



陸水域における微量元素の生物地球化学過程

杉山 雅人*

1. はじめに

このたび、第 30 回海洋化学学術賞（石橋賞）を授与されました。京都大学の理学部分析化学研究室、化学研究所放射化学研究室で、それぞれ藤永太郎先生、松井正和先生にご指導いただき研究を始めた頃、海洋化学に少し携りましたが、その後、研究対象を琵琶湖を主とする陸水域に移した私にとって、選考委員会から「その成果は海洋化学の研究に大きな指針となっている」との推薦理由をいただき、海洋化学学術賞受賞の榮に浴したことは、筆舌に尽くせない喜びです。

陸水学の研究を続けながら、いつも頭の隅には海洋学との比較がありました。湖での化学過程は海でのそれとどのように違っているのか、何が同じなのか、という問いを繰り返してきました。それは陸水化学と海洋化学をいつかは一つの化学、水圏化学として繋ぎたい、水圏化学の一方の発現が湖沼であり他方のそれが海洋である、そのような理解を築きたいと願ってきたからです。まだ全くそうした段階には至っていませんが、この受賞を機に、さらに一歩前に進みたいと思います。

陸水化学と海洋化学は違う、元素は同じであっても湖と海で動きや分布が異なると最初に実感したのは Ba の研究によってです。分析化学研究室で海での Ba の分布を勉強したことも

あって、放射化学研究室で海水中の Ba の定量について研究しました。当時、ようやく普及し始めた誘導結合プラズマ発光分析法を用いて海水を直接に分析する方法を検討し、その方法によって太平洋と日本海での Ba の鉛直分布を明らかにしました (Sugiyama et al., 1984)。既に海洋での Ba の鉛直分布は報告されていましたが、われわれの分析でも Ba 濃度は水深とともに増加する分布にあることが確かめられました。いわゆる、【植物プランクトンなどによる表層での摂取】 - 【懸濁態への移行、粒子としての沈降】 - 【深層での粒子の分解と内在成分の再溶解】に基づく生物介在型（栄養塩型）の分布です (中山, 1986)。ところがこの後、陸水域での研究を始めると、琵琶湖では停滞期末期に Ba 濃度は水深とともに減少する分布を示しました (Sugiyama et al., 1992)。海では数千 m、湖では数十 m という水深の違いはあるものの、好対照な分布になることは不思議でしたし、新鮮でもありました。琵琶湖のような分布は、沿岸海域でも他の湖でも全く報告されていなかったからです。

もう一つは V の分布です。これも湖と海では逆になります。琵琶湖での V 濃度は、停滞期に表層で高く深層で低い分布を示します (Sugiyama, 1989)。停滞期の開始によって、春から夏に向かって表層での濃度が増加し、秋か

*京都大学大学院 人間・環境学研究所 教授

第 35 回石橋雅義先生記念講演会（平成 27 年 4 月 25 日）講演

ら冬には減少して、次の年の春には前年の春の濃度に回復します。しかし、海でのVの分布は、表層から深層までほぼ均一あるいは表層で少し低い鉛直分布となります (Jeandel et al., 1987; Collier, 1984)。

なぜこのように、湖と海で全く異なる分布となるのでしょうか。疑問が湧き、それを解き明かしたいと考えるのは必然と言えます。

海での元素の分布と動態は世界中で活発に研究されてきました。今では、ほぼ全ての元素の鉛直分布が明らかになり、それらは周期表になぞらえて示されてもいます (野崎, 1992)。しかし、琵琶湖は最大水深 104 m、平均水深 41 m、総塩濃度 48 mg/L、海は最大水深 10,920 m、平均水深 3,729 m、総塩濃度 35 g/L です (表 1)。両者には大きな違いがあります。2つの水域における元素の化学過程をすぐさま比べるには無理があります。この意味から、巨大淡水湖と塩

湖を琵琶湖と海の間で介在させれば、より体系的な理解に繋がるのでは、と考えました。このことが後述するバイカル湖や塩湖での研究を始めた理由です。

以下に、海でのものと対比させながらこれまでの研究の成果を紹介します。

2. 湖と海における元素分布 類同と相違

BaとVの例に見られるように、湖と海での元素分布には時に大きな違いが現れます。しかしながら、湖や海での元素濃度を支配する水中や水/堆積物界面での反応は本質的に共通していると考えられます。図1には琵琶湖と外洋深層水の溶存態元素濃度 C_{Biwa} と C_{Sea} の、図2には湖と海での水/マンガン塊間での元素分配比 D_{Biwa} と D_{Sea} の対数関係を示しました (杉山, 2005a)。濃度と分配比ともに良い相関にあり、湖と海での元素分布の支配要因が同じものであ

表 1. 琵琶湖、バイカル湖、ワン湖、海の形態と水質の特徴.

	琵琶湖	バイカル湖	ワン湖	海
面積 (km ²)	674	31,500	3,522	3.62×10^8
容積 (km ³)	28	23,000	576	1.35×10^9
最大水深 (m)	104	1,620	451	10,920
平均水深 (m)	41	740	163	3,729
湖面標高 (m)	86	456	1648	0
pH	6.7~9.1	7.0~7.8	9.4~10.1	8.2
総塩濃度 (g/L)	0.048	0.097	16	35
Na (mmol/L)	0.29	0.15	332	480
K (mmol/L)	0.045	0.023	11.2	10
Mg (mmol/L)	0.085	0.13	3.96	55
Ca (mmol/L)	0.30	0.39	0.040	11
アルカリ度 (meq/L)	0.71	1.09	146	2.2
Cl (mmol/L)	0.21	0.012	153	560
SO ₄ (mmol/L)	0.091	0.057	23.5	29
U (nmol/L)	0.073	1.8	387	14
V (nmol/L)	2.3	7.0	989	32
Mo (nmol/L)	2.9	13	95	107
W (nmol/L)	0.036	0.26	92	0.07

参考: 杉山ら (2001), 杉山 (2005a), Kozhova and Izmet'eva (1998), Reimer et al. (2009), 望月・杉山 (2015), 国立天文台 (2007), 一色 (2005).

