

3B01

中央北太平洋における生物活性微量元素の南北鉛直断面分布

○ 鄭臨潔, 南知晴, 高野祥太郎, 宗林由樹
(京都大学化学研究所)

海水中の生物活性微量元素は、海洋生物に大きな影響を及ぼす。過去 20 年間に Fe は世界の海洋表面積の約 50%において、植物プランクトンの成長や一次生産の制限元素であることが明らかにされた¹。他の微量元素 Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 等も細胞において重要な役割を果たしている。海洋の一部の微量元素は主要成分とほぼ比例する濃度分布を示すが、多くの微量元素はその化学的、生物学的特性に応じて濃度や分布が海域によって異なり、また時間的にも変動する。

最近、私たちは、平沼産業製固相抽出装置 SPE-100 を改良し、エチレンジアミン三酢酸基を有するキレート樹脂 NOBIAS CHELATE-PA1 (日立ハイテクノロジーズ) を用いる微量元素のオフライン濃縮-多元素分析法を開発した²。この方法を用いて、私たちは、白鳳丸 KH-05-2 航海で採取された海水試料を分析した。本研究は、160°W に沿う南北側線における溶存態生物活性微量元素(Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)の鉛直断面分布を報告する。この航海の測点 ST13 (159.983° W, 50.005° N) と白鳳丸 KH-12-4 航海の測点 BD15 (160.000° W, 50.834° N) は、約 100 km の位置にあり、クロスオーバーステーションと見なせる。この二つの測点の微量元素の濃度を比べれば、それらの元素の時間的変化を調べることができる。分析した 9 元素のうち、Pb, Zn, Fe 以外の溶存態微量元素の分布は、ほぼ一致していた。Pb は、BD15 の方が表層から底層まで全体的に低かった。この海域における人為起源 Pb は、7 年間で減少したことを示す。Zn は、ST13 において全体的により高濃度で、ばらつきが大きかった。その原因は、おそらく採水器のフレームに付けられた Zn 犠牲電極による汚染と考えられる。Fe 濃度は、アリューシャン列島と近い BD15 の方が高く、より北の測点ではさらに高くなった。Fe は、大陸斜面から供給され、海盆縁辺の中深層から速やかにスキャベンジされるためと考えられる。

参考文献

- (1) Boyd, P. W.; Ellwood, M. J. *Nat. Geosci.* 2010, 3, 675.
- (2) Minami, T.; Konagaya, W.; Zheng, L.; Takano, S.; Sasaki, M.; Murata, R.; Nakaguchi, Y.; Sohrin, Y. *Anal. Chim. Acta* 2015, 854, 183.

North-South sectional distributions of bioactive trace metals in the central North Pacific Ocean

○ Linjie Zheng, Tomoharu Minami, Shotaro Takano, Yoshiki Sohrin
(Institute for Chemical Research, Kyoto University)

3B02

海洋における鉛安定同位体組成の高精度分析法の開発

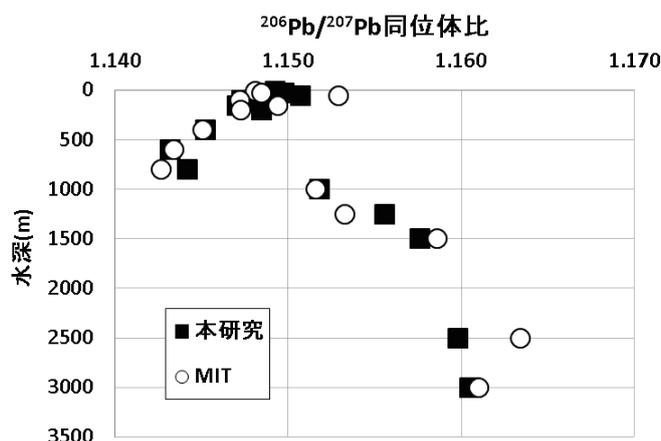
○中川正親¹、丸山魁¹、則末和宏²、小畑元³、蒲生俊敬³、岡村慶⁴、谷水雅治⁵、永石一弥⁶、石川剛志⁷

(¹新潟大院自然、²新潟大理、³東大大気海洋研、⁴高知大農林海洋科学、⁵関西学院大理工、⁶マリン・ワーク・ジャパン、⁷海洋研究開発機構)

目的 鉛(Pb)には重さの異なる4つの安定同位体が存在し、海水中の同位体組成(例えば、²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb同位体比)はこれらの起源に特徴的な値を示すため水塊の流動等の物質循環過程のトレーサーとして有用である。海水のPb同位体比の測定には多くの問題がある。まず、海水中Pbは濃度が低く、実験雰囲気、試薬、器具等からの汚染の影響を受けやすく、その同位体比を高精度で測定することは難しい。また、海水中の主要塩類やW, Re, Hg, Tlは同位体比測定に直接的あるいは間接的に干渉する。そのため、クリーンな環境下で分離濃縮を行う必要がある。本研究では海水を用いた分離濃縮の基礎検討及び、全操作を通じたブランク値、及び海水同位体比の再現性を評価することで分析法を確立し、外洋海水の分析に適用した。

実験 分離濃縮にはノビアスキレートカラム(日立ハイテクノロジーズ社製)を使用した。まず超純水に浸し、脱気処理に供した。その後、カラムに3 M HNO₃ 20 ml, 超純水 20 ml, 0.050 M 酢酸-0.025 M アンモニア溶液 (pH 4.6~4.8) 10 ml, pH 4.7とした海水試料 400 gをそれぞれ通液し、超純水 10 mlで脱塩、0.3 M HNO₃ 2 mlで溶離した(一段階カラム分離)。さらに専用のカラムを用いて同様の操作を行った(二段階カラム分離)。得られた溶液を蒸発乾固し、その残渣を0.15 M HNO₃ 330 µlで再溶解した後、90°Cで15分加熱した。得られた溶液にNIST997 Tl標準物質から調製したTl同位体溶液を添加し、Pb同位体比を高知コアセンター Neptune MC-ICP-MS (Thermo Fisher)を用いて測定した。

結果・考察 クリーン技術を駆使し、外洋表層水濃度レベル(約60 pmol/kg)と比べて十分低い操作ブランク値(約0.3 pmol/kg)を実現できた。また、表層水濃度レベルでの同位体比の標準誤差は小さく²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb同位体比で~0.0001であった。開発した手法を南インド洋の測点ER10(20°00'S,72°33'E)において採取した試料に適用した。本研究で得られた²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb同位体比の分布はMITの報告データ(GCA 170, 126, 2015年)とよく一致した。²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb比についてもほぼ同様の一致を見た。新しい高精度分析法を確立することができた。



