

論文の内容の要旨

A geochemical study on trace element behavior in sediments and soil formation on atolls, central Pacific

(中部太平洋地域の環礁堆積物中の微量元素の挙動と 土壌化に関する地球化学的研究)

氏名 伊藤 理彩

【本研究の新規性】

- ① 有孔虫を主体とする環礁堆積物は短期間で堆積したことを示し、その上層部に形成された黒色層(土壌)を初めて物質科学的に解析した。(Ito et al., 2018a, b)
- ② 環礁堆積物で酸性化が起きており、それが人為的影響ではなく炭素・窒素循環の活発化によること、またそれが土壌化に寄与することを解明した。(Ito et al., 2018a)
- ③ 堆積完了後に新たに付加された人為起源物質と自然起源物質を特定し、堆積物中の重金属の固定メカニズムを解明した。(Ito et al., 2018b)

【研究背景および目的】

環礁州島は、炭酸カルシウム(CaCO_3)を主成分とした有孔虫やサンゴ礁などの生物遺骸が離水サンゴ上に堆積した島である。これまで、環礁州島形成過程に関する先行研究は数多くあるが(e.g., Yasukochi et al., 2014)、堆積物中に含まれる各元素の起源および挙動、また近代化に伴う人為的影響については不明な点が多い。先行研究では Deenik ら(2006)が、マーシャル諸島の堆積物の構成元素や各地点別の pH について調査を行っているが、連続した深度から採取された試料ではなく、年代情報も欠如していたため、環礁のような孤立環境下で、かつほとんどが CaCO_3 のみで構成された堆積物にどのような作用が生じて土壌化が促進されたのかは明らかになっていない。また人為的影響についても、これまでの研究 (e.g., Fujita

et al., 2014; Arimoto et al., 1985)では環礁付近の海域や沿岸域、またはエアロゾル中に含まれる元素の濃度分析とその因子解析が主流となっており、元素の実際の起源同定には不確かさが残っていた。そこで本研究では、環礁堆積物の堆積年代・堆積過程を明らかにすると共に、環礁堆積物・黒色層（土壌）の地球化学的・鉱物科学的分析から、これらの物質が反映する情報を明らかにすることを全体の目的とした。1、2 章では、環礁堆積物の組成における特徴や堆積物中に含まれる元素の深度プロファイルを作成するとともにマジュロ環礁などにおける複数の島での堆積年代を明らかにすることを目的とした。それらを踏まえて 3、4 章（研究 1）では、環礁堆積物の地球化学・鉱物科学的考察から、環礁堆積物の表層で酸性化が起きていることを明らかにし、土壌化プロセスを促進した要因を定量化することを目的とした。5 章（研究 2）では、環礁堆積物の環境化学的考察から、環礁への微量元素の起源とそれらの供給過程、また堆積物中での移行挙動を明らかにするとともに重金属が環礁堆積物から下方に流出した場合の環境への影響についても明らかにすることを目的とした。

【試料採取および分析方法】

試料は、マーシャル諸島マジュロ環礁の Laura、Calalen、Jelto、Delap の 4 島の内陸部・外洋側・ラグーン側から深度別に採取した。また、マジュロ環礁の東側のアルノ環礁の Kebjeltak の内陸部、Kebjeltak と Ajeltokrok 間の causeway からもサンプルを採取した。

研究 1 においては、酸性化の指標として土壌 pH（土壌と水を 1 : 2.5 で混合して測定される pH; Soil Reaction Committee, 1930）を用いた。また主要堆積物の有孔虫の内部空隙率は、放射光 X 線 μ -CT (SPring-8, BL37XU) の測定データをもとに再構築した二次元画像から得られた空隙率を積算することによって体積全体に対する空隙率に換算した。主要元素の測定には、蛍光 X 線分析法 (XRF) を用いた。無機イオンの定量にはイオンクロマトグラフィー、インドフェノールブルー法を用いた。有機物の定量には堆積物の水抽出溶液の滴定と堆積物固相側と溶液側の TOC 分析を行った。特に、固相側の有機物の同定には固体 ^{13}C -核磁気共鳴 (NMR) 法を適用した。また硝酸中の三酸素同位体および窒素同位体の分析においては脱窒菌法を適用した。さらに、有孔虫内の鉱物割合の算出には X 線回折 (XRD) においてリートベルト法を適用した。また放射性炭素 (^{14}C) 年代測定法においては、加速器質量分析 (AMS) を行い、得られた年代結果に対して Bayesian age-depth モデルを適用し、腐植の年代を決定した。

