

海水と間隙水におけるウランの地球化学 — 鹿児島湾・八代海・甕島西方海水および底質間隙水の例 —

金井 豊*・望月常一**・三田直樹*

KANAI Yutaka, MOCHIZUKI Tsunekazu and MITA Naoki(1994) Uranium geochemistry of seawater and interstitial water - a case study in Kagoshima-wan, Yatsushiro-kai and around Koshiki-jima -. *Bull. Geol. Surv. Japan*, 45(5), p.267-277, 5figs., 5tables.

Abstract: The concentrations of U, Cl, Ca, Mg, Si, P and alkalinity in seawater and interstitial water from around Koshiki-jima, Yatsushiro-kai and Kagoshima-wan were determined in order to study their geochemical behavior in bottom sediments.

For major elements such as Cl, Ca and Mg, the contents in interstitial water are nearly equal to those in seawater. It suggests that these elements are distributed homogeneously. On the other hand, alkalinity in interstitial water are larger than that in seawater, suggesting that anoxic sulfate reduction occurred in the bottom sediments. Silica content in interstitial water is 20~30-folds as high as in seawater, while P content has no tendency through the localities.

Uranium content in extracted interstitial water in this study is condensed 10~25-folds as high as in seawater. The extracted U is thought to contain not only dissolved U in "in situ" interstitial water but a small amount of U dissolved from solid phase into liquid phase by oxidation during extraction.

In the sediments under reducing condition, uranium is considered to be reduced to insoluble form and removed from interstitial water. Then U content in interstitial water decreases and U is transported from seawater through seawater-sediment interface.

要 旨

九州西方甕島(こしきじま)周辺, 八代海および鹿児島湾の海水と底質間隙水中の, U 並びにCl, Ca, Mg, Si, P, アルカリ度等を分析し, それらの挙動を検討した。

Cl, Ca, Mg 等の主成分は, 海水および間隙水中で多少のバラツキはあるものの大きな濃度変化はほとんどなく, 一様に分布しているものと考えられる。一方, 間隙水のアルカリ度は海水のアルカリ度より明らかに高かった。これは, 底質において無酸素状態で硫酸還元による有機物の分解が起こっていることを示唆するものと思われる。シリカは間隙水中で海水より20~30倍濃縮していたが, リンは試料によって傾向が異なっていた。

底質から抽出された間隙水中のウラン濃度は, 海水に

比べ10~25倍の濃縮がみられた。間隙水中のウランは, “その場(*in situ*)” 間隙水中のウランの他に底質に固定されたウランのごく一部が抽出操作中の酸化により溶出したものを含むと考えられる。底質では還元環境が形成され, 還元を受けたウランが不溶性の自生鉱物を形成し、濃集すると共に, 海水-底質境界面を介してウランの移動・濃集があったものと推定される。

1. はじめに

地球表層におけるウランの地球化学的サイクルを考えると, まず岩石の風化に伴う溶出があり, 運搬作用に伴う移動, そして最後に堆積作用に伴う除去がある。しかし, 微細なレベルで考えるとこれらの溶出・移動・除

* 地殻化学部

** 元所員

Keywords: uranium, geochemistry, interstitial water, seawater, marine sediment, Kyushu district, Kagoshima, Kumamoto

去は同時並行的に行われていることが多い。例えば、花崗岩の風化によって鉱物等からウランが溶け出し、イオンの形態、炭酸イオンとの錯体、もしくは浮遊粒子に吸着した形態として移動すると共に、その場で別の物質と反応もしくは吸着して除去されていることがある。また、海洋はウランのリザーバーの一つであり、底質は除去過程の行われる場であるが、そこでも沈降・吸着等による除去と同時に溶出も起こっていると考えられている (Barnes and Cochran, 1993)。このようなウランの挙動を詳細に検討することは、ウランの地球化学を明らかにする上で有用な知見を与える。

間隙水の組成は、堆積物の粒子とそのまわりの溶液との相互作用によって形成されており、元素の挙動を微視的に見る上でその関係を知ることは重要なことである。また、堆積物の生成過程における環境の変化を、間隙水における溶存成分の変化から推定したり、溶存成分の起源などを考察することは、地球化学的に重要である (例えば、小穴, 1958)。従来、間隙水の化学組成に関する研究は、Na, K, Ca, Mg 等の一般的元素に注目して研究されたものがほとんどであり、ウランについての研究はあまりなされていない。著者の一人 (望月) は、かつて九州西方甌島 (こしきじま) 周辺海域における海底地質調査に参加した際に、いくつかの環境の異なる海域で海水と底質間隙水について主成分とウランの分析を行った。本報では、そこで得られた貴重なデータを解析して得られた、ウラン等の分布と挙動に関する興味ある考察結果を報告する。

なお、本研究における海洋調査は東海大学丸二世によってなされた。調査の便宜を図って下さった関係者一同ならびに愛媛大学水野篤行氏 (元所員) に深く御礼申し上げる。また、海洋地質部中尾征三氏には、海洋調査ならびに当時の調査資料に関してお世話になったのみならず、粗稿について貴重なご意見を頂いた。地殻化学部松久幸敬氏及び富樫茂子氏からも有益なご意見を頂いた。ここに記して感謝申し上げます。

2. 試料採取

1969年から5年計画で、甌島周辺並びに五島列島〜対

馬周辺を中心とする九州西方海域の海洋地質調査 (「海海底地質調査技術に関する研究 (工技院特研)」) が行われた。

本研究に用いた試料は、1970年10月および1971年9月に東海大学丸二世による研究航海で、甌島西方 (測点番号136)、八代海 (同178)、鹿児島湾 (同S-5) の三つの水域から得られたものである。これらの採泥・採水地点等を第1表、第1図に示す。

各測点での海水試料の採水にはナンセン転倒採水器を用い、採水と同時に転倒温度計で水温を測定した。採取した試料は250mlポリエチレン製白色試薬びん2本に移し、それぞれ船上分析 (Cl, Ca, Mg, SiO₂, P等) 用、実験室における分析 (U) のための持帰り用とした。なお、持帰り用の試料には塩酸 (1+1) を加えて保存した。

