

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	望月陽人
論文題目	陸水域におけるウランの分布と動態ならびにその支配要因		
(論文内容の要旨)			
<p>水圏における微量元素の分布、存在形態ならびにそれらの変動を明らかにすることによって、水域の生物地球化学的環境の推測や物質循環機構の理解が可能となる。海洋では、微量元素を含むほぼすべての元素についてその溶存濃度、主要化学種、平均滞留時間が明らかにされてきた。その結果ウラン (U) は、水平方向にも鉛直方向にもほぼ均一な分布を示す保存性元素に分類されている。これは U がカルシウム-ウラニル-炭酸錯体を形成して水中に安定に溶存するため、このような要因により保存的な挙動を示す元素としては U が唯一のものである。このことから U は、元素の化学的性質と地球化学的動態との関係を議論するうえで特異な元素とされる。しかし、U の分布や動態に関する研究の多くは、6 価から 4 価への還元によって U が溶存態から懸濁態に移行する還元的水域でのものである。また、酸化的水域での研究であっても、その化学的環境 (pH、主要化学組成など) が安定で均一な水域に限られている。本論文では、海洋に比べて化学的環境の時空間的变化や水域間較差が大きい陸水域を対象とし、U が特徴的な挙動を示す 4 つの酸化的水域において、U の分布や動態と化学的環境との関係を体系的に把握することを試みた。</p> <p>第 1 章では、水圏での U の分布と動態について概説している。U が水中でとりうる化学形態を熱力学的考察に立脚して整理し、溶存酸素を含む水域では炭酸イオンやカルシウムイオンとの錯生成反応により安定に溶存すること、無酸素水域では還元により固体の化学種が優勢となることを示した。先行研究にもとづいて、水域の酸化還元状態や集水域の岩石中濃度が U の濃度レベルや挙動に影響を与える様子を体系的に述べ、U の放射性元素としての性質や化学毒性についても紹介した。これらのことをふまえて、化学的環境の時空間的变化や水域間較差が大きい陸水域において U の分布、動態ならびにその支配要因を研究する意義を、地球化学・環境化学の両面から明確にした。</p> <p>第 2 章では、生物活動により表層の pH が季節変化する酸化的水域として琵琶湖を取りあげ、そこでの U の動態を追跡した。表層の溶存態 U 濃度は春から夏に増加し秋から冬に減少するという明瞭な年周変動を示した。湖表層における U の物質収支モデルを考案し、湖外からの U の供給のみではこの濃度変動が説明できないこと、湖底堆積物が関与する U の溶出・吸着などの内部負荷・除去機構が存在すると予想されることを示した。U 濃度と pH の変動が類似することに着目し、湖水と堆積物からなる模擬湖沼実験系を構築して pH を人工的に制御するという室内モデル実験を行った。その結果、pH 上昇に対応して U 濃度の増加が、pH 低下とともに濃度減少が起こることを実</p>			

証した。これらの結果から、湖水の pH 変化によって表層水／沿岸堆積物間で U の吸脱着反応が起こり、溶存態 U 濃度が変動するという結論を得た。

第 3 章では、日本全国 194 河川での U 濃度を測定し、自然レベル濃度の把握と分布支配要因の解明を試みた。本邦河川における溶存態 U 濃度は  $2.0\sim 6300\text{ pmol dm}^{-3}$ 、算術平均値は  $171\text{ pmol dm}^{-3}$  であることを示した。大部分の U 高濃度河川では流域に花崗岩が分布し集水域地表の U 濃度も高く、花崗岩の風化が本邦河川水中の U 濃度を支配する一要因であることが示唆された。しかし、沖縄島南部では、花崗岩が分布せず集水域地表の U 濃度が低いにもかかわらず、河川水中の濃度が特異的に高いことが明らかとなった。

