

関東地域の土壌中微量セレンの地球化学的研究

寺島 滋¹・今井 登¹・太田充恒¹・岡井貴司¹・御子柴(氏家)真澄¹

Shigeru Terashima, Noboru Imai, Atsuyuki Ohta, Takashi Okai and Masumi (Ujiie) Mikoshiba (2005) Geochemistry of selenium in soils from the Kanto district, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 56(1/2), p.9 - 23., 4 figs., 6 tables, appendix 1.

Abstract: A total of 247 soils collected from the southern to northeastern Kanto district were analyzed for selenium (Se) by continuous hydride generation and atomic absorption spectrometry. The average Se content of volcanic ash soils (0.65 ppm, n=176), brown forest soils (0.47 ppm, n=31) and alluvial soils (0.54 ppm, n=40) are more than ten times higher than that of the average igneous rocks. In the case of volcanic ash soils and brown forest soils, the Se is generally enriched in the upper soil layers than in the deeper ones, and positively correlates with organic carbon and sulfur. This may be mainly caused by the biological accumulation process. The Se rich volcanic ash soils are accumulated during the last 15,000 years, reflecting the global warming and the high biological productivity. Several sand layers derived from basement rocks are found in the cores of alluvial soils. Compared to the mud layers, sand layers are poor in Se, organic carbon and most of the heavy metals. The alluvial soils existed under the effects of saline water in the past tense are significantly dominant in sulfur, but not enriched in Se. This may reflect that Se (VI) does not precipitate with hydrogen sulfide. It has been concluded that the geochemical behavior of Se in soil layers is controlled mainly by the mode of occurrence, biological productivity, redox conditions of environments, and migration during diagenesis.

Keywords: volcanic ash soil, brown forest soil, alluvial soil, Se, organic carbon, geochemical behavior, Kanto district

要 旨

土壌における Se の地球化学的挙動を解明するため、関東地域で採取した 20 本の柱状試料から得られた 247 試料を連続水素化物生成 - 原子吸光法で分析した。Se 濃度の平均値は、火山灰質土 0.65 ppm (n=176)、褐色森林土 0.47 ppm (n=31)、沖積土 0.54 ppm (n=40) であり、全体の平均値 0.62 ppm は火成岩平均値の約 15 倍に相当する。土壌、岩石、植物中の Se 濃度、土壌柱状試料における Se と有機炭素等濃度の鉛直分布を研究した結果、土壌中の Se は主として生物濃縮で濃集したと考えられた。Se に富む火山灰質土は、最終氷期極相期以降に堆積したもので、気候の温暖化に伴う植生の活性化と堆積後の経過時間が短く腐植の分解やそれに伴う Se の移動・流失が少ないためであろう。沖積土中の Se 濃度は細粒の粘土質土壌で高く、粗粒の砂質土壌で低い。海水に由来する高濃度の硫酸が含有されても Se 濃度は特に高くないが、これは Se(VI) が硫化水素によって沈殿しないためと考えられた。土壌中 Se の地球化学的挙動を支配する要因としては、土壌の産状とその母材、生物濃縮、土層の酸化 - 還元状態、続成作用に伴う濃集と移動・流失・逸散等が重要と考えられた。

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も知られている (山田, 1994)。公害対策基本法の規定に基づく「土壌の汚染に係る環境基準」では Se の定量には溶出試験が採用されており、「検液 1 リットル中に 0.01 mg 以下であること」と規定されている。

日本の土壌中の Se の研究は、浅川ほか (1977)、小山ほか (1984)、Kang *et al.* (1990)、山田 (1994) によって実施されているが、土壌柱状試料における鉛直濃度変化の成因や地球化学的挙動の詳細は解明されていない。筆者らは、土壌地球化学図の作成手法の確立を主目的として関東各地で採取した火山灰質土、褐色森林土、沖積土等に含有される元素の地球化学的研究を継続しており、これまでに得られた研究成果は既に公表した (寺島ほか, 2001a,b, 2002, 2004a,b)。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これまで研究対象としなかった。連続水素化物発生 - 原子吸光法 (Terashima and Imai, 2000) によれば、土壌中の Se が簡便かつ高

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

第1表 試料の採取場所とその概要.

Table 1 Locality of the studied core samples.

Site No.	Locality	Core length (cm)	Tephra	Sedimentation rate (m/10 ka)*	
				(A)	(B)
Volcanic ash soils, A zone					
7	Kamikodo, Kitsuregawa t., Tochigi pref.	365	OS, KP	0.77	0.78
12A	Ayuta, Motegi t., Tochigi pref.	190	SP, IS, KP	0.62	0.50
25	Shimoirino, Mito c., Ibaraki pref.	230	KP	0.34	0.36
23	Hiratsuka, Yachio t., Ibaraki pref.	250			0.50
Volcanic ash soils, B zone					
2	Tsukagoshi, Ageo c., Saitama pref.	100			0.60
5	Usukura, Ryugasaki c., Ibaraki pref.	100			0.58
18	Omonma, Toride c., Ibaraki pref.	290			0.66
6	Miyadera, Iruma c., Saitama pref.	100			0.80
26	Oyada, Choshi c., Chiba pref.	260			0.38
Volcanic ash soils, C zone					
12B	Goten, Wakaba-ku, Chiba c., Chiba pref.	90			0.84
21	Horinouchi, Sagamihara c., Kanagawa pref.	340			2.60
15	Toyonari, Ichihara c., Chiba pref.	100			1.00
13	Ochiai, Ayase c., Kanagawa pref.	100			2.00
Brown forest soils					
1	Tashiro, Okose c., Saitama pref.	100			N.E.
14	Noukendai, Yokohama c., Kanagawa pref.	70			N.E.
16	Iwanade, Chonan t., Chiba pref.	90			N.E.
Alluvial soils					
70	Inarisawa, Haga t., Tochigi pref.	100			N.E.
64	Ohmasu, Yasato t., Ibaraki pref.	100			N.E.
69	Aoyanagi, Toride c., Ibaraki pref.	100			N.E.
74	Shimokoborishinden, Omigawa t., Chiba pref.	100			N.E.

*Sedimentation rates were estimated from the KP tephra (A) or thickness of volcanic ash soil accumulated during the last 50 ka (B, after Suzuki, 1995). N.E. : Not estimated.

で厚い傾向があり, Site 7付近では約3.9 mである. そして, 富士山や関東北西部の諸火山から遠い Site 25, 26付近では2 m以下に減少する. 一方, 関東北部の特定地域の土壌中には堆積年代が明らかな幾つかの火山灰層が挟まれており, 特に赤城火山起源の鹿沼軽石層(以下KPと略記, 淡黄色 - 黄橙色の軽石層で約32,000年前に噴出, 吉永, 1996)は分布範囲が広いこと, 野外で明瞭に識別できることなどから重要である. 過去5万年間に堆積した土層の層厚分布(鈴木, 1995)と試料採取地点の関係から最近1万年間における堆積速度を求め, 鹿沼軽石層の堆積深度から計算した堆積速度(KPの降下年代を32,000年前とし, その後の堆積速度は一定であったと仮定した)と比較して第1表に示した. 両者はほぼ一致しており, 北関東における最近1万年間の堆積層厚は0.3 ~ 0.8 m程度である.

山地や急斜面上に降下した火山噴出物の大部分は流失している(関東ローム研究グループ, 1965). 今回分析した柱状試料のうちSite 1, 14, 16地点の土壌がこの

火山噴出物の大部分が流失したものに相当すると考えられ, いずれも褐色森林土である. これら土壌の分析結果によれば, 主要母材は表層地質を構成する諸岩石の風化物であり, これに若干の火山噴出物等が混入している(寺島ほか, 2004b).

沖積土(現在の河岸・海岸平野を最終的な堆積面とする地域に分布する土壌)の母材は, 火山噴出物とその風化生成物, 河川由来碎屑物, 広域風成塵等である. このうち火山噴出物とその風化生成物の起源・分布特性等は上記の火山灰質土と同様である. 河川由来碎屑物には, 集水域に分布する基盤岩類, 堆積物, 土壌等が含まれ, それぞれの寄与率は地形や地質特性によって変化する(寺島ほか, 2001b). 山地に近く, 集水域が比較的小さい沖積土壌では多量の河川由来物質が含有され, 流域に分布する基盤岩類の特徴が顕著に現れる場合があるが, 逆に平野部では基盤岩に由来する碎屑物よりも流域に分布する火山噴出物の影響が大きく, 全体として火山灰質土に類似する化学組成を示すことも

