

## 海水と堆積物中の微量元素のスペシエーション

中 口 讓\*

### 1. はじめに

1970年代に行なわれた GEOSECS 計画では全球的海洋研究の結果、海水中の化学成分に関して多くの知見をもたらした。しかし、当時の技術水準では正確に測定できなかった化学成分も存在した。その後の分析技術の進歩は目覚しく、例えば、クリーン採水技術の進歩、ICP-AES や ICP-MS などによる高感度・高精度分析法の確立により多くの微量元素の定量が可能となった。それを受け、GEOSECS 計画に続く新たな研究計画が策定され、GEOTRACES と名づけられた研究計画がスタートを切ろうとしている。この研究計画は大きく分けて7つの研究課題で構成されているが、その中には「2. 微量元素と同位体について、これらの供給源、吸収、循環、移動、存在状態など優先的に研究を進めるべき事項を明確にし、国際共同研究計画を組み込む」が重要な課題として取り上げられている。

我々は長年にわたって海水中のセレンについて研究を積み重ねてきたが、この元素の分布挙動の解明は GEOTRACES 計画の目的と合致する。海水中でセレンは数 nmol/L 程度しか存在しない微量元素であるが、この元素のユニークなところは亜セレン酸 ( $\text{SeO}_3^{2-}$ )、セレン酸 ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) そして有機態セレンと3つの化学種が存在すること、また亜セレン酸やセレン酸はリサイクル型(栄養塩型)の鉛直分布を示すことである。これらはこの元素が植物プランク

ンにとって必要不可欠な成分であり、海域によりその分布が異なることを示唆するものである。これまで、海洋におけるセレンの鉛直分布については太平洋 (Measures et al., 1980, 1983; Cutter and Bruland, 1984)、大西洋 (Measures and Burton, 1980; Measures et al., 1983; Cutter and Cutter, 1995, 1998, 2001)、インド洋 (Measures et al., 1983; Hattori et al., 2001a) などについて報告例があるが、化学成分の鉛直分布のマッピングという点では、まだ十分とはいえない。

Cutter と Bruland (1984) は海水中のセレンの生物地球化学サイクルについてのスキームを提案しているが、これによると海水中に存在する3つのセレン種のうち、亜セレン酸が植物プランクトンに優先的に摂取され、食物連鎖による動物プランクトンへの捕食後フィーカルペレットとなり、粒子態(有機態)として深層に鉛直輸送される。この粒子態セレンは沈降する過程で酸化分解を受け、亜セレン酸、更にはセレン酸へと再生され、鉛直混合により再び表層へもたらされる。このように書くと、セレンの海洋における循環過程は全て解明されているように受け取られがちであるが、粒子態セレンの一部は酸化分解を逃れ、深層の堆積物へと移行する。これまで堆積物中のセレンのスペシエーションについては沿岸や汽水域、湿地帯などの報告例は数多くあるものの、外洋の堆積物についてはほとんど行なわれておらず、その分布挙

\*近畿大学理工学部助教授

動はほとんどわかっていない。そこで、本稿では著者および私の研究室の大学院生らが参加した2つの白鳳丸研究航海にて採取した海水ならびに堆積物試料（間隙水）中のセレンのスペシエーション研究の結果について報告する。

## 2. 海水中のセレンのスペシエーション

セレベス海、スルー海、南シナ海の試料採取点を図1に示したが、海水および堆積物試料は東京大学海洋研究所白鳳丸KH-96-5次およびKH-02-4次研究航海において採取した。

スルー海は周辺のセレベス海や南シナ海とは異なり、周囲を海嶺により囲まれており、海水の流入は表層から400 mに限られており、1,000~5,000 mの平均水温は9.8°Cと比較的高く、栄養塩濃度の周辺海域に比べると低い(Broecker et al., 1986)。南シナ海の海水は太平洋から直接流れ込み(Wyrtki, 1961)、南シナ海の海水の一部はスルー海を通り、セレベス海に流れていると考えられている。またセレベス海の海水の一部はミンダナオ海流によりフィリピン海へ、また、マッカーサー海峡を通じ、バンダ海やインド洋へも流出していると考えられている(柏野ら, 2000)。

