

総説 [Review]

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

望月陽人

(2016年12月14日受付, 2017年1月16日受理)

Distributions and behaviors of uranium and their controlling processes in limnetic areas

Akihito Mochizuki

摘要

ウランは水圏に遍在するカルシウムイオン・炭酸イオンと錯体を形成し、高い溶存安定性を示すという独特な性質を有する。また、放射能を有するため核燃料の主原料として用いられ、化学毒性も有する元素でもある。本稿では、ウランの地球化学的循環に関する理解を深め、汚染時の挙動予測などにも資する知見を得ることを目的として、淡水湖、河川、塩湖などさまざまな陸水域におけるウランの分布や動態を調査し、その支配要因について考察した。その結果、pH や主要化学組成といった水域の化学的環境がウランの動態と深く関係することが明らかとなった。

キーワード：ウラン, pH, 炭酸化学種, カルシウム

Abstract

Uranium has the unique characteristic of forming complexes with calcium and carbonate ions, which are ubiquitous in aquatic environments, and shows good solubility. Additionally, this element is toxic and is used for nuclear fuel due to its radioactivity. The distributions and behaviors of uranium and their controlling processes in limnetic areas, such as freshwater lakes, rivers, and saline lakes, were studied in order to understand the element's geochemical cycle and obtain knowledge that could help in the estimation of its environmental behavior in the case of contamination. The results revealed that factors of the chemical environment such as pH and major ion composition are closely related to the behaviors of uranium in limnetic areas.

京都大学大学院人間・環境学研究科 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町 Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Yoshida-Nihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

(現所属 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 〒098-3224 北海道天塩郡幌延町北進 432 番地 2 Japan Atomic Energy Agency, 432-2 Hokushin, Horonobe-cho, Teshio-gun, Hokkaido 098-3224)

連絡代表者 (Corresponding author): mochizuki.akihito.26e@kyoto-u.jp

Keywords: Uranium, pH, Carbonate species, Calcium

緒言

水圏における微量元素の分布と動態

自然水中の元素は、主として大気や岩石・土壌との接触ならびに生物活動により供給され、水域内での化学的・生物学的反応により除去される。元素の存在量や形態は、こうした諸要因の影響を鋭敏に反映して変化する。なかでも微量元素（一般に、存在量が 1 mg L^{-1} 未満の元素と定義される；日本陸水学会, 2006）は、その存在量の少なきゆえ、水域あるいは元素ごとにまったく異なる分布を見せる。したがって、微量元素の分布や動態を観測してその支配要因を解明することで、水域内やその周辺で起きている生物地球化学的反応の推測、さらには物質循環過程の包括的な理解も可能となる。

水圏におけるウランの化学的性質

ウラン（U）は自然界に広く分布する微量元素である。核燃料の主原料にも用いられる放射性元素であり、また化学毒性も有する。人体への影響は一般的に後者のほうが大きく、体内摂取により腎機能などに障害を及ぼすことが知られている（Zamora et al., 1998; Kurtio et al., 2002）。このため、飲料水や公共用水の濃度基準値が国内外で定められており、たとえば世界保健機構（World Health Organization, WHO）では 126 nmol L^{-1} ($30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; WHO, 2011)、日本では暫定値ではあるが 8.4 nmol L^{-1} ($2.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; 環境省, 2004) が採用されている。自然水における U の汚染は、原子力施設からの漏出が想定されるほか、ウラン鉱石の採掘・精製・濃縮（たとえば, Wang et al., 2004; Fox et al., 2006）やリン鉱石を原料とする肥料（たとえば, Zielinski et al., 2000）などにも起因する。こうした汚染発生時の挙動予測や対策立案の観点から、U が水圏においてどのような挙動を示し、それがどのような要因に支配されているかを明らかにすることは重要である。

U はまた、水圏において独特な化学的性質を示す。中性で酸化的水域では、炭酸イオン (CO_3^{2-}) ならびにカルシウムイオン (Ca^{2+}) とカルシウム-ウラニル-炭酸錯体 ($\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$) を形成して安定に溶存する（たとえば, Dong et al., 2005）。海洋やバイカル湖では水平・鉛直方向に一様な分布を示すが（Ku et al., 1977; Falkner et al., 1991; Delanghe et al., 2002）、それはこの性質により除去をほとんど受けないためと考えられる。このように水中に遍在するイオンと無機錯体を形成

して安定に溶存する元素は、U のみである。一方、還元的な環境下では、+6 価から +4 価へと還元され、固相へ移行する。海洋や湖沼の無酸素水域では、堆積物内で U の還元が起こり、水中の溶存態 U が堆積物内部へ拡散されるため、溶存態 U 濃度の低下が観測される（Anderson et al., 1989; Klinkhammer and Palmer, 1991; Elbaz-Poulichet et al., 1997）。図 1 には、海水中の平均的な元素濃度をもとに作成した U の pH-Eh 図を示した。この図は、ある pH と Eh（標準水素電極をゼロ基準とした場合の酸化還元電位）のときにもっとも優勢となる U の化学種を示したものであるが、上述した U の特徴的な存在形態を読み取ることができる。

