

ケイ素安定同位体比を用いた琵琶湖集水域の土地利用変化 が淀川流域ケイ酸動態へ及ぼす影響評価と将来予測

東京大学 板井啓明

1. はじめに

ケイ酸は珪藻やイネ科植物の生育に必須であり、水圏生態系において「第4の栄養塩」とも位置づけられる。沿岸海洋におけるケイ酸は、生物一次生産の主要な量的制限因子とは考えられていないが、藻類の種組成へ影響する可能性は「ケイ素欠損仮説」として古くから研究が進められてきた。例えば、淀川流域の平均ケイ酸濃度は、琵琶湖および幹川である淀川において、それぞれ 0.76 mgSi L^{-1} (Goto et al., 2013) および 2.6 mgSi L^{-1} (西田・今岡, 2012) 程度と報告されている。これは、我々が独自に実施してきた東日本14湖沼 ($3.9\text{--}5.9 \text{ mgSi L}^{-1}$) および30河川 ($2.9\text{--}17.6 \text{ mgSi L}^{-1}$, 平均 8.1 mgSi L^{-1}) の濃度と比較して低いレベルである。淀川は大阪湾への流入負荷の約88%を担うことから、琵琶湖におけるケイ酸除去実態の解明は、大阪湾のケイ酸レベルや動態を理解する上で重要である。

開放系のダム湖や天然湖における物質収支は、濃度変化に基づく解析ではしばしば限界がある。例えば、Goto et al (2013) では、sediment trap による沈降粒子計測で推定した珪藻殻の沈降フラックスが、琵琶湖に流入するケイ酸の2倍に相当すると推定し、沈降した珪藻殻のうち相当の量が分解して湖水に回帰したと推定している。しかし、沈降フラックスや分解回帰フラックスは、限られた地点での計測・実験された面積ベースの推定値を湖沼全体に外挿する必要があり、不確かさが大きくなる。

本研究では安定同位体比マスバランスモデルを利用することで、湖沼全体の平均的な除去率 (f) を季節別に推定することを着想した。湖沼への流入水のケイ素安定同位体比 (以下 $\delta^{30}\text{Si}$) の平均値 ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{input}}$) と、流出水の $\delta^{30}\text{Si}$ ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{output}}$) を計測できれば、下記の式 (1) により除去率を推定可能である (Opfergelt et al. 2011)。

$$\delta^{30}\text{Si}_{\text{output}} = \delta^{30}\text{Si}_{\text{input}} - \epsilon_{\text{uptake}}(1 - f) \quad (1)$$

ここで、 ϵ_{uptake} は水と珪藻殻の間の同位体分別係数で、通常 1.1‰ が用いられる (Frings et al., 2014)。推定精度向上のため、琵琶湖の珪藻に特有の値を決定する必要があるが、一旦決定すればその後の観測は容易になる。

上記の特性をふまえ、本研究では、琵琶湖流入河川、湖水、流出河川の溶存ケイ酸 (DSi) とその安定同位体比を計測することで、琵琶湖におけるケイ酸除去挙動を定量的に明らかにすることを目的とした。また、琵琶湖における湖水-珪藻間の同位体分別を制約するため、湖水における DSi と生物源ケイ酸 (BSi) の同位体比を計測し、琵琶湖における ϵ についても同時に解析した。

2. 手法

2.1. 試料採取

調査対象として琵琶湖（LB）を選定し、代表的な流入河川として安曇川（ADO）、野洲川（YAS）、日野川（HIN）、愛知川（ETI）、天野川（AMN）、姉川（ANE）、高時川（TTK）を選定した（Fig. 1, Table 1）。

