

## 日本海東部の海底堆積物中の微量セレンの地球化学的研究

寺島 滋<sup>1</sup>・今井 登<sup>1</sup>・池原 研<sup>1</sup>・片山 肇<sup>1</sup>・  
岡井貴司<sup>1</sup>・御子柴(氏家)真澄<sup>1</sup>・太田充恒<sup>1</sup>

Shigeru Terashima, Noboru Imai, Ken Ikehara, Hajime Katayama, Takashi Okai, Masumi (Ujii) Mikoshihara and Atsuyuki Ohta (2005) Geochemistry of selenium in marine sediments from the eastern part of the Japan Sea. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 56(9/10), p.325 - 340, 10 figs., 4 tables, 2 appendixes.

**Abstract:** A total of 215 marine sediments collected from the eastern part of the Japan Sea were analyzed for selenium (Se) by continuous hydride generation and atomic absorption spectrometry. The average Se content of surface samples ( $0.60 \pm 0.45$  ppm,  $n=81$ ) and core samples ( $1.88 \pm 2.19$  ppm,  $n=134$ ) is clearly higher than that of the crustal abundance (0.12 ppm). In the case of surface samples, the Se is generally enriched in the fine sediment fraction than coarse one and positively correlated with the water depth of the sampling station and organic carbon and total sulfur contents. It is considered that major Se forms are organic Se and elemental Se for the surface samples and organic Se for the core samples. The recent anthropogenic inputs to the Se content of the studied sample are estimated to be negligible. The considerable enrichment of Se in the dark layers of D1 and D2, which exist in the core samples collected at approximately 600 m water depth or deeper in the Japan Sea, is assumed mainly due to the reduction of Se (IV) and Se (VI) in seawater under reduced environments. It has been concluded that the geochemical behavior of Se in marine sediments is controlled mainly by the mode of occurrence, supply of Se to the seawater, redox conditions of environments, biological productivity and formation with migration of volatile Se compounds. The vertical profiles of Se in the core samples should be suitable as a geochemical indicator of the past sedimentary environments.

**Keywords:** marine sediment, surface sample, core sample, Se, geochemical behavior, redox condition, sedimentary environment, the Japan Sea

### 要 旨

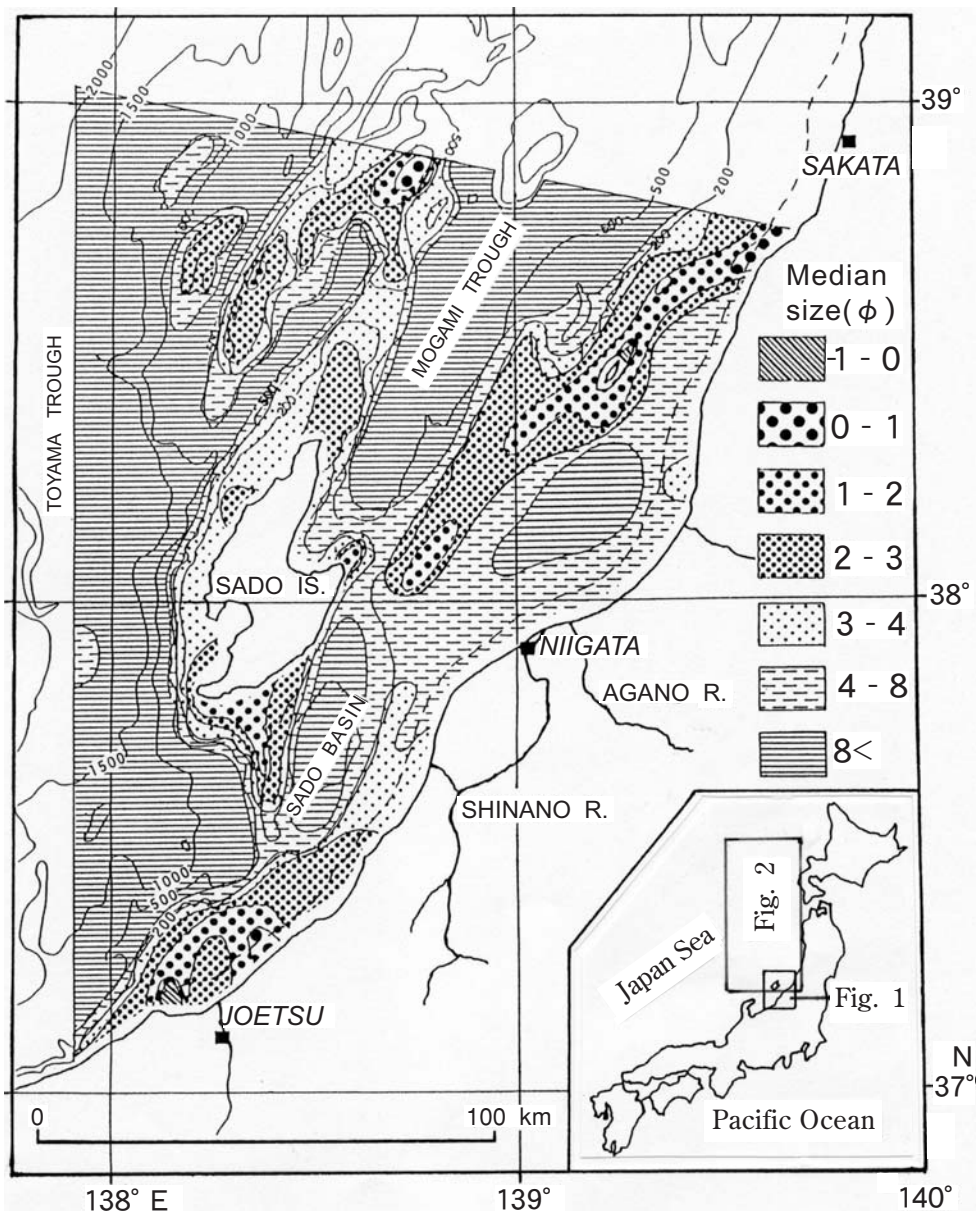
海底堆積物中セレン (Se) の地球化学的挙動を解明するため、日本海東部で採取した表層試料と柱状試料を分割して得た合計215試料中のSeを連続水素化物生成原子吸光法で分析した。表層試料中Se濃度の平均値は、 $0.60 \pm 0.45$  ppm ( $n=81$ ) で、粗粒堆積物よりも細粒堆積物が高く、概括的には採泥点の水深の増加に伴って高濃度になり、有機炭素 (Org.C)、全硫黄 (T.S) 濃度との間に強い正相関がある。Seは、亜セレン酸塩態、セレン酸塩態、元素態、硫化鉄態、有機物態等の形態で存在するが、表層試料では元素態と有機物態が卓越し、柱状試料では有機物態の割合が多いと考えられた。今回分析した試料に関しては、人為的汚染によるSe濃度の増加はないと考えられた。柱状試料中Se濃度の平均値は $1.88 \pm 2.19$  ppm ( $n=134$ ) で表層試料よりも約3倍高いが、これは日本海が還元的环境下にあった時代の堆積物に高濃度のSe (最高11.93 ppm) が含有されるためである。日本海深部の柱状試料中Se、Org.C、T.S等の濃度は、海洋の酸化-還元環境、外洋水の流入の有無、気候変化に伴う生物生産量やガス状Se化合物発生量の増減等の影響で変動する。柱状試料中のSe濃度は、

Org.CやT.S濃度と同様に古堆積環境を解明するための指標として有用であろう。

### 1. はじめに

セレン (Se) は、動植物の微量必須元素の一つであるが、過剰摂取は有害であり、諸外国ではSeの欠乏や過剰摂取に起因する被害が知られている (山田, 1994)。現在、海底堆積物中Se濃度に関する環境基準値等は設定されていない。しかし、堆積物中のSeは魚介類や海藻類を通じて人体に取り込まれる可能性があるため、濃度の把握と挙動の解明は重要な課題である。これまでに汽水域-淡水域の堆積物中Seの挙動は研究されている (Oremland *et al.*, 1990, Masscheleyn *et al.*, 1990, Velinsky and Cutter, 1991, Peters *et al.*, 1999) が、海底堆積物に関する研究例は今回調査した海域では見られなかった。Seは通常天然硫黄に含まれたり、金属のセレン化物として硫化鉱物に伴って産出するなど硫黄と密接な関係を有している。日本海深部の堆積物には高濃度の硫黄を含む堆積層が知られており (Masuzawa and Kitano, 1983, Masuzawa *et al.*, 1992)、この堆積層におけるSeの挙動解明も重要である。

<sup>1</sup>地質情報研究部門(Institute of Geology and Geoinformation, GSJ)



第1図 新潟沖海域における表層堆積物の粒度分布。

Fig. 1 Size distribution map of the studied surface sediments, off Niigata (after Katayama *et al.*, 1991). The  $\phi$  unit of 0, 2, 4 and 8 means 1.0, 0.25, 0.0625 and 0.0039 mm, respectively.

現在地質情報研究部門では、環境省の環境保全研究委託費による日本の全沿岸海域を対象とした地球化学図の作成計画「日本沿岸海域地球化学図による有害元素等のバックグラウンドと環境汚染評価手法の高度化に関する研究(今井 登グループ長)」を実施中である。この研究では、微量有害元素を含む約50元素を分析・解析対象としている。しかし、Seに関しては無機酸で分解処理した試料溶液を直接分析装置に導入する通常のICP発光分析法やICP質量分析法における分析感度が不十分であるため現時点では分析対象元素に入っていない。連続水素化物発生・原子吸光法(Terashima and Imai, 2000)によれば、海底堆積物中のSeが簡便かつ高感度で分析できる。

