

堆積物中の有機物の炭素同位体組成とC/N比 — 駿河湾表層泥について —

和田秀樹*・中井信之**

Carbon Isotopic Composition and C/N Ratio of Organic Matter in Sediment with Special Reference to Surface Sediments Collected from Suruga Bay

Hideki WADA* and Nobuyuki NAKAI**

After reviewing the outline of carbon isotopic composition and C/N ratio of organic matter in natural system, the results of determination of carbon isotopic composition and C/N ratio of surface sediments collected from the Suruga Bay were discussed.

In samples collected from off shore of Ohya, Shizuoka city, the carbon isotopic compositions of organic matter show a good correlation with the distance of the sampling locality from the shore. This shows that the contribution of terrestrial organic carbon decreases with increasing distance from the shore. We could recognize no relationship between carbon isotopic composition and C/N ratio.

1. 緒 言

地球上の有機物は、生命活動によって生産される物質に由来するものと考えられ、主に水素、炭素、窒素、酸素から構成され、地球上の炭素の存在状態として、炭酸塩として存在する炭素とともに最も重要な物質である。有機物は生物体が死滅した後、微生物による分解を受けながら、一部は炭酸ガスやメタンとして大気中に放出されたり、地下水、海水などに溶解したりし、

再び生命活動に利用されたりする。又一部は、そのまま堆積物中に残されるものもある。このような炭素の循環過程は、炭素の同位体存在比を測定することによって明らかにすることができる。即ち、天然の安定炭素同位体は ^{12}C と ^{13}C であり、同位体は、化学的には区別がつかないが、統計熱力学的には異なる性質を有するため、自然界における物理化学的あるいは生物学的な過程を経る中で、僅かではあるが、同位体分別作用が起こり、天然物中の炭素同位体比の変動が生ずる。こ

1981年1月22日受理

* 静岡大学理学部地球科学教室 Institute of Geosciences, School of Science, Shizuoka University, Shizuoka 422.

** 名古屋大学理学部地球科学教室 Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Nagoya University, Nagoya 464.

のような天然界の様々な過程の中のそれぞれの特定の過程に対する同位体分別係数を求めることができればそれぞれの過程に対する同位体の変動を推定することができ、その結果、複雑な自然界で起きる炭素の移動過程を同位体を通して解析することが可能になる。このように安定同位体を追跡子(トレーサー)として考える、炭素、窒素、水素、酸素、硫黄等に関する研究が近年盛んに行なわれ多くの成果があがっている。

現世堆積物中の有機物の炭素同位体組成については、堆積環境との関連、特に陸上起源の有機物の海成堆積物への寄与という視点からの研究がなされてきた。陸上起源の有機物は、主として河川水によって海に運ばれる。HEDGES and PARKER(1976)やSHULTZ and CALDER(1976)らは、Mexico湾内の堆積物中の有機炭素の同位体組成を測定し、Mississippi川から運ばれる有機物の寄与率を求めている。堆積物中の有機炭素の同位体組成と堆積環境、特に近隣の河川の影響、海流、湾の形などとの関連が明らかになれば、炭素同位体比の研究から、更に古い堆積物に対して、古環境を解析する手段となり得る。

ここでは、現在までに得られている有機物の炭素同位体組成についての概説と、著者らが最近駿河湾やその他の地域から得た、現世堆積物中の有機炭素同位体組成の結果から、それらの意味と環境との関連を考え、今後の展望などについても考えてみた。なお日本近海海域の堆積物中の有機炭素の同位体組成についてはほとんどデータがなく、又堆積岩中の炭質物の同位体の時代変化、あるいは環境解析の目的での研究はあまりない(WELTZ, 1970)。

2. 炭素同位体比測定の標準と表現法

天然における炭素は ^{12}C が98.89%、 ^{13}C は1.11%存在する。天然物に於ける $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の比の変動は極めて小さいため、存在比の絶対値を使わず、標準物質からの偏差の測定とその表現法の方が正確でもあり意味がある。標準物質からの $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の偏りは次式で定義される。

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{試料}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{標準}}} \right\} \times 1,000$$

標準物は、U.S.A. South Carolina州 Peedee 層から産出した箭石(*Bellemnitella americana*)の一個体 PDB-Chicago である。しかし PDB-Chicago 自身はも早なく、実際の測定の標準としては、NBS(アメリカ標準局)が配布している NBS-20 という西ドイツの Solenhofen の石灰岩、或いは NBS-21 という石墨試料が使われている。これらの標準試料と上記 PDB-Chicago との $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の差は、CRAIG(1957)の測定した値が知られている。