Table 1. 調査河川の概要と採水日における水質

河川名	集水面積 (km ²)	河川長 (km)	採水日	天候	pH	水温 (°C)	EC (mS cm ⁻¹)
安曇川 (ADO)	300.0	57.9	30-Apr-2025, 14:14	晴	8.42	18.3	0.072
			5-July-2025, 7:31	晴	8.34	23.0	0.070
			7-Oct-2025, 13:48	晴	8.14	23.0	0.075
野洲川 (YAS)	387.0	65.3	1-May-2025, 8:08	晴	8.12	15.8	0.251
			4-July-2025, 12:17	晴	8.60	29.0	0.187
			8-Oct-2025, 6:46	晴	7.79	22.0	0.278
日野川 (HNO)	207.1	46.7	1-May-2025, 8:44	晴	8.09	15.7	0.181
			4-July-2025, 11:39	晴	8.32	29.1	0.160
			8-Oct-2025, 7:44	晴	7.81	21.8	0.193
愛知川 (ETI)	232.6	41.1	1-May-2025, 9:41	晴	8.20	14.9	0.150
			4-July-2025, 10:25	晴	8.18	23.4	0.107
			8-Oct-2025, 8:15	晴	N/A	N/A	N/A
天野川 (AMN)	111.6	N/A	1-May-2025, 10:59	晴	8.67	16.7	0.255
			4-July-2025, 9:14	晴	8.26	22.3	0.234
			8-Oct-2025, 9:22	晴	8.03	21.7	0.263
姉川 (ANE)	157.5	31.3	1-May-2025, 11:42	晴	8.66	17.9	0.115
			4-July-2025, 8:30	晴	8.31	22.5	0.145
			8-Oct-2025, 10:12	晴	8.59	22.1	0.156
高時川 (TTK)	212.0	48.4	1-May-2025, 12:03	晴	8.25	17.9	0.092
			4-July-2025, 8:21	晴	N/A	N/A	N/A
			8-Oct-2025, 10:53	晴	8.43	24.3	0.109
瀬田川 (SET)			30-Apr-2025, 17:08	晴	7.80	18.7	0.178
			4-July-2025, 13:29	晴	9.05	30.8	0.131
			7-Oct-2025, 16:30	晴	7.95	24.6	0.155

河川水の採水は、2025年4-5月、7月、10月に実施した（Table 1）。流入河川は7河川を選定し、瀬田川は湖沼からの唯一の流出河川である。7月の高時川、10月の愛知川は河川水の枯渇により採取できなかった。

湖水は、2025年4、8、10、11、12月に琵琶湖北湖（G）と南湖（S）のそれぞれ一地点で水深

別に採取した (Fig. 1)。採水は、京大生態学センターの調査船「はす号」で実施した。採水に先立ち、鉛直水質計測器 (RINKO profiler, JFE アドバンテック社製) を用いて温度、溶存酸素、クロロフィル蛍光強度などを観測し、クロロフィル系蛍光強度が最大付近の深度を境界に、±2.5 m、±5.0 m で採水を実施した。採水にはニスキン型採水器を用いた。また、G 地点については、深水層の代表として 40 m、および湖底からの溶出を評価するため 70 m でも採水を実施した。珪藻試料は、同じ調査地点において、プランクトンネット (メッシュ 72 μm) を用いて、(1) 10 m 以浅、(2) 20-10 m、からそれぞれ採取し、プランクトン濃縮液を孔径 0.8 μm のポリカーボネートフィルターで捕集し、分析試料とした。



Fig. 1 調査河川の流域と採水地点
および湖水の採水地点

2.2. 化学分析

DSi は、誘導結合プラズマ発光分析計 (ICP-AES, SPS3500, SEIKO Instruments 社製) で測定した。水試料は自然吸引で装置に導入し、251.611 nm の発光強度を用いて定量した。標準試料は Si 1000 ppm 溶液 (溶媒: 0.2 M Na₂CO₃ 水溶液、富士フィルム和光社製) を 2% HNO₃ ないしは MQ 水で希釈して調製した。水試料は標準試料と同様のマトリクスになるように調製した。

BSi は、ポリカーボネートに捕集された粒子を、先行研究を参考に NaOH でアルカリ抽出し、中和したものを DSi および δ³⁰Si 分析に供試した。

δ³⁰Si は、陽イオン交換カラムによる Si の精製後、マルチコレクタ型 ICP-MS (MC-ICP-MS, Neptune plus, Thermo Fisher Scientific 社製) を用いて測定した。Si の精製は、Georg et al. (2006) に倣い、Si 以外のマトリクス元素の除去を目的とした陽イオン交換カラム分離を実施した。ポリプロピレン製ムロマックカラム (室町ケミカル株式会社製) に Biorad 社製の 200-400 メッシュの陽イオン交換樹脂 (AG W50-X12) 1.8 mL

を充填して分離に供試した。カラムと樹脂はそれぞれ事前に高純度酸を用いて洗浄し、Table 2 に示す手順で Si を分離した。精製後の溶液、ホットプレートでの加熱 (70-80 °C)、または DigiPREP CUBE for DigiTUBEs (ジューエルサイエンス社製) による加熱 (80-120 °C) を実施し、最終的な Si 濃度が 5 mg L⁻¹、溶液量が 6 mL となるように濃縮した。

Table 2 陽イオン交換カラムを用いた Si の精製手順

Biorad AG 50W-X12 1.8 mL resin bed		
Separation stage	Solution matrix	Volume
Pre-cleaning	3 M HCl	3 mL
Pre-cleaning	6 M HCl	3 mL
Pre-cleaning	7 M HNO ₃	3 mL
Pre-cleaning	10 M HCl	3 mL
Pre-cleaning	6 M HCl	3 mL
Pre-cleaning	3 M HCl	3 mL
Rince	MQ	6 mL (pH should be neutral)
Sample load		variable ^a
Elution	MQ	4 mL

^a Depending on the concentration of Si in the sample, usually 2 mL.

