

1 - 7 まとめ

川流布 K / T 境界堆積岩中に含まれる有機化合物を検出したところ、脂肪族炭化水素 (n-アルカン、プリスタン、ファイタン、ホパン、ステラン、シクロヘキサンとシクロペンタン類)、芳香族炭化水素、アミノ酸、脂肪酸、ジカルボン酸、マレイミド類とカルバゾール類を同定し定量することができた。いずれの化合物も、異性体や炭素数などの異なる一連の多くの類似化合物を検出した。そして、検出した濃度は、数 pmol/l から数十 nmol/g 程度であった。

深度分布について調べてみると、Fig. 1-7-1. に示した 2 つに分類することができる。第一は、白亜紀層・第三紀層に比べ境界粘土層で著しく減少している深度分布である。これらはいずれも、白亜紀層と第三紀層内ではほとんど変化がなく、白亜紀層に比べ第三紀層が 2 / 3 程度に少なく、境界粘土層内部では前半の 2 / 3 は少ない値がほぼ一定で、その後第三紀層の値へ徐々に増加する。このパターンにあてはまるものは、n-アルカン、脂肪酸、ステラン、ホパン、シクロヘキサン、シクロペンタン、アダマンタン、マレイミド類、カルバゾールとメチルカルバゾールの濃度と、長鎖と短鎖 n-アルカンの比である。ピレン・フルオランセンのアルキル置換体と母核の比は、境界粘土層内部で増加するという、この反転したこのパターンの類型の属する (Fig. 1-7-1a)。このパターンは、白亜紀末の大量絶滅の影響を強く反映した型と考えることができ、生体中での存在化学形態 (化学構造) があまり変化していないものが多い。白亜紀と第三紀では、生物活動やバイオマスなどは同じではないために、両者で差は生じているが、それぞれの期間内では比較的安定していた。これらは、白亜紀末の大量絶滅事変により、生物活動やバイオマスの減少、荒廃により堆積量が減少した。そして、境界粘土層の 2 / 3 程度時間が経過したところから徐々に回復し、第三紀の生態系に戻ったと考えることができる。

第二のパターンは、白亜紀層、境界粘土層と第三紀層を通じて、ほとんど深度分布に変化がみられないものである。このパターンには、n-アルカンの CPI 値、芳香族炭化水素濃度、芳香族炭化水素の位置異性対比、ジカルボン酸の組成比と光学異性対比、ホパンとステランのジアステレオマー比とベンゾカルバゾール濃度がある。これらの多くは熱続成指標とされているもので、K / T 境界堆積岩試料全体を通じて、続成作用に著しい変化はなかったことを示している。このことは、第一のパターンで観察された変化が、境界粘土層において堆積後の熱的環境が白亜紀層や第三紀層と異なっていたために起こった事象ではないことを示している。

これらのパターンに当てはまらないものとしては、ジカルボン酸とデカリンがある。ジカルボン酸は、K / T 境界粘土最下層では、著しい減少を示したものの、他の境界粘土試料で濃度が白亜紀層と第三紀層より高かった。ジカルボン酸の組成比、異性対比には深度による変化が見られなかったことから、粘土の吸着作用が寄与しているものと考えられた。デカリンは、起源など不明な点が多く考察が難しいが、第一のパターンの変形で、第三紀層では回復しなかった生物種に起因しているのかもしれない。

川流布堆積岩は、大陸棚斜面で堆積したと考えられているが、ここで検出された有

機化合物のほとんどは海棲プランクトンなどに起源を持つこと、n-アルカン、ステランや脂肪酸の研究から明らかになった。しかし、陸上高等植物由来の有機化合物について、海棲生物起源の有機物（長鎖と短鎖のn-アルカンと脂肪酸の比、炭素数の異なるステランの比）以上に境界粘土層（特に下部2 / 3）で減少していることもわかった。

