

## 論 文 要 旨

## Abstract

## 論 文 題 目

**Title Geochemical Effects of Acidic Red Soil and Atmospheric Deposition on Gesashi Subtropical Mangrove Estuary in Okinawa Island, Japan**

Laboratory study was conducted to investigate the chemical composition of red soils and effects of salinity on pH, dissolved Al and silica when red soil interacts with seawater solutions. The author also examined chemistry of precipitation from Gesashi and during typhoon events to give insight on its impact on the acidic red soil and surface waters. Furthermore the field study was done to evaluate the geochemical status of red soil-affected estuary at Gesashi mangroves in Okinawa Island with emphasis on Al for one year (2005).

It was revealed that the red soils were acidic with average  $pH_w$  of 4.78, dominated by oxides of Si (~65-77%) and Al (~10-18%) while oxides of base metals composed of 1.4-4.2%. When red soil interacted with seawater solutions, pH significantly decreased with salinity and soil weight to the lowest values of 3.96. The salinity was very sensitive to Al release which showed variation of 1 to 45 fold compare to 1 to ~3 fold of dissolved silica among the four investigated seawater and diluted seawater solution extracts. The pH values were significantly correlated to logarithmic concentrations of both Al ( $P < 0.01$ ) and silica ( $P < 0.001$ ), which suggest the importance of  $H^+$  to release soluble Al by exchange process as well as suggests hydrogen-promoted weathering of silicate. A very high linear correlation between Al and sum of adsorbed base cations at high salinity ( $P < 0.001$ ) was also revealed which indicates the exchangeable Al was a dominant one.

The pH of precipitation ranged from 4.52 to 7.05 indicating the occurrence of acidic rain especially during non-typhoon events. The acidic precipitation is potentially to mobilize Al from acidic red soil and ultimately to surface waters such as rivers and streams. The sum of acidic components minus sum of the alkaline species (i.e.  $[non-sea\ salt\ (nss)-SO_4^{2-} + NO_3^-] - [nss-Ca^{2+} + NH_4^+]$ ) revealed a very high correlation with pH ( $P < 0.001$ ), indicating that acidic deposition was largely controlled by interaction of these four species. The averages of anthropogenic acidic components ( $nss-SO_4^{2-}$  and  $NO_3^-$ ) decreased by about 2 to 3 fold, contrary to the major sea salts which increased by ~2 to 4 fold during typhoon, due to intense typhoon wind that increase emission of sea salts to atmosphere. Dissolved Al and silica showed a significant correlation ( $P < 0.001$ ) that suggests similar origin, probably from wind-blown dust contained soil and rock debris.

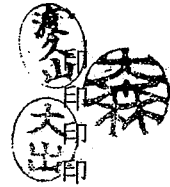
The fresh water samples, which discharge to Gesashi estuary, indicated that  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$  were dominant cations with  $Cl^-$  and  $HCO_3^-$  anion's counterparts. The pH of fresh waters ranged from neutral (6.96) to slight alkaline (7.85) and increased toward the sea up to 8.26 in seawater. Dissolved Al in fresh waters ranged from 0.034 to 0.250  $mgL^{-1}$  and it increased with salinity to the highest value of 0.594  $mgL^{-1}$  in seawater. Dissolved Al was highly correlated to salinity and pH ( $P < 0.001$ ) suggesting that ion exchange and/or formation of  $OH^-$  complexes such as  $Al(OH)_4^-$  were important Al controlling processes. River and streams waters were major sources of dissolved silica (range of 11.1 to 52.0  $mgL^{-1}$ ) and decreased with salinity to the lowest value of 0.145  $mgL^{-1}$  in seawater, largely due to diatom utilization and dilution of seawater. Dissolved organic carbon in fresh waters ranged from 0.484 to 3.73  $mgL^{-1}$  and slightly enriched at the mangrove zone up to 3.75  $mgL^{-1}$  but then decreased toward the sea to zero value in seawater (August) presumably due to microbial and photochemical reaction. The  $NO_3^-$  ranged from 7.57 to 16.5  $mgL^{-1}$  in river water and decreased toward the sea to zero value in seawater during the summer, probably due to increasing biological assimilation. Using Al as a geochemical indicator of red soil, it suggests that the red soil has a considerable impact on the Gesashi mangrove estuary in Okinawa Island.

