

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 鄭 国東

硫黄とセレンは双方とも生物にとって必須元素である。これらはまた過剰に存在すると生物にとって有害でもある。有機地球化学的研究ではヘテロ原子である硫黄に焦点を絞っており、環境生物化学ではセレンに大きな関心を示してきた。地球表層における物質循環の観点からは、硫黄はともかくセレンについては断片的かつ硫黄と独立するデータがあるが、堆積物や堆積岩中のセレンと硫黄の相関関係はこれまでよく記述されておらず、異なる環境下で堆積した堆積物のさまざまな有機物分画に含まれる硫黄とセレンの起源と相互関係については殆ど知られていない。従って、さまざまな有機物分画に含まれる硫黄とセレンの量と分布およびその関係を調べることは、生命環境における硫黄とセレンをより良く理解する上で重要であるとともに、有機堆積物の地質学的過程における硫黄とセレンの挙動の理解にも貢献するものである。本論文は現在盛んに行われている硫黄、セレンのアトミスティックなスケールからの地球化学的挙動に関する研究よりは、まだよく理解されていない両元素の地球表層におけるマクロな挙動に焦点をあわせて、これらが様々な環境下でどこに、どのような形で存在し、その挙動は何によって支配されているかを明らかにすることを目的としている。

本論文の第 1 章、第 2 章では上記の研究目的、それに関するこれまでの研究状況について述べられている。

第 3 章では地球上の様々な水および堆積環境として典型的な河口域、干潟、内陸の湖、河川等の地理的、地質学的、化学的そして部分的に微生物学的特徴について述べている。河口域としては東京都多摩川羽田付近、干潟としては千葉県谷津干潟、内陸の湖として大規模な塩湖である中国青海省 Qinghai Lake と淡水湖である中国雲南省 Erhai Lake、川としては乾燥地帯を流れ砂漠に消失する中国甘肅省 Heihe River と東京都多摩川を研究のフィールドとした。これらは人為的影響の少ない淡水、塩水環境から人為的影響の大きな水環境まで今日の地球表面の堆積環境を出来るだけ広く視野に入れるために選択された。

第 4 章、第 5 章はそれぞれ本論文の主題である各種堆積性有機物の化学的分離法およびそれらの中の硫黄とセレンの化学的定量法について検討を加えた結果を述べている。

第 6 章は前の 2 章で述べた方法にしたがって得られた各種陸水の硫黄、セレンの濃度比および酸化状態についての測定結果を示している。それらによれば S/Se 比は人為汚染を含めて溶存有機物の多い淡水系ほど小さくなり、塩分濃度の高い水系では高めの値を示し、両者の差は 2 桁に達することが明らかにされた。このことから淡水系においてセレンは主として有機物により運搬されていること、塩濃度の高い乾燥地帯の河川ではセレンは殆ど

6 価のセレン酸状態をとっていることから高酸化環境、低有機物を反映していることが推定された。

第 7 章ではいろいろな水環境における堆積物中の硫黄、セレンの測定結果をまとめて示している。

第 8 章では各堆積物中の全硫黄、セレンおよび有機堆積物中の両元素の垂直分布が調べられた。多摩川河口域の柱状堆積物中では硫黄は深さとともに増大し、特に 25 cm 以深では硫化鉄や黄鉄鉱による硫黄の蓄積のため、硫黄の含量は劇的に高くなった。全セレンは深さとともに急激に減少したが、表層堆積物は特に多量のセレンを含んでおり、陸源有機物が流入したためと、表層水と河床堆積物境界における酸化還元環境の劇的変化の下でセレンが蓄積したためと推定された。他方谷津干潟の柱状堆積物中のセレンは上層部で増大し、さらに深いところではほぼ一定であった。セレンは有機物分画に濃縮しているが、その垂直分布は有機物分布と一致している点で多摩川の場合と異なっている。多摩川河口域と谷津干潟は同じ東京湾周辺であるにも関わらず、柱状堆積物中のセレンの変化パターンが全く異なる原因として微生物活動の差が示唆された。多摩川河口は潮の干満と河川水による物質供給が高く、動的であるのに対して、谷津干潟は静的な半閉鎖系であるためと推定された。Erhai Lake、Qinghai Lake の柱状堆積物中の全セレンも灼熱減量(LOI)と正の相関があり、セレンが有機物に濃集する傾向があることを示している。しかしながらこれらの水系が河口域や干潟と比べて静的な環境であることを反映して後者ほど大きな変動を示さなかった。他方堆積物中の硫黄はその水系の硫酸イオン濃度にほぼ依存した垂直分布を示すが、微生物による硫酸イオン還元が活発である場合に急増することが示された。

