

内湾である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、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）が貧酸素水塊の発生源となっていると考えられている。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 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できず、過去の貧酸素水塊を評価することはできない。本研究では、過去に発生した貧酸素水塊の履歴が直下の底質に記録されているものと捉え、底質を鉛直方向に採取し堆積年代別に元素濃度と化学状態の変化を分析することで、過去数十年間の貧酸素水塊の履歴を解明することを目指している。そのための評価に用いる元素として、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 な元素を選択している。採取した底質コアを鉛直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、総合的に酸化還元状態の評価を行っている。

本論文は 4 章で構成されている。第 1 章では本論文の緒言として、上述した東京湾における貧酸素水塊の観測の現状と動態解明における問題点を提示し、本論文の目的について述べられている。

第 2 章では、元素濃度に着目した酸化還元状態の評価を行っている。まず、redox-sensitive な元素として、Fe, Mn, S に着目している。Fe, Mn は酸化的環境下で、S は還元的環境下で沈殿しやすいという性質をもつ。Fe, Mn 濃度の鉛直分布を求めた結果、窪地の底質において上層で Fe, Mn の元素濃度が減少し、窪地が還元的であったために Fe, Mn が溶脱したことを見出している。また、U の酸化還元電位が、Fe, Mn と S の間に位置することに着目し、U, Th, Ce を指標として用い、両者の中間の酸化還元状態を評価することを試みている。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 は逆の挙動をとるという性質に着目し、Th/U, Ce/U 比の値の変化を検討している。その結果、窪地・平場（自然海底）とも上層でこれらの値が大きくなる傾向が見られ、上層は中・下層に比べて酸化的であったことを明らかにしている。Fe, Mn の酸化還元電位は 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評価している。また、Th/U, Ce/U 比の値をプロットし、比の値が同一直線上に集中する傾向を見出している。この結果から、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確認している。以上のように、複数の redox-sensitive な元素の濃度を INAA 法で測定し、元素ごとに異なる酸化還元電位に着目する手法は、酸化還元状態の履歴の詳細な評価が可能となり、環境化学的に有用であるといえる。

第3章では、化学状態に着目した酸化還元状態の評価を行っている。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。Sについて XAFS 法による S(-II)/S(VI)価数別分析を行うことにより、水質の変化が底質中の 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ことを明らかにしている。また、底質試料の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを解析することにより、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 を観測し、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 を観測している。INAA 法による測定結果と併せて考えることにより、窪地上層が、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ことを明らかにしている。また、pyrite の割合を指標として、平場が窪地より還元的であったことを見出している。この結果と Th/U, Ce/U 比の値に関する結果より、窪地中・下層は、U が沈殿する程度には還元的であるが、それより酸化還元電位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ことを明らかにしている。このように、複数の redox-sensitive な元素を用い、元素濃度に加え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従来より緻密に評価することに成功している。このような総合的な評価は、本研究により初めて行われたものであり、その環境化学的意義は高く評価できる。

第4章では本論文の結言として、全体のまとめが述べられている。

以上のように、本論文では、複数の redox-sensitive な元素を用い、元素ごとに異なる酸化還元電位に着目し、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を明らかにした。このようにして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出した。これらの点において、本論文には大きな学術的貢献があるものと認められる。

よって、本審査委員会は本論文が博士（学術）の学位を授与するにふさわしいものと認定する。