

湖底・海底堆積物中微量セレンの存在量と堆積環境

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

Shigeru Terashima, Noboru Imai, Takashi Okai, Masumi (Ujiie) Mikoshiba, Atsuyuki Ohta, Ken Ikehara and Hajime Katayama (2006) Selenium abundance in recent sediments and their relation to sedimentary environments. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 57(3/4), p.105 - 119, 7 figs, 5 tables.

Abstract: A total of 155 recent sediments collected from different environments, such as regions of four lakes and three sea areas around the Japanese islands and Central Pacific, were analyzed for selenium (Se) by continuous hydride generation and atomic absorption spectrometry. The average content of Se in the lake sediments (1.04 ppm, n=56) is slightly higher than that of marine sediments (0.78 ppm, n=99), and the values vary greatly depending on the sedimentary environments. Among the studied regions, the sediments collected from the reduced environments are rich in Se and total sulfur (T.S), whereas the sediments that occurred in the oxidized conditions have much lower values. The pelagic sediments from the Central Pacific are most depleted in Se (average 0.14 ppm, n=31) and T.S, but more dominant in manganese, reflecting their oxygen-rich sedimentary environments. Generally, Se is positively correlated with organic carbon; however, there is no such trend among heavy metals. The effect of recent environmental pollution by Se in the studied sediments is estimated to be negligible. Compared to the crustal abundance of Se (0.12 ppm), the considerable enrichment of Se in the recent sediments is assumed to be mainly due to the biological accumulation process and partly due to the reduction of Se (IV) and Se (VI) in the water phase under reduced environments. It has been concluded that the geochemical behavior of Se in lake and marine sediments is controlled mainly by the mode of occurrence, redox conditions of environments, supply of Se and organic carbon, biological productivity, dissolution of elemental Se with sulfite solution, and formation with the migration of volatile Se compounds.

Keywords: lake sediment, marine sediment, core sample, Se abundance, geochemical behavior, redox condition, sedimentary environment

要 旨

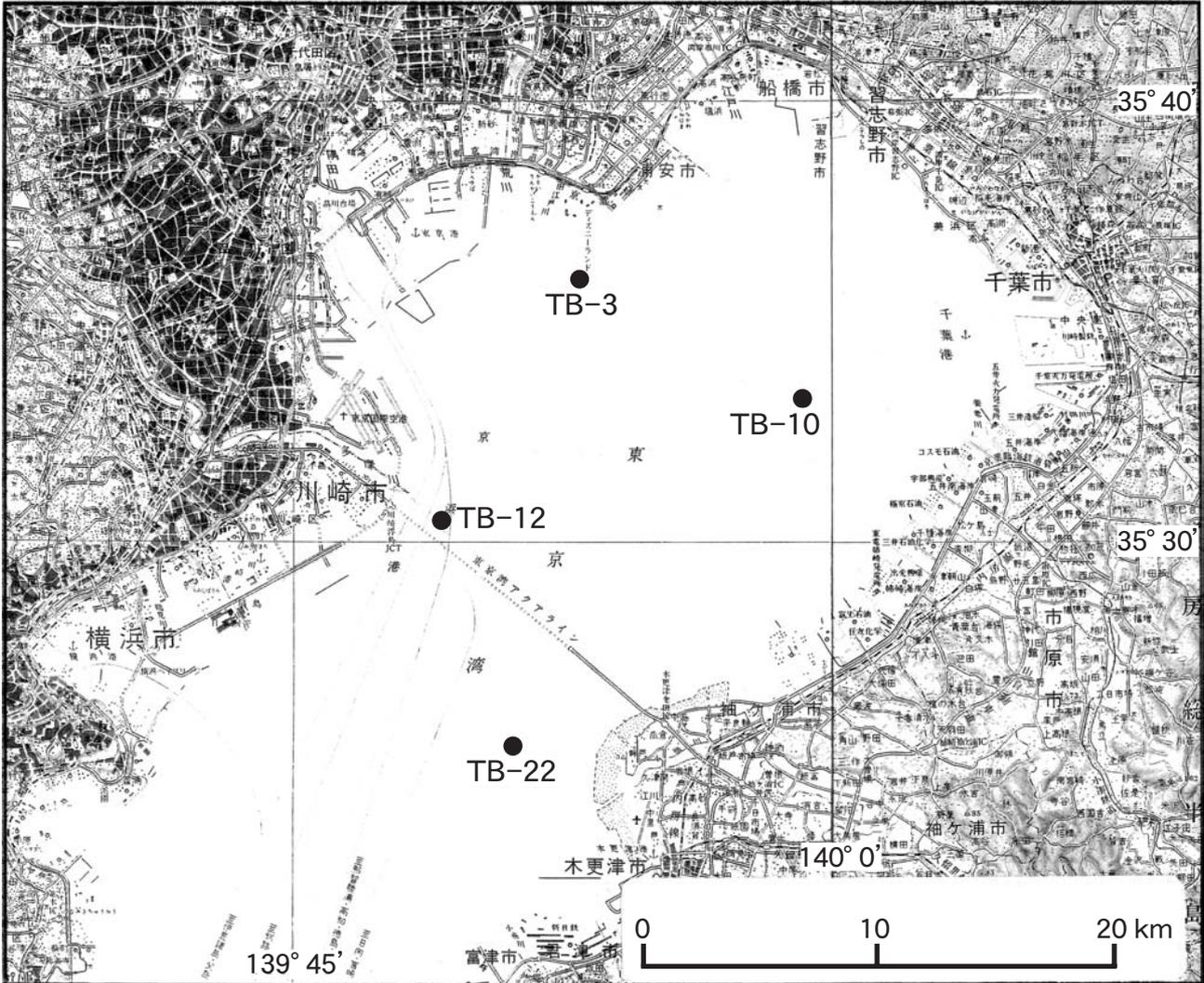
湖底・海底堆積物中微量セレン(Se)の存在量と堆積環境に関する研究のため、琵琶湖、湯の湖、霞ヶ浦、水月湖、東京湾、東北沖、太平洋中央部で採取された柱状試料を分割して得た合計155試料中のSeを連続水素化物生成-原子吸光法で分析し、既存データを含めて解析した。堆積物中のSe、全硫黄(T.S)濃度は、概括的には還元的な堆積環境で高く、酸化した場合に低い傾向がある。しかし、2、3の例外を除くと湖底・海底堆積物中の平均Se濃度は0.6~1.6 ppm程度であり、淡水・汽水・海水の堆積環境変化はSe濃度に本質的な影響を与えていない。堆積物中のMn濃度は堆積層の酸化-還元状態の指標として有用であり、Mnに富む堆積物はSeに乏しい場合が多い。今回分析した試料に関しては、人為的汚染に起因するSe濃度の増加はないと考えられた。地殻存在量に比べて堆積物中に多量のSeが含有される主な原因は生物濃縮の影響であり、試料によっては陸水・海水起源のSeが含有される。SeとSの化学的

な性質は類似するが、堆積物における地球化学的挙動には異なる点が多い。この原因は、Sは主として海水から、Seの大部分は有機物から供給されること、続成作用に伴ってSeのガス状化合物が生成して大気中に放出されること、Sの酸化に伴って亜硫酸イオンが生成して元素態セレンを溶解・流出させること等が考えられた。

1. はじめに

Seは半金属元素の一つであり、ガラス着色剤、半導体、医薬品原料等に用いられている。Seは動植物の微量必須元素であるが過剰摂取は有害であり(山田, 1994, 高野, 2002), 米国カリフォルニア州のケスターソンでは灌漑に伴うSeの汚染が問題になっている(Weres *et al.*, 1989)。現在、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は魚介類等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。堆積物中のSeに関する従来の研究によれば、人為的な影響が

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



第1図 東京湾における柱状試料の採取位置. 国土地理院発行, 20万分の1地形図「東京」と「千葉」を使用.

Fig. 1 Sampling stations for core samples from the Tokyo Bay. Topographic map “Tokyo” and “Chiba” at 1:200,000 in scale by Geographical Survey Institute of Japan.

ある場合は10 ppm以上の高濃度になるが (Weres *et al.* 1989, Velinsky and Cutter, 1990, Peters *et al.*, 1999), 非汚染堆積物では3 ppm程度以下が普通である (Oremland *et al.*, 1990, Masscheleyn *et al.*, 1990, Velinsky and Cutter, 1991, Peters *et al.*, 1999, 高野, 2002). ところが, 筆者らが日本海東部の海底堆積物を研究した結果, 日本海が一時的に還元的になった時代の堆積物(D1層)には人為的な影響がなくても高濃度のSe(最高11.93 ppm)が含有されることが判明した(寺島ほか, 2005). そこで, 本研究ではこれまでにSeの分析値が報告されていない琵琶湖, 湯の湖, 霞ヶ浦, 水月湖, 東京湾, 東北沖, 太平洋中央部で採取された堆積物について微量Seを定量し, 淡水, 汽水, 海水環境下の堆積物におけるSeの存在量と堆積環境に関する研究を行い, 前報(寺島ほか, 2005)の結果と合わせて総合的な解析を実施した.

