海水中粒子に含まれる重金属の起源を調べる

高 野　祥 太 朗
（京都大学化学研究所）

海洋における微量金属

海水の主要成分は、塩化ナトリウム、塩化マグネシウムなどのアルカリ金属・アルカリ土類金属塩ですが、海水には微量成分として鉄、亜鉛、銅などの遷移金属が溶けています。これらの元素は、海水 1 kg あたり数ナノグラムから数マイクログラムしか含まれていません。これは、25 m プール満杯の水にひとつまみの塩を加えた時の塩の濃度に相当します。このように微量な遷移金属ですが、そのいくつか（鉄、銅、亜鉛など）は、海洋に生息する植物プランクトンに必須もしくは毒性を示し、海洋生態系や気候変動に大きくかかわっていることが知られています。現在、海洋における微量金属を調査する国際的な研究プロジェクト（GEOTRACES 計画：https://www.geotraces.org/）が進行しており、世界の海洋における微量元素の挙動が明らかになってきました。微量金属は、岩石の風化・浸食および人間活動による放出によって大陸から海洋へ運ばれ、海水中で粒子となって、海底堆積物へと除去されます。

微量金属の同位体比

微量金属の同位体比は、起源や反応過程の違いを反映するため、海洋における微量金属の起源や循環を知る重要な手がかりとなります。海水中の微量金属の同位体比分析は、測定したい元素が微量であり、さらに海水に含まれる塩が測定を妨害するために非常に困難とされてきました。近年、分析装置や化学分離技術の発展によって、海水中のさまざまな微量金属についてその同位体比の分析法が開発されました。これらの分析法を用いて、海洋における微量金属同位体比の分布が明らかになりつつあります。しかし、これまでの研究は、そのほとんどが溶存態（海水に溶けている成分）を対象としたもので、海水中の粒子に含まれる微量金属の同位体比に関する研究は非常に少ないです。海水中の粒子は微量金属の鉛直輸送を担うため、海洋における微量金属の循環を理解するには、溶存態だけでなく粒子の分析が必須です。

日本海の沈降粒子に含まれる微量金属の同位体比

私たちの研究では、日本海の沈降粒子に含まれる微量金属（ニッケル、銅、亜鉛、鉛）の同位体比を分析し、それらの元素の起源を明らかにしました。ここではその一部を紹介します。

沈降粒子は、文字どおり海水中を沈んでいく粒子のことで、セディメントトラップという装置を海の中に設置して採取します（図 1）。日本海の沈降粒子は、大陸から運ばれてくる黄砂などの大気中粒子、海流によって輸送される陸棚堆積物、海洋表層の生物活動によって生産される有機物などで構成されることが知られています（Otosaka et al., 2004）。日本海は、西部北太平洋の縁海で、水深 3,000 m 程度の大和海盆、水深 2,500 m 程度の対馬海盆、水深 2,500 m 程度の日本海盆からなります。私たちの分析した沈降粒子は、大和海盆および日本海の水深 1,000 ～ 3,000 m で採られたものです。

沈降粒子に含まれるニッケル、銅、亜鉛の同位体比は、黄砂や海底堆積物と比べて重い同位体に富んでいました（図 2）。この重い同位体の起源として考えられるのが、有機物粒子です。有機物粒子は、おもに植物プランクトンの死骸から成り、沈降中に微生物によって分解されるため、水深が深くなるにつれて減少します。有機物粒子は、植物プランクトンが取り込んだ微量金属を含み、さ

