日本海北部の海底堆積物中主要成分濃度 から推定する海洋環境変動*

植松光夫・南 秀樹[†] 土方酉紀・加藤義久[‡]

Paleoenvironmental Change Estimated from the Concentrations of Major Composition in the Sediments of the Northern Japan Sea

Mitsuo Uematsu, Hideki Minami,** Yuki Hijikata and Yoshihisa Kato ^{††}

Abstract

Two piston core samples were collected from the northern basin in the Japan Sea. The J-2 core showed sediment accumulated stratifically without disturbances. The J-3 core collected 60 km south of the J-2 site showed two thick turbidite layers. From the vertical profiles of the major composition, pronounced concentration peaks of manganese were found in both the core samples. One of the layers was enriched with only manganese in the J-2 core. This manganese rich layer may be formed during the early diagenesis processes. The other type of manganese rich layers was associated with the concentration peaks of calcium. This type of layers seemed to be characterized by the formation of the authigenic manganese oxides and the biological scavenging processes in the water column, while the environment of the Japan Sea changed from an anoxic to an oxic condition during the period from 10000 to 8000 yrs ago. The manganese concentration of seawater at the time before the transition period was estimated to be 110 $\mu\text{g/l}$, and the anoxic condition lasted over 15000 years by that period.

1. はじめに

海洋環境中には海水中を浮遊する粒子や沈降する粒子が存在し、これらの粒子の中には海水から除去されて最終的に堆積物を形成する不溶性粒子が含まれている。海

洋の物質循環の中で、この不溶性粒子は陸起源のもの、海水中の生物に起源を持つもの、自成するものなどに大別できる。海水中の粒子状物質の化学的性質や濃度の変動から、この不溶性粒子の生成された大気や海水環境の変化を知ることができる。また海水中の粒子状物質は溶存物質に比べ平均滞留時間が短いことから、堆積物中にその環境変化をただちに記録することになる。しかし海底へ堆積した後も堆積物の続成過程において化学物質は変化を続け、海水環境の記録がかならずしもよく保存されているとは限らない。

日本海は世界で4番目に大きな縁辺海 ($1.0 \times 10^6 \text{ km}^2$) で、平均水深約 3500m である。また間宮海峡、宗谷海峡、津軽海峡、対馬海峡の最大水深 10m から 135m の浅い 4 カ所の海峡だけで外洋とつながっている。現在、日本海は低温 (0.1-0.3°C)、低塩分 (34.0-34.1 ‰)、高溶存酸素

* 1995 年 10 月 7 日受領; 1996 年 3 月 5 日受理

[†] 北海道東海大学工学部海洋開発工学科; 〒 005 札幌市南区南沢 5 条 1-1-1

[‡] 東海大学海洋学部海洋科学科; 〒 424 清水市折戸 3-20-1.
土方酉紀の現住所: 東海大学付属望星高等学校; 〒 151 東京都渋谷区富ヶ谷 2-10-1

** Department of Marine Sciences and Technology, School of Engineering, Hokkaido Tokai University, Sapporo, 005 Japan

^{††} Department of Marine Science, School of Marine Science and Technology, Tokai University, Shimizu, 424 Japan.
Hijikata's Present affiliation: Tokai University Bosei Senior High School, Tomigaya, Shibuya-ku, Tokyo, 108 Japan

Fig. 1. The sampling locations in the Japan Sea.

量 ($220\text{--}230\mu\text{mol/l}$) で特徴付けられている均質な水塊で占められている (Gamo *et al.*, 1986). この日本海固有水の化学的特徴や平均滞留時間はCTD観測や放射性同位体を用いた手法で明らかにされつつある (Gamo and Horibe, 1983; Harada and Tsunogai, 1986; Watanabe *et al.*, 1991; Chen *et al.*, 1995).

日本海の古環境の変遷については最終氷期 (約 85000 年前) 以降, 微化石, 酸素同位体比, 炭素同位体比や有機炭素量 (Oba *et al.*, 1991) や堆積物や間隙水中の微量元素や硫黄などの化学成分 (Masuzawa and Kitano, 1983a; Masuzawa and Kitano, 1983b; Masuzawa and Kitano, 1984; Masuzawa, 1987) を基に明らかにされつつある. 現在の海底面は酸化的環境であるが, 過去には還元的環境との繰り返しであったことが知られている. そのため日本海の堆積物試料には数多くの縞状変化が観察されている.

