

博士論文

底質中の元素濃度と化学状態を用いた
東京湾浚渫窪地における酸化還元状態の評価

山形 武広

第1章 緒言	1
1.1 貧酸素水塊	1
1.1.1 貧酸素水塊の形成	1
1.1.2 貧酸素水塊に関する研究	2
1.1.3 貧酸素水塊の評価および対策	3
1.2 東京湾	5
1.3 浚渫溜地（深堀）	6
1.4 本研究の目的	8
第2章 元素濃度に着目した酸化還元状態の評価	10
2.1 序	10
2.2 試料	13
2.2.1 試料採取	13
2.2.2 前処理	17
2.3 実験	19
2.3.1 有機元素分析	19
2.3.1.1 原理	19
2.3.1.2 試料調製	19
2.3.1.3 測定	19
2.3.2 機器中性子放射化分析(INAA)法	20
2.3.2.1 原理	20
2.3.2.2 試料調製	20
2.3.2.3 測定	21
2.4 結果および考察	23
2.4.1 試料採取・前処理時のデータ	23
2.4.1.1 試料採取時の水質・海底面の状況	23
2.4.1.2 底質の酸化還元電位(Eh)	36
2.4.1.3 含水率	39
2.4.2 有機元素分析	42
2.4.3 機器中性子放射化分析(INAA)法	47
2.4.3.1 Fe および Mn	47
2.4.3.2 U, Th, Ce	62
2.5 結論	75

第3章 化学状態に着目した酸化還元状態の評価	78
3.1 序	78
3.2 実験	80
3.2.1 X線吸収微細構造(XAFS)法	80
3.2.1.1 原理	80
3.2.1.2 試料調製	80
3.2.1.3 測定	81
3.2.2 メスバウアー分光法	82
3.2.2.1 原理	82
3.2.2.2 試料調製	82
3.2.2.3 測定	82
3.3 結果および考察	84
3.3.1 X線吸収微細構造(XAFS)法	84
3.3.1.1 Sの化学状態	84
3.3.1.2 Fe・Mnの化学状態	91
3.3.2 メスバウアー分光法	97
3.4 結論	101
第4章 結言	106
参考文献	108
謝辞	114

第1章 緒言

1.1 貧酸素水塊

本論文は、東京湾浚渫地における酸化還元状態の評価に関するものであるが、そもそも東京湾に着目したのは、貧酸素水塊の発生および影響が問題となっているからである。そこで本節では、まず貧酸素水塊の定義・発生状況・先行研究・評価と対策などについて述べる。

1.1.1 貧酸素水塊の形成

貧酸素水塊とは、魚介類が生存できない程度に溶存酸素が欠乏している水塊、またはその水塊が存在する水域を指し、内湾部や湖沼など、閉鎖系の水域において多く発生する。

貧酸素水塊（および無酸素水塊）の定義には諸説あるが、それは研究対象や水域の利用目的などにより異なっているといえる。例えば、品田(2009)はホタテガイの生存困難となる溶存酸素量を実験的に示した 1.4 ml/L (2.0 mg/L) 以下の水塊を貧酸素水塊としている¹⁾。また、水産用水基準（2005 年度版）では、内湾漁場の夏季底層において最低限維持しなくてはならない溶存酸素量は 3.0 ml/L (4.3 mg/L) としている²⁾。さらに、柳(1989)は化学反応と生物への影響を考慮し、海底の正常なベントス分布が危うくなる溶存酸素量 2.5 ml/L (3.6 mg/L) 以下 0.025 ml/L (0.036 mg/L) 以上を貧酸素水塊、硝酸還元の起こる 0.025 ml/L (0.036 mg/L) 未満を無酸素水塊と呼ぶことを提案している³⁾。

貧酸素水塊の形成機構については、次のようにまとめられる。植物プランクトンが河川から流入した栄養塩を消費して増殖すると赤潮が発生するが、これらの植物プランクトンの死骸は海底に沈降する。プランクトンの死骸を中心とする有機物は、海底で細菌によって分解され、その際に酸素が消費される。このとき成層（躍層）が形成されていると、海水の鉛直混合が起りにくくなるため、下層に酸素が供給されなくなる。このため海水が貧（無）酸素化して、貧（無）酸素水塊が発生する。

さらに、無酸素化した海底では、嫌気性の硫酸還元菌による硫酸還元が起り、硫化水素または硫化物イオンが生成する。離岸風や離岸流により貧酸素水塊が海面付近に上昇（湧昇）すると、硫化水素は水中の酸素によって酸化され、硫黄または硫黄酸化物のコロイドが生成する。このコロイドが太陽光を反射し、青白色または青緑白色を呈するため、特に東京湾では青潮と呼ばれる。また、硫化水素の腐卵臭から、主に三河湾では苦潮と呼ばれる。このように、貧酸素水塊と青潮は完全に一致する現象ではないが、貧酸素水塊は青潮の主たる原因であると考えられている。

貧酸素水塊は、日本国内のみならず世界各地で発生しており、生態系や漁業に重大な影響を及ぼしている⁴⁾。世界的にみると、1960 年代以降、貧酸素水塊の発生する地域数は急増しているが、規模が大きい貧酸素水塊の発生する地域としては、黒海・バルト海・メキシコ湾がよく知られている^{4)~7)}。特にバルト海の貧酸素水塊は世界最大規模であるし、メキシコ湾の貧酸素水塊

も 20,000 km²以上に達すると言われている。また、貧酸素水塊は閉鎖的な水域だけでなく、河川においても発生している。例えば北海に流入するエルベ川において、夏季には河口から約 100 km 上流まで貧酸素状態になっていたとの報告がある⁸⁾。

一方、日本国内では、本研究の研究対象である東京湾の他、三河湾・伊勢湾・英虞湾・大阪湾・有明海など、閉鎖的な内湾で貧酸素水塊の発生が報告されている。例えば東京湾では、1960 年代から貧酸素水塊の発生が報告されており、高度経済成長期に環境が悪化したものと推定される。そして、貧酸素水塊または青潮が原因となり魚介類（特に魚類より移動速度の遅い貝類）が斃死するなどして、生態系や漁業は大きな影響を受けている。

1.1.2 貧酸素水塊に関する研究

貧酸素水塊の成因や挙動については様々な研究がなされている。例えば、貧酸素水塊の原因である富栄養化の観点から行われた研究として、東京湾における窒素とリンの収支や流入負荷量を見積もったもの^{9)~11)}や、東京湾における堆積物—海水間のリンの挙動を調べ、堆積物の酸化還元状態がリンの存在形態やリン酸態リンの放出に著しい影響を及ぼすことを実証したもの¹²⁾、数値モデルを用いて三河湾の貧酸素水塊の主要因や有機物沈降フラックスの削減方法を検討したもの^{13), 14)}、気候および栄養塩の流入負荷を考慮して、メキシコ湾における貧酸素水塊の増減を予測したもの⁷⁾などがある。また、貧酸素水塊の発生について物理的観点から論じた研究として、外洋の海況変動が貧酸素水塊に及ぼす影響について調べたもの¹⁵⁾、内湾域におけるエスチュアリー循環流（淡水と海水が会う海域における、塩分勾配による密度差によって駆動される密度流の一種）の影響を調べたもの¹⁶⁾、計算により貧酸素水塊の発生機構を考察したもの¹⁷⁾などがある。重金属のフラックスや循環から酸化還元状態の評価を行う研究としては、バルト海・黒海における底泥—海水間の Fe, Mn フラックスと酸化還元状態の関係を論じたもの¹⁸⁾、黒海の水柱や間隙水における Fe, Mn の循環から、酸化還元状態の変化に起因する Fe, Mn の状態変化を考察したもの^{19), 20)}、黒海の好氣的・嫌氣的環境の境界における溶存態 Fe, Mn の分布を調べたもの²¹⁾、黒海の水柱の U は還元されにくく、水中から底質への除去がほとんどないことを明らかにしたもの²²⁾、黒海における間隙水と固相の U フラックスが異なる原因を考察したもの²³⁾などがある。さらに、黒海における貧酸素状態下での硫化物生成に着目し、化学躍層より下部で還元されて生成した硫化物が化学躍層において酸化されることを明らかにした研究⁵⁾もある。しかし、閉鎖的水域の共通点や相違点は未だ明らかになっていないため、貧酸素水塊の明確な成因や挙動が十分明らかにされているわけではない。

また、貧酸素水塊の生物に及ぼす影響や、貧酸素状態に対する生物実験などについては、国内・国外を問わず、数多くの研究がなされているが、本研究とは関わりあうところが少ないため、これらの研究に関する文献調査をまとめた総説を、参考文献として挙げるにとどめる²⁴⁾。

1.1.3 貧酸素水塊の評価および対策

貧酸素水塊の発生が漁業に悪影響を及ぼすなどして問題視されていることから、その評価が各地で行われている。例を挙げると、東京湾では海上保安庁海洋情報部および第三管区海上保安本部海洋情報部により、東京湾再生プロジェクトの一環として、東京湾奥部にある千葉灯標にモニタリングポストを設置し、2003年5月から水質を監視している。モニタリングポストでは1時間に1回、海面と水深10mの海底との間でセンサーを昇降させ、水中の溶存酸素量・水温・塩分・クロロフィルa量の鉛直分布を自動観測している^{25), 26)}。この観測値から、2006年冬季に貧酸素状態になったことが観測されるなど、それまでシミュレーションなどにより予測するしかできなかったことが徐々に明らかになっている。また、千葉県水産総合研究センターが関係機関（神奈川県水産技術センター・内湾底引き網研究会連合会・東京都環境局・千葉県環境研究センター・海上保安庁海洋情報部・第三管区海上保安本部）と共同で東京湾の貧酸素水塊速報を発行している²⁷⁾。図1-1は2011年8月29日の速報である。この速報には東京湾全域の底層溶存酸素量分布と、図中の赤線で示されている部分の鉛直溶存酸素量分布が掲載されている。

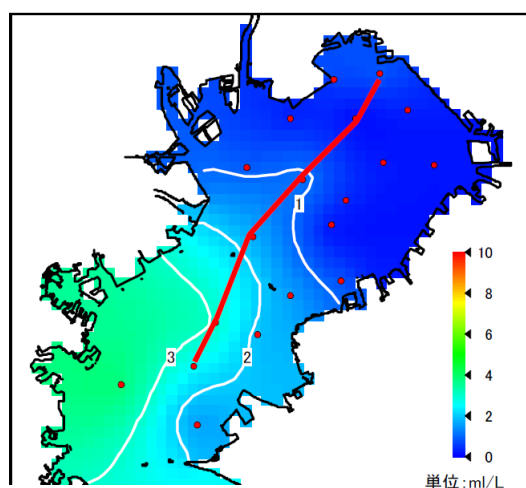


図 1-1 貧酸素水塊速報（底層の溶存酸素量分布）²⁷⁾

また、貧酸素水塊の評価のみならず、その発生を防止するべく様々な方策がとられてきた¹⁷⁾。対策の基本となるのは、陸地からの栄養塩負荷を削減して富栄養化を防止することであり、黒海をはじめ各地で貧酸素水塊が縮小したことが報告されている^{4), 6)}。しかし、負荷が削減されたにも関わらず、貧酸素水塊の発生に改善傾向がみられない旨の報告もある²⁸⁾。

また、貧酸素水塊を解消させるために、海底曝気（エアレーション）も試みられてきた²⁹⁾。これは、おおまかには、気流やそれに伴う水流により躍層を破壊し、底層水と表層水の鉛直混合を促進する方法と、表層水や空気を底層に送り込んで直接酸素を供給する方法に分けられる。しかしこれらの方法では局所的な効果しか得られないため、実用化の費用対効果の点で問題がある。

さらに、有機汚泥を浚渫によって除去する方法や、有機汚泥の上に砂をかぶせ（覆砂）、底泥からの栄養塩の流出を抑制する方法もとられている³⁰⁾。しかし、浚渫により海底に窪地ができると貧酸素水塊が生成しやすくなるという問題点があり、一旦覆砂した水域も、富栄養化が軽減されなければ再び有機汚泥が堆積し、覆砂の効果が失われるという問題点がある。

このように、貧酸素水塊の発生防止方法はいずれも問題点を有している。また、貧酸素水塊の発生する水域の環境は、場所により異なるので、その場所に適した対策を選択する必要がある。例えば、京都府の北西端に位置する久美浜湾では初夏から初冬にかけて無酸素水塊（溶存酸素量 20 %未満と定義されている）が発生するため、海水交換を促進するために湾口の拡幅が行われたが、工事後も貧酸素水塊の規模は変わらなかった。これは、密度が晩春に最大となった日本海の海水が流入・停滞し、底泥の酸素消費を受けて無酸素化するため、湾口拡大による海水交換は、貧酸素水塊の抑制につながらなかったのである³¹⁾。このように、対策を実行に移す前に、当該水域における貧酸素水塊の発生機構や発生状況を精査することは重要であるといえる。

1.2 東京湾

本研究のフィールドである東京湾は、首都圏臨海部と三浦半島・房総半島に囲まれた、面積約 1,380 km²、容積約 62.1 km³の閉鎖的な内湾である^{32), 33)}。横須賀市観音崎と富津市富津岬を結ぶ幅約 7 km の湾中央狭窄部により、内湾と外湾に分けられ、特に内湾は外海との海水交換が制限された閉鎖性の強い海域となっている。

東京湾は、周辺に東京・横浜・千葉を始めとする大都市を擁しており、湾岸には京浜工業地帯・京葉工業地域が形成されている。東京湾に流入する河川の流域面積は約 7,600 km² であり、国土面積の約 2 %であるが、流域人口は約 2,800 万人であり、全人口の 20 %以上である^{32)~34)}。

これらのことから、東京湾の流域には人口・産業が集積していることが分かるが、それ故に大都市や工業地帯から排出される物質が多く都市河川を経由して流れ込み、汚染されることも多かった。特に東京湾では、富栄養化に関する問題を抱えていたので、流入河川における水質総量規制や下水道の整備、浄水場の性能向上などの陸域環境負荷対策がとられた。これらの対策は一定の成果を挙げており、1974 年と 2004 年の流入負荷を比較すると、化学的酸素要求量(COD)が 52 %、全窒素が 32 %、全リンが 53 %減少するなどの改善がみられた³⁵⁾。

しかし、特に夏季には青潮が発生するなど、課題は多く残っている。この原因としては流入河川からの栄養塩による富栄養化も挙げられており、窒素やリンの負荷や循環に関する研究も数多く行われているが^{10)~13)}、栄養塩の負荷が減少した後も青潮の発生は収まっていない。

そこで、水質の改善を目指し、2001 年 12 月 4 日に東京湾再生推進会議が設置され^{36), 37)}、東京湾再生のための行動計画が策定された。その後、環境基準点 (104 箇所) や広域総合水質観測地点 (28 箇所) などにおける定期的な水質調査や、千葉灯標におけるモニタリングポストの設置などの様々な取り組みがなされている。また、2008 年 7 月には、自治体・臨海部に立地する企業・市民団体・研究機関が中心となって、東京湾水質一斉調査が行われ、海域・河川・湖沼・下水処理場の計 568 地点において、溶存酸素量や COD などの調査がなされた。その後、東京湾水質一斉調査は、東京湾環境一斉調査と名称を変えたが、現在に至るまで毎年実施されている。さらに、千葉県水産総合研究センターを中心に、貧酸素水塊分布予測システムが運用されており³⁸⁾、貧酸素水塊が発生する前に対処するための仕組みも整備されてきている。

このように、東京湾の環境に対する関心は高まっており、環境改善のための継続的な取り組みがなされている。

1.3 浚渫窪地（深堀）

わが国では主に湾部で、航路用の溝を作ったり、埋め立て用の土砂を採取したりする目的で浚渫が行われる。また、「1.1.3 貧酸素水塊の評価および対策」でも述べたが、有機汚泥の除去のために浚渫が行われることもある。浚渫に伴い自然海底（平場）より数～十数 m 水深が深くなっている浚渫窪地（深堀）という地形がみられる^{39), 40)}。浚渫窪地で水深が急激に深くなる例を図 1-2 に示す。浚渫窪地の例を挙げると、東京湾では 1960~1970 年代に大規模な浚渫が行われ、容積 1 億 m³ を超える浚渫窪地が形成された⁴¹⁾。

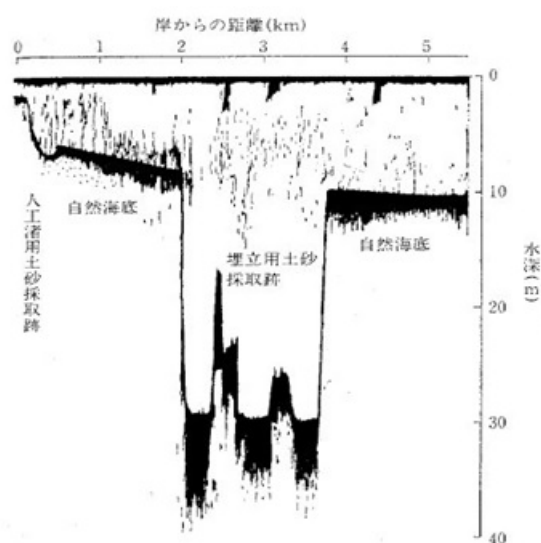


図 1-2 東京湾幕張沖浚渫窪地における水深の変化³⁹⁾

これらの浚渫窪地においては、周囲の海水との循環・混合が起こりにくいため、酸素が欠乏し、貧酸素水塊や青潮の発生源になっていると考えられている⁴²⁾。そのため、水質や海底生物に関する研究が行われており^{43)~46)}、浚渫窪地においては塩分⁴⁷⁾、懸濁態炭素の集積⁴⁸⁾、海水中の硫化物イオン濃度^{46), 49)}などの点で、自然海底と大きく異なることが分かっている。

浚渫窪地が貧酸素水塊の発生源となっている可能性が高いことを受け、各地で対策をとる動きがみられる。例えば東京湾においては、2005~2006 年に、東京湾海域環境創造事業（シーブループロジェクト）に伴う覆砂が行われ、2006 年度から 2011 年度までモニタリング調査が行われた。その結果、特に浅場においては、施工 5 年後においても、底質の改善・貧酸素状態の低減・生物多様性の向上と生物量の増加といった効果が持続していた。一方、窪地では、覆砂後 3 年程度は底質改善効果や溶出削減効果が維持されていたが、時間の経過とともに効果が低下するという結果が得られた⁵⁰⁾。現在では、東京湾埠頭株式会社発注の水底土砂埋戻し工事が複数年度にわたって行われている。

また三河湾においては、覆砂事業に前後して、浚渫窪地に関する様々な研究がなされている

43)~45), 48)。しかし、三河湾の浚渫窪地の水深は 6 m 前後であり、周囲の自然海底より 2~3 m 深い程度であるから、東京湾とは状況が異なる。研究成果を対策に反映させるにあたっては、各地域の状況を考慮することが重要であるといえる。

1.4 本研究の目的

これまで述べてきたように、東京湾では貧酸素水塊の発生が環境に与える影響が問題となっており、浚渫窪地が貧酸素水塊の発生源となっていると考えられているため、現在埋戻し工事が行われている。しかし、浚渫窪地の存在が貧酸素水塊の発生や挙動に与える影響については明らかになっていない点が多い。浚渫窪地の貧酸素水塊への寄与について解明するには、浚渫工事の行われた 1960~1970 年代あたりからの貧酸素水塊の動態を評価する必要があると考えられるが、現在貧酸素水塊の評価は主に水質のモニタリングによってなされており、この方法では測定時点の貧酸素水塊の動態しか明らかにすることができず、過去の貧酸素水塊を評価することはできないという問題点がある。

その一方で、環境評価に底質を用いる手法がある。底質には、土壌粒子のみならず有機物や金属イオンなど、様々なものが堆積・沈殿する。一度堆積・沈殿した物質はそのままの状態が存在し続けるわけではなく、微生物の働き・間隙水との相互作用・初期続成作用などにより、移動したり化学状態が変化したりするが、それらの変化も含め、底質は堆積時から現在に至るまでの環境を示す指標となり得る。このことに着目し、河口域や干潟などの底質における有機物量またはその鉛直分布から有機物の起源や有機物汚染の状況を調べる研究^{51)~53)}や、重金属の鉛直分布から重金属汚染を含む周辺環境の変遷を追う研究がなされてきた^{51), 54)~56)}。

特に、酸化還元状態に着目して、底質中に存在する酸化還元状態に敏感な(redox-sensitive)元素の濃度や化学状態を分析する手法は、過去の酸化還元環境を評価する上で有用である。これらの元素は、酸化還元状態が変化すると化学状態も変化し、化学状態の変化により沈殿または溶解・溶脱すると、元素濃度も変化するので、化学状態や元素濃度を求めることによって、堆積時もしくはそれ以降の酸化還元環境を推定することができるのである。このような手法を用いた研究は、国内外の様々な水域で行われており^{57)~63)}、東京湾でも化学状態⁶⁰⁾や元素濃度⁶¹⁾に着目した研究が行われている。

しかしながら、貧酸素水塊の挙動を評価する上で、浚渫窪地のように貧酸素水塊の発生源であると思われる場所は研究対象として大変興味深いにも関わらず、上に挙げた研究や「1.1.2 貧酸素水塊に関する研究」に挙げた研究を含め、これまでの研究で浚渫窪地内の底質を扱っているものはあまり多くない。一方で、貧酸素水塊の発生する地点においても、過去の貧酸素水塊の動態が直下の底質の化学状態（価数・配位子など）として保存されるとの考えに基づき、以前から浚渫窪地の底質中の元素に着目した研究が行われてきた。即ち、原(2010)は元素の化学状態から浚渫窪地が著しく還元的な環境であることを示し⁶⁴⁾、小森(2010)は本多ら(2003, 2008)が検討した指標である Th/U, Ce/U 比を浚渫窪地に応用し環境評価を試み^{61)~63), 65)}、起(2012)は Fe, Mn, S の元素濃度と化学状態に着目して、底質中の元素の挙動を検討した⁶⁶⁾。しかし、貧酸素水塊の出現頻度と強度は年によって異なるため、短期間の研究結果のみから普遍性を見いだすことはできない。そこで、本研究では、redox-sensitive な元素である Fe, Mn, S, U, Th, Ce に着目し、複数年にわたって浚渫窪地から採取した底質試料中の元素の濃度や化学状態から、堆積時（およびそれ以降）の酸化還元状態を評価することにした。

浚渫窪地における底質の酸化還元状態を評価することの意義について述べると、次のようにまとめられる。

まず、前述のように、過去の貧酸素水塊の動態が直下の底質の化学状態として保存されるとの考え方があるが、この仮定が正しいならば、堆積時以降の酸化還元状態の履歴と貧酸素水塊の動態の履歴とが重なり合うことになる。とすれば、底質中元素の酸化還元状態を分析することにより、過去の貧酸素水塊の評価も行えることになるので、過去の貧酸素水塊の動態と、過去から行われてきた貧酸素水塊対策とを検討し、今後の貧酸素水塊対策に有用な情報を提供できるものとする。もし、上で述べた仮定のように、貧酸素水塊の発生頻度や強度が酸化還元状態に直接反映しないとしても、無酸素化した海底では、嫌気性の硫酸還元菌による硫酸還元が起こり、硫化水素または硫化物イオンが生成し、青潮の原因となるなど、貧酸素水塊（の履歴）と酸化還元状態（の履歴）は密接な関係を有するため、堆積時以降の酸化還元状態を評価することは、貧酸素水塊や青潮の対策を始めとする環境浄化に有用な情報を提供することにつながると思われる。

また、浚渫窪地という特異な地形における酸化還元状態を自然海底と比較検討することによって得られる知見は、貧酸素水塊や青潮などの環境問題への対策を立てるにあたって、浚渫窪地をどれだけ重視すべきか検討する上で有益である。例えば、浚渫窪地における貧酸素水塊の発生頻度が自然海底より大きく、かつ、浚渫窪地の方が自然海底より還元的で硫化水素が発生しやすいと分かった場合、浚渫窪地に重点を置いて覆砂などの対策を立てるのが妥当であるということになるのである。

さらに、本研究では、酸化還元状態の評価のため、複数の元素につきいくつかの手法を用いた。これらの手法は東京湾に限らず、例えば三河湾など、貧酸素水塊や青潮の発生する他の地域においても応用が可能であるため、本研究で有用であるとみなされた評価手法は他の地域の環境浄化にも貢献し得ると考えられる。

これらの意義を踏まえつつ、本研究では、複数の **redox-sensitive** な元素を対象として、複数の手法を併用することによって、浚渫窪地における底質試料中の元素濃度や化学状態から、堆積時以降の酸化還元状態を評価することを目的とした。

本論文においては、以上の視点を考慮しつつ論述を進めたが、第 2 章では、元素濃度に着目した酸化還元状態の評価について述べ、第 3 章では、化学状態に着目した酸化還元状態の評価について述べ、第 4 章では、本研究の成果を総括した。

第2章 元素濃度に着目した酸化還元状態の評価

2.1 序

元素の中には酸化数の異なる化学形が存在するものが多いが、これらの元素は平衡状態で、環境の酸化還元電位に対応した化学状態（価数・配位子など）をとる。例として、pH8.2, 25 °Cの海水中における微量元素の酸化還元対およびその酸化還元電位(Eh)を図 2-1 に示す^{57), 67)}。この図で示されているのは、各酸化還元対の酸化体と還元体の濃度が等しくなる時の Eh の値である。この図のように、元素によって Eh が異なるので、環境中における元素の化学状態を分析することによって、当該環境中の酸化還元状態の評価を行うことができる。また、化学状態が変化することによって沈殿または溶解・溶脱する元素も多いため、元素濃度から化学状態、ひいては酸化還元状態を推定することもできる。

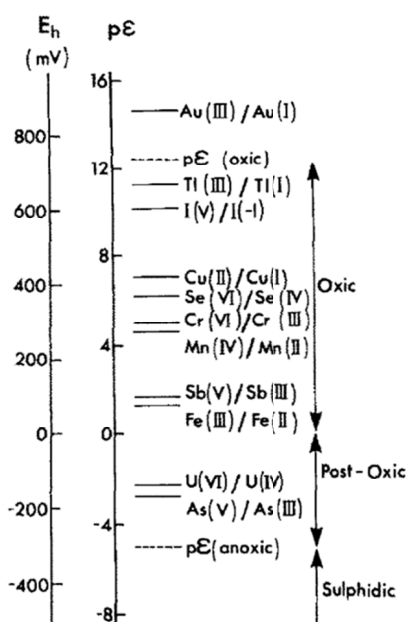


図 2-1 元素の酸化還元による価数変化⁵⁷⁾

環境中で酸化還元状態が変化する例として、堆積物中の有機物の段階的酸化分解過程が挙げられる。これらの段階的な反応をあらわすため、Froelich et al.(1979)は表 2-1 のようなモデルを示した⁶⁸⁾。

表 2-1 堆積物中の有機物の段階的酸化分解反応⁶⁸⁾

	反応式	ΔG° kJ/mole of Glucose
1	$OM^* + 138O_2$ $= 106CO_2 + 16HNO_3 + H_3PO_4 + 122H_2O$	-3190
2	$OM + 236MnO_2 + 472H^+$ $= 236Mn^{2+} + 106CO_2 + 8N_2 + H_3PO_4 + 366H_2O$	-3090
3	$OM + 94.4HNO_3$ $= 106CO_2 + 55.2N_2 + H_3PO_4 + 177.2H_2O$	-3030
4	$OM + 84.8HNO_3$ $= 106CO_2 + 42.4N_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 148.4H_2O$	-2750
5	$OM + 424FeOOH + 848H^+$ $= 424Fe^{2+} + 106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 742H_2O$	-1330
6	$OM + 53SO_4^{2-}$ $= 106CO_2 + 53S^{2-} + 16NH_3 + H_3PO_4 + 106H_2O$	-380
7	OM $= 53CO_2 + 53CH_4 + 16NH_3 + H_3PO_4$	-350

*OM : $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)$

海水中の溶存酸素と有機物は電子受容体と供与体の関係にあり、海底においても最も活発な反応系である（式 1）。酸素が十分ある海底では Mn は 4 価の酸化物として存在するが、酸素が不足すると Mn 酸化物は酸化剤として直ちに消費される（式 2）。式 3・4 に現れる硝酸塩は堆積物中では Mn, Fe 酸化物と比較して少量しか存在しないので、Mn 酸化物の還元（式 2）が終了すると、堆積物の Eh は 3 価の Fe 酸化物が還元されるレベルまで低下する（式 5）。さらに、酸化剤として利用できる Fe 酸化物が消費されると、堆積物は硫化物の生成する還元的な環境に変化する（式 6）⁶⁹⁾。

この他、堆積物中の有機物の段階的酸化分解過程において、Mn 還元と硝酸還元の順序が逆であるとする見解もあるが⁷⁰⁾、どちらの場合も Mn, Fe, S の順に還元される点に違いはない。

本研究では、このような有機物の段階的酸化分解過程に強く関与する Mn, Fe, S の挙動に着目し、底質中の濃度や化学状態から過去の酸化還元状態を評価することにした。Mn は主に+2, +4 の酸化数を取り、Fe は主に+2, +3 の酸化数をとるが、一般に Mn は酸化数+4 で、Fe は酸化数+3 で沈殿しやすい。即ち、両元素とも酸化的環境下で沈殿しやすいことが分かっている。そのため、元素濃度をみることによって、過去の酸化還元状態を見積もることができると考え、浚渫窪地の底質中の Mn, Fe 濃度を精査することにした。

もっとも、図 2-1 にあるように、Mn(IV)/Mn(II), Fe(III)/Fe(II)の Eh と S(VI)/S(-II)の Eh との間には隔たりがあり、Mn, Fe, S を用いる指標は、両者の中間的な酸化還元状態の評価を行う

のには適していないという問題点がある。他方で、U(VI)/U(IV)の Eh は Fe, Mn と S の間にあるため^{57), 67)}、両者の中間的な酸化還元状態の評価に適していると考えられる。そこで redox-sensitive な元素である U, Th, Ce を指標として用い、Fe, Mn と S の間の Eh に着目した酸化還元状態の評価を試みた。Ce は主に+3, +4 の酸化数を取り、Th は主に+2, +3, +4 の酸化数をとるが、一般に Ce, Th とともに酸化数+4 で沈殿しやすい。即ち、両元素とも Mn, Fe と同様、酸化的環境下で沈殿しやすいとされている^{61)~63)}。一方、U は主に+4, +6 の酸化数をとるが、一般に酸化数+4 で沈殿しやすい。即ち、還元的環境下で沈殿しやすいことになる^{61)~63), 71)}。このように、Ce, Th と U は逆の挙動を示すので、Ce, Th 濃度の値を U 濃度の値で割った Ce/U, Th/U 比をとって値の変化を大きくすると、酸化還元状態の変化をよりはっきりとみることができると考えられる。このように Ce/U, Th/U 比を指標として用いると、値が大きいほど酸化的、小さいほど還元的な環境であると推定される。本多らはこの指標を用い、複数の海域で堆積環境の考察を行っているが^{61)~63)}、本研究ではこの指標を浚渫窪地という特異な地形に適用し、底質の酸化還元状態の地点間・季節間比較を行うことにした。

また、貧酸素水塊は夏季に発生し冬季に回復するという季節変化に加えて、年単位の変動も存在することから、底質を用いて水質の挙動を明らかにするためには、従来よりも高い時間分解能で解析することが求められる。本研究では従来底質コアを鉛直（堆積）方向に 3 cm の厚さに分割し 1 サンプルとしていた。しかし、東京湾浚渫窪地の底質について鉛-210 堆積年代測定法⁷²⁾を用いて堆積速度を測定したところ、年間約 1.2 cm という結果が得られ⁷³⁾、厚さ 3 cm は 2.5 年分の堆積量に相当するため、酸化還元状態の経年変化や季節変化を把握するには十分でない。底質コアを 1 cm 前後に薄く分割して、底質中に含まれる物質から環境評価を行っている研究は数多くみられる^{74)~76)}。そこで、本研究では、底質コアを部分的にはあるが 0.6 cm（6 か月分の堆積量に相当）の厚さに裁断し、堆積した季節による元素の状態を解析することを試みた。

以上のように、第 2 章では、Fe, Mn, U, Th, Ce を対象に、機器中性子放射化分析(INAA : Instrumental Neutron Activation Analysis)法を用いて底質中の元素濃度を求め、浚渫窪地などの底質の酸化還元状態について考察し、評価を行う。

なお、本章および第 3 章に挙げたデータの一部は、本研究で修士課程を修了した起孝志氏の修士論文⁶⁶⁾中のデータと重複しているが、当該データに関連する試料採取および処理・測定に用いた試料の調製・測定・データ解析・考察は、筆者が起氏と共同で行ったものであり、その後得られたデータと合わせての検証・考察は筆者が行った。そのため、当該データに関する筆者の寄与は十分なものであることを付記しておく。

2.2 試料

本研究期間中は、試料採取を 2011 年 8 月、2012 年 2 月および 8 月、2013 年 2 月および 8 月、2014 年 2 月の計 6 回行ったので、試料採取と前処理について述べる。また、本研究期間前の 2011 年 2 月に採取した試料についても測定および酸化還元状態の評価を行ったので、併せて試料採取と前処理について記す。

2.2.1 試料採取

試料採取は、東京湾奥部に位置する最大の窪地である幕張沖浚渫窪地の 2 地点または 1 地点、および対照点である自然海底（平場）1 地点で行った。

2011 年 2 月 16 日（筆者が本研究を開始する以前）に実施した試料採取地点を図 2-2 に、2011 年 8 月 22 日、2012 年 2 月 21 日、2012 年 8 月 22 日、2013 年 2 月 18 日に実施した試料採取地点を図 2-3 に、2013 年 8 月 22 日、2014 年 2 月 21 日に実施した試料採取地点を図 2-4 に示す。また、試料採取地点の北緯・東経を表 2-2 に示す。

2011 年 2 月には水深約 23 m の窪地（調査点）、および水深約 10 m の平場（対照点）で試料を採取した。なお、今後、調査点を DT（浚渫窪地の英訳 dredged trench より）、対照点を RS（対照点の英訳 reference site より）と略する。RS の位置は 2011 年 2 月から 2014 年 2 月まで同一である。DT と RS の間の距離は約 1.4 km であったことから、各地点の底質が混じり合うことは考慮しなくて差支えないと思われる。DT はこの回の試料採取後、埋戻し工事の対象となったため、2011 年 8 月以降は別の浚渫窪地で試料を採取することになった。

2011 年 8 月～2013 年 2 月には、水深 25~26 m 前後の深い窪地（調査点 2）および水深 18~19 m 前後の浅い窪地（調査点 1）、および水深 10 m 前後の平場（対照点、RS）で試料を採取した（2012 年 8 月の試料採取後、調査点 2 が埋戻し工事の対象となったため、2013 年 2 月は調査点 1 と対照点の 2 地点で試料を採取した）。なお、今後、調査点 1 および 2 を DT1 および DT2 と略する。試料採取地点に浅い窪地も加えたのは、深い窪地と浅い窪地、浅い窪地と平場の比較も行うことにより、水深による酸化還元状態の比較をより緻密に行うためである。DT1 と DT2、DT1 と RS、DT2 と RS の間の距離は、それぞれ約 1.0 km、1.7 km、2.1 km であったことから、各地点の底質が混じり合うことは考慮しなくて差支えないと思われる。DT1 は 2013 年 2 月の試料採取後、埋戻し工事の対象となったため、2013 年 8 月以降は別の浚渫窪地で試料を採取することになった。

2013 年 8 月および 2014 年 2 月には、水深 16~17 m 前後の浅い窪地（調査点 3）および水深 9~10 m 前後の平場（対照点、RS）で試料を採取した。なお、今後、調査点 3 を DT3 と略する。DT3 と RS の間の距離は約 1.8 km であったことから、各地点の底質が混じり合うことは考慮しなくて差支えないと思われる。

底質の採取にあたっては、直径 11 cm、長さ 50 cm のアクリルパイプを用いた HR 型不攪乱柱状採泥器（離合社）を船上から降ろして自重で貫入させ、これを引き上げ各地点 1 本ずつの底質コアを得た。なお、各地点で得られた底質コアの試料を、例えば 2011 年 8 月に DT1, DT2, RS で採取したものは、それぞれ 1108DT1, 1108DT2, 1108RS という名称で呼ぶことにする。試料採取データを表 2-3 に示す。

同時に、海底面の状況を把握するため、水中ビデオカメラ（MARINE SEEKER-III ZOOM、広和社株式会社）でビデオ撮影を行ったが、2012 年 8 月の試料採取時は風・波ともやや強かったため、DT1 では水中ビデオ撮影を実施できず、DT2 では映像を短時間しか撮影できなかった。また、各地点で、多項目水質計（AAQ-RINKO 171、JFE アドバンテック株式会社）により、水温・塩分・溶存酸素量(DO)・クロロフィル a 量・濁度・pH の鉛直分布を求めた。pH 以外の 5 項目は海表面から 0.1 m 間隔、pH は 1 m 間隔で観測し、観測層は海表面から海底の上 0.5 m までとした。さらに、2011 年 8 月の試料採取時から、酸化還元電位計（UC-23 DIGITAL pH/ORP METER、セントラル科学株式会社）を多項目水質計にくくりつけ、前記の 6 項目と同時に酸化還元電位(Eh)を 1 m 間隔で観測し、鉛直分布を求めたが、2012 年 8 月の試料採取時は風・波ともやや強かったため、DT1 では Eh の測定を実施できず、多項目水質計による測定のみ行った。

