

富山湾～新潟沖海底堆積物におけるヒ素の地球化学的挙動

寺島 滋* 今井 登* 片山 肇** 中嶋 健** 池原 研**

TERASHIMA Shigeru, IMAI Noboru, KATAYAMA Hajime, NAKAJIMA Takeshi and IKEHARA Ken
(1993) Geochemical behavior of arsenic in coastal marine sediments from the Toyama Bay to the off Niigata. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 44(11), p. 669-683 9 fig., 4 tab.

Abstract: One hundred forty-two argillaceous marine sediments collected from the southeastern coastal margin of the Japan Sea were analyzed for total and acid (0.6 M HCl) soluble arsenic by automated hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. The content of total arsenic varies greatly with locality from 4.0 to 59.2 ppm (avg. 18.2 ppm), and the value is more or less similar to those of the river sediments collected from the catchment areas. The total or acid soluble arsenic is generally enriched in fine sediment fraction, and positively correlated with water depth. In rare cases, however, anomalously high total arsenic content of more than 50 ppm was found in sandy sediments, reflecting a close association with iron sand. The acid soluble arsenic in the most muddy sediments amounts to about half of the total arsenic concentrations, being formed mainly by the adsorption and coprecipitation with hydrous iron/manganese oxides. The recent anthropogenic inputs to the arsenic contents in the studied marine sediments are assumed to be negligible.

要 旨

富山湾～新潟沖の海底堆積物142試料, 富山湾に流入する主要河川の堆積物36試料について連続水素化物生成一原子吸光法により全ヒ素と酸溶出ヒ素を定量し, 地球化学的挙動を研究した。ヒ素は, 一般に細粒堆積物により多く含有されると言われており, 大多数の試料ではその傾向があったが, 一部にヒ素と鉄に富む砂質堆積物が認められ, これは砂鉄に由来すると判断された。本地域の河川と海底堆積物中のヒ素量は調和的であり, 河川の影響が大きい海域の堆積物がヒ素に富む傾向を示す。一般の海底堆積物では, 0.6 M 塩酸処理で全ヒ素の約半分が溶出し, この部分は主として鉄等の水和酸化物に伴うものと考えられた。柱状試料中ヒ素の分析結果から,

本海域ではヒ素濃度に対する顕著な人為的影響はないと判断された。

1. はじめに

河川を通して海域へ供給される各種元素が沿岸域でどのように挙動するかを解明することは, 沿岸域における物質収支を評価する上で不可欠の課題である。筆者らは, 本邦沿岸域の海底地質図の作成を主目的として石川県～秋田県の沿岸海域から系統的に採取された表層堆積物について各種元素の地球化学的挙動を研究しており, その成果の一部は既に公表した(Terashima *et al.*, 1991 and 1993; 寺島・片山, 1993; 寺島ほか, 1993)。

本研究は, 地球環境研究総合推進費による「有害金属・化学物質の海洋地質への蓄積と挙動の予察的研究」の

* 地殻化学部

** 海洋地質部

Keywords: coastal marine sediment, arsenic distribution, geochemical behavior, Toyama Bay, off Niigata

一部として実施された、富山湾～新潟沖における堆積物中のヒ素の地球化学的挙動を取りまとめたものである。沿岸域におけるヒ素の挙動については、Knox *et al.* (1984)が主として水試料の分析結果から鉄やマンガンの沈殿がヒ素の濃集に関して重要な役割を果しているこ

とを指摘しているが、堆積物そのものに含有されるヒ素についての詳細な研究は実施されていない。本研究では、海底堆積物中のヒ素の起源を考察するため、周辺河川の堆積物についても分析し、また海底堆積物におけるヒ素の存在形態を把握するとともに、堆積物から海水へ

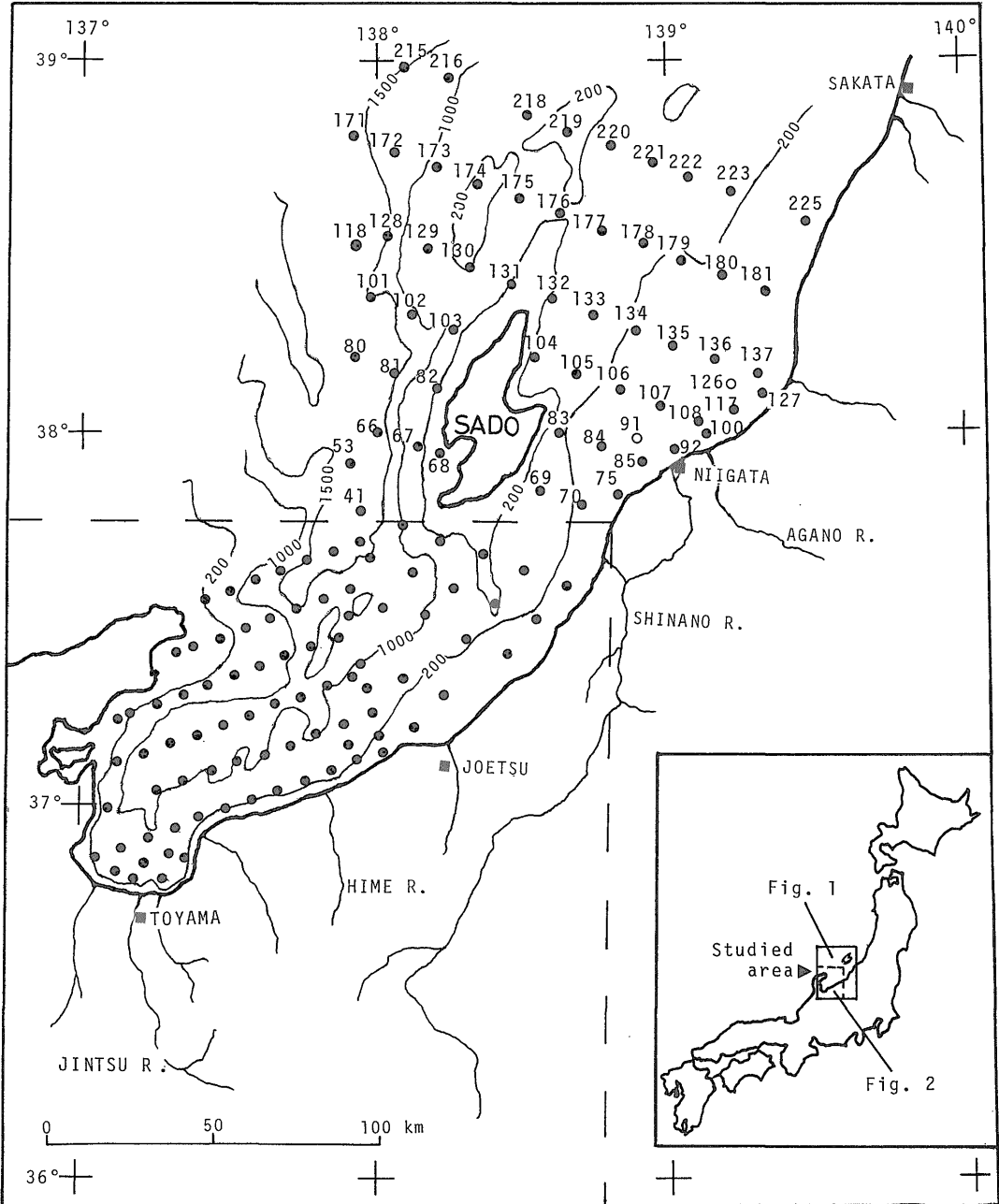


Fig. 1 Sampling stations for marine sediments in the off Niigata. Solid circle, bottom surface sample; Open circle, core sample.

