

姉川上流域におけるヒ素の堆積過程と起源: 上位段丘面の湖成層の化学分析  
**Depositional process and origin of arsenic in the upstream of Ane River:  
chemical analyses of lacustrine sediments in the upper terrace**

益木悠馬<sup>1\*</sup>・板山由依<sup>2</sup>・勝田長貴<sup>2</sup>・丹羽正和<sup>3</sup>・由水千景<sup>4</sup>・陀安一郎<sup>4</sup>・南 雅代<sup>5</sup>  
Yuma Masuki<sup>1\*</sup>, Yui Itayamar<sup>2</sup>, Nagayoshi Katsutar<sup>2</sup>, Masakazu Niwa<sup>3</sup>, Chikage Yoshimizu<sup>4</sup>, Ichiro Tayasu<sup>4</sup>,  
Masayo Minami<sup>5</sup>

<sup>1</sup>岐阜大学大学院自然科学技術研究科・<sup>2</sup>岐阜大学教育学部・<sup>3</sup>日本原子力研究開発機構東濃地科学センター・  
<sup>4</sup>総合地球環境学研究所・<sup>5</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> Tono Geoscience Center, Japan Atomic Energy Agency, Toki, Gifu 509-5102, Japan

<sup>4</sup> Research Institute for Humanity and Nature, Kita-ku, Kyoto 603-8047, Japan

<sup>5</sup> ISEE, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan

\*Corresponding author. E-mail: masuki.yuma.w6@s.gifu-u.ac.jp

### Abstract

Lacustrine sediments are deposited on two terraces of the upstream in Ane River, central Japan. The depositional ages are estimated as *ca.* 5.0 ka for the lower terrace (younger lacustrine sediment) and *ca.* 35 ka for the upper terrace (older lacustrine sediment). These sediments are characterized by high concentrations of arsenic (As) more than the average of continental crust (2  $\mu\text{g/g}$ ). In this study, we analyzed chemical and stable isotopic compositions of the older lacustrine sediment samples to elucidate the sedimentary process and origin of As. The As content of older lacustrine sediment is  $33.2 \pm 10.9 \mu\text{g/g}$ , which is 0.4 times lower than that of younger lacustrine sediment ( $76.7 \pm 27.3 \mu\text{g/g}$ ). There is no difference in grain sizes between older and younger lacustrine sediments ( $11.9 \pm 2.9 \mu\text{m}$  and  $10.5 \pm 6.8 \mu\text{m}$ ), indicating no dilution effect of the As contents by the sedimentation rates. On the other hand, the As contents of the older and younger lacustrine sediments show weak positive correlations with the TOC contents ( $R = 0.43-0.72$ ). In addition, the TOC contents of older lacustrine sediment are 0.5 times lower than those of younger lacustrine sediment because the older and younger lacustrine sediments were deposited during the late Pleistocene cold and the mid-Holocene warm period, respectively. The C/N ratio and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  values of two lacustrine sediments indicate that the organic matter is mainly originated from land-derived C3 plants. These results suggest that the difference in the As contents of two sediments was caused by river inflow of the organic matter into lake. We consider that enhanced decomposition of organic matter after deposition promote reduction of As in the sediments, followed by diffusion and then reprecipitation of As sulfide. The inverse correlation between the As contents and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$  of the older lacustrine sediments suggests that the arsenic sulfide dissolution increased with enhanced weathering of the Mesozoic sedimentary rocks in the catchment.

