

北海道幌延町周辺の帯水層の堆積環境と 地下水中のリグニン濃度・有機物の C/N 比

遠 藤 亮*・玉 村 修 司^{*,†}・大 味 泰*
金 子 勝比古^{*,**}・五十嵐 敏 文^{**}

(2012年10月1日受付, 2013年1月18日受理)

Depositional environment in the aquifer, and lignin concentrations and organic C/N ratios in the groundwater in Horonobe town, Hokkaido

Ryo ENDO*, Shuji TAMAMURA^{*,†}, Yasushi OMI*,
Katsuhiko KANEKO^{*,**} and Toshifumi IGARASHI^{**}

- * Horonobe Research Institute for the Subsurface Environment
5-3 Sakaemachi, Horonobe-cho, Teshio-gun, Hokkaido 098-3221, Japan
** Faculty and Graduate School of Engineering, Hokkaido University
Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan
† Corresponding author (shuji-tamamura@h-rise.jp)

Aquifer depositional environments in Quaternary and Neogene (Koetoi) formations in Horonobe district, Hokkaido, were evaluated from the C/S ratio and boron content, and the organic matter sources were characterized by the C/N and C/Br ratios. Groundwater samples were also analyzed for the C/N and C/Br ratios and lignin concentrations. Although the C/N and C/Br ratios in the sediments varied in harmony with their marine or terrestrial depositional environments, the C/N ratios in some marine Quaternary sediments were as high as those in terrestrial Quaternary sediments. Groundwater in Quaternary marine formations showed high lignin concentrations and C/N ratios when the sediments were heavily contaminated with terrestrial organic matter. This suggests a strong correlation between the organic matter sources in the sediments and the organic composition of the associated groundwater. However, groundwater in the Koetoi formation showed high concentrations of nitrogen-containing organic matter, indicating accumulation of these substances through prolonged diagenesis.

Key words: Organic matter source, C/N ratio, C/Br ratio, Lignin concentration, Depositional environment

1. はじめに

北海道幌延町周辺の新第三系声間層には、メタン生成微生物が生息することが明らかにされており (Shimizu *et al.*, 2006), 第四系の地層中ではメタン

生成微生物の代謝活動に起源を持つメタンガスが検出されている (石島ほか, 2007)。一方、メタン生成微生物の基質の根源物質となる有機物や、根源物質からメタン生成微生物の基質に至るプロセスは未解明の状態にある。メタン生成微生物の代謝活動の基質とされる水素や酢酸、ギ酸 (吉岡・坂田, 2010) は、溶存態として存在するため、これらの生成は地層中の根源物質の分解・溶出過程と密接な関わりがあると推測される (Strapoc *et al.*, 2008; Jones *et al.*, 2010)。した

* 幌延地圏環境研究所
〒098-3221 北海道天塩郡幌延町栄町5番地3
** 北海道大学大学院工学研究科
〒060-0808 北海道札幌市北区北13条西8丁目

がって、地下水中の有機物組成と、帯水層を構成する堆積物中の有機物組成やそれらを規定する堆積環境との関連性を明らかにすることは、メタン生成微生物の基質生成プロセス解明のための基礎的知見として重要であると考えられる。これは、例えば地層中の有機物をメタン生成微生物によりメタンに変換・回収する技術の開発 (Finkelstein *et al.*, 2005) に向けての基礎データとなり得る。

堆積物中の有機物組成は、その堆積環境によって異なり、流入する陸起源有機物と海起源有機物の相対的な比によって変化するとされる (和田・中井, 1981)。堆積物の堆積環境を明らかにするための指標としては、例えば陸域～海域にわたる堆積物の堆積環境を示すとされる全有機炭素含有量と全硫黄含有量の質量比 (C/S 比) (Berner and Raiswell, 1984), 海成堆積物で高い値を示す傾向のあるホウ素含有量が挙げ

られる (Keith and Degens, 1959)。有機物起源を明らかにする指標としては、高等植物に由来する陸起源有機物とプランクトン由来の有機物の含有量比を示すとされる全有機炭素含有量と全窒素含有量の質量比 (C/N 比) が挙げられる (三瓶ほか, 1997)。また、堆積物中の臭素は海起源有機物中に取り込まれたものとされるため (Price and Calvert, 1977; 戸丸ほか, 2009), 全有機炭素含有量と全臭素含有量の質量比 (C/Br 比) が海起源有機物の指標となり得る。

リグニンは、植物の進化の過程と密接に結びついており、一般に細菌、菌類、藻類、地衣、苔類などの非維管束植物には含まれないとされている、シダ植物以上の高等植物に含まれる無定形のポリフェノールである (樋口, 1976)。それらは、3種のフェニルプロパン・モノマー (コニフェリルアルコール, シナピルアルコール, *p*-クマリルアルコール) の酵素による脱

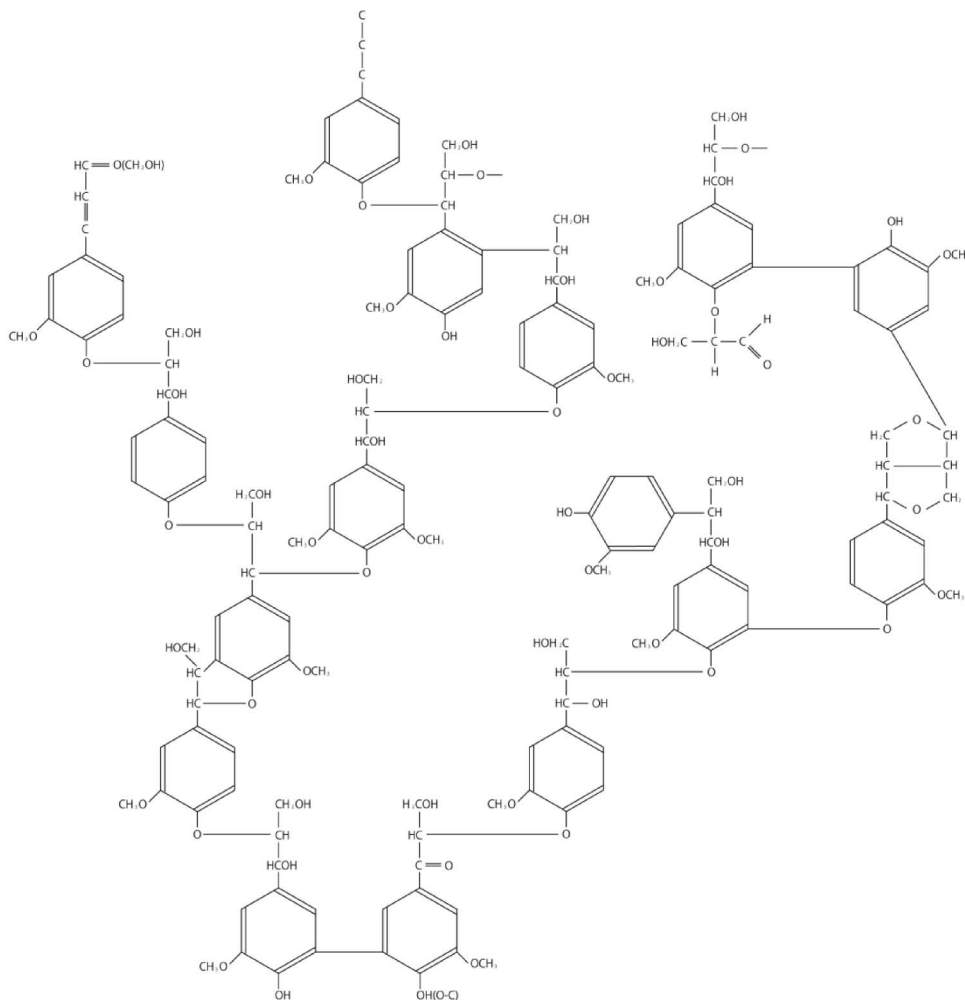


Fig. 1 Structural model of lignin. (Nakano and Meshitsuka, 1994)

水重合物であり、たとえば Fig. 1 のような構造が例示されている（中野・飯塚，1994）。リグニンが高等植物のみに含まれることから、これを陸起源有機物の指標として用いることができると推測される。一方で、地下水中の溶存有機物起源の評価手法として、溶存リグニン濃度が定量された事例は乏しい。

陸成層および海成層から構成される北海道幌延町周辺の第四系の堆積環境は、酒井ほか（2011）により明らかにされているが、これらを帯水層とする地下水中の有機物組成との関連については未解明の状態にある。本研究では、これら第四系と海成層の新第三系声間層を対象として、海・陸の堆積環境を C/S 比により評価し、堆積物中のホウ素含有量や C/N 比、C/Br 比による有機物起源との関連性について考察し、地下水中のリグニン濃度や C/N 比、C/Br 比を明らかにすることにより、地下水中の有機物組成と帯水層の特徴との関連性について考察した。また、地下水中のリグニン濃度を比色法で測定する際に明らかになった問題点や、その改善策を考案、適用した結果についても記述する。

2. 試料および分析方法

2.1 試料

2.1.1 堆積物 堆積物試料は、(独)日本原子力研究開発機構（JAEA）幌延深地層研究センターの深度 250 m 地点で採取された新第三系声間層の珪藻質泥岩試料（Ko）と、幌延深地層研究センターから沿岸部に向かって配置した幌延地圏環境研究所所有のボーリング孔2孔（湿原東孔、浜里孔）のボーリングコア試料である。Fig. 2 に幌延深地層研究センター、湿原東孔、浜里孔の位置を記した簡易的な地質図を、Fig. 3 にそれらの採水地点を横断する断面図を示す。湿原東孔と浜里孔の位置する沿岸部は、第四系沖積層の堆積環境が酒井ほか（2011）により明らかにされている（Fig. 3b）。

2.1.2 地下水 新第三系声間層を帯水層とする地下水試料は、幌延深地層研究センターの250 m 調査坑道において採水した2試料（J-1, 2）とし（Fig. 3a）、第四系を帯水層とする地下水試料は、湿原東孔において採水した S-1（採水深度12～14 m）、S-2（17～19 m）、S-3（54～56 m）、S-4（69～71 m）、S-5（81.5～83.5 m）、浜里孔において採水した H-1（0～34

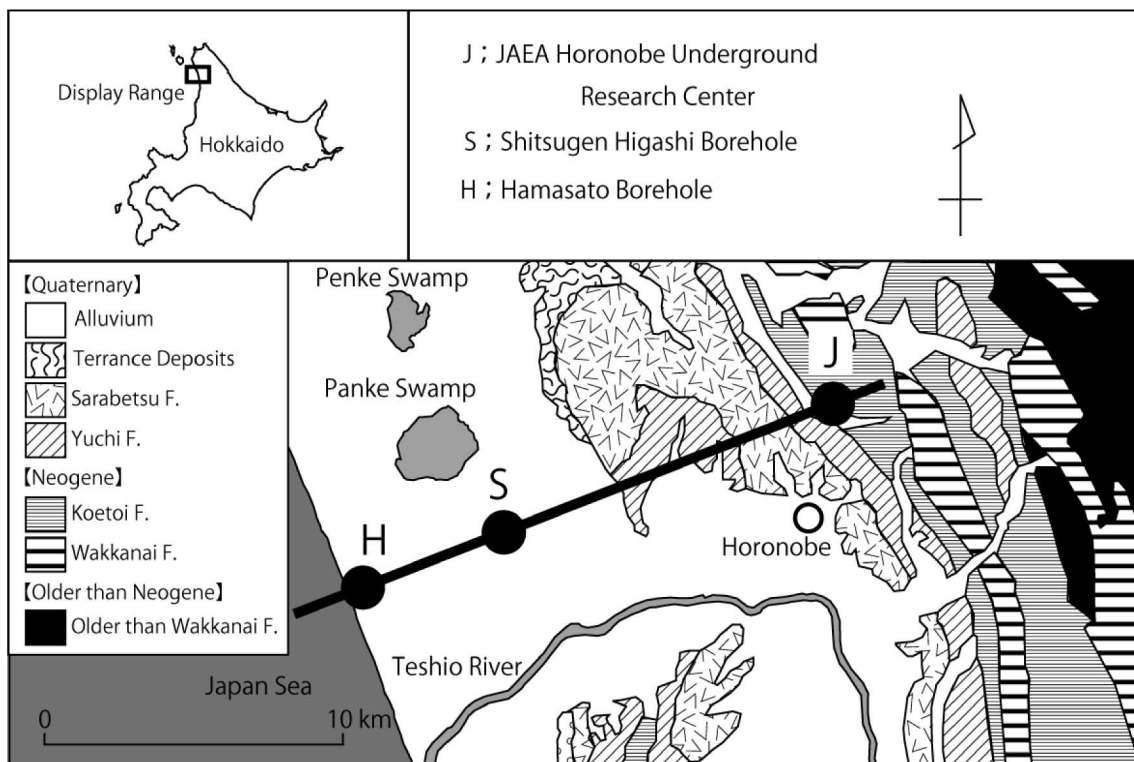


Fig. 2 Geological map showing the sampling locations.

