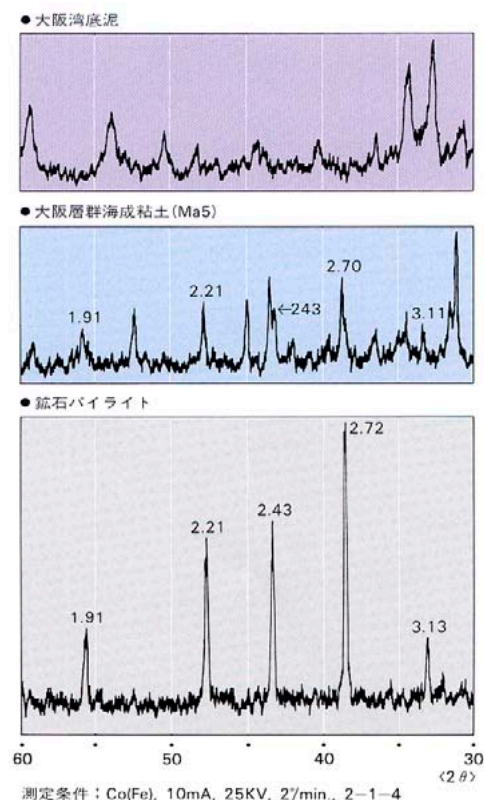


ろいろのイオンあるいは化合物をつくります。表2・4は、その主要なものをまとめてみたものです。この表からわかりますように、還元が最も進んだ状態での硫黄は、硫化水素や硫化鉄のような硫化物をつくります。逆に最も酸化の進んだ状態では、硫酸や硫酸カルシウムのような硫酸塩をつくります。粘土が沈積するような内湾の奥の方は、有機物の供給量も多く、酸素はその分解に使われてしまって底泥は非常に還元の状態にあります。ですから、そこでは海水中の硫酸イオンは硫黄イオンにまで還元されており、いろいろの硫化物ができてよいのですが、アルカリやアルカリ土金属の硫化物は水に溶け易く、実際には不溶性の硫化鉄(FeS)だけが堆積物中に蓄積することになります。湖底でも、もしその湖の水に硫酸イオンがされば同じことがおこってよいのですが、湖水の硫酸イオン濃度はふつう海水の数10分の1ですので硫化鉄の沈澱はみられません。この点は、のちほど小山先生からお話があることと思います。

海底につもった泥の層が、そのご長い年月をへて隆起し、地表に露出して十分に酸素の供給をうけるようになりますと、硫化鉄は硫酸第一鉄

図2・3—大阪湾底泥・大阪層群の海底粘土を弗酸処理した残査と鉾石パイライトのX線回折図



(FeSO₄)に、さらに酸化が進めば硫酸第二鉄〔Fe₂(SO₄)₃〕に酸化されます。そして生じた硫酸イオンはモンモリロナイトから溶出したカルシウムと結合して石膏(Ca SO₄・2H₂O)となり露頭に析出いたします。一方、鉄は最終的には水酸化第二鉄〔Fe(OH)₃〕となって海成粘土の表面を褐色にいたします。風化面では単体の硫黄粉もよくみられますが、これは硫黄もまた水に溶けにくいからです。そのほか、FeS₂であらわされるパイライト(黄鉄鉱)もよくみられますが、これも酸に溶けにくい鉱物だからです。堆積した時には非晶質であった硫化鉄(FeS)から、単体硫黄やパイライトができるメカニズムは複雑で、化学的酸化だけでなく微生物学的な酸化も考えられています。また、硫黄から硫酸が生成する反応や硫酸第一鉄が硫酸第二鉄になる反応にも、鉄バクテリアや硫黄バクテリアが関与するといわれています。

ついでに、海成粘土中のパイライトについて、以前、私がしらべたことを簡単にお話いたします。硫化鉄は、還元的な環境の海底でコロイド状FeS・nH₂SあるいはFeS・nH₂Oとして沈澱するといわれているのですが、大阪層群の海成粘土にはパイライト(FeS₂)の結晶が観察されます。

図2・3がそれで、図の一番下にありますのは、純粋な鉾石パイライトの結晶を粉末にしてX線装置にかけた時の回折線で、特徴的な5つのピークがでております。図の中段のものは、大阪層群海成粘土を弗酸で処理した残査のX線回折図です。パイライトの量が少ないのでそのままX線装置にかけたのでは同定が困難です。それで弗酸で珪酸塩を除き硫化物を濃縮して装置にかけます。そうしますと露頭での観察から予期しましたように、鉾石パイライトとほとんど同じところにピークがでてまいりました。上段は、大阪湾の底泥のものです。これにはパイライトのピークは全くみられませんでした。これだけの資料からでは、今の大阪湾でのパイライトの生成については論じられませんが、ご参考のためにあげておきます。

③堆積物の微生物学的還元過程と硫化物の挙動

はじめに

小山 私は、生物地球化学を専門としております。ちょっと説明を加えますと、地球上における物質循環というのは、主として生物の旺盛な活力と水を媒介に行なわれているわけですが、私の立場は、これら物質の変化・分布および移動の機構などを、化学的手法で解明しようとするものなんです。

本日は、座談会のテーマにあわせて、これまでのお話しにありました内湾や湖沼の底につもった堆積物にあらわれる物質の変化を、主として硫化物を中心にお話ししてみたいと思います。ただ最初におことわりしておきますが、常温下でおこるこうした物質の変遷というのは、多種多様のぼう大な微生物群が、その生を営む結果としてあらわれてくるものです。生物は、それが生きている限り、必ず外から各種の物質を自分の体の中にとり入れ、それを他のかたちに変えて必ず外へ放出します。ですから彼等が生きている限り、その環境との間に必ず物質の出入りが生じ、その環境に必ず物質上の変化があらわれます。私も、そうした環境における物質の変化やそれらが変化する条件を、化学的手法を用いて正しく知ることによって、自然の仕組みにせまろうとするわけです。ですから、たとえば硫酸が微生物学的な作用によって硫化物に変るという場合に、その働きをする硫酸還元菌そのものについては、次の石本先生にお話ししていただくことになります。

微生物学的還元過程とは

それでまず、硫酸が硫酸還元バクテリアによって硫化物を生成するような環境——そういう還元的な環境が出現するまでに、どういうことが行なわれているのか、その辺から話を始めます。どなたでもご存知のように、水の中には酸素が溶けていますから、堆積物は最初はみな酸化的な環境にあります。ところが堆積物に含まれている有機物を微生物がどんどん分解します。そして微生物が有機物を分解するときには酸素を使いますから、次第次第に酸素が減退していき、ある段階に達して硫酸が硫化物に還元されるような環境ができ上る。

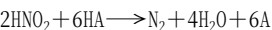
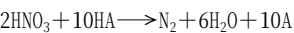
この酸化的環境から還元的環境にいたる過程を微生物学的還元過程とよぶとすれば、この過程でどういうことが行なわれているのか、これを