炭素を含む物質 A, B間に $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の偏差が存在する時、その値を fractionation factor とよび、次の様に表わされる。

$$\alpha_{A-B} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_A}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_B} = \frac{1 + \delta^{13}\text{C}_A \times 10^{-3}}{1 + \delta^{13}\text{C}_B \times 10^{-3}}$$

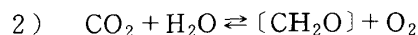
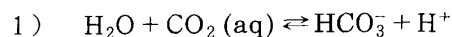
α が 1 に十分近い時は、次の様に近似される。

$$1,000 \ln \alpha_{A-B} \doteq \delta^{13}\text{C}_A - \delta^{13}\text{C}_B = \Delta^{13}\text{C}_{A-B}$$

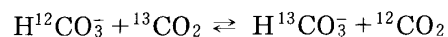
この値は per mil fractionation あるいは Δ 値と呼ばれるものである。

3. 有機物の炭素同位体組成を規定する反応過程

天然の有機物の合成は、緑色植物によるいわゆる光合成によって行なわれる。その際、植物の炭素源としては、大気中の CO_2 が使用される。水中植物の場合、水に溶解した CO_2 あるいは HCO_3^- が使用される。従って大気圏あるいは水圏から生物圏への炭素の移入に関して、次の2つの過程が重要になる。



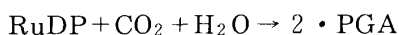
1)の過程では、次式で書ける同位体交換反応が考えられる。



EMRICH *et al.* (1970)の研究によれば、 HCO_3^- と CO_2 との間の fractionation は $+8.38 \pm 0.12$ (20°C) である。

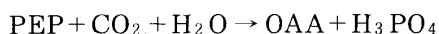
光合成に関する2)の過程の中では、大気中の CO_2 をとりこむ際、軽い同位体を含む $^{12}\text{CO}_2$ の方が $^{13}\text{CO}_2$ より反応速度が早いため、生成される有機物の $\delta^{13}\text{C}$ は、大気中の CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 値(KEELING(1960)によ

れば-6~-7%)より、20~30%¹²Cに富んだ組成を持つことになる(PARK and EPSTEIN 1960)、しかし、近年光合成の過程に関して、植物によりCO₂のとり込み機構に2つの型が存在することが明らかになった(HATCH and SLACK, 1970)。1つは、Calvin-Benson経路をもつ植物群(C₃型植物)であり、他の1つはHatch-Slack経路をもつ植物群(C₄型植物)である。C₃型植物は、普通の農業作物に多いものであり、



という形で、大気中のCO₂を固定して植物体内にとり込む。ここでRuDPはリブローズ1.5-2リン酸であり、PGAは3リン-グリセリン酸である。この過程でのkinetic fractionationは、植物によりかなり大きな変動をするが、ESTEP *et al.* (1978)によれば、 $\alpha_{\text{有機物-CO}_2} = 1.02 \sim 1.06$ であり、大気中のCO₂より20%以上軽い同位体をもつ有機物が合成されることになる。

一方C₄型植物はサトウキビやトウモロコシなど熱帯植物に多く、



のようにCO₂は固定される。ここでPEPはリン-エノルピルビン酸であり、OAAはオキサロ酢酸である。この過程でのkinetic fractionationはC₃型植物のそれに比べて、著しく小さい事が知られ、ESTEP *et al.* (1978)によれば $\alpha_{\text{有機物-CO}_2} = 1.003 \sim 1.006$ である。天然での植物体の同位体組成は、見事にこの過程の差を表わしていた(SMITH and EPSTEIN, 1971, FRY *et al.*, 1978)。

このようにして合成された有機物は、死滅により、生物学的分解あるいは化学的な変化を受けることになる。土壌中や堆積物中で有機物が受ける時、分解され易いタンパク質、アミノ酸類、糖類などが分解され、次いで、徐々に他の炭水化物などが分解され、フルボ酸やフミン酸等腐植物質が形成され、化学的变化を受け、ケロジェンの生成に至る。これらの分解、生成の過程では、多くの物質が分別的に出入をする。脂質なども分解されるが、炭素同位体組成は、ケロジェンより2-3%程¹²Cに富んでいる(ERDMAN *et*

al., 1975)。タンパク質などは全有機物よりは¹³Cに富んでいる。しかし、これら分解される有機物は、全有機物量に対する割合は小さく、ある程度分解が進んでも、残査有機物中の炭素同位体の値は、初期の平均値に比べてあまり変化はしないものと考えてよい。