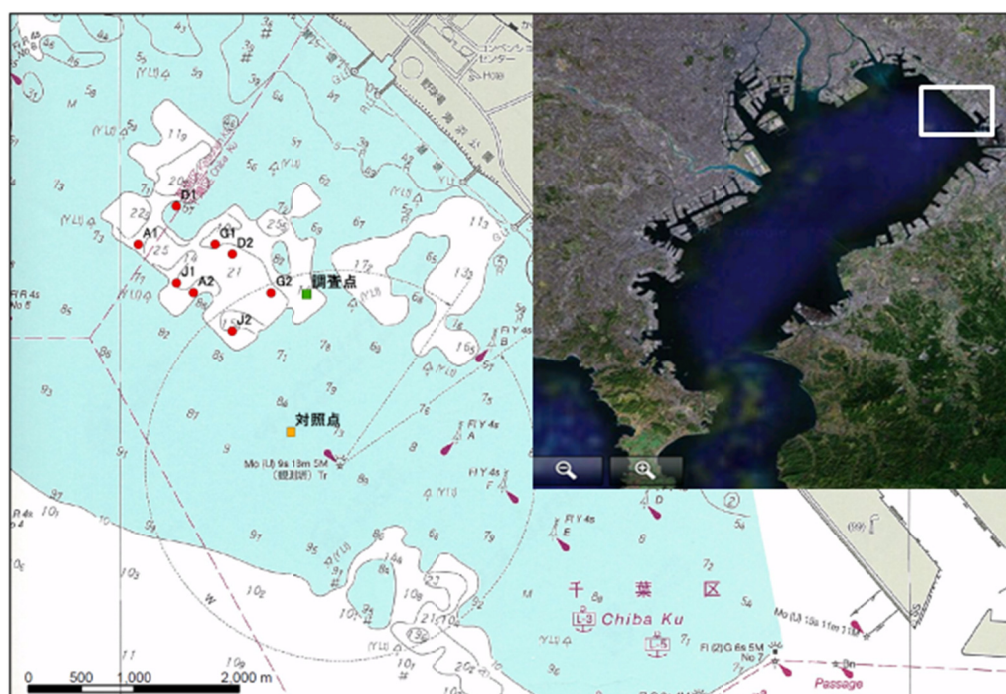


図 2-2 試料採取地点（2011 年 2 月 16 日）

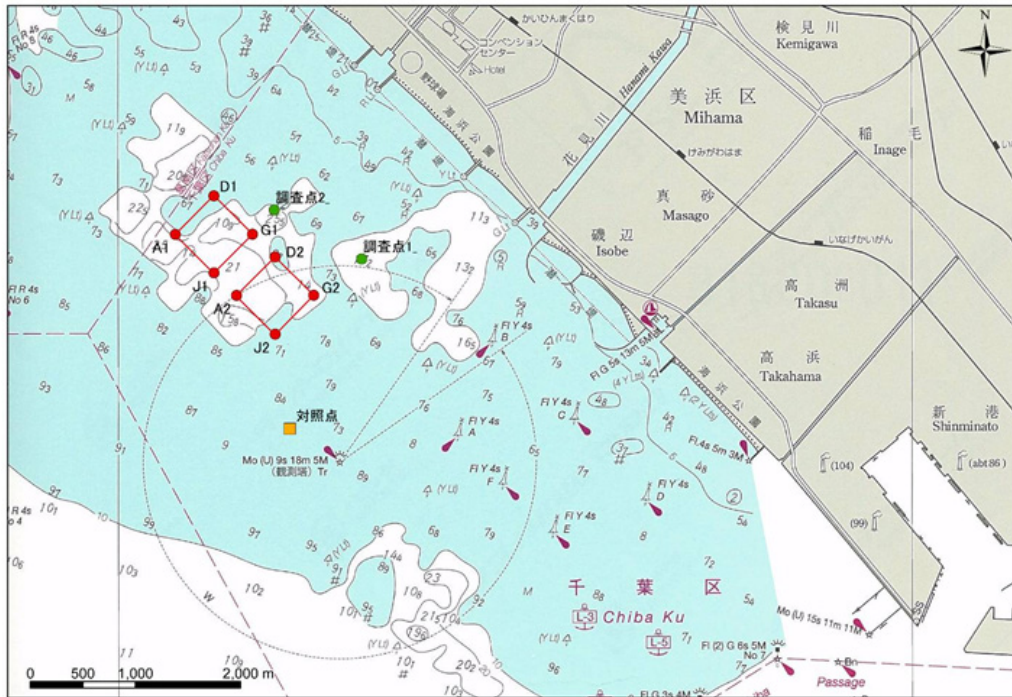


図 2-3 試料採取地点 (2011 年 8 月 22 日、2012 年 2 月 21 日、
2012 年 8 月 22 日、2013 年 2 月 18 日)

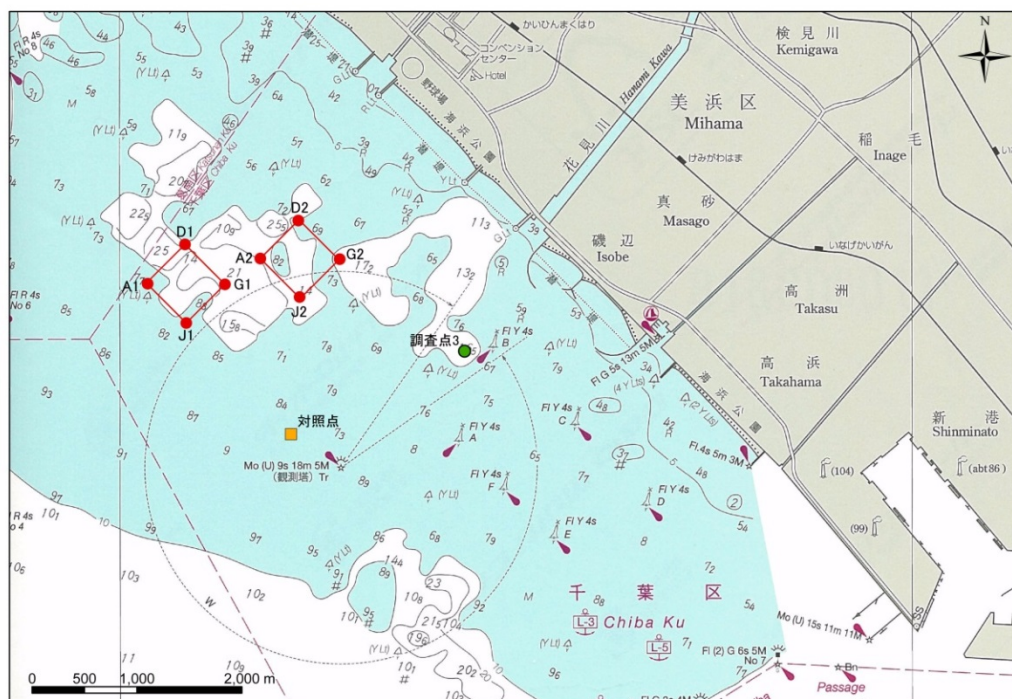


図 2-4 試料採取地点 (2013 年 8 月 21 日、2014 年 2 月 12 日)

表 2-2 試料採取位置

採取地点名	北緯	東経
調査点 (窪地、DT)	35°37'33.0"N	140°01'11.2"E
調査点 1 (窪地、DT1)	35°37'42.4"N	140°01'32.2"E
調査点 2 (窪地、DT2)	35°37'57.6"N	140°00'59.1"E
調査点 3 (窪地、DT3)	35°37'15.0"N	140°02'12.0"E
対照点 (平場、RS)	35°36'50.0"N	140°01'04.9"E

表 2-3 試料採取データ

Sampling date	Name of Sediment core	Water Depth/m	Core Length/cm	Number of layers
2011.2.16	1102DT	23.4	45	15
	1102RS	9.8	30	8
2011.8.22	1108DT2	26.1	36	29
	1108DT1	18.9	40	30
	1108RS	10.6	12	20
2012.2.21	1202DT2	24.7	41	31
	1202DT1	18.0	38	31
	1202RS	9.7	20	14
2012.8.22	1208DT2	25.5	44	32
	1208DT1	18.9	37	25
	1208RS	10.7	16	14
2013.2.18	1302DT1	18.9	44	33
	1302RS	10.5	31	24
2013.8.21	1308DT3	17.2	42	33
	1308RS	9.5	26	24
2014.2.12	1402DT3	15.8	43	35
	1402RS	9.4	25	19

2.2.2 前処理

採取した底質コアをアクリルパイプに入った状態のまま約-50 °C の冷凍庫で一晩以上凍結し、凍ったコアのアクリルパイプ表面に熱湯を注いで試料表面を急速に解凍させ、試料の形を崩さぬまま押し出し、鋸を用いて鉛直（堆積）方向に分割・切断した。なお、切断の前後で、鋸に錆が付着しておらず、刃こぼれもないことを確認した。切断幅の決定にあたっては、東京湾において鉛-210 堆積年代測定法を用いた堆積速度測定の実施例があり、年間約 1.2 cm と報告されている⁷³⁾ことを考慮した。コアの長さも考慮した上で、上層から 10~15 試料、中・下層部から各 6 層を 0.6 cm 前後の厚さに切断し、その他の部分は 3 cm 前後の厚さに切断した。上層が 10~15 試料と一定でないのは、6 か月ごとの試料採取の間に 1 層分(0.6 cm)底質が堆積するため、細かく分割した上層の中で最も下部に位置する層の堆積した年月をそろえたためである。そのため、2011 年 8 月に採取した底質コアでは 10 層（但し 1108DT2 では最表層の含水率が著しく大きいと予想されたため 11 層）、2012 年 2 月に採取した底質コアでは 11 層、と層を増やしていき、最後の 2014 年 2 月に採取した底質コアでは 15 層とした。切断した試料を観察し、窪地の底質は泥状、平場の底質は砂状になっていることを確認した。また、切断した試料が室温（試料処理時は 25 °C に設定した）になったら、酸化還元電位計（UC-23 DIGITAL pH/ORP METER、セントラル科学株式会社）で酸化還元電位(Eh)を測定した。

なお、本論文では、底質コアの深さごとの各部分を上層・中層・下層と表現する。上層は最表層から 10~15 試料を 0.6 cm 前後の厚さに切断した部分であり、併せて 6~9 cm になる。中層・下層は、上層を除いた部分を大まかに半分に分けた部分である。但し、底質コアの中には短いものもあり、そのようなコアについては上層以外を下層とし、上層・下層のみに分類する。また、1108RS は、全 20 層を薄く分割したので、上の 10 層を上層、下の 10 層を下層と呼ぶ。このように、上層・中層・下層といった表現をとる一方、特定の層に言及するときは、上から数えて「○層目」「○~○層目」と述べる。但し、1 層目については、最表層と呼ぶこともある。

こうして分割した試料のうち一部はそのまま約-80 °C の冷凍庫で凍結保存し、X 線吸収微細構造(XAFS)法やメスバウアー分光法による測定に用いたが、一部は分割直後に、凍結乾燥機（FREEZE DRYER FRD-82M、IWAKI（旭テクノグラス株式会社））を用いて凍結乾燥した。この操作で完全に乾燥した試料を得られたので、各試料の含水率を求めた。これらの凍結乾燥した試料は、乳鉢などで粉碎して均一にし、機器中性子放射化分析(INAA)法による測定および有機元素分析に用いた。

また、2012 年 2 月および 8 月、2013 年 2 月および 8 月に採取した底質試料のうち、分割した試料の一部は、採取してから 1 週間以内に、加圧濾過器（ADVANTEC 攪拌型ウルトラホルダー UHP-43K、東洋濾紙株式会社）と保留粒子径が 1 μm である定量濾紙 No.5C（東洋濾紙株式会社）を用いて、4~5 気圧の窒素ガスで加圧濾過を行い、間隙水の大部分を除いた。得られた試料は、約-80 °C の冷凍庫で凍結保存し、XAFS 法による測定に用いた。

さらに、2012 年 2 月および 8 月、2013 年 2 月および 8 月の加圧濾過後の試料と、2011 年 8 月および 2014 年 2 月の凍結乾燥後の試料については、INAA 法による測定における検出感度を上げるため、脱塩を行った。具体的には、まず、試料を滅菌済み遠沈管に入れ、純水を加え、超音波洗浄機に 5 分間かけた。続いて、遠心分離機を用い（日立小形冷却遠心機 CF7D2 形、日立工機株式会社）、4000 rpm・10 分間の設定で遠心分離を行い、上澄み液をデカンテーションにより除去した。この作業を 3 回繰り返した後に凍結乾燥を行い、乾燥試料を乳鉢などで粉碎して均一にし、INAA 法による測定に用いた。

実施した分析内容を表 2-4 にまとめた。

表 2-4 実施した分析の一覧

採取時期	底質の Eh	有機物量	INAA		XAFS		メスバウアー 分光法
			Fe, Mn	U, Th, Ce	S	Fe, Mn	
2011 年 2 月	○		○		○	○	
2011 年 8 月	○	○	○	○	○	○	○
2012 年 2 月	○	○	○		○	○	
2012 年 8 月	○	○	○	○		○	
2013 年 2 月	○	○	○	○			
2013 年 8 月	○		○	○			
2014 年 2 月	○		○	○			

2.3 実験

2.3.1 有機元素分析

2.3.1.1 原理

主要な有機物構成元素である C, H, N の底質中の濃度を調べるために、CHN コーダーを用いたので、まず CHN コーダーの測定原理について述べる⁷⁷⁾。

有機物は完全に燃焼すると H_2O , CO_2 , N_2 などに分解される。CHN コーダーは、有機物を含む試料を高温で完全に燃焼させ、発生した H_2O , CO_2 , N_2 ガスを吸収し、それぞれの量を測定することにより、試料中の C, H, N 含有量を求めるものである。

装置は燃焼部と検出部に分けられる。燃焼部では、試料を He および O_2 の混合ガス中で 950°C 前後の高温で燃焼させ、酸化銅と接触させて完全に酸化させる。また、燃焼時に生じた窒素酸化物は、還元銅と接触することによって N_2 に還元される。

このようにして発生した H_2O , CO_2 , N_2 ガスは、キャリアガスたる He とともに、検出部の三対の熱伝導度検出器に導入され、差動熱伝導度方式で検出される。 H_2O 吸収管を挟む第一対と第二対の熱伝導度差から H_2O 量を、 CO_2 吸収管を挟む第二対と第三対の熱伝導度差から CO_2 量を、キャリアガスと第三対の熱伝導度差から N_2 量を測定し、H, C, N 量に換算する。

2.3.1.2 試料調製

測定には、2011 年 8 月・2012 年 2 月および 8 月・2013 年 2 月に採取した底質を（加圧濾過や脱塩を行わずに）凍結乾燥し、めのう乳鉢で粉碎し均一化したものを用いた。また、検量線作成用の標準試料として、有機元素分析用標準試料アンチピリン($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$)を用いた。

2.3.1.3 測定

測定には、マイクロコーダー JM10（株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ）を用いた。

まず検量線作成のために、前述した標準試料であるアンチピリンを約 $800\sim 2400\ \mu\text{g}$ の範囲で、 $10\ \mu\text{g}$ 単位の精度で 4 点秤量し、装置に導入し測定した。

その後、調製済の底質試料約 $10000\ \mu\text{g}$ を $10\ \mu\text{g}$ 単位の精度で秤量し、装置に導入して完全に燃焼させ測定した。得られたシグナルにつき、検量線を用いて標準化し、C, H, N の質量を算出した。その値を試料の質量で除することにより、C, H, N の質量パーセント濃度を求めた。

2.3.2 機器中性子放射化分析(INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis)法

2.3.2.1 原理

元素に中性子を照射すると放射性核種が生成するが、その核種は特有の半減期で放射壊変し、その元素特有のエネルギーを有する放射線を出す。この性質を利用し、試料に中性子を照射し、出てくる放射線のエネルギーと強さを測定し、同時に測定した含有元素量の分かっている標準試料と比較することにより、試料中の元素量を測定する方法が機器中性子放射化分析(INAA)法である。

INAA 法は原子炉などの特殊な設備を必要とするが、検出感度が非常に良く (ppm~ppb オーダー) 微量元素の測定に適していること、同時に多種の元素を測定できること、特別な化学的処理を要さず分析できる (そのため前処理による誤差がない) こと、必要な試料が少量 (本研究では約 30 mg) で十分であることなどの利点が挙げられる。

測定に際しては、放射性核種の半減期が元素によって異なるので、便宜上短寿命 (半減期数十分程度)・中寿命 (半減期数日程度)・長寿命 (半減期数週間程度) に分けて測定を行い、対象となる元素を便宜上短寿命核種・中寿命核種・長寿命核種と呼ぶ。半減期により 3 種の核種に分けるのは、実験の精度を上げるためである。即ち、中性子照射直後は短寿命核種からの放射線が強く中・長寿命核種からの放射線が正しく検出されないが、数日後には短寿命核種からの放射線が弱まり中寿命核種からの放射線を測定できるようになる。同様に、2 週間程度経過すると中寿命核種からの放射線も弱まり、長寿命核種からの放射線を測定できるようになる。これまで当研究室で行ってきた INAA 法による測定の結果から、底質中の元素濃度を測定するにあたっては、上記の 3 分類でほとんどの元素が精度よく測定できることが分かっているため、本研究でもこの分類を採用した。

2.3.2.2 試料調製

凍結乾燥した底質試料 (2011 年 2 月採取分は脱塩していないもののみ凍結乾燥、2011 年 8 月および 2012 年 2 月採取分は脱塩前・脱塩後双方、2012 年 8 月以降採取分は脱塩後のもののみ) について、短寿命核種用、中・長寿命核種用の 2 種ずつ調製した。2011 年 10 月の測定用には、短寿命核種用として約 10 mg、中・長寿命核種用として約 50 mg ずつ、0.01 mg 単位の精度で秤量し、ポリエチレン製の袋に二重に封入した。2011 年 12 月以降の測定用には、短寿命核種用、中・長寿命核種用とも約 30 mg ずつ、0.01 mg 単位の精度で秤量し、ポリエチレン製の袋に二重に封入した。中・長寿命核種用試料をまとめたのは、測定時期をずらして同一の試料で測定を行ったためである。

また、標準試料として、測定対象となる元素の溶液をしみ込ませた濾紙を乾燥させて作製した一次標準試料を 1 回の測定につき 6 セット用いた。この標準試料は、当初は研究室に以前から

あるものを使用した。本研究期間中に使い切ったため、長寿命核種用の濾紙を 2011 年 11 月に、短寿命核種用の濾紙を 2013 年 6 月に、中寿命核種用の濾紙を 2014 年 5 月に作製した。作製方法を示すと、まず定量濾紙 No.5C（東洋濾紙株式会社）を適当な大きさ（中寿命核種用・長寿命核種用は 1 辺 30 mm 程度、短寿命核種用は 1 辺 15 mm 程度）の正方形に切り、0.1 N 硝酸に約 1 日漬けて濾紙に含まれている金属を溶かし出し、超純水で洗浄し乾燥させた。その後、各元素の原子吸光分析(Atomic Absorption Spectrometry : AAS)用標準溶液または特級試薬から調製した溶液をマイクロピペットで採取し、先ほどの濾紙にしみ込ませて乾燥させ、ポリエチレン製の袋に二重に封入した。この作業は、埃などによる汚染を避けるため、クリーンベンチ内で行った。

さらに、産業技術総合研究所地質調査総合センターの標準試料のうち、JLk-1（湖底堆積物）、JSd-2（河川堆積物）、JSI-2（粘板岩）を、得られた分析値の信頼性を確認するための二次標準試料として用いた。これらの試料は、実試料（底質試料）と同様の重量を精秤し、ポリエチレン製の袋に二重に封入した。

2.3.2.3 測定

実験は、2011 年 10 月と 12 月・2012 年 7 月と 12 月・2013 年 7 月・2014 年 3~4 月と 5 月の 7 回実施した。中性子の照射は、京都大学原子炉実験所の研究用原子炉 KUR を使用し、 γ 線スペクトルの測定も同実験所ホットラボラトリ内で行った。KUR はスイミングプールタンク型の原子炉で、炉心は約 20 %の濃縮ウランの板状燃料要素と黒鉛反射体要素からなり、軽水を減速・冷却剤としている⁷⁸⁾。

短寿命核種用試料については、2011 年 10 月の測定では出力 1 MW で 30 秒、それ以外の測定では出力 1 MW で 10 秒中性子照射を行い、約 10 分冷却した後、Live time 600 秒で γ 線の測定を行った。中・長寿命核種用試料については、2011 年 10 月の測定では出力 1 MW で 1 時間、それ以外の測定では出力 1 MW で 20 分、あるいは出力 5 MW で 4 分中性子照射を行った。中寿命核種用試料は 3~5 日冷却した後、Live time 1200 秒で γ 線の測定を行い、長寿命核種用試料は 2~4 週間冷却した後、Live time 9000 秒で γ 線の測定を行った。表 2-5 に、本研究における測定対象元素である Fe, Mn, U, Th, Ce の照射・測定条件を示す。

表 2-5 測定対象元素の中性子照射・γ線測定条件

Target nuclide	Radionuclide	Half-life	γ-ray energy/keV	Irradiation time and thermal power	Cooling time	Measuring time/sec
⁵⁸ Fe	⁵⁹ Fe	44.5 day	1099.2	20 min, 1 MW (4 min, 5 MW)	2-4 week	9000
⁵⁵ Mn	⁵⁶ Mn	2.58 hour	1810.7	10 sec, 1 MW	7-10 min	600
²³⁸ U	²³⁹ Np	2.36 day	106.1	20 min, 1 MW (4 min, 5 MW)	3-5 day	1200
²³² Th	²³³ Pa	27.0 day	311.9	20 min, 1 MW (4 min, 5 MW)	2-4 week	9000
¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Ce	32.5 day	145.4	20 min, 1 MW (4 min, 5 MW)	2-4 week	9000

データの解析には、当研究室で作成されたスペクトル解析用ソフト aa.exe を用いた。まず、3 個の一次標準試料のデータを用いてエネルギーを校正し、一次標準試料のスペクトルピーク強度の平均値を基準として二次標準試料・実試料のスペクトルを解析した。平均化の際に、他 2 個の一次標準試料と大きく値のずれているものは異常値であるとみなして棄却した。こうして得られた濃度データにつき、二次標準試料のデータを用いて元素ごとに検量線を作成した。この検量線を用いて、実試料の濃度データを標準化し、最終的な濃度とした。検出限界はピーク領域における計数値の標準偏差の 3 倍をもって評価し、ピーク面積がそれよりも小さい場合、存在しないものとみなした。

2.4 結果および考察

2.4.1 試料採取・前処理時のデータ

2.4.1.1 試料採取時の水質・海底面の状況

試料採取時に多項目水質計で測定した水質（水温・塩分・クロロフィル a 量・溶存酸素量(DO)・濁度・pH）について、試料採取時期ごとに述べる。

2011 年 2 月の試料採取時の水質を図 2-5 に示す。

水温・塩分躍層が、DT ではわずかに見られたが、RS では見られなかった。

DO は DT に比べ RS でやや高かった。両地点とも水深 3~6 m 付近でわずかに減少していたが、それ以深ではほぼ一様な値を示していた。

pH は、両地点とも表層から下層まで概ね一様だった。

2011 年 8 月の試料採取時の水質を図 2-6 に示す。

水温・塩分の結果より、躍層が各地点で見られた。

DO は全ての地点で同様の分布傾向を示し、表層で 3 mg/L 以下だったが、水深 4 m 付近で大きく低下し、5 m 以深ではほぼ無酸素状態となっていた。

pH は全ての地点で同様の分布傾向を示し、水深が深くなるにつれて低くなっていた。

2012 年 2 月の試料採取時の水質を図 2-7 に示す。

水温は、全ての地点で表層から底層までほぼ一様であった。

塩分は全ての地点において、表層でやや低かったが、水深約 1 m 以深ではほぼ一様であった。

クロロフィル a 量は、全ての地点において、表層から水深 4 m 程度まで上昇し、水深 4 m 以深では概ね 30~50 µg/L であった。

DO は DT1 と RS で同様の分布傾向を示し、表層から水深 10 m 付近にかけて徐々に低下していた。DT2 では、表層から水深 3 m までと水深 8~13 m で低下していた。

pH は全ての地点で水深が深くなるにつれて低くなっていた。

2012 年 8 月の試料採取時の水質を図 2-8 に示す。

水温・塩分・pH の結果より、DT2, DT1 で躍層が見られた。

クロロフィル a 量は全ての地点で同様の分布傾向を示し、表層から水深約 5 m まで上昇し、水深約 5 m から急激に減少し、水深 10 m 以深では概ね一様だった。

DO は全ての地点で同様の分布傾向を示し、水深 3~4 m から徐々に低下し、水深 8 m 付近から急激な低下がみられ、10 m 以深ではほぼ無酸素状態となっていた。

濁度は全ての地点で同様の分布傾向を示し、水深 10 m 前後で高くなり、それ以外の水深ではほぼ一定であった。

2013 年 2 月の試料採取時の水質を図 2-9 に示す。

水温は、DT1 では表層から下層まで概ね一様だった。RS では水深 5 m 以深で上昇していた。

塩分は、DT1 では表層から水深 1 m にかけて上昇し、水深 1 m 以深では概ね一様だった。RS では表層から下層にかけて徐々に上昇していた。

DO・pH は、DT1 では表層から下層まで概ね一様だった。RS では表層から下層にかけて徐々に低下していた。

2013 年 8 月の試料採取時の水質を図 2-10 に示す。

水温・塩分・pH の結果より、DT3 で躍層が見られた。

DO は、DT3 では水深 9~11 m で大きく低下し、水深 12 m 以深は無酸素状態であった。RS では水深 5 m 付近でやや低く、水深 9 m 付近で最も高かった。

