

## 三河湾西部の表層堆積物に含まれる硫黄化合物の同位体組成

高橋 正明\*

TAKAHASHI, M. (1987) Isotopic study of sulfur compounds in surficial sediments from western part of the Mikawa Bay. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 38 (6), p. 305-317.

**Abstract:** Isotopic compositions were analyzed for variant forms of sulfur compounds in surficial sediments obtained from western part of the Mikawa Bay (Chita Bay and Kinuura Bay) to clarify the isotopic distribution and the behavior of sulfur in shallow marine sediments.

From the isotopic measurements for different forms of sedimentary sulfides, it has been found that acid volatile sulfides and acid insoluble sulfides are depleted in  $^{34}\text{S}$  by 21~45% and 32~48% compared with the original sea water sulfate, respectively.

From the analytical results, it is deduced that the vertical distribution of sulfate in interstitial water of shallow marine sediments may have been controlled not only by a combining effect of the down migrating seawater sulfate and the bacterial sulfate reduction but also by the oxidation of sulfide to sulfate induced by the turbulent movement in sediments.

## 1. 緒 言

海洋堆積物の間隙水に含まれている溶存硫酸イオン (sulfate) の濃度やその硫黄同位体組成 ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) の深度分布は, 主に海水の堆積物中への拡散と, 堆積物中での bacteria による sulfate の還元という二つの要因に規定されていると考えられている (例えば BERNER (1964)). しかし, VANDERBOUGHT *et al.* (1977) が指摘しているように, 浅海堆積物は海水の流動による攪乱の影響を強く受けるので, 上記以外の要因も間隙水中の sulfate の分布に寄与している可能性が高いと思われる。

また, 海洋堆積物にはほぼ普遍的に含まれている sedimentary sulfide の  $\delta$  値は, 共存する sulfate にくらべ 15~62% 軽いことが知られている (HOEFS, 1980). しかし, SCHWARCZ and BURNIE (1973) が指摘しているように, 汽水域あるいは浅海域の堆積物に含まれる sedimentary sulfide の  $\delta$  値の報告は非常に少ない。

そこで本報告では, 三河湾の海水および表層堆積物に含まれる各態の硫黄化合物の  $\delta$  値の測定結果を報告するとともに, 浅海堆積物中の硫黄化合物の  $\delta$  値の特徴について若干の考察を試みた。

\* 地殻熱部

**謝 辞** 本研究は, 著者の名古屋大学大学院修士論文に基づいてまとめたものである。著者に同位体地球化学への道を開いてくださった名古屋大学理学部の中井信之教授に深甚なる謝意を表します。

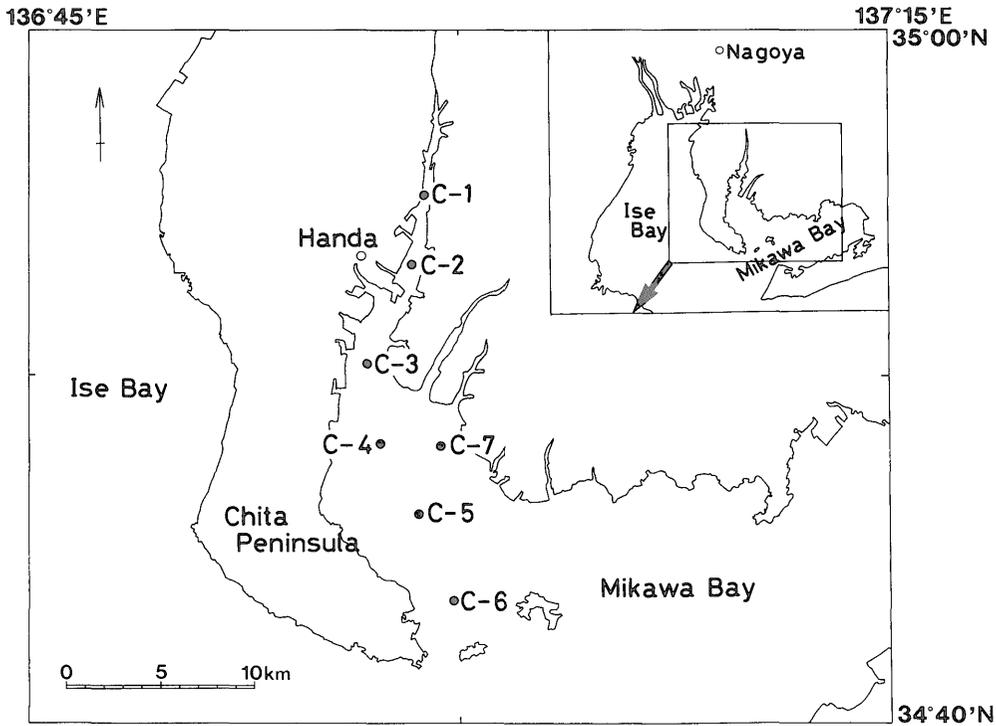
瀬古幸郎技官, 原田彰技官をはじめ愛知県水産試験場の方々には試料採取で御世話になった。高松軍三技官をはじめ名古屋大学理学部金工室の方々には試料採取用具の試作をしていただいた。辻康氏をはじめ名古屋大学理学部地球化学研究室の諸先生, 諸先輩には試料採取をはじめ常に御援助をいただいた。ここに併せ記してこれらの方々に深く謝意を表します。

## 2. 試 料

試料の採取は, 三河湾の内, 知多湾あるいは衣浦湾と呼ばれる地域 (三河湾西部) で, 1982年8月から, 1983年10月までの間, ほぼ2ヶ月ごとに行った。試料の採取地点を第1図に示す。

海水試料は, C-1~C-7の全地点の底層から5lのVan-Dorn式採水器を用いて採取した。

また堆積物試料の採取は, C-2 (水深15m) と C-4 (水深14m) の2地点から, 内径43mm, 外径45mm, 長さ50cmのアクリル製内管を持つ重力式柱状採泥器を用いて行った。採泥にあたっては, 内管中に堆



第1図 試料採取地点  
Figure 1 Location of sampling stations.

