

## 中海安来港内の有機物に富む堆積物（ヘドロ）とその間隙水の化学組成

### Chemistry of organic-rich sediment and porewater from the port of Yasugi, Lake Nakaumi

武邊勝道 (TAKEBE Masamichi)<sup>1)</sup>・大屋 誠 (OHYA Makoto)<sup>1)</sup>・  
三村耕一 (MIMURA Koichi)<sup>2)</sup>・杉谷健一郎 (SUGITANI Kenichiro)<sup>2)</sup>・  
山本鋼志 (YAMAMOTO Koshi)<sup>2)</sup>・亀谷 均 (KAMETANI Hitoshi)<sup>1)</sup>・  
高田龍一 (TAKATA Ryuichi)<sup>1)</sup>・吉田英一 (YOSHIDA Hidekazu)<sup>3)</sup>

- 1) 松江工業高等専門学校 (〒 690-8518 島根県松江市西生馬町 14-4 e-mail: takebe@matsue-ct.jp)  
Matsue National College of Technology, 4-14, Nishi-ikuma-cho, Matsue, Shimane, 690-8518, Japan
- 2) 名古屋大学大学院環境学研究科 (〒 464-8602 名古屋市千種区不老町)  
Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Environment Studies, Furo-cho,  
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya, 464-8602, Japan
- 3) 名古屋大学博物館 (〒 464-8601 名古屋市千種区不老町)  
The Nagoya University Museum, Furo-cho, Chikusa, Nagoya, 464-8601, Japan

#### Abstract

Lake Nakaumi, San-in area, is one of the largest blackish lake in Japan. Recently, sedimentation of organic flock named “Hedoro” becomes a serious problem, because the enrichment of organic flock may damage the ecological system. In order to reveal geochemical behavior of elements in the organic-rich sediment of the brackish lake during early diagenesis, the chemistry of upper 60 cm sediment and porewater from the harbor of Yasugi located on southeastern part of Lake Nakaumi was examined. Total organic carbon ( $C_{org}$ ) and total nitrogen (N) concentrations of the sediment are 3.0 to 5.5% and 0.3 to 0.6%, respectively.  $C_{org}/N$  mole ratios in the sediment ranges from 10 to 13 suggesting that organic matter in the sediment originate mainly from phytoplanktons. The  $C_{org}$  and N concentrations decrease with depth, suggesting organic degradation during diagenesis. The porewater shows low Eh and decreasing of  $SO_4^{2-}$  concentration with depth. Hence the degradation of organic matter is accompanied by sulfate reduction. Whereas, relation between Eh and pH in the porewater show that  $HS^-$  concentration is less than  $SO_4^{2-}$  concentration. Considering the high sulfur concentration up to 4% in sediment,  $HS^-$  generated by the sulfate reduction is probably removed by the deposition of sulfide.

#### はじめに

山陰地方の中海と宍道湖は日本の代表的な汽水湖として有名である。汽水域特有の環境を反映し、赤貝やヤマトシジミなどの多彩な水産物を産して来た。近年、湖水の富栄養化による水質汚濁や多量のヘドロの蓄積が問題となっている。このため、ヘドロの浚渫方法をはじめとする湖沼環境の改善方法についての議論が盛んに行われている。しかし、ヘドロの浚渫が本当の意味で湖水環境の改善につながるのかどうかははっきりしておらず(徳岡, 1993)、ヘドロ浚渫後にどのような現象が起こるかについての研究例も少ない。佐野(1991)は中海南東の米子湾での湖底泥の浚渫前と後の湖水の分析を行い、窪地状の浚渫跡地のCODが周りに比べて大きくなることを報告し、平滑に湖底を浚渫する

必要性を述べている。徳岡（1993）はヘドロ浚渫跡地にすぐに新しいヘドロが溜まる例を報告しており、ヘドロの浚渫が湖沼環境の根本的な改善につながるかについての議論の必要性を指摘している。こうした浚渫後の環境追跡調査は大変重要なことである一方、現実には、環境改善効果を自然環境を用いて実験することが出来ないのが普通である。しがたって、ある環境改善策が有効かどうかは、現在の湖沼環境を基に解析するしかない。こうした解析を行うには、ヘドロと呼ばれる底質中での化学反応や物質循環に関する知見が必要不可欠である。これまで、宍道湖・中海の湖底の堆積物粒子に関する研究は精力的になされて来たものの（小野・小野寺 1976；徳岡, 1993；三瓶ほか, 1992, 1996；小島ほか, 1996；倉門ほか, 1998；鹿島, 2001, 金井ほか, 2002）、間隙水の組成について報告した研究例はほとんどない。ヘドロ中での物質循環を理解するには、固相の化学組成に加えて間隙水の化学組成の情報が欠かせない。本研究では、中海の安来港内で採取された堆積物コアの堆積粒子と間隙水の両方を分析し、中海の底質中での元素循環や化学反応を議論する。

### 分析試料

本研究では、中海南東部の安来港内で平成 16 年 7 月に採取されたグラビティーコアサンプルを分析試料とした (Fig. 1)。採取地点は安来港内部で、岸から 100 m 弱の位置にあり、水深は 4.4 m である。採取されたコアの直径は 8 cm、長さは 60 cm で、堆積面上 0 ~ 40 cm の湖水もグラビティーコアの上部に同時に採取された。ただし、グラビティーコア中の湖水は、コアを海底から引き上げる過程で、より浅い水深の湖水と混合してしまっている可能性がある。

