J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 141 p.19 ~ 29 (2019)

流域における溶存鉄生成および凍結融解の影響

大西健夫 [1]・田代悠人 [2]・楊 宗興 [2]・白岩孝行 [3]

Mechanism of dissolved iron production in a watershed and the effect of soil freezing and thawing

Takeo ONISHI[1] , Yuto TASHIRO[2] , Muneoki YOH[2] and Takayuki SHIRAIWA[3]

Abstract: Iron, one of the essential elements, is a very common element, since the total weight of the iron is approximately 30 % of the weight of the Earth. However, concentration of iron in oceans is less than nmol, which is extremely low. Thus, iron supply from the terrestrial area through air dusts and river flows is significantly important for ocean ecosystems. In this sense, understanding the mechanism of iron behavior on lands is essential.

Reviewing published articles on dissolved iron generation mechanisms suggests that soil organic matter and iron in the soil particles are behaving simultaneously. Under the condition that freezing and thawing processes is important, thawing depth might be the key factor to determine dissolved iron concentration. In addition, analysis on abnormal dissolved iron concentration peak in the late 1990s' in the Amur River is indicating that the effect of thawing of permafrost have a significant effect on dissolved iron production mechanisms. Based on this hypothesis, we conducted field observations combined with the analysis of long-term evaluation of thawing depths. The result indirectly supports the hypothesis. For the further understanding, classification of organic matter contributing the chelation with iron, and the monitoring of iron and dissolved organic matters during freezing and thawing processes are critical.

Key Words : dissolved iron, soil organic matter, permafrost, Amur River

1. はじめに

鉄元素（Fe）は，ビッグバンによる宇宙誕生後の核融合反応による連鎖的な元素形成の最後に生成された元素と考えられており，宇宙における存在量が他の金属と比べて特異的に多い（Clayton, 1983）．太陽系では太陽に比較的近い惑星のひとつである地球等において惑星の核を中心にして惑星の全重量に占める割合は極めて大きい．地球ではその全重量の約 30 ~ 35 % を鉄が占めていると見積もられており，地球上の生命にとっても微量必須元素の一つとなっている．植物では光合成における電子伝達系のシトクロムなど，動物では血液中のヘモグロビンや酵素を構成している．植物の鉄欠乏症（Lindsay and Schwab, 1982）がある一方で，鉄過剰により発癌性増大も報告されている（Akatsuka et al., 2012）．

地球誕生後から大気中の酸素濃度が急上昇する酸素事変以前までは，Fe は海洋中に二価鉄の形態で溶存鉄として豊富に存在し，原始生命の代謝を担う物質として入手が容易であった．Fe が地球生命の必須元素のひとつになった由来はここにあると考えられる．しかし，光合成を行う生物の登場による酸素事変による大気中への大量の酸素蓄積と相前後して，二価鉄は酸素により酸化され，現在では縞状鉄鉱床などで観察することのできる鉄酸化物として海洋から海底に取り除かれていったと考えられている（Holland, 2006）．現代の海洋では鉄濃度は著しく低く，ことに外洋においては窒素やリンなどの栄養塩が豊富であっても植物プランクトンの生育が乏しい鉄律速の海域，すなわち High Nutrient Low Chlorophyll（HNLC）海域と呼ばれる海域が存在する（Martin and Fitzwater, 1988）．別言すれば，HNLC 海域に何らかの理由により鉄供給があった場合，植物プランクトンが著しく増殖しうる．実際に HNLC 海域における鉄散布実験がなされこのことが確認されている（Martin et al., 1994; Boyd et al., 2000）．

このように鉄不足がその海域の基礎生産を律速している海域が多いのに対して，陸域においては土粒子を構成する主要元素のひとつであり存在量そのものは 20 ~ 40 g Kg^{-1} と多い（Cornell and Schwertmann, 2003）．しかし世界の河川の平均的な溶存鉄濃度は 0.01 mg L^{-1} 程度（Maidment, 1993），海洋中では，さらに 3 オーダー低い 0.01 μg Kg^{-1} 程度となる（Johnson et al., 1997）．つまり，総体としてみると，巨大な鉄のプールである土壌や岩盤から僅かに可溶化した鉄が溶出し，河川・湖沼を介して徐々に海洋へ移行しているとみなすことができる（夏目ら, 2016）．また仮に河口域まで可溶性の鉄が輸送されたとしても，汽水域における凝集沈殿反応により大部分の鉄が河床あるいは沿岸域や陸棚に沈殿する．その除去率

[1]Faculty of Applied Biological Sciences, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu city, Gifu 501-1193, Japan, Corresponding author:大西健夫, 岐阜大学応用生物科学部.
[2] Institute of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8 Saiwaicho, Fuchu city, Tokyo 183-8509, Japan.
[3] Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Kita-19, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060-0819, Japan.
2018 年 9 月 14 日受稿　2019 年 1 月 28 日受理

は地点によってもばらつきがあるが，50 ~ 90 % 程度と見積もられている例が多い（Boyle et al., 1977; 長尾ら, 2012）．そのため，水域における鉄の循環は，一度は，海洋辺縁部で停止すると一般的には考えられてきた．

しかし，例えばアムール川が流入するオホーツク海では，海氷生成と潮汐混合により，陸棚の堆積物が巻き上げられると同時に海洋中層水に発生する海流を介して遥か千島列島付近にまで鉄が輸送されうることが示されている（Nishioka et al., 2013）．またカムチャツカ東岸や赤道域でも陸棚の堆積物輸送メカニズムが報告されている（Mackey et al., 2002; Lam and Bishop, 2008）．また，海洋における鉄のソースを全球で評価した例では，陸棚起源と大気起源とが拮抗しており（Moore and Braucher, 2008），海洋に供給される鉄のソースに関しては活発な議論が続いている．いずれにしても，河川を介して大量の鉄が海洋にもたらされていることは事実であり，陸域における生物地球化学的な鉄挙動を理解することは重要な研究課題である．そこで本論文では，最初に土壌における鉄の挙動に関する既往の知見を整理する．次に凍結融解過程が鉄挙動に及ぼす影響に触れ未解明の課題があることに言及し，今後の研究課題を明らかにすることを目的とする．

2. 土壌における溶存鉄生成と凍結融解過程

陸域土壌中における鉄の挙動は，古くて新しい問題である．土壌生成過程における鉄の溶脱と集積（Birkeland, 1974; De Coninck, 1980），水田土壌におけるグライ層の形成と斑鉄の形成（Brinkman, 1970; 松浦ら, 1972），鉄欠乏土壌における植物根による能動的な有機酸の生成と鉄錯体の形成（Takagi, 1976）など，異なる視点から研究対象とされてきた．近年では，地球上での鉄循環という視点から，既存の知見にもとづいたより包括的な研究が志向されるようになってきている．なお，水域に存在する鉄には溶存態と粒子態とがあるが，ここでは，一般に生物利用が比較的容易であると考えられる溶存鉄の生成メカニズムに焦点を当てる．また，0.45 μm を溶存態と粒子態とを操作的に区分する境界とする．以下 2.1 節および 2.2 節で見ていく溶存鉄生成メカニズムを Fig. 1 にまとめた．固相，液相，気相の 3 相からなる土壌における溶存鉄生成には多数の生物地球化学的過程が関わっており，中でも主要な 6 過程を図示している．