Development of a high precision analytical method for stable lead isotopic composition in the ocean. *M. Nakagawa¹, K. Maruyama¹, K. Norisuye², H. Obata³, T. Gamo³, K. Okamura⁴, M. Tanimizu⁵, K. Nagaishi⁶, and T. Ishikawa⁷ (¹Grad School of Sci. & Eng., Niigata Univ., ²School of Sci., Niigata Univ., ³Atomosphere Ocean Research Inst., Tokyo Univ., ⁴Faculty of Agriculture and Marine Science., Kochi Univ., ⁵School of Sci. & Eng., Kwansei Gakuin Univ., ⁶Marine Works Japan., ⁷JAMSTEC)

3B03

堆積物中モリブデン、タングステン安定同位体比分析法の開発ならびに日本海堆積物試料への応用

○辻阪誠¹、高野祥太郎¹、平田岳史²、申基澈³、宗林由樹¹

(¹ 京都大学化学研究所、² 東京大学理学系研究科、³ 総合地球環境学研究所)

モリブデン (Mo) とタングステン (W) はともに 6 族の金属で、現在の酸化的な海洋において 6 価のオキソ酸として存在する。還元環境で Mo はチオモリブデン酸として容易に沈殿する一方、W は比較的チオタングステン酸を形成せず、沈殿しにくいことが知られている (Mohajerin et al., 2016)。また、現在の海洋では W 濃度は約 45 pM であるが、海底熱水中では高濃度になることが知られている (Kishida et al., 2004)。そのため Mo と W の安定同位体比ならびに Mo/W 濃度比は古海洋の酸化還元環境、熱水活動復元の重要なプロクシとなると期待される。マルチコレクター型 ICP-MS (MC-ICP-MS) を用いた同位体比測定では外部からのコンタミネーション、共存元素の干渉、前処理での同位体分別が正確な測定を妨げる。そのため、前処理ではクリーンな操作、効率的な共存元素の除去、定量的な回収が求められる。

本研究では堆積物中 Mo、W 安定同位体比を同一の前処理法を用いて正確かつ迅速に分析する方法を確立し、実際の海底堆積物試料に応用することを目的とした。堆積物試料はマイクロウェーブ分解装置 speedwave MWS-3+ (Berghof) を用いて分解し、NOBIAS Chelate PA-1 (日立ハイテックフィールドディング)、および陰イオン交換樹脂 AG1-X8 (Bio-Rad) を用いて共存元素から Mo、W を分離・精製した。同位体比測定には Nu Plasma II (Nu Instruments)、Neptune Plus (Thermo Fisher Scientific) を使用し、同位体比測定の質量差別効果補正には、スタンダードブラケティング法と Mo には Ru、W には Re を添加する外部補正法を併用した。

標準堆積物試料 NCS DC 74301 を用いた添加回収実験では堆積物分解操作、NOBIAS Chelate PA-1、AG1-X8 を用いた分離精製操作での回収率はモリブデンが $94 \pm 11\%$ (2SD, $n = 6$)、タングステンが $93 \pm 7\%$ (2SD, $n = 6$) と定量的に回収することができた。また、 $\delta^{98/95}\text{Mo} = -0.15 \pm 0.01\text{‰}$ (2SD, $n = 3$)、 $\delta^{184/182}\text{W} = 0.18 \pm 0.04\text{‰}$ (2SD, $n = 3$) であった。今後、本研究で開発した Mo、W 安定同位体比分析法を日本海堆積物に応用し、日本海の酸化還元史を報告する。

Determination of Stable Isotope Ratios of Molybdenum and Tungsten in Marine Sediment Samples from the Japan Sea

*M. Tsujisaka¹, S. Takano¹, T. Hirata², K. Shin³ and Y. Sohrin¹ (¹Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., ²Geochemical Research Center, The University of Tokyo, ³Research Institute for Humanity and Nature)

3B04

海洋における懸濁粒子態微量元素分析法の開発

○丸山魁¹、中川正親¹、則末和宏²、小畑元³、蒲生俊敬³、中口讓⁴、南秀樹⁵、鹿籠康行⁶、中野かずみ⁶、太田瀬亮⁶

(¹新潟大院・自然、²新潟大・理、³東大・大気海洋研、⁴近畿大・理工、⁵東海大・生物、⁶アジレントテクノロジー)

海洋における懸濁粒子状物質 (>0.2 μm) は、周囲の海水と相互作用し、溶存成分の吸着・脱着を担っている。懸濁粒子に含まれる微量元素 (粒子態微量元素) の濃度分布は海洋における諸過程を理解するツールとなりうる。特に、Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd は国際 GEOTRACES 計画におけるキーパラメーターに選ばれており、海水や物質の循環や、生物活動の指標として重要である。

粒子態微量元素は溶存態に比べ濃度が低く、精度の高い計測が困難である。加えて、フィルター上の粒子を分解するのに用いるフッ酸等を蒸発乾固によって除去する必要があり、周囲からの汚染を抑えつつ、発生する酸の蒸気を回収することが難しい課題となっている。先行研究では、クリーンドラフト内で蒸発乾固を行っているが[1]、大型の設備のため導入が困難である。また、テフロン製品を加工して、閉鎖型の系を用いた分析法が報告されているが、上記のキーパラメーター全てに適用できる手法としては確立されていない[2]。そこで、本研究では新たに一体成型型の送気用捻蓋を導入し、テフロンチューブで連結した簡易な閉鎖型の湿式分解・蒸発乾固のシステムを構築し、粒子態微量元素 (Al, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Pb, Bi) の一括分析法の開発を目的とした。送気用捻蓋の導入により、系の気密性を高めるとともに、溶出汚染を最小限に抑え、酸の蒸気の時やかな除去を図った。また、チューブの終端をドラフト内のアルカリ溶液とすることで、酸の蒸気の実験者への曝露および環境中への放出を低減した。

試料の採集に用いるフィルターはブランクが低く、有効ろ過断面積の大きいポリエーテルサルホンメンブレンフィルター (孔径 0.2 μm, Supor200, Pall) を用いた[3]。基礎検討用の粒子サンプルは、佐渡海洋深層水取水施設にて採水した海水をクリーンブース内で -60 kPa で減圧ろ過したものを使用した。試料は、硝酸-フッ酸の混酸、濃硝酸で逐次加熱分解し、蒸発乾固で酸を除去した後、残渣を希硝酸で再溶解し、得られた溶液を四重極 ICP-MS により分析した。湿式分解に用いるフッ酸濃度や、分析に必要なフィルター片のサイズについて検討し、操作の最適化を行った。本発表では、分析法の詳細とともに、海水サンプルの分析の結果についても報告する。

[1] D.C. Ohnemus et al., *Limnol. Oceanogr.: Methods*, **12**, 530-547 (2014)

[2] S. Nakatsuka et al., *Anal. Chim. Acta*, **594**, 52-60 (2007)

[3] Planquette and Sherrell., *Limnol. Oceanogr.: Methods*, **10**, 367-388 (2012)

Development of an analytical method for suspended particulate trace elements in the ocean

