

オーシャンフラックスと地球環境

野崎 義行*

1. はじめに

私をはっきりと自覚して地球化学・海洋化学の道に入り込んだのは、北海道大学水産学部の4回生の時であった。大学院への進学を希望していたし、その内容を少しでもよく知りたくて学会にも首を出して講演を聞いたものだった。その頃、確か1970年の日本地球化学会が京都大学の楽友会館で行われ、石橋雅義先生の基調講演を聞いたことを記憶している。ちなみに、そのとき座長を務められたのが東京大学海洋研究所の堀部純男先生であった。当時、石橋先生は京都大学理学部をすでに退官され、海洋・分析化学講座は藤永太一郎先生によって継承されていたが、ご自身は金沢大学の学長としてますます盛んにご活躍されていた。その学会の前年、金沢大学での「日本海の総合的研究」のワークショップ(代表者:木羽教授)に、風邪をこじらせていた西村雅吉先生の代理で学部生だった私が出席したときには、上田俊三先生などのお弟子さん(?)が活躍されていた。

石橋先生の講演の内容を詳しくは覚えていないが、和歌山県の白浜をフィールドとして海藻と海水の元素組

成を逐一明らかにし、それを基に元素の生物濃縮過程など地球化学的論議を組み立てようとしたことは、はっきりと認識することができた。その後、微量元素の分析法は飛躍的な発展をとげた、多くの測定値は改められることとなったが、基本的なアプローチの方法や考え方は当時と今もあまり変わらない。私は、直接石橋先生やその門下生に教を請うことはなかったが、北太平洋海水の元素の鉛直分布を示す周期律表(Nozaki, 1997)でも分かるように、その伝統に少なからず影響を受けている。したがって今回、海洋化学学術賞(石橋賞)をいただく機会を得たことを大変光栄に思うとともに、今後の励みとしたいと考えている。

私と京都のつながりには、もう一つの側面がある。それは北大探検部に席を置いていたこともあり、京大探検部とは何かと縁が深く、また姉が京都の北白川に嫁いでいたこともあって特に学生時代よく京都には遊ばせてもらった(といっても芸者遊びというわけではない)。そのような訳で京都大学の地球化学・海洋化学の分野が今後さらに活性化し発展することを切に願っ

* 東京大学海洋研究所教授

野崎義行先生は、平成10年度第13回海洋化学学術賞(石橋賞)を受賞されました。御受賞の記念講演(平成10年4月28日)を基にして、本稿を御調整いただきました。

ている一人でもある。

2. オーシャンフラックス

米国でオーシャンフラックスという言葉が聞かれ出したのは、1983-4年頃である。それまで成功裏に行われてきた GEOSECS 計画の後をうけて、今後の大型共同研究の模索が行われていた。先鞭をつけたのは、化学トレーサーを中心とした「Transient Tracer in the Ocean (TTO)」であり、W. S. Broecker を中心に好調なスタートを切ったように見えたが、「South Atlantic Ventilation Experiment (SAVE)」から「World Ocean Circulation Experiment (WOCE)」へと物理グループの研究に飲み込まれていった。一方、NSF の N. Anderson の強いイニシャティブで生物地球化学を中心としたもう一つの大型共同研究立案の動きが活発化しており、K. Bruland と J. Steele を委員長に「Global Ocean Flux Study (GOFS)」のワークショップが米国科学院で開かれ、最初の報告書を公表した。また、1987年には SCOR 主導のもとにパリで国際協力についての最初の会合が開かれ、WCRP や IGBP などの国際的枠組みとの関係が整理され、かつ実際のフィールドプログラム「North Atlantic Bloom Experiment」の実施が決まり、以後の JGOFS 関連プログラムへと発展していった。この過程で最も活躍したのが、一時 NSF にも席を置いた P. G. Brewer であった。彼によれば、最初はセジメントトラップ実

