

# 海洋堆積物系の化学

増澤 敏行\*

**[要旨]** 堆積物固相と間隙水とからなる海洋堆積物系は、海水への物質の出入を支配する主要な界面であるとともに、海洋での諸過程の産物を連続的に記録している。これまで日本海を対象として、全域から採集したピストンコア試料とその間隙水、沈降粒子、動物プランクトン試料等の地球化学的研究を行ってきた。これらの結果をもとに、間隙水の研究から初期続成過程を化学反応系としてとらえ、また堆積物の形成過程を材料物質である沈降粒子およびプランクトンの元素組成との関係でとらえることにより、海洋堆積物系の体系的な理解を試みた。さらに、初期続成過程での変化を評価し、コア堆積物の化学組成の変化から、最終氷期を通しての日本海底層水の酸化還元条件の変遷の復元を行った。

## 1. はじめに

地球表面の71%を覆う海水の下には、様々な起源を持つ粒子の混合物である固相と、その固相の間隙に取り込まれた海水に由来する液相である間隙水とから成る、“海洋堆積物”が堆積している。狭義には固相のみを堆積物とするが、本稿では堆積物(固相)と間隙水(液相)を合わせて堆積物とする。海洋堆積物は、海洋における諸産物を連続的に堆積していて、海洋中で進行している諸過程の時間的経過を記録している。

一方、海水-堆積物境界面は、河川-海洋、大気-海洋境界面とならんで、海洋との間の物質の出入りを支配する主要な境界面のひとつである。

海洋の主要堆積物の種類と化学組成ならびにその分布に関する基本的認識

が得られたのは、英国軍艦チャレンジャー号による世界一周航海(1872-76年)での、測深とドレッジによる採泥を通してである。チャレンジャー報告の第3巻の“Deep-Sea Deposits”(Murray and Renard, 1891)はこの結果をまとめたものである。その後多くの調査航海が実施され、また1950年代以降は各国の海洋観測船が就航し、堆積物試料が広範に採取されるようになった。しかし堆積物中の主成分および微量成分組成の研究は、Revelle (1944)、Goldberg and Arrhenius (1958)、Wedepohl (1960)、El Wakeel and Riley (1961)らの研究を嚆矢とする。

日本における深海堆積物の化学的研究は、昭和初年、旧海軍水路部の調査船が西部北太平洋深海堆積物を採取し

\* 名古屋大学大気水圏科学研究所 〒464-01 名古屋市千種区不老町

たときに始まっている。これらの試料を用いて、石橋・原田 (1938) は赤粘土とグロビゲリナ軟泥の主成分組成の、また、浜口 (1938) は Ra および主成分組成に関する研究を行った。これ以後 1964 年にかけて浜口とその共同研究者は西太平洋、駿河湾ならびに日本海の表層堆積物の主要および微量元素組成に関する研究を、また石橋らは、1941 年以來朝鮮沿岸浅海底土をはじめ日本を取り巻く汀土の主成分と微量成分を調べ「汀土の化学的研究」として一連の報告をした。これらは世界的にみてもかなり早い時期に着手された研究である。

チャレンジャー号の航海以來現在まで、海洋堆積物に関する研究は次の 4 段階を経て発展してきた。

第一は、ピストンコアラを用いて 15 m を超える柱状試料の採取が可能となり、これによって数百万年にまで遡る海洋の変遷の解明が可能となったことである。このコアラはスウェーデンの Kullenberg により発明されたが、実用に供されたのは 1947-48 年のアルバトロス号による Swedish Deep-Sea Expedition 以後である。

第二は、全海洋で海洋堆積物全層ならびにその下の基盤岩石までくり抜き、現海洋中最古の約一億六千万年前頃までの連続した堆積物試料の採取が可能となり、海洋堆積物の全体像の解明が可能となったことである。深海掘削船グローマー・チャレンジャー号の就航

(1968 年) で深海掘削計画 (DSDP) が本格化し、新深海掘削船ジョイデス・レゾリューション号の就航 (1985 年) により国際深海掘削計画 (ODP) へと発展している。

第三は、1960 年代後半から活発になった間隙水の化学的研究の発展により、埋没後の堆積物中での化学的变化と間隙水を通しての堆積物-海水間の物質輸送の存在が広範に見いだされ、“海洋堆積物系”を“化学反応系”としてとらえるようになってきたことである。

第四は、1970 年代後半から開始された外洋でのセディメントトラップ実験である。これによって主に、沈降粒子が海洋表層から海底への物質輸送を担っていることが明らかになり、海水と堆積物を通した鉛直の柱のなかでの物質輸送に関する質的かつ定量的議論への道が新たに開かれた。

海洋堆積物の化学的研究は、堆積学、古生物学、地球物理学のみならず生物学や微生物学とも密接に関係する。その主な目標は、化学反応系としてみた海洋 (大気-海水-堆積物系) における、海水と堆積物との間の沈澱生成・溶解などの化学的反応とそれにとりなう化学成分の輸送機構の解明、併せて海洋の地球史的変遷過程の解明である。

本稿は、この視点に立って、堆積物 (固相) - 間隙水 (液相) 系での化学反応過程の体系的理解を試みたものである。

## 2. 海洋堆積物の採取

海洋堆積物試料の採取には、様々な方法が用いられている (小林, 1977)。表層試料の採取には、ドレッジ採泥器やグラブ採泥器 (エックマン・バージ型、スミス・マッキンタイヤー型、オケアン型など) が用いられる。柱状試料を採取するには、ピストンコアラー (パイプ長 4~30 m) が広く用いられ、グラビティコアラー (パイプ長 0.5~6 m) も用いられている。乱れの少ない表層試料を採取する目的で、ボックスコアラー (深さ 30~50 cm) が、また、最近ではマルチプルコアラーが用いられる。他方、ジョイデス・レゾリューション号の深海掘削では、船上の檣でパイプをつなぎながら海底までおろし、全海洋底の未凝固堆積層、凝固堆積層および基盤岩石が直径 66 mm の柱状試料として、海底面下 2,000 m 近くの深さまで採取されている。

## 3. 海洋堆積物の年代測定

堆積物の堆積過程や初期続成過程の研究あるいは海洋環境の変動の研究には、柱状試料を採取して堆積年代を知ることが不可欠である。通例堆積速度は、太平洋遠洋域で 1~5、亜遠洋域で 10~50、日本海で 70~250mm/1000yr 程度であり、内海や内湾ではく 1 ~ 10 mm/yr に達することもある。この速度を長さ 10 m の柱状試料に当てはめると、太平洋遠洋域では数百万年、亜遠洋域では数十万年、日本海では数万年、

また内海や内湾では数千年の堆積過程を遡ることになる。

堆積物の年代測定法には、石灰質や珪質微化石の層序による方法、堆積残留磁気を測定する方法 (小林, 1977)、天然もしくは宇宙線起源の放射性核種を測定する方法 (阪上, 1972) がある。また日本周辺や地中海では、いくつかの広域火山灰が同時代面を与える有力な方法となっている (町田・新井, 1988, 1992)。年代測定では、堆積物試料がカバーする年代や堆積速度に応じた適切な方法を選択する必要がある。

放射性核種を用いる年代測定法では、遠洋堆積物やマンガンノジュールに対しては<sup>230</sup>Th (半減期 75, 200 年) や<sup>231</sup>Pa (半減期 34, 300 年)、宇宙線起源の<sup>10</sup>Be (半減期 1, 510, 000 年) など長半減期の核種を用い、また内湾や近海の堆積物に対しては宇宙線起源の<sup>14</sup>C (半減期 5, 730 年) や<sup>210</sup>Pb (半減期 22.3 年) を用いる。

堆積速度を求めるには、柱状試料のそれぞれの深さの試料を分取し、その中に含まれる核種の放射能 (<sup>230</sup>Th、<sup>231</sup>Pa、<sup>210</sup>Pb では親核種から支持されている放射能を補正した過剰放射能) を測定する。その放射能強度を深さに対して片対数図にプロットし、その直線部分の傾きからその間の平均堆積速度 (cm/yr) を求める。間隙率の変化が大きい内湾などの堆積物では、その深さまでの積算重量に対してプロットし、平均質量堆積速度 (g/cm<sup>2</sup>/yr) を求め

る。

$^{230}\text{Th}$ と $^{231}\text{Pa}$ は $\alpha$ 線計測 (大村, 1988) により、 $^{10}\text{Be}$ は低レベル $\beta$ 線計測 (Tanaka et al., 1977) により、 $^{210}\text{Pb}$ は化学処理により単離して40日以上放置後、娘核種である $^{210}\text{Bi}$ の $\beta$ 線計測 (松本, 1986) により測定される。また $^{14}\text{C}$ は、炭素を $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ などの気体に変え、その $\beta$ 線強度を低バックグラウンド気体比例計数管で計測するか、もしくは炭素からベンゼンやエタノールを合成し、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターで計測する (木越, 1976)。

近年、 $\gamma$ 線測定用半導体検出器の発達により検出効率が増大し、また低エネルギー $\gamma$ 線 (X線領域) の測定が可能となった。その結果、堆積物試料を化学処理することなく、直接 $\gamma$ 線スペクトルを測定する。この事例として、内湾堆積物では $^{210}\text{Pb}$  (46.5 keV) の測定が十分可能となった。また、 $^{230}\text{Th}$  (67.7 keV) の直接測定および $^{227}\text{Th}$  (256.2 keVなど) などの娘核種の $\gamma$ 線を測定して $^{231}\text{Pa}$ を測定する。これにより赤粘土やマンガンジュールの堆積速度や成長速度が測定されている (Yokoyama and Hguyen, 1980; 小村, 1981)。

1978年になって加速器質量分析計 (AMS) が実用化され、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{10}\text{Be}$ 、 $^{26}\text{Al}$ などの高感度測定が可能となった (中村・中井, 1988)。

#### 4. 海洋堆積物の主要構成成分

海洋堆積物をその起源によって分けると、陸源物質、生物源物質、海水源物質となり、これに宇宙塵、テクタイトといった地球外物質の少量が加わっている。世界の海洋底における主要堆積物の分布はいくつかの成書に示されている (例えば Davies and Gorsline, 1976; Kennet, 1982; Chester, 1990; Libes, 1992)。

陸源物質は、陸上での風化過程で生じた様々の粒径の珪酸塩鉱物の粒子が、河川あるいは大気を通して、また極域では氷河による風化と輸送により海洋に運ばれ堆積したもので、石英、長石、粘土鉱物などが主要な鉱物である (Windom, 1976)。粒径の大きいものは陸近くで堆積し、細粒のものが遠洋域まで運ばれる。遠洋堆積物では、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粘土が50~70%を占め、モンモリロナイト、イライト、カオリナイト、緑泥石などの粘土鉱物とその主要鉱物となる。モンモリロナイトは、AlがFeで置換したノントロナイトやMgで置換したサポナイトを含め、スメクタイトと呼ばれている。1980年代になって、黄砂のような大陸の乾燥地域から大気を通しての陸源粒子の輸送が、遠洋性堆積物中の陸源物質の主要な起源であることが明らかにされてきた (植松, 1987; Prospero et al., 1989)。大陸縁辺である日本周辺海域の堆積物においても、黄砂の寄与の重要性が示唆された (増澤, 1991)。また、陸上の

火山から放出され、大気を通して運ばれる火山灰や火山ガラスも、活動帯の周辺の海底では重要な陸源物質である。

生物源物質としては、動物あるいは植物プランクトンの殻を形成する、方解石やアラレ石である炭酸カルシウム、非晶質含水珪酸であるオパール、プランクトンの軟体部に由来する有機物、が主なものである。この他に大型動物の歯や骨に由来するリン灰石がある (Berger, 1976)。生物源物質を 30% 以上含む堆積物を軟泥と呼び、その生物源物質が炭酸カルシウムあるいは非晶質珪酸である場合には、それぞれを石灰質軟泥あるいは珪質軟泥と呼ぶ。

炭酸カルシウム殻は、植物プランクトンであるココリス (円石藻; 主に方解石)、グロビゲリナ属に代表される動物プランクトンの浮遊性有孔虫 (方解石)、ならびに浮遊性軟体動物の翼足類 (アラレ石) などによって作られる。炭酸カルシウムは一定の水深を越えると急速に溶解しはじめる (Berger, 1976) ため、堆積物中の炭酸カルシウム含有量は明瞭な水深分布を示す。堆積物中の有孔虫殻の保存状態が悪くなり始める水深を方解石溶解躍層 (lysocline) と呼び、有孔虫殻が堆積物からほぼ消滅する水深を炭酸カルシウム補償深度 (CCD) と呼ぶ。これは、海水が浅海では炭酸カルシウムに対して過飽和であるが、その溶解度が、水深の増加に伴なう水圧の増加と水温の低下により増加し、未飽和となる。溶解躍層と CCD と

の間が堆積物中の炭酸カルシウム含有量が急減する遷移帯であり両者の間には 600 m 程度の水深差がある。アラレ石の方が方解石より溶解度積が大きいため溶解し易く、アラレ石溶解躍層は方解石溶解躍層より 1~2 km 程度浅い。方解石溶解躍層の水深は、北大西洋で約 5 km、南大西洋では約 4 km、北太平洋では約 3 km にまで上昇する。これは、深層水の大循環の過程で溶存酸素の消費による有機物の分解の結果生じた  $\text{CO}_2$  が海水中に蓄積し、酸性度が徐々に増加していることに対応している (Broecker and Takahashi, 1978)。

非晶質珪酸を形成する生物としては、植物プランクトンの珪藻と動物プランクトンの放散虫が主要なものである。海洋堆積物における生物性非晶質珪酸の分布は緯度に依存し、石灰質軟泥の水深依存とは異なる。これは、海水中の溶存珪酸の濃度 ( $0\sim 200 \mu\text{mol/kg}$ ) が全海洋で非晶質珪酸に関して著しく未飽和であり、その溶解速度は水温の高い表層水中で最も大きく、水温の低い中・深層では小さい。そのため珪質軟泥の分布は海洋表層での非晶質珪酸の生産性を反映し、南北の高緯度海域では珪藻軟泥、赤道域では放散虫軟泥として分布する。ちなみに、生物性非晶質珪酸の海水中的での溶解度は、 $3^\circ\text{C}$  で  $800\sim 1,000$ 、 $25^\circ\text{C}$  で  $1,400\sim 1,800 \mu\text{mol/kg}$  (Hurd and Theyer, 1975) である。

海水源物質は自生物質とも呼ばれ、

主に海洋中の非生物過程で生成したものである。海水から沈澱した沈積物と、海洋にもたらされた固相と海水との反応（深海風化）により生成した変質物とに分けられる (Elderfield, 1976)。

変質物を形成する陸源物質や海底火山物質の海水との反応には次のようなものがある。(i) 陸源のスメクタイトが海水中でイオン交換によりアルカリやアルカリ土類金属を取り込み緑泥石に変質したもの、(ii) 陸源の火山ガラスがスメクタイト、弗石、斜プチロル弗石などに変質したもの、(iii) 海底玄武岩がパラゴナイト、スメクタイト、灰十字弗石などに変質したもの、(iv) 還元的続成過程でノントロナイトがサポナイトへ変質したもの、などである (Kastner, 1981)。

沈積物には次のようなものがある。(i) 団塊状のマンガンジュール、板状のマンガンクラスト、酸化的条件下の海水から直接沈澱したと考えられる赤粘土。これら酸化的沈積物中のマンガン酸化物としてはトドロキ石 ( $10 \text{ \AA}$  manganite)、バーネス鉱 ( $7 \text{ \AA}$  manganite)、ベルナダイト ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) が、また鉄酸化物としては針鉄鉱 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )、赤鉄鉱 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) が主要である (Cronan, 1976)。(ii) 還元的環境下で沈積する鉱物としては、リン酸塩団塊やリン灰土をなすリン灰石、富マンガン炭酸塩やプロトドロマイトなど炭酸塩、黄鉄鉱に代表される鉄硫化物、海緑石やシャモサイトなどの含鉄粘土

鉱物がある。(iii) 中央海嶺の熱水噴出口周辺では黄鉄鉱、白鉄鉱、黄銅鉱、閃亜鉛鉱など塊状硫化物と硬石膏、石膏、重晶石など硫酸塩が沈積し、噴出口から少し離れて鉄酸化物、さらにマンガン酸化物がクラスト状で沈積する。(iv) 東太平洋海嶺全体に亘っては、重晶石含有量の高い富金属堆積物が広範に分布している。(v) 現在の死海のように、閉ざされた海盆で活発な海水の蒸発濃縮が起こると、海水の主要塩類がアラレ石、石膏、岩塩などとして析出し、これらは蒸発残留岩を形成する。

図1は、海洋環境で見いだされた酸化的沈積物における鉄とマンガンとの

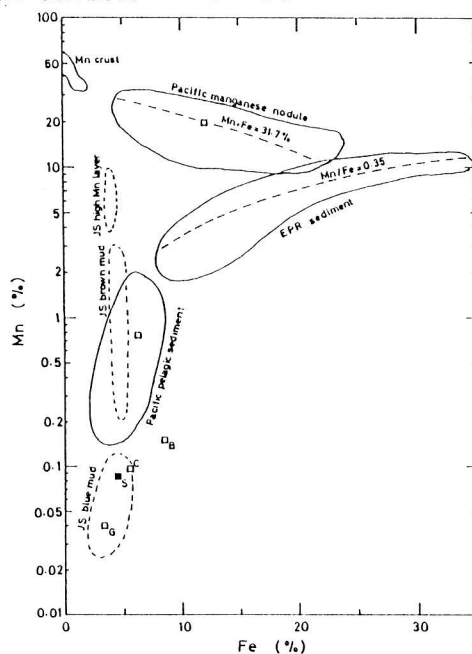


図1. 海成マンガンクラスト、太平洋のマンガンジュール、東太平洋海嶺富金属堆積物、太平洋遠洋性赤粘土と日本海の青泥、褐色泥およびコア中の高マンガン層における鉄とマンガンの関係 (G: 花崗岩、B: 玄武岩、C: 平均地殻、S: 平均頁岩; 増澤、1986)。

濃度の関係である (増澤, 1986b)。マンガン濃度は、還元的堆積物で0.03~0.1%、酸化的遠洋堆積物で0.15~2%であるが、東太平洋海嶺近傍の富金属堆積物で2~12%、マンガンノジュールで10~30%、マンガンクラストでは50~60%であって、堆積物中のマンガンの濃度はこのように1000倍を超える濃度変化をする。富金属堆積物について見ると、マンガンの増加は鉄の増加を伴い、両者の間にはほぼ  $Mn/Fe = 0.35$  の関係が認められる。一方マンガンノジュールでは、ほぼ  $Mn + Fe = 31.7\%$  (もしくは  $MnO_2 + FeOOH = 50.3\%$ ) とする規則性が認められ、鉄酸化物とマンガン酸化物は相互に希釈し合う関係にある。マンガンクラストは、鉄を排除してマンガンのみが濃縮するので、クラスト中のマンガンの濃度は  $MnO_2$  に換算して95%の含量に達する。そして、このマンガンの分離濃縮過程に初期続成過程が深く関わることになる (後述)。

これら酸化的沈積物の組成は、 $[Fe] - [Mn] - [(Cu+Ni+Co) \times 10]$  の三角座標を用いて表現する。この座標では  $[Co]$  の代わりに  $[Zn]$  が用いられることもある。従来、熱水性酸化物はこの座標の Fe-Mn 線近くに位置し、海水起源のマンガンノジュールは座標の中央部に位置すると考えられていたが、Dymond et al. (1984) は東太平洋のマンガンノジュールの組成を研究して、海水起源、有酸素続成過程起源、亜酸

素続成過程起源と類別できるの3つの端成分を認めた。これは、マンガンノジュールの形成に対しても続成過程が大きく関わっていることを示している。

## 5. 海洋堆積物における初期続成過程

### 5.1 初期続成過程と間隙水

海底に堆積した堆積物は、堆積後も与えられた温度、圧力条件下での安定状態に向けて、圧密、溶解、転移、沈澱生成など物理的、化学的変化を続ける。この堆積後の全変化過程を続成過程 (diagenesis) と呼び、このうち堆積層上部で微生物に媒介された有機物の酸化分解過程が主である変化過程を初期続成過程 (early diagenesis) と呼ぶ。

堆積物中で、固相粒子の間の間隙水が占める容積分率を間隙率と呼び  $\phi$  で表す。間隙水は堆積物固相の間隙に取り込んだ底層海水に由来する液体であるので、もし続成過程で何ら化学的変化が起これなければ底層海水の組成が保持され、逆に化学的変化が起こればそれが間隙水の組成に反映されることになる。単位体積の堆積物を取ったとき、海水の主成分である  $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  などを除けば、間隙水中の溶存量は固相中の存在量に比べ圧倒的に小さい。それにも拘わらず、続成過程における化学的変化の結果として、各元素は間隙水中の鉛直方向に特徴的な濃度分布を示すことになる。底層海水の組成を比較の基準として間隙水中の元素

