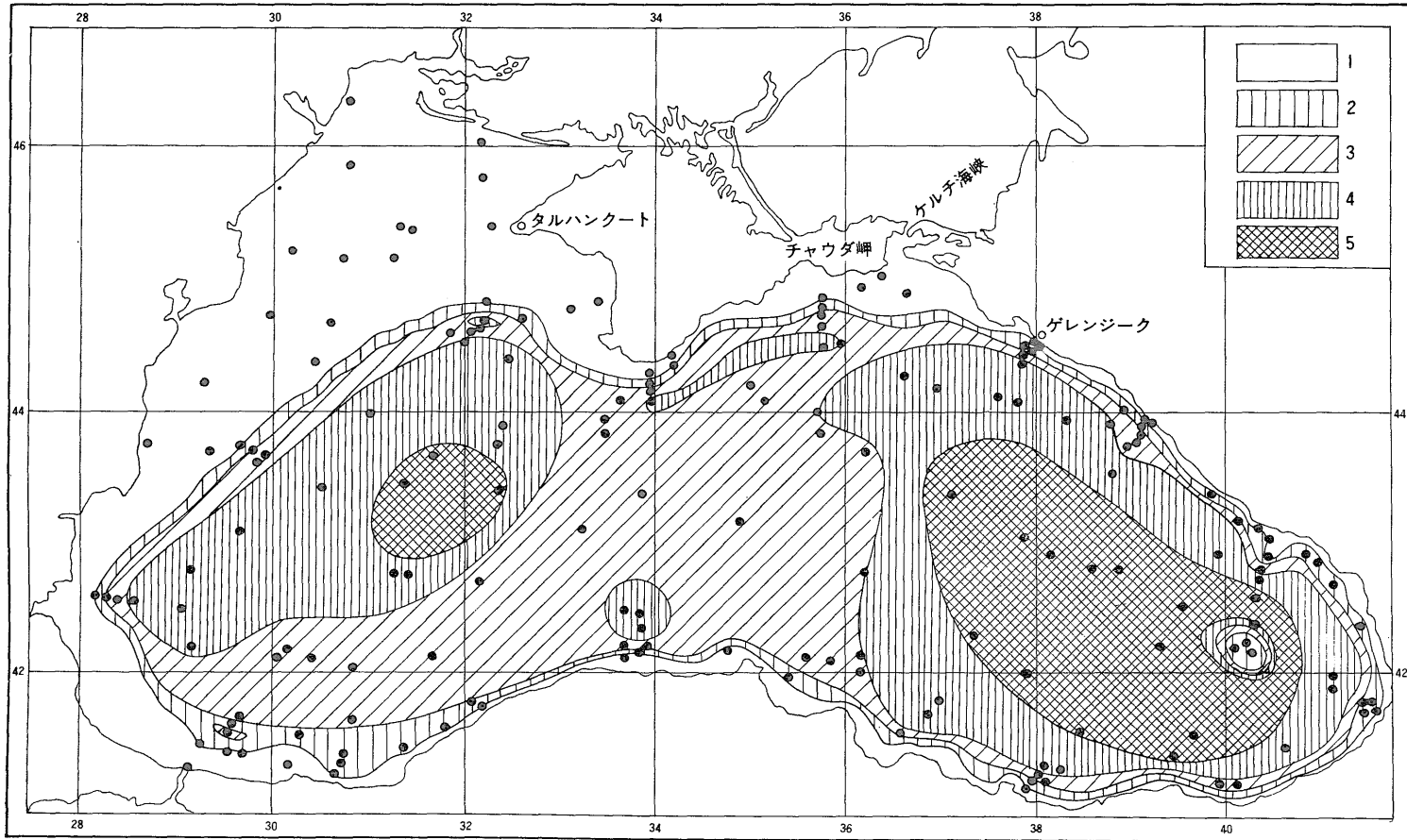
海西半部の堆積物中での0.5%から中央部での0.7%以上という、硫化物硫黄の生産力上昇帯が生成されるという事実は、硫化水素帯の水層中で形成される鉄のコロイド状単硫化物の分布におよぼすサイクロン流の影響で説明される。

海東半部に関しては、硫化物硫黄の最大生産力をもつ海域は東南端にあり、そこでは反サイクロン流の中央域を環で取巻いている。最大の生産力をもつこの環が存在するという事は、上記の海流が原因となっており、周縁にそい懸濁物質を伴う堆積物をもっている反サイクロン流域にとっては、まったく規則通りである。

堆積物が0.6%から0.7%の生産力をもつ海域は、海東半部の中央域の大部を占めているが、その位置は中央部における懸濁物質の濃集域のサイクロン流が原因となっている。

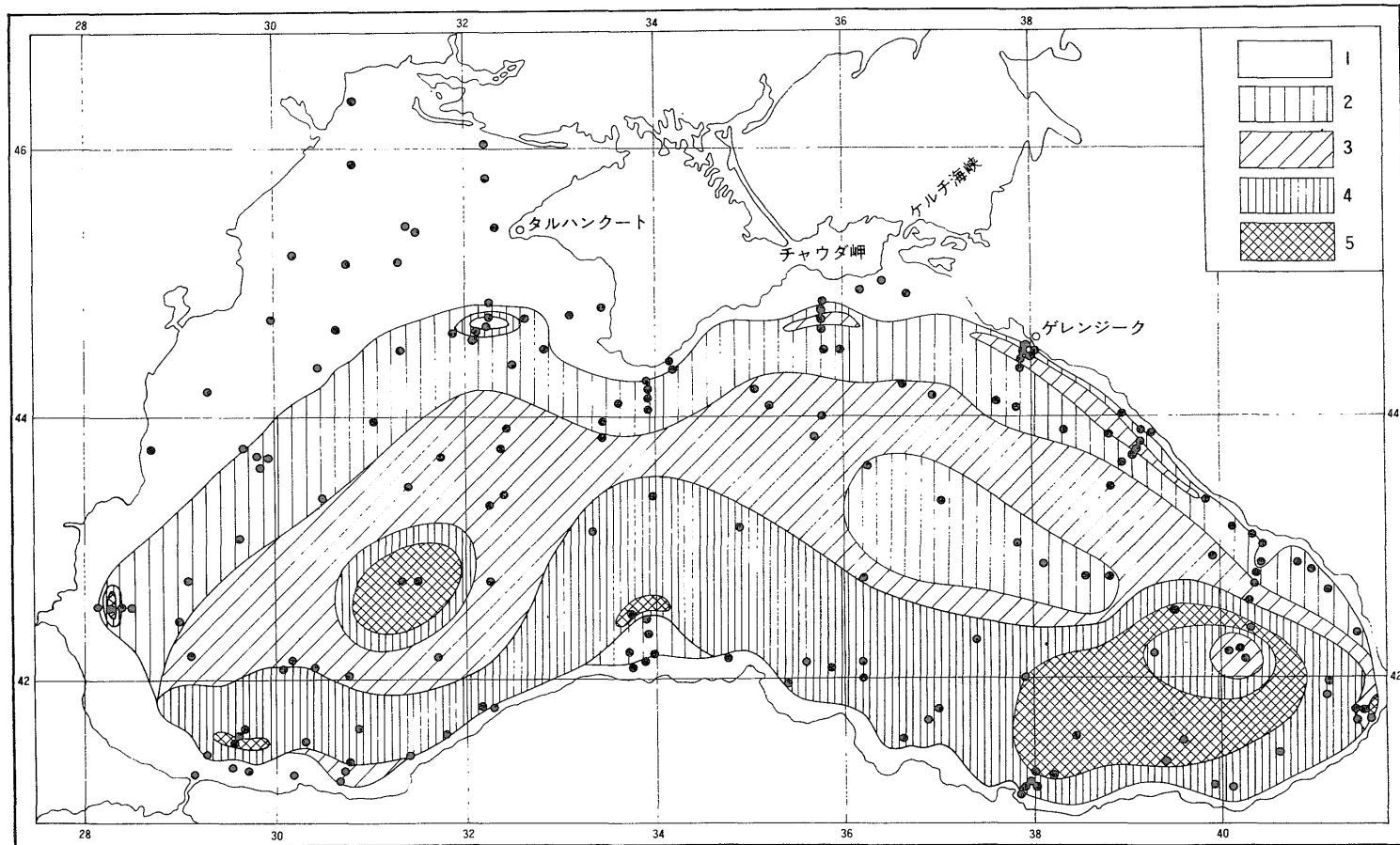
海底堆積物中の遊離硫黄は成因的に遊離硫化水素と関係がある。遊離硫黄は酸素浸透可能の水層で、硫化水素の酸化により生成されるが、このほかにも、独自の微生物学的作用により、底質そのもののうちに生成される。このように、堆積物における遊離硫黄の分布は、水層からのコロイド状硫黄混合物の沈積に左右され、さらに遊離硫黄の生成をもたらす底質表層の微生物学的過程の発展段階に依存する。