本研究では日本海の北部でピストンコアリングによる堆積物試料を採取し, 走査型電子顕微鏡 (SEM) に取付けたエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いる X 線マイクロアナライザー分析法により, 主要無機元素の定量を行った. 従来の数センチ刻みの堆積物試料の鉛直分

Table 1. List of abbreviation for rock color.

Abbreviation	colors
5Y3/2	Olive gray
5Y4/1	Olive gray
5Y4/4	Moderate olive brown
5Y5/2	Light olive gray
5Y5/6	Light olive brown
5Y6/1	Light olive gray
5Y6/4	Dusky yellow
10Y4/2	Grayish olive
5YR2/2	Dusky brown
5YR3/4	Moderate brown
5YR4/1	Brownish gray
5YR4/4	Moderate brown
5YR5/6	Light brown
10YR2/2	Dusky yellowish brown
10YR5/4	Moderate yellowish brown
10YR6/2	Pale yellowish brown
10YR6/6	Dark yellowish orange
5G3/2	Dusky green
5G5/2	Grayish green
5G6/1	Greenish gray
10G4/2	Grayish green
5GY2/1	Greenish black
5GY3/2	Grayish olive green
5GY5/2	Dusky yellow green
5GY6/1	Greenish gray
10GY3/2	Dusky yellowish green
10GY5/2	Grayish green

布からでは読み取ることの出来ない微細構造を明らかにするために, 堆積物断面での色や粒径などの変化の大きい層では 0.5 cm 間隔で採取した試料の分析を行った.

2. 試料の採取および分析

2.1. 試料の採取

用いた試料は東海大学所属海洋調査実習船「望星丸 II 世」BO-89-08 と BO90-08 次航海時に, Fig. 1 に示す日本海盆の 2 点, J-2 ($42^{\circ}45.1'N$, $138^{\circ}15.7'E$; 3665 m) と J-3 ($42^{\circ}12.0'N$, $137^{\circ}54.0'E$; 3690 m) で採取した柱状堆積物試料を用いた. J-2 では 350 cm, J-3 では 519 cm の長さの柱状試料が得られた. 船上で J-2 での試料については 2 cm 毎に切断し, 直ちにビニル袋に入れ, 密封した. J-3 では柱状試料を縦に 2 分割し, その断面に空気がふれぬよう直ちにビニルシートで覆い密閉した. Fig. 2a と Fig. 2b に 2 本の試料の柱状図を示す. Table 1 に柱状図に用いた岩色記号の一覧を示す. この 2 点の距離は南北方向に約 70 km 離れ, 水深も 25 m 程度の違いしか

ない比較的平坦な海底面である。J-2 の堆積状態は層状をなしているが、J-3 は大部分がタービダイト層である。しかし、暗オリーブ色を呈する乱泥流層の 33-156 cm と 182-463 cm の上下や間に層状の堆積層や火山灰層が観察でき、その層の年代は推定可能である。J-2 で採取した試料の長さは J-3 に比べ短い、年代的には長い堆積記録を有していることになる。J-2 では 178 cm 以深、J-3 では 268 cm 以深で硫化水素臭がした。

2.2. 分析法

堆積物試料を層の色変化のある部分を中心に約 0.5 cm 幅でスパチュラを用いて採取した。採取した粉末試料については、X 線マイクロアナライザー分析法(植松ほか, 1995)によって定量した。数 mg の試料をビーカーに移し、蒸留水を 50 ml 加え、超音波洗浄器で粒子を分散させた。ヌクレポアフィルター(孔径 0.4 μm)で懸濁試料を濾過し、フィルター上に薄膜を形成させる。フィルター試料を乾燥させ、メスで 5 mm 四方に切り取り、両面粘着炭素シートを用いて、SEM 試料載せ台に固定する。

試料の SEM(日本電子: JSM-840A 型)による観察と EDS(KEVEX 社: Delta V)による元素分析を行うため、高真空蒸着装置(日本電子: JEE-4X 型)で炭素蒸着を行った。元素分析は倍率 100 倍、加速電圧 25.1KV で 30 秒間の測定により特性 X 線のスペクトルを得、それを定量分析プログラム(Quantex 5.0)で解析した。

