

びわ湖におけるマンガンの化学

川 嶋 宗 継*

はじめに

河川水, 雨水, 地下水からびわ湖に流入する種々の元素は, 溶存あるいは沈殿のいずれかの形態をとるが, ある元素は物理的因子に従ってそのまま形を変えず沈降し, またある元素は, 加水分解, 酸化還元, 錯形成, 化学的吸着・脱着等の化学的因子によって形を変え, あるいは生物的因子, すなわち, プランクトン・バクテリア, 魚介類によって濃縮・分解され, いずれは堆積物へ移行するか, 水とともに瀬田川から流出していく。沈降した諸元素はそのまま堆積物の過程を経るのではなく, 化学的形態の変化, 間隙水への溶解・拡散, 逆に固形粒子への吸着等の複雑な反応を行う。これらの反応には, 沈積した有機物の分解に起因する酸化還元電位の低下, pHの変化等が大きく影響するが, さらに同様な諸因子の作用によって, ある元素については堆積物から底層水へ再溶出をする。著者らは, こういった物質循環機構を種々の元素について研究することは陸水化学のみならず環境化学上重要であると考え, びわ湖をケーススタディーとして栄養塩類, 重金属を中心に研究を進めている。

本論文は, びわ湖における著者らの研究からマンガンに関する研究を中心として I. 堆積物における鉛直分布—マンガン塊の生成—(川嶋ら, 1978; Takamatsu *et al.*, 1984), II. 水和マンガン酸化物の新しい役割—リン酸, ヒ酸イオンの吸着—

(Takamatsu *et al.*, 1985; Kawashima *et al.*, 1986), III. マンガン(II)の沈殿機構(Kawashima *et al.*, 1988)の3章にまとめたものである。尚, まとめるにあたって括弧内の引用文献をそれぞれの章の基礎とした。

I. 堆積物における元素の分布

—マンガン塊の生成—

1-1 鉛直・水平分布

Fig.1に堆積物の採取地点をしめす。コアサンプルはグラビティコーサンプラーを用いて30地点から採取した。採取後、表層から0.5, 0.5,

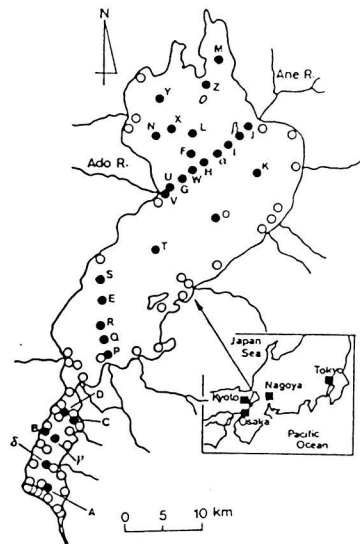


Fig.1 Sampling sites.
(●) sediment cores;
(○) Ekman dredge sediments.

* 大津市平津2-5-1 滋賀大学教育学部化学研究室

1, 1, 1 cm それ以深は 2 cm の間隔で切断し乾燥・粉砕後、各層における元素濃度を分析し鉛直分布を得た。表面泥はエックマン採泥器で 47 地点から採取しその一部を乾燥・粉砕後、元素濃度を測定した。分析は主として蛍光 X 線分析および中性子放射分析によった。

Fig. 2 にびわ湖・北湖の最深点付近（地点 G）から得た各種元素の典型的な鉛直分布を示す。Mn, P, As, Sb, は堆積物表層に極めて高く、以下急激に減少し下層ではほとんど一定の濃度である特徴的な分布を示す。これらの元素は南湖では北湖と比較すると表層への偏りは若干小さいものの全湖にわたって同様な分布を示した。近年の富栄養化や汚染の進行は表層堆積物の濃度を高める

が、例えば、堆積物における濃度から P の沈降速度を堆積速度 $1.4 \text{ mm} \cdot \text{year}^{-1}$ (Kamiyama, 1982) と堆積物の比重 2.6 から計算すると、地点 G（表層 2 mm の濃度：0.25%）から $25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 、北湖の平均（表層 2 cm の平均濃度：1150 ppm）からは $11.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ が得られる。これらの値は最近セヂメントトラップの実験から得られた値 $2.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ (前田ら, 1987) と比較しても非常に大きい値である。同様に、地点 G の Mn の沈降速度は $220 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ となり、トラップによる実験値 $12 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ よりはるかに大きい。As についてもここ 3~4 年間にびわ湖が汚染した事実はない。このように堆積物表層には沈降だけでは説明することのできない Mn,

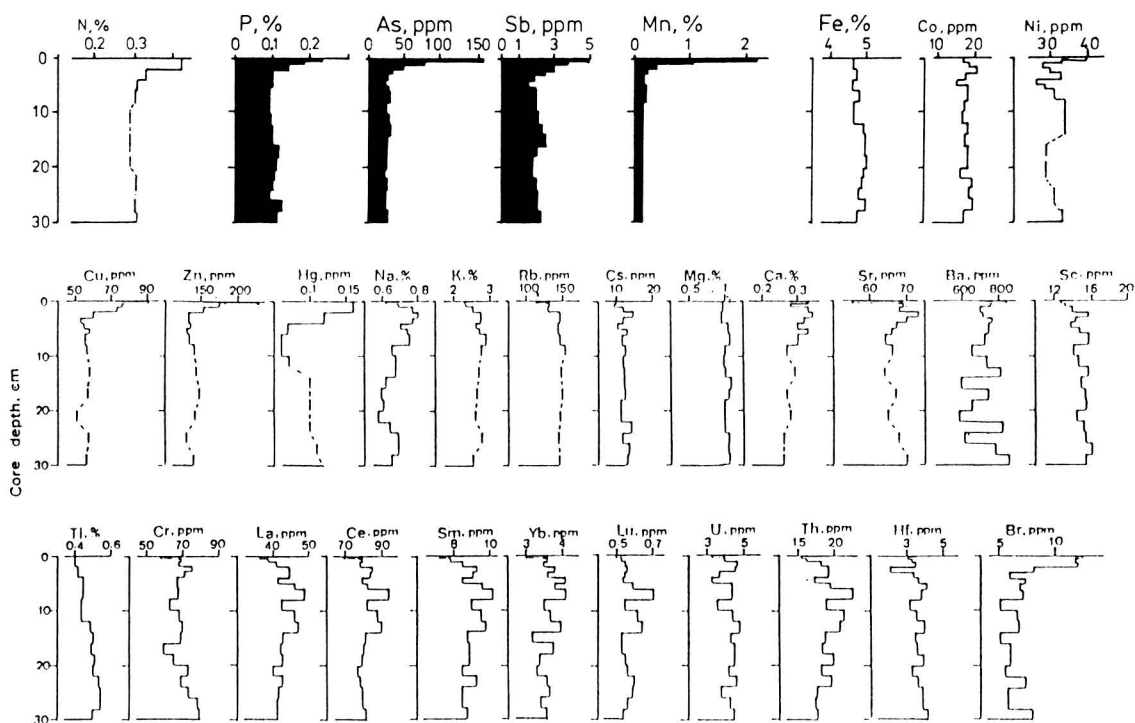


Fig.2 Vertical distributions of elements in the sediment core from St. G

P, Asの濃縮がある。他の元素の分布のパターンと比較するため、表層5mm層における各元素の濃度を1.0とした相対濃度をFig. 3にまとめて示した。上記の4元素以外の元素分布にはほとんど特徴は見られず表層から下層までほとんど濃度に変化は見られない。Cu, Pb, Hgには表層付近に若干の濃縮と分布の変化が見られるが、近年の人為的汚染と堆積物に沈積した後のフミン物質 (Cu) や硫化物 (Pb, Hg) への分配によると推定している。ここでは、Mn, P, Asの分布の成因について詳述する。Fig. 4には、表層泥におけるMn濃度の水平分布を示したが、水深の大きい地点の堆積物ほど濃度が高いことがわかる。