すでに上述したように、生成中の遊離硫黄は、一方では鉄の二硫化物——黄鉄鉱(白鉄鉱)と有機源硫黄——有機硫黄の生成によって費やされる。



1—0% ; 2—0.4% 以下 ; 3 0.4から0.6%まで ; 4—0.6から0.8%まで ; 5—0.8 以上

第8図 黒海の堆積物表層における遊離硫酸の“生産力”値



1—0% ; 2—0.05%以下 ; 3—0.05から0.07%まで ; 4—0.07から0.1%まで ; 5—0.1%以上

第9図 黒海の堆積物表層における真の遊離硫黄の分布

第8図に示した硫化水素帯の底質域における“遊離硫黄の生産力”の分布模式図は、それらの生成過程と後の転移に左右されることなく、堆積物中での遊離硫黄の濃集過程を特徴的に示している。堆積物中における遊離硫黄の分布は、模式図（第9図）にはっきりと示されている。堆積物中における遊離硫黄の濃集を表わす底質中のその生産力の分布図を検討すれば、次の事実注目せざるをえない（第8図）。

遊離硫黄の生産力が0.8%以上の海域は、海の東西両半部の中央域にあたるが、この場合、西半部では斑点状に存在するが、東半部では著しく大きな地域を占めている。

遊離硫黄の生産力が0.6~0.8%の範囲にある海域は、海西半部の中央域に位置し、東半部では大部分を占めている。このほか、イネポールを通る線上、ボスフォールを通る線上およびタルハンクートの南方に、これらが点在するとともに、ヤルターチャウダを通る線上のクリミア沿岸にそって細長く带状に延びている。

底質が0.4~0.6%の生産力をもつ海域は、より高濃度の東西両海域を取巻きながら、中央海域を占めている。

0.4%以下の生産力を示す海域は、硫化水素帯の周縁にそって環状をなして取巻き、海東南端の反サイクロン流域の中央部にも点在する。

海西部および東部の中央海域に遊離硫黄の生産上昇海域（0.6%以上の）があることは、サイクロン流がここでは支配的なために、コロイド状の硫黄（懸濁物として存在する）が濃集する、ということと解釈される。

タルハンクート南方、ヤルターチャウダおよびイネポールを通る線上にある各高生産力域は、硫化水素の濃度が上昇するというそれら自体の起源に基づくものであるが、ボスフォールを通る線上での点は、ボスフォール海流の過巻にその原因がある。

反サイクロン流の中央域に位置する低生産力帯は、次のような原因で生じたものである。すなわち、一方では堆積物中の硫化水素含量が著しく低いために、微生物学的な遊離硫黄の生成過程が極度に弱まり、他方では反サイクロン流の下降によって、コロイド状硫黄が周縁部に向ってばらまかれるからである。

堆積物中における遊離硫黄の生産力の分布系列に基づいて、われわれはもはや残留物としかみなせない遊離硫黄——すなわち、いまだに鉄の二硫化物および硫黄有機化合物の生成反応にいたらない——の分布を現実に則して検討することができる（第9図）。

底質が0.1%以上の遊離硫黄を含む海域は、海西部の中央海域および東部での南東端に分布する。個々の小海域は海の西部——タルハンクート南方、ブルガスを通る線上およびボスフォールを通る線上にあり、また、アナトリア沿岸に近い海中央部ではイネポールを通る線上、海東部ではバトゥーミ付近に存在する。

黒海西部の中央部の底質中には遊離硫黄の高濃集帯が存在するが、これは明らかに水層中における H_2S の酸化により生じた多量のコロイド状硫黄が、この海域のサイクロン流系によって、その中央部にもたらされる、ということを示している。そのため、この海域では、遊離硫黄の結合反応が非常に強力に行なわれているにもかかわらず、遊離硫黄が局部的に濃集するのである。

海東部の南東端の堆積物中に遊離硫黄の高濃集帯が存在することは、次の理由に起因している。この帯は、あたかも反サイクロン流の中心を環状に取巻いているようであり、そこでの底質中では、遊離硫黄は低含量であることが測定されている。反サイクロン流はその中心部で、底質の近くで消滅する下降流を形造っているため、遊離硫黄のコロイド状懸濁物は、この海底域で遊離硫黄の転移作用が活発に行なわれているにもかかわらず、反サイクロン流域の周縁にそって環状に堆積物表層に分布する。

堆積物中に0.1%以上の遊離硫黄を含んでいるタルハンクート南方、ブルガスおよびイネポールを通る線上の海域では、硫化水素濃度の上昇の原因が堆積物自体に内在する。

ボスフォール付近とバトゥーミの海域は、黒色軟泥帯にあたり、常に比較的遊離硫黄に富んでいる。

堆積物中に0.07ないし0.1%の遊離硫黄を含む海域は、海中央部で北方のクリミアの方向へ著しく彎曲しながら、全アナトリア沿岸にそってバトゥーミまで延び、海南部を広範囲にわたって占有している。この帯の沿岸側はハイドロトロイライトに富む黒色軟泥の領域にあたるが、沖合では高含量の硫化水素を含む堆積物となっている。このような理由で、この帯に高濃度の遊離硫黄が存在するという事は、二つの要因がそれにかかわっている。すなわち、一方では常に硫黄に富む黒色軟泥が存在し、他方では高含量の硫化水素を伴う堆積物がある、ということである。したがって、ここでは微生物の作用による遊離硫黄の生成条件が満足されている。