積物と海水の界面が必ず存在するように注意した。

得られた堆積物試料は、内管中で堆積物直上部分にある海水(堆積物との界面付近の海水という意味から、以下I海水と略す。)を分離・採取したあと、シリコン栓にて密封し、 $-20^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫内で凍結した後、実験室に持ち帰った。実験室では、試料を凍結させたまま1~5 cm程度に分割し、分析まで冷凍庫内に保存した。

なお、三河湾の海況は、桑原ほか(1985)に報告されている。

### 3. 分 析

海水・間隙水および堆積物に含まれている硫黄化合物は、広く一般に行われているように(THODE *et al.*, 1960; KAPLAN *et al.*, 1963), sulfate・HClにより揮発する acid volatile sulfide・HClにより揮発しない acid insoluble sulfide の3つの部分に分離し、それぞれの含有量および硫黄同位体組成を測定した。

#### 3.1 各態硫黄化合物の含有量

HClにより揮発する acid volatile sulfide の分析

は、THODE *et al.* (1960) の方法によった。ただし、定量は滴定によらず  $\text{Ag}_2\text{S}$  の重量分析により行った。

acid volatile sulfide は、間隙水中の溶存  $\text{H}_2\text{S}$  +  $\text{HS}^-$  と、堆積物中の hydrotroilite ( $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) の総和であると考えられる。1983年10月に採取した試料については、KAPLAN *et al.* (1963) の方法により両者を分離し、それぞれについて定量を行った。

上記の処理をした後の試料を濾過器を使って固相と液相に分離した。液相は、THODE *et al.* (1960) の方法を用いて間隙水中の sulfate の定量を行った。しかし、この液相中には大量の Fe(III) や有機物が溶出しているので、 $\text{BaSO}_4$  との共沈を防ぐため、Fe(III) は貴志(1976)の方法により、また有機物は  $\text{H}_2\text{O}_2$  を加えてそれぞれ除去した。海水中の sulfate の定量も同様に行った。

固相は水洗後  $110^{\circ}\text{C}$  で数日乾燥した。乾燥試料中の acid insoluble sulfide の分析は  $[\text{HCl} + \text{HNO}_3]$  の混酸を用いる方法(貴志, 1976)により sulfate まで酸化した後、上記の液相中の sulfate を定量する手順に

従って行った。

なお、この乾燥試料を HF と HCl で処理し、X 線分析を行ったところ、pyrite の存在が確認されたので、acid insoluble sulfide の大部分は pyrite であると考えられる。

### 3.2 硫黄同位体組成

前項で述べた処理により各態の硫黄化合物は  $Ag_2S$  あるいは  $BaSO_4$  になっている。これらのうち  $BaSO_4$  は、同量の graphite と混合し、窒素気流中で  $1000^\circ C$  で 30 分間加熱して BaS に還元し、その後直ちに  $Ag_2S$  とした。

このようにして得られた  $Ag_2S$  を真空中で  $Cu_2O$  と反応させる方法 (ROBINSON and KUSAKABE, 1975) を用いて  $SO_2$  に変え、そのガスを質量分析計に導入して同位体比の測定を行った。その値は下式に示す通り標準物質である Canyon Diablo iron meteorite 中の troilite (CDT,  $^{34}S/^{32}S = 0.0450045$ ) からの千分偏差で表示した。

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

ただし R は ( $^{34}S/^{32}S$ ) であり、 $\delta$  値の測定誤差は  $\pm 0.2\%$  である。

## 4. 結果と考察

分析結果の内、海水中の sulfate の濃度とその  $\delta$  値の結果を第 1 表に、また間隙水中・堆積物中の sulfate, acid volatile sulfide および acid insoluble sulfide それぞれの含有量とその  $\delta$  値の分析結果を第 2 表に示した。

また各態硫黄化合物の  $\delta$  値の分布を第 2 図 (海水中の sulfate)、第 3-1 図および第 3-2 図 (間隙水中の

sulfate)、第 5-1 図および第 5-2 図 (acid volatile sulfide)、第 6-1 図および第 6-2 図 (acid insoluble sulfide) に示した。これらの図からは各態硫黄化合物の  $\delta$  値の季節による明瞭な変化は見られない。

### 4.1 海水中の sulfate の $\delta$ 値

第 2 図に示すように、C-1~C-7 の各地点から採取した底層海水および I 海水中の sulfate の  $\delta$  値は、I 海水の  $+21.4\%$  と  $+22.1\%$  という例を除いて、 $+20.0\%$  ~  $+20.7\%$  (平均  $+20.4 \pm 0.2\%$ ) というごく狭い範囲に分布している。

辻・中井 (1983) は、本研究地域の東方約 25 km にある蒲郡海岸で採取した海水中の sulfate の  $\delta$  値の平均は、 $+20.6 \pm 0.1\%$  であると報告した。また、REES *et al.* (1978) は、外洋水中の sulfate の  $\delta$  値について報告したが、その値は  $+20.0\%$  ~  $+20.1\%$  であるとした。

これらから、本地域の底層の海水は sulfate の  $\delta$  値からみると微妙な差ではあるが外洋水と海岸付近の海水 (内湾の表層水) の中間的な性質を持っていることが示唆される。

さて、I 海水では前述のように  $+21.4\%$  および  $+22.1\%$  という  $\delta$  値が観測された。この特異な値は、次節に述べるように堆積物の間隙水中に  $\delta$  値の大きい sulfate が存在することから、試料の採取時に堆積物の擾乱によって採泥管内で間隙水の一部と I 海水の混合が起こった結果ではないかと思われる。しかし一方では、浅海であるための堆積物の動揺・擾乱によって、大規模に間隙水と海水が混合し、堆積物との界面付近に底層の海水とは同位体的に異なる海水が形成される可能性もあると思われる。

第 1 表 海水中の sulfate の濃度とその  $\delta^{34}S$  値

Table 1 Analytical data of concentrations and  $\delta^{34}S$  values of sulfate in sea water

