

氏名	坂口 綾
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第877号
学位授与の日付	平成19年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	Geochemical studies on environmental dynamics in lake system through naturally occurring radionuclides (天然放射性核種を利用した湖沼系における環境動態研究)
論文審査委員(主査)	山本 政儀(自然計測応用研究センター・教授)
論文審査委員(副主査)	小村 和久(自然計測応用研究センター・教授), 柏谷 健二(自然計測応用研究センター・教授), 中西 孝(自然科学絵研究科・教授), 平山 直紀(自然科学研究科・助教授)

## Abstract

Geochemical studies on environmental dynamics in lake system were conducted at Lake Baikal, Siberia and Lake Biwa in Japan, by using naturally occurring radionuclides, U and Th isotopes and  $^{22}\text{Na}$ .

Long and short sediment cores from Lake Baikal bottom have been measured for U and Th isotopes ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{230}\text{Th}$ ), in order to study their sedimentation behaviors and to look for a linkage to paleoenvironmental changes including chronological aspect. The discrimination of the bulk  $^{238}\text{U}$  into the authigenic and terrigenous  $^{238}\text{U}$  fractions revealed that the authigenic  $^{238}\text{U}$  flux displayed higher values during the warm intervals and lower values during the cold intervals. Remarkable variation of authigenic  $^{238}\text{U}$  flux in the sediments between in interglacial and glacial intervals might be due to the decreases of both U content and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratio in lake water during the glacial intervals. The authigenic and terrigenous  $^{238}\text{U}$ , including  $^{232}\text{Th}$ , in sediments are potential indicators of long-term climate-sensitive processes, especially in catchment hydrology.

Application of cosmogenic radionuclide  $^{22}\text{Na}$  to limnological research was first successfully performed in the Lake Biwa system. The  $^{22}\text{Na}$  was determined from large water samples by using the ultra low-background Ge-detector installed at underground Lab. after simple chemical separation. Mass balances of  $^{22}\text{Na}$  from the watershed to river and lake were constructed by considering the atmospheric deposition of  $^{22}\text{Na}$ . The mean residence times of  $^{22}\text{Na}$  in the southern and northern basins and watershed of Lake Biwa were estimated. The quantity of groundwater flow into the lake was also roughly estimated from the specific activity of  $^{22}\text{Na}/\text{Na}$ . The  $^{22}\text{Na}$  may be useful as tracer in tracing the conservative elements in lake water and the fate of contaminants with similar chemical properties in the watershed.

環境中に存在する放射性核種は、系列・起源・物理的半減期の違いなどにより、同じ元素でもそれぞれ同位体の挙動が異なる。そのため、それぞれ同位体の事象を把握することで時間や速度変化の情報も与える有用な地球化学的プロキシになると考えられる。さらに、放射性核種の存在状態や挙動も資源や核廃棄物処理のアナログ研究の面から重用視されている。このような放射性核種の利点を最大限活用する地球化学的研究を目指し、分析・測定的基础研究とその応用を、湖沼系を中心とした以下のような課題で取り組んできた。

### (1) 天然放射性系列核種 U・Th 同位体( $^{238}\text{U}$ , $^{234}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{230}\text{Th}$ )を活用した研究

今日、人類も含めた生物多様性存続の危機という観点から、海洋や極域のみならず、陸域の気候・環境変動の復元が緊急かつ重要な課題となっている。陸域の気候・環境変動に絡む情報は、様々な形で湖

沼堆積物中に連続的に記録されており、物理・生物・化学的な解析での古気候復元研究が試みられている。本研究では、堆積物中の天然放射性系列核種ウラン・トリウム同位体( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ )を、環境変遷史を詳細に解説する新たなプロキシとして確立すると共に、堆積物への  $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$  法、アイオニウム ( $^{230}\text{Th}$ - $^{238}\text{U}$ )年代測定法の適応を目指した基礎研究を行ってきた。フィールドは、地理的・地質的条件から本研究に最適であるシベリアのバイカル湖とした。

