

論文審査の結果の要旨

氏名 伊藤 理彩

環礁堆積物中の微量元素の挙動と土壌化に関する伊藤理彩氏の本論文は、全6章からなる。

第1章はイントロダクションであり、研究対象となったマーシャル諸島マジュロ環礁の3つの島（ローラ、ジェルト、カラリン）の地形、地質、気候、歴史的な背景を環礁堆積物と年代測定についての先行研究を交えてレビューされている。マジュロ環礁は炭酸カルシウムを主成分とした有孔虫やサンゴなどの生物遺骸が離水サンゴ礁上に堆積した島であり、陸源碎屑物が流入しえないにもかかわらず顕著な土壌層の発達が認められる。本研究の目的として、土壌形成の時間スケール、土壌化に関連した炭酸塩成分の溶解、特徴的な元素の起源と挙動を基にし、研究例が少ない環礁島での土壌化や人為的な影響の解明を対象とすることが示された。

第2章では研究地域および試料の基本的な記載がなされた。試料は主にマジュロ環礁を形成する3つの島の8地点から簡易ボーリングや掘削などで採集された炭酸塩に富む堆積物であり、注意深いサンプリングにより土壌プロファイルでの間隙水成分も採集された。また、堆積物の組成と加速器質量分析計を用いた放射性炭素 14 年代測定法による年代値が示され、環礁堆積物の発達過程と時間スケールについての枠組みが示された。

次に、環礁堆積物の地球化学・鉱物学的特徴から、土壌化プロセスが議論された。第3章では、微小領域の構造と元素分布の分析技術（放射光を用いた X 線 μ -CT スキャン、SEM-EDS、マイクロ XRF-XAFS 法等）を駆使し、有孔虫骨格の溶解と元素溶脱過程が堆積物の地球化学的プロファイルと関連付けられた。分析の結果、土壌 pH の低下によって、高 Mg 方解石が選択的に溶出し、有孔虫殻の周辺部に低 Mg 方解石が再沈殿していることが分かった。

第4章では土壌 pH 低下のプロセスが考察され、pH と相関する硝酸イオンと有機酸が主な原因であると論じられた。このうち、三重酸素同位体測定により得られた分析結果により得られた堆積物中の硝酸イオンの $\Delta^{17}\text{O}$ の変動は、硝酸イオンがアンモニアの微生物硝化作用により生成したことを示す。また固体 ^{13}C -NMR 法を用いた有機酸の分析から、この有機酸が腐植物質のフルボ酸を主成分とすることが示された。有機酸の生成と炭酸塩の溶解により、間隙水の pH は硝酸菌にとっての至適条件に保たれ、その代謝が活発化した可能性が高い。すなわち、マジュロ環礁の土壌プロファイル中での硝酸イオンと有機酸の相関は環礁特有の現

象であると考えられる。さらに、有孔虫の方解石中の炭素の年代測定で得られる島の形成年代に加えて、腐植酸の炭素の年代測定も行われ、腐植酸の生成が環礁の形成後約 100 年以内に起きていたことが分かった。

第5章では、土壌化に関連した各種元素の起源と挙動が、主にX線吸収微細構造のXANES領域解析などを用いた元素の存在状態の測定結果から議論された。土壌プロファイルの深度 50 cm 以浅で濃集する元素のうち Al について、島の形成年代と風成ダストの供給量から計算された量が、堆積物中に蓄積されている量と一致することが分かり、Al は自然由来（風成ダスト起源）であると考えられた。そのため、Al のインベントリーは、約 2000 年前に離水したローラの方が約 700 年前に離水したカラリンより高い。この結果を基に Al を参照元素として用いた Enrichment Factor (EF)による議論から、EF が 1 に近い Ti, Fe, 希土類元素は自然由来であることが示された。一方で、EF が 10 程度の Zn, Cu は人工物などの外来起源である可能性が高い。バルクおよびマイクロビームを用いた局所 XANES 解析から、外来起源と考えられる Zn と Cu は合金（真鍮）として存在するものと、鳥の糞中のリンから生じるアパタイトと有孔虫の方解石骨格に吸着・共沈して固定されている成分があることが分かった。これらの Zn 化学種は水への溶解性が低いため、亜鉛は飲み水に用いられる地下水にはほとんど含まれないことも示唆された。

第6章では本研究により得られた知見から、研究例の少ない環礁での土壌化とその後の人為的な影響についてまとめられた。有孔虫を主体とする堆積物の上層部では、微生物が関与した炭素・窒素循環の活発化により比較的短時間で黒色土壌が形成され、炭酸塩堆積物の溶解が起こるとともに、さまざまな金属元素が表層に濃集する過程が詳細に明らかとなった。これらは、環礁における土壌化学、生物地球化学、環境化学の分野の研究の進展に大きく貢献するものと評価できる。

なお、本論文の第3章、第4章、第5章は高橋嘉夫、山口徹らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断できる。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。