**Keywords:** lacustrine sediment; arsenic; stable isotopic ratio; Ane River

## 1. はじめに

滋賀県北東部・姉川の上流域に分布する2つの河岸段丘崖には、姉川東側の伊吹山の地すべりによっ

て形成された湖成層が露出する。これらの形成年代は、先行研究で行われた植物片の放射性炭素年代測定結果から、上位の湖成層が約35,000年前 (Fig. 1; 以下、古期湖成層) と下位が約5,000年前 (Fig. 1; 新期湖成層) と推定されている (小嶋ほか, 2006)。これまでに著者らは、古期と新期の湖成層の分析から、高含有量のヒ素 (As) が硫化物として湖成層に分布することを明らかにした (益木ほか, 2023)。本研究は、古期の姉川湖成層の化学鉱物組成、粒度組成と安定同位体組成の分析し、その結果と新期湖成層の結果の比較から、姉川湖成層に含まれるヒ素の堆積過程と起源を検討した。

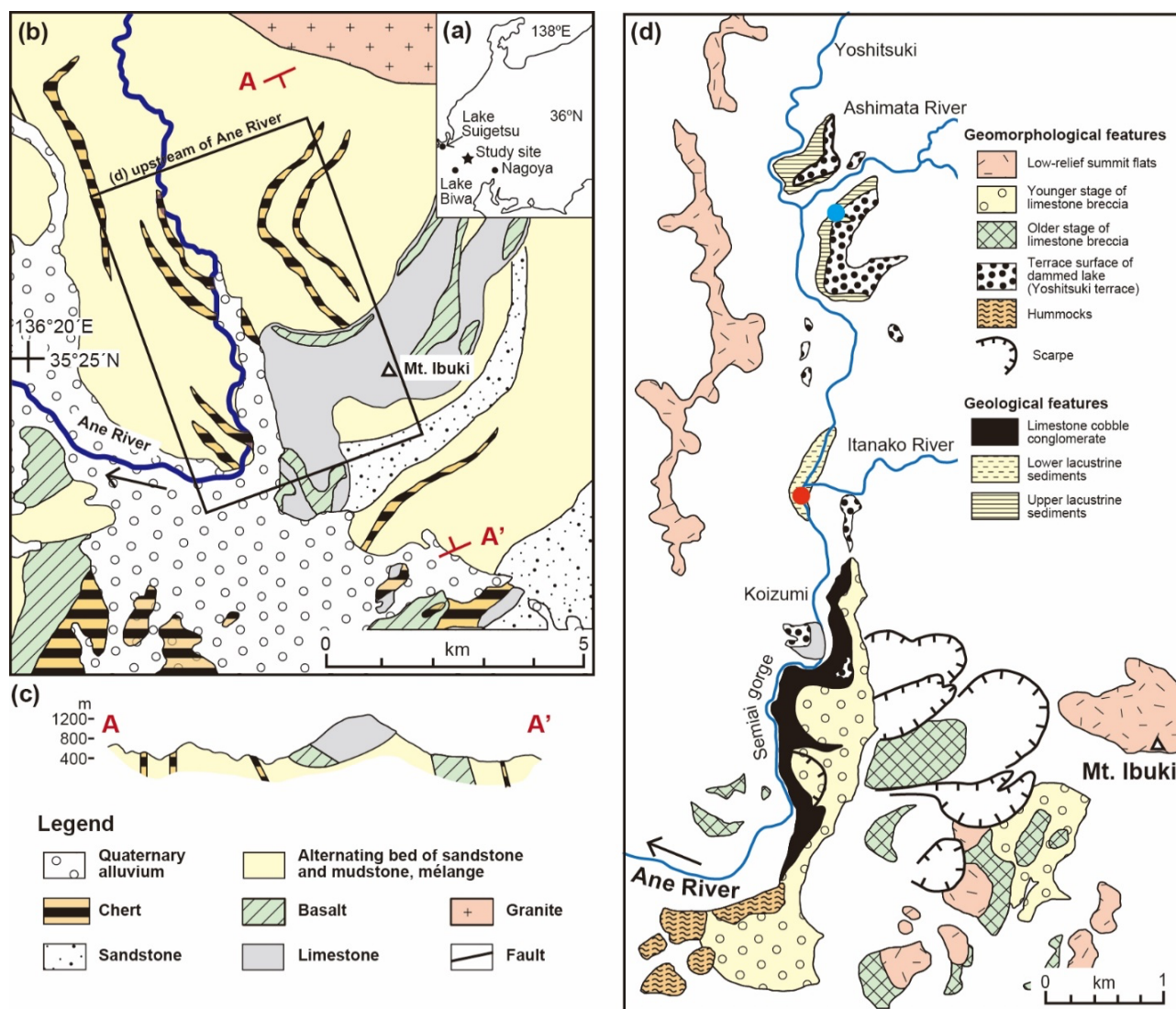


Fig. 1. (a) The blank map of central Japan showing study site as filled star. (b) Geological map of around Mt. Ibuki. (c) Geological cross section (A–A') through the summit of Mt. Ibuki. (d) Geomorphological and geological map around the upstream of Ane River in eastern part of Mt. Ibuki (modified after Kojima et al., 2006). Blue and red circles indicate the sampling sites of older and younger lacustrine sediments, respectively.

