

1 氏名：村上拓馬 所属機関：名古屋大学大学院環境学研究科 学年：博士後期課程3年
2 課題番号：2007B1697 利用ビームライン：BL37XU
3 課題名：XAFS を用いたバイカル湖堆積物に記録されているウランの化学状態の変遷史の研究

4
5 研究報告：バイカル湖堆積物中のウランの化学状態および含有量から復元された過去
6 2,800 年間の河川流入量の変遷

7
8 村上拓馬¹⁾ 勝田長貴²⁾ 高橋嘉夫³⁾ 山本鋼志¹⁾ 宇留賀朋哉⁴⁾ 谷田肇⁴⁾ 寺田靖子⁴⁾
9 河合崇欣⁵⁾

10 1)名古屋大学大学院環境学研究科 2)岐阜大学教育学部 3)広島大学大学院理学研究科
11 4)JASRI ((財)高輝度光科学研究センター) 5)(社)国際環境研究協会

12
13 1. はじめに

14 バイカル湖堆積物の特色として、ウラン含有量が通常の湖底や海底の堆積物に比べ高い点、そして氷
15 期堆積物に比べ、間氷期堆積物中のウラン含有量が高く、その変動が全有機炭素量 (TOC) や生物起源
16 Si の気候変動指標の変動と類似している点 (Carter and Colman, 1994; Edgington et al. 1996) が挙げられる。
17 これはバイカル湖の集水域にウラン鉱床が存在するためであり、バイカル湖堆積物中のウランは気候変
18 動によるバイカル湖集水域の物質循環の変化のトレーサーとして大きな可能性を秘めている。

19 一方、バイカル湖堆積物中のアルカリ・アルカリ土類金属元素の含有量が氷期に高く、後氷期に少な
20 いことが報告されている (Chebykin et al., 2002)。この理由として、降雨の少ない氷期には、未風化な鉱
21 物粒子が河川流入物や風成塵としてまた、降雨の多い間氷期には、化学的風化を受け、アルカリ・アル
22 カリ土類金属元素が溶出した鉱物粒子が河川流入物として流入するためと考えられている。

23 以上のことから、ウランは降雨によって土壌から溶出され、河川を通じてバイカル湖へ流入するもの
24 であると考えられる。したがって、バイカル湖堆積物中のウラン濃度は、バイカル湖集水域における河
25 川流入量を反映している可能性がある。

26 本報告では、バイカル湖堆積物中のウラン化学状態から堆積過程を把握し、ウラン含有量からバイカ
27 ル湖への河川流入量の復元を試みた。

28
29 2. 試料と分析方法

30 本研究では、バイカル湖ブルジェイカサドル付近
31 (52°27'21.7"N, 106°07'46.1"E; 水深 350m) において、
32 2006 年 8 月に採取された堆積物コア BSS&EE06-2 (長
33 さ：約 40cm) を用いた (図 1)。分析試料は、約 5°C
34 で冷蔵保存されたコアを半割にし、1cm 間隔でサブサ
35 ンプリングされた後、冷凍保存された。

36 含有量については、凍結乾燥・粉碎した試料から逐
37 次抽出法 (図 2: Tessier et al., 1979) によって、各抽出
38 態 (イオン交換態, 炭酸塩態, Fe, Mn 酸化物態, 有機
39 物態および鉱物態) に抽出された U を誘導結合プラズ
40 マ質量分析法 (ICP-MS) によって測定した。

41 ウランの化学状態分析については、Yamamoto et al.

