

過去 5,200 年間における気候変動に対するバイカル湖堆積物コア中の ウランの化学形態の応答

村上拓馬¹⁾, 勝田長貴²⁾, 高橋嘉夫³⁾, 山本鋼志¹⁾, 高野雅夫¹⁾, 宇留賀智哉⁴⁾, 谷田肇⁴⁾, 寺田靖子⁴⁾, 渡邊隆広⁵⁾, 中村俊夫⁶⁾, 河合崇欣⁷⁾

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 4)(財)高輝度光科学研究センター 5)東北大学大学院理学研究科 6)名古屋大学年代測定総合研究センター 7)(社)国際環境研究協会

1. はじめに

バイカル湖堆積物中のウラン濃度は、その集水域にウラン鉱床が存在するため、一般的な湖沼や海洋の堆積物より高い値を示す。そして、そのウラン濃度は、氷期-間氷期スケールで biogenic-Si や有機炭素量と共に変動し、気候変動指標となることが知られている (Gavshin et al., 1998; Edgington et al., 1996; Goldberg et al., 2000)。間氷期における高いウラン濃度は、珪藻質層中に含まれる有機物中のウラン濃度が増加したと推測されている (Gavshin et al., 1998)。また一方で、堆積物中のウランに着目した研究は、オートラジオグラフィを用いたウランの農集部分の検出 (Zhmodik et al., 1999, 2003, 2005) やその同位体比組成からの自生性・陸源性起源の割合の見積もり (Sakaguchi et al., 2005) がある。Zhmodik et al. (1999, 2003, 2005) は、ウランがリン酸塩、有機物、Fe 酸化物および鉱物粒子とともに存在することを、Sakaguchi et al. (2005) は、全岩中のウランの 50-80% が自生性のウランで占められることを明らかにした。しかし、気候変動を反映したウランの堆積プロセスについては、明らかにされていない。

地球表層環境におけるウランは、主に 4 価と 6 価の酸化数をとる。それらの特徴として、U(IV) は低い溶解度を、U(VI) は高い溶解度を持つ。特に、酸化的な環境において、U(VI) は、炭酸イオン (CO_3^{2-}) と安定な水溶性の錯体を形成し、高い移動性を持つ (Krauskopf and Bird, 1995)。したがって、酸化状態下における Fe 酸化水酸化物を含む鉱物粒子や有機物への吸着 (Catalano et al., 2005; Sylwester et al., 2000; Zhou and Gu, 2005) やウランの還元状態下における沈殿 (Lovely et al., 1991) といったウランの沈殿・固定に着目した研究が行われてきた。

ウランの化学状態を知る方法としては、X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray absorption fine structure) 法がある。XAFS 法には、透過法と蛍光法があるが、目的元素の濃度が非常に低い場合には、主に蛍光法が採用される。しかし、蛍光 XAFS 法によるウランの L_{III} の XAFS スペクトル測定には、次の問題点から質の良い XAFS スペクトルを得ることができない。その問題点としては、1) 測定される U の $L\alpha$ 線 (13.165 keV) は、Rb の $K\alpha$ 線 (13.395 keV) と近接する。2) 天然試料中に含まれる U 濃度は、Rb 濃度に比べ、圧倒的に低い。したがって、通常の蛍光 XAFS 法では、U 濃度の低い天然試料中の U の $L\alpha$ 線を検出できず、 L_{III} の XAFS スペクトルを得ることができない (Yamamoto et al., 2008)。Yamamoto et al. (2008) は、Bent Crystal Laue Analyzer (BCLA) と 19-element Ge solid-state detector (SSD) を用いた蛍光分光 XAFS 法により、Rb の $K\alpha$ 線をはじめとしたバックグラウンドの X 線を除去し、質の良い L_{III} の XAFS スペクトルを得ることに成功した。

本研究では、蛍光分光 XAFS 法 (Yamamoto et al., 2008) により質の良いウランの X 線吸収端構造 (XANES: X-ray absorption near edge structure) スペクトルからウランの酸化数を明らかにする。さらには、逐次抽出法により、化学種別のウラン濃度を測定する。本研究の目的は、バイカル湖表層堆積物コア中のウランの酸化数および化学種から、気候変動を反映するウランの堆積メカニズムを解明することである。