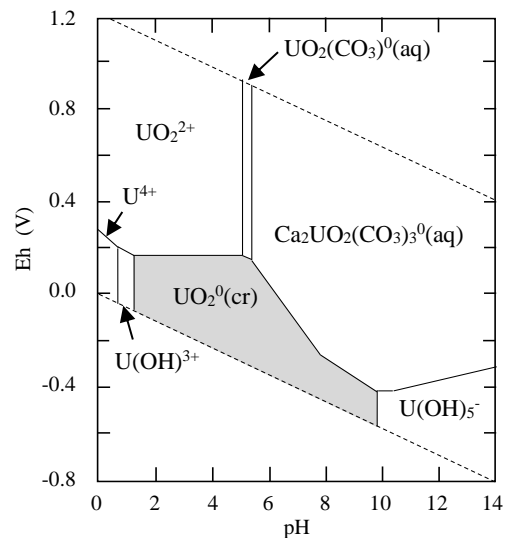


図 1. 海水中でのウランの pH-Eh 図。海水中の平均的な元素濃度（藤永ら, 2005; $[\text{U}] = 1.4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{C}] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ca}] = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ）をもとに著者作図。Eh: 標準水素電極をゼロ基準とした場合の酸化還元電位。上部破線: 水と酸素 (10^5 Pa) の酸化還元平衡を表す直線, $\text{Eh} = 1.23 - 0.059\text{pH}$ 。下部破線: 水と水素 (10^5 Pa) の酸化還元平衡を表す直線, $\text{Eh} = 0.00 - 0.059\text{pH}$ 。灰色領域: 固体の化学種が優勢となる領域。(aq): 水溶性。(cr): 結晶。

Fig. 1. pH-Eh diagram of uranium in seawater. This graph was drawn by the author using elemental concentrations in seawater (Fujinaga et al., 2005; $[\text{U}] = 1.4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{C}] = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ca}] = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Eh: redox potential relative to the standard hydrogen electrode. Upper dashed line: redox equilibrium between water and oxygen (10^5 Pa), $\text{Eh} = 1.23 - 0.059\text{pH}$. Lower dashed line: redox equilibrium between water and hydrogen (10^5 Pa), $\text{Eh} = 0.00 - 0.059\text{pH}$. Gray region: the pH-Eh region in which solid species are predominant. (aq): aqueous. (cr): crystalline.

陸水域でのウランの研究動向

陸水域における U の挙動に関する研究は、顕著な濃度変化が見られる還元的水域を対象としたものが多い（たとえば, Elbaz-Poulichet et al., 1997; Chappaz et al., 2010）. 酸化的水域での研究は, pH や主要化学種の濃度・組成といった化学的環境が水域内でほぼ均一である巨大湖などに限られており（たとえば, Falkner et al., 1991）, 化学的環境の時空間的変動や水域間較差がその分布や動態に与える影響には不明な点が多い. 上述のとおり, U は水圏に遍在する Ca^{2+} ならびに CO_3^{2-} と安定な錯体を形成して溶存する唯一の元素である. したがって, さまざまな水域で U の分布と動態を調査し, 水域の特徴（特に $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{CO}_3^{2-}$ 濃度）をふまえながらその機構を解明することで, 水圏での U の挙動や地球化学的循環を支配する要因について理解が深まると期待される. また, 陸水は飲料水や工業・農業用水などに用いられ, 人間活動に直接的に影響を及ぼしうするため, 化学毒性を有する U に関してこうした知見を得ることは環境化学の観点からも有用である.

本稿では, U が特徴的な分布や動態を示す国内外の陸水域を取り上げ, そこでの化学的環境が U の化学反応にどのように関与するか, その分布や動態をどのように支配しているかを定量的・体系的に考察する.

陸水域におけるウランの分布と動態

琵琶湖におけるウラン濃度の季節変動

先述したように, 酸化的水域における U の分布は鉛直方向に均一である（図 2 (a), (b); Ku et al., 1977; Falkner et al., 1991; Delanghe et al., 2002）. しかし, 同じく

酸化的水域である琵琶湖では, 表層の溶存態濃度が深層のおよそ 2 倍となる「表層高濃度型」の分布が夏季に観測されている（図 2 (c); Takaku et al., 2003; 坂元ら, 2004; 望月, 2011）. 琵琶湖では, 南湖の浚渫域を除いて深層の溶存酸素が完全に涸渇することはないので, 先に述べた U の還元除去にともなう深層水中での濃度減少（Anderson et al., 1989; Klinkhammer and Palmer, 1991; Elbaz-Poulichet et al., 1997）がこのような分布の原因であるとは考えにくい. そこで, 溶存態 U 濃度が他の酸化的水域とは異なる分布を示す機構を明らかにするため, 琵琶湖において 2 年間にわたる観測を実施し, その濃度変動を追跡した（Mochizuki et al., 2016）.

琵琶湖北湖の観測地点（北緯 35 度 13 分, 東経 136 度 00 分: 水深 73 m）における表層（深度 0 m）, 中層（40 m）, 深層（70 m）の U 濃度の時間変動を, 図 3 に示す. 表層の U 濃度は, 春から夏にかけて増加し, 秋から冬にかけて減少するという明瞭な季節変動を示した. 一方, 中層や深層の U 濃度は春から晩秋にかけて徐々に減少し, 冬季に表層とほぼ同じ値まで増加した. 以上のことから, 夏季に観測された表層高濃度型の分布（図 2 (c)）は, 表層の U 濃度が春から夏にかけて増加したことによるものであるといえる.

それでは, この表層における U 濃度の変動はどのような機構で生じるのであろうか, 琵琶湖北湖に流入する河川の流量加重平均 U 濃度は 184 pmol L^{-1} であり, 冬季の表層の濃度（ $65 \sim 94 \text{ pmol L}^{-1}$ ）より高い（Mochizuki et al., 2016）. したがって, 湖水が成層している夏季には河川由来の U が表層のみに流入してその濃度が増加し, 表層水が冷却されて沈み込む冬季には表層の容積が増加して U 濃度が減少する, という仮説を立てることができる.

