

琵琶湖湖底堆積物の化学的特徴

南 雅代¹⁾・平野靖幸²⁾・小田寛貴³⁾・横田喜一郎⁴⁾

1) 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻

〒464-8602 名古屋市千種区不老町 TEL: 052-789-3030

e-mail: minami@eps.nagoya-u.ac.jp

2) 名古屋大学理学部地球惑星科学科

3) 名古屋大学年代測定総合研究センター

4) 琵琶湖研究所

【はじめに】

20 世紀以降の産業の発達や人口密度の増加に伴い、さまざま物質が環境中に排出されてきた。そのため現在では多くの環境問題が取りざたされている。人為的に負荷された物質は河川や大気などによって運搬され、最終的には堆積物に移行、蓄積する。そのため堆積物に含まれる人為起源の物質の濃度を求めることは環境の変遷を解明するのに有力な情報を与えてくれると考えられる。

琵琶湖は面積約 670km² の日本で最大の湖であり、その集水域は約 3170km² に及ぶ。琵琶湖周囲には 1 億～3 億年前に形成された古生層と 7000 万～9000 万年前に形成された火成岩が存在する。古生層は主に塩基性火山岩類、石灰岩、チャート、頁岩、砂岩などで構成されている。火成岩は花崗岩が近江盆地をとりまく山地の四隅に広く分布している。その位置的および岩相上の特徴から比良花崗岩、比叡山花崗岩、田ノ上花崗岩、三雲花崗岩、鈴鹿花崗岩、諸家花崗岩と呼ばれている。また湖東には流紋岩、湖北には玄武岩も存在している。これらの上部には古琵琶湖層群とよばれる未固結の礫、砂、粘土からなる地層で構成されている。この地層中には現在の琵琶湖に生息する淡水貝などの化石を産出し、湖成堆積物であると考えられる。そして段丘層、沖積層がその上部に存在する。段丘層はその層厚が 3～7m の薄い砂礫層で構成されていることが多く、その地形学的性格は侵食段丘といえる。沖積層の主なものは、現在の河川によって上流から運ばれてきた礫、砂、泥が河口に三角州を形成し、湖岸にそって砂や泥などが堆積したものである。

琵琶湖は琵琶湖大橋を境に北湖と南湖に分けられる。北湖は琵琶湖の 90% 以上を占めており、平均深度は約 43m と深い。そのため波浪や船舶の渡航によって湖底堆積物が巻き上げられている可能性は少なく、湖底環境は南湖に比べて閉鎖的である。南湖は北湖とは異なり、面積は小さく、平均深度も約 4m と浅い。そのため波浪や船舶の渡航によって堆積物は巻き上げられており、横田ほか (1996) によればその効果は少

なくとも 2~3cm に及ぶ。北湖と南湖では湖の周囲の状況も異なる。北湖の周辺域は近年、製造業などの産業の発達が顕著であるが、古くからの自然環境が保たれており、産業の中心は農業である。それに対し南湖の周辺域は北湖に比べて人口密度が高く、都市化が進んでいる。琵琶湖には約 460 本の河川が流入しており、このうち直接流入しているのは 120 本である。流出している河川は人工的な疏水を除けば、瀬田川のみである。

琵琶湖の湖底堆積物の研究は様々な方法で行われている。井内ほか (1993) は古地震の震度の指標としての琵琶湖のタービダイトの研究を行った。井内らによれば、琵琶湖の西岸付近の湖底堆積物には肉眼で確認される以外にもシルトを主とする細粒の粒子からなる湖底地滑りを起源とする堆積物が多くはさまれている、これらのタービダイトの堆積年代を堆積速度をもとに測定した結果が歴史地震と対応することを明らかにした。また公文ほか (1993) は深さ 5~10cm および 10~15cm の堆積物の粒度分析を 2km ごとに琵琶湖全域について行った。その結果、琵琶湖湖底堆積物の粒径は内側ほど細粒になり、最中心部で少し粗粒になるという特異な環状の粒径分布が安曇川河口の沖合いに見られた。これは漂流ブイをレーダによって測定した安曇川河口の沖合いの還流の位置 (遠藤ほか, 1987) と対応しており、その粒径分布は還流による運搬と選別作用によるものと説明している。また、本研究では約 50cm の柱状堆積物を対象としているが、200m、1000m、1400m の深層ボーリングが琵琶湖湖底で行われている。例えば Toyoda (2003) は 1400m コアの上部 250m 化学組成を放射化分析によって測定した。その結果琵琶湖湖底堆積物の Th/Sc の変動がおおむね氷期 - 間氷期の気候変動と一致しており、Th/Sc の変動は aeolian quartz flux によって引き起こされている可能性を示唆している。また Na と Hf が上部 250m でゆっくりと増加し続けているのは琵琶湖付近の地殻変動の影響による北湖の沈降や、断層の活動の影響の可能性を示唆している。

本研究では琵琶湖の北湖、南湖とその境界部で採取した湖底堆積物のコアサンプルと琵琶湖に流入する主要な河川の堆積物の化学組成を測定し、琵琶湖湖底堆積物の起源や各元素の堆積物中での挙動を解明することを目的とした。

【試料】

湖底堆積物 (KAN, KAS, KAM) は琵琶湖の北湖 (C10: 35° 22'99"N; 136° 07'99"E、深さ 89.6m)、南湖 (C3: 35° 03'63"N; 135° 54'22"E、深さ 3.6m) とその境界部 (C6: 35° 10'49"N; 135° 58'01"E、深さ 51.6m) の 3 地点で 2002 年 5 月 29 日に採取した (Fig. 1)。試料の採取には KK 式採泥器 (アクリル製、直径 5cm、長さ 60cm) を用いた。採取したコアの長さは北湖で 39cm、南湖で 47cm、境界部で 17cm であった。採取したコアは、表層 10cm は 0.5cm の厚さに、10cm 以深は 1cm の厚さにスライスした。スライスした試料は凍結乾燥後、ボールミルとメノウ乳鉢を用いて粉碎し、分析試料とした。

試料はシルト質泥で、表層から 2~3cm は茶色、それ以深では暗灰色をしている。北湖と南湖と比べると、北湖の堆積物の表層部のほうが茶色の層がはっきりしている。また、比較のため、KAN と同じ地点で採取された BWA-N、KAS と同じ地点で採取された BWA-S の湖底堆積物試料（1998 年 5 月 14 日に採泥）も用いた。BWA 試料に関しては、南ほか（2002）が Sr 同位体比と BWA-S 試料の主成分元素の結果、安藤ほか（2003）が BWA-N 試料の主成分元素の結果を報告している。

河川堆積物は 2003 年 7 月 18 日（安曇川、百瀬川、知内川、大川、大浦川）と 11 月 11 日（姉川、愛知川、野洲川）に採取した（Fig. 1）。河川堆積物は 180 メッシュのふるいに二度かけたものを採取した。採取した河川堆積物は乾燥後、メノウ乳鉢とボールミルを用いて粉碎し、分析試料とした。河川は大川と大浦川は生物の死骸が多く存在し、愛知川は他の川に比べ多くのコケが存在していた。川幅は野洲川と安曇川が 7~8m と最も大きかった。

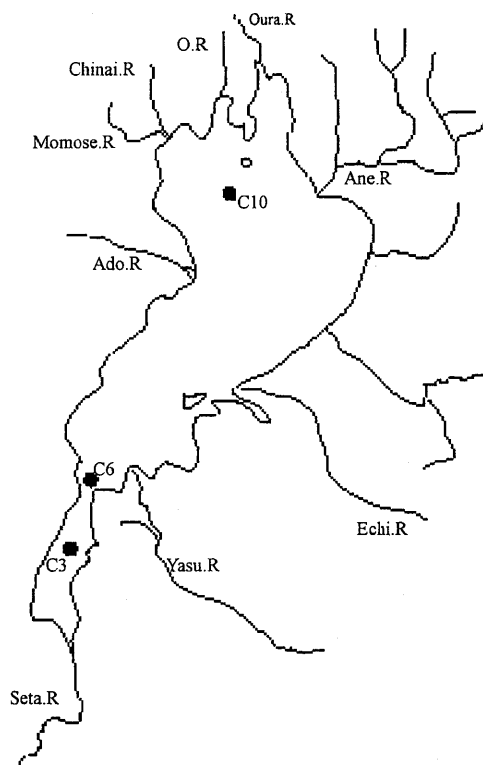


Fig. 1 Sampling points (C3, C6 and C10) in Lake Biwa, and rivers, where sediments were collected.