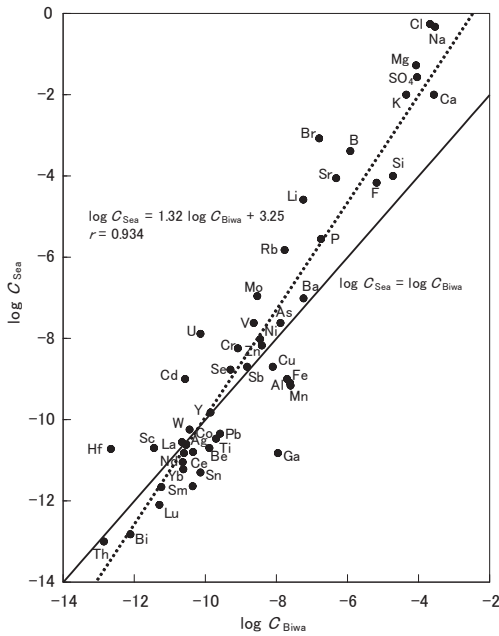


図1 琵琶湖の溶存態元素濃度 (C_{Biwa}) と海の溶存態元素濃度 (C_{Sea}) の関係。

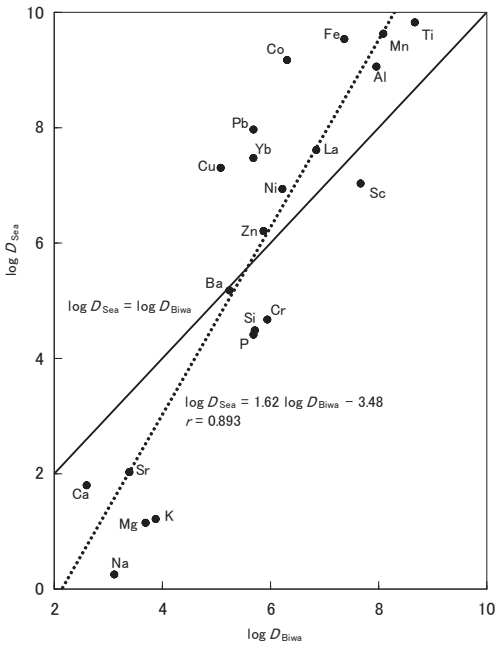


図2 琵琶湖成マンガン塊への元素分配比 (D_{Biwa}) と海成マンガン塊への元素分配比 (D_{Sea}) の関係。

ることを示唆しています。

湖と海での元素分布の支配要因、それは湖や海の底に存在するマンガン塊や堆積物へのイオンの吸着にあると考えられます。詳しい議論は省きますが、湖水（海水）／堆積物間の元素の分配が吸着反応によって支配されている、言い換えれば吸着反応が湖水中（海水中）の元素濃度を律しているとする、同電荷のイオンの分配比の対数値は加水分解定数あるいは酸解離定数の対数値と直線相関にあることとなります。これは表面錯体生成モデルに基づけば、湖や海での水／マンガン塊間でのイオン M^{z+} 、 X^{y-} の分配比 D_M 、 D_X は

$$\log D_M = a \log K_{hyd} + b$$

$$\log D_X = c \log K_a + d$$

と表されるからです（杉山, 2005b）。ここで K_{hyd} は陽イオン M^{z+} の加水分解定数、 K_a は酸 $HX^{(y-1)-}$ の解離定数、 a 、 b 、 c 、 d はその吸着反応系における定数です。

この考えに基づき、琵琶湖と海でのマンガン塊への陽イオンの分配比に対して加水分解定数をプロットしたものが図3、図4です（杉山, 2005b）。図中に示す実線は、MnとFeを除く元素について得られた線形回帰式との偏差が±1である領域を示しています。琵琶湖でも海でも $\log D$ と $\log K_{hyd}$ は基本的に直線関係にあることが分かります。湖でも海でも吸着反応によって元素の除去が起こっていることが示唆されます。

琵琶湖での回帰直線の傾きが海に比べて小さいのは、元素の水中溶存濃度の違いによります。加水分解定数が小さいNa, Mg, Caといった主要元素の濃度は琵琶湖で低く海で高くなっています。一方、加水分解定数が大きいAl, Co,

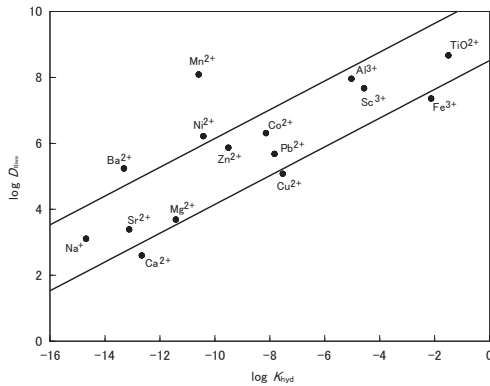


図3 琵琶湖成マンガン塊への元素分配比 (D_{Biwa}) と加水分解定数 (K_{hyd}) の関係.

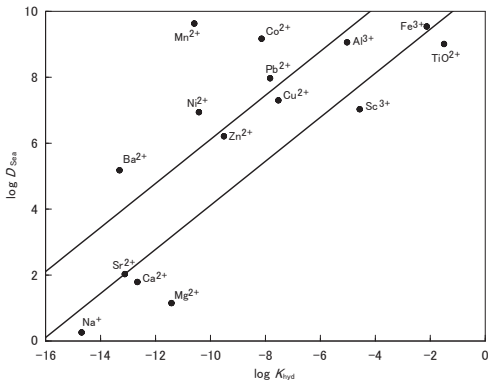


図4 海成マンガン塊への元素分配比 (D_{Sea}) と加水分解定数 (K_{hyd}) の関係.

Pbなどの微量元素の濃度は、主要元素とは逆に琵琶湖で高く海で低い値にあります。加えて、水和マンガン酸化物や水和鉄酸化物への化学成分の吸着はLangmuir型の吸着等温式に従い、平衡時の水相中の元素濃度が低いほど分配比が大きいという特徴を持ちます (Posselt et al., 1968; Gray and Malati, 1979)。このため、図の左下に位置するMg, Ca, Sr, Naの分配比は海水よりも琵琶湖で高くなり、右上に位置するAl, Sc, Pbなどの分配比は逆に琵琶湖で小さくなります。分配比にはpH, 共存イオンなども影響しますが、上述の現象は淡水湖と海洋の比較研究のうえで極めて興味深いものです。

図1と図2にもどりますが、これらの図に基づけば、琵琶湖と海での濃度と分配比から元素を分類できます。2つの図に示されるように、 $C_{Biwa} \approx C_{Sea}$ かつ $D_{Biwa} \approx D_{Sea}$ であるBaを基準にとると、その他の元素は次の3群に分けられます。

- A群： $C_{Biwa} < C_{Sea}$ かつ $D_{Biwa} > D_{Sea}$ である元素。
Ca, Cr, K, Mg, Na, P, Sc, Si, Sr.
- B群： $C_{Biwa} > C_{Sea}$ かつ $D_{Biwa} < D_{Sea}$ である元素。
Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Ti, Yb.
- C群： $C_{Biwa} < C_{Sea}$ かつ $D_{Biwa} < D_{Sea}$ である元素。
La, Ni, Zn.

ちなみに、 $C_{Biwa} > C_{Sea}$ かつ $D_{Biwa} > D_{Sea}$ となる元素は存在しません。濃度と分配比について、これらの関係が成立する最大の理由は、上述したようにマンガン塊のような水和酸化物への吸着は、Langmuir型の吸着等温式に従うことです。このことは、A群元素について琵琶湖は海よりも溶存濃度が低く ($C_{Biwa} < C_{Sea}$) 分配比が大きい ($D_{Biwa} > D_{Sea}$) こと、B群元素について琵琶湖は海よりも溶存濃度が高く ($C_{Biwa} > C_{Sea}$) 分配比が小さい ($D_{Biwa} < D_{Sea}$) こととよく対応しています。

第二の理由は、琵琶湖と海で溶存有機物質 (DOM) の濃度が違うことにあります。B群元素のうちCo, Cu, Pbは C_{Biwa}/C_{Sea} 比がそれぞれ5.9, 3.9, 5.8と両者の濃度に大差はありませんが、分配比は $D_{Biwa} \ll D_{Sea}$ であって、 D_{Biwa}/D_{Sea} 比はそれぞれ1/710, 1/170, 1/190の値を示します。同じB群でもAlは C_{Biwa}/C_{Sea} 比が20, D_{Biwa}/D_{Sea} 比は1/13です。Co, Cu, Pbの D_{Biwa}/D_{Sea} 比はAlのそれに比べて異

常に小さくなっています。また、C群元素は、 $C_{Biwa} < C_{Sea}$ であるのに $D_{Biwa} < D_{Sea}$ となっています。これらの現象には、DOMが影響しています。外洋に比べて、湖にはDOMが高濃度に存在しています (Stumm and Baccini, 1978)。Co, Cu, PbやC群元素は、DOMと安定で可溶性錯体やコロイドを形成しやすいと言われています (松永・五十嵐, 1982)。その結果、湖ではマンガン塊への元素の吸着が妨げられて、分配比が小さくなると考えられます。

Baの分配比は琵琶湖と海でほぼ一致しています。湖と海でのpHとイオン強度の違いは分配比に影響します。陽イオンの場合、pHが低くイオン強度が高いほど分配比は小さくなります。湖は海に比べてpHもイオン強度もともに低い値を示します。したがってBaの場合はこ

れらの効果が相殺されていると考えられます。また、Baは C_{Biwa} と C_{Sea} が同程度であり、DOMとも錯体等をあまり形成しません。こうした理由から $D_{Biwa} \approx D_{Sea}$ となると考えられます。