メタン発酵による有機物の分解も重要になる場合がある。その際発生するメタンと炭酸ガスとのfractionationは天然界でも最も大きな値をもつものの1つで、BOTTING (1969)の計算によれば20°~50°Cで $\alpha_{\text{CO}_2-\text{CH}_4} = 1.07 \sim 1.06$ くらいである。天然ガスなどのメタンの同位体比は極めて¹²Cに富んでいる(NAKAI, 1960)。しかし、メタン発酵による残査有機物の同位体組成はほとんど変化しない。

また、堆積物中の有機物が更に熱変質を受けて石墨に変化する過程においても、同位体組成の変化は小さいと考えられるが、詳細は不明な点が多い。しかし、堆積物中に炭酸塩鉱物が含まれ、そうした岩石が變成作用を起こした場合、状態を全く異にする。特に、石灰岩中に含まれる有機物の場合、熱變成作用によって有機物と炭酸塩との間で炭素同位体交換反応を起こし通常量的に少ない有機物の炭素同位体組成はマスバランスから炭酸塩のそれに近づくことになる。

少なくとも400°C以上の変成温度に達した場合、有機物は石墨に変化し、石墨と炭酸塩の間で同位体交換平衡に達する(WADA and OANA, 1975)。變成岩中の炭酸塩鉱物の含有量が変化している場合、有機物の炭素同位体の変化は、更に複雑になる(HOEFS and FREY, 1976)。石墨と方解石との炭素同位体のfractionationはBOTTINGA (1969)が理論的計算によって、Wada and Suzuki (in preparation)が経験的に求めた。WADA and SUZUKIによると400°Cおよび700°Cではそれぞれ $\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{C}} = 1.010, 1.003$ となる。

このような合成、分解、變成の過程を経る間に、炭素同位体の組成は物質によって様々な値をとるようになる。

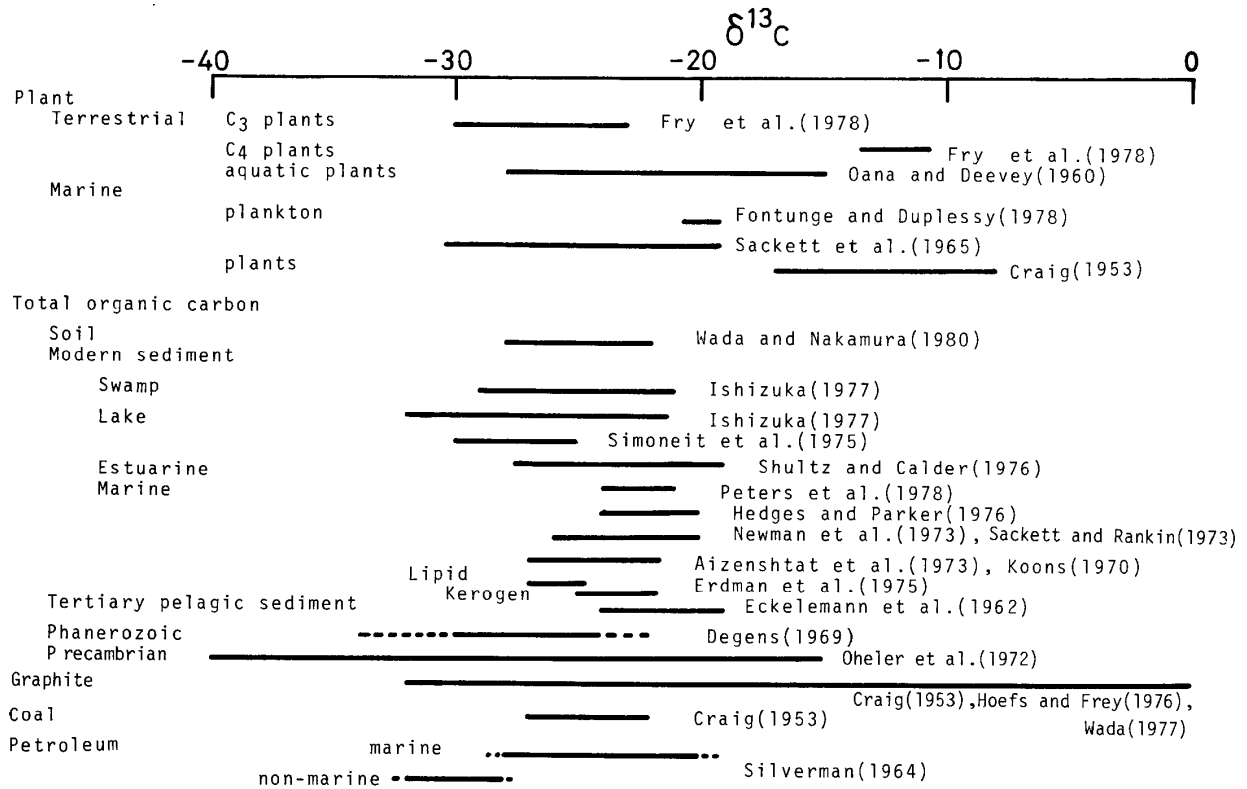


Fig. 1. Distribution of carbon isotopic compositions for various natural substances.