柱状採泥は、ピストンコアを用いて行った。コアについての記載は次の通りである。

測点番号S-5 (鹿児島湾) : コアの全長は407cmで、表層1cmが暗色をしているほかは全体的に緑灰色を呈したシルト〜泥質である。硫化水素臭や腐泥臭はほとんどなく、酸化層が認められる。上部56cmまでは軽石が混じっているのが目立つ。229-244cmにかけて貝殻片が多い。

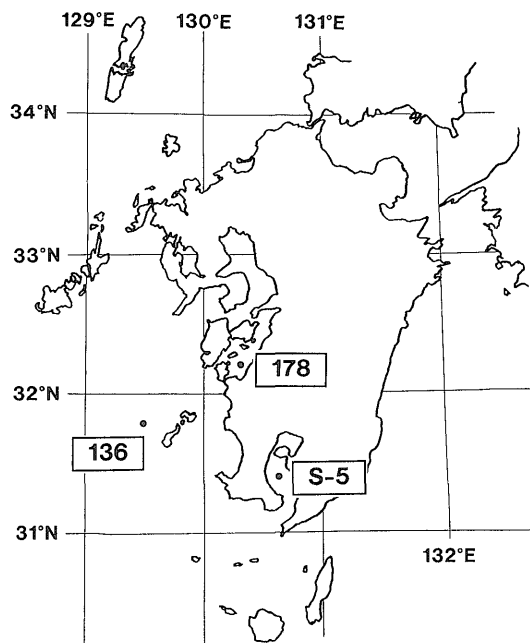
測点番号178 (八代海) : コア (178-III) は全長127cmあるが、上部40cmは砂質シルトで、55cmまでは泥と変わりその下位116cmまで再び砂質シルトとなっている。その下位には5×4×2mm程度の軽石礫の混じる中粒砂と続いている。同地点で青木式小型ドレッザを用いて採泥された底質は緑灰色の色調を帯びていたと記載されている。

測点番号136 (甌島西方) : コア (136-IV) の全長は220cmで、全体的に緑灰色を呈している。上部20cmはシルトがかかった極細砂で、その下位55cmまでシルトがかかった粘土となる。その下位は粘土となり、150cm以下では砂層をはさんでいる。このコアについての他の記載はないが、同地点で採取された別のコア (136-I) では50cm以下で硫化水素臭があったと記録されている。

採泥試料からの間隙水採取には、Siever (1962) のものを改良したステンレス製スクイザー (青木・望月1970)

第1表 分析試料一覧

海域	測点番号	緯度	経度	採取年月日	水深(m)	海水試料数	採取コア(m)	間隙水試料数
鹿児島湾	S-5	31°23.7'N	130°37.9'E	71年09月30日	225	3	-	-
(錦江湾)	S-5	31°23.55'N	130°37.68'E	71年09月30日	225	-	4.07	6
八代海	178-II, III, V	32°12.3'N	130°18.2'E	70年10月28日	40	3	1.27	13
甌島西方	136-II, III	31°47.0'-47.1'N	129°30.0'-31.1'E	70年10月24日	727	8	-	-
甌島西方	136-IV	31°47.4'N	129°29.7'E	70年10月24日	749	-	2.20	22



第1図 試料採取地点

を用いて、採取後直ちに船上で抽出を行った。この際、底質の試料200~300gから15~25分間で約20~30mlの透明な間隙水を採取できた。抽出した間隙水は、海水の場合と同様に採取後直ちに船上で Cl, Ca, Mg, SiO₂, P等の成分の定量を行い、ウランについては塩酸(1+1)を加えた後、実験室に持ち帰ってから分析を行った。

3. 海水、間隙水の分析方法

採取した海水および間隙水の Ca, Mg, Cl, P および SiO₂の5成分は船上で定量分析を行った。分析方法は下記の方法を用いた。

CaおよびMg:EDTA滴定法

Cl:モール法

P:モリブデン青による比色法

SiO₂:モリブデン黄による比色法

ウランの分析操作は以下のとおりである。試料水に燐酸アルミニウム塩を加えた後アンモニア水でウランをアルミニウムに吸着共沈させ、ろ過洗浄する。生じた沈澱を少量の硫酸で溶解してpHを1.0~1.5に調節したのち、陰イオン交換樹脂(SO₄型)に吸着させる。ウランを1N塩酸で溶離し、以下岩石中のウラン定量法(望月・大場, 1970)と同様にケイ光法によって、ウラン含有量を求めた。

4. 分析結果

各採水地点の海水、及び底質から抽出された間隙水の化学分析結果を第2~4表に、また、それぞれの平均濃度と両者の比を濃縮率(=(平均抽出間隙水濃度)/(平均海水濃度))として第5表に示した。

4.1 Cl, Ca, Mg 等の鉛直濃度分布

Cl, Ca, Mg 等について鉛直方向の濃度分布を比較した結果を第2~4図に示す。

鹿児島湾(S-5)における調査結果は第2図に示されている。海水についてはCl, Ca, Mgともあまり濃度変化はみられない。間隙水については、幾分ばらついているもののCaの増加が特徴といえる。Ca/Cl比の値はそれぞれ0.019~0.020および0.022~0.029で、間隙水で多少増加する傾向がみられる。Mg/Cl比については0.061~0.066および0.055~0.078で有意の差はない。

第3図に示した八代海については、海水、間隙水とも多少のバラツキはあるが大きな変化はみられない。Ca/Cl比については0.019~0.022および0.017~0.021で、Mg/Cl比についても0.058~0.065および0.058~0.065であり、あまり大きな変化はみられない。

