

北海道西方海域から得られた海底堆積物中の有機物組成 と初期続成分解の地球化学的研究

寺島美南子* 古宮正利** 寺島 滋*** 井内美郎† 加藤喜久雄††

Minako TERASHIMA, Masatoshi KOMIYA, Shigeru TERASHIMA, Yoshio INOUCHI and Kikuo KATO (1999) Geochemical study on the composition and degradation processes of organic matter during early diagenesis: A case study in the sediments from the offshore area of the western part of Hokkaido, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 50 (5/6), p. 307-319. 6 figs.

Abstract: Total organic carbon, nitrogen, sulfur, $\delta^{13}\text{C}$, n-alkane, n-fatty acid, n-alcohol, and n-hydroxy acid were analyzed within surface sediments and core collected from the offshore area of the eastern part of Hokkaido. The accumulation and degradation processes of organic matter are discussed on the distribution of the organic constituents.

Organic constituents of the surface sediments were generally higher in Okushiri basin and lower in Matsumae plateau. Organic contents in the sediments were consistent with the grain size of sediments, that is, organic contents were larger in clay than in silt. The facts that higher ratios of C/N, lower ratios of L/H, smaller values of $\delta^{13}\text{C}$ suggest the larger supply of terrestrial higher plants in Okushiri basin. Though L/H ratios and CPI of n-alkane and n-fatty acid were scattered in the surface sediments, the average values were higher in n-fatty acid than in n-alkane. It is conceivable that the precursor and preservation processes of n-alkane are different from those of n-fatty acid.

The vertical distribution of total organic carbon and total nitrogen contents were fluctuated remarkably in core 1100 and 1217, it is conceivable that the sedimentary conditions altered strikingly with time. Though the total organic carbon and total nitrogen contents of core 1217 were within the approximately similar values, the vertical fluctuation of total sulfur presumably showed the changes of sedimentary conditions. The vertical distributions of n-alkane and n-fatty acid of core 1101 show increasing trend of higher molecular compounds with depth, except for the lowest two samples. The results indicate diagenetic changes of organic matter progressed in core sediments. The lowest two samples showed the predominance trend of lower molecular compounds in n-alkane and n-fatty acid. It seems that the unstable lower molecular compounds were preserved under anoxic conditions, as up and/or down layer showed the enrichment of organic carbon and sulfur. $\delta^{13}\text{C}$ of core 1101 and 1217 decrease gradually with depth. This indicates that the contribution of terrestrial organic matter increased with depth.

要 旨

北海道西方海域から採取された海底表層堆積物(以下表泥と言う)と3本の柱状堆積物(以下コアと言う)について全有機炭素, 全窒素, 全硫黄, $\delta^{13}\text{C}$, n-アルカン, n-脂肪酸, n-アルコール, n-ヒドロキシ酸等の集積と分

解過程について研究を行った。

表泥中の有機物含有量は, 奥尻海盆で多く松前海台上で少ない。また, 底質の粒度が細かいところで多く, 粗いところで少なく底質の粒度分布と調和的である。奥尻海盆では, C/N比が高く, n-アルカンのL/H比が低く, 高分子アルカン含有量が多い, $\delta^{13}\text{C}$ 値が小さいことなどから陸源の高等植物が多く供給されたと推定される。n-アルカンとn-脂肪酸のL/H比とCPI値は非常にばらついたが, 平均するとこれらの値はn-脂肪酸の方がn-アルカンより高い値を示した。両者の起源物質や保存の過程に違いがあるものと考えられる。

*元所員, 資源エネルギー地質部 (retired from Mineral and Fuel Resources Department, GSJ)

**資源エネルギー地質部 (Mineral and Fuel Resources Department GSJ)

***地殻化学部 (Geochemical Department, GSJ)

†愛媛大学 (Faculty of Science, Ehime University, Bunkyo-cho 2-5, Matsuyama 790, Japan)

††名古屋大学 (Institute for Hydrospheric-Atmospheric Sciences, Nagoya University, Tikusa-ku, Nagoka, Japan)

Keywords: Japan Sea, organic carbon, nitrogen, sulfur, n-alkane, n-fatty acid, n-alcohol, $\delta^{13}\text{C}$

3本のコアの内コア1100と1217の全有機炭素と全硫黄含有量の鉛直分布には著しい変動が認められ、堆積環境が大きく変動したことが推察される。コア1101の全有機炭素と全窒素は余り変動していないが、全硫黄含有量の変動から堆積環境の変化が読み取れる。n-アルカンとn-脂肪酸の鉛直分布は、コアの深度が増加するに従って高分子優位性を示し、より続成作用が進んでいる事が判明した。しかし、このコアの最下部では再び低分子優位性となる。これは、上下層の全有機炭素と全硫黄含有量が高いことなどから低分子化合物が還元的環境で保存されたと考えられる。コア1101と1217の $\delta^{13}\text{C}$ は深度の増加に従って小さい値を示す。下部層ほど陸起源有機物の供給が多かったと推察される。

1. はじめに

日本海は4つの浅い海峡で囲まれた半閉鎖的な沿海であるため、地球規模の気候変動に伴う海水準変動により堆積環境が著しく変動し、現在に近い環境が形成されたのは対馬暖流が流入し始めた約8000年前と考えられている。大場(1983, 1984)は隠岐堆の2本のピストン・コアについて、堆積物の特徴、浮遊性・底生有孔虫の群集組成、有孔虫殻の酸素・炭素同位体組成比から最終氷期以降の日本海古環境をまとめた。また、Ishiwatari *et al.* (1994)はやはり隠岐堆のコアの有機物組成(全有機炭素、 $\delta^{13}\text{C}$ 、n-アルカン、ホパン、ホペン)をもとに日本海古環境の変遷を解明している。中嶋ほか(1996)は第四紀の環境変動により形成された暗色層に注目して日本海南東部の海底堆積物を研究し第四紀後期の層序をまとめている。また、寺島ほか(1998)は日本海東部から採取されたコアの有機炭素、全硫黄、生物源シリカ、重金属等を分析し、これらの元素の地球化学的挙動をもとに日本海における堆積環境の解明を試みている。

以上のように日本海の堆積物と堆積環境については、地質学的、地球化学的研究が進み、その全貌が明らかにされつつある。しかしながら、沿岸部を含めた日本海の堆積物中の有機物についての研究は少なく、その地球化学的挙動は十分に解明されていない。著者らは先に新潟沖堆積物における有機物の地球化学的研究を行った(寺島ほか, 1997)。本研究の目的は北海道西方海域から採取された表泥及びコア中の有機物(全有機炭素、全窒素、全硫黄、n-アルカン、n-脂肪酸、n-アルコール、n-ヒドロキシ酸、 $\delta^{13}\text{C}$ 等)の分布を明らかにし、それらの地球化学的挙動と続成作用との関係を解明することである。

本研究に用いた試料は、地質調査船白嶺丸によるGH-94及びGH-95航海において採取された。試料の採取や保存及び関連データの取得に関しては、当所の「北海道西方海域の堆積変動に関する総合的研究」グループ及び乗船員の方々に大変お世話になった。これらの方々に厚

くお礼申し上げる。

2. 試料及び試料採取地点周辺の海洋環境

分析試料は金属鉱業事業団所有の地質調査船白嶺丸によるGH-94航海(表泥、コア1100, 1101), GH-95航海(コア1217)において北海道西岸海域から採取された。試料採取地点を第1図に示す。

