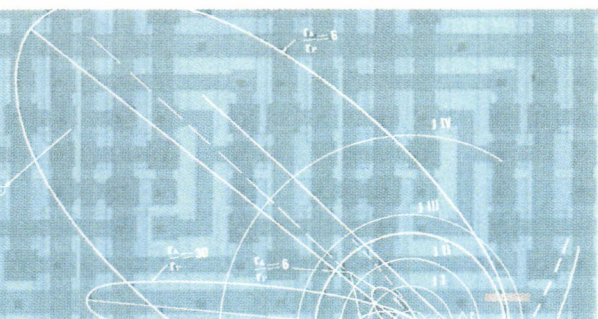




コラム 分子で地球を読む No.17

塩の世界

大河内直彦 おおこうち なおひこ
黒田潤一郎 くらだ じゅんいちろう
海洋研究開発機構

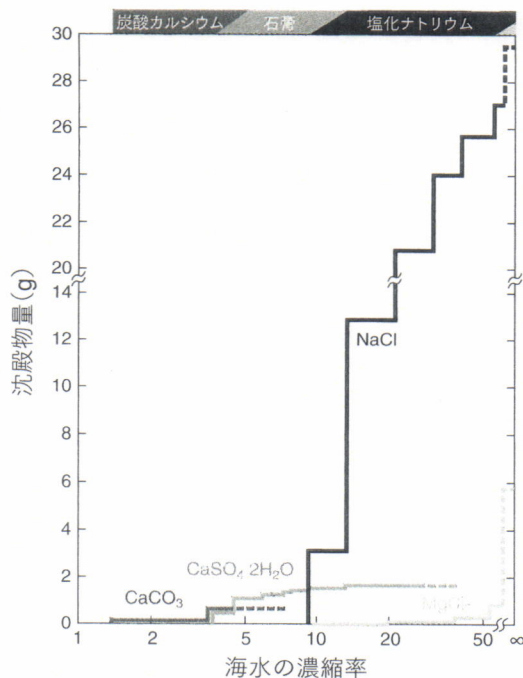
先日、兵庫県の播磨にある SPring-8 を訪問した帰り道、予約した新幹線までに少々時間を持て余したので、赤穂まで足を延ばした。赤穂は浅野内匠頭の忠臣四十七士の故郷として有名だが、塩作りでもよく知られた土地柄だ。その歴史は少なくとも9世紀にまで遡る。町はずれの海岸沿いにある海洋博物館で塩作りの体験実習があるというので、参加してきた。

単純だがなかなか興味深い体験実習だったので、ここで再現してみたい。準備するものは鍋、コンロ、そして海水のみだ。沈殿する塩の種類だけでなく、その量とタイミングを詳細に知りたいなら、海水をきっちり1L計り取るといいだろう。そして、弱火でゆっくりと煮詰めていこう。注意深く観察していると、煮詰めはじめて間もなく、沈殿してくる鉱物がある。塩化ナトリウム(NaCl)ではない。炭酸カルシウム(CaCO_3)である。海に生息する貝が、海水から最も早く沈殿する鉱物をその殻の成分として選択したことは決して不思議ではない。それとほぼ同時に微量の酸化鉄(Fe_2O_3)が沈殿することもある。鉄の濃度は海水によって大きく違うので、酸化鉄が沈殿するかは試料次第だ。

さらに鍋の中の海水を煮込んでいき、0.3L程度にまで海水が減ったとき、新たな鉱物が沈殿しはじめる。水和した硫酸カルシウム($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、いわゆる石膏である。さらに煮込んでいこう。海

水が0.1Lほどにまで煮詰まったとき、急に塩化ナトリウムが沈殿しはじめる。ここから先は塩化ナトリウムが次から次へと沈殿していき、海水中に多量の塩化物イオン(Cl^-)とナトリウムイオン(Na^+)が含まれていることを改めて実感するだろう。さらに煮詰まる寸前になると、塩化マグネシウム(MgCl_2)を主とするいくつかの塩、つまりにがりが沈殿する。にがりの沈殿とともに鍋の中からは液体成分はなくなり、鍋の中は塩だらけになる。結局、1Lの海水から約34gの塩が晶出し、そのうち塩化ナトリウム(いわゆる塩)は27g、重量にして78%ほどになる。

