

XAFS を用いた琵琶湖湖底堆積物中の Mn・As のスペシエーション ～大量溶出仮説の検証～

Manganese and arsenic speciation of sediment in Lake Biwa using X-ray absorption fine structure spectroscopy – Verification of abrupt release hypothesis –

板井 啓明^{1,*}, 兵部 唯香¹, 田辺 信介¹

¹愛媛大学沿岸環境科学研究センター, 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

¹Center for Marine Environmental Studies (CMES), 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

1 はじめに

琵琶湖湖底堆積物の表層数センチメートルに、生態毒性の高いマンガン(Mn)・ヒ素(As)が高濃縮している事実は、1980年代から指摘されてきた [1]。この現象は湖のほぼ全域で観測され、濃集層中の Mn・As 濃度は、それぞれ地殻平均の数 10 倍・数 100 倍に達する [2,3]。この濃集層の形成には、これらの元素の酸化還元反応が大きく影響している。通常酸素が豊富な堆積物表層付近では、Mn は MnO_2 として沈澱し、As は $H_xAsO_4^{x-3}$ として固体粒子表面に吸着して存在する。しかし、沈降粒子の堆積が進むと、酸素濃度の低下によりそれぞれ Mn^{2+} 、 $H_xAsO_3^{x-3}$ へと変化する。これらの形態は溶解性が高いために、上方へ拡散し、有酸素層へ固定されていくため、濃集層が形成されている。

現在懸念されているのは、湖底の溶存酸素濃度減少にともなう濃集層中 Mn・As の大量溶出である。1960 年代以降、琵琶湖最深部付近の溶存酸素濃度は減少傾向にあり、近年では 1 mg/L を下回る年もある [4]。もし無酸素環境に至ると、濃集した MnO_2 ・ $H_xAsO_4^{x-3}$ は、還元されて大量に湖水へ放出される。湖全体における濃集層中の Mn・As 総量は、湖水への溶存態総量よりも圧倒的に多いため、大量溶出が起これば湖水生態系への影響が懸念される。この背景から自明のように、大量溶出の可能性を検証する上では、濃集層中の Mn・As の化学状態が決定的に重要であり、酸化還元状態の異なる複数の湖底堆積物を用いた深度別化学形態分析が必要である。そこで、本研究では、堆積物中 Mn・As の化学形態を XAFS 法で分析し、共存する間隙水の化学組成分析と併せて、酸化還元環境の変化に伴う Mn・As の溶出挙動について解析した。

2 実験

2.1 試料

2012 年の 1 月に、琵琶湖北湖の 7 地点 (A: 39 m、B: 78 m、C: 89 m、D: 91 m、E: 98 m、F: 67 m、G: 73 m、数字は採取深度) で底泥コアおよび湖底水を

採取した (Fig. 1)。コア試料は、深度 12 cm までを 5 mm 間隔でスライスし、遠心分離後速やかにろ過して間隙水を採取した。間隙水は、現場で硝酸酸性にしたものを Mn・As の総濃度分析に、塩酸酸性にしたものを As の形態分析に供試した。

2.2 XAFS

Mn と As の XAFS スペクトルは、Photon Factory BL12C において測定した。堆積物試料は採取直後に凍結して保存したものを、酸素不透過性のバッグに密封し、直接ビームを当てて測定した。測定吸収端は、Mn(K)、As(K)で、原則ライトル検出器を用いて測定し、As の低濃度試料については多素子 SSD を用いて分析した。標準試料は、各種試薬を窒化ホウ素で最適な濃度に希釈し錠剤化したものを、透過法で測定した。なお、一部の高濃度試料を除き、XANES 領域のみを測定した。XANES スペクトルは、Rex2000 (理学電機)を用いて解析し、Mn・As の端成分寄与率を線形カーブフィッティング法で推定した。

2.3 化学分析

コア試料中の Mn と As (可動態のもの) は、シュウ酸-シュウ酸アンモニウム緩衝液で抽出し、ICP-MS (Agilent 7500cx)で定量した。間隙水中の各種微量元素濃度は ICP-MS で定量した。