**[方法]** 1998年9月にバイカル湖のアカデミッシュャンリッジで採取した堆積物コア試料 VER98-1-6 (53°44'46" N, 108°24'38" E コア全長約 10 m)、及び2003年8月にセレンガデルタ沖で採取した表層堆積物コア試料 03B-4a (52°12.035' N, 105°59.045' E コア全長約 60cm)を用いた。有機物含有量、炭酸塩含有量、生物起源シリカ(Bio-Si)含有量、全岩・鉱物中央粒径の詳細な測定を行い、VER98-1-6はOrbital-tuning法、03B-4aは $\text{ex}^{210}\text{Pb}$ ・ $^{137}\text{Cs}$ 法で堆積年代決定を行った。U・Th同位体および化学的情報を得るため、全分解・逐次抽出後(炭酸塩、Fe-Mn酸化物、有機物、Bio-Si、残さフラクション)、U・Th同位体の化学分離・ $\alpha$ 線測定( $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ )、AESによる安定元素の測定を行った。また、4地点の表層、中層、底層で採取した水試料についても、 $^{238}\text{U}$ 濃度および $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を測定した。試料採取地点はFig. 1に示す。

**[結果・考察]** 湖水の溶存  $^{238}\text{U}$  濃度および  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比は試料採取地点や深度にかかわらずほぼ一定(平均 6 mBq/L 及び 2.13)で、国内の湖平均(0.3 mBq/L および ca. 1.3)と比較して両者共に高い値を示した。アカデミッシュャンリッジで採取した VER98-1-6 コアは過去約 230 kyr までカバーしており、平均堆積速度は 4.32 cm/kyr で、粒径などの物理量変動パターンはこれまでに報告されているものと矛盾しない結果であった。堆積物中  $^{238}\text{U}$  濃度は、45.9-402.9 mBq/g の範囲で変動し、氷期に低く間氷期に高い明瞭な傾向を示すと共に、 $^{232}\text{Th}$  濃度は  $^{238}\text{U}$  と逆相関を示した。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比は岩石中で予想される放射平衡値(1.00)から大きくずれており(1.01-1.92)、堆積物中の  $^{238}\text{U}$  濃度深度分布との類似から、間氷期に湖内溶存 U 由来である“自生性 U”の沈積が示唆された。陸源成分中の U・Th 同位体組成が一定であるとの仮定の下に、Th 同位体比組成を用いて堆積物中の U を陸源性(岩石由来)成分と自生性成分に識別を試みた。ウラン濃度の高い深度についての識別の妥当性は、自生性 U・Th を用いた  $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$  法・アイオニウム( $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$ )年代決定法(式 1、2)と Orbital-tuning 法によって試算した堆積速度との比較により確認した。

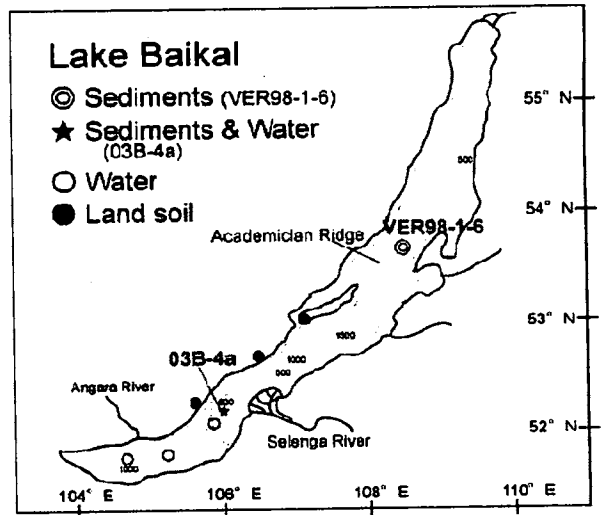


Fig.1. Map showing sampling locations in Lake Baikal system.

