

宍道湖の2016年採取底質の地球化学分析からみた 堆積環境の変化

石賀裕明^{1*}・瀬戸浩二²

Changes in sedimentary environment based on the geochemical composition of bottom sediments in Lake Shinji, southwest Japan

Hiroaki Ishiga^{1*} and Koji Seto²

Abstract: The geochemical composition of bottom sediments collected in 2016 from Lake Shinji, southwest Japan, was examined to evaluate the sedimentary environment. The distribution of elevated levels of Zn, MnO and P₂O₅ show considerable accumulation of these elements in the lake. This data set was compared with published measurements of samples collected in 2006 to document changes in the lake environments and input by human activities. Zn, Pb and P₂O₅ contents are similar in 2016 and 2006 samples based on variation ranges and mean values in box plots. Considerable change can be observed in MnO and TS (total sulfur) content suggesting reducing conditions in bottom sediments. Cu content also shows increased values in 2016 samples, compared to 2006, which is suggestive of relatively reducing conditions, lowered sedimentation rates, and inputs from Lake Nakaumi. This is due to higher Cu content in the bottom sediments of Lake Nakaumi related to historical Cu mining in the Nakaumi catchment. This history can be seen in the variation of Cu content in cores from Lake Nakaumi.

Key words: bottom sediments, geochemistry, Lake Shinji, sedimentary environment

¹ 島根大学自然科学研究科地球科学コース・Faculty of Natural Science, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue, 690-8504, Japan.

² 島根大学エスチュアリー研究センター・Estuary Research Center, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue, 690-8504, Japan.

* Corresponding Author

はじめに

湖内の堆積物は流域河川から運搬された碎屑物や湖内で生産された物質および一部の空中輸送された粉塵が混合して形成されたものである。堆積物の地球化学的分析(多元素組成分析)はこれらの様々な物質の起源や堆積環境に関する評価を行う研究手法の1つである。宍道湖は斐伊川および周辺の河川から運搬された碎屑物と大橋川から流入する懸濁物質、湖内での生物生産によって形成された有機物(プランクトン)、湖内の酸化還元環境の変化により生成される物質などが総合して底質を形成する。完新世最終氷期以降に海跡湖としての環境変遷が生じ、宍道湖・中海という連結湖を形成している(徳岡ほか, 1990)。汽水湖である特性から宍道湖では中海と同様に夏場は水塊に成層構造が発達して、底層が貧酸素化し還元的环境が発生する(徳岡ほか, 2001; 清家ほか, 2004; 山室ほか, 2011)。これらの要素に加え、人間活動によりもたらされる重金属の蓄積過程が堆積物に記録されている。

これまで宍道湖の底質の地球化学分析については橋谷ほか(1988)が柱状試料を採取して、たたら製鉄による元素組成の変化を議論している。また、表層堆積物については横田ほか(1988)がCu, Zn, Pb, Mnほかの元素の水平分布を報告している。有機地球化学的分析ではSampei et al. (1994)が柱状試料を用いた検討により、宍道湖の環境の歴史的变化と有機物の分解について議論している。また、宍道湖における縄文海侵に伴う環境変化について地球化学的検討を行った研究がある(Ishiga et al., 2000)。2000年以降についての広域にわたる底質の検討はAhmed et al. (2011)に限られており、最近の堆積物についての地球化学的検討のための新しい試料が必要である。

本論では筆者の一人(KS)が長期モニタリングの一環として採取した宍道湖・中海の表層堆積物を用いて、多元素組成分析値からの環境評価の結果をまとめる。このモニタリングでは2006年にも同様の地点で表層堆積物が採取され、Ahmed et al. (2011)が51試料の多元素組成分析値を公表しているため、今回採取された2016年試料の分析結果との比較を行い、10年間での湖盆全体での変化についても合わせて議論する。なお試料の堆積年代については宍道湖の西方ほど堆積速度が速く、中部から東部にかけて堆積速度は遅くなっているため、すべてが同じ年代の堆積物を代表するわけではない。

試料採取と分析方法

底質試料は図1に示す宍道湖のモニタリング地点(グリッド間隔は約1km, 地点数74)においてエクマンバージ式採泥器を用い、堆積物表層の1cm程度を採取した。その後冷凍し凍結乾燥を行って分析に用いた。分析に用いた試料は主に泥質堆積物である。採取された試料の内、礫質なもの(試料番号23, 35, 71, 72, 73)および分量が十分でなかったもの(43)については分析を行わなかった。

試料を160℃で48時間乾燥させ、試料の水分並びに揮発性成分を除去した。試料を自動メノウ乳鉢で40分程度粉碎して200メッシュサイズ以下の粉体にした。この粉体を塩化ビニル製リング(φ30mm)中に適量充填して加圧整形し、分析用ディスクを作成した。加圧はプレス機を用いて200kNで1分間行った。蛍光X線分析装置(Rigaku RIX 2000)を用いて、微量元素(As, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Th, Sc, TS, F, Br, I, Cl [ppm])および主元素組成(TiO₂, Fe₂O₃, MnO, CaO, P₂O₅ [wt%])を求めた。TSは全イオウを、Fe₂O₃は全鉄を示す。主元素の分析値は地球化学分析の表記に従い酸化物として示した。分析結果を表1に示す。なお試料は脱塩していないためにClが高い濃度で検出されているものもある(表1)。TSについては海水では硫酸イオンとして0.265wt%含まれているが、宍道湖の底層水は5~10psu程度であるので、本論でのTSはほぼ硫化物態のイオウと見なされ、硫酸態イオウ量の大きな影響はないと考える。