一つのテーマにして、自然の仕組みを見ていきたいと思います。

脱窒素現象からマンガンの還元過程まで

さて、こういった微生物学的還元過程を知るために、ある実験をしました。まず、図3・1から説明します。これは、堆積物の一つである水田の土壌（泥）を使った実験です。水田土壌を乾燥し、そこに上から水（蒸留水）を入れて湛水します。この場合には、物質はすべて酸化的状态になっております。ちょうどこれは、稲を植える場合に、最初田んぼを乾かして、耕して、そして水をほりますが、そのときの状態と同じことになります。こうしておいて、酸化的な環境の物質が微生物学的にどのように変化していくかをみる。ですから図にありますが、あらかじめこの埧にはサイフォンが入れてあり、このサイフォンでもって、時間ごとに泥の中の水（間隙水）を取り出していく。そして水の中に溶けだしてくるいろいろな成分とその時間的変化を調べるわけです。温度は、常に25℃に保ってあります。

そうしますと、まず亜硝酸イオン(NO_2^-)と硝酸イオン(NO_3^-)がすぐに溶けだしてきて、4日間で完全に消えてしまいます。すなわち



(HAは水素供与体)

これがいわゆる脱窒素現象であります。硝酸類は窒素ガス(N_2)に変わり、泥（土壌）の中から消えうせてしまう。これを行なっているのは、ある種のバクテリアでありましょう。

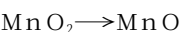
硝酸イオンと亜硝酸イオンがずっと消えた次の段階に何が出てくるかということ、2価のマンガン(Mn^{2+})が溶け出してまいります。この実験では最終的には36～37日間ぐらい保温したのですが、それまでの間、2価のマンガン(Mn^{2+})は増加する一方です。

では2価のマンガン(Mn^{2+})が、なぜとけ出してくるのか。土壌のなかには、量はそうたくさんはありませんけれども、4価のマンガン(Mn^{IV})（注1）があります。普通これは真っ黒な二酸化マンガン(MnO_2)、つまりマンガン1原子に酸素が2原子くっついた化合物としてあるわけで、これは水に溶けません。

ところが、微生物が酸素を使う。酸素の使い方というのはいろいろあるわけで、われわれ人間は、空気中の遊離の酸素を呼吸して生きられる。

魚は水の中に溶けている遊離の酸素を使って生きていくわけですが、この実験の場合でも、湛水した埧の泥の中には、最初は酸素が溶けていたはずですが、しかし、遊離の酸素というのは生物が一番使いやすいものだから、好気性のバクテリアなどによってこの酸素はすぐ使われてしまい、泥の中になくなってしまいます。しかも外からは酸素は供給されない。さあ、どういう酸素を使うか。そうすると、これは化合物の酸素を使わざるを得ない。

ところが泥の中には、酸素をもった化合物、酸化物は無数にある。そのうちで最も酸素の使いやすい酸化物は何かというと、これがいま言った亜硝酸とか硝酸なんです。それでこの酸素が使われる。しかし、亜硝酸・硝酸は量が少ないからずっとなくなってしまう。そうすると今度は二酸化マンガン(MnO_2)の酸素がねらわれる。これはまた、特殊のバクテリアでしょう。これが二酸化マンガンの酸素1個をとってしまふ。すなわち



このMnO（一酸化マンガン）は、酸素1原子と結びついた2価のマンガン。こうなると水に溶けだしてくるのです。

ところで、 Mn^{2+} がどんどんと増加している間は、まだMnOに還元されないで残っている不溶性の4価のマンガン(MnO_2)があり、それから生ずる微量の Mn^{4+} が泥の中にあるはずであります。つまり、 Mn^{4+} と Mn^{2+} が共存する期間である。そうしますと、この期間の、酸化的環境から還元的環境へ移行しているその度合いは、 Mn^{4+} と Mn^{2+} との比で形成される

酸化還元電位で定められることになります。そしてこの段階の酸化還元電位では、まだ2価の鉄(Fe^{2+})が溶けだしてこない。

要するに、この第一の実験で大事なことは、まず、遊離の酸素がすぐになくなってしまふ。次に、硝酸とか亜硝酸の酸素がずっと消える。それがなくなると、二酸化マンガンの酸素を奪う。しかし、 Mn^{2+} がどんどん増加している間は Fe^{2+} が出てこないということです。この第1の実験に使われた土壌は、有機物の少ない、微生物学的にわりあい活性度の低い土壌であります。

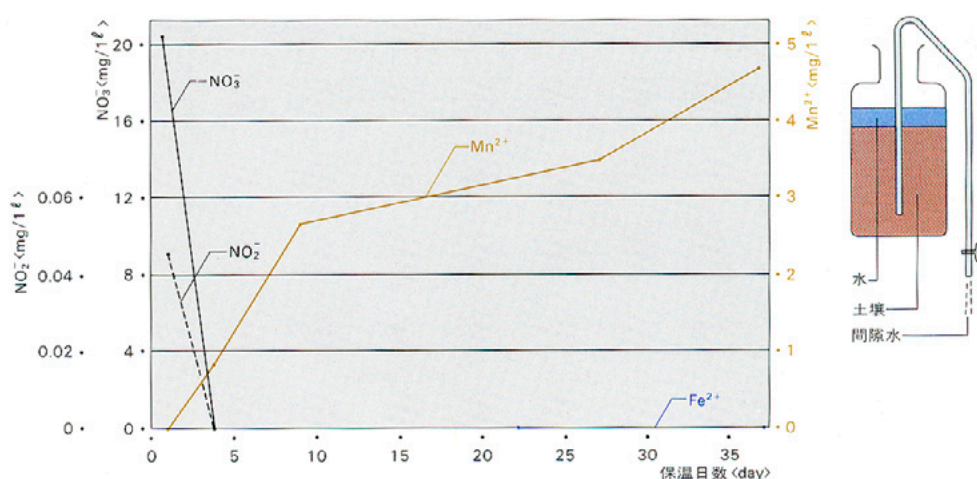
酸化還元電位の急低下と2価鉄(Fe^{2+})の溶出
次にどういう土壌を使うかということ、それよりももう少し有機物が多い、微生物学的に活性度の高い土壌を使う。それが第2の実験で、その結果が図3・2です。

この図でEhと記してあるのは酸化還元電位で、酸化的な環境から還元的な環境にどういふふうに移行しているかという一つの目安になる単位です。図にみるように、このEhが最初からグーッと下がってくる。それに対して、この土壌では、硝酸イオンとか亜硝酸イオンとかは出ておりません。図にみるように、最初から Mn^{2+} がグーンと増加する。5日目ぐらいまでは急激に増加し、そのあとはダラダラダラッとなる。ということは、5日目ぐらいになりますと、この土壌の中にあつたほとんど全部の4価のマンガンが2価のマンガンの還元し切ってしまったということになります。すなわち