【分析方法】

主成分元素（Si, Al, Fe, K, Mg, Na, Ca, Ti, Mn, P）の定量は蛍光 X 線分析法で行った。主成分元素の測定に先立って、試料をマッフル炉内で約 1 時間、950℃で加熱した後、試料 0.7g に対してホウ酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）6g の割合で混合し、ガラスビートを作成した。測定には島津走査形蛍光 X 線分析装置 SXF-1200 を用いた。検量線は地質調査所発行の岩石標準試料を用いて作成した。LOI（Loss on Ignition）は試料をマッフル炉内で加熱した際に求めた。

微量元素（Sc, Cr, Co, Ni, As, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu, Hf, Th）の定量は放射化分析法で行った。放射化分析の利点は、第 1 に分析感度が極めて高く、多くの元素を同時に測定できる点である。第 2 の特徴は非破壊分析である点である。そのため化学的な前処理を省略することが可能で、それに伴うコンタミネーションを避けることができる。試料の放射化は試料約 100mg をポリエチレンバッグに封入し日本原子力研究所内の JRR-4 炉、気送管内で中性子束（Max; $5.3 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ）を 5 分間照射することにより行った。 γ 線の測定は SEIKO EG&G オルテック社製の高純度 Ge 半

導体検出器 GEM35190 型を用いて行った。測定は各元素から放出される γ 線を効率よく検出するために 2 度測定した。1 回目の測定 (6500~7000s/sample) は、照射後約 5 日間の冷却後、2 回目の測定 (12000~15000s/sample) は、1 回目の測定後 1~3 週間後におこなった。解析するにあたって、標準試料として地質調査所発行の JB-1a と、Johnson Matthey 製の Ru、Re、Os、Ir、Au の標準溶液と As、Sb、Se の標準溶液をそれぞれ 20ppm になるように調製、混合した溶液を用いて濃度を決定した。

^{210}Pb (半減期 $22.3 \pm 0.2\text{yr}$)、 ^{214}Pb (半減期 $6.8 \pm 0.9\text{min}$)、 ^{137}Cs (半減期 $30.07 \pm 0.03\text{yr}$) の測定については、試料約 1g をプラスチック試験管に封入し、井戸型 Ge 半導体検出器 (SEIKO EG&G GWL-120230-S) を用いて、放出される γ 線 (^{210}Pb ; $46.539 \pm 0.001\text{KeV}$, ^{214}Pb ; $351.921 \pm 0.008\text{KeV}$, ^{137}Cs ; $661.660 \pm 0.003\text{KeV}$) を数日~数週間測定した。堆積年代を推定するにあたっては、大気起源だと考えられる過剰 ^{210}Pb を使用するので、 ^{210}Pb と ^{214}Pb が放射平衡だと仮定し、 ^{210}Pb から ^{214}Pb を差し引くことにより、過剰 ^{210}Pb を算出した。

全炭素量と全硫黄量は全自動元素分析計で定量した。試料約 7~9mg 量りとり、スズカップに封入後、FISONS instruments 社製 EA1108 元素分析計を用いて測定した。検量線はサルファミドアミド ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) を用いて作成した。

【結果】

1. 湖底堆積物

堆積速度

湖には、大気、降水や河川を通じて流入した天然放射性核種 (^{210}Pb など)、大気圏核実験等に由来する人工放射性核種 (^{137}Cs など) が微量ながらも広範囲に分布している。 ^{210}Pb は岩石・土壌粒子中に含まれる ^{226}Ra の α 壊変によって生じた ^{222}Rn (気体) が大気に拡散し、放射壊変して生成される。 ^{210}Pb は水中の粒子との親和性が高いため、短期間に水中から固相に移行して堆積物とともに埋積する。 ^{210}Pb の半減期は 22.3 年と短いので、約百年以下の堆積物の堆積年代を求めるのに有効である。また、 ^{137}Cs は大気圏内での核爆発実験等によって供給される人工放射性核種であり、半減期が 30 年と短いために数十年の堆積物の堆積速度を求める上でよく用いられている。大気圏核実験に由来する人工放射性核種が最も水圏、陸圏に降り注いだのは 1960 年代前半とされている。したがって、 ^{137}Cs の最濃集層準を特定することにより、堆積物の堆積速度を求めることが可能である。南湖湖底堆積物においては、BWA-S 試料については南ほか (2002) で、KAS 試料については安藤ほか (2003) で述べたように、過剰 ^{210}Pb からは減衰曲線が得られず、堆積速度を得ることができなかった。 ^{137}Cs の濃集層は、表層から 8~9cm の深さの層に見られ、このピーク位置から南湖湖底堆積物の堆積速度を求めた結果、 $0.060\text{g}/\text{cm}^2/\text{y}$ (KAS)、 $0.046\text{g}/\text{cm}^2/\text{y}$ (BWA-S) となった。今回、BWA-N 試料を用いて北湖湖底堆積物の堆積速度を求めた結果、 $0.011\text{g}/\text{cm}^2/\text{y}$ (0~2.5cm)、

0.092g/cm²/y (2.5~4.0cm)、0.011g/cm²/y (4.0~6.0cm) となり、深さ 2.5~4.0cm の間に非常に堆積速度が速い層が挟まれていた (Fig. 2)。この結果は山崎ほか (2000) の結果とも一致する。¹³⁷Cs の濃集層は、南湖堆積物に比べて浅い、表層から 4~5cm の深さの層に見られた。このピーク位置から北湖湖底堆積物の堆積速度を見積もると、0.011g/cm²/y となり、²¹⁰Pb から得られた堆積速度とほぼ一致した。これらの結果から、南湖のほうが北湖よりも堆積速度が早いと思われる。

