

## 琵琶湖湖底堆積物中のマンガン，鉄， ヒ素の蓄積機構

中 島 進・森 井 ふ じ

### 緒 言

河川水などの陸水を経由して湖に運ばれた微量重金属元素の堆積物への移行機構や堆積物中での存在形態あるいは堆積物内での酸化還元などの環境の変化に伴う重金属元素の続成挙動を研究することは、堆積物中の元素の挙動を知るだけでなく、水圏環境における水質を考え、また重金属元素の陸水学的並びに地球化学的な動態を究明する上からも重要なことである。さらに湖水および堆積物中に存する生物に及ぼす重金属元素の影響を解明する一助になると考えられる。

著者らは既に琵琶湖湖底堆積物中の重金属元素の分布を研究する目的で、過去数十万年間に堆積したと推定される 200 m 柱状堆積物並びに湖全域の表層堆積物中のヒ素、カドミウム、鉛、銅、亜鉛、マンガン、鉄を定量してそれらの垂直および水平分布を明らかにした。ついで流入河川河口部に比べ北湖湖心部の表層堆積物中にマンガンとヒ素が、また南湖の流出部分（瀬田川付近）の堆積物中にカドミウム、鉛、亜鉛がそれぞれ高濃度に集積していることを見出した<sup>1,2)</sup>。

川嶋らも琵琶湖の湖底堆積物中のマンガン、ヒ素、リン、鉄を中心に各種の元素について研究し、マンガン、ヒ素、リンなどの元素が北湖湖心部の表層堆積物に濃縮されている機構について報告している<sup>3)</sup>。

著者らはこうした現象の原因およびその機構の解明を含め、琵琶湖堆積物中のマンガン、鉄、ヒ素の蓄積挙動を解析することを目的として本研究を行った。

堆積物中での重金属元素の挙動を、堆積後の続成作用を含めて、定量的に追跡するためには現時点では種々の化学物質溶液を用いる分別溶出法が最も有効であると考えられる。そこで著者らは北野らの化学的な分別溶出法<sup>4,5)</sup>の変法を用いて、琵琶湖の柱状堆積物および表層堆積物試料中のマンガン、鉄、ヒ素の詳細な分画定量を試みた。さらにその結果をもとに琵琶湖堆積物中でのこれらの元素の蓄積機構を検討したのでここに報告する。

本研究を進めるにあたり堆積物中の重金属元素の分別溶出法に関して有益な御教示を賜わった名古屋大学水圏科学研究所北野康教授並びに金森悟助教授に深謝する。また琵琶湖柱状堆積物試料を御恵与頂いた滋賀大学教育学部川嶋宗継助教授並びに琵琶湖表層堆積物試料を御恵与頂いた京都大学原子炉実験所小山陸夫助教授に深謝する。本論文をまとめるにあたり有益な御助言を賜わった本研究所八木正一教授並びに青山 勲助教授に御礼申しあげる。

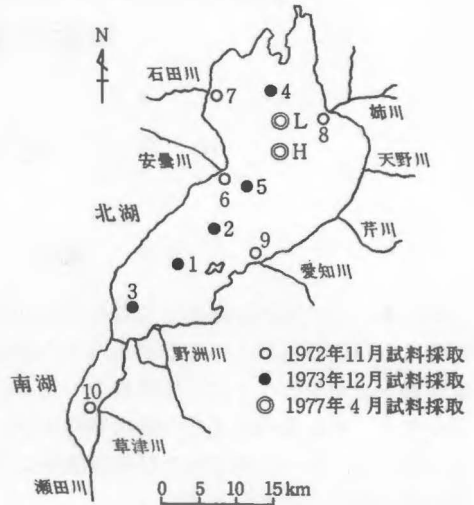
昭和 57 年 1 月 14 日 受理

本研究の結果の一部は日本地球化学会年会 (1981 年) において発表した。

## 試料および分析方法

### 1. 試料

実験に用いた琵琶湖の柱状堆積物および表層堆積物の試料の採取地点を第1図に示す。柱状堆積物試料は滋賀大学川嶋宗継助教授らにより1977年4月に北湖の湖心部付近の地点H(水深89m) および地点L(水深92m)の2カ所で、直径3.5 cm、長さ50 cmのアクリル製のパイプを内蔵したグラビティ・コアサンプラーで採取されたものである<sup>2)</sup>。今回の分別溶出実験に用いた柱状試料は表層から22cmの深さまで、表層から2 cm ずつ切り取って、凍結乾燥したものである。表層堆積物試料は前報<sup>3)</sup>に記したとほぼ同様の地点で、滋賀大学大山泰博氏らにより1972年11月と1973年12月に採取されたもので、風乾して得られた試料である。これらの試料をメノウの乳鉢で粉砕して実験に供した。



第1図 琵琶湖湖底の表層堆積物(○、●) および柱状堆積物(◎)の試料採取地点

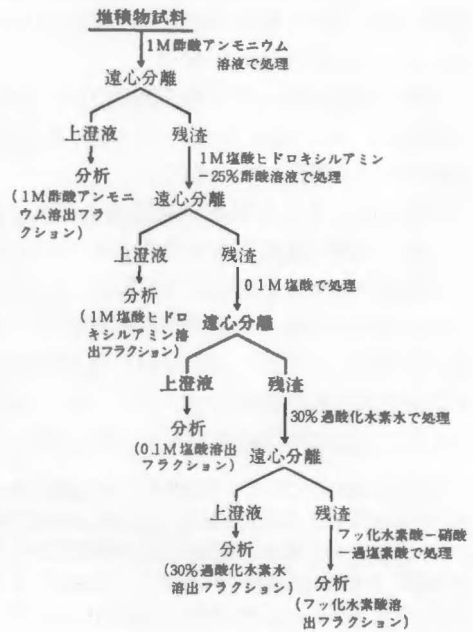
### 2. 分析方法

#### 堆積物中の重金属元素の形態分別操作法

琵琶湖湖底堆積物中の元素の主な存在形態としては水で溶出しやすい形態(間隙水中の元素を含む)、交換吸着態、水和酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硫化物、有機物およびケイ酸塩などの形態が考えられるので、第2図に示すような化学的な分別溶出の操作を試みた。用いた操作法の詳細は次の通りである。