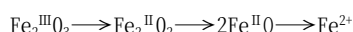


最初、二酸化マンガンとして、この泥の中にあつた4価のマンガンの全部2価のマンガンの

図3・1ー湛水した水田土壌（安城市）を25℃で37日間保温したときの間隙水中に溶存する各種成分の時間的变化



還元されて水に溶けだしてしまっただけで、それに対応して、酸化還元電位がグーンと下がってきた。そうすると、この段階において始めて2価の鉄（ Fe^{2+} ）が溶けだしてきます。土壌の中には、その主成分として酸化第二鉄（ Fe_2O_3 ）がいっぱいある。これは3価の鉄。そして水に溶けません。ところがこの段階になると、 Fe_2O_3 の酸素が1つ奪われて Fe_2O_2 （ 2FeO =酸化第一鉄）になる。こうなると2価の鉄（ Fe^{2+} ）が溶けだしてくる。すなわち



図にみるように、5日目ぐらいから2価の鉄（ Fe^{2+} ）がグーンと溶けだしてくる。そして、酸化第二鉄は泥の中にいっぱいあるから Fe^{2+} はどんどんとけだしてきて一方的に増加する。このようにして、微生物はこの化合状態の酸素を使って有機物をどんどん燃やしていくわけです。以上が第2の実験でわかったことです。

硫酸還元のはじまり

第3の実験は、これはまた有機物のいっぱいある別の泥で、微生物学的にさらに活性度の高い土壌での実験です。その結果が図3・3です。この場合には最初からキーンと2価の鉄（ Fe^{2+} ）が出てくる。これは還元度のすごい高い土壌になる。有機物がいっぱいありますから、それを微生物がどんどん使ってぐんと還元的な状態にしてしまう。

ここでは、2日か3日目ぐらいまでで2価の鉄（ Fe^{2+} ）が溶けだしてしまう。そうすると、土壌というのは不均質で、酸化第二鉄の分布も一様ではないから、局部的には完全に3価の鉄（ Fe^{III} ）がない場所も出てくる。そういう場所

では酸化還元電位がぐっと下がってしまう。そのときどうなるかというと、 S^{2-} （硫化物イオン）がつくられる。土壌の中には硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）というのがある。

これは水に溶ける。ところがこの酸化物を使うものが出てくる。それが硫酸還元バクテリアで、この硫酸イオンを使って硫化物をつくる。しかし、そこにはすでに Fe^{2+} がつくられているので、それは直ちに Fe^{2+} と結合して不溶性の硫化鉄（ FeS ）をつくってしまう。だから、3価の鉄（ Fe^{3+} ）が全部還元した段階——酸化還元電位がさらに下がった段階において、硫酸還元がぐんと活発になる。図の S^{2-} というのは酸可溶性硫化物を示し、その大部分は FeS の状態にあります。図にみるように、これが直線的にどんどん増加していきます。

じつは、この同じ泥でメタン（ CH_4 ）が出てくる様子も調べております。そうしますと、二酸化炭素（ CO_2 ）が5日目ぐらいまでどんどんでてきますが、それ以後は減っていく。それに対応してメタンが出てくるのですが、この時期は、いまの S^{2-} が増加してくる時期とも対応しているのです。メタンの話は、大変重要なんです。本日は触れません。

微生物学的還元過程は段階的に進行する

以上の結果を通して、微生物学的還元過程は、次のような各段階にまとめることができます。

- ①保温初期においてまず溶存酸素が消費され、酸化還元電位が急激に低下する。この酸素は、先ほど言ったように遊離の酸素で、これが一番使いやすい。その酸素がなくなって、
- ②亜硝酸、硝酸が窒素ガスに還元されて消失す

る。これは脱窒素作用です・

③4価のマンガン（ Mn^{IV} ）が2価のマンガン（ Mn^{2+} ）に還元されて、これが溶け出す。

④3価の鉄（ Fe^{III} ）が2価の鉄（ Fe^{2+} ）に還元されて、これが溶出する。

⑤硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）が S^{2-} （硫化物イオン）に還元され、硫化物を形成する。

⑥そのころになって始めてメタン醸酵が行われる。このときに、場合によっては多少の水素を発生する場合があります。

そして、これら各段階の酸化還元反応は、それぞれの標準酸化還元電位——純粋な物質についていえば、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ が+1.6ボルト、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ が+0.76ボルト、 S/S^{2-} が-0.55ボルトで規定される。つまり、酸化還元電位の高い方から低い方へ向かって段階的に反応が進んでいく。このステップは実に重要なことなんです。全世界において、現在はもちろん地質時代においても、絶えずこの段階に従って還元過程が進行しているのです。

日本の農業と微生物学的還元過程

話が横道にそれますが、この法則を知らずに適用することによって過去に日本の農家では、稲の秋落ちを防いでいた。昔は窒素肥料として硫酸安をまいた。硫酸安をまくということは、硫酸も同時にまくということで、これは困るんですね。そうすると硫酸還元が始まり、硫酸還元で硫化物ができる。これが毒物です。稲の根を腐らせちゃう。それで秋になって、さあ、これから刈り取るという何日前になると、稲の穂がパラッと落ちてしまう。

これを防ぐために、昔の農家の人たちは生活の

図3・2—湛水した水田土壌（小牧ヶ原）を20℃で30日間保温したときの土壌中の各種成分の時間的変化

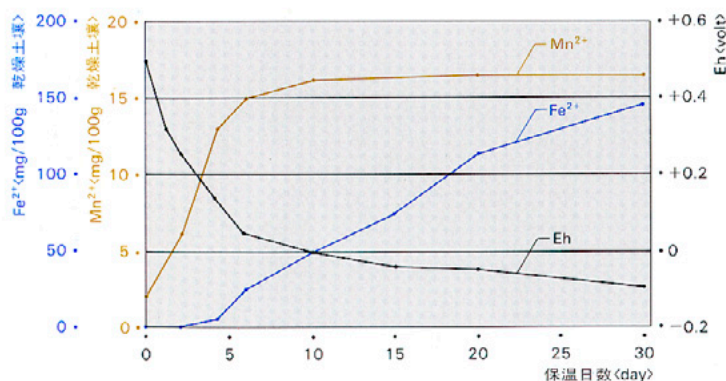
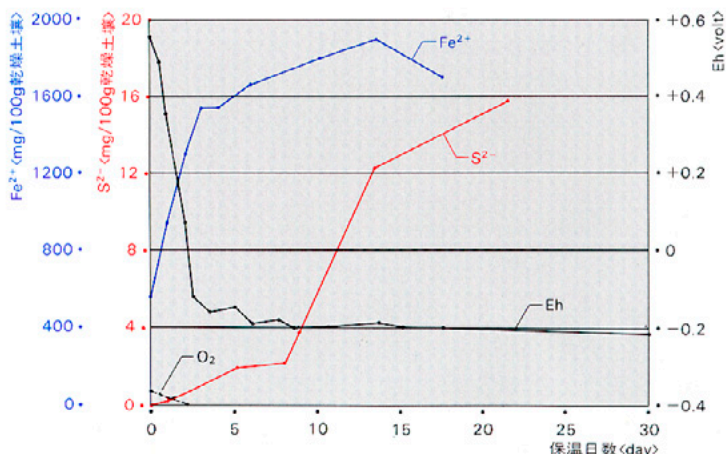


