

有明海干潟, 六角川の堆積物および 有明海北岸低地第四系の堆積環境の復元 ～硫黄安定同位体比の応用～

鎌田光仁
溝田智俊

福島県相双農林事務所

岩手大学農学部農業生命科学科

1. はじめに

有明海は干満の差が5メートル以上にも及び、沿岸域には、日本に現存する干潟面積の約40%を占める広大な干潟が広がっている。有明海沿岸に位置する筑紫平野には、有明海の大きな潮汐の影響を受ける感潮河川の1つである六角川が流入している。この有明海干潟から六角川上流にかけての堆積環境は、海水からの生物起源硫化物の生成過程を系統的に解析できる材料を提供している。この現成堆積物に隣接して筑紫平野の地下には、第四紀に形成された沖積層が存在し、人間の生活と深い関わりをもっている。筑紫平野の第四紀層は、これまでに貝化石や植物遺体などの古生物学的な解析から堆積環境が復元されている。本研究では、現在の有明海干潟から六角川河床に堆積する硫化物態硫黄の硫黄安定同位体比を系統的に測定し、堆積環境と硫黄安定同位体比の関連性を明らかにした。また、既往の古生物学的な知見が揃っている隣接の第四紀層の堆積環境と、硫黄安定同位体比を指標として推定した堆積環境を比較・考察し、海成堆積物の堆積環境を推定する指標としての硫黄安定同位体比の有効性を評価した。

2. 硫黄安定同位体

安定同位体とは、原子核が安定で放射壊変を起さない同位体をさす。硫黄原子には原子核中の中性子の数の違いによって、 ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 、 ^{36}S の4つの安定同位体が存在し、それぞれの平均的な天然存在割合は、94.93%、0.76%、4.29%、0.02%である。硫黄安定同位体比は、次式で定義される δ 値を用いて、国際標準物質（鉄質隕石Cañon Diablo troilite：略してCDT）の同位体比に対する各試料の同位体比の千分率偏差（単位：

‰）で示される。

$$\delta^{34}\text{S} \text{ 値} (\%) = (R_{\text{試料}}/R_{\text{標準物質}} - 1) \times 1000$$

ここで、Rは $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ を示す。

海底での続成作用の初期に堆積物表層付近において、水塊中に含まれる硫酸イオンは、還元的環境下で硫酸還元菌の代謝過程で硫化水素に還元され、主として二価鉄と結合することにより、堆積物中に主にパイライト (FeS_2) が形成される。そのため、堆積物中に含まれる硫化物態硫黄含量を測定することによって、堆積物の堆積環境が海成層、あるいは非海成層であったかを判断する指標として用いられる¹⁾。さらに、このように海水の影響を受けるような還元的環境下で、硫酸還元菌の異化的硫酸還元で硫化物が生成する場合、硫黄同位体分別が生じ、この際の硫黄同位体分別の大きさは硫酸還元菌が代謝活動を行う生息環境、すなわち硫化物の堆積環境によって変化するため、硫化物態硫黄の硫黄安定同位体比は堆積環境を知る上で、有効な指標として用いることができる。

3. 実験方法

(1) 硫化物態硫黄含量の測定

堆積物試料は、採取後出来る限り速やかに、脱イオン水を用いて数回の遠心洗浄操作により遊離の硫酸イオンを回収した。残った堆積物は35%過酸化水素水を酸化剤として、堆積物中に含まれている硫化物 (S^{2-}) を硫酸イオン (SO_4^{2-}) に変換した。生成した SO_4^{2-} は遠心分離法により回収し、0.45 μm のメンブランフィルターで吸引ろ過を行った。回収した SO_4^{2-} を含む水溶液試料は、陽イオン交換樹脂（ダウエックス 50WX8）充填カラム（内径：19mm、長さ：15cm）を通し、共存

表-1 有明海沿岸、六角川流域堆積物の還元型硫黄含量および硫黄安定同位体組成

採取地点		硫黄含量(%)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 値(‰)	$\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{海水-硫化物}}$ 値(‰) ^{注1)}	底質塩分濃度(‰)	現場 Eh(mV) ^{注2)}
熊本県	ウト半島・戸口浦	—	—	—	30	103
	荒尾地先	0.06	-27.2	48.2	32	-252
	柳川・大和干拓	0.06	-14.1	35.1	—	-326
佐賀県	大日堰・上流側(淡水)	0.01	-4.2	淡水起源	—	-182
	大日堰・下流側(汽水)	0.11	-5.4	26.4	0	90
	新橋	0.29	-7.0	28.0	0	-162
	馬田橋	0.21	-7.2	28.2	2	31
	六角橋	0.23	-11.3	32.3	4	-26
	福吉	0.27	-9.8	30.8	12	-177
	住之江橋	0.24	-12.4	33.4	16	-123
	江戸地先	0.14	-12.6	33.6	19	-36
	大福沖	0.05	-7.5	28.5	32	-153
	No.304(最南端, 佐賀県海苔漁場)	0.14	-15.3	36.3	—	-106
	新明沖	0.44	-18.6	39.6	33	-191
長崎県	小長井・長戸	0.15	-15.0	36.0	24	-320

注1) 海水硫酸イオンと硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ 値の差を表す。

注2) 酸化還元電位

する陽イオン(主として Fe^{2+} イオン)を除去した。精製された溶液に3M塩酸溶液数滴を加え、電熱板上で沸騰するまで加温し、同様に加温してある10% BaCl_2 水溶液を、もはや新しく沈殿の生成がなくなるまで加え、 BaSO_4 を完全に沈殿させた。一夜室温に放置した後、 BaSO_4 は $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルター上で吸引ろ過により沈殿物として回収し、 110°C で一夜乾燥後、精秤し、堆積物乾物当たりの硫黄含量を求めた。

