

## 北海道渡島大沼湖沼堆積物における ヒ素の存在形態と環境動態

福士圭介<sup>1</sup>・矢部太章<sup>2</sup>・糸野妙子<sup>1</sup>・落合伸也<sup>1</sup>・  
村上拓馬<sup>3</sup>・長谷部徳子<sup>1</sup>・柏谷健二<sup>1</sup>

### Chemical speciation and environmental behavior of arsenic in lacustrine sediment on Lake Onuma, Hokkaido

Keisuke FUKUSHI<sup>1</sup>, Takaaki YABE<sup>2</sup>, Taeko ITONO<sup>1</sup>, Shinya OCHIAI<sup>1</sup>,  
Takuma MURAKAMI<sup>3</sup>, Noriko HASEBE<sup>1</sup> and Kenji KASHIWAYA<sup>1</sup>

#### Abstract

The chemical speciation of major inorganic elements and arsenic in the 1 m length sediment core obtained Lake Onuma, Hokkaido were examined by means of chemical extraction technique. The obtained core recorded the environmental history from the eruption of Hokkaido Komagatake volcano at 1929 to present. The arsenic contents in the sediment were low at 5-15 mg/kg. However, those at top 40cm layer of the sediment exceeded the background level of arsenic in the catchment area. This suggests that the arsenic is accumulated in the surface sediments of Lake Onuma. The arsenic in the sediment was mainly associated with iron/manganese oxide and iron sulfide. The contributions with the iron sulfide increased with depth, while those with iron/manganese oxide decreased with depth. The systematic trends with depth indicate that the sedimented arsenic must be mobile via redox reactions in the sediments. The arsenic concentration in the lake water (0.4 µg/L) was almost twice higher than those from the inflow rivers. This may suggest that very small amount of arsenic in the surface sediments has been continuously released to the lake water.

**Key words:** *Lake Onuma, lacustrine sediment, chemical speciation, arsenic*

キーワード：北海道大沼、湖沼堆積物、化学形態、ヒ素

---

2018年7月20日受付、2018年8月21日受理

<sup>1</sup> 金沢大学環日本海域環境研究センター（〒920-1192 石川県金沢市角間町）

<sup>1</sup> Institute for Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

<sup>2</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科（〒920-1192 石川県金沢市角間町）

<sup>2</sup> Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

<sup>3</sup> 公益財団法人北海道科学技術総合振興センター（〒098-3221 北海道天塩郡幌延町栄町5番地3）

<sup>3</sup> Northern Advancement Center for Science and Technology, Sakae 5-3, Horonobe, Hokkaido 098-3221, Japan

## 1. はじめに

渡島大沼（以下大沼）は北海道南西部に位置する湖であり、北海道駒ヶ岳（以下駒ヶ岳）とともに国定公園に指定されている。湖は観光だけではなく、コイ、フナ、ワカサギなどの養殖漁場としても利用されている。大沼は土地利用の変化や生活排水を要因とする有機汚濁や富栄養化が懸念され、これまでに汚染状況のモニタリングや汚染要因の解明に関連する調査研究が数多く行われてきている（今田, 1983; 田中, 2005; Ochiai et al., 2015）。一方、金属や半金属元素など、水質・土壌汚染の原因となりうる無機元素の動態に関する研究はあまり行われていない。

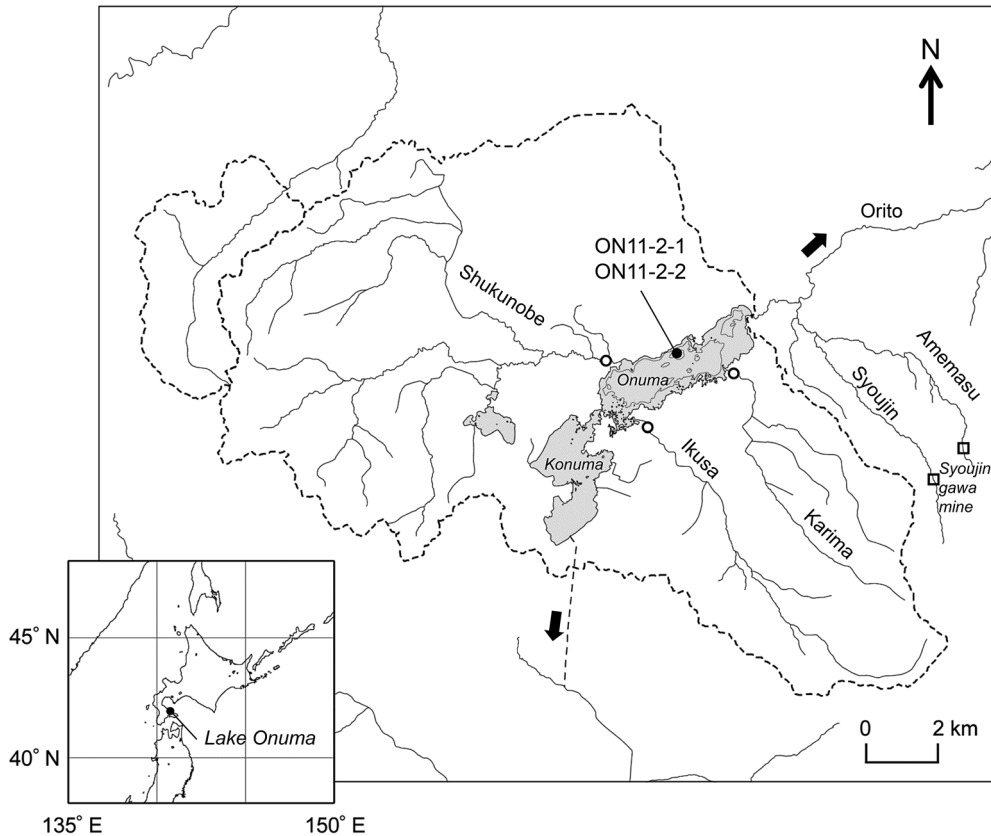
大沼の南西約 6 km には休廃止鉱山である精進川鉱山が位置している。精進川鉱山は 1959 年に閉山した鉱山であるが、今も坑道より高濃度のヒ素を含む酸性鉱山廃水が流出し、地域の環境汚染が懸念されている（石川ほか, 2003; 北海道立地質研究所, 2006）。精進川鉱山からの鉱山廃水は、精進川および雨鱒川に流出し、これら河川は大沼の流出河川である折戸川に合流する。したがって、精進川鉱山に起因するヒ素を含む酸性鉱山廃水が現在大沼に影響を与えることはない（Fig. 1）。しかしながら、1950 年代には精進川河川水を涵養のために、大沼南東部の水田地帯に放流し、水田から涵養水が大沼に流入していたとの報告がある（江口, 1955）。この報告は、大沼では一時期ヒ素を含む酸性水が水質に影響を与えており、現在も当時の流入したヒ素が湖底に蓄積している可能性があることを示唆している。

堆積物中の無機化学組成分布は環境変動の研究に有用である。大沼においても Hasebe et al. (2015) では採取された堆積物コア試料の X 線分析顕微鏡によって得られたバルク元素分布から環境変動を論じている。しかしながら、無機化学成分の環境動態を理解するためには、バルク元素分布は十分な情報とは言えない。例えば初生鉱物の構造内に保持された微量元素は、水と接触してもほとんど溶脱することはないが、鉱物表面に弱く吸着した微量元素は容易に溶脱する（Solongo et al., 2018）。このように、無機化学成分の環境動態の理解には元素の存在形態の理解が必要となる。

大沼では、かつてヒ素を含む酸性水が流入した可能性はあるが、どの程度、どのように湖内に蓄積されたかはわかっていない。また蓄積していたとして、現在ヒ素が湖水へどの程度、どのように溶出するかもわかっていない。本研究では大沼最深部より掘削された約 1 m の堆積物コア試料を対象に、主要無機成分およびヒ素の深度分布および存在形態の分析から、大沼におけるヒ素の動態を考察した。

## 2. 調査地域概要

大沼は 1640 年に発生した北海道駒ヶ岳の大噴火によって、流出河川である折戸川が堰き止められることで形成した堰止湖（吉本ほか, 2007）である。湖上には噴火によって発



**Fig. 1.** Location and topographic maps of Lake Onuma modified from Ochiai et al. (2015). The dashed line indicates the catchment area of Lake Onuma. Closed and open circles show the sampling points of lake sediment cores and river water, respectively.

