

Fig. 1 Map showing the sampling site of ferromanganese crust in Lake Biwa.

①～③: Stone parts from which 3 crust samples were taken.

で200メッシュ以下に粉碎して分析試料とした。試料1は茶褐色を、試料3は黒褐色を、そして試料2は両者の中間的な色調を呈した。

2.2 元素分析

湖成鉄試料は、中性子放射化、蛍光X線及びICPにより元素分析した。中性子放射化分析は、小山らが確立したコンパレータ法 (Koyama & Matsushita, 1980; Takamatsu et al., 1985a; 高松ら、1992) を用いて京都大学原子炉実験所 (KUR) において行ない、蛍光X線分析は、希釈法を併用したコンプトン散乱内標準法 (高松・川嶋、1992) で行なった。また、ICP分析に用いる溶液試料は、粉末試料を二重のテフロン容器を備えたステンレス製の高压ポンプの中で混酸 ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-}$

HF) を用いて分解し、調製した (Okamoto & Fuwa, 1984)。分析できた元素は、Fe, Si, Mn, Al, Na, K, Ca, Mg, Ti, P, B, S, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sh, Cs, Ba, Hf, Pb, Th, U, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb 及びLuの合計37種である。

3. 結果と考察

3.1 湖成鉄の元素組成

一つの岩石の異なった3つの部位 (多分酸化還元状態が異なる) から採取した湖成鉄 (試料1～3) の元素濃度をTable 1にまとめた。湖成鉄は非常に高濃度のFeを含んだので、蛍光X線分析では、FeのNiに対する吸収効果とMnやTiに対する強調効果が大きく現れ、希釈法とコンプトン散乱内標準法を組み合わせた分析法

ではその効果を十分補正しきれなかった可能性がある。最も多量のFeを含んだ試料3で、蛍光X線分析による定量値がNiで低く、MnとTiでやや高い傾向を示したのはこのためと考えられる。またFeとMnでは、試料中の濃度が蛍光X線分析のために用意した検量線範囲を越えていた。

Table 1の結果を琵琶湖堆積物の元素濃度 (Takamatsu et al., 1985a) と比較してみると、湖成鉄は主成分元素であるFe (15～30%) とMn (0.7～5.5%) の他に、Ba (560～3800ppm) や陰イオン性の元素であるP (0.68～1.14%)、B (200～330ppm) 及びAs (700～1280ppm) などを豊富に含んでいることが分かる。また、Mn濃度の高い試料3には、V, Co, Ni, Cu及びSbなどの重金属が比較的高濃度に蓄積されている。一方、通常硬

Table 1 Elemental concentrations of ferromanganese crusts from Lake Biwa

Element	Sample			Anal. method	Element	Sample			Anal. method
	①	②	③			①	②	③	
	%	%	%			ppm	ppm	ppm	
Fe	19.9	16.2	36.5	XRF	Cs	2.2	2.7	8.3	NAA
	20.8	16.2	32.5	<u>ICP</u>	Ba	700	1350	5800	ICP
	17.7	15.0	28.0	NAA		560	1100	3820	<u>NAA</u>
Si	19.0	21.1	9.3	XRF	Hf	2.4	1.9	0.8	NAA
Mn	0.68	1.38	6.10	XRF	Pb	17	16	15	XRF
	0.75	1.55	5.51	<u>ICP</u>	Th	5.8	5.9	2.4	NAA
	0.74	1.53	4.68	NAA	U	2.3	2.5	3.0	NAA
Al	4.1	4.7	2.4	<u>XRF</u>	La	12.7	17.0	26.8	NAA
	3.9	4.0	1.7	ICP	Ce	29	34	41	NAA
Na	0.68	0.68	0.23	<u>ICP</u>	Sm	2.6	3.5	5.0	NAA
	0.62	0.57	0.17	NAA	Eu	0.4	0.7	0.9	NAA
K	2.23	2.39	0.72	<u>XRF</u>	Tb	0.8	0.3	0.8	NAA
	2.20	2.30	0.82	ICP	Yb	1.5	1.6	2.1	NAA
Ca	0.36	0.47	0.85	XRF	Lu	0.25	0.28	0.36	NAA
Mg	0.12	0.15	0.12	ICP					
Ti	0.08	0.10	0.07	XRF					
	0.08	0.09	0.05	<u>ICP</u>					
P	0.68	0.55	1.14	ICP					
	ppm	ppm	ppm						
Be	2.7	3.9	7.1	ICP					
B	200	155	330	ICP					
Sc	3.1	3.7	1.9	NAA					
V	110	145	265	ICP					
Cr	16	20	22	NAA					
Co	22	35	87	NAA					
Ni	9	21	69	XRF					
	16	33	105	<u>ICP</u>					
Cu	24	50	99	<u>XRF</u>					
	28	51	100	ICP					
Zn	73	110	215	XRF					
As	700	530	1280	<u>XRF</u>					
	650	530	1150	NAA					
Br	1.4	2.7	2.2	NAA					
Rb	96	110	31	XRF					
Sr	35	33	99	<u>XRF</u>					
	39	48	105	ICP					
Sb	3.0	4.7	9.1	NAA					