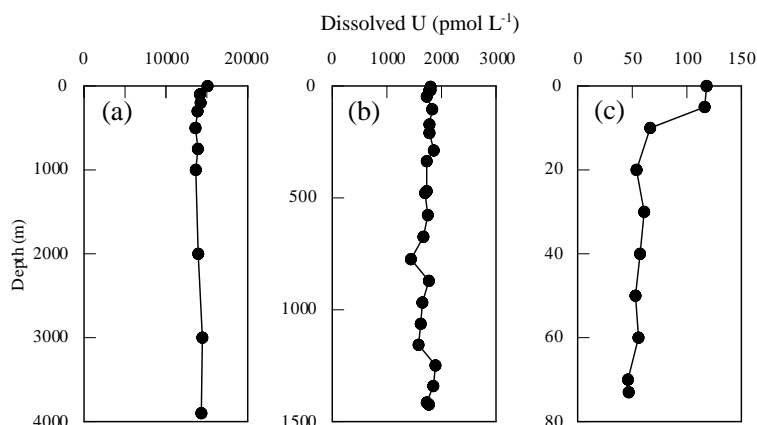


図 2. 酸化的水域における溶存態ウランの鉛直分布. (a) 海洋（1968 年 5 月; Ku et al., 1977）, (b) バイカル湖（1988 年 7 月; Falkner et al., 1991）, (c) 琵琶湖（2010 年 8 月; 望月, 2011）.

Fig. 2. Vertical distributions of dissolved uranium in oxygenated basins. (a) The ocean (May 1968; Ku et al., 1977), (b) Lake Baikal (July 1988; Falkner et al., 1991), and (c) Lake Biwa (August 2010; Mochizuki, 2011).

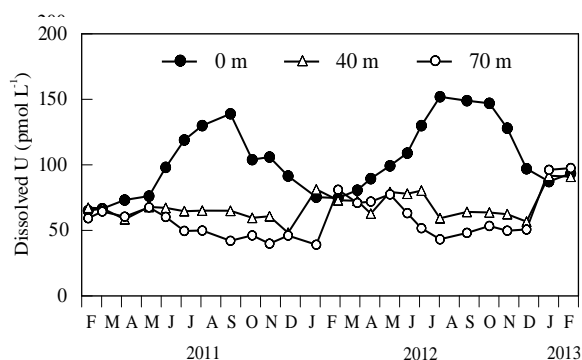


図 3. 琵琶湖における溶存態ウラン濃度の季節変動 (Mochizuki et al., 2016) .

Fig. 3. Seasonal variation in dissolved uranium concentration in Lake Biwa (Mochizuki et al., 2016).

そこで、北湖での水収支と流入水（河川水・雨水など）の U 濃度を用いて琵琶湖北湖における U の物質収支モデルを構築し、湖外部からの U の流入と表層の容積変化が U 濃度に与える影響を検証した (Model A とする)。しかし、図 4 に示すように、算出された U 濃度は観測値 (measured) よりも低く、このモデルでは実際の濃度変動を再現できていない。U の流入と表層の容積変化は、濃度変動の主要なメカニズムではないと結論付けられる。

次に、U 濃度と pH の季節変動の類似性に着目した。表層の pH も、冬季には 7 前後であるが、生物活動の隆盛により夏にかけて 9 前後まで上昇し、その衰退にともない冬季には再び 7 前後に低下する。こうした pH の高低が、湖水中の U 濃度に影響を与えている可能性がある。そこで、室内実験によりこのことを検証した。水槽に湖水と堆積物を入れ、二酸化炭素を除去した空気と二酸化炭素ガスを割合を変化させながら吹き込んで、湖水の pH を上下させた。その結果、図 5 に示すように、湖水中の U 濃度は pH に呼応するように変動した。湖水はろ過し、生物忌避剤（アジ化ナトリウム）を加え、また暗条件・一定水温下に置いているので、この濃度変動は生物活動や水温変化ではなく、pH 変化にともない湖水と堆積物との間で生じた化学反応に起因する。U は水和酸化鉄やアルミノケイ酸塩鉱物などの粒子に吸着されるが、中性からアルカリ性の pH 領域では表面電荷が負となった粒子との静電的反発や溶存安定性の高い（カルシウム-）ウラニル-炭酸錯体の形成によりその吸着率が減少する（たとえば、石橋ら, 1967; Hsi and Langmuir, 1985; Fox et al., 2006）。熱力学的計算ソフト MINEQL+ (ver. 4.6; Schecher and McAvoy, 2007) および Dong and Brooks (2006) の熱力学的定数を用いて琵琶湖水中の U の化学種割合を計算すると、pH 7 ~ 10 にわたって陰イオンである $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ の割合がもっとも高い (Mochizuki et al.,

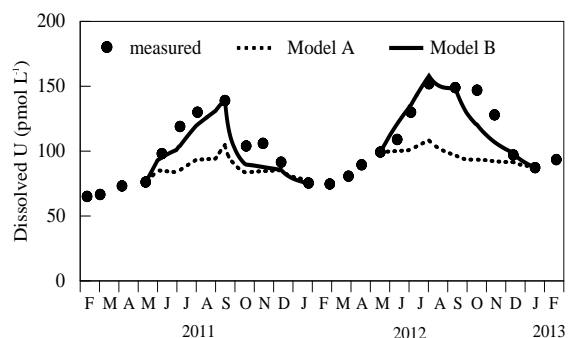


図 4. 琵琶湖におけるウランの物質収支モデルと実測値の比較 (Mochizuki et al., 2016) . Model A, B の概要は本文参照。

Fig. 4. Comparison of mass balance model of uranium and its measured concentrations in Lake Biwa (Mochizuki et al., 2016). The descriptions of Model A and Model B are shown in the text.