**図 1** 大沼周辺の位置および地形図 (Ochiai et al 2015 を改変). 図中の破線で囲まれた領域は大沼の集水域を示す. 図中の中途の円プロットは湖沼堆積物コアの採取地点を示し, 中空の円プロットは河川水の採取地点を示す.

生じた岩屑なだれ堆積物の流れ山である多くの小島がみられる. 大沼の表面積は $5.31 \text{ km}^2$ , 最大水深は $11.6 \text{ m}$ である. 湖水の平均滞留時間は $2.9$  カ月であり, 流入河川の影響を受けやすい湖沼といわれている (田中, 2005). 大沼は狭い水路 (セバットと呼ばれる) を介して小沼と隣接する. 大沼の主要な流入河川は宿野辺川, 軍川, 荻間川<sup>いくさかわ</sup>の3本であり, 流出河川は折戸川の他, 小沼へ湖水が流出している (Fig. 1). 小沼の表面積は $3.81 \text{ km}^2$ であり, 最大水深は $4.4 \text{ m}$ である. なお1965年以前は, 小沼の湖水は逆に大沼へと流出していた. 1965年に折戸川流出口に水門を設け, 小沼南端から発電・灌漑用水として取水を開始したことから, 流水方向が大沼から小沼へと逆転することになった (吉住ほか, 1972). さらに1978年大沼の水量不足を補うため, 尾白内川上流河川水を取水, 宿野部川を経由し大沼へ導水した (田中, 2005). 以上の灌漑事業により大沼湖水の流水方向は現在の状態になったと推定される. 大沼の集水域は $173 \text{ km}^3$ あり (Fig. 1), 集水域の地質は

主として駒ヶ岳の噴出物と、それに先立つ第三紀の火山性碎屑岩類から成る（三谷ほか、1966；勝井ほか、1989）

### 3. 試料

#### 3.1. 堆積物試料

2011年9月20日に大沼最深部（Fig. 1）より2本の堆積物コア（ON11-2-1およびON11-2-2）を採取した。試料採取は佐竹式重力落下型コアサンプラーを用いて行った。コアチューブは全長約1 m、内径5.4 cm、外径5.8 cmの塩化ビニルチューブを用いた。ON11-2-1 コアは全長96 cmであり、ON11-2-2 コアは全長63 cmである。堆積物コア試料は、チューブ内の試料を押し出し、全層準1 cm間隔で分割した。本研究ではON11-2-1 試料の各層準の試料を凍結乾燥し各種分析を行った。

Itono et al. (2015) により ON11-2-1 試料の基本的な物理量（含水率・密度・粒径など）が測定されている（Fig. 2）。Fig. 3に ON11-2-1 試料の深度60 cmおよび95 cmから採取された試料粒子の実体顕微鏡像を示す。いずれの層準にも、透明・針状の珪藻が多量に認められる。最深部付近95 cmでは褐色から黄色を呈する10  $\mu\text{m}$  ~100  $\mu\text{m}$  の粒径をもつ角ばった粒子が多数認められるが、60 cm 試料では同様の粒子は少ない。ON11-2-2 試料では、 $^{137}\text{Cs}$  濃度による年代測定、全岩粒度（Fig. 2c）、全有機炭素・窒素測定、酸素および窒素安定同位体測定が行われている（Ochiai et al., 2015）。

#### 3.2. 水試料

2011年9月20~21日に、大沼のコア採取地点および3つの流入河川（宿野辺川、

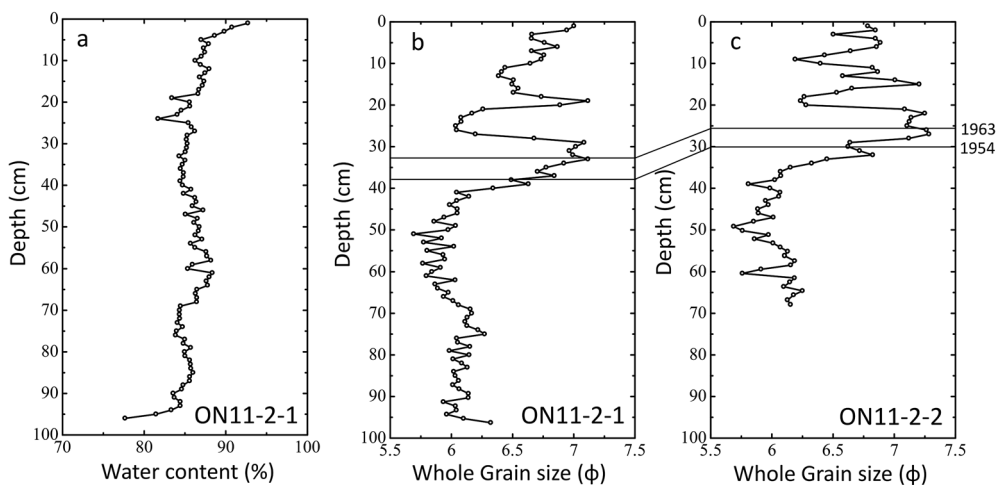
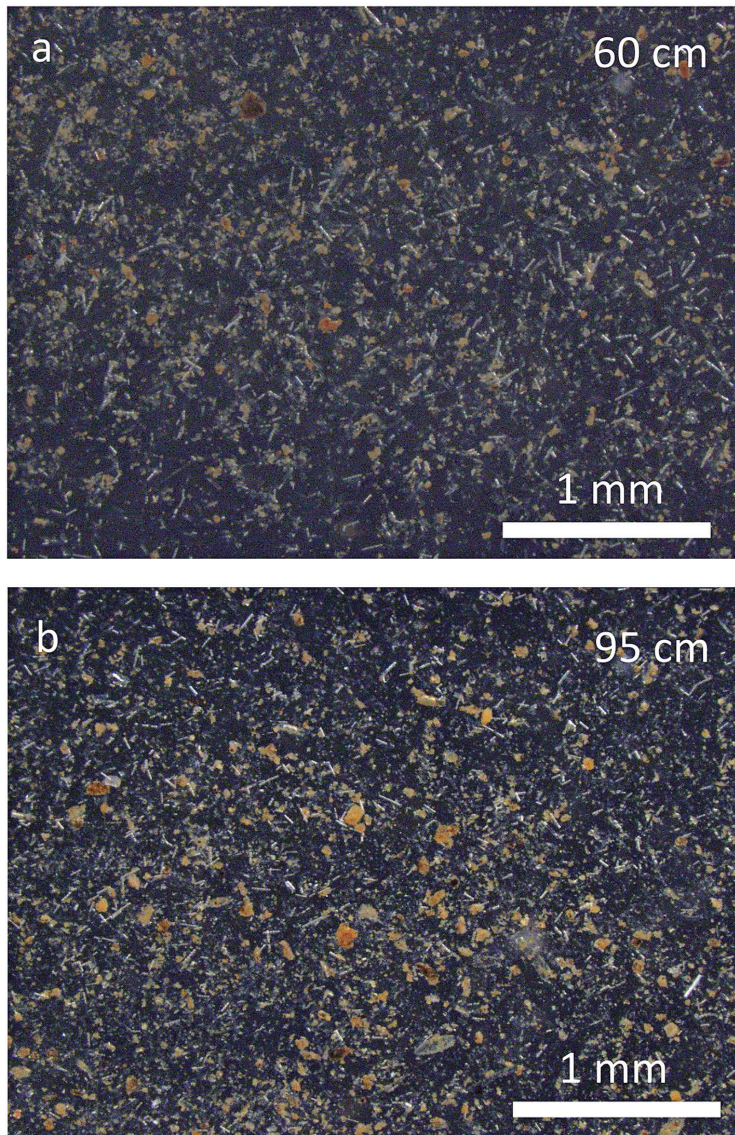


Fig. 2. Vertical changes of water content of ON11-2-1 (a) and whole grain size of ON 11-2-1 (b) and ON 11-2-2 (c).

