

総説 [Review]

塩湖での微量元素の動態 –炭酸化学種濃度との関係–

望月陽人*・細田耕・杉山雅人

(2014年3月28日受付, 2014年4月25日受理)

Behavior of trace elements in saline lakes –relationship with carbonate species concentration–

Akihito Mochizuki*, Ko Hosoda and Masahito Sugiyama

摘要

主要陰イオン総濃度に占める炭酸化学種の割合にもとづいて世界各地の塩湖を二種類に分類し、それぞれの湖での微量元素の化学動態を概説した。炭酸化学種が濃縮されpHが8~10と高い塩湖では、アクチノイドとバナジウムが高濃度を示し、軽ランタノイドに比べて重ランタノイドの濃度が高く、微量アルカリ土類金属の濃度は低い。これに対して、炭酸化学種が涸渇しpHが6~8と低い塩湖では、アクチノイドとバナジウムの濃度は低く、重ランタノイドに比べて軽ランタノイドが高濃度を示し、微量アルカリ土類金属の濃度は高い。これらのことから、塩湖における微量元素の動態には、炭酸化学種の濃度とpHが大きく影響していると考えられた。

キーワード：塩湖, 微量元素, 炭酸化学種, pH

Abstract

Saline lakes worldwide are classified into two groups based on the proportion of carbonate species in the total concentration of major anions, and the behaviors of trace elements in lakes within their respective groups are summarized. In carbonate species-enriched lakes where the pH ranges from 8 to 10, concentrations of actinoids and vanadium are high, heavy lanthanoids shows higher concentrations than lanthanoids, and concentrations of trace alkaline earth metals are low. In contrast, in carbonate species-depleted lakes where the pH ranges from 6 to 8, concentrations of actinoids and vanadium are low, light lanthanoids shows higher concentrations than heavy lanthanoids, and concentrations of trace alkaline earth metals are high. It is suggested that the concentration of carbonate species and the pH level affects the behavior of various trace elements in saline lakes.

Keywords: Saline lakes, Trace elements, Carbonate species, pH

緒言

乾燥地域の内陸部には、溶存成分が高度に濃縮され数 g L^{-1} ～数百 g L^{-1} もの総塩濃度を示す湖が存在する。このような湖を「塩湖」という。塩湖では蒸発が卓越しており、顕著な流出河川も存在しない。このため、溶存成分が湖水中に濃縮され、溶解度積に達した一部の成分は沈殿除去される。有名な塩湖にはカスピ海 (Caspian Sea, ロシア・アゼルバイジャン・イランなど)、アラル海 (Aral Sea, カザフスタン・ウズベキスタン)、死海 (Dead Sea, イスラエル・ヨルダン)、グレートソルト湖 (Great Salt Lake, アメリカ合衆国) などがある。

高塩濃度の水を湛える湖には、上述した内陸性のものに加えて、海水と淡水とが混合した水 (汽水) に由来する海洋性のものもある。たとえばマラカイボ湖 (Maracaibo Lake, ベネズエラ)、チリカ湖 (Chilika Lake, インド) などがこれに属する。日本には内陸性の高塩濃度湖はなく、宍道湖、中海、浜名湖などの高塩濃度湖は海洋性のものであるため、「塩湖」ということのような汽水湖のことを思い浮かべられるかもしれない。しかし日本陸水学会 (2006) の「陸水の事典」によれば、塩湖と汽水湖は以下のように厳密に区別されている。

塩湖 (Saline Lake) : 乾燥地域に分布する、湖水に含まれる総塩分が 0.5 g L^{-1} 以上の湖沼

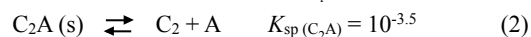
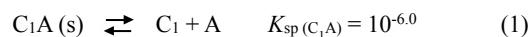
汽水湖 (Blackish Lake) : 沿岸河口域に分布する、総塩分が約 $0.5\sim 30 \text{ psu}$ (psu : 実用塩分単位) の汽水を湛えた湖沼

そこで、本総説でもこの定義に従い、世界の乾燥地域に分布し卓越した水の蒸発により高い塩濃度を示す湖のみを「塩湖」と呼ぶ。

塩湖では水の蒸発に伴い溶存成分が濃縮され、ある陽イオンと陰イオンの活量積が溶解度積に達すると、両イオンは等しい当量 (価数の絶対値とモル数との積) で鉱物として析出する。ここでは、価数の絶対値が等しい陽イオン C_1 , C_2 と陰イオン A の濃度が、蒸発濃縮に伴いどのように変化するかを模式的に示す。なお、塩湖では一般的に水の蒸発とともに流入も起こるが、以下では議論を簡単にするため、蒸発濃縮の進行中に水の流入は起こらないと仮定する。すなわち、湖盆に存在した十分量の水が蒸発のみを受け、湖水中の溶存成分が濃縮されると

きに起こる変化を考える。また、蒸発濃縮の進行に伴い各イオンの活量係数は連続的に変化するが、以下では常に 1 とする。

上述したイオンの組み合わせからなる鉱物の溶解度積 K_{sp} を、以下のように定義する。



蒸発濃縮に伴うこれらイオンの濃度変化を図 1 に示した。横軸の濃縮係数 (Concentration factor) とは、蒸発が起こる前の湖水の容積を V_0 、ある時点でのそれを V としたときに V_0/V として表される値であり、右に行くほど蒸発が進むことを意味している。また、縦軸は各イオンの濃度を表す。蒸発が起こる前 (濃縮係数 1 のとき) の各イオンの濃度は、図 1a では $[C_1] < [A]$ で、 $[C_1] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[C_2] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[A] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ である。一方、図 1b では $[C_1] > [A]$ で、 $[C_1] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[C_2] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[A] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ である。

蒸発濃縮の初期段階では、いずれのイオンも湖水の蒸発とともにその濃度が増加する。湖水が鉱物 C_1A に関して飽和となると、 C_1 と A のうち濃度の高いイオンが濃縮され、他方は涸渇する。図 1a では A が、図 1b では C_1 が濃縮される。図 1a ではその後、湖水が鉱物 C_2A に関して飽和となり、濃度の高い A が濃縮され低い C_2 が涸渇する。一方、図 1b では鉱物 C_1A の沈殿析出に伴い A の濃度が減少するため、この条件では湖水が鉱物 C_2A に関して飽和とならず、 C_2 の濃度も増加し続ける。

以上のことから、塩湖における各イオンの濃度は、流入水におけるわずかな組成の違いを反映して大きく変化することがわかる。また、鉱物の沈殿析出はイオンの濃縮と涸渇を引き起こすため、塩湖湖水の化学組成を大きく変化させる分岐点と見なすことができる。

主要成分とその組成

一般的な淡水と同様に、塩湖においても比較的少量に溶存する無機化学成分は Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ならびに SiO_2 である (Eugster and Hardie, 1978)。以下では、これら化学成分を「主要成分」、それを構成する元素 (ただし H と O は除く) を「主要元素」とし、主要元素以外の元素を「微量元素」と定義する。上述の例と同様に、塩湖における主要成分の組成は流入水

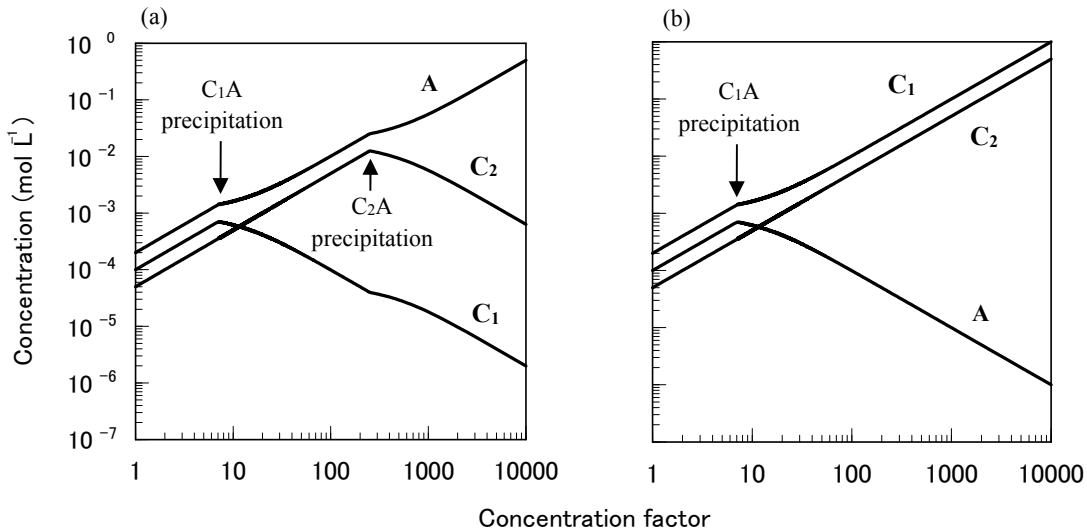


図 1. 蒸発濃縮に伴う陽イオン C_1 , C_2 と陰イオン A の濃度変化. (a) 濃縮係数 1 のとき, $[C_1] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[C_2] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[A] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (b) 濃縮係数 1 のとき, $[C_1] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[C_2] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[A] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. 鉱物 C_1A と C_2A の溶解度積ならびに濃縮係数の定義は本文中に記載.