2. 試料

2006 年 8 月、バイカル湖の南湖盆において、グラビティーコアラを用いて、4 本のコア試料が採取された。本研究では、そのうちの 1 本である BSS&EE06-2 コア (全長: 39cm) を用いた。BSS&EE06-2 コアは、セレンガデルタに近い、ブルグジェイカサドル沖 (52°23'59.0"N, 106°07'25.0"E) で採取されたものである (Fig. 1)。採取後、コアラ未開封のまま、名古屋大学に運ばれ、-20°C で冷凍保存された。

コア試料の堆積年代については、名古屋大学のダネトロン加速器質量分析装置を用いて、堆積物中の全

有機炭素量から見積もられた5点の ^{14}C 年代値を使用した。本研究では、 ^{14}C 年代値の各2点間の堆積速度が一定と仮定することによって、コアの年代を決定した。暦年代については、最表層の ^{14}C 年代値1,418年を各試料の ^{14}C 年代値から減算した後、InTCAL04(Stuiver et al., 2004)によって換算した。

3. 分析方法

3.1 逐次抽出法(Tessier et al., 1979)

試料は、1cm 間隔でサブサンプリングされた後、凍結乾燥により、乾燥され、メノウ乳鉢を用いて粉碎されたものである。逐次抽出法については、Tessier et al. (1979)を用いた。その手順については、Fig. 2 に示す。各抽出態(イオン交換態、炭酸塩態、Fe-Mn 酸化物態、有機物態および残さ態)中のウラン濃度については、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いて、測定した(Fig. 3)。

3.2 XAFS

試料の前処理については、ウランの酸化を防ぐために、窒素雰囲気下にて、1cm 間隔でサブサンプリングし、酸素不透過性フィルムによって密閉した。XAFS 測定に用いた試料は、BSS&EE06-2-01(0-1cm)、06(5-6)、11(10-11)、16(15-16)、21(20-21)、25(24-25)-30(29-30)、33(32-33)、39(38-39)の13試料である。また、標準試料としては、6価の硝酸ウラニル($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$)を用意した。

XAFS の測定については、SPring-8 の共用ビームライン BL37XU を利用した。本研究では、ウランの $\text{L}\alpha_1$ 線(13.61keV)を高感度に検出するため、分光結晶 Bent Crystal Laue Analyzer(BCLA)と19素子ゲルマニウム半導体検出器を用いた蛍光分光 XAFS 法(Yamamoto et al., 2008)を参照した。Yamamoto et al. (2008) と異なる点は、1)ビームサイズが $0.4 \times 1.0 \text{ mm}^2$ である点、2)1点4秒の測定条件で1試料につき、異なる部分を3ヶ所測定した後、得られた XANES スペクトルを積算した点の2つである。得られた XANES スペクトルのデータ処理については、バックグラウンド減算後、17.25 keV の値で規格化した(Fig. 4)。吸収端のピークエネルギー値については、ノイズの影響を取り除くために、ローレンツ関数とアークタンジェントの組み合わせ最小二乗法によって、XANES スペクトルを再現し、得られた値を用いた(Table 1)。Bertsch et al. (1994)は、 U(IV)/U(VI) のモル比とそれらの試料中のウランの XANES スペクトルの吸収端のピークエネルギー値との相関から、ピークエネルギー値がウランの酸化状態、すなわち U(IV)/U(VI) 比を反映していると結論づけている。本研究では、その相関関数(Bertsch et al., 1994)から、堆積物中に存在する U(VI)/U(IV) 比を見積もった(Fig. 5)。

4. 結果

Fig. 3 に BSS&EE06-2 コア中のウランの全岩と各抽出態中の濃度を示した。全岩、イオン交換態、炭酸塩態、Fe,Mn 酸化物態、有機物態および残さ態中のウラン濃度は、それぞれ 8~21、0~0.2、3~11、1~6、1~4 そして 1~2ppm であった。とくに、炭酸塩態に抽出されたウラン濃度は、全岩のウラン濃度の約 40~60%を占め、さらにそれらの変動は高い正の相関を示した。