分析結果

各元素の分析値をみるとすべての元素の値の変化が大きいくことがわかる(表1)。特に堆積環境や人間活動に関連して含有量に変化するPb, Zn, Cu, V, TiO₂, Fe₂O₃, MnOおよびP₂O₅などについては顕著である。そこで人為的影響のない地質時代の堆積岩の組成を比較のためにペルム紀の海成頁岩(JSL-1)の値(Imai et al., 1996)を表1に示した。この標準試料は多数の分析値をもとに推奨値が与えられているので、比較資料としては有用である。微量元素の中で、Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Vなどは最大値でJSL-1の値に比較して有意に高い。平均値ではCu, Ni, Crなどは低くなっている。一方、後背地の地質に関係して含有量に変化するY, Nb, Th, Sc, TiO₂などは平均値では有意な差がなく、Y, Nb, Scは最大値においてもJSL-1と類似した値を示す。Thが31試料で15ppm以上と高い(最大値, 18ppm)。

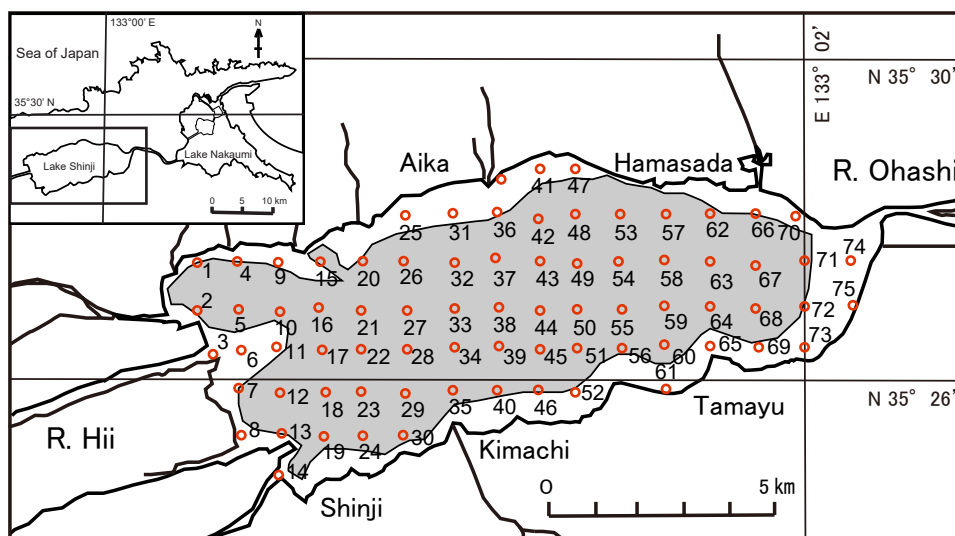


図1 宍道湖の位置図と宍道湖における2016年の底質表層試料採取地点(エスチュアリー研究センター長期モニタリング地点)。グリッドは約1 km 間隔, 74 地点。灰色部分は Yamamuro and Koike (1998) による含泥率が 90 % 以上の範囲を示す。

Fig. 1 Map showing Lake Shinji and localities of bottom sediment samples collected in 2016 (long term monitoring sites by Estuary Research Center of Shimane University). Grids are 1 km apart, totally 74 sites. Grey part indicates the sediments of mud contents over 90 % reported by Yamamuro and Koike (1998).

Fe₂O₃, MnO, P₂O₅などは最大値ではJSL-1に比較して極めて高い値を示す。CaOやSrはシジミなどの炭酸塩の碎屑物に関連して変化する。

各元素の水平分布

堆積環境や人為的な影響を受ける元素(Zn, MnOおよびP₂O₅)について水平分布を検討した(図2, 3, 4)。MnO含有量については0.30 wt%を超える地点が多数ある(図3)。湖盆の北部中央と南部の来待周辺の水深の浅い地点でも0.40 wt%を超えている。堆積物中のZn含有量は宍道湖でも他の都市(広島, 岡山など)周辺の水域の場合(石賀ほか, 2003)と同様, 鉄とともに都市化に関連して増加する(Ahmed et al., 2011; Ishiga et al., 2018)。水平分布では湖盆中央部から西方にかけて180 ppm以上の地点が見られる(図2)。この境界値を用いたのは, 瀬戸内海の沿岸域の都市部の干潟の堆積物について(石賀ほか, 2003), 高い値の180 ppm(Fe₂O₃含有量が6 wt%)と比較したことによる。宍道湖における重金属の水平分布は横田ほか(1988)においても報告があり, 試料採取が行われた1982年当時でのZn含有量の境界値140 ppmを超える地点が増加している。

P₂O₅含有量については宍道湖東部大橋川付近の地点を除いて0.20 wt%以上と高い値を示す(図4)。JSL-1 (Table 1)においてP₂O₅含有量は0.20 wt%とされている。日本の上部大陸地殻組成では0.12 wt%とされており(Togashi et al., 2000), この値よりも高い値を持つ。

考察

各元素の水平分布から見た人為的負荷

MnO含有量については, 湖盆の大半の地点で0.3 wt%を超え(図3), 横田ほか(1988)で示された境界値(0.1 wt%), を30年の経過により顕著に超過した。橋谷ほか(1988)の宍道湖西部のコア試料最上部のマンガン含有量は0.14 wt%程度であるので, この論文の値と比較してもMnO含有量は著しく増加している。また, 湖北の中央部では0.4 wt%以上の地点が見られる(図3)。したがって, 宍道湖底層での還元化に伴いMnの溶出が進行して, コロイド状や鉄化合物に吸着して(横山ほか, 2013)マンガン化合物(製品評価技術基盤機構, 化学物質評価研究機構, 2008)がSSに含まれると考えられる。これは湖心での柱状試料の重金属含有量の垂直変化からも明らかである

表1 宍道湖における2016年の底質表層試料(エスチュアリー研究センター長期モニタリング地点)の多元素組成(蛍光X線分析結果).