濃度の増減を見ると、そこで進行する化学的反応を推定することができる。併せて底層海水との間の濃度勾配を数学的に解析すると、その化学的反応に関与する成分の輸送量とその反応の速度を見積ることが可能となる (Presley and Trefry, 1980)。このように、間隙水は続成過程における化学的変化の反応媒体であると同時に、反応物や生成物の貯蔵媒体であって、さらに輸送媒体でもある。この意味で“間隙水の化学的研究”は“初期続成過程という活発な化学反応系としての海洋堆積物系の研究”と言い替えることができる。しかし、この認識の歴史はまだ浅い。

1892年にMurrayはスコットランドの沿岸で青泥を採取し、帆布で包んで船のリギンに吊り下げ、滴下する間隙水を集めた。これを分析し、海水の組成に比べ $\text{SO}_4^{2-}$ の減少、アルカリ度及びアンモニア態窒素の増加、およびマンガンの存在を見出した (Murray and Irvine, 1895)。

一方、深海堆積物の間隙水の研究はソ連の研究者により着手され、1930年代にいくつかの先駆的研究が現れた。Kriukovは1947年に油圧式間隙水抽出器を開発した。1949年の科学アカデミー海洋研究所の貨客船改装研究船初代ヴィチャジ号の就航により、ピストンコア試料からの間隙水の採取が開始された。黒海、ベーリング海、太平洋、インド洋など世界各海域の深海堆積物の間隙水がBruevichやShishkinaらに

より研究された (Bruevich et al., 1966; Shishkina, 1972; Rozanov, 1980)。欧米での研究は1960年代に入って始まり、1968年から開始された深海掘削計画で間隙水の研究が地球化学的調査項目の一つになったことを契機に一般化した。1970年頃、間隙水を抽出する時の温度が溶存珪酸などのいくつかの化学種に大きく影響することが明らかになった。研究を主導したのは、ウッズホール海洋研究所のManheim, Bishoff, SaylesらのグループとUCLAのKaplan, Presleyらのグループであり、後に深海掘削計画ではスクリップス海洋研究所のGieskesのグループがこれを引き継いだ (Manheim and Sayles, 1974; Manheim, 1976; Gieskes, 1983)。

一方日本での研究は、東京大学海洋研究所白鳳丸による1974-75年のKH74-4及びKH75-3次航海以後、白鳳丸や東海大学望星丸などの航海を通じ、北西太平洋海盆、ベーリング海、四国海盆、沖縄トラフ、オホーツク海、日本海で主にピストンコア試料を用いて行われた (Oda et al., 1980; 加藤, 1981; Tsunogai and Kusakabe, 1982; Masuzawa and Kitano, 1983a; Masuzawa, 1987; Kato et al., 1995)。深海堆積物間隙水とならんで、噴火湾 (Montani et al., 1980; Watanabe and Tsunogai, 1984)、東京湾 (Sakata et al., 1981)、三河湾 (Matsunaga and Handa, 1983) など内湾堆積物間隙水の



研究が進められた。

間隙水の研究には、堆積物試料から間隙水を分離する手法を発展させる必要がある (増澤, 1986)。還元的堆積物に対しては、空気酸化に対する注意が必要であって、窒素バッグ中での速やかな処理などが行われる。間隙水の組成に対する抽出圧力の影響は大きくないが、抽出温度は重要であって海底温度より高くなると、溶存珪酸、ホウ素、 $K^+$ 、アルカリ度は顕著に増加、 $Mg^{2+}$ と $Ca^{2+}$ は減少する (Sayles et al., 1973; Masuzawa et al., 1980)。しかし、この影響は現場と等しい温度下で抽出することにより可逆的に補償されることが確かめられた (Masuzawa et al., 1980)。

間隙水は堆積物の採取後速やかに抽出する必要があり、常温保存はもとより、凍結保存も意味をなさない。通例、

間隙水試料は少量しか得られない (5~15 ml 程度) ため、目的成分に応じて試料を配分する必要がある。容量法より重量法による分析用容器への直接配分が、試料の無駄がなく精度と効率が高い。

堆積物から間隙水を分離する方法は、遠心分離、不活性ガスによる置換、吸引ろ過、ガス圧、油圧もしくはボルト方式による加圧ろ過などである (Manheim, 1974; Kriukov and Manheim, 1982)。加圧抽出は、高压の油圧抽出セル (Manheim, 1966)、温度制御した水浴中での低压ポリ製シリンジ多連抽出器 (Masuzawa et al., 1980)、あるいは冷蔵庫中での低压ポリ製シリンジ抽出器 (Manheim, 1968) を用いて行われる。間隙率の大きい沿岸域堆積物などでは、温度制御した冷却遠心器による遠心分離がよい。砂質堆積物では、遠

表 1. 海洋堆積物間隙水の主・少量成分の定量法と使用試料量の例 (増澤, 1986a)。

成分	分析法	試料量	定量誤差	参考文献
pH	微小ガラス電極	} 5ml	±0.04pH	
Eh	白金電極		±0.03V	
$\Sigma H_2S$	メチレンブルー吸光光度法	0.4ml <sup>*1</sup>	±5%	Cline, 1969
$\Sigma NH_4$	インドフェノール吸光光度法	1.0g	±5%	Gravitz and Gleye, 1976
$\Sigma PO_4$	モリブデン青吸光光度法	1.0g	±2%	Strickland and Parsons, 1972
$SiO_2$	モリブデン青吸光光度法	1.0g	±2%	Fanning and Pilson, 1973
$\Sigma BO_3$	ロソシアニオン吸光光度法	0.5g	±2%	Uppström, 1968
$SO_4^{2-}$	硫化水素還元ヨード滴定法 メチレンブルー吸光光度法	1.0g <sup>**2</sup>	±0.6mmol kg <sup>-1</sup> ±3%	Gustafsson, 1960
アルカリ度	電位差滴定法	1.0g	±0.02meq kg <sup>-1</sup>	
塩素量	モール滴定法	} 1.0g	±0.06%	
$Na^+$	原子吸光法		±5mmol kg <sup>-1</sup>	
$K^+$	原子吸光法		±0.3mmol kg <sup>-1</sup>	
$Mg^{2+}$	原子吸光法		±0.5mmol kg <sup>-1</sup>	
$Ca^{2+}$	原子吸光法		±0.3mmol kg <sup>-1</sup>	
$Sr^{2+}$	原子吸光法		±5%	
$Mn^{2+}$	原子吸光法 (フレイム/フレイムレス)	} 2g <sup>**2</sup>	±3%	

\*1 20ml の脱酸素水中で発色 \*2 抽出後直ちに 1N 塩酸酸性とした試料

心ろ過法により間隙水が得られる。

堆積物表面付近の詳細な鉛直分布を知る目的で、堆積物コア全体を抽出する方法 (Bender et al., 1987) や抽出ポートを設けたコアパイプを抽出する方法 (Jahnke, 1988) が開発された。採泥、抽出操作に伴う変質を原理的に避けるために、現場の海底で間隙水を直接抽出する装置が作られている (Sayles et al., 1976; Masuzawa et al., 1991; 増澤ほか, 1991)。表1は、海洋堆積物間隙水中の主および少量成分を分析する場合の分析法、必要試料量、精度の実例をまとめたものである (Masuzawa and Kitano, 1983a; 増澤, 1986a)。

図2Aは、北西太平洋域でこれまでピストンコア試料を用いて為されてきた間隙水の研究地点である (増澤, 1987)。ここに示すように、北西太平洋域では日本海が最もよく調べられた海域である。

## 5.2 有機物の段階的酸化分解

海洋における主要な物質循環過程は、海洋表層での光合成による有機物と酸素の生産と、海洋表層から堆積物までの全深度を通してこの有機物が再び二酸化炭素と水にもどる酸化分解過程である。平均海洋プランクトン組成をC : N : P = 106 : 16 : 1とすると、光合成による有機物の生産は、次式で表

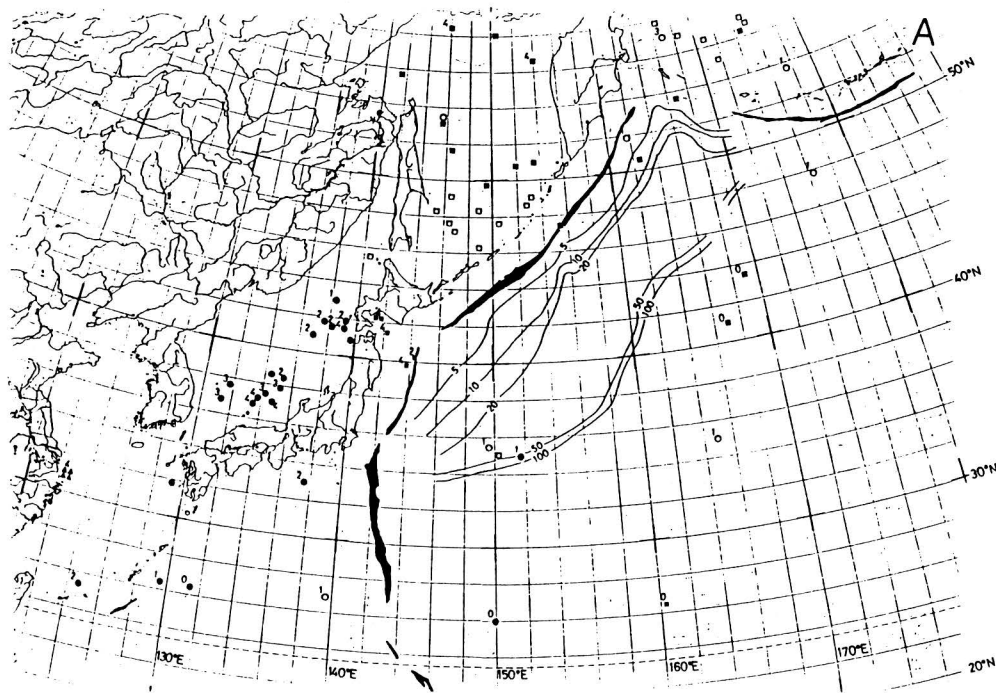


図2. (A) 北西太平洋海域におけるピストンコア試料を用いた間隙水の研究地点 (●○: 日本、■□: ロシア、▲△: 中国の結果; 増澤, 1987)。肩の添数字は表4の型を、曲線は表面酸化層の厚さ (cm; Bezurukov, 1960) を示す。

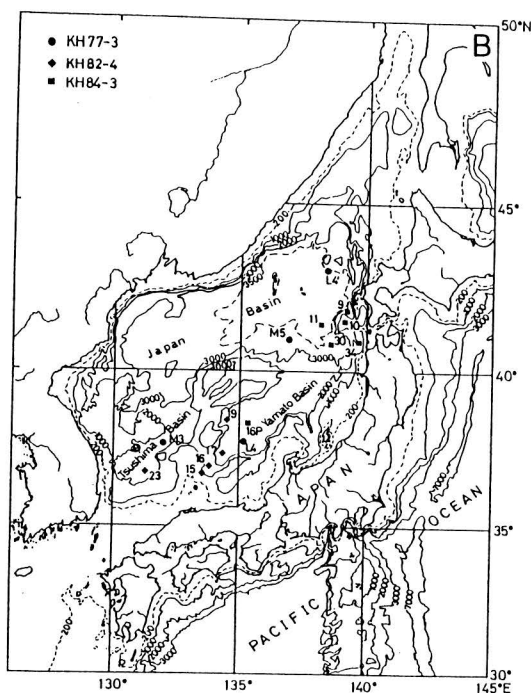
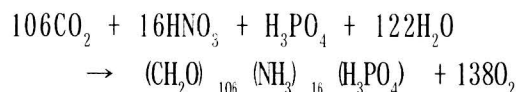


図 2. (B) 東京大学白鳳丸の KH77-3, KH82-4 および KH84-3 次航海で日本海から採集されたピストンコア試料の地点 (表 3 ; Masuzawa, 1987)。

現される (Richards, 1965) :



この平均海洋プランクトンの原子比を Redfield 比と呼ぶ (Redfield et al., 1963)。この有機物の生産に伴って炭酸カルシウム殻とオパール殻が生産される。

近年のセディメントトラップ実験によれば、生物源物質の海洋表層から海底への輸送は、トラップに捕捉されるような沈降粒子により担われていると考えられる。海洋表層で生産された有機物は、まず海洋表層内で分解され、続いて沈降過程の中・深層、到達した海底上、そして埋没後の堆積物中で分

解される。この一連の分解過程は、微生物に媒介される酸化的分解過程であるが、その際使われる酸化剤は、溶存酸素、 $\text{NO}_3^-$ 、マンガン (IV) 酸化物、鉄 (III) 酸化物、 $\text{SO}_4^{2-}$  であって、これらの酸化剤はこの順に段階的に消費され、全てが消費された後に分子内酸化還元であるメタン発酵が起こる。

表 2 は Redfield 比を想定した有機物が、これらの酸化剤で分解される場合の化学量論式である。表の上方から下方に向かう序列は 1 モルの有機態炭素 (グルコース態の炭素で酸化数が零のもの) を酸化した時の標準自由エネルギー変化であって、それぞれの酸化剤とその還元形化学種との間の平衡酸化還元電位 (あるいは pE 値) はこの順で低くなっている。この一連の反応は、上位の酸化剤がほとんど消費されて、系の酸化還元電位が低下すると次の還元反応が始まるという形になっている。海洋堆積物中では、溶存酸素の輸送は間隙水中の分子拡散で律速されるので、溶存酸素は容易に涸渇し次の還元段階に進むことになる。黒海、カリヤコ海盆、フィヨルドなど海水中で密度成層が発達し海水の上下混合が妨げられる海域においても、このような還元段階が出現する。この一連の酸化分解の順序は、有機物の微生物的酸化分解という日本の水田土壌学的研究によって実験的に示されている (高井ほか, 1955 ; Takai and Kamura, 1966 ; 高井, 1978)。

表 2. 海洋環境における有機物の段階的酸化分解

	$\Delta A1k/\Delta C$ (eq/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/molC)
1. 酸素還元 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 138O_2$ $\rightarrow 106CO_2 + 16HNO_3 + H_3PO_4 + 122H_2O$	-17/106	-480
2. 硝酸還元 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 94.4HNO_3$ $\rightarrow 106CO_2 + 55.2N_2 + H_3PO_4 + 177.2H_2O$	93.4/106	-450
3. マンガン(IV)還元 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 212MnO_2$ $\rightarrow 212Mn^{2+} + 106CO_3^{2-} + 212OH^- + 16NH_3 + H_3PO_4$	439/106	-241
4. 鉄(III)還元 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 212Fe_2O_3$ $\rightarrow 424Fe^{2+} + 106CO_3^{2-} + 636OH^- + 16NH_3 + H_3PO_4$	863/106	-150
5. 硫酸還元 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4) + 53SO_4^{2-}$ $\rightarrow 53H_2S + 106HCO_3^- + 16NH_3 + H_3PO_4$	121/106	-77
6. メタン発酵 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)$ $\rightarrow 53CO_2 + 53CH_4 + 16NH_3 + H_3PO_4$	15/106	-62

$\Delta G^\circ$  値はStumm and Morgan(1980)と Lindsay(1979)

上述の酸化還元系列は海洋堆積物中においては表層から下方に向かって鉛直方向の帯状分布として現れる。Froelich et al. (1979) は、赤道域大西洋の亜遠洋域堆積物中で酸素還元から鉄還元に至る鉛直帯状分布を見だし、また西北アフリカ大陸斜面 (Hartmann et al., 1973, 1976)、日本海溝 (Rozanov et al., 1971) や日本海 (Masuzawa and Kitano, 1983a; Masuzawa, 1987) では硫酸還元までの、また塩沢、沿岸堆積物、あるいは無酸素海盆堆積物中ではメタン生成までの (Reeburgh, 1982) 鉛直帯状分布が見いだされている。このような酸化還元段階の異なる続成過程の呼称には、酸素還元だけが起きている場合

は“有酸素続成過程”、マンガン還元や鉄還元までが起きている場合は“亜酸素続成過程”、硫酸還元が起きている場合は“無酸素続成過程”がそれぞれ用いられる。

### 5.3 日本海堆積物における初期続成過程

(a) 日本海: この海は日本列島の後に位置する縁海であり、その北半は水深約 3,500 m の平坦な日本海盆、中央に大和堆、その南に大和海盆、西に対馬海盆がある。この海と外洋をつなぐ四海峡は、最深の対馬海峡でも 135 m であり、この浅い海峡によって実質的に日本海の中・深層水は外海から孤立していることになる (図 2B)。日本海の水

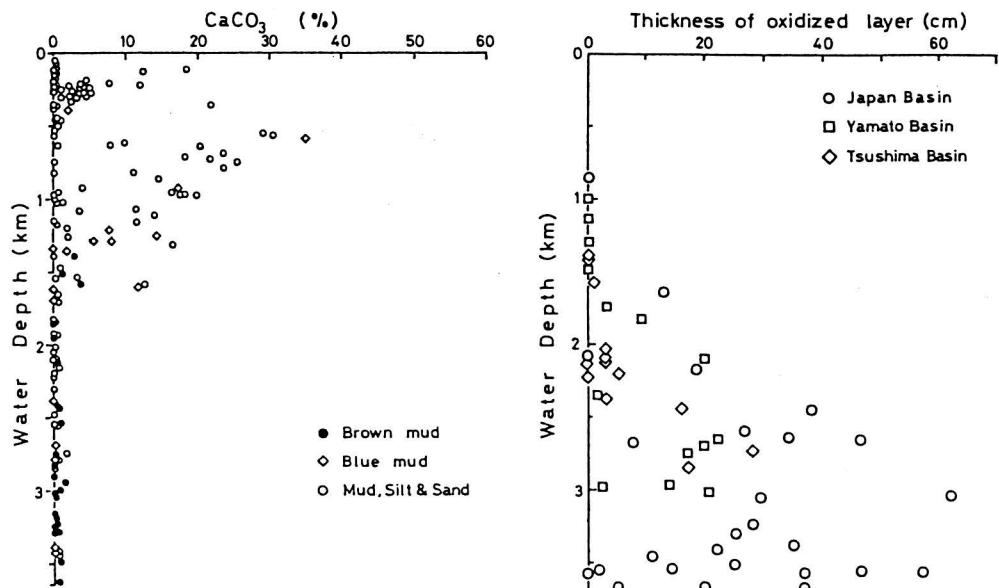


図3. 日本海の表層堆積物における炭酸カルシウム含有量(左)と表面酸化層の厚さ(右)の水深に対する分布(増澤, 1983)。

表3. 東京大学白鳳丸のKH77-3, KH82-4およびKH84-3次航海で日本海から採集されたピストンコア試料の地点、水深、表面酸化層の厚さ、堆積速度、質量堆積速度および広域火山灰とその深度(Masuzawa, 1987)。

コア	緯度	経度	水深 <sup>1</sup> (m)	コア長 (cm)	表面酸化層 の厚さ (cm)	堆積速度 (cm/ky)	質量 堆積速度 (g/cm <sup>3</sup> /ky)	火山灰層 <sup>2</sup> (depth, cm)
対馬海盆								
A KH82-4-23	36°48.4'N	131°24.9'E	2,070	848	2	17.1	7.5	AT(368-372)
B KH77-3-M3	37°34.6'N	131°58.9'E	2,360	1,068	3	23.0	11.3	AT(495-507)
大和海盆								
C KH82-4-15	36°44.3'N	133°33.6'E	1,090	1,022(1,054)	0	20.9	10.0	AT(450-464)
D KH82-4-16	37°00.2'N	133°54.2'E	1,745	993	0	9.4	4.1	AT(202-203)
E KH82-4-17	37°15.5'N	134°16.2'E	2,450	854(871)	3	13.0	6.1	AT(280-290)
F KH77-3-L4	37°44.4'N	135°11.8'E	2,970	495	3	23.0	11.2	AT(495)
G KH82-4-19	38°29.1'N	134°34.6'E	3,010	875	-	-	-	a gap at 98 cm
H KH84-3-16P	38°18.5'N	135°27.7'E	2,980	1,033	10	17.3	6.4	AT(373-380)
日本海盆								
I KH77-3-L4'	43°00.3'N	138°28.1'E	3,540	528	57	11.8	5.5	<sup>14</sup> C ages <sup>3</sup>
J KH77-3-M5	41°00.3'N	137°01.1'E	3,300	612(974)	31	21.8	12.8	AT(468)
K KH84-3-11	41°25.4'N	138°15.6'E	3,690	1,025	36	11.3	5.1	Tm(9.6-17)
L KH84-3-9	41°50.0'N	139°09.8'E	2,300	735(937)	12	26	10.7	Tm(22-25.8)
M KH84-3-10	41°25.6'N	139°02.5'E	1,200	750(1,167)	-	7.8	5.6	Aso-4(547-550)
N KH84-3-34*	40°55.5'N	139°42.0'E	1,930	522(1,024)	0	-	-	no known tephra

<sup>1</sup>括弧内はフローインを含む採集された全コアの長さ。

<sup>2</sup>白頭山苦小牧火山灰(Tm)、始良火山灰(AT)、阿蘇4火山灰(Aso-4)の年代として、それぞれ0.8-0.9、21-22、約70kyr BP(Machida and Arai, 1983)を使用。

