

14. 三方五湖の富栄養化に関する研究(第6報)

—水月湖、日向湖の鉄、マンガンの挙動—

青木啓子, 磯松幸貞

I 緒 言

鉄, マンガンは, 自然界に広く存在する物質であり, 酸化及び還元環境を知る上で指標となる重要な元素だといわれ, 鉄は2価と3価に, マンガンは2価と4価に変化しながら, 地球上の変化と移動に重要な役割を演じているといわれている¹⁾

当センターでは, 56年度より三方五湖の富栄養化機構の解明調査を行っているが, その調査の一端として, 代表的な部分循環湖である水月湖と, かん水湖であり循環湖の日向湖について, 鉄, マンガンの挙動を調査したので, その結果を報告する。これまでに, 水月湖の酸化還元境界付近における鉄, マンガンの調査がなされ, 鉄, マンガンの存在状態が複雑に変化していることが報告されている²⁾。今回は, 水月湖の5~10mの酸化還元境界付近を重点的に調査し, 日向湖の鉄, マンガンの挙動と比較した。また, 水月湖の深層水中の鉄, マンガンの挙動や季節変動を調査した。

1. 水月湖の水質

水月湖は, 湖面積4.2km², 最大水深34mの五湖中最大の湖であるが, 代表的な部分循環湖であり, 7~10mに躍層が存在し, 躍層をはさんで表水層と深水層は全く異なった挙動を示している。そのため, 躍層以深は厚い無酸素層を形成しており, 水の動きはほとんどないといわれ, 水質は特徴的である。すなわち, 硫酸イオン中の酸素が有機物分解に利用されるため, 多量の硫化物の存在がみられる³⁾。また, 窒素, リンなど栄養塩については, リンはPO₄-Pとして存在し, 2~3ppm, 窒素はアンモニウム態窒素が大部分を占め, 20ppm前後もあり, 表水層の50~100倍の高濃度となっている⁴⁾。

2. 日向湖の水質

日向湖は若狭湾に開口し, 湖面積0.95km², 最大水深40mのかん水湖である。水深は, 水月湖とほぼ同じ湖だが, 水月湖と違って循環湖であり, 春から夏には安定した成層を形成し, 20m付近に水温躍層がみられる⁵⁾。秋から冬にかけて湖水の循環が起こり, 表層水と深層水の混合がおきる。硫化水素は30m以深で5ppm前後検出されている⁶⁾。

II 調査方法

1. 調査日

昭和57年8月9日, 9月7日, 11月9日, 昭和58年2月1日

2. 調査地点

水月湖: 1地点(垂直分布調査地点)⁷⁾

日向湖: 1地点(垂直分布調査地点)⁸⁾

3. 採水方法

北原式採水器を使用した。水月湖については, 無酸素層境界付近である水深5~10mの間は1m間隔で採水し, 他は5m間隔で採水した。日向湖については, 5m間隔で採水した。

4. 分析方法

試水は, あらかじめ酸洗浄済み300mlふ卵瓶に直ちに採取し, 大気にふれない状態で実験室に

持ち帰った。Total-Fe, Total-Mn と溶存態-Fe, 溶存態-Mn については、全液と、あらかじめ2N-HCl洗浄済みワットマンGFpで濾過した濾液に分けて、塩酸酸性加熱分解後、原子吸光分光分析法で測定した。懸濁態-Fe, 懸濁態-Mnは、 $\{(\text{Total-Fe, Mn}) - (\text{溶存態-Fe, Mn})\}$ で表わした。

III 調査結果及び考察

1. 水月湖の鉄

水月湖のDOの垂直分布を図-1に示す。溶存態-Fe, 懸濁態-Feの垂直分布を図-2に示す。図-1よりDOは8~9mで消失して深水層は無酸素状態になっている。溶存態-Feは、わずかに酸素の存在する7mまでは全く検出されないが、8mで急速に増えピークを示す。12m以深では、ほとんど検出されなかった。一般に、循環湖では夏期に安定な成層ができ、下層は溶存酸素が不足して2価のFeが溶出してくるといわれている。水月湖の場合、深水層で2価のFeがほとんど溶存していないが、これは、深水層に多量の硫化水素が存在していて、2価のFeが硫化物となり沈降除去されているからと考えられる。