(2) 硫黄安定同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$ 値) の測定

硫黄安定同位体組成は、 BaSO_4 熱分解法²⁾によって測定した。環境試料からの乾燥 BaSO_4 試料を10.0mgと酸化剤 ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$, 1:1) を200mgのメノウ製乳鉢中でよく混合した。混合した試料は石英製反応管に移し、岡山大学固体地球研究センターにて高真空、ガス精製ライン中で 950°C まで加熱し、純粋な SO_2 ガスを6mmPyrex管に封入した形で得た。次いで、VG Isogas SIRA10同位体比用質量分析計を用いて $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 測定した。得られた硫黄安定同位体比は $\delta^{34}\text{S}$ vs. CDT 値(‰)に換算し、表示した。測定精度は、 $\pm 0.1\%$ である。

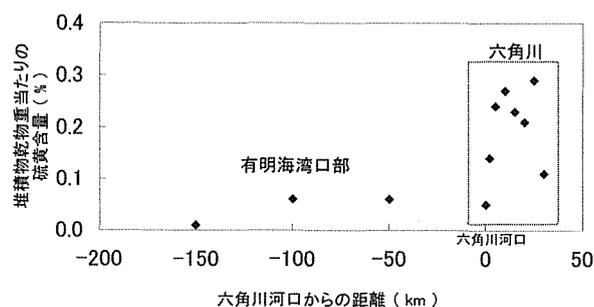


図-1 有明海湾口部の戸口浦から六角川上流にかけての硫化物態硫黄含量の変化

4. 分析結果と考察

(1) 六角川および有明海沿岸堆積物についての解析

分析結果を表-1に示した。堆積物中に含まれる硫化物態硫黄含量は、0.01~0.44%の広い範囲を示し、干潟域よりも河口域で硫黄含量が高い傾向がみられた(図-1)。この結果は、陸上由来の有機物と海水由来の栄養塩の供給が最大となる河口域で、硫酸還元菌の活動が活発に行われ、その結果、河口域に比較的、多くの硫化物が蓄積されたと推察される。堆積物への硫黄の供給源としては、天水とともに地表に供給される大気汚染ガスの SO_x などの大気由来や、陸から供給される河川水または海水などに由来する硫酸イオンが考えられる。通常、硫酸酸性の河川を除けば、河川

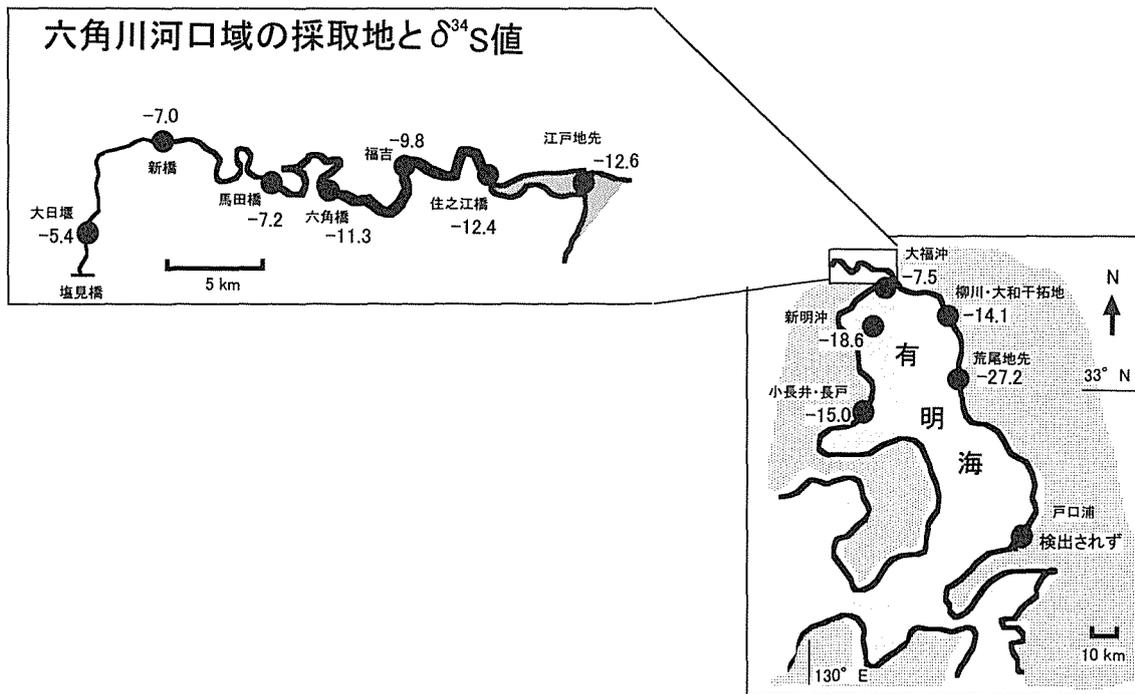


図-2 六角川および有明海岸干潟の採取地と硫化物の硫黄同位体組成 (●: 堆積物の採取地. 図中に示される数字は $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 値 (‰) を表す.)