*K. Maruyama¹, M. Nakagawa¹, K. Norisuye², H. Obata³, T. Gamo³, Y. Nakaguchi⁴, H. Minami⁵, Y. Shikamori⁶, K. Nakano⁶, R. Otase⁶, (¹Grad School of Sci. & Eng., Niigata Univ., ²School of Sci., Niigata Univ., ³Atmosphere Ocean Research Institute, Tokyo Univ., ⁴School of Sci. & Eng., Kinki Univ., ⁵Tokai Univ., Biol. Sci., ⁶Agilent Technology)

3B05

北太平洋におけるビスマスの分布とその分布形成機構

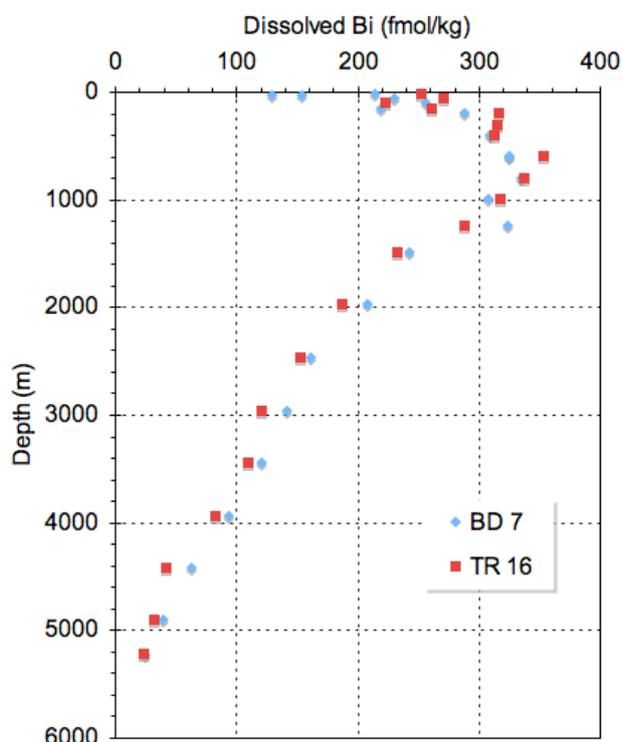
○則末和宏¹、高橋健太¹、長谷川翔¹、高野祥太郎²、宗林由樹²、小畑元³、蒲生俊敬³

(¹新潟大理、²京大化研、³東大大気海洋研)

海洋における微量元素と同位体は、海洋内部や海洋と他の系（大気、堆積物や海洋地殻等）との境界域で起こる様々な過程を鋭敏に反映した海洋分布を示すため、そのような諸過程を理解する上で有用である。海洋滞留時間が短い元素は、これまでに知られていない不均一な水塊分布構造を解明してゆく上で貴重な手がかりとなることも期待される。これまでに、超微量元素ビスマス（Bi）に着目し、簡便な高精度海水分析法を確立し、西部北大西洋や北太平洋における溶存態 Bi の分布を解明してきた。西部北太平洋では、除去型の鉛直分布を示すこと、酸素極小層近傍に中層濃度極大をもつこと、夏季の北太平洋の亜表層に見出される北太平洋亜熱帯モード水（North Pacific Subtropical Mode Water; NPSTMW）、北太平洋中央モード水（North Pacific Central Mode Water; NPCMW）、北太平洋移行域モード水（North Pacific Transition Region Mode Water; NPTRMW）の深度に顕著な濃度極大を示すことが明らかとなった。亜寒帯北太平洋の広域にわたって溶存態 Bi の鉛直分布も明らかにし、最近の解析結果では、極大層以深の深さ方向の減少パターンは深さの指数関数として高精度でフィットされることも分かった ($R^2 > 0.97$)。亜寒帯北太平洋の東部の縁辺域やファンデフーカ海嶺ではユニークな鉛直分布を示した。ファンデフーカ海嶺では、熱水活動による影響が観られた。

(方法) 白鳳丸 KH-11-7 次航海や KH-12-4 次航海（いずれも夏季に実施）において、北太平洋の計 15 の測点において表層から底層までの各層から海水試料を採水した。CTD-CMS に搭載した酸洗浄済みのニスキン-X 採水器により採水後、採水器をクリーンスペース内に搬入し、孔径 0.2 μm AcroPak カートリッジフィルターでろ過・配水を行った。ろ過海水 250 mL に超高純度塩酸（TAMAPURE AA-100, 多摩化学工業）を添加し、陸上に持ち帰った。海水試料の分離分析は確立した手法で行い、ICPSFMS を用いて Bi を定量した。

(相互比較) 得られた溶存態 Bi の結果と、過去のデータとの相互比較を行った。まず、SAFe の標準海水を分析したところ、報告値と近い値を示した。また、KH-11-7 次航海の観測線との北部北太平洋クロスオーバー点での分布と比較したところ、類似した分布となった (図)。



The distribution of bismuth in the North Pacific and its formation mechanism. * K. Norisuye¹, K. Takahashi¹, S. Hasegawa¹, S. Takano², Y. Sohrin², H. Obata³, T. Gamo³ (¹School of Sci., Niigata Univ., ²Inst. for Chem. Res., Kyoto Univ., ³Atmosphere Ocean Research Inst., The Univ. of Tokyo)

3B06

粒子態炭酸塩によるスキャベンジグによって作られる希土類元素間の鉛直分布のバリエーション

○西野 博隆、赤木 右
(九州大理 地球惑星科学)

【はじめに】 近年、ベーリング海のセディメントトラップ試料の分析により、ベーリング海における海水中の希土類元素 (REE) の循環では REE を取り込んだ珪藻ケイ酸殻の溶解と炭酸塩粒子によるスキャベンジグが重要である (Akagi, 2013) ことが報告された。REE の海洋鉛直分布は栄養塩型であるが、この鉛直分布にはどの海域においても共通に中層水において、重希土と比較して軽希土に乏しいという特徴を示しており、この形成には珪藻のような生物による表層での一次スキャベンジグによる鉛直輸送と、海洋深層における炭酸塩粒子による二次スキャベンジグが働いているということが予想される。本研究では、全海洋における希土類元素の鉛直分布は2つのスキャベンジグによって説明できることを示す。

【手法】 次の二つの前提を導入した。1) 1本の海水において、希土類元素は表層の希土類元素を取り込んだ生物(一次スキャベンジグ)の沈降・分解によって供給される。2) 深層で海水と粒子との間で希土類元素間の分配パターン(二次スキャベンジグ)が一定になる。この二つの前提より各 REE の深度ごとの分配の残渣が最小となるように self-consistent 計算を行うプログラムを作成し、報告データを用いて海洋において計算した。炭酸塩粒子によってスキャベンジされた REE の濃度([Ln]_{secondly scavenged}^d)は、各深度(d)における海水中の希土類元素濃度([Ln]_{sw}^d)を用いて、式(1)で表される。この式を用いて、式(2)の二次スキャベンジグ時の分配定数(D_{Ln})の残渣を最小にする一次スキャベンジグの REE 濃度([Ln]_{primary scavenged})を決定した。

$$[\text{Ln}]_{\text{secondly scavenged}}^d = [\text{Ln}]_{\text{sw}}^{d=0} + [\text{Ln}]_{\text{primary scavenged}} \times ([\text{Si}]_{\text{sw}}^d - [\text{Si}]_{\text{sw}}^{d=0}) - [\text{Ln}]_{\text{sw}}^d \quad (1)$$

$$D_{\text{Ln}}^d = [\text{Ln}]_{\text{secondly scavenged}}^d / [\text{Ln}]_{\text{sw}}^d \quad (2)$$

