

# 湖成マンガン塊の生成機構とそれに付随する化学反応の総合的考察\*

川嶋宗継\*1、高松武次郎\*2

琵琶湖北湖の湖盆では、堆積物の表層に多量のMnが蓄積していて、著しい場合には、堆積物表面にマンガン塊の生成が見られる。この現象は、堆積物表層に存在する酸化還元界面を介して、Mnの可溶化と沈殿が繰り返された結果である。酸化還元界面が湖水中に現れる南湖浚渫域では、Mnは湖水中に酸化物沈殿の懸濁層を形成して蓄積する。Mnの可溶化は化学あるいは微生物反応によるマンガン酸化物の $Mn^{2+}$ への還元によって、他方、沈殿は微生物反応による $Mn^{2+}$ のマンガン酸化物への酸化と、水域のpHが7以上の場合には、 $Mn^{2+}$ の懸濁物質（既に生成したマンガン酸化物など）への吸着とによって起こる。北湖湖盆の堆積物表層やマンガン塊はAsやPも多量に蓄積している。上記の機構で沈殿したマンガン酸化物は、堆積物の間隙水や湖水から先ず、 $Mn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ などの二価陽イオンを多量に吸着して陰イオンの有効な担体に変態し、引き続いてヒ酸やリン酸イオンを蓄積する。蓄積の程度はPに比べてAsで著しいが、これはAsが酸化還元界面を介してヒ酸( $As^{5+}$ )と亜ヒ酸( $As^{3+}$ )の間で酸化還元を繰り返すことに由来する。

## 1. 緒言

湖沼における物質の循環は、一般的に次のように記述できる。溶存態あるいは粒子態の形で河川水、雨水、及び地下水とともに湖沼に流入した元素の多くのは、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、また、プランクトン、バクテリア、魚介類に摂取されるという生物学的作用によって形態を変えながら、いくつかの過程を経てやがて堆積物へ移行する。温度や塩分といった物理化学的因子の作用を受けるだけであって、水に溶解したまま流出河川を通して湖沼から出ていく元素は、少数であるといつてよい。一度沈降した元

素は、そのまま堆積物の中に留まり続けるのではなく、堆積物中での化学的变化によって間隙水に溶出し、堆積物から底層水へ再度拡散混合する。包括的にこの過程は初期続成作用と呼ばれるが、これらの反応には沈積した有機物の微生物分解の結果起こる酸化還元電位の低下やpHの変化等が大きく関わっている。元素は堆積物中に移行した後もこのように再分配や移動を繰り返すので、堆積物中の元素の分布パターンは決して静的ではなく、むしろ湖沼内で起こっている化学的、物理的及び生物的諸反応の動的な連関の帰結であると言える。

---

\* 本稿を故小山睦夫博士(1989年7月12日逝去)に捧げます。

\*1 滋賀大学教育学部 \*2 国立環境研究所

## 2. 研究の背景

本論に先だて、これまでの研究経過のあらましを述べる。琵琶湖湖底堆積物における元素の鉛直分布を明らかにする目的で、湖の全域から代表的な地点約40点を選んで30~40cm長のグラビティコアサンプルを採取し、中性子放射化分析法、蛍光X線分析法、及び原子吸光光度法を適用して37種の元素をこれまでに分析した[1]。同種の元素であっても鉛直分布の形態は水域によって微妙に変動するが、分布曲線の形態的特徴から6形態に類型化することが可能である(図1)。すなわち、Mn、P、As、Sb、Zn、Niは堆積物の薄い表層に著しく蓄積され、それ以下の層では急激に減少してほぼ一定の濃度となる。この特徴的な分布は、北湖の堆積物に共通していて、表層堆積物への元素の濃縮は南湖に比べて一層明瞭に観察される。Cu、Pb及びHgも堆積物の表層付近で濃度が高くなる傾向にある。これは、近年の人間活動によってこれらの元素の流入量が増えたこと、一度沈降したものが堆積物中のフミン物質(Cuの場合)や硫化物(PbやHgの場合)に吸着保持され、容易に移動しなかったためである。その他の28元素の分布は表層から下層までほぼ一様である。

堆積物表面に著しく蓄積するMn、As、Pに関して、表層堆積物中の元素濃度からそれにみあう元素の沈降速度を計算することができる。まずPの場合、湖の最深点付近の極薄い堆積物表層(0~2mm層)中の濃度0.25% (w/w)、堆積速度 $1.4 \text{ mm} \cdot \text{y}^{-1}$  [2]、及び堆積物の比重 $2.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  から、その沈降速度は

$25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ となる。また、北湖の表層2cmの平均リン濃度(1150 ppm)を用いて計算した場合は $11.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ となる。いずれの値も、セディメントトラップ実験から得られた値 $2.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  [3]に比べるとはるかに大きくなっている。同様に、Mnの沈降速度は $220 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ と計算され、セディメントトラップ実験による値 $12 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ の10倍以上である。またAsについては、琵琶湖への流入量が近年急激に増加した事実すら認められていない。このように、北湖の堆積物表面には、沈降速度から予測されるよりはるかに多量のMn、P、Asなどが存在することになる。これらの元素に対しては、湖水からの沈積だけではなく、堆積物の下層からの供給などを考慮する必要がある。

Mn、As、Pなどが高濃度で存在する層は堆積物表面の茶褐色の層、いわゆる酸化層であることが分かった。酸化層の厚さは、北湖の深部で2~3 mm、南湖の浅部で5~7 mmである。酸化層は還元層の黒灰色に比して茶褐色を呈しているために、肉眼で容易に識別できる。この色は主にFeやMnの水和酸化物に由来している。そして、この厚さは年間を通してほとんど変化しない。酸化層が維持されるためには、底層水中に溶存酸素(DO)が存在していることが必要である。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する傾向にあるが、DOが最低となる停滞期の後半においてさえ約4 mg/lの濃度(DO飽和度40%)を下回することは希である。これに

よって堆積物の表面を覆う酸化層は、北湖のほぼ全域で保持されている。南湖では、北湖より富栄養化が進行しているが、平均水深が4mと浅いために酸素が底層まで十分に供給され、DOの減少は通常観測されない。唯一の例外は、南湖浚渫域 [注1] であって、ここでは夏季成層期に底層水が無酸素状態となり酸化層が消滅する。ここで起こる化学反応の特徴は次節の後半で詳しく述べる。

一方、これまでに取り組んでいた研究結果から、湖成マンガン塊の存在が十分に予想されたので、1977年11月、琵琶湖北湖中央部一帯の表層堆積物の調査に併せて、湖底表面のマンガン塊の探査を行った。北湖最深部で採取し

たグラビティーコアサンプルの表層泥をフルイに移し丁寧に水洗して細泥を除くと、果して、黒褐色のマンガン塊が多数見つかった。マンガン塊の殆どはけし粒大であったが、中には小豆大のものがいくつか含まれていた(写真参照)。しかし、大きさに拘らずいずれのマンガン塊もさらに小さい粒子の凝集体で非常にもろく、少し力を加えるだけで細かく砕けた。森川と立川によって、琵琶湖では既に、湖成鉄の存在が知られているが [4]、今回見つかったマンガン塊はその形状、分布域、元素組成などの点で、湖成鉄とは別のタイプの酸化物であると予想される。この発見を動機にして、湖成マンガン塊の生成機構の究明に取り組む事に

