

No. 2613	D
33年7月31日	
鉦床部	

A. f. II.

地質調査所報告第179号

汽水域の研究

II

浜名湖底質の間隙水化学成分と有機
および無機物の溶出機構について

地質調査所

昭和33年7月

552.578.1 : 550.43 : 551.481.19 (521,61)

地質調査所報告

所長 兼 子 勝

汽水域の研究

II. 浜名湖底質の間隙水化学成分と有機および 無機物の溶出機構について

地質調査所調査員 小穴 進也

目 次

要 旨	1
I. 緒 言	1
II. 試料の採取	2
III. 間隙水の化学成分概観	2
IV. 間隙水中の NH_4^+ について	7
V. 有機炭素, 窒素および Ca, Mg の溶出	9
文 献	14
Abstract	1

汽水域の研究

II. 浜名湖底質の間隙水化学成分と有機および無機物の溶出機構について*

地質調査所調査員 小穴 進也**

要 旨

有機性鉄床におけるガス発生機構および天然ガス附随水との関連を研究する一端として、浜名湖底質の地球化学的研究を行った。

底質および間隙水中の有機CおよびN, NH_4^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} を定量し、さらにこれらの蒸留水による抽出試験を行った。

CH_4 の源になる有機物の溶出機構については、種々の塩類濃度の水で行い、その結果抽出に用いる水溶液の濃度が重要であることがわかった。すなわち浜名湖のような塩類濃度の高い環境で堆積した有機物は、塩類濃度の低い水には溶解しやすいことがわかった。有機CおよびNの溶出量は抽出液の Cl^- が $1,000 \text{ mg/l}$ 以下になると急激に増加する。また、この塩類濃度は有機物の溶出量に関係するばかりでなく、溶出された有機物の C/N の比とも直線的な関係を示す。

間隙水中の NH_4^+ の存在状態については、間隙水中でイオン状になっているものと、底質に吸着されているものがある。その比すなわち、 $\frac{\text{ionic NH}_4^+}{\text{adsop. NH}_4^+}$ は底質の表面近くの新しい堆積物中では $0.15 \sim 0.17$ であるのに対し、深部では 3.3 になる。

このことから、有機物の分解による NH_4^+ の生成段階に吸着の段階のあることがわかった。

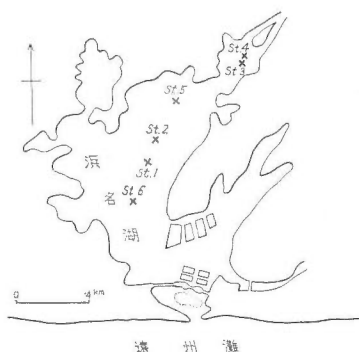
その他 Ca^{2+} , Mg^{2+} についても抽出試験を行った。また、間隙水中のガス成分についても述べる。

I. 緒 言

海成の堆積物について、その間隙水の性質および有機、無機成分の溶出についての資料は、天然ガス鉄床の成因に関する基礎的な知識を与えるものである。そこで昭和31年3月15日から25日までわたって、浜名湖底泥について、おもに間隙水中の Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , 溶存 O_2 , N_2 を定量し、さらに Ca^{2+} , Mg^{2+} , 有機CおよびNの溶出機構についても考察を行った。

* 本研究は小穴のほか、名古屋大学中井信之・水谷發彦が参加し、3名の共同研究である。

** 名古屋大学教授



第 1 図

II. 試料の採取

試料の採取には、2つの方法を使用した(第1図参照)。すなわち、

- 1) エクマンパーチ採泥器
- 2) 直径5cmの竹管

1) のエクマンパーチ採泥器は St. 1~3 においてその表面泥を採取する目的で使用し、2) の竹管は St. 4~6 においてコアサンプルを採取するのに使用した。

コアサンプルは St. 4 では 1 m 17 cm, St. 5 および St. 6 では 25 cm のものが得られた。

III. 間隙水の化学成分概観

III. 1 分析法

1. 間隙水の採取

間隙水の性質は採泥後空気に接触して変化することが考えられるので、当日中に間隙水を分離し、定量を行った。まず試料 50~100 g を遠心分離管に入れ 2,500~3,000 r.p.m. で遠心分離し、上澄液をサイフォンで採取した。

2. T_M (泥温) の測定および pH, Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} の定量

泥温は採泥後直ちに標準寒暖計で測定した。pH は間隙水を分離後比色法および試験紙で測定した。 Cl^- については、常法の $AgNO_3$ 測定法により行った。 Ca^{2+} , Mg^{2+} については、E.D.T.A. による測定法を採用した。

3. NH_4^+-N の定量

後項の NH_4^+-N の存在状態に詳述する。第2表に示した値は、上記のように分離した間隙水を 5% KOH 溶液とし、 $1/10$ N の H_2SO_4 1 cc 中へ空気蒸溜し (1時間, Nessler 試薬で比色定量したものである。IV にも述べるがこの値はイオン状態で間隙水のなかに存在するものを示している。

