

学 位 論 文 題 名

Study on a removal mechanism of phosphorus  
in porewater of coastal sediment

(沿岸堆積物間隙水中のリンの除去機構に関する研究)

学位論文内容の要旨

リンは海洋における生物生産制限因子の一つである。リンは河川や大気を通して海洋に供給され、粒子となって水柱を沈降し、堆積物に除去される。一般に沿岸域は外洋域に比べて生物生産が1から2桁大きく、水深が浅いため、堆積物に到達する生物起源粒子のフラックスは1桁またはそれ以上多い。さらに堆積速度も外洋より1桁から3桁以上速いので、それらが堆積物中に埋没するフラックスも大きい。従って、全海洋におけるこれらの元素の除去量に対する沿岸堆積物の寄与率は、その面積の狭さに関わらず、無視できぬものであると予想される。一方、堆積物中に埋没した粒子は初期続成作用によって変性され、溶解したものは間隙水を通して移動し、海底境界層に達して海水中に回帰するか、無機的に新たな固相を形成して沈殿する。これ故、海洋におけるリンやケイ素などの物質循環を定量化する上で、特に沿岸域の堆積物中で起こる諸過程を解明することは、非常に重要な研究課題の一つである。

堆積物に埋没する反応性のリンの化学形態は、有機態と無機態とに大別され、一般に、後者が70%以上を占める。しかしながら、その生成機構やその組成については、まだ解らないことが多く、良く研究されているのは局地的に存在するリン灰土鉱床についてのみといっても過言ではない。無機態のリンの固相については、この中のリン/フッ素比がよく議論されるが、そこで生成されている炭酸フッ素リン灰石は2/1～5/1という比を持つとされる。一方、一般的な堆積物におけるリン化合物のその比についての報告例はない。

本研究では、それを明らかにするため、1996年8月から1998年7月にかけて、北海道南西部に位置する噴火湾の堆積物をグラビティーコアラーもしくはボックスコアラーで採取し、現場の酸化還元環境を保つことのできる間隙水搾水法によって、表層から約70 cmまでの間隙水を搾水した。沿岸堆積物中におけるリンの無機態化合物の生成機構とを明らかにするために、間隙水のリン酸塩とフッ化物イオン濃度、pH、堆積物の酸化還元電位を測定した。間隙水中のリン酸塩の濃度は春季と夏季で高く、100  $\mu\text{M}$  以上であった。この時、フッ化物イオン濃度は最小であり、リン酸塩とフッ化物イオンの濃度の間には、逆比例の関係が認められた。これはリンとフッ素を含む固相が形成されていることを示している。堆積物試料を酸素にふれさせ、好氣的な環境で間隙水を搾水すると、リン酸塩は堆積物粒子に捕まって、濃度が減少した。一方、フッ化物イオンは濃度が上昇し、室内実験においても、両成分には逆比例の関係があった。

カルシウムなどの陽イオンとリン酸塩以外の陰イオンの濃度変動は、リンのそれに対して十分小さいことが予想されるため、イオン積の関係から、生成する化合物中のリン／フッ素比を見積もることが可能であり、それはおよそ 1/3 と見積もられた。また、間隙水中のリンの濃度が 50 - 80  $\mu\text{M}$  以上になったときにフッ素リン化合物の生成が始まることが示唆された。

さらに、還元環境下にある堆積物中に硫化ナトリウム溶液を加えて、リン化合物について見かけ上未飽和の条件にしたところ、間隙水中のリン酸塩とフッ化物イオン濃度が増加した。この増加がフッ素リン化合物の溶解によるものとすれば、固相中のリン／フッ素比は 1/3 に近かった。この実験により、間隙水の結果から見積もった値が確認された。

堆積物固相を連続的に化学分画し、噴火湾堆積物中のリンの存在形態を調べた。全リン濃度は、表層での 1000 ppm から鉛直的に減少し、7 cm 以深で 600 ppm 付近で一定となった。存在形態別で見れば、酢酸アンモニウム抽出リン(吸着態)、チオアセトアミド抽出リン(酸化物結合態)、過酸化水素抽出リン(有機態)は約 15 cm の深さまで減少を続け、逆に酢酸抽出リン(無機態)は 10 cm 以深から増加していた。これは、堆積物表層での有機物等の分解によって間隙水中の放出されたリン酸塩は、堆積物の外へ回帰し得るが、10 cm 以深では、無機的に沈殿し、再度堆積物固相に捕まるためと考えられる。無機態リンは 10 cm 以浅では深さと共に減少していた。これは、水柱で生成されて堆積したもの(例えば炭酸カルシウムなどに取り込まれたもの)が分解されているためと考えられる。表層 10 cm の堆積物中の分析結果から、水柱起源の無機態リンの分解速度と各深度での濃度を計算した。それと全無機態リンの濃度との差をとって、続成変化中にできたものの濃度を見積もった。その結果、無機態リン化合物はおよそ 10 - 20 cm の深さで急激に濃度が上昇し、それ以深はほとんど生成しないか、もしくはその速度が著しく遅いことがわかった。この活発な生成が起こる深さは、このリン化合物が生成されるための条件、すなわち、間隙水のリン酸塩濃度が 50  $\mu\text{M}$  を超える深さとほぼ一致した。また、より深い方での生成が遅いことも間隙水からの結果と矛盾しなかった。以上より、噴火湾の堆積物中で生成される自成無機態リンの主要なものは、1/3 のリン／フッ素比を持つフッ素リン化合物であることが示唆された。一般的な沿岸堆積物中で生成されるフッ化リン化合物の存在が確認された。自成の無機態リンの濃度に堆積物の蓄積速度をかけて、その埋没速度を計算すると、約 0.5  $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  となり、他の沿岸域についての無機態リンの埋没速度の報告値の範囲(< 0.1 - 0.8  $\mu\text{mol P cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ )内にあった。他の沿岸域についても、噴火湾の場合と同じ様な環境にあることが予想される。これまでに報告されている沿岸域の無機態リンが、このフッ化リン化合物であるとするれば、海洋からのリンの除去源としてのこの化合物の寄与率は、35 % 以上 ( $> 25 \times 10^9 \text{ mol P yr}^{-1}$ ) と計算される。これに相当するフッ素の除去量は  $> 75 \times 10^9 \text{ mol F yr}^{-1}$  であり、河川から供給される全フッ素の 45% 以上を占めることになる。現在報告されている海洋におけるフッ素の収支には不均衡がある。この化合物は、それを説明する一つの除去源ともなるかもしれない。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 乗 木 新 一 郎