Analytical method: (XRF) X-ray fluorescence spectrometry, (NAA) neutron activation analysis. Underlined: selected as the most reliable data.

い酸に分類され (Pearson, 1963)、水圏で粘土鉱物や岩屑に含まれて存在する確率の高い元素 (Baは例外) は、湖成鉄での濃度が堆積物中よりも低く、FeやMnの酸化物には取り込まれ難いものと思われる。この様な元素の蓄積に関する傾向は、既に報告した琵琶湖の別のタイプのフェロマンガン酸化物 (以後マンガン塊と呼ぶ) で見られたもの (Takamatsu et al., 1985a) とも良く一致する。また、他の湖のフェロマンガン酸化物の中にも同様の傾向を示すものが多く、Co, Ni, Znなどの重金属は一般にフェロマンガン酸化物に良く蓄積されるし (Cronan & Thomas, 1970; Harriss & Troup, 1970; Schoettle & Friedman, 1971; Dean &

Ghosh, 1978; Moore et al., 1980)、BaやAsの蓄積もミシガン湖 (Edgington & Callender, 1970) やオネイダ湖 (Moore et al., 1980) の酸化物で報告されている。

3.2 微量元素のMn及びFe酸化物相への蓄積

Fig. 2は、湖成鉄の元素濃度をFe濃度との関連で示したものである。湖成鉄はその16~60%がHClに不溶であることから、岩屑や粘土鉱物などを相当に含んでいると考えられる。そこで、この様な混入無機物質の影響を補償する目的で、Fig. 2では元素濃度をSi比でプロットした。結果から、元素がどの鉱物相に含まれているかを推測すると共に、ホス

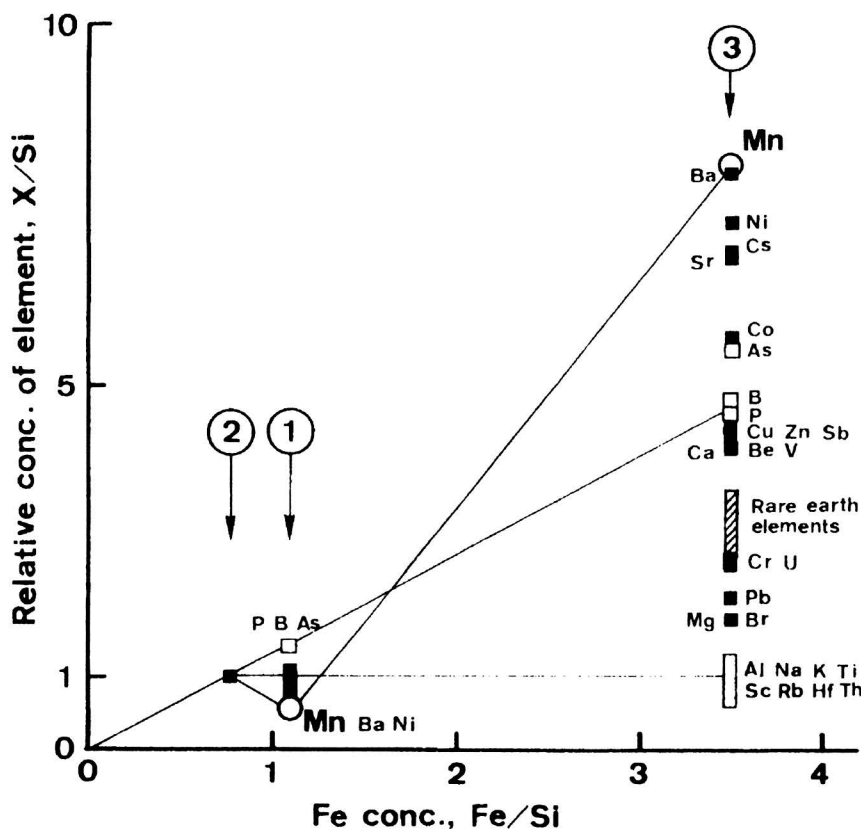


Fig. 2 Relationship between concentrations of Fe and other elements in ferromanganese crusts from Lake Biwa.

