

## 北海道利尻島の泥炭湿地に飛来する鉛の供給源の変遷

### History of atmospheric lead deposition to a peat bog in Rishiri land, Hokkaido, Japan

河野麻希子<sup>1</sup>・谷水雅治<sup>2</sup>・浅原良浩<sup>1\*</sup>・南 雅代<sup>3</sup>・細野高啓<sup>4</sup>・中村俊夫<sup>3</sup>

Makiko Kono<sup>1</sup>, Masaharu Tanimizu<sup>2</sup>, Yoshihiro Asahara<sup>1</sup>, Masayo Minami<sup>3</sup>

Takahiro Hosono<sup>4</sup>, Toshio Nakamura<sup>3</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学環境学研究科・<sup>2</sup>海洋研究開発機構高知コア研究所

<sup>3</sup>名古屋大学年代測定総合研究センター・<sup>4</sup>熊本大学院先導機構

<sup>1</sup> Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

<sup>2</sup> Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Monobe-B 200, Nankoku, Kochi 783-8502, Japan

<sup>3</sup> Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan

<sup>4</sup> Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University, Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan

\*Corresponding author: E-mail: asahara@eps.nagoya-u.ac.jp

#### Abstract

To reveal the history of transboundary atmospheric lead emission from the Eurasian continent to Japanese Islands and the Pacific, the time variations of amounts and sources of lead transported to the Island were clarified from concentration and isotope ratio of lead in a peat core from Otadomari Pond in Rishiri Island, Hokkaido, Japan. Sedimentation rate of the peat core was determined by <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs dating method. The sedimentation rate is 1.1 mm/yr, and the peat core with 40 cm length has a record of deposition for the past 350 years. The rate is consistent with reported values for the other peat cores in the island, and so is reliable. <sup>14</sup>C ages of the peat samples were 1000–5000 years older than <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs ages, and this suggests that the <sup>14</sup>C ages do not show actual depositional ages.

Lead concentrations increased from 4 ppm in the lowest layer of the core to 60 ppm in the surface, and lead isotope ratios, <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb and <sup>208</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb, decreased. This suggested that addition of anthropogenic lead increased to the present time. The lead in the lower layer is natural origin, and is a mixture of two components: lead derived from basaltic rocks in the Island and that in loess from the Eurasian continent. Since the late 19th century, anthropogenic lead has strongly affected to the peat. The lead isotopic trend suggests that contribution of the domestic anthropogenic lead emitted to the atmosphere has been small to the Rishiri Island, and that impact of anthropogenic lead mainly emitted from China and Russia to the Island has become strong.

*Keywords: anthropogenic lead; isotope; peat; transboundary; <sup>14</sup>C*

キーワード: 人為鉛; 同位体; 泥炭; 大気輸送; <sup>14</sup>C

## 1. はじめに

鉛鉱石は世界中に幅広く分布し、低い融点を持ち加工しやすいため、古くから人々に利用されてきた。一方で、鉛は生体に蓄積し高濃度になると毒性を示す特徴をもつ。人間の鉛利用に伴う環境中への鉛放出が、生態系へ影響を与えることが懸念され、現在では有鉛ガソリンの規制や鉛フリー製品の開発が世界的に進められている。鉱石の採掘・精錬、ガソリンの排ガス、石炭燃焼やごみ焼却などが鉛の汚染源として挙げられる。大気中に放出された鉛は大気浮遊性粒子として周辺に拡散・移動しており (e.g., Bollhofer and Rosmann, 2001, 2002)、これらの人為起源鉛は大気を経由して長距離輸送されることも確認されている (e.g., Ewing *et al.*, 2010)。人為起源鉛が大気中に放出され始めた時期、現在までに輸送されてきた地域や輸送量の変遷を知ることは、鉛フリー化の効果や今後の対策を議論する際に必要不可欠である。

近年、アジア諸国の急激な発展に伴い、ユーラシア大陸から吹く偏西風の風下にあたる日本列島・太平洋への越境大気汚染が問題提起され、東南アジアや中国、ロシア、日本列島の大気浮遊粒子中の鉛の供給源解析が行われている (e.g., Mukai *et al.*, 1993)。しかし、これらの研究例は現在の鉛輸送に関する議論であり、過去に遡った研究例は少なく、東アジアからの越境汚染の歴史的変遷の全貌は明らかになっていない。本研究では、ユーラシア大陸から日本列島に飛来した鉛の供給量・供給源の歴史的変遷を明らかにするため、日本列島の日本海側に位置し、かつ日本本土からの人為起源物質の寄与がより小さいと考えられる北海道利尻島の泥炭湿地を対象とした。利尻島内の泥炭コアの各層準に含まれる鉛の濃度、同位体比から、供給源の経年変化の推定を行った。泥炭コアの堆積年代は $^{14}\text{C}$ 法、 $^{210}\text{Pb}$ ・ $^{137}\text{Cs}$ 法により検討を試みた。

## 2. 試料と分析方法

### 2-1. 試料

北海道利尻島南東部に位置する沼浦湿原オタドマリ沼の泥炭を対象試料とした (図1)。オタドマリ沼には流入河川がないため、泥炭中の鉛は大気降下物中の鉛の影響を強く反映していると期待される。利尻島は日本の最北端、なおかつ偏西風の風上である日本海側に位置し、ユーラシア大陸からの寄与を強く受けている可能性がある。2009年9月にアクリル製コアサンプラーで採取した泥炭コア (直径 10 cm、長さ 40 cm) を、表層から 25 cm は 0.5 cm 毎、25-40 cm は 1 cm 毎の、計 65 層準のフラクションに切り分け凍結乾燥し、目視にて植物片を取り除いたものを泥炭試料とした。これらの試料は、鉛同位体分析、微量元素定量分析、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 測定に使用した。さらに、 $^{14}\text{C}$ 測定用として、各層準の泥炭から取り除いた植物片、2011年10月に採取した沼周辺に自生する植物、沼の表層水を準備した。