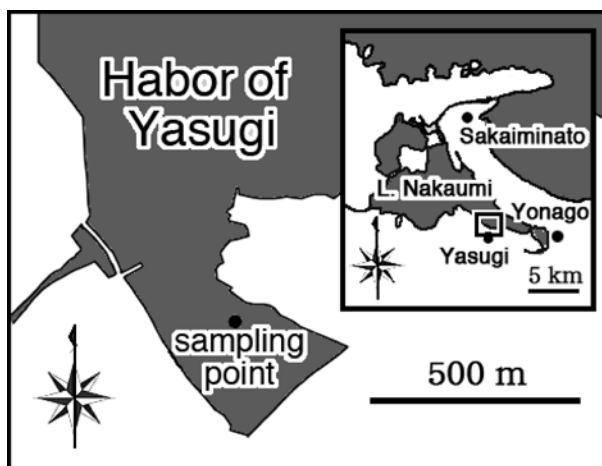


Fig. 1 Map of sampling point

上部から下部方向に向かって 1 cm 毎に採取

し、合計 62 個の堆積物試料を得た。採取した試料は直ちに 4000 rpm で遠心分離して間隙水と堆積粒子に分けた。遠心分離の過程で、遠沈管の重量バランスを取るために、一部の遠沈管には試料と共に蒸留水を入れた。このため、蒸留水が加わっていない純粋な間隙水 34 試料を本研究の分析試料とした。遠心分離直後に、湖水 2 試料と間隙水 34 試料の pH と Eh を HORIBA D-21 と D-22 でそれぞれ測定した。また、湖水 2 試料と間隙水の内の 26 試料に対して、 $\text{Cl}^-$  濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の分析を名古屋大学のイオンクロマトグラフィー (Yokogawa IC7000) により分析した。

脱水後の堆積物粒子 62 試料に対し、鳥根県産業技術センターで HORIBA LA-920 により粒度分析を行った。また、堆積物粒子 18 試料に対しては、有機炭素、窒素、硫黄濃度の分析を行った。分析対象とした 18 試料は、堆積面から深度方向へ 2 cm 間隔になるように選んだ。有機炭素・窒素・硫黄分析用試料には、脱水した堆積物粒子を凍結乾燥し、めのう乳鉢で粉碎したものを用いた。S 濃度は名古屋大学の CHNS 分析装置 (Fisons EA 1108) で測定し、有機炭素濃度と窒素濃度は鳥根県産業技術センターの CN 同時分析装置 (SUMIGRAPH NC-H-900) で分析した。有機炭素濃度分析では、炭酸塩を取り除く目的で、堆積物試料に 0.2 mol/l HCl を加え、その溶解残りを分析試料とした。

## 結 果

### (1) 間隙水組成

Table 1 と Fig. 2 に湖水と間隙水の pH, Eh, Cl<sup>-</sup> 濃度, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度の深度プロファイルを示す. 湖水の pH は 7.4 ~ 7.6 である. 間隙水の pH は, 堆積物表層から 40 cm の間は 7.7 ~ 8.2 で, 湖水に比べて高い. 40 cm 以深では少しずつ低くなり, 湖水と同じ程度となる. 本研究の分析結果は, 徳岡ほか (2001) が報告した中海下層部の湖水の pH (7.5 ~ 8.0) と近い. Eh は, 堆積面上位 35 cm の湖水で 254 mV と最も高く, 堆積面直上では -109 mV と低い. 間隙水の Eh はこれよりさらに低く, -193 ~ -129 mV である. 湖水の Cl<sup>-</sup> 濃度は約 12,500 ppm である. 間隙水は表層 ~ 40 cm の間では 12,800 ~

**Table 1.** pH, Eh, concentration of Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in porewater. Depth in the table indicates distance from boundary between lake water and surface sediment.

	sample	depth (cm)	pH	Eh (mV)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)
lake water	YWa	34~35	7.4	254	12463	1650
	Ywb	4~5	7.6	-109	12525	1563
pore-water	YW-01	1~2	7.9	-128	12825	1425
	YW-03	3~4	7.9	-178	13213	1275
	YW-05	5~6	8.1	-186	13250	1200
	YW-07	7~8	8.0	-171	13175	1088
	YW-10	10~11	8.0	-193	13275	988
	YW-11	11~12	8.0	-190	13350	925
	YW-14	14~15	8.0	-182		
	YW-16	16~17	8.1	-170	13288	675
	YW-17	17~18	8.1	-178	13450	638
	YW-18	18~19	8.1	-190		
	YW-20	20~21	8.2	-170	13350	513
	YW-22	22~23	8.1	-168	13350	463
	YW-23	23~24	8.1	-177	13375	438
	YW-25	25~26	8.1	-167	13475	338
	YW-27	27~28	8.1	-178		
	YW-30	30~31	8.1	-182	13350	250
	YW-32	32~33	8.1	-178	13400	188
	YW-34	34~35	8.0	-184	13188	163
	YW-36	36~37	8.0	-185	13200	113
	YW-40	40~41	7.6	-163	13313	88
	YW-41	41~42	7.7	-160	13200	100
	YW-43	43~44	7.7	-113	13400	50
	YW-44	44~45	7.6	-140		
	YW-45	45~46	7.7	-129	13438	50
	YW-48	48~49	7.6	-170	13388	63
	YW-49	49~50	7.5	-161	13550	63
	YW-52	52~53	7.5	-146	13613	50
	YW-54	54~55	7.5	-159	13488	63
	YW-57	57~58	7.5	-158	13910	80
	YW-58	58~59	7.5	-153		
YW-59	59~60	7.5	-158	13790	100	
YW-60	60~61	7.5	-165			
YW-61	61~62	7.4	-163			
YW-62	62~63	7.4	-159			