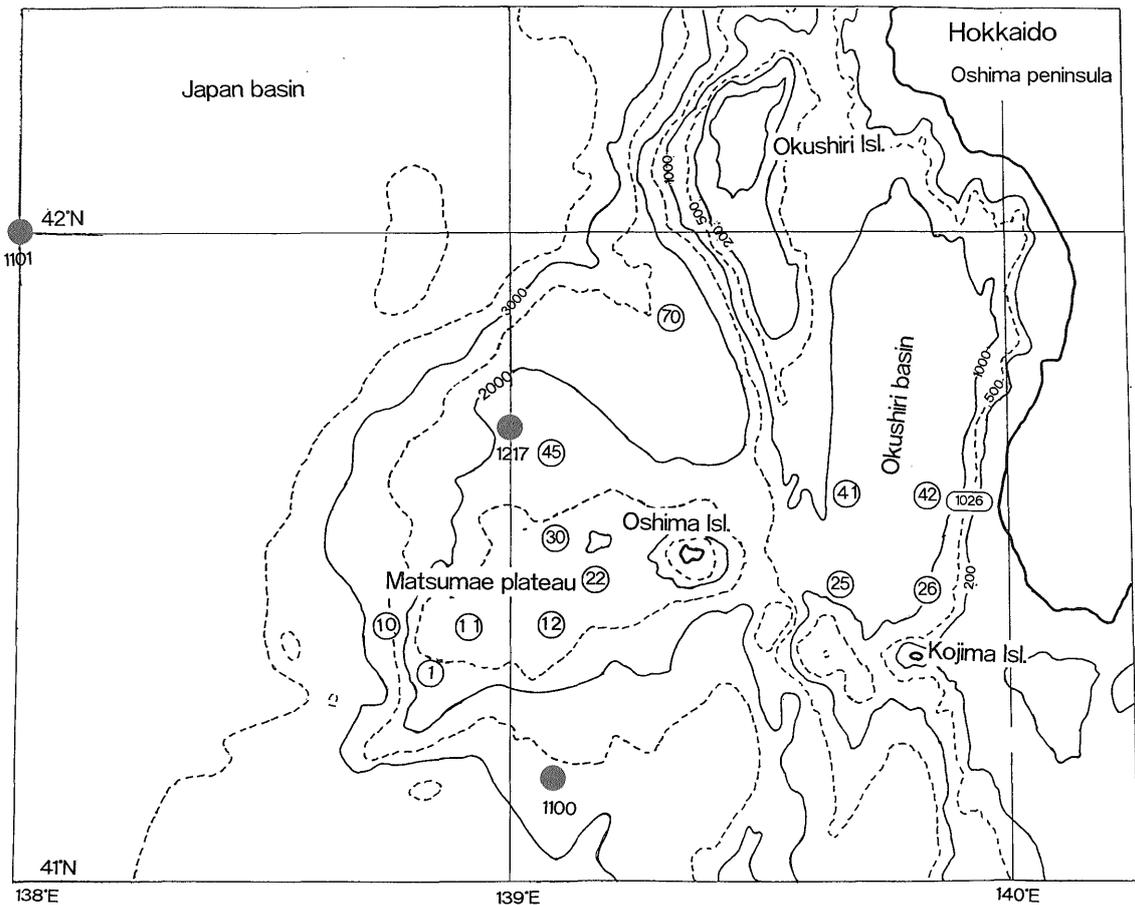
表泥試料はグラブ式採泥器により、奥尻海盆及び陸棚斜面では水深725-1430m、松前海台及びその斜面では水深1149-2837mから採取された。この海域の詳細は岡村・井内(1995, 1996)、井内ほか(1997)により報告されているが、その概要は以下の通りである。表層水温は16-20°Cであるが、底層水の温度は400m以深では1°C以下である。沖合いでは低温で溶存酸素に富む日本海固有水の影響により浅部まで認められる。流入河川は非常に少なく、河川水の影響は小さい。塩分濃度は33.36-34.36%である。堆積物表層の酸化還元電位は+100から+300mVであり、負の値を示すのは奥尻海盆の400m以深である。底質の粒度は北海道の陸棚斜面、奥尻島、大島周辺では概して粗く、奥尻海盆、日本海盆で細かい特徴がある。分析した試料は暗褐色から暗緑灰色のシルトないしは粘土である。

コアはグラビティコアラールにより採取された。第2図はコアの柱状図である。

コア1100は松前海台の南斜面の内、斜面がやや穏やかな海域から採取され、水深は2523m、コア長は227cmである。主としてシルト質粘土や粘土からなるが、火山灰、タービダイト、砂等の薄層が多く挟まれ、色の変化も多い。深度約20cmのテフラは吉川(1995)によると白頭山一苦小牧火山灰(B-Tm, 約1000年前)と1640年の駒ヶ岳d降下軽石(Ko-d)を2:1に混合したような組成を示している。

コア1101は日本海盆の西端付近で採取され、水深3638m、コア長は434cmである。主としてシルト質粘土ないしシルトからなる。全体的に色の変化は少なく、採取時には顕著な硫化水素臭が認められた。表層部のテフラは白頭山一苦小牧(B-Tm)である。深度340cmのテフラは吉川(1995)、中嶋ほか(1996)によると約17800年前の北日本2(NJ2)とみなされる。

コア1217は松前海台の北側斜面より採取され、水深は1785m、コア長は337cmである。表層の薄い酸化層の下に火山灰層が挟在したのちオリブ系の粘土が続く。最初の暗色層は107-110cmにあり、約10,000年前に形成されたTL1(もしくはD1)に対比され、有孔虫質の細葉理が発達している。その下部には灰色系の粘土が挟在した後厚い暗色層が認められTL2(あるいはD2)に対比される。寺島ほか(1998)はTL2層の基底を有機炭素含有量と全硫黄含有量が急激に低下する220cmを仮の基底とし



第1図 試料採取地点.

白丸：表層堆積物，黒丸：コア.

Fig. 1 Sampling station for surface sediments and cores.

White circle: surface sediments, Black circle: core.

ている。

3. 分析方法

有機物分析試料は船上では -5°C で、実験室では -15°C で冷凍保存されたものを凍結乾燥し、100メッシュ以下に粉碎した。

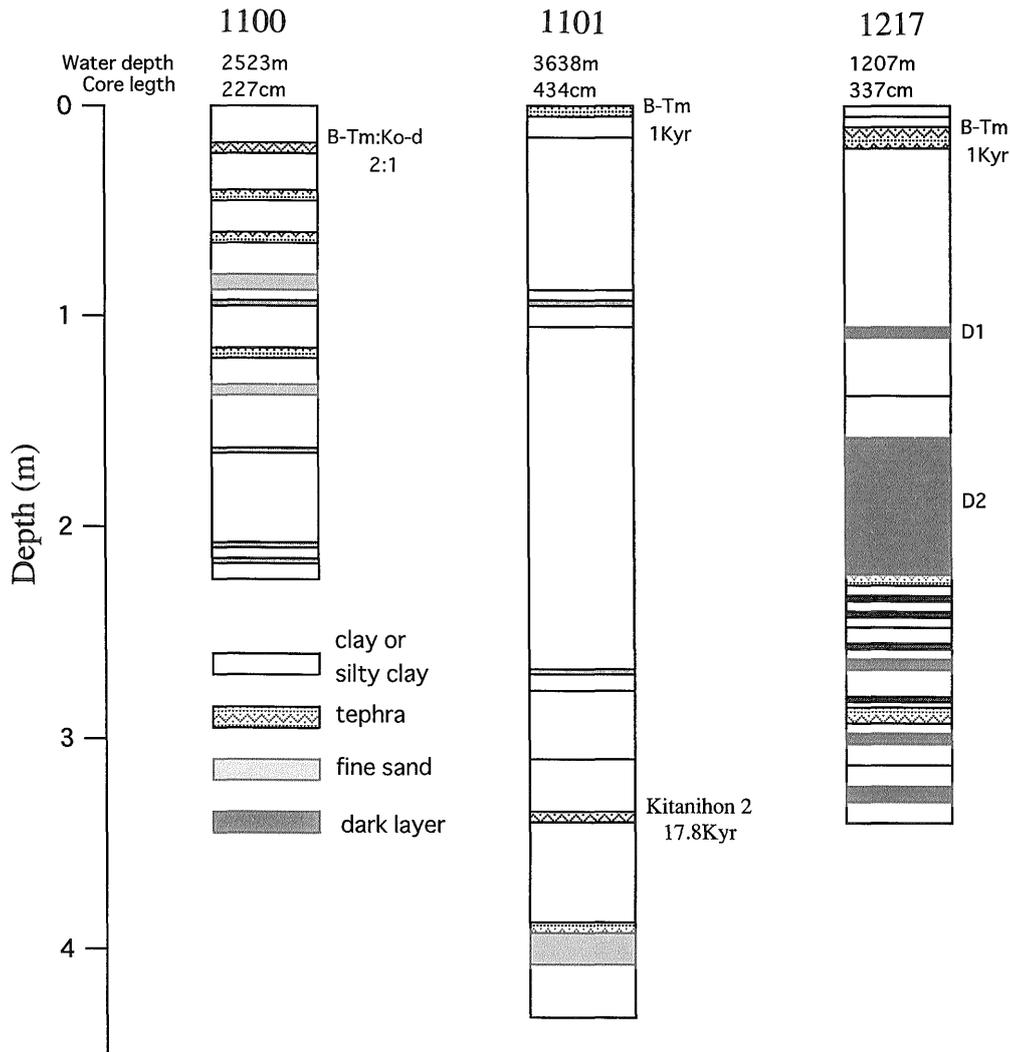
全炭素，全有機炭素，全窒素：全炭素と全窒素は試料約50mgをそのまま使用し，柳本CHNコーダーMT-5を用いて分析を行った。表泥の全有機炭素は3N HClを滴下して僅かな発泡が認められた一部試料について，白金ボートに約35mg精秤し，1N HClを滴下して炭酸塩炭素を除去し，約 60°C で一晩放置乾燥させて分析を実施した。コアの全有機炭素分析には1N HClで炭酸塩炭素を除いた後水洗した試料を用いた。そして炭酸塩炭素含有量は全炭素と全有機炭素の差から算出した。

