

GEOTRACES 大西洋航海

則末和宏*

1. はじめに

海洋における「微量元素と同位体」は、海洋の状態や海洋内部あるいは境界部で起こる様々な物質輸送や反応過程を鋭敏に反映した時空間変動を示すため、それらを理解する上で有用なツール（道具）である。超高感度な分析機器の発達やクリーン技術の進歩により、殆どの微量元素について確からしい分布が漸く得られるようになってきた。近年、「微量元素と同位体」について大洋スケールの分布を精密に解明し、地球・海洋環境の理解に役立てようという極めて意欲的な国際共同研究‘GEOTRACES’が誕生した（An International Study of the

Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes）（図1）。

本稿では、GEOTRACESの概要を紹介し、GEOTRACESにおける主要活動の一つである国際相互較正（インターキャリブレーション）とそのために行われた観測航海について述べる。最後に、GEOTRACESが始まる前に筆者が得たデータも紹介し、インターキャリブレーションとの関連を見直したい。

2. GEOTRACESの概要

微量元素の研究においては、試料分析の難しさが大きな障害であった。具体的には、海水中微量元素の濃度が低く定量し難い点、汚染による影響を被りやすい点、測定機器によっては主要塩類による干渉が深刻な点である。これらは今日でも問題であるが、長年に及ぶ観測法・分析法の開発により克服されてきた¹⁾。内部をテフロンコートした採水器の使用、クリーンルーム等の設備の充実、分析分野における誘導結合プラズマ質量分析法の普及等が挙げられる。これらのお陰で、周期表上の殆どの微量元素の鉛直分布が明らかにされ²⁾、また、様々な海域のデータから微量元素の動態に関する知見も深まり、微量元素研究を国際的に連携して行うことが可能な時代へと入った。折しも今世紀初頭には、1970年代に一世を風靡した国際GEOSECS計画を再興しようという機運が高まり、これが原動力となり、GEOSECS当時の技術では精



図1. GEOTRACESの計画を記載したサイエンスプランの表紙（SCORの許可を得て転載）。

*京都大学化学研究所助教

密計測が到底不可能であった「微量元素と同位体」を対象とする国際共同研究 GEOTRACES⁵⁾ が、GEOSECS の第二フェーズとして芽生え、国際海洋研究科学委員会 SCOR の正式な承認を得て誕生した⁴⁾。

GEOSECS が諸分野に多大な恩恵をもたらした事実を踏まえると、GEOTRACES にも大きな期待が寄せられて当然である。世界の研究者が積極的に GEOTRACES 関連のワークショップを開き、協議を重ねている。日本も蒲生（東京大学）、張（富山大学）を中心に「GEOTRACES JAPAN⁵⁾」を立ち上げ、海外との連携・情報収集・対応を行い、GEOTRACES が日本の海洋科学の発展に追い風となるよう努力している。

GEOTRACES における目的、知見及び計画の詳細は、サイエンスプラン⁶⁾ に記述されている。これは専門家が約80ページにわたり最新の情報を引用文献付きで記述した冊子であり（図1）、9名の審査員による厳しい審査を経て完成しただけあって大いに読み応えがある。これによると、微量元素と同位体は、必須栄養素として、現在・過去の海洋における諸過程のトレーサーとして、あるいは汚染物質として様々な役割を担っており、炭素循環、気候変動、海洋生態系及び環境汚染といった我々にとって極めて重大な諸現象や課題に深く関わっている。中でも特に重要な微量元素と同位体は「key parameter」と呼ばれており、微量元素 Al, Mn, Fe, Zn 等、安定同位体 Nd, Hf や放射性核種等が指定されている。GEOTRACES においては、key parameter の大洋分布を明らかにし、それらの分布を支配する諸過程を見出しそのフラックスを定量化すること、また、変わりつつある地球環境の状態や物質循環の変動に対するそれらの感度を確立することを全体的

な任務としている。具体的なテーマや興味深いトピックスについてはサイエンスプランを参照されたい⁶⁾。

GEOTRACES において第一に着手すべきことは、グローバルに比較し得るデータセットを提供できるフレーム作りである。これは、インターキャリブレーションとして既に始められている。周到なキャリブレーションを実施した先の GEOSECS のデータセットの威力は、熱塩循環と生物地球化学的過程に影響された化学成分の循環に目を凝らす時に深く感じる。

