



# 積物中モリブデンおよびタングステン安定同位体比分析法の開発と日本海古海洋環境の復元

辻 阪 誠\*

### 1. 背景

海底堆積物中の元素濃度や同位体比は、堆積物が堆積した時代の海洋環境を反映するため、古海洋環境復元の重要な手がかり（プロキシ）となる。モリブデン（Mo）は、酸化的環境では  $\text{MoO}_4^{2-}$  として存在するが、還元的環境ではチオモリブデン酸として堆積物へ除去される。また、Mo の同位体比  $\delta^{98}\text{Mo}$  は、酸化堆積物中では 1% 以下であるが、還元堆積物中では海水の値である 2.34% に近づく<sup>1)</sup>。そのため、堆積物中 Mo の濃度並びに同位体比は酸化還元プロキシとして非常に有用である。

一方、タングステン（W）は、酸化海水では Mo に比べ低濃度だが、還元環境では Mo に比べてチオタングステン酸を形成しにくく海水から除去されにくい<sup>2)</sup>。また、海底熱水中で著しく濃度が高く<sup>3)</sup>、地質試料によって同位体比 ( $\delta^{186}\text{W}$ ) が変動する<sup>4)</sup>。そのため、我々は堆積物中 Mo/W 濃度比が新たな酸化還元プロキシに、W の濃度並びに同位体比が物質供給のプロキシになる可能性をもつと考えている。

現在の日本海は底層まで酸化環境であるが、更新世後期（126,000–15,000 年前；126–15 ka）には急激な気候変動に伴い深層の酸化還元状態は大きく変動した<sup>e.g. 5,6)</sup>。この変動は、深層海底から採取された堆積物コア試料の色、有機炭素濃度や底生有孔虫の種類や元素組成などに基づいて推定されている。さらに日本海堆積物コア中の Mo の研究も複数存在する。しかし、日本海堆積物中の W 濃

度ならびに Mo, W 同位体組成に関する報告は存在しない。

地質試料中 Mo, W 安定同位体比を MC-ICP-MS を用いて正確に測定するには、いくつかの問題が存在する。MC-ICP-MS による同位体比測定では、測定された信号強度比が同位体比と異なる質量差別効果が生じる。そのため、正確な同位体比を測定するには質量差別効果の補正が必要である。また、堆積物中の Mo, W 濃度は微量であり（数 ppm–数十 ppm）、Al や Fe など地殻中濃度の高い共存元素が Mo, W に比べて  $10^4$ – $10^5$  倍の濃度で存在する。地質試料中の共存元素は、ICP-MS 内で Mo, W に対して干渉を起こし、正確な測定を妨げる。そのため、堆積物を溶解した試料を直接 MC-ICP-MS に導入して、Mo, W の同位体比を測定することはできず、地質試料中の共存元素から Mo と W を分離する必要がある。さらに、化学分離を用いた分離精製操作では、回収率が定量的でないと同位体分別が生じる可能性がある<sup>7,8)</sup>。そのため、分離操作を通じた Mo, W の回収率は常に定量的でないといけない。また、地質試料中の Mo, W は非常に微量なため、外部からの汚染もまた正確な測定を妨げる。そのため、外部からの Mo, W の汚染を防ぐクリーンな分離技術が必要である。

本研究では、マイクロウェーブ分解装置を用いた地質試料の分解、NOBIAS Chelate PA1 キレート樹脂と AG1-X8 陰イオン樹脂を用いた共存元素の分離、MC-ICP-MS を用いた同位体比測定を組

\*株式会社ヴァリユーズ

み合わせ簡便・迅速な地質試料中 Mo, W の濃度および安定同位体比分析法の開発を行った。また、本分析法を岩内沖日本海中層（水深 900 m）から採取された堆積物コア（IWANAI No. 3）に応用し、Mo, W に基づく日本海の過去 5 万年における環境推定を行った。

## 2. 試料

### 2.1 地質標準物質

新規分析法の精度・確度の検証のため、地質標準物質 12 種類の地質標準物質を用いた。

#### 火成岩

- JA-3 (andesite, Geological Survey of Japan; GSJ, Japan)
- AGV-2 (andesite, United States Geological Survey; USGS, USA)

#### 堆積岩

- JSl-1 (slates, GSJ)
- JSl-2 (slates, GSJ)

#### マンガンノジュール

- JMn-1 (GSJ, from the central Pacific)
- NOD-A-1 (USGS, from the North Atlantic)
- NOD-P-1 (USGS, from the equatorial Pacific)

#### 海底堆積物

- JMS-1 (GSJ, from Tokyo Bay)

- JMS-2 (GSJ, from the South Pacific)
- CRM 7302-a (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; AIST, from Kyushu, Japan)
- HISS-1 (National Research Council Canada; NRC, from the North Atlantic, Canada)
- NSC DC 74301 (China National Analytical Center, Guangzhou; NACC, China)