4. 溶存ガスの定量

採泥後空気に接触しないように、注射器につめ実験室に持ち帰る。

間隙水中のガスの追出しおよび O_2 , CH_4+N_2 etc. の定量には小山忠四郎の方法を使用した¹⁾。

第 1 表 (A) 間隙水の化学成分

Loc. No.	Depth (cm) [from the bot- tom surface]	T _M (°C)	pH	Water content (vol. %)	Cl ⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ -N* (mg/l)	Ca ²⁺ /Cl ⁻	Mg ²⁺ /Cl ⁻
St. 1	表層		8.3	33.4	17,200	379	1,130	—	0.022	0.066
2	"		8.4	79.9	15,900	357	1,050	0.63	0.022	0.066
3	"	7.9	8.4	74.3	15,600	319	1,030	0.49	0.020	0.066
4	0~10	2 cm	8.3	0~15 cm	16,000	—	—	0.65	—	—
"	10~20	10 "	8.3	15~30 "	15,000	—	—	2.61	—	—
"	20~30	20 "	—	30~45 "	14,400	—	—	—	—	—
"	30~40	30 "	—	45~60 "	—	—	—	2.88	—	—
"	40~50	40 "	—	60~75 "	13,300	—	—	—	—	—
"	50~60	50 "	—	75~90 "	13,000	—	—	4.00	—	—
"	60~70	60 "	8.3	90~105 "	—	—	—	4.33	—	—
"	70~80	70 "	—	—	12,800	—	—	10.6	—	—
"	80~90	80 "	—	—	12,700	—	—	—	—	—
"	100~110	90 "	8.3	—	—	—	—	—	—	—
"	110~117	100 "	—	—	—	—	—	—	—	—

(B) 底層水の化学成分

Loc. No.	Depth (cm) [above the bot- tom surface]	Tw (°C)	pH	Cl ⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ -N* (mg/l)	Ca ²⁺ /Cl ⁻	Mg ²⁺ /Cl ⁻
St. 1	5		8.3	18,160	385	1,240	0.033	0.021	0.068
2	5		8.4	17,380	369	1,180	0.018	0.021	0.068
3	5	8.0	8.4	16,430	352	1,120	0.028	0.022	0.068
4	5	10.8	8.4	16,460	341	1,120	0.015	0.021	0.068
5	5	9.1	8.4	17,020	346	1,190	0.341	0.020	0.070
6	5		8.4	—	319	1,110	0.017	—	—

* Ionic NH₄⁺ 表示す

第2表 溶存ガス

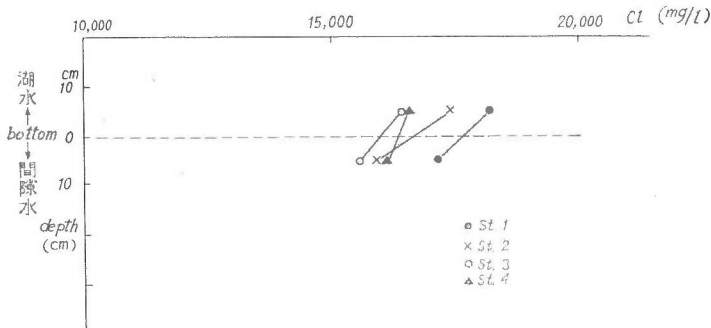
(A) 間隙水の溶存ガス				(B) 湖水底層水の溶存ガス			
Loc. No.	Depth (cm) [from the bot- tom surface]	O ₂ (cc/l)	N ₂ +CH ₄ etc. (cc/l)	Loc. No.	Depth (cm) [above the bot- tom surface]	O ₂ (cc/l)	N ₂ +CH ₄ etc. (cc/l)
St. 4	0~15	<0.27	15.8	St. 2	5	7.01	13.2
"	15~30	<0.17	16.7	4	5	5.64	11.9
"	30~45	<0.17	16.9	5	5	5.82	12.5
"	60~75	<0.15	17.1	6	5	6.63	12.2
5	0~15	0.29	15.7				
6	0~10	0.27	15.0				
"	13~26	0.25	15.1				

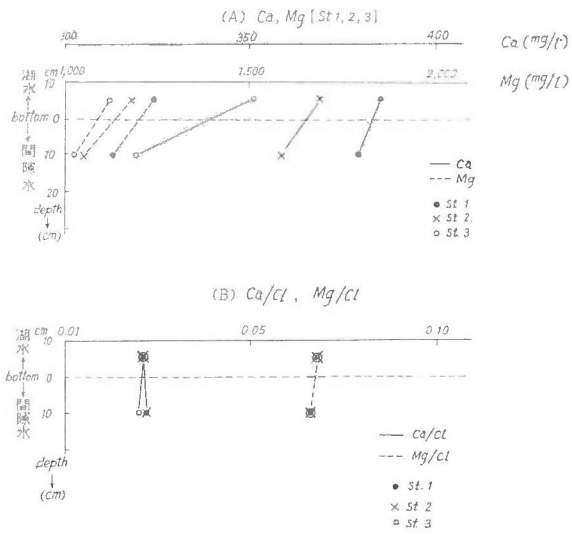
III. 2 結 果

分析結果は第1表、第2表に示した。さらに湖水の底層水と対比するために、湖底から5 cmの湖水についてもその分析結果を附記した。St. 1~3では、底質の表層のみを対象としたため、間隙水の垂直変化を検討することはできなかつた。St. 4では1 m 17 cmの長いコアサンプルが得られ、間隙水の垂直変化を詳しく調べることができた。