堆積物中に遊離硫黄を0.05から0.07%含む帯は、中央海域から東西両海域へ延びている。個々の海域をみると、そのうちの一つは狭長な帯をなしてコーカサス沿岸にそって延びており、他はチャウダ岬を通る線上でクリミアよりに近接して分布し、第三のものは黒海南東部の反サイクロン流域に分布している。

チャウダ岬とコーカサス沿岸近くに賦存する帯は、低含量の遊離硫黄を含む海域の堆積物中において高濃度のそれを含むという点で特異な存在である。チャウダ岬付近におけるこの斑点の形成は遊離硫化水素の高濃集という事実で説明することができる。コーカサス沿岸にそのこの帯は、通常、比較的遊離硫黄に富む黒色軟泥の分布する帯に合致する。硫化水素域の周縁にそって、0.05%以下の遊離硫黄を含む堆積物が、環状をなして配列している。硫化水素域の南限にそって、この帯は極端に狭くなるが、イネボールを通る線上の大斜面域ではある程度拡大している。この帯はコーカサス沿岸にそって狭くなっているが、黒海の北西部および北部海域では広がっており、硫化水素の外側にある堆積物への移行帯である。

堆積物中での低濃度の遊離硫黄帯は、黒海東部の中央海域にも存在する。この帯の堆積物の H_2S は低濃度である。一方では、水層内で懸濁物として存在する遊離硫黄は、この帯の南東部にある反サイクロン流に巻込まれるが、他方では遊離硫黄の結合反応の強度が、底質中における、遊離硫黄の激しい結合反応によって、その含量の低下をもたらす。

水深200mまでの海域、つまり、硫化水素帯の外側では、底質は酸化被膜帯でおおわれており、そこでは遊離硫黄は含まれていない。

鉄の二硫化物(白鉄鉱・黄鉄鉱)として関連する硫黄は、すべての底質にある程度存在し、そこでは硫酸塩の還元が行なわれており、鉄の単硫化物——ハイドロトロイライトが形成されている。海水中に硫化水素を含まない、ほぼ200m以浅の底質は、一般には硫酸塩を含まない酸化被膜帯でおおわれている。上部酸化被膜下では、きわめて明白な還元作用が進行し、鉄の単硫化物とともに堆積物は二硫化物を含むようになる。

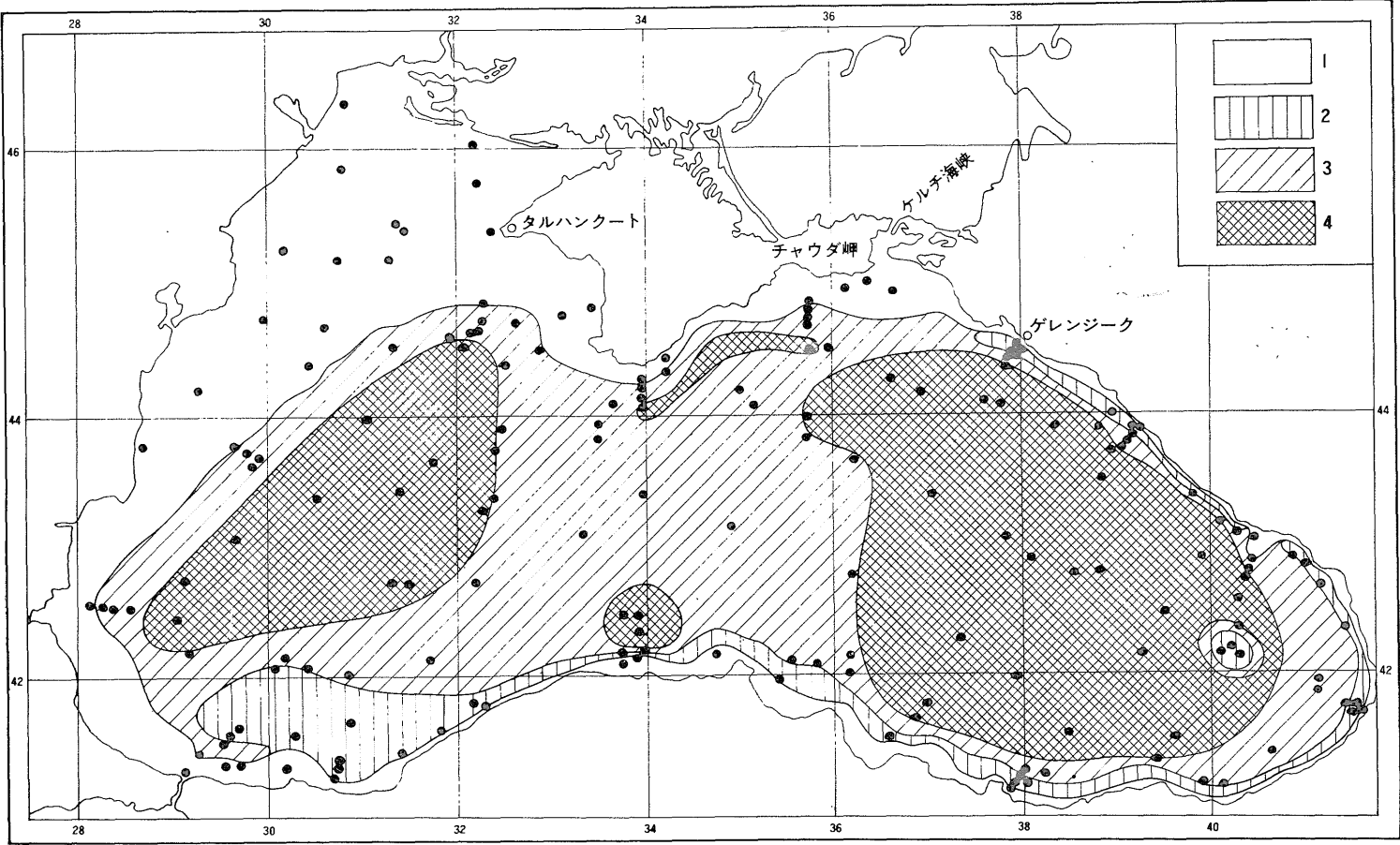
黒海の硫化水素帯の底質表層における黄鉄鉱硫黄の分布を模式図(第10図)に示す。

底質が1.0%以上の黄鉄鉱硫黄を含む海域は海西部の中央海域を占める一方、東部では東南端を除く大部分を占めている。このほか、個々の斑点がイネボールを通る線上とヤルターチャウダを通る線上のクリミア沿岸にそって延びている。底質が0.5ないし1.0%の黄鉄鉱硫黄を含む帯は、最大濃集域を取巻きながら、残りの底質の大部分を占めており、また、海東南部に於いて反サイクロン流の中心域の周囲で移行帯を形成している。