本手法により日本海東部で得られた表層試料、柱状試料中のSeを分析し、基礎的データを蓄積するとともに、地球化学的挙動を研究した結果を報告する。

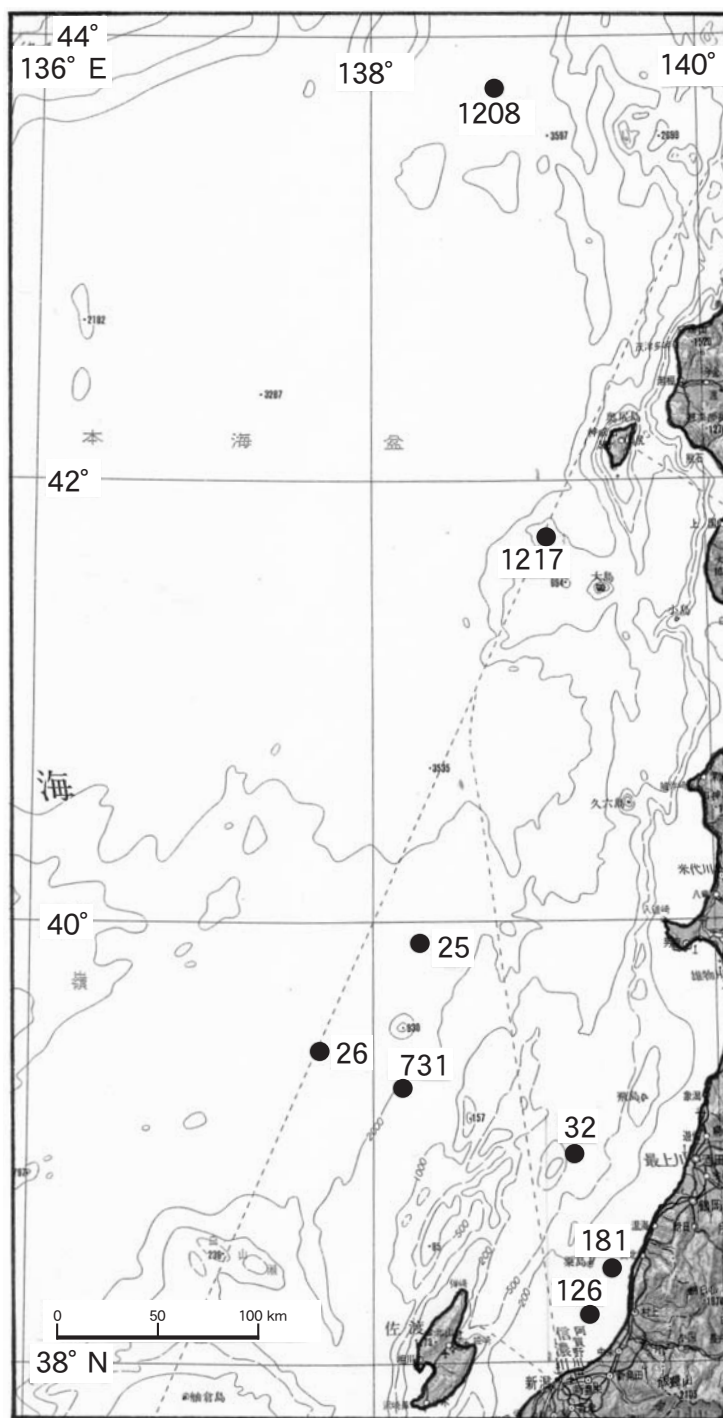
## 2. 調査海域の概要

表層堆積物は、新潟県沖日本海の東経約138°以東、北緯39°以南の海域で採取された(第1図)。最大水深は北西部の富山トラフにあり、約2,000 mである。佐渡島北東側の最上トラフ及び同島南方の佐渡海盆には周辺よりも水深が大きい海域があり、ここでは500 mを超えている。採取した堆積物の中央粒径値に基づく底質分布



図(片山ほか, 1991, 1994; 第1図)によれば, 全体的には水深の浅い水域には砂質・シルト質堆積物が分布し, 水深が500 mを超える水域には $8\phi$  (0.0039 mm) よりも細粒の粘土質堆積物が分布する. 例外的に信濃川, 阿賀野川が流入する新潟市の北方には水深が100 m 前後であるにもかかわらず両河川から供給されたと考えられる $8\phi$  よりも細粒の堆積物が分布している. 日本海では, 続成作用に伴って還元的な堆積層から溶出したマンガン (Mn) が, 酸化環境下にある堆積物の表層に茶褐色層として濃集する場合があります (Yin *et al.*, 1989; 寺島・片山, 1993), 今回分析対象とした表層試料では富山トラフの水深1,000 m以深と最上トラフ, 佐渡海盆の一部試料で Mn の濃集が認められた.

柱状試料は, 新潟市北方の水深80 m 前後の沿岸域から北海道西方の日本海盆北部に至る広い海域で採取された(第2図). 本海域では, 現在は黒潮の分流である対馬暖流が南から北へ流れている. 対馬暖流の主流は津軽海峡から太平洋へ流出し, 残りは更に北上してその一部は宗谷海峡からオホーツク海へと流出する. 日本海と外海を繋ぐ海峡の水深が約130 m 以下であるため太平洋の深層水の流入はなく, 日本海固有水と呼ばれる深層水が形成されている. 日本海の堆積環境は, 氷期と間氷期が繰り返された第四紀後期には主として気候変化に起因する汎世界的な海水準変動の影響を受けて海水の塩分や海流方向等が劇的に変化し, その変化は堆積物の層相や元素濃度, 同位体比等の変化として記録されている(例えば大場ほか, 1980, Tada *et al.*, 1992, Ikehara *et al.*, 1994, 大場ほか, 1995, 奥村ほか, 1996, 中嶋ほか, 1996, 池原ほか, 1996, 多田, 1997, Crusius *et al.*, 1999, Ishiwatari *et al.*, 1999). 日本海深部の泥質堆積物に認められる特徴的な層相変化は明色と暗色の堆積層が周期的に繰り返されることであり, 本研究では寺島ほか(1998)の重金属やOrg.C, T.Sの分析結果等から特に重要と考えられる最上位の薄い暗色層(以下D1と略記, 約10,500年前の新ドリラス紀に形成されたと考えられる堆積層, Ikehara *et al.*, 1994)と2番目の厚い暗色層(D2と略記, 約15,000~23,000年前の最終氷期最盛期に形成, 同)を中心にSeの地球化学的挙動を研究した. なお, 新潟市北方の採取地点番号(以下St.No.で表示)126, 181における堆積速度は他よりも20倍以上速いために暗色層は認められないが, これら



第2図 日本海東部における柱状試料の採取位置.

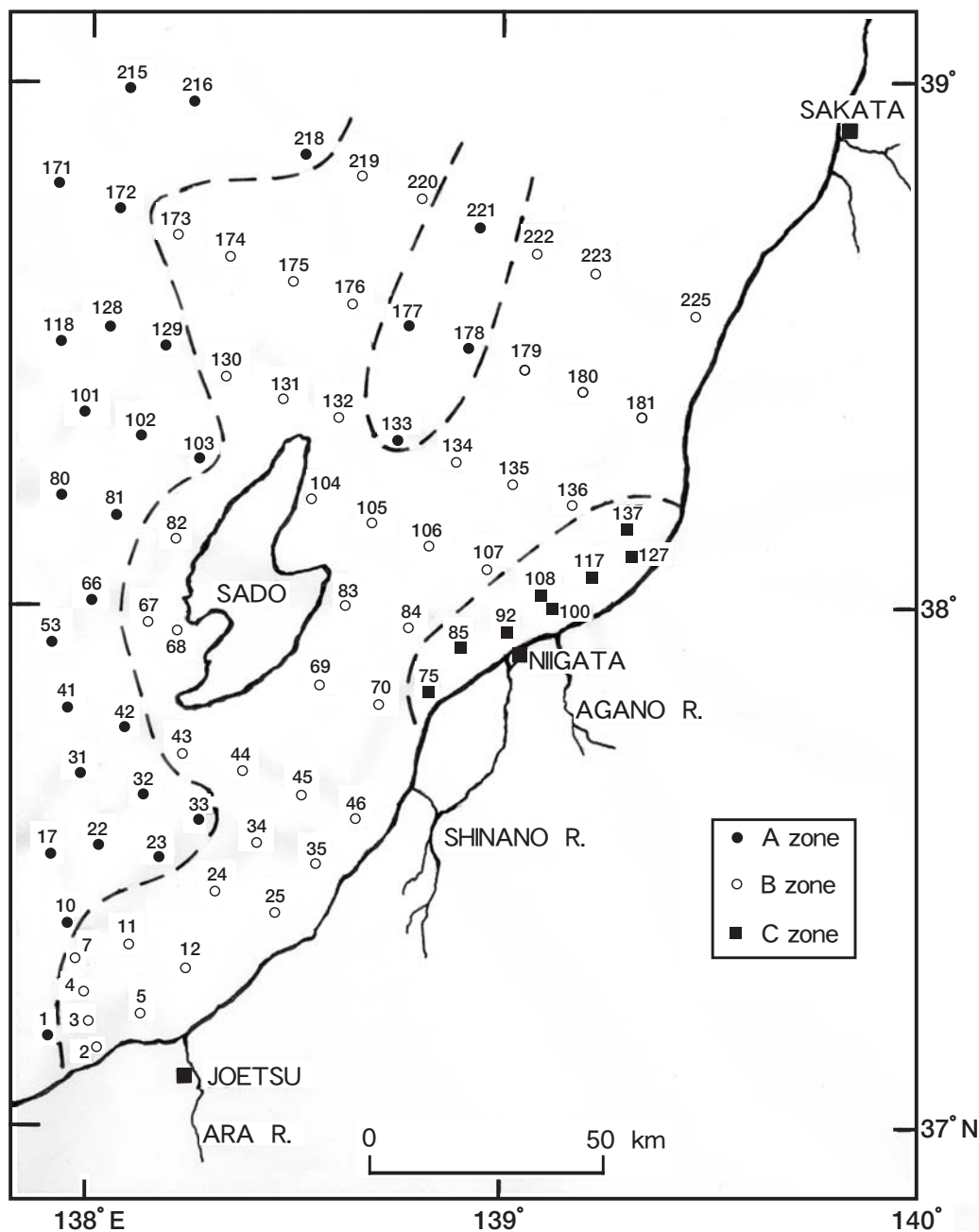
Fig. 2 Sampling stations for core samples from the eastern part of the Japan Sea.

は近年における人為的な影響の評価が主目的である.

### 3. 試料及び分析方法

#### 3.1 表層試料

表層試料の採取地点を第3図に, 各地点の水深と堆積物の粒度組成を基に粘土-粗粒砂に区分された結果(片山



第3図 新潟沖海域における表層試料の採取位置.

Fig. 3 Sampling stations for surface samples in the off Niigata. The study area is divided into three subareas A to C. Location numbers correspond to the sample number in Appendix Table A-1.

ほか, 1991) を第A-1表に示した. 調査海域内における Se の地球化学的挙動を把握するため, 主として試料採取地点の水深を基準にA-Cゾーンに区分した(第3図). Aゾーンは水深600 m以深の海域であり, 調査海域西部の陸棚斜面-富山トラフ及び最上トラフの南部が含まれ, 試料の大部分は粘土である. Bゾーンは水深600 m以浅の海域であり, 粘土から粗粒砂まで種々の堆積物が含まれるが, 主体はシルト-細粒砂である. Aゾーンは信濃川, 阿賀野川の河口に近い水深35~74 mの水域で採

取されたものでいずれもシルトである. 各試料はグラブ採泥で得られた表層部2~3 cmをプラスチック容器に入れて持ち帰り, その約40 gを分取して約80 °Cで乾燥し, めのう粉碎機で約100メッシュ以下に粉碎して分析試料とした.