懸濁態-Feのピークが11月に表層0mでみられる。11月は循環期に入り8m付近まで水が混合するため、躍層付近のFeの影響や流入水等の影響を受けているものと考えられる。7~10mの酸化還元境界付近に懸濁態-Feのゆるいピークが認められた。

季節変動をみると、溶存態-Fe, 懸濁態-Feは10m付近まで変化がみられるが、これは、降雨や流入水などの影響を受けているものと思われる。

2. 水月湖のマンガン

水月湖の8月, 9月, 11月, 2月に測定したMnの垂直分布を図-3に示す。酸素がわずかに存在する7mに懸濁態-Mnのピークがみられた。無酸素になる8mで減少し、10m以深は検出

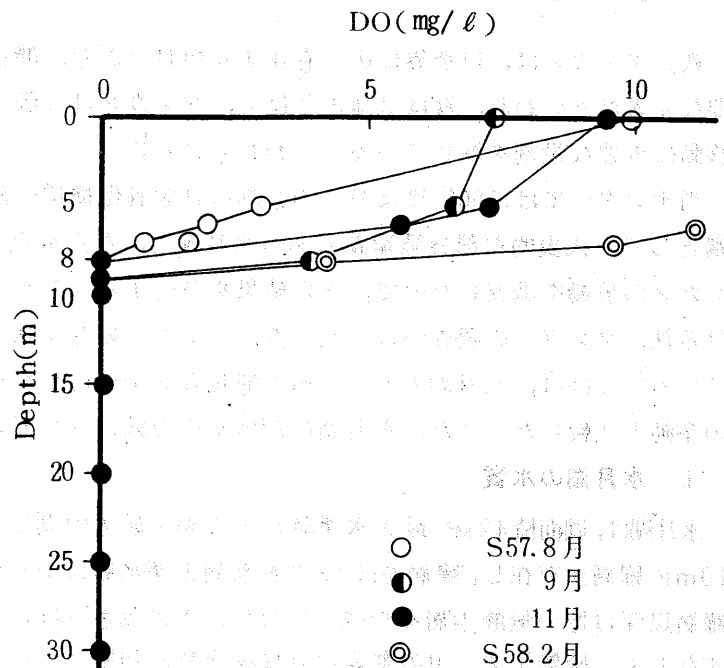


図-1 水月湖のDOの垂直分布

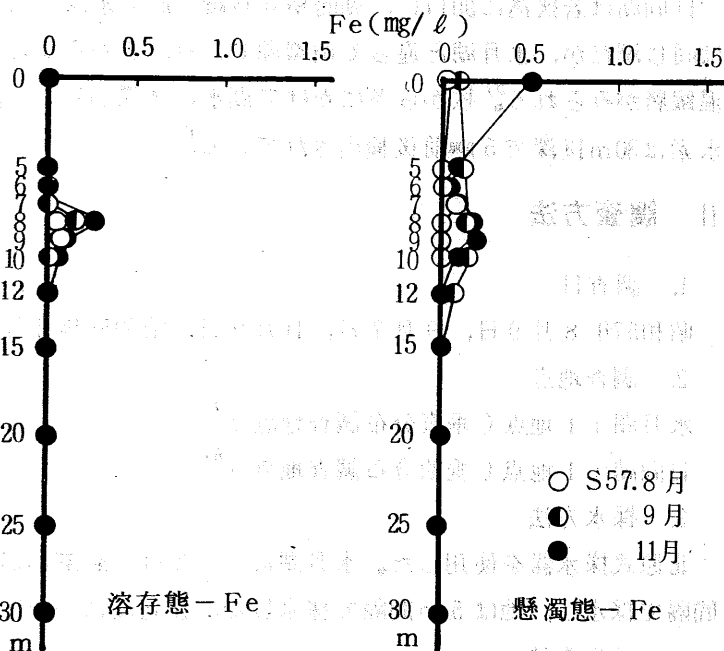


図-2 水月湖の鉄の垂直分布

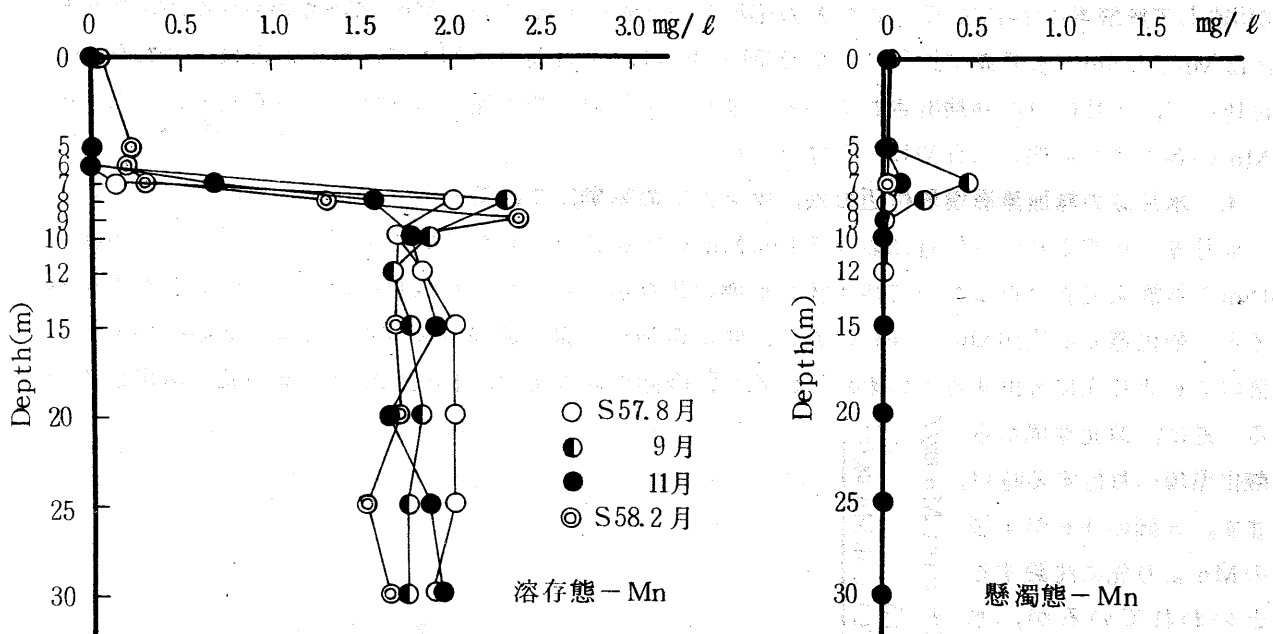


図-3 水月湖のマングンの垂直分布

