

海洋堆積物の化学的分離抽出法による化学組成の考察

誌名	東海大学紀要. 海洋学部
ISSN	13487620
著者	加藤, 義久
巻/号	15号
掲載ページ	p. 17-32
発行年月	1982年1月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



海洋堆積物の化学的分離抽出法による 化学組成の考察*

加藤義久・川野精一・久光眞一**・安田浩子***・岡部史郎

A Study of the Chemical Composition of Marine Sediments by Application of Selective Extraction Methods

Yoshihisa KATO, Seiichi KAWANO, Shinichi HISAMITSU,
Hiroko YASUDA and Shiro OKABE

Abstract

Iron, manganese, calcium, magnesium and phosphorous were selectively extracted from sediment core samples by CHESTER and HUGHES's method (1967).

These core samples were collected in Japan Sea, Okinawa-Shujo Basin and Osaka Bay.

The atomic ratio of Fe/P of the Oki Ridge sediment in Japan Sea were vertically almost constant and were nearly equal to the ratio of vivianite (Fe/P=3/2). It seemed that vivianite might exist in this sediment.

In the Japan Sea Basin and the Okinawa-Shujo Basin, manganese were concentrated in the upper oxic layer of the sediment cores. Manganese oxides in this layer could be dissolved easily by the reducing agent. It could be indicated that manganese ion formed by the reduction of such oxides were released rapidly into the pore waters of the sediments.

Mean residence times, τ_{Mn} , of the manganese oxides in the Japan Sea Basin and Okinawa-Shujo Basin sediments were estimated to be about 2100 yr and 1600 yr, respectively, through the proposed diagenetic equation. These values were from 5 to 10 times smaller than τ_{Mn} estimated by the application of another diagenetic equation to the manganese distributions in the pore waters.

1. 序 論

海洋堆積物として海底に沈積している物質は、単一の過程を経て沈積したものではなく、物理的、化学的および生物学的に複雑な過程を経ている。そのため、海洋堆積物中には、沈積過程の相違によって種々の物質が存在している。それらを分別定量することが可能であるならば、堆積過程および堆積後の続成過程における元素の挙動、あるいはそれらの相互関係などを考察することができる。海洋堆積物の化学組成を推定するために、化学的分離抽出法を適用した研究は現在までに、数多

* 東海大学海洋学部業績A第198号。受理1981年9月25日。日本海洋学会1980年度秋季大会（1980年10月12日、於名古屋大学教養部）で一部講演発表

** 菱明技術株式会社（広島市）

*** 株式会社 槌屋（半田市）

くなされていた。そしてそれらにおいては、希酢酸、還元剤およびキレート剤などが用いられている (CHESTER and HUGHES, 1967; CHESTER *et al.*, 1973; CHESTER *et al.*, 1976; KRISHNASWAMI, 1976; CHESTER and MESSENA-HANNA, 1970; SUSS, 1979; 増沢, 1979; 増沢, 1980)。すなわち、堆積物中の自生鉱物やその他の鉱物類および有機物質などを分別定量することを目的の一つとしている。

本研究では、表層に酸化層の発達している日本海盆および堆積環境の異なる隠岐海嶺、また沖縄舟状海盆、さらに沿岸海域である大阪湾の堆積物柱状試料を用いて、化学的分離抽出操作をおこない、3種類の溶剤によって抽出される鉄、マンガン、カルシウム、マグネシウムおよびリンをそれぞれ定量し、それら元素の統成的な挙動について考察した。

2. 試料および分析方法

2-1 堆積物試料

本研究で用いた試料は、いずれも柱状試料で、日本海、沖縄舟状海盆および大阪湾から採取した (Fig. 1)。日本海のうち、日本海盆の試料 M-5 および C-2 は東京大学海洋研究所白鳳丸によって、それぞれ1977年9月 (KH-77-3) および1979年6月 (KH-79-3) に、また隠岐海嶺の試料 C-3-1 も同船 (KH-79-3) によって採取した。さらに、沖縄舟状海盆の試料 St-7 は、東海大学望星丸II世によって1979年11月 (BO-79-16) に採取した。

大阪湾の試料は、文部省環境科学特別研究「沿岸堆積物の各種分析による汚染物質の挙動および環境変動」(代表者: 神戸大学安川克巳教授)の一環として採取されたもので、No. 2 および No. 3 の2試料である。これらの柱状試料の岩相学的記載は Table 1 に示した。

2-2 分析方法

堆積物試料は風乾後粉碎し、CHESTER and HUGHES (1967) の方法に基づいた、次に述べるような化学的分離抽出法によって処理した。

a) 酢酸溶出フラクション

堆積物試料 100 mg に25%酢酸 30 ml を加え、24時間放置後濾過し 50 ml に定容する。このフラクションには、堆積物中の炭酸塩鉱物および自生性のリン酸塩鉱物を構成する元素や他の鉱物表面に吸着した元素が抽出されると考えられる。

b) 酢酸-還元剤溶出フラクション

堆積物試料 100 mg に50%酢酸と 2M 塩酸ヒドロキシルアミン溶液の (1+1) 混合

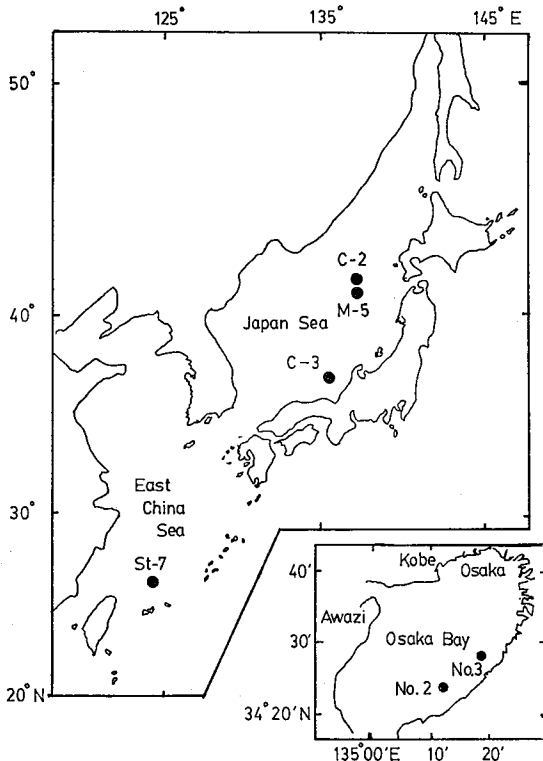


Fig. 1. Sampling positions of sediment cores.

Table 1. Lithological descriptions on sediment cores.