1-2 堆積物における酸化還元環境

びわ湖堆積物は全湖にわたって薄い茶色の層で覆われておりその直下は黒色に近い色を呈している。いわゆる酸化層が薄く覆っていることが推察されるが、確かめるために酸化還元電位を測定した。結果の代表例をFig. 5に示す。電位は、コアサンプルを採取直後に飽和塩化銀電極を参照電極として白金電極を直接堆積物に挿入して測定したが、Fig. 5には標準水素電極に対する値に換算し

て示している。地点G(北湖の最深点付近)では、極めて薄い表層は酸化的であるがその直下では急激に電位は低下して最低の電位(約80mV)を示した。南湖の地点Dでは、酸化層は相対的に厚く電位の降下は緩やかである。他の地点E, H, J, R, T, α , δ でも測定したがこの傾向は変わらず、また、季節による酸化層の厚さの変化もほとんどみられなかった。

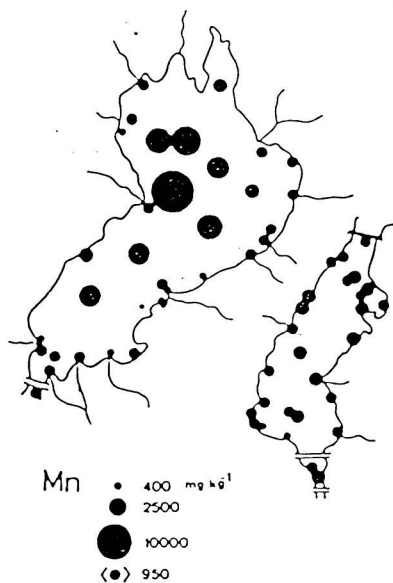


Fig.4 Regional distribution of Mn in the surface sediments.
< > : content in the earth's crust.

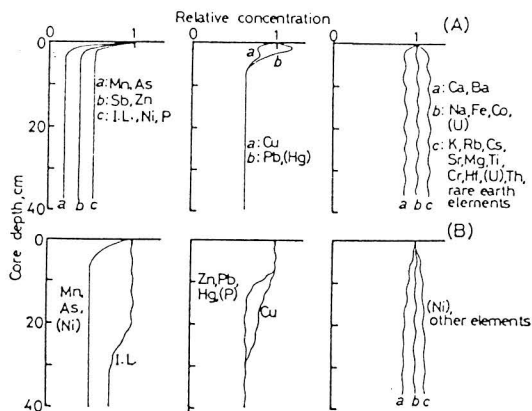


Fig.3 Vertical distribution patterns of elements in the sediment.
(A) offshore region of the northern basin;
(B) southern basin.

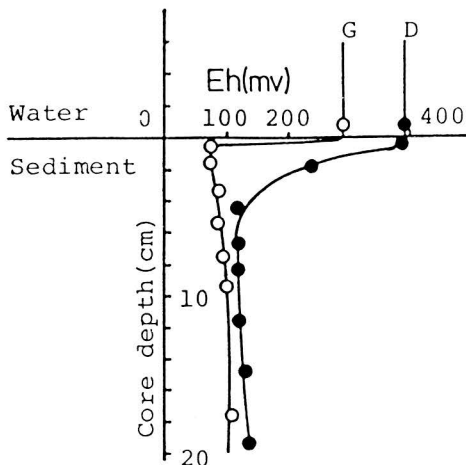


Fig.5 Vertical distributions of redox potentials in the sediment cores from St.G and D.

さらに、堆積物の酸化還元的性質を確かめるために酸可溶性硫化物態イオンを測定した。結果の一部をFig.6に示す。硫化物態イオンは、酸化還元電位の高い酸化層では低濃度で、直下の還元層すなわち最も電位の低い層で高濃度であり硫酸還元が起こっている。より下層の還元層で再び減少するが、その原因として酸に不溶のパイライトの生成等が推察されるが現在詳細に検討中である。

以上、びわ湖堆積物はごく薄い酸化層で覆われており、その厚さは北湖の水深の大きい地点で2~3mm、浅い南湖ではそれより若干厚く、年間を通してほとんど変化しないことが明らかになった。年間を通して酸化層が維持されるためには底層水

中の溶存酸素(DO)の存在が重要である。びわ湖・北湖の底層水のDOは1950年頃から富栄養化の進行に伴って徐々に減少の傾向にあるものの最も減少する停滞期の後半においてさえ約4mg/lの濃度を維持しており現時点では酸化層の消滅は起こっていない。南湖は北湖より富栄養化の進行した水域であるが、浅い(平均水深4m)ために底層まで大気からの酸素の供給が十分にあり大きなDOの減少は通常観測されない。唯一例外的に人工島(矢橋帰帆島)の建設のために浚渫された水域で夏季に水の停滞が起こり、底層水が無酸素状態になり酸化層が消滅するが、この水域については第三章で触れる。

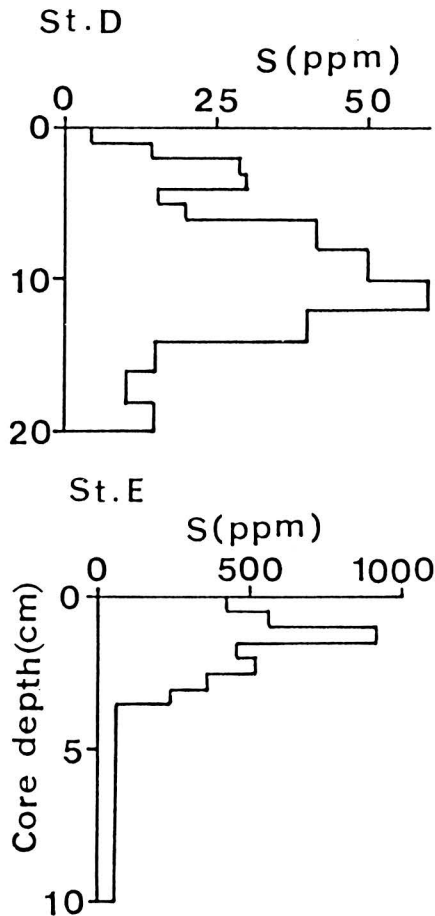


Fig.6 Vertical distributions of acid-soluble sulfide-S in the sediment cores from St. E and D.

1-3 堆積物におけるマンガンの形態分析

Mnは極めて薄い酸化層に高濃度であるという鉛直分布を示すことがわかったが、その成因を推定するためにMnの化学的形態について検討した。易置換性MnすなわちMn(II)と遊離の酸化物として存在するMnを測定した。易置換性Mnは、堆積物を切断後、湿泥に0.2M-Na₂SO₄を加え(一時間;室温)溶出されるMnとして測定したが、堆積物中のMn(II)がほぼ測定できる。次に、易置換性Mnを溶出し、遠心分離した残渣に協力的な還元剤であるジチオナイト(ハイドロサルファイトナトリウム)のクエン酸-クエン酸ナトリウム緩衝溶液(pH6.5)を加え、一時間攪拌し遊離の酸化物として存在するMnを抽出した。4地点から採取したコアサンプルについての結果をFig.7に示す。図中のAには、堆積物における全Mn濃度を示し、Bには易置換性Mn(Mn(II)), Cには還元によって溶出するMn(酸化物), Dにはいずれの操作によっても溶出しないMnの全Mnに対する割合(%)を示している。