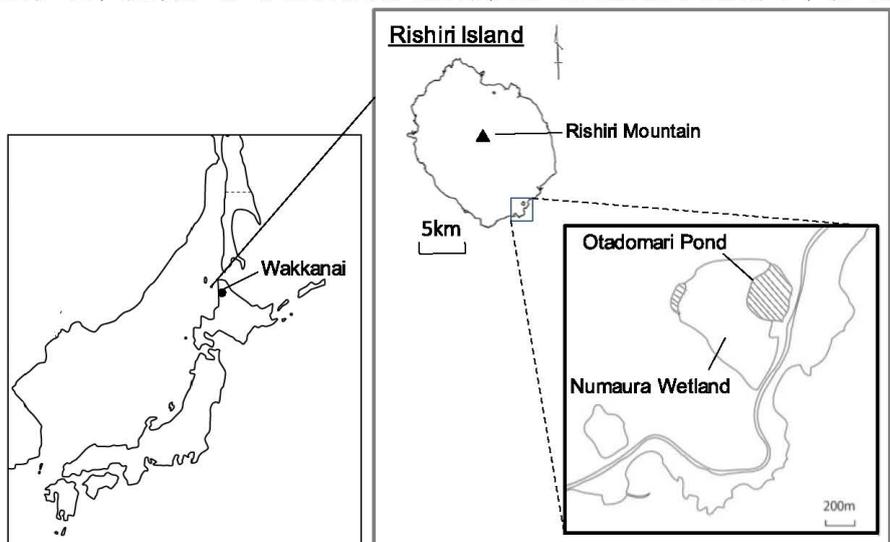


Fig.1. Map of Rishiri Island and Otadomari Pond

図1. 利尻島、オタドマリ沼の位置

## 2-2. 泥炭コアの堆積年代決定

泥炭コアの堆積年代を決定するため、 $^{14}\text{C}$ 法および $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 法の適用を試みた。

### 2-2-1. $^{14}\text{C}$ 年代

泥炭試料に対する $^{14}\text{C}$ 年代法の適用性を検討するために、泥炭19試料(19層準)、植物片4試料(4層準)に含まれる有機物の $^{14}\text{C}$ 濃度測定を行った。試料の前処理はNakamura and Nakai (1988)の方法に従った。AAA処理後の試料はCuO、Agとともに600℃、900℃の二段階で燃焼し(Minami *et al.*, 2011)、発生した $\text{CO}_2$ は真空ラインを用いて精製した。精製した $\text{CO}_2$ は鉄粉を触媒として $\text{H}_2$ により還元し、グラファイトターゲットを作成した。オタドマリ沼周辺に生息する植物の遺骸5試料、オタドマリ沼表層水中の有機懸濁物2試料と溶存炭素1試料についても $^{14}\text{C}$ 濃度測定を行った。得られた炭素量が少ない試料に対しては、微量炭素用グラファイト化ラインを用いて、試料 $\text{CO}_2$ のグラファイト化を行った(Minami *et al.*, 2012)。 $^{14}\text{C}$ 測定には名古屋大学年代測定総合研究センターのタンデム加速器質量分析計(HVEE model 4130-AMS)を用いた。得られた $^{14}\text{C}$ 年代はIntCal09により暦年代に校正した。

### 2-2-2. $^{210}\text{Pb}$ ・ $^{137}\text{Cs}$ 年代

泥炭コア表層部の堆積年代を詳細に決定するため、 $^{210}\text{Pb}$ および $^{137}\text{Cs}$ の測定も行った。コア表層部16試料を外径約1 cmのプラスチック試験管に密封し、ゲルマニウム半導体検出器(Princeton Gamma Technology、System 8000、高知コアセンター)にて $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{214}\text{Pb}$ のガンマ線スペクトルを測定した。各核種の計数効率、分岐率を用いて各放射性核種のBq/kgを算出した。 $^{214}\text{Pb}$ から見積もられる土壌鉱物由来の $^{210}\text{Pb}$ (supported Pb)の強度を $^{210}\text{Pb}$ スペクトル強度から差し引くことで、大気由来の $^{210}\text{Pb}$ (excess Pb)の強度を算出し、その深度分布を図化した。深度16.0 cmまでの層準における近似直線と $^{210}\text{Pb}$ の半減期22.3年を利用して各深度での堆積年代を算出した。

## 2-3. 鉛の濃度、同位体比測定

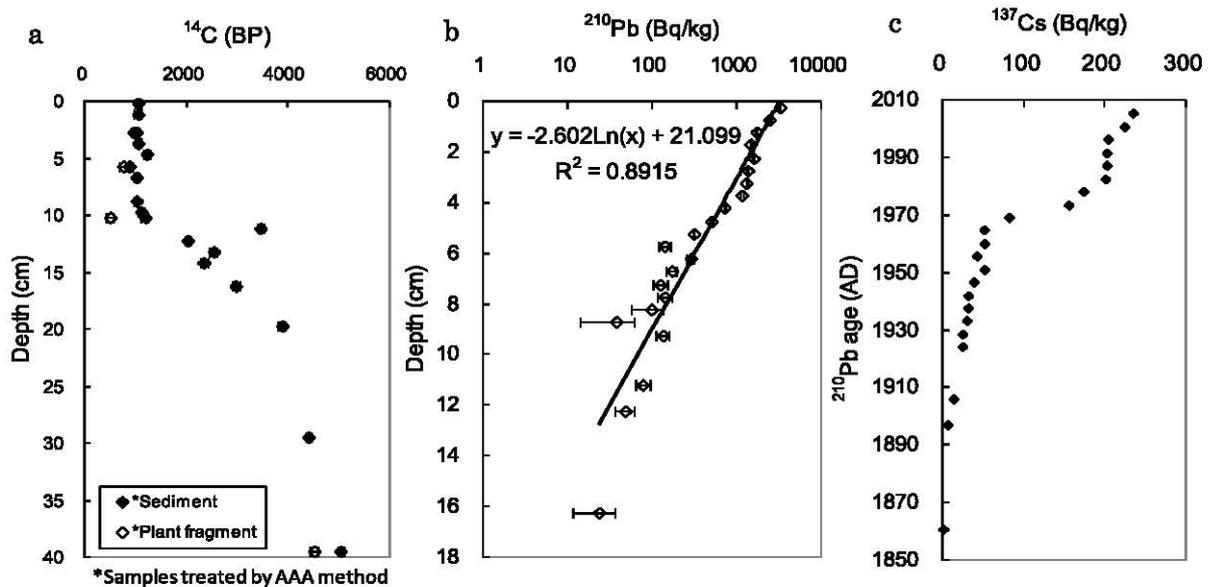
泥炭試料29試料のPb同位体比測定を行った。本研究における鉛の単離法、鉛の同位体比測定はTanimizu and Ishikawa (2006)の方法に基づき行った。試料はフッ化水素酸、硝酸を加えマイクロウェーブにて加熱分解後、0.5M-HBr溶液とし、この試料溶液を陰イオン交換樹脂に流し入れ、0.5M-HBr溶液、0.25M-HBr+0.5M- $\text{HNO}_3$ の混酸溶液を加えてマトリックス元素を溶出させたのち、超純水を流して、Pbを単離・回収した。その後、1%- $\text{HNO}_3$ 溶液とし、MC-ICP-MS(Thermo Finnigan Neptune、高知コアセンター)にてPb同位体比を測定した。