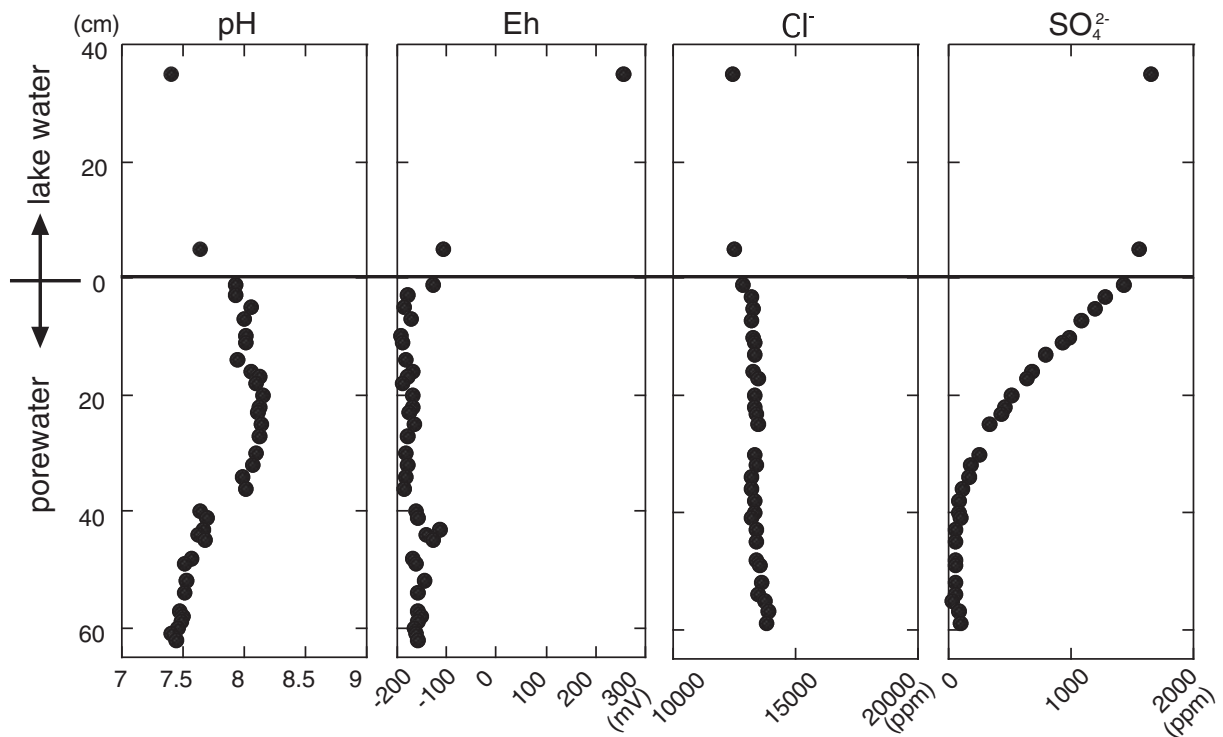


Fig. 2 Depth profile of pH, Eh and  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations.

13,400 ppm で、40 cm 以深は次第に高くなり、60 cm 付近では 13,900 ppm に達する。これらの濃度は一般的な海水の  $\text{Cl}^-$  濃度 (18,800 ppm: Krauskopf and Bird, 1995) の 2/3 程度である。

$\text{SO}_4^{2-}$  濃度は、湖水では 1,550 ~ 1,650 ppm で間隙水に比べて相対的に高く、海水 (900 ppm: Krauskopf and Bird, 1995) の 2/3 程度である。間隙水では深度が増すにつれて  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が低くなり、40 cm 以深では 100 ppm を下回る。

## (2) 堆積物粒子の粒径及び化学組成

Table 2 と Fig. 3 に中央粒径の深度プロファイルと、いくつかの試料の粒度分布を示した。中央粒径は 50 cm 付近を境にして急な変化を示す。50 cm 以浅の堆積物の中央粒径は 9 ~ 13  $\mu\text{m}$  であるのに対し、50 cm 以深の堆積物のほとんどは中央粒径が 6  $\mu\text{m}$  前後である。50 cm 以深の堆積物でも、まれに中央粒径が 9 ~ 13  $\mu\text{m}$  を示す試料がある。中海湖心の堆積物の平均粒径は 3 ~ 5  $\mu\text{m}$  であることが報告されている (小島ほか, 1996)。したがって、安来港の堆積物は中海湖心の堆積物に比べて粗いと言える。

堆積物は粘土サイズからシルトサイズの構成粒子からなり、シルトサイズをピークとした粒度分布を示す (Fig. 3B)。堆積物の粒径

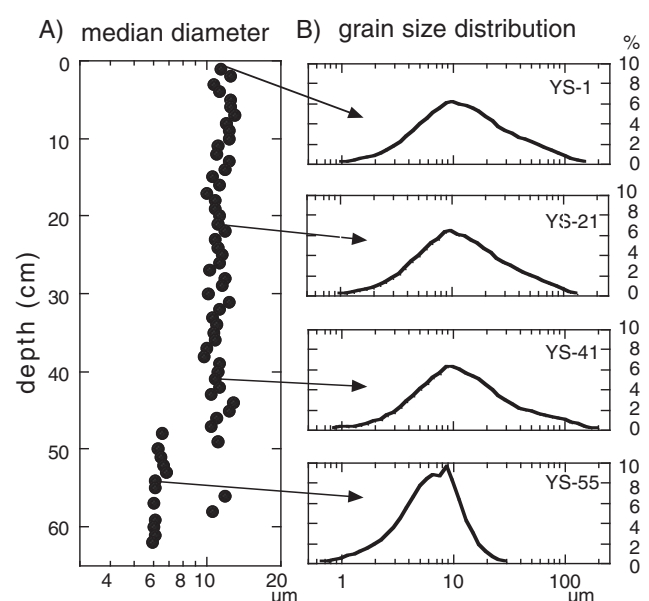


Fig. 3 A) Depth profile of median diameter of sediments. B) Grain size distribution of some sediments.