北湖（地点G, X, T）, 南湖（地点γ）のいずれの堆積物についても酸化層, すなわち, Mnの濃度の高い層では酸化物の割合（C）は高く, 相対的に酸化層の厚い南湖の表層ではMn(II)は存在せず全溶出Mnの全部が酸化物であった。全Mn濃度の減少する還元層では酸化物の割合は減少し, Mn(II)の上昇がみられる。北湖と南湖の酸化層の厚さの違いがMn(II)の増加の傾向によく反映している。北湖の酸化層にMn(II)が30~40%検出されたが, このことは後に詳述するように還元層で生成したMn(II)の再酸化速度は遅くMn(II)として酸化層にトラップされていることを示している。いずれの操作でも抽出されないMnの割合（D）をみると南湖の方が大きい, これは相対的に狭くて浅い南湖では流入河川の影響をより強く受け鉍物由来のMnが多いためであろう。

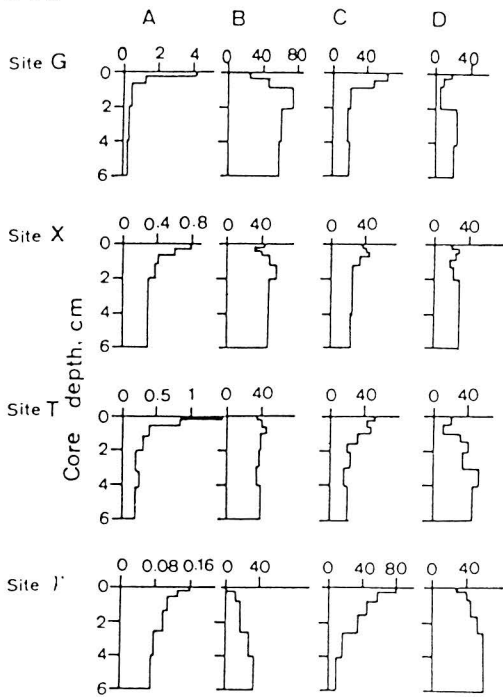


Fig.7 Fractionation of Mn by sequential chemical extraction. (A)total sediment concentration(% of Mn);(B)exchangeable Mn/total Mn(%); (C)reactive Mn oxide/total Mn(%); (D)100-(B+C)(%).

1-4 マンガンの循環機構-酸化層への蓄積-

Fig.8に北湖の最深点付近（地点G）における水中のMnの鉛直分布を示す。図から明らかなように, 循環期の2月を除いて深層ほど高濃度な分布になっている。また, 全マンガン（T-Mn）のうち懸濁態のMn(P-Mn)が大部分を占めることから, 堆積物から溶出したMn(II)が底層水で酸化あるいは吸着により沈殿することを示している。

堆積物, 水中での鉛直分布および堆積物中のMnの形態分析の結果を総合してFig.9に示したようなMnの循環機構を推定した。粒子（風化残留物, 植物プランクトンや, 碎屑有機物, 酸化物等）の形で沈降したMnは, 一部はそのまま堆積化していくが, 多くは還元層で還元あるいは脱着されMn(II)として間隙水に溶解する。尚, MnSの溶解度積は大きく (3.16×10^{-11} ; Smith & Martel, 1976) 硫化物は生成しない。拡散（上方移動）によって酸化層に達したイオンは再酸化あるいは酸化物に吸着されトラップされる。一部のMn(II)は酸化層を通過し底層水に溶出し, 底層水で酸化されたり吸着されたりして粒子状になり再び堆積物に沈降する。このように還元層の上層と薄い酸化層, 底層水で循環を繰り返している結果, すなわち, 酸化-還元サイクルにより表層に高濃度に存在する分布を形成する。以上の議論に加えて, 天然環境の中で化学反応に大きく影響を与える他の因子の1つであるpHについて触れておく必要がある。溶存酸素によるMn(II)の酸化はpH 8.5以上 ($pO_2 = 1.0$) で観測され, 酸化は自己触媒的に進行する(Stumm & Morgan, 1981)。しかし, びわ湖北湖の底層水および堆積物表層の間隙水中のpHは年間を通じて7以下であり, 機構(Fig.9)の中で見たMn(II)の酸化はDOによる酸化だけでは説明することができない。

酸化物が生成するためには酸化触媒を考える必要があるが、著者らはバクテリアによる酸化機構を推定した。検討結果の詳細については第三章に述べる。

1-5 マンガン塊の生成

1977年11月の調査で地点Gの表層堆積物中に黒褐色の多数のマンガン塊を発見した。多くはけし粒大の小さいものであったが、中には小豆大のものも見つかった。(Fig・10)。しかし、非常に

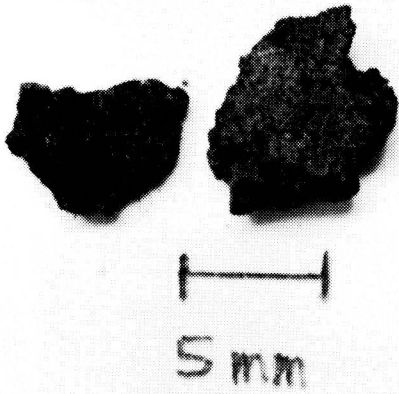


Fig.10 Manganese nodules from Lake Biwa.

ろく少し力を加えるだけで細かく碎けるように、それらは細かい粒子の凝集体であった。その後の調査で地点H, T, X等の北湖の水深の大きい地点に広く分布し、分布域はFig. 4の表層堆積物のMn 濃度の高い地点にほぼ一致することがわかった。この水域の堆積物にMnが高濃度である1つの要因として、堆積物から底層水への再溶出-底層水での沈殿反応を繰り返しながらの深所への移動・沈降があげられる。マンガン塊の成因は非常に複雑であるが、少なくともその要因として、Mnの沈降が多いことと、堆積物表層に薄い酸化層が存在し、Mnの高濃縮・酸化物の生成が重要である。

Table 1 にマンガン塊とマンガン塊の存在する地点の表層堆積物の分析結果を示す。表層堆積物の値は微小なマンガン塊を含んだ結果であるが、マンガン塊にはCa,Sr,Ba,Ni,Znの2価の金属イオンと共にAs,Pの濃縮が顕著である。元素組成はMichigan湖のマンガン塊(Edgington & Callender, 1970) とほぼ同様な組成を示している。Asの高濃縮はMichigan湖のGreen Bayのマンガン塊にも見られる特徴であり、また、高濃度のBaは淡

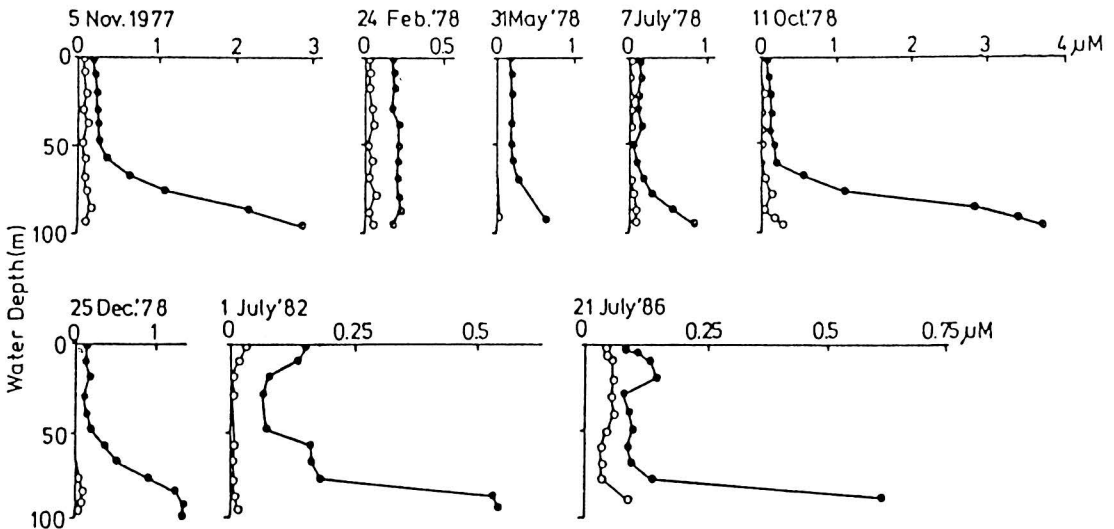


Fig.8 Vertical distributions of Mn in the water near the deepest point of Lake Biwa. (●)total Mn; (○)dissolved Mn.

