

海水中生物活性微量金属 9 元素の 一括定量法の開発と北太平洋への応用

鄭 臨 潔*

はじめに

海洋は地球表面の 70% を占め、大陸と海底、水圏と大気圏の境界面を持ち、風化、浸食、堆積、ガス交換などの過程の影響を受ける (Elderfield, 2003)。微量元素とその同位体 (trace-element and isotope, TEIs) は、海洋において、様々な基本的な過程に関わり、トレーサーとして重要な役割を果たす (SCOR Working Group, 2007)。Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 等の元素は、植物プランクトンや細菌などの海洋生物の必須微量栄養素として、海洋生態系の構造および生産力を制御する (Morel et al., 2003)。海洋における微量金属のトレーサーとしての研究は 1970 年代からである (Burton et al., 1988)。1980 年代以降、海水中 TEIs の分布が徐々に明らかにされてきた。2005 年から国際共同研究計画 GEOTRACES (International Study of the Marine

Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes; 海洋の微量元素・同位体の生物地球化学研究) が始動した。この計画は、海水中 TEIs の地球規模の分布を明らかにしようとしている。

微量金属の研究では、その濃度が低いこと、存在状態が複雑であること、及び分析時のコンタミネーションが問題になる。近年の高分解能型誘導結合プラズマ質量分析装置 (HR-ICP-MS) の発展は、多元素の同時測定を可能にした。本研究室は、HR-ICP-MS を用いて世界で初めて GEOTRACES の微量金属キーパラメータのすべてを含む 9 元素 (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) の一括定量を実現した (Sohrin et al., 2008)。私は、この濃縮分離法の自動化に貢献した (Minami et al., 2015)。この方法を用いて北太平洋のファンデフカ海嶺における 9 元素の分布

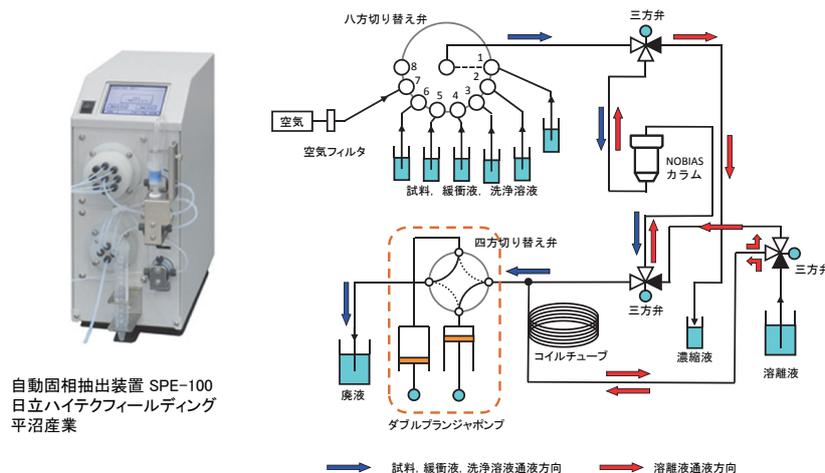


図 1: 改良した自動濃縮系の外観とマニホールドの概略図

*京都大学化学研究所助教

を調べ、これらの元素のストイキオメトリーに基づいて、9元素の分布に影響を及ぼす局所的な供給源と除去源を明らかにした (Zheng et al., 2017).

分析法

本研究に用いた自動濃縮装置は、平沼産業製自動固相抽出装置 SPE-100 を改良したものである (図 1). 装置のマニホールド図中の青い矢印は試料の通液方向、赤い矢印は溶離液の通液方向を示す. 試料はカラムに上向きで流し、溶離液はカラムに下向きで流す. 微量元素はカラムの入口付近に捕集されるので、溶離液をカラムに逆向きに流すとより効率的に溶離できる. 本研究では、微量元素のスペシエーションに関する情報を得るために、ろ過海水と未ろ過海水を用いて溶存態微量元素 (dissolved trace metals, dMs) と全可溶態微量元素 (total dissolvable trace metals, tdMs) の濃度を測定し、それらの差として置換活性粒子態微量元素 (labile particulate trace metals, lpMs) の濃度を求めた.