### 3.2 柱状試料

試料の採取位置は第2図に示されている. 柱状試料の採取において, ピストンコアラやグラビティーコアラを

使用すると最上位の堆積層にみだれが生ずる場合があり、そのような試料では近年における人為的な影響評価は困難である。そこで、新潟市の北方のSt-126, 181の試料はボックスコアで採取し、その他の試料ではグラビティコアを使用した。試料は深度別に2~5 cm毎に分割後、上記と同様乾燥、粉碎した。各柱状試料の詳細は池原ほか(1996)、中嶋ほか(1996)、寺島ほか(1998)等に示されており、概要は以下のようにまとめられる。

St-126のコア長は36 cm, 181のそれは42 cmであり、いずれも均質なシルト層から成り、全堆積期間をとおして顕著な堆積環境変化はなかったと考えられる。

St-32は、佐渡島の北東約100 kmの最上トラフ中部の水深637 m地点にある。本試料の上部は生物攪乱の著しい均質な泥質堆積物であり、深度100 cm以深に葉理の発達した部分が認められ、D1は105~111 cm, D2は180~260 cmの層準にある(第A-2表参照、以下同様)。

St-731は、佐渡島の北約100 kmの大和海盆に近い佐渡海嶺の斜面上の水深1,776 m地点にある。本試料の上位は灰色・オリーブ灰色の粘土で、その下位には有孔虫殻を含む葉理の発達した粘土、葉理は発達せず暗明色の濃淡を繰り返す粘土層から成り、D1は深度92~96 cm, D2は133~200 cmにある。

St-1208は、日本海盆の北部、水深3,435 mに位置する。コア長は671 cmで最下部の年代は約17万年前と考えられるが、Seの分析はD1, D2を含む上位150 cmについて実施した。表層部約40 cmの酸化層を除けば灰色系の粘土層を主体とし、暗色層と薄い緑色層とが挟在する。本地点は陸域から遠く離れているため他の地点よりも堆積速度が遅く、D1は深度52~58 cmに、D2は90~132 cmにある。

St-1217は、渡島大島の北西約30 kmの松前海台の北側斜面に位置する。表層の薄い酸化層(約5 cm)の下に厚い火山灰が挟在し、その下にオリーブ系色調の粘土質堆積物が続く。D1は深度107~111 cmに、D2は157~219 cmにある。

St-25, 26は佐渡島の北方の大和海盆に位置する。上記の各柱状試料の分析結果から、Se濃度はD2よりもD1で高いことがわかったので、D1とその上下の層準のみを分析することにした。St-25におけるD1の深度は138~140 cm, St-26のそれは76~79 cmである。

### 3.3 分析方法

分析試料0.1 gをテフロンビーカー(50 ml)に採り、フッ化水素酸4 ml, 過塩素酸2 ml, 硝酸2 ml, 鉄溶液(Fe 1 mg/ml, 塩化第二鉄を約0.1 M塩酸に溶解したもの)1 mlを加え、加熱分解し、乾固近くまで濃縮した。塩酸(1+1)5 mlを加え、時計皿でふたをし、約130℃の熱板上で約30分間加熱してSe(VI)をSe(IV)に還元した。目盛り付き試験管(10 ml)に移し入れ、水で

正しく10 mlとした。以下連続水素化物発生-原子吸光法(Terashima and Imai, 2000)でSeを定量した。

## 4. 結果

表層試料についてSeを分析した結果を第A-1表に、柱状試料のそれを第A-2表に示した。第A-1表には、参考までに堆積物の粒度組成を示す指標としての粘土含有率と堆積物の主成分を代表する元素としてのアルミニウム(Al)、鉄(Fe)濃度、続成作用に伴う元素の濃集挙動を評価するためのMn濃度、海底表層堆積物においてSeと挙動が類似するOrg.C, T.S濃度(寺島・片山, 1993;一部は未公表データ)等が示してある。また、新潟沖海底堆積物における白金(Pt)、パラジウム(Pd)の地球化学的な研究結果は既に発表した(Terashima et al., 1993)が、個々の分析値は未公表である。バックグラウンドレベルのPt, Pdの分析値は貴重なので、これらも第A-1表に含めてある。柱状試料についての参考データとしては、Fe, Mn, Org. C, T. S濃度を示した。また、表層試料、柱状試料について測定項目間の相関係数を求めた結果を第1, 2表に示した。

### 4.1 表層試料

表層試料におけるSeの水平方向の濃度分布図によれば、概括的には水深の小さい海域で低濃度、大きい海域で高濃度を示し(第4図)、海域別Se濃度の平均値においてもCゾーン(0.21 ppm, n=8), Bゾーン(0.38 ppm, n=44), Aゾーン(1.03 ppm, n=29)の順に増加する(第3表)。そして採泥点の水深とSe濃度の間には $r=0.73$ の正相関がある(第1表)。しかし、全試料について採泥点の水深とSe濃度との関係をプロットした第5図によれば、水深1,000 m以下の場合には水深の増加に伴ってSe濃度も増加するが、1,000 m以上では水深が大きくなるとSe濃度は減少する(第5図, A)。Se濃度と粘度含有率, Org.C, T.S濃度の間には強い正の相関( $r \geq 0.83$ , 第1表)があり、全測定値をプロットした第5図B-Dにおいても例外的試料はわずかである。幾つかの微量元素、例えばCu, Au, Pd等の場合は信濃川、阿賀野川の河口に近いCゾーンで明らかな高濃度が得られた(寺島・片山, 1993, Terashima et al., 1993)が、Seについてはその傾向は認められない。

### 4.2 柱状試料

柱状試料では、SeとOrg.C濃度の間には強い正相関( $r=0.81$ , 第2表)があるが、他成分との関係は不明瞭( $r \leq \pm 0.26$ )である。第6図は、新潟市の北方で得られたSt-126, 181についてSe等7成分の鉛直濃度分布を示したものである。Hg, Zn等の濃度は、全体として下層部よりも表層部で高いが、Seについては最下位の試料が



第1表 表層試料における分析項目間の相関関係.

Table 1 Correlation coefficient matrix for studied surface samples (n=81).

	W. D.	Clay	Pt	Pd	Au	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Org. C	T. S
Clay	0.68														
Pt	0.46	0.53													
Pd	0.49	0.64	0.59												
Au	0.11	0.04	0.02	0.08											
Al	0.07	0.31	0.00	0.13	0.09										
Fe	-0.22	-0.39	-0.19	-0.29	-0.21	-0.01									
Mn	0.74	0.51	0.43	0.52	0.02	-0.02	-0.16								
Cu	0.65	0.82	0.56	0.86	0.22	0.29	-0.41	0.55							
Pb	0.69	0.79	0.41	0.59	0.11	0.07	-0.22	0.62	0.74						
Zn	0.09	0.35	0.24	0.54	-0.09	0.43	0.22	0.12	0.56	0.45					
Co	0.15	0.03	0.09	0.11	-0.09	0.41	0.40	0.15	0.17	0.12	0.47				
Ni	0.57	0.45	0.26	0.38	-0.07	0.42	-0.12	0.23	0.47	0.40	0.33	0.42			
Org. C	0.57	0.85	0.51	0.71	0.26	0.09	-0.57	0.44	0.82	0.73	0.25	-0.21	0.25		
T. S	0.67	0.89	0.56	0.75	0.12	0.07	-0.50	0.56	0.86	0.78	0.31	-0.05	0.35	0.91	
Se	0.73	0.87	0.47	0.57	0.16	0.11	-0.40	0.54	0.70	0.69	0.12	-0.14	0.35	0.84	0.83

第2表 柱状試料における分析項目間の相関関係.

Table 2 Correlation coefficient matrix for studied core samples (n=134).

	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Org. C	T. S
Mn	-0.04								
Cu	0.12	0.39							
Pb	-0.29	-0.21	0.04						
Zn	0.08	0.31	0.30	-0.14					
Ni	0.30	0.52	0.63	0.04	0.47				
Cr	0.01	-0.36	-0.10	-0.02	0.17	0.02			
Org. C	-0.08	-0.21	0.07	-0.10	0.14	0.02	0.21		
T. S	0.56	-0.14	-0.17	-0.48	0.10	0.00	0.18	0.05	
Se	0.08	-0.15	0.22	-0.23	0.26	0.03	0.13	0.81	0.11

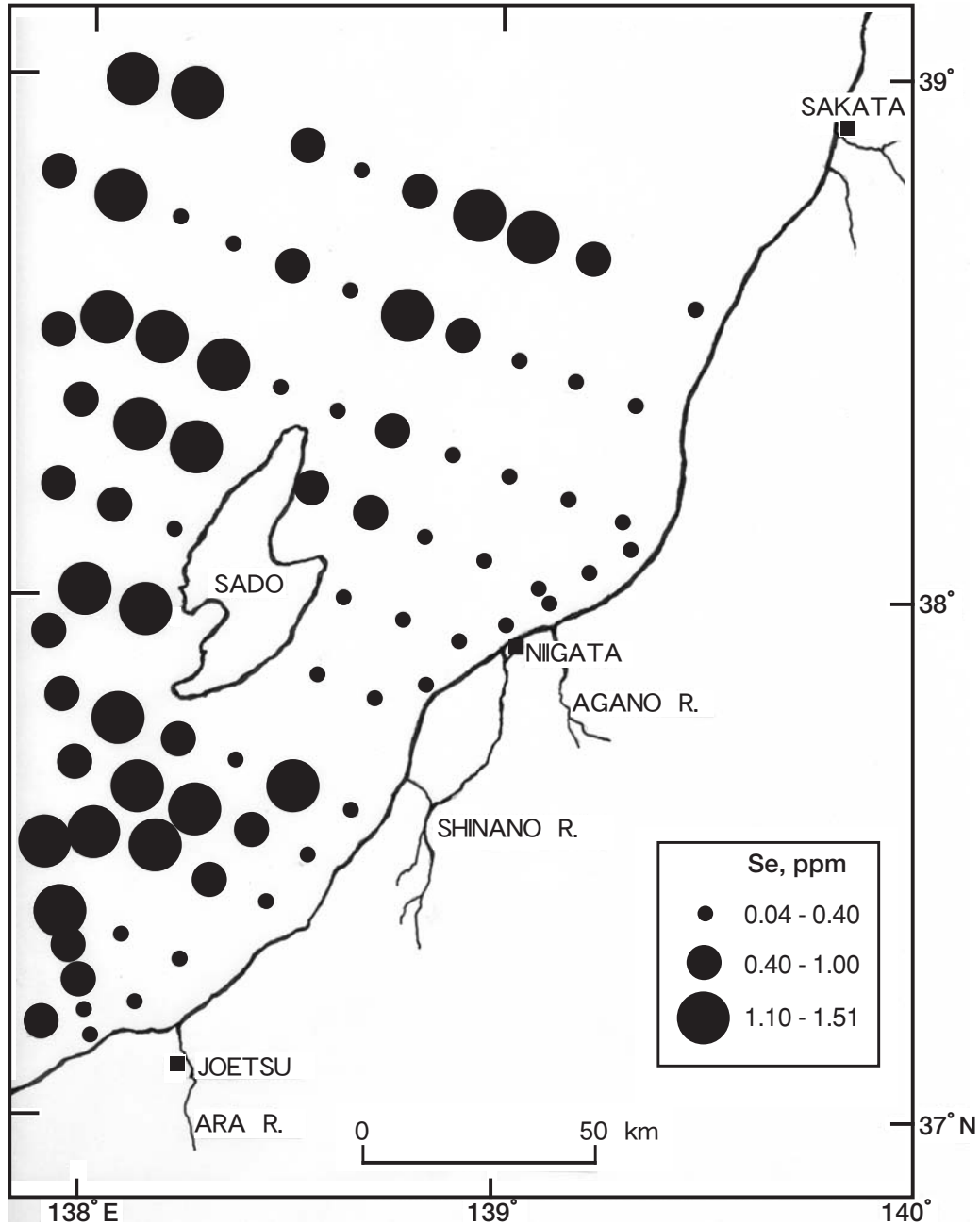
やや高濃度であり、表層で高い傾向はない。St-32, 731, 1208についてSe, Org.C, T.S濃度の鉛直分布を検討した結果、いずれの成分もD1, D2ではその上下の層準よりも高濃度を示す傾向があった(第7図)。そして、SeとOrg.CはD2よりもD1が高く、T.Sは逆にD2の方が高い。Se濃度の最高値はSt-1208のD1の最下位(深度58 cm)で11.93 ppmが得られ、この値は全表層試料の平均値(0.60 ppm, n=81, 第3表)の約20倍に相当する。既述のように、Mnは還元的な環境下にある堆積層から溶出し、酸化環境下の堆積物に濃集するが、St-1208の深度48 cmまでの層準はいずれもMn濃度が3,000 ppmを超えており、特に深度28 cmでは11.55%の高濃度を示している。他の柱状試料でも幾つかの層準でMnの高濃度が認められるが、その層準ではSe濃度は概して低い(第A-2表)。