2.1 土壌中における鉄の存在形態

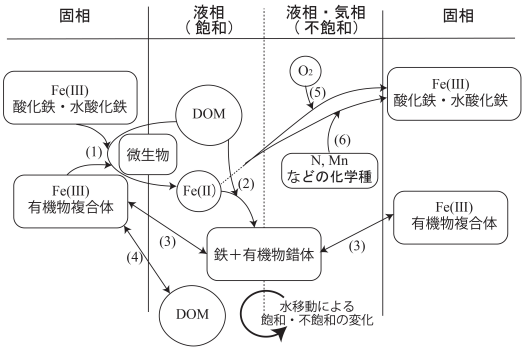
鉄が取り得る酸化数は，+2, +3, +6 であるが，+6 はごくまれにしか見られないため，実質 +2（二価鉄）あるいは +3（三価鉄）をとる（Pauling, 1988）．鉄は，土粒子の主要元素のひとつであり，元素の組成比では約 4 % と 4 番目に多い元素である．また，金属元素としてはアルミニウムに次いで 2 番目に多い（Brady and Weil, 2008）．鉄は母岩中ではケイ酸塩鉱物中に安定して結合しており，二次的風化の過程でケイ酸塩鉱物から二価鉄として解離したのち酸素と反応し鉄酸化物を形成する．したがって土粒子に見出される鉄は，酸化水酸化鉄や酸化鉄の形態で存在しており（Brady and Weil, 2008），ヘマタイト（Hematite: Fe_2O_3）やゲータイト（Goethite: α-FeOOH），フェリハイドライト（Ferrihydrite：一例として $Fe_5O_3(OH)_9$）が典型であり，いずれも三価鉄の形態である．なお，ヘマタイトやゲータイトは結晶性であるのに対して，フェリハイドライトは非晶質であり，粒子サイズもより小さいため，比表面積も大きくなり（たとえば，ヘマタイト：18 $m^2\ g^{-1}$，ゲータイト：96 $m^2\ g^{-1}$，フェリハイドライト：660 $m^2\ g^{-1}$（Roden, 2008））反応活性も高まると考えられている．

一般に，水はけの良い土壌では結晶性の鉄が卓越し，逆に水はけの悪い土壌では非晶質の鉄が卓越する（Colombo et al., 2013）．アムール川流域内の土壌化学性の調査結果からは，微地形に応じて形成される微高地の森林植生と，低地の湿地とでは，両者が隣接していて地質環境は同じとみなせる場合でも，土壌中における非晶質の鉄の全鉄に占める割合が，湿地において大きくなることが確認されている（Kawahigashi et al., 2009）．

鉄の鉱物種とそれらの溶解性の関係を pH と Eh（酸化還元電位）の関数で示した図（プールベダイアグラム）からは，通常の陸水が有する酸化還元電位の範囲（−300 mV ~ 500 mV）および pH の範囲（pH 6–8 程度）では，不溶解性水酸化鉄（$Fe(OH)_3$）が卓越し，低 pH，酸化還元電位低下時に可溶性の Fe^{2+} も安定して存在しうることがわかる．しかし，実際の液相中には熱力学的に算出される濃度を大きく超える溶存鉄が見出される．たとえば，Rakshit et al.（2009）は Ultisol を用いて有機酸の添加により溶存鉄濃度が上昇することを確かめており，後述するように溶存鉄の生成には，有機物や微生物の活動が深く関与している．

2.2 土壌中における鉄の形態変化

土壌中における鉄は，酸化還元反応により二価鉄と三価鉄との間で変化する．この変化には多様な生物学的反応および非生物学的反応が関与し，酸素，有機物，窒素，



(1): 鉄還元微生物による鉄還元，(2): DOM と Fe(II) イオンの錯形成反応，
(3): 鉄＋有機物錯体と土粒子との間の収脱着反応，(4):DOM と土粒子との間の収脱着反応，
(5): 酸素による Fe(II) イオンの酸化と土粒子への収着反応，
(6): N,Mn 化学種による Fe(II) イオンの酸化と土粒子への収着反応

Fig. 1 溶存鉄生成に関わる過程の模式図．酸素の有無が鉄の反応に大きく影響をするため，中央点線により土壌が飽和している場合と不飽和な場合とを区別した．

マンガン，硫黄と共役した酸化還元反応により変化する（Melton et al., 2014）．この鉄の形態変化に関わる多種の生化学的反応の中でも，溶存鉄生成という視点からは，土壌有機物（Soil Organic Matter: SOM）と微生物が中心的役割を果たすためこの過程に焦点を当てる．なお，SOM は「土壌中に存在する生物（根や土壌生物）以外のすべての有機物」（和穎, 2016）と定義する．SOM は，約 20 % が落葉・落枝，30 % が同定可能な分子構造をもつ成分，残りの 50 % が構造同定困難な物質，総称して腐植様物質とされる．なお，腐植様物質は，酸・アルカリへの溶不溶により，ヒューミン（アルカリ不溶），フミン酸（酸不溶），フルボ酸（酸・アルカリ可溶）に操作的に区分される（石渡ら, 2011）．また SOM の約 90 % が団粒構造内に存在し炭素プールを形成し，この土壌炭素プールから溶存有機物（Dissolved Organic Matter: DOM）として系外へ移行する過程に鉄動態が密接に関わっている．

主として 2 つの溶存鉄形成メカニズムがある．ひとつは，生物分解性の DOM が鉄還元微生物による鉄酸化物の酸化還元反応の電子給与体として機能し，三価鉄が還元され二価鉄に可溶化する過程である（Lovley and Phillips, 1988）．土壌中では多種の酸化還元反応が発生するが，Gibbs の自由エネルギーが高い化学種から順番に電子受容体として機能する．鉄酸化物は酸素，硝酸，マンガンについで微生物による酸化還元反応の対象となる（Lovley, 1991）．

もうひとつのメカニズムが，腐植様物質のうち生物分解性が低く分子サイズも小さいフルボ酸などが二価鉄や三価鉄と配位結合により鉄–有機物錯体を形成する過程である．この錯形成により鉄は液相中に安定的に存在しうる形態となる．ただし，錯形成をしている有機物の種類によって安定度が異なることを示す報告もあり（櫻庭ら, 2015），土壌から河川等へ移行および水域環境輸送中にも，鉄の形態は常に変質しうると考えられる．また，植物遺体を主たる起源とする腐植様物質だけでなく，植物根などが分泌するムギネ酸（Takagi, 1976），植物，菌類，微生物が分泌するシデロフォア（Awad et al., 1988; Höfte, 1993）などの有機酸も直接の生物由来キレートとして機能する．

鉄還元微生物が可溶性の二価鉄形成を触媒するが，その際，非晶質の鉄が代謝されやすいことが報告されている（Lovley and Phillips, 1986; Roden, 2008）．同時に SOM のうち炭素量に換算して約 30 % がフェリハイドライトに結合しているとの報告もあるため（Wagai and Mayer, 2007; Zhao et al., 2016），非晶質の鉄が微生物代謝と有機物固定の双方に果たす役割が大きいことが示唆される．一方，鉄還元細菌によるフェリハイドライトの還元で遊離の二価鉄が生成されると同時に，収着していた有機物も溶液中に放出されるとの報告もあり（Pan et al., 2016; Zhao et al., 2017），非晶質の鉄の還元が有機物の動態にも深く関与していることが示唆される．なお，結晶性の鉄を還元する微生物も存在することが確かめられており，環境条件次第では結晶性の鉄も考慮の対象としなければならない（Roden, 2008）．