元素濃度は酸化物として Al_2O_3 、 SiO_2 、 SO_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 CaO 、 K_2O 、 MgO 、 BaO 、 ZnO の 10 成分の和を 100%として求めた相対濃度である。鉱物標準試料(日本電子: K-Feldspar, KAlSi_3O_8)の保証値と本法による分析値は分析精度内で一致した(植松ほか, 1995)。

3. 結果及び考察

3.1. 分析結果

日本海盆北部の J-2 と J-3 での柱状堆積物の深度別化学組成の測定結果を Table 2-1 と Table 2-2 にそれぞれ示す。J-2 での試料はあらかじめ一定間隔で切断して、その層の中間深度での平均値としてあらわしたが、J-3 での試料は柱状試料を観察し、細い縞模様の層内毎に試料を分析した。均一なタービダイト層については密な試料採取は行わなかったが、均一層内での深さによる大きな

化学組成の変化はみられなかった。Fig. 3a と Fig. 3b に示すように堆積物の主成分はケイ酸、アルミニウム酸化物、鉄酸化物とカリウムで全体の 90 %を越える。この割合は全海洋の平均堆積物組成と比べて、炭酸カルシウムの占める割合が若干少ないけれども、日本海堆積物が他の海域の堆積物の主要組成と大きな違いを持たないことを示している。

3.2. 深さによる各成分の変動

各成分の深さによる変動を明確にするために、重量相対濃度ではなく、ケイ酸塩鉱物の主要成分であり堆積環境下でも安定して存在するアルミニウムをもとに他の成分の変化をみた。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は他の測定成分と Al_2O_3 の比に比べて、変動は少なかった。

Fig. 4a に示す J-2 の深度分布からは 19-22 cm 層と 274-276 cm 層で顕著な高濃度マンガンが検出された。19-22 cm 層ではその他の成分比の大きな変化はなかったが、274-276 cm 層では $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比も増大した。同じ高濃度のマンガン層でも生成過程が異なることが予想できる。 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比については 166-168 cm 層で最大となった。硫化水素臭の強まる 178 cm 付近では硫黄の占める割合は低く、測定値との矛盾はなかった。また 126-168 cm 層と 226-258 cm 層での高い $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に対応した $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加傾向がみられた。これらの堆積物層内で続成過程の一つとして硫化鉄の生成が考えられた。電子顕微鏡によるこれらの試料の観察と元素分析で野苺状黄鉄鉱の存在が確認できた。

Fig. 4b に示す J-3 の深度分布は 167 cm 付近と 465 cm 付近に 2 つの不連続面があり、166.0-166.5 cm 層では $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の顕著な増加があった。これらの高い比はそのすぐ下の 167.0-167.5 cm 層でバックグラウンドレベルに戻ったが、鉄の占める割合が 166.0-166.5 cm 層の比に比べ約 2 倍に上昇していた。465 cm 層のマンガン濃度ピークにも対応する $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比のピーク、またそのすぐ下層で鉄の相対濃度の増加が見出された。しかし、J-2 のような鉄と硫黄の相関はなかった。硫化水素臭は 270 cm 付近で強まったが、均一な 180-463 cm 層内であり、 $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はほぼ一定であった。

Table 2. Analytical results of major composition of the J-2 core samples (42°45.1'N, 138°15.7'E; total depth 3665 m).

