

学 位 論 文 題 名

初期続成過程における海底堆積物中のウラン、
鉄及びマンガンの動態に関する研究

学位論文内容の要旨

陸上の物質は、河川あるいは大気を通して海洋に流入している。海洋へ流入した物質は、それぞれの物理化学的、生物化学的な性質により、海洋内での滞留時間は数十年から数百万年の幅を示すが、最終的には海底堆積物へ移行していく。沈降粒子によって海底堆積物表層へ運ばれた化学成分は、そこで沈降粒子がバクテリアによる分解を受けるため、一部は再び海水へ回帰し、その他の部分は海底堆積物として沈積する。また、海水に溶存している物質の一部は、堆積物の間隙水を経由して堆積物内部へ運ばれ堆積物へ沈着する。このような過程を経て海底堆積物へ沈積した物質は、堆積物表層（深さ約 2 m まで）での有機物の分解が主因となって起こる諸過程、初期続成過程において、溶解沈着を繰り返した後、一部が最終的堆積物として埋没していく。例えば、海底堆積物へ一度沈積したマンガンは、絶えず供給される堆積物によって埋没を受ける。堆積物下層の還元環境に到達したマンガンは+ 4 価 (MnO_2) から+ 2 価 (Mn^{2+}) へ還元される。+ 2 価に還元されたマンガンは間隙水へ溶けて上層に移動し、一部は酸化層で再び酸化され酸化物として間隙水から堆積物へ沈着し、一部は海水へ戻るという過程を繰り返している。そのため、堆積物の環境によって海底堆積物中のマンガンは、主に 3 つの鉛直分布（堆積物表面最大型、堆積物表層極大型、一定濃度型）が形成される。

このように、海底堆積物中の間隙水は、初期続成過程における物質の移動、濃集に大きな役割を演じている。そのため、間隙水中の化学成分の鉛直分布より、それらの成分の移動量及び移動方向を見積ることができる。また、堆積物中で起こっている反応が間隙水中の化学成分の組成、濃度に増幅して反映されるため、間隙水を研究することは、それらの反応機構を解明する手がかりを与えてくれる。また、化学成分の堆積物中での移行反応経路を推定するためには、さらに間隙水から堆積物へ沈着した化学成分の堆積物中での存在状態を明らかにすることが必要である。そこで、本研究では、初期続成過程における海底堆積物中での元素の動態を明らかにするため、

酸化還元に敏感であり、有機物と錯体を形成し易く、超ウラン元素と化学的性質が似ているためこれらの元素の挙動を解析するための基礎的な情報も得ることが可能なウランと、酸化還元に敏感であり、他の元素のキャリアーとなり得る鉄、マンガンに着目し、それらの元素の間隙水中での挙動、堆積物中での存在状態についての研究を行った。

本研究ではまず第1に、海水に溶存しているウランが堆積物へ移行していることを、海水のウラン濃度の鉛直分布から実証するために、海水から堆積物への活発なウランの除去が起こっている噴火湾の底層水を密に採水し、ウラン濃度を測定した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1) 1985年7月から9月にかけて、噴火湾底層水85m以深に停滞している海水のウラン濃度（塩分35PSUに標準化）は、水深85m以浅あるいは湾外のウラン濃度 $3.32 \mu\text{g}/\text{kg}$ に対して約5%の減少が認められた。

2) この観測結果から見積った底層水のウランの減少量は、 $0.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 3 \text{ month}$ であり、堆積物より見積ったウランの沈積速度とかなりよく一致した。これは、夏期、噴火湾底層水の停滞性が増し、海水から堆積物へのウランの移行が観測結果に現れたと考えることができる。

次に、海水から海底堆積物へのウランの移行挙動及び堆積物中での挙動を明らかにするために、噴火湾において間隙水を採取し、ウラン濃度を測定した。実験に先立ち、試料採取時における人為的な影響を調べるために、3つの搾水法によって間隙水を搾水した。その結果、以下のことが明らかとなった。