3. 水域の酸化還元環境の変動と微量元素の分布

水域の酸化還元環境の変動は、さまざまな化学成分の分布と化学過程に大きな影響を与えます。そして、その影響は二つに分けられます。一つは直接的な影響であって、窒素(NO_2^-/NO_3^- など)、マンガン(Mn^{2+}/MnO_2 など)、鉄(Fe^{2+}/Fe_2O_3 など)、硫黄(HS^-/SO_4^{2-} など)などの酸化還元活性元素に対してのものです。もう一つは間接的、二次的な影響であって酸化還元活性元素の挙動の変化を介して、他の元素の

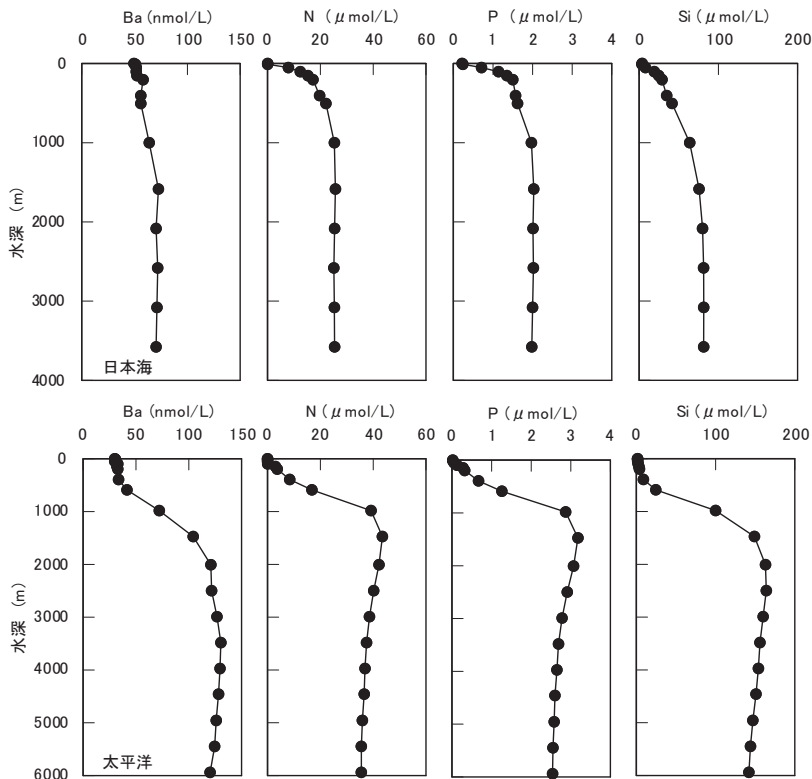


図5 海での溶存態のバリウムと栄養塩の鉛直分布。

分布と化学過程が影響を受けるものです。この典型的な例が Ba です。

前述したように海での溶存態 Ba は水深とともに濃度増加します (図 5; Sugiyama et al., 1984)。【植物プランクトンなどによる表層での摂取】 - 【懸濁態への移行, 粒子としての沈降】 - 【深層での分解と内在成分の再溶解】といういわゆる生物ポンプの影響を受けるからです。しかし、海とは逆に琵琶湖での溶存態 Ba 濃度は停滞期末期に深水層で減少します (Sugiyama et al., 1992; Sugiyama and Hori, 1995)。このとき、懸濁態 Ba 濃度 (自生画分: 湖内部での生物地球化学反応により生成した粒子状懸濁物質によるもの) は、逆に深水層で増加します (図 6, Sugiyama and Hori, 1995)。これは生物ポンプとは関係せず、深水層が停滞期末期に弱酸化的になることに由来しています。季節に関わ

らず湖底堆積物深部は常に還元的で、マンガン酸化物の還元溶解、生成した Mn^{2+} イオンの上層ならびに堆積物表面への拡散が起こっています。循環期や停滞期初期のように堆積物表面が酸化的である場合には、下層から拡散してきた Mn^{2+} イオンは堆積物表面で再酸化され沈殿します。しかし、停滞期末期には底層での有機物の分解に伴って溶存酸素が減少し、湖底堆積物表面は弱酸化的になります。このため、 Mn^{2+} イオンの酸化速度が遅くなります。有機物の分解に伴う底層水 pH の低下もこれに拍車をかけます。 Mn^{2+} イオンの酸化速度は pH の低下とともに遅くなるからです。すると堆積物表面に拡散してきた Mn^{2+} イオンの一部は、そこで酸化されることなく湖水相に拡散し、底層で酸化され沈殿するようになります。このとき、湖水中の溶存態 Ba はマンガン酸化物に吸着され、

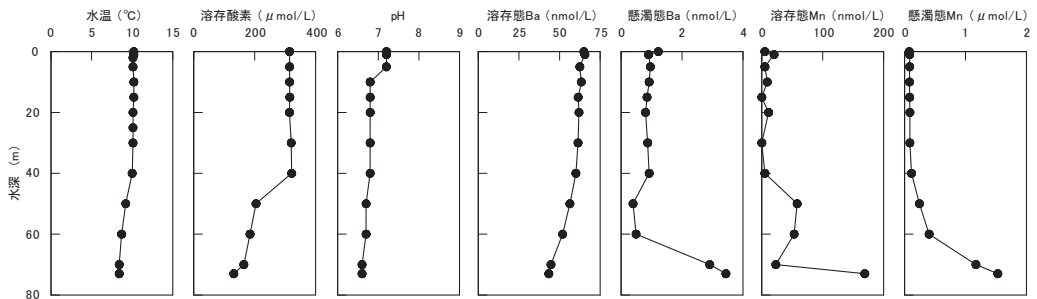


図 6 琵琶湖での溶存態と懸濁態のバリウムの鉛直分布。懸濁態濃度は自生画分によるもの。

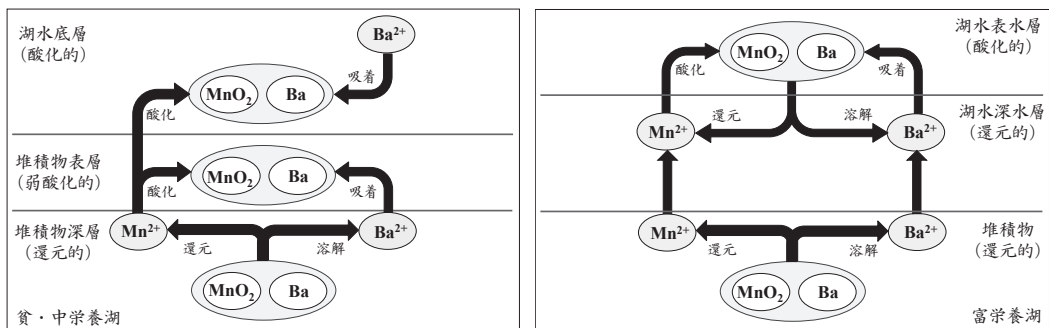


図 7 貧・中栄養湖と富栄養湖でのバリウムの化学過程。

懸濁態へと変わります (図7)。こうして水深とともに濃度減少する溶存態 Ba, 湖底付近で濃度増加する懸濁態 Ba の分布が形成されます (図6)。このとき溶存態 Mn, 懸濁態 Mn の濃度はともに湖底付近で増加していて、この過程によって Ba の濃度変動が起きていることを示唆しています。

このような分布は、アルカリ土類元素 (Mg, Ca, Sr, Ba) の中で Ba だけに見られます。これは、これらアルカリ土類元素の中で Ba が最もマンガン酸化物に吸着しやすいこと、湖水中で Ba の溶存態濃度が最も低いことによっていいます。琵琶湖湖水とマンガン酸化物を用いた吸着実験を行うと、このことが容易に示されます。湖底付近で観測される懸濁態 Mn 濃度に匹敵する水和マンガン酸化物をろ過湖水に添加すると、Ba だけが濃度減少します (表2; Sugiyama et al., 1992)。一方、水和鉄酸化物ではこのようなことは起こりません。鉄酸化物への Ba の吸着はマンガン酸化物ほどには起こらないからです。