されなかった。溶解態-Mn は、懸濁態-Mnが減少する8 mから急増して深層まで約2 ppmの一定値を示した。このように深層水にFeの溶存がみられず、Mnが多量に溶存しているのは、FeとMnの硫化物の溶解度積の差によるものと考えられる。また、8 mにピークがみられるが、これは、流入水由来の分子状Mnが無酸素の8 m付近で急速に還元されて Mn^{2+} となり、塩分躍層があるため拡散が遅くなり8 m付近に集積されてピークを示していると思われる。このことは、8 m以深の水の動きが小さいことを示していると考えられるが、躍層以深の水の動きについては今後、調査の予定である。10 mから深層までの濃度がほぼ一定であり、硫化水素のように水深に比例して濃度が高くなる現象とは異なっている。このことから、深層水中のMnは底質からの溶出のみではなく、流入水由来の蓄積も多いと思われる。

3. 日向湖の鉄、マンガン

日向湖は、水月湖とほぼ同じ水深をもつ湖だが、かん水湖で表層から深層まで塩分濃度が同じで、冬期の循環期に入ると湖水が混合する。そのため、水月湖とは全く性質を異にする湖である。Fe, Mnの垂直分布を図-4に示す。懸濁態-Fe, Mnはほとんど検出されなかった。日向湖は、成層形成期には30 mからDO