全硫黄：試料50mgを用い，燃焼-赤外吸収法で定量した。

n-アルカン，n-脂肪酸，n-アルコール，n-ヒドロキシ

酸：福島ほか(1990)の方法に従って分析を行った。すなわち，試料2-4gにベンゼン：メタノール(6：4)混合溶媒を加え超音波抽出器を用いて得た抽出物を減圧乾燥後ピアース製加水分解管に移し，0.5N水酸化カリウム/メタノール溶液を加え 100°C で4時間ケン化した。ケン化した脂質成分に水とn-ヘキサン：ジエチルエーテル(85：15)混合溶媒を加えて抽出し，中性成分と酸性成分に分離した。中性成分はシリカゲルカラムによりn-アルカンとn-アルコールに分離した。酸性成分は三ふっ化ホウ素メタノールを加えてメチル化(80°C , 1hr)し，シリカゲルカラムでn-脂肪酸とn-ヒドロキシ酸に分離した。これらの各成分はn-アルカンとn-脂肪酸はそのまま，n-アルコールはN,O-Bis(tri-methyl-silyl)acetamidでTMS化した後，Hewlett Packard社製キャピラリカラムUrtra-2(内径0.2mm×長さ50m)を用いたガスクロマトグラフィー(GC)で分析を行った。

安定炭素同位体：1N HClで炭酸塩鉱物を除いた試料を分析に用いた。同位体測定の前処理はMinagawa *et al.*(1984)の方法に従った。すなわち，反応管の外管(9φ



第2図 コア1100, 1101, 1217の柱状図。
Fig. 2 Geologic column of core 1100, 1101 and 1217.

石英)に還元銅0.5g, 内管(6φ石英)にサンプル約200mg, 酸化銅1g, 銀板を入れる。排気ラインに反応管を接続し, 10^{-5} torrまで排気し, 封入する。電気炉で500°Cで30分, その後850°Cで2時間加熱後, 放冷する。精製ラインに接続し, 液体窒素とドライアイスアルコール寒剤を用いてCO₂とN₂を分離精製し, それぞれ6φパイレックスサンプルチューブに収集する。¹³C/¹²C比の測定は, Finnigan-MAT社 Model delta Eにより行った。測定値は標準試料(w-st, -17.0‰-PDB)に対する千分率偏差で求めた。

4. 表泥中の有機物分布の特徴と堆積環境

4.1 全炭素, 全有機炭素, 全窒素及び炭素同位体比(δ¹³C)

分析結果を第1表に示す。全有機炭素含有量は全ての試料について行ったわけではないが, 3N HClを滴下し

て発泡した試料について分析を行った結果, 炭酸塩炭素の含有量が全炭素含有量に占める割合は多くて10%以下とみられ, 本海域の表泥試料については全炭素の値は殆ど全有機炭素に近い値とみなされる。全炭素含有量は0.66-1.53%, 全窒素含有量は0.06-0.18%の間にあり, 新潟沖(野村, 1991)や山形沖(野村, 1992; 横田, 1989)の表泥に比べやや低い値を示す。全炭素と全窒素含有量は, 奥尻海盆と陸棚斜面にかけてやや高く, 松前海台上では低い, そして海台斜面においては底質がシルト質の場所では低く, 粘土ないしは粘土質シルトで高く, 底質の粒度分布と調和的である。

C/N比は8.4-11.5の間にある。C/N比は一般に8以下は海洋起源物質, 10以上は陸起源物質の影響が強いと考えられているが陸地からの距離や底質との間に明確な関係は認められなかった。表泥より深度5-20cmにおいて全炭素及び全窒素含有量が小さい値を示しているが, C/N比はSt. 22を除いて表泥より下部層において小さい値

第1表 表泥の分析結果.

-: 未分析, Total C: 全炭素, Org. C: 全有機炭素, Total N: 全窒素, T.C./T.N.: 全炭素/全窒素, T.O.C/T.N.: 全有機炭素/全窒素, L/H: 低分子(C₂₀以下)/高分子(C₂₁以上), CPI: Carbon Preference Index.

Table 1 Analytical results for surface sediments.

-: not determined, Total C: Total carbon, Org.C: Total organic carbon, Total N: Total nitrogen, T.C./T.N.: Total carbon/Total nitrogen, T.O.C./T.N.: Total organic carbon/Total nitrogen, L/H: Low(C₂₀ or under)/High(C₂₁ or more), CPI: Carbon Preference Index.