【使用データ】 希土類元素と溶存ケイ酸、溶存リン酸塩の鉛直分布のデータが揃っている報告値(Piepgras & Jacobsen, 1988, 1992; Bertram & Elderfield, 1993; German et al., 1995; Nozaki et al., 1999; Zhang & Nozaki, 1998; Zheng et al., 2016) を使用した。

【結果、考察】 Self-consistent 計算によって求めた一次スキャベンジグにおける生物中の濃度と二次スキャベンジグの分配パターンを用いて REE の鉛直分布を再現した。多くの海域において REE 鉛直分布の実測値と再現値の残渣が 10%以下となった。このことは全海洋で一般的に一次スキャベンジグと二次スキャベンジグによって REE 鉛直分布が決定されるということを示唆する。

Variation in vertical distributions among REEs in the oceans explained by carbonate scavenging.

*H. Nishino, and T. Akagi (Faculty of Sciences, Kyushu University.)

3B07

セディメントトラップの Al の存在状態が示す 珪藻ケイ酸殻中の Al の存在とその地球化学的意味

○赤木 右¹、江本真理子^{1,2}、横山拓史¹

(¹九州大学理学研究院, ²現 いであ(株))

はじめに

珪藻ケイ酸殻の元素組成については、陸源粒子によるコンタミネーションの問題があり、未解決のままである。演者らは、海洋における希土類元素の鉛直分布を理解する際に珪藻ケイ酸殻への希土類元素の取り込みと深層での溶解が重要であることを報告した。現在、演者らの指摘は希土類元素の海洋化学に大きな疑義を投げかけているものの、受け入れられつつあるとはいいがたい。珪藻ケイ酸殻に、真に希土類元素が取り込まれていることを示すために、本研究では希土類元素の代わりに Al の状態分析を行った。

方法

珪藻生産性の極めて高いベーリング海において採取された、セディメントトラップ試料の ²⁷Al MAS NMR 測定を行った。XRD 測定、酸抽出法と ICP-MS による Al の形態別分析も合わせて行った。

結果と考察

セディメントトラップ中に存在する Al の 80%以上が酸処理によって溶解されず、ケイ酸画分に存在すると考えられる。試料中の粘土鉱物はオパール量が多くなるほど小さくなる傾向があった。

セディメントトラップ試料の ²⁷Al MAS NMR スペクトルは粘土鉱物のスペクトルとは異なり、塩化アルミニウムをドープして培養した珪藻試料のスペクトルと良く類似した。この結果は、かなりの量の Al がバイオジェニックとして存在していることを示唆する。また、オパールの少ない試料も良く似たスペクトルを与えた。これは、オパールが少ない試料が珪藻ケイ酸殻からのオパールの溶解によって作られたものであることを示唆する。本結果は、希土類元素の知見を合わせると、堆積物中の Al の存在の意味、珪藻ケイ酸殻中の起源など、新しい問題を提示している。

²⁷Al-MAS NMR studies of sediment trap samples collected from the diatom-productive Bering Sea.

*T Akagi¹, M. Emoto^{1,2}, T. Yokoyama¹ (¹Faculty of Science, Kyushu Univ., ²IDEA Consultants, Inc.)

3B08

太平洋表層堆積物中における親生物元素および微量金属元素の分布

○南 秀樹¹、笹尾貴大¹、坂田昂平²、中口 譲³、小畑 元⁴

(¹東海大・生物、²広大院・理、³近畿大・理工、⁴東大・大気海洋研)

【はじめに】太平洋は北上する南極底層水によって駆動される大規模な深層循環系によって、海洋環境が大きく変化している。深海底の堆積物はこれらの長期的な環境変動、気候変動、生物生産量や種の変化を記録し連続的に埋没しており、現在および過去の海洋環境の情報を蓄積していると考えられる。海洋表層の生物生産の指標として、有機態炭素 (TOC) , 炭酸カルシウム (CaCO_3) , 生物起源ケイ素 (Opal) などの親生物元素があげられるが、海洋表層の生物活動には Fe, Mn, Ni, Cu, Zn などの生物活性微量金属元素が必要とされており、親生物元素との関係を明らかにすることは古環境復元に貴重な情報となる。また、海底境界層におけるこれらの元素の移動循環過程を解明することは海洋における物質循環の解明につながる。

【試料採取】本研究で使用した堆積物は、2014年12月から2015年2月に行われた白鳳丸(独立行政法人海洋研究開発機構)のKH-14-6次研究航海で、西部北太平洋から西部南太平洋の8地点(赤道上におけるGR-21から南極側に位置するGR-7)においてマルチプルコアラーを用いて採取した。

【結果および考察】海洋表層の生物生産の指標となる表層堆積物中(0.0~0.5 cm)の CaCO_3 含有量は、39° Sに位置するGR-12が8.24%と高い値を示したのに対し、他の海域では2%以下と低含有量を示した。同様に生物生産の指標となるOpalは赤道付近のGR-21からGR-20(5° S)の低緯度域で、25.6% (CaCO_3 free) および21.7%と高含有量を示し、北から南へ減少する傾向であった。最も南のGR-7(55° S)は増加する傾向を示した。有機物の堆積の指標となるTOCの値もGR-21とGR-20では、各々0.94%, 0.62% (CaCO_3 free) と高い値となり、Opalと同様な水平分布となる傾向がみられた。したがって、この海域における有機物の堆積は主にケイ藻種による影響が強く、この海域の南北では生物生産量が大きく変化し、赤道域と極域に近い場所で生物生産が高い可能性が示唆された。生物活性微量金属元素の一つであり、堆積物では高含有量を示すReducible-Mn(主に酸化状態マンガニウム: MnO_2)の分布をみるとTOC, Opalの水平分布と同様に、赤道付近のGR-20, GR-21において高く、南側のGR-11, GR-12では低くなり、南極側のGR-7で高くなる傾向を示した。したがって、西太平洋の生物生産の高い赤道付近や極域の深海底では、Opal, TOCと共にマンガニウムが酸化状態となり堆積していることが明らかとなった。なお、このような挙動はCuやNiなどでも観察された。

Distribution of biophile elements and trace metals in surface sediment of the Pacific Ocean.

*H. Minami¹, T. Sasao¹, K. Sakata², Y. Nakaguchi³ and H. Obata⁴ (¹Tokai Univ., Biol. Sci., ²Graduate School of Sci. Hiroshima Univ., ³Kinki Univ., Sci. Engineer., ⁴Univ. Tokyo, Atom. Ocean. Res. Inst.)