セレベス海の総セレン濃度、亜セレン酸濃度、セレン酸濃度および有機態セレン濃度の鉛直分布を図2に示した(Nakaguchi et al., 2004)。まず亜セレン酸は表層では枯渇状態(0.08nM)にあるが、水深とともに増加する傾向にあり、1,238mでは0.65nMを示す。それ以深ではほぼ一定の値を示している。セレン酸は表層付近でも濃度は高く、3つの化学種の中で最も占める割合が最も大きく(68.5%)、表層から1,000m付近まで徐々に増加する。それ以深では濃度はほぼ一定の値を示した(1,000m-5,000mの平均濃度:0.9nM)。有機態セレンは表層では検

出することはできなかったが、300m付近で急激に増加し(0.5nM)、それ以深ではほぼ一定の値を示した(1,500-5,000mの平均濃度:0.32nM)。

南シナ海における総セレン濃度、亜セレン酸濃度、セレン酸濃度および有機態セレン濃度の鉛直分布を図3に示した(Nakaguchi et al., 2004)。南シナ海では1996年(PA-11:●)と2002年(St. 17:◇)2回採水を行いセレンの分析を行っているが、それらの鉛直分布にはほ

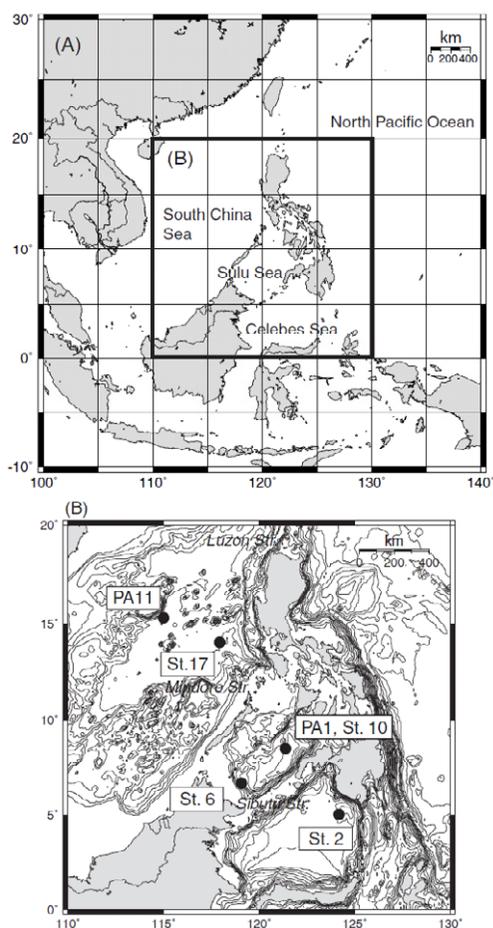


図1 (A)南東アジア海盆  
(B)試料採取点 (PA-1, PA-11: KH-96-5, St. 2, 6, 10, 17: KH-02-4)

