



Title	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
Author(s)	長尾, 誠也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(水産学)
Dissertation Number	甲第2975号
Issue Date	1991-12-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3086317
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/49719
Type	doctoral thesis
File Information	000000245492.pdf



主論文

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

長尾 誠也

平成3年

主論文

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

長尾 誠也

平成 3 年

目次

	ページ
第 I 章 緒言	1
第 II 章 噴火湾底層水中のウラン濃度の減少	9
II - 1 試料と方法	10
II - 1 - 1 採取地点	10
II - 1 - 2 試料の採取	10
II - 1 - 3 分析方法	11
II - 2 結果と議論	12
II - 2 - 1 海水中のウランの鉛直分布	12
II - 2 - 2 夏期, 噴火湾底層水のウラン濃度の減少	14
II - 2 - 3 海水から堆積物へのウランのフラックス	15
II - 3 まとめ	16
第 III 章 噴火湾堆積物間隙水中のウランの挙動	34
III - 1 試料と方法	34
III - 1 - 1 試料	34
III - 1 - 2 間隙水の搾水方法	35
III - 1 - 3 分析方法	39
III - 2 結果と議論	39
III - 2 - 1 3つの搾水方法間の間隙水中のウラン濃度の差異	39
III - 2 - 2 夏期と冬期の噴火湾堆積物間隙水中のウランの挙動	43
III - 3 まとめ	45

第IV章	間隙水中のウランと溶存腐植物質の関係	59
IV-1	試料と方法	59
IV-1-1	試料	59
IV-1-2	試料採取法	60
IV-1-3	分析方法	60
IV-2	結果と議論	61
IV-2-1	間隙水中のリン酸とアンモニア	61
IV-2-2	間隙水の紫外-可視-近赤外スペクトル と蛍光スペクトル	61
IV-2-3	間隙水中のウラン, 溶存有機物と280 nmでの吸光度の鉛直分布	63
IV-2-4	間隙水中のウランと溶存腐植物質の関係	64
IV-3	まとめ	65
第V章	色彩色差計による海底堆積物の色の簡易測定法	82
V-1	試料と方法	82
V-1-1	測定機器	82
V-1-2	試料	83
V-1-3	測定方法	83
V-2	結果と議論	84
V-2-1	海底堆積物の紫外-可視-近赤外スペク トル	84
V-2-2	$L^*a^*b^*$ 色空間における海底堆積物の色	85
V-2-3	色彩色差計によって測定した L^*, a^* 及び b^* 値の繰り返し測定精度	85
V-2-4	海底堆積物の色の鉛直分布	86
V-2-5	含水状態と乾燥状態の堆積物の色	87
V-2-6	含水堆積物試料の L^*, a^* 及び b^* 値を支配 している要因	91
V-3	まとめ	91

第VI章	海底堆積物の色と鉄, マンガンの関係	109
VI-1	試料と方法	109
VI-1-1	試料	109
VI-1-2	分析方法	109
VI-2	結果と議論	110
VI-2-1	海底堆積物の色 (L^* , a^* 及び b^* 値) の鉛直分布	110
VI-2-2	海底堆積物の色と鉄, マンガンの関係	111
VI-2-3	海底堆積物の鉄とマンガンの存在形態	113
VI-3	まとめ	116
第VII章	総括 (まとめ)	127
謝辞		130
参考文献		131

第 I 章 緒言

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、海洋内で数十年から数百万年と様々な滞留時間を示している。これは、それぞれの物質の物理化学的、生物化学的な性質により、海水からの除去量、除去速度、海水中あるいは海底堆積物での再生量、再生速度が異なることに起因しているといわれている。このような海洋での物質の循環を解明するためには、海洋内での除去量、除去域、除去機構を解明するが重要である。

海洋からの物質の除去は、大きく以下の2つの過程が考えられている。1つは海水中の溶存物質が粒子になり、その粒子が沈降し海底堆積物へ到達する過程である。海底堆積物表層では有機物による分解を受け、大部分は再び海水へ回帰していき、その他の部分は海底堆積物として沈積していく。2つめは、海水に溶存している物質が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過程が考えられる。上記の2つの過程を経て沈積した物質は、さらに堆積物表層（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、初期続成過程を経て最終的堆積物になる。そのため、海洋内での物質循環像をより鮮明するためには、海洋内での除去機構の解明と共に、海底堆積物へ除去された後の物質の挙動を追うことが重要となってくる。

図 I - 1 には、海洋内で滞留時間が100年以下であり、比較的すみやかに海底堆積物へ移行するため、物質の移動、濃集に大きな役割を演じているといわれている鉄とマンガンの海底堆積物中での動態の模式図を示した。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の鉛直分布は、主に3つの型（堆積物表面最大型、堆積物表層極大型、一定濃度型；濃度の大小は存在する）に分けられる。

また、有機物の供給が活発で堆積速度が速く、バクテリアの活動が活発な沿岸域堆積物中で、鉄はマンガンに続いて+3価の酸化鉄（ Fe_2O_3 ）または水酸化鉄（ FeOOH ）が+2価の鉄（ Fe^{2+} ）へと還元する。+2価の状態に還元されるとマンガンと同様に間隙水へ溶け出す。しかし、同時かあるいはその近くで硫酸還元による硫化水素（硫化物イオン）も発生するので、硫化鉄となって沈澱してしまう場合が比較的頻繁に観測されている。

本研究では、初期続成作用による海底堆積物中での元素の動態を明らかにするため、鉄、マンガンとともに酸化還元に敏感であり、なおかつ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も解析することが可能なウランに着目した。

ウランは、酸化的な海水中では6価の炭酸ウラニル錯イオンとして溶存し、還元環境下では4価に還元され、難溶性の固相を形成することが熱力学的計算によって見積られている（Langmuir, 1978）。海洋内ではウランと塩分の比を取ると鉛直的にも水平的にもほぼ一定の値を示している（Turekian and Chen, 1971, Ku et al., 1977）。これは、海水中でウランが上記のような安定な錯イオンとして溶存しているため、平均滞留時間が約200万年と長く、海洋から除かれにくいと考えられている。

現在までの報告によると、海水からの移行先の海底堆積物のウラン含量は、酸化的な外洋域堆積物で1-2 ppm（Mo et al., 1963, Ku, 1965）であるが、還元的な堆積物では2-5 ppm（Weber and Sackett, 1981, Carpenter et al., 1984, Anderson et al., 1987, Tsunogai et al., 1991）と数倍高い値を示している。堆積物中のウラン含量の酸化環境の堆積物と還元環境の堆積物の典

型的な鉛直分布を図 I - 2 a, b に示した。酸化的な外洋域堆積物のウラン含量は深さに対して一定であるが、還元的な沿岸域堆積物のウラン含量は深さに対して増加している。この増加は、6 M 塩酸に抽出しうる部分、つまり自成ウランの増加分が寄与している。このウランの海洋からの沈積機構は、間隙水を經由して堆積物へ移行し、還元的な環境で還元され沈積することが有力になりつつある。

このように海底堆積物中の間隙水は、初期続成作用による物質の移動、濃集に大きな役割を演じている。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。

化学成分の堆積物中での移行経路を推定するためには、間隙水中での物質の移行挙動を研究すると共に、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。海底堆積物中の鉄とマンガンは、有機物の分解によって引き起こされる堆積物の酸化還元環境の変化に敏感に反応し、堆積物から間隙水へ溶解、沈着を繰り返すことはさきに述べた(図 I - 1)。鉄とマンガン酸化物や水酸化物は、比較的高い吸着能を持っているため、様々な物質のキャリアーになりうると考えられている。そのため、間隙水中での鉄、マンガンの挙動を把握するとともに、堆積物中の鉄とマンガンの存在状態を明らかにすることは、鉄とマンガンそのものの挙動を解明すると共に、他の元素の挙動を解明するための情報を得ることも可能となる。

現在、堆積物中の鉄やマンガンなどの元素の存在状態についての研究が行われてきている。鉱物などのように問題とする元素が主成分であり、結晶化している試料は、X線回折法や赤外スペクトルを測定し、さまざまな元素の存在状態を同定している。しかし、海底堆積物の鉄、マンガン含量は数%以下であり、また、鉱物としての結晶化度が低いため、上記の方法では、同定することはできない。

また、化学分別法による方法では、概略的な成分の分配比はわかるが、詳細な存在状態までは考察することはできない。唯一具体的な方法として、マンガンについて、化学分別法を組み合わせることにより、マンガン酸化物の酸化状態を見積る方法が行われている

(Kalhorn and Enerson, 1984, Murray et al., 1984)。しかしながら、現状では、海底堆積物中の微量元素の化学形態を非破壊分析する方法は、未だ確立されていない。

海底堆積物は、クリーム、灰緑色、赤褐色、茶色、黒のように様々な色を呈し、空間的な変動を示している。これは、海底堆積物の粘土、生物起源珪素（オパール）、炭酸カルシウム、有機物、鉄、マンガンのような成分の相対的な含量の多い少ないによって起こっているといわれている。また、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 (Lynn and Bonatti, 1965, Berner, 1964, 1970a, 1970b, Lyle, 1983)。これは、堆積物の色を詳細に研究することによって海底堆積物中の鉄、マンガンの含量あるいは存在状態についての知見を得ることができると示唆している。つまり、海底堆積物の色と鉄、マンガン含量とその化学形態との関係を定量的に明らかにすることによって、堆積物中での鉄、マンガンの存在形態を非破壊で測定することができる可能性が存在している。

本研究の構成は以下の通りである。まず第Ⅱ章では夏期、外洋に対して閉鎖的で、成層構造が形成される噴火湾の底層海水中のウランを測定し、海水から海底堆積物へのウランの移行について議論する。第Ⅲ章では、今回着目したウラン、鉄、マンガンは酸化還元に敏感な元素であり、間隙水中でのそれらの元素の正確な鉛直分布を得るため、還元的な沿岸域堆積物より間隙水を採取する方法を検討する。また、噴火湾堆積物間隙水中のウラン濃度を測定した結果より、沿岸域堆積物中での間隙水中のウランの挙動について議論する。

第IV章では、沿岸から外洋域にかけての堆積物間隙水中でのウランと溶存腐植物質との挙動について議論する。第V章では、海底堆積物の含水試料と乾燥粉末試料の色を簡単な色彩色差計を用いて、簡便に、定量的に測定する方法について検討した結果について述べる。第VI章では、第V章で検討した簡単な色彩色差計を用いての海底堆積物の色の測定法を、沿岸から亜外洋域の海底堆積物に適用し、海底堆積物の色と鉄、マンガンの関係を定量的に表すことを試みた。また、化学分別を行った前後の堆積物試料の色、紫外-可視-近赤外スペクトル、赤外スペクトルを測定し、堆積物の色を支配していると考えられている鉄とマンガンの存在形態について検討した。第VII章では、各章について得られた知見について総合的に考察する。

Figure captions

Fig. I-1 Schematic profiles of manganese and iron in surface (ca. 1 m depth) marine sediments:

I, for an anoxic sediment - based on Malcolm (1985);

II, for a "mildly reducing" sediment - based on Lyle (1983) and Kato (1988);

III, for a oxic sediment - based on Kato (1988).

Fig. I-2 Vertical distribution of solid uranium in coastal sediment (a; Funka Bay, Tsunogai et al., 1990) and pelagic sediment (b; Northern North Pacific, Yamada and Tsunogai, 1984). Solid circles indicate total uranium contents. Open circles indicate the uranium content in 6 M HCl soluble fraction (authigenic uranium).

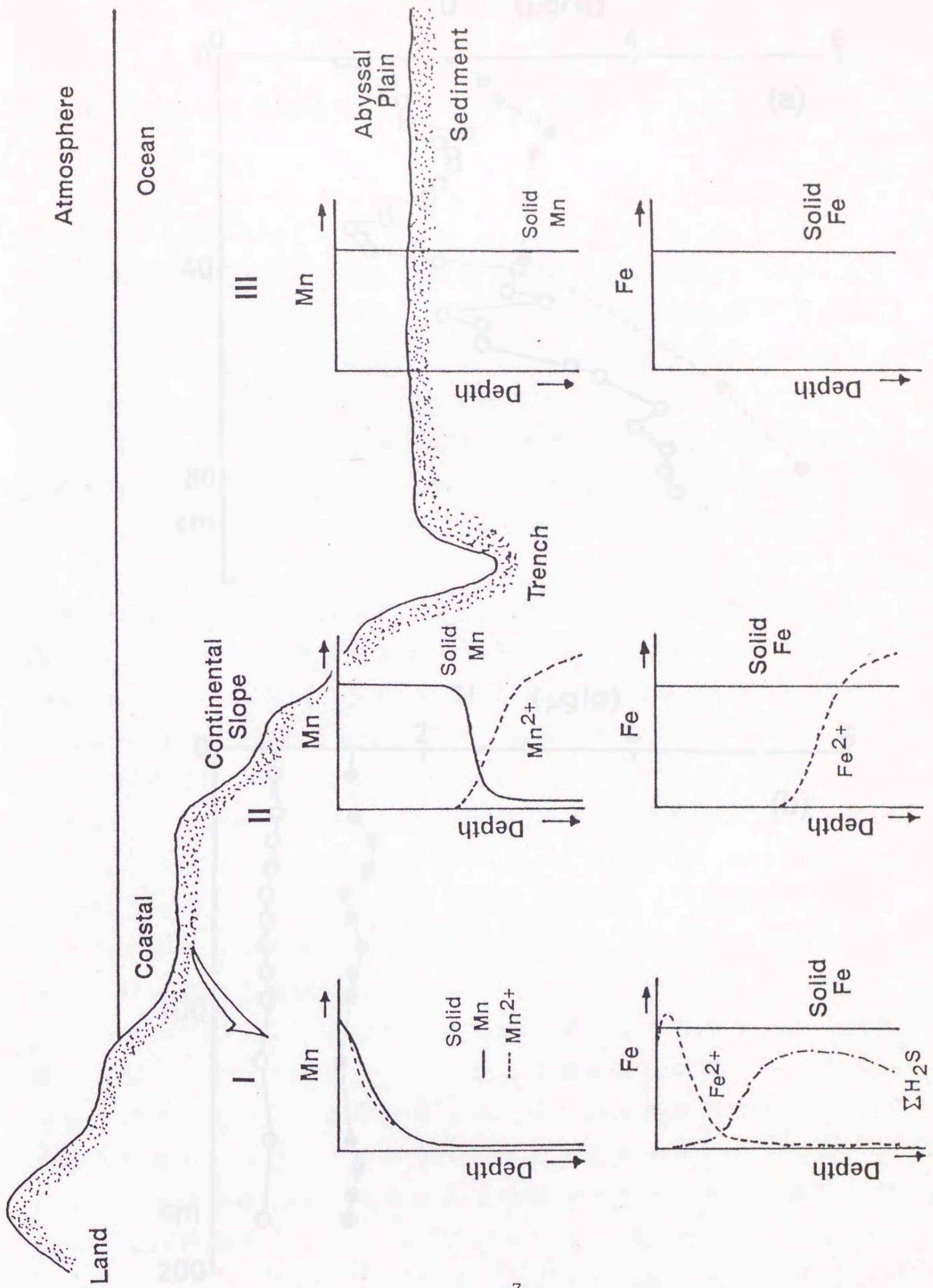


Fig. 1-1

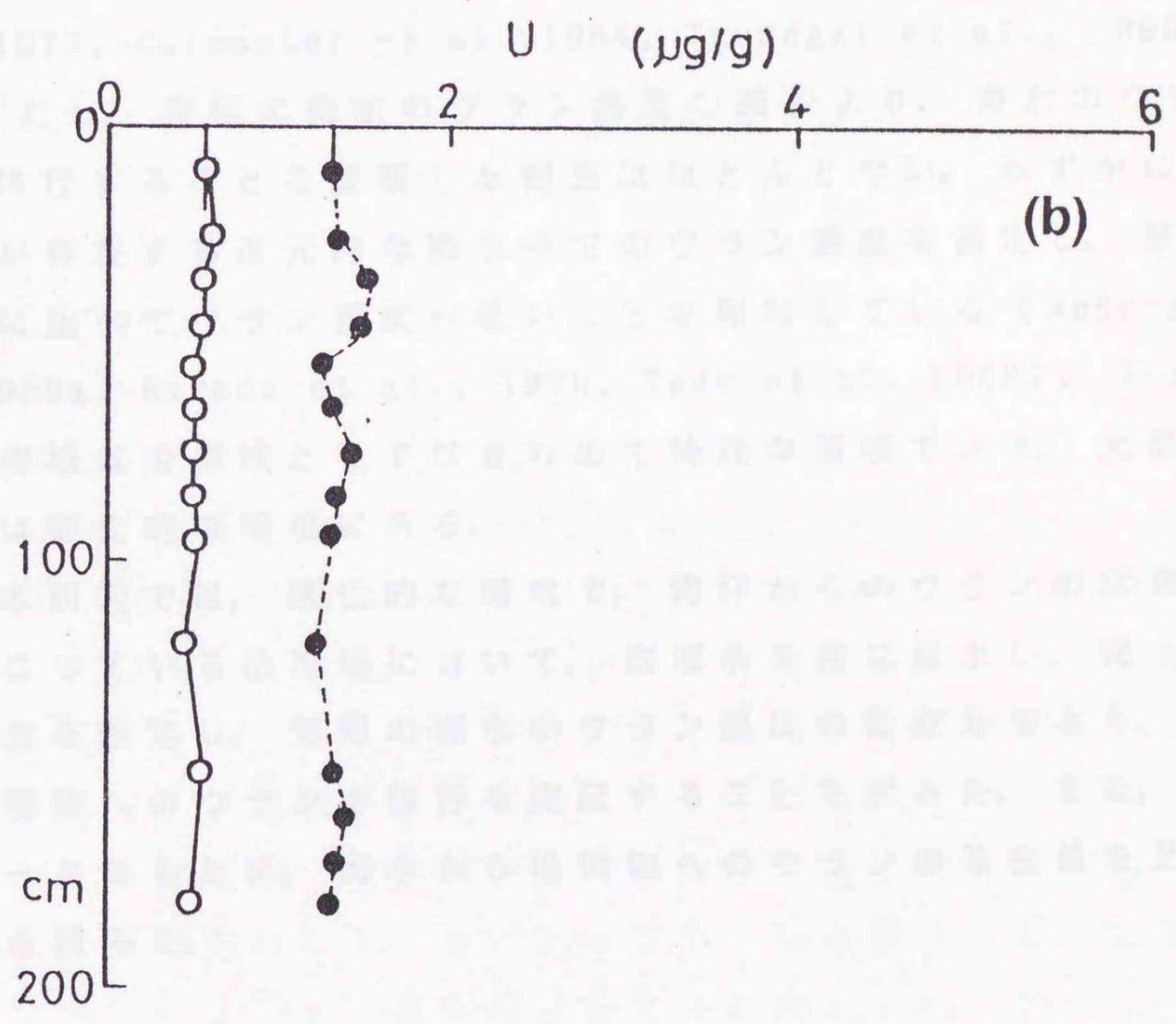
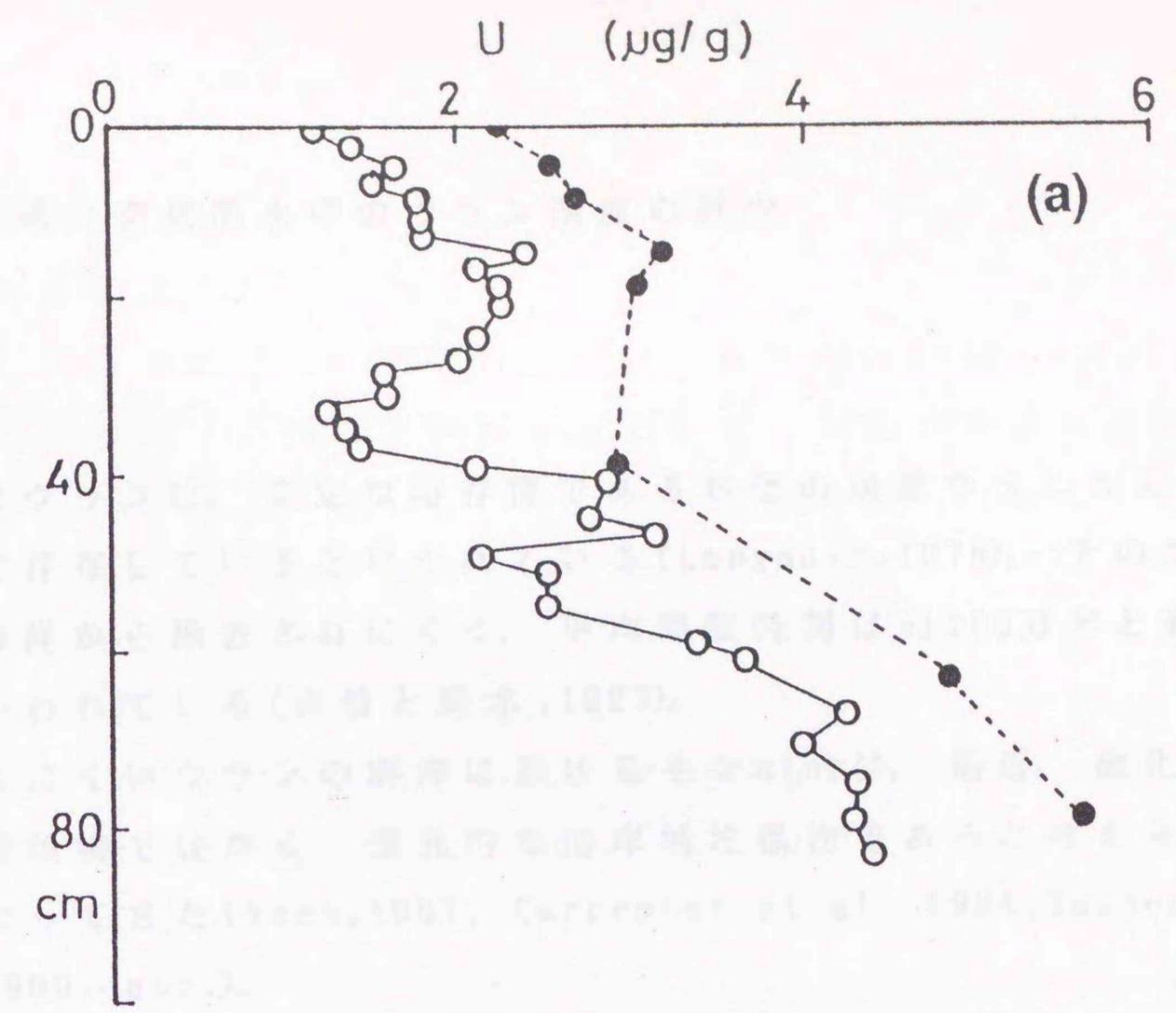


Fig. I-2

第II章 噴火湾底層水中のウラン濃度の減少

海水中でウランは、安定な溶存種である6価の炭酸ウラニル錯イオンとして存在しているといわれている(Langmuir, 1978)。そのためウランは海洋から除去されにくく、平均滞留時間は約200万年と非常に長いといわれている(角皆と乗木, 1983)。

除去されにくいウランの海洋における主なsinkは、最近、酸化的な外洋域堆積物ではなく、還元的な沿岸域堆積物であると考えられるようになってきた(Veeh, 1967, Carpenter et al., 1984, Tsunogai et al., 1990, etc.)。

現在まで、沿岸域で海水に溶存しているウランが底泥へ移行したことは、堆積物の観測結果より示唆されてきた(Kolodny and Kaplan, 1973, Carpenter et al., 1984, Tsunogai et al., 1990, etc.)。ただし、実際に海水のウラン濃度の減少より、海水のウランが底泥へ移行することを証明した報告はほとんどない。わずかに、硫化水素が存在する還元的な海水中でのウラン濃度を測定し、酸化的な海水に比べてウラン濃度が低いことを報告している(Anderson, 1987, 1989a, Harada et al., 1988, Todd et al., 1988)。だが、これらの海域は沿岸域としてはきわめて特殊な環境であり、大部分の沿岸域は酸化的な環境にある。

そこで本研究では、酸化的な環境で、海洋からのウランの活発な除去が起こっている沿岸域において、底層水を密に採水し、海水のウラン濃度を測定し、実際の海水のウラン濃度の鉛直分布より、海水から堆積物へのウランの移行を実証することを試みた。また、それらのデータをもとに、海水から堆積物へのウランの除去量を見積ることをも試みた。

II - 1 試料と方法

II - 1 - 1 採取地点

噴火湾は北海道南西部に位置し、ほぼ円形な面積 2200 km^2 、平均水深 60 m の浅いスープレ型の地形をしている。湾にそそぎ込む河川は、虻田川等が存在するが、これらは皆小規模な河川である。この湾には、年2回、外洋水が流入することが知られている（大谷と秋葉、1970、大谷と木戸、1980）。その流入時期は年により多少の変動はあるが、低塩分、低温な親潮が2月上旬から中旬にかけて、高塩分、高温な津軽暖流水が8月頃より流入し始める。親潮が湾内に流入した後、噴火湾内の海水は、津軽暖流水が流入するまでの約数カ月間、外洋に対して閉鎖系となり、湾内固有の特性を持つことが観測されている。この時期、湾内の海水は成層構造を形成し、底層水の溶存酸素量が $2\text{ ml} / 1$ 程度まで減少する（Watanabe and Tsunogai, 1984）。本研究の噴火湾での観測点は、噴火湾湾央部の水深 92 m の地点（Stn. 1）に設定した。対象点として、噴火湾外にも3つの測点（Stn. 2, 3, 4）と日本海に2つの測点（Stn. 5, 6）を設けた（図II - 1, 表II - 1）。

II - 1 - 2 試料の採取

噴火湾と湾外の海水の採取は、北海道大学水産学部所属うしお丸により、1984年の6月、8月と1985年の6月、7月、8月、9月の計6回行った。採水は、 4.7-liter ニスキン採水器と採水能力 $20\text{ liter} / \text{min.}$ のキャンド式水中ポンプを用いた。海底直上から底層密の採水をするため、ネットファイナダーを使用した。それにより、海底からの距離をモニターしながら採水できるため、海底から $1 - 2\text{ m}$ の正確な採水が可能となった。

日本海の海水試料は、東京大学海洋研究所所属白鳳丸のKH-84-3次アンタレス航海で採取した。海水の採取は、海底直上からの海水を採水するため、ピンガー（音響測深機）を使用し、 23-liter ニスキン採水器により行なった。また、それぞれの測点のほぼ同じ地点で、

250-literの大量採水器による採水も行なった。

II - 1 - 3 分析方法

海水のウラン濃度の分析は, Ku et al.(1977)と Yamada and Tsunogai(1984)の改良法により行なった。

海水は約5-literを秤量後, pHが1以下になるように濃塩酸を添加する。さらにこの溶液には担体として鉄イオン(500mg), ウランの化学的収率を調べるためのトレーサーとしてU-232を加え, それが同位体平衡に達するために1昼夜以上放置した。その後, その溶液をアンモニア溶液(1:1)でpH7-8に調整し, 水酸化鉄の沈澱を作り, ウランを共沈させる。そして1夜放置後, 傾斜法により上澄みを捨て, 底に沈んでいる沈澱を集める。この沈澱には比較的多くの海塩が混入するため, 沈澱を塩酸で溶かし, 蒸留水を加えて再び上記の沈澱の操作を行う。再沈後に得られた沈澱は遠心分離(3,000回転, 約10分間)で集め, 8M塩酸25mlで溶かし, 100mlの分液ロートに入れ, 等量のイソプロピルエーテルを加えて振盪する。ロート内の溶液が水層と有機層に分離するまで放置した後, 水層の溶液を取り出し蒸発乾固する。蒸発残渣は10M塩酸5mlで溶かし, この溶液をDowex 1 x 8陰イオン交換樹脂(100-200 mesh)を充填したカラム(径10mm, 長さ10cm)に流す。10M塩酸55mlをカラムに流し, トリウム等と分離する。樹脂に吸着したウランは, 0.1M塩酸120mlで樹脂より溶離し, その後その溶液を蒸発乾固し, 8M硝酸5mlで溶かす。その溶液は, 陰イオン交換カラム(Dowex 1 x 8, 100-200 mesh, 長さ13cm)に流しウランをイオン交換樹脂に吸着させる。8M硝酸15mlをカラムに流し, 蒸発残渣に存在していた鉄とウランを完全に分離する。樹脂に吸着していたウランは, 1M塩酸80mlで樹脂から溶離し, 溶液を蒸発乾固する。蒸発残渣は1M塩酸0.8mlで溶かし, 20V, 200mAになるようにエタノールを適量加えて調整する。銀盤上へのウランの電着は, このままの状態ですら2時間電流を流して行う。

銀盤上の α 線の測定は、4096チャンネル波高分析器(Norland Model IT-5400)に接続しているシリコン表面障壁型半導体検出器(Ortec BR-25-450-100)を用いた。海水のウランの測定は4-5日間程度行い、U-238の計測数が10,000以上になるまで計測した。本研究を通して海水のウランの化学的収率は $73 \pm 17\%$ (86試料)であった。

本研究で適用した測定方法を用い、噴火湾表層水のウランを分析した結果を表II-2に示した。7試料のウラン濃度の平均値は2.23 dpm/kgであり、標準偏差は計数誤差以内の0.85%であった。

海水の塩分は、塩分計を用いて測定した。噴火湾の1984年に観測した水温はDBTを用い、噴火湾の1985年の観測と日本海の2測点の水温は、CTDと転倒温度計を用いて測定した。海水の溶存酸素量の測定は、ウインクラ-法を用いた。

II-2 結果と議論

II-2-1 海水中のウランの鉛直分布

測定した海水中のウラン濃度とU-234/U-238放射能比は表II-3(噴火湾)、II-4(噴火湾の外側)、II-5(日本海)に示した。塩分35 PSUに標準化したウラン濃度の鉛直分布は図II-2-4に示した。海水中のウラン濃度を塩分35 PSU(Practical Salinity Unit)に標準化した理由は、海水中でウランが保存成分的な挙動を示しているため、塩分の変動によるウラン濃度の変動を消去し、海水から海底土への移行過程による変化を明らかにするためである。

a) 噴火湾内外のウラン

噴火湾水中のウラン濃度とU-234/U-238放射能比の測定結果は、表II-3と図II-2に示した。1984年6月と8月の噴火湾底層水中のウラン濃度は、表層水あるいは湾外の値と誤差の範囲で一致した。1985年6月から9月にかけての噴火湾内外の海水のウラン濃度の鉛直分布は表II-3、II-4と図II-3に示した。6月の海水中のウ

ラン濃度は深さに対してほぼ一定の濃度で、その鉛直分布は湾の内
外でほぼ一致した。7, 8月の噴火湾内の海水中のウラン濃度は、
水深85mまでは湾外とほぼ一致しているが、それ以深で低い濃度で
あった。9月の噴火湾の海水のウラン濃度は、85mまではばらつき
はあるものの、85m以深では7, 8月と同様湾外に比べて低い濃度
であった。7, 8, 9月における水深85m以深の噴火湾底層水のウ
ラン濃度の最も低い値は、それぞれ、 $3.12 \pm 0.07 \mu\text{g}/\text{kg}$, $3.15 \pm$
 $0.07 \mu\text{g}/\text{kg}$, $3.17 \pm 0.06 \mu\text{g}/\text{kg}$ であった。これらの値は、外洋水の値
に比べて最大約5%低い値である。

噴火湾の海水中のU-234/U-238放射能比の測定結果は、表II-3に
示した。噴火湾水中のウランの放射能比は1.10から1.23の範囲にあ
り、季節的な変動は見られなかった。平均すると 1.14 ± 0.02 (49試
料)であり、噴火湾外の平均値 1.14 ± 0.03 (22試料)あるいは、外
洋海水の値 1.14 ± 0.03 (Koide and Goldberg, 1964, Turekian and
Chan, 1971, Ku et al., 1977)と有意の差は存在しなかった。

b) 日本海のウラン

日本海の海水中のウラン濃度とそれらの放射能比の測定結果は、
表II-5に示した。塩分35PSUに標準化したウラン濃度と溶存酸素量
の鉛直分布は図II-4に示した。日本海の測点の底層水の溶存酸素
濃度は約3 ml/lであり、酸化的环境にある。日本海の2測点の底
層中のウラン濃度は、両測点とも鉛直的な変動は見られなかった。
Stn. 5の水深3509m以深のウラン濃度の平均値は、 $3.36 \pm 0.05 \mu\text{g}/$
 kg , Stn. 6の水深2556m以深では $3.33 \pm 0.03 \mu\text{g}/\text{kg}$ であった。

日本海水中の2測点のU-234/U-238放射能比は、1.12から1.18の範
囲にあった。平均値はStn. 5で 1.15 ± 0.02 (5試料), Stn. 6で
 1.15 ± 0.02 (8試料)であった。これらの値は、外洋海水の値 1.14
 ± 0.03 (Koide and Goldberg, 1964, Ku et al., 1977)と有意の差は
存在しなかった。

II-2-2 夏期、噴火湾底層水のウラン濃度の減少

1985年の噴火湾底層水のウラン濃度が外洋あるいは噴火湾表層の値に比べて低いかどうか確認するため、噴火湾外の水柱0-85 mと噴火湾の水深85mを境に上下2層にわけて、それぞれの層内のウランの存在量を求めた。その結果は、表II-6に示した。1985年7、8、9月の噴火湾の85m以深の水柱のウランの存在量は、1985年の6月に比べて低い値を示した。これは95%の信頼度で1985年6月の底層水と有意の差が認められた。一方、1984年8月にはこの様な傾向を示さなかった。

この結果は、以下のように説明することが出来る。噴火湾のStn. 1の1984、1985年夏期の海水の塩分、溶存酸素量及び水温の鉛直分布と時間変動をそれぞれ図II-5と6に示した。噴火湾底層水のこれらのパラメーターは1984年と1985年の夏期で異なった変動傾向を示した。1985年夏期、噴火湾は外洋に対して閉鎖系であり、成層構造が形成され、その結果として、底層水(80m以深)中の溶存酸素量が4月の約4.0mlから8月の約2.0mlまで減少するが、還元的な環境にはならなかった。同様な状況は、1970、1980、1981年の夏期に観測されている。1984年夏期は、噴火湾底層水で溶存酸素の減少が起きず、8月初旬には、6℃という高い温度の水塊が観測されている。これは、1984年の夏期には、例年に比べると早い時期に高温高塩分の津軽暖流水が噴火湾へ流入し、底層水がおきかわったと考えられる。それゆえ、1985年の噴火湾底層水のウラン濃度の減少は、堆積物への活発なウランの除去が起こっている海域で底層水が停滞したために観測されたものと結論することが出来る。

日本海底層水でウラン濃度の減少は観測されなかったが、これは以下のように考えられる。Stn. 5付近の日本海の海底堆積物の自成ウランの沈積量は $0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$ であり、海水からのウランの除去量を表している。この見積には、海底堆積物の6M塩酸に抽出されるウラン量 $1.49 \mu\text{g}/\text{kg}$ (Kusakabe, 1980)に堆積速度 $0.013\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$ (Yamada, 1983)を掛けて求めた。仮にここで $1 \text{ cm}^2 \times 10\text{m}$ の底層

水の水柱を考えた場合、上記の沈積量でウランが除去され、新たなウランの供給がその水柱に行われなかったとすると、その水柱では $0.02 \mu\text{g}/\text{kg}$ のウラン濃度の減少が観測されるはずである。しかしこの量は、本研究で用いた分析法で検出するには困難な量である。

II-2-3 海水から堆積物へのウランのフラックス

我々は、噴火湾における以下の3つのウランのフラックスを比較した：海水中のウラン濃度の減少速度；沈降粒子によるウランの沈降速度；自成ウランの沈着速度。

底層水中のウラン濃度の減少速度は、 $0.09 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 3\text{month}$ と見積られた。この見積りは、1985年7月から9月の底層水のウランの存在量の平均値 $258 \pm 3 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ を1984年の6月、8月と1985年の6月の底層水の存在量の平均値 $267 \pm 3 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ から引いた値に観測期間の3カ月で割った。仮にこのウランの除去速度が年間に適用できるとした場合、底層水からのウランの除去量は1年間に $0.36 \pm 0.12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となる。Tsunogai et al. (1990)は、海水から堆積物への自成ウランの沈着速度を深さ0-2 cmで $0.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$ 、80 cmで $0.44 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$ と見積っている。堆積物の自成ウランの沈着速度は、海水のウランから見積った除去速度とかなりよく一致している。

沈降粒子による海底堆積物へのウランの移行量は、 $0.09 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$ と見積られる。この見積りは、本研究と同じ測点の水深80 mでのセジメントトラップ実験によって観測された沈降粒子の全粒子束 $1.83\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ (Noriki et al., 1985)と沈降粒子のウラン含量を1 dpm/g (Anderson et al., 1983, Bacon et al., 1985)と仮定して見積った。この値は底泥での有機物の分解を考慮していないため、ウランの粒子による沈着の上限値と考えることが出来る。それにもかかわらず、この値は、Tsunogai et al. (1990)によって堆積物の深さ0-2 cmで見積られた自成ウランの沈積速度、 $0.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{yr}$ の約3/4である。そのため、堆積物の自成ウランは、沈降粒子によってすべてまかなうことはできない。

以上の結果より、酸化的な底層中のウラン濃度の減少は、海水から底泥への移行によって引き起こされると説明することが出来る。この海水中のウラン濃度の減少の機構は、沿岸域堆積物中の固相（Tsunogai et al., 1990）と間隙水のウラン濃度の鉛直分布（Barnes and Cochran, 1988, 1990, Anderson et al., 1989b）より、主に、海水中に溶存しているウランが堆積物へ拡散していき、間隙水から堆積物へ沈着することによるものであると考えることが出来る。

II - 3 まとめ

海水に溶存しているウランが堆積物へ移行することを、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り、夏期に外洋に対して閉鎖系となる噴火湾で底層水を密に採水し、そのウラン濃度を測定した。その結果以下のことが明かとなった。

- 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（溶存酸素、平均 2.48 ml/l ）のウラン濃度は、水深85m以浅あるいは湾外のウラン濃度 $3.32 \mu\text{g/kg}$ に対して、約5%の減少が認められた。
- 2) 日本海の2測点の底層水のウラン濃度は、外洋水の値と誤差の範囲で一致していた。
- 3) 1)の観測結果から求めた底層水のウランの減少量は $0.11 \mu\text{g/cm}^2$ 、3monthであり、堆積物より見積ったウランの沈積速度とかなり良く一致した。これは、噴火湾が1985年の7月から9月にかけて、外洋に対して閉鎖系であり、鉛直的には成層構造が形成されていたことより、底層水の海水の停滞性が増し、海水から堆積物へのウランの移行が観測結果に現われたと説明することができる。

Table II-1 Locations of sampling sites collected sea water for this work inside and outside of the Funka Bay, and Japan Sea.

Area	Stn.		Latitude	Longitude	Water depth (m)
Funka Bay	1		42° 16' N	140° 36' E	92
The outside of Funka Bay	2		42° 07' N	141° 06' E	97
	3		42° 05' N	141° 06' E	113
	4		42° 04' N	140° 06' E	86
Japan Sea	5	Hy	42° 50' N	138° 05' E	3614
		Lv	42° 49' N	138° 06' E	3674
	6	Hy	38° 17' N	135° 30' E	2926
		Lv	38° 18' N	135° 29' E	2931

Hy; Sea water samples were collected with Niskin Bottles (23-liter type).

Lv; Sea water samples were collected with a 250-liter volume sampler.

Table II-2 Replicate alpha-spectrometric determinations of uranium concentration and U-234/U-238 activity ratio in about 5 liters of surface waters collected in Funka bay, Japan in June 1985.

Sample No.	Sea water weight (kg)	U conc. (dpm/kg)	U-234/U-238
1	4.9598	2.23±0.05 ^a	1.14±0.03 ^a
2	4.9959	2.18±0.05 ^a	1.13±0.03 ^a
3	4.9775	2.26±0.05 ^a	1.13±0.03 ^a
4	4.9917	2.25±0.05 ^a	1.15±0.03 ^a
5	4.9445	2.25±0.04 ^a	1.14±0.02 ^a
6	4.9792	2.20±0.06 ^a	1.18±0.03 ^a
7	4.9925	2.22±0.06 ^a	1.17±0.03 ^a
	Average	2.23±0.02 ^b	1.14±0.01 ^b

a; 2σ value of the counting error.

b; Standard deviation of seven determinations.

Table II-3 Uranium concentration, U-234/U-238 activity ratio, temperature and salinity in sea water at Stn. 1 from Funka Bay.