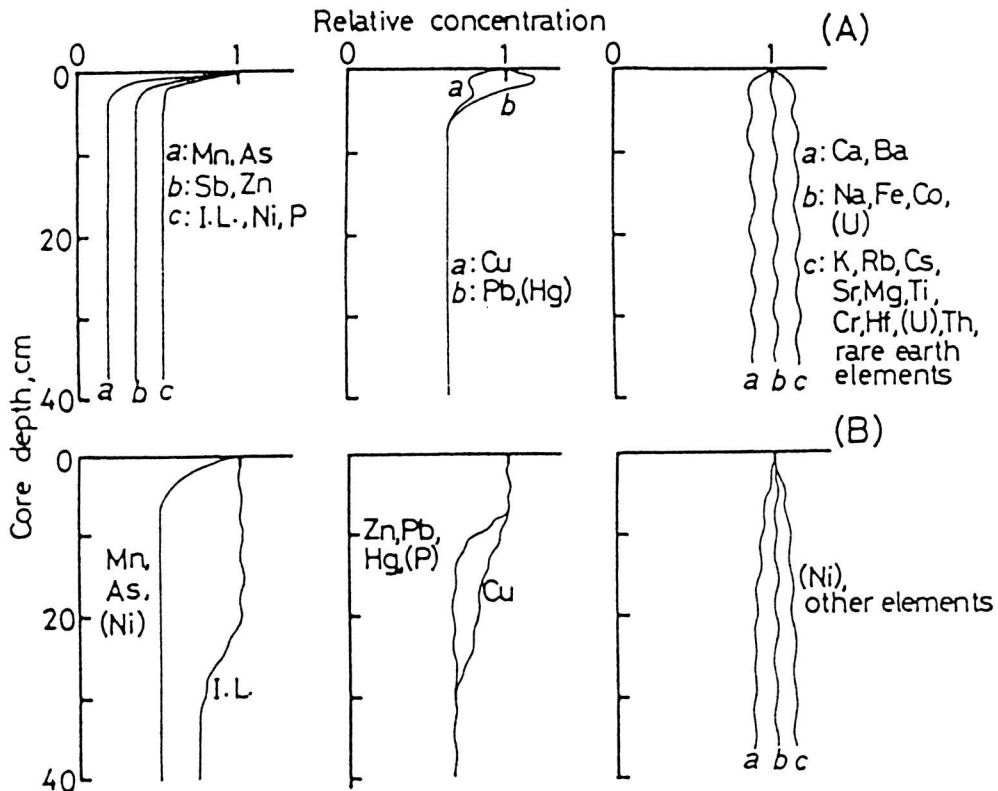


図1 堆積物中の元素の鉛直分布パターン A: 北湖中央部一帯; B: 南湖

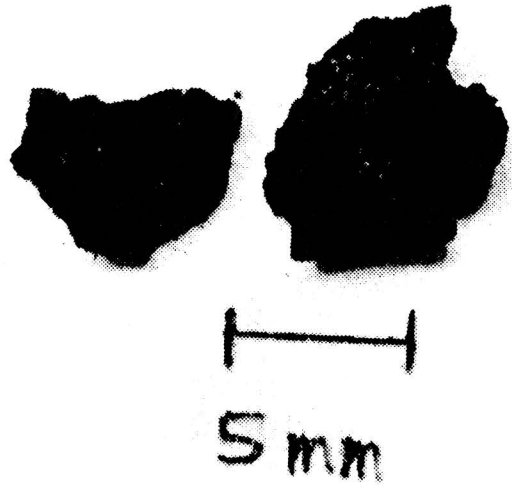
なったが、以下に続く本論は、これら一連の研究で明らかになった Mn の湖水と堆積物中における化学的並びに微生物学的動態，及び Mn の循環に伴って起こる他の元素の動態を詳述するものである。

### 3. Mn の循環機構

#### —酸化層への蓄積—

Mn は堆積物表面の極めて薄い酸化層に蓄積されるが、その蓄積機構を明らかにするためには、堆積物中の Mn の化学形態を知る必要がある。まず、蓄積された Mn を易置換性マンガンと水和酸化マンガンとに区別して分析した [5]。前者の Mn は、採取直後の堆積物 (湿試料) から 0.2 M 硫酸ナトリウムで抽出できる化学形であって、Mn (II) に相当する。また、後者は易置換性マンガン抽出し終わった試料中から亜二チオン酸ナトリウム (ハイドロサルファイトナトリウム,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) のクエン酸-クエン酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 6.5) で可溶化されるマンガンを抽出して、 $\text{MnO}_2$  が主成分である。

図2は、堆積物中の Mn の分布を化学形態別に描いたものである。北湖3地点と南湖1地点のいずれにも共通して、Mn が蓄積された表面酸化層では水和酸化マンガンの割合が高く、下層の還元層では逆にその割合が減少し、相対的に Mn (II) の割合が上昇する。この傾向は、南湖では比較的ゆっくりと起こるが、これは北湖と南湖の酸化層の厚さの違いを反映したものである。北湖と南湖の酸化層で最も特徴的な違い



【写真】 琵琶湖産マンガん塊

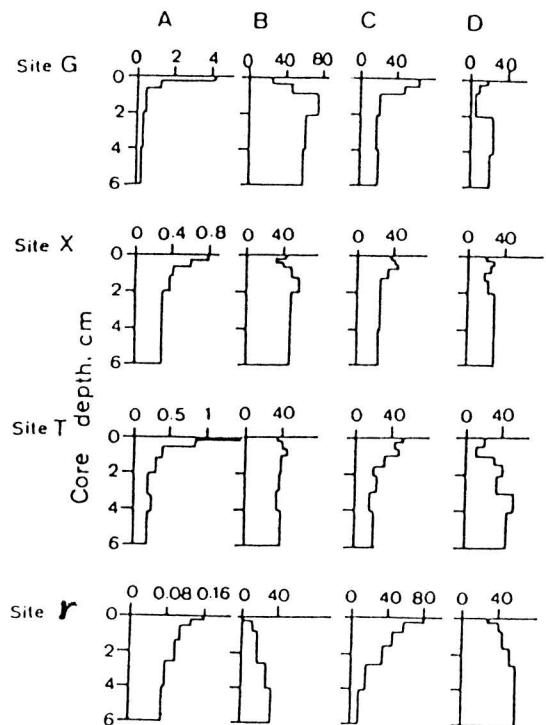


図2 堆積物中の Mn の化学形態  
A: 全マンガん濃度 (%); B: 易置換性マンガんの割合 (%); C: 水和酸化マンガんの割合 (%); D: その他の形態のマンガんの割合 (%); G, X 及び T: それぞれ北湖盆の水深 97, 90, 71m の地点; r: 南湖の水深 3m の地点 (文献 5 参照)

は、後者の表面にはMn(II)が全く存在しないのに対し、前者にはMn(II)が30~40%検出されることである。酸化層の薄い北湖の場合、下層の還元層から拡散によって表面酸化層に供給されるMn(II)は、その再酸化速度が比較的遅い(次節参照)ために完全に酸化されず、一部のMn(II)が酸化層に吸着保持されていると考えてよい。また、堆積物中の全マンガン濃度から易置換性と水和酸化マンガン濃度を差し引いたものは、鉱物由来のマンガン濃度に相当する。その割合は南湖で高くなるが、狭くて浅い南湖では流入河川の影響がより直接的に湖底堆積物に及んでいる結果である。