Fig. 1. Concentration changes of cations C_1 , C_2 , and anion A , along with the evaporative concentration. (a) When the concentration factor is unity, $[C_1] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[C_2] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, and $[A] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (b) When the concentration factor is unity, $[C_1] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[C_2] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, and $[A] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Solubility products of minerals C_1A and C_2A and the definition of the concentration factor are explained in the text.

中のそれを反映して塩湖間で著しく異なる. そこで以下では, 塩湖の主要成分組成が蒸発濃縮に伴い変化する過程を概説する. なお本総説では, 塩湖の主要成分組成を Eugster and Hardie (1978) に従って以下のように表記する. すなわち, 主要陽イオンの総モル濃度に対して 5% 以上存在するもののみを降順に並べ, 5~25% のイオンには括弧を付す. 主要陰イオンについても同様に並べ, 陽イオンの後ろに表記する. ただし, 炭酸化学種 (HCO_3^- , CO_3^{2-}) に関しては, 両者のモル濃度の和を " CO_3 " として表す. 具体的な表記例は, たとえば $\text{Na} - \text{Cl} - \text{CO}_3 - (\text{SO}_4)$, $\text{Mg} - \text{Na} - (\text{Ca}) - \text{Cl}$ などである.

表 1 には, 主要成分の組み合わせにより生成する主な鉱物の溶解度積を示した. なお, K^+ はその大部分がアルミノケイ酸塩などの粘土鉱物により除去されるので (Eugster and Hardie, 1978), ここでは議論に含めない. これらの値から計算すると, 蒸発濃縮を受けた塩湖湖水からはまず Ca - 炭酸塩鉱物が析出する. この過程を経て生じる湖水の主要成分組成は, 流入水のそれを反映して以下のように変化する. 流入水において,

I. $2[\text{Ca}^{2+}] < [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ のとき: Ca^{2+} が涸渇し炭酸化学種に富む湖水に変化

II. $2[\text{Ca}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ のとき: 炭酸化学種が涸渇し Ca^{2+} に富む湖水に変化

なお, 両辺の値が等しいときには蒸発濃縮が進行してもその関係が保たれ, 濃縮や涸渇は起こらない (Stumm and Morgan, 1996). 本総説ではこのような場合は取り扱わない.

I の場合, Ca^{2+} が CaCO_3 として除去され涸渇する. Mg^{2+} も $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ や MgCO_3 などの炭酸塩鉱物, あるいは $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ などのケイ酸塩鉱物として除去される. これに伴い湖水の主要成分組成は $\text{Na} - \text{Cl} - \text{CO}_3 - \text{SO}_4$ 型となる. さらに蒸発が進むと, 湖水は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ などの Na - 硫酸塩鉱物や $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ などの Na - 炭酸塩鉱物に関して飽和となり, $\text{Na} - \text{Cl} - \text{CO}_3$ 型や $\text{Na} - \text{Cl}$ 型の主要成分組成を示す (Eugster and Hardie, 1978). $\text{Na} - \text{Cl}$ 型の組成を示すまで湖水には炭酸化学種が濃縮されており, その pH は 8~10 と高い (Eugster and Hardie, 1978; Stumm and Morgan, 1996).

II の場合, CaCO_3 の沈殿析出に伴い湖水には Ca^{2+} が濃縮される. このとき, 湖水の主要成分組成は流入水のそれに応じて以下のいずれかに分類される.

表 1. 塩湖の主要成分から構成される代表的な鉱物とその溶解度積.

Table 1. Representative minerals consisting of major chemical components in saline lakes, with associated solubility product constants.

Mineral	Formula	Solubility product	Reaction
Halite	NaCl	$10^{-1.60}$	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
Thenardite	Na_2SO_4	$10^{-0.32}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
Mirabilite	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$10^{-1.11}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$
Thermonatrite	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$10^{-0.64}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Natron	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$10^{-1.31}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$
Calcite	CaCO_3	$10^{-8.48}$	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Aragonite	CaCO_3	$10^{-8.30}$	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Anhydrite	CaSO_4	$10^{-4.36}$	$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$10^{-4.61}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$10^{-17.1}$	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$
Magnesite	MgCO_3	$10^{-7.46}$	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$10^{-2.13}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$10^{23.1}$	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{Si}(\text{OH})_4$

溶解度積は温度 25 °C の無限希釈溶液における値であり, MINEQL+ (version 4.6; Shecher and McAvoy, 2007) のデータベースから引用した.

The constants are the infinite dilution values at 25 °C, which are cited from a database of the solution equilibrium computer program, MINEQL+ (version 4.6; Shecher and McAvoy, 2007).

- (1) $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{SO}_4^{2-}]$ かつ $[\text{Ca}^{2+}] > [\text{Mg}^{2+}]$
- (2) $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{SO}_4^{2-}]$ かつ $[\text{Ca}^{2+}] < [\text{Mg}^{2+}]$
- (3) $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] < [\text{SO}_4^{2-}]$ かつ $[\text{Ca}^{2+}] > [\text{Mg}^{2+}]$
- (4) $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] < [\text{SO}_4^{2-}]$ かつ $[\text{Ca}^{2+}] < [\text{Mg}^{2+}]$

これらの湖水がさらなる蒸発を受けると、まず $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの Ca - 硫酸塩鉱物、次いで $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ などの Mg - 硫酸塩鉱物の析出を経て、それぞれ異なる組成の湖水へ変化する。(1), (2) の場合には SO_4^{2-} が涸渇し Ca^{2+} と Mg^{2+} が濃縮されるため、(1) では Ca - Na - Cl 型や Na - Ca - (Mg) - Cl 型、(2) では Mg - Na - Cl 型や Mg - Na - (Ca) - Cl 型の湖水となる。一方、(3), (4) の場合には Ca^{2+} と Mg^{2+} が涸渇し SO_4^{2-} が濃縮されるため、(3) では Na - SO_4 - Cl 型、(4) では Mg - Na - SO_4 - Cl 型などの組成を示す。(4) で Mg^{2+} が完全に除去されないのは、Mg - 硫酸塩鉱物の溶解度積が比較的大きいためであると考えられる(表 1)。このように、II の湖水の発達過程は流入水の組成を反映した複雑なものとなっている。しかし、いずれも炭酸化学種が涸渇しており、pH は 6~8 と低い (Eugster and Hardie, 1978; Stumm and Morgan, 1996)。

微量元素の動態と炭酸化学種との関係

主要成分と比較すると、塩湖における微量元素の挙動

や組成決定要因に関する研究は少ない。中でも、ある特定の塩湖における微量元素の動態に着目した研究は比較的多数存在するのに対して (たとえば死海: Nissenbaum (1977) など; モノ湖 (Mono Lake): Simpson et al. (1982) など)、世界各地の塩湖を化学組成や水質にもとづいて分類・比較し、微量元素の動態に関する一般則を導き出すような研究はほとんど見受けられない。塩湖では通常の淡水湖と比べて溶存成分の濃度ははるかに高く、湖ごとの主要成分組成の差も著しいため、周囲の環境を鋭敏に反映して変化する微量元素の濃度や動態も塩湖間で顕著な差を示すと考えられる。このような極限ともいえる環境下での微量元素の動態を明らかにすることで、通常の湖における地球化学的過程、たとえば濃度の決定要因や物質循環に関する理解も深まるであろう。

本総説では、主要陰イオン総濃度に占める炭酸化学種の割合にもとづいて世界各地の塩湖を二種類に分類し、それぞれの湖における微量元素の動態を概観する。上述のように、蒸発濃縮を受けた塩湖水からは Ca - 炭酸塩鉱物が最初に析出する。したがって、塩湖は炭酸化学種が濃縮され高い pH を示すものと、それが涸渇し低い pH を示すものとに二分される。望月 (2014) は、炭酸イオンと溶存錯体を形成する U の濃度が、炭酸化学種の濃縮された塩湖では高く、涸渇した塩湖では低いことを紹介