の溶出量を評価するための基礎的資料を得るために、全ヒ素と酸溶出ヒ素の両者について分析したのでその結果を報告する。

2. 調査地域の概要

分析した海底堆積物は、能登半島東側の東経137°以東、北緯39°以南の海域から採取されたものであり (Fig. 1), ここでは調査海域の南部を富山湾、北部を新潟沖と呼ぶことにする。さらに、富山湾については、南方からの流入河川の影響が大きい海域を南東部とし、河川の影響が小さい能登半島側を北西部とする (Fig. 2)。Fig. 1 からわかるように、本海域の最大水深は佐渡島の西方にあり、1500 m を越えている。富山湾では、水深

200 m 以浅の水域は極くわずかであり、200～1000 m の水域が湾奥まで広がっている。新潟市～佐渡島周辺とその北方は全体的に水深が浅く、1000 m を越える水域はない。

本海域の堆積物は、有田ほか(1979)、片山(1989)、片山ほか(1991)によって研究されている。それによれば、富山湾では本研究で北西部とした水域や富山市の北東部、上越市の北方には砂質堆積物が分布するが、その他は主としてシルト～粘土質堆積物でおおわれている。新潟沖では、全体として水深200 m 以浅の水域には砂質～シルト質堆積物が分布し、それ以深では粘土質堆積物となる。例外的に信濃川、阿賀野川が流入する新潟市の本方では水深が100 m 前後の海域にも粘土質堆積物

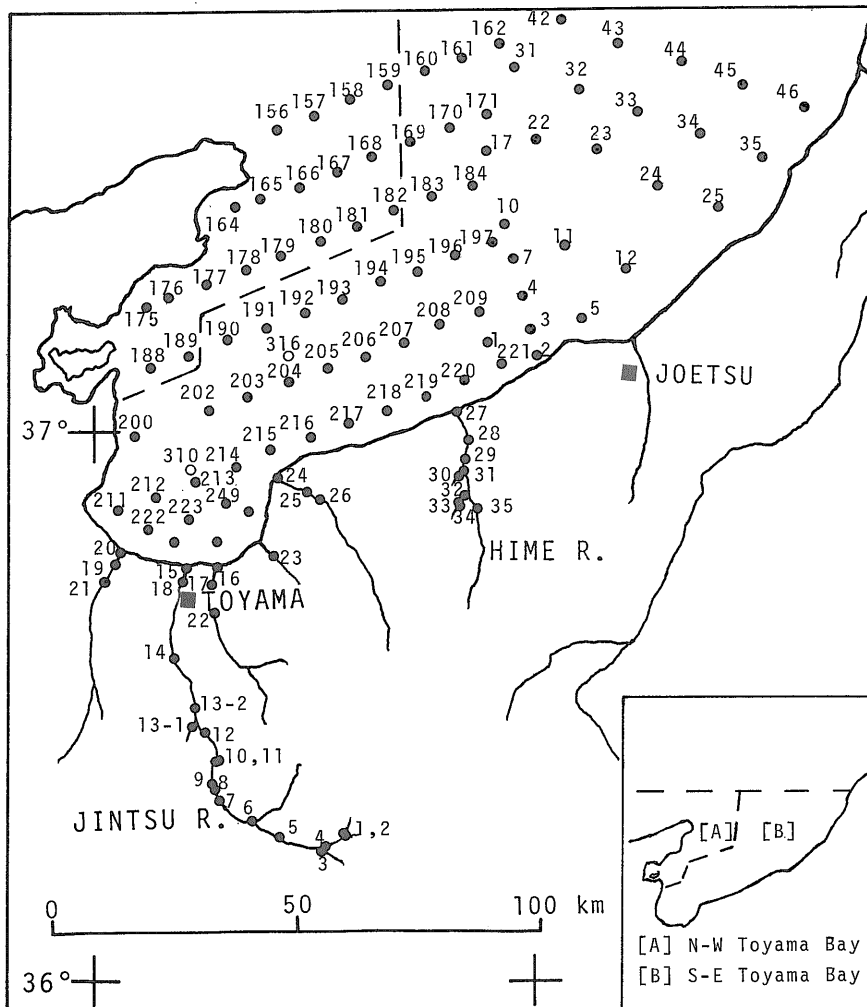


Fig. 2 Sampling stations for marine and river sediments around the Toyama Bay. Symbols as in Fig. 1.

が分布する。各試料の粒度組成の目安として粘土含有率を Table A-1 に示した。

本海域の堆積物中重金属の広域分布に関しては、鉛、亜鉛は富山市の北方で、ニッケル、クロムは姫川の河口付近で最高濃度が得られ、いずれも北方へ向かって低濃度となる傾向があり、河川からの供給と底質への蓄積を反映したものと解釈された。そして広域濃度分布の特性から、富山湾から供給された物質の移動経路としては、佐渡島の南から西側を北上するものと、東側を通るものがあると考えられた(寺島・片山, 1993)。

海底堆積物中ヒ素の供給源について考察するため、富山湾へ流入する主要河川の堆積物についても分析することにし、庄川、神通川、常願寺川、早月川、黒部川、姫川水系から計36試料を採取した。これら河川の流域には種々の岩石が露出しているが、姫川上流には他地域には認められない超苦鉄質岩が分布しており、又神通川水系の神岡地域には鉛、亜鉛等の鉱床がある。

3. 試料と分析方法

3.1 試料

調査海域内の約350地点でグラブ採泥を行なって表層堆積物を採取した。そのうち142地点の試料を選んで分析することにし、各採取地点を Fig. 1, 2 に示した。これら試料のうち新潟沖で採取した No. 180 の約2割、No. 174 と219 の5~6割は石灰質堆積物で構成されるが、その他はいずれも泥質堆積物である。グラブ採泥の試料の表層部2~3cmをプラスチックケースに入れて実験室に持ち帰り、約30gを分取して約80°Cで乾燥し、めのう粉砕機で100メッシュ以下に粉砕して分析試料とした。

柱状試料は、新潟市に近い No. 91 と126 および富山市北方の No. 310 と316 地点で採取した。いずれも適切な長さ分割した後に乾燥、粉砕して分析試料とした。

河川堆積物のうち海域まで移動する割合が大きいのは細粒部分であり、一方その地域や地点の地質特性を反映するのは粗粒部分であると考えられる。そこで、Fig. 2 に示した各地点において1~2kgの堆積物を採取し、これを150メッシュよりも細粒な部分と10~40メッシュの部分に分け、前者を細粒部分、後者を粗粒部分とし、上記と同様に乾燥、粉砕して分析試料とした。なお、8試料については粗粒部分が少なく分析試料が得られなかったため細粒部分のみを分析した。

3.2 分析方法

全ヒ素は Terashima (1986) の方法で定量した。すなわち、試料0.1gを硝酸、過塩素酸、ふっ化水素酸、過

マンガン酸カリウムで分解した後希塩酸で溶解し、ヨウ化カリウム、塩化アルミニウム、アスコルビン酸を添加して試料溶液とし、連続水素化物生成一原子吸光法で測定した。

酸溶出ヒ素は、以下の方法で定量した。試料0.2gを試験管(10ml)に取り、水約5mlと塩酸(1+1)1mlを加え、水で全体を10mlとし、密せんをして振とう機で20分間振り混ぜた。静置して懸濁物を沈降させ、上澄液5mlを正しく分取し、以下全ヒ素と同様に連続水素化物生成一原子吸光法で測定した。

鉄その他の重金属は、試料を硝酸、過塩素酸、ふっ化水素酸で分解し、蒸発乾固した後希塩酸に溶解し、原子吸光法又はICP発光分析法によって定量した。

各元素の定量における分析精度と正確度は、地球化学的標準試料JG-1, JB-1, JLK-1, JSd-2によって検討し、いずれの元素についても±5%以内であることを確認した。

4. 結果と考察

全ヒ素、酸溶出ヒ素、鉄、マンガンの分析結果を Table A-1(海底堆積物)、A-2(河川堆積物)に、各元素について海域別の平均値を算出し、河川堆積物の平均値や地殻存在量等と比較して Table 1 に示した。また各種測定値間の相関係数を求めた結果を Table 2 に示した。