3. インターキャリブレーションの必要性

海水中微量元素の濃度や同位体組成の測定値は分析法や分析者の熟練度によって異なる場合が多い。異なる手法を用いて個々の研究者がばらばらに研究を進めると比較が困難になる。従って、真に地球環境を理解するのに相応しいデータセットを大洋スケールで得るには、国際的枠組みの中で相互較正を行うこと（インターキャリブレーション）が不可欠である。

例えば、図2は汚染の影響を被りやすい必須元素 Zn の濃度を主要栄養塩であるケイ酸の濃度に対してプロットしたものであるが、二種類のパターンに大別される：丸印の点群は1980年代初頭に太平洋と大西洋においてカリフォルニア大学の Bruland 等がクリーン技術を駆使して得たものであり^{7,8)}、それぞれの大洋データについてほぼ直線を形成するように分布している（この図では大西洋のデータを見分けることは難しい）。一方、四角の淡い点群はその後に報告された他のデータであり、直線より上方に分布し、大きくばらついている。ばらつき具合から見て、Zn が汚染した可能性が高い。明らかに、観測法や分析法を厳密に評価すべきであるし、国際的枠組みの中での相互較正が強く望

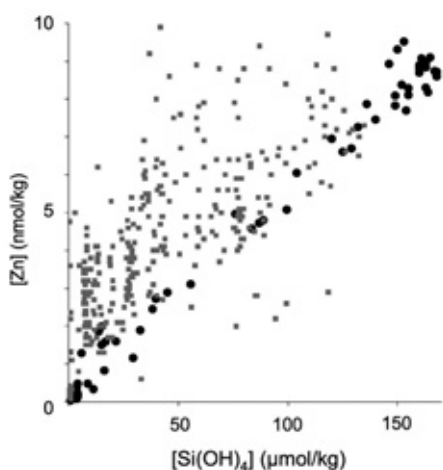


図2. 海洋におけるZnとケイ酸濃度の関係。丸印は太平洋と大西洋におけるBruland等のデータ^{7,8)}であり、四角は他の報告データである。文献⁶⁾の図25に加筆。

まれる。

様々な海域においてZnがケイ酸と簡単な関係(直線関係等)を示すのであれば、Znは古海洋におけるケイ酸濃度のプロキシ(推定の手がかり)に発展する可能性がある⁹⁾。有孔虫化石のZn/Ca比を用いて古海洋におけるZnの

分布を復元した例はある^{9,10)}。むろん、生鉱物へのZnの取り込み機構や、ZnとSiの相違なる生物地球化学的挙動を十分に理解することも重要である。

4. インターキャリブレーション航海

2008年6月3日ー7月1日の間、筆者は日本を離れ、主に米国グループによるインターキャリブレーションを目的とした航海に小畑(東京大学)と共に参加した。ウッズホール海洋研究所の研究船Knorrに乗り、米国東岸のバージニア州にあるノーフォークを出発し、亜熱帯北西大西洋バミューダ諸島沖の測点BATS(31.46°N, 64.05°W)における観測に従事した後、バミューダに帰港した。

航海の第一目的は、多くの研究者が相互校正できる標準海水試料を調製することであった。標準海水は大量かつクリーンでなければならぬし、クリーンであることを船上分析で確認する必要もある。このため、採水システム、採水器、フィルターの検討が順次なされた。検討とは、採水、ろ過・配水と分析を行い、Al, Fe,



a



b

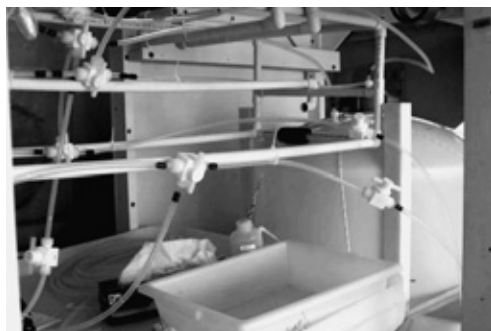
図3. 手製の簡易クリーンルーム「バブル」(a), と内部の様子(b)。バブル内には、除塵フィルターを通した空気が常時供給されている。

Zn 濃度の定量値に異常がないことを確認することである。作業は「バブル」と呼ばれる手製の簡易クリーンルーム (図 3) やコンテナラボの中で行われた。検討の結果、防蝕用 Zn アノードを備えた採水システムで海水を採取すると高い Zn 濃度を示すものの、Zn アノードなしの装置では問題ないことが指摘された。ろ過法に関しては、メンブレンフィルターよりも取り扱いが容易なカートリッジ型の方が汚染され難いことが明らかにされた。