以上の結果を総合すると、Mnの循環機構は次のようになる。湖底に沈降した粒子状マンガン(風化残留物、プランクトン遺骸、碎屑有機物、酸化物等)は、風化残留物など一部分を除いて、

殆どの部分が還元層に埋没した段階で還元・脱着あるいは分解され、Mn(II)として間隙水に溶解する。還元層には、微量の硫化水素の存在が予想されるが、硫化マンガンの溶解度積が大きい( $3.16 \times 10^{-11}$ , [6])ので、硫化物生成によるMn(II)の不溶化は起こらない。間隙水に溶け出したMn(II)は、上方への拡散によって表面酸化層に達し、そこで再酸化されて水和酸化マンガンになるか、あるいはすでに酸化層中に多量に存在する水和酸化マンガんに吸着保持される。北湖では、Mn(II)の一部は酸化層を通り抜けて底層水に溶出する[注2]が、底層水中でも堆積物表層と同様の酸化・吸着反応が起こり、Mn(II)は水和酸化マンガン粒子となって再び堆積物表面に沈降する。Mnは還元層の上層と薄い表面酸化層並びに底層水中でこのような循環を繰り返し、次第に堆積物の表面に蓄積される。図3

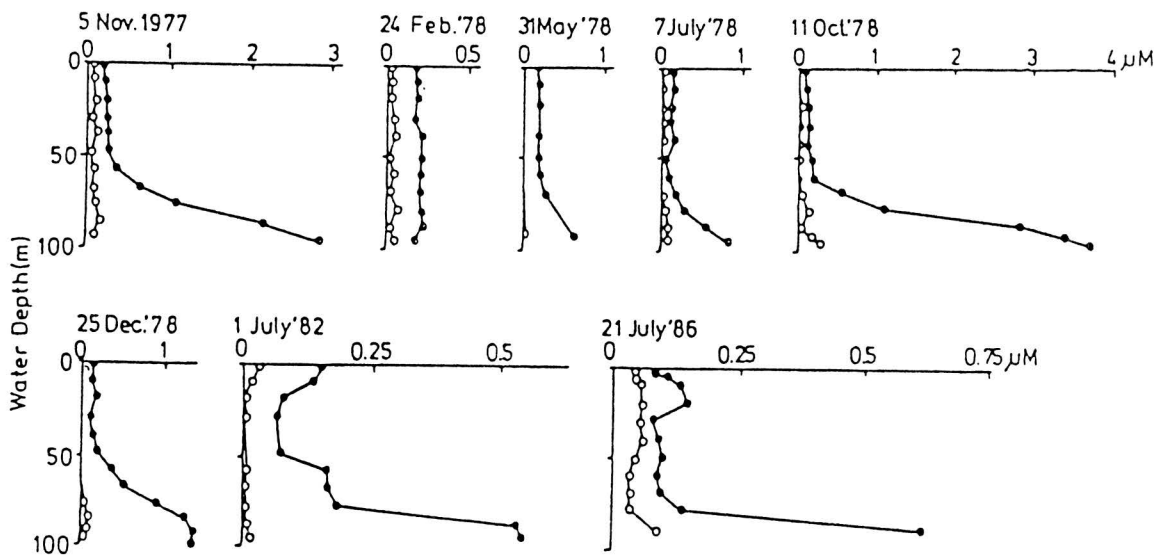


図3 最深部底層水中におけるマンガンの鉛直分布

●: 全マンガン; ○: 溶存態マンガン

は、琵琶湖最深部における水相中のマンガンの垂直分布である。

マンガンの酸化-還元サイクルは、堆積物表層の薄い酸化層つまり酸化還元界面で進行する。一方、これに類似の酸化還元界面が仮に湖水中に形成される場合、この界面を介してMnは同様の酸化-還元サイクルを繰り返して、湖水中にMnの豊富な層が出現してもよいはずである。果たして、この現象は南湖浚渫域で実際に観測できること

が分かった(図4)。この水域では夏季に底層水が無酸素状態となり[7]、底層の無酸素水と表層の酸素を含んだ水が接する界面(酸化還元界面)が湖底の上方5mのところ(図4)に形成され、比較的長期間継続して存在する。図4は、溶存態マンガン[D-Mn:主としてMn(II)]、溶存態鉄[D-Fe:主としてFe(II)]、懸濁態マンガン(P-Mn:主として水和酸化マンガン)、懸濁態鉄(P-Fe:水和酸化鉄あるいは硫化鉄)及びDOの湖水中

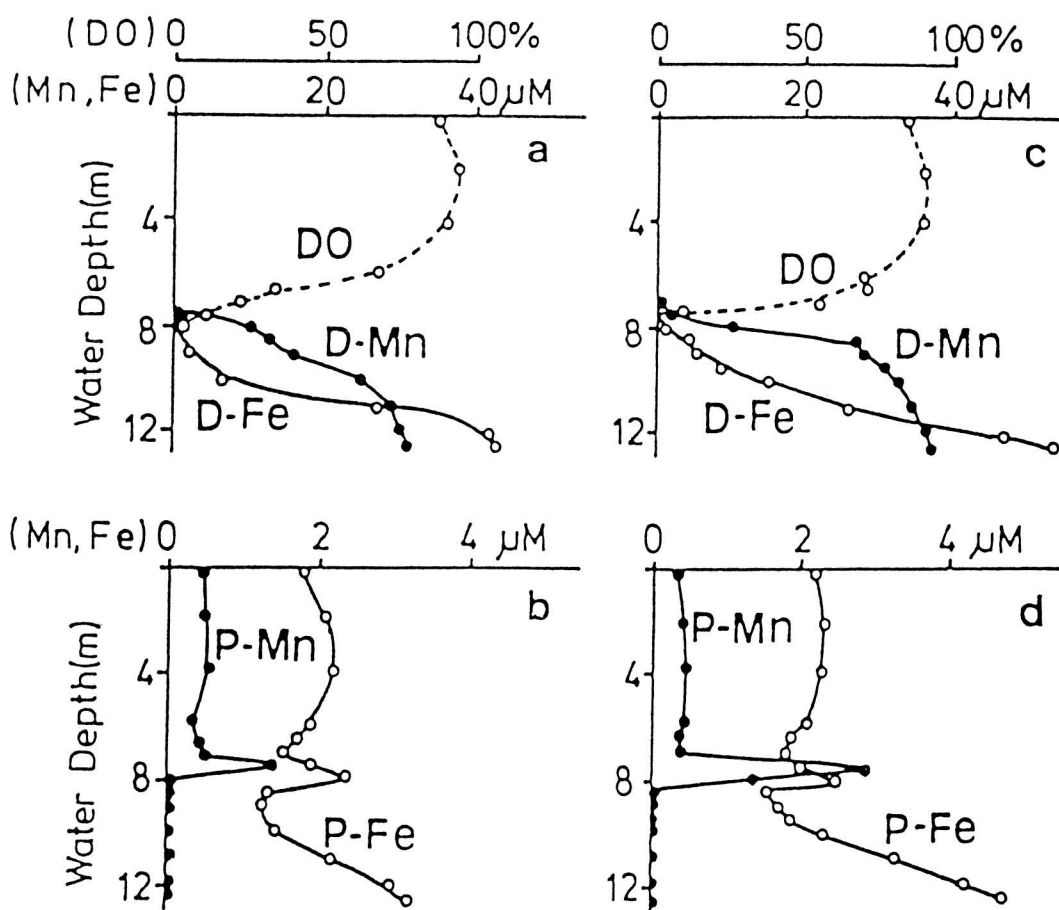


図4 南湖浚渫域における溶存酸素, マンガン, 鉄の鉛直分布

DO: 溶存酸素; D-Mn: 溶存態マンガン; D-Fe: 溶存態鉄; P-Mn: 懸濁態マンガン; P-Fe: 懸濁態鉄; 観測日: 1982年7月4日 (a,b), 1982年7月22日 (c,d)