研究 2 においては、堆積物中の主要元素の測定に XRF 法、堆積物・地下水中の微量元素の測定に誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いた。また元素の濃集部位を明らかにするために、走査型電子顕微鏡 (SEM) や放射光を利用した μ -XRF を用い、表層で濃度が高くなっていることが確認された各元素の起源の特定には、X 線吸収微細構造 (XAFS) のうち、X 線吸収端近傍構造 (XANES 領域) の解析を行った。また堆積物試料に対して酢酸抽出実験を行い、重金属の中でも水中の生物多様性に悪影響を与えやすい亜鉛 (Zn) (e.g., Greene et al., 1975) について、溶出しやすい化学種、不溶性の化学種について特定するとともに、Zn の溶出率の定量を行った。また堆積物の年代は、堆積物中の主要構成物である底生有孔虫 (*Calcarina* spp) に ^{14}C 年代測定法を適用することにより決定した。

【結果および考察】

研究 1：深度 1 m 以浅において、土壌 pH の低下に伴い有孔虫の空隙率が増加し、一方で高マグネシアンカルサイト (Mg-calcite) の割合が減少していた。SEM のマッピングの結果と XRD のリートベルト法により、土壌 pH の低下によって、Mg-calcite が選択的に溶出し、有孔虫の周辺部やチャンバー・仮足痕の内側に calcite が再沈殿していることが分かった。また、土壌 pH の低下とともに硝酸イオン(NO_3^-)濃度と有機酸濃度が増加する傾向があり、これらの酸が土壌 pH の低下に寄与していることが示唆された。これらの酸性物質の起源を特定するため、 NO_3^- については脱窒菌を用いて N_2O を抽出し、硝酸由来の窒素と酸素について同位体比測定を行ったところ、採取した試料の全ての $\Delta^{17}\text{O}$ がほぼ 0‰に近い値を示したことから、試料中の NO_3^- は大気由来ではなく、土壌有機物由来のアンモニアが微生物により硝化されて生成したものである可能性が高いことが示された。一方、堆積物中に含まれる有機物については、 ^{13}C -NMR の結果より、腐植物質(フルボ酸)であることが判明した。特に NO_3^- 濃度が pH7.5-8.2 の範囲で上昇したのは、土壌 pH が有機酸によって硝酸菌の至適 pH(e.g., Antoniou et al., 1990)まで下がったことにより、硝酸菌の活動が活発化した可能性が高いことが考えられる。一般的な土壌では、硝化が活発に行われると土壌 pH がさらに低下するため、至適 pH を下回った環境下で硝酸菌の活動は抑制されるが(e.g., Painter and Loveless, 1983)、環礁のような CaCO_3 主体の堆積物においては、 CaCO_3 による中和反応が起き、硝酸菌の至適 pH が維持されている可能性が高い。これらの結果により、(i)高い土壌 pH の範囲では有機酸が、(ii)硝化細菌の至適 pH の範囲では NO_3^- が特に土壌 pH の低下に寄与したと考えられる。 NO_3^- は植物の養分になるほか、土壌 pH の低下に寄与し、生育可能な植物種の増加に寄与する。また、土壌 pH の低下は有孔虫の溶解による堆積物粒子の細粒化を促進し、堆積物の保水力を上げることから植生の発達に寄与し、腐植の増加につながったと考えられる。例えば、隆起サンゴ礁では初期土壌が形成されるまで約 4000 年以上の年月がかかるが(Maejima et al., 2011)、本研究の腐植の年代測定の結果から、環礁州島の場合は島形成後、約 200 年以内という短期間で土壌の生成が起こったことが明らかとなった。この結果からも、環礁においては活発な窒素循環が起きていること、植物などの有機物の生成が盛んに行われ、土壌化が促進されたことが示唆される。