Table 1 Multielement compositions (X-ray fluorescence analysis) of bottom sediments of Lake Shinji collected in 2016 (long term monitoring sites by Estuary Research Center of Shimane University).

sample	Trace elements (ppm)																	Major elements (wt%)					
	As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sr	Y	Nb	Zr	Th	Sc	TS	F	Br	I	Cl	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	P ₂ O ₅
1	3	15	32	7	3	32	34	148	18	4	70	4	2	1120	151	4	25		0.21	1.79	0.05	1.47	0.14
2	7	26	154	29	10	26	156	221	29	10	178	12	16	2703	114	11		954	0.81	8.44	0.14	1.93	0.31
3	3	19	21	5	5	37	46	149	20	6	96	5	1	367	230	2	27		0.32	1.66	0.06	1.33	0.04
4	9	25	135	27	18	47	158	173	27	9	153	13	14	4632	49	11		912	0.78	8.67	0.14	1.89	0.24
5	7	29	170	34	14	33	177	236	30	10	141	14	15	5583	138	27		8728	0.85	8.78	0.31	2.54	0.34
6	5	18	135	16	10	20	136	259	27	10	109	8	13	1188	179	6			0.98	6.67	0.17	2.06	0.15
7	8	33	180	37	11	26	182	199	32	10	134	16	16	4950	89	24		3582	0.90	9.73	0.11	1.83	0.39
8	3	17	70	9	4	34	128	248	24	7	207	12	13	1705		5	7	684	0.68	6.61	0.11	2.46	0.25
9	7	15	126	13	14	77	204	309	21	10	128	8	15	2325	51	7			1.03	11.53	0.39	4.75	0.27
10	9	33	171	36	18	40	183	202	31	10	132	16	17	9067	76	28	7	4992	0.84	9.21	0.34	1.94	0.24
11	8	31	169	36	12	29	175	268	31	10	137	15	14	5159		28		4395	0.83	8.64	0.35	2.79	0.34
12	9	36	182	46	16	39	197	146	32	10	109	18	15	9553	89	37		7711	0.88	10.50	0.43	1.26	0.34
13	8	32	178	43	15	30	184	216	31	10	112	16	16	9534	157	24		3923	0.88	10.57	0.23	2.23	0.38
14	5	17	79	11	5	34	99	252	23	7	116	7	12	2884	142	6	8	260	0.72	5.44	0.12	2.23	0.27
15	7	13	60	10	12	69	99	313	15	5	100	5	6	1951	170	4	11		0.47	5.61	0.28	2.68	0.19
16	9	37	175	43	18	45	190	165	32	10	114	16	15	14812	127	33		8070	0.86	9.72	0.33	1.44	0.19
17	10	37	185	43	20	42	197	142	32	10	111	16	15	15617	40	39	1	10157	0.84	9.71	0.34	1.21	0.20
18	9	38	180	44	23	46	197	136	31	10	106	15	14	12056	39	44		8740	0.86	9.55	0.35	1.17	0.22
19	10	35	180	48	19	43	203	143	32	10	108	16	17	10111	183	38		6517	0.88	10.55	0.27	1.22	0.29
20	9	33	169	35	20	45	182	188	30	10	120	16	16	11290	168	32		5151	0.84	9.58	0.50	1.81	0.24
21	11	37	182	46	20	43	187	138	31	10	108	16	15	15993		43		11249	0.86	9.65	0.34	1.21	0.19
22	10	37	183	46	22	46	196	134	32	10	108	15	16	14573	63	44		10397	0.87	9.61	0.34	1.17	0.21
24	11	36	181	43	22	42	193	142	31	10	107	16	15	15802		42		10085	0.84	10.15	0.36	1.32	0.22
25	5	10	57	6	25	144	196	435	14	10	95	5	13	1536	49	5			1.50	4.87	0.31	3.31	0.16
26	11	36	177	42	21	44	194	143	31	10	112	15	16	15090	49	40		9478	0.84	9.87	0.42	1.21	0.21
27	10	36	180	46	23	42	195	130	32	10	113	16	14	15100	115	42		10245	0.85	9.57	0.33	1.08	0.20
28	11	38	185	47	21	43	194	128	32	10	116	16	15	15899	75	40		8411	0.89	9.46	0.31	1.04	0.19
29	11	35	178	42	24	45	190	130	31	10	118	15	14	14900		43		10033	0.85	9.48	0.36	1.04	0.21
30	11	34	179	44	19	42	196	154	30	10	126	15	16	12838		36		7733	0.88	9.87	0.46	1.36	0.23
31	8	26	148	34	16	49	182	290	27	9	115	12	16	7851	179	27		3723	0.87	9.63	0.53	3.13	0.28
32	10	38	183	44	25	46	203	134	31	10	110	15	16	14753	155	43	2	8041	0.86	9.96	0.38	1.14	0.22
33	10	37	184	47	22	45	184	148	31	10	106	15	15	17980	252	50		13021	0.84	9.24	0.30	1.43	0.18
34	11	37	183	46	23	42	194	127	32	10	112	16	15	16535	89	44		9328	0.87	9.71	0.29	1.06	0.19
36	8	34	167	38	21	48	185	178	30	10	122	14	16	9700	252	38	9	7450	0.86	9.55	0.47	1.53	0.25
37	10	38	185	50	24	43	190	128	31	10	110	15	16	14444	223	56		12999	0.86	9.56	0.32	1.09	0.24
38	10	40	188	48	23	49	197	124	32	10	114	16	16	17675	142	44		9462	0.85	9.84	0.30	1.02	0.19
39	11	36	192	68	23	45	190	132	31	11	120	15	15	17181	63	49		13007	0.84	9.35	0.29	1.09	0.17
40	12	31	187	43	22	48	179	139	30	9	132	14	12	14382		40	10	8730	0.77	9.15	0.34	1.23	0.20
41	5	14	77	10	49	158	173	364	18	11	137	7	14	2472	52	10	8	146	1.24	5.75	0.26	3.17	0.26
42	10	34	190	43	21	45	176	175	30	9	105	13	13	11121	13	47		10240	0.75	9.27	0.41	1.95	0.27
44	10	38	181	46	24	44	190	123	31	10	110	15	15	15719	50	56	6	12595	0.86	9.62	0.28	1.02	0.22
45	12	35	175	45	24	52	181	130	30	10	132	14	14	15421		42	8	9917	0.88	9.38	0.32	1.01	0.19
46	13	33	184	45	22	47	183	146	30	9	134	15	15	15353	264	33		6970	0.77	9.05	0.31	1.29	0.16
47	5	14	87	12	35	107	147	387	19	10	195	8	13	2850	89	9	5	1465	1.15	5.64	0.28	6.37	0.23
48	10	37	181	43	24	42	188	202	30	9	155	11	14	14167	206	1			0.78	9.62	0.07	1.66	0.20
49	11	36	168	40	24	54	189	136	31	11	143	15	16	15072	142	30	8	6474	0.89	9.35	0.32	1.07	0.15
50	10	36	181	47	24	48	187	129	31	10	113	14	15	15346		53	13	14338	0.84	9.45	0.28	1.05	0.20
51	11	39	187	42	25	49	192	136	31	10	111	15	15	18059	168	49	3	13749	0.85	9.86	0.30	1.15	0.19
52	10	32	166	41	22	45	181	154	29	10	170	13	15	13854	49	38	13	7257	0.86	9.06	0.32	1.29	0.20
53	9	36	173	39	22	44	188	156	31	10	112	16	17	10074	51	44	3	7112	0.83	10.01	0.33	1.44	0.29
54	11	34	177	42	25	44	183	154	31	10	119	15	15	14563	113	48	3	10636	0.84	9.38	0.28	1.46	0.20
55	10	33	174	41	23	47	184	166	30	10	127	14	15	14694		41	9	9527	0.87	9.15	0.30	1.50	0.19
56	10	31	160	39	25	49	180	158	29	10	162	14	14	13223	114	29	6	5806	0.89	8.83	0.28	1.27	0.17
57	8	31	161	37	26	51	171	179	29	10	138	14	15	10380	261	35	11	7343	0.84	8.94	0.35	1.60	0.24
58	9	36	177	43	22	45	181	145	30	10	123	16	16	11647	26	42	2	8319	0.87	9.54	0.31	1.35	0.23
59	10	33	168	37	24	53	176	143	30	11	145	14	13	15250	89	36	10	8770	0.85	9.05	0.27	1.16	0.18
60	9	28	156	38	22	52	166	174	28	10	141	12	13	10188		41	6	7437	0.83	8.84	0.37	1.52	0.26
61	4	14	25	5	8	78	73	211	16	5	275	6	7	2889	25	7	26	408	0.61	2.05	0.07	1.93	0.08
62	9	27	143	29	23	72	161	164	29	11	261	14	14	9335	75	26	6	5166	0.89	8.20	0.27	1.41	0.22
63	8	30	161	37	25	48	165	165	29	10	150	13	14	9546	235	35		6766	0.83	8.75	0.26	1.42	0.20
64	9	28	153	34	25	53	162	154	28	10	180	13	14	9604	154	28	8	5712	0.84	8.31	0.30	1.18	0.19
65	4	11	15	5	7	34	59	185	13	3	88	5	0	554	194	3	21		0.25	2.31	0.05	1.33	0.05
66	5	12	32	6	6	59	24	140	13	4	73	4	3	2108	76	5	33		0.22	2.04	0.14	1.96	0.08
67	9	28	148	33	23	52	163	161	28	10	172	13											