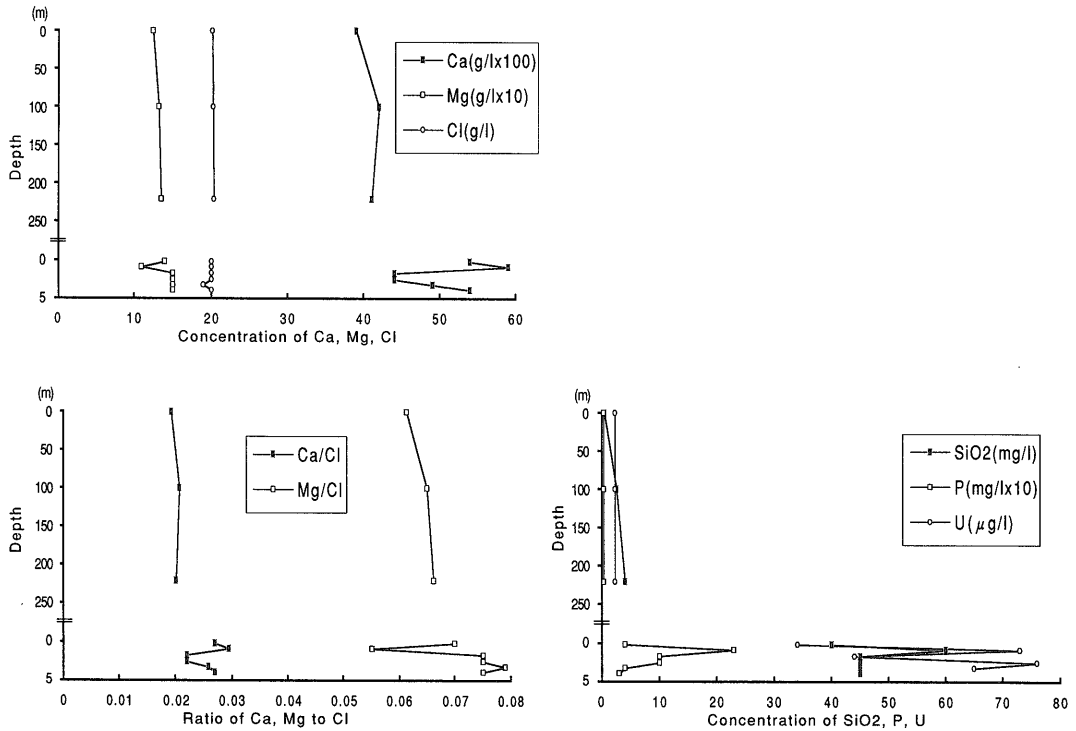
第4図に示した甑島西方の海水についてもあまり変化がみられないが、間隙水中のCaはばらつきが幾分大きく、所々で大きな値がみられた。Clについてはほとんど変化が認められなかった。Ca/Cl比については、それぞれ0.019~0.020および0.019~0.028と間隙水でやや高く、Mg/Cl比では0.061~0.064および0.052~0.062と間隙水でやや減少している。

4.2 U, SiO₂, P, アルカリ度の濃度分布

ウラン、シリカ、リン、アルカリ度の垂直分布については第2~4図に示した通り、主成分とはきわめて異なった分布がみられ、全般的に間隙水では非常に濃度が高い。

アルカリ度(pH4.8)は八代海と甑島西方の試料で測定された。その濃度は海水中でほぼ一定であったが、間隙水では多少のばらつきがあるものの増加している傾向が両方で認められた。

第2図の鹿児島湾における海水のウランの垂直分布は、表層水~底層水にかけて2.3~2.4μg/lの範囲であるが、抽出間隙水ではコアの上部より90~100cm付近で73μg/l、245cm~255cm付近で76μg/lと高い値を示し、海水の約30倍の濃度となっている。またシリカ、リンの垂直分布についても、ウランと同様の傾向を示す。すなわち、シリカについては、表層水で0.5mg/l、220m付近では4.0mg/lとやや大きな値を示すが、間隙水では、40~60mg/lと海水の10~15倍以上の濃度となっている。また、リ



第2図 鹿児島湾(S-5)における海水と抽出間隙水の化学組成変化
 =より上位は海水、下位は抽出間隙水の深度

ンの含有量は海水では 0.03mg/l~0.04mg/lと大きな変化はみられないが、間隙水では 0.3~2.3mg/lとやや大きな変動がみられたものの、海水の約10~70倍以上の濃度となっている。

八代海におけるこれらの成分含有量は第3図に示した通り、海水中濃度については特に大きな変動はみられない。抽出間隙水のウラン含有量は13~37μg/lで、海水の約10倍程の濃集を示している。コアの表層で幾らか低いが、コアの上位より下位にかけて大きな変動はみられない。また、シリカについても表層水~底層水では 2.0~2.4mg/lで、間隙水については42~48mg/lとコアの上部から下位に向かってほとんど変動がなく、海水の約20倍の濃集を示している。リンについては海水、間隙水とも検出されなかった (0.01mg/l以下)。

次に、第4図に示した甌島西方の各成分の垂直分布についても、鹿児島湾、八代海とほぼ同様な傾向を示した。海水のウラン含有量については2.3~2.9μg/l程度であるが、コアの抽出間隙水では平均51.5μg/lであり、特に上部より80cmの所では170μg/l、170cm付近では100μg/l、220cm付近では140μg/lと高い値が得られた。また、シ

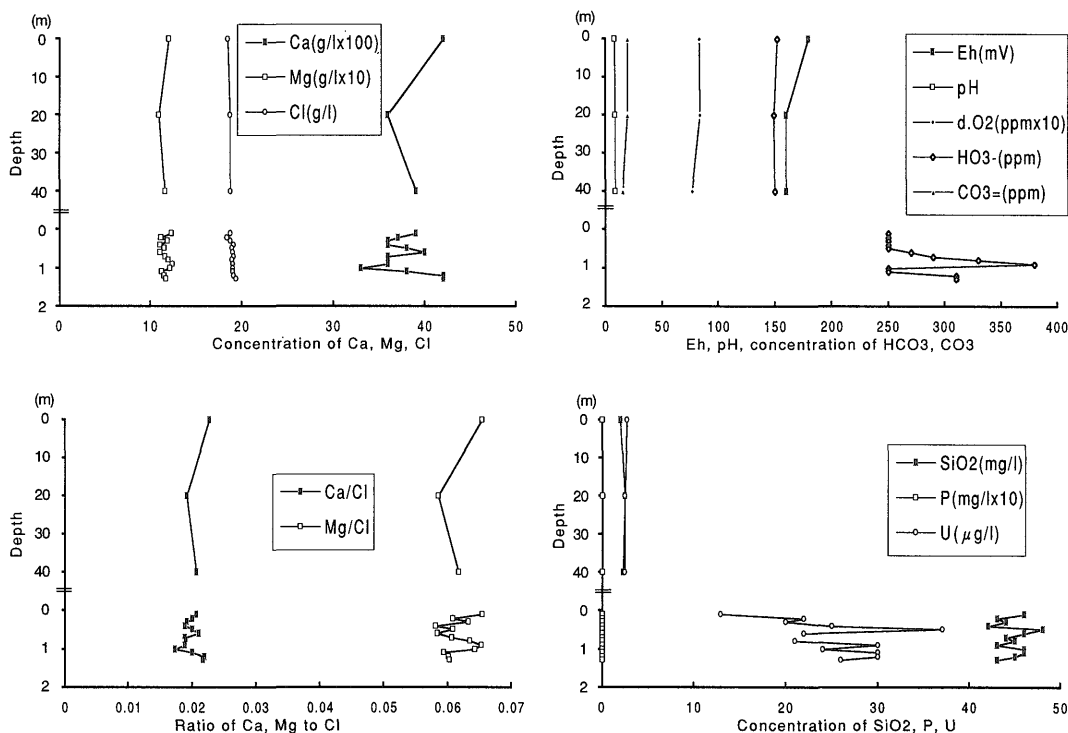
リカの垂直分布も海水では表層水~底層水に向かって高くなり、700m付近で5.2mg/lの値を示したが、間隙水ではあまり大きな変動はみられないものの、更に38~55mg/lと海水の約10倍前後の濃集を示した。リンについても表層から底に向かって0.02~0.05mg/lと若干増加し、間隙水ではコアの上部より10cm付近で0.3mg/lと数~10倍の高濃度が観測されたが、それより下位に向かっては検出されなかった。