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1 + (R_0 - 1) \cdot \exp(-\lambda_4 \cdot S/D) \quad \text{---(1)}$$

$$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} = [1 - \exp(-\lambda_0 \cdot S/D)] + (R_0 - 1) [\lambda_0 / (\lambda_0 - \lambda_4)] \cdot [\exp(-\lambda_4 \cdot S/D) - \exp(-\lambda_0 \cdot S/D)] \quad \text{----(2)}$$

$\lambda_4$ ,  $\lambda_0$  は  $^{234}\text{U}$  および  $^{230}\text{Th}$  の壊変定数 (1/kyr)、S は堆積速度 (cm/kyr)、D は堆積物表層からの深度 (cm)、 $R_0$  は自生性  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  の初期放射能比 ( $R_0=2.13$ ) を表す。式(1)(2)より求めた  $S=4.47 \pm 0.37$  cm/ky は Orbital-tuning 法による 4.32 cm/kyr とよい一致を示した。識別後のそれぞれの成分および組成フラックス ( $\text{Bq}/\text{cm}^2/\text{kyr}$  または  $\text{g}/\text{cm}^2/\text{kyr}$ ) を比較した結果、陸源性  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  フラックスは集水域土壌浸食量の指標となる鉱物フラックスと同様な変動を示した (Fig. 2)。鉱物の細粒化やこれまでの報告から、河川流量が漸減する氷期における外来性成分供給の増加は、風成塵や湖周辺に発達した氷河による集水域岩石の碎屑物の流入量増加に起因す

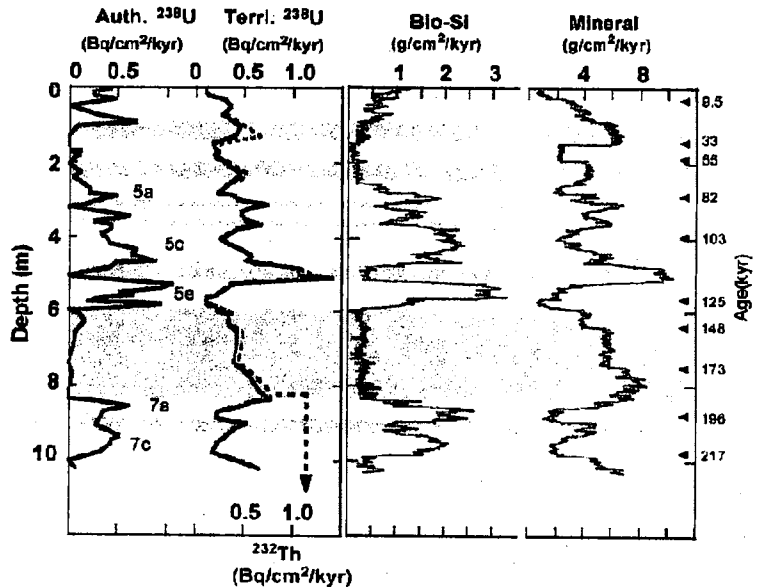


Fig. 2. Depth distributions of fluxes of authigenic  $^{238}\text{U}$ , terrigenous  $^{238}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  ( $\text{Bq}/\text{cm}^2/\text{kyr}$ ) together with those of Bio-Si (biogenic-silica) and mineral ( $\text{g}/\text{cm}^2/\text{kyr}$ ).

ると考えられる。自生性  $^{238}\text{U}$  フラックスの変動は、氷期に少なく間氷期に多い Bio-Si フラックスと非常によい対応が見出され (Fig. 2)、陸源・自生性それぞれの U・Th 成分が過去の情報を引き出すパレオマーカールとして有用である可能性を示唆した。逐次抽出実験の結果からは、予想していた Bio-Si フラクションへの U 濃縮は確認されず、バルク  $^{238}\text{U}$  の 61.5-86.1% が炭酸塩および Fe-Mn 酸化水酸化物フラクションに抽出された。氷期・間氷期を通して堆積物の組成変化による U 吸着能力に顕著な差が認められないことや、 $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$  法・アイオニウム ( $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$ ) 年代決定法が間氷期の条件では、堆積ウラン濃度の低い氷期の堆積層に適應できないことなどから、間氷期・氷期間で湖水中のアルカリニティ、pH さらには溶存  $^{238}\text{U}$  濃度および  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比が極端に異なっていたことが推察された。