1. 底層水との対比

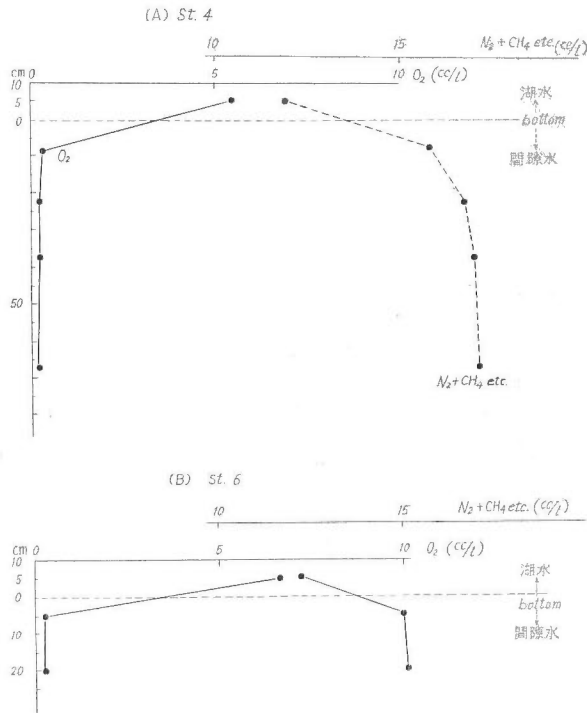
表層泥の間隙水と湖水底層水を比較すると水温(泥温)、pHには、ほとんど変化は認められない。湖水のpHは垂直的に変化が認められずpH 8.3~8.4で、間隙水でも8.3~8.4でほとんど一定である。Cl⁻、Ca²⁺、Mg²⁺については、第2図、第3図に示した通り、すべて間隙水で一様に減少している。さらに、Ca²⁺/Cl⁻の値は底層水および間隙水では、それぞれ0.021~0.022および0.020~0.022で変化なくCa²⁺、Cl⁻は間隙水中で一様に希釈されている。ところがMg²⁺/Cl⁻の値は、間隙水中で減少し、Mg²⁺はCl⁻およびCa²⁺に較べて底質に吸着されやすいことを示している。アルカリ金属は、試料が少なくて定量できなかつたので、これらについては議論できないが、Ca²⁺およびMg²⁺についてはclay mineralによる吸着の常識とよく一致する。

第2図 底層水—間隙水の Cl⁻



第 3 図

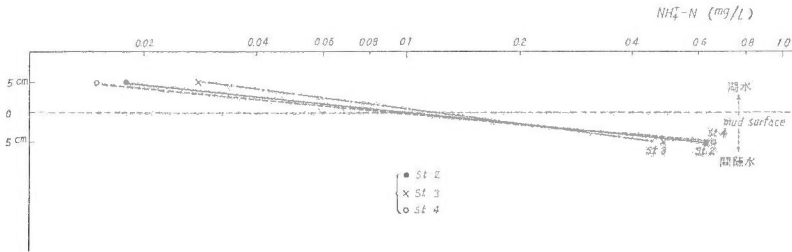
次に最も顕著に差を示すことが予想されるのは酸化還元に関連をもつ化学成分である。底質では生物の遺骸の集積および分解が盛んで、その結果として有機質の分解生成物の濃縮および O_2 の消費の盛んな環境となる。まず溶存 O_2 については、第 4 図および第 2 表に示したように急激に減少し、湖水で飽和に近い O_2 が、底質中では痕跡程度まで減少している。このよう



第 4 図 溶存ガスの垂直変化

に湖底では O_2 の供給および有機質の分解のための消費が盛んに行われている。その結果として分解生成物である NH_4^+ および CH_4+N_2 etc. のガスが急激に増加している。第5図に示す NH_4^+ は IV. で述べるように solution として間隙水に存在するもののみを示しており、clay mineral に吸着されているものも加えると、さらに多くなるのである。

有機質の量は試料の量が少ないために定量できなかつたが、間隙水中の有機Nは 0.5 mg/l 以下であることは確かめられた。次項の抽出試験の項で述べる通り Cl^- の多い、すなわち電解質の多い環境では有機質の溶出はほとんどみられず、これは堆積後における地下水の浸入に伴な



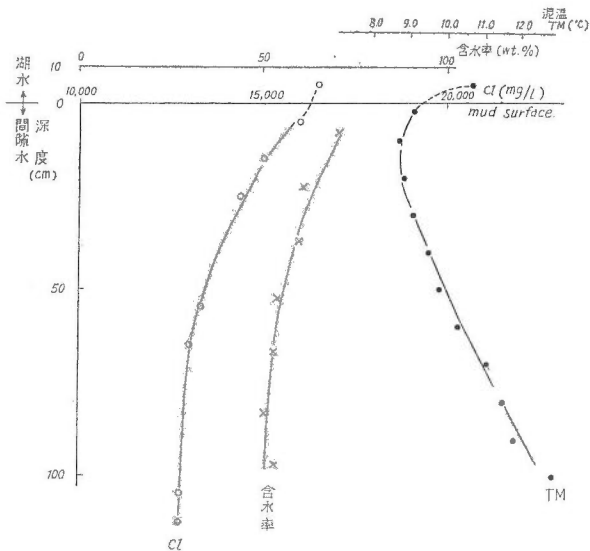
第5図 底層水と間隙水の NH_4^+

う Cl^- の稀釈と有機質の溶出、ひいては CH_4 鉱床の生成、破壊に大きな関連をもつと考えられる。詳しい結果は後に記す。以上簡単に間隙水の性質を述べた。

2. 化学成分の垂直変化

堆積後の時間の経過に伴なう間隙水中の化学成分の変化をみるために、St. 4 について、垂直変化を検討してみた。

pH は底質の表面から 1 m まではまったく変化がみられず 8.3 であつた。これは同じ堆積環境で沈積したもので、さらに塩類濃度が高くて、buffer capacity も大きいために堆積後の生物化学的、化学的な変化では pH を左右しえなかつたことを示している。水温については、