このように、抽出された間隙水中のウラン、シリカ、リン、アルカリ度の濃度分布については、海水の含有量と著しくかけはなれているという特徴を有していた。

5. 考 察

5.1 一般化学成分の挙動

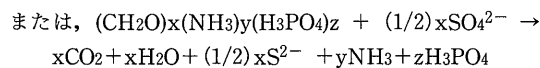
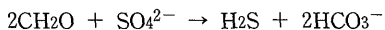
海底の間隙水は海水と接触しており、その溶存成分は沈降堆積物によって堆積物中に閉じこめられると同時に、堆積物からの溶出と海水からの拡散によって成分移動が起こる。Cl, Ca, Mg のような主成分は、海水中および底質の間隙水中で濃度・存在比は大きくは変化しないという結果が得られた。Clはほとんど変化せず、ほぼ



第3図 八代海(178-III)における海水と抽出間隙水の化学組成変化
=より上位は海水, 下位は抽出間隙水の深度

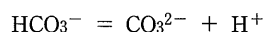
自由なイオンとして存在しているものと考えられる。Ca, Mgは多少の変動があり, 何らかの化学反応に関与していると推定される。例えば, 間隙水中でCa濃度の増加とMg濃度の減少がみられた鹿児島湾と甕島西方の底質試料では, 炭酸塩のドロマイト化が進んでいる可能性がある。

本研究地域の底質において認められた間隙水中のアルカリ度の増大は, 無酸素環境の海洋堆積物の間隙水で観測されており, 有機物の無酸素分解, 例えば次式のような硫酸還元によるものと推定される(Berner *et al.*, 1970; Scholkovitz, 1973)。



底質におけるアルカリ度は, 炭酸塩の沈澱生成やアンモニア生成による影響があるので(Murray *et al.*, 1978), 本研究地域の底質におけるアルカリ度の変動および, Ca濃度の変動(第2-4図参照)は, 船上分析に伴う分析精度の問題点もあるが一部炭酸塩の生成も変動の一因であ

る可能性がある。



$$(K = a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+} / a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-10.3})$$

の関係がある。ここでaは活量を示す。γを活動度係数,

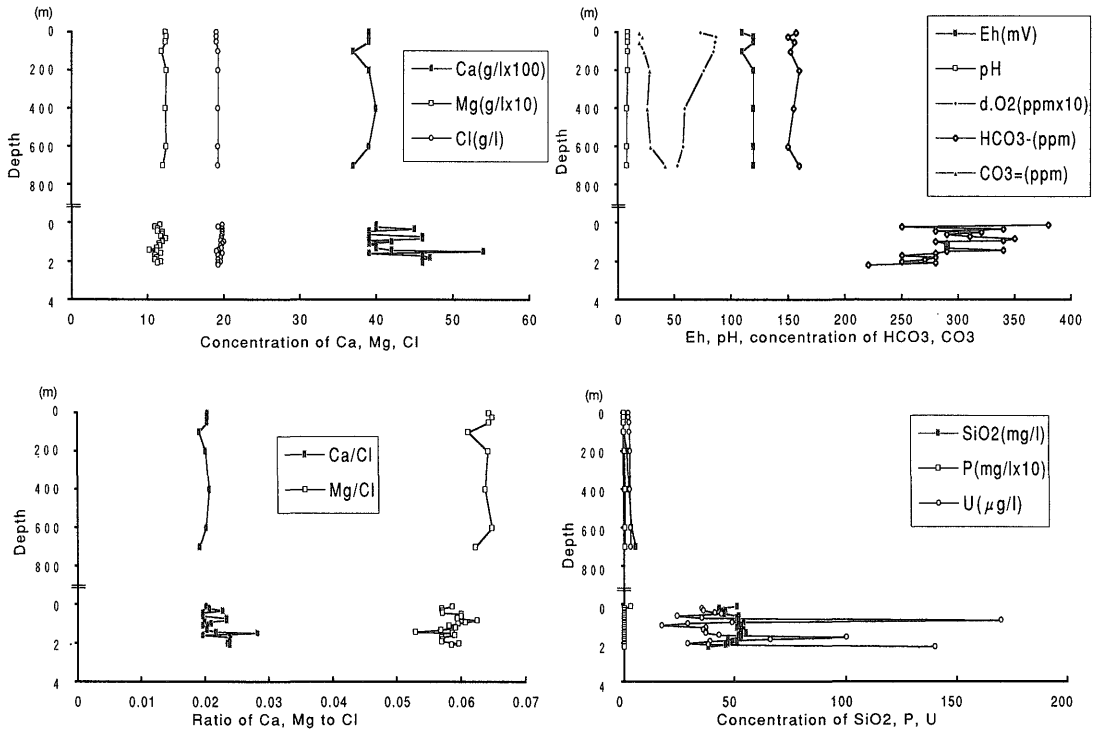
[]を濃度としてイオンの活量積を求めると,

$$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$= \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] \cdot 10^{\text{pH}-10.3}$$