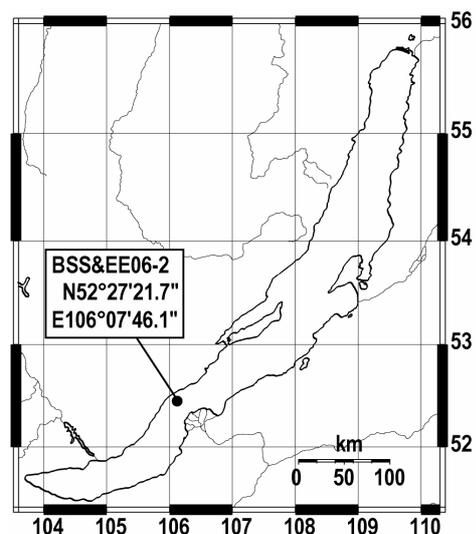


図1 バイカル湖およびBSS&EE06-2 コア採取地点

(2007)で報告されている蛍光分光 XAFS法を用いた。試料に多量に多く含まれる Rb, Sr などあらの蛍光 X 線や散乱 X 線を除くため、Si 湾曲結晶で分光し、目的元素である U の蛍光 X 線のみを 19 素子 SSD に導入した。分光結晶については、ラウエ型の分光結晶 BCLA(Bent Crystal Laue Analyzer)を用いた。測定条件については、入射 X 線強度をウランの L_{III} 吸収端 (17.2keV) 付近で走査し、それによって放射されたウランの L_{II} 線 (13.6keV) を測定した。

年代モデルについては、堆積速度一定とし、見積もった。用いた堆積速度については、BSS&EE06-2 コアの近くで採取された 305-A5 コア (52°23'59.0"N, 106°07'25.0"E; 水深 290m) の堆積速度 13.2 cm/kyr を用いた (Prokopenko et al., 2007)。

3. 結果と考察

図 3 に各深度における各抽出態中の U 濃度と各抽出態の U 濃度の割合を示す。堆積物中のバルク U 濃度は 8.7-20.2 ppm、各抽出態における U 濃度はイオン交換態で 0.01-0.11 ppm、炭酸塩態で 3.4-10.3 ppm、Fe,Mn 酸化物態で 1.2-5.2 ppm、有機物態で 1.2-3.4 ppm、鉍物態で 1.3-1.7 ppm であった。各深度におけるバルク U 濃度は変動したが、各抽出態中の U の割合は約 500 年前を除いて大きく変動しなかった。これは約 2,900 年間で約 500 年前を除いて、U の堆積起源が変化していないことを示唆するものである。約 500 年前において、全 U 濃度が減少しているにもかかわらず、鉍物態中の U 濃度が増加している。これはバイカル湖水期堆積物中の U の逐次抽出結果と傾向が類似している (Murakami, 2005)。したがって、約 500 年前については、寒冷あるいは乾燥化していたことが示唆される。

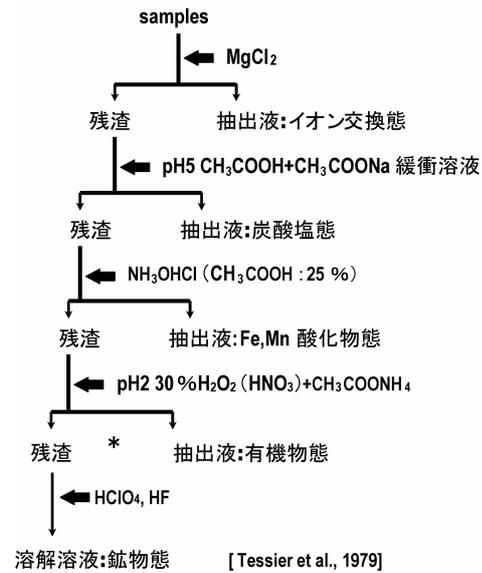


図 2 逐次抽出法の手順 (Tessier et al., 1979)