## 2. 研究試料と方法

湖成層試料は、2022年に古期湖成層(全長162 cm)の段丘崖露頭から採取した。化学分析用試料は、堆積物は1 cm間隔毎に取り分け、凍結乾燥した後、粉碎混合した。ヒ素および主要元素含有量は、混酸 (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF, HClO<sub>4</sub>) による全分解法 (Valdés and Tapia, 2019)、生物起源シリカ (BioSi) 含有量は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による有機物除去とHClによる炭酸塩除去を行った後、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いたBioSi抽出法により試料を作成し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES、岐阜大学) で定量した。BioSi抽出後の残渣試料を用

いて、レーザー回折法による鉱物粒径解析を行った。BioSi抽出を行った前後の試料重量の差から、試料中の鉱物量を算出した。全有機炭素(TOC)と全窒素(TN)、全硫黄(TS)の含有量は、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)、その安定同位体比( $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ )は、燃焼型元素分析計を接続した安定同位体比質量分析計(総合地球環境学研究所)を用いて決定した。TOC測定では、1 M HClで炭酸塩を除去(Yoshii et al., 1997)した試料を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 古期湖成層のヒ素含有量：新时期湖成層との差の原因

Fig. 2に、古期湖成層の柱状写真とヒ素、TOC含有量の変動を新时期湖成層(益木ほか, 2023)の結果と共に示す。古期湖成層のヒ素含有量は12.0–61.2  $\mu\text{g/g}$  (平均 $33.2 \pm 10.9 \mu\text{g/g}$ )であり、新时期湖成層(30.1–160.6  $\mu\text{g/g}$ 、平均 $76.7 \pm 27.3 \mu\text{g/g}$ )の約0.4倍であった。この差の原因は、次の2つの可能性が考えられる：(1) 碎屑物流入、(2) 有機物含有量。