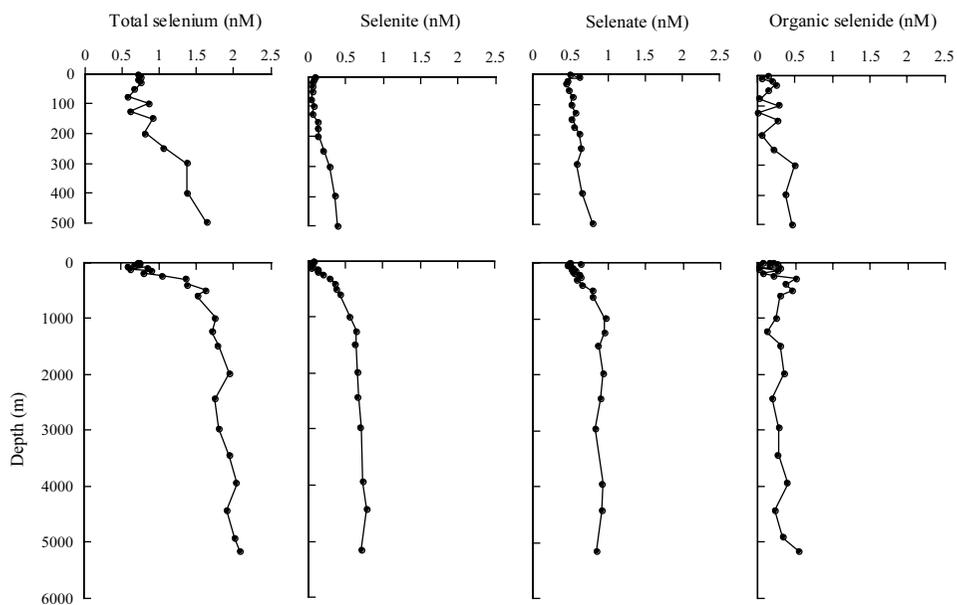


図2 セレベス海における総セレン濃度，亜セレン酸濃度，セレン酸濃度，有機態セレン濃度の鉛直分布

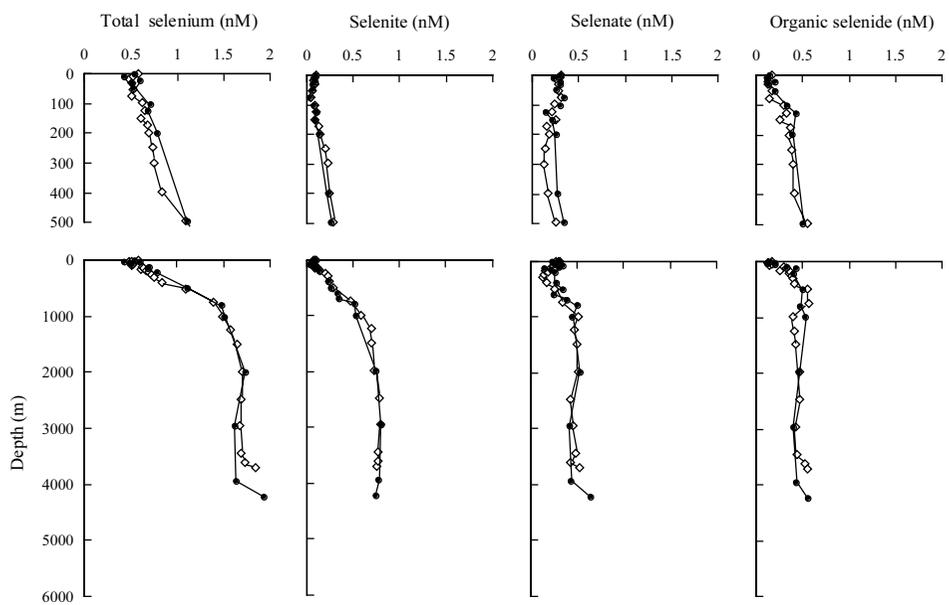


図3 南シナ海における総セレン濃度，亜セレン酸濃度，セレン酸濃度，有機態セレン濃度の鉛直分布

● : PA-11 (1996), ◇ : St. 17 (2002)

とんど変化は認められず、セレンの溶存状態から見ればこの海域は平衡状態にあるように見える。それぞれのセレン化学種についてみると、まず亜セレン酸は表層付近で枯渇しており、水深と共に徐々に増加している。セレン酸については表層付近では枯渇することなく、どちらかといえば300mに比べても少々高い値を示している。表層でセレン酸が若干高い値を示した理由としては、河川からの流入、大気からの降下(粒子状物質として降下した後に溶解)、周辺の陸地の浸食そして堆積物の続成作用に伴う溶出等が考えられた。Cutterらの研究によると、赤道大西洋表層水における亜セレン酸、セレン酸の増加の原因として大気からの供給の可能性が指摘されており(Cutter and Cutter, 2001)、この海域においても大気から供給される可能性がある。一方、Alibo and Nozaki (2000)は希土類元素もこの海域において、同様に表層で

濃度が高くなることを報告している。Aliboらは希土類元素の鉛直分布や表層におけるNdの濃度から、南シナ海の表層水の起源を解明した。すなわち南シナ海の表層水は東シナ海の表層海水と西部フィリピン海の表層海水および河川由来の沿岸水が混合した結果であると結論した。彼らの意見に従うならば、南シナ海の表層海水における亜セレン酸、セレン酸の増加の原因についても同様にことがいえると思われる。