3) 堆積物採取時から間隙水搾水終了までの酸化によって、間隙水のウランの濃度が海水の濃度に比べて異常に高くなることが明らかとなった。

4) 柱状試料多深度同時搾水器で搾水した1990年7, 8, 9, 12月の間隙水のウラン濃度はいずれの月も海水より低く、堆積物の3-10cmで極小値が観測された。これは、海水中のウランが海水から堆積物へ移行しているという仮説を支持するものである。

また、間隙水中でのウランと溶存有機物、特に腐植物質との関係を調べるため、亜外洋から外洋域にかけて酸化還元環境が異なる3つの測点で堆積物を採取、間隙水を採取した。その結果、

5) 黄色を呈している日高舟状海盆と日本海溝堆積物の間隙水中のウランと腐植物質には、正の相関関係が存在した。この結果は、間隙水中でウラン-腐植物質錯体の存在の可能性を示唆している。

第2に、海底堆積物中での鉄、マンガンの存在形態を同定することを試みた。海底堆積物中の鉄、マンガンは、数百から数万ppmと比較的多量に存在しているが、それらの鉱物の結晶化

度が低いため、現在まで存在状態に関する報告はそれほどされていない。これらの存在状態を研究する手法として、本研究では、堆積物の色に着目した。なぜなら、沿岸から外洋域にかけての堆積物には、鉛直方向の色の変化が存在し、それは鉄とマンガンの相対濃度の変動と酸化還元状態の違いによるそれらの存在状態の変化によって起こると考えられているためである。そこで、海底堆積物の色を鉄、マンガンの存在状態を同定する手法として適用するために、簡単な色彩色差計を用いて、含水堆積物試料と乾燥粉末試料の色を測定する方法を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

6)測定した海底堆積物の色は、簡単な色彩色差計を用いて、 $L^*a^*b^*$ 色空間の3軸 L^* 、 a^* 、 b^* 値で表示することによって、迅速にしかも定量的に表すことができる。この方法の精度と感度は、含水試料と粉末試料の色の記載について十分満足するものである。

7)含水堆積物と乾燥粉末堆積物間の L^* 、 a^* 、 b^* 値の差は、主に含水率の変化に支配され、粒径、間隙水の溶存成分、均一性もある程度の影響を及ぼすことが明らかとなった。そのため、この方法は、それらのパラメーターの変動に注意深く考慮することによって、船上での含水試料の色の測定に適用することができる。

海底堆積物中の鉄、マンガンの存在状態を同定するため、本研究で検討した色彩色差計による海底堆積物の色の測定法をもちい、4つの典型的な鉛直方向の色の変動を示す沿岸から外洋域堆積物の粉末試料の色を測定し、鉄、マンガンとの関係を定量的に調べた。その結果、以下のことが明らかとなった。

8)海底堆積物の茶色と焦げ茶色の L^* 値（明度）は、酸化物態のマンガン含量によって支配されていることが明らかとなった。

9)海底堆積物の茶色の濃淡は、 a^* 値（赤－緑のパラメータ） b^* 値（黄－青のパラメータ）によって支配され、これらは堆積物中の主にゲータイト（ $\alpha\text{-FeOOH}$ ）のような水酸化物態の鉄によって支配されていることが示唆された。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	角 皆 静 男
副 査	教 授	大 谷 清 隆
副 査	教 授	梶 原 昌 弘
副 査	教 授	米 田 義 昭
副 査	教 授	松 永 勝 彦
副 査	助教授	乗 木 新一郎

陸上より放出された物質は、河川あるいは大気を経由して地球表面の約70%を占める海洋へ流入している。流入した物質は、その化学的性質に従ってさまざまな時間スケールで海底堆積物へと移行する。近年問題となっているさまざまな汚染物質も同様に最終的には堆積物となる。それで、産業廃棄物や放射性廃棄物の海洋投棄、深海底処分が計画されている。しかし、海底に達した物質がそのまま堆積物になるわけではないので、その実行には、海底堆積物表層での物質の動態を把握することが必要である。