MC-ICP-MS による測定は、研究室で確立したスキームに基づき実施した (田柳, 2023)。質量差別効果は、²⁵Mg と ²⁶Mg を外部標準と

して、Exponential Law に従い補正した (Albarède, 2004)。

本研究で用いた試料の Si 濃度は既法での測定必要量に対して十分に高いため、試料導入法に脱溶媒装置を用いず、Cyclon-Scott 型のスプレーチャンバーを用いた。1 sequence の測定に要する時間は約 50 分で、必要な Si の量は 270 pmol である。本測定条件における ^{28}Si の intensity は、導入試料中 Si 濃度 5 mg L^{-1} に対して、0.52-1.21 V であった。 $\delta^{30}\text{Si}$ は、式 () で定義される。

$$\delta^{30}\text{Si} = \left(\frac{\left(\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}} \right)_{\text{reference}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (2)$$

同位体標準試料には、National Bureau of Standards (NBS) 28 Sand Quartz を用いた。測定値の確度評価のため、同位体比の報告値のある Si 標準物質として PSI772-8 (Atlantic Marine Sediment) と、IRMM-018a (石英砂) を用いた。複数回のマシンタイムにおける測定結果の平均値はそれぞれ $1.37 \pm 0.07\%$ ($n = 3$), $-1.46 \pm 0.08\%$ ($n = 3$) であり、認証値 ($1.29 \pm 0.11\%$, $-1.61 \pm 0.18\%$) と誤差の範囲で一致した (Maier et al., 2013, Reynolds et al., 2007)。

2.3. 琵琶湖におけるケイ酸除去率の推定

琵琶湖において、系内でのケイ酸除去を適切に表現できるモデルを評価するため、平衡モデルおよびレイリー分別モデルで各月の除去率の計算を行った上で、フラックス収支に基づく除去率と比較し、琵琶湖内でのボックスモデル計算の結果をふまえて検討した。

琵琶湖への流入水中の $\delta^{30}\text{Si}$ ($\delta^{30}\text{Si}_i$) は、式 (3) に従って、各流入河川の値 ($\delta^{30}\text{Si}_{iri}$) を流域面積 (A_i) と河川水中溶存ケイ酸濃度 (DSi_i) で重み付けすることで計算した。琵琶湖の除去率の計算のため、流出河川水中の $\delta^{30}\text{Si}$ ($\delta^{30}\text{Si}_{out}$) を用いて、琵琶湖での $\delta^{30}\text{Si}$ の上昇値 ($\Delta \delta^{30}\text{Si}$) を式 (4) で定義した。

$$\delta^{30}\text{Si}_i = \frac{\sum(\delta^{30}\text{Si}_{iri} \cdot A_i \cdot DSi_i)}{\sum(A_i \cdot DSi_i)} \quad (3)$$

$$\Delta \delta^{30}\text{Si} = \delta^{30}\text{Si}_{out} - \delta^{30}\text{Si}_i \quad (4)$$