採水年月日	1982. 10. 6			1982. 12. 8			1983. 4. 7			1983. 10. 7		
	濃度 (ppm)	$\delta^{34}S$ (‰)		濃度 (ppm)	$\delta^{34}S$ (‰)		濃度 (ppm)	$\delta^{34}S$ (‰)		濃度 (ppm)	$\delta^{34}S$ (‰)	
C-1	2360	20.4	B	2480	—	B	2490	—	B	—	—	
C-2	2380	20.2	B	2490	—	B	2520	—	B	2480	20.7	B
				2520	—	I	2410	21.4	I	2220	22.1	I
C-3	2380	20.4	B	2510	—	B	2540	—	B	—	—	
				2550	—	I	2540	—	I	—	—	
C-4	2410	20.5	B	2530	—	B	2590	—	B	2510	20.4	B
				2540	20.1	I	2560	20.2	I	2510	20.5	I
C-5	2400	20.3	B	2550	—	B	2590	—	B	—	—	
C-6	2440	20.5	B	2560	20.7	B	2590	20.1	B	2470	20.5	B
C-7	2370	20.0	B	2610	—	B	2470	—	B	—	—	

B : 底層水 I : 堆積物との界面付近の海水 (I 海水)

第2表 堆積物および間隙水に含まれる各態硫黄化合物の含有量とその $\delta^{34}\text{S}$ 値

Table 2 Analytical data of contents and  $\delta^{34}\text{S}$  values for different forms of sulfur compounds contained in surficial sediments and interstitial waters.

採取地点および 堆積物深度 (cm)	間隙水中の sulfate		acid volatile sulfide		acid insoluble sulfide	
	濃度 (ppm)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	含有量 (*)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	含有量 (**)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
1982.8.11 採取 = C-4 地点 =						
0-5	240	—	0.35	—	8.3	-28.7
5-10	290	—	0.43	—	10.2	-28.0
10-15	260	—	0.39	—	10.1	-26.9
15-20	60	—	0.37	—	10.4	-27.2
20-25	50	—	0.38	—	8.1	-27.2
1982.9.8 採取 = C-2 地点 =						
0-5	2230	30.9	0.44	-14.9	9.7	—
5-10	2220	28.1	0.65	-13.2	8.4	—
10-15	2200	30.1	0.55	-16.0	10.1	—
15-20	1960	28.5	—	—	9.6	—
20-25	2190	25.9	0.45	-15.3	9.8	—
25-28	2450	22.5	0.41	-16.9	6.7	—
= C-4 地点 =						
0-5	2400	16.7	0.35	—	7.5	—
5-10	3350	14.6	0.27	—	8.7	—
10-15	3570	16.2	0.29	—	8.9	—
15-20	3330	16.4	0.17	—	8.6	—
20-25	3280	16.8	0.25	—	9.6	—
25-30	3180	17.9	0.18	—	9.9	—
30-35	2830	24.7	0.19	—	8.4	—
1982.10.6 採取 = C-2 地点 =						
0-6	1520	34.9	0.65	-9.3	9.1	-20.0
6-10	1150	43.3	0.64	-6.7	9.6	-18.4
10-15	1110	34.7	0.47	-8.8	10.5	-18.3
15-20	790	42.4	0.41	-7.4	10.9	-19.1
20-25	510	} 37.4	0.32	-5.3	10.2	—
25-30	350		0.43	-2.8	12.2	-11.8
30-35	150	—	0.62	-6.5	10.9	—
35-40	50	—	0.35	-9.2	10.7	-12.5
40-44	110	—	0.24	—	13.3	—
= C-4 地点 =						
0-5	3080	19.0	0.20	-23.2	8.1	-27.9
5-10	3420	15.8	0.15	—	9.6	—
10-15	2950	19.9	0.18	-20.6	10.1	-26.0
15-20	2720	20.1	0.17	—	8.9	-23.3
20-25	2750	22.0	0.14	-13.5	6.9	-21.4
25-30	2980	22.6	0.14	—	9.8	—
30-35	3180	21.8	0.11	-22.3	10.4	-28.9
35-40	2860	25.5	0.11	—	11.2	—
40-44	3040	22.3	0.06	—	11.6	-27.7

\* mg S/1 g wet sediment      \*\* mg S/1 g dry sediment

第2表 (つづき)

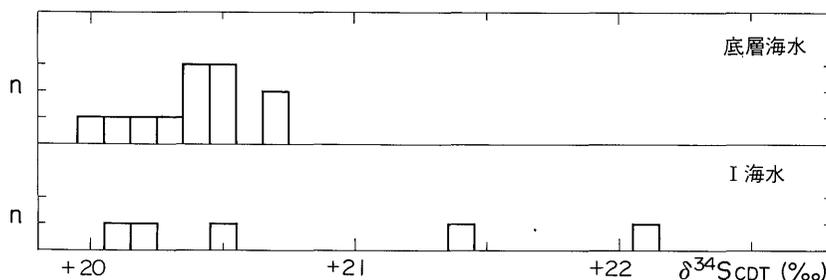
Table 2 (continued)

採取地点および 堆積物深度 (cm)	間隙水中の sulfate		acid volatile sulfide		acid insoluble sulfide	
	濃 度 (ppm)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	含 有 量 (*)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	含 有 量 (**)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
1982. 12. 8 採取						
=C-2 地点=						
0-1.3	1930	23.2	0.13	-12.0	10.5	—
1.3-5	1660	32.3	0.45	-12.2	9.0	—
5-10	1060	40.0	0.52	-8.7	9.0	—
10-13	1870	35.6	0.33	-15.6	8.3	—
=C-4 地点=						
0-4	2030	24.5	0.11	-7.8	9.3	—
4-8	1540	26.3	0.17	—	9.4	—
1983. 4. 7 採取						
=C-2 地点=						
0-5	1330	30.5	0.57	-15.0	10.6	-22.9
5-10	860	35.5	0.02	-16.1	11.8	-22.2
10-15	1140	42.9	0.29	-13.8	13.0	-19.5
15-20	670	45.5	0.31	-13.4	9.7	—
20-25	870	51.2	0.39	-14.6	9.7	-18.4
25-30	950	50.9	0.38	-13.3	11.2	—
30-35	900	51.4	0.17	-14.1	11.7	-20.6
35-40	680	52.6	0.14	-14.8	15.9	—
=C-4 地点=						
0-5	1610	21.4	0.35	-22.7	8.2	-27.8
5-10	710	25.9	0.39	—	9.1	—
10-15	960	32.2	0.50	-22.0	8.6	-26.4
15-20	880	39.9	0.59	—	8.3	—
20-25	440	42.1	0.41	-19.3	9.9	-24.8
25-29	500	43.5	0.36	—	10.0	—
1983. 6. 6 採取						
=C-2 地点=						
0-5	780	34.3	0.64	-8.6	—	—
5-10	—	26.2	0.65	—	—	—
10-15	1950	27.7	0.25	—	—	—
15-20	330	] 25.9	0.15	—	—	—
20-25	330		0.29	—	—	—
25-30	270	36.2	0.20	—	—	—
30-35	310	—	0.30	—	—	—
35-40	350	—	0.15	—	—	—
1983. 8. 8 採取						
=C-2 地点=						
0-2	1440	33.0	0.89	-12.0	9.1	-23.0