第 4 章では、第 3 章で高い U 濃度が観測された沖縄島の河川に焦点を当て、網羅的かつ重点的な調査を行った。島南部では河川水中の溶存態 U 濃度が全域的に高く、特に国場川・報得川の値は日本の公共用水基準値 ( $8.4\text{ nmol dm}^{-3}$ ) を超過していることが判明した。河川集水域に分布する岩石を用いて、溶液の化学組成が岩石からの U の溶出に与える影響を室内溶解実験により検証した。その結果、カルシウム (Ca) 濃度・アルカリ度の高い水と泥灰岩との接触により溶液中の U 濃度が高くなることが示された。炭酸カルシウムの溶解した水が泥灰岩と接触し、カルシウム-ウラニル-炭酸錯体の形成により U の溶出が促進されると結論付けた。

第 5 章では、塩湖における微量元素の濃度分布に主要化学組成が与える影響を考察した。塩湖の主要化学組成は、炭酸化学種が濃縮され Ca が涸渇したものと Ca が濃縮され炭酸化学種が涸渇したものとに二分される。これは、蒸発濃縮を受けた湖水から炭酸カルシウムが最初に沈殿することによっている。前者の湖の溶存態 U 濃度はきわめて高く、炭酸錯体を形成して安定に溶存するためと考えられた。一方、後者の湖の溶存態 U 濃度は海洋と比較しても低かった。炭酸化学種の濃度が低く、U の大部分が錯体を形成できないためと推測された。U 以外の微量元素も、それぞれの性質に応じて湖水の主要化学組成を反映した濃度分布を示した。

第 6 章では、本論文の第 1 章から第 5 章を総括している。陸水域における U の分布や動態を支配する要因として、先行研究で報告されている酸化還元状態や集水域岩石中の U 濃度の他に、水域の pH や主要元素の濃度・組成も重要であることを明示した。また、これらの結果から予測される人為起源 U の陸水域における挙動についても言及した。

## (論文審査の結果の要旨)

水圏における微量元素の分布、存在形態とそれらの変動には、物理・化学・生物にわたる水域の微細な環境変化までもが反映されやすい。このために、水域における生物地球化学的環境の把握や物質循環機構の理解のために、微量元素の分布や動態が詳しく研究されてきた。微量元素の中でウラン (U) は、酸化的な巨大淡水湖や海洋では水平方向にも鉛直方向にもほぼ均一な分布を示す保存性元素として分類されている。これは U が炭酸錯体などを形成して水中に安定に溶存するためで、このような要因により保存的な挙動を示す元素としては唯一のものである。このために U は、元素の化学的性質と地球化学的動態との関係を議論するうえで注目される元素の一つである。しかし、水圏での U に関する研究の多くは、溶存態から懸濁態への移行が起こる還元的水域に関するものである。酸化的水域での研究もあるが、それらは化学環境 (pH、主要化学組成など) の変動が少ない水域に限られる。本論文では、海洋に比べ生物地球化学的環境の時空間変動と水域間較差が大きい陸水域を対象とし、U の分布と動態ならびにその支配要因を比較研究したものである。U が特徴的挙動を示す 4 つの酸化的水域を取りあげ、U の分布や動態と水域環境との関係を体系的に理解することを企図している。この試みは、比較陸水学の研究としても意義あるものである。

第 1 章は、水圏での U の分布と動態についての概説である。海水や淡水中での U の化学を熱力学に基づいて整理・体系化している。最近に報告されたカルシウム-ウラニル-炭酸錯体に着目して、溶存酸素を含む水域では炭酸イオンやカルシウムイオンとの錯生成により U が安定に溶存すること、無酸素水域では還元により固体化学種が優勢となることを定量的に示している。海洋や高アルカリ度水域におけるカルシウム-ウラニル-炭酸錯体の生成に基づくウラン溶存化学種の安定性の議論は、これまでに報告はなく、申請者の指摘は U の水圏化学・地球化学に新たな側面を拓いている。

水域の酸化還元環境や集水域地質が U の水中濃度や地球化学的挙動に与える影響を体系的に解説するとともに、放射性元素としての U の性質や毒性についても紹介している。これらをもとに、陸水域における U の分布と動態、生物地球化学的過程と循環機構の研究の重要性を、地球化学・環境化学の見地から明示している。議論の展開には、研究課題に対する申請者の深い知識と優れた構想力が遺憾なく発揮されている。