海洋への応用—クロスオーバーステーション

GEOTRACES 計画では、クロスオーバーステーション (cross-over station) はある航海の航路が別の航海の航路と重なる測点と定義される (<http://www.geotraces.org>). クロスオーバース

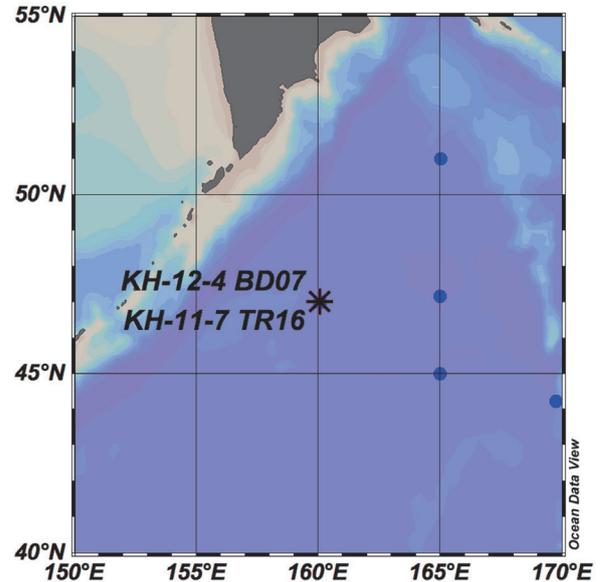


図 2 : 北太平洋におけるクロスオーバーステーション TR16 と BD07 の位置. TR16 (160.0°E, 47.0°N) は 2011 年 7 月白鳳丸 KH-11-7 航海の測点であり, BD07 (160.1°E, 47.0°N) 2012 年 8 月 鳳丸 KH-12-4 航海の測点である.

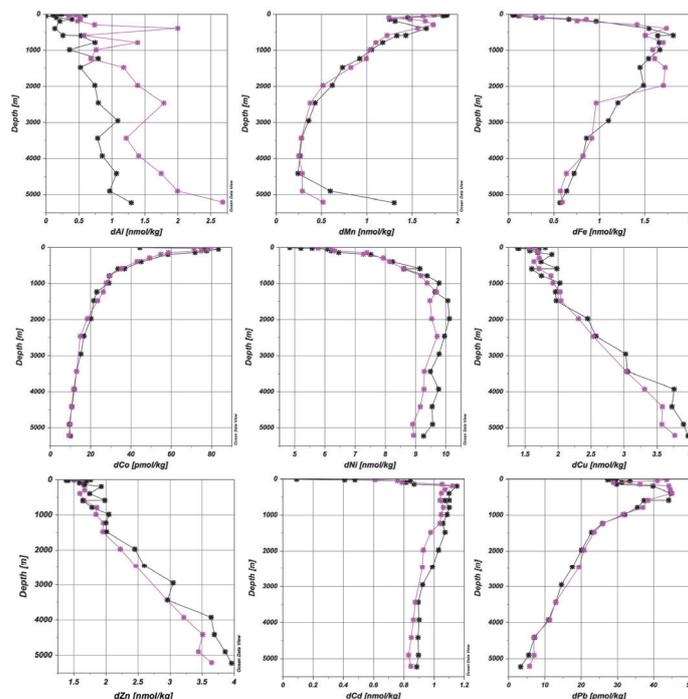


図 3 : クロスオーバーステーション TR16 と BD07 における溶存態微量元素 9 元素の鉛直分布. ピンクは TR16, 黒は BD07 の結果を表す.

ーションの鉛直分布は、データの精確さを検証し、微量金属濃度の時間変化を調べるのに役立つ。白鳳丸 KH-11-7 航海の測点 TR16 (160.0°E, 47.0°N) と KH-12-4 航海の測点 BD07 (160.1°E, 47.0°N) は、ほぼ同じ位置にあり、クロスオーバーステーションと見なすことができる (図 2)。TR16 と BD07 の溶存態微量金属の鉛直分布を図 3 に示す。スキャベンジ型微量金属 dCo, dPb の分布はほぼ一致した。dAl は全体に TR16 の方が高かった。dMn は底層でのみ BD07 の方が高かった。これらの差は dAl と dMn の時間変化であると推定している。リサイクル型の dNi, dCu, dZn, dCd および複合型の dFe についても、分布はおおむね誤差範囲内で一致した。以上の結果は、私の分析結果は微量金属の化学海洋学研究を進めるのに十分な精度であることを示している。