4.1 粒度組成とヒ素含有量の関係

これまでの堆積岩類中ヒ素の研究結果から、ヒ素は粗粒堆積物よりも細粒堆積物により多く含有されることが知られており、世界の砂岩における全ヒ素含有量の平均値は1ppm、頁岩のそれは13ppmとされている(Table 1)。砂岩よりも頁岩がヒ素に富む理由は主として鉄等の水和酸化物や粘土鉱物にヒ素が吸着・共沈しやすいためと考えられている(Onishi and Sandell, 1955)。本研究で分析した試料中の全ヒ素と酸溶出ヒ素含有量と堆積物中の粘土含有率の関係を Fig. 3 に示した。酸溶出ヒ素は粘土含有率の増加と共に高濃度となり、従来の結果と調和的であるが、全ヒ素は粘土含有率が少ない試料でも高濃度を示すものがあり、両者の間に正の相関は得られなかった($\gamma = -0.08$, Table 2)。この原因については4.4で詳しく述べるが、主として砂鉄に伴うヒ素の影響であり、ヒ素が高濃度を示す原因としては堆積物の生成過程における濃集のほか、源岩石の特性に由来するものがあることを示している。

4.2 海底堆積物中ヒ素の広域分布特性

海底堆積物中の全ヒ素と酸溶出ヒ素の定量結果をもとに広域分布図を作成して Fig. 4, 5 に示した。全ヒ素に

Table 1 Regional average element contents

	(n)	T.As (ppm)	A.As (ppm)	T.Fe (%)	Mn (ppm)	Clay (%)
Marine sediments						
Northwest Toyama Bay	19	9.0	3.5	3.09	587	34.41
Southeast Toyama Bay	66	22.7	10.1	3.95	1411	44.37
Off Niigata	57	16.2	5.9	4.23	2152	42.68
All the samples	142	18.2	7.5	3.95	1598	42.36
River sediments						
Fine fraction*	36	31.5	7.6	4.41	1239	
Coarse fraction**	28	7.5		2.74	697	
All the samples	64	21.0		3.52	1020	
World shales(A)						
		13		4.72	850	
World sandstones(A)						
		1		0.98		
Crustal abundance(B)						
		1.8		5.63	950	

T., Total. A., Acid soluble. *Finer than 150 mesh.

**10-40 mesh. (A)Turekian and Wedepohl(1961). (B)Taylor(1964)

富む堆積物は、富山市付近から佐渡島の南方にかけての海域に多く、上越市の北方では水深の浅い海域で、佐渡島の西では水深が深い海域で高濃度を示している。一方、富山湾の北西部や佐渡島周辺にはヒ素に乏しい堆積物が分布する(Fig. 4)。

酸溶出ヒ素の広域分布では、上越市の北方の水深の浅い海域で高濃度を示す試料は少ないが、その他については全体として全ヒ素の濃度分布と類似の傾向を示している(Fig. 5)。酸溶出ヒ素の広域濃度変化は、鉛、亜鉛等重金属のそれと類似しており、本海域内ではほぼ同様の移動経路を示すと考えられる。

Fig. 6は、試料採取地点の水深とヒ素含有量との関係を示したものである。酸溶出ヒ素は水深と正の相関を示し、全ヒ素についても50 ppm以上の高濃度を示す3試料(上越市北方のNo. 5, 25, 35)を除外すれば水深の増加とともにヒ素濃度も高くなる傾向がある。この原因は主として水深の小さい海域では砂質堆積物が、大きい海域では粘土質堆積物が卓越することによると考えられる。

海域別のヒ素含有量については、試料採取地点の水深に相違があるため厳密な比較はできないが、全体的な傾向としては全ヒ素、酸溶出ヒ素のいずれについても富山

湾北西部が最も低く、新潟沖が中間的で、富山湾南東部が最も高濃度である(Fig. 6, Table 1)。

4.3 河川堆積物中ヒ素量との関係

河川堆積物における全ヒ素の含有量は、細粒部分では7.1~157 ppm(平均31.5 ppm, n=36)、粗粒部分では1.8~28.6 ppm(平均7.5 ppm, n=28)で全体の平均値は21.0 ppm(n=64, Table 1)であった。以下細粒部分に含有される全ヒ素濃度を比較すると、神通川水系に高い試料が多く、特に神岡付近(No. 8~12)で高かった(Table A-2)。神通川水系の河川堆積物中のヒ素や重金属については木羽・松本(1978)が詳細な研究を行っており、ヒ素濃度は神岡周辺のほか乗鞍岳に近い平湯付近や平金鉱山跡周辺で高濃度が得られている。

黒部川の堆積物もヒ素に富んでおり、この川では最下流の河口付近で21.8 ppm、これより約7 km上流で36 ppm、さらにその5 km上流では47 ppmと濃度が増加するが、この上流域には多数の温泉があり、温泉水からの寄与が考えられる。姫川の堆積物は、上流域に分布する超塩基性岩類の影響によって他の河川に比べて著しく高濃度のクロム、ニッケルを含有するが、ヒ素については高値は得られなかった(Table A-2)。

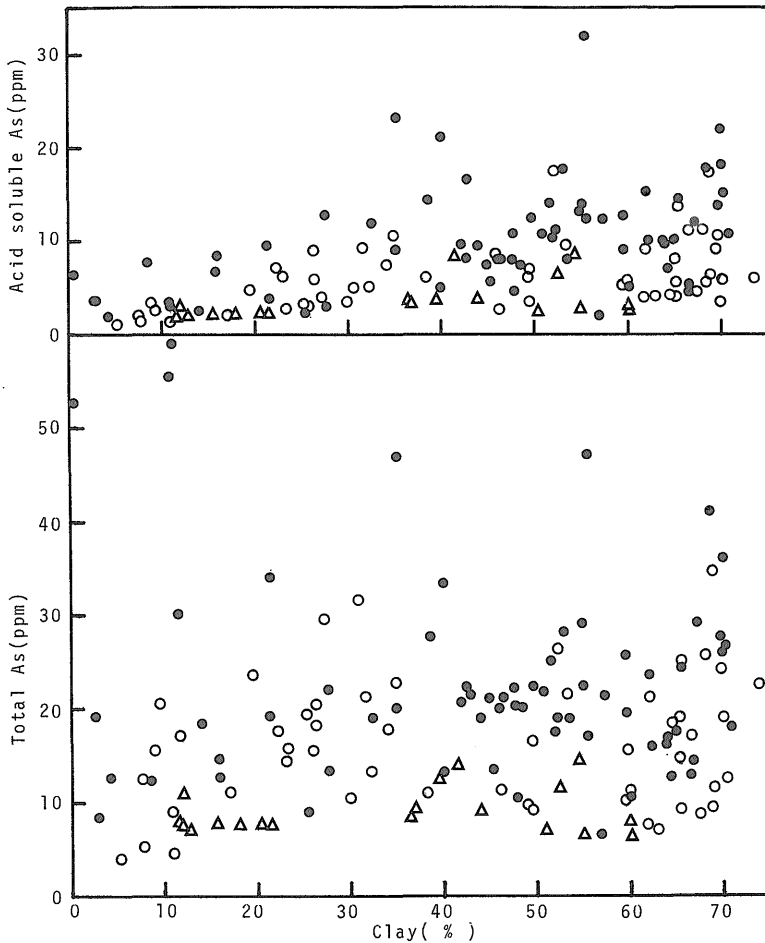


Fig. 3 Plot of total and acid soluble As content vs clay content of the marine sediments. Open circle, Off Niigata; Solid circle, S-E Toyama Bay; Triangle, N-W Toyama Bay.