Depth (m)	Temp. (°C)	Salinity (PSU)	U conc. (µg/kg)	U-234/U-238
18 June 1984				
0	14.2	31.281	2.99±0.06	1.11±0.02
20	11.07	31.513	3.06±0.09	1.14±0.04
60	1.49	32.551	3.13±0.10	1.17±0.04
75	4.12	33.571	3.18±0.07	1.15±0.03
82	4.17	33.568	3.19±0.08	1.13±0.03
84	4.17	33.579	3.25±0.11	1.16±0.04
90	----	33.576	3.21±0.07	1.14±0.03
3 August 1984				
0	23.3	31.436	2.90±0.07	1.16±0.03
20	19.64	32.197	3.00±0.06	1.15±0.03
40	5.62	32.375	3.05±0.07	1.13±0.03
69	5.71	32.799	3.16±0.07	1.16±0.03
81	6.41	33.351	3.16±0.07	1.13±0.03
83	6.37	33.360	3.15±0.07	1.14±0.03
85	6.36	33.560	3.15±0.08	1.15±0.03
89	6.38	33.588	3.18±0.06	1.16±0.03
20 June 1985				
0	13.5	31.963	2.96±0.07	1.16±0.03
10	12.41	32.271	3.05±0.06	1.14±0.03
30	6.58	33.240	3.19±0.08	1.13±0.03
50	2.56	32.831	3.08±0.07	1.13±0.03
70	2.29	33.002	3.17±0.05	1.15±0.02

80	3.34	33.329	3.28 \pm 0.08	1.10 \pm 0.03
85	3.06	33.499	3.15 \pm 0.08	1.23 \pm 0.03
88	3.03	33.484	3.18 \pm 0.07	1.14 \pm 0.03
90	3.02	33.488	3.22 \pm 0.07	1.12 \pm 0.03

25 July 1985

0	19.3	31.236	3.05 \pm 0.08	1.12 \pm 0.03
12	16.91	32.211	3.07 \pm 0.07	1.14 \pm 0.03
32	12.58	32.904	3.14 \pm 0.07	1.14 \pm 0.03
52	7.44	33.149	3.18 \pm 0.08	1.14 \pm 0.03
72	3.50	33.106	3.18 \pm 0.07	1.12 \pm 0.03
82	3.60	33.231	3.22 \pm 0.07	1.14 \pm 0.03
87	3.56	33.417	2.98 \pm 0.07	1.13 \pm 0.03
90	3.44	33.481	3.17 \pm 0.10	1.16 \pm 0.04
92	3.40	33.482	3.12 \pm 0.07	1.14 \pm 0.03

21 August 1985

0	23.0	32.121	3.15 \pm 0.07	1.14 \pm 0.03
53	6.30	33.199	3.20 \pm 0.06	1.13 \pm 0.02
79	4.89	33.489	3.13 \pm 0.07	1.15 \pm 0.03
85	4.38	33.465	3.11 \pm 0.07	1.15 \pm 0.03
89	3.85	33.459	3.04 \pm 0.07	1.16 \pm 0.03
91	3.87	33.448	3.01 \pm 0.07	1.15 \pm 0.03
92	3.87	33.462	3.09 \pm 0.06	1.14 \pm 0.03

19 September 1985

0	20.1	32.213	2.91 \pm 0.06	1.15 \pm 0.02
9	20.18	32.212	3.12 \pm 0.06	1.15 \pm 0.02
25	16.20	32.308	2.99 \pm 0.07	1.15 \pm 0.03
49	7.09	33.017	2.92 \pm 0.15	1.12 \pm 0.05

73	5.07	33.265	3.27±0.07	1.10±0.03
81	4.91	33.353	3.22±0.08	1.15±0.03
85	4.39	33.422	3.21±0.07	1.13±0.03
89	3.73	33.442	3.03±0.06	1.15±0.02
90	3.70	33.443	3.08±0.06	1.13±0.03

The errors quoted are standard deviations (2σ) derived from counting statistics.

80	2.68	33.657	3.05±0.07	1.10±0.03
100	3.11	33.838	3.14±0.08	1.10±0.04
2 Aug 1984 Stn. 4 142°06'W, 141°09'E, water depth 112 m				
0	22.8	33.280	7.05±0.07	1.13±0.03
20	17.95	33.315	6.18±0.06	1.14±0.03
40	8.03	33.384	3.90±0.08	1.12±0.02
60	5.14	33.372	3.18±0.08	1.10±0.03
20 June 1985 Stn. 4 142°04'W, 140°56'E, water depth 85 m				
0	13.2	31.335	5.91±0.08	1.12±0.03
20	9.75	32.332	3.12±0.08	1.18±0.02
40	6.47	31.281	2.11±0.07	1.14±0.03
70	5.00	33.325	3.21±0.07	1.16±0.03
22 July 1985 Stn. 4 142°04'W, 140°56'E, water depth 85 m				
0	20.0	31.335	3.08±0.07	1.10±0.03
21	13.54	32.332	2.40±0.08	1.14±0.02
43	4.85	33.303	3.41±0.07	1.15±0.03
21 August 1985 Stn. 4 142°04'W, 140°56'E, water depth 85 m				
0	20.0	33.335	3.08±0.07	1.10±0.03
20	12.50	33.370	3.03±0.07	1.12±0.03
40	7.15	33.410	3.18±0.07	1.12±0.03

Table II-4 Uranium concentration, U-234/U-238 activity ratio, temperature and salinity in sea water at Stn. 2, Stn. 3 and Stn. 4 in the outside of Funka Bay.

Depth (m)	Temp. (°C)	Salinity (PSU)	U conc. (µg/kg)	U-234/U-238
19 June 1984 Stn. 2 (42°07'N, 141°06'E, water depth 97 m)				
0	14.7	31.783	3.02±0.07	1.14±0.03
40	1.68	32.697	3.06±0.07	1.13±0.03
100	3.11	33.432	3.14±0.08	1.13±0.04
2 August 1984 Stn. 3 (42°05'N, 141°06'E, water depth 113 m)				
0	22.2	32.260	3.09±0.07	1.13±0.03
20	17.55	32.919	3.18±0.08	1.14±0.03
60	5.82	33.384	3.30±0.08	1.12±0.03
87	2.18	33.372	3.18±0.08	1.10±0.03
20 June 1985 Stn. 4 (42°04'N, 140°56'E, water depth 86 m)				
0	13.2	31.985	2.91±0.06	1.13±0.03
23	9.75	32.832	3.11±0.08	1.15±0.03
53	4.47	33.251	3.11±0.07	1.14±0.03
72	3.65	33.226	3.21±0.07	1.16±0.03
25 July 1985 Stn. 4 (42°04'N, 140°56'E, water depth 86 m)				
0	22.5	31.889	3.08±0.07	1.13±0.03
21	13.24	32.783	3.16±0.06	1.14±0.02
83	4.82	33.505	3.21±0.07	1.16±0.03
21 August 1985 Stn. 4 (42°04'N, 140°56'E, water depth 86 m)				
0	23.0	32.254	3.06±0.07	1.18±0.03
24	12.56	33.470	3.23±0.07	1.12±0.03
43	7.15	33.410	3.15±0.07	1.13±0.03

81	6.31	33.662	3.16±0.06	1.14±0.02
19 September 1985 Stn. 4 (42°04'N, 140°56'E, water depth 86 m)				
0	20.4	32.210	2.97±0.06	1.13±0.02
30	13.31	33.036	3.14±0.07	1.13±0.03
52	8.12	33.240	3.14±0.07	1.13±0.03
85	5.57	33.424	3.10±0.07	1.16±0.03

The errors quoted are standard deviations (2σ) derived from counting statistics.

Stn. 5 (42°17'N, 140°56'E, water depth 2035 m)				
0	20.4	32.210	2.97±0.06	1.13±0.02
30	13.31	33.036	3.14±0.07	1.13±0.03
52	8.12	33.240	3.14±0.07	1.13±0.03
85	5.57	33.424	3.10±0.07	1.16±0.03

The errors quoted are standard deviations (2σ) derived from counting statistics.

The results reported for the water samples collected with a 200-liter large volume sampler.

Temperature and salinity data were taken from the Preliminary Data Report (unpublished), 88-24-3 cruise R. V. Hakuho Maru.

Table II-5 Uranium concentration, U-234/U-238 activity ratio, temperature and salinity in Japan Sea water.

Depth (m)	Temperature (°C)	Salinity (PSU)	U conc. (µg/kg)	U-234/U-238
Stn. 5 (42°50'N, 138°05'E, water depth 3624 m)				
3509	0.29	34.071	3.18±0.06	1.15±0.02
3558	0.29	34.066	3.33±0.07	1.12±0.02
3591	0.28	34.072	3.28±0.06	1.14±0.02
3604	0.29	34.070	3.26±0.06	1.17±0.02
3626*+	0.29	34.079	3.31±0.06	1.15±0.02
Stn. 6 (38°17'N, 135°30'E, water depth 2926 m)				
0+	24.1	33.860	3.21±0.06	1.14±0.02
1000*+	0.18	34.064	3.09±0.08	1.18±0.03
2556*+	0.21	34.071	3.21±0.06	1.15±0.02
2832	0.22	34.066	3.29±0.06	1.13±0.02
2880	0.24	34.066	3.25±0.08	1.12±0.03
2905	0.24	34.063	3.27±0.11	1.13±0.04
2913*+	0.23	34.065	3.24±0.08	1.14±0.03
2919	0.24	34.068	3.22±0.07	1.17±0.03

The errors quoted are standard deviations (2σ) derived from counting statistics.

*; The results measured for sea water samples collected with a 250-liter large volume sampler.

+; Filtrate samples.

Temperature and salinity data are taken from the Preliminary Data Report (unpublished), KH-84-3 cruise R. V. Hakuho Maru.

Table II-6 Inventories of uranium in the upper (0-85 m) and bottom (85-92 m) water columns in Funka Bay and the outside of the bay (0-85 m) water column in summer

Date	Inventory of uranium		
	The outside of the bay 0-85 m	Funka Bay the upper column 0-85 m ($\times 10^{-2}$ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	the bottom column 85-92 m
1984 June	2800 \pm 70	2860 \pm 60	269 \pm 7
August	2890 \pm 50	2800 \pm 40	264 \pm 5
1985 June	2800 \pm 40	2830 \pm 40	267 \pm 5
July	2860 \pm 60	2850 \pm 50	258 \pm 6
August	2820 \pm 40	2860 \pm 50	255 \pm 6
September	2790 \pm 40	2840 \pm 60	260 \pm 4

Figure captions

Fig. II-1 Locations of sampling sites in the inside and outside of Funka Bay and Japan Sea.

Fig. II-2 Vertical profiles of uranium in sea water in the inside and outside of Funka Bay in June (a) and August (b) 1984. Uranium concentration (U^*) is normalized to a salinity of 35 PSU ($U^* = U \times 35 / \text{salinity}$). The solid circles show U^* concentration at Stn. 2 and Stn. 3 (the outside of Funka bay). The open circles show U^* concentration at Stn. 1 (the inside of Funka Bay). Error bars show 2σ value of the counting error. Dashed-and-dotted lines are average uranium concentration in sea water from outside of Funka Bay. Vertical stripes portions show sediments at Stn. 1. Dots portions show sediments at Stn. 2 and Stn. 3.

Fig. II-3 Vertical profiles of uranium in sea water in the inside and outside of Funka Bay in June (a), July (b), August (c) and September (d) in 1985. Uranium concentration (U^*) is normalized to a salinity of 35 PSU ($U^* = U \times 35 / \text{salinity}$). The solid circles show U^* concentration at Stn. 4 (outside of Funka Bay). The open circles show U^* concentration at Stn. 1 (the inside of Funka Bay). Error bars show 2σ value of the counting error. Bracket in Fig. d shows uncertain data (low chemical yield, 14%). Dashed-and-dotted lines are average uranium concentration in sea water from outside of Funka Bay. Vertical stripes portions show sediments at Stn. 1. Dots portion show sediments at Stn. 4.

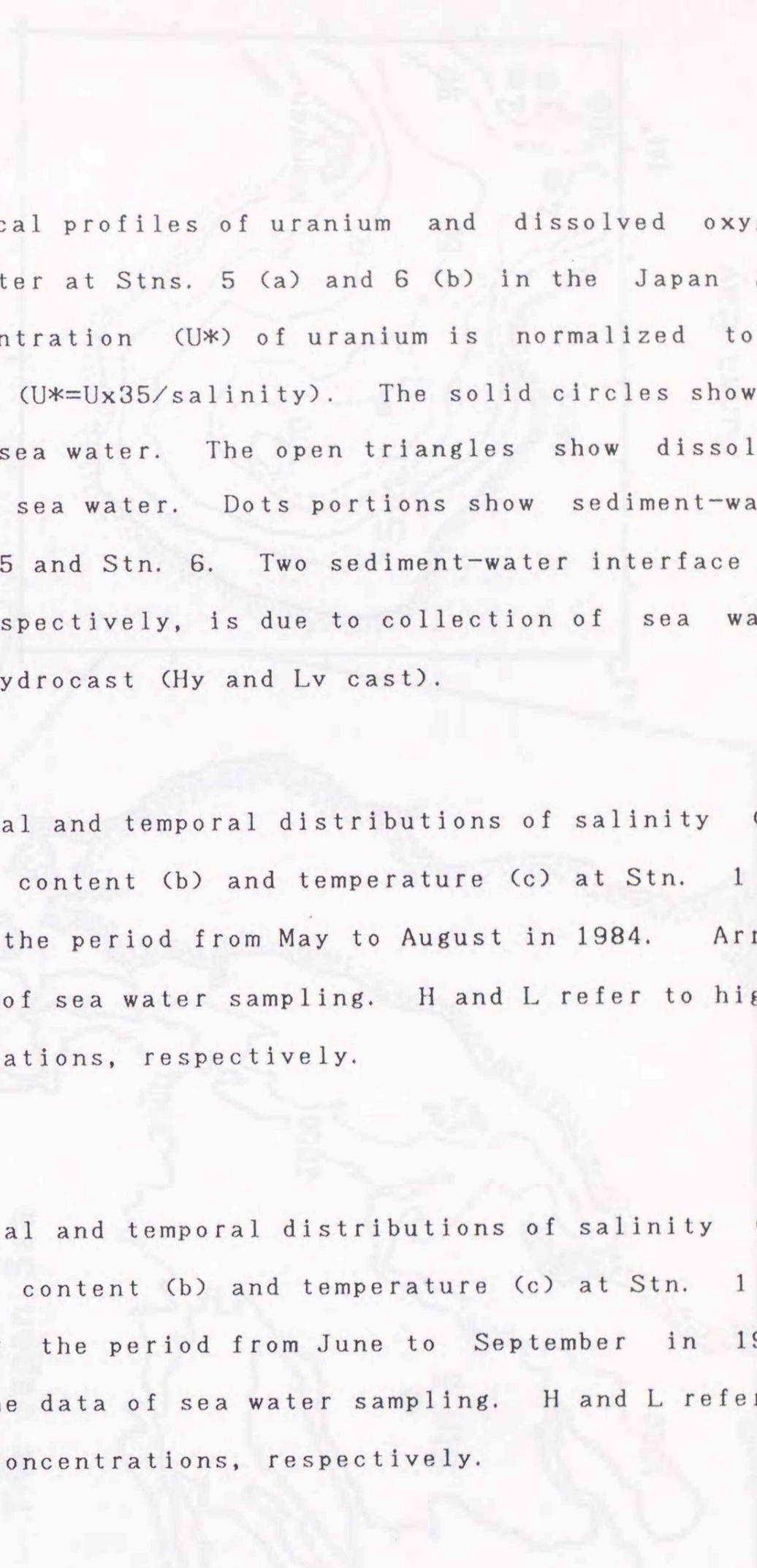


Fig. II-4 Vertical profiles of uranium and dissolved oxygen content in sea water at Stns. 5 (a) and 6 (b) in the Japan Sea 1984. The concentration (U^*) of uranium is normalized to a salinity of 35 PSU ($U^*=U \times 35 / \text{salinity}$). The solid circles show U^* concentration in sea water. The open triangles show dissolved oxygen content in sea water. Dots portions show sediment-water interface at Stn. 5 and Stn. 6. Two sediment-water interface at Stns 5 and 6, respectively, is due to collection of sea water samples with two hydrocast (Hy and Lv cast).

Fig. II-5 Vertical and temporal distributions of salinity (a), dissolved oxygen content (b) and temperature (c) at Stn. 1 in Funka Bay during the period from May to August in 1984. Arrows indicate the data of sea water sampling. H and L refer to higher and lower concentrations, respectively.

Fig. II-6 Vertical and temporal distributions of salinity (a), dissolved oxygen content (b) and temperature (c) at Stn. 1 in Funka bay during the period from June to September in 1985. Arrows indicate the data of sea water sampling. H and L refer to higher and lower concentrations, respectively.

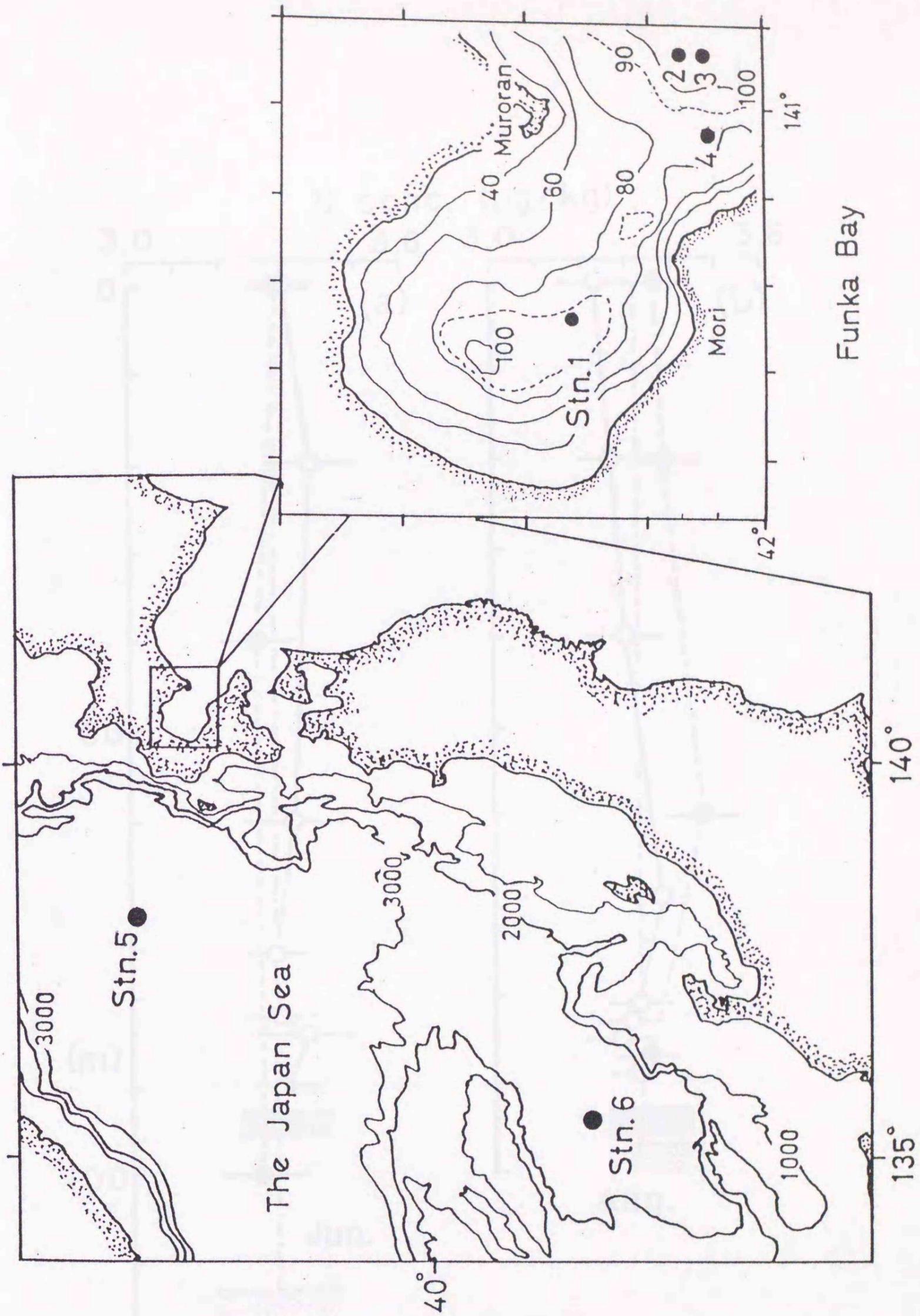


Fig. II-1

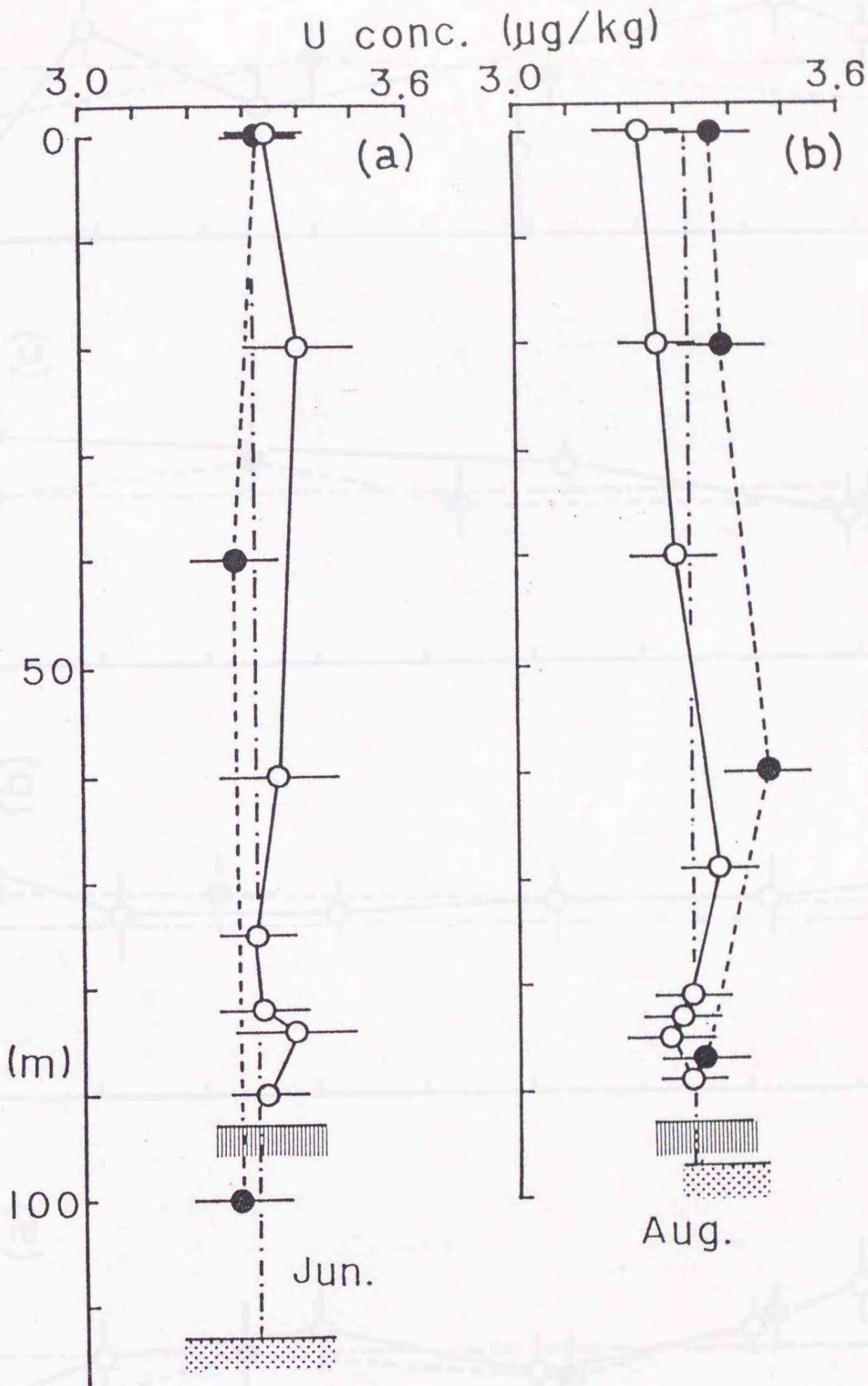


Fig. II-2

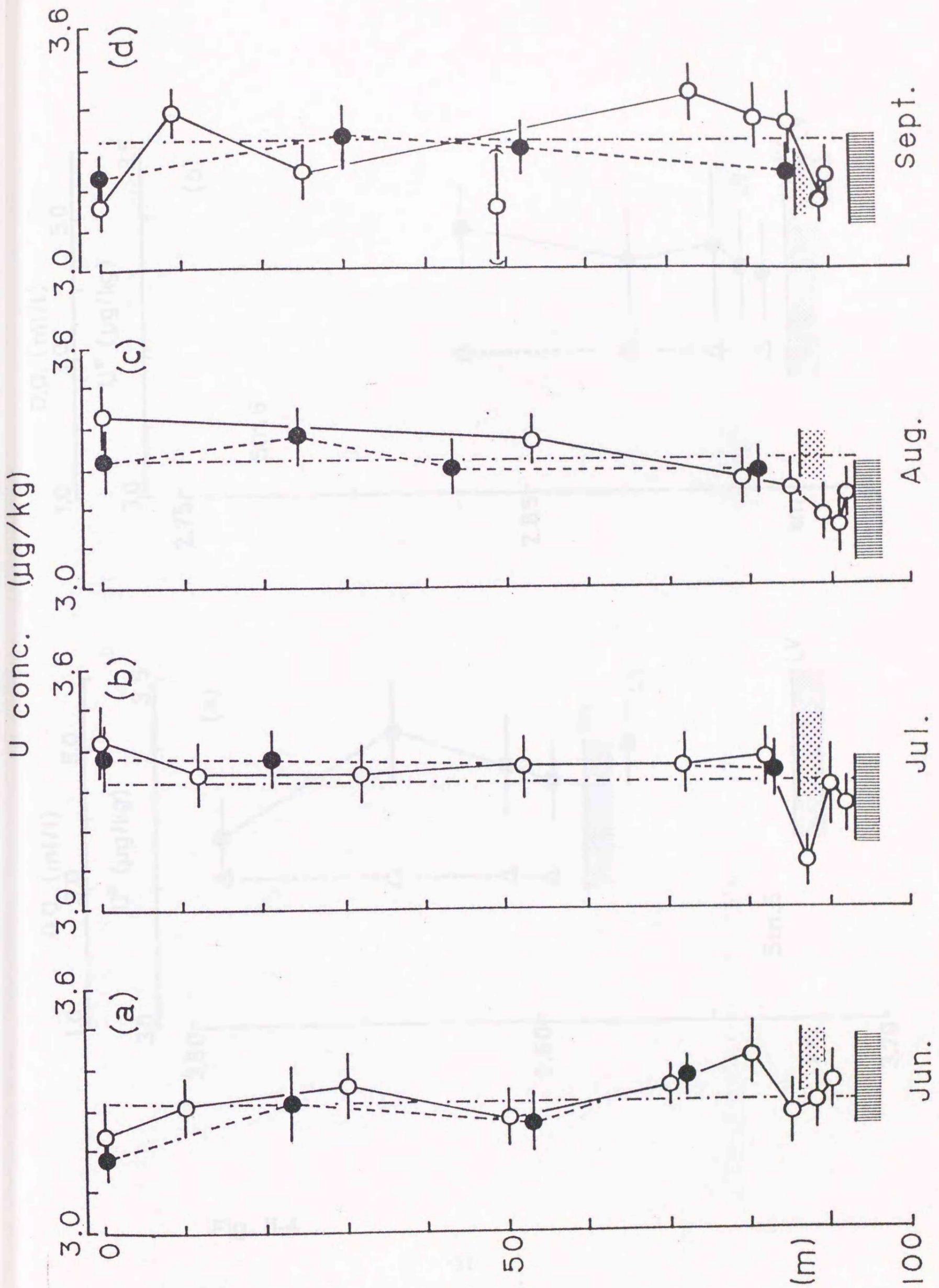


Fig. II-3

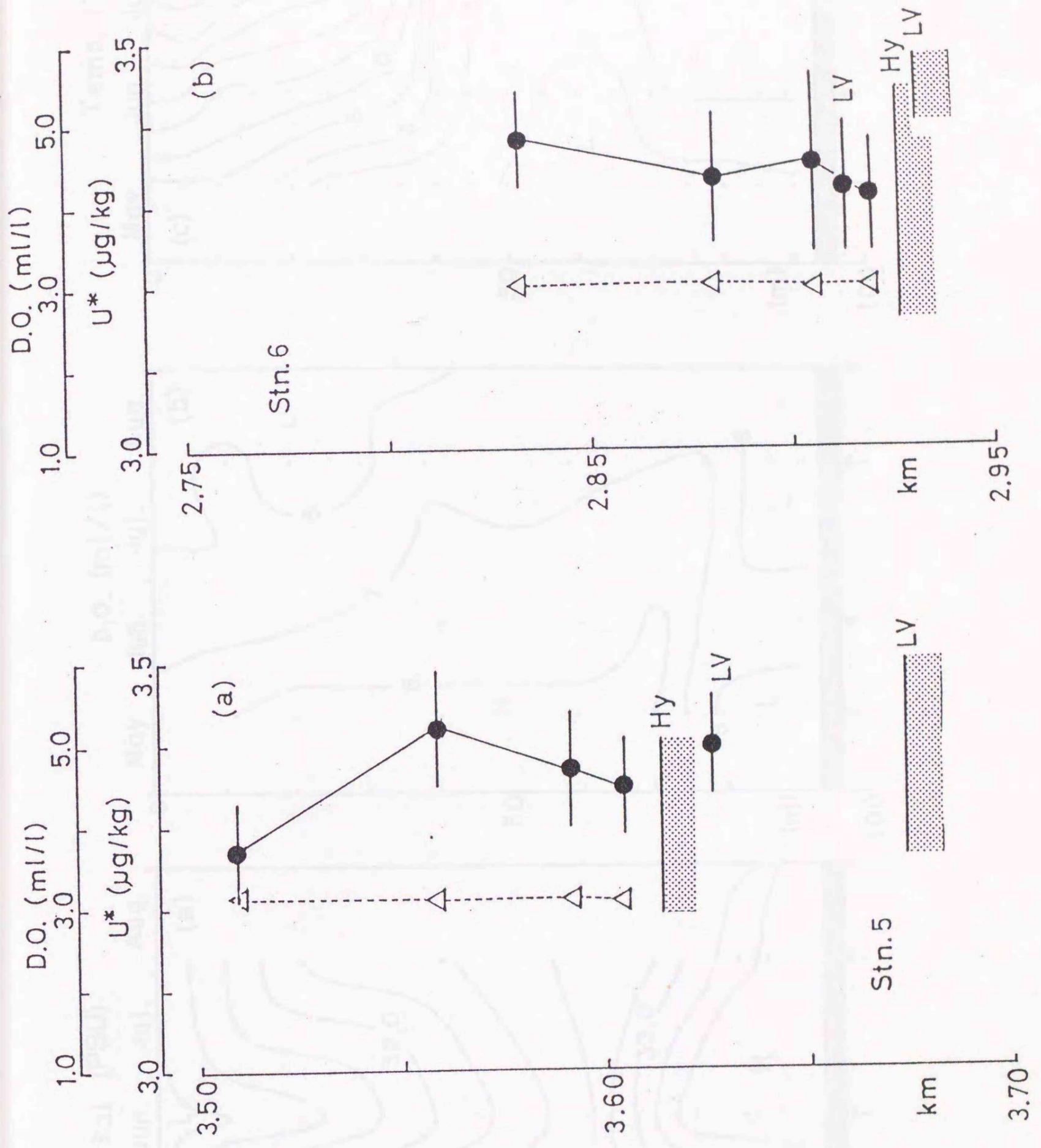


Fig. II-4

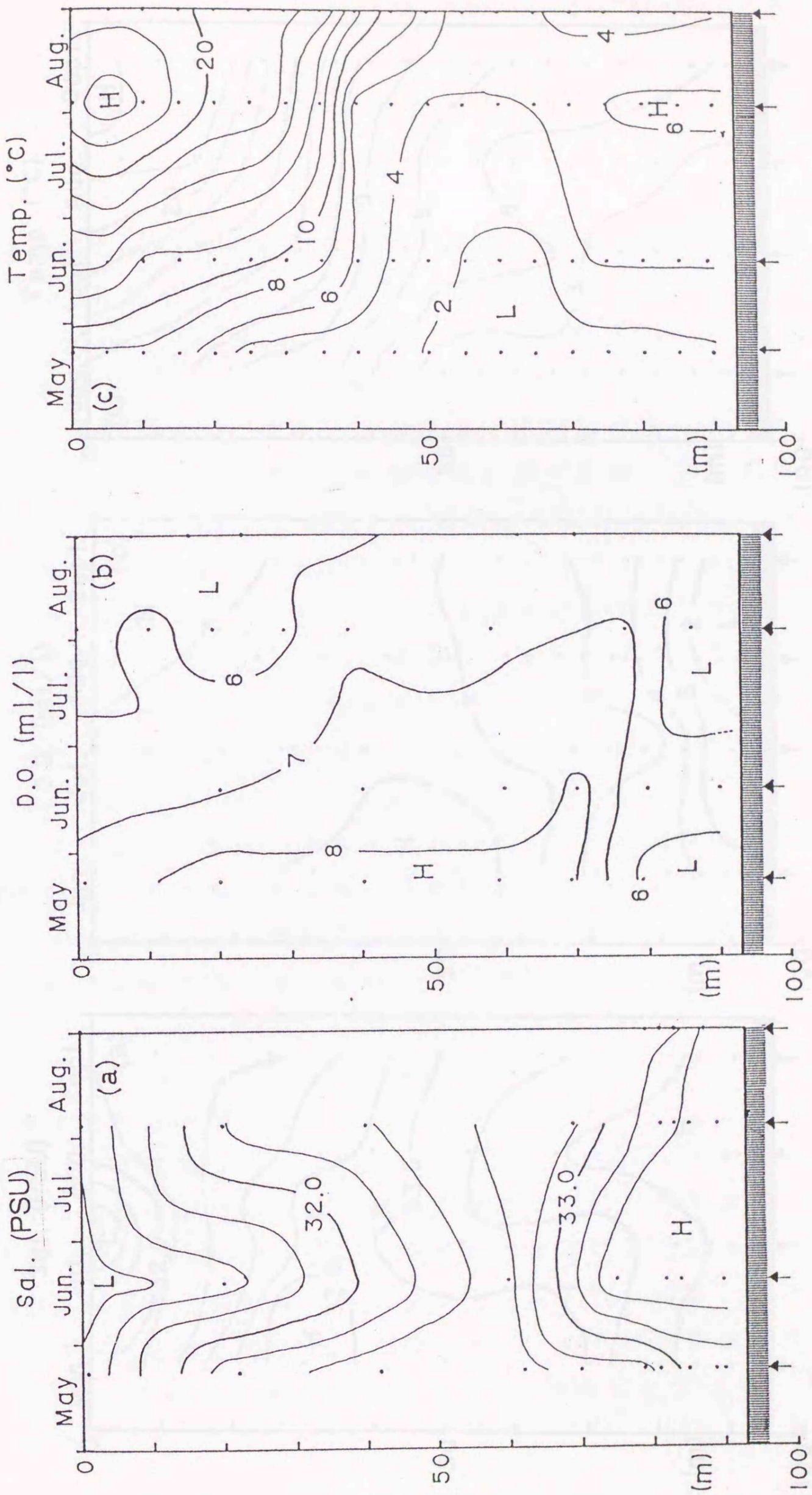


Fig. II-5

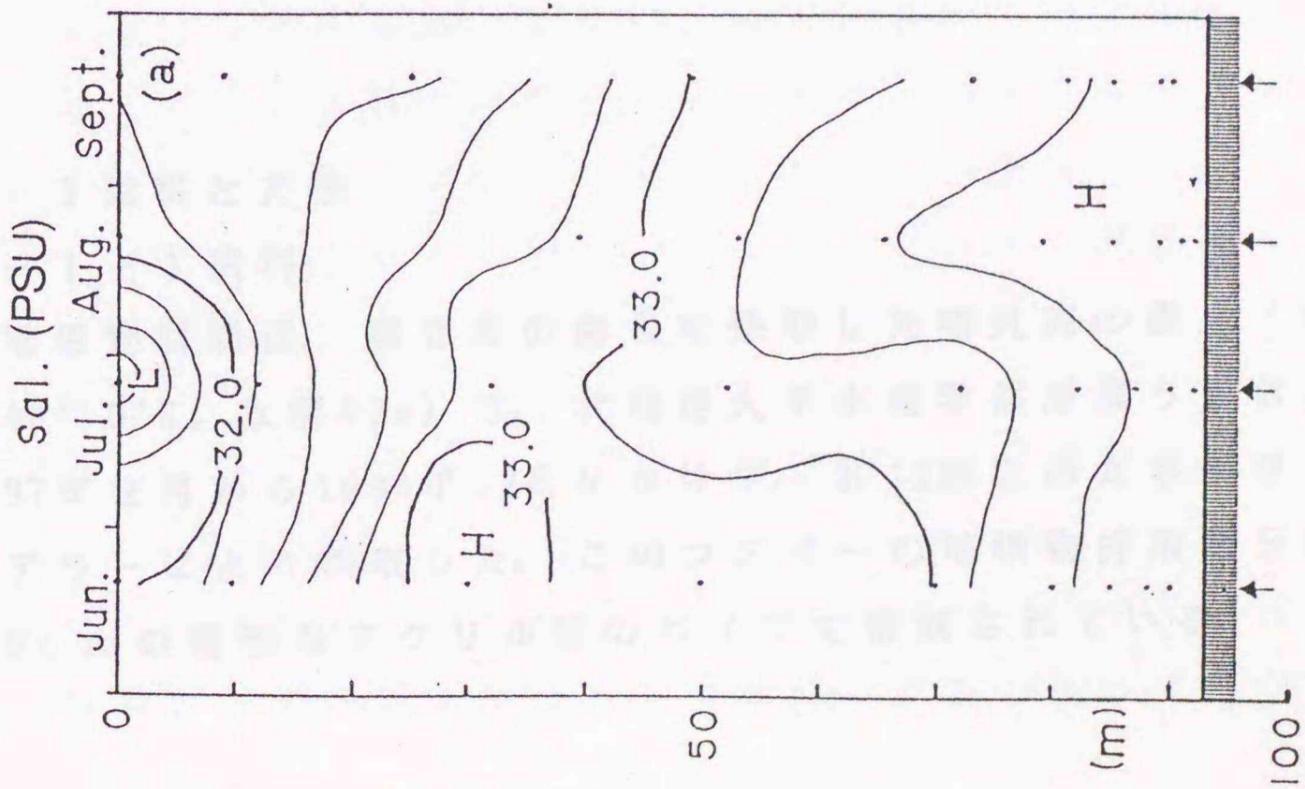
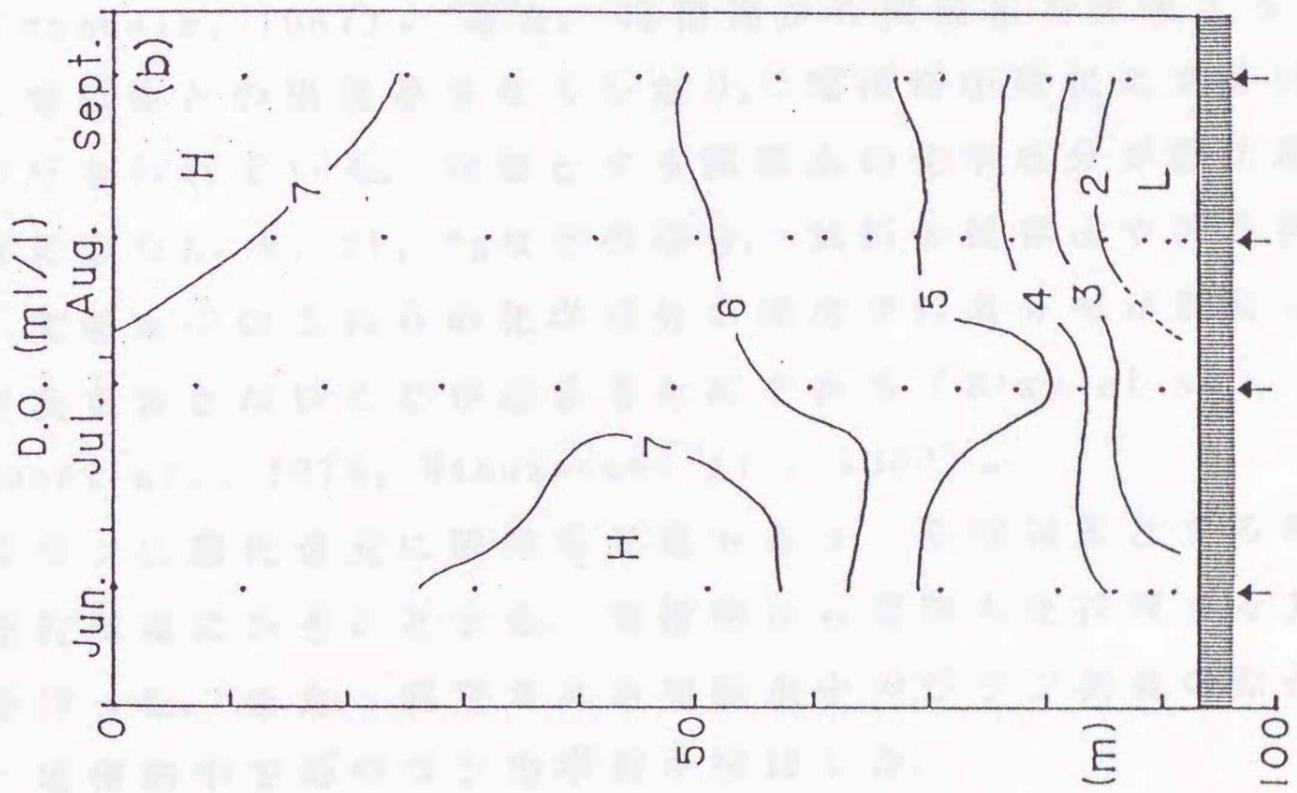
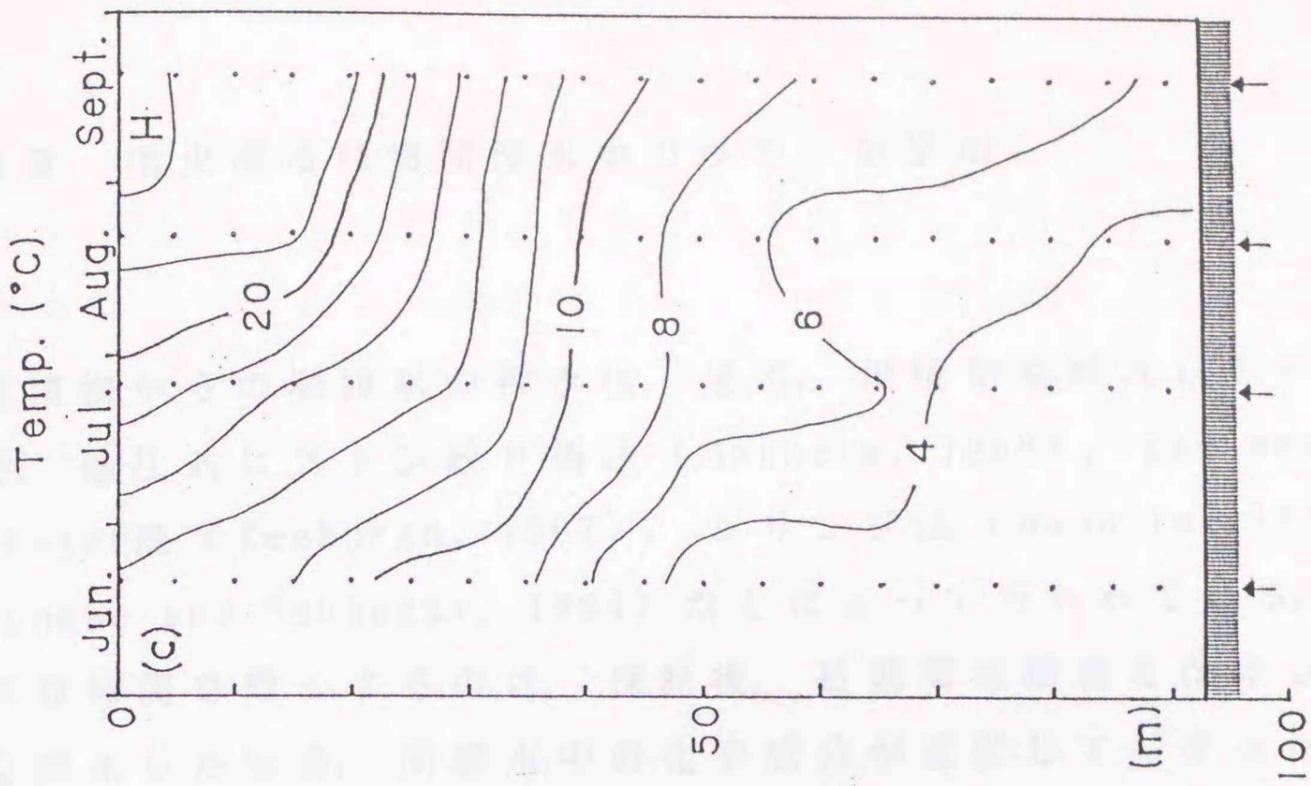