験や粒子・海水間の反応などより基礎的な海洋化学の問題を中心に考えていたが、政治家を説得するには炭素循環を持ち出さなければならなかったという。一方、あまりに生物学やプロセス研究に偏りすぎ、グローバルな炭素循環解明には寄与できないのではないかという W. S. Broecker の懸念が発表されたのも、開始後まもなくのことである。この批判は、今もくすぶっていると見えよう。

ともあれ、このような世界情勢を背景に、日本では酒井均先生を代表者として重点領域研究「オーシャンフラックス」を平成3年度から3カ年の計画をスタートさせることができた (Sakai and Nozaki, 1995)。おかげで今日、オーシャンフラックスなる言葉は、我が国でも専門業界ではすっかり定着したようだ。しかし、海流のような物理量のイメージにもとれるし、はたまた海洋の物質循環の呼び名を変えたような茫洋とした言葉でもあるので、私は最初は馴染めず、John Steele に軽く意義をとなえたこともあったが、何度も口にしていく間に違和感を覚えなくなってしまった。名前というのはそうしたもののらしい。

3. 天然放射性核種

私は幸いにも、大学院時代から一貫して放射性核種を扱ってきたため、自ずと物質のフラックスには精通することができた (Nozaki, 1991)。放射能そ

れ自身が原子の壊変速度であるから物質のフラックスそのものである。

たとえば、ピーカー中にあるU/Th系列の親-娘核種のペアで、両者の間に放射能に違いがみられる場合、定常状態では、

$$\lambda_p N_p = \lambda_d N_d + J_d$$

が成り立つ。ここで、 N は原子数、 λ は壊変定数、 J は系外からの供給または系外への除去（いずれもフラックス）、下付の p と d はそれぞれ親および娘核種を表す。このようなバランスを実際の海の現象に見立てて解けば娘核種が過剰の場合には系外からの供給速度、不足の場合には系外への除去速度が得られることになり、それらの核種が含まれる空間と物質を考慮すればそれらのフラックスに換算できる。たとえば、海洋表層水で ^{226}Ra より過剰の ^{210}Pb が検出されるが、それは大気中の ^{222}Rn の壊変に由来する ^{210}Pb が雨水やドライフォールアウトとして海面に降下したためであり、大気圏降下物のフラックスを知る格好のトレーサーである。また、 ^{234}Th - ^{238}U の放射非平衡の観測から ^{234}Th の除去フラックスが分かるが、これに濾過やセジメントトラップで捕集される粒子の炭素と ^{234}Th の比を乗ずることによって粒子状炭素のフラックスが計算できるという具合である。原理は簡単であり、JGOFSでも盛んに用いられてるが、濾過とセジメント

トラップではその比が異なる場合があるのが問題となっている。しかし、粒子フラックスを見積もる他の方法にも一長一短があり、それらと比較した場合、 ^{234}Th 法は欠くことのできない手法であることには疑いない。

一方、深層水ではより長寿命の核種間の非平衡が重要となるが、私はまず ^{230}Th をはじめとするTh同位体の分析に基づき、粒状物質による可逆的スクャベンジングモデルの提唱へと発展させた。さらに太平洋の水柱内の $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ 比 (Nozaki *et al.*, 1997; 図1) や表層堆積物の $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ 比の分布 (Yang *et al.*, 1986) から、外洋から縁辺域にかけての水平方向の物質輸送と鉛直方向の粒子による除去の実態を明らかにした。ついで海底堆積物からの溶解のために起こる深層水中の過剰 ^{227}Ac の発見とともに、同様に由来する ^{228}Ra とのダブルトレーサーの利用価値を検討した。このように現在まだ、U/Th系列核種の中で海水中の非平衡関係が明らかにされていないのは、海洋表層での ^{210}Bi と ^{210}Pb の関係ぐらいのものである。