BSS&EE06-2 コアの試料らのウランの XANES スペクトルは、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ のそれと類似している(Fig. 4)。しかし、BSS&EE06-2-01 および 06 以外の試料については、XANES スペクトルの吸収端の低エネルギー側への若干のシフトがみられた(Table 1, Fig. 4 & Fig. 5)。

5. 考察

5.1 気候変動に応答したウランの堆積プロセスについて

バイカル湖堆積物中の全岩のウラン濃度の変動は、各抽出態中のウランの濃度と変動(Fig. 3)から、炭酸塩態に抽出されるウランを主に反映している。炭酸塩態中に抽出されるウランの濃度の変動は、北大西洋堆積物コアから得られた IRD stack の変動(Bond et al., 2001)と類似している(Figs. 6(a)および(b))。特に B1, B2, B3 および B4 では、一時的なウラン濃度の増加がみられた。これらの B1, B2, B3 および B4 の期間は、IRD stack が増加している 0~3 に対応すると考えられる。IRD は、砕屑物がグリーンランドの拡大した氷床によって運搬されたものであり、その増加は、北半球の寒冷化の指標となる(Bond et al., 2001)。したがって、完新世におけるバイカル湖堆積物中のウラン濃度は、北半球の寒冷時に増加している。

バイカル湖堆積物中のウラン濃度の変動については、ウランの同位体比組成から推定された自生性ウランの変動と逐次抽出法による抽出形態別のウラン濃度の変動から、有機物や Fe,Mn 酸化物を含む鉱物粒子への吸着容量の変化の反映が示唆されている(Sakaguchi et al., 2006)。特に Fe 酸化物の吸着率は、鉱物粒子や有機物の吸着率に比べ、高い(Arnold et al., 1998; Manaka et al., 2008)。バイカル湖内では、堆積物表層に Fe や Mn の酸化物が確認されており(Deike et al., 1997; Granina et al., 2004)、堆積物表層や水柱において Fe 酸化物が生成されていると考えられる。したがって、ウラン濃度の変動は、Fe 酸化物の生成量を反映している

かもしれない。

5.2 堆積物中におけるウランの挙動について

BSS&EE06-2 コア試料中のウランについては、得られた XANES スペクトルの形の類似とその吸収端の位置の遷移から、主に U(VI) で存在し、深度 10cm 以深で一部のウランが U(IV) として、還元されていると考えられる (Table 1, Fig. 4 & Fig. 5)。堆積物中のウランは、Fe(II) や微生物活動による還元が報告されている (Liger et al., 1999; Lovley et al., 1991)。したがって、堆積したウランについては、U(VI) として埋没後、続成作用により U(IV) へ還元されたと考えられる。

6. 結論

完新世におけるバイカル湖堆積物中のウラン濃度は、北大西洋堆積物中の IRD の増加と同期しており、寒冷期に増加していることがわかった。そのウランの流入・堆積プロセスについては、次のように考えられる。まず、ウランは、U(VI) として、Fe 酸化物を主とした鉱物粒子や有機物に吸着し、流入・堆積する。そして埋没後、続成作用により、U(VI) の一部が U(IV) として、還元され、固定されたと考えられる。そのウラン濃度の増減については、吸着率の高い Fe 酸化物の生成量の変動の可能性が考えられる。このバイカル湖内における Fe 酸化物の生成プロセスの解明については、今後の課題である。

7. 謝辞

本研究は、萌芽的研究支援課題 (課題番号: 2008A1747) と研究拠点形成費補助金 (21 世紀 COE プログラム No.G-4「太陽・地球・生命圏相互作用系の変動学」) による援助により、行われたものである。BSS&EE06-2 堆積物コアの採取では、名古屋大学および金沢大学をはじめとした 2006 年度バイカルサマースクールの参加者にご協力頂きました。また、SPring-8 における測定では、JASRI の方々にお世話になりました。以上の方々に、心より感謝致します。