となる。γ_{Ca²⁺}とγ_{HCO₃⁻}にイオン強度0.7の海水の値としてそれぞれ0.26, 0.68(一國, 1972)を代入し, pH値に7.5を仮定して(Boulad and Michard, 1976; Anderson *et al.*, 1989), 濃度として甕島西方での間隙水の平均値を用いると, イオンの活量積は 1.6×10^{-8} となる。この値は炭酸カルシウムの溶解度積 4.0×10^{-9} よりも大きく, 炭酸カルシウムに関して過飽和の状態にあることを示すが, 実測のpH値がないので本地域での状態に関しては直接には言及できない。

シリカに関しては, 八代海の試料は表層海水でも2ppmも検出された。鹿児島湾の試料では表層海水の試料で低



第4図 甌島西方(136-IV)における海水と抽出間隙水の化学組成変化
 =より上位は海水, 下位は抽出間隙水の深度

濃度であり、水深の大きい甌島西方の試料では100m付近まで低濃度のままであった。外洋性の海水中のシリカは深度と共に増大しており、それは生物生産と関連していると考えられている(角皆・乗木, 1983)。表層では珪藻類の繁殖により溶存シリカが減少しているのであろう。いずれの海域においても底質の間隙水でシリカが増加しているのは、珪質な外殻の溶解と粘土鉱物との相互作用で比較的高濃度で平衡状態になっているためと考えられる。

栄養塩の一つであるリンも外洋ではシリカと同様な分布をしているが、本調査地域では興味ある分布を示した。浅海の八代海ではどの深度でも検出されず(0.01mg/l以下)、鹿児島湾では海水ならびに抽出間隙水中でも分布していた。リンは有機物の分解によって放出されるが(上記反応式参照)、酸化環境で泥などに吸着され還元環境で溶け出すことが知られている。鹿児島湾では生活排水の流入・移動・拡散による影響を受けていたのかもしれない。甌島西方では海底でのみ観測されたが、その理由は不明である。シリカやリンは生物活動の影響が大きく季節変動もあるので、そうした調査も必要である

う。

5.2 ウランの挙動

海水のウランと底質の抽出間隙水のウランとでは、おおよそ数十倍の濃度差が存在した。酸化的な外洋のウラン濃度は比較的均質で、塩分(Salinity)35‰の標準海水に換算して現在3.2-3.3 $\mu\text{g/l}$ というウラン濃度が報告されている(Ku *et al.*, 1977; Chen *et al.*, 1986)。なお、ウラン濃度と塩分との間には $U/Salinity = (9.34 \pm 0.56) \times 10^{-8}$ という関係式がある(Ku *et al.*, 1977)。しかし、無酸素環境が永続的なFramvaren Fjord(ノルウェー)や間欠的なSaanich Inlet(米国)では、外洋のウラン濃度よりも低いことが知られている(Todd *et al.*, 1988)。また、日本近海の北西太平洋でもウランの鉛直分布が2.0~3.8 $\mu\text{g/l}$ の範囲にあったとMiyake *et al.* (1966)は報告している。当地域での測定結果も外洋のウラン濃度より若干低めであった。これは海水の地域性によるものか分析技術上の問題かは不明であるが、本研究で得られた海水と抽出間隙水との濃度変化に関する結論は変わらない。

抽出間隙水は、底質の間隙から抽出された溶液で、船

上で採取後直ちに抽出分離されているが、実際の“その場 (*in situ*)”での間隙水とは異なっている。というのは、可能な限り空気に触れないように注意深く抽出しても、遠心分離やピストンコアの様な通常の抽出法ではウランの酸化が直ちに起こり、組成の変化をもたらす可能性がある (Toole *et al.*, 1984; Cochran *et al.*, 1986; Santschi *et al.*, 1988; Anderson *et al.*, 1989; Barnes and Cochran, 1990; Nagao *et al.*, 1992)。ウランは還元態と酸化態の2形態が存在するため、本研究ではその両者を合わせて見ていることになる。

望月・水野(1970)は、すでに汽水湖の島根県中海、宍道湖における抽出間隙水のウラン濃度 (還元態から溶け出したものと間隙水中に溶けていたものの合計) を調査した結果、底質中の抽出間隙水のウラン濃度が、それに接する水系中のウラン濃度よりも大きいことが、一般的傾向として注目された。このようなウラン濃集機構として、沈降粒子による濃集 (望月・中尾, 1972; Anderson *et al.*, 1989)、プランクトン・バクテリアなどの生物濃縮 (Galun *et al.*, 1983; Beveridge *et al.*, 1983; Lovley *et al.*, 1991, 1992)、粘土鉱物・有機物質による吸着、還元環境によるウランの不溶存化、自生鉱物の成長などが考えられる。

ここで、抽出間隙水中ウランの平均濃度を見ると、水深40mと比較的浅海である八代海の試料では $(25 \pm 6) \mu\text{g/l}$ で、水深225mの鹿児島湾の試料で平均 $(58 \pm 19) \mu\text{g/l}$ 、水深700m以上の甕島西方の試料では $(52 \pm 39) \mu\text{g/l}$ と、深い底質では濃度が高い傾向にある。深い海底ほど還元環境が強いとは必ずしもいえないが、これらの底質部分では還元環境が形成され (緑灰色を呈し、硫化水素臭あり)、ウランが不溶性鉱物となって沈積し、“その場”間隙水のウラン濃度の低下に伴って海水-底質境界面から海水中のウランが拡散で移動し、底質に濃集していったものと考えられる (第5図参照)。黒海のような無酸素環境の堆積物における拡散に伴うウランのフラックスは $25-70 \mu\text{g/cm}^2\text{ky}$ であり、北大西洋の酸化・準酸化的な堆積物での $10 \mu\text{g/cm}^2\text{ky}$ よりも高い (Barnes and Cochran, 1990) ことも、還元環境がウランの濃集に効果的な条件であることを示している。

このような酸化還元環境の変化に伴うウランの濃集機構は、砂岩層に形成されるウラン鉱床のロールフロントのメカニズムと共通しており、堆積場における詳細なウランの挙動を明らかにすることは、種々の鉱床成因の解明にも有用な知見を与える。