Fig. II-6

第三章 噴火湾堆積物間隙水中のウランの挙動

堆積物からの間隙水の搾水は、通常、堆積物を採取してすぐに船上で、油圧式ピストン絞り機法 (Manheim, 1966), gas membrane squeezer法 (Reeburgh, 1967), シリンジ法 (Manheim, 1968, Watanabe and Tsunogai, 1984) などによって行われている。堆積物の保存時間を短くするのは、採泥後、長期間堆積物を保存し、間隙水を搾水した場合、間隙水中の化学成分が変動してしまうためである (Manheim, 1967)。また、堆積物から間隙水を搾水するとき、現場の堆積物との温度差をなくしたり、堆積物の酸化に気を付ける注意が行なわれている。対象とする間隙水の化学成分が酸化還元に敏感な元素やK, B, Si, Mgなどの場合、試料の保存法や搾水条件により、間隙水中のこれらの化学成分の濃度や鉛直分布が変動し、現場の状況を表さないことが起きるためである (Bray et al., 1973, Troupet al., 1974, Masuzawa et al., 1980)。

ウランは酸化還元に敏感な元素であり、今回対象とする噴火湾が還元的環境にあることから、堆積物から間隙水を採取する方法の検討を行った。また、測定された間隙水中のウラン濃度の鉛直分布より、堆積物中でのウランの挙動を検討した。

III - 1 試料と方法

III - 1 - 1 試料

堆積物試料は、第II章の海水を採取した噴火湾の測点 ($42^{\circ} 16' N$, $140^{\circ} 6' E$, 水深92m) で、北海道大学水産学部所属うしお丸により、1987年2月から1990年12月にかけて、計12回にわたりグラビティークォアラーにより採取した。このコアラーの堆積物採取部分は、内径5.5cmの透明なアクリル製のパイプで構成されている。

Ⅲ - 1 - 2 間隙水の搾水方法

海底堆積物から間隙水を搾水する間に起こりうる間隙水中のウラン濃度に与える人為的な影響を調べるために、以下に示す3つの方法によって間隙水を堆積物から搾水し、ウラン濃度を測定し、比較検討した。

(1) 油圧式ピストン絞り機方式

搾水器

搾水器の概要は、図Ⅲ-1に示した。左図は搾水する前の状態を表し、右図は搾水後の状態を表している。それぞれの図は、間隙水を搾水するシステムを前面と側面からみたものである。この装置は、東京大学海洋研究所の石塚氏の搾水器を参考に制作した。

プレス台の上部には、高圧パイプ (hydraulic pipe) によって電動油圧ポンプに接続している単動ジャッキを固定した。単動ジャッキは油圧によって上下動し、プレス台の中の搾水器に圧力を加えるようになっている。図Ⅲ-1をみてわかるように、搾水器 (squeezing unit) は、ピストン、シリンダー、シリンダー底部より成り立っている。ピストンの先端には2箇所溝が彫ってあり、そこにOリングとそのすぐ後ろに逆戻り防止用のテフロンリングがついている。シリンダー底部にも、間隙水や泥がシリンダー側面から出てこないようにOリングが1箇所ついている。このシリンダー底部の中心に、径10mm、高さ10mmで中心に穴(径4mm)があいているステンレス製の円筒がネジによって固定されている。この穴はシリンダー底部まで続き、垂直に曲がり側面まで続いている(間隙水サンプリング孔, outlet port)。シリンダー底部には、円筒の大きさに穴のあいたテフロン板が取り付けられる。

搾水方法

グラビティーカーを使って採取した噴火湾堆積物は、船上で5-10cm間隔にステンレス製の包丁でカットし、ビニール袋に入れ密封し、当実験室へ持ち帰り搾水まで冷蔵庫(5℃)に保管した。

堆積物はステンレス製のヘラでとり、空気の層ができないように、

ピストンを3/4程度入れたシリンジの中につめていく。詰め終わったら、水平に堆積物をならしたその上に、テフロンリング、硬質濾紙、ステンレス製のネット、プレート、ネットの順に重ねていき、最後にテフロン板をつけたシリンジ底部でフタをする。そして、シリンダー底部のテフロン板と堆積物の間に隙間ができないようにピストンをおす。この作業は、空気にふれる時間をなるべく短くするために、すばやく行なった（約2分間以内）。

堆積物の間隙水は、油圧ポンプからの圧力により堆積物から絞りだした。圧力は 200 kg/cm^2 に設定した。使用した油圧ポンプには、ある設定した圧力より 100 kg/cm^2 下がると自動的に元の圧力まで復帰する機構がついているので、堆積物の搾水中の圧力の調整はこの機構によって自動的に行なわれた。一回の操作によって搾水された間隙水は、20~80分間程度の搾水時間で、30~160mlであった。採泥から間隙水の搾水が終了するまで、最大でも1.5日しかかからなかった。

堆積物中の間隙水は、堆積物の下部に敷かれている濾紙等を通り、シリンダー底部の穴から間隙水サンプリング孔へ押し出され、プラスチック製のシリンジ（35mlあるいは60ml）に流れ込んでくる（図III-1）。1つのシリンジが間隙水で満たされた時点で、別のシリンジにつけかえた。間隙水の入ったシリンジは、その先端にチューブをつけピンチコックで締め付け、大気と遮断した。1つの堆積物の搾水が終了した時点で、その堆積物の間隙水をろ過した。シリンジの先端についているピンチコックをはずし、径47mm、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のミリポアフィルターを装着したフィルターホルダーにシリンジを接続し、そのシリンジを押すことによってろ過を行なった。フィルターを通った間隙水は、酸で洗浄したポリエチレン製ボトル（ウラン測定用）と酸で洗浄したアクリル、あるいはポリプロピレン製のスピッツ管（リン酸測定用）に直接入れて分析まで保存した。リン酸測定用のスピッツ管は、測定前まで冷蔵庫に保管した。

搾水中、採取した堆積物の現場の底層水温を維持するため、搾水

器には冷却器 (cooling jacket) をゴムバンドで取り付け、その冷却器に液送ポンプ (7 ml/min.) で冷却水を流した。冷却器は、搾水器のシリンダーに密着するように搾水器を取り付けてある。冷却水は、図 III-1 のように、冷却器の右の下の穴から入り、上から出て、チューブを通過して左の冷却器の下の穴から入る。冷却水は、冷却器の上の穴から出てチューブを通過して 5 liter のバケツへ戻る。冷却水は、5 liter バケツの水に氷を入れて絶えず 2~6 °C に調整した。

搾水器は海水あるいは水道水で洗浄した後、蒸留水で再度洗浄し、最後はエタノールで洗浄した。搾水器をある程度乾燥させた後、ティッシュペーパーで残りの水分を拭き取り、搾水器をビニール袋に入れ、冷却しておくため次の搾水まで冷蔵庫に保管した。搾水操作は 2 つの搾水器を使って交互に行なった。

(2) 柱状試料搾水方式

搾水器

搾水器の概要は、図 III-2 a に示した。これは、Bender et al. (1987) が報告した搾水器を参考に製作した。搾水器は、内径 55 mm、長さ 1 m のアクリルパイプ、O-リング付きの真鍮製のピストン、鉄棒、架台より構成されている。搾水器のアクリルパイプは、グラビティ-コアラーの試料採取部分として利用されているものをそのまま用いた。上部のピストンには、空気抜き用の穴が中心部付近に空けられている。

搾水方法

グラビティ-コアラーによって採取した柱状試料は、アクリルチューブごとコアラーよりはずし、鉛直に保った状態で実験室に持ち帰った。柱状試料の上下両端にピストンを入れ、架台に設置した。その後、真鍮製のピストンの穴にチューブを接続し、試料台の下部のネジを締めることにより堆積物に圧力をかけ間隙水を搾りだした。

底層水は、間隙水を搾水する前に、ネジを締め、ピストンと海底面を密着させる段階で除いた。間隙水は上部のピストンの穴よりチューブを通して試料保存用容器に採取された。得られた間隙水は、採取後すぐに径25mm、孔径0.45 μ mのミリポアフィルターで濾過した。搾水時間は約4時間、得られた間隙水の量は、約50mlであった。

(3) 柱状試料多深度同時搾水方式

搾水器

搾水器の概要は、図III-2bに示した。この単純で、利用価値が高く、低価格の間隙水搾水器は、Jahnke (1988)によって報告されている。搾水器そのものは、内径5.5cm長さ1mのアクリルパイプ、2つのOリング付き真鍮製のピストン、架台、鉄棒よりなり構成されている。アクリルパイプは、グラビティークォアラーの試料採取部分として利用されているものをそのまま用いた。このアクリルパイプには、側面に5cm毎にドリルで穴を空けてある。この穴は堆積物試料採取時には塞ぎ間隙水を採取するときに開放し、すぐにエッペンドルフのチップ付きシリンジを挿入する。

搾水方法

グラビティークォアラーによって採取した柱状試料は、アクリルパイプごとコアラーよりとりはずし、鉛直に保った状態で実験室に持ち帰った。柱状試料の上下両端にピストンを入れ、架台に設置した。グラスウールを中に詰めたマイクロチップをアクリルパイプの穴に差し込み、それにポリカーボネイト製の35mlシリンジを接続した。試料台の下部のネジを締めることにより堆積物に圧力がかかり、アクリルパイプの各穴から間隙水が搾りだされ、シリンジに採取される。得られた間隙水は、採取後すぐに径25mm、孔径0.45 μ mのミリポアフィルターで濾過した。十分な底層海水は、間隙水搾水時の海底堆積物の酸化の効果を避けるために、搾水終了まで堆積物上

に保ち続けた。搾水時間は12-14時間，得られた間隙水の量は，各深度で5 ml から15 ml であった。

III - 1 - 3 分析方法

間隙水のウランの分析方法は，第II章で示した方法で行った。油圧式ピストン絞り機法（油圧方式）によって採取した間隙水試料60-160 ml にU-232をトレーサーとして添加し，ウランの単離操作を行った。ウラン測定には3-5日間程度を要した。柱状試料搾水方式によって採取した間隙水約50 ml にU-232を添加し，ウランの測定には10日間程度を要した。柱状試料多深度同時搾水方式によって採取した1990年7月のNo.1 coreの間隙水14~25 ml にU-232を添加し，ウランの測定には7-10日間程度を要した。その他の柱状試料多深度同時搾水方式によって採取した間隙水試料は，20倍に蒸留水で希釈した後，誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS; VG Elemental社，Plasma Quad PQ2 Plus）を用い，タリウム内部標準法で測定した（Narita et al., in prep.）。間隙水中のリン酸の測定は，採取した間隙水を蒸留水で適宜希釈した後，モリブデンブルー法（Murphy and Riley, 1962）によって行った。

III - 2 結果と議論

III - 2 - 1 3つの搾水方法間の間隙水中のウラン濃度の差異

3つの搾水方法によって採取した間隙水中のウラン濃度の鉛直分布は図III-3に示した。この図を見ると，間隙水のウラン濃度が3つの搾水法で大きく異なることがわかる。間隙水のウラン濃度が高い順に，油圧式ピストン絞り機搾水法（油圧法），柱状試料搾水方式，柱状試料多深度同時搾水方式であり，前者2つは海水（ $3.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；噴火湾底層水，II章参照）より高い濃度を示している。また，油圧法と柱状試料搾水方式では，間隙水のウラン濃度が深さに対して増加傾向にある。一方，柱状試料多深度同時搾水方式で搾水した

間隙水中のウラン濃度は深さに対して減少している。

この原因として、現場との温度差の効果と堆積物の酸化の効果が考えられる。油圧方式は、陸上の実験室へは氷入りのクーラーボックスで運び、搾水時は、冷却水を搾水器の回りに循環させている。一方、柱状試料搾水方式、柱状試料多深度同時搾水方式は、搾水時に堆積物の温度制御は行っていないが、比較的短時間に間隙水を採取しているので、それほど現場との温度差がきいてくるとは考えにくい。

堆積物との温度差や酸化の効果をほとんど問題にすることなく間隙水を採取できる現場間隙水採取装置 (harpoon sampler) を用いた場合、今回用いた柱状試料多深度同時搾水方式で観測された間隙水のウラン濃度のようない低い濃度が報告されている (Fleisher et al., 1986, 1988, Barnes and Cochran, 1988, Santschi et al., 1988, Anderson et al., 1989b)。また、アメリカ東岸と西岸で今回用いたものとほぼ同じ柱状試料多深度同時搾水方式によって採取された間隙水のウラン濃度は、還元環境にある堆積物試料について海水に比べてかなり低い濃度を示した (私信, R. F. Anderson)。

Cochran et al. (1986)は、還元環境にある海底堆積物と酸素を含む海水を混合した場合、間隙水のウラン濃度が約7倍高くなったことを報告している。また、Anderson et al., (1989b)はSan Clement湾から採取した還元環境にある海底堆積物をわずか数分、大気中にさらした結果、間隙水のウラン濃度が約6倍高くなったことを報告している。彼らはこの原因として、固相に存在する還元されたウランが酸化されたことによって間隙水中へ溶け出てきたためと考えている。油圧方式は、数分のオーダーではあるが、船上での堆積物の切断、搾水器への堆積物の詰め込み時に堆積物が大気と接触している。それゆえ、油圧法と柱状試料多深度同時搾水方式によって得られた間隙水中のウラン濃度の違いは、堆積物の採取から搾水終了までに堆積物が空気に触れるかどうかの違いによるもの、つまり堆積物の酸化の効果と考えられる。また、柱状試料多深度同時搾水方式

と柱状試料搾水方式間の間隙水のウラン濃度の違いもまた、間隙水採取時の酸化の効果によって説明することができる。柱状試料搾水方式は、間隙水を採取する前に底層水を抜いているため、空気が搾水時にピストンとアクリルチューブの隙間から侵入し、海底堆積物の表面が酸化される可能性がある。結果的にみて、柱状試料多深度同時搾水方式は、堆積物試料処理、間隙水搾水時の酸化の効果がほとんど無視できるか存在しないと考えることができる。

仮に、油圧法によって搾水した間隙水中のウランが単純に酸化の効果によって海水の値に比べてかなり高い濃度を示したと考えた場合、図Ⅲ-3に示した鉛直分布のスムーズさは、単純に酸化の効果に疑問をいだくような分布である。なぜなら、Tsunogai et al. (1990)の堆積物のウラン含量の結果によると、最も高い間隙水のウラン濃度 ($40 \mu\text{g}/\text{kg}$) でさえも堆積物中の自生ウラン含量のわずか1%に過ぎないためである。そこで、さまざまな状態で油圧法によって搾水した間隙水中のウラン濃度の変動を調べた。

酸化を受けた堆積物間隙水中のウラン濃度の再現性を検討するため、一定の搾水条件で同一の堆積物試料を搾水し、間隙水のウラン濃度を測定した(表Ⅲ-1)。堆積物試料は、スミスマッキンタイア採泥器 ($15 \times 15 \times 15 \text{cm}$) で噴火湾のStn. 1で1987年2月に採取した。得られた堆積物は、採取後すぐに船上でエンビ製のパイプでかき混ぜ400-600gづつをビニール袋に入れ密封し、搾水まで冷蔵庫(約 5°C)に保管した。間隙水試料は、油圧方式の搾水器で搾水した。搾水条件は、圧力 $200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、1回の搾水に使用した堆積物は約450g、搾水時間は約70分間、搾水まで堆積物を保存した時間は1.1-1.5日間であった。この条件によって搾水し得られた間隙水は、 150 g 程度であった。間隙水のウラン濃度を測定した結果、最低 $10.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ 最高で $16.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ あった。5サンプルの間隙水のウラン濃度の平均値は $13.3 \pm 2.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ であり、海水のウラン濃度の約4倍高い濃度であった。この結果によると、間隙水中のウラン濃度は、繰り返し測定によってそれほど大きな変動は示さなかった。

表Ⅲ-2には、大気にさらした時間の違いによる間隙水のウラン濃度の変動の影響を調べた結果を示した。油圧方式で搾水した間隙水中のウラン濃度はある程度変動したが系統的な変動傾向は示さなかった。密封した8サンプルの間隙水のウラン濃度の平均値は $16.3 \pm 2.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ であり、大気とふれた状態で保存した7サンプルの間隙水のウラン濃度の平均値は $15.1 \pm 2.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ であり、2つの状態で保存した堆積物の間隙水のウラン濃度には、有意の差は存在しなかった。この実験で間隙水の搾水は油圧方式によって空気中で行われているため、密封して保存した堆積物も搾水の段階で酸化を受けていると考えられる。それゆえ、2つの保存方法のウラン濃度がほぼ一致したことは、還元環境の堆積物中の還元状態にある固相のウランの酸化はかなり早く生じ、間隙水のウラン濃度を増加させることを示唆している。

空気下で油圧方式の搾水器で搾水した約1.5年間(1987年2月から1988年7月)にわたる噴火湾堆積物間隙水中のウラン濃度とリン酸濃度の鉛直分布は図Ⅲ-4に示した。ウラン濃度の極大値、 $37.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $38.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ は10-20cmにそれぞれ1987年2月と6月に存在している。ウランの極大値は1988年2月と3月に約20cmの深さで再び観測されている。一方、他の月の間隙水のウラン濃度の鉛直分布は、深さに対してほぼ単純に増加している。間隙水中のウランは、表層堆積物よりはそれ以深の堆積物で月毎に大きく変動している。しかしながら、1987年2月を除き、1988年2月、3月、5月、6月、7月に採取した試料間の間隙水のウラン濃度は、ほぼ一致している。それらの結果は、油圧方式によって搾水した間隙水試料が搾水時に酸化の効果を受けているけれども、間隙水のウラン濃度が月毎に大きく変動していることを示している。この事実を説明するには、以下の2つの可能性が考えられる；1)月毎に間隙水のウランの鉛直分布がそろったのは偶然であり、たまたま、試料のカット、搾水条件などが一致したために生じた；2)堆積物の環境が季節によって変動することにより、試料採取時期での酸化の

効果が月毎に異なったために生じた。ただし、現時点では、どちらの可能性が卓越しているか断定するには、データが不足している状態である。仮にこれが堆積物のウランの何かのフラクションであると考えられる場合、堆積物中でのウランの挙動に関して重要な情報をもたらせてくれるものと期待される。

Ⅲ-2-2 夏期と冬期の噴火湾堆積物間隙水中のウランの挙動

1990年7月、8月、9月、12月の噴火湾堆積物間隙水中のウランとリン酸の鉛直分布は表Ⅲ-3と図Ⅲ-5に示した。これらの間隙水試料は、柱状試料多深度同時搾水器で搾水した。高濃度の間隙水中のリン酸は、1990年7月と8月に深さ10cmに存在している。間隙水中のウラン濃度は、すべてウラン濃度の減少を示している。観測期間、海水と堆積物の境界層付近の海水の値($3.2\mu\text{g}/\text{kg}$; 第Ⅱ章参照)から深さ3cmまでには $0.14-0.76\mu\text{g}/\text{kg}$ まで減少している。月によって深さ10cmまでのウラン濃度は多少変動しているが、1990年7月、8月、9月の間隙水のウラン濃度は、 $0.5\mu\text{g}/\text{kg}$ 前後の濃度を示している。それらの結果は、海水中の溶存ウランが堆積物中へ移行し、3cmの深さまでには大部分のウランが間隙水から堆積物へ沈積していることを示している。1990年12月だけは夏期に比べて若干異なる鉛直分布を示した。このような極大値が17cmと54cmに出現した理由は、実際に現場で起こっているのか、あるいはたまたま搾水器の側面の穴にシリンジのチップをさすときに堆積物が若干酸化されてしまったために起こったことが考えられる。17cmの極大値は、それ以深の分布がかなりスムーズであるため酸化の効果とは考えにくい。現時点では判断することができない。

噴火湾間隙水中のウラン濃度が減少する深さは、他の還元的な沿岸域Cariaco Trench, San Clemente Basin (Barnes and Cochran, 1988, 1990), Saanich Inlet (Anderson et al., 1989)の堆積物に比べて浅い。一方、弱い還元環境にある堆積物の間隙水中のウラン

は、深さに対して堆積物表層から数十 cm まで徐々に減少している。Saanich Inlet の場合、間隙水のウランの極小値の深さと鉄、硫化物イオンの極大値の深さが一致（表層堆積物数 cm）している。また、北大西洋深海底堆積物において、間隙水中の硝酸イオンが消失し、鉄とマンガンの還元が生じたとき、間隙水中のウランの除去が生じている (Barnes and Cochran, 1990, Thomson et al., 1990)。海水の pH やアルカリ度で、ウラン (VI) がウラン (IV) へ還元する酸化還元電位 (Eh) は、鉄 (III) から鉄 (II) への還元に関する酸化還元電位とほぼ一致する。還元環境下でウラン (VI) は溶液中で不安定になり、水酸化物あるいは酸化物の形態として存在するようになる。そのため、溶存ウラン (VI) が Fe^{2+} や硫化物イオンが存在する還元環境下へ移行してきた場合、ウラン (IV) へ還元され、間隙水から除去されることが考えられる。それゆえ、間隙水中のウラン濃度が減少する深さが海域によって異なるのは、堆積物の環境によって支配されていると考えられる。

噴火湾堆積物中の 6 M 塩酸に溶解するウラン含量は、酸化的な外洋域堆積物に比べて堆積物表層から高く、深さ 40 cm から 80 cm まで深さに対して増加している (Tsunogai et al., 1990)。この 6 M 塩酸に溶解するウランの大部分は、海洋環境で沈積した自成のウランである。なぜなら、このウランの放射能比 ($^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$) (1.12; 平均値) が海水の値 (1.15; Ku, 1965) とほぼ一致しているためである。一方、噴火湾間隙水中のウラン濃度は、3 cm までには海水の値の 1/10 近くまで減少し、1990年12月の 17 cm を除き、その以深で深さに対してそれほど大きな変動は示していない。それゆえ、表層堆積物の自生ウランの寄与は、底層水から溶存ウランが間隙水を經由して、海底堆積物表層で還元され堆積物へ沈着していると考えられることができる。これは、噴火湾底層水中のウラン濃度が湾内の海水が停滞する夏期に減少が観察されたのは、海水から海底堆積物への移行の結果であるという仮説を支持するものである。

しかし、この機構で堆積物の 40 cm 以深のウラン含量の増加を説

明するには、間隙水のウランが40 cm付近まで拡散によって入り込んでいなければならない。Thomson et al. (1990)は、”弱い還元環境”にある亜外洋域堆積物間隙水中のウラン濃度が、海水と堆積物の境界層から60 cmへかけて海水の値から $0.5 \mu\text{g} / \text{kg}$ へ徐々に減少していることを報告している。この堆積物では、50 cm付近に酸化還元の境界が存在し、60 cmの深さから堆積物固相の自成ウランが存在している。この場合は、上記の間隙水を經由するウランの沈着過程で説明することができる。噴火湾では、このような間隙水と堆積物固相のウランの鉛直分布は観測されていない。また、有機物の簡易な指標として用いられている堆積物の強熱減量が、0 cmから30 cmまでは7%から4%まで減少しているが、40 cm以深では約7%と増加し、深さに対してほぼ一定である(塚田, 1983)。仮に噴火湾堆積物の粘土の組成が鉛直的に等しいと仮定した場合、これは、定常状態での強熱減量の鉛直分布とは異なる結果を示していることになる。定常状態で上記のウランの沈着機構によって堆積物の40 cm以深のウラン含量の増加を説明することは困難である。可能性としては、現在と過去で堆積物の環境あるいは堆積物への堆積環境が変動したためにこのような鉛直分布が形成されたと考えることができる。

III-3 まとめ

堆積物の酸化還元環境の変化に関するウランの地球化学的な挙動を把握するために、3つの搾水法で搾水した噴火湾堆積物間隙水中のウラン濃度を測定した。柱状試料多深度同時搾水器で搾水した間隙水中のウラン濃度は海水に比べて1桁低い濃度を示した。一方、油圧法と堆積物柱状試料搾水器で搾水した間隙水中のウラン濃度は、海水の値に比べて異常に高い濃度を示した。また、油圧法で約1年半(7回採泥)にわたって搾水した噴火湾間隙水中のウラン濃度は、月毎に大きな変動を示した。これは、堆積物試料が酸素に触れたた

め、還元されて堆積物に存在していたウランが酸化されて間隙水中へ溶出してきたためと考えられる。

1990年7, 8, 9, 12月に採泥した堆積物に関して柱状試料多深度同時搾水器で間隙水を搾水し、ウラン濃度を測定した。その結果、間隙水中のウラン濃度はいずれの月も海水に比べて低い濃度であり、3-10cmの深さに極小値を示した。この結果を堆積物のウラン含量の鉛直分布と比較した結果、これは、海水中のウランが間隙水を経由して堆積物へ移行していることを示唆している。しかし、この機構では、深さ40cmよりウラン含量が増加することを説明することができない。このような現象を説明することができる可能性として、噴火湾において、過去と現在で堆積物の堆積環境が変動したために生じた可能性が考えられる。

Table III-1 Pore water uranium replicately squeezed out from the same sediment sample* with nearly the same conditions.

Storage time (day)	Squeezing time (min.)	Pore water weight (g)	U conc.** ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	U-234/U-238** (Activity ratio)
1.1	70	158.1	13.8 ± 0.8	1.14 ± 0.09
1.1	68	156.1	10.9 ± 0.8	1.26 ± 0.13
1.2	78	150.1	10.6 ± 0.8	1.07 ± 0.12
1.3	72	150.8	15.3 ± 1.0	1.13 ± 0.11
1.5	68	151.8	16.1 ± 1.0	1.14 ± 0.10

* The sample was collected at Stn. 1 in Funka Bay.

** The counting errors given are the 2σ values of counting statistics.

Table III-2 Variation of uranium in pore water from a Funka Bay surface sediment sample different in the exposure time to the air before squeezing.

Storage time (day)	Exposure time to air (day)	U conc. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	U-234/U-238 (Activity ratio)
1.8	-----	18.8 ± 1.6	1.13 ± 0.13
2.4	-----	17.6 ± 1.2	1.08 ± 0.10
2.4	-----	14.1 ± 1.4	1.19 ± 0.10
2.8	-----	15.9 ± 1.3	1.06 ± 0.12
2.9	-----	12.9 ± 1.2	1.24 ± 0.16
3.3	-----	19.0 ± 1.2	1.11 ± 0.09
3.4	-----	20.4 ± 1.2	1.08 ± 0.17
4.3	-----	11.8 ± 0.9	1.17 ± 0.12
2.2	0.6	19.4 ± 1.8	1.13 ± 0.15
2.2	0.6	12.9 ± 0.9	1.15 ± 0.11
2.6	1.1	15.2 ± 1.7	1.08 ± 0.17
2.7	1.2	12.9 ± 0.5	1.14 ± 0.07
3.2	1.6	15.3 ± 1.7	1.28 ± 0.19
4.1	2.5	13.9 ± 1.6	1.16 ± 0.18
4.2	2.6	16.1 ± 1.5	1.05 ± 0.14

The counting errors of 2σ values are given.

The sample was corrected at Stn. 1 from Funka Bay.

Table III-3 The concentrations of U and PO₄ in pore water samples squeezed with the multi-depth core squeezer on Funka Bay sediments from July to December 1990.

Depth (cm)	Uranium ($\mu\text{g/kg}$)	Phospahte (μM)
July 19, 1990		
No.1 core		
3.0	0.42 \pm 0.12	49.0
8.7	0.14 \pm 0.09	277
24.2	0.68 \pm 0.25	155
39.6	0.42 \pm 0.17	84.0
50.1	0.47 \pm 0.15	58.0
No.2 core		
2.8	0.17	---
8.3	0.21	---
13.6	0.14	---
18.9	0.27	---
24.2	0.70	---
29.4	1.38	---
35.9	0.64	---
39.8	0.71	---
August 20, 1990		
2.8	0.76	17.0
8.1	0.50	71.0
13.3	0.29	194
18.6	0.33	140
23.8	0.63	109
29.0	0.37	91.0
34.1	0.43	79.0
39.3	0.47	68.0
44.4	0.43	56.0

49.6	0.38	56.0
54.7	0.44	55.0
September 17, 1990		
0.9	3.08	2.6
6.4	0.40	123
11.8	0.32	129
17.2	0.51	81.0
22.6	0.29	89.0
28.4	0.39	88.0
33.2	0.26	80.0
38.6	0.81	92.0
43.9	0.36	69.0
December 10, 1990		
6.2	0.34	115
11.5	0.36	140
16.8	1.86	71.0
22.0	1.29	38.0
27.2	1.06	43.0
32.6	0.78	41.0
38.0	0.77	35.0
43.2	0.51	35.0
48.5	0.56	38.0
53.8	1.67	35.0
59.2	0.51	43.0

The concentration of U in pore water for No.1 sediment core sample in July 1990 were measured with alpa-spectrometry. The concentration of U in other samples were measured with ICP-mass spectrometry.

FIGURE CAPTIONS

Fig. III -1 Illustrations of pore water squeezing system for a hydraulic squeezer. Left illustrations show the situation before squeezing. Right illustrations show the situation after squeezing. Both left and right illustrations indicate the front and the side of the pore water squeezing system. Pore water in marine sediments are squeezed by mechanical pressure. Cooling water is circulated around squeezing unit to maintain *in situ* bottom water temperature for squeezing. The design of pore water squeezing system is taken after Ishizuka (personal communication).

Fig. III -2 Illustrations of pore water squeezing system for a whole-core squeezer (a) and a multi-depth core squeezer (b).

Fig. III-3 The concentrations of uranium (U) in pore water squeezed with the hydraulic stainless steel squeezer (right panel; □), whole-core squeezer (left panel; ■) and multi-depth core squeezer (left panel, No. 1 core; ○, No. 2 core; ●) from Funka Bay sediments. Open arrows in figure indicate the concentration of U in Funka Bay bottom sea water.

Fig. III-4 The concentrations of U (left panels) and PO₄ (right panels) in pore water squeezed with the hydraulic stainless steel squeezer from Funka Bay sediments in February 1987 to July 1988.

Fig. III-5 The concentration of U (left panels) and PO₄ (right panels) in pore water squeezed with the multi-depth core squeezer from the Funka Bay sediments in July (a), August (b), September (c) and December (d) in 1990. Open arrows in figure indicate the concentration of U in Funka Bay bottom sea water.

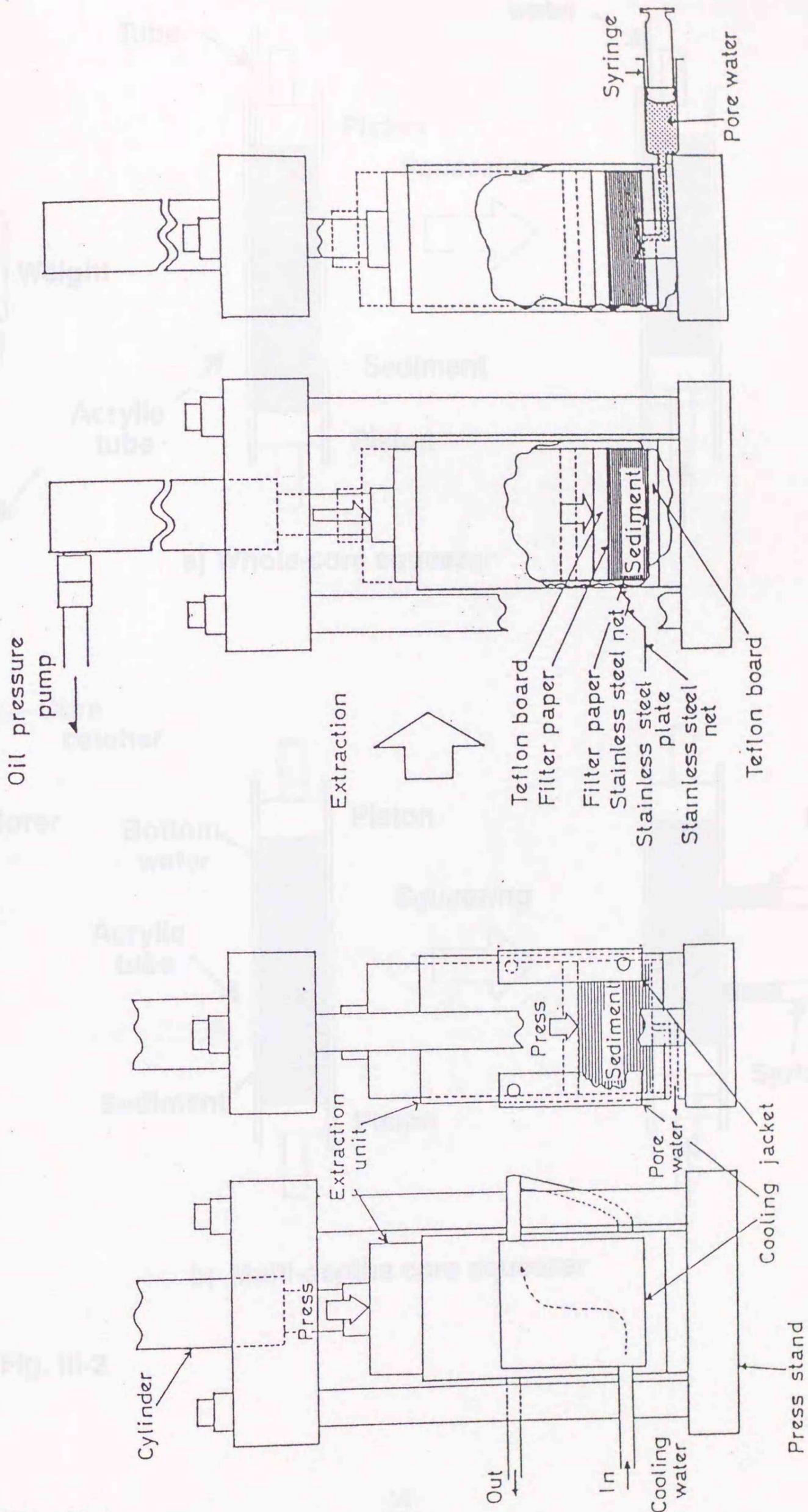


Fig. III-1

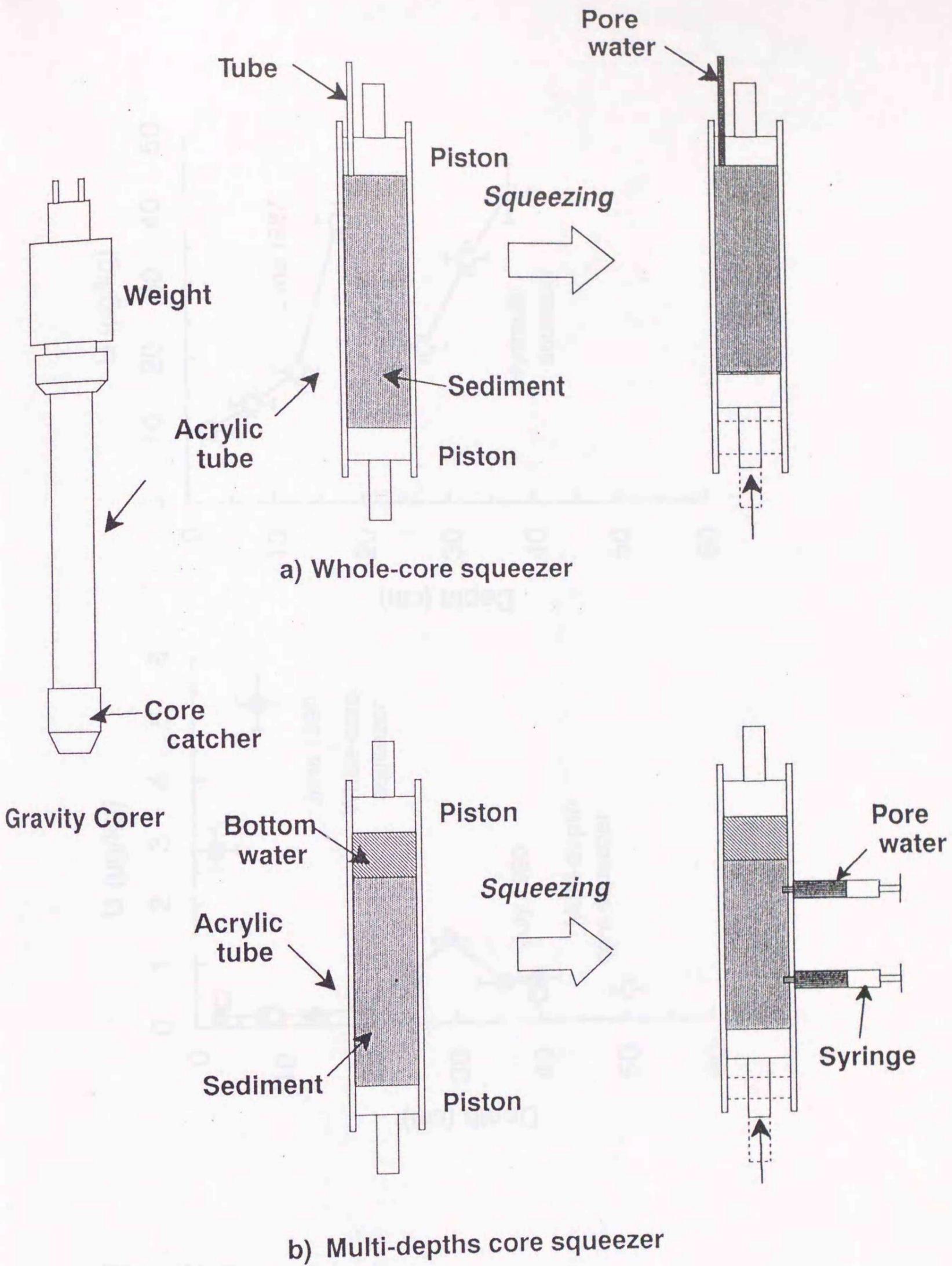


Fig. III-2

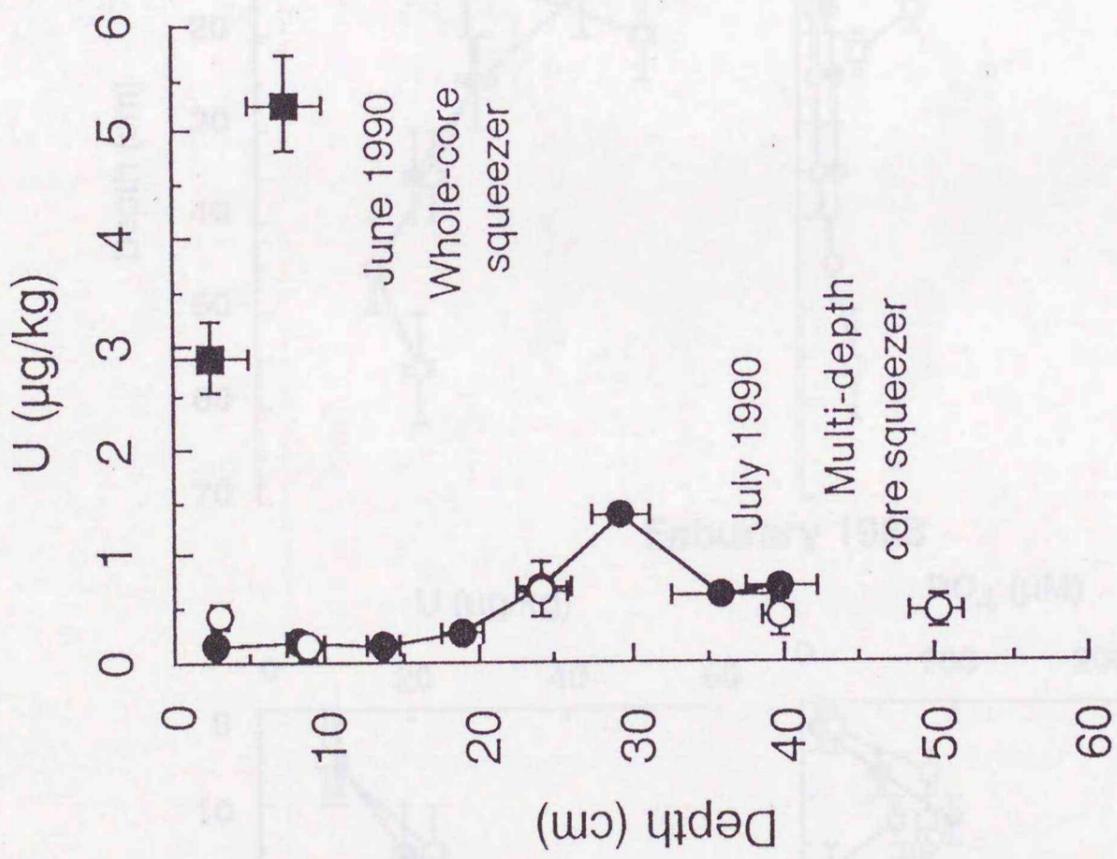
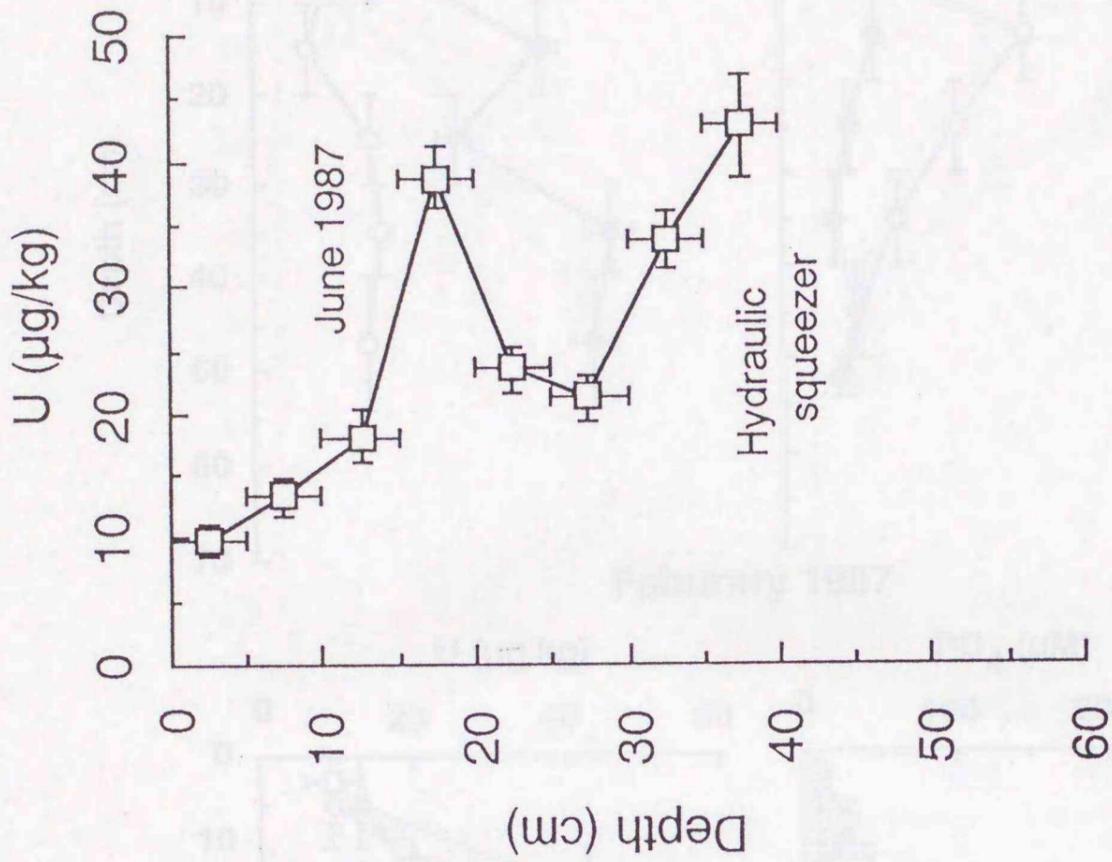