図3・3—愛知県西端水田土壌を湛水して35℃で保温した場合における土壌中の各種成分濃度と保温日数との関係



注 S^{2-} は土壌中に含有する酸可溶性硫化物を示す。その硫化物の大部分は FeS である。

知恵として、もうそろそろ危ないなという時期にかかると、見るからに鉄分の多い土を田んぼに混ぜた。これがすばらしいんです。つまり硫酸還元は、④のステップから⑤のステップにいくから生じるのであって、④のステップのままに止めておけばおこらない。昔の農家の人たちは、3 匁の鉄をまくことによって人為的にこのステップの進行をおくらせ、稲の秋落ちを防いでいたわけです。

水中での硫酸還元

では、次に、今度は硫酸還元が起こり得る非常に還元的な水域を対象にして、硫化物の動きを調べてみます。愛知県の知多湾に注ぐ矢作川の河口に油ヶ淵という小さな汽水湖があります。ここは、満潮期には海水が入ってきますし、またふだんは矢作川の水が入ってくる。ですから、この湖水は、底の方が海水で、表層が真水という、非常に小型ではありますが、典型的な汽水湖です。だいたい汽水湖というのは、比重の重い海水が底にあるから、風が吹いてもなかなか水が混じりません。それで底の方の水は、表3・10 (17p) に示すように酸素が全く溶けておりません。しかも海水には硫酸がいっぱい含まれていますから、硫酸還元菌が存分に活動する世界が、水中や底泥において展開されることになります。そこでまず油ヶ淵の深層水を調べてみます。表3・1は、湖底面から上方へ1cm, 6cm, 11cmなどの位置にある深層水を壺にとって、それを放置したときの、特に硫化物の変遷を測定した結果です。この5種類の深層水は、みないずれも酸素が溶けていない還元層のもので、2 匁の

鉄 (Fe²⁺) が溶けていて、硫化物が少しある。硫化物というのは、硫化鉄として黒く沈澱しています。

この深層水を保温します。そうすると10日日になると、硫化物態硫黄 (硫化鉄) がぐっと増えてきます。最初は0.33mg/ℓ ぐらいのものが、0.59mg/ℓ ぐらいに増える。さらに、125日も置くとその10倍近く、3mg/ℓ ぐらいに増えてしまします。つまり、水中においても、その水が非常に嫌気的な状態に置かれると、硫酸還元が進行し、硫化鉄ができて沈降していくことがわかります。

硫酸還元には鉄が大きな役割を演じている
— 海底泥における硫化鉄生成の機構 —

では、湖底につもった泥の中ではどうなるか、同じ油ヶ淵の湖底から、深さ0—20cm, 20—40cm, 40—60cm の柱状の堆積物 (泥) をとり、その泥の間隙水をしぼる。これは遠心分離器にかけてギュッとしぼり出します。そしてその間隙水の状態を見てみます。まず、表3・2は、鉄とマンガンについて調べたものです。そうしますと、2 匁の鉄 (Fe²⁺) は全く溶けだしていません。そして2 匁のマンガン (Mn²⁺) がちょっと顔を出しています。このMn²⁺ については、すべての場合がこうであるとは言えないのです。ただこのマンガンの挙動が、これから述べる硫酸還元非常ににおもしろい情報を提供してくれるのです。この問題は、あとで述べます。さて問題は、次の表3・3に示された実験、《油ヶ淵の底泥内の硫酸還元に対する鉄粉添加による影響》です。これはどういうのかというと、

まず最初に、採集した底泥の間隙水の化学成分をはかる。実験Ⅰの対照試料では、塩素 (Cl⁻) は8,010mg/ℓ あります。普通、海水をこのくらいまで薄めると、大体硫酸 (SO₄²⁻) が1,000mg/ℓ ぐらいあるのです (付表参照)。しかし、現実には97.5mg/ℓ しかない。だから、これはすでに硫酸還元が相当進んで、海から供給された大部分の硫酸が硫化物に変えられていることがわかります。鉄 (Fe²⁺) はゼロ、しかし硫酸は、まだ少し残っている。そういう水です。さて、その次が大事なんです。これを21日間保温します。そうするとどうなるか。その表にみるように、水の中に溶けている硫酸は全然変化していない。つまり、硫酸還元の進行はその状態でパタッととまってしまっている。ところが、この表の次の欄を見てください。これに鉄粉を加えたんです。そうすると同じ21日間放置したのに、硫酸が見事にゼロになっている。鉄もゼロです。表3・3の実験Ⅱも油ヶ淵の別の試料だけれども同じことです。最初は、246mg/ℓ の硫酸を含んでいる。それに鉄粉を加えます。そうすると21日間でスーッと硫酸が消えてしまう。鉄は全然出てこない。これはなぜか。鉄粉を入れると、鉄粉からFe²⁺が溶け出してくる、顔を出すわけです。ところがそこで硫酸還元が行なわれるものだから、S²⁻がとびだしてくる。そうすると、Fe²⁺ と S²⁻がすぐに反応して FeS (硫化鉄) をつくってしまう。このFeS (硫化鉄) は水に溶けない。そのためFe²⁺がまた溶けだしてきて、これがまたFeSになる。という具合で、この過程が一方向的に進

表3・1—油ヶ淵の深層水中での硫化鉄の生成

	深度 〈cm〉*	初期組成			保温10日		保温125日	
		硫化物態 S 〈mg/ℓ〉	Fe ²⁺ 〈mg/ℓ〉	Fe ³⁺ 〈mg/ℓ〉	硫化物態 S 〈mg/ℓ〉	Fe ²⁺ 〈mg/ℓ〉	硫化物態 S 〈mg/ℓ〉	Fe ²⁺ 〈mg/ℓ〉
No.1	46	—	3.7	21.1	—	—	2.20	16.7
No.2	31	0.33	23.8	1.0	0.59	22.7	3.12	21.1
No.3	11	0.30	28.6	8.7	—	—	3.56	22.2
No.4	6	0.24	29.0	11.0	0.80	26.5	—	—
No.5	1	—	27.4	8.1	—	—	4.32	—

※ 湖底面より上方への深度

表3・2—油ヶ淵の柱状堆積物の間隙水に溶存する Fe²⁺および Mn²⁺

堆積層の深度 〈cm〉	泥温 〈℃〉	pH	Fe ²⁺ 〈mg/ℓ〉	Mn ²⁺ 〈mg/ℓ〉
0—20	20.8	8.5	0.0	1.2
20—40	19.8	8.4	0.0	1.3
40—60	18.8	8.4	0.0	2.5