### 2.2 日本海中層海底堆積物コア

日本海堆積物試料は、IWANAI No. 3 コア (43° 22'36.0"N, 140°04'10.0"E, 水深 900 m) を用いた。IWANAI No. 3 コアは、北海道岩内町沖で応用地質株式会社により航洋丸（日本サルヴェージ株式会社）にて 1998 年 11 月に採取されたものである。試料採取地点と WANAI No.3 コアの層順を Fig. 1 に示す。IWANAI No. 3 コアは、粘土層 (Clay)、明色層と暗色層が交互に薄く重なり合った層 (Thin Laminated Layer: TL)、および暗色層 (Dark Layer: DL) で構成されている。TL および DL は、コアの上部から順番に番号を付けた。放射性炭素年代測定から、TL2 の底層 (428 cm) が  $20.53 \pm 0.12$  ka、TL3 (725 cm) が 46.53 ka の堆積物であると推定されている。また、他の日本海堆積物との層序学的対比により、TL1 (254–257 cm) が 10.5 ka、TL2 (373–428 cm) が最終

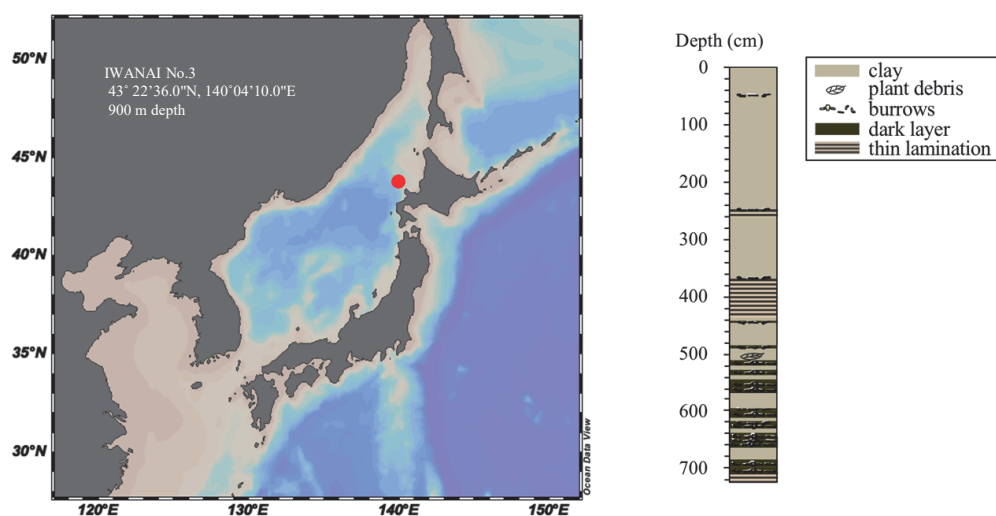


Fig. 1. IWANAI No. 3 コアの採取地点および層順

氷期最大期 (LGM: 15–21 ka) の堆積物であると推定した<sup>9,10)</sup>。

### 3. 地質試料中 Mo, W 濃度および安定同位体比の分析法

#### 3.1 地質試料分解操作

分析法のスキームを Fig. 2 に示す。地質試料の分解は、マイクロウェーブ分解装置 (speedwave MWS-3<sup>+</sup>, Analytik Jena) を用いた。地質試料 100 mg をマイクロウェーブ分解容器に移し、7 mL の HNO<sub>3</sub> と 0.7 mL の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、3 mL の HF を加え、220°C まで段階的に加熱した。溶解した試料溶液は 22 mL の PFA バイアル (Savillex) に移し、ホットプレートにて 160°C で蒸発乾固した後、2 mL の 1 M HCl を加え、160°C で再度加熱することでフッ化カルシウムを分解した。

分離精製操作にて、地質試料中共存元素からの Mo, W の高精度の分離、Mo, W の定量的な回収、低ブランクを達成するために、2 段階の分離精製操作を検討した。

#### 3.2 分離精製操作

1 段階目の分離操作では、キレート樹脂 NOBIAS Chelate-PA1L (Hitachi High-Technologies) を用いた固相抽出操作を行った。マイクロウェーブ分解装置を用いて分解した地質試料溶液の pH を 1.6–1.8 に調整し、0.02 M の HCl 75 mL でコンディショニングをおこなった

NOBIAS カラムに 1 mL min<sup>-1</sup> で導入した。その後 75 mL の 0.02 M の HCl と 25 mL の超純水を 5 mL min<sup>-1</sup> でカラム内に残った共存元素を除去した。カラムに捕集した Mo と W は、サンプル導入とは逆方向に 20 mL の 1 M NH<sub>3</sub> を 0.15 mL min<sup>-1</sup> でカラムに通液することで溶離した。