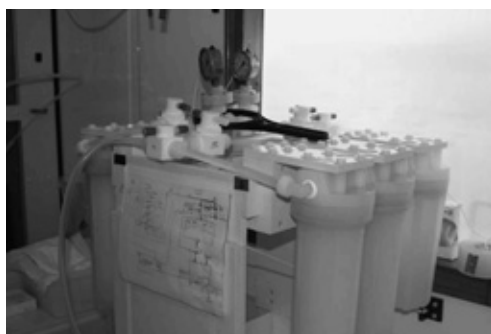
インターキャリブレーション用の標準海水試料はクリーンな 500L ポリタンク中に調製された (図 4)。これは、大量ろ過海水であり、その pH は塩酸により酸性 (pH 1.7) に調整された。海水試料がクリーンであることをチェックした後に、熟練の研究者が、ID ラベルを貼付した 500mL 低密度ポリエチレン瓶一本ずつにクリーン海水を慎重に配水した (図 4 c)。こうして世界各地に配送される標準海水試料が出来上がった。上記の綿密な検討を踏まえたため、ここに至るまでに航海日数の半分以上が費やされた。とはいえ、甲板作業班 (筆者はここに属した)、分析班、総括者が機能的に動き、アクシデント対策も含め、めまぐるしいスケジュールを着実にこなした背景にあった強い結束力・組織力には、驚かされた。

昨年12月にサンフランシスコで開かれたワークショップでは、一部分ではあるがインターキャリブレーションの成果が報告された。今後、さらに世界中からデータが集積されてゆき、まとまった見解や今後の方向性が明確になると期待される。また、ワークショップの内容は、今後ウェブサイトに公表されると推定される。

筆者は、インターキャリブレーション航海を経験して、彼らの技術、取り組みや考えに同じ微量元素研究者として多くの納得いく部分を感じ



a



b



c

図 4. 標準海水の調製・保存に用いたクリーンな 500L ポリタンク (a)、大量ろ過システム (b) と配水の様子 (c)。配水者はカリフォルニア大学 Research specialist の Geoffrey Smith 氏。写真は Kenneth W. Bruland 教授の提供。

じた。それらに対する理解を示し、日本において実践してゆくことは、GEOTRACES JAPAN が国際的にさらに高い評価と信頼を獲得してゆく上で重要であると感じた。

5. 東南アジア海盆のデータから

GEOTRACES が誕生する以前の2002年12月、東京大学海洋研究所白鳳丸 KH-02-4次航海において、筆者はフィリピン群島に囲まれたスールー海を調査した（図5）。スールー海は、5,000m以上の最大水深を示す深い海であるものの、周囲を420m以浅の海峡や陸地に囲まれた閉鎖性の強い海盆である。

海盆内の測点において表層から底層までの微量元素のデータを得た¹¹⁾。観測に用いたCTDカラーセル採水システムは、これまで日本で多くの微量元素研究に活用されてきた、信頼性高く伝統のある観測機材である。図6は、先に紹介したBrulandのデータ（主に北太平洋）と共に、スールー海におけるZn及びケイ酸濃度をプロットしたものである（菱形の点群）。スールー海

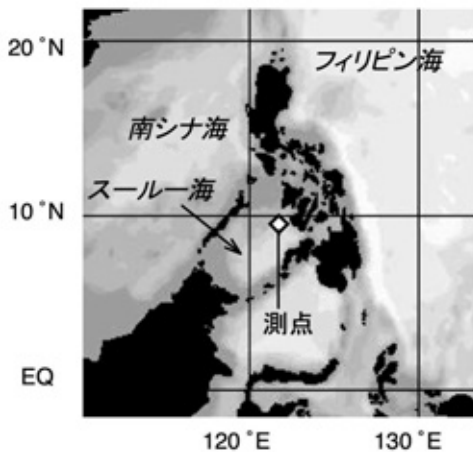


図5. スールー海と2002年12月に白鳳丸で調査を行った測点の位置。

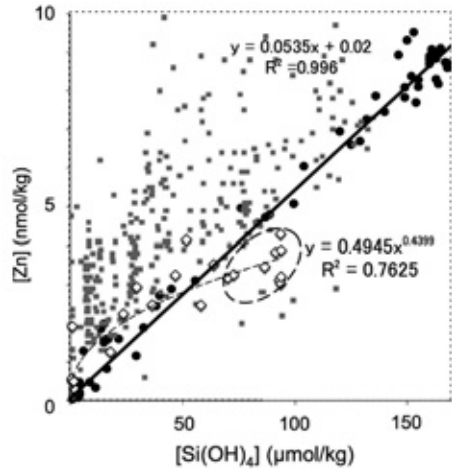


図6. 海洋におけるZnとケイ酸濃度の関係及びデータに対する回帰曲線。四角及び丸印は図2のものと同じである。菱形はスールー海での観測データを表す。太平洋の回帰直線の数値は報告値である¹⁷⁾。スールー海の1,200m以深のデータは楕円内に集まっている。