## 5. 考 察

### 5.1 海底堆積物中Seの濃度と存在形態

本研究で分析した堆積物中の元素等濃度(Fe, Mn,

Cu, Pb, Zn, Ni, Org.C, T.S, Se)を4種の河口域-沿岸域堆積物標準試料(Govindaraju, 1994)及び地殻存在量(Wedepohl, 1995)と比較した結果、表層試料中のMn濃度と柱状試料中のMn, Se濃度が高かった(第3表)。表層試料、柱状試料の両者でMn濃度が高い原因は既述の続成作用に伴うMnの濃集であり、柱状試料でSe濃度が高いのは、Seに富むD1, D2を主な分析対象にしたためであろう。Se濃度について表層試料(平均値0.60±0.45 ppm)と地球化学的標準試料(0.43~1.16 ppm)の間に顕著な差はなく、またVelinsky and Cutter (1990)による汽水堆積物(0.4~1 ppm)、淡水堆積物(0.8~1 ppm)、Peters *et al.* (1999)による湖沼堆積物(0.7~1.4 ppm)中のSe濃度もほぼ同程度である。これらの結果は、一般的な海底-湖底堆積物には地殻存在量(0.12 ppm, 第3表)の5倍程度以上のSeが含まれることを意味する。堆積物中にSeが濃縮される原因について、寺島ほか(2005)で提示した岩石及び植物中のSe濃度、風化や変質に伴うSeの挙動等を検討した結果、土壌中にSeが濃縮される理由と同様に主として生物濃縮の影響と考えられる。ただし、



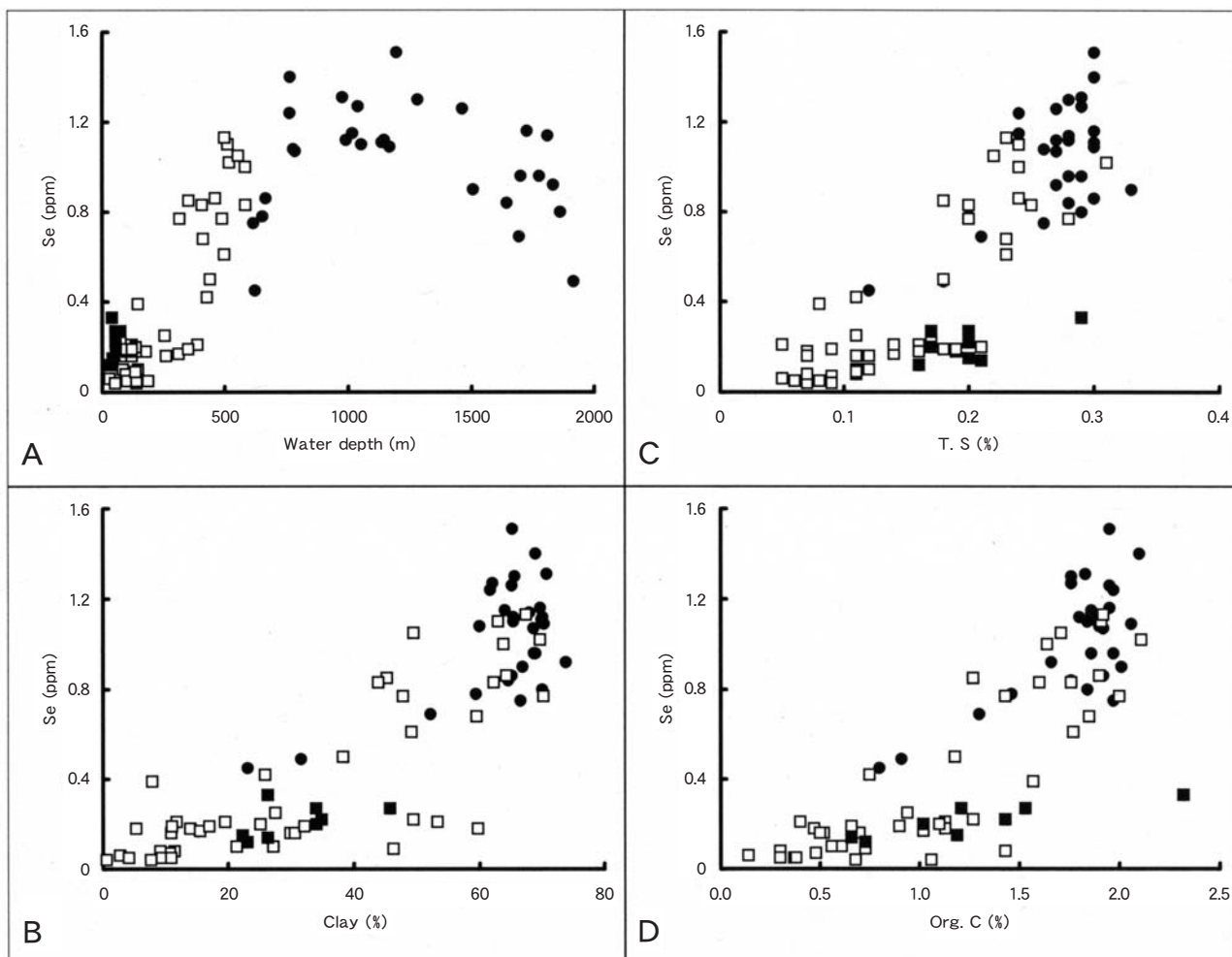
第4図 表層試料におけるSeの濃度分布.

Fig. 4 Regional variation of Se content in the surface samples.

5.4で述べるように柱状試料におけるSeの高濃度に関しては、還元的環境下におけるSe(IV)、Se(VI)のSe(0)への還元も重要であろう。

Velinsky and Cutter (1991)は、米国西海岸デラウェア湾付近の汽水堆積物についてSeの形態別分析を実施し、亜セレン酸塩-セレン酸塩態(Se(IV)+Se(VI))、元素態(Se(0))、硫化鉄態(Pyr-Se)、有機物態(Org-Se)濃度を明らかにした。Seの全濃度及び各形態別濃度は、試料の採取時季や表層からの深度によって変化している。全濃度は、表層部で高く(0.4~0.8 ppm)、深部(深

度33 cm以上)で低い(0.2~0.4 ppm)傾向があり、冬季よりも春季-夏季のほうがやや高い。形態別では、Se(0)とOrg-Seの濃度が高く、両者を合わせると全層準で全Se濃度の70%かそれ以上である。そしてSe(0)濃度は深度の増加とともに減少するが、Org-Se濃度の変化は小さいため、深部における全Se濃度の低下は主としてSe(0)の減少に起因する。Se(IV)+Se(VI)は、夏季試料の表層下5~20 cmで25%程度に達するものの、全体的には10%以下である。Pyr-Seは、20 cm以深の層準でまれに少量検出されるのみである。本研究で



第5図 Se濃度と試料採取地点の水深, 粘土, T.S または Org.C 濃度の関係。

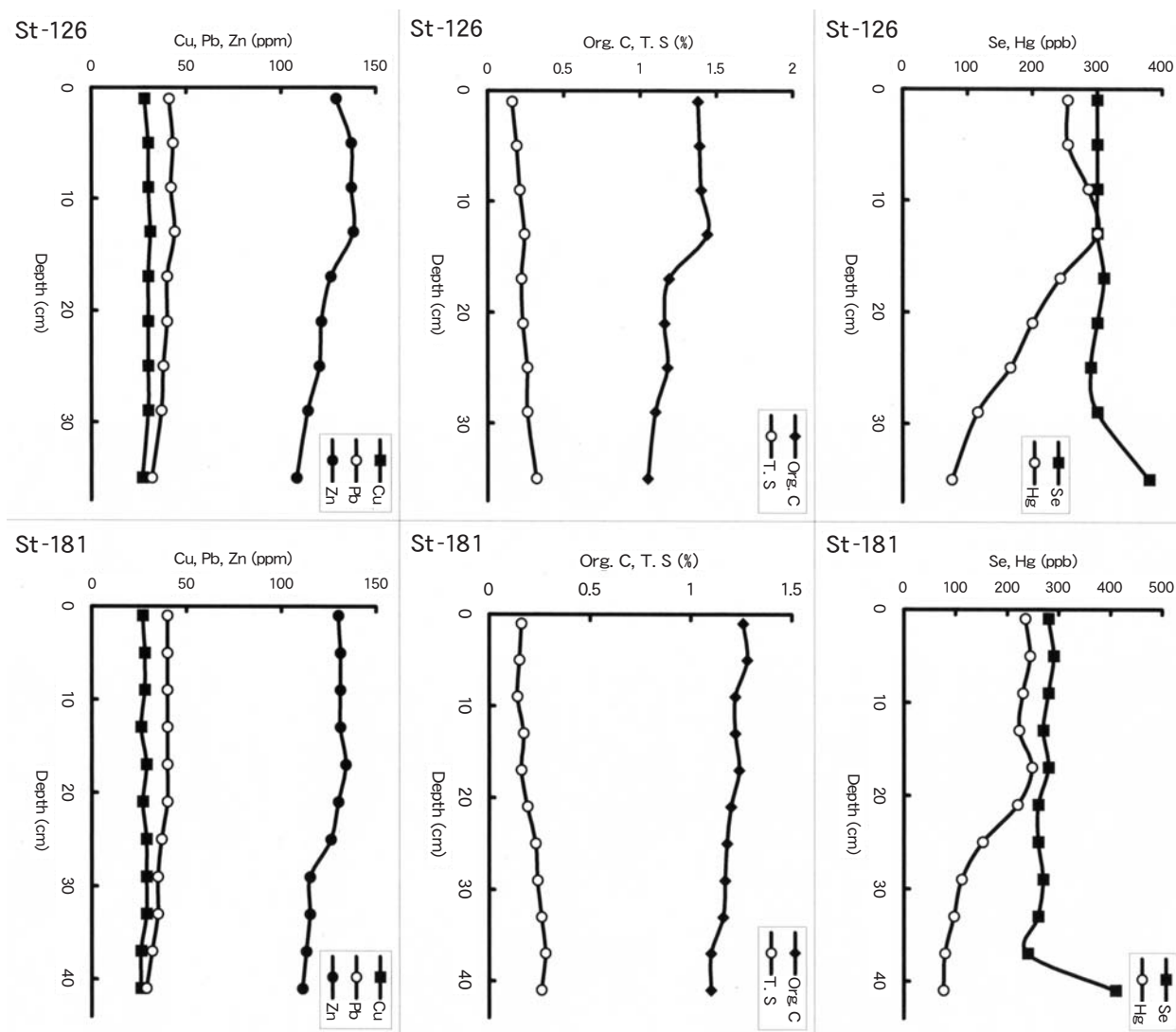
Fig. 5 Plot of water depth of the sampling station, clay, T.S or Org.C content vs Se content in the surface samples from the A (●), B (□) and C (■) zones.