海では一般にはこのような分布は見られません。なぜなら、2000年のタイムスケールではあっても、海洋深層水の大循環により底層水が順次更新されるので、堆積物表面は十分に酸化しているからです (野崎, 1994)。ここに湖と海の違いが現れます。海 (特に外洋) に比べて生物生産量が圧倒的に高い湖では、水温や塩分によって水が成層すると底層水は容易に弱酸化的・還元的になります。

底層水から完全に溶存酸素が消失し、還元的となった水域では、Ba の分布は上述のものからさらに変化します。琵琶湖南湖浚渫水域は湖水が富栄養であるために、夏季に深水層の溶存酸素が涸渇します (寺島・上田, 1982; Kawashima et al., 1985)。すると、溶存態、懸濁態双方の Ba は図8のように中層域で極大値

表2. 水和酸化物の添加による琵琶湖湖水からのアルカリ土類元素の除去

水和マンガン酸化物の添加			
Mn 添加 (µg-Mn/L)	46	92	230
pH	6.8	7.2	7.2
元素	吸着率 (%)	吸着率 (%)	吸着率 (%)
Mg	<0.1	<0.1	<0.1
Ca	<0.1	<0.1	<0.1
Sr	<0.1	0.1	0.4
Ba	7.5	19.4	42.7
水和マンガン酸化物の添加			
Mn 添加 (µg-Mn/L)	451	900	1800
pH	7.1	7.1	7.0
元素	吸着率 (%)	吸着率 (%)	吸着率 (%)
Mg	0.1	0.2	0.5
Ca	0.4	0.8	1.7
Sr	1.0	2.4	5.6
Ba	71.1	88.8	97.6
水和鉄酸化物の添加			
Fe 添加 (µg-Fe/L)	265	1060	10600
pH	7.1	7.1	7.0
元素	吸着率 (%)	吸着率 (%)	吸着率 (%)
Mg	<0.1	<0.1	0.1
Ca	<0.1	0.1	0.4
Sr	<0.1	0.2	0.7
Ba	0.2	1.2	4.8

を描く分布となります。これは溶存酸素が涸渇した水深直下に MnO_2/Mn^{2+} 酸化還元フロントが形成されることと密接に関連しています (Sugiyama and Hori, 1994)。堆積物内の水和マンガン酸化物の還元により生成し湖水相に溶出した Mn^{2+} イオンは、溶存酸素が涸渇した深水層では酸化されず、表水層下部にまで拡散します (図7)。表水層下部には溶存酸素が存在しているので、その水深で Mn^{2+} イオンは水和マンガン酸化物へと酸化されます。生成した水和マンガン酸化物粒子は深水層に沈降し、再び還元溶解します。このようにして MnO_2/Mn^{2+} 酸化還元フロントが形成されます。そこでは懸濁態マンガンの濃度が極大となり、鋭いピーク

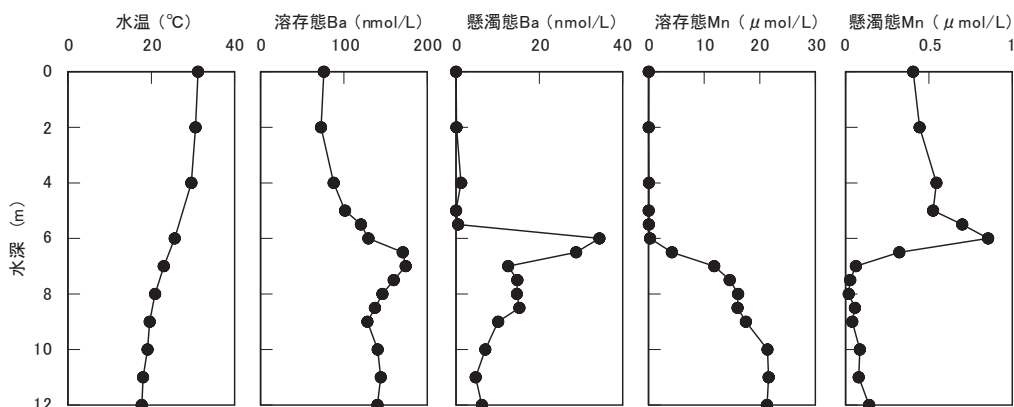


図8 琵琶湖南浚渫水域での溶存態と懸濁態のバリウムの鉛直分布。懸濁態濃度は自生画分によるもの。

を持つ鉛直分布が現れます。堆積物内の水和マンガンの還元溶解によって Mn^{2+} イオンとともに水中に負荷された Ba^{2+} イオンは、 Mn^{2+} イオンと同様に上層へと拡散して、 MnO_2/Mn^{2+} 酸化還元フロントで析出するマンガン酸化物に吸着されます。 Ba^{2+} イオンを吸着したマンガン酸化物粒子は沈降・還元溶解して、 Ba^{2+} イオンを再び湖水相に供給します(図7)。こうして図8のようなBaの鉛直分布が形成されます。

BaはMnの挙動を介して水域の酸化還元環境の変化を間接的に反映する元素の典型例です。しかも、その分布は貧・中栄養湖と富栄養湖では大きく異なっています。マンガン酸化物に吸着しやすい金属元素の場合、多かれ少なかれこのような化学過程にあるものと考えられます。ただ、溶存濃度の関係で、Baではその変化を捉えやすいのです。恐らく、鉄酸化物に吸着しやすい陰イオンでもこのようなことが観察されると推測されます。

4. 水域の酸塩基性環境の変動と微量元素の分布

湖では生物生産の盛衰によって、湖水のpHが明瞭な季節変化をします。光合成と呼吸に

よって水中二酸化炭素の消費と負荷が起こるからです。琵琶湖では春から夏にかけて表水層のpHが上昇し、秋から冬に向かって低下します。これを毎年繰り返す。循環期末期の3月には、表水層のpHは前年の3月とほぼ同じ7.0~7.2付近に回帰します。一方、底層のpHは停滞期になると徐々に低下し、その末期には6.6~6.8になります。このような湖水の酸塩基性環境の変動は微量元素の分布と動態にも影響を及ぼします。この典型例がVです。

琵琶湖表水層でのV濃度はどの地点でも春から夏にかけて増加し、秋から冬に向けて減少します。循環期末期の3月に最低濃度となりますが、これは前年の3月の値とほぼ同じです(図9, Sugiyama, 1989)。濃度増加は表水層に限られ、深水層での濃度は一年を通してほぼ一定です(図9; 図10)。季節変化、鉛直分布ともに、V濃度の変化はpHのそれとよく一致しています。すなわち、このような変化の原因は、湖水相のpH変動と湖水/堆積物間でのVの吸着・脱離反応にあります(Harita et al., 2005)。Vは弱酸性から中性領域においては水和鉄酸化物によく吸着しますが、塩基性になると水和鉄酸化物から脱離します(桑本, 1960)。