副 査 教 授 角 皆 静 男

副 査 助 教 授 増 澤 敏 行 (名古屋大学大気水圏科学研究所)

副 査 助 教 授 渡 邊 修 一

## 学 位 論 文 題 名

### Study on a removal mechanism of phosphorus in porewater of coastal sediment

(沿岸堆積物間隙水中のリンの除去機構に関する研究)

リンは、窒素とケイ素と並んで海洋における三大生物生産制限元素の一つである。従って、リンの海洋における分布や循環機構を明らかにすることは、地球化学の分野における、最も基本的な事柄についての理解を深めることになる。また、生物活動の大きさ、すなわち、光合成量を制限しているのも、二酸化炭素問題にも関連して、地球環境の将来予測問題にも大きく関わっている。

リンは河川や大気を通して海洋に供給され、粒子となって水柱を沈降し、堆積物に除去される。全海洋におけるリンの除去における沿岸堆積物の寄与は、その面積の割合に比べて、決して小さなものではないと言われている。堆積物に埋没する反応性のリンの化学形態は、有機態と無機態とに大別され、一般に、後者が70 %以上を占めるとされている。しかしながら、その生成機構や組成については、まだ不明の点が多い。ただ、局所的に存在するリン灰土鉱床については良く研究がなされていて、炭酸フッ素リン灰石中のリン/フッ素比が2/1～5/1であることが、報告されてきた。しかし、一般の沿岸域における海水中のリンの最終的な堆積物への埋没・固定メカニズムとその大きさについては、未解決のままであった。申請者は、この問題に関して、独創的実験操作を導入して、解決しようとした。

申請者は、1996年8月から1998年7月の間に、北海道南西部に位置する噴火湾の堆積物をグラビティーコアラールとボックスコアラールで採取し、現場の酸化還元環境を保つことのできる間隙水搾水法によって、表層から約70 cmまでの間隙水を搾水した。間隙水のリン酸塩とフッ化物イオン濃度、pH、堆積物の酸化還元電位を測定した。季節的、鉛直的変動の解析と室内実験の結果から以下の結論を得た。

間隙水中のリン酸塩とフッ化物イオンの濃度の間に、逆比例の関係を認めた。このことから、リンとフッ素を含む固相が通常の沿岸域でも形成されていることを、初めて指

摘した。還元状態の堆積物試料を人工的に酸素にふれさせ、好氣的な環境で間隙水を搾水した。リン酸塩は堆積物粒子に捕まって、濃度が減少した。一方、フッ化物イオンは濃度が上昇した。この室内実験によって、両成分には逆比例の関係のあることを確認した。そして、イオン積の関係から、生成する化合物中のリン／フッ素比を求め、およそ 1／3 の固相のあることを提示した。

還元環境下にある堆積物中に硫化ナトリウム溶液を加えて、リン化合物について見かけ上未飽和の条件にした時の固液平衡関係を解析した。そして、間隙水中のリン酸塩とフッ化物イオンの新たな平衡に向かって増加する濃度比から、固相中のリン／フッ素比が約 1／3 であることを固相側の研究からも明らかにした。

堆積物固相を連続的に化学分画し、噴火湾堆積物中のリンの存在形態を調べた。堆積物表層での有機物等の分解によって間隙水中の放出されたリン酸塩が、堆積物の外へ回帰し得るが、10 cm 以深では、無機的に沈殿し、再度堆積物固相に捕まる機構を提示した。さらに、自成の無機態リンの濃度に堆積物の蓄積速度をかけて、その埋没速度を計算すると、約  $0.5 \text{ mmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  となること、これまでに報告されている沿岸域の無機態リンが、このフッ化リン化合物であるとして、海洋からのリンの除去源としてのこの化合物の寄与率を見積もると、35 %以上 ( $> 25 \times 10^9 \text{ molP yr}^{-1}$ ) になり、沿岸域が重要な除去源であることを示した。

以上のように、申請者は沿岸堆積物中で生成される無機態リンの主要なものが、1／3 のリン／フッ素比を持つフッ素リン化合物であることを初めて明らかにした。そして、その結果を組み入れて海洋におけるリンの新しいグローバルな循環/収支像を描き出した。

また、申請者の行った野外観測は精力的かつ適切なものであった。また、導入した実験手法は独創的なものであった。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。