4. 天然の有機物の炭素同位体組成

有機物の炭素同位体組成は、CRAIG (1953) 以来多くの人々により種々の形態の有機物について測定されている。しかし、有機物は現世の堆積物から Precambrian の岩石にまで存在するが、系統付けられた時代変遷については未だわからない点が多い。図1は、陸上および海洋の各種有機物における炭素同位体比の分布を示した。この図では、代表的な論文からそれらの結果を引用してある。

植物体の $\delta^{13}\text{C}$ については、既に述べたように、C₃ 型植物と C₄ 型植物との間には、明瞭な差がある。FRY *et al.* (1978) の測定結果は、砂丘上の植物群についての結果を示しているが SMITH and EPSTEIN (1971) によっても 104 種の高等植物をつくる組織の炭素同位体比を測定し、 $-24 \sim -34\%$ をとる low $\delta^{13}\text{C}$ グループと $-6 \sim -19\%$ の high $\delta^{13}\text{C}$ グループに分けられることが示されている。

この表には示されていないが、FRY *et al.* (1978) は、動物組織の炭素同位体を測定し草食動物の体をつくる組織の $\delta^{13}\text{C}$ の値が動物が常食する植物の $\delta^{13}\text{C}$ の値を反映することを明らかにしている。

海棲の植物やプランクトンの炭素同位体組成は、海水温が $15 \sim 25^\circ\text{C}$ では -19 から -21% を示す。SACKETT *et al.* (1965) は、プランクトンの有機物全量の $\delta^{13}\text{C}$ の値が、生息水域の海水温と相関をもつことを明らかにし、極地域で海水温が 0°C 付近では、プランクトンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、 $-26 \sim -29\%$ であり、陸上植物の C₃ 型植物と同様な値をとる。水棲植物では、水のアルカリ度が増加すると、植物の $\delta^{13}\text{C}$ が増大することが知られる (OANA and DEEVEY, 1960)。これは、光合成に使われる CO_2 が炭酸ガスではなく、 $\delta^{13}\text{C}$ が大きい HCO_3^- が使われるためとされる。

土壌や堆積物中の全有機物の $\delta^{13}\text{C}$ の値は、前述の植物や動物から由来するものであるから、それらの混合比によって様々な変化をする。特に、海底堆積物中の

有機物については、メキシコ湾で多くの研究がなされている。現世海成堆積物中の全有機炭素が-19から-27‰あたりまで変化する理由は、全有機炭素に対する河川水による陸源植物（主にC₃型植物）と海棲プランクトン等の量的な違いによるものとされる（HEDGES and PARKER, 1976など）。地質時代の堆積岩中の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ は、一般に陸上植物のそれに似ている。しかし、遠洋性として知られる堆積物中の有機物には海成プランクトンに近い値を示す例も知られ、既に述べた様に堆積物中の有機物からLipidを分離して測定すると、残査有機物（ケロジェン）の値より2~3‰¹²Cに富んでいる事が知られる（ERDMAN *et al.*, 1975）。

石墨の炭素の同位体比は、既に述べた様に、産状によって大きな変化を示す。石炭、石油の炭素同位体比は公表されている論文が少ないが、石炭化、あるいは有機物の分解によって石油が生成される過程において、大きな変化はないと考えられていて、原料生物の炭素同位体組成を反映している。

以上まとめてみると、 $\delta^{13}\text{C}$ からみた有機物は、土壌を含む陸上起源のものと海洋起源のものとは明らかに差がみられる。陸上起源の有機物は、C₄型植物が大量に生産される地域以外では、C₃型植物で代表される様な-25‰よりも軽い同位体組成をもつものと考えられる。HEDGES and PARKER (1976) 他が論じた様なメキシコ湾に見られる有機物の起源について、それを更に地質時代に適用できるかどうか重要な問題となる。そのためには、メキシコ湾の様な大量の陸源物質を排出するMississippi川のような大川の流れ込む海域のみならず、他地域での研究が必要となるであろう。

5. 有機物中のC/N比について

生物体をつくる有機物の主要元素である炭素と窒素の重量比をC/N比として表わす（原子比として表わす時は1.17倍をかける）。有機物のC/N比は、それらを構成するタンパク質、炭水化物、脂肪などの構成比に対応して変化する。海水中有機物の主体をなす植物性プランクトンでは、C/N比は3.6から7.7であり平均