<sup>3</sup>有機態炭素の<sup>14</sup>C年代(Masuzawa and Kitano, 1984)。

深約400 m以深には日本海固有水と呼ばれる水塊が分布する。この水塊は、水温、塩分、溶存酸素が鉛直方向にほぼ一様であって、特に溶存酸素は中層

の極少層がほとんど発達せず、5~6 ml/lと極めて高い濃度を持ち、現在の日本海海水は酸化的条件下にある。

図3は日本海表層堆積物中の炭酸力

ルシウム含有量と表面酸化層の厚さの水深に対する関係 (増澤, 1983) である。図から判るように水深 1,600 m を越えると炭酸カルシウムが無くなり、日本海の現在の炭酸カルシウム補償深度はこのあたりにある。日本海深海底の表面は、厚さ数 cm から数十 cm の酸化的褐色泥で覆われ、水深 2,000 m 以浅ではこれが消滅して還元的青泥が分布する。日本海は緯度・経度ともにほぼ 10° 以内の比較的均一な海盆でありながら、酸化的堆積物から還元的堆積物までが一斉に分布する。また海盆が深い (約 3,500 m) のに対し海峡が浅い

(135 m 以下) ため、氷期を通しての海水準変動に伴う大きな海況の変動が考えられ、この変動の記録が海洋堆積物に留められているため、古海洋学的研究にとってかけがえのない研究対象となっている。

(b) 日本海堆積物における4つの初期続成過程 : 白鳳丸 (KH77-3, KH82-4, KH84-3) の航海を通して、日本海全域の水深 1,000 ~ 3,700 m に亘る 14 地点でピストンコア試料を採取し、その間隙水と堆積物の化学組成を調べた (表 3, 図 2B; Masuzawa and Kitano, 1983a, 1983b, 1984; Masuzawa, 1987; 増澤,

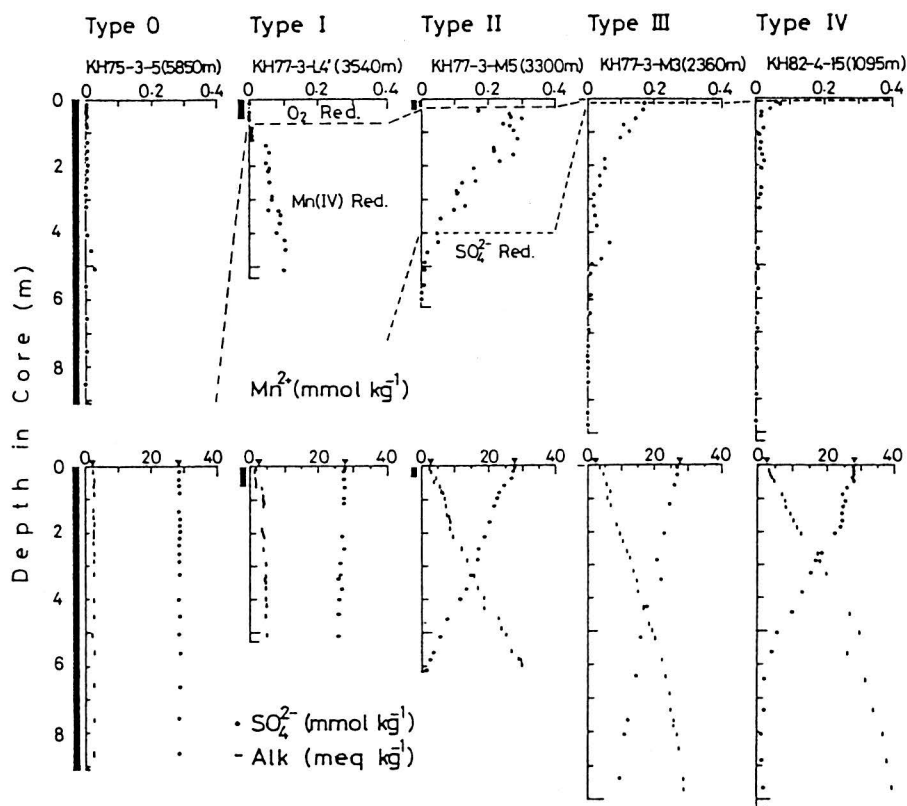


図 4. 間隙水の組成からみる初期続成過程の 5 つの型 (表 4a) における、 $Mn^{2+}$  (上段) と硫酸イオンおよびアルカリ度 (下段) の鉛直分布の典型例 (増澤, 1987)。コア左側の黒帯は表面酸化層を、破線は  $MnO_2$  還元境界と硫酸還元境界を示す。

表 4. (a) 日本海堆積物間隙水における 4 つの続成過程の型と赤粘土型 (増澤, 1987)。(b) 日本海堆積物における 4 型の続成過程および全域における間隙水を通しての鉛直フラックスの推定値 ( $\text{mmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) と河川流入フラックスとの比較 (Masuzawa, 1987)。

(a) 間隙水の型	O (赤粘土型)	I (亜遠洋型)	II	III	IV (大陸斜面型)
分布水深 (m)	-	>3500	2000-3500	2000-3000	<2000
表面酸化層 (cm)	(>100)	>50	5-56	1-5	0
酸素還元	+	++	±	±	±
Mn(IV)還元	-	+	++	+	±
硫酸還元	-	-	+	++	++
硫化水素	-	-	-	+	+

(b) 続成型	I	II	III	IV	全平均 (A)	河川流入 <sup>3</sup> (B)	A/B
コア	L4'	16P, M5, 11, 9	23, M3, 17, L4	15, 16, (10)			
面積 (%) <sup>1</sup>	2	26	14	58	100	36.7	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0	-2.4	-3.4	-2.5	-2.5	2.31	-1.1
アルカリ度	0.8	3.6	4.8	4.1	4.0	10.7	0.38
Σ NH <sub>4</sub>	0.03	0.24	0.52	0.61	0.48	0.46 <sup>3</sup>	1.0
Σ PO <sub>4</sub>	0.0	0.0	0.017	0.011	0.009	0.0044	2.0
SiO <sub>2</sub>	5.6	2.9	5.7	2.9	3.4	6.7	0.50
Ca <sup>2+</sup>	0.0	-0.47	-0.25	-0.23	-0.29	4.6	-0.063
Mg <sup>2+</sup>	-0.22	-0.54	-0.21	-0.08	-0.22	1.64	-0.13

<sup>1</sup> 日本海の全面積 ( $1.013 \times 10^6 \text{ km}^2$ ) に対する百分率

<sup>2</sup> 日本海全域に対して  $29.1 \text{ cm}$  ( $295 \text{ km}^3 / 1.013 \times 10^6 \text{ km}^2$ ) の年河川流入量と日本河川水に対する平均化学組成 (Kobayashi, 1960) を仮定

<sup>3</sup> 硝酸態窒素とアンモニア態窒素の和

1985; 1987)。その結果を要約すること  
次ぎのようになる。

まず、マンガン還元が始まる深さと  
硫酸還元が始まる深さを基にすると、  
堆積物中の還元段階の相違に対応して、  
初期続成過程を I ~ IV に区別すること  
ができた [日本海の 14 地点のコアの中  
で、大和海盆の 19 コアは深さ 98 cm で  
堆積不連続が、また半閉鎖海盆である  
西津軽海盆の 34 コアは異常に高い堆積  
速度が認められたため、本稿では議論

しない]。

I ~ IV 型及び外洋遠洋域の赤粘土型  
(0 型) の間隙水の組成の鉛直分布の例  
を図 4 に、それらの化学的特性の比較  
を表 4a にそれぞれまとめた。

I 型は、表面酸化層が厚く (50 ~ 100  
cm)、その下部でマンガン還元のみが  
起こり、硫酸還元が起こっていない堆  
積物 (柱状コア) で、亜遠洋型と呼ぶ。  
表 4b の日本海盆北部 L4' コアはこの例  
である。

II型は、中程度の厚さの表面酸化層(5~50 cm)の下部に厚いマンガン還元層があって高い $Mn^{2+}$ のピークを示しさらに、その下方で硫酸還元が起こる堆積物であって、日本海盆中部M5コアはこの例である。

III型は、薄い表面酸化層 (<5cm)の下部に薄いマンガン還元層があり、その下層ですぐ硫酸還元が始まる。この型の特徴は、間隙水中の $Mn^{2+}$ 濃度が表面酸化層で最も高く深さと共に急減し、 $SO_4^{2-}$ 濃度は堆積物表面から指数関数的に減少する(対馬海盆M3コア参照)。

IV型は、表面酸化層に覆われない青泥で、マンガン還元段階を伴うことなく硫酸還元層が現れるものであって、大陸斜面型と呼ぶことができる。

### (c) 初期続成過程で起こっている化学的反応:

[塩素量] 日本海堆積物の間隙水中の塩素量と $Na^+$ 濃度は、鉛直方向に一様であって底層海水の値にほぼ等しい。特殊な事例として、メキシコ湾や地中海では深部に岩塩層が存在し塩素量の著しい増加(Manheim and Bishoff, 1969)がある。逆に、黒海(Manheim and Chan, 1974)や三方五湖の水月湖(Masuzawa and Kitano, 1982)ではかつての淡水期の影響を示す塩素量の低下が知られている。

[マンガン還元] マンガンは、溶存酸素の存在下ではマンガン(IV)酸化物が安定である。この酸化物は難溶性であるが、溶存酸素が無くなると $Mn^{2+}$ に還元

され、溶出が始まる。 $Mn^{2+}$ は拡散により移動し、溶存酸素を含む水塊に接すると再び酸化されマンガン(IV)酸化物として沈積する。日本海堆積物の表面酸化層が呈する茶褐色ないし赤褐色は、マンガン(IV)酸化物と鉄(III)酸化物の沈積と濃縮によっている。表面酸化層とその下の還元層との境界域では、活発なマンガンの循環が起こる。IV型コアのコアトップに現われる小さなピークを除けば、全コアの表面酸化層下部にはマンガン還元による $Mn^{2+}$ の溶出が認められる。I型のL4'コアでは、マンガン還元が主要な反応(表2の第3式)であり、 $Mn^{2+}$ の増加に併ってアルカリ度、 $NH_4-N$ 、 $PO_4-P$ が増加する。

[硫酸還元と栄養塩の再生] 日本海での間隙水中の $SO_4^{2-}$ とアルカリ度の鉛直分布を見ると、一地点(L4'コア; I型)を除き、前者は顕著に減少し後者は顕著に増加する。これに並行して $NH_4-N$ と $PO_4-P$ も増加し、 $H_2S$ が検出される。これらは、初期続成過程での硫酸還元(表2の第5式)の進行を示している。

図5は、底層海水に対する $SO_4^{2-}$ 濃度の減少量( $\Delta SO_4$ )とアルカリ度、 $NH_4-N$ 、 $PO_4-P$ と $H_2S$ 濃度の関係を3地点のコアについて示したものである(Masuzawa and Kitano, 1983a)。アルカリ度、 $NH_4-N$ 、 $PO_4-P$ はいずれも $\Delta SO_4$ に対して直線的に増加しており、この傾きから間隙水中での濃度変化の原子比を求めることができる。Redfield比を持つ平均海洋プランクトンを分解し



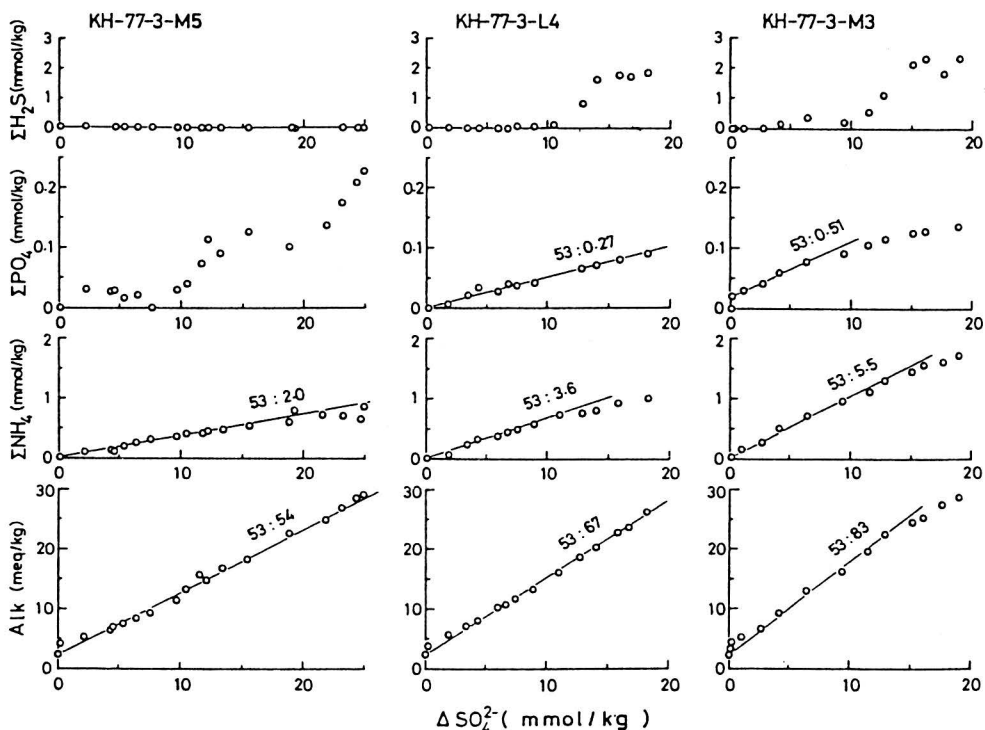


図5. 日本海の日本海盆 (M5)、大和海盆 (L4) と対馬海盆 (M3) のコアにおける間隙水中の硫酸イオン濃度の減少量に対するアルカリ度、アンモニア態窒素、リン酸態リンと硫化水素の関係 (Masuzawa and Kitano, 1983a).

表5. 日本海堆積物の間隙水における硫酸イオン、アンモニア態窒素、リン酸態リンとアルカリ度 (Alk) の濃度変化の原子比 (増澤、1985)。

コア	水深(m)	$\Delta \text{SO}_4^{2-}$	$\Delta \Sigma \text{NH}_4$	$\Delta \Sigma \text{PO}_4$	$\Delta \text{Alk}$
大和海盆					
St. 15	1095	53	5.3	0.27	69
St. 16	1745	53	4.8	0.25	65
St. 17	2450	53	3.7	0.22	63
L4	2970	53	3.6	0.27	67
対馬海盆					
St. 23	2080	53	4.0	0.38	74
M3	2360	53	5.5	0.51	83
日本海盆					
M5	3300	53	2.0	—	54
平均海洋プランクトン <sup>1)</sup>		53	16	1	121

<sup>1)</sup> C:N:P=106:16:1 (Redfield et al., 1963)

た場合に比べると、間隙水中では  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、アルカリ度のいずれもがかなり不足している (表5)。この現象は、沿岸堆積物 (Martens et al., 1978) や南カリフォルニア沖 (Sholkovitz, 1973) と北西アフリカ (Hartmann et

al., 1973; 1976) の大陸斜面堆積物でも同様に知られている。不足が起こる理由として、(i) 続成過程で分解された有機物の原子比が Redfield 比とは異なっていた、(ii) これら溶存化学種間の分子拡散係数が相互に異なっていて、

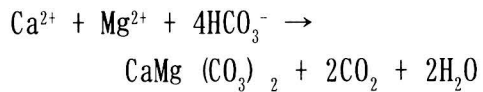
分解されたものの組成が間隙水中で保存されていない、(iii) 堆積物固相との反応による生成化学種の除去、等が考えられる (Berner, 1977)。このなかでも (iii) が主要であって、実際  $\text{NH}_4\text{-N}$  は堆積物中の粘土鉱物のイオン交換部位へ、 $\text{PO}_4\text{-P}$  は堆積物微粒子表面へ吸着し取り込まれる (Krom and Berner, 1980)。

[アルカリ度のバランスと炭酸塩の沈積] 硫酸還元の化学量論式 (表2の第5式) では、 $\text{NH}_4\text{-N}$  や  $\text{PO}_4\text{-P}$  の場合とは異なり、電気的中性則に基づいてアルカリ度の均衡が得られなければならない。 $\text{Cl}^-$  と  $\text{Na}^+$  の変化は無視しうるので、硫酸還元に伴うアルカリ度の増加、 $\Delta \text{Alk}_{\text{SR}}$  は

$$\Delta \text{Alk}_{\text{SR}} \text{ (meq/kg)} = 2 \Delta \text{SO}_4^{2-} + \Delta \text{NH}_4\text{-N} \text{ (mmol/kg)}$$

となる。硫酸還元の起こっているコアでは、 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  が減少するが、間隙水中の  $\Delta \text{Alk}$  の予想値と実測値との差 (不足量) が、底層海水に対する  $\text{Ca}^{2+}$  ( $+\text{Mg}^{2+}$ ) の減少量の和に等量となる。つまりアルカリ度の不足は  $\text{Ca}$  ( $\text{Mg}$ )  $\text{CO}_3$  の沈積によることを示している。特に M5 コアではこの現象が顕著である。各深度の間隙水中で  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の濃度の低下量がほぼ等しく、また段階的の化学分離法による堆積物中の炭酸塩態の  $\text{Ca}$  と  $\text{Mg}$  の量がモル比でほぼ等しかった (有孔虫または高濃度の炭酸塩態マンガンが見いだされた層を除く)。このことから、初期続成過程で  $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 1$  のプロトドロマイト様の炭酸塩が沈積

していることが次式のように推定された。



[黄鉄鉱の形成] 間隙水中の硫化水素濃度は  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度低下量の高々 12% 程度であり、 $\text{SO}_4^{2-}$  の還元で生成した  $\text{H}_2\text{S}$  が間隙水から速やかに除去されていることになる。この除去機構として、堆積物固相の水和酸化鉄等との反応による硫化鉄の形成と少量の硫黄の形成が考えられる。

堆積物中に見いだされる硫化鉄には、無定形硫化鉄 ( $\text{FeS}$ )、マッキナワイト ( $\text{FeS}_{0.9}$ ; 正方晶系)、グレイジャイト ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ; 立方晶系)、磁硫鉄鉱 ( $\text{FeS}$ ; 六方晶系)、黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ; 立方晶系)、白鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ; 斜方晶系) があるが、磁硫鉄鉱と白鉄鉱の報告例は極めて少ない (Goldhaber and Kaplan, 1974)。二硫化鉄が熱塩酸に対して安定であるのに対し、一硫化鉄は反応して  $\text{H}_2\text{S}$  を発生するので、これを酸可溶性硫化物 (AVS) と言う。堆積物中で最も多量に見いだされる硫化鉄は熱力学的に最も安定な黄鉄鉱であり、特に微細な単結晶が集合して数ミクロンから数十ミクロンの球形をなす野イチゴ状黄鉄鉱として見いだされる。

堆積物中での黄鉄鉱の形成経路は、 $\text{H}_2\text{S}$  が堆積物中の鉄水和酸化物と反応して一硫化物を作り、これと元素状硫黄が反応して黄鉄鉱となると考えられている (Berner, 1984)。しかし、その化

学量論はまだ不明な点が多い。最近、塩沢や沿岸堆積物中で $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ を用いた硫酸還元活性を求める実験の過程で、極めて速やかな黄鉄鉱の形成が観測されている (Howarth, 1979)。

[メタン生成とメタンによる硫酸還元] 間隙水中の $\text{SO}_4^{2-}$ が無くなるとメタン生成帯に入る (表2の第6式)。活発なメタン生成は、塩沢堆積物、沿岸堆積物あるいは無酸素海盆の堆積物中で起こる。還元的海洋堆積物中でのメタンの鉛直分布 (Reeburgh, 1982) を見ると、 $\text{SO}_4^{2-}$ は深さと共に急減し、 $\text{SO}_4^{2-}$ が無くなる少し手前からメタン濃度が増加する。仮にメタンの酸化が起こらないとするとメタンの鉛直分布は堆積物表面まで延びても良いはずである。実際には、両者の分布が途中の深度で交差するので、次式で示されるように $\text{SO}_4^{2-}$ によるメタンの酸化が起こっていると行ってよい。



有機物による硫酸還元 (表2の第5式) と比べると、 $\text{SO}_4^{2-}$ 1モル当りのアルカリ度の増加は等しいが、生成する無機炭素はその半量の1モルである。これは、有機物の炭素の形式電荷が零であるのに対しメタンの炭素では-4であるからである。

[溶存珪酸] 溶存珪酸の鉛直分布は堆積物表層10~20 cmで底層海水の濃度から急激に上昇し、それ以深ではほぼ一定となる。

[pH] 硫酸還元により間隙水中に $\text{H}_2\text{S}$ と

$\text{HCO}_3^-$ とが放出される (表2の第5式)。25°Cの海水中における両者のpK'値は、それぞれ6.7と9.1である。硫酸還元の際に伴うpHの変化を海水について計算 (Ben Yaakov, 1973) すると、pHは硫酸還元の際には余り依存せず、むしろ生成した $\text{H}_2\text{S}$ の除去率に依存する。初期のpHが8.1とき、 $\text{H}_2\text{S}$ の除去率が零の場合はpH = 6.9に、除去率0.8では7.9に低下し、除去率が1.0になると逆にpHは8.3まで上昇する。硫酸還元の際によりアルカリ度が炭酸塩アルカリ度として多量に増加するが、 $\text{H}_2\text{S}$ が残存すると系のpHが低くなり炭酸カルシウムが沈積しにくく、逆に $\text{H}_2\text{S}$ が除去されてしまうとpHが高くなって炭酸カルシウムが沈積し易くなる。