すでに述べたように、河川堆積物のうち海域まで移動するのは主として細粒部分と考えられるので細粒部分に含有される全ヒ素の濃度と海底堆積物中の全ヒ素濃度を比較すると前者の方がやや高い(Table 1)。一方、海底堆積物における海域別の全ヒ素含有量は流入河川の影響を強く受ける富山湾南東部で最も高く、影響が小さいと考えられる富山湾北西部では低い(Table 1)。これは他の重金属と同様に、河川から供給されたヒ素が、供給源に近い海域で堆積しやすいためと解釈される。

本研究で得られた海底堆積物や河川堆積物の細粒部分に含有される全ヒ素量は、世界の頁岩の平均ヒ素含有量よりも高い(Table 1)。また、河川堆積物の粗粒部分の平均全ヒ素含有量は世界の砂岩の平均ヒ素含有量や地殻

存在量に比べて明らかに高濃度であり、本調査地域がヒ素に富む地質特性を有していることを示唆している。

4.4 沿岸海域におけるヒ素の挙動

ヒ素自身は水酸化物としては沈殿しにくい、鉄その他の水酸化物に共沈・吸着して沈殿することは広く知られている。Kanamori (1965)は、湖水中のヒ素の沈殿は主として水酸化鉄(III)との共沈によるもので、マンガンやアルミニウムの役割は小さいことを明らかにすると共に、室内実験によって酸化還元による鉄の沈殿と溶出に伴ってヒ素は可逆的に沈殿および溶出を繰り返すことを示した。琵琶湖の湖心部付近の表層堆積物には50 ppm以上の高濃度のヒ素が含有されており、この原因は主として還元状態にある堆積物下層でヒ素が溶出して

Table 2 Correlation coefficient matrix for studied marine sediments (n=81)

	W.D.	T.As	A.As	Al	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	V	Be	Li	Au	Pt	Pd	Clay
T.As	0.12																		
A.As	0.54	0.34																	
Al	0.07	0.10	0.21																
Fe	-0.22	0.53	-0.23	-0.01															
Mn	0.74	0.21	0.31	-0.02	-0.16														
Cu	0.65	-0.04	0.60	0.29	-0.41	0.55													
Pb	0.69	0.28	0.60	0.07	-0.22	0.62	0.74												
Zn	0.09	0.40	0.36	0.43	0.22	0.12	0.56	0.45											
Co	0.15	0.47	0.16	0.41	0.40	0.15	0.17	0.12	0.47										
Ni	0.57	0.16	0.47	0.42	-0.12	0.23	0.47	0.40	0.33	0.42									
Cr	0.33	0.04	0.25	0.30	0.33	-0.04	0.18	0.06	0.26	0.38	0.72								
V	0.13	0.43	0.20	0.39	0.59	0.07	0.25	0.18	0.58	0.47	0.24	0.51							
Be	-0.06	0.06	-0.12	0.06	0.64	-0.15	-0.22	-0.22	0.11	0.20	0.03	0.58	0.49						
Li	0.47	-0.12	0.39	0.59	-0.24	0.39	0.78	0.56	0.60	0.23	0.42	0.27	0.33	0.02					
Au	0.11	-0.24	-0.05	0.09	-0.21	0.02	0.22	0.11	-0.09	-0.09	-0.07	-0.07	-0.17	-0.21	0.20				
Pt	0.49	0.00	0.44	0.13	-0.11	0.42	0.63	0.46	0.38	0.18	0.35	0.28	0.34	0.01	0.51	0.04			
Pd	0.50	0.04	0.55	0.13	-0.28	0.52	0.86	0.58	0.55	0.10	0.39	0.18	0.30	-0.17	0.57	-0.01	0.65		
Clay	0.68	-0.08	0.62	0.31	-0.39	0.51	0.82	0.79	0.35	0.03	0.45	0.20	0.25	-0.12	0.73	0.04	0.60	0.65	
Redox	0.37	0.06	-0.11	-0.22	0.08	0.38	-0.18	-0.01	-0.43	-0.06	-0.03	-0.03	-0.18	0.06	-0.14	-0.04	-0.10	-0.24	-0.08

W.D., Water depth. T., Total. A., Acid soluble.

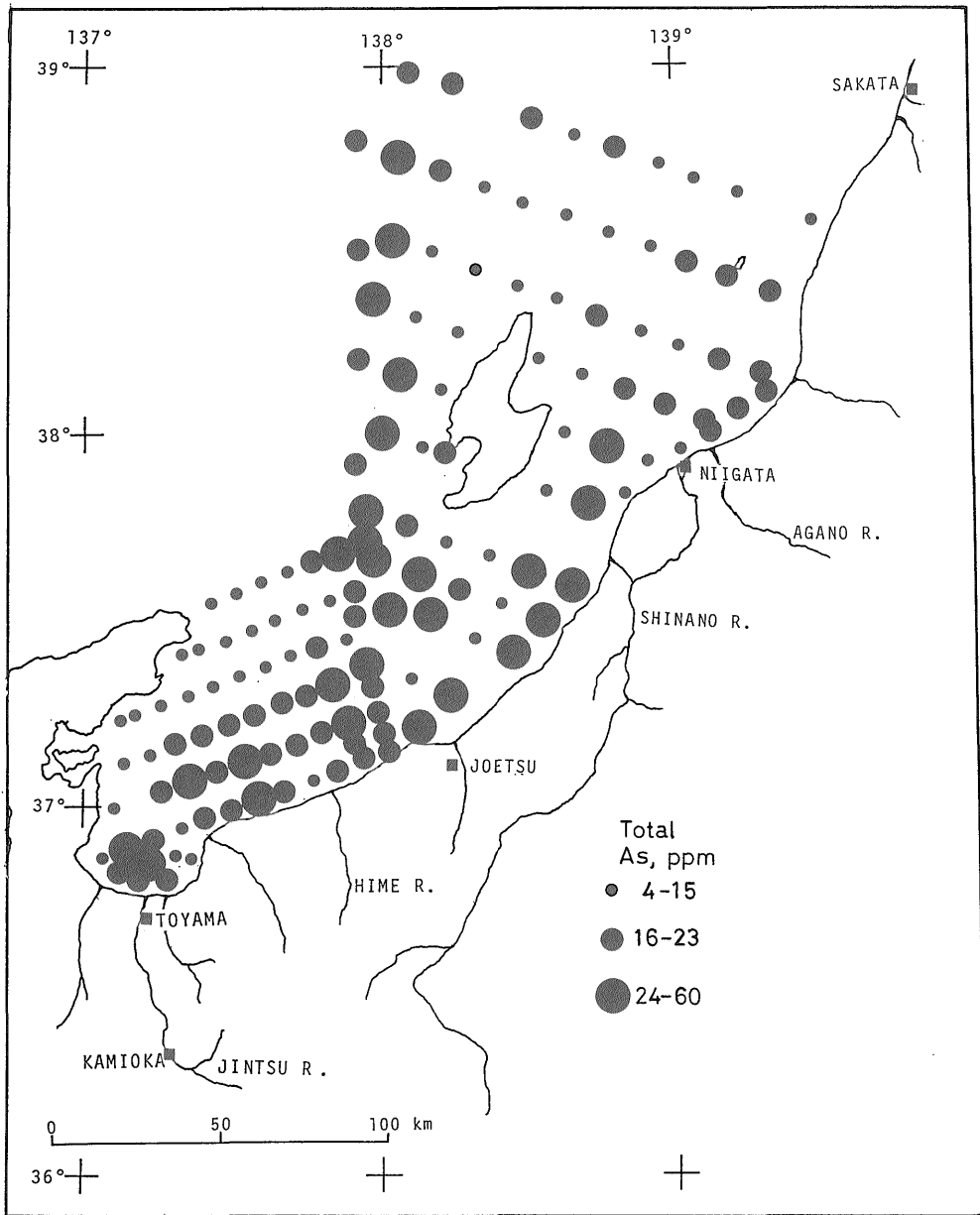


Fig. 4 Regional variation of total As content in the sediments.

表層へ拡散し、堆積物表面の酸化層で鉄やマンガンの水和酸化物に捕捉されて濃集したと解釈されている(川嶋ほか, 1978; 中島, 1982). 沿岸海域の堆積物におけるヒ素の濃集でも鉄やマンガンの沈殿が重要な役割を果たすことが報告されている(Knox *et al.*, 1984).