堆積物が0.5%以下の黄鉄鉱を含む帯は、大部分がボスフォール地区にあるが、このほかでは、アナトリアおよびコーカサス沿岸にそって長く帯状に延びている帯と反サイクロン流の中心域がある。

堆積物中におけるこのような黄鉄鉱硫黄の分布は、“遊離硫黄の生産力”(第8図参照)と“硫化物硫黄の生産力”(第7図参照)の図で説明することができる。これからわかるように、これらの図は事実上同一である。

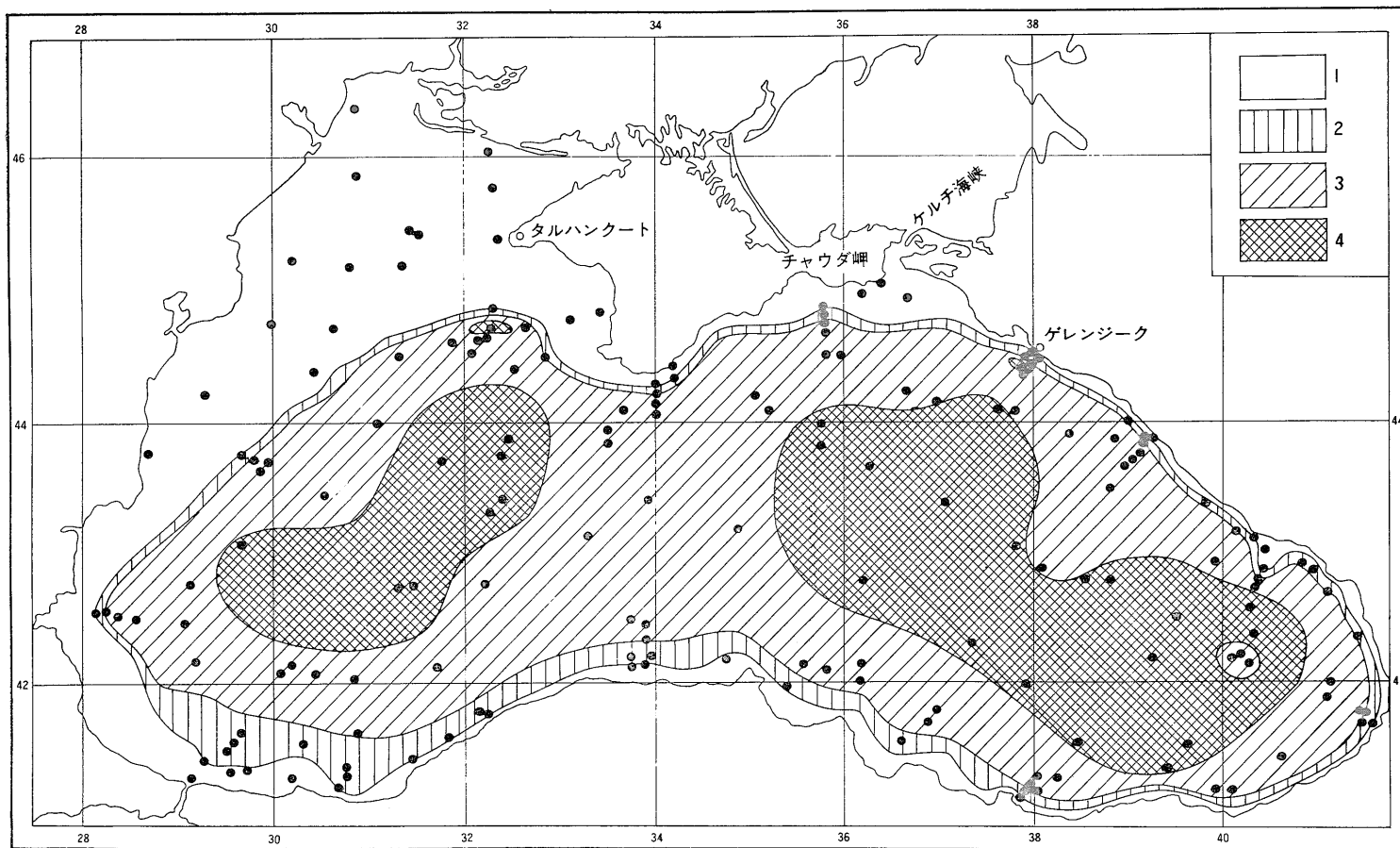
鉄の単硫化物と遊離硫黄の反応生成物である鉄の二硫化物——黄鉄鉱(白鉄鉱)は、上記成



1-0%; 2-0.5%以下; 3-0.5から1.0%まで; 4-1.0%以上

第10図 黒海の堆積物層における黄鉄鉱硫黄の分布

60-(554)



1—酸化帯；2—0.05%以下；3—0.05から0.1%まで；4—0.1%以上

第11図 黒海の堆積物表層における有機硫黄の分布

分の濃度に左右されて底質中に分布している。

鉄の単硫化物——ハイドロトロイライトへの硫黄の添加を伴う二硫化物(黄鉄鉱・白鉄鉱)への転移速度は、硫化物Sに対する遊離Sの比に左右され、その比が約2の場合には、さらに迅速に行なわれる。海底堆積物に対するこの比は上記の図(第4図参照)から明らかである。

上述の事柄から、比較的ハイドロトロイライトに富む黒色軟泥は多量の黄鉄鉱硫黄を含むが、そのために硫化物Sに対する遊離Sの比は相対的に低く(2以下)なり、その結果、黄鉄鉱化作用は停滞する。

黒海の堆積物中に有機物質と関連する硫黄——有機硫黄が存在するという事は、先のわれわれの研究で明らかにされている。生物により産み出される硫黄は、本質的には続成過程で遊離硫黄と有機物質の崩壊生成物との相互作用によって形成される、ということが明らかにされた。

硫黄の有機物質への添加とは別個に、硫黄は有機物質の水素の部分を奪いながら、有機物質の脱水を行ない、これにより硫化水素へと転移する。黒海堆積物の有機源生成硫黄の組成を明らかにすることは、現在のところ不可能である。

アルカリに溶けている黒海堆積物中の硫黄を含む有機化合物は、溶液の酸性化によって逆に遊離することが可能となり、それ自身の性質によって石炭に含まれる2, 3の有機硫黄化合物に類似したものとなる、ということが研究結果から明らかにされている。

硫化水素帯の堆積物表層における有機硫黄の分布を模式図(第11図)に示した。堆積物が0.1%以上の有機硫黄を含む海底域は、黒海の東西両半部の中央部にあり、さらにタルハンクートの南方とグレンジークを通る線上にも斑点状をなして個々と存在する。