第 2 章から第 5 章では、上述の 4 つの酸化的水域を個別に取りあげ、それら水域での U の水圏化学・地球化学について議論している。第 2 章は pH の季節変動と U の分布と動態について、琵琶湖を例にした研究である。琵琶湖では湖水 pH の上昇と低下に連動して、表層の溶存態 U 濃度が春から夏に増加し秋から冬に減少するという明瞭な年周変動を示すことを詳しく明らかにした。観測結果をもとにした U の物質収支モデルと、自作した湖水/堆積物界面からなる模擬湖沼実験系による室内実験から、湖水の pH 上昇に呼応して沿岸堆積物から U が脱離することによる濃度増加、pH 低下による湖水から沿岸堆積物への U の吸着に起因する濃度減少、によって琵琶湖での U 濃度の季節変動が起こることを、明確に実証した。この知見は酸化的水域でも U の濃度変動が起こり、その要因は湖水/堆積物間での U の脱離と吸着にあることを初めて示したものであり、U の水圏化学にとって画期的な成果と言える。

第 3 章は、日本全国 194 河川での U の分布に関する研究である。2011 年 3 月の福島第一原子力発電所事故に関連し、事故前における U の河川水中自然レベル濃度を把握する意図もあつたのものである。日本河川の溶存態 U 濃度は  $2.0 \sim 6300 \text{ pmol dm}^{-3}$ 、

平均値は  $171 \text{ pmol dm}^{-3}$ であることを示した。集水域地質と河川水中 U 濃度の関連について検討し、大部分の U 高濃度河川では集水域に花崗岩が多く分布していること、花崗岩が比較的高濃度に U を含有していることが、河川水中での U 高濃度の要因であると指摘した。一方、沖縄島南部には花崗岩は分布していないが、U 濃度が特異的に高い河川が存在することを明らかにした。これまでに、これほどの広域にわたり多数の河川について U 濃度を報告したものはなく、本研究は水圏化学・環境化学だけでなく地質学・岩石学にとっても興味深い結果を与えている。

第 4 章では、前章で高い U 濃度を示した沖縄島河川に着目し、U 高濃度河川の特質と U 供給機構を議論した。河川水中の U 濃度は島南部全域で高く、特に国場川・報得川の値は日本の公共用水基準 ( $8.4 \text{ nmol dm}^{-3}$ ) を超えていることを示した。集水域に分布する岩石を用いて U 供給機構に関する模擬室内実験を行って、カルシウム (Ca) 濃度とアルカリ度の高い河川水が泥灰岩と接触し、カルシウム-ウラニル-炭酸錯体の生成を促すことが、U が高濃度となることに寄与していることを明らかにした。海洋に加えて河川でも、同錯体が溶存 U の安定性を促進するとの申請者の見解は先駆的である。

第 5 章は、塩湖での U の分布と動態に関するものである。塩湖では湖水の蒸発濃縮により、まず炭酸カルシウムの沈殿生成が起こる。このためアルカリ度は極めて高いが Ca 濃度は涸渇に近い塩湖と、その逆の塩湖の二つが存在する。前者では溶存態 U 濃度は極めて高く、後者での U 濃度は海洋より低い。アルカリ度の高低が、U 濃度の高低を支配していることが明らかになった。U の水圏化学における塩湖の特徴を顕著に示した成果は注目に値する。

第 6 章は、第 1 章から第 5 章の総括である。陸水域での U の分布や動態の支配要因として、水域の酸化還元環境や集水域地質に加え、水域の pH や主要元素組成が重要であることを述べた。また、人為起源 U の陸水域での挙動についても言及した。U の水圏化学・地球化学を比較陸水学の観点に立って、見事に体系化している。

以上のように、本論文は陸水域における U の分布と動態ならびにその支配要因を、さまざまな水域について比較研究することにより、体系的に明らかにしたものである。水域の生物地球化学的環境と U の分布や動態の関連を明快に示した成果は、水圏化学・地球化学的にも、また環境化学的にも優れたものと言える。したがって、本論文は地域・地球規模の環境変動と自然環境の動的関係を考究する相関環境学専攻自然環境動態論講座にふさわしい内容を備えたものと言える。

よって、本論文は博士 (人間・環境学) の学位論文として価値あると認める。また、平成 28 年 1 月 13 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降