海底堆積物中ヒ素の存在形態としては、前記の鉄等の

水和酸化物に伴うものの他に造岩鉱物そのものに含有されるものがあり、これらを厳密に区分して定量することはむずかしいが、本研究では希塩酸処理によって溶出するヒ素が主として鉄等の水和酸化物に伴うものと解釈する。また、ヒ素の硫化物も安定であるが、52試料についてヒ素と硫黄の相関を検討したが正相関はなく($r=$

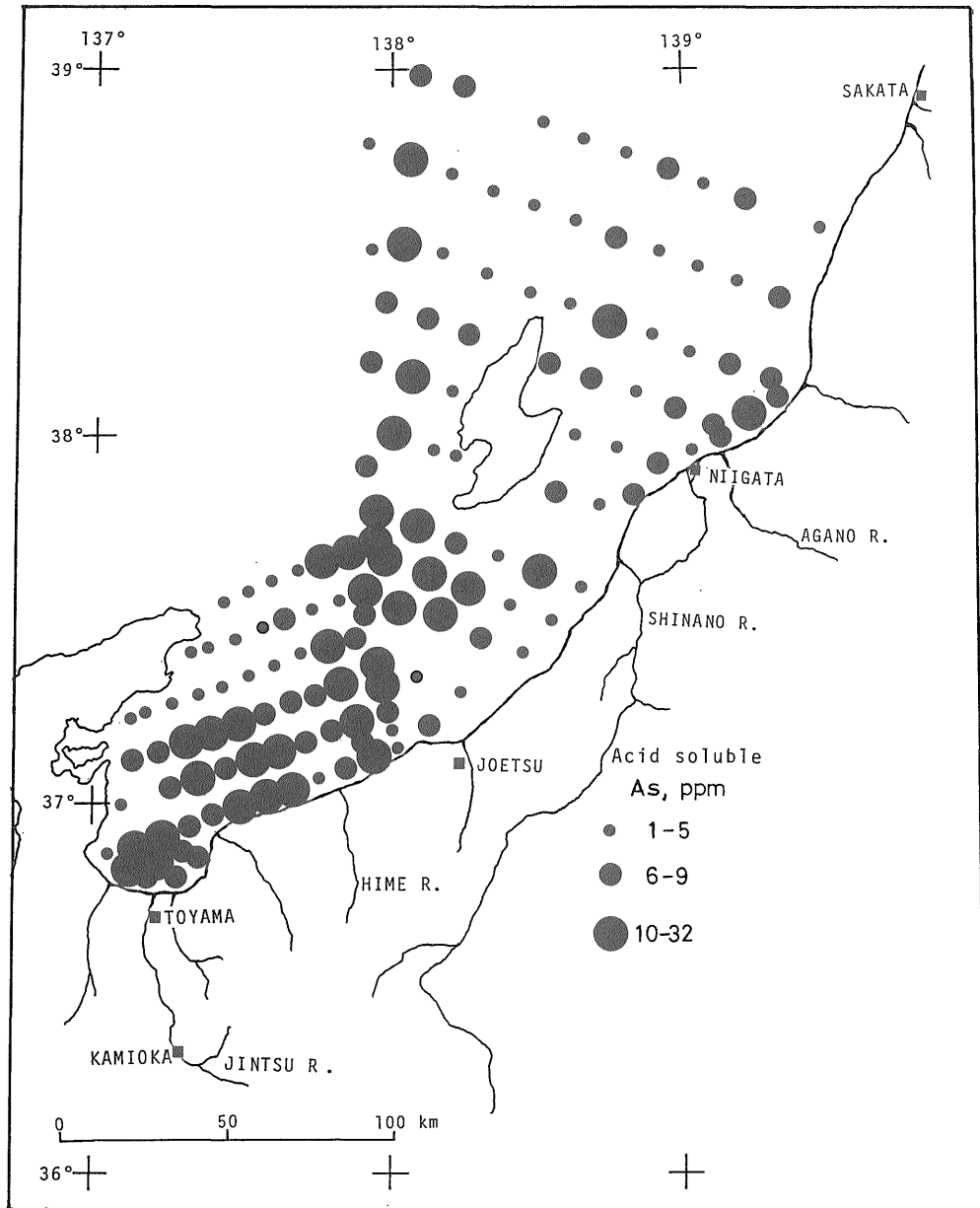


Fig. 5 Regional variation of acid (0.6 M HCl) soluble As content in the sediments.

0.09, n=32), 本海域の堆積物では硫化物は重要でないと考えられた。

本研究で分析した堆積物における全ヒ素と鉄含有量の関係を Fig. 7 に示した。全体としては正相関を示す ($r=0.52$) ものばらつきが大きく、特に鉄 5% 以上の試料についてみると富山湾南西部の試料 (No. 5, 12, 25,

35, 46) はヒ素に富み、新潟沖の試料では高濃度を示さないものが多い。新潟沖堆積物における高濃度の鉄が主として砂鉄に由来することはすでに報告した (寺島・片山, 1993)。富山湾でも鉄に富み堆積物はすべて砂質堆積物であり、また希塩酸で処理しても鉄の溶出量は極めて少ない (0.7% 以下) ことから砂鉄の存在が主な原因と

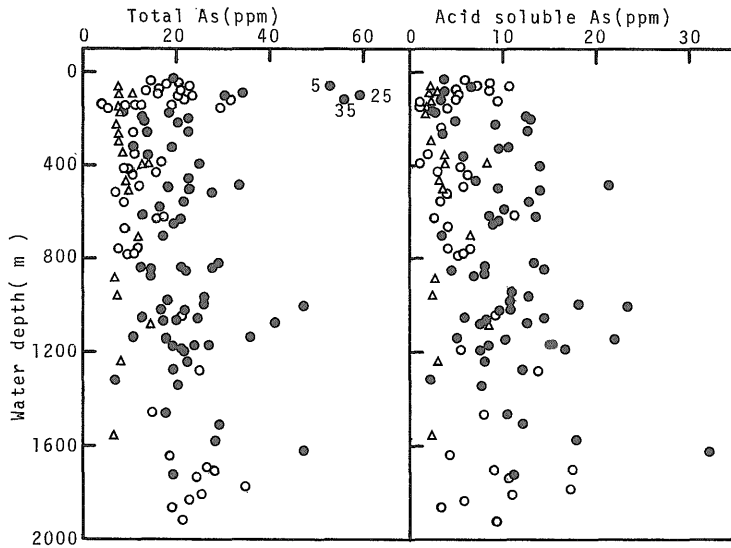


Fig. 6 Plot of total and acid soluble As content in the sediments vs water depth of the sampling stations. Symbols as in Fig. 3.

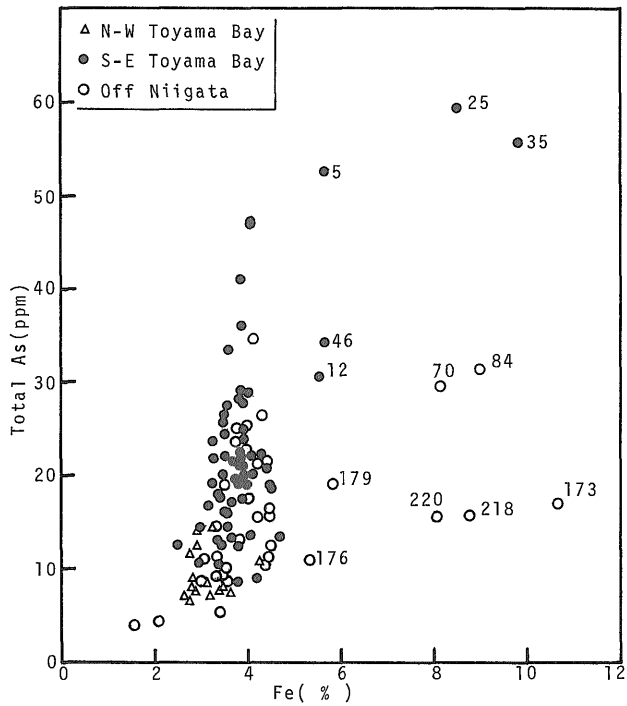


Fig. 7 Plot of total As content vs Fe content of the sediments.