分析した表層試料は、表層部2～3 cm以浅を採取しているため Se (IV), Se (VI), Pyr-S はほとんど含まれず、主要部分は Org-Se, Se (0) と考えられる。柱状試料の場合は、Velinsky and Cutter (1991) の結果において Se (0) の濃度が堆積深度の増加とともに減少傾向を示すこと、Se と Org.C 濃度との間に強い正相関 ( $r=0.81$ , 第2表, 第8図) があることなどから Org-Se の割合が多いと考えられるが、この点については今後の研究が必要である。文献によれば、堆積物の上位の水層や堆積物、間隙水中に含まれるあらゆる形態の Se の一部は、バクテリア等環境微生物の作用によってジメチルセレン ( $(CH_3)_2Se$ ), ジメチルジセレン ( $(CH_3)_2Se_2$ ) 等のガス状セレン化合物に変換されて大気中に放出される。そして、大気中で紫外線等の作用により酸化物等に変換されて降水や粉塵に伴って再び地表-海面上に降下する (山田, 1994, Amouroux and Donard, 1997, Peters *et al.*, 1999)。

## 5.2 海底堆積物中のSe濃度と酸化還元電位

上述のように堆積物中の Se は種々の形態で存在するが、いずれの形態であっても還元的な環境下よりも酸化的環境下で溶出しやすく、また微生物等の作用を受けやすいとされている (Masscheleyn *et al.*, 1990, Oremland *et al.*, 1990, Peters *et al.*, 1999)。したがって、堆積物中の Se 濃度と酸化還元電位の間には負の相関が存在すると考えられたのでこれについて検討した。その結果、Bゾーンの試料に限定すれば酸化還元電位が大きくなると Se 濃度が低下する負の相関があるが、バラツキが大きく、しかも A, Cゾーンの試料を含めた全体では負の相関があるとは言えない (第9図)。この原因の一つは、堆積物の酸化還元電位は海水温や溶存酸素濃度、有機物供給量の変動に対応して変化し、堆積層が形成された時点と堆積物が採取された時点の酸化還元電位が必ずしも一致しないためであろう。第5図 (A) によれば、水深が1,000 mを超えると Se 濃度は減少するが、この海域では堆積層が形成された時の酸化還元





第6図 柱状試料における元素等濃度の鉛直変化。

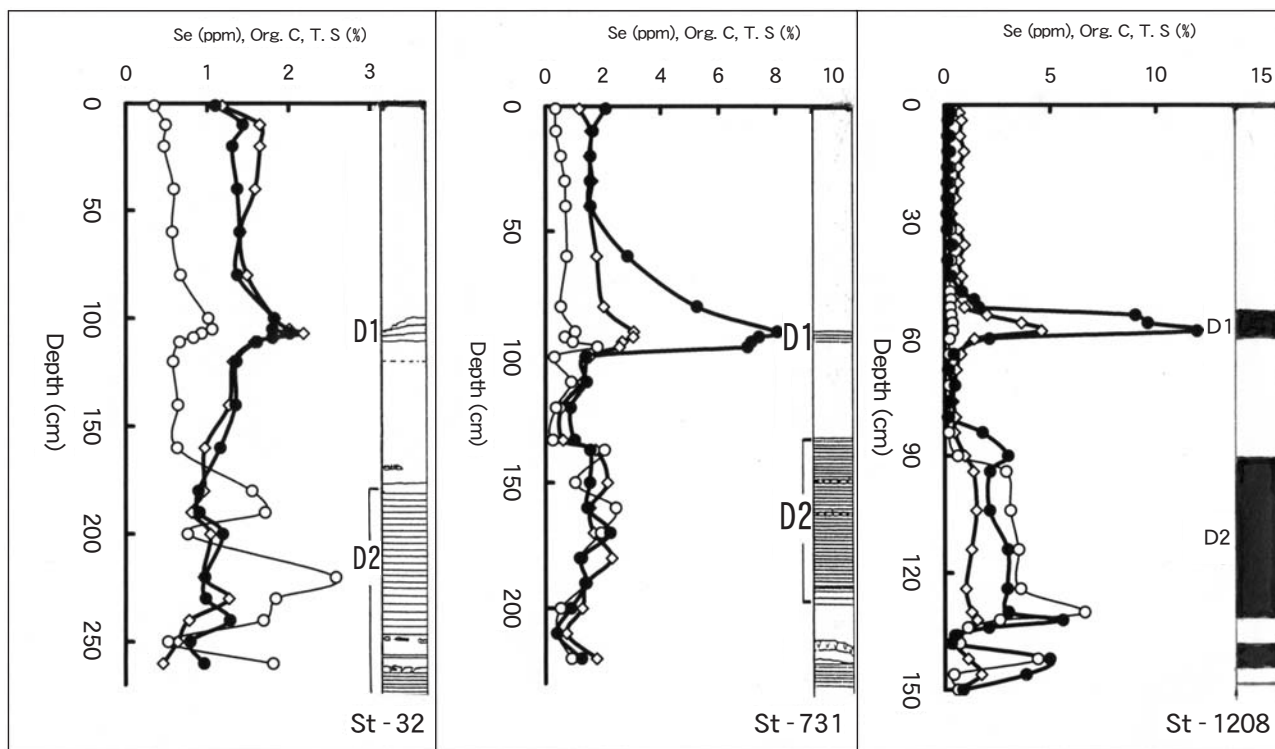
Fig. 6 Vertical variation of the Cu, Pb, Zn, Org.C, T.S, Hg and Se contents in two core samples.

電位が水深の増加に伴って高くなる傾向にあったと考えられる。このことは、酸化的環境下の堆積物に濃集しやすいMnが水深1,000 m以上の海域で高濃度を示す(第A-1表)ことに現れている。そして、Mn濃度が2,000~3,000 ppm以上の試料ではMnとSe濃度の間には負の関係が認められる(第10図)。他の原因としては、5.1で述べたように、環境微生物の作用によってSeの一部がガス状セレン化合物に変換され、堆積物から失われる等Seの二次的移動も考えられる。

### 5.3 人為的影響の評価

海底・湖底堆積物において、人為的に附加された元素のほとんどは供給源に近い水域で最も高い濃度を示す一般的傾向がある(寺島・片山, 1993)。Seについても石炭灰の堆積処分場からの流出水の影響を受ける水

域では非汚染堆積物の15倍以上に相当する16~34 ppmが検出されている(Velinsky and Cutter, 1990, Peters *et al.*, 1999)。第4図, 第A-1表によれば、表層試料で最も人為的な影響が現れやすいと考えられる信濃川, 阿賀野川の河口に近い堆積物でも0.33 ppm以下であり、人為的な汚染は無視できる。第6図によれば、柱状試料中のHg濃度は下位から上位に向かって高濃度になり、深度13 cm (St-126) または17 cm (St-181) 付近で最高値を示している。Hg濃度の増加は、阿賀野川の上流域に位置する工場で水銀触媒を使用するアセトアルデヒド合成が行われたためであり、その後1965年にその操業が停止されたため堆積物中のHg濃度の増加傾向が認められなくなったと解釈された(寺島ほか, 1995)。これらの柱状試料では、Pb, Zn濃度も上位に向かって増加傾向があるが(第6図)、Seは増加しておら



第7図 柱状試料におけるSe(●), Org.C(◇), T.S(○)濃度の鉛直変化。

Fig. 7 Vertical variation of the Se (●), Org.C (◇) and T.S (○) contents in three core samples.

第3表 成分濃度の地域別平均値と堆積物標準試料, 地殻存在量データとの比較。

Table 3 Regional averaged elemental contents. Data of four geochemical reference materials and crustal abundance are given for comparison.

Sample	(n)	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Org. C (%)	T. S (%)	Se (ppm)
Off Niigata, Surface sample										
A zone	29	3.81	4550	28	42	99	48	1.78	0.27	1.03
B zone	44	4.62	653	15	31	89	30	1.07	0.15	0.38
C zone	8	3.99	519	27	30	118	31	1.26	0.20	0.21
Avg. (A-C zone)	81	4.27	2035	21	35	95	37	1.36	0.20	0.60
Eastern Japan Sea, Core sample	134	4.29	2345	43	29	108	43	1.41	0.87	1.88
Geochemical reference sample*										
MAG-1		4.76	759	30	24	130	53	n.g.	0.39	1.16
MESS-2		4.35	364	39	22	172	49	n.g.	0.18	0.72
BCSS-2		3.29	232	19	23	119	55	n.g.	0.36	0.43
PACS-1		4.85	465	452	404	824	44	n.g.	1.32	1.09
Crustal abundance**		4.32	716	25	15	65	56	n.g.	0.07	0.12

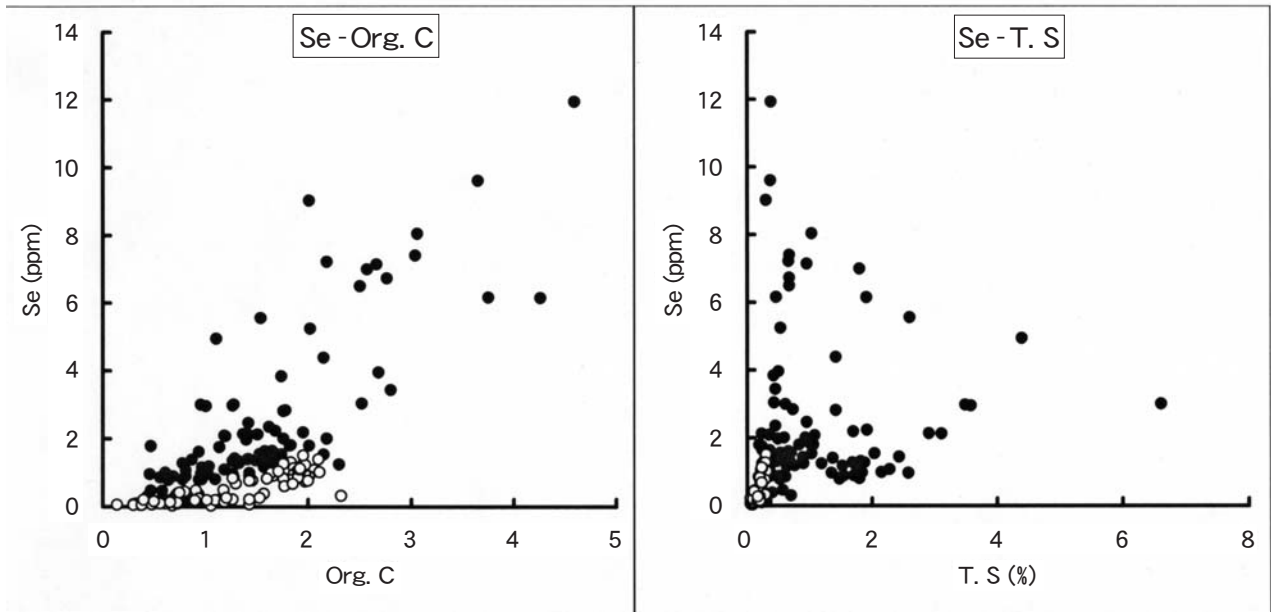
\*, Govindaraju (1994); \*\*, Wedepohl (1995); (n), number of samples; n.g., not given.