2. 試料採取地点と堆積物・堆積環境の概要

2.1 試料採取地点

湖底堆積物としては, それぞれ堆積環境に特徴がある琵琶湖(滋賀県), 湯の湖(栃木県), 霞ヶ浦(茨城県), 水月湖(福井県)の試料を, 海底堆積物としては東京湾, 東北沖-日本海溝北部-千島・カムチャッカ海溝南部(以下まとめて東北沖と略称する), 太平洋中央部で得られた試料を選んだ. これら試料のほとんどは, 筆者らがこれまでに各種微量元素の地球化学的研究等に使用したものであり, 試料の採取地点図は東京湾を除いて公表済みである(Terashima *et al.*, 1983, 2002, 寺島ほか, 1986, 1991, 1996). このため東京湾の採取地点図のみを第1図に示し, その他は緯度, 経度の数値データとして第1表にとりまとめ, 文章としての概要説明は2.2の堆積物と堆積環境の中にも含めることにした.

第1表 試料の採取位置とその概要.

Table 1 Locality of studied core samples.

	Station No.	Latitude (N)	Longitude (E)	Water depth (m)	Core length (cm)	Sediment type	Sampling Year
Lake Biwa	B160	35 01.52	135 53.13	4.8	85	fine silt	1990
Lake Yunoko	Y-15	36 47.57	139 25.29	10.3	215	mud	1988
Lake Kasumigaura	K-56N	35 59.55	140 23.42	5.3	90	medium silt	1990
Lake Suigetsu	S-2	35 35.40	135 52.49	28.4	158	fine silt	1993
Tokyo Bay	TB-3	35 36.03	139 53.12	10	56	fine silt	2004
	TB-10	35 33.25	139 59.13	16	51.5	fine silt	2004
	TB-12	35 30.47	139 49.13	25	59.3	fine silt	2004
	TB-22	35 25.35	139 51.05	23	41.5	medium silt	2004
Off NE Japan	467	40 53.7	142 16.7	1150	372	fine silt	1976
	476	39 23.7	143 53.3	4770	552	clay	1976
	455	41 31.1	145 40.9	7050	445	clay	1976
	449	43 09.4	148 36.9	8805	502	clay	1976
Central Pacific	1646	15 22.48	178 45.46W	3357	31	zeolitic clay	1980
	1600	04 41.39	173 11.89W	5584	36	siliceous mud	1980
	1633	01 16.04	168 09.97W	5359	34	siliceous ooze	1980
	1627	05 27.32S	163 46.01W	4995	34	siliceous mud	1980
	1617	13 47.40S	159 28.35W	5162	31	pelagic clay	1980

2.2 堆積物と堆積環境

琵琶湖は、平野部にある代表的な淡水湖として選定された。水深の大きい北湖(最大104 m)と、小さい南湖(10 m以下)からなるが、柱状試料は南湖の水深4.8 m地点(大津市の北東約3 km)で採取された。堆積物はほぼ均質な細粒シルトであり(第2図)、全堆積期間を通じて顕著な堆積環境変化はなかったと考えられる。全硫黄(T.S)濃度の平均値は他湖沼よりも明らかに低く、堆積環境は酸化系である。重金属等濃度の鉛直分布の特徴から、人為的な影響が考察された(寺島ほか, 1991)。

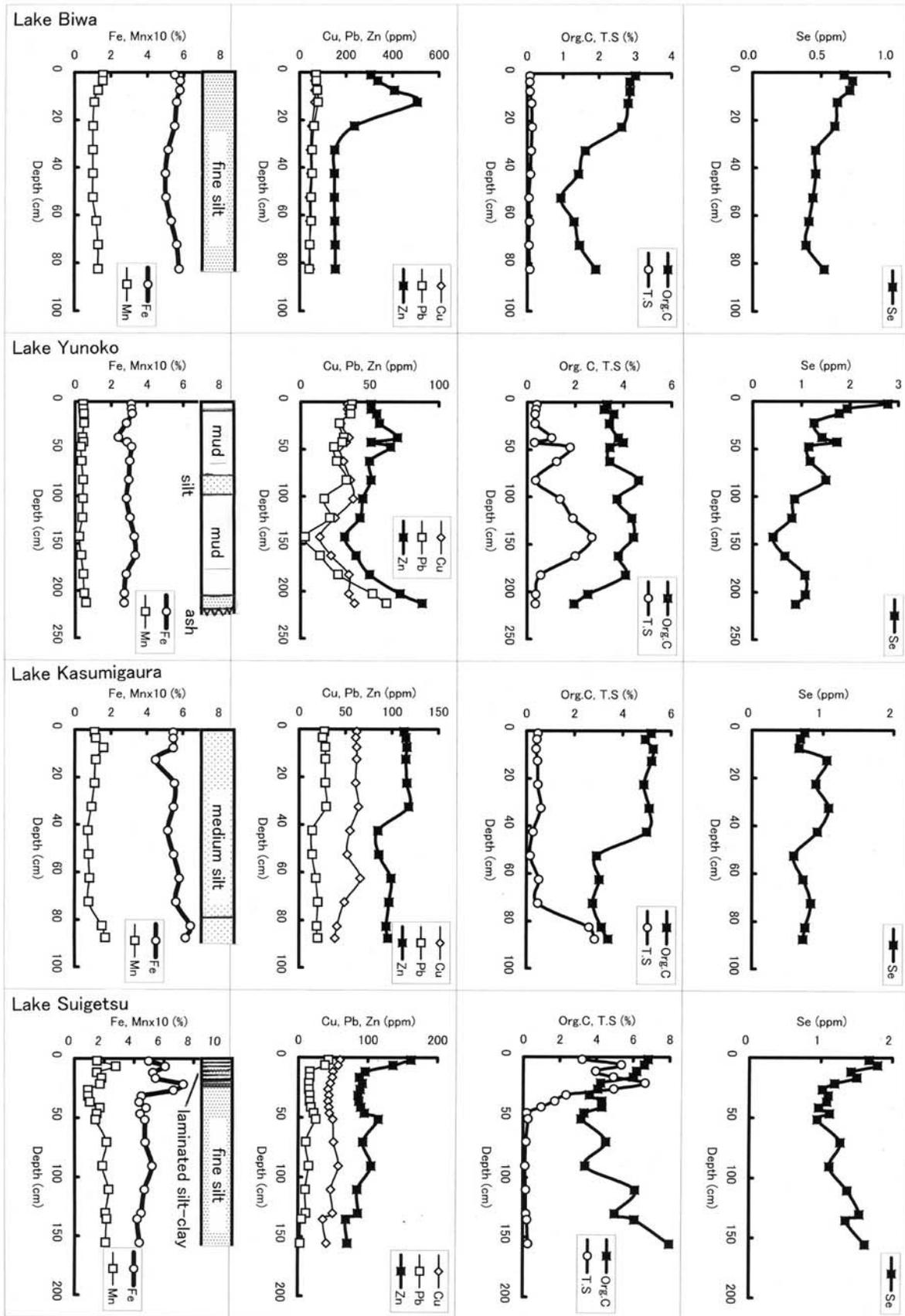
湯の湖は、日光国立公園の奥まった山岳地帯にある面積0.35 km²の小さな湖である。湖面の標高(1,478 m)が高いため、例年12~3月は結氷する。また、5月中旬から水温成層が始まって底層水中の溶存酸素濃度が減少し、7月から9月頃まではほとんど消失する(細見ほか, 1984)。湯の湖の平常時の堆積物は底層水中の溶存酸素が少ないことに起因すると考えられる黒色泥であり、火山灰層や砂層の上位には黄褐色のシルト-粘土層が分布する場合が多い。柱状試料は、湖のほぼ中央部で採取されたもので、全長215 cmである。最下位には日光白根山起源の火山灰層(1649年噴出, 寺島ほか, 1996)があり、その上位と表層下75~100 cmにシルト層が挟まれるが、大部分は黒色泥である。

霞ヶ浦は、かつて海灣的な環境下にあったが、今から約400年前以降に自然の埋め立てや人為的な河川流路の変更、河口堰の建設等により淡水化した湖である(井内ほか, 1983)。試料は湖心部南方に位置する江戸崎入りの水深5.3 m地点で採取された。ほぼ均質な中粒シルト