マンガン還元の場合は、 $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{OH}^-$ の形でアルカリ度が増加し (表2の第3式)、系のpHはかなり上昇する。一方酸素還元の場合は、無機炭素は $\text{CO}_2$ として放出されるため (表2の第1式)、系のpHは低下する。

このように、5つの初期続成過程の型 (表4a参照) の違いは、生成する溶存化学種の違い、酸化還元電位の違い、pHの変化、あるいは主要成分の増加、を引き起こすにとどまらず、微量成分の挙動に対して大きな影響を与えることになる。

#### 5.4 初期続成過程の型を支配する因子

図6に日本海で採取されたコアの水深に対する表面酸化層の厚さ (図6A)、

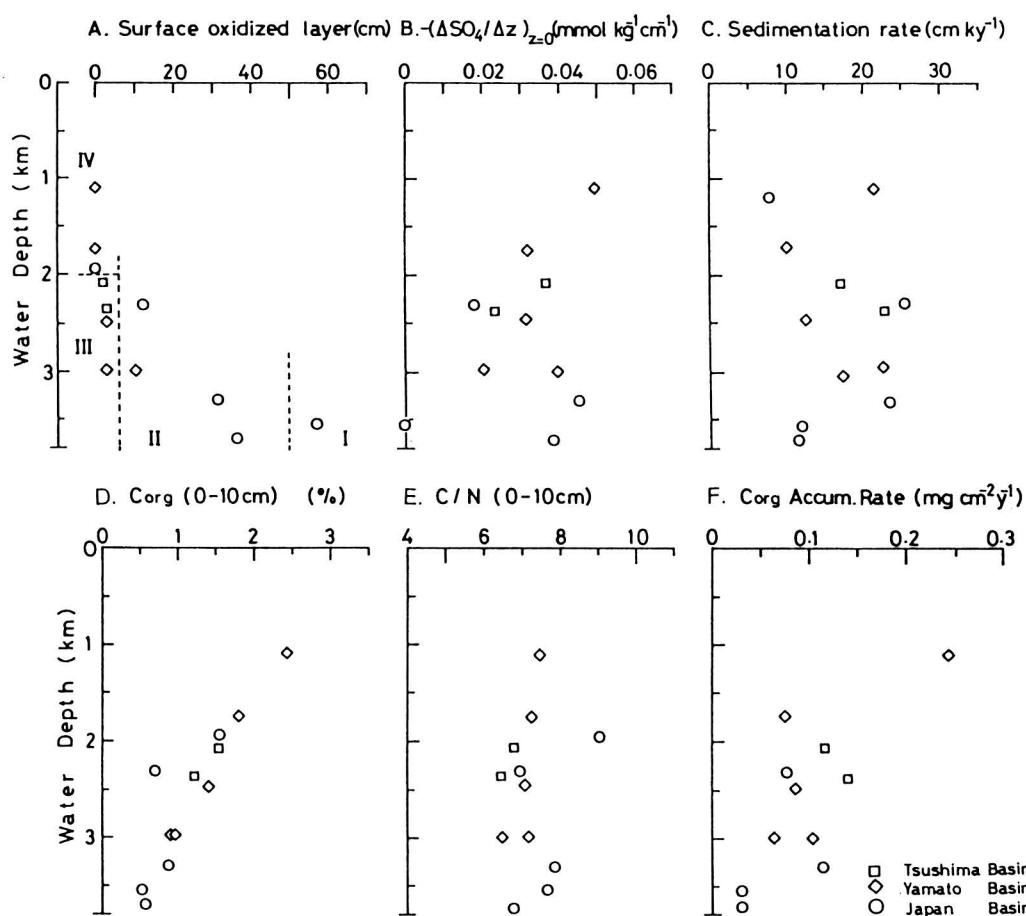


図6. 日本海の12地点のコアにおける表面酸化層の厚さ (A)、堆積物表面 ( $z=0\text{cm}$ ) における硫酸イオン濃度勾配 (B)、堆積速度 (C)、表層の有機態炭素 (D)、C/N比 (E) と有機態炭素の埋没速度 (F) の水深に対する関係 (Masuzawa, 1987)。AにおけるI、II、III、IVは4つの続成過程の型の分布域を示す。

間隙水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度勾配 (図6B)、堆積速度 (図6C) の関係を示す。日本海では、 $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度勾配と堆積速度は水深に対してあまり明瞭な関係を示さないが、表面酸化層は水深 2,000 m 以深で出現する。4つの初期続成過程の型は、図6A上で水深と表面酸化層の厚さとの関係を通して区分できる。初期続成過程の違い (表4a) は、還元段階の違いとそこに至る深さの違いであり、原理的にはその段階より上位の酸化剤

の供給を還元剤 (有機物) の供給が上回ることである。堆積物にもたらされる有機物は、海洋表層での光合成に由来する。これに陸上からの風化・輸送過程を通して、比較的安定で生物に利用されにくい有機物の一部が加わる。堆積物中にもたらされる代謝可能有機物量を支配する因子としては、(i) 海洋表層での生物生産量、(ii) 海水中の沈降過程での分解に対する残存率、(iii) 到達した堆積物表面での埋没までの間

の分解に対する残存率、である。

Suess (1980) は、それまでのセディメントトラップの結果を整理し、上述の (i) と (ii) の関係として、海洋表層での一次生産量に対する有光層以深での有機態炭素の沈降フラックスの比が、水深に対して指数関数的に減少することを見いだした。その関係式によれば、この比は水深が倍になると半分になり、水深 1,000 m では 4%、2,000 m では 2%、4,000 m では 1% 程度である。日本海 12 地点のコアトップの有機態炭素含有量 (図 6D) と埋没フラックス (有機態炭素含有量  $\times$  質量堆積速度; 図 6F) は水深の増加に伴う減少を示し、有機態炭素の海底への到達フラックスが多いほど埋没フラックスが高いことを示唆している。

Berner (1978) は、沿岸堆積物から深海掘削コアに至る間隙水の結果を整理し、堆積物表面の  $\text{SO}_4^{2-}$  の鉛直濃度勾配の対数と堆積速度の対数との間に傾き 1 の直線関係を認めた。

図 7 は全海洋の結果 (Berner, 1978; Reimers and Suess, 1983) と日本海の結果を比較したものである (Masuzawa, 1987) が、この一般性が広範に成立していることが認められる。堆積物表面での  $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度勾配は堆積物単位面積当りの硫酸還元速度に比例するため、この一般性は単位面積あたりの硫酸還元速度が 4 桁もの広範囲にわたって堆積速度にほぼ比例してことを示している。詳細に見れば、日本海の堆積物で

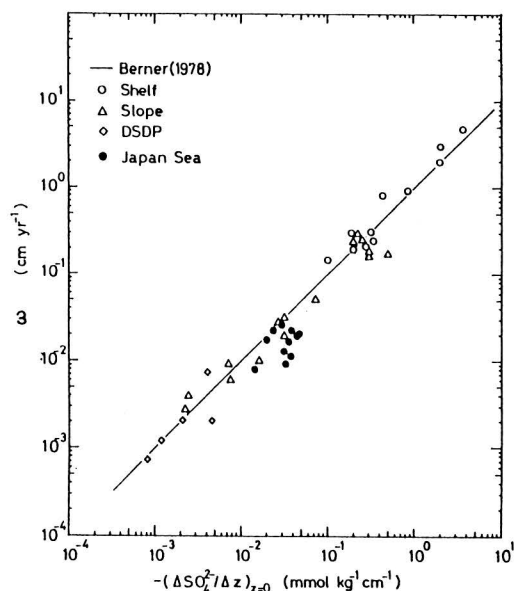


図 7. 様々な海域における堆積物表面 ( $z=0\text{cm}$ ) での硫酸イオン濃度勾配と堆積速度との関係 (Masuzawa, 1987)。直線は Berner (1978) の関係。

は一般的傾向より硫酸還元速度の方がやや大きく、また日本海のコア相互間では明瞭な関係を示していない。

図 8 に、日本海 12 地点のコアにおける有機態炭素の埋没フラックスと  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度勾配との関係を示す (Masuzawa, 1987)。破線は、既に述べた硫酸還元の化学量論 (表 2 の第 5 式) から導かれる硫酸還元による  $\text{SO}_4^{2-}$  の下方拡散フラックスと有機態炭素の埋没フラックスとの等量関係の傾きを持ち、硫酸還元が起こっていない  $L4'$  コア (I 型) の点を通る直線である。図 8 のように多くの点がこの破線のまわりに分布している。このことは、硫酸還元速度を規定するものが確かに有機態炭素の埋没フラックスであること、さらに、日本海における初期続成過程での硫酸還

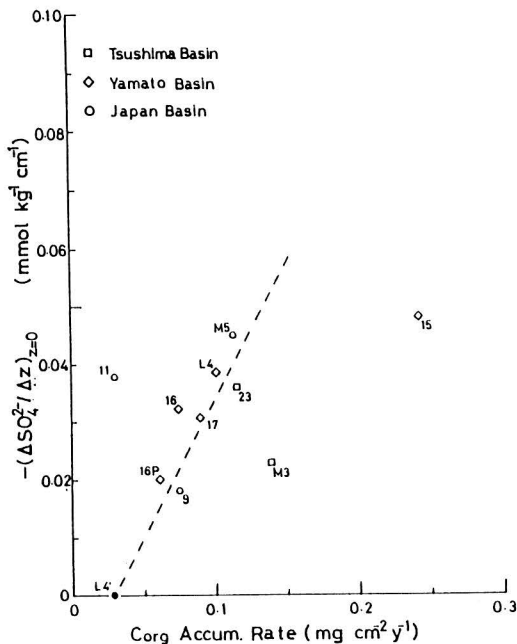


図8. 日本海の12地点のコアにおける有機態炭素埋没速度と硫酸イオン濃度勾配との関係 (Masuzawa, 1987)。破線は両者の化学量論的関係の傾きをもちL4'の点を通る直線。

元が起こるための条件 (I型とII型との境界) として、有機態炭素の埋没フラックスがほぼ0.05 mgC/cm<sup>2</sup>/yr以上であることを示している。

### 5.5 海洋堆積物系における物質輸送

堆積物 (固相) - 間隙水 (液相) からなる堆積物系での物質輸送は多孔媒体 (porous media) での物質輸送として考えるのがよい。すなわち、間隙水中での主要な物質輸送過程を多孔媒体内での拡散として取扱い、水溶液中の分子拡散現象と定量的に関係付けるのである。ここではまず堆積物系における分子拡散を鉛直一次元系として考える。

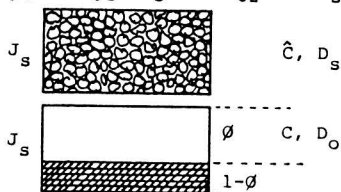
図9に示すように、拡散フラックス

#### ◇ FICK'S FIRST LAW

$$J_s = -D_s \frac{\partial \hat{C}}{\partial z} = -\phi D_s \frac{\partial C}{\partial z}$$

#### ◇ FICK'S SECOND LAW

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (J_s) = -\frac{\partial}{\partial z} (-\phi D_s \frac{\partial C}{\partial z})$$



#### ◇ FORMATION RESISTIVITY FACTOR (Archie, 1942)

$$F = \frac{R_s}{R_o}$$

$$\frac{D_s}{D_o} = \frac{1}{\phi F} \quad \text{(Klinkenberg, 1951)} \\ \text{(McDuff and Ellis, 1979)}$$

#### ◇ $\phi$ - F Relationships

- 1)  $\frac{1}{F} = \phi^n$  (Archie, 1942)
- 2)  $\frac{1}{F} = a \phi^m$  (Atkins and Smith, 1961)
- 3)  $\frac{1}{F} = \exp [\beta (1 - \phi)]$  (Turk, 1976)
- 4) Third-degree polynomial (Kermebon et al., 1968)

図9. 海洋堆積物系 (porous media) に対する見かけの分子拡散係数 ( $D_s$ ) の純水中での分子拡散係数 ( $D_o$ ) に対する関係。

は濃度勾配の関数としてFickの第一法則で、また濃度の時間変化はFickの第二法則で与えられる。ここでの課題は堆積物系の濃度 $\hat{C}$ と分子拡散係数 $D_s$ を、間隙水中の濃度 $C$  ( $= \hat{C} / \Phi$ ) と純水中の分子拡散係数 $D_0$ との関係として定式化することである (Berner, 1980)。 $D_0$ は多くのイオン種について温度の関数として知られている (Li and Gregory, 1974)。堆積物・堆積岩中における拡散現象を定量的に評価する目的で、多孔媒体中でのイオン拡散現象を電流現象に等価的に置き換えて、堆積物系の比電気抵抗 ( $R_s$ ) の間隙水中の比電気抵抗 ( $R_0$ ) に対する比として地層抵抗係数  $F$  ( $= R_s / R_0 > 1$ ) が導入された (Archie, 1942)。この関係は  $D_s / D_0 = 1 / \Phi F$  として定式化され、実験的

にも証明された (McDuff and Ellis, 1978; Ohsumi and Horibe, 1984)。多孔媒体を表現する変数として、2点間の曲がりくねった経路と直線距離との比として“tortuosity”という概念が導入された。しかしこれを測定する方法はなく、実際上は tortuosity の 2 乗の逆数が  $D_s / D_0$  に等しいとして表現されている (Berner, 1980)。図 9 は、Archie 則と呼ばれる  $1/F = \Phi^n$  (Archie, 1942) をはじめとする、地層抵抗係数の逆数と間隙率との関係を示すいくつかの経験式をまもとめたものである。

図 10 は日本海堆積物に対する  $\Phi$  と 4 端子セル法 (Manheim and Waterman, 1974) によって測定した  $1/F$  との関係を示す (増澤, 1985)。17 コアの場合で

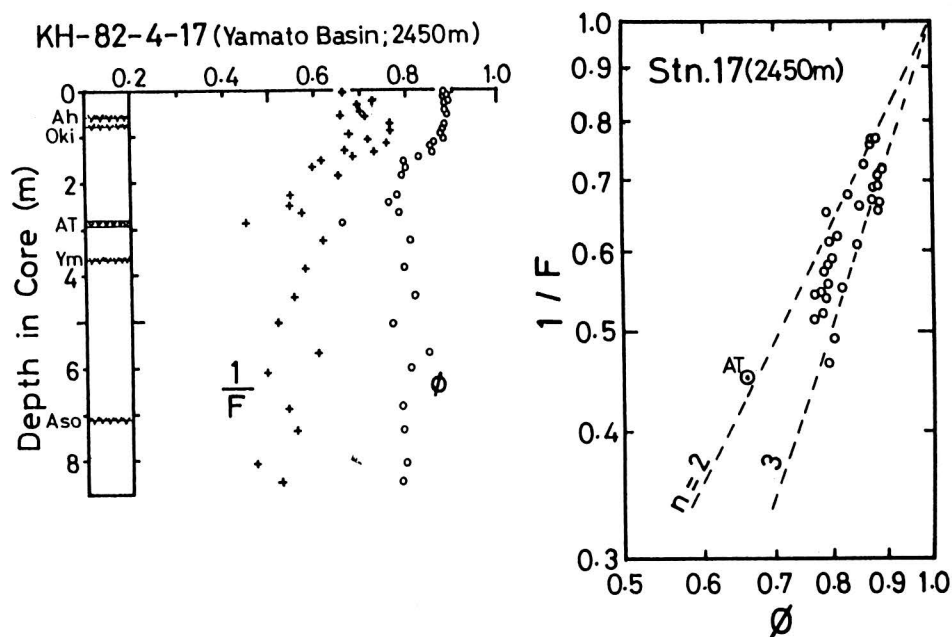


図 10. 大和海盆 KH82-4-17 コア (水深 2450m) における間隙率 ( $\Phi$ ) と formation resistivity factor の逆数 ( $1/F$ ) の鉛直分布 (A) と両対数グラフでの関係 (B; 増澤, 1985)。

は Archie 則に近似でき、 $n = 2 \sim 3$  であり、とくに AT 火山灰層では  $n = 2$  とする線上に点がある。他のコアの場合でも  $n = 2 \sim 4$  であって、日本海全体では  $n = 3$  のあたりにある。ペーリング海の多くのコアでの  $F$  の測定値 (Boyce, 1968) を同様にプロットすると  $n = 2.5$  とすることができる。沿岸の極表層堆積物では、砂質堆積物で  $n = 2.08$ 、泥質堆積物で  $n = 2.8$  となる (Andrews and Bennett, 1981)。これらのことから、ピストンコア試料程度の間隙率の表層堆積物に対しては、 $1/F$  は間隙率の関数として Archie 則で表現でき、砂質堆積物では  $n = 2$  泥質堆積物に対しては  $n \approx 3$  となる。しかし、 $n$  値と堆積物の性状との関係はまだ充分明らかではない。

分子拡散係数  $D$  は、絶対温度  $T$  と粘性率  $\eta$  との間に Stokes-Einstein 式、 $D \eta / T = \text{一定}$ 、が成り立つ (Li and Gregory, 1974)。従ってある温度での海水中の分子拡散係数と純水中の分子拡散係数との比 ( $D_{sw}/D_0$ ) は、その温度の海水と純水の  $\eta$  の逆数に等しく、塩分 35‰ の海水に対するこの比は、 $25^\circ \text{C}$  で 0.92、 $0^\circ \text{C}$  で 0.95 である (Li and Gregory, 1974)。トレーサーを用いた海水中での  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  の分子拡散係数の測定によれば、Stokes-Einstein 式からの計算値にほぼ一致する (Li and Gregory, 1974; Poisson and Papaud, 1983)。このことは、無限希釈における  $D$  に  $T$  および  $\eta$  の補正をする

ことにより、海水中の、さらに間隙水中の分子拡散係数に対して適用できることを意味している。ただし、塩分の著しい濃度勾配がある場合にはイオン-イオン相互作用が無視できなくなる。以上のことから、 $0^\circ \text{C}$  の海洋堆積物系における分子拡散フラックス  $J_i$  は次式で求められる。

$$J_i = -0.95 \cdot \Phi^n \cdot D_0 (\Delta C_i / \Delta z)$$

堆積物固相と相互作用のある化学種に対して、Fick の第一法則はそのまま成立するが、拡散過程の時間変化を扱う場合 (Fick の第二法則) には、堆積物粒子との相互作用を含んだ拡散係数、 $D' = D_s / (1+K)$ 、を用いる必要がある (Berner, 1980)。ここで  $K$  は無次元の吸着係数で、単位体積の堆積物中の吸着量と溶存量との比である。これは間隙率に依存する。例えばトレーサーを用いて拡散係数を求めている場合には、 $D'$  を見ていることになる。

## 5.6 日本海における海水-堆積物間の物質輸送量の推定

日本海における初期続成過程の各々の型 (5.3 節参照) について、海水-堆積物境界面 ( $z = 0 \text{ cm}$ ) における種々の化学種の鉛直拡散輸送量の平均値を表 4b にまとめた (Masuzawa, 1987)。平均値を求めるに当たっては、 $n = 3$  を仮定し、堆積物表面付近の間隙水中の濃度分布から  $z = 0 \text{ cm}$  における濃度勾配を求めた。表 4b 中で正值であるアルカリ度、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{SiO}_2$  は堆積物か



ら海水へ向かう輸送を示し、逆に負値である  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  は海水から堆積物へ向かう輸送である。日本海全域における I～IV型の分布域の割合を図6Aから、それぞれ2、26、14、58%と推定した。これを用いて全日本海における鉛直輸送量の平均値 (A) を見積った。一方、日本海に流入する流域面積と地表流量から全流入河川水量をもとめ、日本の河川水の平均組成 (Kobayashi, 1960) を用いて、日本海の単位面積当りの各化学種の河川による流入量 (B) を推定し、両者の比 (A/B) を求めた。この比をもとにして、日本海の初期続成過程に起因する海水-堆積物境界面での物質輸送量と、河川から溶存形で日本海に流入する量とを比べると、(i)  $\text{PO}_4\text{-P}$  は前者の方が多し、(ii)  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4\text{-N}$  はほぼ等しい、(iii)  $\text{SiO}_2$  とアルカリ度はほぼ同オーダーであることがわかる。海洋の物質循環において、内湾や沿岸域のみならず、日本海のような亜遠洋域の深海底においても、初期続成過程に起因する海水-堆積物間の物質輸送量が河川流入量と同オーダーであることが見い出されたことになる。

## 6. 沈降粒子の元素組成 — 堆積物形成の前駆過程 —

### 6.1 沈降粒子

海洋堆積物形成の主な原料物質は、陸源、生物源、海水源の粒子状物質である (3節参照)。この粒子状物質は、海水をろ過して捕集される懸濁粒子と、

セディメントトラップに捕集される沈降粒子とに分けられる。沈降粒子の存在とその重要性は、1976年以降外洋でのセディメントトラップ実験によって明らかにされてきた (角皆・乗木, 1983; Tsunogai and Noriki, 1987)。たとえば、大型動物の糞粒など、一日に数十mから1,000mを越える速さで海中を落下する大粒子の存在が発見され、また海洋表層から深海底への生物源物質のみならず陸源物質の輸送にとっても、沈降粒子が大きな役割を担っていることが明らかにされてきた。次節では、日本海を例として、トラップ実験で採集された沈降粒子の主要構成成分および元素組成の水深による変化、表層堆積物およびプランクトンの元素組成との比較から、堆積物形成の前駆過程における化学元素の振舞いについて述べる (Masuzawa et al., 1988; Masuzawa et al., 1989; Masuzawa and Koyama, 1989; 増澤ほか, 1994b)。

### 6.2 沈降粒子の化学組成の水深による変化

日本海の日本海盆東部 (KH84-3, Stn. 30;  $40^\circ 49.4' \text{N}$ ,  $138^\circ 40.7' \text{E}$ ; 水深3,350m) で、1984年9月に北海道大学水産学部のNH型トラップを890～3,240mの5つの水深に2週間設置して沈降粒子が採集された。これと並んで同地点で、ボックスコーラーを用い表層堆積物を採集した。原子吸光

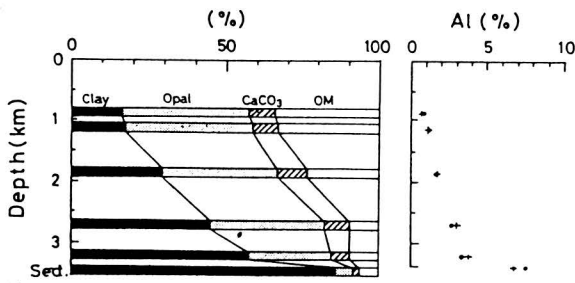


図11. 日本海盆東部における沈降粒子および表層堆積物の主要構成成分 (左) と Al 濃度 (右) の水深に対する変化 (Masuzawa et al., 1989).