Core	Length cm	Cruise	Date	Location	Water Depth m	General Lithologic Description
M-5*	594	KH-77-3	Sep., 29, '77	41°00.3'N 137°01.1'E	3585	Greyish olive clay with sulfide oder, 23 cm yellowish brown clay at top and streaked with dark grey and greenish grey, alternately. (Japan Sea : Japan Sea Basin)
C-2*	480	KH-79-3	June, 30, '79	41°52.4'N 137°39.4'E	3680	Greyish olive clay with sulfide oder, 34 cm yellowish brown clay at top. (Japan Sea : Japan Sea Basin)
C-3-1*	357	KH-79-3	July, 3, '79	37°04.3'N 134°42.2'E	935	Olivish grey clay with calcareous tests and sulfide oder. (Japan Sea : Oki Ride)
St-7*	556	BO-79-16	Nov., 30, '79	25°16.5'N 124°29.0'E	2282	Olivish grey clay homogenous clay with calcareous tests. (East China Sea : Okinawa-Shujo Basin)
No. 2	200		'79	34°28'N 135°19'E	10	Slightly greenish grey clay. (Osaka Bay)
No. 3	500		'79	34°24'N 135°12'E	10	Slightly greenish grey clay. (Osaka Bay)

* Original data from Kato (1981)

溶液を 30 ml 加え、24時間放置後濾過し 50 ml に定容する。このフラクションには酢酸溶出フラクションで抽出される元素に加え、鉄およびマンガンなどの金属水和酸化物、さらに、それらにとりこまれている元素が抽出されると考えられる。

c) 塩酸溶出フラクション

堆積物試料 100 mg に 1N 塩酸 30 ml を加え、24時間放置後濾過し 50 ml に定容する。このフラクションには、酢酸溶出フラクションで抽出される元素に加えて、粘土鉱物、リン酸塩鉱物およびマンガン硫化物などを構成する元素を抽出すると考えられる。

以上のような抽出液について、鉄はオルソフェナントロリン法、マンガン、カルシウムおよびマグネシウムは原子吸光法、リンはモリブデン青法によって、それぞれ定量した。

3. 結果および考察

3-1 日本海

日本海の堆積物柱状試料 M-5, C-2 および C-3-1 の分析結果の概略を Table 2, Table 3 および Table 4 にそれぞれ示した。またその分布を, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4(a) および Fig. 4(b) にそれぞれ示した。

M-5 および C-2 のカルシウム抽出量は両者ともその平均値は約 100 $\mu\text{M/g}$ であるが、C-3-1 の値は約 680 $\mu\text{M/g}$ と高い値を示している。しかし、いずれの柱状試料においても、それぞれのフラクションの抽出量には有意の差は認められない。したがって、カルシウムは希酢酸でも容易に溶解する炭酸塩物質として存在していると考えられる。また、M-5 および C-2 のカルシウム抽出量と C-3-1 のそれは大きく異っている。その違いと日本海における炭酸カルシウムの補償深度が水深約

Table 2. Maximum, minimum and average contents of extracted elts of M-5 (in $\mu\text{M/g}$).

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Hydrochloric acid fraction	430-122 Av. Av. 33	115-12 Av. 52	1511-21 Av. 574	1113-630 Av. 18	58-11
Acetic acid-reducing fraction	260-30 Av. 110	99-10 Av. 28	1111-50 Av. 120	506-196 Av. 350	59-10 Av. 18
Acetic acid fraction	202-22 Av. 87	111-5 Av. 22	1129-63 Av. 111	971-235 Av. 373	50-6 Av. 17

Table 3. Maximum, minimum and average contents of extracted elements of C-2* (in $\mu\text{M/g}$).

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Hydrochloric acid fraction	297-111 Av. 138	115-1 Av. 28	523-45 Av. 102	403-128 Av. 239	26-12 Av. 14
Acetic acid-reducing agent fraction	221-25 Av. 57	124-2 Av. 28	530-49 Av. 109	221-75 Av. 150	25-10 Av. 13
Acetic acid fraction	162-22 Av. 47	96-1 Av. 22	515-49 Av. 111	216-78 Av. 157	23-6 Av. 12

* Original data from Kato (1981)

Table 4. Maximum, minimum and average contents of extracted elements of C-3-1 (in $\mu\text{M/g}$).

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Hydrochloric acid fraction	102-60 Av. 77	3-1 Av. 2	1576-75 Av. 686	274-169 Av. 240	14-8 Av. 11
Acetic acid-reducing agent fraction	58-18 Av. 28	3-1 Av. 2	1695-85 Av. 689	188-122 Av. 169	13-8 Av. 11
Acetic acid fraction	58-12 Av. 21	3-1 Av. 2	1575-112 Av. 683	184-140 Av. 168	13-7 Av. 10

2000 m である (氏家, 1972) ことから, 水深 3000 m をこえる M-5 および C-2 では生物起源の炭酸カルシウムはほとんど沈積していないといえる。

M-5 および C-2 の鉄の平均抽出量 (Table 2, Table 3) は, 塩酸フラクションにおいてそれぞれ 138 $\mu\text{M/g}$ および 270 $\mu\text{M/g}$ である。また, 酢酸-還元剤溶出フラクションと酢酸溶出フラクションのそれはともに, M-5 で約 50 $\mu\text{M/g}$, St-7 で約 100 $\mu\text{M/g}$ であった。しかしながら, C-3-1 における鉄の平均抽出量は塩酸溶出フラクションで 77 $\mu\text{M/g}$, 弱酸性溶出フラクションでのそれは約 20 および 30 $\mu\text{M/g}$ と低い。これは, カルシウムの抽出量と逆の関係であり, C-3-1 の堆積物中の鉄は, 炭酸塩物質などによって希釈されていると考えられる。

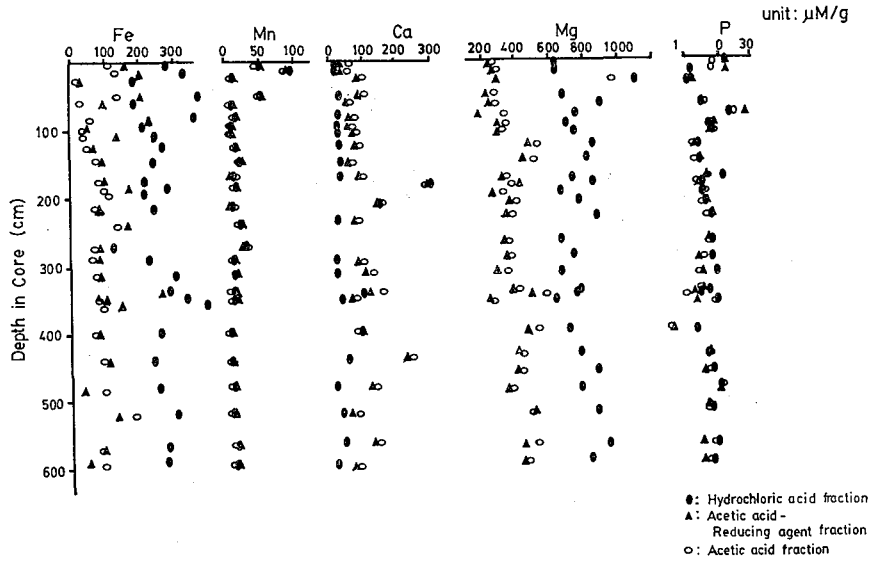


Fig. 2. Vertical distributions of extracted elements of M-5.