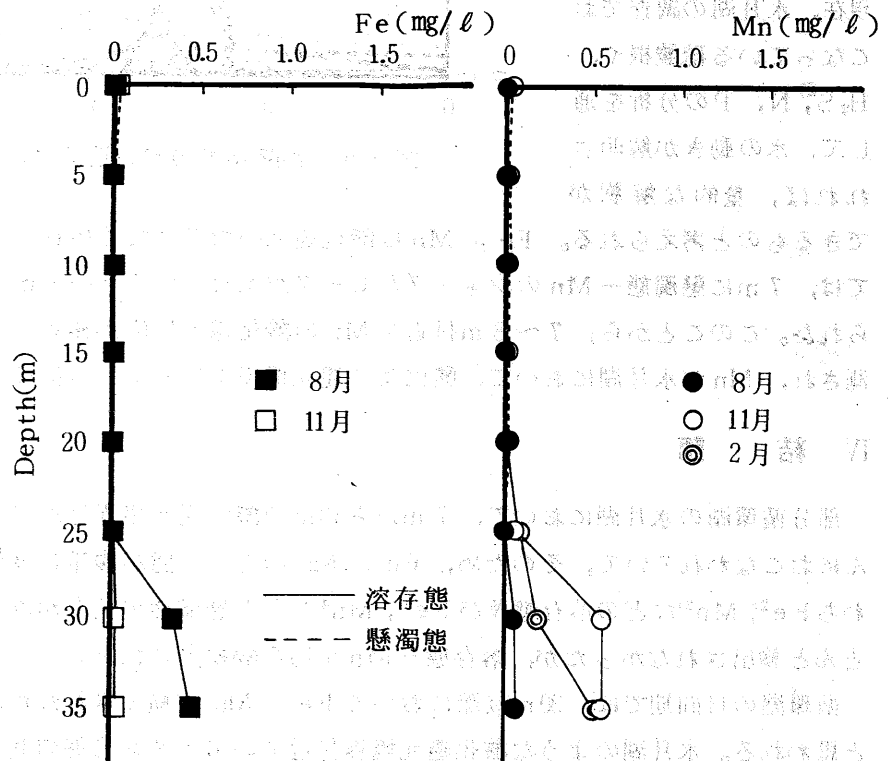


図-4 日向湖の鉄、マンガンの垂直分布

が消失して無酸素になっている。これと対応して、2 価の Fe, 2 価の Mn の溶出がみられるが、濃度的には Mn が 0.5 ppm で水月湖に比べてかなり低い。Fe は、水月湖の深層水ではほとんど検出されないのに対して、8 月に 0.4 ppm 検出されている。また、水月湖の酸化還元境界付近でみられるような Fe, Mn の各イオン形態の共存やピークはみられなかった。

4. 水月湖の無酸素層境界付近の鉄, マンガンの挙動について

水月湖の無酸素層境界付近における Fe, Mn の挙動をまとめたグラフを図-5 に示す。7 m から 10 m の無酸素層境界付近において各イオン形態の共存がみられた。Fe, Mn のピークの表われ方をみると、酸化還元電位が $Mn > Fe$ のため、酸化環境から還元環境へ移行する時は、2 価の Mn が 2 価の Fe より先に溶出するといわれているが⁹⁾、今回の調査では、Fe と Mn はほぼ同時に溶出している。逆に、還元環境から酸化環境へ移行する時は、まず、3 価の Fe が 4 価の Mn より先に沈澱するといわれているが、水月湖でも同じ結果が認められた。季節変動については、Fe, Mn とともに 10 m まで変動がみられたが、10 m 以深での変動は明確ではなかった。各測定月の躍層付近での変動については、今後も季節変動を調査したいと思うが、現在、水月湖の調査でおこなっている硫酸根や、 H_2S ²⁾、N、P の分析を通して、水の動きが解明されれば、量的な解釈ができるものと考えられる。Fe, Mn は酸化還元の指標になる物質といわれているが、Mn については、7 m に懸濁態-Mn のシャープなピークがあり、すぐ下の 8 m で溶存態-Mn のピークがみられた。このことから、7~8 m 付近で Mn の酸化還元反応が極めてすみやかに行われていると推測され、Mn が水月湖において、酸化及び還元環境を知る上での指標になっているといえる。