ここ数年、最近の原子力産業の退潮に引きずられるかのように、地球化学・海洋化学の分野に置いては放射性核種に関する研究の落ち込みは発表論文数で見るとかなり激しい。理学部化学教室や文部省科学研究費の申請細目から放射化学の名が見られなくなったこととも無縁ではないだろう。長寿命核種については質量分析法が脚

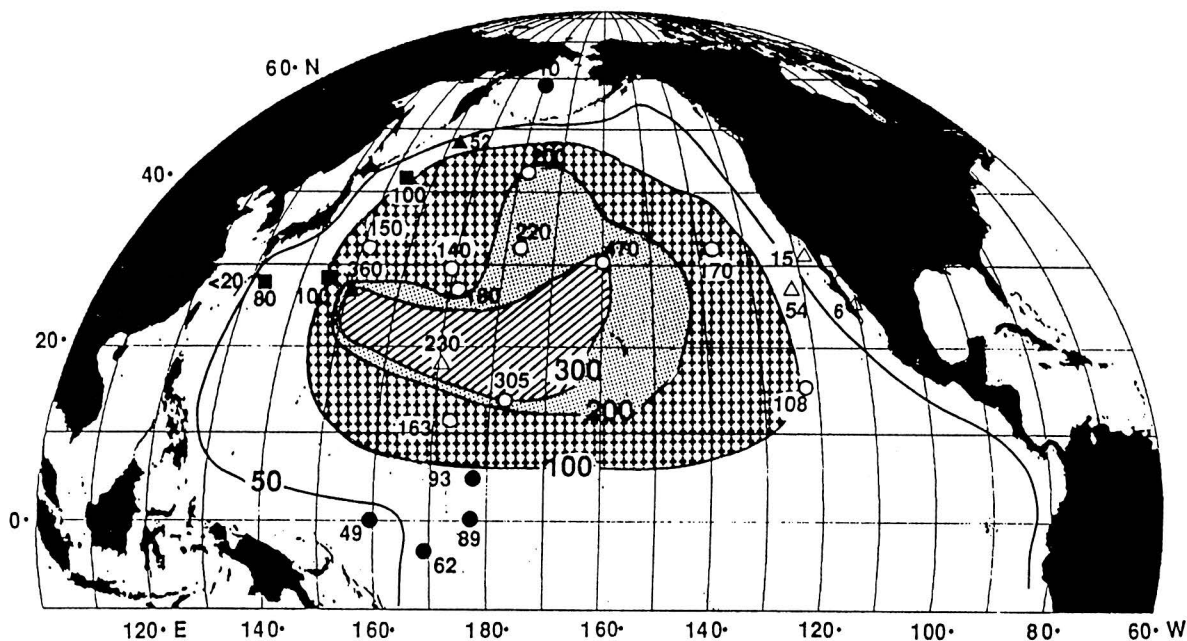


図1. 北太平洋における深層水 ^{210}pb の平均滞留時間 (単位: 年)

光を浴びるようになったが、しかし多くの、とくに短寿命の核種は、まだ放射線計測に頼らなければならない。ところが α , β , γ 線計測は、半導体検出器の登場で行き着くところまで行き、新手法の開発の余地が少なく、また核反応の理論も確立して基礎研究の対象とならなくなったからだろう。流行らなくなったとはいえ、放射性核種の利用の分野まで果たしてこれでよいのだろうかと危惧する今日である。とくに物質循環やフラックスの時間スケールは他の手法では得難いものであるし、将来のエネルギー問題を考えると原子力の利用は不可避であると思うのだが。

4. 希土類元素

私が天然放射性核種のアクチニドか

らランタニドに研究を広げることになったのは、ある意味では自然の成りゆきだったかもしれない。希土類元素の放射化分析は古くからの伝統的手法であり、また表面電離質量分析法はU, Th, Pbの長寿命核種にも極めて優れた方法である。いわば親戚関係のようなものだ。ランタニド収縮、酸化還元環境下でのCeやEuの異常、同位体比の変動など自然界での興味深い挙動のために、希土類元素は地球化学・海洋化学の分野でもU/Th系列核種に優るとも劣らず、盛んに用いられてきた。海水の分析は、最近ではウッズホールのH. J. W. De Baarが放射化分析で先鞭をつけたが、精度にやや問題があり、つづいてケンブリッジ大学のH. Elderfield、さらにウッズホールのE. Sholkovitzやハーバード大学のS. B. Jacobsenなどに