の鉛直分布を示したものである [8]。酸化還元界面は水深約 8 m に形成される。堆積物から溶出した D-Mn はこの界面の約 0.5 m 上方で急激に減少し、それに伴って P-Mn が生成する。酸化還元界面直上に見られる P-Mn の分布極大が維持されるためには、(i) 8 m 以深の無酸素の水塊内で P-Mn が還元されて D-Mn が生じること、(ii) 下層から上方に拡散した D-Mn が、8 m 以浅の酸素を含んだ水塊に達すると迅速に酸化され、再び P-Mn となること、(iii) 上記の反応 (i) と (ii) が酸化還元界面を介してサイクルを形成することが必要である。Fe も Mn と同様に P-Fe の分布極大を酸化還元界面の近傍に形成するが、その極大は P-Mn より約 0.5 m 下層に現れる。P-Fe と P-Mn の分布極大が一致しないことは、Mn (II) -Mn (IV) 酸化還元平衡の電位が Fe (II) -Fe (III) 酸化還元平衡の電位に比べて高いことに起因するが、P-Fe と Mn (II) の間に相互作用が無いこと、すなわち、初期に生成する水和酸化鉄が Mn (II) を吸着しないこと、また併せて、Mn (II) の酸化を触媒しないことを示すものである。実際、無酸素の底層水を注意深く採取し、これに空気を吹き込むと、水和酸化鉄の沈殿が先ず生成し、その後水和酸化マンガンがゆっくりと生成する。酸化還元界面近傍の pH は約 6.8 で、そこには DO が上層から供給されるので、Fe (II) が速い速度で化学的に酸化される条件は整っている。しかし、Mn (II) が化学的に酸化されるには、この pH は低過ぎる。Mn (II) の酸化に対して、微生物による酸化など化学的な酸化以外の

機構が関与していると考えられる (次節参照)。先述の図 4 に見られるように、P-Fe は酸化還元界面近傍で分布の極大を示した後、下層に向かって再びその濃度が増加するが、これは硫化鉄の生成に基づくものである。他方、Mn は、硫化マンガンの溶解度が大きいために、底層水での P-Mn の増加は見られない。

#### 4. マンガンの沈殿機構

Mn (II) の酸化速度には pH が大きく影響する。pH 8.5 以上並びに  $pO_2 = 1.0$  atm の条件下では、DO による Mn (II) の酸化は観測できる程度の速さで自己触媒的に進行するが、pH 8 以下ではきわめて遅くなる [9]。砂、粘土、酸化物などが Mn (II) の酸化を触媒することが報告されている。例えば、pH 8 でも砂粒子や鱗織石 ( $\gamma$ -FeOOH) が共存すると Mn (II) の酸化が進行する [10、11]。しかし、砂や粘土粒子は pH 7 では Mn (II) の酸化速度に影響を与えないし [12]、 $\gamma$ -FeOOH による触媒反応も pH 8 以下では非常に遅くなるのも事実である [11]。

一方、多くの異なった自然環境、例えば土壌、海水、下水管、冷泉、湖水等において、Mn (II) の酸化が微生物によって容易に進行することが知られている。微生物による反応は通常 pH 6~8 で進む。著者らが研究対象としてきた北湖の底層水、堆積物間隙水及び南湖浚渫域の酸化還元界面は年間を通して pH 7 以下であるので、ここでは無機的な粒子による触媒作用よりもむしろ微生物が関与する酸化反応が優位に進行