5.3とかなり一定の値をとる（小山, 1980）。陸上の森林植物では、木質部が大きな割合を占めるためC/N比は200以上の値が推定されている（依田, 1971）。堆積物中の全有機物中のC/N比は、流入する陸源有機物と海洋プランクトンの相対的な比によって変化する。一方堆積物中の有機物は微生物による分解を受け、有機窒素の方が有機炭素より分解速度が早いので、有機物質は、地質年代を経て分解が進行するに従い、次第に炭素の割合の多い有機物に変化してゆく。海底堆積物のC/N比の平均値は、表層海盆堆積物で8.0が知られ、堆積岩の平均的な値として14.8が知られている（小山, 1980）。

6. 試料と実験方法

試料は、東京大学海洋研究所研究船「淡青丸」を使用し1979年12月9日~12月13日に実施されたKT-79-18次航海で採取された。採泥方法は、2通りで行ない、1つはphlager corerを使用し、得られた柱状試料の最上部1cmは、コアカッターによって切りとられ、生物および化石研究用試料とし、その直下を5cmあるいは10cm毎に切り表層泥試料とする。他方、ソリネット試料は、船上で採取後、任意の一部を100cc程度保存ビンにつめる。両試料とも、有機物の分解を防ぐため船上で直ちに冷凍保存する。研究室に持ち帰った冷凍された試料は、解凍後、炭酸塩態の炭素を除くため2N HClによって1昼夜処理され、ガラスフィルター過され、十分洗滌後風乾される。

炭素同位体測定 上記酸処理された試料200~500mgを測りとり、磁性ボートに入れ石英管で作られた燃焼管内に入れる。燃焼管内を排気し、のち約3気圧の酸素気流中で950℃で10分間燃焼させる。燃焼を完全にするためグラスファンを用いて強制的に燃焼管内に気流をつくり、更に750℃に加熱したCuO₂炉に気体を通過させる。燃焼後生成されたCO₂は、液体窒素トラップによって捕集され、更にドライアイスアルコールトラップを通して水と分離される。堆積物中に硫化物が生成されたり、有機物中に硫黄化合物がある場合、SO₂が生成される。SO₂は炭素同位体測定上妨害になるので、MIZUTANI and OANA(1973)によ

Table 1. Samples and geochemical data on surface sediment of Suruga Bay.

Sample No*	Locality		Water depth m	Total organic carbon %	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	Total organic nitrogen %	C/N
	Lat.	Long.					
94, OYA-1N	34°54.7' N	138°29.8' E	103	0.99	-25.1	0.12	8.3
104, OYA-2P	34°54.3' N	138°31.3' E	281	0.83	-24.1	0.11	7.4
97, OYA-4N	34°54.8' N	138°32.5' E	575	1.1	-24.1	0.11	10.0
106, OYA-7P, 1-10	34°53.2' N	138°32.2' E	600	0.94	-23.2	0.11	9.5
107, OYA-8P, 1-10	34°52.8' N	138°33.2' E	795	1.4	-23.4	0.15	9.2
108, OYA-9P, 10-21	34°51.6' N	138°35.4' E	1065	0.78	-22.8	0.09	8.4
103, OYA-10N	34°51.3' N	138°36.5' E	1350	1.4	-23.4	0.15	9.2
85, MTS-1N	34°37.4' N	138°46.8' E	120	0.09**	-20.4	—	—
87, MTS-3N	34°37.1' N	138°43.6' E	280	0.53**	-23.3	—	—
91, MTS-4P, 1-10	34°37.1' N	138°42.7' E	400	0.50**	-23.4	—	—
92, MTS-5P, 1-10	34°37.0' N	138°42.1' E	490	0.63	-21.3	0.08	8.0
93, MTS-6P, 1-4	34°37.0' N	138°40.5' E	790	0.15	-21.4	0.013	11.3

* the first figures correspond with that of Catalog No. by Ikeya and Kitazato (1979).

** determined by volumetric yield of CO_2 during combustion experiment.

る方法, つまり n -ペンタンの融点において CO_2 と SO_2 を分離する方法で SO_2 を除くことができる. このようにして純化された CO_2 は同位体比測定用の名古屋大学理学部地球科学科に設置されている Varian MAT C H 7 型質量分析計を用いて測定した.