2.4 拡散モデル

底泥中の Mn と As の鉛直拡散フラックスは、間隙水中の Mn・As の濃度プロファイルをもとに、Fick の第一法則を用いて算出した [5]。

3 結果および考察

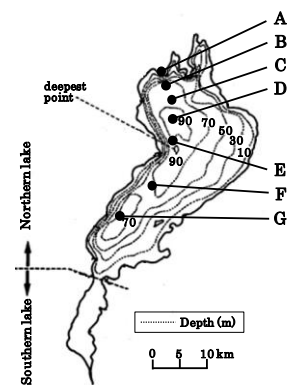


Fig. 1 Location map of the Lake Biwa

底泥中の可動態 Mn の鉛直プロファイル解析した結果、7 地点中 5 地点の表層において、明瞭な濃集層が認められた (Fig. 2)。Mn の XANES を解析した結果、濃集層の認められた 5 地点 (A, B, D, F, G) では 0 - 1 cm では MnO_2 が支配的であったが、濃集層の認められなかった 2 地点 (C, E) では最表層 (0 - 0.5 cm) でも Mn^{2+} が主体であった (Fig. 3)。これらの結果から、C, E 地点は他の 5 地点と比較して還元的な環境にあると考えられる。可動態 As の鉛直プロファイル解析した結果、7 地点全てで明瞭な濃集層が認められた (Fig. 4)。As の XANES を解析した結果、表層 0 - 1 cm ではヒ酸が卓越し、1 - 4 cm では亜ヒ酸の割合が増加、さらに深部では硫化物態のヒ素が支配的になるという傾向が見られた (Fig. 5)。ただし、C, E 地点では表層のヒ酸の割合が <60% と低く、やはり他の地点と比較して還元的環境にあることが示唆された。C, E 地点は、ともに水深が深く、溶存酸素の供給が少ないために還元的環境が形成されたと推察される。

間隙水中の Mn プロファイル解析した結果、全地点で表層 0 - 2 cm に濃度のピークが認められた (Fig. 6)。すなわち、Mn はピークを境に上下方向に拡散すると考えられる。上方向への推定拡散フラックスは、3400 - 16000 $mg/m^2/year$ であった。推定拡

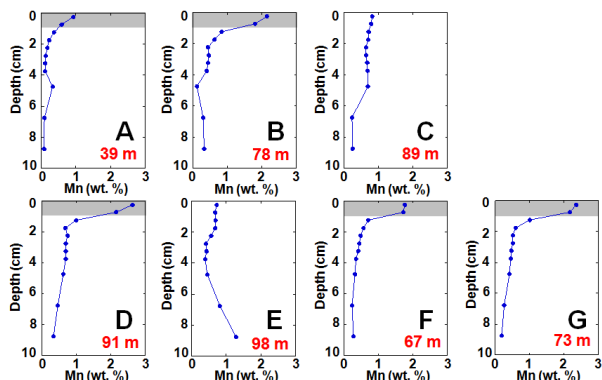


Fig. 2 Vertical distribution of oxalate extractable Mn level in sediment.

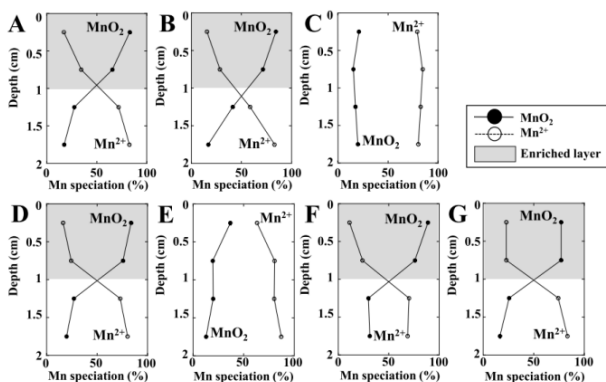


Fig. 3 Vertical distribution of Mn speciation in sediment determined by Mn K-edge XANES

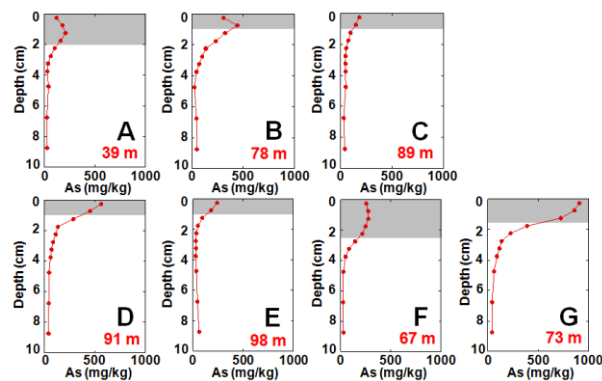


Fig. 4 Vertical distribution of oxalate extractable As level in sediment.