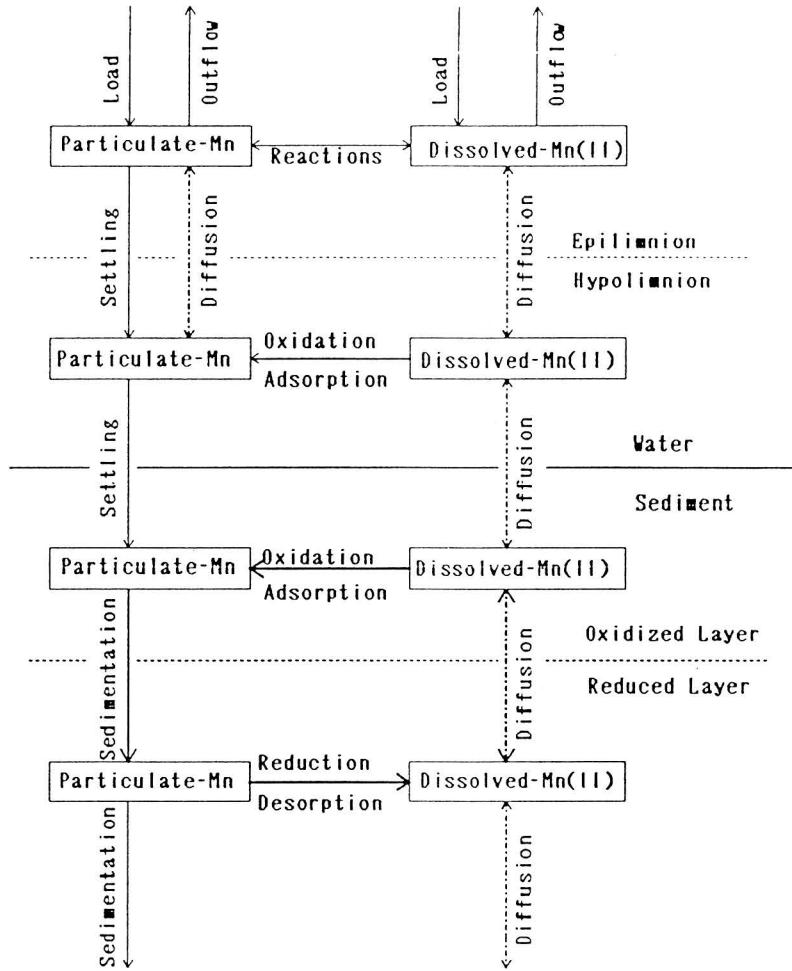


Fig.9 Circulation mechanism of Mn in Lake Biwa.

Table 1 Elemental concentrations (ppm) of Mn nodule and surface sediments (St.G and X).

| Element | Mn nodule | sediment(G) | sediment(X) |
|---------|-----------|-------------|-------------|
| Mn | 167000 | 44000 | 9000 |
| Al | 49000 | 71000 | ---- |
| K | 13200 | 45000 | 52000 |
| Mg | 10100 | 9900 | 10900 |
| Na | 8600 | 6400 | 5200 |
| Ca | 4300 | 3700 | 3400 |
| Ti | 2900 | 4000 | 4200 |
| P | 2700 | 2200 | 2350 |
| Ba | 1380 | 850 | ---- |
| As | 720 | 304 | 225 |
| Ni | 340 | 49 | 34 |
| Zn | 189 | 154 | 173 |
| Sr | 103 | 60 | 51 |
| Rb | 70 | 116 | 116 |
| Cu | 60 | 69 | 80 |
| Cr | 33 | 65 | 63 |
| Pb | 26 | 47 | 59 |
| Co | 24 | 20 | 20 |
| La | 22 | 32 | 32 |
| Th | 9.6 | 14.1 | 14.0 |
| Sc | 7.6 | 11.9 | 12.9 |
| U | 4.9 | 5.2 | 3.9 |

水湖のマンガン塊に共通している (Moore *et al.*, 1980)。マンガン塊へのAs,Pの濃縮やAs,Pが堆積物表層に高濃度であることは、Mnの酸化-還元サイクルに基づく酸化層への濃縮との関係が推測され興味深い。この問題については次の第II章で詳述する。

II. 水和マンガン酸化物の新しい役割

—リン酸、ヒ酸イオンの吸着—

マンガンは生体必須元素であり、天然水においてもそれ自身の循環の研究は重要であるが、加えて他の微量元素の循環に与える影響もまた重要である。本章では、湖沼において解明できた水和マンガン酸化物の新しい役割について報告する。リン酸イオン、ヒ酸イオンは共に中性近傍の天然水中では陰イオンとして存在するが、これらイオンのスキベンジャーとして水和酸化鉄(Ⅲ)、水和酸化アルミニウム、粘土鉱物をもっぱら考えられてきた。これはこれらの粒子の表面が弱酸性から中性のpHで正に荷電しており陰イオンに親和性を示すためであると説明される。一方、水和マンガン酸化物のpH_{zpc}は約2.3と小さく(Murray, 1974; McKenzie, 1981)、中性のpHでは負に荷電するため天然水においては陰イオンの吸着剤としては働かないと考えられてきた。しかし、著者らは第I章で示した堆積物におけるMnとAs,Pの類似した鉛直分布パターンやマンガン塊への濃縮から、MnはAs,Pの循環に重要に関与していると推定し以下のことを検討した。

2-1 2価陽イオン存在下におけるリン酸、

ヒ酸イオンの水和マンガン酸化物への吸着

種々の酸化物のpH_{zpc}をFig.11に示す。自然界に最も普遍的に存在するFe,Alの酸化物のpH_{zpc}は、弱アルカリ性～中性のpH領域に位置し陰イオンの吸着剤として広く知られている(Stumm & Morgan, 1981)。一方、マンガン酸化物のpH_{zpc}は低く中性のpH領域では陽イオンを吸着する能力をもつが(Posselt *et al.*, 1968; Gadde and Laitinen, 1974; Murray, 1975)、陰イオンに対してはその能力は低い。しかし、著者らは、2価陽イオンの存在下ではマンガン酸化物はリン酸、

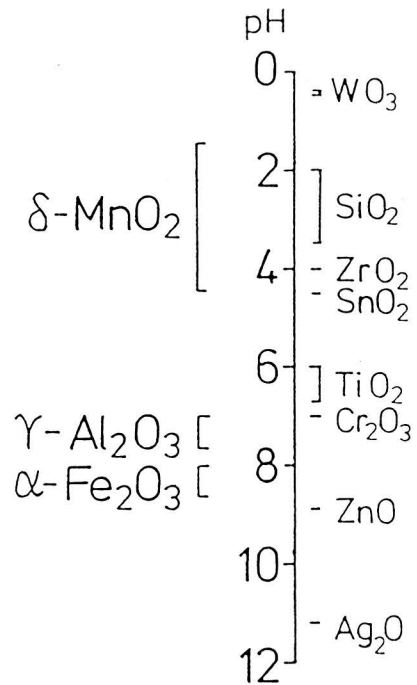


Fig.11 Comparison of pH_{zpc} for various metal oxides (from Stumm & Morgan, 1981 and Murray, 1974).

