

## 論文の内容の要旨

論文題目 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

氏名 山形 武広

### 第1章 緒言

貧酸素水塊とは魚介類が生存できないほど溶存酸素が欠乏している水塊を指すが、内湾および沿岸域における貧酸素水塊は1960年代より急速に全世界的に広まりつつあり、生態系に大きな影響を与えている。対策としては陸上からの栄養塩負荷削減や、曝気などによる溶存酸素の供給などがあるが、十分な効果を挙げているとは限らない。また、貧酸素水塊については多くの研究がなされており、栄養塩の流入負荷や溶出に着目した研究や、成層状態からの循環や湧昇に着目した研究などがあるが、貧酸素水塊の成因・挙動の特定には至っていない。

内湾である東京湾では夏季を中心に非常に強い貧酸素水塊が発生することが知られており、水質の改善を目指し、定期的な水質調査やモニタリングポストの設置など、様々な取り組みがなされている。また、東京湾には、1970年代前後に行われた浚渫工事によってできた周囲より深い地形（浚渫窪地）が数多く存在するが、これらの浚渫窪地では海水の循環が起こりづらいため、酸素が欠乏し、貧酸素水塊の発生源となっていると考えられる。そのため、貧酸素水塊の発生を抑制するために覆砂工事が行われているが、長期的な効果は分かっておらず、浚渫窪地と貧酸素水塊との関連も明らかではない。そのため、工事が行われた1970年代前後の貧酸素水塊の動態を知ることが重要であるが、水質の調査のみではその時点で発生している貧酸素水塊しか把握できないという問題点がある。

東京湾における過去の貧酸素水塊の動態を知るため、本研究では貧酸素水塊の挙動が直下の底質中元素の化学状態（価数・配位子など）として保存されると考え、元素濃度や化学状態から浚渫窪地における酸化還元状態の評価を行うことを目的とした。評価に用いる元素としては、酸化還元状態の変化に応じて化学状態や元素濃度が変化する、いわゆる **redox-sensitive** な元素を選択した。採取した底質コアを鉛直（堆積）方向に裁断した試料について、機器中性子放射化分析(INAA)法で元素濃度を求め、メスバウアー分光法および X 線吸収微細構造(XAFS)法で化学状態を調べることにより、酸化還元状態の評価を試みた。

## 第 2 章 元素濃度に着目した酸化還元状態の評価

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、これらの元素は環境の酸化還元電位(Eh)に対応した化学状態をとることが知られている。酸化体と還元体の濃度が等しくなるときの Eh は元素によって異なるので、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、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。

評価に用いる元素としては、前述の **redox-sensitive** な元素を選択した。例えば、環境中で有機物は還元剤として働くが、有機物の段階的酸化分解においては、**Fe** および **Mn** の酸化物や硫酸イオンが強く関与する。そこで、この段階的酸化分解過程に関与し、かつ **redox-sensitive** な **Fe, Mn, S** に着目した。**Fe, Mn** は酸化的環境下で沈殿しやすく、**S** は還元的環境下で沈殿しやすいという性質をもつ。また、**U** の Eh が、**Fe, Mn** と **S** の間に位置することに着目し、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た。そこで **redox-sensitive** な **U, Th, Ce** を指標として用い、**Fe, Mn** と **S** の間の Eh に関して酸化還元状態の評価を試みた。**U** は酸化的環境で溶解しやすく、還元的環境で沈殿しやすいが、**Th, Ce** は逆の挙動をとる。これらの性質に着目し、**Th/U, Ce/U** の値の変化を検討した。

底質試料採取および水質データの測定は 2011 年 2 月~2014 年 2 月の夏季と冬季に、東京湾幕張沖浚渫窪地内 1 地点または 2 地点、および比較対照点たる平場（自然海底）において行った。水質調査の結果、夏季の窪地では無酸素状態になっていることが分かった。採取した底質コアを細分化したものにつき、INAA 法を用い元素濃度を求めた。