した。また、先行研究を俯瞰すると、ランタノイドなど
 その他複数の微量元素の動態も、炭酸化学種や pH の影
 響を受けて塩湖間で大きく異なっている。そこで本総説
 では、塩湖における動態がこれらの因子に支配されてい
 る微量元素に着目し、その動態を塩湖間で比較しながら
 概説する。

なお、塩湖では塩分成層ならびに水温成層により湖水
 の鉛直循環が滞ることがある（たとえばモノ湖: Jellison
 and Melack, 1993; ウォーカー湖 (Walker Lake) など:
 Melack, 1983)。前者は密度の小さい淡水が塩水の上部に
 流入することにより、後者は夏期に表層水温が上昇し深
 層水との温度差が生じることにより発生する。湖水の鉛
 直循環が滞ると塩湖でも底層水が還元的になることが
 ある。このような水域では、一般的な貧酸素・無酸素水
 塊で見られる鉄・マンガン溶出や硫化水素の生成など
 が観測される。しかし、議論が複雑となるのを避けるた
 め、本総説ではこのような還元的環境における微量元素
 の動態には言及せず、酸化的環境下でのものみに議論
 を絞る。

表 2 に、本総説で取り上げる塩湖の所在国、位置（経
 緯度）、pH ならびに主要成分組成を示した。

微量元素の動態

アクチノイド

アクチノイドは原子番号 89 の Ac から 103 の Lr まで
 の 15 元素の総称である。すべて放射性元素であり、²³²Th
 や ²³⁸U など一部を除いて半減期の短い核種が多いため、
 自然界での濃度は一般的に低い。また、原子番号 93 以降
 の元素はほぼすべて人工的に作られたものである。以下
 では、Th, Pa, U ならびに Pu の塩湖における動態を、比較
 的多数の報告がなされている U とそれ以外の元素とに
 分けて述べる。

なお、以下で取り上げる塩湖において、Pu の供給源は
 核実験や原子力事故に由来する核種の地球規模での拡
 散・降下である。それ以外のアクチノイドは、主として
 岩石の風化などに由来する自然起源のものである。

ウラン 原子番号 92 の U は、水圏における濃度がアク
 チノイドの中で比較的高い。これは、天然存在比 99.27 %
 を占める ²³⁸U が 4.47×10^9 年と非常に長い半減期を有す
 ること（桜井, 2007）、中性からアルカリ性の酸化的な水
 圏において炭酸錯体 ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) を形成

表 2. 塩湖の所在国、位置（緯経度）、pH ならびに主要成分組成。

Table 2. Countries of origin, longitude and latitude, pH and the major chemical composition of saline lakes.

Lake	Country	Longitude	Latitude	pH	Composition	Ref.
Carbonate species-enriched lakes						
Soap	United States of America	47°24.20' N	119°29.31' W	—	Na-CO ₃ -Cl-(SO ₄)	[1]
Mono	United States of America	38°01.00' N	119°00.23' W	9.77	Na-Cl-CO ₃ -(SO ₄)	[2]
Abert	United States of America	42°41.08' N	120°13.26' W	9.71	Na-Cl-CO ₃	[3]
Walker	United States of America	38°42.23' N	118°42.22' W	9.52	Na-Cl-CO ₃ -(SO ₄)	[3]
Van	Turkey	38°43.25' N	42°54.27' E	9.73	Na-Cl-CO ₃ -(SO ₄)	[4]
Shaazgai	Mongolia	49°14.28' N	91°16.25' E	9.4	Na-Cl-(CO ₃)	[5]
Shar Burdiin	Mongolia	48°19.12' N	114°31.31' E	9.77	Na-CO ₃ -Cl-(SO ₄)	[6]
Ahryan	Mongolia	49°36.92' N	102°40.65' E	9.3	Na-Cl-(CO ₃)	[7]
Tsagaan	Mongolia	49°57.31' N	105°21.28' E	9.3	Na-Cl-CO ₃	[7]
Carbonate species-depleted lakes						
Chaka	China	36°42.15' N	99°06.26' E	6.92	Mg-Na-(K)-Cl-(SO ₄)	[8]
Dabuxun	China	37°02.10' N	95°07.33' E	5.58	Mg-Cl	[8]
Xiaoqaidam	China	37°30.11' N	93°56.11' E	7.75	Na-Cl-(SO ₄)	[8]
Dead Sea	Israel and Jordan	31°33.54' N	35°28.41' E	6.16	Mg-Na-(Ca)-(K)-Cl	[9]

緯経度は世界測地系 (WGS84) で表記。—: データなし。[1] Eugster and Hardie (1978), [2] Johannesson and Lyons (1994), [3] Johannesson et al. (1994), [4] Reimer et al. (2009), [5] Isupov et al. (2011), [6] Linhoff et al. (2011), [7] 村田 (2011), [8] Vengosh et al. (1995), [9] Möller et al. (2007),

Longitude and latitude are expressed using the world geodetic system, WGS84. —: no data. [1] Eugster and Hardie (1978), [2] Johannesson and Lyons (1994), [3] Johannesson et al. (1994), [4] Reimer et al. (2009), [5] Isupov et al. (2011), [6] Linhoff et al. (2011), [7] Murata (2011), [8] Vengosh et al. (1995), and [9] Möller et al. (2007).

して安定に溶存すること (Langmuir, 1978) による。

世界各地の塩湖における溶存態 U 濃度を、海洋での値とともに表 3 に示す。炭酸化学種が濃縮された塩湖ではその濃度が総じて高い。中でも、モンゴル東部のシャー・バルジーン湖 (Shar Burdiin Lake) で観測された 62,500 nmol L⁻¹ (14.9 mg L⁻¹) という値は、これまでに表層水において報告された自然由来の U 濃度の中で最も高いとされている (Linhoff et al., 2011)。一方、炭酸化学種が涸渇している塩湖ではその濃度が低い。

塩湖に流入する河川水・湧水中の U 濃度を表 3 に示す。これらの値は塩湖間での差が大きい。しかし、たとえば炭酸化学種が濃縮されているワン湖 (Van Lake) と涸渇している死海において流入水中の U 濃度は同程度であり、ワン湖の U 濃度は流入河川に対して約 30 倍に増加しているのに対し、死海では 1/3 程度に減少している。このことから、両者の間に見られる U の濃度差が流入水中の濃度に起因するとは考えにくい。前者では U の濃縮が、後者では除去が起きていると推測される。

炭酸化学種が濃縮され pH が 8~10 の範囲にあるワン湖やシャー・バルジーン湖において、U の主要な溶存化学種は UO₂(CO₃)₃⁴⁻であると報告されている (Yaman et al.,

2011; Linhoff et al., 2011)。このことを平衡論の立場から検証するため、ワン湖における U の溶存化学種を、Reimer et al. (2009) の主要成分と pH ならびに Yaman et al. (2011) の U 濃度をもとに化学平衡計算ソフト MINEQL+ (ver. 4.6; Schecher and McAvoy, 2007) を用いて見積もった。この結果、U はほぼ 100 %が UO₂(CO₃)₃⁴⁻として溶存することが確かめられた。また、+6 価の U の鉱物 (UO₂(OH)₂·H₂O, UO₂(OH)₂, UO₂CO₃, KUO₂VO₄, Ca(UO₂)₂(VO₄)₂) の飽和度を、上述の値ならびに後述する Yaman et al. (2011) の V 濃度をもとに計算した結果、湖水はこれら鉱物に関して未飽和であった。ワン湖では U がほぼすべて炭酸錯体として溶存するため、これらの鉱物を形成する UO₂²⁺の濃度が極めて低くなっている (2.5 × 10⁻²⁴ mol L⁻¹; U 溶存化学種の 7.9 × 10⁻¹⁶%)。以上のことから、U は多量に存在する炭酸イオンとの錯生成により安定に溶存し、高濃度を示すことがわかる。

一方、炭酸化学種が涸渇した塩湖で U がどのような化学種として溶存しているのかについての報告は見られない。そこで、Möller et al. (2007) の観測結果をもとに死海における溶存化学種の決定を試みた。MINEQL+を用いて計算を行った結果、U は 83 %が UO₂Cl⁺、14 %が

表 3. 塩湖とその流入水ならびに海水における溶存態 U 濃度 (nmol L⁻¹)。

Table 3. Dissolved U concentrations in saline lakes, their inflowing waters, and the ocean (nmol L⁻¹).

