

安定同位体組成による姉川古せき止め湖堆積物のヒ素の堆積環境  
**Deposition of arsenic in landslide-dammed paleolake sediment of Ane River  
based on the stable isotope compositions**

益木悠馬<sup>1\*</sup>・勝田長貴<sup>2</sup>・内藤さゆり<sup>2</sup>・由水千景<sup>3</sup>・陀安一郎<sup>3</sup>・南 雅代<sup>4</sup>

Yuma Masuki<sup>1\*</sup>, Nagayoshi Katsuta<sup>2</sup>, Sayuri Naito<sup>2</sup>, Chikage Yoshimizu<sup>3</sup>, Ichiro Tayasu<sup>3</sup>, Masayo Minami<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 岐阜大学自然科学技術研究科・<sup>2</sup> 岐阜大学教育学部・<sup>3</sup> 総合地球環境学研究所・

<sup>4</sup> 名古屋大学宇宙地球環境研究所

<sup>1</sup> Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University, Gifu 501-1193, Japan.

<sup>2</sup> Faculty of Education, Gifu University, Gifu 501-1193, Japan.

<sup>3</sup> Research Institute for Humanity and Nature, Kita-ku, Kyoto 603-8047, Japan

<sup>4</sup> ISEE, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan.

\*Corresponding author. E-mail: b4522040@edu.gifu-u.ac.jp

### Abstract

In the mid-Holocene, the landslide-dammed lake of Ane River in central Japan was formed via a catastrophic collapse of Mt. Ibuki. The lake sediments contain high contents of arsenic (As). To investigate the concentration of As into lake sediment, we analyzed the element and isotopic compositions of lake sediments as well as bedrocks, rivers water, and springs water in the surround region. The average content of As in lake sediment samples ( $n = 83$ ) was  $68 \pm 32 \mu\text{g/g}$ . The C/N ratio ( $30.4 \pm 7.4$ ) and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  ( $-28.1 \pm 0.4\text{‰}$ ) of silty-clay layers indicate that the organic matter was mainly input of land-derived C3 plants. In addition, the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  values show a weak inverse correlation with the As contents ( $R = -0.67$ ), indicating that the dissolved As was supplied into paleolake together with the land plants. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of paleolake sediment samples ( $-1.7 \pm 2.5\text{‰}$ ) approximately coincide with that of  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $70 \mu\text{M}$ ) in the present Ane River ( $-4.0 \pm 0.8\text{‰}$ ). This observation is explained by diagenetic pyrite formation in a closed system under low  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations. The  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  in  $\text{SO}_4^{2-}$  in the present rivers indicate that most of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the catchment is derived from the pyrite oxidation in bedrocks. This is supported by  $\delta^{34}\text{S}$  values of bedrock samples ( $-22.9 \sim -2.2\text{‰}$ ) which contain  $\sim 3 \mu\text{g/g}$  of As. Because S and As show the similar behavior in the environment, the concentration of As into paleolake sediments probably resulted from dissolution of bedrocks, followed by the adsorption on organic matter and Fe oxyhydroxide in river and lake water columns.

**Keywords:** lacustrine sediment; arsenic; stable isotopes; Ane River

## 1. はじめに

滋賀県北東部・姉川上流域の河岸段丘には、姉川東側の伊吹山の地すべりで形成された湖成層が分布する。その形成年代は、先行研究によって行われた湖成層中の植物遺体の放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) 年代測定から、約5000年前(完新世中期)であると推定されている(小嶋ほか, 2006)。この姉川古せき止め湖堆積物は、春と秋のブルーミングによる珪藻殻が主体の葉理と、夏に湖底が還元的になることで形成される菱鉄鉱 ( $\text{FeCO}_3$ ) 粒子が豊富な葉理からなる年縞で特徴づけられる。これらの葉理が