Depth (cm)	ZnO	BaO	MgO	K ₂ O	CaO	SO ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total
0-5	0.71	0.55	0.46	3.33	1.63	0.15	0.75	5.72	19.25	67.45	100.00
5-10	1.03	0.22	0.63	2.79	1.40	0.95	0.58	4.55	20.41	67.43	99.99
19-21.7	0.96	0.32	0.40	2.22	1.36	0.49	13.85	3.67	14.84	61.89	100.00
36-35	1.05	0.53	0.97	2.66	0.80	0.81	0.11	5.91	17.52	69.65	100.01
52-54	0.77	0.43	0.35	3.07	0.67	2.80	0.04	7.80	18.38	65.69	100.00
74-76	0.83	0.54	0.29	3.66	0.75	1.16	0.21	6.11	18.95	67.50	100.00
90-92	0.86	0.34	0.00	3.25	0.95	0.49	0.09	5.93	16.89	71.20	100.00
106-107	1.53	0.48	0.00	2.95	0.82	1.66	0.49	5.12	16.13	70.81	99.99
122-124	1.28	0.37	0.00	3.52	0.70	7.12	0.06	7.91	13.19	65.85	100.00
150-152	0.77	0.42	0.00	4.11	0.95	6.73	0.04	8.12	16.73	62.13	100.00
166-168	0.75	0.39	0.00	3.51	0.47	10.22	0.04	8.22	15.99	60.40	99.99
182-184	1.11	0.55	0.50	3.47	0.60	0.90	0.05	4.70	21.00	67.11	99.99
198-200	0.74	0.53	1.17	3.73	0.96	0.69	0.03	5.60	20.97	65.59	100.01
210-212	0.96	0.79	1.61	3.52	1.56	0.00	0.10	6.59	18.98	65.90	100.01
226-228	0.69	0.43	0.00	4.47	0.36	7.49	0.00	9.93	16.77	59.86	100.00
242-244	1.51	0.52	0.00	3.63	0.62	2.12	0.00	6.47	13.61	71.52	100.00
257-258	1.76	0.42	0.00	3.24	1.78	3.36	1.55	5.86	14.88	67.15	100.00
274-276	0.94	0.29	0.00	2.16	7.48	0.17	13.81	4.42	14.88	55.85	100.00
290-292	0.94	0.61	1.30	3.35	0.63	0.50	0.12	8.41	18.12	66.02	100.00
306-308	1.25	0.36	0.00	3.15	0.82	2.54	0.44	6.11	18.50	66.82	99.99
322-324	0.88	0.52	0.96	3.91	1.38	0.15	0.13	5.62	20.58	65.86	99.99
350	0.98	0.59	0.34	3.43	1.69	0.78	0.07	6.83	15.84	69.44	99.99
Average	1.01	0.46	0.41	3.32	1.29	2.33	1.48	6.35	17.38	65.96	100.00
s.t.d.	0.29	0.13	0.50	0.55	1.45	2.89	4.01	1.53	2.33	3.90	0.01

Table 3. Analytical results of major composition of the J-3 core samples (42°13.0'N, 137°53.0'E; total depth 3690 m).

Depth (cm)	ZnO	BaO	MgO	K ₂ O	CaO	SO ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total
0	0.77	0.49	1.39	3.24	1.01	0.61	0.71	6.07	19.91	65.79	99.99
0-0.5	1.05	0.39	0.71	2.99	1.13	0.82	0.42	5.04	18.71	68.74	100.00
2.0-2.2	0.93	0.51	0.20	3.17	1.76	0.17	0.81	5.98	18.75	67.72	100.00
15.0-15.3	1.00	0.53	0.44	3.26	1.13	1.13	0.05	5.63	18.02	68.80	99.99
27.0-27.3	0.84	0.44	0.54	3.64	0.71	0.41	0.76	5.47	17.95	69.23	99.99
31.5-32.0	0.86	0.53	0.44	3.40	0.97	0.15	0.03	7.12	17.71	68.79	100.00
33.0-33.3	0.88	0.49	0.98	2.81	0.69	0.60	0.04	5.55	19.38	68.58	100.00
50.0-50.5	0.70	0.44	0.71	2.80	0.76	1.06	0.06	4.38	16.16	72.94	100.01
80.0-80.5	1.57	0.32	0.00	2.74	1.01	3.64	0.11	4.09	15.87	70.65	100.00
135.0-135.5	0.95	0.37	1.55	2.90	0.69	1.33	0.08	5.26	19.84	67.03	100.00
150.0-150.5	0.89	0.50	0.87	2.90	0.85	1.40	0.08	4.95	18.54	69.02	100.00
156.5-157.0	1.10	0.84	1.24	3.24	1.98	1.06	0.12	4.17	20.72	65.53	100.00
166.0-166.5	0.81	0.27	1.21	1.97	5.01	0.15	6.57	4.23	17.68	62.09	99.99
167.0-167.5	0.84	0.34	1.89	2.53	1.11	0.29	0.86	9.10	16.73	66.32	100.01
175.0-175.5	0.79	0.47	1.10	3.47	0.78	0.24	0.13	6.03	19.94	67.04	99.99
181.5-182.0	0.98	0.33	0.99	3.13	0.65	1.25	0.07	4.16	20.17	68.27	100.00
210.0-210.5	1.02	0.40	0.78	3.39	0.67	2.21	0.10	4.12	20.20	67.11	100.00
280.0-280.5	1.10	0.54	0.68	2.86	0.78	2.12	0.08	4.23	16.92	70.69	100.00
380.0-380.5	0.85	0.56	1.16	3.20	1.11	2.69	0.19	4.37	19.24	66.64	100.01
460.0-460.5	0.99	0.31	0.79	3.12	0.85	2.85	0.18	4.47	19.96	66.48	100.00
465.0-465.5	0.84	0.55	0.00	5.56	1.63	2.41	1.13	3.71	15.98	68.20	100.01
470.5-471.0	0.91	0.40	0.34	3.09	1.30	0.29	0.59	4.10	18.80	70.17	99.99
472.5-473.0	0.94	0.57	1.59	3.11	0.85	1.14	0.33	6.09	18.78	66.59	99.99
474.5-475.0	0.91	0.53	1.23	3.62	0.74	1.39	0.08	5.84	18.13	67.53	100.00
516.0-516.5	0.93	0.39	0.99	3.01	0.79	2.62	0.04	4.25	20.16	66.82	100.00
518.0-518.0	1.06	0.38	0.77	2.55	1.59	12.62	0.00	4.81	17.48	58.72	99.98
Average	0.94	0.46	0.87	3.14	1.18	1.72	0.52	5.12	18.53	67.52	100.00
s.t.d.	0.16	0.12	0.48	0.61	0.86	2.43	1.27	1.19	1.42	2.74	0.01