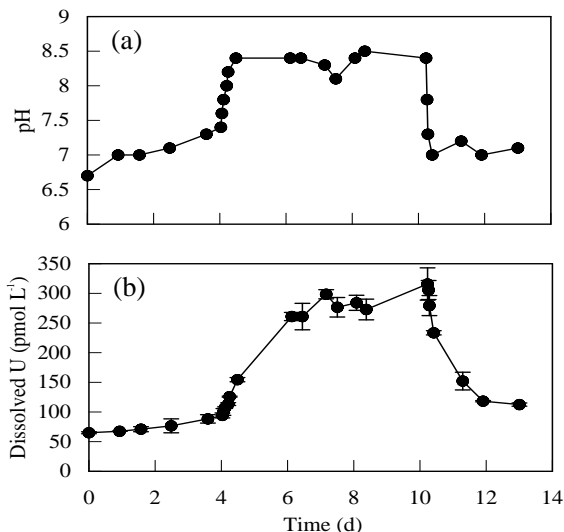


図 5. 琵琶湖の湖水・堆積物を用いた室内実験における、(a) pH、(b) 溶存態ウラン濃度の時間変化 (Mochizuki et al., 2016) .

Fig. 5. Changes in (a) pH and (b) dissolved uranium concentration during the laboratory experiment using water and sediments from Lake Biwa (Mochizuki et al., 2016).

2016) . このため、pH 上昇とともに鉱物粒子との静電的反発が強まり、U が湖水に移行したと考えられる。また、pH 上昇にともない CO_3^{2-} 濃度が増加し、カルシウム-ウラニル-炭酸錯体の形成が促進された可能性もある。以上のメカニズムにより、夏季の pH 上昇にともなって表層水と接する堆積物から U が脱離し、その濃度が増加したと考えられる。

こうした沿岸堆積物からの吸脱着を考慮に入れた U の物質収支モデルを構築した (Model B とする)。春から初秋にかけて U が沿岸堆積物から脱離し、その後冬にか

けて吸着するとした場合、図 4 に示すように、実際の濃度変動をおおむね再現できた。この際の脱離速度と吸着速度は、2011 年ではそれぞれ 2.50×10^4 , 6.00×10^3 pmol $m^{-2} d^{-1}$, 2012 年ではそれぞれ 4.80×10^4 , 1.10×10^4 pmol $m^{-2} d^{-1}$ と見積もられ、これらは室内実験の結果 (図 5) から求められた両速度 (各 1.86×10^4 , 2.76×10^4 pmol $m^{-2} d^{-1}$) とおおむね一致した。以上のことから、上述のように、沿岸堆積物に対する U の吸着率が湖水の pH に応じて変化することで、表層の溶存態 U 濃度が季節変動を示すと結論付けられる。

本邦河川におけるウランの自然レベル濃度と供給機構

2011 年 3 月 11 日に発生した福島第一原子力発電所の事故では、多量の放射性物質が原子炉外部に放出された。U による汚染は福島県の河川や水田には及んでいないと報告されているが (Sakaguchi et al., 2012), 将来的には同様の事故などによって陸水の汚染が生じる可能性も想定される。そのような場合のバックグラウンドデータとするために、河川水中の自然レベル U 濃度の把握は喫緊の課題である。そこで、原発事故以前に採取された全国 194 河川の試料水中の U 濃度を定量し、本邦河川水中の自然レベル U 濃度を明らかにした (望月・杉山, 2012)。先行研究 (たとえば、津村・山崎, 1998; Uchida et al., 2006) の調査対象が関東地方の河川や主要河川のみに限られることから、ここでは日本全域の多数の河川を対象とした。また、U 濃度と河川水質や周辺地質などとの関係から、本邦河川における U の分布支配要因についても本稿で議論した。

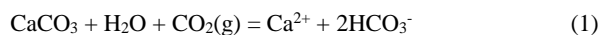
本邦河川水中の U 濃度は $0.002 \sim 6.3$ nmol L^{-1} の範囲に及び、算術平均値は 0.17 nmol L^{-1} であった。U 濃度が上位 5% であった河川の大部分について、その集水域に花崗岩質岩石が分布していることが日本の表層地質図から、また地表の U 濃度が高いことが地球化学図 (今井ら, 2004) から確認された。花崗岩中の一般的な U 濃度は $9.2 \sim 63$ nmol g^{-1} で、他の火成岩や堆積岩に比べて高い (Rogers and Adams, 1969) ので、その風化により河川水中の濃度も高くなると考えられる。

沖縄島南部の比謝川と国場川における濃度はそれぞれ 4.2 , 6.3 nmol L^{-1} であり、それらに次いで高い値を示す石手川 (愛媛県, 2.1 nmol L^{-1}) と比べても特異的に高かった。しかし、同地域には花崗岩の分布は認められず、表層地質図によれば石灰岩または泥灰岩 ($CaCO_3$ を多量に含む泥質堆積岩) が分布している。石灰岩中の一般的な U 濃度は $1.5 \sim 9.9$ nmol g^{-1} で花崗岩より低く (Rogers and Adams, 1969), また泥灰岩中の値は報告がない。さらに、地球化学図 (今井ら, 2004) による地表の U 濃度も他の