以上まとめると，土壌の飽和による嫌気性微生物による酸化還元反応の進行により，鉄還元微生物による遊離の二価鉄の放出，有機物の脱着反応が発生し，溶液中に存在するフルボ酸などの有機物と鉄との間に錯形成反応が起こり可溶化する一方で，有機物や錯形成した鉄の土粒子への収着も同時に進行しているものと考えられる．土壌中の水移動により土壌が不飽和になると，侵入してきた酸素によって遊離の二価鉄は直ちに酸化され土壌へと収着するとともに，錯形成していた鉄にも収着するものがあるものと考えられる．このように鉄と有機物とが微生物などの生物活動の作用を介して液相と固相との間を行き来しながら環境中を移動しているという描像が得られる．

2.3 凍結融解過程と鉄の挙動

凍土の凍結融解過程は，上述の鉄と有機物との連成的な挙動にどのような影響を及ぼしうるだろうか．永久凍土の活動層における物質循環研究は，温室効果ガスであるメタンや二酸化炭素，つまり炭素循環の定量化に焦点が当てられてきた（Zimov et al., 2006; Knoblauch, 2018）こともあり，鉄を含む金属類に焦点をあてた研究は極めて少ない．しかし前節で見たように，近年，SOM と鉄動態との共役的な挙動が明らかになるにつれて，鉄の挙動にも注目が集まっている．

凍土の凍結融解現象の特徴は，夏季の凍土融解による土壌水の含水率増加とそれにともなう酸化還元反応の進行にある．たとえば，Street et al.（2016）は，カナダのツンドラ地帯の斜面に沿って酸化還元電位を経時的に計測し，凍土融解に応じて凍結面近傍に還元層が形成され，同時にメタン発生量が大きくなることを報告している．Lipson et al.（2013）や Jessen et al.（2014）による研究から，メタン同様に溶存鉄も凍土融解にともないその生成量が増加することが示唆されているが，溶存鉄に関してはスナップショット的なデータである．

また，夏季融解層厚が最大となる時期に河川水，土壌水，土壌コアの鉄濃度を測定した例（Pokrovsky et al., 2005; Ilina et al., 2013）もあり，DOM と Fe との錯形成の重要性，易分解性の DOM との錯形成，地下水面付近で確認される高濃度の溶存鉄など，従来の知見を追認する報告がされている．

いずれにしても，融雪後の夏季における凍土融解層厚拡大にともなう鉄挙動を詳細に検討した例は数少ない．Herndon et al.（2015; 2017）は，アラスカの永久凍土地帯を対象として，夏季の永久凍土融解層拡大にともなう二価鉄，三価鉄と有機物の鉛直プロファイルの季節的変動特性を計測した．有機物に富む表層の厚い泥炭層から DOM が供給され，凍土の融解が下層の鉱質土壌にまで到達すると，当該層の還元により生成される二価鉄と上部からの DOM が錯形成をするようになり，より多くの溶存鉄が形成される概念モデルを提起しており，凍土地

帯ならでは特徴と考えられる．

2.4 アムール川流域における溶存鉄生成と凍土形成

アムール川は，流域面積約 210 万 km^2，河川延長約 4,400 km の世界有数の国際河川である．流域の平均降水量は約 490 mm（Asian Precipitation - Highly -Resolved Observational Data Integration Towards Evaluation of Water Resources: APHRODITE Water Resources にもとづき 1981 年 ~ 1990 年の期間で算出）であり，上流のモンゴル高原周辺における 200 mm から中流 ~ 下流のウスリー川流域や本流沿いの 700 mm まで変動する（Fig. 2）（Simonov and Dahmer 2008）．また，年平均気温も南部の 6 °C から北部の −7°C まで変動し，アムール川本流は 11 月末から翌年 4 月初旬まで結氷する．2000 年における流域の土地利用 · 土地被覆は，森林（59.5 %），農地（18.3 %），草地（12.2 %），湿地（6.9 %）である（Yermoshin et al. 2007）．森林は針葉樹や針広混交林であり，大部分がアムール川を境にした北側のロシア国内に広がっている．これとは対照的にアムール川を境にした南側の中国国内には農地が広がっており，溶存鉄の重要な供給源である湿地は流域中下流域に広がっている．このアムール川流域全域を対象として Onishi et al.（2010）は，溶存鉄生成を組み込んだ水文モデルを開発した．水文モデルには，標高データから算出される地形指標（任意の地点の湿潤度をあらわす指標）と流域の溶存鉄濃度との間に見出せる統計的関係式を用いた溶存鉄生成曲線を組み込むことで，溶存鉄生成過程が考慮されている（大西, 2012）．開発したモデルは，1990 年代前半までの期間においては，概ね溶存鉄濃度の月変動程度は表現可能であることが確かめられている．しかし，モデルの開発後，アムール川本流のハバロフスク付近における溶存鉄濃度の長期変動データを検討したところ，1990 年代後半に異常なピークが確認され，モデルによる計算値は実際の変動から大きくかい離してしまうこともわかった（大西ら, 2016）．Shamov et al.（2014）は，流域内の長期の気象条件や地温の検討により，流域内に不連続に存在する永久凍土が溶存鉄生成量の長期的変動を支配する重要な要因ではないか，という仮説を提起した．次章ではこの仮説にもとづいて実施した研究成果の一部を紹介する．

3. 長期的な気温変動による融解層厚の変動評価

3.1 対象地の概要

対象地は，アムール川の支流ブレア川のさらに支流に相当するティルマ川流域内の小流域ソフロン川流域である．ソフロン川と周辺地形の概要を Fig. 3 に示す．流域内の河畔帯には泥炭土壌が形成され，不連続ではあるが永久凍土とみなせる土壌が存在する．2016 年 ~ 2017 年にかけて実施した広域の土壌調査からは，ロシア語でмарь（発音は Mari に近いため, 以下, Mari と呼ぶ）と呼ばれる植生景観（沖津, 2002）において，活動層厚が 50 cm 程度の永久凍土を見出すことができることがわかった．Mari はカラマツ（*Larix gmelinii*）が点在する湿性植物により特徴づけられ，下層植生はクロマメノキ（*Vaccinium uliginosum*）やバグーリニク（*Ledum decumbens*），コケモモ（*Vaccinium vitis-idaea L.*）などが典型的である．また，地表面にはミズゴケ（*Sphagnum spp.*）が絨毯状に存在している．

別途実施したランドサットデータを用いた衛星画像解析から，この Mari は，河畔帯に広く分布している可能性が示唆されている（久保ら, 2018）．形成の要因についての十分な論証はできていないが，河畔域の河川水と隣接した地帯では，地下水位が高く土壌水分量も相対的に飽和に近いため有機物の分解が遅い．その結果，有機物が豊富な泥炭質の土壌が形成される．泥炭質土壌は一般に熱伝導率が低く熱を遮断するため相対的に地温が低く保たれることにより，永久凍土が形成されやすいと推察している．河畔帯に隣接した斜面および尾根部は，トウヒ