3.3. マンガン高濃度層の成因

2本のコア試料中で存在するマンガン高濃度層は、初期続成過程で酸化還元状態の鉛直変化からマンガンのみの移動によって形成されたと考えられる場合と、海水中

で生物によって吸着あるいは取り込まれ、濃縮されてそのまま堆積した場合の2つが考えられる。

初期続成過程で形成されるマンガンの高濃度層は、底層水や堆積物表層の間隙水中に酸素があり、堆積物下層で無酸素状態である場合に存在する。下層で還元され溶

存態となったマンガンが、表層付近に移流拡散で上昇し、還元状態から酸化状態に移行する深さでマンガン酸化物

Fig. 4. Vertical profiles of ratios of Fe_2O_3 , MnO , CaO , and SO_3 with Al_2O_3 in the core (a) J-2 and (b) J-3.

として固体になり、その層にとどまることにより高濃度層が形成される (Tsunogai and Kusakabe, 1981). J-2 の 19-22 cm 層のマンガン濃度ピークがこれに対応する例と考えられる。この場合マンガンと同じ酸化還元電位で移動、濃縮される主要元素はない。しかし遷移金属元素の一部はマンガンの移動に伴い、同じように挙動するものが存在する (Tsunogai *et al.*, 1979).

もし黒海 (Spencer and Brewer, 1971; Spencer *et al.*, 1972) や閉鎖系の内湾 (Uematsu and Tsunogai, 1983) などで見られるように、日本海の過去の海水環境が下層や底層水で無酸素状態であった場合、陸から運び込まれるマンガンや鉄は還元され、溶存態として長く海水中にとどまり、海水中濃度が次第に高くなる。気候変化により海水面の上昇が起こり、海水の流入や交換が活発になったとき、還元的環境から酸化的環境に変化することが考えられる。海洋生物生産もそれに伴い活発になり、それまで還元的環境下で溶存態として存在していた鉄、引き続いてマンガンが酸化され粒子化し、生物起源粒子とともに海底に堆積する。この例として、Fig. 3 に示すようなマンガンとカルシウムの濃度ピークが見出された J-2 の 274-276 cm 層や、J-3 の 166.0-166.5 cm 層と 465.0-465.5

cm 層があげられる。カルシウム濃度ピークは、海洋生物の生産が活発になった結果を反映している。また海底付近で有機物の分解が進むことにより pH が低下し、生物起源の炭酸カルシウムの一部は溶解するが、相対的にマンガンを濃縮された形で堆積する。この場合、強い還元状態下では炭酸マンガンの生成もあると考えられる。この環境変化の堆積物への記録が、初期続成過程による堆積後の変化を受けず保存されているならば、当時の海水中のマンガン濃度が推定できる。特に J-3 の 166.0-166.5 cm 層の上層の 45-156 cm 層は色も化学成分もほぼ一定でタービダイトと考えられる。その結果、166.0-166.5 cm 層の濃度ピークは、初期続成過程による間隙水を通したマンガン濃度ピークの移動や生物攪乱などの影響を最小限にしか受けていないと推定できる。