アミノ酸とジカルボン酸の研究から、地球外起源の有機化合物の痕跡がこのK / T境界堆積岩に残されていないか検証したが、その痕跡は見出せなかった。これまでに、イリジウムの濃集やストロンチウムの異性体比などは、隕石衝突説でも火山説で一応説明でき、これまでに地球堆積岩では発見されず隕石には豊富に含まれている - アミノイソ酪酸とラセミ体のイソバリンがスティーブンスクリントから検出されたことは、隕石衝突説の大きな支持材料のひとつであった。川流布K / T境界の研究ではこれらが検出されず、対照として取り上げた東京湾表層堆積物に - アミノイソ酪酸とラセミ体のイソバリンを見出したこと（5 . 参考論文参照）は、両アミノ酸の存在のみでは、地球外有機物の証拠にはならないことを示した。

以上、川流布のK / T境界堆積岩中の多くの種類の有機化合物の解析を行い、多くの有用な知見を得ることができた。

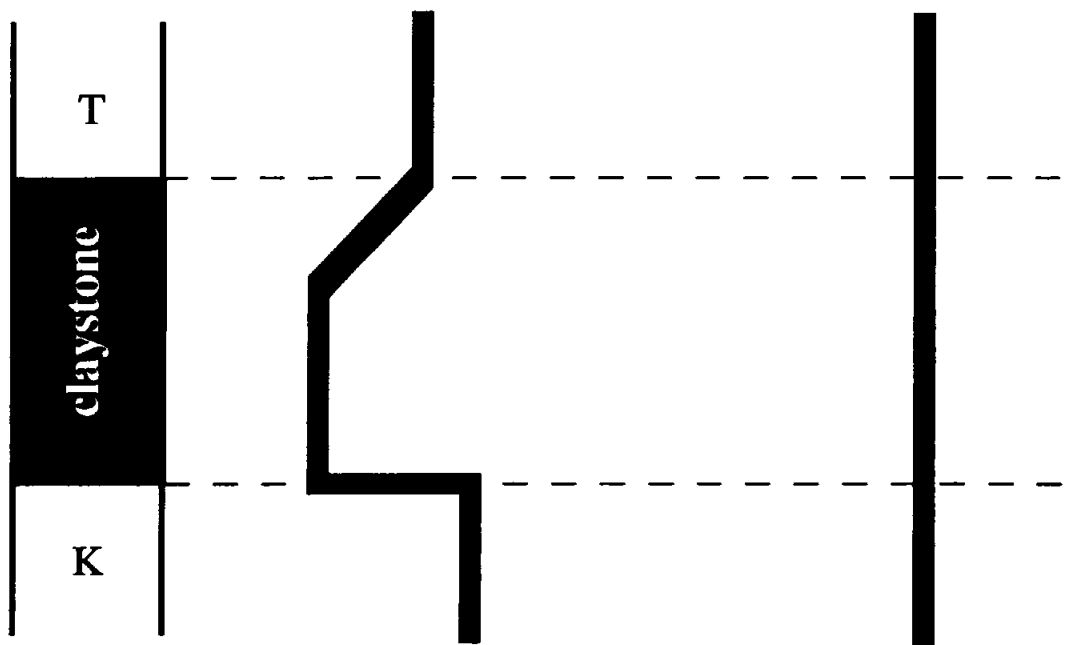


Fig. 1-7-1 K/T境界堆積岩中の有機物の深度分布に見られた2つのパターン

References

- 1) Sepkoski, J.J.J. and Raup, D.M. (1986) Periodicity in marine extinction events. In Dynamics of extinction. Elliott, D.K. pp 3-36. John Wiley & Sons.
- 2) Russell, D.A. (1975) Reptilian diversity and the Cretaceous-Tertiary transition in North America. *Geological Association of Canada, Special Paper* **13**, 119-136.
- 3) Jiang, M.J. and Gartner, S. (1986) Calcareous nannofossil succession across the Cretaceous/Tertiary boundary in east-central Texas. *Micropaleontology* **32**, 232-255.
- 4) Keller, G. (1988) Biotic turnover in benthic foraminifera across the Cretaceous/Tertiary boundary at El Kef, Tunisia. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **66**, 153-171.
- 5) Keller, G. (1988) Extinction, survivorship and evolution of planktic foraminifera across the Cretaceous/Tertiary boundary at El Kef, Tunisia. *Marine Micropaleontology* **13**, 239-263.
- 6) Alvarez, L.W., Alvarez, W. and Michel, H.V. (1980) Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science* **208**, 1095-1107.
- 7) Smit, J. and Hertogen, J. (1980) An extraterrestrial event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* **285**, 198-200.
- 8) Officer, C.B. and Drake, C.L. (1983) The Cretaceous-Tertiary transition. *Science* **219**, 1383-1390.
- 9) McLean, D.M. (1985) Decan traps mantle degassing in the terminal Cretaceous marine extinctions. *Cretaceous research* **6**, 235-259.
- 10) Alvarez, W., Alvarez, L.W., Asaro, F. and Michel, H. (1982) Current status of the impact theory for the terminal Cretaceous extinction. *Geological Society of America, Special Paper* **190**, 305-315.
- 11) MacDougall, J.D. (1988) Seawater strontium isotopes, acid rain, and the Cretaceous-Tertiary boundary. *Science* **239**, 485-478.
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) Hidebrand, A.R. and Penfield, G.T. (1991) Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatan Peninsula, Mexico. *Geology* **19**, 867-871.