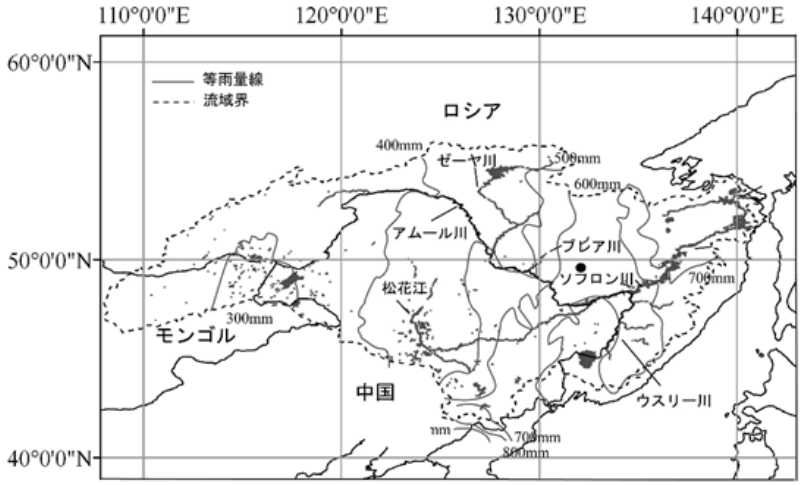


Fig. 2 アムール川流域の概要．等雨量線をあわせて表示した．また，本論文で対象とするソフロン川の位置を示した．

（*Picea a janensis*）やシラカバ（*Betula Platyphylla*）が優先した森林となっている．

3.2 土壌の基本特性

Fig. 3 中に示す No. 1 ~ No. 7 における泥炭層厚，土壌炭素量，飽和透水係数を Table 1 にまとめた．泥炭層の下には硬質土壌が観察され，両層の境界は目視判別によった．土壌炭素量は，試料土壌を採取後速やかに分析までの間は冷凍保存し，チューリン法（二クロム酸酸化法）により測定した．また飽和透水係数は，現場にてピエゾメータを用いた回復法から推定した．ピエゾメータには直径 60 mm の塩ビパイプの底部より 20 cm 高の区間に直径 7 mm の穴が 20 個程度等間隔に開けられ，底部は塞がれている．

泥炭層の厚さは概して谷部の傾斜の緩やかな地点で厚く，尾根部の傾斜の急な地点では浅くなる傾向にある．この傾向にあわせて含水率の大小が見られる．興味深いのは尾根付近にも局所的には比較的平坦で泥炭が発達する場所もある（No. 6 など）点である．また測定数は少ないが，泥炭層の透水係数はおおむね 10^{-3} cm s^{-1} のオーダーであるのに対して，下部の鉱質土壌の透水係数は 10^{-4} cm s^{-1} のオーダーであると推察された．

3.3 溶存鉄濃度の時系列変化

No. 1, No. 4, No. 6 における 2017 年 5 月 ~ 10 月にかけての溶存鉄濃度の時系列変化を Fig. 4 に示す．あわせ

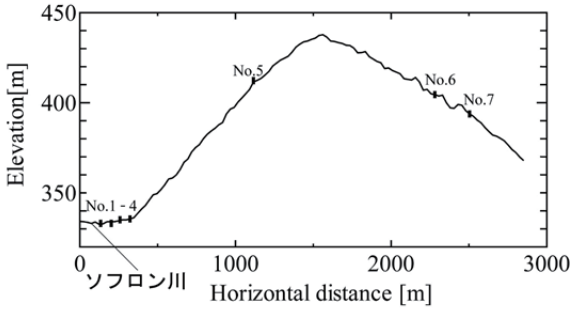


Fig. 3　ソフロン川流域の横断面図．ソフロン川河畔域に立地する Mari の内部と周辺に観測点 No.1 ~ 4 が位置し，No.5 ~ 7 は斜面に位置する．

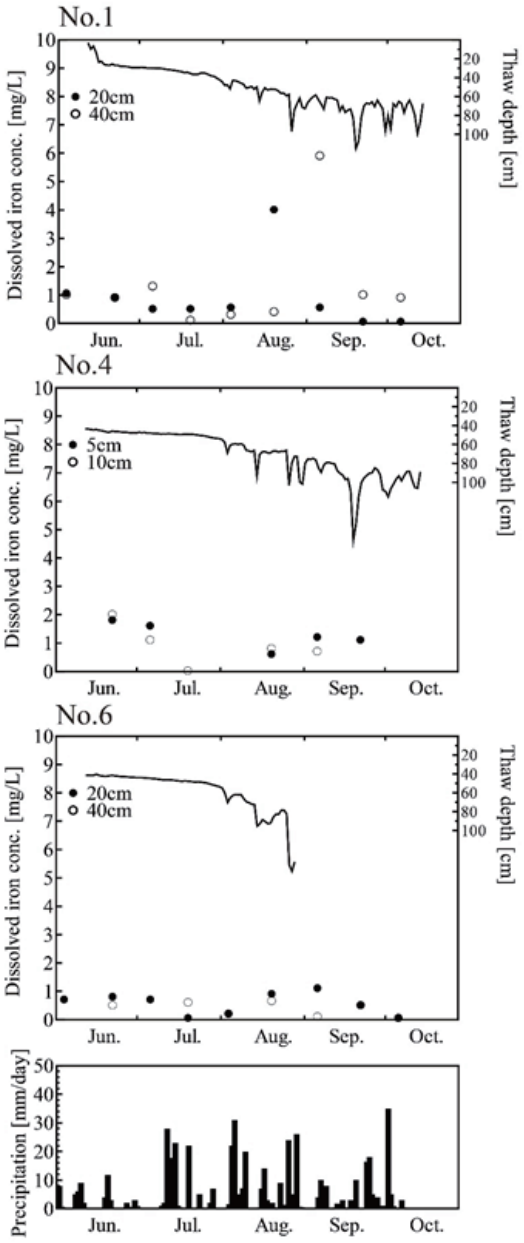


Fig. 4　土壌の溶存鉄濃度プロファイルの時系列変化．地温より推定した融解層厚を各図に併記した．また日降水量を最下端の図に示した．

Table 1　各地点の泥炭層厚，有機物含量および飽和透水係数．

地点	地形	泥炭層厚 2 日目の（cm）	有機物含量（gC/kg） 0–10 cm	10–20 cm	20–30 cm	飽和透水係数（cm s^{-1}）
1	谷部	40	405	451	331	3.1×10^{4}
2	谷部	100	478	403	474	-
3	谷部	90 以上	411	311	100	1.4×10^{4}
4	谷部	12	358	143	29	-
5	斜面上	7	142	62	61	-
6	尾根部	42	355	262	197	-
7	尾根部	30	331	162	52	-

て地温プロファイルの日平均値を日ごとに線形外挿し，外挿線が 0 °C となる深度をその日の融解前線とみなして融解層厚の時系列変化を推定した．その結果を，溶存鉄濃度データに重ねて表記している．また降水量（調査地点より約 20 km のティルマ村の観測点）も併記した．地温は地温ロガー U22-001（Onset 社）を深度 10 cm, 25 cm, 50 cm に埋設し，1 時間間隔で計測した．また溶存鉄濃度は，ポーラスカップを複数深度に埋設しシリンジを用いた吸引法により，あらかじめ 1 % HNO_3 で 24 時間酸浴したポリプロピレン製容器（50 mL）に保存後，試水に HNO_3 を 2 ~ 3 滴添加し pH < 2 としたうえで ICP-MS（Agilent 7500cx）により計測した．なお，2 年間の定期的な凍土面の確認により，No. 1 と No. 4 には永久凍土，No. 6 には季節凍土が形成されることがわかっている．

No. 1 における最大濃度が 3 地点の中でも大きく，同地点における深度による濃度変動も特徴的である．夏季の気温上昇にともなう融解層厚の深化にともない溶存鉄が形成され，より深い地点での溶存鉄生成がさらに進行していると推察される．地点数が十分でなく十分に普遍的と言える一般則が得られたわけではないが，先の Herndon et al.（2015; 2017）の概念モデルとも整合する．