3B09

(Keynote)

地球表層のリチウム循環における深部流体の影響

○西尾嘉朗

(高知大学・総合科学系複合領域科学部門)

リチウム (Li) の同位体指標は、地殻深部流体の高度情報を与えてくれる比較的新しい地球化学研究ツールである。最も軽いアルカリ金属元素である Li は、流体相に分配されやすい元素の1つである。堆積物のような Li に富む固相と流体相が共存する系においては、温度上昇に伴って流体相の Li 濃度は急速に上昇する。その結果、地殻深部流体のように、かつて高温を経験した流体は、低温しか経験していない地表水に比べて著しく Li に富む。この地表水と深部流体の間の大きな Li 濃度コントラストが、地下水試料から地殻深部流体情報を得ようとする際に、地表水混入の影響を受けにくいという利点となる。加えて、高温を経験して流体相に分配された Li は、その後の冷却過程においても固相に戻らずに流体相に留まりやすい。また、Li は ${}^6\text{Li}$ (92.5%) と ${}^7\text{Li}$ (7.5%) の2つの安定同位体を持ち、この ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比は、流体相の Li の起源に関して強力な指標となる。堆積物等の固相と流体相が共存する系において、流体相の ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比は、固相の ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比より高い。そして、流体相の ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比は、系の温度が上昇するにつれて、固相の ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比に近づく (つまり、低い ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比を持つようになる)。

深部流体の Li 同位体組成への地表水混入の定量的な影響を把握するには、Cl/Li 比が便利である。これは深部流体成分と非深部流体 (地表水) 成分の2成分混合が起こった場合、 $\delta {}^7\text{Li}$ (${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$) - Cl/Li 図上では2つの端成分を通る直線上にデータがプロットされるからである。海水の Li 濃度 (180ppb) は、河川水の Li 濃度 (平均 1.5ppb) に比べて高いが、Cl/Li 比では海水も河川水も 20,000 程度 (以下、Cl/Li 比はモル比) となる。このようにして、海陸問わずに分析試料の ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 比と Cl/Li 比から、非深部流体成分の混入の影響を受けない深部流体成分の値を推定することができる。本発表では、発表者のグループで Li 同位体指標を用いて行ってきた地殻深部流体研究のこれまでの成果 (Nishio et al., 2010; 2015, Masukawa et al., 2013, Araoka et al., 2014) を、特に「地球表層の Li 循環への影響」という観点で述べる。

[参考文献]

Nishio et al., Earth Planet. Sci. Lett. 297 (2010) 567-576.

Masukawa et al., Geochem. J. 47 (2013) 309-319.

Araoka et al., Mineralium Deposita 49 (2014) 371-379.

Nishio et al., Earth Planet. Sci. Lett. 414 (2015) 144-155.

Effect of deep-seated fluid to geochemical cycle of lithium on terrestrial surface

*Y. Nishio (Multidisciplinary Science Cluster, Kochi Univ.)

3B10

海底熱水活動域における微量重金属元素の挙動

下島 公紀
(東京海洋大学)

海底熱水活動による海洋への微量重金属元素の供給を検討する場合、噴出直後の熱水と周辺の底層水との混合・希釈・拡散の過程において、時空間的に連続した試料を取得する必要がある。そのためには、熱水噴出孔から噴出している熱水プルームのたなびき方向に沿って熱水プルームを追跡しながら試料を採取する方法や、熱水噴出孔を中心にしたグリッド航走によって熱水プルームをマッピングしながら試料を採取する方法が効果的である。

潜水船や ROV に搭載した小型の CTD+濁度計-RMS を用いて、熱水噴出孔直上 (1~2m) から濁度計で熱水プルームの挙動をモニターしながら熱水プルームのたなびきに沿って移動し、順次試料を採取した。採取した試料は、懸濁態として熱水プルーム中から除去される部分と、溶存態として底層海水中に運ばれる部分とに分けて測定し、存在状態別の微量重金属元素濃度の違いから、その挙動を検討した。

熱水中では、V、Ni、Cu、Mo、Cd、Pb、Zn は懸濁態 (全量-溶存態=懸濁態) の割合が多い。Cu、Cd、Pb などのように硫化物を形成しやすい元素は、熱水が底層水へ噴出するまでの過程で硫化物として沈積し、噴出直後にはそのほとんどが熱水中から除去されている。そのため、熱水プルーム中の濃度は底層海水中の濃度に比べると僅かに高いか、ほぼ同じであり、溶存態の割合が高くなる。熱水中の Fe 濃度は底層海水の 500 倍~10 万倍という高濃度であり、溶存態と懸濁態がほぼ同じくらいの割合である。熱水プルーム中では、Fe などは主に水酸化物を形成し、熱水プルームの希釈・拡散過程で徐々に海水中から除去される。このような水酸化物は他の微量元素を吸着して共沈させる除掃担体としての役割を果たしていることが考えられる。硫化物として沈積しにくい Mn は、熱水中においてもそのほとんどが溶存態であり、その濃度は極めて高い。Mn は溶存態として底層水中に放出され、熱水プルームの希釈・拡散過程で徐々に懸濁態の割合が多くなり、酸化物として徐々に海水中から除去される。また、溶存態の化学形態の一つとして有機態金属の存在が確認されている。海底熱水活動域では化学合成細菌に支えられた生態系であり、熱水性微生物由来の有機物が微量重金属元素と結合していることが考えられる。

Behavior of trace metals in the hydrothermal systems.

*K. Shitashima (Tokyo University of Marine Science and Technology)

○中山典子¹、蒲生俊敬¹、小畑元¹(¹東大大海研)

海水中には鉄や銅、亜鉛などの金属元素が、サブナノモルという極微量濃度で存在するが、これらの微量金属元素が、海洋表層における生物生産に重要な役割を果たしている。海洋におけるこれらの微量金属元素の供給源の1つが、熱水活動による海底からの放出である。しかし、熱水に含まれる微量金属元素が海水中に放出されると、高濃度で噴出される硫黄(H_2S , HS^- , S^{2-})と噴出口近傍で直ちに反応して硫化物(例えば FeS_2 や CuFeS_2)となり、あるいは既存の粒子に取り込まれることによって、熱水噴出口付近で沈着・除去されると考えられてきた(German et al., 1990 ; Feely et al., 1991)。噴出口付近で沈着を逃れたとしても、金属硫化物は酸化的环境下で酸化されるため(Millero et al., 1987, Zhang and Whitfield, 1989)、熱水による海洋への微量金属元素の供給は非常に限定的であると考えられ、その存在は無視されてきた。しかし近年になり、熱水プルーム中の微量金属が実際には数1000 kmも長距離輸送されていることが明かとなり(Nishioka et al., 2013)、微量金属元素がナノ粒子態の金属硫化物として安定化されている可能性が示された(Yücel et al., 2011)。熱水起源の金属硫化物が海水中でどのような化学・存在形態を持つのかは、微量金属元素の地球化学的循環を考える上で重要となる。