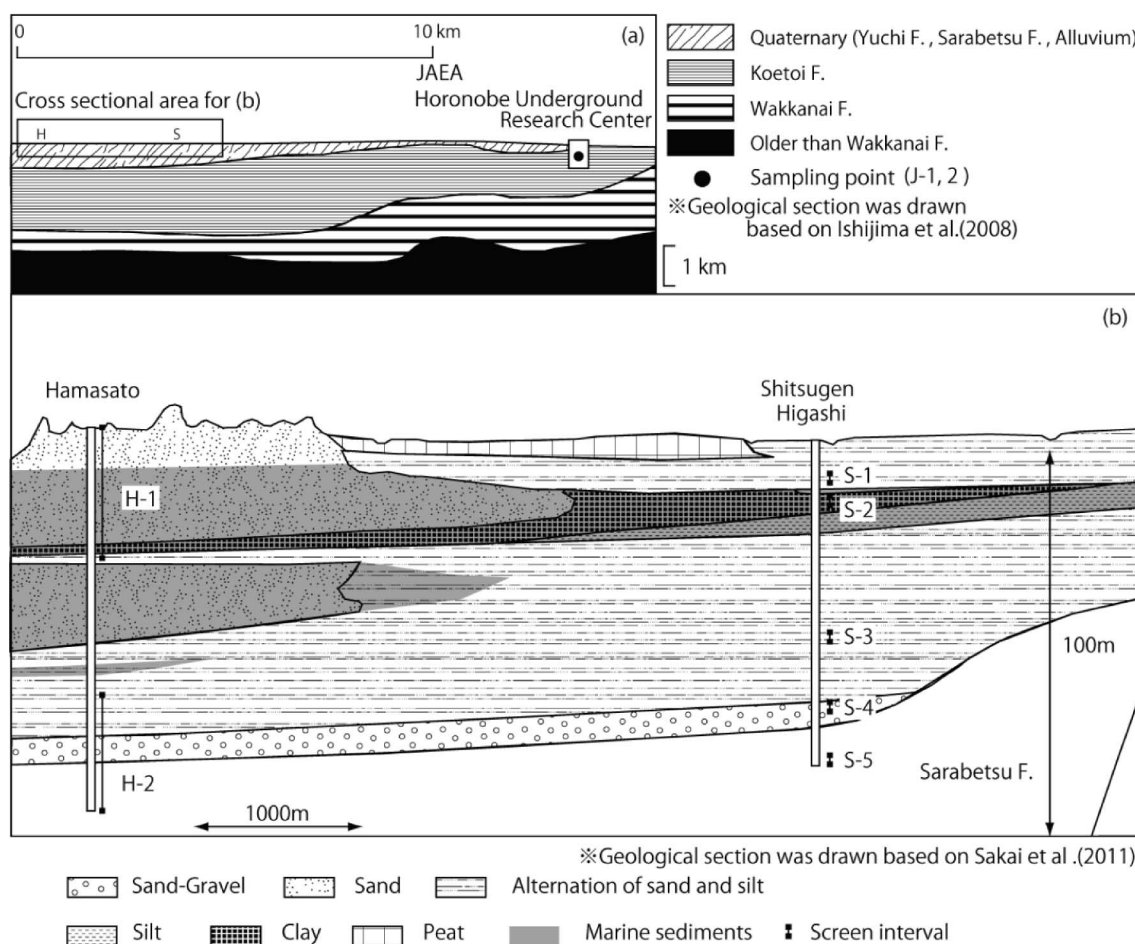


Fig. 3 (a) Geological section showing sampling points of J-1 and J-2, and Quaternary formations for (b). (b) Geological section showing Quaternary formations and screen intervals of the wells.

m), H-2 (73~100 m) とした (Fig. 3b)。J-1, 2の帯水層である声間層は、割れ目などの連結性が乏しく低透水性 (透水係数 $K = 10^{-10} \sim 10^{-7} \text{ m/s}$) であり (岩月ほか, 2009; 日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センター, 2011), 古海水に由来する塩分濃度も比較的良好に保たれている (全溶存固形成分量 $\text{TDS} > 10 \text{ g/L}$) (岩月ほか, 2009)。また, S-1~5, H-1, 2の採水された沖積層では、地下水の等ポテンシャル線の間隔が疎であることから停滞性の地下水とされる (石島ほか, 2008)。これらのことから、本研究で採水された地下水はいずれも流動性が低い地下水と推測される。

2.2 分析方法

2.2.1 堆積物 Ko およびボーリングコア試料を一昼夜以上風乾後、高速振動試料粉碎器 (Rigaku Model TI-100), 自動乳鉢 (日陶科学株式会社 ANM-

1000) およびメノウ乳鉢により粒径 $106 \mu\text{m}$ 以下に粉碎した。

全硫黄 (Total Sulfur: TS) 含有量, 全臭素 (Total Bromine: TBr) 含有量, 全カリウム (Total Potassium: TK) 含有量は、励起光学系に2次ターゲット法を採用したエネルギー分散型蛍光X線分析装置 (SPECTRO XEPOS) により測定した。測定条件は管電圧40 kV, 管電流0.55 mA, 1次X線のターゲット Pb, 2次X線のターゲット Mo, 検出器 SDD (Silicon Drift Detector) とした。元素濃度の定量方法は、FP法 (Fundamental Parameter Methods) に基づいた。分析試料はプレス—ペレット法により加圧成型した。湖底堆積物標準試料 (CCRMP LKSD-2) の TS 含有量, TBr 含有量, TK 含有量測定値の変動係数 ($n = 7$) は TS で0.04, TBr で0.03, TK で0.03であった。

全有機炭素 (Total Organic Carbon: TOC) 含有量

は、固体試料燃焼装置 (SSM-5000A) を付属した触媒燃焼方式全有機炭素体炭素計 (Shimadzu TOC-V_{CSH}) により求めた全炭素 (Total Carbon: TC) 含有量と無機炭素 (Inorganic Carbon: IC) 含有量の差から求めた (TOC=TC-IC)。TC および IC 測定時の SSM-5000 A の電気炉温度は、それぞれ 900°C および 200°C に設定し、キャリアガスとして純空気を TOC-V_{CSH} に 0.15 L/min, SSM-5000 A に 0.5 L/min で通気させた。IC 測定時の反応溶液は 25% リン酸溶液を用いた。湖底堆積物標準試料 (CCRMP LKSD-2) の TOC 含有量測定値の変動係数 (n=7) は 0.01 未満であった。

全窒素 (Total Nitrogen: TN) 含有量は、ケルダール法 (環境省, 2001) に基づき、以下のように測定した。粉末試料約 3 g を少量の水でケルダールフラスコに流し込み、これに濃硫酸 10 mL, 硫酸カリウム 5 g および硫酸銅 (II) 五水和物 2 g を加え、加熱により硫酸の白煙を発生させた後、引き続き 30 分強熱して有機物を分解した。放冷後、少量の水を加えてよく振り混ぜ、これを遠沈分離した。上澄み液を 0.45 μ m のフィルター (ADVANTEC 25HP045AN) で濾過後、メスフラスコにより 200 mL に定量し、全窒素ユニット (TNM-1) を付属した触媒燃焼方式全有機炭素体炭素計 (Shimadzu TOC-V_{CSH}) により溶液中の TN 濃度を測定した。河川堆積物標準試料 (China National Analysis Center for Iron & Steel NCS DC 73374) のケルダール法による TN 回収率は、およそ 57% (n=4) であった。また、窒素標準溶液の測定値の変動係数 (n=4) は 0.03 であった。

全ホウ素 (Total Boron: TB) 含有量は、炭酸ナトリウム融解法 (環境省, 2001) に基づき、以下のように測定した。粉末試料 1 g を磁製るつぼにはかり取り、550°C で 2 時間灰化した。これをメノウ乳鉢に移し、炭酸ナトリウム 5 g および硝酸ナトリウム 0.3 g を加えよく混合した後、白金るつぼに移した。ふたをして、マッフル炉 (EYELA TMF-1200) に入れ、900°C まで昇温させて約 20 分間加熱融解させた。その間、時々炉を開け、るつぼを揺り動かして内容物を混ぜ合わせた。放冷後、温水により融解物をビーカー 200 mL に移し、水浴上で加温してホウ素を浸出させた。浸出液を定量濾紙 (ADVANTEC 定量濾紙 No. 7) を用いて濾過し、濾紙上の沈殿物を温水で洗浄して濾過液とともに回収した。濾過液に硝酸 (1+1) 15 mL を加えて一夜放置し、定量濾紙 (ADVANTEC 定量濾

紙 No. 7) による濾過後にメスフラスコにより 100 mL に定量し、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 (Shimadzu ICPS-7510) により溶液中の TB 濃度を測定した。本手法による湖底堆積物標準試料 (CCRMP LKSD-2) の TB 回収率は、およそ 65% (n=3) であった。また、ホウ素標準溶液の測定値の変動係数 (n=3) は 0.05 であった。

2.2.2 地下水 原位置において、0.4 μ m フィルター (ADVANTEC 25HP045AN) で濾過された地下水をリグニン濃度測定用に 50 mL, 溶存有機炭素 (Dissolved Organic Carbon: DOC), 溶存窒素 (Dissolved Nitrogen: DN) およびアンモニウムイオン (NH_4^+) 等のイオン濃度測定用に 100 mL 採水した。試料水は、ポリ容器に満たすことにより外気との接触を最小に保ち、採水時から 1 日以内に各種分析に供した。

DOC 濃度および DN 濃度は、全窒素ユニット (TNM-1) を付属した触媒燃焼方式全有機炭素体炭素計 (Shimadzu TOC-V_{CSH}) により同時測定した。標準触媒による有機物の燃焼温度は 680°C に設定した。キャリアガスとして純空気を 1.5 L/min で通気し、2.0 M 塩酸を 4.0% 添加した試料 150 μ L を注入した。また、全窒素ユニット内蔵のオゾン発生装置には、コンプレッサー (TOSHIBA TOSCON) により 0.5 L/min で空気を通気させた。DOC 標準溶液の濃度測定値の変動係数 (n=5) は 0.01 未満であった。

NH_4^+ 濃度は、イオンクロマトグラフ (DIONEX ICS-1000) により測定した。本機器は再生液不要の電解型サプレッサ (CSRS ULTRA II 4-mm) 付属のイオンクロマトグラフである。分離カラムは DIONEX 製の CS-16, ガードカラムは CG 16 を使用した。これらはカラムヒーターにより 40°C に保たれ、30 mM メタスルホン酸溶離液は 1.00 mL/min で送液された。標準溶液の濃度測定値の変動係数 (n=15) は 0.01 未満であった。地下水試料は 2 回測定した。