ある。また、過去に海水の影響を受けた地域の土壌には、海水由来の元素が含まれる場合がある。

3. 試料及び分析方法

3.1 試料

火山灰質土: 寺島ほか (2001a, 2004b) で分析した32本の柱状試料のうち代表的な13試料を選定した(第1表)。試料採取地点の詳細や層相変化、色調等は既述したのでここでは割愛する。Aゾーンは、関東北西部の諸火山の噴出物の影響が大きい地域である。最も北方に位置するSite 7の土壌の深度117~145 cmには小川スコリア(OS, 男体山起源, 約22,000年前に噴出, 吉永, 1996)が、245~265 cmにはKPが挟まれる。Site 12Aの試料は、主として火山灰層のSe濃度を知るために分析したものであり、深度15~28 cmに七本桜軽石層(SP, 約12,000年前, 吉永, 1996), 28~36 cmに今市スコリア層(IS, 同, 同), 140~170 cmにKPが挟在する。水戸市に近いSite 25の試料の深度110~130 cmにはKPが挟まれる。Bゾーンは、概括的に関東北西部の諸火山と富士山の両者の影響を受けている地域である。5本の柱状試料(Site 2, 5, 18, 6, 26)を分析したが、年代が特定できる火山灰層はいずれにも含まれていない。Site 18, 26の190~200 cm以深では、Fe, Cu等の濃度が急減するなどの特徴があり、上位の層準とは土壌の母材や堆積環境が異なることを示唆している(寺島ほか, 2001a)。Cゾーンの試料は、いずれも富士山起源の噴出物を主要母材とする土壌である。風化に伴って失われる割合が最も大きいCa濃度を基準にすると、堆積速度が速いSite 13, 21に比べて遅いSite 12B, 15の土壌がより風化していると言える。Site 21の最下部(330~340 cm)には粗粒のスコリア質テフラ層(年代不詳)がある。

褐色森林土: 褐色森林土の化学組成は、試料採取地点の地質と密接に関係するのでやや詳述する。Site 1は、埼玉県入間郡越生町田代の厚生年金休暇センターの南南西約300 mに位置する。この地点は、小高い丘の上であり、標高は約115 m、表層地質は古生代の緑色片岩である(埼玉県, 1972)。Site 14は、横浜市金沢区能見台6丁目の学校の南南東約300 mの丘の上に位置し、標高は約80 mで、表層地質は前期更新世の泥岩である(神奈川県, 1988)。Site 16は、千葉県長生郡長南町岩撫にあるユートピア笠森の東南東約200 mに位置する。標高は約150 mで、表層地質は更新世の泥岩である(千葉県, 1978)。前記のSite 1, 14も同様であるが、周辺よりも比高が高い地点に位置するので周囲の地層からの崩落物の影響はないと考えられる。Site 1, 14, 16における現在の植生はいずれも落葉樹林であり、土壌の色調は最表層部が黒褐色で下位に向かって灰・黄褐色

に変化する共通した特徴がある。

沖積土: いずれも耕作中の水田で採取したので表層部20~30 cmは攪拌されている。Site 70は、栃木県下の小貝川の支流である大川の流域内に位置する。河川規模が小さいためか河川由来の堆積粒子は少なく、主な母材は火山噴出物起源と考えられる。Site 64は、茨城県下の八郷町大増北方にあり、恋瀬川水系の最上流部である。付近に露出する花崗岩由来の碎屑物に富み、全体的にシルト質で、90 cm以深は砂層である。Site 69の土壌は、取手市青柳の東方で採取した。0~80 cmは粘土質で、それ以深は砂層である。Site 74は、千葉県小見川町の利根川と常陸利根川の間地点に位置する。表層部0~40 cmは少量のシルト・粘土を含む砂層で、40~100 cmは粘土質であり、80 cm以深は植物片に富んでいる。試料採取地点の地理的特徴とTS(全硫黄)濃度からSite 74地点の沖積土は海水の影響を受けていると考えられた(寺島ほか, 2001b)。

3.2 試料の前処理と分析方法

採取した土壌試料は、深度別に分割した後、室温乾燥した。よく混合し、径2 mmのふるいを通過させて小石、岩石片、植物の根等を除き、石川式めのう粉砕器で約80メッシュ以下に粉砕し、ビニール袋に入れ、分析試料とした。

分析試料0.1 gをテフロンビーカ(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

全試料についてのSeを分析した結果を第A-1表に示した。この表には、参考までに土壌母材が苦鉄質であるか珪長質であるかを示す目安としての Fe_2O_3 と K_2O 及び土壌中のSe濃度と密接な関係を有する全有機炭素(TOC)と全硫黄(TS)の分析値(寺島ほか, 2001a,b; 2002; 2004b)が示してある。また、各柱状試料における元素等濃度の平均値を第2表に、火山灰質土、褐色森林土、沖積土における分析項目間の相関係数を第3表に示した。

4.1 土壌の種類と地域別のSe濃度変化

まず土壌の種類とSe濃度の平均値の関係をみると、褐色森林土(0.47 ppm, n=31)、沖積土(0.54 ppm, n=40)

第2表 柱状試料別の成分濃度平均値 (Se以外のデータは寺島ほか, 2001a,b, 2002, 2004bによる).

Table 2 The averaged elemental concentrations for each core. Data are taken from Terashima *et al.* (2001a,b, 2002, 2004b), except for Se.

Site No.	(n)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	As (ppm)	Sb (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Mo (ppm)	Bi (ppm)	Cd (ppm)	Tl (ppm)	TOC (%)	TS (%)	Se (ppm)
Volcanic ash soils (A zone)																
7	23	7.94	0.80	53	29	9.48	0.67	23	48	1.71	0.29	0.14	0.41	2.65	0.08	0.39
12A	10	8.17	0.63	49	24	7.77	0.45	22	31	1.64	0.45	0.11	0.43	0.95	0.04	0.32
25	13	8.92	0.79	68	31	10.38	0.61	24	51	1.24	0.54	0.13	0.47	1.47	0.09	0.41
23	13	10.94	0.85	102	33	11.48	0.75	24	73	1.82	0.57	0.16	0.55	2.17	0.13	0.59
Average	(59)	8.85	0.78	66	29	9.83	0.64	23	51	1.62	0.43	0.14	0.46	2.04	0.09	0.43
Volcanic ash soils (B zone)																
2	11	9.76	0.67	103	35	11.15	0.58	25	42	1.05	0.40	0.21	0.36	5.61	0.16	0.81
5	11	9.88	0.68	107	34	9.81	0.45	20	44	0.79	0.35	0.21	0.40	7.61	0.14	1.20
18	15	10.94	0.78	98	45	8.88	0.62	21	69	1.51	0.41	0.14	0.48	1.68	0.05	0.42
6	11	11.78	0.49	146	50	8.11	0.73	21	63	0.99	0.26	0.26	0.33	6.34	0.16	1.12
26	14	11.59	0.76	105	39	9.71	0.55	20	63	1.24	0.36	0.09	0.44	1.07	0.10	0.49
Average	(62)	10.84	0.69	111	41	9.50	0.58	21	57	1.15	0.36	0.17	0.41	3.68	0.12	0.77
Volcanic ash soils (C zone)																
12B	10	10.66	0.46	127	36	7.70	0.37	15	40	0.96	0.26	0.25	0.27	n.d.	0.12	1.08
21	18	12.75	0.18	197	51	4.73	0.28	11	88	0.87	0.16	0.16	0.19	2.96	0.06	0.38
15	11	9.55	0.49	134	35	7.77	0.46	17	44	0.86	0.29	0.38	0.30	8.03	0.13	1.01
13	16	9.54	0.34	139	41	4.53	0.68	15	43	0.69	n.d.	0.43	0.15	8.54	0.13	0.82
Average	(55)	10.80	0.34	154	42	5.82	0.45	14	57	0.83	0.22	0.30	0.21	5.29	0.11	0.76
All the volcanic ash soils																
	(176)	10.16	0.61	109	37	8.46	0.56	20	55	1.21	0.34	0.20	0.36	3.63	0.10	0.66
Brown forest soils																
1	12	14.60	0.23	139	531	4.25	0.08	14	548	n.d.	0.21	0.20	0.22	2.49	0.04	0.59
14	9	7.80	0.78	52	31	6.18	0.41	25	29	0.53	0.20	0.23	0.32	2.46	0.03	0.32
16	10	8.82	0.77	51	26	5.62	0.13	14	34	0.44	0.13	0.09	0.27	1.93	0.03	0.46
Average	(31)	10.76	0.57	85	223	5.25	0.20	17	232	0.48	0.18	0.17	0.26	2.30	0.04	0.47
Alluvial soils																
70	10	9.18	0.56	61	18	8.04	0.71	22	34	0.90	0.32	0.23	0.31	4.71	0.10	0.66
64	10	4.03	2.91	41	15	5.06	0.75	33	36	0.37	0.62	0.13	0.69	2.10	0.06	0.41
69	10	4.69	1.70	65	18	25.35	2.17	36	38	1.20	0.47	0.21	0.65	4.96	0.11	0.61
74	10	5.40	1.67	49	21	14.78	1.27	26	46	0.86	0.46	0.21	0.55	3.21	0.61	0.48
Average	(40)	5.82	1.71	54	18	13.31	1.25	29	38	0.84	0.47	0.20	0.55	3.74	0.22	0.54
All the samples	(247)	9.53	0.78	97	58	8.84	0.62	21	75	1.08	0.35	0.20	0.38	3.32	0.12	0.62

第3表 分析項目間の相関関係.

Table 3 Correlation coefficient matrix of the elemental concentrations.