地域と比べると低い。以上のことから、沖縄島南部には国内の他地域とは異なる U 供給機構が存在することが示唆される。

このことを受け、2012 年から 2015 年にかけて沖縄島の河川における網羅的・重点的な調査を行った。その結果、島南部の 12 河川における U 濃度は $0.75 \sim 15$ nmol L^{-1} であり、1 河川を除いて北中部の 12 河川の値 ($0.008 \sim 1.3$ nmol L^{-1}) よりも高かった。このうち、国場川 ($4.5 \sim 10$ nmol L^{-1}) と報得川 ($9.8 \sim 15$ nmol L^{-1}) の U 濃度は日本の公共用水基準値である 8.4 nmol L^{-1} (2.0 $\mu g L^{-1}$; 環境省, 2004) を超過していることが判明した。海水中の U/Cl 比と河川水中の Cl 濃度を用いて海水 (海塩粒子, 海水遡上) 由来の U 濃度を求めたが、河川水中の濃度の 1% 程度に過ぎず、その寄与は小さいことが明らかとなった (Mochizuki et al., 2015)。

沖縄島南部の河川では、U 濃度のほかにも Ca 濃度とアルカリニティー ($[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$) が高かった。両者はそれぞれ $0.88 \sim 3.5$ mmol L^{-1} , $2.0 \sim 7.1$ meq L^{-1} の範囲をとり、沖縄島河川を含まない本邦河川の平均値 (それぞれ 0.22 mol L^{-1} , 0.51 meq L^{-1} ; 小林, 1961) よりもはるかに高い。また、pH も 8 前後にあり、本邦河川の半数以上が $6.9 \sim 7.2$ の範囲にあること (小林, 1961) からするとやはり高いといえる。これらは、同地域に分布する泥灰岩が $CaCO_3$ を多量に含み、それが溶解することに起因する。そこで、こうした水-岩石反応による U の供給について検証するため、島から採取した岩石を用いて 3 種類の室内実験を行った。まず、①純水に泥灰岩を加え、数日間攪拌した。しかし、溶液中の Ca 濃度、アルカリニティー、U 濃度はそれぞれ 0.6 mmol L^{-1} , 1.1 meq L^{-1} , 2.8 nmol L^{-1} にとどまり、河川水中の値には及ばなかった。次に、②泥灰岩を加えた純水に二酸化炭素ガスと空気を 1 日間吹き込み、その後大気と平衡状態にさせた。これは、 $CaCO_3$ が次の反応式により溶解することにもとづいている。



その結果、図 6 に示すように、pH, Ca 濃度、アルカリニティーが島の河川と同程度の値まで上昇し、また U 濃度についても河川水中の濃度がおおむね再現された。実際的水系では、二酸化炭素は土壌中での有機物質の分解 (吉村・井倉, 1993; 東田ら, 2001) や雨水により供給され、 $CaCO_3$ を溶解すると考えられる。ただし、実際の河川水中の値と比べると実験開始直後の溶液の pH は低くなっており、また二酸化炭素分圧は高くなっていると予想される。こうした違いが岩石からの元素溶出に影響を与え

ている可能性がある。

そこで、河川水と岩石との反応をより正確に再現するため、③二酸化炭素と空気の吹き込みにより石灰岩を溶解させ（この溶液中の U 濃度は河川に比べて十分低い）、ろ過した溶液に泥灰岩を加えて攪拌した。その結果、図 7 に示すように、泥灰岩を加えた直後に溶液中の U 濃度が急上昇した。また、琵琶湖の場合と同様の熱力学的計算（Dong and Brooks, 2006; Schecher and McAvoy, 2007）により U の溶存化学種割合を計算すると、島南部の河川では $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ が約 70%、 $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ が約 30% を占めた（Mochizuki et al., 2015）。以上の結果より、 CaCO_3 の溶解により生じた Ca^{2+} と CO_3^{2-} が泥灰岩中の U

と溶存安定性の高いカルシウム-ウラニル-炭酸錯体を形成して選択的に溶出し、そのため高い溶存態 U 濃度を示したと考えられる。泥灰岩中の U 濃度の測定結果（ $9.8 \sim 13 \text{ nmol g}^{-1}$ ）は花崗岩（ $9.2 \sim 63 \text{ nmol g}^{-1}$; Rogers and Adams, 1969）と比べると同程度かむしろ低い、上述のメカニズムのため沖縄島南部では岩石中の U が河川水に溶出しやすく、花崗岩域の河川よりも高濃度となった可能性がある。このことは、河川堆積物の分析にもとづく地球化学図（今井ら, 2004）で同地域の地表における U 濃度が低かったこととも調和的である。すなわち、河川堆積物は上流域の岩石の風化・運搬過程で溶解しなかった細屑物が集積したものであるため、河川水に選択的に

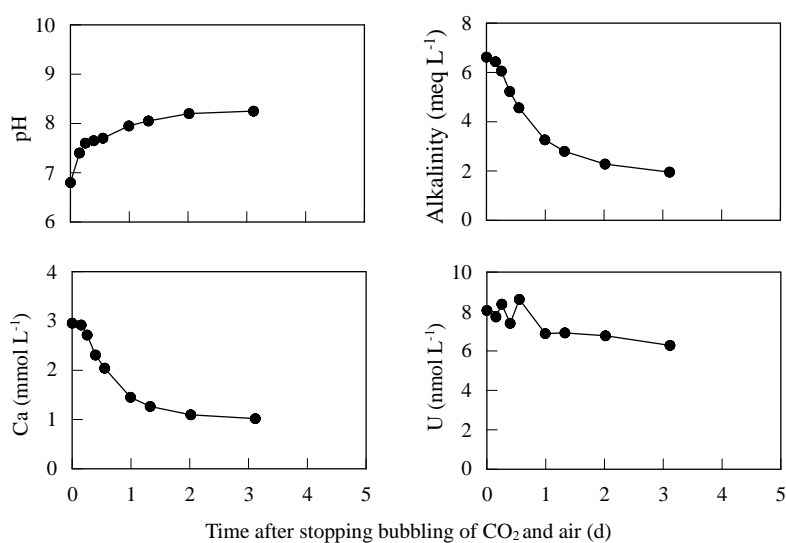


図 6. 泥灰岩・純水の混合物に対する二酸化炭素・空気吹き込み実験の結果（望月, 2016）。

Fig. 6. Results of the experiment of blowing carbon dioxide and air into a mixture of marl and pure water (Mochizuki, 2016).