第2表(つづき)

Table 2 (continued)

採取地点および 堆積物深度 (cm)	間隙水中の sulfate		acid volatile sulfide				acid insoluble sulfide	
			溶存 H <sub>2</sub> S+HS <sup>-</sup>		hydrotroilite (FeS·nH <sub>2</sub> O)			
	濃度 (ppm)	δ <sup>34</sup> S (‰)	含有量 (*)	δ <sup>34</sup> S (‰)	含有量 (*)	δ <sup>34</sup> S (‰)	含有量 (**)	δ <sup>34</sup> S (‰)
1983. 10. 7 採取								
=C-2 地点=								
0-3	1110	35.1	0.13	-3.9	0.65	-11.7	9.0	-23.3
3-6	940	41.0	—	—	0.73	-9.7	10.4	-24.4
6-9	690	37.7	0.14	-3.7	0.63	-9.3	11.7	-22.2
9-12	590	35.1	0.08	+1.3	0.30	-6.6	12.1	-21.7
=C-4 地点=								
0-1	2400	20.4	tr	—	0.28	-22.2	7.3	-27.7
1-3	1610	20.0	tr	—	0.34	-24.6	8.8	-28.1
3-5	1780	24.7	0.10	-23.8	0.35	-24.6	8.8	-28.0
5-8	2420	20.1	0.12	-22.4	0.34	-22.4	10.0	-26.3
8-11	2170	26.4	0.14	-22.1	0.23	-22.0	10.3	-27.3



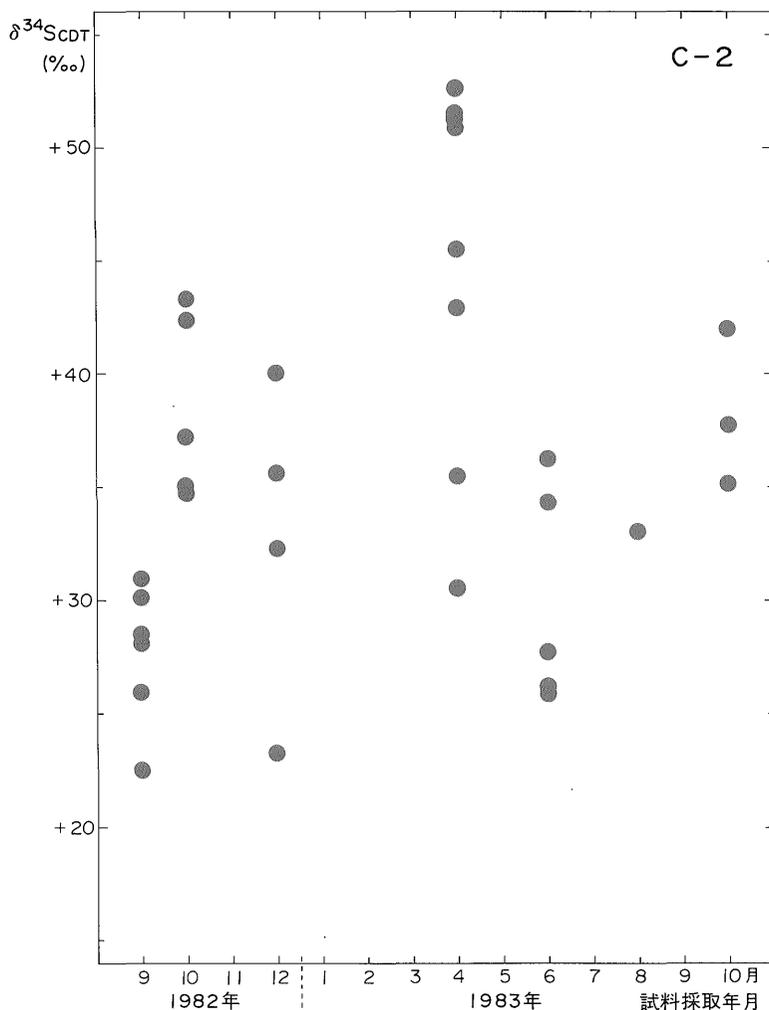
第2図 海水中の sulfate の δ<sup>34</sup>S 値の分布  
Figure 2 Distribution of δ<sup>34</sup>S values of sulfate in sea waters.