ヒ酸イオンを吸着するという結果を得た。ヒ酸イオンに関する実験結果をFig.12に、リン酸イオンの結果をFig.13にそれぞれ示す。ここで用いたマンガン酸化物は δ -MnO₂であるが、NaOH溶液においてKMnO₄とMnCl₂・4H₂Oから合成し(Murray, 1974)、0.2M-Na₂SO₄と蒸留水で十分に洗浄し過剰のK⁺とMn²⁺を除去して実験に供した。いずれの図も2価陽イオンの効果を示しているが、これは2価陽イオンを吸着した酸化物の表面が中性さらには正に荷電されること(Murray, 1975)によって説明される。水和マンガン酸化物への陽イオンの吸着はpHが高いほど大きい、それに伴うリン酸イオンの吸着率の増加がpH3.5～中性にかけて見られる。アルカリ性では、水酸化物イオンの増加・吸着に伴い陰イオンの吸着率は減少する。

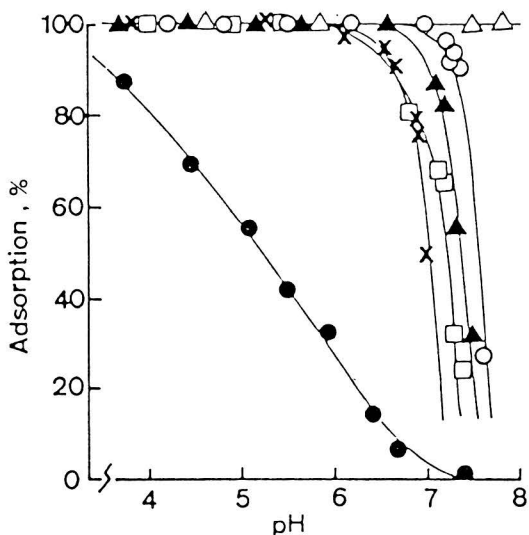


Fig.12 Effect of divalent cations on the adsorption of arsenate onto hydrous Mn oxide.
 Mn:5mg. Divalent cation: (●) none; (○) Mn^{2+} , (▲) Sr^{2+} , (□) Ba^{2+} , (×) Ni^{2+} , 1mg for each; (△) Mn^{2+} , 2mg. Arsenate : 5 μg As; Total volume : 50ml. PH adjustment : HCl or NaOH.

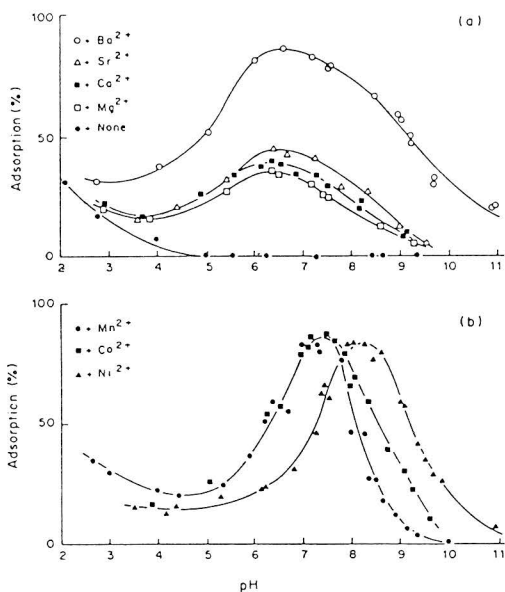


Fig.13 Effects of alkaline earth (a) and transition metal ions (b) on the adsorption of phosphate onto hydrous Mn oxide.
 Mn oxide: $3.6 \times 10^{-4} M$; phosphate : $3.2 \times 10^{-6} M$; metal ion : $2 \times 10^{-4} M$; standing time : 20h(25°C).

アルカリ土金属イオンの効果は $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ の順序で大きい (Fig.13), この順序はアルカリ土金属イオンのマンガン酸化物への吸着のしやすさの順序と一致する。すなわち, 水和イオン半径の最も小さい Ba^{2+} ほど吸着しやすく (Murray, 1975 ; Posselt *et al.*, 1968), その結果最も高いリン酸イオンの吸着率が得られた。2価の遷移金属イオンを加えた系におけるリン酸イオンの吸着率の経時変化を追跡した。結果をFig.14に示す。 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} を加えたいずれの系においても経時変化を示した。pHが高いほど変化は大きかったが, 吸着した陽イオン (Mn^{2+} , Co^{2+}) のマンガン酸化物による酸化に基づくと考えられる。高いpHでは Mn^{2+} は自己触媒的に酸化される。 $Co(II)$ は $CoO(OH)$, あるいは, $Co_2O_3 \cdot n H_2O$ に酸化され (Cotton & Wilkinson, 1966 ; Burns, 1976), リン酸イオンの吸着率は下がる。pH 7 付近で酸化速度が遅いことはびわ湖においてマンガン酸化物への陰イオンの吸着にとって重要な要素である。 Ni^{2+} の酸化は考えにくい, おそらくマンガン酸化物の表面での NiO の生成によると思われるがさらに検討を要する。

2-2 びわ湖における水和マンガン酸化物の働き

湖水におけるマンガン酸化物による陰イオンの吸着を考えると, 2価陽イオンの濃度が問題となる。びわ湖水の Ca^{2+} , Mg^{2+} の濃度はそれぞれ $2.5 \times 10^{-4} M$, $8 \times 10^{-5} M$ でありFig.13に示した Ca^{2+} , Mg^{2+} を加えた系の濃度にほぼ匹敵する。このことから湖水においてマンガン酸化物は陰イオンのスカベンジャーとしての新しい役割が推察される。

しかし, もっとも顕著にマンガン酸化物の働きがあらわれる所は, 第I章で詳細にみた堆積物表

層である。Fig.7に示したように酸化層には遊離のマンガン酸化物と共にMn(II)が30~40%存在し、ヒ酸、リン酸イオンが高濃度に蓄積される。酸化層へのAsの蓄積機構を次のように推定した。Mnの酸化-還元サイクルによって表層にはMn(II)に富む水和マンガン酸化物が蓄積される。還元層で間隙水に溶解したAsは上方移動により酸化層に達し再び吸着される。すなわち、酸化層・還元層間のMnの酸化還元サイクルに伴ってAsのサイクルがおこる。酸化還元電位から (Fig.5), 還元層でAs(V)がAs(III)に還元されることが推測されるが、還元層ではAs(III)/As(V)比が増加することをAsの分別定量によって確かめた (高松ら, 1979)。酸化層ではAs(III)は全く存在しない。

また、還元層では相対的に硫化物態イオウの濃度は増加するがその濃度は低く (Fig.6), As(III)は硫化物を生成することなく容易に間隙水に溶解する。酸化層に達したAs(III)はマンガン酸化物によって酸化されAs(V)としてトラップされる。マンガン塊にAsが2価陽イオンとともに高濃度である結果 (Table 1) も2価陽イオンを吸着したマンガン酸化物へのAsの吸着を裏付けている。Pの酸化層への蓄積もAsと同様にMnの酸化-還元サイクルに付随したサイクルによると思われるが、還元層におけるP(V)の還元は起こらずリン酸イオンの間隙水への溶解, 続いて起こる上方移動がAsとの違いである。