#### (a) 1 M 酢酸アンモニウム 溶液による処理

堆積物の乾燥試料 0.5 g を硬質ガラス製の遠沈管(容量 50 ml)にとり、1 M 酢酸アンモニウム溶液 25 ml を加えて、窒素ガスを4時間送気しながら処理した。遠心分離(2000 rpm, 10分間、以下同様)した後、上澄液を 50 ml-メスフラスコに移し、塩酸と水を加えて定容にして(pH 1)各元素を



第2図 琵琶湖湖底堆積物中の重金属元素の形態分別のための操作図

定量した。この処理によって、水で溶出しやすい形態の元素並びに堆積物中に含まれる粘土鉱物、有機物および鉄やマンガンの水酸化物や酸化物の表面に交換吸着的にゆるく結合した状態（交換吸着態）の元素量を求めた。

**(b) 1 M 塩酸ヒドロキシルアミン—25%酢酸溶液による処理<sup>1)</sup>**

上記の処理をした堆積物試料の残渣に 1 M 塩酸ヒドロキシルアミン—25%酢酸溶液 25 ml を加えて、室温で 12 時間窒素ガスを送気して処理した。遠心分離後、上澄液を 50 ml-メスフラスコに移し、塩酸と水を加えて定容にして (pH 1) 各元素を定量した。この処理によって堆積物中の水酸化物、酸化物や酸可溶性硫化物のフラクションに含まれる元素量を求めた。

**(c) 0.1 M 塩酸による処理**

上記の処理をした堆積物試料の残渣に 0.1 M 塩酸 25 ml を加えて、室温で 12 時間空気を送って処理した。遠心分離後、上澄液を 50 ml-メスフラスコに移し、塩酸と水を加えて定容 (pH 1) にして各元素を定量した。この処理によって堆積物中で主に硫化物フラクション並びに水和酸化物のフラクションの一部に含まれている元素量を求めた。なお先の 1 M 塩酸ヒドロキシルアミン—25%酢酸溶液による処理で、硫化物フラクション中の元素の一部が溶出するものと思われる。

**(d) 30%過酸化水素水による処理**

0.1 M 塩酸で処理した残渣を加熱しながら、0.05 M の塩酸の存在下で 30%過酸化水素水 15 ml を約 2 ml ずつ加えて有機物を分解した。この処理では水酸化鉄の沈殿の生成を防ぐためこのような酸性に保って行った。分解液は遠心分離後、上澄液を 50 ml-メスフラスコに移し塩酸と水を加えて定容にして (pH 1) 各元素を定量した。この処理で主に有機物と結合した状態で存在する鉄以外の元素量を求めた。

**(e) フッ化水素酸—硝酸—過塩素酸による処理**

30%過酸化水素水で処理した後の残渣は粘土鉱物とケイ酸塩鉱物から成ると考えられる。上記の処理をした残渣を 100 ml-テフロンビーカーに移し、硝酸 4 ml と過塩素酸 4 ml を加えて加熱し過塩素酸量が 1~2 ml 程度になるまで濃縮をした。さらに濃縮液にフッ化水素酸 8 ml, 硝酸 6 ml, 過塩素酸 4 ml を加えてほとんど乾固するまで約 180°C で加熱濃縮した。ついで塩酸と水を加えて内容物を加熱溶解して 50 ml-メスフラスコに移し、定容にして (pH 1) 各元素を定量した (フッ化水素酸が残留しているとガラス器具からヒ素が溶出する可能性があるので完全に除去しておく)。この処理でケイ酸塩のフラクション中の元素量を求めた。

なおこのケイ酸塩フラクション中の元素量は、堆積物をフッ化水素酸—硝酸—過塩素酸で処理して各元素の全量を求め、上の (a) から (d) の処理により求めた各元素量を差し引いても求めることができる。

**処理液中の元素の定量法**

これらの処理液中の元素の定量法の概要は次の通りである。

**(a) 鉄およびマンガンの定量法**

直接、フレイム原子吸光分析法 (日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-8200 型原子吸光

分析装置を使用)により定量した。

#### (b) ヒ素の定量法

試料溶液を2M 塩酸酸性にして定量時にヨウ化カリウムを1%の濃度になるように添加した後、テトラヒドロホウ酸ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) を用いる還元気化—長吸収管原子吸光分析法により定量した。これには自製の長吸収管 (内径 1.2 cm × 60 cm) を装着した日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-1 MARK II 型原子吸光分析装置および同社製 ASD-1A 型ヒ化水素発生装置 (一部改良) を使用した。用いた分析装置の概要は既報<sup>8,9)</sup> の通りである。定量操作法は次の通りである: 自製のヒ化水素反応セルにテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液 (5 w/v %) 1 ml をとり、この反応セルをヒ化水素発生装置内に置き、ヒ素標準溶液あるいは試料溶液 1 ml (ヒ素として 0.10  $\mu\text{g}$  以下) を含むシリンジを反応セルに装着し、四方コックを“スィープ”位置にして系内を窒素雰囲気にした後、シリンジ内の溶液を反応セルに注入し、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液で還元した。発生したヒ化水素ガスをそのまま窒素をキャリアーガスとして長吸収管内の窒素—水素炎中に導入してヒ素の原子吸光ピークを記録した。四方コックを“バイパス”位置にもどし、反応セルをとり出して再蒸留水でよく洗い、同様の操作を繰り返した。