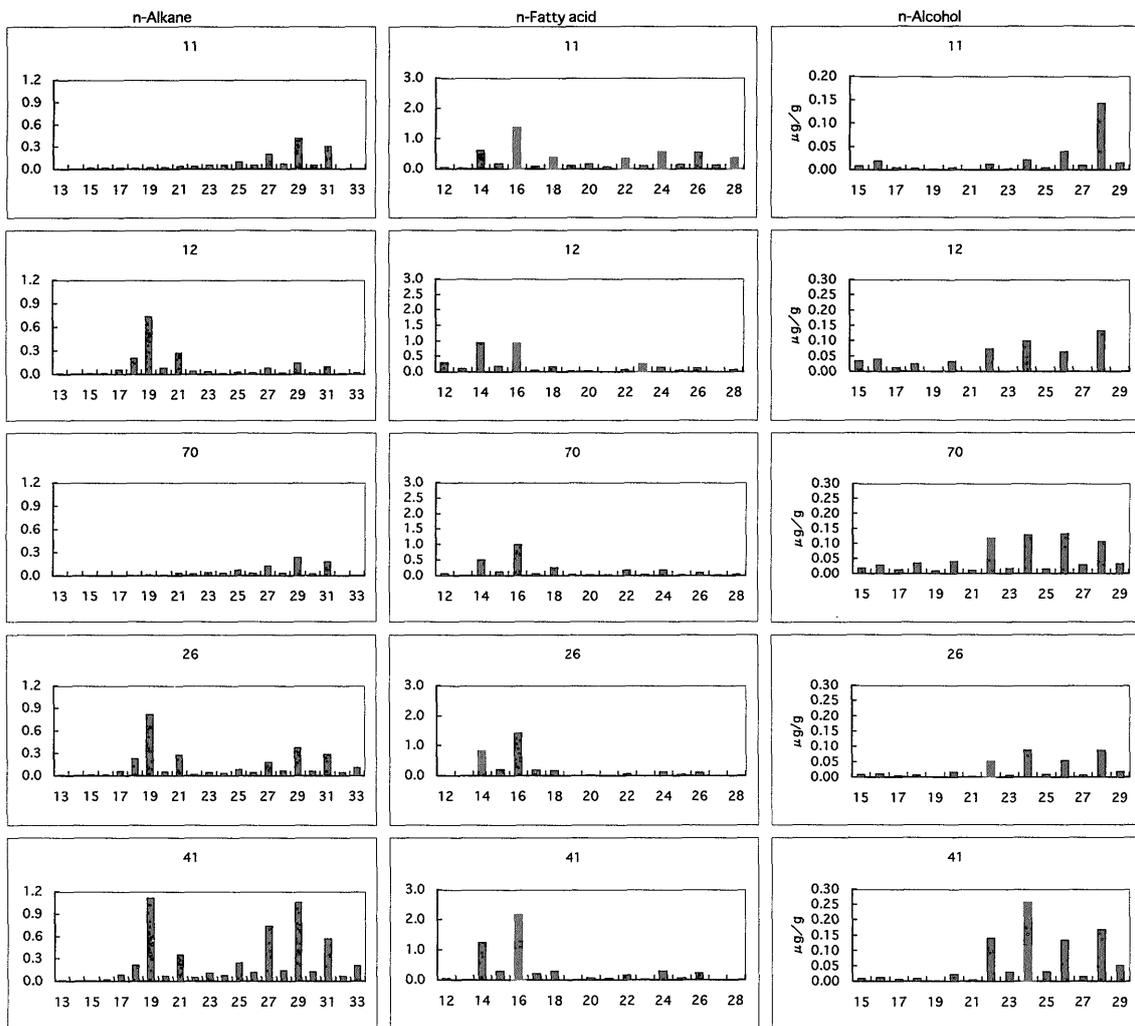
Sample	Sample(Depth)	Total C.(%)	Org.C.(%)	Total N.(%)	T.C./T.N	T.O.C/T.N	$\delta^{13}\text{C}$	n-Alkane			n-Fatty acid			n-Alcohol		
								Total($\mu\text{g/g}$)	L/H	CPI	Total($\mu\text{g/g}$)	L/H	CPI	Total($\mu\text{g/g}$)	L/H	CPI
Matsunae kaidai	22 Surface	0.76	0.75	0.07	10.9	10.7	-21.6	-	-	-	3.99	2.06	8.33	-	-	-
	22 (5-10cm)	0.69	-	0.06	11.5	-	-21.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	12 Surface	1.10	-	0.11	10.0	-	-21.2	1.83	1.46	3.74	3.30	3.92	4.04	0.51	0.39	15.84
	12 (5-10cm)	0.87	0.85	0.09	9.7	9.4	-21.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	30 Surface	0.85	-	0.10	8.5	-	-21.1	-	-	-	2.20	-	7.88	-	-	-
	30 (5-10cm)	0.84	0.83	0.10	8.4	8.3	-21.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Matsunae kaidai-slope	11 Surface	1.26	-	0.12	10.5	-	-21.1	1.41	0.07	4.06	5.10	1.31	5.27	0.28	0.15	7.87
	45 Surface	1.50	-	0.14	10.7	-	-	2.17	2.59	1.68	6.04	5.38	7.11	0.31	0.96	1.20
	45 (15-25cm)	0.77	-	0.08	9.6	-	-21.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1 Surface	1.53	1.36	0.18	8.5	7.6	-21.3	1.27	1.68	3.29	6.25	3.92	9.67	0.62	0.37	1.79
Okushiri kaikyaku	10 Surface	0.66	-	0.07	9.4	-	-21.6	0.44	0.09	2.67	2.25	11.37	11.57	-	-	-
	70 Surface	1.13	1.05	0.13	8.7	8.1	-21.6	0.84	0.07	4.36	2.63	3.46	6.49	0.72	0.24	5.13
Okushiri kaibon	41 Surface	1.35	1.27	0.12	11.3	10.6	-23.3	5.31	0.39	5.15	5.07	5.42	7.17	0.88	0.07	6.52
	25 Surface	1.46	1.38	0.14	10.4	9.9	-	3.26	0.49	4.54	5.65	8.25	7.79	0.93	0.14	5.65
	25 (6-11cm)	1.22	1.16	0.14	8.7	8.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	42 Surface	1.44	-	0.16	9.0	-	-21.8	-	-	-	5.04	4.06	6.77	-	-	-
Continental shelf	26 Surface	1.18	1.13	0.13	9.1	8.7	-21.8	2.76	0.73	4.13	3.14	8.25	5.86	0.36	0.14	8.20
	1026 Surface	1.15	-	0.10	11.5	-	-22.0	-	-	-	3.69	2.73	6.97	-	-	-

を示している。後述するように、一般に続成作用によって炭素より窒素の方が早く失われるのでC/N比は下位へゆくほど大きくなるはずであるが結果は逆を示している。根源有機物が変化した可能性もあるが詳細は不明である。

$\delta^{13}\text{C}$ は奥尻海盆におけるSt. 41(-23.3%)を除き-21.2から-22.2‰の非常に近似の値を示した。石渡(1991)は東京湾の表層堆積物において $\delta^{13}\text{C}$ の値が-19‰を海洋起源、-26‰を陸起源と仮定して陸起源物質の割合を計算している。この方法を用いると、この海域における有機物に占める陸起源物質の割合は30.0-42.8%になる。奥尻海盆内のSt. 41の $\delta^{13}\text{C}$ の値(-23.3%)は陸棚斜面の値(-21.8から-22.0‰)よりも軽く、陸起源物質の占める割合は61.4%で陸棚斜面の値より高い、C/N比も同様の傾向を示したので、陸起源物質は陸棚斜面を越えてさらに海盆内へ運ばれたと解釈される。

4.2 n-アルカン, n-脂肪酸, n-アルコール

n-アルカン, n-脂肪酸, n-アルコールの分析結果を第3図に示す。全n-アルカン含有量は0.44-5.31 $\mu\text{g/g}$ の間であり(第1表)松前海台とその斜面及び奥尻海脚上で低い値を示し、奥尻海盆で高く陸棚斜面でやや低い値を示す。奇数炭素優位性は高分子側では明らかであるが低分子側では C_{18} の含有量が多いため明確ではない(第3図)。これはガスクロマトグラム上で C_{18} のピークと他の化合物のピークが重なった可能性がある。 C_{19} と C_{29} に極大をもつバイモーダル分布を示す。L(C_{20} 以下)/H(C_{21} 以上)比は奥尻海盆及び陸棚斜面では明らかに低く、高分子アルカン含有量が多いことを示す。これはこれらの測点が陸地に近く陸源の高等植物の供給が多かったと考えられる。L/H比が低い試料については海洋起源の有機物が多く含まれていたと解釈される。松前海台とその斜面においてはL/H比に一定の傾向は認められなかった。St. 10はn-アルカン含有量が少なく、また有機炭素と全窒素の含有量も少ない、底質もシルトであるため有機物の集積が少なく保存も良くなかったと推定され



第3図 表層堆積物のn-アルカン, n-脂肪酸, n-アルコールのヒストグラム。
Fig. 3 Histograms of n-alkane, n-fatty acid and n-alcohol.

る。CPI(Carbon Preference Index, 奇数炭素数分子対偶数炭素数分子, Bray and Even, 1965)は1.68-5.15にあり奥尻海盆においてやや高い値を示す。

全 n-脂肪酸含有量は2.20-6.25 μ g/g の間にあり, 松前海台斜面で高い値を示すが, 海台上では低い値を示す。奥尻海盆内では高く, 陸棚斜面では低い値を示す。この傾向は全炭素と全窒素含有量の分布傾向や堆積物の粒度分布(井内ほか, 1995)とも一致している。すなわち, 堆積物の粒度の粗いところで n-脂肪酸の含有量が少なく, 細かいところで多い。全般的に低分子優位性を示したが L/H 比は非常にばらついた。C₁₆ と C₂₄ に極大値があるが, ヒストグラムが示す様に低分子が優性なためバイモダル分布は明確ではない。脂肪酸の CPI(偶数炭素数分子対奇数炭素数分子)は4.04-11.4の高い値を示した。特に St. 10が L/H 比と CPI とともに異常に高い値を示したのは, n-アルカンで述べた様にこの試料の粒度が粗い(シルト)ため n-脂肪酸の保存が良くなかったと考えられる。

n-アルコール含有量は偶数炭素数分子優位性と高分子優位性を示した。しかし, 測点が少ないので海域や底質などとの関係については明瞭な特徴はつかめなかった。

第2表 コア1100の全有機炭素, 全炭酸塩炭素, 全窒素, 全硫黄と全有機炭素/全窒素比。

Table 2 Total organic carbon, carbonate carbon, nitrogen, sulfur, total carbon/total nitrogen ratio for core 1100.
+: trace