Lake	Lake water		Inflowing water		
	Concentration	Ref.	Concentration	Ref.	Note
Carbonate species-enriched lakes					
Mono	1,350	[1]			
	2,310	[2]			
Van	319*	[3]	11.1	[3]	Bendirmahi River
	394*	[4]	4.29	[3]	Anonymous stream
Shaazgai	3,590*	[5]			
Shar Burdiin	62,500	[6]	360	[6]	Anonymous well
Ahryan	154	[7]			
Tsagaan	288	[7]			
Carbonate species-depleted lakes					
Dabuxun	2.32	[8]			
Dead Sea	7.23	[9]	24.4	[9]	Jordan River
	10.1	[10]	3.49	[10]	Jordan River
Ocean	14	[11]			

*表層水の平均値。[1] Anderson et al. (1982), [2] Simpson et al. (1982), [3] Yaman et al. (2011), [4] Zorer and Şahan (2011), [5] Isupov et al. (2011), [6] Linhoff et al. (2011), [7] 望月ら(未発表), [8] Yui et al. (1998), [9] Gavrieli and Halicz (2002), [10] Möller et al. (2007), [11] Ku et al. (1977)。

*Average in surface water samples. [1] Anderson et al. (1982), [2] Simpson et al. (1982), [3] Yaman et al. (2011), [4] Zorer and Şahan (2011), [5] Isupov et al. (2011), [6] Linhoff et al. (2011), [7] Mochizuki et al. (unpubl.), [8] Yui et al. (1998), [9] Gavrieli and Halicz (2002), [10] Möller et al. (2007), and [11] Ku et al. (1977)。

UO₂CO₃⁰, そして 3 %が UO₂OH⁺として溶存することが明らかとなった。また、後述する Lavi and Alfassi (1989) の V 濃度も用いて死海における U の鉱物の飽和度を計算した結果、湖水は KUO₂VO₄ ならびに Ca(UO₂)₂(VO₄)₂ に関して飽和していた。死海における UO₂²⁺の濃度は 1.6 × 10⁻¹² mol L⁻¹ (0.016 %) と見積もられ、これはワン湖の値よりはるかに高い。死海では pH と炭酸イオン濃度が低いため、ワン湖などに比べると U は UO₂²⁺として存在しやすい。したがって、U は上述の鉱物を形成し、湖水から除去される。

トリウム, プロトアクチニウム, プルトニウム これら元素は、U とは異なり水圏における溶存態濃度が低い。原子番号 90 の Th は、天然存在比 100 %の ²³²Th が 1.41 × 10¹⁰ 年という極めて長い半減期を有するが(桜井, 2007), ThO₂ の溶解度が低く粒子に吸着しやすいためほぼすべて固相へと除去される (LaFlamme and Murray, 1987) 。原子番号 91 の Pa は半減期が比較的短く (もともと長寿命の ²³¹Pa でも 3.27 × 10⁴ 年; 桜井, 2007) , 自然界にごく微量しか存在しない。原子番号 94 の Pu は天然にはほとんど存在しない人工元素であり、かつ Th と同様に粒子へ吸着されて固相へ移行するため(Simpson et al., 1980), 水圏での濃度は低い。しかし、炭酸化学種が濃縮された塩

湖におけるこれらアクチノイドの溶存態濃度は、一般的な水域に比べて高い。表 4 には、モノ湖における Th, Pa, Pu 核種の放射能濃度ならびにモル濃度変換値を、海洋での放射能濃度とともに示す。いずれの核種も海洋に比べて数桁高い値を示している。また、同じく炭酸化学種の濃縮されているソーブ湖 (Soap Lake) でも、Th 核種の濃度はモノ湖と同程度であった (²²⁸Th: 5.6 × 10⁻¹⁸ mol L⁻¹, ²³⁰Th: 3.0 × 10⁻¹³ mol L⁻¹, ²³²Th: 4.4 × 10⁻⁸ mol L⁻¹; LaFlamme and Murray, 1987) 。

Simpson et al. (1982) は、これらアクチノイドがモノ湖では炭酸イオンと錯体を形成して安定に溶存するため、他の水域に比べて濃度が高くなるという仮説を立てた。そして、次のような室内実験を行いその正当性を証明した。堆積物と平衡状態にあるモノ湖湖水に酸を加えて炭酸化学種を除去した後、pH をもとの値に戻すと、湖水に溶存していた Th と Pu は 90 %以上が堆積物に移行した。しかし、酸を添加した湖水に炭酸ナトリウムを加え炭酸化学種濃度を実験前と同程度に戻すと、堆積物中の Th と Pu は半分以上が湖水へ移行した。Th は Th(OH)₂CO₃⁰ や Th(OH)₄CO₃²⁻, Pu は PuO₂(OH)CO₃ のような炭酸ヒドロキシ錯体を形成し、その溶存安定性が高まったと考えられている (Anderson et al., 1982; Simpson et al., 1982; LaFlamme and Murray, 1987) 。

表 4. モノ湖ならびに海洋における溶存態 Th, Pa, Pu の放射能濃度 (mBq L⁻¹) とモル濃度 (mol L⁻¹) .

Table 4. Activity concentrations (mBq L⁻¹) and molar concentrations (mol L⁻¹) of dissolved Th, Pa and Pu in Mono Lake and the ocean.

Isotope	Mono Lake			Ocean		Lake/Ocean
	Activity concentration	Molar concentration	Ref.	Activity concentration	Ref.	
²²⁸ Th	16.1	2.3 × 10 ⁻¹⁸	[1]	~ 0.015	[4]	1,100 ~ 2,500 ~
	37.7	5.5 × 10 ⁻¹⁸	[2]			
²³⁰ Th	27.9	1.6 × 10 ⁻¹³	[1]	~ 0.022	[5]	1,300 ~ 2,400 ~
	52.2	3.0 × 10 ⁻¹³	[2]			
²³² Th	14.8	1.6 × 10 ⁻⁸	[1]	~ 0.0003	[6]	49,000 ~ 86,000 ~
	25.9	2.8 × 10 ⁻⁸	[2]			
²³⁴ Th	7,030	3.5 × 10 ⁻¹⁷	[2]	~ 29.6	[7]	238 ~
²³¹ Pa	1.33	3.3 × 10 ⁻¹⁵	[1]	~ 0.004	[5]	330 ~ 1,100 ~
	4.26	1.1 × 10 ⁻¹⁴	[2]			
²³⁸ Pu	0.034	2.3 × 10 ⁻¹⁹	[3]			
	0.021	1.4 × 10 ⁻¹⁹	[2]			
²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0.740		[3]	0.017 ~ 0.083	[8]	9 ~ 44 5 ~ 24 6 ~ 30
	0.407		[1]			
	0.518		[2]			

[1] Anderson et al. (1982), [2] Simpson et al. (1982), [3] Simpson et al. (1980), [4] Knauss et al. (1978), [5] Moore and Sackett (1964), [6] Moore (1981), [7] Bhat et al. (1969), and [8] Bowen et al. (1980).

炭酸化学種が潤渇した塩湖では, Th, Pa ならびに Pu の動態に関する研究は見られない. これらアクチノイドは低い炭酸イオン濃度のため容易に固相へ移行すると予測される. したがって, その溶存態濃度は極めて低く, 一方で堆積物はこれらアクチノイドを濃縮していると考えられる.

ランタノイド

ランタノイド (Lanthanoid, Ln) は原子番号 57 の La から 71 の Lu までの 15 元素の総称である. 後述するように, 電子配置に由来する特異的な性質を示し, 塩湖のみならずさまざまな水圏・地圏において地球化学的に興味深い挙動を示す元素群である.

塩湖における動態を述べる前に, ランタノイドの物理・化学的性質に関して概説する.

・化学的性質の類似性

ランタノイドは, 原子番号の増加に伴う電子の増加が内殻の 4f 軌道で起こり, 元素の化学的性質を決定する最外殻軌道 (6s・5d 軌道) の電子数は元素間で同じである. このため, ランタノイドの化学的性質は互によく似ている.

・ランタノイド収縮

上述したように, ランタノイドの電子の増加は内殻軌道で起こるため, 原子核の正電荷の増加に伴い電子がより強く原子核に引きつけられる. この結果, 原子・イオン半径は原子番号の増加とともに減少する. これを「ランタノイド収縮」という.