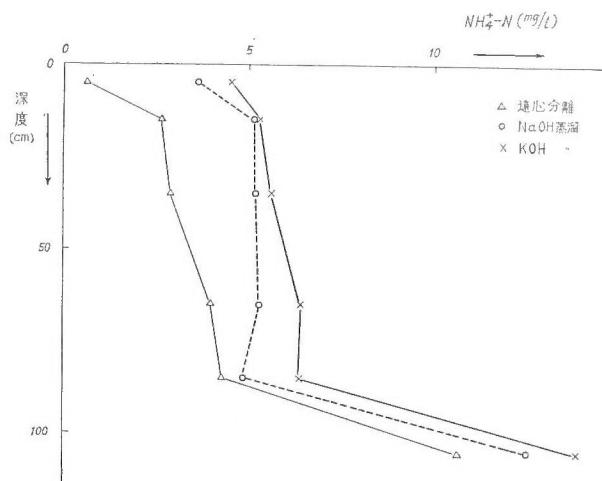
第 6 図

第6図に示すように、10 cm で最小値を示し、それ以深では直線的に上昇している。湖水の温度に比較しても10 cm では低い値を示すのは、観測時期が春で、湖水の温度が上昇する時期であり、冬の低温の影響が残っているものと思われる。また有機物の分解の盛んな所では、分解熱のために温度が異常に高くなるのが Zobel の報告⁹⁾ に示されているが、われわれの結果でも10 cm 以深では約4°C/m の急勾配で上昇していることがわかった。

Cl⁻ と含水率については第6図に示した通り表面から60 cm までは一様に減少し、60~117 cm の間ではほとんど一定である。NH₄⁺ については次の項で詳述するが第7図に示す通り、total NH₄⁺ (×印) およびイオン状 NH₄⁺ (△印) は深度とともに増加し、表層近くおよび1 m 前後で特に著しい変化を示している。すなわち泥層はその化学的性質により、次の3層に分けることができる。

- 1) 0~15 cm
- 2) 15~85 cm
- 3) 85 cm 以深

また溶存 CH₄+N₂ etc. については75 cm 以深の値はないが、75 cm までについては第4



第7図 間隙水の NH₄⁺ と深度との関係

図に示す通り1)層から2)層にかけてガスの増加が著しい。このことはCH₄+N₂ガスとNH₄⁺がともに有機質の分解生成物であることから当然のことで、NH₄⁺の存在はガス鉱床において大きな意味をもつのである。

IV. 間隙水中の NH₄⁺ について

NH₄⁺ については前項で述べたように、ガスの発生と密接な関係をもつものである。しかしながら、NH₄⁺ は他の陽イオンの濃度によつては clay mineral に吸着されやすいイオンである。そこで true solution として存在しているものと、吸着されているものの割合を検討してみることとした。その方法は、次の4種の分析法を使用した。

1. 分析法

すべて遠心分離した間隙水または泥 (wet のまゝ) を蒸溜フラスコに秤取し、種々のアルカ

りでアルカリ性とし、 $\frac{1}{10}$ N の H_2SO_4 1 cc 中に空気蒸溜して、 NH_4^+ を分離し、Nessler 試薬で比色定量した。また泥については、その含水率の値から mg/l の値に換算した。

1) 底質を wet のまま 4~5g 秤取し、蒸溜水 50 cc を加え、NaOH 5g を 10 cc 蒸溜水に溶かした溶液を加えて空気蒸溜後比色する。

2) 底質を wet のまま 4~5g 秤取し、蒸溜水 50 cc を加え、KOH 6g を蒸溜水 10 cc に溶かしたものを加え、1) と同様に定量した。

3) 底質を wet のまま 4~5g を秤取し、蒸溜水 40 cc を加え、 K_2CO_3 20g を蒸溜水 20 cc に溶かしたものを加える。

4) 上の 3) の NH_4 の定量と同様で底質を 2,500~3,000 r.p.m. で遠心分離後、上澄液を KOH の 5% 溶液で蒸溜比色した。

2. 結果

その結果は第3表に示す。すべての試料について 2) 法と 3) 法はよく一致する。また 4) の方法で最低値を示す。こゝで K^+ を加えて蒸溜すると、吸着されている NH_4^+ が ion

第3表 間隙水中の NH_4^+

Loc. No.	Depth (cm) [from the bottom surface]	NH_4^+-N (mg/l)				吸着 NH_4^+		[4]/([2]-[4])
		[1]	[2]	[3]	[4]	[2]-[4] (mg/l)	[a] (mg/1000 g)	
St. 2	表層	4.01	4.49	4.57	0.63	4.26	—	0.15
3	〃	3.20	3.36	3.44	0.49	2.95	—	0.17
4	0~10	3.66	4.54	—	0.65	3.89	10.3	0.17
〃	10~20	5.15	5.21	—	2.61	2.60	5.16	1.0
〃	30~40	5.20	5.62	—	2.88	2.74	3.78	1.1
〃	60~70	5.28	6.43	—	4.00	2.43	2.74	1.6
〃	80~90	4.82	6.40	—	4.33	2.07	2.30	2.1
〃	100~110	12.5	13.8	—	10.6	3.20	3.53	3.3

註) [1], [2], [3] および [4] については、IV. の分析法参照

[a] は、sediment (dry weight) 1,000 g に吸着されている NH_4^+-N を示す

exchange で溶液中にでてきて、蒸溜定量されることを示していると考えられ、以後この値を total NH_4^+ と呼ぶことにする。4) 法では当然 solution として存在している NH_4^+ のみが定量されることになり、以後、ionic NH_4^+ と呼ぶことにする。また 1) の方法による NaOH 蒸溜法では 2), 3) と 4) との中間値を示している。これは Na^+ では、吸着イオンを完全に引きだすことができないためであろう。

第7図に St. 4 の定量値の垂直変化を示した。各方法とも垂直変化の様子は同一で、前項でも述べた通り、垂直的に3つの層に分けられる。

(1) 0~10 cm

(2) 20~90 cm

(3) 100~110 cm

この (1), (2) および (3) の間ではそれぞれ不連続な変化がみられ、このことはガスの発生および次に述べる ionic NH_4^+ /total NH_4^+ の比の変化の不連続性ともよく一致する。