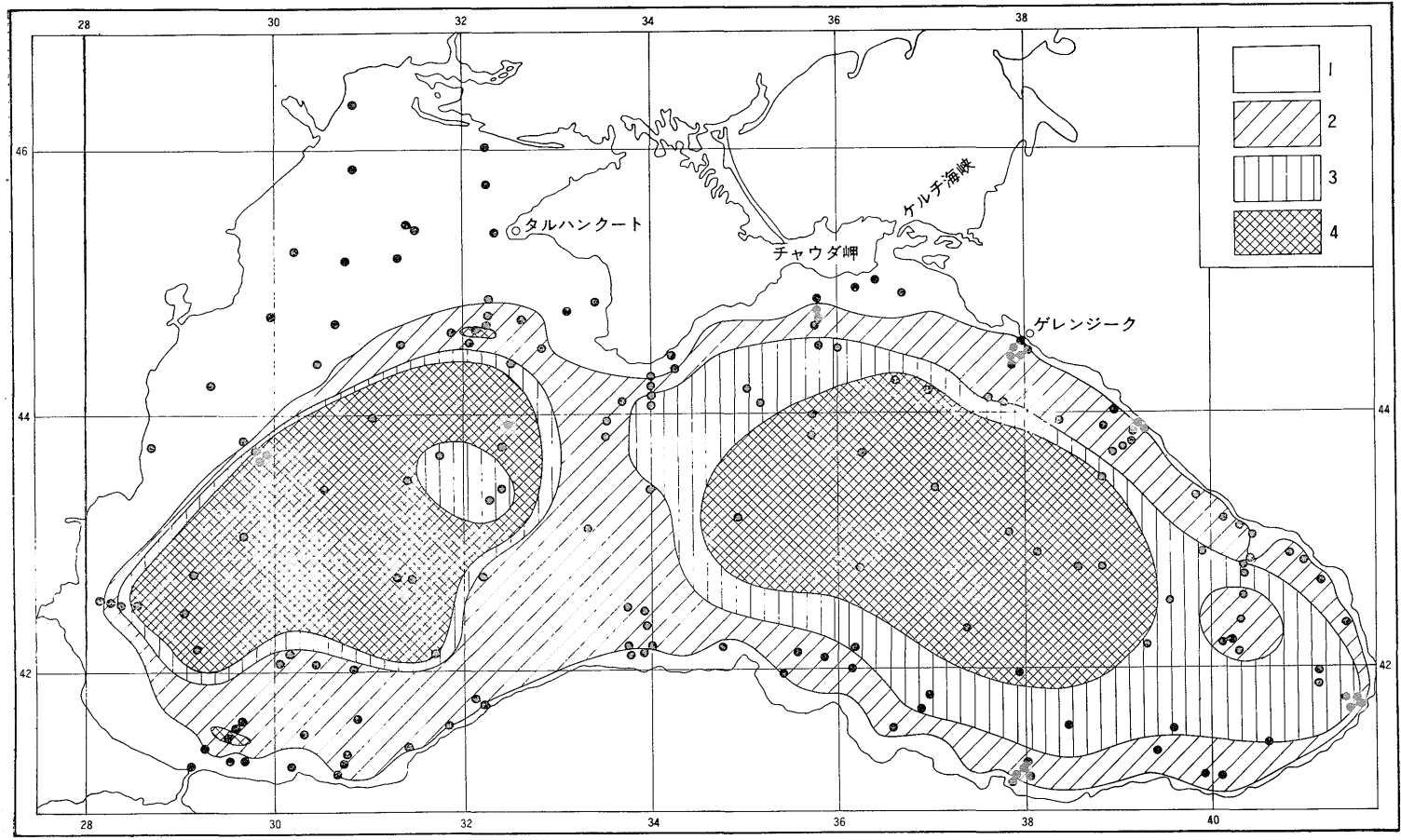
0.05~0.10%の有機硫黄を含む堆積物の帯は、海底域の大部分を占めるとともに、黒海南東部の反サイクロン流域の中心に斑点状に存在する。

堆積物中に0.05%以下の有機硫黄を含む帯は、絶切れなく硫化水素帯の周縁にそって狭く環状に海を取巻いているが、ボスフォール・ケフケンを通る線上では幾分広がっている。この領域は酸化帯の堆積物への移行部であり、そこでの底質は酸化被膜で表層がおおわれている。有機硫黄の生成と遊離硫黄を伴う堆積物中の有機物質との相互作用過程は、黄鉄鉱化作用と平行して進行する。すなわち、鉄の単硫化物に遊離硫黄が添加される。通常、有機硫黄の生成過程は炭素に換算して3ないしそれ以上の%の有機物質の分解産物が含まれている場合には、より強く生ずる。堆積物中における有機硫黄の分布図(第11図参照)と炭素に換算した有機物質の堆積物中における分布図(M. A. グラゴレーワ、この論文集の461ページ参照)とを比較すれば、この相互関係を十分に理解することができよう。

黒海の酸化帯の堆積物においては、相当量の有機硫黄が動植物遺骸の量と合致しており、著しく急速な鉱化作用をうけている。有機硫黄のこの部分は、量的にも質的にも、有機硫黄と全く無関係であり、深部での有機物質の分解産物に及ぼす遊離硫黄の作用によって続成過程で堆積物中に生成される。

有機硫黄を含む動植物遺骸の分解(鉱化作用)を黒海堆積物の酸化層中で検討することは、底質の酸化層の厚さ(1cm程度)が薄いためにきわめて困難であった。

この過程については、ニュージーランドの太平洋海域の堆積作用に関してわれわれが研究済であり、厚さ約1~50cmの上部酸化層の下では、還元過程が著しく進んでいることが観察されている(オストローモフ、ボルコフ、1960)。生物に富むこの海域の堆積物は、その表層部において生物遺骸からもたらされた約0.01%の有機硫黄を含んでいた。還元帯と接触している堆積層では、有機物関連硫黄の量は動植物遺骸の鉱化作用によって著しく低下していた。還元帯領域においては、遊離硫黄と有機物質の分解産物とが反応する結果、堆積物の沈降に伴って絶え間のない有機硫黄の集積が起っていた。上述のデータに基づいて、われわれは黒海の堆積物表層における硫黄化合物のすべての還元形態についての分布、相互転移を検討してきたわけ



1—酸化帯; 2—0.07%以下; 3—0.07から0.08%まで; 4—0.08%以上

第12図 黒海の堆積物表層における硫酸塩硫酸の分布

である。あらゆる形態の硫黄は、要するに硫酸塩がその根源となっている。

黒海の還元帯の堆積物表層における硫酸塩硫黄の分布は、模式図(第12図)に示してある。硫酸塩硫黄の含量値はごく狭い範囲内で少なからず変化する。

硫酸塩硫黄を0.08%以上含む堆積物の泥水帯は、黒海の東西両半部の中央域に位置しているほか、二つの小さな斑点として——一つはボスフォールを通る線上、他はタルハンクートの南方にも、存在する。