・イオンの価数と存在状態

ランタノイドのイオンは一般的に, 原子から最外殻軌道の 3 電子が失われた +3 価の陽イオンとして存在する. しかし, Ce と Eu は +3 価の状態において 4f 軌道が不安定となるため, それぞれ +4 価, +2 価として存在することがある. 特に +4 価の Ce は, 酸化的水域で +3 価の Ce の酸化により生じ, CeO_2 として固相へ移行する.

これらをふまえて以下では, 塩湖におけるランタノイドの動態について述べる. なお, ランタノイドの存在量は原子番号が偶数の元素の方が奇数のものより大きいので (Oddo-Harkins 則), 濃度そのものを原子番号に対してプロットするとジグザグのパターンを示し, 動態に関する議論が難しい. そこで以下では, ランタノイドの溶存態濃度を頁岩中の濃度 (Sholkovitz, 1988) で除することにより規格化した「頁岩規格化濃度」を用いる. 以下では, ランタノイドの濃度はすべて頁岩規格化濃度を指す. また, 縦軸に頁岩規格化濃度, 横軸にランタノイドを原子番号順に配置した図を「頁岩規格化プロット」と呼ぶ. ただし, 原子番号 61 の Pm は自然界にほとんど存在しないのでこのプロットから除いている.

炭酸化学種が濃縮された塩湖における溶存態ランタノイドの頁岩規格化プロットを図 2a に, 潤渇した湖におけるそれを図 2b に示した. 前者では原子番号の小さい軽ランタノイド (L-Ln) に比べて原子番号の大きい重ランタノイド (H-Ln) が高濃度であり, 一方後者では H-Ln に比べて L-Ln が高濃度である.

この理由として, 流入水中のランタノイド組成が塩湖

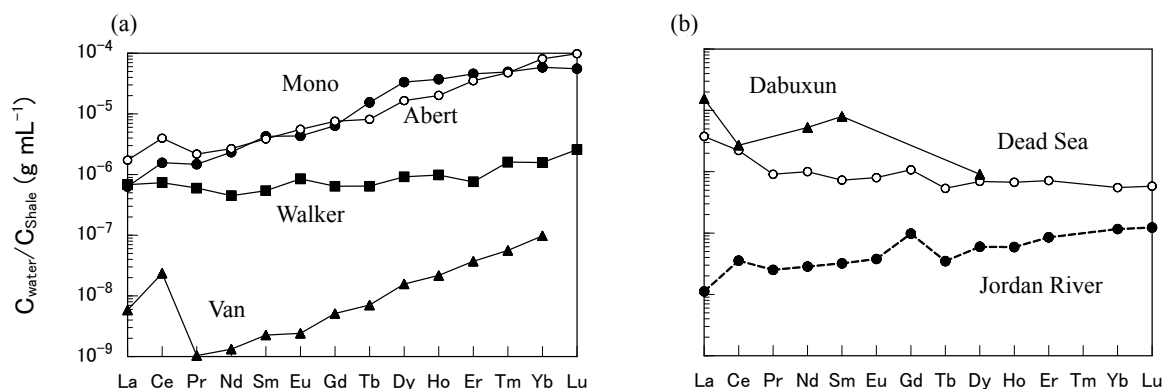


図 2. (a) 炭酸化学種が濃縮された塩湖と (b) 炭酸化学種が潤渇した塩湖における, 溶存態ランタノイドの頁岩規格化プロット. Sholkovitz (1988) の頁岩中濃度と, ワン湖 (Möller and Bau, 1993), モノ湖 (Johannesson and Lyons, 1994), アバート湖, ウォーカー湖 (ともに Johannesson et al., 1994), ダブスン湖 (Dabuxun Lake; Yui et al., 1998), 死海ならびにヨルダン川 (Möller et al., 2007) の濃度報告値をもとに, 著者作図.

Fig. 2. Shale-normalized plots of dissolved lanthanoids in (a) carbonate species-enriched saline lakes and (b) carbonate species-depleted saline lakes. These graphs were created by the authors using the reported lanthanoid concentrations in shale (Sholkovitz, 1988) and in water samples from Van Lake (Möller and Bau, 1993), Mono Lake (Johannesson and Lyons, 1994), Abert and Walker Lake (Johannesson et al., 1994), Dabuxun Lake (Yui et al., 1998), the Dead Sea, and the Jordan River (Möller et al., 2007).

湖水に反映されている可能性がある。しかし、モノ湖では H-Ln の濃度が L-Ln に比べて高いが (図 2a), 集水域の地質から考えると流入水にはむしろ L-Ln が濃縮していると推測される (Johannesson and Lyons, 1994)。また、死海に流入するヨルダン川 (Jordan River) では H-Ln の濃度が L-Ln の約 10 倍高く, L-Ln の濃度が高い死海とは明らかに異なるプロットを示す (図 2b)。以上のことから, L-Ln と H-Ln の濃度関係が塩湖間で異なるのは, 流入水の組成ではなく湖内での化学過程に起因すると示唆される。

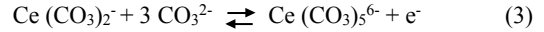
Johannesson and Lyons (1994) と Johannesson et al. (1994) は, モノ湖, アバート湖 (Abert Lake) ならびにウォーカー湖における H-Ln の高濃度を以下のように説明している。これらの湖では炭酸イオン濃度が高いため, 各ランタノイドの 99 %以上が $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ として溶存する。この炭酸錯体の錯生成定数は原子番号とともに増加し, L-Ln に比べて H-Ln では 100 倍近く大きい。したがって, これらの湖では H-Ln が炭酸イオンと優先的に錯生成し, 安定に溶存するため, その濃度が高くなる。 $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ の錯生成定数が原子番号とともに増加する理由は, 上述したランタノイドの物理・化学的性質に起因すると考えられる。すなわち, ランタノイドイオンはほぼすべて +3 価として存在し, その半径は原子番号の増加に伴い減少するため, 原子番号とともにイオンの正電荷密度は上昇する。したがって, 原子番号の大きいランタノイドほど炭酸イオンと結合しやすくなり, その錯生成定数が大きくなる。

ランタノイドはフミン酸・フルボ酸などの溶存態有機物とも錯体を形成する。モノ湖では有機態炭素濃度が 79 ~ 89 mg-C L⁻¹ と高く (Domagalski et al., 1989), これら有機物はランタノイドの錯生成に関して炭酸イオンと競合する可能性がある。しかし, 有機酸とランタノイドとの錯生成定数は一般的に炭酸イオンとのそれより極めて小さいため, その影響は小さいと見積もられている (Johannesson and Lyons, 1994)。

炭酸化学種が濃縮された塩湖では, Ce の興味深い動態も観測されている。上述のように, Ce は酸化環境下で CeO_2 となり固相へ移行するため, 酸化環境での溶存態濃度は一般的に La と Pr の平均値より小さい (たとえば, Elderfield and Greaves, 1982)。しかし, モノ湖, アバート湖そしてワン湖では, Ce の濃度が La と Pr の濃度平均値に比べて大きい (図 2a; 「正異常を示す」という)。すなわちこれらの塩湖には, 湖水が十分酸化環境であるにもかかわらず Ce を安定に溶存させる機構が存在する。

この Ce の溶存機構にも, 湖水中の炭酸イオンが関係している。pH と炭酸イオン濃度が高いワン湖において,

+3 価の Ce 炭酸錯体は以下の式に従って +4 価の炭酸錯体へと変化し, 安定に溶存すると見積もられた (Möller and Bau, 1993)。



モノ湖やアバート湖でも同様の錯体の生成が示唆されている (Johannesson et al., 1994)。一方, ウォーカー湖では pH と炭酸イオン濃度がこれらの塩湖に比べて低いため, Ce の正異常がほとんど見られない (図 2a; Johannesson et al., 1994)。

炭酸化学種が涸渇した塩湖においては, L-Ln の濃縮あるいは H-Ln の除去が起きている (図 2b)。これら塩湖ではランタノイドの濃度分布と湖水の化学組成との関係に言及した研究が見られないため詳細は不明であるが, 以下のような H-Ln の除去機構が先行研究から示唆される。塩湖堆積物中の主要鉱物である CaCO_3 は, pH 8.7 のときその表面電荷が 0 となる (赤嶺・樫木, 2003; この pH を pH_{ZPC} という)。また, 同じく堆積物中に含まれる水酸化第二鉄の pH_{ZPC} は 8.5 である (Stumm and Morgan, 1996)。炭酸化学種が涸渇した塩湖の pH はこれより低いため, これら鉱物の表面電荷は正となっている。炭酸化学種が涸渇した塩水におけるランタノイドの溶存化学種は, 負電荷を有する $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ の割合が原子番号の増加とともに大きくなる (図 3; Millero, 1992)。これが堆積物中の正電荷をもつ鉱物に吸着されるため, ランタノ