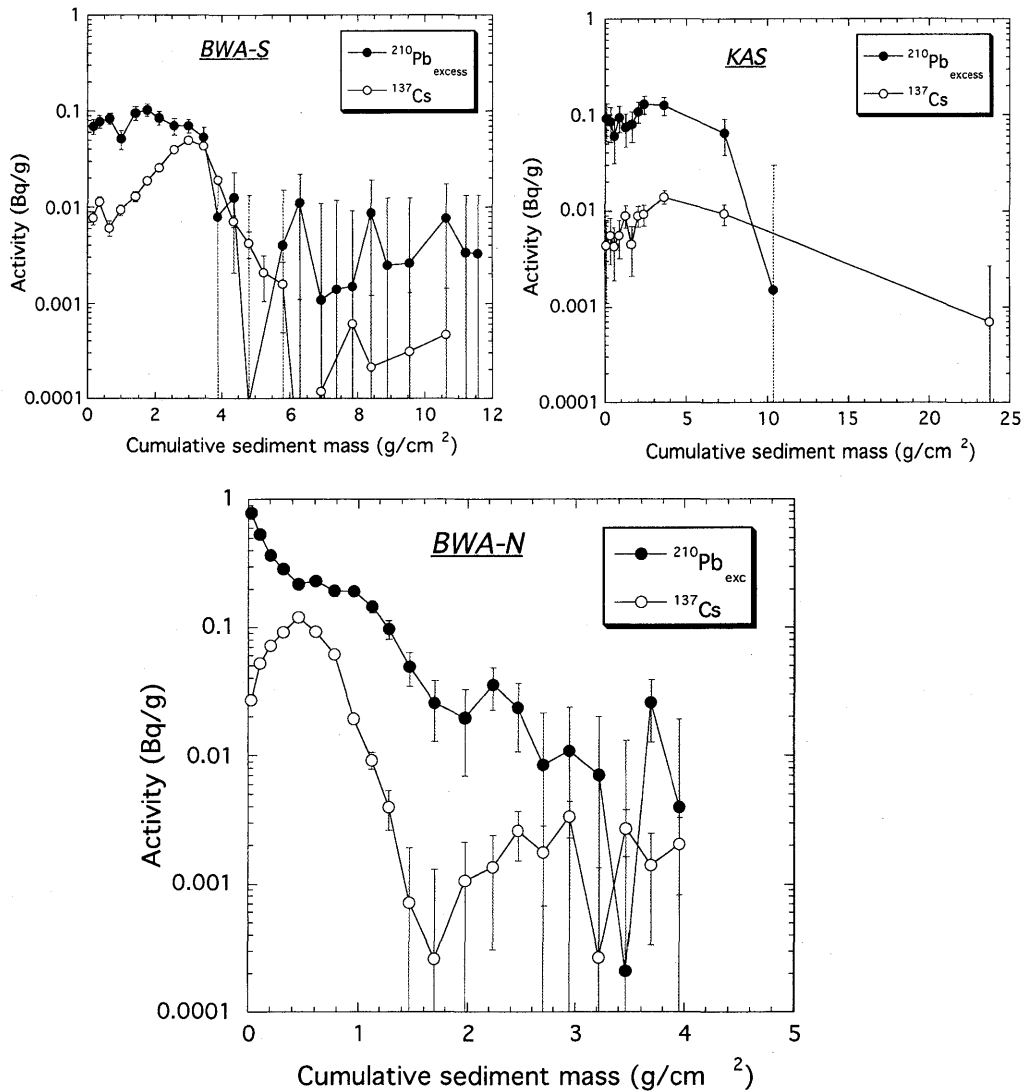


Fig. 2 Excess-²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs activities against their cumulative sediment masses of lake sediments in Lake Biwa. The data of BWA-S and KAS samples are after Ando et al. (2002) and Minami et al. (2003), respectively.

主成分元素

琵琶湖の KAN（北湖）、KAS（南湖）、KAM（境界部）湖底堆積物試料の主成分元素の鉛直分布を、BWA-N（北湖）と BWA-S（南湖）試料とともに Fig. 3 に示す。同一地点で採取された KAN と BWA-N、KAS と BWA-S 試料はそれぞれ同様の鉛直分布を示している。北湖試料の主成分元素は total-Fe₂O₃、CaO、MnO、P₂O₅ を除く元素が 18cm 以浅で表層に向かって減少している。MnO、P₂O₅ は 6cm 以浅で表層部に向かって急激に上昇している。CaO は 8cm 以浅でほぼ一定である。南湖試料の主成分元素の濃度の鉛直分布で大きく変化しているのは TiO₂、CaO、MgO である。TiO₂ は深さ約 20cm で最も濃度が低くなった凹型の鉛直分布をしている。これとは対照に LOI は約 20cm で最も濃度が高くなっている。CaO、MgO は 25cm 以浅から表層に向かって濃度は上昇し続けている。南湖試料のその他の主成分元素は鉛直方向に変化は見られるものの、その変化はあまり大きくない。また北湖、南湖、境界部試料の主成分元素の濃度の鉛直分布をそれぞれ比べると、北湖と境界部試料はよく似た鉛直分布を示している。

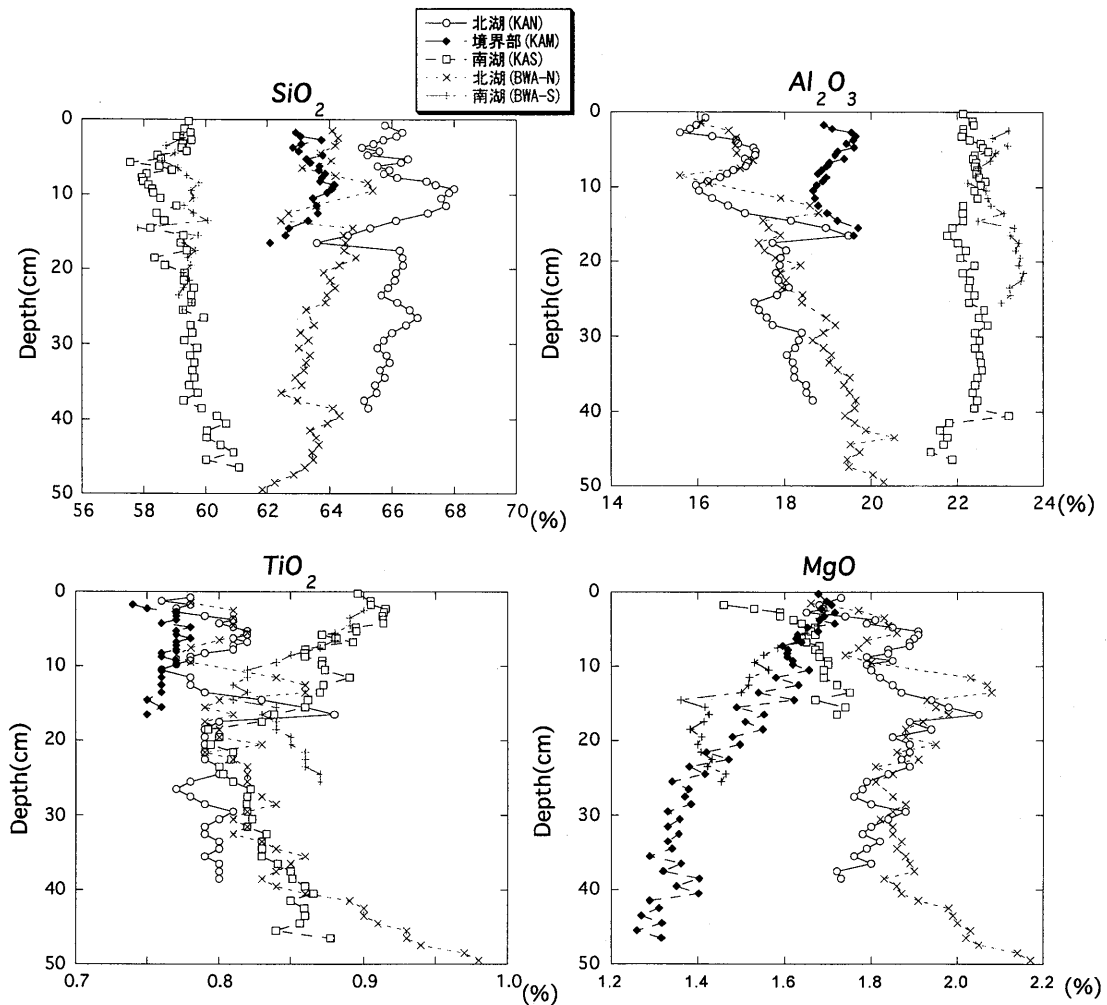
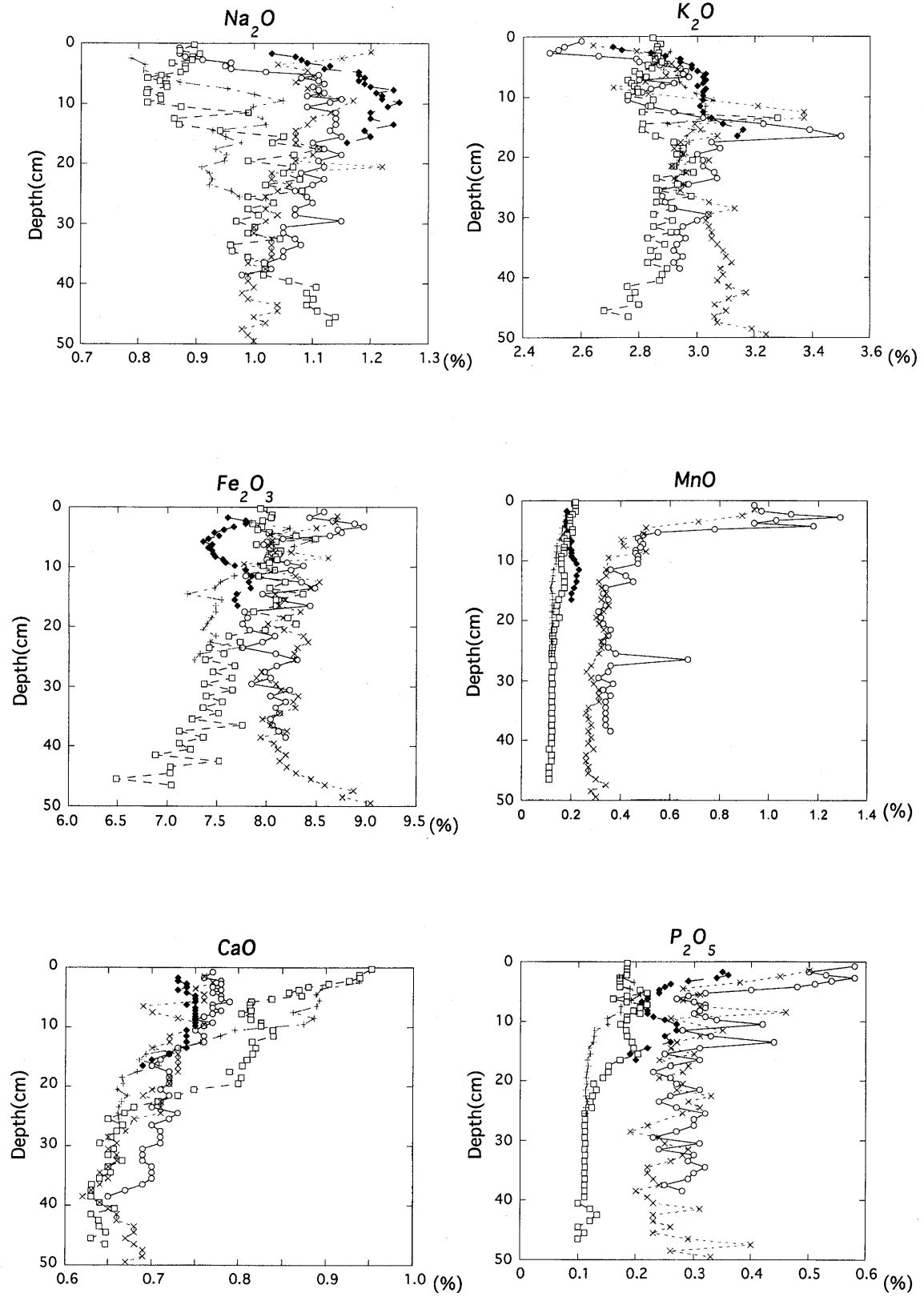