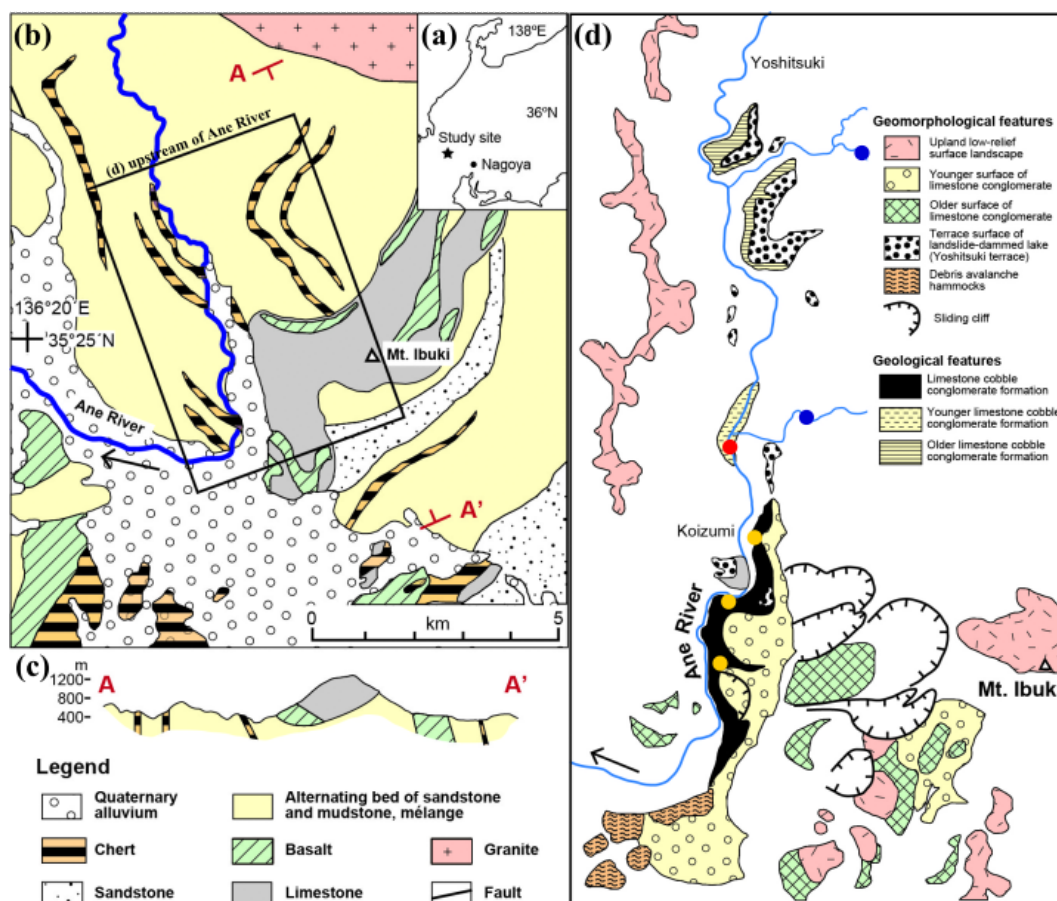


Fig. 1. (a) The blank map of central Japan showing study site as filled star. (b) Geological map of around Mt. Ibuki. (c) Geological cross section (A–A') through the summit of Mt. Ibuki. (d) Simplified map showing geomorphological and geological features around the upstream of Ane River in eastern part of Mt. Ibuki (modified after Kojima et al., 2006). A red, blue, and yellow circles are the sampling site of Ane River, tributaries, and spring, respectively.