4.2 間隙水中の sulfate の δ 値

第4図に、間隙水中の sulfate の濃度と、その δ 値の関係を示した。C-2 地点では、濃度が 270~2450 ppm に、その δ 値は +22.5~+52.6‰ に、また C-4 地点では、濃度が 440~3570 ppm に、その δ 値は +14.6~+43.5‰ の範囲に分布しており、sulfate の濃度が小さい時にその δ 値は大きく、また逆に sulfate の濃度が大きい時にはその δ 値が小さいという負の相関を示している。また C-4 地点では、sulfate の濃度が海水よりも高く、その δ 値は逆に海水より小さいという間隙水が観測された。

HARTMANN und NIELSEN (1969) は、Kiel 湾の堆積物の間隙水中の sulfate の濃度とその δ 値の深度分布を調べ、sulfate の濃度が深度とともに減少し、逆にその δ 値は深度とともに増加することを示し、間隙水中の sulfate の分布が、海水の堆積物中への拡散と、堆積物中での bacteria による sulfate の還元という2つの要因により規定されていることを確認した。

これに対して、KUKAL (1971) は、海面近くの波浪や海流が浅海堆積物に動揺などの影響を与えることを示した。VANDERBOUGHT *et al.* (1977) は、季節風の卓越する北海の堆積物の間隙水中の溶存シリカの挙動の研



第 3-1 図 C-2 地点の間隙水中の sulfate の  $\delta^{34}\text{S}$  値の分布

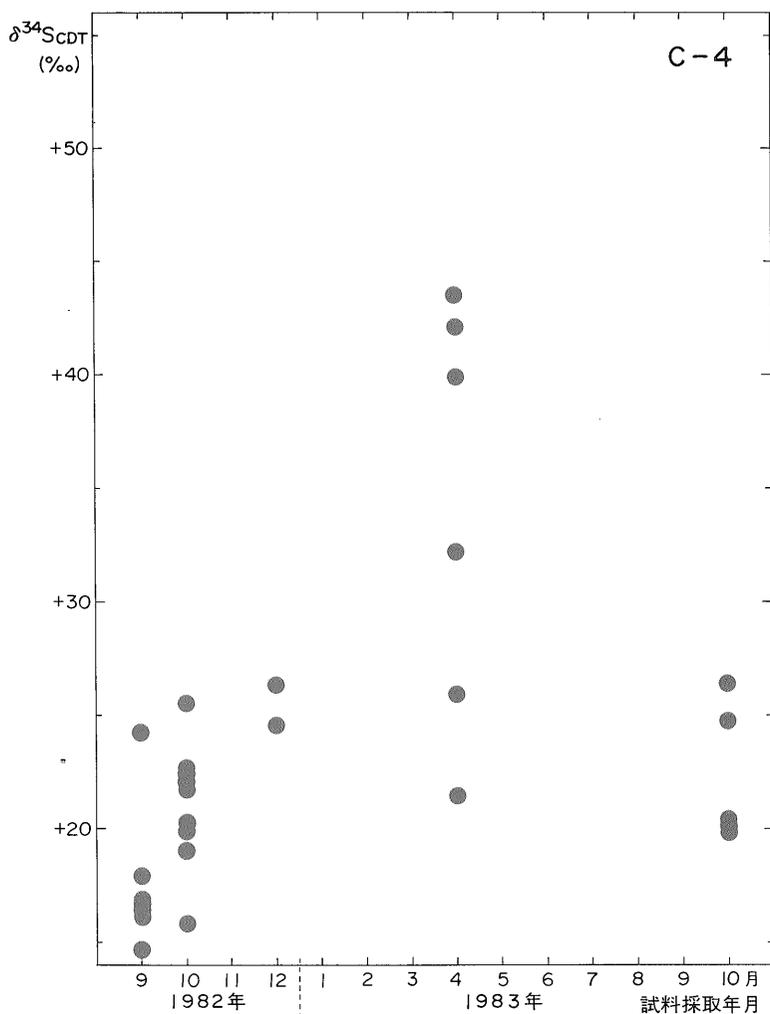
Figure 3-1 Distribution of  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfate in interstitial waters from C-2 station.

究から、堆積物は海水の流動の影響を強く受ける第一層と、間隙水中の溶存成分が海水の拡散という要因にのみ規定される第二層という、性格の異なる二層からなると考えた。GOLDHABER and KAPLAN (1980) は、California 湾の堆積物中では底生生物の活動が深さ 50 cm 程度にまで及んでいることを示し、海水の堆積物中への供給は、拡散という形成ではなく、incorporation (混入) という形式であるとした。

本研究で得られた結果は、第 2 表に示したように、sulfate の濃度とその  $\delta$  値は必ずしも深度に従って一様に変化しているわけではないが、両者の間には負の相

関が見られるので、本地域でも堆積物の間隙水中の sulfate の分布は、海水の堆積物中への供給と堆積物中での bacteria による sulfate の還元の 2 つの要因に多くは規定されていると考えられる。

しかし、C-4 地点では海水に比べ sulfate の濃度が高く、またその  $\delta$  値は逆に小さいという間隙水が観測されることから、上述した要因以外に、海水の流動・底生生物の活動などにより堆積物中あるいは堆積物と海水の間で攪拌が起り、それにより堆積物中の軽い同位体比を持つ硫黄化合物 (多分 sulfide) が sulfate に酸化され間隙水中に付加されることも、堆積物の間隙水中



第3-2図 C-4地点の間隙水中のsulfateの $\delta^{34}\text{S}$ 値の分布  
 Figure 3-2 Distribution of  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfate in interstitial waters from C-4 station.