**Table 2.** Concentrations of organic C, total N, and total S in sediment. n.d.: not determined.

sample	depth (cm)	median ( $\mu\text{m}$ )	N (%)	C (%)	S (%)	sample	depth (cm)	median ( $\mu\text{m}$ )	N (%)	C (%)	S (%)
YS1	1~2	11.3	0.60	5.2	3.4	YS32	32~33	11.3			
YS2	2~3	12.5				YS33	33~34	10.5			
YS3	3~4	10.7				YS34	34~35	10.9	0.32	3.5	3.7
YS4	4~5	11.2	0.53	4.7	3.6	YS35	35~36	10.6			
YS5	5~6	12.4				YS36	36~37	10.7			
YS6	6~7	12.4				YS37	37~38	9.90	0.34	3.5	3.7
YS7	7~8	13.0	0.49	4.5	3.5	YS38	38~39	9.75			
YS8	8~9	12.0				YS39	39~40	11.2			
YS9	9~10	12.3				YS40	40~41	11.0	0.32	3.2	3.9
YS10	10~11	12.2	0.48	4.4	3.6	YS41	41~42	10.8			
YS11	11~12	11.1				YS42	42~43	11.2			
YS12	12~13	10.9				YS43	43~44	10.4	0.28	2.8	3.6
YS13	13~14	12.3	0.40	3.8	n.d.	YS44	44~45	12.8			
YS14	14~15	11.8				YS45	45~46	12.3			
YS15	15~16	10.5				YS46	46~47	10.9	0.28	2.9	3.3
YS16	16~17	11.2	0.38	3.7	n.d.	YS47	47~48	10.3			
YS17	17~18	9.90				YS48	48~49	6.50			
YS18	18~19	10.8				YS49	49~50	11.1	0.28	2.8	3.6
YS19	19~20	10.8	0.38	3.7	3.2	YS50	50~51	6.25			
YS20	20~21	11.3				YS51	51~52	6.46			
YS21	21~22	11.0				YS52	52~53	6.59	0.28	2.8	3.6
YS22	22~23	11.8	0.43	4.1	3.4	YS53	53~54	6.75			
YS23	23~24	10.7				YS54	54~55	6.09			
YS24	24~25	11.1				YS55	55~56	6.09			
YS25	25~26	11.5	0.40	4.0	3.5	YS56	56~57	11.8			
YS26	26~27	11.2				YS57	57~58	6.01			
YS27	27~28	10.3				YS58	58~59	10.5			
YS28	28~29	11.9	0.38	3.7	3.9	YS59	59~60	6.11			
YS29	29~30	11.5				YS60	60~61	6.00			
YS30	30~31	10.1				YS61	61~62	6.14			
YS31	31~32	12.4	0.33	3.5	4.0	YS62	62~63	5.94			

分布には、50 cm 以浅と 50 cm 以深で明瞭な違いがある。50 cm 以浅の堆積物は粒径分布の幅が広く、0.5 ~ 200  $\mu\text{m}$  程度の幅を持つ。その粒度分布は正規分布に近い分布形を示すが、ピーク位置から細粒粒子方向への分布勾配に比べて、ピーク位置から粗い粒子径方向への減少勾配が緩やかである (Fig. 3B)。ほとんどの試料は、50  $\mu\text{m}$  付近で粒径分布曲線の減少勾配がより緩やかである。一方、50 cm 以深で中央粒径が 6  $\mu\text{m}$  前後の堆積物の粒径分布の幅は狭く、0.5 ~ 30  $\mu\text{m}$  程度である。粒度分布曲線の勾配は、粒度の細かい方向への勾配に比べて、粗い方への勾配が急になっている。

Table 2 と Fig. 4 に、堆積物の有機炭素濃度 ( $C_{\text{org}}$  濃度)、全窒素濃度 (N 濃度)、全硫黄濃度 (S 濃度) の分析結果を示した。堆積物の  $C_{\text{org}}$  濃度は最上部で 5.5% と最も高い濃度を示す。深度が増すにつれて少しずつ減少し、深度 50 cm 付近では 3 % 弱になる。N 濃度も  $C_{\text{org}}$  濃度と良く似た深度プロファイルを示す。最上部で 0.6 % と最も高く、深度が増すにつれて減少し、深度 50 cm 付近では 0.3 % 弱まで下がる。C/N 比 (有機炭素 / 全窒素モル比) は 10 ~ 13 であり、表層から深さ 35 cm までは、深度が増すにつれて増加する傾向がある。S 濃度は 3.5 % 前後で、深度によってあまり変化しない。

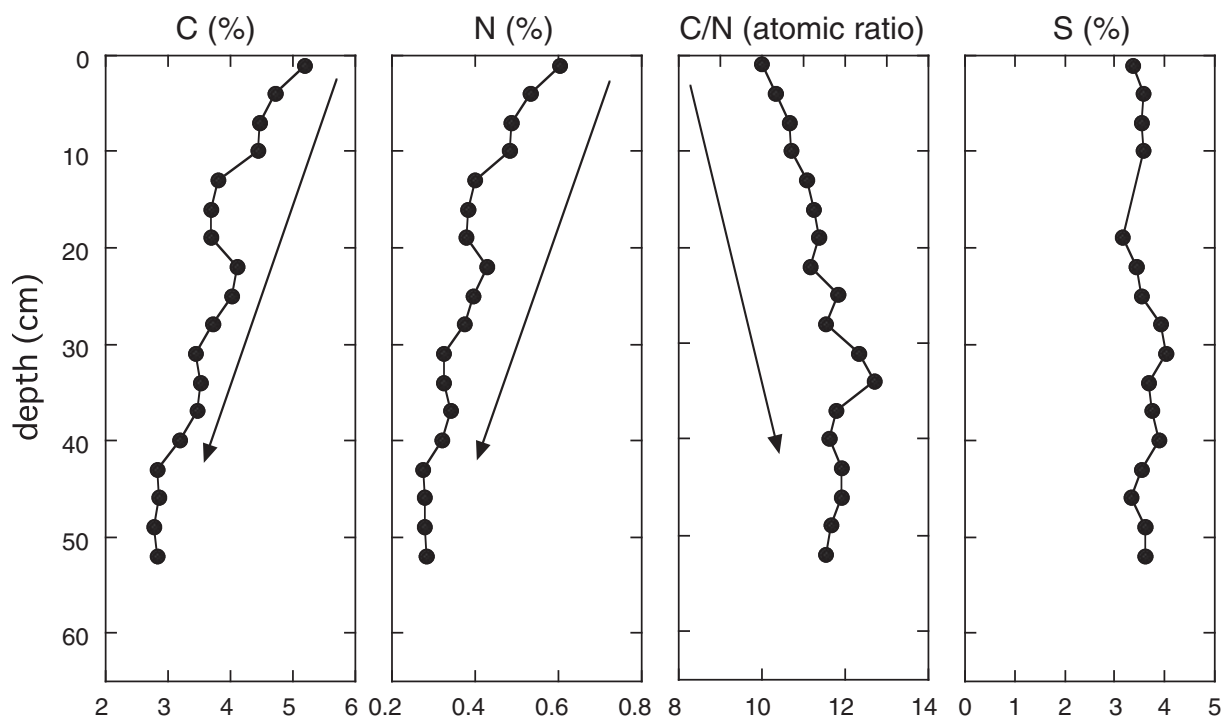


Fig. 4 Depth profile of  $C_{org}$  concentration, total N concentration, C/N ratio and total S concentration of sediment.