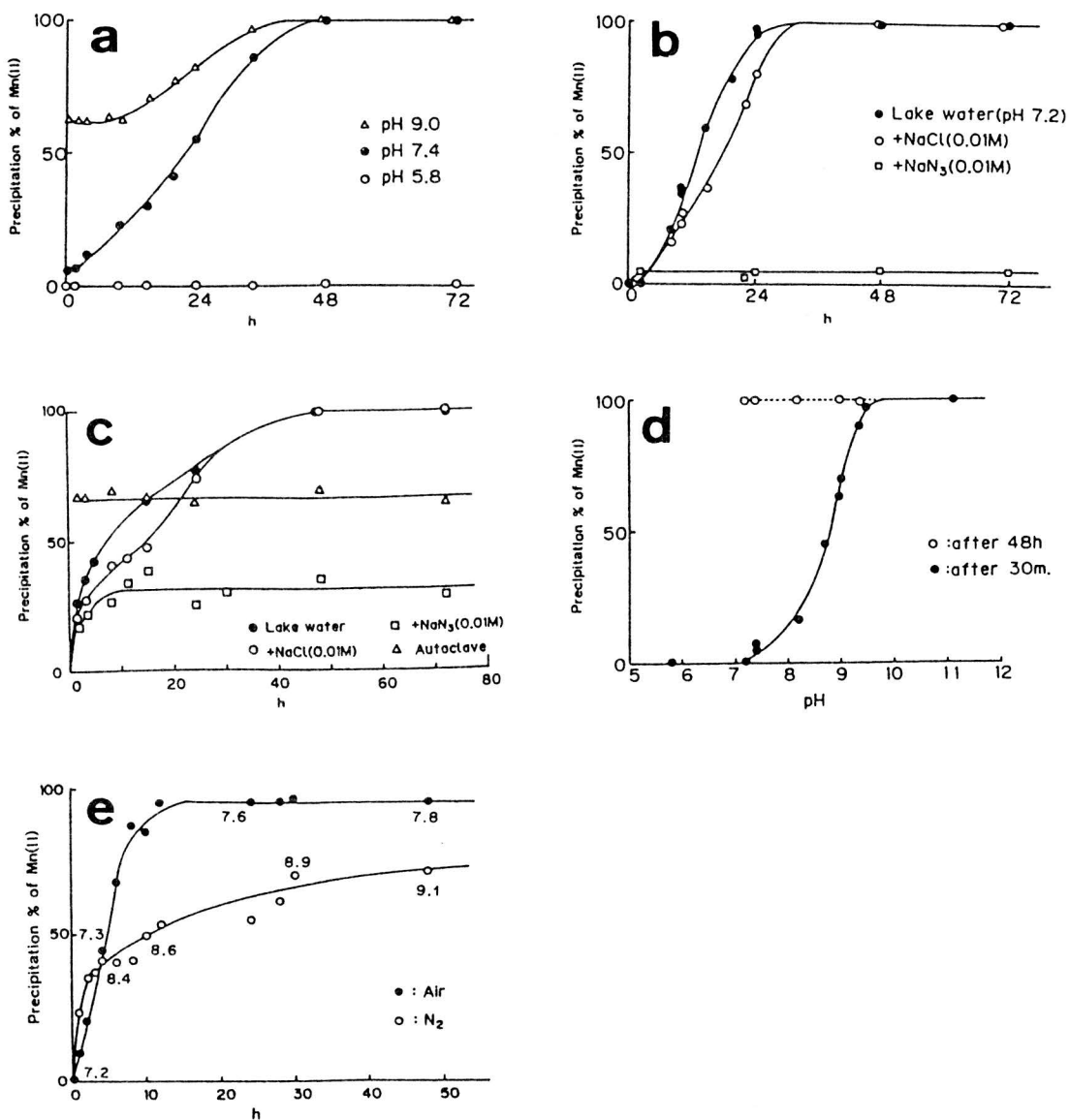


図5 マンガンの沈殿機構に対する実験室実験

- (a) 湖水試料中での沈殿生成の時間変化 (○: pH 5.8; ●: pH 7.4; △: pH 9.0; Mn (II) の初期濃度:  $1.8 \times 10^{-7}$  M; 温度: 25 °C)
- (b) 沈殿生成に対する NaN<sub>3</sub> と NaCl の添加効果 (pH = 7.2; 温度: 25 °C; ●: 湖水; □: 0.01M NaN<sub>3</sub> 添加; ○: 0.01M NaCl 添加; Mn (II) の初期濃度:  $1.8 \times 10^{-7}$  M)
- (c) 沈殿生成に対する NaN<sub>3</sub> と NaCl の添加効果並びに高温滅菌の効果 (pH = 8.5; 温度: 25 °C; ●: 湖水; □: 0.01M NaN<sub>3</sub> 添加; ○: 0.01M NaCl 添加; △: 高温滅菌)
- (d) 沈殿率-pH 曲線 (温度: 25 °C; ●: pH 調整後 30 分; ○: 48 時間後; Mn (II) の初期濃度:  $1.8 \times 10^{-7}$  M)
- (e) 沈殿生成に対する窒素通気の効果 (温度: 25 °C; ○: 窒素通気; ●: 空気通気; 図中の数値は各時点での pH を示す; Mn (II) の初期濃度:  $1.8 \times 10^{-7}$  M)



することになる。微生物が関わる酸化反応を確かめるために以下のような検討 (I) ~ (V) を行った [13]。

(I) 南湖から採取した pH 7.4 の試水に NaOH や HCl を加えて pH を変化させ、ゆっくりと攪拌しながらマンガンの沈殿率の経時変化を調べた結果を図 5a に示した。pH 7.4 では Mn の沈殿生成、つまり、Mn (II) の酸化反応はゆっくりと進行するのに対して、pH 5.8 まで低くすると予測していた通りに沈殿生成は全く起こらなかった。逆に高くして pH 9 に調整すると、調整した直後に Mn の一部が沈殿し、その後 2 時間の休止期間において再び沈殿生成が進行した。

(II) pH 7.4 の試水を孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過したり、試水にクロロホルムを添加したりすると、沈殿生成は全く起こらなくなった。

(III) pH 7.2 の試水に殺菌剤である  $\text{NaN}_3$  [注 4] を添加すると、Mn の沈殿生成は完全に阻害された (図 5b)。この化合物を加えると、試水のイオン強度を高め、それが Mn の沈殿生成の速度に影響する危惧があるが、NaCl を添加した参照実験が示すように、イオン強度の影響は殆ど無視しうるものである。

(IV) pH 8.5 に調整した試水に  $\text{NaN}_3$  を添加すると、Mn の沈殿率は一定値 (約 30%) に達して、反応が停止する (図 5c)。これは Mn (II) の酸化が  $\text{NaN}_3$  によって阻害される効果と後に述べるように、Mn (II) が懸濁物質 (SS) に吸着される効果が同時に起こった結

果である。

(V) 試水に高温滅菌や紫外線照射をほどこすと沈殿生成は目立って遅くなった [注 5]。

以上の事実はいずれも湖水中の Mn (II) の酸化が微生物の介在によって起こっていることを示している。

Mn (II) を含んでいる湖水の pH を調整すると、その直後から 30 分にかけて一定量の Mn が沈殿し、その量は pH の上昇に伴い増大する。図 5d は、30 分後の沈殿率と試水の pH との関係を示したものである。 $\text{NaN}_3$  を添加して生物反応を阻害した系でも沈殿率は pH と共に増大した (図 5b, 5c 参照) が、沈殿率-pH 曲線は図 5d のそれと一致した。試水に窒素ガスを通気した系 (図 5e) では、DO が除去されるので、Mn (II) の酸化は起こらない。窒素を通気すると、試水中の溶存二酸化炭素が揮散するので pH が上昇し、それにつれて Mn の沈殿率は高くなるが、先の場合と同様に沈殿率-pH 曲線は図 5d に一致した。

以上の結果から、pH を調整した直後に試水中で観察される Mn の沈殿生成は、SS への吸着の結果であると結論できる。pH 7 以上の水域では、SS への吸着も Mn の沈殿機構として重要であることが分かる。すなわち、水相に供給された Mn (II) はまず速い反応で SS に吸着し、引き続いて系内に残存する Mn (II) が微生物の介在によってゆっくり酸化されると考えられる。しかし、実際の琵琶湖で、どのような SS が Mn (II) を吸着するのか、またどのような種類の微生物が Mn (II) の酸化に関与して

いるのかについては不明である。pHが中性の水域では、SSの表面に生息するマンガン酸化細菌が重要な働きをしていると言われている。Chapnickら [14] は、オネイダ湖の好気的な底層水において、濾過が酸化を阻害することと、一度分離したSSをエタノールで処理し、再び濾過水に戻してもMn(II)の酸化が起こらないことを観測した。このことから、彼らは水和酸化マンガンの生成がマンガン酸化細菌の働きによってのみ起こると結論している。

以上の結果を総合すると、南湖浚渫域の酸化還元界面直上で起こる懸濁態マンガンの生成、北湖底層水に存在する高濃度の懸濁態マンガンの生成、並びに北湖の堆積物表層に見いだされるマンガン塊の生成など、pH 7近傍の環境で起こるマンガンの沈殿生成には、微生物による酸化反応が主要な働きをすると判断できる。加えて、琵琶湖では光合成が活発になる夏期にしばしばpH 8.5以上の水域が出現し、この時河川から流入する溶存態マンガンMn(II)は、SSへの吸着によって迅速に沈殿することになる。

## 5. 湖成マンガン塊の元素組成

北湖中央部のマンガン塊の分布域は、堆積物表層のマンガン濃度の高い地点と一致する(図6)。この地点は水深が約80mを超える琵琶湖の最深域でもあって、ここではMnの溶出と再沈殿のサイクルが繰り返され、高濃度の蓄積が可能となる。表1にマンガン塊と

マンガン塊が存在した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。マンガン塊はCa<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>などの2価の金属イオンとヒ酸やリン酸などの陰イオンを高濃度に含んでいる [15]。元素組成は五大湖の1つであるミシガン湖産のマンガン塊のものと類似している [16]。Asの蓄積はミシガン湖のグリーンベイのマンガン塊にも見られる特徴であり、また、Ba<sup>2+</sup>が高濃度で含有される事実は多くの淡水湖のマンガン塊に共通している [17]。水和酸化マンガンは、中性付近でアルカリ土類金属イオンや有機物との錯生成定数が小さいZn<sup>2+</sup>などの2価金属イオンを選択的に吸着・捕集する。これらの陽イオンに加えて、湖底から採取したマンガン塊や表層堆積物はヒ酸やリン酸などの陰イオンを濃縮しているという興味ある事実が知られている。これは後で詳しく述べるように、Mnの酸化-還元サイクルと連動した別の機構で説明されるものである。表層への蓄積はAsの場合程顕著ではない。

