

海洋における銅の生物地球化学循環解明への同位体学的アプローチ

高野 祥太郎*

序論

海洋において、Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pbなどの微量元素は微量栄養素として、または様々な地球化学的な過程のトレーサーとして重要な役割を担う。気候変動、炭素循環、海洋生態系、海洋汚染などに関する多くの研究は、これらの微量元素の循環と密接に関係している。微量元素の循環を理解することで、海底堆積物などに保存されている情報から、過去の高海洋環境の復元が可能になる。また、人間活動によって変化する微量元素の分布が、未来の海洋環境に与える影響の予測が可能になる¹⁾。

微量元素の循環の理解には、海洋での微量元素の多様な供給源・除去源およびそれらのフラックス、海洋内部での微量元素の輸送などの多くの生物地球化学的過程について知る必要がある。1970年頃から、海洋環境中の微量元素の生物地球化学循環を明らかにしようとする取り組みがなされてきた^{2,3)}。現在は、GEOTRACES¹⁾などの国際計画によって、精力的に研究されている。これらの研究は、近年まで微量元素の濃度およびスペシエーションのみに基づいて行われてきた。

近年、マルチコレクター型質量分析装置(MC-ICP-MS)の開発により、重金属の精密な安定同位体比の測定が可能となった。海洋における物理的、化学的および生物学的過程において同位体分別が起こる。また、風化、浸食、火山活動などの自然現象、および溶練、化石燃料の燃焼などの人間活動の過程でも同位体分別

が起こるため、海洋へ供給される微量元素の供給源によって同位体比が異なる。そのため、濃度に加えて安定同位体比を分析することで、微量元素の生物地球化学循環をより詳細に知ることができる。

Cuは、自然中では一価、二価の酸化数をとるが、酸化的な海洋では、ほとんどが二価として存在する⁴⁾。Cuは硝化、脱窒を行う酵素、電子伝達系のプラストシアニン、酸素運搬のヘモシアニンなどに含まれ^{5,6)}、生物活動に不可欠な元素である一方、その水合イオンは生物にとって有毒である⁷⁾。海洋のCu濃度は0.5~6nMである。また、その分布は生物活動による循環を示すリサイクル型であるが、粒子による吸着除去(スキャベンジ)の影響をうけることが知られている^{2,3)}。海洋表層では、Cu²⁺の99.9%以上が有機配位子によって強く錯形成されているため水合イオンは10⁻¹⁴M程度に抑えられている^{8,9)}。

Cuの安定同位体には⁶³Cu(天然存在度69.15%)と⁶⁵Cu(天然存在度30.85%)があり、その同位体比の変動は式(1)で定義されるδ値で表される。

$$\delta^{65}\text{Cu}\text{‰} = \left[\frac{({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{試料}}}{({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{標準物質}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

標準物質には、NIST SRM 976を用いた。Cu同位体比は物質によって大きく異なる。また、Cuは、粒子への吸着¹⁰⁻¹²⁾、バクテリアに

*京都大学化学研究所助教

よる取り込み¹²⁻¹⁴⁾、酸化還元¹⁴⁻¹⁷⁾の過程で同位体分別を起こすことが報告されている。そのため、海洋のCu同位体比は、Cuの供給源、およびCuの生物による取り込み、粒子吸着による除去、再無機化、酸化還元などの生物地球化学循環を明らかにする可能性がある。

結果と考察

本研究では、エチレンジアミン三酢酸型キレート樹脂 NOBIAS Chelate-PA1 および陰イオン交換樹脂 AG MP-1 を用いて、簡易かつ高精度な分析法を新たに開発した(図1)¹⁸⁾。この分析法を用いて、太平洋およびインド洋のCu濃度および $\delta^{65}\text{Cu}$ の鉛直分布を明らかにした(図2)¹⁹⁾。Cu濃度は、0.6~4.6nmol/kgであり、表層から海底へ向かって増加した。 $\delta^{65}\text{Cu}$ は、0.4~0.9‰であり、表層で小さく、深層では、大きかった。さらに南大西洋(13.39°E,

