

MIS027-05

会場:201A

時間:5月22日 15:15-15:30

MD 179 航海により採取された長尺コアの地球化学的研究 Geochemical Investigation of long core collected by MD179 Cruise

荻原 成騎^{1*}, 松本良¹

Shigenori Ogiwara^{1*}, Ryo Matsumoto¹

¹ 東大地球惑星

¹Earth & Planetary Sci., Univ. of Tokyo

2010年6月に日本海にて行なわれたMD179航海にて採取した二本の長尺コア(3304及び3312)について、堆積物中の全硫黄量、硫黄同位体組成、遊離硫黄(S₀)[8]、間隙水中の硫酸イオンの硫黄同位体組成、及びバイオマーカー分析などの結果をもとに、堆積環境の変遷について議論する。

(1) 遊離硫黄S₀は、凍結乾燥した堆積物試料から溶媒にて抽出後、濃縮、STDとともにGC/MSに導入した。遊離硫黄は、イオン化時に一般の有機物と同様に開裂を生じる。開裂しなかった親イオンを含め、7つのイオンを測定し、STDと比較することによって、遊離硫黄量を定量した。この手法では数ppmから数千ppmまでの遊離硫黄量を定量できる。内部標準の添加によって、希釈の誤差が生じない手法であり、精度を落とさずに広いダイナミックレンジを持つのが特徴である。

3304堆積物試料における遊離硫黄量の深度分布の分析結果から、SMI以深においても、遊離硫黄が存在することが明らかになった。SMI以深に硫酸イオンが存在しないと考えた場合には、硫酸還元菌(SRB)が遊離硫黄を用いて活動している可能性がある。即ち、SMI以深においても、SRBがメタン酸化古細菌(ANME)と共生して、嫌氣的メタン酸化を行なっている可能性がある。そもそも遊離硫黄の起源については諸説あるが、高校化学で教えているような単純な反応が間隙水中で生じていると考えると分かりやすい。 $2HS_{0} + SO_{4}^{2-} \rightarrow 3S + 2H_{2}O$ SMI以深において、SRBが遊離硫黄を消費していると考えれば、遊離硫黄の深度分布(深度とともに減少)は旨く説明できる。

(2) 硫黄同位体の迅速分析装置を立ち上げ、MD179試料について分析を行なった。これは、試料をFlash-EA(ThermoFinnigan社製)にて亜硫酸ガスとし、Delta-pulas質量計にて、同位体測定する装置である。標準試料(バライト)の分析ではsigma = 0.2‰以下であった。

この手法で必要な硫黄はSとして0.05mgであり、これは海水1ml以下に相当する。そこで、3304、3312の間隙水について、硫酸イオンの硫黄同位体分析を行なった。間隙水8から10mlを円沈管に取り、5%BaCl₂溶液1mlを添加、一晚熟成させた後、蒸発乾固、蒸留水にて2度洗浄(塩抜き)した後、蒸発乾固した。

この試料を今回立ち上げたシステムで分析した結果(3312)を、硫酸イオン濃度と比較した。ここでは表層からSMIに向かって流砂イオンの減少が綺麗に分析された。硫黄同位体組成は、表層の15‰程度から、深度200cmにおける30‰まで、200cmで15‰増加していることが示された。今後、各深度における堆積物中の硫化鉄硫黄同位体組成を分析/比較することで、各深度で行なわれているSRBの活動とSMIで行なわれている嫌氣的メタン酸化を定量的に評価できる可能性がある。

(3) バイオマーカー分析: 凍結乾燥した試料から溶媒(DCM:MeOH/93:7)にて抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分画後、炭化水素画分についてGC/MS分析を行なった。本報告では、代表的な酸化還元指標であるPrisane/Phytane比(Pr/Ph)と嫌氣的メタン酸化の指標であるPentamethylcosane(PMI; ANME起源)の深度分布を議論する。

Pr/Ph比は、3以上が酸化的、0.6以下が強い還元環境を示す。3312においては、表層(100cm以浅)とTL-1の上部がPr/Ph比3を超えた値を示した。分析からはTL-1の一部が酸化的環境で堆積した可能性を示した。この結果はTL-1の成因を議論するうえで非常に重要な情報であり、Homohopane Indexなど他の酸化還元指標についても確認を行なう必要がある。PMI値については、TL-1で立ち上がり認められた。PMIを嫌氣的メタン酸化の指標として用いた場合、現在のSMI深度(4mちょい下)から推定される嫌氣的メタン酸化活動とは非整合的結果となった。

発表では、他のバクテリア、アーキア指標と比較するとともに、個別炭素同位体組成の分析結果を加えて議論する。

キーワード: 黒色頁岩, バイオマーカー, 硫黄同位体, 遊離硫黄

Keywords: black shale, biomarker, sulfur isotope, elemental sulfur