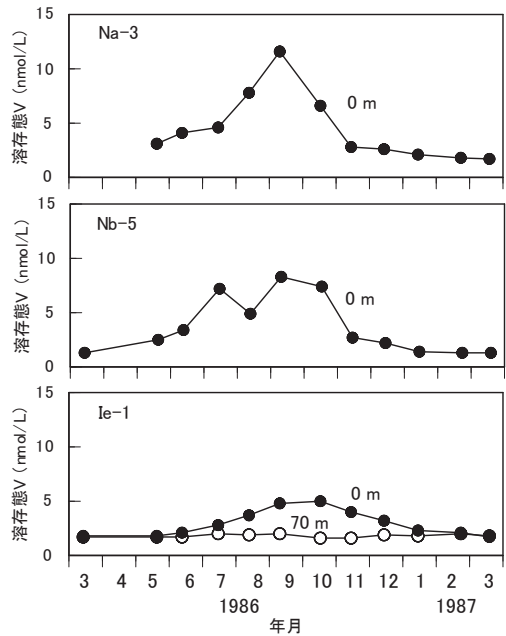
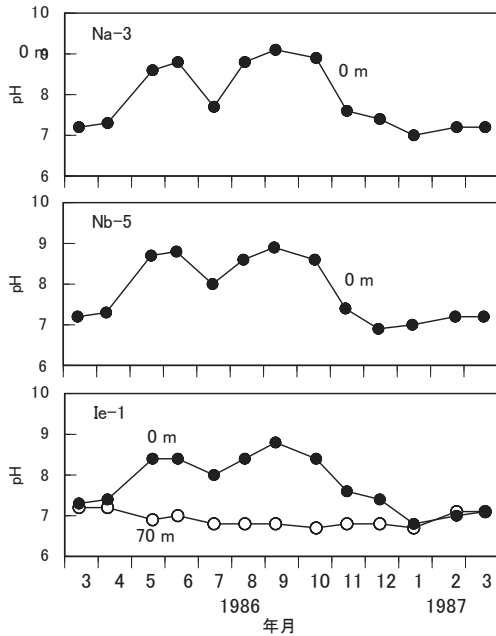


図9 琵琶湖でのpHと溶存態バナジウムの季節変動。

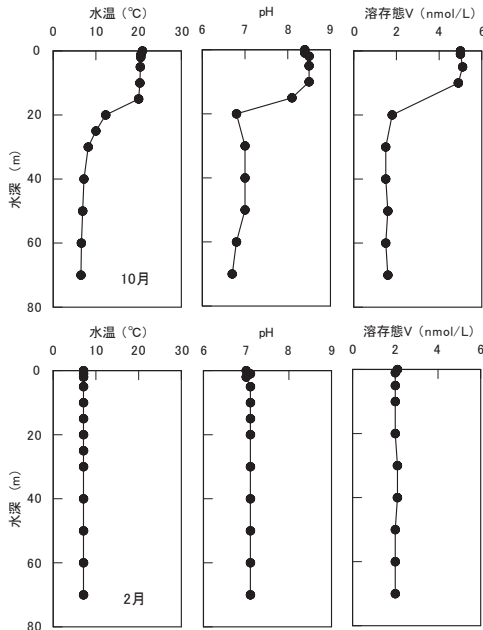


図10 琵琶湖でのpHと溶存態バナジウムの鉛直分布。

このため生物生産が盛んになって表水層のpHが上昇すると、表水層が接する浅層沿岸堆積物

からVが脱離・溶出して表水層濃度が高まります(図11)。湖底堆積物には多量に水和鉄酸化物が含まれているからです(中島, 1982)。秋から冬に向かって生物生産が衰退し表水層pHが低下すると、濃度が上昇していた表水層から浅層沿岸堆積物へとVが吸着し、濃度減少が起こります。一方、深水層のpHはほぼ一定ですので、Vの新たな吸着や脱離は起こらず、濃度変動しないのです(図9~図11)。

このようにして濃度変化が起こることは、実験によっても検証されます(Harita et al., 2005)。図12はその実験系を示しています。琵琶湖で採取した浅層沿岸堆積物と深水層湖水を用いて、湖水/堆積物界面を実験室内に再現しています。二酸化炭素ガスの通気量の変化により湖水のpHを上昇あるいは低下させます。すると、それに対応して水中のV濃度が増減することが分かります(図13)。図11のような化学過程によってVの濃度変動が起きている

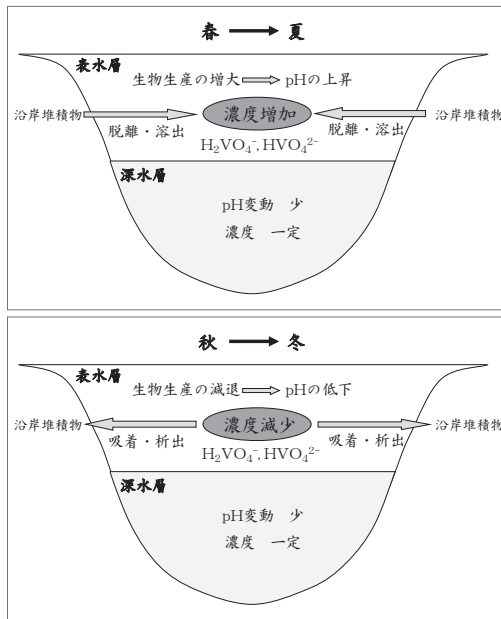


図 11 琵琶湖でのバナジウムの化学過程.

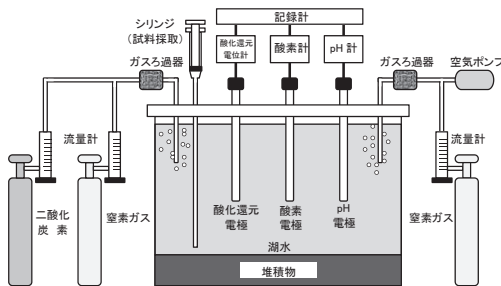


図 12 湖水/堆積物界面における化学成分の分配反応研究のための室内実験系.

ことが示されています.

V と同様の化学過程は W や U にも見られます (Harita et al., 2005; Mochizuki et al., 2015). 図 13 には, W の濃度変化に関する検証実験の結果も併せて示していますが, W や U も V と同様に湖水の pH の上昇と低下によって湖水/堆積間で脱離と吸着が起こるからです. また, 吸着・脱離反応あるいは析出・溶解反応のどちらによって律されているのかは定かではありませんが, Al の濃度にも pH 変動の影響が現れます (Kanao Koshikawa et al., 2002).

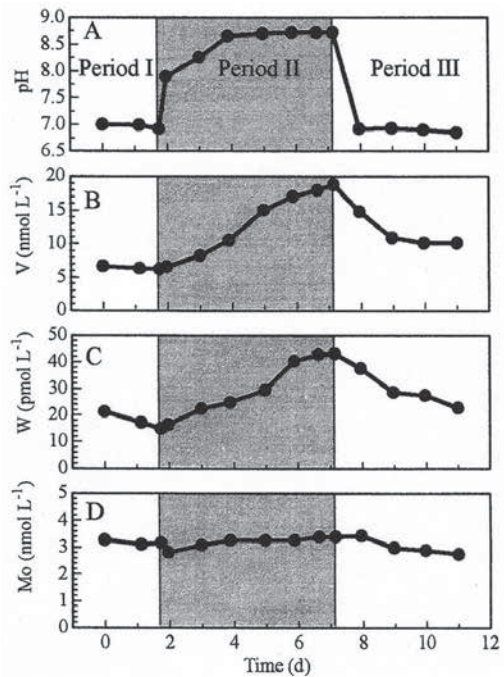


図 13 湖水/堆積物界面での pH 変動に伴う湖水中バナジウム, タングステン, モリブデンの濃度変化.

このような生物生産の盛衰に駆動された pH 変動に基づく湖水/堆積物間での吸着・脱離反応の変化は, 陸水域での微量元素の分布をつかさどる代表的な生物地球化学過程の一つであると言えます. これは生物生産の盛衰によって起こる pH 変動は一般に 7~9 の範囲にあること, 水和鉄酸化物の表面電荷がゼロとなる pH (pH_{pzc}) は 7~8 の間にあり (Stumm and Morgan, 1996), pH_{pzc} よりも酸性な領域では表面電荷が正となって陰イオンが, 塩基性な領域では表面電荷が負となって陽イオンが吸着しやすくなることに基づいています. したがって, これらの pH 領域を境にして, 水和鉄酸化物への吸着・脱離挙動が大きく変化する V, W, U, Al には上述の濃度変動が顕著に現れるのです (杉山, 1998). 一方, Mo ($HMoO_4^-$) は V ($H_2VO_4^-$ や HVO_4^{2-}) や W (WO_4^{2-}) と同様に

酸素酸陰イオンを形成しますが (U は $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ として存在しています (Mochizuki et al., 2015)), この元素は pH 7 よりも低い領域で吸着・脱離挙動が変化するので (杉山, 1998), 湖水中での濃度変動はほとんど観察されません (Sugiyama et al., 2005; Harita et al., 2005). 図 13 からそのことが分かります. また, P (H_2PO_4^- や HPO_4^{2-}) は V などと同様に pH 7~9 で吸着・脱離挙動が変化しますが, 湖水中での濃度変化には V のような傾向は見られません. これは pH の変動によって堆積物から脱離・溶出した P は植物プランクトンによって速やかに捕集されてしまうからです.