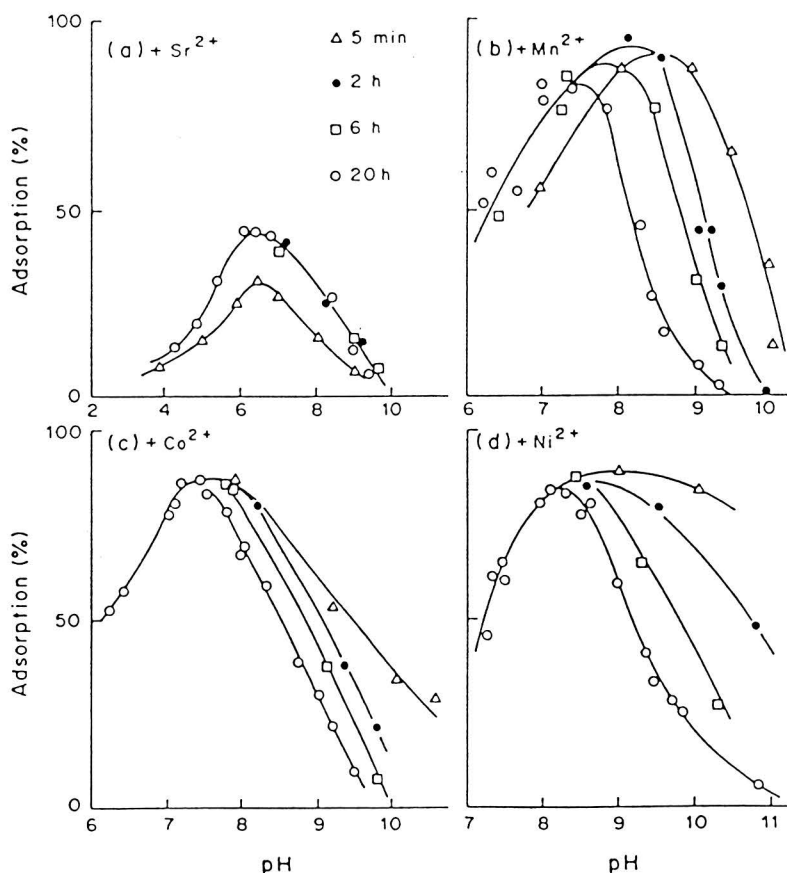


Fig.14 Change with time in the pH dependence of the phosphate adsorption on hydrous Mn oxide after addition of Sr²⁺ (a), Mn²⁺ (b), Co²⁺ (c) and Ni²⁺ (d).
 Mn oxide : 3.6×10^{-4} M ; Phosphate : 3.2×10^{-6} M ; metal ion: 2×10^{-4} M ; Temp.25°C.

Ⅲ. マンガン (Ⅱ) の沈殿機構

堆積物表層や多くの水域にMnは懸濁態として存在するが、本章はMn(Ⅱ)の沈殿機構を微生物による酸化と懸濁物質(SS)への吸着についてpHとの関連から検討した結果をまとめたものである。pH8.5以下では酸素によるMn(Ⅱ)の酸化は非常に遅いが、高いpHでは自己触媒反応(生成したマンガ酸化物がMn(Ⅱ)の酸化を促進する)によって酸化は進行する(Stumm and Morgan, 1981)。いくつかの無機的な粒子が反応速度に影響を与えることが報告されている。砂や粘土粒子はpH7では影響を与えないが(Meek *et al.*, 1973) pH8では砂粒子の触媒効果が報告されている。(Hem, 1965)。 γ -FeOOHによって触媒された反応もpH8以下では非常に遅い(Sung and Morgan, 1981)。また、多くの異なった自然環境(土壌, 海, 下水管, 冷泉, 湖等)においてpH6~8で微生物によって触媒された酸化が明らかにされている。

3-1 懸濁態マンガンの分布

びわ湖において懸濁態マンガが顕著にみられる水域として停滞期の北湖の底層水と南湖の浚渫水域がある。前者についてはすでに第I章の1-4で述べたのでここでは後者について詳細にみる。

浚渫水域は水深約3mの水域に人工島(矢橋帰帆島)の造成のために、1978年から1980年にかけて約500m²が浚渫され水深約13mと南湖で最も深い水域となった。そのために、これまで南湖ではみられなかった水の停滞が夏季に長期間継続し、底層水が無酸素状態を呈するようになった。観測結果は文献に詳細に記載したとおりであるが(川嶋ら, 1983), Fig.15に夏季停滞期における溶存態マンガ(Ⅱ)(D-Mn), 溶存態鉄(Ⅱ)

(D-Fe), 懸濁態マンガ(P-Mn)および懸濁態鉄(P-Fe)の分布をDOの分布と共に示す。堆積物から再溶出したD-Mnは酸化還元界面(DO濃度ゼロ界面)直上(約0.5m)で急激に減少しP-Mnが生成する。P-Mnの極大は、酸化還元界面付近での生成したP-Mnの沈降過程での速い溶解と下層から供給されるD-Mnの速い沈殿によって維持される。P-Feの極大はP-Mnのそれより下層にみられ、極大の分離はD-MnとD-Feの沈殿過程における分別を示す。酸化還元界面直上のpHは約6.8であり、且つ、好気的であるのでFe(Ⅱ)の酸化は速い。しかし、Mn(Ⅱ)の酸化はpHが低いので溶存酸素による酸化だけでは説明することができない。また、P-Fe(水和酸化鉄(Ⅲ))とP-Mnの極大の分離はP-FeとMn(Ⅱ)の相互作用の無いこと、すなわち、生成した酸化鉄(Ⅲ)はMn(Ⅱ)の酸化を触媒しないことを示している。さらに、酸化還元界面より下層から得た試水に空気を吹き込むと水和酸化鉄(Ⅲ)が完全に生成した後にマンガ酸化物の生成がみられ、FeとMnの分別沈殿が起こる。クロロホルム(0.5%V/V)やトルエン(0.5%V/V)の添加、あるいは試水のろ過(0.45 μ)は、酸化鉄(Ⅲ)の沈殿生成には影響を与えないが、マンガ酸化物の生成を完全に阻害した。このことは、微生物によるMn(Ⅱ)の酸化を暗示している。尚、底層水のP-Feは硫化鉄の生成に基づくものであるが、硫化マンガンの生成はみられない。

一方、流入河川中のMn濃度は湖水の濃度より通常高く、且つ、D-Mn(Mn(Ⅱ))が全濃度中大きな割合を占めている。Table 2に南湖のMn濃度と流入河川水の濃度を比較して示す。湖ではD-Mnは10%以下であるが、河川では60~90%であった。これらの結果は、河川から流入したMnは速やかに沈殿し沈降することを意味している。以上の観測結果を踏まえて以下に示す検討を