系内での DSi の除去率は、平衡モデルおよびレイリーモデルを仮定し、それぞれ以下の式(5)、式(6)に従い算出した。

$$\Delta \delta^{30}\text{Si} = -\varepsilon \cdot f \quad (5)$$

$$\Delta \delta^{30}\text{Si} = \varepsilon \cdot \ln(1 - f) \quad (6)$$

ここで、 ε は DSi と珪藻間の同位体平均水温であり、既報に基づき最小値を -1.64% 、最大値を -1.04% として計算した。

3. 結果と考察

3.1. 溶存ケイ酸濃度の季節変動

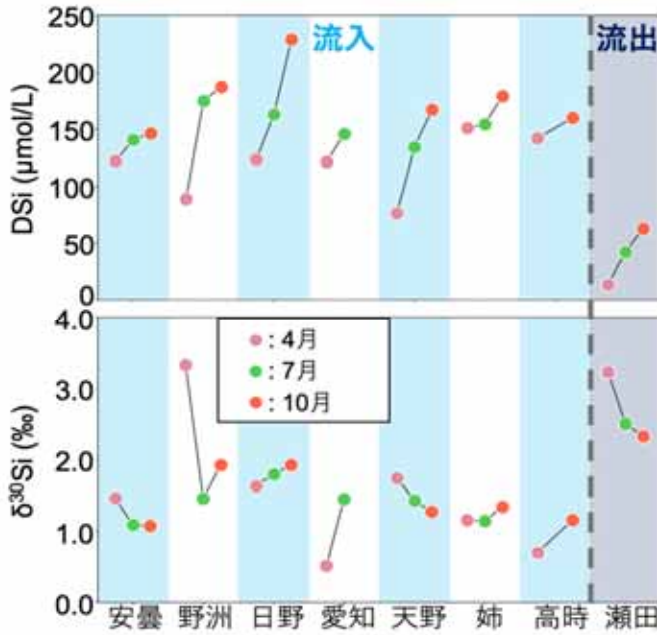


Fig. 2 調査河川のDSiと $\delta^{30}\text{Si}$ の季節変動

4月、7月、10月の流入河川の溶存ケイ酸濃度(DSi)は、それぞれ76–151 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 134–175 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 146–229 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であった。流出河川のDSiは、13–63 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であった。DSiは、4月から10月にかけて上昇する傾向が見られた(Fig. 2)。流入河川のDSiについて、先行研究(Goto et al., 2007)との比較を実施した結果、本研究における平均DSiと、先行研究の年間平均DSiの差は、 $-65\text{--}0 \mu\text{mol L}^{-1}$ であり、最小値を示したのは野洲川であった(Fig. 3)。4月の野洲川でDSiが顕著に低値である理由は、安定同位体比の結果から逆水灌漑の影響と推察されるが、これについては後述する。

DSiが季節変化に伴い次第に上昇した原因は現時点では一義的には特定できないが、(1)流量変化に対する応答、(2)温度に依存した風化速度および吸着平衡の変化、(3)ケイ素資材の溶解、(4)プラントオパール(POA)の溶解、などを考慮する必要がある。

(1)の流量については、Siは地下水で一般に濃度が高いことから、流量が増大する時期には基底流寄りの低下により濃度が低下する傾向が予測される。したがって、本研究で観測されたDSiの増加傾向は、この一般的な希釈効果とは整合的ではない可能性がある。2025年の観測については流量の実測値が得られていないが、国内河川の一般的な流量の季節変化は、降水量と蒸発散量のバランスから初夏および初秋に高くなる傾向がある。採水日の流量データがないため定量的な評価には限界があるものの、今回の濃度変化は流量変動のみでは説明できない可能性が高い。

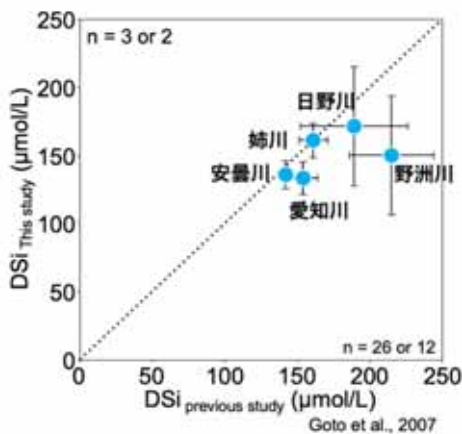


Fig. 3 本研究における調査河川のDSiと先行研究(Goto et al., 2007)の比較。いずれも複数回測定の前平均値 $\pm 2 \text{ s. d.}$ をプロット。

(2)の風化および吸着については、ケイ酸塩(例えば斜長石)の溶解速度は温度上昇に伴い増大するが、この反応は主に地下での長時間の水-岩石相互作用により進行するため、河川水温の短期的な変動と直接同期して濃度変化に反映されるとは考えにくい。一方、水酸化鉄への吸着については、表面錯体の生成エンタルピーが負であることから、温度上昇に伴い吸着量が減少する可能性がある。ただし、この効果はpHや表面被覆状態に強く依存するため、その寄与の定量評価には追加の検討が必要である。

(3)ケイ素資材の溶解については、滋賀県で利用されている面積あたりのケイ素資材使用量と、琵琶湖への総流入量との比較から、大まかな寄与を見積もることができる。流入河川の平均DSi濃