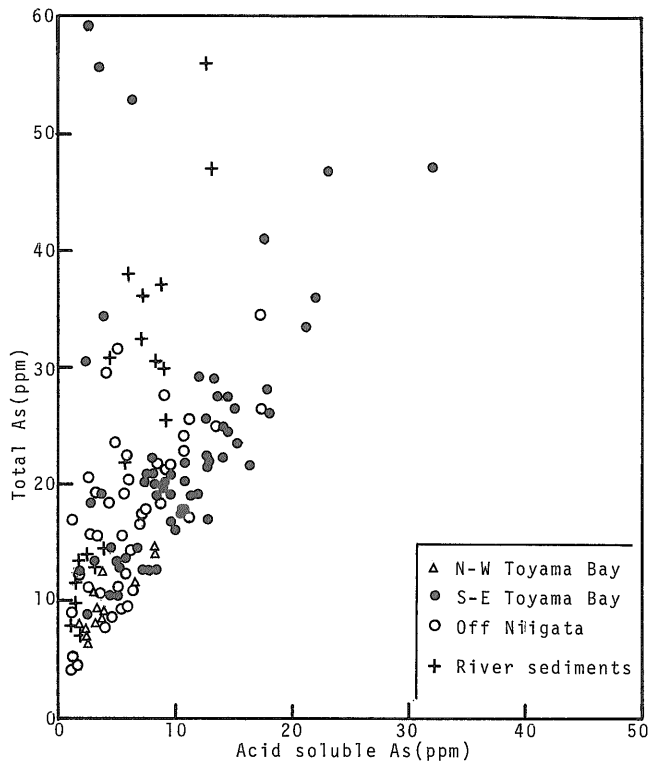


Fig. 8 Plot of total As vs acid soluble As content in the sediments.

考えられる。従ってヒ素に富む堆積物の成因としては、鉄等の水和酸化物に伴うものの他に砂鉄に由来するものがあり、富山湾堆積物中の砂鉄はヒ素に富み、新潟沖のそれは一部を除きヒ素に乏しいことを示すとみられる。Onishi and Sandell (1955)によれば、磁鉄鉱中のヒ素含有量は源岩の種類や産地によって2.7~41 ppm(平均11.4 ppm, n=6)に変化しており、本海域の砂鉄に富む堆積物におけるヒ素濃度の変化と調和的である。

Fig. 8は、海底堆積物および河川堆積物のうち細粒部分に含有される全ヒ素と酸溶出ヒ素の関係をプロットしたものである。全ヒ素含有量が25 ppm以上の高濃度であるにもかかわらず酸溶出ヒ素量が6.5 ppm以下の海底堆積物が7試料あり(No. 5, 12, 25, 35, 46, 70, 84; Table A-1)、これらはいずれも鉄含有量は5%以上で砂鉄由来のヒ素を含有する試料である。河川堆積物では、全ヒ素に対する酸溶出ヒ素の割合は砂鉄由来のヒ素を含有する試料よりも多いが、大多数の海底堆積物よりは少ない(Fig. 8)。大多数の海底堆積物では、全ヒ素量の40~60%が酸溶出ヒ素、すなわち鉄等の水和酸化物に伴うものと判断される。

4.5 柱状試料におけるヒ素含有量

海底堆積物中のヒ素濃度に対する人為的影響の評価を主目的とし、新潟市および富山市に近い海域で採取した計4本の柱状試料について全ヒ素を定量し、鉄、マンガン、銅、鉛、亜鉛の分布結果と共にFig. 9に示した。これら地料中の重金属に対する人為的な影響については既に若干の検討を加えたが、鉄、マンガン、銅、ニッケル、クロムに関しては人為的影響はなく、鉛、亜鉛では影響があると判断された(寺島ほか, 1993)。

全ヒ素含有量に対しては、分析した柱状試料のうちNo. 91, 126, 316については鉛直変化の特性からみて人為的影響はないと判断される。柱状試料310では、表層直下で高濃度を示しており、人為的影響の存在を否定できないが、この層準では一般に人為的な影響を受けないとされている鉄やマンガンも高濃度であり、堆積環境の変化や続成作用に伴う移動や濃集についての検討が必要である。もしこの柱状試料におけるヒ素が人為的影響を受けているとしても最高濃度は31.8 ppmであり、この値は砂鉄に伴う高濃度のヒ素を含む試料よりも明らかに低値である。

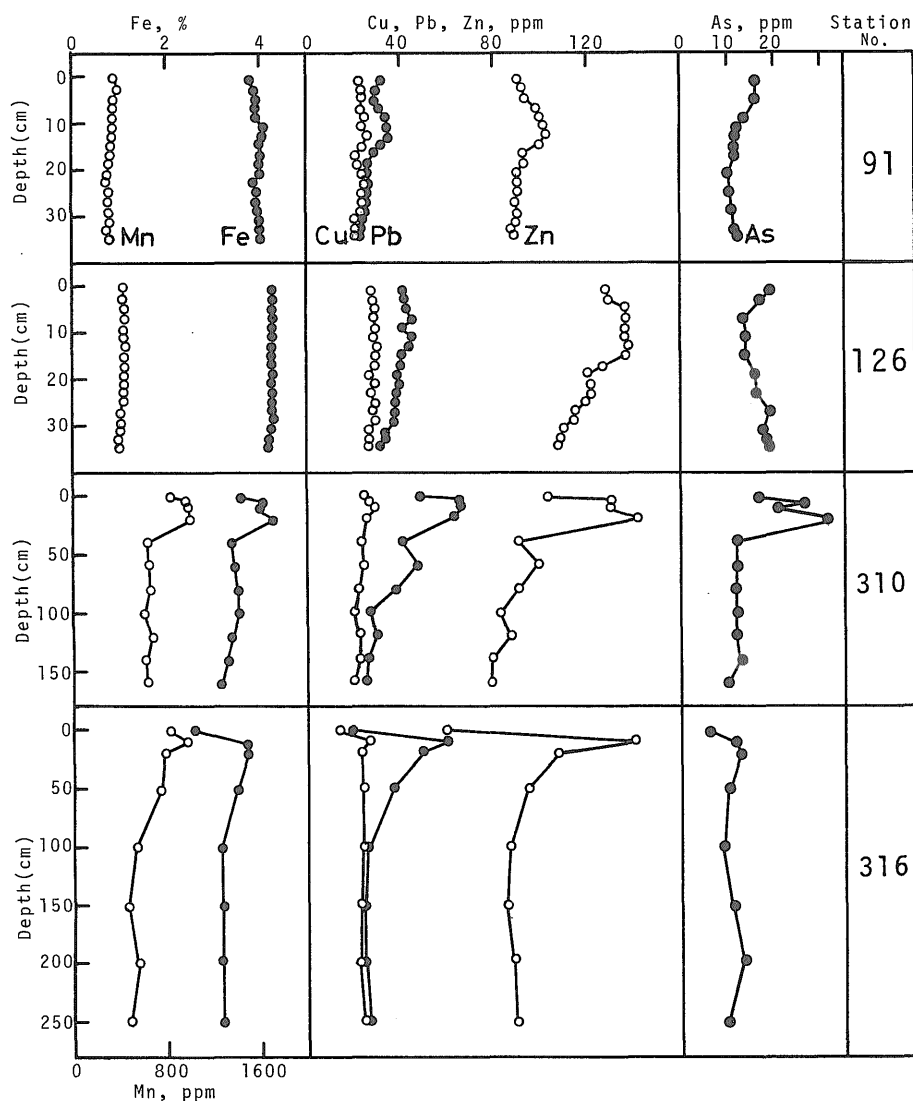


Fig. 9 Vertical variation of the concentration of six elements in core samples from the off Niigata (Stn. 91 and 126) and the Toyama Bay (310 and 316).