ト鉱物相の違いに基づいて元素を4群に分類することができる。

第一は、Mnとの濃度相関が高く、主にMn酸化物相に含まれると考えられる元素群で、Ba, Ni, Cs, Sr, Coなどがこれに含まれる。BaとNiは、既に述べた様に、Mn濃度の高い(Mn = 16.7%, Fe = 3.1%) マンガン塊(Takamatsu et al., 1985a)にも蓄積されている。また、NiとCoが、FeよりもむしろMnの酸化物相に選択的に蓄積される現象は、オンタリオ湖のフェロマンガン酸化物でも観察されている(Cronan & Thomas, 1972)。海洋でも、海水起源の元素が堆積物に取り込まれる時に、CoとNiは、FeよりもMnの酸化物により高濃度で分配されるし(竹松, 1985)、海水から沈澱した新鮮なMn酸化物にもこれらの元素が濃縮される(Takematsu et al., 1981, 1984)。CoとNiはまた、Mnが酸化物として沈澱する時だけでなく、沈澱生成が終了した後も水相から継続して酸化物相に取り込まれる(Takematsu et al., 1981, 1984)。さらに酸化物中では、CoとNiの一部は多分3価の状態に酸化される(Gottingen, 1980; Kawashima et al., 1986)。従って、NiとCoのMn酸化物への特異的な蓄積は、両元素のこの様な特性によるものと推測される。アルカリ金属やアルカリ土類金属は、FeよりもMnの酸化物により強く吸着し(Murray, 1975; Gray & Malati, 1979)、琵琶湖水のpH(約7.2)ではFeの酸化物には余り吸着しない(Kinniburgh et al., 1976; Cowan et al., 1991)。これらの事実とFig. 2の結果から、CsやSrも、湖成鉄中では大部分がMn酸化物相に含まれると考えられる。しかし、CsとSrは、Ba, Ni及びCoなどに比べるとMn酸化物への濃縮度が低いために、これらの元素を殆ど含まないFe酸化物で希釈されて、湖成鉄での濃度は堆積物中よりもむしろ低くなる。また、アルカリ金属やアルカリ土類金属などの同一系列の元素を比較すると、一般的には重い元素ほどMn酸化物相に濃縮され易

いと言える。この傾向は、吸着実験の結果とも良く一致している(Murray, 1975; Gray & Malati, 1979)。

第2は、Feとの濃度相関が高いことから、主にFe酸化物相に含まれると考えられる元素群である。これには、P, B及びAsなどの陰イオン性元素が含まれる。この内Asは、Mn酸化物相にも僅かに蓄積されるが、湖成鉄では、これらの元素は総じてMn酸化物には分配され難いと言える。この様なFe酸化物への陰イオンの濃縮は既に良く知られているし(例えば、Kanamori, 1965)、陰イオンがMnよりもFeの酸化物に選択的に蓄積する現象は、両酸化物の pH_{pzc} 値(Schott, 1977; McKenzie, 1981)からも予想されたことである。しかしこれは、マンガン塊のMn酸化物がAsやPを濃縮している事実(Takamatsu et al., 1985a)とは大いに異なる。湖成鉄とマンガン塊の生成環境、特に酸化還元状態が異なるために、著者らが以前に提唱した陰イオンのMn酸化物への蓄積機構(Takamatsu et al., 1985b)が湖成鉄では有効に働かなかった可能性がある。また、マンガン塊では酸化物相の殆どがMn酸化物で占められたのに対して、湖成鉄ではFe酸化物相がむしろ優占している。従って、Fe/Mn比が陰イオン性元素の分配を左右した可能性もある。

第3は、全ての試料でSi比濃度が一定している元素群で、Na, K, Rb, Al, Ti, Sc, Hf及びThなどがこれに分類される。これらの元素は、その濃度がMnやFeの酸化物量に依存しないことから、湖成鉄に16~60%も含まれた岩屑や粘土鉱物に含まれて存在すると推測される。