海洋への応用—ファンデフカ海嶺

ファンデフカ海嶺 (図 4) は、北アメリカ大陸から数百 km の距離にあり、活発な熱水活動が報告されている (Baker et al., 1989; Baker et al., 1987)。測点 BD17, BD18, BD19 および BD21 は、ファンデフカ海嶺周辺に設けられ、熱水プルームの観測を主目的とした。測点 BD17, BD19 はファンデフカ海嶺の海嶺軸から離れており、BD18, BD21 はファンデフカ海嶺の上に位置している。BD21 はミドルバレーで発見された高温熱水噴出孔に近く、大陸に最も近い測点である。

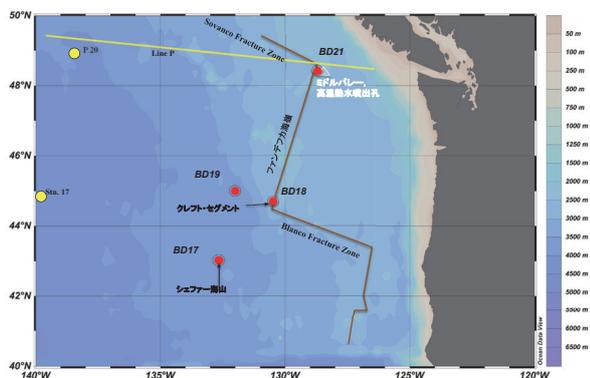


図 4: ファンデフカ海嶺における測点の位置。測点 BD17, BD19 はファンデフカ海嶺の海嶺軸から離れており、BD18, BD21 はファンデフカ海嶺の上に位置している。BD21 はミドルバレーで発見された高温熱水噴出孔に近く、大陸に最も近い測点である。

遠洋の測点と見なすことができる。BD18, BD21 はファンデフカ海嶺の上に位置している。そのうち、BD21 はミドルバレーで発見された高温熱水噴出孔からわずか 3 km の距離にあり、四つの測点中、大陸に最も近い測点である。

ファンデフカ海嶺では、微量金属 9 元素のストイキオメトリーに基づいて、主な四つの局所的供給源と除去源が確かめられた (図 5)。(i) 大陸縁辺からの供給。これは表層、亜表層、中層に分けられる。(ii) 亜表層水への等密度輸送。(iii) 熱水プルームの影響。(iv) 堆積物との相互作用。

微量金属に対する局所的供給源と除去源の影響を明らかにするために、特徴的な水中の溶存態微量金属のストイキオメトリーを調べた (図 6)。青のひし形は、バックグラウンドとして BD17 の深さ 2500~3000 m の北太平洋深層水 (NPDW) 中の値を表す。dMs のストイキオメトリーは水ごとに明らかに異なったが、dNi は最も小さな変動を示した。これは dNi に及ぼす植物プランクトンによる取り込みと局所的供給の影響が比較的小さいためと考えられる。

ファンデフカ海嶺における溶存態および置換活性粒子態微量金属 9 元素の断面分布をそれぞれ図 7a と図 7b に示す。

(i) 大陸縁辺からの供給: これまでの研究は、堆積物の再懸濁とその後の水平輸送が海洋の炭素循環に重要であることを示した (Hwang et al., 2010)。これらの過程は海水中微量金属の分布に