	Depth	Fe	K	Cu	Ni	As	Sb	Pb	Cr	Mo	Bi	Cd	TI	TOC	TS	
Volcanic ash soils (n=176)																
Fe		0.06														
K		0.09	-0.17													
Cu		-0.20	0.65	-0.42												
Ni		-0.15	0.76	-0.16	0.79											
As		-0.10	0.03	0.61	-0.18	0.01										
Sb		-0.21	-0.21	0.19	-0.15	-0.07	0.42									
Pb		-0.23	-0.28	0.39	-0.30	-0.19	0.57	0.85								
Cr		0.01	0.60	0.03	0.58	0.77	0.18	-0.02	-0.06							
Mo		0.24	0.05	0.37	-0.38	-0.09	0.48	0.38	0.44	0.14						
Bi		-0.22	-0.17	0.48	-0.22	-0.06	0.69	0.56	0.66	0.06	0.48					
Cd		-0.50	-0.08	-0.33	0.26	0.07	-0.15	0.33	0.16	-0.22	-0.20	0.09				
TI		0.08	0.15	0.79	-0.23	0.06	0.72	0.20	0.39	0.25	0.55	0.51	-0.36			
TOC		-0.62	-0.28	-0.34	0.10	-0.06	0.02	0.55	0.42	-0.15	-0.11	0.17	0.70	-0.35		
TS		-0.72	-0.03	-0.08	0.14	0.15	0.20	0.23	0.19	0.03	-0.13	0.15	0.40	-0.05	0.62	
Se		-0.78	0.02	-0.17	0.22	0.17	0.15	0.25	0.20	0.03	-0.15	0.11	0.49	-0.11	0.77	0.77
Brown forest soils (n=31)																
Fe		0.32														
K		-0.08	-0.94													
Cu		0.05	0.95	-0.96												
Ni		0.41	0.93	-0.89	0.87											
As		-0.64	-0.45	0.28	-0.31	-0.54										
Sb		-0.43	-0.31	0.15	-0.22	-0.27	0.74									
Pb		-0.67	-0.37	0.14	-0.21	-0.33	0.73	0.82								
Cr		0.43	0.94	-0.86	0.86	0.98	-0.55	-0.25	-0.35							
Mo		-0.75	0.01	-0.51	0.43	0.31	0.81	0.85	0.90	0.14						
Bi		-0.69	-0.09	-0.14	0.09	-0.11	0.66	0.68	0.92	-0.15	0.93					
Cd		-0.60	-0.09	-0.18	0.10	-0.01	0.39	0.57	0.83	-0.03	0.87	0.80				
TI		-0.68	-0.79	0.63	-0.59	-0.80	0.66	0.48	0.63	-0.83	0.42	0.48	0.37			
TOC		-0.78	-0.17	-0.10	0.04	-0.15	0.48	0.49	0.79	-0.17	0.90	0.81	0.90	0.44		
TS		-0.63	0.10	-0.28	0.31	-0.05	0.42	0.10	0.47	-0.10	0.70	0.67	0.45	0.37	0.62	
Se		-0.69	0.23	-0.38	0.42	0.05	0.31	-0.04	0.29	0.02	0.52	0.52	0.32	0.21	0.57	0.84
Alluvial soils (n=40)																
Fe		-0.13														
K		0.14	-0.86													
Cu		0.10	0.48	-0.46												
Ni		-0.17	0.46	-0.43	0.73											
As		-0.08	0.00	-0.18	0.58	0.52										
Sb		0.10	-0.20	0.02	0.57	0.31	0.78									
Pb		-0.06	-0.29	0.37	0.39	0.25	0.61	0.60								
Cr		-0.10	0.14	-0.10	0.61	0.82	0.47	0.43	0.43							
Mo		0.27	0.29	-0.44	0.63	0.42	0.59	0.63	0.20	0.28						
Bi		0.10	-0.18	0.38	0.45	0.36	0.28	0.38	0.67	0.65	0.10					
Cd		-0.28	0.51	-0.47	0.70	0.67	0.52	0.41	0.34	0.67	0.33	0.48				
TI		0.21	-0.69	0.76	0.06	-0.01	0.38	0.49	0.76	0.34	0.02	0.71	-0.02			
TOC		-0.01	0.50	-0.50	0.74	0.63	0.67	0.49	0.46	0.45	0.64	0.26	0.58	0.05		
TS		0.29	0.14	-0.07	0.39	0.60	0.35	0.27	0.21	0.59	0.50	0.34	0.30	0.25	0.51	
Se		0.12	0.50	-0.44	0.76	0.73	0.53	0.31	0.36	0.51	0.52	0.34	0.48	0.04	0.84	0.48

TOC : Total organic carbon; TS : Total sulfur

第4表 深度100 cmまでの火山灰質土における成分濃度の平均値。

Table 4 Averaged elemental concentrations in the upper 100 cm layer of volcanic ash soils.

Site No.	Depth (cm)	(n)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	As (ppm)	Sb (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Mo (ppm)	Bi (ppm)	Cd (ppm)	Tl (ppm)	TOC (%)	TS (%)	Se (ppm)
A zone																	
7	0-90	5	8.50	0.48	55	36	9.46	0.93	24	66	1.75	0.35	0.19	0.29	9.20	0.17	1.28
25	0-90	5	10.20	0.99	91	42	12.44	0.71	26	67	1.39	0.71	0.17	0.55	2.44	0.12	0.81
23	0-90	5	10.81	0.84	99	33	12.60	0.88	29	90	1.92	0.52	0.14	0.60	3.11	0.13	0.94
Average		(15)	9.83	0.77	82	37	11.50	0.84	26	74	1.69	0.53	0.16	0.48	4.91	0.14	1.01
B zone																	
2	0-100	11	9.76	0.67	103	35	11.15	0.58	25	42	1.05	0.40	0.21	0.36	5.61	0.16	0.81
5	0-100	11	9.88	0.68	107	34	9.81	0.45	20	44	0.79	0.35	0.21	0.40	7.61	0.14	1.20
18	0-90	5	11.71	0.86	125	56	11.23	0.70	25	92	1.71	0.58	0.17	0.57	3.37	0.09	0.83
6	0-100	11	11.78	0.49	146	50	8.11	0.73	21	63	0.99	0.26	0.26	0.33	6.34	0.16	1.12
26	0-90	5	12.73	0.83	141	52	11.78	0.64	25	83	1.14	0.39	0.12	0.54	1.91	0.16	0.84
Average		(43)	10.88	0.67	122	43	10.10	0.61	23	58	1.06	0.37	0.21	0.41	5.62	0.15	0.99
C zone																	
12B	0-90	10	10.66	0.46	127	36	7.70	0.37	15	40	0.96	0.26	0.25	0.27	n.d.	0.12	1.08
21	0-90	5	11.22	0.22	199	46	6.46	0.38	15	84	1.02	0.25	0.19	0.23	7.42	0.13	1.03
15	0-100	11	9.55	0.49	134	35	7.77	0.46	17	44	0.86	0.29	0.38	0.30	8.03	0.13	1.01
13	0-100	16	9.54	0.34	139	41	4.53	0.68	15	43	0.69	n.d.	0.43	0.15	8.54	0.13	0.82
Average		(42)	10.01	0.39	142	39	6.36	0.51	16	47	0.84	0.27	0.35	0.23	8.19	0.13	0.96

に比べて火山灰質土 (0.66 ppm, n=176) がやや高い (第2表)。火山灰質土の場合、北部のAゾーン (0.43 ppm, n=59) よりも中部のBゾーン (0.77 ppm, n=62)、南部のCゾーン (0.76 ppm, n=55) で高濃度が得られた。この結果はAゾーンの柱状試料がすべて100 cmよりも深い深度であること、Seに乏しい火山灰層が含まれること等によると考えられたので、すべての火山灰質土についてSeに乏しい下層部の土壌と火山灰層を除外して、表層部100 cm以浅の元素濃度の平均値を算出して第4表に示した。この結果によればCu, Cdの濃度はA, B, Cゾーンの順に増加する傾向があり、逆にK₂O, Sb, Pb, Bi等は減少し、土壌母材の化学組成に相違があることを示唆している。しかし、Se濃度の平均値はAゾーン1.01 ppm (n=15)、Bゾーン0.99 ppm (n=43)、Cゾーン0.96 ppm (n=42)であり、地域差は存在しないと云える (第4表)。火山灰質土中に挟在する火山灰層のSe濃度は、KPが0.11 ppm以下 (n=6)、OSが0.24 ppm以下 (n=4)、SPが0.10, 0.31 ppm、ISが0.06, 0.08 ppm (第A-1表)で、ほとんどの場合その上下の火山灰質土よりも低濃度である。

4.2 土壌中Se濃度の鉛直変化の特徴

土壌中Se濃度の鉛直変化の特徴と地球化学的な挙動を研究するため、試料の採取深度とTOC, TS, Se濃度の関係を火山灰質土 (A)、褐色森林土 (B)、沖積土 (C)に区分して第2図に示した。火山灰質土と褐色森林土では、いずれの成分も下層部に比べて表層部で高濃度を示す傾向がある。このことは測定項目間の相関係数にも示されており、試料の採取深度とTOC, TS, Se濃

度の間には高い負の相関 ($r=-0.62\sim-0.78$) があり、SeとTOC, TS濃度の間には $r=0.57$ 以上の正相関がある (第3表、第3図)。