スルー海における総セレン濃度、亜セレン酸濃度、セレン酸濃度および有機態セレン濃度の鉛直分布を図4に示した(Nakaguchi et al., 2004)。スルー海では1996年(PA-1:●)と2002年(St. 10:◇; St. 6:○)に採水を行なっている(なおPA-1とSt. 10は同一試料採取点である)。PA-1とSt. 10の総セレンの鉛直分布を比較すると、表層から1,000mにかけては同様な分布傾向を示しているが、1,000m以深で

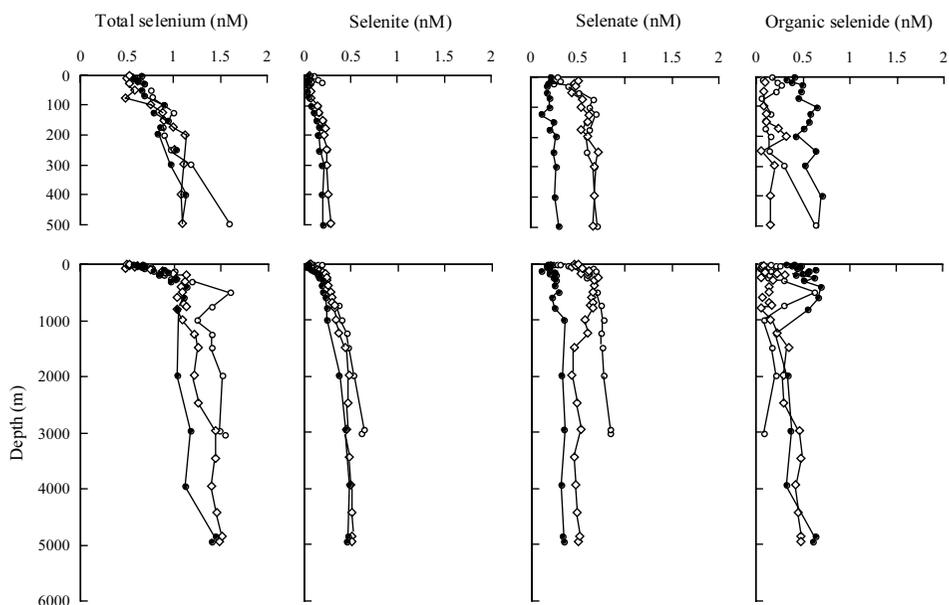


図4 スルー海における総セレン濃度、亜セレン酸濃度、セレン酸濃度、有機態セレンの鉛直分布  
●: PA-1 (1996), ◇: St. 10 (2002), ○: St. 6 (2002)

は St. 10 の濃度が高い。また、亜セレン酸の鉛直分布傾向については、PA-1、St. 10 とともに栄養塩型を示すが、St. 10 の方が幾分高い値を示した。それに対し、セレン酸と有機態セレンの分布傾向は PA-1 と St. 10 では大きく異なり、特にセレン酸は PA-1 では表層付近の濃度は低く、それ以深では徐々に濃度が増加するのに対し、St. 10 では表層から 250m 付近にかけて急激に増加し、この水深から 800m にかけてはほぼ一定の濃度で推移し、800m から 1,500m にかけて徐々に減少した。1,500m 以深ではほぼ一定の値を示した。それに対し有機態セレンは PA-1 の表層から 800m にかけての平均濃度は 0.51nM であり、St. 10 の同水深における平均濃度 0.13nM に比べると約 4 倍の濃度を示している。すなわち、PA-1 と St. 10 では、セレン酸と有機態セレンがまったく逆の分布傾向を示した。このことは、スルー海にける表層から 1,000m にかけての海水の起源が 1996 と 2002 年では大きく異なっている可能性を示唆している。それを裏付けるように表層の塩分値は 33.62psu (PA-1)、34.17psu (St. 10) でその差は 0.55 psu と大きく異なっていた。そこで、次に亜セレン酸/セレン酸比からスルー海の海水起源の推定を行なった。図 5 に 0-100m における平均亜セレン酸/セレン酸比を示した。セレンの分子種は好氣的条件下では有機態セレン ( $\text{Se}^{2-}$ ) から亜セレン酸 ( $\text{Se}^{4+}$ )、そしてセレン酸 ( $\text{Se}^{6+}$ ) へと順次酸化される。Cutter and Bruland (1984) によると有機態セレンから亜セレン酸への酸化は比較的早く行なわれるが、亜セレン酸からセレン酸への酸化速度はそれに比べ遅い。南シナ海における亜セレン酸/セレン酸比は 0.27 (PA-11) および 0.29 (St. 17) であり、1996 年と 2002 年ではほとんど変化は認められない。セレベス海では 0.11 (St. 2) であっ