NOBIAS Chelate-PA1 固相抽出を用いて地質試料中共存元素から分離した Mo, W をさらに精製、ならびに Mo, W それぞれを単離するために AG1-X8 (Bio Rad) カラムを用いた陰イオン交換を行った。NOBIAS カラムで分離精製した試料溶液を蒸発乾固後 2 mL 0.5 M HF–0.4 M HCl に溶解し、あらかじめ 3 mL の 0.5 M HF–0.4 M HCl でコンディショニングをおこなった AG1-X8 カラムに導入した。その後、3 mL の 1 M HF を導入することで、Fe や Mn などの主な共存元素を溶離し、4 mL の 0.05 M HF–9 M HCl を導入することで Ti, Zr, Hf などの強配位子場元素を溶離した。最終的にカラムに残った W は 15 mL の 5 M HCl で、Mo は 9 mL の 1 M HNO<sub>3</sub> で溶離した。

分離精製後の試料を 2 mL の HNO<sub>3</sub> と 0.2 mL の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を加え、160 °C で 12 時間以上加熱し湿式灰化後を行った。Mo 試料は 2 mL の 0.15 M HNO<sub>3</sub> を、W 試料は 2 mL の 5.5 mM TMAH を用いて溶解し、同位体比の測定のため、Mo 試料には Ru を、W 試料には Re を外部標準元素として、Mo, W との濃度比が 1 : 1 となるように添加した。

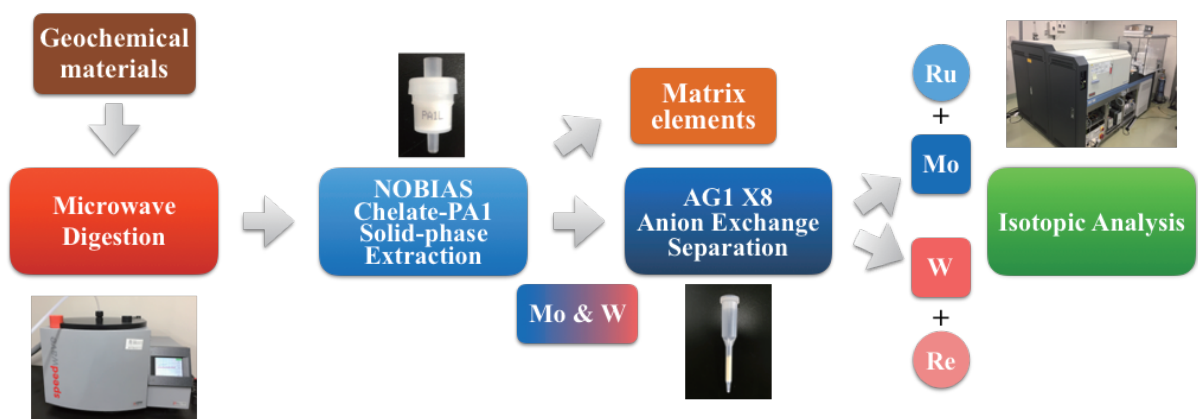


Fig. 2. 地質試料中 Mo, W 濃度および安定同位体比の分析スキーム

### 3.3 同位体比測定

Mo, W の同位体比は, MC-ICP-MS (Neptune Plus, Thermo Fisher Scientific) を用いて測定した。

Mo の同位体比は, NIST SRM 3134 に対する値を  $\delta$  表記 (%) で示す。また, NIST SRM 3134 を基準とした Mo の同位体比  $\delta^{98}\text{Mo}$  は, 先行研究との比較を容易にするために +0.25% と定義され<sup>11)</sup>, 以下の式で示される。

$$\delta^{98}\text{Mo} = \left( \frac{\left( \frac{{}^{98}\text{Mo}}{{}^{95}\text{Mo}} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{{}^{98}\text{Mo}}{{}^{95}\text{Mo}} \right)_{\text{NIST SRM 3134}}} - 1 \right) \times 1000 + 0.25$$

W の同位体比は, NIST SRM 3163 に対する値として, 以下の式で示される。

$$\delta^{186}\text{W} = \left( \frac{\left( \frac{{}^{186}\text{W}}{{}^{184}\text{W}} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{{}^{186}\text{W}}{{}^{184}\text{W}} \right)_{\text{NIST SRM 3163}}} - 1 \right) \times 1000$$

また, Mo および W の同位体測定の質量差別効果は, Ru および Re を用いた外部補正法を用いて補正した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 新規分析法の回収率および操作ブランク

質試料分解操作, NOBIAS Chelate-PA1 固相抽出, AG1-X8 陰イオン交換, 湿式灰化を通した操作ブランクは, Mo:  $0.46 \pm 0.65$  ng, W:  $0.90 \pm 0.34$  ng ( $n = 3$ ) であった。本研究では正確な同位体測定のために, 同位体測定試料中に少なくとも 50 ng の Mo, W が含まれるように, 分解する地質試料の質量を調整する。したがって, 全ての前処理操作を通した操作ブランクの値は, 本研究で使用する Mo, W 質量の 2% 以下であった。

また, 標準堆積物試料 (NCS DC 74301) を用いた分離精製操作における回収率は, Mo で  $97 \pm 7\%$ , W で  $100 \pm 11\%$  (average  $\pm 95\%$  confidence interval,  $n = 3$ ) といずれも定量的な回収率を実現することができた。