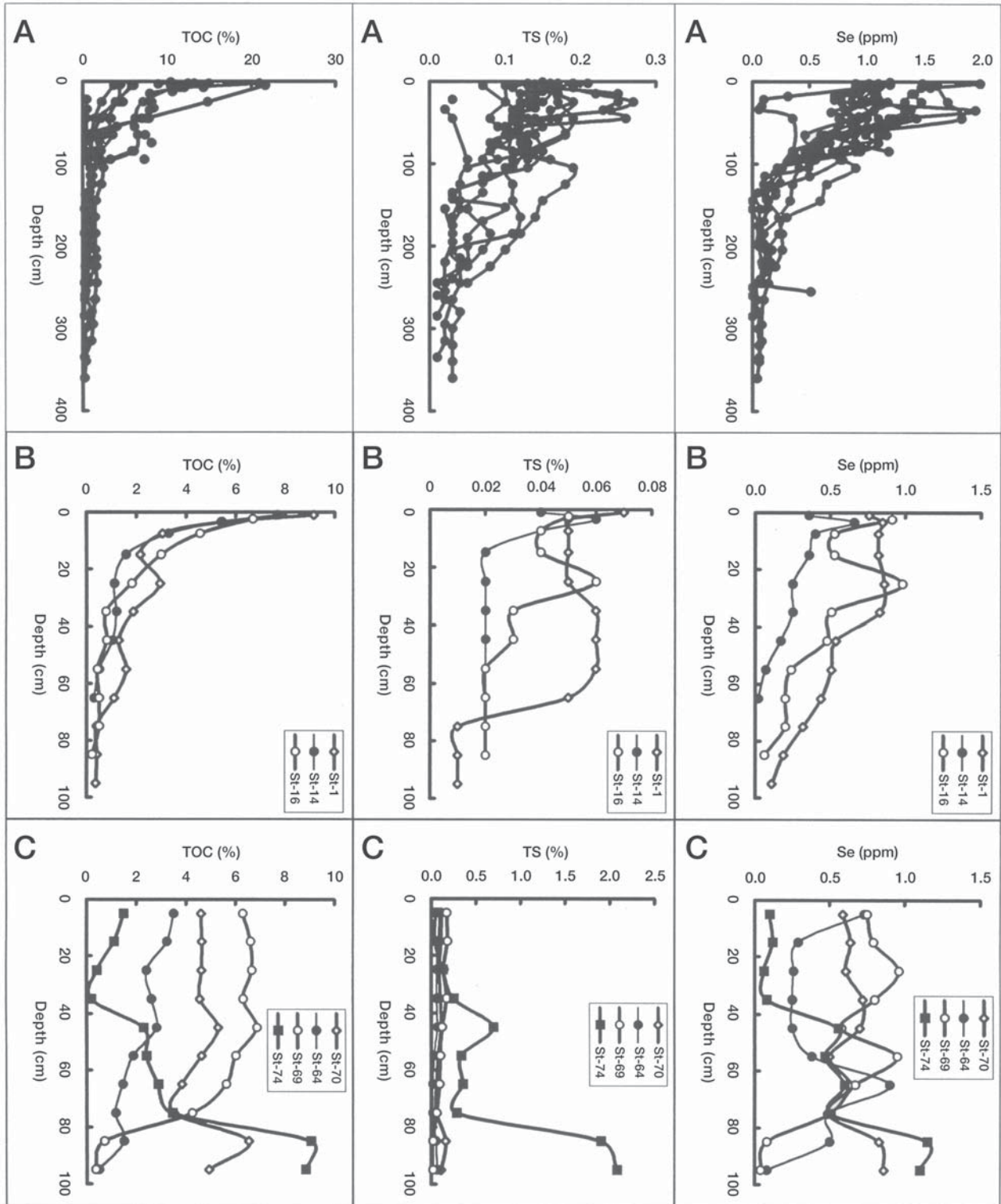
上述のように火山灰質土、褐色森林土の場合は概括的に下層土壌よりも表層土壌がSeに富む特徴を有するが、より詳しく見ると表層部30~50 cm以浅ではSe濃度がほとんど変化しない柱状試料 (Site 23, 25, 18, 26, 5, 21, 1, 第A-1表参照) や最表層部よりも下位層準で最高値が得られた柱状試料 (Site 7, 2, 12B, 15, 14) が存在する。

沖積土中のTOC, Se濃度には明瞭な鉛直濃度変化の傾向は存在しないが (第2図)、これは土壌の母材や堆積環境が異なる種々の柱状試料が含まれているためであろう。Site 74の0~40 cm部分、同64, 69の下層部でTOC, Se濃度が他の層準よりも低いのはこれらの部分が砂層であることに起因する。TS濃度に関しては、Site 74のみが他の柱状試料とは明らかに異なり、下層部で顕著な高濃度を示している。

5. 考察

5.1 地殻、植物中のSe濃度

Seの地殻存在量について既存データを整理した結果、0.05~0.12 ppmで必ずしも一致していないことがわかった (第5表)。4著者が0.05 ppmを提示しているが、これはTurekian and Wedepohl (1961)の表において、超苦鉄質岩、玄武岩、花崗岩、閃長岩のいずれもが0.05 ppmとされているためであろう。ほとんどの元素濃度は岩質によって異なるのが普通なので、国際

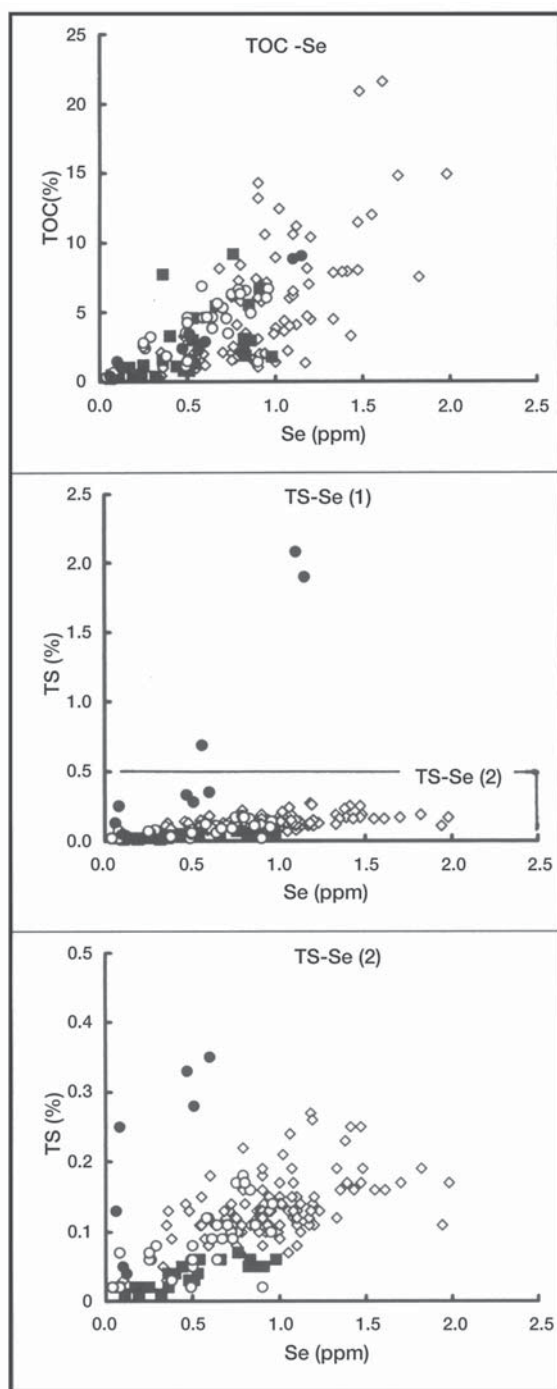


第2図 火山灰質土(A), 褐色森林土(B), 沖積土(C)柱状試料中全有機炭素(TOC), 全硫黄(TS), Seの鉛直濃度変化。

Fig. 2 Vertical variations of the TOC, TS and Se concentrations in volcanic ash soils (A), brown forest soils (B) and alluvial soils (C).

的な地球化学的標準試料のデータをもとに検討することにした。地球化学的標準試料は、世界各国を代表する岩石試料が選定されており、また分析値も正確であるため地殻存在量の検討に適切な試料と考えられる。

Govindaraju (1994), Terashima and Imai (2000)の結果から特殊な試料を除外してSeの地殻存在量を算出するのに適した火成岩試料を選定し、SiO₂濃度を基準として岩質を区分し、平均値を算出した結果、超苦鉄質



第3図 火山灰質土(◇), 褐色森林土(■), 沖積土(○), 海塩起源のS含有沖積土(●)中のTOC, TS濃度とSe濃度の関係。

Fig. 3 Relationship between TOC or TS concentration vs Se concentration of the volcanic ash soils (◇), brown forest soils (■), alluvial soils (○) and selected alluvial soils (●) contained sea salt origin S.

岩 (0.085 ppm), 苦鉄質岩 (0.064 ppm), 中性岩 (0.024 ppm), 珪長質岩 (0.013 ppm) の順に減少し, 全 39 試料の平均値は 0.038 ppm であった (第 6 表)。この結果から, Se濃度の火成岩平均値を 0.04 ppm として以下の議論を進める。地殻を構成する主要岩石には火成岩の

第 5 表 Se の地殻存在量。

Table 5 Reported data for Se crustal abundance.

	Se (ppm)
Goldschmidt (1954)	0.09
Taylor (1964)	0.05
Mason (1966)	0.05
Bowen (1979)	0.05
Levinson (1980)	0.05
McDonough & Sun (1995)	0.075
Wedepohl (1995)	0.12
This study*	0.04

*Average content of Se in 39 international igneous rock reference samples.