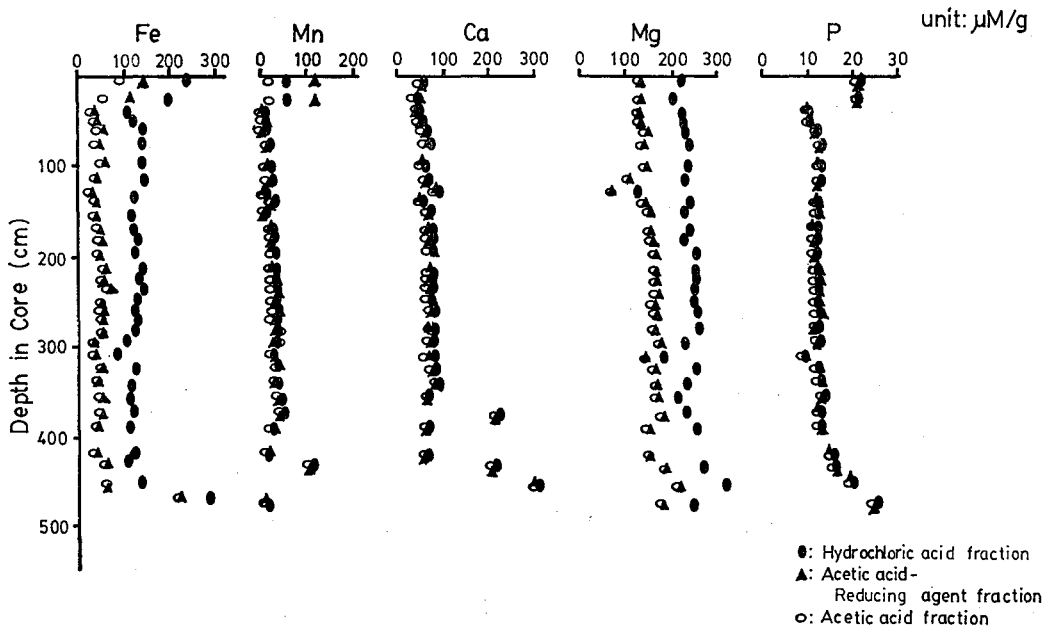


Fig. 3. Vertical distributions of extracted elements of C-2.

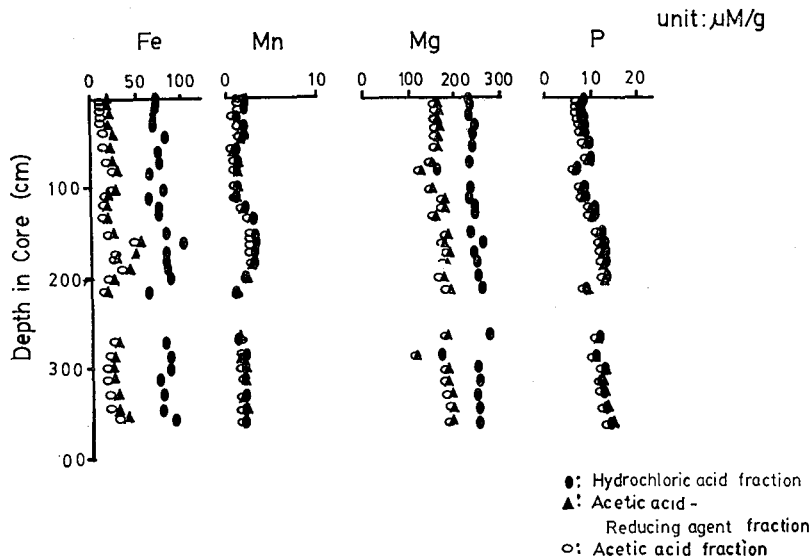


Fig. 4(a). Vertical distributions of extracted elements of C-3-1.

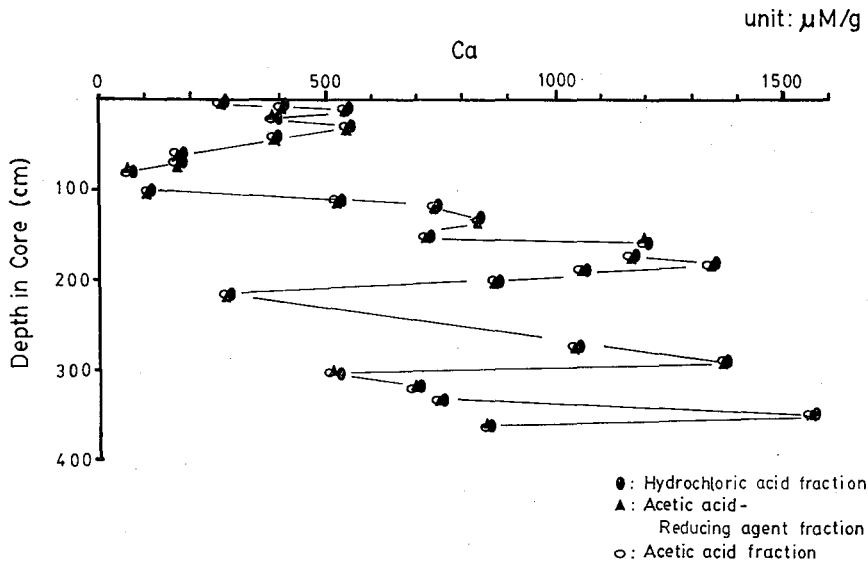


Fig. 4(b). Vertical distribution of extracted calcium of C-3-1.