表3・1—油ヶ淵の底泥内の硫酸還元に対する鉄粉添加による影響

	実験Ⅰ			実験Ⅱ	
	対照試料		鉄粉添加	対照試料	鉄粉添加
保温日数	0	21日	21日	0	21日
pH	8.3	8.3	8.9	9.3	8.9
Cl ⁻ 〈mg/ℓ〉	8010	7610	7660	6040	6090
SO ₄ ²⁻ 〈mg/ℓ〉	97.5	97.5	0.0	246	0.0
Ca〈mg/ℓ〉	164	158	141	136	70
Mg〈mg/ℓ〉	500	482	419	409	285
Fe〈mg/ℓ〉	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

1950年10月8日採集

付表—海水の主成分 (塩素19.00%の海水について)

成分	濃度〈g/kg〉	成分	濃度〈g/kg〉
ナトリウムイオン〈Na ⁺ 〉	10.556	塩素イオン〈Cl ⁻ 〉	18.980
カリウムイオン〈K ⁺ 〉	0.380	硫酸イオン〈SO ₄ ²⁻ 〉	2.649
マグネシウムイオン〈Mg ²⁺ 〉	1.272	炭酸水素イオン〈HCO ₃ ⁻ 〉	0.140
カルシウムイオン〈Ca ²⁺ 〉	0.400	臭素イオン〈Br ⁻ 〉	0.065
ストロンチウムイオン〈Sr ²⁺ 〉	0.008	ホウ酸分子〈H ₃ BO ₃ 〉	0.026

行する。だから遠心分離器でいくら水をしばらく出しても、硫酸も鉄も全然顔を出さない。それらはみな、FeS（硫化鉄）になってしまっているわけです。

これでわかるように、硫酸還元にとっては、鉄の存在がきわめて重要な役割を果たしているのです。この機構によって、還元的な海域につもった底泥は、みな硫化鉄で特徴づけられることになるわけです。

硫酸還元におけるマンガンの抑制作用

ここで、さきほどちょっと触れましたマンガンの問題について考えてみます。表3・4は、愛知教育大学の村上教授と一緒に、以前実験したものです。泥から硫酸還元菌を取り出して、そして別に懸濁液を用意しておく。その溶液に、硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、硫酸マンガンの3種の溶液をさまざまに成分を変えて添加し、それによって硫酸還元に与える影響を調べたわけです。その試料は表にみるように No. 1～No. 9まであります。

No. 1 は、硫酸を加えるために硫酸ナトリウムの溶液と、鉄を加えるために硫酸第一鉄の溶液とを添加し、これをインキュベートします。そうすると初期の硫酸の濃度は384mg/ℓ、鉄が112mg/ℓ、マンガンがゼロです。そして、2週間ぐらい置きます。そうすると、そこで62mg/ℓ という硫化物がダツと出る。これが硫酸還元には

非常にいい条件であって、このときの硫酸還元作用に対する抑制度はゼロであるというふうに考えます。これが基準になります。

No. 2 は、硫酸を0.80M/20、ところが鉄（Fe²⁺）を加えない。そうすると、硫酸還元はちょっと弱い。硫化物は62mg/ℓ 対 41mg/ℓ だから、34%程度抑制されているということがわかるわけです。つまり、鉄がないと硫酸還元しにくい。これは、さきにみたと同じことです。

No. 3 は、0.40M/20の硫酸を加える。鉄は加えない。そして今度は硫酸マンガンを加えます。そうすると硫化物は62mg/ℓ 対 12mg/ℓ。抑制度は80%。つまり、マンガンは非常に抑制力を示して、硫酸還元を阻害していることがわかる。No. 4 と No. 5、も同じように鉄がない。しかし、マンガンの濃度をだんだん薄めてまいります。そうすると、抑制度が76でちょっと低くなる。そこでおもしろいのは、No. 6～No. 9の場合です。これにはいずれも硫酸と鉄を加えてある。No. 6 はマンガンを加えない。そうすると反応がぐっと進んで64mg/ℓ、抑制度はゼロです。No. 7 はマンガンを加え、その濃度を高くする。そうすると抑制度は46。次のNo. 8、これは同じマンガンを加えるんだけど、マンガンの濃度を低くしてある。そうすると、抑制度は7。一番下のNo. 9は、さらにマンガンの濃度を低めている。そうすると抑制度はゼロで

す。以上のことからわかるように、硫酸還元というのは、鉄があっても、マンガンがあることによって非常に強い抑制制度を示す。この点は、まだ余り知られていないようなので、あるいは実用的に応用する道があるかと思い、お話しした次第です。

底泥の硫化物にはパイライトが含まれる

以上のようなわけで、底泥では硫酸がどんどん還元されて硫化物になってまいります。では、この硫化物の実際の姿はどのようになっているのか。表3・5は、こうした堆積物の中でできた硫黄化合物の状態を調べたものです。試料は油ヶ淵の測点Ⅲと測点Ⅰの底泥です。この表にみるように、まず最初に全硫黄（Total-S）のパーセンテージを調べる。

次に、こうした底泥には、まだ還元され切れないで残っている硫酸がしみ込んでいますから、これを調べる。それが硫酸態Sです。もちろんこれは非常に量が少なく、ゼロのときもたくさんあります。

次に、できた硫化物——これは大部分が硫化鉄（FeS）ですが、そのパーセンテージを調べた。これは、同じ油ヶ淵でも測定点によって違い、測定Ⅰの方が相当多い。

その外に、遊離硫黄（Free S）もできております。これは単体硫黄です。われわれが温泉場に行くと、黄色い細かい粉末をたくさんみかけま

表3・4ー硫酸還元菌による硫酸還元作用にあたる鉄およびマンガンの影響

	添加溶液					初期濃度			生成した 硫化態 S <mg/ℓ>	抑制度 <%>*
	Na ₂ SO ₄	FeSO ₄	MnSO ₄			SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	Mn ²⁺		
	M/20	M/20	M/20	M/200	M/2000	<mg/ℓ>	<mg/ℓ>	<mg/ℓ>		
No.1	0.40	0.40	0	0	0	384	112	0	62	0
No.2	0.80	0	0	0	0	384	0	0	41	34
No.3	0.40	0	0.40	0	0	384	0	110	12	80
No.4	0.40	0	0	0.40	0	211	0	11	15	76
No.5	0.40	0	0	0	0.40	193	0	1	14	76
No.6	0.60	0.60	0	0	0	576	152	0	64	0
No.7	0.40	0.40	0.40	0	0	576	112	110	35	46
No.8	0.40	0.40	0	0.40	0	403	112	11	58	7
No.9	0.40	0.40	0	0	0.40	786	112	1	63	0

表3・6ー化学分析によるパイライトの同定

		Fe <mg>	S <mg>	S/Fe	Total-S <mg>
油ヶ淵底泥 （乾燥試料1gあ たりの含有量）	No.1	3.90	5.23	1.34	5.73
	No.2	3.90	5.41	1.39	
新潟県赤谷産 パイライト <20mg>		9.5	9.55	1.00	