## 考 察

### (1) 有機物の起源

今回分析した安来港の堆積物中の  $C_{org}$  濃度は、東京湾（小川ほか, 1994；南ほか, 1995）や浜名湖（乗木ほか, 1994）の  $C_{org}$  濃度に匹敵し、名古屋港近くの藤前干潟の堆積物（杉谷・仲島, 2001）の5倍近くである。中海の堆積物の  $C_{org}$  濃度は場所によって広い幅を持つことが報告されており（小野・小野寺, 1976a；1976b；小島ほか, 1996；倉門ほか 1998），今回分析した試料はその範囲の中の最も高い値に相当する。小野・小野寺（1976a）の報告する安来港の堆積物の有機炭素濃度（2.69%）は今回分析した表層堆積物の濃度の半分程度で、深さ 40cm 以深の堆積物の濃度と同程度である。小野・小野寺（1976a）と本研究の表層堆積物の分析結果の違いは、小野・小野寺（1976a）がエクマン・バージ採泥器で試料採取していることとや分析位置の違いに起因していると考えられる。

分析試料の S 濃度は浜名湖や藤前干潟の堆積物（南ほか, 1995；倉門ほか, 1998；杉谷・仲島, 2001）に比べて高い。中海の S 濃度も場所によって広い濃度範囲を示すことが知られており（小島ほか, 1996；倉門ほか 1998），今回の分析値はその中の高い方に相当する。

$C_{org}$  濃度と N 濃度はほぼ同様な深度プロファイルを示すことから、有機炭素と窒素の大部分は同じ供給源からもたらされたと考えられる。植物が生産する有機物の C/N 比は、陸上高等植物が 25～500（Hedges, 1986），海藻が 23～43（Duarte, 1992；Kennedy et al., 2004），植物プランクトンが 5～15（Redfield et al., 1963；Duarte, 1992）であることが知られている。また、瀬戸ほか（2000）は宍道湖に発生したアオコの C/N 比が 8.5～9.5 であることを報告している。分析した堆積物の C/N 比は 10～13 の間であることから、堆積物中の有機物の主な供給源は植物プランクトンであると考えられる。鹿島（2001）は中海の堆積物中の珪藻群集を分析し、河川域で発生し中海に流入して来る淡水生珪藻種の割合は堆積物中の珪藻殻総量の 1 割を下回ることを報告している。したがって、安来港に堆積している有機物の大部分は安来港内で生産された植物プランクトンに由来すると考えられる。

## (2) 間隙水の組成と続成作用

中海の湖水（汽水）は、 $\text{Cl}^-$  に富む海水と  $\text{Cl}^-$  をほとんど含まない陸水（淡水）が混じり合って形成されている（奥田ほか, 1994；徳岡ほか, 2001）。したがって、中海の湖水の  $\text{Cl}^-$  濃度は海水と淡水の混合比によって決まる。中海の  $\text{Cl}^-$  濃度は非常に広い幅を持ち、一般に、上層水よりも下層水の方が塩分濃度は高い（徳岡ほか, 1994；徳岡ほか, 2001；森脇・大北, 2003）。今回の湖水と間隙水の分析値は、報告されている中海の中層から底層の  $\text{Cl}^-$  濃度に匹敵する。中海の湖水への海水と淡水の寄与の程度は季節・風・気圧・気温・潮汐・波浪の影響を受けるため、湖水の  $\text{Cl}^-$  濃度は簡単に変動する（奥田ほか, 1994；徳岡ほか, 1994；徳岡ほか, 2001；森脇・大北, 2003）。したがって、今回分析した湖水の分析値は、ある瞬間の湖水の化学組成を表していると考えられる。一方、これまでに報告されている河口域を除く中海の堆積物の堆積速度は数 mm/y であり（大西ほか, 1993；金井ほか, 2002）、安来港内の堆積速度がおおむね同様であるとすると、今回分析した 1 cm 毎の試料が数十年に対応することになる。つまり、本研究の間隙水の分析結果は数十年分の間隙水の平均値を示している。このため、堆積面を境にした湖水と間隙水の  $\text{Cl}^-$  濃度の差は、分析試料の時間スケールの差に起因している可能性がある。

間隙水中の  $\text{Cl}^-$  濃度は深度 40 cm から下位に向かって若干の増加傾向を示す（Figs. 2 and 6）。生物源オパールシリカの脱水やスメクタイトからイライトへの変化により間隙水の  $\text{Cl}^-$  濃度が変化することが知られているが（平ほか, 2001）、今回分析した堆積物の埋積深度は 1 m に満たないため、オパールシリカや粘土鉱物等が続成作用で変化したとは考えにくい。堆積速度を数 mm/y とすると、深さ 60 cm の分析試料は数 100 ~ 600 年前の堆積物と考えられる。中海では、数 100 年前までは、現在に比べて海水の流入による底層水の交換が比較的盛んだったことが知られている（徳岡ほか, 1990）。安来港の下部の堆積物の間隙水の  $\text{Cl}^-$  濃度が若干高いのは、堆積時期の湖水の  $\text{Cl}^-$  濃度がより高かったことを反映している可能性がある。

$\text{Cl}^-$  濃度と同様に、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度も海水で高く陸水（淡水）で低い。海水と淡水の混合比のみで湖水や間隙水の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が決まるなら、その  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度 /  $\text{Cl}^-$  濃度比は海水（約 0.14 : Krauskopf and Bird, 1995）とほぼ同じになるはずである。分析した湖水の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は海水の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度 /  $\text{Cl}^-$  濃度比から予想される濃度にほぼ匹敵する（0.12 ~ 0.13, Fig. 5）。一方、間隙水の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は予想される濃度より低く、深度が増すにつれてさらに低くなる（Fig. 5）。このことは、堆積物中では間隙水の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度を減少させる続成作用が起こっていることを示している。表層付近の堆積物で起こる代表的な続成作用としては、有機物の分解が挙げられる。

分析した堆積物の有機炭素含有量は上部で高く、下部に向かうほど漸移的に低くなる。堆積物中の  $\text{C}_{\text{org}}$  濃度は、碎屑粒子の流入量・植物プランクトンの生産量・続成作用による有機物の分解によって変化する可能性がある。碎屑粒子の流入量が