認められる層準の元素マッピング分析から、高濃度のヒ素 (As) が年縞に沿って分布することが確認された。本研究は、姉川古せき止め湖堆積物と周辺の水及び原岩の化学組成分析と安定炭素・窒素・硫黄同位体組成分析を行った。そして、堆積物中の全有機炭素、全窒素、全硫黄及び堆積物に濃集するAsの起源と堆積環境を検討した。

## 2. 研究試料と方法

分析に用いた姉川古せき止め湖堆積物試料 (全長83 cm) は、2018年に姉川上流域の河岸段丘崖露頭 (Fig. 1) から金属製のL型アングルを使用して、互いに重なり合うようにして連続採取した。実験室に移送後、堆積物は1 cm間隔毎に取り分けた。化学分析用試料は、凍結乾燥後、メノウ乳鉢で粉碎混合した。また、2018年から2022年にかけて、姉川本流と2つ支流の板名古川と足俣川及び3つの湧水で水試料の採取を行った (Fig. 1)。水試料は0.45  $\mu\text{m}$  フィルタでろ過して採水した。硫酸イオンの硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ) 及び酸素同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ) の分析には、ろ過済みの水試

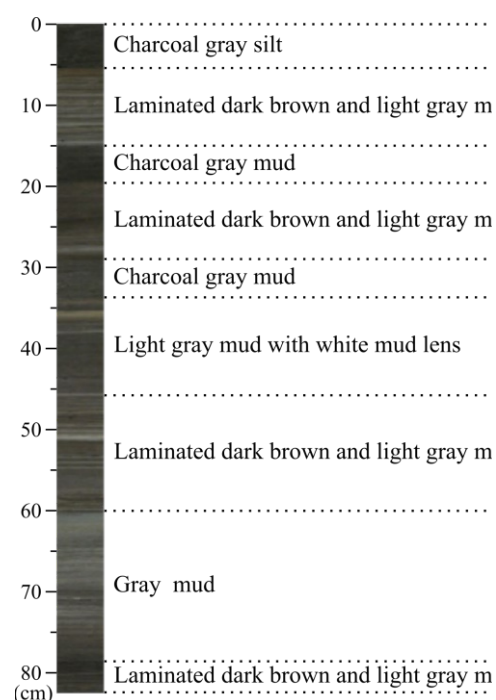


Fig. 2. Lithology of the sediment exposed in Ane River terraced scarp.