表3・7ーX-線分析によるパイライトの同定

油ヶ淵底泥 の残留 S		新潟県赤谷産 パイライト	
d(Å)	I	d(Å)	I
3.1	4.5	3.1	2.7
2.98	2.2	2.98	2.6
2.71	10.0	2.70	10.0
2.67	2.6	2.67	1.9
2.42	7.6	2.42	5.1
2.21	5.5	2.21	5.3
2.12	1.5	2.10	1.7
1.92	4.3	1.92	4.5
1.80	1.8	1.80	1.7

表3・5ー油ヶ淵底泥中に存在する各態硫黄化合物

	堆積層の 深度 <cm>	全 S <%>	硫酸態 S <%>	硫化物態 S <%>	遊離 S <%>	残留 S <%>
油ヶ淵, 測点Ⅲ	0—20	1.03	0.08	0.21	0.12	0.62
	20—40	1.41	0.06	0.12	0.10	1.13
	40—60	1.98	0.10	0.14	0.10	1.64
油ヶ淵, 測点Ⅰ	0—20	1.44	0.02	0.93	0.32	0.17
	20—40	1.87	0.00	1.12	0.28	0.47
	40—60	2.35	0.00	1.21	0.24	0.90
	60—80	2.20	0.00	0.93	0.25	1.02

表3・8ー塩酸と弗化水素処理によって得られた残留Sの分析結果と塩酸処理のみによって得られた残留Sのそれとの比較

堆積層の深度 <cm>	Fe <mg>	S <mg>	Fe含有量より算定した パイライト態 S <mg>
0—25	3.05(3.70)	6.3(6.15)	3.5
25—50	7.75(7.90)	11.3(10.3)	8.92
50—75	3.60(3.75)	3.76(3.68)	4.15
75—100	1.40(1.80)	4.50(4.52)	1.61

注1 乾燥試料1gあたりの含有量

注2 ()内の数値は、塩酸処理のみによって得られた残留Sの結果

すが、これと全く同じものです。

そして一番最後に、残留硫黄と記しているものがかなりある。じつはこれが、さきほど市原優子先生からお話しのでたパイライト（FeS₂）なんです。この残留硫黄の実態を明らかにしたのが、次の表3・6と表3・7です。

まず表3・6では残留硫黄の量を測定しました。そうしますと硫黄と鉄の比率（S/Fe）はこの測定結果では1.3とか1.4ぐらいです。その隣の欄に記してあるのは、黄鉄鉱の鉱床から採取した新潟県の赤谷産のパイライトで、そのS/Feの比率が1.0です。理想的な、ミイライトはFeS₂ですから、そのS/Feの重量比は1.15です。だからこの組成から見ても、油ヶ淵でとられた残留硫黄は、パイライトに非常に近い組成をもっているということがわかります。

これだけのデータでは瞬時なので、その構造をみるためにX線分析をしました。その結果が表3・7です。d（Å）はX線回折の波長、Iは各波長に対する強度です。油ヶ淵の残留硫黄と新潟県赤谷産パイライトとは、多少の違いはあるにしても、X線分析の結果ではかなりいい対応性がある。それで、これはもう間違いがないという結論を得ました。

パイライトは堆積物中で生成する

もう一つ大事なことは、このように泥の中にパイライトが実際にあるけれども、このパイライ

トが、どこか外から碎屑物中の鉱物として運ばれてきて、そこにつもったのかもわからぬという心配があるわけです。そうした場合には、必ず珪酸塩と非常に密接な関連を持って流れてきている。それで、もし珪酸塩と関係があれば、これは酸などで簡単に溶けるものではなく、珪酸分を分解する弗化水素処理をして始めて溶けてくる。

ですから、表3・8では同じ試料について、2つの異なる方法によって残留硫黄を分析し、その結果を比較したわけです。一つは、塩酸と弗化水素処理をして得られた残留硫黄——珪酸塩を含んでいる安定な鉱物由来の場合には、こういう処理をしないとパイライトが出てきません。もう一つは、酸処理だけをして得られた残留硫黄。

その結果が表3・8に書いてありますが、括弧したのは塩酸処理だけ、括弧していないのが弗化水素処理も含めて得られた数値です。そうしてみると、両方ともほとんど結果は変わらない。ということは堆積物の中にある残留硫黄、いわゆるパイライトは、陸地から運ばれてきた鉱物由来のものではなくて、その堆積物の中で生成されたと考えざるを得ないのです。

だいたい以上が、汽水湖や内湾の底泥に含まれている硫化物の形態について、いまのところわかっている姿であります。

磷の溶出は淡水湖で少なく汽水湖で著しい

最後に、淡水湖の還元的環境について触れてみます。淡水湖では、磷（P）の挙動が中心になりますが、判りやすくするために、汽水湖の場合と比べながらお話しします。

長野県の大町の少し北方の山の中に、木崎湖という小さな湖があります。ここは、3月下旬から11月頃までは水の動きのない停滞期、12月から3月上旬までは循環期で、表層の水温が下がるので、表層の水と深層の水がよく混じり合います。ですからこうした湖では、停滞期に、湖の深い場所で酸素の乏しい還元的な水域がつけられます。

表3・9は、この時期の湖水の化学成分を深さ別に調べたもので、表にみるように、23.5m以深が還元層です。これを、さきほどの油ヶ淵についても同様に調べて比較してみます。表3・10が油ヶ淵です。そうしますと、同じ無酸素層の水でも、磷酸態リン（PO₄³⁻-P）の濃度がまるで違っていることがすぐにわかります。汽水湖にはたくさん溶けているが、淡水湖には殆どとけていない。

ついで、底の泥についても、同様に調べて、比較してみます。それが表3・11で、油ヶ淵の方は、さきほどから述べているように硫酸還元が進んでいて、硫化物が多く、間隙水をみても鉄は溶けだしていません。しかし、木崎湖の方は全く

表3・9—木崎湖(淡水湖)における各種化学成分の鉛直分布(1963年9月7日～8日)

深度 (m)	水温 (℃)	pH	O ₂ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ -P* (μg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)
0.0	21.80	7.3	6.05	0	0.0
2.5	21.61	6.9	5.56	10	0.0
5.0	21.24	7.0	5.81	0	0.0
7.5	13.61	7.3	5.18	3	0.0
10.0	9.70	6.6	5.15	<1	0.0
12.5	8.23	6.4	3.80	<1	0.0
15.0	7.70	6.4	3.40	<1	0.0
17.5	7.28	6.4	2.82	—	0.0
20.0	6.60	6.2	1.37	—	0.0
21.5	—	6.2	0.65	—	0.0
22.5	6.20	6.2	0.83	—	0.0
23.5	—	6.2	0.0	—	0.0
25.0	6.10	6.5	0.0	3	0.1
27.5	6.10	6.5	0.0	—	3.1
28.0	—	6.6	0.0	—	4.8
28.20	—	6.6	0.0	—	5.5
28.45	—	6.6	0.0	5	5.1
(最深) 28.50				平均値*2 1	