- 15) Kring, D.A. and Boynton, W.V. (1992) Petrogenesis of an augite-bearing melt rock in the Chicxulub structure and its relationship to K/T impact spherules in Haiti. *Nature* **358**, 141-144.
- 16) Kyte, F.T. (1998) A meteorite from the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **396**, 237-239.
- 17) Wolbach, W.S., Lewis, R.S. and Anders, E. (1985) Cretaceous extinctions: Evidence for Wildfires and search for meteoritic material. *Science* **230**, 167-230.
- 18) Wolbach, W.S. and Gilmore, I. (1988) Global fire at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* **334**, 665-669.
- 19) Venkatesan, M.I. and Dahl, J. (1989) Organic geochemical evidence for global fires at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **338**, 57-60.
- 20) Heymann, D., Chibante, L.P.E., Brooks, R.R., Wolbach, W.S. and Smalley, R.E. (1994) Fullerenes in the K/T boundary layers. *Science* **265**, 645-647.
- 21) Heymann, D. (1994) Search for extractable fullerenes in clays from the Cretaceous/Tertiary boundary of the Woodside Creek and Flaxbourne River, New Zealand. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3531-3534.
- 22) Heymann, D., Chibante, L.R., Brooks, R.R., Wolbach, W.S., Smit, J., Korochantsev, A., Nazarov, M.A. and Smalley, R.E. (1996) Fullerenes of possible wildfire origin in Cretaceous-Tertiary boundary sediments. *Geological Society of America Special Paper* **307**, 453-464.
- 23) Cronin, J.R. and Moore, C.B. (1971) Amino acid analyses of the Murchison, Murray, and Allende Carbonaceous chondrites. *Science* **172**, 1327-1329.
- 24) Cronin, J.R., Pizzarello, S. and Moore, C.B. (1979) Amino acids in an Antarctic carbonaceous chondrite. *Science* **206**, 335-337.
- 25) Shimoyama, A., Harada, K. and Yanai, K. (1985) Amino acids from the Yamato-791198 carbonaceous chondrite from Antarctica. *Chem Lett (Jpn)* 1183-1186.
- 26) Zhao, M. and Bada, J.L. (1989) Extraterrestrial amino acid in Cretaceous/Tertiary boundary sediments at Stevns Klint, Denmark. *Nature* **339**, 463-465.
- 27) Simoneit, B.R.T. and Beller, H.R. (1985) Lipid geochemistry of the Cretaceous/Tertiary boundary sediments, hole 577, deep sea drilling project LEG 86. *Init Rep Deep Sea Drilling Project* **86**, 671-674.
- 28) Simoneit, B.R.T. and Beller, H.R. (1987) Lipid geochemistry of Cretaceous/Tertiary boundary sediments, hole 605, deep sea drilling project Leg 93, and Stevns Klint, Denmark. *Init Rep Deep Sea Drilling Project* **93**, 1211-1221.