5. ま と め

富山湾から佐渡島北方にかけての海域から採取された堆積物および流入河川の堆積物について全ヒ素と希塩酸に溶出するヒ素を定量し、次の結果を得た。

1) 一般に、ヒ素は粗粒堆積物に比べて細粒堆積物により多く含有されるとされており、本海域でも大多数の試料ではその傾向が認められた。しかし、一部にヒ素と鉄に富む砂質堆積物が分布し、これは主として砂鉄に由来するヒ素と解釈された。

2) 河川堆積物のうち主として細粒部分が海域へ移動すると仮定すれば、河川と海底堆積物中のヒ素濃度は調和的であり、相対的に河川の影響が大きい海域の堆積物がヒ素に富む傾向を示す。

3) 海底堆積物を0.6 M 塩酸で処理すると、大多数の試料では全ヒ素の5割前後が溶出し、この溶出部分は主として鉄やマンガン水和酸化物に伴うものと判断された。河川堆積物や砂鉄に伴うヒ素を含有する試料では希塩酸で溶出するヒ素の割合は少なかった。

4) 本地域の海底・河川堆積物中のヒ素量は、文献に

見られる世界の堆積岩類や地殻存在量よりも高く、本地域がヒ素に富む地質特性を有すると考えられた。

5) 海底堆積物中のヒ素濃度に対する人為的な影響を評価するため4本の柱状試料を分析した。このうち3本については人為的影響はないと判断され、1本については判別困難であった。しかし、この試料中のヒ素量は、他のヒ素に富む自然起源の堆積物より低値で顕著な人為的影響はないと考えられた。

文 献

有田正史・野原昌人・木下泰正・小野寺公兎
(1979) 富山湾の海底堆積物。環境庁環境保全研究成果集, p. 60-53~61-85.

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. Ear. Sci. Nagoya Univ.*, vol. 13, p. 46-57.

片山 肇(1989) 能登半島周辺海域の表層堆積物。西南日本周辺大陸棚の海底地質に関する研究, 昭和63年度研究概要報告書—能登半島周辺地域一, 地質調査所, p. 66-98.

———・中嶋 健・池原 研(1991) 新潟沖の表層堆積物。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—新潟県沖海域一, 地質調査所, p. 47-73.

川嶋宗継・中川利宏・中嶋美栄子・塩田 晃・谷口孝敏・板坂 修・高松武次郎・松下録治・小山陸夫・堀 太郎(1978) 琵琶湖堆積物における種々の元素の鉛直分布と化学的性質—特にマンガン, リン, ヒ素の分布について—, 滋大紀要, vol. 28, p. 13-29.

木羽敏泰・松本 健(1978) 濃度相関マトリックスによる解析。日本地球化学会編, 水汚染の機構と解析, 産業図書, p. 53-83.

Knox, S., Langston, W. J., Whitfield, M., Turner, D. R. and Liddicoat, M. I. (1984) Statistical analysis of estuarine profiles: II Application to arsenic in the Tamar Estuary (S.

W. England). *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* vol. 18, p. 623-638.

中島 進(1982) 琵琶湖柱状堆積物中の重金属元素(マンガン, 鉄, ヒ素, カドミウム, 鉛, 銅, 亜鉛, コバルト, ニッケル)の形態分別, *Jap. J. Limnol.*, vol. 43, p. 67-80.

Onishi H. and Sandell, E. B. (1955) Geochemistry of arsenic, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 7, p. 1-33.

Taylor, S. R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1273-1285.

Terashima, S. (1986) Determination of arsenic and antimony in eighty-five geochemical reference samples by automated hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Geost. Newslet.*, vol. 10, p. 127-130.

———, Katayama, H. and Itoh, S. (1991) Geochemical behavior of gold in coastal marine sediments from the southeastern margin of Japan Sea. *Marine Mining*, vol. 10, p. 247-257.

———, ——, —— (1993) Geochemical behavior of Pt and Pd in caastal marine sediments, southeastern margin of the Japan Sea. *Appl. Geochem.*, vol. 8, p. 265-271.

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, vol. 44, p. 55-74.

———・今井 登・片山 肇・中嶋 健・池原 研(1993) 石川県～秋田県沖海底堆積物中重金属類の広域分布特性(演旨)。資源地質, vol. 43, p. 236-237.

Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. America Bull.*, vol. 72, p. 175-192.

(受付: 1993年7月23日; 受理: 1993年9月24日)