Depth (cm)	Org.C (%)	Carbo-C (%)	Total N (%)	Total S (%)	Org.C /T.N
5	1.00	0.05	0.14	0.19	7.2
7	1.03	0.03	0.14	0.19	7.4
9	0.98	0.02	0.14	0.17	7.0
17	0.06	0.01	+	0.07	n.d
27	0.39	0.06	0.04	0.15	9.8
37	0.98	0.78	0.10	2.01	9.8
47	0.90	0.37	0.09	2.08	10.0
57	0.90	0.49	0.09	2.00	10.0
67	1.01	0.60	0.10	1.94	10.1
77	0.91	0.90	0.10	1.75	9.1
87	0.94	0.51	0.09	2.27	10.4
97	0.92	0.25	0.09	1.80	10.2
107	1.17	0.30	0.12	1.93	9.8
117	0.68	0.06	0.08	0.12	8.5
127	0.39	0.03	0.05	0.26	7.8
137	0.69	0.06	0.08	0.24	8.7
147	1.27	0.25	0.13	1.45	9.8
157	0.93	0.16	0.10	0.26	9.3
167	1.01	0.08	0.11	0.19	9.2
177	0.68	0.00	0.07	1.54	9.8
187	0.86	0.06	0.10	0.13	8.6
197	1.31	0.01	0.13	0.68	10.1
207	0.34	0.03	0.05	0.51	6.9
217	1.10	0.00	0.09	0.42	12.2

5. コア試料中の有機物の組成変化と初期続成作用

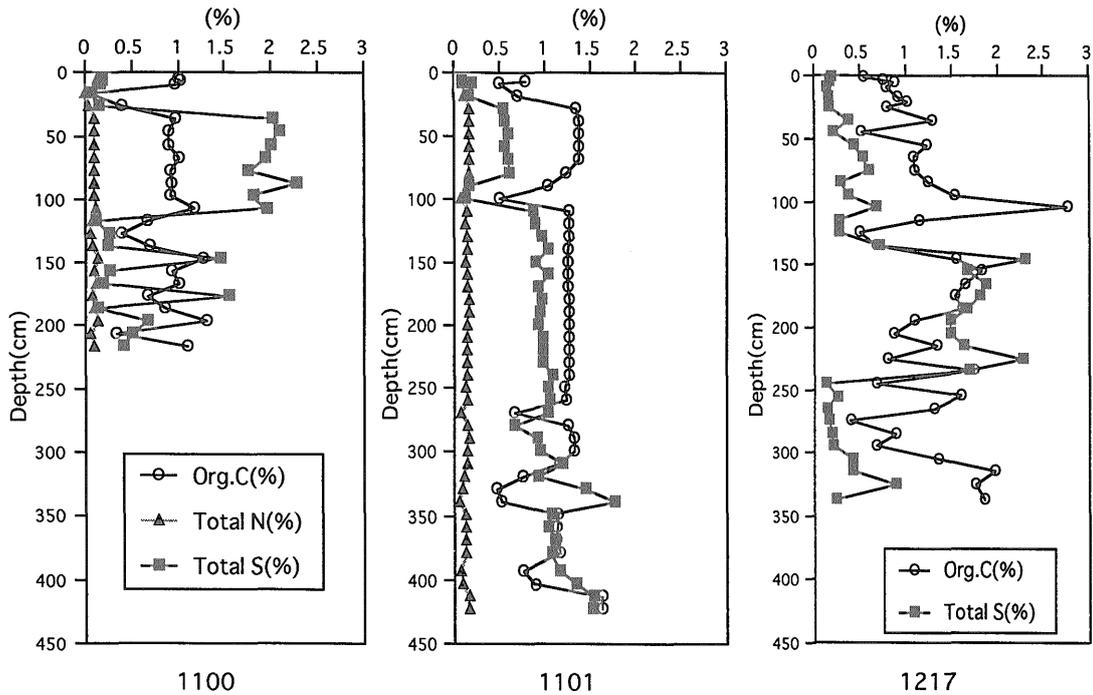
5.1 コア1100中の全炭素, 全有機炭素, 全窒素, 全硫黄の鉛直分布

分析結果を第2表と第4図に示す。全有機炭素含有量は0.34-1.31%, 全窒素はtr-0.14%の間で非常に変動している。これはこのコアが軟X線写真でも観察されるように, 火山灰, タービダイト, 砂等の薄層を多く挟み, 層相変化が著しい(寺島ほか, 1995)ためとみられる。また, 比較的炭酸塩炭素が多く含まれ, 特に深度37-107cmの間では0.25-0.90%の範囲で大きく変動しており, 全有機炭素含有量の4分の1から等量含まれている。この原因としては堆積環境の変動によって炭酸塩補償深度が変化したか, あるいは, タービダイト等に伴って水深の浅い海域から供給された炭酸塩が, 全硫黄が1.5%以上を示すような還元的な環境下で十分に溶解しなかった可能性が考えられる。表層下17cmにおける低い値は広域テフラ(B-Tm: Ho-d)のためである。37-107cmにおいては全硫黄含有量が多く(1.5%以上)全有機炭素含有量より多い。この特徴は最終氷期最盛期(約13,000-23,000年前)に日本海が還元的になった時代の堆積物とされる TL2層(D2)に認められる。全硫黄含有量を基準にすると深度30-110cmはTL2層に相当するよう見えるが寺島ほか(1995)によると, 銅, ニッケル含有量が低くないこと及び広域テフラ B-Tm との間隔が小さいことから否定的である。一般に有機炭素含有量と全硫黄含有量は相関するが, このコアにおいては必ずしも相関していない。これは, 有機炭素の濃度が酸化還元条件の他に, 有機物の供給量や堆積速度に支配されるためである。

C/N比は6.9-10.5の間で大きく変動している。著しい層相の変化で推察されるように, このコアは堆積環境が著しく変動し, また供給された起源有機物も海洋起源有機物が優勢であったり, また陸源有機物の影響が顕著であったりしたことがC/N比からも支持される。

5.2 コア1101の全有機炭素, 全窒素, $\delta^{13}C$, n-アルカン, n-脂肪酸, ヒドロキシ酸の鉛直分布

コア1101の全有機炭素含有量は0.46-1.63%, 全窒素含有量は0.05-0.16%の間にあり, 火山灰か砂層で特に低い値を示すほかは比較的変動が少ない(第3表, 第4図)。表層近く0-8cmにB-Tmテフラ(約1000年前)が存在するが, 有機物含有量は特に低い値を示す。全有機炭素と全窒素含有量が特に低い値を示す砂層とテフラの部分を除いて, 全有機炭素含有量と全硫黄含有量の鉛直分布(第4図)の特徴から以下の様に分けられる。すなわち, (1)深度29-89cmでは全有機炭素含有量が高く, 全硫黄含有量は全有機炭素含有量の約半分である, (2)深度109-259cmでは全硫黄含有量が全有機炭素含有量よりやや低い, (3)深度279-309cmでは全有機炭素含有量はほぼ一



第4図 コア1100, 1101, 1217の全有機炭素, 全窒素, 全硫黄の鉛直分布。

Fig. 4 Vertical distributions of total carbon, nitrogen and sulfur for core 1100, 1101 and 1217.

定で全硫黄含有量が深度が増すに従って増加傾向を示す, (4)深度339-379cmでは全有機炭素含有量と全硫黄含有量が同程度の値である, (5)深度414-424cmでは全有機炭素含有量が高濃度を示し, 全硫黄含有量が全有機炭素含有量と同程度である。全有機炭素と全硫黄含有量分布から, 底質の堆積環境はコアの最下部で最も還元であったが, 数枚の砂層を挟んで有機物の供給量は変わらないが, 表層に向かって酸化的環境になったと考えられる。

C/N比は5.7-10.9の間にあり非常に変動しているが, 深度330cmの5.7を除いて, ほぼ深度が増すに従って増加している。Ishiwatari *et al.* (1994)は隠岐堆のコアから同様な結果を得ており, 彼らは続成作用により窒素のほうが大変やすいと述べている。深度394-424cmにおいてC/N比は特に高い値(10.5-10.9)を示すが, 奥村ほか(1996)は秋田沖の2本の海底コアについて同様の結果を得ており, 大場ほか(1980)によると, この時代は汎世界的な海水準の低下にともない日本海が閉鎖的になり, 河川水の影響が増し, 従って陸上有機物の影響によりC/N比が増加したと解釈される。