図2 ON11-2-1 試料含水率 (a), ON11-2-1 (b) および ON11-2-2 (c) の全岩粒径の鉛直方向の変化

軍川<sup>いくまかわ</sup>、荊間川)の下流 (Fig. 1) において水質測定および採水を行った。各採取地点において、pH、電気伝導度 (EC) および酸化還元電位 (ORP) を pH・EC メーター (TOA-DKK 製 WM-22EP) を用いて測定した。また、 $0.45 \mu\text{m}$  フィルターを用いてろ過した試料に対して、現地で酸滴定を行うことでアルカリ度を測定した。分析用の水試料は、 $0.20 \mu\text{m}$  フィルターによりろ過した水を採用した。あらかじめ酸洗いしたポリプロピレン製 50 mL ボ



**Fig. 3.** Optical microscope images of the sediments from 60 cm depth (a) and 95 cm depth (b) from ON11-2-1

**図3** ON11-2-1 コア 60 cm (a) および 95 cm (b) 深度試料の光学顕微鏡像

トル 2 本にろ過水を採取し、1 本には 60%硝酸を全体積に対して 1%分添加し、金属およびヒ素濃度測定用とした。もう一本には酸を添加せず、陰イオン測定用とした。

## 4. 分析方法

### 4.1. 堆積物試料

#### 4.1.1. 粉末 X 線回折

凍結乾燥を行った堆積物の全岩試料に対して、粉末 X 線回折 (XRD) 法により含有鉱物の同定を行った。測定には Rigaku 社製 Ultima IV を用いた。X 線管球には  $\text{CuK}\alpha$  を用い、管電圧 40kV、管電流は 30 mA にて測定を行った。走査速度は  $1.000^\circ/\text{min}$ 、走査間隔は  $0.020^\circ$  とし、走査範囲は  $3\sim 65^\circ$  とした。

#### 4.1.2. 走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型 X 線分析

炭素蒸着を施した堆積物最深部 (96 cm) 試料に対し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察およびエネルギー分散型 X 線 (EDS) 分析を行った。SEM 観察には Hitachi 製の S-3000N を用い、EDS 分析には SEM に付属する堀場製作所製 EMAX500 を用いた。

#### 4.1.3. 抽出分析および全溶解分析

抽出分析とは特定の溶液を用いて、固体試料中の任意の物質を溶解させその固体中に含まれる成分を定量的に評価する分析方法である。本研究では、pH5 に調整した 1 mol/L 酢酸溶液 (以下 Morgan 溶液)、pH3 に調整した 0.2 mol/L シュウ酸溶液 (以下 TAO 溶液)、6 mol/L 塩酸溶液 (以下 6M HCl 溶液)、6 mol/L 硝酸溶液 (以下 6M  $\text{HNO}_3$  溶液) を用いた。堆積物試料を 50 mg 程度遠沈管に量りとり、それぞれの溶液を固液比がおおよそ 10 g/L になるように堆積物中に投入し、ミックスローターを用いて室温で攪拌した。Morgan 溶液は 4h、TAO 溶液は 2h、6M HCl 溶液は 24h、6M  $\text{HNO}_3$  は 24h 攪拌した。攪拌後  $0.2\ \mu\text{m}$  フィルターを用いて固液分離を行った。Morgan 溶液および TAO 溶液で抽出液に対しては金属塩の析出を防ぐために 60%硝酸を全体積に対して 1%分添加した。得られた抽出液は 0.6%硝酸により適当な濃度に希釈したのちアルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、マンガンについて Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES: Varian 製 710-ES) により測定した。またヒ素について、ICP-Mass Spectroscopy (ICP-MS: Thermo 製 X7) を用いて測定した。

また、試料の全溶解分析により全岩試料に含まれる元素組成の分析も行った。50 mg 程度の堆積物試料をテフロンるつぽに測りとり、60%硝酸を 3 mL、30%過酸化水素を 2 mL、48%フッ酸を 4 ml 添加し軽く攪拌した。その後ステンレス製ジャケットにテフロンるつぽを密閉後  $170^\circ\text{C}$  で 4h 加熱した。加熱後、試料をテフロンビーカーに移しホットプレート上で煙が目視できなくなるまで蒸発乾固した。次にフッ化水素酸を取り除くために過塩素酸を 2 ml 添加し同じく煙が確認できなくなるまで蒸発乾固を行った。蒸発乾固後、0.4%硝酸および超純水を用いて適当な濃度に希釈した。試料が完全に溶解したかど

うかは目視で確認し、溶け残ったものが確認された場合 10  $\mu\text{L}$  程度の過酸化水素を添加することで溶解させた。得られた試料は抽出分析試料と同じように ICP-OES を用いてアルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、マンガンを測定し、ICP-MS を用いてヒ素を測定した。

#### 4.1.4. 生物起源シリカ含有量

Mortlock and Froelich (1989) に基づいて化学抽出処理を行い、堆積物中の生物起源シリカ含有量の測定を行った。はじめに乾燥試料 50 mg をスピッツ管に測りとり、有機物を除去するために 10% の過酸化水素 1 mL を添加した。スピッツ管を 60°C のウォーターバス中で 1 時間加熱し、その後室温にて 24 時間以上放置した。放熱後イオン交換水で遠心洗浄し、77°C に設定したオープンにより 21 時間乾燥させた。次に炭酸塩鉱物を除去するために、スピッツ管に 1 mol/L の HCl 溶液 1 mL を添加し、室温で 20 分間反応させた。その後イオン交換水により遠心洗浄し、77°C に設定したオープンにより 21 時間乾燥させた。最後に生物起源シリカを溶解させるために、2 mol/L の炭酸ナトリウム溶液 7 mL を添加し、85°C のウォーターバス中で 7 時間反応させた。反応後、0.1 mL の上澄みを取り、4 mol/L の塩酸を 0.1 mL とイオン交換水 7.8 mL を添加した。得られた溶液に 6 mol/L の硫酸と 10% のヘキサアンモニウムヘプタモリブデン酸溶液を添加し、モリブデンイエロー法により分光光度計（島津製 UV-1200）を用いてケイ素濃度の測定をし、生物起源シリカ含有率を見積もった。

#### 4.2. 水試料

酸未添加の水試料を適宜希釈し、塩化物イオンおよび硫酸濃度を高速液体クロマトグラフィー（HPLC; TOSOH 8020 シリーズ）により分析した。アルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、マンガン濃度の測定には、酸添加試料を 0.6%  $\text{HNO}_3$  で適宜希釈し、ICP-OES を用いて測定した。ヒ素濃度の測定も酸添加試料を 0.6% 硝酸で適宜希釈し ICP-MS を用いて測定した。

## 5. 結 果

### 5.1. 水質

測定時の大沼湖水のヒ素濃度は 0.41  $\mu\text{g/L}$  であり、環境基準値である 10  $\mu\text{g/L}$  よりもはるかに低い値を示した (Table 1)。pH は中性であり、水質は  $\text{Ca-SO}_4$  タイプであった。硫酸濃度は 50 mg/L を超え、やや高い値を示した。宿野部川下流の水質は、大沼と同様に中性、 $\text{Ca-SO}_4$  タイプであるが、カルシウムおよび硫酸濃度は大沼湖水よりも低かった。軍川<sup>いっさかわ</sup>も中性、 $\text{Ca-SO}_4$  タイプの水質を示すが、カルシウム、硫酸濃度は宿野部川よりも低い値を示した。荻間川下流の水質は、中性、 $\text{Ca-HCO}_3$  タイプであり、硫酸濃度は他の水試料よりも低い値を示した。3 河川のヒ素濃度はいずれも 0.2  $\mu\text{g/L}$  程度であり、大沼湖水の半分程度であった。

**Table 1** Water chemistries of Lake Onuma and three inflow rivers  
 表 1 大沼および流入河川の水質

		L. Onuma	Shukunobe R.	Ikusa R.	Karima R.
pH	—	7.84	7.09	7.08	7.26
ORP	mV	5	68	25	26
EC	mS/m	20.7	16.1	10.0	12.8
Alkalinity	meq/L	0.56	0.48	0.32	0.61
Cl	mg/L	8.9	10.3	5.4	6.6
SO <sub>4</sub>	mg/L	59	44	22	14
Na	mg/L	10	9.8	6.7	6.7
K	mg/L	2.7	2.2	1.4	2.0
Mg	mg/L	3.6	3.2	1.9	2.6
Ca	mg/L	21	13	7.4	9.6
Fe	mg/L	<0.1	0.19	0.23	0.28
Mn	mg/L	0.01	0.11	<0.01	<0.01
Si	mg/L	13	15	12	13
As	μg/L	0.41	0.23	0.19	0.20
Type		Ca-SO <sub>4</sub>	Ca-SO <sub>4</sub>	Ca-SO <sub>4</sub>	Ca-HCO <sub>3</sub>