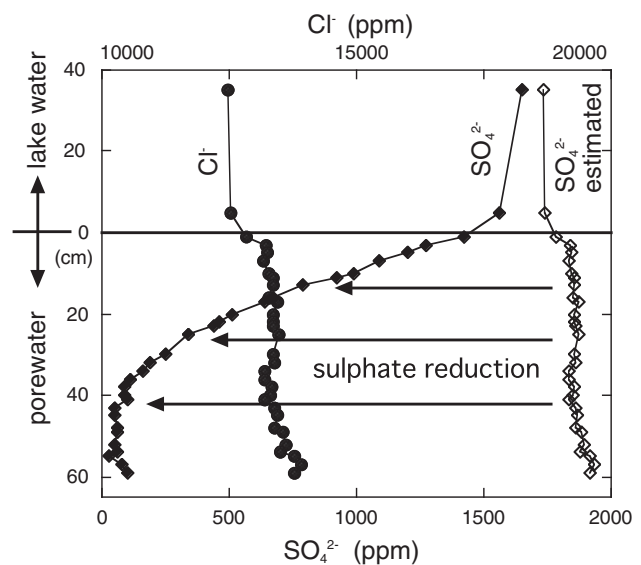
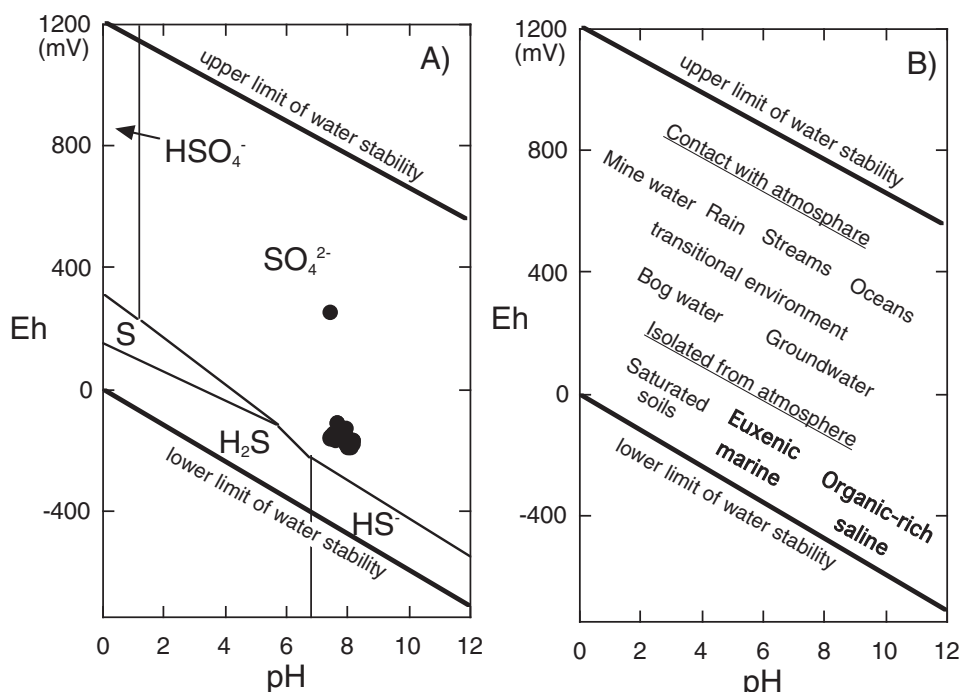


Fig. 5 Comparison of analyzed  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration (solid diamond) and estimated one (open diamond), which is calculated on the basis of  $\text{Cl}^-$  concentration (solid circle).

変化すれば、堆積物の粒度組成にも変化が現れると考えられる。しかし、上部 40 cm の堆積物の中央粒径や粒径分布は変化が無く一様であるため、この間で碎屑粒子の流入環境が大きく変化したとは考えられない。植物プランクトンの生産量を左右するような環境変化は珪藻群集組成にも影響を与えると予想される。しかし、鹿島 (1994) は中海湖心と米子湾の 150 cm の堆積物コアの珪藻群集を解析し、コア下部から上部の間で珪藻群集組成に系統的な変化は見られないことを報告している。したがって、安来港の堆積物の  $C_{org}$  濃度の変化が、植物プランクトン生産量の増減を反映していると可能性も低い。以上のことから、安来港の堆積物の  $C_{org}$  濃度の下部に向かう減少傾向は、主に続成作用による有機物の分解の影響を反映していると考えられる。このことは、下部の堆積物ほど続成作用の時間が長くて有機物の分解はより進むと考えられることと整合的である。三瓶ほか (1992) も中海湖心の 25 cm の堆積物コアで  $C_{org}$  濃度が下部に向かって減少することを報告しており、この濃度変化が有機物の分解に起因すると解釈している。今回分析した間隙水の Eh は  $-100$  mV 以下と低く、堆積物中の有機物の分解は還元環境下で進行していると考えられる。間隙水の  $SO_4^{2-}$  濃度が深度とともに低くなることを考慮すると、安来港の堆積物中の有機物の分解は硫酸還元により進行していることは明らかである。このことは、 $SO_4^{2-}$  濃度が低い 40 cm 以深では、 $C_{org}$  濃度がほぼ一定で、上部の堆積物のような  $C_{org}$  濃度の減少傾向が見られないことにも支持される (Figs. 2 and 4)。

Eh-pH ダイアグラム上では、今回分析した間隙水は Baas Becking et al. (1960) の Euxenic marine water ~ Organic-rich saline water の領域に対応する (Fig. 6)。このことは、徳岡ほか (2001) や森脇・大北 (2003) が中海の底層水中の溶存酸素が非常に低くなることを報告していることと整合性がある。今回分析した間隙水は  $SO_4^{2-}$  と  $HS^-$  が同じモル濃度で共存する条件を示す直線よりもわずかに上位に



**Fig. 6** pH-Eh diagram. A) Analyzed lake water and porewater plot in the diagram for stable sulfur species. Total concentration of dissolved sulfur species is 1.56 mmol/L, which is assumed on the basis of  $SO_4^{2-}$  concentration in the lake water of sampling site. Activity coefficients of ions are assumed to be same as that of seawater condition. Data of the activity coefficients are quoted from Millero and Pierrot (2002). B) Approximate position of some natural environment in pH-Eh diagram (Krauskoph and Bird, 1995)