ほかに堆積岩と変成岩があるがいずれも量的に少なく, また源岩石は火成岩類であるため, Se濃度の火成岩平均値は地殻存在量に近い値を示していると考えられる。なお, 玉利 (2002) は, 火成岩類中 Se濃度の平均値として 0.0086 ppm (n=115), 堆積岩類の平均値 0.0881 ppm (n=46) を報告しているが, いずれも国際的な標準試料の値から算出した値 (第 6 表) よりも低い。

植物中の Se濃度について, 小山ほか (1984) によれば十和田市惣辺牧場の牧草 (以下いずれも乾燥試料中の濃度) は 0.046 ppm (n=9), 岩手蓄試外山牧場の牧草は 0.027 ppm (n=10) であり, 土壌中の全 Se濃度の影響よりも水溶性 Se濃度の影響が大きいとのことである。また飼料として用いられる稲ワラ中には平均 0.047 ppm (n=4), ふすまには 0.4 ppm 程度の Seが含まれる。これらの値は上述の各種岩石試料中の Se濃度と同程度かそれ以上であり, 土壌化の過程で植物試料が完全に分解されて無機物のみが残留すると仮定すれば乾燥植物中濃度よりも更に 10 倍程度の高濃度になると考えられ, 土壌中の Se濃度を支配する要因として生物濃縮の作用が大きいことを強く示唆する。

5.2 土壌中Se濃度の既存データとSeの存在形態

山田 (1994) の総説によれば, 日本の土壌中の Se濃度は 0.1 ~ 2 ppm で, 諸外国の値と大差はない。この総説で平均値は提示されていないが, 表のデータから再計算すると 0.56 ppm (n=257) で, 国際的な土壌標準試料 (Govindaraju, 1994) の平均値 0.46 ppm (n=9, 第 6 表) や浅見 (2001) の推定値 (0.47 ppm) と同程度である。本研究で得られた Se濃度の全平均値は 0.62 ppm (n=247, 第 2 表) で, 既存データと調和的であり, 火成岩平均値の約 15 倍に相当する。

山田 (1994) が日本の土壌 10 試料について Seの存在形態別分析を実施した結果によると, 土壌の種類によって各形態の占める割合は異なるが, 平均すると腐植酸中 Se約 13%, フルボ酸中 Se約 22%, 低分子有機態

第6表 国際的な標準試料中の SiO₂, Fe₂O₃, K₂O, Se の平均含有量.

Table 6 The averaged concentrations of SiO₂, Fe₂O₃, K₂O and Se in selected international geochemical reference materials. Data are taken from Govindaraju (1994) and Terashima and Imai (2000).

	(n)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Se (ppm)
Igneous rocks					
Ultramafic rocks	6	41.07	11.12	0.08	0.085
Mafic rocks	9	50.00	10.65	1.05	0.064
Intermediate rocks	7	60.11	6.35	2.84	0.024
Silicic rocks	17	69.38	2.07	5.24	0.013
All the igneous rocks	39	58.89	6.21	3.05	0.038
Sediments					
Sedimentary rocks	7	43.99	3.15	1.49	0.784
Soils	9	48.89	8.15	1.76	0.460

Se 約7%, 無機態 Se(IV) 約48%, 無機態 Se(VI) 約10% 程度である。そして、一般的には有機物に富む土壌では腐食酸、フルボ酸、低分子有機態を合わせた有機態 Se の割合が高い傾向がある。無機態 Se(IV) に比べて無機態 Se(VI) が少ない理由は、Se(IV) に比べて Se(VI) の塩は溶解度が大きく、また土壌鉱物に対する吸着力も弱いいため容易に溶脱されるためと推測している。

5.3 土壌中のSe濃度を支配する要因

5.3.1 母岩・母材中のSe濃度

岩石中の Se は、通常自然硫黄に含まれるか、金属のセレン化物として硫化鉱物と共存するとされており(高木, 1968), 風化・土壌化に伴って大気中へ放出される部分(西村, 1998), 降水により流出する部分, 植物に利用される部分に3分されると考えられる。Sites 14, 16の褐色森林土の母岩は更新世の泥岩である。この両者における TOC 濃度は最深部の層準が最も低濃度であり(第 A-1 表参照), 最深部の化学組成が最も源岩の化学組成に近いと考えられる。この両者の最深部の Se 濃度は前者が 0.04 ppm 以下, 後者が 0.06 ppm で通常の泥岩中の Se 濃度に比べて約一桁低い。この原因としては、風化・土壌化に伴って Se 濃度が低下した可能性と、同じ泥岩であっても有機物に乏しい珪質泥岩、凝灰質泥岩等では源岩そのものに含有される Se 濃度が低いことが考えられる。5.1で述べたように一般の火成岩類中の Se 濃度は 0.1 ppm 程度以下であり、更に風化・土壌化に伴って失われる部分もあるため、Se に富む堆積岩や堆積物を母岩・母材とする場合を除外すれば、土壌中の Se 濃度に対する影響は小さいであろう。

5.3.2 粒度組成の影響

4.2でも指摘したが、粒径の異なる土壌中の Se 濃度は、細粒(粘土質)土壌で高く、粗粒(砂質)土壌で低い。砂質粒子に富む沖積土中の Se 濃度は平均0.08 ppm

(n=7) で、火成岩平均値の約2倍に相当するが、分析した全土壌平均の約1/8である。砂質土壌では Cu, Pb, Zn 等多くの重金属や TOC 濃度も低い傾向がある。Site 64 の最下位における K₂O 濃度は 4.23% で他の砂層よりも明らかに高い(第 A-1 表)が、これは花崗岩由来の粗粒碎屑物に起因する。

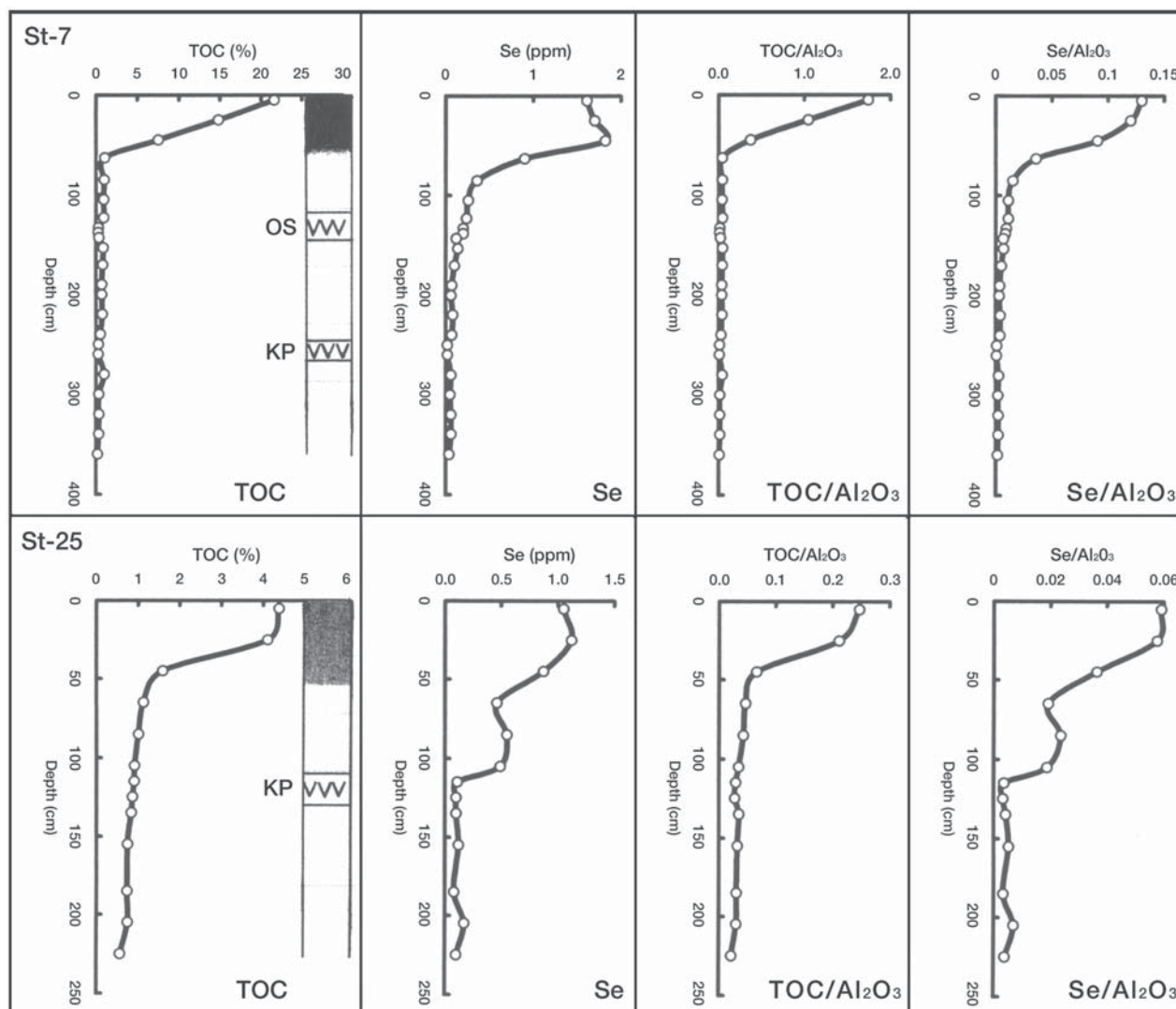
5.3.3 生物濃縮の影響

土壌における元素の生物濃縮については実際の植物や土壌及び地殻における元素濃度、土壌中での挙動等を総合的に研究した(寺島ほか, 2004a,b)。その結果濃縮効果があるのは P, Sb, Zn 等 17 元素で、ないのは Ti, Al, Fe 等 20 元素と考えられた。そして濃縮効果がある元素は、ほとんどの柱状試料で下層よりも表層で濃度が高く、濃縮効果がない元素は表層よりも下層で高濃度が得られた。Se に関しても多くの柱状試料で下層よりも表層土壌で高濃度が得られ、その傾向は TOC 濃度も同様であること、火山灰質土、褐色森林土、沖積土のいずれについても Se と TOC 濃度の間には r=0.57 以上の正相関があること(第3表)、乾燥植物には火成岩類と同程度かそれ以上の Se が含有されており、植物が枯れて分解すれば植物中 Se の大部分が地表に供給されること等から、土壌中の Se 濃度が火成岩平均値の10倍かそれ以上を示す理由としては生物濃縮の影響が最も重要と考えられる。そして火山灰質土中に挟まれる火山灰層の Se 濃度が上下の土壌よりも低濃度であること、砂質土壌が粘土質土壌よりも Se に乏しいこと等は、生物濃縮の影響が小さいことが主な要因であろう。