## 5.2. 堆積物

### 5.2.1. XRD および SEM-EDS 分析結果

XRD パターンでは、いずれの深度にも共通して 20~30 度および 35 度周辺にブロードのピークが認められた (Fig. 4)。これらのピークは非晶質から低結晶性のシリカ鉱物や土壌有機物を反映していると考えられる。Fig. 5a は最深部 (96 cm) 試料の SEM 像を示す。視野中に多数認められる柱状の物質は珪藻に対応する。XRD で認められる低結晶性シリカは、試料中に多量に含まれる珪藻に由来すると考えられる。すべての試料に共通して、石英および斜長石の微弱なピークが認められた。いくつかの試料 (20 cm, 40 cm, 70 cm および 96 cm) では、7 度 (14 Å) 付近にシヨルダーピークが認められた。14 Å にピークを持つ鉱物には、層状珪酸塩鉱物であるスメクタイト、緑泥石、パーミキュライトが候補としてあげられる (白水, 1988)。層状珪酸塩鉱物は 060 反射の角度 (62 度) より 2 八面体型スメクタイトだと考えられる (白水, 1988)。スメクタイトに起因する 14 Å ピークは試料によっては認知できないものの、021 反射および 060 反射はいずれの試料でも認められるため、スメクタイトはいずれの層にも存在していると考えられる。

深度 10 cm および 20 cm の試料では、12 度および 28 度付近に微弱なピークが認められた。これらのピークは石膏 (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) に起因するものと考えられる。深度 20 cm, 30 cm, 40 cm, 86 cm および 96 cm には 31 度および 28 度付近に微弱なピークが認められた。これらのピークは菱マンガン鉱 (MnCO<sub>3</sub>) に起因するものと考えられる。50 cm 以深の試料には 33 度, 37 度, 41 度, 47 度および 56 度に黄鉄鉱 (FeS<sub>2</sub>) に起因する比較的シャープなピークが見られる。深度 20 cm 試料では黄鉄鉱の最強ピーク (56 度) は確認

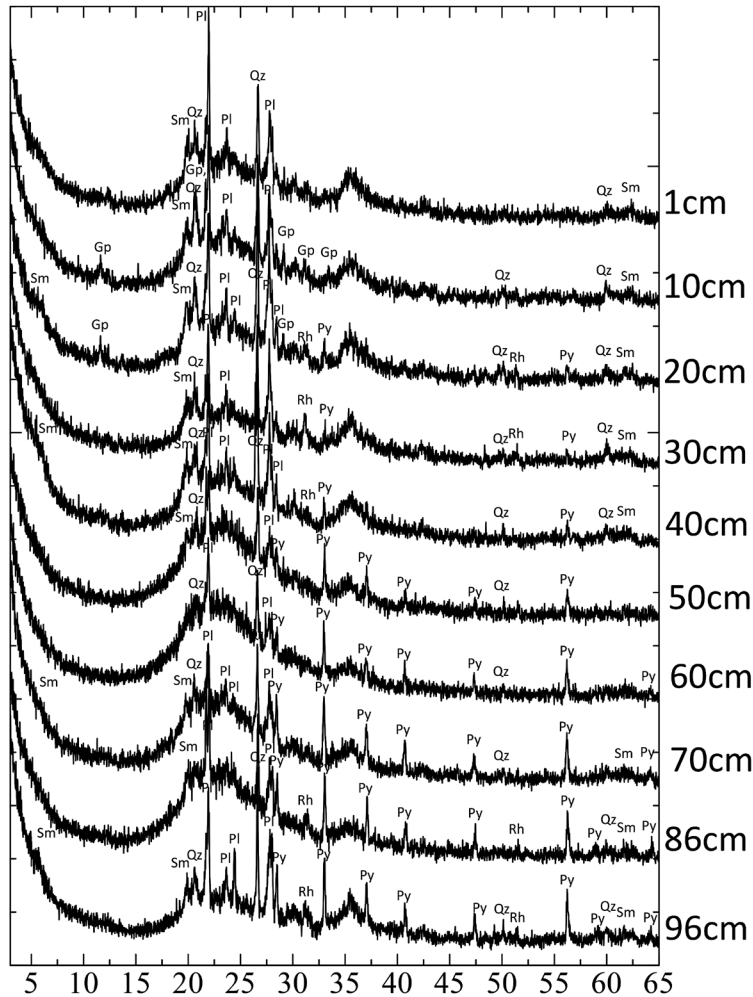


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the samples from ON11-2-1 with depth. Qz: quartz, Pl: plagioclase, Sm: smectite, Gp: Gypsum, Rh: rhodochrosite and Py: pyrite.

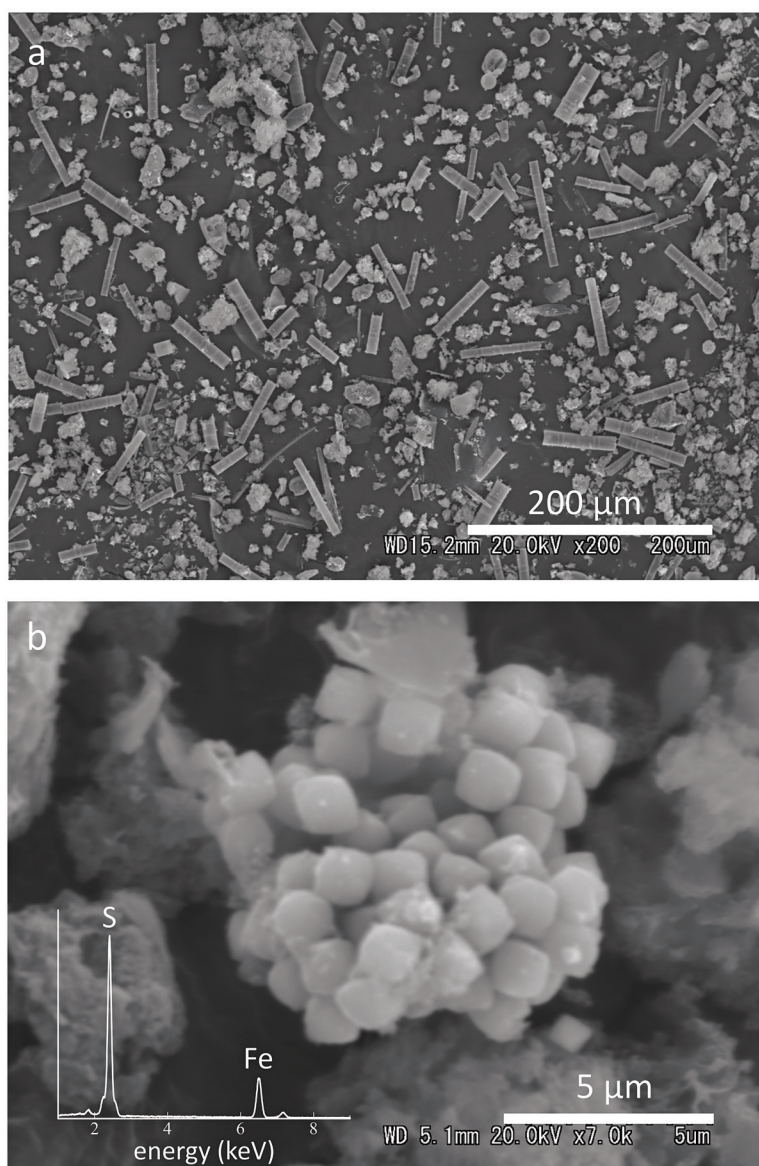
図4 ON11-2-1 コア各深度試料のX線回折図形. Qz: 石英, Pl: 斜長石, Sm: スメクタイト, Gp: 石膏, Rh: 菱マンガン鉱, Py: 黄鉄鉱