Fig. 3 Vertical distribution patterns of major element contents for lake sediments in Lake Biwa

Fig. 3 (continued)



微量元素

微量元素と、強熱減量 (LOI) の鉛直分布を Fig. 4 に示した。北湖の微量元素の濃度の鉛直分布は基本的には主成分元素の濃度の鉛直分布と変わらない。Cr や Sc は Al_2O_3 や K_2O と同様鉛直分布を示している。As や Co は MnO や P_2O_5 と同様に表層において濃度が非常に高い。南湖においては Cr、Sc、As の濃度の鉛直方向の変化が大きい。Cr、Sc は 25cm 付近から表層に向かって濃度が上昇している。As は北湖と同様に表層で濃度が高いだけでなく、約 20cm で最大となっている。北湖と異なり Co は表層での濃度の上昇は見られない。北湖の試料を比べてみると、表層部では主成分元素のような大きな違いはなく、同様な鉛直分布を示す元素が多い。

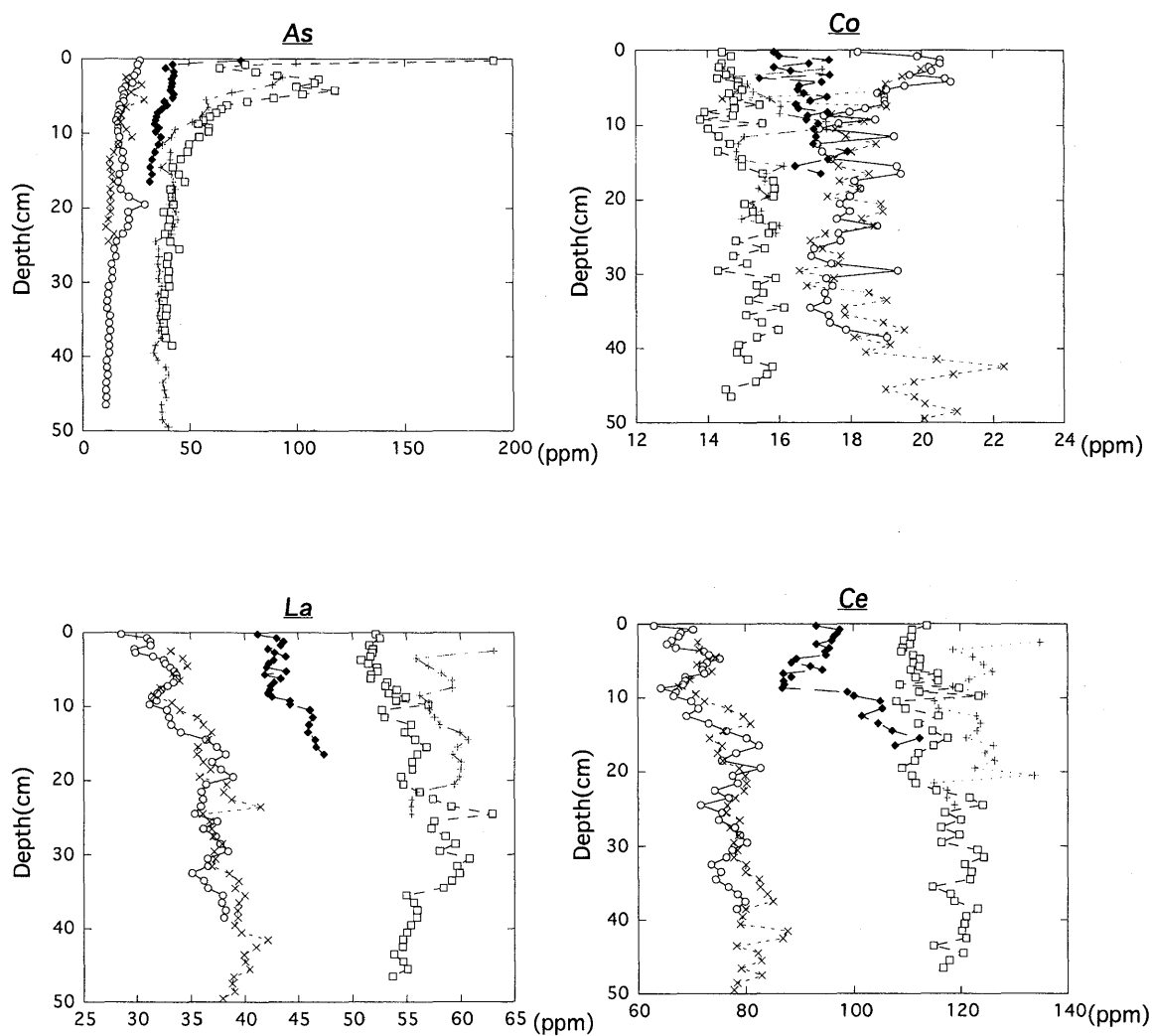


Fig. 4 Vertical distribution patterns of trace element contents for lake sediments in Lake Biwa

Fig. 4 (continued)