3.4. 日本海還元的環境下での海水中のマンガン濃度

有機炭素濃度の低い堆積層の形成された海洋環境は、生物生産が低下し他の陸起源性無機物質に比べ有機物の占める割合が小さい場合と、酸化的環境下で有機物の分解が活発に行われた場合が考えられる。J-2 では表面から 30 cm の層を除いて最も浅い有機炭素低濃度層は 94-102

cm 層で 0.45 % 程度の極小値を示し、C/N 比も 7.2-7.7 と低い。J-3 の有機態炭素は 160-182 cm 層で上下の乱泥流層内でのほぼ一定濃度 1.3 % から 0.46 % まで減少し、C/N 比は最小で 7.8 であり (土方, 1994), J-2 の有機炭素低濃度の 94-102 cm 層に対応している可能性がある。もし隠岐堆 (大場・赤坂, 1990) をはじめ、日本海中央部から北部にかけて採取されたピストンコア (土方, 1994) のもっとも新しい時期に形成された有機炭素濃度の極小層と、J-3 での有機炭素濃度の極小層がほぼ同じ年代であるとすれば、8000 年から 10000 年前に日本海の広範囲で生じた環境変化を記録していることになる。

マンガン高濃度層はこの堆積層内に見られることから、この高濃度マンガン層の形成時期の日本海は酸化的環境になっていたものと推定できる。この変化する前の還元的环境下での海水中のマンガン濃度は次のような仮定で求めた。(1) 日本海がほぼ表層まで還元的状態であった。(2) 酸化的環境に変化したとき、大部分の海水は日本海内に残った。(3) 溶存態マンガンは粒子化し、海底に堆積した。(4) 堆積後、マンガンの移動はなかった。堆積物中の高濃度マンガン層の厚さ 0.5 cm, 含水率 60 %, 堆積物の比重 2.4 g/cm^3 , マンガン濃度 5.1 %, 水深 3600 m とし計算すると、海水中のマンガン濃度は、 $110 \mu\text{g/l}$ となった。この値は閉鎖系のナラガンセット湾 (Graham, 1976) などで報告されている $50\text{-}200 \mu\text{g/l}$ の範囲であり、黒海 (Spencer and Brewer, 1971) での $450 \mu\text{g/l}$ よりも低い。このことから海底堆積物中のマンガンの高濃度層は、初期続成過程による元素の濃縮だけによらず、海水環境の変化から堆積時にも形成されても矛盾がないことが明らかになった。

この日本海表層水に大気や河川から運び込まれたマンガンを、当時も現在と同じ程度であるとすれば、表層 800 m でのセジメントトラップでの現在の実測値 (Masuzawa *et al.*, 1989), $2.6 \mu\text{g/cm}^2/\text{yr}$ をもとに計算すると、約 15000 年間の流入量が海水中に溶存態マンガンとして蓄積されていたことになる。遡れば、日本海の還元的環境が 25000 年から 10000 年前まで保たれていたといえる。このことは 27000 年から 20000 年前の間には日本海が強い還元的環境であり、その後も 10000 年前まで大きな変化がないという日本海古環境の変遷仮説 (Oba *et al.*, 1991) とに大きな矛盾はない。

4. まとめ

日本海北部で採取した 2 本のピストンコア試料の主要元素を分析し、その鉛直分布を得た。J-3 はタービダイト層を含む試料であった。2 本の試料から 4 つの顕著なマンガン高濃度層が見出されたが、マンガンの濃度ピークだけの層とマンガン、カルシウムの濃度ピークとその直下の層に鉄の濃度ピークを示す 2 種類に分類できた。堆積後の初期続成過程により形成された高濃度層と、還元的環境から酸化的環境に変化したときに、海水中の溶存態マンガンが粒子化し生物起源炭酸カルシウムなどとともに堆積し高濃度層を形成したものと推定した。

タービダイトによって初期続成過程の影響を最小限にしか受けず、堆積時の環境が保存されていると考えられる J-3 の 166.0-166.5 cm 層のマンガン堆積量から、日本海が還元的環境から酸化的環境に変化する 10000 年から 8000 年前の海水中のマンガン濃度は、 $110 \mu\text{g/l}$ 程度と見積もった。また大気や河川から運び込まれるマンガン量が現在と当時では大きく変わっていないとすれば、日本海は約 15000 年の間、還元的状態を保っていたことになる。