全有機物の窒素含有量および C/N 比の測定 前述の酸処理試料約 1 g をとり, 酸化剤として CoO_2 の粉末 4 g と混合し, CN コーダー用試料とする. CN コーダーは, 名古屋大学理学部地球科学科の柳本製 NT 500 型の器械を使用し, C/N 比の補正用試料として馬尿酸 (C: 60.33%, N: 7.82%) を用いた. 全有機炭素および窒素の含有量は CN コーダーによって求められた.

7. 駿河湾堆積物に含まれる全有機物中の炭素同位体組成と C/N 比

駿河湾から採取された表層堆積物について, 炭素同位体比および C/N 比の測定を行なった. 結果は表 1 に表わされる.

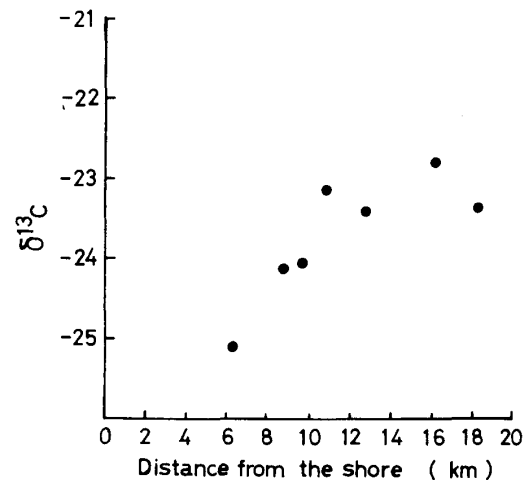


Fig. 2. Relationship between the carbon isotopic composition and the distance from the shore as the sample locality of surface sediment along the Ohya surveying line, Suruga Bay.

大谷測線での試料は, 海岸から湾の中央部にかけて, 水深 103 m から 1,350 m まで 7 点採取した. 表 1 に表わされる様に, 堆積物の全有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は海岸からの距離が大きくなるにつれ ^{13}C が富んでゆく傾向が

ある (図 2)。

海岸に最も近い OYA 1N が -25.1% を示し、全試料で最も軽い値を示している。最も重い $\delta^{13}\text{C}$ 値は、OYA 9P の -22.8% であるが、OYA 10N の $-23.3\sim -23.6\%$ という値も沿岸堆積物の OYA 1N に比較しても軽い値と考えられる。

一方、三ツ石崎測線では、海岸からの距離あるいは水深と有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は大谷測線で見られた様な関係は見られない。つまり最も浅い MTS 1N は 120 m 水深であるが、全試料のうち最も重い $\delta^{13}\text{C}$ である -20.4% を示している。そして、水深 280 ~ 400 m では $-23.3\sim -23.4\%$ であり、更に深度が深くなると $-21.1\sim -21.6\%$ と再び重い値を示す様になる。MTS の測線の場合は平均的炭素同位体組成は OYA 測線に比べて重い値が多い。

MTS 1N では、底質が他の試料とは全く異なり貝殻を含む荒い砂層であり、有機物含量も著しく小さい (表 1)。

C/N 比は、表 1 に示されている通り、大谷測線では沿岸部で 8.2、湾の中央部でも 9.3 となり、深度との関係は見られない。三ツ石崎沖の湾口部では 11.3 であり、最も大きな値を示している。

8. 結果と考察

現在までに得られた結果は、駿河湾堆積物の一部分しか扱っていないが、その示す結果は、主要な炭素同位体の変化を推定するのに十分であると思われる。

大谷測線に沿っての変化は、この地域が、沿岸流によって安倍川および大井川といった河川から排出される陸源物質が運ばれ堆積していることと関連付けられる。陸源有機物は一般に -25% 以下の軽い同位体組成をもち、OYA 1N の値は、陸源有機物そのものか極めてそれに近い値と考える事ができる。

駿河湾地域での海洋プランクトンの有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は直接の測定値はない。しかし、Wada (in preparation) に報告される様に、日本列島の紀伊半島から四国沖にかけての遠洋性堆積物中の全有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は -20.2 から -21.5% の狭い範囲を示す。この値に近いものとして、MTS 1 および MTS 6 の -20.4% およ

び -21.4% があげられる。MTS 3 と 4 の $\delta^{13}\text{C}$ 値は $-23.2\sim -23.5\%$ という軽い値をとる。この事は湾口部においても陸源性有機物の寄与が存在すると考えることができる。三ツ石崎周辺は、黒潮の動きやその反流など、沿岸流も複雑である。また伊豆の西海岸は、湾に流入する大きな河川がなく、どのような経路で運ばれたかを知るために、今後の湾全体の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 分布を知ることによって明らかになるであろう。