法、中性子放射化分析法により、沈降粒子と堆積物試料中の希土類元素を含む31元素の組成を求めた。堆積物の堆積速度は、表面下4.5~7.3 cm層見い出されたに白頭一苦小牧火山灰(約900年前)に基づいて推定した。

図11は沈降粒子と表層堆積物の主要構成成分である有機物(OM)、炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)、オパール(opal)、粘土(clay;ここでは生物源物質以外のアルミノ珪酸塩分を示す)の組成とAl濃度の水深による変化を示す。全沈降

粒子束(トラップに捕集された量を開口面積および係留期間で除した量)は、水深と共に急激に減少し、1,870 m以深では一定となった。その中で生物源物質(炭酸カルシウム + オパール + 有機物)の粒子束は水深と共に急減し、逆に粘土部分の粒子束は増加した。この水深による変化は組成の変化で見るとより明瞭であり、生物源物質の濃度は最浅の890 mの沈降粒子中で84%であったが、最深の3,240 mでは43%に減少し、さらに表層堆積物では14%に減少している、粒子の沈降過程および堆積物表面で、これら生物源物質の活発な分解と再生が起きていることがわかった。粘土部分について見ると、最深のトラップでの粒子束(34.3 mg/m<sup>2</sup>/day)は、表層堆積物の質量堆積速度(40.3 mg/m<sup>2</sup>/day)に近い値であった。

図12は890 mで捕集された沈降粒子の元素組成と平均地殻組成(Taylor,

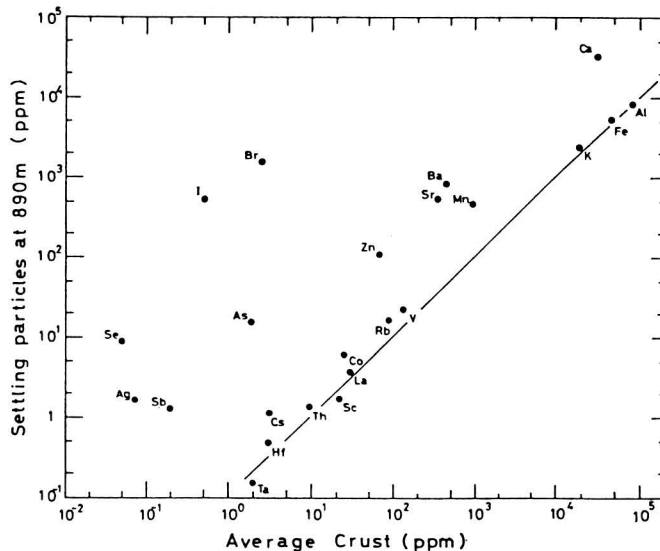


図12. 日本海盆東部の水深890mの沈降粒子元素組成の平均地殻組成(Taylor, 1964)に対する関係(Masuzawa et al., 1989).

1964) を比較した両対数図である。実線はAlを通る傾き1の直線である。Al濃度を基準にすると、この直線の近くに分布し地殻組成に近い組成を持つ元素群と、直線より上方に大きくずれてBa、Sr、Zn、Br、Iのように沈降粒子に濃縮している元素群とが認められる。

同様に、3,240 mの沈降粒子と表層堆積物(水深3,350 m)の元素組成をAlを基準として両対数図で比較すると、難反応性元素以外の元素は沈降粒子の

方が濃度が高く、これは沈降後埋没するまでの間に堆積物の表面での分解等により多くの元素が回帰することを示している。

図13Aは、沈降粒子と表層堆積物の各々の元素濃度の、水深に対する依存性を示す。これによると、水深と共に増加する元素(Mn、Fe、K、Rb、Cs、Sc、La、Thなど)、あまり変わらない元素(As、Sb、Se、Ag、Zn、Brなど)、減少する元素(Ca、Sr、I、Baなど)、が認

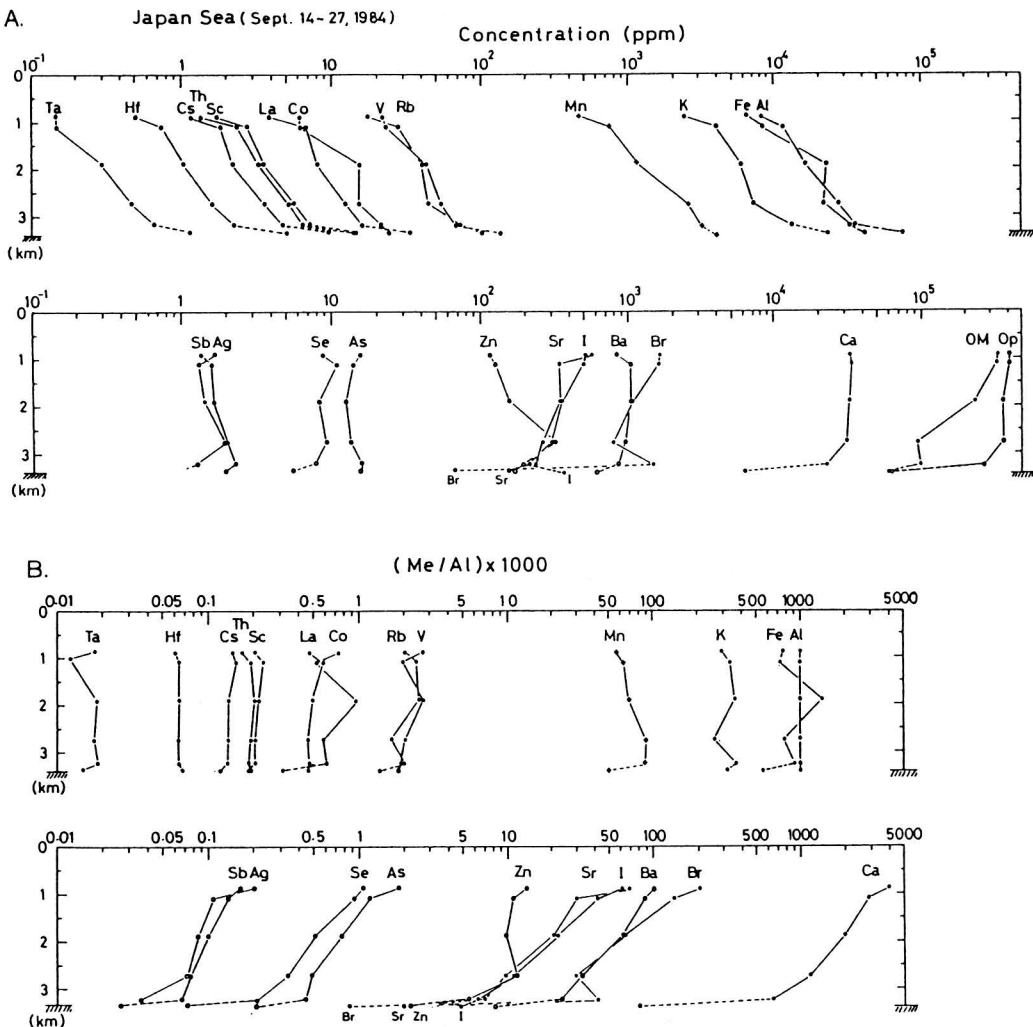


図13. 日本海盆東部の沈降粒子と表層堆積物における元素濃度 (A) と元素のAlに対する濃度比 (Me/Al比; B) の水深に対する変化 (Masuzawa et al., 1989).

められる。

図13Bは沈降粒子と表層堆積物の各々の元素 (Me) のAlに対する濃度比 (Me/Al比) の水深に対する依存性を示す。Me/Al比の水深に対する依存性から、Me/Al比が水深と共に増加する元素 (Mn)、ほとんど変わらない元素 (K, Rb, Cs, Sc, La, Thなど)、急減する元素 (Ca, Sr, I, Ba, As, Sb, Se, Ag, Zn, Brなど)、が認められる。これらの元素の濃度およびAlに対する濃度比の水深依存性を基に、次に述べるように、沈降過程での挙動の違いとして元素の分類が可能である。

### 6.3 沈降過程の挙動に基づく元素の分類

Brewer et al. (1980) は、北大西洋の沈降粒子を調べ、Me/Al比の水深による変化に着目して各元素を陸源性、生物性、除去性の3群に分類した。日本海の沈降粒子では、元素濃度およびMe/Al比の水深による挙動の違いに基づき、これらの元素を次の4群に分類できる (表6)。

(i) 難反応性元素 (refractory elements) : 水深の増加と共に元素濃度は増加するが、Me/Al比が地殻のMe/Al比に近くほぼ一定の元素群で、これにはAl, Sc, La, Th, Hf, V, Ta, K, Rb, Csが含まれる。これらは、海水中では難溶性で、主にアルミノ珪酸塩中に取り込まれている元素である。これらの元素は、河川あるいは大気を通して陸

上から運ばれた土壌粒子に伴っている元素で、沈降過程ではほとんど変化することなく、海水柱をそのまま通過するものであって、堆積物の主要構成成分となる。K, Rb, Csはアルカリ金属でこれらの塩類は極めて可溶性であるにもかかわらず難反応性元素に分類されることは注目される。

(ii) 生物性元素 (biogenic elements) : 水深の増加と共に元素濃度とMe/Al比がともに減少する元素群で、これには、 $C_{org}$ , I, opal-Si, Ba,  $C_{inorg}$ , Ca, Srが含まれる。これらは、海洋表層での生物生産による有機物 ( $C_{org}$ , I)、珪質殻 (opal-Si, Ba) および石灰質殻 ( $C_{inorg}$ , Ca, Sr) という生物源物質の形成に伴って海水から取り込まれ、沈降過程および堆積物上でのこれらの分解 (図11) に伴って海水に回帰する元素である。

(iii) 除去性元素 (scavenged elements) : 水深の増加に伴って元素濃度とMe/Al比がともに増加する元素群で、これにはMnと次節に述べるCeが含まれる。Me/Al比の増加は、Alあるいは粘土部分の粒子束や組成の増加 (図11) 以上に濃度増加が起こっていることを示し、沈降過程での海水からの除去と沈降粒子への濃縮を示している。FeとCoは難反応性元素に近い挙動を示すが、中層でピークを示す点で特異であってこの群に分類した。

(iv) 生物性-除去性元素 (biogenic-scavenged elements) : 元素濃度は水深

に対しあまり変わらないかやや増加するが、Me/Al 比は減少する元素群であって、ここにはAs, Sb, Se, Ag, Zn, Brが分類される。Me/Al比の減少は、分解と回帰に因っていて生物性元素の性質を示しているが、濃度が水深の増加に対してあまり変わらないのは海水からの取り込みが共存して起こることを示している。

大西洋の沈降粒子における3群の元素は、それぞれ本分類の前三者に対応し(表6)、本分類の第4番目の生物性除去性元素群が、日本海の沈降粒子において初めて識別されたものである。Znは大西洋の沈降粒子ではデータがありながら何処にも分類されていなかったが、本分類の基準よれば、日本海と同じく生物性除去性元素に分類される。

#### 6.4 沈降粒子による海水からのCeの除去

希土類元素は普通は+3価であるが、Ceは溶存酸素の存在下ではより難溶な+4価の水酸化物が安定であり、酸化還元条件に応じて他の希土類元素と異なった挙動をとる。海洋で見いだされる物質の希土類元素濃度を平均頁岩(風化した母岩である地殻の平均組成を代表する)の希土類元素濃度で規格化したパターンで示すと、元素相互の特異的挙動を比較することができる。規格化パターンで、ある元素の点が両側の元素の点を結んだ線より上あるいは下にずれるとき、前者を正異常、後者を負異常と言う。頁岩規格化パターンは、溶存河川水および河川懸濁粒子では水平であるのに対し、海水ではCeが

表6. 日本海で採集された沈降粒子中の沈降に伴う挙動の差に基づく微量元素の分類(Masuzawa *et al.*, 1989)。

群		日本海 (41°N)	大西洋 <sup>b</sup> (13°N, 31°N)
(1)	陸源非反応性 $\Delta Me/\Delta z > 0$ $\Delta (Me/Al)/\Delta z \approx 0$	Al, Sc, La Th, Hf V, Ta K, Rb, Cs	Al, La, Co <sup>232</sup> Th, Ti V K
(2)	生物性 $\Delta Me/\Delta z < 0$ $\Delta (Me/Al)/\Delta z < 0$	OM: I Opal: Ba CaCO <sub>3</sub> : Ca, Sr	I, U Si, Ba, <sup>226</sup> Ra Ca, Mg, Sr
(3)	除去性 $\Delta Me/\Delta z > 0$ $\Delta (Me/Al)/\Delta z > 0$	Mn Ce <sup>a</sup> Fe, Co	Mn, Cu <sup>230</sup> Th, <sup>234</sup> Th Fe, Sc
(4)	生物-除去性 $\Delta Me/\Delta z \geq 0$ $\Delta (Me/Al)/\Delta z < 0$	As, Sb, Se Ag, Zn Br	(Zn)

a: Masuzawa and Koyama (1989) b: Brewer *et al.* (1980)

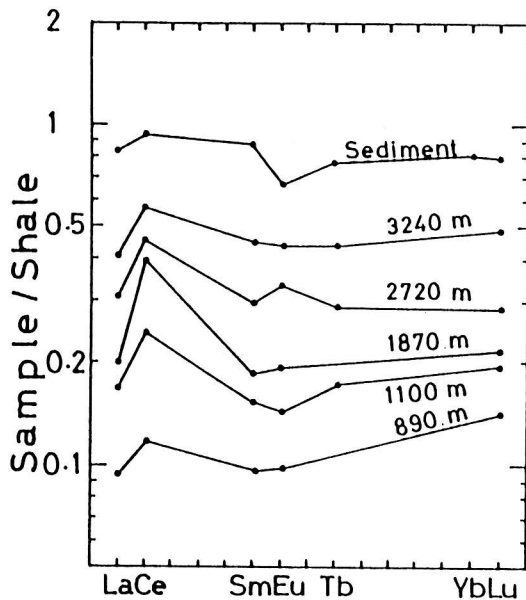


図14. 日本海盆東部の沈降粒子と表層堆積物における希土類元素頁岩規格化パターン (Masuzawa and Koyama, 1989)。

著しい負異常を示す。しかし多くのマンガンノジュールや赤粘土の酸化物部分ではCeは顕著な正異常を示して、正と負の異常が互いに鏡像関係を示す (Elderfield et al., 1981)。このことから、Ceがこれらの酸化物、とりわけマンガン酸化物に他の希土類元素に比

べて選択的に取り込まれた結果、海水のCe濃度が相対的に著しく低下し、著しい負異常を示すと考えられている (Goldberg et al., 1963)。しかしそのCeの他の希土類元素からの分離の起こる場所としては、海底と海水中が考えられるが、海水中での分離を示すデータは報告されていなかった。

図14は日本海の沈降粒子と表層堆積物の頁岩規格化パターンである。水深と共に希土類元素はいずれも濃度が増加するが、沈降粒子においてCeの正異常が示され、特に1,870 mで著しい。これは、沈降粒子による海水からのCeの選択的除去がおこっていることを示している。

図15は、沈降粒子と表層堆積物のAl、Mn、La、Ceの濃度の水深による変化を示す。MnとCeにおける黒帯は、平均頁岩のMn/Al比あるいはCe/La比から計算した、沈降粒子と表層堆積物における平均頁岩組成に対する過剰Mn量

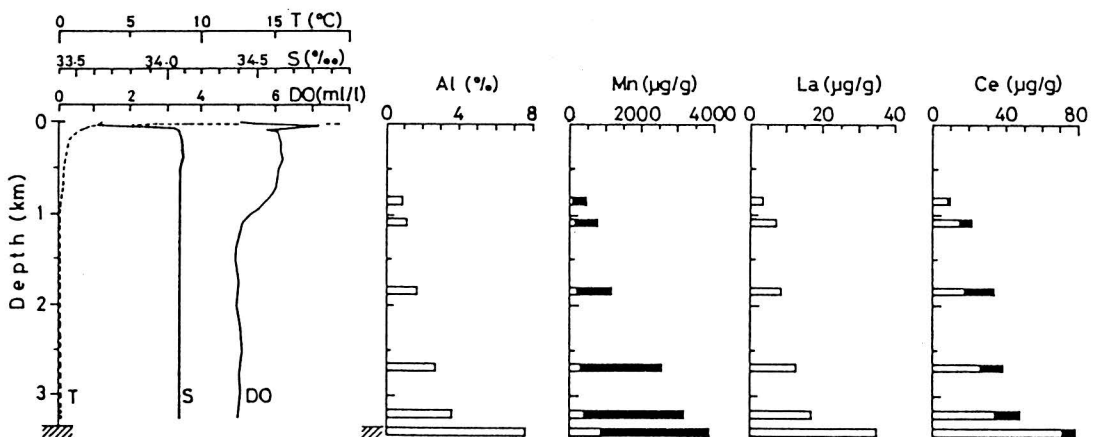


図15. 日本海盆東部の沈降粒子と表層堆積物におけるAl, Mn, La, Ce濃度の水深に対する変化 (Masuzawa and Koyama, 1989)。MnとCeにおける黒帯は平均頁岩のMn/AlまたはCe/La比を超える過剰のMnとCeを示す。

( $Mn_{ex}$ ) と過剰 Ce 量 ( $Ce_{ex}$ ) である。沈降粒子の沈降に伴い Mn 濃度が増加しているが、その大部分が  $Mn_{ex}$  としての増加であり、この割合は 890 m で既に 81% であり、3, 150 m までに 89% まで増加する。 $Mn_{ex}$  と  $Ce_{ex}$  との関係を見ると、1, 870 m までは両者ともに直線的に増加し、それ以深ではおよそ一定であり、表層堆積物で僅に減少する。これは、日本海の沈降粒子における海水からの Ce の選択的除去が、沈降粒子に対する Mn の濃縮と共に起こっていることを示唆する。この沈降粒子に著しく濃縮される Mn は、初期続成過程で還元された  $Mn^{2+}$  が、再び海水に回帰し、酸化されて Mn (IV) 水和酸化物の粒子となって沈降粒子に取り込まれたものと考えられる。

この結果は、海水からの Ce の選択的除去が海水中で沈降粒子によって行われていることを示し、そのとき Mn (IV) 水和酸化物が Ce (IV) 酸化物を伴うものであることを示唆している。

### 6.5 プラントン—沈降粒子—堆積物

日本海で沈降粒子と表層堆積物を採集したときに、同じ海域で採集した動物プランクトン試料の主要 4 種に注目し、これに含有される 23 元素を中性子放射化分析により定量した (Masuzawa et al., 1988)。

ある元素の平均海水に対するプランクトンへの濃縮係数 ( $CF_{sw}$ ) は、その元素のプランクトン中の濃度 ( $C_{pl}$ ) の平均海水中の濃度 ( $C_{sw}$ ) に対する比

