

令和2年度伊藤光昌氏記念学術助成金(研究助成)成果報告書

研究課題番号	R2-R2
研究課題名	沈降粒子中微量金属同位体比分析による海洋における微量金属循環の解明
研究代表者	高野 祥太郎
所属・職 (または学年)	京都大学化学研究所・助教

【背景】

機器分析、化学分離技術の進歩によって、微量金属の同位体比分析が可能となり、安定同位体比を用いた微量金属循環の研究が実施され始めた。微量金属の安定同位体比は、起源や反応過程の違いを反映するため、海洋の微量金属循環を探る強力なトレーサーとなる。

現在までに報告された海洋の微量金属同位体比に関する研究は、溶存態微量金属の分析によるものがほとんどであり、粒子態微量金属に関する研究は少ない。海水中微量金属の循環には、大気エアロゾル粒子による供給、沈降粒子による輸送など、粒子を介した過程が深く関わるため、海水中微量金属の循環を完全に理解するには、溶存態だけでなく粒子態微量金属の分析が必須である。本研究では、沈降粒子中元素濃度および同位体比の分析を行い、粒子態微量金属の起源・動態の解析を試みた。

【方法】

沈降粒子試料は、2000年10月～2001年8月に日本海大和海域における測点JS-2の水深1057mと2100mで採取されたものを用いた(図1, Otosaka *et al.*, 2004)。沈降粒子試料は、HNO₃-HCl-HF 混酸中で加熱分解した。分解した試料を希釈後、高分解能ICP-MSに導入し、沈降粒子試料中Mg, Al, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Cd, Ba, Pb濃度を測定した。また、試料中Ni, Cu, Zn, PbをNOBIAS Chelate PA1 キレート樹脂とAG MP-1M 陰イオ

ン交換樹脂を用いて分離した後、MC-ICP-MSに導入することで、Ni, Cu, Zn, Pbの同位体比を測定した。

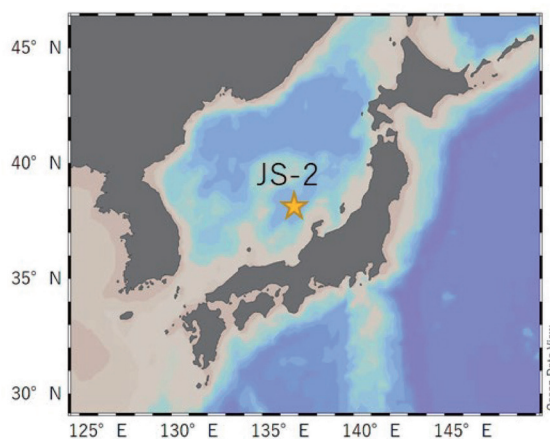


図1. 沈降粒子試料の採取地点

【結果と議論】

沈降粒子中Al, P, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Pbの濃度および濃縮係数(EF)を図2に示した。濃縮係数は、式1によって計算した。上部地殻中のAlとの元素比(M/Al)は、Chester and Jickells (2012)の値を用いた。

$$EF = \frac{(M/Al)_{\text{沈降粒子}}}{(M/Al)_{\text{上部地殻}}} \quad \text{式1}$$

また、Ni, Cu, Zn, Pb同位体比を図3に示した。Ni, Cu, Znの同位体比は、それぞれの参照標準物質であるNIST SRM 986 Ni, NIST SRM 976 Cu, JMC-Lyon Znに対する千分率偏差(δ値)で表した。沈降粒子中の主な起源としては、大気や堆積物から供給される陸源粒子が考えられるが、Ni, Cu, Zn, Pbの濃縮係数は1より高く、また

同位体比も地殻物質や黄土の値と異なることから、陸源粒子の他に粒子態 Ni, Cu, Zn, Pb の供給源があることを示す。沈降粒子中の Pb 同位体比は、能登半島の大気中粒子の値に近かった (図 3)。大気中粒子には化石燃料などに起因する人為起源 Pb が多く含まれ、この人為起源 Pb が沈降粒子中 Pb の主な起源だと考えられる。先行研究において、沈降粒子中 Ni は、有機物粒子に吸着した Ni と再懸濁した陸源堆積物に含まれる Ni の混合物であることが示唆された (Takano *et al.*, 2020)。本研究で得られた沈降粒子中 Ni 同位体比が 1057 m より 2100 m で低くなっているのは、高い同位体比を持つ有機物粒子が深度とともに分解したためだと考えられる (図 3)。海洋の溶存態 Cu, Zn 分布の研究において、溶存態 Cu, Zn の有機物粒子への吸着が示唆されており (Takano *et al.*, 2014; Weber *et al.*, 2018), Cu, Zn についても、有機物粒子への吸着が沈降粒子中の同位体比、および濃縮係数を支配する一つの要因となりうる。また、Fe-Mn 酸化物、人為起源物質に含まれる Ni, Cu, Zn の沈降粒子への寄与についても今後の解析によって明らかにしたい。