3.4 融解層厚の長期変動の推定

過去の長期の気温変動がどの程度，融解層厚の季節的変動に影響し得たのかを評価するために，積算暖度と融解層厚との間の関係式を求めた（Watanabe et al., 2003）．積算暖度の算出を開始する起点は，積雪がなくなり 2 日連続して気温が 0 °C 以上となった日とした．積算暖度 DD [°C day] と融解層厚 Z [cm] との間には $Z = aDD^b$ の関係が成立するとし（ここで a, b はフィッティングパラメータ），b の値が 0.5 のとき，融解層厚を与える解析解のひとつである Stefan 解（Hinkel and Nicholas, 1995）と一致するため，$b = 0.5$ に固定したときに最適な a を非線形最小二乗法により求めた．ここで，Stefan 解は永久凍土に対して適用可能な式であるため，永久凍土が確認されている No. 1 および No. 4 に対して Stefan 解を求めた．得られた式とともに，結果を Fig. 5 に示す．各曲線の決定係数 R^2，0.81，0.82，標準誤差は，8.1 cm および 8.8 cm であった．高い精度の近似とは言い難いが，融解層厚の全体的な変化傾向は再現していると言える．一方，融解層厚が深くなる夏季には地温の変動が大きくなり，その結果融解層厚の推定値も変動するため，近似曲線による再現精度が低下する傾向にある．

次に，得られた式と長期の気温データを用いて当該地における融解層厚の長期的な変動特性の評価を試みた．気温データには APHRODITE シリーズの APHRO-MA-V1204R1 を用いた（Yatagai et al., 2009）．本データセットは，地上観測データにもとづき統計的な内挿補間により作成されたグリッド形式のデータセットであり，日単位，空間解像度 0.25 °，1961 年 ~ 2007 年の期間でデータが得られる．当該地を含むグリッドのデータを抽出し，毎年の融解層厚の時系列データを作成した．この計算に先立ち，積雪がなくなり凍土融解が開始するタイミングを決めるために，Degree-Day 法により積雪融雪過程をモデル化した．Degree-Day 法は，融雪に関わる諸要因を気温に代表させる方法であり，融雪量は次式で表される．

$$SM = K \cdot T \tag{1}$$

ここで，SM : 融雪量 [mm day^{-1}], K : 融雪係数 [mm day^{-1} °C^{-1}], T : 0 °C を上回るときの日平均気温 [°C] である．簡便ながら比較的精度良く積雪融雪を再現できる．そのため，データが十分にない場合や，広域に積雪融雪を再現したい場合に頻繁に用いられる（Hock, 2003）．

積雪融雪計算では，最初に気温により降水の雨雪判別がされ，降雪量に相当する水量が積雪水等量（Snow Water Equivalent: SWE）として前日の SWE に加算されると同時に，式（1）で算出された融雪量が差し引かれ，SWE の値が更新される．雨雪判別には次式を用いた．

$$P_s = 0, \qquad P_r = P, \qquad T_a \geq T_s \tag{2}$$

$$P_s = P - P_r, \quad P_r = P\frac{T_a}{T_s}, \quad T_s > T_a \geq 0 \tag{3}$$

$$P_s = P, \qquad P_r = 0, \qquad T_a < 0 \tag{4}$$

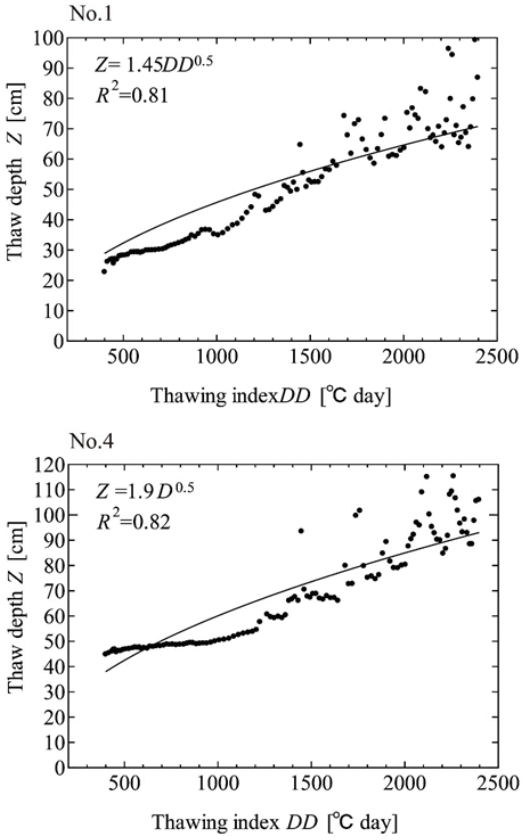


Fig. 5 積算暖度と融解深との関係．地温より推定した融解深および非線形最小二乗法によりこの融解深にフィッティグした曲線を示した．

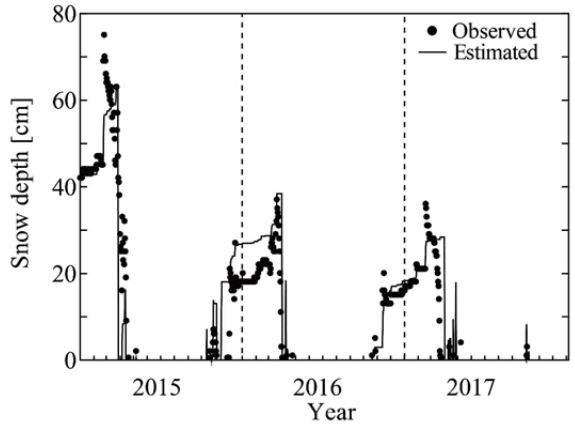


Fig. 6 ティルマにおける積雪深の観測値および Degree-Day 法により算定した積雪深の計算値.

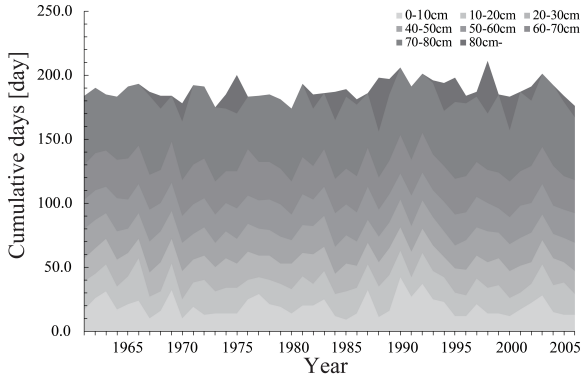


Fig. 7 深度帯ごとに融解前線が存在した積算時間を集計し長期（1961～2006 年）で評価した結果.

ここで，P : 降水量 [mm day^{-1}]，P_s : 降雪量 [mm day^{-1}]，P_r : 降雨量 [mm day^{-1}], T_a : 日平均気温，T_s:雨雪判別の上限気温 [°C] である.