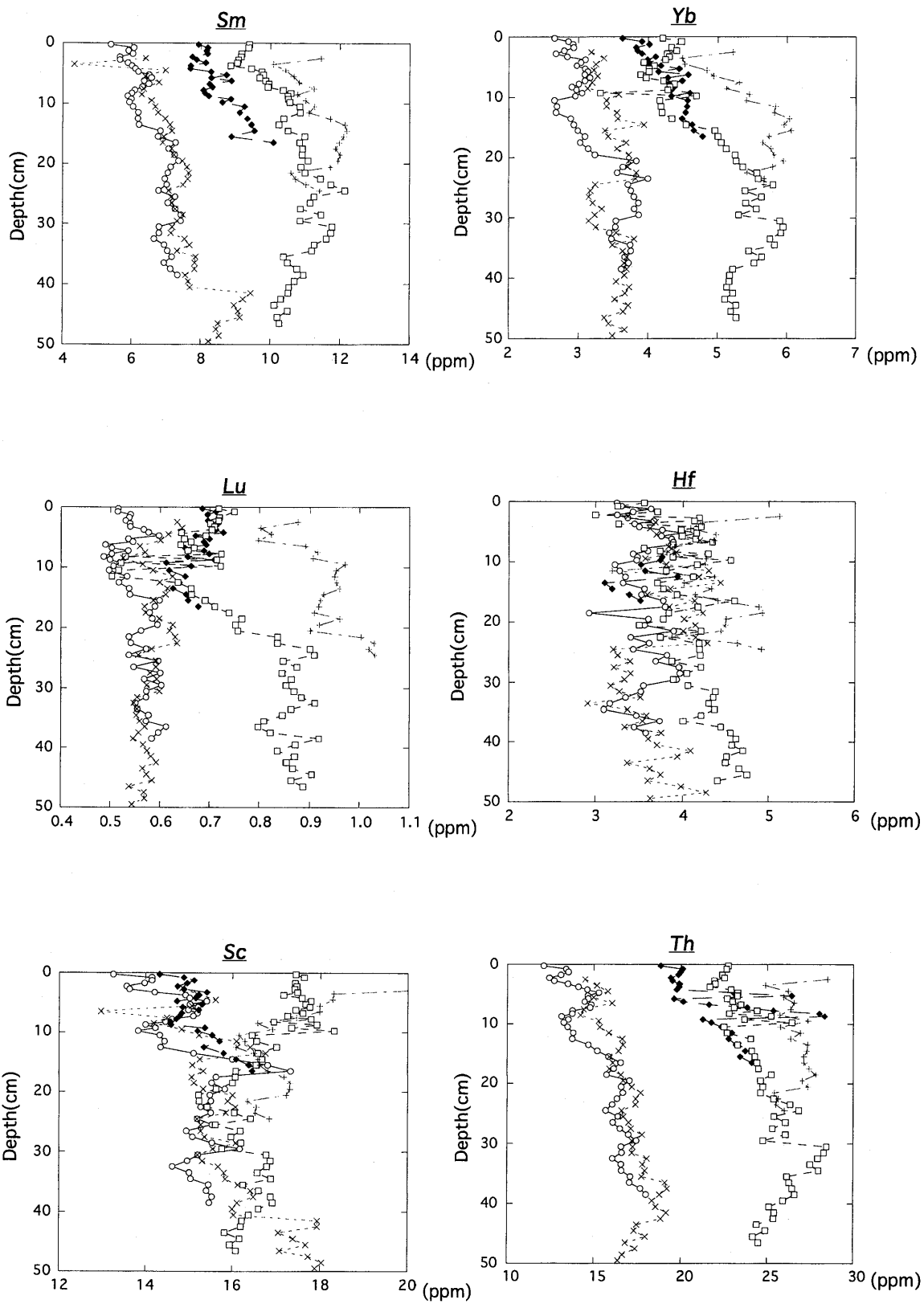
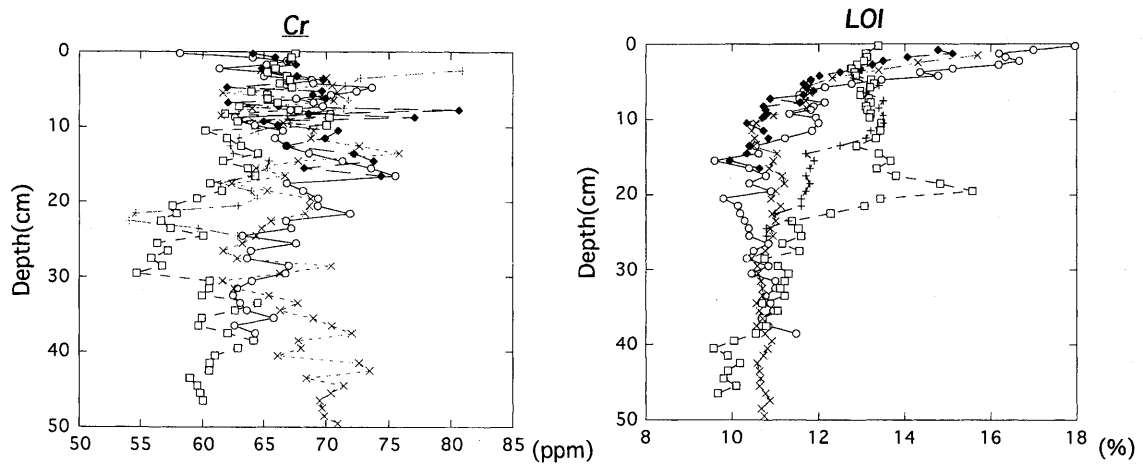


Fig. 4 (continued)



全炭素、全硫黄量

全炭素、全硫黄量の鉛直分布を Fig. 5 に示す。LOI は主に有機物や炭酸塩の燃焼によるため、LOI の鉛直分布は炭素の鉛直分布と類似している。北湖と境界部においては、表層部で炭素、硫黄の濃度上昇が見られたが、硫黄濃度は最表層部で減少を示した。南湖では表層部での濃度上昇は見られず、約 20cm の層準で顕著な濃度極大が存在した。炭素の鉛直分布は、Fig. 4 のヒ素の鉛直分布とよく似た傾向を示している。

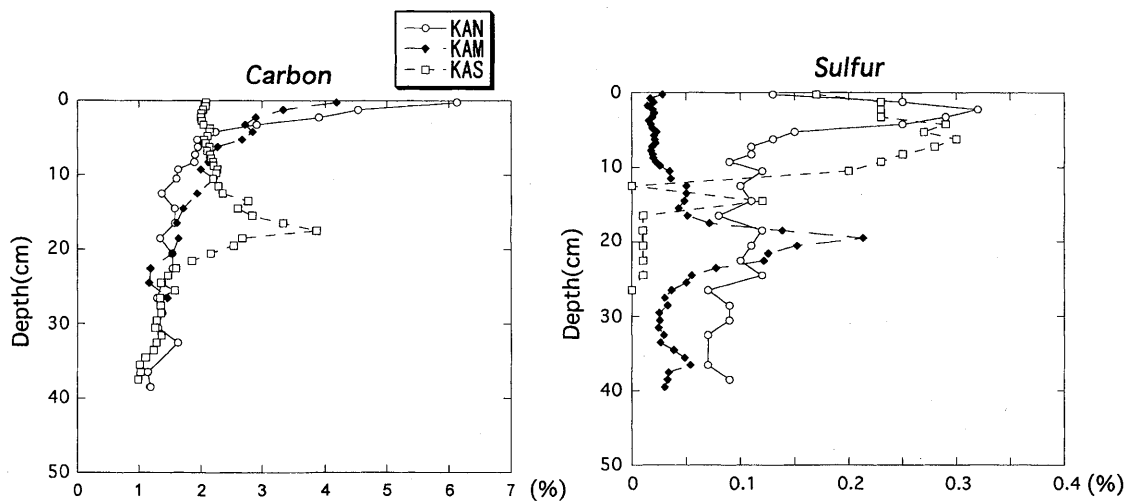


Fig. 5 Vertical distribution patterns of total carbon and sulfur contents for lake sediments in Lake Biwa

【考察】

琵琶湖湖底堆積物の起源

湖底堆積物は河川により運搬される岩石の風化物、湖水中の生物の死骸などで形成されている。試料中には生物の死骸や貝殻を含んでいないため、湖底堆積物の主成分元素は主に碎屑成分によって決められていると考えられる。琵琶湖周辺には多くの花崗岩帯が存在している。そこで琵琶湖の湖底堆積物と琵琶湖の集水域に存在する花崗岩（比良花崗岩、比叡山花崗岩、田ノ上花崗岩、三雲花崗岩）、琵琶湖に流入する主要河川（安曇川、百瀬川、知内川、大川、大浦川、姉川、愛知川、野洲川）の堆積物の主成分元素組成の比較を行った（Fig. 6）。比較は風化による影響が少なく、動きにくいとされる TiO_2 に対する各元素の値をプロットした。花崗岩のデータは藤本（1979）によって求められたデータを用いた。