水にくらべて海水中には硫酸イオンが相対的に多量に含まれている。六角川の河床に堆積した硫化物態硫黄含量を測定した結果、大日堰上流側の淡水域で堆積した試料の硫黄含量は0.01%と低かった。これに対して、海水の影響を受ける地点（汽水域～海水域、ただし戸口浦、大福沖は除く）で採取した堆積物中には、多量に硫化物態硫黄が蓄積されていたことから、大日堰より下流域の堆積物態硫黄の主要な供給源は海水中に含まれる硫酸イオンであると推察される。戸口浦（硫化物態硫黄が検出されなかった）および大福沖（硫化物態硫黄含量：0.05%）試料は主として貝殻片から構成されており、海水域にもかかわらず硫化物態硫黄含量は低かった。

六角川河床の堆積物に含まれる硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、 $-27.2 \sim -4.2\%$ の広い変動幅を持ち、主要な硫黄の供給源と推測される海水硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値 ($+21.0\%$)³⁾ と比較して、上流から下流の河口・干潟域に向かって系統的に低下した (図-2)。硫酸還元菌はエネルギーを得るための代謝活動である異化的硫酸還元過程で、選択的に軽い同位体³²Sを利用するため、その結果、生成された硫化物には³²Sが富化され、硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ 値は低い値を示す⁴⁾。硫酸還元菌の純粋培養によって得られた異化的硫酸還元にもなって生じる動的同位体効果は、硫酸イオンの濃度が1 mM 以上の場合、初期の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値と比

較して4%～46% (平均値： $18 \pm 10\%$)、³²Sが富化した硫化物が生成する⁵⁾。一方、硫酸イオン濃度が1.0mM 以下では、異化的硫酸還元にともない、同位体分別はわずか4%以下であることが知られている⁶⁾。

今回、堆積物に含まれる硫化物態硫黄の中で、大日堰の上流側（淡水域）の河床堆積物から得られた硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値 (-4.2%) が、最も高い値を示した。一般的に天水に含まれる硫酸イオン濃度は低く、また六角川では火山・温泉などから直接の供給は見られない。日本の沿岸域から離れた内陸地域（沿岸域から内陸側に16km以上）の火山灰土壌と玄武岩由来の土壌に含まれる硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値は $+1.7 \sim +8.9\%$ を、また、人間活動のうち河川水に流入する可能性が高い化学肥料の $\delta^{34}\text{S}$ 値は $-4.9 \sim +5.6\%$ を示す結果が得られている⁷⁾。以上のことから、六角川の淡水域で沈積した硫化物の硫黄源は、地殻物質からの溶脱と人間活動に由来するものと推察される。また、 $\delta^{34}\text{S}$ 値に大きな変動がみられないため、淡水域では硫酸還元菌による大きな硫黄同位体分別が生じなかったと推測される。一方、海水硫酸イオンが供給される汽水域～海水域の六角川流域の河床堆積物に含まれる硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、一般的に知られる海水硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値 ($+21\%$) と比較して低い値を示した。また、各採取地点で採取された硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値の大きな変動

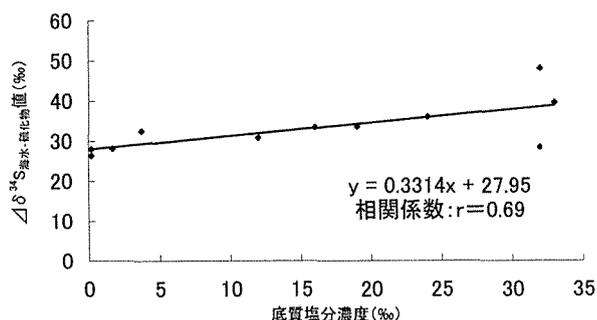


図-3 $\Delta\delta^{34}\text{S}$ 海水-硫化物値と底質塩分濃度との相互関係と回帰直線

は、硫酸還元菌の異化的硫酸還元過程にともなって生じる、硫黄同位体分別の大きさの違いに起因すると考えられる。

硫黄の同位体分別の大きさは、硫酸還元菌による硫酸還元⁶⁾の比速度（還元量／細胞数／時間）の影響を受け、硫酸還元菌の種の違いや硫酸イオン濃度、有機基質の種類、温度、pHなどの硫酸還元菌の生育条件もまた、硫黄の同位体分別に影響を与える⁶⁾。天然の半閉鎖的な潟（lagoon）から採取された堆積物を培養した室内実験では、硫酸イオン濃度に関して、2 mM～28 mMの間では同位体分別に影響がないことが示唆されている。また、硫酸還元菌による同位体分別は、天然に存在する有機物の存在下で、生育温度が15℃～25℃の場合、30‰～40‰の大きな同位体分別が生じる結果が得られている⁸⁾。

今回、測定した硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ 値と海水の $\delta^{34}\text{S}$ 値の差（ $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{海水-硫化物}}$ 値）は25～48‰の大きな変動を示し、全体的に硫酸還元菌の異化的硫酸還元過程に伴い、大きな同位体分別が生じたことが推察される。 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{海水-硫化物}}$ 値に影響を与える環境要因として採取地点の塩分濃度と比較した結果、 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{海水-硫化物}}$ 値には、採取地の塩分濃度と有意な（有意水準： $\alpha=0.05\%$ ）正の相関関係がみられた（図-3）。基質となる硫酸イオンの供給量が制限される閉鎖的な環境下では、硫酸還元が進行し、基質である硫酸イオンの存在量が減少するにしたがって、生成する硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ 値は反応前の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値に近づいていくことが知られている⁹⁾。しかし、今回、測定した六角川上流では、塩分濃度が0‰に近い状態（海水の影響が少ない）でも、 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{海水-硫化物}}$ 値には30‰程の大きな差がみられたことから、河川上流に生育する硫酸還元菌の個体に対して、潮汐とともに常時、海水硫酸イオンが供給されていると推察する。硫酸還元菌により還元された硫化物（ FeS_2 ）の比重は5.01 Mg/m^3 ¹⁰⁾と、水に比べて格段に重いため、生成