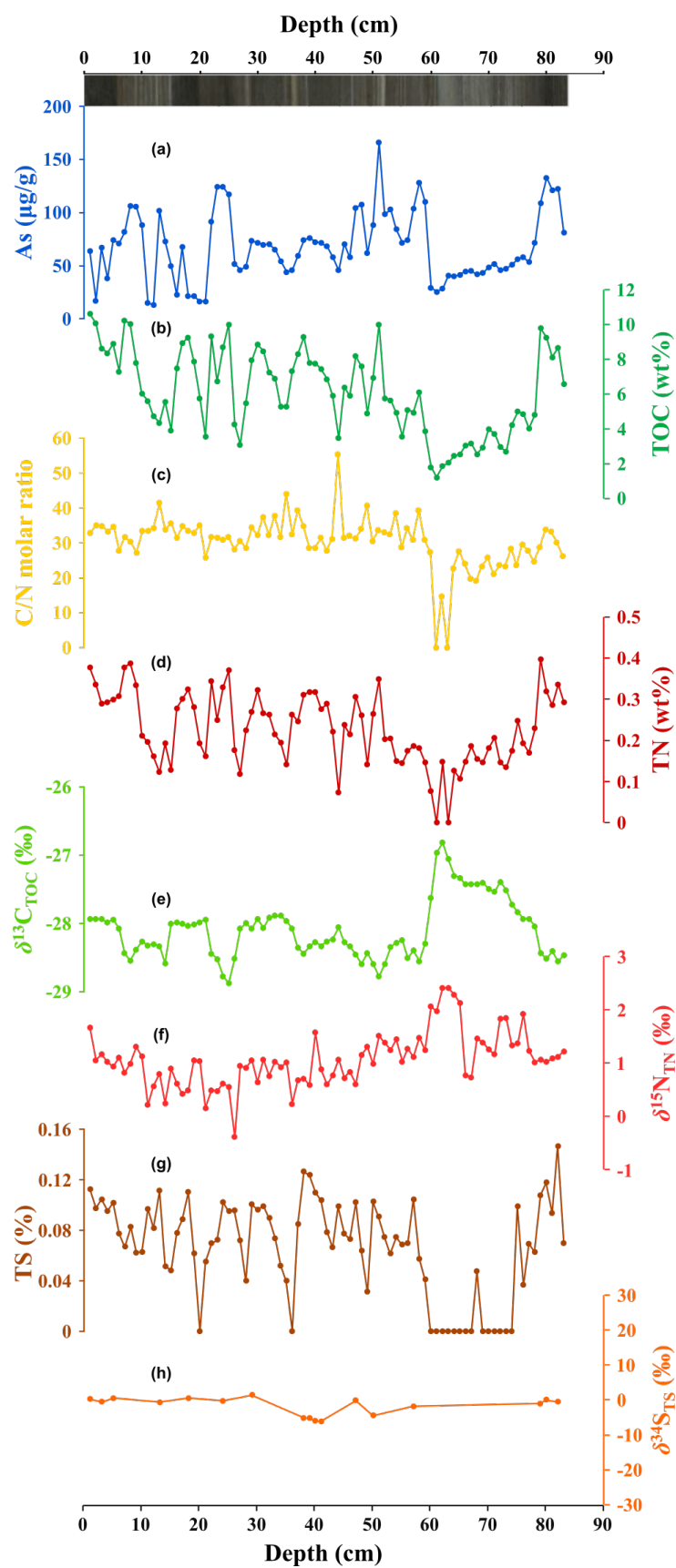


Fig. 3. Comparison of sediment records of Ane River paleolake. (a) the As content, (b) the TOC content, (c) the C/N molar ratio, (d) the TN content, (e) the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ , (f) the  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$ , (g) the TS content, (h) the  $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ .

料に塩酸を加え、pH2に調整した後、塩化バリウム溶液で硫酸イオンを固定した硫酸バリウムを用いた。さらに、2021年に姉川の露頭付近と2支流の河原の転石を原岩試料として採取した (Fig. 1)。堆積物の全有機炭素 (TOC) と全窒素 (TN)、全硫黄 (TS) の含有量測定は、有機元素分析装置 (岐阜大学、名古屋大学宇宙地球環境研究所) にて行われた。TOCとTN含有量測定には、6 M HClを使って炭酸塩を除去した試料が用いられた。TOCの炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ ) 及びTNの窒素同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$ ) はCN-IRMS (総合地球環境学研究所)、TSの硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ ) と $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ はS-IRMS (総合地球環境学研究所)、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ は有機OH-IRMS (総合地球環境学研究所) によって求めた。同位体比分析の測定試料には、含有量測定と同じ堆積物試料を用いた。堆積物と岩石のAs濃度は、全分解法 (Murakami et al. 2010) で溶液化した試料を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES、岐阜大学) により、水の陰イオン濃度はイオンクロマトグラフィー (岐阜大学) によりそれぞれ求めた。