日ごとに更新される SWE は，積雪密度を用いて積雪深に換算されるが，この換算には全層積雪密度推定モデル（泉ら, 2005）を用いた．モデルでは各日の全層積雪密度 ρ_d が同日の積雪深 SD [cm] と前日の全層積雪密度 ρ'_d とパラメータ β により関係づけられる次式で表される.

$$\rho_d = \frac{SWE}{SD} + \beta(0.55 - \rho'_d) \tag{5}$$

$$\beta = \begin{cases} 0.002, & T_a \le 1.0 \\ 0.002T_a, & T_a > 1.0 \end{cases} \tag{6}$$

また当該日の SD は，前日の積雪深 SD' [cm]，ρ'_d，降雪密度 ρ_s などと関連づけられて次式により表される.

$$SD = SD' - \frac{0.284P_s}{\rho'_d}\left(\frac{SD'}{10}\right)^{0.43} + \frac{P_s}{\rho_s} \tag{7}$$

$$\rho_s = \begin{cases} 0.04, & T_a < -2.0 \\ 0.0667 + 0.0133T_a, & -2.0 \le T_a < 1.0 \\ 0.08, & T_a \ge 1.0 \end{cases} \tag{8}$$

ここで，雨雪判別に用いる上限気温 T_s と融雪係数 K とをフィッティングパラメータとして，降水量と気温の実測値から Degree-Day 法により算出した積雪深が積雪深の実測値を最もよく表すパラメータを 1000 回の試行によるモンテカルロ法により求めた．得られた結果を Fig. 6 に示す．積雪融雪の傾向はおおむねよく表していると考えられるが，実測値と計算値とに乖離が見られるときもある．もっともらしい要因に積雪の空間的分布があるが，より詳細な検討を要する.

永久凍土が確認されている地点 No. 1 に対して，得られた積算暖度と融解層厚との関係式, 降水量データ, および気温データを用いて 1961 年 ~ 2007 年の期間における融解層厚の長期変動特性を推定した．なお，降水量データには，気温データと同様に APHRODITE シリーズの APHRO-MA-V1204R1 を用いた（Yatagai et al., 2009）.

Fig. 7 は，活動層厚を深度帯に区分し，各深度帯に融解前線があった積算時間を集計し，その時系列変化を示している．過去にも深度が 60 cm を超える融解層厚の累計時間が長い時期（1975 年前後）もあったことが示唆されるが，特に 1990 年代後半には，この累計時間が長い年が多いことがわかる．あわせて，深度が 80 cm 以上に達した時間も長いことも読み取れる．No. 1 の泥炭層厚が 40 cm 程度であることを考慮すると，鉄の供給源となる鉱質土壌まで融解が進みより多くの溶存鉄生成が進んだ可能性が間接的にではあるが示唆される.

4. 考察と展望

土壌における鉄の挙動に関する一般的な知見の整理および凍結融解過程が鉄挙動に及ぼす影響に言及した．そのうえで，凍土の融解層厚の長期変動を算定し，溶存鉄生成量が影響を受けうることを示した例を紹介した．ただし紹介した例は間接的な推察にとどまる．そのため，今後は凍土の物理的環境と溶存鉄生成の生物化学的過程との関係を実験，観測，数値シミュレーションを通して直接・間接に検証する必要がある．ここでは，そのための課題を整理する.

4.1 錯形成する有機物の類型化

既述のように，土壌中において鉄と SOM とは連成して変化する（2.2 節および 2.3 節）．SOM のうち特に腐植様物質は，酸化水酸化鉄の溶解に寄与することも報告されており（Cesco et al., 2000），鉄は固相への有機物保持の機能を果たすとともに，有機物により液相中に可溶化もされる．土壌中の SOM は分解，収脱着を繰り返す過程で構造を変化させつつ，鉄と錯体を形成して系外へ輸送されると考えられる．したがって，土壌中における溶

存鉄の移動性を理解するためには，有機物の年齢や分解の程度と対応させて鉄錯体形成に関する知見が不可欠である．そのためには，鉄と錯形成をする有機物，特に腐植様物質のより詳細な区分，類型化が必要と考えられる．

4.2 凍結融解過程と SOM および Fe の移動集積

次に凍土の凍結融解過程との関係において重要と考えられるのは，凍結融解にともなう SOM および鉄の移動，集積，変質過程に関する知見である．一般には，凍結に伴い溶質が凍結面付近に集積することが知られているが，著者の知る限りでは，鉄錯体，SOM，遊離の二価鉄が冬季に凍結が進むとき，どのような挙動を示すのかに関しては十分な知見が得られていない．冬季の凍結中には生物学的反応は緩慢になるとしても，凍土の融解に伴う溶存鉄形成の過程を理解する際の初期条件を与えるためにも必要不可欠な知見であると考えられる．

4.3 鉄–炭素共役動態モデル

鉄動態に関連する有機物のうち分子構造が既知の有機物に限定すれば Hydrus-1D-HP といった既存のモデルと NICA-DONNAN モデルといった錯体形成モデルとを組み合わせて，土壌中の鉛直一次元の鉄動態を部分的には再現可能であると考えられる（Tipping et al., 1998; Kinniburgh et al., 1999; Šimůnek et al., 2006; Weber et al., 2006）．しかし，現時点ではその適用対象は限定されるとともに，鉛直一次元のカラム程度にスケールも限定されるであろう．

流域レベルのモデル化のためには，カラム実験にもとづいた詳細なモデリングとは別のアプローチが求められる．鉄と錯体を形成する有機物の種類が明瞭に区分されていない現状では，コンパートメントモデルと親和性が高いと考えられる．また鉄動態は炭素動態と密接な関係にあるため，既存の炭素動態モデルとのカプリングという意味でも，コンパートメントモデルが適していると考えられる．近年，多様なソースを考慮した海洋の鉄循環モデルの発達は著しく（三角・津旨, 2017），海洋モデルを参考にすると，土壌溶液中の DOC 濃度などの容易に測定可能な計測値と有機配位子濃度との間に何らかの関係性を見出すことができれば，鉄と有機物との錯形成コンパートメントモデル構築への道筋が開かれる可能性があると考えている．

謝辞

本研究の一部は，JSPS 科研費（15H05208）により実施しました．また，APHRODITE データシリーズの利用にあたり本データセットの作成者には大変にお世話になりました．ここに記して謝辞を申し上げます．

引用文献

Akatsuka, S., Yamashita, Y., Ohara, H., Liu,Y.T., Izumiya, M., Abe, K., Ochiai, M., Jiang, L., Nagai, H., Okazaki, Y., Murakami, H., Sekido, Y., Arai, E., Kanai, Y., Hino, O., Takahashi, T., Nakagama, H. and Toyokuni, S. (2012): Fenton reaction induced cancer in wild type rats recapitulates genomic alterations observed in human cancer. PLoS ONE 7(8), e43403. doi:10.1371/journal.pone.0043403.

Awad, F., Romheld, V. and Marschner, H. (1988): Mobilization of ferric iron from a calcareous soil by plant-borne chelators (phytosiderophores). Journal of Plant Nutrition, 11: 701–713.

Birkeland, P.W. (1974): Pedology, weathering and geomorphological research, p. 300. Oxford University Press.

Brinkman, R. (1970): Ferrolysis, a hydromorphic soil forming process. Geoderma, 3: 199–206.

Boyd, P.W., Watson, A.J., Law, C.S., Abraham, E.R., Trull, T., Murdoch, R., Bakker, D.C.E., Bowie, A.R., Buesseler, K.O., Chang, H., Charette, M., Croot, P., Downing, K., Frew, R., Gall, M., Hadfield, M., Hall, J., Harvey, M., Jameson, G., LaRoche, J., Liddicoat, M., Ling, R., Maldonado, M.T., McKay, R.M., Nodder, S., Pickmere, S., Pridmore, R., Rintoul, S., Safi, K., Sutton, P., Strzepek, R., Tanneberger, K., Turner, S., Waite, A. and Zeldis, J. (2000): A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. Nature, 407: 695–702, doi:10.1038/35037500

Boyle E.A., Edmond, J.M. and Sholkovitz, E.R. (1977): The mechanism of iron removal in estuaries. Geochimica et Cosmochimica Acta, 41: 1313–1324.