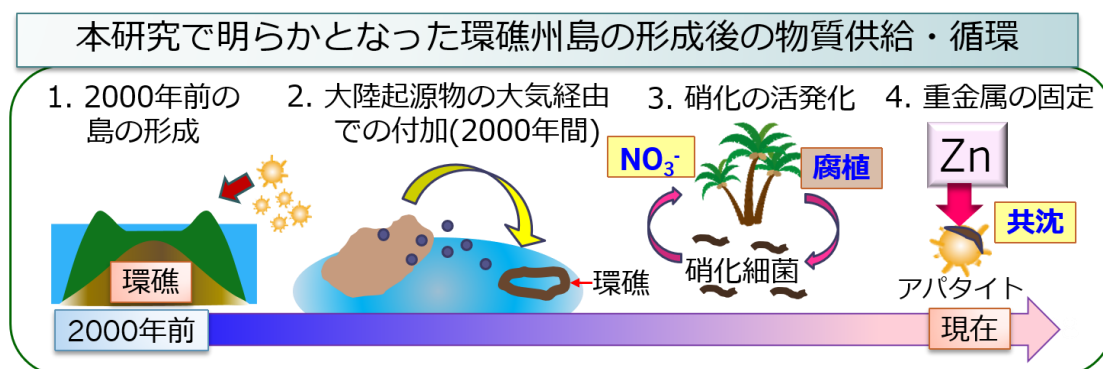
研究 2：有孔虫の ^{14}C 年代測定の結果より、Laura の最上部の堆積物の年代は最も新しいもので約 1670 cal BP を示したため、1900 年代以降の島の都市化が起こる前に、現在の表層堆積物は既に堆積が完了していたことがわかった。Al は表層で濃度が高かったが、本試料から求めた 2000 年間のマジュロ環礁でのエアロゾル由来の Al の沈着量は、マジュロ環礁近傍の遠洋性堆積物中の Al の総量や観測によるエアロゾル中の Al 濃度と整合的であった。深度 50 cm 以浅で濃集している元素について得た Enrichment Factor (EF) (Al で規格化; Kemp et al., 1976)から、Zn、Cu、P は人為等の外来起源、Ti、Fe、希土類元素 (REE) は自然起源である可能性が高いことがわかった。中部太平洋のダスト輸送に関する先行研究(Merrill et al., 1989)の結果も踏まえると、Al などの陸源物質は、約 2000 年前の島の急速な堆積の後、表層が長期間露出した間に大陸から輸送され、堆積物表層に付加したと考えられる。また

REE 濃度とそのパターンからも、堆積物の上層は濃度が増加し、下層に比べて負の Ce 異常が小さいことから Ce 異常のない大陸物質が付加したことが示唆される。一方、人為起源と考えられる Zn は、XANES 解析の結果、亜鉛と銅の合金の微粒子（真鍮と考えられる）として存在しているほか、鳥の糞中などに含まれているリンが有孔虫のカルシウムと反応して二次的に生成されたアパタイトや有孔虫のカルサイトに共沈し、固定されることが分かった。その結果、Zn は地下水（淡水レンズ）には移行しにくく、環礁においては天然の有害元素除去機構が働いていることが、本研究によって明らかとなった。

【本研究の成果まとめ】

- ① 複数の環礁島で、2000～700 年前に一度に表層まで堆積が起こったことを明らかにした。
- ② 島の堆積完了後、表層が長期間露出したことにより、約 2000 年間に渡って大陸地殻由来の物質が大気経由で付加したことを明らかにした。
- ③ 初期の植物により有機酸が放出され、硝化細菌の至適 pH となり、硝化が活発に行われるが、同時に CaCO_3 による中和反応も起き、硝化細菌にとっての至適 pH が維持された環境となったと考えられる。その結果、約 200 年以内という短期間で腐植が生成されたことを明らかにした（隆起サンゴ礁より早く土壌化が進行していたことが分かった）。
- ④ 近現代に排出された重金属は、有孔虫表面に二次的に生成したアパタイトに共沈するため、堆積物の上層部で固定され、地下水には移行しにくいこと、すなわち、環礁には天然の重金属元素除去機構が備わっていることを明らかにした。

(下図参照)



【公表論文】

- Ito, L., Yamaguchi, T., Kobayashi, R., Terada, Y., & Takahashi, Y. (2018a). Influence of Acidification on Carbonate Sediments of Majuro Atoll, Marshall Islands. *Chemistry Letters*, 47(4), 566-569.
- Ito, L., Omori, T., Yoneda, M., Yamaguchi, T., Kobayashi, R., & Takahashi, Y. (2018b). Origin and migration of trace elements in the surface sediments of Majuro Atoll, Marshall Islands. *Chemosphere*, 202, 65-75.