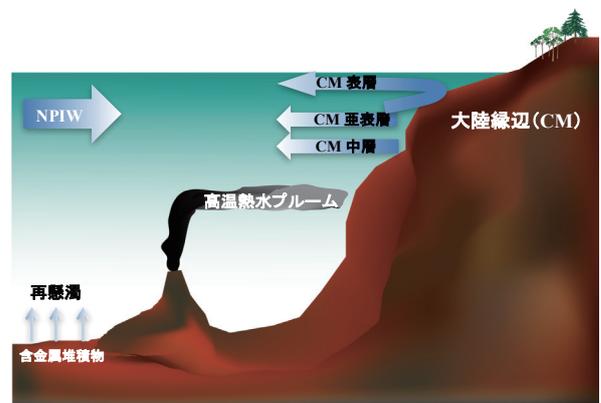


図 5: ファンデフカ海嶺における微量金属 9 元素の分布に影響する主な四つの局所的供給源と除去源を示す略図。

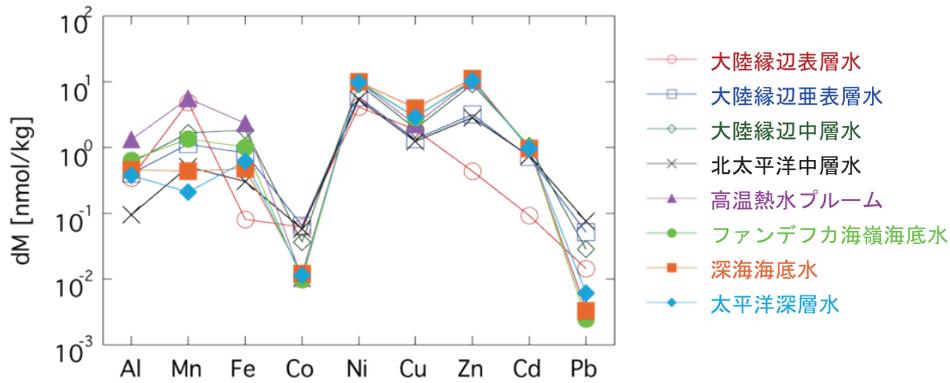


図 6：特徴的な水中の溶存態微量元素のストイキオメトリー。大陸縁辺表層水：BD21 における深さ 10 m の水；大陸縁辺亜表層水：BD21 における深さ 100～200 m の水；大陸縁辺中層水：BD21 における深さ 500～2000 m の水；北太平洋中層水：BD17～19 における深さ 200～300 m の水；高温熱水プルーム：BD21 における深さ 2300 m の水；ファンデフカ海嶺海底層水：BD18 および BD21 における底層水；深海底層水：BD17 および BD19 における底層水；太平洋深層水：BD17 における深さ 2500～3000 m の水。