本研究での抽出間隙水は、還元態から溶け出したものと間隙水中に溶けていたものの合計であることは前にも述

べたが、“その場 (*in situ*)”での真の間隙水中のウラン濃度は海水中の濃度よりも低いことが報告されている。例えば、北海道噴火湾では概して $0.6 \pm 0.4 \mu\text{g/l}$ (Nagao *et al.*, 1992)、米国大西洋岸のLong Island Soundでは平均で $1.6 \pm 1.2 \mu\text{g/l}$ 、4cm以深では $0.88 \pm 0.13 \mu\text{g/l}$ (Barnes and Cochran, 1993)、米国北西部の太平洋岸にあるSaanich Inlet では25cm以深で $0.7 \mu\text{g/l}$ 以下 (Anderson *et al.*, 1989) 等の値が報告されている。仮に、“その場 (*in situ*)”間隙水中のウラン濃度が $1 \mu\text{g/l}$ としても、底質から抽出されたウラン濃度に対してそれはわずかであるから、本研究で抽出されたウランはほとんどが還元態として底質に固定されていたものと考えられることができる。底質200-300gから20-30mlの液体が抽出されたので、抽出ウラン濃度の平均を $50 \mu\text{g/g}$ とすると、底質には $5 \times 10^{-3} (\mu\text{g/g} = \text{ppm})$ の寄与となる。堆積物中のバルクのウラン濃度は、1969年の甕島西方および八代海で得たコアの調査結果 (海底地質調査技術グループ, 1970) によると、2.1-3.9ppm (St.63), 1.8-2.6ppm (St.85) でおおむね数ppmである。また、Tsunogai *et al.* (1990) によると、東京湾および噴火湾の底質に6M HCl, 30% $\text{H}_2\text{O}_2/0.05\text{M HCl}$ を作用させて溶出したウラン量は1-4 ppmの範囲に分布していた。Thomson *et al.* (1990)は、炭酸塩を溶かすために良く使用する酢酸/酢酸ナトリウム水溶液 (pH 5) を使用して北大西洋のコアの自生ウラン濃度を調べ、4ppmと報告している。こうした自生ウラン量は、抽出間隙水から求めた底質固定のウラン量よりかなり多い。すなわち、抽出操作で溶出したウラン量はバルク・自生のウラン量の1%以下にすぎない。Nagao *et al.* (1992)も、hydraulic squeezing 法によって得られた抽出間隙水のウラン濃度は自生鉱物に由来する量の1%であったと報告している。このように抽出間隙水から求めた底質固定ウラン量と自生ウラン量とが一致しないことから、底質に固定されたウランは、直ちに酸化の影響を受けたが全てが溶出するのではない、または、酸化によって溶出する形態だけでなく更に安定な形態として存在している可能性がある。海水中のウランの形態としては、無機態・有機態の他に、鉄共沈操作で完全に捕捉されない有機態ウラン “strongly bound U” の存在が指摘されており (Mann and Wong, 1993)、溶存有機物の多い沿岸海水ではそうしたウランの形態が重要となる。また、U (IV), U (VI) の他にU (V) の存在の可能性も指摘されている (Kniewald and Branica, 1988)。堆積物中のウランの形態についても、有機物に強く結合した複合体である可能性もあり、そうしたウランの存在形態については今後の検討課題である (第5図参照)。

6. ま と め

九州西方甌島周辺, 八代海および鹿児島湾の海水と底質間隙水の, ウラン並びに Cl, Ca, Mg, Si, P アルカリ度等の化学成分を調べ, 底質におけるそれらの挙動を検討した。

- (1) Cl, Ca, Mg 等の成分は, 海水および間隙水において多少のバラツキはあるもののほとんど濃度変化はなく, 一様に分布しているものと考えられる。
- (2) 間隙水のアルカリ度は海水のアルカリ度よりも高い。これは, 無酸素状態で有機物の分解・硫酸還元が起こっていることを示唆するものと思われる。
- (3) シリカは抽出間隙水中で20~30倍濃縮していたが, リンは試料によって傾向が異なっていた。
- (4) 抽出間隙水中のウランは海水に比べ10~25倍の濃縮がみられた。このウランは, “その場 (in situ)” 間隙水のウランと底質に固定されたウランのごく一部が抽出操作によって溶出したものを含むと考えられる。底質では還元環境が形成され, 還元を受けたウランが不溶性の自生鉱物を形成して濃集すると共に, 海水-底質境界面を介してウランの移動・濃集があったものと推定される。

文 献

Anderson, R.F., LeHuray, A.P., Fleisher, M.Q. and Murray, J.W.(1989) Uranium deposition in Saanich Inlet sediments, Vancouver Island. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.53, p.2205-2213.

青木市太郎・望月常一(1971) 未固結堆積物から間隙水を抽出する装置。地質ニュース, No. 206, p.20-21.

Barnes, C.E. and Cochran, J.K.(1990) Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic Ubalance. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol.97, p.94-101.

———, ———(1993) Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release process. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.57, p.555-569.

Berner, R. A., Scott, M.R. and Thomlinson, C. (1970) Carbonate alkalinity in the pore waters of anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, vol.15, p.544-549.

Beveridge, T. J., Meloche, J.D., Fyfe, W.S. and Murray, R.G.(1983) Diagenesis of metals chemically complexed to bacteria: Laboratory formation of metal phosphates, sulfides, and organic condensates in artificial sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol.45, p.1094-1108.

Boulad, A.P. and Michard, G.(1976) Etude de l'uranium, du thorium et de leurs isotopes dans quelques carottes du Bassin Angolais (Atlantique Sud-Est). *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol.32, p.77-83.

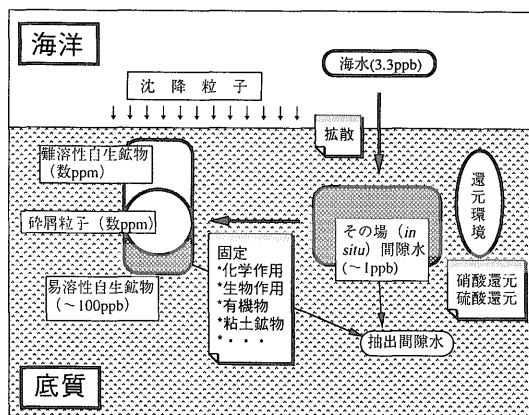
Chen, J.H., Edwards, R.L. and Wasserburg, G. J. (1986) ²³⁸U, ²³⁴U and ²³²Th in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol.80, p.241-251.

Cochran, J.K., Carey, A.E., Sholkovitz, E.R. and Suprenant, L.D.(1986) The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediment pore waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, p.663-680.