原子吸光分析装置の操作条件は次の通りである: 波長, 193.7 nm; ランプ電流, 14 mA; 窒素および水素流量, 1 l/min; 補助窒素流量, 6 l/min; スペクトルバンド幅, 1 nm。

#### 堆積物中のケイ酸の定量法

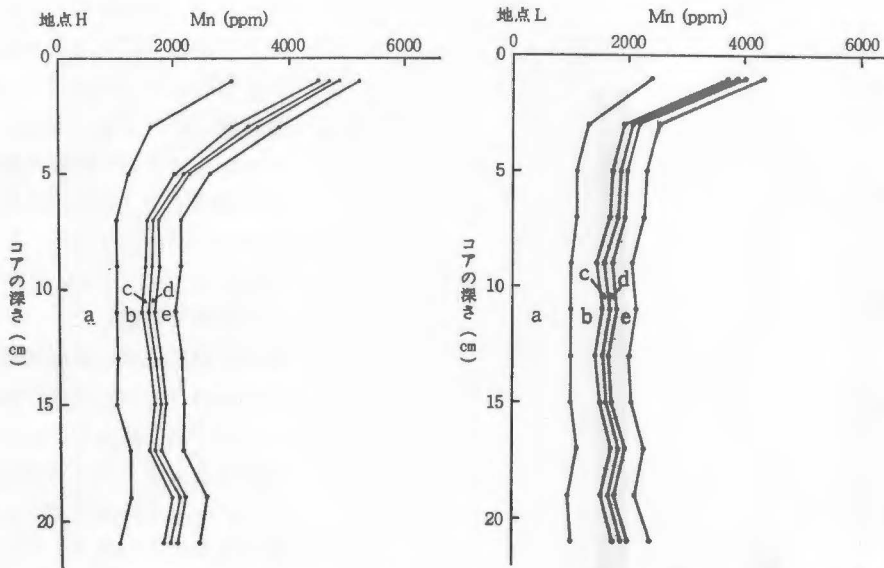
堆積物中のケイ酸の定量法は次の通りである<sup>12)</sup>: 乾燥試料 0.1 g を正確に秤量し、ニッケルるつぼに移し、炭酸ナトリウム約 0.2 g を加えてよくかきまぜ試料を十分に分散させた後、水酸化ナトリウム 2 g を加えて約 30 分間融解し、融成物を水とあたため、溶液を 200 ml とした。これから 5 ml をとって 50 ml-メスフラスコに移し、水および数滴のフェノールフタレイン溶液を加え、1.5 M 硫酸を数滴加えて中和した。ついで 1.5 M 硫酸 2 ml を加え、さらに 10% モリブデン酸アンモニウム溶液 2 ml と水を加え正確に 50 ml にした。10 分後 425 nm の波長で吸光度を測定し、試薬ブランク値を差し引いて試料中のケイ酸量を求めた。

### 結果および考察

#### 1. 堆積物中のマンガンの分画定量

北湖湖心部付近で採取した柱状堆積物中のマンガンの分画定量の結果を第3図に示す。マンガンの全量は地点 H および L の柱状試料ともに最表層部で高く、下層に移るにつれて急激に減少して 5 cm より下層ではほとんど一定の値を示した。

まず H および L の両地点の柱状試料を酢酸アンモニウム溶液で処理すると試料中の全マンガンの 40% 以上が溶出した。特に表層から 2 cm までの堆積物においては 55~60% の多量のマンガンの溶出が認められた。このことは堆積物中のマンガンは表層部に向かうほど、水で溶出しやすい形態 (間隙水中のマンガンを含む) 並びに堆積物中の粘土鉱物、有機物および鉄・マンガン水和酸化物の表面に交換吸着的にゆるく結合した形態で存在する割合が高いことを示している。さらに塩酸ヒドロキシルアミン—酢酸溶液の処理によって 20~30% のマンガンが溶出し、しかも下層部に比べて表層部が高い値を示しており、

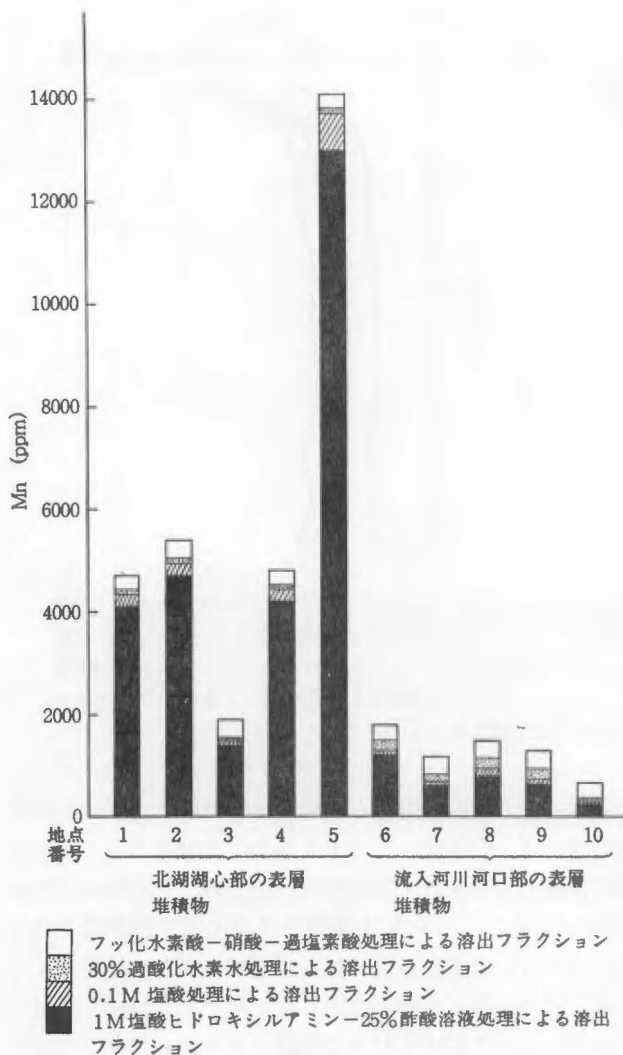


第3図 琵琶湖柱状堆積物（左図，地点H；右図，地点L）中のマンガンの分画定量（乾燥物中 ppm） a：1 M 酢酸アンモニウム溶液処理による溶出フラクション， b：1 M 塩酸ヒドロキシルアミン-25 % 酢酸溶液処理による溶出フラクション， c：0.1 M 塩酸処理による溶出フラクション， d：30 % 過酸化水素水処理による溶出フラクション， e：フッ化水素酸-硝酸-過塩素酸による溶出フラクション