次に ionic NH_4^+ と吸着されている NH_4^+ について考えてみると、第3表の [4] に ionic, [2]-[4] の項に吸着量を示した。また [a] 項に含水率から計算した底質 1,000 g (乾燥重量) に吸着されている NH_4^+ の量を示した。表から知られるように底質の表面では、吸着されて

いる NH_4^+ の量が多くなっている。このことは ionic NH_4^+ が湖水の方へ拡散し、吸着平衡に達しえないことを示している。また湖水が冬期の拡乱期の末期で相当底面近くまで乱されていることから予想される。また吸着 NH_4^+ に対する ionic NH_4^+ の比は第3表の $[4]/[2]-[4]$ の項に示した。こゝでも明らかに3つの層に分けることができる。すなわち

$$K = \frac{(\text{NH}_4)_{\text{ionic}}}{(\text{NH}_4)_{\text{ado.}}} = 0.15 \sim 0.17 \dots \text{(i) 表層 (0} \sim 10 \text{ cm)}$$

$$= 1.0 \sim 2.1 \dots \text{(ii) 中間層 (20} \sim 90 \text{ cm)}$$

$$= 3.3 \dots \text{(iii) 深層 (100} \sim 110 \text{ cm)}$$

このKは堆積物の clay mineral の種類および間隙水中のほかの cation の濃度によって決まるものである。以上 NH_4^+ は新しい堆積物では、吸着量が大きいことが示された。

V. 有機炭素、窒素および Ca, Mg の溶出

堆積物中からの有機質の溶出および Ca, Mg の溶出について実験を行った。前にも記したように間隙水中には有機物の量は少なく、電解質の多い水には溶出し難いことを示している。ところが堆積後地下水等の浸入によつて、電解質が稀釈された場合には、有機質の溶出が盛んになることが予想され、このことがガス醗酵を促進させることが考えられ、また逆に有機質の流出による鉱床の破壊ということも考えられるのである。しかしながら CH_4 が発生するためには、ある程度までは CH_4 の源の有機物を溶出する必要はあるのである。また Ca, Mg についても、稀釈されることにより、イオン交換の程度に差異を生じ、溶出のし方も異なることが考えられる。

そこで底泥について次のような実験を試みた。

1. 実験法

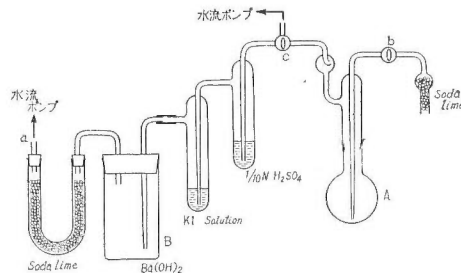
実験法は底泥の状態により、一定していないが、主として次のようにした。すなわち底泥 (wet のまゝ) 100 g を遠心管にとり、2,500~3,000 r.p.m. で一時間遠心分離し、上澄液を20~40 cc 採取し、次に遠心管に残っている底泥に蒸溜水を20~40 cc 加えて同様に遠心分離し、上澄液を採取する。このようにして同じ操作を数回繰り返した。そして、採取した抽出液についておのおの液の色、Cl⁻、有機C、有機N、Ca²⁺ および Mg²⁺ を定量した。

2. 分析法

有機N 抽出後5~10 cc を用いて、キェルダール法により、全窒素を定量、別に NH_4^+ を定量して、[全窒素- NH_4^+] を有機Nとした。

有機C 湿式酸化法を用いた。その方法は小山忠四郎の方法¹⁾を改良使用した。

第8図において、試料5 cc を分解フラスコAに入れ、 H_2SO_4 (1:1) を0.5 cc 加えてコッ



第8図

ク b を閉じコック c より、水流ポンプで引き減圧しながら water-bath 中で加熱し、試料中の炭酸塩を分解する。次に第 8 図のように装置を連結し、分解フラスコ中の試料に Ag_2CrO_4 50 mg, K_2CrO_4 0.3 g, K_2SO_4 1 g を加え一方の口 a を水流ポンプにつなぎ、分解フラスコの底部を小焔で徐々に加熱し発生する CO_2 を B の $1/100$ N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ に吸収させる。分解フラスコの内容物が徐々に緑色となり、さらに灰色になるまで加熱を続ける。この時間は約 10 分である。加熱を終わった後、b のコックを開き soda-lime を通過した CO_2 -free の空気を導入

第 4 表
(1) Station 4

Depth	回数	抽出水の色	Cl^- (mg/l)	稀釈率	org. N (mg/l)	org. C (mg/l)	C/N
No. 1 10 } 20 cm	1	無 色	15,000	1.0	0.1	—	—
	2	〃	6,590	2.28	0.7	—	—
	3	〃	3,380	4.44	1.8	—	—
	4	淡黄色	1,400	10.7	6.9	110	15.9
	5	淡褐色	690	21.7	17.0	210	12.3
	6	暗灰色	350	42.9	24.0	280	11.6
	7	黒 色	125	120	62.0	465	7.5
	8	〃	70	214	54.6	397	7.3
No. 2 20 } 30 cm	1	無 色	7,730	1.86	1.4	—	—
	2	〃	3,990	3.61	2.0	—	—
	3	淡黄色	2,030	7.09	3.5	68.1	19.5
	4	淡茶褐色	990	14.6	8.9	121	13.6
	5	暗灰色	487	29.6	21.0	234	11.1
	6	〃	212 (226)	67.9	45.0	370	8.2
No. 3 50 } 60 cm	1	無 色	6,310	2.11	3.0	—	—
	2	微黄色	3,370	3.95	4.2	—	—
	3	黄灰色	1,800	7.40	6.0	118	19.7
	4	茶灰色	838	15.9	18.0	255	14.2
	5	暗灰色	(422)	31.5	39.0	495	12.7
	6	〃	(182)	73.2	107.0	839	7.8
No. 4 60 } 70 cm	1	無 色	13,000	1.0	0.0	—	—
	2	〃	8,170	1.59	0.0	—	—
	3	〃	5,180	2.51	1.6	—	—
	4	〃	2,950	4.41	1.2	—	—
	5	白 濁	1,880	6.92	1.8	—	—
	6	淡茶褐色	1,050	12.4	2.4	—	—
	7	〃	730	17.8	3.7	—	—
	8	暗灰色	≤ 410	31.7	81.0	1,125	13.9
No. 5 110 cm 以下	1	無 色	5,700	2.23	4.5	—	—
	2	黄灰色	2,390	5.32	5.4	—	—
	3	茶灰色	1,080	11.8	14.5	208	14.3
	4	暗灰色	561	22.7	62.0	651	10.5
	5	〃	288	44.1	61.6	602	9.8
	6	〃	142	89.4	65.0	593	9.1