Fig. III-3

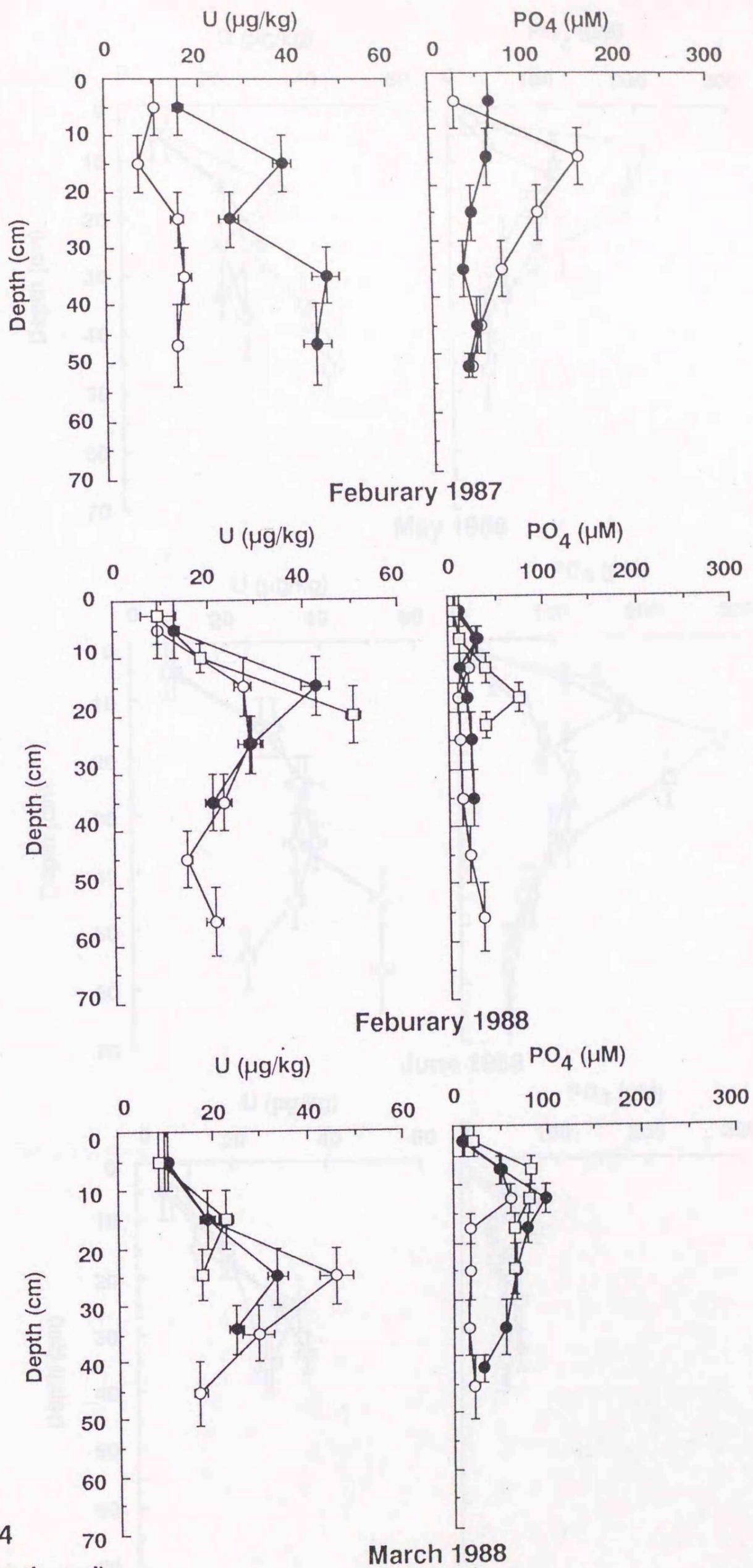


Fig. III-4
(to be continued)

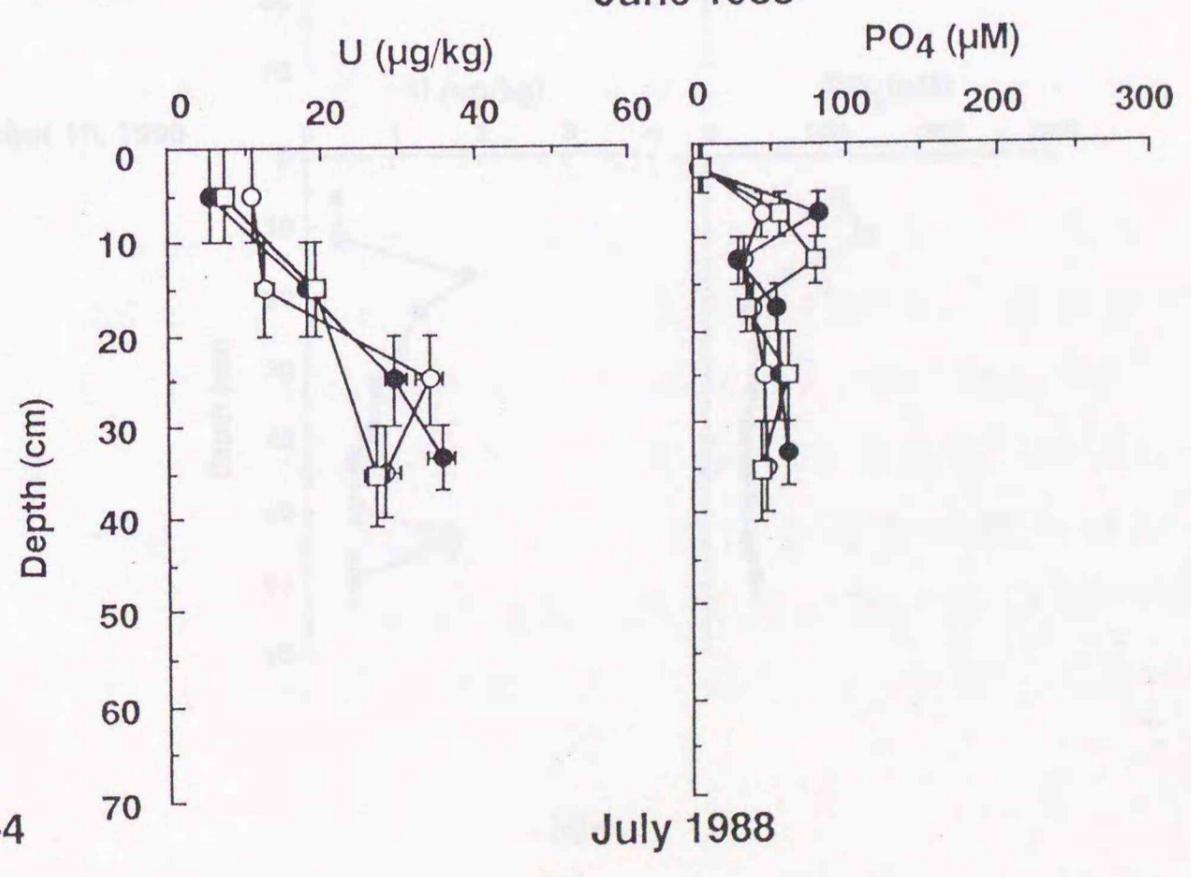
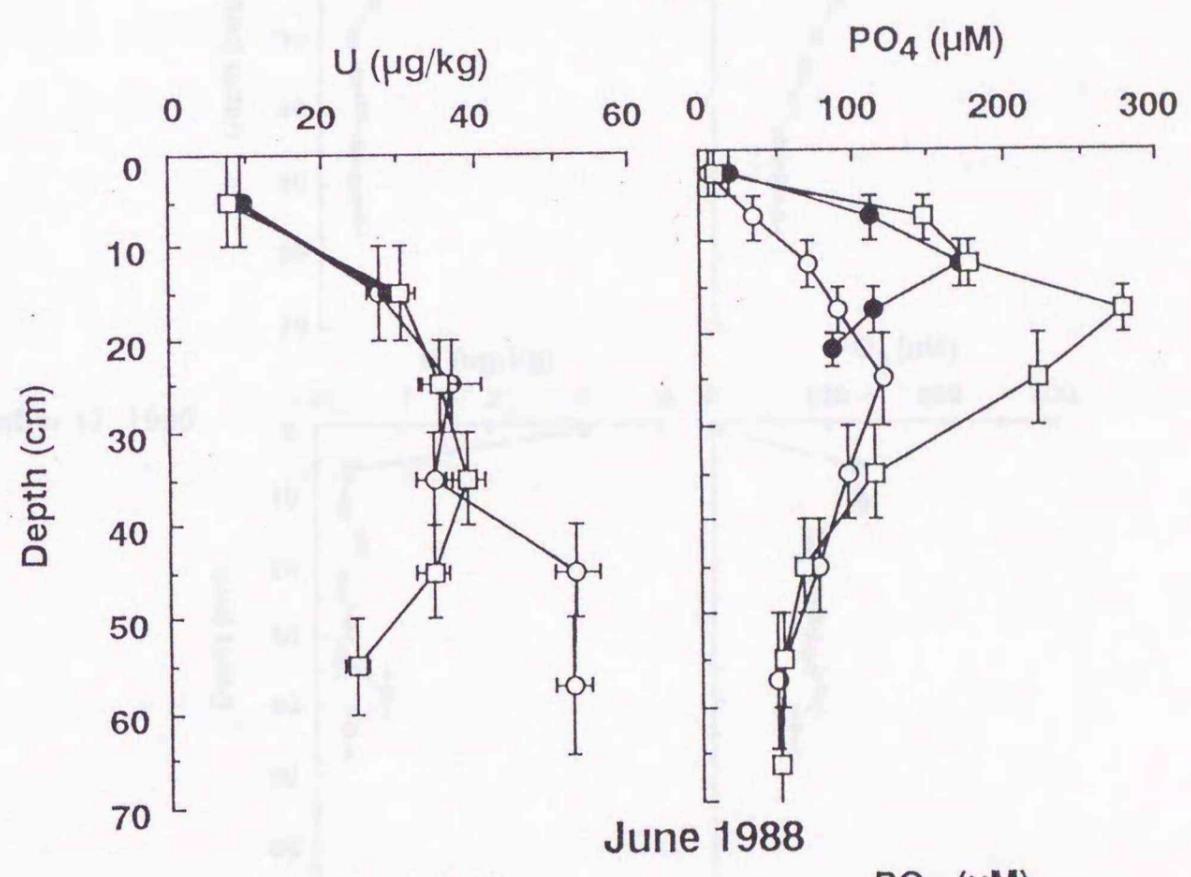
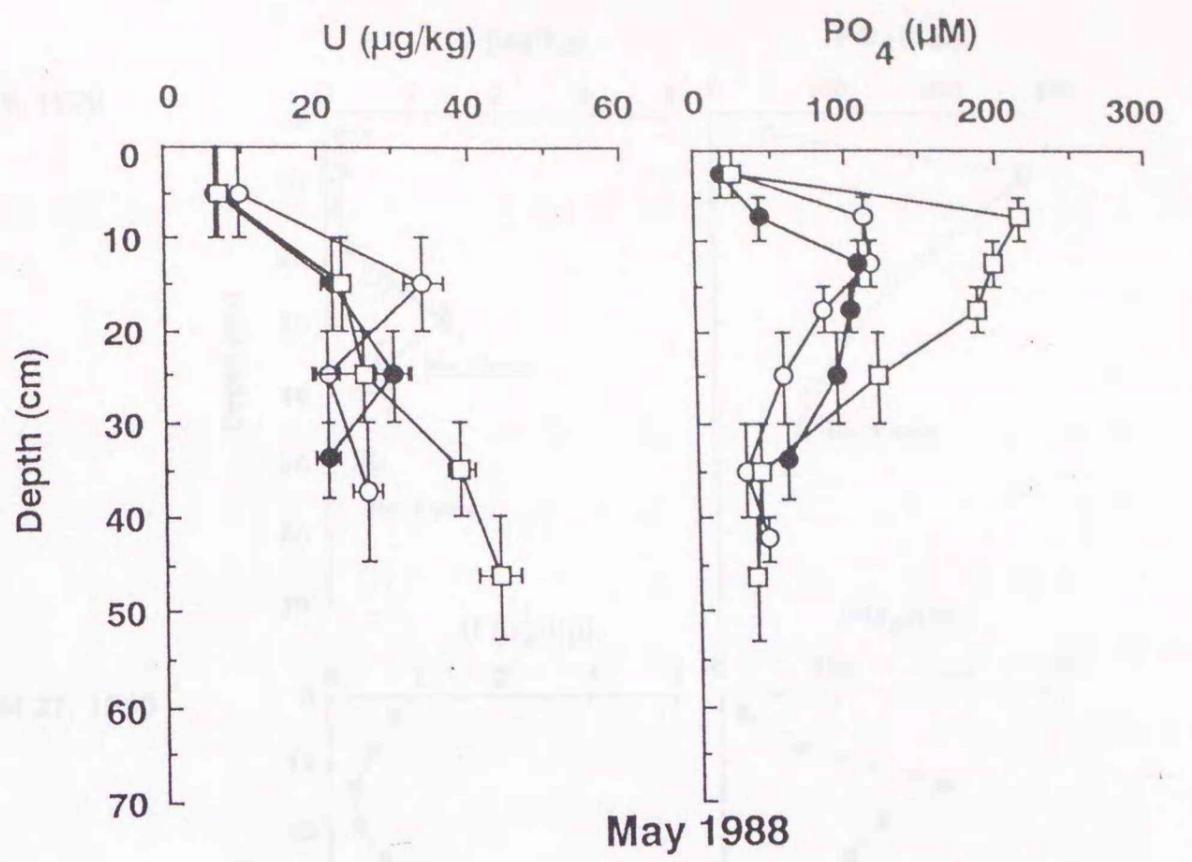
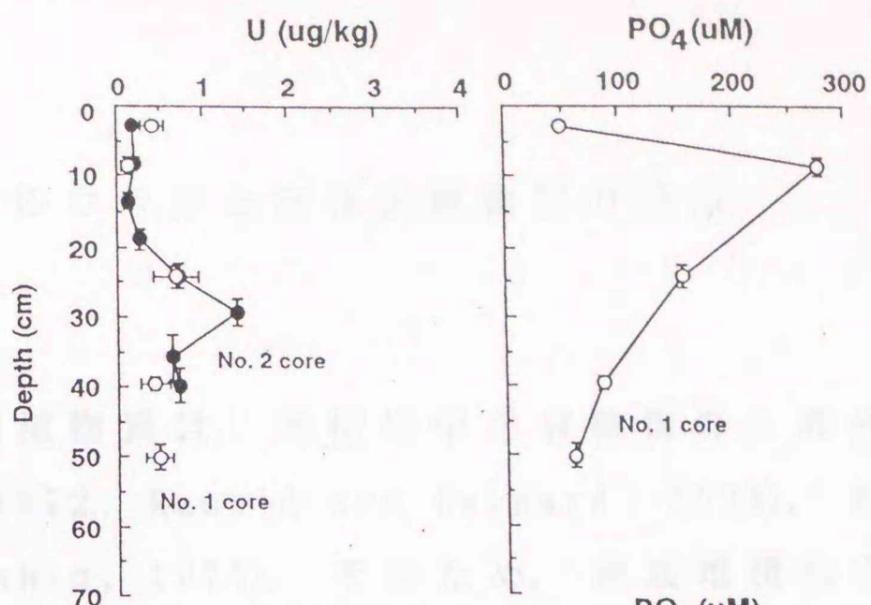
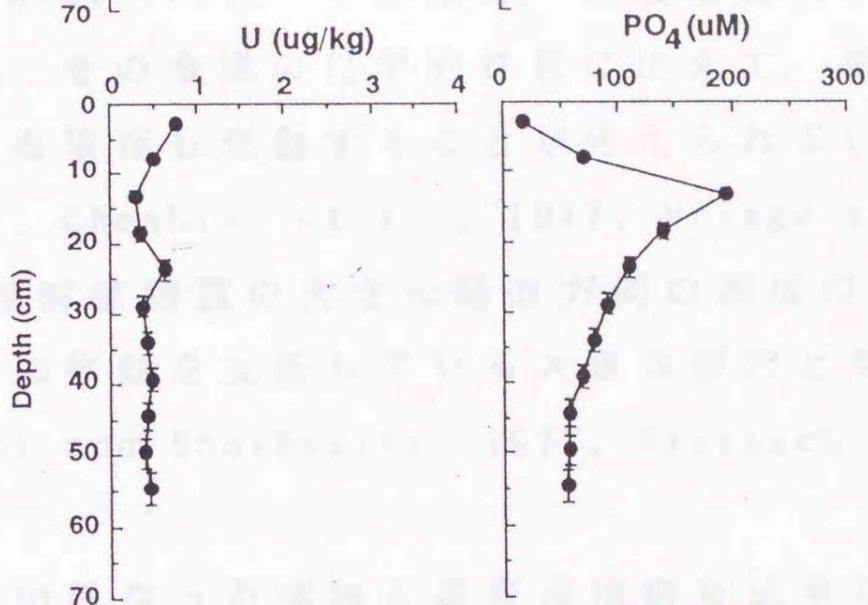


Fig. III-4

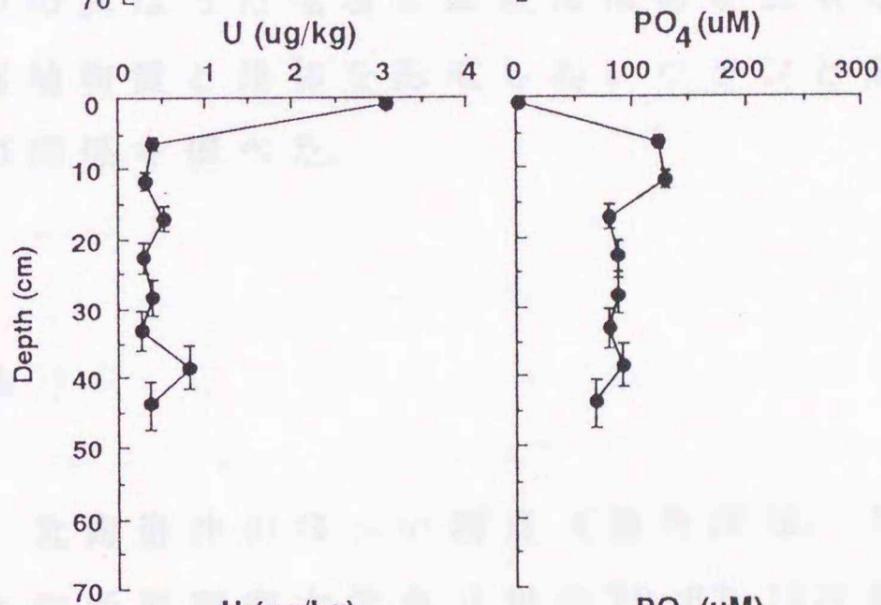
(a) July 19, 1990



(b) August 27, 1990



(c) September 17, 1990



(d) December 10, 1990

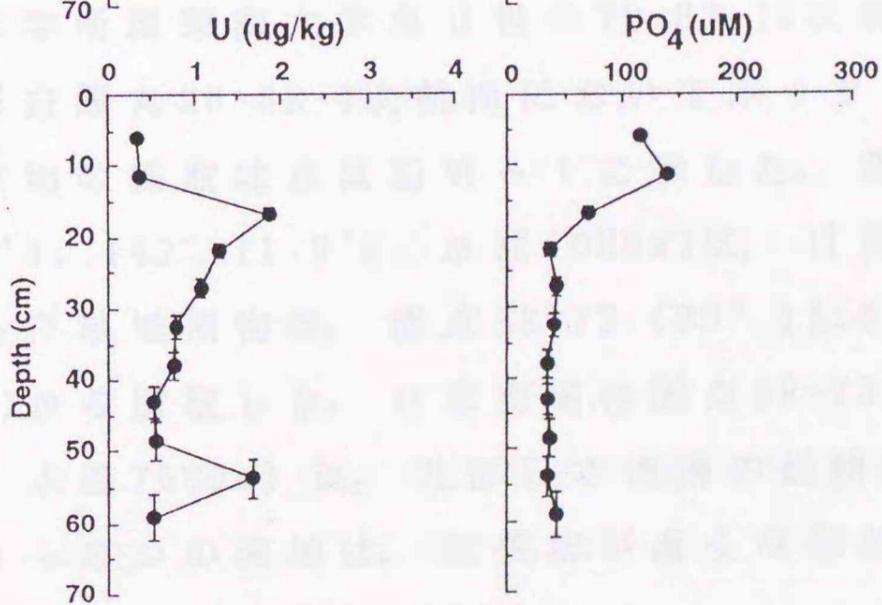


Fig. III-5

第IV章 間隙水中のウランと溶存腐植物質の関係

海底堆積物の腐植物質は、堆積物中の有機物の大部分を占め (Brown et al., 1972, Rashid and Leonard, 1973), 様々な金属を吸着している (Rashid, 1974)。そのため、海底堆積物中の金属の移動や沈積の程度は、その金属の化学的性質に加えて、腐植物質の含量や性質によっても依存し変動することが考えられる (Nissenbaum and Swaine, 1976, Cheshive et al., 1977, Nriagu and Cokor, 1980)。また、溶存腐植物質の大きな鉛直方向の濃度勾配は、間隙水中の溶存微量金属の移動を支配している大きな要因となる可能性が存在している (Krom and Sholkovitz, 1977, Brumsack and Gieskes, 1983)。

本章では、3つの異なった環境の海底堆積物を採取し、間隙水を搾水し、比較的腐植物質と錯体を形成し易いウランと溶存腐植物質を測定し、両者の関係を調べた。

IV - 1 試料と方法

IV - 1 - 1 試料

海底堆積物は、北海道沖の3つの測点 (亜外洋域, 外洋域, 日本海溝) で、東海大学所属東海大学丸II世のT0-87-16次航海, 東京大学海洋研究所所属白鳳丸KH-88-4次航海においてボックスコーラーで採取された。堆積物の採取地点は図VI-1に示した。亜外洋域の測点HB-2 ($41^{\circ} 50.5' N$, $142^{\circ} 11.9' E$, 水深1080m) は、日高舟状海盆に位置している。外洋域堆積物は、測点SR-72 ($39^{\circ} 11.4' N$, $147^{\circ} 06.2' E$, 水深5360m) から採取した。日本海溝の測点SR-73 ($40^{\circ} 26.7' N$, $144^{\circ} 26.2' E$, 水深7560m) は、北部日本海溝の最新部の平原に位置している。これら3つの海域は、栄養塩が高くなおかつ高い生物生産性を有する親潮海域に位置している。

得られた堆積物はいずれもシルト質粘土であった。各堆積物の酸化層の厚さは、HB-2で数mm、SR-73で2cm、SR-72で12cmであり、堆積速度はそれぞれ300cm/kyr、180cm/kyr、0.23cm/kyrであった(成田, 1990)。450℃での堆積物試料の減少重量より見積ったHB-2とSR-73の表層堆積物の灰化減量は、それぞれ9.1%、8.2%であった。

IV-1-2 試料採取法

間隙水は、第III章に記載したステンレススチール製の搾水器を用いる油圧法によって行った。得られた間隙水の一部(9ml)は、有機物測定用に分取して凍結保存した。それ以外の試料には塩酸を加え、pH1程度にして保存し、陸上の実験室でウランを分析した。Stn. SR-73とHB-2の堆積物から採取された間隙水はすべて黄色を呈し、その度合は深さが増加するにつれて濃くなっていた(図IV-2)。Stn. HB-2の22cm以下の堆積物はわずかな硫化水素臭がした。

IV-1-3 分析方法

間隙水のウラン濃度は、間隙水160-400mlを使用し第II章に記載した方法で測定した。間隙水中のリン酸とアンモニアは比色法によって測定した。間隙水の溶存有機炭素含量は、全有機炭素計(島津TOC-500)を用いて測定した。間隙水の紫外-可視スペクトルは、蒸留水を参照にし、自記記録式分光光度計(日立U-3210)で測定した。塩酸でpH2に調整した間隙水の紫外-可視スペクトルは、0.01M塩酸溶液を参照し自記記録式分光光度計(日立U-3210)で測定した。間隙水の蛍光スペクトルは、松田ら(1980)の方法によって測定した。間隙水試料にEDTAを添加し水酸化ナトリウムでpH9に調整した後、320nmで励起し、350-600nmの蛍光度を蛍光光度計(島津RF-540)で測定した。測定は1cmの石英セルを用いて行った。

堆積物試料は、腐植物質の抽出を行うまで凍結保存した。分析前に解凍し、110℃で乾燥しメノウ乳鉢で粉碎した。海底堆積物からの腐植物質の抽出法は、Hirata(1983)の方法にしたがった。窒素ガス

下で0.5M NaOH溶液で腐植物質を堆積物から抽出した。この操作は溶液に色がつかなくなるまで繰り返し行った。得られた抽出液はHClでpH 2に調整しフミン酸を沈澱させ、遠心分離と濾過によってフミン酸を溶液から分離した。フルボ酸が含まれている溶液の紫外-可視スペクトルは、自記記録式分光光度計によって測定した。

IV-2 結果と議論

IV-2-1 間隙水中のリン酸とアンモニア

今回測定した3つの測点の間隙水中のリン酸とアンモニアの鉛直分布は、図IV-3に示した。SR-72のリン酸とアンモニアは深さに対してほぼ一定濃度であり、他の外洋域堆積物の結果(Emerson et al., 1980)と同様に低い濃度を示した。一方、SR-73において、両者は深さと共に増加する傾向を示した。HB-2のリン酸濃度はSR-72, SR-73の中間の値を示した。

IV-2-2 間隙水の紫外-可視-近赤外スペクトルと蛍光スペクトル

SR-72, SR-73の間隙水の紫外-可視-近赤外スペクトルは波長185-910nmの範囲を測定した。波長範囲230-910nmの典型的なスペクトルを図IV-4に示した。吸収スペクトルは、長波長側で低い吸光度を示し270-280nmで弱い吸収帯が存在した(スペクトル1)。同様な結果は海底堆積物の間隙水に関して得られている(Krom and Sholkovitz, 1977)。

pH 2にしたSR-72, SR-73の間隙水の紫外-可視スペクトル(スペクトル2)は、本質的にはpH 2に酸性化する前のスペクトルと同様な傾向を示したが、それらの吸光度は塩酸を加える前のスペクトルより全体的に低かった。塩酸を加える前と後のスペクトルの減少量は、同じ深さ(24-28cm)においてSR-73とSR-72でほぼ一致した。

間隙水と堆積物から抽出した”フルボ酸”の紫外-可視スペクトル(スペクトル3)は、同様な傾向を示した(図IV-5)。SR-72とSR-73の間隙水と堆積物から抽出した”フルボ酸”のスペクトルには、270-280nmに弱い吸収帯が存在している。フルボ酸には他の吸収帯が、SR-73で320nm,410nm,SR-72で320nmに存在している。海底堆積物から抽出したフミン酸の吸収スペクトルは400nm付近で弱い吸収帯の存在が確認されている(Ishiwatari, 1973, Hirata, 1981, Hayase and Tsubota, 1985)。海底堆積物よりアセトン抽出したクロロフィルaは410nm付近に強い吸収帯を持っている。そのため、今回観測された約410nmの吸収帯は、クロロフィルaのようなプランクトンの色素によるものと考えられる。

pH2にしたSR-73の間隙水の吸光度は深さに対して増加したが、SR-72では深さに対してほぼ一定のままであった(図IV-5)。この250nm以下の波長での吸光度の大きな増加は、無機成分(硝酸とほう酸)と有機物によるといわれている(Ogura and Hanya, 1966,1968)。今回研究した間隙水中の硝酸濃度はSR-72で深さに対して減少(50 μ Mから10 μ M)したが、SR-73では低い濃度(5 μ M以下)を示した(門谷, 私信)。また、海底堆積物間隙水中のほう酸は、海水の濃度程度の値であり、深さに対してはほとんど変動を示してはいない(Manheim, 1976, Mackin, 1988)。それゆえ、SR-73での250nm以下の波長でみられる深さに対する吸光度の増加は、硝酸とほう酸によって支配されているとは考え難い。

SR-72,SR-73の間隙水の蛍光スペクトルは全体的にブロードであった(図IV-6)。それらのスペクトルは、両測点とも、約420nmで最大蛍光強度を示した。SR-73の深さ20-24cmの間隙水の420nmでの蛍光強度は、SR-72の深さ4-8cmのものに比べて約10倍高い値を示した。

Ryan and Weber(1982)は沿岸域堆積物間隙水の最大蛍光波長が428nm(励起波長350nm)であることを示している。海底堆積物から抽出したフルボ酸とフミン酸はそれぞれ420nm,450nmで最大の蛍光強度を示した(励起波長320nm, Hayase and Tsubota, 1985)。これらの

結果は、SR-73とSR-72の間隙水の溶存腐植物質はおもにフルボ酸であり、その濃度はSR-73の方がSR-72に比べて高いことを示唆している。

IV-2-3 間隙水中のウラン、溶存有機物と280nmでの吸光度の鉛直分布

SR-72の間隙水中のDOCの値は、0-4cmと24-28cmでそれぞれ16mgC/lと26mgC/lであった(図IV-7, 表IV-1)。SR-73において、間隙水中の溶存有機物量は、堆積物表層で37mgC/l, 24cmで32mgC/lであった(図IV-8, 表IV-2)。それらの値はKrom and Sholkovitz(1977)によって得られた硫酸還元が起こっていない沿岸域堆積物の間隙水の平均値よりも高かった。約pH2に酸化した間隙水の280nmの吸光度は、SR-73では深さに対して増加したが、SR-72では深さに対してほぼ一定であった。還元的な沿岸域堆積物において、280nmの吸光度の深さに対する同様な増加傾向が、Krom and Sholkovitz(1977)とMalcolm(1985)によって観測されている。還元的な海底堆積物において、溶存有機炭素(DOC)は280nmでの吸光度と相関があり、ほとんど高分子部分のものとして存在していると考えられている(Krom and Sholkovitz, 1977)。しかしながら、DOCと280nmの吸光度との正の相関関係はSR-73では存在しなかった。この結果はSR-73の間隙水中の溶存腐植物質が溶存有機物の大部分を占めていないことを示唆している。Krom and Sholkovitz(1977)は高分子量の溶存有機物の腐植物質フラクションがおもにフルボ酸であり、フミン酸はわずか1%であることを示している。Kemp and Wong(1974)は3つの湖底堆積物の間隙水中の約700以下の見かけ上の分子量をもっている溶存有機物が、全溶存有機物のうち70-80%を占めていることを示している。それゆえ、SR-73の間隙水の280nmの吸光度と蛍光強度の深さに対する増加は、フルボ酸の増加によるものと考えられる。

図IV-8, IV-9(表IV-3)に示しているように、SR-73とHB-2の間隙水のウラン濃度は深さに対して増加している。一方、SR-72

は深さに対してほぼ一定であり、海水の濃度 ($3.3 \mu\text{g}/\text{kg}$) とほぼ等しかった (図 IV-7)。ウラン濃度は、SR-73で $63 \mu\text{g}/\text{kg}$ まで達した。間隙水中のウランが両地点で海水より高かった理由は、以下のよう
に考えられる: 1) 溶存腐植物質による現場での錯体の形成; 2) 間隙水搾水中における酸化の効果。この研究の間隙水の搾水は現場の温度で、堆積物を酸化させないように努力したけれども、大気中でおこなった。そのため、どちらの効果が卓越しているか明かではない。

IV-2-4 間隙水中のウランと溶存腐植物質の関係

図 IV-9 は、日高舟状海盆 (HB-2) 間隙水のウランとフルボ酸の鉛直分布を示している。腐植物質のデータは、合田、廣田 (1988) から引用した。図 IV-9 を見て明らかのように、ウランとフルボ酸は深さに対して増加し、フミン酸は 20 cm まで深さに対して減少し、 20 cm 以下では検出されなかった。ウランとフルボ酸には明らかに正の相関関係が存在している。日高舟状海盆堆積物の測定結果を用いて、最小自乗法によって以下の関係が得られた。

$$\text{"Fulvic acid"} (\mu\text{g}/\text{g}) = 0.71 \times U (\mu\text{g}/\text{kg}) + 8.0, \quad r^2 = 0.84$$

図 IV-10 は、日本海溝 (SR-73) 堆積物の pH 2 に酸化した間隙水の溶存ウランと吸光度 (280 nm , 320 nm) との関係を示している。ウランと 280 nm , 320 nm での吸光度との間には正の相関関係が存在している。それらの波長は、測点 Stn. SR-73 の堆積物から抽出したフルボ酸と考えられる物質に特徴的な吸収帯に相当している。深さ 4 cm 以下のデータから最小自乗法によって2つの回帰直線が得られた。

$$\text{Absorbance}(280 \text{ nm}) = 5.1 \times 10^{-3} U (\mu\text{g}/\text{kg}) - 0.02, \quad r^2 = 0.79$$

$$\text{Absorbance}(320 \text{ nm}) = 2.9 \times 10^{-3} U (\mu\text{g}/\text{kg}) - 0.02, \quad r^2 = 0.85$$

溶存ウランと溶存腐植物質との錯体形成は、さまざまな研究者によって研究されてきた (Manskaia et al., 1956, Shanbhag and Choppin, 1981 etc.)。Li et al. (1980) は限外濾過法を用いて、ウランとフミン酸、フルボ酸の錯体形成に関する実験を行った結果、

pH 5 - 9 の溶液中で、U (VI) イオン濃度は10%以下であり、大部分はフミン酸、フルボ酸と錯体を形成していることを明らかにした。同様な傾向は、U (IV) についても観測された。図IV - 8, 9を見て分かるように、測点HB-2とSR73の間隙水中のウラン濃度は4 - 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の範囲にある一方で、”フルボ酸”は5 ~ 30 $\mu\text{g}/\text{g}$ (HB-2; 日高舟状海盆) 存在している。HB-2の間隙水中のウランとフルボ酸の濃度比 ($0.5-1.1 \times 10^{-3}$) は、Li et al. (1981)が行った実験の濃度比 (2.5×10^{-3}) と同じオーダーにある。不幸にも、この研究では間隙水のpHは測定しなかった。しかし、海底堆積物間隙水のpHは鉛直的にはほぼ一定であり、7.0-8.3の範囲を超えることは希であることが知られている。それゆえ、日高舟状海盆 (HB-2) と日本海溝堆積物 (SR-73) の間隙水のpHは、上記の範囲内に入っていると考えられる。以上の結果と議論より、ある程度還元的な環境の海底堆積物間隙水中において、ウラン-フルボ錯体が存在する可能性はかなり高いと考えられる。

IV - 3 まとめ

海底堆積物間隙水中の溶存ウランと腐植物質の関係が、3つの異なる環境を持つ北海道沖の海底堆積物 (亜外洋, 外洋域及び日本海溝) について研究した。間隙水試料は、ボックスコアラーで採取した堆積物から船上で油圧式ピストン絞り器で搾水し、紫外-可視-近赤外スペクトル, 蛍光スペクトル, ウラン濃度を測定した。その結果, 亜外洋域堆積物 (HB-2; 日高舟状海盆) において, 間隙水中のウラン濃度と”フルボ酸”濃度 (400nmでの蛍光強度) に正の相関関係が存在した。また, 日本海溝堆積物 (SR73) において, 間隙水中のウラン濃度とpH 2にした間隙水の280nm, 320nmでの吸光度 (“フルボ酸”) と正の相関関係が存在した。それらの結果は, 亜外洋域堆積物と日本海溝堆積物において, 間隙水中のウランが溶存腐植物質, 特にフルボ酸と錯体を形成している可能性を示唆している。

ただし、間隙水は大気中で行ったため、これが、現場での挙動によるものか搾水時の酸化による物の2つの可能性が考えられる。

Table IV-1. Chemical constituents of water from various depths (52-75)

Depth (cm)	PO ₄ (mg/l)	NH ₄ (mg/l)	Urea (mg/l)	U-234 (dpm/l)	U-238 (dpm/l)	DOC (mg/l)
0-4	0.3	33	2.58±0.24	1.05±0.12	2.05±0.14	14
10-15	1.7	11	3.25±0.83	1.10±0.14	0.04±0.01	—
21-25	5.9	24	4.00±0.44	1.11±0.14	0.01±0.01	20

Abbreviations: DOC = dissolved organic carbon; U-234 and U-238 = radioactivity of uranium isotopes.

Table IV-1 Chemical constituents of pore water from abyssal plain sediments (SR-72)

Depth (cm)	PO ₄ (μM)	NH ₄ (μM)	U (μg/kg)	U-234/ U-238	Abs. at 280 nm	DOC (mgC/l)
0-4	3.3	33	2.63±0.24	1.05±0.14	0.058	16
12-16	4.7	14	3.26±0.85	1.19±0.14	0.048	--
24-28	5.6	18	4.90±0.44	1.11±0.14	0.018	26

Absorbance at 280 nm indicates values for pore water after adding HCl.

Table IV-2 Chemical constituents of pore water from abyssal plain sediments (SR-73)

Depth (cm)	PO ₄ (μM)	NH ₄ (μM)	U (μg/kg)	U-234/U-238	Abs. at 280 nm	DOC (mgC/l)
0-4	5.8	33	4.20±0.28	1.24±0.11	0.103	37
4-8	7.4	65	26.6 ±1.2	1.10±0.07	0.113	--
8-12	6.5	100	33.3 ±1.6	1.14±0.08	0.127	--
12-16	9.4	125	45.8 ±2.8	1.10±0.09	0.141	33
16-20	17.4	158	44.3 ±2.6	1.07±0.09	0.232	25
20-24	24.2	204	45.1 ±1.9	1.15±0.07	0.208	--
24-28	29.5	230<	54.2 ±2.6	1.08±0.07	0.233	32
28-32	34.4	230<	61.7 ±3.9	1.12±0.10	0.278	--

Absorbance at 280 nm indicates values for pore water after adding HCl.

Table IV-3 Chemical constituents of pore water from abyssal plain sediments (HB-2)

Depth (cm)	PO ₄ (μM)	U (μg/kg)	U-234/U-238
0- 2	---	3.98±1.11	1.24±0.43
2- 4	18.9	5.75±0.58	1.18±0.16
4- 6	22.9	6.49±0.59	1.11±0.14
6- 8	37.2	7.47±0.51	1.14±0.11
8-10	9.97	16.3 ±1.3	1.10±0.12
10-12	13.1	17.6 ±1.1	1.15±0.10
12-14	11.7	23.0 ±1.6	1.15±0.11
14-16	10.4	30.6 ±2.1	1.04±0.10
16-18	10.6	33.5 ±2.0	1.19±0.10
18-20	9.14	39.8 ±2.4	1.13±0.09
20-22	15.5	38.2 ±2.8	1.17±0.12
22-24	15.3	27.5 ±2.3	1.18±0.14
24-26	15.1	34.6 ±2.0	1.14±0.09

Figure captions

Fig. IV-1 Sampling locations of Hidaka Trough (HB-2), Japan Trench (SR-73) and abyssal plain (SR-72).

Fig. IV-2 Colors of pore water from marine sediments at abyssal plain (SR-72) and Japan Trench (SR-73): a) pore water samples from abyssal plain (left, middle 2 samples) and Japan Trench (right); b) pore water samples from Japan Trench at depth of 0-32 cm (each interval length of 4 cm).

Fig. IV-3 Vertical distribution of phosphate (O) and ammonia (●) for pore water from marine sediments at hemipelagic (HB-2, left), Japan Trench (SR-73, middle) and abyssal plain (SR-72, right).

