

水圏環境における白金族元素の分布と動態に関する研究

眞 塩 麻彩実*

はじめに

白金族元素（ルテニウム，ロジウム，パラジウム，オスミウム，イリジウム，白金）は遷移金属元素の第2列，第3列に属する元素群である．金や銀と共に貴金属元素とも呼ばれ，希少価値が高く市場価格も高額である．主な産出国は南アフリカとロシアであり，日本はほぼ全てを輸入で賄っているため，その供給は政治情勢に左右されやすい．白金族元素はアクセサリー等の宝飾品として使用されているほか，工業的に幅広く利用されており，近年需要が高まっている．その用途の1つに，自動車の排ガス浄化用三元触媒（自動車触媒）がある．1970年末に成立した米国のマスキー法や，日本で1976年，1978年に制定された排ガス規制に対応するために，自動車に触媒を取り付けることが義務化されている．その結果，1990年以前の白金需要量は100トン程であったが1990年以降に急増し始め，1990年代後半には200トンを超えている（Rauch and Morrison, 2008）．工業的に様々な場面で利用されていることによって，自然環境への白金族元素の放出量も増加している．その記録は，湖沼堆積物や雪氷に保存されており，大都市近郊の湖で採取された柱状堆積物中の白金の濃度は，1800年代の堆積物と比較すると，1970年代後半から急速に増加している（Rauch et al., 2004）．また，グリーンランド中央部の観測点（標高3238 m）で採取された雪氷柱状試料では，約7000年前の雪氷中の濃度に比べて，1990年半ばには，白金が40倍，パラジウ

ムが80倍の濃度になっている（Barbante et al., 2001）．これらの濃度上昇は自動車触媒からの放出が主な原因であると考えられる．同様の濃度上昇はピレネー山脈（Moldovan et al., 2007）や南極大陸（Soyol-Erdene et al., 2011）でも観測されており，白金族元素の人為的影響は全球に及んでいると考えられている．

一方，このような白金族元素の環境への放出は海洋への供給量も増加させ，特に沿岸域には大きな影響を与えている可能性がある．しかし，水圏環境中における極微量白金族元素の挙動は，その分析の難しさから十分に解明されていなかった．そこで，環境中の白金族元素分析法を開発し，環境水中の白金，パラジウムの挙動について研究を行った．

白金（Pt）

分析法の確立

高精度・高感度な白金分析法の確立を行った．陰イオン交換樹脂（AG-1 X8）カラムを用いた濃縮分離法を使用し，0.5 M 塩酸酸性にした海水をペリスタポンプによって通過させ白金を濃縮する．0.05 M 塩酸と Milli-Q 水により海塩を除去した後，溶離液（5 M HClO₄+5 M HNO₃）で白金を溶離する．溶離した白金は蒸発乾固させ，5% HCl 1.5 ml に溶かし，四重極型 ICP 質量分析計（Agilent 7700; ICP-MS）で測定した．定量には同位体希釈分析法を用いた．確立した分析法で得られた操作ブランク値は0.01 pmol/L，検出限界は0.015 pmol/L となった（Suzuki et al., 2014）．

*金沢大学理工研究域物質化学系准教授

海水中における分布と挙動

外洋における白金の鉛直分布は、北太平洋では表層から深層まで濃度が一定となる保存型の分布が報告されている (Colodner et al., 1993). 一方、インド洋では表層で濃度が高く深度と共に減少する除去型 (Jacinto and van den Berg, 1989), 大西洋では表層で濃度が変化し深層では保存型となる複合型 (López-Sánchez et al., 2019) と保存型 (Colodner et al., 1993) と、海域によって異なる鉛直分布が報告されており、海域による違いを表しているのかどうか、定かではなかった。そこで確立した分析法を用いて西部北太平洋、オホーツク海、日本海の海水中の溶存態白金を分析した結果、0.19–0.25 pmol/L のほぼ均一な値を示した。西部北太平洋においては Colodner et al. (1993) のデータと比較しても濃度に有意な差は確認されず、粒子態として全球的に拡散した人為起源の白金は、海面表層に降下しても溶解することなく海底に沈降してしまうと考えられた。さらに日本海、オホーツク海のような縁辺海でも同じ濃度レベルで保存型の分布を示していることから、陸からの白金の流入は少なく、海洋における白金の滞留時間は非常に長いと考えられた。

そこで今度は沿岸域における白金濃度を調べた。房総半島沿岸から仙台湾までの沿岸域における白金濃度は 0.20–1.5 pmol/L となり、最大値は房総半島沿岸の海底直上で観測された。100 m 以浅の測点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でも同様の傾向が確認できた。また、沖から離れた測点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、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た。

河口域における分布と挙動

沿岸域ではスペインのレレス河口域で 0.40–0.62 pmol/L (Cobelo-García et al., 2013), フランスのジロンド河口域で 0.35–0.84 pmol/L (Cobelo-García et al., 2014) と外洋よりも高い白金濃度が報告されている。日本の荒川では 0.15–7.74 pmol/L (Obata et al., 2006; Mashio et al., 2016) と、都市域でより濃度が高くなる傾向があり、都市部から放出された人為起源白金が河川を介して沿岸海洋へ供給されると考えられる。そこで河口域の分布と挙動を調べた。