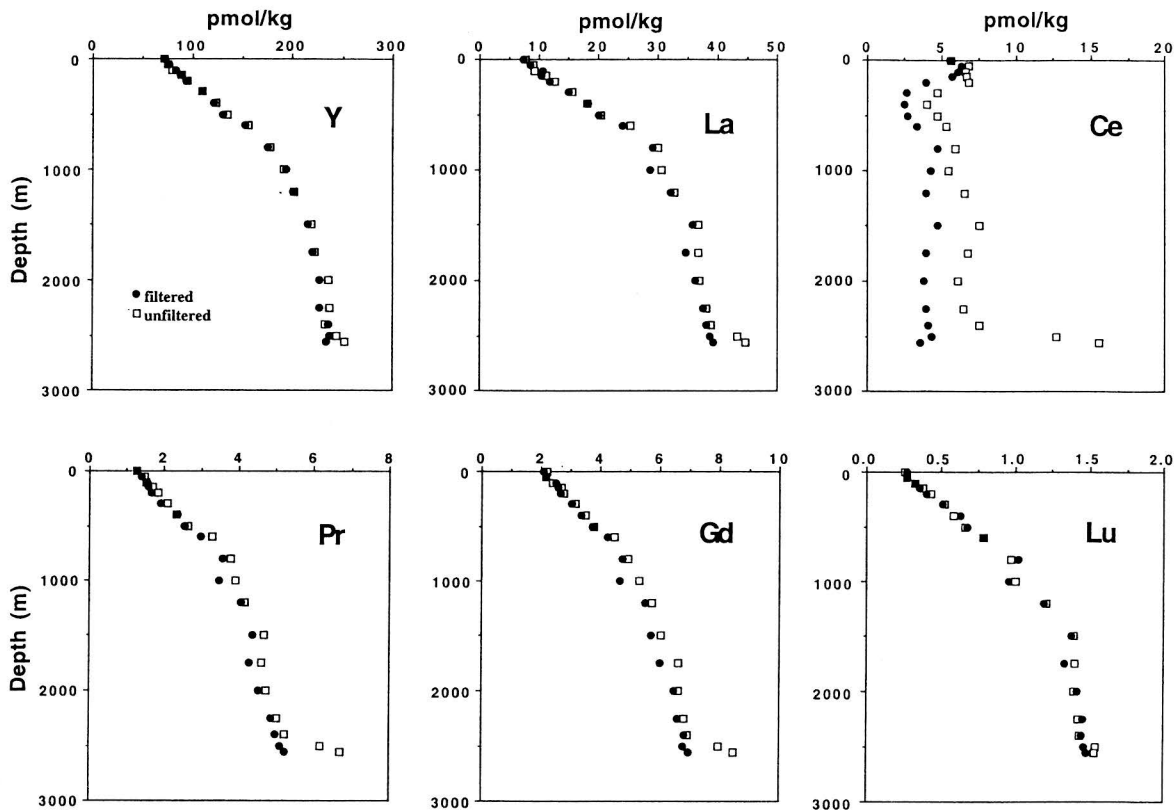


図2. 房総半島沖相模トラフでの希土類元素の鉛直分布

よって同位体希釈表面電離質量分析法による高精度分析が行われていた。そんなさなかに新たに我々がICP-MS法で参入したわけだから、少なからず抵抗があったとしても不思議はない。とくにSholkovitzはもっぱら希土類元素だけに絞って研究を展開してきており、我々が国際誌に論文を投稿するとごとく彼のところにレビューがまわった。一般には適切なコメントが多かったけれども、ときどき過信とも思える批判にも出くわした。その一つが「海水試料を濾過していないので、どれだけ粒子状で存在するのかわからず、議論できないのではないか」というものだった。これまでの ^{210}Pb の分析経験