亜硝酸イオン (NO_2^-), 硝酸イオン (NO_3^-), 臭素イオン (Br^-), 塩化物イオン (Cl^-) 濃度は、イオンクロマトグラフ (Metrohm 761 Compact IC) により測定した。本機器は、再生液に 40 mM 硫酸を使用するケミカルサプレッサ (MSM II) 付属のイオンクロマトグラフである。分離カラムは、昭和電工株式会社製の SI-52 4E, ガードカラムは SI-90G を使用した。これらはカラムヒーター (スガイケミー U-620 シリーズ) により 42°C に保たれ、3.6 mM 炭酸ナト

リウム溶離液は0.7 mL/min で送液された。標準溶液の濃度測定値の変動係数 ($n=16$) は NO_2^- で0.02, NO_3^- で0.07, Br^- で0.03, Cl^- で0.01であった。地下水試料は2回測定した。

なお、標準溶液や溶離液、器具の洗浄溶液などの作製には、超純水 ($>18.4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 日本ミリポア株式会社 Milli-Q Element + Elix 5) を用いた。

2.3 リグニン濃度の測定

日本分析化学会北海道支部 (2005) において、リグニン濃度の測定法として用いられているニトロソ法は、酸性溶液中でのリグニンと亜硝酸ナトリウムの反応によるニトロソフェノールの生成に基づき、発色強度を高めるためアンモニアが添加される。測定は以下の手順で行う。まず、試料水50 mL に酢酸 (1+9) 1.0 mL および0.1 g/mL 亜硝酸ナトリウム溶液1.0 mL を加え攪拌し、15分間放置する。その後、2 M アンモニア溶液2 mL を加えて10分間放置後、水を対照として430 nm の波長で吸光度を測定し、この吸光度を A_T とする。また、ブランク試料として同じ試料水50 mL に酢酸 (1+9) 1.0 mL および2 M アンモニア溶液2 mL を加え、15分間放置する。その後、0.1 g/mL 亜硝酸ナトリウム溶液1.0 mL を加えて10分間放置後、水を対照として430 nm の波長で吸光度を測定し、この吸光度を A_B とする。リグニンの吸光度 A_S は、吸光度 A_T と吸光度 A_B の差から求める ($A_S = A_T - A_B$)。この方法であらかじめ1, 3, 10, 25, 50 mg/L のリグニン標準溶液により検量線を作成し、地下水試料のリグニン濃度の測定を試みた。

しかし、地下水試料では2 M アンモニア溶液を加え、アルカリ性としたときに鉄水酸化物の沈殿が生じた。沈殿生成による吸光度への影響を検証するため、50 mg/L のリグニン標準溶液に1 M 硝酸鉄 (Ⅲ) 溶液を加え、ニトロソ法による処理を施した後に吸光度を測定したところ、硝酸鉄 (Ⅲ) 溶液を添加しない状態よりも高い値を示すことが確認された。これは、2 M アンモニア溶液添加時に鉄水酸化物の沈殿が生じ、入射光の透過度が著しく減少したことによる。また、この試料水を0.45 μm フィルター (ADVANTEC 25HP 045AN) で濾過し、吸光度を測定したところ、硝酸鉄 (Ⅲ) 溶液を添加しない状態よりも低い値を示した。このことは、リグニンが鉄水酸化物の沈殿に吸着したことを示唆する。したがって、生じた鉄水酸化物を濾過により除去したとしても、リグニン濃度は正確に定量されないことが示された。

そこで、試料水に対しては2 M アンモニア溶液添加操作を略して A_T を測定し、ブランク試料は前処理を施さずに A_B を測定した。本操作で上記の5つの濃度のリグニン標準溶液による検量線を作成した。この結果、通常のニトロソ法により作成した検量線と同程度に直線性の良好な検量線 (相関係数 $r=0.9997$) が得られた。また、Taylor (1987) の評価手法に基づく本手法のリグニン濃度の検出限界は0.68 mg/L となり、ニトロソ法の検出限界 (0.39 mg/L) に対して遜色ないことが示された。本手法によるリグニン濃度測定値の変動係数 ($n=7$) は0.03と精度も良好であった。したがって、本研究では2 M アンモニア溶液添加を略した手法によりリグニン濃度を定量した。

3. 結果と考察

3.1 堆積物試料の分析

3.1.1 C/S 比 堆積物中の TOC 含有量と TS 含有量の比 (C/S 比) は、陸域～海域にわたる堆積物の堆積環境の判断指標として用いられる (Berner and Raiswell, 1984)。吉田ほか (2006) によると、C/S 比は一般に5以上が淡水成堆積物、3前後が海成堆積物、1前後が汽水成～内湾堆積物を示す。酒井ほか (2011) において、上記指標やコア観察などにより第四系沖積層の堆積環境が明らかにされている。以降、第四系堆積物試料の海・陸の堆積環境は、酒井ほか (2011) の同定結果と対比しながら論述する。なお、先行研究 (Berner and Raiswell, 1984) に基づき、TOC 含有量の低い ($<0.1\%$ 程度) 試料は、C/S 比による評価の対象外とした。

Ko は、TOC 含有量1.22%、TS 含有量0.70%を示し、その C/S 比は1.74となり海成堆積物であることが支持された。

Table 1, Fig. 4に湿原東孔コア、Table 2, Fig. 5に浜里孔コアの TOC 含有量、TS 含有量、C/S 比の深度変化を示す。湿原東孔コアの TOC 含有量は、0.09～2.15%の範囲で変動した。深度25 m 程度までは、河川成堆積物とされる試料で低く、干潟堆積物、ラグーン堆積物の順に高くなる傾向を示した。深度25 m 以深の試料は主に河川成堆積物とされるが、深度により異なった値を示し、0.14～2.15%の範囲内で変動した。TS 含有量は、検出限界以下～0.40%の範囲で変動した。ラグーン堆積物や干潟堆積物で0.2～0.3%程度の比較的高い値を示した。C/S 比は、ラグーン堆積物や干潟堆積物で2～3程度の値を示し、湖沼堆

Table 1 TOC, TS, TN, TB, TBr, C/S ratio, and C/Br ratio in the sediments of the Shitsugen Higashi bore-hole.

Depth (m)	TOC (%)	TS (%)	TN (%)	TB (mg/kg)	TBr (mg/kg)	C/S ratio	C/N ratio	C/Br ratio
3.00-3.02	0.11	0.00	0.02	18.9	0.90	10<	5.57	1.22
8.00-8.02	0.17	0.28	0.02	17.9	0.60	0.62	7.38	2.90
12.00-12.02	0.12	0.04	0.02	17.1	-	3.30	6.03	-
14.00-14.02	0.09	0.21	0.02	17.3	1.90	0.42	4.78	0.46
15.00-15.02	0.94	0.21	0.07	40.5	3.20	4.52	12.7	2.93
15.90-15.92	0.79	0.27	0.08	54.4	2.50	2.97	10.3	3.16
17.00-17.02	0.81	0.26	0.08	51.1	3.00	3.12	9.70	2.71
18.00-18.02	0.86	0.40	0.08	49.5	3.60	2.15	10.5	2.39
18.90-18.92	0.77	0.28	0.08	54.7	2.10	2.81	9.70	3.68
20.42-20.50	0.37	0.13	0.04	32.6	1.50	2.79	9.92	2.45
21.00-21.05	0.21	0.05	0.03	32.3	0.80	4.18	7.20	2.65
21.95-22.00	0.58	0.28	0.06	40.9	0.60	2.07	9.25	9.68
23.00-23.05	0.57	0.21	0.06	35.1	1.10	2.68	9.78	5.20
24.00-24.05	0.37	0.16	0.05	29.1	-	2.26	7.68	-
25.00-25.05	0.48	0.23	0.05	6.98	0.70	2.13	9.02	6.90
25.70-25.75	2.15	0.13	0.05	28.2	0.50	10<	45.5	43.1
26.00-26.05	0.49	0.06	0.05	12.0	1.50	8.04	9.79	3.23
27.00-27.05	0.85	0.04	0.07	9.06	1.30	10<	12.5	6.50
28.00-28.05	0.90	0.01	0.05	8.06	1.50	10<	16.7	6.01
29.00-29.05	0.74	0.05	0.04	7.91	1.40	10<	20.4	5.29
30.00-30.02	0.89	0.08	0.08	26.8	1.40	10<	10.9	6.36
40.00-40.02	0.37	0.00	0.05	29.6	0.60	10<	7.94	6.23
50.50-50.52	1.77	0.11	0.14	45.6	4.00	10<	12.7	4.43
57.00-57.02	0.79	0.00	0.09	40.2	1.30	10<	8.65	6.05
59.98-60.00	0.14	0.20	0.03	19.7	1.10	0.69	5.40	1.24
65.00-65.02	0.75	0.04	0.08	5.18	1.60	10<	9.29	4.68
71.00-71.02	0.13	0.25	0.02	21.0	0.70	0.54	6.41	1.89
77.00-77.02	0.97	0.24	0.07	33.4	1.00	3.96	14.0	9.66
82.00-82.02	0.62	0.11	0.06	29.5	1.00	5.46	10.8	6.19

Table 2 TOC, TS, TN, TB, TBr, C/S ratio, and C/Br ratio in the sediments of the Hamasato borehole.

Depth (m)	TOC (%)	TS (%)	TN (%)	TB (mg/kg)	TBr (mg/kg)	C/S ratio	C/N ratio	C/Br ratio
4-5	0.09	-	0.02	25.3	0.60	10<	5.22	1.57
9-10	0.07	-	0.02	21.6	0.70	10<	4.50	1.01
15-16	1.34	0.93	0.09	35.3	6.80	1.44	14.4	1.97
18-20	0.10	0.02	0.02	26.6	0.50	4.32	4.20	2.02
20-22	0.11	0.02	0.02	24.2	1.40	5.08	4.55	0.79
25-26	0.10	0.03	0.02	28.9	0.70	3.67	4.66	1.40
31-32	0.73	0.88	0.08	42.5	2.50	0.82	9.52	2.90
35-36	0.60	0.09	0.05	35.4	1.80	6.38	11.9	3.35
41-42	0.97	0.05	0.07	29.1	2.80	10<	14.1	3.48
45-46	0.54	0.12	0.05	36.3	1.80	4.37	10.9	2.97
49-50	0.68	0.16	0.07	38.6	1.90	4.33	10.2	3.56
53-54	0.84	0.21	0.08	39.3	2.50	3.98	10.9	3.35
61-62	2.23	0.39	0.12	44.1	3.20	5.78	18.9	6.96
65-66	0.66	0.02	0.07	4.06	1.00	10<	9.26	6.57
71-72	0.80	0.07	0.08	41.1	1.50	10<	10.6	5.32
75-76	0.12	0.00	0.02	19.9	1.90	10<	5.07	0.65
79-80	0.23	0.00	0.02	23.0	0.60	10<	9.53	3.90
89-90	2.62	1.20	0.11	32.3	3.90	2.18	24.5	6.72
97-98	0.08	0.01	0.02	26.0	-	10<	3.56	-