## 3. 結果

### 3-1. 泥炭コアの年代決定

#### 3-1-1. $^{14}\text{C}$ 年代

泥炭コアの $^{14}\text{C}$ 年代測定結果を図2aに示す。コア最下層(39.0-40.0 cm)の有機物(AAA処理した泥炭有機物。以降、“泥炭有機物”と呼ぶ)は5050 BPを示し、上層に向かい年代は若くなる。表層部10 cmの $^{14}\text{C}$ 年代値は880~1230 BPでほぼ一定であった。この $^{14}\text{C}$ 年代値に基づく堆積速度は20-40 cmで0.14 mm/yr、10-20 cmで0.03 mm/yrであった。深度3 cm、6 cmの植物片の $^{14}\text{C}$ 年代値はそれぞれ、同じ層準の泥炭の有機物の $^{14}\text{C}$ 年代値とほぼ同じであるが、深度10 cm、40 cmの植物片の年代値は、同層準の泥炭有機物の年代値より約500年、約700年若かった。沼周辺に自生する植物の $^{14}\text{C}$ 濃度は104~105 pMC、沼水(表層水)中の有機懸濁物、溶存炭素の炭素濃度はそれぞれ5.2 mgC/kg、0.14 mgC/kg、 $^{14}\text{C}$ 濃度はそれぞれ104~105 pMC、102 pMCであった。



\* Fig. 2. Core dating: (a) Depth profile of  $^{14}\text{C}$  age of the peat core and plant fragment in the peat, (b) depth profile of excess  $^{210}\text{Pb}$ , and (c) plots of  $^{137}\text{Cs}$  against  $^{210}\text{Pb}$  age.

図 2. コアの堆積年代 (a) 泥炭有機物、植物片の  $^{14}\text{C}$  年代の深度分布 (b) excess  $^{210}\text{Pb}$  深度分布 (c)  $^{210}\text{Pb}$  年代に対する  $^{137}\text{Cs}$  経年変化

### 3-1-2. $^{210}\text{Pb}$ ・ $^{137}\text{Cs}$ 年代

excess  $^{210}\text{Pb}$  スペクトル強度の深度分布を図 2b に示す。 $^{210}\text{Pb}$  強度は表層から深層に向かい指数関数的に減少している。深度 16 cm において excess  $^{210}\text{Pb}$  の検出限界レベルとなっている。近似直線から求めた堆積速度は 1.1 mm/yr であった。この  $^{210}\text{Pb}$  年代に対し、 $^{137}\text{Cs}$  スペクトル強度の経年変化を図 2c に示す。 $^{137}\text{Cs}$  濃度は、1964 年頃から 1982 年頃に急激に増加し、1996 年以降再び増加している。

### 3-2. Pb 濃度・同位体比

泥炭のバルク試料の鉛の濃度と同位体比、塩酸+硝酸（濃度）の混酸溶出成分の鉛濃度、バルク試料の Pb / Sc 濃度比の時系列変化を図 3 に示す。混酸溶出成分の Pb 濃度、親石元素の Sc で規格化した Pb/Sc 比は、バルク試料における自然由来の鉛（珪酸塩成分の鉛）の寄与を除外しており（Shotyk *et al.*, 1998）、人為起源鉛の寄与の評価に利用できる。混酸溶出成分の鉛濃度、Pb/Sc ともに  $^{210}\text{Pb}$  年代に換算して西暦 1880 年頃増加し始め、1960 年頃急激に増大し、1995 年以降さらに増加する。これに伴い、鉛同位体比 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) も大きく変化しており、人為起源鉛の寄与が示唆される。

## 4. 考察

### 4-1. 泥炭コアの堆積年代

#### 4-1-1. $^{14}\text{C}$ 年代

表層部 10 cm では泥炭有機物が一定かつ古い  $^{14}\text{C}$  年代値 880~1230 BP を示す (図 2a) ため生物攪乱による均質化の可能性が考えられるが、Pb 濃度や Pb 同位体比 (図 3)、C/N 比 (未公表データ) などに大きな変化が見られるため、生物攪乱による  $^{14}\text{C}$  濃度の均質化の可能性は考えにくい。表層