などから、必ずしも濾過をする必要がないと判断してのことなのだが、なかなか納得しなかった。過去の実験なのでやり直すわけにも行かず、外洋水の場合は他の研究者の例を出してしのいだが、沿岸近くでの結果については取り下げざるをえなかった。

そんなこともあって最近では、微量元素分析用の海水試料については $0.04\ \mu\text{m}$ の中空糸膜で濾過をすることになっている。房総沖の相模トラフでの希土類元素の分析結果の例を図2に示す。海底堆積物の舞い上がりの影響のある海底付近の2つの試料とCeを除くと、予想どおりに濾過をしてもしなくても殆ど差がないことがわかる。ただし、Ceの

場合には30%以上が粒子で存在するし、軽希土から重希土にかけて粒子部分が系統的に減少する傾向が認められる(図3)。つまり、海水中で希土類元素は炭酸塩錯体を形成するため、より錯形成の強い重希土が相対的に海水に濃縮していることと整合している。この意味では、希土類元素は海水の溶液化学と粒子スキャベンジングに関して最も系統的に理解しうる元素群といえることができる。

さて、これまでの海水中の希土類元素の研究を振り返ったとき、海洋化学・地球化学の分野でどのような貢献をしてきたのだろうか。こうした観点では、3価の希土類元素はいわゆる栄養塩型の分布をすることや、いわゆるCeの負の異常、あるいは上記のようにスキャベンジングなどについてより詳しく明らかにできたことは認めざるをえないだろう。しかし一方、「そんな程度のことは当たり前だ」とも言えることかもしれない。そして例えば、Piegras and Jacobsen (1992) や German *et al.* (1995) のように、かなりの論文が「以前の分析値より正確かつ高精度で分析した」ということに重きを置きすぎていて、実は地球化学や海洋学的にとってもあまり重要な論議をしていないのではないかという批判が聞こえてくる。Sholkovitz もしかりであり、その結果が、彼がNSFに出したプロポーザルが却下され続ける原因ともなっているようだ。今やICP-MSを用いることによ

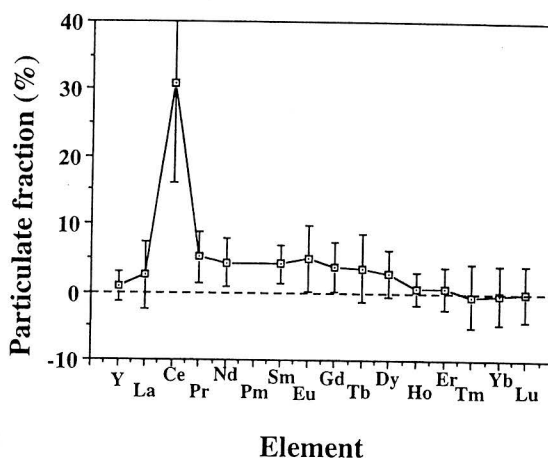


図3. 海水中の希土類元素の粒子態 (>0.04 μm) の占める割合とその標準偏差

り、イットリウムを含めて全てのランタニドについて比較的容易に多量の高精度のデータが得られようになった。これからが本当の勝負であると言える。

5. インジウムの謎

49番元素のインジウム(In)は、AlやTlと同じ3B族の元素で半導体などの工業的用途もあるが、一般にはあまり馴染みがない。マニアックなものを選んだものだと思うかもしれないが、北太平洋の元素分布の周期表を作るにあたって従来のデータが信頼できなかったため、改めて測定してみた。希土類元素の分析法を逆にすると測れるからでもあったが、これが結構面白いのである。最初の西部北太平洋での測定結果は、 $\sim 0.1 \text{ pmol/kg}$ 程度の極めて低い濃度で、しかも1000 m以浅ではやや高いものの鉛直的には比較的变化の少ない分布を示した (Amakawa *et al.*,