硫酸塩硫黄を0.07ないし0.08%含む帯は、かくして、硫酸塩の最大含量域を移行しながら取巻き、黒海西部においては硫酸塩の最大含量域中に分離独立した点として存在している。

0.07%以下の硫酸塩硫黄を含む海域は、硫化水素帯の周縁にそって環状に取巻き、クリミア沿岸からアナトリア沿岸にかけては海の中央域を占めている。このほか、堆積物中で同一含量の硫酸塩硫黄をもつ海域は、海東南端の反サイクロン流域の中心に位置している。このような硫酸塩の分布状況は以下により解釈することができる。

硫酸塩の分布図を遊離 H_2S の分布図(第2図)と比較すれば、最大の硫化水素含量を示す底質海域が本質的に硫酸塩の低含量帯に一致する、ということをはきわめて明瞭である。

以下に挙げられることは、黒海の東西両半部の中央域において、硫酸塩硫黄が比較的高濃度である、ということを決定する第二の要因となる。われわれの観察によって明らかになったように、泥水の状態にある溶液中には、あらゆる形態の硫酸塩の硫黄は存在しない。硫黄の部分は、明らかに、カルシウムの sulfoaluminate, paraluminate, あるいはそれらに類似する化合物として堆積物の固相に関係する。A. F. コルジンスキーとE. K. ワシリエフ(1958)のデータによれば、有機的に関連する硫黄が存在するというは、Paraluminateの生成をうながす、ということに注目せねばならない。

第11図に示した有機硫黄の堆積物における分布と硫酸塩硫黄の分布図とを比較すれば、これがある程度までは正しいということがわかる。

われわれは、深海堆積物中の固相における硫酸塩硫黄の含量は、乾燥試料の計算からその値が0.02~0.03%のケタにある、ということを示した。

陸源炭酸塩懸濁物を伴う堆積物の固相に硫酸塩がもたらされた、ということが、黒海の東西両半部の中央域に硫酸塩の高含量域が存在する、ということの第三の要因である。N. M. ストラーフ(1947)のデータによれば、黒海堆積物中の炭酸塩の主要部分は陸成源であり、海の中央域における堆積物中の炭酸塩含量は数10%に達する、とされているが、われわれのデータによれば、沿岸での炭酸塩岩類は0.05%以下の硫酸塩硫黄しか含んでいない。

したがって、硫酸塩硫黄の部分は、陸源炭酸塩懸濁物とともに挙動しながら、後には海の東および西部のサイクロン流によって配分され、N. M. ストラーフによって明らかにされたような機械的分化作用の法則にしたがって両海域の中央帯に集積される。

上述の事柄から、反サイクロン流の中央域においては硫酸塩硫黄が低含量である、ということが理解されよう。

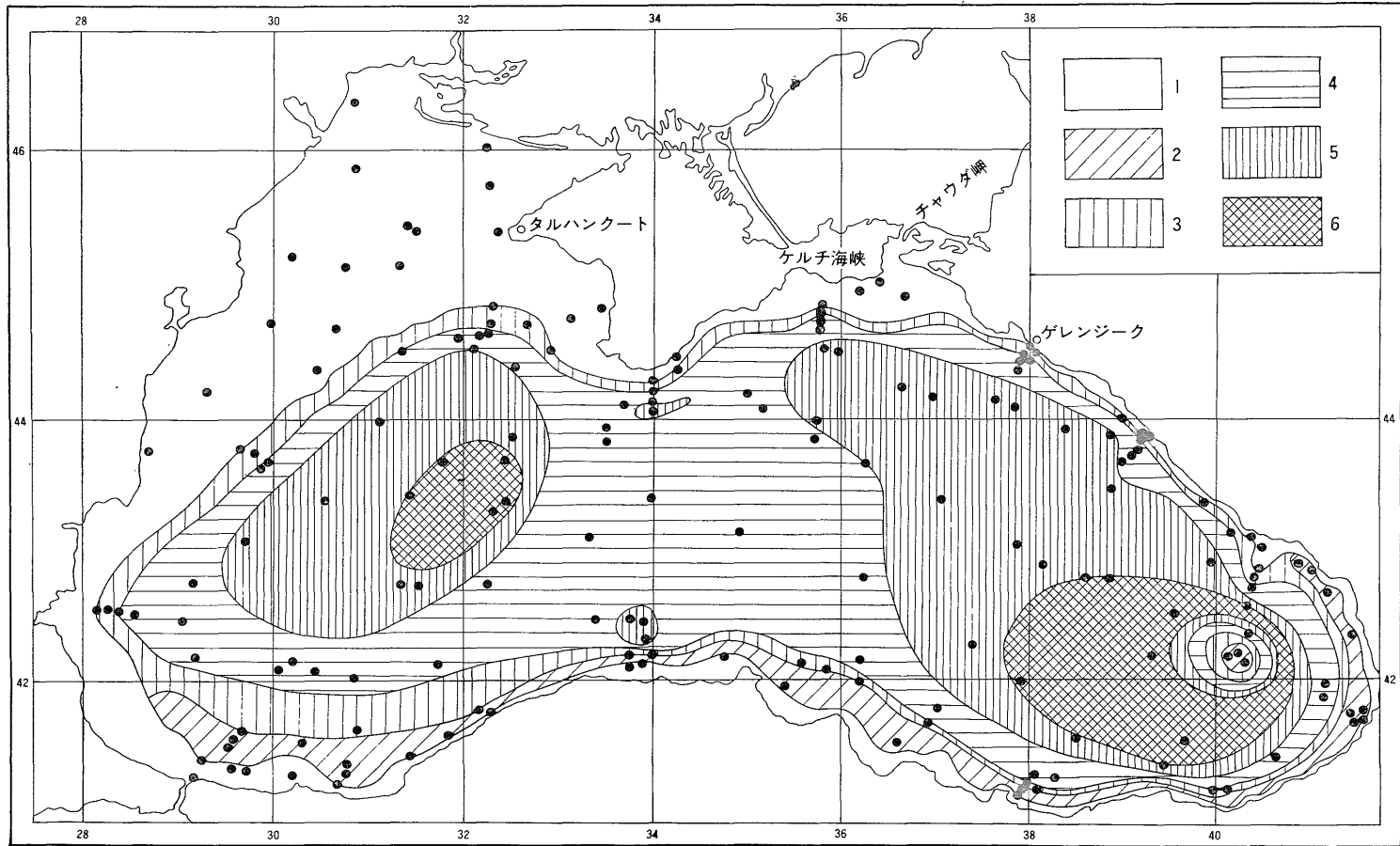
主として200m以浅の酸化帯領域では、底質は酸化被膜でおおわれている。これらの堆積物中の硫酸塩硫黄の含量は、底層水中のそれとほぼ等しいが、sulfoaluminateの生成によってわずかに高くなることがある。酸化被膜の下では通常の還元作用が生じており、硫酸塩硫黄の含量はその発達程度に左右されている。