堆積物の深さによるマンガン量の差は上記の交換吸着態と水和酸化物の両フラクション中のマンガンの含量の差にほぼ対応している。引き続き0.1 M 塩酸で処理すると4～7%のマンガンが溶出した。この処理で溶出したマンガンは酸化物，硫化物，炭酸塩などの形態のマンガンが混在していると推測される。この0.1 M 塩酸による処理で有機物フラクション中のマンガンも部分的には溶出しているものと思われる。過酸化水素水処理によって溶出したマンガンは全体の3～6%であって，有機物フラクションとして存在する割合は低いようである。フッ化水素酸処理によって溶出したケイ酸塩フラクション中のマンガン量は試料の深さに関係なくほぼ一定の値であり，しかもこのフラクションに占める割合は比較的低いことが判明した。

次に第1図に示す地点で採取した表層堆積物中のマンガンの分画定量の結果を第4図に示す。マンガンの全量は北湖湖心部の表層堆積物の方が流入河川河口部の表層堆積物に比べて地点3以外は著しく高い傾向を示した。表層堆積物については風乾試料のため分別溶出実験は塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液による処理からはじめた。

塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液で処理することによって溶出すると考えられる交換吸着態および水和酸化物のフラクション中のマンガンは北湖湖心部の表層堆積物では全マンガンの76～92%にも達することが明らかになった。従って北湖の水深の大きい地点の表層堆積物中に高濃度に含まれているマンガンはその大部分が粘土鉱物，有機物および鉄やマンガンの水和酸化物の表面に交換吸着的にゆるく結合した状態および水和酸化物の



第4図 琵琶湖表層堆積物中のマンガンに分画定量  
(乾燥物中 ppm)

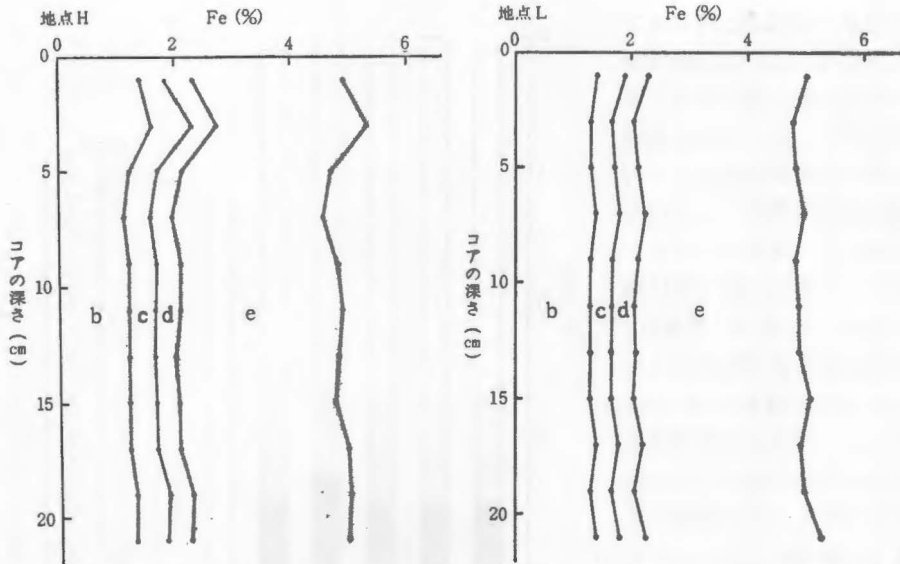
の堆積物の表層部でのマンガンの著しい濃縮は、人間活動による寄与というよりむしろ堆積物内でのマンガンの堆積後の移動によるものと考えられる<sup>2,4,7,10,11)</sup>。すなわち湖水中に存在するマンガン(II)が水和酸化物に変わったり、粘土鉱物、有機物や鉄・マンガン水和酸化物に吸着、共沈して湖底に沈降し堆積物中にとり込まれる。堆積物内部の還元的な環境下で水和酸化物が再び溶解するのに伴ってマンガンもマンガン(II)として再溶出し、堆積物の間隙水に溶け込み、堆積物中の鉄・マンガン水和酸化物の表面にゆるく結合する。また堆積物中を上方へ拡散して移動したマンガン(II)が堆積物の表層部で水和酸化物として再沈殿したり、あるいは鉄・マンガン水和酸化物に吸着して保持され、堆積物表層のごく薄い酸化層に高濃度に濃縮されたものと考えられる。

フラクションに含まれていることになる。流入河川河口部の表層堆積物では全マンガン量は低いけれども、塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液による処理により37~66%のマンガンが溶出することが認められた。次に0.1M塩酸による処理で溶出したマンガン量は北湖湖心部の表層堆積物の方が河口部の表層堆積物に比べ若干高い傾向を示した。過酸化水素水(主に有機物フラクション中のマンガンが溶出すると考えられる)およびフッ化水素酸(ケイ酸塩フラクションに含まれるマンガンが溶出すると考えられる)の処理によって溶出したマンガン量には北湖湖心部および河口部の両表層堆積物の間で大きな差が認められなかった。こうして北湖湖心部の両表層堆積物中の全マンガン量の差は主に交換吸着態と水和酸化物の両フラクション中のマンガン量の差に対応していることが明らかになった。