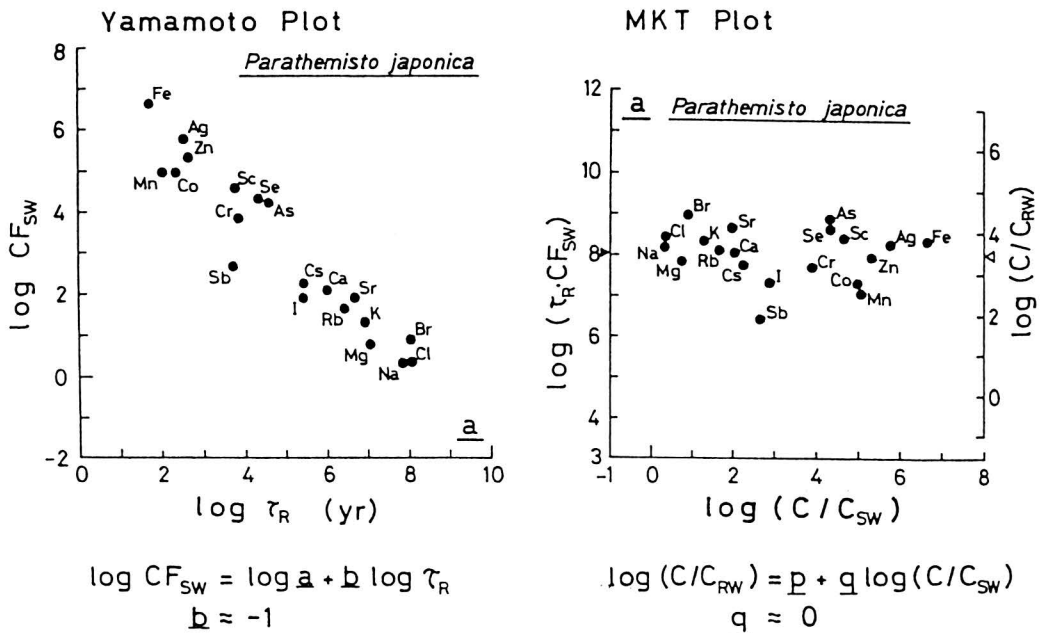


図 16. 日本海東部で採集された動物プランクトン端脚類 (*Parathemisto japonica*) 中の 20 元素に対する平均滞留時間と平均海水に対する濃度比との関係 (Yamamoto プロット; 左) と平均海水組成に対する濃度比と平均河川水組成に対する濃度比との関係 (MKT プロット; 右) (Masuzawa et al., 1988)。

( $CF_{SW} = C_{PL}/C_{SW}$ ) として定義されるが、ここでは $C_{PL}$ を単位乾燥重量当りの濃度 (g/g) で、また $C_{SW}$ を単位溶液重量当りの濃度 (g/g) で定義する。その結果 $CF_{SW}$ は無次元量となる。

図16の左に、端脚類に対する平均溶存河川水 (Martin and Meybeck, 1979) 流入に対する平均滞留時間 ( $\tau_R$ ) と平均海水組成 (Quinby-Hund and Turekian, 1983) に対する $CF_{SW}$ との関係を対数で示す。Yamamoto (1972) により見いだされた両者の間の傾きが-1であるという関係が認められる (Yamamotoプロット)。 $\tau_R \cdot CF_{SW}$ の積を取ったところ、 $CF_{SW}$ が7桁変動するのに対し、BrとSbを除き  $\pm 1$ 桁以内でほぼ一定であることが見いだされ、これはプランクトンの平均溶存河川水 ( $C_{RW}$ ) に対する濃度比が  $\pm 1$ 桁以内でほぼ一定であることを意味している

(図16右)。この関係は、

$$\log (C_{PL}/C_{RW}) = p + q \log (C_{PL}/C_{SW})$$

で近似され、 $C_{PL}/C_{RW}$ が一定の時には $q \sim 0$ となる。

図17は890 mの沈降粒子 (a) と表層堆積物 (b) の組成に関する $C_{PL}/C_{SW} - C_{PL}/C_{RW}$ プロット (MKTプロット) である。実線は、最小自乗法により上式に近似したものである。近似した直線から、切片pの値として3.26と3.11が認められ、これらは動物プランクトンの値に近い。動物プランクトンでは $q \sim 0$ であったが、890 mの沈降粒子では $q = 0.236$ であり、堆積物では $q = 0.338$ まで増加する。

沈降粒子の粘土部分の含有量は、890 mの16%から水深の増加と共に増加し、3,240 mでは57%に、また堆積物では86%にまで増加する。それぞれの水深の沈降粒子について同様にプロットす

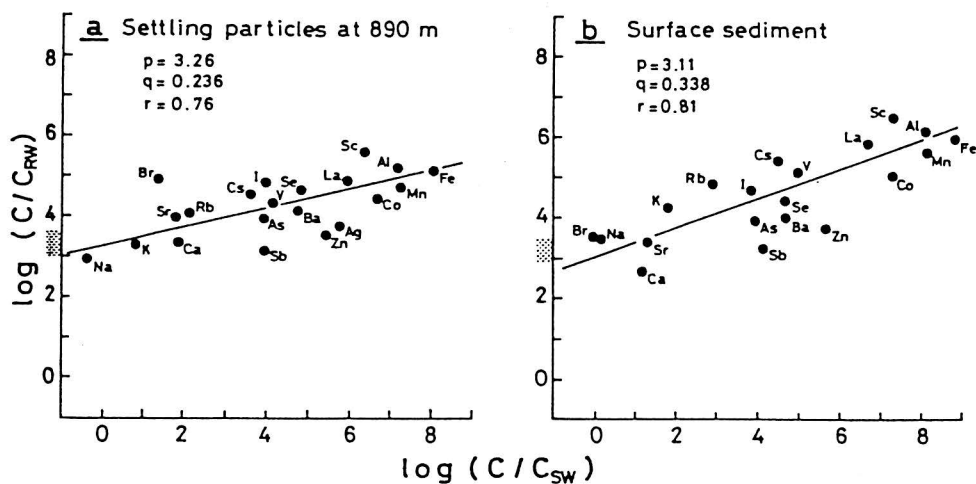


図17. 日本海盆東部の水深890mの沈降粒子 (a) と表層堆積物 (b) における平均海水組成に対する濃度比と平均河川水組成に対する濃度比との関係 (MKTプロット; Masuzawa et al., 1989)。



ると、q 値は粘土部分の含有量の増加にともなって増加するが、p 値はほぼ同じである。

以上のことから、生物源物質の元素組成をこの動物プランクトン組成で代表できるとすれば、沈降粒子は生物源物質と堆積物との混合物であり、堆積物の混合割合の増加により、p 値はほぼ一定であるが、q 値は生物源物質だけの零から、全部堆積物の0.34まで増加する。Mn や Ce などの除去性元素は、沈降粒子への濃縮の程度により、この一般性からのずれとして現れる。これは零次近似によるモデルであるが、プランクトン、沈降粒子、堆積物を統一にとらえるという利点があり、とりわけ p と q 値は海洋の粒子状物質を特徴づけるうえで有用な指標である。

## 7. 海洋堆積物の化学組成からみる海洋環境の変遷

### 7.1 海洋環境変遷の記録としての海洋堆積物

海洋堆積物は、海洋で起こった諸過程の産物が連続的に堆積したものであり、海洋環境の変動の連続的記録でもある。海洋環境の最も顕著な変化は、海水の酸化還元条件の変化である。現在の海洋環境では、多くの外洋水中には溶存酸素が存在するが、海洋中層の溶存酸素極小層では溶存酸素濃度の低下が認められ、生物生産の高い海域の海洋中層ではほとんど溶存酸素が無くなくなるところもある。さらに黒海、カリ

アコ海盆など安定な成層により鉛直混合が妨げられている海盆では、 $H_2S$ を含む深・底層水が出現している。化学元素の多くは複数の原子価を取り得るため、系の酸化還元電位の変化に応じて原子価を変え、その存在形態を変える。pH 8.2の海水中における酸化還元対の平衡 pE 値 (Turner et al., 1981) をみると、元素の酸化還元反応性に依存する酸化還元序列が認められる。どちらかの原子価をもつ元素が難溶性化学種であれば沈積が起こり堆積物への濃縮現象が、逆に可溶性化学種であれば溶脱現象が起こる。このように、堆積物中の化学元素の化学形態と含有量の鉛直変化から、堆積環境の化学的条件の変動、特に酸化還元条件の変動を、他の地質学的古生物学的手法とは独立に知ることが可能となる。しかし、ある深さの堆積物の化学組成は、海底表面での初生的沈積による当初の化学組成に、堆積後その深さまで埋没する間の続成過程での化学的変化が上乗せされる。堆積物の化学組成から堆積環境の化学的条件を知るためには、この続成過程での変化を何らかの形で評価することが必要である。

日本海のピストンコア試料 (表3、図2B) を用い、間隙水の化学組成を基に初期続成過程を評価すること、ならびに堆積物の段階的的分離法による主要成分の存在形態の分析と中性子放射化分析による微量元素の含有量の鉛直変化の解析から、氷期の海水準変動に

伴う大きな海況の変動が議論されている日本海 (氏家, 1982; 新井ら, 1980; 大場, 1989; Oba et al., 1991) の変遷を、過去数万年まで遡って以下に復元することにする (Masuzawa and Kitano, 1983b; 1984; 増澤ほか, 1994a; Masuzawa, 1995)。

## 7.2 硫化物態硫黄—硫化水素の指標—

海洋堆積物中における硫化物態硫黄の存在は、堆積過程に $H_2S$ が介在した証である。海底熱水活動の影響の無い場所での $H_2S$ の生成は、微生物的硫酸還元によるものであるが、 $H_2S$ の生成と硫化物態硫黄の沈積の仕方には、黒海のような含 $H_2S$ 底層水での初生的沈積と、初期続成過程での硫酸還元による沈積とが考えられ、この二者を区別するこ

とが必要である。

対馬海盆のM3コア (表4aのIII型) における間隙率、 $SO_4^{2-}$ 、 $H_2S$ 、全硫黄 ( $S_{tot}$ ; 残留間隙水の $SO_4^{2-}$ 量は補正されている)、有機態炭素 ( $C_{org}$ ) の鉛直分布を図18に示す。このコアでは現在硫酸還元が進行中であるが、 $S_{tot}$ はいくつかのピークを示しながら深さと共に増加する。これらのコアで過酸化水素可溶硫黄 ( $S_{H2O2}$ ) は $S_{tot}$ とほぼ等しい。 $S_{H2O2}$ は酸に不溶で過酸化水素に可溶な黄鉄鉱態硫黄であるので、これらのコア中で硫黄は大部分黄鉄鉱態で存在していることを示している。また、間隙水の $SO_4^{2-}$ は深さと共に指数関数的に減少しており、続成過程での硫酸還元が定常状態で進行中であると見なすことができる。

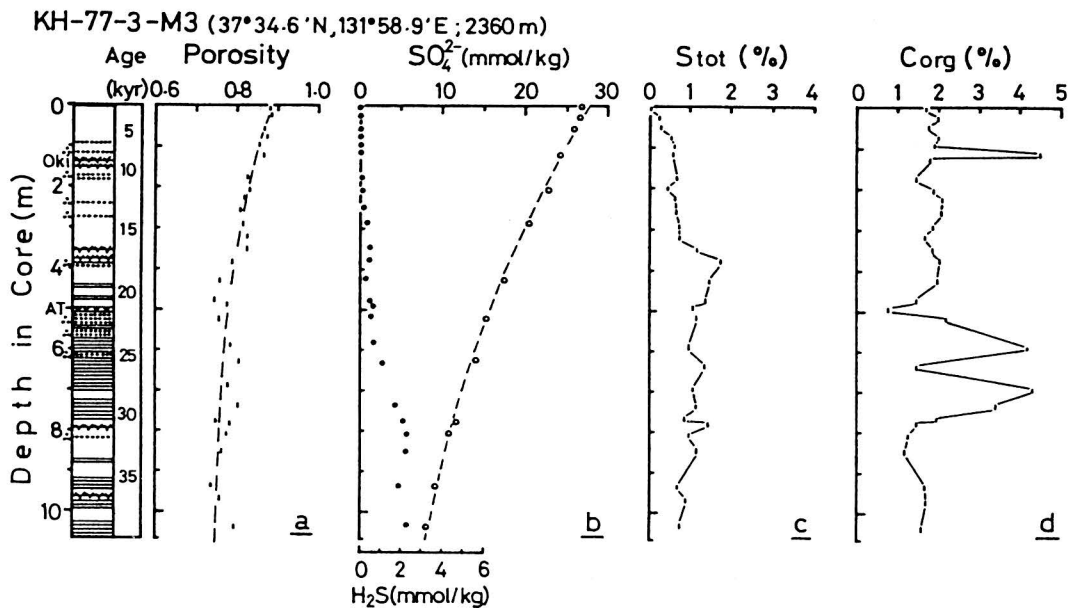


図18. 日本海対馬海盆のKH77-3-M3コアにおける間隙率 (a)、硫酸イオンと硫化水素 (b)、全硫黄 (c) と有機態炭素 (d) の鉛直分布 (Masuzawa and Kitano, 1983b)。

### 7.3 続成過程での硫化物態硫黄の沈積量の推定

初期続成過程での硫酸還元による反応と鉛直方向の物質輸送は、鉛直一次元での拡散方程式を解くことにより、定量的に評価することができる (Bernier, 1980)。その概要を図19にまとめた (Masuzawa and Kitano, 1983b)。堆積物固相と相互作用を持たない化学種である  $SO_4^{2-}$  の鉛直一次元での拡散方

程式は、図19の(1)式で与えられる。間隙率 (図18A) および  $SO_4^{2-}$  濃度 (図18B) の鉛直変化は破線で示されるように、それぞれ(4)式と(5)式で近似される。(1)式の硫酸還元速度Rは、  
 仮定(1) 間隙率の鉛直分布が定常状態にある(6式)、  
 仮定(2)  $SO_4^{2-}$  の濃度分布が定常状態にある(7式)、  
 仮定(3) 地層抵抗係数の逆数が間

#### ESTIMATION OF SULFATE REDUCTION RATE ( R )

$$\frac{\partial(\phi C)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (-\phi D_s \frac{\partial C}{\partial z}) - \frac{\partial}{\partial z} (\phi v C) - \phi R \quad (1)$$

$$D_s = \frac{D_o}{\phi^F} \quad (2)$$

$$F = \phi^{-n} \quad (3)$$

$$C = C_o \exp(\alpha z) \quad (4)$$

$$\phi = \phi_\infty + (\phi_o - \phi_\infty) \exp(\beta z) \quad (5)$$

Assumptions:

$$1) \partial\phi / \partial t = 0 \quad (\phi v = \text{const.}) \quad (6)$$

$$2) \partial C / \partial t = 0 \quad (7)$$

$$3) n = 3 \quad (8)$$

$$R = \left\{ D_o [\alpha\phi + 2\beta(\phi - \phi_\infty)] - \frac{\phi_o v_o}{\phi} \right\} \alpha C \quad (9)$$

$$D_o(0^\circ C) = 5.00 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \quad (\text{Li and Gregory, 1974})$$

#### ESTIMATION OF DIAGENETICALLY-DEPOSITED

#### SULFIDE-SULFUR ( ΣS )

Assumptions:

4) Hydrogen sulfide generated through diagenetic sulfate reduction has reacted "instantaneously" with the sediments.

5) R has been maintained throughout the deposition of the core.

$$\Sigma S = \int_0^t \frac{\phi R}{(1-\phi) \rho_s} dt \quad (10)$$

$$= \int_0^z \frac{\phi R}{g_s} dz \quad (11)$$

$$= -\frac{D_o \alpha}{g_s} (\phi_o^2 C_o - \phi^2 C) + \frac{\phi_o v_o}{g_s} (C_o - C) \quad (12)$$

図19. 初期続成過程における硫酸還元速度と硫酸還元による還元態硫黄の沈積量の推定 (Masuzawa and Kitano, 1983b)。

隙率の3乗で近似できる (8式)、の3つの仮定を置くことにより、(9) 式で与えられる。

平均質量堆積速度  $g_s$  は、堆積物固相の密度を  $r_s$  とするとき、年代の分かった層準まで  $r_s (1 - \Phi)$  を積分し、その年代で除することにより求められる。 $r_s$  は泥質堆積物に対しては  $2.67 \text{ g/cm}^3$  である (Manheim and Waterman, 1974)。また鉛直移流速度  $n$  は  $g_s / r_s (1 - \Phi)$  で与えられる。AT 火山灰 (21,000 ~ 22,000yr B. P.) が、L4 コアではコアの最下端 (495 cm) に想定され、M3 コアでは 495 ~ 507 cm 層に見いだされ、平均質量堆積速度としてそれぞれ  $0.0112$  と  $0.0113 \text{ g/cm}^2/\text{yr}$  である。 $0^\circ \text{C}$ 、希薄溶液における  $\text{SO}_4^{2-}$  の  $D_0$  値 (Li and Gregory, 1974) を用いることにより、(9) 式から硫酸還元速度  $R$  の鉛直分布を求めることができる。硫酸還元速度  $R$  は、もし間隙率の鉛直変化を考慮せずコアを通しての平均間隙率と平均移流速度を用いた場合には、考慮した場合に比べ、L4 コアではコアトップでは 67%、コア下端では 89% となり、かなり大きなずれとなる。

初期続成過程での硫酸還元による硫化物態硫黄沈積量 ( $\Sigma S$ ) の鉛直分布は、定常状態と見なせる現在の外挿として、

仮定 (4) 続成過程の硫酸還元により生成した  $\text{H}_2\text{S}$  は、堆積物と“ただちに”反応し硫化物態硫黄として固定される、

仮定 (5) 推定された硫酸還元速度

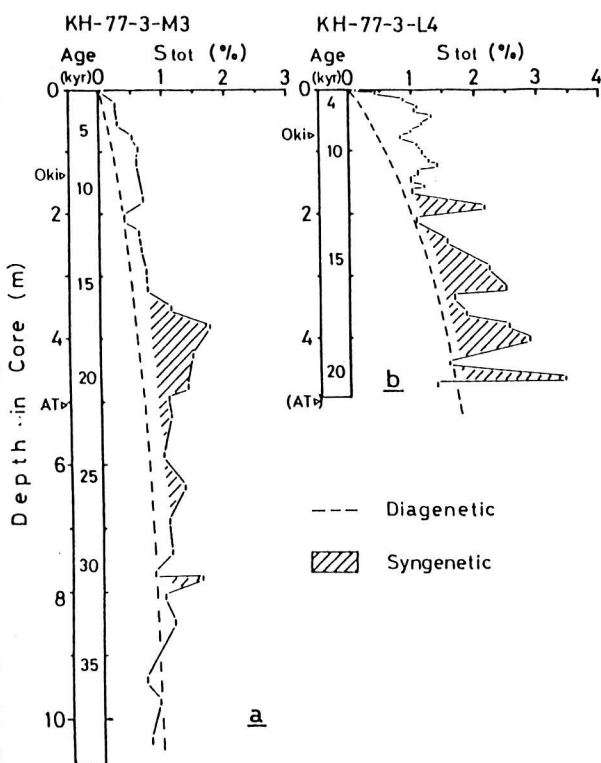


図 20. 日本海対馬海盆の M3 コア (a) および大和海盆の L4 コア (b) における全硫黄 (実線) と続成過程での硫酸還元による硫化物態硫黄沈積量の推定値 (破線) との比較 (Masuzawa and Kitano, 1983b). 斜線部は含硫化水素底層水存在下での硫化物態硫黄の初生的沈積を示す。

の鉛直分布がコアの堆積期間を通して保たれる、

という 2 つの仮定を置くことにより、(12) 式で求められる (図 19)。

M3 と L4 コアにおける  $S_{\text{tot}}$  と  $\Sigma S$  との比較を図 20 に示す。両方のコアにおいて、 $\Sigma S$  は  $S_{\text{tot}}$  の変動の谷を結ぶよう曲線となっている。このことから、M3 と L4 コアにおける  $S_{\text{tot}}$  は、 $\Sigma S$  で示される初期続成過程の硫酸還元によって沈積したものと、 $\Sigma S$  を超えてピークをなす初期続成過程以外の過程による沈

積とからなると考えられる。

#### 7.4 硫化物態硫黄の初生的沈積

日本海盆北部のL4' コアと日本海盆中央部のM5 コアにおける、 $S_{tot}$  と  $C_{org}$  の鉛直分布を図21に示す。L4' コアでは、120~232 cm 層 (An-Ia, Ib, Ic) と 474~505 cm 層 (An-II) に5%にも達する突然かつ高濃度の  $S_{tot}$  の沈積が見いだされ、またM5 コアでも321 cm 以深に、最高4.2%にも達する高濃度の沈積 (An-Ia, Ib, Ic) が見いだされた。この  $S_{tot}$  はM3 コアやL4 コアと同様、大部分野イチゴ状黄鉄鉱として存在している。L4' コアは、間隙水の  $SO_4^{2-}$  濃度が低下しないことから、初期続成過程での硫酸還元が起こっていないこと (図4のI型)、M5 コアでは間隙水の  $SO_4^{2-}$  濃度が直線的に減少し、コア中層まで厚いマンガン還元層があるので、硫酸還元はコア下部で起こっていること、が考えられる (図4のII型)。L4' コ

アとM5 コアの  $S_{tot}$  のプロファイルは、相互に極めてよく対比できる。このことから、L4' コアとM5 コアにおける突然かつ高濃度の硫化物態硫黄の沈積は、初期続成過程によらない初生的沈積によるものである。