濁度は、DT3 では水深 9~10 m で高濁度層が見られた。RS では水深 8 m 以深でやや上昇していた。

2014 年 2 月の試料採取時の水質を図 2-11 に示す。

水温・DO は、両地点とも表層から下層まで概ね一様だった。

塩分は、DT3 では水深 2 m 以浅でやや低かったが、2 m 以深では概ね一様だった。RS では表層から下層まで概ね一様だった。

pH は、DT3 では表層から下層まで概ね一様だった。RS では水深 1 m 以浅でやや低かった。

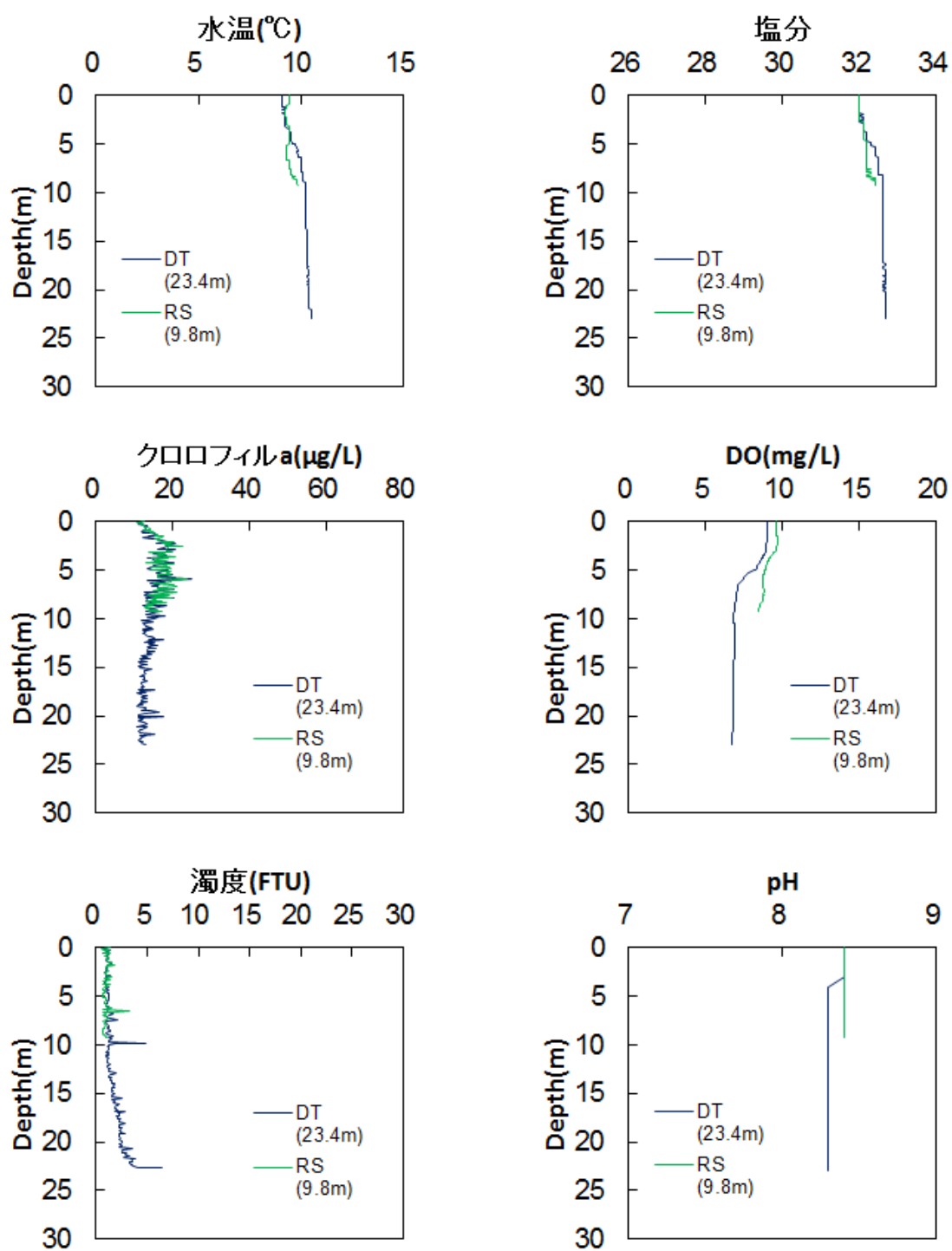


図 2-5 2011 年 2 月 16 日の水質データ

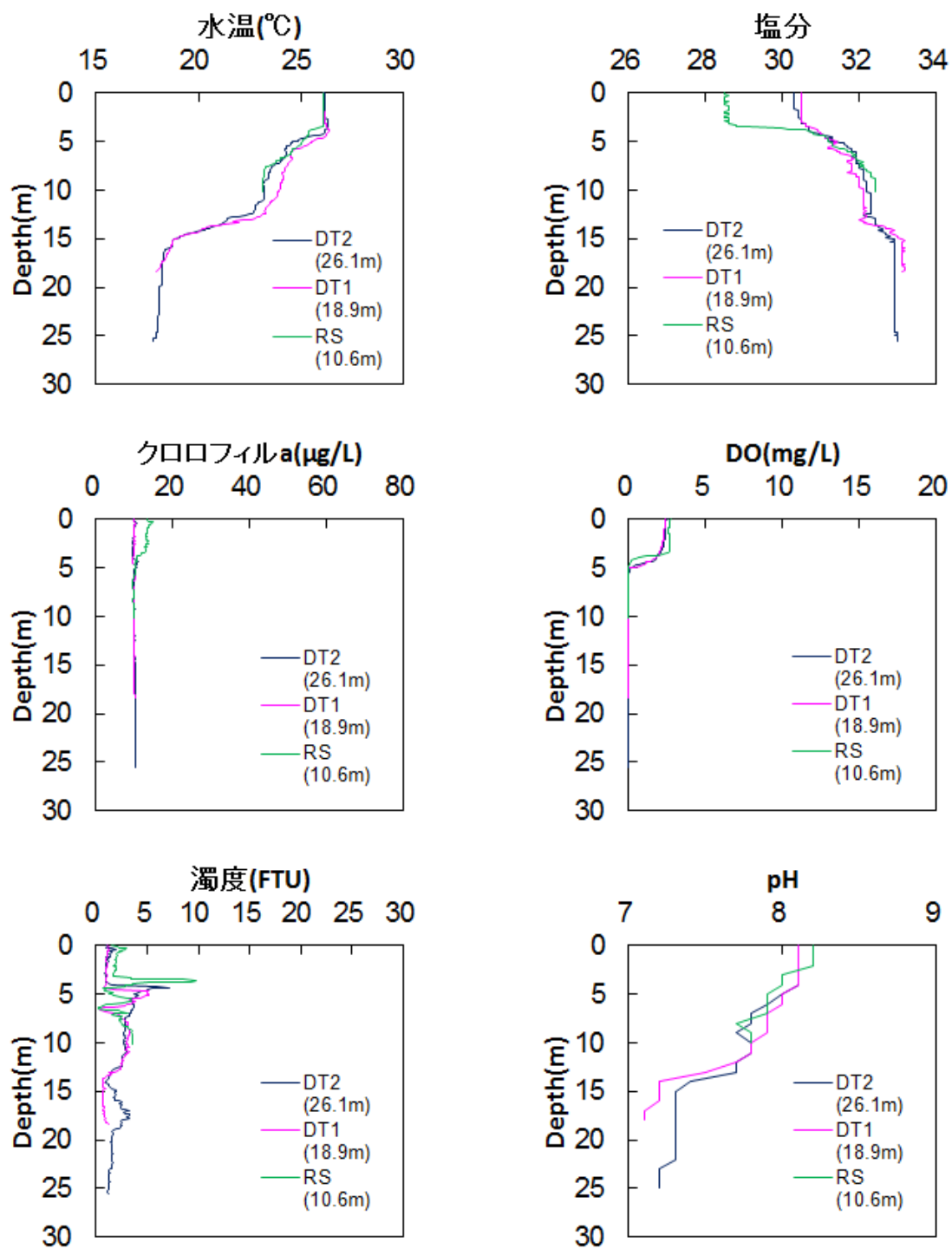


図 2-6 2011 年 8 月 22 日の水質データ

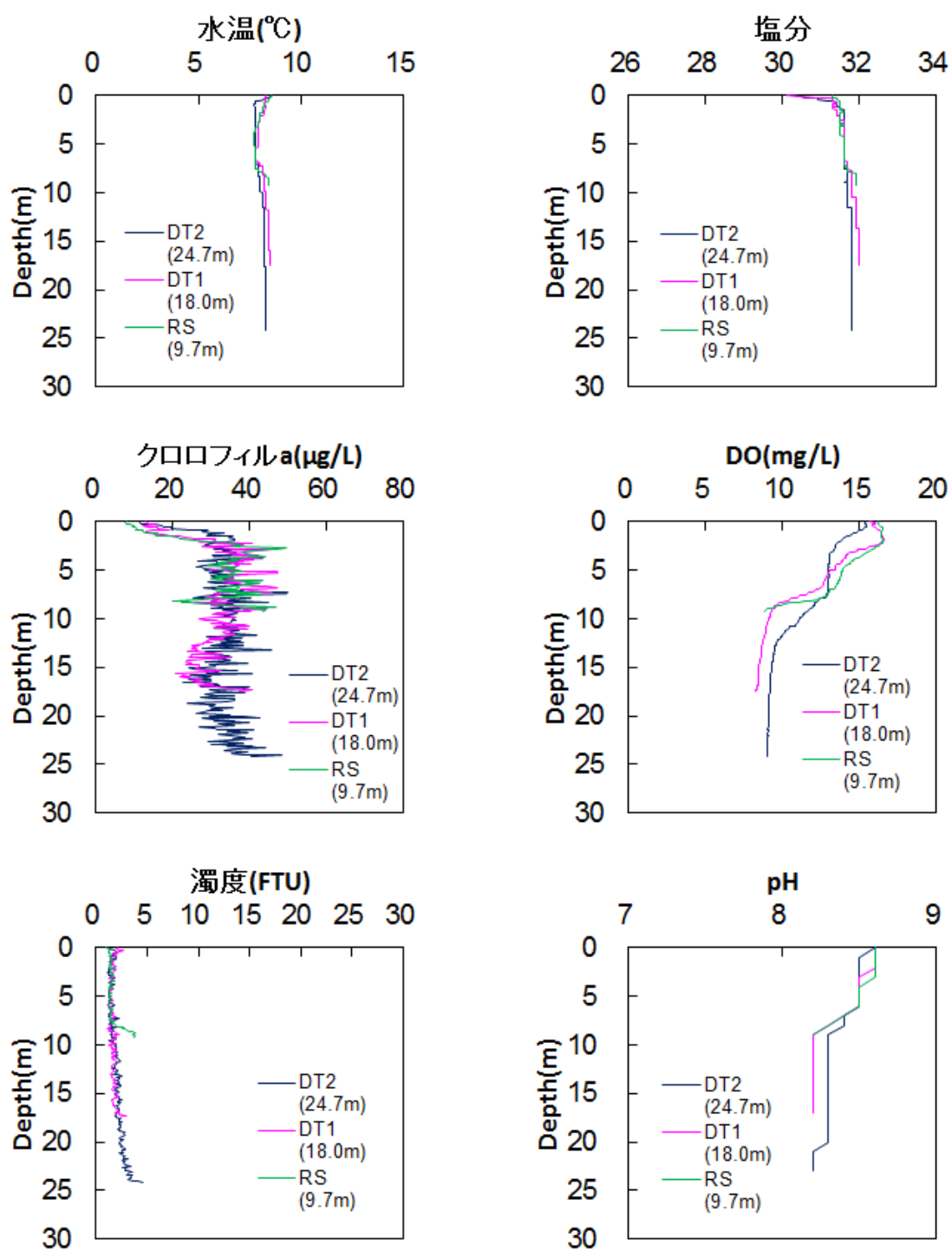


図 2-7 2012 年 2 月 21 日の水質データ

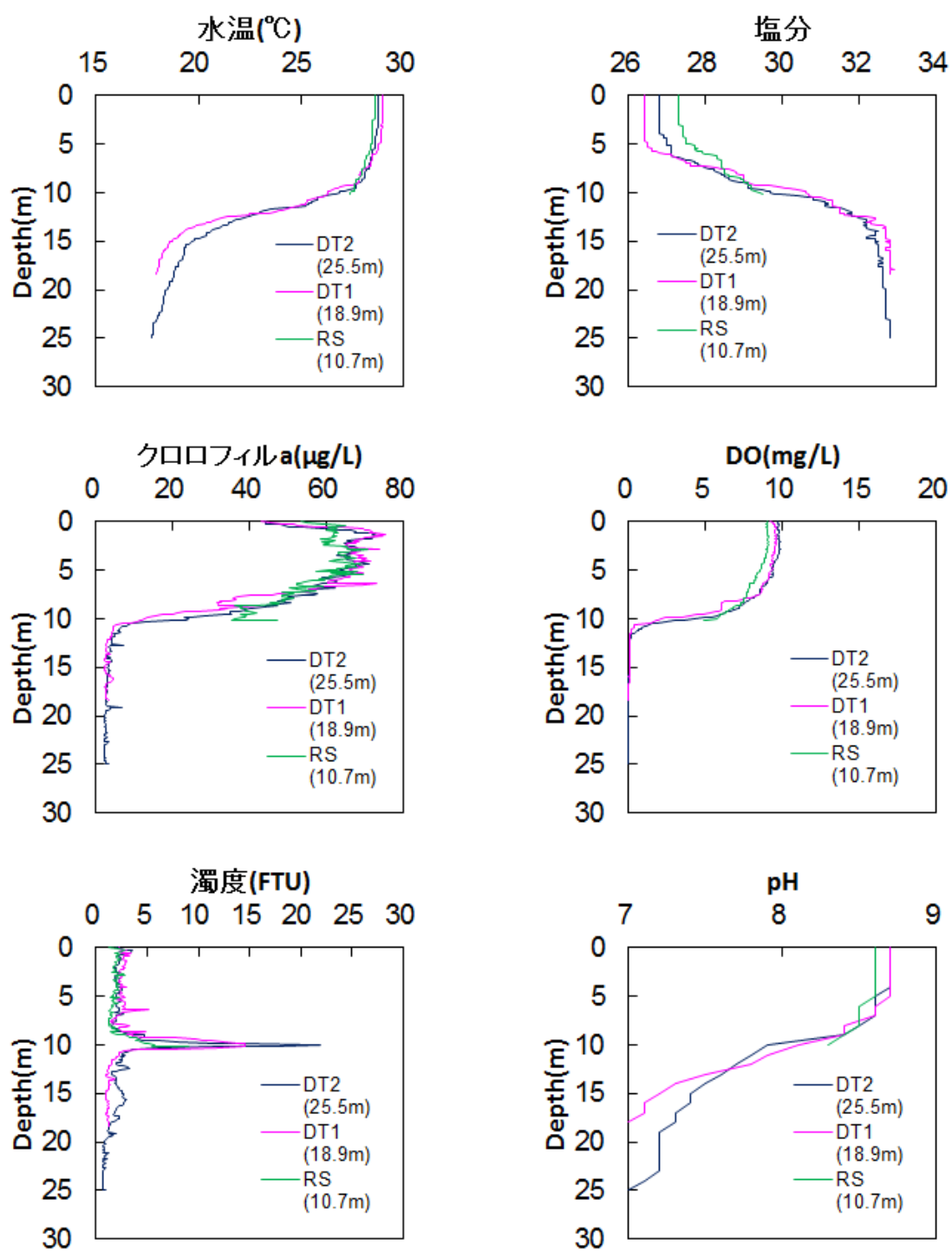


図 2-8 2012 年 8 月 22 日の水質データ

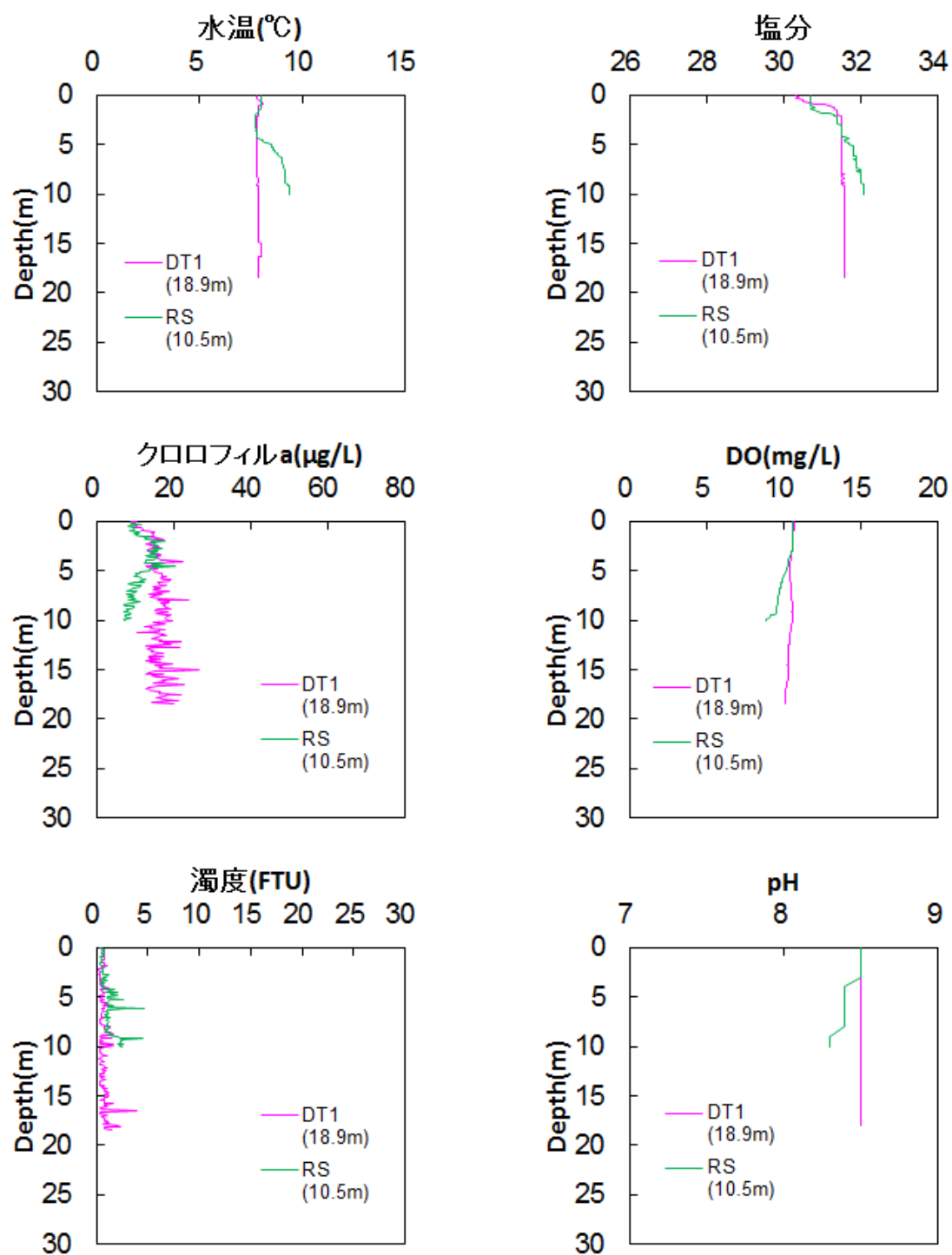


図 2-9 2013 年 2 月 18 日の水質データ

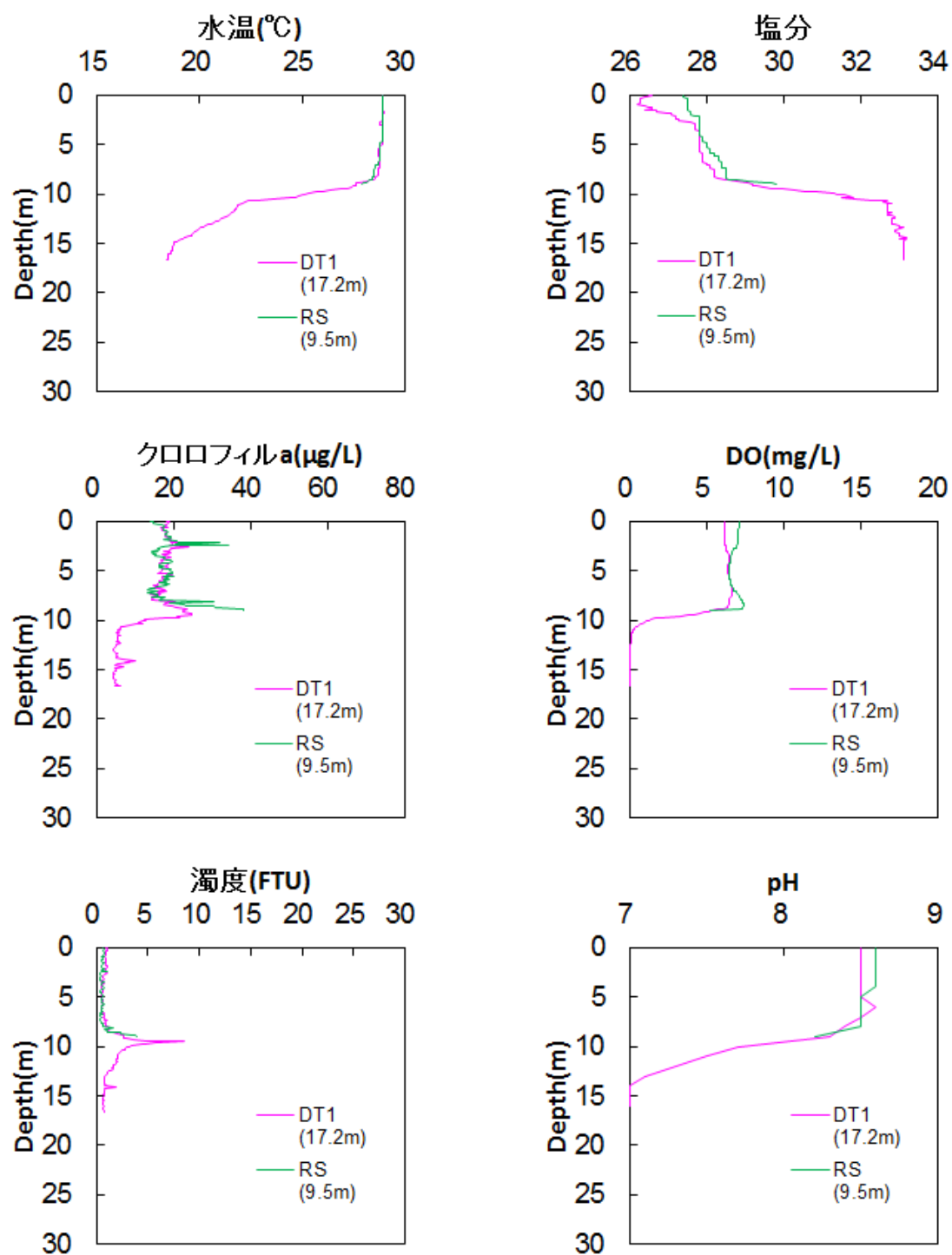


図 2-10 2013 年 8 月 21 日の水質データ

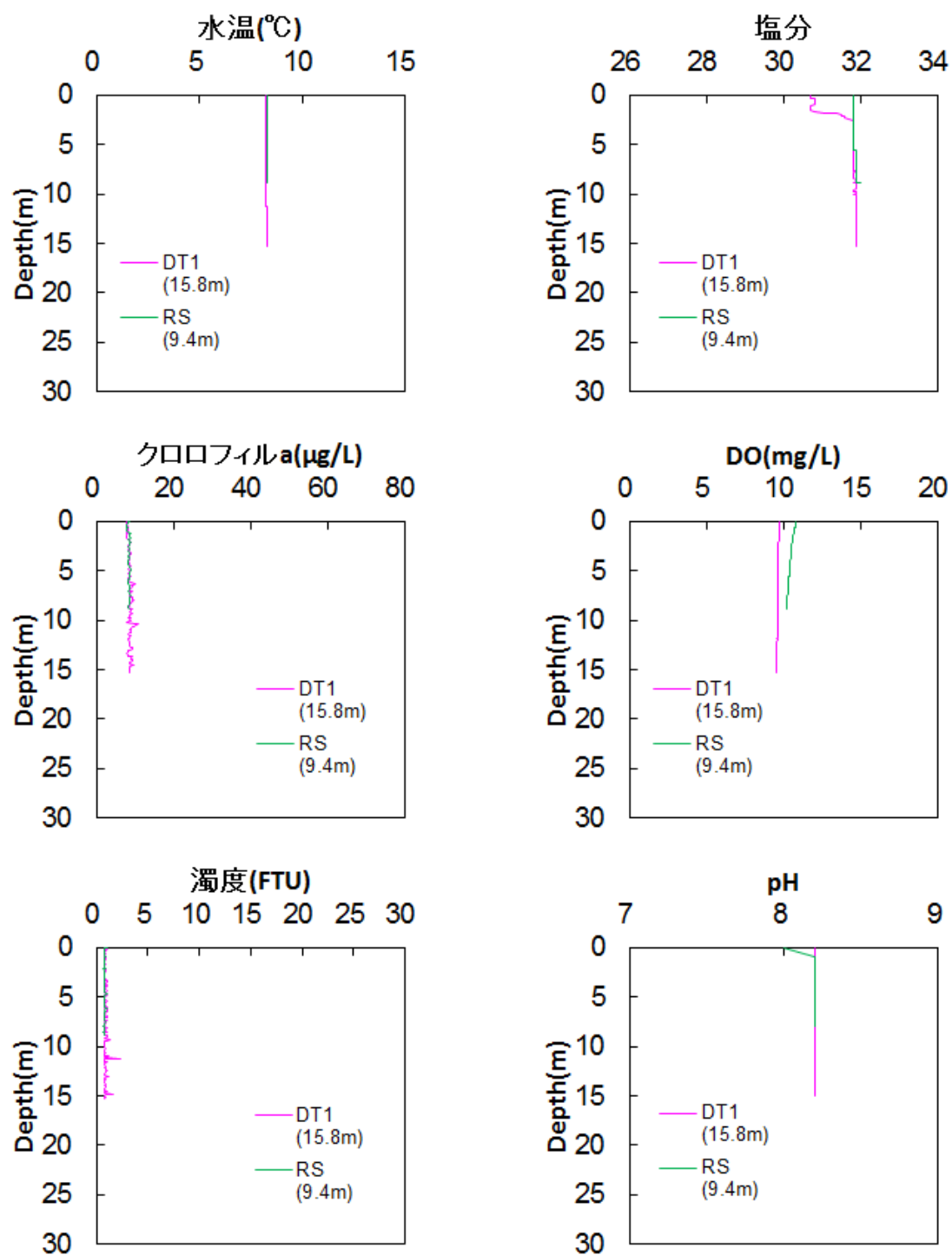


図 2-11 2014 年 2 月 12 日の水質データ

以上の結果をまとめて考察を行う。

水温・塩分・DO・pHの結果から、夏季の試料採取時には明確な躍層が形成されていたが、冬季の試料採取時にはほとんど躍層が見いだせなかった。このことから、夏季には躍層の下で温度が低く塩分の高い(したがって比重の大きい)海水が滞留し、底層では酸素が消費される一方、鉛直混合による酸素の供給がなされにくいため、貧酸素水塊が発生するというメカニズム通りの現象が起こっていると考えられる。

また、浚渫窪地では、夏季の試料採取時には毎回底層でDOが0になっていたが、平場では2011年8月を除き無酸素状態になっていなかった。このことから、窪地と平場では前者の方が貧酸素水塊が発生しやすいものと推定される。

濁度に着目すると、特に夏季において、水深10m付近で高濁度層が見られることが多かった。窪地外の底層に存在する高い濁度層が、波浪や流れなどにより拡散し、窪地の躍層付近(水深10m前後)で停滞していたため、高い濁度層が観測されたと考えられる。そのイメージを図2-12に示す。

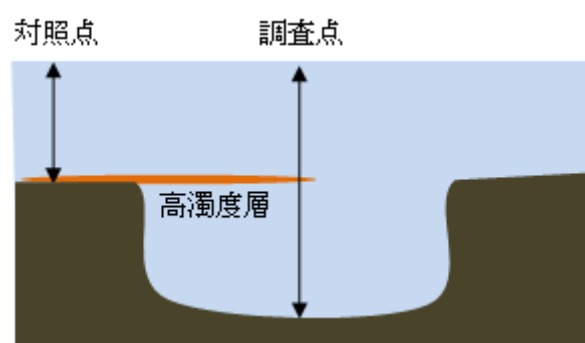


図 2-12 高濁度層のイメージ

また、植物プランクトン量の指標であるクロロフィルa量は、2012年2月と同年8月に高かったもので、季節とは特に関係がなかった。試料採取前に、日照時間の長い日が続いたため植物プランクトンの活性が高くなり、高クロロフィルとなったと考えられる。

次に、2011 年 8 月～2014 年 2 月の試料採取時に測定した海水の酸化還元電位(Eh)の鉛直分布を図 2-13 に示す。

2011 年 8 月における Eh はいずれの地点でも表層から徐々に低くなり、窪地 2 地点の底層では -100 mV 前後であり、平場の底層でも -50 mV 前後であった。Eh が低くなるときの傾向は、水温・塩分・DO などに見られる明確な躍層とは異なっていた。

2012 年 2 月における Eh はいずれの地点でも表層から徐々に低くなり、DT2 の底層では 0 mV で、DT1 および RS の底層では 150 mV 前後であった。Eh が低くなるときの傾向は、水質の各項目の鉛直分布とは異なっていた。

2012 年 8 月には、DT1 の Eh は測定できなかった。DT2 の Eh は表層から徐々に低くなり、水深 10 m 付近で急激に低下し、それ以深では底層まで -100 mV 近くであった。RS の Eh は表層から徐々に低くなり、底層では 250 mV 前後であった。DT2 の Eh が急激に低下した水深は、水質の各項目の躍層とほぼ一致していた。

2013 年 2 月の結果を述べる。DT1 の Eh は水深 6~7 m 前後から徐々に低くなり、水深 15 m 以深で急激に低下し、底層では 50 mV 前後であった。RS の Eh は表層から底層まで 300 mV 近くであった。DT1 の Eh が低くなるときの傾向は、水質の各項目の鉛直分布とは異なっていた。

2013 年 8 月の結果を述べる。DT3 の Eh は表層から徐々に低くなり、水深 10 m 付近で急激に低下し、それ以深では底層まで -50 mV 前後であった。RS の Eh は表層からわずかではあるが徐々に低くなり、底層では 200 mV 前後であった。DT3 の Eh が急激に低下した水深は、水質の各項目の躍層とほぼ一致していた。

2014 年 2 月における Eh は、DT3, RS とともに表層から底層まで 300 mV 近くであった。Eh の傾向は、水質の各項目の鉛直分布とは異なっていた。

以上の結果をまとめると次のようになる。

海水の Eh の結果から、冬季より夏季、平場より窪地、表層より底層の方が還元的であるという傾向があり、これは DO の傾向と共通していることから、DO と海水の Eh との間には相関関係があると考えられる。しかしながら、特に夏季の窪地において、水深が深くなるにつれ海水の Eh が低くなっていくときの水深は、躍層の存在する水深とは異なることも多かったため、貧酸素水塊の挙動がそのまま海水の酸化還元状態に反映するとは言い切れない。

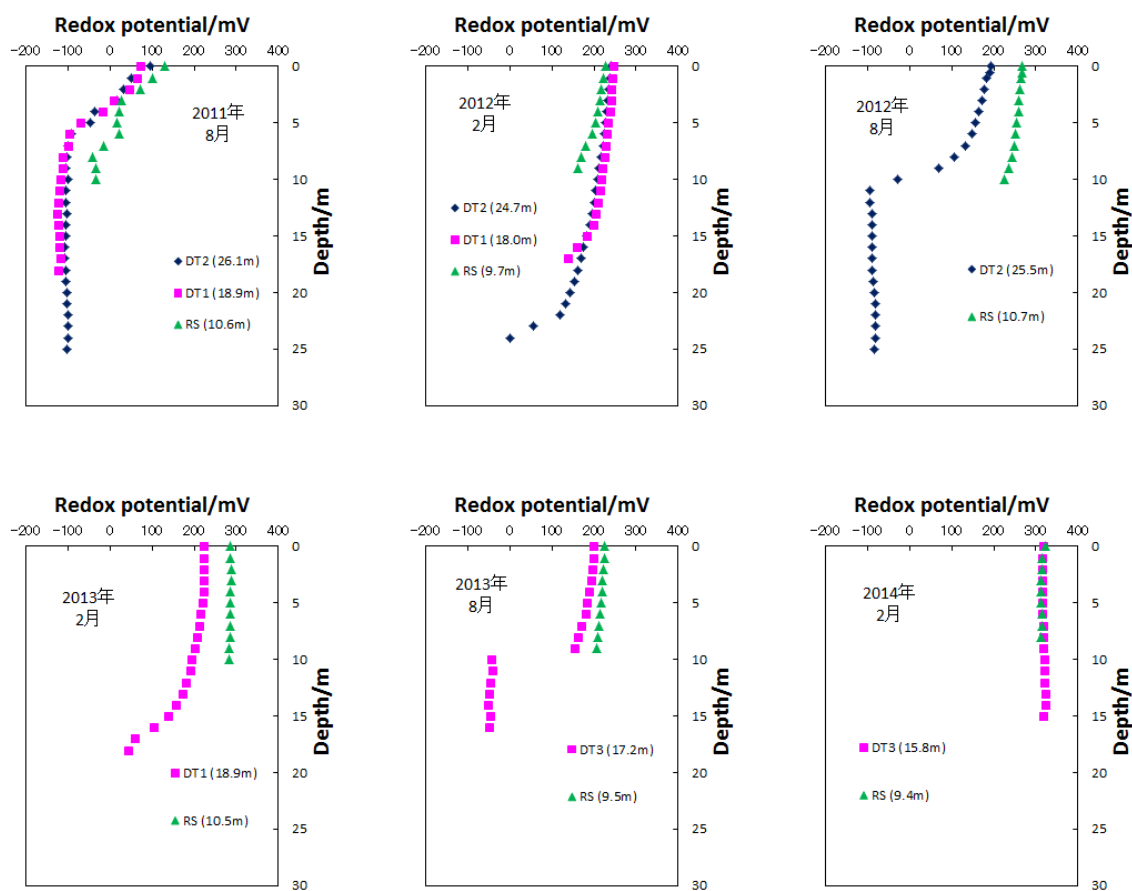


図 2-13 海水の Eh の鉛直分布

水中ビデオ画像から確認された事項について述べると、まず、試料採取時期を問わず、全ての地点で浮泥（海底面に滞留した懸濁物の総称）層が確認され、その浮泥層は平場より窪地の方が厚かった。浮泥層にはバクテリアマットと思われる物質が含まれていたため、窪地の底質の方が平場の底質に比べ有機物量が多いことが予想される。また、冬季の試料採取時には、底生生物が観察されたこともしばしばあったので、冬季においては試料採取時に限らず、生物が生息できるだけの DO が海底に存在していたと考えられる。その一方で、無酸素状態であった夏季の窪地の海底においても、生物の生息孔と思われる穴が見られた。これらの穴は、海底が貧（無）酸素状態になる前に生物が生息していた穴か、または生息孔と似た形状であるが実際は異なるものであるといった可能性があるが明らかではない。

2.4.1.2 底質の酸化還元電位(Eh)

底質の酸化還元状態を評価するにあたっては、試料採取直後の底質の Eh を直接測定してデータを得ることが重要である。そこで、2011 年 2 月から 2014 年 2 月に採取した試料の Eh を測定したので、その鉛直分布を図 2-14 に示す。

1102DT の Eh は上層から下層まで-200 mV 近くであり、1102RS の Eh は上層で 0 mV 近く、中・下層で-150 mV 前後であった。

1108DT2 の Eh は上・中層で 0~-100 mV 前後、下層では 0~100 mV 前後であった。1108DT1 の Eh は上層から下層まで-150 mV 前後であり、1108RS の Eh は-250~-350 mV 前後であった。

1202DT2 の Eh は下層で 1202DT1 より高かったが全体的に-150~-200 mV 前後であった。1202DT1 の Eh は上層が少し高かったが全体的に-150~-200 mV 前後であった。1202RS の Eh は上層から徐々に低くなり、下層では-100 mV より低かった。

1208DT2 の Eh は上層と下層が少し高く、全体的に 1202DT1 より高かったが-100~-200 mV 前後であった。1208DT1 の Eh は上層と最下層が少し高かったが全体的に-200 mV 前後であった。1208RS の Eh は最表層が高かったが他は-50~-150 mV 前後であった。

1302DT1 の Eh は上層から下層まで-200 mV 前後であり、1302RS の Eh は上層から徐々に低くなり、下層では-150 mV 前後であった。

1308DT3 の Eh は一部を除き-150~-200 mV 前後であり、1308RS の Eh は上・中層で-150~-200 mV 前後であり、下層は-50~-150 mV 前後であった。

1402DT3 の Eh は一部を除き-150~-200 mV 前後であり、1402RS の Eh は上層から徐々に低くなり、下層では-200 mV 近くであったし、最表層の Eh も 0 mV より低かった。

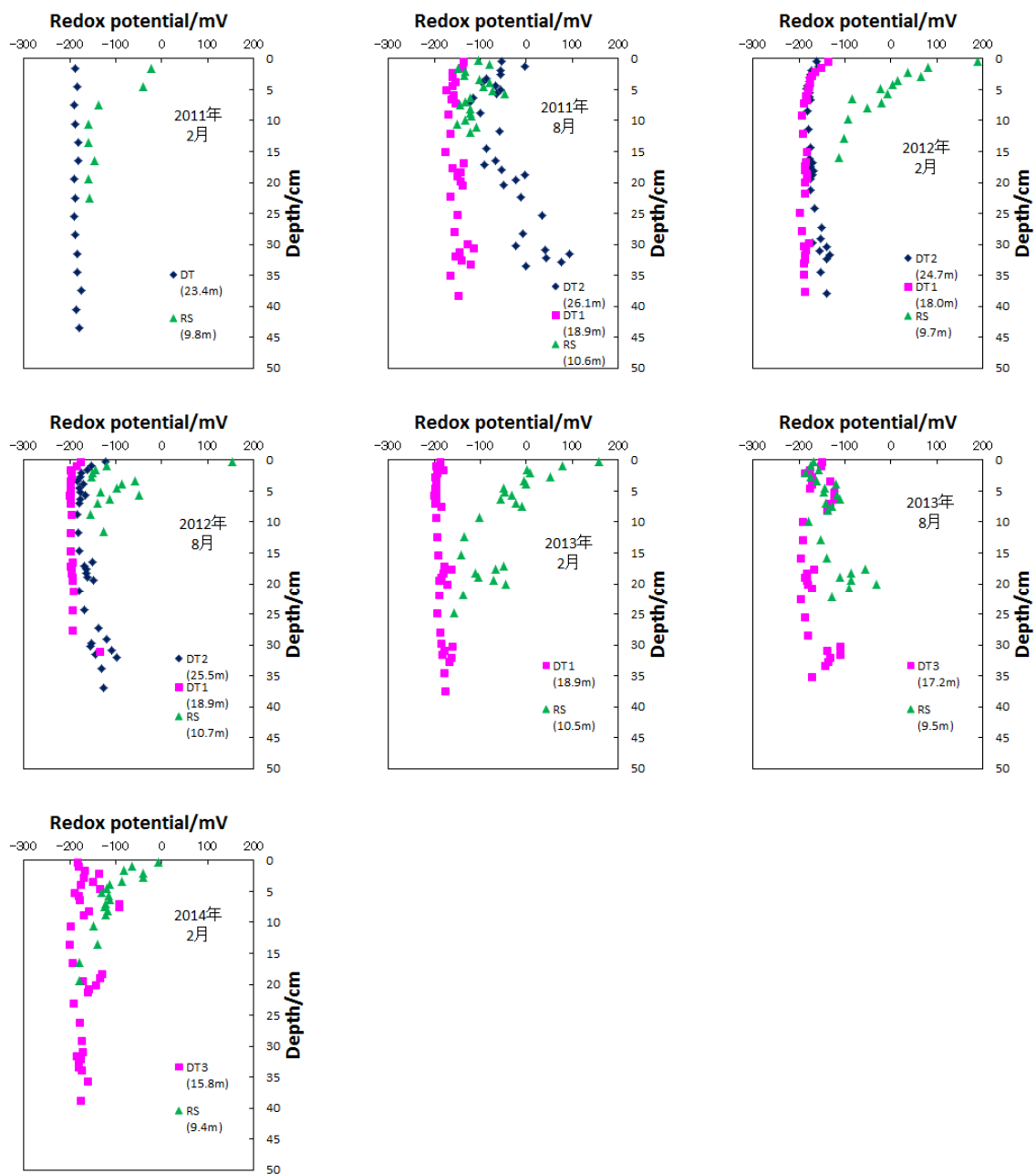


図 2-14 底質の Eh の鉛直分布

以上の結果をまとめて考察を行う。

底質の Eh は、試料採取時期や地点を問わず、一部を除いて 0 mV より低かったことから、底質の酸化還元状態は全般的に還元的であったものと考えられる。この結果は、試料採取・処理時に全ての底質コアから硫化水素臭がしたこととも整合する。

底質の Eh を試料採取地点によって比較すると、浚渫窪地(DT, DT1, DT2, DT3)の底質の方が平場(RS)の底質より Eh が低い(例外は 2011 年 8 月の 1108DT2 と 1108RS) という結果が得られたので、浚渫窪地の方が平場より還元的状態にあると考えられる。浚渫窪地の中でも、特に DT1 で採取した底質の Eh が低かったので、深い窪地であった DT2 より、浅い窪地であった DT1 の方が還元的な環境であったといえる。

また、浚渫窪地の底質の Eh は上層から下層までほぼ一定であることが多いが、平場の底質の Eh は上層ほど高いことが多い。この原因として、平場における(特に冬季の)還元的でない海水が底質上層にしみ込んでいたことによることが考えられる。もっとも、1308RS や 1402DT3 のように底層水が還元的でない場合に Eh が上層で高くないケースもある。さらに、夏季および冬季の底質の Eh に顕著な差異はなく、季節間の変化はみられなかったので、試料採取時の海水の Eh と底質の Eh との間に相関は認められないと考えられる。そのため、底質の Eh と底層水の間関係を明確に論ずることはできない。

このように、底質の Eh は、試料採取地点間の酸化還元状態の比較をする上では有用であるといえる。しかし、水質の測定と同様、測定時の底質(および間隙水)の状態しかみることができないのに加え、表示される Eh の値が安定しにくいといった短所もある。さらに、前述のように、底質の Eh と底層水の関係については分かっていない点も多いことから、底質の Eh に関するデータは、評価指標としてはあくまで参考程度にとどまるものであると考えられる。

2.4.1.3 含水率

2011 年 2 月から 2014 年 2 月に採取した試料の含水率の鉛直分布を図 2-15 に示す。

1102DT の含水率は 70~80 %前後、1102RS の含水率は 50~60 %前後であり、両地点の底質とも上層から下層にかけて含水率が小さくなっていた。

1108DT2 の含水率は上 3 層(79~93 %)を除き 60~70 %前後、1108DT1 の含水率は 75~95 %前後、1108RS の含水率は最表層(67 %)を除き 50~60 %前後であり、各地点の底質とも上層から下層にかけて含水率が小さくなっていた。

1202DT2 の含水率は 55~85 %前後、1202DT1 の含水率は 80~90 %前後、1202RS の含水率は 55~75 %前後であり、1202DT1 と 1202RS は上層から下層にかけて含水率が小さくなっていた。

1208DT2 の含水率は 55~90 %前後、1208DT1 の含水率は 75~90 %前後、1208RS の含水率は上 2 層(86, 74 %)を除き 55~65 %前後であり、各地点の底質とも上層から下層にかけて含水率が小さくなっていた。

1302DT1 の含水率は 75~95 %前後、1302RS の含水率は 50~75 %前後であり、両地点の底質とも上層から下層にかけて含水率が小さくなっていた。

1308DT3 の含水率は 75~90 %前後、1308RS の含水率は最表層(89 %)を除き 50~80 %前後であり、1308RS は上層から下層にかけて含水率が小さくなっていた。

1402DT3 の含水率は 75~90 %前後、1402RS の含水率は 55~85 %前後であり、両地点の底質とも上層から下層にかけて含水率が小さくなっていた。

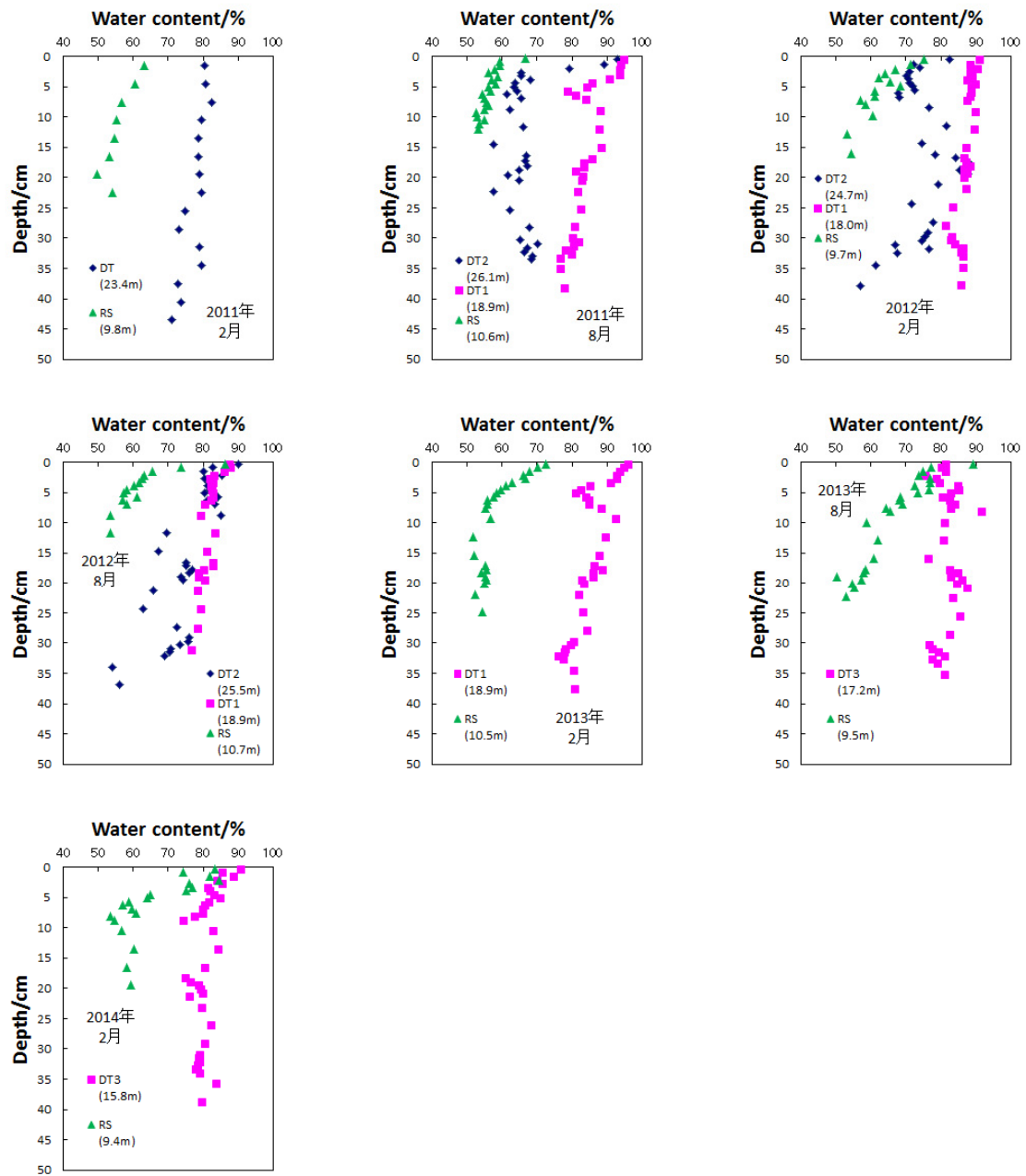


図 2-15 底質の含水率の鉛直分布

以上の結果をまとめて考察を行う。

底質の含水率を試料採取地点によって比較すると、浚渫窪地(DT, DT1, DT2, DT3)の底質（泥状）の方が平場(RS)の底質（砂状）より含水率が高いという結果が得られたので、粒径と含水率に相関があると考えられる。浚渫窪地の中でも、特に DT1 で採取した底質の含水率が高かったため、含水率の点からみると、深い窪地であった DT2 より、浅い窪地であった DT1 の方が特異な環境であったといえる。

また、ほとんどの底質コアにおいて、上層ほど含水率が大きかったのは、前述のように、上層には底層水がしみ込み、下層になるほど上部の底質の重みにより底質が締まるからであると考えられる。「2.4.1.1 試料採取時の水質・海底面の状況」において、水中ビデオ画像により各地点で浮泥が見られたことを述べたが、浮泥が堆積する環境下で底質上層の含水率が著しく高く、上に新たな堆積物が存在するとその重みで下部の底質が締まって含水率が減少するのは十分あり得ることであるといえる。

一方、夏季および冬季の底質の含水率に顕著な差異はなく、季節間の変化はみられなかったため、試料採取時の水質や酸化還元状態と含水率との間に相関は認められないと考えられる。

2.4.2 有機元素分析

「2.1 序」で述べた堆積物中の有機物の段階的酸化分解過程^{68), 69)}において、有機物は還元剤として働くことから、有機物の量は酸化還元状態の指標となり得る。また、C/N 比の値は、有機物の起源を推定する指標として用いられる⁷⁹⁾。そこで、2011 年 8 月から 2013 年 2 月に採取した底質コアの上層の各試料について、有機物構成元素である C, H, N の質量パーセント濃度を CHN コーダーで測定し、C/N 比を求めたので、その鉛直分布を示す。

2011 年 8 月に採取した試料の C, H, N 質量パーセント濃度および C/N 比の鉛直分布を図 2-16 に示す。

C および N の質量パーセント濃度は最表層から 10~11 層目まではほぼ一定であるから、有機物量もほぼ一定であると考えられる。

また、C, H, N 質量パーセント濃度の結果から、有機物量は $1108DT1 > 1108DT2 \geq 1108RS$ であると考えられる。

さらに、C/N 比の値は $1108RS > 1108DT1 \approx 1108DT2$ であることから、DT1, DT2 と RS の有機物の起源は異なると考えられる。

2012 年 2 月に採取した試料の C, H, N 質量パーセント濃度および C/N 比の鉛直分布を図 2-17 に示す。

C, H, N の質量パーセント濃度は最表層から 11 層目まで (1202DT2 の一部を除いて) ほぼ一定であるから、有機物量もほぼ一定であると考えられる。

また、C, H, N 質量パーセント濃度の結果から、有機物量は $1202DT1 > 1202DT2 > 1202RS$ であると考えられる。

さらに、C/N 比の値は $1202RS > 1202DT1 > 1202DT2$ であるが、その差は小さいことから、各地点の有機物の起源はあまり異ならないと考えられる。