C/N 比と炭素同位体組成の関係は図 3 に示される。C/N 比は既に述べた様に、有機物の分解あるいは、有機物の由来に関係した指標となり得る。今回取扱った試料は、堆積表面から 1 ~ 5 cm あるいは 1 ~ 10 cm 程度の極く表層の堆積物が殆どであるので、有機物の分解は余りないものと考え、有機物の由来との関連を考察する。図 3 に表わされる様に C/N 比と $\delta^{13}\text{C}$ 値の間には明瞭な関係は認められない。特に大谷測線では、沿岸域から沖合にかけて $\delta^{13}\text{C}$ は次第に増加する傾向があるが、C/N 比は $\delta^{13}\text{C}$ に関係なく 7.4 から 9.7 といった海棲プランクトンと一致した値をとるように見える。 $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化から推定される陸源性有機物の寄与といっても、陸源性有機物のどのような部分が堆積物の中に含まれるかは不明である。陸源性物質と

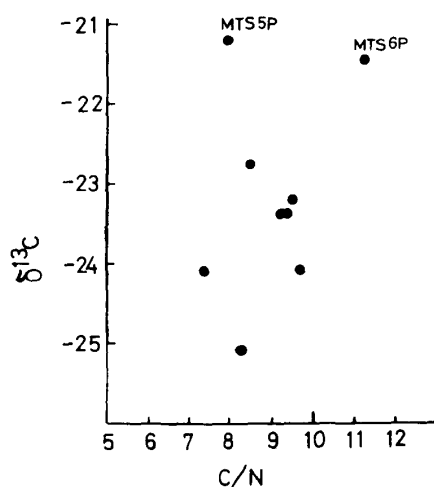


Fig. 3. Relationship between the carbon isotopic composition and the C/N ratio of surface sediments of the Suruga Bay.

考えられる樹木の木質部やリグニン等が加わった場合は、C/Nが増加することが期待されるが、懸濁有機物のタンパク性物質などの寄与が大きい場合、C/N比は大きくはならないであろう。しかし三河湾などのように $\delta^{13}\text{C}$ とC/N比により相関が見られる場合もある(中井・藤沢, 未発表)。C/N比の問題は更に河口堆積物の研究が必要となる。

以上、駿河湾の底質堆積物中の全有機物の $\delta^{13}\text{C}$ の結果から、陸源性有機物の寄与は、湾の中央部、場合によっては一部湾口部でも認められる。しかし湾口部では、殆ど海洋性プランクトンで代表される海成有機物の $\delta^{13}\text{C}$ と同じ値であり、陸源性有機物の寄与は、湾内の堆積物には重要である。SHULTZ and CALDER (1976)が示した様にMississippi川の陸源性有機物の寄与が河口から60kmとか70km程度であることを考えると、駿河湾では湾口部の中約50km,湾口部から湾奥部の富士川河口まで70kmもあることから、沿岸流の影響が強く作用している様に思われる。この様に有機炭素の同位体組成と堆積環境との対応はかなり密接な関係があると考えられ、今後このような視点から堆積物や堆積岩中の有機炭素の同位体組成を検討してゆくことにより、新しい有用な知識が得られるものと考えられる。

謝 辞

底質試料の採取は、多くの人々の協力によってはじめて得られる。東京大学海洋研究所の研究船「淡青丸」の乗組員の方々には、多大な協力をいただいた。

試料中の有機窒素含量、C/N比の測定は、名古屋大学理学部地球科学科の4年生藤沢寛氏によって行なわれた。東京大学、海洋研究所石塚明氏には草稿を査読していただいた。これらの方々から心からの感謝の意を表す。又この研究のために文部省科学研究費補助金(No.448028),および特定研究「駿河湾の形成と地殻変動」の一部を使用させていただいた。あわせて感謝の意を表したい。