本研究の成果は次のとおりである。

黒海の堆積物中で主として硫酸塩の還元によって生成される硫化水素は、自己の相互転移という立場からみて、あらゆる硫黄化合物系の源をなすものである。

硫化物硫黄(鉄の単硫化物——ハイドロトロイライト——の形で関連する)は、硫化水素と移動形態にある酸化第一鉄との相互作用によって生成される。黒海堆積物中の硫化物硫黄の含量は、単硫化物の二硫化物(白鉄鉱・黄鉄鉱)への移行速度で決定され、二硫化物は黒海堆積

65-(559)



1—0% ; 2—0.6%以下 ; 3—0.6から0.9%まで ; 4—0.9%から1.2%まで ; 5—1.2から1.5%まで ; 6—1.5%以上

第13図 黒海の堆積物表層における還元型硫黄 (生産化水素) の総量分布

物中の環境条件下で鉄の硫化物として安定する。黄鉄鉱化への生成速度は堆積物中の遊離硫黄の量に依存し、遊離硫黄と硫化物硫黄の含量比で定まる。

堆積物中の遊離硫黄の量は、特有の“残留”硫黄、つまり、黄鉄鉱化の過程で鉄の二硫化物にもなりきれず、また、硫黄有機化合物にもなりえなかった遊離硫黄を表わすに過ぎない。

遊離硫黄の“生産力”を左右する生成途上の遊離硫黄の総量は、以下のような形で堆積物表層中に分布している。遊離硫黄は堆積物中においても、海盆の底層水中においても生成されるので、堆積物表層における遊離硫黄の分布は、遊離硫黄の微生物学的化学的生成過程の強度と機械的分化作用による水層からのコロイド状硫黄の堆積物への浸透によって定まる。遊離硫黄の生産力が黒海の東西両半部の中央域において高まる、という事実は以下により説明することができる。

遊離硫黄の分布にみられるこのような規則性は、黒海の東西両域の中央部において多量の遊離硫黄を濃集させ、硫化物Sに対する遊離Sの比を高めるので、黄鉄鉱化作用は急速に進行する。したがって、黒海の中央域における鉄の硫化物は、主として黄鉄鉱となり、黄鉄鉱々化度は95%ないしそれ以上に達する。

他の側面からみると、黒海の堆積物においては、遊離硫黄の生産力を低める領域（アナトリア沿岸にそう地帯と反サイクロン流域の中央部）があり、そこでは堆積物中には遊離硫黄は実在せず、水層から堆積物へともたらされるコロイド状硫黄はとるにたりない。この結果、単硫化物が二硫化物へと完全、かつ急速に移行するには、遊離硫黄が量的に不足なので、鉄の硫化物の黄鉄鉱々化度は低下し、単硫化物に富んだ黒色の堆積物となる。

黒海の硫化水素帯の堆積物中では、有機硫黄は遊離硫黄と有機物質の分解との相互作用によって生成される。有機物質と多量の遊離硫黄は水層から堆積物中に補給されるので、現存するサイクロン流系により機械的分化作用の法則にしたがいながら、黒海東西両域の中央部に集積される。したがって、これらの海域は高含量の有機硫黄域に一致する、硫化水素とその転移産物が黒海の堆積物中で生成され、硫黄のような元素が濃集する。

硫黄化合物 (ΣS_{SH_2S})——つまり硫化水素の転移産物の還元形態に関する分布図は、模式図(第13図)に示す。黄鉄鉱硫黄(鉄の二硫化物の形で関連する)は、還元型の硫黄化合物の収支にとり重要な意義を有する。遊離硫黄の“生産力”と硫化物硫黄の“生産力”は、機械的分化作用の法則によって配分される水層からのコロイド状硫黄とハイドロトロイライトの堆積物中への供給如何によって著しく左右されるが、黄鉄鉱化作用の速度と生物源生成硫黄の生成量は遊離硫黄の量に依存するので、還元形態の硫黄の堆積物への濃集は、機械的分化作用の法則と直線的な関係にある。

底質表層部における還元型の硫黄化合物——すなわち、硫化水素の派生産物の総量——の分布に、黒海の水層にみられる硫化水素汚染が影響を与えている、というわれわれの結論の正しさを強調するためには、いろいろな深度にある堆積物中において有機物質の含量が等しい場合、すなわち、硫化水素層の厚さが異なる条件のもとで ΣS_{SH_2S} 含量を比較してみる必要がある。

堆積物中において有機物質が同一含量を示す場合には、硫酸塩の微生物学的還元におよぼす有機物質の続成的な影響の強さは、同一でなければならず、この場合には、硫化水素帯の厚さの増大に伴う ΣS_{SH_2S} 値の変化は、水層の硫化水素汚染の影響との関連で充分に考えられることである黒海の水層の硫化水素汚染が、堆積物中の鉄の形態の続成的転移へおよぼす影響を検討するため、N.M. ストラーホフ(1959)は以前にわれわれと同じ方法を用いていた。

第1表に基づいて作成した第2表には、われわれにとっては興味のある3型の堆積物(有機物質含量によって左右される)のデータを示してある。

第2表から明らかなように、水層の硫化水素層が増しても有機物質質量が等しい場合には、還元型の硫黄化合物の総量—— ΣS_{SH_2S} は、測点の全系列において増大している。堆積物中に有機物質含量が少ない場合には、とくにこれがはっきりと現われ ($C_{org}=0.8-1.0\%$)、そこで

黒海の底質における硫黄化合物の賦存形態の分布について (矢部之男訳)

第2表 黒海堆積物の還元型硫黄化合物の濃集におよぼす硫化水素層の厚さの影響

堆積物帯	Corg=0,8-1,0%			Corg=1,5-2,0%			Corg=2,5-3,5%		
	測点 番号	Corg, %	ΣSH ₂ S B%S	測点 番号	Corg, %	ΣSH ₂ S B%	測点 番号	Corg, %	ΣSH ₂ S B%S
酸化帯	38	0,85	0,464	113	1,74	1,124	—	—	—
	262	1,00	0,273	231	1,54	1,217	—	—	—
	274	0,79	0,344	247	1,58	1,217	—	—	—
	284	1,01	0,243	—	—	—	—	—	—
	平均	ΣSH ₂ S=0,331		平均	ΣSH ₂ S=1,186				
500m の 硫化水素帯	6	0,77	0,594	217	1,89	1,027	228	3,30	0,788
	249	0,87	0,536	238	1,86	1,091	229	3,35	0,862
	261	0,92	0,709	258	1,51	1,121	233	2,72	1,023
	283	0,76	0,539	—	—	—	—	—	—
	平均	ΣSH ₂ S=0,594		平均	ΣSH ₂ S=1,086		平均	ΣSH ₂ S=0,891	
1,500m の 硫化水素帯	30	0,85	1,366	222	1,92	1,120	114	2,92	1,322
	116	0,92	0,893	244	1,74	1,013	214	2,96	1,388
	263	0,98	0,990	287	1,41	1,149	256	2,67	1,254
	270	0,95	1,257	—	—	—	278	2,56	1,469
	平均	ΣSH ₂ S=1,124		平均	ΣSH ₂ S=1,094		平均	ΣSH ₂ S=1,358	
2,000m の 硫化水素帯	24	0,90	1,242	54	1,52	1,366	24	3,46	1,726
	235	0,91	1,123	272	1,63	1,537	107	3,40	1,505
	252	0,90	0,902	273	1,65	1,603	265	3,41	1,391
	271	1,24	1,404	—	—	—	—	—	—
	平均	ΣSH ₂ S=1,163		平均	ΣSH ₂ S=1,502		平均	ΣSH ₂ S=1,541	