※西条(1956)の結果引用。 ※²木崎湖に想定した深さ28.5mの水柱内での平均濃度

表3・10—油ヶ淵(汽水湖)における各種化学成分の鉛直変化(1950年9月8日)

深度 (m)	水温 (℃)	Cl (g/L)	O ₂ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)
0	27.5	0.084	5.27	0.41	0.02
1	27.1	0.096	5.40	0.12	0.02
2	25.7	0.176	3.98	0.14	0.02
3	25.7	3.16	1.33	0.14	0.02
4	25.7	4.18	2.91	0.20	0.02
4.54	—	7.55	—	3.44	3.7
4.69	—	7.55	0.00	4.70	23.8
4.89	—	7.70	—	5.28	28.6
4.94	—	7.88	—	5.44	29.0
4.99	—	7.77	0.07	5.25	27.4
5.00	—	7.65	—	6.85	34.6
				平均値 0.58	

〈TANAKA, 1953〉

表3・11—木崎湖と油ヶ淵の湿泥とその間隙水の化学的性質

	木崎湖	油ヶ淵
pH	6.0	7.8
含水量	75mL/100g	75mL/100g
酸可溶性Fe ^{II}	752.5mg/100g	825.0mg/100g
硫化物態S	7.0mg/100g	272.5mg/100g
間隙水中Fe ²⁺	80mg/L	0.0mg/L
PO ₄ ³⁻ -P	0.3mg/L	13.5mg/L

逆に、硫化物は非常に少量で、間隙水中の鉄（ Fe^{2+} ）の濃度は 80mg/l と非常に高い。そして問題の磷酸態リン（ $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ ）は、木崎湖は 0.3mg/l と微量なのに、油ヶ淵では 13.5mg/l という高濃度を示します。

硫酸還元とともに磷酸が溶出する

では何故、磷酸イオンが汽水湖の還元的な水域や泥の中に溶けだし、淡水湖の方では同じ還元層であっても溶けだしてこないのか。この機構を調べるために、木崎湖と油ヶ淵の泥を風乾して、それを試料として実験してみます。

まず、それぞれの乾燥した泥の化学組成を表3・12にあげておきます。ごらんのように、両方の泥の主成分は互いに似ておりますが、ただ全硫黄（全-S）だけは、当然のことながら油ヶ淵の方が高い。

さて、この試料を水とまぜて保温しておくとうなるか。図3・4の実線で示したのが木崎湖の泥の結果です。この図からよくおわかりのように、15日頃までは緩急の違いはあるにせよすべての成分が増加していますが、それ以後になると一定になるか、減っていくかです。

ところが油ヶ淵の方は、図3・5にみるように、変化の傾向が木崎湖と似ているのは固相の酸可溶性 Fe^{2+} だけです。硫化物は最初から多いんですが、それは日と共にぐんぐん増えていく。

溶溶性 Fe^{2+} は15日ぐらいまでは急激に増えますが、それ以降は、硫化物の増加とともに減少します。このように、硫酸還元は15日以降もぐんぐん進行しているわけです。問題は、磷酸イオンの15日以降の変化で、溶溶性 Fe^{2+} が減少するのと歩調をあわせるようにして、これは、逆に増えていくのです。この結果から、油ヶ淵の還元的な水域や泥のなかに磷酸イオンが溶けだすのは、硫酸還元と密接な関連のあることが推察できます。

それで、このことを立証するために、今度は、木崎湖の風乾した泥に、水と一緒に硫酸ナトリウムを添加して、その変化を調べたわけです。この結果は、さきの図3・4のなかに点線で示してあります。そうしますと、この図でわかるように、保温15日以降になると、硫酸添加の影響がはっきりとあらわれてきます。硫化物が増え始めるのに伴って、磷酸イオンがぐんぐん溶けだしてきて、58日目には、硫酸添加前のものに比べて約4倍にもなっています。こうして、硫酸還元の進行と共に磷酸イオンが溶けだして

くることが明らかになりました。

酸化還元過程での鉄・磷酸の溶出⇄沈澱の機構—淡水湖と汽水湖のちがい—

そこで今度は、磷酸がどういう酸化還元的環境で、溶出から沈澱へ、あるいは逆に沈澱から溶出へ変るのかを調べてみました。それが表3・13で、この実験では、最初に還元的環境にして保温し、7日目に空気を通して酸化的環境に変えたわけです。そうすると、木崎湖、油ヶ淵のいずれも酸化されて Fe^{2+} と PO_4^{3-} は共に、きれいになくなってしまいます。そして、これを密栓して再び還元的環境にもどすと、日数と共に Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} のいずれも増大します。さてここで、いままでの結果をすべてまとめて水中および堆積物内での酸化還元過程にともなう、鉄、磷酸および硫酸イオンの挙動をまとめてみますと、以下のように書き表わせます。

(1) 酸化過程

$$2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{PO}_4^{3-} \longrightarrow \text{FePO}_4 \downarrow + 3\text{OH}^-$$

酸化的環境では、 Fe^{2+} は溶存酸素により酸化され、水酸化第一鉄〔 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 〕は、水酸化第二鉄〔 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 〕となって沈澱する。このとき、そこに溶存する磷酸イオン（ PO_4^{3-} ）は、その大部分が水酸化第二鉄〔 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 〕と反応して磷酸第二鉄（ FePO_4 ）となり沈澱する。この場合、量的には、圧倒的に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の方が多いため、湖底には、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と FePO_4 が共沈する。

(2) 還元過程（ SO_4^{2-} の存在しない場合）

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$$

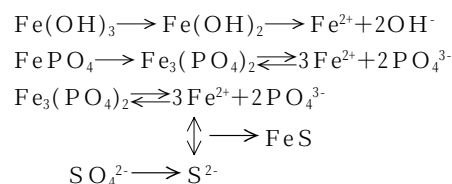
$$\text{FePO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$$

水酸化第二鉄〔 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 〕は、水酸化第一鉄〔 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 〕に還元される。これが水に溶解して、鉄イオン（ Fe^{2+} ）を溶出する。

磷酸第二鉄（ FePO_4 ）は還元されて、磷酸第一鉄〔 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ 〕になり、鉄イオン（ Fe^{2+} ）と磷酸イオン（ PO_4^{3-} ）を溶出する。

ただし、磷酸第一鉄〔 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 〕はなかなか水に溶けないんです。とくに pH が中性付近の場合には、その溶解度が低い。それで淡水湖の場合に、これが堆積物中に長時間おかれてピビアナイト〔 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 〕、すなわち藍鉄鉱をつくるのがしばしば生じるのです。この点が一番最初に、市原実先生のお話しにあったとおりです。

(3) 還元過程（ SO_4^{2-} の存在する場合）



上の2つの反応は、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）がない場合も同じです。ここで問題なのは、何回もくり返すようですが、 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ なんです。ところが、そこには、 Fe^{2+} が大量に溶け出している。それで S^{2-} は Fe^{2+} とすぐに反応して、安定した硫化鉄（ FeS ）をどんどんつくっていく。その結果 PO_4^{3-} がフリーになってしまい、泥から磷酸が溶けだしてくる。これは、さきの実験でもくわしくみたとおりですが、じつは、大変に現実的な問題なんです。