Galun, M., Keller, P., Malki, D., Feldstein, H., Galun, E., Siegel, S.M. and Siegel, B.Z. (1983) Removal of uranium(VI) from solution by fungal biomass and fungal wall-related biopolymers. *Science*, vol. 219, p.285-286.

一国雅巳(1972) 無機地球化学。培風館, 東京, p. 111-120.

海洋地質調査技術グループ(1970) 九州西方甌島周辺海域の海洋地質調査～地質調査所による1969年度調査研究航海～。地質ニュース, No.186, p.26-36. : No.188, p.12-20. : No.



第5図 海洋・底質におけるウランの挙動

- 190, p.1-20.
- Kniewald, G. and Branica, M.(1988) Role of uranium(V) in marine sedimentary environments : a geochemical possibility. *Mar. Chem.*, vol.24, p.1-12.
- Ku, T-L., Knauss, K.G. and Mathieu, G.G.(1977) Uranium in open ocean : concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.*, vol.24, p.1005-1017.
- Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P.(1992) Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 58, p.850-856.
- , ———, Gorby, Y.A. and Landa, E.R. (1991) Microbial reduction of uranium. *Nature*, vol.350, p.413-416.
- Mann, D.K. and Wong, G.T.F.(1993) 'Strongly bound' uranium in marine waters: occurrence and analytical implications. *Mar. Chem.*, vol.42, p.25-37.
- Miyake, Y., Sugimura, Y. and Uchida, T.(1966) Ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and the uranium concentration in seawater in the western north Pacific. *J. Geophys. Res.*, vol.71, p. 3083-3087.
- 望月常一・水野篤行(1970) 中海・宍道湖湖底下第四紀層中の間隙水組成(予報). 1970年度地球化学討論会講演要旨集, p.201-202.
- ・中尾征三(1972) 宍道湖・中海湖水の懸濁物中のウラン含有量. 地調月報, vol.23, p.393-398.
- ・大場きみじ(1970) 岩石中のウラン分析法. 7p.地質調査所化学分析法, no.46.
- Murray, J.W., Grundmanis, V. and Smethie, W. M. Jr.(1978) Interstitial water chemistry in the sediments of Saanich Inlet. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.42, p.1011-1026.
- Nagao, S., Narita, H., Tsunogai, S., Harada, K. and Ishii, T.(1992) The geochemistry of pore water uranium in coastal marine sediments from Funaka Bay, Japan. *Geochim. J.*, vol.26, p.63-72.
- 小穴進也(1958) 汽水域の研究 II. 浜名湖底質の間隙水化学成分と有機および無機物の溶出機構について. 地調報告, no.179, 1-15.
- Santschi, P.H., Bajo, C., Mantovani, M., Orciuolo, D., Cranston, R.E. and Bruno, J.(1988) Uranium in pore waters from North Atlantic (GME and Southern Nares Abyssal Plain) sediments. *Nature*, vol. 331, 155-157.
- Sholkovitz, E.(1973) Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.37, p.2043-2073.
- Siever, R.(1962) A squeezer for extracting interstitial water from modern sediments. *J. Sed. Petrol.*, vol.32, p.329-331.
- Thomson, J., Wallace, H.E., Colley, S. and Toole, J.(1990) Authigenic uranium in Atlantic sediments of the last glacial stage - a diagenetic phenomenon -. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol.98, p.222-232.
- 角皆静男・乗木新一郎(1983) 海洋化学—化学で海を解く 西村雅吉編 産業図書, 東京, 289 p.
- Todd, J.F., Elsinger, R.J. and Moore, W.S.(1988) The distribution of uranium, radium and thorium isotopes in two anoxic fjords: Framvaren Fjord (Norway) and Saanich Inlet (British Columbia). *Mar. Geol.*, vol. 23, p.393-415.
- Toole, J., Thomson, J., Wilson, T.R.S. and Baxter, M.S.(1984) A sampling artefact affecting the uranium content of deep-sea porewaters obtained from cores. *Nature*, vol.308, p.263-266.

(受付: 1993年12月13日; 1994年3月2日)

第2表 鹿兒島湾(S-5)における海水と抽出間隙水の化学組成変化

	深度(m)	水温(°C)	pH	Cl(g/l)	Ca(mg/l)	Mg(g/l)	SiO2(mg/l)	P(mg/l)	U(μg/l)
海水	0	-	8.4	20.2	390	1.24	0.5	0.03	2.3
	100	-	8.4	20.3	420	1.32	2.6	0.03	2.3
	220	-	8.4	20.4	410	1.35	4.0	0.04	2.4
間隙水	0.20	-	-	20.0	540	1.40	40	0.4	34
	0.95	-	-	20.0	590	1.10	60	2.3	73
	1.70	-	-	20.0	440	1.50	45	1.0	44
	2.50	-	-	20.0	440	1.50	45	1.0	76
	3.30	-	-	19.0	490	1.50	45	0.4	65
	3.98	-	-	20.0	540	1.50	45	0.3	-

(- : 測定せず)

第3表 八代海(178)における海水と抽出間隙水の化学組成変化

	深度(m)	水温(°C)	pH	Eh(mV)	溶存酸素(ppm)	アルカリ度(ppm)		Cl(g/l)	Ca(mg/l)	Mg(g/l)	SiO2(mg/l)	P(mg/l)	U(μg/l)
						pH4.8	pH9.0						
海水	0	-	8.2	180	8.3	152	19.5	18.5	420	1.21	2.0	0	2.7
	20	-	8.4	160	8.4	149	19.5	18.8	360	1.10	2.4	0	2.4
	40	-	8.4	160	7.7	150	15.3	18.8	390	1.16	2.3	0	2.4
間隙水	0.10	-	-	-	-	250	-	18.8	390	1.23	46	0	13
	0.20	-	-	-	-	250	-	18.4	370	1.12	43	0	22
	0.30	-	-	-	-	250	-	18.8	360	1.19	44	0	20
	0.40	-	-	-	-	250	-	19.1	360	1.11	42	0	25
	0.50	-	-	-	-	250	-	18.9	380	1.15	48	0	37
	0.60	-	-	-	-	270	-	19.0	400	1.11	46	0	22
	0.70	-	-	-	-	290	-	19.1	360	1.16	44	0	-
	0.80	-	-	-	-	330	-	18.9	360	1.20	45	0	21
	0.90	-	-	-	-	380	-	19.0	360	1.24	43	0	30
	1.00	-	-	-	-	250	-	19.0	330	1.22	46	0	24
	1.10	-	-	-	-	250	-	19.0	380	1.13	46	0	30
	1.20	-	-	-	-	310	-	19.1	420	1.15	45	0	30
	1.27	-	-	-	-	310	-	19.4	420	1.17	43	0	26