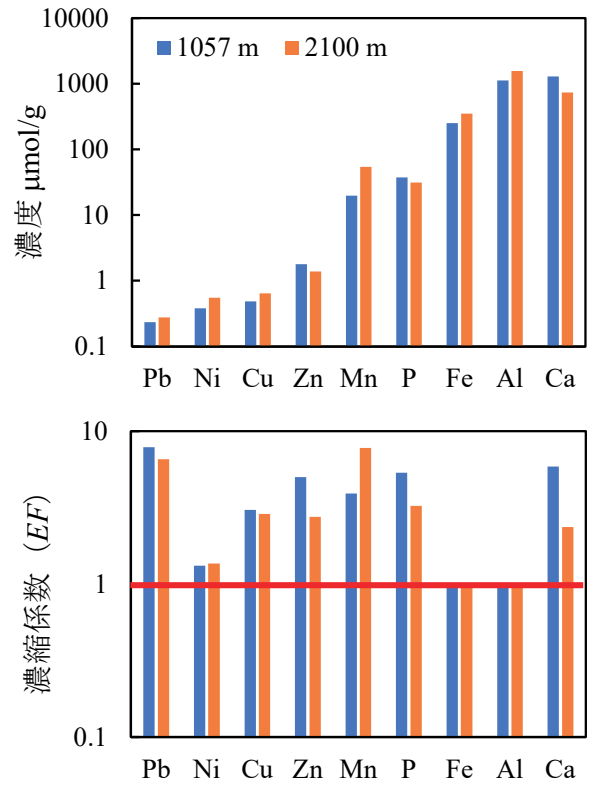


図 2. 沈降粒子中の元素濃度 (上) と濃縮係数 (下)

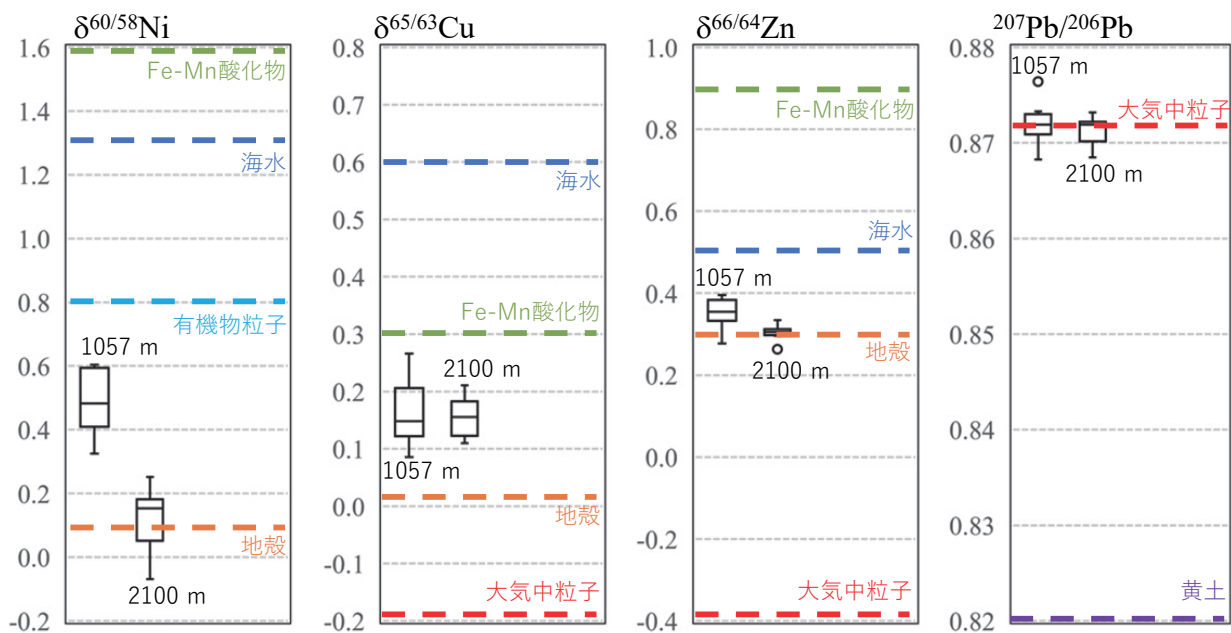


図 3. 沈降粒子中の Ni, Cu, Zn, Pb 同位体比の箱ひげ図。海水溶存態, Fe-Mn 酸化物, 地殻物質, 有機物粒子, 能登半島の大気中粒子, 中国の黄土における Ni, Cu, Zn, Pb 同位体比をともに示す (Ciscato *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2021; Little *et al.*, 2014; Takano *et al.*, 2020; Takano *et al.*, 2014; Teng *et al.*, 2017; Takano *et al.*, unpublished)。

参考文献

- Chen, L., Little, S. H., Kreissig, K., Severmann, S. & McManus, J. *Frontiers in Earth Science* **9** (2021).
- Chester, R. & Jickells, T. *Marine Geochemistry*. (Willey-Blackwell, 2012).
- Ciscato, E. R., Bontognali, T. R. R. & Vance, D. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **494**, 239–250 (2018).
- Little, S. H., Vance, D., Walker-Brown, C. & Landing, W. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **125**, 673–693 (2014).
- Otosaka, S. *et al. Marine Chemistry* **91**, 143–163 (2004).
- Takano, S. *et al. Marine Chemistry* **219**, 103751 (2020).
- Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. & Sohrin, Y. *Nat Commun* **5** (2014).
- Teng, F.-Z., Dauphas, N. & Watkins, J. M. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **82**, 1–26 (2017).
- Weber, T., John, S., Tagliabue, A. & DeVries, T. *Science* **361**, 72–76 (2018).