できるが、それより浅い試料からは認められない。Fig. 5b は最深部試料に認められたパイライトのSEM像を示す。1  $\mu\text{m}$  程度の球状から立方体上の自形粒子の集合体が確認できる。

### 5.2.2. 全溶解分析結果

ケイ素を除く主要元素では、すべての深度を通じて鉄の含有率が最も高く、乾燥重量で5~12wt%を示した。次にアルミニウムの含有率(3~6wt%)が高く、以下カルシウム(1~2wt%)、マンガン(0.2~2wt%)、マグネシウム(0.3~0.7wt%)と続いた。ヒ素含有量は5~15 mg/kgであった(Fig. 6a-f)。いずれの元素の変動傾向も深度50 cmから最深部では

ほぼ類似していた。すなわち、最深部（96-90 cm）で比較的高い値を示し、85 cm までに減少し、深度 70 cm にやや増加するものの、50 cm 程度まで低い一定値を示した。45 cm ですべての元素について増加するが、鉄、マンガン、ヒ素では 40 cm で再び大きく減少した。アルミニウムでは 40 cm から増加し、その後やや変動がありながらも表層までほぼ一定値を示した。カルシウムとマグネシウムは 40~30 cm で極大を示し、30 cm 以浅で



**Fig. 5.** Scanning electron microscope images of ON11-2-1 from 96 cm depth.

**図 5** ON11-2-1 コア深度 95 cm 試料の走査型電子顕微鏡像

は緩やかに減少した。鉄も 40~30 cm に極大を示すが 30~20 cm で急激に減少し、20 cm 以浅では一定値を示した。マンガンは 30~20 cm に極大を示し 20 cm で減少するものの、表層まで比較的大きな変動を示した。ヒ素は 40 cm で最低値を示し、40 cm から表層まで浅くなるにつれ濃度が増加した。

### 5.2.3. 生物起源シリカ結果

深度によって大きな変動があるものの、生物起源シリカ含有率は 20~60% を占め、堆積物中で最も大きな構成割合を示した (Fig. 6g)。堆積物試料の SEM 像から珪藻が多数みとめられるため、生物起源シリカは珪藻に由来すると考えられる。生物起源シリカ含有率は、前述の主要金属元素およびヒ素とは逆相関を示した。最深部 (96 cm) では低い含有量 (20%) を示すが 90 cm までに急激に増加した。90~50 cm 程度までは、やや変動があるものの、比較的一定の値を示した。50 cm 以浅では、緩やかに減少し、40~30 cm で最小の値をとった。30 cm から 25 cm で急激に上昇し、30~20 cm では一定値をとるものの、20 cm では再び急激に減少した。20~15 cm でやや回復するものの、表層まで緩やかに減少した。

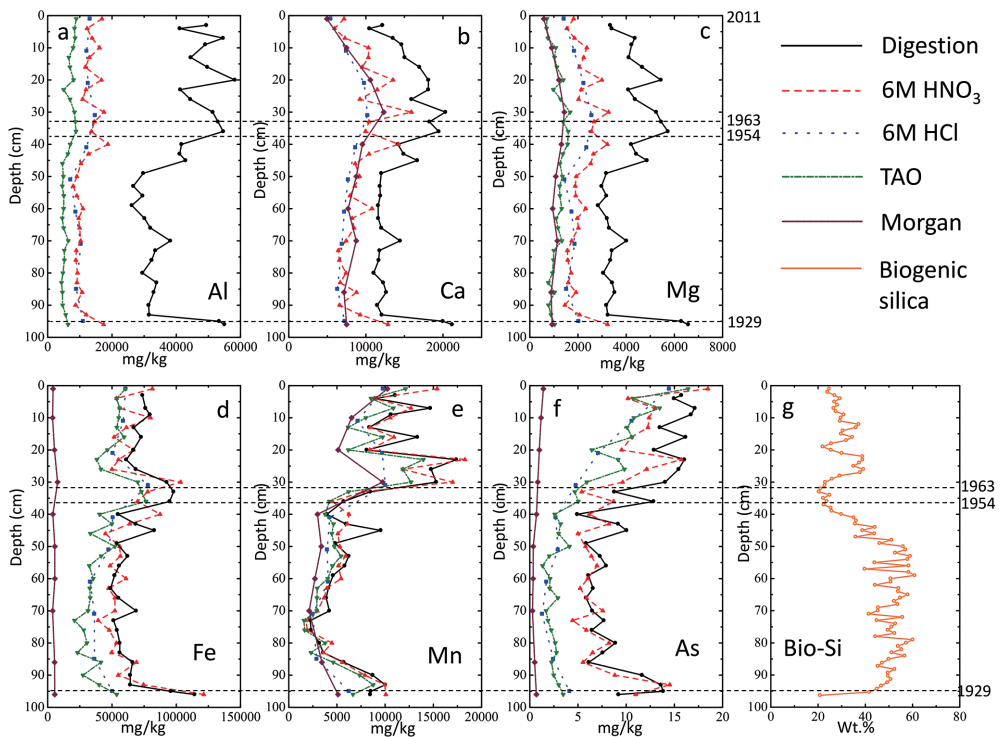


Fig. 6. Vertical changes of Al (a), Ca (b), Mg (c), Fe (d), Mn (e) As (f) and biogenic silica (g) of ON11-2-1.

図6 ON11-2-1 コア元素および生物起源シリカ量の鉛直分布. (a) Al, (b) Ca, (c) Mg, (d) Fe, (e) Mn, (f) As, (g) 生物起源シリカ量

#### 5.2.4. 抽出分析結果

##### 5.2.4.1. アルミニウム

TAO 溶液により、0.5~1 wt% に相当するアルミニウムの溶出が認められた (Fig. 6a). TAO 試薬は pH3 の緩衝溶液であり、非晶質鉄 (III) およびマンガン酸化物をターゲットとした抽出試薬である (Solongo et al., 2018). アルミニウム水酸化物もまた pH3 程度の酸性条件で溶解性が高いため (Fukushi et al., 2006), TAO 試薬により溶出したアルミニウムは水酸化物もしくは、非晶質鉄 (III) に固溶したアルミニウムを反映していると考えられる. 6M HNO<sub>3</sub> と 6M HCl 溶液により溶出したアルミニウムの量および挙動は類似しており、およそ 1~2 wt% に相当した. XRD により認められたスメクタイトは強酸性条件では溶解性が高いため (間中ほか, 2012), これらの強酸性試薬により溶出したアルミニウムは、水酸化物およびスメクタイトを起源とすると考えられる. 全アルミニウム含有量に対して、これら強酸性試薬によって溶出したアルミニウムの寄与は最大でも 30% 程度 (深度 55 cm) であった. 強酸性試薬によっても溶出しないアルミニウムの起源は、XRD で認められた長石のような初成鉱物であると考えられる.

##### 5.2.4.2. カルシウム

pH5 の緩衝液である Morgan 試薬、6M HNO<sub>3</sub> 溶液および 6M HCl 溶液で溶出したカルシウム量や挙動はいずれもよく類似していた (Fig. 6b). これらの試薬により溶出したカルシウムは最深部から深度 50 cm までほぼ一定値を取り、50 cm から 30 cm まで緩やかに上昇した. 30 cm では最大値 (1wt%) をとり、以降表層まで緩やかに減少した. 全カルシウム含有量に占める Morgan 可溶カルシウムの割合はいずれの深度でもおよそ半分程度であった. Morgan 試薬は炭酸塩鉱物をターゲットとした抽出試薬であるが (Solongo et al., 2018), 試料中にはカルシウム炭酸塩である方解石や霰石は認められなかった. 一方 20 cm および 30 cm では石膏が認められた. 石膏は比較的溶解度の高い鉱物であり、化学量論的に溶解するならば 1 L にカルシウムは 800 mg 程度まで溶解する (Drever, 1997). 抽出実験の固液比は 10 g/L であり、堆積物中でカルシウムの全含有量は最大で 2 wt% であるので、抽出試薬 1 L あたりカルシウムは最大で 200 mg 含まれる. したがって試料に石膏が含まれる場合、今回の抽出操作により溶出することが推定される. 粉末 X 線回折では方解石や霰石が含まれていても、含有量は低い場合 (通常 0.5 wt% 以下) 検出することはできない. したがって、各種酸溶液によって抽出されたカルシウムは石膏に加え微量に存在するかもしれない方解石や霰石を反映すると考えられる. また酸溶液によって抽出されないカルシウムは XRD で認められた長石を反映すると考えられる.