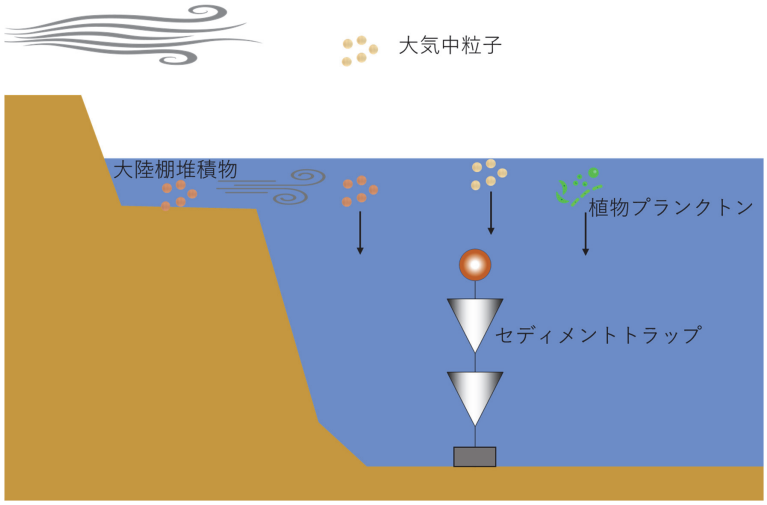

図 1. 沈降粒子とそのサンプリング

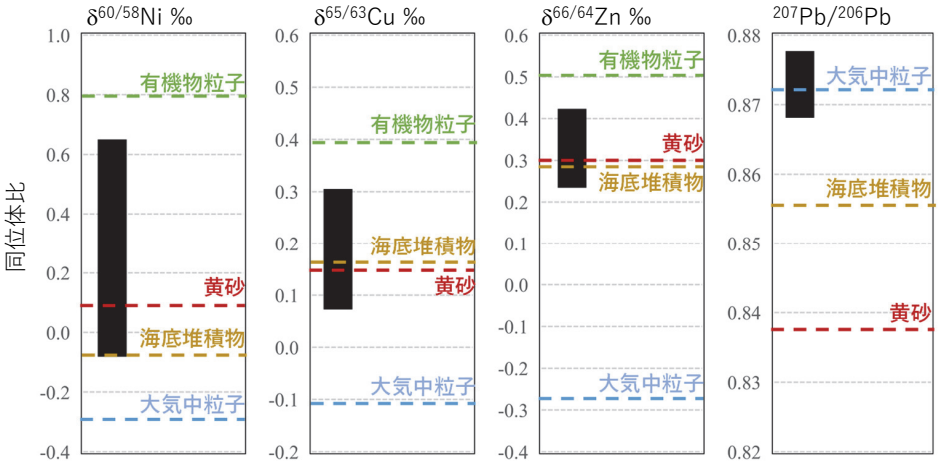

図 2. 日本海における沈降粒子中のニッケル、銅、亜鉛、鉛同位体比（黒色の四角）。ニッケル、銅、亜鉛の同位体比は δ 値で表記してある。δ 値が大きいと重い同位体に富み、小さいと軽い同位体に富む。沈降粒子の起源となりうる有機物粒子、黄砂中の同位体比を以下の論文から推定し、その推定値を点線で示す（Cameron et al., 2009; Little et al., 2018; Schleicher et al., 2020; Takano et al., 2020; Wu et al., 2011; Zhang et al., 2021）。日本海の海底堆積物と日本海沿岸でとられた大気中粒子中の同位体比もともに示す。これらの値は、本研究の分析によるもの。

らに有機物粒子の表面には、海水に溶けている微量金属が吸着します。沈降粒子の元素濃度・同位体比を詳しく解析すると、沈降粒子中のニッケル、銅、亜鉛は、その 30 ～ 80％が有機物に由来することがわかりました。今回分析した沈降粒子は、水深 1,000 ～ 3,000 m の深海で採られたため、浅海のものに比べて有機物の含有量は少ないですが、沈降粒子中のニッケル、銅、亜鉛の起源としては、大きな割合を占めていることが明らかになりました。

日本海沈降粒子中の鉛の同位体比は、黄砂と大きく異なり、日本海沿岸の大気中粒子と同程度でした。大気中粒子は、化石燃料の燃焼などの人間活動によって大気へ放出された鉛を多く含むことが知られています。そのため、沈降粒子中の鉛は、人間活動によって放出された鉛の粒子が、日本海で降下し、深海まで沈降したものであると考えられます。データの詳細な解析によって、人間活動に由来する鉛が沈降粒子中鉛の 80 ～ 90％を占めることがわかりました。

今後の展望

沈降粒子は長年にわたって海底に降り積もることで堆積物を形成します。沈降粒子の微量金属の同位体比がどのような要因によって変動するかを解明できれば、海底堆積物から人間活動による汚染の推移や過去の海洋における生物生産を明らかにできるかもしれません。

文献

Cameron V, Vance D, Archer C and House CH (2009) A biomarker based on the stable isotopes of nickel. Proceedings of the National Academy of Sciences, 106(27): 10944–10948.

Little SH et al. (2018) Paired dissolved and particulate phase Cu isotope distributions in the South Atlantic. Chemical Geology.

Otosaka S et al. (2004) Lithogenic flux in the Japan Sea measured with sediment traps. Marine Chemistry, 91(1): 143–163.

Schleicher NJ et al. (2020) A Global Assessment of Copper, Zinc, and Lead Isotopes in Mineral Dust Sources and Aerosols. Frontiers in Earth Science, 8(167).

Takano S et al. (2020) Sources of particulate Ni and Cu in the water column of the northern South China Sea: Evidence from elemental and isotope ratios in aerosols and sinking particles. Marine Chemistry, 219: 103751.

Wu F, Ho SSH, Sun Q and Ip SHS (2011) Provenance of Chinese Loess: Evidence from Stable Lead Isotope. Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences, 22: 305–314.

Zhang Y et al. (2021) The isotopic composition of sedimentary organic zinc and implications for the global Zn isotope mass balance. Geochimica et Cosmochimica Acta, 314: 16–26.

著者情報

高野祥太朗（京都大学化学研究所水圏環境解析化学領域助教）、2015 年 3 月京都大学理学研究科化学専攻博士後期課程修了、2015 年 4 月より現職。

（2022 年 3 月 31 日掲載）