### 4.2 地質標準試料の分析

地質標準試料中 Mo, W の濃度および同位体比を Fig. 3 に示す。地質標準試料中の Mo, W 濃度は火成岩で低くマンガンノジュールで高い傾向が見られた。地質標準試料中  $\delta^{98}\text{Mo}$  は -0.6–1.0% の値の変動を示した。一概にマンガンノジュールの同位体比が低く, 海底堆積物試料間で最も大きな差が見られた。一方,  $\delta^{186}\text{W}$  は, -0.1–0.3% と  $\delta^{98}\text{Mo}$  の変動と比較して変動が小さかった。

本研究の Mo, W の濃度および同位体比の測定結果と先行研究との比較を Fig. 4 に示す。本研究の結果は, 直近の先行研究の値と概ね一致した。また, 本研究の  $\delta^{98}\text{Mo}$ ,  $\delta^{186}\text{W}$  の 95% 信頼区間での外部再現性はそれぞれ 0.01%–0.10% であり, これはダブルスパイク法を用いた先行研究の外部再現性と同等の値であった。

### 4.3 日本海中層海底堆積物コアの分析

#### 4.3.1 Mo 濃度および $\delta^{98}\text{Mo}$ の鉛直分布

IWANAI No. 3 コアの Mo, W 濃度および同位体比の鉛直分布を Fig. 5 に示す。

Mo 濃度は 1.0 ppm から 29.4 ppm の変動を示し, TL1, TL2, DL5, DL11 で極大を示した。これらの結果は, 底層水もしくは間隙水中で  $\text{H}_2\text{S}$  が発生し, チオモリブデン酸が生成したことを示唆する<sup>12,13)</sup>。

IWANAI No. 3 中 Mo 同位体比 ( $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sed}}$ ) は -0.19% から 0.75% まで変動したが, Mo 濃度とは相関を示さなかった ( $r = 0.21$ )。これらの結果から, 2つの重要な考察が可能であると考えられる。まず1つめは,  $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sed}}$  のピークは Mo 濃度のピーク (TL1, TL2, DL5, DL11) に対応していない。海底の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度が  $11 \mu\text{mol kg}^{-1}$  を超えると, Mo は海水から完全に除去されて堆積物に蓄積し,  $\delta^{98}\text{Mo}$  は海水の同位体比 ( $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sw}} = 2.34\%$ ) に近づく<sup>14)</sup>。したがって, この IWANAI No. 3 の採取地点では, 47 ka で  $\text{H}_2\text{S}$  濃度が  $11 \mu\text{mol kg}^{-1}$  を超えた可能性が低いことを示唆する。2つ目は,  $\delta^{98}\text{Mo}$  は 10 ka 以来は  $0.09 \pm 0.06\%$  のほぼ一定の