これらのことから琵琶湖北湖の水深が大きい湖心部付近

## 2. 堆積物中の鉄の分画定量

柱状堆積物中の鉄の分画定量の結果を第5図に示す。鉄の全量は地点HおよびLの堆積物とも下層部に比べて表層部の方が若干高い傾向が認められたが、柱状試料の深さによる変動は少なかった。



第5図 琵琶湖柱状堆積物（左図，地点H；右図，地点L）中の鉄の分画定量（乾燥物中％）  
各分画（a～e）の説明は第3図に同じ（但しaは微量のため図示せず）

酢酸アンモニウム溶液による処理では堆積物中の鉄はほとんど溶出せずマンガンとは異なった傾向を示した。

塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液による処理で堆積物中の全体の鉄の25～30%が溶出したが、これらは鉄の水酸化物や酸化物として存在しているものと思われる。また0.1 M 塩酸と過酸化水素水の処理によって溶出した鉄は全鉄中の15～20%であった。堆積物中の硫化鉄(FeS)は0.1 M 塩酸で溶出するが、安定なパイライト(二硫化鉄, FeS<sub>2</sub>)は0.1 M 塩酸では完全には溶出しないと考えられる。典型的なパイライトは次の過酸化水素水の処理によって完全に溶出し、さらに有機物のフラクション中の鉄も溶出すると考えられる<sup>3,4)</sup>。また先の塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液の処理によって鉄の水和酸化物は完全には溶出してないと考えられるので、0.1 M 塩酸と過酸化水素水の処理によって溶出するフラクション中には水和酸化物のフラクション中の鉄も幾分含まれていると考えられる。従って0.1 M 塩酸と過酸化水素水の処理によって溶出する鉄は主に硫化物(FeSとFeS<sub>2</sub>)のフラクションと水和酸化物のフラクション並びに少量の有機物のフラクション中の鉄と考えられる。

堆積物中に存在する鉄の大部分(全量の50～60%)はフッ化水素酸処理により溶出され、粘土鉱物およびケイ酸塩フラクション中に含まれていた。

塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液で溶出する水和酸化物フラクション中の鉄は表層部

でわずかに高い値を示したが、その他のフラクション中の鉄はいずれも堆積物の深さに関係なくほぼ一定の濃度を示した。

琵琶湖の北湖湖心部および流入河川河口部の表層堆積物中の鉄の分画定量の結果を第6図に示す。鉄の全量は北湖湖心部の表層堆積物の方が河口部の表層堆積物より高い傾向を示した。塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液で堆積物を処理して溶出する鉄量は、北湖湖心部の表層堆積物においては全体の鉄量の約30%であって、河口部の表層堆積物の7~13%に比べて高い値を示しており、鉄の濃度で比較すると前者は後者の約5倍の値であった。従って琵琶湖北湖の湖水中の鉄(III)が水酸化鉄(III)となり、湖流によって深部に運ばれて沈降し湖底に堆積したものと考えられる。0.1M塩酸による処理で溶出する鉄量についても、北湖湖心部の表層堆積物は河口部のそれに比べ2~4倍の

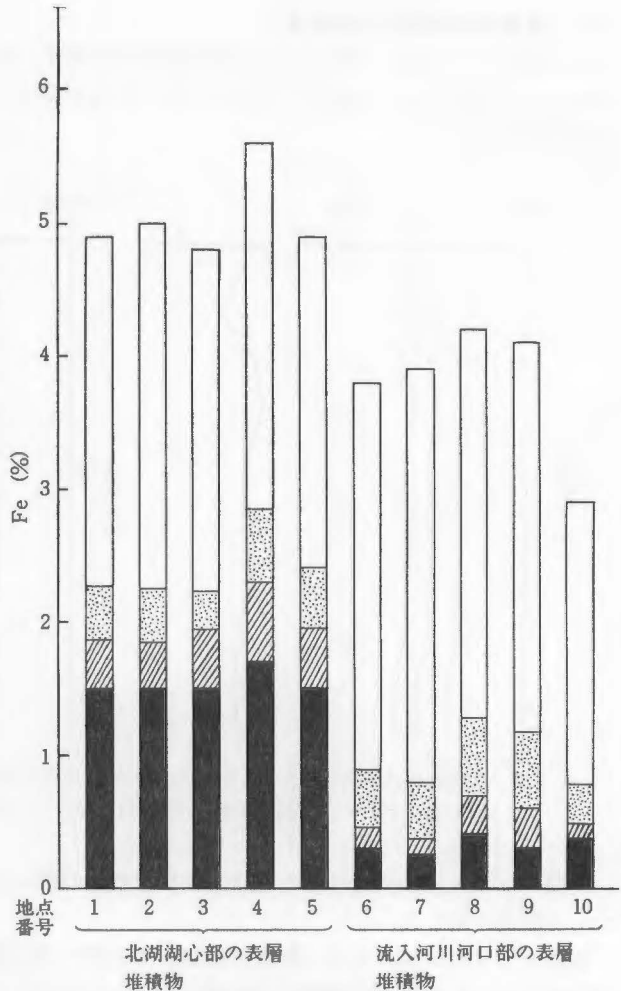
高い値を示した。けれども過酸化水素水およびフッ化水素酸による処理で溶出する鉄量は湖心部と河口部の両表層堆積物はほぼ同様な値を示した。