された硫化物は堆積物中に沈殿・取り込まれ、海水から供給される硫酸イオンは常時、潮汐とともに更新されていると推察される。今回、測定した堆積物中の硫化物生成時の硫酸イオン濃度は、塩分濃度35‰の場合、一般的な海水中に含まれる硫酸イオン濃度を28.2 mMとして換算した結果、新橋、大日堰下流側（汽水）を除いて、硫黄同位体分別に大きな影響を与えない濃度範囲内（2 mM～28 mM）であると算出される。このことから、従来の知見に従えば、硫酸還元菌による異化的硫酸還元過程で生じる同位体分別の大きさは、硫酸イオン濃度に依存しないと考えられる。しかし、ここに得られた結果は、従来の室内実験で得られた閉鎖系での結果による、硫酸イオン濃度が同位体分別の大きさには影響しないとされている結果と矛盾する。六角川上流～河口域に向けて $\delta^{34}\text{S}$ 値が系統的に変動した要因として、硫酸イオン濃度以外に堆積物中に供給される有機物の種類などの他の環境要因が考えられる。したがって、今後、河口の汽水域における微生物硫酸還元の実態については、さらに他の河川について同様の調査分析データを集積して解析する必要がある。

(2) 第四紀層についての解析

有明海北岸低地の西側に位置する白石地域において、4本の試錐試料が採取された地点を図-4に、遠之江試錐の各層準に含まれる硫酸塩態硫黄と硫化物態硫黄の硫黄含量および $\delta^{34}\text{S}$ 値を表-2に示した。また、A地点（新町）、B地点（大井）、C地点（築切）で採取された試錐¹¹⁾の各層準での硫黄含量および $\delta^{34}\text{S}$ 値を表-3に示した。

遠之江試錐の各層準での硫酸塩態硫黄と硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値を比較すると、いずれの層準でも硫酸塩態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値が高い値を示した。硫酸還元菌の代謝活動にともなう硫酸イオンの還元過程と異なり、硫化物の酸化過程では硫黄の同位体分別はほとんど起こらない。そのため、硫酸塩態硫黄と硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値の測定精度以上の差は、硫酸塩態硫黄の硫黄源は硫化物態硫黄の酸化によって生成したのではなく、重い同位体である ^{34}S を富化した他の硫黄源が混入したことを示唆する。遠之江試錐が採取された地点が地理的に現在の海岸近くに位置し、遠之江試錐で得られた硫酸塩態硫黄の硫黄含量が表層と比較して下層で高く、また、下層ほど硫酸塩態硫黄が硫化物態硫黄のよりも $\delta^{34}\text{S}$ 値が高くなる傾向が顕著であることから、海水由来の硫酸塩が溶脱されて、下層に蓄積されたと推測される。



図-4 有明海沿岸試験試料の採取地
(●：試錐試験の採取地を示す。)

表-2 遠之江試錐中の硫黄含量，硫黄安定同位体組成および全炭素含量

試料名	深度 (m)	堆積環境	地層区分	硫酸塩態硫黄		硫化物態硫黄		全硫黄含量 (%)	$\Sigma\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰) ₁₎
				硫黄含量 (%)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 値 (‰)	硫黄含量 (%)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 値 (‰)		
遠之江コア-1	3.70-3.75	内湾潮間帯	有明粘土層	0.08	-11.1	0.44	-13.7	0.52	-13.3
遠之江コア-2	3.80-4.01	内湾潮下帯		0.07	-12.5	0.40	-14.4	0.47	-14.1
遠之江コア-3	6.60-6.65			0.13	+11.8	0.87	-2.6	1.00	-0.7
遠之江コア-4	9.55-9.65	内湾浅海帯		0.13	+5.2	0.85	-10.8	0.96	-8.7
遠之江コア-5	12.85-12.90			0.09	-4.9	0.80	-19.1	0.89	-17.7
遠之江コア-6	18.50-18.55	塩性湿地(汽水)	蓮池層下部	-	-	0.57	+2.4	0.57	+2.4
遠之江コア-7	19.65-19.70		-	-	1.75	+1.5	1.75	+1.5	
遠之江コア-10	32.10-32.20	内湾潮間帯	高木瀬層	-	-	1.18	-15.2	1.18	-15.2
遠之江コア-14	54.15-54.20	内湾潮下帯(海水)	川副層	-	-	0.53	-1.9	0.53	-1.9
遠之江コア-15	56.45-56.50			-	-	0.48	15.7	0.48	+15.7

1) 硫酸塩態硫黄と硫化物態硫黄同位体組成の加重平均値

表-3 白石地域の試錐試料中の還元型硫黄含量および硫黄安定同位体組成

採取地点	深度 (m)	堆積環境	地層区分	硫黄含量 (%)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 値 (‰)
A地点 (新町)	2.6-2.7	塩性湿地(汽水)	蓮池層上部	0.66	-9.6
	4.4-4.5	内湾潮間帯	有明粘土層	0.88	+0.8
	7.2-7.3	塩性湿地(汽水)	蓮池層下部	0.63	-7.8
B地点 (大井)	3.5-3.6	内湾潮間帯	有明粘土層	0.89	+0.5
	8.3-8.4	内湾潮下帯		0.81	-7.9
	13.4-13.5			0.78	-21.5
	18.6-18.7	内湾潮間帯		0.71	+5.3
C地点 (築切)	2.3-2.4	内湾潮間帯	有明粘土層	0.83	-18.6
	6.6-6.8			0.85	-1.7
	10.6-10.7	内湾潮下帯		0.80	-13.1
	13.5-13.7	内湾浅海帯		0.75	-21.6
	17.7-17.8	内湾潮下帯		0.59	-11.1
	23.1-23.2	内陸潮間帯		0.55	+3.5
	26.5-26.6	塩性湿地(汽水)		蓮池層下部	検出されず
37.2-37.3	内陸潮間帯	高木瀬層	0.65	-12.7	