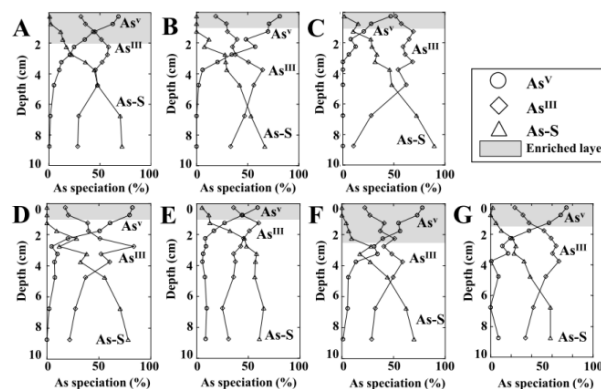


Fig. 5 Vertical distribution of As speciation in sediment determined by XANES.

散フラックスの変動は、間隙水中のピーク位置およびピーク形状と関係しており、ピーク位置が浅い地点ほど、ピークが鋭くフラックスが大きい傾向が認められた。ピーク深度は、 $F > A \approx B \approx G > D > C \approx E$ であり、推定拡散フラックスが最大であったのは D 地点であった。これらの結果から、底泥から湖水への Mn 溶出フラックスは、酸化的環境から還元的環境への変化にともなう濃集層厚の減少により次第に増加するが、濃集層が消失すると再度減少すると考えられる。As については、間隙水中のピーク深度が Mn と比較して深い位置に現れる傾向があるが、各採取地点間のピーク深度の相対位置は、Mn のケースと一致していた。この結果は、今後琵琶湖の貧酸素化が進行した際の、底泥から湖水への Mn・As 溶出フラックスの変化予測に有効である。すなわち、現在は最深部付近の濃集層が消失しつつある状況にあるが、今後貧酸素化が進行すると、より浅部においても濃集層の厚みが減少し、Mn と As の溶出量が増加すると予測される。そこで、今後酸素濃度がより低下した場合の拡散フラックスについては、以下の過程をもとに推定した。

堆積物採取当時の湖底直上の酸素濃度が $>2 mg/L$ であったことから、water column 内では MnO_2 が安定な形態であり、酸化層の厚みは湖底水から底泥間

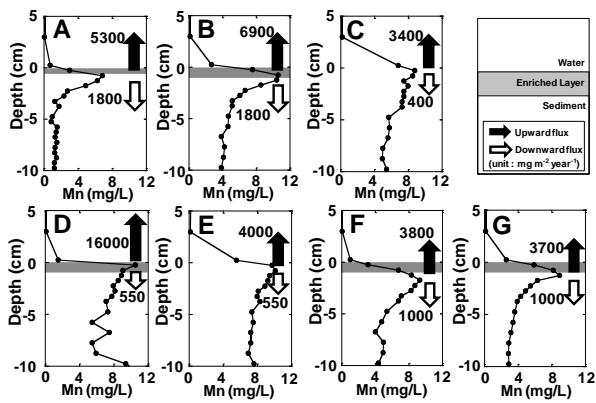


Fig. 6 Porewater profile of Mn and estimated upward/downward diffusive flux using Fick's 1st law.

隙水中への溶存酸素の拡散速度と底泥中の酸素消費速度で決定されると仮定できる。しかし、これらのパラメータは未知であることから、貧酸素化の進行に伴い酸化層下部から $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$ の還元が進行して酸化層厚が薄化するという定性的な仮定をおき、次式を用いて各深度の間隙水中 Mn 濃度を推定した。

$$C_{wi} = C_{si} \times K_{d,4-9\text{ cm}} \quad (1)$$

ここで、 C_{wi} は i 層(厚さ: 5 mm)の MnO_2 が全て Mn^{2+} に還元された時の間隙水中 Mn 濃度、 C_{si} は i 層における堆積物中 Mn 濃度、 $K_{d,4-9\text{ cm}}$ は深度 4-9 cm における堆積物-間隙水間のみかけの Mn 分配係数(平均値)である。各深度における C_{wi} 値を算出後、間隙水-湖水間の Mn 濃度勾配をグラフから算出し、Fick の第一法則を用いて上向き鉛直拡散フラックス(以下溶出フラックス)を計算した。