$\delta^{13}C$ は-20.1から-24.8‰にあり深度が増すに従って小さい値になっている(第4表)。奥村ほか(1996)も同様の結果を得ており, 下部に行くに従って陸源有機物の影響が強いことを示している。C/N比と $\delta^{13}C$ の鉛直分布の傾向は隠岐堆コアや秋田沖コアと同様であるが, C/N比は隠岐堆コアより大きく, $\delta^{13}C$ の値は隠岐堆コアより小さく秋田沖コアより大きい。

n-アルカン, n-脂肪酸, n-ヒドロキシ酸の組成とそれらの全含有量, L/N比, CPIの鉛直分布を第5, 6図に示す。

全n-アルカン含有量は1.58-5.16 μ g/gの間にある。C₁₈(深度28, 159, 379cm)とC₂₀(深度29, 379cm)の含有量が多いため, 低分子側で明確でないが, 高分子側で明らかに奇数炭素数分子優位性を示す。表層堆積物の場合と同様にガスクロマトグラム上でこの2つのピーク上に他の分子のピークが重なっている可能性がある。深度7cmにおけるn-アルカンはテフラの影響を受けたため非常に含有量が少ない。深度29cmの試料がC₂₁に極大値を持ち低分子優位性を示す他はC₂₃, C₂₇またはC₂₉に極大値を持つ高分子優位性を示す。深度289cmの試料は全有機炭素含有量が多いがn-アルカン含有量は少ない。CPI値は1.92-3.43の間にあり表泥におけるほど大きな変動を示さず, 値も平均して小さくなっている。

全n-脂肪酸含有量は0.12-4.11 μ g/gの間にある。すべて偶数炭素数分子優位性である。上部2試料は非常に含有量が少ない。下部6試料はC₁₆とC₂₄またはC₂₆に極大値を持つバイモーダル分布を示す。そのうち深度59-209cmの試料は高分子優位性を示し。下部2試料は低分子優位性を示す。また下部2試料は全有機炭素含有量が多いにもかかわらずn-脂肪酸含有量は低い。一般に現世堆積物中のn-脂肪酸は低分子側と高分子側に極大値を持つバイモーダル分布を示し, 低分子優位であるが埋没深度あるいは地質年代が古くなるに従って高分子優位性となる(kawamura and Ishiwatari, 1984; Haddad

第3表 コア1101の全有機炭素, 全炭酸塩炭素, 全窒素, 全硫黄と全有機炭素/全窒素比.

Table 3 Total organic carbon, carbonate carbon, nitrogen, sulfur, total carbon/total nitrogen ratio for core 1101.

Depth (cm)	Org.C (%)	Carbo-C (%)	Total N (%)	Total S (%)	Org.C /T.N
7	0.78	0.01	0.12	0.09	6.5
9	0.49	0.01	0.08	0.19	6.1
19	0.70	0.01	0.10	0.16	7.0
29	1.34	0.05	0.16	0.53	8.3
39	1.37	0.04	0.16	0.55	8.6
49	1.37	0.03	0.15	0.59	9.1
59	1.37	0.04	0.16	0.55	8.6
69	1.38	0.04	0.16	0.58	8.6
79	1.23	0.06	0.15	0.60	8.2
89	1.04	0.09	0.14	0.16	7.4
99	0.50	0.01	0.07	0.12	7.2
109	1.27	0.05	0.14	0.88	9.1
119	1.26	0.13	0.13	0.89	9.7
129	1.27	0.12	0.14	0.96	9.0
139	1.25	0.12	0.14	1.03	8.9
149	1.25	0.13	0.13	0.89	9.6
159	1.25	0.12	0.14	1.03	8.9
169	1.25	0.12	0.14	0.93	8.9
179	1.26	0.26	0.16	0.96	7.9
189	1.26	0.15	0.15	0.94	8.4
199	1.27	0.15	0.14	0.93	9.0
209	1.27	0.16	0.14	0.98	9.1
219	1.27	0.15	0.14	0.97	9.0
229	1.27	0.16	0.14	0.98	9.1
239	1.27	0.15	0.14	1.08	9.0
249	1.21	0.13	0.13	1.03	9.3
259	1.23	0.13	0.14	1.05	8.8
269	0.66	0.13	0.07	1.04	9.4
279	1.24	0.18	0.14	0.66	8.8
289	1.32	0.33	0.15	0.91	8.8
299	1.32	0.34	0.14	0.94	9.5
309	1.16	1.31	0.14	1.19	8.3
319	0.74	0.14	0.10	0.93	7.4
329	0.46	+	0.08	1.45	5.7
339	0.51	0.12	0.05	1.77	10.3
349	1.14	0.09	0.13	1.06	8.8
359	1.13	0.09	0.13	1.04	8.7
369	1.13	0.10	0.12	1.11	9.4
379	1.15	0.09	0.13	1.06	8.8
394	0.74	0.08	0.07	1.16	10.5
404	0.87	0.11	0.08	1.33	10.9
414	1.63	0.22	0.15	1.53	10.9
424	1.62	0.22	0.15	1.52	10.8

et al., 1992). 低分子脂肪酸は微生物活動により失われやすいと言われている (Haddad *et al.*, 1992). 一方, 陸上高等植物のワックスは高分子脂肪酸に富んでいる (kawamura and Ishiwatari, 1984). 深度59-209cmの試料が高分子優位性を示すのは, 微生物活動により低分子脂肪酸が失われたため, または, 陸上高等植物の供給が多かったためと考えられる.

深度289cmと379cmの試料は深度が大きいにもかかわらず低分子優位性を示す. C/N比が高く, $\delta^{13}\text{C}$ が小さい事実から陸起源有機物が多かったと推定するならば, n-アルカンやn-脂肪酸の高分子成分が増えるはずであ

第4表 コア1101と1217の $\delta^{13}\text{C}$. 分析値の1部は寺島ほか(1997)から引用.

Table 4 $\delta^{13}\text{C}$ for cores 1101 and 1217. Analytical data cited from Terashima *et al.* (1997).

Core	Depth(cm)	$\delta^{13}\text{C}$
1101	7	-20.1
	29	-23.0
	59	-23.1
	109	-23.8
	179	-23.8
	219	-23.9
	299	-23.4
	379	-24.2
	424	-24.8
	1217	1
81		-22.2
109		-23.8
143		-25.0
159		-25.3
215		-25.0

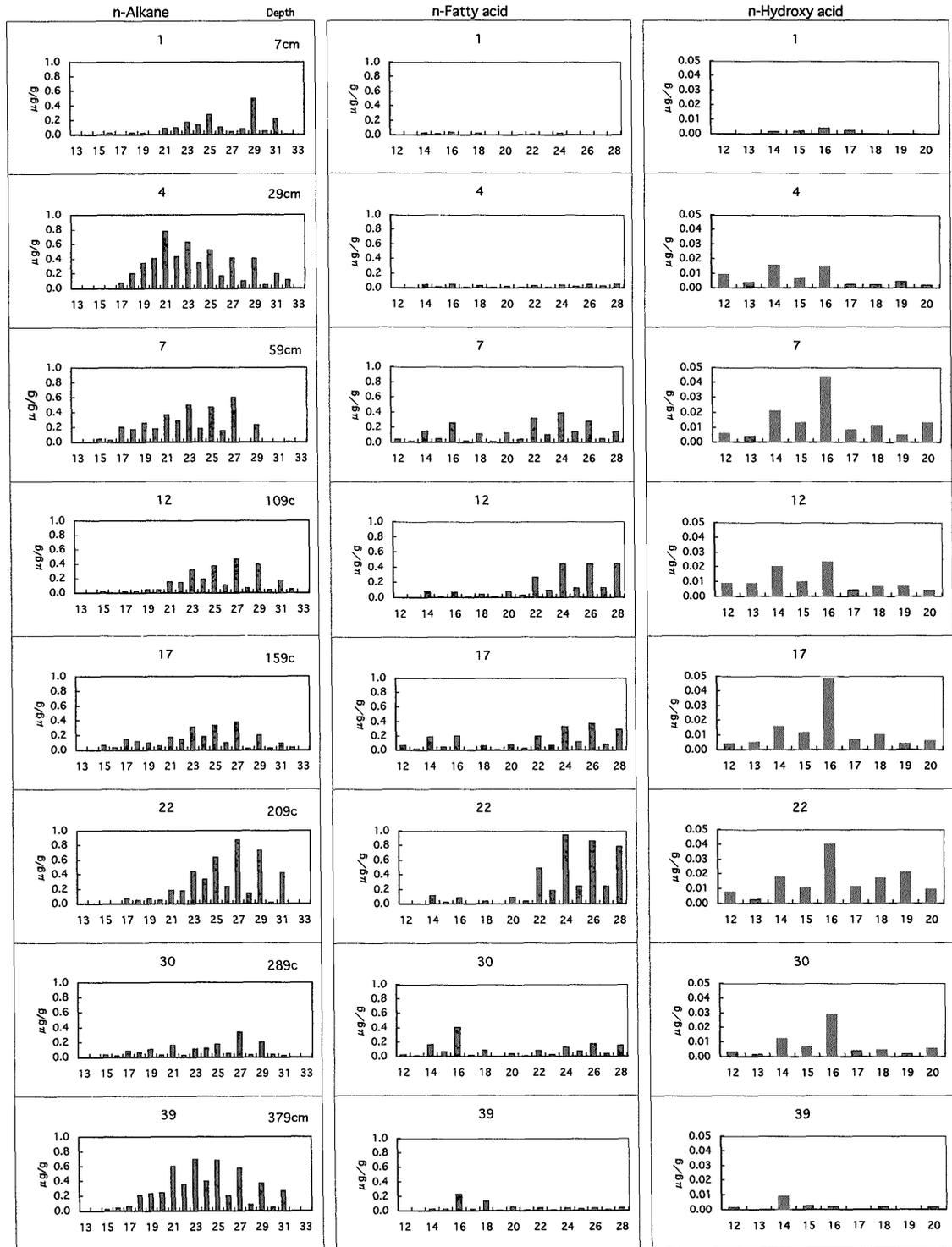
る. それにもかかわらず, 低分子優位性を示すのは, 前述のようにこのコアの下部層が還元的で, 不安定な低分子化合物が効果的に保存されたものと思われる.