文 献

- AISENSHTAT, Z., BAEDCKER, M. J. and KAPLAN, I. R. (1973), Distribution and diagenesis of organic compounds in JOIDES sediment from Gulf of Mexico and Western Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1881-1898.
- BOTTINGA, Y. (1969), Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 49-64.
- CRAIG, H. (1953), The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**, 53-92.
- (1957), Isotope standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133-149.
- DEGENS, E. T. (1969), Biochemistry of stable carbon isotopes. In EGLINTON, G., MURPHY, M. T. (Eds.), *Organic geochemistry*. Berlin-Heidelberg-New York; Springer.
- ECKELMANN, W. R., BROECKER, W. S., WHITLOCK, D. W. and ALLSUP, J. R. (1962), Implications of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, **46**, 699-704.
- EMRICH, K., EHHALT, D. E. and VOGEL, J. C. (1970), Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Letters*, **8**, 363-371.
- ERDMAN, J. G., SCHORNO, K. S. and SCALAN, R. S. (1975), Geochemistry of carbon: DSDP Leg 31. In KARIG, D. E., INGEL, J. C. Jr., et al., *Initial Repts. of the DSDP Drilling Project* **31**, 633-638.
- ESTEP, M. F., TABITA, F. R., PARKER, P. L. and BAALAN, C. V. (1978), Carbon isotopic fractionation by ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase from various organisms. *Plant Physiol.*, **61**, 680-687.
- HATCH, M. D. and SLACK, C. R. (1970), Photosynthetic CO_2 -fixation pathways. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **21**, 141-162.
- FONTUGNE, M. and DUPLESSY, J. C. (1978), Carbon isotope ratio of marine plankton related to surface water masses. *Earth Planet. Sci. Letters*, **41**, 365-371.
- FRY, B., JENG, W.-L., SCALAN, R. S. and PARKER, P. L. (1978), $\delta^{13}\text{C}$ food web analysis of a Texas sand dune community. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1299-1302.
- HEDGES, J. I. and PARKER, P. L. (1976), Land-derived

堆積物中の有機物の炭素同位体組成とC / N比

- organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1019-1029.
- HOEFS, J. and FREY, M. (1976), The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 945-951.
- 池谷仙之・北里洋(1979), 駿河湾より採取した底質試料, 静大地球科学研報, **5**, 17-22.
- ISHIZUKA, T. (1977), Stable carbon isotope composition of organic material and carbonate in sediment of a swamp and lakes in Honshu Island, Japan. *Jour. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **25**, 11-21.
- 小山忠四郎(1980), 生物地球化学, 東海大学出版会.
- KOONS, C. B. (1970), JOIDES cores: Organic geochemical analyses of four Gulf of Mexico and western Atlantic sediment samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 1353-1356.
- MIZUTANI, Y. and OANA, S. (1973), Separation of CO₂ from SO₂ with frozen *n*-pentane as a technique for the precision analysis of ¹⁸O in sulfates. *Mass Spectroscopy Japan*, **21**, 255-258.
- NAKAI, N. (1960), Carbon isotope fractionation of natural gas in Japan. *Jour. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **8**, 174-180.
- NEWMAN, J. W., PARKER, P. L. and BEHRENS, E. W. (1973), Organic carbon isotope ratios in Quaternary cores from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 225-238.
- OANA, S. and DEEVEY, E. S. (1960), Carbon-13 in lake water and its possible bearing on paleolimnology. *Amer. Jour. Sci.*, **258A**, 253-272.
- OEHLER, D. Z., SCHOPF, J. W. and KVENVOLDEN, K. A. (1972), Carbon isotopic studies of organic matter in Precambrian rocks. *Science*, **175**, 1246-1248.
- PARK, R. and EPSTEIN, S. (1960), Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**, 110-126.
- PETERS, K. E., SWEENEY, R. E. and KAPLAN, I. R. (1978), Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 598-604.
- SACKETT, W. M., ECKELMANN, W. R., BENDER, M. L. and BE, A. W. H. (1965), Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments. *Science*, **148**, 235-237.
- and RANKIN, J. G. (1970), Paleotemperatures for the Gulf of Mexico. *Jour. Geophys. Res.*, **75**, 4557-4560.
- SHULTZ, D. J. and CALDER, J. A. (1976), Organic carbon ¹³C/¹²C variations in estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 381-385.
- SIMONEIT, B. R. (1978), Organic geochemistry of terrigenous muds and various shales from the Black Sea, DSDP Leg 42B. *Initial Repts. of DSDP*, **42**, 749-753.
- SMITH, B. N. and EPSTEIN, S. (1971), Two categories of ¹³C/¹²C ratios for higher plants. *Plant Physiol.*, **47**, 380-384.
- WADA, H. and OANA, S. (1975), Carbon and oxygen isotope studies of graphite bearing carbonates in the Kasuga area, Gifu Pref. Japan. *Geochem. Jour.*, **9**, 149-160.
- (1977), Isotopic studies of graphite in metamorphosed carbonate rocks of central Japan. *Geochem. Jour.*, **11**, 183-197.
- 和田英太郎・中村孝一(1980), 土壌中の窒素・炭素同位体組成-有機物の続成過程に関連して. 地球化学, **14**, 7-15.
- WELTE, D. H. (1970), Organischer Kohlenstoff und die Entwicklung der Photosynthese auf der Erde. *Naturwissenschaften*, **57**, 17-23.
- 依田恭二(1971), 森林の生態学, 生態学研究シリーズ(4). 築地書館.