第4は、第1と第3のカテゴリーが共存するもので、希土類元素や主な重金属類などがこれに含まれる。希土類元素や重金属は、MnとFeのいずれの酸化物にも良く吸着するが(Kinniburgh et al., 1976; Gray & Malati, 1979)、pH 7~8の溶液中ではそれらの元素はFeよりもMnの酸化物により多量に吸着

し、Mn酸化物とFe酸化物への吸着量の比は、pHの低下に伴って益々大きくなる傾向にある (McKenzie, 1980)。海水起源のCuやZnは、先に述べたCoやNiほど顕著ではないが、堆積物に移行するときにはやはりFeよりもMnの酸化物に多く取り込まれる (竹松、1985)。琵琶湖水のpHは海水よりも1pH単位程低いので、湖水起源の希土類元素や重金属は、海洋の場合よりも更にMnの酸化物に取り込まれ易いと推測される。従って、ここに分類された元素は、主にMn酸化物と岩屑や粘土鉱物に含まれて存在すると考えられるが、後者に含まれる割合が第1群の元素よりも大きいために、Si比濃度のMnとの相関は低くなる。

3.3 元素組成から見た琵琶湖産と海成フェロマンガン酸化物の比較

琵琶湖産フェロマンガン酸化物 (湖成鉄とマンガン塊を含む) の元素組成を、既に報告されている淡水成や海成 (特に深海成) のものと比較して表2に示した。元素濃度は、それぞれの範囲内でも、酸化物の生成環境の違いなどによって大きく変わり、元素によっては二桁も変動する。そこで、琵琶湖産フェロマンガン酸化物の元素組成が海成と一般的にどの様に違うかを示すために、表2に掲げた各元素の濃度範囲の中央値を用いてプロットし、図3に示した。その結果、主成分元素のFeやMnは琵琶湖産と海成にほぼ同じ濃度で含まれた。しかし、重金属や希土類元素の濃度は琵琶湖産では海成に比べて著しく低く、その差は、希土類元素ではほぼ一桁、重金属ではほぼ二桁にも達した。また、アルカリ金属とアルカリ土類金属の内、K, Rb, Cs及びBaは、琵琶湖産と海成に同程度かもしくは前者にやや多量に (Csの場合) 含まれた。このような海成との比較において見られた琵琶湖産酸

化物の元素濃度の特徴は、他の淡水成酸化物にも共通して見られる (表2) のものである。一方、陰イオン性元素であるB, P及びAsは、海成に比べて琵琶湖産の酸化物に明かに多量に含まれた。しかしこの現象は、報告例がすくないので断定はできないが、多くの淡水成酸化物に共通したものとは言えず、むしろ琵琶湖やミシガン湖 (Edgington & Callender, 1970) などの特定の湖においてのみ見られる現象であると推測される。

重金属は既に述べた様にMnやFeの酸化物に良く吸着する (Kinniburgh et al., 1976; Gray & Malati, 1979)。特に、CuとPbは酸化物と強固な内殻錯体を形成するので、その結合はイオン強度の影響を全く受けないし (Hayes & Leckie, 1987)、海水中でも共存塩の影響を殆ど受けない (Balistrieri & Murray, 1982; Cowan et al., 1991)。海洋では、フェロマンガン酸化物は淡水中*) の1/1000程のゆっくりとした速さで生成するので (Calvert, 1978; Moore et al., 1980)。新しく沈澱生成したFeやMnの酸化物表面が水相と接している時間 (スカベンジング時間) が長く、酸化物は淡水中に比べてずっと有効に元素を捕集できる。そのため、海塩による吸着阻害を受けないCuやPbは、海成酸化物中に非常に高濃度に蓄積する。海水の高いpH (約8.0; 琵琶湖では約7.2) も重金属などの酸化物への吸着には有利であり、海成酸化物へのCuやPbの蓄積を一層促進する。また、CoとNiは、CuやPbに比べると吸着力は弱い (McKwzie, 1980)、既に述べた様に、酸化物が沈澱してしまっただけでも海水中から継続して取り込まれ、Mn酸化物相に次第に蓄積する (Takematsu et al., 1981, 1984)。この元素特性のために、長いスカベンジング時間がとりわけ有利に働き、CoやNiは海成酸化物に高濃度に蓄積されると推測される。ZnやCdも

