

氏名	曹在國		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	学術		
学位授与番号	博甲第 5728 号		
学位授与の日付	平成30年 3月23日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	Study of ammonium fixation by clay minerals associated with sediment-hosted seafloor hydrothermal environment (堆積層に覆われた海底熱水環境における粘土鉱物へのアンモニウムの固定に関する研究)		
論文審査委員	教授 千葉 仁	教授 鈴木 茂之	教授 山中 寿朗 (東京海洋大学)
<b>学位論文内容の要旨</b>			
<p>海底熱水環境に関連した窒素循環の研究は決して多くはなく、熱水と鉱物間の相互作用における窒素の挙動については未だ解明されていない点が多い。例えば、熱水と堆積層が相互作用する熱水系(sediment-host型熱水系)では、堆積層中の有機物が熱水と相互作用し、熱水中に高濃度でアンモニウムが含まれる。一方、この様な熱水系では熱水と相互作用する堆積層中に多くの粘土鉱物の生成が知られているが、アンモニウムイオン(<math>\text{NH}_4^+</math>)の場合、交換性陽イオンとして2:1粘土鉱物(スクタイトなど)の層間に取り込まれる。2:1粘土鉱物はスクタイトだけでなくイライトやマイカも熱水環境で生成し、これら粘土鉱物中では、層間に非交換性アンモニウム(無機窒素)として、地質時代を通じて長く保持することが期待される。しかし、これらの詳細に関する研究はこれまでほとんど行われていない。</p> <p>そこで、本研究では sediment-host型熱水系の一つでアンモニウム濃度の極めて高い熱水を噴出する鹿児島湾の若尊海底熱水系において、熱水活動域の堆積物中で形成した熱水性の粘土鉱物を抽出し、XRD分析によって2:1粘土鉱物の存在を確認した後、KBr-KCl処理により有機窒素と交換性アンモニウムを除去した後、残った窒素が <math>\text{NH}_4^+</math>であるか赤外吸収スペクトル(FT-IR)分析で確認した。その結果、この海域で得られた粘土鉱物には <math>\text{NH}_4^+</math>が固定されており、その窒素同位体比と同海域の熱水および間隙水中のアンモニウムの窒素同位体比測定の結果から、アンモニウム濃度の高い(&gt;4mM)間隙水中で形成する粘土鉱物はそのアンモニウムの窒素同位体比を反映することを見いたした。</p> <p>上記の現場で得られた結果を合成実験によっても確認する目的で、若尊熱水系で見られる 200 °Cの条件下アンモニウムイオンを含む溶液からの 2:1粘土鉱物の合成実験を行った。その結果、アンモニウムが含まれた 2:1粘土鉱物を見出した。また、<math>\text{NH}_4\text{Cl}</math>処理後、層間構造中で他の交換性イオンはアンモニウムイオンと置換され、001ピークの反射は約 11.9 Åになって、それはアンモニウムイオンが <math>\text{H}_2\text{O}</math>分子一層と共に粘土鉱物の層間構造に入ったことを暗示した。</p>			

## 論文審査結果の要旨

本研究は、地球表層における窒素の循環について、未だ解明の進んでいない地圏-水圏間における窒素の移動過程で起こりうる鉱物学的プロセスの一端を解明したものである。まず、Chapter 1では、海底熱水環境下の粘土鉱物の形成に伴うアンモニウム( $\text{NH}_4^+$ )態窒素の挙動について、同位体地球化学的な解明を目指した。海底熱水系の熱水は湧出域が堆積層で覆われている場合、 $\text{NH}_4^+$ を高濃度で含みうる。この点に注目し、堆積層内で起こる熱水鉱化作用で形成する粘土鉱物に検出可能な $\text{NH}_4^+$ が固定されると推察し、熱水域から採取したコア試料の分析を行った。まず、熱水中の $\text{NH}_4^+$ の窒素同位体比を測定するとともに、熱水の寄与のないコア試料の間隙水中 $\text{NH}_4^+$ の窒素同位体比を測定した。加えて間隙水組成から、熱水と海水の混合比をもとめ、熱水性 $\text{NH}_4^+$ と非熱水性 $\text{NH}_4^+$ の混合を仮定し熱水域の間隙水中の $\text{NH}_4^+$ の窒素同位体比を推定した。次いで、コア試料より粘土粒子を回収し、付随する有機物を除去したのち、粘土鉱物中に固定された窒素があることを確認し、それが $\text{NH}_4^+$ 態であることをFT-IR分析により示した。この粘土鉱物に固定された $\text{NH}_4^+$ の窒素同位体比は、間隙水中の $\text{NH}_4^+$ の濃度が高い (>4mM) 場合、ほぼ、推定された間隙水中の $\text{NH}_4^+$ の窒素同位体比を反映する一方、間隙水中の $\text{NH}_4^+$ 濃度が低い場合には粘土鉱物に吸着する有機物態窒素と近しい同位体比を示すことを明らかにした。この成果はGeochemical Journal誌にArticleとして掲載が決定している。

Chapter 2では、粘土鉱物への $\text{NH}_4^+$ の固定過程で起こる窒素同位体比の分別の評価が天然の試料では困難であることから、 $\text{NH}_4^+$ を含む粘土鉱物 (smectiteなど) を海底熱水環境を模した環境下で合成する方法の検討を行った。アモルファスシリカもしくは水ガラスを出発物質とした合成を行ったところ、アモルファスシリカでは合成が難しく、有意な量の粘土鉱物の生成に至らなかった。一方、水ガラスを利用した合成ではアンモニウムを含むsmectiteの合成に成功し、層間の陽イオンの交換特性の検証も行った。

以上の成果は、博士の学位にふさわしいと評価し、合格に値すると判断した。