TiO_2 に対する SiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO の値は各種花崗岩、河川堆積物、湖底堆積物と変化していくにしたがってほぼ直線的に減少している。ナトリウムやカルシウムは斜長石の主要成分であり、一般に風化の影響を受けやすい斜長石の減少に伴い Na_2O 、 CaO が減少したと考えられる。また SiO_2 の減少も同様の理由であると考えられる。 K_2O の減少はカリ長石の風化の影響と考えられるが、各種花崗岩から河川堆積物への変化の割合が Na_2O に比べて大きい。これは斜長石の風化速度よりもカリ長石の風化速度が速かったことを示している可能性が高い。逆に、 MgO と Fe_2O_3 の値は各種花崗岩、河川堆積物、湖底堆積物と変化していくにしたがってほぼ直線的に増加している。マグネシウムは岩石中では主に黒雲母中に存在している。黒雲母は熱水作用や風化作用によって緑泥石やイライトやパーミキュライトに容易に変化するが、マグネシウムの大部分はイライトやパーミキュライトに取り込まれるため、岩石中での量はほとんど変化しない（Stevens et al., 1979）。そのため MgO の濃度が相対的に増加した結果 Fig.3 のような分布になっていると考えられる。鉄やアルミニウムも溶解しても、一般にヘマタイトやギブサイトとして沈殿し、移動しにくいいため、堆積物中で相対的な濃度が上昇したと考えられる。これらのことから琵琶湖の湖底堆積物は主に琵琶湖周辺の花崗岩類が風化と運搬を繰り返し形成されたと考えられる。

また P_2O_5 は花崗岩中でアパタイトとして存在している。Weijden et al. (1995)、Middleburg et al (1988) は花崗岩が風化の影響を受けることによってアパタイトの溶解によって岩石中の P_2O_5 の量が減少することを報告している。したがって、Fig. 5 における各種花崗岩から湖底堆積物に変化していくにしたがって P_2O_5 濃度が増加するのは風化過程において外部からリンの負荷があったことになる。その可能性として生物の死骸による影響や人為的な汚染が考えられる。大川や大浦川で P_2O_5 濃度が高いのは生物の死骸による影響である可能性が高い。しかしアパタイトは一般に不溶性であるため、本研究における P_2O_5 の濃度の増加の傾向は堆積物中での相対的な濃度の増加であると考えられるが無難である。

Fig. 6 Diagram of some elements against Ti in lake sediments in Lake Biwa, sediments in rivers flowing into Lake Biwa and granites in the hinterland

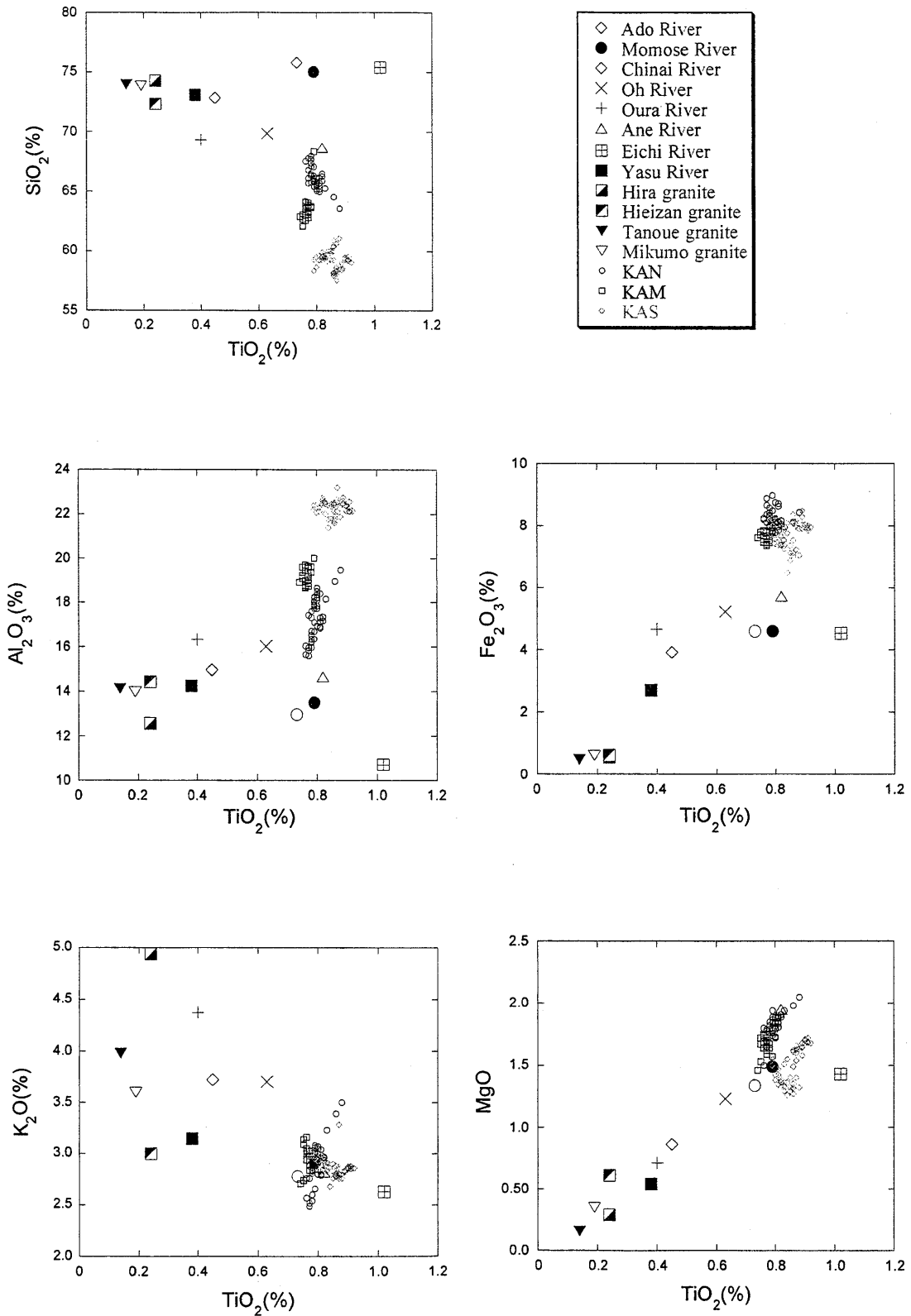
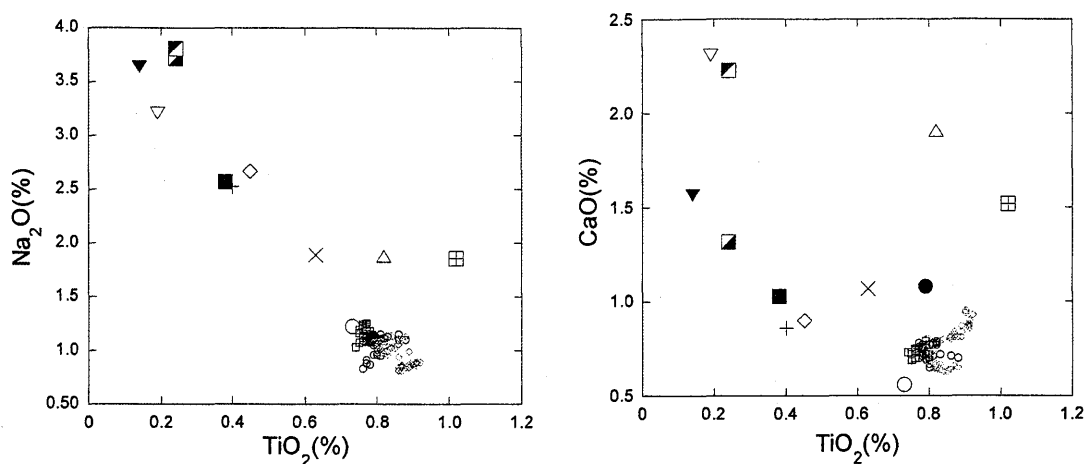