の sulfate の分布を規定する要因となることが示唆される。

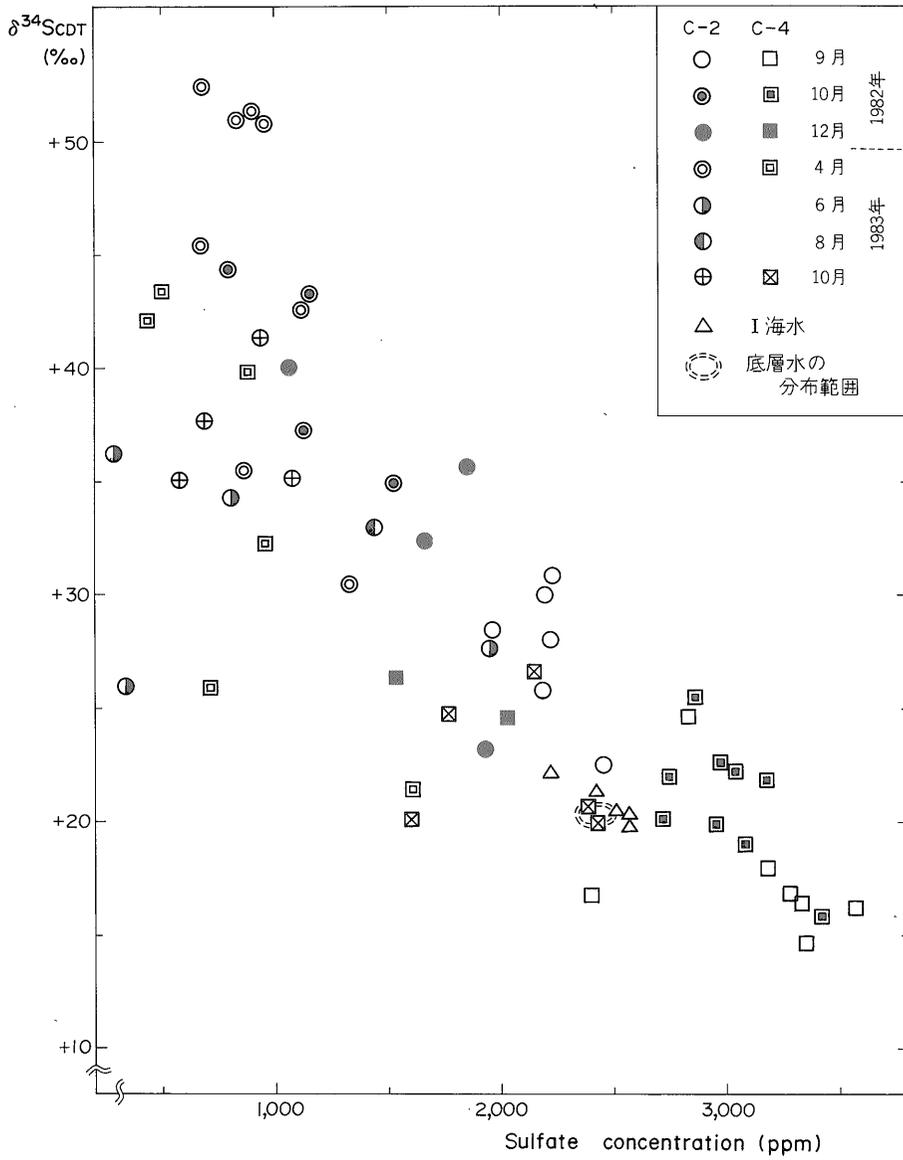
4.3 acid volatile sulfide の  $\delta$  値

第5-1図および第5-2図に示したように、堆積物中の acid volatile sulfide (AVS) の  $\delta$  値は、C-2地点では  $-2.8 \sim -16.9\%$  (平均  $-11.7\%$ )、C-4地点では  $-7.8 \sim -24.6\%$  (平均  $-19.8\%$ ) であった。

THODE *et al.* (1960) は、ベネズエラ東部の Paria 湾 (水深  $6 \sim 50 \text{ m}$ ) の堆積物中の AVS の  $\delta$  値を  $+0.6 \sim +22.4\%$  であると報告した。NAKAI and JENSEN (1964) は、アメリカ・コネチカット州の Long Island

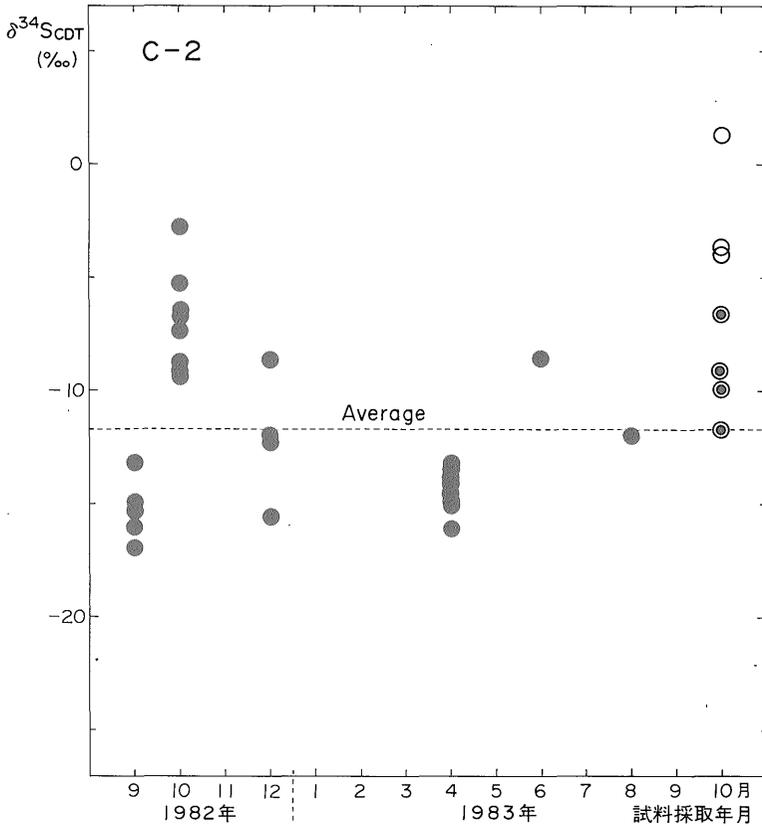
海峡付近 (水深  $3 \sim 7 \text{ m}$ ) の堆積物中の AVS の  $\delta$  値を報告したが、その値は  $-12.2 \sim -21.8\%$  であった。CHAMBERS (1982) は、潮間帯の堆積物中の AVS の  $\delta$  値の多くは共存する sulfate に比べ  $30 \sim 48\%$  軽い値であることを示した。SCHWARCZ and BURNIE (1973) は、浅海・汽水域の堆積物中の sulfide 態硫黄の  $\delta$  値は、理論的には共存する sulfate に比べ  $0 \sim 25\%$  軽い値になる場合が多いことを示した。

本地域では、海水中的 sulfate の  $\delta$  値は平均  $+20.4\%$  であるので、AVS の  $\delta$  値は C-2 地点の堆積物中では  $21 \sim 37\%$  (平均  $32\%$ )、C-4 地点では  $28 \sim 45\%$  (平



第4図 間隙水中の sulfate の濃度とその  $\delta^{34}\text{S}$  値の関係

Figure 4 Correlation between concentrations and  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfate in interstitial waters.