5.3.4 水分や腐植による希釈効果

5.3.4 水分や腐植による希釈効果

第4図は、TOC, Se の鉛直濃度変化を詳細に検討するためテフラ層(OS, KP)の深度からおよその堆積年代がわかる Sites 7, 25 の分析結果を示したものである。まず Site 7 に注目すると、TOC 濃度は深度約 60 cm から上位に向かって直線的に増加するが、Se 濃度は深度 45 cm で最高値を示し、その上位ではやや濃度を減じている。このように、TOC の濃度が表層部に向かって増加するのに、Se 濃度の増加傾向が明瞭でない柱状試料は他にも存在する(4.2参照)。そして、TOC と Se 濃度の関係図(第3図)によれば、Se 濃度が 1 ppm の試料における TOC 濃度は 2~15% 程度に変化している。このことは、土壌中の Se 濃度を支配する要因として生物濃縮の影響が最重要ではあるが、これ以外の要因をも考慮すべきことを示している。Site 7 の最上位で Se 濃度が最高値を示さない主な原因は土壌化に伴って付加される水分や腐植の希釈効果によると考えられた



第4図 2本の火山灰質土柱状試料におけるTOC, Se濃度とTOC/Al₂O₃, Se/Al₂O₃濃度比の鉛直変化。

Fig. 4 Vertical variations of the TOC and Se concentrations, and the concentration ratios of TOC/Al₂O₃ and Se/Al₂O₃ in selected two cores of volcanic ash soils.

ので母材中の無機成分を代表すると考えられる Al₂O₃ との濃度比 (TOC/Al₂O₃, Se/Al₂O₃) を求めてプロットしたところ, 最上位で最高値が得られた (第4図). Site 25 の場合は, TOC, Se とも最上位と深度 25 cm における濃度差が小さく, Al₂O₃ との濃度比を求めても顕著な変化はなく, 水分や腐植による希釈効果は小さいことが判明したが, 他の多くの柱状試料に関しても同様であった.

5.3.5 過去の堆積環境変化

第4図によれば, Site 7, 25 の火山灰質土に挟在するテフラ層の降下年代から考えて, TOC, Se が高濃度を示す土層は 1 ~ 1.5 万年以降に形成されたと解釈できる. この原因としては最終氷期極相期以降の気候の温暖化に伴う植生の活性化と堆積後の経過時間が短いために腐植をはじめとする有機物の分解が少なく, それ

に伴う Se の移動・流失が少ないことが考えられる.

寺島ほか (2001b, 2002) で述べたように, Site 74 地点はかつて海水の影響下にあったため他の試料よりも TS に富む特徴があり, 特に 80 cm 以深では 1.9% を超えている (第3図, 第 A-1 表). 一般に Se と S の化学的性質は類似するとされているので, S に富む層準で Se 濃度も高くなると予測したが最高値は 1.15 ppm で特に高くはなかった. この原因を考察するため S 濃度が 2% を超える層準を有する日本海の海底堆積物柱状試料を分析した結果, Se と S の濃度は必ずしも正の相関を示さず, その原因は H₂S によって Se(IV) が沈殿するのに対して, Se(VI) は沈殿しない (高木, 1968) ためと考えられた (寺島ほか, 未発表).

5.3.6 大気経由物質の影響と続成作用

Se の化合物には低沸点のものが多いこと, 燃料とし

て用いられる木材や石炭、石油中にもSeが含有されていることから、かなりの量のSeが大気中に放出されていることは容易に想像できる。山田(1994)によれば、陸上、海上から種々の形態でSeが大気中に放出されており、1年間の放出量は人為起源6,300トン、自然起源8,400トン、合計14,700トンである。西村(1998)の値は、人為起源(主として工業活動と燃料の燃焼)14,000トン/年、自然起源(主に岩石の風化と火山活動)400トン/年で人為と自然起源の値は山田(1994)とかなり異なるが、合計量は14,400トン/年でほぼ一致している。大気中に放出されたSeの大部分は降水や大気粉塵に伴って地表に供給されること、人為起源のSeの放出量は近年になるほど増加しているであろうこと等から土壤中のSe濃度は柱状試料の最表層部で最も高くなることが予測される。しかし、4.2で述べたように実際には深度25~40cmの層準でSe濃度が最高値を示す柱状試料や0~40cmの層準ではSe濃度に有意差がないものが多い(第A-1表)。この原因としては、上述の水分や腐植による希釈効果に加えて、土壤表層では微生物の活動が活発でジメチルセレン(CH₃)₂Se等のガス状Se化合物が生成して放出されること(山田, 1994)、大気中の酸素の影響で表層付近ではSe(VI)化合物が生成し、移動・流失する等初期続成作用の影響が考えられる。

Site 70の深度35cm、同64の深度65cmではSeとFe₂O₃濃度がその上下の層準よりも明らかに高い(第A-1表)。微量のSeは、水酸化鉄(III)と共沈する性質があるため(地質調査所, 1976)にFe₂O₃の沈殿に伴ってSeが高濃度化したものでこれも続成作用の影響である。

6. まとめ

土壤中Seの地球化学的挙動を研究するため、関東平野のほぼ全域から20本の柱状試料を採取し、鉛直方向に分割して得られた247試料等を分析し、以下の結論を得た。

1) 国際的な火成岩標準試料のデータを解析した結果、岩石中のSe濃度は超苦鉄質岩、苦鉄質岩、中性岩、珧長質岩の順に減少する傾向があり、Seの火成岩類中の平均的存在量としては0.04 ppmが妥当と考えられた。

2) 本研究で得られた土壤中Se濃度の平均値は火山灰質土0.65 ppm (n=176)、褐色森林土0.47 ppm (n=31)、沖積土0.54 ppm (n=40)である。全体の平均値0.62 ppm (n=247)は、火成岩平均値の約15倍であり、国際的な土壤標準試料の平均値(0.46 ppm, n=9)や既存の公表値と調和的であった。

3) 火山灰質土、褐色森林土中のSe濃度は、概括的には下層部よりも表層部で高い傾向があり、TOCやTS濃度も同様な鉛直濃度変化を示す。乾燥植物と岩石中のSe濃度は同程度であり、植物が枯れて分解すると高濃

度のSeが地表に供給されることになり、いわゆる生物濃縮の影響が土壤中Seの高濃度の主な原因と考えられた。

4) 沖積土中のSe濃度は、一定の鉛直変化の傾向は示さず、概括的にTOCに富む細粒(粘土質)土壤で高濃度を、TOCに乏しい粗粒(砂質)土壤で低濃度を示す。海水由来の高濃度のTSが含有されてもSe濃度は特に高濃度を示さない。H₂SによりSe(IV)は沈殿してもSe(VI)は沈殿しないためであろう。続成作用に伴ってFeとSeの両者が濃集する場合がある。

5) 火山灰質土において、Seに富む土層は最終氷期極相期以降に堆積したと考えられた。気候の温暖化に伴う植生の活性化と堆積後の時間経過が短く、腐植の分解やそれに伴うSeの移動・流失が少ないためであろう。

6) 前述の生物濃縮の影響や人為・自然起源の大気經由物質に含有されるSeを考慮すると、土壤中のSe濃度は各柱状試料の最上位で最高値を示すと予測される。しかし、全体としては下層部よりも表層部で高いものの、表層部0~30cm程度における顕著な濃度差は観測されない場合が多かった。これは水分や腐植による希釈効果と土壤表層におけるSe(VI)化合物の生成、微生物の活動に伴うガス状Se化合物の生成等初期続成作用に伴う移動・流失・逸散の影響と考えられた。