た。それに対しスルー海では 0.24 (PA-1)、0.16 (St. 10) そして 0.31 (St. 6) であり、1996 の PA-1 の亜セレン酸/セレン酸比は南シナ海の値に近く、一方 2002 年の St. 10 の亜セレン酸/セレン酸比はセレベス海の値に近い。また 2002 年の St. 6 の亜セレン酸/セレン酸比は南シナ海の値に近い。以上の結果を総合すると、1996 年のスルー海の表層海水は南シナ海からもたらされたと推定することができる。それに対し 2002 年、特に PA-1 (St. 10) の表層海水は南シナ海以外からもたらされたと推測することができる。これまでスルー海の海水はミンドロ海峡 (Mindro strait) を通り、南シナ海から流入すると考えられてきた (Wyrski, 1961)。しかしスルー海への海水の流入ルートは南シナ海のみならず、南に位置するセレベス海やフィリピン諸島の東に位置するフィリピン海 (西部太平洋) についてもその可能性はある。まず、セレベス海からの流入の可能性について考える。今回試料採取したセレベス海

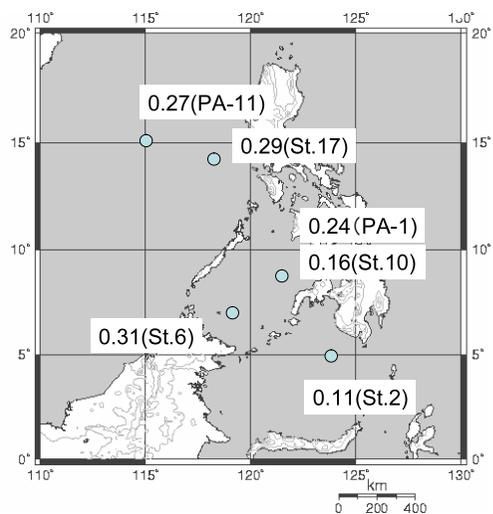


図 5 0-100m における亜セレン酸/セレン酸比 (平均値)

(St. 2) には100m 付近に塩分の不連続層が認められているが、これは北太平洋亜熱帯水(NPOW) の貫流によるものである。しかし、St. 10ではこのような塩分不連続層は認められず、塩分の結果からはSt. 10の表層海水がセレベス海由来とは考えにくい。次にフィリピン海からの海水流入の可能性について考える。太平洋の赤道付近には東から西に流れる北赤道海流、西から東に流れる赤道逆流が流れている。フィリピン東部に位置するレイテ湾(Leyte Bay) は北赤道海流がぶつかる場所に位置し、北赤道海流によりフィリピン海の海水(太平洋海水)がこの湾に流れ込む。次にこの海水はスリアゴ海峡(Surigo strait) を通りボホール海(Bohol Sea) へと流れ込む。例えば、強い東風が吹けばボホール海の海水がスルー海に流入する可能性も否定することはできない。図6に予想されるスルー海への海水流入ルートを示した。

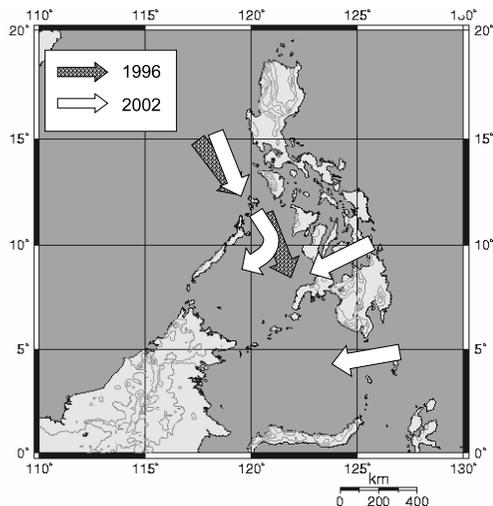


図6 スルー海周辺海域の予想される表面海流の流れ

### 3. 堆積物間隙水中のセレンのスペシエーション

海水中のセレンは亜セレン酸として植物プランクトンの取り込まれた後、粒子状(有機態)として下方に鉛直輸送され分解・再生されるが、一部は堆積物へと輸送される。海底にもたらされた有機物は酸化分解すなわち続成過程を経て、間隙水を通して底層に再溶出・拡散すると考えられている。図7に北太平洋、セレベス海、スルー海、南シナ海における堆積物間隙水中のセレンの溶存状態の鉛直分布を示した。