計算の結果、深度 2 cm 以浅における C_{wi} の値は、実測値に対して増加する傾向が認められ、表層に近

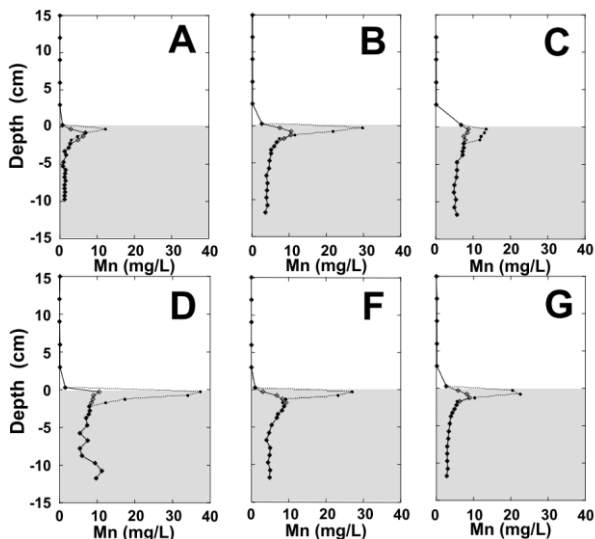


Fig. 7 Measured (solid) and predicted (dotted) Mn profile in porewater following the assumption of eq(1).

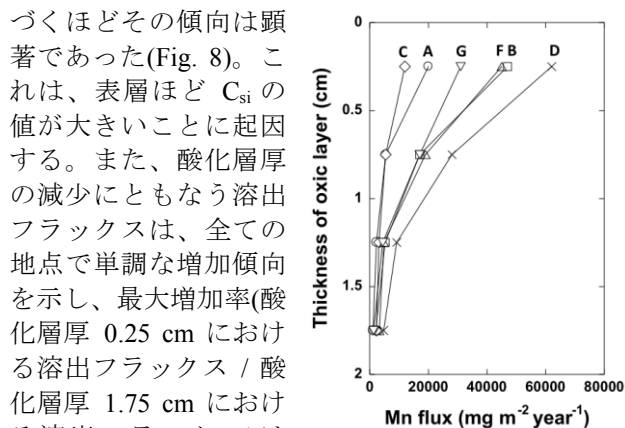


Fig. 8 Predicted dissolution flux of Mn from sediment to lake water as a function of thickness of oxic layer.

づくほどその傾向は顕著であった(Fig. 8)。これは、表層ほど C_{si} の値が大きいに起因する。また、酸化層厚の減少にともなう溶出フラックスは、全ての地点で単調な増加傾向を示し、最大増加率(酸化層厚 0.25 cm における溶出フラックス / 酸化層厚 1.75 cm における溶出フラックス)は 5.5 から 24 であった。最大増加率が最低値を示したのは C 地点で、この地点では近年の貧酸素化で既に酸化層がほぼ消滅していることから、今後貧酸素化が進行しても溶出フラックスは大きく変化しないと予測される。一方、他の地点では最大増加率が 10 を超過しており、貧酸素化が進行すると溶出フラックスが現在の 10 倍以上に増加することが示唆された。

4 まとめ

今回の解析により、貧酸素化にともなう Mn 溶出フラックスの変化をおおよそ推定することが可能になった。今後、溶出した Mn の water column 内での再酸化挙動を定量化できれば、今回の解析結果と併せて湖底近傍水の Mn 濃度予測が可能になり、湖底生物への生態リスク評価に応用できる見込みである。

謝辞

試料採取にあたり、琵琶湖環境科学研究センターの熊谷道夫博士、京大大学生態学研究センターの中野伸一教授にご協力いただいた。本研究は、文部科学省科学研究費補助金、研究課題番号 22681001 および 25281007 の支援を受けて実施された。

参考文献

- [1] T. Tsukuba *et al.*, *Nature* **800**, 12 (2013).
- [2] I. Oho and S. Sakura, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 10101 (2013).
- [1] 高松, 国立公害研究所研究報告, 75 (1985)
- [2] T. Itai *et al.* *Environ. Sci. Technol.* **46**, 5789-5797. (2012a)
- [3] T. Itai *et al.* *Geochem. J.* **46**, e47-e57. (2012b)
- [4] C. Yoshimizu *et al.* *Limnology*, **11**, 233-239. (2010)
- [5] L. Roberts *et al.* *Nature Geoscience*, **3**, 53-59 (2010)

成果

学会発表

- 1 板井啓明 他 琵琶湖北湖盆の貧酸素化に伴うマンガ
ン・ヒ素の溶出・沈殿過程, 第 22 回環境化学
討論会, (2013).
- 2 板井啓明 他 湖底の貧酸素化にともなう湖底から
のマンガ
ン溶出挙動解析 –酸化層減少に伴う拡
散予測モデル-, 2013 年地球化学会年会, (2013).
- 3 板井啓明 他 琵琶湖湖底の DO 変化が堆積物-湖
水境界のマンガ
ン挙動に及ぼす影響, 日本地球惑
星科学連合 2014 年大会 (2014).

* itai@sci.ehime-u.ac.jp