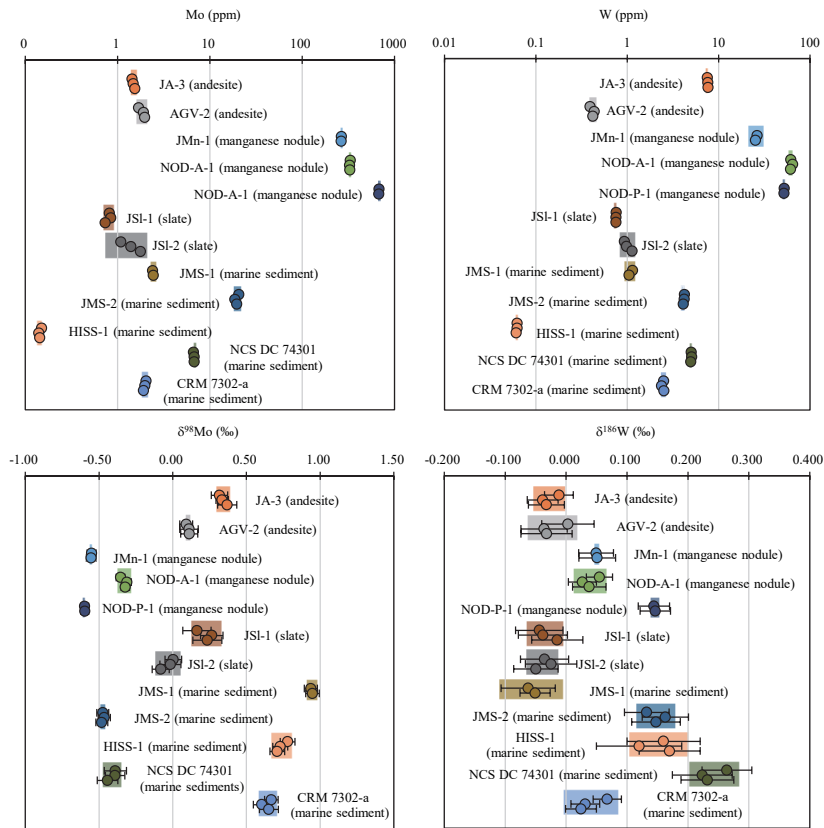


Fig. 3. 地質標準物質中 Mo, W 濃度および同位体比  
色付きの影は平均値の 95% 信頼区間を, エラーバーはそれぞれの測定の 2SE を示す

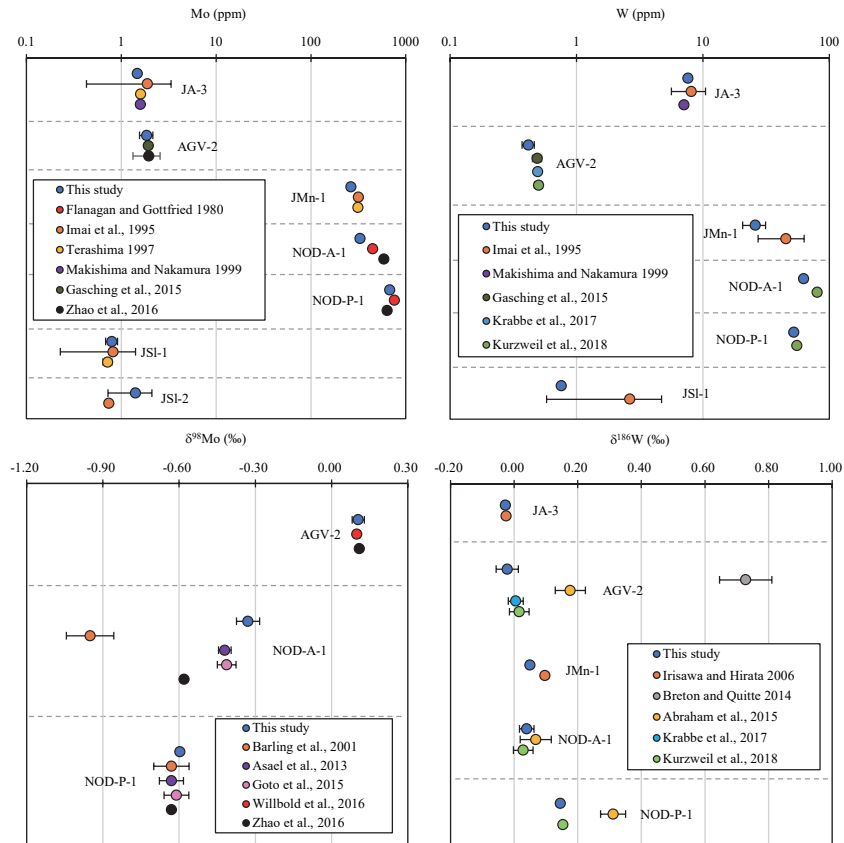


Fig. 4. 本研究と先行研究の比較  
エラーバーは平均値の 95% 信頼区間を示す

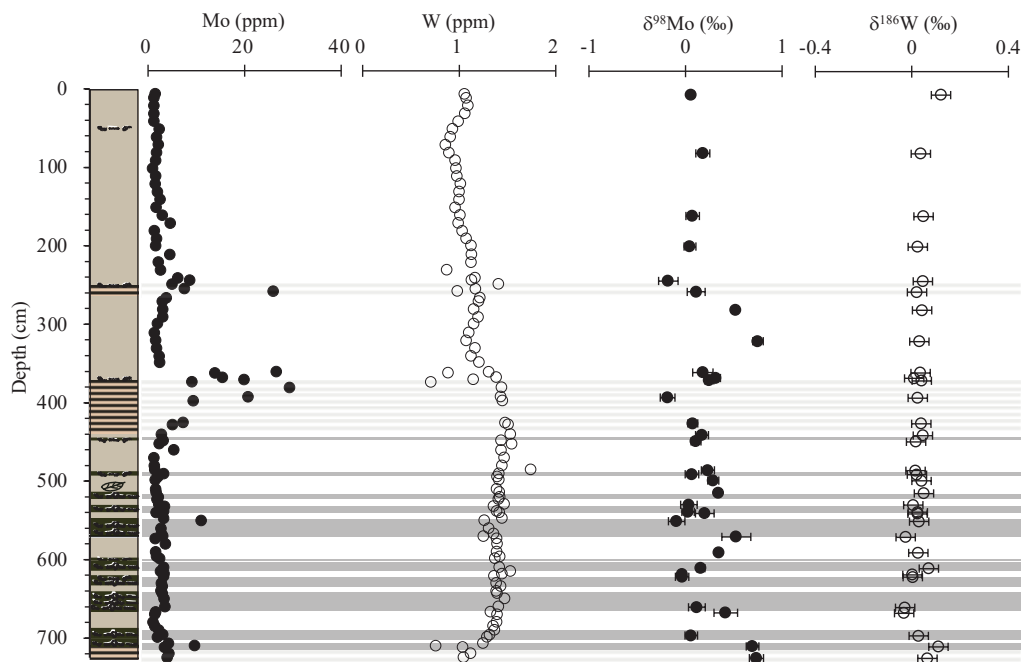


Fig. 5. IWANAI No. 3 コアの Mo, W 濃度および同位体比の鉛直分布  
エラーバーは測定の標準誤差の 2 倍の値 (2SE) を示す。

値だが、 $\delta^{98}\text{Mo}$  は 47–10 ka の間に  $-0.19\%$  から  $0.75\%$  まで変動する。

酸化的環境下で堆積物中に堆積した Mo は、大陸地殻由来の Mo と海水起源の Mo の混合物であると考えられる。地殻岩石中の  $\delta^{98}\text{Mo}$  は、 $-0.3\%$  から  $1.0\%$  で変動する<sup>e.g. 15,16</sup>。室内実験によると、酸素条件下で鉄マンガン酸化物への Mo の吸着は負の同位体分別を引き起こし（マンガン酸化物への吸着反応： $\Delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{liquid-solid}} = 2.4\% - 2.9\%$ 、鉄水酸化物へ吸着反応： $\Delta^{98/95}\text{Mo}_{\text{liquid-solid}} = 1.0\% - 1.3\%$ <sup>17</sup>）、酸化堆積物中  $\delta^{98}\text{Mo}$  は、 $-0.5\%$  から  $0.9\%$  まで変動する<sup>e.g. 18,19</sup>。これらのデータは、IWANAI No. 3 と 10 ka 以降のデータと一致しているため、IWANAI No. 3 コアはこの期間中に酸化環境であったと考えられる。

$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sw}}$  に対して有意に低い  $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sed}}$ （オフセット）は、制限的な海盆（バルト海のゴットランド海盆など）や中程度の還元環境の海域（黒海 500 m 以浅）で報告されている<sup>20</sup>。このオフセットに関する 2 つの可能性が報告されている<sup>21</sup>。1 つ目のメカニズムは、 $\text{H}_2\text{S}$  濃度が  $11 \mu\text{mol kg}^{-1}$  以下の場合での、中間のチオモリブデン酸イオン

( $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$ ) の不完全なスキヤベンジである。これらの中間のチオモリブデン酸イオンの形成は、海水に対して負の同位体分別を起こす<sup>22</sup>。さらに、海水の滞留時間が短いと、Mo と  $\text{H}_2\text{S}$  の反応が制限され、中間のチオモリブデン酸イオンが形成されることで、 $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sw}}$  と  $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sed}}$  の間の同位体オフセットが増加する<sup>23</sup>。