謝 辞

堆積物の X 線マイクロアナライザー分析には本学学生 梶浦高敬君の協力を得た。またピストンコア試料採取には東海大学海洋調査船「望星丸 II 世」の荒木直行船長をはじめ、守屋洋調査員、乗組員のみなさんのお世話になった。ここに記して感謝する。本研究の一部は平成 2 度と平成 3 年度文部省科学研究費補助金一般研究 (C) による。

付記：論文受理後、J-3 の 166-168 cm 層の炭素-14 法の推定年代が本論文の仮説と矛盾しない 12900 ± 60 年 B.P. (地球科学研究所に委託) であったことを記す。

References

- Chen, C.-T.A., S.-L. Wang and A.S. Bychkov (1995): Carbonate chemistry of the Sea of Japan. *J. Geophys. Res.*, **100**, 13737-13745.
- Gamo, T. and Y. Horibe (1983): Abyssal circulation in the Japan Sea. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **39**, 220-230.
- Gamo, T., Y. Nozaki, H. Sakaki, T. Nakai and H. Tsubota (1986): Spacial and temporal variations of water charac-

- teristics in the Japan Sea bottom layer. *J. Mar. Res.*, **44**, 781-793.
- Graham, W.F., M.L. Bender and G.P. Klinkhammer (1976): Manganese in Narragansett Bay. *Limnol. Oceanogr.*, **21**, 665-673.
- Harada, K. and S. Tsunogai (1986): ^{226}Ra in the Japan Sea and the residence time of the Japan Sea Water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **77**, 236-244.
- 土方酉紀 (1994): 日本海の酸化還元環境の変遷-ピストンコア試料の地球化学的解析-. 1993 年度東海大学大学院海洋学研究科修士論文, 95pp.
- Masuzawa, T. (1987): Earth diagenesis in deep-sea sediments of the Japan Sea: Type, controlling factor, and diffusive flux. *J. Earth Sci.*, **35**, 249-267.
- Masuzawa, T. and Y. Kitano (1983a): Interstitial water chemistry in deep-sea sediments from the Japan Sea. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **39**, 171-184.
- Masuzawa, T. and Y. Kitano (1983b): Sulfate reduction and sulfide deposition in deep-sea sediments from the southwestern Japan Sea. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **39**, 251-258.
- Masuzawa, T. and Y. Kitano (1984): Appearance of H_2S -bearing bottom waters during the last glacial period in the Japan Sea. *Geochem. J.*, **18**, 167-172.
- Masuzawa, T., S. Noriki, T. Kurosaki and S. Tsunogai (1989): Compositional change of settling particles with water depth in Japan Sea. *Mar. Chem.*, **27**, 61-78.
- 大場忠道・赤坂紀子 (1990): 2本のピストン・コアの有機炭素量に基づく日本海の高環境変化. *第四紀研究*, **29**, 417-425.
- Oba, T., M. Kato, H. Kitazato, I. Koizumi, A. Omura, T. Sakai and T. Takayama (1991): Paleoenvironmental changes in the Japan Sea during the last 85,000 years. *Paleoceanography*, **6**, 499-518.
- Spencer, D.W. and P.G. Brewer (1971): Vertical advection diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea. *J. Geophys. Res.*, **76**, 5877-5892.
- Spencer, D.W., P.G. Brewer and P.L. Sachs (1972): Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 71-86.
- Tsunogai, S. and M. Kusakabe (1981): Migration of manganese in the Deep-Sea sediments, p.257-273. In: *Dynamic environment of the ocean floor*, eds. K.A. Fanning and F.T. Manheim, D.C. Heath, Lexington.
- Tsunogai, S., I. Yonemaru, and M. Kusakabe (1979): Post depositional migration of Cu, Zn, Ni, Co, Pb and Ba in deep sea sediments. *Geochem. J.*, **13**, 239-252.
- Uematsu, M. and S. Tsunogai (1983): Recycling of manganese in the coastal sea, Funka Bay, Japan. *Mar. Chem.*, **13**, 1-14.
- 植松光夫・木下勝元・岡本治夫・南 秀樹 (1995): 海洋環境中に存在する粒子の X 線マイクロアナライザーによる元素分析法. *北海道東海大学紀要*, **8**, 17-23.
- Watanabe, Y.W., S. Watanabe and S. Tsunogai (1991): Tritium in the Japan Sea and the renewal time of the Japan Sea deep water. *Mar. Chem.*, **34**, 97-108.