Brady, N.C. and Weil, R.R. (2008): The nature and properties of soils, p. 1045. Pearson Prentice Hall.

Cesco, S., Römheld, V., Varanini, Z. and Pinton, R. (2000): Solubilization of iron by water-extractable humic substances. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 163: 285–290.

Clayton, D.D. (1983): Principles of stellar evolution and nucleosynthesis, p. 634. University of Chicago Press, Chicago.

Colombo C., Palumbo, G., He, J.Z., Pinton, R. and Cesco, S. (2013): Review on iron availability in soil: interaction of Fe minerals, plants, and microbes. Journal of Soils and Sediments, doi;10.1007/s11368-013-0814-z

Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003): The iron oxides: structure, properties, reactions and uses. 2nd ed., p. 664. Wiley VCH, Weinheim.

De Coninck, F. (1980): Major mechanisms in formation of spodic horizons. Geoderma, 24: 101–128.

Herndon, E.M., Yang, Z., Bargar, J., Janot, N., Regier, T., Graham, D., Wullschleger S, Gu, B and Liang, L. (2015): Geochemical drivers of organic matter decomposition in arctic tundra soils. Biogeochemistry, 126(3): 397–414.

Herndon E.M., Albashaireh, A.B., Singer, D.M., Roy, C.T., Gu, B. and Graham, D.E. (2017): Influence of iron redox cycling on organo-mineral associations in Arctic tundra soil. Geochimica et Cosmochimica Acta, 207: 210–231.

Hinkel, K.M. and Nicholas, J.R.J. (1995): Active layer thaw rate at a boreal forest site in central Alaska, USA. Arctic and Alpine Research, 27: 72–80.

Hock, R. (2003): Temperature index melt modelling in mountain areas. Journal of Hydrology, 282: 104–115.

Höfte, M. (1993): Classes of microbial siderophores. In Barton, L.L., and Heming, B.C. (ed.) Iron chelation in plants and soil microorganisms, pp. 3–26. Academic Press, San Diego.

Holland, H.D. (2006): The oxygenation of the atmosphere and oceans. Philosophical Transaction of Royal Society B, 361: 903–915, doi:10.1098/rstb.2006.1838

Ilina S.M., Poitrasson, F., Lapitskiy, S.A. and Alekhin, Y.V. (2013): Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 101: 96–111.

Jessen, S., Holmslykke, H.D., Rasmussen, K., Richardt, N. and Holm, P.E. (2014): Hydrology and pore water chemistry in a permafrost wetland, Ilulissat, Greenland. Water Resources Research, 50: 4760–4774.

石渡良志, 米林甲陽, 宮島 徹, 日本腐植物質学会監修 (2011): 環境中の腐植物質その特徴と研究法, p. 291. 三共出版, 東京.

泉 宏和, 風間 聡, 戸塚岳大, 沢本正樹 (2005): 全日本の積雪水量積雪深, 全層積雪密度分布推定. 水工学論文集, 49: 301–306.

Johnson K.S., Gordon, R.M. and Coale, K.H. (1997): What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? Marine Chemistry, 57: 137–161.

Kawahigashi M., Nagao, S., Yoh, M., Onishi, T., Guangyu, C., Xin, C., Shamov, V.V., Levshina, S., Prokushkin, A. and Sumida, H. (2009): Influence of land-use and land cover changes on iron oxides in boreal soils. IGU/LUCC North East Asia Conference 2009, Sep. 6–12, Vladivostok, Russia.

Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F. and Avena, M.J. (1999): Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151: 147–166.

Knoblauch, C., Beer, C., Liebner, S., Grigoriev, M.N. and Pfeiffer, E.M. (2018): Methane production as key to the greenhouse gas budget of thawing permafrost. Nature Climate Change, 8: 309–312.

Lam, P.J. and Bishop, J.K.B. (2008): The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean. Geophysical Research Letters, 35(7), doi:10.1029/2008/GL033294

Lindsay, W.L. and Schwab, A.P. (1982): The chemistry of iron in soils and its availability to plants. Journal of Plant Nutrition, 5: 821–840.

Lipson, D.A., Raab, T.K., Goria, D. and Zlamal, J. (2013): The contribution of Fe(III) and humic acid reduction to ecosystem respiration in drained thaw lake basins of the Arctic Coastal Plain. Global Biogeochemical Cycles, 27: 399–409.

Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P. (1986): Availability of ferric iron for microbial reduction in bottom sediments of the freshwater tidal Potomac River. Applied Environmental Microbiology, 52: 751–757.

Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P. (1988): Novel mode of microbial energy metabolism: Organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. Applied Environmental Microbiology, 54: 1472–1480.

Lovley, D.R. (1991): Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction, Microbiological Reviews, 55: 259–287.

Mackey, D.J., O'Sullivan, J.E.O. and Watson, R.J. (2002): Iron in the western Pacific: A riverine or hydrothermal source for iron in the Equatorial Undercurrent? Deep-Sea Research Part I. Oceanographic Research Papers, 49: 877–893.

Maidment, D.R. (1993): Handbook of hydrology, pp. 11–13–11–18. McGraw-Hill Education.

Martin, J.H. and Fitzwater, S.E. (1988): Iron deficiency limits phytoplankton in the northeast Pacific subarctic. Nature, 311: 341–343.

Martin J.H., Coale, K.H., Johnson, K.S., Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., Tanner, S.J., Hunter, C.N., Elrod, V.A., Nowicki, J.L., Coley, T.L., Barber, R.T., Lindley, S., Watson, A.J., Scoy, K.V., Law, C.S., Liddicoat, M.I., Ling, R., Stanton, T., Stockel, J., Collins, C., Anderson, A., Bidigare, R., Ondrusek, M., Latasa, M., Millero, F.J., Lee, K., Yao, W., Zhang, J.Z., Friederich, G., Sakamoto, C., Chavez, F., Buck, K., Kolber, Z., Greene, R., Falkowski, P., Chisholm, S.W., Hoge, F., Swift, R., Yungel, J., Turner, S., Nightingale, P., Hatton, A., Liss, P. and Tindale, N.W. (1994): Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. Nature, 371: 123–129, doi:10.1038/371123a0

松浦勝美, 福永明憲, 坂上行雄 (1972): 水田土壌からの無機成分の溶出に及ぼす透水の影響. 日本土壌肥料学雑誌, 43: 238–244.

三角和弘, 津旨大輔 (2017): 鉄を含めた物質循環モデルの現状と課題. 海の研究, 26: 95–111.

Melton, E.D., Swanner, E.D., Behrens, S., Schmidt, C. and Kappler, A. (2014): The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle. Nature Microbioloy, 12: 797–808.

Moore, J.K. and Braucher, O. (2008): Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. Biogeosciences, 5: 631–656.

長尾誠也, 寺島元基, 関 宰, 川東正幸, 児玉宏樹, Kim, V.I., Shesterkin, V.P., Leveshina, S.I. and Makinov, A.N. (2012): 河川・汽水域における溶存鉄の挙動. 海洋と生物, 34: 42–48.