##### 5.2.4.3. マグネシウム

TAO 溶液と Morgan 溶液によるマグネシウムの溶出量および溶出挙動はほぼ類似していた (Fig. 6c). これらの溶液により溶出したマグネシウムは全マグネシウム含有量の 20% 程度であり、これらは炭酸塩鉱物を起源とすると考えられる. 6M HNO<sub>3</sub> 溶液と 6M HCl 溶液による溶出量および溶出挙動もほぼ類似しており、これらの溶出挙動はアルミニ

ウムと類似していた (Fig. 6a). 6M HNO<sub>3</sub> 溶液と 6M HCl 溶液により溶出されたアルミニウムは主にスメクタイトを起源とすると考えられる. スメクタイトにはマグネシウムが主要成分として含まれる場合が多いため (白水, 1988), これらの強酸溶液により溶出したマグネシウムもスメクタイトを起源とすると考えられる. いずれの酸溶液によっても抽出されない Mg は, XRD では検出されなかった層状珪酸塩鉱物や角閃石など, 土壤中に普遍的に認められる初成鉱物を反映すると思われる.

#### 5.2.4.4. 鉄

Morgan 試薬によって抽出された鉄は 0.5wt% 程度であり, 他の抽出試薬による溶出量と比べて著しく低かった (Fig. 6d). TAO 試薬により抽出された鉄は低結晶性鉄 (III) 酸化物を反映していると考えられる (Solongo et al., 2018). TAO 試薬により抽出された鉄の溶出挙動は試料中の全鉄含有量と類似するが, その寄与は 50~70% 程度であった. 6M HNO<sub>3</sub> により溶出した鉄はほぼ全含有量と一致していた. 一方同じ濃度の強酸である 6M HCl で溶出した鉄は 6M HNO<sub>3</sub> よりも有意に低く, TAO 溶液による溶出量と類似していた. 硝酸は酸化剤として働くが, 塩酸は酸化剤とはならないので, HNO<sub>3</sub> は酸化的に鉄硫化物を酸化溶解するが, HCl は酸化溶解しないと考えられる. したがって, TAO および HCl によって溶出しない鉄は XRD でも認められた鉄硫化物に由来することが推測される. 6M HNO<sub>3</sub> により溶解した鉄と全含有量がほぼ一致していることは, 試料中の鉄はおおよそ低結晶性鉄酸化物と鉄硫化物により構成されることが推測される.

#### 5.2.4.5. マンガン

35 cm 以深では, いずれの溶液によるマンガン溶出量も溶出挙動もほぼ類似しており, ほぼ全含有量とも一致していた (Fig. 6e). 粉末 X 線回折試料では 20, 30, 40, 86, 96 cm 試料に菱マンガン鉱が認められている. 菱マンガン鉱は炭酸塩鉱物であり, Morgan 試薬によって溶解すると考えられる (Solongo et al., 2018). したがって 35 cm 以深ではマンガンはほぼ菱マンガン鉱として存在していると考えられる. 35 cm 以浅では, TAO 溶液および 6M HNO<sub>3</sub> 溶液により溶出したマンガンは全含有量と類似するものの, Morgan 溶液に溶出したマンガンの寄与は減少する. TAO 溶液は低結晶性マンガン酸化物もターゲットとなる (Solongo et al., 2018). したがって, 35 cm 以浅では, マンガンは主には菱マンガン鉱として存在するが, マンガン酸化物もまた寄与することが推測される.

#### 5.2.4.6. ヒ素

Morgan 溶液により溶出するヒ素は他の抽出試薬に比べて著しく低く, 最大でも全含有量の数% 程度だった (Fig. 6f). 6M HNO<sub>3</sub> 溶液によるヒ素の溶出量は, おおよそ全含有量と類似していた. TAO 溶液と 6M HCl 溶液により溶出するヒ素量はほぼ類似していた. 最深部 96 cm で 4 mg/kg の寄与を示し, 深度 70 cm までやや減少し 2 mg/kg 程度を示した. 70 cm より表層まで指数関数的に増加し, 最表層では 15 mg/kg を示しほぼ全含有量と一致した.

## 6. 考 察

### 6.1. 湖沼堆積物へのヒ素の導入

Ochiai et al. (2015) では ON11-2-2 コアの放射性セシウムに基づく年代測定を行い、表層から 30 cm および 26 cm が 1954 年および 1963 年に相当することを示している (Fig. 2c). Itono et al. (2015) では ON11-2-1 コアと ON11-2-2 コアの粒度に基づく対比を行い、ON11-2-1 コアの 32 cm が 1963 年に対応することを示した (Fig. 2b). Itono et al. (2015) では 1954 年に相当する層の対応は行っていないが、コアの粒度分布の類似性に基づく、深度 38 cm 層が 1954 年に相当すると推定できる (Fig. 2b). ON11-2-1 コアおよび ON11-2-2 コアでは明瞭な火山灰層は認められていないが、他の場所から採取されたコアでは深度 1 m 以内に 1929 年の駒ヶ岳噴火に起因する火山灰層が認められている (Itono et al., 2015; Hasebe et al., 2015). 他の場所から採取された堆積物コアで肉眼的に認定される火山灰層では、低い含水率を示す。ON11-2-1 試料では最深部 (96 cm) に 80% を下回る含水率が認められる (Fig. 2a). また、最深部付近 95 cm の試料には、角ばった形態を持つ火山灰と同定される粒子が多数認められる (Fig. 3b). 以上より、ON11-2-1 コアでは最下層が 1929 年の駒ヶ岳噴火に起因する火山灰層であると推定される。

最下層 96~90 cm およびおよそ 40 cm 以浅でヒ素および主要金属元素は比較的高濃度を示すが、90 cm ~40 cm では一定の低濃度を示した。生物起源シリカ量はおよそ主要元素とは逆相関し、90 cm ~40 cm では 50% 程度の高い一定値を示すが、最下層およびおよそ 40 cm 以浅で低い濃度を示す。前節で述べたように、最下層は 1929 年の駒ヶ岳噴火に対応する。生物起源シリカの最下層における急激な減少と主要金属元素およびヒ素の増加は、堆積物への火山灰の付加によるものと考えられる。

深度 50 cm ~30 cm に認められる生物起源シリカの急激な減少は大きな環境変化が生じたことを示唆している。放射性セシウム濃度に基づく、深度 40 cm はおよそ 1950 年に相当する。1942 年に駒ヶ岳噴火は記録されているが、総噴出量は 1929 年の噴火よりもはるかに規模が小さく (七飯町史編纂委員会, 2001), 大幅かつ長期にわたる生物起源シリカの減少を説明するほどではない。Itono et al. (2015) では当該時期において鉱物含有量と密度が増加することを示しており、当時行われたリゾート開発による土砂供給に起因すると考えている。したがって、生物起源シリカ含有率の減少は、珪藻生産量の減少というよりも、土砂流出量の増加に関係づけられる。

大沼の南西部に位置する精進川鉱山は 1959 年に閉山したが、現在もヒ素などの有害元素を高濃度に含む酸性鉱山廃水が精進川および雨鱒川に排出されている (北海道立地質研究所, 2006). 精進川と雨鱒川は大沼の集水域からは外れるが (Fig. 1), 1950 年代の数年間、水田の涵養水を通じて大沼に流入していたという記録がある (江口, 1955). 生物起源堆積物ではシリカ含有率が極小を示す 40~35 cm がこの時期に相当する。

ヒ素濃度は深度 40 cm から上昇をはじめ、表層が最も高い濃度を示す。表層はコアを

採取した 2011 年に相当すると考えられる。現在に相当する 2011 年が過去のいずれの時期よりも大沼へのヒ素の供給が多いことは考えにくい。この結果は次節で詳述するように湖沼堆積物に蓄積したヒ素が上層へと移動したことを反映していると考えられる。