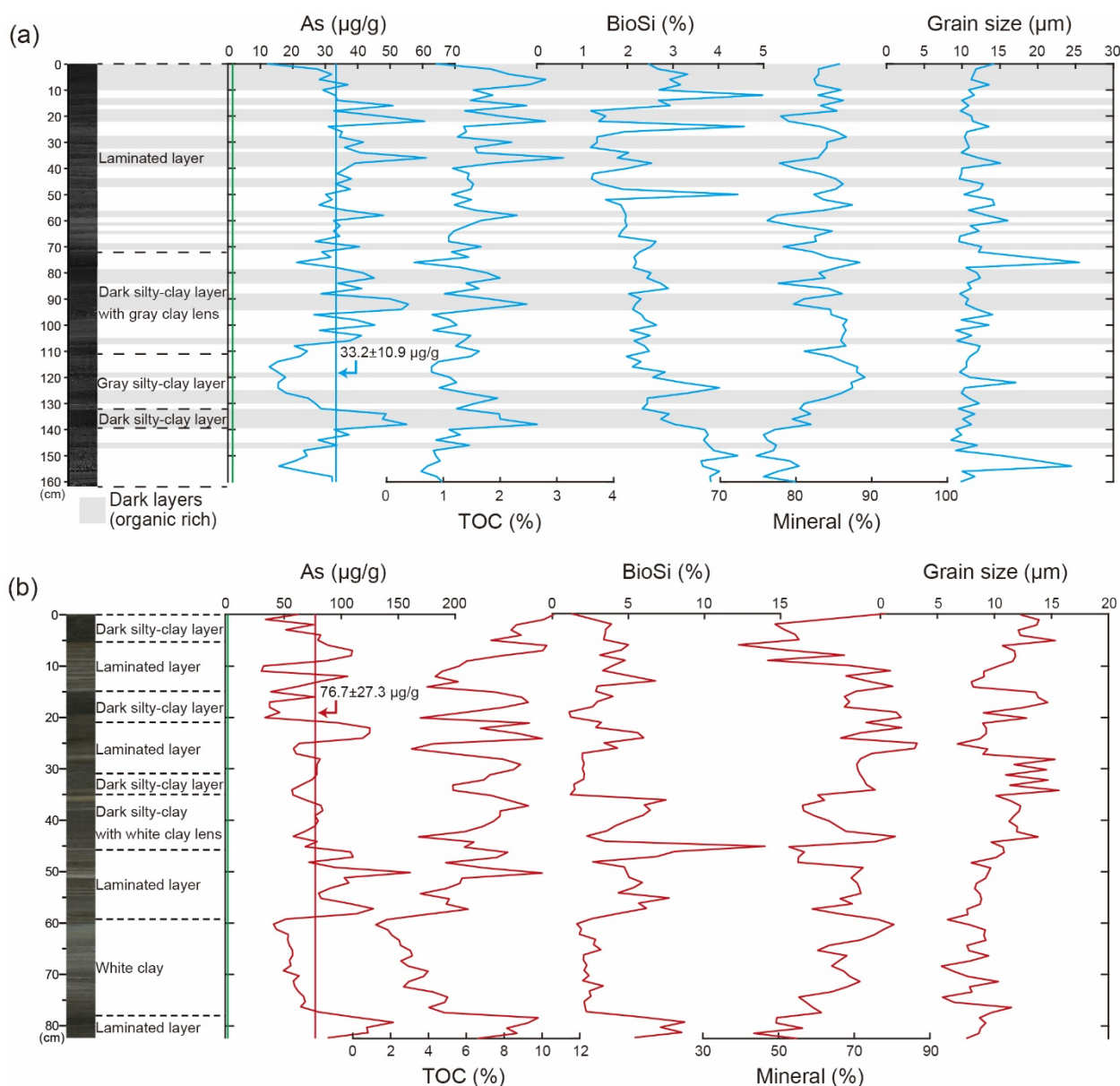


Fig. 2. Outcrop photograph, lithology, As, TOC, BioSi, mineral content, and mineral grain size of older (a) and younger (b) lacustrine sediment. Blue and red lines in (a) and (b) are the average As contents. Green lines in (a) and (b) are average As content of continental crust (2  $\mu\text{g/g}$ ; Mandal and Suzuki, 2002).



古期湖成層の鉍物粒径は $11.9 \pm 2.9 \mu\text{m}$ であり、新期湖成層 ( $10.5 \pm 6.8 \mu\text{m}$ ) と誤差の範囲で一致する (Fig. 2)。これは、互いに類似の堆積環境 (水深、河川流入量) であったことを示唆し、古期と新期の湖成層で見られるヒ素含有量の違いが、堆積速度の差に伴う希釈効果によるものではないことを示す。また、古期湖成層の鉍物量 (Fig. 2) は $82.8 \pm 3.5\%$ であり、新期湖成層 ( $66.2 \pm 10.0\%$ ) に比べて、約1.3倍の含有量で含まれる。このため、湖成層中のヒ素は、碎屑性ではないと考えられる。これらの解釈は、古期と新期の湖成層におけるヒ素と鉍物粒径、ヒ素と鉍物量の無相関によっても支持される (Fig. 2)。