一方、セレンガデルタ沖で採取した 03B-4a 表層コアの分析結果はアカデミッシュンリッジのコアから得た結果とは全く異なっていた。このコアの平均堆積速度は約 30cm/kyr とかなり速く、堆積物組成は鉱物含有量が 70-85% を占め比較的大きなサイズの碎屑物が堆積していた。 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  濃度はそれぞれ 70-123、36-56mBq/g の範囲で変動していた。 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比は、平均  $1.71 \pm 0.07$  の非平衡値を示し、自生性 U の存在を示したものの変動幅は大きくなかった。ウラン同位体比組成を用いて、陸源性・自生性  $^{238}\text{U}$  に識別した結果、自生性  $^{238}\text{U}$  の変動は、堆積物組成のいずれの変動とも一致しておらず、特に 20-40cm の Bio-Si 濃度が低い深度で自生性 U 濃度が最も高くなっていた。この深度では、非常に細かい粒度の鉱物成分が多く堆積していること、U 逐次抽出分析の結果から Fe-Mn 酸化水酸化物フラクションに抽出される U 濃度と堆積物粒径によい一致があることから、セレンガデルタ沖に堆積する自生性 U は、河川から供給される鉱物の U 吸着能に左右される可能性があるとして推測された。

このように、バイカル湖底堆積物中 U(Th) は、湖内環境の変化というよりはむしろ集水域での水文環境変化を反映していると示唆された。さらに、簡便な自生性 U・Th 試算による、堆積物への  $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$  法・アイオニウム ( $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$ ) 年代決定法適應可能性を示唆した。

(2) 極微量宇宙線生成核種  $^{22}\text{Na}$  を利用した研究—陸水中  $^{22}\text{Na}$  定量法開発と応用—

湖沼での水や物質の循環様式、循環量そして滞留時間の概念は、淡水資源すなわち“水の価値”を考える上で非常に重要である。本研究は宇宙線生成核種  $^{22}\text{Na}$  ( $T_{1/2}=2.6\text{a}$ ) の化学・物理的特長から、この核種を保存性(可溶性)物質のトレーサーとして位置づけ、集水域も含めた湖沼系における保存性物質輸送システムの定量化を目的とした。水圏中の  $^{22}\text{Na}$  濃度は極めて低く、過去にこの核種を陸水に活用した研究例は皆無であった。そこで、まず湖水・河川水中の  $^{22}\text{Na}$  定量法を確立し、琵琶湖水系への適応を試みた。

**[方法]** 尾小屋地下測定室内 Ge 半導体検出器の検出限界及び湖水中  $^{22}\text{Na}$  濃度の概算から、試料水は少なくとも 500 L 以上必要であると見積もられた。それ故、大量の水試料から Na を効率よく回収するためにイオン交換カラム(73 mm $\phi$  x 430 mm; Amberlite resin)を用いて溶存イオンを捕集した。樹脂に吸着したイオンを塩酸で溶離後、マトリクス除去のため Ca, Mg を炭酸塩沈殿、Si を酸化物、さらに測定上妨害となる  $^{40}\text{K}$  からのコンプトン効果を低減のために  $^{40}\text{K}$  (K) をカリポール沈殿として除去した。このようにして得た残渣を直径 3.5cm の円盤状に成形し、尾小屋地下測定室内極低バックグラウンド仕様 Ge 半導体検出器で  $\gamma$  線測定を行った。

試料は、琵琶湖(135°58'00" N、35°10'30" E、水深 51m 地点、

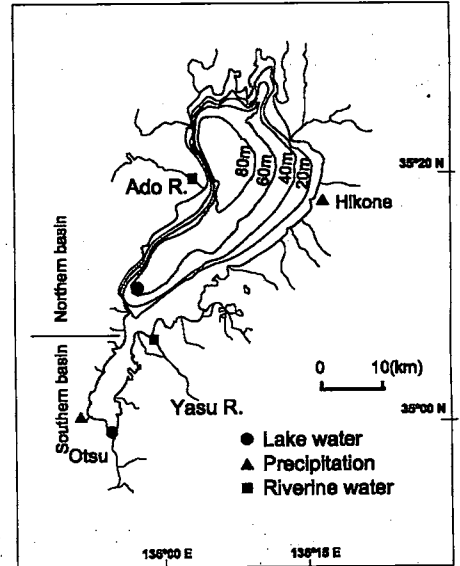


Fig.3. Map showing sampling locations in Lake Biwa system.