XRD より 20 cm および 30 cm に試料に石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) の存在が認められた。前述のように石膏は比較的溶解度の高い鉱物であり、淡水湖における生成はまれである。小沼西部には酸性熱水の変質作用を受けた変質岩が分布しており、岩石中に黄鉄鉱が含まれる(宗山ほか, 2016)。黄鉄鉱は地表の酸化的に条件では酸化溶解を被り、水圏に酸性硫酸水をもたらす原因物質となる。1962 年夏のプランクトン最多の時に突然小沼水塊の一部でプランクトンが絶滅したと報告されており、この原因は湖岸の投棄された道路・トンネル建築に伴う掘削土中の硫黄化合物によるためと結論づけられている(五十嵐ほか, 1965)。1965 年に灌漑事業が行われる以前は、小沼の湖水は大沼に流出していた。その時期には比較的高濃度の硫酸が湖沼堆積物に蓄積され、何らかの続成作用により石膏が生成した可能性がある。現在の湖水の硫酸およびカルシウム濃度は、流入河川よりも明瞭に高い。この原因は湖底堆積物に存在する石膏の溶解に関係づけられるかもしれない。なお黄鉄鉱は不純物としてヒ素を含むことが多いが(富岡ほか, 2005)、大沼周辺に見いだされる黄鉄鉱からのヒ素の溶出は顕著ではなく、それよりも酸性化が問題となっている(新開ほか, 2018)。

## 6.2. 湖沼堆積物 - 湖水系におけるヒ素の動態

堆積物中のヒ素濃度は 5-15 mg/kg であり、土壌含有量基準値 (150 mg/kg) よりも一桁以上低い。現在の宿野部川および軍川<sup>いくさかわ</sup>の河床堆積物中のヒ素濃度はそれぞれ 4.7 mg/kg および 7.5 mg/kg である(産総研地質調査総合センターウェブサイト)。堆積物コア深度 40 cm から表層のヒ素含有率は 7.5 mg/kg を超えており、宿野部川と軍川<sup>いくさかわ</sup>の河床堆積物のヒ素濃度を集水域のバックグラウンドレベルと考えると、大沼堆積物表層にはややヒ素が蓄積していると考えられることができる。

ヒ素含有量分布はおおよそ非晶質シリカ含有率と逆相関し、主要金属含有量と相関する。低濃度で存在する微量元素は、微量元素から構成される鉱物を形成するよりも、主成分鉱物に吸着もしくは共沈して存在することが多い(福士, 2017)。シリカはヒ素に対する親和性が低く(Fukushi and Sverjensky, 2007)、ヒ素が生物起源シリカ含有量と逆相関することからも、シリカはヒ素の吸着体とは考えにくい。生物起源シリカは堆積物全体の 20~60% を占める主要成分である。したがって生物起源シリカの変動が、ヒ素濃度の変動に間接的に影響を与えている。そこで、生物起源シリカの影響を除外するために、ヒ素に関して得られた濃度分布データを、シリカ量以外の寄与により規格化を行った。Fig. 7a はシリカによる希釈効果を除外したヒ素寄与分布を示す。最下層 96~90 cm およびおおよそ 30 cm から表層にやや高いヒ素の分配が認められるものの、全ヒ素含有量は比較的均質であることが確認できる。

大沼の堆積物において、pH5 の緩衝液である Morgan 溶液により溶出するヒ素量は微量

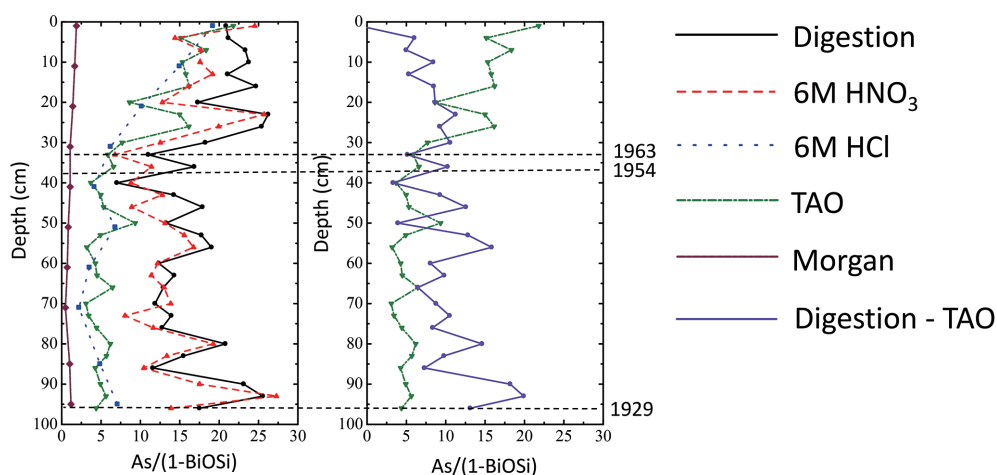


Fig. 7. Normalized As distributions by non-biogenic silica materials (a). Changes of the contribution of arsenic associated with iron/manganese oxide (green line) and iron sulfide (blue line) (b).

図7 非生物起源シリカによる寄与により規格化したAs分布 (a). 存在形態別As分布 (緑色の線: 鉄・マンガン酸化物, 青色の線: 鉄硫化物)

であるため、石膏や炭酸塩鉱物にはさほどヒ素は分配していないと考えられる。またこの抽出結果は、かりに大沼の水質が酸性化し、湖水の pH が5程度まで下がったとしても堆積物中のヒ素が多量に溶け出る可能性は低いことを示している。アルミニウムやマグネシウムの溶出結果に示されるように、堆積物中のスメクタイトは6M HCl溶液により溶解するが、pH3の緩衝液であるTAO溶液には溶解しない。ヒ素の溶出量はTAO溶液と6M HCl溶液で違いがなかったことから、粘土鉱物であるスメクタイトもヒ素の重要なホストではないことが推定される。TAO溶液は鉄酸化物およびマンガン酸化物をターゲットとした抽出試薬である (Solongo et al., 2018)。鉄酸化物やマンガン酸化物はいずれもヒ素に対して高い吸着能を持つことが知られている (Fukushi and Sverjensky, 2007)。TAO抽出によって溶出したヒ素はこれらの酸化物をホストとして堆積物に存在することが予想される。

堆積物の下層部ではTAO溶液およびHCl溶液により溶出するヒ素は少なく、HNO<sub>3</sub>によって溶出するヒ素が卓越する。堆積物40cm以深において、ヒ素以外に6M HClと6M HNO<sub>3</sub>の抽出により、溶出量に明瞭な違いがでる元素は鉄である。前述のように、HClでは黄鉄鉱は溶出しないが、HNO<sub>3</sub>では溶出する。硫化鉄はヒ素を不純物として高濃度に含む性質がある (富岡ほか, 2005)。したがって、6M HNO<sub>3</sub>溶液によって溶出するヒ素と6M HCl溶液 (同時にTAO溶液) によって溶出するヒ素の差分は、硫化鉄をホストとするヒ素によって説明されると考えられる。

Fig. 7bは鉄・マンガン酸化物と鉄硫化物に保持されるヒ素の深度分布を示す。鉄・マンガン酸化物をホストとするヒ素はTAO溶液によって溶出したヒ素を仮定し、鉄硫化物をホストとするヒ素は全ヒ素含有量からTAO溶液によって溶出したヒ素を差分すること

で計算している。表層から 30 cm までは鉄・マンガン酸化物をホストとするヒ素が重要であり、30 cm から表層にかけて系統的に寄与が増加する。硫化鉄をホストとするヒ素は表層で最も低く、変動はあるものの、深度とともにその寄与が系統的に増加する。各ホスト相におけるヒ素の系統的な増加・減少傾向は、ヒ素が堆積後に移動することを示唆している。ヒ素は溶液中で三価 (As (III)) と五価 (As (V)) の価数とり、As (III) は As (V) よりも鉱物への吸着親和性が低いことが報告されている (Sverjensky and Fukushi, 2006; Fukushi and Sverjensky, 2007)。したがって、酸化的環境では As (V) は鉄・マンガン酸化物によく吸着する一方、還元的環境において As (V) が As (III) に還元されると、As は鉱物表面から脱離すると考えられる。堆積物表層は湖水と接触しているため、酸化的環境にあり、表面から下層に向けて還元的環境へと変化していることが推測できる。ヒ素は堆積環境で As (III) になると堆積物から間隙水に溶出することが推測される。As (III) は間隙水中を拡散するが、堆積物表面では酸化され多量に存在する鉄・マンガン酸化物に有効にトラップされることが推測される。またより還元的な環境において鉄酸化物が溶解し、鉄硫化物が自生する条件においては、ヒ素はさらに還元され鉄硫化物に取り込まれることが推測される。