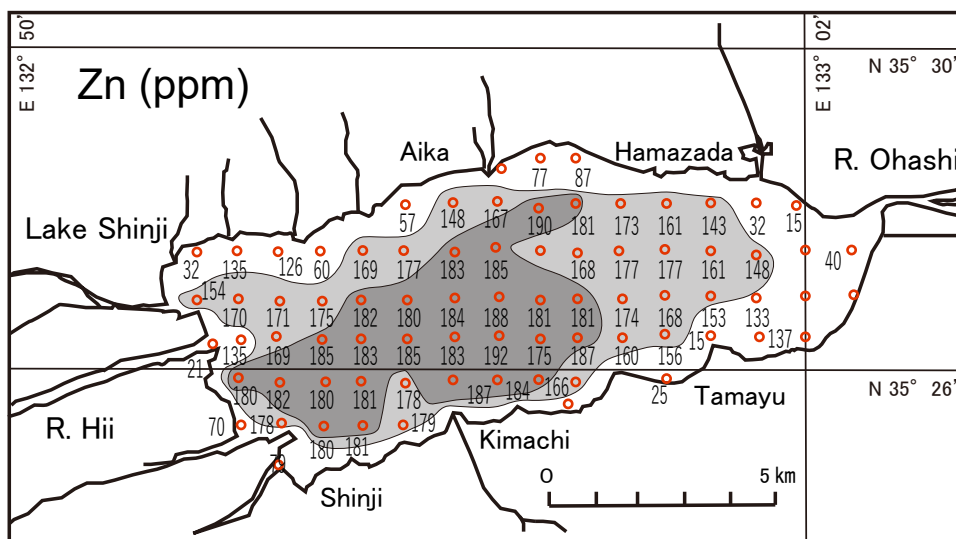


図2 宍道湖における2016年の底質表層試料のZn含有量(蛍光X線分析結果)を示す。灰色の範囲は140 ppm以上の地点、濃い灰色の範囲は180 ppm以上の地点。
Fig. 2 Counter map showing concentrations of Zn measured by X-ray fluorescence analysis of bottom sediments of Lake Shinji collected in 2016. Grey area shows Zn over 140 ppm and dark grey area shows over 180 ppm.