本研究では、熱水噴出口から放出された金属硫化物の海水中での存在形態を明らかにするために、従来の研究で用いられてきた孔径 $0.2 \mu\text{m}$ よりもさらに細かな孔径 30 nm のポリエチレン製中空糸フィルターを用いて、 $< 30 \text{ nm} \cdot 30\text{--}200 \text{ nm} \cdot > 200 \text{ nm}$ の3つのサイズ区分に分画し、AVS(Acid Volatile Sulfides : 酸揮発性硫化物)の濃度を沖縄トラフ南部に位置する鳩間海丘および第4与那国海丘において測定した。AVS濃度は、海水試料に酸添加し、ページ&トラップ GC/FPD 法により測定した。未濾過の AVS (Total-AVS) 濃度は、鳩間海丘で $2\text{--}9 \text{ nmol/kg}$ の範囲にあり、第4与那国海丘では $< \sim 5 \text{ nmol/kg}$ であった。サイズ別存在比は、鳩間海丘と第4与那国海丘で大きく異なっていた。鳩間海丘では $< 30 \text{ nm}$ のサイズ区画に Total-AVS の $60\text{--}70\%$ が存在していたが、第4与那国海丘では、 $30\text{--}200 \text{ nm}$ と $> 200 \text{ nm}$ のサイズ区画に Total-AVS の $\sim 50\%$ 以上が存在していた。熱水プルームから離れると、どちらの熱水域においても、AVS のほとんどが $< 30 \text{ nm}$ のサイズ区画に存在していた。これらの2つの熱水域において、熱水プルーム中の AVS 濃度がほぼ同程度でありながら、そのサイズ別存在比が大きく異なっていたことは、それぞれの熱水域で金属硫化物粒子の成長/除去プロセスが異なる、あるいは熱水中に元々存在するナノ粒子態金属硫化物のサイズ分布が異なる可能性を示唆している。

3B12

(Keynote)

プラズマイオン源質量分析法を用いた元素同位体分析の海洋分野への応用展開

○谷水雅治¹

(¹ 関西学院大学理工学部 環境・応用化学科)

海洋は多くの元素の巨大なリザーバーとしての役目を果たしているが、元素の河川からの流入量と、沈殿や吸着による除去量の定量的な評価は、地球表層における元素の循環を考えるうえで重要である。また海洋は、環境中に放出された人為起源物質が大気や水圏を経由して最終的にたどり着くところであり、海洋を調べることは地球環境の変動を知る手がかりとなる。地球温暖化の原因とされる二酸化炭素のほか、鉄、鉛、亜鉛、銅などの重金属元素についても産業革命以降消費量が劇的に増えており、これらが環境に与える影響を正確に把握することが求められている。

地球表層での物質収支を理解するうえで元素の同位体指標は、元素の起源を把握するために地球化学分野で広く利用されてきた。同位体存在度が天然において変動する要因は、一部の人工核種を除くと、以下にある3つの過程：

- 1) 化学反応における速度論的同位体効果
- 2) 化学反応における平衡論的同位体効果
- 3) 放射性核種の壊変による壊変生成核種の増加

にほぼ集約できる。従来の同位体指標では、軽元素はおもに1)と2)に基づく変動を利用して、重元素や金属元素と言われる元素では、3)の同位体変動をもとに元素の起源を把握する試みがなされてきた。

1990年代に実用化された、高温のプラズマイオン源（誘導結合プラズマ：ICP）を装備した同位体分析用の質量分析装置の発達により、重元素・金属元素同位体比の高精度測定が近年比較的容易になってきた。元素に依存しない高いイオン化効率のため、とくにイオン化ポテンシャルの大きな元素の同位体分析が可能となっている。放射壊変の寄与がある元素の同位体存在度についても、装置の高感度化が進むことにより、微量で高精度同位体比が測定できるようになったことから、さまざまな研究に応用されている。

軽元素の安定同位体分析は長い歴史があるが、元素同位体の相対質量差が大きいことに加えて、気化や凝縮などの相変化をはじめとした大きな同位体分別過程がたくさん存在している。重元素では質量差($\Delta m/m^2$)は質量数とともに小さくなるため、同位体比の変動は小さくなるのが当初予想されていた。しかし実際には、 $\pm 1\%$ 程度の変動幅が重元素でも質量数には大きく依存せず報告されている (Fig. 1)¹⁾。これは、重元素では化学種間の化学形態の大きな変化を伴う化学反応（大きな Δa 変化）において、比較的大きな同位体分別が認められることに起因している。平衡反応における同位体分別係数 α は、プランク定数 h 、ボルツマン定数 k と温度 T を用いて以下の式で表される²⁾：

$$\ln \alpha = \frac{1}{24} \cdot \left(\frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \cdot \Delta a \cdot \frac{\Delta m}{m^2}$$

大きな同位体分別は、均一な同位体プールから少しだけ、もしくはほとんどの元素が取り除かれたときに顕著になる。いま地球全体もしくは、地球表層において或る元素の平均同位体組成がもし把握できたとしたとき、その値から大きく同位体比が変動している物質が存在すれば、全体では元の同位体組成に戻るために、逆方向に同位体変動を起こしている物質が、量的にバランスするように存在しているはずである。この手法を利用して、従来は濃度のみで行われてきた重金属・金属元素の物質収支の計算に、同位体的な収支の計算を含める研究が現在進められている。さらにその大きな同位体分別をもつ物質を同位体トレーサーとして利用し、地球表層に付加される元素の起源を推定する試みがなされている。このような重金属・金属元素を用いた新たな同位体地球化学は、**non-traditional stable isotope geochemistry** と呼ばれ、2013年には国際ワークショップが開催されるまでになっている (Fig. 2) ³⁾。

講演者らのグループでは、プラズマイオン源質量分析法を利用した、新たな重金属・金属元素同位体分析手法の確立 (目的元素の化学的単離法を含む) を基礎として、さまざまな元素同位体の地球化学分野への応用を検討してきた。亜鉛やニッケルの天然での同位体変動幅の把握に関する研究をはじめとして、第一遷移金属元素やその他の元素について、それぞれの元素同位体に特有の指標性を利用して、応用展開を図っている。本講演ではその中で、海洋分野での展開の最前線について焦点をあて、研究グループの成果を軸に、重金属・金属元素の同位体地球化学的手法による天然由来および人為起源物質の地球表層での循環の理解に関する新しい成果を紹介し、さらに展望と問題点について概説する。また、分析手法や化学分離法などについても解説する予定である。

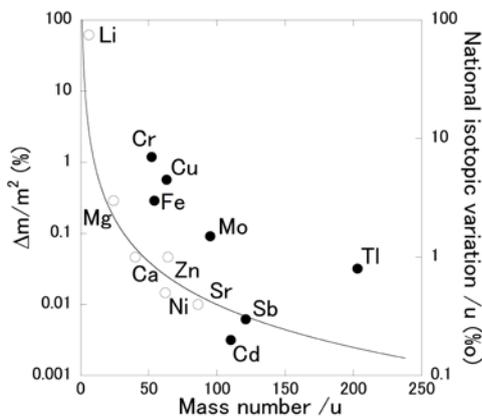


Fig. 1. A compiled isotopic variation of non-traditional isotopes ¹⁾.