(- : データなし)

第4表 飯島西方(136)における海水と抽出間隙水の化学組成変化

	深度 (m)	水温 (°C)	pH	Eh (mV)	溶存酸素 (ppm)	アルカリ度(ppm)		Cl (g/l)	Ca (mg/l)	Mg (g/l)	SiO ₂ (mg/l)	P (mg/l)	U (μg/l)	
						pH4.8	pH9.0							
海水	0	26.0	8.4	110	7.3	157	18.6	19.1	390	1.23	0	0	2.3	
	20	25.7	8.4	120	8.7	150	22.0	19.1	390	1.24	0	0	2.3	
	50	25.7	8.4	120	8.6	156	19.0	19.1	390	1.23	0	0	2.4	
	100	20.5	8.4	110	8.5	152	23.4	19.3	370	1.18	0	0	2.5	
	200	16.5	8.3	120	7.6	160	28.0	19.3	390	1.24	1.3	0.02	2.9	
	400	12.2	8.2	120	5.9	155	26.0	19.3	400	1.23	2.0	0.03	2.7	
	600	8.5	8.2	120	5.8	150	29.0	19.3	390	1.25	3.4	0.04	2.9	
	700	6.1	8.0	120	5.3	160	42.0	19.3	370	1.20	5.2	0.05	2.9	
	間隙水	0.10	-	-	-	-	380	-	19.8	400	1.16	51	0.30	-
		0.20	-	-	-	-	250	-	19.3	400	1.10	43	0	35
0.30		-	-	-	-	340	-	19.8	450	1.13	46	0	36	
0.40		-	-	-	-	280	-	19.8	390	1.13	44	0	41	
0.50		-	-	-	-	320	-	19.8	390	1.19	45	0	44	
0.60		-	-	-	-	290	-	19.8	390	1.19	52	0	24	
0.70		-	-	-	-	310	-	19.7	460	1.17	51	0	35	
0.80		-	-	-	-	350	-	19.7	460	1.23	52	0	170	
0.90		-	-	-	-	340	-	19.6	390	1.19	54	0	49	
1.00		-	-	-	-	280	-	20.0	420	1.19	52	0	29	
1.10		-	-	-	-	290	-	19.8	390	1.15	53	0	17	
1.20		-	-	-	-	290	-	19.6	400	1.16	51	0	37	
1.30		-	-	-	-	290	-	19.7	400	1.12	54	0	36	
1.40		-	-	-	-	340	-	19.3	420	1.02	53	0	37	
1.50		-	-	-	-	290	-	19.1	540	1.12	55	0	37	
1.60		-	-	-	-	280	-	19.8	390	1.17	52	0	43	
1.70		-	-	-	-	250	-	19.3	460	1.10	53	0	100	
1.80		-	-	-	-	280	-	19.6	470	1.12	47	0	66	
1.90	-	-	-	-	270	-	19.3	460	1.10	51	0	39		
2.00	-	-	-	-	250	-	19.6	460	1.17	47	0	29		
2.10	-	-	-	-	280	-	19.3	460	1.13	46	0	38		
2.20	-	-	-	-	220	-	19.3	-	-	38	0	140		

(- : データなし)

第5表 各水域における海水および抽出間隙水の平均化学組成

水域	区別	試料数	Cl(g/l)	Ca(mg/l)	Mg(g/l)	Alkalinity(pH4.8)	SiO ₂ (mg/l)	P(mg/l)	U(μg/l)	Ca/Cl	Mg/Cl
鹿児島湾(S-5)	海水	3	20.3 ± 0.1	407 ± 15	1.30 ± 0.06	-	2.4 ± 1.8	0.03 ± 0.01	2.3 ± 0.1	0.020 ± 0.001	0.064 ± 0.003
	間隙水	6(5)	19.8 ± 0.4	507 ± 61	1.42 ± 0.16	-	46.7 ± 6.8	0.90 ± 0.75	58.4 ± 18.5*	0.026 ± 0.003	0.072 ± 0.009
八代海(178)	海水	3	18.7 ± 0.2	390 ± 30	1.16 ± 0.06	150 ± 2	2.2 ± 0.2	0.00	2.5 ± 0.2	0.021 ± 0.002	0.062 ± 0.003
	間隙水	13(11)	19.0 ± 0.2	376 ± 26	1.17 ± 0.05	280 ± 42	44.7 ± 1.7	0.00	25.0 ± 6.2*	0.020 ± 0.001	0.062 ± 0.002
飯島西方(136)	海水	8	19.2 ± 0.1	386 ± 11	1.23 ± 0.02	155 ± 4	1.5 ± 1.9	0.02 ± 0.02	2.6 ± 0.3	0.020 ± 0.001	0.064 ± 0.001
	間隙水	22(21)	19.6 ± 0.2	429 ± 41*	1.14 ± 0.05*	294 ± 38	49.5 ± 4.4	0.01 ± 0.06	51.5 ± 38.5*	0.022 ± 0.002*	0.058 ± 0.002*

* は()内の試料数で計算されたもの

(平均濃集率=抽出間隙水/海水) として計算

水域	Cl(g/l)	Ca(mg/l)	Mg(g/l)	Alkalinity(pH4.8)	SiO ₂ (mg/l)	P(mg/l)	U(μg/l)	Ca/Cl	Mg/Cl
鹿児島湾(S-5)	0.98 ± 0.02	1.25 ± 0.16	1.09 ± 0.13	-	19 ± 15	30 ± 27	25 ± 8	1.28 ± 0.16	1.11 ± 0.14
八代海(178)	1.02 ± 0.02	0.96 ± 0.10	1.01 ± 0.06	1.87 ± 0.28	20 ± 2	-	10 ± 3	0.95 ± 0.11	1.00 ± 0.07
飯島西方(136)	1.02 ± 0.01	1.11 ± 0.11	0.93 ± 0.04	1.90 ± 0.25	33 ± 43	1 ± 4	20 ± 15	1.09 ± 0.12	0.92 ± 0.04