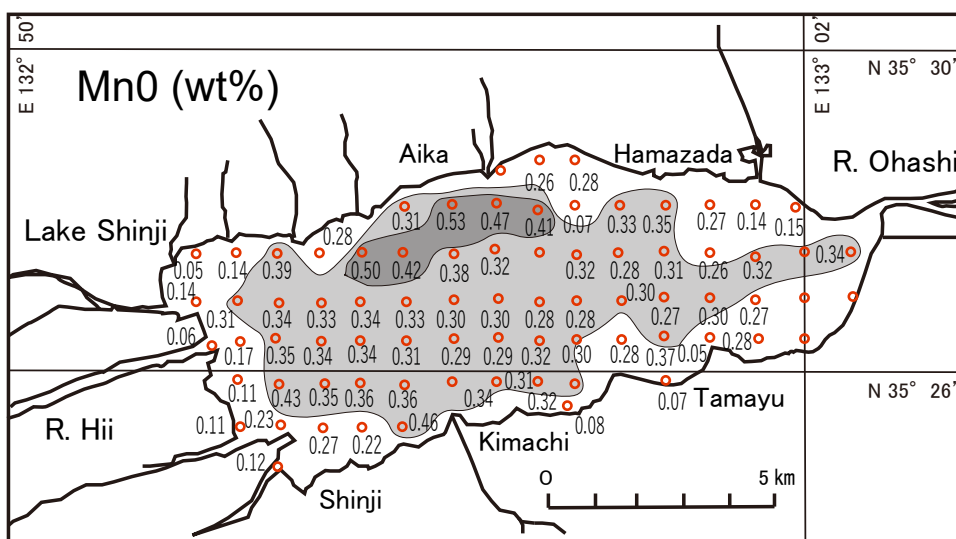


図3 宍道湖における2016年の底質表層試料のMnO含有量(蛍光X線分析結果)を示す。灰色の範囲は0.3 wt%以上の地点、濃い灰色の範囲は0.4 wt%以上の地点。湖盆南部の来待にも0.4 wt%以上の地点がある。
Fig. 3 Counter map showing concentrations of MnO measured by X-ray fluorescence analysis of bottom sediments of Lake Shinji collected in 2016. Grey area shows MnO over 0.3 wt% and dark grey areas show over 0.4 wt%. MnO contents of over 0.4 wt% can be seen in Kimachi of southern part of the basin.

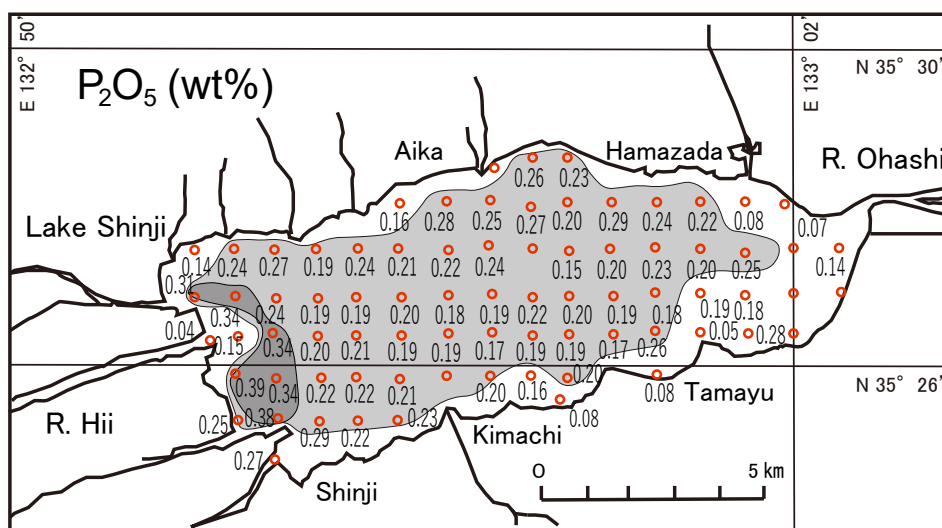


図4 穴道湖における2016年の底質表層試料の P_2O_5 含有量(蛍光X線分析結果)を示す。灰色の範囲は0.2 wt%以上の地点、濃い灰色の範囲は0.3 wt%以上の地点。Fig. 4 Counter map showing concentrations of P_2O_5 measured by X-ray fluorescence analysis of bottom sediments of Lake Shinji collected in 2016. Grey area shows P_2O_5 over 0.2 wt% and dark grey area shows over 0.3 wt%.

(Ishiga et al., 2018).

Znについては180 ppmを超える地点が湖盆の中央から西部にかけての広い範囲に存在することや(図2), その他の地点についても170 ppm以上の地点が多数存在する。Znは多種多様な工業製品に使用され(真室ほか, 1980; 岩崎ほか, 2007), 水環境中では様々な形態の垂鉛が蓄積する(内藤ほか, 2007)。Znの還元的环境での堆積物への蓄積については、ZnSや(Zn, Fe)Sなどの硫化物が推定されている(Tribovillard et al., 2006)。流域からの負荷量については下水処理の面的整備に関連しており(松江市, 2017), 2014年に下水処理が100%に達したことが負荷量を抑制しているといえる。しかし、湖内に蓄積した汚濁物質は低減されることがないことを湖心の柱状試料(Ishiga et al., 2018)や次に述べる今回の2006年の結果との比較結果は示している。その1つの要因として農用地からの濁水の流入も考慮する必要がある。

P_2O_5 についてはほぼすべての試料で0.2 wt%以上であり、斐伊川河口付近の試料では0.3 wt%以上となっている。湖心の柱状試料の分析結果では1950年以前はZn=108 ppm, Pb=28 ppm前後, P_2O_5 =0.12 wt%程度であった。Znは1950年以降穴道湖周辺地域での人口増加と人為的な負荷の増加により増加したと考えられる。 P_2O_5 は湖水の富栄養化のさらなる進行および底層の還元化によるP溶出