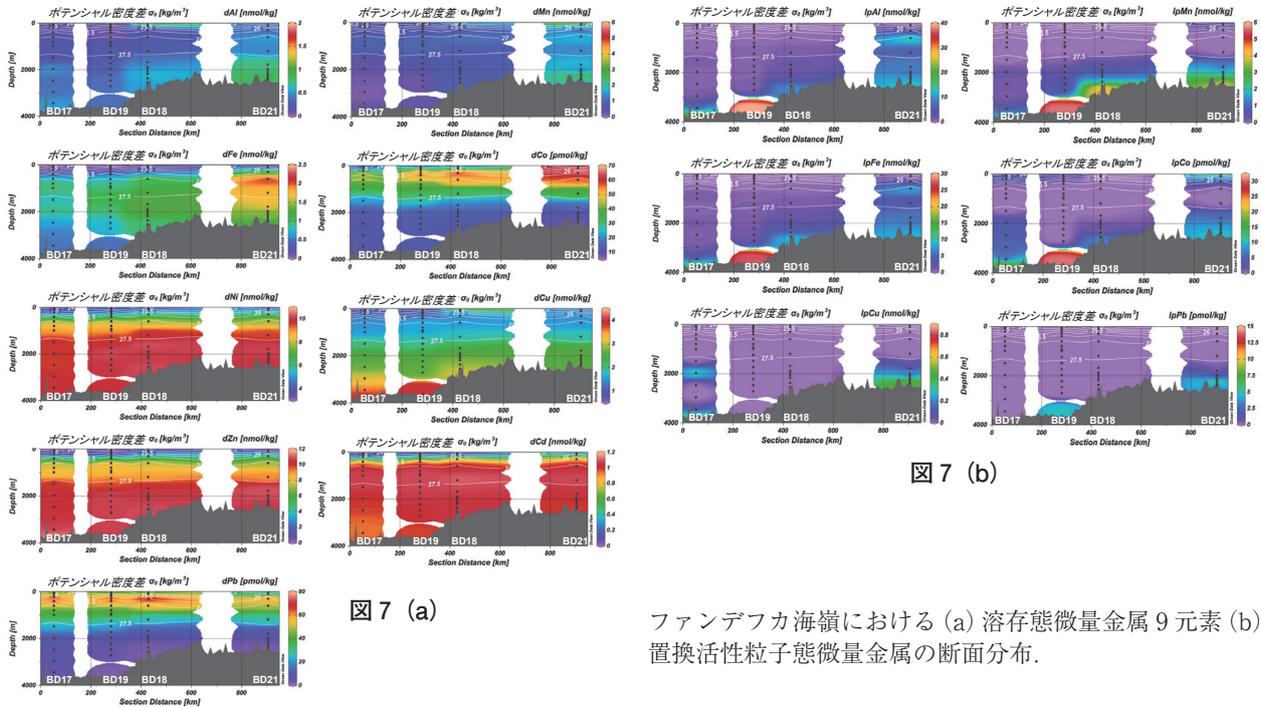


図 7 (a)

図 7 (b)

ファンデフカ海嶺における (a) 溶存態微量元素 9 元素 (b) 置換活性粒子態微量元素の断面分布。

も影響を及ぼす (van Hulst et al., 2014)。本研究における新たな知見は、大陸縁辺からの供給は水深によって微量元素のストイキオメトリーが異なることである。大陸に最も近い測点 BD21 の深さ約 10 m, 約 170 m, 約 700 m で顕著な濁度異常が検出された。この異常は大陸棚と大陸斜面の異なる水深の海底で生じた乱流に起因すると考えられる。従って、大陸縁辺からの供給は、表層 (約 10 m)、亜表層 (100～300 m)、中層 (500～2000 m) に分けられる。

BD21 の表層水は、dMn と dCo の濃度が高かつ

た (図 7a)。亜酸化的な沿岸堆積物で Mn 還元が起こり、放出された Mn が沿岸湧昇流によって表面に達し、その後、カリフォルニア海流によって測点 BD21 まで運ばれたと考えられる。Co はマンガン酸化物に高い親和性をもつため (Moffett and Ho, 1996)、マンガン還元の際に Mn と共に大陸棚の堆積物から放出され、表層水に供給されたと考えられる。深さ 200～300 m では dCo のみが極大を示した。Mn は水平輸送されるあいだに速やかに再酸化され、マンガン酸化物となり沈降したため、dCo のみが亜表層極大を示したと考え

られる。Coは一部だけがマンガン酸化物に吸着した。

中層では、BD21の深さ約600 mにlpAlとlpFeの顕著な極大があった(図7b)。この極大は、中層2000 mまで広がり、大陸と離れると徐々に減少した。これは大陸斜面からの供給を示している。

(ii) 亜表層水への等密度輸送：dCoとdPbはともに亜表層での極大と深層での濃度減少を示したが(図7a)、dCoの亜表層極大は大陸と近い測点BD21で最も高く、大陸から離れると減少した。一方、dPbの亜表層極大は遠洋の測点BD17で最も高く、大陸に近づくと減少した。これはdCoとdPbの供給源が異なることを示す。北太平洋中層水(NPIW)のポテンシャル密度差は26.7~27.2である。dPbの極大はポテンシャル密度差が26.3~26.8にあり(図7a)、NPIWの上部に現れる。dPbの供給源はおそらくアジア大陸における人類活動である。人為起源Pbはエアロゾルとして大気経路で輸送され、北太平洋に達し、表層水に溶けて、亜表層へ沈み込み、同密度面に沿って水平輸送されたと考えられる。

(iii) 熱水プルームの影響：BD21の深さ約2300 mに+0.035度の温度異常と $\delta^3\text{He}$ の異常が見られ、熱水プルームの存在を示した。この深さで、dAl、dMn、dFe、lpCu、lpPbの極大とdCuの極小が観察された。これらは高温熱水プルームの影響であると考えられる。dCuの極小は、Cuが熱水噴出孔付近で硫化物として沈殿したためと考えられる(German et al., 1991)。

(iv) 堆積物との相互作用：各測点の濁度は深度と共に増加し、ファンデフカ海嶺の西側の麓に位置するBD19の底層で最も高かった。BD19の海底直上のlpAl、lpMn、lpFe、lpCo、lpPbの極大(図7b)は、高エネルギーの底層海流によって引き起こされた堆積物の再懸濁が原因と考えられる。dMs(図7a)とlpMs(図7b)の断面分布図を比較すると、lpMsの極大は必ずしもdMsの極大を伴わないことがわかる。dAl濃度はBD17