古期湖成層のTOC含有量は $1.47 \pm 0.54\%$  (新期湖成層が $6.14 \pm 2.43\%$ )、TN含有量が $0.10 \pm 0.02\%$  ( $0.23 \pm 0.09\%$ )、BioSi含有量が $2.57 \pm 0.86\%$  ( $4.20 \pm 2.20\%$ ) であり、ヒ素含有量と同様に新期湖成層に比べて低い値を示した (Fig. 3)。また、古期湖成層のヒ素含有量は、TOC、TN含有量、C/N比との間で正の相関が見られた (Fig. 4)。姉川の新期湖成層は、春季と秋季のブルーミングによる珪藻殻に富んだ葉理、夏季の湖底の還元化で形成される菱鉄鉍 ( $\text{FeCO}_3$ ) を主体とする葉理によって構成される (小嶋ほか, 2006)。湖水中の珪藻殻や鉄やマンガンの酸水酸化鉍物は、ヒ素を吸着し (Papry et al., 2019; Dixit and Hering, 2003)、湖底に堆積する。埋没後の有機物分解により、堆積したヒ素は還元され、間隙水中で溶出→移動→再沈殿したものと考えられる。著者らによる姉川湖成層の逐次抽出実験では、ヒ素が硫化物として存在することを確認している (未発表)。よって、新期と古期の湖成層のヒ素含有量の差は、湖成層中の有機物含有量とその硫酸還元に伴うヒ素硫化物の沈殿 (固定) 量によるものと考えられる。

### 3. 2. 古期と新期湖成層の有機物の起源と含有量の差の原因

古期湖成層のC/N比は $16.8 \pm 3.4$ であり、新期湖成層 ( $30.4 \pm 7.4$ ) に比べて低い値を示した (Fig. 3)。古期湖成層の $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ は $-26.7 \pm 0.4\%$  (新期湖成層が $-28.1 \pm 0.4\%$ )、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$ は $1.3 \pm 0.4\%$  ( $1.1 \pm 0.5\%$ ) であった (Fig. 3)。植物プランクトンのC/N比は10以下、陸上の高等植物は20以上を示す (Elser et al., 2000)。一方で、藻類とC3植物の $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ は $-29 \sim -25\%$ 、C4植物は $-16 \sim -12\%$ を示す (O'Leary, 1988)。よって、2つの湖成層の有機物は、藻類とC3植物の混合から構成され、古期湖成層の有機物は、新期湖成層と比べて、藻類の寄与が高いことが示唆される。

TOC、TN、BioSi含有量で示される古期湖成層の有機物含有量は、新期湖成層に比べて、低い値を示した (Figs. 2, 3)。この差の原因は、堆積した年代の気候によって説明できる。古期湖成層は更新世後期 (約35 ka) の寒冷乾燥な亜氷期、新期湖成層は完新世中期 (約5 ka) の温暖湿潤な間氷期に堆積した (Hayashi et al., 2010)。このため、古期湖成層の堆積時では、気温と湿度の低下に伴い、湖内-集水域の生物生産量が減少し、新期湖成層では、その反対に気温と湿度の上昇に伴い、生物生産量が相対的に増加したと推察される。

### 3. 3. 古期湖成層のヒ素の起源推定

古期湖成層 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ は、 $-2.5 \pm 2.7\%$  (TS含有量が $0.04 \pm 0.02\%$ ) であった (Fig. 3)。これは、新期湖成層 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$  ( $-1.7 \pm 2.5\%$ ; TS含有量が $0.07 \pm 0.04\%$ ) や現在の姉川 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  (約 $-4.0\%$ ; 益木ほか, 2023) と誤差の範囲で一致する。これらの $\delta^{34}\text{S}$ の一致から、 $200 \mu\text{M}$ 以下の $\text{SO}_4^{2-}$ に乏しい埋没後 (閉鎖系) の硫酸還元によって、間隙水中の $\text{SO}_4^{2-}$ がすべて消費されたことが示唆される (Habicht et al., 2002)。また、姉川 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ から、 $\text{SO}_4^{2-}$ は硫化物酸化 (地質由来) であることが示唆されている (益木ほか, 2023)。その $\text{SO}_4^{2-}$ は、流域に分布する美濃帯のチャートや砂岩 ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ は $-29 \sim -2\%$ ; 益木ほか, 2023) を起源とする。一方で、古期湖成層のヒ素含有量は、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ と逆相関分布を示す (Fig. 4)。このことは、後背地の硫化物酸化が進むと、ヒ素の溶出が促進されたことを示唆する。よって、ヒ素の主要な起源は、チャートや砂岩であると推察される。