からなるが、T.S濃度の変化から、深度0~80 cmが淡水、それ以深が汽水環境下の堆積物と考えられる。

水月湖は、福井県西部にある三方五湖のひとつである。霞ヶ浦の場合とは逆に、かつては淡水湖であったが人工的な隧道・堀切の完成によって1964年以降汽水湖に変化した歴史を持つ(Matsuyama, 1974)。柱状試料は湖内北方の水深28.4 m地点で採取された(水野ほか, 1999)。表層部0~25 cmのシルト-粘土層には細かいラミナが発達しており、それ以深はほぼ均質な細粒シルトである。珪藻分析の結果から、深度25 cmまでが汽水環境下の堆積物とされている(水野ほか, 1999)。

東京湾では、環境省による環境保全研究委託費による「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)」の一部として、2004年の11~12月に湾内全域から合計29本の柱状試料を採取し、このうちSeの分析は第1図に示した4試料について実施した。採泥点番号TB-3は、重金属濃度に対する人為的影響が顕著な試料、TB-10は平均的な試料、TB-12は多摩川から供給される物質の影響を受けやすい試料、TB-22は人為的影響が比較的小さい試料の代表として選定した。TB-22は黒灰色中粒シルト、その他は黒灰色細粒シルトである。服部(1983)によれば、東京湾の湾口部では年間を通じて底層水が流入し、表層水が流出する傾向がある。湾央-湾奥部の海水の流向は主として風の作用で決定され、冬季は卓越する北寄りの風で千葉県側の表層水が湾口部へ南下し、湾奥では底層水が湧昇するとともに全体的には時計回りの環流が認められ



第2図 湖底堆積物における元素等濃度の鉛直変化。

Fig. 2 Vertical variation of the Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Org.C, T.S, and Se contents in core samples from the Lake Biwa, Lake Yunoko, Lake Kasumigaura and Lake Suigetsu.

る。夏期には、南西風に対応して冬季とは逆の反時計回りの環流が観測される場合がある。夏期の東京湾では、表層水温の上昇と、淡水供給量の増加等によって成層構造が安定化して底層水中の溶存酸素が減少し、硫酸還元に起因する硫化水素の発生が認められる。東京湾内における堆積物の堆積速度は、湾奥部の多摩川河口から荒川河口にかけての海域が最も早く、その東方及び南方に向かって遅くなり、木更津沖から湾口部では現在は無堆積域である(松本, 1983)。

東北沖の柱状試料は、大陸斜面・海溝底におけるSeの存在量把握のために分析した。試料は白嶺丸のGH76-2航海(Honza, 1977)で採取されたもので、採取地点の水深は1,150~8,805 mに変化している(第1表)が、いずれも北方からの親潮(千島海流)の影響を受ける海域である。堆積物は、陸側に最も近いSt-467が細粒シルトで、その他は粘土であり、いずれも貝殻片は含まれず、顕著な層相変化も認められない。各柱状試料中の平均Al, Fe含有量から判断して水深の増加とともに生物源堆積粒子の割合が多くなると考えられる。

太平洋中央部の試料は、遠洋性堆積物中Seの研究のために分析した。柱状試料は白嶺丸によるGH80-1航海(Nakao and Mizuno, 1982)により、ウエーク島の南東部・赤道付近・タヒチ島の北西部にかけてのほぼ直線上の5地点で採取されたものであり、堆積物は北から南へ沸石質粘土、珪質泥、珪質軟泥、珪質泥、遠洋性粘土である(第1表)。これらの堆積物中には硫化物硫黄は含有されておらず(Terashima *et al.*, 2002)、極めて酸化的な環境下で堆積したものである。

3. 試料採取・前処理・分析方法

3.1 試料採取と前処理方法

琵琶湖と霞ヶ浦では人力押し込み式の簡易柱状採泥器、湯の湖、水月湖、東京湾では、グラビティーコアラ、東北沖ではピストンコアラ、太平洋中央部ではボックスコアラを用いて柱状試料を採取した。試料は鉛直方向に半分分割して層相変化を記録した後、深度別に原則として2~5 cm毎に分割した。風乾し、メノウ粉碎機で100メッシュ以下に粉碎してプラスチック容器中に保存し、分析試料とした。

3.2 分析方法

分析試料0.1 gをテフロンピーカ(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

各試料についてSeを分析した結果を第2表に示した。第2表には試料の苦鉄質度を示す指標としてのFe濃度、堆積物試料においてSe濃度と密接な関係がある有機炭素(Org.C), T.S濃度(寺島ほか, 1991, 1996, Terashima *et al.*, 2002, 一部は未公表データ)が示してある。また、各柱状試料における元素等濃度の鉛直分布を第2~4図に、湖沼堆積物、海底堆積物について測定項目間の相関係数を求めた結果を第3表に、湖沼別、海域別の平均値を算出して第4表に示した。なお、第2~4図には人為的な元素の供給量評価のため銅(Cu), 鉛(Pb), 亜鉛(Zn)の鉛直濃度変化も提示した。

4.1 湖底堆積物

琵琶湖では、Se濃度は下層部よりも表層部で高い。この現象は、従来の研究(Weres *et al.*, 1989, Velinsky and Cutter, 1991, 高野, 2002)でも多数認められている。Zn, Pn, Cu等も表層部で高いが、Znは深度10~15 cmで最大値を示し、それより上位では濃度を減じている。T.S濃度の平均値(0.08%)は極めて低く、他湖沼の10分の1以下である(第4表)。

湯の湖の堆積物中Se濃度は、琵琶湖と同様に下層部で低く、表層部で高い(第2図)。しかし、Cuその他の鉛直濃度変化は琵琶湖とは明らかに異なっている。Cu, Pb, Znは、最下位の日光白根山起源の火山灰層で最も高く、上位に向かって濃度を減じ、深度約143 cmの黒色泥が最も低い。そして、その深度から上位に向かっては概括的に高濃度になるが、最下位の濃度を超えることはない。T.S濃度は、還元環境下の堆積物である黒色泥で明らかに高く、Cu, Pb, Znが最も低い層準で最高値(2.69%)を示す。Seは、T.S濃度が最高値の層準で最も低く、この湖ではSeとT.Sの濃縮挙動が同一でないことを強く示唆する。なお、湯の湖の堆積物中のFe, Mn濃度は他の湖沼より低い(第2図)、これはシリカに富む珪藻遺骸等の含有比が多いためである(寺島ほか, 1996)。

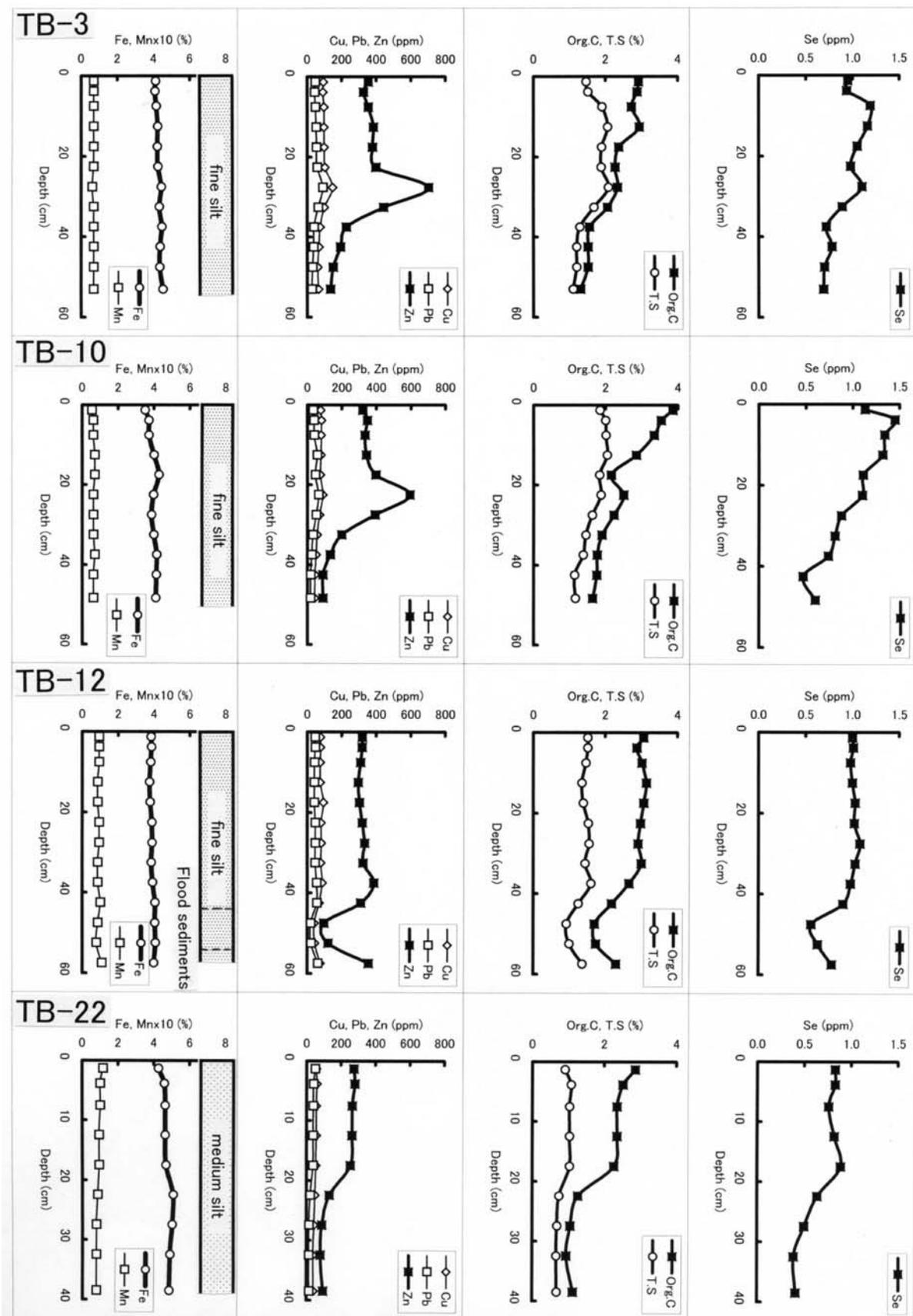
霞ヶ浦では、T.S濃度の平均値は淡水堆積物で0.42%(n=10, 第5表)、汽水堆積物で2.72%(n=2)で明らかに異なるが、Se濃度の差は小さく(第2図)、堆積環境の変化はSe濃度に影響しないことを示唆している。この柱状試料では深度40 cm付近でCu, Pb, Zn濃度、同50 cm付近でOrg.C濃度の変化が認められるが、この原因としては水理環境がより閉鎖的になったために重金属や有機物の湖外への流出量が減少したことが考えられる。