Name KOMBO, MOHAMED MKADAM

平成18年8月11日

琉球大学大学院  
理工学研究科長 殿

論文審査委員  
主査氏名 渡久山 章  
副査氏名 大森 保  
副査氏名 大出 茂  
副査氏名



### 学位 (博士) 論文審査及び最終試験の終了報告書

学位 (博士) の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	専攻名 海洋環境学 氏名 Kombo, Mohamed Mkadam 学籍番号 038559A	
指導教員名	渡久山 章	
成績評価	学位論文 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格	最終試験 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格
論文題目	Geochemical effects of acidic red soil and atmospheric deposition on Gesashi subtropical mangrove estuary in Okinawa Island, Japan	
<p>審査要旨 (2000字以内)</p> <p>論文題目の和文：慶佐次マングローブ生育域の環境水に対する赤土と大気降下物の地球化学的影響。</p> <p>本研究は沖縄島中～北部において大きな環境問題となっている酸性赤色土 (以下、赤土とする) と河川水、汽水、海水など、環境水との化学反応を追求したものである。目的は、赤土が環境水にどんな影響を及ぼしているかを明らかにすることである。</p> <p>そのため、1) 赤土の化学組成を決定し、2) 海水、海水を10分の1、100分の1、1000分の1に</p>		

(次頁へ続く)

希釈した溶液に赤土を加え、pH、溶出してきたAlとSiO<sub>2</sub>の濃度を調べた。3) 赤土が流入している環境水への降水の影響を調べるため、東村慶佐次マングローブ林で降水を採取し、化学分析を行った。4) 河川水、沢水、汽水、海水の化学分析を行った結果を前記1)、2) 室内実験の結果と3) 降水の化学組成結果を用いて考察し、赤土が環境水に及ぼす影響を調べた。

結果は1) 赤土の主要化学成分はSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で、各々71%と14%であった。赤土のpHは蒸留水で4.78であった。塩基性陽イオン含量は酸化物として1.4~4.2%で、中ではK<sub>2</sub>O含量が高く、約2%もあった。2) 赤土を海水に入れると溶液中で赤土の割合が増すにつれてpHは低下し、20 g/100 mLでは3.96にまで下がった。赤土中のSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶解度は溶液中の土の割合、pH、塩分などの影響を受ける。pHの影響であるが、両者はpHが低いほど溶けてきた。おそらくAlは陽イオン交換によって溶出し、SiO<sub>2</sub>はH<sup>+</sup>によって風化が促進された結果と思われる。Alの陽イオン交換反応は、溶出してきたAl濃度と溶液から赤土に吸着された塩基性陽イオン濃度の関係が高い相関性をもつことから結論された。Alの溶出はSiO<sub>2</sub>の溶出に比べて塩分の影響を受けやすい。SiO<sub>2</sub>の場合、海水と海水を希釈した溶液では3倍くらいの違いしかなかったが、Alの場合は45倍も違った。海水を1000倍希釈した溶液では赤土の一方的な溶出のみが起った。3) 慶佐次で集めた降水であるが、pHは4.52~7.05の範囲にあり、特に非台風時のpHが低かった。pHの低い降水は赤土からAlを溶出させ、河川水、汽水、海水の生物に影響を与えるおそれがある。降水のpHは { [nss(非海塩由来)-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] - (nss-Ca<sup>2+</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) } と比例関係にあり、降水のpHはこの4種の溶存イオンによって規定されているといえる。中でも酸性についてはnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の寄与が大きく(約65%)、塩基についてはnss-Ca<sup>2+</sup>の寄与(約80%)が大きかった。台風時降水中の海塩起源成分は増加するが、人間活動由来の(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)は2~4分の1に減少した。降水中のAlは0~0.267 mg/Lで、SiO<sub>2</sub>は0.015~14.1 mg/Lであった。両化学種の濃度は比例関係にあったから、起源が同じで土壌や岩石由来ではないかと思われる。4) 陸水のpHは6.96~7.85で海水(pH 8.26)に向かって上がっていった。Alの濃度も海水へ向かって上昇していった。未濾過の陸水試料を2%HNO<sub>3</sub>で溶かして測定したAl濃度と堆積物のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度は海に向かって減少し、溶存Alとは逆比例関係にあった。このことからAlの溶解は土壌に吸着していたAlが溶出してきたといえる。Alの濃度は塩分、pHとも比例関係にあった。このことはAlの溶出がイオン交換とAl(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>のような錯イオン形成によってコントロールされていることを示している。実験室ではAlの溶解は塩分によって促進されるが、pHとは逆比例関係にあり、野外の結果と一致しなかった。Alが両性金属であるためであろう。陸水は溶存SiO<sub>2</sub>の主要な源である。溶存SiO<sub>2</sub>は塩分につれて減少した。夏期には珪藻によって利用されることにもより、年間を通しては溶存SiO<sub>2</sub>の低い海水によって希釈されるためでもある。そのため、実験室のモデル実験では溶存SiO<sub>2</sub>は塩分と共に増加したが、野外では逆であった。無機態栄養塩(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>など)濃度は、海へ向かって減少した。植物プランクトン、海藻、マングローブなどによる摂取のためと思われる。

この研究を通して慶佐次マングローブ生育域のような赤土が堆積している環境では赤土からAlが溶出してくることがわかった。Al濃度は海水ほど高濃度であるから、サンゴ礁生態系にも影響すると思われる。赤土の生態系への影響は物理的な面だけでなく、化学的な面からも問題だといえる。

審査委員会では、研究方法、研究内容、参考論文はもとより、資料のまとめ方、論文作成などについても慎重に審議を進めてきた。それらの判断も含めて、博士学位主論文の審査、口頭発表による試験結果から、博士学位の授与に相当するものと判断し、合格と認定した。