また、M-5 および C-2 でのマンガンの平均抽出量 (Table 2, Table 3) はそれぞれのフラクションにおいて約 $20\sim 30\ \mu\text{M/g}$ であるが、C-3-1 のそれはきわめて低く、 $2\ \mu\text{M/g}$ である (Table 4)。Fig. 3 で明らかなように、C-2 のマンガン抽出量は表層できわめて高く、特に酢酸-還元剤溶出フラクションの抽出量は $120\ \mu\text{M/g}$ 以上である。しかしながら、約 $40\ \text{cm}$ 以深の還元層では、マンガンの抽出量は3つのフラクションともほぼ等しく、 $2\sim 30\ \mu\text{M/g}$ である。したがって、表層

に存在するマンガンは還元剤によって容易に溶解するような酸化物であると考えられる。そして、還元層ではもはや酸化物として存在していないといえる。このようなマンガンの挙動は、LYNN and BONATTI (1965) によって提案された堆積物中のマンガンの移動モデルから説明することができる。すなわち、マンガンは還元層において2価のマンガニオンとなり間隙水中へ移行する。さらに間隙水中の濃度勾配により上方へ拡散移動し、その一部は堆積物の直上水の溶存酸素によって再び酸化物として沈積する。このようなマンガンの続成過程は、加藤 (1981) の間隙水中のマンガンの分布とも矛盾しない。

リンの抽出量は Table 2, Table 3 および Table 4 に示したように、堆積物間における相違は明らかではなく、約 10~50 $\mu\text{M/g}$ の範囲であり、各フラクションの差もわずかであった。還元環境におけるリンの挙動は、次のように考えることができる。すなわち、堆積物へのリンの供給は生物体の遺骸や、その分解残渣などの有機物態であり、それは堆積後微生物によって分解される。その結果、無機態のリン酸イオンが間隙水中へ遊離する。加藤 (1981) は、M-5, C-2 および C-3-1 の間隙水中のリン酸塩濃度が深さに対し増加し、特に C-2 では極大値を経てより深層において減少する分布を見出した。彼は、C-2 におけるような間隙水中のリン酸塩の分布を、リン酸塩鉱物と間隙水との溶解平衡からあるいは続成方程式を適用し考察し、そして、少なくともリン酸塩が間隙水中から再び堆積物固相へ移行していると推察した。EMERSON (1976, 1978) および SUESS (1979) は、還元性堆積物中で、vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) が存在していることを報告している。もし、そのような自生鉱物が生成しているならば、抽出量においても何らかの傾向が示されるはずである。そこで、C-3-1 における酢酸溶出フラクションの鉄およびリンの抽出量の関係を検討した。Fig. 5 のように、それらのプロットは良い相関を示し、鉄とリンの抽出量の関係は原子比で $\text{Fe}/\text{P}=3.5/2$ となり、vivianite の化学量論比 ($\text{Fe}/\text{P}=3/2$) ときわめて近似している。すなわち、C-3-1 の堆積物では、間隙水を経て、リンの自生鉱物が生成していると考えられる。しかし、現在のところ vivianite の存在を明らかにする直接的な証拠はない。

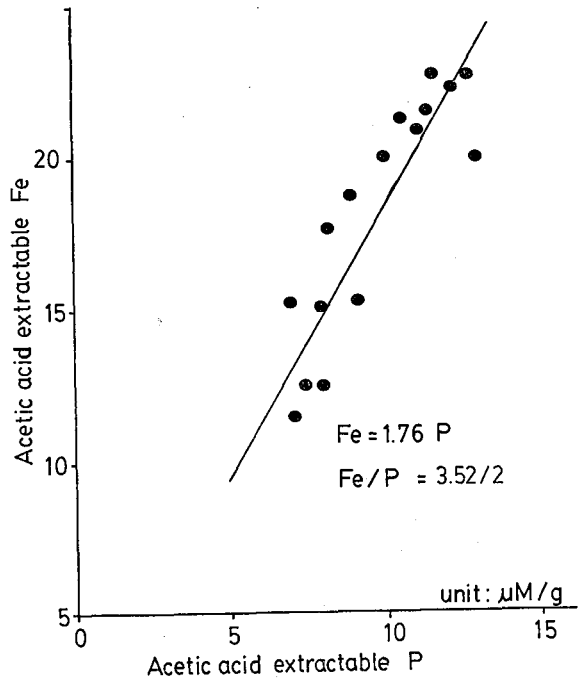


Fig. 5. Relation between acetic acid extracted iron and phosphorus of C-3-1.

3-2 沖縄舟状海盆

沖縄舟状海盆の堆積物柱状試料 St-7 は、表層の数センチメートルが酸化的であるほかは全体に還元的な堆積物である。しかし、硫化水素の発生はみられない。St-7 の分析結果の概略を Table 5 に、抽出量の分布を Fig. 6 にそれぞれ示した。カルシウムの平均抽出量は3つのフラクションとも約 430 $\mu\text{M/g}$ であり、C-2 および M-5 の平均抽出量約 100 $\mu\text{M/g}$ と比較して4倍高い。こ

Table 5. Maximum, minimum and average contents of extracted elements of St-7* (in $\mu\text{M/g}$).

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Hydrochloric acid fraction	288-190 Av. 203	70-10 Av. 32	1008-214 Av. 432	302-240 Av. 267	27-11 Av. 13
Acetic acid-reducing agent fraction	224-90 Av. 117	76-13 Av. 23	947-205 Av. 438	277-178 Av. 210	30-13 Av. 16
Acetic acid fraction	133-77 Av. 96	59-13 Av. 26	941-205 Av. 431	215-176 Av. 202	54-22 Av. 30

* Original data from Kato (1981)

Table 6. Maximum, minimum and average contents of extracted elements of No. 2 (in $\mu\text{M/g}$).

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Hydrochloric acid fraction	168-131 Av. 149	18-7 Av. 8	498-244 Av. 292	408-338 Av. 361	11-6 Av. 6
Acetic acid-reducing agent fraction	80-37 Av. 47	14-3 Av. 4	512-241 Av. 289	267-193 Av. 213	10-5 Av. 6
Acetic acid fraction	65-32 Av. 39	16-4 Av. 5	494-245 Av. 286	236-189 Av. 209	9-6 Av. 6

Table 7. Maximum, minimum and average contents of extracted elements of No. 3 (in $\mu\text{M/g}$).

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Hydrochloric acid fraction	260-128 Av. 167	9-5 Av. 7	402-123 Av. 248	607-360 Av. 404	9-4 Av. 6
Acetic acid-reducing agent fraction	90-34 Av. 49	6-3 Av. 4	345-117 Av. 238	380-180 Av. 212	9-4 Av. 6
Acetic acid fraction	71-30 Av. 43	6-3 Av. 4	332-132 Av. 239	287-204 Av. 231	9-4 Av. 5

れは St-7 の水深が 2282 m と比較的浅く、しかも、この海域の生物生産量が高いことに起因していると推論される。

鉄の抽出量の分布は Fig. 6 に示したが、それは深さに対して大きな変動はみられず、そして、塩酸溶出フラクションで平均 $203 \mu\text{M/g}$ 、弱酸性溶出フラクションでは平均約 $100 \mu\text{M/g}$ でほぼ一定であった。しかし、マンガンの抽出量は表層 20~30 cm で、それ以深の層の 5~6 倍という高い値を示し、C-2 のマンガン抽出量の鉛直分布 (Fig. 3) と同様の傾向を示している。しかしながら、各フラクションにおけるマンガンの抽出量には差異が認められず、表層においても、酢酸還元剤溶出フラクションのマンガン抽出量と他のフラクションの抽出量との差は C-2 でみられた