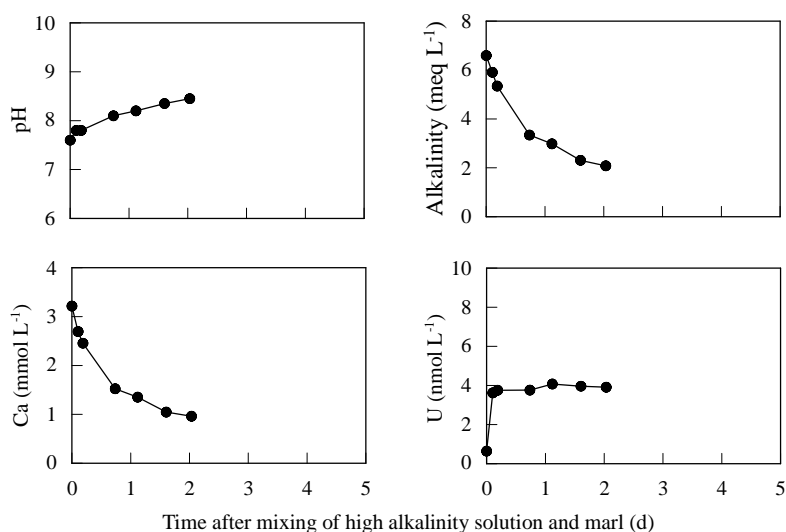


図 7. 高アルカリニティー溶液と泥灰岩の混合実験の結果（望月, 2016）。

Fig. 7. Results of the experiment of mixing high-alkalinity solution and marl (Mochizuki, 2016).

溶出する U の濃度は低くなったと考えられる。

塩湖におけるウランの濃度分布

塩湖は、乾燥地域の内陸部に分布し顕著な流出河川をもたない湖であり、活発な水の蒸発により数 g L^{-1} ~ 数百 g L^{-1} もの塩濃度を示す。溶存成分の蒸発濃縮と自生鉱物の沈殿が盛んに生じ、一般的な陸水域では見ることのできない元素の濃度レベルや組成が観測されるため、その水質、特に主要化学組成の決定機構に関する研究が進められてきた（たとえば、Eugster and Hardie, 1978）。主要化学種から構成される鉱物の中では溶解度積が相対的に低いこと、蒸発濃縮を受けた湖への流入水からはカルシウム-炭酸塩鉱物（方解石、霏石など）が最初に沈殿する。この過程を経て生じた湖水は、流入水の主要化学組成を反映して、①炭酸化学種 (HCO_3^- , CO_3^{2-}) に富み Ca が潤渇したもの②Ca に富み炭酸化学種が潤渇したものにと二分される（Eugster and Hardie, 1978）。こうした水質の差は塩湖での微量元素の分布・動態にも影響を与えると予想され、両者の関係性についての知見は物質循環過程や鉱物形成過程の解明にも資すると考えられるが、そのような研究はほとんど行われていない。そこで、

さまざまな主要化学組成を示す塩湖での U の濃度分布を調査・比較し、両者の関係について検証した（望月ら, 2014）。

世界各地の塩湖における溶存態 U 濃度を表 1 に示す。炭酸化学種に富む塩湖では U 濃度が高く、モンゴル東部のシャーバルジーン湖で観測された $62.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (14.9mg L^{-1}) という値は、これまで表層水において報告されている自然由来の U 濃度の中でもっとも高いとされている（Linhoff et al., 2011）。一方、塩濃度が同じように高くても、炭酸化学種が潤渇している塩湖の U 濃度は相対的に低い。流入河川水中の濃度は両種の湖で同程度であるので、U は前者では濃縮され、後者では除去されていると考えられる。

塩湖湖水および流入水中の U の溶存化学種割合を、上述の熱力学的計算（Dong and Brooks, 2006; Schecher and McAvoy, 2007）により見積もった。その結果、炭酸化学種に富む塩湖では、流入河川で $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ 、湖水で $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ または $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ の割合がもっとも高かった。 CaCO_3 の沈殿析出のために湖水から Ca が潤渇し、U の溶存化学種割合が大きく変化したと考えられる。特に、 $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ が

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

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

*表層水の平均値。[1] Ku et al. (1977), [2] Anderson et al. (1982), [3] Simpson et al. (1982), [4] Yui et al. (1998), [5] Gavrieli and Halicz (2002), [6] Möller et al. (2007), [7] Yaman et al. (2011), [8] Zorer and Şahan (2011), [9] Isupov et al. (2011), [10] Linhoff et al. (2011), [11] 望月 (2016)。