*) 琵琶湖での生成速度は未知であるが、酸化物が非晶質であることから、その速度は他の淡水成のものと同様に相当に速いと考えられる。

Table 2 Concentration ranges of elements in freshwater and deep-sea ferromanganese deposits

Element	Freshwater*	L. Biwa**	Deep-sea***
Li(ppm)	16	-	0.6
Be(ppm)	1.0	2.7-7.1	1.0
B(ppm)	29	155-330	82
Na(%)	0.06-0.08	0.23-0.86	0.37-4.8
Mg(%)	0.9-2.2	0.12-1.01	0.9-13.2
Al(%)	-	2.4-4.9	1.2-5.3
Si(%)	-	9.3-27.3	4.0-15.1
P(%)	0.21	0.27-1.14	0.13-0.38
K(%)	0.24	0.72-2.39	0.11-2.7
Ca(%)	1.3-3.1	0.36-0.85	0.6-17.1
Sc(ppm)	0.2-27	1.9-7.5	11-31
Ti(%)	0.3	0.05-0.29	0.4-1.39
V(ppm)	127	110-265	476-700
Cr(ppm)	8.0-53	16-37	10-70
Mn(%)	1.0-50.6	0.75-16.7	1.32-41.1
Fe(%)	2.5-40.2	3.1-32.5	2.4-41.8
Co(ppm)	12-643	22-87	140-23000
Ni(ppm)	14-2385	9-340	190-20000
Cu(ppm)	1.2-1314	24-99	280-16000
Zn(ppm)	30-1996	73-215	50-8060
As(ppm)	26-345	530-1280	65-220
Br(ppm)	1.0-16.7	1.4-14.3	40
Rb(ppm)	40	31-110	5-60
Sr(ppm)	<100-360	33-103	320-980
Cd(ppm)	0.62-10.5	-	10
Sb(ppm)	0.46-6.65	3.0-9.1	30
Cs(ppm)	-	2.2-8.3	0.6-1.3
Ba(ppm)	310-65800	560-3820	500-2500
La(ppm)	5.9-78	12.7-26.8	63-514
Ce(ppm)	24-271	29-41	113-2126
Nd(ppm)	-	28	68-596
Sm(ppm)	2.0-22.4	2.6-5.0	18-114
Eu(ppm)	0.3-15	0.4-0.9	4.0-24
Tb(ppm)	7.0	0.3-0.8	3.2-19
Yb(ppm)	6.0	1.5-2.1	8.3-54
Lu(ppm)	-	0.25-0.36	1.4-9.3
Hf(ppm)	-	0.8-2.4	6.1-9.8
Pb(ppm)	24-66	15-26	60-3600
Th(ppm)	-	2.4-9.2	3.0-150
U(ppm)	-	2.3-4.9	2.6-17

*: includes the data from Lake Michigan, Lake Ontario, Lake Oneida, Grand Lake, Ship Harbor Lake, Mosque Lake, Lake George, Lake Champlain and several Canadian lakes. Ref.: D.E. Edgington and E. Callender, Earth and Planetary Sci. Lett., 8, 97(1970); D.S. Cronan and R.L. Thomas, Can. J. Earth Sci., 7, 1346(1970); D.S. Cronan and R.L. Thomas, Geol. Soc. Am. Bull., 83, 1493(1972); W.S. Moore, et al., Earth and Planetary Sci. Lett., 46, 191(1980); W.E. Dean and S.K. Ghosh, J. Res. U.S. Geol. Surv., 6, 231(1978).

** : includes the data on L. Biwa crusts (this study) and Mn-deposits (T. Takamatsu et al., Jap. J. limnol., 46, 115(1985).