7. 引用文献

- Arnold, T., Zorn, T., Bernhard, G. and Nitsche, H. (1998) Sorption of uranium(VI) onto phyllite. *Chem. Geol.*, 151, 129-141.
- Bond, G., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, M.N., Showers, W., Hoffmann, S., Lotti-Bond, R., Hajdas, I. and Bonani, G. (2001) Solar Influence on North Atlantic Climate during the Holocene. *Science*, 294, 2130-2136.
- Catalano, J.G., Trainor, T.P., Eng, P.J., Waychunas, G.A. and Brown Jr., G.E. (2005) CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI) adsorption onto α -AlO and α -FeO(1102) surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 3555-3572.
- Deike, R.G., Granina, L., Callender, E. and McGee, J.J. (1997) Formation of ferric iron crust in Quaternary sediments of Lake Baikal, Russia, and implications for paleoclimate. *Mar. Geol.*, 139, 21-46.
- Edgington D.N., Robbins J.A., Colman S.M., Orlandini K.A. And Gustin M.-P. (1996) Uranium-series disequilibrium, sedimentation, diatom frustules, and paleoclimate change in Lake Baikal. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 142, 29-42.
- Gavshin, V.M., Arkhipov, S.A., Bobrov, V.A., Melgunov, M.S., Makarova, I.V., Sukhorukov, F.V., Stepin, A.S., Khlystov, O.M., Kireev, A.D. and Budashkina, V.V. (1998) Distribution of natural radioactive elements in Holocene-Pleistocene deep-water sediments of Lake Baikal and paleoclimate reconstruction. *Geol. Geophys.*, 39, 1045-1058.
- Goldberg E.L., Phedrin M.A., Grachev M.A., Bobrov M.A., Dolbnya I.P., Khlystov O.M., Levina O.V. and Krauskopf, K.B. and Bird, D.K. (1995) *Introduction to Geochemistry (Third Edition)*. McGraw-Hill, Inc. (New York), 647p.
- Granina, L., Müller, B. and Wehrli, B. (2004) Origin and dynamics of Fe and Mn sedimentary layers in Lake Baikal. *Chem. Geol.*, 205, 55-72.
- Liger, E., Caharlet, L. and Van Cappellen, P. (1999) Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2939-2955.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., Gorby, Y.A. and Landa, E.R. (1991) Microbial reduction of uranium. *Nature*, 350, 413-416.
- Manaka, M., Seki, Y., Okuzawa, K. and Watanabe, Y. (2008) Uranium sorption onto natural sediments within a small stream in central Japan. *Limnol.*, 9, 173-183.
- Sakaguchi, A., Yamamoto, M., Sasaki, K. and Kashiwaya, K. (2006) Uranium and thorium isotope distribution in an offshore bottom sediment core of the Selenga Delta, Lake Baikal, Siberia. *J. Paleolimnol.*, 35, 807-818.
- Sylwester, E.R., Hudson, E.A. and Allen, P.G. (2000) The structure of uranium(VI) sorption complexes of silica,

- alumina, and montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2431-2438.
- Tessier, A., Campbell, P. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the pseciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.
- Yamamoto, Y., Takahashi, Y., Kanai, Y., Watanabe, Y., Uruga, T., Tanida, H., Terada, Y. and Shimizu, H. (2008) High-sensitive measurement of uranium LIII-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) for the determination of the oxidation states of uranium in crustal materials. *Appl. Geochem.*, doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.02.005
- Zhmodik, S.M., Mironov, A.G., Nemirovskaya, N.A. and Zhatnuev N.S. (1999) Uranium distribution in Baikal sediments using SSNTD method for paleoclimate reconstruction. *Geol. Geophys.* 40, 1016-1026.
- Zhmodik, S.M., Verkhovseva, N.V., Mironov, A.G., Ilić R., Nemirovskaya, N.A., Khlystov, O.M., Klerkx, J. and Zhmodik, A.S. (2003) Mapping of uranium and phosphorus in sediments of Lakes Baikal and Issyk-Kul by neutron-induced autoradiography. *Radiat. Meas.*, 36, 567-579.
- Zhmodik, S.M., Verkhovseva, N.V., Soloboeva, E.V., Mironov, A.G., Nemirovskaya, N.A., Ilic, R., Khlystov, O.M. and Titov, A.T. (2005) The study of distribution and forms of uranium occurrences in Lake Baikal sediments by the SSNTD method. *Radiat. Meas.*, 40, 532-538.
- Zhou, P. and Gu, B.H. (2005) Extraction of oxidized and reduced forms of uranium from contaminated soils: Effects of carbonate concentration and pH. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2481-2484.
- Zibrova G.A. (2000) Geochemical signals of orbital forcing in the records of the paleoclimates found in the sediments of Lake Baikal. *Nucl. Instr. Metho.*, A448, 384-393.