(2) Station 2

Depth	回数	抽出水の色	Cl ⁻ (mg/l)	稀釈率	org. N(mg/l)	org. C(mg/l)	C/N
表面	1	無色	15,900	0.0	0.1	—	—
	2	々	6,560	2.43	1.2	—	—
	3	淡黄色	2,520	6.31	2.3	<90	—
	4	茶褐色	1,180	13.5	8.4	160	19.1
	5	暗灰色	530	30.0	31.0	389	12.5
	6	黒色	340	66.3	57.0	747	13.1

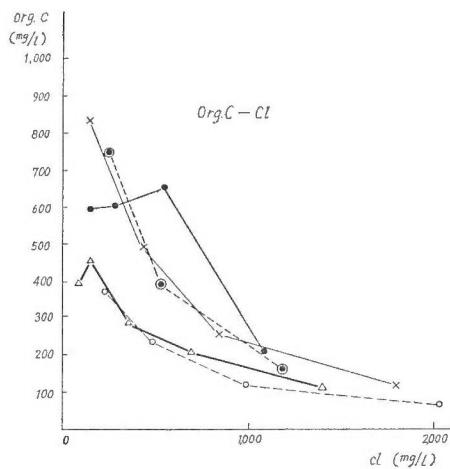
し、酸化分解して、発生した CO₂ を完全に Ba(OH)₂ に吸収させる。この時間は約 30 分である。次に Ba(OH)₂ を、フェノールフタレンを指示薬として 1/100 N の HCl 標準溶液で滴定し、CO₂ の量を算出する。その場合に試料中には Cl⁻ が多く酸化過程において Cl₂ が発生し、Ba(OH)₂ の中和滴定に誤差を生じる。そこで KI のトラップをつけることによつて、よい結果を得た。

3. 結果

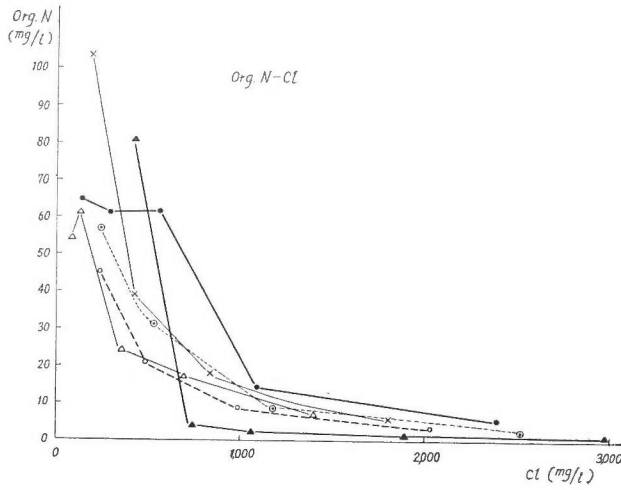
有機炭素および窒素の溶出結果、抽出液の色調および Cl⁻ の結果は、第 4 表に示した。遠心分離後の上澄液の総てを定量的に採取するのは困難であるから、稀釈度を正確に算出することはできない。そこで Cl⁻ は吸着され難いことに基づき、元の間隙水の Cl⁻ に対して抽出後の Cl⁻ の減少程度から稀釈率を計算した。

$$\text{稀釈率} = \frac{\text{Cl}^- (\text{間隙水})}{\text{Cl}^- (\text{抽出液})}$$

この実験により最も著しいことは抽出後の色調と Cl⁻ の間に密接な関係のある事実である。このことは第 12 図に示した。すなわち Cl⁻ が 3,000~5,000 mg/l 以上の抽出液はまったく着色せず、無色透明である。ところが、Cl⁻ がそれより減少すると着色し始め、1,500~2,000 mg/l から 3,000~5,000 mg/l の間では淡黄色に、600~800 mg/l から 1,500~2,000 mg/l の間では茶褐色に、さらに 600~800 mg/l 以下では、暗灰色または黒色になる。無色から淡黄、暗灰色を経て、さらに黒色に着色することは、有機物の溶出が順次多くなることを示している。