1996)。この時点では、Inはスキャベンジングによって濃度が著しく低く保たれているが、海洋地球化学的にはあまり面白味のない元素のように思われた。しかし、大西洋や地中海の海水試料が手に入るようになって、それらを分析した結果が図4である。北大西洋の分布は表層から深くなるにつれて系統的に増大し、地中海では鉛直的にあまり変わらない。ここで注目されるのはそれらの濃度レベルの違いで、スケールが大西洋と地中海ではそれぞれ5倍と25倍に拡大されている。太平洋の試料は未濾過海水であるのに対して、その他は0.45 μm のフィルターで濾過した試料であることを考慮すると、溶存Inの濃度の太平洋との差はもっと大きくなると思われる。

海盆によってこれほど大きな濃度の違いがみられる元素は、これまで知られている中ではAlだけである。Inが3B族のAlの下に位置することから、「In

がAlと類似の挙動をする」と考えれば、たぶん妥当ではあるのだろう。しかしなぜ、InとAlのみがこのように大きな海盆による差を生じるのだろうか。もう一つの反応性に富む元素の例として、Ce(図5)をも加えて論議してみよう。海水中のInで粒子と結びついている部分は30-60%であり、CeやThのそれとあまり変わらない。このことから、Inの海洋中の平均滞留時間は50-150年程度と思われる。Alの平均滞留時間も100-200年と言われているので、これらの元素はいずれも海洋からの除去という点ではあまり変わらないと言えよう。一方、海洋への主な供給源は、それらいずれの元素についても大気圏經由で運ばれる陸起源エアロソルであると考えられてきた。定常状態では、海洋への供給と海水からの除去のメカニズムが同じならば、海水中での分布や濃度も同じになるはずである。例えば、Ceの分布はどの海盆でも鉛直分布は似

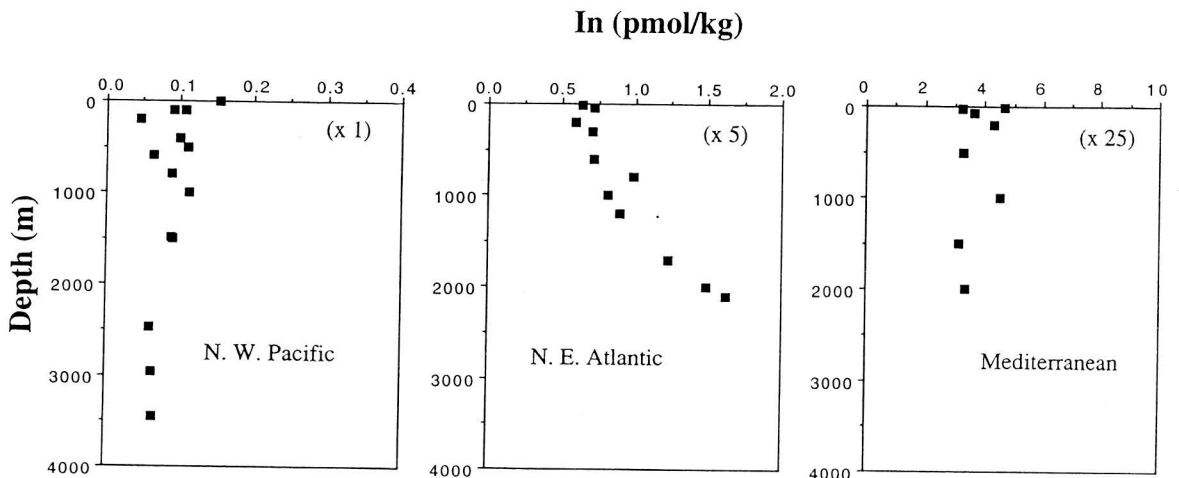


図4. 海水中インジウムの鉛直分布 (Alibo *et al.*, Submitted)

