本論文は、XRF コアスキャナーという迅速・高解像度分析手法を用いて、海底堆積物中の海洋起源有機物量と、海洋底層の酸化還元状態の復元を行う手法を確立し、日本海堆積物に応用することでその有用性を示したものである。XRFコアスキャナーはその有用性から近年多く使用されるようになってきたが、分析の定量性を確保することが難しく、これまでは主に定性分析に使用されてきた。本論文は、分析の定量性を確保した上で新たなプロキシの開発に取り組んでおり、古海洋研究において新たな手法を提唱するものである。

本論文は8章からなり、主要部の第3章から第5章がイントロダクション(第1章)・海洋環境と試料(第2章)と、総合考察(第6章)・まとめと結論(第7章)・今後の展望(第8章)に挟まれた構成となっている。

第1章のイントロダクションでは、海底堆積物中の海洋起源有機物量と海洋底層の酸化還元状態の復元に関する先行研究のレビューと、XRFコアスキャナーを用いた分析について述べられている。また、日本海堆積物を選んだ理由として、堆積物中の有機炭素量に大きな変動がみられること、日本海底層の酸化還元環境が過去に大きく変化していたこと、 IODP の掘削により第四紀の連続的な堆積物が得られていること、の3点が挙げられている。

第2章は日本海の海洋環境と、本研究に用いられた試料、その年代モデルの解 説である。

第3章はXRFコアスキャナーを用いた分析手法の定量性の確立である。本論文で用いられている高知大学のXRFコアスキャナー(ITRAX)は日本で初めて導入された測定機器であり、本研究はその導入初期から開始されたため、本論文ではまず研究目的に即した測定条件の確立を行なっている。その上で、X線管球の劣化に伴う結果への影響を測定し、補正方法を確立した。さらに、繰り返し測定の誤差や、各元素のカウント値と濃度の関係を標準試料の測定により導出し、第4章以降の議論に必要な定量的な測定を行う基礎を確立した。

第4章では、XRF コアスキャナーで測定した臭素(Br)を用いて、海洋起源 有機物量を推定する手法を確立している。海底堆積物中の臭素濃度と有機物量 が概ね相関していることはこれまでにも報告されていたが、海洋起源有機物の みに着目した研究は行われていなかった。本論文では、有機炭素量・有機窒素 量・有機物中の炭素同位体比の測定を通して試料中の海洋起源の有機炭素量を 算出し、XRFコアスキャナーで測定した臭素の結果と比較することで、臭素が 海洋起源の有機炭素量の指標として使えることを確認した。また、この手法を用 いて、日本海堆積物中の海洋起源の有機炭素量を、第四紀にわたり復元した。

第5章では、XRFコアスキャナーによる堆積物の元素測定のみから、過去の海洋底層の酸化還元状態を復元する手法を確立した。まず、先行研究で従来手法を用いて復元された日本海底層の酸化還元状態とXRFコアスキャナーによる元素測定の結果を比較し、各酸化還元状態における元素の特徴をまとめた。その結果を基にXRFコアスキャナーによる堆積物の元素測定のみから酸化還元状態を4段階に分類する基準を作成し、第四紀日本海堆積物の測定結果に適用した。その結果、第四紀の日本海の酸化還元状態は海水準の影響を大きく受けていることを見出した。また、深度の異なる2地点から採取した堆積物の結果を比較することで、数千年スケールで水深により酸化還元状態が異なる時期があることを見出し、高解像度分析が可能なXRFコアスキャナーを用いた手法の有用性を示した。

第6章では、第4章で確立した臭素を用いた堆積物中の海洋起源有機物量の 推定と第5章で確立した海洋底層の酸化還元状態の復元手法を組み合わせるこ とで、酸素極小層の拡大など、過去の海洋環境が高時間解像度で多面的に復元で きることを示した。

以上のように、本論文は XRF コアスキャナーという比較的新しい分析手法を用いて、堆積物に記録された長期の古海洋変動を高時間解像度で復元する手法を確立したものであり、当該分野への貢献は極めて大きい。また、確立した手法を用いて、これまで主に過去 20 万年間を対象に行われていた日本海堆積物中の有機物量や底層の酸化還元状態の復元を第四紀全体に延長したことで、いくつかの新たな知見を得ている。なお、第2章で引用されている IODP で採取された日本海堆積物試料の層序と年代モデルに関する2編の論文においては論文提出者が共著者として関わっており一定の貢献が認められる上、第3章から第5章の内容の一部は多田隆治・黒川駿介・村山雅史の各氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって測定及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると審査委員全員が判断した。

以上の理由より。審査委員会は本論文を提出した関 有沙氏に博士(理学)の学位を授与できると認めた。