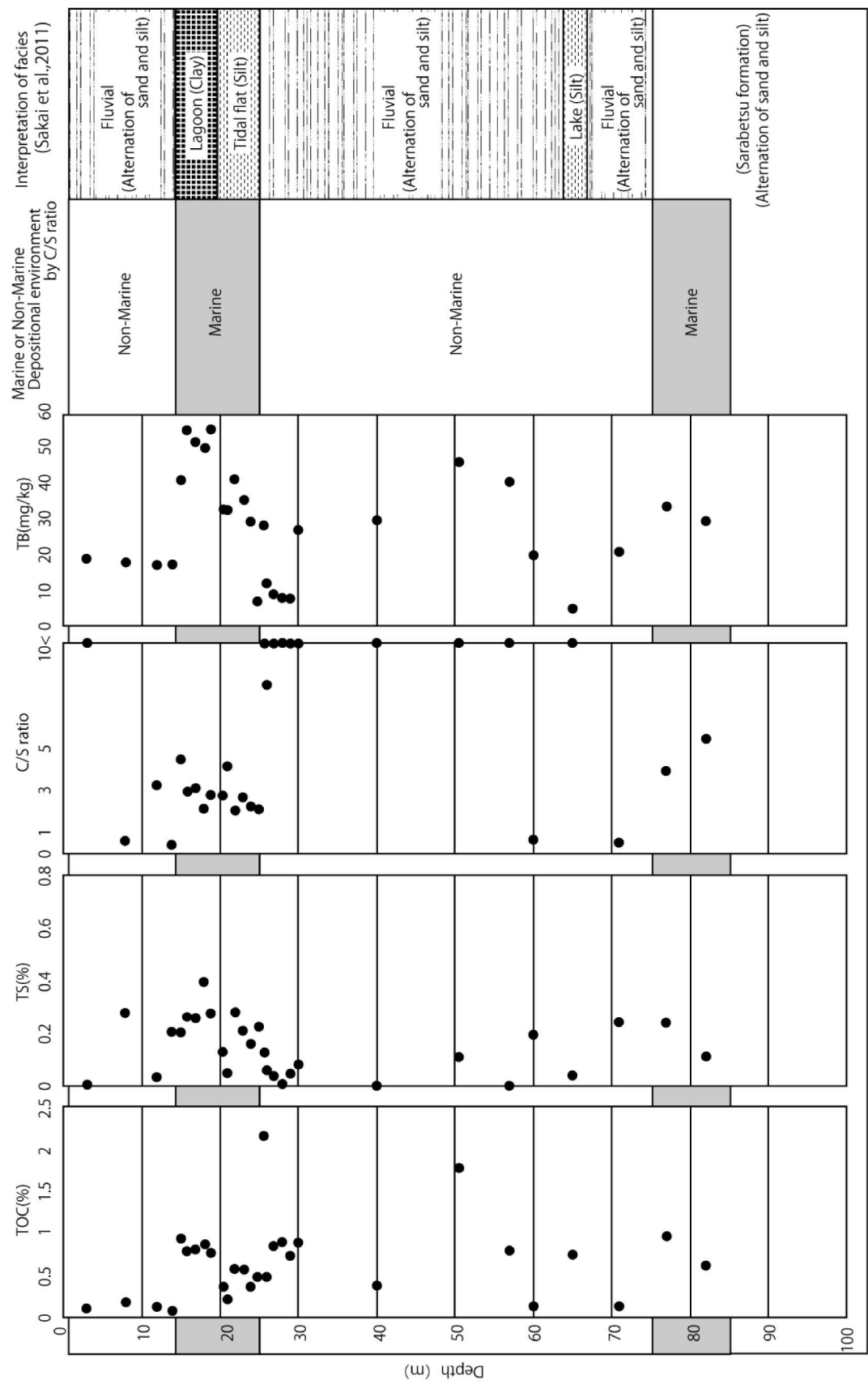


Fig. 4 Depth profiles of TOC content, TS content, C/S ratio, and TB content, and the depositional environments of the Shitsugen Higashi borehole.

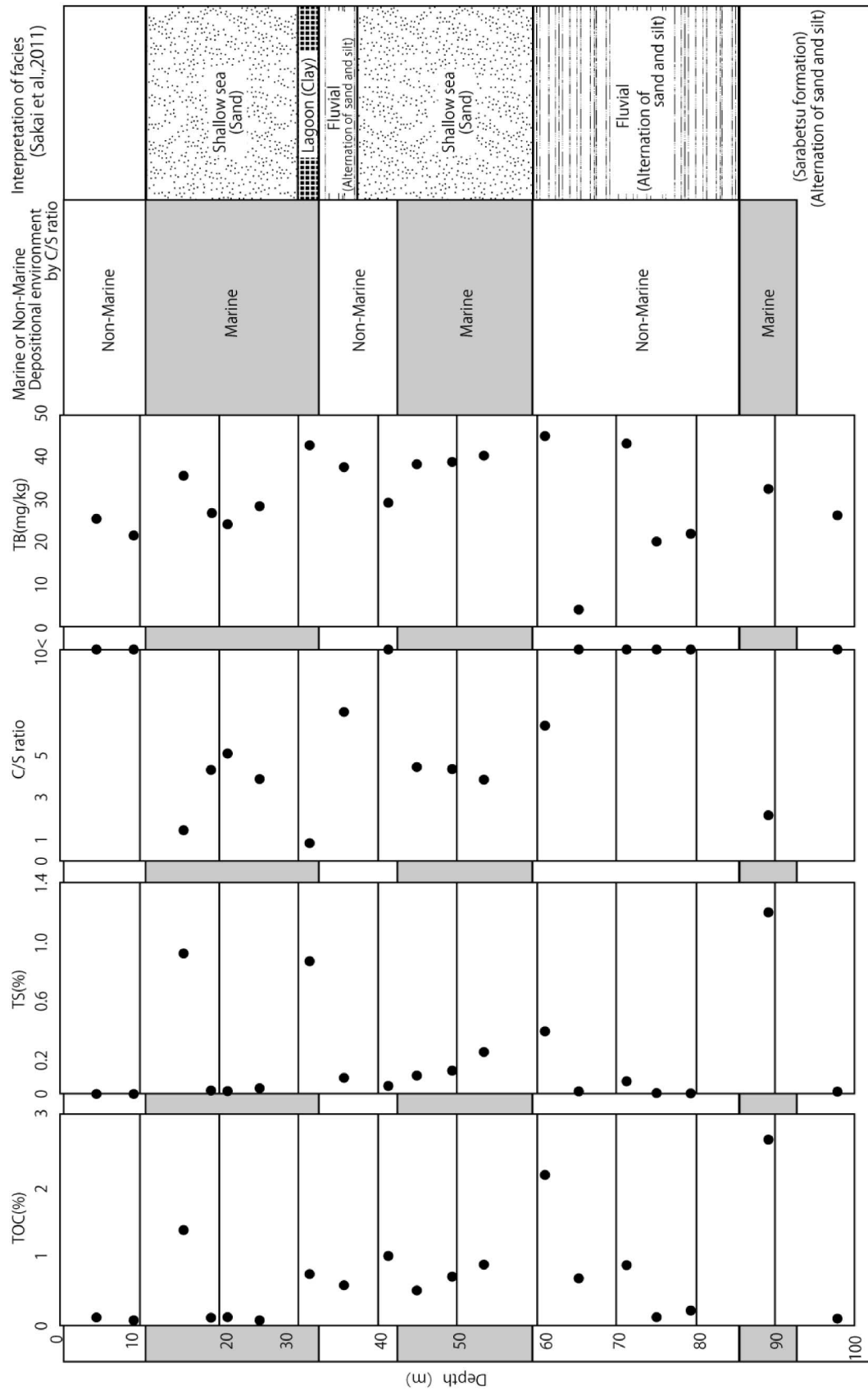


Fig. 5 Depth profiles of TOC contents TS content, C/S ratio, and TB content, and the depositional environments of the Hamasato borehole.

積物や河川成堆積物では概ね10以上の高い値を示すことから、酒井ほか（2011）の堆積環境同定結果に整合した。

浜里孔コアの TOC 含有量は、0.07～2.62%の範囲で変動し、湿原東孔コアとは異なり、堆積環境による変化は不明瞭であった。TS 含有量は、検出限界以下～1.20%の範囲で変動した。深度15～16 m の浅海成堆積物試料や深度31～32 m のラグーン堆積物試料で0.8%以上の高い値が認められ、深度89～90 m の更別層相当の試料で最大値（1.20%）を示した。C/S 比は、ラグーン堆積物や浅海成堆積物で概ね5以下の値を示し、河川成堆積物などは10以上の高い値を示すことから、酒井ほか（2011）の堆積環境同定結果に整合した。例外的に、酒井ほか（2011）により浅海成堆積物とされた深度41～42 m の試料が10以上の高い C/S 比を示す原因としては、本深度付近における堆積環境の海域から陸域への変化を反映していることが考えられる。このため、以降は本深度の堆積物を陸成堆積物として議論する。

なお、酒井ほか（2011）において、更別層に相当する湿原東孔の深度80 m 付近の試料、浜里孔の深度89～90 m の試料の堆積環境については議論されていない。これらの試料の C/S 比は概ね5以下であることから、本研究では海成堆積物として議論を進める。

3.1.2 ホウ素 Keith and Degens（1959）によれば、TB 含有量は海成頁岩で115 mg/kg 程度、淡水成頁岩で44 mg/kg 程度であり、海成堆積物の方が有意に高い値を示すとされる。海成堆積物中に TB 含有量が高い要因として、海水中のホウ素が粘土鉱物に吸着し濃集されることや生物活動により有機物中に濃集されることなどが挙げられる（野田・掛川，1999; 野田ほか，2000）。

Ko では、TB 含有量が125 mg/kg 程度で、上記海成頁岩の TB 含有量と類似し、声間層が海成堆積物であることが支持された。

Table 1, Fig. 4に湿原東孔コア、Table 2, Fig. 5に浜里孔コアの TB 含有量の深度変化を示す。湿原東孔コアの TB 含有量は、5.18～54.7 mg/kg の範囲で変動し、Keith and Degens（1959）による淡水成頁岩の TB 含有量と類似した。一方で、詳細に見ると深度15～25 m 付近のラグーン堆積物や干潟堆積物、深度80 m 付近の更別層相当の堆積物などの海成堆積物で30 mg/kg 以上の比較的高い値を示し、最大値（54.7 mg/kg）もこれらの堆積物中に認められた。また、深

度26～29 m 付近の河川成堆積物や湖沼堆積物など陸成堆積物で10 mg/kg 未満の低い値を示した。これら TB 含有量は、概ね C/S 比と逆相関を示しており、酒井ほか（2011）の示した堆積環境と整合した。例外的に、深度50.50～50.52 m, 57.00～57.02 m の2試料は、河川成堆積物にも関わらず40.2～45.6 mg/kg の比較的高い値を示した。

浜里孔コアの TB 含有量は、湿原東孔コアと同様の濃度範囲で変動し、陸成堆積物である深度65～66 m の試料（河川成堆積物）で4.06 mg/kg の低い値、浅海成堆積物やラグーン堆積物などの海成堆積物でおよそ30 mg/kg 以上の比較的高い値が認められ、C/S 比と概ね逆相関を示した。

Fig. 6に湿原東孔コア、浜里孔コアそれぞれの TB 含有量と、TOC 含有量および TK 含有量との相関を示す。湿原東孔の海成堆積物試料においては、TB 含有量と TK 含有量との間に良い相関（相関係数 $r = 0.83$ ）が見られた。このことから湿原東孔の海成堆積物試料中のホウ素は粘土鉱物に濃集されていることが示唆された（野田・掛川，1999）。一方、湿原東孔の陸成堆積物試料および浜里孔の試料の TB 含有量は、TOC 含有量、TK 含有量に対する相関が不明瞭であった。湿原東孔コア、浜里孔コアともに TB 含有量と TOC 含有量との相関が見られないため、本地域第四系堆積物試料中の TB 含有量是有機物起源の指標として用いることは困難と判断した。

3.1.3 C/N 比 堆積物中の TOC 含有量と TN 含有量の比（C/N 比）は、高等植物由来の陸起源有機物とプランクトン由来の有機物の含有量比によって変化するとされ（和田・中井，1981）、堆積物中の有機物起源の指標として用いられる。一般的には、高等植物由来の陸起源有機物ではセルロースやリグニンなど炭素比率が高いため C/N 比が15以上、プランクトン由来の有機物ではタンパク質など窒素に富むため C/N 比が6程度とされる（三瓶ほか，1997; 公文，2003）。なお、Muller（1977）や Sampei and Matsumoto（2001）によれば、全有機炭素含有量が小さい場合、無機態窒素の影響により C/N 比が有機物起源の指標として十分に信頼できないとされる。このため、本研究では TOC 含有量が0.5%以上の試料のみを C/N 比による試料中の有機物起源の評価対象とした。また、堆積物試料の C/N 比の算出には、ケルダール法による窒素の回収率（57%）を補正した値を用いた。