2 つ目のメカニズムは、Mn-Fe シャトル効果 (Mn and Fe shuttle) によるものである<sup>21</sup>。無酸素水塊と酸素水塊との界面での鉄マンガン酸化物の沈殿は、優先的に軽い Mo 同位体を海水から除去し、堆積物表面に Mo を輸送する。その後の初期続成作用では、鉄マンガン酸化物が還元されることで Mo が一時的に再溶解するが、一部の Mo はチオモリブデン酸イオンに変換され再度堆積物へと沈殿する。このようなメカニズムが、47–10 ka の期間に IWANAI No. 3 で発生した可能性がある。 $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sed}}$  は、他のパラメーターと強い相関を示さない。 $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sed}}$  の変動は、IWANAI No. 3 サイトで 47 ka から 10 ka の期間に底水および間隙水中の酸化還元条件が著しく変化したことを示唆すると共に、海底の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度は  $11 \mu\text{mol kg}^{-1}$  を超えな

かったことを示唆する。

#### 4.3.2 W 濃度および $\delta^{186}\text{W}$ の鉛直分布

W 濃度の深度分布は、全層ではほぼ一様であり、その濃度範囲は 0.71–1.75 ppm であった。10 ka から現在までの W/Al 濃度比の深度分布のベースラインは、約  $1.7 \times 10^{-5}$  であり、この値は大陸地殻の W/Al 濃度比 ( $1.2 \times 10^{-5}$ ) より僅かに高い値であった<sup>24)</sup>。この結果は、海水中 W が鉄マンガ酸化物との反応により海水から除去されたことを示唆する。W/Al 濃度比は 230 cm の層、TL2, DL11 で減少した。これは、強還元的堆積物中で鉄マンガ酸化物が溶解したことを示唆する。

$\delta^{186}\text{W}_{\text{sed}}$  は IWANAI No.3 コア中ではほぼ一定であり (-0.03–0.12‰)、W の供給源と除去源に大きな変化はなかったことを示唆する。27–20 ka の期間に強い還元環境が発生したことが報告されているが<sup>5,9)</sup>、本研究の  $\delta^{186}\text{W}_{\text{sed}}$  は、この期間中に日本海中層海底でチオタングステン酸が生成せず、JSPW の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度が  $60 \mu\text{mol kg}^{-1}$  以下であったことを示唆する。

IWANAI No.3 コア中  $\delta^{186}\text{W}_{\text{sed}}$  は全層で一定であったが、14.5 ka の層を境に W 濃度の大幅なシフトが生じた。この変化は、日本海の海水中 W 濃度の変化によって引き起こされる可能性があると考えられる。15 ka の日本海は、黄海と東シナ海から表流水が流入し、日本海周辺の河川から淡水が流入したと報告されている<sup>5,9)</sup>。また、黄海と東シナ海にて、塩分の減少と共に海水中 W 濃度の増加が生じる<sup>25)</sup>。したがって、15 ka 以前の日本海への W の供給は、現在の環境と比較して多かった可能性が考えられる。さらに、30–15 ka の期間に日本海の深層水に強い無酸素状態が発生した<sup>5,9)</sup>。海水中 W は、酸化的環境でのみ除去されるため、この期間中の日本海では W の堆積物への除去機能が低下した可能性が考えられる。