琵琶湖では、マンガン塊と類似の機構で生成すると考えられる湖成鉄が北湖の北部一帯で見い出される。琵琶湖から採取したマンガン塊と湖成鉄(フェロマンガン酸化物と総称する)と他の湖から採取された淡水成及び海成のフェロマンガン酸化物中の元素含量には極めて良好な比例関係が認められる(文献 [18] の表2と図2参照)。図7は、淡水成フェロマンガン酸化物(琵琶湖産も含む)と海成フェロマンガン酸化物の元素組成を比較したものであ

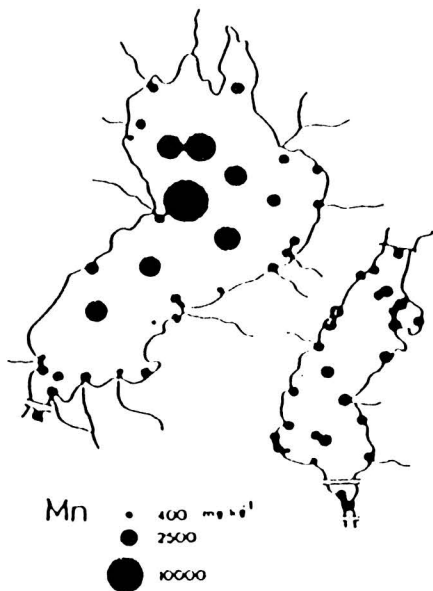


図6 琵琶湖表層堆積物におけるマンガンの水平分布

元素	マンガン塊	表層堆積物 G	表層堆積物 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

表1 マンガン塊と表層堆積物の元素濃度 (ppm)

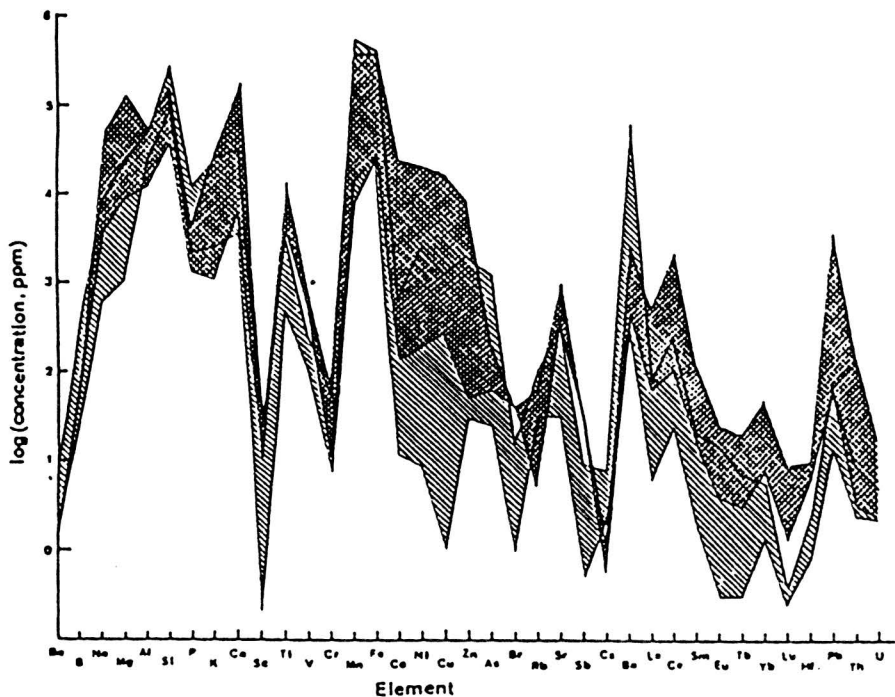


図7 淡水成及び海成フェロマンガン酸化物の元素濃度の比較

▨ : 淡水成フェロマンガン酸化物 ; ▩ : 海成フェロマンガン酸化物

る。元素の中には濃度の変動幅が二桁に及ぶものもある。しかし、一般的傾向として (i) 重金属や希土類元素の濃度は、淡水成酸化物に比べて海成のもので著しく高い、(ii) 主成分元素である Fe と Mn、アルカリ金属とアルカリ土類金属の一部、及び B、P、As などの陰イオンを形成する元素は、海成と淡水成のフェロマンガ酸化物に同程度含まれることが認められる。

フェロマンガ酸化物中の微量元素の濃度は、主成分元素の混合比 (Fe/Mn 比)、鉄やマンガ酸化物の構造、酸化物が生成する条件 (速度、pH 及び酸化還元状態) などに依存して変化すると言われているので、淡水成と海成のフェロマンガ酸化物での元素濃度の違いが何に起因するのかを判断するのは難しい。しかしいくつかの妥当な説明が可能である。例えば、重金属や希土類元素が海成酸化物に著しく濃縮される理由の一つは、海成酸化物が淡水成のものに比べ非常にゆっくりと生成されることである。すなわち淡水成酸化物の生成速度が数  $\text{mm}/10^3\text{year}$  [例えば、文献 17] であるのに対して海成は数  $\text{mm}/10^6\text{year}$  [例えば、文献 19] であって、このために、海成酸化物には海水中の微量陽イオンが吸着や共沈などの作用で長い時間をかけて集められる。海水の pH が通常淡水に比べて高い事実も重金属元素の海成酸化物への濃縮に有利に働いている。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び陰イオン性元素が海成酸化物に余り濃縮されない理由は、吸着力の弱いこれらのイオンでは、酸化物表面への吸着が、海水

中に多量に存在する  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  などの影響を強く受けるためである。

## 6. 水和酸化マンガンの新しい役割 —ヒ酸及びリン酸イオンの吸着—

As や P は、通常の好氣的な天然水中では、その大部分がヒ酸イオンやリン酸イオンとして存在する。それらを吸着・捕集するためには正の表面荷電を持つ SS が有効な吸着担体になる。従来、この SS の実体として、弱アルカリ～中性域に無電荷点 pH ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) を持つ水和酸化鉄、水和酸化アルミニウム及びある種の粘土鉱物などが推定されてきた [20]。実際、これらが陰イオンを蓄積している事実は多数知られており、既に述べた湖成鉄が As、P、B、V などを高濃度で含む [18、21] のもその例である。一方、水和酸化マンガンの  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  は約 2.3 と低く [22、23]、中性付近の環境では負に荷電するため、陽イオンを吸着する能力は高い [24、25、26] が、逆にリン酸イオン、ヒ酸イオン等の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、琵琶湖のマンガ塊には As や P の高度の濃縮が認められ、事実を説明するためには、水和酸化マンガとヒ酸イオンやリン酸イオンとの間に働く親和力について新しい機構を考える必要がある。

著者らは、比較的多量の 2 価陽イオンが共存する系では、水和酸化マンガ (例えば、 $\delta\text{-MnO}_2$ ) はヒ酸イオン [15] やリン酸イオン [27] をよく吸着するという現象を見いだした。いずれの場合も、2 価陽イオンが共存すると