CPIは3.36-6.22の間にあり表泥と同様にn-アルカンより高い値である. 最上部を除くと, 下部に向かってやや増加する傾向を示す.

全ヒドロキシ酸含有量は0.009-0.14 $\mu\text{g/g}$ の間にある. 鉛直分布はn-脂肪酸と同様である. 他の有機物含有量と同様に最上部のn-ヒドロキシ酸含有量は非常に少ない. 最下部試料は全有機炭素, 全窒素含有量が多いにもかかわらず, n-脂肪酸と同様低い値を示す. 深度29cmと379cmの試料は C_{14} に, 他の試料は C_{16} に極大値がある.

5.3 コア1217の全有機炭素, 全硫黄と $\delta^{13}\text{C}$ の鉛直分布

コア1217の全有機炭素と全硫黄の分析結果を第5表に示す. 表層から約20cmまで全有機炭素と全硫黄含有量が低い値を示しているが(第4図), 表層部に酸化層, そのすぐ下にテフラ B-Tmを挟むためである(第2図). 表層下約105cmでは全有機炭素含有量が非常に多いが全硫黄は多くない. これは全有機炭素と全硫黄含有量の鉛直分布の特徴から約10000年前のTL1層(D1)であるとみられ(寺島ほか, 1997), 堆積物の特徴からも支持される(池原・片山, 1997). 大場ほか(1995)及び奥村ほか(1996)によると, この時期これまで日本海へ親潮が流入していたが, その後の地球規模の温暖化の影響で日本海では親潮が後退し対馬暖流が流入するようになった. その過渡期に表層水が一時的に停滞し海底が還元的になり, 有機物に富んだTL1層が形成されたといわれている. 全有機炭素含有量はTL1層の下部で一度少なくなったのち, 深度145-185cmまで多く, その間全硫黄含有量は全有機炭



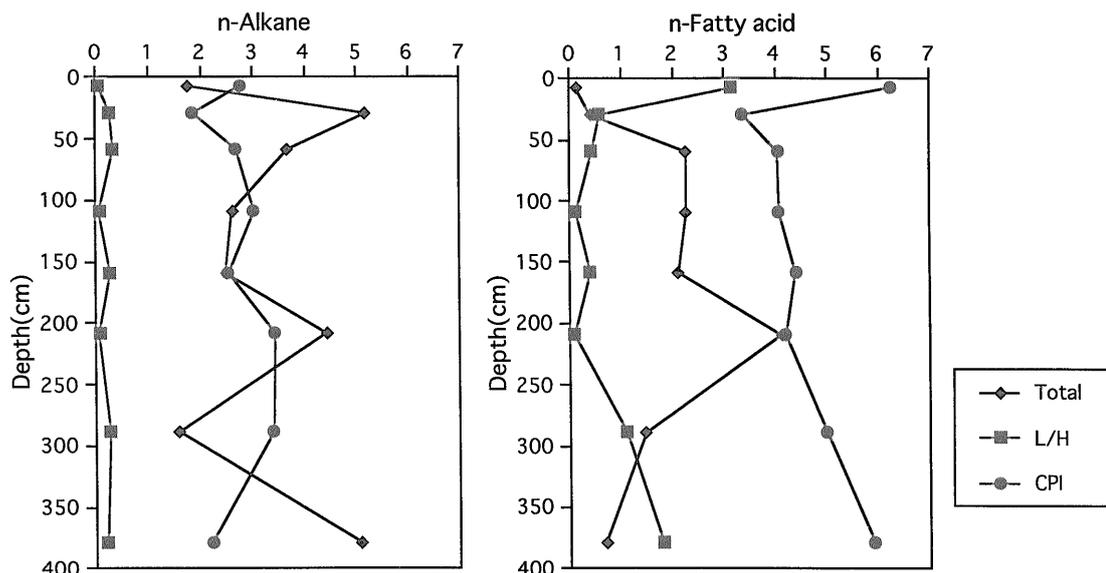
第5図 コア1101のn-アルカン, n-脂肪酸, n-ヒドロキシ酸のヒストグラム。

Fig. 5 Histograms of n-alkane, n-fatty acid and n-hydroxy acid for core 1101.

素より高い値を示している。これは TL2層(D2)の特徴であり、他の重金属の鉛直分布からも支持される。TL2層の最上部は15,500年前と考えられ(池原ほか, 1996), 最下部直下のテフラは B-V(白頭山, 23,000-24,000y)と推定されている。TL2層が堆積した最終氷期最寒期はその前後の時代より生物生産量が少なかったと考えられ生物

源シリカの測定結果からも支持される(寺島ほか, 1998)。有機物の供給量が少なかったにもかかわらず全有機炭素含有量が多いのは、還元的堆積環境のため有機物の分解が抑制された結果と考える。

$\delta^{13}C$ は-20.5から-25.3‰の間にあり(第4表), 下部に向かって増加する傾向を示している。特に TL-2層では



第6図 コア1101の n-アルカンと n-脂肪酸の総量, L/H 比, CPI 比。
 Fig. 6 Vertical distributions of total, L/H and CPI ratios of n-alkane and n-fatty acid for core 1101.

第5表 コア1217の全有機炭素と全硫黄。
 Table 5 Total organic carbon and sulfur for 1217.

Depth(cm)	Org.C(%)	Total S(%)
1	0.55	0.18
3	0.75	0.17
5	0.87	0.17
9	0.78	0.14
17	0.91	0.16
21	1.02	0.15
25	0.78	0.15
35	1.29	0.36
45	0.51	0.20
55	1.22	0.43
65	1.08	0.52
75	1.09	0.60
85	1.24	0.28
95	1.53	0.36
105	2.76	0.67
115	1.15	0.26
125	0.49	0.27
135	0.67	0.71
145	1.55	2.30
155	1.83	1.66
165	1.64	1.88
175	1.54	1.81
185	1.62	1.66
195	1.10	1.48
205	0.87	1.48
215	1.34	1.63
225	0.81	2.28
235	1.75	1.70
245	0.67	0.12
255	1.60	0.24
265	1.30	0.14
275	0.39	0.15
285	0.88	0.19
295	0.68	0.21
305	1.35	0.42
315	1.97	0.41
325	1.76	0.89
337	1.86	0.24

-25.0から-25.3‰の小さい値を示し、奥村ほか(1996)の結果と同様な結果である。最終氷期最寒期に陸起源有機物の供給が多かったことを強く示唆している。

6. まとめ

北海道西方の日本海盆及び奥尻海盆と松前海台周辺海域の表泥と3本のコアについて全有機炭素、全窒素、全硫黄、 $\delta^{13}C$ 、n-アルカン、n-脂肪酸、n-アルコール、n-ヒドロキシ酸等の分布を調べ、底質中有機物の集積と分解過程について考察を行った。