水和鉄酸化物への各種無機化学成分の吸着・脱離挙動 (杉山, 1998) からすると, Cr (HCrO_4^- や CrO_4^{2-}) や Se (HSeO_3^- や SeO_3^{2-}) など V と同様の濃度変化をすると考えられます. また, 陽イオンとして存在し, pH 7~9 での吸着・脱離挙動が V などとは反対の Co や Cd は, pH の上昇とともに表水層濃度が減少することも考えられます. 今後の研究に興味もたれるところです. また, カルボン酸などの負電荷を持つ溶存有機物質も, V と同様の pH 変動の影響を受けると考えられます (堀ら, 1994). 事実, 無電荷の非イオン界面活性剤にはそうした傾向は見られませんが (Yoshida et al., 2009), 陰

イオン界面活性剤には pH 上昇による濃度増加が現れています (Yoshida et al., 2015).

5. 生物粒子の鉛直輸送・堆積と微量元素の分布 湖と海での元素分布発現の違い

既に述べたように, 海では【植物プランクトンなどによる表層での摂取】 - 【懸濁態への移行, 粒子としての沈降】 - 【深層での粒子の分解と内在成分の再溶解】という生物ポンプの働きが, 多くの化学成分の鉛直分布を支配しています. その典型的な例が栄養塩の分布です (図 5). 湖においても同じく生物ポンプは大きな働きをしています. これはバイカル湖のような巨大湖において, 特に明瞭に観察されます (Weiss et al., 1991; 杉山・望月, 2015). しかも, 湖では生物起源の粒子状懸濁物質の量が海 (特に外洋) に比べて多いので, 溶存態と懸濁態の濃度を比較しながら生物ポンプの働きを見ることができます. 図 14 はバイカル湖南湖盆における各種化学成分の鉛直分布です. クロロフィル a (Chl-a) ならびに懸濁態自生画分の C, N, P は, どれも水深 10~15 m に極大値を持ち, それ以深では急減するという極めてよく似た分布にあります. 溶存態 P の分布はこれに対応して, 懸濁態 P 濃度が高い 0~25 m では濃度が低く, 懸濁態 P 濃度が急減する 50 m 以深の層で増加しています. 鉛直分布に生物ポンプの

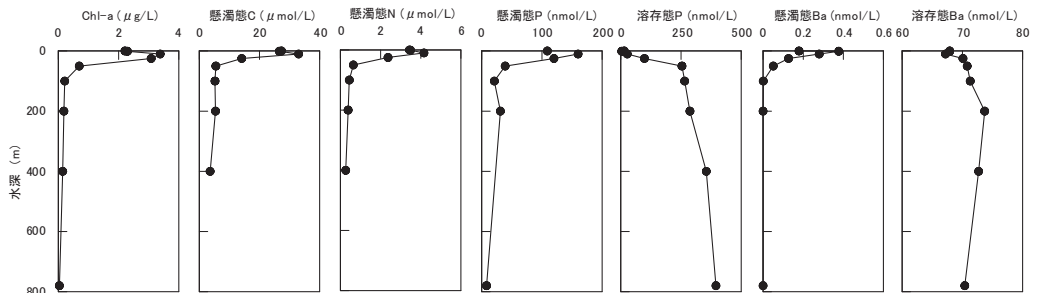


図 14 バイカル湖南湖盆における栄養塩とバリウムの鉛直分布. 懸濁態濃度は自生画分によるもの.

働きが明瞭に現われています。このような働きはBaの分布にも見ることができます。ここでは濃度軸を拡大して、溶存態Baの鉛直分布を示しています。Pと同様に懸濁態自生画分と溶存態の鉛直分布がよい対応にあります。

バイカル湖ではこのように海とよく似た栄養塩の分布が見られ、Baの鉛直分布も琵琶湖のものとは異なり海での分布に類似しています。これは、バイカル湖の次のような特徴（表1；Weiss et al., 1991; 杉山ら, 2001）によっています。

- 1) バイカル湖での最大水深と平均水深は1,620 mと740 mであって、淡水湖として世界最深である（琵琶湖の最大水深と平均水深は104 mと41 m）。
- 2) 湖の表面積と容積は31,500 km²と23,000 km³であって、淡水湖として世界最大である（琵琶湖の表面積と容積は674 km²と28 km³）。
- 3) 流入水量と湖容積から見積もられる湖水の平均滞留時間は323年と長い（琵琶湖での湖水の平均滞留時間は5.4年）。
- 4) クロロフルオロカーボン-12から見積もられる深層水の平均滞留時間は8.0年（琵琶湖では湖水の鉛直全循環により1年に1回、水質が鉛直方向に均一化される）。
- 5) 貧栄養湖でかつ湖容積が極めて大きいため、湖底付近でも溶存酸素が十分に存在している（飽和濃度の約80%）。

すなわち、i) 水深が深く湖水が豊富であるために、粒子沈降に伴う生物地球化学反応が湖水相で十分な時間をかけて起こる、ii) 深水層の水の交換速度が琵琶湖などに比べて遅いので生物ポンプなどによる生物地球化学過程の影響が

蓄積されやすい、iii) 深水層に高濃度で溶存酸素が存在しているので外洋海底と同様に湖底が酸化的雰囲気中に保たれている、ために海と類似の元素分布が観測されるのです。したがって、琵琶湖と海での生物地球化学を直接に比較することは難しくても、バイカル湖のような巨大湖を介在させることによって両者を比較することが可能になると考えられます。この意味で、バイカル湖は湖と海の化学を繋ぐ貴重な研究フィールドと言えます。

琵琶湖でも、バイカル湖や海と同様に化学成分の分布に生物ポンプが働いていますが、水深が浅いのでその生物地球化学反応は湖水相で完結せず、湖底での反応が元素分布に大きく影響しています。これは上述したBaやVの化学過程（図7、図11）に明らかですが、溶存態Pの鉛直分布にも明確に現れています（図15；Sugiyama et al., 2014）。湖水相内での反応による溶存態Pの負荷よりも、湖底堆積物表面から湖水相への溶存態Pの拡散による負荷が大きいため、その鉛直分布はバイカル湖や海でのような上に凸ではなく、下に凸な線を描いています。これは湖底堆積物表面に沈降してきた生物起源粒子が堆積後に好氣的生物分解を活発に受けていることによってしています。

琵琶湖北湖で無攪乱採泥器を用いて湖水／堆

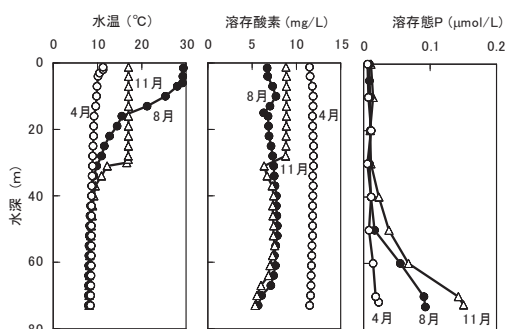


図15 琵琶湖での溶存態リンの鉛直分布と季節変化。

積物界面を採取し、図 12 と同様の実験系を組み立てました。それを用いて湖底と同じ水温 8 °C で、溶存酸素濃度を変化させ培養実験を行いました (Sugiyama et al., 2014)。溶存態 P はどの溶存酸素濃度でも濃度増加しました (図 16)。一方、溶存態 Mn は溶存酸素が存在していると濃度変化せず、0 mg/L となって始めて濃度増加しました。溶存態 Fe はどの溶存酸素濃度でも濃度増加しませんでした。すなわち、湖底堆積物からの溶存態 P の溶出は溶存酸素が存在する場合には生物起源粒子の好氣的分解