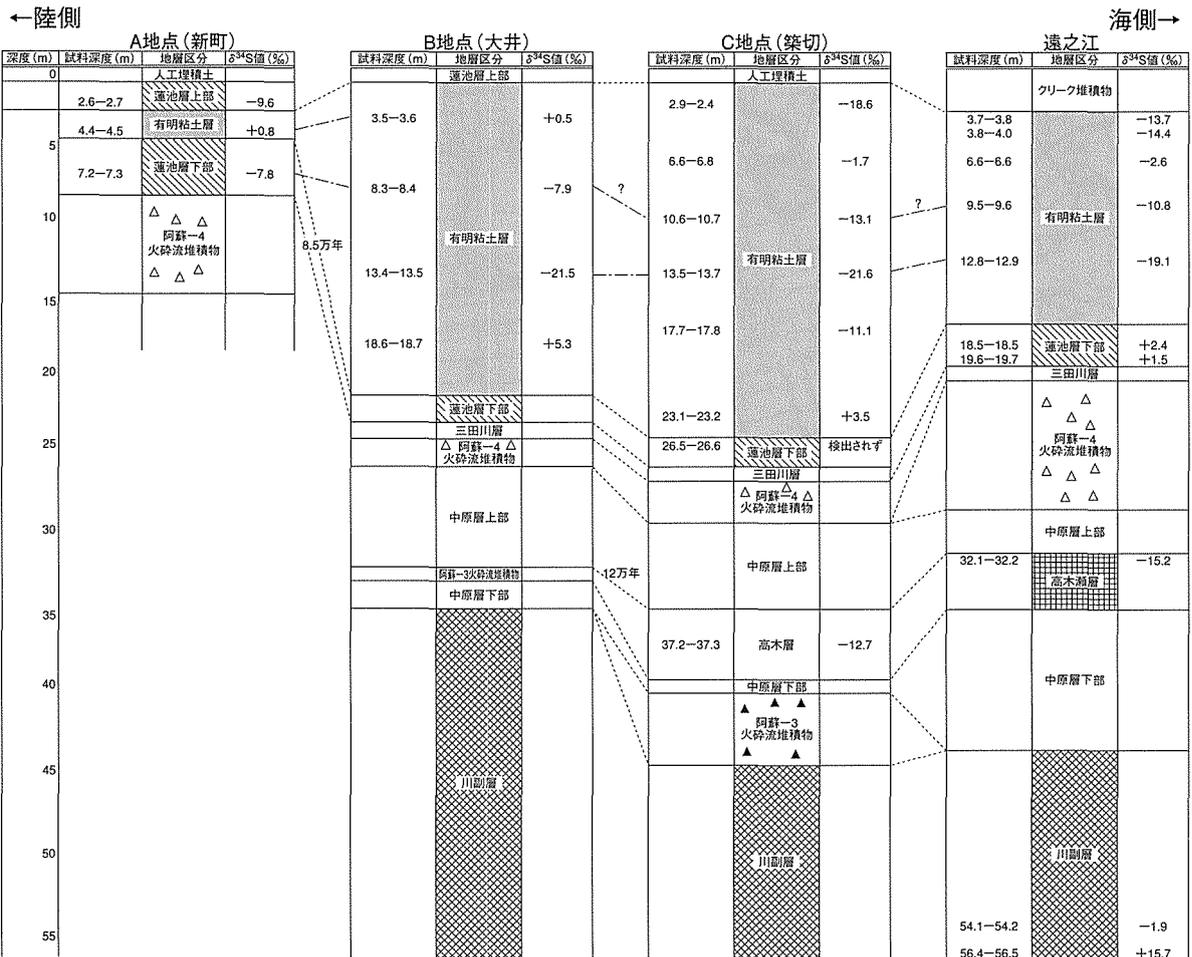


図-5 有明海北岸低地の第四系層序と硫化物態硫黄の硫黄安定同位体組成

4本の各層準に含まれる硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値を図-5に示した。まず、遠之江試錐の川副層でみられた、両試料中の硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値の顕著な差は、堆積当時に供給される硫酸イオンの絶対的な存在量を反映していると推測する。常時、硫酸イオンが供給される開放的な環境下では、硫酸還元菌による異化的還元過程で ^{32}S に富化した硫化物が生成される。一方、硫酸イオンの供給が制限される閉鎖的な環境下では、硫酸イオンが硫化物に還元されるにつれて、生じた硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ 値は初期の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値に近づき、存在する全ての硫酸イオンが還元されて硫化物になると、硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ 値は初期の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値と等しくなる⁹⁾。遠之江試錐の川副層、深度：54.15~54.20mから採取した硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は低い値($\delta^{34}\text{S}$ 値：-1.9‰)を示し、海水硫酸イオンと比較して大きな同位体分別が生じたことが推測される。このことから硫酸イオンが常時、多量に供給されるような準開放的な環境下で堆積したと推察される。一方、深度：56.45~56.50mの硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値(+15.7‰)は比較的、海水硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値に近い値を示すことか

ら、海と部分的または全体的に隔てられた潟(lagoon)のような環境で海水硫酸イオンが取り残され、硫酸イオンが新しく供給されないような閉鎖的な環境下で堆積したと推察される。