Table 1 XANES スペクトルの測定値およびローレンツ関数とアークタンジェントから再現値の極大値とそれらの差から得られたエラー

| Sample Name | Peak energy | | Error (eV) |
|---|---------------------|----------------------|------------|
| | Measured value (eV) | Simulated value (eV) | |
| BSS&EE06-2-01 | 17165.06 | 17164.80 | 0.26 |
| BSS&EE06-2-06 | 17165.06 | 17165.44 | 0.39 |
| BSS&EE06-2-11 | 17164.41 | 17164.41 | 0.00 |
| BSS&EE06-2-16 | 17164.80 | 17164.41 | 0.39 |
| BSS&EE06-2-21 | 17164.80 | 17164.41 | 0.39 |
| BSS&EE06-2-25 | 17163.38 | 17163.38 | 0.00 |
| BSS&EE06-2-26 | 17163.77 | 17164.15 | 0.39 |
| BSS&EE06-2-27 | 17163.38 | 17163.38 | 0.00 |
| BSS&EE06-2-28 | 17164.15 | 17164.41 | 0.26 |
| BSS&EE06-2-29 | 17164.80 | 17164.41 | 0.39 |
| BSS&EE06-2-30 | 17163.38 | 17164.15 | 0.77 |
| BSS&EE06-2-33 | 17164.41 | 17164.15 | 0.26 |
| BSS&EE06-2-39 | 17164.41 | 17163.77 | 0.65 |
| UO ₂ (NO ₃) ₂ | 17165.06 | | |

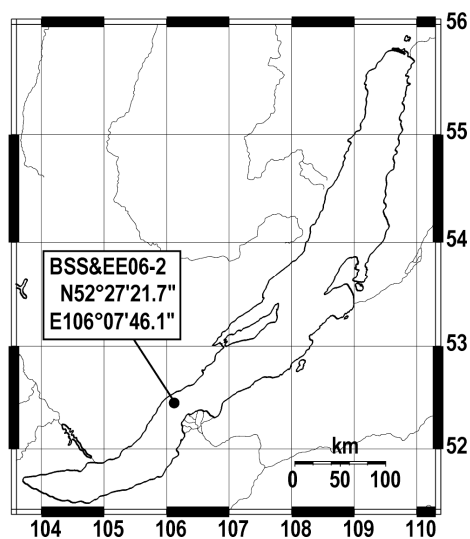


Fig. 1 バイカル湖および試料採取地点

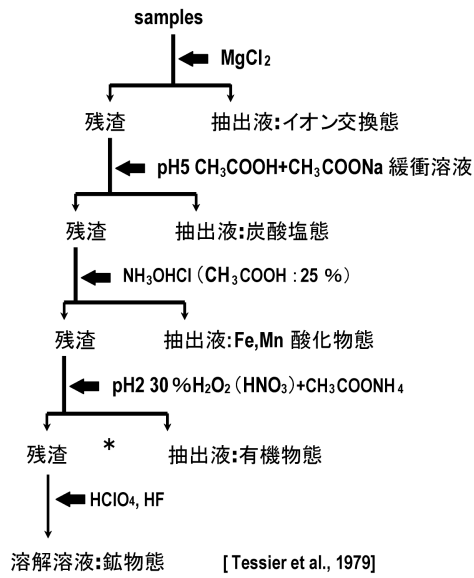


Fig. 2 逐次抽出法の手順 (Tessier et al., 1979)