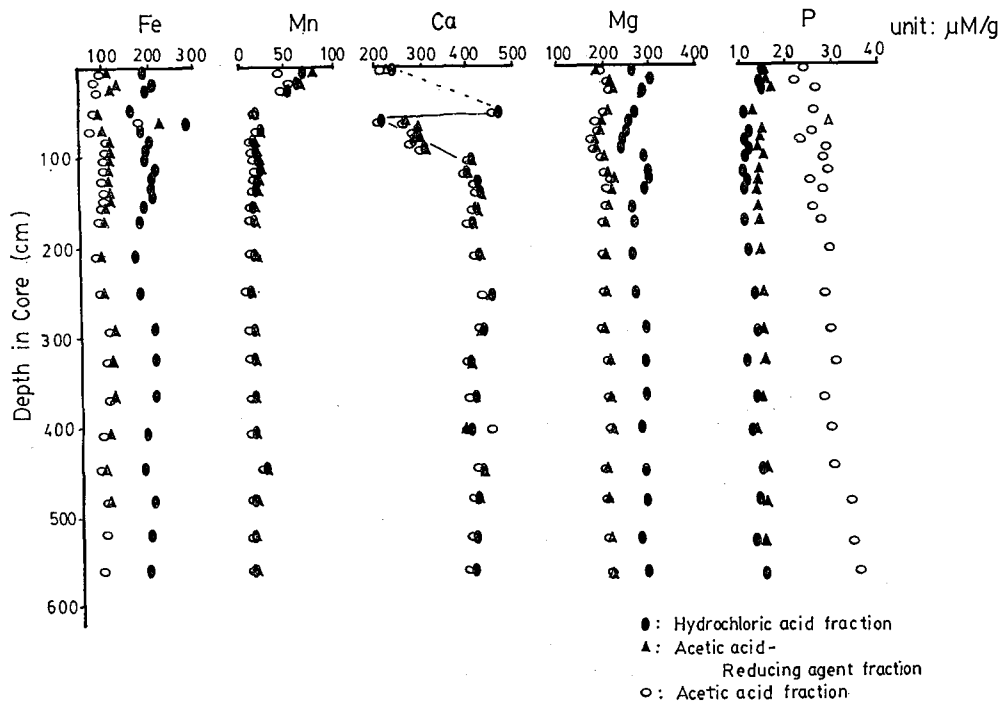


Fig. 6. Vertical distributions of extracted elements of St-7.

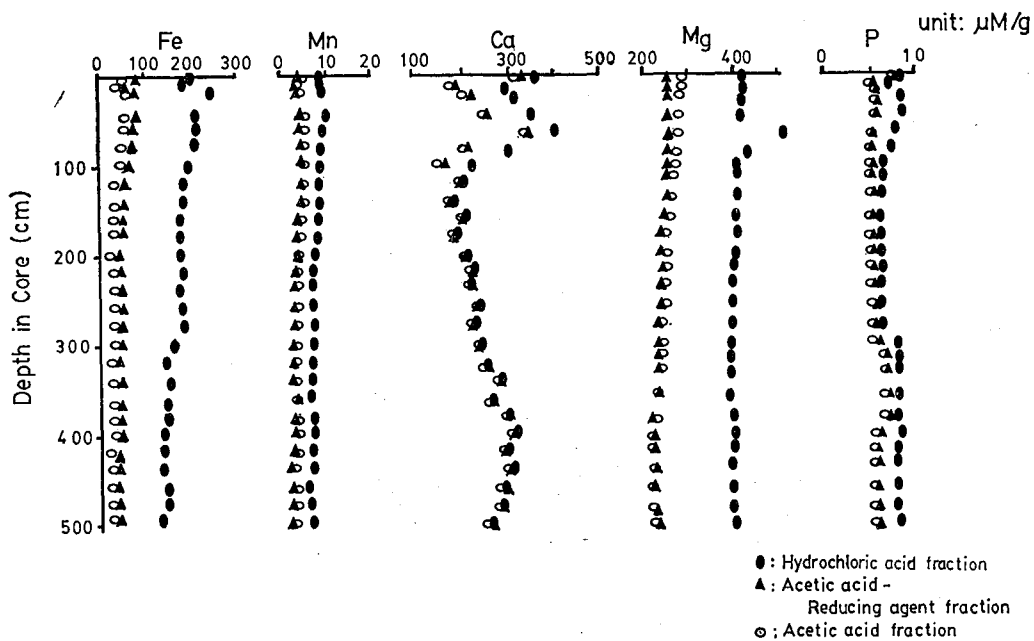


Fig. 7. Vertical distributions of extracted elements of No. 2.

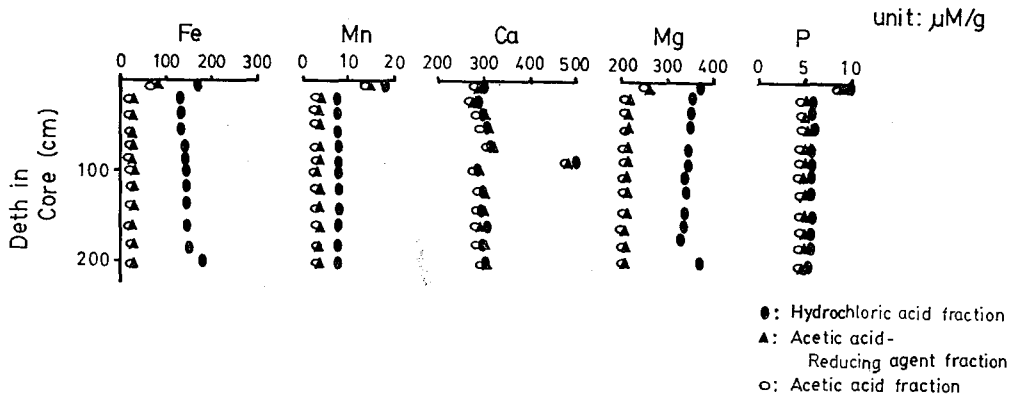


Fig. 8. Vertical distributions of extracted elements of No. 3.

Table 8. Correlation coefficients between extracted elements of C-2, St-7, No. 2 and No. 3.