水月湖においては、Se濃度は深度25~50 cm付近で

第2表 柱状試料の分析結果。
Table 2 Analytical results of core samples.

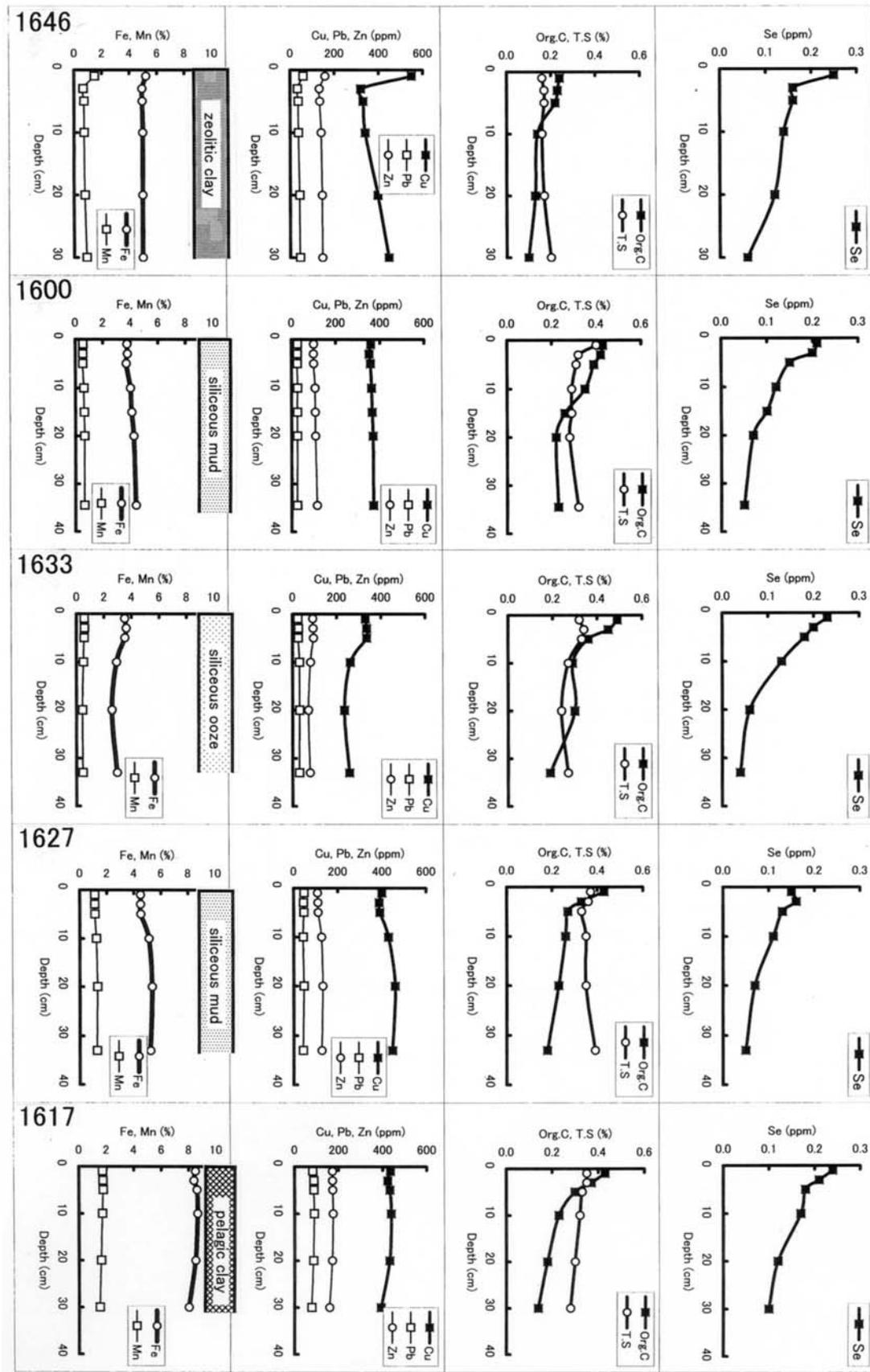
Station No.	Location (cm)	Fe (%)	Org.C (%)	T.S (%)	Se (ppm)	Station No.	Location (cm)	Fe (%)	Org.C (%)	T.S (%)	Se (ppm)	Station No.	Location (cm)	Fe (%)	Org.C (%)	T.S (%)	Se (ppm)
Lake Biwa B160	0-2	5.50	3.00	0.08	0.67	Lake Suigetsu S-2	0-4	4.97	6.81	3.21	1.67	TB-12	0-2.5	3.82	3.06	1.51	1.00
	2-5	5.79	2.85	0.07	0.73		4-9	6.08	6.62	5.35	1.79		2.5-5	3.85	2.88	1.51	1.01
	5-10	5.77	2.85	0.08	0.71		9-14	5.25	6.20	3.96	1.42		5-10	3.80	3.02	1.46	0.98
	10-15	5.60	2.80	0.12	0.62		14-19	5.43	6.02	4.92	1.50		10-15	3.73	3.14	1.35	1.00
	20-25	5.48	2.62	0.14	0.60		19-24	7.30	4.23	6.65	1.19		15-20	3.77	3.07	1.39	1.03
	30-35	5.13	1.61	0.11	0.46		24-29	6.64	4.08	4.95	1.02		20-25	3.87	2.98	1.53	1.02
	40-45	4.97	1.42	0.09	0.46		29-34	4.48	3.63	2.34	1.10		25-30	3.88	2.91	1.55	1.08
	50-55	5.01	0.94	0.05	0.44		34-39	4.33	4.30	1.72	1.08		30-35	3.90	2.66	1.60	0.98
	60-65	5.28	1.30	0.06	0.41		39-44	4.79	4.31	0.98	0.97		35-40	4.04	2.18	1.25	0.90
	70-75	5.60	1.45	0.05	0.39		44-49	4.40	3.33	0.19	1.12		40-45	4.03	1.70	0.92	0.56
Lake Yunoko Y-15	80-85	5.73	1.90	0.07	0.52	49-54	4.71	3.18	0.26	0.95	45-50	4.06	1.74	1.00	0.63		
	0-5	3.10	3.32	0.40	2.78	68-73	4.74	4.53	0.16	1.27	50-55	4.06	1.74	1.00	0.63		
	5-10	3.12	3.20	0.36	1.94	88-93	5.19	3.40	0.11	1.12	55-59.3	3.97	2.30	1.36	0.78		
	10-15	3.15	3.60	0.33	1.78	108-113	4.70	6.12	0.15	1.37	0-2.5	4.25	2.86	0.91	0.83		
	20-25	2.84	3.42	0.33	1.26	128-133	4.48	5.01	0.17	1.54	2.5-5	4.58	2.52	1.08	0.83		
	35-40	2.39	3.79	1.01	1.42	133-138	4.22	6.10	0.22	1.35	5-10	4.63	2.36	1.04	0.76		
	40-45	2.87	3.99	0.30	1.73	153-158	4.37	8.00	0.28	1.62	10-15	4.62	2.36	1.04	0.82		
	45-50	3.12	3.44	1.78	1.15	Tokyo Bay TB-3	4.11	2.92	1.46	0.95	15-20	4.67	2.27	1.04	0.89		
	60-65	3.01	3.44	1.22	1.18	0-2.5	4.08	2.88	1.51	0.94	20-25	5.08	1.27	0.75	0.64		
	80-85	2.96	4.63	0.35	1.50	5-10	4.15	2.72	1.90	1.19	25-30	5.02	1.06	0.69	0.50		
Lake Kasumigaura K-56N	100-105	2.83	3.74	1.36	0.86	15-20	4.22	2.94	2.06	1.16	30-35	4.90	0.95	0.67	0.39		
	120-125	3.03	4.35	1.90	0.80	20-25	4.20	2.37	1.89	1.05	35-41.5	4.85	1.13	0.68	0.41		
	140-145	3.26	4.42	2.69	0.42	25-30	4.42	2.34	2.08	1.10	Off Northeast Japan 467	3.12	1.67	0.91	2.06		
	160-165	3.32	3.80	2.00	0.66	30-35	4.31	2.06	1.68	0.89	37-50	3.86	1.08	1.36	1.79		
	180-185	2.82	4.09	0.56	1.07	35-40	4.46	1.56	1.29	0.72	127-140	3.96	0.86	1.36	1.34		
	200-205	2.72	2.53	0.36	1.08	40-45	4.36	1.52	1.20	0.78	157-175	3.76	0.93	1.33	1.46		
	210-215	2.71	1.96	0.34	0.88	45-50	4.34	1.52	1.20	0.70	235-250	3.82	1.00	1.52	1.59		
	0-2	5.46	5.18	0.47	0.74	50-56	4.51	1.31	1.10	0.69	358-372	3.82	1.00	1.52	1.59		
	2-5	5.46	4.94	0.43	0.68	0-2.5	3.50	3.86	1.84	1.13	48-52	2.34	2.15	0.37	2.19		
	5-10	5.46	5.26	0.39	0.66	5-10	3.71	3.54	2.00	1.45	98-102	2.44	1.86	0.39	1.97		
Lake Suigetsu S-2	10-15	4.48	5.20	0.45	1.05	10-15	4.00	2.85	2.04	1.32	188-192	3.10	1.45	0.45	2.00		
	20-25	5.53	4.88	0.47	0.90	15-20	4.27	2.16	1.83	1.11	188-192	2.67	1.77	0.53	2.41		
	30-35	5.47	5.10	0.59	1.08	20-25	3.96	2.50	1.87	1.10	298-302	2.63	1.95	0.60	2.27		
	40-45	5.15	5.00	0.27	0.92	25-30	3.85	2.23	1.63	0.88	448-452	2.70	2.11	0.73	2.78		
	50-55	5.48	2.92	0.15	0.59	30-35	3.97	1.90	1.45	0.81	548-552	2.70	2.11	0.73	2.78		
	60-65	5.80	3.03	0.51	0.72	35-40	4.13	1.77	1.38	0.74	0-20	2.62	0.51	0.17	0.51		
	70-75	5.61	2.76	0.47	0.83	40-45	4.11	1.76	1.14	0.47	85-100	n.d.	n.d.	n.d.	1.45		
	80-85	6.42	3.12	2.60	0.75	45-51.5	4.07	1.64	1.16	0.60	160-180	3.06	1.19	0.63	1.32		
	85-90	6.16	3.40	2.84	0.72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.20	210-230	n.d.	n.d.	n.d.	1.20		
											340-355	2.66	0.94	0.39	1.16		
										430-445	2.82	1.11	0.40	1.51			
										48-52	2.52	0.53	0.17	0.46			
										98-102	2.91	0.74	0.20	0.68			