プロットされる (Fig. 6A). このことは、 $\text{SO}_4^{2-}$  のモル濃度が  $\text{HS}^-$  より高いことを示している. 下部の堆積物では  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が著しく減少しているのにも関わらず、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が  $\text{HS}^-$  濃度より高いことは、 $\text{SO}_4^{2-}$  が上位から供給されていることと硫酸還元によって生じた  $\text{HS}^-$  が間隙水中から取り除かれていることを示している. 生じた  $\text{HS}^-$  は硫化鉄等の形で沈殿しているものと考えられ、このことは、安来港の堆積物が高い S 濃度を示すことに支持される. 安来港の S 濃度は還元環境で有名な黒海の堆積物 (~3% : Calvert and Karlin, 1991) よりも S 濃度が高い. 中海の堆積物には、黒海の堆積物に比べて高い S 濃度を示すものが多いことは、Samplei et al. (1997) や倉門ほか (1998) にも報告されている.

硫酸還元環境下における有機物分解は、有機物組成にも影響を与えている可能性がある. 安来港の堆積物の C/N 比は深度とともに変化し、下部ほど系統的に高くなっている. 植物プランクトンの C/N 比は種により異なるため、堆積物中の植物プランクトン種の変遷により C/N 比が変化する可能性はある. しかし、鹿島 (1994) の報告によれば、中海湖心や米子湾の 150 cm の堆積物コアの珪藻群集組成には系統的な変化は見られない. このため、少なくとも珪藻群集の変化が C/N 比の変化を引き起こした可能性は低い. 今回分析した試料中には目に見える海藻片は確認されなかったが、試料採取地点が岸から 100 m 弱と近いため、海岸に生息する海藻起源の有機物が試料採取地点へ供給量されている可能性はある. ただし、海藻起源の有機物供給量が系統的に変化して来たかどうかは定かではなく、安来港の堆積物の C/N 比の変動と海藻有機物の関係を議論するにはさらなる研究が必要である. 河川から供給される陸上植物起源の流入量が増大した場合にも C/N 比が高くなると予想される. 陸源有機物の供給量が増える場合、河川から流入する陸源砕屑粒子の供給量も変化するはずである. 加えて、流入した陸源有機物が堆積するかどうかは、堆積場の流速環境と深く関係すると考えられる. しかし、表層から深度 50 cm までの粒度組成には系統的な変化は見られず (Fig. 3), 安来港の陸源砕屑粒子の堆積量や流速環境が系統的に変化して来たとは考えられない.

一方、堆積物中の有機物の C/N 比は続成作用により変化することが知られており、還元環境下でのバクテリアによる有機物の分解ではアミノ酸の脱窒素作用が卓越し、後に残った有機物の C/N 比が高くなることが報告されている (von Mooy et al., 2002). 実際、安来港の堆積物の C/N 比は  $C_{\text{org}}$  濃度が低くなるほど高くなる. また、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の高い堆積物上部では深度方向への C/N 比の増加傾向が顕著なのに対し、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が低くて  $C_{\text{org}}$  濃度の減少傾向が見られない 40 cm 以深では、C/N 比の増加傾向が頭打ちになる. 以上のことから、安来港の C/N 比深度方向への上昇傾向も、還元環境下での有機物の分解作用とかが関わっている可能性が高いと考えられる.

### (3) 有機物に富む堆積物の浚渫について

こうした環境に堆積している有機物に富む堆積物 (ヘドロ) を浚渫する場合、浚渫過程で堆積物をまき散らさない注意が必要であると考えられる. 堆積面近くのヘドロは含水率が高く (90% : 徳岡, 1993) 湖水との密度差が小さい. したがって、浚渫作業等により、簡単にヘドロが拡散される恐れがある. ヘドロ中の間隙水や硫化物がまき散らされれば、浚渫地周辺の湖水の酸素が消費され、貧酸素化する可能性がある. また、堆積物内で硫化物として沈殿していた重金属が酸化されて溶け出す可能性もある. 環境に配慮しながらヘドロを浚渫するには、不用意に底質を攪拌しない方法や装置の開発が必要であると考えられる.

また、堆積しているヘドロ堆積物の上部のみを浚渫して下部のヘドロを残した場合、残されたヘドロ中の硫化物が酸化されるため、浚渫後の底層湖水の酸素はすぐに消費されてしまうと予想される.

佐野 (1991) が報告した, 米子湾での浚渫跡地の湖水の COD の上昇には, こうしたことも関係していると考えられる.  $\text{SO}_4^{2-}$  は湖水から間隙水へ供給されるため, 再び硫酸還元作用による有機物分解が起こり, 再び硫化物の沈殿が起ると考えられる. 有機物や硫化物を含む堆積物をすべて浚渫するのは不可能に近いと, 環境改善のためには, 湖底への有機物の堆積量の低減や, 湖底水循環の活発化が欠かせないと考えられる (徳岡, 1993).

#### まとめ

本研究では, 中海の安来港で得られた堆積物と間隙水の両方の化学組成を分析した. 堆積物中の有機物含有量は 3~5% と非常に高い値を示す. C/N 比が 10~13 と低いことから, 有機物の大部分は植物プランクトンに由来すると考えられる. 間隙水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は  $\text{Cl}^-$  濃度から予想される濃度より低く, 埋積深度が深いほどその傾向が強くなる. 間隙水の Eh が低いことと考え合わせると, 間隙水中で硫酸還元による有機物の分解が起っていると考えられる. 堆積物中の S 濃度が高いことから, 硫酸還元で発生した  $\text{HS}^-$  は硫化物となって沈殿しているものと考えられる.

#### 謝 辞

本研究は, 平成 16 年度都市エリア産学官連携促進事業「環境に優しい河川用小型浚渫装置の開発」に関連して行った. 今回分析したコアは五洋建設株式会社からご提供いただいたものである. 鳥根県産業技術センターでの分析では塩村隆信氏にいろいろ助けて頂いた. ここに記して感謝申し上げる.