第 9 図 org. C と Cl⁻ の抽出試験

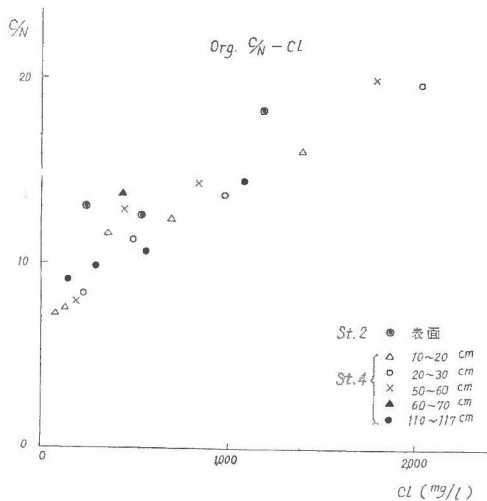


第10図 org. N と Cl⁻ の抽出試験

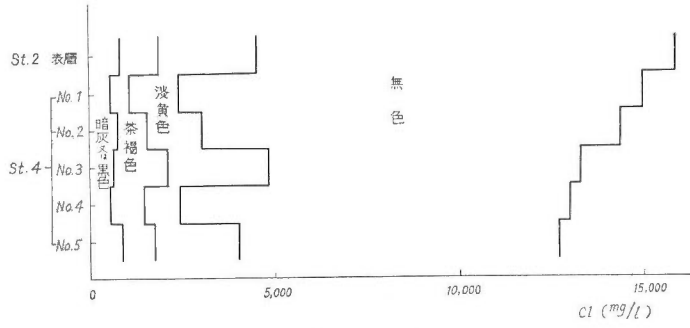
このことは単に Cl⁻ のみとの直接関係を示すものではない。Cl⁻ は塩類の総量と比例するものと考えられ、Cl⁻ が多い場合、すなわち電解質の量が多い場合には、有機物は coagulate^{7]}しやすく、溶出せず、塩類の量が減少すると、有機物がコロイド状に溶出してくることを示している。着色がはなはだしく、Cl⁻ が 500 mg/l 以下になると、抽出液はゲル状になつてくる。

次に抽出液の有機Cおよび有機Nについて考察してみる。抽出水中の有機Cおよび有機Nと Cl⁻ の関係をみると、第9図、第10図に示した通りで、有機C、有機Nは前述の淡黄色に着色する程度 Cl⁻ が減少して初めて定量が可能となる。そして Cl⁻ が減少するとともに増加し、Cl⁻ が 1,000 mg/l 以下、すなわち茶褐色または黒色に着色するとともに、有機Cおよび有機Nは急激に増加する。

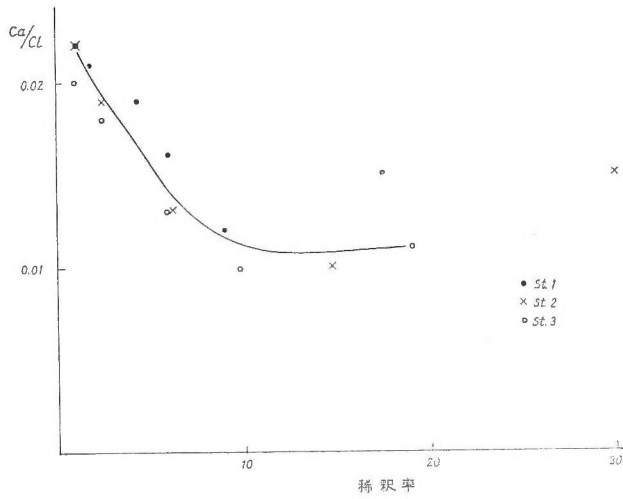
以上は溶出する C、N の量および色調について述べたが、C/N の比と Cl⁻ の相関にも、注目すべき事実がみいだされた。第11図に示す通り、C/N と Cl⁻ とは、よい直線関係を示し、



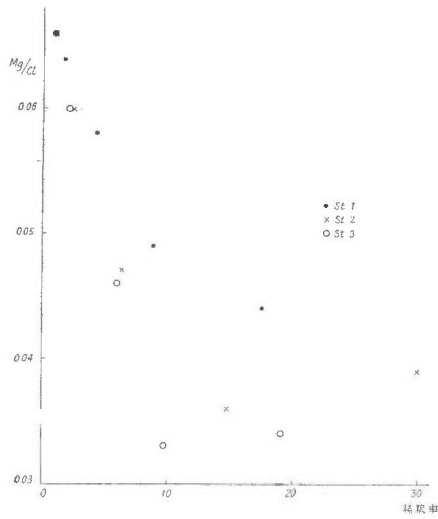
第11図 org. C/org. N と Cl⁻ の抽出試験



第12図 抽出水の色調と Cl⁻



第13図 Ca²⁺/Cl⁻ と 稀释率



第14図 Mg²⁺/Cl⁻ と 稀释率

C/N の比は Cl^- の函数として表わされるものである。前にも触れたが、 Cl^- は塩類の量を示すものと考えた方がよい。すなわち以上の結果を換言すると、電解質の量によつて、コロイド状の有機物の溶出量が左右され、したがつて溶出後の色調も変化する。さらに有機質の量のみでなく、質すなわち C/N の比も左右されるのである。このように溶出される有機物の溶出機構は、天然ガス鉱床の生成、破壊に大きな関連をもつものと考えられる。

次に Ca^{2+} および Mg^{2+} の同様な溶出試験を試みた結果は第5表に示した。第13図、第14図に示すように $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ と稀釈度および $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ と稀釈度の関係は、稀釈度が大きくなるとともに、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ および $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ が減少し、 Cl^- に較べて Ca^{2+} および Mg^{2+} の溶出が少なくなることがわかる。すなわち抽出液の他の塩類濃度が減少するにしたがつて、 Ca^{2+} および Mg^{2+} は clay mineral に吸着される割合が大きくなるものと考えられる。