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Fe	1	—	—	—	—
Mn	0.20	1	—	—	—
Ca	-0.04	0.93	1	—	—
Mg	0.42	0.54	0.80	1	—
P	0.39	-0.15	0.10	0.23	1

(C-2)

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Fe	1	—	—	—	—
Mn	0.13	1	—	—	—
Ca	0.59	0.31	1	—	—
Mg	0.11	0.14	0.38	1	—
P	0.60	-0.10	0.21	0.15	1

(St-7)

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Fe	1	—	—	—	—
Mn	0.79	1	—	—	—
Ca	0.26	0.20	1	—	—
Mg	0.65	0.92	0.22	1	—
P	0.24	0.48	0.09	0.60	1

(C-3-1)

	Fe	Mn	Ca	Mg	P
Fe	1	—	—	—	—
Mn	0.89	1	—	—	—
Ca	0.22	0.11	1	—	—
Mg	0.73	0.79	0.01	1	—
P	0.80	0.92	0.22	0.69	1

(No. 2)

ほど大きくない。したがって、St-7 の表層はマンガン酸化物が安定に存在し得るほどの酸化的環境ではないといえる。

3-3 大阪湾

大阪湾の堆積物柱状試料 No. 2 および No. 3 の分析結果の概略と抽出量の分布を Table 6, Table 7 および Fig. 7, Fig. 8 にそれぞれ示した。No. 2 および No. 3 は、大阪湾の南東部に位置し海岸から約 5 km 沖合で、水深約 10 m の浅海域である。そのため、堆積物は沿岸や流入河川などの影響を直接的に反映していると考えられる。それらの堆積物は酸化層はみられず、全体に緑灰色を呈している。また、硫化水素の発生もみられない。

カルシウムの抽出量は弱酸性溶出フラクションと塩酸溶出フラクションではわずかに差異がみられるが、それぞれの鉛直分布はほぼ一様に約 120~500 $\mu\text{M/g}$ の範囲を変動し、平均抽出量は No.

2 で約 290 $\mu\text{M/g}$, No. 3 で約 240 $\mu\text{M/g}$ である。このように、3つのフラクションの抽出量では大きな差がみられないことから、大阪湾の堆積物においてもカルシウムの大部分は炭酸塩物質として存在していると考えられる。また、マグネシウムは日本海および沖縄舟状海盆の堆積物と同様に、弱酸性フラクションの抽出量と塩酸溶出フラクションのそれでは差異が大きい。同様に、そのことは鉄の抽出量の傾向にもみられる。弱酸性溶出フラクションと塩酸溶出フラクションの抽出量の差は、粘土鉱物などの結晶格子に保持されている量を反映すると考えられる。前述のように、C-3-1における鉄の酢酸溶出フラクションと塩酸溶出フラクションの平均抽出量の差は約 50 $\mu\text{M/g}$ であり、一方、No. 2 および No. 3 のその差は約 120 $\mu\text{M/g}$ であった。これらの実験結果から大阪湾の堆積物は、C-3-1 の堆積物と比較して粘土鉱物中に保持されているマグネシウムおよび鉄の割合が高いと推察される。

3-4 元素の相互関係

堆積物中の鉄、マンガン、カルシウム、マグネシウムおよびリンを化学的分離抽出法を用いて定量してきたが、それらの元素の間にもどのような相互関係が存在するのかを検討するために相関係数を算出した。ここでは特に自生鉱物に注目するために、酢酸溶出フラクションの抽出量を用いて検討した。その結果は Table 8 に示した。

C-2 においては、マンガン—カルシウム、カルシウム—マグネシウムの組み合わせが特に良い相関を示している。また、大阪湾の No. 2 および No. 3 では、鉄—マンガン、鉄—マグネシウム、鉄—リン、マグネシウム—リン、マンガン—マグネシウムおよびマンガン—リンの組み合わせが良い相関を示している。これらの相互関係から、遠洋性堆積物においては炭酸塩鉱物を構成するようなカルシウム、マグネシウムおよびマンガんに良い相関がみられ、それらの元素が続成過程を経て自生鉱物を生成する傾向を示唆している。一方、沿岸堆積物では続成過程を経た元素の再分配は顕著ではないといえる。

3-5 マンガンの続成モデル

還元剤によって容易に溶解し得るマンガンは堆積物中で、酸化物として存在していると考えられる。そして、堆積物の分離抽出実験からも明らかなように、C-2 あるいは St-7 のような堆積物の表層において、酢酸—還元剤溶出フラクションのマンガン抽出量は酢酸溶出フラクションのそれより高い。しかし、還元層においては両フラクションのマンガン抽出量はほぼ等しい。このようなマンガンの挙動は堆積後の続成作用、すなわち、酸化還元反応に著しく影響されているといえる。そこで、そのようなマンガン酸化物の溶解過程を数学的に解析し、その時の反応速度定数を見積り、マンガンの続成過程を定量的に議論する。

堆積物表層に沈積したマンガン酸化物の粒子は、底棲生物の活動によって堆積物中で拡散される。また、新たな堆積物の沈積によって、その酸化物の粒子は堆積物中に埋没する。さらに、その粒子は続成的な還元反応によって溶解し、2価のマンガニオンが間隙水中に遊離すると考えられる。そこで、BERNER (1980) の提案した固相物質に関する続成方程式をマンガン酸化物の濃度の時間的変化に置き換えると、次式のように表わすことができる。

$$\frac{\partial[(1-\phi)\bar{\rho}_s C_s]}{\partial t} = \frac{\partial\left\{D_B \frac{\partial[(1-\phi)\bar{\rho}_s C_s]}{\partial x}\right\}}{\partial x} - \frac{\partial[(1-\phi)\omega\bar{\rho}_s C_s]}{\partial x} - (1-\phi)\bar{\rho}_s R_x \quad (1)$$

ここで、 C_s はマンガン酸化物の濃度で、酢酸と酢酸—還元剤フラクションのマンガン抽出量の

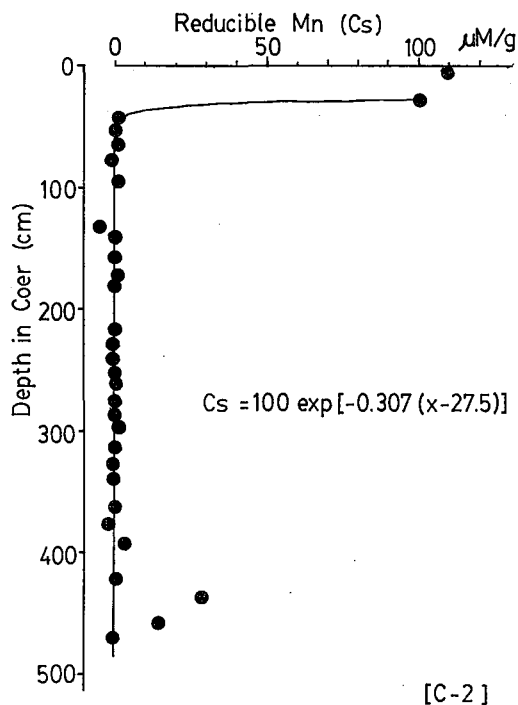


Fig. 9. Vertical distribution of reducible manganese of C-2. The data on the reducible manganese fit the equation : $C_s = 100 \exp[-0.307(x-27.5)]$.