#### 参考文献

- Baas Beeking, L. G. M., I. R. Kaplan, and D. Moore (1960) Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Jour. Geol.* **68**, 243-284.
- Calvert, S. E. and Karin, R. E. (1991), Relationships between sulphur, organic carbon, and iron in the modern sediments of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2483-2490.
- Duarte, C. M. (1992) Nutrient concentration of aquatic plants: patterns across species. *Limnol. and Oceanogr.* **37**, 882-889.
- Hedges, J. I., Clark, W. A., Quary, P. D., Richey, J. E., Devol, A. H. and Santous, U. M. (1986) Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.* **31**, 717-738.
- 金井 豊, 山室真澄, 井内美郎, 徳岡隆夫 (2002) 鳥根・鳥取県中海における堆積速度と堆積環境. 地球化学, **36**, 161-178.
- 鹿島 薫 (1994) 中海・宍道湖における現生および化石珪藻群集に関する最近の話題. *LAGNA* (汽水域研究), **1**, 37-43.
- 鹿島 薫 (2001) 日本各地の沿岸生汽水湖沼における完新世後半の塩分変動. *LAGNA* (汽水域研究), **8**, 1-14.
- Kennedy, H, Gacia, E., Kennedy, D. P., Papadimitriou S. and Duarte, C. M. (2004) Organic carbon sources to SE Asian coastal sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* **60**, 59-68.
- 小島夏彦, 芳山 聡, 高安克己 (1996) 渦鞭毛藻シスト群集による中海上部完新統の古環境分析. *LAGNA* (汽水域研究), **3**, 41-48.
- Krauskopf, K. B. and Bird, D. K. (1995) Introduction to geochemistry. McGraw-Hill Inc., pp. 647.
- 倉門由紀子, 三瓶良和, 高安克己, 徳岡隆夫, 井内美郎 (1998) 中海および浜名湖表層堆積物の有機炭素・窒素・硫黄濃度分布. *LAGNA* (汽水域研究), **5**, 123-135.
- Millero, F. and Pierrot, D. (2002) Speciation of metals in natural water. In: *Chemistry of marine water and sediment* (ed. Gianguzza et al.), Springer, 193-220.
- 南 秀樹, 加藤義久, 和田秀樹, 岡部史郎 (1995) 浜名湖の堆積物コア中の元素分布と過去 1 万年間の環境変遷. 地球科学, **29**, 85-97.

- 森脇晋平, 大北晋也 (2003) 地中海に出現する貧酸素水塊の海況学的特徴と海洋構造. *LAGNA* (汽水域研究), **10**, 17-34.
- 乗木新一郎, 嶋本品文, 角皆静男 (1994) 東京湾におけるリンとケイ素の沈降粒子束と循環. *地球科学*, **28**, 15-20.
- 小川浩史, 青木延浩, 近 磯晴, 小倉紀雄 (1994) 夏期の東京湾における懸濁態および堆積有機物の炭素安定同位体. *地球化学*, **28**, 21-36.
- 奥田節夫, 藤井智康, 植田敏史 (1994) 地中海の物理特性. *汽水湖研究*, **7**, 21-33.
- 小野美代子, 小野寺公兎 (1976a) 宍道湖・地中海の堆積物中の炭素分布について, *地質調査所月報*, **27**, 535-553.
- 小野美代子, 小野寺公兎 (1976b) 宍道湖・地中海の堆積物中の窒素および C/N 比分布について, *地質調査所月報*, **28**, 431-444.
- 大西郁夫, 木寺将仁, 千田信夫 (1993) 中海南部における最上部完新統の花粉群. *島根大学地質学研究報告*, **12**, 45-52.
- Redfield, A. C., Ketchum, B. H. and Richards, F. A. (1963) The influence of organisms on the composition of seawater. In: *the Sea*, Vol. 2 (ed. M. N. Hill), 26-77, John Wiley, New York.
- 三瓶良和, 高須 晃, 鈴木徳行, 徳岡隆夫 (1992) X線マイクロアナライザーに拠る中海湖底柱状堆積物における C, S, Fe の垂直分布—EPMA 元素カラーマッピングによる検討—, *山陰地域研究 (自然環境)* **8**, 11-20.
- 三瓶良和, 松本英二, 徳岡隆夫, 井上大栄 (1996) 中海における過去 8,000 年間の有機炭素埋積速度—Carbon Sink としての汽水域堆積物—, *第四紀研究*, **35**, 113-124.
- 瀬戸浩二, 中山大介, 田中秀典, 山口啓子 (2000) 宍道湖におけるアオコの発生とその地球化学的特徴. *Laguna* (汽水域研究), **7**, 61-69.
- 平 朝彦, 斉藤文紀, 棚橋 学, 徳山英一, 木村 学 (2001) プレーートの沈み込み帯における物質循環—付加体の役割—, *月刊地球*, 号外 **32**, 6-12.
- 徳岡隆夫 (1993) 汽水湖の環境地質学—中海・宍道湖を例として—. *日本地質学会環境地質研究委員会編, 環境地質学から見た地球環境の諸問題*, 61-88, 東海大学出版会.
- 徳岡隆夫, 大西郁夫, 高安克己, 三梨 昂 (1990) 中海・宍道湖の地史と環境変化. *地質学論集*, **36**, 15-34.
- 徳岡隆夫, 大西郁夫, 三瓶良和, 瀬戸浩二, 田村嘉之, 高安克己, 安間 恵, 土屋洋一, 松田滋夫, 井内美郎, 西村清和 (1994) 音波探査による中海・宍道湖の塩分躍層の検討とその意義. *Laguna* (汽水域研究), **1**, 11-26.
- 徳岡隆夫, 三瓶良和, 板坂尚孝, 亀井健史 (2001) 中海における塩分躍層の動態についての新知見—1996 年度の湖底設置型音波探査装置による観測データから—. *Laguna* (汽水域研究), **8**, 55-66.
- 杉谷健一郎, 仲島雅哉 (2001) 藤前干潟堆積物 (<180 $\mu$ m 画分) の化学組成. *水環境学会誌*, **24**, 766-772.
- von Mooy, B. A. S., Keil, R. G. and Devol, A. H. (2002) Impact of suboxia on sinking particulate organic carbon: enhanced carbon flux and preferential degradation of amino acids via denitrification. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 457-465.

(2006年7月25日受付, 2006年10月31日受理)