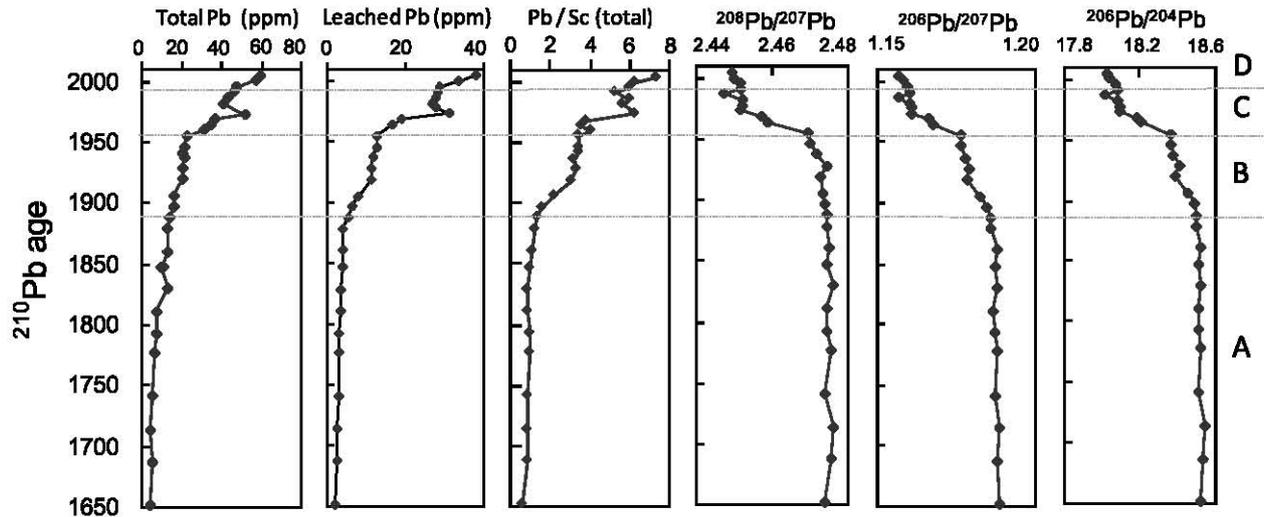


Fig.3. Time series of concentration and isotope ratios of lead in the Otadomari peat core.

図 3. オタドマリ沼泥炭コアの鉛の濃度、同位体比の経年変化

部 10cm の  $^{210}\text{Pb}$  や  $^{137}\text{Cs}$  は、過去 150 年以内に堆積したことを示しており (図 2b、2c)、880 ~1230 BP の  $^{14}\text{C}$  年代値とは明らかに矛盾する。したがって、実際の堆積年代より古い炭素年代値を持つ有機物が連続的に付加した可能性がある。

堆積物中の植物片は、一般的に生物攪乱による上下移動が起きにくく、外来有機物の付加や炭素成分の置換なども比較的起こりにくい (e.g., Okuno *et al.*, 2006) ため、堆積物中のバルクの有機物に比べ正確な年代を示すとされている。しかし、利尻島泥炭コアでは、植物片が泥炭有機物とほぼ同じ、古い  $^{14}\text{C}$  年代値を示す層準がある。また、一部の植物片試料に対し 17.5%-NaOH によるセルロース抽出も試みたが、セルロース成分を全く抽出できなかったことから、オタドマリ沼泥炭中の植物片中の有機物は分解が進行し、また、炭素成分の置換が進行していると推察される。

堆積物中  $^{14}\text{C}$  年代が実際の堆積年代より古くなる例は琵琶湖の堆積物などでも報告されている (e.g., Nakamura *et al.*, 1986)。このような古い炭素年代を持つ成分の湖沼堆積物への付加過程としては、一般的に次のようなものが考えられる。まず、有機物の供給源としては、周辺に生息する植物、大気から直接河川水や湖沼水に溶解した重炭酸イオン、石灰岩から河川水や地下水に溶け出した重炭酸イオン、周辺の古土壌や古い堆積岩層に含まれる有機物、などが考えられる。後者 2 つは古い炭素成分を供給する可能性がある。古い炭素が付加する過程としては、湖沼に供給された炭素成分が湖沼内を一定期間滞留することにより、堆積時に実際の堆積年代より古くなる可能性 (リザーバー効果)、堆積した有機物や炭酸塩が分解または溶解することにより生じた二酸化炭素や腐植酸が、間隙水を介して下層から上層に移動し、再固定されることで堆積物中の有機物の  $^{14}\text{C}$  年代が堆積年代より古くなる可能性 (初期続成作用) が考えられる。琵琶湖の上記研究例では、 $^{14}\text{C}$  年代値が古くなる要因として、周辺の古土壌や古い堆積岩層に含まれる古い  $^{14}\text{C}$  年代値を持つ有機物の湖底への流入、琵琶湖周辺に分布する石灰岩から溶け出した  $^{14}\text{C}$  を含まない重炭酸イオンの湖水への付加などが考えられている。

オタドマリ沼の泥炭有機物の  $^{14}\text{C}$  年代値が実際の堆積年代より古くなる要因を検討する。

まず、沼の周辺に現在生息する植物について、オタドマリ沼周辺の植物の  $^{14}\text{C}$  濃度 104~105 pMC は現在の日本列島における植物の  $^{14}\text{C}$  濃度 (e.g., Nakamura *et al.*, 2008; Shibata *et al.*, 2005) とほぼ一

致している。すなわち、沼周辺の植物は現在の大気  $^{14}\text{C}$  濃度を保持しており、古い炭素の供給源ではない。

次に、沼水中の有機懸濁物、溶存炭素について、それぞれの  $^{14}\text{C}$  濃度 104~105 pMC、102 pMC は現在の大気  $^{14}\text{C}$  濃度、沼周辺の植物の  $^{14}\text{C}$  濃度と一致している。利尻島には石灰岩や古い有機物を含む堆積岩がないため、古い溶存炭素の付加はなく、オタドマリ沼の溶存炭素の  $^{14}\text{C}$  濃度が現在の大気値と一致すると考えられる。

このように、沼周辺に自生する植物、溶存炭素、沼水を滞留する有機懸濁物は、オタドマリ沼の泥炭有機物の  $^{14}\text{C}$  年代値を古くする要因ではない。したがって、周辺の古土壌の流入や、堆積後の有機物の分解・再固定などが、オタドマリ沼泥炭有機物が古い炭素年代を持つ要因である可能性がある。この古い炭素年代の要因解明のため、今後、周辺土壌などの  $^{14}\text{C}$  年代などを検討する必要がある。