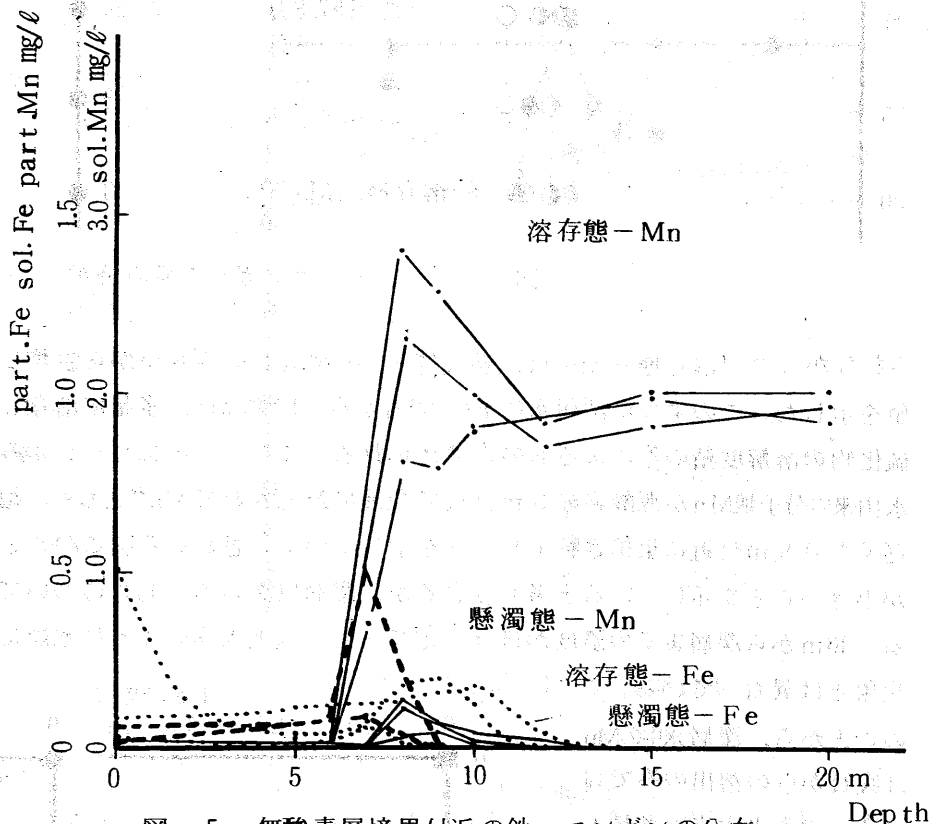


図-5 無酸素層境界付近の鉄, マンガンの分布

できるものと考えられる。Fe, Mn は酸化還元の指標になる物質といわれているが、Mn については、7 m に懸濁態-Mn のシャープなピークがあり、すぐ下の 8 m で溶存態-Mn のピークがみられた。このことから、7~8 m 付近で Mn の酸化還元反応が極めてすみやかに行われていると推測され、Mn が水月湖において、酸化及び還元環境を知る上での指標になっているといえる。

IV 結 語

部分循環湖の水月湖において、7 m から 10 m の酸化還元境界付近では、Fe, Mn の還元がさかんにおこなわれていて、そのため、Fe, Mn の存在状態が複雑に変化して、各イオン形態、すなわち Fe^{2+} , Mn^{2+} などの溶存態及び Fe^{3+} , Mn^{4+} などの懸濁態の共存がみられた。深層水では Fe はほとんど検出されなかったが、溶存態-Mn が約 2 ppm 検出された。

循環湖の日向期では、30 m 以深において Fe, Mn が検出されたが、底質からの溶出によるものと思われる。水月湖のような酸化還元境界付近での各イオン形態の共存は見られなかった。

今回の調査により、一応、水月湖、日向湖の上層から下層までの Fe, Mn の存在状態がわかっ