Ko は、TN 含有量0.19%を示し、その C/N 比は6.40

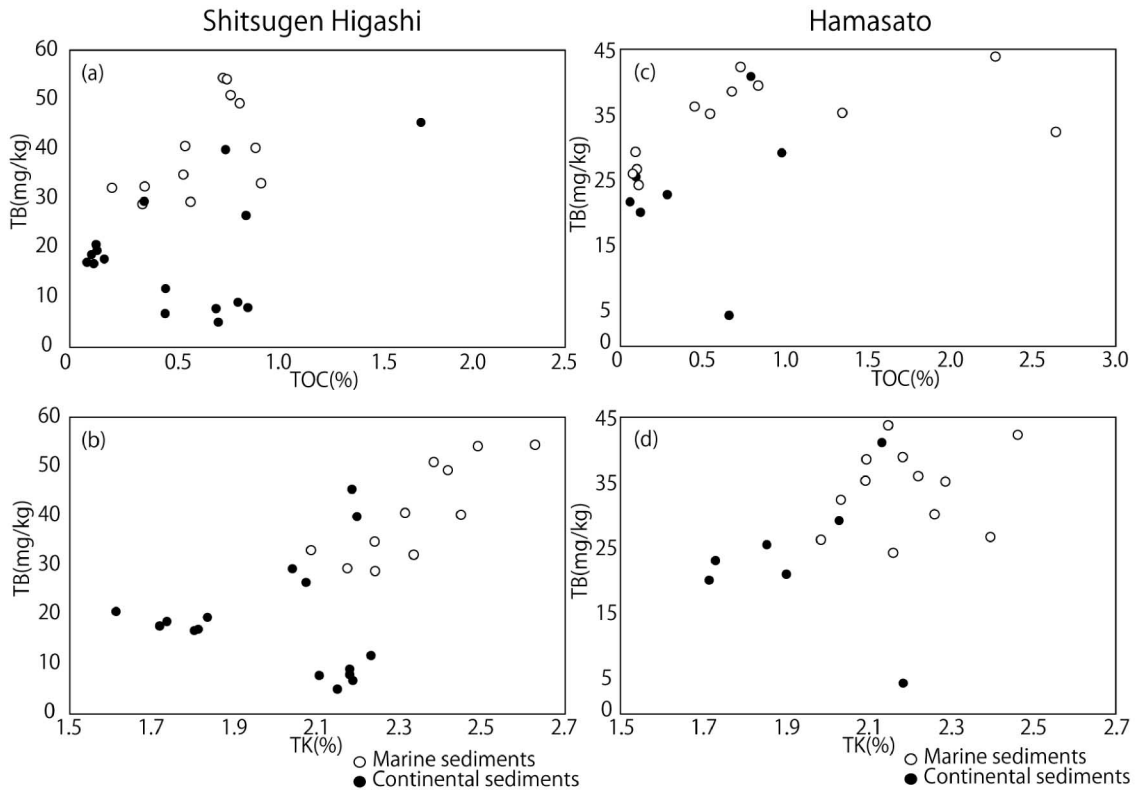


Fig. 6 (a) Relationship between TOC content and TB content in the sediment of the Shitsugen Higashi borehole. (b) Relationship between TK content and TB content in the sediment of the Shitsugen Higashi borehole. (c) Relationship between TOC content and TB content in the sediment of the Hamasato borehole. (d) Relationship between TK content and TB content in the sediment of the Hamasato borehole.

となり、地層中の有機物がプランクトン由来の有機物のみで構成されることを示唆した。このことは K_o が深海成堆積物であることと調和的である。

Table 1, Fig. 7に湿原東孔コア、Table 2, Fig. 8に浜里孔コアの TOC 含有量, TN 含有量, C/N 比の深度変化を示す。湿原東孔コアの C/N 比は、すべての試料で高等植物由来の陸起源有機物の流入が示唆される値となった。詳細に見ると、深度25~30 m 付近の河川成堆積物試料で比較的高い値を示す試料が多く、特に深度25.70~25.75 m の試料では45.5の最大値を示し、高等植物由来の陸起源有機物の構成割合が高いことが示唆された。一方、深度15~25 m 付近のラグーン堆積物や干潟堆積物および深度55~65 m 付近の河川成堆積物とされる試料では、8~10程度の比較的低い値の試料が多く、プランクトン由来の有機物の構成割合が比較的高いことが示唆された。海成堆積物とした更別層相当の深度80 m 付近の2試料は、それぞれ14.0, 10.8と海成堆積物としては比較的高い値を

示し、高等植物由来の陸起源有機物の流入の影響が強いことが示唆された。

浜里孔コアの C/N 比は、湿原東孔コアと同様にすべての試料で高等植物由来の陸起源有機物の流入が示唆された。詳細に見ると、更別層相当の深度89~90 m の試料で24.5の最大値が認められ、浅海成堆積物とされる深度15~16 m, 本研究で陸成堆積物とした41~42 m, 河川成堆積物とされる61~62 m の試料で14~19程度の比較的高い値を示した。その他の試料は、堆積環境の海・陸を問わず、9~12程度の値を示し、プランクトン由来の有機物の構成割合が比較的高いことが示唆された。

以上のことから、本地域第四系堆積物試料の C/N 比は、主に海・陸の堆積環境の違いにより規定されるが、高等植物由来の陸起源有機物の構成割合に変動が見られることが示された。

3.1.4 臭素 Fig. 9に湿原東孔、浜里孔コアそれぞれの TBr 含有量と TOC 含有量との相関を示す。な

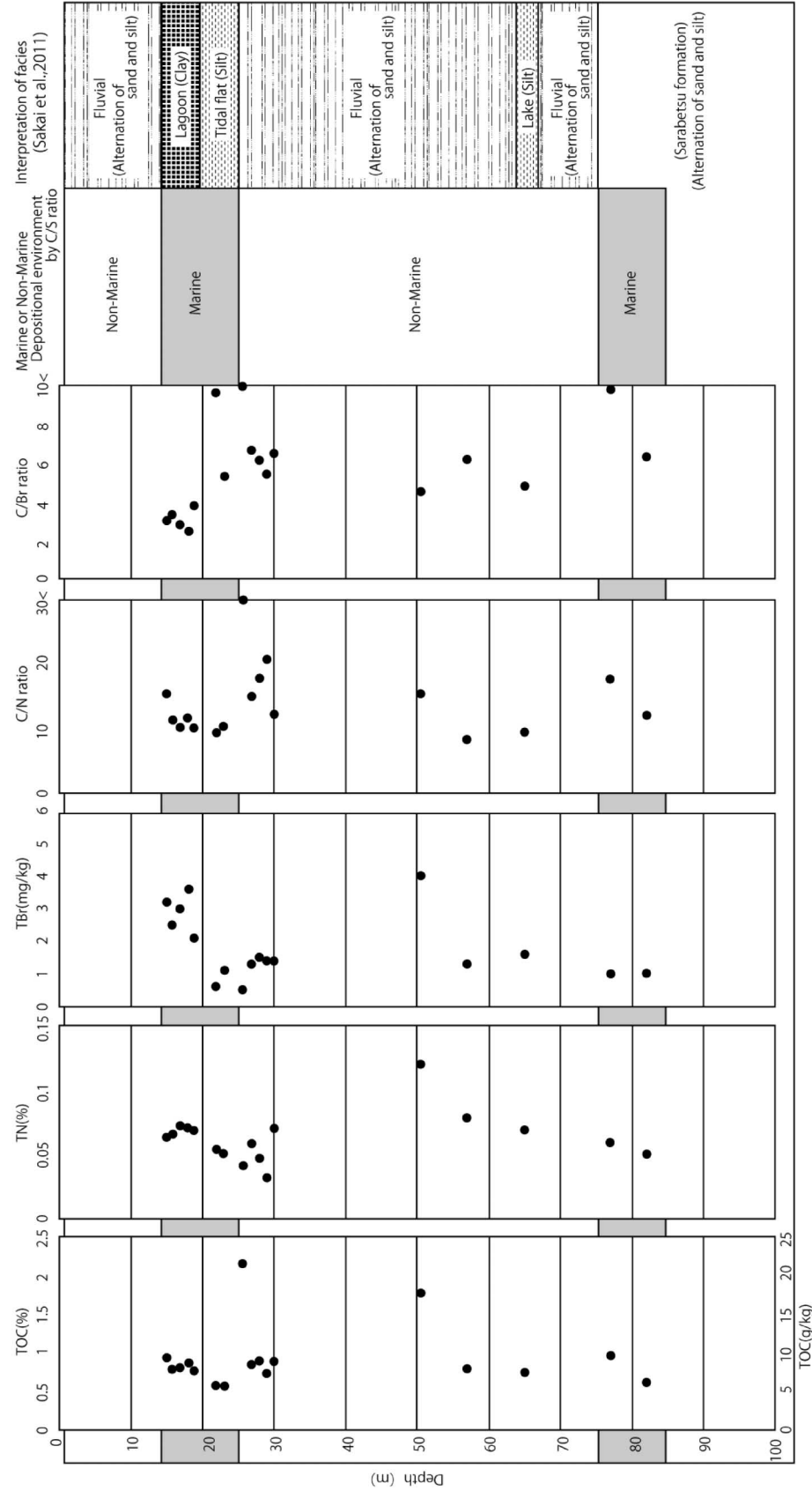


Fig. 7 Depth profiles of TOC content, TN content, TBr content, C/N ratio, and C/Br ratio, and the depositional environments of the Shitsugen Higashi borehole.

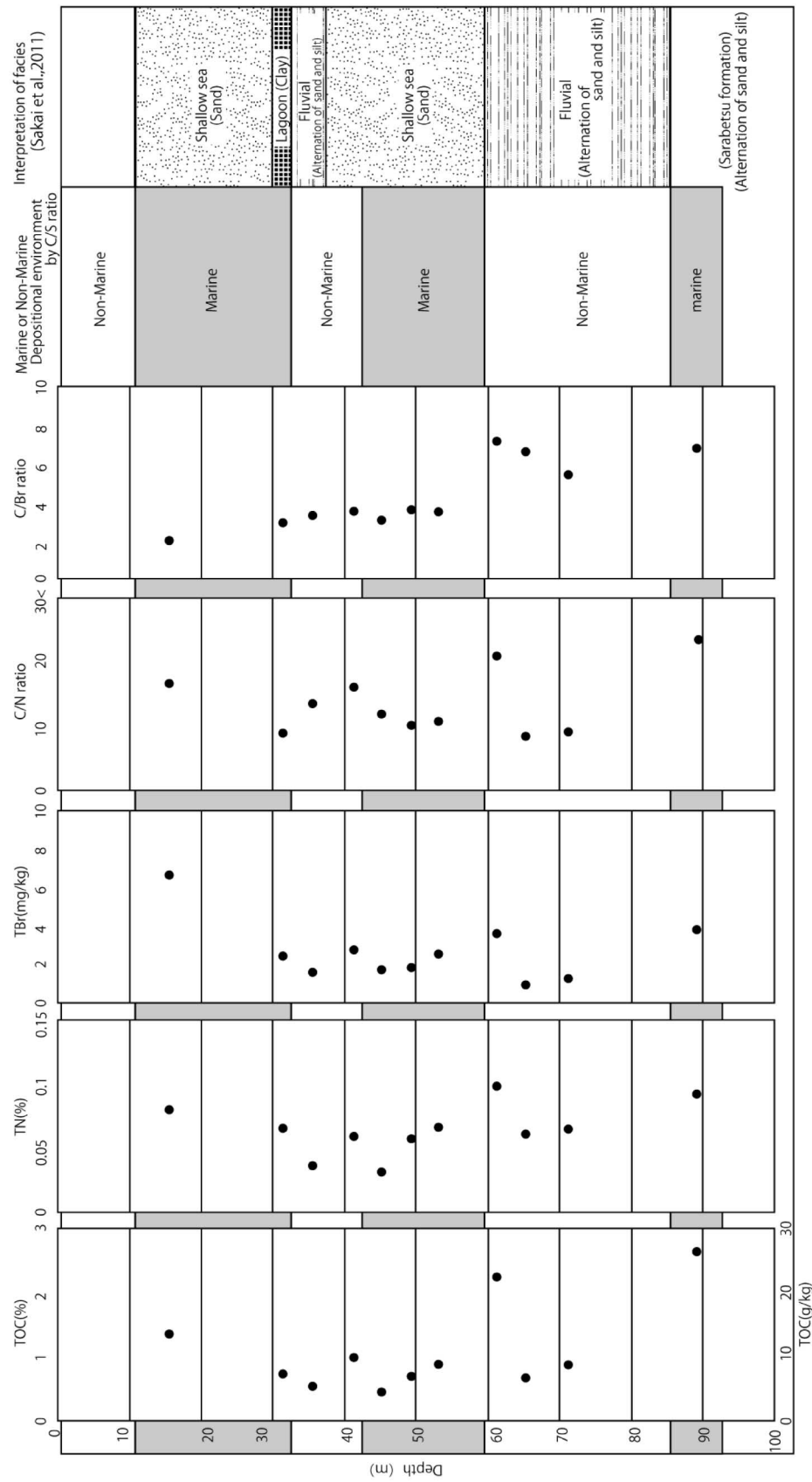


Fig. 8 Depth profiles of TOC content, TN content, TBr content, C/N ratio, and C/Br ratio, and depositional environments of the Hamasato borehole.

