

東地中海クレタ島沖の海底塩湖堆積物の地球化学 (KH06-04 航海): リンの形態別存在量から探る過去5~21万年前の酸化還元状態 Phosphorus speciation analysis of sediments in the hypersaline Meedee Lake, off Crete Island, Eastern Mediterranean Sea

山口 友理恵^{1*}, 山口 耕生², 村山 雅史³, 池原 実³

Yurie Yamaguchi^{1*}, Kosei E. Yamaguchi², Masafumi MURAYAMA³, Minoru Ikehara³

¹ 東邦大学理学研究科化学専攻, ² 東邦大学理学研究科化学専攻, Nasa Astrobiology Institute, ³ 高知大学海洋コア総合研究センター

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Toho University, ²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Toho University, Nasa Astrobiology Institute, ³Center for Advanced Marine Core Research, Kochi University

現代の地中海には、約 5.6-5.3Ma の Messinian Salinity Crisis 時に堆積した海底下の岩塩層からしみ出した高塩分濃度の流体が起源となる、海底塩水湖が複数存在する。学術研究船白鳳丸の KH06-04 航海で採取された東地中海クレタ島沖の海底塩水湖 (Meedee Lake; 塩分濃度は海水の 10 倍) 堆積物は、明・暗色層が数 cm ~ 数 10cm 間隔で互層する。この色調変化は、有孔虫種の解析等により、当時の堆積環境の酸化還元の変遷に起因するとされる (泉谷, 2010)。本研究では、この酸化還元状態の変化の定量化を行うため、リンの存在形態別の定量分析を行った。海洋中では主にリン酸として存在するリンは、(微)生物活動・酸化還元状態・続性作用の影響を受けて、堆積物中ではアパタイトを形成したり、鉄酸化物に吸着したり、有機態として保存される。逆に、堆積物中のリンの存在形態別の良は、堆積環境の推定を行う手がかりとなる。Ruttenberg (1992) と Schenau and de Lange (2000) を改良した橋本 (2010) の方法に従って、KH06-04 堆積物の粉末試料中のリンの 5 種の存在形態別 ([1] 吸着性リン + 生体由来アパタイト + 炭酸塩結合態リン、[2] 鉄結合態リン、[3] 炭酸フッ素アパタイト (CFAP)、[4] 碎屑性リン (FAP)、[5] 有機態リン) の連続抽出分析を行った。リン濃度の測定はモリブデン青法により吸光度計で行った。

形態別では、CFAP 相に含まれるリン濃度が他の形態と比較し大きく、明色層中では全体の約 76%、暗色層中では全体の約 67% であった。有機態リン・碎屑性リンの濃度は予想値よりも遥かに小さかった。

明/暗色層でのリン濃度差が最も大きい形態は、鉄結合態リンであり、明色を示すほど、鉄結合態リン濃度は低くなる傾向にあった。これは、リン酸は酸化環境では鉄酸化物の表面に吸着するが、還元環境では鉄酸化物の還元的溶解により表面吸着していたリン酸が海水中に放出されたためと考えられる。明色層は還元的・暗色層は酸化環境であったことが示唆されるが、これは、泉谷 (2010) の結果と整合的である。

有機物は、酸化環境下で好氣的分解反応が進むために存在量は減少し、有機態リンも存在量が減少すると考えられるが、今回得られた結果はその逆で、酸化環境を示唆する暗色層の有機態リンより多かった。これは、高塩分濃度水からなる Meedee Lake の湖面付近では密度差があるために、有機物等の沈降粒子が塩水湖中に沈殿しにくく、かつ暗色層に底生有孔虫が多く生息していた (泉谷, 2010) ことから、暗色層の有機態リンの起源は底生有孔虫であることが示唆される。あるいは、堆積環境の影響ではなく、気候変動による影響を受けたとも考えられる。有孔虫殻に含まれる酸素同位体の解析より明色層・暗色層はそれぞれ温暖期・寒冷期に属していたことが明らかにされている (泉谷, 2010)。寒冷期には、海水準が低下し露出した陸棚の堆積物からリンが供給され富栄養価して生物生産が高くなったので、その影響により生産された有機物が多く堆積した可能性も考えられる。

CaCO₃ 量の多い有孔虫殻が起源となり、炭酸塩結合態のリン濃度が最も高いと予想されたが、実際は CFAP 相のリン濃度が一番高かった。その要因として 2 つ考えられる。まず、地中海塩水湖におけるリンは分解速度が大きく、分解後には海水にリン酸として回帰したのち再び塩水湖中の堆積物に戻り、続成作用によって CFAP 相へと変化した可能性が挙げられる。通常、鉄結合態リン、有機態リンが初期続成作用を受け CFAP 相へと変化するため、それらの濃度が小さかったことから調和する。もしくは、本試料の CaCO₃ 量 (%) と CFAP 相のリン濃度が類似した深度分布を示すことから、続成作用ではなく、蒸発岩由来の鉱物等を起源とする非生物性 CaCO₃ の濃度を反映していることも考えられる。

以上より、KH06-04 航海で採取された堆積物は、酸化還元状態の変遷に加え、塩水湖自体の影響も大きく受けていることが予想される。