36.46°S)の4.723mで採取された海水試料の分析を行った。そのCu濃度は、4.21nmol/kgであり、 $\delta^{65}\text{Cu}$ は、0.48‰であった。また、京都府宇治市京都大学化学研究所屋上と高知県大豊町梶ヶ森山頂で採取された雨水の分析を行った(表1)。雨水は、大気中の塵を洗い流しながら海表面へと沈着するため、海洋のCuの供給源の一つと考えられる。雨水中のCu濃度は1.1~23.5nmol/kgであり、採取した場所と日時によって大きく異なった。これは、人為起源物質の寄与の違いによるものだと考えられる。 $\delta^{65}\text{Cu}$ は-0.12~+0.03‰の狭い範囲に収まった。

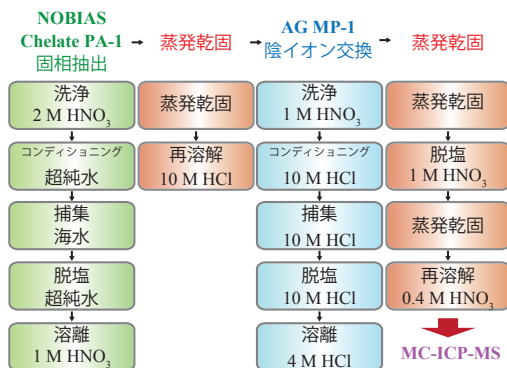


図1 海水中Cu同位体比分析法¹⁸⁾。

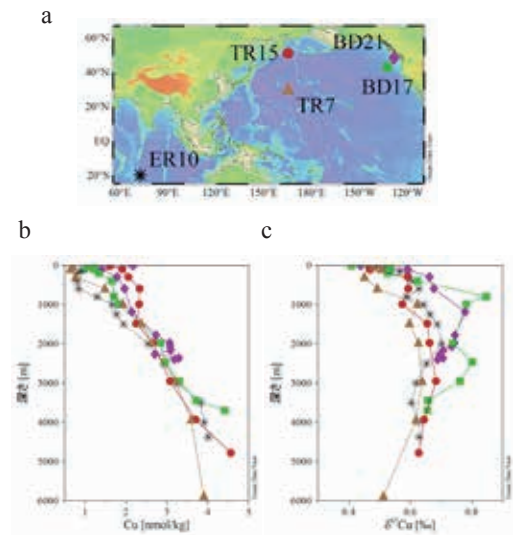


図2 測点の位置 (a)、溶存Cu濃度鉛直分布 (b)、および $\delta^{65}\text{Cu}$ 鉛直分布 (c)¹⁹⁾。Ocean Data Viewを用いて作成した³¹⁾。

表1

試料採取場所	日時	Cu [nmol kg ⁻¹]	$\delta^{65}\text{Cu}$
高知県大豊町梶ヶ森山頂1	2013年6月20日	1.51	-0.08
高知県大豊町梶ヶ森山頂2	2013年6月26日	1.84	0.03
高知県大豊町梶ヶ森山頂3	2013年7月3日	23.46	-0.12
京都府宇治市化学研究所屋上1	2013年6月16日	1.12	-0.03
京都府宇治市化学研究所屋上2	2013年6月16日	1.14	-0.01
京都府宇治市化学研究所屋上3	2013年7月8日	2.60	0.03