2012 年 8 月に採取した試料の C, H, N 質量パーセント濃度および C/N 比の鉛直分布を図 2-18 に示す。

C および N の質量パーセント濃度は最表層から 12 層目まではほぼ一定であるから、有機物量もほぼ一定であると考えられる。

また、C, H, N 質量パーセント濃度の結果から、有機物量は $1208DT1 \approx 1208DT2 > 1208RS$ であると考えられる。

さらに、C/N 比の値は $1208RS > 1208DT1 \approx 1208DT2$ であることから、DT1, DT2 と RS の有機物の起源は異なると考えられる。

2013年2月に採取した試料のC, H, N 質量パーセント濃度およびC/N比の鉛直分布を図2-19に示す。

C, H, N の質量パーセント濃度をみると、1302RS では最表層から13層目までほぼ一定であるから、有機物量もほぼ一定であると考えられる。一方、1302DT1では、2~6層目のCや1~6層目のNなどの割合が高いため、有機物量が多かったものと考えられる。

また、C, H, N 質量パーセント濃度の結果から、有機物量は1302DT1>1302RS であると考えられる。

さらに、C/N比の値は1302RS>1302DT1 であることから、DT1とRSの有機物の起源は異なると考えられる。

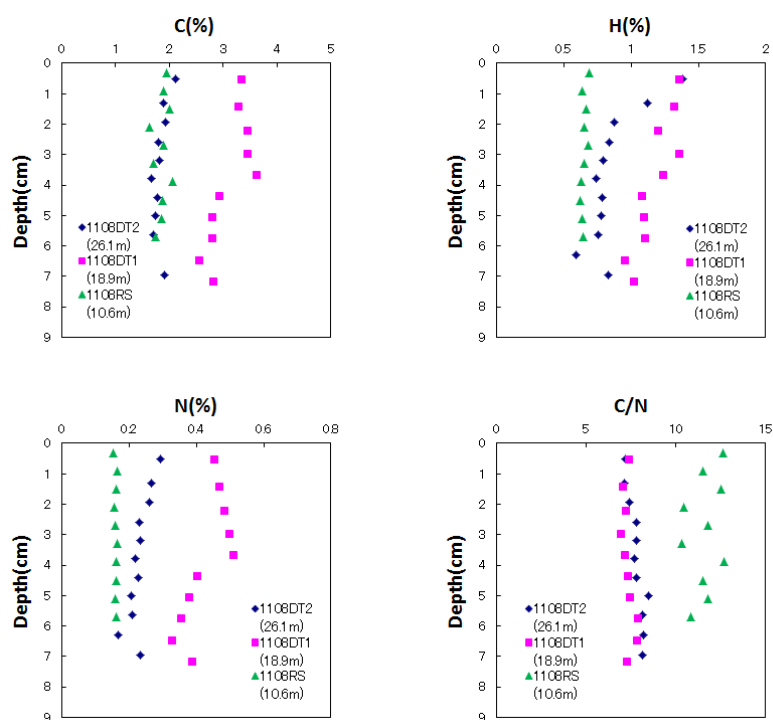


図 2-16 2011 年 8 月に採取した試料の C, H, N 質量パーセント濃度および C/N 比の鉛直分布

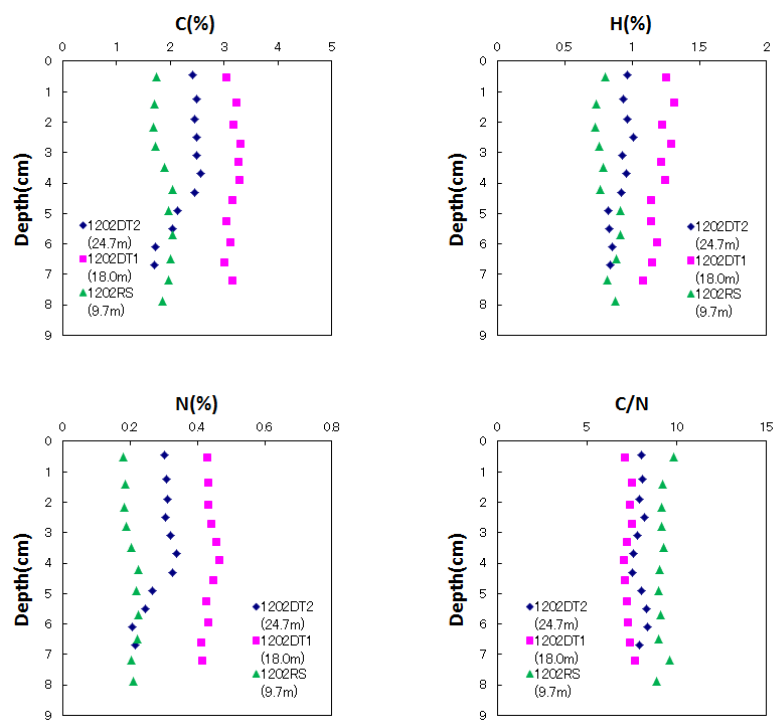


図 2-17 2012 年 2 月に採取した試料の C, H, N 質量パーセント濃度および C/N 比の鉛直分布

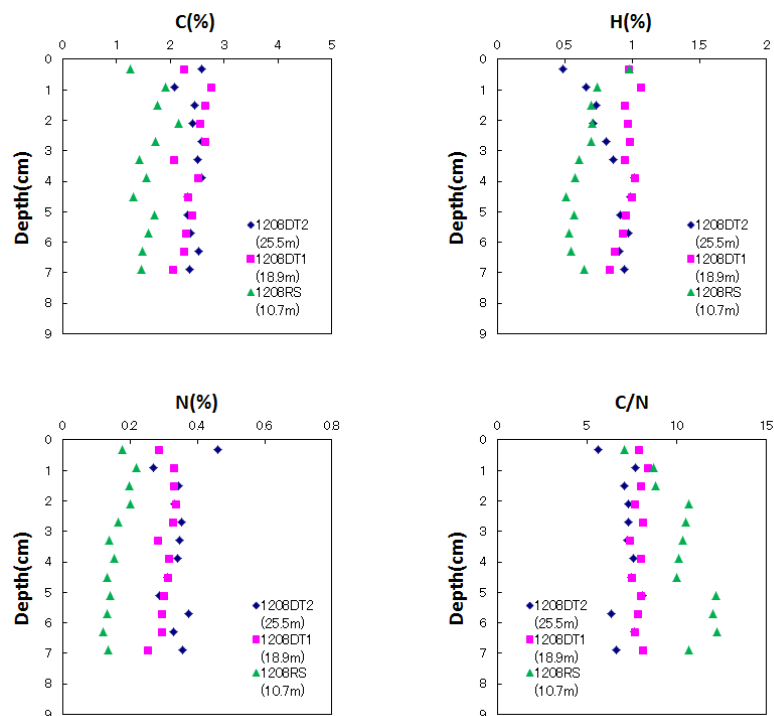


図 2-18 2012 年 8 月に採取した試料の C, H, N 質量パーセント濃度および C/N 比の鉛直分布

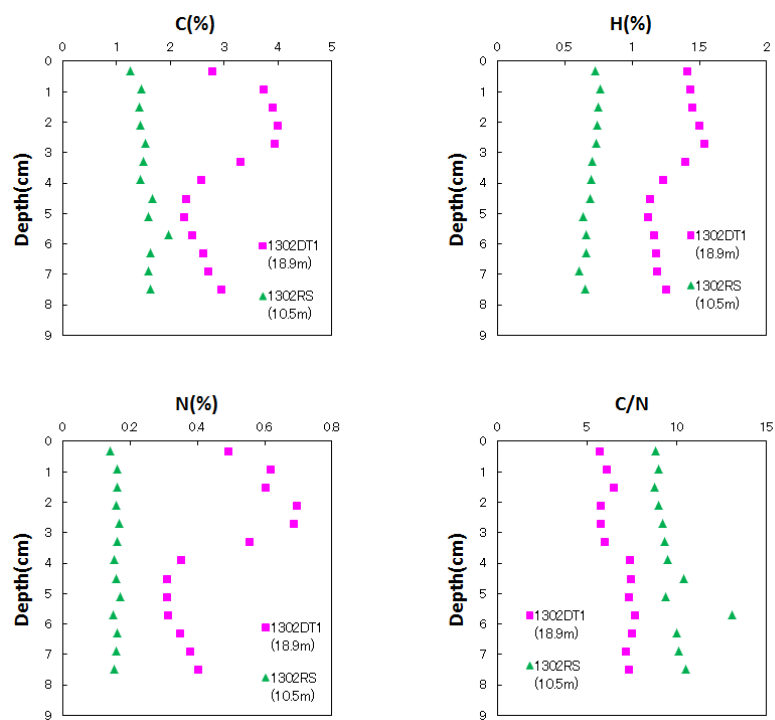


図 2-19 2013 年 2 月に採取した試料の C, H, N 質量パーセント濃度および C/N 比の鉛直分布

以上の結果をまとめて考察を行う。

C, H, N の質量パーセント濃度から、各底質コアの上層における有機物量はほぼ一定であると考えられる。「2.1 序」で述べたように、海底においてプランクトンなどの死骸などの有機物が酸化分解されるとき、酸素・Mn 酸化物・硝酸イオン・Fe 酸化物・硫酸イオンが段階的に消費され、次の還元過程に進む^{68), 69)}が、有機物量が多いと次の還元過程に進みやすいことから、底質中の有機物量は酸化還元状態の指標となる。とすれば、各底質コアの最表層から 10~13 層目まで、酸化還元状態はほぼ同様と考えてよいことになる。しかし、後述する INAA 法で測定した Fe, Mn 濃度の鉛直分布と比較すると、1108DT1, 1108DT2 の Fe, Mn や、1208DT2 の Mn の鉛直分布と C, H, N の質量パーセント濃度の鉛直分布の傾向は異なる。底質中の有機物量は、有機物の供給量・堆積環境・堆積速度などの諸条件によって規制されるため⁷⁹⁾、主に酸化還元状態の影響を受けると考えられる Fe, Mn 濃度と有機物量が異なる傾向を示すことは十分あり得る。

また、有機物量の地点間比較を行うと、全般的にみて DT1>DT2>RS となり、有機物量を酸化還元状態の指標とすると、DT1 が最も還元的、RS が最も酸化的ということになりそうである。しかし、これは後述する INAA 法で求めた Th/U, Ce/U 比から得られた結果 (DT1 が最も還元的、DT2 が最も酸化的) とは一部整合しない。上で述べたように、底質中の有機物量には様々な条件が関係するが、その中でも粒径の影響は大きく、一般的には構成粒子が細かいほど有機物が多いとされている^{80), 81)}。浚渫窪地の底質は泥状、平場の底質は砂状であったため、底質の粒径と酸化還元状態を加味した結果、RS の方が DT2 より還元的であっても粒径が大きい故に有機物量は少なかったものと考えられる。

さらに、C/N 比の値を地点間で比較すると、RS が DT1, DT2 より大きいという結果が得られた。一般に、プランクトンなどの海生生物はタンパク質を含むため N の割合が大きく、C/N 比の値は 6~9 を示すが、陸上植物の支持組織は炭水化物であるため N の割合が小さく、C/N 比の値は 9 以上を示すとされている⁷⁹⁾。DT1, DT2 の底質の C/N 比の値は、ほとんど 6~9 の範囲内に収まっていたので、有機物のほとんどはプランクトンなどの海生生物に由来すると考えられる。RS の底質の C/N 比の値は、ほとんどが 9 を超えていたので、プランクトンなどの海生生物に由来する有機物の他に、陸上起源の有機物も多く含まれていたものと考えられる。海底における地形の違いや、有機物の懸濁粒子の動きなどが関連して、このような結果になったと考えられるが明らかではない。

2.4.3 機器中性子放射化分析(INAA)法

2.4.3.1 Fe および Mn

Fe および Mn は redox-sensitive な元素であり、有機物の段階的酸化分解過程に強く関与する。両元素は酸化的環境下で沈殿しやすいため、元素濃度をみることによって、過去の酸化還元状態を評価できると考え、底質中の Fe, Mn 濃度を精査することにした。2011 年 2 月～2014 年 2 月に採取した試料の Fe, Mn 濃度についての結果を示す。当初は底質を凍結乾燥し、脱塩しなかった試料についてのみ測定を行っていたが、U 濃度の測定における検出感度を上げるため、脱塩を行うことにした。脱塩の際に Fe, Mn が著しく溶脱しないか確認するため、2011 年 8 月および 2012 年 2 月に採取した試料については、脱塩前と脱塩後の試料双方の測定を行ったので、それらの結果も示す。

2011 年 2 月に採取した試料(1102DT, 1102RS)の Fe, Mn 濃度の鉛直分布を図 2-20 に示す。

1102DT では Fe が 4 %前後、Mn が 600~700 ppm 前後であった。1102RS では Fe が 4.5 %前後、Mn が 750~800 ppm 前後であった。1102DT, 1102RS の Fe, Mn とも、上層から下層まではほぼ同じ濃度であった。また、1102DT と 1102RS を比較すると、前者の方が Fe, Mn とも濃度が低かった。

Fe, Mn は酸化的環境下で沈殿し、還元的環境下で溶脱することから、DT の方が RS より還元的であったと考えられる。

また、海底や湖沼では、還元的である時季に Mn、次いで Fe が底質から溶脱し、酸化的である時季に Fe, Mn が酸化され沈殿するといった変化が 1 年周期で繰り返される^{70), 82)}。1102DT, 1102RS の Fe, Mn とも、このような変化を繰り返し、濃度がある一定のところに収斂した結果、上層から下層までほぼ同じ濃度になったものと考えられる。

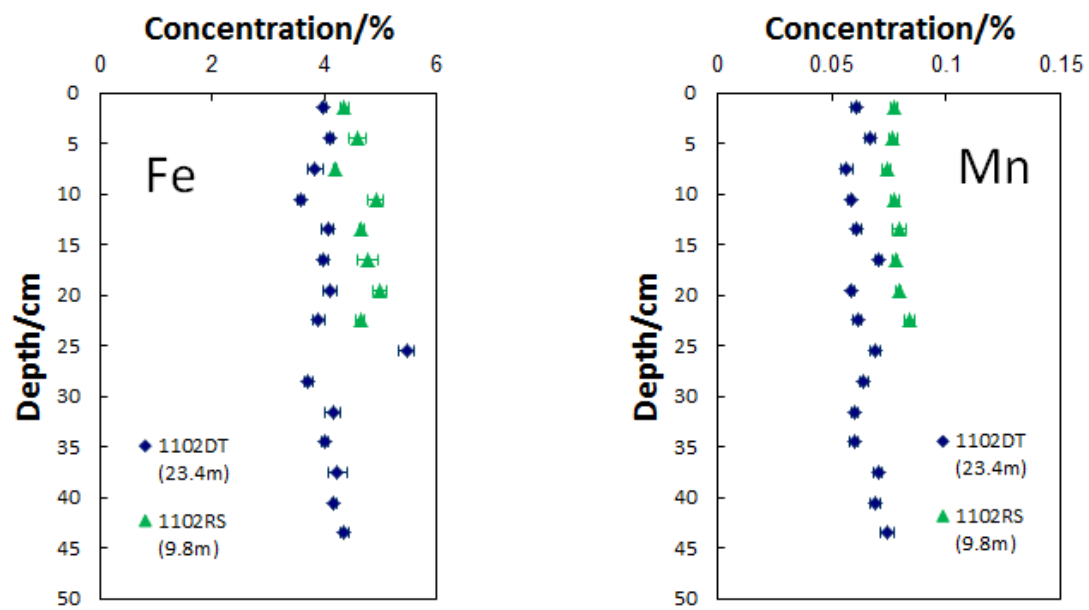


図 2-20 2011 年 2 月に採取した試料の Fe, Mn 濃度の鉛直分布

2011 年 8 月に採取した試料(1108DT2, 1108DT1, 1108RS) (脱塩前) の Fe, Mn 濃度の鉛直分布を図 2-21 に示す。

1108DT2 についてみると、Fe は 4~5 %前後であったが、最表層のみ濃度が 2.5 %前後まで減少した。Mn は中・下層部で 700~900 ppm 前後であったが、1~3 層目で濃度が 400 ppm 前後まで減少し、4~12 層目は逆に濃度が 950 ppm 前後まで増加した。1108DT1 についてみると、Fe は中・下層部で 4 %前後であったが、上層で濃度が 1.5 %前後まで減少した。Mn はほとんどの層で 450~600 ppm 前後であったが、上層で濃度が 250 ppm 前後まで減少した。1108RS では Fe が 4.5 %前後、Mn が 750~800 ppm 前後であり、Fe, Mn とも上層から下層までほぼ同じ濃度であった。

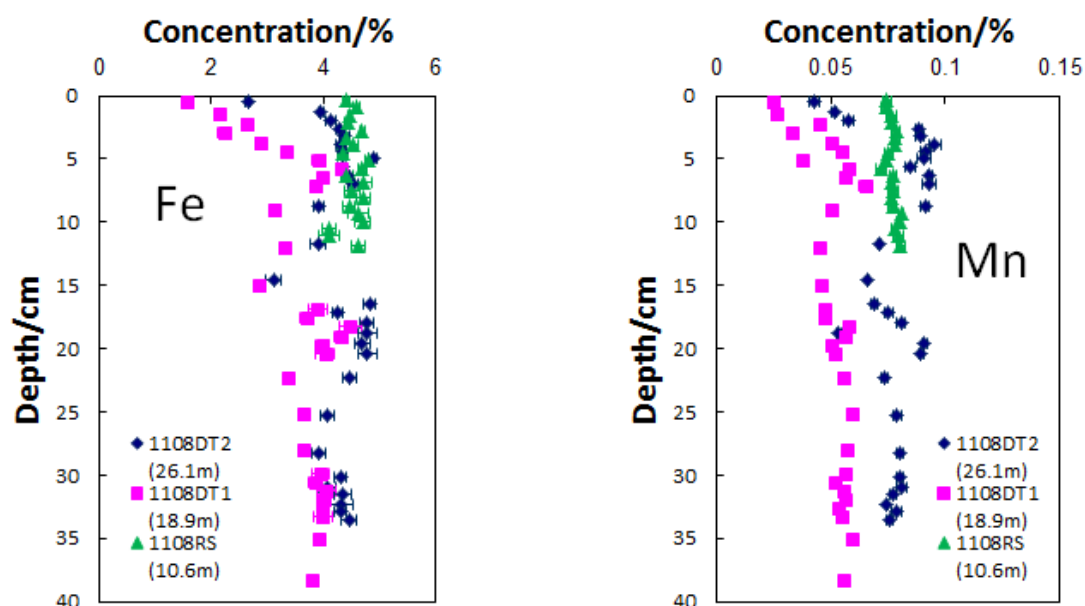


図 2-21 2011 年 8 月に採取した試料 (脱塩前) の Fe, Mn 濃度の鉛直分布

2011年8月に採取した試料(1108DT2, 1108DT1, 1108RS) (脱塩後) の Fe, Mn 濃度の鉛直分布を図 2-22 に示す。

1108DT2についてみると、Feは4~5 %前後であり、上層から下層までほぼ同じ濃度であった。Mn は中・下層部で 800~900 ppm 前後であったが、1~3 層目で濃度が 650 ppm 前後まで減少し、4~11 層目は逆に濃度が 1200 ppm 前後まで増加した。1108DT1 についてみると、Fe は中・下層部で 4~4.5 %前後であったが、上層で濃度が 2.5 %前後まで減少した。Mn はほとんどの層で 550~650 ppm 前後であったが、上層で濃度が 450 ppm 前後まで減少した。1108RS では Fe が 4.5~5.5 %前後、Mn が 750~800 ppm 前後であり、Fe, Mn とも上層から下層までほぼ同じ濃度であった。

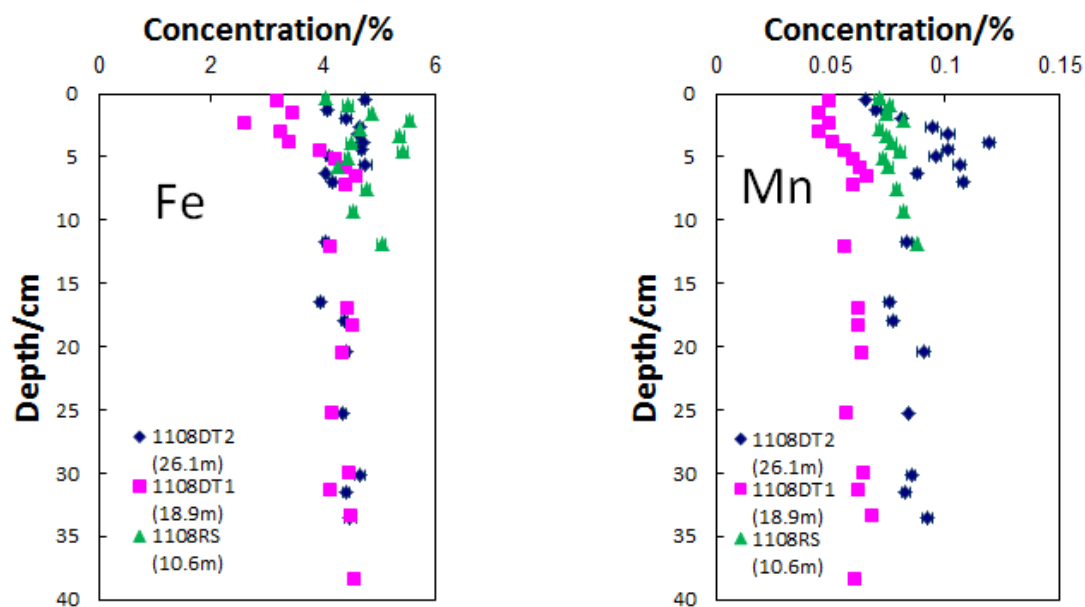


図 2-22 2011 年 8 月に採取した試料（脱塩後）の Fe, Mn 濃度の鉛直分布

図 2-23~2-24 に、Fe, Mn 濃度の鉛直分布を試料の脱塩前後で比較したものを、試料採取地点ごとに示す。1108RS 全般および 1108DT2 のほとんどは、Fe, Mn 濃度とも脱塩前後であまり変化しなかったが、1108DT1 全般の Fe, Mn 濃度、1108DT2 上層の Mn 濃度、1108DT2 最表層の Fe 濃度は、脱塩後の方が脱塩前より高い値を示した。このことは、後者の層において、Fe, Mn をほとんど含まない水溶成分が前者の層より多かったことによるものと考えられる。もっとも、1108DT2 最表層の Fe 濃度を除いて、濃度の低い（高い）層の傾向は、脱塩前後で変化しないので、もともと U, Th, Ce 濃度の測定のために脱塩を行ったが、脱塩後の試料の Fe, Mn 濃度に関するデータを酸化還元状態の評価に用いても問題はないといえる。

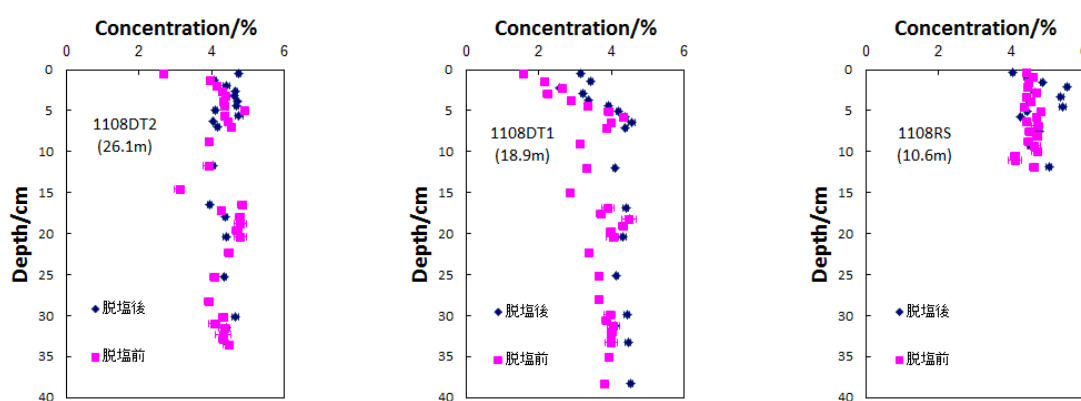


図 2-23 2011 年 8 月に採取した試料の Fe 濃度の脱塩前後における比較

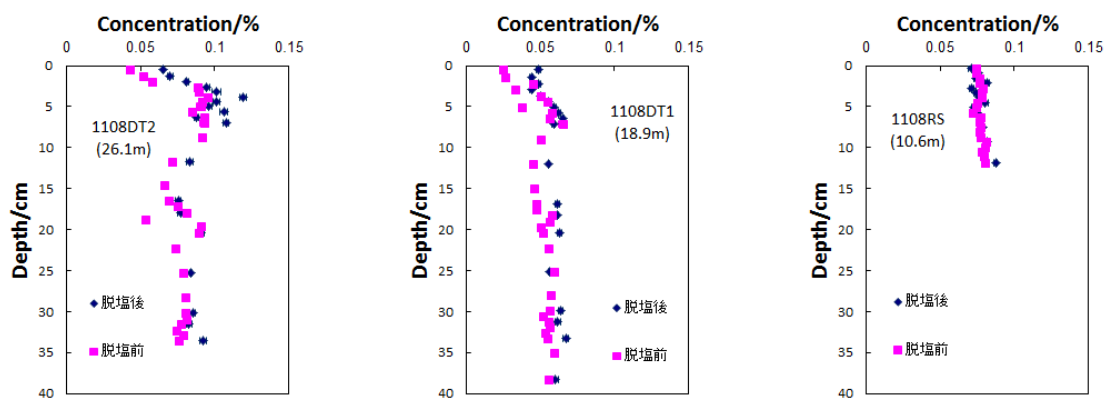


図 2-24 2011 年 8 月に採取した試料の Mn 濃度の脱塩前後における比較

図 2-21~2-24 に示した結果について検討すると、1108DT1 の Fe, Mn 濃度は、他 2 地点に比べて低いため、DT1 が最も還元的環境下にあると考えられるが、これは試料採取時の海水の Eh が DT1 で最も低かったことと整合する。また、1108DT1 上層の Fe, Mn 濃度および 1108DT2 上層の Mn 濃度が低かったのは、還元的な海水が底質上層にしみ込んでおり、Fe, Mn が溶脱したことに起因すると考えられる。もっとも、1108DT2 の 4~11(12)層目では、逆に Mn 濃度が高めであったが、これらの層が試料採取時点で酸化的であったと考えるより、酸化的だった時季に濃集した Mn が、還元的な時季になっても溶脱し切っていなかったと考える方が妥当であろう。

2012 年 2 月に採取した試料(1202DT2, 1202DT1, 1202RS) (脱塩前) の Fe, Mn 濃度の鉛直分布を図 2-25 に示す。

測定した試料数が少ないので、鉛直分布における傾向をみるには間隔が離れているが、1202DT2 についてみると、Fe は 4 %前後であり、上層から下層までほぼ同じ濃度であった。Mn は中・下層部でばらつきがみられたものの、上層は全般的に 700 ppm 弱であった。1202DT1 についてみると、Fe は 3 %前後であり、中・下層の一部を除き上層から下層までほぼ同じ濃度であった。Mn は中・下層部でばらつきがみられたものの、全般的に 400~500 ppm であった。1202RS では Fe が 4~4.5 %前後、Mn が 800 ppm 前後であり、Fe, Mn とも上層から下層までほぼ同じ濃度であった。

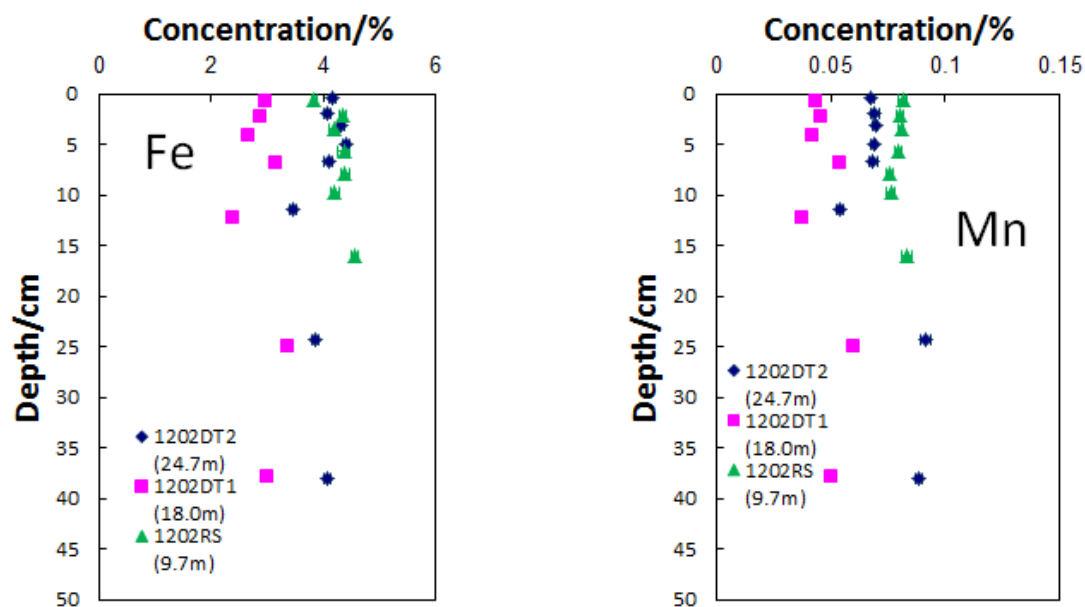


図 2-25 2012 年 2 月に採取した試料 (脱塩前) の Fe, Mn 濃度の鉛直分布

2012 年 2 月に採取した試料(1202DT2, 1202DT1, 1202RS) (脱塩後) の Fe, Mn 濃度の鉛直分布を図 2-26 に示す。

1202DT2 についてみると、Fe は 4~4.5 %前後であり、一部を除き上層から下層までほぼ同じ濃度であった。Mn は中・下層部でばらつきがみられたものの、上層は全般的に 700 ppm 強であった。1202DT1 についてみると、Fe は 3.5 %前後であり、中・下層の一部を除き上層から下層までほぼ同じ濃度であった。Mn は中・下層部でばらつきがみられたものの、全般的に 500~600 ppm であった。1202RS では Fe が 4.5~5 %前後、Mn が 800~900 ppm 前後であり、Fe, Mn とともに上層から下層までほぼ同じ濃度であった。

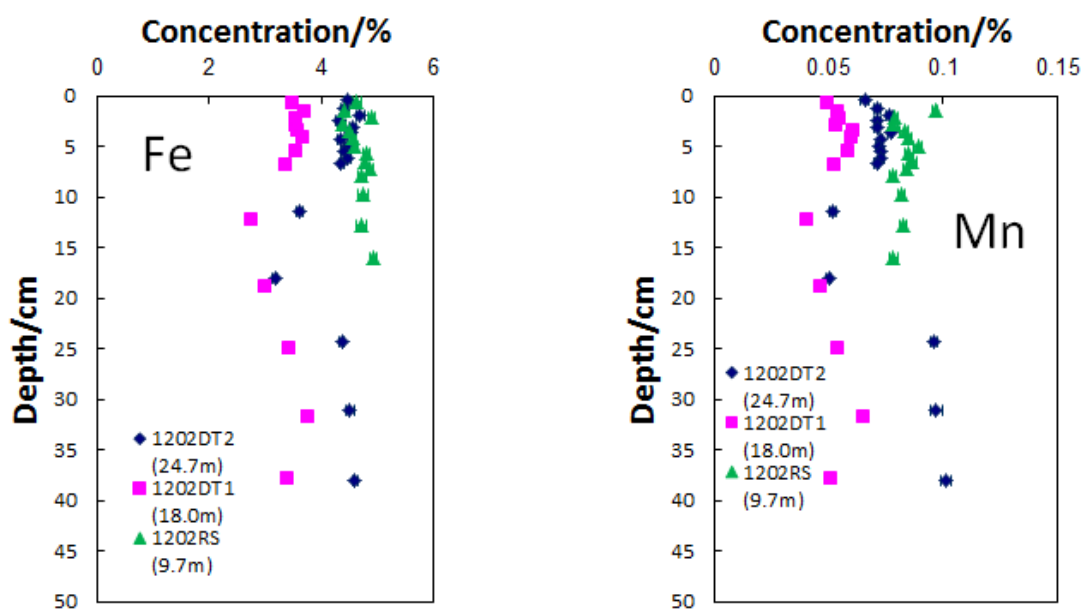


図 2-26 2012 年 2 月に採取した試料 (脱塩後) の Fe, Mn 濃度の鉛直分布

図 2-27~2-28 に、Fe, Mn 濃度の鉛直分布を試料の脱塩前後で比較したものを、試料採取地点ごとに示す。ほとんどの試料は、Fe, Mn 濃度とも脱塩前後であまり変化しなかったが、1202DT1 上層の Fe, Mn 濃度、1202RS の Fe 濃度は、脱塩後の方が脱塩前より高い値を示した。このことは、後者の層において、Fe, Mn をほとんど含まない水溶成分が他の層より多かったことによるものと考えられる。もっとも、一部を除いて Fe, Mn とも上層から下層までほぼ同じ濃度であったという傾向は、脱塩前後で変化しないので、脱塩後の試料の Fe, Mn 濃度に関するデータを酸化還元状態の評価に用いても問題はないといえる。

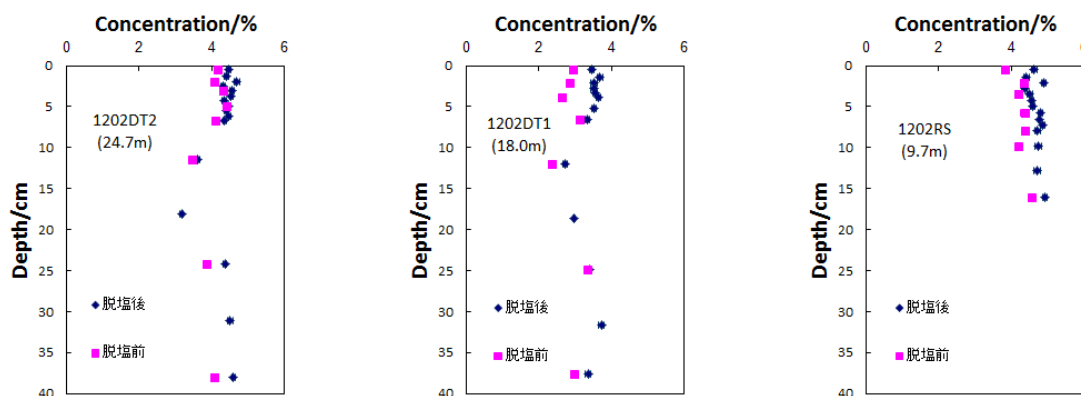


図 2-27 2012 年 2 月に採取した試料の Fe 濃度の脱塩前後における比較

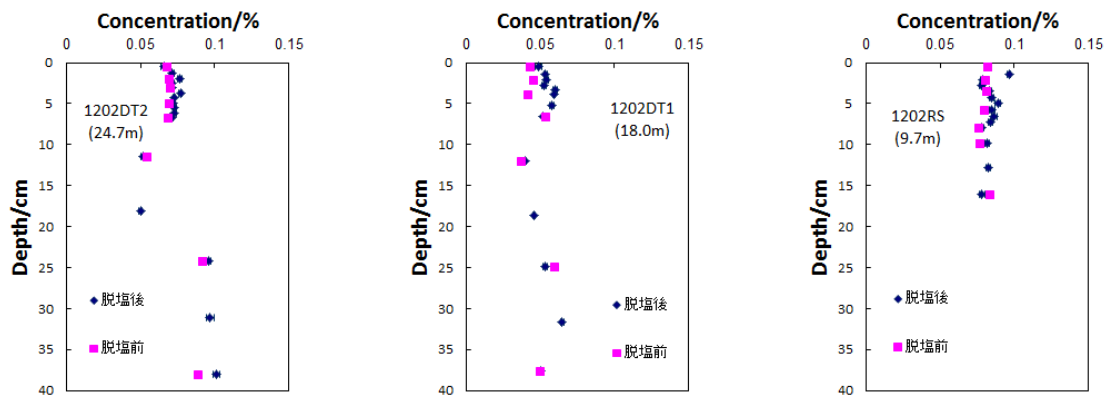


図 2-28 2012 年 2 月に採取した試料の Mn 濃度の脱塩前後における比較

図 2-25~2-28 に示した結果について検討すると、1202DT1 の Fe, Mn 濃度は、他 2 地点に比べて低いため、DT1 が最も還元的環境下にあると考えられる。また、各地点において Fe, Mn とも上層から下層までほぼ同じ濃度であったという傾向がみられたが、窪地 2 地点については、2011 年の夏季に還元的環境下で上層の Fe, Mn が溶脱した後、冬季に酸化的环境下で両元素が再沈殿し、結果として上層も他の層とほぼ同等の Fe, Mn 濃度になったものと思われる。

2012 年 8 月に採取した試料(1208DT2, 1208DT1, 1208RS)の Fe, Mn 濃度の鉛直分布を図 2-29 に示す。2011 年 8 月および 2012 年 2 月に採取した試料のところで述べたように、脱塩前後で Fe, Mn 濃度の傾向がほとんど変わらないため、U, Th, Ce 濃度と同時に測定を行うため、2012 年 8 月に以降に採取した試料については、脱塩後の試料についてのみ測定を行った。

1208DT2 についてみると、Fe は 4.5~5 %前後であり、上層から下層までほぼ同じ濃度であった。Mn はほとんどの層で 750~900 ppm であったが、1~5 層目で濃度が増加した（特に 2 層目では 1400 ppm 前後）。1208DT1 では Fe が 4~4.5 %前後、Mn が 600~700 ppm 前後であり、Fe, Mn とも上層から下層までほぼ同じ濃度であった。1208RS では Fe が 5 %前後、Mn が 800~850 ppm 前後であり、Fe, Mn とも上層から下層までほぼ同じ濃度であった。