### 3. 結果と考察

姉川古せき止め湖堆積物は、葉理(厚さ5 mm以下)を含む泥層と塊状泥層の互層からなり、葉理は5 ~ 15 cm、20 ~ 29 cm、45 ~ 60 cm、79 ~ 83 cmに分布している (Fig. 2)。塊状泥層(暗灰色)のうち61 ~ 78 cmの層準は、灰色を呈する。堆積物の化学組成と安定同位体組成の記録をFig. 3に示す。As含有量は、13 ~ 166  $\mu\text{g/g}$  (平均  $68 \pm 32 \mu\text{g/g}$ ) であり、葉理層で高い値を示す (Fig. 3a)。TOC含有量は、1.2 ~ 10.6% で、TN含有量は0 ~ 0.4%で変動し、灰色泥層では顕著な低下がみられた (Fig. 3b, d)。これは流域からの碎屑物による希釈効果に起因する。TOCとTN含有量のモル比(C/N比)は、15 ~ 55 (平均  $30.4 \pm 7.4$ ) で増減し、碎屑物流入の61 ~ 78 cmを除く全層準で20以上を示した (Fig. 3c)。また、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ は-28.9 ~ -26.8‰、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$ は-0.4 ~ 2.4‰で変動している (Fig. 3e, f)。一般的に、湖内で自生する植物プランクトンのC/N比は10以下の低い値を示すのに対して、集水域から流入する陸上植物は20以上の高い値を示す (Elser et al. 2000)。一方で、 $\delta^{13}\text{C}$ は陸上に通常みられるC3植物で-29 ~ -25‰、高温乾燥環境に生育するC4植物で-16 ~ -12‰を示す (O'Leary 1988)。C/N比の結果から、堆積物の有機物は、流域から流入した陸上植物が主体であり、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ と $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$ の関係 (Fig. 4a) から、C3植物群であると推察される。類似の結果は、現生の姉川河床堆積物の結果 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}} = -26.8\text{‰}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}} = 1.8\text{‰}$ ) から報告されている (Yamada et al. 1996)。61 ~ 78 cmの碎屑物層の上位は、TOC含有量が上昇傾向であるのに対して、C/N比はほぼ一定の値を示した。これは、湖内と集水域の生物生産と湖底への堆積の増加を意味する。また、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ とAs含有量の逆相関 ( $R = -0.67$ ) は、Asが流域から陸上植物と湖へ流入してきたことを示すものである。

堆積物のTS含有量は0.00 ~ 0.03%の範囲で変動し (Fig. 3g)、TS/TOC重量比 (S/C比) は0.000 ~ 0.028 (平均  $0.010 \pm 0.006$ ) であった。S/C比は、海底堆積物で0.130、淡水の湖底堆積物で0.051を示すことから (Berner and Raiswell 1983)、姉川古せき止め湖は典型的な淡水環境 ( $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は1 ~ 10 mg/L) であった (Fig. 4b)。姉川古せき止め湖堆積物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$  (Fig. 3h) は-6.1 ~ 1.4‰の間で変動する (平均  $-1.7 \pm 2.5\text{‰}$ )。埋没後の硫酸還元により、硫化物 ( $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{S}^{2-}$ ) には $^{32}\text{S}$ 、残りの $\text{SO}_4^{2-}$ には $^{34}\text{S}$ が濃縮する。反応前の $\text{SO}_4^{2-}$ と反応後の硫化物との間の同位体分別は、200  $\mu\text{M}$ 以上の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度下で平均28%で生じ、200  $\mu\text{M}$ 以下では $\text{SO}_4^{2-}$ がすべて消費され、同位体分別が生じないことが実験的に示されている (Canfield and Thamdrup 1994; Habicht et al. 2002)。従って、現在の姉川の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は70  $\mu\text{M}$ であることから、古せき止め湖の堆積物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ は湖水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ の記録とみなことができる。Fig. 4cに、姉川とその支流、湧水の $\text{SO}_4^{2-}$ の $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ の関係を示す。姉川と支流の $\text{SO}_4^{2-}$ は地質起源 (硫化物酸化) であるのに対して、湧水は土壌起源であると推察される (Krouse and Mayer 2000)。これにより、姉川と支流の $\text{SO}_4^{2-}$ の $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ は古せき止め湖堆積物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ とほぼ一致することから、堆積物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ は地質起源と見なすことができる。これは、当該地域に広域的に分布する美濃帯堆積岩類 (石炭紀~ジュラ紀前期; 山本 1985) の砂岩とチャートの $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}} = -22.9 \sim -2.2\text{‰}$  (本研究結果; 0.02 ~ 0.23%の含有量) から支持される。