Fig. IV-4 UV-VIS spectra of pore waters before (1) and after (2) adding HCl, and the "fulvic acid" fraction (3) of the acidified (pH 2) sediment for an abyssal plain (SR-72, left) and Japan Trench (SR-73, right) sediments at depths of 24-28 cm.

Fig. IV-5 UV-VIS spectra of pore waters adding HCl from marine sediments at abyssal plain (SR-72, left) and Japan Trench (SR-73, right) at depths of 0-4 cm (1), 12-16 cm (2) and 24-28 cm (3).

Fig. IV-6 Fluorescence emission spectra of distilled water (blank) and pore waters from an abyssal plain sediment (SR-72) at depth of 4-8 cm and a Japan Trench sediment (SR-73) at depth of 20-24 cm.

Fig. IV-7 Vertical distribution of uranium (O), DOC (●) and absorbance at 280 nm at pH 2 (▲) for pore water from marine sediments at abyssal plain (SR-72).

Fig. IV-8 Vertical distribution of uranium (O), DOC (●) and absorbance at 280 nm at pH 2 (▲) for pore water from marine sediments at Japan Trench (SR-73).

Fig. IV-9 Vertical distributions of uranium (O), "fulvic acid" (□) and "humic acid" (■) content in pore water at Hidaka Trough sediment (HB-2). The data of humic substances were obtained by fluorometric method from 合田, 廣田 (1988). The fluorescence intensity of the pore water was measured at 400 nm ("fulvic acid") and 514 nm ("humic acid") upon excitation at 320 nm.

Fig. IV-10 Relationship between dissolved uranium content and absorbance at 280 nm (●), and 320 nm (O) for pore water acidified to pH 2 from Japan Trench sediments (SR-73).

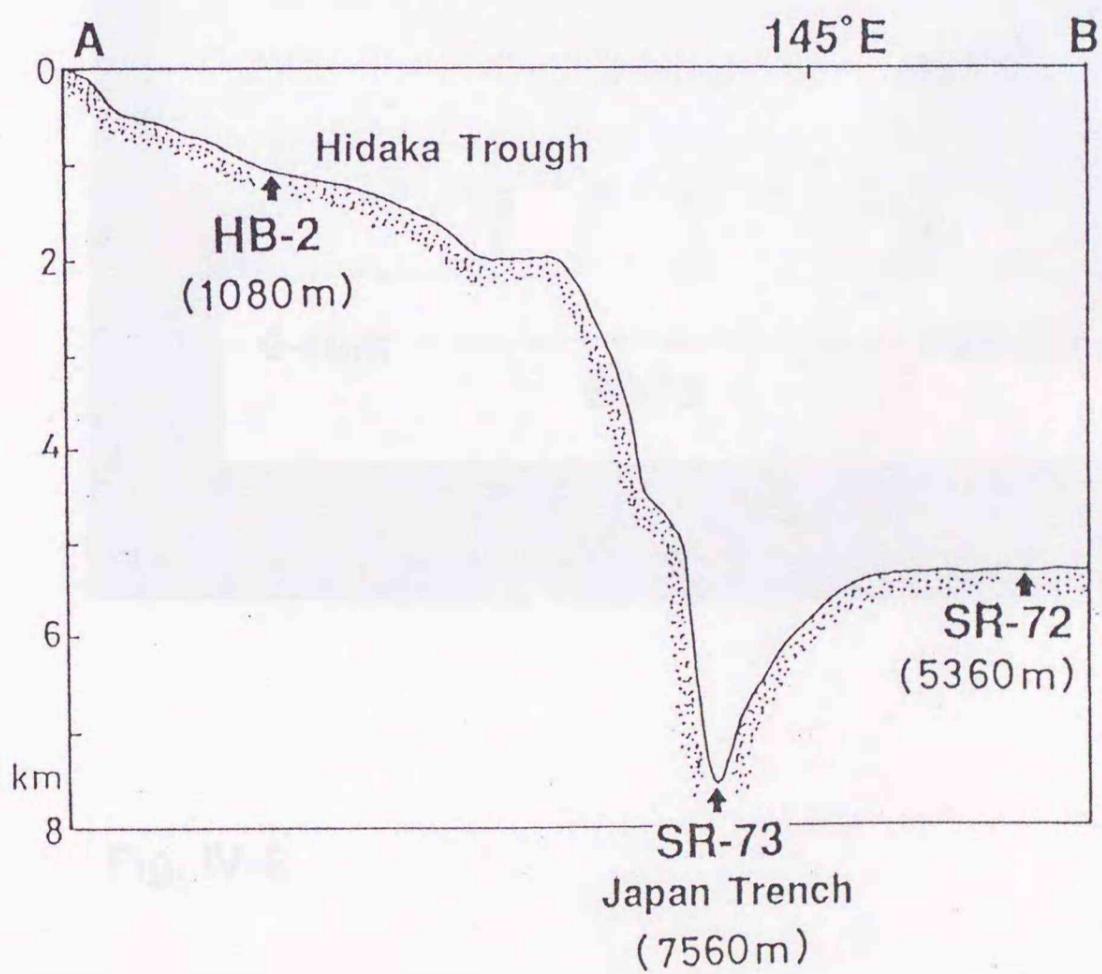
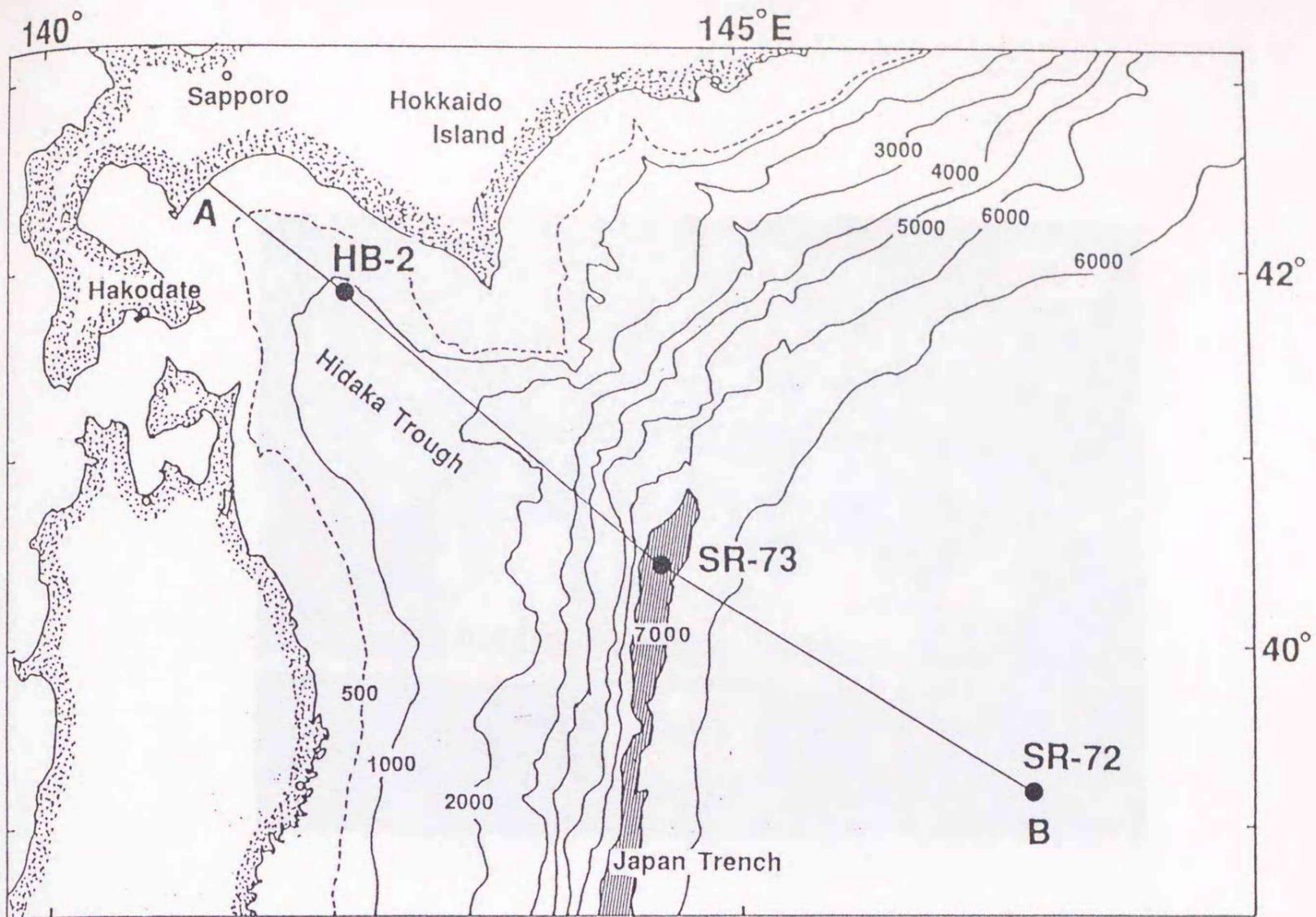


Fig. IV-1

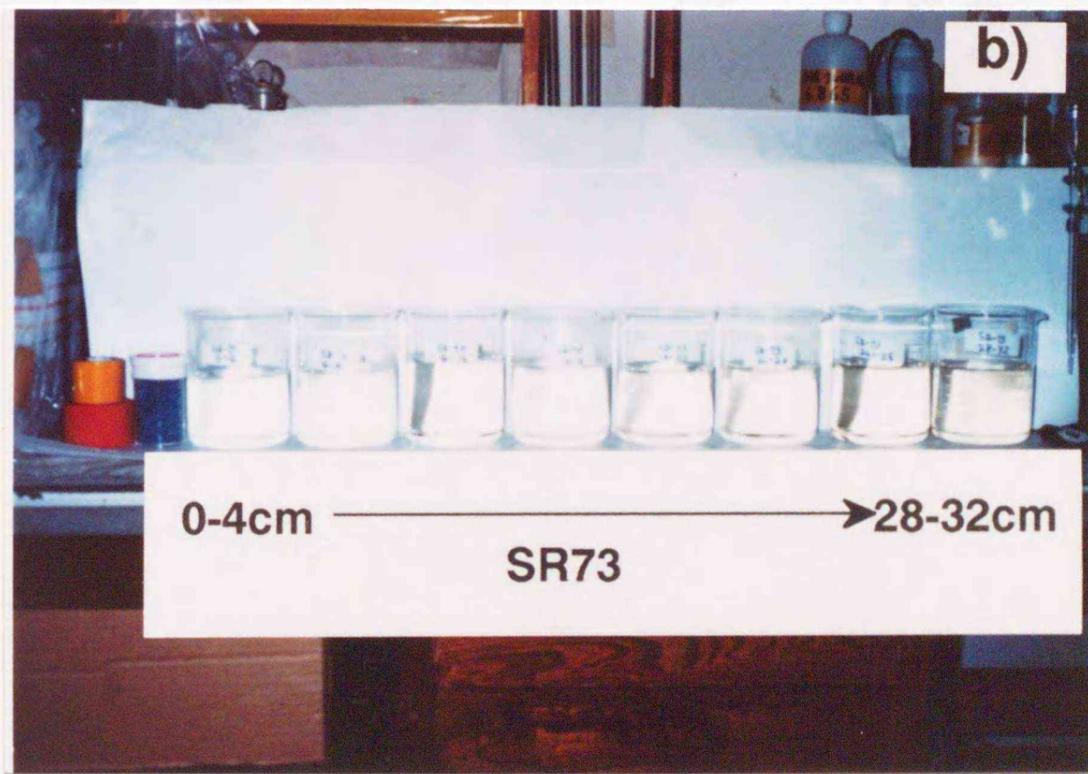
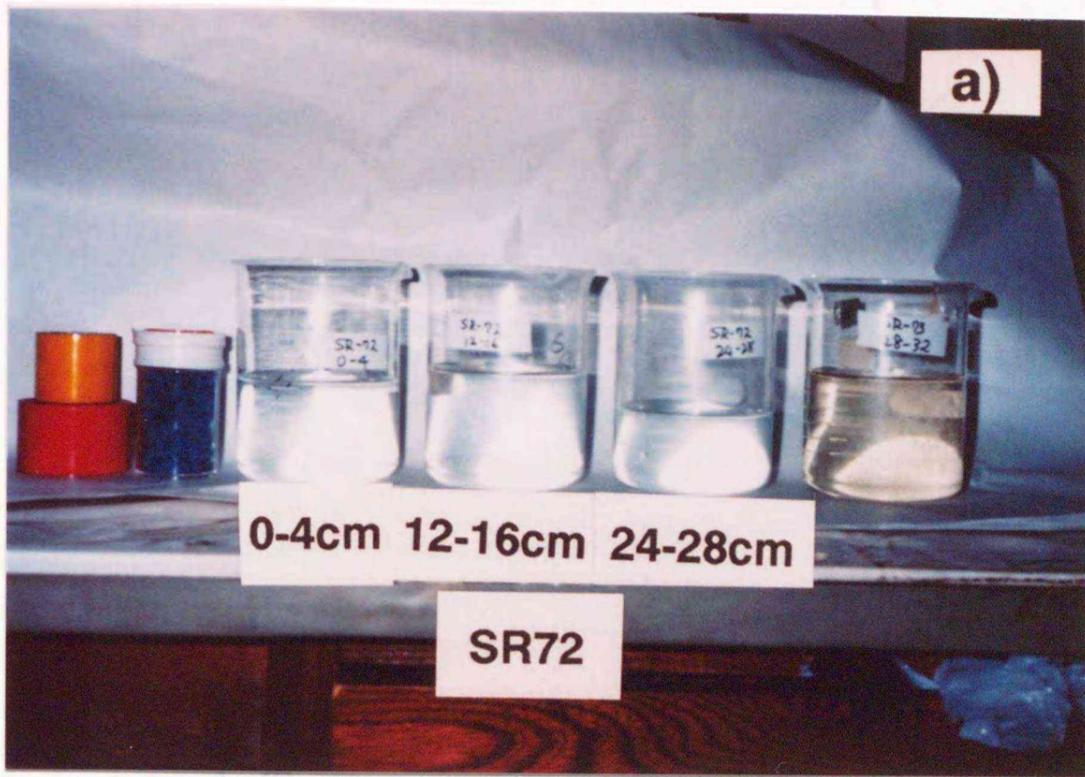


Fig. IV-2

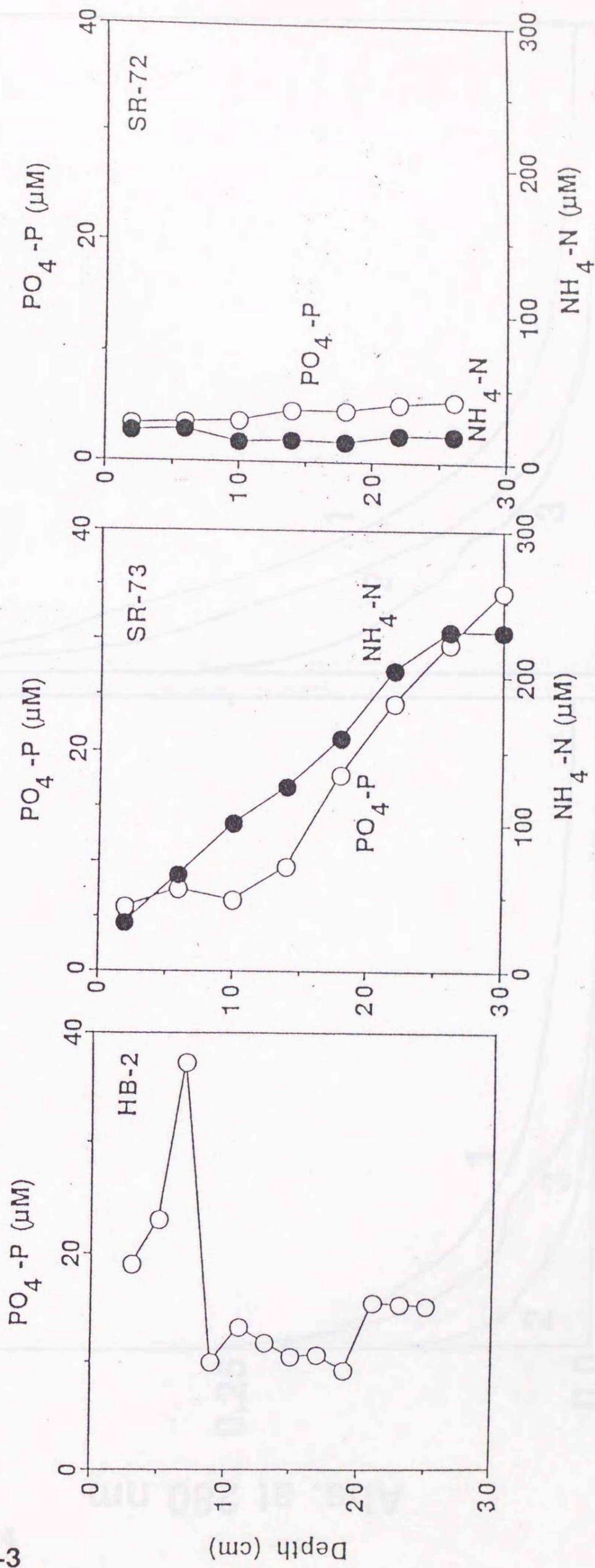


Fig. IV-3

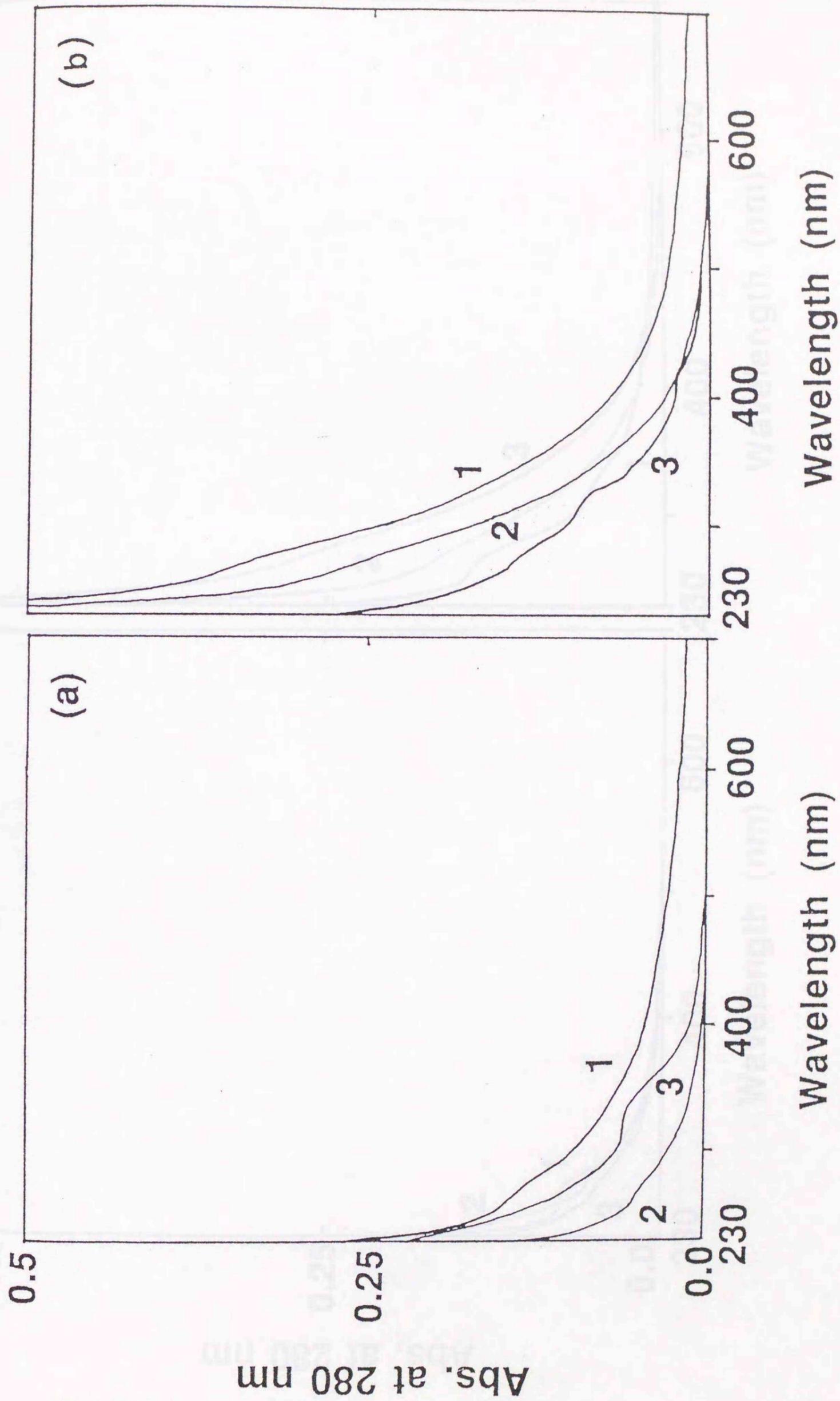


Fig. IV-4

Abs. at 280 nm

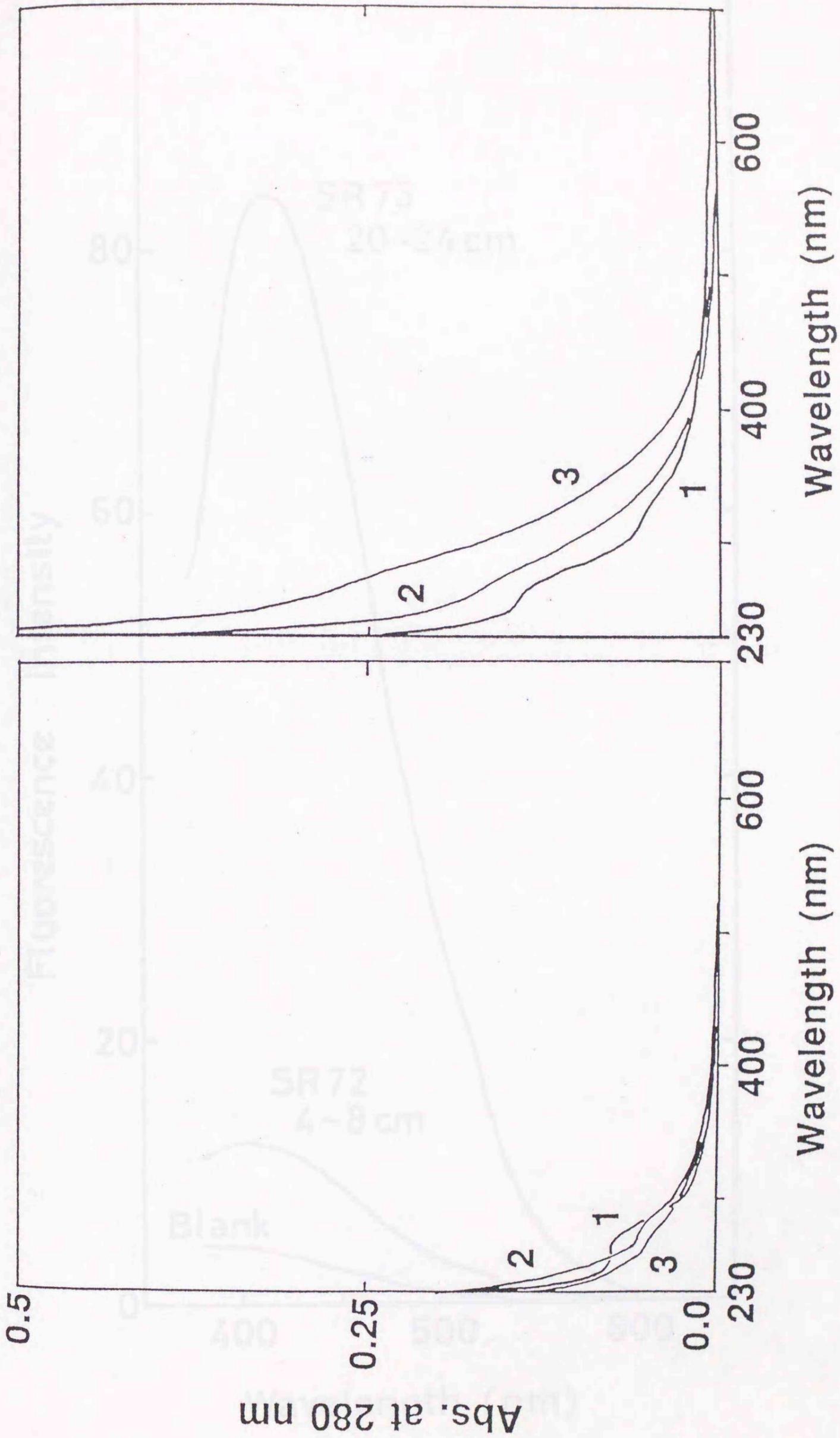


Fig. IV-5

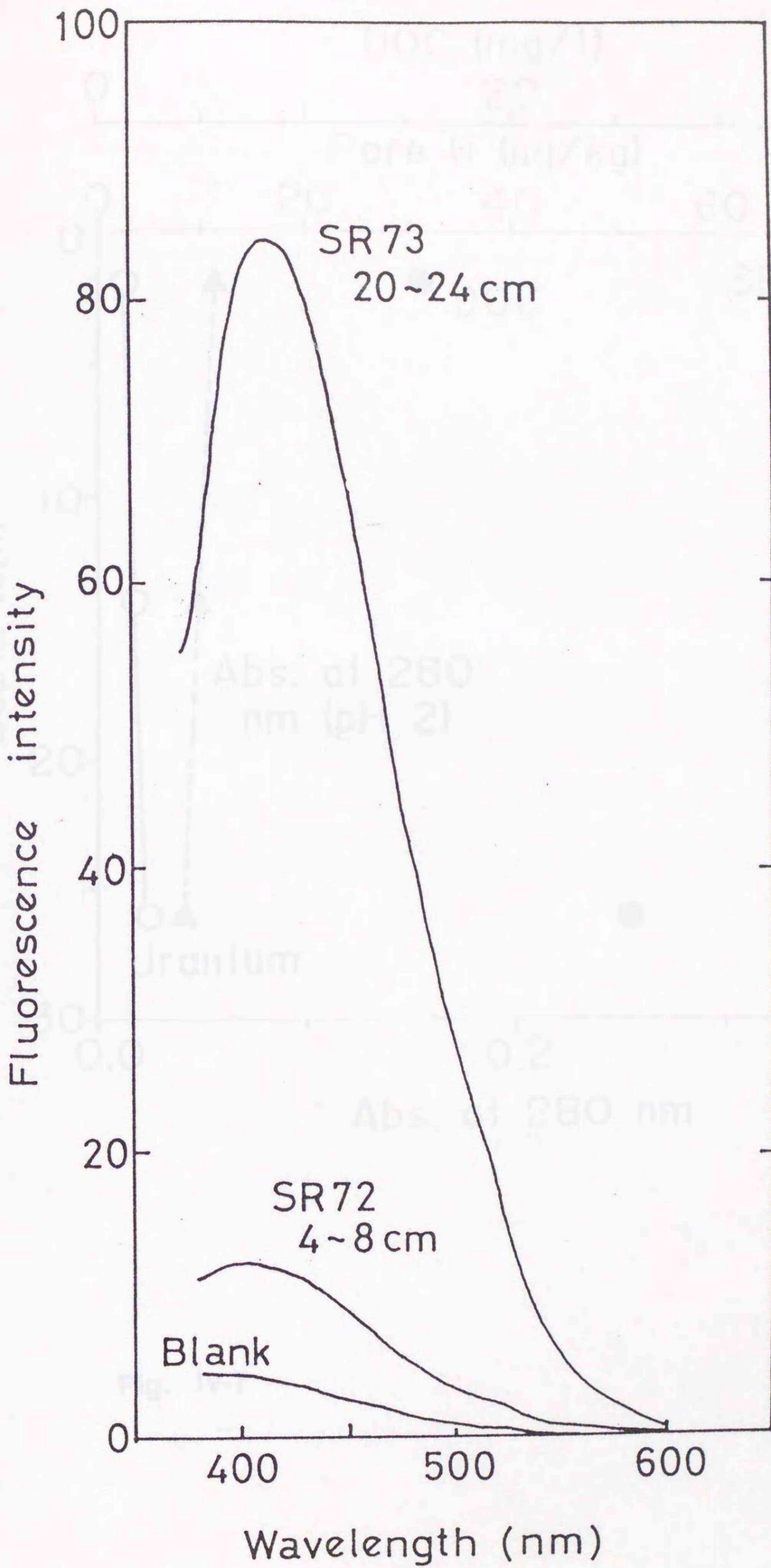


Fig. IV-6

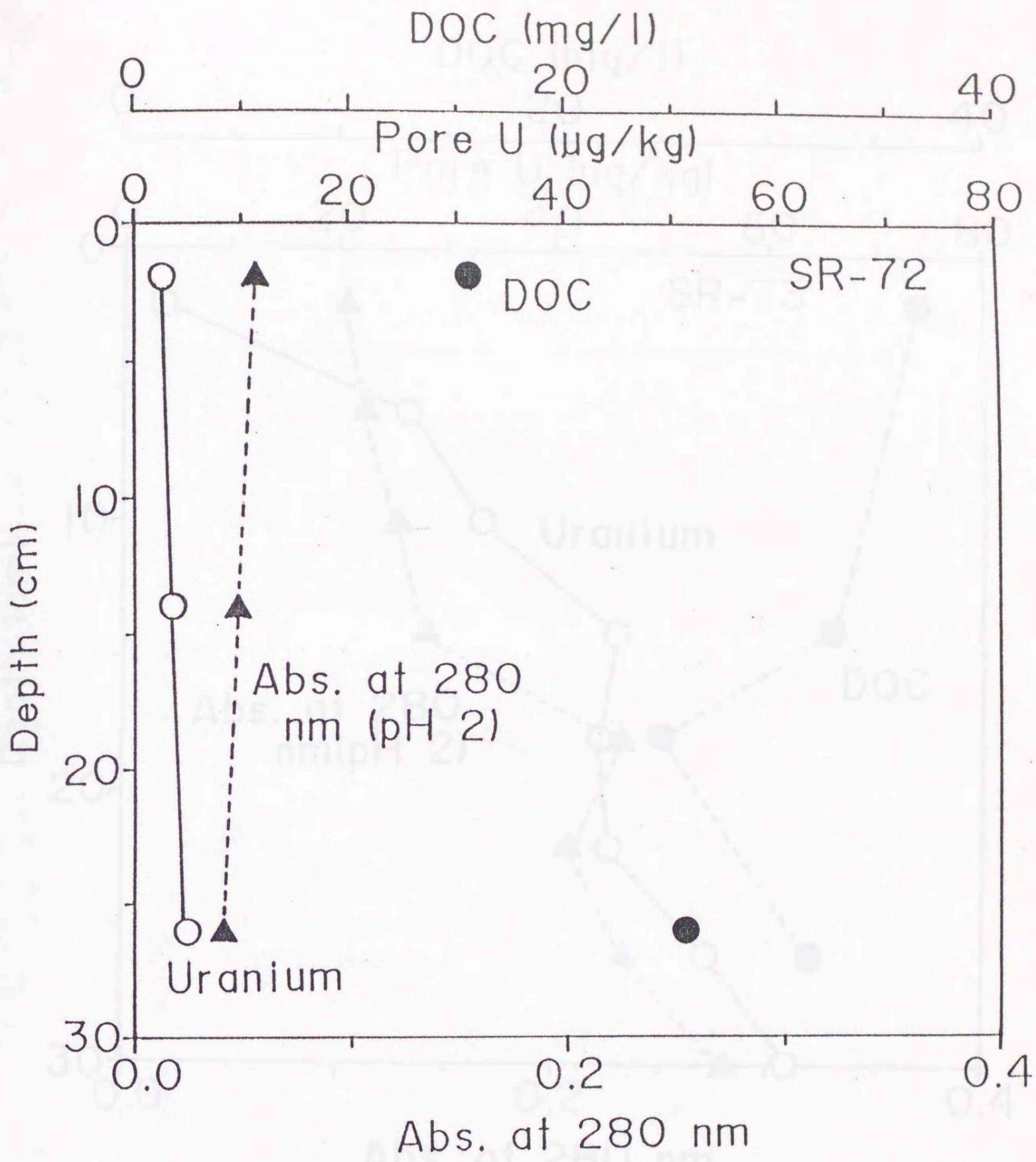


Fig. IV-7

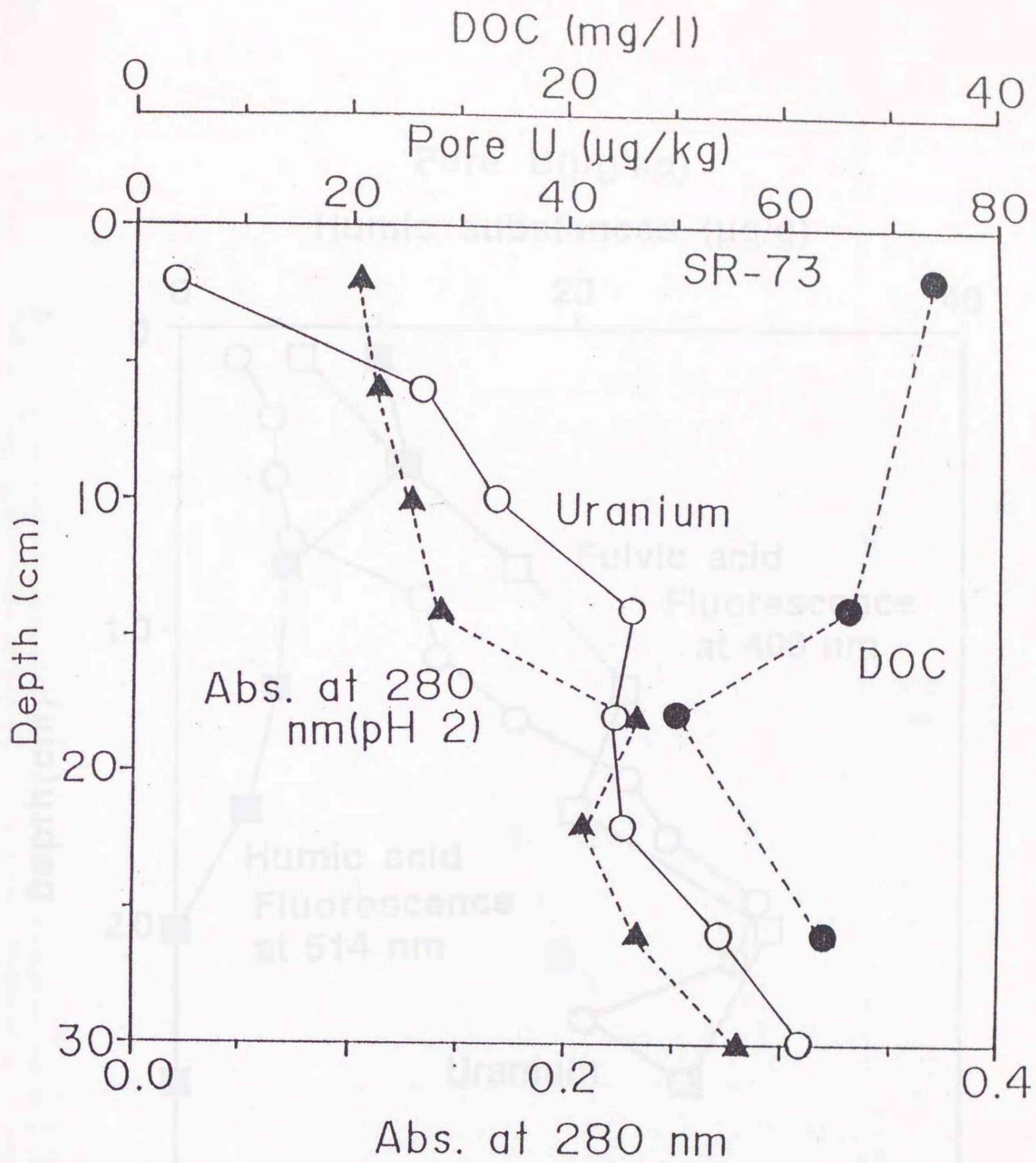


Fig. IV-8

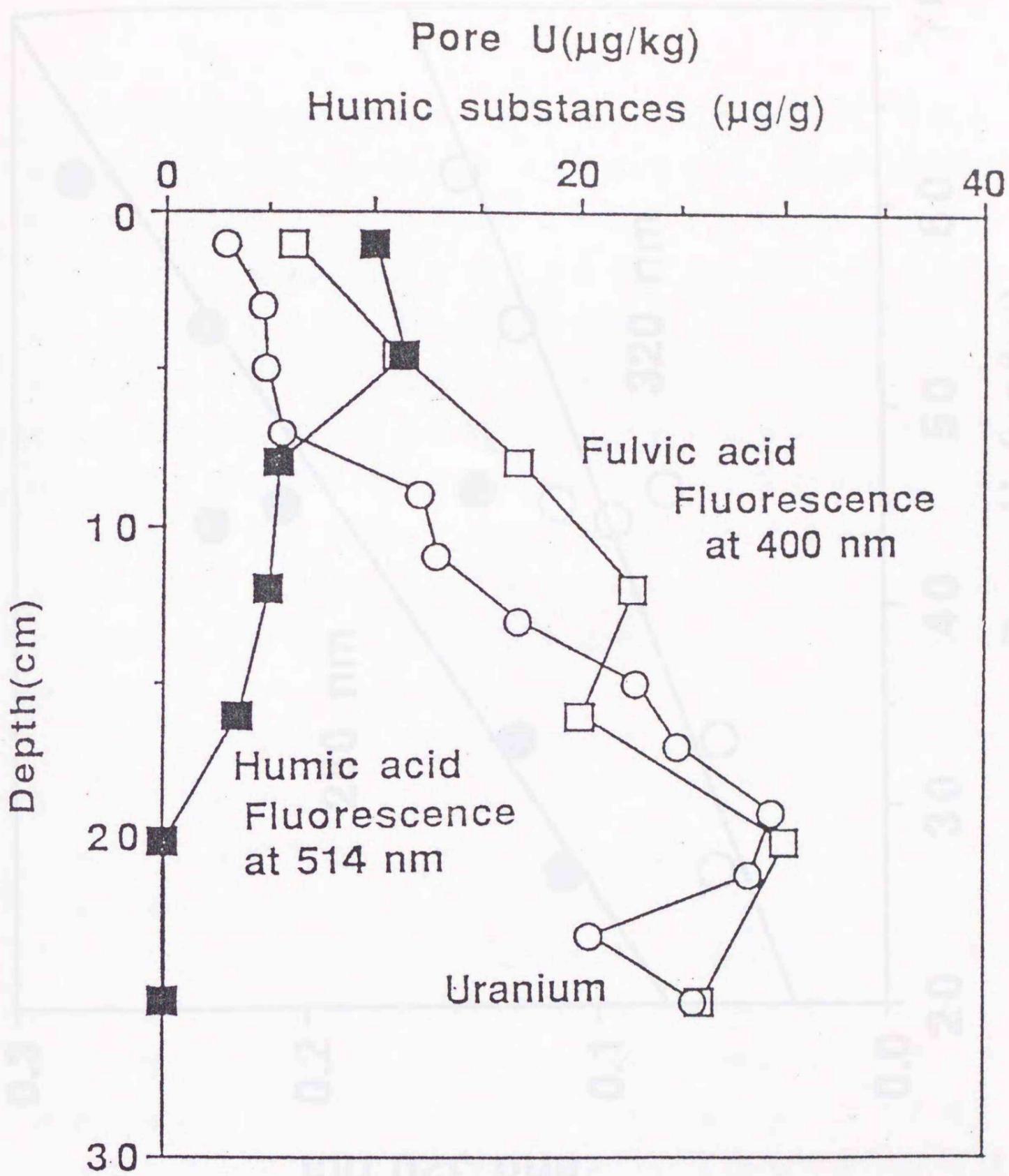


Fig. IV-9

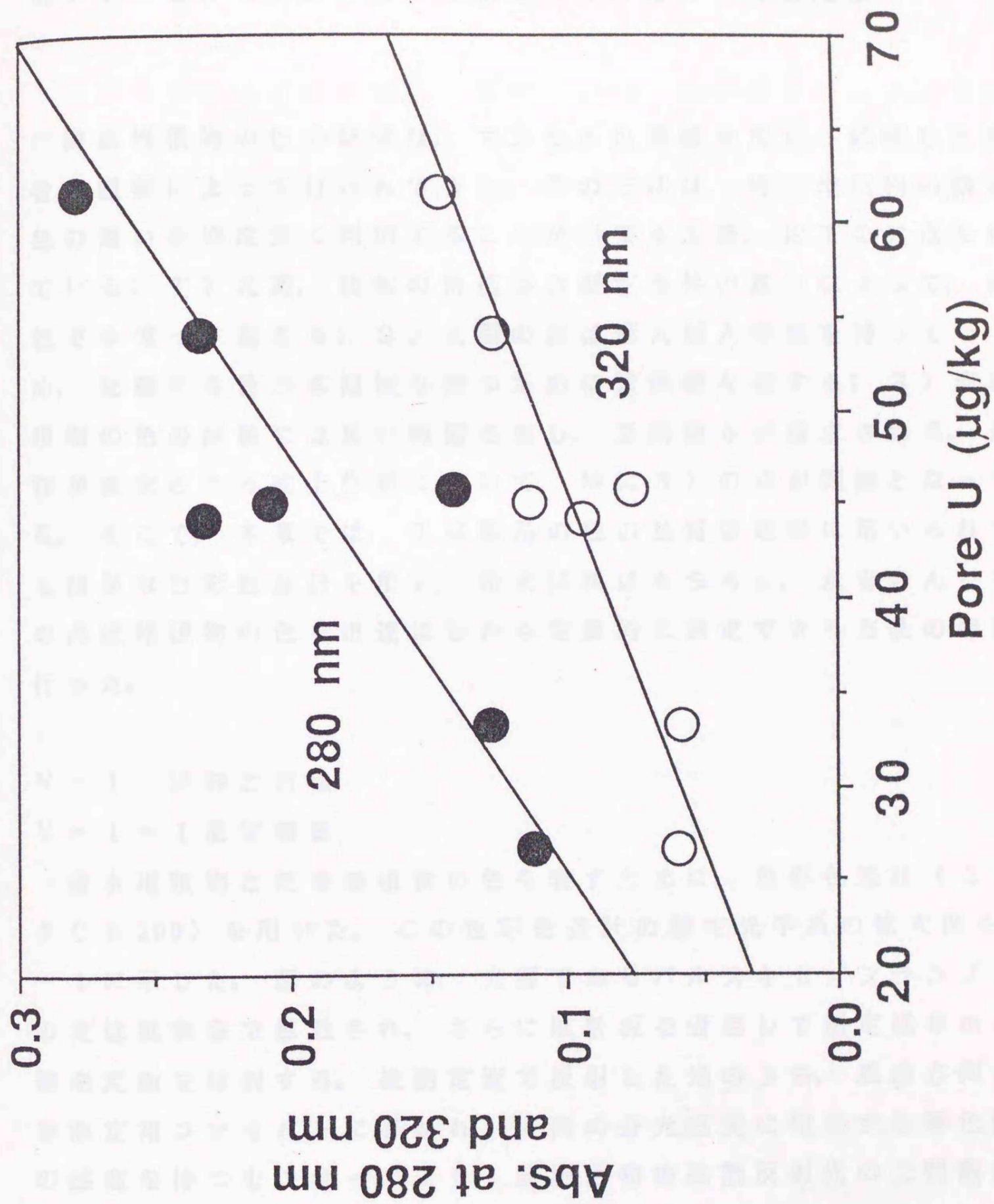


Fig. IV-10

第V章 色彩色差計による海底堆積物の色の簡易測定法

海底堆積物の色の記載は、マンセル色票帳を用い、熟練した科学者の観察によって行われてきた。この方法は、海底堆積物の微弱な色の違いを感度良く判別することが出来る反面、以下の欠点を持っている：1) 光源、観察の角度等の測定条件の違いによって、同じ色でも違って見える；2) 人間の目は個人個人特性を持っているため、記載する色が客観性を持つためには熟練を要する；3) 海底堆積物の色の記載には長い時間を要し、忍耐強さが要求される。迅速性が要求される船上作業において、特に3)の点が問題となってくる。そこで、本章では、工業製品の色の品質管理等に用いられている簡単な色彩色差計を用い、粉末試料はもちろん、水を含んだ状態の海底堆積物の色を迅速にしかも定量的に測定できる方法の検討を行った。