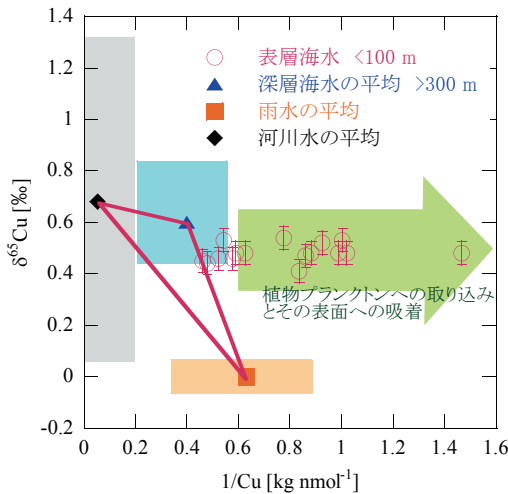


図3 表層海水 (>100m) における Cu 濃度の逆数に対する $\delta^{65}\text{Cu}$ 値のプロット (○)¹⁹⁾。深層海水 (▲)、雨水 (■)、河川水 (◆) の平均値をとともに示した。青色、黒色、オレンジ色の長方形は、深層海水、雨水、河川水のデータがとりうる範囲を示している。大きな赤色の三角形は、深層海水、雨水、河川水の混合物がとりうる範囲である。エラーバーは $\pm 0.045\%$ ($\pm 2\text{SD}$)。

この $\delta^{65}\text{Cu}$ は、海洋におけるエアロゾルおよび黄砂の $\delta^{65}\text{Cu}$ (約 0‰) と同程度である^{20, 21)}。それゆえ、大気から海に供給される Cu の $\delta^{65}\text{Cu}$ を、0‰と推定した。これらの結果から、海洋における Cu 同位体の生物地球化学循環を表層と深層に分けて考えた。

表層海水中の $\delta^{65}\text{Cu}$ を Cu 濃度の逆数に対してプロットした (図3)。本研究で分析した雨水と現在までに報告されている河川水の平均値と範囲も共に示した。物質 A と物質 B の単純な混合による同位体比の変化は、以下の式で表される。

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{混合物}} = \frac{[\text{Cu}]_A[\text{Cu}]_B(\delta^{65}\text{Cu}_B - \delta^{65}\text{Cu}_A)}{([\text{Cu}]_A - [\text{Cu}]_B)}$$

$$\times \frac{1}{[\text{Cu}]_{\text{混合物}}} + \frac{[\text{Cu}]_A\delta^{65}\text{Cu}_A - [\text{Cu}]_B\delta^{65}\text{Cu}_B}{([\text{Cu}]_A - [\text{Cu}]_B)}$$

ここでの、 $[\text{Cu}]_A$, $[\text{Cu}]_B$, $[\text{Cu}]_{\text{混合物}}$ は、それぞれ物質 A, B, それらの混合物の Cu 濃度である。 $\delta^{65}\text{Cu}_A$, $\delta^{65}\text{Cu}_B$, $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{混合物}}$ は、物質 A, B 混合物の Cu の δ 値である。上式は、 $\delta^{65}\text{Cu}$ を $1/[\text{Cu}]$ に対してプロットした図において、物質 A と物質 B の混合物のプロットが、純粋な物質 A と B のプロットを結ぶ直線上にあることを示す。表層海水が、雨水、河川水、深層海水の混合物であれば、雨水、河川水、深層海水の平均値を結んだ三角形の中の値を持つはずである。しかし、実際の表層海水のプロットはその三角形よりも右側 (低濃度側) にある。これは、雨水、河川水、深層海水の混合物としての表層海水から Cu が除去されたことを示す。この結果の説明として最も考えられる可能性は、植物プランクトンによる取り込みと植物プランクトン表面への Cu の吸着である。植物プランクトンは、表層で様々な微量金属を取り込み、沈降粒子となって深層へと微量金属を運ぶことがよく知られている²²⁾。また、 $\delta^{65}\text{Cu}$ は、Cu 濃度が変化しているにもかかわらず一定であることから、生物による Cu の取り込みと吸着では同位体分別が起こらないことを示唆している。植物プランクトンによる Cu の同位体比分別については、未だ十分な検討がなされていない。Pokrovsky らによって行われた室内実験では、珪藻は、ほとんど同位体分別を起こさなかった¹²⁾。しかし、Petit らによってガロンヌ川で行われた地球化学的観測では、珪藻類は、軽い同位体 (^{63}Cu) を優先的に取り込むことが示唆された²³⁾。