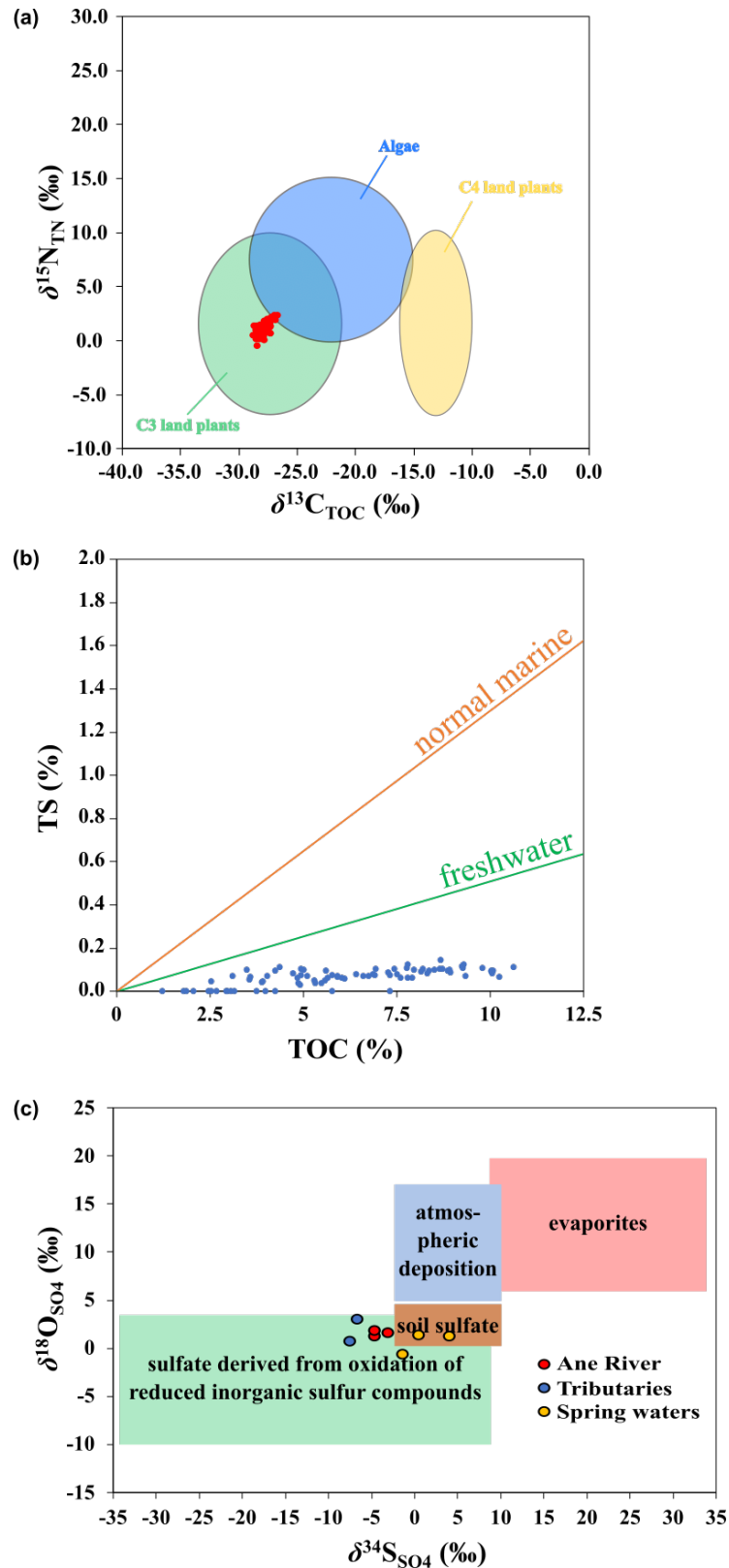


Fig. 4. (a) Relationships between  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  and  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$  for the paleolake sediment samples. The ranges of algae, C3 land plants and C4 land plants are shown as blue, green and yellow circles. (b) TS–TOC relationship for the Ane river paleolake sediment sediments. Orange and green lines show slopes of normal marine (0.13) and freshwater (0.051), respectively (Berner and Raiswell 1983). (c)  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  relationship for the Ane river, Itanako River, and Ashimata River. Red, blue, brown, and green squares show ranges for sulfate origin of evaporites, atmospheric deposition, soil sulfate, and inorganic sulfur compounds, respectively (Krouse and Mayer 2000).