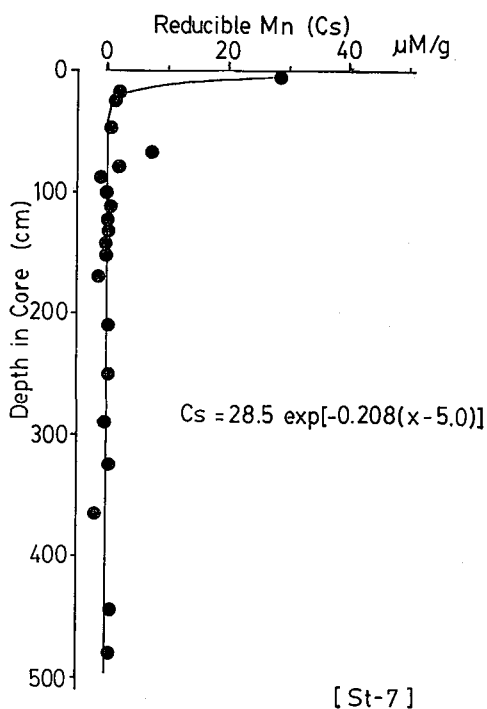


Fig. 10. Vertical distribution of reducible manganese of St-7. The data on the reducible manganese fit the equation : $C_s = 28.5 \exp[-0.208(x-5.0)]$.

差として与えることができる。 ϕ は空隙率、 $\bar{\rho}_s$ は堆積物粒子の平均密度、 D_B は生物活動が関与した拡散係数、 ω は堆積速度、 R_x はある深さ x におけるマンガン酸化物の溶解量、 t は時間、 x は下向きを正とした深さである。

いま、生物による堆積物の攪乱は無視する ($D_B=0$)。さらに、 ϕ 、 $\bar{\rho}_s$ および ω は一定とすると、(1) 式は次のようになる。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\omega \frac{\partial C_s}{\partial x} + R_x \quad (2)$$

また、 R_x は反応速度定数 k を用いて表わせば、次式のようになる。

$$R_x = -kC_s \quad (3)$$

そこで、(3) 式を(2) 式に代入すれば、

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\omega \frac{\partial C_s}{\partial x} - kC_s \quad (4)$$

となる。ここで、定常状態と仮定し ($\partial C_s / \partial t = 0$)、初期条件および境界条件を設定すれば、(4) 式の解は次のようになる。

$$x=0 \text{ のとき } C_s = C_{s,0}$$

$$x \rightarrow \infty \text{ のとき } C_s \rightarrow 0$$

$$C_s = C_{s,0} \exp\left(-\frac{k}{\omega} x\right) \quad (5)$$

Table 9. Extracted manganese contents of C-2 (in $\mu\text{M/g}$). HCl, Mixed and HAc denote the extracting fraction; hydrochloric acid fraction, acetic acid-reducing agent fraction and acetic acid fraction, respectively. In the last column, C_s is reducible manganese content that is the difference of extracted contents between Mixed and HAc fractions.

Depth cm	HAc	Mixed	HCl	C_s
0—10	20	129	64	109
20—30	21	121	64	100
40—45	1	2	1	1
50—55	6	6	9	0
63—70	12	13	14	1
70—80	14	13	15	-1
92—100	14	15	17	1
115—123	19	14	19	-5
130—133	9	9	9	0
139—147	29	29	31	0
155—162	5	6	7	1
171—175	23	22	23	-1
180—185	—	—	26	—
195—203	23	23	25	0
215—220	26	25	27	-1
225—230	27	26	28	-1
235—244	26	26	29	0
250—255	27	27	28	0
260—265	30	30	31	0
270—275	29	29	31	0
284—290	29	30	31	1
295—300	29	29	30	0
310—319	30	29	23	-1
325—330	29	30	33	1
335—340	31	31	34	0
359—366	36	38	39	2
375—380	41	44	46	3
389—396	17	17	18	0
421—425	4	4	6	0
430—437	7	8	9	1
442—449	96	124	115	28
453—459	539	553	538	14
467—476	13	12	12	-1

一方、C-2 および St-7 におけるマンガン酸化物の濃度 C_s の分布を、Fig. 10 および Fig. 11 にそれぞれ示した。先に述べたように、 C_s は酢酸溶出フラクションと酢酸-還元剤溶出フラクションの抽出量の差であり、それは Table 9 および Table 10 に示した。両者の C_s の分布から、曲線回帰によって、それぞれの実験式を求めると次のようになる。

$$\text{C-2: } C_s = 100 \exp \{-0.307(x-27.5)\} \quad (6)$$

Table 10. Extracted manganese contents of St-7 (in $\mu\text{M}/\text{g}$). HCl, Mixed and HAc denote the extracting fraction; hydrochloric acid fraction, acetic acid-reducing agent fraction and acetic acid fraction, respectively. In the last column, Cs is reducible manganese content that is the difference of extracted contents between Mixed and HAc fractions.

Depth cm	HAc	Mixed	HCl	Cs
0—10	48	76	70	28
15—20	59	61	61	2
20—30	53	54	54	1
45—50	20	19	21	-1
56—59	—	—	—	—
65—70	22	29	23	7
75—80	13	15	16	2
85—90	16	15	17	-1
97—105	20	20	23	0
110—115	21	22	24	1
120—125	18	19	20	1
130—135	17	17	18	0
140—145	16	16	—	0
150—154	15	16	16	1
165—175	16	14	17	-2
205—215	13	13	15	0
245—255	14	14	10	0
285—292	15	14	17	-1
320—330	15	15	17	0
360—370	17	15	18	-2
400—410	16	16	16	0
440—448	17	17	28	0
475—485	14	15	15	1
515—525	13	—	16	—
550—565	14	—	15	—

$$\text{St-7: } C_s = 28.5 \exp \{-0.208(x-5.0)\} \quad (7)$$

(6) 式および (7) 式はそれぞれ Fig. 10 および Fig. 11 に示した。ここで、C-2 の堆積物では、表層の酸化層における C_s は一定とし、 $x=27.5$ cm における値を初期濃度 $C_{s,0}$ とした。同様に、St-7 の堆積物では $x=5.0$ cm における値を初期濃度 $C_{s,0}$ とした。

次に、(5) 式と (6) 式および (7) 式から

$$\text{C-2: } -k/\omega = -0.307$$

$$\text{St-7: } -k/\omega = -0.208$$

となり、それぞれの堆積速度がわかれば反応速度定数 k が求まる。C-2 において、 $\omega=1.58$ cm Kyr^{-1} (MIYAKE *et al.*, 1968), St-7 において、 $\omega=3$ cm Kyr^{-1} (MANHEIM and SAYLES, 1974) であることから、反応速度定数 k はそれぞれ次のように見積ることができる。

$$\text{C-2: } k = 1.54 \times 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$$

$$\text{St-7: } k = 1.98 \times 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$$