図 2-29 に示した結果について検討すると、1208DT1 の Fe, Mn 濃度は、他 2 地点に比べて低いため、DT1 が最も還元的環境下にあると考えられる。また、1208DT1 の Fe, Mn 濃度および 1208DT2 の Fe 濃度は上層から下層までほぼ同じであり、1208DT2 の Mn 濃度は上層で増加していたので、DT2 および DT1 は 1 年前の夏季である 2011 年 8 月に比べると還元的ではなかったと考えられる。もっとも、2012 年 8 月においても、DT2 の海水・底質の Eh はなお還元的であったので、1208DT2 の Mn 濃度が上層で高かったからといって、DT2 が酸化的環境にあったと考えるべきではないと思われる。むしろ、試料採取時以前に酸化的環境下で沈殿・濃集した Mn が、還元的環境に移行しても 8 月の時点では溶脱し切っていなかったと考えるのが妥当であろう。

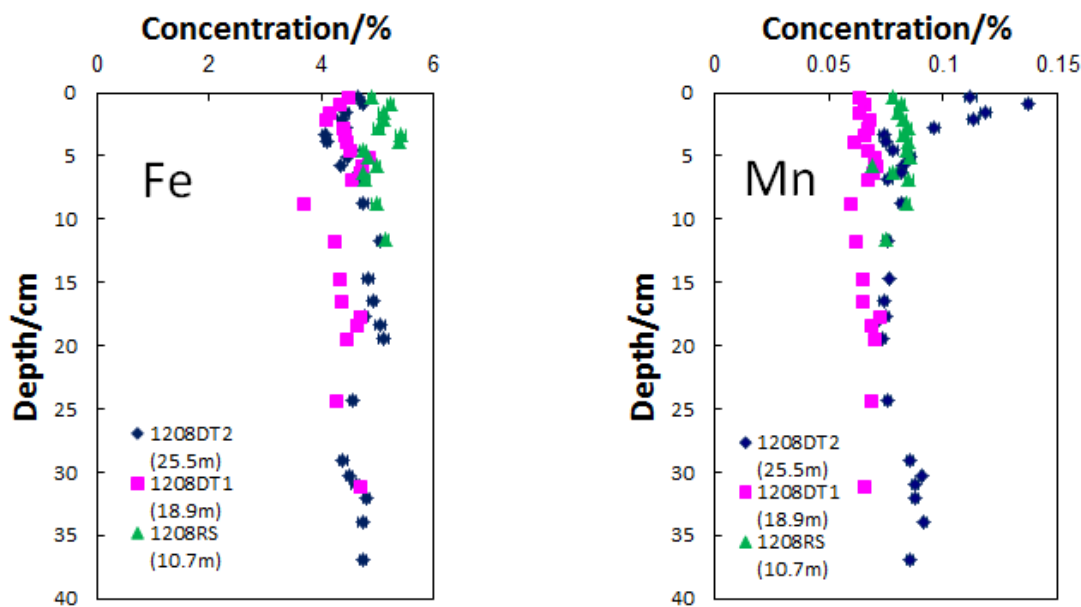


図 2-29 2012 年 8 月に採取した試料の Fe, Mn 濃度の鉛直分布

2013 年 2 月に採取した試料(1302DT1, 1302RS)(脱塩後)の Fe, Mn 濃度の鉛直分布を図 2-30 に示す。

1302DT1 についてみると、Fe は中・下層部で 3.5~4 %前後であったが、1~6 層目で濃度が 2.5 %前後まで減少し、7~13 層目は濃度が 4 %強まで増加した。Mn はほとんどの層で 500~600 ppm 前後であったが、7~13 層目で濃度が 750 ppm 前後まで増加した。1302RS では Fe が 4.5 % 前後、Mn が 800 ppm 前後であり、Fe, Mn とも上層から下層までほぼ同じ濃度であった。

図 2-30 に示した結果について検討すると、1302DT1 の Fe, Mn 濃度は、1302RS に比べて低いため、DT1 の方が還元的環境下にあると考えられる。また、1302DT1 の 7~13 層目で Mn 濃度が増加したのは、酸化的環境下で Mn が濃集した（または濃集している途中だった）ことに起因していると考えられる。一方、1302DT1 の 1~6 層目で Fe が溶脱し濃度が減少したと考ええると、Mn についての結果と矛盾してしまう（Eh は Mn(IV)/Mn(II)の方が Fe(III)/Fe(II)より高いため、Mn(IV)/Mn(II)の Eh より高く、かつ Fe(III)/Fe(II)の Eh より低いという状態は考えにくい）。むしろ、Fe 濃度は、やや幅が広いもののほぼ一定であり、Fe 濃度からは酸化還元状態を推測できないが、Mn 濃度から上層が酸化的であったと評価するのが妥当であると考えられる。

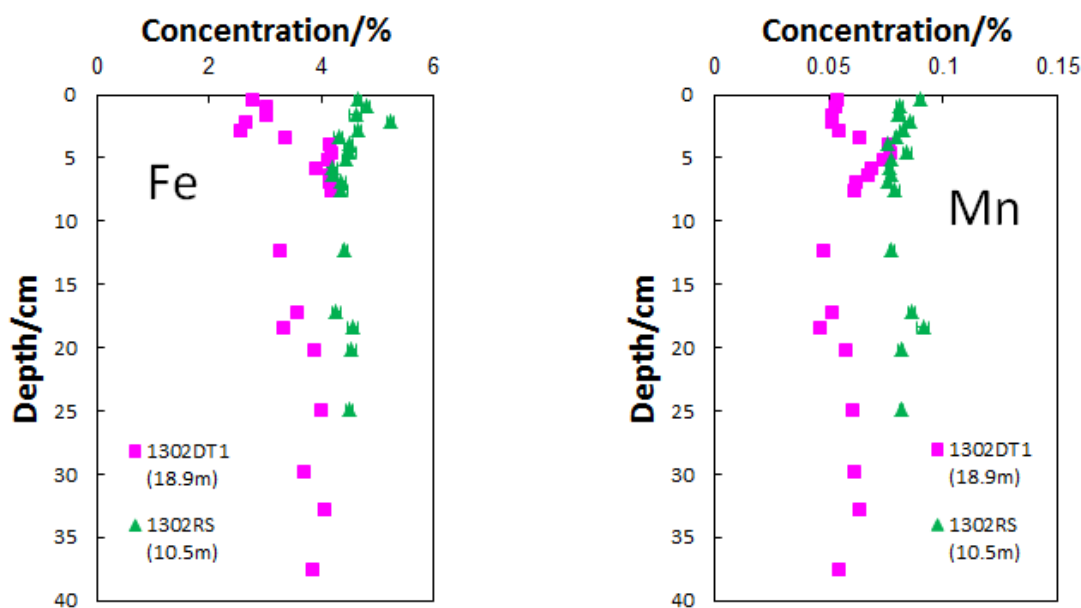


図 2-30 2013 年 2 月に採取した試料の Fe, Mn 濃度の鉛直分布

2013 年 8 月に採取した試料(1308DT3, 1308RS)(脱塩後)の Fe, Mn 濃度の鉛直分布を図 2-31 に示す。

1308DT3 では Fe が 4.5 % 前後、Mn が 650~750 ppm 前後であった。1308RS では Fe が 4.5~5 % 前後、Mn が 750~850 ppm 前後であった。1308DT3, 1308RS の Fe, Mn とも、上層から下層まではほぼ同じ濃度であった。

図 2-31 に示した結果について検討すると、1308DT3 の Mn 濃度は、1308RS に比べて低いいため、DT3 の方が還元的環境下にあると考えられる。また、1308DT3, 1308RS の Fe, Mn とも、沈殿と溶脱を繰り返し、濃度がある一定のところに収斂した結果、上層から下層まではほぼ同じ濃度になったものと考えられる。

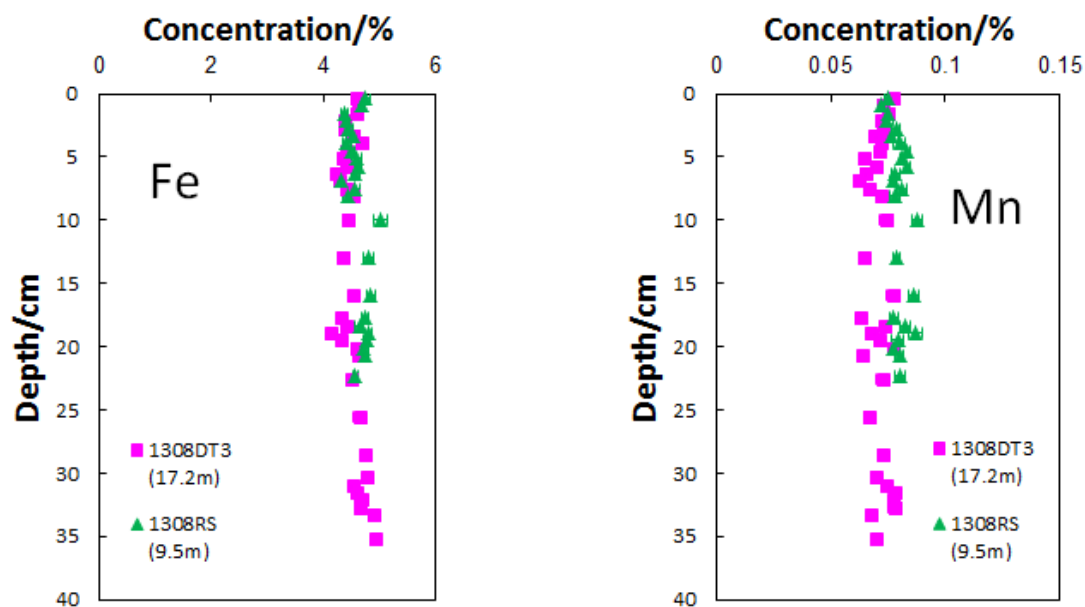


図 2-31 2013 年 8 月に採取した試料の Fe, Mn 濃度の鉛直分布

2014 年 2 月に採取した試料(1402DT3, 1402RS)(脱塩後)の Fe, Mn 濃度の鉛直分布を図 2-32 に示す。

1402DT3 では Fe が 4~4.5 %前後、Mn が 650~750 ppm 前後であり、Fe, Mn とも上層から下層まではほぼ同じ濃度であった。1402RS についてみると、ほとんどの層で Fe が 4~4.5 %前後、Mn が 700~800 ppm 前後であったが、1~2 層目で Fe 濃度が 3 %前後まで、Mn 濃度が 600 ppm 前後まで減少した。

図 2-32 に示した結果について検討すると、1402DT3 の Mn 濃度は、1402RS に比べて若干低いため、DT3 の方が若干還元的環境下にあると考えられる。また、1402DT3, 1402RS の Fe, Mn とも、沈殿と溶脱を繰り返し、濃度がある一定のところに収斂した結果、上層から下層まではほぼ同じ濃度になったものと考えられる。1402RS の Fe, Mn 濃度が 1~2 層目で少し減少しているが、海水の Eh は酸化的だったため、還元的環境下にあったため Fe, Mn が溶脱したと考えるべきではないと思われる。

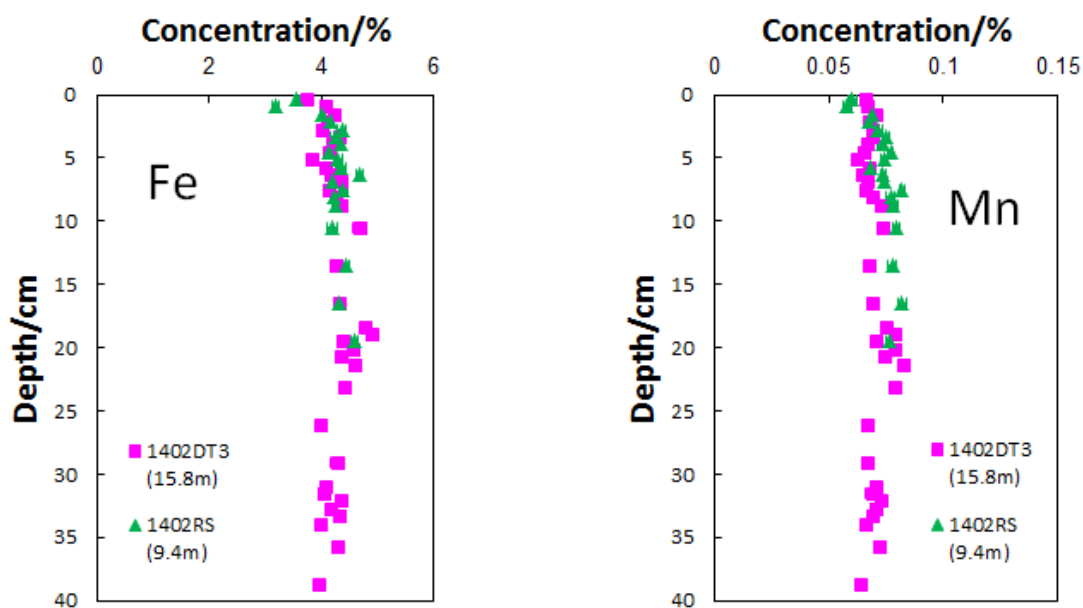


図 2-32 2014 年 2 月に採取した試料の Fe, Mn 濃度の鉛直分布

以上の結果をまとめて考察を行う。

各底質試料の Fe, Mn 濃度を本多ら(2003)の結果⁶¹⁾と比較すると、同研究においては、東京湾沿岸部で Fe が 4 %強、Mn 濃度は上層になるほど徐々に高くなり、上層が約 1300 ppm、下層が約 700 ppm であった。本研究の底質試料の Fe 濃度は本多らの結果と近いが、Mn 濃度は低い。そのため、本研究の試料採取地点は、平場である RS も含めて、本多らの試料採取地点に比べて還元的であり、Mn が還元されて沈殿しにくかったものと考えられる。

また、各地点における Fe, Mn 濃度を比較すると、窪地特に DT1 における濃度が低いという結果が得られた。Fe は pH8 付近の海水中では水和酸化物を形成するが、これは還元的環境でない場合極めて難溶性である（逆に言えば還元的環境下で溶解する）⁷⁰⁾。また、Mn も水和酸化物となり海水から供給されて沈殿するが、Eh が Fe より高いため、還元的環境下でより容易に溶解する⁷⁰⁾。とすれば、窪地の底質中の Fe, Mn 濃度が低かったのは、海水中の Fe, Mn 水和酸化物が、還元的環境下でより多く溶解し、海底に沈降する量が少なかったことによるものと推定されるので、窪地特に DT1 は還元的環境にあったと考えられる。

また、各底質コアにおける Fe, Mn 濃度は、上層から下層まで、あるいは中・下層においてほぼ一定であった。このことは、Fe, Mn が沈殿と溶脱を繰り返し、濃度がある一定のところに収斂したことに起因すると考えられる。そのため、濃度がほぼ一定である部分に着目しても、酸化的であったか還元的であったかを評価するのは困難である。

一方、底質コアによっては、上層で Fe, Mn 濃度が増加または減少していた。Fe, Mn は酸化的環境下で沈殿し、還元的環境下で溶脱することから、濃度の増加・減少は、酸化還元状態の評価に用いることができる。しかし、例えば 1108DT2, 1108DT1 の Fe, Mn のように、夏季に還元的な海水が上層にしみ込んだため濃度が減少したと推定されるケースでは、季節が変われば沈殿と溶脱を繰り返して濃度がほぼ一定になると考えられるので、本研究のように底質コアを薄く分割しても、2011 年 8 月に還元的環境下にあったことが履歴として底質に保存されないことになる。

以上より、Fe, Mn 濃度は、試料採取時期もしくはその前後の酸化還元状態を評価するのに役に立っても、それ以前の酸化還元状態を評価するには向いていないとも考えられる。しかし、窪地特に DT1 における Fe, Mn 濃度が上層から下層まで低かったことから、Mn(IV)/Mn(II), Fe(III)/Fe(II)の Eh に着目すると、底質コア下層の堆積時から、他の地点に比べて還元的であり続けたという推定ができた。このことから、沈殿・溶脱を繰り返して一定のところに収斂した濃度に着目すると、地点間比較をすることによって過去の酸化還元状態を評価できることになるので、Fe, Mn 濃度は過去の酸化還元状態の評価指標としての有用性が認められるといえる。

2.4.3.2 U, Th, Ce

前節で検討した Fe, Mn は、酸化還元状態の評価指標として有用であるが、有機物の段階的酸化分解過程に関与する Fe, Mn と S の Eh には隔たりがあるため、その中間の酸化還元状態の評価には適していない。そこで、同様に redox-sensitive な元素である U, Th, Ce に注目し、元素濃度から酸化還元状態の評価を試みた。U の Eh は、Fe, Mn より低く S より高いため、両者の中間の酸化還元状態を評価するのに適していると考えられる。

U, Th, Ce 濃度の測定は、2011 年 8 月以降に採取した底質を脱塩したものにつき行った。そのうち、2012 年 2 月に採取した試料の測定においては、U がほとんどの試料から検出されなかったため、2011 年 8 月・2012 年 8 月・2013 年 2 月・2013 年 8 月・2014 年 2 月に採取した試料の測定結果を以下に示す。

2011 年 8 月に採取した試料(1108DT2, 1108DT1, 1108RS)の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布を図 2-33 に示す。

U, Th, Ce 濃度は各地点とも上層でやや低かった。また、1108DT2, 1108DT1 より 1108RS で濃度がやや高いという傾向がみられた。しかし、Th, Ce は酸化的環境下で沈殿しやすい一方、U は還元的環境下で沈殿しやすいとされているが、U, Th, Ce 濃度がいずれも似た傾向を示しているので、濃度だけから酸化還元状態を評価することは困難である。「2.1 序」で述べたように、Ce, Th と U は逆の挙動を示すので、Ce, Th 濃度の値を U 濃度の値で割った Ce/U, Th/U 比をとって値の変化を大きくすると、酸化還元状態の変化をよりはっきりとみることができると考えられる。そこで、本多ら(2003, 2008)の研究^{61)~63)}と同様に、Ce/U, Th/U 比を求め、酸化還元状態の評価を試みた。

図 2-34 に Th/U, Ce/U 比の鉛直分布を示す。Th/U 比と Ce/U 比の値は同様の傾向を呈しており、各地点とも Th/U, Ce/U 比の値は上層 7~8 cm の方が中・下層より大きかった。例えば、1108DT2 の Th/U 比の値についてみると、上層では 2.15~3.22 であったが、中・下層では 1.96~2.56 であった。表 2-6 に、各底質コアの上層および中・下層の、Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均値（底質試料の厚さを考慮した加重平均）を示す。Th/U, Ce/U 比の値は大きいほど酸化的、小さいほど還元的であると推定されるので、1108DT2, 1108DT1, 1108RS はいずれも上層の方が酸化的であったと考えられる。

さらに、Th/U, Ce/U 比の値の分布をより分かりやすくみるために、横軸に Ce/U 比、縦軸に Th/U 比をとってプロットしたのが図 2-35 である。これらの比の値の分布をみると、試料採取地点に関わらずほぼ直線上に乗っていることが分かるが、これは各地点の底質が、組成や供給源の異なる底質の混合物ではない（仮に Ce と Th の比が異なる底質が様々な比率で混合したら、Th/U, Ce/U 比の値の分布における近似直線から外れた点が多くなり、相関係数も小さくなるはずである）ということ、そのため比の値の大小がもっぱら酸化還元状態に起因することを示唆している。また、これらの比の値の分布をみると、1108DT1 で値が最も小さく、1108DT2 で値が

最も大きいという傾向が明確にみられるので、1108DT1 が最も還元的、1108DT2 が最も酸化的、1108RS はその中間であったものと考えられる。

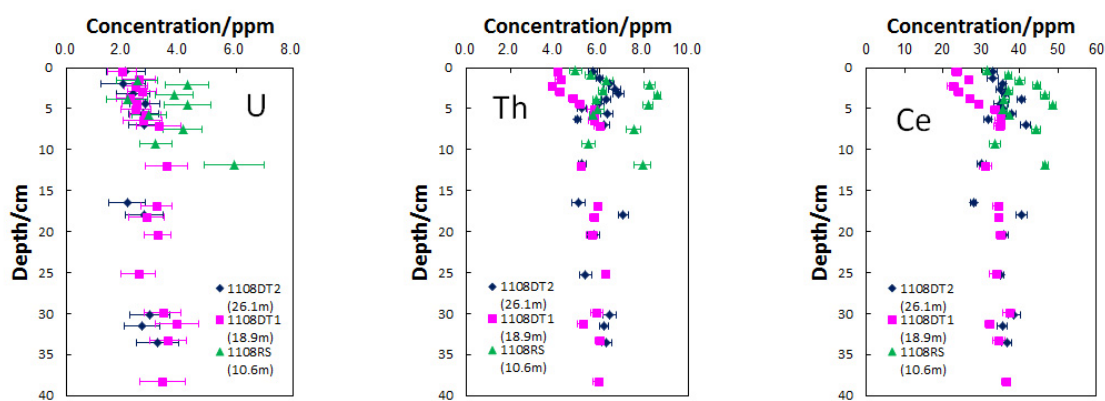


図 2-33 2011 年 8 月に採取した試料の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布

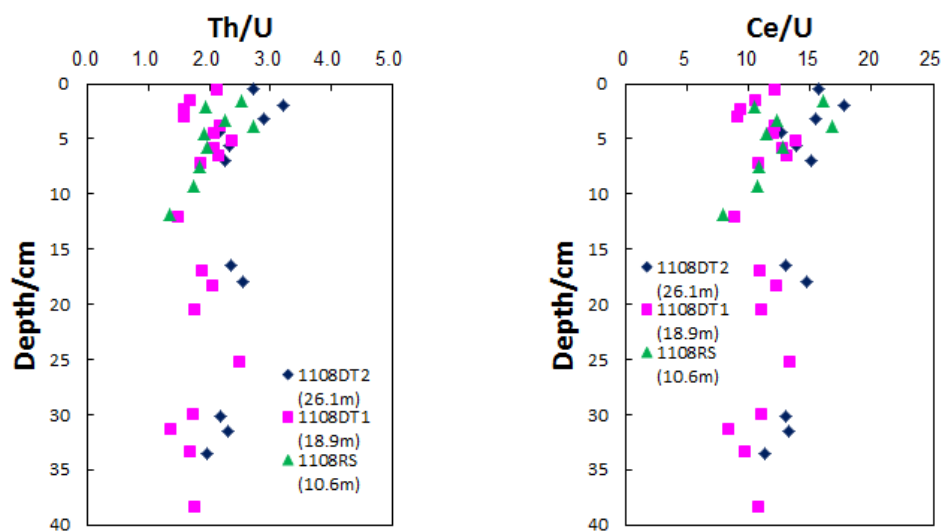


図 2-34 2011 年 8 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の鉛直分布

表 2-6 2011 年 8 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均

		Th/U		Ce/U	
		分布	平均	分布	平均
1108DT2	上層	2.15–3.22	2.61	12.7–17.8	15.2
	中・下層	1.96–2.56	2.28	11.4–14.7	13.1
1108DT1	上層	1.57–2.35	1.95	9.0–13.7	11.4
	中・下層	1.34–2.47	1.83	8.2–13.3	10.7
1108RS	上層	1.92–2.73	2.22	10.4–16.7	13.3
	中・下層	1.34–1.84	1.58	7.9–10.8	9.4

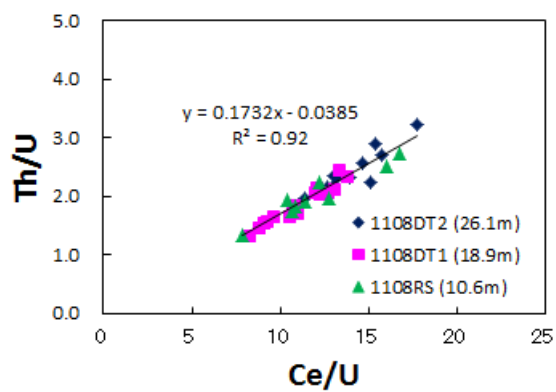


図 2-35 2011 年 8 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の相関

2012 年 8 月に採取した試料(1208DT2, 1208DT1, 1208RS)の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布を図 2-36 に示す。

U 濃度は 1208DT2 でやや低かった。Th, Ce 濃度は各地点とも上層から下層までほぼ一定で、地点間の差もあまりないように見える。そこで、酸化還元状態をよりはっきりみるため、Th/U, Ce/U 比の値を求めた。

図 2-37 に Th/U, Ce/U 比の鉛直分布を示す。Th/U 比と Ce/U 比の値は同様の傾向を呈しており、各地点とも Th/U, Ce/U 比の値は上層の方が中・下層より大きかった。表 2-7 に、各底質コアの上層および中・下層の、Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均値を示す。Th/U, Ce/U 比の値は大きいほど酸化的、小さいほど還元的であると推定されるので、1208DT2, 1208DT1, 1208RS はいずれも上層の方が酸化的であったと考えられる。

さらに、横軸に Ce/U 比、縦軸に Th/U 比をとってプロットしたのが図 2-38 である。これらの比の値の分布をみると、試料採取地点に関わらずほぼ直線上に乗っていることが分かる。また、これらの比の値の分布をみると、1208DT1 で値が最も小さく、1208DT2 で値が最も大きいという傾向が明確にみられるので、1208DT1 が最も還元的、1208DT2 が最も酸化的、1208RS はその中間であったものと考えられる。

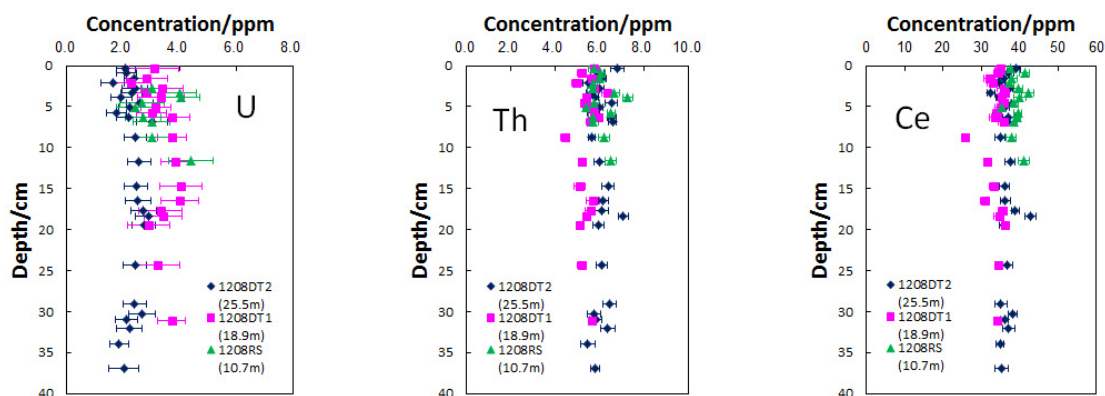


図 2-36 2012 年 8 月に採取した試料の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布

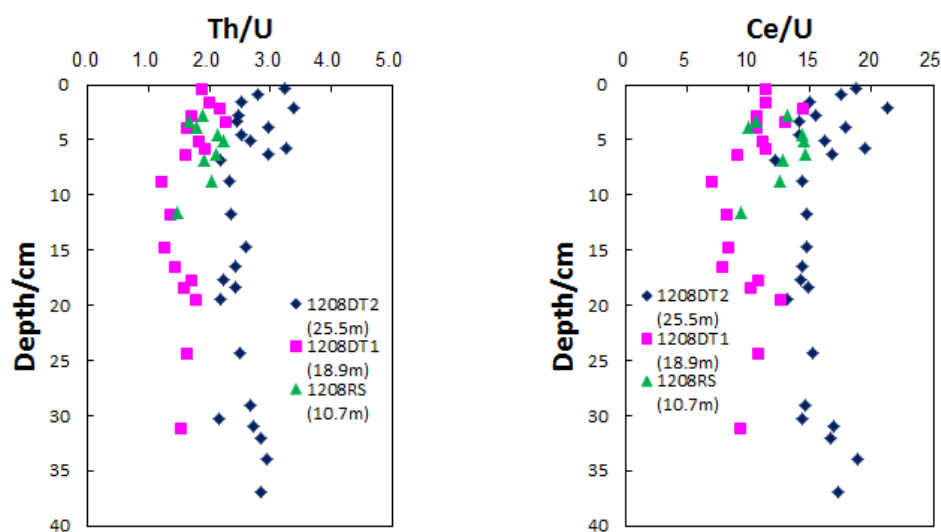


図 2-37 2012 年 8 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の鉛直分布

表 2-7 2012 年 8 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均

		Th/U		Ce/U	
		分布	平均	分布	平均
1208DT2	上層	2.18–3.38	2.79	12.2–21.2	16.6
	中・下層	2.16–2.95	2.57	13.1–18.9	15.6
1208DT1	上層	1.59–2.25	1.88	9.0–14.3	11.4
	中・下層	1.19–1.76	1.42	6.9–12.5	8.9
1208RS	上層	1.66–2.23	1.96	9.9–14.5	12.8
	中・下層	1.48–2.05	1.77	9.3–12.5	11.0

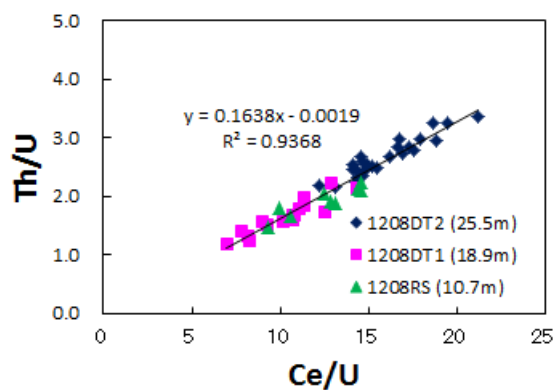


図 2-38 2012 年 8 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の相関

2013年2月に採取した試料(1302DT1, 1302RS)の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布を図 2-39 に示す。

U 濃度は両地点とも上層から下層まで一定ではなく、1302DT1 の方が濃度が高い層も 1302RS の方が濃度が高い層も存在する。Th, Ce 濃度は、1302DT1 上層の Ce を除いてほぼ一定で、1302DT1 の方がやや濃度が低かった。

図 2-40 に Th/U, Ce/U 比の鉛直分布を示す。Th/U 比と Ce/U 比の値は同様の傾向を呈しており、両地点とも Th/U, Ce/U 比の値は上層の方が中・下層より大きかった。表 2-8 に、各底質コアの上層および中・下層の、Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均値を示す。Th/U, Ce/U 比の値は大きいほど酸化的、小さいほど還元的であると推定されるので、1302DT1, 1302RS はいずれも上層の方が酸化的であったと考えられる。

さらに、横軸に Ce/U 比、縦軸に Th/U 比をとってプロットしたのが図 2-41 である。これらの比の値の分布をみると、試料採取地点に関わらずほぼ直線上に乗っていることが分かる。また、これらの比の値の分布をみると、1302DT1 で値が小さく、1302RS で値が大きいという傾向が明確にみられるので、1302DT1 の方が 1302RS より還元的であったものと考えられる。

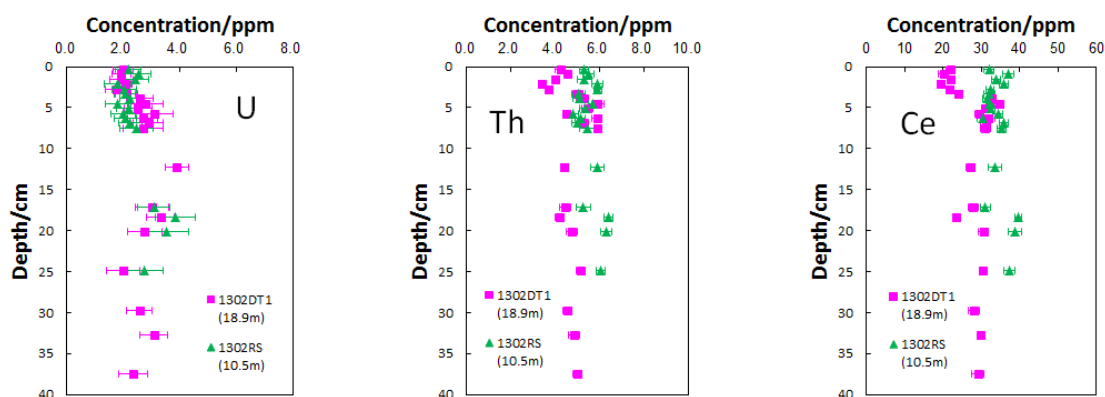


図 2-39 2013 年 2 月に採取した試料の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布

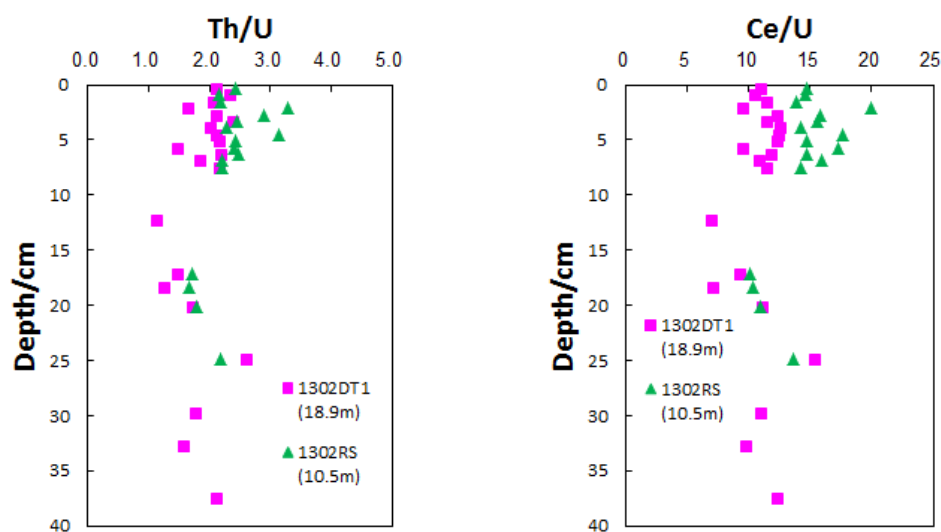


図 2-40 2013 年 2 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の鉛直分布

表 2-8 2013 年 2 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均

		Th/U		Ce/U	
		分布	平均	分布	平均
1302DT1	上層	1.46-2.38	2.04	9.4-12.6	11.3
	中・下層	1.13-2.59	1.85	7.0-15.3	11.0
1302RS	上層	2.17-3.29	2.51	13.9-20.0	15.6
	中・下層	1.66-2.19	2.01	10.0-13.6	12.4

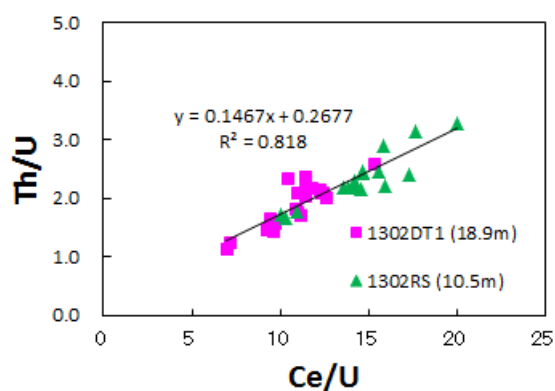


図 2-41 2013 年 2 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の相関

2013年8月に採取した試料(1308DT3, 1308RS)の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布を図 2-42 に示す。

U, Th, Ce 濃度は両地点とも上層から下層までほぼ一定だったが、1308RS の方が若干濃度が高かった。

図 2-43 に Th/U, Ce/U 比の鉛直分布を示す。Th/U 比と Ce/U 比の値は同様の傾向を呈しており、両地点とも Th/U, Ce/U 比の値は上層の方が中・下層より大きかった。表 2-9 に、各底質コアの上層および中・下層の、Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均値を示す。Th/U, Ce/U 比の値は大きいほど酸化的、小さいほど還元的であると推定されるので、1308DT3, 1308RS はいずれも上層の方が酸化的であったと考えられる。

さらに、横軸に Ce/U 比、縦軸に Th/U 比をとってプロットしたのが図 2-44 である。これらの比の値の分布をみると、試料採取地点に関わらずほぼ直線上に乗っていることが分かる。また、これらの比の値の分布をみると、1308DT3 と 1308RS であまり違いがないので、どちらがより酸化的（還元的）であったか判断しがたい。