*Average in surface water samples. [1] Ku et al. (1977), [2] Anderson et al. (1982), [3] Simpson et al. (1982), [4] Yui et al. (1998), [5] Gavrieli and Halicz (2002), [6] Möller et al. (2007), [7] Yaman et al. (2011), [8] Zorer and Şahan (2011), [9] Isupov et al. (2011), [10] Linhoff et al. (2011), [11] Mochizuki (2016)。

Uの主要な化学種となる水域は筆者の知る限りこれまで報告されていない。一般的な陸水域はMgよりもCaのほうが高濃度であり、 $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ の生成定数が $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ のおよそ1/10である(Dong and Brooks, 2006)ことが原因であると考えられる。一方、炭酸化学種が涸渇した塩湖である死海(イスラエル・ヨルダン)についても, Möller et al. (2007)の溶存化学種データにもとづいてUの化学種割合を計算した。その結果, 湖水中のUはほぼ100%が $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ として溶存することが明らかとなった。この錯体の溶存安定性は低くはないが, CaCO_3 の沈殿析出のために湖水から炭酸化学種が涸渇し, 流入したUの大半が錯体を形成できずに堆積物などに除去されると考えられる。

結言

本稿では, さまざまな陸水域におけるUの分布と動態ならびにその支配要因に関して, 水域の化学的環境, 特に主要化学組成やpHに着目しながら定量的・体系的に考察した。

琵琶湖では生物活動により表層のpHが季節的に変化し, それに呼応して湖水-堆積物間のUの分配が変化して, 表層の溶存態U濃度が季節変動を示すことを明らかにした。バイカル湖でこのような変動が観測されない

(図2(b))ののは, 貧栄養湖であるため生物活動が活発でなく, 表層のpH変化が小さいためと考えられる。しかし, Uの濃度レベルが両者で大きく異なることも関係している可能性があり, 栄養状態が異なる酸化的湖沼間での比較研究が望まれる。

日本の中でU濃度が相対的に高い河川では, 集水域に分布する花崗岩がUの主な供給源であることが示唆された。しかし, そのようなU濃度の高い岩石が分布しない沖縄島南部において, 河川水中のU濃度が特異的に高く, 一部は日本の公共用水基準値を超過していることを発見した。室内実験と熱力学的計算から, Ca濃度とアルカリニティの高い水が泥灰岩と接触し, Uが溶存安定性の高いカルシウム-ウラニル-炭酸錯体として溶出する可能性が示唆された。泥灰岩は琉球諸島の広域に分布しており, また国内の他地域にも同様の水質を示す河川(たとえば山口県の厚東川: 日本最大のカルスト台地である秋吉台を集水域に含む)が存在する。こうした地域でも研究を進めることで, 仮説の妥当性を検証できる。

炭酸化学種に富みCaが涸渇した塩湖では, Uは(マグネシウム)ウラニル-炭酸錯体として安定に溶存しきわめて高い濃度を示した。一方, Caに富み炭酸化学種が涸渇した塩湖では, 流入したUの大部分が錯体を形成で

きずに除去され, その溶存態濃度が低くなると考えられた。湖内での水平・鉛直分布の調査や流入水・堆積物・懸濁物質の採取と分析も行うことで, 塩湖における元素の地球化学的動態をより詳細に明らかにできる。特に, 炭酸化学種が涸渇した塩湖での研究例は相対的に少なく(望月ら, 2014), その充実が望まれる。

謝辞

本稿の内容の一部は, 筆者が京都大学大学院人間・環境学研究科で行った学位論文研究「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」によるものである。指導教員であった同大学院同研究科の杉山雅人教授に感謝の意を表します。また本稿は, 日本陸水学会近畿支部会第27回研究発表会(2016年3月6日, 兵庫県立大学環境人間学部)において同学位論文研究に関する招待講演「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」を行ったことにもとづいて執筆したものである。貴重な講演および執筆の機会を提供していただきました日本陸水学会近畿支部会の皆様に, この場を借りて御礼申し上げます。

文献

- 東田盛善・佐竹洋・渡久山章(2001): 沖縄島の湧水と河川水の化学的特徴と同位体組成. *地球化学*, **35**, 27-41.
- Anderson, R. F., M. P. Bacon and P. G. Brewer (1982): Elevated concentrations of actinides in Mono Lake. *Science*, **216**, 514-516.
- Anderson, R. F., M. Q. Fleisher and A. P. LeHuray (1989): Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2215-2224.
- Chappaz, A., C. Gobeil and A. Tessier (2010): Controls on uranium distribution in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 203-214.
- Delanghe, D., E. Bard and B. Hamelin (2002): New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in seawaters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **80**, 79-93.
- Dong, W., W. P. Ball, C. Liu, Z. Wang, A. T. Stone, J. Bai and M. Zachara (2005): Influence of calcite and dissolved calcium on uranium (VI) sorption to a Hanford subsurface sediment. *Environmental Science and Technology*, **39**, 7949-7955.
- Dong, W. and S. C. Brooks (2006): Determination of the

- formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method. *Environmental Science and Technology*, **40**, 4689–4695.
- Elbaz-Poulichet, F., A. Nagy and T. Cserny (1997): The distribution of redox sensitive elements (U, As, Sb, V and Mo) along a river-wetland-lake system (Balaton region, Hungary). *Aquatic Geochemistry*, **3**, 267–282.
- 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., C. I. Measures, S. E. Herbelin, J. M. Edmond and R. F. Weiss (1991): The major and minor element geochemistry of Lake Baikal. *Limnology and Oceanography*, **36**, 413–423.
- Fox, P. M., J. A. Davis and J. M. Zachara (2006): The effect of calcium on aqueous uranium (VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 1379–1387.
- 藤永太郎・宗林由樹・一色健司 (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.
- Hsi, C. K. D. and D. Langmuir (1985): Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 1931–1941.
- 今井登・寺島滋・太田充恒・氏家 (御子柴) 真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松井幸敬・金井豊・上岡晃・谷口政視 (2004): 日本の地球化学図. 独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センター, 茨城. URL: <http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geochemmap/> (2016年12月11日確認).
- 石橋雅義・藤永太郎・桑本融・荻野善紀 (1967): 海洋に関する化学的研究 (第99報) ウラン(VI)の水酸化鉄(III)沈殿による共同沈殿. *日本化学雑誌*, **88**, 73–76.
- 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.
- 環境省 (2004): 要監視項目及び指針値 (人の健康の保護に係る項目). URL: <http://www.env.go.jp/water/impure/item.html> (2016年12月11日確認).
- Klinkhammer, G. P. and M. R. Palmer (1991): Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1799–1806.
- 小林純 (1961): 日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究. *農学研究*, **48**, 63–106.
- 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.
- Kurtio, P., A. Auvinen, L. Salonen, H. Saha, J. Pekkanen, I. Mäkeläinen, S. B. Väisänen, I. M. Penttilä and H. Komulainen (2002): Renal effects of uranium in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, **110**, 337–342.
- Linhoff, B. S., P. C. Bennett, T. Puntag and O. Gerel (2011): Geochemical evolution of uraniumiferous soda lakes in Eastern Mongolia. *Environmental Earth Sciences*, **62**, 171–183.
- 望月陽人 (2011): 琵琶湖におけるウランの分布と動態. 京都大学総合人間学部卒業論文.
- 望月陽人・杉山雅人 (2012): 本邦河川水中の自然レベルウラン濃度. *陸水学雑誌*, **73**, 89–107.
- 望月陽人・細田耕・杉山雅人 (2014): 塩湖での微量元素の動態—炭酸化学種濃度との関係—. *陸水研究*, **1**, 49–63.
- Mochizuki, A., K. Hosoda and M. Sugiyama (2015): Distribution and supply mechanisms of high uranium concentration in the rivers of Okinawa Island, Japan. *Geochemical Journal*, **49**, e9–e14.
- 望月陽人 (2016): 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. 京都大学大学院人間・環境学研究科博士学位論文.
- Mochizuki, A., K. Hosoda and M. Sugiyama (2016): Characteristic seasonal variation in dissolved uranium concentration induced by the change of lake water pH in Lake Biwa, Japan. *Limnology*, **17**, 127–142.
- 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.
- 日本陸水学会 (2006): 陸水の事典. 講談社, 東京.
- Rogers, J. J. W. and J. A. S. Adams (1969): Uranium: Abundance in common sedimentary rocks. In *Handbook of Geochemistry*, K. H. Wedepohl (ed.): 92K1–92K8. Springer-Verlag, Berlin.
- Sakaguchi, A., A. Kadokura, P. Steier, K. Tanaka, Y. Takahashi, H. Chiga, A. Matsushima, S. Nakashima and Y. Onda (2012): Isotopic determination of U, Pu and Cs in

- environmental waters following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Geochemical Journal*, **46**, 355–360.
- 坂元秀之・山本和子・白崎俊浩・山崎秀夫 (2004): 誘導結合プラズマ三次元四重極質量分析装置を用いる琵琶湖湖水及び琵琶湖周辺河川水中のウラン及び主成分元素の定量. *分析化学*, **53**, 91–99.
- Schecher, W. D. and D. C. McAvoy (2007): MINEQL+: A chemical equilibrium modeling system, version 4.6. Environmental Research Software, Hallowell, Maine.
- 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.
- Takaku, Y., S. Akiba, T. Hayashi, M. Kano and Y. Ohtsuka (2003): Development of “all-ium” analytical method for water samples at Lake Biwa. In *Plasma Source Mass Spectrometry*, J. G. Holland and S. D. Tanner (ed.) 105–111. The Royal Society of Chemistry.
- 津村昭人・山崎慎一 (1998): 河川水・雨のウラン, トリウム, ランタノイドなど微量元素のバックグラウンド調査. *Radioisotopes*, **47**, 46–55.
- Uchida, S., K. Tagami, K. Tabei and I. Hirai (2006): Concentrations of REEs, Th and U in river waters collected in Japan. *Journal of Alloys and Compounds*, **408–412**, 525–528.
- Wang, Z., J. M. Zachara, W. Yantasee, P. L. Gassman, C. Liu and A. G. Joly (2004): Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U(VI) in Hanford vadose zone pore waters. *Environmental Science and Technology*, **38**, 5591–5597.
- WHO (2011): Uranium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, WHO/SDE/WSH/03.04/118/Rev1.
- 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.
- 吉村和久・井倉洋二 (1993): CO₂循環における炭酸塩岩溶解の役割. *地球化学*, **27**, 21–28.
- 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.
- Zamora, M. L., B. L. Tracy, J. M. Zielinski, D. P. Meyerhof and M. A. Moss (1998): Chronic ingestion of uranium in drinking water: A study of kidney bioeffects in humans. *Toxicological Sciences*, **43**, 68–77.
- Zielinski, R. A., K. R. Simmons and W. H. Orem (2000): Use of ²³⁴U and ²³⁸U isotopes to identify fertilizer-derived uranium in the Florida Everglades. *Applied Geochemistry*, **15**, 369–383.
- Zorer, Ö. S. and T. Şahan (2011): The concentration of ²³⁸U and the levels of gross radioactivity in surface waters of the Van Lake (Turkey). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **288**, 417–421.