(清家ほか, 2004)により増加してきたといえる。

2006年の分析結果との比較

堆積物の元素組成は粒度組成の違いによって変化するため、各元素をクロスプロットとして表すことが一般的である。各微量元素と TiO_2 , Fe_2O_3 とは正の相関を持つので、判別図などではそのような手法が用いられる。FeおよびZnは人間活動で最も使用されている金属であり(内藤ほか, 2007), 堆積物に含まれる微量元素の中ではZnの含有量が最も高いことが多い(Togashi et al., 2000)。そこで Fe_2O_3 とこれらの重金属とを比較したグラフ(石賀ほか, 2003)を作成した(図5)。Feは還元的环境では堆積物中に硫化物(FeS)もしくは Fe_2O_3 として含まれると考えられ、その他の重金属も硫化物もしくは鉄鉱物に吸着して存在すると思われる(Tribovillard et al., 2006)。Feを含む鉄鉱物や微量元素は粒度組成により含有量が異なる(Johnson, 1993)。そのため粒度が細くなるほど両者の含有量は増加する(Taylor and McLennan, 1985; Roser, 2000; 石賀ほか, 2003)。 Fe_2O_3 と重金属のグラフ(図5)では右上がりの方向は堆積物の細粒画分を示す。このようにして重金属について堆積物の粒度組成をも考慮した評価を行うことが可能である(図5)。グラフには2006年の結果(Ahmed et al., 2011)も合わせて示した。Zn, PbおよびCuは2016年および2006年の試料ともに正の強い相関を示す。 Fe_2O_3 と

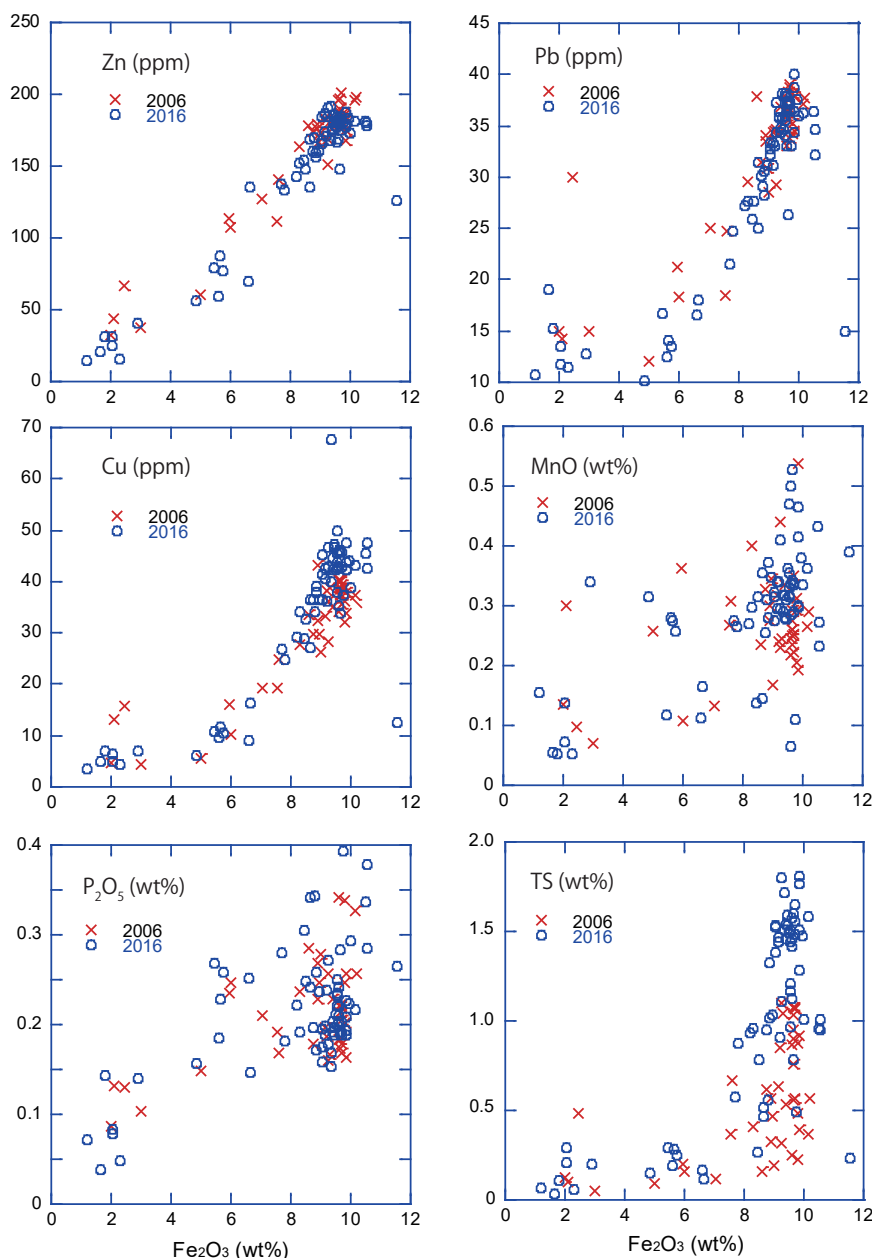


図5 宍道湖における表層試料の2006年 (Ahmed et al., 2011) と2016年試料における Fe_2O_3 と Zn, Pb, Cu(ppm), MnO, P_2O_5 , TS(wt%) 含有量をクロスプロット。

Fig. 5 Cross plots of concentrations of Fe_2O_3 vs Zn, Pb, Cu(ppm) and MnO, P_2O_5 , TS (wt%) of bottom sediments of Lake Shinji collected in 2006 (Ahmed et al., 2011).