ず, 人為的な汚染の影響は表層試料の場合と同様に無視できるであろう。

#### 5.4 柱状試料におけるSeの濃集とその成因

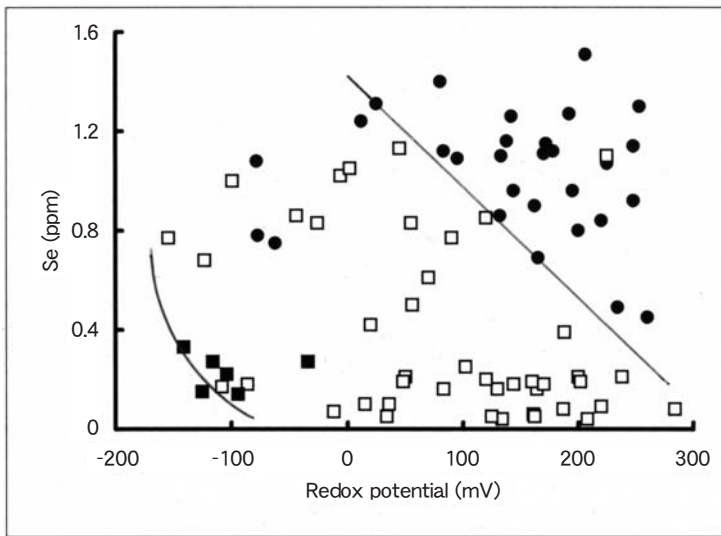
日本海の深部堆積物に特徴的に認められる暗色層でSe, Org.C, T.S等が高濃度を示すことは既に述べたが, 各柱状試料別の平均値を算出して第4表に示した。Se, Org.C濃度は, いずれの試料でもD2よりもD1で高く, 逆にT.S濃度はD2の方が高い。特に水深が2,500 mを

こえるSt-26, 25, 1208ではD1とD2におけるT.S濃度の差が顕著である。海底堆積物中のT.Sには海塩に由来する硫酸塩硫黄も含まれるが, その量は遠洋性堆積物を除外すると最大0.2%程度であり (Terashima *et al.*, 1983), 高濃度の硫黄は主として硫酸還元細菌の作用で海水中の硫酸イオンが還元されて硫化物として蓄積される (Masuzawa and Kitano, 1983, Masuzawa *et al.*, 1992)。したがってT.Sに富む堆積物は強い還元的環境下の堆積物であり, D2が堆積した最終氷期最寒期には



第8図 表層試料(○)と柱状試料(●)におけるSeとOrg.C, T.S濃度の関係。

Fig. 8 Plot of Se content vs Org.C or T.S content in the surface samples (○) and the core samples (●).



第9図 表層試料におけるSe濃度と酸化還元電位の関係。

Fig. 9 Plot of Se content vs redox potential of the surface samples from the A (●), B (□) and C (■) zones.

日本海の表層水の塩分が低下して密度成層が強化され、深層水が無酸素状態になったと考えられている (Masuzawa *et al.*, 1992). D1の堆積機構について大場ほか (1995), 奥村ほか (1996) は次のように説明している. 最終氷期最寒期以降は日本海へは親潮が流入していたが, その後地球規模の温暖化の影響で北西太平洋では黒潮の勢力が強くなり, 親潮の後退によって日本海に対馬暖流が流入するようになった. その親潮から対馬暖流への過渡期に日本海の表層水がいったん停滞

したために海底が一時的に還元的になり, その時にD1が形成された.

日本海の海中にはSe (IV), Se (VI), Org-Se等が含有されており, 全Se濃度は表層水で約0.5 nM, 底層水で1~1.2 nM程度である (服部ほか, 2001). ところで, Oremland *et al.* (1990)によれば, Se (IV), Se (VI)はバクテリアの作用によってSe (0)に還元されるが, この還元作用は硫酸イオンの還元が始まるよりも弱い還元条件でも起こり得る. すなわち, 硫酸イオンが還元される条件ではSe (IV, VI)も還元され, Se (IV, VI)が還元されても硫酸イオンは還元されない場合があることを意味する. D1, D2におけるSeの高濃度は, 海水中のSe (IV, VI)の還元で生じたSe (0)の主要部分が微生物中に取り込まれて堆積物に蓄積され, その結果としてSeとOrg.C濃度の間に強い正相関が存在する (第2表, 第8図)のであろう.

T.S濃度は, いずれの柱状試料においてもD1よりもD2が高濃度であるため, Se濃度もD2で高くなるはずであるがその傾向はない (第4表). これは, D2が形成された時代は外洋水由来のSeの供給がほとんどなく, また気候が寒冷なために淡水-汽水域でのジメチルセレン等のガス状Se化合物の発生が少なく大気経由物質からのSeの供給が抑制されたためであろう. D1のT.S濃度はD2のそれよりも低い, Se濃度は高い. これはD1の時代の還元条件がSe (IV, VI)の還元には充分



であったが、硫酸イオンの還元には不十分であったこと、外洋水の再流入により海水中 Se 濃度が増加したこと、気候の温暖化によりガス状 Se 化合物の発生が促進されたこと等が主な原因であろう。ただし、水深約 1,800 m 以浅で採取した柱状試料中の T.S 濃度は、2,500 m 以深のそれに比べて明らかに高いので(第 4 表)、この時代の還元的状態は浅海域で強く、深海域で弱かったことを示唆する。いずれにしても柱状試料中 Se 濃度の鉛直変化は、Org.C や T.S と同様に古環境解析において重要な指標となりうるであろう。

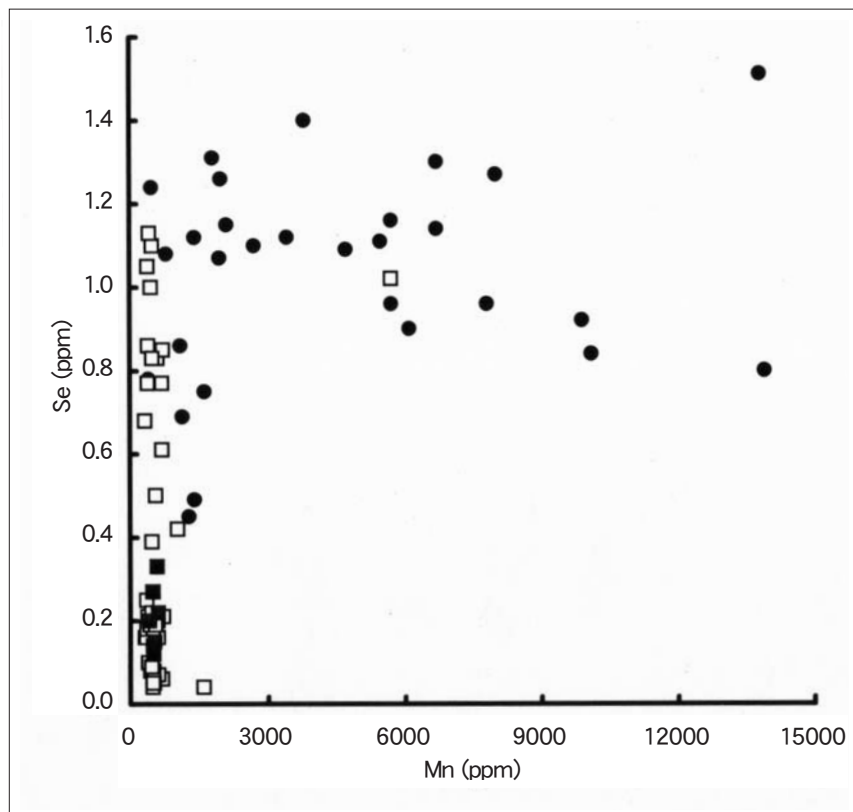
### 6. まとめ

海底堆積物中 Se の地球化学的挙動を研究するため、日本海東部で採取された表層試料と柱状試料を分析し、以下の結論を得た。

1) 表層試料中の Se 濃度は 0.04 ~ 1.51 ppm (平均 0.60 ppm) であり、この値は他地域の堆積物や堆積物標準試料の値と同程度であった。しかし、Se の地殻存在量 (0.12 ppm) よりも明らかに高い。Se は粗粒堆積物よりも細粒堆積物に多く含有され、概括的には水深の大きい海域で高濃度、小さい海域で低濃度を示し、Org.C、T.S 濃度との間に強い正の相関が認められた。表層試料中の Se は主として生物濃縮により、柱状試料では生物濃縮と Se (IV)、Se (VI) の Se (0) への還元作用で濃縮されたと考えられた。

2) 海底堆積物中の Se は、亜セレン酸塩態、セレン酸塩態、元素態、硫化鉄態、有機物態等の形態で存在するが、表層試料では有機物態と元素態が卓越し、柱状試料では有機物態の割合が多いと考えられたが、これについては詳細な研究が必要である。

3) 堆積物中の Se は、いずれの形態であっても還元的な環境よりも酸化的環境下で溶出しやすいため堆積物の酸化還元電位との間に負の相関が予測された。しかし、一部試料を除外すると負の相関はなく、これは堆積層が形成された時点と堆積物が採取された時点の酸化還元電位が異なるためと考えられた。



第 10 図 表層試料における Se と Mn 濃度の関係。

Fig. 10 Plot of Se content vs Mn content of the surface samples from the A (●), B (□) and C (■) zones.

第 4 表 暗色層 D1, D2 における Org.C, T.S, Se 濃度の平均値。

Table 4 Averaged Org.C, T.S and Se contents in the D1 and D2 dark layers.

Station No.	Water depth(m)	Org. C (%)		T. S (%)		Se (ppm)	
		D1	D2	D1	D2	D1	D2
32	637	1.90	0.87	0.87	1.56	1.81	1.00
731	1776	2.76	1.59	1.14	1.34	7.18	1.42
1217	1785	2.60	1.42	1.27	1.67	4.17	1.29
26	2564	2.28	1.45	0.39	2.77	2.88	n.d.
25	2629	3.28	1.05	0.46	2.66	4.80	n.d.
1208	3435	2.80	1.28	0.33	3.27	8.04	3.11

n.d., not determined.

4) 人為的に附加された元素のほとんどは供給源に近い水域の堆積物中で最高濃度を示す傾向がある。Se 濃度に関しては、信濃川、阿賀野川の河口付近の堆積物や柱状試料の最上位で高濃度を示さず、人為的な影響は無視できると考えられた。

5) 日本海の深部堆積物に特徴的に認められる暗色層のうち最上位の D1 は日本海の堆積環境が一時的に還元的になったときに、2 番目の D2 は最終氷期最寒期に日本海の深層水がほとんど無酸素状態になった強い還元的環境下で堆積したと考えられている。そして D1, D2 では Se, Org.C, T.S 濃度がその上下の層準よりも明らかに高い。D1, D2 で Se 濃度が高いのは主として海

水中の Se (IV), Se (VI) が還元されて Se (0) となり, 微生物中に取り込まれて Org-Seとして堆積物中に蓄積された結果であろう。D1, D2における Se濃度を支配する要因としては, 海洋の酸化-還元状態, 外洋水の流入の有無, 気候変化に伴うガス状 Se化合物発生量の増減等が考えられる。