こういった、海水から晶出する塩の種類と順序は、ずいぶん昔から研究されてきた。塩は体内に必要なミネラルを補給する重要な食材だし、スパイスとしても重宝されたからである。昔から美味しい塩として知られてきたものは、一般に塩化ナトリウムの濃度が高いものだ。だから塩作りのコツとは、塩化ナトリウムが沈殿しはじめるタイミングと、塩化マグネシウムが沈殿しはじめるタイミングを見誤らないことだ。海水から沈殿するいずれの鉱物も真っ白なので、肉眼ではほぼ区別がつかない。もちろん、実験的な研究は数多く行われ、塩作りの理論的な基盤を与えてきた。19世紀前半にイタリアのユジリオが行った入念な実験は広く知られている¹(図)。40°Cに保った海水からそれぞれの塩が沈殿するタイミングを正確に測ったもので、その報告は現代でもしばしば引用される²。この40°Cという温度は、地中海の海岸付近における天日塩田での製塩を想定したものである。結晶の晶出するタイミングは、温度によって微妙に異なる。日本のように、入浜式塩田で天日によって海水を濃縮した後、火力によって煮詰め



図—40℃の海水から晶出する塩とそのタイミングを調べたユジリオによる実験結果
Drever(1988) (文献2)を改訂した。

る2段階の製塩法では、むしろ沸点に近い温度での実験結果が有益である。もちろん日本では、そういう実験も昔から数多く行われてきた³。

「塩を作る」という観点からはこれでいいのかもしれない。しかし海水からの塩の沈殿という現象を海洋化学的な視点に立つと、さまざまな興味深い現象が同居していることに気づく。ふつうの海水では、カルシウムイオンの方が炭酸あるいは重炭酸イオンよりも量的にずっと多いので、炭酸カルシウムが沈殿する際に海水中から溶存二酸化炭素をほぼ全て除去することになる。おかげで、海水が蒸発していく比較的早い段階でアルカリ度は大きく低下し、pHのバッファー効果が小さくなる。その後も起きるさまざまな塩の沈殿はpHの低下をもたらし⁴、いったん沈殿した炭酸カルシウムの一部が再び溶解しはじめる。それによって生じた溶存二酸化炭素が大気中に逃げて行く際の同位体分別により、炭素同位体比は大きく上昇し、時に+30パーミルに達することもある⁵。

干上がりゆく海水の中で生きていく生物まで含めて考えると、この現象はさらに小難しい話になる。そこに棲む生物は、pHの低下に対してある

程度の耐性をもたねばならないのに加え、浸透圧によって細胞内が塩分であふれることに対策しなければならない。この塩ストレスは、人間を含む多くの生物にとって命取りとなる。細胞の機能を正常に保つためには、細胞内に塩が浸透してくるのを防ぐ必要がある。ある種の生き物は、グリシンベタインと呼ばれる物質を合成・蓄積し、細胞内の浸透圧を高めてこれに対抗するという独特の技を身に着けている。海水がどんどん干上がっていくとき、現実の複雑な海洋生態系にどのような変化が起きるかは、自然で実際に起きることを観察してみなければわからない。現代の塩田は、そのよい観察場となるだろう。

地球の歴史を振り返れば、想像を絶するほど巨大な岩塩が何度も形成されてきた⁶。大量の海水が地殻変動の末、大量の陸地内に閉じ込められて干上がったのである。海水が徐々に干上がっていく過程で、いったいどんなことが起きたのだろう？ 数ある巨大な岩塩形成イベントの中でも現代にもっとも近いのが、今からおよそ600万年前から70万年間におよぶ「メッシニアン塩分危機」である⁷。このイベントでは地中海が干上がり(完全には干上がっていないと考えている研究者もいる⁸)、大量の塩が海水から晶出した。さながら、ばかどかい塩田が形成されたようなものである。当時沈殿した塩の量は、世界中の海に溶けていた塩のおよそ6%にも達したと推定されている。現在、この大量の塩は、地中海の海底下に厚さ2kmほどの層をなして埋もれている。一部はその後の隆起によって陸上でも見ることができ、そういった場所の調査によると、もちろん炭酸カルシウム、石膏、塩化ナトリウムという鍋の中で見られた塩が順序通りに地層をなしている。これだけ巨大なものになると、塩が及ぼす影響は海の中だけに留まらなかっただろう。塩に覆われた真っ白な大地は地球のアルベド(反射率)を上げ、気候にも影響を及ぼしたはずである。このイベントはいろんな意味で巨大な天然の実験であり、塩がこの星の環境に及ぼす影響を知る格好の材料を提供してくれるのである⁹。