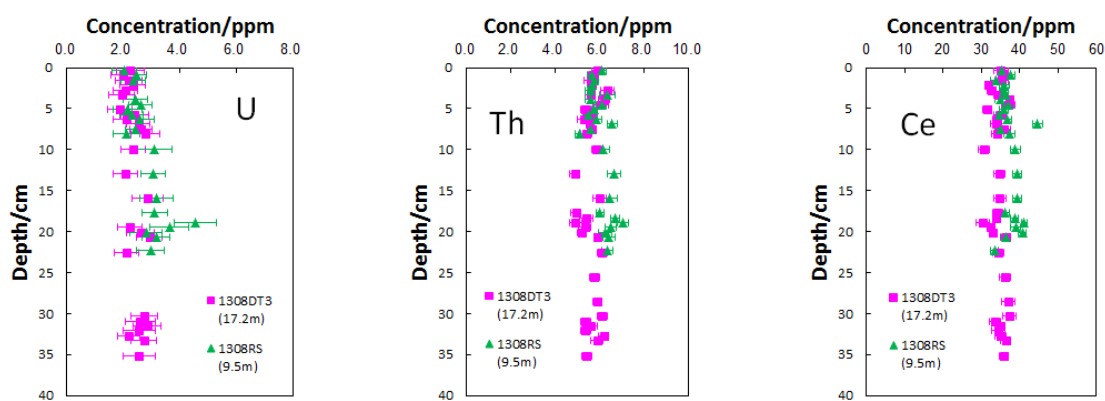


図 2-42 2013 年 8 月に採取した試料の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布

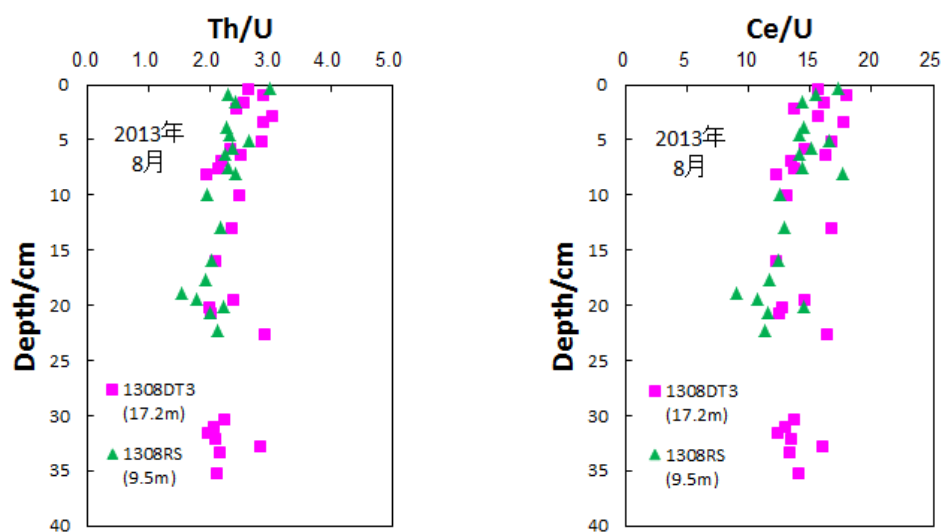


図 2-43 2013 年 8 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の鉛直分布

表 2-9 2013 年 8 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均

		Th/U		Ce/U	
		分布	平均	分布	平均
1308DT3	上層	1.93-3.02	2.52	12.2-17.9	15.2
	中・下層	1.96-2.89	2.33	12.1-16.7	14.2
1308RS	上層	2.26-2.99	2.44	14.1-17.6	15.3
	中・下層	1.54-2.22	2.04	9.0-14.5	12.1

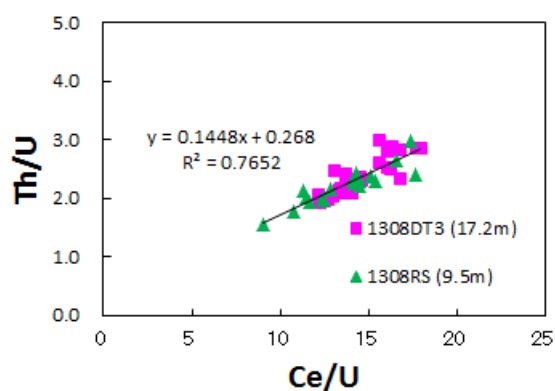


図 2-44 2013 年 8 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の相関

2014年2月に採取した試料(1402DT3, 1402RS)の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布を図 2-45 に示す。

U, Th, Ce 濃度は、1402RS の上層で U, Ce 濃度がやや低い他は、両地点とも上層から下層までほぼ一定だった。

図 2-46 に Th/U, Ce/U 比の鉛直分布を示す。Th/U 比と Ce/U 比の値は同様の傾向を呈しており、1402RS では Th/U, Ce/U 比の値は上層の方が中・下層より大きかった。Th/U, Ce/U 比の値は大きいほど酸化的、小さいほど還元的であると推定されるので、1402RS は上層の方が酸化的であったと考えられる。一方、1402DT3 では Th/U, Ce/U 比の値がほぼ一定であるが、そもそも上層で U が検出された層が少なく、Th/U, Ce/U 比を求められなかったため、上層と中・下層の酸化還元状態を比較することは困難である。表 2-10 に、各底質コアの上層および中・下層の酸化還元状態を比較することは困難である。表 2-10 に、各底質コアの上層および中・下層の、Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均値を示す。

さらに、横軸に Ce/U 比、縦軸に Th/U 比をとってプロットしたのが図 2-47 である。これらの比の値の分布をみると、試料採取地点に関わらずほぼ直線上に乗っていることが分かる。また、これらの比の値の分布をみると、1402DT3 で値が小さく、1402RS で値が大きいようにもみえるので、1402DT3 の方が 1402RS より還元的であったとも考えられる。しかし、前述のように 1402DT3 では上層で U が検出された層が少なかった上、1402RS では全般的に U が検出された層が少なかったため、どちらがより酸化的（還元的）であったか判断しがたい。

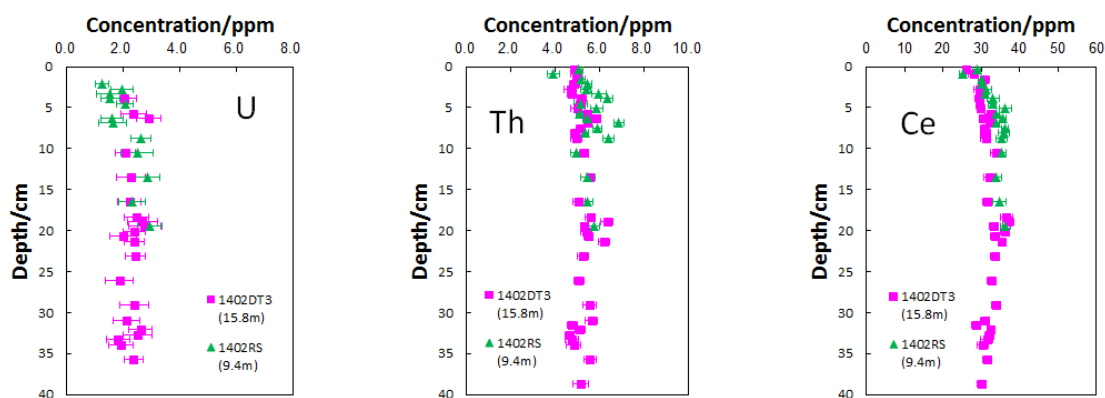


図 2-45 2014 年 2 月に採取した試料の U, Th, Ce 濃度の鉛直分布

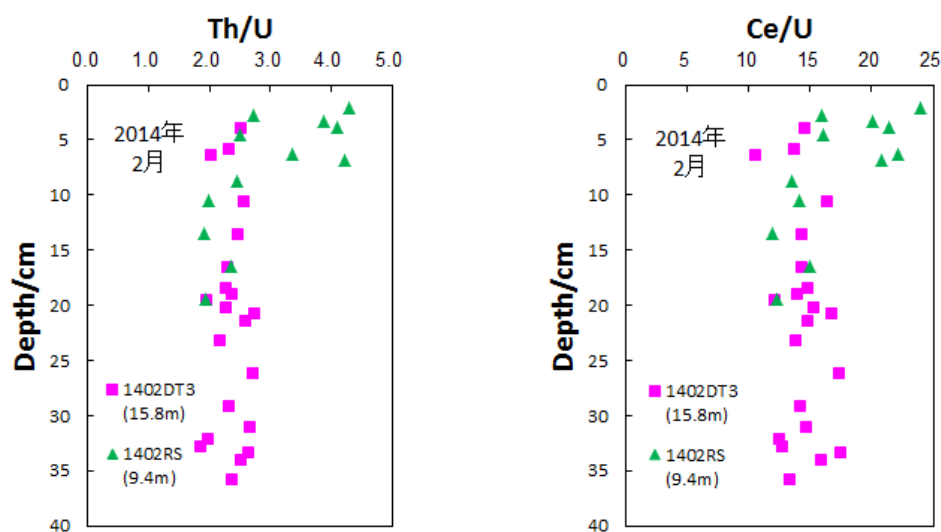


図 2-46 2014 年 2 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の鉛直分布

表 2-10 2014 年 2 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の値の分布および平均

		Th/U		Ce/U	
		分布	平均	分布	平均
1402DT3	上層	2.01-2.51	2.28	10.5-14.5	12.9
	中・下層	1.83-2.73	2.38	12.0-17.3	14.7
1402RS	上層	2.45-4.30	3.44	13.5-23.9	19.2
	中・下層	1.91-2.34	2.05	11.9-15.0	13.3

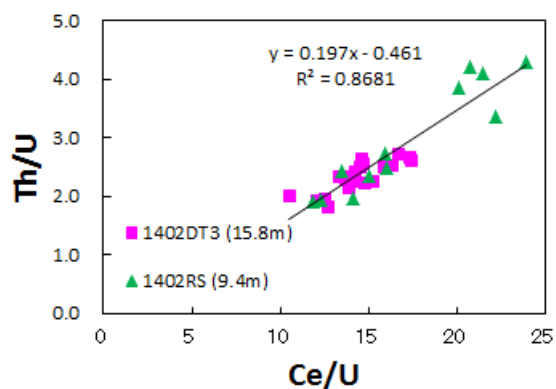


図 2-47 2014 年 2 月に採取した試料の Th/U, Ce/U 比の相関

以上の結果をまとめて考察を行う。

Th/U, Ce/U 比の鉛直分布より、ほとんどの底質コアで Th/U, Ce/U 比の値は上層の方が中・下層より大きいという結果が得られた。このことから、上層の方が中・下層より酸化的であったものと推定される。そして、この傾向は、季節および地点を問わず変わらなかった点で、Fe, Mn 濃度に関する結果とは異なる。即ち、夏季・冬季のいずれにおいても上層の方が酸化的であったという結果は、U, Th, Ce が、Fe, Mn のように底質上層にしみ込んだ海水の酸化還元状態の影響を受けて沈殿・溶脱して大きく濃度を変化させるわけではなく、堆積当時の酸化還元状態を保存し続けていたことを示唆している。また、どの地点でも上層の方が酸化的であったという結果は、各試料採取地点およびその周辺で、中・下層の底質の堆積当時と比較して、その後上層の底質が堆積した時期の方が酸化的環境にあったことを示唆する。

また、横軸に Ce/U 比、縦軸に Th/U 比をとってプロットした図から、DT2, DT1, RS における比の値を比較すると、DT1 で値が小さく、RS で値が大きいという傾向が明確にみられ、この傾向は年・季節を問わず変わらなかった。比の値が最も小さい DT1 が最も還元的、値が最も大きい DT2 が最も酸化的で、RS はその中間であったものと推定される。U, Th, Ce 濃度の測定を行う前、Th/U, Ce/U 比の値から得られる結果は、貧酸素水塊の発生頻度・強度が窪地（特に深い DT2）で大きいと予想されることから、DT2 が最も還元的、DT1 がそれに次ぎ、RS が最も酸化的であると予想していた。しかし、水質調査からは、DT2, DT1 の方が RS より貧（無）酸素状態になることが多く、海水の Eh も低かったが、Th/U, Ce/U 比の値は $DT1 < RS < DT2$ であったため、貧酸素水塊の発生状況や海水の酸化還元状態は底質の酸化還元状態に直接反映するとは限らないと考えられる上、酸化還元状態の順序と水深の順序も全く一致するとは限らないことが分かった。しかし、Th/U, Ce/U 比の値に関する結果は、「コア下層部の底質の堆積時期は還元的であり続けたが、上層部の底質の堆積時期に至って幾分酸化的になりつつある」ことを示唆しており、このことは貧酸素水塊の履歴に関連する有用な情報を提供しているものと考えられる。また、各地点が、少なくとも U が沈殿する程度に還元的であることは、貧酸素水塊の発生状況や海水の酸化還元状態からも底質の酸化還元状態からも推定できる。Th/U, Ce/U 比を用いた手法は、還元的な底質の中でもどれが還元的であるかをより精緻に評価できる手法であると考えられるのが妥当であろう。

今回のように、U, Th, Ce が堆積当時の酸化還元状態を保存し続けていると推定されることから、Th/U, Ce/U 比の値を評価指標として用いる方法は、窪地および平場における底質の過去の酸化還元状態の評価に有効であるものと考えられる。しかし、底質の供給源が異なった地点間の酸化還元状態の比較を行う場合、別の考慮が必要になる。例えば、本多らの研究⁶¹⁾についてみると、東京湾湾奥部で採取した底質の Th/U, Ce/U 比の値は、東京湾湾口・陸奥湾・噴火湾の底質における Th/U, Ce/U 比の値より大きい。しかし、これらの底質試料が採取された 1986~1988 年やそれ以前の時期において、東京湾湾奥部では青潮の発生が問題になっており、底質も硫酸還元が起こる程度に還元的であったと考えられるので、Th/U, Ce/U 比の値だけをみて、東京湾湾奥部の底質が東京湾湾口・陸奥湾・噴火湾の底質より酸化的であると判断すべきではない。Th/U,

Ce/U 比の値を評価指標として用いる方法は、本研究のように、底質の供給源が共通しており、かつ試料採取地点間で底質が混じり合わないと考えられる場所の底質について、その酸化還元状態を比較・評価する際に強みを発揮するといえよう。

なお、Fe, Mn 濃度に関する考察でも、これらの濃度が過去の酸化還元状態を評価するのに有用である旨述べた。その点では Fe, Mn 濃度を用いる手法と Th/U, Ce/U 比を用いる手法は共通する。しかし、Fe, Mn はわずかな酸化還元環境の違いにより底質上層における濃度が大きく変わるのに対し、U, Th, Ce は堆積当時の状態を保存しているとみられることから、酸化還元状態の履歴を評価するという点では後者の方が優れていると考えられる。とはいえ、Fe, Mn と U, Th, Ce の Eh は異なるので、両者を併用して様々な段階の Eh に着目して酸化還元状態を評価することはさらに有用であるといえよう。

2.5 結論

本章では、浚渫窪地および平場における水質調査を行い、底質の酸化還元状態を、INAA 法を中心とした複数の手法を用いて評価することを試みたところ、Th/U, Ce/U 比の値を評価の指標とする方法を中心に、底質の過去の酸化還元状態を評価することができた。「1.5 本研究の目的」で述べたように、貧酸素水塊と酸化還元状態は密接な関係を有するため、貧酸素水塊の履歴と酸化還元状態の履歴も類似していると考えられる。そして本章の結果（特に Th/U, Ce/U 比の値に関する結果）からは、「貧酸素水塊の発生・持続などを理由として、底質コア下層部の堆積時期以降、窪地および平場の底質は還元的であり続けたが、コアの上層部の堆積時期に至って、底質が幾分酸化的になりつつある」といった履歴を見いだすことができたので、貧酸素水塊の履歴に関連する有用な情報を提供できたものと考えられる。

また、浚渫窪地と平場の酸化還元状態を比較したところ、例えば Th/U, Ce/U 比の値が $DT1 < RS < DT2$ となるなどの結果が得られた。このことから、酸化還元状態の序列が水深の序列とは必ずしも一致するとは限らないことが分かったが、そもそも各地点は少なくとも U が沈殿する程度に還元的な環境下にある点で共通しているので、Th/U, Ce/U 比を用いる手法は、還元的な底質の中における酸化還元の程度を精緻に評価できるという実益を有しているといえる。

本章で INAA 法・底質の Eh・有機元素分析を用いた結果、底質コア上層の Fe, Mn 濃度以外に、季節による酸化還元状態の顕著な違いはみられなかったが、試料採取地点間の差異は見いだせたので表 2-11 に記す。各地点を左が還元的、右が酸化的となるように並べた。不等号の向きは括弧内の量の大小を表している。

この表にまとめた結果でまず特筆すべきは、2011 年 8 月～2013 年 2 月についてみると、いずれの手法によっても DT1 が最も還元的であるという結果が得られたということである。このことから、DT1 が最も還元的であることは各データによって補強されており、本章の手法は DT1 と同程度の酸化還元環境の評価に有用であるといえる。また、DT2 および RS についてみると、酸化還元状態の序列に変動がみられるが、底質の Eh は測定時の底質および間隙水の状態をみているにすぎず、C, H, N の質量パーセント濃度は様々な要因の影響を受け、酸化還元状態はそれらの要因の一つにすぎないので、INAA 法による測定結果（特に堆積時の状態を保存していたと考えられる U, Th, Ce に関する結果）を重視し、RS が DT2 より還元的であるとするのが妥当と考えられる。

表 2-11 各地点の酸化還元状態の比較 (INAA 法・底質の Eh・有機元素分析)

	還元的 ←————→ 酸化的
INAA (Fe, Mn 濃度)	1102DT<1102RS
	1108DT1<1108DT2≐1108RS
	1202DT1<1202DT2≐1202RS
	1208DT1<1208DT2≐1208RS
	1302DT1<1302RS
	1308DT3≐1308RS
INAA (Th/U, Ce/U 比の値)	1402DT3≐1402RS
	1108DT1<1108RS<1108DT2
	1208DT1<1208RS<1208DT2
	1302DT1<1302RS
底質の Eh	1102DT<1102RS
	1108DT1<1108RS<1108DT2
	1202DT1<1202DT2<1202RS
	1208DT1<1208DT2<1208RS
	1302DT1<1302RS
	1308DT3<1308RS
有機元素分析 (C, H, N 質量パーセント濃度)	1402DT3<1402RS
	1108DT1>1108DT2≥1108RS
	1202DT1>1202DT2>1202RS
	1208DT1≐1208DT2>1208RS
	1302DT1>1302RS

また、2011 年 8 月に採取した試料の INAA 法による測定結果によると、窪地上層で Fe, Mn は還元的であったため溶脱し、Th/U および Ce/U 比の値は酸化的であったため大きかったとしており、一見矛盾するように見える。しかし、Fe, Mn の Eh は U より高いため、上層の酸化還元環境が、Fe, Mn が溶脱する程度には還元的だが、U が多く沈殿するほどには還元的ではなかったとすれば、窪地上層が Fe, Mn 濃度の結果からは還元的にみえ、Th/U, Ce/U 比の結果からは酸化的にみえるのはむしろ順当であるといえる。このように、複数の redox-sensitive な元素を用いることによって、中間的な酸化還元環境にある底質の状態を評価することができる。

以上のように、複数の元素の濃度を INAA 法で測定し、元素ごとに異なる Eh に着目して酸化還元状態を調べる手法は、詳細な評価が可能であるゆえに有用であるといえる。また、本章で測定した元素についてみれば、わずかな酸化還元環境の違いにより底質上層における濃度が大きく

変わる **Fe, Mn** だけでなく、堆積当時の状態を保存しているとみられる **U, Th, Ce** も精査することは、(底質の供給源が共通しており、かつ試料採取地点間で底質が混じり合わないと考えられる場所の底質についてという限定はあるが)、酸化還元状態の履歴を評価するのに役立つと考えられる。

第3章 化学状態に着目した酸化還元状態の評価

3.1 序

第2章では、底質中の Fe, Mn, U, Th, Ce の元素濃度に着目して酸化還元状態の評価を試み、特に底質中に保存された U, Th, Ce の濃度比に関する測定結果から、近年堆積した底質よりそれ以前に堆積した底質の方が還元的であると推定されることや、近接した浚渫窪地でも酸化還元状態は異なると推定されることを見いだした。

このように、元素濃度を精査するだけでも酸化還元環境の評価のために有用な情報を得ることはできるが、より正確な評価のためには元素濃度だけでなく化学状態も直接みることが重要である。例えば Fe の場合、前述のように酸化的環境下で沈殿しやすく、還元的環境下で溶脱しやすいということが知られているが、その一方で、還元的環境下で生成する硫化水素と反応すると難溶性の pyrite (黄鉄鉱、 FeS_2) などの硫化鉄化合物を生成する。そのため、底質中の Fe 濃度が高いからといって、酸化的環境にあるとは限らないということになる。Mn も同様に、pyrite のように安定な硫化鉄化合物に取り込まれて共沈すると言われているので^{61), 83)}、濃度が高いことが直ちに酸化的環境にあることを意味するとは限らない。

そこで本研究では底質中元素の化学状態が酸化還元状態の評価に寄与する重要な情報を与えると考え、非破壊で元素の状態分析が可能な X 線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)法およびメスバウアー分光法を適用した。前者では、測定対象元素に特有のエネルギーに対応した吸収スペクトルが得られるため、様々な元素の状態を調べることができる。後者では、Fe をはじめごく少ない種類の元素しか測定対象とすることができないが、定性分析・定量分析の双方を行うことができる。また、前述のように、底質中の Fe は硫化水素などと反応し硫化鉄化合物を生成するので、Fe のメスバウアースペクトルから、Fe だけでなく S の化学状態についても情報を得ることができる。

第3章では、Fe, Mn, S の化学状態を XAFS 法により、Fe の化学状態をメスバウアー分光法により測定する。メスバウアー分光法による Fe の化学状態および底質の酸化還元状態の検討にあたっては、硫化鉄化合物の中でも特に pyrite に着目する。

堆積物中に存在する硫化鉄化合物には、無定形硫化鉄(FeS)、mackinawite(FeS_{1-x})、greigite(Fe_3S_4)、pyrrhotite(磁硫鉄鉱、 Fe_{1-x}S)、pyrite(黄鉄鉱、 FeS_2)、marcasite(白鉄鉱、 FeS_2)があるが、堆積物中で最も多く見いだされるのは pyrite であり、多くは微細な単結晶が集合して数~数十 μm の球形をなす野いちご状黄鉄鉱(framboidal pyrite)である⁷⁰⁾。

堆積物中における pyrite の生成機構には諸説ある^{84~87)}が、その化学量論的關係には未だ不明な点が多い。沿岸堆積物中では、放射性 $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ を用いて硫酸還元活性を求める実験において、速やかな pyrite の形成が観測されている⁸⁸⁾ことから、本研究で用いた底質中でも pyrite が還元的環境下で生成し、底質中に還元的状態の履歴として保存されることが期待される。

このように、pyrite を中心に、Fe, Mn, S の化学状態を分析し、第2章の結果と併せて浚渫窪

地などの底質の酸化還元状態について考察し、評価を行う。

3.2 実験

3.2.1 X線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)法

3.2.1.1 原理

原子は、その元素特有のエネルギー（特性吸収端）付近のエネルギーを持つ X 線を照射されると、その一部を吸収して内殻電子を励起させ、光電子を放出して基底状態に戻る。その光電子は球面波として発散していく際に、吸収原子近傍に存在する他の原子によって散乱されるが、この散乱波と元の球面波が干渉することで、元素特有の吸収係数が変化する。従って、吸収端付近の波形を解析することによって微細構造を知ることができる。

吸収端近傍（吸収端より 50 eV 程度までの高エネルギー領域）では、光電子の持つエネルギーが比較的小さく、多重散乱の効果が強く出るため、複雑な微細構造が現れる。この振動構造を X 線吸収端近傍構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)という。また、それより高エネルギー側の 1 keV にわたる領域ではなだらかな振動構造となり、これを広域 X 線吸収微細構造(EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure)という。XANES は非占有軌道の励起に起因し、目的元素の価数や配位構造などに関する情報が得られる。EXAFS は励起電子と近接原子からの散乱電子の相互作用に起因して得られる振動構造であり、それをフーリエ変換して得られる動径構造関数から目的元素の近接元素の種類・配位数・原子間距離などの情報を得ることができる。

3.2.1.2 試料調製

S の XAFS 測定には、2011 年 2 月・8 月に採取した試料（加圧濾過していないもののみ）および 2012 年 2 月に採取した試料（加圧濾過前・加圧濾過後双方）を用いた。Fe および Mn の XAFS 測定には、2011 年 2 月・8 月に採取した試料（加圧濾過していないもののみ）および 2012 年 2 月・8 月に採取した試料（加圧濾過前・加圧濾過後双方）を用いた。また、エネルギー校正・比較対象用に、測定対象となる元素を含む標準試料も用意した。

S の XAFS 測定には、採取・分割（および加圧濾過）後に冷凍保存していた試料を、X 線に対して透明なプロレンフィルム(Chemplex Industries)で挟みシールしたものを用い、Fe および Mn の XAFS 測定には、採取・分割（および加圧濾過）後に冷凍保存していた試料をポリエチレン製の袋に封入したものを用いた。各試料は、測定するまでは冷凍保存し、化学状態が極力変化しないように努めた。

3.2.1.3 測定

測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光科学研究施設の PF リング(2.5 GeV)の実験ライン (S は BL-9A、Fe と Mn は BL-9A, BL-9C, BL-12C) を使用して行った。S は軟 X 線モードで、Fe と Mn は硬 X 線モードで測定した。本研究では蛍光法 (Lytle 型検出器を使用) で測定を行い、入射ビームは Si(111)二結晶モノクロメータを用いて単色化したものを用いた。実験は全て室温で行い、K 吸収端のスペクトルを、Quick XAFS (QXAFS)を用いて測定した。得られた XANES スペクトルのピーク分離は、XAFS 解析統合ソフトウェア REX2000 (Rigaku) を用いて行った。なお、本研究で用いた試料は、環境試料かつ混合物であったため、EXAFS スペクトルの解析は行わず、XANES スペクトルの解析のみを行った。

3.2.2 メスバウアー分光法

3.2.2.1 原理

メスバウアー分光法は、原子核の基底準位と励起準位間で起こる γ 線の無反跳共鳴吸収現象（メスバウアー効果）を用いた分光法である。この手法では、同一元素であっても化学状態によって異なるエネルギーの γ 線が吸収されるため、その吸収スペクトルを測定することによって元素の化学状態を分析することができる。この手法には、非破壊で状態分析を行うことができ、試料の化学状態を変化させることなく測定を行えるという利点がある。実際の測定では、線源にドップラー速度を与え、連続的に γ 線のエネルギーを変化させ、共鳴吸収位置から定性分析を行い、吸収強度から定量分析を行う。メスバウアー分光法で分類できる Fe の成分としては、6 本ピーク(sextet)の強磁性・反強磁性の Fe、2 本ピーク(doublet)の常磁性高スピン 3 価の Fe・常磁性高スピン 2 価の Fe・反磁性低スピン 2 価の Fe などがある。実際の測定データはこれらの線形結合の形のスペクトルとなり、計算機上で最小二乗法を用いて Fe の各成分を分離してメスバウアーパラメーターを求める。メスバウアーパラメーターとしては、ピークの中心位置をあらわす異性体シフト(isomer shift、以下 I.S.)、doublet の分裂幅をあらわす四極分裂(quadrupole splitting、以下 Q.S.)、sextet の両端のピーク間の磁気分裂幅をあらわす内部磁場(Hi)、ピークの幅をあらわす半値幅(half width、以下 H.W.)などがある。これらのパラメーターをもとに、Fe の化学種を推定することができるが、常磁性高スピン 3 価と反磁性低スピン 2 価など、一部の化学状態のメスバウアースペクトルのパラメーター同士は似通っているため、化学種の特が困難であることも多い。

3.2.2.2 試料調製

加圧濾過を行っていない試料を冷凍保存して、温度や乾燥による化学状態の変化を防止したものを、測定試料として用いた。これらの試料を、プラスチック製ホルダー（内径約 19 mm、厚さ約 5 mm）に 1.5 g 程度マウントし、酸化を防ぐためパウチ袋に窒素ガスとともに封入した。1.5 g 程度としたのは、これより少ないと Fe の含有量が少なく測定に時間がかかり、これより多いと試料による γ 線の吸収が大きくなり、やはり測定に時間がかかるからである。また、標準試料には鉄箔を用いた。

3.2.2.3 測定

Topologic MFD-110D 型スペクトロメーターの駆動部に 1.11 GBq の $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源を取り付け、線源と γ 線検出器の距離を 5.0~10.0 cm に調整した。全試料 Velocity=±10.0 mm/s で室温測定

を行った。

解析には当研究室で作成されたメスバウアースペクトル解析用ソフト `tetutaro.exe` を用いた。底質中に **pyrite** が存在する場合、常磁性高スピン 3 価の **Fe** と反磁性低スピン 2 価の **Fe** のピークは近接しているため、過去に当研究室の装置で測定された **pyrite** のパラメーター(**I.S.**=0.307 mm/s, **Q.S.**=0.610 mm/s)を固定してフィッティングを行った。検出限界は **baseline count** の標準偏差の 3 倍とし、**pyrite** のピーク面積がそれよりも小さい場合、存在しないものとみなした (89, 90)。

3.3 結果および考察

3.3.1 X線吸収微細構造(XAFS)法

3.3.1.1 Sの化学状態

Sは、前章で検討したFe, Mn, U, Th, Ceと比較してEhが低く、強還元状態の評価に用いられる。また、Sの化学状態をXAFS法によって調べることにより、硫酸還元が起こっているか否かを直接みることができる。そこで、SのXANESスペクトルの測定を行った。図3-1に、2011年2月、2011年8月、2012年2月に採取した底質のSのXANESスペクトルを示す。1102DT, 1102RSについては最表層・中層・最下層のスペクトルを、1108DT2, 1108DT1, 1108RS, 1202DT2, 1202DT1, 1202RSについては最表層および測定した中で最も下の層のスペクトルを示す。

2470 eV付近に現れるピークは S^{2-} を、2476~2478 eV付近に現れるピークは SO_3^{2-} を、2480 eV付近に現れるピークは SO_4^{2-} をあらわすと考えられる⁹¹⁾。これらのピークの面積比が各イオンの存在比の目安となり、ひいては底質の酸化還元状態の指標となり得るので、各底質コアにおけるピーク面積の割合をまとめた。また、特に S^{2-} と SO_4^{2-} のピーク面積比に着目し、各底質コアにおける鉛直分布を求めた。

なお、2470 eV付近のピークはpyrite(FeS_2)と S^{2-} のピークが混合している可能性があり⁹¹⁾、2480 eV付近のピークはスルホン酸塩(sulfonate)と SO_4^{2-} のピークが混合している可能性がある⁹²⁾。もっとも、これらのピークを分離することは困難であるから、それぞれ還元的・酸化的な状態の成分が混合したピークであると考え、便宜上-II価および+VI価のピークとして割合や面積比を求めた。

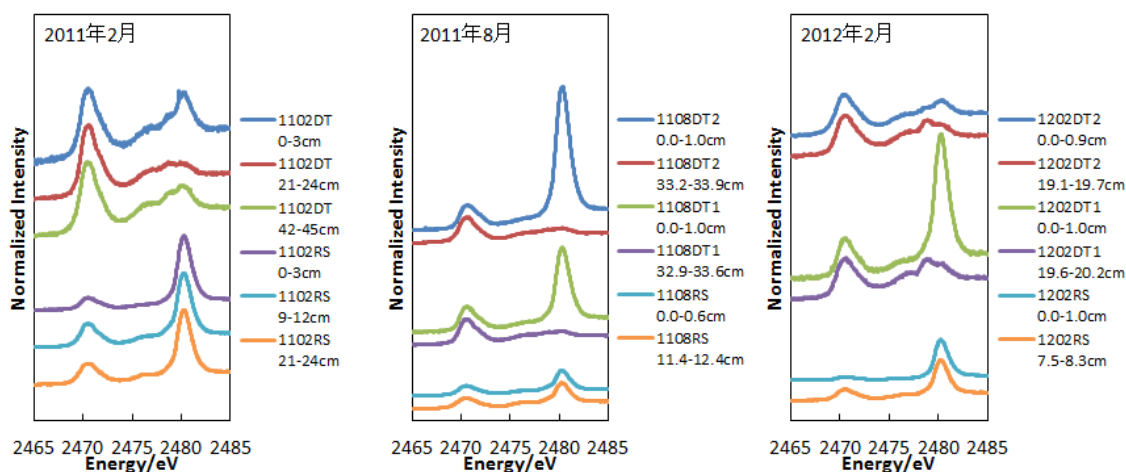


図 3-1 2011 年 2 月、2011 年 8 月、2012 年 2 月に採取した底質の S の XANES スペクトル

図 3-2~3-4 に、2011 年 2 月、2011 年 8 月、2012 年 2 月に採取した底質の、S(-II), S(+IV), S(+VI) のピーク面積比を示す。図 3-5 には、S(+VI)/S(-II)比の鉛直分布を示す。XANES スペクトルにおいて、ピーク面積は物質質量に依存するので、本研究ではピーク面積比をモル比と同視することにする。また、図 2-1 では、各酸化還元対の酸化体と還元体の濃度が等しくなるときの Eh の値を示している⁵⁷⁾ので、S(+VI)/S(-II)比が 1 を超える場合底質は酸化的、1 未満の場合底質は還元的であるとみなして考察を行う。

これらの結果から、1102DT, 1202DT2 は、上層から下層まで S(-II)が多いので還元的、1102RS, 1108RS, 1202RS は、上層から下層まで S(+VI)が多いので酸化的であったと考えられる。また、1108DT2, 1108DT1 は、上層が酸化的、中・下層が還元的であったと考えられ、1202DT1 は、上層が酸化的で、中層は S(-II)と S(+VI)が拮抗していたと考えられる。

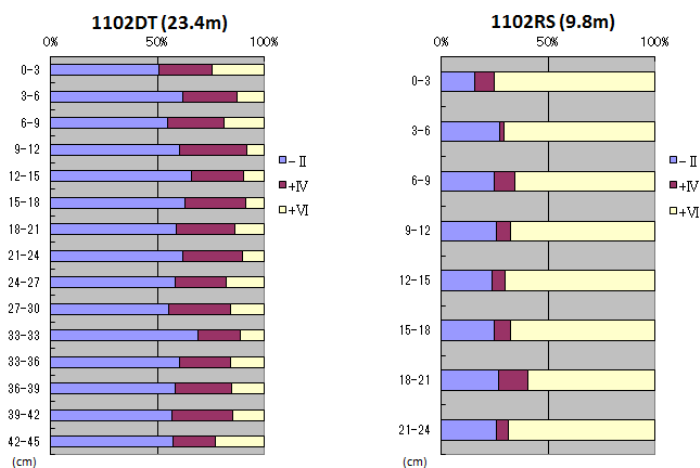


図 3-2 2011 年 2 月に採取した底質における S の存在形態の割合

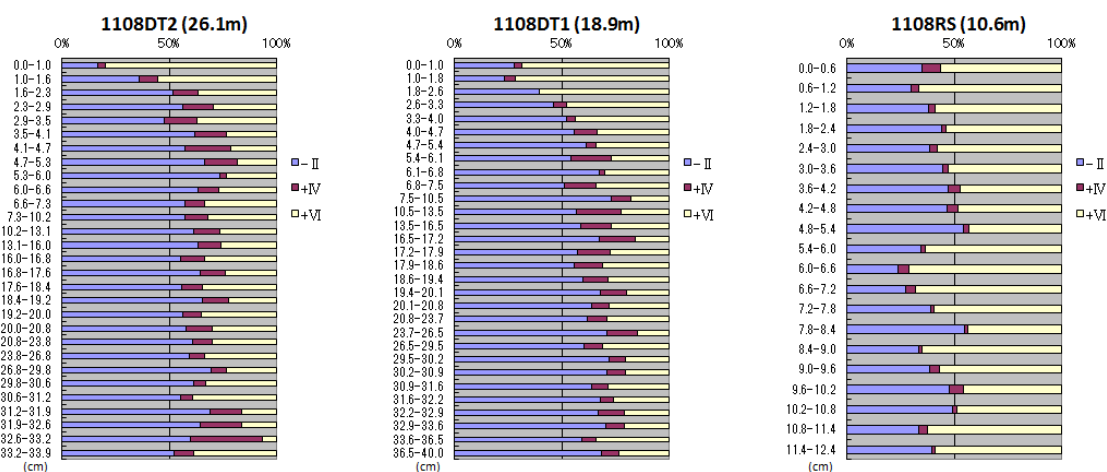


図 3-3 2011 年 8 月に採取した底質における S の存在形態の割合

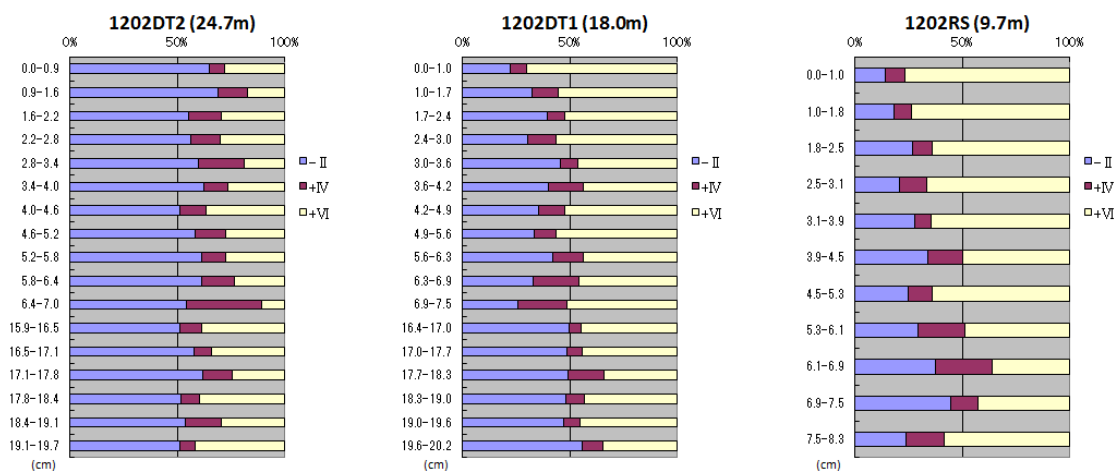


図 3-4 2012 年 2 月に採取した底質における S の存在形態の割合

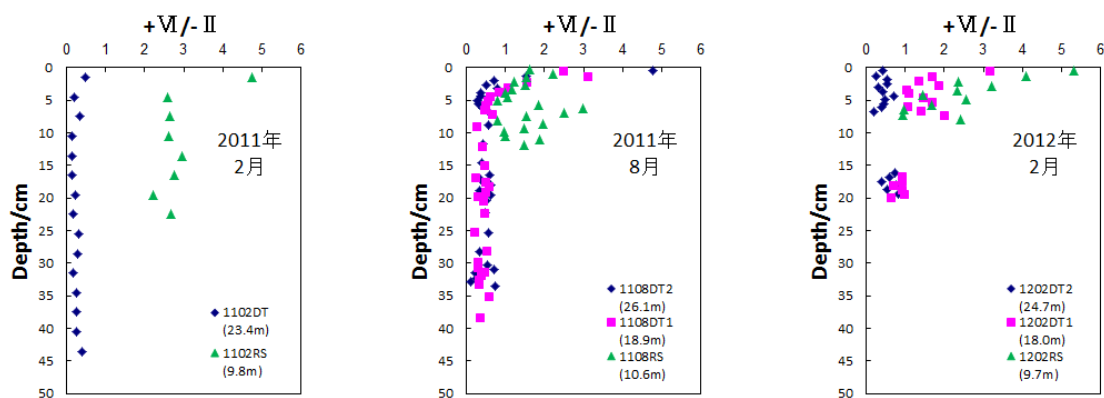


図 3-5 2011 年 2 月、2011 年 8 月、2012 年 2 月に採取した底質の S(+VI)/S(-II)比の鉛直分布

以上の結果を、試料採取時の底層水の Eh（2011 年 2 月には測定していないので除く）とともにまとめたのが表 3-1 である。これによると、底質中の S の酸化還元状態は、試料採取時の海水の酸化還元状態を直接反映しているわけではないことが分かる。即ち、2011 年 8 月の試料採取時、海水の状態は還元的であったが、1108DT2, 1108DT1 の上層および 1108RS 全体の S は還元的であった。また、2011 年 8 月に比べ 2012 年 2 月の各地点の海水は酸化的であったが、1202DT2 の S は上層から下層まで還元的であった。さらに、2012 年 2 月と同様、海水が酸化的であったと推定される 2011 年 2 月も、1102DT の S は上層から下層まで還元的であった。