湖水中のヒ素濃度は  $0.4 \mu\text{g/L}$  程度と低いが、流入河川のヒ素濃度の約 2 倍を示す (Table 1)。大沼に流入する湧水に含まれるヒ素の寄与が無視できると仮定するならば、過剰なヒ素のソースは堆積物であり、堆積物表面に濃集したヒ素は湖水にもわずかに溶出していると考えられる。湖水に溶出したヒ素は湖内に 3 か月程度滞留したのち、折戸川・小沼に流出される。現在の堆積物中の表層 As 濃度は  $5\sim 15 \text{ mg/kg}$  程度と低い値を示すが、かつて堆積物に蓄積したヒ素は湖水にわずかに溶出し続けることで減少した結果かもしれない。

## 7. ま と め

大沼最深部より 2011 年に掘削された堆積物コア試料の主要金属成分およびヒ素の深度分布および存在形態の分析から、大沼におけるヒ素の動態を検討した。堆積物コアのヒ素濃度は  $5\sim 15 \text{ mg/kg}$  であり、土壤基準 ( $150 \text{ mg/kg}$ ) を一桁以上低い値を示した。一方、堆積物表層 40 cm のヒ素濃度は流入河川河床堆積物のヒ素濃度よりも高く、わずかにヒ素が湖沼堆積物に蓄積していることが示唆された。ヒ素は堆積物中において主に鉄・マンガン酸化物および鉄硫化物をホストとして存在していることが推測された。表層から下層に向けてヒ素の保持に対する鉄硫化物の寄与が増大し、30 cm より表層にかけて鉄・マンガン酸化物の寄与は増加した。各ホスト相におけるヒ素の系統的な増加・減少傾向は、ヒ素が堆積後に酸化・還元反応を通じて移動したことを示唆している。湖水のヒ素濃度は流入河川のヒ素濃度よりも 2 倍程度高かった。この結果は堆積物表層で鉄・マンガン酸化物に保持されたヒ素の一部は湖水に流出している可能性が示唆された。

## 引用文献

- Drever, J.I. (1997) *The geochemistry of natural waters: surface and ground environments* (3<sup>rd</sup> ed.), Prentice Hall, Upper Saddle River, 436p.
- 江口 宏 (1955) 大沼を涵養する河川の水質について：魚と卵, **7**, 1-8.
- Fukushi, K. and Sverjensky, D.A. (2007) A predictive model (ETLM) for arsenate adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 3717-3745.
- Fukushi, K., Tsukimura, K. and Yamada, H. (2006) Surface acidity of amorphous aluminum hydroxide: *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, **80**, 206-211.
- 福士圭介 (2017) 地球表層物質による微量元素とり込み過程とそのモデル化：地学雑誌, **126**, 325-341.
- Hasebe, N., Itono, T., Katsuki, K., Murakami, T., Ochiai, S., Katsuta, N., Wang, Y., Lee, J.Y., Fukushi, K., Ganzawa, Y., Mitamura, M., Tanaka, K., Kim, J.Y., Shen, J. and Kashiwaya, K. (2015) Possible age models for Lake Onuma lacustrine sediments based on tuffs recovered in three cores. In: Kashiwaya, K., Shen, J. and Kim, J.Y. (eds.) *Earth surface processes and environmental changes in East Asia*, Springer, Tokyo, 239-255.
- 北海道立地質研究所 (2006) 平成 18 年度精進川鉍山鉍害対策調査報告書：北海道立地質研究所, 53p.
- 五十嵐彦仁・黒田久仁男 (1965) 渡島の大沼水域中のプランクトン絶滅の原因：陸水学雑誌, **25**, 3-4, 80.
- 今田和史・伊藤富子・吉住善好・栗倉輝彦 (1983) 大沼湖 (大沼・小沼) の透明度, COD および数種溶存イオンの変動 (1974 年-1980 年)：北海道立水産孵化場報告, **38**, 57-74.
- 石川 靖・齊藤 修・濱原和広 (2003) 休廃止鉍山から排出される重金属濃度の長期変動：北海道環境科学研究センター所報, **30**, 67-107.
- Itono, T., Kashiwaya, K. and Ochiai, S. (2015) Reconstructing modern hydro-environmental fluctuations inferred from lacustrine sediment in Lake Onuma, Hokkaido. In: Kashiwaya, K., Shen, J. and Kim, J.Y. (eds.) *Earth Surface Processes and Environmental Changes in East Asia*, Springer, Tokyo, 269-285.
- 勝井義雄・鈴木建夫・曾屋龍典・吉久康樹 (1989) 北海道駒ヶ岳火山地質図, 地質調査所.
- 間中光雄・福士圭介・宮下由香里・伊藤順一・渡部芳夫・小林健太・亀井淳志 (2012) 2000 年鳥取県西部地震の余震域と非余震域に分布する断層ガウジの比較：地質学雑誌, **118**, 459-475.
- 三谷勝利・鈴木 守・松下勝秀・国府谷盛明 (1966) 5 万分の 1 地質図幅「大沼公園」, 北海道立地下資源調査所.
- Mortlock, R.A. and Froelich, P.N. (1989) A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments: *Deep-Sea Research*, **36**, 1415-1426.
- 宗山徳史・伊藤 学・直原俊介 (2016) トンネル掘削に伴う湧水対策について：第 60 回 (平成 28 年度) 北海道開発技術研究発表会.
- Ochiai, S., Nagao, S., Itono, T., Suzuki, T., Kashiwaya, K., Yonebayashi, K., Okazaki, M., Kaeriyama, M., Qin, Y.X., Hasegawa, T. and Yamamoto, M. (2015) Recent eutrophication and environmental changes in the catchment inferred from geochemical properties of Lake Onuma sediments in Japan. In: Kashiwaya, K., Shen, J. and Kim, J.Y. (eds.) *Earth Surface Processes and Environmental Changes in East Asia*, Springer, Tokyo, 257-268.
- 七飯町史編纂委員会 (2001) 七飯町史続刊：北海道七飯町, 934p.
- 産総研地質調査総合センターウェブサイト (<https://gbank.gsj.jp/geochemmap/>)
- 新開 啓・遠藤優香・五十嵐敏文 (2018) 熱水変質を受けた岩石からの酸性水の長期溶出特性と長期溶出予測：平成 30 年度資源・素材学会北海道支部講演要旨集, 39-40.
- 白水晴雄 (1988) 粘土鉱物学-粘土科学の基礎：朝倉書店, 185p.
- Solongo, T., Fukushi, K., Altansukh, O., Takahashi, Y., Akehi, A., Baasansuren, G., Ariuntungalag, Y., Enkhjin, O., Davaajargal, B., Davaadorj, D. and Hasebe, N. (2018) Distribution and chemical speciation of molybdenum in river and pond sediments affected by mining activity in Erdenet city, Mongolia: *MINERALS*, **8**(7), 288; doi:10.3390/min8070288

- Sverjensky, D.A. and Fukushi, K. (2006) A predictive model (ETLM) for As(III) adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic data: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3778-3802.
- 田中 孝 (2005) 富栄養化した湖沼の水質汚濁要因である流域の土地利用と河川水質 - 渡島大沼を事例として - : *環境共生*, **11**, 13-22.
- 富岡祐一・広吉直樹・恒川昌美 (2005) ヒ素含有鉱物に由来する環境汚染と修復に関する研究の動向 - 特に鉱滓堆積場におけるヒ素の溶出と固定について - : *環境資源工学*, **52**, 145-150.
- 吉本充宏・宝田晋治・高橋 良 (2007) 北海道駒ヶ岳火山の噴火履歴: *地質学雑誌*, **113**, 81-92.
- 吉住善好・阿刀田光紹・伊藤富子・米川年三 (1972) 最近の大沼湖群 (大沼, 小沼, 蕁菜沼) の水質について: *北海道水産孵化場報告*, **27**, 43-58.