文 献

- 浅川征男・申崎光男・石塚潤爾(1977) 草地におけるセレンの分布と動態に関する研究(第2報), わが国の主要草地における土壤のセレン含量について. 日本土壤肥料学雑誌, **48**, 293-296.
- 浅見輝男(2001) 日本土壤の有害金属汚染. アグネ技術センター, 東京, 402p.
- Bowen, H. J. M. (1979) Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London, 333p.
- 千葉県(1978) 土地分類基本調査「姉崎・木更津」.
- 地質調査所(1976) 地球科学的試料の化学分析法1, 地質調査所, 268p.
- Goldschmidt, V. M. (1954) Geochemistry, Muir, A. ed., Clarendon Press, Oxford, 730p.
- Govindaraju, K. (1994) 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostandards Newsletter, **18**, 1-158.
- 神奈川県(1988) 土地分類基本調査「横浜・東京西南部・東京東南部・木更津」.
- Kang, Y., Yamada, H., Kyuma, K. and Hattori, T. (1990) Selenium content and distribution in various Japanese soils. Soil Sci. Plant Nutr., **36**, 475-482.
- 関東ローム研究グループ(1965) 関東ロームーその起源

- と性状一. 築地書館, 東京, 378p.
- 小山雄生・宮本 進・須藤まどか・菊池武昭・高橋政義・久馬 忠(1984) 土壌-植物-家畜系におけるセレンの動態について. 日本土壌肥科学雑誌, **55**, 395-399.
- Levinson, A. A. (1980) Introduction of exploration geochemistry, 2nd ed., Applied Publishing, Wilmette, Illinois, 614p.
- Mason, B. (1966) Principals of geochemistry, 3rd ed., Wiley, 329p.
- McDonough, W. F. and Sun, S.-s. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**, 223-253.
- 西村雅吉 (1998) 環境化学 (改訂版), 裳華房, 東京, 163p.
- 埼玉県 (1972) 土地分類基本調査「川越」.
- 鈴木毅彦 (1995) いわゆる火山灰土 (ローム) の成因に関する一考察-中部~関東に分布する火山灰土の層厚分布-. 火山, **40**, 167-176.
- 高木誠司 (1968) 定性分析化学 中巻, 南江堂, 東京, 596p.
- 玉利祐三 (2002) 水素化物生成原子吸光法による岩石中のセレンの定量. 分析化学, **51**, 253-241.
- Taylor, S. R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- 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・今井 登・岡井貴司 (2001a) 関東平野における土壌の化学組成と土壌地球化学図の作成に関する基礎的研究. 地調月報, **52**, 9-40.
- 寺島 滋・太田充恒・今井 登・岡井貴司・御子柴真澄・谷口政碩 (2001b) 関東平野における沖積層土壌の化学組成-土壌地球化学図の基礎的研究(第2報)-. 地調研報, **52**, 347-369.
- 寺島 滋・太田充恒・今井 登・岡井貴司・御子柴真澄・谷口政碩 (2002) 関東平野の土壌中微量有害元素(As, Sb, Pb, Cr, Mo, Bi, Cd, Tl)の地球化学的研究-土壌地球化学図の基礎研究(第3報)-. 地調研報, **53**, 749-774.
- 寺島 滋・太田充恒・今井 登・岡井貴司・御子柴真澄 (2004a) 東海・沖縄地域の非沖積土壌の母材と元素の地球化学的研究. 地球科学, **58**, 317-336.
- 寺島 滋・今井 登・太田充恒・岡井貴司・御子柴真澄 (2004b) 関東平野南部における土壌の地球化学的研究-土壌地球化学図の基礎研究(第5報)総括-. 地調研報, **55**, 1-18.
- 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.*, **72**, 175-192.
- Wedepohl, K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232.
- 山田秀和 (1994) 土壌中のセレンの分布と挙動. ぶんせき, 1994, 433-440.
- 吉永秀一郎 (1996) 関東ローム層中に含まれる微細石英の堆積速度の約10万年間の変化-北関東喜連川丘陵早乙女の例-. 第四紀研究, **35**, 87-98.

(受付:2004年12月13日;受理:2005年2月24日)

第A-1表 分析結果.

Table A-1 Analytical results.

Site No.	Depth (cm)	Tephra	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	TOC (%)	TS (%)	Se (ppm)	Site No.	Depth (cm)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	TOC (%)	TS (%)	Se (ppm)	
Volcanic ash soils								Volcanic ash soils							
7	5		5.02	0.42	21.60	0.16	1.61	18	65	11.51	0.83	3.50	0.11	0.83	
	25		6.68	0.46	14.80	0.17	1.70		85	13.62	0.90	2.10	0.08	0.75	
	45		8.86	0.43	7.52	0.19	1.82		95	13.85	0.90	1.70	0.07	0.77	
	63		11.23	0.50	1.07	0.18	0.90		115	11.51	0.79	1.13	0.08	0.50	
	85		10.71	0.61	1.02	0.13	0.36		135	12.60	0.69	0.64	0.03	0.05	
	105		10.28	0.68	0.96	0.11	0.26		155	12.19	0.70	0.68	0.04	0.07	
	123 OS		6.27	1.05	0.97	0.07	0.24		175	12.26	0.71	0.66	0.03	0.05	
	133 OS		6.09	1.05	n.d.	n.d.	0.20		195	10.56	0.37	0.67	0.03	0.06	
	138 OS		6.82	0.83	0.28	0.03	0.20		220	13.11	0.69	0.43	0.02	0.16	
	143 OS		5.73	2.02	0.36	0.03	0.12		245	6.44	0.83	0.30	0.02	0.04	
	153		8.36	1.40	0.90	0.10	0.14		265	9.37	0.80	0.27	0.02	0.04	
	170		6.87	1.05	0.84	0.07	0.10		285	5.75	0.92	0.20	0.01	<0.04	
	190		6.13	1.14	0.72	0.05	0.07		26	5	10.62	0.80	3.65	0.13	1.05
	200		6.51	1.09	0.72	0.05	0.06			25	12.04	0.97	2.23	0.19	1.07
	220		6.40	0.95	0.77	0.05	0.08			45	14.21	0.88	1.42	0.17	1.00
	240		5.37	0.92	0.53	0.03	0.07			65	13.94	0.70	1.21	0.18	0.60
	250 KP		3.19	0.53	n.d.	n.d.	<0.04			85	12.86	0.79	1.02	0.14	0.46
	260 KP		3.55	0.45	0.26	0.01	<0.04			105	10.93	0.92	0.82	0.10	0.41
	280		9.86	0.73	1.02	0.04	0.06			125	11.36	0.76	0.96	0.11	0.35
	300		12.36	0.53	0.37	0.03	0.05			145	11.63	0.64	0.86	0.11	0.33
320		11.55	0.52	0.38	0.03	0.06	165	12.20		0.62	0.82	0.12	0.24		
340		12.35	0.53	0.36	0.03	0.06	185	11.93		0.70	0.79	0.11	0.26		
360		12.39	0.52	0.22	0.03	0.04	205	9.15	0.60	0.37	0.03	0.26			
12A	4		8.88	0.53	4.48	0.11	1.20	225	5.59	0.87	0.29	0.04	0.20		
	18 SP		9.68	0.43	n.d.	n.d.	0.31	245	5.78	0.80	0.18	0.01	0.09		
	22 SP		9.85	0.55	0.46	0.03	0.10	255	20.07	0.60	0.34	0.02	0.51		
	30 IS		10.32	0.20	n.d.	n.d.	0.08	2	2.5	7.52	0.59	12.44	0.21	1.02	
	34 IS		9.04	0.64	0.49	0.02	0.06		7.5	7.22	0.59	14.30	0.19	0.90	
	45		10.04	0.85	0.44	0.03	0.35		15	8.84	0.57	n.d.	0.22	0.79	
	95		9.69	0.91	0.39	0.05	0.33		25	9.88	0.65	4.70	0.27	1.18	
	145 KP		2.30	0.53	n.d.	n.d.	<0.04		35	10.18	0.66	n.d.	0.24	1.06	
	155 KP		2.47	0.53	0.20	0.02	<0.04		45	11.11	0.80	2.02	0.14	0.91	
	185		9.40	1.09	0.22	0.03	0.10		55	10.98	0.80	n.d.	0.10	0.88	
23	5		9.24	0.71	5.98	0.17	1.08		65	11.58	0.71	1.57	0.10	0.75	
	25		9.80	0.72	3.86	0.15	1.00		75	10.27	0.66	n.d.	0.09	0.57	
	45		11.82	0.89	2.20	0.11	0.76		85	9.75	0.67	2.13	0.11	0.35	
	65		12.40	0.97	1.37	0.11	1.17	95	10.02	0.70	2.09	0.11	0.54		
	85		10.78	0.92	2.12	0.11	0.70	5	2.5	5.60	0.53	20.91	0.19	1.48	
	105		11.35	0.87	2.43	0.19	0.90		7.5	7.99	0.66	11.48	0.17	1.47	
	125		12.25	0.84	2.18	0.18	0.65		15	8.74	0.67	n.d.	0.17	1.39	
	145		11.68	0.93	1.54	0.15	0.59		25	10.08	0.71	4.49	0.19	1.33	
	165		10.86	0.84	1.42	0.14	0.30		35	9.89	0.67	n.d.	0.16	1.35	
	185		11.18	0.86	1.50	0.12	0.23		45	10.74	0.66	3.30	0.16	1.43	
205		10.24	0.72	1.51	0.10	0.13	55		10.29	0.69	n.d.	0.12	1.17		
225		10.18	0.83	1.38	0.08	0.09	65		11.31	0.77	3.44	0.10	0.99		
245		10.44	0.89	0.75	0.05	0.08	75		10.98	0.73	n.d.	0.08	1.10		
25	5		8.64	0.82	4.38	0.07	1.05		85	11.38	0.67	2.05	0.11	0.94	
	25		9.17	0.76	4.10	0.10	1.12	95	11.69	0.69	n.d.	0.11	0.55		
	45		11.81	1.18	1.58	0.13	0.87	6	2.5	8.94	0.42	14.91	0.17	1.98	
	65		10.58	1.18	1.12	0.14	0.46		7.5	9.09	0.43	12.02	0.16	1.55	
	85		10.78	1.02	1.00	0.15	0.55		15	10.47	0.42	7.92	0.25	1.41	
	105		7.17	0.76	0.91	0.13	0.49		25	11.11	0.43	8.01	0.25	1.47	
	115 KP		3.83	0.20	0.90	0.07	0.11		35	11.24	0.43	7.88	0.23	1.38	
	125 KP		3.48	0.14	n.d.	n.d.	0.10		45	11.92	0.46	7.00	0.26	1.19	
	135		10.10	0.83	0.83	0.07	0.10		55	13.81	0.55	4.01	0.12	1.08	
	155		10.61	0.88	0.74	0.05	0.12		65	13.67	0.58	2.55	0.10	0.76	
185		10.35	0.82	0.73	0.08	0.08	75		13.07	0.54	2.02	0.08	0.59		
205		10.04	0.86	0.74	0.07	0.17	85		13.17	0.57	1.53	0.08	0.50		
225		9.38	0.88	0.56	0.05	0.10	95	13.14	0.59	1.85	0.09	0.38			
18	5		10.09	0.85	5.75	0.10	0.92	12B	2.5	8.44	0.41	n.d.	0.13	1.10	
	25		10.34	0.85	4.10	0.10	0.78		7.5	10.27	0.47	n.d.	0.11	1.00	
	45		10.86	0.83	3.08	0.08	0.90		15	9.86	0.46	n.d.	0.12	0.87	