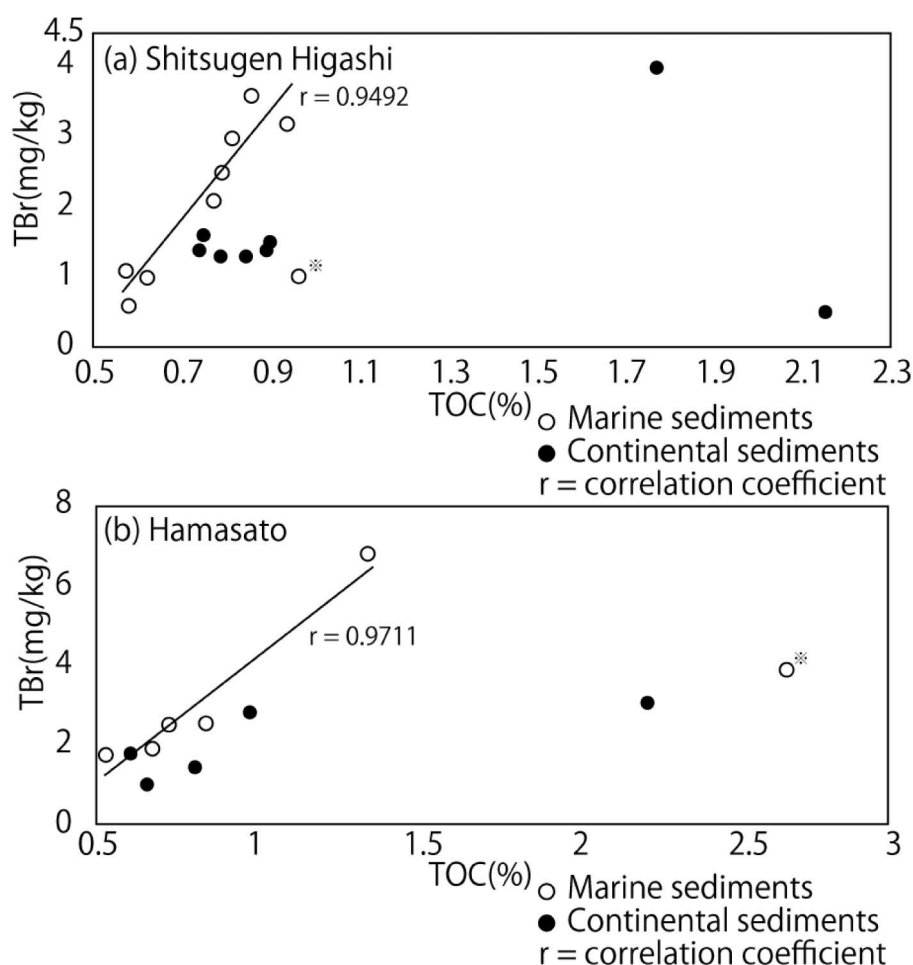


Fig. 9 (a) Relationship between TOC content and TBr content in the sediment of the Shitsugen Higashi borehole. (b) Relationship between TOC content and TBr content in the sediment of the Hamasato borehole.

※These plots are ignored in the calculation of the correlation coefficient, because heavy contamination of terrestrial organic matters were implied from the high C/N and C/Br ratios.

お、本項の評価対象は、C/S 比における Berner and Raiswell (1984) と同様の理由で TOC 含有量 0.5% 以上の試料とし、C/Br 比の算出に用いた TOC 含有量は、試料 1 kg あたりの含有量 (g/kg) に換算した値を用いた。湿原東孔の海成堆積物においては、C/N 比から陸起源有機物の流入の影響が強いことが示された 1 試料 (C/N 比 = 14.0, TOC = 0.97%) を除くと正の相関 (相関係数 $r = 0.9492$) が見られ、浜里孔の海成堆積物においても同様に陸起源有機物の流入の影響が強いことが示された 1 試料 (C/N 比 = 24.5, TOC = 2.62%) を除くと正の相関 (相関係数 $r = 0.9711$) が見られることから、海成堆積物中の有機物に臭素が伴

われていることが示唆された。一方、陸成堆積物中の TBr 含有量は、TOC 含有量との相関は不明瞭であり、同程度の TOC 含有量である海成堆積物試料に比べ低い傾向にあった。これらのことは、臭素が海洋有機物に取り込まれ、海成堆積物中に濃縮するとして既往研究の結果 (Price and Calvert, 1977; 戸丸ほか, 2009) と調和的であった。

Ko は、TBr 含有量が 17.4 mg/kg と対象とした試料中で最も高く、C/Br 比は 0.70 と最も低い値を示した。

Table 1, Fig. 7 に湿原東孔コア、Table 2, Fig. 8 に浜里孔コアの TOC 含有量、TBr 含有量、C/Br 比の

深度変化を示す。湿原東孔コアの TBr 含有量は、0.50～4.00 mg/kg の範囲で変動した。深度15～20 m 付近のラグーン堆積物試料で2.10～3.60 mg/kg の比較的高い値を示し、その他の干潟堆積物試料や海成堆積物とした更別層相当の試料、陸成堆積物試料では概ね1 mg/kg 前後の低い値を示した。これに伴い、C/Br 比はラグーン堆積物試料で4以下の低い値、その他の試料はそれより高い値を示した。

浜里孔コアの TBr 含有量は、1.00～6.80 mg/kg の範囲で変動した。深度15～16 m の浅海成堆積物で6.80 mg/kg の最大値を示し、その他の試料も深度65～66 m, 71～72 m の試料を除き、1.80～3.90 mg/kg と湿原東孔のラグーン堆積物と同程度の値を示した。C/Br 比は、大半が浅海成堆積物とされた深度60 m 程度までの試料で4以下の低い値を示す試料が多く、深度60 m 以深の陸成堆積物試料や深度89～90 m 付近の海成堆積物とした更別層相当の試料で5以上の高い値を示した。

以上のことから、C/Br 比は概ね陸成堆積物で高く、海成堆積物で低くなる傾向を示し、堆積物の堆積環境や有機物起源の指標となり得ることが示唆された。

3.2 堆積物中の有機物の起源と堆積環境

本研究対象試料中の有機物起源を示す指標として有効と判断された C/N 比と C/Br 比を各試料で比較し、堆積環境との関連性について考察した。

Ko は C/N 比が6.40でプランクトン由来有機物のみの影響を示唆し、C/Br 比も0.70と低い値を示すことから、海起源有機物の構成割合が高いことが示唆され、深海成堆積物とされることと調和的であった。

湿原東孔 (Fig. 7) の海成堆積物では、ラグーン堆積物とされる深度15～20 m 付近の試料で C/N 比10程度、C/Br 比3程度と比較的低い値を示し、海起源有機物の構成割合が高いことが示唆され、堆積環境と調和的であった。干潟堆積物とされる深度20～25 m 付近の試料では、C/N 比が10未満の比較的低い値を示すことから、プランクトン由来の有機物の構成割合が高いことが示唆された一方で、C/Br 比は5以上の比較的高い値を示し、陸起源有機物の影響が認められた。これらの試料が採取された地層は、シルト質の細粒堆積物で構成されており (酒井ほか, 2011)、流入する陸起源有機物のうち、高等植物由来の有機物に対して、微粒のプランクトンが選択的に堆積した可能性が考えられる。このため、本深度の試料中では、淡水性プラ

ンクトン由来の有機物の構成割合が高いと推測した。以降、本議論においては C/N 比が低く、C/Br 比が高い傾向を持つ細粒堆積物試料について、淡水性プランクトン由来の有機物の影響であると仮定し、議論を進める。更別層相当の海成堆積物とされた深度80 m 付近の2試料は、C/N 比 (14.0, 10.8), C/Br 比 (9.66, 6.19) とともに比較的高く、高等植物由来の陸起源有機物の構成割合が高いことを示した。仮にプランクトン由来の海起源有機物の C/N 比を6、高等植物由来の陸起源有機物の C/N 比を15とすると (三瓶ほか, 1997; 公文, 2003)、高等植物由来の陸起源有機物の構成割合はおよそ55～90%と見積もられた。このことから、本深度の堆積環境は、高等植物由来の陸起源有機物が非常に流入し易い海域であったことが示唆される。陸成堆積物では、河川成堆積物とされた浅部の25～30 m 付近の試料と50.50～50.52 m の試料で C/N 比 (約12～45), C/Br 比 (約4.5～43) とともに比較的高い値を示し、陸域とされた堆積環境と調和的であった。一方、同じく河川成堆積物とされた深度57.00～57.02 m, 65.00～65.02 m の試料は、上述の浅部海成堆積物試料と同程度の比較的低い C/N 比 (8.65, 9.29) と高い C/Br 比 (6.05, 4.68) を示した。両試料ともに、シルト質の細粒堆積物から採取されたため、淡水性プランクトン由来の有機物の構成割合が高いことを示唆した。

浜里孔 (Fig. 8) の海成堆積物では、浅海成堆積物とされた深度15～16 m の試料で1.97と低い C/Br 比を示し、堆積環境と調和的であった。一方で C/N 比は14.4の高い値を示し、高等植物由来の陸起源有機物の流入が示唆された。ラグーン堆積物とされる深度31～32 m の試料の C/N 比は9.52, C/Br 比は2.90であり、堆積環境が海域とされたことと整合した。これらの比は、同じくラグーン堆積物とされる湿原東孔試料 (深度15～20 m) の C/N 比, C/Br 比と同程度であり、同様の堆積環境であったことが示唆される。浅海成堆積物とされる深度45～55 m 付近の試料もラグーン堆積物と同程度の C/N 比, C/Br 比を示すため、類似した堆積環境であったと推測される。海成堆積物とされた深度89～90 m の更別層試料は、C/N 比 (24.5), C/Br 比 (6.72) とともに比較的高い値を示し、湿原東孔の更別層の堆積環境と同様、高等植物由来の陸起源有機物の流入し易い海域であったことを示唆する。陸成堆積物では、深度35～40 m 付近の河川成堆積物試料で C/N 比11.9～14.1の比較的高い値を