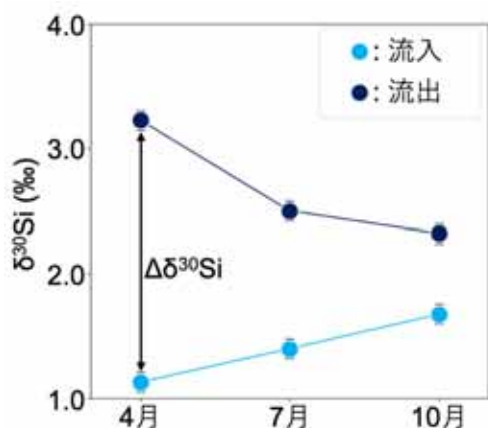


Fig. 4 琵琶湖流入河川と流出河川の $\delta^{30}\text{Si}$ の季節変動。流入河川は6河川の加重平均値をプロット。

度を $110 \mu\text{mol L}^{-1}$ と仮定し、年スケールでは湖水貯留量の変化が小さいとして、河川水の総流入量を総流出量（瀬田川、 $4.9 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ ；Somiya et al., 2000）と同程度とみなすと、Siとしての年間流入量は約 1.51×10^4 トンとなる。一方、ケイ素資材について、例えば Ca_2SiO_4 を主成分とする資材を 10 a あたり 80 kg 散布すると仮定した場合、散布される Si 量は約 1.3 kg/a と見積もられる。滋賀県の水田面積を 46,200 ha とすると、散布される Si の総量は約 0.6×10^4 トンとなる。この推定値を河川による輸送量と比較する際には、資材の種類・施用量・溶解率に加え、土壌への保持やイネによる吸収、さらには収穫物としての系外持ち出しを考慮する必要がある。そ

のため、実際に湖沼へ到達する割合はこれより小さいと考えられるが、ケイ素資材が DSi 供給に対して無視できない寄与を持つ可能性はある。

(4)のプラントオパール溶解については、とくに水田において、前年度収穫後に鋤き込まれた稲藁にプラントオパールが含有されているため、その溶解がケイ酸供給に寄与する可能性がある。研究代表者が鬼怒川流域で実施した研究では、 $\delta^{30}\text{Si}$ の季節変動から、プラントオパールの溶解が夏季の河川水中 DSi に強く影響することが示唆されており、同様のプロセスが水田域においても重要である可能性がある。したがって、このプロセスの寄与については、水田における $\delta^{30}\text{Si}$ の時系列観測により検証可能であると期待される。一方で、土壌中プラントオパールの一次的供給源は、鉱物風化あるいはケイ素資材に由来すると考えられることから、プラントオパールの溶解は、長期的な Si 供給というよりも、むしろ季節的な DSi 変動を制御する要因として重要であると考えられる。

3.2. ケイ素安定同位体比の季節変動

4月、7月、10月の流入河川の $\delta^{30}\text{Si}$ は、それぞれ 0.51-3.33‰、1.09-1.79‰、1.08-1.92‰の範囲であった。野洲川は4月に3.33‰と顕著に高い値を示し、同月の瀬田川と近い値であった (Fig. 2)。琵琶湖周辺の農地では湖水を農業用水として利用する逆水灌漑が知られており、野洲川下流域もその影響を受ける地域である。このことから、野洲川における4月の高い $\delta^{30}\text{Si}$ は、逆水灌漑による湖水の影響を反映している可能性がある。野洲川を除いた4月の流入河川の $\delta^{30}\text{Si}$ は 0.51-1.74‰ の範囲に収まった。

一方、唯一の流出河川である瀬田川の $\delta^{30}\text{Si}$ は 2.32-3.23‰と、流入河川の平均値と比較して顕著に高かった (Fig. 2)。このことは、湖内において $\delta^{30}\text{Si}$ を上昇させるプロセスが作用していることを示唆する。流入河川と流出河川の DSi 濃度差から、湖内では大規模な Si の除去が生じていると考えられ、その主要な機構は珪藻殻の生成および沈降である可能性が高い。珪藻による DSi 取り込みにおいては、軽い同位体 (^{28}Si) が相対的に優先的に利用されるため、残存する水中 DSi の $\delta^{30}\text{Si}$ は上昇する。このような同位体分別に基づく予測は、今回観測された瀬田川の高い $\delta^{30}\text{Si}$ と整合的である。

流入河川の $\delta^{30}\text{Si}$ の加重平均 ($\delta^{30}\text{Si}_{input}$) と、流出河川の $\delta^{30}\text{Si}$ ($\delta^{30}\text{Si}_{output}$) の季節変化を比較したところ、 $\delta^{30}\text{Si}_{input}$ は春から秋にかけて次第に上昇する一方、 $\delta^{30}\text{Si}_{output}$ は次第に減少する傾向が認められた (Fig. 4)。その結果、各季節における流入と流出の差 ($\Delta \delta^{30}\text{Si} = \delta^{30}\text{Si}_{input} - \delta^{30}\text{Si}_{output}$) は4月から10月にかけて系統的に減少した。