これらの元素の高い方がより細粒度な堆積物試料である。グラフの中で Fe_2O_3 が 2 wt% 前後のグループが見られるが、これらは湖岸の粗粒堆積物であり、貝殻片などで希釈されて相関から外れたものと考えられる。Zn と Pb のグラフにおいては両年代試料のプロットがほぼ重なり合っている。一方、Cu のグラフでは 2016 年試料がやや高い範囲にプロットされている。

MnO と P_2O_5 のプロットでは両年代の試料ともに分散が

見られるが、2016 年試料では Fe_2O_3 が 10 wt% 程度の試料については両元素ともに垂直な分布を示す。このことは MnO および P_2O_5 についてはより細粒な堆積物については、Fe を含む物質の粒度組成にかかわらず、含有量の変化が生じていることを示し、Fe とは両元素の動態が異なることを示唆する。TS については 2016 年試料で MnO と同様に 2006 年試料よりも高くなっていることがわかる。

このような両年代の変化をより明瞭に示すために箱ひげ

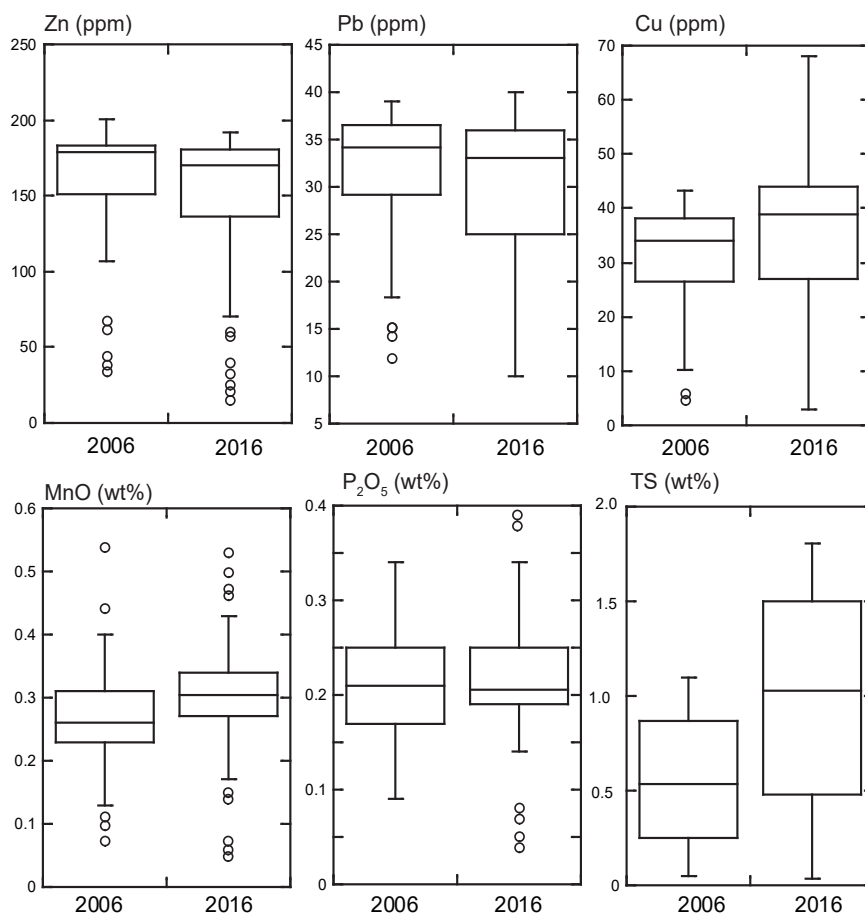


図6 宍道湖における表層試料の2006年(Ahmed et al., 2011)と2016年試料におけるZn, Pb, Cu(ppm), MnO, P₂O₅, TS(wt%)含有量の箱ひげグラフ。ボックスは25パーセントと75パーセントを示し、中央値が水平な実線で示される。

Fig. 6 Box plots of Zn, Pb, Cu (ppm) and MnO, P₂O₅, TS (wt%) concentrations of bottom sediments of Lake Shinji collected in 2006 (Ahmed et al., 2011) and 2016. Box encloses 25 % and 75 % of data and the horizontal bar illustrates median.

グラフを作成した(図6)。このグラフではZn, PbおよびP₂O₅においては両年代の試料で有意な差は見られない。中央値においても両年代試料はほぼ同じである。したがって、この10年間では周辺からの人為的な負荷量は横ばいであることが示唆される。しかし、MnO, CuやTSについては2016年試料が高くなっている。MnOの増加は還元的な底層でのMnの溶出とそれらのコロイド状物質や鉄鉱物への吸着などにより堆積物中に濃縮していると考えられる(Ahmed et al., 2011)。宍道湖での柱状試料についても鉛直上位方向へのMnOの増加は示されていた(橋谷ほか, 1988)。また、最近の極めて高い濃縮傾向(表層試料でMnO=0.31 wt%)も報告されており(Ishiga et al., 2018; コア試料の採取は2010年)、宍道湖の底質は2006年に比較してより還元的になってきていることを示唆する。

Cu含有量については2016年試料で2006年試料と比較して増加している。Ishiga et al. (2018) コアの表層試料ではCu=36 ppmでありさらに含有量は高くなっている。このことは底層の還元化の進行によるCuの存在量の増加を示唆するかもしれない。また、近年宍道湖の底層の堆積速度が遅くなってきていることも指摘されていて(野村, 2016)、粘土鉱物などの碎屑粒子による希釈効果が低下していることも考えられる。また、宍道湖には大橋川を通り中海からも浮遊物質が供給されている。中海の堆積物は飯梨川や意宇川ほかの河川からの碎屑物が供給されているが、意宇川流域には宝満山鉱山(主にCuを採掘していた)が存在する。現在は稼働されていないが、中海底層のCu含有量は高い(最大値; Cu=51 ppm)ことが報告され

ている(楠・坂田, 2015; Ahmed et al., 2010). 従って, 中海水域からの宍道湖へのCuを含む浮遊物質の影響が近年増加している可能性もある.

TSが2006年に比較して2016年の試料で増加していることは, 底層水における貧酸素化が進行して底質がより還元的となっていると考えられる. 底層および堆積物中での硫酸還元反応により硫化物の蓄積が増加していると考えられる.