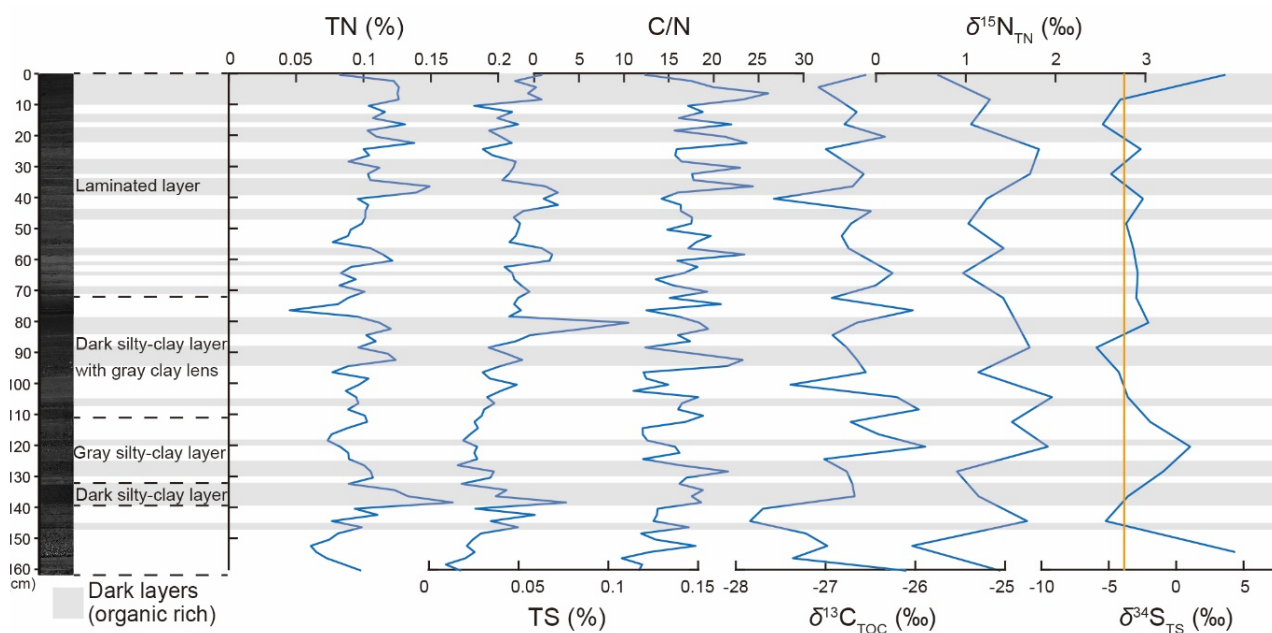


Fig. 3. Vertical profile (TN, TS, C/N,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ ) of older lacustrine sediment. Orange line indicate  $\delta^{34}\text{S}$  value of sulfate in Ane River ( $-4.0\text{‰}$ ).