V-1 試料と方法

V-1-1 測定機器

含水堆積物と乾燥堆積物の色を表すために、色彩色差計（ミノルタCR200）を用いた。この色彩色差計の測定光学系の拡大図を図V-1に示した。図のように、光源であるパルスキセノンランプからの光は拡散室で拡散され、さらに拡散板を通過して測定径8mmで被測定面を照射する。被測定面で反射した光のうち、垂直方向の光が測定用ファイバーに導かれ、人間の分光感度に相当する等色関数の感度を持つセンサーにより、被測定物の拡散反射光の三刺激値を算出している。それゆえ、この機器が採用している測定法、d/0法は、通常の人間の視覚評価と平均的に最も一致しているということがいえる（杉山，1986）。この機器を使うことによって、さまざまな物質の色を標準的な色空間の値（Munsell, Yxy, XYZ, L*C*H*, L*a*b*）として簡単に瞬時に表すことが出来る（Hunt, 1980）。

V-1-2 試料

今回の色測定のために用いたのは、以下の試料である；日本海堆積物（0-40.5cmから18試料），東部太平洋堆積物（0-42cmから21試料），駿河湾堆積物（0-110cmから23試料）；東京大学海洋研究所所属白鳳丸KH-82-5次航海に東部太平洋Stn.11で採取したマンガンノジュール；滋賀県五百井鉦山で採取されたクリプトメラン（ $\text{KMn}_3\text{O}_{16}$ ）；スペインのログロナから採取されたパイライト（ FeS_2 ）；モンゴルから採取された針鉄鉍と試薬の針鉄鉍（ $\alpha\text{-FeOOH}$ ；レアメタリック社）；二酸化マンガンの試薬（和光純薬と小宗化学）。海底堆積物試料の詳細は、表V-1に示した。

V-1-3 測定方法

a) 水を含んだ状態の堆積物

駿河湾でグラビティークォアラーにより採取された柱状堆積物試料は、船上でステンレスナイフで鉛直に2つに分け、その断面にビニールシートを密着させ、その上から色彩色差計で堆積物の色を測定した。測定の前には、白色校正板で色彩色差計の校正を行った。この時、海底堆積物の測定条件と同じになるように、ビニールシートの上から白色校正板の色を測定し、校正した。

b) 乾燥粉末試料

堆積物試料は、得られた柱状堆積物よりプラスチック容器に採取した。その試料は、 110°C で一夜乾燥した後、メノウ乳鉢で粉砕した。粉末試料は、石英窓のついた容器に入れた。この容器の試料の厚さは約2mmであり、少なくとも250mgの粉末試料を必要とした。堆積物の色は、この石英窓を通して色彩色差計により測定した（図V-1）。色彩色差計は、白色校正板により機器の色の校正を行った。

駿河湾より得られた堆積物（Sample A）は、 40°C で2、3日間乾燥させた。これらの含水率は、堆積物の重さの損失量によって測定

した。試料は、メノウ乳鉢で粉碎した (Sample B)。その後、試料は110℃で一夜乾燥させ、重量を測定し、粉碎した (Sample C)。含水試料と乾燥試料間の L^* 、 a^* 及び b^* 値の違いに関しての乾燥と粉碎の効果を検討するため、これら3つのタイプの堆積物試料の色を色彩色差計により測定した。

堆積物の色の表示には、1976年国際照明委員会によって発表された $L^*a^*b^*$ 表色系 (図V-2) を用いた。海洋科学者は海底堆積物の色の表示に通常、マンセル色空間を用いている。しかしながら、マンセル色空間は、かなり不規則であり、定量的であるとはいえない (Hunt, 1980)。一方、この色空間は、均等知覚色空間として、国際照明委員会に奨励されているものである (杉山, 1986)。 L^* 値は明度を表し、黒は $L^*=0$ 、白は $L^*=100$ に相当している。 a^* 、 b^* 値は色相を表している。 a^* のプラス方向は赤を、マイナス方向は緑に相当している。 b^* のプラス方向は黄色を、マイナス方向は青に相当している (Hunt, 1980)。この表示方法は、すでにある岩石の紛体試料の色の表示について有効であることが証明されている (Nagano and Nakashima, 1989)。

V-2 結果と議論

V-2-1 海底堆積物の紫外-可視-近赤外スペクトル

海底堆積物の色の測定値の可視領域のスペクトルの情報を得るために、堆積物の粉末試料の拡散反射スペクトルを測定し、図V-3に示した。堆積物試料の紫外-可視-近赤外スペクトルは、拡散反射法により分光光度計 (日立U-3410) によって測定した。図V-3をみてわかるように、堆積物試料のスペクトルの形は、長波長側への吸収の増大によって5つのグループに分けることができる:

- 1) 主な吸収帯は紫外領域にのみ存在している; J39とS34堆積物;
- 2) 400 nm付近に弱い吸収帯がある; E24とJ19堆積物;
- 3) 500 nm付近にブロードな吸収帯がある; J23堆積物;
- 4) 可視域全体にわたっての強い吸収帯がある; マンガンノジュール;
- 5) 可視域全体

から近赤外領域付近までかなり強い吸収帯がある；二酸化マンガ
ン試薬。

V-2-2 L*a*b*色空間における海底堆積物の色

色彩色差計によって測定した海底堆積物の色の結果は、図V-4
に示した。図V-4をみると、L*a*b*色空間上に表した海底堆積物
の色は、4つのグループに分けることが出来る。これらは、肉眼の
観察によって分類した4つのグループ（灰緑色、茶色、焦げ茶、黒）
にそれぞれ対応している。さらに、測定した拡散反射スペクトルの
5つのグループもまた、L*a*b*色空間の4つのグループにかなりよ
く対応している；拡散スペクトルの1）に対しては灰緑色；2）に
対しては茶色；3）に対しては焦げ茶；4）に対しては黒；5）に
対しても黒。マンガノジュール4）とマンガン酸化物5）のL*a*
b*値は、ほとんど同じである。これは、近赤外領域のそれらのスペ
クトルが違ってもかかわらず、可視域（380-780nm）の拡散反射度が
ほとんど同じであるという事実によって理解することが出来る。ま
た、黒色の粉末試料のa*値とb*値は0に近い。これは、無彩色の物
質のa*、b*値が0であるという定義と一致する。それ故、以上の結
果は、人間の視覚評価と一致する測定系を持つ色彩色差計での色の
測定の妥当性をスペクトル的にも証明したことになる。

L*値（明度）は、黒から焦げ茶、茶色、灰緑色の堆積物へと増加
する。灰緑色の堆積物は、赤（+b*）と緑（-a*）の影響を受けて
いる。焦げ茶と茶色の堆積物は、赤（+b*）と黄色（+a*）の寄与
を含んでいる。結果として、海底堆積物の色は、本方法を用い、簡
単にしかも図的に表すことが出来る。

V-2-3 色彩色差計によって測定したL*,a*及びb*値の繰り返し測 定精度

茶色、焦げ茶色、灰緑色の海底堆積物の乾燥粉末試料とオレンジ
色の針鉄鉱（ゲータイト）の粉末試料の色の繰り返し測定について

の平均値と標準偏差を表 V - 2 に示した。粉末試料の L^* と b^* 値の標準偏差は、それぞれ 0.8%, 3.9% であった。 a^* 値の標準偏差は、茶色と焦げ茶の海底堆積物とオレンジ色の針鉄鉱は 3% 以下、灰緑色の堆積物は約 8% であった。駿河湾から採取した含水状態の海底堆積物の L^* , a^* , b^* 値と標準偏差は、表 V - 3 に示した。 L^* , a^* , b^* 値のそれぞれの標準偏差は、1.2%, 1.2%, 7.7% であった。

黒色と灰緑色の堆積物の a^* , b^* 値は、0 付近のため、測定誤差が見かけ上大きかった。しかしながら、それらの誤差は、 $L^*a^*b^*$ 図の中では、データのシンボルに比べると小さい。これらの結果は、乾燥粉末試料、含水試料とも簡単な色彩色差計（ミノルタ CR 200）による海底堆積物の色の測定が、充分満足できることを示唆している。

V - 2 - 4 海底堆積物の色の鉛直分布

グラビティークアラーによって採取した駿河湾堆積物の鉛直断面の写真を図 V - 5 に、その堆積物試料について簡単な色彩色差計を用いて船上で測定した結果を図 V - 6 に示した。海底堆積物の色は、灰緑色部分について 5 cm 毎に、灰緑色と黒のラミナがある部分（深さ 67-82 cm）は 2 cm 毎に測定した。今回用いた駿河湾堆積物は、ラミナの部分と暗緑色（深さ 25 cm, 32 cm, 58 cm）を除くと肉眼でほぼ灰緑色に見えるが（図 V - 5）、色彩色差計で測定した色のパラメータ、 L^* , a^* 及び b^* 値には、鉛直的な変化がみられた（図 V - 6）。 b^* 値は、堆積物表面から 25 cm まで急激に減少した後、30 cm から 75 cm までは徐々に減少し、80-105 cm 間では、深さに対して増加していた。また、深さ 25 cm の小さな暗緑色の部分と 67-82 cm の暗緑色の堆積物の b^* 値は、その上下の堆積物に比べて低い値を示した。駿河湾堆積物の L^* 値は、 b^* 値と同様な鉛直の変動傾向を示したが、 a^* 値は深さに対してほぼ一定であった。この結果は、目では識別できない海底堆積物のわずかな色の違いを本方法で充分に検出することが出来ることを示唆している。

2 cm 毎に測定したラミナ層の L^* , b^* 値は、いくつか低い値を示している (図 V-6)。これらは、肉眼で観測された黒い部分に相当している。この結果は、それらの黒い部分の厚さは 0.2-0.5 cm であり、色彩色差計の検出部は 0.8 cm であるが、2 cm 毎の測定でも十分にそれらのラミナを検出することが出来ることを示唆している。しかしながら、それらの薄い層の正確な L^* , a^* , b^* 値は、検出部分内に灰緑色の部分が存在しているため、本測定法で用いた色彩色差計によって表すことはできない。

V-2-5 含水状態と乾燥状態の堆積物の色

(a) 含水試料と乾燥粉末試料間の L^* , a^* , b^* 値の差

含水堆積物試料の船上での色測定は、本章で用いた色彩色差計によって迅速に行うことができる。しかし、測定した L^* , a^* , b^* 値の確からしさは、間隙水による強い光の吸収により、紫外-可視-近赤外スペクトルによって検討することはできない。そこで、含水堆積物試料と乾燥粉末試料間の L^* , a^* , b^* 値の差が何に起因するのかを調べた。

駿河湾から採取した含水状態の堆積物 (sample A) と 40°C で乾燥した粉末試料 (sample B), 110°C で乾燥した粉末試料 (sample C) の L^* , a^* , b^* 値の違いを検討した。その結果は深さの関数として図 V-7 の a, b, c に示した。乾燥試料の L^* 値は、sample A に比べて、どれも約 20 大きい。15-60% の間隙水が損失した乾燥試料は、肉眼では含水堆積物に比べて白っぽくなっているように見える。乾燥と粉碎はさらに、 a^* 値について約 1, b^* 値について約 4 の増加を引き起こしている (図 V-7 b, c)。Sample B, C 間の L^* , a^* , b^* 値の僅かな差も存在し、両者の含水率の差は約 0.9% である (図 V-7 d, curve 2)

含水試料 sample A の a^* 値の鉛直分布は、乾燥した粉末試料 (B, C) に対してほとんど平行である。乾燥試料 sample B, C の L^* 値の鉛直変動は、含水試料に比べてかなり小さくなったように見える。

これは、含水試料 sample A の色を船上で測定した後、プラスチック容器に約 $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ の含水試料が採取され、均一化したという事実によって理解することができ、ある平均として表されたと推測できる。

b^* 値の鉛直分布は、含水試料と乾燥粉末試料間で幾分異なるパターンを示している。深さ 0-10 cm の含水と粉末試料の b^* 値の差(約 2.4)は、15-75 cm での差(約 4.1)に比べて小さい。これは 2 つの因子が考えられる。1 つは、フミン酸(Nagao and Nakashima, 1991a) やあるいは硫化水素のような黄色物質がそれらの堆積物表層の間隙水に存在し、含水試料の高い b^* 値に寄与している可能性がある。2 つめは、試料の前処理の間、0-10 cm と 15-75 cm 間の堆積物試料の酸化の効果の違いが反映したことが考えられる。深さ 80-105 cm の粉末試料の L^* と b^* 値は深さに対して一定であるが、含水試料のものは、深さに対して増加していた。含水と粉末試料間の L^* , b^* 値のピークは、深さ 25 cm と 70 cm で反転していた。

以上述べてきた含水試料と乾燥粉末試料の L^* , a^* , b^* 値の差は、堆積物の酸化と堆積物を乾燥し粉砕することによって引き起こされたように思える。そこで、海底堆積物の色に与える含水率、粒径及び酸化の効果調べた。

(b) L^* , a^* 及び b^* 値に関する堆積物の含水率の効果

堆積物の色の変動に与える乾燥と粉砕の影響から粒径の効果を取り除いて検討するために、以下のように水を粉末試料に添加して、その色を測定する実験を行った。駿河湾堆積物深さ 34-36 cm, 79-81 cm と 99-101 cm の試料は、 110°C で乾燥した後、メノウ乳鉢で粉砕した(図 V-7 の試料 C と同じ)。蒸留水がその粉末試料に加えられ、攪拌した。その試料はプラスチック容器に入れ、その試料の表面にビニールシートを密着させ、その上から色彩色差計によって堆積物の色を測定した。その結果は、最初の含水試料と乾燥粉末試料の測定値と共に表 V-4 に示した。

全ての L^* , a^* , b^* 値は、蒸留水を加えることによって、初期の含水試料の値に近づいた。蒸留水を加えた粉末試料の L^* 値は、初期の含水試料の値とほぼ一致した。この結果は、含水率が根本的に海底堆積物の色（特に明度）を支配しているという仮説を支持するものである。蒸留水を加えた後の a^* と b^* 値は、初期の値にかなり近づいたが、一致はしなかった（特に深さ79-81cmの試料について）。我々はさらに、灰緑色の黄海堆積物と茶色の東部太平洋堆積物について同様な堆積物についての水添加実験を行った。それらの試料に水を加えたことによる a^* , b^* 値の変化の方向は、駿河湾堆積物の場合と一致している。それゆえ、含水試料と乾燥粉末試料間の L^* , a^* , b^* 値の差は主に、間隙水の存在によると考えられる。含水試料と水添加試料間の b^* 値の不一致（1-3, 表V-4）は、粒径と酸化の効果による可能性が考えられる。

(c) L^* , a^* 及び b^* 値に関する粒径の効果

色の関する粒径の効果を検討するために、さまざまな粒径のモンゴル産針鉄鉱（ α -FeOOH）とスペイン産パイライトが準備された。なぜなら、パイライトは、沿岸域付近の最近の堆積物の灰緑色の主な起源であると考えられているからであり（Berner, 1964, 1970a, 1970b）、岩石の水酸化鉄は、一般に粒径の変化と共に、その色が変わることが知られているからである。外洋域堆積物の粒径は、ほとんど100ミクロン以下である（Suverdrup et al., 1978）。そこで、粉末試料の針鉄鉱は、以下の粒径の範囲（シルトから細粒砂）を得るために、5つのメッシュサイズのふるいを用いた：20-37ミクロン；37-46ミクロン；46-74ミクロン；74-149ミクロン。パイライト試料もまた、2つのメッシュサイズのふるいを用いた：37ミクロン以下；74-149ミクロン。各粒径サイズの粉碎試料の色は、色彩色差計によって石英窓を通して測定した（表V-5）。

粒径がシルト区分（ $\sim 74 \mu\text{m}$ ）の針鉄鉱の L^* , a^* 値は、粒径と共に減少する傾向にある。同じ傾向は、2つの粒径範囲のパイライトの

L*, b*値に関して観測された。4つの粒径間の針鉄鉱のa*値の差の最大値は、0.56であり、2つの粒径のパイライトのb*値の差の最大値は約0.4であった。一方、針鉄鉱のb*値とパイライトのa*値は、異なる粒径間でも一定であった。今回、粘土粒子サイズ(〜2 μm)での粒径の変動が与える色の違いについての検討は行わなかったけれども、上記の結果は、海底堆積物の粉碎が、L*値の僅かにかな減少をひきおこし、針鉄鉱やパイライトのような異なった成分によってa*, b*値の減少を引き起こすことを示唆している。

それらの結果を元にするると、駿河湾堆積物の最初の含水試料と蒸留水を加えた含水試料間のa*値の差の大きさ(約0.5, 表V-4)は、針鉄鉱のような成分の粒径の効果によって説明することが出来る。一方、b*値の大きな差(1-3, 表V-4)は、パイライトの粒径の効果によってのみで説明することができない。

(d) L*, a*及びb*値に関する酸化の効果

海底堆積物の灰緑色と緑色は、一般にそれらの堆積物の環境が、還元環境であることを示す指標であると考えられている。それらの色は、含鉄(II)鉱物と色素の寄与によるものと言われている。還元環境にある表層堆積物の鉄(II)の酸化は、間隙水中の鉄の異常に高い濃度をもたらす(Troup et al., 1974)。今回測定した駿河湾堆積物の含水試料は、乾燥するまで約7日間室温で空気中に保存した。それゆえ、ある灰緑色の物質の酸化(緑から黄色への変化)が含水試料と水添加試料間のa*, b*値の不一致を説明することができる。

それら全ての結果は、駿河湾堆積物の含水試料と乾燥粉末試料間のL*, a*, b*値の差は、以下の原因によって起こったと示唆している：
1) L*値は、主に、含水率によって支配され、効果は小さいが粉末試料の均一性と粒径によっても若干の影響を受ける；
2) a*値は含水率と粒径によって支配される；
3) b*値は、主に含水率によって支配されるが、間隙水の溶存有色物質の濃度、試料の均一性と粒

径の変化によってもある程度の影響を受ける。結果として、それらの影響について注意を払うことによって、船上での含水堆積物の迅速な色の測定を色彩色差計を用いて行うことが出来る。L*, a*, b*値と含水率, 粒径, 固相成分(鉄とマンガン)の濃度との詳細な定量的な関係は第VI章に示した。

V-2-6 含水堆積物試料のL*, a*及びb*値を支配している要因

含水率と含水試料のL*, b*値の関係を図V-8 a, bに示した。深さ80-105 cmの駿河湾堆積物のL*, b*値は, 含水率と良い負の相関関係が存在した(ともに相関係数0.92)。それらの深さでは, 含水率が堆積物の色を支配しているようである。しかしながら, その他の深さでは, 相関関係が存在しなかった。水を含んだ状態から乾燥状態への堆積物試料のL*, b*値の一般的な増加は, 含水状態の堆積物の含水率との負の関係と一致する(図V-8 a, b)。

深さ0-65 cm間での含水試料のb*値の減少は, 同じ深さの粉末試料のb*値もまた深さに対して減少していることから, 水ではなく固相の化学成分の変動によっていると考えることが出来る(図V-8 c)。L*, a*, b*値とある堆積物固相の成分の含量との定量的な関係は, 北大西洋深海平原堆積物(Nagao and Nakashima, 1991C)と日本海, ベーリング海, 東部太平洋及び東京湾堆積物(第VI章参照)について報告されている。深さ110 cmの含水試料のL*, b*値は, 図V-9 a, bの関係から予想すると高い値であるが, 実測値は, すぐ上の層の値に比べて低い(図V-8 a, c)。この事実は, この110 cmの堆積物が上の層に比べて若干砂っぽいことから, 粒径の変化によるものと考えられる。それ故, 含水試料のL*, b*値は, ある固体の成分の含量, 化学形態と粒径が深さに対して一定だとした場合, 含水率によって支配されていると考えることが出来る。

V-3 まとめ

本章では, 現在マンセル色標帳を用い, 肉眼で識別している含水

堆積物試料と乾燥粉末試料の色の測定に関して、簡単な色彩色差計を用いる簡易法を検討した。この器械によって測定した海底堆積物の色は、second CIE 1976色空間の L^* , a^* , b^* 値を用いて表示した。その結果、以下の事が明らかになった。

1) 本測定法によって測定した茶色、焦げ茶、灰緑色の堆積物の粉末試料の L^* , a^* , b^* 値の繰り返し測定による標準偏差は、約3%程度であり、黒色の含水試料の標準偏差は約8%以下であった。

2) この方法は、肉眼で識別することができない含水試料と乾燥粉末試料のわずかな色の差を検出することができた。

以上の結果は、本測定法を用い、海底堆積物の色を簡単にしかも定量的に表示することができることを示唆している。

3) 含水試料と乾燥粉末試料の色の差は、主に、堆積物の間隙水中水の存在によるものであり、粒径、間隙水の溶存成分、試料の均一性もある程度の影響を与える。

結果的にみて、本測定法を用いることによって、船上で海底堆積物の含水試料の色の測定に関して、現在行われているマンセル色票帳を用いての肉眼識別法に比べてより簡便にしかも定量的に測定することができる。

Table V-1 Locations, core lengths and sediment types of core samples collected from coastal to pelagic ocean sites during KH-82-5 and KH-84-3 cruises of R. V. Hakuho Maru, and TO-87-16 cruise of R. V. Tokai Daigaku Maru II.

Area	Lat.	Long.	Water depth (m)	Core length (cm)	Sediment type
East Pacific	17°29' N	117°03' W	3870	42	Red clay
Japan Sea	40°50.5'N	138°40.5'E	3360	42.5	Silty clay
Suruga Bay	34°46.4'N	138°21.6'E	100	110	Silty clay

Table V-2 Replicate colorimetric determinations of powdered samples of brown, dark brown, greenish gray marine sediments and orange goethite.

Color	Sample	Number of measurement	L*	Average value ^a a*	b*
Brown	East Pacific 0- 2cm	5	57.9±0.4	3.63±0.07	16.0±0.3
	38- 40cm	6	57.0±0.2	4.17±0.09	16.1±0.4
	Japan Sea 11- 12cm	4	56.3±0.3	2.43±0.06	13.0±0.3
Dark brown	Japan Sea 23- 24cm	4	42.3±0.3	2.36±0.04	7.8±0.3
	24- 25cm	4	42.9±0.2	2.52±0.06	8.6±0.3
Greenish gray	Suruga Bay 34- 36cm	4	58.8±0.2	-0.80±0.05	5.7±0.1
	79- 81cm	7	59.2±0.4	-0.57±0.05	5.4±0.1
	99-101cm	4	58.1±0.3	-0.77±0.06	5.0±0.1
Orange	Goethite	7	49.7±0.4	10.4 ±0.3	24.5±0.6

a; Standard deviations are shown for the three values.

Table V-3 Replicate colorimetric determinations of greenish gray color (Munsell notation, 5.9G 3.3/0.2) wet sediment samples at 69-71 cm depth from Suruga Bay.

Sample depth (cm)	L*	a*	b*
69-71	35.2	-1.58	-0.29
	34.8	-1.61	-0.26
	34.2	-1.61	-0.27
	34.2	-1.63	-0.23
Mean	34.6 ± 0.4^a	-1.61 ± 0.02^a	-0.26 ± 0.02^a

a; Standard deviations of four determinations.

Table V-4 L*a*b* values for the three sediment samples from Suruga Bay before and after drying and also after water addition to the samples C.

Sample depth (cm)	Procedure	Water content (%)	L*	a*	b*
34- 36	A Original wet	(33.7)	39.0	-1.64	2.24
	Water addition 1	45.3	36.4	-1.12	3.91
	Water addition 2	27.9	38.5	-1.11	3.40
	B 40°C dry	0.3	58.6	-0.83	5.75
	C 110°C dry	---	59.9	-0.57	5.85
79- 81	A Original wet	31.8	37.1	-1.49	0.48
	Water addition	39.0	38.4	-0.88	3.46
	B 40°C dry	0.3	58.4	-0.57	5.13
	C 110°C dry	---	60.0	-0.31	5.74
99-101	A Original wet	26.7	39.0	-1.56	1.46
	Water addition	26.9	38.9	-1.64	3.40
	B 40°C dry	0.7	58.1	-0.78	5.14
	C 110°C dry	---	58.6	-0.50	5.20

Blanket shows uncertain data, because pore water in the sediment is leaked from acrylic package during transport of the sample to the laboratory on land.

Table V-5 Average L*a*b* values of orange goethite and dark gray pyrite with various grain sizes.

Grain size (μm)	L*	Average value a*	b*
Goethite			
20- 37	44. 0 \pm 0. 2 ^a	7. 38 \pm 0. 04 ^a	15. 1 \pm 0. 1 ^a
37- 46	44. 9 \pm 0. 1 ^a	7. 68 \pm 0. 06 ^a	15. 5 \pm 0. 2 ^a
46- 74	45. 5 \pm 0. 1 ^a	7. 94 \pm 0. 02 ^a	15. 5 \pm 0. 2 ^a
74-149	44. 6 \pm 0. 3 ^a	7. 53 \pm 0. 21 ^a	15. 1 \pm 0. 7 ^a
Pyrite			
<37	40. 7 \pm 0. 6 ^b	-1. 33 \pm 0. 04 ^b	2. 5 \pm 0. 2 ^b
74-149	44. 5 \pm 0. 4 ^c	-1. 33 \pm 0. 03 ^c	2. 9 \pm 0. 1 ^c

Standard deviations of four (a), ten (b) and eight (c) determinations are shown.

Figure captions

Fig. V-1 Illustration of a colorimeter probe (Minolta CR-200) used for color measurement of marine sediments and schematic diagram of optical system of this colorimeter.

Fig. V-2 Illustration of the concept of three dimensional $L^*a^*b^*$ color space. This is uniform and perceptive color space, so is recommended by CIE (International Commission on Illumination) for the color description. L^* is psychometric lightness. a^* and b^* are psychometric chromaticness.

Fig. V-3 Diffuse reflectance spectra of powdered marine sediments, manganese nodule and manganese dioxide reagent samples. Numbers with bars indicate level of certain transmittance values (% unit). Alphabets with numbers indicate sampling sites and subbottom depths as follows:

E24; East Pacific, 24-26 cm

J19; Japan Sea, 19-20 cm

J23; Japan Sea, 23-24 cm

J39; Japan Sea, 39-40 cm

S34; Suruga Bay, 34-36 cm

Fig. V-4 L^*-a^* (a), L^*-b^* (b) and b^*-a^* (c) diagrams of the powdered sediment samples and manganese oxides, measured by a colorimeter (Minolta Chroma Meter CR-200).

o ; Brown color sediments from Japan Sea

• ; Dark brown color sediments from Japan Sea

Δ ; Greenish gray color sediments from the Japan Sea

+ ; Brown color sediments from East Pacific

\square ; Greenish gray color sediments from Suruga Bay

\blacktriangle ; Black color manganese oxides

Fig. V-5 Photograph of a gravity core sample from Suruga Bay split into half with a stainless steel knife. Right side indicates top of the sediments and light side indicates bottom of the sediments.

Fig. V-6 Color description by visual observation and L^* (Δ), a^* (\square) and b^* (\blacksquare) values measured by the colorimetry as a function of subbottom depth of the original wet sediment core samples from Suruga Bay.

Fig. V-7 $L^*a^*b^*$ values of original wet (A) and powdered sediment samples dried at 40°C (B) and 110°C (C) (Figs. a, b and c), and water contents (Fig. d) for the sediments from Suruga Bay as a function of the subbottom depth. Water contents 1 are the sums of the weight loss by drying at 40°C and 110°C (total water content). Water contents 2 indicate the difference of weight loss between drying temperature at 40°C and 110°C . Broken line in Fig. d shows uncertain data, because pore water in the upper sediments is leaked from acrylic package during transport of the sample to the laboratory on land.

Fig. V-8 Relations between water contents and L^* values (a) and b^* values (b) of original wet sediment samples from Suruga Bay.

◆; at 80-105 cm depth

□; at 0-75 cm and 110 cm depth

色彩色差計(CR200)