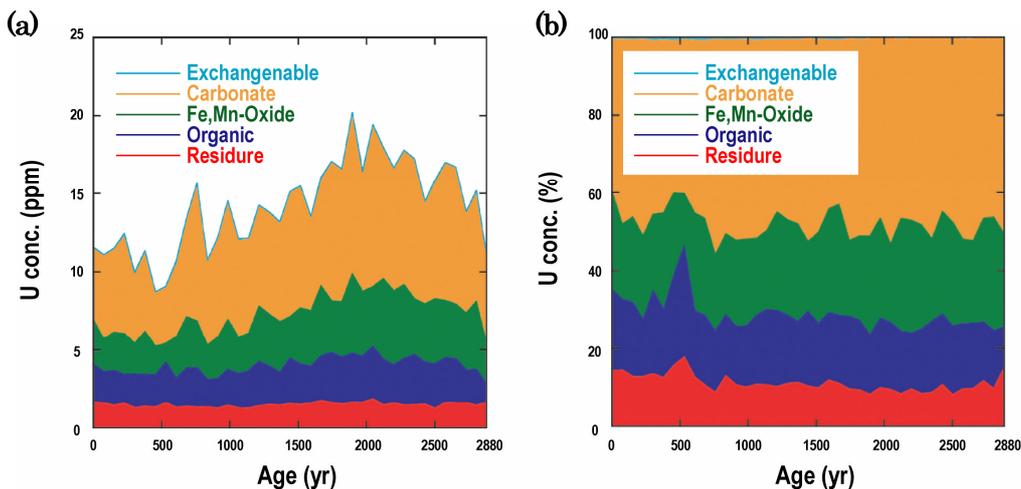


図 3 (a)各抽出態中の U 濃度の変動曲線および(b)各抽出態に占める U 濃度の割合の変動曲線

図 4 に、バイカル湖周辺土壌、堆積物および 6 価標準物質 $UO_2(NO_3)_2$ のウランの XANES スペクトルを示す。その結果、土壌と表層数 10cm 間のウランの化学状態は 6 価であった。ウランの堆積するメカニズムとしては、①還元的气氛下における $U(VI)$ から $U(IV)$ としての沈殿、② Fe 酸化水酸化物や鉍物

1 粒子への吸着、そして③有機物への吸着などが
 2 考えられる。得られた結果は、①のウランの還
 3 元雰囲気下における沈殿の可能性を否定するも
 4 のであった。したがって、温暖期に増加するウ
 5 ランは、降雨によって土壌から溶出され、河川
 6 および湖内で Fe 酸化水酸化物、鉱物粒子、有機
 7 物などに吸着し、堆積したものであると考えら
 8 れる。以上のことから、バイカル湖堆積物中の
 9 ウラン含有量は、バイカル湖集水域における河
 10 川流入量を反映している可能性がある。

11 Edgington et al. (1996) は、現在のバイカル湖
 12 とその流入河川水中のウラン濃度の測定と現在
 13 の水収支からウランの収支 (表 1) を求め、ウ
 14 ランのバイカル湖内での滞留時間 (270 yr) と
 15 アカデミシャンリッジにおける平均堆積速度
 16 ($0.005 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) を見積もった。ウランの滞
 17 留時間については、

$$19 \quad \text{滞留時間} = \frac{\text{湖水中のU物質質量 (g)}}{\text{湖への正味フラックス (g/yr)}} \dots (1)$$

20
 21 平均堆積速度については、ウランの収支が定常状態であると仮定し、

$$23 \quad \text{流入河川からのウラン流入量} = \text{アンガラ川からのウラン流出量} + \text{バイカル湖へのウラン堆積量} \\ 24 \quad \dots (2)$$

$$26 \quad \text{平均堆積速度} = \frac{\text{ウラン堆積量 } (\mu\text{g/cm}^2\text{yr})}{\text{表層堆積物中のウラン濃度 } (\mu\text{g/g})} \dots (3)$$

27 から求められた。

29 本報告では、BSS&EE06-2 コア表層の U 濃度から、ブグルジェイカサドルにおける平均堆積速度を求
 30 め、その値を用いバイカル湖への河川流入
 31 量を見積もった。平均堆積速度は、堆積物
 32 表層中のウラン濃度 11.6 ppm を (3) 式に
 33 代入した結果、 $0.006 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ であった。
 34 この平均速度は、Edgington et al. (1996) がバ
 35 イカル湖アカデミシャンリッジ堆積物表層
 36 のウラン含有量から推定した平均堆積速度
 37 $0.005 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ と近い値であった。これは
 38 バイカル湖内において、ウランの堆積プロ
 39 セスが同一であることを示唆するものであ