琵琶湖の平均水深 (43 m) を用い、(1) 湖面積が深さ方向で一定、(2) 滞留時間が体積に比例、(3) 表水層厚を 10 m と仮定すると、表水層の平均滞留時間は約 1.3 年と見積もられる。半年スケールでみると表水層の水は約 40% が更新されるため、 $\delta^{30}\text{Si}_{output}$ は、表水層におけるプロセスを強く反映すると考えられる。すなわち、(1) 珪藻による DSi 取り込みおよび沈降に伴う同位体分別による上昇と、(2) 流入河川から供給される DSi および沈降珪藻の分解による再供給に伴う低下、の相反するプロセスのバランスにより制御されていると解釈される。定性的には、4月には珪藻の増殖が活発であり、取り込み・沈降が卓越することで $\delta^{30}\text{Si}_{output}$ は相対的に高くなる。一方、7月から10月にかけては珪藻の増殖速度の低下に加え、沈降珪藻の分解による DSi の再供給および流入河川からの供給の寄与が増大するため、 $\delta^{30}\text{Si}_{output}$ は低下する方向にシフトすると考えられる。

3.3. 安定同位体マスバランスを用いた琵琶湖でのケイ酸除去率の推定

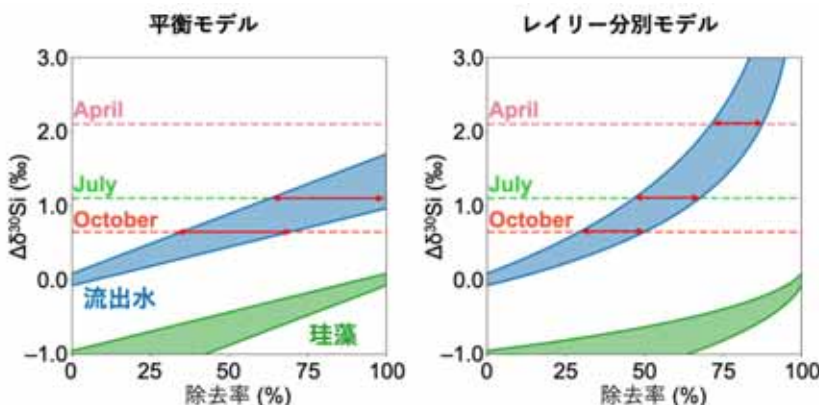


Fig. 5 平衡モデルおよびレイリーモデルによる季節別 DSi 除去率の推定法。ε は既報に基づき最小値を-1.64‰、最大値を-1.04‰として計算。

へ供給される。このため、年間スケールでは、Si の沈降と回帰がある程度つり合った準平衡的な系として近似できる可能性がある。平衡モデルでは、このような状況を想定し、系内の全 Si (DSi + BSi) の同位体比が保存されると仮定した。一方、春季のように珪藻殻の生成・沈降が卓越する時期には、表水層からの Si 除去が再供給を上回るため、表水層中の総 Si 量は一定とみなせない。このような条件では、除去の進行に応じて残存 DSi の同位体比が連続的に変化するレイリーモデルに近い挙動を示す可能性がある。そこで、本研究では、これら 2 つのモデルを用いて 4 月、7 月、10 月の Si 除去率をそれぞれ推定した (Fig. 5)。DSi-BSi 間の同位体分別係数 ε の最小値・最大値は 2.3 に記載した通りである。

平衡モデルを用いて計算した結果、4 月、7 月、10 月の除去率は、それぞれ >100%、63-100%、35-70%であった (Fig. 5)。4 月から 10 月に向かい減少する傾向があり、これは流出河川の DS が上昇していく傾向と整合的であった。同様に、レイリーモデルを用いて計算し

モデル計算では、河川水を介して湖内に流入した DSi が珪藻殻 (biogenic Si: BSi) の生成・沈降により表水層から除去され、その残存分が瀬田川から流出する系を仮定した。琵琶湖は一回循環湖であり、冬季の鉛直混合を通じて、沈降により深水層へ移行した Si の一部が再び表水層