岩手県大槌湾 (0.40–1.99 pmol/L) においては、海底付近で溶存態白金濃度が最大値を示す傾向があり、堆積物も沿岸域における溶存態白金の供給源であると考えられる (Mashio et al., 2020)。表層堆積物中の白金濃度は、レレス川において平均 1.2 ng/g (Cobelo-García et al., 2013), 岩手県大槌湾では 0.46–14.4 ng/g (Mashio et al., 2020) であった。さらに堆積物に対して逐次抽出法適用したところ、白金は多くが残渣態に含まれているものの、イオン交換態や鉄マンガン酸化物態からも検出された (Mashio et al., 2021)。

天然水中では、白金は 2 つの酸化状態 (II および IV) で存在する (Gammons 1996)。河川水中と海水中では、Pt (II) および Pt (IV) の支配的な無機形態は異なっており、河川水中は Pt (OH)₂ および Pt (OH)₅⁻, 海水中は PtCl₄²⁻ および PtCl₅(OH)²⁻ が存在する。さらに、一般的な河川・海水の条件ではそれぞれ Pt (OH)₂, PtCl₅(OH)²⁻ が優占種であると考えられている (Cobelo-García et al., 2013)。堆積物のイオン交換態白金の溶出メカニズムとして、河口では粒子態の Pt (OH)₂ として存在する白金が、海洋に流入すると塩分の上昇とともに PtCl₅(OH)²⁻ に変化する (図 1)。この反応には時間がかかるため、河川から輸送され沈降した粒子態白金が、堆積後も反応して溶出していると考えられる。

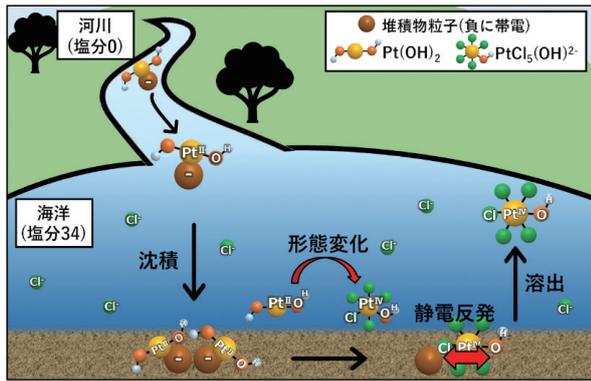


図 1. 河口域における白金の挙動

パラジウム (Pd)

分析方法

水圏環境中のパラジウムは極めて濃度が低く (pmol/L レベル), その分析は, 試料マトリックスや試薬に由来する物質の影響を受けやすいため困難とされている. ICP-MS では, パラジウムの同位体の質量と似た質量を持つ化学種がスペクトル干渉を引き起こす可能性があり, ^{106}Pd ではカドミウム (^{106}Cd) やジルコニウム酸化物 ($^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$) が該当する. 検出限界の観点から現在では ICP-MS が利用されることが多く, ICP-MS ではスペクトル干渉を除去するために, コリジョン・リアクションセルを用いることができる. しかし, 干渉元素と比較して濃度が非常に低い環境水中のパラジウムを直接測定することは装置の機能を用いるのみでは困難であり, 信頼できる値を算出するためには測定が可能な濃度まで前濃縮し, マトリックス成分と分離する必要がある. パラジウムの前濃縮には陰イオン交換樹脂 (Lee 1983), ポリアニリン (Krishna et al., 2009), メソポーラスシリカ (Leśniewska et al., 2020) を用いた方法がある. しかし, いずれの方法も操作ブランク値や検出限界が高く, 水圏環境中における極微量のパラジウムを正確に分析できているかは定かではなかった. そこで Pd 分析方法の検討を行った.

テフロン製のカラムに陰イオン交換樹脂 (AG1-X8) を充填し, 模擬海水試料を通液して海水中の Pd をカラムに捕集した. HNO_3 , HCl , 超純水を通液して夾雑物を除去した後, HNO_3 を用いた溶離液

Anion Exchange Resin Column (AG1-X8)

【Conditioning】

←0.5 mol/L HCl 20 mL
 ←6 mol/L HNO_3 + 1 mol/L HCl 21 mL
 ←0.5 mol/L HCl 20 mL

【Resin blank】

←6 mol/L HNO_3 + 1 mol/L HCl 12 mL
 ←0.5 mol/L HCl 20 mL

【Collect Pd in seawater on a column】

←Seawater sample acidified to 0.5 mol/L HCl 500 mL
 (Added with ^{105}Pd spike solution)