**Fe, Mn** 濃度の鉛直分布を求めたところ、大部分の底質コアでは上層から下層まで濃度がほぼ一定であったが、2011 年 8 月に採取した窪地 2 地点の底質において、上層で **Fe, Mn** の元素濃度が減少した。このことから、窪地が還元的であったために **Fe, Mn** が溶脱したことが示唆された。一方、**U, Th, Ce** の濃度を求め、**Th/U, Ce/U** 比を算出したところ、窪地・平場とも上層でこれらの値が大きくなる傾向が見られた。このことから、上層は中・下層に比べて酸化的であったことが示唆された。**Fe, Mn** の Eh は **U** より高いため、窪地上層の酸化還元環境は、**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還元的ではなかったと考えられる。また、**Th/U, Ce/U** 比の値が窪地・平場とも上層で大きいという

傾向が、季節および地点を問わず変わらなかったことは、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、Th/U, Ce/U 比の値をプロットしたところ、比の値が同一直線上に集中する傾向が見られた。この結果は、どの地点の底質も、供給源および Th/U, Ce/U 比の値が異なる底質の混合物ではないことを示唆しており、これらの比の値はもっぱら試料採取地点の酸化還元環境に起因するものと考えられる。さらに、2011年8月、2012年8月、2013年2月に採取した試料における Th/U, Ce/U 比の値の分布に着目すると、これらの値は浅い窪地（水深 18~19 m）の試料で小さく、深い窪地（水深 25~26 m）の試料で大きいという傾向があった。この結果は、底質試料の Eh を測定した際、浅い窪地の試料の Eh が他の地点の試料に比べて低かったという結果により補強されており、浅い窪地が最も還元的であったことを示唆している。

以上のように、複数の redox-sensitive な元素（特に堆積時の状態を保存しているもの）の濃度を INAA 法で測定し、元素ごとに異なる Eh に着目する手法は、酸化還元状態の履歴の詳細な評価が可能であるゆえに有用であるといえる。

### 第3章 化学状態に着目した酸化還元状態の評価

酸化還元状態をより詳細に評価するためには、元素濃度に加え、化学状態を直接見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(FeS<sub>2</sub>)などの硫化鉄化合物を生成する。そのため、底質中の Fe 濃度が高いことは酸化的環境にあることを意味するとは限らないことになる。

S について XAFS 法による S(-II)/S(VI)価数別分析を行ったところ、2011年2月および2012年2月は、水質が酸化的であったにも関わらず、浚渫窪地内の底質は還元的であった。一方、2011年8月は、水質が還元的であったが、窪地内の底質は表層のみ酸化的であった。これらの結果から、水質の変化は底質中の S の化学状態には直ちに反映せず、3ヶ月程度遅れて酸化還元状態に影響を及ぼすものと考えられる。

また、底質試料の <sup>57</sup>Fe メスバウアースペクトルを解析したところ、窪地 2 地点および平場の全ての層において、酸化的環境下で生成する maghemite が観測された。また、平場の最表層を除く全ての層、および窪地の中・下層部において、還元的環境下で生成する pyrite が観測された。INAA 法による測定結果と併せて考えると、窪地上層は、Fe, Mn が溶脱する程度に還元的であるが、pyrite が生成するほど還元的ではなかったと考えられる。pyrite の割合は、平場の方が大きかったので、平場は窪地より還元的であったものと考えられる。前章で述べた Th/U, Ce/U 比の値に関する結果と併せて考察すると、窪地中・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平場におけるほど活発になされていなかったと考えられる。このように、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。

#### 第4章 結言

以上のように、本研究では、東京湾で採取した底質を対象に、元素濃度や化学状態を分析し、複数の窪地および平場の酸化還元状態の評価を試み、酸化還元状態の地点ごとの相違、および、同一地点における酸化還元状態の季節・年ごとの相違を検討した。その結果、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、硫化水素が生成し青潮の原因となるなど、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情報を提供できたといえる。

また、各地点の酸化還元状態を比較したところ、その序列は水深の順序とは完全には一致しないことが分かったが、そもそも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点で共通しているので、**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、還元的な底質の中における酸化還元状態の程度を詳細に評価できるという有用性があるといえる。

本研究では、底質の酸化還元状態の評価のために、複数の分析手法を適用した。その中でも **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、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 **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ることが分かった。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有効であることを見いだした。