n.d.: not determined.



第3図 東京湾堆積物における元素等濃度の鉛直変化。

Fig. 3 Vertical variation of the Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Org.C, T.S, and Se contents in four core samples from the Tokyo Bay.



第4図 太平洋中央部の堆積物における元素等濃度の鉛直変化。

Fig. 4 Vertical variation of the Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Org.C, T.S, and Se contents in five core samples from the Central Pacific.

第3表 分析項目間の相関関係.

Table 3 Correlation coefficient matrix for studied core samples.

	Depth	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Org.C	T.S
Lake sediments (n=56)								
Fe	-0.43							
Mn	-0.12	0.61						
Cu	-0.52	0.69	0.49					
Pb	-0.25	0.08	-0.12	0.35				
Zn	-0.38	0.47	0.25	0.64	0.76			
Org.C	-0.04	0.01	0.41	0.11	-0.54	-0.27		
T.S	-0.14	0.29	0.19	-0.14	-0.31	-0.19	0.37	
Se	-0.12	-0.38	0.07	-0.20	-0.24	-0.36	0.50	0.19
Marine sediments (n=99)								
Fe	-0.40							
Mn	-0.28	0.76						
Cu	-0.32	0.55	0.92					
Pb	-0.52	0.74	0.54	0.42				
Zn	-0.35	0.11	-0.23	-0.23	0.64			
Org.C	-0.10	-0.27	-0.64	-0.69	0.13	0.71		
T.S	-0.17	-0.11	-0.55	-0.59	0.26	0.79	0.85	
Se	0.48	-0.47	-0.63	-0.70	-0.32	0.19	0.61	0.46

第4表 成分濃度の地域別平均値.

Table 4 Regional averaged constituent concentrations.

	(n)	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Org.C (%)	T.S (%)	Se (ppm)
Lake Biwa	11	5.44	1201	53	58	246	2.07	0.08	0.55
Lake Yunoko	16	2.95	423	31	30	54	3.61	0.96	1.28
Lake Kasumigaura	12	5.54	1103	56	23	104	4.23	0.80	0.80
Lake Suigetsu	17	5.06	1716	48	17	97	5.05	2.10	1.30
Lake sediments	(56)	4.64	1114	46	30	116	3.88	1.10	1.04
Tokyo Bay	45	4.17	783	73	41	285	2.34	1.41	0.89
Off NE Japan	23	2.96	667	61	11	79	1.16	0.59	1.46
Central Pacific	31	5.06	9587	379	44	124	0.28	0.29	0.14
Marine sediments	(99)	4.21	3602	169	36	190	1.43	0.88	0.78

低く、そこから上位、下位に向かって高くなる傾向があり、Org.Cも同様な変化を示す(第2図)。T.S濃度は、深度19~24 cmが6.65%で最も高く、そこから深度50 cmに向かって急激に減少する。水月湖が汽水化したのは深度約25 cmの層準であり(水野ほか, 1999)、汽水化に伴って増加したT.Sが下位層準に移動することを暗示している。すべての湖沼堆積物において、SeとOrg.C濃度の鉛直変化の傾向は類似するが、SeとT.S濃度のそれは異なる場合が多い(第2図)。このことは、湖沼堆積物中のSeとOrg.Cとの間には明瞭な正相関($r=0.50$)があるが、SeとT.Sとの相関は弱い($r=0.19$)ことにも現れている(第3表)。

4.2 海底堆積物

東京湾の堆積物中のSeとOrg.C濃度は、いずれの柱状試料においても表層部で高く下層に向かって低下する。夏期における底層水の無酸素状態を反映してT.S濃度(平均1.41%)は他海域より明らかに高いが、Se濃度は海域全体の平均よりも低い(第4表)。Zn, Pb等に関しては、TB-3とTB-10における濃度変化の傾向は類似しており、前者では深度25~30 cm、後者では20~25 cmに極大値がある。

東北沖の試料では、海溝底よりも大陸斜面の試料がOrg.C, T.S, Seに富む傾向がある(第2表)。Se濃度の平均値(1.44 ppm, $n=23$)は、今回分析した湖沼・海域試

第5表 成分濃度の平均値と河川堆積物, 地殻存在量との比較.

Table 5 Averaged constituent concentrations. Data of averaged river sediments and crustal abundance are given for comparison.

	(n)	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Org.C (%)	T.S (%)	Se (ppm)
Lake Biwa	11	5.44	1201	53	58	246	2.07	0.08	0.55
Lake Yunoko	16	2.95	423	31	30	54	3.61	0.96	1.28
Lake Kasumigaura	10	5.39	1003	59	23	106	4.43	0.42	0.82
Lake Kasumigaura, (B)	2	6.29	1605	40	20	95	3.26	2.72	0.74
Lake Suigetsu, (B)	5	5.81	1846	52	26	115	5.98	4.82	1.51
Lake Suigetsu	12	4.75	1662	46	14	89	4.67	0.96	1.21
Lake sediments	(56)	4.64	1114	46	30	116	3.88	1.10	1.04
Tokyo Bay	45	4.17	783	73	41	285	2.34	1.41	0.89
Off NE Japan	23	2.96	667	61	11	79	1.16	0.59	1.46
Central Pacific	31	5.06	9587	379	44	124	0.28	0.29	0.14
Off Niigata*	81	4.27	2035	21	35	95	1.36	0.20	0.60
Eastern Japan Sea*	81	4.19	3402	43	32	110	1.20	0.47	1.29
Eastern Japan Sea, D1*	19	4.34	859	48	27	107	2.54	0.74	4.83
Eastern Japan Sea, D2*	34	4.50	655	43	24	104	1.30	1.90	1.63
Marine sediments	(314)	4.25	2652	77	33	130	1.40	0.70	1.20
All the samples	(370)	4.31	2419	72	32	128	1.78	0.76	1.18
Av. river sediments**		4.29	977	31	23	118	n.g.	n.g.	n.g.
Crustal abundance***		4.32	716	25	15	65	n.g.	0.07	0.12

(B), brackish water; *, Terashima et al. (2005); **, Imai et al. (2004); ***, Wedepohl (1995);

(n), number of samples; n.g., not given.