示し、陸域とされた堆積環境と調和的であった。しかし、C/Br 比は3.35~3.48と海成堆積物で認められた程度の低い値を示し、海起源有機物の流入の影響が示唆されることから、本深度は海域に近い環境であったと推測される。深度61~62 m の河川成堆積物試料は、C/N 比 (18.9), C/Br 比 (6.96) とともに比較的高い値を示し、陸域とされた堆積環境と調和的であった。深度65~70 m 付近の河川成堆積物2試料は、比較的低い C/N 比 (9.26, 10.6) と高い C/Br 比 (6.57, 5.32) を示し、シルト質の細粒堆積物から採取されたため、本深度は淡水性プランクトン由来の有機物の堆積し易い環境であったと推測される。

以上のことから、C/N 比と C/Br 比を併用することにより、堆積物中の有機物起源についてより詳細に考察できる可能性が示された。

3.3 地下水中の有機物組成と帯水層の特徴

3.3.1 リグニン 地下水中のリグニン濃度は DOC 濃度の数倍~数十倍高く見積もられた (Table 3)。この要因としては、質量吸収係数の高いタンニンが、リグニンとともにニトロソ法により発色するためと考えられる (日本分析化学会北海道支部, 2005)。タンニンも主に高等植物に由来することから、今回得られたリグニン濃度は陸起源有機物の指標として扱えるものとした。

リグニン濃度は、陸成堆積物を帯水層とする地下水中で49.7~135 mg/L の範囲にあり、ラグーン堆積物を帯水層とする S-2 試料水 (18.8 mg/L) や主に浅海成堆積物を帯水層とする H-1 試料水 (0.50 mg/L)、深海成堆積物の新第三系声間層を帯水層とする J-1,2 試

料水 (0.98~8.40 mg/L) 中のリグニン濃度よりも2~100倍程度高くなる傾向を示した (Fig. 10)。また、DOC 濃度で規格化されたリグニン濃度も陸成堆積物を帯水層とする試料で高い値を示した (Table 3)。例外的に、更別層相当の海成堆積物を帯水層とする S-5 試料水は、陸成堆積物を帯水層とする地下水と同程度のリグニン濃度 (73.3 mg/L) を示した。これは、本深度付近の帯水層と推測される更別層堆積物中で高等植物由来の陸起源有機物の構成割合が高いことを示唆した C/N 比と C/Br 比の分析結果 (Fig. 7) と整合する。以上のことから、地下水中のリグニン濃度は、帯水層を構成する堆積物中の陸起源有機物からの溶出により規定されていることが示唆された。

3.3.2 有機物の C/N 比 Fig. 11に 湿原 東孔, Fig. 12に 浜里孔の地下水試料および堆積物試料の C/N 比の深度変化を示す。地下水試料の C/N 比は、

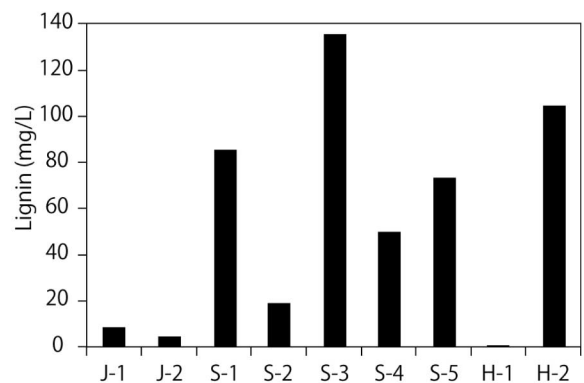


Fig. 10 Lignin concentrations in the groundwater samples.

Table 3 Chemical properties of the groundwater samples.

	J-1	J-2	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	H-1	H-2
DOC(mg/L)	17.7	23.2	3.70	48.8	8.96	3.25	5.41	2.26	20.2
Lignin(mg/L)	8.40	4.52	85.3	18.8	135	49.7	73.3	5.00×10^{-1}	104
Lignin/DOC	0.48	0.19	23.1	0.39	15.1	15.3	13.6	0.22	5.17
DN(mg/L)	43.2	50.4	0.69	7.40	5.75	2.98	3.47	0.45	1.94
NH_4^+ (mg/L)	39.4	40.8	0.72	5.23	5.60	3.47	3.79	0.65	1.46
NO_2^- (mg/L)	-	-	1.03×10^{-2}	2.85×10^{-2}	1.66×10^{-2}	1.16×10^{-2}	1.66×10^{-2}	-	5.22×10^{-1}
NO_3^- (mg/L)	2.62×10^{-1}	2.69×10^{-1}	3.32×10^{-4}	1.56×10^{-2}	3.01×10^{-2}	1.63×10^{-3}	3.02×10^{-3}	-	1.83×10^{-2}
DIN(mg/L)	30.7	31.7	0.57	4.08	4.37	2.70	2.95	0.51	1.30
DON(mg/L)	12.5	18.6	0.12	3.33	1.38	0.28	0.52	-	0.64
DOC/DON	1.41	1.24	30.5	14.7	6.49	11.4	10.4	-	31.6
Br^- (mg/L)	10.9	11.4	1.67×10^{-1}	7.58×10^{-1}	2.24×10^{-1}	2.09×10^{-1}	1.72×10^{-1}	1.26×10^{-1}	4.81×10^{-1}
Cl^- (mg/L)	2062	2255	27.2	61.8	22.7	33.0	17.8	25.6	44.2
C/Br	4.7×10^{-3}	6.6×10^{-3}	5.16×10^{-2}	9.01×10^{-2}	6.18×10^{-2}	3.47×10^{-2}	4.94×10^{-2}	6.19×10^{-2}	6.18×10^{-2}

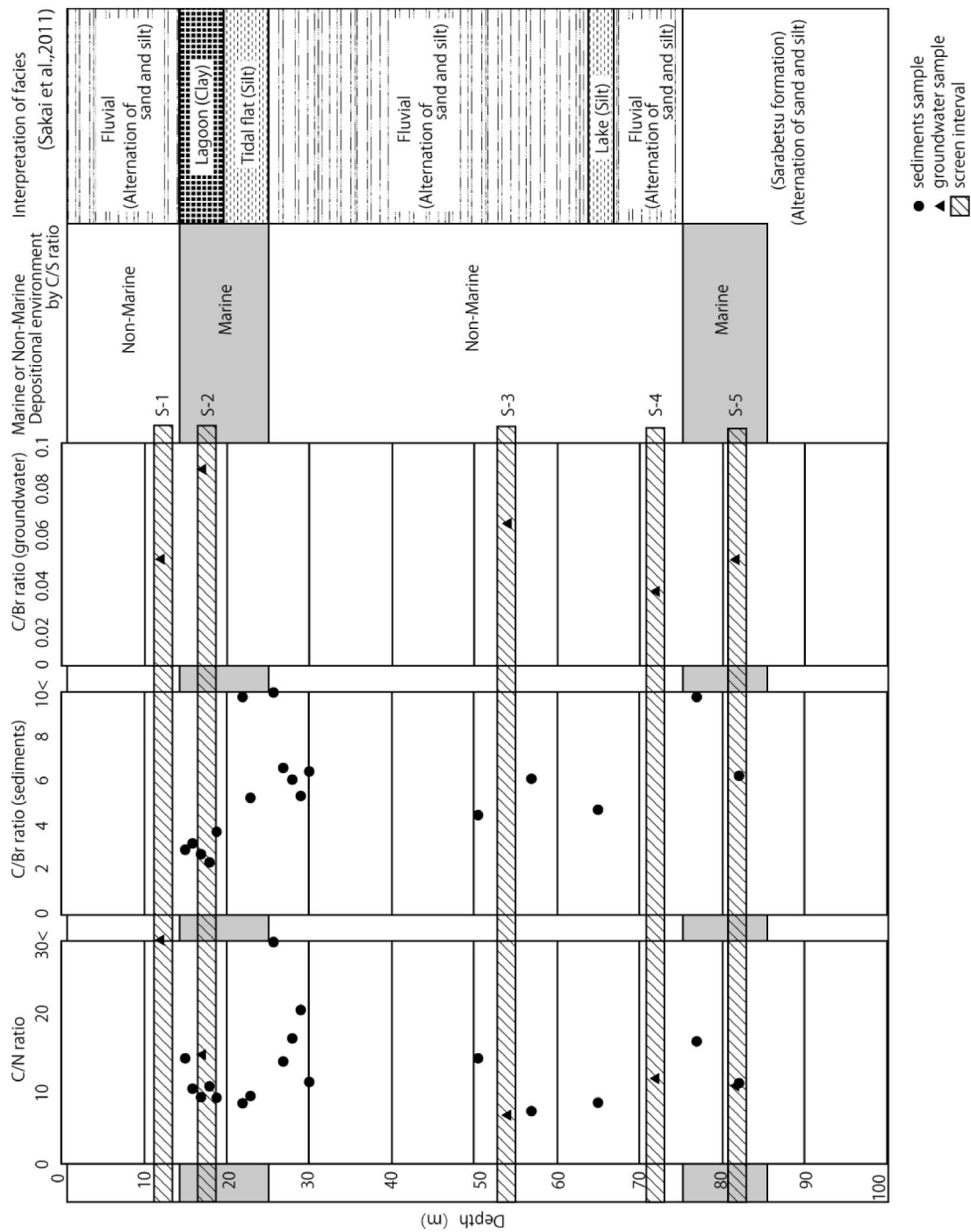


Fig. 11 Depth profiles of C/N ratio and C/Br ratio in the sediment and groundwater of the Shitsugen Higashi borehole.

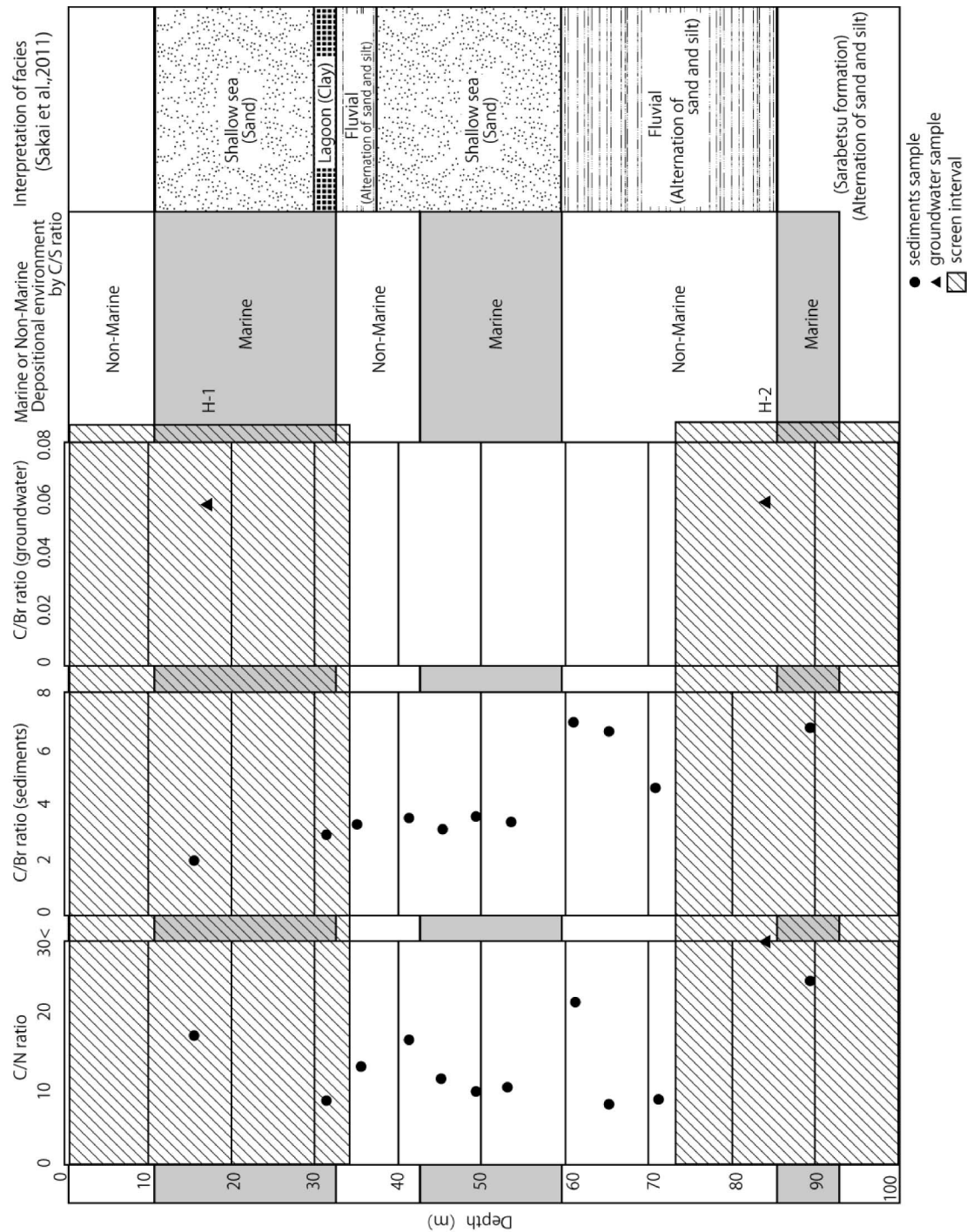


Fig. 12 Depth profiles of C/N ratio and C/Br ratio in the sediment and groundwater of the Hamasato borehole.