多摩川河口域で採取した柱状堆積物中の有機物分画間に硫黄とセレンの濃度分別が見られた。硫黄とセレンの含量はともにフミン分画からフルボ酸、フミン酸、アスファルテン(瀝青)分画の順に増大した。この現象はごく初期の続成作用の間にも硫黄とセレンの濃度分化が起こることを示している。堆積有機物から腐植が形成されるときに生じるアスファルテンなどの新たに生成した低分子量有機物がより多くの硫黄とセレンを持ち去るか、あるいはこれらが間隙水から両元素を付加したものと考えられる。後者は多摩川河口域、谷津干潟のように S、Se の供給に海水が寄与する場合に重要となる。以上多摩川河口域、谷津干潟、Erhai Lake、Qinghai Lake における全硫黄、全セレンをパラメータとしてプロットすることにより現世堆積環境の違いを明瞭に区別できること、過去の堆積物環境が塩水系か淡水系かを推定できることが明らかになった。

第 9 章では Erhai Lake 堆積物中の鉄化合物の存在状態と酸化状態の垂直分布を調べ、全有機炭素量、 ^{14}C の年代決定による堆積速度変化、硫黄・セレンの動き等の情報に、先行研究による藻類の分析データを加えて、過去 8 千年の堆積環境の変化を推定した。鉄の酸化状態の解析から過去 2 千年までは湖は貧栄養湖で酸化的環境にあったが、それ以前には還元的で富栄養湖的傾向にあり、気候も過去 2 千年よりもやや温暖であったこと、また湖の変化を引き起こした原因の一つはこの断層湖でしばしば記録されている地震による湖

水位の下降であると結論した。

第 10 章は以上の結果を簡潔にまとめた結論である。

現在の堆積物研究の主な流れは有機物の研究にあり、なかでも有機硫黄化合物の同定と構造の解析により特定の環境に結びつく化合物を特定することによって、続成作用のプロセスさらには過去の堆積環境を明らかにしようとしている。この動向は急速に発展した分子構造解析法に大きく依存している。しかしながらそれらは注意深く単離された比較的低分子量の有機化合物にのみ適用可能な方法であって、有機堆積物の大部分を占め、それらの起源をより直接的に示すはずの高分子化合物に関する研究は依然として低調である。他方セレンは農牧畜生産に深くかかわる元素であるとともに風土病の原因元素であることから、環境化学的見地から活発な研究がなされてきたものの、この元素そのものの地球表層における循環過程については断片的なデータが示されているに過ぎなかった。本研究はさまざまな堆積環境における硫黄とセレンに着目して巨視的立場から堆積水環境の塩濃度差を決める方法を始めて示し、この高分子化合物中の両元素の濃度および S/Se 比が時間経過とともに減少することから続成時間を推定する道筋を見出した。さらに堆積物における硫黄、セレンの分布パターンから堆積物が形成された環境を推定できることをはじめて明らかにしたことは、古環境学に対する大きな貢献であり、人類による硫黄化合物の放出による環境へのインパクトの研究へ資するところ大なるものがあると認められる。

よって審査委員会は本論文が博士(学術)の学位論文としてふさわしいものであると認め、合格と判定する。