ルー海の場合は曲線を描いており、北太平洋とは異なる傾向を示している。特に1,200m以深のデータはその曲線の右端に描いた楕円内に集まっており、北太平洋の直線関係からずれていることが明らかである。詳細は述べないが、このようなずれは、観測や分析における系統誤差によるものではなく、微量元素や栄養塩の循環が両海域で大きく異なっていることに起因している。この結果は、Znとケイ酸の関係を古環境推定に利用する場合、対象とする海域における関係式を用いて推定する必要があることを示唆している。

6. おわりに

大規模な国際共同研究が海洋化学分野で花開いたことは喜ばしいことである。今後もGEOTRACES JAPANはこの世界の流れに乗り、国内の海洋科学研究にとってGEOTRACESが追い風となるよう進めてゆく

必要がある。

スルー海の結果と類似した結果が、他の閉鎖海盆に見出される可能性がある。微量元素-栄養塩の関係について、太平洋におけるような直線関係と異なる関係を得ても、世界の研究者が納得できる分析法・観測法に基づいて得たデータであるか否かが問われる。このような点においても海外の研究者の重きを置く正しい部分を考慮に入れ取り組むことが大切であり、インターキャリブレーション航海はそれを知る上で極めて貴重な経験であった。

謝 辞

Kenneth W. Bruland 教授 (カリフォルニア大学), Gregory A. Cutter 教授 (オールドドミニオン大学) 及び蒲生俊敬教授 (東京大学) は、筆者が大西洋航海に参加し貴重な経験を積むことができるよう取りはからって下さった。ここに深謝の意を表す。また、同大学小畑元准教授からは、海外滞在中及び乗船中に様々な御助言を頂いた。ここに深謝の意を表す。大西洋航海には、US の研究費 (Gregory A. Cutter 教授) 及び科学研究費補助金 (蒲生俊敬教授, 研究課題番号: 19253006) より支援を受けて参加させて頂いた。ここに記して感謝する。

引用文献

- 1) 藤永太一郎 (監修), 宗林由樹, 一色健司 (編). 海と湖の化学 微量元素で探る. 京都大学学術出版会 (2005).
- 2) Nozaki, Y. Elemental distribution. In: Steele, J.H. *et al.* (Eds.), *Encyclopedia of Ocean Sciences* Vol. 2. Academic Press, pp. 840-845 (2001).
- 3) <http://www.geotraces.org/>
- 4) 蒲生俊敬. 総論: GEOTRACES — 海洋の微量元素・同位体研究の最新動向と将来展望 —. 月刊海洋号外 **39** (2005) 5-18.
- 5) <http://www.geotraces.jp/>
- 6) GEOTRACES Science Plan (final version). <http://www.geotraces.org/Publications.html#SciencePlanbody>
- 7) Bruland, K.W. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* **47** (1980) 176-198.
- 8) Bruland, K.W., Franks, R.P. Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the western North Atlantic. In: Wong, C.S. *et al.* (Eds.), *Trace Metals in Sea Water*. Plenum, New York, pp. 395-414 (1983).
- 9) Marchitto Jr., T.M., Curry, W.B., Oppo, D.W. Zinc concentrations in benthic foraminifera reflect seawater chemistry. *Paleoceanogr.* **15** (2000) 299-306.
- 10) Marchitto Jr., T.M., Oppo, D.W., Curry, W.B. Paired benthic foraminiferal Cd/Ca and Zn/Ca evidence for a greatly increased presence of Southern Ocean Water in the glacial North Atlantic. *Paleoceanogr.* **17** (2002) 10.1029/2000PA000598.
- 11) Norisuye, K., Ezoe, M., Nakatsuka, S., Umetani, S., Sohrin, Y. Distribution of bioactive trace metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Cd) in the Sulu Sea and its adjacent seas. *Deep-Sea Res. II* **54** (2007) 14-37.