図22に現海洋における、溶存酸素極少層に関係する堆積物と、含 $H_2S$ 底層水のある海盆 (黒海、カリヤコ海盆) の堆積物中の  $S_{tot}$  量と直上底層水中の溶存酸素 (DO) もしくは  $H_2S$  濃度との関係を両対数図で示す。記号は表層堆積物の値であり、上向きのバーはコア中の濃度範囲を示す。DO 極少層堆積物の表層では、DOの低下と共に  $S_{tot}$  が0.03%から1%あたりまで増加しているが1%を超えていない。多くのコア中では1%近くまで増加しているが1.5%を超える例は少ない。一方含 $H_2S$ 海盆では、多くのコアが1.5~2.5%と高い  $S_{tot}$  を示し、コア中ではさらに増加している。このように、有酸素底層水と含 $H_2S$ 底層

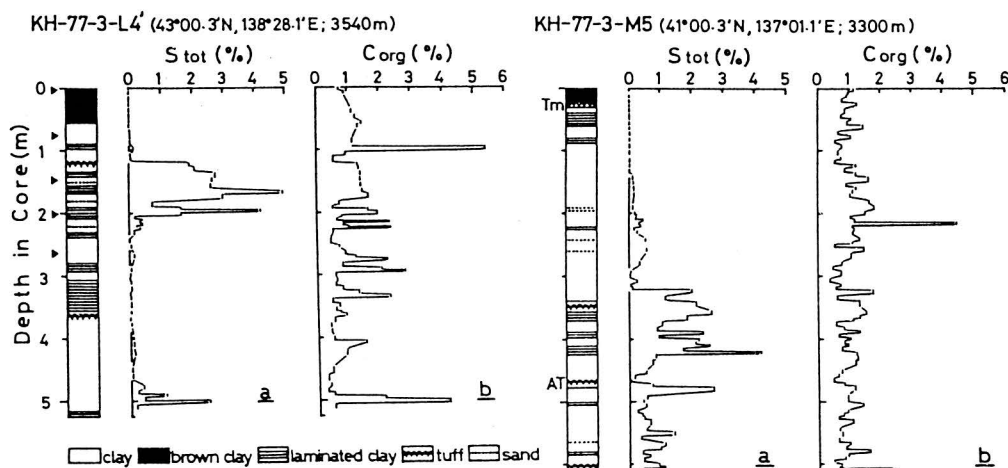


図21. 日本海盆北部のL4' コア (I型; 左) と中央部のM5 コア (II型; 右) における岩相、全硫黄と有機態炭素の鉛直分布 (Masuzawa and Kitano, 1984)。

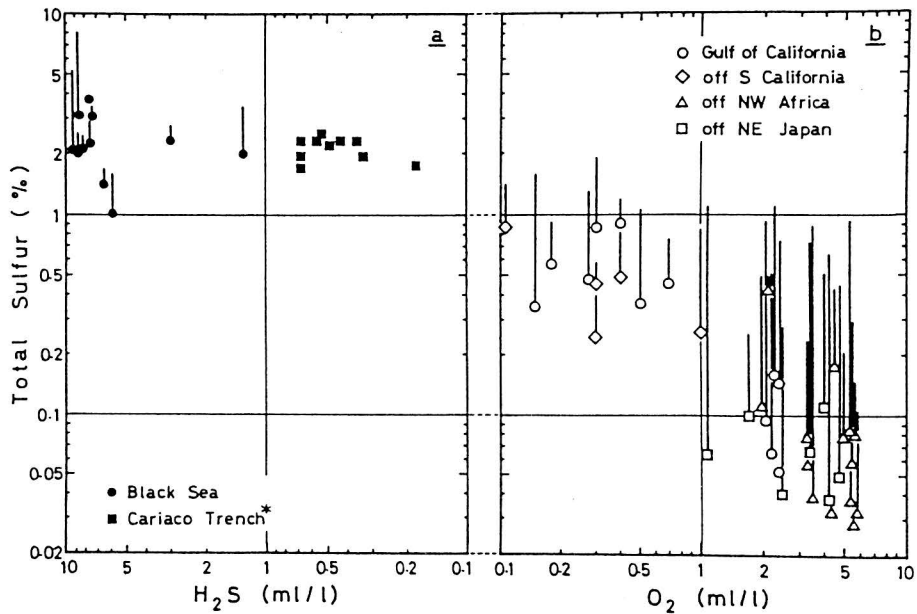


図22. 無酸素海盆堆積物 (a) および溶存酸素極少相周辺堆積物 (b) における全硫黄含有量と直上底層水中の硫化水素あるいは溶存酸素濃度との関係 (増澤, 1984)。記号はコア最上部における濃度をまた鉛直の棒がコアを通しての濃度領域を示す。

水とでは、 $S_{tot}$  の濃度レベルとその鉛直分布が明瞭に異なる。このことから、L4' コアとM5コアで見いだされた突然かつ高濃度の  $S_{tot}$  の沈積は、含  $H_2S$  底層水からの初生的沈積によるものである。M5 コアの 468 cm 層に AT 火山灰が見いだされ、An-I は最終氷期に相当する。一方、大和海盆の L4 コアと対馬海盆の M3 コアにおける  $\Sigma S$  を超える  $S_{tot}$  のピークの時代も、AT 火山灰層の対比から最終氷期に相当する。このことから、現在は高濃度の  $D_0$  を含む日本海で、最終氷期に含  $H_2S$  底層水が出現したと結論される。

これまで述べてきた硫化物態硫黄の沈積を図23に模式的に示す。Aは  $S_{tot}$  の沈積が起こらない場合、Dは初期続成過程の硫酸還元による場合、Cは含  $H_2S$

底層水の下での初生的沈積、Fはそれに初期続成過程の沈積が加算された場合 (C + D)、Bは含  $H_2S$  底層水の一時的出現による場合 (L4' コア、M5 コア)、

#### FIXATION OF SULFIDE-SULFUR

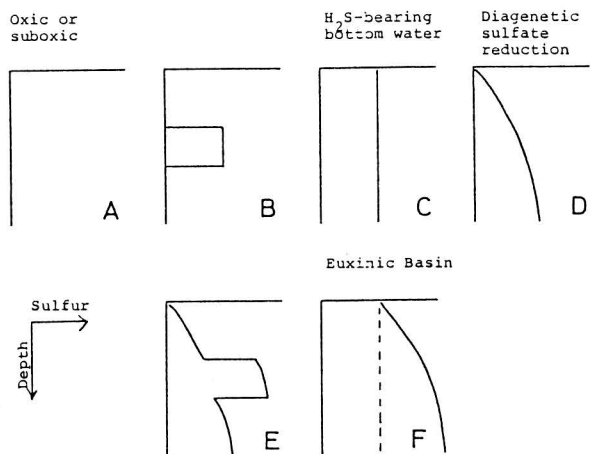


図23. 異なる酸化還元条件下での海洋堆積物への硫化物態硫黄の沈積の模式図 (増澤, 1984)。

Eは初期続成過程の沈積に含 $H_2S$ 底層水の一時的出現が加算された場合 (D + B; L4コア、M3コア) である。また、堆積物中の黄鉄鉱の存在は直ちに含 $H_2S$ 底層水の出現を意味するものではない (D)。図23に示すように、間隙水の化学組成からの初期続成過程の評価および堆積物  $S_{tot}$  の濃度と鉛直分布から、 $H_2S$ の存在の指標である硫化物態硫黄の沈積に対し、初生的沈積と続成過程での沈積とを区別することが可能である。

### 7.5 マンガン酸化物－溶存酸素の指標－

マンガンはD0の存在下ではMn (IV) 酸化物が安定でこれが難溶性のため沈積し、D0が無くなるとMn (II) に還元されて可溶化されることから、Mn (IV) 酸化物の存在は堆積過程におけるD0の介在の証となる。

図24に日本海盆北部のL4' コアにお

けるマンガンの状態別存在量の鉛直分布を示す。全マンガン含有量は0.06～2.42%で著しく変動しているが、存在形態別に見ると、アルミノ珪酸塩態マンガン (斜線部) は0.037～0.093%と低くまた鉛直にほぼ一様であるのに対し、表面酸化層 (0～57 cm) での主としてMn (IV) 酸化物である易還元性マンガン (黒色部) での1.3%にも達する濃縮と、最高2.4%にも達する厚さ1～2 cmの薄層をなす主として炭酸塩態Mn (II) である酢酸可溶性マンガン (白色部) としての濃縮が数層みとめられ、ここではCaとMgを含むMn炭酸塩として濃縮している。これらの炭酸塩態Mnのピークは、ちょうど $S_{tot}$ と $C_{org}$ の谷に相当し、酸化的条件下での沈積を示している (図21)。

日本海のL4'、M5、L4 コアの表面酸化層およびL4' コア中の高炭酸塩態Mn薄層における頁岩規格化希土類元素パ

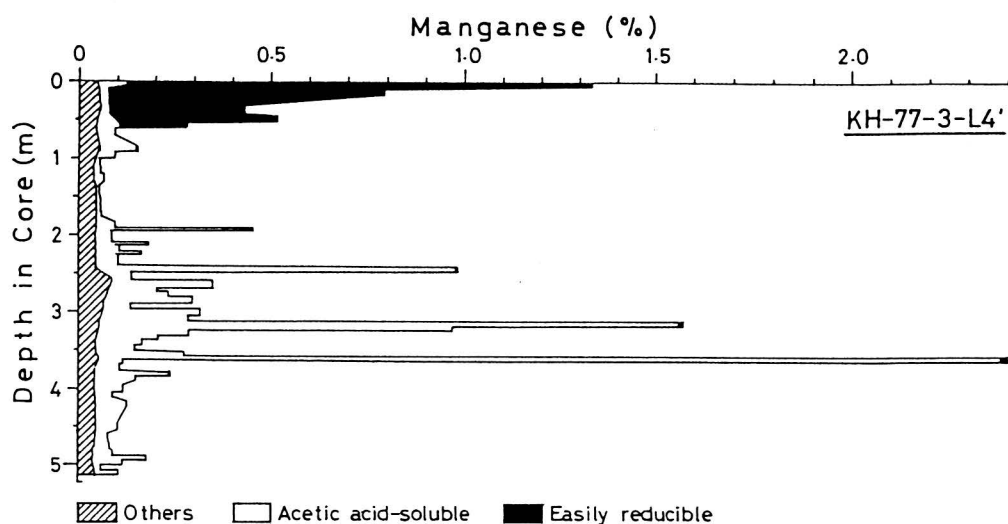


図24. 日本海盆北部のL4' コアにおけるマンガンの形態別存在量の鉛直分布 (増澤ほか、1994a)。

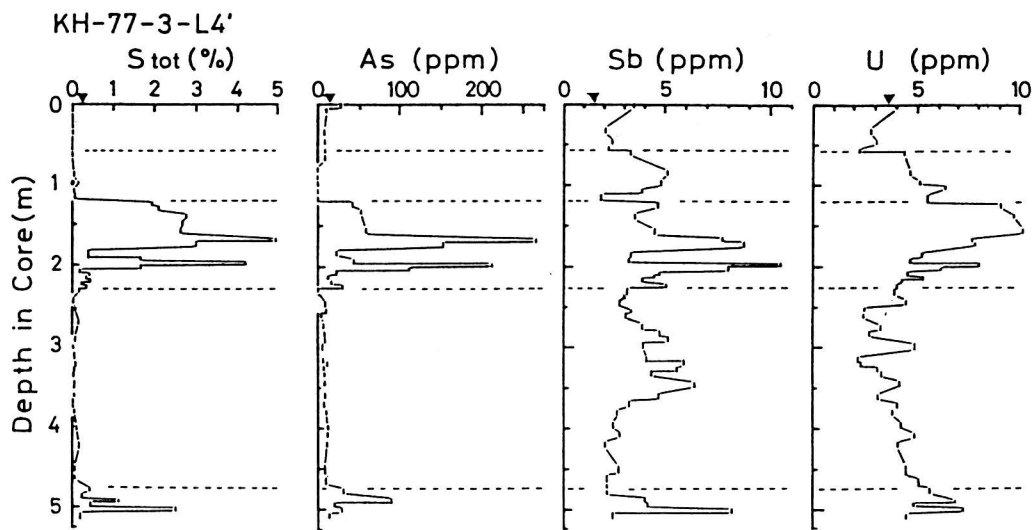


図25. 日本海盆北部のL4' コアにおける全硫黄、As、SbとUの鉛直分布(増澤ほか, 1994a)。

ターンを見ると、1地点の表面酸化層で明瞭なCeの正異常がみとめられ、4層の高炭酸塩態Mn薄層中2層でも明瞭なCeの正異常を示して、溶存酸素存在下での沈積を示す。これらのことは、最高2.4%にも達し現在炭酸塩態である高Mn薄層へのMnの濃縮が、最初D0存在化の堆積物表層でMn(IV)酸化物として沈積したものが、その後の続成過程でMn(II)に還元され、一部は溶脱されたが大部分は現在見いだされているように炭酸塩としてその場所に固定されたものと考えられる。

以上のことからMnの濃縮層は、Mn(IV)酸化物としての沈積のみならず $C_{org}$ や $S_{tot}$ 濃度が低くCeの正異常を伴うような炭酸塩態Mn(II)としての沈積層もまた、初生的Mn(IV)酸化物としての沈積を示し、D0の存在の指標となる。

## 7.6 アンチモン、ウラン、ヒ素

アンチモン、ウラン、ヒ素は、酸化

還元対の還元形化学種が難溶性化合物を形成する元素であるが、その平衡pE値がMn(IV)/Mn(II)とS(VI)/S(-II)のpE値の間にあり、この順で低下している(Turner et al., 1981)。図25にL4'コアにおける $S_{tot}$ とAs、Sb、Uの鉛直分布を示す。

As含有量は、頁岩中の平均値13 ppm(Turekian and Wedepohl, 1961)に対し最高268 ppmに達しその鉛直分布は $S_{tot}$ に極めてよく似ている。これはAsが難溶性硫化物を形成することから、Asの著しい濃縮が黄鉄鉱の沈積に伴って起こり、この著しいAsの沈積は野イチゴ状黄鉄鉱の初生的沈積に伴って海水から沈積したものと考えられる。

SbとUは、高硫黄層(An-I, II)でも高い濃度を示すが、低硫黄層でも高い濃度を示す場合がある。平衡pE値はMn > Sb > U > As > Sの順であり、還元形化学種であるSb(III)とU(IV)は難溶性水酸化物を形成して沈積することか



ら、硫酸還元が起こるよりはpE値が高い弱還元的条件下においても、SbとUの沈積と濃縮が起こりうることを意味する。言い替えれば、SbそしてUの沈積はMn(IV)還元段階と硫酸還元段階との中間の還元段階に相当し、そのような弱還元的条件の指標とすることができよう。

### 7.7 日本海の酸化還元環境の変遷

日本海盆北部のL4' コアにおける $\Delta$ Sb +  $\Delta$ U +  $\Delta$ Asの鉛直分布を図26に示す。 $\Delta$ は観測値からこのコアにおける濃度の最低値 (Sb = 1.8 ppm; U = 2.2 ppm; As = 3.7 ppm) をアルミノ珪酸塩に由来するものとして差し引いたものである。図26から、 $\Delta$ Asが卓越する層準、 $\Delta$ Sb $\sim$  $\Delta$ U $>$  $\Delta$ Asである層準、および $\Delta$ Sb $>$  $\Delta$ Uである層準を識別でき、系の酸化還元段階はこの順で

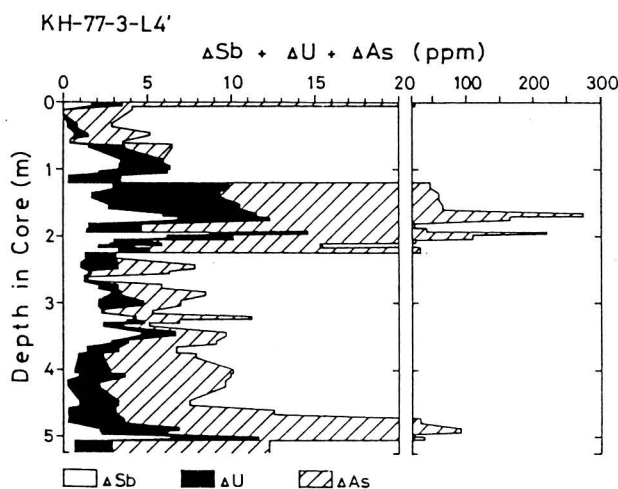


図26. 日本海盆北部のL4' コアにおける $\Delta$ Sb +  $\Delta$ U +  $\Delta$ Asの鉛直分布 (増澤ほか、1994a)。

高くなり、それぞれ、硫化水素存在下、下位弱還元段階、上位弱還元段階に相当する。

以上の結果を模式的にまとめた過去35,000年にわたる日本海底層水の酸化還元条件の変遷を図27に示す。L4' コアの年代は、有機態炭素のAMS<sup>14</sup>C年代 (Masuzawa, 1995) によった。図27に示されているように、次の4段階の酸化還元段階とその変遷を認めることができる：

- (i) 現在のように底層水に溶存酸素が存在する酸化的環境 (oxic)、
- (ii) 溶存酸素が少ないかあまり無く、Sbの沈積がおこる弱還元的環境 (suboxic-1)、
- (iii) SbおよびUの沈積がおこる(ii)より還元的な弱還元的環境 (suboxic-2)、
- (iv) 底層水に硫化水素が出現する強還元的環境 (euxinic)。

図27から、過去35,000年にわたる日本海の底層水の酸化還元条件の変遷は、次のように推定される：

時代4 (35,000年前頃)：底層水に硫化水素が出現した (An-II)。

時代3 (34,000~27,000年前頃)：続成過程での硫酸還元も起こらない程度には酸化的であったが、酸化的環境と弱還元的環境を何度か繰り返していた。

時代2 (27,000~13,000年前頃)：底層水に硫化水素が出現した (An-I)。

時代1 (13,000年前頃から現在)：前半は時代3の還元条件よりは還元的な弱還元的環境にあり、後半は現在の酸

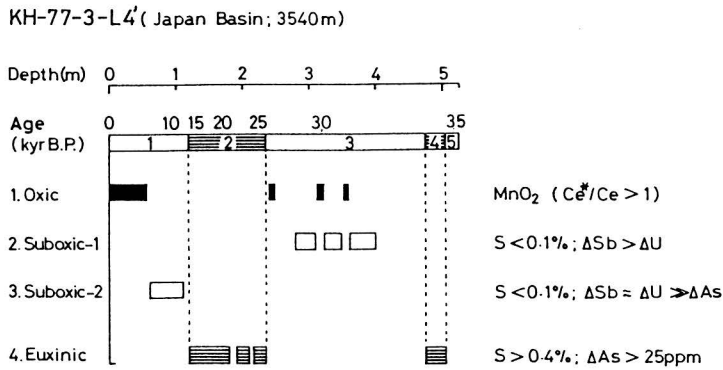


図27. 日本海盆北部のL4' コアでの元素の化学形態別存在量に基づく過去35000年間の日本海底層水における酸化還元環境の変遷 (増澤ほか, 1994a; Masuzawa, 1995).