測定光学系

モニター用ファイバー

測定用ファイバー

パルスキセノンランプ

拡散室

遮光板

CR 200

201mm

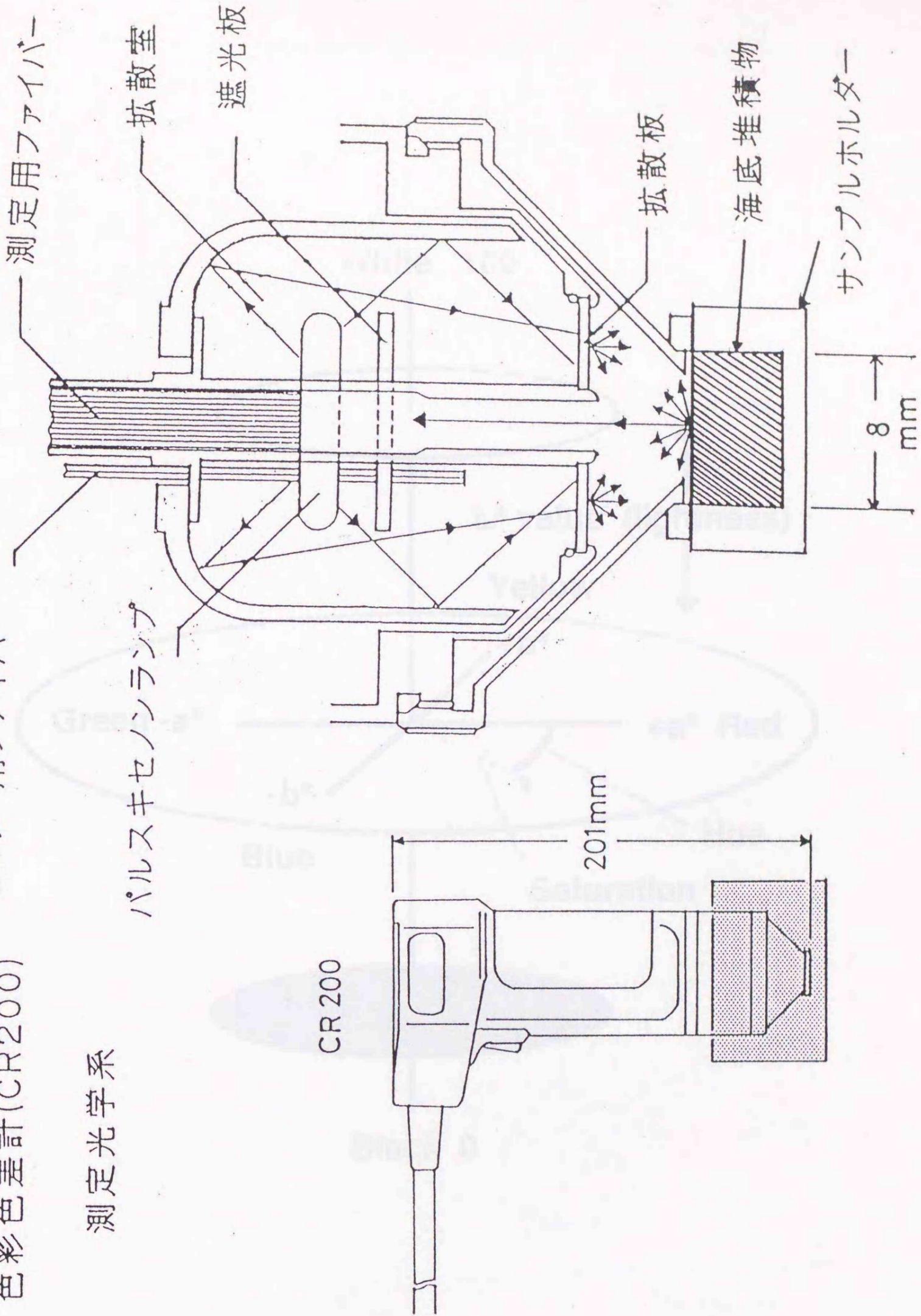
拡散板

海底堆積物

サンプルホルダー

8 mm

Fig. V-1



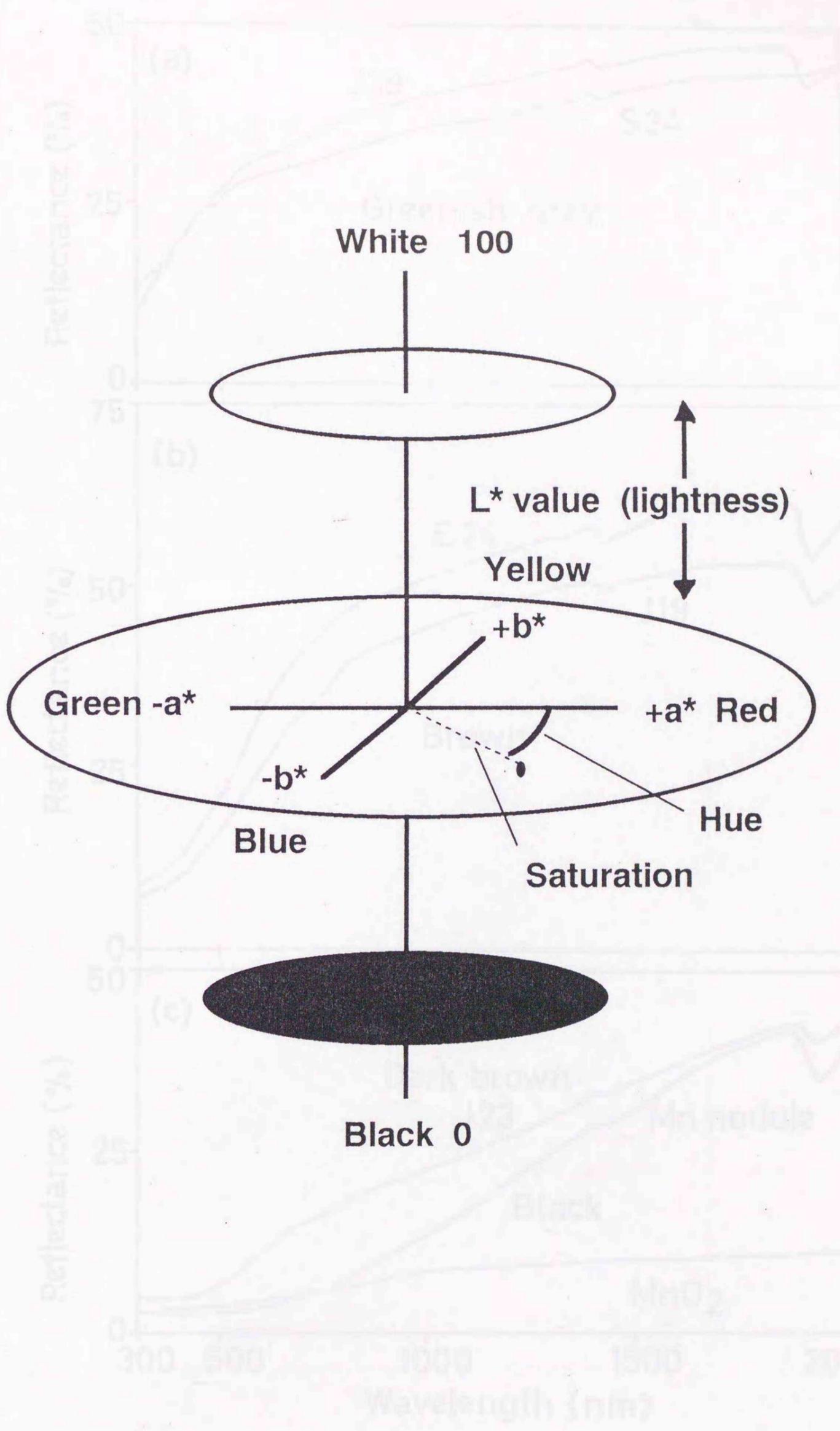


Fig. V-2

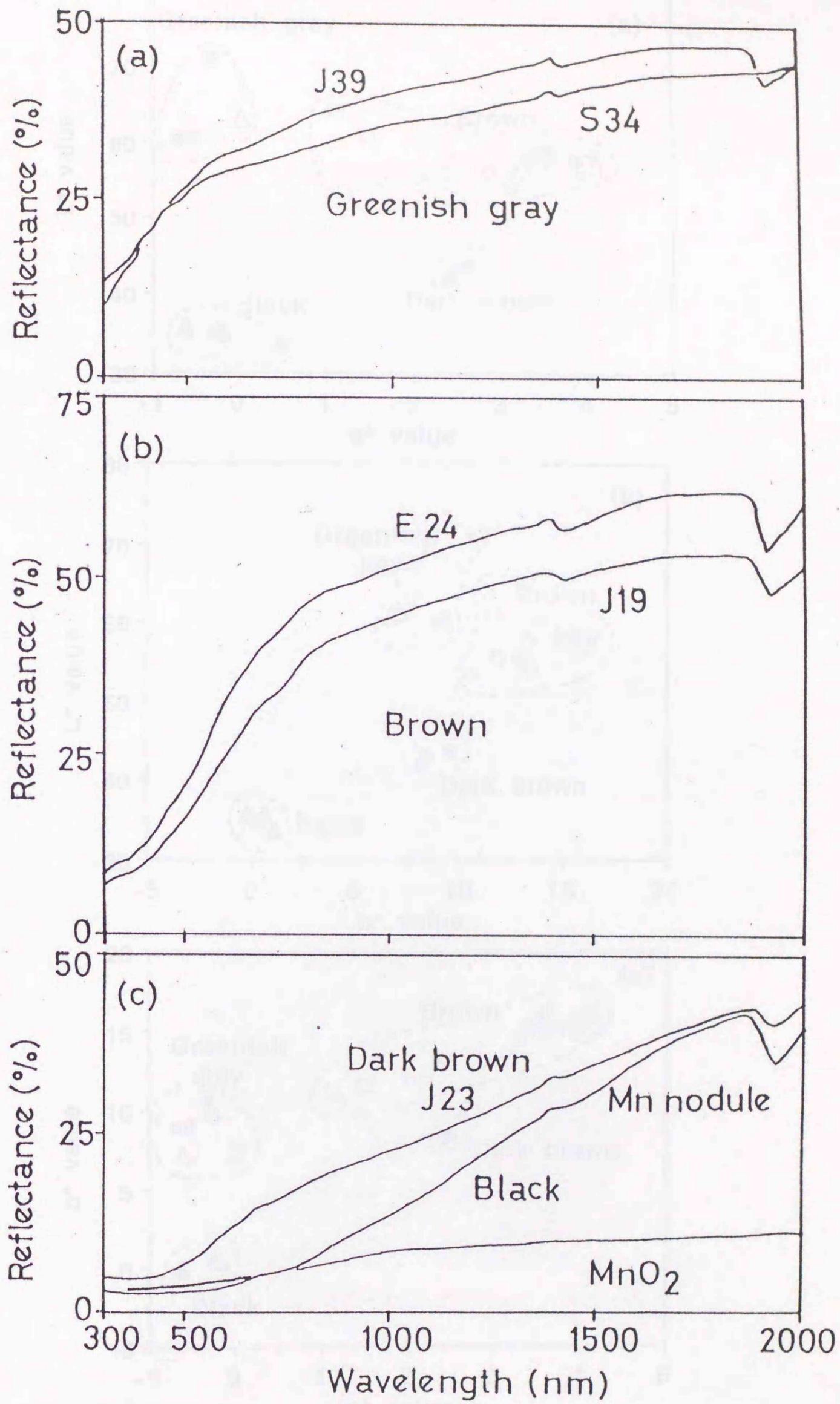


Fig. V-3

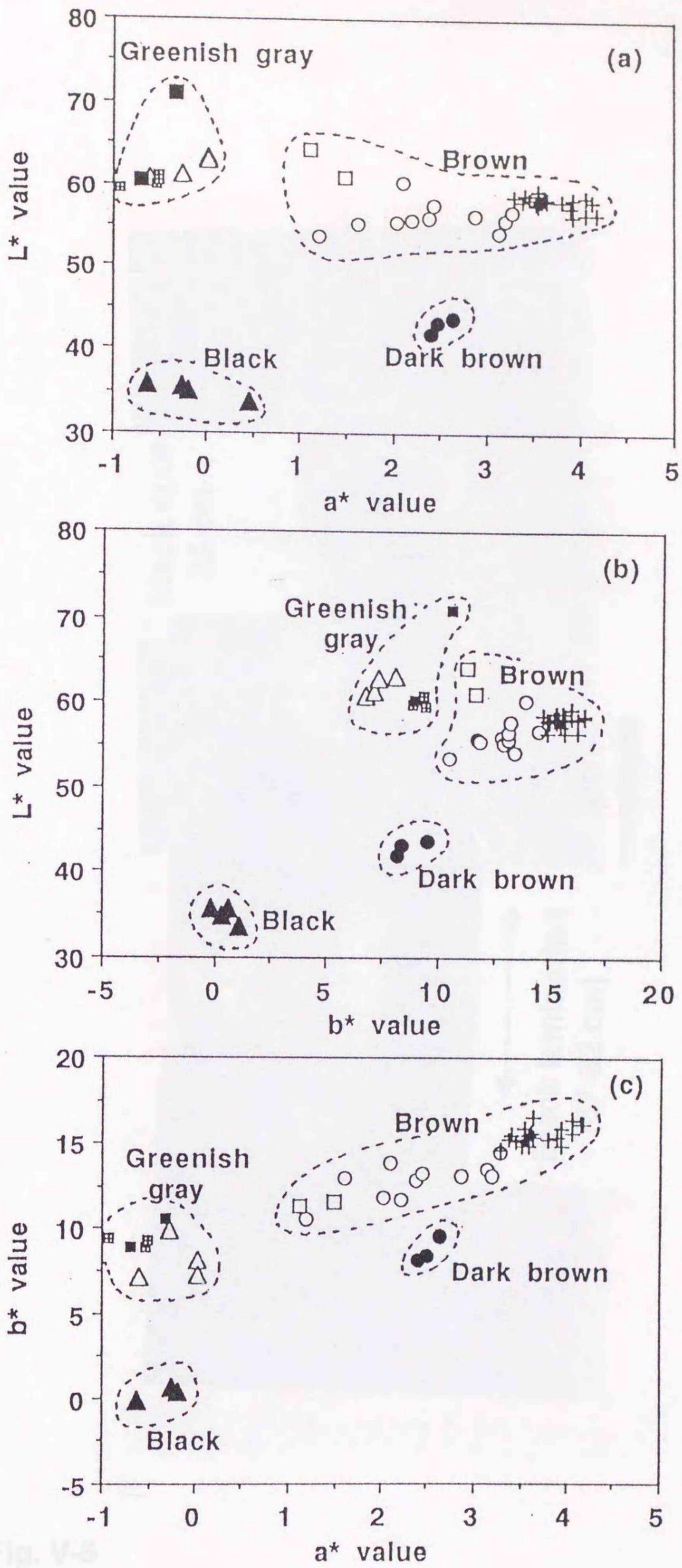


Fig. V-4



Fig. V-5

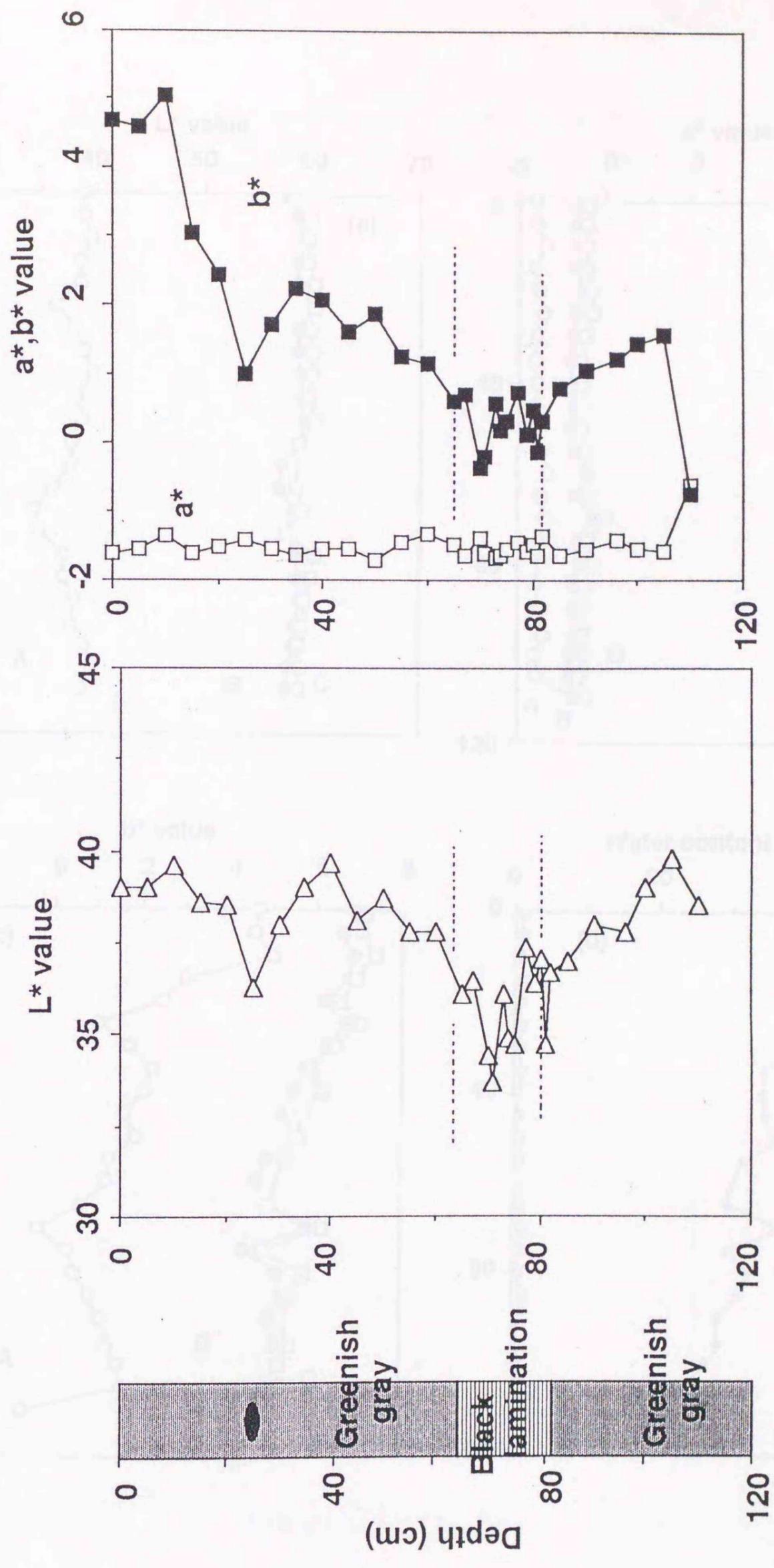


Fig. V-6

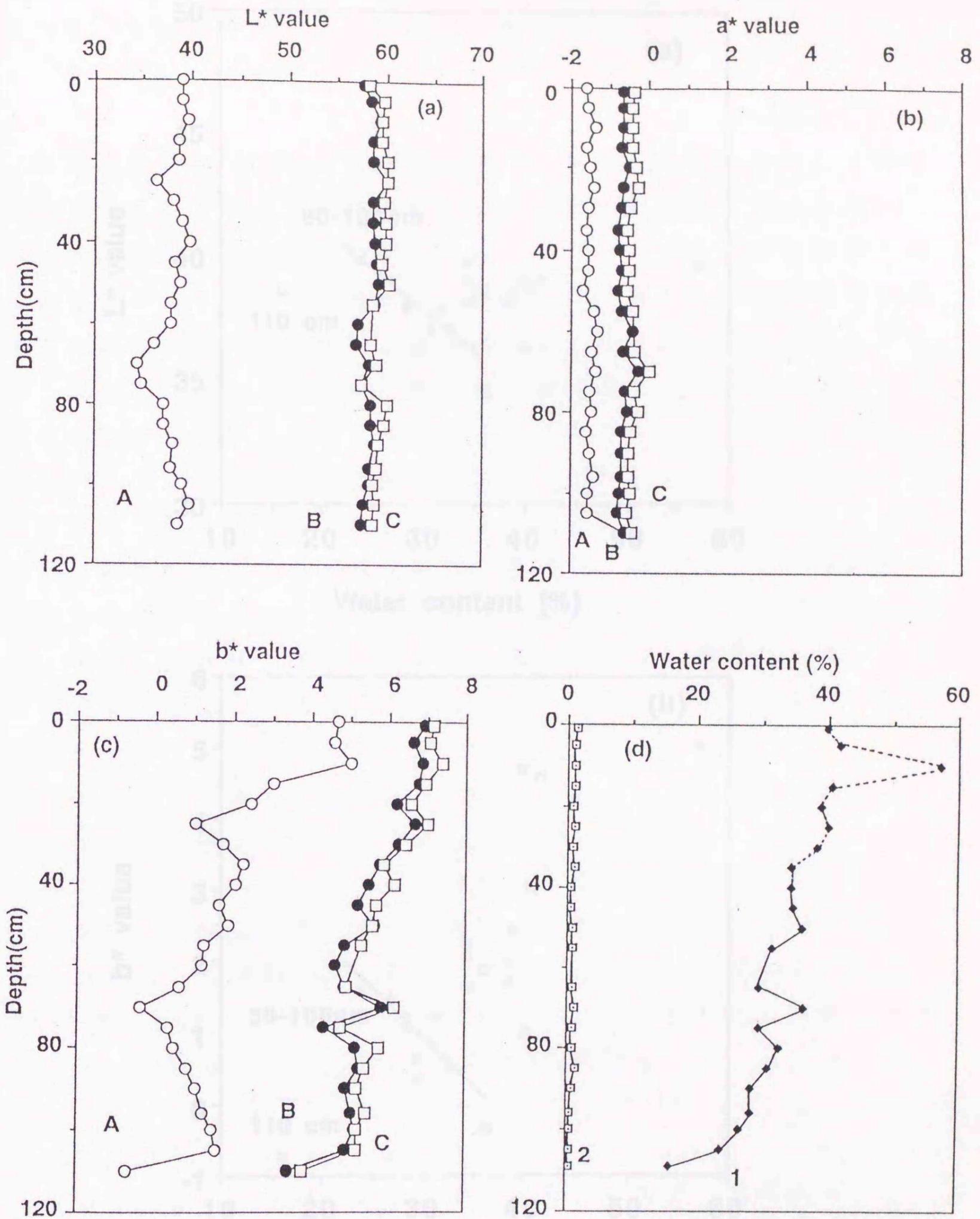


Fig. V-7

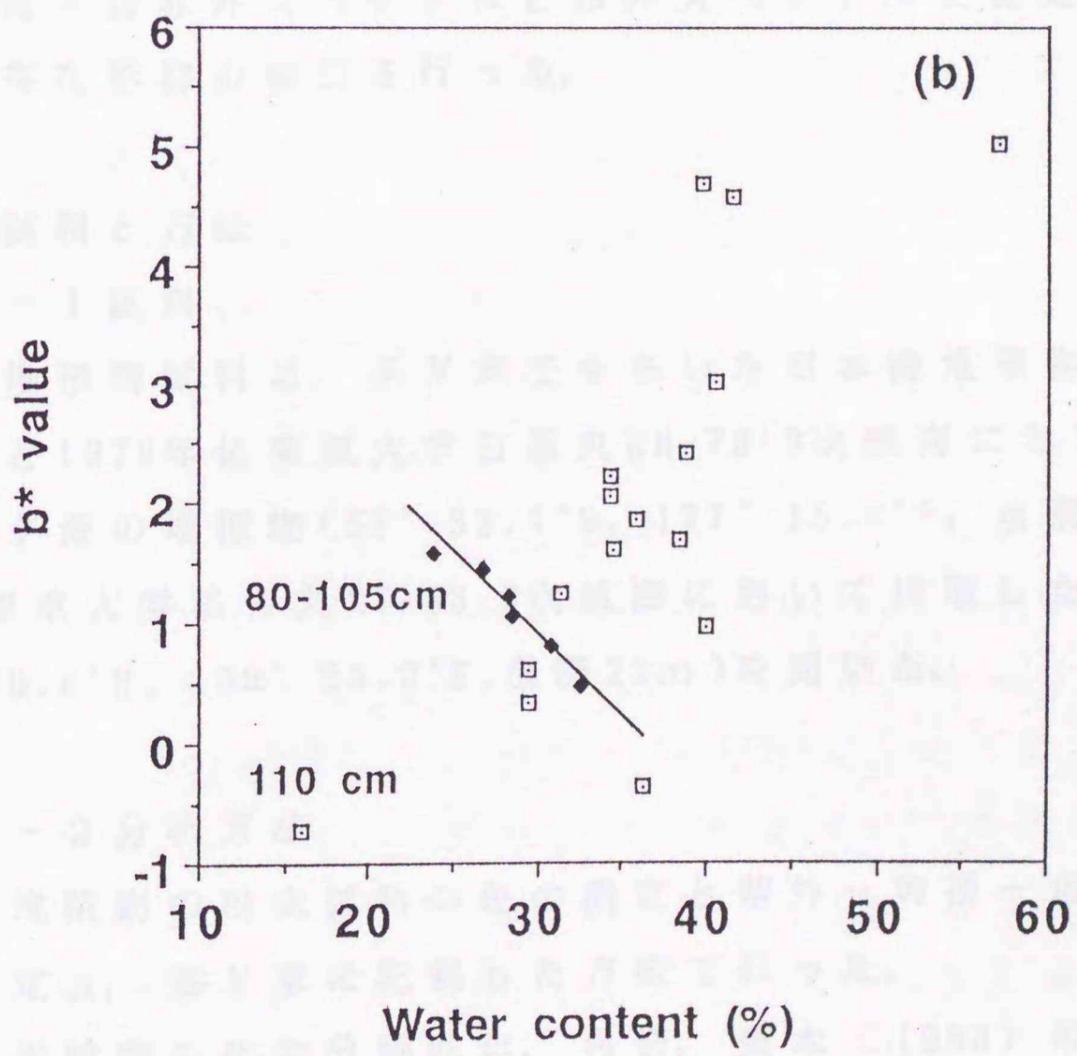
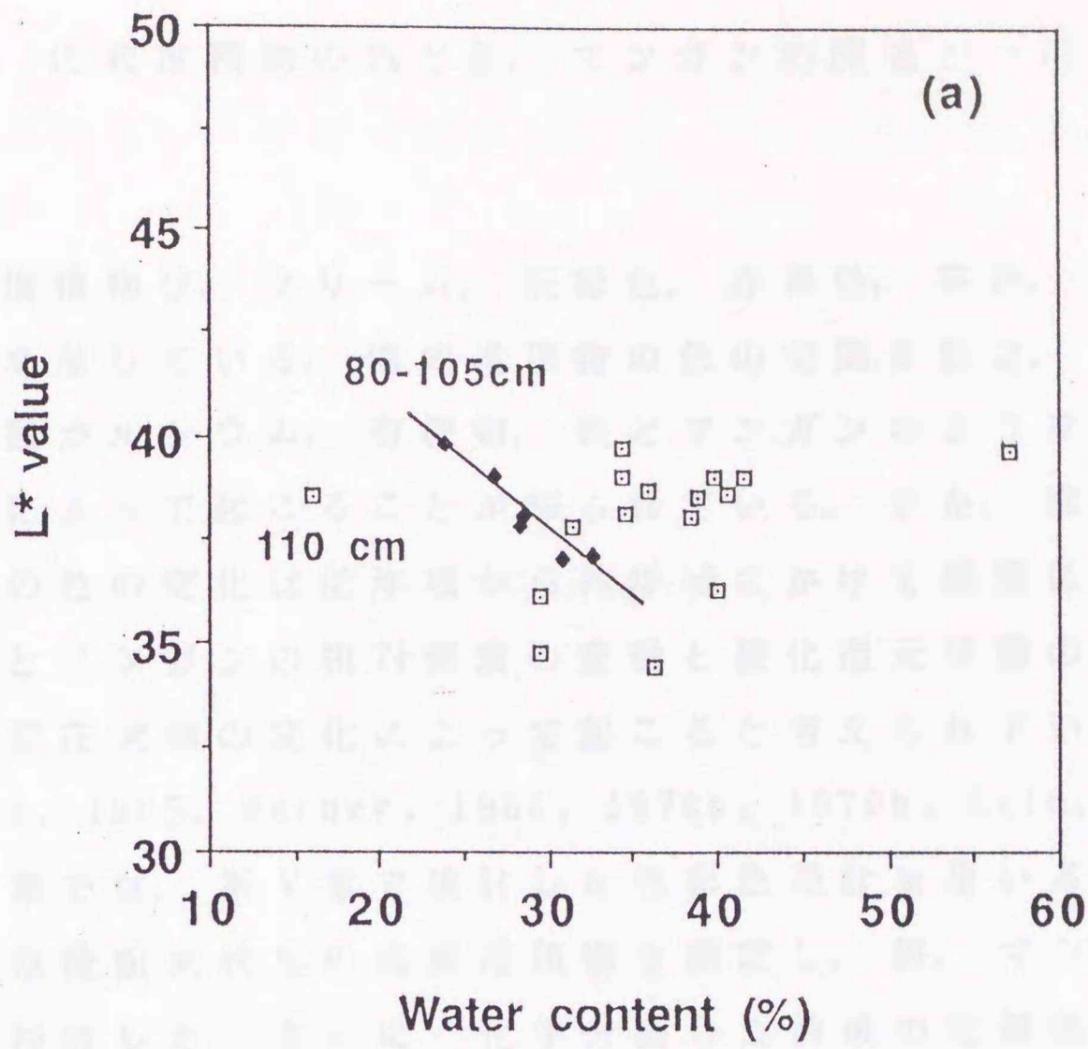


Fig. V-8

第VI章 海底堆積物の色と鉄、マンガンの関係

海底堆積物は、クリーム、灰緑色、赤褐色、茶色、黒のように様々な色を呈している。海底堆積物の色の空間変動は、粘土、オパール、炭酸カルシウム、有機物、鉄とマンガンのような成分の相対的な含量によって起こることが知られている。また、海底堆積物の鉛直方向の色の変化は沿岸域から外洋域にかけて頻繁に起こり、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こ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 (Lynn and Bonatti, 1965, Berner, 1964, 1970a, 1970b, Lyle, 1983)。

この章では、第V章で検討した色彩色差計を用いる色の測定法を用い、乾燥粉末状態の海底堆積物を測定し、鉄、マンガン含量との関係を検討した。さらに、化学分画した前後の堆積物試料の色、紫外-可視-近赤外スペクトルと赤外スペクトルを測定し、鉄、マンガンの存在形態の研究を行った。

VI-1 試料と方法

VI-1-1 試料

海底堆積物試料は、第V章でもちいた日本海堆積物、東部太平洋堆積物と1978年に東京大学白鳳丸KH-78-3次航海において採取したベーリング海の堆積物(53° 32.4'N, 177° 15.8'E, 水深3930m)、1983年に東京大学淡青丸KT-83-9次航海において採取した東京湾堆積物(35° 30.8'N, 139° 53.0'E, 水深22m)を用いた。

VI-1-2 分析方法

海底堆積物の粉末試料の色の測定と紫外-可視-近赤外スペクトルの測定は、第V章に記載した方法で行った。

海底堆積物の化学分画法は、角皆、乗木(1983)の方法に従った。110℃で乾燥粉碎した粉末試料を室温で、6%酢酸溶液で30分間振と

うした (extraction A)。この操作では、炭酸塩と粘土鉱物中のイオン交換部分の化学成分が溶出してくる (Chester and Huges, 1967, Tessier et al., 1979, Tsunogai et al., 1979)。残渣は110℃で乾燥後、メノウ乳鉢で粉碎した (sample A)。その試料に1 M塩酸ヒドロキシルアミンの6%酢酸溶液をいれ、室温で30分間振とうした (extraction B)。この操作では、酸化物中の化学成分が溶出してくる (Chester and Huges, 1967, Tessier et al., 1979, Tsunogai et al., 1979)。残渣は、110℃で乾燥した後、再度メノウ乳鉢で粉碎した (Sample B)。

これらの化学分画前後の試料について、色、紫外-可視-近赤外スペクトルと赤外スペクトルを測定した。海底堆積物の粉末試料の赤外スペクトルは、拡散反射法によってフーリエ変換型赤外分光器 (日本分光 JIR-3505) を用いて測定した。

VI-2 結果と議論

VI-2-1 海底堆積物の色 (L^* , a^* 及び b^* 値) の鉛直分布

今回測定した海底堆積物の乾燥粉末試料の L^* , a^* , b^* 値の鉛直分布は図 VI-1 に示した。鉛直色変化がある日本海堆積物 (a), ベーリング海堆積物 (b) の L^* , a^* , b^* 値は深さに対してかなりの変動がみられたが、鉛直的にほぼ同じ色の堆積物試料の東部太平洋 (c) と東京湾 (d) の場合、ほとんど変化はみられなかった。日本海堆積物において、焦げ茶色の堆積物 (23-26.5 cm) L^* , b^* 値は、茶色の試料に比べて低い値である。日本海とベーリング海において、茶色の粉末試料の a^* , b^* 値は、灰緑色の堆積物に比べて高い。また、4つの柱状試料の a^* , b^* 値は、灰緑色から焦げ茶色、茶色の順に増加している。それゆえ、それらの結果は、 L^* , a^* , b^* のような色のパラメーターが今回測定した海底堆積物の色の鉛直変化を定量的に表すことができることを示唆している。

VI-2-2 海底堆積物の色と鉄、マンガンの関係

沿岸から亜外洋にかけてのシルト質の海底堆積物の色の鉛直変化は、一般に観測され、多くの研究者によりマンガンや鉄の含量やそれらの存在状態の変化によると説明されてきている (Lynn and Bonatti, 1965, Berner, 1964, 1970a, 1970b, Lyle, 1983)。この仮説を検討するために、海底堆積物の L^* , a^* , b^* 値の鉛直分布とマンガン、鉄含量の鉛直分布を比較した。

かなりの色の変化が観測された日本海堆積物について、 L^* , a^* , b^* 値とマンガン、鉄含量の鉛直分布を比較した (図 VI-2)。焦げ茶色の堆積物のマンガン含量は最大で約 9% で、茶色の層の 15 倍高い含量である (増沢と小山, 1985)。マンガン含量が高い焦げ茶色の堆積物 23-26.5 cm は、 L^* , a^* , b^* 値が低いという特徴を持っている。また、深さ 26.5-29 cm の茶色の堆積物の b^* 値と鉄含量は、まわりの灰緑色や焦げ茶色の堆積物に比べて高かった。灰緑色堆積物の a^* , b^* 値は、茶色の堆積物の値に比べて低かった。

日本海堆積物の鉄含量は深さに対してほぼ一定であるが、化学分析法の結果、灰緑色の堆積物のケイ酸塩部分の鉄含量が茶色と焦げ茶色の堆積物に比べて高いことが観測されている (増沢, 私信)。これらの結果は、茶色、焦げ茶色と灰緑色の海底堆積物の L^* , a^* , b^* 値の変動が、マンガン、鉄含量とそれらの化学形態の変化の影響を受けていることを示唆している。

海底堆積物の色と鉄、マンガン含量との定量的な関係は、図 VI-3, 4 のようにそれらのデータをプロットすることによって調べた。海底堆積物、マンガン酸化物の L^* , a^* , b^* 値とそれらのマンガン含量との関係は図 VI-3 a, b, c に示した。図 VI-3 a を見て明らかのように、茶色と焦げ茶色の海底堆積物と黒色のマンガン酸化物の L^* 値は、マンガン含量と負の指数関数的な相関関係が存在した。その回帰直線は、最小自乗法で求めた。

$$\text{Mn} (\%) = 20200 \times 10^{-0.077L}, \quad r^2 = 0.88$$

焦げ茶と茶色の堆積物以外に、ベーリング海の灰緑色堆積物 (深さ

20-30 cm) が上記の直線上にのっているように見える。これは、ベーリング海表層堆積物中の生物起源ケイ素(オパール)含量が他の灰緑色の堆積物に比べて1ケタ高いという事実(Lisitizin, 1972, Tsunogai et al., 1979)によって理解することができる。なぜなら、オパール含量が高い場合、海底堆積物の色は白っぽくなり(例、南極海の堆積物、オパール含量79%, L*値82.2)明度が高くなるからである。以上の結果より、日本海堆積物の茶色から焦げ茶色の明度(L*値)の減少は、マンガン含量の増加によって起こっていると考えられる。

茶色、焦げ茶色、灰緑色の海底堆積物のa*値とそれらのマンガン含量には相関関係は見られなかった。一方、黒色のマンガン酸化物、焦げ茶色の堆積物とマンガン含量が0.6%以上の茶色の海底堆積物のb*値には、マンガン含量と負の指数関数的な相関がみられた。その関係は以下の式で表される。

$$\text{Mn}(\%) = 71 \times 10^{-0.13b^*}, \quad r^2 = 0.97$$

茶色、焦げ茶色、灰緑色の乾燥堆積物試料のL*, a*, b*値と鉄含量の関係は、図VI-4 a, b, cに示した。海底堆積物のL*値と鉄含量の間に関係は見られなかった。一方、茶色と焦げ茶色の海底堆積物のa*値と鉄含量(2.5-8.0%)には、正の相関関係が存在した。その関係は以下のように表すことができる。

$$a^* = 0.49 \times \text{Fe}(\%) + 0.51, \quad r^2 = 0.82$$

この直線は、最小自乗法によって求めた。ただし、日本海堆積物の2試料、深さ0-1 cmと26.5-28 cm、はこの関係にあてはまらなかった。一般に、堆積物表層では、活発な有機物の分解等の続成作用が働いている。また、深さ26.5-28 cmの堆積物は、現在、活発な続成作用が起こっている(増沢と小山, 1985)。そのため、鉄、マンガン以外の成分の影響によってa*値が低くなったと考えられる(例えば、有機物など)。以上の結果は、茶色と焦げ茶色の海底堆積物のa*値(赤のパラメーター)が、主に鉄含量によって支配されていることを示唆している。

マンガン含量が 1.1% 以下の茶色の海底堆積物（日本海表層 0-1 cm を除く）の b^* 値は、鉄含量と相関関係が存在する（図 VI-4 c）。その回帰直線は、最小自乗法で導いた。

$$b^* = 1.09 \times \text{Fe}(\%) + 8.63, \quad r^2 = 0.83$$

図 VI-3 c と図 VI-4 c を考慮した結果、茶色と焦げ茶色の海底堆積物の b^* 値は、鉄、マンガンと以下のような相関関係があることが明らかになった： 1) マンガン含量が 0.6% 以下の茶色の海底堆積物の b^* 値と鉄含量との間には相関関係が存在する； 2) マンガン含量が 0.6% - 1.1% の茶色の海底堆積物の b^* 値は、鉄とマンガン両方とも相関関係が存在する； 3) 焦げ茶色の海底堆積物の b^* 値とマンガン含量には指数関数的な相関関係が存在する。これらの結果は、茶色と焦げ茶色の海底堆積物の黄色のパラメーター（ b^* 値）は、主に鉄とマンガン含量によって支配されていることを示唆している。

灰緑色の堆積物は、鉄含量の関数としての 2 つの関係式からはかなりずれていた（図 VI-4 b, c）。海底堆積物の茶色から灰緑色への色の変化は、鉄が III 価から II 価へ還元されるために起こると考えられている（Lyle, 1983）。海底堆積物の灰緑色は、経験的にパイライトや白鉄鉱のような硫化鉄（ FeS_2 ）（Berner, 1964, 1970a, 1970b）やグロコナイト、シャモサイト、緑泥石のような含鉄ケイ酸塩鉱物の寄与（Sverdrup et al., 1942, Hathaway, 1979）によるものと言われている。ただし、灰緑色の海底堆積物からのアセトン抽出液には、緑色の色素が存在していたことから（Orr and Grady, 1957, Hodgson and Baker, 1967, Ishiwatari, 1976, Nakashima et al., 1989）、緑色の色素の可能性も否定することはできない。それゆえ、2 つの回帰直線からの灰緑色の堆積物のズレは、灰緑色の a^* , b^* 値を支配している因子が、茶色の a^* , b^* 値を支配している因子と異なっていることによると考えられる。

VI-2-3 海底堆積物の鉄とマンガンの存在形態

海底堆積物の色を支配していると考えられる鉄とマンガンの化学形態を調べるため、選択的化学分画法を東部太平洋の茶色の堆積物とベーリング海の灰緑色堆積物について行い、その操作前後の色、紫外-可視-近赤外スペクトル、赤外スペクトルを測定した。

化学分画前後の乾燥粉末試料の L^* , a^* , b^* 値は、表VI-1に示した。6%酢酸、1M塩酸ヒドロキシルアミン抽出後の灰緑色の堆積物の L^* , a^* , b^* 値は、分画操作前の試料(initial sample)とほぼ一致する値を示した。一方、茶色の海底堆積物の場合、酸化物溶解後のsample Bの L^* 値はinitial sampleやsample Bに比べて高い値を示した。同じ試料で化学分画を行った結果、酸化物フラクションのマンガン含量は、 $9310 \mu\text{g/g}$ 、全マンガン含量の85%を占めている(小島, 1985)。マンガン酸化物は一般に黒色であることが知られている。それゆえ、これらの結果は、1M塩酸ヒドロキシルアミン抽出操作後の試料の L^* 値の減少は、マンガン酸化物の溶解によって起こったことを示唆している。

1M塩酸ヒドロキシルアミン抽出操作後の乾燥粉末試料(sample B)の a^* , b^* 値は、最初の試料とsample Aの値に比べて高くなったが、 a^*-b^* ダイアグラムの茶色の堆積物の領域にとどまっている(a^* 値1-4.5, b^* 値10-17の範囲)(第V章の図V-4b, c)。化学分画法の結果、炭酸塩、酸化物、ケイ酸塩フラクションの鉄含量は、それぞれ0.03, 0.81, 4.90mg/gである(小島, 1985)。それゆえ、1M塩酸ヒドロキシルアミン抽出操作後の茶色の海底堆積物の a^* , b^* 値の変化は、鉄酸化物の溶解によると考えられる。また、1M塩酸ヒドロキシルアミン抽出操作後の堆積物の淡い茶色は、色彩が酸化物とケイ酸塩フラクションの鉄によっておもに支配されていると考えられる。

6%酢酸抽出と1M塩酸ヒドロキシルアミン抽出後の灰緑色の堆積物の L^* , a^* , b^* 値は、最初の試料の値とほぼ一致している(表VI-1)。これらの堆積物のケイ酸塩鉱物のフラクションの鉄はパイライトのような硫化物かあるいは粘土鉱物と考えられている

(Tessier et al., 1979, 角皆と乗木, 1983)。海底堆積物のパイライト, 粘土鉱物, 有機物は, 今回行った塩酸ヒドロキシルアミン酢酸溶液による抽出操作によってアタックされないことが確認されている (Tessier et al., 1979)。それゆえ, 前に述べたように, それらの結果は, パイライトあるいは緑色の色素が海底堆積物の灰緑色を支配しているという仮説を支持するものである。

選択的化学分画操作を行った前後の茶色の堆積物の紫外-可視-近赤外領域の拡散反射スペクトルを図VI-5に示した。東部太平洋の茶色の海底堆積物に関して, 炭酸塩溶解後のsample Aの拡散反射スペクトルは最初の試料のスペクトルとほぼ一致している。一方, 粉末試料sample Bの拡散反射スペクトルは, 最初の試料 (Initial sample) とsample Aにたいして拡散反射率が全体的に高くなっている。一般に, マンガンノジュールとマンガン酸化物は, 可視全域にかけてかなり強い吸収が存在している (Nagao and Nakashima, 1991b)。それゆえ, sample Bの拡散反射率の増加は, 酸化物フラクションのマンガンの溶解によって生じたと考えられる。

sample AからBを引いた差スペクトルには, 420, 490, 620, 900 nmに吸収帯が存在した (図VI-5)。それらは, ヘマタイトやゲータイトのような含鉄鉱物の Fe^{3+} - Fe^{2+} の吸収帯の特徴と一致している (Adams, 1975, Manceau et al., 1985)。また, 酸化物溶解後のsample Bの赤外スペクトルの 3400 cm^{-1} の吸光度は, 最初の試料とsample Aに比べて減少した。この吸収帯は, $-\text{OH}$ と H_2O の存在によって生じるものである (Liese, 1975, Manceau et al., 1985)。それゆえ, 海底堆積物の酸化物フラクションの鉄とマンガンは, 酸化物あるいは水酸化物として存在している可能性が考えられる。

ベーリング海の灰緑色堆積物のsample AとBの紫外-可視-近赤外スペクトルは最初の試料のスペクトルとほぼ一致していた。この結果は, 海底堆積物の灰緑色は炭酸塩や酸化物フラクションの成分に影響されないという仮説を支持している。

茶色の海底堆積物の化学形態は, 主にゲータイト ($\alpha\text{-FeOOH}$) と

ヘマタイト (Fe_2O_3) と考えられている (Caroll, 1958)。乾燥粉末状のヘマタイトは赤っぽく、ゲータイトは黄色っぽい色である。それゆえ、海底堆積物の茶色に与えるゲータイトとヘマタイトの寄与率を調べるため、さまざまな混合比でそれらの鉱物とアルミナを混ぜ合わせた試料の色を測定した。その結果は、 a^* - b^* グラフに示した (図 VI-6)。マンガン含量が 1.1% 以下の茶色の海底堆積物の a^* 値は、それらの b^* 値と正の相関関係が存在した。その関係は、最小自乗法によって求めた。

$$b^* = 1.7a^* + 9.0, \quad r^2 = 0.85$$

それらの茶色の堆積物のデータは、ゲータイトとアルミナの混合物の傾向にかなり近いようにみえる。同じ傾向は、北部大西洋のマデイラ深海平原の茶色の外洋域堆積物といくつかの白っぽいタービダイトについても存在した (図 VI-6, Nagao and Nakashima, 1991c)。それゆえ、ここで研究した海底堆積物の a^* 値と b^* 値は、ゲータイトのような鉄水酸化物によって支配されていると考えることができる。

VI-3 まとめ

色彩色差計をもちいた簡単な堆積物の色測定法が、沿岸から外洋域堆積物の鉛直の色変化の起源を調べるため、東京湾、日本海、ベーリング海、東部太平洋堆積物の粉末試料に適用された。その結果、以下のことが明かとなった。

- 1) 茶色と焦げ茶色の海底堆積物の明度 (L^* 値) は主に、酸化物態のマンガンによって支配されている。
- 2) 茶色と焦げ茶色の海底堆積物の色相の赤のパラメーター (a^* 値) は主に、酸化物態とケイ酸塩態の鉄によって支配されている。
- 3) 茶色と焦げ茶色の海底堆積物の色相の黄のパラメーター (b^* 値) は以下のように堆積物の状態によって支配因子が異なる: a) 焦げ茶色の堆積物の b^* 値は、酸化物態のマンガンによって支配されている; b) マンガン含量が 0.6% - 1.1% の茶色の堆積物の場合、 b^*

値は酸化物態のマンガンと酸化物態とケイ酸塩態の鉄によって支配されている; c)マンガン含量が0.6%以下の海底堆積物の場合, b^* 値は酸化物態とケイ酸塩態の鉄によって支配されている。

以上の結果より, マンガン酸化物は焦げ茶色の堆積物の L^* , a^* , b^* 値と茶色の堆積物の L^* 値を支配していると考えられる。マンガン含量が1.1%以下の茶色の海底堆積物の a^* , b^* 値は, 酸化物態とケイ酸塩態の鉄によって支配されていると考えられる。これらの鉄は, 赤外スペクトルと紫外-可視-近赤外スペクトルの結果より, 主に水酸化鉄として存在していると考えられる。結果的にみて, この簡単な色の測定法は, 海底堆積物のある成分の化学形態を調べる簡便な方法として使うことができる可能性がある。

Table VI-1 L*, a* and b* values of brown and greenish gary powdered sediment samples before and after two selective chemical extractions.

Color of sed.	Sample	Second CIE 1976		
		L*	a*	b*
East Pacific sediments (24-26 cm depth)				
Brown	Initial sample	58.1	3.58	14.9
	Sample A	58.1	3.69	14.6
	Sample B	64.4	4.37	16.6
Bering Sea sediments (90-100 cm depth)				
Greenish gray	Initial sample	60.3	-0.70	8.91
	Sample A	59.0	-0.68	8.41
	Sample B	58.7	-0.54	8.15

Initial sample is a powdered sediment before the HOAc treatment.

Sample A is a powdered sediment after the HOAc treatment. Sample

B is a powdered sediment after the HOAc treatment and then the $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -HOAc treatment.

Figure captions

Fig. VI-1 Descriptive stratigraphic log, and vertical profiles of L* value (Δ), a* value (\square) and b* value (\blacksquare) for powdered marine sediments from the Japan Sea, Bering Sea, East Pacific and Tokyo Bay.

Fig. VI-2 Descriptive stratigraphic log, and vertical profiles of L*a*b* values, iron and manganese contents in the Japan Sea sediments. The data of manganese contents were taken from 増沢, 小山 (1985).

Fig. VI-3 L*-Mn (a), a*-Mn (b) and b*-Mn (c) diagrams of the powdered marine sediments and manganese oxides. Symbols in this figure are the same as Figure 1. The data of manganese contents in marine sediments were taken from Tsunogai et al. (1979), Kitano et al. (1980) (this sediment core from Tokyo Bay was collected at near Stn. 2 in this study), 小島 (1985) and 増沢, 小山 (1985). The content of manganese crust was taken from 増沢, 小山 (1985).

Fig. VI-4 L*-Fe (a), a*-Fe (b) and b*-Fe (c) diagrams of the powdered marine sediments. Symbols in this figure are the same as Figure 1. The data of manganese contents were taken from Tsunogai et al. (1979), Kitano et al. (1980), 小島 (1985) and 増沢, 小山 (1985).

Fig. VI-5 Diffuse reflectance spectra of brown sediment (24-26 cm depth) from East Pacific before and after sequential selective chemical extraction. Sample A is a powdered sediment after the HOAc treatment. Sample B is a powdered sediment after the HOAc treatment and then the $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -HOAc treatment.

Fig. VI-6 An a*-b* diagram for the colors of the brown marine sediments from Japan Sea (o), Bering Sea (□) and East Pacific (+). The dashed line and dotted line indicate colors of various contents of goethite and hematite in alpha-alumina, respectively. The data of colors for hematite and goethite are taken from Nagao and Nakashima (1991C).