10、20、30、40m 深度)及び代表的な流入河川、安曇川、野洲川そして唯一の流出河川、瀬田川で 2001 年 6 月から 2002 年 5 月の期間に採取した。また、 $^{22}\text{Na}$  収支構築のための降水採取(大津、彦根)も併せて実施した(Fig. 3)。

**[結果・考察]** まず、溶存する主イオン Ca, Mg, Na, K, Si(湖水 500L 相当)に既知量の  $^{22}\text{Na}$  を添加した模擬試料を用いて、構築した方法による Na の回収率を検討した。その結果、K( $^{40}\text{K}$ )は 95%以上が除去され、Na に関しては  $98\pm 2\%$  ( $n=5$ ) の回収率を得たため、本手法が湖水中の  $^{22}\text{Na}$  精製に十分適用可能であることを確認した。

琵琶湖は 5 月中旬から 11 月中旬まで成層し、冬の厳寒期に大循環する温暖 1 回循環湖である。湖水の  $^{22}\text{Na}$  濃度は深度別、季節別に比較しても測定誤差範囲内でほぼ一致しており  $^{22}\text{Na}$  に対する成層の影響は見られなかった。流入河川が 500 以上を超える琵琶湖において主要流入 2 河川(安曇川野洲川：全流入量の約 25%)の  $^{22}\text{Na}$  濃度を測定してきたが、試験的に姉川(全流入量の約 20%を負荷)で 2002 年 5 月に採取・測定したものでは、野洲川や安曇川と比較すると約 4 倍の  $^{22}\text{Na}$  濃度が検出された。このように河川による濃度差は大きく、今回の実測値のみでの収支構築は困難であると判断した。そこで、全て実測値で収支構築が可能な南湖からの評価を試み、北湖、集水域を含む  $^{22}\text{Na}$  収支を構築した。

南湖	$\Delta I_s / \Delta t = A_s + I_n \cdot kn - I_s(\lambda + ks)$	$\tau_s = 1 / ks$	—(3)
北湖	$\Delta I_n / \Delta t = A_n + I_c \cdot kc - I_n(\lambda + kn)$	$\tau_n = 1 / kn$	—(4)
集水域	$\Delta I_c / \Delta t = A_c - I_c(\lambda + kc)$	$\tau_c = 1 / kc$	—(5)

Aは大気からの $^{22}\text{Na}$ 年間降下量(MBq/y)、Iは湖水中の $^{22}\text{Na}$ 総量(MBq)、 $\lambda$ は壊変定数(1/y)、 $k$ は除去定数(1/y)そして $\tau$ は $^{22}\text{Na}$ 平均滞留時間(1/k)である。下付s、n、cは南湖、北湖、集水域を示す。定常状態を仮定して計算した結果、南湖、北湖での $^{22}\text{Na}$ 滞留時間が約18日、5.5年と見積もられ、湖水自身の滞留時間とも矛盾しない結果を得た(Fig. 4)。また、集水域での $^{22}\text{Na}$ 滞留時間を約7.3年と評価できた。現在、琵琶湖集水域の水や保存性物質の滞留時間に関して上記のものと比較しうる値が報告されていないため、この評価法の妥当性についてさらに検討を要すると考える。しかしここでの評価は、今後琵琶湖水系物質循環研究において一つの指標となりうると確信する。