C地点(築切)試錐と遠之江試錐中にみられた高木瀬層では、真性海域の潮間帯を生育域とする二枚貝のヌマコダキガイ(*Potamocorbula laevis* Hinds)の貝化石が観察されている。ヌマコダキガイの貝化石などから、高木瀬層の堆積環境は内湾潮間帯であると推察されている(下山, 私信)。C地点(築切)試錐、遠之江試錐の高木瀬層から得られた乾物重量当たりの硫化物態硫黄含量はそれぞれ0.65%, 1.18%と硫化物態硫黄が多く含まれていることから、堆積環境が海水の影響を受けた地点であったと考えられる。また、 $\delta^{34}\text{S}$ 値はC地点(築切)試錐で-12.7‰、遠之江試錐で-15.2‰であり海水硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値に比べて低い値を示し、結果的に大きな硫黄同位体分別が生じたと予想される。このことから、高木瀬層の堆積環境は、海水が常時供給され、硫酸イオンに関して開放的な環境下であったと推察される。また、両試錐の硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値が近似した値を

表-4 有明海北部第四紀層準の堆積環境の既往の研究と硫黄安定同位体組成による堆積環境の推定

採取地点	深度 (m)	地層区分	既往の堆積環境の推定 ^{注3)}	硫黄同位体組成からみた堆積環境の推定	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 値 (‰) ^{注4)}
A地点(新町)	2.6-2.7	蓮池層上部	塩性湿地 (汽水)	半開放的環境	-9.6
	4.4-4.5	有明粘土層	内湾潮間帯	半閉鎖的環境	+0.8
	7.2-7.3	蓮池層下部	塩性湿地 (汽水)	半開放的環境	-7.8
B地点(大井)	3.5-3.6	有明粘土層	内湾潮間帯	半閉鎖的環境	+0.5
	8.3-8.4		内湾潮下帯	半開放的環境	-7.9
	13.4-13.5			開放的環境	-21.5
	18.6-18.7		内湾潮間帯	半閉鎖的環境	+5.3
C地点(築切)	2.3-2.4	有明粘土層	内湾潮間帯	開放的環境	-18.6
	6.6-6.8			半開放的環境	-1.7
	10.6-10.7		内湾潮下帯	開放的環境	-13.1
	13.5-13.7		内湾浅海帯		-21.6
	17.7-17.8		内湾潮下帯		-11.1
	23.1-23.2			内陸潮間帯	半閉鎖的環境
	26.5-26.6	蓮池層下部	湿地 (汽水)	海水の影響を受けない	-
	37.2-37.3	高木瀬層	内陸潮間帯	開放的環境	-12.7
遠之江	3.70-3.75	有明粘土層	内湾潮間帯	開放的環境	-13.3
	3.80-4.01				-14.1
	6.60-6.65		内湾潮下帯	半開放的環境	-0.7
	9.55-9.65			半開放的環境	-8.7
	12.85-12.90		内湾浅海帯	開放的環境	-17.7
	18.50-18.55	蓮池層下部	塩性湿地 (汽水)	半閉鎖的環境	+2.4
	19.65-19.70				+1.5
	32.10-32.20	高木瀬層	内湾潮間帯	開放的環境	-15.2
	54.15-54.20	川副層	海水 (内湾潮下帯)	半開放的環境	-1.9
	56.45-56.50			閉鎖的環境	+15.7

注3) これまでに復元された堆積環境の推定 (下山, 私信)

注4) 遠之江試錐は硫酸塩態硫黄と硫化物態硫黄の加重平均値 ($\Sigma\delta^{34}\text{S}$ 値) を示した。

示すことから、同様な堆積環境が地理的に広がっていたと推測される。

蓮池層は有明粘土層とは同時異相関係にあるが、有明粘土層を挟む場合、本層は上部と下部の2つに区分される。本層上部は薄い砂層(中部)を挟んで有明粘土層の上に整合で重なり、下部は三田川層の上に不整合で重なる¹²⁾。今回、測定した試錐のうち、B地点(大井)で採取された試錐の蓮池層下部の堆積環境は河川であると推察されており、一方、他の試錐の蓮池層については、汽水域で堆積したと推察されている(下山, 私信)。蓮池層に含まれる乾物重量当たりの硫化物態硫黄含量を測定した結果、A地点(新町)試錐の蓮池層下部で0.63%、蓮池層上部で0.66%、遠之江試錐では試錐の下部から1.75%、0.57%、また、C地点(築切)試錐では、検出できるほどの硫化物態硫黄が含まれていなかった。なお、B地点(大井)試錐については、蓮池層下部の堆積環境が河川であると推察されている(下山, 私信)ことから測定を行わなかった。乾物重量当たりの硫化物態硫黄含量の結果を考察すると、A地点(新町)試錐、遠之江試錐で、いずれも高含量で硫化物態硫黄が

含まれており、主要な硫黄源は海水由来の硫酸イオンであると推測する。これに対して、C地点(築切)試錐の蓮池層下部から硫化物態硫黄含量が検出可能な量以下であったことから、ほとんど海水の影響を受けない淡水に近い環境下で堆積したと推察する。次に、各試料の $\delta^{34}\text{S}$ 値の結果は、各層準の硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値はA地点(新町)試錐では蓮池層下部で-7.8%、蓮池層上部で-9.8%であった。蓮池層の上部と下部では、乾物重量当たりの硫化物態硫黄含量はほぼ等しく、また $\delta^{34}\text{S}$ 値も近い値を示すことから、両者ではほぼ同様な堆積環境であったと推察される。蓮池層上部と下部に含まれる硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は海水硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値と比較して非常に低い値を示し、大きな同位体分別が生じていることから、A地点(新町)試錐の蓮池層の堆積環境は、定期的に海水硫酸イオンの供給される半開放的な環境であったと推察される。一方、遠之江試錐の蓮池層に含まれる硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、下層から+1.5%、+2.4%と海水硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値より低い値を示した。しかし、A地点(新町)試錐の蓮池層の $\delta^{34}\text{S}$ 値と比較すると高い値を示