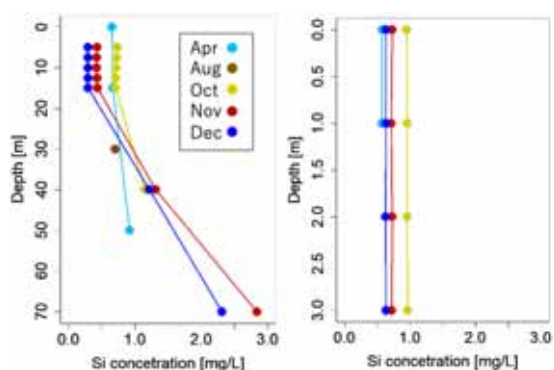


Fig. 6 北湖G地点（左）および南湖S地点（右）における湖水中DSiの鉛直分布の季節変化。

以上より、琵琶湖におけるSiマスマバランスは、季節に応じてレイリーモデルと平衡モデルの双方で記述されるべきであり、実際の除去率は両者の中間の値に収まると考えられる。

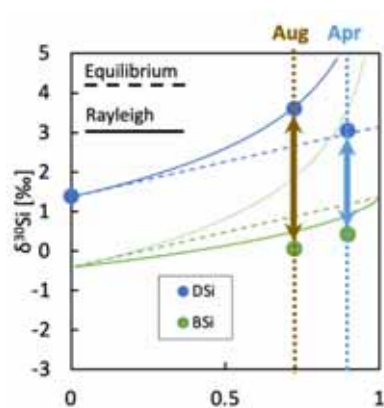


Fig. 7 北湖G地点におけるDSiおよびBSiの $\delta^{30}\text{Si}$ の季節変化。実線はレイリーモデル。点線は平衡モデル。 ϵ は1.4‰を利用。

傾向があり、珪藻で除去されるSiが河川経由での流入で補えていないと考えられる。

10月のDSiは、北湖で 0.8 mg L^{-1} 、南湖で 1.0 mg L^{-1} 程度であり、それぞれ $28 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、 $35 \mu\text{mol L}^{-1}$ に相当する。この時期の瀬田川のDSiは $63 \mu\text{mol L}^{-1}$ なので、北から南に向けて濃度が上昇する傾向が認められる。これは、水深の浅い南湖におけるBSi溶解に伴う湖底からの回帰が原因と考えられる。このことは、前節で示した瀬田川の $\delta^{30}\text{Si}$ の季節変化とは整合的である (Fig. 2)。すなわち、珪藻殻に由来するBSiは低い $\delta^{30}\text{Si}$ を有するため、湖底からの溶出はDSiの $\delta^{30}\text{Si}$ を低下させる。

湖水中の $\delta^{30}\text{Si}$ は年度終了時において4月と8月のデータしか得られていないが、DSiについては4月、8月にそれぞれ3.0‰、3.6‰であった。BSiについては、4月、8月にそれぞれ0.5‰、0.0‰であった。すなわち、共存するDSi-BSi間での $\delta^{30}\text{Si}$ の差は2.5-3.6‰であり、BSiに軽い同位体が濃集する傾向は既存研究と整合的であった。しかし、見かけの δ

た結果、4月、7月、10月の除去率は、それぞれ71-88%、47-68%、30-50%であった。

4月は2-3月の鉛直完全循環直後にあたり、深水層からの栄養塩供給と光・温度条件の改善により生産性が高まる時期である。この時期には珪藻の生成が沈降・分解に対して卓越するため、表水層のDSiはレイリー型の同位体分別挙動を示すと解釈される。一方、夏から秋にかけては深水層や底質からのBSi回帰が相対的に重要となり、系全体としては湖水と底質中BSiとの間で準平衡的な状態に近づいた可能性がある。

3.4. 湖水のDSiとBSiの季節変化と安定同位体比変動

3.3での計算は流入・流出河川の同位体比を用いたマスマバランスモデルだが、そこで推定されたプロセスと湖沼内の観測結果の整合性について検証が必要である。湖水の連続観測は10月以降に本格化させたが、4月、8月を含む5ヶ月間でDSiのデータが得られた (Fig. 6)。北湖の南比良沖中央 (G地点)は、最大水深が70 m強であり、4-9月において温度の鉛直変化が最大になるのは10 - 20 mの

領域である (琵琶湖環境科学研究センター, 定期観測データ, <https://www.lberi.jp/investigate/water>)。DSiの鉛直分布から、水深15 m付近までは混合による濃度の均質化が認められる。表水層におけるDSi濃度は、10月から12月にかけて次第に減少する