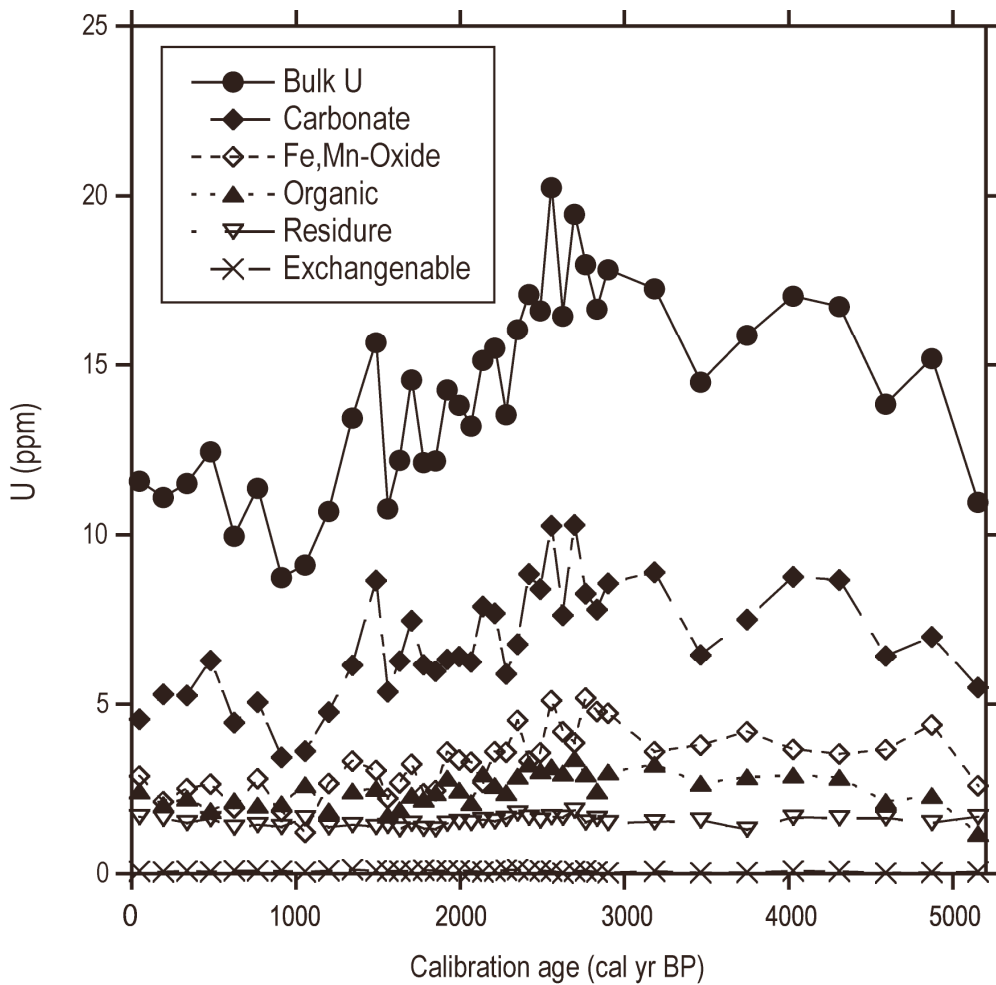


Fig. 3 バイカル湖堆積物コア中の全岩および各抽出態に抽出されたウラン濃度

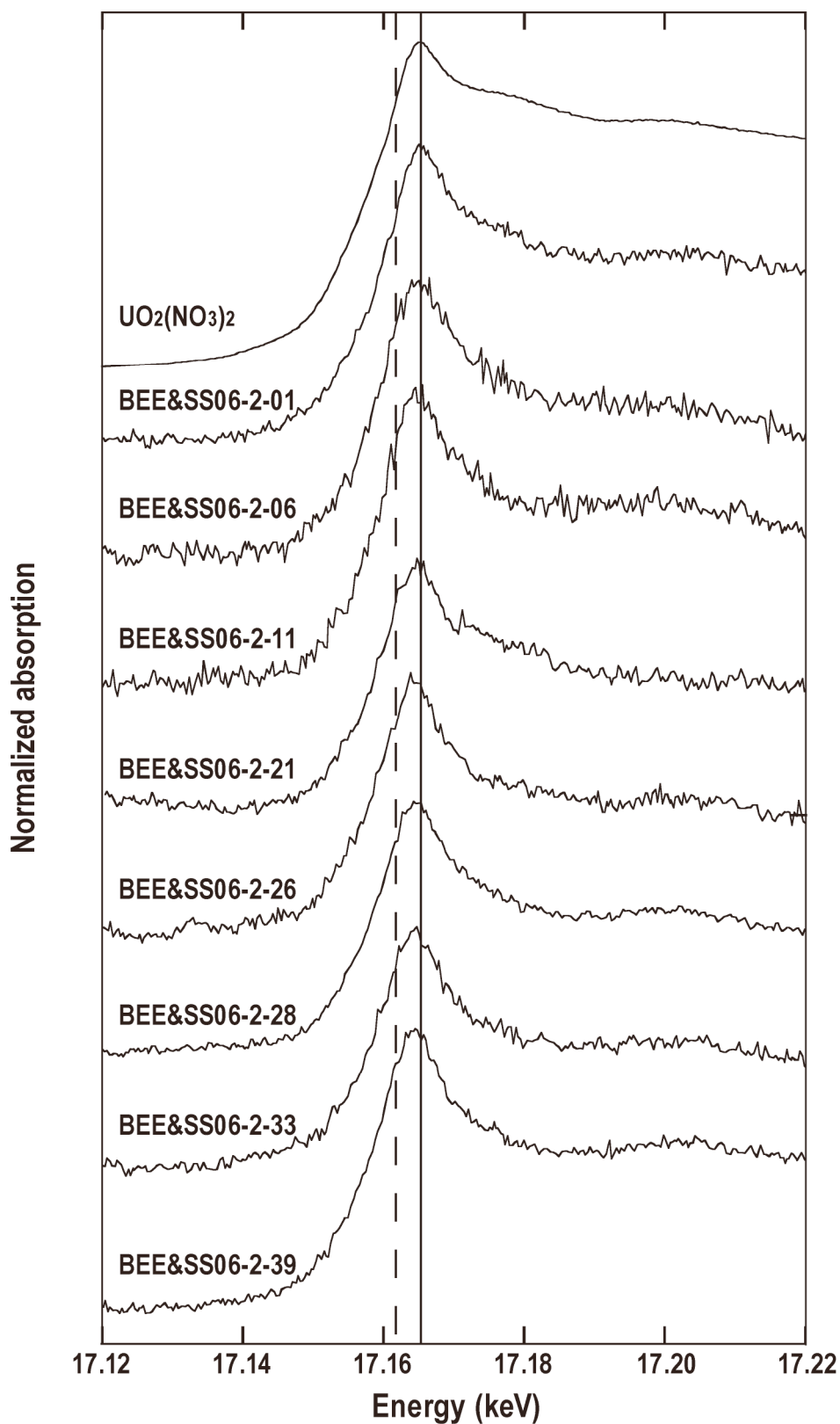


Fig. 4 ウランの L_{III} 吸収端の XANES スペクトル。実線は U(VI)標準試料である $UO_2(NO_3)_2$ の吸収端極大値を、破線は Bertsch et al. (1994)によって報告されている U(IV)標準試料の吸収端極大値を示している。