*** : Ref.: G. Arrhenius, /n: The Sea (ed. M.N.Hill), Vol.3, Wiley, New York (1963).; F.T. Manheim, /n: Symposium on Marine Chemistry, Occasional Publ., No.3-1965, Univ. Rhode Island, Kingston, (1965); R. Chester, In: Chemical Oceanography (eds. J.P. Riley and G. Skirrow), Vol.2, Academic Press, London, pp.23, (1965); J.S. Tooms, et al., Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev., 7, 49(1969); W.E. Dean, et al., /n: The Origin and Distribution of Manganese Nodules in the Pacific and Prospects for Exploration (ed. M. Morgenstein), NSF-IDOE, Washington, D.C., pp.13, (1973); J.L. Mero, /n: The Mineral Resources of the Sea, Elsevier Press, (1965); D.S. Cronan, J. Geophy. Res., 80, 3831(1975); S.E. Calvert and N.B. Price, Mar. Chem., 5, 43(1977); D.D. Piper, Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 1007(1974); T. Kraemer and J.C. Schornick, Chem. Geol., 13, 187(1974); J. Korkisch and I. Steffan, Anal. Chim. Acta, 90, 151(1977); E.D. Goldberg and E. Picciotto, Science, 121, 613(1955); W.M. Sackett, Science, 154, 646(1966); R.J. Sparks, et al., New Zealand J. Sci., 16, 643(1973); G.P. Glasby, et al., Geochem. J., 12, 229(1978); N.M. Strakhov, et al., Litol. Polez. Iskop., 1967, 3(1967).

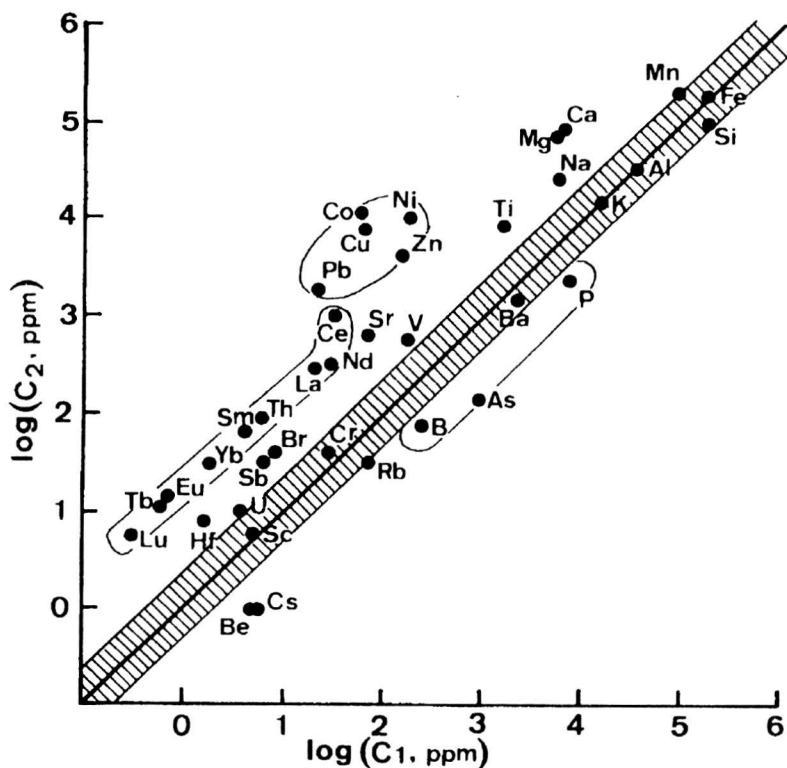


Fig. 3 Comparison of medium concentrations of elements in ferromanganese deposits from Lake Biwa and deep-sea. Shaded part: degree of Mn deviation from 1:1 line (the elements plotted in this area was considered same in concentration in both deposits). C_1 and C_2 : concentrations of elements in Lake Biwa and deep sea deposits, respectively.

内殻錯体を形成して酸化物と結合するので、その結合はイオン強度の影響を受けない (Hayes & Leckie, 1987)。しかし、その結合力は、CuやPbに比べると弱く、しかもこれらの元素は海水中でCl錯体を形成する。そのため、ZnやCdの酸化物に対する吸着率は、海水中ではCl (Millward, 1980; Millward & Moore, 1982) の他、Mg (Balistrieri & Murray, 1982) やCa (Cowan et al., 1991) にも影響されて、淡水中よりも低くなる。これを反映して、Znの海成酸化物への蓄積は他の2価重金属に比べるとやや少ないし、最も安

定なCl錯体を生成するCd (海水中では、95%以上がCl錯体で存在) の濃度は、海成と琵琶湖産ではほぼ同じになる。希土類元素の酸化物への吸着がイオン強度や海塩によってどのような影響を受けるかは知られていない。しかし、希土類元素は重金属と同様に酸化物に強く結合すること (Shiao et al., 1981; Koepenkaströper et al., 1991)、またCl錯体を生成しないことなどから、海塩に余り阻害されことなく酸化物に吸着できると推測される。従って、これらの元素も重金属と同様に生成速度の遅い海成の酸化物により高濃度に蓄積