第5-1図 C-2地点の堆積物中の acid volatile sulfide の  $\delta^{34}\text{S}$  値の分布  
(1983年10月については、○溶存  $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$  ● hydrotroilite ( $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ))

Figure 5-1 Distribution of  $\delta^{34}\text{S}$  values of acid volatile sulfides in surficial sediments from C-2 station (○ dissolved  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{HS}^-$  ● hydrotroilite ( $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) in October 1983).

均40%), それぞれ海水に比べて軽い値である。この結果は, NAKAI and JENSEN (1964) と CHAMBERS (1982) の結果と非常に似た値であるが, THODE *et al.* (1960) の結果や SCHWARCZ and BURNIE (1973) の理論値とは異なっている。

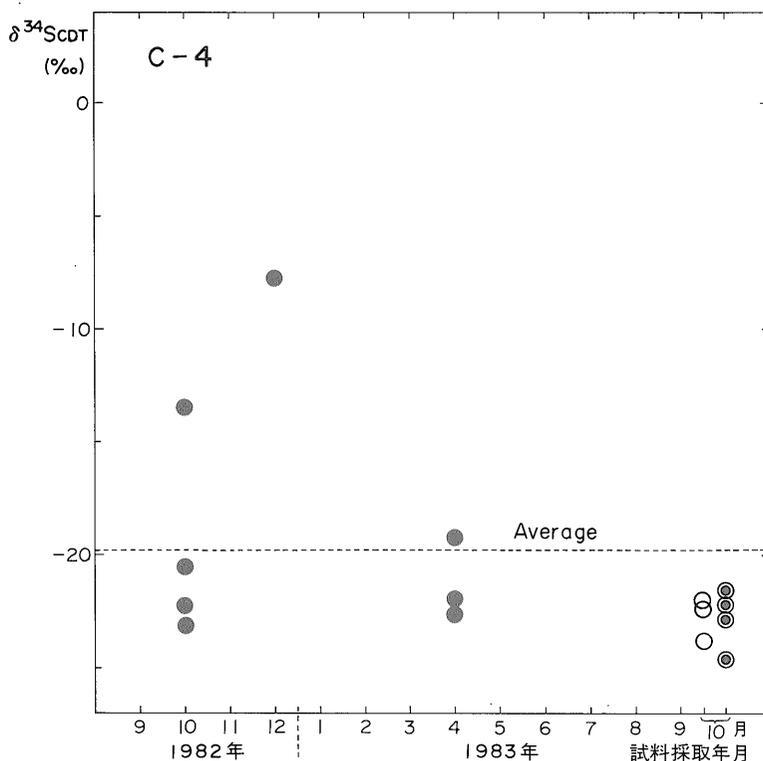
#### 4.4 acid insoluble sulfide の $\delta$ 値

第6-1図および第6-2図に示すように, 堆積物中の acid insoluble sulfide (pyrite) の  $\delta$  値は, C-2 地点では  $-11.8 \sim -24.4\%$  (平均  $-19.9\%$ ), C-4 地点では  $-21.4 \sim -28.1\%$  (平均  $-26.8\%$ ) であった。またこの値は AVS の  $\delta$  値に比べ, C-2 地点では  $8.2\%$ , C-4

地点では  $7.0\%$  それぞれ軽くなっている。

THODE *et al.* (1960) は, 前述のベネズエラ Paria 湾の堆積物中の pyrite の  $\delta$  値は  $+0.3 \sim +9.9\%$  であると報告した。KAPLAN *et al.* (1963) は, ロサンゼルス市南方の Newport 湾の潮間帯の堆積物中の pyrite の  $\delta$  値を報告したが, その値は  $-20.0 \sim -27.7\%$  であった。

本研究の結果は, 本地域の海水中の sulfate の  $\delta$  値 (平均  $+20.4\%$ ) に比べ C-2 地点の堆積物中では  $32 \sim 45\%$  (平均  $40\%$ ), C-4 地点では  $42 \sim 48\%$  (平均  $47\%$ ), それぞれ軽い値であった。この結果は, 平均値では



第 5-2 図 C-4 地点の堆積物中の acid volatile sulfide の  $\delta^{34}\text{S}$  値の分布  
(1983 年 10 月については、○溶解  $\text{H}_2\text{S}$  +  $\text{HS}^-$  ● hydrotroilite ( $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ))

Figure 5-2 Distribution of  $\delta^{34}\text{S}$  values of acid volatile sulfides in surficial sediments from C-4 station (○ dissolved  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{HS}^-$  ● hydrotroilite ( $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) in October 1983).

KAPLAN *et al.* (1963) の結果と良く一致している。また C-2 地点の結果は、THODE *et al.* (1960) と KAPLAN *et al.* (1963) がそれぞれ報告した値の中間的な値を示している。

## 5. 結 論

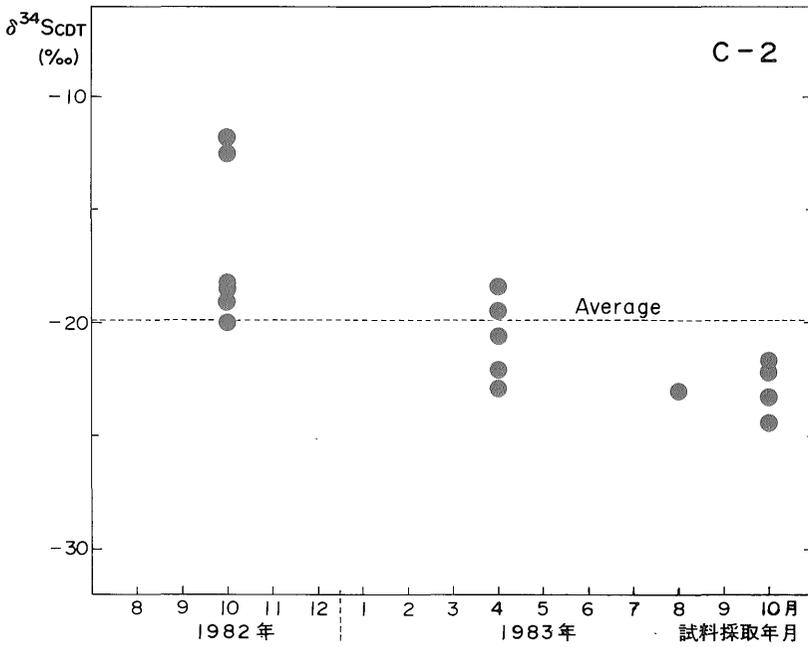
三河湾西部の知多湾あるいは衣浦湾と呼ばれる地域から、海水および堆積物を採取し、含まれる各態硫黄化合物の含有量およびその  $\delta$  値を分析した。その結果、以下のことが示された。