#### 4-1-2. $^{210}\text{Pb}$ ・ $^{137}\text{Cs}$ 年代

$\text{excess } ^{210}\text{Pb}$  は表層から深部に向かい減少しており、生物攪乱による表層部分の均質化は認められない (図 2b)。 $\text{excess } ^{210}\text{Pb}$  から算出した堆積速度 (1.1 mm/yr) は、オタドマリ沼周辺の湿原の堆積速度 (浦沼湿原: 0.69 mm/yr; 南浜湿原: 1.09 mm/yr; Igarashi, 2006) と類似している。表層の年代を試料採取した 2009 年とすると、深度 16 cm における年代は 1860 年である。

オタドマリ沼泥炭コア表層の  $^{210}\text{Pb}$  濃度 (3290 Bq/kg) は、世界の様々な地域から報告されている泥炭表層の  $^{210}\text{Pb}$  濃度 (150~300 Bq/kg; e.g., Roux and Marshall, 2011) よりも遥かに高いが、オタドマリ沼の  $^{210}\text{Pb}$  のインベントリーは 5600 Bq/m<sup>2</sup> であり Roux and Marshall (2011) が報告している 4500~6000 Bq/m<sup>2</sup> と一致する。オタドマリ沼の堆積速度は 1.1 mm/yr で比較的小さいため、このような高い  $^{210}\text{Pb}$  濃度が泥炭表層部で検出されたと考えられる。以上のことから、オタドマリ沼泥炭中の  $^{210}\text{Pb}$  について、沼周辺の地表に一度堆積した  $^{210}\text{Pb}$  がオタドマリ沼に移動・集積した割合は少ないと考えられる。

$^{137}\text{Cs}$  は、1940 年頃からの核実験により大気中に放出され、大気中降下物の  $^{137}\text{Cs}$  濃度は 1963 年にピークを迎えている (e.g., Nakamura *et al.*, 1986)。 $^{137}\text{Cs}$  も  $^{210}\text{Pb}$  同様、湿性乾性沈着により大気から地上へと降下し堆積するため、堆積物中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度は 1963 年頃にピークを示すことが期待される。 $^{210}\text{Pb}$  堆積年代に基づくと、オタドマリ沼泥炭コア中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度の一度目のピークは 1982 年頃であり、大気中降下物の  $^{137}\text{Cs}$  濃度のピーク年代とは約 19 年の差がある (図 3b)。1982 年のピーク以降も高い  $^{137}\text{Cs}$  濃度を示すが、壊変補正を行った  $^{137}\text{Cs}$  濃度では 1982 年以降減少している。ただし、その  $^{137}\text{Cs}$  値の減少幅 (約 20%) は、大気降下物の  $^{137}\text{Cs}$  濃度の減少幅 (90%以上) より大幅に小さい。一方、泥炭コア中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度が急激に増加し始めた時期は 1964 年頃であり、これは大気  $^{137}\text{Cs}$  濃度のピーク年代と一致する。

このようなオタドマリ沼の  $^{137}\text{Cs}$  濃度のピーク年代と大気中降下物の  $^{137}\text{Cs}$  濃度のピーク年代のずれの要因として、一度地表に固定された  $^{137}\text{Cs}$  がある程度の時間経過後に湖沼へ移動し再固定していることが、一つの可能性として考えられる。この場合、 $^{137}\text{Cs}$  のインベントリーは大気  $^{137}\text{Cs}$  降下量から見積もられる値より大きくなるはずである。しかしながら、オタドマリ沼の  $^{137}\text{Cs}$  インベントリーは 662 Bq/m<sup>2</sup> であり、札幌における  $^{90}\text{Sr}$  インベントリー (1028 Bq/m<sup>2</sup>; Momoshima *et al.*, 2008) から見積もられる  $^{137}\text{Cs}$  インベントリー (1645 Bq/m<sup>2</sup>) より小さいことから、この可能性は低い。2 つ目の可能性として、 $^{137}\text{Cs}$  が堆積後に拡散していることが考えられる。オタドマリ沼の泥炭コアでは、核実験の始まる 1940 年以前の層準にも  $^{137}\text{Cs}$  が検出されている。 $^{137}\text{Cs}$  は他の放射性核種に比べ

ると堆積物の深部まで侵入やすい (e.g., Holby and Evans, 1996) ことが知られており、三重県英虞湾の堆積物 (Momoshima *et al.*, 2008) でもこのような事例が報告されている。Cs は Pb とは異なり、間隙水に溶け出しやすく、間隙水中を移動しやすいため、分子拡散で期待されるよりも大きく移動する (Momoshima *et al.*, 2008) と考えられており、オタドマリ沼の泥炭中においても同様に  $^{137}\text{Cs}$  の移動があったと考えられる。

以上のように、オタドマリ沼泥炭の  $^{137}\text{Cs}$  のピーク年代は、大気中降下物の  $^{137}\text{Cs}$  濃度のピーク年代とは多少ずれがあるが、 $^{137}\text{Cs}$  濃度が急激に増加し始めた時期と excess  $^{210}\text{Pb}$  から求めた堆積年代は比較的整合的であることから、excess  $^{210}\text{Pb}$  から求めた堆積年代は信頼性が高いと考えられる。 $^{210}\text{Pb}$  年代に基づくと、表層部 16 cm は過去約 150 年間に堆積したと推定される。

#### 4-1-3. 泥炭コアの堆積年代決定

16 cm 以深については、excess  $^{210}\text{Pb}$  が検出されないため、16 cm 以深の堆積年代の推定方法を検討する。表層部 10 cm では、 $^{14}\text{C}$  年代値と  $^{210}\text{Pb}$  年代値の間に一様に約 1000 年の差がある (図 2)。古い炭素成分の  $^{14}\text{C}$  濃度とその堆積量または付加量が常に一定と仮定すると、泥炭有機物の  $^{14}\text{C}$  年代値が実際の堆積年代より常に 1000 年古くなる。しかし、10.0~16.0 cm 深の堆積年代を、泥炭有機物の  $^{14}\text{C}$  年代値を 1000 年若返らせることで決定した場合、 $^{210}\text{Pb}$  年代値と矛盾が生じる。すなわち、 $^{14}\text{C}$  暦年代値 (cal AD) から 1000 年若返らせた年代値と  $^{210}\text{Pb}$  年代値に 120~1770 年の差が生じることから、古い炭素成分の  $^{14}\text{C}$  濃度とその堆積量または付加量は一定ではないと考えられる。また、10.0~16.0 cm 深の  $^{14}\text{C}$  年代値に上下の逆転も見られる。以上のことから、オタドマリ沼の泥炭については、泥炭有機物の  $^{14}\text{C}$  年代値を使った堆積年代の推定はできない。上述した通り、表層部 16cm の  $^{210}\text{Pb}$  年代の信頼性が高いことから、本研究では、16 cm 以深も表層部の堆積速度と同じく一定であると仮定し、40cm 長の泥炭コアの堆積年代を決定した。