料の中では最も高いが, 最高値は2.78 ppmであり, 日本海東部の大陸斜面や海盆底試料のような高濃度(最高約12 ppm, 寺島ほか, 2005)は得られなかった。

太平洋中央部では, すべての柱状試料においてSeとOrg.C濃度が表層から下層に向かって低下している(第4図)。また, Se(平均0.14 ppm)とOrg.C(同0.28%)濃度は他海域に比べて顕著に低い(第4表)。Fe, Mn, Cu, Pb, Znについては, St-1646では最表層部で高濃度が得られたが, これは続成作用による濃縮であり(Terashima et al., 2002), 他の試料では明瞭な鉛直濃度変化はない。

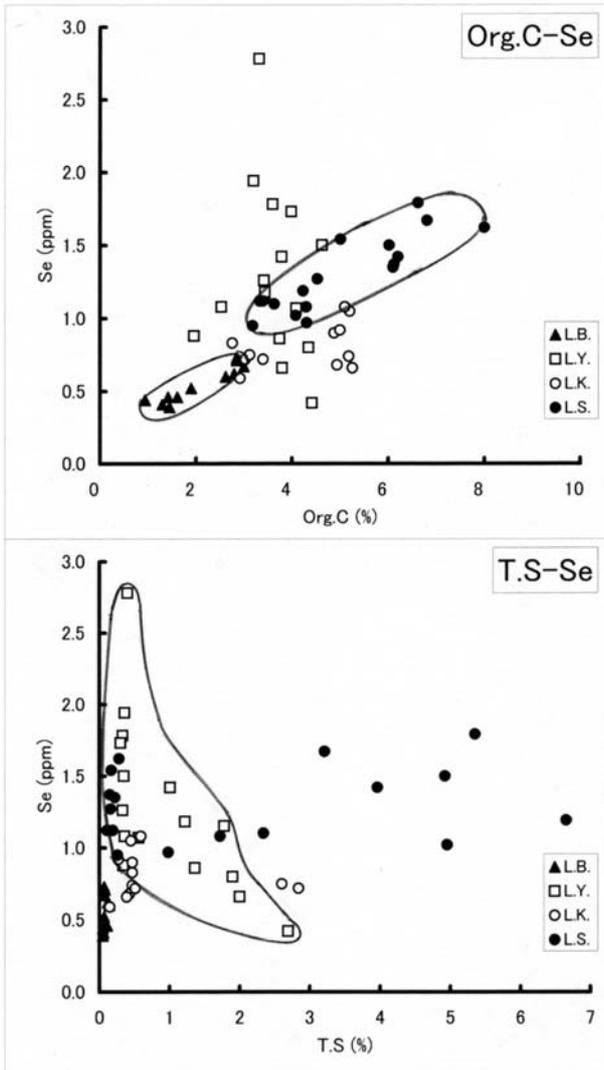
5. 考 察

5.1 人為的影響の評価

上述したように, 琵琶湖や東京湾柱状試料(TB-3, 10)では特定深度でCu, Pb, Zn濃度が極大値を示すが, これは人為的な供給量がある時期に最大となり, その後減少した結果である(松本, 1983, 寺島ほか, 1991)。TB-12, 22については明瞭な極大値はないが(第3図), Zn濃度が地殻存在量(65 ppm, 第5表)や日本の河川堆積物の平均値(128 ppm, 今井ほか, 2004)の2倍以上を示す層準があることから人為的な影響があると考えられる。東京湾全域における人為的影響を検討するため, 新たに採取した29本の柱状試料, 海上保安庁(1980), 松本

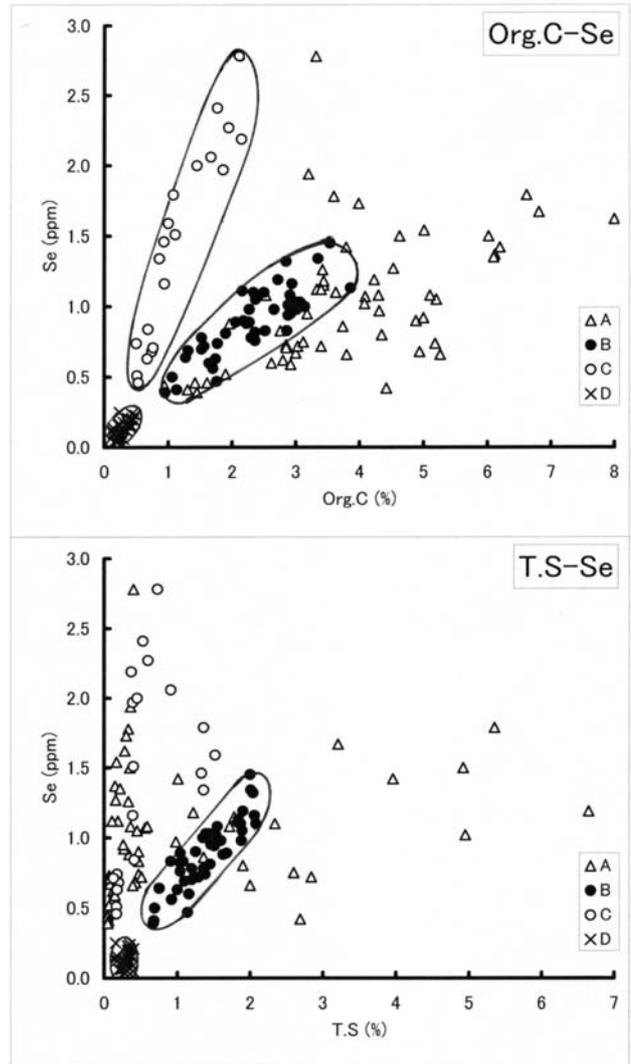
(1983), 松本ほか(1983), 大嶋ほか(1992)のデータを調べた結果, 富津岬とその対岸を結ぶ線より北側では極く一部の水深が小さい海域, 粗粒堆積物が分布する海域を除いて人為的な影響が認められた。そして, 千葉市の沿岸から湾口部にかけての堆積速度の遅い海域(松本, 1983)ではCu, Pb, Zn等の濃度は下層から表層に向かって増加するものの, 極大値はない場合が多かった。このことは, 重金属に富む底質が再移動していることを強く示唆する。また, 富津岬とその対岸を結ぶ線の南側で重金属に対する人為的な影響がほとんどないのは湾口部における底層水の流入が主な原因と考えられる。TB-12は, 多摩川の河口付近で堆積速度が速く, 人為的な重金属の供給が多いにもかかわらずCu, Pb, Znの鉛直分布に極大値がなく, 深度50 cm前後の層準では逆に低濃度を示すので, この原因についても上記文献のデータを検討した。その結果, 多摩川の下流域・河口域の堆積物は, 狛江水害の原因となった台風(1974年)に由来する洪水堆積物の影響を受けており, その堆積物は主として非汚染地域から供給されたために重金属等に乏しい特徴があり, TB-12の深度約50 cm前後の堆積物がそれに相当すると判断された。

Seに関しても諸外国では10 ppmを越える人為的な汚染が報告されている(Weres et al. 1989, Velinsky and Cutter, 1990, Peters et al., 1999)。本研究で分析した試料では, 琵琶湖や東京湾の柱状試料におけるSeの鉛



第5図 琵琶湖(▲), 湯の湖(□), 霞ヶ浦(○), 水月湖(●)の堆積物におけるSeとOrg.C, T.S濃度の関係。

Fig. 5 Plot of Se content vs Org.C or T.S content in the sediments from the Lake Biwa (▲), Lake Yunoko (□), Lake Kasumigaura (○) and Lake Suigetsu (●).



第6図 湖沼(△), 東京湾(●), 東北沖(○), 太平洋中央部(×)の堆積物におけるSeとOrg.C, T.S濃度の関係。

Fig. 6 Plot of Se content vs Org.C or T.S content in the sediments from the four lakes (△), Tokyo Bay (●), off NE Japan (○) and Central Pacific (×).