北太平洋間隙水中(図中(a))のセレンの分布については、亜セレン酸濃度と有機態セレン濃度が表層では高く深度とともに減少し5cm以深では検出限界以下となった。それに対し、セレン酸は表層から5cmにかけて増加し、それ以深では減少する傾向を示した。セレベス海間隙水(図中(b))については亜セレン酸、セレン酸、有機態セレンそれぞれ複雑な分布傾向を示した。亜セレン酸濃度、有機態セレン濃度は表層では高く深度とともに減少し亜セレン酸は4cm付近で最小となった後再び増加するが、10cmから15cmにかけて再び減少し、15cmから20cmにかけて再び増加した後20cm以深ではほぼ一定の値となった。セレン酸は表層から9cmにかけての濃度は低い。しかし、10cmや20cm付近には高濃度なピークが認められ24cmで一旦減少するものの、25cm以深では再び高濃度となった。スルー海では亜セレン酸濃度、セレン酸濃度そして有機態セレン濃度は表層では幾分高く、5cm付近まで深度とともに減少する。亜セレン酸とセレン酸は5cm以深では極端な濃度の増減は認められなかったが、有機態セレンは5cmから10cmにかけて増加し、10cmをピークとして14cmにかけては再び減少した後、16cmにかけて増加する。南シナ海の分布傾向は北太平洋のそれに類似している。