関東地域の土壌中微量セレンの地球化学的研究(寺島ほか)

第A-1表 続き.

Table A-1 Continued.

Site No.	Depth (cm)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	TOC (%)	TS (%)	Se (ppm)	Site No.	Depth (cm)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	TOC (%)	TS (%)	Se (ppm)	
Volcanic ash soils							Brown forest soils							
12B	25	10.57	0.47	n.d.	0.12	0.87	1	85	17.08	0.07	0.42	0.01	0.19	
	35	10.47	0.46	n.d.	0.11	1.94		95	15.87	0.14	0.37	0.01	0.11	
	45	11.77	0.48	n.d.	0.13	1.23		14	1	7.18	0.70	7.70	0.04	0.36
	55	8.19	0.35	n.d.	0.09	1.00			3.5	7.82	0.70	5.41	0.06	0.66
	65	12.32	0.51	n.d.	0.13	0.71			7.5	8.35	0.70	3.29	0.04	0.40
	75	12.01	0.52	n.d.	0.13	0.89			15	8.88	0.67	1.58	0.02	0.36
	85	12.68	0.51	n.d.	0.14	1.19			25	8.98	0.67	1.11	0.02	0.25
21	5	9.96	0.30	11.20	0.14	1.12	35	8.85	0.66	1.20	0.02	0.25		
	25	11.35	0.26	7.15	0.13	0.95	45	7.81	0.82	1.04	0.02	0.17		
	45	11.54	0.21	6.18	0.11	1.10	55	6.42	0.95	0.50	0.02	0.07		
	65	10.97	0.16	6.50	0.12	1.10	65	5.88	1.17	0.31	0.02	<0.04		
	85	12.30	0.16	6.05	0.13	0.90	16	2.5	8.28	0.72	6.69	0.05	0.91	
	105	14.69	0.17	1.24	0.05	0.22		7.5	8.95	0.76	4.56	0.04	0.53	
	125	14.07	0.18	1.13	0.04	0.16		15	9.04	0.75	3.00	0.04	0.53	
	145	14.06	0.18	1.20	0.04	0.14		25	9.48	0.72	1.81	0.06	0.98	
	165	14.10	0.20	1.26	0.03	0.23		35	8.78	0.75	0.78	0.03	0.51	
	185	13.66	0.17	1.16	0.03	0.10		45	8.85	0.76	0.80	0.03	0.48	
	205	13.27	0.20	1.51	0.03	0.12		55	8.69	0.83	0.43	0.02	0.24	
	215	12.87	0.21	1.57	0.04	0.13		65	8.39	0.78	0.50	0.02	0.20	
	225	13.94	0.20	1.57	0.04	0.16		75	8.71	0.78	0.50	0.02	0.20	
	245	13.70	0.15	1.63	0.04	0.14		85	9.06	0.86	0.22	0.02	0.06	
265	12.41	0.13	1.46	0.03	0.10	Alluvial Soils								
295	12.05	0.13	1.20	0.02	0.08	70	5	9.15	0.62	4.60	0.12	0.59		
315	12.15	0.16	1.00	0.02	0.08		15	9.12	0.64	4.64	0.11	0.64		
335	12.37	0.10	0.19	0.01	0.06		25	9.87	0.61	4.63	0.09	0.61		
13	1	8.52	0.35	10.41	0.15		1.20	35	10.38	0.46	4.55	0.10	0.72	
	3.5	8.92	0.34	8.92	0.14		1.00	45	9.85	0.55	5.30	0.11	0.70	
	7.5	10.22	0.39	n.d.	0.14		1.01	55	8.80	0.51	4.62	0.08	0.50	
	12.5	9.06	0.39	10.60	0.15		0.94	65	9.93	0.51	3.84	0.06	0.64	
	17.5	8.95	0.36	n.d.	0.14		0.72	75	8.85	0.52	3.51	0.06	0.49	
	22.5	9.28	0.37	n.d.	0.14		0.72	85	8.64	0.53	6.53	0.16	0.83	
	27.5	9.78	0.36	n.d.	0.13		0.94	95	7.19	0.65	4.92	0.11	0.86	
	32.5	9.15	0.40	8.39	0.14	0.80	64	5	4.34	2.55	3.49	0.09	0.73	
	37.5	8.54	0.39	n.d.	0.12	0.69		15	4.35	2.70	3.22	0.08	0.29	
	42.5	9.52	0.40	n.d.	0.11	0.93		25	4.28	2.93	2.41	0.06	0.26	
47.5	9.86	0.40	n.d.	0.11	0.78	35		4.17	2.80	2.60	0.06	0.25		
55	9.64	0.30	6.08	0.12	0.75	45		4.19	2.70	2.81	0.07	0.25		
65	10.25	0.19	n.d.	0.11	0.63	55		4.54	2.73	1.86	0.03	0.38		
75	9.56	0.33	8.14	0.13	0.68	65		5.12	2.08	1.45	0.02	0.90		
85	10.48	0.19	n.d.	0.12	0.59	75		3.81	3.21	1.16	0.02	0.49		
95	10.92	0.27	7.27	0.16	0.79	85		3.34	3.14	1.50	0.05	0.50		
15	2.5	7.96	0.42	13.21	0.16	0.90		95	2.15	4.23	0.48	0.07	0.08	
	7.5	8.89	0.45	10.60	0.15	1.10	69	5	6.04	1.40	6.28	0.17	0.75	
	15	9.05	0.45	n.d.	0.13	1.08		15	5.90	1.25	6.60	0.18	0.79	
	25	9.16	0.45	8.13	0.13	1.18		25	5.48	1.68	6.66	0.14	0.96	
	35	9.36	0.47	n.d.	0.12	1.33		35	5.55	1.42	6.30	0.17	0.80	
	45	8.89	0.40	7.83	0.12	1.33		45	4.94	1.76	6.86	0.12	0.58	
	55	9.89	0.47	n.d.	0.15	1.07		55	4.55	1.75	6.00	0.10	0.95	
	65	9.71	0.49	7.40	0.12	0.89		65	4.50	1.76	5.61	0.09	0.67	
	75	9.64	0.51	n.d.	0.12	0.90		75	4.80	1.60	4.23	0.06	0.50	
	85	10.21	0.59	5.78	0.14	0.80		85	2.63	2.09	0.70	0.02	0.08	
95	12.34	0.65	3.28	0.13	0.48	95		2.51	2.25	0.35	0.02	0.04		
Brown forest soils							74	5	4.19	1.68	1.48	0.05	0.10	
1	1	10.81	0.28	9.16	0.07	0.76		15	4.32	1.63	1.10	0.04	0.12	
	3.5	12.37	0.28	5.50	0.05	0.85		25	4.15	1.76	0.41	0.13	0.06	
	7.5	13.12	0.28	3.06	0.05	0.82		35	4.23	1.90	0.19	0.25	0.08	
	15	14.44	0.27	2.17	0.05	0.82		45	6.90	1.66	2.28	0.69	0.56	
	25	13.58	0.28	2.95	0.05	0.86		55	5.08	1.65	2.40	0.33	0.47	
	35	15.15	0.29	1.88	0.06	0.83		65	6.01	1.60	2.88	0.35	0.60	
	45	13.37	0.27	1.29	0.06	0.54		75	5.59	1.60	3.45	0.28	0.51	
	55	13.94	0.34	1.60	0.06	0.51		85	6.57	1.62	9.04	1.90	1.15	
	65	15.80	0.22	1.11	0.05	0.44		95	6.93	1.60	8.82	2.08	1.10	
	75	19.66	0.06	0.40	0.01	0.32								