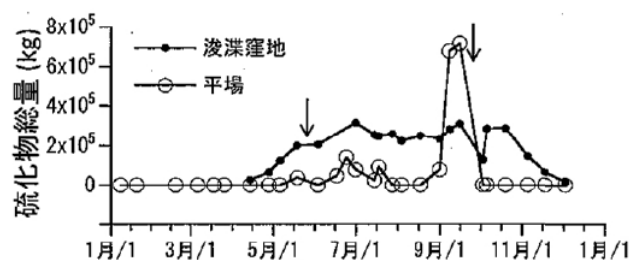
表 3-1 底質中の S の酸化還元状態と水質の酸化還元状態との比較

	水深(m)	底層水の Eh(mV)	底質の 酸化還元状態
1102DT	23.4	(酸化的?)	還元的
1102RS	9.8	(酸化的?)	酸化的
1108DT2	26.1	-102	上層のみ酸化的 他は還元的
1108DT1	18.9	-123	上層のみ酸化的 他は還元的
1108RS	10.6	-33	酸化的
1202DT2	24.7	0	還元的
1202DT1	18.0	138	上層は酸化的 中層は S^{2-} と SO_4^{2-} が拮抗
1202RS	9.7	163	酸化的

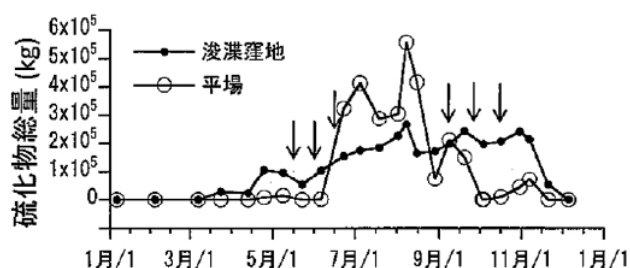
このことについて、2010 年から 2011 年の貧酸素水塊の発生状況も併せて検討すると、2010 年および 2011 年に貧酸素水塊が消失して観測されなくなったのは 11 月であるが、その 3 か月後である 2011 年 2 月、2012 年 2 月の窪地の底質中の S はなお還元的であった。また、2011 年に貧酸素水塊が観測されるようになったのは 5 月であるが、その 3 か月後である同年 8 月の窪地上層の底質中の S は酸化的であった。このことから、窪地底質中の S の化学状態は、水質の酸化還元状態の変化から 3 ヶ月前後経過して影響を受けると考えられる。

図 3-6 は、佐々木ら(2007)によって報告された、浚渫窪地と平場における海水中の硫化物量を示したものである⁴⁶⁾。窪地や平場における硫化物の総量を測定結果から見積もるのがほとんど不可能であるため、この硫化物量は海水の pH により近似的に求められている。これによると窪地内で硫化物が発生するのは 4~12 月あたりであるが、平場で硫化物が発生する期間はより短いことが分かる。

本研究の試料採取時期についても同様に考えると、2010 年および 2011 年 11 月に貧酸素水塊が解消して酸化的環境に向かった時点で、窪地にはなお硫化物が残存していたが、平場にはほとんど硫化物が存在していなかったとすれば、その 3 か月後である 2011 年および 2012 年 2 月に採取した底質の S が、窪地では還元的(1202DT1 を除く)、平場では酸化的であったため、底質中の S の化学状態は、水質の酸化還元状態の変化から 3 ヶ月前後経過して影響を受けると考えられる。また、2011 年 5 月に貧酸素水塊が観測されるようになった時点で、窪地・平場とも硫化物量が少なかったとすれば、その 3 か月後である 2011 年 8 月に採取した底質の S が、窪地上層・平場とも酸化的であったため、やはり底質中の S の化学状態は、水質の酸化還元状態の変化から 3 ヶ月前後経過して影響を受けると考えられる。



2003 年の硫化物総量の時系列と青潮の発生時期(矢印)



2005 年の硫化物総量の時系列と青潮の発生時期(矢印)

図 3-6 浚渫窪地と平場の硫化物総量の時系列 ⁴⁶⁾

以上のような興味深い現象がみられたが、これらの XANES スペクトルの測定をするにあたり調製した試料は、間隙水を一切除去していない。そのため、底質だけでなく間隙水に含まれている S も併せて検討していたことになる。水に対する溶解度は、 SO_4^{2-} の方が S^{2-} より大きいので、間隙水中の S を加味すると、実際よりも酸化的である方向に評価している可能性が大きい。そこで、2012 年 2 月に採取した試料は、加圧濾過を行ったものについても XANES スペクトルを測定したのでその結果を示す。加圧濾過を行った試料も湿っており、完全に間隙水を除去できたわけではないが、底質を乾燥させて化学状態が変化する事態を避けるため、乾燥試料ではなく加圧濾過のみ行った試料を測定した。

図 3-7 に、2012 年 2 月に採取した底質を加圧濾過したものの、S(-II), S(+IV), S(+VI)のピーク面積比を示す。図 3-8 には、S(+VI)/S(-II)比の鉛直分布を示す（比較のため、加圧濾過前の試料の S(+VI)/S(-II)比も再掲する）。

これらの結果から、1202DT2 は上層から下層まで S(-II)が多いので還元的、1202RS は酸化的か、S(-II)と S(+VI)が拮抗していたと考えられる。また、1202DT1 は、上層はやや酸化的か、S(-II)と S(+VI)が拮抗しており、中層が還元的であったと考えられる。

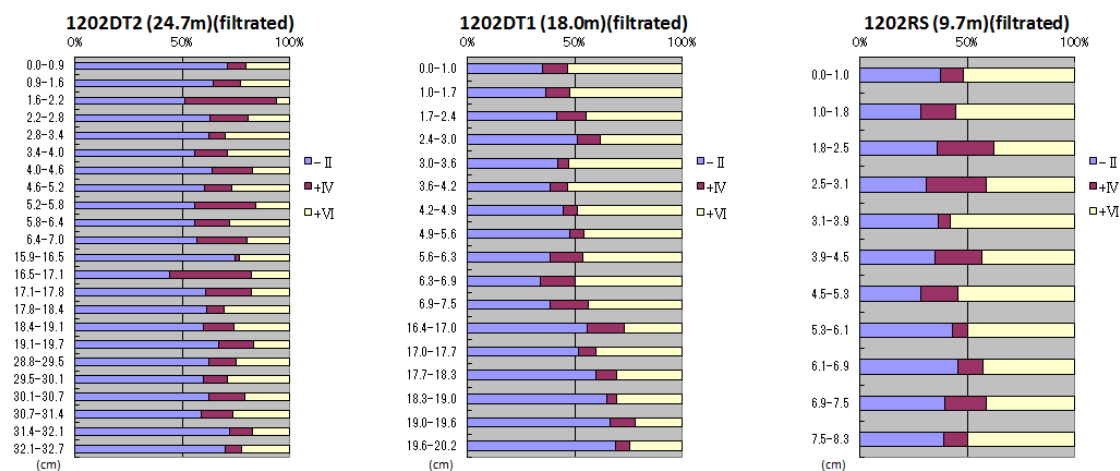


図 3-7 2012 年 2 月に採取した底質（加圧濾過後）における S の存在形態の割合

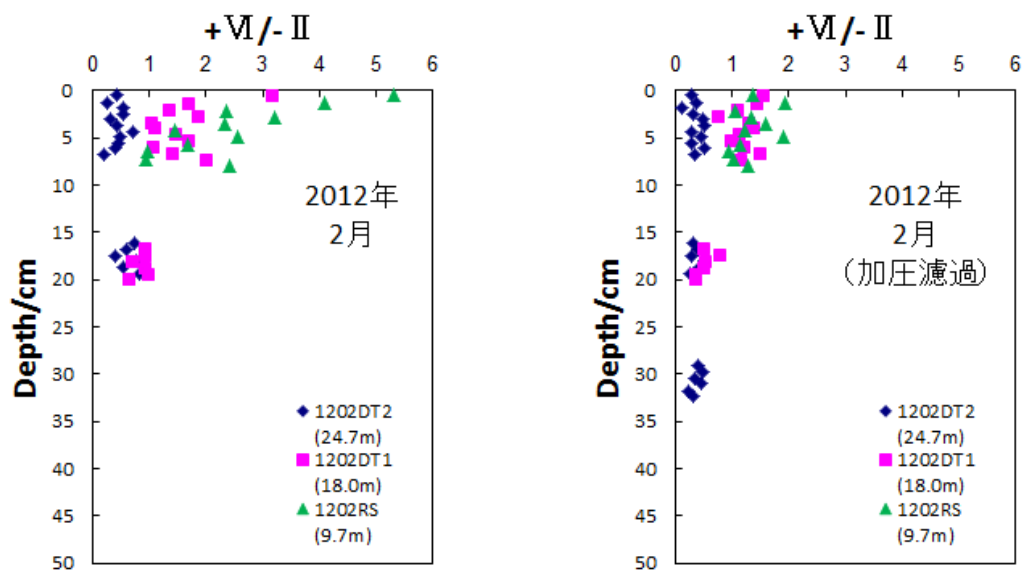


図 3-8 2012 年 2 月に採取した底質（加圧濾過の前および後）の S(+VI)/S(-II)比の鉛直分布

このように、加圧濾過して間隙水を除いた底質中の S は、加圧濾過前の試料に比べ還元的であったが、これは間隙水中の SO_4^{2-} を除去したことによると考えられる。表 3-1 と同様に、底質中の S の酸化還元状態と試料採取時の底層水の Eh をまとめ、加圧濾過前後の比較をしたのが表 3-2 であるが、加圧濾過前の試料に関する考察で述べた、底質中の S の化学状態は、水質の酸化還元状態の変化から 3 ヶ月前後経過して影響を受けると考えられることに変わりはない。

表 3-2 底質中の S の酸化還元状態と水質の酸化還元状態との比較
(2012 年 2 月に採取した底質の加圧濾過前および加圧濾過後)

	水深(m)	底層水の Eh(mV)	底質の 酸化還元状態
1202DT2	24.7	0	還元的
1202DT1	18.0	138	上層は酸化的 中層は S^{2-} と SO_4^{2-} が拮抗
1202RS	9.7	163	酸化的
1202DT2 (filtrated)	24.7	0	還元的
1202DT1 (filtrated)	18.0	138	上層は酸化的または S^{2-} と SO_4^{2-} が拮抗 中層は還元的
1202RS (filtrated)	9.7	163	酸化的または S^{2-} と SO_4^{2-} が拮抗

以上の結果・考察から、XAFS 法による S の状態分析は、XANES スペクトルで S^{2-} または pyrite に由来するピークが見られたことから、硫酸還元が起こっていたことを定性的にはあるが評価できる手法であることが示された。また、底質中の S の化学状態が水質の酸化還元状態の変化から 3 ヶ月前後経過して影響を受けるという興味深い現象を確認できたことから、3 か月ほど前の状態を評価するのに有用である。しかし、S の化学状態は季節の移り変わりとともに特に上層で変化し、底質中に保存されなかったため、詳細な酸化還元状態の評価のためには、他の手法を併用することが重要である。

3.3.1.2 Fe・Mn の化学状態

Fe および Mn の濃度を測定した結果については前章で述べたが、「3.1 序」で述べたように、Fe, Mn は酸化的環境下で沈殿しやすいとされる一方、還元的環境下で硫化物を生成することもあるので、底質中における濃度が高いことが直ちに酸化的環境にあることを意味するとは限らない。そのため、元素濃度だけでなく、化学状態も調べるのが重要であるといえる。そこで、Fe および Mn の XANES スペクトルの測定を行った。測定は、マシンタイムの関係上、2011 年 2 月採取の試料を除き、上層の 0.6 cm 前後の厚さに分割した試料についてのみ行った。具体的には、

1102DT, 1102RS : Fe, Mn とも全試料

1108DT2, 1108DT1, 1108RS : Fe・Mn とも 1108DT2 は 1~11 層目、1108DT1・1108RS は 1~10 層目

1202DT2, 1202DT1, 1202RS (加圧濾過前後とも) : Fe は 1~5 層目、Mn は 1~11 層目

1208DT2, 1208DT1, 1208RS (加圧濾過前後とも) : Fe, Mn とも 1・6・12 層目

の測定を行った。

図 3-9~3-12 に、2011 年 2 月・2011 年 8 月・2012 年 2 月・2012 年 8 月に採取した試料の、Fe および Mn の XANES スペクトルを示す。スペクトルのうち一部を並べて掲載したが、試料採取時期・採取地点・試料の深度に関わらず同様のスペクトルに見える。実際に、Fe, Mn のそれぞれについて、全てのスペクトルを重ねてみたところ、スペクトルの形状やピークの位置が全て同様であることが確認された。このことから、Fe, Mn は、試料採取時期・採取地点・試料の深度ごとに濃度が異なっているとしても、化学状態は変化していないと考えられる。

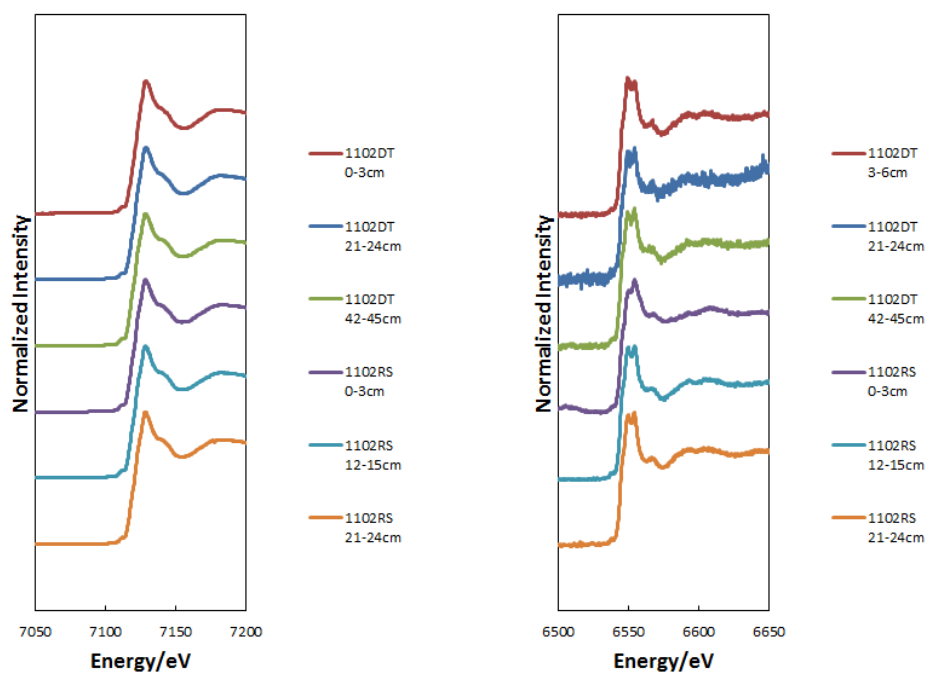


図 3-9 2011 年 2 月に採取した底質の Fe, Mn の XANES スペクトル

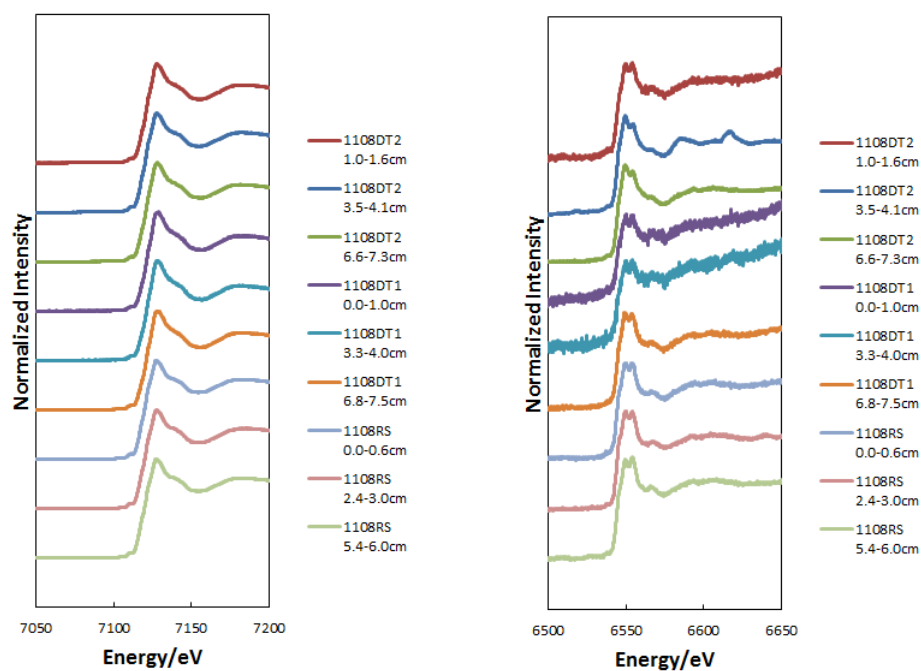


図 3-10 2011 年 8 月に採取した底質の Fe, Mn の XANES スペクトル

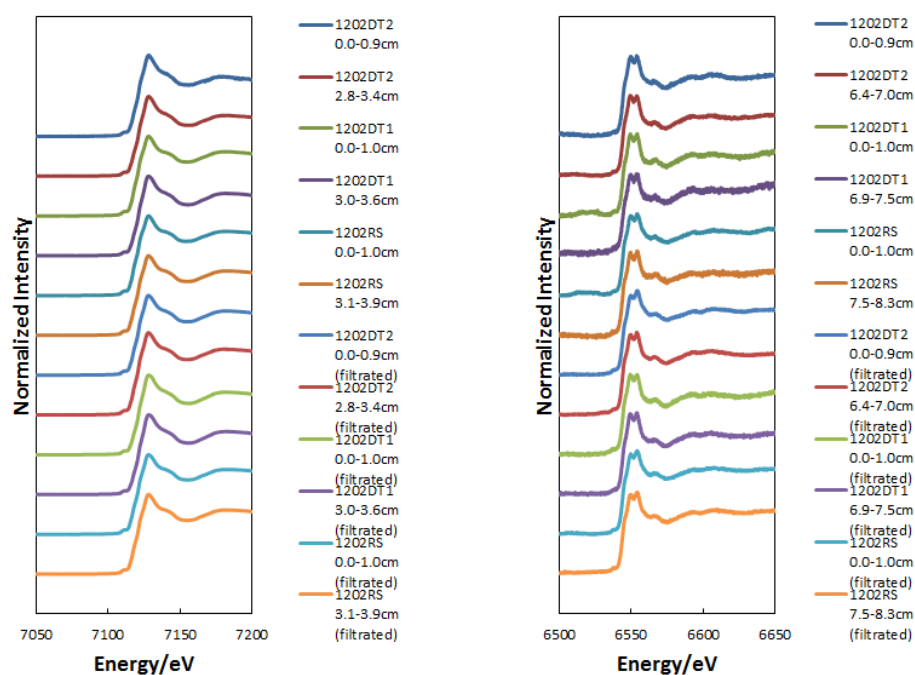


図 3-11 2012 年 2 月に採取した底質の Fe, Mn の XANES スペクトル

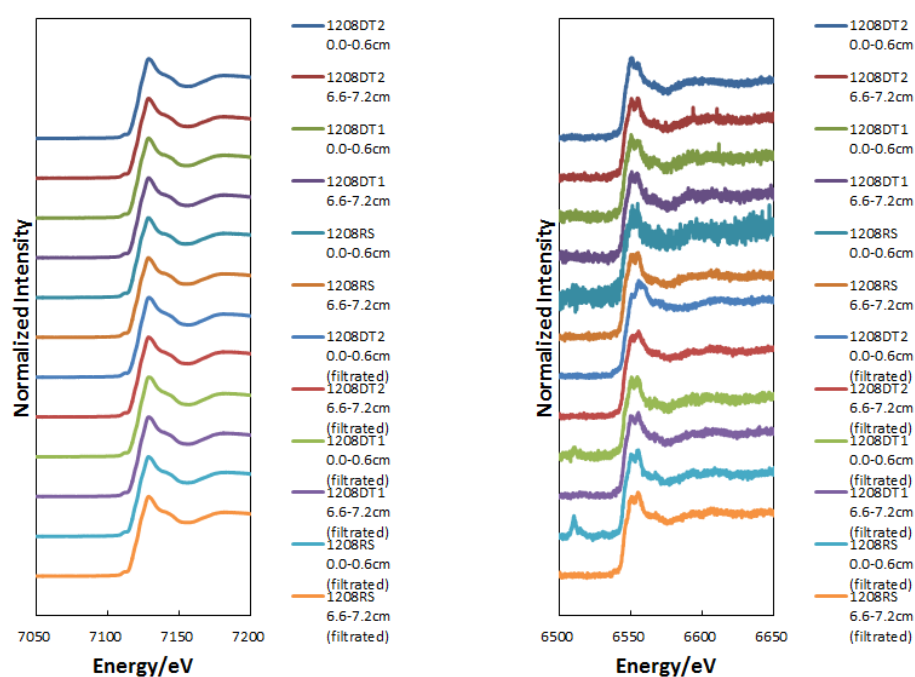


図 3-12 2012 年 8 月に採取した底質の Fe, Mn の XANES スペクトル

図 3-13 に、底質（1108DT2 の 6 層目）と Fe の標準試料の XANES スペクトルを比較したものを示す。底質のスペクトルでは 7128 eV 付近にピークが見られたが、このピークは Fe_3O_4 , FeOOH , FeS と近い。また、底質のスペクトルを見ると、7128 eV 付近の他にもいくつかのピークがあることが分かるので、底質中には複数の鉄化学種が存在すると考えられる。

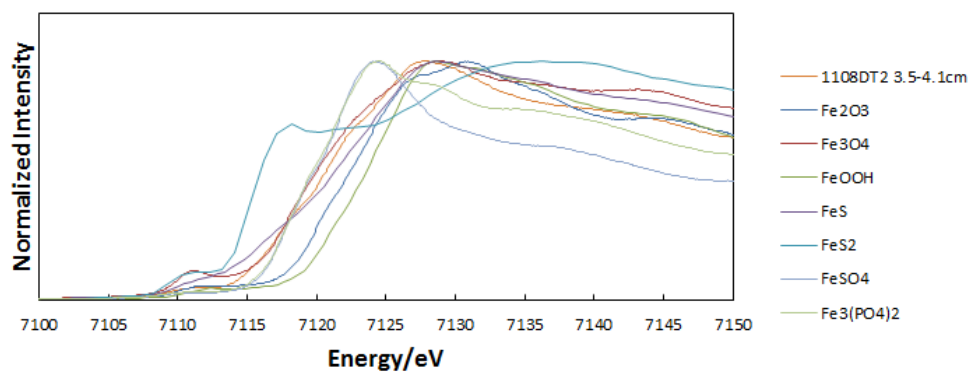


図 3-13 底質および標準物質の Fe の XANES スペクトル

図 3-14 に、底質（1108DT2 の 6 層目）と Mn の標準試料の XANES スペクトルを比較したものを示す。底質のスペクトルでは 6545, 6549, 6554 eV 付近にピークが見られた。6545 eV のピークは MnS に近く、6554 eV のピークは Mn_2O_3 に近く、6549 eV のピークは MnSO_4 , MnPO_4 , $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ と近い。

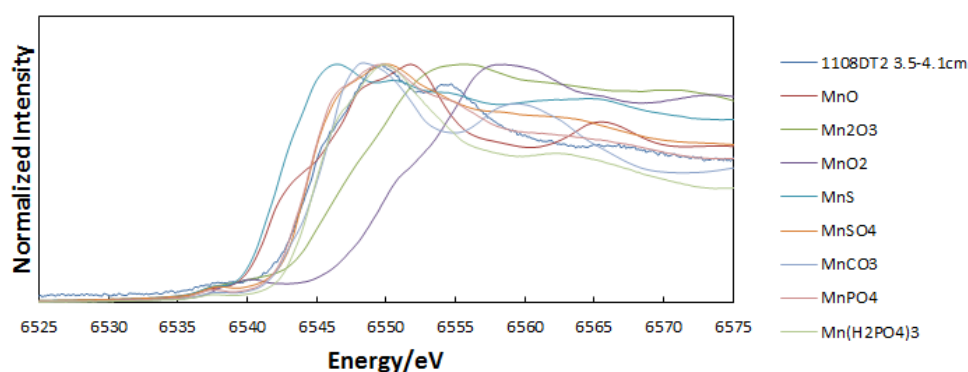


図 3-14 底質および標準物質の Mn の XANES スペクトル

そして、底質中にどのような Mn 化学種が存在するか、XANES スペクトルからは不明であったが、6545, 6549, 6554 eV 付近のピークを分離することは可能であったため、S の化学状態ごとの存在比を求めたときと同様、ピーク面積比を求めた。上層 10~11 層全てを測定した 2011 年 8 月・2012 年 2 月の試料のうち、Mn 濃度が低かったためかスペクトルが荒れておりピーク分離ができなかった 1108DT1 を除く、1108DT2, 1108RS, 1202DT2, 1202DT1, 1202RS (2012 年 2 月に採取した試料については加圧濾過前・後の双方) の XANES スペクトルにおけるピーク面積比を求めたので、結果を図 3-15~3-17 に示す。

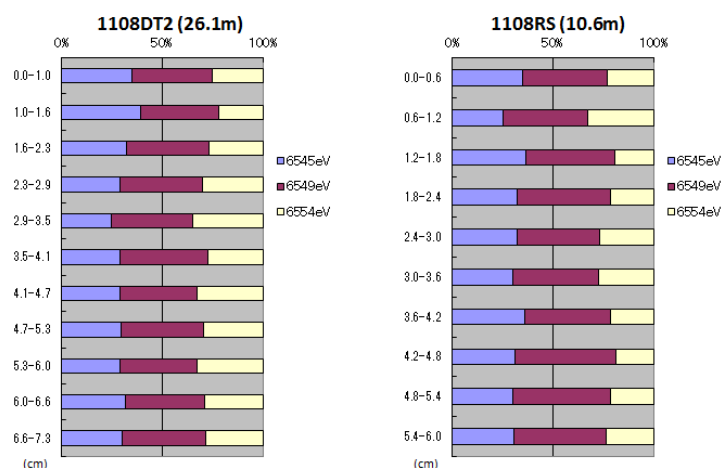


図 3-15 2011 年 8 月に採取した底質における Mn のピーク面積の割合

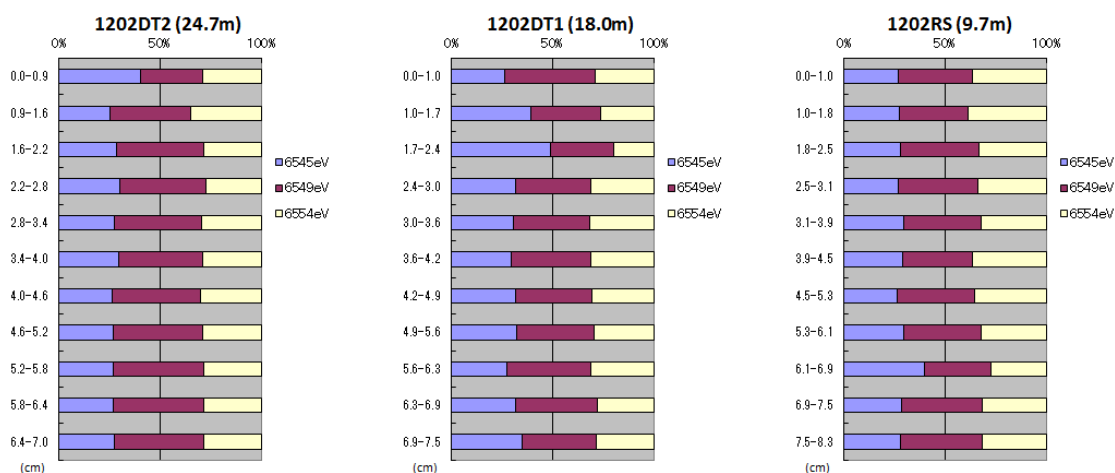


図 3-16 2012 年 2 月に採取した底質における Mn のピーク面積の割合

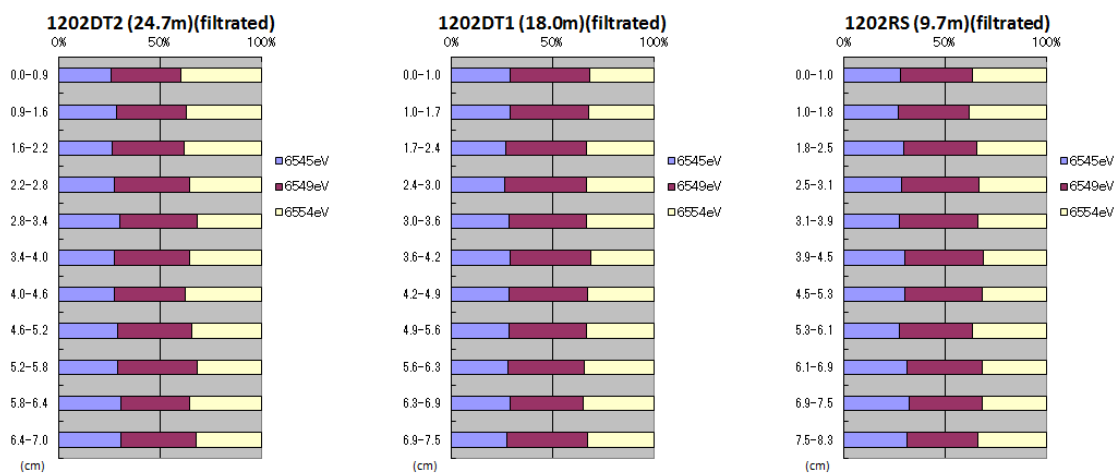


図 3-17 2012 年 2 月に採取した底質（加圧濾過後）における Mn のピーク面積の割合

この結果によると、試料採取時期・採取地点・試料の深度に関わらず、ほぼ同様のピーク面積比をとっているといえるので、INAA の結果より層によって濃度が異なっても、化学状態は変化していないと考えられる。また、2012 年 2 月に採取した試料については、加圧濾過の前後を問わずほぼ同様のピーク面積比をとっているといえるので、間隙水中の Mn の寄与は小さいといえる。

3.3.2 メスバウアー分光法

Fe の XANES スペクトルの結果から、Fe の化学状態は底質中に保存されているものと考えられる。そこで、2011 年 8 月に採取した試料(1108DT2, 1108DT1, 1108RS)について、Fe の存在形態を明らかにすべく、メスバウアー分光法による測定を行った。測定を行った試料は、1108DT2 および 1108RS が分割した全ての層、1108DT1 は 30 層中 24 層である。

メスバウアー分光法の例として、図 3-18 に、1108DT2 の 6 層目（深さ 3.5-4.1 cm）および 20 層目（20.0-20.8 cm）の層のスペクトルを示す。前者は底質コアの上層に位置し、後者は中央よりやや下に位置する。

これらの図のように、粘土鉱物由来の常磁性高スピンの Fe^{+3} および珪酸塩由来の常磁性高スピンの Fe^{+2} が測定した全ての層で観測されたが、その他に強磁性の sextet も全ての試料で観測され、パラメーターを検討した結果、これは maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, I.S.=0.32 mm/s, Q.S.=0.02 mm/s, Hi=49.9 mm/s)⁹³⁾であると考えるのが妥当とみられたので、以下底質中の酸化鉄は maghemite に代表させて論ずることとする。maghemite は酸化的環境下で生成するので、各試料採取地点は酸化的環境になり得ることが示唆された。

また、1108RS の最表層を除く全ての層、および 1108DT2, 1108DT1 の中・下層を中心とする多くの層において、反磁性低スピン 2 価の pyrite が観測された。pyrite は還元的環境下で生成することから、これらの層ではかつて pyrite が生成する程度に還元的であったといえる。

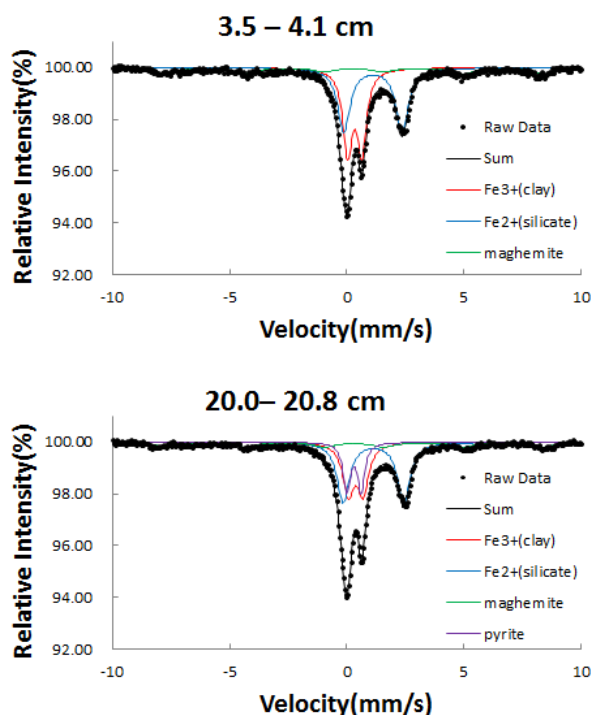


図 3-18 2011 年 8 月に採取した底質(1108DT2)のメスバウアー分光法

maghemite および pyrite は、それぞれ酸化的環境下・還元的環境下で生成するので、これらの成分が観測されたか否か、観測されたとしたらその割合はどの位か、といったことは酸化還元状態と関連するものと考えられる。そこで、各地点における鉄化学種の割合の鉛直分布を求めた。図 3-19 にその鉛直分布を示す。

まず maghemite についてみると、1108DT2, 1108RS とともに割合は 10%代後半前後で、鉛直方向にみてあまり変化しないという結果が得られた。1108DT1 では、他 2 地点に比べ割合の変動が大きい、20%代前半前後の層が多かった。このことから、maghemite は、酸化的環境下で沈殿または生成し、その後還元的になっても溶脱せず残っていると考えられる。

また、pyrite は、窪地 2 地点の上層および 1108RS の最表層では検出されないことも多く、割合は中・下層の方が大きいという結果が得られた。このことから、中・下層の方が還元的で、pyrite がより多く生成していると考えられる。そして、pyrite の割合は、1108RS では 10%代前半または後半の層が多いのに対し、1108DT2 の中・下層では 10%代前半の層が多くみられた。また 1108DT1 の中・下層では 10%未満から 10%代半ばの層が多くみられた。

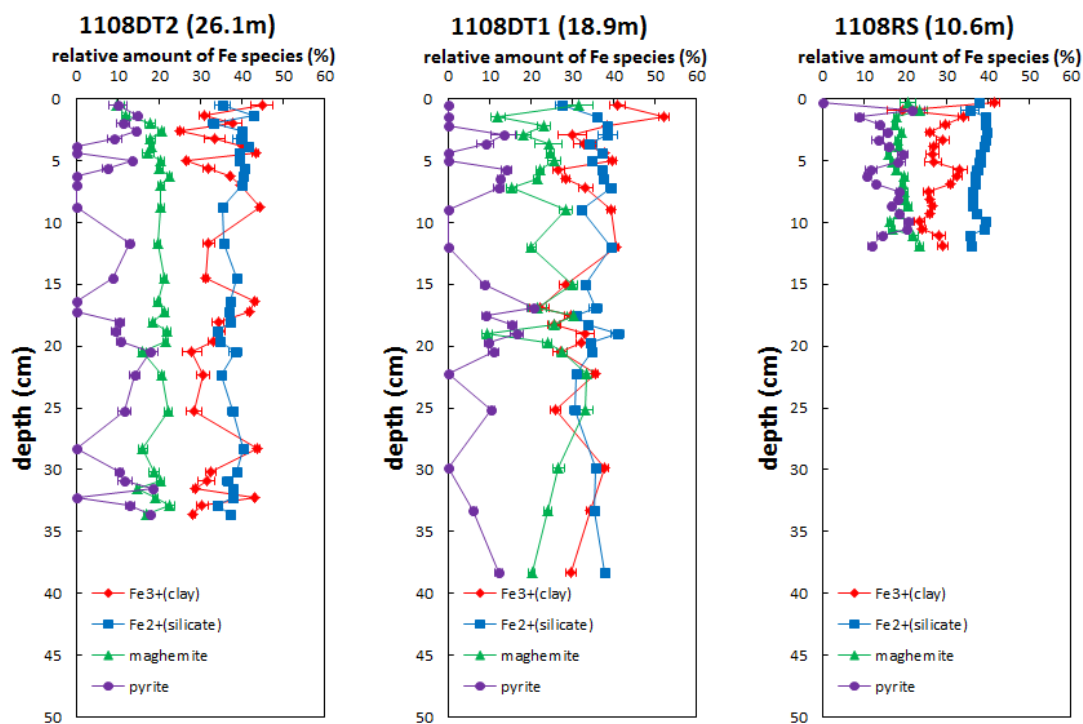


図 3-19 2011 年 8 月に採取した底質における鉄化学種の割合の鉛直分布

鉄化学種の割合の鉛直分布の他、実際に底質に含まれていた各鉄化学種の濃度の鉛直分布も求めた。メスバウアースペクトルは脱塩していない湿試料について測定したので、脱塩していない底質試料の Fe 濃度を INAA 法により求めたもの（図 2-21）に、メスバウアー分光法により求めた鉄化学種の割合を乗じた。