によって起こっていること、溶存酸素が涸渇してもすぐには水和鉄酸化物やリン酸鉄の還元溶解による P 溶出は起こらず、バクテリアによるマンガンを還元に伴う生物起源粒子の分解によって P 溶出が起こっていることを示しています。これは、溶存酸素 0 mg/L の条件において溶存態の P と Mn の濃度が良い直線相関にあつて、その直線の Mn/P 比が有機物と水和マンガンの酸化還元反応式から予測される Mn/P 比とよい一致にあることから推測されます。

バイカル湖や海に比べ水深の浅い琵琶湖では、生物起源粒子の分解は湖水相よりも湖底堆積物表面で卓越しています。このことは、沈降粒子の観測からも示されます (杉山, 2012)。琵琶湖では表水層から深水層に向かって 649 g/m²/year の沈降粒子が負荷されます。このうち深水層で分解される粒子の量は 47 g/m²/year ですが、湖底への堆積後には少なくとも 2 年間で 199 g/m² の粒子が分解されます。堆積後に分解される粒子の量は、湖水相で分解される量の 4 倍以上に及んでいます。このように琵琶湖では湖水相での元素分布を考えるにも、堆積後初期における生物地球化学反応(初期続成作用)が重要です。このことから、水深の浅い琵琶湖の生物地球化学を海のそれとすぐさま比較することは難しいことが分かります。

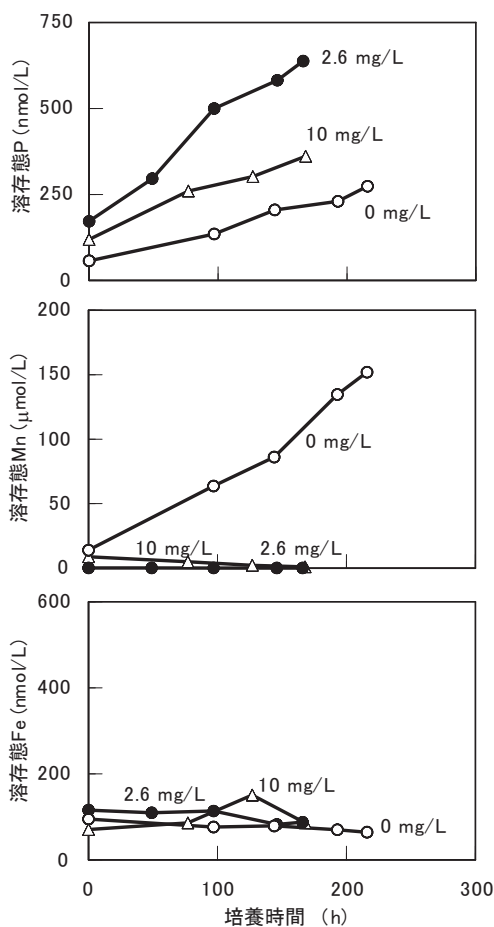


図 16 湖水/堆積物界面の培養実験における湖水中の溶存態リン、マンガン、鉄濃度の時間変化。図中の数値は溶存酸素濃度。

6. 微量元素の生物地球化学過程 研究の今後

前節で湖と海の化学を繋ぐ研究フィールドとしてバイカル湖が好適であると述べました。例えば、琵琶湖のように海とは格段に水深が違う湖では粒子状懸濁物質の沈降に伴う生物地球化学過程などに海との差異が生じます。このため、1,000 m を超えるような水深の深い巨大湖を介在させることが、浅い湖と海との比較研究の助

けになると考えられるからです。

しかし、湖と海の化学を繋ぐには、その介在として、さらにもう一つの研究フィールドを加えることが必要です。それが内陸塩湖です。前述しましたように琵琶湖と海の総塩濃度には大きな違いがあります。このことは、イオンの活量係数、炭酸カルシウム飽和度、湖水・海水密度の温度特性などに見られるように湖水と海水の化学的・物理学的性質に差異をもたらします。この意味で、湖と海の総塩濃度の違いを補間するものとして内陸塩湖が好適と考えられます。塩湖とは、乾燥地域にあって湖水に含まれる総塩濃度が 0.5 g/L 以上の湖を言います（日本陸水学会, 2006）。したがって、宍道湖や中海のように海水流入によって塩濃度が高くなっている湖、汽水湖は、塩湖には含まれません。

蒸発濃縮を受けた塩湖湖水から、まずは炭酸カルシウム塩が沈殿することに基づいて、塩湖は Ca^{2+} イオンの当量濃度とアルカリ度との関係から $2 [\text{Ca}^{2+}] < [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$ の湖と $2 [\text{Ca}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$ の湖の 2 つに分けられます（望月ら, 2014）。 CaCO_3 の沈殿生成により、前者の湖では水中に HCO_3^- 、 CO_3^{2-} のイオンが濃縮され、湖水の pH は 8~10 の高い値を示すようになります。一方、後者の湖では、水中に Ca^{2+} イオンが濃縮され、pH は中性付近の 6~8 になります。これらの点からすれば、海は前者に分類されます。したがって、総塩濃度が異なる前者のいくつかの湖を研究して琵琶湖や海と比較することにより、生物地球化学過程への総塩濃度の影響を明らかにできると考えられます。

トルコのワン湖は、この意味で興味深い湖です。表 1 には、琵琶湖や海でのものとともにワン湖の形態と水質の特徴を示しました。ワン湖は総塩濃度が 16 g/L、pH は 10.1、アルカリ度

が 146 meq/L と、総塩濃度は海の半分程度でありながら、pH とアルカリ度は海に比べてとても高いという特徴にあります。このことが影響して、前述しました湖水の塩基性化とともに濃度増加が起こる V や U が、この湖では異常に高い濃度を示します。U の高濃度には、高いアルカリ度も影響しています。ところが、Ca と同じアルカリ土類元素の Sr や Ba は、この種の湖では炭酸塩としての沈殿生成あるいは CaCO_3 沈殿への共沈のために海よりも濃度が低い値にあります。一方、 $2 [\text{Ca}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$ の湖の典型である死海では、海と比べた V、U、Sr、Ba の濃度は、ワン湖とは反対の傾向を示します（望月ら, 2014）。したがって、このような特徴を持つ塩湖の生物地球化学過程を明らかにすることにより、湖と海の化学をより詳しく比較研究できると考えられます。

科学研究費補助金を得て、今年（2015 年）からワン湖の研究を本格的に開始しました。それ以前に行った予備調査からも、上述の特徴が明らかになっています。ワン湖と同様の $2 [\text{Ca}^{2+}] < [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$ の湖は、モンゴルにもいくつか存在していて、そこでも同様の結果を得ています（望月ら, 2014）。しかしながら、塩湖での微量元素濃度の鉛直分布や季節変動については、いまだ殆ど明らかになっていません。 $2 [\text{Ca}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$ の湖も含め、塩湖の研究を広く進めたいと思います。

7. おわりに

陸水研究の面白いところは、同じ水域であっても季節によってだけでなく、日によってあるいは時間によっても水の状況が大きく変わることです。生物生産の盛衰、貧酸素・無酸素水域の出現、水の停滞と循環そして結氷、…。湖や河川による違いもあります。貧栄養から過栄養、