DOC 濃度と溶存有機窒素 (Dissolved Organic Nitrogen: DON) 濃度の比 (DOC/DON) を用いた (Table 3)。ここで DON 濃度は、DN 濃度から NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- からなる溶存無機態窒素 (Dissolved Inorganic Nitrogen: DIN) 濃度を引いた濃度を指す ($\text{DON} = \text{DN} - \text{DIN}$)。なお H-1 試料水は、DN がほぼ DIN から構成され、DON が認められないため、C/N 比による評価の対象外とした。

湿原東孔においては、S-2, 3, 5 試料水の C/N 比は、それぞれの帯水層に相当する堆積物試料の C/N 比と類似した。浜里孔においては、H-2 試料水の C/N 比 (31.6) が高い値を示し、その採水深度に近い堆積物試料も比較的高い C/N 比 (24.5) を示した。これらのことから、対象とした第四系を帯水層とする地下水中の有機物の C/N 比は、リグニン濃度と同様に帯水層を構成する堆積物中の有機物起源と関連性のあることが示唆された。

一方、Ko と同深度で採水された J-1, 2 試料水の C/N 比の平均値は 1.31 で、Ko (6.40) の方が 5 倍程度高い値となった。このことは、声間層を帯水層とする地下水中の有機物の窒素含有量が、地層中の有機物の窒素含有量よりも高いことを示す。これは、堆積物の続成・変質に伴い、窒素を含む有機物が選択的に地下水中へ溶出されることを示唆する。

3.3.3 C/Br 比 Fig. 11 に湿原東孔、Fig. 12 に浜里孔の地下水試料、堆積物試料の C/Br 比の深度変化を示す。地下水中の臭素は、海水由来のものと堆積物から溶出したものが考えられる。本研究においては、海水由来の臭素の影響を除くため、海水中の臭素イオン濃度と塩化物イオン濃度の比 ($\text{Br}^-/\text{Cl}^- = 0.0035$) を用い、それぞれの地下水中の海水に由来する臭素濃度を塩素濃度から求め、全臭素濃度との差を堆積物由来の臭素とし、C/Br 比に用いた (Table 3)。

湿原東孔、浜里孔ともに地下水中の C/Br 比は、堆積物中のそれよりも 2 桁程度低く、臭素が地下水中に濃集される傾向を示した。地下水試料相互で比較すると、湿原東孔、浜里孔ともに C/Br 比 0.04~0.10 の範囲にあり、帯水層の堆積環境との関連は不明瞭であった。これらのことは、有機物に吸着された臭素 (Price and Calvert, 1977) が、堆積・続成過程で必ずしも有機物の分解をとまわずに溶出し得ることを反映していると推測される。

Ko の C/Br 比は 0.70、J-1, 2 試料水の C/Br 比の平均値は 0.004 で、地下水試料の方が堆積物試料よりも

2 桁程度低い値を示し、湿原東孔や浜里孔で認められた傾向と同様であった。

4. ま と め

本研究では、北海道幌延町周辺において新第三系声間層珪藻質泥岩や第四系の堆積物中の C/S 比や TB 含有量、C/N 比、C/Br 比を分析し、それらを帯水層とする地下水中のリグニン濃度や C/N 比、C/Br 比を分析することによって、地下水中の有機物組成と、帯水層を構成する堆積物中の有機物起源やそれらを規定する堆積環境との関連を考察した。

堆積物中の C/Br 比の分析では、臭素が海起源有機物中に濃集されていることが示され、堆積物中の有機物起源の指標となり得ることが明らかにされた。また、C/Br 比と C/N 比の併用により、堆積物中の有機物起源についてより詳細に検討できる可能性が示された。これらの比から、対象とされた堆積物中の有機物起源は、概ね海・陸の堆積環境の違いを反映するものの、陸起源有機物の混入割合に変動が認められることが明らかにされた。

地下水組成と帯水層の特徴との比較においては、地下水中のリグニン濃度が、陸成堆積物を帯水層とする地下水や陸起源有機物の混入割合の高い海成堆積物を帯水層とする地下水中で高いことが示され、リグニン濃度は溶存有機物起源の指標として有効であることを示唆した。さらに、地下水中の有機物の C/N 比と堆積物中の C/N 比が類似することが明らかにされた。これらのことから、本地域の第四系を帯水層とする地下水中のリグニン濃度や有機物の C/N 比は、帯水層を構成する堆積物中の有機物起源と密接な関連性を持つことが示唆された。一方で、新第三系声間層を帯水層とする地下水においては、地下水中に窒素に富む有機物が濃集していることが示され、堆積物の続成・変質にともない、地層中から窒素を含む有機物が選択的に地下水中に溶出することが示唆された。C/Br 比の比較では、臭素が地下水中に濃集することが示され、地層中の臭素の溶出は必ずしも有機物の分解をとまわらないことを反映していると示唆された。

以上のことから、地下水中の有機物組成は、帯水層の堆積環境と密接な関連性を持つことが明らかにされた。メタン生成微生物の基質は地層中の有機物の分解・溶出により生成されることから (Strapoc *et al.*, 2008; Jones *et al.*, 2010)、メタン生成微生物の基質の生成プロセスの違いは、地下水中の有機物組成を規

定する堆積環境の違いに対応する可能性が指摘された。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、独立行政法人日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センターの天野由記様、村上裕晃様には、岩石試料を提供していただきました。ここに感謝の意を表します。

引用文献

- Berner, R. A. and Raiswell, R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, **12**, 356–368.
- Finkelstein, M., DeBruyn, R. P., Weber, J. L. and Dodson, J. B. (2005) Buried hydrocarbons: A resource for biogenic methane generation. *World Oil*, **226**, 61–67.
- 樋口隆昌 (1976) リグニンの進化. 木材研究資料, **10**, 1–14.
- 石島洋二・平井祐次郎・酒井利彰 (2007) 平成18年度 地圏環境研究事業 研究成果報告書. (財)北海道科学技術総合振興センター幌延地圏環境研究所, 245–247.
- 石島洋二・井岡聖一郎・酒井利彰 (2008) 平成19年度 地圏環境研究事業 研究成果報告書. (財)北海道科学技術総合振興センター幌延地圏環境研究所, 176–203.
- 岩月輝希・石井英一・新里忠史 (2009) 北海道幌延地域における深部地球化学環境の長期変遷シナリオの構築. 地学雑誌, **118**, 700–716.
- Jones, E. J. P., Voytek, M. A., Corum, M. D. and Orem, W. H. (2010) Stimulation of methane generation from nonproductive coal by addition of nutrients or a microbial consortium. *Applied and Environmental Microbiology*, **76**, 7013–7022.
- 環境省 (2001) 底質調査方法. 環境省水環境部水環境管理課, 29–33, 185–191.
- Keith, M. L. and Degens, E. T. (1959) Geochemical indicators of marine and freshwater sediments. In: *Researches in Geochemistry* (ed. P. H. Abelson), John Wiley & Sons, New York, pp. 38–61.
- 公文富士夫 (2003) 古気候指標としての湖沼堆積物中の全有機炭素・全窒素含有率の有効性. 第四紀研究, **42**, 195–204.
- Muller, P. J. (1977) C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 765–776.
- 中野準三・飯塚堯介 (1994) リグニン化学研究法. ユニ出版.
- 日本分析化学会北海道支部 (2005) 水の分析. 化学同人, 374–376.
- 日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センター (2011) 幌延深地層研究計画 平成22年度調査研究成果報告. (独)日本原子力研究開発機構幌延深地層研究センター, 6–23.
- 野田雅一・掛川武 (1999) 中新世草薙・女川層硬質頁岩中のホウ素含有量と続成作用時におけるホウ素の挙動. 地球惑星関連学会合同大会予稿集.
- 野田雅一・掛川武・寺島滋・浦辺徹郎 (2000) 半遠洋性堆積物中へのホウ素濃集機構から見た炭素循環における陸上生態系の役割. 地球惑星関連学会合同大会予稿集.
- Price, N. B. and Calvert, S. E. (1977) The contrasting geochemical behaviours of iodine and bromine in recent sediments from the Namibian shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 1769–1775.
- 酒井利彰・井岡聖一郎・石島洋二・五十嵐敏文 (2011) サロベツ原野における沖積層の地質解析. 応用地質, **52**, 2–13.
- Sampei, Y. and Matsumoto, E. (2001) C/N ratios in a sediment core from Nakaumi Lagoon, southwest Japan - usefulness as an organic source indicator-. *Geochemical Journal*, **35**, 189–205.
- 三瓶良和・倉門由紀子・清水紋・高安克己・石田聖 (1997) サロマ湖・網走湖底質の有機炭素・窒素・イオウ濃度. *Researches in organic geochemistry*, **12**, 51–60.
- Shimizu, S., Akiyama, M., Ishijima, Y., Hama, K., Kunimaru, T. and Naganuma, T. (2006) Molecular characterization of microbial communities in fault-bordered aquifers in the Miocene formation of northernmost Japan. *Geobiology*, **4**, 203–213.
- Strapoc, D., Picardal, F. W., Turich, C., Schaperdoth, I., Macalady, J. L., Lipp, J. S., Lin, Y. S., Ertefai, T. F., Schudotz, F., Hinrichs, K. U., Mastalerz, M. and Schimmelmann, A. (2008) Methane-producing microbial community in a coal bed of the Illinois basin. *Applied and Environmental Microbiology*, **74**, 2424–2432.
- Taylor, J. K. (1987) Quality assurance of chemical measurements. Lewis Publishers, Boca Raton.
- 戸丸仁・南尚嗣・庄子仁・蛭田明宏・松本良・陸尊礼・Udo Fehn・Young K. Jin・Anatoly Obzhirrov (2009) オホーツク海および日本海に胚胎する表層型ガスハイドレート鉱床における間隙水のハロゲンと放射性ヨウ素同位体 (^{129}I) の地球化学. 地学雑誌, **118**, 111–127.
- 和田秀樹・中井信之 (1981) 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—. 静岡大学地球科学研究報告, **6**, 73–81.
- 吉田真見子・保柳康一・ト部厚志・山崎梓・山岸美由紀・大村亜希子 (2006) 堆積相と全有機炭素・窒素・イオウ濃度を用いた堆積環境の復元—新潟平野上部更新統～完新統の例—. 地質学論集, **59**, 93–109.
- 吉岡秀佳・坂田将 (2010) 微生物起源メタンハイドレート分布域における微生物メタン生成活動. 地球化学, **44**, 169–184.

(本稿の一部は2011年9月16日に日本地球化学会で発表済み。)