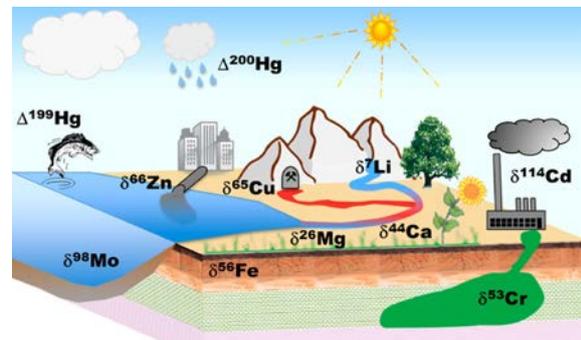


Fig. 2. The cover image of EnvironMetal Isotopes 2013 Conference ³⁾.

References: 1) 谷水雅治, *地球化学*, **45**, 129-145 (2011).; 2) Bigeleisen, J. and Mayer, G., *J. Chem. Phys.*, **15**, 261-267 (1947).; 3) Widerhold, J. G., *Environ. Sci. Tech.*, **49**, 2606-2624 (2015).

Recent development of non-traditional stable isotope geochemistry and its application to marine science

*Masaharu Tanimizu¹

(¹Department of Chemistry for Environment, School of Sci.&Tech., Kwansei Gakuin Univ.)

3B13

拓洋第5海山で採取されたマンガクラスト表面のネオジウム同位体比

○天川裕史¹、鈴木勝彦¹、臼井朗²
(¹海洋研究開発機構、²高知大学)

マンガクラストのネオジウム (Nd) や鉛 (Pb) などの radiogenic isotope の時系列データが古海洋学の分野に用いられるようになってから約 20 年経過した。この間、研究に用いられてきた試料はそのほとんどがドレッジによって採取されたものであった。ドレッジでサンプリングを行った場合、堆積物と接していた部分は続成作用を受けている恐れがある。すると、マンガクラストの同位体比は海水の値を反映していない可能性が生ずる。こうした問題を回避するには、現場観察を行いつつ適切なサンプルを採取する必要がある。そこで我々は海洋研究開発機構の所有する遠隔探査機(Remotely Operated Vehicle)を用い、現場でのカメラ観測を行い北西太平洋の一海山において深度の異なるマンガクラスト試料の採取を行った。本研究では、海山斜面の岩石露頭に発達するマンガクラストに限定してその表面の Nd 同位体比の分析を行い、周辺の海水の値との比較を行った。

試料の採取は日本南東に位置する拓洋第 5 海山の南西部の尾根伝いで行った。2009 年のなつしま航海 (NT-09-02) においては ROV ハイパードルフィン、2015 年のかいい航航海 (KR15-E01) においては ROV かいこう MarkIV を用い、水深 1000 m から 3500 m の間で試料を採取した。

マンガクラスト表層から採取した試料は、酸でリーチングを行った後、Ln レジンカラムを用い Nd の分離精製を行い、MC-ICPMS (Neptune Plus) で同位体比の測定を行った。

マンガクラスト表層の Nd 同位体比は ϵ 値で-2.8 から-3.8 を示し、深層に向け減少する傾向を示した。拓洋第 5 海山周辺海域の海水の Nd 同位体比の深度プロファイル (TPS 24 271-1; Piegras and Jacobsen, 1988) と比較すると、誤差範囲内で一致した。このことから、マンガクラスト表層の Nd 同位体比は周辺の海水の値を保持、反映していることが分かった。

Surface Nd isotopic composition of ferromanganese crust sample collected from Takuyo-Daigo Seamount

*H. Amakawa¹, K. Suzuki¹, A. Usui² (¹JAMSTEC, ²Kochi University)

3B14

過去 1000 万年間のネオジウム同位体比変化から推察される日本海盆・大和海盆の形成史

小坂由紀子¹、○堀川恵司¹、浅原良浩²、張勁¹
(¹富山大学、²名古屋大学)

岩石の残留磁気の研究から、現在のような弧状にそった日本列島の原型が、約 1400 万年前前後に形成されたと考えられているが (Otofujii et al., 1985), 1400 万年前以降、日本海を取り巻く海峡の深度がどのように変化し、半閉鎖的な日本海がどのように発達したか、またどのような水塊変化 (海流の流出入) があったかについては、まだ十分知見が得られていると言えない。日本海堆積物中に保存されている放散虫群集の解析によると、800–350 万年前については北太平洋に類似した群集であったのに対し、350 万年前以降から外洋と異なる種多様性の低い群集組成へ変化している (上栗・本山, 2007)。これは、日本海と外洋を隔てる海峡の深度が、この時期に極端に浅くなった事を示唆する。一方で、対馬暖流の流入時期については、350 万年前以降、間欠的な流入が認められるが、170 万年前以降により活発な流入があったとされている (Kitamura and Kimoto, 2006)。本研究では、日本海堆積物中の魚歯化石のネオジウム同位体比 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) の分析を行い、過去 1000 万年間の日本海底層水のネオジウム同位体比を復元し、この結果に基づいて水塊変化の点から日本海形成史 (外洋水の流入/海峡深度の変化) について考察する。

本研究では、日本海で採取された IODP Exp.346 U1425D (39°29.44'N, 134°26.55'E, 1909 m water depth) コア試料を用いた。魚歯/骨片化石は、 $>125\ \mu\text{m}$ のサイズ分画から顕微鏡下で拾い出し、洗浄・溶解させ、陽イオン交換樹脂カラム (MCI GEL CK08P), Ln-樹脂カラム (Eichrom Tru-Spec 50–100 μm) を用いてネオジウム (Nd) を単離した。Nd 同位体比は、名古屋大学の TIMS (IsoProbe-T) で分析を行った。U1425 コアの Nd 同位体比は、約 1000 万年前は $-3.2\epsilon\text{Nd}$ で、その後 800 万年前まで、単調に減少し $-4.5\epsilon\text{Nd}$ となった。その後 450 万年前まで $-4.5\sim-4.0\epsilon\text{Nd}$ の範囲内で変動し、450 万年前に再び大きく減少し $-5.5\epsilon\text{Nd}$ になった。その後、 $-4.6\sim-6\epsilon\text{Nd}$ の幅で短周期で変化していた。本研究で得られたネオジウム同位体比変動は、上栗・本山 (2007) や Kitamura and Kimoto (2006) からの放散虫や浮遊性有孔虫の種組成の解析に基づく海峡深度の変化とその変動時期が必ずしも一致していない。Nd 同位体比および微化石データを統合的に説明するために、日本海のネオジウム同位体の質量収支についてのボックスモデルを考え、北方系水塊 (親潮系), 南方系水塊 (黒潮系), 河川水のフラックス比に着目し、水塊変化の点から日本海形成史 (外洋水の流入/海峡深度の変化) について考察する。