直濃度変化がCu, Pb, Znのそれと異なること, 重金属に対する人為的な影響が考えられない太平洋中央部の試料でもSe濃度は表層部で高いこと, 個々の試料中のSeとOrg.C, T.S濃度の関係図(第5, 6図)において一部を除いて湖沼や海域毎に一定の範囲内にプロットされる傾向があること等からSeに対する人為的な影響は無視できる程度に小さいと考えられる。

5.2 淡水-汽水-海水の堆積環境とSe濃度

湖底堆積物のうち, 霞ヶ浦と水月湖は堆積環境の変化に対応して淡水環境と汽水環境に分け, 海底堆積物については寺島ほか(2005)で報告した新潟沖, 日本海東部, 日本海東部の試料のうち堆積環境が一時的に還

元的になった時の堆積物(D1層)とほとんど無酸素状態になった時の堆積物(D2層)のデータを含めて元素等濃度の平均値を求めて第5表に示した。霞ヶ浦では汽水よりも淡水環境下の堆積物がSeに富み, 逆に水月湖では汽水環境下の堆積物がSeに富んでいることから, 淡水-汽水の堆積環境変化はSe濃度に本質的な影響は与えていない。海底堆積物中のSe濃度は, 太平洋中央部(平均0.14 ppm, n=31)で低く, 日本海東部のD1層(平均4.83 ppm, n=19)で高いが, これは前者が極めて酸化的な環境下の堆積物で, 後者が日本海が一時的に還元的环境になった時の堆積物であることが原因であり, これらを除外すると湖底堆積物と同程度である(第5表)。

他地域における非汚染堆積物中のSe濃度は, 米国東

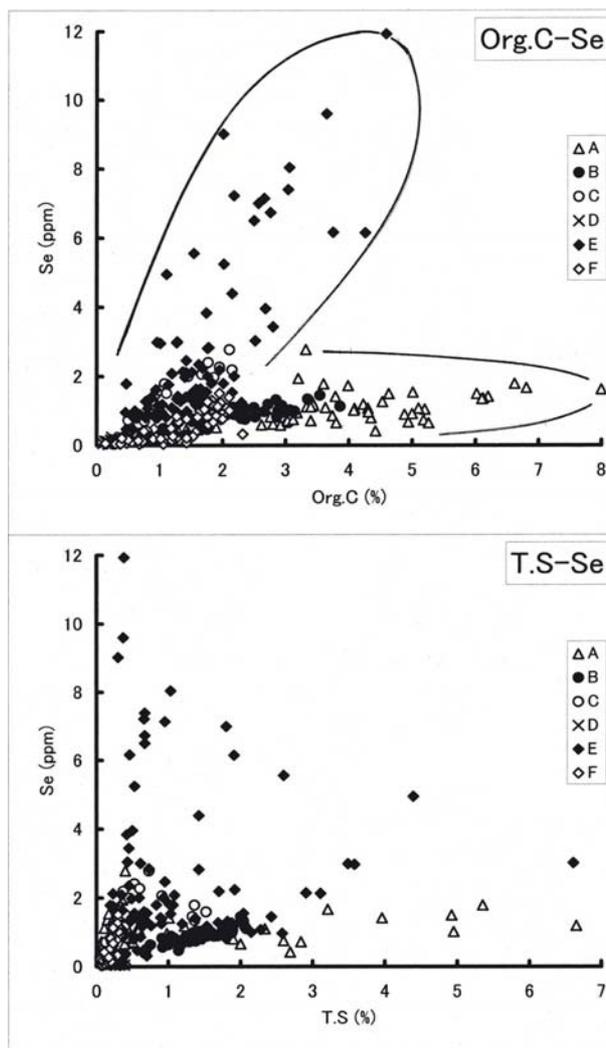
部のデラウエア湾付近の汽水堆積物0.4~1 ppm, 淡水堆積物0.8~1 ppm (Velinsky and Cutter, 1990), オーストラリア東部の汽水堆積物0.7~1.4 ppm (Peters *et al.*, 1999), 中国雲南省の淡水堆積物0.36~0.59 ppm, 多摩川河口の汽水堆積物0.12~2.54 ppm, 谷津干潟の干潟堆積物0.54~1.41 ppm (高野, 2002) 程度であり, 本研究で得られた値と大差はない. したがって淡水-汽水-海水の堆積環境の相違は堆積物中のSe濃度に本質的な影響は与えていないと考えられる. この原因の一つは, 淡水中のSe濃度 (平均0.20 ppb, 西村, 1998) と海水中のそれ (同0.155 ppb, 同) の差が小さいためであろう.

5.3 堆積環境の酸化還元とMn, Se濃度

堆積物中のSeは, 亜セレン酸塩態 (Se(IV)), セレン酸塩態 (Se(VI)), 元素態 (Se(0)), 硫化鉄態 (Pyr-Se), 有機物態 (Org-Se) 等として存在するが (Velinsky and Cutter, 1990), いずれの形態であっても還元的环境下よりも酸化的环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). 一方, 堆積物中のMnは, 還元的环境下で溶出し, 酸化的环境下で沈殿する (Lynn and Bonatti, 1965, Bonatti *et al.*, 1971). したがって, Mnに富む堆積物はSeに乏しいはずであり, 実際に太平洋中央部の堆積物は最もMnに富み (平均9,587 ppm), Seに乏しい (同0.14 ppm). 日本海の堆積物でも深層水がほとんど無酸素状態になった時期の堆積層であるD2層と, 一時的に還元環境になったD1層におけるMn濃度はその他の堆積物より明らかに低く, 逆にSe濃度はD1, D2層の方が高い (第5表). しかしながら, 堆積環境は水月湖よりも琵琶湖が酸化的环境下であるがMn濃度は水月湖の方が高濃度であり, Mn濃度を堆積環境の酸化-還元の指標とし用いる場合は後背地の地質特性を考慮する必要がある.

5.4 堆積物中のOrg.C濃度とSe濃度の関係

海底堆積物中のOrg.C濃度を支配する要因としては, 海洋における生物生産量, 陸域からの有機物の供給量, 海底の酸化還元環境, 堆積速度が重要であり海底が酸化的环境下で, 堆積速度が遅いと有機物の分解量が多くなるためOrg.C濃度は低値を示す (Muller and Suess, 1979, 大場・赤坂, 1990). ところで, 堆積物中には一般の岩石に比べて10倍以上のSeが含有されるが, この原因は主として生物濃縮と考えられる (高野, 2002, 寺島ほか, 2005). そこで, 湖底堆積物におけるOrg.CとSe濃度の関係図を作成し, 第5図に示した. 湯の湖の堆積物を除外するとほぼ良好な正相関が存在する. 第6図は, 今回分析したすべての堆積物中のOrg.CとSe濃度の関係図である. 陸域から約100 km以上離れた海域で採取され



第7図 湖沼(△), 東京湾(●), 東北沖(○), 太平洋中央部(×), 新潟沖(◇), 日本海東部(◆)の堆積物におけるSeとOrg.C, T.S濃度の関係.

Fig. 7 Plot of Se content vs Org.C or T.S content in the sediments from the four lakes (△), Tokyo Bay (●), Off NE Japan (○), Central Pacific (×), Off Niigata (◇) and eastern part of the Japan Sea (◆).

た東北沖と太平洋中央部の堆積物はその他の堆積物とは明らかに異なる位置にプロットされる. 東北沖の堆積物が湖沼や東京湾の堆積物よりもOrg.Cに乏しくSeに富む原因は, 生物濃縮に由来するSeのほか海水起源のSeを含むこと及び試料を採取した地点の水深が大きい (第1表) ため, 5.5で述べるガス状Se化合物の発生が抑制されることが考えられる. 内湾的環境下にある東京湾は, Org.C, Se濃度ともほぼ中間的であり, 湖底堆積物は堆積環境の多様性と集水域から流入する有機物の影響でSe, Org.Cとも広い濃度範囲にプロットされる特徴がある. 第7図は, 今回の分析値と寺島ほか (2005) のデータを合わせたOrg.CとSe濃度の関係図で

ある。東京湾や湖沼の堆積物は、日本海東部の堆積物に比べてSe/Org.C比が小さい特徴がある。日本海東部のSeに富む堆積物のほとんどはD1層から得られたものである。D1層の堆積物がSeに富む原因として、寺島ほか(2005)では海水由来のSeを含むためと考えたが、これに加えて東北沖の堆積物と同様にガス状Se化合物の発生抑制も考慮すべきであろう。