現代の硫酸還元<磷酸の大量溶出と海湾汚染>

現在、日本の沿岸部には有機物がいっぱい、ヘドロがいっぱいたまった内海・内湾・港湾があるでしょう。そこは海だから硫酸がいっぱいある。それが有機物をこっそり含んでいる泥にしみこんでいるわけです。

だからそこはもう、硫酸還元の進行がとまらないような世界になってしまっている。そして硫化物をどんどん、どんどんつくる。そうすると、いまお話しした機構によって、底の泥から磷酸がジャンジャカ出てくるんです。磷酸が大量にでてくれば、当然プランクトンが大繁殖するでしょうし、赤潮なども発生するでしょう。ですから、この問題は、港湾の汚染対策や海洋汚染の問題と絡んでくるので、非常に重要なんです。それで一番最後に、そういった絵をかいてあります。図3・6は淡水湖のケース、図3・7は汽水湖のケースです。両図とも、いままでお話ししたことをまとめたようなもので、これ以上説明することはないと思います。いまの汚染の問題は、もちろん図3・7の方で、硫酸還元の進行によって磷酸が自由に動くというその機構が、事態の核心としてあるのです。

こういうわけから、硫化物の挙動というのは、現在の汚染の問題という側面からも捉えなければならぬのです。

図3・4ー木崎湖の風乾堆積物を水と混合して保温した場合の化学組成の時間的变化と硫酸塩添加による影響（点線は硫酸塩添加の場合を示す）

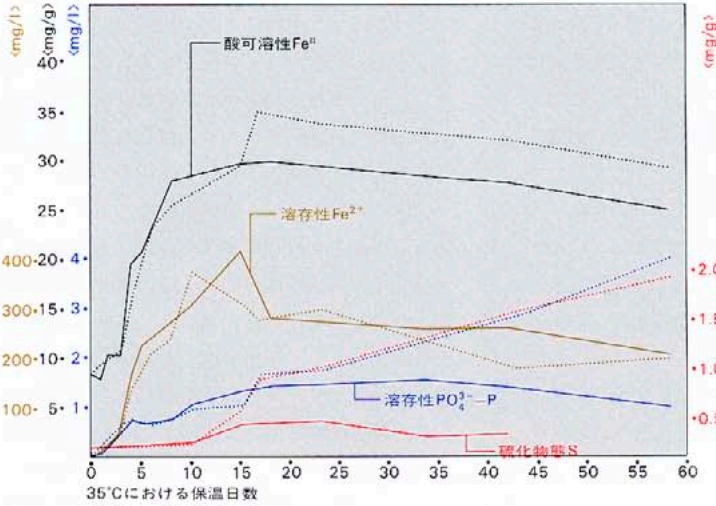


表 3・12ー木崎湖と油ヶ淵の乾燥堆積物に対する化学組成の比較

	木崎湖 < % >	油ヶ淵 < % >
強熱減量	19.53	19.00
SiO ₂	54.26	45.00
Al ₂ O ₃	15.97	22.05
Fe ₂ O ₃	5.60	4.22
FeO	0.88	1.35
CaO	0.66	0.27
MgO	0.94	0.90
P ₂ O ₅	0.40	0.50
全 S	0.05	1.54

図 3・6ー淡水湖におけるリン酸の循環

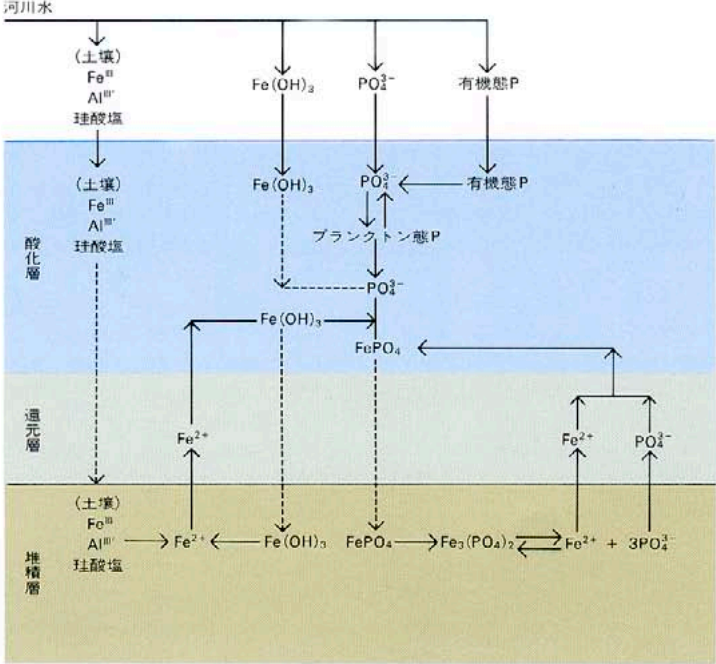


図 3・5ー油ヶ淵の風乾堆積物を水と混合して保温した場合の化学組成の時間的变化

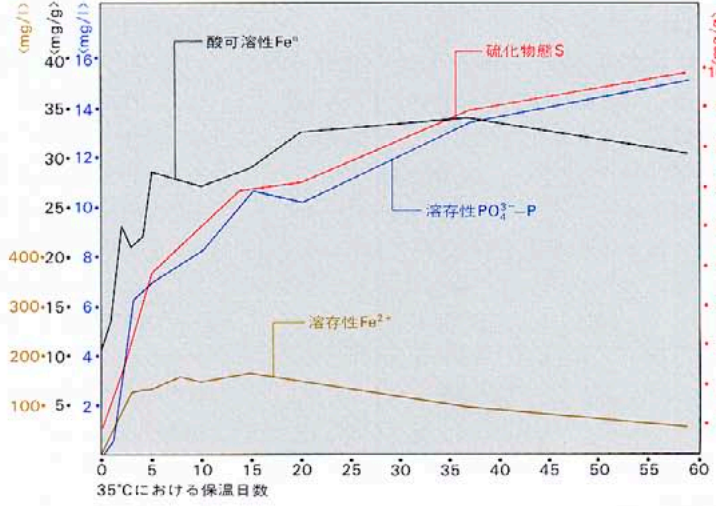


表 3・13ー湖底堆積物中のリン酸の溶出と沈澱の可逆性

	保温日数	溶存性Fe²⁺	溶存性PO₄³⁻-P
木崎湖底泥	7.0	1340	4.4
	通気	0	0.0
	5.0	900	1.6
	10.0	950	3.6
	15.0	710	7.8
油ヶ淵底泥	7.0	20	100
	通気	0	0
	4.0	168	94
	8.0	144	120
	11.0	119	140
	20.8	92	198

図 3・7ー汽水湖におけるリン酸の循環