水和酸化マンガンが陰イオンに対する有効な担体となることを示している。これは2価陽イオンを吸着した酸化物の表面が陽イオンの吸着量に応じて、中性から正に荷電されるようになるためである [26] [注6]。水和酸化マンガンを吸着する陽イオンの量は pH の上昇とともに増加するので、それに伴って水和酸化物表面もより正に荷電し、結果として陰イオンに対する吸着能が増大する。pH 3.5 から中性に向かって pH が上昇するとき、リン酸イオンの吸着率が増加するのはこのためである。しかしアルカリ性領域では、高濃度で共存する水酸化物イオンとの競争により、2価陽イオンの効果は目立たなくなり、陰イオンの吸着率は減少する。

2価陽イオンの有効性はイオン種によって異なる。リン酸イオンの吸着に対するアルカリ土類金属イオンの有効性を比較すると、その順序は  $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  となる [27] [注7]。この順序はアルカリ土類金属イオンの水和酸化マンガンへの吸着のし易さの順序と一致する。すなわち、pH 一定とい

う条件下では、水和イオン半径の最も小さい  $Ba^{2+}$  が最も多量に吸着し [24、26]、その結果リン酸イオンの吸着率が最も高くなる。また、2価陽イオンとして  $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  及び  $Ni^{2+}$  といった遷移金属イオンを用いた場合にも、水和酸化マンガンはリン酸イオンをよく吸着する [注8]。

以上の吸着実験の結果とマンガン塊や表層堆積物が Mn を始めとして  $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  などの2価陽イオンを多量に蓄積している事実 (第2、4節参照) から、As や P は以下のような機構で堆積物表層の水和酸化マンガン相に蓄積すると推察される (図8)。北湖の堆積物では、還元層の酸化還元電位が +100mV 以下になるので、As の一部は還元層で吸着力の弱い亜ヒ酸イオンに還元される。そこでは硫化物イオンも同時に生成される可能性があるが、その濃度は低いので、Mn の場合と同様、亜ヒ酸イオンは硫化物を生成することなく容易に間隙水に溶解する。溶け出した As は拡散によって表面酸化層に運ばれ、そこでヒ酸イオンに再酸化されて

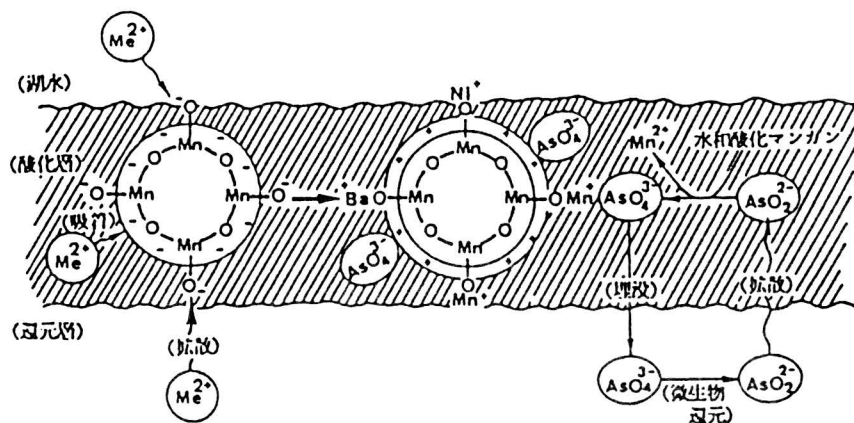


図8 ヒ素が堆積物表層の水和酸化マンガン相に蓄積される機構を示す模式図 (Me<sup>2+</sup> = Mn<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> など)

2価陽イオンに富んだ水和酸化マンガ  
ン相に吸着する。この時、堆積物表層  
の水和酸化マンガンは亜ヒ酸イオンの  
酸化剤としても有効に働く [28]。堆積  
物から塩酸で抽出されるヒ素は、堆積  
物表層では全てヒ酸イオンであるが、  
還元層では、一部が亜ヒ酸イオンであ  
る事実 [29] も上の機構を裏付けてい  
る。このようにAsでは、それ自身の酸  
化-還元サイクルの働きが、この元素  
の堆積物表層への蓄積を促進している。  
同時にリンも水和酸化マンガに吸着  
して堆積物表層に蓄積するが、リン酸  
イオンは水和酸化マンガンへの吸着力  
がヒ酸イオンに比べて弱いこと、リン  
酸イオンは還元層で形態変化しないこ  
となどの理由から、この元素の堆積物  
表層への蓄積はAsの場合程顕著ではな  
い。

注1) 矢橋帰帆島 (人工島) 建設のために、  
1978~1980年にかけて隣接水域より  
湖底泥 250万 m<sup>3</sup> を採取した。この浚  
渫によって、湖底には 500m x 500m x  
13m (深さ) の競泳プール型のくぼみ  
地が形成された。

注2) 難溶性硫化物を生成する鉄などはこ  
れによってしばしば可溶化が抑えら  
れる。これによってしばしば可溶化  
が抑えられる。

注3) Mnが堆積物から底層水へ溶出して  
いることは、夏季成層期の北湖底層水  
のMnが湖底に近づくほど高濃度と  
なる事実から明らかである (図3)。  
しかし、底層水中に存在するMnは  
大部分が懸濁態であるので、堆積物  
表層と底層水中で起こるMn(II)の  
酸化は、Mn(II)の一部が堆積物表面  
の酸化層を通過できる程度に遅いけ  
れども、底層水にMn(II)が蓄積し

ない程度に速いといった適当な速度  
を保持していると考えられる。

注4) NaN<sub>3</sub>はMn(II)を酸化する微生物に  
対する最も優れた阻害剤であるとさ  
れている [30]。

注5) 高温滅菌した試水の沈殿率は約70%  
であって (図5c)、この値は、NaN<sub>3</sub>を  
添加した場合に見られた値 (約30%)  
に比べて高い。この違いは滅菌操作  
中に試水のpHが上昇したり、SSが変  
質したりして、より多量のMn(II)が  
SSに吸着したためと考えてよい。こ  
れに対して、試水に紫外線を照射す  
ると、沈殿反応の阻害だけでなく、試  
水中の無機粒子や微生物からのMnの  
溶出が起こり、最終的には実験開始  
時より溶存マンガが増加した状態  
となる。

注6) ヒ酸イオンやリン酸イオンと2価陽イ  
オンとの溶解度積は比較的小さいの  
で、個々の吸着部位では、それらのイ  
オン間の反応も吸着に寄与している  
可能性がある。

注7) 琵琶湖水に含まれるCa<sup>2+</sup>とMg<sup>2+</sup>の濃  
度はそれぞれおよそ 2.5x10<sup>-4</sup> Mと  
8x10<sup>-5</sup> Mであり、リン酸イオンの吸着  
実験を行った系での両イオンの濃度  
にはほぼ匹敵する。

注8) 遷移金属イオンの場合には、アルカリ  
領域でのリン酸イオンの吸着率が時  
間と共に変化する (図9)。この現象  
は、Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>及びNi<sup>2+</sup>イオンのい  
ずれにおいても見られ、経時変化の程  
度はpHが高いほど大きい。これは、  
水和酸化マンガに吸着した陽イオン  
が酸化物上で酸化され、結果として  
水和酸化マンガンの正味の正荷電  
が減少したためと考えられる。高い  
pHではMn<sup>2+</sup>は自己触媒的に酸化され  
るし、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oに酸化される [3,  
32]。Ni<sup>2+</sup>はMn<sup>2+</sup>やCo<sup>2+</sup>に比べると酸