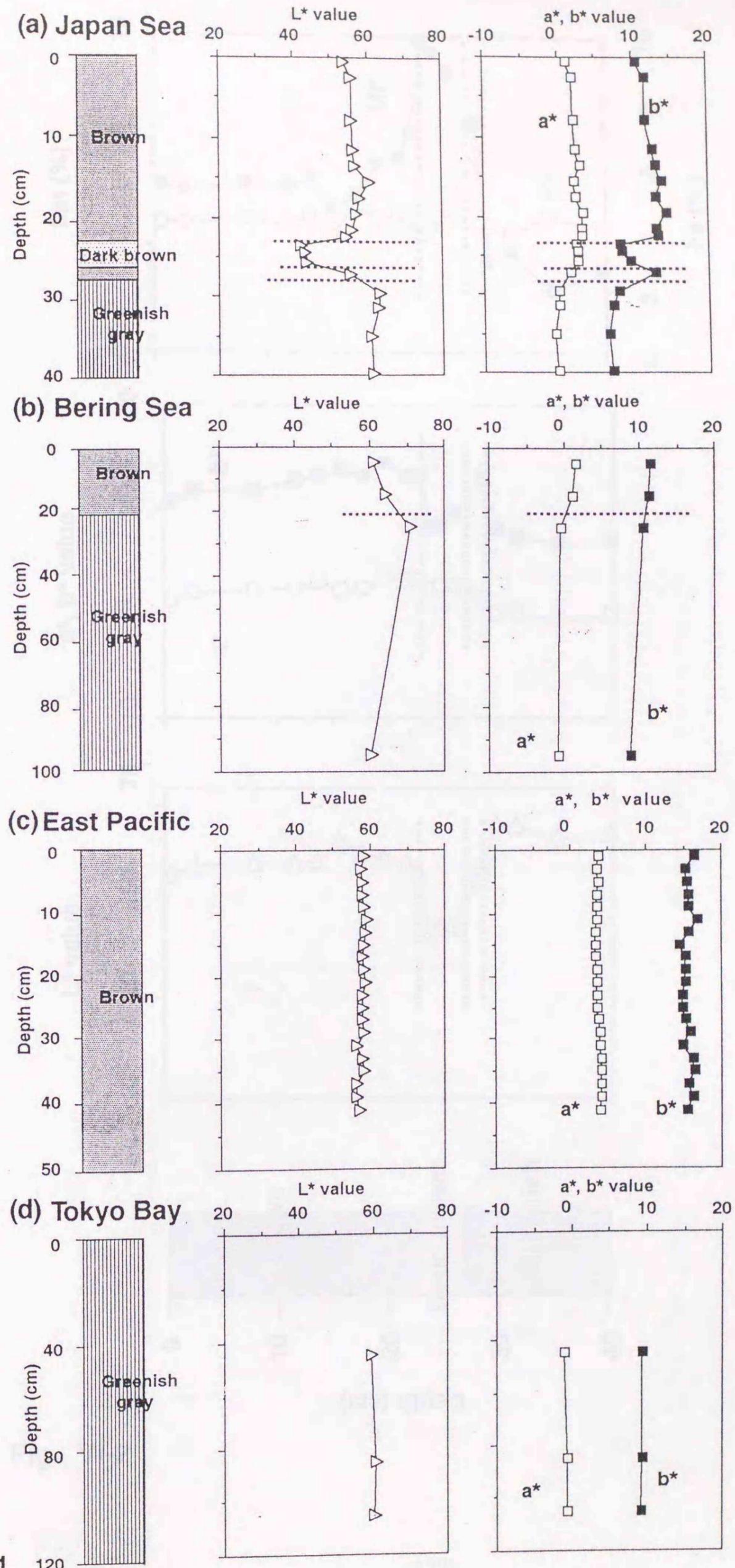


Fig. VI-1

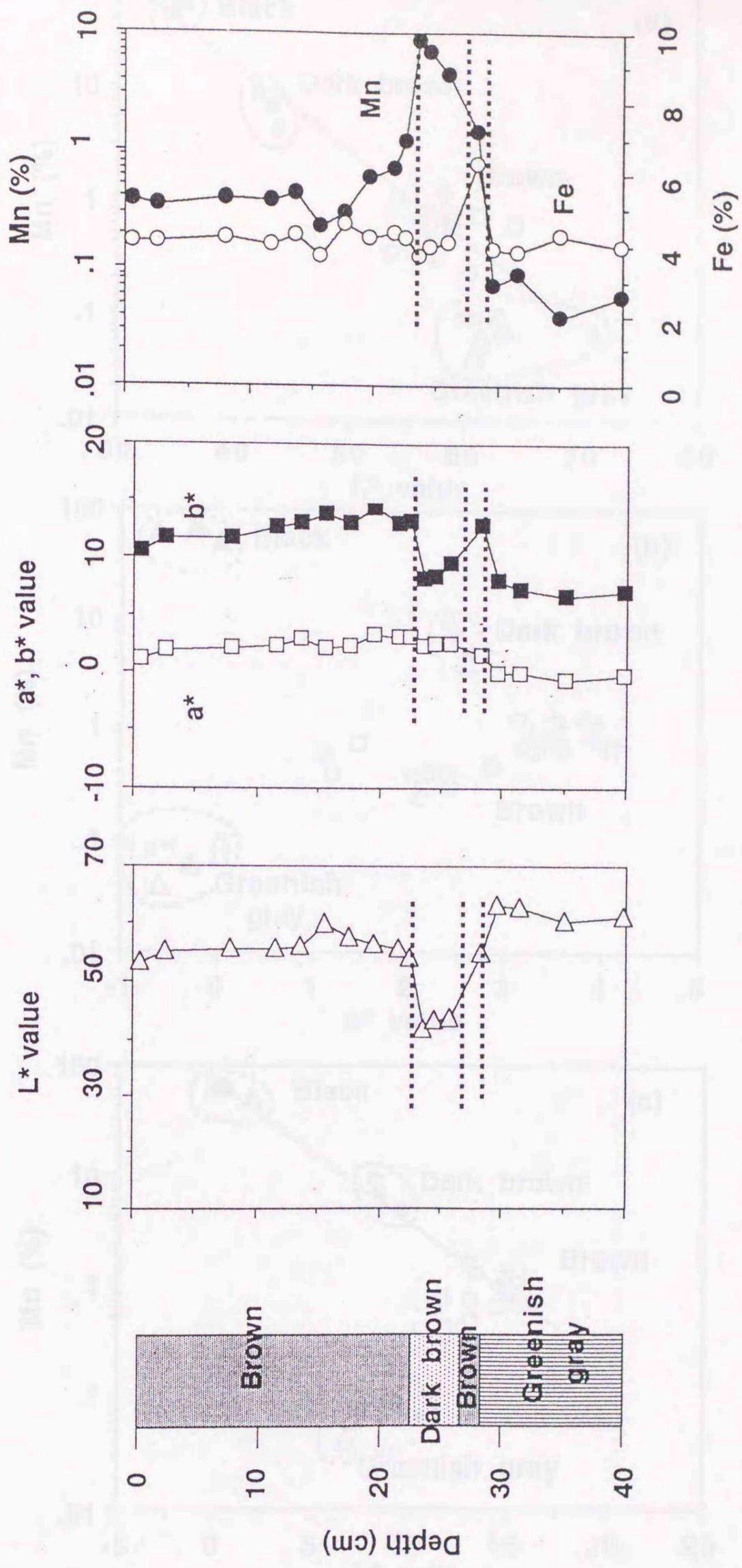


Fig. VI-2

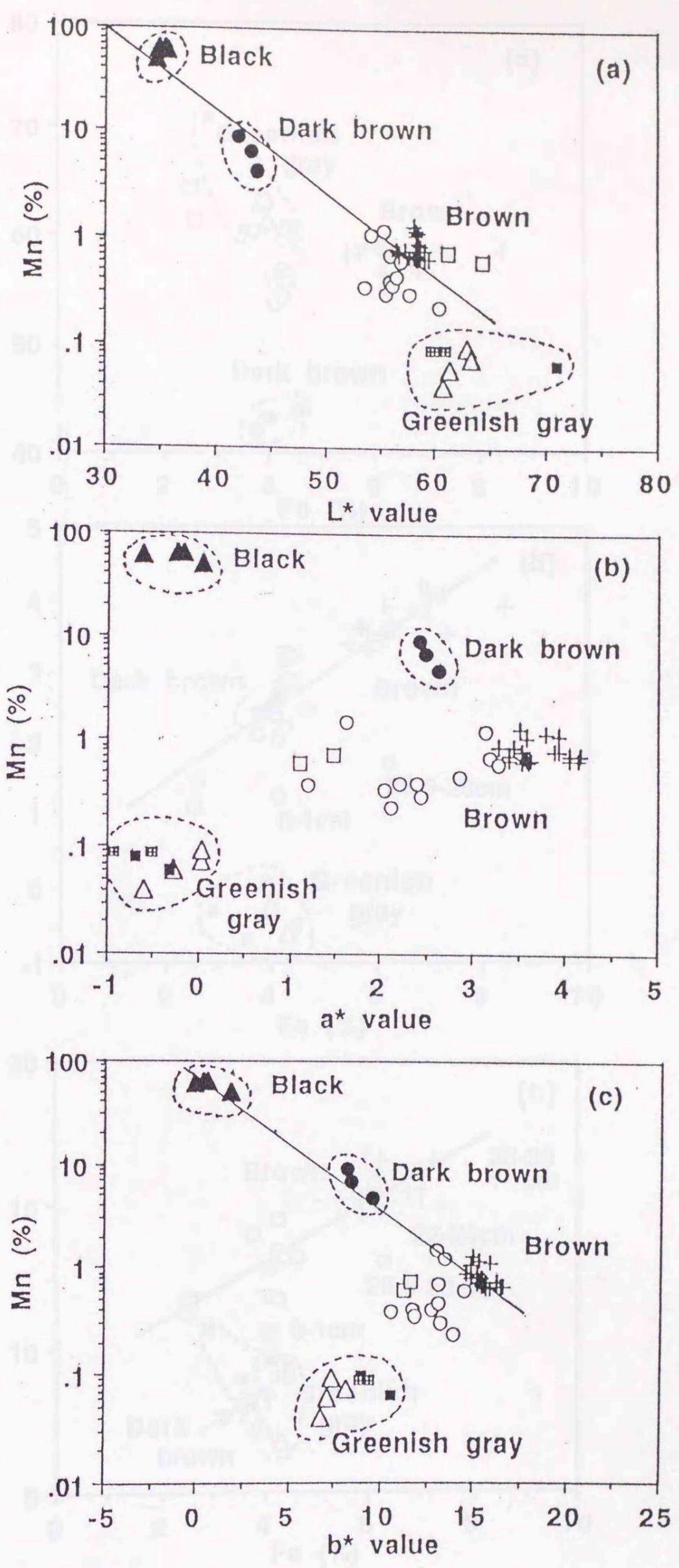


Fig. VI-3

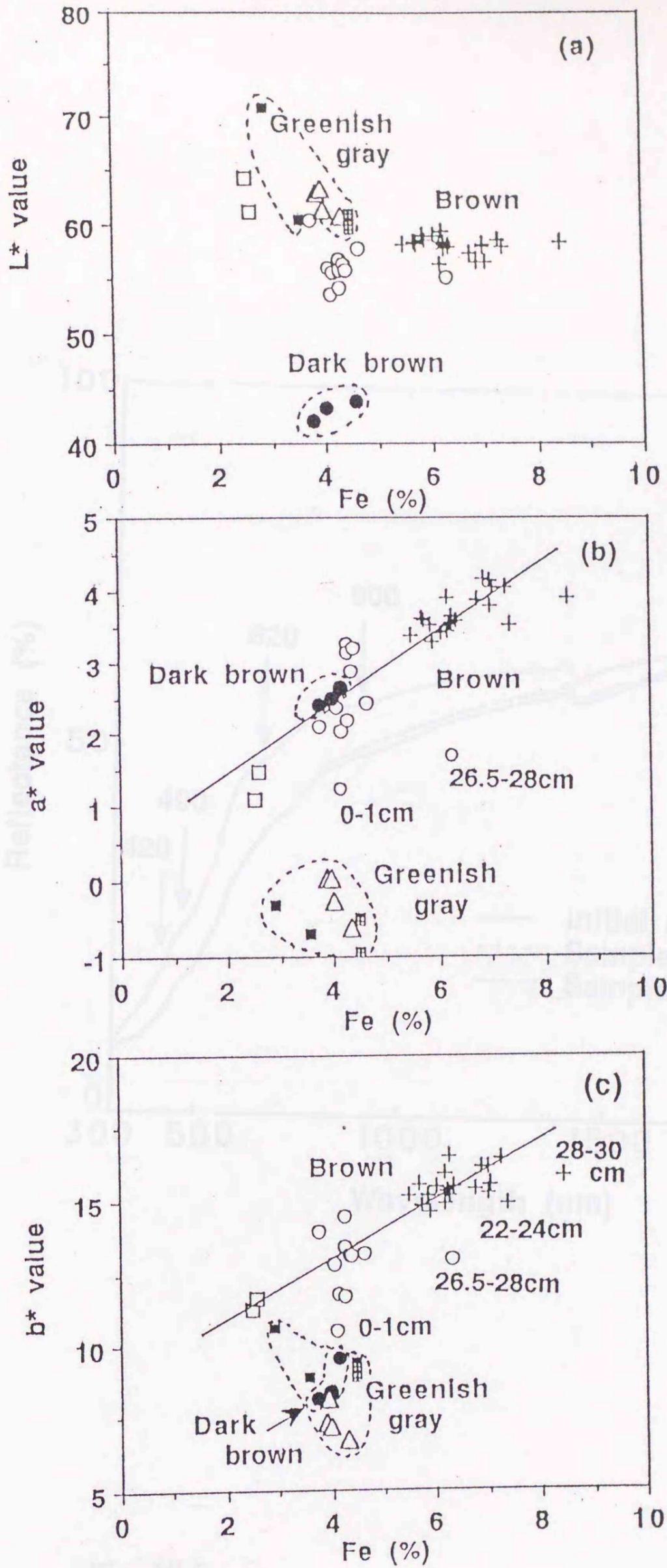


Fig. VI-4

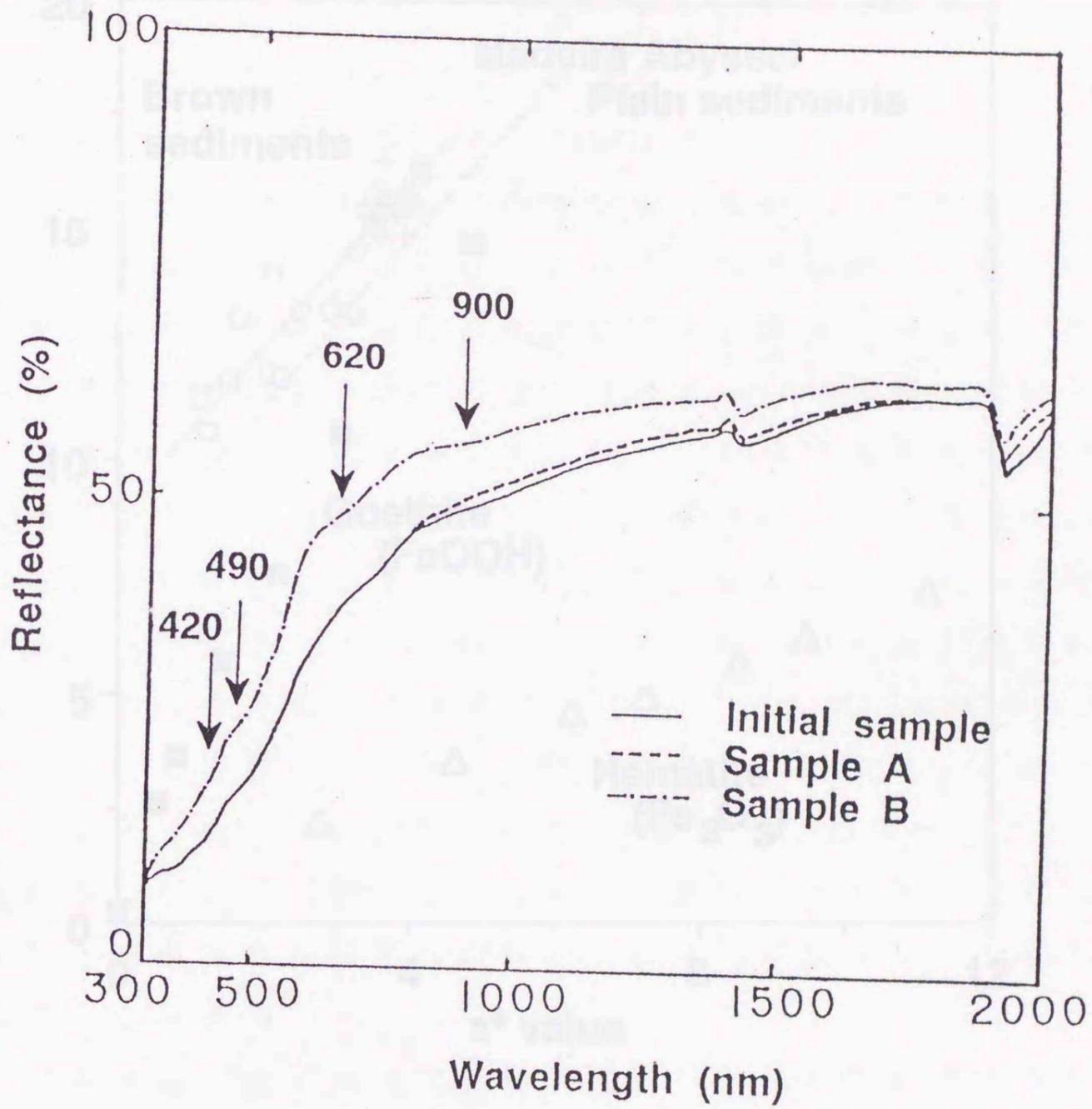


Fig. VI-5

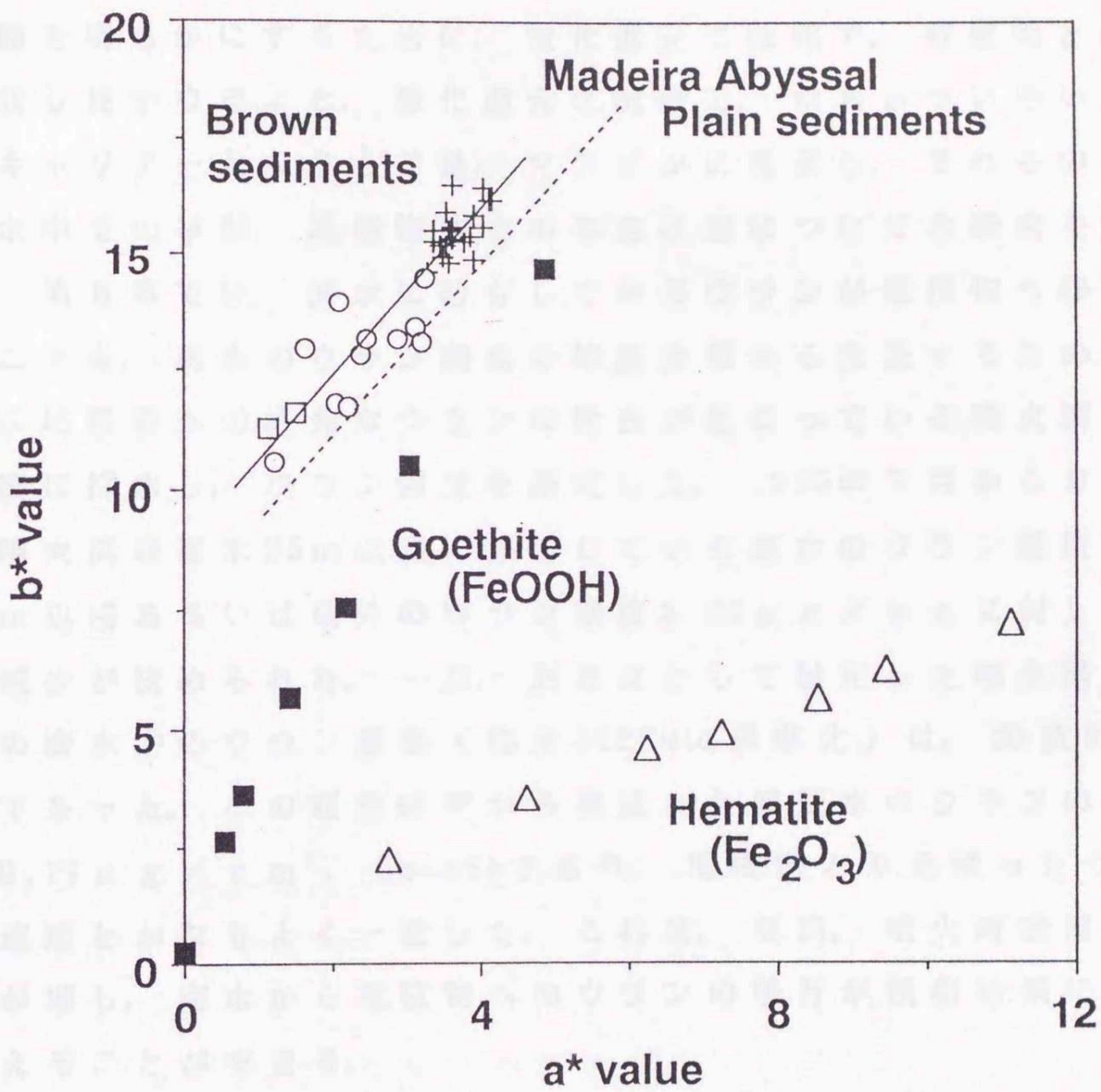


Fig. VI-6

第 VII 章 総括 (まとめ)

海底堆積物表層 (0 - 2 m) 中での初期続成作用による元素の挙動を明らかにするために、酸化還元に敏感で、有機物との錯体を形成し易いウランと、酸化還元に敏感で、なおかついろいろな元素のキャリアーとなりうる鉄、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。

第 II 章では、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。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。一方、対象点として設定した噴火湾外と日本海の海水中のウラン濃度 (塩分35PSUに標準化) は、鉛直的にほぼ一定であった。この観測結果から見積った底層水のウランの減少量は、 $0.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ・3month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。

第 III 章では、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、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かとなった。また、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 - 10 cmで極小値が観測された。この結果、第 II

章の結論を支持するものである。

第IV章では、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、間隙水を搾水した。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V章では、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。測定した海底堆積物の色は、 $L^*a^*b^*$ 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。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。また、海底堆積物の色を定量的に表すことができるため、各海域の堆積物のデータを相互比較することができる。そのため、海底堆積物の環境を詳細に比較検討することができる。

第VI章では、第V章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、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かとなった。また、海底堆積物の茶色の濃淡は、 a^* 値（赤-緑のパラメーター） b^* 値（黄-青のパラメーター）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。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始御指導御助言を賜った北海道大学水産学部角皆静男教授に謹んで感謝の意を表する。

一年間の日本原子力研究所のバックエンド化学特別研究生として受け入れて頂き、御指導御助言を賜った日本原子力研究所中嶋悟博士（現在、秋田大学鉱山学部助教授）に謹んで感謝の意を表する。

本論文をまとめるにあたり、御意見並びに御校閲を賜った北海道大学水産学部大谷清隆教授、梶原昌弘教授、米田義昭教授、松永勝彦教授、乗木新一郎助教授に謹んで感謝の意を表する。

本研究の計画実行及び試料採取にあたり多大な御助力を賜った東海大学海洋学部加藤義久助教授、北海道大学水産学部米田義昭教授、三宅秀男助教授ならびに乗木新一郎助教授、原田晃助手、渡辺修一助手、成田尚史博士、本多牧生君、川端一史君他分析化学講座諸氏並びに日本原子力研究所環境安全研究部浅地処分研究室ならびに深地処分研究室諸氏に謹んで感謝の意を表する。

試料採取にあたり多大な御協力をいただいた東京大学海洋研究所所属研究船白鳳丸、東海大学海洋学部所属研究船東海大学丸Ⅱ世、北海道大学水産学部所属研究船うしお丸の船長並びに乗船員諸氏に謹んで感謝の意を表する。

大学院への道を開いていただき、本研究遂行中にも多大な御助力を賜った弘前大学理学部中谷周助教授に謹んで感謝の意を表する。

最後に、精神的にも経済的にも10年間にわたって支えてくれた両親と妻、ひろみに感謝する。

参考文献

- Adams, J. B. (1975) Interpretation of visible and near-infrared diffuse reflectance spectra of pyroxenes and other rock-forming minerals, in: Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals, C. Karr, Jr., ed., pp. 91-116, Academic Press, New York.
- Anderson, R. F. (1987) Redox behavior of uranium in an anoxic marine basin. *Uranium* 3, 145-164.
- Anderson, R. F., Bacon, M. P. and Brewer, P. G. (1983) Removal of ^{230}Th and ^{231}Pa from the open ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 62, 7-23.
- Anderson, R. F., Fleisher, M. Q. and Leheray, A. P. (1989a) Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2215-2224.
- Anderson, R. F., Leheray, A. P., Fleisher, M. Q. and Murray, J. W. (1989b) Uranium deposition in Saanich Inlet sediments, Vancouver Island. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2205-2213.
- Bacon, M. P., Huh, C.-A., Fleer, A. P. and Deuser, W. G. (1985) Seasonality in the flux of natural radionuclides and plutonium in deep Sargasso Sea. *Deep-Sea Res.* 32, 273-286.
- Barnes, C. and Cochran, J. K. (1988) The geochemistry of uranium in marine sediments. in: *Radionuclides: Tool for Oceanography*, J. G. Guary, P. Guegueniat and R. J. Pentecost, eds., pp. 163-170, Elsevier, London.
- Barnes, C. E. and Cochran, J. K. (1990) Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic balance. *Earth Planet.*

Sci. Lett. 97, 94-101.

- Bender, M., Martin, W., Hess, J., Sayles, F., Ball, L. and Lambert, C. (1987) A whole-core squeezer for interfacial pore-water sampling. *Limnol. Oceanogr.* 32, 1214-1225.
- Berner, R. A. (1964) Iron sulfides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure. *J. Geol.* 72, 293-306.
- Berner, R. A. (1970a) Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* 268, 1-23.
- Berner, R. A. (1970b) Pleistocene sea levels possibly indicated by buried black sediments in the Black Sea. *Nature* 227, 700.
- Bray, J. T., Bricker, O. P. and Troup, B. N. (1973) Phosphate in interstitial waters of anoxic sediments: Oxidation effects during sampling procedure. *Science* 180, 1362-1364.
- Brown, F. S., Baedeker, M. J., Nissenbaum, A. and Kaplan, I. R. (1972) Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia-III. Changes in organic constituents of sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 1185-1203.
- Brumsack, H. J. and Gieskes, J. M. (1983) Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico. *Mar. Chem.* 14, 89-106.
- Carroll, D. (1958) Role of clay minerals in the transportation of iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 14, 1-27.
- Carpenter, R., Peterson, M. L., Bennett, J. T. and Somayajulu, B. L. K. (1984) Mixing and cycling of uranium, thorium, and ^{210}Pb in Pudet Sound sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*

48, 1949-1963.

Cheshire, M. V., Berrow, M. L., Goodman, B. A. and Mundie, C. M.
(1977) Metal distribution and nature of some Cu, Mn and
V complexes in humic and fulvic acid fractions of soil
organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1131-1138.

Chester, R. and Hughes, M. J. (1967) A chemical technique for
the separation of ferromanganese minerals, carbonate
minerals and adsorbed trace elements from pelagic
sediments. *Chem. Geol.* 2, 249-262.

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

Emerson, S. R., Jahnke, M., Bender, P., Froelich, G.,
Klinkhammer, C., Bowser, C. and Setlock, G. (1980) Early
diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific:
Pore water nutrient and carbonate results. *Earth Planet.
Sci. Lett.* 49, 57-80.

Fleisher, M. Q., Anderson, R. F. and LeHuray, A. P. (1986)
Uranium deposition in ocean-margin sediments (abst.). *Eos*,
67, 1070.

Fleisher, M. Q., Anderson, R. F. and LeHuray, A. P. (1988)
Mechanism of uranium deposition in Black Sea sediments
(abst.). *Eos*, 69, 1242.

合田耕一, 廣田致 (1988) 海洋堆積物間隙水中有機態金属. 1988年度日本地球化学会
講演要旨集, p52.

Harada, K., Chin, P. and Barnett, W. C. (1987) Jellyfish lake,

- Palau: Radiochemical measurements (abst.). EOS 68, 1681.
- Hathaway, J. C. (1979) Clay minerals, in: Marine Minerals. Volume 6, R. G. Burns, ed., pp.123-150, Mineral. Soc. of Am., Washington, D. C.
- Hayase, K. and Tsubota, H. (1985) Sedimentary humic acid and fulvic acid as fluorescence organic materials. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 159-163.
- Hirata, S. (1981) Stability constants for the complexes of transition-metal ions with fulvic and humic acids in sediments measured by gel filtration. Talanta 28, 809-815.
- Hirata, S. (1983) Molecular weight and trace metal distributions in fulvic and humic acid fractions of coastal marine sediments. J. Oceanogr. Soc. Japan 39, 203 - 210.
- Hodgson, G. W. and Baker, B. L. (1967) Spectra of selected geochemically significant porphyrins and chlorins. Chem. Geol. 2, 187-198.
- Hunt, R. W. G. (1980) Color terms, symbols, and their usage, in: Optical Radiation Measurement, F. Grum and C. J. Bartleson, eds., pp.11-31, Academic Press, New York.
- Ishiwatari, R. (1973) Chemical characterization of fractionated humic acids from lake and marine sediments. Chem. Geol. 12, 113-126.
- Ishiwatari, R. (1976) Fluorescence-microscopic observations of the natural state of chlorophyll pigments in recent sediments. Chikyu Kagaku (Earth Science) 23, 194-198.
- Jahnke, R. A. (1988) A simple, reliable, and inexpensive pore-water sampler. Limnol. Oceanogr. 33, 483-487.

- Kalhorn, S. and Emerson, S. (1984) The oxidation state of manganese in surface sediments of the deep sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 897-902.
- Kato, Y. (1988) Early diagenesis of continental slope sediments. Proceedings the 10th seminar on science and technology, Interchange Association Japan, pp165-180.
- Kemp, A. L. W. and Wong, H. K. T. (1974) Molecular weight distribution of humic substances from Lakes Ontario and Erie sediments. *Chem. Geol.* 14, 15-22.
- Kitano, Y., Sakata, M. and Matsumoto, E. (1980) Partitioning of heavy metals into mineral and organic fractions in a sediment core from Tokyo Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1279-1285.
- Koide, M. and Goldberg, E. D. (1964) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios in seawater. in: *Progress in Oceanography*, Vol. 3, M. Sear, ed., pp. 172-179, Pergamon Press, Oxford.
- 小島茂樹 (1985) 深海底土中重金属の微細 (3次元の) 分布. 北海道大学水産学部卒業論文, 40pp.
- Kolodny, Y. and Kaplan, I. R. (1973) Deposition of uranium in the sediment and interstitial water an anoxic fjord. in: *Proc. Symp. Hydrogeochem. Biogeochem. 1: Hydrogeochem.*, pp. 418-442, Clark Co., Washington, D. C.
- Krom, M. D. and Sholkovitz, E. R. (1977) Nature and reactions of dissolved organic matter in the interstitial waters of marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1565-1573.
- Ku, T.-L. (1965) An evaluation of the U-234/U-238 method as a tool for dating pelagic sediments. *J. Geophys. Res.* 70,

3457-3474.

- Ku, T.-L., Knauss, K. G. and Mathieu, G. G. (1977) Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.* 24, 1005-1017.
- Kusakabe, M. (1980) A study on the early diagenesis of the bottom sediment by manganese and uranium. Ph. D. thesis, Hokkaido University, Hakodate.
- Langmuir, D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 547-569.
- Li, W. C., Victor, D. M. and Chakrabarti, C. L. (1980) Effect of pH and uranium concentration on interaction of uranium(VI) and uranium(IV) with organic ligands in aqueous solutions. *Anal. Chem.* 52, 520-523.
- Liese, H. C. (1975) Selected terrestrial minerals and their infrared absorption spectral data (4000-300 cm^{-1}), in: *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*, C. Karr, Jr., ed., pp.197-229, Academic Press, New York
- Lisitzin, A. P. (1972) Sedimentation in the World Oceans. *Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Spec. Publ., No. 17*, 218pp.
- Lyle, M. (1983) The brown-green color transition in marine sediments: A marker of the Fe(III)-Fe(II) redox boundary. *Limnol. Oceanogr.* 28, 1026-1033.
- Lynn, D. C. and Bonatti, E. (1965) Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. *Mar. Geol.* 3, 457-474.
- Mackin, J. E., Aller, R. C. and Ullman, W. J. (1988) The effects of iron reduction and nonsteady-state diagenesis on

- iodine, ammonium, and boron distributions in sediments from the amazon continental shelf. *Continent. Shelf Res.* 8, 363-386.
- Malcolm, S. J. (1985) Early diagenesis of molybdenum in estuarine sediments. *Mar. Chem.* 16, 213-225.
- Manceau, A., Calas, G. and Decarreau, A. (1985) Nickel-bearing clay minerals: I. optical spectroscopic study of nickel crystal chemistry, *Clay Minerals* 20, 367-387.
- Manheim, F. T. (1966) A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments. U. S. G. S., Prof. Paper 550-C. C256-261.
- Manheim, F. T. (1967) Evidence for submarine discharge of water on the Atlantic continental slopes, and suggestions for further research. *Trans. New York Acad. Sci., Ser. II* 29, 839-853.
- Manheim, F. T. (1968) Disposable syringe techniques for obtaining small quantities of pore water from unconsolidated sediments. *J. Sediment. Petrol.* 38, 66-668.
- Manheim, F. T. (1976) Interstitial waters of marine sediments. in: *Chemical Oceanography*, vol. 6 (2nd edition), J. P. Riley and R. Chester, eds., pp. 115-186, Academic Press, London.
- Manskaia, S. M., Drozdova, T. V. and Emelianova, M. P. (1956) Binding of uranium by humine acids and by melanoidines. *Geochemistry* 4, 339-356.
- Masuzawa, T., Kanamori, S. and Kitano, Y. (1980) The reversible effect of temperature on the chemical composition of

interstitial water of marine sediment. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 36, 68-72.

増沢敏行, 小山陸夫 (1985) 日本海堆積物中の高二酸化マンガン層. 1984年度日本地球化学会講演要旨集, p167.

松田庄蔵, 平木敬三, 西川泰治 (1979) フミン酸, リグニンスルホン酸ナトリウムのけい光法による同時定量 -たい積物中のフミン酸, フルボ酸の定量-, *分析化学* 28, 341-346.

Mo. T., Suttle, A. D. and Sacket, W. M. (1973) Uranium concentrations in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 35-51.

Murphy, J. and Riley, J. P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. *Anal. Chem. Acta* 42, 31-36.

Murray, J. W., Balistrieri, L. S. and Paul, B. (1984) The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1237-1247.

Nagano, T. and Nakashima, S. (1989) Study of colors and degrees of weathering of granitic rocks by visible diffuse reflectance spectroscopy. *Geochem. J.* 23, 75-83.

Nagao, S. and Nakashima, S. (1991a) Possible complexation of uranium with dissolved humic substances in pore water of marine sediments. *Sci. Total Environ.* (in press).

Nagao, S. and Nakashima, S. (1991b) A convenient method of color measurement of marine sediments by colorimeter. *Geochem. J.* (in press).

Nagao, S. and Nakashima, S. (1991c) The factors controlling vertical color changes of North Atlantic Madeira Abyssal

Plain sediments. submitted to Mar. Geol.

Nakashima, S., Kita, H. and Mitamura, H. (1989) Technetium fixation in deep-sea sediments - a possible micro-reducing-environment-, in: Geoscience Investigations of Two North Atlantic Abyssal Plains- the ESOPE International Expedition. Volumn II, R. T. E. Schuttenhelm, G. A. Auffret, D. E. Buckley, R. E. Cranston, C. N. Murray, L. E. Shephard and A. E. Spijkstra, eds., pp. 1009-1026, Commision of the European Communities, Luxembourg, 1989.

成田尚史 (1990) 天然放射性核種による沿岸から外洋への物質輸送に関する研究. 北海道大学博士論文, 168p.

Nissenbaum, A. and Swaine, D. J. (1976) Organic matter- metal interactions in recent sediments: the role of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 809- 816.

Noriki, S., Ishimori, N. and Tsunogai, S. (1985) Regeneration of chemical elements from settling particles collected by sediment trap in Funaka Bay, Japan. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 41, 113-120.

Nriagu, J. O. and Coker, R. D. (1980) Trace metals in humic and fulvic acids from lake Ontario sediments. *Environ. Sci. Technol.* 14, 443-446.

Ogura, N. and Hanya, T. (1966) Nature of ultra-violet absorption of sea water. *Nature* 212, 758.

Ogura, N. and Hanya, T. (1968) Ultraviolet absorbance as an index of the pollution of sea water. *J. Water Pollut. Cotrol Fed.* 40, 464-467.

大谷清隆, 秋葉芳雄 (1970) 噴火湾海況変動の研究, 北海道大学水産学部象報, 20, 303-312.

大谷清隆, 木戸和雄 (1980) 噴火湾の海洋構造, 北海道大学水産学部彙報, 31, 84-114.

Orr, W. L. and Grady, J. R. (1957) Determination of chlorophyll derivatives in marine sediments. *Deep-Sea Res.* 4, 263-271.

Rashid, M. A. (1974) Absorption of metals on sedimentary and peat humic acids. *Chem. Geol.* 13, 115-123.

Rashid, M. A. and Leonard, J. D. (1973) Modifications in the solubility and precipitation behaviour of various metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. *Chem. Geol.* 11, 89-97.

Reeburgh, W. S. (1967) An improved interstitial water sampler. *Limnol. Oceanogr.* 12, 163-165.

Ryan, D. K. and Weber, J. H. (1982) Copper(II) complexing capacities of natural waters by fluorescence quenching. *Environ. Sci. Technol.* 16, 866-872.

Santschi, P. H., Bajo, C., Mantouani, 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* 331, 155-157.

Shanbhag, P. M. and Choppin, G. R. (1981) Binding of uranyl by humic acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 3369-3372.

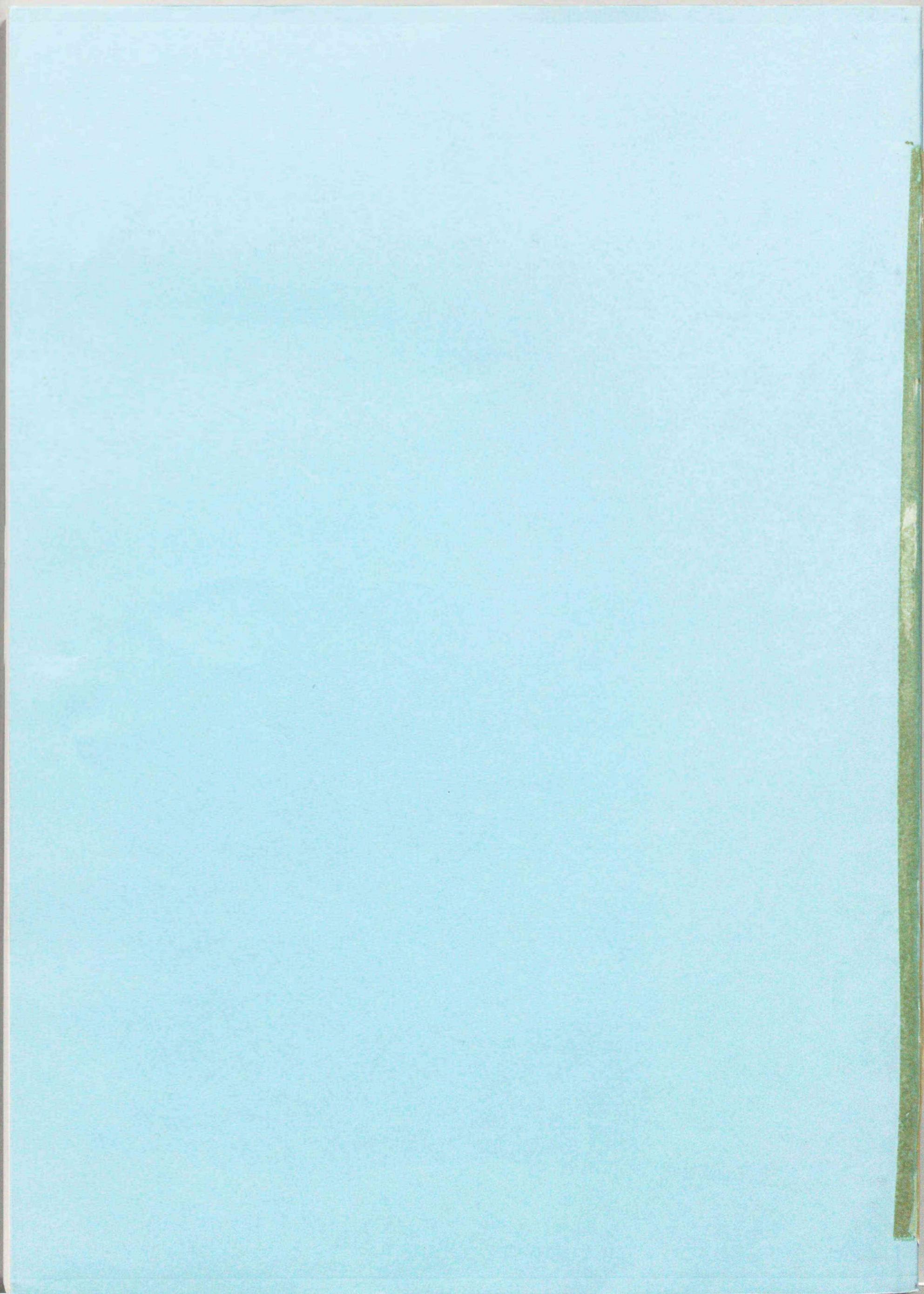
Sugiyama, M. (1986) Chroma Meter, Minolta Techno Report, 24pp., (in Japanese).

Sverdrup, H. U., Johnson, M. W. and Fleming, R. H. (1942) *The Oceans, their Physics, Chemistry and General Biology*, Prentice Hall, New York, 1087pp.

Tessier, A., Campbell, P. E. G. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate

- trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- Thomson, J., Wallance, 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.* 98, 222-232.
- Todd, J. F., Elsingher, R. J. and Moore, W. S. (1988) The distributions of uranium, radium and thorium isotopes in two anoxic fjords: Framvaren Fjord (Norway) and Saanich Inlet (British Columbia). *Mar. Chem.* 23, 393-415.
- Toole, J., Baxter, M. S. and Thomson, J. (1988) Some aspects of the marine geochemistry of uranium. in: *Radionuclides: Tool for oceanography*, J. G. Guary, P. Guegueniat and R. J. Pentreath, eds., pp. 183-194, Elsevier, London.
- Troup, B. N., Bricker, O. P. and Bray, J. T. (1974) Oxidation effect on the analysis of iron in the interstitial water of recent anoxic sediments. *Nature* 249, 237-239.
- 塚田祥文 (1983) 噴火湾堆積物中のリンの挙動について. 北海道大学水産学部卒業論文, 40pp.
- Tsunogai, S., Nagao, S., Watanabe, S., Takahashi, Y., Suzuki, K., Yamada, M. and Harada, K. (1990) Uranium in coastal sediments of Tokyo Bay and Funaka Bay. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 46, 211-18.
- 角皆静男, 乗木新一郎 (1983) 保存と前処理 海洋化学-化学で海を解く, 西村雅吉編, pp.248-256, 産業図書.
- Tsunogai, S., Yonemaru, I. and Kusakabe, M. (1979) Post depositional migration of Cu, Zn, Ni, Co, Pb and Ba in deep sea sediments. *Geochem. J.* 13, 239-252.

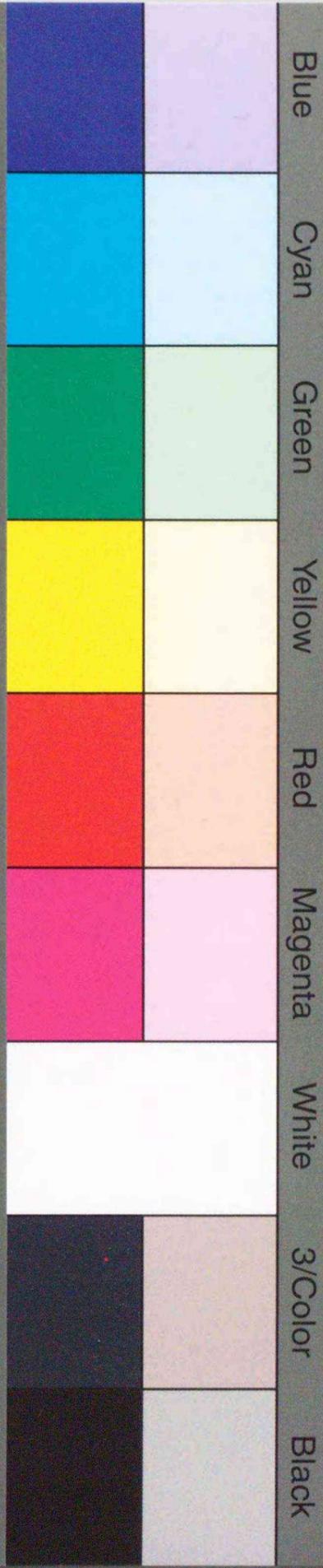
- Turekian, K. K. and Chan, L. H. (1971) The marine geochemistry of the uranium isotopes, ^{230}Th and ^{231}Pa . in: Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry, A. O. Brunfelt and E. Steinnes, eds., pp. 311-320, Universitetsforlaget, Oslo.
- Veeh, H. H. (1967) Deposition of uranium from the ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 3, 145-150.
- Watanabe, Y. and Tsunogai, S. (1984) Adsorption-desorption control of phosphate in anoxic sediment of a coastal sea, Funaka Bay, Japan. Mar. Chem. 15, 71-83.
- Weber, Jr., F. F. and Sackett, W. M. (1981) Uranium geochemistry of Orca Basin. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 1321-1329.
- Yamada, M. (1983) Radiochemical study on the early diagenesis of deep-sea sediments and its role in the cycle of chemical substances. Ph. D. thesis, Hokkaido University, Hakodate.
- Yamada, M. and Tsunogai, S. (1984) Postdepositional enrichment of uranium in sediment from the Bering sea. Mar. Geol. 54, 263-276.



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