6)海底堆積物柱状試料中の Se濃度は, 堆積環境が還元的であれば高く, 酸化的な場合は低いので古環境解析の指標として有用である。

**謝辞:** 本稿をまとめるにあたり, 貴重な批評と修正の指示を頂いた深部地質環境研究センターの上岡 晃氏, 地質情報研究部門の鈴木 淳氏に厚く御礼を申しあげます。

## 文 献

- Amouroux, D. and Donard, O. F. X. (1997) Evasion of selenium to the atmosphere via biomethylation processes in the Gironde estuary, France. *Marine Chem.*, **58**, 173-188.
- Crusius, J., Pedersen, T. F., Calvert, S. E., Cowie, G. L., Oba T. (1999) A 36 kyr geochemical record from the Sea of Japan of organic matter flux variations and changes in intermediate water oxygen concentrations. *Paleoceanography*, **14**, 248-259.
- Govindaraju, K. (1994) 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, **18**, 1-158.
- 服部裕史・中口 譲・近藤祐一郎・高田正貴・平木敬三 (2001) 日本海における微量溶存セレン. *地球化学*, **35**, 151-158.
- Ikehara K., Kikkawa K., Katayama H. and Seto K. (1994) Late Quaternary paleoceanography of the Japan Sea; a tephrochronological and sedimentological study. *Proc. 29th IGC, Part B*, 229-235.
- 池原 研・片山 肇・中嶋 健 (1996) 日本海中部-南東部から採取された柱状試料の加速器質量分析法による炭素 14 年代. *地調月報*, **47**, 309-316.
- Ishiwatari R., Yamada K., Matsumoto K., Houtatsu, M. and Naraoka H. (1999) Organic molecular and carbon isotopic records of the Japan Sea over the past 30 kyr. *Paleoceanography*, **14**, 260-270.
- 片山 肇・中嶋 健・池原 研 (1991) 新潟沖の表層堆積物. 岡村行信編「日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究」, 平成2年度研究概要報告書-新潟県沖海域-, 地質調査所, 47-73.
- 片山 肇・中嶋 健・池原 研 (1994) 20万分の1海洋地質図「佐渡島南方表層堆積図」, 地質調査所.
- Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D. and Patrick, Jr., W. H. (1990) Transformations of selenium as affected by sediment oxidation-reduction potential and pH. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 91-96.
- Masuzawa T. and Kitano Y. (1983) Sulfate reduction and sulfide deposition in deep-sea sediments from the southwestern Japan Sea. *Jour. Oceanogr. Soc. Japan*, **39**, 251-258.
- Masuzawa T., Takada J. and Matsushita R. (1992) Trace-element geochemistry of sediments and sulfur isotope geochemistry of framboidal pyrite from site 795, Leg 127, Japan Sea. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results*, 127/128, 1:705-717.
- 中嶋 健・吉川清志・池原 研・片山 肇・木川栄一・上嶋正人・瀬戸浩二 (1996) 日本海南東部における海底堆積物と後期第四紀層序-特に暗色層の形成時期に関して-. *地質学雑誌*, **102**, 125-138.
- 大場忠通・堀部純男・北里 洋 (1980) 日本海の2本のコアによる最終氷期以降の古環境解析. *考古学と自然科学*, **13**, 31-49.
- 大場忠通・村山雅史・松本英二・中村俊夫 (1995) 日本海隠岐堆コアの加速器質量分析 (AMS) 法による 14C 年代. *第四紀研究*, **34**, 289-296.
- 奥村 智・南川雅男・大場忠通・池原 研 (1996) 日本海秋田沖の2本の海底コアの酸素・炭素・窒素同位体比に基づく古環境解析. *第四紀研究*, **35**, 349-358.
- Oremland, R. S., Steinberg, N. A., Maest, A. S., Miller, L. G. and Hollibaugh, J. T. (1990) Measurement of in situ rates of selenate removal by dissimilatory bacterial reduction in sediment. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1157-1164.
- Peters, G. M., Maher, W. A., Jolley, D., Carroll, B. I., Gomes, V. G., Jenkinson, A. V. and McOrist, G. D. (1999) Selenium concentration, redistribution and remobilisation in sediments of Lake Macquarie, NSW. *Organic Geochem.*, **30**, 1287-1300.
- 多田隆治 (1997) 最終氷期以降の日本海および周辺域の環境変遷. *第四紀研究*, **36**, 287-300.
- Tada R., Koizumi I., Cramp, A. and Rahman, A. (1992) Correlation of dark and light layers, and the origin of their cyclicity in the Quaternary sediments from the Japan Sea. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 127/128, 1: 577-601.
- Terashima S. and Imai N. (2000) Determination of selenium in fifty two geochemical reference

- materials by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, **24**, 83-86.
- 寺島 滋・片山 肇 (1993) 新潟沖海底表層堆積物中の重金属等12元素の地球化学的挙動. *地調月報*, **44**, 55-74.
- Terashima S., Yonetani H., Matsumoto E. and Inouchi Y. (1983) Sulfur and carbon contents in recent sediments and their relation to sedimentary environments. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **34**, 361-382.
- Terashima, S., Katayama, H. and Itoh, S. (1993) Geochemical behavior of Pt and Pd in coastal marine sediments, southeastern margin of the Japan Sea. *Appl. Geochem.*, **8**, 265-271.
- 寺島 滋・片山 肇・中嶋 健・池原 研 (1995) 新潟沿岸日本海堆積物における水銀の地球化学的挙動. *地球化学*, **29**, 25-36.
- 寺島 滋・池原 研・中嶋 健・片山 肇・井内美郎・横田節哉・今井 登 (1998) 日本海東部の海底堆積物中の元素濃度の鉛直変化と堆積環境. *地調月報*, **49**, 201-235.
- 寺島 滋・今井 登・太田充恒・岡井貴司・御子柴(氏家)真澄 (2005) 関東地域の土壤中微量セレンの地球化学的研究. *地調研報*, **56**, 9-23.
- Velinsky, D. J. and Cutter, G. A. (1990) Determination of elemental selenium and pyrite-selenium in sediments. *Anal. Chim. Acta*, **235**, 419-425.
- Velinsky, D. J. and Cutter, G. A. (1991) Geochemistry of selenium in a coastal salt marsh. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 179-191.
- Wedepohl, K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232.
- 山田秀和 (1994) 土壤中のセレンの分布と挙動. *ぶんせき*, **1994**, 433-440.
- Yin, J.-H., Kajiwar, Y. and Fujii, T. (1989) Distribution of transition elements in surface sediments of the southwestern margin of Japan Sea. *Geochem. J.*, **23**, 161-180.

(受付：2005年8月5日；受理：2005年9月29日)

第A-1表 表層試料の分析結果.

Table A-1 Analytical results of surface samples.

Station No.	W. D. (m)	Description	Clay (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (ppm)	Pt (ppb)	Pd (ppb)	Org. C (%)	T. S (%)	Se (ppm)
A zone											
1	653	Clay	59.40	6.91	3.70	410	1.2	2.7	1.46	0.20	0.78
10	1053	Clay	65.40	6.20	3.52	2700	1.7	2.3	1.84	0.24	1.10
17	1017	Clay	64.04	6.02	3.13	2100	1.4	2.5	1.86	0.24	1.15
22	1167	Clay	70.34	6.13	3.50	4700	1.3	2.4	2.06	0.30	1.09
23	992	Clay	70.08	6.10	3.48	1410	1.2	2.4	1.80	0.27	1.12
31	1506	Clay	66.92	5.72	3.86	6100	1.8	2.1	2.01	0.33	0.90
32	1135	Clay	69.91	5.83	3.88	5460	2.0	2.1	1.87	0.30	1.11
33	977	Clay	70.75	5.90	3.34	1800	1.3	1.6	1.83	0.29	1.31
41	1695	Silty clay	52.19	6.94	4.30	1140	1.4	1.6	1.30	0.21	0.69
42	1145	Clay	65.40	6.12	3.38	3420	1.1	1.8	1.87	0.28	1.12
53	1916	Clay	31.62	7.23	4.40	1400	1.5	1.9	0.91	0.18	0.49
66	1811	Clay	67.98	6.30	3.98	6700	1.0	2.2	1.86	0.28	1.14
80	1834	Clay	73.83	6.32	3.96	9900	1.4	2.2	1.66	0.27	0.92
81	1777	Clay	68.72	6.01	4.16	5700	1.5	2.3	1.86	0.28	0.96
101	1701	Clay	68.98	5.70	3.93	7800	1.6	3.1	1.97	0.29	0.96
102	1462	Clay	65.17	5.91	3.36	1980	2.0	2.2	1.95	0.27	1.26
103	778	Clay	59.97	5.92	3.07	800	1.8	1.9	1.90	0.26	1.08
118	1863	Clay	70.07	6.14	3.50	13900	2.7	3.4	1.84	0.29	0.80
128	1726	Clay	69.73	6.10	3.78	5700	1.1	2.4	1.95	0.30	1.16
129	763	Clay	61.66	5.92	3.09	480	0.8	1.8	1.97	0.24	1.24
133	616	Clay	66.58	6.11	3.55	1620	1.4	1.8	1.97	0.26	0.75
171	1644	Clay	64.59	6.33	3.48	10100	1.4	2.6	1.76	0.28	0.84
172	1281	Clay	65.60	6.31	3.78	6700	1.2	2.4	1.76	0.28	1.30
177	764	Clay	68.96	6.30	3.34	3800	1.5	2.2	2.10	0.30	1.40
178	666	Clay	65.16	6.64	3.48	1100	0.9	2.0	1.92	0.30	0.86
215	1194	Clay	65.26	6.02	3.54	13800	1.2	3.5	1.95	0.30	1.51
216	1039	Clay	62.05	6.00	3.80	8000	2.0	2.7	1.76	0.29	1.27
218	623	Sandy silt	23.15	4.82	8.76	1280	1.8	1.6	0.80	0.12	0.45
221	785	Clay	68.64	6.55	3.50	1950	1.2	2.2	1.92	0.27	1.07



第A-1表 続き

Table A-1 Continued.