環境中のAsはSと同様の挙動を示し、姉川古せき止め湖堆積物のAsは硫化物として存在する(未発表)。また、当該地域周辺の原岩12種類のAs濃度は平均3  $\mu\text{g/g}$ であり、古せき止め湖堆積物のAsが20倍に濃縮したことを示すものである。このような濃集は、集水域の原岩から溶出し、河川水や湖水中における有機物や鉄水酸化物への吸着によって生じたと考えられる。

#### 4. 結論

本研究は、滋賀県北東部・姉川の古せき止め湖堆積物を対象として、有機元素の含有量分析及び同位体組成分析を行った。61 ~ 78 cmの碎屑物層を除く堆積物で見られたC/N比と $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ は、陸上のC3植物起源の有機物を主体とすることを示す。古せき止め湖堆積物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ と現在の姉川 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ の一致は、 $\text{SO}_4^{2-}$ が全て消費された閉鎖系で生じたものであり、堆積時の湖水 $\text{SO}_4^{2-}$ の $\delta^{34}\text{S}$ 値を保持することを示唆する。その $\text{SO}_4^{2-}$ は、現在の流域の水の $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ の関係から、美濃帯堆積岩類の黄鉄鉱酸化に由来するものである。環境中AsはSと類似の挙動を示すことから、周辺地質から生じたものであり、古せき止め湖堆積物のAs濃集は湖水中の鉄酸化物や有機物に吸着して生じたものと考えられる。

#### 謝辞

本研究は、JSPS科研費22H00560、越山科学技術振興財団、総合地球環境学研究所の同位体環境学共同研究事業の助成を受けて行われた。本研究の一部は、岐阜大学教育学部卒業論文研究(横山裕矢)で行われた。

#### 引用文献

- Berner, R. A., Raiswell, R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 855–862.
- Canfield, D. E., Thamdrup, B. (1994) The production of  $^{34}\text{S}$ -depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Science* **266**, 1973–1975.
- Elser, J. J., Fagan, W. F., Denno, R. F., Dobberfuhl, D. R., Folarin, A., Huberty, A., Interlandi, S., Kilham, S. S., McCauley, E., Schulz, K. L., Siemann, E. H., Sterner, R. W. (2000) Nutritional constraints in terrestrial and freshwater food webs. *Nature* **408**, 578–580.
- Habicht, K. S., Gade, M., Thamdrup, B., Berg, P., Canfield, D. E. (2002) Calibration of sulfate levels in the Archean Ocean. *Science* **298**, 2372–2374.
- 小嶋智, 西尾洋三, 徐勝, 永澤智江, 後藤紘亮, 大谷具幸, 矢入憲二 (2006) 滋賀県東部, 姉川流域に分布するせき止め湖堆積物の特徴と $^{14}\text{C}$ 年代. *応用地質* **47**, 196–207.
- Krouse, H. R., Mayer, B. (2000) Sulphur and oxygen isotopes in sulphate *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, pp. 195–231.
- Murakami, T., Katsuta, N., Yamamoto, K., Takamatsu, N., Takano, M., Oda, T., Matsumoto, G., Horiuchi, K., Kawai, T. (2010) A 27-kyr record of environmental change in central Asia inferred from the sediment record of Lake Hovsgol, northwest Mongolia. *J. Paleolimnol.* **43**, 369–383.
- O'Leary, M. H. (1988) Carbon isotopes in photosynthesis. *BioScience* **38**, 328–336.
- Yamada, Y., Ueda, T., Wada, E. (1996) Distribution of Carbon and Nitrogen Isotope Ratios in the Yodo River Watershed. Japanese. *Journal of Limnology* **57**, 4(2), 467–477.
- 山本博文 (1985) 根尾南部地域および伊吹山地域の美濃帯中・古生層. *地質学雑誌* **91**, 353–369.