5.5 堆積物中のT.S濃度とSe濃度の関係

堆積物中の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的条件でも起こり得る(Oremland *et al.*, 1990)。すなわち、硫酸イオンが還元される条件ではSe(IV, VI)も還元される。また、SとSeはともに元素の周期表で第16族に属する元素であり、化学的性質が類似するため堆積物中のT.SとSe濃度の間には正の相関が存在するはずである。しかし、実際には東京湾等一部の堆積物を除くと正の相関は存在せず、湯の湖では負の相関がある(第5, 6図)。また、本研究と寺島ほか(2005)の結果を合わせて合計370試料の値をプロットしてもT.SとSe濃度の間に明確な正相関は認められない(第7図)。堆積物中のT.S濃度とSe濃度が正相関しない原因として、寺島ほか(2005)ではSは主として海水から、Seの大部分は有機物に伴って供給されること、堆積物中のSe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、ジメチルジセレン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こと(山田, 1994, Amouroux and Donard, 1997, Peters *et al.*, 1999)等を指摘した。本研究では、これらの原因に加えて堆積物中のSe(0)が亜硫酸イオン(SO₃²⁻)によって溶解される可能性を指摘したい。Se(0)が亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)溶液に溶解することは古くから知られており(高木, 1968)、実際にVelinsky and Cutter(1990, 1991)は堆積物中のSe(0)を亜硫酸ナトリウム溶液で溶解して定量している。また、高野(2002)によれば堆積物間隙水からSO₃²⁻が検出されている。T.Sに富む水月湖の汽水堆積物、東京湾や日本海東部のD2層の堆積物は元来T.S、Seがともに高濃度であったが、続成作用に伴ってSeのみが溶解・溶出し、他地域と同程度になったことが考えられる。これに対して日本海東部のD1層はD2層に比べてT.S濃度が低く、SO₃²⁻によるSeの溶解量が少なかったために高濃度のSeが残留している可能性がある。

6. まとめ

湖底・海底堆積物中Seの存在量と堆積環境に関する研究のため、堆積環境の異なる琵琶湖、湯の湖、霞ヶ浦、水月湖、東京湾、東北沖、太平洋中央部で採取された柱

状試料を分析し、以下の結論を得た。

1) 琵琶湖や東京湾の試料では、Zn等の重金属が特定層準で高濃度を示し、人為的な影響が認められた。しかし、柱状試料におけるSe濃度の鉛直変化は重金属のそれと異なること、Se、Org.C、T.S等の存在量と地球化学的挙動の関係から、Seに対する人為的な影響は無視できると考えられた。

2) 堆積環境が汽水から淡水に変化した霞ヶ浦、逆に淡水から汽水に変わった水月湖の堆積物を分析した結果、T.S濃度は淡水よりも汽水堆積物が高濃度であるが、Se濃度に有意差はなかった。太平洋中央部の堆積物は酸化環境を反映してSeに乏しく、日本海が一時的に還元的になった時代の堆積物(D1層)は例外的にSeに富むが、その他の湖沼・海底堆積物におけるSe濃度の平均値は0.6~1.6 ppm程度であり、文献に見られる他地域の堆積物中のSe濃度を考慮しても淡水・汽水・海水の堆積環境変化はSe濃度に本質的な影響を与えないと考えられた。

3) 堆積物中のSeは、還元的な環境下では安定で、酸化的環境下で溶出しやすい。逆にMnは還元的な堆積層から溶出し、酸化的環境下で沈殿する。このため後背地の地質の影響が大きい一部地域を除外すると、堆積物中のMn濃度は堆積層の酸化・還元状態の指標となり、Mnに富む堆積物はSeに乏しい傾向がある。

4) 一般岩石よりも堆積物中に多量のSeが含まれる主な原因は生物濃縮の影響と考えられる。そして琵琶湖、水月湖、東京湾等の堆積物ではSeとOrg.C濃度との間に正の相関が認められる。東北沖や日本海東部のD1層の堆積物は、同程度のOrg.C濃度を有する他試料に比べてSeに富む特徴があり、これらは生物濃縮に由来するSeのほか海水起源のSeを含むこと、続成作用に伴うSeのガス状化合物の発生と逸散が少ないことが考えられる。

5) 堆積物中のSとSeはともにバクテリアの作用で還元されて元素態になる。両元素の化学的な性質は類似するが、堆積物における地球化学的挙動には異なる点が多い。この原因は、Sは主として海水から、Seの大部分は有機物から供給されること、続成作用に伴ってSeのガス状化合物が生成して大気中に放出されること、Sの酸化に伴って亜硫酸イオンが生成してSe(0)を溶解し、流出させる可能性が考えられた。

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.
- Bonatti, E., Fisher, D.E., Joensuu, O. and Rydell, H.S.

- (1971) Postdepositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium and thorium in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 189-201.
- 服部明彦 (1983) 東京湾の海洋環境—海水循環と環境要因の概観—。地球化学, **17**, 16-26.
- Honza, E. ed. (1977) Geological investigation of Japan and Southern Kurile Trench and slope areas GH 76-2 cruise April-June 1976. *Geol. Surv. Japan Cruise Rept.*, no. 7, 127p.
- 細見正明・岡田光正・矢木修身・山根敦子・須藤隆一 (1984) 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VII)—湯の湖における富栄養化とその防止対策—。国公研報告, **55**, 1-129.
- 今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴(氏家)真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃・谷口政碩 (2004) 日本の地球化学図。産業技術総合研究所地質調査総合センター, 209p.
- 井内美郎・斎藤文紀・横田節哉 (1983) 霞ヶ浦湖底泥の堆積速度—火山灰層を用いた堆積速度算定法—。地質雑, **89**, 125-128.
- 海上保安庁 (1980) 海洋汚染調査報告—第6号—昭和53年調査結果。海上保安庁水路部, 74p.
- Lynn, D.C. and Bonatti, E. (1965) Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. *Marine Geol.*, **3**, 457-474.
- 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.
- 松本英二 (1983) 東京湾の底質環境。地球化学, **17**, 27-32.
- 松本英二・加藤甲壬・松永勝彦 (1983) 東京湾における水銀の地球化学。地球化学, **17**, 48-52.
- Matsuyama, M. (1974) Vertical distributions of some chemical substances in surface sediments of a meromictic Lake Suigetsu. *Jour. Ocea. Soc. Japan*, **30**, 209-215.
- 水野清秀・小松原 琢・山崎晴雄 (1999) 音波探査及びボーリングによる三方五湖低地帯の地下構造調査。地質調査所速報, no. EQ/00/2, 187-195.
- Muller, P.J. and Suess, E. (1979) Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans, I, Organic carbon preservation. *Deep Sea Res.*, **26**, 1347-1362.
- Nakao, S. and Mizuno, A. (1982) Regional sedimentological data: The Central Pacific Wake-Tahiti transect, GH80-1 cruise. *Geol. Surv. Japan Cruise Rept.*, no. 18, 95-123.
- 西村雅吉 (1998) 環境化学(改訂版)。裳華房, 東京, 163p.
- 大場忠通・赤坂紀子 (1990) 二本のピストン・コアの有機炭素量に基づく日本海の高環境変化。第四紀研究, **29**, 417-425.
- 大嶋和雄・斎藤文紀・遠藤秀典・横田節哉・池田国明 (1992) 浅海環境の長期的変遷過程の解明による最適立地の予測技術に関する研究(東京湾湾奥運河の堆積環境), 平成4年度国立機関公害防止等研究成果報告, 45-II-1 ~ 45-II-20.
- 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.
- 高木誠司 (1968) 定性分析化学中巻。南江堂, 東京, 596p.
- 高野穆一郎 (2002) 多摩川流域河川堆積物および土壌有機物中の硫黄, セレンの挙動。とうきゅう環境浄化財団研究報告, vol. 30, no. 223, 114p.
- 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.
- 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.
- 寺島 滋・井内美郎・米谷 宏・中尾征三・三田直樹 (1986) 表層堆積物中のスズ存在量と堆積環境。地調月報, **37**, 117-137.
- 寺島 滋・井内美郎・斎藤文紀・宮田雄一郎・片山 肇・寺島美南子 (1991) 湖沼浚渫域の底質における元素の鉛直分布と化学的性質。地調月報, **42**, 387-407.
- 寺島 滋・井内美郎・谷口政碩 (1996) 奥日光湯ノ湖の湖底堆積物の地球化学的研究。地調月報, **47**, 457-469.
- Terashima, S., Mita, N., Nakao, S. and Ishihara, S. (2002) Platinum and palladium abundances in marine sediments and their geochemical behavior in marine environments. *Bull. Geol.*

- Surv. Japan*, **53**, 725-747.
- 寺島 滋・今井 登・池原 研・片山 肇・岡井貴司・御子柴(氏家)真澄・太田充恒 (2005) 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. 地調研報, **56**, 325-340.
- 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.
- Weres, O., Jaouni, A.-R. and Tsao, L. (1989) The distribution, speciation and geochemical cycling of selenium in a sedimentary environment, Kesterson Reservoir, California, U.S.A., *Appl. Geochem.*, **4**, 543-563.
- 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.

(受付：2006年5月26日；受理：2006年8月29日)