^{30}Si の差は既存研究で用いられてきた ϵ (1.1‰) より大きい。この理由として、(1) DSi-BSi 間の同位体分別係数は環境や珪藻種に依存する、(2) プランクトンネットで採取した BSi は瞬間の値ではなく、ある程度の時間積分値を反映する、が挙げられる。(1)については、淡水の研究では ϵ 値が海水より大きく、また種に依存する傾向が報告されている。(2)については、 ϵ を 1.4‰として平衡型・レイリー型の同位体分別を仮定して計算すると (Fig. 7)、4月は平衡モデルに近く除去率が 85%、8月はレイリーモデルに近く除去率は 73%と推定された。河川水のデータから推定された除去率は、4月がむしろレイリー型に近いと考えられたため、湖水からの推定とは整合的ではない。ただし、除去率の推定は ϵ に強く依存するとともに、湖水は DSi、BSi とともに河川水の分析とは異なる分析化学的課題を有している。そのため、各々のデータを精査するとともに、季節変化データを蓄積させてモデルの精緻化を進めていく必要がある。

4. 総括

本年度の研究により、琵琶湖の主要な流入河川および流出河川における DSi と $\delta^{30}\text{Si}$ の季節変動特性を明らかにした。観測された傾向は、流入した DSi の大部分が珪藻殻の生成および沈降により除去されるという従来の概念モデルと整合するものであった。一方で、湖水中の DSi および BSi の暫定データから推定される湖内での Si 動態は、河川データから導かれる結果と必ずしも一致せず、湖内プロセスの理解にはさらなるデータの蓄積が必要であることが示された。

河川データに基づいて推定された湖内での Si 除去率は、春から秋にかけて減少し、全体的には既往研究の推定値と同程度の範囲にあった。本研究で示したように、安定同位体比を用いることで、流出河川水の観測から湖水全体の季節的な Si 動態を追跡することが可能である。この手法は、従来の河川水や sediment trap に基づくマスバランス解析とは異なり、より高い時間解像度で湖沼の Si 循環を評価できる点に特徴がある。

さらに、流入河川における DSi の地域差および季節変動については、従来研究では明確でなかった変動が確認された。流域におけるケイ酸動態には、施肥、植物による取り込みと再溶出など複数のプロセスが関与しているが、安定同位体比はこれらの寄与を統合的に制約する有効な指標となる。本研究で得られた知見は、流域から湖沼に至る Si 循環の定量的理解を前進させるものであり、今後肥料・農作物・灌漑用水などの分析を含めて流域スケールでの栄養塩管理戦略の構築に資する基盤的情報を提供することが次年度以降の目標である。

引用文献

Albarède, F., & Beard, B. (2004). Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 55(1), 113-152.

Frings, P. J., Clymans, W., Jeppesen, E., Lauridsen, T. L., Struyf, E., & Conley, D. J. (2014). Lack of steady-state in the global biogeochemical Si cycle: emerging evidence from lake Si sequestration. *Biogeochemistry*, 117(2), 255-277.

- Georg, R. B., Reynolds, B. C., Frank, M., & Halliday, A. N. (2006). New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 235(1-2), 95-104.
- Goto, N., Iwata, T., Akatsuka, T., Ishikawa, M., Kihira, M., Azumi, H., ... & Mitamura, O. (2007). Environmental factors which influence the sink of silica in the limnetic system of the large monomictic Lake Biwa and its watershed in Japan. *Biogeochemistry*, 84(3), 285-295.
- Goto, N., Azumi, H., Akatsuka, T., Kihira, M., Ishikawa, M., Anbutsu, K., & Mitamura, O. (2013). Highly efficient silica sink in monomictic Lake Biwa in Japan. In *Annales de Limnologie-International Journal of Limnology* (Vol. 49, No. 2, pp. 139-147). EDP Sciences.
- Maier, E., Chaplign, B., Abelmann, A., Gersonde, R., Esper, O., Ren, J., ... & Tiedemann, R. (2013). Combined oxygen and silicon isotope analysis of diatom silica from a deglacial subarctic Pacific record. *Journal of Quaternary Science*, 28(6), 571-581.
- 西田修三, & 今岡知武. (2012). 淀川流域における複合循環系のケイ素輸送特性. *土木学会論文集 B1 (水工学)*, 68(4), I_649-I_654.
- Opfergelt, S., Eiriksdottir, E. S., Burton, K. W., Einarsson, A., Siebert, C., Gislason, S. R., & Halliday, A. N. (2011). Quantifying the impact of freshwater diatom productivity on silicon isotopes and silicon fluxes: Lake Myvatn, Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 305(1-2), 73-82.
- Reynolds, B. C., Aggarwal, J., André, L., Baxter, D., Beucher, C., Brzezinski, M. A., ... & Cardinal, D. (2007). An inter-laboratory comparison of Si isotope reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(5), 561-568.
- 田柳紗英. (2023). 本邦の温度成層型湖沼におけるケイ素の生物地球化学的動態. (東京大学大学院理学系研究科、修士論文).