したことから、遠之江試錐の蓮池層下部の堆積環境は同じ汽水域であったとしても、比較的海水からの硫酸イオンの供給量が少ない半閉鎖的な環境下であったと推察される(表-4)。

有明粘土層は干潟と海岸低地の大部分を構成する海成完新統であると定義されており、極めて軟弱な地層で、海棲貝類の貝殻片を混入するのが特徴とされている¹²⁾。有明粘土層の乾物重量当たりの硫化物態硫黄含量は、A地点(新町)試錐では0.88%、B地点(大井)試錐では0.71%~0.89%、C地点(築切)試錐では0.55%~0.85%、遠之江試錐では、0.40%~0.85%とこれまでに得られた各層準の硫化物態硫黄含量の結果より全体的に高い値を示した。このことから、海水の影響を強く受ける海底下で堆積したと推測される。この結果は、有明粘土層が海成堆積物であるとする本層の定義と一致する。有明粘土層の硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、A地点(新町)試錐では+0.8‰、B地点(大井)試錐では-21.5‰~+5.3‰、C地点(築切)試錐では-21.6‰~+3.5‰、遠之江試錐では-19.1~-2.6‰と、各試錐で同じ地層に区分される有明粘土層内でも大きな変動を示した(図-5)。有明粘土層は全体的に、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は低い値を示したことから大きな同位体分別が生じたことが推察される。有明粘土層で比較的高い $\delta^{34}\text{S}$ 値は、B地点(大井)試錐の深度:18.6~18.7m($\delta^{34}\text{S}$ 値=+5.3‰)とC地点(築切)試錐の深度:23.1~23.2m(+3.5‰)にみられた。B地点(大井)試錐の層準には、内湾に生息するユウシオガイ(*Moerella rutila*)、C地点(築切)試錐の層準には、河口域の潮間帯に生息するアゲマキガイ(*Sinonovacula constricta*)と汽水域に生息するヤマトシジミ(*Corbicula japonica*)の貝殻片が確認され、両試錐ともに堆積環境は内湾潮間帯であると推察されている(下山,私信)。この知見を基に堆積環境を考察すると、両層準の硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値はいずれの層準も海水硫酸イオンと比較的、大きな差がみられないことから、堆積環境が海水の影響を受ける汽水域であっても、硫酸イオンの供給が制限された半閉鎖的な環境であったと考えられる。また、蓮池層下部との境界に近い層準であることから、海進にともない堆積環境が非海成から海成へと変化する境界の堆積環境であったと推測される。深度が13m前後の層準の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、B地点(大井)試錐、C地点(築切)試錐および遠之江試錐の採取地点間でほぼ近い値($\delta^{34}\text{S}$ 値:-21.5~-17.7‰)を示し、海水硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値と比較して非常に低い値である

ことから、海水硫酸イオンに関して開放的な堆積環境が地理的に広がっていたと推察される。各試錐中にはいずれも、有機物の多い強還元的环境を好んで生息し、富栄養・貧酸素域の指標種にもされるイズクガイ(*Theora fragilis*)の貝化石が存在することから、堆積環境は内湾潮下帯と推察されており(下山,私信)、 $\delta^{34}\text{S}$ 値から推定した堆積環境と一致する(表-4)。4本の試錐の深度:7~10m付近の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、-13.1~-7.8‰と比較的に近似した変動幅を示した。A地点(新井)試錐の深度:7.2~7.3mは蓮池層下部に区分され、堆積環境が塩性湿地であると推察されているが(下山,私信)、硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値が低い値(-7.8‰)を示したことから、他の試錐の有明粘土層と同様に硫酸イオンに関して開放的な堆積環境が広がっていたと推察される。C地点(築切)試錐と遠之江試錐の深度:6メートル付近では、 $\delta^{34}\text{S}$ 値がそれぞれ、-1.7‰、-0.7‰と下層より高い値を示すことから堆積環境が硫酸イオンに関して開放的な環境から、若干硫酸イオンの供給が制限された半閉鎖的な環境へと変化したことが推測される。遠之江試錐では堆積環境が内湾潮下帯と推定されているが(下山,私信)、C地点(築切)試錐では内湾潮下帯から内湾潮間帯へと堆積環境が変化したと考えられ、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の結果から推定された堆積環境と一致した対応関係が得られた(表-4)。有明粘土層に区分される3本の試錐(A地点(新町)試錐以外)の深度:2~4m付近の堆積環境は、いずれも有明粘土層で内湾潮間帯であると推察されている(下山,私信)。しかし、硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、C地点(築切)試錐では-18.6‰(深度:2.3~2.4m)、遠之江試錐では-14.1‰(深度:3.8~4.0m)、-13.3‰(深度:3.7~3.8m)と低い値を示したことから、硫化物の堆積環境は、硫酸イオンが常時、供給されるような開放的な環境であったと推察される。これに対して、B地点(大井)試錐の深度:3.5~3.6mの層準では、 $\delta^{34}\text{S}$ が+0.5‰と他の地域と比較して高い値を示すことから、C地点(築切)試錐と遠之江試錐とは堆積環境が異なることが考えられ、比較的、半閉鎖的な堆積環境であったと推察される。B地点(大井)試錐はC地点(築切)試錐と遠之江試錐より現在の地理上は、沿岸から離れた奥部に位置することから、B地点(大井)試錐の有明粘土層上部の堆積環境は、堆積当時に海進が衰退し、B地点(大井)試錐付近では海水の影響が少なかったと推察される。

5. まとめ

本研究で得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1)六角川河床堆積物および有明海干潟堆積物に含まれる硫化物態硫黄含量は乾物重量当たり0.01~0.44%の変動幅をもち、河口域で最も高い傾向を示した。この結果から、河口域では陸上起源有機物と海水由来の栄養塩の供給により、硫酸還元菌などの生物活動が活発であると推察する。
- (2)六角川河床堆積物および有明海干潟堆積物中に含まれる硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、 $-27.2\sim-5.4\%$ の広い変動幅をもち、六角川河口から上流にかけて系統的に $\delta^{34}\text{S}$ 値が減少した。 $\delta^{34}\text{S}$ 海水-硫化物値と塩分濃度の間には有意な正の相関関係がみられ、硫酸還元菌による同位体分別が海水の何らかの影響を受けていることが推測される。
- (3)陸地から沿岸に向けて合計4本の試錐のうち、既往の古生物学的な研究結果から、汽水域から海水域で堆積したと推察される筑紫平野の第四紀地層の層準を対象とした。各層準に含まれる硫化物態硫黄含量は、A地点(新町)試錐:0.63~0.88%、B地点(大井)試錐:0.71~0.89%、C地点(築切)試錐:0.55~0.85%、遠之江試錐:0.44~1.75%を示し、いずれも硫化物態硫黄が高含量で含まれていたことから、海水硫酸イオンが供給される環境下で堆積したと推察された。
- (4)筑紫平野の第四紀層に含まれる硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、各層準の堆積環境を反映して、大きな変動がみられた。今回、 $\delta^{34}\text{S}$ 値により堆積環境を以下の4つに分類した。硫酸イオンに関して、
 - ①開放的環境 ($\delta^{34}\text{S}$ 値 $<-10\%$)
 - ②半開放的環境 ($-10\%\leq\delta^{34}\text{S}$ 値 $<0\%$)
 - ③半閉鎖的環境 ($0\leq\delta^{34}\text{S}$ 値 $<+10\%$)
 - ④閉鎖的環境 ($+10\%\leq\delta^{34}\text{S}$ 値)。

以上の4本の試錐について、まとめると常に海水硫酸イオン濃度に近い環境にある内湾潮下帯に堆積した硫化物は同位体的に軽く、反対に汽水、あるいは淡水に接する機会が多いと推定される塩性湿地で同位体的に重い傾向が見られる。このことから、海水由来の硫酸イオンの供給量に対応して堆積物中の硫化物の $\delta^{34}\text{S}$ 値は変動すると推察する。そのため、今回、得られた硫化物態硫黄の $\delta^{34}\text{S}$ 値と堆積環境と関係は他の地域にも応用する

ことが可能であり、過去の堆積環境を推定する指標として有効な手段であると考えられる。

6. 謝辞

硫黄同位体比の測定は、岡山大学固体地球研究センターにおいて、全国国立大学共同利用プログラムを利用して行い、日下部実教授および野儀多鶴恵氏に多くの御指導と御助言をいただいた。佐賀県環境センター(現佐賀県環境生活局原子力安全対策室)八谷陽一郎博士ならびに九州大学大学院下山正一博士からは試錐の分与および含まれる貝化石の情報をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 白神 宏:イオウ分析法,“第四紀試料分析法”.日本第四紀学会編, pp.119-124,1993
- 2) Yanagisawa, F. and Sakai, H.:Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements, *Analytical Chemistry*, 55, pp.985-987, 1983
- 3) Rees, C. E., Jenkins, W. J., and Monster, J.: The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, pp.377-381, 1978
- 4) Kaplan, I. R., Emery, K. O., and Rittenberg, S. C.: The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, pp.297-331,1963.
- 5) Canfield, D. E., and Teske, A.: Late Proterozoic rise in atmospheric oxygen concentration inferred from phylogenetic and sulphur-isotope studies, *Nature*, 382, pp.127-132,1996.
- 6) Habicht, K. S., and Canfield, D. E.: Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, pp.5351-5361, 1997.
- 7) Mizota, C., and Sasaki, A.: Sulfur isotope composition of soils and fertilizers: Differences between Northern and Southern Hemispheres, *Geoderma*, 71, pp.77-93,1996.
- 8) Canfield, D. E.: Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp.65, pp.1117-1124, 2001.
- 9) Seal, R. R., Alpers, C. N., and Rye, R. O.: Stable isotope systematics of sulfate minerals. "Sulfate Minerals:Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance", Alpers, C. N., Jambor, J. L. and Nordstrom, D. K. (Eds.), *The Mineralogical Society of America*, pp.541-602, 2000.
- 10) Doner, H. E., and Lynn, W. C.: Carbonate, Halide, Sulfate, and Sulfide Minerals. "Minerals in Soil Environments", Dixon, J. B., and Weed, S. B.(Eds.), *Soil Science Society of America Madison*, pp.279-330, 1989.
- 11) 八谷陽一郎, 日野剛徳, 下山正一, 三浦哲彦:白石平野における地下水塩水化メカニズム, *土木学会論文集706/VII-23*, pp.51-59, 2002.
- 12) 下山正一, 松本直久, 湯村弘志, 竹村恵二, 岩尾雄四郎, 三浦哲彦, 陶野郁雄:有明海北岸低地の第四系, *九州大学理学部研究報告(地球惑星科学)*, 18, pp.103-129, 1994.



■ 著者略歴

鎌田 光仁

(かまた みつひと)

2002年 岩手大学大学院農学研究科修士課程修了
2003年 福島県相双農林事務所 双葉農業普及所
修士（農学）



■ 著者略歴

溝田 智俊

(みづた ちとし)

1974年 九州大学大学院農学研究科博士課程単位取得退
学
1974年 九州大学農学部助手
1999年 岩手大学農学部教授
農学博士