

## リンの存在形態別分析から明らかにする約45~50Maの北極海の環境変動と生物地球化学循環 (IODP Exp302)

### Biogeochemical cycling of phosphorus in the 45~50Ma Arctic Ocean: Constraints from speciation analysis (IODP Exp302)

橋本 俊太<sup>1\*</sup>, 山口 耕生<sup>1</sup>, 高橋 孝三<sup>3</sup>

HASHIMOTO, Shunta<sup>1\*</sup>, YAMAGUCHI, Kosei E.<sup>1</sup>, TAKAHASHI, Kozo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東邦大学大学院理学研究科化学専攻, <sup>2</sup> 東邦大学大学院理学研究科化学専攻, NASA Astrobiology Institute, <sup>3</sup> 九州大学大学院地球惑星科学専攻

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Toho University, <sup>2</sup>Department of Chemistry, Toho University, NASA Astrobiology Institute, <sup>3</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Kyushu University

現代の北極海は、海洋深層水の形成を通じた熱および栄養塩輸送の役割を果たす熱塩循環の出発地点であると同時に、その海水の高いアルベドにおいて、地球規模の気候に大きな影響を及ぼす。しかしながら、北極海の海水は過去に常に存在してきたわけではなく、かつては温暖な時期もあった。温暖期(海水温:約10~14℃)の約49~48Maに雨量の増加に伴う表層海洋の淡水化が起き、Azolla Eventと呼ばれるアカウキウサの大発生が起こり、大気中CO<sub>2</sub>が大量に固定されて気候は寒冷化し、約45~44Maには海水が形成されるなど、かつては温暖だった北極が寒冷化したことが、IODP Exp302の北極海掘削航海(ACEX)に関連した最近の研究等から明らかになっている(e.g., Brinkhuis et al., 2006; Moran et al., 2006; Marz et al., 2010)。これは、当時の熱塩循環に大きな変動、すなわち地球規模の環境変動があったことを示唆している。

海洋循環が停滞に伴って嫌気的環境が出現すると、硫酸還元細菌による硫酸還元を通じて硫化水素が発生する。このような環境変動は海の生態系に大きな影響を及ぼす。Ogawa et al. (2009)では、ACEX堆積物中からフランボイダルパイライトが確認され、全硫黄の安定同位体分析から当時の北極海では現代の黒海のような嫌気的環境が存在していたことがわかっている。以上のような北極海の環境変動、特に酸化還元状態の変動に起因した栄養塩状態の変動を明らかにすることは、当時の生物生産の復元につながることもあり、非常に重要である。

そこで本研究では、約55~44MaのACEX北極海堆積物を用いて、代表的な栄養塩であり生物生産を制御しているとされる、生体必須元素のリンの地球化学循環を明らかにすることを目的に、リンの存在形態別の連続抽出分析を行った。リンの存在形態別存在量比を見ることで、海洋中の生物生産性や堆積環境中のリンの生物地球化学循環を知ることができる。リンはまた、海洋の酸化還元状態を間接的に制御している可能性がある(Van Cappellen and Ingall, 1994, 1996)ことから、酸化還元状態の変動があった過去の北極海の海洋環境に復元にとって興味深い研究対象である。

Ruttenberg (1992)によりSEDEX法(堆積物中のリンの連続抽出法)が確立され、堆積物中のリンを5つの形態に分けることができるようになった。5つの形態とは、(1) absorbed P、(2) Fe<sub>oxide</sub>-P、(3) carbonate fluorapatite (CFAP) + CaCO<sub>3</sub>-P + hydroxylapatite (HAP)、(4) detrital P、(5) organic P、である。Schenau et al. (2000)では、SEDEX法の(3)を非生物由来のCFAP、生物由来のCaCO<sub>3</sub>-PとHAP(2つを合わせてbiogenic apatiteとする)の2つに分けることで、得られる情報を増大させた。これは、生物生産を考慮して堆積時のソースとシンクを決定するために重要な方法である。本研究では、Schenau et al. (2000)の方法に則り、以下の作業仮説を立てて実験を進めた。

北極海が温暖で閉鎖的であった場合には水塊の成層状態が続き、嫌気的な海盆中では硫酸還元細菌による硫酸還元が活発に行われていた場合(Ogawa et al., 2009)、堆積物中ではリンは主に表層からの沈降プランクトン等を起源とするorganic Pとして保存されると考えられる。このような環境の場合、黄鉄鉱形成のため鉄(reactive Fe)が枯渇する(十分な有機物と硫酸のもとで微生物起源の硫化水素の形成は盛んになるが、結びつく鉄が不足する)傾向があるので、Fe<sub>oxide</sub>-Pはリンのシンクとしてあまり重要でないと考えられる。CFAPの形成は年代と深度の増加と共に増える傾向にあり、約40~50Maの堆積年代を持つ酸化された太平洋沖堆積物中のリンの存在形態はCFAPが9割程度を占めている(Fillippelli and Delaney, 1996)ことから、同様の年代を持つACEX北極海堆積物ではCFAPの形成は無視できない可能性がある。嫌気的環境下では分解が進んでCFAPへと変化したと考えられるbiogenic apatiteは、リンのシンクとしてあまり重要でないと可能性がある。約49~48MaのAzolla Eventに伴う雨量の増加(海洋表層の淡水化の原因)で大陸風化も活発化していれば、供給量の増えたリンを利用した生物活動も増大したと考えられるので、この痕跡を明らかにしたい。

本発表では、以上の作業仮説を検証するデータを提示し、議論を行う予定である。

キーワード: 統合国際深海掘削計画, 北極掘削計画, 堆積物連続抽出法, リンの形態別分析

Keywords: IODP, ACEX, SEDEX method, Phosphorus phase