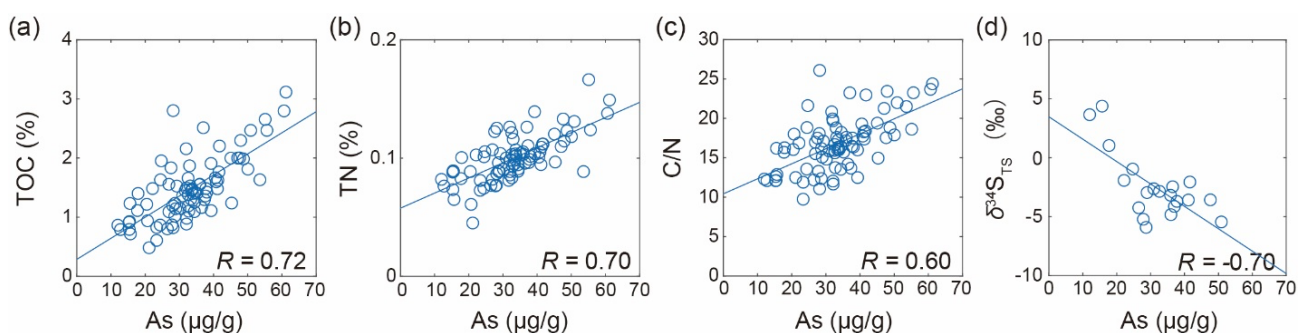


Fig. 4. Relationships between TOC (a), TN (b), C/N (c),  $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$  (d) and As content of older lacustrine sediment.

#### 4. 結論

本研究では、滋賀県北東部・姉川上流域の古期湖成層を対象に、化学鉍物組成、粒度組成、安定同位体組成を分析し、その結果を新期湖成層の結果と共に分析した。古期堆積物のヒ素含有量は、新期堆積物に比べて0.5倍の低含有量であった。同様の結果はTOC含有量でも見られ、古期堆積物は新期堆積物に比べて0.4倍低含有量であった。その有機物含有量の差は、後期更新世の寒冷期と中期完新世の温暖期によるものである。また、ヒ素とTOC含有量の間には明瞭な正相関 ( $R = 0.7$ ) が見られた。その有機物の起源は、C/N比と炭素・窒素安定同位体比から、陸上のC3植物を主体とする。これらの結果から、2つの湖成層のヒ素含有量の差は、流域からの河川を通じた有機物流入量とそれに伴う埋没後の硫酸還元によるヒ素硫化物の沈殿 (固定) 量に起因するものと考えられる。古期湖成層のヒ素は、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ の結果から、後背地のチャートや砂岩を起源とし、風化作用 (硫化物酸化) の強化に伴い、母岩からのヒ素の溶出も促進されたと考えられる。

## 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

- Dixit, S., Hering, J.G. (2003) Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for Arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4182–4189.
- 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.
- Hayashi, R., Takahara, H., Hayashida, A., Takemura, K. (2010) Millennial-scale vegetation changes during the last 40,000yr based on a pollen record from Lake Biwa, Japan. *Quat. Res.* **74**, 91–99
- 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<sup>14</sup>C年代. *応用地質* **47**, 196–207.
- Mandal, B. K., Suzuki, K. T. (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta* **58**, 201–235.
- 益木悠馬, 勝田長貴, 由水千景, 陀安一郎, 南 雅代, (2023) 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. *名古屋大学年代測定研究* **7**, 9–14.
- O'Leary, M.H. (1988) Carbon isotopes in photosynthesis. *BioScience* **38**, 328-336.
- Papry, R.I., Ishii, K., Mamun, M.A.A., Miah, S., Naito, K., Mashio, A.S., Maki, T., Hasegawa, H. (2019) Arsenic biotransformation potential of six marine diatom species: effect of temperature and salinity. *Sci. Rep.* **9**, 10226.
- Valdés, J., Tapia, J. S. (2019) Spatial monitoring of metals and As in coastal sediments of northern Chile: An evaluation of background values for the analysis of local environmental conditions. *Mar. Pollut. Bull.* **145**, 624–640.
- Yoshii, K., Wada, E., Takamatsu, N., Karabanov, E.B., Kawai, T. (1997) <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N abundance in the sediment core (VER 92/1-St-10-GC2) from northern Lake Baikal. *Isot. Environ. Health Stud.* **33(3)**, 277–286.