植物プランクトンは、表層で溶存態 Cu を取り込み、生物起源粒子となって沈降する。深層で、その粒子が分解されると、Cu は溶存態へと再生される。表層での植物プランクトンによる Cu の取り込みと吸着が同位体分別を生じなけ

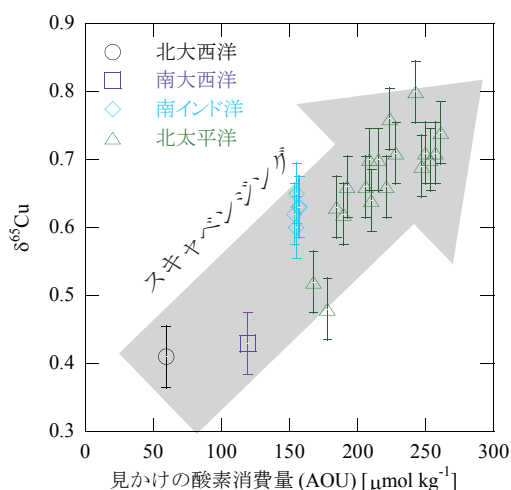


図4 2,000m 以深における AOU に対する $\delta^{65}\text{Cu}$ 値のプロット¹⁹⁾. エラーバーは $\pm 0.045\%$ ($\pm 2\text{SD}$).

れば、深層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は表層と同じになる。しかし、実際の深層海水の $\delta^{65}\text{Cu}$ は表層海水に比べて、0.3%程度高かった。また、2,000m 以深では、 $\delta^{65}\text{Cu}$ と見かけの酸素消費量 (Apparent Oxygen Utilization, AOU) の間により強い相関が見られた ($R^2 = 0.70$, $n = 25$; 図4)。

AOU は、溶存酸素の濃度を飽和濃度から差し引いた数値である。海洋表面においては、大気からの酸素の溶解および植物プランクトンの光合成により、溶存酸素は飽和している。表面海水が沈み込むと、有機物の分解により、溶存酸素が消費され、AOU が大きくなる。したがって、AOU は、ある海水が沈みこんでから経過した時間 (海水の年齢) の目安となる。表層水は、北大西洋北部および南極海で沈み込み、深層水または底層水となり、インド洋、太平洋の順に移動し、徐々に湧昇する。そのため、大西洋、インド洋、太平洋の順に、深層水の年齢が上がり、AOU が増加する。大西洋の水深 2,000m では、 $\delta^{65}\text{Cu}$ は、+0.4%程度であったが、インド洋の 2,000m 以深では、最大 +0.65%まで、

北太平洋の 2,000m 以深では、最大 +0.80%まで増加した。そのため、 $\delta^{65}\text{Cu}$ は、深層水の年齢とともに、高くなっているといえる。このことから、Cu は、深層水循環の中で偏在的な同位体分別過程を受けていることが示唆される。Cu は、海洋深層において、粒子による吸着除去 (スキャベンジング) の影響を強く受けることが知られている²⁾。そのため、このスキャベンジングが、海洋深層における $\delta^{65}\text{Cu}$ 分布を支配しているのではないかと考えた。Cu の軽い同位体 (^{63}Cu) が、スキャベンジによって優先的に除去されれば、この仮説は成り立つ。海洋における Cu の主な除去源の $\delta^{65}\text{Cu}$ の範囲は、鉄マンガンクラストで +0.24~+0.58%²¹⁾、鉄マンガン団塊で、+0.05~+0.60%²⁴⁾、海底堆積物で、-2.8~+0.31%²⁵⁾、沈降粒子で +0.10~+0.35%²⁵⁾ であり、海水 (+0.41~+0.85%) に比べて低かった。これは、除去源の Cu が海水に比べて ^{63}Cu に富むことを意味し、海水中から ^{63}Cu が優先的に除去されていることを示唆する。また、鉄マンガンクラストの $\delta^{65}\text{Cu}$ は、太平洋において $0.54 \pm 0.07\%$ ($n = 8$)、大西洋において $0.33 \pm 0.15\%$ ($n = 8$)、であると報告されている²¹⁾。鉄マンガンクラストの $\delta^{65}\text{Cu}$ が、大西洋よりも太平洋で高いことは、深層水が大西洋から太平洋まで流れる過程での海水中 $\delta^{65}\text{Cu}$ の増加を示唆する。これらの事実は、本研究の仮説と調和している。しかし、室内で行われた吸着実験および鉄マンガンクラストの広域 X 線吸収微細構造解析から得られた結果は、本研究の仮説と矛盾する。Pokrovsky らは、合成した鉄オキシ水酸化物に吸着した Cu の同位体比を調べた。その結果は、吸着した Cu は、溶存の Cu^{2+} に比べて、 $\delta^{65}\text{Cu}$ が +0.6~+1.0% 高く、 ^{65}Cu に富んでいることを示した¹²⁾。Little らは、広域 X 線吸収微細構造解析は、鉄マン