こうして北湖湖心部と河口部の両表層堆積物中の鉄含有量の差は主に水和酸化物のフラクション中の含有量の差に対応していることが明らかになった。

### 3. 堆積物中のヒ素の分画定量

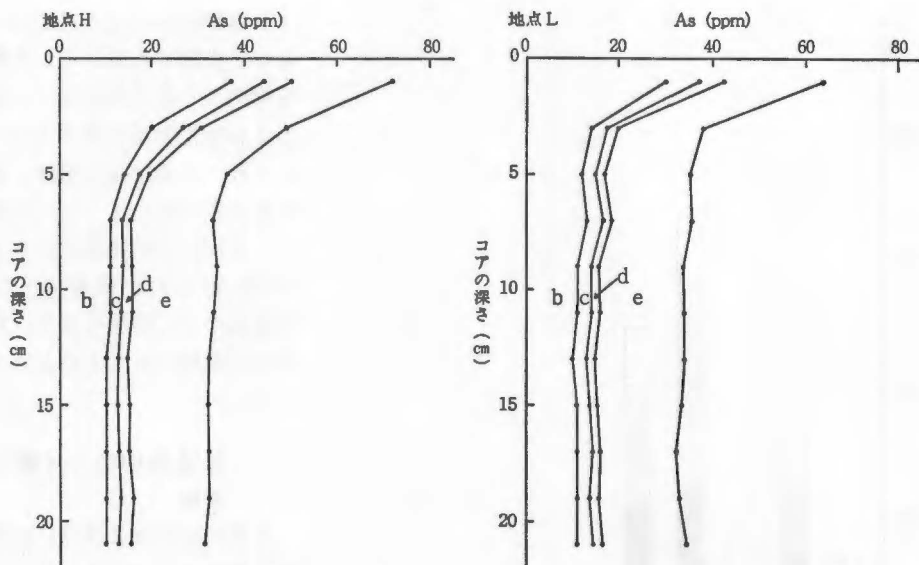
柱状堆積物中のヒ素の分画定量の結果を第7図に示す。ヒ素の全量は地点HおよびLの堆積物ともに下層部に比べ表層部で高い値を示した。

酢酸アンモニウム溶液で処理しても鉄と同様にヒ素はほとんど溶出しなかった。次に塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液で処理した。この処理によって鉄やマンガン水酸化物や酸化物に吸着、吸蔵されて堆積物中に存在しているヒ素の量を求めた。その結果、水和



第6図 琵琶湖表層堆積物中の鉄の分画定量(乾燥物中%)  
各分画の説明は第4図に同じ



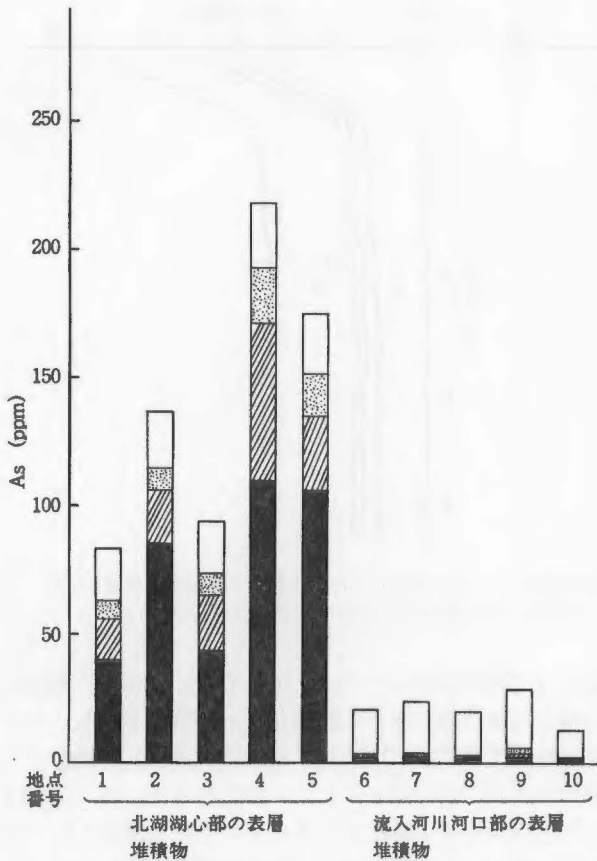


第7図 琵琶湖柱状堆積物（左図，地点H；右図，地点L）中のヒ素の分画定量（乾燥物中 ppm）各分画（a～e）の説明は第3図に同じ（但しaは微量のため図示せず）

酸化物のフラクション中のヒ素濃度はごく表層部分（0～2 cm 層）で著しく高く，表層から下層に移るにつれて低くなり，下層では堆積物の深さに関係なく一定値を示した。また 0.1 M 塩酸（硫化物および水和酸化物のフラクション）および過酸化水素水（有機物フラクション）で溶出するヒ素も表層部でわずかに高い値を示したが堆積物中で占める割合は低かった。フッ化水素酸処理によって溶出するケイ酸塩フラクション中のヒ素はかなりの割合を有するが堆積物の深さに関係なく表層から下層まではほぼ一定の濃度を示した。

表層堆積物中のヒ素の分画定量の結果を第8図に示す。まず塩酸ヒドロキシルアミン—酢酸溶液で堆積物試料を処理した。北湖湖心部の表層堆積物では流入河川河口部の表層堆積物に比べてヒ素の全量が著しく高いだけでなく，水和酸化物のフラクション中に存在するヒ素が全体のヒ素量の 46～62% で約 5 割を占めており，河口部の堆積物の 6～10% に比べてきわめて高い割合を示し，濃度で比較すると前者は後者の 40～100 倍高い値を示した。さらに硫化物と水和酸化物のフラクションに存在すると考えられる 0.1 M 塩酸処理で溶出するヒ素も湖心部の表層堆積物の方が高く，過酸化水素水処理で溶出する有機物フラクション中のヒ素も河口部堆積物に比べ北湖湖心部堆積物が高い傾向を示した。一方フッ化水素酸処理で溶出するケイ酸塩フラクション中のヒ素は北湖湖心部および河口部の両表層堆積物の間に大きな差は認められなかった。従って北湖湖心部と河口部の両表層堆積物中のヒ素含有量の差は主に水和酸化物フラクション中のヒ素含有量の差に対応していることが判明した。