Station No.	W. D. (m)	Description	Clay (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (ppm)	Pt (ppb)	Pd (ppb)	Org. C (%)	T. S (%)	Se (ppm)
B zone											
2	31	Fine sand	2.72	6.50	3.73	700	0.8	0.8	0.14	0.05	0.06
3	178	Sandy silt	13.96	6.23	4.48	550	1.1	0.9	0.47	0.07	0.18
4	584	Silty clay	63.85	6.85	3.54	460	1.1	2.0	1.64	0.24	1.00
5	53	Coarse sand	0.59	7.35	5.69	1600	<0.5	0.4	0.68	0.07	0.04
7	585	Silty clay	62.25	6.75	3.50	600	1.8	2.3	1.76	0.25	0.83
11	255	Sandy silt	27.51	6.30	4.66	360	0.7	0.5	0.94	0.11	0.25
12	103	Muddy fine sand	11.42	5.80	5.50	440	1.2	0.4	0.30	0.07	0.08
24	462	Clay	64.27	6.67	3.40	400	1.3	2.1	1.90	0.24	0.86
25	93	Muddy fine sand	10.92	6.00	8.48	610	0.8	1.1	0.52	0.07	0.16
34	316	Silt	47.79	6.56	3.42	390	1.5	1.0	1.43	0.20	0.77
35	117	Muddy medium sand	10.69	5.50	9.80	620	0.5	0.8	0.48	0.09	0.07
43	353	Silt	45.23	6.91	4.05	720	0.7	1.1	1.27	0.18	0.85
44	187	Muddy medium sand	4.16	6.15	3.46	500	0.6	0.6	0.37	0.06	0.05
45	519	Clayey silt	69.71	6.60	3.53	5700	1.9	2.3	2.11	0.31	1.02
46	85	Muddy fine sand	21.38	6.70	5.67	390	0.8	0.3	0.61	0.12	0.10
67	555	Silt	49.49	6.80	3.06	390	1.2	1.5	1.71	0.22	1.05
68	96	Fine sand	9.15	6.35	4.20	510	0.5	<0.2	1.43	0.11	0.08
69	490	Silt	70.24	6.92	3.41	700	1.3	1.7	2.00	0.28	0.77
70	146	Sandy silt	27.18	6.30	8.16	400	1.3	0.4	0.56	0.11	0.10
82	312	Very fine sand	15.55	6.55	3.50	470	0.8	0.3	1.02	0.14	0.17
83	260	Silt	29.93	6.58	4.41	320	<0.5	0.6	0.70	0.12	0.16
84	120	Sandy silt	30.65	6.32	8.98	350	1.1	0.8	0.50	0.11	0.16
104	499	Silt	49.17	6.90	3.32	700	1.6	1.9	1.77	0.23	0.61
105	441	Silt	38.28	7.00	3.35	560	1.3	1.2	1.18	0.18	0.50
106	102	Medium sand	9.43	6.13	3.83	520	0.9	0.8	0.30	0.08	0.05
107	121	Silt	53.32	7.44	4.40	380	1.5	1.5	1.13	0.16	0.21
130	513	Silty clay	62.96	5.90	3.18	490	1.6	1.6	1.91	0.24	1.10
131	146	Fine sand	7.86	6.41	3.42	480	<0.5	0.3	1.57	0.08	0.39
132	140	Muddy fine sand	7.65	6.60	4.48	490	0.6	0.3	1.06	0.09	0.04
134	140	Muddy medium sand	10.89	5.28	3.30	500	0.5	0.2	0.38	0.08	0.05
135	135	Silt	46.26	6.81	4.44	470	1.0	1.0	0.73	0.11	0.09
136	103	Silt	59.72	7.80	4.50	360	1.2	1.6	1.13	0.19	0.18
173	389	Fine sand	11.76	4.68	10.65	720	1.0	0.5	0.40	0.05	0.21
174	137	Medium sand	5.32	2.01	1.58	500	<0.5	0.4	n.d.	0.16	0.18
175	408	Silt	43.85	6.00	3.61	490	1.3	1.7	1.60	0.20	0.83
176	351	Very fine sand	17.02	5.98	5.32	490	0.8	0.8	0.66	0.09	0.19
179	136	Sandy silt	25.18	6.02	5.87	600	0.5	0.8	1.10	0.21	0.20
180	94	Sandy silt	19.58	4.40	3.65	550	<0.5	1.0	n.d.	0.14	0.21
181	75	Silt	49.44	7.05	4.47	470	0.9	0.9	1.27	0.17	0.22
219	120	Medium sand	11.02	2.00	2.12	430	1.0	0.4	n.d.	0.19	0.19
220	428	Sandy silt	25.90	5.53	8.07	1040	1.5	1.3	0.75	0.11	0.42
222	500	Clay	67.45	6.85	3.50	430	1.6	1.9	1.92	0.23	1.13
223	412	Clay	59.54	6.88	3.51	330	1.0	1.5	1.85	0.23	0.68
225	78	Silt	32.16	6.25	3.86	550	1.5	1.3	0.90	0.18	0.19
C zone											
75	35	Silt	23.07	5.91	3.56	510	1.6	2.2	0.73	0.16	0.12
85	56	Silt	34.08	6.70	3.96	420	0.7	2.1	1.02	0.17	0.20
92	42	Sandy silt	26.34	5.92	4.08	500	1.0	1.4	0.66	0.21	0.14
100	40	Silt	26.32	5.73	4.44	590	2.0	5.1	2.32	0.29	0.33
108	74	Silt	45.72	6.76	4.21	500	1.7	2.8	1.53	0.20	0.27
117	55	Silt	34.89	6.26	4.26	610	0.9	3.1	1.43	0.20	0.22
127	42	Silt	22.34	5.74	3.42	530	1.2	2.1	1.19	0.20	0.15
137	55	Silt	34.03	5.60	4.02	490	0.9	3.0	1.21	0.17	0.27

第A-2表 柱状試料の分析結果.

Table A-2 Analytical results of core samples.

Station No.	Location (cm)	Fe (%)	Mn (ppm)	Org. C (%)	T. S (%)	Se (ppm)	Dark layer	Station No.	Location (cm)	Fe (%)	Mn (ppm)	Org. C (%)	T. S (%)	Se (ppm)	Dark layer
126	1	4.27	450	1.38	0.16	0.30		1208	2	3.51	4200	0.71	0.22	0.31	
	5.5	4.31	450	1.39	0.19	0.30			4	4.22	5500	0.82	0.19	0.17	
	9	4.29	440	1.40	0.21	0.30			8	3.90	3900	0.74	0.25	0.14	
	13	4.29	450	1.44	0.24	0.30			12	3.96	7800	0.93	0.25	0.15	
	17	4.28	430	1.19	0.22	0.31			16	3.95	8400	0.66	0.26	0.13	
	21	4.27	440	1.16	0.23	0.30			20	3.90	7900	0.65	0.24	0.11	
	25	4.26	430	1.18	0.26	0.29			24	3.96	8500	0.52	0.22	0.11	
	29	4.30	430	1.10	0.26	0.30			28	3.40	115500	0.33	0.23	0.10	
	35	4.21	400	1.05	0.32	0.38			32	5.67	37500	0.66	0.28	0.12	
181	1	4.30	540	1.26	0.16	0.28			36	5.08	8000	0.94	0.28	0.37	
	5	4.32	480	1.28	0.15	0.29			40	5.47	6800	0.67	0.31	0.14	
	9	4.34	450	1.22	0.14	0.28			44	4.42	4600	0.81	0.24	0.32	
	13	4.34	450	1.22	0.17	0.27			48	4.21	3200	0.78	0.26	0.81	
	17	4.30	450	1.24	0.16	0.28			50	4.08	2800	0.87	0.29	1.39	
	21	4.20	430	1.20	0.19	0.26			52	5.07	5500	0.94	0.27	1.62	D1
	25	4.26	440	1.18	0.23	0.26			54	5.28	1030	2.01	0.30	9.02	D1
	29	4.27	430	1.17	0.24	0.27			56	5.34	630	3.65	0.37	9.60	D1
	33	4.31	440	1.16	0.26	0.26			58	3.91	700	4.59	0.38	11.93	D1
	37	4.32	420	1.10	0.28	0.24			60	3.37	500	1.42	0.23	2.12	
	41	4.33	410	1.10	0.26	0.41			64	3.80	480	0.78	0.21	0.43	
32	1	3.60	720	1.19	0.35	1.10			68	3.82	460	0.56	0.21	0.16	
	10	3.58	400	1.65	0.49	1.44			72	3.88	510	0.47	0.20	0.48	
	20	3.52	400	1.65	0.47	1.31			76	6.11	1100	0.40	0.28	0.19	
	40	3.62	420	1.59	0.59	1.37			80	4.48	1710	0.52	0.19	0.15	
	60	3.90	400	1.41	0.57	1.40			84	3.94	740	0.47	0.19	1.79	
	80	3.78	440	1.49	0.67	1.37			90	4.27	850	0.96	0.61	3.00	D2
	100	4.03	420	1.83	1.01	1.82			94	4.99	1150	1.37	2.91	2.14	D2
	105	4.04	420	2.01	1.06	1.80	D1		104	5.12	1070	1.51	3.11	2.13	D2
	107	4.09	460	2.18	0.93	2.01	D1		114	5.71	670	1.27	3.49	2.98	D2
	109	4.08	420	1.82	0.83	1.80	D1		124	5.62	520	1.01	3.58	2.96	D2
	111	3.90	450	1.58	0.66	1.61	D1		130	8.40	470	1.28	6.61	3.01	D2
	120	3.85	420	1.32	0.58	1.36			132	4.55	550	1.54	2.60	5.56	D2
	140	3.92	470	1.27	0.64	1.35			134	3.61	680	1.20	1.08	2.08	
	160	4.09	450	0.97	0.63	1.16			136	5.48	500	0.58	0.57	0.47	
	180	4.20	660	0.96	1.55	0.89	D2		138	3.48	750	0.44	0.70	0.31	
	190	3.76	570	0.81	1.71	0.90	D2		142	7.11	530	1.11	4.39	4.95	
	200	3.68	440	1.04	0.76	1.19	D2		146	4.20	620	1.74	0.42	3.84	
	220	3.15	370	0.96	2.58	0.97	D2		150	4.62	1180	0.56	0.61	0.86	
	230	3.30	400	1.27	1.84	0.98	D2	1217	101	3.65	530	2.18	0.66	7.22	
	240	4.63	420	0.78	1.69	1.28	D2		103	3.63	530	2.50	0.67	6.50	
	250	3.66	450	0.64	0.52	0.79	D2		105	3.52	510	2.76	0.67	6.73	
	260	4.81	560	0.46	1.81	0.96	D2		107	4.29	560	4.26	1.91	6.15	D1
731	1	4.26	8100	1.19	0.35	2.09			109	4.70	660	2.15	1.42	4.39	D1
	10	2.91	430	1.58	0.36	1.64			111	4.28	590	1.40	0.49	1.98	D1
	20	2.98	330	1.53	0.53	1.56			157	4.82	830	1.43	2.15	1.00	D2
	30	3.43	380	1.63	0.67	1.55			165	4.32	770	1.64	1.88	1.28	D2
	40	3.50	450	1.54	0.70	1.56			171	4.50	810	0.97	1.80	0.81	D2
	60	3.80	370	1.78	0.73	2.84			177	4.20	620	1.58	1.82	1.32	D2
	80	4.10	460	2.02	0.53	5.25			183	4.21	570	1.95	1.70	2.19	D2
	90	3.98	430	3.06	1.03	8.04			189	4.51	790	1.03	1.35	0.97	D2
	92	3.23	560	3.04	0.67	7.40	D1		195	4.70	660	1.10	1.48	0.82	D2
	94	3.40	430	2.66	0.95	7.14	D1		201	4.21	530	1.65	1.76	1.05	D2
	96	5.00	860	2.57	1.80	7.00	D1		207	4.37	640	0.94	1.48	0.80	D2
	100	4.11	740	1.53	0.31	1.39			213	4.00	480	1.57	1.53	1.18	D2
	110	4.92	3300	1.29	0.89	1.43			219	4.36	490	1.76	1.42	2.82	D2
	120	4.45	910	0.56	0.36	0.87			225	4.21	490	0.81	2.28	1.08	
	133	4.12	660	0.61	0.25	1.01	D2	25	134	5.39	1200	1.42	0.95	2.47	
	137	4.38	680	1.74	2.04	1.55	D2		136	4.50	910	1.62	0.45	2.35	
	150	4.40	810	2.15	1.03	1.54	D2		138	4.62	890	2.80	0.45	3.44	D1
	160	4.90	880	1.55	2.43	1.45	D2		140	4.35	850	3.75	0.46	6.16	D1
	170	4.29	610	1.68	1.92	2.24	D2		145	4.36	2100	1.43	0.40	0.92	
	180	3.83	580	2.30	1.19	1.25	D2		149	4.09	2400	0.69	0.39	0.90	
	190	4.46	500	1.42	1.37	1.41	D2	26	68	4.52	410	1.14	0.23	1.76	
	200	4.52	1200	1.28	0.52	0.88	D2		74	3.88	430	1.33	0.26	1.28	
	210	4.55	1500	0.73	0.40	0.39			76	3.91	490	1.65	0.24	1.65	D1
	220	4.69	520	1.78	0.90	1.25			77	4.83	450	2.68	0.50	3.96	D1
									79	4.10	370	2.52	0.43	3.04	D1
									85	4.71	390	1.76	0.59	2.01	