淡水から塩水，強酸性から強塩基性，…．そこで一体どのような生物地球化学反応が起こっているのか，興味は尽きません．

海洋化学学術賞受賞にあたり，このような研究に誘い，そして暖かくご指導いただいた諸先生，冒頭で触れた藤永太郎先生，松井正和先生，直接に海洋化学，陸水化学の手ほどきをいただいた中山英一郎先生，堀智孝先生を始めすべての方々に厚くお礼申し上げます．また，一緒に研究，議論いただいた諸先輩，同僚，そして京都大学総合人間学部，同大学院人間・環境学研究科での学生の方々に心より感謝申し上げます．琵琶湖を始めとする内外の湖沼と河川，池田湖，諏訪湖，猪苗代湖，奥津湖，本邦の200を超える河川，英国湖水地方，バイカル湖，フブスグル湖，雲南高原湖沼群，ワン湖，エニセイ川，セレンゲ川をともに調査いただいた方々に深く謝意を表します．

引用文献

- Collier, R. W. (1984) Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature*, 309, 441-444.
- Gray, M. J., and Malati, M. A. (1979) Adsorption from aqueous solution by d-manganese oxide. I. Adsorption of the alkaline-earth cations. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 29, 127-134.
- Harita, Y., Hori, T., and Sugiyama, M. (2005) Release of trace oxyanion from littoral sediments and suspended particles induced by pH increase in the epilimnion of lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 50, 636-645.
- 堀智孝，杉山裕子，杉山雅人 (1994) 水酸化鉄によるカルボン酸並びにその類縁化合物の捕集と構造化学的体系化. *分析化学*, 43, 101-106.
- 一色健司 (2005) 元素の海水中平均濃度と滞留時間. 海と湖の化学—微量元素で探る (宗林由樹，一色健司 編，藤永太郎 監修)，京都大学学術出版会，p. 13-16.
- Jeandel, C., Caisso, M., and Minster, J. F. (1987) Vanadium behavior in the global ocean and in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 21, 51-74.
- Kanao Koshikawa, M., Sugiyama, M., and Hori, T. (2002) Seasonal variation of dissolved aluminium concentration in harmonic-type Lake Biwa, Japan. *Limnology*, 3, 1-9.
- Kawashima, M., Hori, T., Koyama, M., and Takamatsu, T. (1985) Redox cycle of manganese and iron and circulation of phosphorus in a dredged area of the southern lake. In: T. Takamatsu, ed., *Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa*, 47-62, The National Institute for Environmental Studies.
- 国立天文台 (2007) 理科年表. 丸善.
- Kozhova, O. M., and Izmet'seva, L. R. (1998) Lake Baikal, Evolution and Biodiversity. Backhuys.
- 桑本融 (1960) 海洋に関する化学的研究 (第84報) バナジウムの水酸化第二鉄沈殿による共同沈殿. *日本化学会誌*, 81, 1669-1673.
- 松永勝彦，五十嵐康二 (1982) 重金属と有機錯体. *海洋科学*, 14, 286-291.
- 望月陽人，細田耕，杉山雅人 (2014) 塩湖での微量元素の動態—炭酸化学種濃度との関係—. *陸水研究*, 1, 49-63 (2014).
- 望月陽人，杉山雅人 (2015) 未発表.

- Mochizuki, A., Hosoda, K., and Sugiyama, M. (2015) Characteristic seasonal variation in dissolved uranium concentration induced by the change of lake water pH in Lake Biwa, Japan. *Limnology*, 16, in press.
- 中島進 (1982) 琵琶湖柱状堆積物の重金属元素 (マンガン, 鉄, ヒ素, カドミウム, 鉛, 銅, 亜鉛, コバルト, ニッケル) の形態分別. *陸水学雑誌*, 43, 67-80.
- 中山英一郎 (1986) 海洋における重金属元素の分布と挙動. *海洋科学*, 18, 749-757.
- 日本陸水学会 (2006) 陸水の事典, 講談社.
- 野崎義行 (1992) 海水中の微量元素: 平均濃度と北太平洋における鉛直分布. *地球化学*, 26, 35-39.
- 野崎義行 (1994) 地球温暖化と海. 東京大学出版会.
- Posselt, H. S., Anderson, F. J., and Weber, W. J. Jr. (1968) Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 2, 1087-1093.
- Reimer, A., Landmann, G., and Kempe, S. (2009) Lake Van, eastern Anatolia, hydrochemistry and history. *Aquat. Geochem.*, 15, 195-222.
- Stumm, W., and Baccini, P. (1978) 湖沼における人為的な化学的攪乱 (Ed. Lerman, A., 奥田節夫, 半田暢彦監訳, 湖沼の科学), 125-171, 古今書院, 東京.
- Stumm, W., and Morgan, J. J. (1996) Aquatic chemistry (third edition). Wiley, New York.
- 杉山雅人 (1998) 共同沈殿法と海洋化学研究. *海洋化学研究*, 11, 71-93.
- 杉山雅人 (2005a) 湖の溶存微量元素. 海と湖の化学-微量元素で探る (宗林由樹, 一色健司 編, 藤永太郎 監修), 京都大学学術出版会, p. 360-377.
- 杉山雅人 (2005b) 共同沈殿法. 海と湖の化学-微量元素で探る (宗林由樹, 一色健司 編, 藤永太郎 監修), 京都大学学術出版会, p. 397-412.
- 杉山雅人 (2012) 琵琶湖での沈降粒子束と堆積速度. *海洋化学研究*, 25, 47-51.
- 杉山雅人, 木邑奈美, 張田裕之助 (2001) バイカル湖での化学過程. *海洋化学研究*, 14, 77-103.
- 杉山雅人, 望月陽人 (2015) 湖におけるリンの分布と循環. *地球環境*, 20, 35-46.
- Sugiyama, M. (1989) Seasonal variation of vanadium concentration in Lake Biwa, Japan. *Geochem. J.*, 23, 111-116.
- Sugiyama, M., Matsui, M., and Nakayama, E. (1984) Direct determination of barium in sea water by inductively coupled plasma emission spectrometry. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 40, 295-302.
- Sugiyama, M., Hori, T., Kihara, S., and Matsui, M., (1992) A geochemical study on the specific distribution of barium in Lake Biwa, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 597-605.
- Sugiyama, M., and Hori, T. (1994) Geochemical behavior of barium in the vicinity of a MnO_2/Mn^{2+} redox front formed in a eutrophic lake. *Jpn. J. Limnol.*, 55, 27-37.
- Sugiyama, M., and Hori, T. (1995) Dynamics of barium associated with the geochemical cycle of manganese. *Proc. 6th Intern. Conf. Conserv. Manag. Lakes*, p. 1160-1163.
- Sugiyama, M., Hori, T., Kihara, S., and Matsui, M. (2005) Geochemical behavior of trace

- elements in Lake Biwa. *Limnology*, 6, 117-130.
- Sugiyama, M., Ueyama, M., Tamada, T., Tanaka, Y., Horie, Y., Hori, T., and Kumagai, M (2014) Phosphate dissolution from the sediment in Lake Biwa and decrease of dissolved oxygen in the bottom water. *Limnol. Study*, 1, 25-33.
- 寺島彰, 上田孝明 (1982) 琵琶湖南湖盆の浚渫が水質及び底生動物に及ぼす影響. *陸水学雑誌*, 43, 81-87.
- Yaman, Yoshida, H., Kudari, S., Hori, T., and Sugiyama, M. (2009) Distribution of particulate nonylphenol in Lake Biwa, Japan. *Wat. Air Soil Poll.*, 200, 267-278.
- Yoshida, H., Kudari, S., Hori, T., and Sugiyama, M., (2015) Distribution and geochemical behavior of anionic surfactants determined as ethyl violet active substances in Lake Biwa, Japan. *Wat. Environ. J.*, 29, 221-227.
- Weiss, R. F., Carmack, E. C., and Koropalov, V. M. (1991) Deep-water renewal and biological production in Lake Baikal. *Nature*, 349, 665-669.