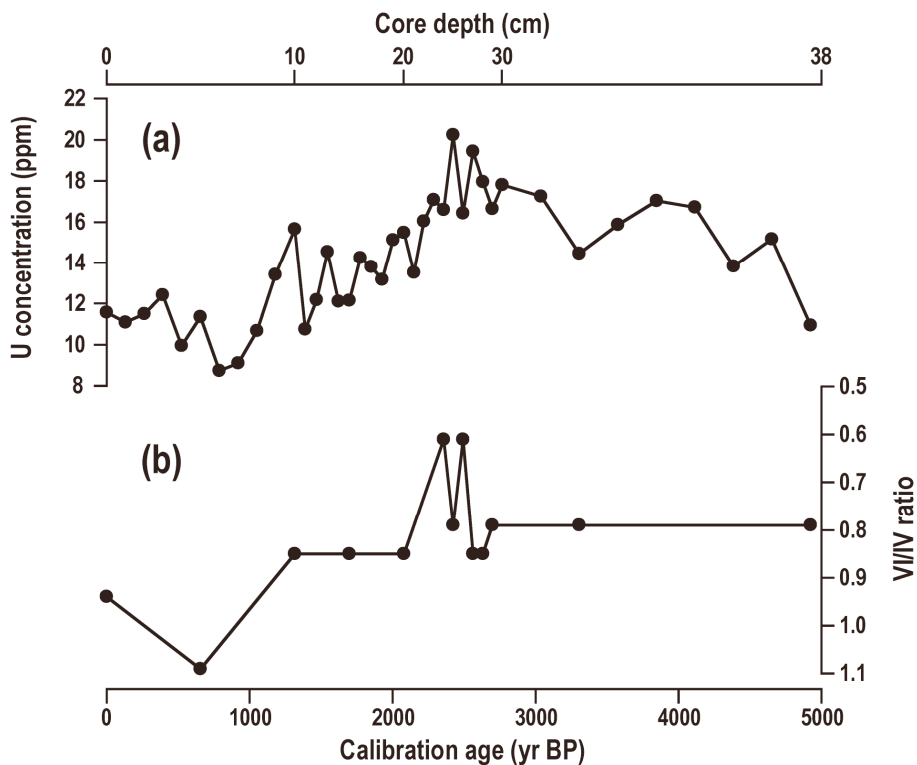


Fig. 5 (a)全岩のウラン濃度と(b)U(VI)/U(IV)比の変動曲線。

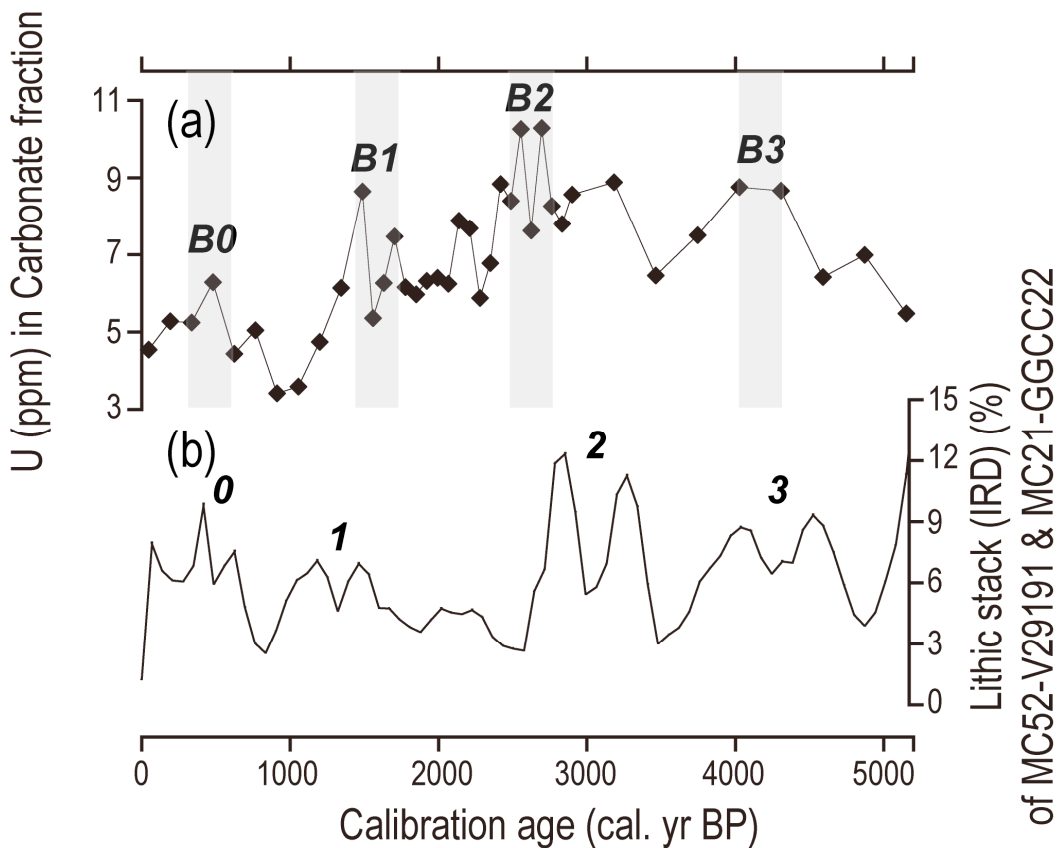


Fig. 6 (a)炭酸塩態に抽出されたU濃度と(b)北大西洋堆積物コアに記録されたLithic stackの含有量。影で示した部分は、炭酸塩態中のウラン濃度が増加している部分。