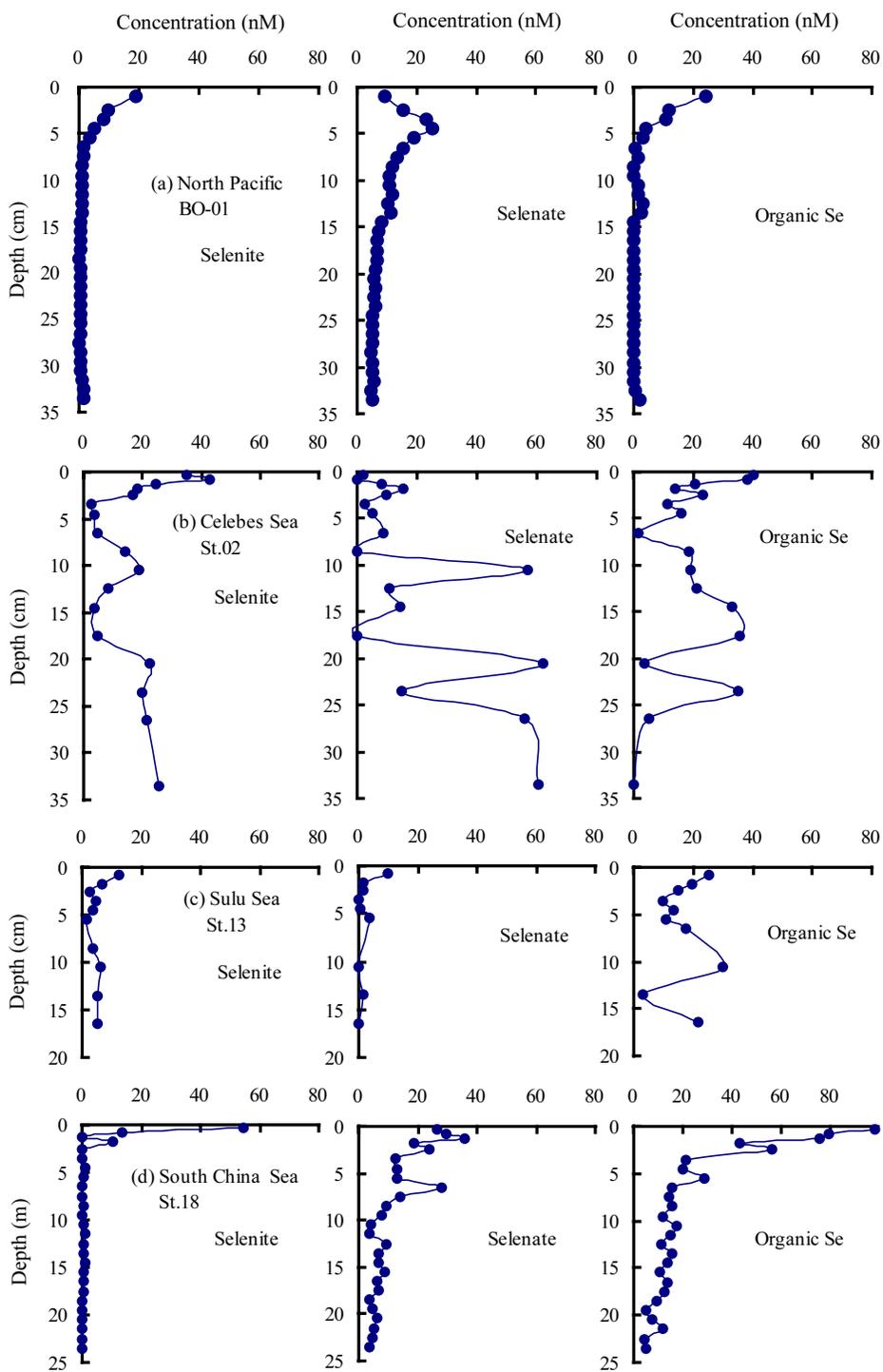


図7 北太平洋, セレベス海, スルー海, 南シナ海の堆積物間隙水のセレンの溶存状態

亜セレン酸、セレン酸、有機態セレンはともに表層付近で高く、深度とともに減少する。亜セレン酸は3 cm以深では検出限界以下となるが、セレン酸、有機態セレンは24cmまで検出することができた。

間隙水中のセレンのスペシエーションの結果からいえることは、まず、堆積物へ供給されるセレンが全て粒子状有機態セレン（粒子態セレン）と仮定すると、北太平洋では、表層において粒子態セレンから溶存有機態セレン、さらには亜セレン酸への酸化は比較的容易に進行するが、セレン酸への酸化はそれよりも時間を要する。その結果5 cm付近にセレン酸のピークが現れたものと考えられる。セレベス海における間隙水中のセレンの酸化還元環境は大変複雑である。セレベス海では表層から6 cmにかけて有機態セレン濃度は減少するが、それ以深で再び有機態セレンが増加する。この結果は6 cmから17 cmに大量の粒子態セレンが供給されたことを示しているが、大量に供給された粒子態セレンからセレン酸への酸化過程は単純には進行せず、分解に必要な酸化剤が定常的に供給されなかったのではないかと考えられる。この原因の1つにセレベス海の複雑な循環過程が考えられる。セレベス海の海洋循環については、Gordon and Fine (1996) はセレベス海の海水は太平洋からミンダナオ海流に乗って運び込まれマカッサル海峡を通過してバンダ海に達し、さらにはロンボク海峡・ティモール海峡を抜けてインド洋に抜けていると報告している。一方、Lukas (1991) らはミンダナオ海流はセレベス海の西部で反転して再び太平洋に戻ってくると報告しており、両者の研究結果はそれぞれ間違っているわけではなく、その相違は、観測時期が異なっていることに起因しており、この海域の循環過程が常に変化していることを示唆している。スー

ルー海においては亜セレン酸やセレン酸の濃度は低く、それに対し有機態セレンの占める割合が大きい。この結果はスルー海のような半閉鎖性水域の堆積物中には全体的に酸化剤が不足しており、有機態セレンから亜セレン酸、さらにはセレン酸への酸化が促進されなかったと考えられる。南シナ海は海水のところでも述べたが、この海域の循環過程（時間変動）の変動は小さい。またこの堆積物のユニークなところは、表層から10cmにかけてはピナツボ火山噴火によりもたらされた火山灰層で占められている点である。このような火山灰層では粒子態セレンとしてもたらされたセレンは比較的早く酸化分解され、有機態セレンとなり間隙水へ溶出する。また亜セレン酸はほとんど検出されていないのに対し、セレン酸は比較的多く存在する結果は、この堆積物では有機態セレンからセレン酸への酸化が比較的早く進行することを示唆している。なおこの場合どのような物質が酸化剤として働くのか現在のところわかっていない。