#### 4-2. 利尻島へ大気輸送される鉛の量および供給源の時系列変化

鉛濃度と鉛同位体比の変化パターン (図 3, 4) から、これらの時系列変化は 4 つの期間 A (1650~1880 年)、B (1880~1960 年)、C (1960~1995 年)、D (1995~現在) に区分できる。各期間の鉛の起源についてそれぞれ考察する。

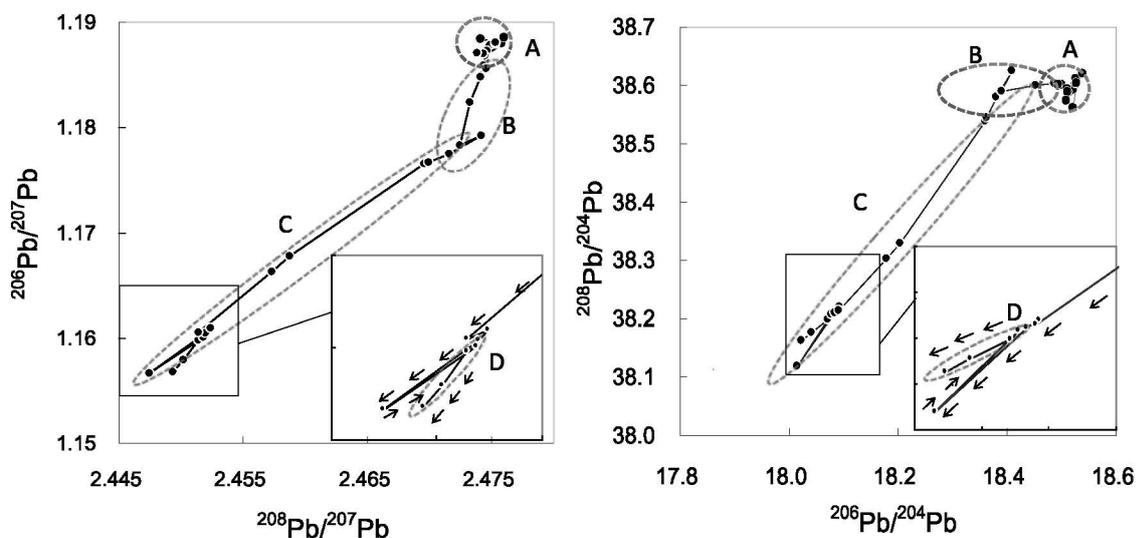


Fig. 4. Variation of Pb isotopes of the Otadomari peat core.

図 4. オタドマリ沼泥炭コアの鉛同位体比変化

#### 4-2-1. 自然起源の鉛（期間 A: 1650～1880 年）

この期間、泥炭試料中の混酸溶出成分の鉛濃度は低く、ほぼ一定であり、バルクの Pb/Sc 比、鉛同位体比もほぼ一定であった。この鉛の同位体比は、利尻島の玄武岩 (Shibata *et al.*, 1997) とユーラシア大陸起源のレス (Jones *et al.*, 2000) の混合で説明できる。それぞれの鉛濃度 (Gallet *et al.*, 1996) と同位体比より、この泥炭試料中の鉛の利尻島玄武岩とレスの混合比率は約 3:2 と見積もられる。期間 A にオタドマリ沼に供給された鉛はこれらの自然由来の鉛が大部分を占めると考えられる。この鉛濃度、鉛同位体比は人為起源鉛の寄与を評価する際のバックグラウンドになる。

#### 4-2-2. 人為起源鉛の寄与の開始（期間 B: 1880～1960 年）

1880 年から 1920 年にかけて、混酸溶出成分の鉛は 4 ppm から 11 ppm へと徐々に増加し (図 3)、それに伴いバルクの Pb/Sc 比、鉛同位体比も変化していく (図 4)。1880 年ごろに人為起源鉛の付加が始まり、1920 年頃までの間に徐々に増大したことを示している。

1870～1920 年頃、日本では大量に輸入されていたオーストラリア産の鉛鉱石が、大気中に放出されていた。この影響は東京湾の堆積物コア (Hirao *et al.*, 1986) や小笠原諸島のサンゴ (Inoue and Tanimizu, 2008) の鉛同位体比の記録にも顕著に見られ、オーストラリア産鉛鉱石の同位体比 (Cumming *et al.*, 1975) に近づくようにシフトする。この期間のオタドマリ沼泥炭の同位体比はオーストラリア産鉛鉱石の同位体比とは明らかに異なる方向へ変化していることから、この鉛濃度の増加、同位体比の変化は日本列島起源の人為鉛によるものではないと考えられる。期間 A の鉛は利尻島玄武岩の風化碎屑物とユーラシア大陸起源の黄砂を起源としており、オタドマリ沼泥炭にはユーラシア大陸から大気輸送される物質が堆積している。このことを考慮すると、人為起源の鉛についても同様にロシア、中国などユーラシア大陸から輸送されていることが予想される。

この期間の泥炭の Pb 同位体比の変化は、ロシア・カザフスタンの鉛鉱石、石炭の値 (Mukai *et al.*, 2001) とは異なる方向であるため、シベリア方面からの人為起源鉛の寄与は小さいと考えられる。泥炭の Pb 同位体比は、中国の鉛鉱石・石炭などの値 (Zhu *et al.*, 1995; Mukai *et al.*, 1993) へと近づくように変化している。利尻島に降下・堆積した人為起源の鉛は、特に、中国南部から揚子地域で産出された鉛鉱石 (Zhu *et al.*, 1995) や中国北部産の石炭から生じた鉛 (Mukai *et al.*, 1993) が寄与している可能性がある。