ヒ素はいかなる pH でも水酸化物としては沈殿しない元素である。鉄やマンガンの水和酸化物は量が少なくても大変強力な重金属元素の吸着剤であり，特に水酸化鉄（Ⅲ）はヒ素のスカベンジャー（除掃担体）としてよく知られている。このため北湖湖水中のヒ素は鉄やマンガン，特に鉄の水和酸化物に共沈して湖水から除去され，湖流によって深部に運



第8図 琵琶湖表層堆積物中のヒ素の分画定量 (乾燥物中 ppm) 各分画の説明は第4図に同じ

第1表 琵琶湖湖底堆積物中のケイ酸含有量 (乾燥物中%)  
柱状堆積物

コアの深さ (cm)	SiO <sub>2</sub> (%)	
	地点H	地点L
0~2	52.5	52.7
2~4	53.8	56.5
4~6	52.7	55.3
6~8	52.9	55.5
8~10	52.9	53.9
10~12	53.0	53.7
12~14	52.4	53.5
14~16	52.3	54.5
16~18	52.1	55.2
18~20	52.7	54.4
20~22	52.5	53.2

表層堆積物

採取場所	地点番号	SiO <sub>2</sub> (%)
北湖湖心部	1	51.8
	2	53.3
	3	53.7
	4	51.6
	5	52.0
流入河川河口部	6	58.2
	7	58.0
	8	56.8
	9	56.4
	10	58.4

ばれ堆積物中に取り込まれたものと推測される。そして堆積物内部の還元的环境下で鉄の水和酸化物が溶解することにより、ヒ素は再び遊離し堆積物中を移動して上方へ拡散し、表層部の酸化層で鉄の水和酸化物に再び吸着されて、堆積物のごく表層の部分に高濃度に濃縮されたものと考えられる。

#### 4. 堆積物中のケイ酸の定量

北湖湖心部および河口部の堆積物中のマンガン、鉄、ヒ素の含有量の差が堆積物自体の違いによるものかどうか。そのため堆積物中のケイ酸の定量を行った。その結果を第1表に示す。北湖の湖心部付近の表層堆積物および柱状堆積物中のケイ酸含有量は流入河川河口部の表層堆積物中のそれに比べ若干低い傾向が認め

られたが、これは湖心部付近の堆積物が主に粘土質から成るのに比べ、河口部の堆積物は微粒の粘土質が運び去られ砂質部分が多くなっているためと考えられる。このように琵琶湖の湖底堆積物の主成分はケイ酸(52~58%)から成り、堆積物の主要成分の組成は湖心部および河口部の堆積物の間では大きな変動はみられないと考えられ

る。マンガン、鉄、ヒ素のケイ酸塩フラクション中の含有量は試料の採取場所に関係なく比較的均一な値を示しており、湖心部表層堆積物に高濃度に含まれるマンガン、鉄、ヒ素の多くは鉄やマンガンの水酸化物や酸化物を含めて水和酸化物と共に挙動していることが明らかである。

#### 5. 堆積物中のマンガン、鉄、ヒ素の蓄積機構

琵琶湖の北湖柱状堆積物および表層堆積物試料中のマンガン、鉄、ヒ素の形態別の定量を行い、これらの元素の蓄積機構を検討した結果をまとめると次の通りである。

柱状堆積物中のこれらの元素のうち、鉄の全量は表層部でわずかに高い傾向を示しているものの全体的には堆積物の深さに関係なくほぼ一定の濃度を示していた。しかしマンガンの全量は柱状堆積物の最表層部で高く、深くなるにつれて急激に減少し、下層部ではほぼ一定の濃度を示していた。

形態別の定量結果からマンガンは酢酸アンモニウム溶液の処理によって溶出すると考えられる交換吸着態のフラクションの占める割合が高かった。しかも表層部でその濃度が高く下層部では低くなっていた。さらにマンガンとヒ素は塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液の処理によって溶出すると考えられる水和酸化物のフラクション中に多く含まれており、表層部でその濃度が高く下層部では低くなっていた。

鉄は表層から下層まで全量の変動は比較的少ないが、水和酸化物のフラクションの占める割合はかなり高く、これらの重金属元素の堆積物への移行に関して鉄はスカベンジャーとして大きな役割を果たしていると考えられる。

堆積物試料を塩酸ヒドロキシルアミン-酢酸溶液で処理した後、0.1 M 塩酸、過酸化水素水、フッ化水素酸で順次処理して溶出する各フラクション中のマンガン、鉄、ヒ素の堆積物の深さによる含有量の変動は比較的少なかった。従って硫化物、有機物およびケイ酸塩などのフラクションに含まれるこれらの元素量は深さに関係なく（特に下層部では）比較的均一な分布を示していることが判明した。

従ってマンガンとヒ素の全量が最表層部で高く、下層に移るにつれて減少する傾向はマンガンの場合には主に交換吸着態のフラクション（加うるに水和酸化物のフラクション）、ヒ素の場合は水和酸化物のフラクション中の含有量の差によるところが大きいことが明らかである。

また流入河川河口部の表層堆積物と北湖湖心部の表層堆積物についてマンガン、鉄、ヒ素の全量は後者の堆積物の方が前者のそれに比べて高い値を示しているが、それらの元素の分画定量の結果、両者の堆積物中の含有量の差は主に交換吸着態（マンガンの場合）および水和酸化物のフラクションの差によるものであることが判明した。