## 5. 結論

本研究では、マイクロウェーブ分解装置を用いた地質試料の迅速な分解、NOBIAS Chelate-PAI を用いたキレート樹脂の抽出法と AG1-X8 を用いた陰イオン交換を組み合わせた簡便・迅速かつ高度に選択的な化学分離により地質試料中 Mo, W の濃度および同位体比を正確・迅速に分析する新規分析法を開発した。本分析法では、火成岩試料 JA-3 の共存元素を初期重量の  $10^4$ – $10^7$  まで除去することができた。この共存元素の含有量は、同位体比測定における干渉が無視できるレベルである。これらの前処理操作では、Mo および W の定量的な回収率 (Mo:  $98 \pm 7\%$ , W:  $102 \pm 7\%$ , average  $\pm 95\%$  conf.) と低い操作ブランク (Mo:  $0.46 \pm 0.52$ , W:  $0.90 \pm 0.27 \text{ ng}$ ) が得られた。

また、上記の方法を用いて、12 種類の地質標準物質中 Mo, W 濃度ならびに同位体比を測定し、先行研究の報告値と比較した。本研究で測定した Mo, W の濃度と同位体比は、先行研究の概ね先行研究の結果と一致していた。また、本研究の濃度、同位体比測定の外部再現性は、先行研究と同等もしくはそれ以上であった。

さらに北海道岩内沖で採取された日本海中層堆積物 IWANAI No.3 コア中 Mo, W の濃度および同位体比に基づく日本海の古海洋環境の推定をおこなった。酸化還元反応に敏感な Mo の深度分布は、10.5 ka, 21–14.5 ka (LGM), 31 ka, 45 ka の層で鋭いピークを示した。これらの時代には、この測点の底層もしくは間隙水中で  $\text{H}_2\text{S}$  が存在する還元環境であったと考えられる。しかし、 $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{sed}}$  が海水の値に比べて著しく低かったため、海水中の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度は  $11 \mu\text{mol kg}^{-1}$  以下であったと推定できる。これらの結果は、先行研究での議論に半定量的な情報を加えることができる。酸化還元反応に敏感な元素の濃度とともに  $\delta^{98}\text{Mo}$  を測定することにより、酸化還元条件の変化を解明できるだけでなく、底層水中の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度を推定することができる可能性を有する。W 深度分布のベースライン値は 15 ka を境にして低くなった。

このシフトは、先行研究で報告された日本海海水の塩分・温度の変化と調和している。一方、 $\delta^{186}\text{W}_{\text{sed}}$  は IWANAI No.3 コア全体でほぼ一定であり、W の供給源（岩石起源および熱水源の寄与）および除去源（酸化環境および還元的環境の寄与）に大きな変化がないことを示唆した。

本研究で開発した地質物質中 Mo, W の濃度および安定同位体比分析法は、少量の試料で両元素のデータを得られる点で画期的である。日本海中層堆積物試料の分析結果は、本法により古海洋酸化還元環境をより詳しく制約できることを示す。今後、本法を他の元素濃度・同位体比分析法と組み合わせることで、さらに詳細な古海洋環境の復元ができると期待される。

## 6. 謝辞

本研究を進めるにあたりご指導をいただきました宗林由樹先生、高野祥太郎先生に深く感謝を申し上げます。村山雅史教授には日本海堆積物試料のサンプリングに御助力いただきました。心より感謝申し上げます。また、本賞の受賞に際しましてお世話になりました選考委員の皆様には感謝いたします。本研究を遂行するにあたり、公益財団法人海洋化学研究所より、伊藤光昌氏記念学術助成を賜りました。厚くお礼申し上げます。