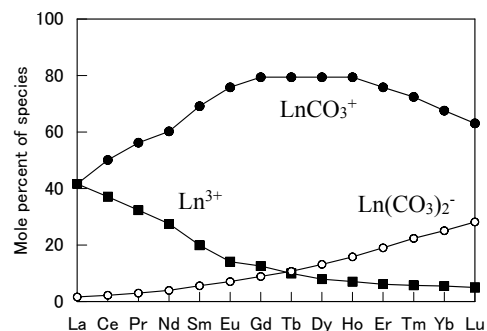


図 3. 炭酸化学種が涸渇した塩水における溶存態ランタノイドの化学種割合。塩水 (WIPP brine A) の化学組成は, pH = 7.5, イオン強度 = 7.01, $[\text{Cl}^-] = 5.35 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.04 \text{ mol L}^{-1}$, 炭酸アルカリニティー = $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 0.01 \text{ eq L}^{-1}$. Millero (1992) をもとに著者作図。

Fig. 3. Mole percent of dissolved lanthanoid species in carbonate species-depleted brine. The chemical properties of the brine (WIPP brine A) are pH = 7.5, ionic strength = 7.01, $[\text{Cl}^-] = 5.35 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.04 \text{ mol L}^{-1}$, and carbonate alkalinity = $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 0.01 \text{ eq L}^{-1}$. This graph was created by the authors using the data of Millero (1992).

イドの濃度は原子番号の増加に伴い減少すると考えられる。

バナジウム

V は生物活動に必須な生元素の一つである。海洋や淡水湖における V の濃度分布は、生物による取り込みの影響が若干見られるものの、ほぼ鉛直方向に均一であることが多い (Collier, 1984; Falkner et al., 1997)。琵琶湖においては、湖水の pH 上昇に伴う水和鉄酸化物からの脱離と pH 低下に伴うそれらへの吸着により、表層水の V 濃度が季節的に変化する (Harita et al., 2005)。その一方で、塩湖における V の生物地球化学的動態に関する研究は極めて少ない。

表 5 には、塩湖における溶存態 V の濃度を流入水中の値とともに示した。U と同様に、炭酸化学種の濃縮された塩湖でその濃度が高く、涸渇した塩湖では低い。また、流入水と湖水との濃度比較から、前者の湖では V の濃縮が、後者の湖では除去が起きていると推測される。

ところが、V は U とは異なり、水圏において一般的に炭酸錯体を形成しない (Wanty and Goldhaber, 1992)。Reimer et al. (2009) と Yaman et al. (2011) のデータをもとに、MINEQL+を用いてワン湖における溶存態 V の化学種割合を計算したところ、97 %が HVO_4^{2-} 、3 %が H_2VO_4^- として溶存することが明らかとなった。死海でも Möller et al. (2007) と Lavi and Alfassi (1989) のデータを用いて同様の計算を行ったところ、V は 97 %が H_2VO_4^- 、3 %が H_3VO_4^0 として溶存すると見積もられた。このため、炭酸

化学種との錯生成が塩湖における V の動態に影響を与えているとは考えにくい。

V の動態は、以下の二つの機構に支配されている可能性がある。一つは、先述した V を含む U の鉱物 (KUO_2VO_4 , $\text{Ca(UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$) の析出であり、炭酸化学種が涸渇した塩湖ではこれにより V が除去されると考えられる。もう一つは、堆積物中の鉱物に対する V の吸着である。桑本 (1960) は、水酸化第二鉄に対する +5 価の V の吸着率が中性からアルカリ性にかけて減少することを示した。上述のように水酸化第二鉄の pH_{ZPC} は 8.5 であるため (Stumm and Morgan, 1996)、 HVO_4^{2-} など負電荷を有する V 化学種は低い pH で吸着され、pH の増加とともに脱離したと説明されている。塩湖において主要な V の溶存化学種も HVO_4^{2-} と H_2VO_4^- であるため、pH が低い塩湖においては V が堆積物中の水酸化第二鉄に吸着除去され、pH が高い塩湖では安定に溶存すると考えられる。また、 CaCO_3 の pH_{ZPC} も 8.7 であるため (赤嶺・榎木, 2003)、炭酸化学種が涸渇し pH の低い塩湖では CaCO_3 も V の吸着担体として機能する可能性がある。ただし、このような湖水/堆積物間での元素の分配反応は、堆積物中の吸着担体濃度ならびに湖水・吸着担体中の元素濃度に依存する。したがって、その機構の全容を明らかにするには、塩湖堆積物の分析ならびに湖水・堆積物を用いた室内実験での検証が必要である。

微量アルカリ土類金属

最後に、微量アルカリ土類金属すなわち Sr, Ba ならび

表 5. 塩湖とその流入水ならびに海水における溶存態 V 濃度 (nmol L^{-1})。

Table 5. Dissolved V concentrations in saline lakes, their inflowing waters, and the ocean (nmol L^{-1}).

Lake	Lake water		Inflowing water		
	Concentration	Ref.	Concentration	Ref.	Note
Carbonate species-enriched lakes					
Van	510*	[1]	100	[1]	Bendirmahi River
			53.0	[1]	Anonymous stream
Shar Burdiin	11,300	[2]	550	[2]	Anonymous well
Ahryan	219	[3]			
Tsagaan	57.2	[3]			
Carbonate species-depleted lakes					
Dead Sea	11.4	[4]	57.6*	[5]	Jordan River
Ocean	36	[6]			

*表層水の平均値。[1] Yaman et al. (2011), [2] Linhoff et al. (2011), [3] 村田 (2011), [4] Lavi and Alfassi (1989), [5] Sandler et al. (1988), [6] Collier (1984)。

*Average in surface water samples. [1] Yaman et al. (2011), [2] Linhoff et al. (2011), [3] Murata (2011), [4] Lavi and Alfassi (1989), [5] Sandler et al. (1988), and [6] Collier (1984)。

塩湖での微量元素の動態

に Ra の動態を紹介する。これら 3 元素は周期表の第 2 族に属し、同族元素である Ca と類似した性質を示す。上述したように、湖水の主要成分組成は CaCO₃ の沈殿析出により大きく変化する。したがって、Ca と類似した性質を示す微量アルカリ土類金属も、炭酸化学種の濃縮された塩湖と涸渇した塩湖とで異なる動態を示すと考えられる。

塩湖における Sr と Ba の溶存態濃度をそれぞれ表 6, 7 に、Ra の核種の中でもっとも半減期が長い ²²⁶Ra の放射能濃度とモル濃度を表 8 に示す。これまでに紹介した微量元素とは逆に、炭酸化学種が濃縮された塩湖ではその値が低く、涸渇している塩湖で高い。

塩湖における Sr の動態は、Ca と同様に炭酸塩鉱物の生成に支配されている。SrCO₃ の溶解度積は 10^{-9.27} であり

表 6. 塩湖とその流入水ならびに海水における溶存態 Sr 濃度 (μmol L⁻¹) .

Table 6. Dissolved Sr concentrations in saline lakes, their inflowing waters, and the ocean (μmol L⁻¹).

Lake	Lake water		Inflowing water		
	Concentration	Ref.	Concentration	Ref.	Note
Carbonate species-enriched lakes					
Mono	< 0.5	[1]			
Shar Burdiin	9.22	[2]	3.10	[2]	Anonymous well
Ahryan	5.29	[3]			
Tsagaan	10.1	[3]			
Carbonate species-depleted lakes					
Chaka	114	[4]			
Dabuxun	1,010	[4]	5.02	[4]	Golmud River
Xiaoqaidam	125	[4]			
Dead Sea	3,380*	[5]	51.8	[6]	Jordan River
	3,980	[6]			

Ocean	91	[7]			

*表層水の平均値. [1] Neumann and Dreiss (1995), [2] Linhoff et al. (2011), [3] 村田 (2011), [4] Vengosh et al. (1995), [5] Nissenbaum (1977), [6] Möller et al. (2007), [7] 藤永 (2005).