こうして琵琶湖の湖水中のマンガン、鉄、ヒ素は鉄・マンガンの水酸化物や酸化物になったり、それらに吸着、共沈されて堆積物に移行するだけでなく、プランクトンなどの生物体に摂取されてその遺骸が沈積することにより、あるいは有機物や粘土鉱物に吸着、共沈されて堆積物中に取り込まれることが考えられる。しかしながら北湖は貧栄養湖のため生物体による重金属蓄積の寄与は比較的少ないと考えられる。また粘土鉱物の場合は粘土鉱物自体よりもそれと共存する鉄やマンガンなどの水和酸化物によって吸着、共沈される寄与が大きいと考えられる。従って琵琶湖北湖の湖水中の重金属元素は鉄やマンガンの水

和酸化物として、あるいはそれらの水和酸化物に吸着、共沈されて湖流によって湖心部に運ばれ、水深の大きい地点の堆積物中に取り込まれるものと推測される。

さらに北湖湖心部の堆積物表層でのマンガンとヒ素の濃縮は主に堆積後の堆積物内での移動によるものと考えられる。

このようにして琵琶湖の湖水中のマンガン、鉄、ヒ素が湖底堆積物中に固定される場合鉄やマンガンの水和酸化物が大きな役割を果していることが明らかになった。

## 摘 要

琵琶湖の湖底堆積物における重金属元素の蓄積挙動を明らかにするため北湖湖心部で採取された柱状堆積物試料および湖全域で採取された表層堆積物試料を対象にして化学的な分別溶出法を用いて堆積物中のマンガン、鉄、ヒ素を各形態にわけて定量を行った。

その結果、これらの元素の全量に関して鉄は柱状堆積物の深さに関係なくほぼ一定の値を示しているが、マンガンとヒ素は柱状堆積物の下層部に比べて最表層部分に濃縮されている傾向が認められた。マンガンは堆積物中の交換吸着態、加うるに水和酸化物のフラクションに、ヒ素は水和酸化物のフラクションに比較的多くの割合で含まれており、しかも下層に比べて最表層部に向うほどこうしたフラクションに濃縮されている量が多いことが判明した。そしていずれの元素においても硫化物、有機物、ケイ酸塩などのフラクション中の含有量は堆積物の深さによる変動が小さいことが判明した。こうしてマンガンとヒ素の全量が最表層部で高く、下層部で低くなっているのはマンガンについては主に交換吸着態と水和酸化物の両フラクション中の含有量の差であり、ヒ素は主に水和酸化物フラクション中の含有量の差であることが明らかになった。また流入河川河口部および北湖湖心部の両表層堆積物ではマンガン、鉄、ヒ素の全量は後者の堆積物の方が前者のそれに比べて高いが、これらの差は主に交換吸着態（マンガンの場合）および水和酸化物のフラクションの差によるものであった。こうして琵琶湖北湖の湖水中の重金属元素は生物体に摂取されてその遺骸が沈積したり、有機物や粘土鉱物に吸着、共沈して沈降する以上に鉄やマンガンの水和酸化物として、あるいはそれらの水和酸化物に吸着、共沈することによって沈殿し堆積物中に取り込まれる過程をたどる割合が高いと推測される。

最表層部に高濃度に濃縮されているマンガンとヒ素は堆積後、堆積物内での還元状態のもとで水和酸化物の溶解に伴って溶出し、上方へ拡散して表層部のごく薄い酸化層中の水和酸化物に再び吸着して濃縮されたものと推測される。

## 文 献

1. Chester, R. and Hughes, M. J. 1967. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.* 2: 249-262.
2. 川嶋宗継, 中川利宏, 中嶋美栄子, 塩田 晃, 谷口孝敬, 板坂 修, 高松武次郎, 松下録治, 小山睦夫, 堀 太郎. 1978. 琵琶湖堆積物における種々の元素の鉛直分布と化学的性質—特にマンガン, リン, ヒ素の分布について—. *滋賀大学紀要* 第28号, 13-29.
3. Kitano, Y. and Sakata, M. 1978. Behavior of heavy metals in river input to the

- ocean system. In Proceedings of International Colloquium on the Aquatic Environment in the Pacific Region (Taipei). p. 66-76.
4. Kitano, Y., Sakata, M. and Matsumoto, E. 1980. Partitioning of heavy metals into mineral and organic fractions in a sediment core from Tokyo Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44 : 1279-1285.
  5. 小林 純, 森井ふじ, 村本茂樹, 中島 進, 寺岡久之, 堀江正治. 1975. 琵琶湖湖底堆積物中のヒ素, カドミウム, 鉛, 亜鉛, 銅, マンガン含有量について. *陸水学雑誌* 36 : 6-15.
  6. Kobayashi, J., Morii, F., Muramoto, S., Nakashima, S., Teraoka, H. and Horie, S. 1976. Distribution of arsenic, cadmium, lead, zinc, copper, manganese and iron contained in the sediment of Lake Biwa. *Ber. Ohara Inst. landw. Biol., Okayama Univ.* 16 : 147-163.
  7. Lynn, D.C. and Bonatti, E. 1965. Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. *Mar. Geol.* 3 : 457-474.
  8. Nakashima, S. 1978. Flotation of sub-microgram amounts of arsenic coprecipitated with iron (III) hydroxide from natural waters and determination of arsenic by atomic-absorption spectrophotometry following hydride generation. *Analyst (London).* 103 : 1031-1036.
  9. 中島 進. 1979. 浮選分離—還元気化原子吸光法による海水中のヒ素の定量. *分析化学* 28 : 561-563.
  10. Robbins, J. A. and Callender, E. 1975. Diagenesis of manganese in Lake Michigan sediments. *Amer. J. Sci.* 275 : 512-533.
  11. Skei, J. and Paus, P. E. 1979. Surface metal enrichment and partitioning of metals in a dated sediment core from a Norwegian fjord. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43 : 239-246.
  12. 樽谷俊和. 1956. ケイ酸塩中のケイ素の比色定量について. *日本化学雑誌* 77 : 1324-1327.