化的環境となった。

このように、堆積物コアの複数の原子価を持つ主要成分および微量成分の化学組成から、その堆積した環境の酸化還元条件の変遷の推定が可能となった。

## 8. おわりに

6.3節で述べた粒子の沈降過程での挙動に基づく元素の振舞いからは、海洋環境における元素の循環は大きく2つのグループに分けられよう。第一は難反応性元素に示される沈降粒子-堆積物を通してほぼ地殻のMe/Al比を保持している、陸源のアルミノ珪酸塩粒子に取り込まれていると考えられる部分で、海洋に持ち込まれても部分的には変質を起こしても大部分は海水とほとんど反応することなく堆積物に持ち込まれ埋没する。これを不活性循環と呼ぶことができる。もうひとつは、生物性あるいは除去性元素に示される部分で海洋の生物生産と分解に、あるいは海水中もしくは海底での沈積物の形

成と分解に乗って活発に反応し循環するもので、これを活性循環と呼ぶことができよう。これまで述べてきたように、生物性活性循環が海洋における物質循環の大動脈であり、栄養塩類のみならず微量元素にわたるこの循環の定量的解明が必要である。その中でも特に、難反応性元素の活性循環への関与の解明が、一つの重要な研究課題となろう。

## 参考文献

- 新井房夫・大場忠道・北里洋・堀部純男・町田洋 (1981) 後期第四紀における日本海の古環境—テフクロクロノロジー、有孔虫群集解析、酸素同位体比法による—。第四紀研究, 20, 209-230.
- Andrews, D. and A. Bennett (1981) Measurements of diffusivity near the sediment-water interface with a fine-scale resistivity probe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2169-2175.
- Archie, G.E. (1942) The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *J. Petrol. Tech.*, 5, 1-8.
- Bender, M.L., W. Martin, J. Hess, F. Sayles, L. Ball and C. Lambert (1987) A whole-

- core squeezer for interfacial pore-water sampling. *Limnol. Oceanogr.*, **32**, 1214-1225.
- Ben-Yaakov, S. (1973) pH buffering of pore water of recent anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 86-94.
- Berger, W.H. (1976) Biogenous deep sea sediments: Production, preservation and interpretation. In: *Chemical Oceanography, Vol. 5*, J.P. Riley and R. Chester, eds., Academic Press, London, pp. 265-388.
- Berner, R.A. (1977) Stoichiometric models for nutrient regeneration in anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 781-786.
- Berner, R.A. (1978) Sulfate reduction and the rate of deposition of marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **37**, 492-498.
- Berner, R.A. (1980) *Early Diagenesis-A Theoretical Approach*. Princeton University Press, Princeton. 241pp.
- Berner, R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim Cosmochim. Acta*, **48**, 605-615.
- Boyce, R.E. (1968) Electrical resistivity of modern marine sediments from the Bering Sea. *J. Geophys. Res.*, **73**, 4759-4766.
- Brewer, P.G., Y. Nozaki, D.W. Spencer and A.P. Fleer (1980) Sediment trap experiments in the deep North Atlantic: isotopic and elemental fluxes. *J. Mar. Res.*, **38**, 703-728.
- Broecker, W.S. and T. Takahashi (1978) The relationship between lysocline depth and *in situ* carbonate ion concentration. *Deep-Sea Res.*, **25**, 65-95.
- Bruevich, S.V., E. Z. Kulik, O.K. Bordovskii, E. D. Zaicheva, O. B. Shishkina and H. D. Starikova (1966) The chemistry of the interstitial solutions of the Pacific sediments. In: *The Chemistry of the Pacific Ocean*, S.V. Bruevich, ed., Nauka, Moscow, pp. 263-358 (in Russian).
- Chester, R. (1990) *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, London, 698pp.
- Cronan, D.S. (1976) Manganese nodules and other ferro-manganese oxide deposits. In: *Chemical Oceanography, Vol. 5*, J.P. Riley and R. Chester, eds., Academic Press, London, pp. 217-263.
- Davies, T.A. and D.S. Gorsline (1976) Oceanic sediments and sedimentary processes. In: *Chemical Oceanography, Vol. 5*, J.P. Riley and R. Chester, eds., Academic Press, London, pp. 1-80.
- Dymond, J., M. Lyle, B. Finney, D.Z. Piper, K. Murphy, R. Conard and N. Piasias (1984) Ferromanganese nodules from MANOP sites H, S, and R - Control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 931-949.
- Elderfield, H. (1976) Hydrogenous materials in marine sediments; excluding manganese nodules. In: *Chemical Oceanography, Vol. 5*, J.P. Riley and R. Chester, eds., Academic Press, London, pp. 137-215.
- Elderfield, H., C. J. Hawkesworth, M. J. Greaves and S.E. Calvert (1981) Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 523-528.
- El Wakeel, S.K. and J.P. Riley (1961) Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1562-1565.
- Froelich, P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D.C. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard (1979) Early diagenesis of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1075-1090.
- Gieskes, J.M. (1983) The chemistry of interstitial waters of deep sea sediments: Interpretation of Deep Sea Drilling data. In: *Chemical Oceanography, Vol. 8*, J.P. Riley and R. Chester, eds., Academic Press,

- London, pp. 221-269.
- Goldberg, E. D. and G. O. S. Arrhenius (1958) Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**, 153-212.
- Goldberg, E. D., M. Koide, R. A. Schmitt and R. H. Smith (1963) Rare-earth distributions in the marine environment. *J. Geophys. Res.*, **68**, 4209 - 4217.
- Goldhaber, M. B. and I. R. Kaplan (1974) The sulfur cycle. In: *Marine Chemistry, The Sea, Vol. 5*, E. D. Goldberg, ed., Wiley-Interscience, New York, pp. 569-655.
- 浜口博 (1938) 深海底土の化学的研究 (其一) 深海底土のラチウム含量 (第一報). *日本化学雑誌*, **59**, 171-177.
- Hartmann, M., P. Muller, E. Suess and C. H. van der Weijden (1973) Oxidation of organic matter in recent marine sediments. "Meteor" *Forschungs. Ergeb. Reihe C*, **12**, 74-86.
- Hartmann, M., P. Muller, E. Suess and C. H. van der Weijden (1976) Chemistry of Late Quaternary sediments and their interstitial waters from the NW African continental margin. "Meteor" *Forschungs. Ergeb. Reihe C*, **24**, 1-67.
- Howarth, R. W. (1979) Pyrite: Its rapid formation in salt marsh and its importance in ecosystem metabolism. *Science*, **203**, 49-51.
- Hurd, D. C. and F. Theyer (1975) Changes in the physical and chemical properties of biogenic silica from the Central Equatorial Pacific: I. Solubility, specific surface area, and solution rate constants of acid-cleaned samples. In: *Analytical Methods in Oceanography*, T. R. P. Gibb, Jr., ed., Adv. Chem. Ser. **147**. Am. Chem. Soc., pp. 211-230.
- 石橋雅義・原田保男 (1938) 海洋に関する化学的研究 (第二報) 太平洋深海底土壌、所謂 Red Clay 及び Radiolarian Ooze の化学組成に就いて. *日本化学雑誌*, **59**, 569-575.
- Jahnke, R. A. (1988) A simple, reliable, and inexpensive pore-water sampler. *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 483-487.
- Kastner, M. (1981) Authigenic silicates in deep-sea sediments: Formation and diagenesis. In: *The Oceanic Lithosphere, The Sea, Vol. 7*, C. Emiliani, ed., Wiley-Interscience, New York, pp. 915-980.
- 加藤義久 (1981) 海洋堆積物の初期続成過程における間隙水の地球化学的研究. 東海大学学位論文, 128pp.
- Kato, Y., M. Tanase, H. Minami and S. Okabe (1995) Remineralization of transition elements in pore water of continental slope sediments. In: *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*, H. Sakai and Y. Nozaki, eds., TERRAPUB, Tokyo, pp. 385-405.
- Kennett, J. (1982) *Marine Geology*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 813pp.
- 木越邦彦 (1976) 放射性炭素による年代測定. 本田雅健編, 宇宙地球化学, 新実験化学講座 10, 丸善, pp. 337-352.
- Kobayashi, J. (1960) A chemical study of the average quality and characteristics of river waters of Japan. *Ber. Ohara Inst. Landwirt. Biol.*, **11**, 313-357.
- 小村和久 (1981) 非破壊 $\gamma$ 法による年代測定. *考古学と自然科学*, **14**, 1-24.
- 小林和男 (1977) *海洋底地球科学*. 東京大学出版会, 312pp.
- Kriukov, P. A. and F. T. Manheim (1982) Extraction and investigative techniques for study of interstitial waters of unconsolidated sediments: A review. In: *The Dynamic Environment of the Ocean Floor*, K. A. Fanning and F. T. Manheim, eds., Lexington Books, Lexington, pp. 3-26.
- Krom, M. D. and R. A. Berner (1980) Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **25**, 797-806.
- Li, Y.-H. (1982) A brief discussion on the mean oceanic residence time of elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2671-2675.
- Li, Y.-H. and S. Gregory (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**,

- 703-714.
- Libes, S. M. (1992) *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. John Wiley & Sons, New York, 734pp.
- Lindsay, W. L. (1979) *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons, New York, 449pp.
- 町田洋・新井房夫 (1988) 日本列島周辺の深海底に分布するテフラ. *第四紀研究*, **26**, 227-242.
- 町田洋・新井房夫 (1992) *火山灰アトラス*. 東京大学出版会, 276pp.
- Manheim, F. T. (1966) A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, **550-C**, 256-261.
- Manheim, F. T. (1968) Disposable syringe techniques for obtaining small quantities of pore water from unconsolidated sediments. *J. Sediment. Petrol.*, **38**, 666-668.
- Manheim, F. T. (1974) Comparative studies on extraction of sediment interstitial waters: Discussion and comment on the current state of interstitial water studies. *Clays Clay Mineral.*, **22**, 337-343.
- Manheim, F. T. (1976) Interstitial waters of marine sediments. In: *Chemical Oceanography, Vol. 6*, J. P. Riley and R. Chester, eds., Academic Press, London, pp. 115-186.
- Manheim, F. T. and J. L. Bishoff (1969) Geochemistry of pore waters from Shell Oil Company drill holes on the continental slope of the northern Gulf of Mexico. *Chem. Geol.*, **4**, 63-82.
- Manheim, F. T. and K. M. Chan (1974) Interstitial waters of Black Sea sediments: New data and review. In: *The Black Sea*, E. T. Degens and D. A. Ross, eds., Am. Assoc. Petrol. Geol., Tulsa, pp. 155-180.
- Manheim, F. T. and F. L. Sayles (1974) Composition and origin of interstitial waters of marine sediments, based on Deep Sea Drill cores. In: *Marine Chemistry, The Sea, Vol. 5*, E. D. Goldberg, ed., Wiley-Interscience, New York, pp. 527-568.
- Manheim, F. T. and L. S. Waterman (1974) Diffusimetry (diffusion coefficient estimation) on sediment cores by resistivity probe. *Init. Rep. Deep Sea Dril. Proj.*, **22**, 663-670.
- Martens, C. S., R. A. Berner and J. K. Rosenfeld (1978) Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. 2. Nutrient regeneration and phosphate removal. *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 605-617.
- Martin, J.-M. and M. Meybeck (1979) Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, **7**, 173-206.
- 増澤敏行 (1983) 日本海底層水の酸化還元環境の変遷. *月刊海洋科学*, **15**, 68-77.
- 増澤敏行 (1985) 堆積物の初期続成過程と物質の回帰. 梶浦欣二郎編, *海洋の動態*, 恒星社恒星閣, pp. 295-307.
- 増澤敏行 (1986a) 間隙水分析. 日本海洋学会編, *沿岸環境調査マニュアル, 底質・生物篇*, 恒星社厚生閣, pp. 74-79.
- 増澤敏行 (1986b) 海洋環境におけるマンガンの濃縮過程. *月刊地球*, **8**, 321-326.
- Masuzawa, T. (1987) Early diagenesis in deep-sea sediments of the Japan Sea: Type, controlling factor, and diffusive flux. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **35**, 249-267.
- 増澤敏行 (1987) 北西太平洋域における初期続成過程の研究の現状と課題. *月刊海洋科学*, **19**, 679-684.
- 増澤敏行 (1991) 日本近海海底の堆積物と黄砂. 名古屋大学水圏科学研究所編, *大気水圏の科学-黄砂*, 古今書院, pp. 216-225.
- Masuzawa, T. (1995) Development of euxinic bottom waters in the Japan Sea during the Last Glacial Period. Abstracts of the 5th Int. Conf. Paleoceanography, Halifax, Canada, 52.
- Masuzawa, T., S. Kanamori and Y. Kitano

- (1980) The reversible effect of temperature on the chemical composition of interstitial water of marine sediment. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **36**, 68-72.
- Masuzawa, T., Y. Kato, S. Nakashima and S. Nagao (1991) An *in situ* pore water squeezer for obtaining pore waters at multi-depths in marine sediments. In: *Proc. 3rd Int. Symp. Adv. Nucl. Energy Res. -Global Environment and Nuclear Energy*, M. Ichikawa, ed., Japan Atomic Energy Research Institute, Tokyo, pp. 258-261.
- 増澤敏行・北川浩之・半田暢彦 (1991) 潜水調査船用現場間隙水抽出装置による相模湾初島沖海底生物群集からの間隙水の採集: その2 (「しんかい2000」第521潜航). 第7回「しんかい2000」研究シンポジウム報告書, 7-15.
- Masuzawa, T. and Y. Kitano (1982) Sulfate reduction and sulfur fixation in sediment of a historically meromictic lake, Lake Suigetsu, Japan. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **38**, 21-27.
- Masuzawa, T. and Y. Kitano (1983a) Interstitial water chemistry in deep-sea sediments from the Japan Sea. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **39**, 171-184.
- Masuzawa, T. and Y. Kitano (1983b) Sulfate reduction and sulfide deposition in deep-sea sediments from the south-western Japan Sea. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **39**, 251-258.
- Masuzawa, T. and Y. Kitano (1984) Appearance of H<sub>2</sub>S-bearing bottom waters during the last glacial period in the Japan Sea. *Geochem. J.*, **18**, 167-172.
- Masuzawa, T. and M. Koyama (1989) Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 503-506.
- Masuzawa, T., M. Koyama and M. Terazaki (1988) A regularity in trace element contents of marine zooplankton species. *Mar. Biol.*, **97**, 587-591.
- Masuzawa, T., S. Noriki, T. Kurosaki, S. Tsunogai and M. Koyama (1989) Compositional change of settling particles with water depth in the Japan Sea. *Mar. Chem.*, **27**, 61-78.
- 増澤敏行・高松武次郎・川嶋宗継・小山睦夫 (1994a) 日本海最終氷期前後の環境変動と堆積物コアの微量元素組成. 京都大学原子炉実験所テクニカルレポート, **393**, 41-48.
- 増澤敏行・小山睦夫・寺崎誠 (1994b) 海洋生物における微量元素組成の規則性. 京都大学原子炉実験所テクニカルレポート, **393**, 49-60.
- 松本英二 (1986) 堆積年代測定. 日本海洋学会編, 沿岸環境調査マニュアル, 底質・生物篇, 恒星社厚生閣, pp. 37-42.
- Matsunaga, K. and N. Handa (1983) Degradation rates of organic matter in the sediment of Mikawa Bay. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **39**, 101-109.
- McDuff, R. E. and R. A. Ellis (1979) Determining diffusion coefficients in marine sediments: a laboratory study of the validity of resistivity technique. *Am. J. Sci.*, **279**, 666-675.
- Montani, S., Y. Maita and S. Fukase (1980) Flux of nitrogen compounds in coastal marine sediment and pore water (Funka Bay, Hokkaido). *Chem. Geol.*, **30**, 35-45.
- Murray, J. and A. F. Renard (1891) *Report on Deep-Sea Deposits Based on the Specimens Collected during the Voyage of H. M. S. Challenger in the Years 1872 to 1876*. Reprinted in 1965, Johnson Reprint Corporation, Berkley, 525pp.
- Murray, J. and R. Irvine (1895) On the chemical changes which take place in the composition of the seawater associated with blue muds on the floor of the ocean. *Trans. Royal Soc. Edinburgh*, **37**, 481-507.
- 中村俊夫・中井信之 (1988) 放射性炭素年代測定法の基礎—加速器質量分析法に重点をおいて—, *地質学論集*, **29**, 83-106.
- 大場忠道 (1989) 日本海の環境変遷. *科学*, **59**,

- 672-681.
- Oba, T., M. Kato, H. Kitazato, I. Koizumi, A. Omura, T. Sakai and T. Takayama (1991) Paleoenvironmental changes in the Japan Sea during the last 85,000 years. *Paleoceanography*, **6**, 499-518.
- Oda, H., Y. Kato and S. Okabe (1980) Transition metals in interstitial water in marine sediments. In: *Kuroshio IV*, A. Y. Takenouchi, ed., The Japan Academy, Tokyo, pp. 415-431.
- Ohsumi, T. and Y. Horibe (1984) Diffusivity of He and Ar in deep-sea sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **70**, 61-68.
- 大村明雄 (1988) ウラン系列年代測定法. *地質学論集*, **29**, 107-127.
- Poisson, A. and A. Papaud (1983) Diffusion coefficients of major ions in seawater. *Mar. Chem.*, **13**, 265-280.
- Presley, B. J. and J. H. Trefry (1980) Sediment-water interactions and geochemistry of interstitial waters. In: *Chemistry and Biochemistry of Estuaries*, E. Olausson and I. Cato, eds., John Wiley & Sons, New York, pp. 187-232.
- Prospero, J. M., M. Uematsu and D. L. Savoie (1989) Mineral aerosol transport to the Pacific Ocean. In: *Chemical Oceanography, Vol. 10*, R. A. Duce, ed., Academic Press, London, pp. 187-218.
- Quinby-Hunt, M. S. and K. K. Turekian (1983) Distribution of elements in seawater. *EOS, Trans. AGU*, **64**, 130-131.
- Redfield, A. C., B. H. Ketchum and F. A. Richards (1963) The influence of organisms on the composition of sea-water. In: *The Sea, Vol. 2*, M. N. Hill et al., eds., Interscience, New York, pp. 26-77.
- Reeburgh, W. S. (1982) A major sink and flux control for methane in marine sediments: anaerobic consumption. In: *The Dynamic Environment of the Ocean Floor*, K. A. Fanning and F. T. Manheim, eds., Lexington Books, Lexington, pp. 203-217.
- Reimers, C. E. and E. Suess (1983) Spatial and temporal patterns of organic matter accumulation on the Peru continental margin. In: *Coastal Upwelling-Its Sediment Record, Part A*, E. Suess and J. Thiede, eds., Plenum Press, New York, pp. 311-337.
- Revelle, R. R. (1944) *Marine Bottom Samples Collected on the Pacific Ocean by the Carnegie on its Seventh Cruise*. Carnegie Inst. Washington Publ. 556, Pt. 1, 180pp.
- Richards, F. A. (1965) Anoxic basins and fjords. In: *Chemical Oceanography, Vol. 1*, J. P. Riley and G. Skirrow, eds., Academic Press, London, pp. 611-645.
- Rozañov, A. G., I. I. Volkov, N. N. Zhabina and T. A. Yagodinskiy (1971) Hydrogen sulfide in the sediments of the continental slope, Northwest Pacific Ocean. *Geochem. Int.*, **1971**, 333-339.
- Rozañov, A. G. (ed) (1980) *Geochemistry of Diagenesis of Pacific Ocean Sediments*. Nauka, Moscow, 287pp (in Russian).
- 阪上正信 (1972) 海洋物質の年代測定. 三宅泰雄編, *堆積物の化学, 海洋科学基礎講座 12*, 東海大学出版会, pp. 167-239.
- Sakata, M., Y. Kitano and E. Matsumoto (1981) Diagenetic behavior of manganese in Tokyo Bay sediment. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **37**, 212-218.
- Sayles, F. L., F. T. Manheim and L. S. Waterman (1973) Interstitial water studies on small core samples, Leg. 15. *Init. Rep. Deep Sea Dril. Proj.*, **20**, 783-804.
- Sayles, F. L., P. C. Mangersdorf, Jr., T. R. S. Wilson and D. N. Hume (1976) A sampler for the *in situ* collection of marine sedimentary pore water. *Deep-Sea Res.*, **23**, 259-264.
- Shishkina, O. V. (1972) *Geochemistry of Marine and Oceanic Interstitial Waters*. Nauka, Moscow, 228pp (in Russian).
- Sholkovitz, E. (1973) Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2043-2073.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1981) *Aquatic*

- Chemistry, 2nd ed.*, John Wiley & Sons, New York, 780pp.
- Suess, E. (1980) Particulate organic carbon flux in the oceans—surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, **288**, 260–263.
- 高井康雄・小山忠四郎・加村崇雄 (1955) 水田土壤の微生物代謝に関する研究 (第一報). *農芸化学雑誌*, **29**, 967–972.
- Takai, Y. and T. Kamura (1966) The mechanism of reduction in waterlogged paddy soil. *Folia Microbiol.* (Prague), **11**, 304–313.
- 高井康雄 (1978) 湛水下の土壤中における酸化還元過程. 川口桂三郎編, *水田土壌学*, 講談社, pp. 23–55.
- Tanaka, S., T. Inoue and M. Imamura (1977) The  $^{10}\text{Be}$  method of dating marine sediments—comparison with the paleomagnetic method. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **37**, 55–60.
- Taylor, S. R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273–1285.
- Tsunogai, S. and M. Kusakabe (1982) Migration of manganese in the deep-sea sediments. In: *The Dynamic Environment of the Ocean Floor*, K. A. Fanning and F. T. Manheim, eds., Lexington Books, Lexington, pp. 256–273.
- 角皆静男・乗木新一郎 (1983) *海洋化学—化学で海を解く*. 産業図書, 286pp.
- Tsunogai, S. and S. Noriki (1987) Organic matter fluxes and the sites of oxygen consumption in deep water. *Deep-Sea Res.*, **34**, 755–767.
- Turekian, K. K. and K. H. Wedepohl (1961) Distribution of elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **72**, 175–192.
- Turner, D. R., M. Whitfield and A. G. Dickson (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25° C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 855–881.
- 植松光夫 (1987) 大気を通して海洋へ輸送される陸起源物質に関する研究. *日本海洋学会誌*, **43**, 395–401.
- 氏家宏 (1982) 堆積物と古生物 (特に微化石) より見た日本海の地史. 星野通平・柴崎達雄編, *日本海の地質*, 東海大学出版会, pp. 377–408.
- Watanabe, Y. and S. Tsunogai (1984) Adsorption-desorption control of phosphate in anoxic sediments of a coastal sea, Funka Bay, Japan. *Mar. Chem.*, **15**, 71–83.
- Wedepohl, K. H. (1960) Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 248–271.
- Windom, H. L. (1976) Lithogenous material in marine sediments. In: *Chemical Oceanography, Vol. 5*, J. P. Riley and R. Chester, eds., Academic Press, London, pp. 103–135.
- Yamamoto, T. (1972) The relations between concentration factor in seaweeds and residence time of some elements in sea water. *Rec. Oceanogr. Wks. Jpn.*, **11**, 65–79.
- Yokoyama, Y. and H.-V. Nguyen (1980) Direct and non-destructive dating of marine sediments, manganese nodules, and corals by high resolution gamma-ray spectrometry. In: *Isotope Marine Chemistry*, E. D. Goldberg, Y. Horibe and K. Saruhashi, eds., Uchida Rokakuho, Tokyo, pp. 259–289.