#### 4-2-3. 人為起源鉛の急激な増大（期間 C: 1960～1995 年）

1960 年から 1975 年にかけて、混酸溶出成分の鉛の濃度は 13 ppm から 31 ppm まで急激に増加し、バルクの Pb/Sc 比も大きく増加する。バルクの同位体比も、期間 B とは異なる方向へと大きくシフトする。1975 年以降、1995 年までは、Pb の濃度、同位体比ともに大きな変化は見られない。

この時期の利尻島の鉛同位体比の変動パターンは、東京湾堆積物や小笠原諸島のサンゴに見られる  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  増加方向への同位体比変動 (Hirao *et al.*, 1986; Inoue and Tanimizu, 2008) とは異なり、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  は減少している。東京湾や小笠原諸島では、日本列島起源の人為起源鉛の寄与が大きい。利尻島では期間 C においても日本列島で放出された人為起源鉛の寄与は小さいと考えられる。したがって、1960 年以降の泥炭中の鉛濃度と同位体比の大きな変化は、利尻島に輸送される人為起源鉛の供給源がユーラシア大陸内で大きく変化したことによると推察される。

利尻島泥炭の鉛同位体比は、ロシア国内の大気浮遊性粒子の値 (Bollhoffer *et al.*, 2001, 2002) と中国北部の大気浮遊性粒子の値 (Mukai *et al.*, 2001) の間を、より中国北部の大気浮遊性粒子の値

に近づく方向に変化する。すなわち、1960～1995年では中国国内で大気放出された鉛に加え、ロシア国内で放出された鉛が利尻島に輸送され、降下していると考えられる。

#### 4-2-4. 人為起源鉛の再増大 (期間 D: 1995～現在)

1995年以降、利尻島泥炭の混酸溶出成分の鉛は再び急激に増加し、2005年には38 ppmと最大となる。バルクのPb/Sc比も大きく増加し、同位体比も期間Cの変化とはやや異なる方向へと変化する。

この期間の鉛同位体比も、現在日本で観測されている大気浮遊性粒子の値 (Bollhofer *et al.*, 2001, 2002) とは異なる方向へと変化しており、これは期間B、Cと同様、日本で放出された人為起源鉛の利尻島泥炭への寄与が小さいことを意味する。

期間Dの利尻島泥炭の鉛同位体比は、期間Cに比べ中国北部の大気浮遊性粒子の値により近づく方向に変化している。すなわち、中国北部で放出された鉛の寄与がロシア起源の鉛より相対的に大きくなったと考えられる。小笠原諸島のサンゴでも、1980年以降は日本列島における人為起源鉛の排出量が減少したためその寄与が減少し、中国の大気浮遊性粒子の寄与が確認されている (Inoue and Tanimizu, 2008)。中国国内における産業が急激に発展を遂げ、中国国内で大気中に放出される鉛量も増加したために、ユーラシア大陸から利尻島に大気輸送される鉛は、ロシア起源に対し中国起源の寄与の割合が大きくなったと考えられる。

## 5. まとめ

利尻島泥炭コアの鉛の同位体比の時系列変化より、利尻島に降下・堆積した鉛は、日本国内で人為的に放出された鉛の影響が小さく、国外で放出された鉛の寄与が大きいことが示唆された。具体的には、同位体比の時系列変化より、利尻島に過去120年間に降下・堆積した鉛は、偏西風の風上に位置する中国、ロシア国内で人為的に放出された鉛の大気降下物の寄与が大きく、特に、中国での鉛利用の変化をより強く反映していることが示された。このことから、利尻島オタドマリ沼の泥炭コアはユーラシア大陸から大気輸送される越境鉛の歴史的変遷を明らかにするために有用と考えられる。日本列島内に降下する大気浮遊性粒子は、北部と南部ではユーラシア大陸各国で放出された鉛の寄与率が変わる (Nakano *et al.*, 2006) と言われている。今後、ユーラシア大陸から日本列島・太平洋への越境汚染の歴史的変遷の全貌を解明するためには、日本列島の日本海側を対象地域を広げ、さらなる調査を進めることが必要であろう。

## 謝辞

オタドマリ沼水の<sup>14</sup>C年代測定の前処理は名古屋大学年代測定総合研究センター太田友子氏、微量炭素の<sup>14</sup>C年代測定は名古屋大学理学部加藤ともみ氏に協力していただきました。ゲルマニウム半導体検出器の測定、鉛の分離、MC-ICP-MSの測定は高知大学全国共同利用(11A023, 11A022)の成果であり、高知大学海洋コア総合研究センター村山雅史教授、マリン・ワーク・ジャパン高知海洋課永石一弥博士、松岡淳博士にお世話になりました。ここに深く感謝いたします。

## 引用文献

- Bollhofer, A., Rosman, K.J.R. (2001) Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1727-1740.  
Bollhofer, A., Rosman, K.J.R. (2002) The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the