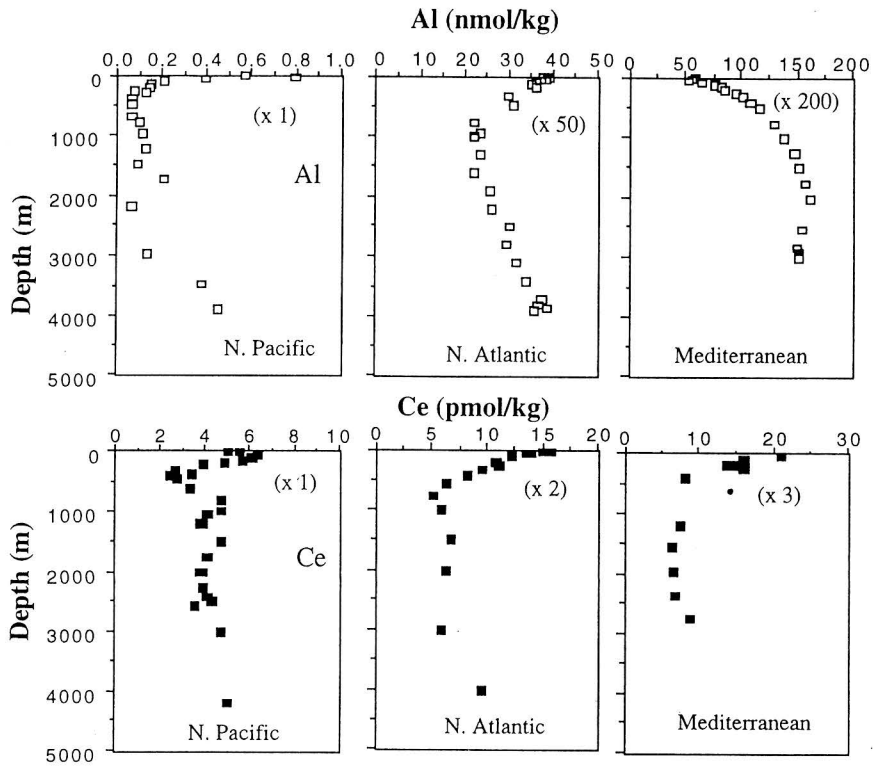


図5. アルミニウムとセリウムの鉛直分布の比較 (Alibo *et al.*, Submitted)

ていて、濃度レベルの違いが大気からのフラックスの差によるものとすれば、その条件が当てはまっているように思える。では、InとAlはどう説明されるのだろうか。Inに関する報告は他にないので、研究のより進んだAlの例で考えてみよう。

Orians and Bruland (1985) は、北太平洋と北大西洋のAlの濃度差を大気フラックスの差、つまりサハラ砂漠起源のエアロソルの大西洋への大量供給によるものとした。一方 Measures and Edmond (1988, 1992) は、大西洋でのAlの分布は水塊によって複雑に変わり、大気から直接海洋表面に降下するものに加えて、陸棚などで溶解したAlが水

平移流で運ばれてきたものが重要であると結論した。そしてAlを水塊のトレーサーとして論議を展開している。さらに奇妙なことには、地中海では他の海とは違って、AlはSiと似た栄養塩型の分布を示している(図5; Measures and Edmond, 1988; Hydes *et al.* 1988)。このことから、Hydes *et al.* (1988) は「Alが生物粒子に取り込まれ深層で再生される、いわゆる biogeochemical cycle に組み込まれている」と主張している。その解釈の妥当性はともかく、「なぜ、地中海でだけ特異な分布をとるのか」といった疑問が残る。このようにAlの分布を支配する要因は複雑であり、その解釈には研究者間に微妙に異