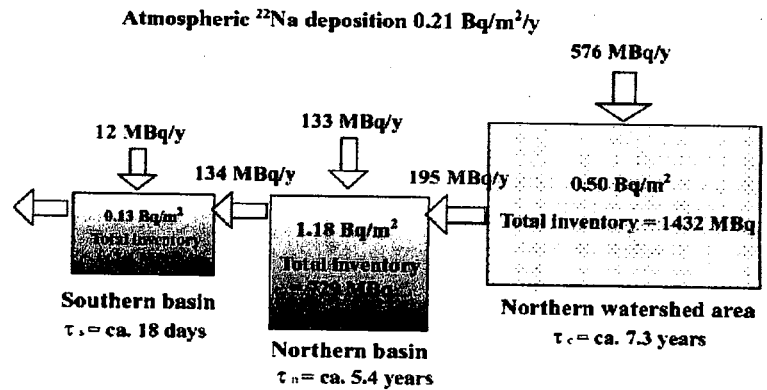


Fig. 4. Result of  $^{22}\text{Na}$  mass balance calculation in Lake Biwa system. Result of  $^{22}\text{Na}$  mass balance calculation in Lake Biwa system. The symbols of  $\tau_s$ ,  $\tau_n$  and  $\tau_c$  mean residence times in southern(s) and northern(n) basins, and catchment area(c), respectively.

さらに、以下の式を用いて実測では定量が極めて困難である湖内への地下水流入量の評価を試みた。

$$^{22}\text{Na}: \Delta I_A / \Delta t = F_A - I_A(\lambda + k) \quad \text{---(6)}$$

$$\text{Stable Na}: \Delta I_S / \Delta t = F_S - I_S \cdot k \quad \text{---(7)}$$

$$(I_A / I_S) = (F_A / F_S) / \{k / (\lambda + k)\} \quad \text{-----(8)}$$

ここでのパラメーターの単位は上記と同様である。これらの式に文献値、及び実測安定Na濃度と $^{22}\text{Na}$ の比放射能を適用すると、湖内への地下水年間流入量は約14億トと見積もられた。これまでに琵琶湖内への地下水年間流入量は0.1 - 22億トの幅広い値が降水量や蒸発散量の測定、モデル計算等から評価されてきたが、新たに $^{22}\text{Na}/\text{Na}$ 比放射能から比較的簡便な地下水流入量評価法を導入することが出来た。

このように、本研究により初めて陸水圏中の極微量 $^{22}\text{Na}$ 測定に成功し、水文学分野へこの核種の適用を可能にした。

## 学位論文審査結果の要旨

流域-湖沼系は、水や物質が循環するまとまりのよい空間であり、特に湖沼は淡水のリザーバーとしてのみならず、その堆積物は過去の自然や人為的活動によるグローバル・ローカルな環境変動の記録計としての役割を果たしている。本論文は、自然界に存在する放射性核種の湖沼系への利用を目指して、宇宙線生成核種ナトリウム-22( $^{22}\text{Na}$ )を水や可溶性汚染物質循環解明のトレーサーとして、またウラン(U)・トリウム(Th)同位体を湖底堆積物からの環境変動解析の新たなプロキシとして、それらの有用性を追及したものである。本論文で得られた成果は大別して次の2点からなる。

(1) 琵琶湖水系で約 500L の大量水試料から  $^{22}\text{Na}$  を回収・分離精製し、旧尾小屋鉦山地下測定施設に設置した極低バックグラウンド Ge 検出器を用いることで、水圏の極微量  $^{22}\text{Na}$  の定量化を実現させた。開発した方法で、従来不可能であった大気→集水域→流入河川→湖→流出河川の一連の系における可溶性汚染物質の輸送過程を定量化すると共に湖内への地下水流入量を評価した。

(2) 気候変動に鋭敏な地域に位置する古代湖であるバイカル湖のコア堆積物(約 10m)中の U・Th 放射性同位体を、他の物理・化学・生物的パラメータと共に詳細に測定した。これらパラメータおよび同位体組成の解析により、第四紀更新世の簡易的な堆積年代測定法( $^{234}\text{U}$ - $^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ - $^{238}\text{U}$ )の適応可能性、さらに U・Th 同位体が集水域土壌浸食量や湖内一次生産量を反映する古環境復元プロキシとしての有用性を示唆した。

以上の研究成果を骨子とする当該学位論文に関し、2月6日の口頭発表の前後に審査委員会を開催して協議を行った。その結果、本論文は放射化学、地球化学、環境科学分野の進展に寄与する一般性に富む新知見を提供しており、博士(理学)の学位を授与するに値するものと判定した。