- Southern and North Hemispheres, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1375-1386.
- Cumming, G. L. and Richards, J. R. (1975) Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth, *Earth and Planetary Science Letters*, 28, 155-171.
- Ewing, S. A., Christensen, J. N., Brown, S. T., Vancuren, R. A., Cliff, A. A., Depaolo, S. J. (2010) Pb isotopes as an indicator of the Asian contribution to particulate air pollution in urban California, *Environmental Science & Technology*, 44, 8911-8916.
- Gallet, S., Jahn, B., Torii, M. (1996) Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications, *Chemical Geology*, 133, 67-88.
- Hirao, Y., Mabuchi, H., Fukuda, E., Tanaka, H., Imamura, T., Todoroki, H., Kimura, K., Matsumoto, E. (1986) Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries, *Geochemical Journal*, 20, 1-15.
- Holby, O., Evans, S. (1996) The vertical distribution of Chernobyl-derived radionuclides in a Baltic Sea sediment, *Journal of Environmental Radioactivity*, 33, 129-145.
- Igarashi, Y. (2006) Late Holocene vegetation history in Minamihama Wetland and Numaura Wetland, Rishiri Island, Hokkaido, *Rishiri Studies*, 25, 71-82 (in Japanese with English abstract).
- Inoue, M., Tanimizu, M. (2008) Anthropogenic lead inputs to the western Pacific during the 20th century, *Science of the Total Environment*, 406, 123-130.
- Jones, C. E., Halliday, A. N., Rea, D. K., Owen, R. M. (2000) Eolian inputs of lead to the North Pacific, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1305-1416.
- Minami, M., Miyata, Y., Nakamura, T. (2011) <sup>14</sup>C sample preparation with stepwise heating, *Summaries of Researches using AMS at Nagoya University*, 22, 225-228 (in Japanese with English abstract).
- Minami, M., Kato, T., Miyata, Y., Nakamura, T., Hua, Q. (2012) Small-mass AMS radiocarbon analysis at Nagoya University, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. (in press)
- Mukai, H., Furuta, N., Fujii, T., Ambe, Y., Sakamoto, K., Hashimoto, Y., (1993) Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes, *Environmental Science and Technology*, 27, 1347-1356.
- Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T. (2001) Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites, *Environmental Science & Technology*, 35, 1064-1071.
- Momoshima, N., Ueda, Y., Sugihara, S., Yamagata, Y., Kokubu, H. (2008) Investigation of sedimentation rate in Ago Bay, Japan by lead-210 dating, *Chikyukagaku (Geochemistry)*, 42, 99-111 (in Japanese with English abstract).
- Nakamura, T., Nakai, N., Kimura, M., Kojima, S., Maeda, H. (1986) Geological studies on radionuclides distributed in the bottom sediments of Lake Biwa, *Journal Sedimentological Society of Japan*, XXV, 1-14 (in Japanese with English abstract).
- Nakamura, T., Nakai, N. (1988) Fundamentals of radiocarbon dating –With accelerator mass spectrometry–, *The Memoirs of the Geological Society of Japan*, 29, 83-106 (in Japanese with English abstract).
- Nakamura, T., Watanabe, T., Matsunaka, T., Nishimura, M., Zhu, L., Ohta, T., Minami, M. (2008) Is <sup>14</sup>C concentration higher for plants growing at high altitude Tibetan Plateau than those at the sea level?, *Summaries of Researches using AMS at Nagoya University*, 19, 110-116 (in Japanese with English abstract).
- Nakano, T., Morohashi, S., Yasuda, H., Sakai, M., Aizawa, S., Shichi, K., Morisawa, T., Takahashi, M.,

- Sanada, M., Matsuura, Y., Sakai, H., Akama, A., Okada, N. (2006) Determination of seasonal and regional variation in the provenance of dissolved cations in rain in Japan based on Sr and Pb isotopes, *Atmospheric Environment*, 40, 7409-7420.
- Okuno, M., Mori, Y., Ueda, K., Nakamura, T., Nagaoka, S., Aizawa, J., Fujiki, T., Konomatsu, M., Inenaga, K., Mizuta, T. (2006) Physical properties and radiocarbon age of the KS0304 core from the Kashinokibaru Marsh in northern Kyushu, SW Japan, *Department of Applied Mathematics, Fukuoka University, Japan*, 35, 31-41 (in Japanese with English abstract).
- Roux, G. L. and Marshall, W. A. (2011) Constructing recent peat accumulation chronologies using atmospheric fall-out radionuclides, *Mires and Peat*, 8, 1-14.
- Shibata, T. and Nakamura, E. (1997) Across-arc variations of isotope and trace element compositions from Quaternary basaltic volcanic rocks in northeastern Japan: Implications for interaction between subducted oceanic slab and mantle wedge, *Journal of Geophysical Research*, 102, 8051-8064.
- Shibata, S., Kawano, E., Nakabayashi, T. (2005) Atmospheric [ $^{14}\text{C}$ ]  $\text{CO}_2$  variations in Japan during 1982-1999 based on  $^{14}\text{C}$  measurements of rice grains, *Applied Radiation and Isotopes*, 63, 285-290.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P. G., Cheburkin, A. K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J. D., Reese, S., Van Der Knaap, O. (1998) History of atmospheric lead deposition since 12,370  $^{14}\text{C}$  yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland, *Science*, 281, 1635-1640.
- Tanimizu, M. and Ishikawa, T. (2006) Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples, *Geochemical Journal*, 40, 121-133.
- Zhu, B. (1995) The mapping of geochemical provinces in China based on Pb isotopes, *Journal of Geochemical Exploration*, 55, 171-181.

## 日本語要旨

ユーラシア大陸から日本列島・太平洋へ輸送された越境鉛の歴史的変遷を解明するため、北海道利尻島の泥炭から採取したコアの鉛の濃度および同位体比から、鉛の供給源解析を行った。まず、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  法により泥炭コアの堆積速度を決定した。求められた堆積速度 (1.1 mm/yr) は周辺の泥炭湿地の堆積速度の報告値に近い値であり、信頼できる年代値と考えられる。コア (40 cm 長) の最下層の堆積年代は西暦 1650 年であり、過去 350 年間の記録に相当する。一方、泥炭表層部の  $^{14}\text{C}$  年代は  $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  年代と比較し約 1000~5000 年古く、 $^{14}\text{C}$  年代は実際の堆積年代を表していないと考えられた。

鉛の濃度はコア最深部から表層に向かい 4 ppm から 60 ppm へと増加し、鉛同位体比  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  は低下していることから、現在に向かって人為起源鉛が増加していることが推察された。泥炭に含まれる自然起源鉛は、島内の玄武岩起源の物質と大気輸送された中国大陸起源の風成塵の混合であり、19 世紀後半以降は、人為起源鉛の寄与も受けていた。泥炭の鉛同位体比の特徴から、日本本土で人為的に放出された鉛の寄与は小さく、中国とロシアで放出された鉛が主に寄与していることが示唆された。