なる見解を示しているのが現状である。とくに供給源となるエアロソルや沿岸堆積物から海水への溶解過程や海洋中での挙動はまだ謎につつまれていると言ってよい。ちなみに、Inの地中海での分布(図4)は栄養塩型ではなく、ここではAlとの間に分離が起こっていることを示しており、AlとInの同時測定はそれらの未解決の問題を解く鍵を与えるかもしれない。

このInの例で示したように、いわゆるスキヤベンジグ型と呼ばれる元素の中には、さらに詳しく調べてみると「何か新しい物語を語ってくれるかもしれない」と予感させるものが少なくない。海洋化学の今後の新たな指針となるかもしれない。

6. おわりに

以上、名誉ある海洋化学学術賞をいただくに際して、私を推薦していただいた方々、および選考委員の皆様から心からお礼申しあげる。本稿では、私の最新の研究興味に焦点をあてて述べてみた。しかし、これまでの私の研究史を振り返ってみると、自分なりに努力してきたつもりではあるが、欧米を中心とした自然科学の流れに必死ですががりついてきたともいえる。したがって、あまりの余裕のなさに、単にデータを積み上げ、それに適当な解釈をつけて論文を発表するという、いわばサラリーマン研究者に陥ってはいはしないかと反省させられる。科学の醍醐味は、

一握りのデータから予想しなかった新たな世界へと入り込んで行くことにあ。どうも私を含めて近頃の研究者には、この哲学が不足しているような気がしてならない。私は、今後さらに機会があれば京都の仲間からは哲学を学びたいと思っている。

参 考 文 献

- Alibo, D. S. and Y. Nozaki (in press) Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Alibo, D. S., Y. Nozaki and C. Jeandel (Submitted) Indium in North Atlantic and Mediterranean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Amakawa H., D. S. Alibo and Y. Nozaki (1996) Indium concentration in Pacific seawater. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 2473-2476.
- German C. R., T. Masuzawa, M. J. Greaves, H. Elderfield, and J. Edmond (1995) Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: Ce oxidation and the influence of hydrography. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1551-1558.
- Hydes D. J., G. J. De Lange and H. J. W. De Baar (1988) Dissolved aluminium in the Mediterranean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2107-2114.
- Measures C. I. and J. Edmond (1988) Aluminium as a tracer of the deep outflow from the Mediterranean. *J. Geophys. Res.* **93**, 591-595.
- Measures C. I. and J. Edmond (1990) . Aluminium in the South Atlantic: Steady state distribution of a short residence time element. *J. Geophys. Res.* **95**, 5331-

- 5340.
- Measures C. I. and J. Edmond (1992) The distribution of aluminium in the Greenland Sea and its relationship to ventilation processes. *J. Geophys. Res.* **97**, 17787-17800.
- Nozaki Y. (1991): The systematics and kinetics of U/Th decay series nuclides in ocean water. *Reviews in Aquatic Sciences*, **4**, 75-105.
- Nozaki, Y. (1997): A fresh look at element distribution in the North Pacific Ocean. *EOS Trans., American Geophysical Union*, **78**, 221.
- Nozaki, Y., J. Zhang and A. Takeda (1997) ^{210}Pb and ^{210}Po in the equatorial Pacific and the Bering Sea: the effects of biological productivity and boundary scavenging. *Deep-Sea Res.* **II**, **44**, 2203-2220.
- Orians K. J. and K. W. Bruland (1985) Dissolved aluminium in the Pacific Ocean. *Nature*, **316**, 427-429.
- Piegras D. J. and S. B. Jacobsen (1992) The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variation in the North Pacific water column. *Geochim. Cosmochim Acta* **56**, 1851-1862.
- Sakai H. and Y. Nozaki (1995): *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*. Terra Publishing Co., Tokyo, p672.
- Yang H. S., Y. Nozaki, H. Sakai and A. Masuda (1986) The distribution of ^{230}Th and ^{231}Pa in the deep-sea surface sediments of the Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 81-89.