Evolution of the Japan Basin/Yamato Basin inferred from neodymium isotope record for the past 10 Myr

*Y. Kozaka¹, K. Horikawa¹, Y. Asahara², J. Zhang¹ (¹University of Toyama, ²Nagoya University)

○鈴木勝彦^{1,2}、Adam D. Sproson^{2,3}、David Selby³(¹ 海洋研究開発機構、² 東北大学、³ ダラム大)

沿岸域を始め、海洋に一般的に生息する大型藻類は、海水中の金属を濃集することでもよく知られる。海水と比べて、数桁高い濃集度を示す元素も多く存在する。そのため、大型藻類の化学組成は、現在の海水への人為起源、あるいは、非人為起源のインパクトの検出に利用されうると考えられている。

海水の Os 同位体比は、同位体比の高い大陸地殻の Os、同位体比の低い隕石などの地球外物質、および熱水起源の同位体比の低い Os とのバランスで決まる。そのため、隕石衝突や大規模火成活動と大量絶滅の関連性を議論する際に、有用な情報を与えてきた(Tejada et al., 2009; Sato et al., 2013 など)。一方、現世の海洋においては、廃棄物処分場、触媒を使用する化学工場、精錬所、化石燃料などの人為起源物質の拡がりを見出すにも有効である。これは、現世の海水 Os 同位体比が非常に高く($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 1$)、それに対し、人為起源物質に含まれる Os の同位体比が低い($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} < 0.5$)からである。海水の Os 濃度は約 0.01ppt と非常に低く、直接分析するのは容易ではない。そこで、本研究では、海藻の Os 同位体を分析することで、その地域の海水の Os 同位体比を求める。

試料は東京湾、大阪湾、伊豆半島、能登半島から採取した。ワカメ、昆布、ホンダワラなどの褐藻類に Os の濃集が見られることから、可能な限り褐藻類の採取を試みた。褐藻が見つからないところでは、紅藻、緑藻を採取した。また、北海道の試料は収穫地が明確な昆布を購入して分析に供した。分析の結果、外洋に触れている北海道の褐藻は現在の海水の平均 Os 同位体比($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 1.05$)と誤差範囲で一致し、海藻の Os 同位体比が海水の同位体比を反映していることが確認された。一方、東京湾・多摩川河口域で採取した海藻に関しては、0.4 という Os 同位体比が得られ、これは多摩川河口域の堆積物の Os 同位体比(Zheng et al., 2014)と一致する。また、内湾から房総半島の外湾に向かって行くに従って徐々に外洋の Os 同位体比に近くなっていくことが明らかになった。また、大阪湾でも $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.5 \sim 0.7$ と外洋より低い値が得られ、人為起源物質の影響を受けていることがわかる。さらに、伊豆半島では $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.7 \sim 0.9$ という値が得られ、これは Os 同位体比の低い若い火山岩が河川を通じて流れてきている影響が見られていると考えられる。

以上の結果から、海藻の分析によって海水の Os 同位体比を決めることが可能であり、それによって海水に含まれる Os の起源が推測できることが明らかになった。

謝辞：試料採取に多くの方の協力を得ました。感謝いたします。

Tracing anthropogenic osmium in Tokyo and Osaka Bays using the osmium isotopic composition of macroalgae.

*K. Suzuki^{1,2}, A.D. Sproson^{2,3}, D. Selby³ (¹JAMSTEC, ²Tohoku Univ., ³Durham Univ.)

3B16

房総半島沿岸から仙台湾における白金の分布と挙動

○真塩麻彩実¹、小畑元²

(¹静岡県立大・食品栄養科学、²東大・大海研)

1. はじめに

白金 (Pt) の地殻中での存在量は約 0.01 mg/kg と低いが、現在では自動車触媒や抗がん剤など様々な分野で利用されているため、都市域を中心に環境中への白金放出量の増加傾向が指摘されている。先行研究において、外洋における海水中の白金は 0.2 pmol/L 程度と低濃度(Suzuki et al., 2014)であるのに対し、都市域の水圏環境における白金濃度は人為的影響から近年増加傾向にある可能性が指摘されている(Obata et al., 2006)。一方で白金が低濃度である外洋域と、濃度が高い湾内の間に位置する沿岸域における白金濃度は報告されていない。

そこで本研究では、房総半島沿岸から仙台湾までの沿岸域の白金濃度を報告するとともに、その循環過程に関して議論を行う

2. 実験方法

分析に用いた海水試料は淡青丸 KT-13-1 次研究航海(2013年1月12~17日)において採取した(図1)。採水にはクリーン洗浄した X 型ニスキン採水器を用い、孔径 0.2 μm のポリサルフォン製カプセルフィルター (Acropak, PALL) によりろ過を行った。

白金の測定は陰イオン交換樹脂カラムを用いた濃縮分離法を使用した(Suzuki et al., 2014)。四重極型 ICP 質量分析計 (ICP-MS) で測定し、定量には同位体希釈分析法を用いた。

3. 結果と考察

研究海域における白金濃度は 0.20-1.5 pmol/L であり、最大値は T2 地点の海底直上で観測された。100m 以浅の測点(T2, J10, J11)では深度が深くなるにつれて白金濃度が上昇する傾向がみられ、これは岩手県大槌湾内の白金濃度の分布と同じであった。また、沖から離れた測点(T2B, T3, J12)では保存型の分布となり、外洋海水と同じような濃度分布を示した。表層では濃度が低いことから、湾内の高濃度の白金が沿岸まで影響しているとは考えにくく、沿岸域においても海底堆積物から白金が供給されていると考えられる。さらに仙台湾沖よりも房総半島沖の測点において濃度が高くなっており、都市域の人為的影響が日本の沿岸域にまで広がっていると考えられる。

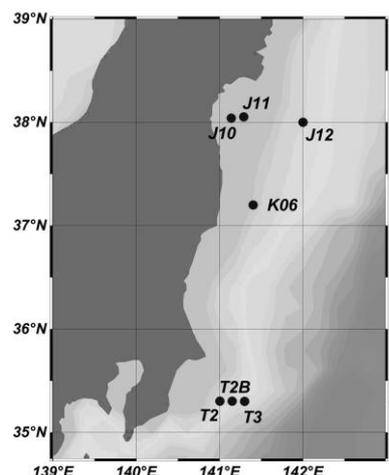


図1 採水地点

The distribution of dissolved Pt in seawater from coastal area at Boso Peninsula to Sendai Bay.

*Asami Mashio¹, Hajime Obata² (¹University of Shizuoka, ²Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo)