

## バイカル湖湖底柱状堆積物を用いた第四紀後期における大陸内環境変動の復元

渡邊隆広<sup>1)</sup>, 中村俊夫<sup>1)</sup>, 西村弥垂<sup>2)</sup>, 仙田量子<sup>3)</sup>, 河合崇欣<sup>4)</sup>

1) 名古屋大学年代測定総合研究センター, 2) 東海大学海洋学部, 3) 名古屋大学大学院理学研究科, 4) 名古屋大学大学院環境学研究科

安定同位体比は環境中に存在する物質の挙動や生成メカニズムを解明する非常に優れたパラメーターであり、地球上における様々な化学種の循環、生命活動及び地球環境変動を知る上で必要不可欠な存在である。筆者らはこれまでに、バイカル湖の Academician Ridge から得られた約 10m の湖底柱状堆積物試料 Ver98-1 St.5 (53°44'33"N, 108°24'35"W; Water depth,325m) に含まれる有機炭素・窒素・硫黄の存在量と安定同位体比、及び個々の有機分子の安定炭素同位体比を測定し、バイカル湖における生物活動の変遷を解析した (Watanabe et al., 2003a, 2003b, 2004)。本稿では安定硫黄同位体比を中心にこれまでの結果をまとめ、今後の展開について報告する。

Table 1 及び Figure 1 にバイカル湖の Academician Ridge から得られた Ver98-1 St.5 堆積物試料の放射性炭素年代測定結果を示す。表層付近 (深さ 2-3cm) の年代は約 3.9kyrBP であった。また、深さ 40-41cm 及び 48-49cm において年代値の逆転が見られた。堆積速度は一定ではなく、0-20cm と 35-50cm において速く (2.6-7.2cm/kyr)、20-35cm において遅い値 (1.2-1.9cm/kyr) を示した。有機物含有量の増加する深さ 25-30cm の年代値は 11.4-13.8kyrBP であり、最終氷期から温暖な完新世への移行期に対応する。堆積物密度や炭素含有量等の変動から、Oxygen isotope Stage 3 から 2 への寒冷期への移行期 (24kyr) は 55-60cm 付近にあると推察されており (Figure 1, Watanabe et al., 2003a)、年代測定の結果と調和的であるといえる。

バイカル湖堆積物試料 Ver98-1St.5 において、温暖期から寒冷期への気候遷移

Table 1 Ver98-1 St.5 堆積物試料 (深さ 0-50cm) の AMS<sup>14</sup>C 年代

Sample name	Depth (cm)	TOC (mg/g dry sed.)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ (‰, vs PDB)	AMS <sup>14</sup> C age (year BP)	Lab. code (NUTA-)
Ver98-1St.5, 1B-3	2-3	10.54	-25.0	3877 ± 30	5722
Ver98-1St.5, 1B-10	9-10	13.18	-27.2	4853 ± 34	6903
Ver98-1St.5, 1B-20	19-20	19.85	-27.8	8095 ± 57	6906
Ver98-1St.5, 1B-22	21-22	20.26	-29.9	9130 ± 29	8448
Ver98-1St.5, 1B-26	25-26	16.45	-30.3	11362 ± 33	8450
Ver98-1St.5, 1B-29	28-29	6.67	-27.6	13814 ± 40	7726
Ver98-1St.5, 1B-36	35-36	3.84	-23.9	19511 ± 53	8451
Ver98-1St.5, 1B-40	39-40	3.15	-22.8	20720 ± 58	8452
Ver98-1St.5, 1B-41	40-41	3.06	-23.9	19259 ± 79	7950
Ver98-1St.5, 1B-45	44-45	3.14	-23.4	22668 ± 92	7951
Ver98-1St.5, 1B-47	46-47	3.02	-24.4	23146 ± 91	5723
Ver98-1St.5, 1B-49	48-49	3.13	-22.1	23064 ± 95	7952

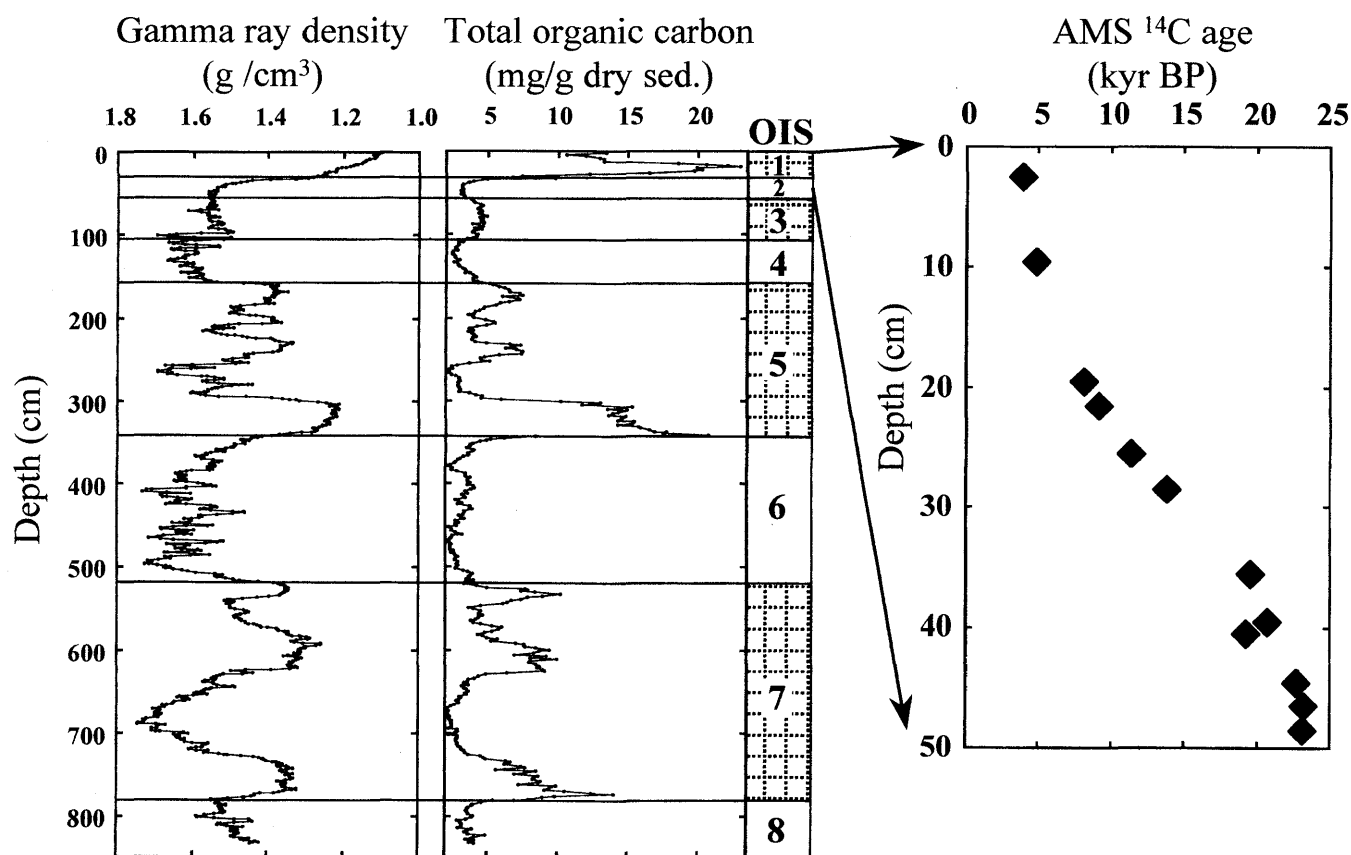


Figure 1 Ver98-1 St.5 試料の密度、全有機炭素含有量及び<sup>14</sup>C年代の鉛直分布. 密度の変化は堆積物中の珪藻殻含有量に大きく依存する。図中のOISは酸素同位体ステージを示す。網掛け部分は温暖期に対応する。

期間 (OIS2 から 1、OIS6 から 5、及び OIS8 から 7) に対応する堆積層に、-20.8 から -32.4‰ の低い硫黄同位体比を持つ黄鉄鉱 (Pyrite) の存在が確認された (Table 1, Figure 2)。現在のバイカル湖における湖水中硫酸イオンの安定硫黄同位体比は +7.1 から +7.8‰ であり (Rabinovich and Grienko, 1979)、単純に比較すると最大で 40% 以上の同位体分別が生じていたことになる。一般的に湖沼における水中硫酸イオン濃度が低いために (世界の湖の平均値  $\sim 110 \mu\text{M}$ 、バイカル湖では  $50 \mu\text{M}$ 、Wetzel, 2000)、淡水環境における堆積物中硫化物の硫黄同位体比の報告例は少ない。ドイツの Steisslingen 湖において、 $\delta^{34}\text{S} = -20\%$  の硫化物の存在が確認されているが、供給される硫酸イオンの硫黄同位体比の低下 (周辺地層中に含まれる黄鉄鉱の酸化によるもの) が要因であると解釈されている (Mayer and Schwark, 1999)。現在のバイカル湖周辺域においては、レナ川で +32‰ の重い硫黄同位体比を示す硫酸イオンが報告されており、カンブリア紀の蒸発岩由来の硫黄を含んだ地下水の流入が増加したためと解釈されている (Rabinovich and Grienko, 1979)。現在のバイカル湖においても、セレンガ川河川水に含まれる硫酸イオンの硫黄同位体 (平均 +6.0‰) に比べて約 1‰ 重いことから、地下水の流入により蒸発岩由来の硫黄が湖内へ供給されていることが推察されている。

気候遷移期間における硫黄同位体比の急激な減少を引き起こす要因として以下の 2 点が考えられる。

- 1) 湖水中硫酸イオン濃度の増加
- 2) 水-堆積物の境界もしくは湖水中 (開放系) での嫌気的環境形成

現段階において、 $200 \mu\text{M}$  以下での硫酸還元に伴う硫黄同位体分別は確認されていない (Habicht et al., 2001)。従って、バイカル湖の少なくとも酸化還元境界層において現在の 4 倍以上の硫酸イオン濃度に達していなければならない。加えて、閉鎖系における硫酸還元では、硫酸イオンが全て消費されてしまうために同位体比の変化はない。堆積物埋没後において硫酸イオンもしくは硫化水素が移動し、同位体分別が生じていたことも考えられるが、前後の値の変化から可能性は低いと思われる (Watanabe et al., 2004)。堆積物中の黄鉄鉱以外の硫黄成分 ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}$ ) の安定同位体比の計算結果を Table 2 に示す。重い硫黄同位体比を示す層においては、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$  と  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}$  との値はほぼ同じであり ( $\Delta_{\text{sol-py}} = -0.4\%$  から +8.8‰)、堆積物中の硫黄の大部分が硫化物であることが考えられる。反対に軽

い硫黄同位体比を示す層においては $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$  と $\delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}$  との差が大きく ( $\Delta_{\text{sol-py}} = +24.8\text{‰}$  から $+59.6\text{‰}$ )、同位体的に重い硫酸塩の存在が示唆された。還元環境の形成、及び続成作用の影響による硫黄同位体比の変化をより明らかにするために、今後は無機元素の解析を同一試料で行い、同位体比の変化と比較する必要がある。

Table 2 VER98-1 St.5 堆積物試料における安定硫黄同位体組成.

Depth (cm)	TS (mg/g dry sed.)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ (‰, vs VCDT)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$ (‰, vs VCDT)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sol}}$ (‰, vs VCDT)	$\Delta_{\text{sol-py}}$ (‰, vs VCDT)
10	3.23	5.7	4.1	10.5	6.4
18	7.06	8.3	7.8	9.6	1.8
30	6.40	-24.5	-32.4	-3.8	28.6
32	4.54	-19.9	-28.1	25.2	53.3
70	2.03	5.8	5.6	7.4	1.8
144	3.26	9.6	9.6	9.6	0.0
230	6.20	9.9	10.1	9.7	-0.4
238	1.53	13.4	11.3	20.1	8.8
260	2.57	6.8	6.6	7.2	0.6
294	1.44	9.1	9.1	9.5	0.4
300	3.15	13.1	12.7	14.2	1.5
307	1.28	19.4	18.1	20.6	2.5
323	1.02	31.7	30.1	36.5	6.4
327	3.75	32.4	31.9	33.8	1.9
339	7.24	25.7	25.1	27.0	1.9
347	5.48	-15.3	-24.9	17.9	42.8
349	2.55	-18.2	-24.5	26.6	51.1
357	1.05	-2.1	-3.1	2.0	5.1
381	1.31	-7.6	-15.3	9.3	24.6
494	1.64	4.8	2.5	9.3	6.8
526	8.60	6.9	6.8	7.4	0.6
528	9.21	15.7	15.2	16.7	1.5
550	2.29	8.5	8.2	10.5	2.3
570	4.74	0.7	0.7	1.0	0.3
593	5.06	6.6	6.8	6.3	-0.5
709	2.45	8.0	7.9	8.1	0.2
749	4.04	13.1	13.5	12.9	-0.6
765	3.39	-0.2	-2.8	5.2	8.0
777	8.09	-13.3	-20.8	4.2	25.0
781	6.69	-14.6	-21.5	38.3	59.8

表中の網掛け部分は明瞭に低い安定硫黄同位体比を示す層に対応する。

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{py}} f_{\text{py}} + \delta^{34}\text{S}_{\text{sol}} f_{\text{sol}} \quad \text{----- (Eq. 1)}$$

$$f_{\text{py}} + f_{\text{sol}} = 1 \quad \text{----- (Eq. 2)}$$

$$\Delta_{\text{sol-py}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{sol}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{py}} \quad \text{----- (Eq. 3)}$$

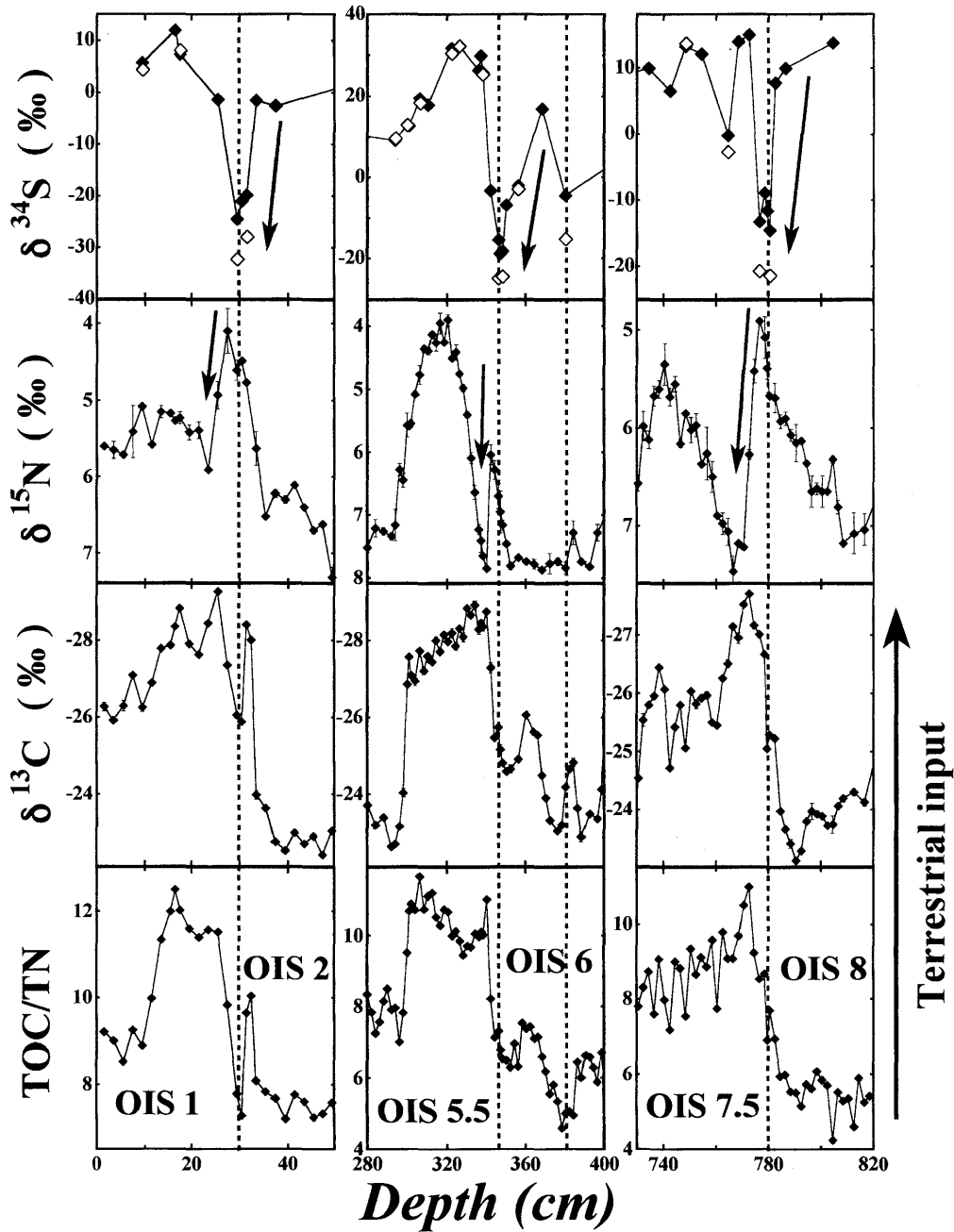


Figure 2 寒冷期から温暖期への気候遷移期間 (OIS2 から 1、OIS6 から 5、及び OIS8 から 7) における硫黄・窒素・炭素安定同位体比、及び TOC/TN 比 (モル比) の分布. 図中の点線は明瞭に低い安定硫黄同位体比を示す層に対応する.

窒素同位体比は3回の硫黄同位体比の減少後、それぞれ同様に、急激に増加する傾向を示した (Figure2)。窒素同位体比の変動に関しては、未だ明瞭な解答を得るに至っていないが、硫黄同位体比の減少によって示された還元環境の形成に伴う硝酸還元を活発化、もしくは栄養塩供給量の低下によるものと推察される。硫黄同位体比の減少期において、TOC/TN 比が減少、及び炭素安定同位体比が増加 (OIS8 から 7 への移行期では不明瞭) していることから、バイカル湖における還元環境の形成には、大規模な湖水循環の停滞が一つの重要な要因になっていることが強く示唆される。今後は有機物による解析のみではなく、粒度組成の解析を行い、より明らかなメカニズム解明へと繋げていく予定である。さらに環境背景を明瞭にするためにも、堆積年代決定の高精度化は必要不可欠である。特に OIS2 から 1 への移行期における硫黄同位体比の減少時期が Younger Dryas 期に対応しているか否かによって各種同位体比の変動と気候環境変動の関連性がより明瞭なものとなる。

- Habicht, K. S., Canfield, D. E., Sulphur isotope fractionation in modern microbial mats and the evolution of the sulphur cycle. *Nature* **382**, 342-343, 2001.
- Mayer, B., Schwark, L., A 15,000-year stable isotope record from sediments of Lake Steisslingen, Southwest Germany. *Chem. Geol.* **161**, 315-337, 1999.
- Rabinovich, L., Grinenko, V. A., Sulfate sulfur isotope ratios for USSR river water. *Geochem. Int.* **16**, 68-79, 1979.
- Watanabe, T., Naraoka, H., Nishimura, M., Kinoshita, M., Kawai, T., Glacial-interglacial changes in organic carbon, nitrogen and sulfur accumulation in Lake Baikal sediment over the past 250 kyr. *Geochem. J.* **37**, 493-502, 2003.
- Watanabe, T., Naraoka, H., Nishimura, M., Kawai, T., Bacterial activity in Lake Baikal during Late Quaternary as revealed by carbon isotope composition of biomarkers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, pp A527, 2003.
- Watanabe, T., Naraoka, H., Nishimura, M., Kawai, T., Biological and environmental changes in Lake Baikal during the late Quaternary inferred from carbon, nitrogen and sulfur isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 285-299, 2004
- Wetzel, R. G., *Limnology: Lake and River Ecosystems, third edition*, pp289-330, Academic Press, New York, 2000.

## Late Quaternary environmental changes as recorded by stable isotopes in a sediment core from Academician Ridge, Lake Baikal

Takahiro WATANABE<sup>1)</sup>, Toshio NAKAMURA<sup>1)</sup>, Mitsugu NISHIMURA<sup>2)</sup>,  
Ryoko SENDA<sup>3)</sup>, Takayoshi KAWAI<sup>4)</sup>

- 1) Center for Chronological Research, Nagoya University. Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8602 JAPAN. Tel: +81-52-789-2579,3082 / Fax: +81-52-789-3092  
e-mail: t-wata@nendai.nagoya-u.ac.jp, nakamura@nendai.nagoya-u.ac.jp
- 2) School of Marine Sciences and Technology, Tokai University. 3-20-1 Orido, Shimizu, Shizuoka 424-8610 JAPAN. Tel: +81-543-34-0411 / Fax: +81-543-34-9834  
e-mail: nisimura@scc.u-tokai.ac.jp
- 3) Graduate School of Science, Nagoya University. Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602 JAPAN. Tel: +81-52-789-3007 / Fax: +81-52-789-3033
- 4) Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University. Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8602 JAPAN. Tel: +81-52-789-2536 / Fax: +81-52-789-3013  
e-mail: tkawai@eps.nagoya-u.ac.jp

Variations in stable isotopic compositions of TOC, TN, TS and pyrite sulfur in the Lake Baikal sediment core (Ver98-1 St.5) are interpreted as proxies for climatic and environmental changes that can be of local, regional, and even global significance. Rapid  $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$  decreases at climate transition periods suggest that active sulfate reduction by SRB occurred at the water-sediment interface in the transition from cool to warm periods. This result implies that the  $[\text{SO}_4^{2-}]$  increase and less oxic conditions took place in the climate transition periods. The rapid increase of precipitation with warming could give rise to the  $[\text{SO}_4^{2-}]$  increase in the lake. The decrease of dissolved oxygen concentrations at sediment surface could be caused by the weakening of deep water ventilation. Also,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$  excursions suggest low vertical mixing and low nutrient condition in these periods. Fluctuations of lake water circulation and depositional conditions correspond to global climatic and environmental changes.