- 29) Meyers, P.A. and Simoneit, B.R.T. (1989) Global comparisons of organic matter in sediments across the Cretaceous/Tertiary boundary. *Advanced in Organic Geochemistry* **16**, 641-648.
- 30) Saito, T., Yamanoi, T. and Kaiho, K. (1986) End-Cretaceous devastation of terrestrial flora in the boreal Far East. *Nature* **323**, 253-255.
- 31) Kaiho, K. and Saito, T. (1986) Terminal Cretaceous Sedimentary Sequence recognized in the Northernmost Japan based on Planktonic Foraminiferal Evidence. *Proceedings of Japanese Academy* **62**, B145-148.
- 32) Smith, J. (1982) Extinction and evolution of planktonic foraminifera after a major impact at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Geol. Soc. America, Sp. Rep.* **190**, 329-354.
- 33) Ekdale, A.A. and Bromley, B.G. (1984) Sedimentology and ichnology of the Cretaceous-Tertiary boundary in Denmark: Implications for the causes of the terminal Cretaceous extinction. *J Sediment Petrol* **54**, 681-703.
- 34) Kastner, M., Asaro, F., Michel, H.V., Alvarez, W. and Alvarez, L.W. (1984) The precursor of the Cretaceous-Tertiary boundary clays at Stevns Klint, and DSDP Hole 465A. *Science* **226**, 137-143.
- 35) Maruyama, S. and Seno, T. (1985) Relative motion of plates and orogeny around the Japanese Islands. *Kagaku* **55**, 32-41.
- 36) Kaiho, K. (1983) Geologic ages of the Paleogene of Hokkaido, Japan based upon planktonic foraminifera: The relationship between the hiatuses and sea-level movements. *Kaseki (Fossils)* **34**, 41-49.
- 37) Hallam, A. (1987) End-Cretaceous mass extinction event: Argument for terrestrial cessation. *Science* **238**, 1237-1242.
- 38) Kaiho, K. (1992) A low extinction rate of intermediate-water benthic foraminifera at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Marine Micropaleontology* **18**, 229-259.
- 39) Tschudy, R.H., Pillmore, C.L., Orth, C.J., Gilmore, J.S. and Knight, J.D. (1984) Disruption of the terrestrial plant ecosystem at the Cretaceous-Tertiary boundary, Western Interior. *Science* **225**, 1030-1032.
- 40) Kajiwara, Y. and Kaiho, K. (1992) Oceanic anoxia at the Cretaceous/Tertiary boundary supported by the sulfur isotope record. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **99**, 51-162.
- 41) Tasaki, K., Araya, M., Yanokura, M., Kaiho, K. and Noda, S. (1992) Singularity of clay minerals and iridium concentration at Cretaceous-Tertiary (K-T) boundary: K - T境界における粘土鉱物の特異性とイリジウム. *粘土科学* **32**, 86-96.
- 42) Shimoyama, A. and Shigematsu, R. (1994) Dicarboxylic acids in the Murchison and Yamato-791198 carbonaceous chondrites. *Chemistry Letter* 523-526.
- 43) Mita, H., Shigematsu, R. and Shimoyama, A. (1996) Characterization of water-extractable dicarboxylic acids in Neogene sediments of the Shinjo basin, Japan. *Geochem J* **30**, 251-260.
- 44) Eglinton, G. and Hamilton, R.J. (1963) The distribution of alkanes. In *Chemical plant taxonomy*. Swain, T. pp 187-217. Academic Press.
- 45) Hunt, J.M. (1968) How gas and oil form and migrate. *World Oil* 140-150.
- 46) Simoneit, B.R.T. (1978) The organic chemistry of marine sediments. *Chemical Oceanography* **7**, 223-311.
- 47) Simoneit, B.R.T. (1986) Biomarker geochemistry of black shales from Cretaceous oceans -an overview. *Marine Geol* **70**, 9-41.
- 48) Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. and Eglinton, G. (1978) Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* **72**, 216-222.
- 49) Radke, M., Welte, D.H. and Willsch, H. (1982) Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1-10.
- 50) Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N. and Chirila, T.V. (1985) The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 385-395.
- 51) Killips, S.D. and Massoud, M.S. (1992) Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: Evidence for Jurassic vegetation fires. *Org Geochem* **18**, 1-7.
- 52) Blumer, M. and Youngblood, W.W. (1975) Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and Recent sediments. *Science* **188**, 53-55.
- 53) Laflamme, R.E. and Hites, R.A. (1978) The global distribution of polyaromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 289-303.
- 54) Cronin, J.R. (1989) Amino acids and bolide impacts. *Nature* **339**, 423-424.
- 55) Zahnle, K. and Grinspoon, D. (1990) Comet dust as a source of amino acids at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* **348**, 157-160.
- 56) Bada, J.L. and Shou, M.-Y. (1980) Kinetics and mechanisms of amino acid racemization in aqueous solution and bones. In *biogeochemistry of amino acids*. Hare, P.E., Hoering, T.C. and King, K.J. pp 235-255. John Wiley & Sons, New York.