*Average in surface water samples. [1] Neumann and Dreiss (1995), [2] Linhoff et al. (2011), [3] Murata (2011), [4] Vengosh et al. (1995), [5] Nissenbaum (1977), [6] Möller et al. (2007), and [7] Fujinaga (2005).

表 7. 塩湖とその流入水ならびに海水における溶存態 Ba 濃度 (nmol L⁻¹) .

Table 7. Dissolved Ba concentrations in saline lakes, their inflowing waters, and the ocean (nmol L⁻¹).

Lake	Lake water		Inflowing water		
	Concentration	Ref.	Concentration	Ref.	Note
Carbonate species-enriched lakes					
Mono	38 †	[1]			
Shar Burdiin	2,930	[2]			
Ahryan	61.8	[3]			
Tsagaan	44.4	[3]			
Carbonate species-depleted lakes					
Dead Sea	32,800*	[4]	~ 1,170	[4]	Jordan River
	16,400	[5]	947	[5]	Jordan River

Ocean	30 ~ 150	[6]			

†nmol kg⁻¹. *表層水の平均値. [1] Johannesson and Lyons (1994), [2] Linhoff et al. (2011), [3] 村田 (2011), [4] Chan and Chung (1987), [5] Möller et al. (2007), [6] 藤永 (2005).

†nmol kg⁻¹. *Average in surface water samples. [1] Johannesson and Lyons (1994), [2] Linhoff et al. (2011), [3] Murata (2011), [4] Chan and Chung (1987), [5] Möller et al. (2007), and [6] Fuginaga (2005).

表 8. 塩湖とその流入水ならびに海水における溶存態 ^{226}Ra の放射能濃度 (mBq L^{-1}) とモル濃度 (fmol L^{-1}) .
 Table 8. Activity concentrations (mBq L^{-1}) and molar concentrations (fmol L^{-1}) of dissolved ^{226}Ra in saline lakes, their inflowing waters, and the ocean.

Lake	Lake water			Inflowing water		
	Activity concentration	Molar concentration	Ref.	Activity concentration	Ref.	Note
Carbonate species-enriched lakes						
Mono	18.5	2.24	[1]			
Carbonate species-depleted lakes						
Dead Sea	2,250*	273*	[2]	16.7 ~ 33.3	[2]	Jordan River
	2,270*	274*	[3]	667	[2]	Springs around the Dead Sea
Ocean	~ 1.5	~ 0.18	[4]			

*表層水の平均値. [1] Simpson et al. (1982), [2] Stiller and Chung (1984), [3] Chan and Chung (1987), [4] Bruland et al. (1974).

*Average in surface water samples. [1] Simpson et al. (1982), [2] Stiller and Chung (1984), [3] Chan and Chung (1987), and [4] Bruland et al. (1974).

(Schecher and McAvoy, 2007), CaCO_3 のその 1/10 程度である (表 1) . しかし, 一般的に河川水中の Sr 濃度は Ca より 3 桁程度低いので (たとえば, Martin and Meybeck, 1979), 塩湖への流入水は蒸発濃縮によりまず CaCO_3 に関して飽和となる. 炭酸化学種が濃縮された塩湖では, CaCO_3 の沈殿析出後, 湖水の蒸発に伴い炭酸化学種濃度が増加する. したがって, CaCO_3 の後に生じる SrCO_3 の沈殿により, Sr も Ca と同様に湖水から涸渇する. これは, 蒸発濃縮に伴い湖水の pH が変化し, それにより炭酸化学種に占める炭酸イオンの割合が変化することを除けば, 図 1a と同様の機構で説明できる (C_1 : Ca^{2+} , C_2 : Sr^{2+} , A : CO_3^{2-}) . 一方, 炭酸化学種が涸渇した塩湖では, CaCO_3 の沈殿析出により湖水中の炭酸化学種濃度が減少する. このため, Sr は炭酸塩鉱物の沈殿析出ではあまり除去されず, 湖水に濃縮されると考えられる. これも pH 変化の影響を除くと, 図 1b と同様の機構で説明される.

Ba の動態には炭酸塩鉱物に加えて硫酸塩鉱物の生成も関係している. BaCO_3 と BaSO_4 の溶解度積はそれぞれ $10^{-8.57}$, $10^{-9.98}$ であり (Schecher and McAvoy, 2007), Ba は炭酸イオンと硫酸イオンの濃度関係によっては BaSO_4 として除去される. 上述したように, 炭酸化学種が濃縮された湖では, Na - 硫酸塩鉱物が沈殿析出するまで湖水に硫酸イオンが濃縮される. したがって, このような塩湖で Ba は CaCO_3 への共沈ならびに炭酸塩・硫酸塩鉱物の生成により除去されると推測される. 一方, 炭酸化学種が涸渇した死海では, Ca との沈殿析出により湖水中の炭酸・硫酸イオン濃度が低くなる. このため Ba はあまり湖水から除去されず, 蒸発の進行に伴い濃縮されると考えられる.

死海において, Ra は BaSO_4 へ共沈するなど, Ba とよく似た挙動を示す (Chan and Chung, 1987) . また, 死海周辺の湧水中の Ra 濃度は高く (表 8), 湧水から死海への Ra のフラックスはヨルダン川からのそれより数倍大きいと見積もられている (Stiller and Chung, 1984) . 供給量が多く湖水から除去されにくいいため, 死海では Ra 濃度が高いと考えられる.

結 言

炭酸化学種が濃縮され pH が 8~10 と高い塩湖では, 容存性の炭酸錯体を形成するアクチノイドが高濃度を示し, 炭酸イオンとの錯生成定数が大きい重ランタノイドの濃度が軽ランタノイドに比べて高い. バナジウムの高濃度は湖水中の高い pH に由来すると考えられる. 一方, 微量アルカリ土類金属は炭酸イオンとの沈殿生成により除去され, その濃度が低くなる.

これに対して, 炭酸化学種が涸渇し pH が 6~8 と低い塩湖では, 低い炭酸化学種濃度と pH のためにアクチノイドとバナジウムの濃度が低く, 軽ランタノイドの濃度が相対的に高い. 一方, 微量アルカリ土類金属は沈殿生成などによってはあまり除去されず, 湖水中に濃縮される.

本総説で紹介した微量元素の多くは, 湖水中の高い炭酸化学種濃度や pH の影響を受けて特徴的な動態を示す. したがって, その動態に関する研究は炭酸化学種が濃縮された塩湖では多数報告されているが, 死海以外の炭酸化学種が涸渇した塩湖ではほとんど見受けられない. 微量元素の地球化学的動態を塩湖間での比較により明ら

かにするために、炭酸化学種が涸渇した塩湖における研究を充実させることが望まれる。また、本総説で扱った微量元素のうちランタノイド以外のものは、塩湖における動態に対しての有機配位子の影響が議論されていない。Th, U ならびに Pu は海洋において懸濁物質中の有機配位子と錯生成すると報告されており (Hirose, 1995; Hirose and Aoyama, 2002; Hirose et al., 2011), V は短鎖有機酸との錯生成により安定に溶存することが熱力学的に示されている (Wanty and Goldhaber, 1992)。したがって、ランタノイド以外の微量元素に関しても、塩湖での動態に対する有機配位子の影響を評価する必要がある。さらに、Ba など一部の微量元素の動態は硫酸イオンにも支配されるため、炭酸化学種以外の主要成分を基準として塩湖を分類することも必要である。