する。アルカリ金属とアルカリ土類金属のFeやMn酸化物への吸着は、イオン強度や海塩の影響を著しく受ける (Hayes & Leckie, 1987)。しかし、これらの元素は、CsとBaは例外として、通常海水には淡水の100倍以上も含まれているので (杉村、1972)、海塩による吸着阻害は見かけ上はかなり補償される。特に、イオン強度や海塩の影響を比較的受けにくいアルカリ土類金属では、この効果が明瞭に現れる。Mg, Ca及びSrが琵琶湖産よりも海成の酸化物に高濃度で存在するのはこのためである。一方、CsとBaでは海水中の濃度が淡水の高々10培程度であるので (杉村、1972; Sugiyama et al., 1992)、海塩による吸着阻害効果ははっきりと現れ、海成酸化物への濃縮度が低くなると考えられる。B, P及びAsは、環境では酸素酸陰イオンとして挙動し、Feの酸化物とは内殻錯体を形成して強く結合する。従って、これらの結合も重金属と同様にイオン強度の影響を殆ど受けないとされている (Hayes et al., 1988)。しかし、海水に多量に含まれるCl⁻, SO₄²⁻及びCO₃²⁻などのイオンは実際にはB, P及びAsの酸化物への吸着をある程度阻害する可能性があるし (Balistrieri & Murray, 1982; Hawke et al., 1989)、海水の高いpH (琵琶湖水に比べて) は、重金属などに対するのとは対照的に、陰イオン性元素の酸化物への吸着を抑制する。海洋では、これらの吸着阻害効果が、長いスカベンジング時間による蓄積効果を上回った結果として、酸化物中のB, P及びAsの濃度が琵琶湖産での濃度より低くなったと推測される。

謝辞

湖成鉄の採取に当っては、京都大学防災研究所の横山康二氏にご協力頂いた。またICP分析は、国立環境研究所の西川雅高博士の指導を得て行なった。ここに深謝申し上げる。

引用文献

- Balistrieri, L. S. & J. W. Murray (1982) The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1253-1265.
- Calvert, S. E. (1978) Geochemistry of oceanic ferromanganese deposits. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, 290, 43-73.
- Calvert, S. E. & N. B. Price (1977) Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, 5, 43-74.
- Cowan, C. E., J. M. Zachara & C. T. Resch (1991) Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 437-446.
- Cronan, D. S. & R. L. Thomas (1970) Ferromanganese concretions in Lake Ontario. *Can. J. Earth Sci.* 7, 1346-1349.
- Cronan, D. S. & R. L. Thomas (1972) Geochemistry of ferromanganese oxide concretions and associated deposits in Lake Ontario. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 83, 1493-1502.
- Dean, W. E. & S. K. Ghosh (1978) Factors contributing to the formation of ferromanganese nodules in Oneida Lake, New York. *J. Res. U. S. Geol. Surv.*, 6, 231-240.
- Dean, W. E. & P. E. Greeson (1979) Influences of algae on the formation of freshwater ferromanganese nodules, Oneida Lake, New York. *Arch. Hydrobiol.*, 86, 181-192.
- Edgington, D. N. & E. Callender (1970) Minor element geochemistry of Lake Michigan ferromanganese nodules. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 8, 97-100.
- Gottingen, H. R. (1980) Fixation of metals on hydrous manganese and iron oxide phases in marine Mn-Fe-nodules and sediments. *Chem. Erde*, 39, 97-132.
- Gray, M. J. & M. A. Malati (1979) Adsorption from aqueous solution by δ -manganese