そこで本研究では、海底堆積物表層で起こる変化、初期続成過程、の際に物質がどのように挙動するかを明らかにするため、酸化還元過程に敏感であり、還元環境で溶けやすく、酸化環境で沈澱しやすいウランと、同様に酸化還元過程に敏感であるが、逆に酸化環境で溶けやすく、還元環境で沈澱しやすいマンガンに着目し、それらの元素の堆積物中での存在状態や間隙水を通しての動きについての研究を行った。

本研究の成果は以下のとおりである。海水に溶存しているウランが堆積物へ移行していることを、海水のウラン濃度の鉛直分布から実証するために、堆積物中にウランが高濃度で存在している噴火湾においての底層水を密に採水し、海水中のウラン濃度を高精度で測定した。その結果、

1) 1985年7月から9月にかけて、噴火湾底層水85m以深に停滞している海水のウラン濃度（塩分35PSUに標準化したもの）は、水深85m以浅あるいは湾外水のウラン濃度に対して約5%の減少が認められた。

2) この観測結果から見積もった底層水のウランの減少量は3カ月間に $0.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、堆積物より見積もったウランの堆積速度とよく一致した。これは、夏期、噴火湾水が成層化し、底層水が停滞した時に現れたものであるが、海水から堆積物へウランが移行していることを示す証拠である。

次に、海水から海底堆積物へのウランの移行過程を堆積物の方から直接証明するために、噴火湾において間隙水を採取し、ウラン濃度を測定した。ところが、3つ方法で堆積物から間隙水を搾水したところ、その方法によって間隙水中ウラン濃度は極めて大きく変わることがわかった。つまり、

3) 堆積物採取から間隙水搾水終了までの間に一度でも空気に触れると、間隙水のウランの濃度は異常に高くなったが、空気への触れさせ方の差異による変動は小さかった。このことは、堆積物粒子表面から酸化によって離れたウランは容易に戻らないことを示している。

4) 空気に触れさせない条件で搾水した場合には、ウラン濃度は海水より低く、ウランが海水から堆積物へ移行していることが証明できた。

また、間隙水中でウランと溶存有機物との関係を垂外洋から外洋域にかけての3測点で堆積物を得て調べた。その結果、

5) 黄色を呈している日高舟状海盆と日本海溝堆積物の間隙水中のウランと腐植物質の間には、正の相関関係が存在し、間隙水中にウラン-腐植物質錯体が存在する可能性が示唆された。

海底堆積物中での鉄、マンガンの存在形態を同定するため、それらと堆積物の色との関係を利用することを考えた。その結果、以下のことが明らかとなった。

6) 海底堆積物乾燥粉末試料の色は、簡単な式彩色差計を用いて、 $L^* a^* b^*$ 色空間の3軸 L^* 、 a^* 、 b^* 値を用いて、迅速にしかも定量的に表示できることがわかった。

7) 含水堆積物と乾燥粉末堆積物間の L^* 、 a^* 、 b^* 値の差を含水率の差として表すことができた。すなわち、船上での含水試料の色を測定し、後に含水率を測定すれば、堆積物中の呈色物質について知ることが可能となった。この式彩色差計による方法を4つの典型的な海底堆積物柱状試料に応用し、その鉛直方向の色の変化を測定し、それと鉄、マンガン含量との関係を定量的に調べた。その結果、

8) 海底堆積物の茶色と焦げ茶色の L^* 値(明度)は、酸化物態のマンガン含量に依存することが明らかとなった。

9) 海底堆積物の茶色の濃淡は、 a^* 値(赤-緑のパラメータ) b^* 値(黄-青のパラメータ)によって表示でき、これらは堆積物中の主にゲータイト($\alpha\text{-FeOOH}$)のような水酸化物態の鉄の含量に依存していることが示された。

以上、本研究によって得られた成果は、海底堆積物の表層において、その初期続成過程に伴い、ウラン、鉄及びマンガンが活発に動いていることに関する重要な知見であり、博士(水産学)を授与するのにふさわしいものと認められる。