## 7. 参考文献

- 1) R.L. Poulson-Brucker, J. McManus, S. Severmann, W.M. Berelson, Molybdenum behavior during early diagenesis: Insights from Mo isotopes, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 10 (2009).
- 2) T.J. Mohajerin, G.R. Helz, K.H. Johannesson, Tungsten-molybdenum fractionation in estuarine environments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 177 (2016) 105–119.
- 3) K. Kishida, Y. Sohrin, K. Okamura, J. Ishibashi, Tungsten enriched in submarine hydrothermal fluids, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 222 (2004) 819–827.
- 4) F. Kurzweil, C. Münker, J. Tusch, R. Schoenberg, Accurate stable tungsten isotope measurements of natural samples using a  $^{180}\text{W}$ - $^{183}\text{W}$  double-spike, *Chem. Geol.*, 476 (2018) 407–417.
- 5) T. Oba, M. Kato, H. Kitazato, I. Koizumi, A. Omura, T. Sakai, T. Takayama, Paleoenvironmental Changes in the Japan Sea During the Last 85,000 Years, *Paleoceanography*, 6 (1991) 499–518.
- 6) R. Tada, T. Irino, I. Koizumi, Land-ocean linkages over orbital and millennial timescales recorded in late Quaternary sediments of the Japan Sea, *Paleoceanography*, 14 (1999) 236–247.
- 7) K. Irisawa, T. Hirata, Tungsten isotopic analysis on six geochemical reference materials using multiple collector-ICP-mass spectrometry coupled with a rhenium-external correction technique, *J. Anal. At. Spectrom.*, 21 (2006) 1387–1395.
- 8) Y. Nakagawa, M.L. Firdaus, K. Norisuye, Y. Sohrin, K. Irisawa, T. Hirata, Precise isotopic analysis of Mo in seawater using multiple collector-inductively coupled mass spectrometry coupled with a chelating resin column preconcentration method., *Anal. Chem.*, 80 (2008) 9213–9219.
- 9) T. Oba, M. Murayama, E. Matsumoto, T. Nakamura, AMS-14C ages of Japan Sea cores from the Oki Ridge, *The Quat. Res. (Daiyonki-kenkyu)*, 34 (1995) 289–296.
- 10) K. Ikehara, T. Itaki, Millennial-scale fluctuations in seasonal sea-ice and deep-water formation in the Japan Sea during the late Quaternary, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 247 (2007) 131–143.
- 11) T.F. Nägler, A.D. Anbar, C. Archer, T. Goldberg, G.W. Gordon, N.D. Greber, C.



- Siebert, Y. Sohrin, D. Vance, Proposal for an International Molybdenum Isotope Measurement Standard and Data Representation, *Geostand. Geoanalytical Res.*, 38 (2014) 149–151.
- 12) G. Helz, C. Miller, J. Charnock, J. Mosselmans, R. Patrick, C. Garner, D. Vaughan, Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (1996) 3631–3642.
  - 13) G.R. Helz, T.P. Vorliceck, M.D. Kahn, Molybdenum scavenging by iron monosulfide, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 4263–4268.
  - 14) T.F. Nägler, A.D. Anbar, C. Archer, T. Goldberg, G.W. Gordon, N.D. Greber, C. Siebert, Y. Sohrin, D. Vance, Proposal for an International Molybdenum Isotope Measurement Standard and Data Representation, *Geostand. Geoanalytical Res.*, 38 (2014) 149–151.
  - 15) M. Willbold, K. Hibbert, Y.J. Lai, H. Freymuth, R.C. Hin, C. Coath, F. Vils, T. Elliott, High-Precision Mass-Dependent Molybdenum Isotope Variations in Magmatic Rocks Determined by Double-Spike MC-ICP-MS, *Geostand. Geoanalytical Res.*, 40 (2016) 389–403.
  - 16) P.P. Zhao, J. Li, L. Zhang, Z.B. Wang, D.X. Kong, J.L. Ma, G.J. Wei, J.F. Xu, Molybdenum mass fractions and isotopic compositions of international geological reference materials, *Geostand. Geoanalytical Res.*, 40 (2016) 217–226.
  - 17) T. Goldberg, C. Archer, D. Vance, S.W. Poulton, Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr)oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73 (2009) 6502–6516.
  - 18) J. Barling, G.L. Arnold, A.D. Anbar, Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 193 (2001) 447–457.
  - 19) K.T. Goto, G. Shimoda, A.D. Anbar, G.W. Gordon, Y. Harigane, R. Senda, K. Suzuki, Molybdenum isotopes in hydrothermal manganese crust from the Ryukyu arc system: Implications for the source of molybdenum, *Mar. Geol.*, 369 (2015) 91–99.
  - 20) T.F. Nägler, N. Neubert, M.E. Böttcher, O. Dellwig, B. Schmetger, Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia: Evidence from the modern Black and Baltic Seas, *Chem. Geol.*, 289 (2011) 1–11.
  - 21) F. Scholz, J. McManus, S. Sommer, The manganese and iron shuttle in a modern euxinic basin and implications for molybdenum cycling at euxinic ocean margins, *Chem. Geol.*, 355 (2013) 56–68.
  - 22) C.F. Kerl, R. Lohmayer, E. Bura-Nakic, D. Vance, B. Planer-Friedrich, Experimental Confirmation of Isotope Fractionation in Thiomolybdates Using Ion Chromatographic Separation and Detection by Multicollector ICPMS, *Anal. Chem.*, 89 (2017) 3123–3129.
  - 23) T.W. Dahl, A.D. Anbar, G.W. Gordon, M.T. Rosing, R. Frei, D.E. Canfield, The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and in the sediments of sulfidic Lake Cadagno, Switzerland, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74 (2010) 144–163.
  - 24) R.L. Rudnick, S. Gao, Composition of the continental crust, *Treatise on Geochemistry*, 3 (2003) 659.
  - 25) Y. Sohrin, M. Matsui, E. Nakayama, Contrasting behavior of tungsten and molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (1999) 3457–3466.