Table A-1 Analytical data for the studied marine sediments

Station No.	W. D. (m)	T.As (ppm)	A.As (ppm)	Fe (%)	Mn (ppm)	Clay (%)	Station No.	W. D. (m)	T.As (ppm)	A.As (ppm)	Fe (%)	Mn (ppm)	Clay (%)
Northwest Toyama Bay							Southeast Toyama Bay						
156	394	12.6	3.7	2.92	530	39.43	22	1167	26.6	15.0	3.50	4700	70.34
157	956	7.0	2.4	2.65	570	50.87	23	992	26.0	18.0	3.48	1410	70.08
158	1239	8.1	3.1	2.79	520	60.01	24	462	12.6	7.1	3.40	400	64.27
159	1546	6.4	2.4	2.69	520	60.24	25	93	59.2	2.6	8.48	610	10.92
164	67	7.6	2.3	3.66	530	17.71	31	1506	29.2	12.0	3.86	6100	66.92
165	89	7.8	2.2	3.50	660	15.54	32	1135	36.0	21.9	3.88	5480	69.91
166	147	7.6	2.0	3.41	480	11.79	33	977	18.0	10.7	3.34	1800	70.75
167	293	7.6	2.3	2.92	580	21.52	34	316	10.5	4.4	3.42	390	47.79
168	703	11.5	6.5	2.76	970	52.37	35	117	55.6	3.5	9.80	620	10.69
175	91	10.8	3.1	4.26	800	11.70	42	1145	17.5	10.2	3.38	3420	65.04
176	170	8.0	1.8	2.80	420	11.31	43	353	13.6	5.7	4.05	720	45.23
177	508	9.1	3.8	2.85	620	43.98	44	187	12.5	1.8	3.46	500	4.16
178	474	9.2	3.3	2.91	500	36.74	45	519	27.5	13.6	3.53	5700	69.71
179	224	7.0	2.3	3.19	530	12.74	46	85	34.3	3.8	5.67	390	21.38
180	253	7.5	2.3	3.40	610	20.39	Off Niigata						
181	354	8.4	3.8	3.13	730	36.60	41	1695	26.4	17.4	4.30	1140	52.19
182	885	6.5	2.7	2.80	540	55.22	53	1916	21.2	9.3	4.40	1400	31.60
188	391	14.0	8.3	2.91	460	41.26	66	1811	25.5	11.1	3.98	6700	67.98
189	1080	14.6	8.4	3.23	580	54.34	67	555	8.8	3.3	3.06	390	49.49
Southeast Toyama Bay							68	96	15.6	3.3	4.20	510	9.15
160	1721	19.1	11.2	3.96	1500	52.18	69	490	12.3	5.8	3.41	700	70.24
161	1575	28.2	17.8	3.85	860	53.06	70	146	29.5	4.0	8.16	400	27.18
162	1614	47.2	32.0	4.05	1380	55.35	75	35	14.4	6.2	3.56	510	23.07
169	1315	6.5	2.1	2.74	630	56.85	80	1834	22.4	5.8	3.96	9900	73.83
170	1134	10.5	5.0	2.94	1020	59.96	81	1777	34.6	17.3	4.16	5700	68.72
171	1171	23.7	15.3	3.27	2710	62.23	82	312	7.8	2.3	3.50	470	15.55
183	1455	17.5	10.3	3.91	1400	51.94	83	260	10.4	3.5	4.41	320	29.93
184	1044	12.8	5.3	3.37	980	66.47	84	120	31.5	5.0	8.98	350	30.65
190	1187	21.6	16.5	3.69	990	42.88	85	56	17.8	7.4	3.96	420	34.03
191	1071	17.0	12.4	3.63	820	55.50	92	42	20.4	6.0	4.08	500	26.34
192	1269	19.1	12.0	4.44	1390	32.34	100	40	18.3	8.8	4.44	590	26.32
193	1168	19.1	8.3	3.97	1120	53.58	101	1701	27.6	9.0	3.93	7800	68.98
194	1240	22.2	8.0	3.83	1660	47.44	102	1462	14.7	8.1	3.36	1980	65.17
195	1335	20.1	7.5	4.07	1450	48.50	103	778	11.0	5.7	3.07	800	59.97
196	1075	41.0	17.7	3.87	1780	68.43	104	499	9.4	6.0	3.32	700	49.17
197	843	14.6	4.5	3.56	710	66.32	105	441	10.8	6.3	3.35	560	38.27
200	171	9.0	2.4	4.20	590	25.20	106	102	20.6	2.6	3.83	520	9.43
202	1190	21.0	7.5	3.81	930	44.93	107	121	21.5	9.5	4.40	580	53.32
203	1006	47.0	23.2	4.04	1580	35.24	108	74	21.2	8.6	4.21	500	45.72
204	1058	20.0	8.2	3.45	890	46.01	117	55	22.8	10.7	4.26	610	34.89
205	963	25.7	12.6	3.47	950	59.65	118	1863	19.0	3.3	3.50	13900	70.07
206	1017	21.8	10.8	3.25	790	50.73	127	42	17.5	7.2	3.42	530	22.34
207	829	21.0	8.1	3.91	1740	46.83	128	1726	24.1	10.7	3.78	5700	69.73
208	854	22.2	8.1	4.08	1640	42.68	129	763	7.5	4.0	3.09	480	61.66
209	819	29.0	13.2	3.99	1100	54.87	130	513	7.0	4.0	3.18	490	62.96
211	209	13.2	5.0	3.68	700	37.97	131	146	5.2	1.3	3.42	480	7.86
212	838	27.7	14.4	3.83	1230	38.60	132	140	12.6	1.7	4.48	490	7.65
213	936	20.2	10.8	3.90	900	47.71	133	616	17.2	11.2	3.55	1620	66.58
214	873	14.6	6.8	3.00	1140	15.72	134	140	9.0	1.2	3.30	500	10.89
215	494	19.2	9.6	3.22	1230	21.25	135	135	11.2	2.8	4.44	470	46.26
216	198	22.1	12.8	3.51	1200	27.36	136	105	15.6	5.4	4.50	360	59.72
217	485	33.5	21.2	3.61	2160	40.04	137	55	17.6	7.3	4.02	490	34.03
218	497	22.4	14.0	3.86	930	55.13	171	1644	18.4	4.2	3.48	10100	64.59
219	700	8.6	3.6	3.81	1250	3.09	172	1281	25.0	13.7	3.78	6700	65.60
220	628	20.7	9.6	4.43	2600	41.98	173	389	17.0	1.2	10.65	720	11.76
221	251	22.4	12.6	4.28	810	49.71	174	137	4.0	1.0	1.58	500	5.32
222	557	21.3	12.7	3.58	860	57.19	175	408	8.8	3.4	3.61	490	43.85
223	394	25.0	14.0	3.90	1020	51.57	176	351	11.2	1.8	5.32	490	17.02
224	321	19.2	9.5	3.81	980	43.95	177	764	11.5	6.4	3.34	3800	68.96
225	221	20.2	9.2	4.11	1180	35.12	178	666	9.2	4.1	3.48	1100	65.16
226	611	12.7	8.5	2.49	690	16.17	179	136	19.3	3.2	5.87	600	25.18
249	835	12.4	7.8	3.82	1490	8.36	180	94	23.5	4.8	3.65	550	19.58
1	653	19.6	9.0	3.70	410	59.40	181	95	16.4	7.0	4.47	470	49.44
2	31	19.3	3.6	3.73	700	2.72	215	1194	19.0	5.5	3.54	13800	65.26
3	178	18.4	2.7	4.48	550	13.96	216	1039	21.2	9.2	3.80	8000	62.05
4	584	16.0	9.9	3.54	460	63.85	218	623	15.6	2.7	8.76	1280	23.15
5	53	52.8	6.4	5.69	1600	0.59	219	120	4.5	1.6	2.12	430	11.02
7	585	16.1	10.0	3.50	600	62.25	220	428	15.6	3.0	8.07	1040	25.90
10	1053	24.4	14.4	3.52	2700	65.40	221	785	9.4	5.4	3.50	1950	68.64
11	255	13.4	3.1	4.66	360	27.51	222	500	8.5	4.6	3.50	430	67.45
12	103	30.5	2.3	5.50	440	11.42	223	412	10.0	5.3	3.51	330	59.54
17	1017	16.8	9.7	3.13	2100	64.04	225	78	13.1	5.0	3.86	550	32.16

T., Total. A., Acid soluble.

富山湾～新潟沖海底堆積物におけるヒ素の地球化学的挙動 (寺島 ほか)

Table A-2 Analytical data for the studied river sediments

River system	Sample no.	Sediment size	T.As (ppm)	A.As (ppm)	T.Fe2O3 (%)	MnO (%)
Jintsu	1	F	30.8	4.4	12.01	0.22
		C	11.3	n.d.	2.90	0.09
	2	F	25.5	9.2	2.95	0.10
		C	7.2	n.d.	2.26	0.06
	3	F	29.8	9.1	7.92	0.29
		C	6.0	n.d.	5.26	0.12
	4	F	30.5	8.3	6.19	0.14
		C	11.9	n.d.	3.47	0.07
	5	F	22.8	n.d.	7.16	0.17
		C	6.6	n.d.	3.96	0.11
	6	F	37.2	8.8	5.78	0.17
		C	6.0	n.d.	2.73	0.07
	7	F	38.0	6.0	5.21	0.30
		C	4.5	n.d.	2.12	0.06
	8	F	135.0	63.2	4.99	0.28
		C	9.8	n.d.	4.26	0.10
	9	F	80.0	33.0	4.58	0.23
		C	10.0	n.d.	3.33	0.08
	10	F	56.0	12.6	5.25	0.17
		C	28.6	n.d.	3.51	0.08
	11	F	157.0	21.4	7.82	0.16
C		13.3	n.d.	4.24	0.10	
12	F	100.0	16.3	6.87	0.18	
	C	14.8	n.d.	3.70	0.09	
13-1	F	12.7	2.3	4.99	0.14	
	C	5.0	n.d.	2.97	0.06	
13-2	F	32.2	7.0	6.51	0.15	
	C	23.2	4.5	4.91	0.13	
14	F	13.0	3.2	5.52	0.10	
	C	14.4	3.8	5.43	0.11	
15	F	14.0	2.5	5.02	0.12	
	C	18.7	5.4	5.76	0.13	
16	F	13.6	3.2	4.62	0.21	
	C	3.2	n.d.	1.91	0.05	
17	F	10.5	2.4	6.94	0.16	
	C	2.6	n.d.	4.08	0.10	
18	F	7.1	1.8	9.39	0.17	
	C	2.4	n.d.	4.19	0.11	
19	F	19.5	3.6	7.43	0.19	
	C	1.8	n.d.	3.86	0.10	
20	F	12.6	2.8	5.78	0.15	
	C	2.8	n.d.	2.53	0.07	
21	F	21.8	5.7	5.87	0.13	
	C	4.0	n.d.	2.91	0.08	
22	F	36.0	7.3	5.65	0.17	
	C	2.8	n.d.	2.78	0.08	
23	F	47.0	13.2	5.89	0.22	
	C	4.5	n.d.	2.51	0.08	
24	F	8.9	1.5	5.95	0.11	
	C	6.4	n.d.	5.07	0.11	
25	F	9.2	1.7	5.74	0.12	
	C	9.8	1.3	7.54	0.14	
26	F	5.6	n.d.	5.14	0.12	
	C	12.5	2.3	4.91	0.14	
27	F	8.4	n.d.	5.33	0.10	
	C	9.2	1.1	8.03	0.16	
28	F	11.4	1.4	5.32	0.08	
	C	9.6	n.d.	5.93	0.12	
29	F	12.8	1.6	5.42	0.09	
	C	8.2	n.d.	6.09	0.13	
30	F	13.4	1.7	8.41	0.12	
	C	8.0	n.d.	6.81	0.13	
31	F	7.8	1.0	9.49	0.16	
	C	4.6	n.d.	5.94	0.15	

F, Finer than 150 mesh. C, 10-40 mesh. T., Total.
A., Acid soluble.