Fig. 6 (continued)



マンガン、鉄、ヒ素の鉛直分布

酸化還元境界は酸化還元状態の影響を受けやすい Mn、As、U、Re、Cd などの元素の分布に大きな影響を与える (Thomson et al., 1990)。マンガンは酸化還元の状態の影響を受け、酸化層に濃縮する。その濃縮機構とは、マンガンの酸化物が堆積物の下部の還元層において還元され Mn^{2+} となり間隙水中に溶脱し、間隙水を通じて堆積物の表層の酸化層に移動、そこで酸化され再びマンガン酸化物となり沈殿すると考えられる。鉄も同様の濃縮機構の働きによって酸化層に濃縮すると考えられる。本研究においては酸化還元境界の特定はおこなっていないが、山崎ほか (2000) は琵琶湖堆積物の表層部には酸化層が確認されており、その度合いは北湖の方が顕著の発達していることを報告している。したがって、北湖と南湖の表層部での MnO_2 の濃度の増加と、北湖の Fe_2O_3 の濃度の増加は酸化還元状態による影響であると考えられる。 MnO_2 に比べて Fe_2O_3 の濃度の増加の割合が小さいのは堆積物中に含有する鉄濃度が高いためであると思われる (山崎, 2000)。

ヒ素の濃度の各地点の鉛直分布は北湖と南湖の表層部で濃度が高くなっている。また各地点の濃度は北湖が非常に高い値となっている。これらの理由は以下の点が考えられる。(1) 北湖の周りは農村部であるためヒ素系農薬など人為的な負荷、(2) マンガンや鉄と同様に酸化還元状態の変化による影響。ヒ素系農薬の負荷に関して、山崎ほか (2000) は琵琶湖北湖の堆積物表層のヒ素の蓄積量は $0.034mg/cm^2$ となり、これから推定されるヒ素負荷量は約 210 トンとなることを報告している。また木村 (1999) によれば 1962-1995 年の間に滋賀県出荷されたヒ素系農薬の量はヒ素換算で約 3.5 トンとなる。したがって山崎ほか (2000) は琵琶湖北湖に沈積しているヒ素は人為的なもの

2. 河川堆積物

河川堆積物の元素濃度の測定結果を Table 1 に示す。河川堆積物は湖底堆積物に比べて SiO₂、Na₂O、K₂O などの濃度が高く、total-Fe₂O₃ や MgO の濃度が低いことがわかる。河川堆積物の微量元素濃度は全体的に湖底堆積物に比べてやや低い値となっている。特にヒ素は湖底堆積物と比べてかなり低い値となっている。琵琶湖湖底堆積物がシルト質泥であるのに対し、河川堆積物は湖底堆積物よりも粒度が粗く、そのために微量元素濃度が低いと考えられる。

Table 1 Major and trace element contents in rivers, where sediments were collected

	Ado		Oh	Oura	Momose	Chinai	Aichi	Yasu		Ane
SiO ₂ (%)	74.66	77.00	69.87	69.34	75.04	72.85	73.27	67.43	66.52	66.46
Al ₂ O ₃ (%)	13.46	12.47	16.01	16.33	13.49	14.97	10.74	14.16	14.34	14.66
T-Fe ₂ O ₃ (%)	4.82	4.36	5.22	4.65	4.59	3.91	4.53	2.66	2.73	5.72
K ₂ O(%)	2.80	2.76	3.70	4.37	2.91	3.72	2.63	3.15	3.14	2.82
MgO(%)	1.38	1.29	1.23	0.71	1.49	0.86	1.43	0.53	0.55	1.95
Na ₂ O(%)	1.21	1.24	1.89	2.53	1.11	2.67	1.86	2.50	2.44	1.88
CaO(%)	0.62	0.50	1.07	0.86	1.08	0.90	1.52	1.05	1.01	1.91
TiO ₂ (%)	0.76	0.70	0.63	0.40	0.79	0.45	0.99	0.36	0.33	0.79
MnO(%)	0.18	0.12	0.12	0.21	0.16	0.16	0.11	0.10	0.10	0.30
P ₂ O ₅ (%)	0.19	0.13	0.63	0.40	0.15	0.14	0.10	0.07	0.08	0.25
Total	100.08	100.57	100.37	99.80	100.81	100.63	97.18	92.01	91.23	96.73
Sc (ppm)	11.3	10.65	9.791	8.962	10.44	7.861	11.51	7.937		10.95
Cr (ppm)	63.05	60.61	44.99	48.26	55.9	38.08	55.17	34.66		61.22
Co (ppm)	14.82	11.67	11.77	9.476	12.65	9.767	9.843	7.359		17.23
Zn (ppm)	90.58	63.95	114.8	96.08	74.4	85.3	51.32	92.99		148
As (ppm)	14.1	12.92	8.71	7.56	9.51	12.35	10.57	5.52		19.57
La (ppm)	39.09	37.1	24.79	30.14	33.01	29.05	43.06	27.92		39.92
Ce (ppm)	85.21	79.25	58.53	68.71	73.59	69.14	81.13	57.8		86.79
Sm (ppm)	6.76	6.26	6.06	7.82	5.48	6.91	5.46	5.26		7.59
Eu (ppm)	1.10	1.03	---	---	---	---	---	---		
Gd (ppm)	7.81	6.81	11.26	19.44	6.50	12.97	5.46	5.38		8.29
Yb (ppm)	2.67	2.60	5.33	7.66	2.49	5.56	2.59	2.95		3.35
Lu (ppm)	0.513	0.444	0.922	1.37	0.426	0.941	0.419	0.517		0.59
Hf (ppm)	7.01	5.99	4.41	6.60	8.20	6.82	4.71	4.69		6.06
Th (ppm)	14.52	13.37	26.22	48.8	14.07	33.51	11.69	10.58		17.91
LOI(%)	9.41	5.69	8.74	13.81	6.54	8.74	2.83	5.02	4.60	10.16

のではなく自然負荷したものが表層で濃縮したものであると報告している。ヒ素は主に還元層では As(III)の状態では溶解しているが、酸化層において As(III)が酸化され As(V)の状態では沈殿している。よってヒ素もマンガンや鉄の濃縮機構と同様のサイクルによって酸化層で濃度が高くなると考えられる。ヒ素の酸化は酸素や、鉄、マンガンの酸化物によっておこなわれる。マンガン酸化物による酸化は酸素の存在に関わらずマンガン酸化物が触媒的な電子の受け渡しの媒体として働くことによっておこなわれ、その反応速度は溶存酸素による酸化に比べて速い(Cherry et al., 1979; Scott and Morgan, 1995)。そのため As(III)の酸化にはマンガン酸化物が重要な役割を果たしていると考えられる。本研究におけるヒ素とマンガンの相関が北湖の試料全体と南湖の表層部において非常によいことから前述のようなマンガンを担体としたヒ素の濃縮機構が働いた結果、北湖と南湖の表層部においてヒ素の濃度が高くなっていると考えられる。南湖においては表層だけではなく、表層から約 20cm でヒ素の濃度が最大となっている。ヒ素は還元層では硫化物を形成して沈殿する性質をもっている。南湖の全硫黄量も表層から約 20cm で濃度が高くなっていることから、ヒ素は深さ 20cm 付近では硫化物として存在していると考えられる。また、北湖のヒ素の濃度が南湖や境界部に比べて、下部においても非常に高くなっているのは北湖は南湖に比べ富栄養化が進んでいないため、湖の自浄作用が強く働いたと考えられる。しかしヒ素の流入起源については現在の河川堆積物のヒ素濃度を考えると、実際に河川水を調べてはいるが、ヒ素が河川においては堆積せず河川に溶存して湖に流れ込んだ可能性がある。また大気からのヒ素の流入も考えられるが、その場合は南湖においても濃度が高くなると考えられるためその可能性は低い。