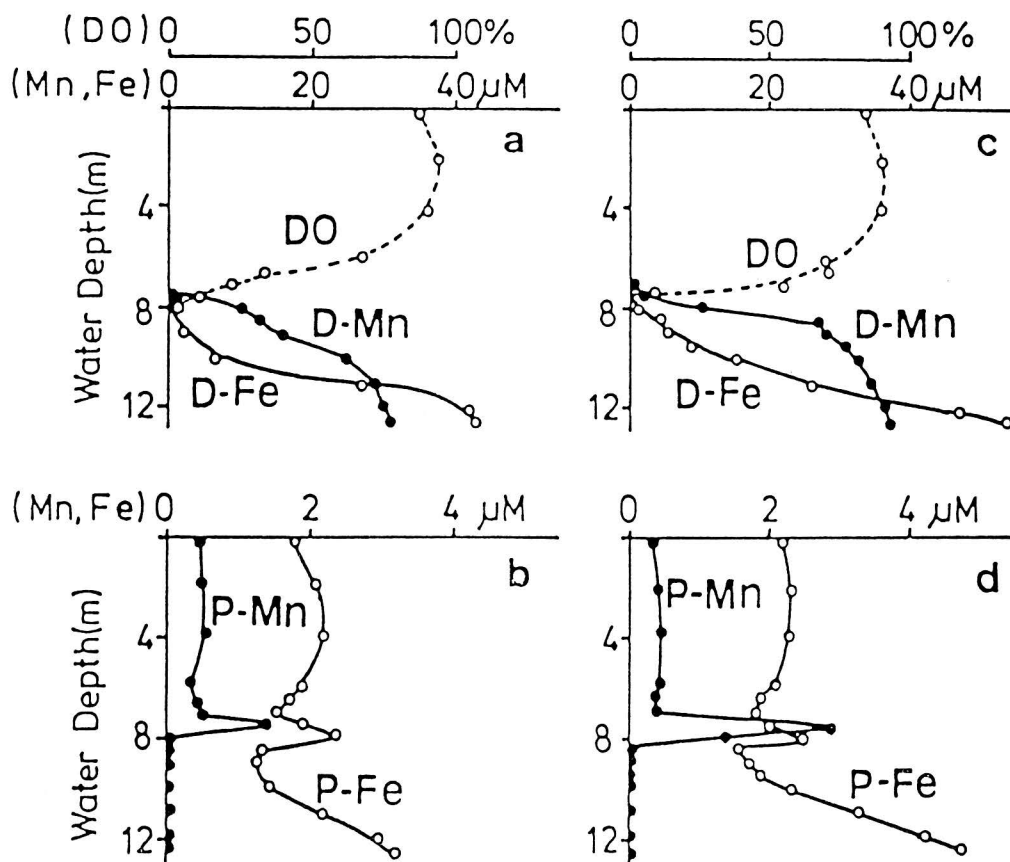


Fig.15 Vertical distributions of DO, D-Mn, D-Fe, P-Mn and P-Fe in the dredged area of the southern basin of Lake Biwa.
 Sampling dates : (a,b) July 4, 1982 ; (c,d) July 22, 1982.

Table 2 Average concentrations of Mn in the rivers and southern basin of Lake Biwa.

| Sampling | | D-Mn μM | T-Mn μM | D-Mn/T-Mn $\times 100$ % |
|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Rivers | 3 Aug., 1981 (n=20) | 2.38 | 3.62 | 65.7 |
| | 6 July, 1982 (n=22) | 4.15 | 4.24 | 97.9 |
| | 29 June, 1983 (n=21) | 2.11 | 2.71 | 77.9 |
| | 10 Aug., 1983 (n=20) | 0.73 | 1.27 | 57.5 |
| Lake | 1981 - 1982 | 0-0.1 | 0.1-0.9 | 0-11 |

n : number of rivers analyzed.

行った。尚、実験は瀬田川水を用いて行ったが、採水後15分以内に種々の条件下で開始した。

3-2 マンガン(II)の沈殿反応の阻害

pHをNaOHとHClで調整しろ過をしないで攪拌放置したときのMnの沈殿率の経時変化をFig. 16に示す。pH5.8では沈殿生成は起こらないが、pH7.4ではゆっくりと進行した。pH9ではpH調整直後に部分的に沈殿し、約2時間後から沈殿生成が進行した。また、試水(pH7.4)のろ過(0.45μ)、あるいは、クロロホルムの添加は沈殿生成を完全に阻害した。Fig.17にpH7.2におけるアジ化ナトリウム(0.01M-NaN₃)および塩化ナトリウム(0.01M-NaCl)の添加効果を示す。

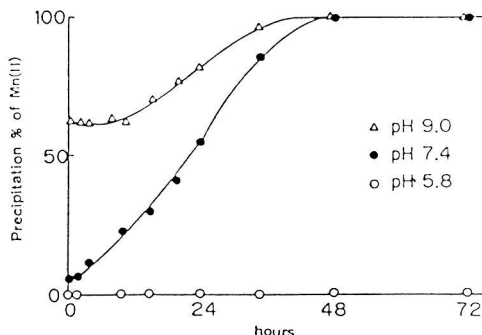


Fig.16 Change with time in the precipitation percentage of Mn(II).
Water sample : surface water from the outlet of the southern basin ;
Temp. 25°C ; [Mn(II)]₀ =ca.1.8×10⁻⁷M.

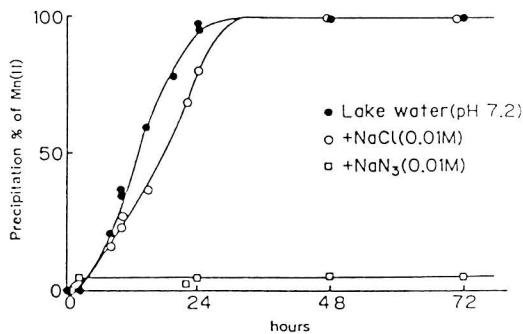


Fig.17 Effects of the addition of NaN₃ and NaCl on Mn(II) precipitation.
pH 7.2 ; Temp.25°C ;
[Mn(II)]₀ =ca.1.8×10⁻⁷M.

NaN₃は海水においてMn(II)の微生物による酸化の最も優れた阻害剤であるとされている(Rosson *et al.*,1984)。湖水へのNaN₃の添加は同時にイオン強度も高めることになるので、その効果をみるために参照実験としてNaClの効果も調べた。NaClはわずかに速度を遅くする効果を示したが、NaN₃はほぼ完全にMn(II)の沈殿生成を阻害した。Fig.18にpH8.5における添加効果を示す。NaN₃の系では約30%と一定の沈殿率を示した。これはMn(II)の酸化の阻害と、後に詳細に述べたように懸濁物質(SS)への吸着によって説明できる。高温滅菌(120°C, 30分)した試水においては約70%で一定になった。滅菌操作中にSSが変質し高い沈殿率を示したが、これも吸着による沈殿であると思われる。試水に紫外線照射をしながら沈殿率の変化を追跡したところ、実験開始後約2時間は照射をしていない試料と同じ曲線を与えたが、その後は沈殿率は減少し6時間後には-20%で一定になった。紫外線照射によって沈殿反応の阻害だけでなくSSや微生物からのMnの脱着あるいは分解がみられた。

3-3 懸濁物質への吸着

SSへの吸着もまたMn(II)の沈殿機構として重要である。Fig.16に示したように、実験開始後pH7.4では30分、pH9では約2時間一定の沈殿率を示した。pH7~9で検討を繰り返した結果、pHが高いほど一定の沈殿率の時間が長いという関係が得られた。一時的に吸着平衡に達した後、遅い酸化が進行する機構がうかがえる。Fig.19に30分後と48時間後の沈殿率をpHの関数として示す。30分後にpH7.2で5%、pH8.5で30%の沈殿率を与えるがNaN₃を添加した系における沈殿率と一致した(Figs.17,18参照)。さらに、試水に窒素ガスを通気しながら沈殿率の変化を追跡した

結果をFig.20に示す。窒素を通気した系では溶存炭酸ガスの揮散によりpHが上昇するが、pHの上昇につれて沈殿率は高くなり48時間後には75% (pH9.1)に達した。測定された各pHでの沈殿率はFig.19の30分後の沈殿率とほぼ一致した。窒素ガスを通気した系ではMn(II)の酸化は起こらないので、30分後の沈殿率 (Fig.19)はMn(II)のSSへの吸着率を示している。以上の結果は、pH7以上でSSへの吸着も沈殿の機構として重要であることを示している。

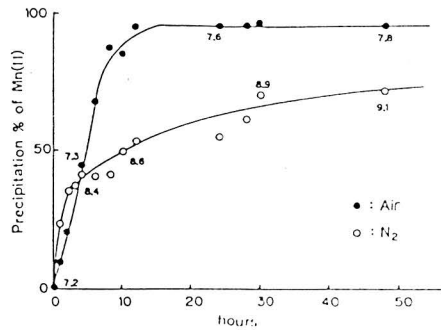


Fig.20 Change with time in the precipitation percentage of Mn(II) in N₂ and air-bubbling samples. Temp.25°C ; [Mn(II)]₀=ca.1.8×10⁻⁷M. The value in the figure shows the water pH at each time.