ま と め

2016年に採取された宍道湖の表層堆積物(底質)の蛍光X線分析による多元素分析を行い, Zn, MnO およびP₂O₅の水平分布を検討した. Znは180 ppm以上の範囲にある地点が湖の西部から中央部に広がっている. MnOは0.3 wt%以上の地点が湖の広範囲に広がっていることが明らかとなり, 底質が還元的であることを示す. P₂O₅は0.2 wt%以上の地点が同じく湖の広範囲に広がり, 富栄養化が進んでいることがわかる. 2006年採取の同じ地点の底質の試料(Ahmed et al., 2010)と比較すると, Zn, PbおよびP₂O₅においては両年代の試料で有意な差は見られないため, 流域からの汚濁の流入量に変化がないことを示す. しかし, MnO, CuやTSについては2016年試料が高くなっており, 底質は2006年に比較してより還元的になってきていることを示唆する.

謝 辞

Laguna特集号を企画いただいた齋藤文紀編集委員長および編集委員・査読者に感謝します.

引 用 文 献

Ahmed, F., Bibi, M.H., Seto, K., Ishiga, H., Fukushima, T. and Roser, B. P. (2010) Abundances, distribution, and sources of trace metals in Nakaumi-Honjo coastal lagoon sediments, Japan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 167: 473-491.

Ahmed, F., Bibi, M.H., Fukushima, T., Seto, K. and Ishiga, H. (2011) Recent sedimentary environment of coastal lagoon in southwestern Japan: evidence from major and trace elements. *Environmental Monitoring and Assessment*, 173: 167-180.

橋谷 博・奥村稔・谷口弘志 (1988) 宍道湖・中海の湖底堆積物に含まれる諸元素の鉛直分布. *山陰地域研究(自然環境)*, 4: 55-63.

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S and Ando, A. (1996) 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, "Sedimentary rock series", *Geostandards Newsletter*, 20: 165-216.

Ishiga, H., Nakamura T., Sampei, Y., Tokuoka T. and Takayasu K. (2000). Geochemical record of the Holocene Jomon transgression and human activity in coastal lagoon sediments of the San'in district, SW Japan. *Global and Planetary Change*, 25: 223-237.

石賀裕明・道前香織里・アーメッドフアルキ・ハワ ビジ・海田学 (2003) Zn-Fe₂O₃ 判別図から堆積環境を評価する. *島根大学地球資源環境学研究报告*, 22: 15-20.

Ishiga, H., Ahmed, F. and Seto, K. (2018) Geochemical compositions of sediment core sample from brackish Lake Shinji, southwest Japan. *Geoscience Report Shimane University*, 36: 39-41.

岩崎みすず・八木悠介・田結庄良昭 (2007) 2003年4月と9月に神戸市で採取した浮遊粒子状物質の個別粒子分析. *大気環境学会誌*, 2: 200-206.

Johnson, M. (1993) The system controlling the composition of clastic sediments. *Geological Society of America, Special Paper 284*: 1-19.

楠 賢司・坂田昌弘 (2015) 中海柱状堆積物に記録された重金属汚染の歴史トレンド解析, *環境科学会誌*, 28: 162-175.

真室哲雄・溝畑 朗・久保田寅英 (1980) 鉄鋼工業より放出される浮遊粒子の元素組成. *大気汚染学会誌*, 15: 69-76.

松江市(2017) 松江市の下水道平成 27 年度版, 松江市.

内藤 航・加茂将史・対馬孝治(2007) 詳細リスク評価書: 亜鉛, (独)産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター. 246 pp.

野村律夫 (2016) 堆積速度の低下による汽水域底質の酸性化問題の提起とその解決へ向けた基礎研究. *科研費, 研究実績(基盤B)*. <https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PROJECT-25287138/>.

Roser, B.P. (2000) Whole-rock geochemical studies of clastic sedimentary suites. *Journal of Geological Society of Japan*, 57: 73-89.

Sampei, Y., Yomura, H., Otsuka, M., Yoshida, K. and Suzuki, N. (1994) Decomposition of organic matter and the organic carbon content of sediments in Lake Shinji, southwest Japan. *Earth Science (Chikyu Kagaku)*, 48: 317-332.

製品評価技術基盤機構, 化学物質評価研究機構

- (2008) 化学物質の初期リスク評価, Ver. 1.0, No. 116, マンガン及びその化合物化学物質排出把握管理促進法政令号番号: 1-311.
- 清家 泰・近藤邦男・奥村 稔・藤永 薫・高安克己 (2004) 中海・宍道湖の水質特性とその変化. 国際セミナー「汽水環境の修復と保全に向けて」講演要旨集, 汽水環境国際セミナー実行委員会, 16-22.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985). The continental crust: Its composition and evolution. 312 pp. Oxford: Blackwell.
- Togashi, S., Imai, N., Okuyama-Kusunose, Y., Tanaka, T., Okai, T., Koma, T. and Murata, Y. (2000). Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan Arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1: 1049.
- 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・三瓶良和・板坂尚教・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: 57-66.
- Tribouillard, N., Algeo, T., Lyons T. and Riboulleau, A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232: 12-32.
- Yamamuro, M. and Koike, I. (1998) Concentrations of nitrogen in sandy sediments of a eutrophic estuarine lagoon. *Hydrobiologia*, 386: 37-44.
- 山室真澄・神谷 宏・石飛 裕 (2011) 汽水湖沼である宍道湖における成層に伴う貧酸素化と COD (Mn) との関係. *水環境学会誌*, 34: 57-64.
- 横田節也・井内美郎・徳岡隆夫 (1988) 宍道湖底質表層部の重金属分布. *島根大学地質学研究報告*, 7: 33-37.
- 横山亜希子・大八木麻希・中川麻悠子・八木明彦 (2013) 深見池における鉄・マンガンの流入, 流出, 湖水中の存在状態. *陸の水 (Limnology in Tokai Region of Japan)* 60 : 1-6.