他の元素の鉛直分布

北湖において Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 K_2O 、 Sc の濃度は同様の鉛直分布を示している。これらの元素は深さ 18cm で特に大きく変化している。粘土鉱物は一般に Al、K、Mg を多く含んでいるため、これらの変化は粘土鉱物に富んだ碎屑物が一時的に流入したために起こったと考えられる。琵琶湖の湖東には粘土・泥層と礫の互層が広く分布しているためこれらが一時的に流入した可能性が高い。

P_2O_5 の鉛直分布は北湖と境界部において Fe_2O_3 と同様の鉛直分布を示している。リンは鉄と共沈する性質をもつので、北湖の深層部と境界部ではリンの鉛直分布は鉄によって支配されていると考えられる。また、北湖の表層部ではリンが高濃度で存在するがこれは琵琶湖に流入する約 80%が人為起源であることを考慮すると人為的な汚染を表している可能性がある。

【まとめ】

琵琶湖湖底堆積物の化学組成を北湖と南湖、境界部においてそれぞれ決定した。主成分元素の測定は蛍光 X 線分析法、微量元素は放射化分析法で測定した。琵琶湖は北湖と南湖でその性質、周囲の環境が大きく異なる。琵琶湖の周囲は主に花崗岩帯であり、その風化物が湖底堆積物の主要な部分を構成していることがわかった。北湖における Al、Ti、K、Mg、Sc の表層から深さ 18cm での濃度変化は粘土鉱物に富んだ碎屑物が一時的に流入したためであると考えられる。また、マンガンやヒ素は北湖、南湖ともに表層部において濃度が高くなっている。マンガンは酸化還元状態の変化に伴い酸化数も変化し、酸化層では Mn(IV)の酸化物を形成し沈澱する。その結果、表層での濃度が高くなっていると考えられる。ヒ素の酸化はマンガンを担体とする濃縮機構によって行われるため表層においてマンガンと同じ鉛直分布を示していると考えられる。

水質は北湖に比べ南湖の方が悪化していて、南湖の方が人為的汚染が進んでいると考えられているが、堆積物で見ると、ヒ素などでは南湖に比べて、北湖の方が高い結果となった。これは湖の自浄作用によるものであると考えられる。また北湖の深層と境界部ではリンの鉛直分布は鉄によって決定されていると考えられる。

【謝 辞】

本研究の琵琶湖湖底泥試料は、滋賀県琵琶湖研究所の実験調査船「はっけん号」に乗船して採取したものである。試料採取、船上作業を通じて多大なる御支援をして頂いた「はっけん号」の乗組員の皆様に深く感謝致します。名古屋大学大学院人間情報学研究科の杉谷健一郎助教授には、試料の全炭素、全硫黄量測定をして頂きました。名古屋大学大学院環境学研究科の田中 剛教授、名古屋大学アイソトープ総合センターの小島 久氏、日本原子力研究所大学開放研究室の川手 稔氏には放射化分析の際に、名古屋大学大学院環境学研究科の山本鋼志助教授には蛍光 X 線分析の際に大変御尽力いただきました。心より感謝の意を表します。

【引用文献】

- 安藤邦彦・南 雅代・小田寛貴・横田喜一郎・山本鋼志 (2003) 有機金属の環境指標としての有用性の検討. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XIV, 155-169.
- Cherry, J.A., Shaikh, A.U., Tallman, D.E. and Nicholson R.V. (1979) Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *J. Hydrol.*, 43, 373-392.
- 藤本秀弘 (1979) 滋賀県の花崗岩類. 滋賀県の自然 (分冊 地形地質編), 205-227.
- Inouchi, Y., Kinogasa, Y., Kumon F., Yasumatsu, S., Nakano, S. and Shiki, T. (1993) Turbidities in Lake Biwa as indicators of intensity of paleoearthquakes. *Mem. Geol. Soc. Japan*, 39, 61-70. (in Japanese)

- Kumon, F. Kamitani, T. Sutou K. and Inouchi, Y. (1993) Grain size distribution of surface sediments in Lake Biwa, Japan. *Mem. Geol. Soc. Japan*, 39, 53-60. (in Japanese)
- 松本英二 (1975) ^{210}Pb 法による琵琶湖湖底泥の堆積速度. *地質学雑誌*, 81, 301-306.
- Middlebyrg J.J., van der Weijden, C.H. and Woittiez, R.W.J. (1998) Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chemical Geology*, 68, 253-273.
- 南 雅代・小田寛貴・小島貞男・横田喜一郎 (2002) 琵琶湖南湖の湖底堆積物の Sr 同位体比. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XIII, 71-81.
- Scott, M.J. and Morgan, J.J. (1995) Reaction at oxide surface. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Env. Sci. Tech.*, 29, 1898-1905.
- 滋賀県環境白書 (2002)
- 滋賀県教育委員会・滋賀県生活環境部 (1997)
- Stevens, M.B., Glasson, M.J. and Kesays, R.R. (1979) Structural and chemical aspects of metamorphic layering development in metasediments from Clunes Australia. *Am. J. Sci.*, 279, 129-160.
- Thomson, J., Wallence H.E., Colley, S. and Toole, J. (1990) Authigenic uranium in Atlantic sediments of the last glacial stage – a diagenetic phenomenon. *Earth Planet. Sci.*, 98, 222-232.
- Toyoda, K. (2003) Chemical composition of a drilled core of Lake Biwa in Japan and implications for source change during the past 430,000 years. *Quaternary International*, 105, 57-69.
- van der Weijden, C.H. and van der Weijden, R.D. (1995) Mobility of major, minor and some redox-sensitive trace elements and rare-earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal. *Chem. Geol.* 125, 149-167
- 山崎秀夫 (2002) 琵琶湖堆積物の堆積年代とそこに記録された重金属汚染の歴史的変遷の解説. 日本学術振興会 平成 12~13 年度科学研究費補助金研究成果報告書. 43-60.
- 山崎秀夫・和田貴憲・安藤智和・合田四郎・横田喜一郎・小島貞男 (2000) 沿岸及び湖沼堆積物中のヒ素の動態について. 第9回環境化学討論会要旨集. 70-71.
- Yokota K., Okunishi, S. and Maeda, H. (1996) The imprints on Lake Biwa sediments of record water-level lowering in 1994, *Abstract of Annual Meeting of the Sedimentological Society of Japan* 14-16. (in Japanese)

Chemical characteristics of lake sediments in Lake Biwa

Masayo MINAMI¹⁾, Yasuyuki HIRANO²⁾, Hirotaka ODA³⁾
and Kiichiro YOKOTA⁴⁾

- 1) Department of Earth and Environmental Sciences, Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan
- 2) Department of Earth and Planetary Science, School of Science, Nagoya 464-8602, Japan
- 3) Center for Chronological Research, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan
- 4) Lake Biwa Research Institute, 1-10, Uchidehama, Otsu, Shiga 520-0806, Japan

The chemical composition of major and trace elements in bottom sediments of Lake Biwa was determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and instrumental neutron activation analysis (INAA). The sediments were collected in the northern basin, the southern basin and its boundary part. The vertical distribution patterns of some elements in the northern basin, such as Al, Ti and Sc, are similar each other. The concentrations of Al, Ti and Sc in the northern basin increase from the surface to the depth of about 18cm, where they reach maxima. The variations in concentrations are probably due to temporal influx of Alluvium which consists of clay, mud and gravel layer. The concentrations of As and Mn are extremely high in the surface layer in the northern and southern basins. Manganese in sediments exists in different forms of oxidation state together with variation of redox condition. Manganese precipitates in oxic layer as Mn(IV)-oxides. Therefore, the concentration of Mn is high in the surface layer. The high concentration of As in the oxidized surface layer is due to Mn acting as carrier, so that the vertical distribution pattern of As is similar to that of Mn.

The plots of major elements against TiO_2 show correlations in granites, river sediments and lake sediments. The lower concentrations of Na_2O , CaO and SiO_2 in river and lake sediments compared to granites are caused by weathering of plagioclase. The higher concentrations of Fe_2O_3 and MgO are relative increase in samples due to resolution of some elements sensitive to weathering.