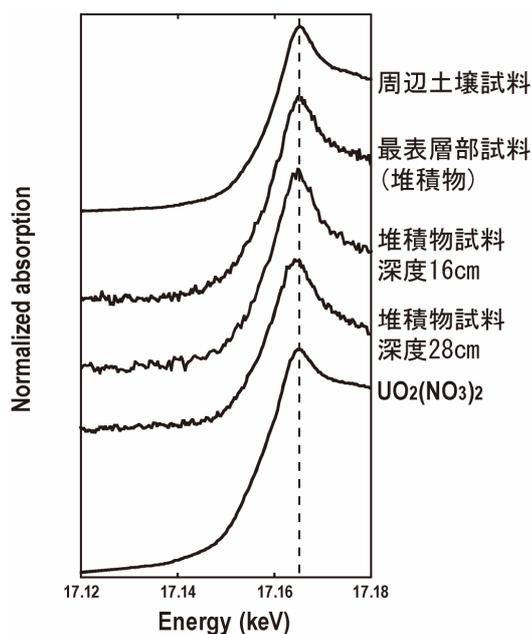


図4 ウランの XANES スペクトル。
 破線は U(VI) のピークトップを示すものである。

表1 バイカル湖における U の収支 (Edgington et al., 1996)

	流量 ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	流入率	U濃度 (g L^{-1})	U流量 ($\text{g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)
流入河川				
Selenga	924	0.499	1.39	0.176
Upper Angara	263	0.142	0.35	0.013
Barguzin	124	0.067	0.64	0.011
Turka	48	0.026	0.17	0.001
Tompuda	25	0.014	0.20	0.001
総流入量		0.748		0.202
流出河川				
Angara	1850		0.53	0.14
堆積量(流入量と流出量の差)				0.06

1 する。河川流入量については、水収支を定常状態、堆積速度を一定、そして湖内を完全混合と仮定し、(2)
2 式および (3) 式から以下のようにして見積もった。

$$3 \quad \text{河川流入量} V \left(\frac{m^3}{yr} \right) = \frac{\left\{ \text{堆積速度} \left(\frac{g}{cm^2 yr} \right) \times \text{堆積物中のU濃度} X \left(\frac{\mu g}{g} \right) \right\} \times \text{バイカル湖面積} (cm^2)}{\text{河川流入水} 1m^3 \text{中の堆積するU濃度} \left(\frac{\mu g}{m^3} \right)} \quad \dots \quad (4)$$

5
6 その結果、バイカル湖への河川流入量は、約 2,880
7 年前から 1,900 年前まで増加傾向を、その後、現
8 在にかけて減少傾向を示し、約 500 年前で最も減
9 少する (図 5)。この結果は、GCM モデルによっ
10 て復元された中央アジアの年間の淡水フラックス
11 (Fig. 3 (E) in Bush, 2005; Fig. 6 in Prokopenko et al.,
12 2007) や中国北西部の Bayanchagan 湖の花粉デー
13 タから復元された年間降水量 (Jiang et al., 2006)

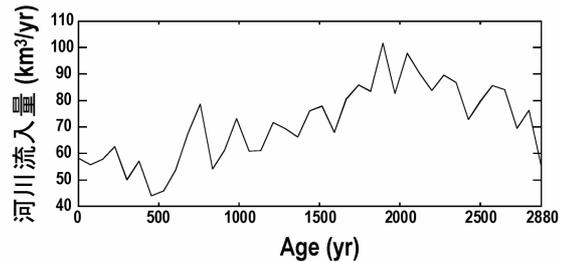


図 5 U 濃度から復元された河川流入量

14 と変動パターンが類似している。したがって、バイカル湖堆積物中のウラン濃度の変動はバイカル湖へ
15 流入する水量、すなわちバイカル湖集水域における降水量を反映したものであると考えられる。

16 アジア大陸内部における降水量の変動因子として、夏季アジアモンスーンの後退 (Jiang et al. 2007) が
17 考えられる。過去約 12,400 年間の Bayanchagan 湖の花粉データから見積もられた年間降水量は、約 6,500
18 年前から 4,500 年前にかけて減少傾向を示した (Jiang et al., 2006)。この原因として、Jiang et al. (2007)は
19 中国内部の湖堆積物やレス堆積層中の鉱物粒子サイズや花粉などから復元された乾湿状態を考慮し、夏
20 季アジアモンスーンの前線が 400 - 550 km 南へ後退したためであると推測している。また、モンゴル南
21 東部や中国北部は約 3,000 年前から現在にかけて、夏季アジアモンスーンの後退により、寒冷・乾燥期
22 であることが報告されている (Liu et al., 2002)。