ガンクラスト中の Mn 酸化物が Cu の水和イオン (Cu^{2+}) と結合するときに、重い同位体 (^{65}Cu) と優先的に結合することを示唆した²⁶⁾。

これらの実験結果と実際の海洋における同位体分別の不一致について、Little らは、海水中の溶存有機物がその原因であると考えた。海水中の Cu は、99% 以上が有機配位子によって錯形成されている²⁷⁾。Sherman らによって行われた第一原理計算は、海水中に存在する有機配位子が、重い同位体 (^{65}Cu) を好むことを示唆した²⁸⁾。また、Bigalke らによって行われた室内実験でも、フミン酸は、重い同位体と優先的に結合することが示された²⁹⁾。Vance らは、河川、汽水域および海水の Cu 同位体比に関する研究において、溶存有機配位子と強く結合した重い同位体比を持つ Cu と、鉄マンガン酸化物のような粒子に吸着した軽い同位体比を持つ Cu の間での同位体平衡を示唆した³⁰⁾。これらのことから、重い同位体比を持つ Cu は溶存有機配位子に結合し、残りの軽い Cu が鉄マンガン酸化物に吸着するために、鉄マンガン酸化物中の $\delta^{65}\text{Cu}$ が海水中の値よりも低くなると考えられる。

まとめ

Cu 濃度および $\delta^{65}\text{Cu}$ の分布を明らかにした。海洋表層の Cu 濃度は、 $0.6\sim 2\text{nmol kg}^{-1}$ であった。深層では、海底に近づくほど増加し、最大 4.6nmol kg^{-1} となった。 $\delta^{65}\text{Cu}$ の分布は、表層で $+0.4\sim +0.5\%$ であり、深層になると最大 $+0.85\%$ まで増加した。また、深層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は、見かけの酸素消費量 (AOU) と相関があった。また、大気からの Cu の供給を評価するために、高知県大豊町梶ヶ森山頂と京都府宇治市化学研究所屋上で採取した雨水試料を分析した。雨水の $\delta^{65}\text{Cu}$ は、約 0% であり、先行研究で報告さ

れた海洋エアロゾルおよび黄砂の値と同程度であった。これらの結果を用いて海洋の Cu 同位体比分布を支配するメカニズムを考察した。表層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は、河川水、大気塵、深層水の混合によって支配され、生物による取り込みと吸着では、変化しないと考えられた。深層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は、 ^{63}Cu が粒子によって優先的に吸着除去されるために、深層水循環の過程で高くなると考えられた。

参考文献

- 1) SCOR Working Group. GEOTRACES - An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chem. Erde* 67, 85-131 (2007).
- 2) Boyle, E. A., Sclater, F. R. & Edmond, J. M. The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 37, 38-54 (1977).
- 3) Bruland, K. W. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 47, 176-198 (1980).
- 4) Turner, D. R., Whitfield, M. & Dickson, A. G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 855-881, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(81)90115-0 (1981).
- 5) Morel, F. M. M. & Price, N. M. The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science* 300, 944-947, doi:10.1126/science.1083545 (2003).
- 6) Peers, G. & Price, N. M. Copper-containing