の底層でBD19より高かった。dMn、dFe、dCo、dPbはBD19において底層の濃度極大を示さなかった。一方、底層においてlpCuは極大を示さなかったが、dCuは明らかに増加した。Cuの底層の起源は他の元素と異なると考えられる。dCu濃度はBD17とBD19で同じ程度であった。Cuは生物起源の沈降粒子により海水からスキヤベンジされ、初期続成作用のあいだに堆積物から放出されたと考えられる。このメカニズムは底層の局所的な地形の影響を受けにくいと考えられる。

おわりに

私はキレート樹脂カラムNOBIAS Chelate-PA1 Lを備えた新しい自動濃縮装置を用いる海水中微量金属9元素(Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)の一括濃縮分離法の開発に参加した。この方法を用いて、北太平洋におけるクロスオーバーステーションおよびファンデフカ海嶺の生物活性微量金属9元素の分布を調べた。これからは、北太平洋の海盆規模の分布を論文発表し、南太平洋の海水試料の分析を完成する。さらにインド洋における70°E南北測線の全可溶態試料の分析を行い、太平洋とインド洋の特徴を明らかにする。

謝辞

本賞の受賞に際してお世話になりました選考委員の皆様へ感謝いたします。本研究をご指導下さった水圏環境解析化学研究室の宗林由樹教授、梅谷重夫准教授、高野祥太郎助教、南知晴技術職員に心より感謝申し上げます。研究生活全般を通してお世話になった先輩方、後輩の皆さんにお礼を申し上げます。

参考文献

Baker, E.T., Lavelle, J.W., Feely, R.A., Massoth, G.J., Walker, S.L. and Lupton, J.E. (1989) Episodic venting of hydrothermal fluids from the Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys.*

Res. 94, 9237–9250.

- Baker, E.T., Massoth, G.J. and Feely, R.A. (1987) Cataclysmic hydrothermal venting on the Juan de Fuca Ridge. *Nature* 329, 149–151.
- Burton, J.D., Statham, P.J. and Elderfield, H. (1988) Trace Metals as Tracers in the Ocean [and Discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 325, 127–145.
- Elderfield, H. (2003) The Oceans and Marine Geochemistry, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford.
- German, C.R., Campbell, A.C. and Edmond, J.M. (1991) Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 107, 101–114.
- Hwang, J., Druffel, E.R.M. and Eglinton, T.I. (2010) Widespread influence of resuspended sediments on oceanic particulate organic carbon: Insights from radiocarbon and aluminum contents in sinking particles. *Global Biogeochem. Cy.* 24, GB4016.
- Minami, T., Konagaya, W., Zheng, L., Takano, S., Sasaki, M., Murata, R., Nakaguchi, Y. and Sohrin, Y. (2015) An off-line automated preconcentration system with ethylenediaminetriacetate chelating resin for the determination of trace metals in seawater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 854, 183–190.
- Moffett, J.W. and Ho, J. (1996) Oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3415–3424.
- Morel, F.M.M., Milligan, A.J. and Saito, M.A. (2003) Marine bioinorganic chemistry: the role of trace metals in the oceanic cycles of major nutrients, in: Elderfield, H., Turekian, K.K. (Eds.), *The Oceans and Marine Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 113–143.
- SCOR Working Group (2007) GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chem. Erde - Geochem.* 67, 85–131.
- Sohrin, Y., Urushihara, S., Nakatsuka, S., Kono, T., Higo, E., Minami, T., Norisuye, K. and Umetani, S. (2008) Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Anal. Chem.* 80, 6267–6273.
- van Hulst, M.M.P., Sterl, A., Middag, R., de Baar, H.J.W., Gehlen, M., Dutay, J.C. and Tagliabue, A. (2014) On the effects of circulation, sediment resuspension and biological incorporation by diatoms in an ocean model of aluminium*. *Biogeosciences* 11, 3757–3779.
- Zheng, L., Minami, T., Takano, S., Minami, H. and Sohrin, Y. (2017) Distribution and stoichiometry of Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater around the Juan de Fuca Ridge. *J. Oceanogr.* 73, 669–685.