久保 匠, 白岩孝行, 大西健夫, 田代悠人, 楊 宗興 (2018): 衛星リモートセンシングを用いたアムール川流域における永久凍土の探査. 日本地理学会春季学術大会（東京学芸大学, 2018年3月）.

夏目真史, 菊地哲郎, Lee, Y.P., 伊藤紘晃, 藤井 学, 吉村千洋, 渡部 徹 (2016): 自然水中における鉄の化学種と生物利用性 — 鉄と有機物の動態からみる森・川・海のつながり —. 水環境学会誌, 39: 197–210.

Nishioka J., Nakatsuka, T., Watanabe, Y.W., Yasuda, I., Kuma, K., Ogawa, H., Ebuchi, N., Scherbinin, A., Volkov, Y.N., Shiraiwa, T. and Wakatsuchi, M. (2013): Intensive mixing along an island chain controls oceanic biogeochemical cycles. Global Biogeochemical Cycles, 27(3): 920–929.

沖津 進 (2002): 北方植生の生態学, pp. 62–67. 古今書院, 東京.

Onishi, T., Yoh, M., Shibata, H., Nagao, S., Kawahigashi, M. and Shamov, V.V. (2010): Topography as a macroscopic index for

the dissolved iron productivity of different land cover types in the Amur River Basin. Hydrological Research Letters, 4: 85–89.

大西健夫 (2012): アムール川流域を対象としたマクロスケールの溶存鉄生成モデル. 海洋と生物, 34: 61–69.

大西健夫, 楊 宗興, 白岩孝行, 長尾誠也 (2016): アムール川流域における溶存鉄生成メカニズムのモデル化. 低温科学, 74: 13–20.

Pan, W., Kan, J., Inamdar, S., Chen, C. and Sparks, D. (2016): Dissimilatory microbial iron reduction release DOC (dissolved organic carbon) from carbon-ferrihydrite association. Soil Biology and Biochemistry, 103: 232–240.

Pauling, L. (1988): General chemistry, p. 992. Dover Publications, New York.

Pokrovsky, O.S., Dupré, B. and Schott, J. (2005). Fe-Al-organic colloids control of trace elements in peat soil solutions: Results of ultrafiltration and dialysis. Aquatic Geochemistry, 11, https://doi.org/10.1007/s10498-004-4765-2

Rakshit, S., Uchiyama, M. and Sposito, G. (2009): Iron(III) Bioreduction in soil in the presence of added humic substances. Soil Science Society of American Journal, 73: 65–71.

Roden, E.E. (2008): Microbiological controls on geochemical kinetics 1: Fundamentals and case study on microbial Fe(III) oxide reduction. In Susan L.B., Kubicki, J.D. and White, A.F. (ed.) Kinetics of water-rock interaction, pp. 335–415. Springer, New York.

櫻庭敬之, 伊藤紘晃, 藤井 学, Lee, Y.P., 梶原晶彦, 吉村千洋, 渡部徹 (2015): 各種森林および農耕地から供給される有機鉄の特性比較分析. 土木学会論文集 G（環境） 71:III_287–III_295.

Shamov, V.V., Onishi, T. and Kulakov, V.V. (2014): Dissolved iron runoff in Amur basin rivers in the late XX century. Water Resources, 41: 201–209.

Simonov, E.A. and Dahmer, T.D. (2008): Amur-Heilong River Basin Reader, pp. 1–15. Ecosystems Ltd., Hong Kong.

Šimůnek, J.S., Jacques, D., van Genuchten, M.T. and Mallants, D. (2006): Multicomponent geochemical transport modeling using Hydrus-1D and HP1. Journal of American Water Resource Association, 42: 1537–1547.

Street, L.E., Dean, J.F., Billett, M.F., Baxter, R., Dinsmore, K.J., Lessels, J.S., Subke, J.-A., Tetzlaff, D. and Wookey, P.A. (2016): Redox dynamics in the active layer of an Arctic headwater catchment; examining the potential for transfer of dissolved methane from soils to stream water. Journal of Geophysical Research-Biogeoscience, 121: 2776–2792.

Takagi, S. (1976): Naturally occurring iron-chelating compounds in oat- and rice-root washing. Soil Science and Plant Nutrition, 22: 423–433, DOI:10.1080/00380768.1976.10433004

Tipping, E. (1998): Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. Aquatic Geochemistry, 4: 3–47, DOI: 10.1023/A: 1009627214459

Wagai, R. and Mayer, L.M. (2007): Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71: 25–35.

和穎朗太 (2016): 陸域最大の炭素・窒素プールを制御する土壌微生物と土壌団粒構造. 土と微生物, 70: 3–9.

Watanabe K., Kiyosawa, H., Fukumura, K., Ezaki, T. and Mizoguchi, M. (2003): Spatial and temporal variation in thaw depth in Siberian tundra near Tiksi. In Permafrost, Phillips, M., Springman, S.M., Arenson, L.U.(ed), pp. 1211–1216. Swets and Zeitlinger.

Weber, T., Allard, T., Tipping, E. and Benedetti, M.F. (2006): Modeling iron binding to organic matter. Environmental Science and Technology, 40: 7488–7493.

Yermoshin, V.V., Ganzei, S.S., Murzin, A.V., Mishina, N.V. and Kudryavtzeva , E.P. (2007): Creation of GIS for Amur River basin: the basic geographical information. Annual Report of Amur-Okhotsk Project, 4: 151–159.

Yatagai, A., Arakawa, O., Kamiguchi, K., Kawamoto, H., Nodzu, M.I. and Hamada , A. (2009): A 44-year daily gridded precipitation dataset for Asia based on a dense network of rain gauges. SOLA, 5: 137–140, doi:10.2151/sola.2009-035

Zhao, Q., Paulson, S.R., Obrist, D., Sumaila, S., Dynes, J.J., McBeth, J.M. and Yang, Y. (2016): Iron-bound organic carbon in forest soils: quantification and characterization. Biogeosciences, 13: 4777–4788.

Zhao, Q., Adhikari, D., Huang, R., Patel, A., Wang, X., Tang, Y., Obrist, D., Roden, E.E. and Yang. Y. (2017): Coupled dynamics of iron and iron-bound organic carbon in forest soils during anaerobic reduction. Chemical Geology. 464: 118–126.

Zimov, S.A., Schuur, E.A.G. and Chapin, F.S. (2006): Permafrost and the global carbon budget. Science, 312: 1612–1613, doi:10.1126/science.1128908

要　　旨

必須元素の鉄は地球全重量の 30 % 程度とありふれた物質でありながら，海洋ではサブ nmol レベルでしか存在せず，大気および河川を介して陸域から供給されている．そのため，陸域の鉄動態、殊に土壌中での挙動を理解することは極めて重要な研究課題である．土壌における溶存鉄生成メカニズムおよび凍結融解が溶存鉄生成に及ぼす影響に関する既往知見より，(1) SOM（Soil Organic Matter）と土粒子を構成する鉄とが連成的に挙動すること，(2) 特に凍土の凍結融解下では，融解層厚が溶存鉄生成量に影響を及ぼしうることがわかる．また，アムール川流域においては，1990 年代後半における溶存鉄濃度の異常な上昇が観測され，凍土融解がその要因の一つである可能性がある．現場観測と長期の凍土融解層厚の変動解析はその可能性を支持している．既往の研究を踏まえて、鉄と錯形成する有機物の類型化，凍結融解時の鉄，溶存有機物の挙動把握が重要であることを示した．

キーワード：溶存鉄，土壌有機物，永久凍土，アムール川