

## 東地中海クレタ島沖の海底塩水湖堆積物 (KH06-04 航海) の硫黄の地球化学: 形態別存在量と同位体組成から探る生物地球化学循環

### Biogeochemical cycling of sulfur during 50~210 kyr ago in the submarine hypersaline Meedee Lake, off Crete Island, Easter

南 宏明<sup>1\*</sup>, 山口 耕生<sup>2</sup>, 奈良岡 浩<sup>3</sup>, 村山 雅史<sup>4</sup>, 池原 実<sup>4</sup>Hiroaki Minami<sup>1\*</sup>, Kosei E. Yamaguchi<sup>2</sup>, Hiroshi Naraoka<sup>3</sup>, Masafumi MURAYAMA<sup>4</sup>, Minoru Ikehara<sup>4</sup><sup>1</sup> 東邦大学大学院研究科, <sup>2</sup> 東邦大学大学院研究科, NASA Astrobiology institute, <sup>3</sup> 九州大学大学院理学研究院, <sup>4</sup> 高知大学海洋コア総合研究センター<sup>1</sup>Toho University, <sup>2</sup>Toho University, NASA Astrobiology institute, <sup>3</sup>Kyushu University, <sup>4</sup>Center for Advanced Marine Core Research, Kochi University

地中海は約 559~553 万年前に地殻変動によって外海から閉ざされた際、海水の蒸発量が大西洋や大陸河川からの流入量を上回り、海水が完全に干上がっていたことが知られている (Messinian Salinity Crisis: メッシニアン塩分危機)。この時に形成された大量の蒸発岩からの浸み出しに由来する 32.8% (通常海水の約 10 倍) もの非常に高い塩分濃度を持つ海底塩水湖が、東地中海クレタ島南西沖 200km の海底に存在する。塩水湖湖畔の堆積物は、還元的/酸化的環境での堆積に対応した明色/暗色層が数 cm 数 10cm 間隔で繰り返す互層構造を持っている。この酸化還元状態の変動は、温暖/寒冷期の変化に伴う海洋の低層流の強弱による塩水湖面の上昇/下降に対応していると考えられている。また、密度差から通常海水との混合がほとんど行われない塩水湖内は、沈降有機物の酸化分解により溶存酸素が消費され、湖面より 10m 以下では無酸素状態となっている。この嫌気的環境に起因して微生物 (硫酸還元菌) による硫酸還元が起こり、硫化水素が発生していることは十分に考えられる。

堆積物中の硫黄は S<sup>2-</sup>/S<sup>6+</sup> + と価数を変え、堆積当時の海洋環境を反映する Redox-Sensitive Element である。その形態別存在量比は海洋の堆積環境によって大きく変動し、安定同位体組成は硫酸還元菌の活動の際に生じる同位体効果により変化する。そこで本研究では、東京大学海洋研究所の学術研究船“白鳳丸”の KH06-04 航海により上記塩水湖湖畔から採取された柱状試料を用いて、堆積物中の硫黄種を、酸揮発性硫黄 (AVS: Acid-Volatile Sulfide)、黄鉄鉱 (Pyrite)、硫酸塩 (Sulfate)、元素状硫黄 (ES: Elemental Sulfur)、有機態硫黄 (OS: Organic Sulfur) の 5 形態に分類し、Sulfate について安定同位体組成を分析することで、塩水湖湖畔の堆積環境と微生物活動の記録を追った。硫黄種の分画は当教室に構築した連続抽出ラインを用いて行い、安定同位体組成の分析には九州大学の EA-irMS (元素分析計-オンライン質量分析装置) を用いた。

全硫黄含有量 S が 0.10~0.36 wt.% と低い本試料の形態別分析の結果、明/暗試料の区別によらず存在する硫黄種のほとんどが Sulfate であり、AVS と Pyrite の 2 形態については検出限界以下 (<0.005 wt.%) であった。以上から、還元的硫黄種は塩水湖堆積物中に保存されることはなく、仮に硫化物が堆積したとしても湖面の下降によって通常海水に浸されることで、ES や硫酸イオンとして再酸化されたと考えられる。また、Sulfate の安定同位体組成  $\delta^{34}\text{S}$  値は、コア下部から上部へ向かうにつれて減少し、+16 (min)~+32 (max) ‰ の変動が見られたことから、硫酸還元およびそれに伴う同位体分別効果が生じていると考えられる。現世海洋中の硫酸イオンの  $\delta^{34}\text{S}$  値が約 +21 ‰ であるから、塩水湖堆積物中の Sulfate の  $\delta^{34}\text{S}$  値が最大 +32 ‰ であることは、Rayleigh fractionation モデルより、元々存在していた硫酸イオンの 20% が還元されたことになる。また、 $\delta^{34}\text{S}$  値が +16 ‰ となることは、 $\delta^{32}\text{S}$  に富んだ硫化物の再酸化により低い  $\delta^{34}\text{S}$  値を持つ硫酸イオンが塩水湖に供給されたことを示唆する。

以上から、堆積物中に AVS や Pyrite はほとんど残存していないものの、非常に活発な硫酸還元と酸化還元状態の変動が、形態別存在量分析による Sulfate の量と同位体比より明らかとなった。Sulfate という硫黄の 1 形態のみから推定される塩水湖湖畔の堆積環境は、たとえ 32.8% もの高塩分中であつたとしても硫酸還元菌が活発に働き、安定同位体組成の大変動に反映させていることを示しており、これはほぼ極限環境に近い還元的環境下における硫酸還元菌の活動を解読する上で非常に重要である。