その鉛直分布を図 3-20 に示す。maghemite の割合は 1108DT1 でやや大きかったが、1108DT1 の Fe 濃度は他 2 地点より低かったため、maghemite の濃度は 1108DT2, 1108DT1 の上層以外で近い値をとるようになった。pyrite の濃度は、割合が他 2 地点より高く、Fe 濃度も他 2 地点を下回らない 1108RS で最も高く、1108DT2, 1108DT1 では値のばらつきが大きいものの、比較的近い濃度であるといえる。

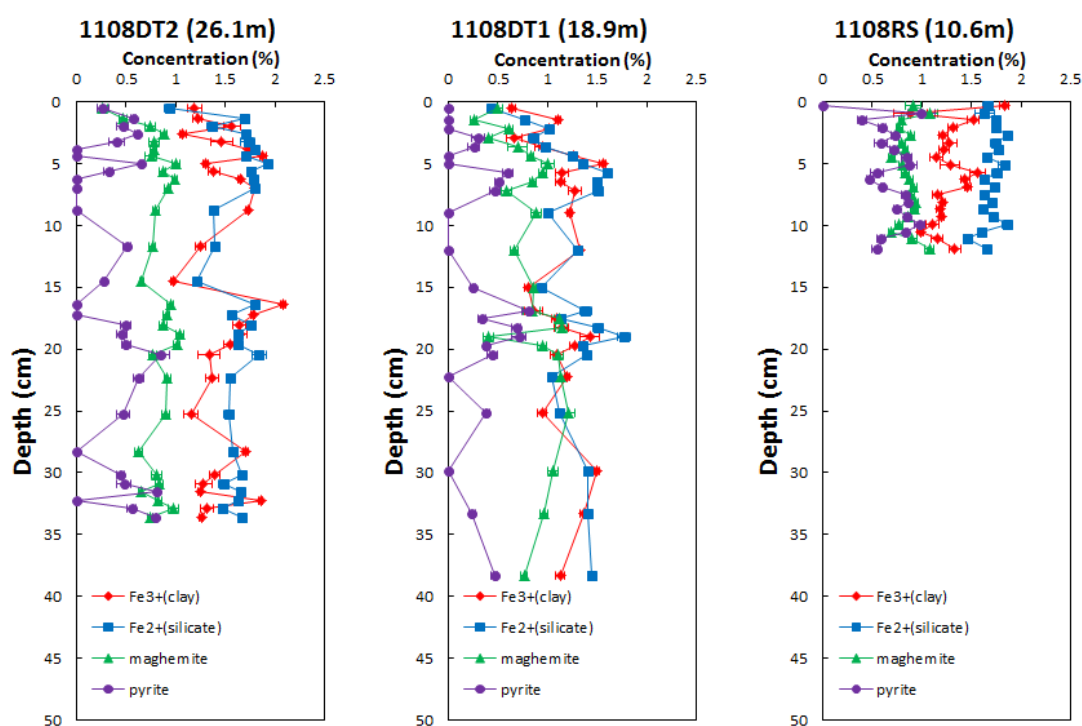


図 3-20 2011 年 8 月に採取した底質における鉄化学種の濃度の鉛直分布

maghemite および pyrite の割合・濃度から各地点の酸化還元状態の比較を試みる。まず maghemite に着目すると、前述のように割合は 1108DT1 でやや大きい濃度は 3 地点とも同程度である。そして、maghemite は、酸化的環境下で沈殿または生成し、その後還元的になっても溶脱せず残っていると考えられるので、その割合・濃度から各地点の酸化還元状態を比較するのは難しいといえる。

一方、pyrite に着目すると、割合・濃度とも高い 1108RS が最も還元的であると考えられ、1108DT2, 1108DT1 は割合・濃度が同程度であるから、酸化還元状態も同程度であると推定されることになる。

しかし、INAA 法により求めた Th/U, Ce/U 比の値からは、1108DT1 が最も還元的、1108DT2 が最も酸化的、1108RS はその中間という結果が得られており、pyrite の割合・濃度から得られた結果とは一致しないことになる。そこで、その原因について考察したが、1108DT2, 1108DT1 の上層における Fe, Mn 濃度と Th/U, Ce/U 比の値についての結果の整合性を考察したときと同様に推定して差支えないと思われる。即ち、1108DT1 の中・下層は、U が沈殿する程度には還元的であるが、それより Eh の低い段階で起こる硫酸還元は、1108RS におけるほど活発になされていなかったと考えることができる。

ゆえに、pyrite の割合・濃度から硫酸還元の起こる Eh に着目すると、前述のように 1108RS が最も還元的であり、1108DT2 および 1108DT1 は同程度の酸化還元状態であると考えられる。

以上の結果・考察より、メスバウアー分光法による Fe の状態分析は、pyrite や maghemite のように堆積当時の酸化還元状態を保存し続けていると推定されることから、窪地および平場の底質の酸化還元状態の評価手法として有効であるものと考えられる。また、地点間の酸化還元状態を比較するにあたって、Th/U, Ce/U 比の値を用いるときのように、底質の供給源や混合を考慮する必要はあまりないという点でもこの手法は有用であるといえる。

3.4 結論

本章では、浚渫窪地および平場から採取した底質の酸化還元状態を、XAFS 法およびメスバウアー分光法を用いて評価することを試みた。まず、S の XANES スペクトルからは、 S^{2-} または pyrite に由来するピークが見られたことから、硫酸還元が起こっていたことが定性的にはあるが示され、また、底質中の S の化学状態が水質の酸化還元状態の変化から 3 ヶ月前後経過して影響を受けるという興味深い現象を確認できた。次に Fe, Mn の XANES スペクトルを測定したところ、Fe, Mn が堆積時の化学状態のまま底質に保存されている様子が確認された。

さらに、2011 年 8 月に採取した試料についてメスバウアー分光法の測定を行い、堆積時の化学状態のまま底質に保存されていると考えられる鉄化学種の割合を求め (INAA 法により求めた Fe 濃度と組み合わせることによって各鉄化学種の濃度も求めた)、底質上層より中・下層が還元的であったことや、1108RS が 1108DT2, 1108DT1 より還元的であったことを見いだした。第 2 章の結論で述べたように、貧酸素水塊と酸化還元状態は密接な関係を有するため、双方の履歴も類似していると考えられる。そしてメスバウアー分光法による測定の結果からは、「貧酸素水塊の発生・持続などを理由として、底質コア下層部の堆積時期以降、窪地および平場の底質は還元的であり続けたが、コアの上層部の堆積時期に至って、底質が幾分酸化的不なりつつある」といった履歴を見いだすことができたので、貧酸素水塊の履歴に関連する有用な情報を提供できたものと考えられる。また、酸化還元状態の序列が水深の序列とは必ずしも一致するとは限らないことも分かったが、第 2 章の結論と同様に考えると、そもそも各地点は少なくとも硫酸還元が起こって pyrite が生成する程度に還元的な環境下にある点で共通しているので、メスバウアー分光法は、還元的な底質の中における酸化還元状態の程度を精緻に評価できるという実益を有しているといえる。これらのことから、特にメスバウアー分光法は、酸化還元状態の地点間比較をする際に、底質堆積時以降の酸化還元状態の履歴を評価する手法として有用であるといえる。

第 2 章の結論で、酸化還元状態の評価に用いた手法ごとに、試料採取地点間の酸化還元状態の差異をまとめたが、その表 2-11 に、メスバウアー分光法による酸化還元状態の評価についての結果を加筆したのが表 3-3 である。表 2-11 と同様、各地点を左が還元的、右が酸化的となるように並べた。不等号の向きは括弧内の量の大小を表している。

第 2 章と同様、全般的にみると DT1 が最も還元的である。また、DT2 と RS を比較すると、多くの結果から RS の方が還元的であると推定された。

表 3-3 各地点の酸化還元状態の比較
(INAA 法・メスバウアー分光法・底質の Eh・有機元素分析)

	還元的 <—————> 酸化的
INAA (Fe, Mn 濃度)	1102DT<1102RS
	1108DT1<1108DT2≐1108RS
	1202DT1<1202DT2≐1202RS
	1208DT1<1208DT2≐1208RS
	1302DT1<1302RS
	1308DT3≐1308RS
	1402DT3≐1402RS
INAA (Th/U, Ce/U 比の値)	1108DT1<1108RS<1108DT2
	1208DT1<1208RS<1208DT2
	1302DT1<1302RS
Mössbauer (pyrite の割合・濃度)	1108RS>1108DT2≐1108DT1
底質の Eh	1102DT<1102RS
	1108DT1<1108RS<1108DT2
	1202DT1<1202DT2<1202RS
	1208DT1<1208DT2<1208RS
	1302DT1<1302RS
	1308DT3<1308RS
	1402DT3<1402RS
有機元素分析 (C, H, N 質量パーセント濃度)	1108DT1>1108DT2≧1108RS
	1202DT1>1202DT2>1202RS
	1208DT1≐1208DT2>1208RS
	1302DT1>1302RS

また、最も多くの手法を用いて酸化還元状態の評価を試みた 2011 年 8 月採取試料については、窪地・平場の上層と中・下層の酸化還元状態の比較も行ったので、INAA 法とメスバウアー分光法による測定・解析結果をまとめて表 3-4 に記す。

表 3-4 2011 年 8 月の窪地・平場における上層と中・下層の酸化還元状態の比較

	窪地		平場	
	上層	中・下層	上層	中・下層
pyrite の割合	少ない →酸化的	やや多い →やや還元的	少ない →酸化的	多い →還元的
maghemite の割合	割合が上層から下層までほぼ一定なので、このデータから酸化的か還元的かはいえない			
Fe, Mn 濃度	低い →還元的	—	—	—
Th/U, Ce/U 比の値	大きい →酸化的	小さい →還元的	大きい →酸化的	小さい →還元的

pyrite の割合・濃度についての結果をみると、Th/U, Ce/U 比についての結果と同様、窪地・平場とも上層の方が酸化的であることが示唆された。

一方、maghemite の割合・濃度に関する結果は、pyrite や Th/U, Ce/U 比に関する結果とは整合しないようにもみえる。しかし、前述のように、窪地や平場が酸化的だったときに maghemite が沈殿または生成し、その後溶脱せずに残ったために割合・濃度の変動が小さかったと考えられる。

また、Fe, Mn の濃度は窪地上層で低いため、還元的環境下で溶脱したものと推定されるが、一方では、窪地上層で Th/U, Ce/U 比の値が大きく、pyrite の割合・濃度が低いため、酸化的環境下にあったことが示唆された。Fe, Mn 濃度と Th/U, Ce/U 比の値に関する結果が整合することについては第 2 章の結論で述べたが、pyrite の割合・濃度に関する結果についても同様に考えればよい。即ち、Fe, Mn の Eh は U より高いため、上層の酸化還元環境が、Fe, Mn が溶脱する程度には還元的だが、U が多く沈殿したり pyrite が多く生成したりするほどには還元的ではなかったとすれば、酸化還元環境は図 3-21 に示した上方のレベルにあったと考えられる。窪地および平場の中・下層の環境はさらに還元的で、U が沈殿し pyrite も生成する図の下方のレベルにあったと考えられるので、窪地上層が Fe, Mn 濃度の結果から還元的にみえ、Th/U, Ce/U 比および pyrite の結果から酸化的にみえるのはむしろ順当であるといえる。

さらに、pyrite の割合・濃度に関する結果からは、1108RS の方が 1108DT2, 1108DT1 より還元的であると考えられるが、INAA 法により求めた Th/U, Ce/U 比の値からは、1108DT1 が

最も還元的、1108DT2 が最も酸化的、1108RS はその中間という結果が得られた。その原因について、前段落と同様の考え方をとると、1108DT2, 1108DT1 の中・下層は、U が沈殿する程度には還元的であるが、それより Eh の低い段階で起こる硫酸還元は、1108RS におけるほど活発になされていなかったとすれば、酸化還元状態は図 3-21 における、U 還元と硫酸還元間のレベル、もしくは硫酸還元の起こる Eh の周辺のレベルにあったと考えられる。このように考えれば、1108DT1 中・下層が Th/U, Ce/U 比の値の結果から 1108RS 中・下層より還元的にみえ、pyrite の結果から酸化的にみえるのは順当であるといえる。

これまでの手法では専ら、ある元素の Eh のみに着目して酸化的または還元的であると評価してきたが、本研究のように、複数の redox-sensitive な元素を用い、元素濃度だけでなく化学状態も直接調べることによって、中間的な酸化還元環境にある底質の状態を詳細に評価することができた。

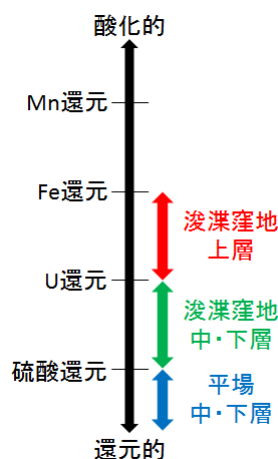


図 3-21 窪地上層と平場・窪地中・下層の酸化還元状態の推定

以上のように、XAFS 法による S の状態分析により、試料採取時の 3 か月ほど前の硫酸還元を評価することができ、XAFS 法による Fe, Mn の状態分析により、Fe, Mn が底質中に保存されている状況を確認することができる。さらに、メスバウアー分光法により、堆積時の化学状態のまま底質に保存されていると考えられる鉄化学種の割合を定量的に求め、INAA 法により求めた Fe 濃度と組み合わせることによって各鉄化学種の濃度も求めることができる。これらの方法は、底質中元素の化学状態を直接調べられる点で共通しており、底質の酸化還元状態を評価する手法として有効である。

また、時季により酸化還元状態が大きく変化する S だけでなく、(第 2 章で述べたように濃度は変化しても) 堆積当時の状態を保存している Fe, Mn についても調べることは、酸化還元状態の履歴を評価するのに役立つと考えられる。特に、メスバウアー分光法を INAA 法と併用して、試料採取地点間の比較や堆積年代別の比較を行うことは、過去および現在の底質の酸化還元状態

をより緻密に調査する上で大いに意義があるといえる。

第4章 結言

本研究では、redox-sensitive な元素である Fe, Mn, S, U, Th, Ce に着目し、浚渫窪地から採取した底質試料中の元素の濃度や化学状態から、堆積時およびそれ以降の酸化還元状態を評価した。

まず、本研究では、過去の貧酸素水塊の動態が直下の底質の化学状態として保存されるものと考え、底質中元素の酸化還元状態を評価した。その結果、第2章・第3章の結論で述べたように、貧酸素水塊と酸化還元状態は密接な関係を有するため、酸化還元状態の履歴を見いだすことにより、貧酸素水塊の履歴に関連する有用な情報を提供できたものと考えられる。

実際に行った酸化還元状態の評価について述べると、Th/U, Ce/U 比の値や鉄化学種中の pyrite の割合や濃度に関する結果より、窪地・平場の底質上層の方が中・下層より酸化的であるという結果が得られた。これは、貧酸素水塊の発生・持続などを理由として、中・下層の堆積時以降、底質は還元的であり続けたが、上層の堆積時には硫酸還元が起こりにくくなっているなど、底質が幾分酸化的になりつつあることを示唆する。「1.3 東京湾」で、陸域環境負荷対策がとられた結果、流入負荷について改善がみられたことを述べた³⁵⁾が、底質の酸化還元状態からも、環境が改善する方向に向かっていることを裏付けられたといえる。

また、本研究では、窪地と平場で酸化還元状態の比較を行ったが、2011年8月～2012年8月に底質試料を採取した DT2（深い窪地）、DT1（浅い窪地）、RS において、Th/U, Ce/U 比の値から、DT1 が最も還元的、DT2 が最も酸化的、RS がその中間という結果が得られた。また、pyrite の割合・濃度からは、RS が最も還元的であるという結果が得られた。このことから、酸化還元状態の序列と水深の序列とは必ずしも一致しないことが分かったが、第2章・第3章の結論と同様に考えると、各地点は硫酸還元が起こって pyrite が生成する程度に還元的な環境下にあるので、Th/U, Ce/U 比を用いる方法およびメスバウアー分光法には、還元的な底質の中でもどれがより還元的であるかを詳細に評価できるという有用性があるといえる。

このように、酸化還元状態の地点間比較を行うことによって得られる知見は、環境問題への対策を立てるにあたって、浚渫窪地をどれだけ重視すべきか検討する上で有益である。即ち、本研究における DT1 のように、周囲に比べて還元的な地点は、覆砂や埋戻し工事などの貧酸素水塊対策・青潮対策などを優先的に行って底質改善を図るのが妥当であるといえる。また、本研究における DT2 のように、平場に比べて酸化的な地点は、優先的に対策をとる必要はなく、むしろ平場における対策を急ぐべきであるということになる。

さらに、本研究では、底質の酸化還元状態の評価のために、複数の redox-sensitive な元素を対象に、複数の分析手法を適用しているが、各手法を総合的に用いてその長所を組み合わせるため、それぞれの手法の長所と短所について検討した。例えば Fe, Mn 濃度や S の XANES スペクトルに関する結果のように、対象元素が酸化還元状態の変化によって濃度や化学状態を大きく変える場合、その変化があった時期の酸化還元状態をみるのには適しているが、過去の酸化還元状態を評価するのには向いていない。一方、U, Th, Ce や pyrite は、堆積当時の濃度や化学状態を

保存していると考えられるので、これらを対象とする指標は、供給源や供給量に関する考慮を要するとしても、採取した底質の堆積時以降における酸化還元状態の履歴を評価するのに役立つことを見いだした。また、複数の元素に着目して分析を行うと、例えば Fe, Mn 濃度と Th/U, Ce/U 比をともに調べることにより、Fe, Mn の Eh と U の Eh の間に位置する酸化還元状態を評価できるし、pyrite の割合や濃度も精査することにより、U の Eh と硫酸還元を起こる Eh の間に位置する酸化還元状態を評価できるなど、より詳細な評価を行うことができることが分かった。さらに、Fe の場合、酸化的環境下で沈殿しやすい一方、還元的環境下で生成する硫化水素と反応すると難溶性の pyrite を生成するため、酸化還元状態の評価のためには、元素濃度のみならず化学状態から得られる知見が重要である。これらのことから、INAA 法とメスバウアー分光法を中心に用い、試料採取地点間の比較や堆積年代別の比較を行う手法は、場所を問わず適用できると考えられ、底質の過去・現在の酸化還元状態をより緻密に調査する上で大いに意義があることを見いだした。

以上のように、浚渫窪地および平場の底質の酸化還元状態を評価することにより、底質の状態が改善傾向にあることを見いだしたが、現在もなお東京湾を含む諸地域では貧酸素水塊や青潮の発生が問題となっている。本研究で、酸化還元状態の評価手法の長所・有用性については一定の知見を得られたので、東京湾のみならず、青潮の発生などの環境問題を抱える他の地域についても、本研究で得られた情報が、問題解決に貢献し得るものとする。

参考文献

- 1) 品田晃良, 大森始, 多田匡秀, 西野康人, 佐藤智希, 「能取湖における風による貧酸素水塊の挙動特性」, 北海道水産試験場研究報告, 75, 1-5(2009)
- 2) 水産用水基準 (2005 年度版)
- 3) 柳哲雄, 「シンポジウム『貧酸素水塊』のまとめ」, 沿岸海洋研究ノート, 26(2), 141-145(1989)
- 4) Robert J. Diaz and Rutger Rosenberg, “Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems”, *Science*, 321, 926-929(2008)
- 5) Lev N. Neretin, Igor I. Volkov, Michael E. Böttcher, Vladimir A. Grinenko, “A sulfur budget for the Black Sea anoxic zone”, *Deep-sea Research I*, 48, 2569-2593(2001)
- 6) Laurence Mee, “Reviving Dead Zones”, *Scientific American*, 295(5), 78-85(2006)
- 7) Dubravko Justić, Nancy N. Rabalais, R. Eugene Turner, “Simulated responses of the Gulf of Mexico hypoxia to variations in climate and anthropogenic nutrient loading”, *Journal of Marine Systems*, 42, 115-126(2003)
- 8) 西条八束, 奥田節夫, 「河川感潮域—その自然と変貌」, 名古屋大学出版会(1996)
- 9) 松村剛, 石丸隆, 柳哲雄, 「東京湾における窒素とリンの収支」, 海の研究, 11(6), 613-630(2002)
- 10) 松村剛, 石丸隆, 「東京湾への淡水流入量と窒素・リンの流入負荷量(1997, 98 年度)」, 海の研究, 13(1), 25-36(2004)
- 11) 柳哲雄, 屋良由美子, 松村剛, 石丸隆, 「東京湾のリン・窒素循環に関する数値生態系モデル解析」, 海の研究, 13(1), 61-72(2004)
- 12) 鈴木昌弘, 國分治代, 伊藤学, 「東京湾における堆積物—海水間のリンの挙動」, 海の研究, 12(5), 501-516(2003)
- 13) 山本祐也, 中田喜三郎, 鈴木輝明, 「三河湾における貧酸素水塊形成過程に関する研究」, 海洋理工学会誌, 14(1), 1-14(2008)
- 14) 渡辺睦美, 中田喜三郎, 「三河湾の環境修復には何が有効か?—沈降フラックスの考察—」, 海洋理工学会誌, 14(2), 51-54(2008)
- 15) 藤原建紀, 高橋鉄哉, 山田佳昭, 兼子昭夫, 「東京湾の貧酸素水塊に外洋の海況変動が及ぼす影響」, 海の研究, 9(6), 303-313(2000)
- 16) 藤原建紀, 「河口域および内湾域におけるエスチュアリー循環流」, 沿岸海洋研究, 44(2), 95-106(2007)
- 17) 柳哲雄, 「貧酸素水塊の生成・維持・変動・消滅機構と化学・生物的影響」, 海の研究, 13(5), 451-460(2004)
- 18) Svetlana V. Pakhomova, Per O. J. Hall, Mikhail Yu. Kononets, Alexander G. Rozanov, Anders Tengberg, Andrei V. Vershinin, “Fluxes of iron and manganese across the sediment–water interface under various redox conditions”, *Marine Chemistry*, 107,

- 319-331(2007)
- 19) Sergey Konovalov, Anatoliy Samodurov, Temel Oguz, Leonid Ivanov, “Parameterization of iron and manganese cycling in the Black Sea suboxic and anoxic environment”, *Deep-Sea Research I*, 51, 2027-2045(2004)
 - 20) Sergey K. Konovalov, George W. Luther III, Mustafa Yücel, “Porewater redox species and processes in the Black Sea sediments”, *Chemical Geology*, 245, 254-274(2007)
 - 21) Semal Yemenicioglu, Selahattin Erdogan, Suleyman Tugrul, “Distribution of dissolved forms of iron and manganese in the Black Sea”, *Deep-Sea Research II*, 53, 1842-1855(2006)
 - 22) Robert F. Anderson, Martin Q. Fleisher and Anne P. LeHuray, “Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2215-2224(1989)
 - 23) Christina E. Barnes and J. Kirk Cochran, “Geochemistry of uranium in Black Sea sediments”, *Deep-Sea Research*, 38, Suppl. 2, S1237-S1254(1991)
 - 24) 丸茂恵右, 横田瑞郎, 「貧酸素水塊の形成および貧酸素の生物影響に関する文献調査」, 海洋生物環境研究所研究報告, 15, 1-21(2012)
 - 25) 工藤圭太, 古川恵太, 岡田知也, 「内湾域環境における連続モニタリング手法の効率化に関する基礎的研究」, 国土技術政策総合研究所研究報告, 35(2008)
 - 26) 海上保安庁, 「東京湾リアルタイム水質データ MONITORING POST」, <http://www4.kaiho.mlit.go.jp/kaihoweb/index.jsp>
 - 27) 千葉県水産総合研究センター, 「貧酸素水塊速報」, <http://www.pref.chiba.lg.jp/lab-suisan/suisan/suisan/suikaisokuhou/index.html>
 - 28) 安藤晴夫, 柏木宣久, 二宮勝幸, 小倉久子, 川井利雄, 「1980 年以降の東京湾の水質汚濁状況の変遷について—公共用水域水質測定データによる東京湾水質の長期変動解析—」, 東京都環境科学研究所年報, 141-150(2005)
 - 29) 青木伸一, 福本直樹, 岡本光雄, 「猪鼻湖における底層貧酸素水のエアレーション効果の検討」, 海岸工学論文集, 48, 1066-1070(2001)
 - 30) 韓銅珍, 山本行高, 中辻啓二, 「大阪湾の底泥の覆砂・浚渫による水質・底質改善効果の検討」, 海岸工学論文集, 48, 1281-1285(2001)
 - 31) 柏井誠, 「久美浜湾における無酸素水塊解消の試み」, 沿岸海洋研究ノート, 26(2), 129-140(1989)
 - 32) 風間真理, 安藤晴夫, 「東京都の内湾域における窒素汚染の実態」, 地球環境, 15(2), 171-178(2010)
 - 33) 環境省, 水質総量規制の指定水域における湾灘別水域環境基礎データ集(2003)
 - 34) 環境省水・大気環境局, 平成 19 年度発生負荷量等算定調査報告書(2008)
 - 35) 中央環境審議会, 第 6 次水質総量規制の在り方について (答申) (2005)

- 36) 東京湾海洋環境研究委員会編,「東京湾 人と自然のかかわりの再生」, 恒星社厚生閣(2011)
- 37) 東京湾再生推進会議, http://www1.kaiho.mlit.go.jp/KANKYO/TB_Renaissance/
- 38) 千葉県水産総合研究センター,「貧酸素水塊分布予測システム」,
<https://www.pref.chiba.lg.jp/lab-suisan/suisan/suisan/hinsanso/>
- 39) 沼田眞, 風呂田利夫編,「東京湾の生物誌」, 築地書館(1997)
- 40) 丸茂恵右, 横田瑞郎,「青潮と硫化水素の生物影響に関する文献調査」, 海洋生物環境研究所研究報告, 15, 23-40(2012)
- 41) 国土交通省関東地方整備局千葉港湾事務所, 平成 15 年度 東京湾奥部海域環境創造事業 第 1 回 資料(2003)
- 42) 中村由行,「我が国における浚渫跡地の現状と修復」, 海洋理工学会誌, 12(2), 43-50(2006)
- 43) 石田基雄, 鈴木輝明,「三河湾における浚渫窪地修復事例と実現に至る経過」, 海洋理工学会誌, 12(2), 65-71(2006)
- 44) 豊原哲彦, 今尾和正, 金子健司, 橋口晴穂, 宮向智興, 森敦史, 石田基雄,「三河湾の浚渫窪地周辺海域における底生生物群集の消長」, 海洋理工学会誌, 12(2), 73-81(2006)
- 45) 大見智亮, 市川哲也, 山口将人, 酒井亨, 寺澤知彦, 田口浩一, 中田喜三郎,「三河湾の浚渫窪地周辺海域における微細な物理環境解析」, 海洋理工学会誌, 12(2), 83-88(2006)
- 46) 佐々木淳, 川本慎哉, 吉本侑矢, 石井光廣, 柿野純,「東京湾の青潮に及ぼす平場と浚渫窪地水塊の影響評価」, 海洋工学論文集, 54, 1041-1045(2007)
- 47) 田中陽二, 有路隆一, 諸星一信, 鈴木信昭, 松坂省一, 鈴木高二朗,「東京湾における底層水塊の流動と千葉浚渫窪地に与える影響」, 海洋工学論文集, 55, 1031-1035(2008)
- 48) 和久光靖, 橋口晴穂, 栗田貴代, 金子健司, 宮向智興, 青山裕晃, 向井良吉, 石田基雄, 鈴木輝明,「三河湾の浚渫窪地における粒子状物質の特異的な集積機構」, 海の研究, 20(1), 1-17(2011)
- 49) 青木延浩,「貧酸素水塊形成機構とその挙動」, 月刊海洋, 31(8), 477-485(1999)
- 50) 国土交通省関東地方整備局千葉港湾事務所,「東京湾奥部海域環境創造事業」,
<http://www.pa.ktr.mlit.go.jp/chiba/overview/tokyo/committee/index.html>
- 51) 松本英二,「東京湾の底質環境」, 地球化学, 17, 27-32(1983)
- 52) Yoshikazu Sampei and Eiji Matsumoto,“C/N ratios in a sediment core from Nakaumi Lagoon, southwest Japan –usefulness as an organic indicator–”, *Geochemical Journal*, 35, 189-205(2001)
- 53) 濱田崇臣, 本橋哲郎, 渡邊眞紀子, 伊藤洋,「千葉県手賀沼の底質に記録された富栄養化と重金属汚染の時系列解析」, 地学雑誌, 115(1), 26-40(2006)
- 54) Dariusz Ciszewski, Ireneusz Malik,“The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mała Panew River Valley, southern Poland”, *Geomorphology*, 58, 161-174(2004)
- 55) Z. L. He, M. Zhang, P. J. Stoffella, X. E. Yang,“Vertical distribution and water solubility

- of phosphorus and heavy metals in sediments of the St. Lucie Estuary, South Florida, USA”, *Environmental Geology*, 50(2), 250-260(2006)
- 56) M. Kataoka, A. Kuno, M. Matsuo, “A study on vertical distribution of elements and their chemical states in Yatsu tideland sediments”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 255(2), 283-286(2003)
- 57) J. Thomson, N. C. Higgs, I. W. Croudace, S. Colley, D. J. Hydes, “Redox zonation of elements at an oxic/post-oxic boundary in deep-sea sediments”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 579-595(1993)
- 58) 寺島滋, 池原研, 中嶋健, 片山肇, 井内美郎, 横田節哉, 今井登, 「日本海東部の海底堆積物中の元素濃度の鉛直変化と堆積環境」, *地質調査所月報*, 49(5), 201-235(1998)
- 59) Benjamin C. Bostick, Kevin M. Theissen, Robert B. Dunbar, Murthy A. Vairavamurthy, “Record of redox status in laminated sediments from Lake Titicaca: A sulfur K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) study”, *Chemical Geology*, 219, 163-174(2005)
- 60) Yoshiro Yamashita, Yoshio Takahashi, Hiromitsu Haba, Shuichi Enomoto, Hiroshi Shimizu, “Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater–sediment systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 3458-3475(2007)
- 61) 本多照幸, 木村賢一郎, 「東京湾, 陸奥湾および噴火湾海底堆積物における主要並びに微量元素の分布と挙動」, *日本海水学会誌*, 57(3), 166-180(2003)
- 62) Teruyuki Honda and Yusuke Satoh, “Sedimentary Environment and Origin of Marine Sediments Collected from Kagoshima Bay and Shimabara Bay in Kyushu, Japan”, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, 62(1), 28-34(2008)
- 63) M. Suzuki, T. Honda, “Investigation of the origin and sedimentary environment of marine sediments from coastal areas of western Japan by INAA”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 278(2), 337-341(2008)
- 64) 原直樹, 「還元的環境下における底質中の元素の挙動と化学状態に関する研究」, 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻修士論文(2010)
- 65) 小森昌史, 「東京湾における貧酸素水塊の評価方法に関する研究」, 東京大学教養学部広域科学科卒業論文(2010)
- 66) 起孝志, 「底質中元素の濃度と化学状態を指標とした貧酸素水塊の経年評価」, 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻修士論文(2012)
- 67) D. R. Turner, M. Whitfield and A. G. Dickson, “The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 855-881(1981)
- 68) P. N. Froelich, G. P. Klinkhammer, M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, Doug Cullen, Paul Dauphin, Doug Hammond, Blayne Hartman and Val Maynard, “Early

- oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1075-1090(1979)
- 69) 加藤義久, 南秀樹, 「堆積物と間隙水の化学」, 月刊海洋号外, 8, 155-163(1995)
- 70) 藤永太一郎監修, 宗林由樹, 一色健司編, 「海と湖の化学—微量元素で探る」, 京都大学学術出版会(2005)
- 71) G. P. Klinkhammer and M. R. Palmer, “Uranium in the oceans: Where it goes and why”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1799-1806(1991)
- 72) Yutaka Kanai, “Characterization of ^{210}Pb and ^{137}Cs radionuclides in sediment from Lake Shinji, Shimane Prefecture, western Japan”, *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 455-462(2011)
- 73) Katsumi Shozugawa, Naoki Hara, Yutaka Kanai, Motoyuki Matsuo, “Evidence for a weakening ‘dead zone’ in Tokyo Bay over the past 30 years”, *Hyperfine Interactions*, 207, 89–95(2012)
- 74) Canedo-López Yunuén, Macías-Zamora J. Vinicio, Huerta-Diaz Miguel Angel, Laval Liong Wee Kwong, Joan Albert Sanchez-Cabeza, “Historical trends of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in three dated sediment cores from Mexico”, *Environmental Pollution*, 159, 487-494(2011)
- 75) Takahiro Watanabe, Toshio Nakamura, Fumiko Watanabe Nara, Takeshi Kakegawa, Mitsugu Nishimura, Makoto Shimokawara, Tetsuya Matsunaka, Ryoko Senda, Takayoshi Kawai, “A new age model for the sediment cores from Academician ridge (Lake Baikal) based on high-time-resolution AMS ^{14}C data sets over the last 30 kyr: Paleoclimatic and environmental implications”, *Earth and Planetary Science Letters*, 286, 347-354(2009)
- 76) Ying Wu, Jing Zhang, Tie-zhu Mi, Bin Li, “Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea”, *Marine Chemistry*, 76, 1-15(2001)
- 77) 日本大学理工学部理工学研究所材料創造研究センター, 「元素分析装置」, <http://www.cac.rist.cst.nihon-u.ac.jp/mcj10.html>
- 78) 京都大学原子炉実験所, 「京都大学研究用原子炉 (KUR)」, <http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/facilities/kur>
- 79) 寺島美南子, 古宮正利, 片山肇, 「日本列島周辺海域における海底堆積物中の有機物の研究」, *地質ニュース*, 495, 31-39(1995)
- 80) 小野美代子, 小野寺公児, 「宍道湖・中海の堆積物中の炭素分布について」, *地質調査所月報*, 27(8), 535-553(1976)
- 81) 鎌田泰彦, 近藤寛, 「宮崎県沖日向灘大陸棚の底質と CHN 組成」, *長崎大学教育学部自然科学研究報告*, 32, 99-114(1981)

- 82) 青山勲, 「水圏環境中における鉄・マンガンの挙動」, 土壌の物理性, 67, 11-18(1993)
- 83) 星加章, 「別府湾の堆積環境: 堆積物のマンガンと鉄」, 中国工業技術試験所報告, 30, 11-20(1988)
- 84) R. E. Sweeney and I. R. Kaplan, "Pyrite Framboid Formation: Laboratory Synthesis and Marine Sediments", *Economic Geology*, 68, 618-634(1973)
- 85) R. T. Wilkin and H. L. Barnes, "Formation processes of framboidal pyrite", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2), 323-339(1997)
- 86) Robert A. Berner, "Sedimentary pyrite formation: An update", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 605-615(1984)
- 87) Ian B. Butler and David Rickard, "Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(15), 2665-2672(2000)
- 88) Robert W. Howarth, "Pyrite: Its Rapid Formation in a Salt Marsh and Its Importance in Ecosystem Metabolism", *Science*, 203, 49-51(1979)
- 89) 佐藤友彦, 磯崎行雄, 松尾基之, 「原生代末期—古生代前期における深海の酸化還元環境: ^{57}Fe メスバウアー分光法による遠洋深海チャートの検討」, 地質学雑誌, 115(8), 391-399(2009)
- 90) M. Matsuo, K. Kubo and Y. Isozaki, "Mössbauer spectroscopic study on characterization of iron in the Permian to Triassic deep-sea chert from Japan", *Hyperfine Interactions (C)*, 5, 435-438(2003)
- 91) Nicole Métrich, Andrew J. Berry, Hugh St. C. O'Neill, Jean Susini, "The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2382-2399(2009)
- 92) Bree Morgan, Edward D. Burton, Andrew W. Rate, "Iron monosulfide enrichment and the presence of organosulfur in eutrophic estuarine sediments", *Chemical Geology*, 296-297, 119-130(2012)
- 93) 佐野博敏, 片田元己, 「メスバウアー分光学—基礎と応用—」, 学会出版センター(1996)

謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教員の松尾基之教授には、研究環境をご提供いただき、コロキウムでのご助言や外部実験・メスバウアー分光法におけるご指導など、研究全般にわたりお世話になりました。心より感謝申し上げます。

小豆川勝見助教には、実験機器の使用法から試料採取や外部実験に至るまで、様々な場面でお世話になり、研究に関する貴重なアドバイスも数多くいただきました。厚く御礼申し上げます。

本研究は、INAA 法を用いて得られた結果を主体として成り立っていますが、当該実験は京都大学原子炉実験所にて行われたものであり、共同研究者である高宮幸一准教授、奥村良実験設備管理掛長をはじめとする同実験所の皆様には大変お世話になり、感謝の念に堪えません。

本研究における XAFS 法実験のデータは、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 Photon Factory での実験により得られました。同機構の皆様に感謝申し上げます。

有機元素分析にあたっては、磯崎行雄教授に CHN コーダーをお貸しいただき、使用に際しては駒場地球科学グループの皆様にお世話になり、誠にありがとうございました。

東京湾での試料採取に際して船を出して下さり、底質採取や水質調査にご協力いただきました三洋テクノマリン株式会社の皆様に関心より御礼申し上げます。

当研究室修了生の起孝志氏には、試料の採取・処理、外部実験、データ解析、結果の解釈を共同で行うことを通して、底質の分析について色々ご教示いただきました。深く感謝致します。その他、当研究室の学生・修了生の皆様には、議論やコロキウムでご意見をいただき、試料処理や外部実験など人手が必要な場面で度々ご助力いただきました。また、秘書の安富瑞枝さんには、事務手続きなどで絶えずお世話になりました。誠にありがとうございました。

その他、本研究に関わった全ての方々のおかげで、研究を遂行することができました。謹んで御礼申し上げます。

平成 26 年 12 月 山形 武広