文献

- 赤嶺健一・樫木勇 (2003): 海水中における石灰質膜の電着機構. 石川島播磨技報, **43**, 27-33.
- Anderson, R. F., M. P. Bacon and P. G. Brewer (1982): Elevated concentrations of actinides in Mono Lake. *Science*, **216**, 514-516.
- Bhat, S. G., S. Krishnaswamy, D. Lal, Rama and W. S. Moore (1969): $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios in the ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**, 483-491.
- Bowen, V. T., V. E. Noshkin, H. D. Livingston and H. L. Volchok (1980): Fallout radionuclides in the Pacific Ocean: vertical and horizontal distributions, largely from GEOSECS stations. *Earth and Planetary Science Letters*, **49**, 411-434.
- Bruland, K. W., M. Koide and E. D. Goldberg (1974): The comparative marine geochemistries of lead 210 and radium 226. *Journal of Geophysical Research*, **79**, 3083-3086.
- Chan, L. H. and Y. Chung (1987): Barium and radium in the Dead Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, **85**, 41-53.
- Collier, R. W. (1984): Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature*, **309**, 441-444.
- Domagalski, J. L., W. H. Orem and H. P. Eugster (1989): Organic geochemistry and brine composition in Great Salt, Mono, and Walker Lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2857-2872.
- Elderfield, H. and M. J. Greaves (1982): The rare earth elements in seawater. *Nature*, **296**, 214-219.
- Eugster, H. P. and L. A. Hardie (1978): Saline Lakes. In *Lakes: Chemistry, Geology, Physics*, A. Lerman (ed.), 237-293. Springer-Verlag, New York.
- Falkner, K. K., M. Church, C. I. Measures, G. LeBaron, D. Thouron, C. Jeandel, M. C. Stordal, G. A. Gill, R. Mortlock, P. Froelich and L. H. Chan (1997): Minor and trace element chemistry of Lake Baikal, its tributaries, and surrounding hot springs. *Limnology and Oceanography*, **42**, 329-345.
- 藤永太郎 (2005): 海と湖の化学 微量元素で探る. 京都大学学術出版会, 京都.
- Gavrieli, I. and L. Halicz (2002): Limnological changes in depth distributions of uranium and rare earth elements in a hypersaline brine: The Dead Sea. *Israel Journal of Earth Sciences*, **51**, 243-251.
- Harita, Y., T. Hori and M. Sugiyama (2005): Release of trace oxyanions from littoral sediments and suspended particles induced by pH increase in the epilimnion of lakes. *Limnology and Oceanography*, **50**, 636-645.
- Hirose, K. (1995): The relationship between particulate uranium and thorium-complexing capacity of oceanic particulate matter. *The Science of the Total Environment*, **173/174**, 195-201.
- Hirose, K. and M. Aoyama (2002): Chemical speciation of plutonium in seawater. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **372**, 418-420.
- Hirose, K., T. Saito, S. H. Lee and J. Gastaud (2011): Vertical distributions of the strong organic ligand in the twilight zone of Southern Hemisphere Ocean particulate matter. *Progress in Oceanography*, **89**, 108-119.
- Isupov, V. P., A. G. Vladimirov, N. Z. Lyakhov, S. L. Shvartsev, S. Ariunbileg, M. N. Kolpakova, S. S. Shatskaya, L. E. Chupakhina, L. V. Kuibida and E. N. Moroz (2011): Uranium in saline lakes of Northwestern Mongolia. *Doklady Earth Sciences*, **437**, 352-356.
- Jellison, R. and J. M. Melack (1993): Meromixis in hypersaline Mono Lake, California. 1. Stratification and vertical mixing during the onset, persistence, and breakdown of meromixis. *Limnology and Oceanography*, **38**, 1008-1019.
- Johannesson, K. H. and W. B. Lyons (1994): The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. *Limnology and Oceanography*, **39**, 1141-1154.
- Johannesson, K. H., W. B. Lyons and D. A. Bird (1994): Rare earth element concentrations and speciation in alkaline lakes from the western U.S.A. *Geophysical Research Letters*, **21**, 773-776.
- Knauss, K. G., T. L. Ku and W. S. Moore (1978): Radium and thorium isotopes in the surface waters of the East Pacific

- and coastal Southern California. *Earth and Planetary Science Letters*, **39**, 235-249.
- Ku, T. L., K. G. Knauss and G. G. Mathieu (1977): Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Research*, **24**, 1005-1017.
- 桑本融 (1960): 海洋に関する化学的研究 (第 84 報) バナジウム (V) の水酸化第二鉄沈殿による共同沈殿. *日本化学雑誌*, **81**, 1669-1673.
- LaFlamme, B. D. and J. W. Murray (1987): Solid/solution interaction: The effect of carbonate alkalinity on adsorbed thorium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 243-250.
- Langmuir, D. (1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 547-569.
- Lavi, N. and B. Alfassi (1989): Determination of trace elements Cd, Co, Mo, Se, Ti and V in natural waters by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **130**, 71-80.
- Linhoff, B. S., P. C. Bennett, T. Puntsgag and O. Gerel (2011): Geochemical evolution of uraniumiferous soda lakes in Eastern Mongolia. *Environmental Earth Sciences*, **62**, 171-183.
- Martin, J. M. and M. Meybeck (1979): Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, **7**, 173-206.
- Melack, J. M. (1983): Large, deep salt lakes: a comparative limnological analysis. *Hydrobiologia*, **105**, 223-230.
- Millero, F. J. (1992): Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 3123-3132.
- 望月陽人 (2014): 内陸塩湖水中に高濃度で溶存するウランの分析. *ぶんせき*, **471**, 131.
- Möller, P. and M. Bau (1993): Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters*, **117**, 671-676.
- Möller, P., E. Rosenthal, S. Geyer, J. Guttman, P. Dulski, M. Rybakov, M. Zilberbrand, C. Jahnke and A. Flexer (2007): Hydrochemical processes in the lower Jordan valley and in the Dead Sea area. *Chemical Geology*, **239**, 27-49.
- Moore, W. S. (1981): The thorium isotope content of ocean water. *Earth and Planetary Science Letters*, **53**, 419-426.
- Moore, W. S. and W. M. Sackett (1964): Uranium and thorium series inequilibrium in sea water. *Journal of Geophysical Research*, **69**, 5401-5405.
- 村田貴拓 (2011): フブスグラーバイカル流域における物質の化学動態. 京都大学大学院人間・環境学研究科修士論文.
- Neumann, K. and S. Dreiss (1995): Strontium 87/strontium 86 ratios as tracers in groundwater and surface waters in Mono Basin, California. *Water Resources Research*, **31**, 3183-3193.
- 日本陸水学会 (2006): 陸水の事典. 講談社, 東京.
- Nissenbaum, A. (1977): Minor and trace elements in Dead Sea water. *Chemical Geology*, **19**, 99-111.
- Reimer, A., G. Landmann and S. Kempe (2009): Lake Van, Eastern Anatolia, hydrochemistry and history. *Aquatic Geochemistry*, **15**, 195-222.
- 桜井弘 (2007): 元素 111 の新知識. 講談社, 東京.
- Sandler, A., I. B. Brenner and L. Halicz (1988): Trace element distribution in waters of the northern catchment area of Lake Kinneret, Northern Israel. *Environmental Geology and Water Sciences*, **11**, 35-44.
- Schecher, W. D. and D. C. McAvoy (2007): MINEQL+: A chemical equilibrium modeling system, version 4.6. Environmental Research Software, Hallowell, Maine.
- Sholkovitz, E. R. (1988): Rare earth elements in the sediments of the North Atlantic Ocean, Amazon Delta, and East China Sea: reinterpretation of terrigenous input patterns to the oceans. *American Journal of Science*, **288**, 236-281.
- Simpson, H. J., R. M. Trier, C. R. Olsen, D. E. Hammond, A. Ege, L. Miller and J. M. Melack (1980): Fallout plutonium in an alkaline, saline lake. *Science*, **207**, 1071-1073.
- Simpson, H. J., R. M. Trier, J. R. Toggweiler, G. Mathieu, B. L. Deck, C. R. Olsen, D. E. Hammond, C. Fuller and T. L. Ku (1982): Radionuclides in Mono Lake, California. *Science*, **216**, 512-514.
- Stiller, M. and Y. C. Chung (1984): Radium in the Dead Sea: A possible tracer for the duration of meromixis. *Limnology and Oceanography*, **29**, 574-586.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996): *Aquatic Chemistry*. Wiley, New York.
- Vengosh, A., A. R. Chivas, A. Starinsky, Y. Kolodny, Z. Baozhen and Z. Pengxi (1995): Chemical and boron isotope compositions of non-marine brines from the Qaidam Basin, Qinghai, China. *Chemical Geology*, **120**, 135-154.
- Wanty, R. B. and M. B. Goldhaber (1992): Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1471-1483.
- Yaman, M., M. Ince, E. Erel, E. Cengiz, T. Bal, C. Er and F.

- Kilicel (2011): Distribution study of U, V, Mo, and Zr in different sites of Lakes Van and Hazar, river and seawater samples by ICP-MS. *Clean-Soil, Air, Water*, **39**, 530-536.
- Yui, M., Y. Kikawada, T. Oi, T. Honda, D. Sun and K. Shuai (1998): A preliminary investigation on the determination of lanthanoids, thorium and uranium in brine and deposit of a salt lake in China. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **231**, 83-86.
- Zorer, Ö. S. and T. Şahan (2011): The concentration of ^{238}U and the levels of gross radioactivity in surface waters of the Van Lake (Turkey). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **288**, 417-421.