文献と注

- 1—J. Usiglio: Annalen der Chemie, **27**, 92(1849)
- 2—たとえば, J. I. Drever: Geochemistry of Natural Waters, Prentice Hall(1988)に図とともに引用されている。
- 3—西川虎吉・前田碧: 九大工学部彙報, **8**, 170(1933)
- 4—E. Sass & S. Ben-Yaakov: Mar. Chem., **5**, 183(1977)
- 5—M. Stiller et al.: Nature, **316**, 434(1985)
- 6—M. Babel & B. C. Schreiber: Treatise Geochem. 2nd ed., Elsevier(2014)
- 7—K. J. Hsü et al.: Nature, **242**, 240(1973)
- 8—S. Lugli et al.: Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., **297**, 83(2015)
- 9—黒田潤一郎・他: 地質学雑誌, **120**, 11(2014)

コラム 放射線測定の現場から No.34

公的機関による放射性セシウムの検査

小豆川勝見 しょうすがわ かつみ
東京大学大学院総合文化研究科

2011年の福島第一原子力発電所の事故以降、全国に市民みずから放射線を計測する「市民測定所」が数多く設立された。筆者が把握するだけでも、その数は20にのぼるだろう。この背景には、自分たちが食べるもの、住むところは自分たちで計測したいという自立的な欲求や、公的機関による測定値を信じることができない、といった不信感があったかもしれない。ただ、動機こそ違いがあっても、共通している点は市民測定所の立ち上げが順風満帆だった例はほとんど無いのではないだろうか。

ゼロから始める放射線の測定は、想像している以上に容易なものではない。書籍やインターネットで調べても、見つかる言葉は専門用語ばかりで、市民測定所の立ち上げには何が必要なのか、何に注意すべきなのかまったくわからなかった、という声を聞いてきた。それもそのはずで、福島原発事故前の環境放射能の測定とは、静電的なノイズや外部放射線の影響を極限まで下げた環境下でごく微量の放射性物質を長時間測定するため、多くの場合、特殊な環境を用意できる専門機関だけで行われていたからだ。中でも、測定器の外部からの放射線を遮蔽してバックグラウンドを下げる工

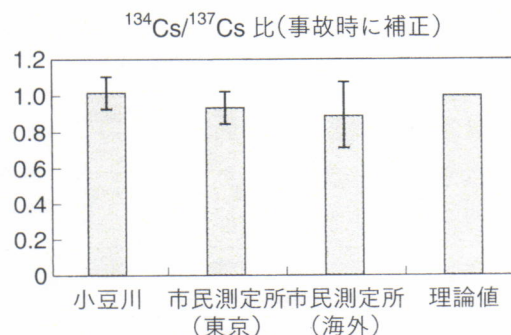


図1—2014年に行った筆者と市民測定所(東京、海外)とのクロスチェックの結果

このクロスチェックでは1.0が理論値になる。3者ともに誤差(エラーバー)の範囲で理論値と一致している。試料は2011年度産の玄米で放射性セシウムとしては約19 Bq/kg。

夫は、環境放射線測定に最も重要な項目である。研究機関であれば、床の耐重量もさほど気にせずに遮蔽用の厚い鉄や鉛を用意することができるが、市民測定所の主な開設場所として挙げられる一般住居や雑居ビルでは、1 m²あたりトン単位の重量物を設置できる場所は限られるだろう。つまり、測定の前に建物の構造や設置場所から悩まなければならない。少しでも遮蔽を補うために、水を入れたペットボトルで検出器の周りを囲んだり、床がその重さに耐えられるぎりぎりまで鉛ブロックを敷き詰めてみたりといった試行錯誤が続けられていた。

このような物理的な問題に加えて、放射線に詳しい人間が少ないという不利があった。小学校から大学にかけての教育課程に放射線を学ぶ機会などほとんどない。あっても簡易線量計で天然核種の定性的な測定、くらいだろうか。市民測定所の立ち上げには、放射線をゼロから勉強する必要があったことも大きな障害となっていた。

それでも時間の経過とともに、放射線とは何か、その計測のためにどのような工夫をすればよいのか、といった基本的な事柄が広く知れ渡ようになってきた。市民測定所間で同じ試料を測定し合って精度を確認する「クロスチェック」(図1参照)を行ったり、結果を公開し合ったりすることによって、行政では行き届かない、けれども関心の高い放射性物質の汚染の実態を市民に公開してきた。このような活動は極めて重要で、これから少なく