水層の硫化水素層が2 kmに及ぶ場合には、堆積物中における還元型硫黄は3倍以上濃集する。堆積物中での続成作用による転移が高含量の有機物質でより強く引起される場合には、水層から堆積物中へともたられる硫黄化合物の比重は、著しく減少する。

したがって、黒海々水における硫化水素汚染の存在は、とくに硫化水素層が厚い場合には、還元型の硫黄化合物——堆積物中で作り出された硫化水素——の分布に著しい影響をおよぼす。

すでに明らかにしたように、黒海の堆積物中における硫酸塩の還元過程は、海の硫化水素帯の周縁部で最大の強度をもち、その強さは堆積物に入り込む低鉄化度の有機物質の量で決まる。硫酸塩の還元過程の相対強度については、堆積物中における硫酸塩の分布に関するデータ(第12図)によっても、遊離硫化水素の分布に関するデータ(第2図)によっても判断することができる。この図は独特な“過剰”の硫化水素(すなわち、ハイドロトロイライトと遊離硫黄の生成反応においてまだ費やされていない)を表わしているにもかかわらず、作用の速度と系の平衡の存在を考慮すれば、堆積物中における遊離硫黄の量は、その生成過程の強度、つまり硫酸塩の微生物による還元反応の活動度、を表わすことができる。海中央部の深海堆積物中に入り込む有機物質は著しく変化し、それは硫酸塩の反応速度の減少となって現われる。有機物質が黒海中央部の深海域に沈積し、そこに硫黄の還元化合物が最も多く濃集しているにもかかわらず、この関係は見掛けだけのものである。なぜならば、この関係は有機残留物、コロイド状遊離硫黄およびハイドロトロイライトが機械的分化作用の法則にしたがって海流により同時沈積を行なったものにすぎないからである。

すでに上記で明らかにしたように、黒海において海底まで通気性水層となっている200 mないしそれ以下(たとえば、北西部海域のような)、底質はその表面に酸化被膜をもち、その下では硫黄の還元化合物の生成とともに硫酸塩の反応過程が生じている。

オホーツク海と太平洋で行なわれたわれわれの研究(オストローモフ, 1957; オストローモフおよびシーロフ, 1956, 1958; オストローモフおよびフォミーナ, 1959, 1960; オストローモフおよびボルコフ, 1960)からみると、水層が底まで通気されている海盆においては、堆積物の上部酸化層下でも、大抵は硫化水素の良好な発達過程がみられる。この場合には、われわれが黒海の底質中で観察した他のあらゆる形態の硫黄化合物が生成されている。

しかしながら、このような型の海盆の堆積物中における硫黄化合物の賦存形態の分布にみられる規則性は、黒海の硫化水素帯に現存するものとは異なる。

ここでは海盆の水層が硫黄の還元化合物の分布に関与するということが、黒海の硫化水素帯の堆積物中において、硫黄化合物の賦存形態の特異な分布を決定する主たる要因である。硫化水素帯の海底域にそう硫黄の還元化合物の分布は、これが原因となり、機械的分化作用の法則によって著しく左右される。

水層が通常酸化状態にある海盆に関しては、還元型の硫黄化合物の最大濃集域が最大の還元作用を示す領域にあたる。本質的にはこれは、比較的新鮮な有機物質の堆積物中への導入とその濃集域に関係する。通常、この場合の還元作用帯は、海盆の周縁域や島岐の近辺にみられる。深部沈降帯の堆積物が還元帯にあたることはまれではなく、そこでは硫酸塩の還元作用にとり不可欠な有機残留物の局部的ではあるが相当の沈積が行なわれている。

文 献

- Волков И. И. 1. Освобожден сероводороде и сернистом железе в иловых отложениях Черного моря. ДАН СССР, 1959, 126, № 1.
- Волков И. И. 2. О пределение различных форм соединений серы в морских осадках. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 33, 1959
- Волков И. И. Распределение свободного сероводорода в осадках Черного моря. ДАН СССР, 1960, 134, № 3.
- Волков И. И. 1. О свободном сероводороде и некоторых продуктах его превращений в осадках Черного моря. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 50, 1961.

- Волков И. И. 2. Сульфиды железа, их взаимосвязь и превращения в осадках Черного моря. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 50, 1961.
- Волков И. И. и Остроумов Э. А. 1. Конкреции сульфида железа в отложениях Черного моря. ДАН СССР, 1957, 116, № 4.
- Волков И. И. и Остроумов Э. А. 2. О формах соединений серы в иловых водах осадков Черного моря. Геохимия, № 4, 1957.
- Глаголева М. А. Распределение элементов в современных осадках Черного моря. Сб. «Современные осадки морей и океанов». Изд. АН СССР, 1961.
- Данильченко П. Т. и Чигирин Н. И. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море. Тр. Особ. зоол. лаборат. и Севастоп. биол. станции АН СССР сер. 2, № 10, 1926.
- Книпович Н. М. Гидрология морей и солоноватых вод. М.—Л., Пищепромиздат 1938.
- Коржинский А. Ф. и Васильев Е. К. Находка паралуминита в юрских осадках юго-западной окраины Виллоуской впадины. ДАН СССР, 1958, 123, № 2.
- Остроумов Э. А. О формах соединений серы в отложениях Черного моря. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 7, 1953.
- Остроумов Э. А. Соединения серы в донных отложениях Охотского моря. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 22, 1957.
- Остроумов Э. А. и Волков И. И. О формах соединений серы в донных отложениях Тихого океана района Новой Зеландии. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 42, 1960.
- Остроумов Э. А. и Фомина Л. С. Соединения серы в отложениях Марианской впадины. ДАН СССР, 1959, 126, № 2.
- Остроумов Э. А. и Фомина Л. С. О формах соединений серы в донных отложениях северо-западной части Тихого океана. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 32, 1960.
- Остроумов Э. А. и Шилов В. М. Распределение сернистого железа и сероводорода в отложениях глубоководных впадин северо-западной части Тихого океана. Геохимия, № 7, 1956.
- Остроумов Э. А. и Шилов В. М. Сернистое железо и сероводород в донных отложениях северо-западной части Тихого океана. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 27, 1958.
- Страхов Н. М. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. I. Черное море. Изв. АН СССР, сер. геол., 1947, № 2.