(1) 本地域の底層海水は、同位体的には内湾の表層海水と外洋水の間中間的な性質を持っている。

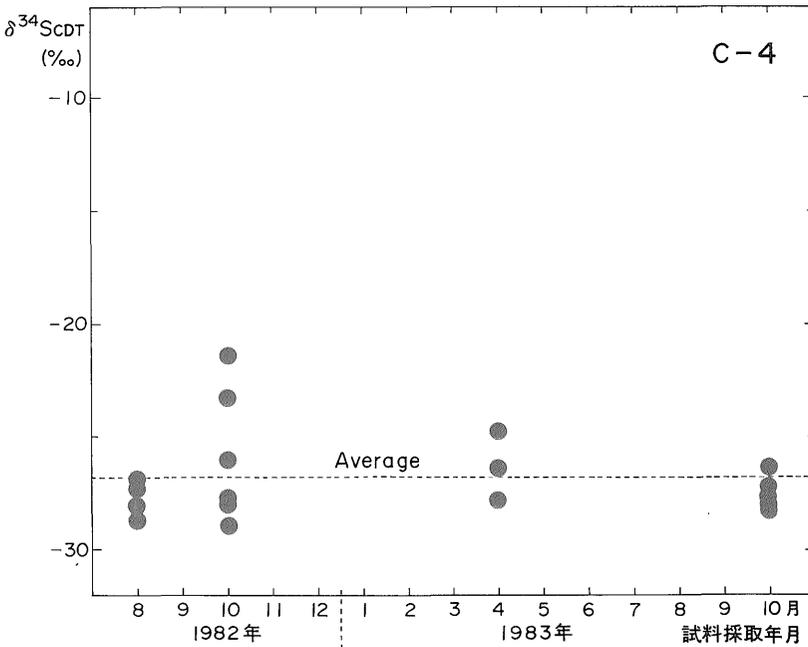
(2) 間隙水中の sulfate の分布は、海水の堆積物中への供給と、堆積物中での bacteria による sulfate の還元という要因の他に、堆積物中の sulfide が sulfate に酸化され間隙水中に付加されるという要因によっても規定されている。

(3) 堆積物中の acid volatile sulfide の  $\delta$  値は、海水中の sulfate に比べて、平均して C-2 地点では 32%、C-4 地点では 40% 軽い値である。

(4) 堆積物中の acid insoluble sulfide の  $\delta$  値は、海水中の sulfate に比べて、平均して C-2 地点では 40%、C-4 地点では 47% 軽い値である。



第6-1図 C-2地点の堆積物中の acid insoluble sulfide の δ<sup>34</sup>S 値の分布  
 Figure 6-1 Distribution of <sup>34</sup>S values of acid insoluble sulfides in surficial sediments from C-2 station.



第6-2図 C-4地点の堆積物中の acid insoluble sulfide の δ<sup>34</sup>S 値の分布  
 Figure 6-2 Distribution of δ<sup>34</sup>S values of acid insoluble sulfides in surficial sediments from C-4 station.

図6

文 献

- BERNER, R.A. (1964) An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1497-1503.
- CHAMBERS, L.A. (1982) Sulfur isotope study of a modern intertidal environment, and the interpretation of ancient sulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, p. 721-728.
- GOLDHABER, M.B. and KAPLAN, I.R. (1980) Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. *Marine Chemistry*, vol. 9, p. 95-143.
- HARTMANN, V.M. und NIELSEN, H. (1969)  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. *Geol. Rundschau*, vol. 58, p. 621-655.
- HOEFS, J. (1980) *Stable Isotope Geochemistry* (2nd ed.). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg · New York, 208 p.
- KAPLAN, I.R., EMERY, O.K. and RITTENBERG, S.G. (1963) The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 27, p. 297-331.
- 貴志晴雄 (1976) 地球科学的試料の科学分析法, 第II部, 元素, 26. いおう, 地質調査所技術部化学課編, 地質調査所, p 181-187.
- KUKAL, Z. (1971) *Geology of Recent Sediments*. Academic Press, London and New York, 490 p.
- 桑原 徹 · 宇野木早苗 · 西條八東 · 八木明彦 · 三田村 緒佐武 (1985) 伊勢湾 · 三河湾. 日本海洋学会沿岸海洋研究部会編, 日本全国沿岸海洋誌, 東海大学出版会, 東京. p. 493-559.
- NAKAI, N. and JENSEN, M.L. (1964) The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1893-1912.
- REES, C.E., JENKINS, W.J. and MONSTER, J. (1978) The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 42, p. 377-381.
- ROBINSON, B.W. and KUSAKABE, M. (1975) Quantitative preparation of sulfur dioxide, for  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Anal. Chem.*, vol. 47, p. 1179-1181.
- SCHWARCZ, H.P. and BURNIE, S.W. (1973) Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks: a review. *Mineral. Deposita*, vol. 8, p. 264-277.
- THODE, H.G., HARRISON, A.G. and MONSTER, J. (1960) Sulphur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments of northeast Venezuela. *Bull. American Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 44, p. 1809-1817.
- 辻 康 · 中井信之 (1983) 潮間帯から発生する硫化水素の硫黄同位体比. 日本地球化学会年会講演要旨集, p. 222.
- VANDEBOUT, J.-P., WOLLAST, R. and BILLEN, G. (1977) Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 1. Mass transfer properties and silica diagenesis. *Limnol. Oceanography*, vol. 22, p. 787-793.

(受付: 1986年12月17日; 受理: 1987年4月15日)