23 バイカル湖において、完新世における水生植物指標の変動は、夏季アジアモンスーンの影響を示唆し
24 ている (Prokopenko et al., 2007)。したがって、バイカル湖集水域における降水量の変動は、夏季アジア
25 モンスーンの変動を反映している可能性がある。特に約 500 年前の降水量の減少については、Bayanchagan
26 湖周辺の降水量の減少 (Jiang et al., 2006) や全 U 濃度の減少と鉱物態中 U 濃度の増加から、乾燥してい
27 たと考えられ、夏季アジアモンスーンの後退が著しく進んでいたことが示唆される。

28 29 4. 謝辞

30 本研究は、萌芽的研究支援課題 (課題番号: 2007B1697) の援助を受けたものである。本報告で使用
31 したコア試料 BSS&EE06-2 は、2006 年 8 月に開催された名古屋大学・金沢大学 21 世紀 COE 教育共同プ
32 ロジェクト「バイカルサマースクール」で採取されたものである。本研究を遂行するにあたって、協力・
33 サポートをくださった JASRI の皆さまとバイカルサマースクールに参加された名古屋大学および金
34 沢大学をはじめとした皆さまに心より感謝致します。

35 36 5. 参考文献

37 Bush, A. B. G. (2005) CO₂/H₂O and orbitally driven climate variability over central Asia through the Holocene,
38 *Quaternary International*, 136, 15-23.

- 1 Edgington, D. N., Robbins, F. A., Colman, S. M., Orlandini, K. A., and Gustin, M. –P. (1996), Uranium-series
2 disequilibrium, sedimentation, diatom frustules, and paleoclimate change in Lake Baikal, *Earth and Planetary*
3 *Science Letters*, 142, 29-42.
- 4 Jiang, W., Guo, Z., Sun, X., Wu, H., Chu, G., Yuan, B., Hatte, C., and Guiot, J. (2006) Reconstruction of climate and
5 vegetation changes of Lake Bayanchagan (Inner Mongolia): Holocene variability of the East Asian monsoon,
6 *Quaternary Research*, 65, 411-420.
- 7 Jiang, W. Y., and Liu, T. S. (2007) Timing and spatial distribution of mid-Holocene drying over northern China:
8 Response to a southeastward retreat of the East Asian Monsoon, *Journal of Geophysical Research*, 112, D24111,
9 doi:10.1027/2007JD009050, in press.
- 10 Liu, H., Xu, L., and Cui, H. (2002) Holocene History of Desertification along the Woodland-Steppe Border in
11 Northern China, *Quaternary Research*, 57, 259-270.
- 12 Murakami T. (2005) The study of uranium in the Baikal basin, master thesis of the Environmental studies, Nagoya
13 University, Aichi
- 14 Prokopenko, A. A., Khursevich, G. K., Bezrukova, E. V., Kuzmin, M. I., Boes, X., Williams, D. F., Fedenya S. A.,
15 Kulagina, N. V., Letunova, P. P., and Abzaeva, A. A. (2007) Paleoenvironmental proxy records from Lake
16 Hovsgol, Mongolia, and a synthesis of Holocene climate change in Lake Baikal watershed, *Quaternary*
17 *Research*, 68, 2-17.
- 18 Tessier, A., Campbell, P., and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction procedure for the speciation of particulate
19 trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- 20 Yamamoto, Y., Takahashi, Y., Kanai, Y., Watanabe, Y., Uruga, T., Tanida, H., Yasuko, T., Shimizu, H. (2008)
21 High-sensitive measurement of uranium L_{III}-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) for the
22 determination of the oxidation states of uranium in crustal materials., *Applied Geochemistry*, DOI:
23 10.1016/j.apgechem.2008.02.005