化されにくい、Niを生成したり、一部はやはり酸化されたりしていると思われる。

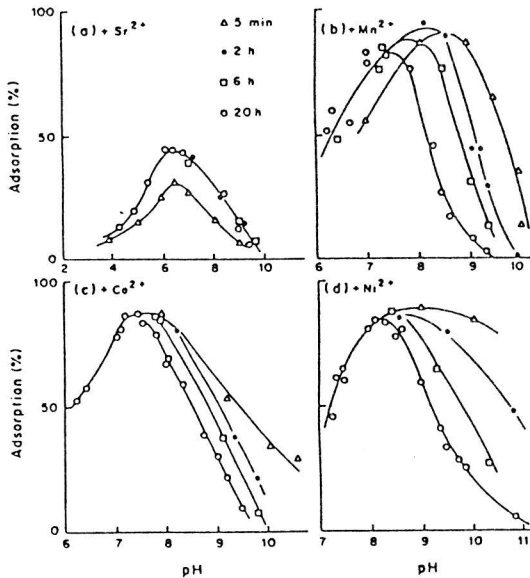


図9  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  が共存する系でのリン酸イオンの水和酸化マンガンへの吸着率の経時変化 (Mn:  $3.6 \times 10^{-4} M$ ; リン酸イオン:  $3.2 \times 10^{-6} M$ ; 2価陽イオン:  $2 \times 10^{-4} M$ ; 水温:  $25^\circ C$ )

#### 引用文献

1. T. Takamatsu, M. Kawashima, R. Matsushita and M. Koyama : Jap. J. Limnol., 46, 115-127 (1985) .
2. K. Kamiyama, S. Okuda and M. Koyama : Jap. J. Limnol., 43, 35-38 (1982) .
3. 前田, 三田村, 児玉, 江口, 来田, 河合, "びわ湖水の動態に関する実験的研究総合報告書(II)", 滋賀県琵琶湖研究所報告 No.86-A05 (1987) .
4. 森川、立川: 滋賀大学教育学部紀要 (自然)、15, 31-37 (1965) .
5. 川嶋, 中川, 中嶋, 塩田, 谷口, 板坂, 高松, 松下, 小山, 堀: 滋賀大学教育学部紀要 (自然), 28, 13-29 (1978) .

6. R. M. Smith and A. E. Martel, "Critical Stability Constants", vol.4 Inorganic Complexes, Pleum Press (1976) .
7. 寺島, 上田: 陸水学雑誌, 43, 81-87 (1982) .
8. 川嶋, 原, 板坂, 堀, 高松, 小山: 滋賀大学教育学部紀要 (自然), 33, 67-101 (1983) .
9. W. Stumm and J. J. Morgan, (1981) "Aquatic Chemistry", Wiley Interscience, (1981) New York.
10. J. D. Hem : Geol. Surv. Water Supply Pap. 1667D, 1-27 (1965) .
11. W. Sung and J. J. Morgan : Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 2377-2383 (1981) .
12. B. D. Meek, A. L. Page and J. P. Martin : Solid Sci. Soc. Amer. Proc., 37, 542-548 (1973) .
13. M. Kawashima, T. Takamatsu and M. Koyama : Water Res., 22, 613-618 (1988) .
14. S. D. Chapnick, K. H. Moore and K. H. Neilson : Limnol. Oceanogr., 27, 1004-1014 (1982) .
15. T. Takamatsu, M. Kawashima and M. Koyama : Water Res., 19, 1029-1032 (1985) .
16. D. N. Edgington and E. Callender : Earth Planet Sci. Lett., 8, 97-100 (1970) .
17. W. S. Moore, W. E. Dean, S. Krishnawami and D. V. Borole : Earth Planet Sci. Lett., 46, 191-200 (1980) .
18. 高松, 川嶋, 高田, 松下: 海洋化学研究, 6, 61-71 (1993) .
19. S. E. Calvert : Phil. Trans. Royal Soc. London, A. 290, 43-73 (1978) .
20. W. Stumm and J. J. Morgan, "Aquatic Chemistry", Wiley Interscience, New York (1981) .
21. T. Takamatsu, M. Kawashima, J. Takada and R. Matsushita : Jap. J. Limnol., 54, 281-291 (1993) .
22. J. W. Murray, J. Colloid Interface Sci., 46, 357-371 (1974) .
23. R. M. McKenzie : Aust. J. Soil Res., 19, 41-50 (1981) .
24. H. S. Posselt, F. J. Anderson and W. J. Weber, Jr. : Envir. Sci. Technol., 2, 1087-1093 (1968) .



25. R. R. Gadde and H. A. Laitinen : *Anal. Chem.*, 46, 2022-2026 (1974) .
26. J. W. Murray : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 505-519 (1975) .
27. M. Kawashima, Y. Tainaka, T. Hori, T. Takamatsu and M. Koyama : *Water Res.*, 20, 471-475 (1986) .
28. D. W. Oscarson, P. M. Huang, C. Deffosse and A. Herbillon : *Nature*, 291, 50-51 (1981) .
29. 高松, 川嶋, 小山 : *分析化学*, 28, 596-600 (1979) .
30. R. A. Rosson, B. M. Tebo and K. H. Nealson : *Appl. Env. Microbial.*, 43, 740-745 (1984) .
31. R. G. Burns : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 95-102 (1976) .
32. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", A Comprehensive Text, 2nd ed. Interscience, (1966) New York.

### 【英文要旨】

## A Comprehensive Study on the Formation Mechanism of Mn-concretion and Its Related Chemical Reactions in Lake Biwa

M. Kawashima

Faculty of Liberal Arts and Education, Shiga University, Otsu, Shiga 520, Japan

T. Takamatsu

National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

In the central basin of the northern part of Lake Biwa, Mn was found to be significantly enriched in the surface sediment, and in extreme cases formed Mn-concretion. This phenomenon resulted from repetition of the dissolution (as  $Mn^{2+}$ )-precipitation (as Mn-oxides) cycle of Mn across the redox boundary of the sediment. When the redox boundary appeared in the water column (this was actually observed in a dredged area in the southern part of the lake), Mn accumulated as the suspended Mn-oxides in the lowest layer of the epilimnion. In the dissolution-precipitation cycle, Mn-oxides were dissolved by chemical and/or microbial reduction to  $Mn^{2+}$  and it was precipitated again by microbial oxidation to Mn-oxides. In an aquatic environment of pH greater than 7, adsorption of  $Mn^{2+}$  onto suspended matter, including Mn-oxides, also contributes to the precipitation of Mn.

As and P were also found to be enriched in the surface sediment and Mn-concretion in the central basin. Mn-oxides, immediately after precipitation by the above mechanism, were found to adsorb divalent cations (i.e.,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ ) initially from the sediment pore water and/or the lake water, and were found to eventually be transformed into an effective scavenger for anions such as arsenate and phosphate. As accumulated to a greater degree than P. In the case of As, the redox cycle between arsenate ( $As^{5+}$ ) and arsenite ( $As^{3+}$ ) probably enhanced its accumulation.