(1) 表泥中の全有機炭素、全窒素の含有量は奥尻海盆と大陸斜面で多く松前海台上で少ない。松前海台斜面では底質が粘土ないし粘土質シルトのところでは含有量が多く、シルトのところでは少なく、底質の粒度分布と調和的である。

n-アルカン含有量は奥尻海盆で多く、松前海台上で少ない。n-アルカンは高分子側で奇数炭素数分子優位性を示し C_{19} と C_{29} に極大値を示す。奥尻海盆や陸棚斜面では L/H 比が低く、高分子アルカン含有量が多いことを示す。

n-脂肪酸含有量は全炭素含有量や全窒素含有量と同様に、細粒堆積物で多く、粗粒堆積物で少ない傾向を示した。 C_{16} と C_{24} に極大値があり、偶数炭素数分子優位性、低分子優位性を示す。

n-アルコールは偶数炭素数分子優位性を示し、極大値ははっきりしないが高分子優位性を示す。

$\delta^{13}C$ は-21.8から-22.0の類似の値を示し、石渡(1991)の計算方法に従えば、陸源物質の寄与は30-42.8%と計算される。

奥尻海盆には有機物が多く集積し、n-アルカン、C/N比、 $\delta^{13}\text{C}$ などから高分子の陸源有機物が多く供給されたものと推察される。

全炭素、全窒素、n-脂肪酸含有量が底質の粒度分布と調和的であることから、底質中の有機物は細粒堆積物と挙動を共にする傾向が強く、また細粒堆積物が集積する環境では有機物の分解が抑制されやすいと考えられる。

表泥ではn-アルカンよりn-脂肪酸含有量が大きく、脂肪酸はn-アルカンより低分子優位性を示し、平均するとL/H比はn-脂肪酸の方が大きい。従って、当海域の表泥においては両化合物の起源有機物が大きく異なっていることが考えられ、また脂肪酸の保存に関してはn-アルカンより底質の粒度に大きく影響されると考える。

(2) コア1100の全有機炭素、全窒素、全硫黄含有量の鉛直分布は底質の組成変化に対応して著しく変動しており、堆積環境が著しく変化したことを示唆している。

コア1101は全有機炭素、全窒素含有量はあまり大きな変動は認められないが、全硫黄と全有機炭素含有量の鉛直分布の傾向から5つに分けられその間堆積環境が変動したものと推定される。

n-アルカン、n-脂肪酸はコアの深度が増すに従って高分子優位性を示し、続成作用により低分子が失われたことを証明している。また、L/H比CPI値が表泥より狭い範囲内に分布し、下部層ほど続成作用が進んでいることを示している。しかし、最下部2試料においては全有機炭素、全窒素含有量が多いにもかかわらず、n-アルカン、n-脂肪酸、n-ヒドロキシ酸含有量が少なく、低分子優位性を示す。還元的環境において低分子化合物が効果的に保存されたものと考えられる。

コア1217の全有機炭素と全硫黄含有量の鉛直分布は変動しているが、両成分の分布の特徴などからTL1層とTL2層が挟在していることが認められ、その間日本海のこの海域は非常に還元的環境であったと考えられる。

$\delta^{13}\text{C}$ はコア1101においても1217においても深度の増加に従って小さな値を示し、下層部ほど陸起源物質の供給が多かったと考えられる。

文 献

- Bray, E. E. and Evans, E. D. (1965) Hydrocarbon in non-reservoir-rock source beds. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, **49**, 248-257.
- 福島和夫・近藤 寛・落合正宏・上村 仁・鶴崎 実・小椋和子(1990) 鹿児島県上甕島湖沼群の地球化学的研究-1, 予報. 陸水雑, **51**, 261-268.
- Haddad, R. I., Martins, C. S. and Farrington, J. W. (1992) Quantifying diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulating coastal marine sediments. *Org. Geochem.*, **19**, 205-216.
- 池原 研・片山 肇・中嶋 健(1996) 日本海中部-南東部から採取された柱状試料の加速器質量分析法による炭素14年代. 地調月報, **47**, 309-316.
- 池原 研・片山 肇(1997) GH96航海で採取された堆積物柱状試料の岩相. 平成8年度研究概要報告書-北海道南西沖海域-. 地質調査所, 117-126.
- 石渡良志(1991) 東京湾における有機物の堆積. 月刊海洋, **23**, 217-227.
- Ishiwatari, R., Hirakawa, Y., Uzaki, M., Yamada, K. and Yada, T.(1994) Organic geochemistry of Japan Sea sediments-1: Bulk organic matter and hydrocarbon analyses of core KH-79-3, C-3 from the Oki ridge for Paleoenvironment assessments. *J. Oceanogr.*, **50**, 179-195.
- 井内美郎・本山 巧・片山 肇・管 和哉(1995) 北海道南西沖の柱状堆積物試料 北海道西方海域の環境変動に関する総合的研究, 平成6年度研究概要報告書-北海道南西沖海域-. 地質調査所, 105-114.
- 井内美郎・駒沢正夫・倉本真一(1997) 北海道西方海域の環境変動に関する総合的研究, 平成7年度研究概要報告書-北海道南西沖海域-. 地質調査所, 287p.
- Kawamura, K. and Ishiwatari, R.(1984) Fatty acid Geochemistry of a 200m sediments core from Lake Biwa, Japan. Early diagenesis and paleo-environmental information. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 251-266.
- 吉川清志(1995) GH94航海により得られた北海道南西沖のテフラ(火山灰)の対比と編年. 平成6年度研究概要報告書-北海道南西沖海域. 地質調査所, 145-150.
- 増沢敏行(1983) 日本海底層水の酸化還元環境の変遷. 月刊海洋科学, **15**, 68-77.
- Minagawa, M., Winter, D. A. and Kaplan, I. R. (1984) Comparison of Kjeldahl and combustion methods for measurement of nitrogen isotope ratios in organic matter. *Anal. Chem.*, **56**, 1859-1861.
- 中嶋 健・吉川清志・池原 研・片山 肇・木川栄一・上嶋正人・瀬戸浩二(1996) 日本海南東部における海底堆積物と後期第四紀層序-特に暗色層の形成時期に関連して-. 地質雑, **102**, 126-138.
- 野村正弘(1991) 佐渡島周辺海域から得られた表層堆積物中の炭素・窒素含有量, 日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究, 平成2

- 年度研究概要報告書。地質調査所, 173-176.
- 野村正弘(1992) 山形・秋田県沖日本海から得られた表層堆積物中の炭素・窒素含有量, 日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究, 平成3年度研究概要報告書。地質調査所, 197-202.
- 大場忠道・堀部純雄・北里 洋(1980) 日本海の2本のコアによる最終氷期以降の古環境解析。考古学と自然科学, **13**, 31-49.
- 大場忠道(1983) 最終氷期以降の日本海古環境。月刊地球, **5**, 37-46.
- 大場忠道(1984) 最終氷期以降の日本海—酸素・炭素同位体比—KH-79-3, C-3コアの解析を中心にして。月刊地球, **6**, 558-566.
- 大場忠道・村山雅史・松本英二・中村俊夫(1995) 日本海隠岐堆コアの加速器質量分析(AMS)法による¹⁴C年代を中心にして。月刊地球, **6**, 571-575.
- 岡村行信・井内美郎編(1995) 北海道西方海域の環境変動に関する総合的研究, 平成6年度研究概要報告書—北海道南西沖海域—。地質調査所, 221p.
- 岡村行信・井内美郎編(1996) 北海道西方海域の環境変動に関する総合的研究, 平成7年度研究概要報告書—北海道南西沖海域—。地質調査所, 266p.
- 奥村 智・南川雅男・大場忠道・池原 研(1996) 日本海秋田沖の2本の海底コアの酸素・炭素同位体比に基づく古環境解析。第四紀研究, **35**, 349-358.
- 寺島 滋・井内美郎・池原 研(1997) 北海道周辺海域から採取された柱状試料中の重金属濃度の鉛直変化。平成8年度研究概要報告書—北海道南西沖海域—。地質調査所, 182-193.
- 寺島 滋・池原 研・中嶋 健・片山 肇・井内美郎・横田節哉・今井 登(1998) 日本海東部の海底堆積物中の元素濃度の鉛直変化と堆積環境。地調月報, **49**, 201-205.
- 寺島美南子・古宮正利・池原 研・中嶋 健・片山肇(1997) 新潟沖沿海堆積物における有機物の初期統成分解の地球化学的研究。地調月報, **48**, 263-275.
- 横田節哉(1989) 秋田沖表層堆積物の重金属元素, 秋田沖の海底地形と堆積物。「海溝性沿岸海域開発に伴う汚染底質予測技術に関する研究」成果報告, 71-85.

(受付:1998年8月24日;受理:1999年2月18日)