- plastocyanin used for electron transport by an oceanic diatom. *Nature* **441**, 341-344 (2006).
- 7) Anderson, D. M., Morel, F.M.M. Copper sensitivity of *Gonyaulax tamarensis*. *Limnol. Oceanogr.*, 283 (1978).
 - 8) Coale, K. H. & Bruland, K. W. Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnol. Oceanogr.* **33**, 1084-1101 (1988).
 - 9) Moffett, J. W. & Dupont, C. Cu complexation by organic ligands in the sub-arctic NW Pacific and Bering Sea. *Deep-Sea Res. Pt. I* **54**, 586-595 (2007).
 - 10) Balistrieri, L. S., Borrok, D. M., Wanty, R. B. & Ridley, W. I. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 311-328 (2008).
 - 11) Clayton, R. E. Isotopic effects during Cu sorption onto goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, A216 (2005).
 - 12) Pokrovsky, O. S., Viers, J., Emnova, E. E., Kompantseva, E. I. & Freydier, R. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: Possible structural control. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1742-1757 (2008).
 - 13) Borrok, D. M. *et al.* Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. *Chem. Geol.* **242**, 400-414 (2007).
 - 14) Mathur, R. *et al.* Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5233-5246 (2005).
 - 15) Ehrlich, S. *et al.* Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. *Chem. Geol.* **209**, 259-269 (2004).
 - 16) Zhu, X. K. *et al.* Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **200**, 47-62 (2002).
 - 17) Asael, D. *et al.* Redox fractionation of copper isotopes in sedimentary conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, A216 (2005).
 - 18) Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. & Sohrin, Y. Determination of isotopic composition of dissolved copper in seawater by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Anal. Chim. Acta* **784**, 33-41, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.032> (2013).
 - 19) Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. & Sohrin, Y. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean. *Nat Commun* **5**, doi:10.1038/ncomms6663 (2014).
 - 20) Li, W., Jackson, S. E., Pearson, N. J., Alard, O. & Chappell, B. W. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chem. Geol.* **258**, 38-49 (2009).
 - 21) Little, S. H., Vance, D., Walker-Brown, C. & Landing, W. M. The oceanic mass

- balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **125**, 673-693, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.046> (2014).
- 22) Bruland, K. W. & Lohan, M. C. in *Treatise on Geochemistry* Vol. 6 (eds Heinrich D. Holland & Karl K. Turekian) 23-47 (Elsevier, 2003).
- 23) Petit, J. C. J. *et al.* Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). *Chem. Geol.* **359**, 125-135, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.019> (2013).
- 24) Albarède, F. in *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes* Vol. 55 (eds Clark M. Johnson, Braian L. Beard, & Francis Albarède) 409-427 (Mineralogical Society of America, 2004).
- 25) Maréchal, C. N., Télouk, P. & Albarède, F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.* **156**, 251-273 (1999).
- 26) Little, S. H., Vance, D., Siddall, M. & Gasson, E. A modeling assessment of the role of reversible scavenging in controlling oceanic dissolved Cu and Zn distributions. *Global Biogeochem. Cycles* **27**, 780-791, doi:[10.1002/gbc.20073](https://doi.org/10.1002/gbc.20073) (2013).
- 27) Little, S. H., Sherman, D. M., Vance, D. & Hein, J. R. Molecular controls on Cu and Zn isotopic fractionation in Fe-Mn crusts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **396**, 213-222, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.021> (2014).
- 28) Sherman, D. M. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* **118**, 85-97, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.030> (2013).
- 29) Bigalke, M., Weyer, S. & Wilcke, W. Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5496-5502 (2010).
- 30) Vance, D. *et al.* The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 204-213 (2008).
- 31) Schlitzer, R. *Ocean Data View*, <<http://www.awi-bremerhaven.de/GEO/ODV>> (2002).