- dioxide I. adsorption of the alkaline-earth cations. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 29, 127-134.
- Harriss, R. C. & A. G. Troup (1970) Chemistry and origin of freshwater ferromanganese concretions. *Limnol. Oceanogr.*, 15, 702-712.
- Hawke, D., P. D. Carpenter & K. A. Hunter (1989) Competitive adsorption of phosphate on goethite in marine electrolytes. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 187-191.
- Hayes, K. F. & J. O. Leckie (1987) Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 115, 564-572.
- Hayes, K. F., C. Papelis & J. O. Leckie (1988) Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 125, 717-726.
- Kanamori, S. (1965) Geochemical study of arsenic in natural waters - III. The significance of ferric hydroxide precipitate in stratification and sedimentation of arsenic in lake waters. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 13, 46-57.
- Kawashima, M., Y. Tainaka, T. Hori, M. Koyama & T. Takamatsu (1986) Phosphate adsorption onto hydrous manganese (IV) oxide in the presence of divalent cations. *Water Res.*, 20, 471-475.
- Kinniburgh, D. G., M. L. Jackson & J. K. Syers (1976) Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 796-799.
- Koepenkastrup, D., E. H. Decarlo & M. Roth (1991) A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 152, 337-346.
- Koyama, M. & R. Matsushita (1980) Use of neutron spectrum sensitive monitors for instrumental neutron activation analysis. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 58, 235-243.
- Ljunggren, P. (1953) Some data concerning the formation of mangiferous and ferriferous bog ores. *Geol. Foren. Stockholm Forth.*, 75, 277-298.
- McKenzie, R. M. (1980) The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.*, 18, 61-73.
- McKenzie, R. M. (1981) The surface charge on manganese dioxides. *Aust. J. Soil Res.*, 19, 41-50.
- Millward, G. E. (1980) The adsorption of cadmium by iron (III) precipitates in model estuarine solutions. *Environ. Tech. Lett.*, 1, 394-399.
- Millward, G. E. & R. M. Moore (1982) The adsorption of Cu, Mn and Zn by iron oxyhydroxide in model estuarine solutions. *Water Res.*, 16, 981-985.
- Moore, W. S., W. E. Dean, S. Krishnaswami & D. V. Borole (1980) Growth rates of manganese nodules in Oneida Lake, New York. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, 191-200.
- 森川光郎・立川正久 (1965) 琵琶湖の堆積物の研究. その一; 葛龍尾崎附近産湖成鉄. 滋賀大紀要、16, 31-37.
- Murray, J. W. (1975) The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 505-519.
- Okamoto, K. & K. Fuwa (1984) Low-contamination digestion bomb method using a teflon double vessel for biological material. *Anal. Chem.*, 56, 1758-1760.
- Person, R. G. (1963) Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539.
- Schoettle, M. & G. M. Friedman (1971) Fresh water iron-manganese nodules in Lake George, New York. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 82, 101-110.
- Schott, H. (1977) Relationship between zero

- point of charge and solubility product for hydroxides of polyvalent cations. *J. Pharm. Sci.*, 66, 1548-1550.
- Shiao, S-Y., Y. Egozy & R.E. Meyer (1981) Adsorption of Cs (I), Sr (II), Eu (III), Co (II) and Cd (II) by Al_2O_3 . *J. Ionorg. Nucl. Chem.*, 43, 3309-3315.
- 杉村行勇 (1972) 海底に存在する物質の化学。堆積物の化学、海洋科学基礎講座 12(三宅 泰雄編)、東海大学出版会、31-166.
- Sugiyama, M., T. Hori, S. Kihara & M. Matsui (1992) A geochemical study on the specific distribution of barium in Lake Biwa, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 597-605.
- Takamatsu, T., M. Kawashima, R. Matsushita & M. Koyama (1985a) General distribution profiles of thirty-six elements in sediments and manganese concretions of Lake Biwa. *Jap. J. Limnol.*, 46, 115-127.
- Takamatsu, T., M. Kawashima & M. Koyama (1985b) The role of Mn^{2+} -rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Res.*, 19, 1029-1032.
- 高松武次郎・川嶋宗継 (1992) 蛍光X線分析法、海洋化学序説 (藤永太一郎編)、第8章、京都大学出版会、印刷中。
- 高松武次郎・川嶋宗継・増澤敏行 (1992) 放射化分析法、海洋化学序説 (藤永太一郎編)、第8章、京都大学出版会、印刷中。
- Takematsu, N., Y. Sato & S. Okabe (1981) The partition of minor transition metals between manganese oxides and seawater. *J. Oceanogr. Soc. Jap.*, 37, 193-197.
- Takematsu, N., Y. Sato & S. Okabe (1984) The formation of todorokite and birnessite in seawater pumped from under ground. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1099-1106.
- 竹松伸 (1985) 溶存成分の固相への移行過程、海洋の動態 (梶浦欣二郎編)、第4章、恒星社厚生閣、268-279.