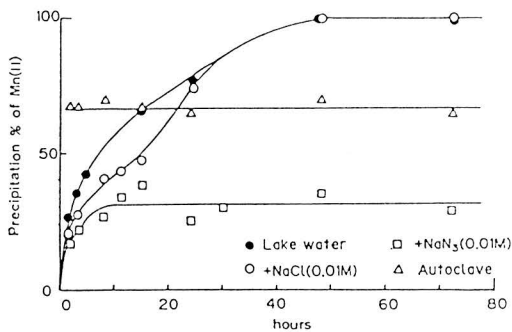


Fig.18 Effects of the addition of NaN₃ and NaCl on Mn(II) precipitation. pH 8.5 ; Temp.25°C ; [Mn(II)]₀=ca.1.8×10⁻⁷M.

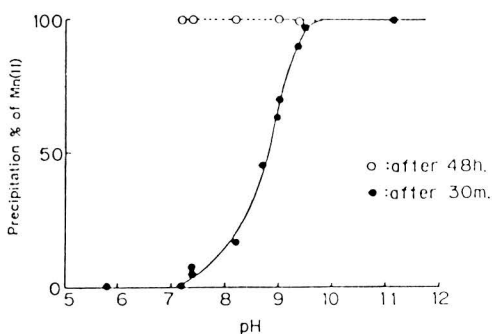


Fig.19 Precipitation percentage of Mn(II) as a function of pH. Temp.25°C ; [Mn(II)]₀=ca.1.8×10⁻⁷M.

3-4 マンガン(II)の沈殿機構

Mn(II)の酸素による酸化が非常に遅いpH7～9の範囲では、ろ過が沈殿生成を阻害することや吸着速度が酸化速度よりもかなり大きいことから、まず、SSへのMn(II)の吸着が起り続いて微生物による酸化が進行する機構が明らかになった。Mn(II)の吸着や酸化に効果的なSSの種類については詳細な検討をしていないが、中性のpH領域ではSSの表面にマンガン酸化バクテリアの存在することがMn(II)の酸化・沈殿にとって重要である。Chapnickら(1982)は、Oneida湖の好気的な底層水においてろ過が酸化を阻害すること、分離したSSをエタノールで処理をし、再び、ろ過水に加えてもMn(II)の酸化が起こらないことを観測した。このことからかれらはマンガン酸化物の生成はマンガン酸化バクテリアを含む試水にのみ起こると結論した。著者らの結果もこの結論を裏付けているが、沈殿機構としては、湖水のpHが高い水域ではSSへの吸着も重要な因子である。例えば、光合成の活発になる夏季においては表層水は通常pH8.5以上を示すので、河川から流入するMn(II)の湖沼での沈殿は、まず、速いSSへの吸着によって起こると思われる (Table 2参照)。

以上の検討から、pH 7 付近で起こる南湖浚渫水域の酸化還元界面直上におけるMn(II)の酸化、北湖底層水の高濃度の懸濁態Mnの生成は微生物が介在する吸着・酸化機構によると結論できる。加えて、北湖の堆積物表層の酸化層に存在するマンガン塊の生成にも微生物の働きが不可欠であろう。さらに、酸化機構を確かめるためにはマンガン酸化バクテリアの単離・同定が必要である。

おわりに

淡水域における物質循環機構の解明という立場で、著者らの研究成果からびわ湖におけるマンガンの化学を中心にまとめてみたが、まだまだ興味ある問題が山積みされて残っている。今後とも、実験室内の研究からだけでは解明できない自然界で起こる多くの化学反応機構の解明をめざして努力していきたい。

本論文は海洋化学研究所主催の第2回シンポジウム「湖・海底界面における化学反応」での講演内容をもとに加筆したものであり、大部分は原子炉実験所 小山睦夫教授、国立公害研究所 高松武次郎室長との共同で行った研究の成果である。講演および執筆の機会を与えてくださった藤永太郎理事長はじめ理事・評議員の諸氏に深謝します。

引用文献

- Burns, R. G. (1976) The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 95-102.
- Chapnick, S.D., K. H. Moore & K. H. Nealson (1982) Microbially mediated manganese oxidation in a fresh water lake. *Limnol.Oceanogr.*, 27, 1004-1014.
- Cotton, F. A. & G. Wilkinson(1966) *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, 2nd edition. Interscience, New York.
- Edgington, D. N. & E. Callender(1970) Minor element geochemistry of Lake Michigan ferromanganese nodules. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 8, 97-100
- Gadde, R. R. & H. A. Laitinen (1974) Studies of heavy metal adsorption by iron and manganese oxides. *Analyt. Chem.*, 46, 2022-2026.
- Hem, J. D.(1965) Chemistry of manganese in natural waters. *Geol. Surv. Water Supply Pap.* 1667-D.
- Kamiyama, K.,S. Okuda & M. Koyama (1982) Vertical distribution of ^{137}Cs and its accumulation rate in lake sediments. *Jap. J. Limnol.*, 43, 35-38.
- Kawashima, M., Y. Tainaka, T. Hori, T. Takamatsu & M. Koyama (1986) Phosphate adsorption onto hydrous manganese(IV) oxide in the presence of divalent cations. *Water Res.*, 20, 471-475.
- Kawashima, M., T. Takamatsu & M. Koyama (1988) Mechanisms of precipitation of manganese (II) in Lake Biwa, a fresh water lake. *Water Res.*, 22(in press)
- 川嶋, 中川, 中嶋, 塩田, 谷口, 板坂, 高松, 松下, 小山, 堀 (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—。 *滋賀大学教育学部紀要 (自然)*, 28, 13-29.
- 川嶋, 原, 板坂, 堀, 高松, 小山 (1983) 琵琶湖における水質変動 I. マンガン, 鉄,

- 栄養塩類の底泥からの再溶出と酸化還元サイクル. 滋賀大学教育学部紀要(自然), 33, 67-101.
- 前田, 三田村, 児玉, 江口, 来田, 河合(1987) びわ湖水の動態に関する実験的研究総合報告(II). 滋賀県琵琶湖研究所報告 No.86-A05.
- Mckenzie, R. M. (1981) The surface charge on manganese dioxides. *Aust. J. Soil Res.*, 19, 41-50.
- Meek, B. D., A. L. Page & J. P. Martin(1973) The oxidation of divalent manganese under conditions present in tile lines as related to temperature, solid surface, microorganisms, and solution chemical composition. *Solid Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37, 542-548.
- Moore, W. S., W. E. Dean, S. Krishnawami & D. V. Borole (1980) Growth rates of manganese nodules in Oneida Lake, New York. *Earth Planet Sci. Lett.*, 46, 191-200.
- Murray, J. W. (1974) The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 46, 357-371.
- Murray, J. W. (1975) The interaction of metal ions at the manganese oxide-solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 505-519.
- Posselt, H. S., F. J. Anderson & W. J. Weber, Jr. (1986) Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. *Envir. Sci. Technol.*, 2, 1087-1093.
- Rosson, R. A., B. M. Tebo & K. H. Nealson (1984) Use of poisons in determination of microbial manganese binding rates in sea water. *Appl. Envir. Microbiol.*, 43, 740-745.
- Smith, R. M. & A. E. Martel (1976) "Critical Stability Constants, vol.4 Inorganic Complexes". Plenum.
- Stumm, W & J. J. Morgan (1981) "Aquatic Chemistry". Wiley Interscience, New York.
- Sung, W & J. J. Morgan (1981) Oxidation removal of Mn(II) from solution catalysed by the γ -FeOOH (lepidocrocite) surface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2377-2383.
- Takamatsu, T., M. Kawashima, R. Matsushita & M. Koyama (1985) General distribution profiles of thirty-six elements and manganese concretions of Lake Biwa. *Jap. J. Limnol.*, 46, 115-127.
- Takamatsu, T., M. Kawashima & M. Koyama (1985) The role of Mn²⁺-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Res.*, 19, 1029-1032.
- 高松, 川嶋, 小山 (1979) イオンクロマトグラフィーによる底泥抽出液中の亜ヒ酸及びヒ酸イオンの定量. *分析化学*, 28, 596-600.