- 57) Iida, A., Sanekata, M., Fujita, T., Tanaka, H., Enoki, A., Fuse, G., Kanai, M., Rudewicz, P.J. and Tachikawa, E. (1994) Fungal metabolites XVI. Structures of new peptaibol, Trichokindins I-VII, from the fungus *Trichoderma harzianum*. *Chem Pharm Bull (Tokyo)* **42**, 1070-1075.
- 58) Olson, E.S., Diehi, J.W. and Miller, D.J. (1983) Determination of hydantoins in condensate water from lignite gasification. *Anal Chem* **55**, 1111-1115.
- 59) Mohr, D.H. and King, C.J. (1985) Identification of polar organic compounds in coal-gasification condensate water by gas chromatography-mass spectrometry analysis of high-performance liquid chromatography fractions. *Environ Sci Technol* **19**, 929-935.
- 60) Ware, E. (1950) The chemistry of the hydantoins. *Chem Rev* **46**, 403-470.
- 61) Lawless, J.G., Zeitman, B., Pereira, W.E., Summons, R.E. and Duffield, A.M. (1974) Dicarboxylic acids in the Murchison meteorite. *Nature* **251**, 40-42.
- 62) Peltzer, E.T., Bada, J.L., Schlesinger, G. and Miller, S.L. (1984) The chemical conditions on the parent body of the Murchison meteorite: some conclusions based on amino, hydroxy and dicarboxylic acids. *Advances Space Research* **4**, 69-74.
- 63) Cronin, J.R., Pizzarello, S., Epstein, S. and Krishnamurthy, R.V. (1993) Molecular and isotopic analyses of the hydroxy acids, dicarboxylic acids, and hydroxydicarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4745-4752.
- 64) Haug, P., Schnoes, H.K. and Burlingame, A.L. (1967) Isoprenoid and dicarboxylic acids isolated from Colorado green river shale (Eocene). *Science* **158**, 772-773.
- 65) Johns, R.B. and Onder, O.M. (1975) Biological diagenesis: Dicarboxylic acids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 129-136.
- 66) Miller, D., Brown, C.M., Pearson, D. and Stanley, S. (1979) Some biologically important low molecular weight organic acids in sediments of Loch Eil. *Mar Biol* **50**, 375-383.
- 67) Peltzer, E.T. and Bada, J.L. (1981) Low molecular weight α -hydroxy carboxylic and dicarboxylic acid in reducing marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1847-1854.
- 68) Kawamura, K. and Kaplan, I.R. (1987) Dicarboxylic acids generated by thermal alteration of kerogen and humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 3201-3207.
- 69) Steinberg, S. and Bada, J.L. (1981) Diketopiperazine formation during investigations of amino acid racemization in dipeptides. *Science* **213**, 544-545.
- 70) Zeitman, B. and Lawless, J.G. (1975) The optical nature of methylsuccinic acid in human urine. *Biochem Med* **13**, 111-116.
- 71) Shimoyama, A. and Shigematsu, R. (1994) Dicarboxylic acids in the Murchison and Yamato-791198 carbonaceous chondrites. *Chemistry Letter* 523-526.
- 72) Cronin, J.R. and Pizzarello, S. (1997) Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science* **275**, 951-955.
- 73) Yuen, G., Blair, N., Marais, D.J.D. and Chang, S. (1984) Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature* **307**, 252-254.