今後の問題として Na^+ , K^+ の定量が必要で、その結果によつて上の現象をさらに解析したい。

第5表 底質の抽出実験

Loc. No.	抽出回数	Cl^- (mg/l)	稀釈率*	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$
St. 1 深度 =5.20 m 表面泥	1 +	17,200	1.00	379	1,130	0.022	0.066
	2	9,900	1.74	211	629	0.021	0.064
	3	4,100	4.20	75.9	239	0.019	0.058
	4	2,880	5.97	46.0	179	0.016	0.062
	5	1,950	8.82	23.0	95.0	0.012	0.049
	6	980	17.5	15.0	43.0	0.015	0.044
St. 2 深度 =11.30 m 表面泥	1 +	15,900	1.00	357	1,050	0.022	0.066
	2	6,560	2.42	125	396	0.019	0.060
	3	2,520	6.11	33.8	119	0.013	0.047
	4	1,080	14.7	10.9	39.0	0.010	0.036
	5	530	30.0	8.0	20.5	0.015	0.039
	6	240	66.3	—	—	—	—
St. 3 深度 =6.10 m 表面泥	1 +	15,600	1.00	319	1,030	0.020	0.066
	2	7,220	2.16	133	435	0.018	0.060
	3	2,610	5.98	34.9	119	0.013	0.046
	4	1,620	9.63	15.7	53.5	0.0097	0.033
	5	820	19.0	9.0	28.0	0.011	0.034
	6	460	33.9	—	—	—	—

* $\frac{\text{間隙水の } \text{Cl}^- (\text{mg/l})}{\text{抽出水の } \text{Cl}^- (\text{mg/l})}$

(間隙水の Cl^- : 蒸溜水を加えずに直接遠心分離して定量した値。すなわち抽出回数第1回のもの)

+ 蒸溜水で稀釈せず間隙水そのものの定量値

文 献

- 1) 小山忠四郎・菅原健・江上不二夫：化学の研究，第3集，p. 19, 1948
- 2) Koyama, T.: Measurement and analysis of gases in sediments, Journal of Earth Sciences, Nagoya University, Vol. 1, No. 2, p. 107, 1953
- 3) Zobell, C. E., Sisler, F. D. & Oppenheimer, C. H.: Evidence of Biochemical Heating in Lake Mead Mud, Jour. Sedimentary Petrology, Vol. 23, No. 1, p. 13, 1953

STUDIES ON THE BRACKISH WATER

II. Determination of the Chemical Constituents of Interstitial Water in Lake Mud and the Experiment on the Dissolution of Organic and Inorganic Substances from Mud of Lake Hamana-ko

By

Shinya OANA*

Abstract

In order to find any relation between the formation of natural gases and the properties of connate waters, the writer analysed the chemical constituents of interstitial water samples separated from the bottom sediments of Lake Hamana-ko. On the other hand, he examined the dissolution process of organic and inorganic components of mud by washing it with distilled water.

PH, water-temperature, organic N and C, NH_4^+ , Cl^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} of interstitial water and lake water were determined. Thus, a relation between the formation of gases and the distribution of these chemical components are discussed. The results of the extraction test are discussed on Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , organic materials and color. Among them, it is most remarkable that the dissolution of organic materials and color of extract are closely related with the concentration of the solution, by which mud samples are treated.

* This paper is the result of the study co-operated with N. Nakai and Y. Mizutani, Nagoya Univ. besides S. Oana.

The Geological Survey of Japan has published in the past several kinds of reports such as the Memoirs, the Bulletin, and the Report of the Geological Survey.

Hereafter, all reports will be published exclusively in the Reports of the Geological Survey of Japan. The Report will be consecutive to the numbers of the Report of the Imperial Geological Survey of Japan hitherto published. As a general rule, each issue of the Report will have one number, and for convenience's sake, the following classification according to the field of interest will be indicated on each Report.

- A. Geology & allied sciences
 - a. Geology
 - b. Petrology and Mineralogy
 - c. Paleontology
 - d. Volcanology and Hot Spring
 - e. Geophysics
 - f. Geochemistry

- B. Applied geology
 - a. Ore deposits
 - b. Coal
 - c. Petroleum and Natural gas
 - d. Underground water
 - e. Agricultural geology
Engineering geology
 - f. Physical prospecting,
Chemical prospecting & Boring

- C. Miscellaneous

- D. Annual Report of Progress

Note: In addition to the regularly printed Reports, the Geological Survey is newly going to circulate "Bulletin of the Geological Survey of Japan", which will be published monthly commencing in July 1950.

本所刊行の報文類の種目には従来地質要報・地質調査所報告等があつたが、今後はすべて刊行する報文は地質調査所報告に改めることとし、その番号は従来の地質調査所報告を追つて附けることにする。そして報告は1報文につき報告1冊を原則とし、その分類の便宜のために次の如くアルファベットによる略号を附けることにする。

- | | | | |
|---|-------------------|---|---|
| A | 地質およびその基礎科学に関するもの | { | a. 地質
b. 岩石・鉱物
c. 古生物
d. 火山・温泉
e. 地球物理
f. 地球化学 |
| B | 応用地質に関するもの | { | a. 鉱床
b. 石炭
c. 石油・天然ガス
d. 地下水
e. 農林地質・土地地質
f. 物理探鉱・化学探鉱および試錐 |
| C | その他 | | |
| D | 事業報告 | | |

なお刊行する報文以外に、当分の間報文を謄写して配布したものに地下資源調査所速報があつたが、今後は地質調査所月報として第1号より刊行する。

昭和33年7月15日印刷

昭和33年7月20日発行

工業技術院
地質調査所

印刷者 向喜久雄

印刷所 一ツ橋印刷株式会社

REPORT No. 179
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN
Katsu KANEKO, Director

STUDIES ON THE BRACKISH WATER

**II. Determination of the Chemical Constituents of Interstitial
Water in Lake Mud and the Experiment on the Dissolution
of Organic and Inorganic Substances from
Mud of Lake Hamana-ko**

By

Shinya OANA

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN
Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

1958

地質調報
Rept. Geol. Surv. J.
No. 179, 1958