#### 4. おわりに

大学院博士課程の学生時分から“セレン”という元素にかかわってきた。当初は3つの化学種分析には1.5Lの海水を必要としたが、分析方法を改良した結果（Hattori, 2001b）、現在では100ml程度で分析が可能となった。ある先輩研究者からは「まだ、セレンをやっているのか？」とあきれられているが、この研究はやめるつもりはない。特に、堆積物から底層水へのフラックスについては未だ解明されていない。今後、研究航海に参加する機会があれば、必ず海水および堆積物試料を採取し、セレンの鉛直分布は調べるつもりである。最近では（2005年）、インターネットの“Google Earth”というソフトウェア（Web site）を起動するとマウスの

簡単操作で衛星写真をどんどん拡大し、世界中のあらゆる町並みを見ることができる。近い将来、GEOTRACES 計画が本格的に始動すると、インターネット上にある太平洋の地図のある部分をクリックすると水温・塩分・栄養塩の他、微量元素の鉛直分布も現れるようになるだろう。その日のためにもセレンの研究は続けて行くつもりである。

#### 参考文献

- Alibo, D.S. and Nozaki, Y. (2000) Dissolved rare earth elements in the South China Sea: Geochemical characterization of the water masses. *J. Geophys. Res.*, **105**, 28771-28783.
- Broecker, W.S., Patzert, W.C., Toggweiler, J.R. and Stuiver, M. (1986) Hydrography, chemistry, and radioisotopes in the Southeast Asian Basins, *J. Geophys. Res.* **91**, 14345-14354.
- Cutter, G.A. and Bruland, K.W. (1984) The marine biogeochemistry of selenium: a reevaluation. *Limnol. Oceanogr.*, **29**, 1179-1192.
- Cutter, G.A. and Cutter, L.S. (1995) Behavior of dissolved antimony, arsenic and selenium in the Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, **49**, 295-306.
- Cutter, G.A. and Cutter, L.S. (1998) Metalloids in the high latitude North Atlantic Ocean: sources and internal cycling. *Mar. Chem.*, **61**, 25-36
- Cutter, G.A. and Cutter, L.S. (2001) Sources and cycling of selenium in the western and equatorial Atlantic Ocean, *Deep-sea Res. Part II*, **48**, 2917-2931
- Hattori, H., Nakaguchi, Y., Kimura, M. and Hiraki, K. (2001a) Distribution of dissolved selenium species in the Eastern Indian Ocean, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **55**, 175-182
- Hattori, H., Nakaguchi, Y., Saito, Y. and Hiraki, K. (2001b) The determination of selenium species in sea water by DAN-HPLC method. *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **55**, 333-339
- Lucas, R., Firing, E., Hacker, P., Richardson, P.L., Collins, C.A., Fine, R. and Gammon, R.J. (1991) *J. Geophys. Res.*, **96**, 7089-7104
- Measures, C.I. and Burton, J.D. (1980) The vertical distribution and oxidation states of dissolved selenium in the Northeast Atlantic Ocean and their relationship to biological processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**, 385-396.
- Measures, C.I., McDuff, R.E. and Edmond, J.M. (1980) Selenium redox chemistry at GEOSECS re-occupation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**, 102-108.
- Measures, C.I., Grant, B.C., Mangum, B.J. and Edmond, J.M. (1983) The relationship of the distribution of dissolved selenium IV and VI in three oceans and biological processes. In: *Trace Elements in Seawater* (Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D. and Goldberg, E.D. eds.), 73-83, Plenum
- Gordon, A.L. and Fine, R.A. (1996) Pathways of water between the Pacific and Indian oceans in the Indonesian seas, *Nature* **379**, 146-149

Nakaguchi, Y., Takei, M., Hattori, H., Arii, Y. and Yamaguchi, Y. (2004) Dissolved selenium species in the Sulu Sea, the South China Sea and the Celebes Sea, *Geochem. J.*, **38**, 571-580

Wyrтки, K. (1961) Scientific results of

marine investigations of the South China Sea and the Gulf of Thailand 1951-1961, Vol. 2 NAGA Report, University of California, Scripps Institute Oceanography, La Jolla, CA.