一方、ここで述べた方法とは別に、加藤(1981)は間隙水中のマンガンの濃度分布から同じくマンガン酸化物が溶解するときの反応速度定数 k を見積っている。彼の研究によれば、C-2 および St-7 ではそれぞれ $k=8.68 \times 10^{-13} \text{ sec}^{-1}$ および $k=5.01 \times 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ である。本研究で見積った値は、これらの値と比較するとそれぞれ二桁および一桁大きい。

つぎに、これらの k を用い、Li (1977) の定義に基づきマンガン酸化物の平均滞留時間 τ_{Mn} を求めると、C-2 および St-7 ではそれぞれ、

$$\text{C-2: } \tau_{Mn}=1/k=2.1 \times 10^8 \text{ yr}$$

$$\text{St-7: } \tau_{Mn}=1/k=1.6 \times 10^8 \text{ yr}$$

となる。同様に加藤(1981)の値は、C-2 および St-7 では、それぞれ $\tau_{Mn}=3.7 \times 10^4 \text{ yr}$ および $\tau_{Mn}=6.3 \times 10^3 \text{ yr}$ であった。本研究で見積った値は、これらの値の 1/5~1/10 である。このように、 τ_{Mn} が異なるのは、次のようなことに起因していると考えられる。本研究で、 k あるいは τ_{Mn} の見積りに用いた堆積物固相中のマンガン酸化物の濃度分布は還元剤によって還元されるマンガンを定量することによって求めている。しかし、実際の堆積物中で還元反応にあずかるマンガン酸化物は、堆積物固相中に存在するマンガン酸化物の一部でしかないと考えられる。そのため、本研究で得られたマンガン酸化物の濃度分布から k を見積ることは、実際のマンガン酸化物の還元反応を反映していない。一方、間隙水中のマンガンの濃度分布は、マンガン酸化物が実際に溶解し間隙水中へ移行したマンガン量を反映している。このような相違が、反応速度定数 k を過大に見積る結果となったと考えられる。

以上の結果は、堆積物中の元素の存在形や分布から、その続成過程を考察するには化学的分離抽出法は限界があり、より定量的に記述するためには、間隙水中の元素の濃度分布も合わせて考察する必要があることを示している。

謝 辞

日本海の海洋堆積物柱状試料の採取にあたっては、東京大学白鳳丸の共同利用研究航海において堀部純男教授の御尽力をいただきました。衷心よりお礼申し上げます。大阪湾の試料は神戸大学理学部安川克巳教授より御提供をえましましたので感謝いたします。また、本学部佐藤 武講師の御好意により柱状試料採泥器を拝借することができました。併せてお礼申し上げます。

なお、研究費の一部は文部省科学研究費補助金環境科学特別研究「沿岸堆積物の各種分析による汚染物質の挙動及び環境変動」(代表者：神戸大学安川克巳教授)より支出しました。

References

- BERNER, R. A. (1980) : Early Diagenesis—A Theoretical Approach. Princeton University Press, Princeton, 241 p.
- CHESTER, R. and M. J. HUGHES (1967) : A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements. *Chem. Geol.*, 2, 249—262.
- CHESTER, R. and R. G. MESSIHA-HANNA (1970) : Trace elements partition patterns in North Atlantic Deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 1121—1128.
- CHESTER, R., L. R. JOHNSON, R. G. MESSIHA-HANNA and R. C. PADGHAM (1973) : Similarities between Mn, Ni and Co contents deep-sea clays and manganese nodules from the south-west region of the North

- Atlantic. Mar. Geol., **14**, M15-M20.
- CHESTER, R., S. R. ASTON and D. BEUTY (1976) : The trace-element partition geochemistry in an ancient deep-sea sediments core from the Bermuda Rise. Mar. Geol., **21**, 271—288.
- EMERSON, S. (1976) : Early diagenesis in anaerobic lake sediments : Chemical equilibria in interstitial waters. Geochim. Cosmochim. Acta, **40**, 925—934.
- EMERSON, S. (1978) : Early diagenesis in anaerobic lake sediments-II : Thermodynamic and kinetic factors controlling of iron phosphate. Geochim. Cosmochim. Acta, **42**, 1307—1316.
- “海洋観測データ第一号 昭和54年度 南西諸島海域 (BO-79-16 航海)”, 昭和55年2月, 海洋観測委員会, 東海大学海洋学部.
- 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, 東海大学大学院 昭和55年度 博士論文.
- KRISHNASWAMI, S. (1976) : Authigenic transition elements in Pacific pelagic clays. Geochim. Cosmochim. Acta, **40**, 425—434.
- LI, Y. H. (1977) : Confusion of the mathematical notation for defining the residence time. Geochim. Cosmochim. Acta, **45**, 207—216.
- LYNN, D. C. and E. BONATTI (1965) : Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. Mar. Geol., **3**, 457—474.
- MANHEIM, F. T. and F. L. SAYLES (1974) : Composition and origin of interstitial waters of marine sediments, based on deep sea drill cores. In *The Sea*, vol. 5, ed. by E. D. Goldberg, Wiley-Interscience, New York, pp. 527—568.
- 増沢敏行 (1980) : 堆積物の化学状態から見た日本海深海堆積物における続成 (その2), 1980年度日本海洋学会秋季大会講演要旨集.
- 増沢敏行 (1981) : 堆積物の化学状態から見た日本海深海堆積物における続成 (その3), 1981年度日本海洋学会春季大会講演要旨集.
- MIYAKE, Y., Y. SUGIMURA and E. MATSUMOTO (1968) : Ionium-thorium chronology of the Japan Sea cores. Rec. Oceanogr. Works Japan, **9**, 189—195.
- 三宅泰雄編 (1972) : 堆積物の化学, 海洋学基礎講座12, 東海大学出版会, 東京, 571 p.
- “Preliminary Report of the Hakuho Maru Cruise KH-77-3 (Pegasus Expedition)” (in press) ed. by Y. HORIBE, Ocean Research Institute, Univ. of Tokyo.
- “Preliminary Report of the Hakuho Maru Cruise KH-79-3 (Altair Expedition)” (in press) ed. by Y. HORIBE, Ocean Research Institute, Univ. of Tokyo.
- Suess, E. (1979) : Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. Geochim. Cosmochim. Acta, **43**, 339—352.
- 杉村行勇 (1972) : 海底に存在する物質の化学, 堆積物の化学, 三宅泰雄編, 海洋学基礎講座12, 東海大学出版会, 東京, 571 p.
- 氏家 宏 (1972) : 海洋の堆積物, 海洋科学, **4**, 7—14.