【Resin cleaning】

←1 mol/L HNO_3 50 mL
 ←1 mol/L HCl 50 mL
 ←MQW 10 mL

【Elution】

←6 mol/L HNO_3 + 1 mol/L HCl 12 mL

Dry Up

↓ 1.5 mL sample solution with 1 % HCl

↓ Analysis with ICP-MS

図 2. 確立した Pd 分析方法

を重力落下で通液して Pd を溶出した. 溶出液は 0.1 mL 以下まで蒸発乾固させ, 1% HCl 1.5 mL で測定溶液を作成した. 測定にはアンモニアダイナミックリアクションセル (NH_3 DR) を搭載した ICP-MS (NexION 2000; PerkinElmer) を用いた. 確立した分析手順を図 2 に示す. 前濃縮では除去しきれずブランク値が高くなる要因であった $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ に起因する同重体干渉は, ICP 質量分析計において NH_3 DR を用いることで改善した. また Sr^+ と NH_3 との反応で生じる $^{88}\text{Sr}^{14}\text{N}^1\text{H}_3^+$ による同重体干渉は, NH_3 ガス流量を 1.8 mL/min 以上, Rpq を 0.81 に設定することで抑制が可能であった. いずれの場合も, NH_3 ガス流量をあげることで多原子イオンと NH_3 との反応が進行し, 干渉が除去されたと考えられる. 確立した分析法の検出限界は 0.040 pmol/L, ブランク値は 0.050 pmol/L となった (Mashio et al., 2022).

外洋における Pd の鉛直分布

東部北太平洋 (CL-2) と大西洋 (BATS) における Pd の鉛直分布を図 3 に示す. CL-2 では表層から中層にかけて 0.2–0.3 pmol/L の範囲で変化し, 水深 2000 m 以深では 0.1 pmol/L まで減少

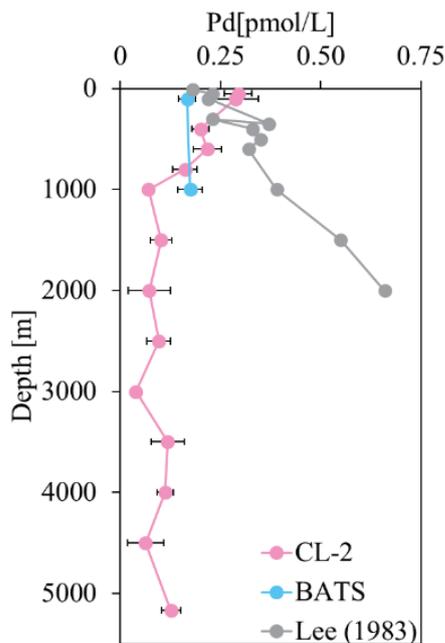


図3. 外洋におけるPdの鉛直分布

し、除去型の鉛直分布を示した。これはPdが大気または陸棚領域から供給され、海底にいくにつれて除去されたことを意味する。先行研究で唯一外洋におけるPd分布が報告されたLee (1983)では、北太平洋東部で栄養塩型の分布を示した。しかしGF-AASを用いて分析しており、ブランク値、検出限界が高かったことから信頼性が低い。現在のところ異なる鉛直分布が海域の違いによるものなのか、分析方法の違いによるものなのかは不明なため、今後さらなる調査が必要である。また大西洋 (BATS) では、100 m と 1000 m のみ測定され、類似した濃度となった。大西洋と太平洋のPd濃度分布の違いは、表層で供給されるPd粒子の違いが影響している可能性もあるが、生物地球化学的サイクルを議論するには更に多くのデータが必要である。

沿岸域における濃度分布と挙動

沿岸域である有明海においてPd鉛直分布を測定した。同じく沿岸域で採取して岩手県大槌湾の海水や外洋海水と比較して、Pd濃度は高くなった。

有明海は湾口である早崎瀬戸でのみ海水が交換される閉鎖性内湾である。一方、大槌湾は有明海

よりも湾口が広い半閉鎖性内湾である。そのため、大槌湾は外洋海水の流入による影響をより強く受け、外洋海水と同程度のPd濃度となったと考えられる。海水の平均滞留時間は有明海で2.1カ月、大槌湾で0.5カ月と有明海の方が長い。さらに河川流量は有明海で約350 m³/s、大槌湾で約32 m³/sと推定され有明海の方が長い。そのため、有明海では淡水や海底堆積物からのPdの供給による影響を一層強く受け、Pd濃度が比較的高くなったと推察される。また、有明海のPd濃度は最大20.2 pmol/Lとなり、外洋での一般的なPd濃度 (約0.2 pmol/L) と比較して約100倍高いため、人為的影響を受けている可能性も否定できない。

有明海では回収率が低く測定できなかった水深がいくつかあった。有機物による影響を受けた可能性があると考えられるため、今後紫外線照射による有機物分解を適用して分析する必要がある。

有明海での鉛直分布より考察された沿岸域でのPd挙動を図4に示す。流入河川からもPdは検出されており、海水の塩分変化から、表層は河川水の影響を受けて濃度が高くなる。さらに海底に近づくにつれ濃度が上昇する傾向があることから、堆積物からPdが供給されていることがわかる。湾口部分では強い潮流が発生しているため、海底堆積物に吸着しているPdがより容易に溶離するため、湾奥に比べて海底で濃度が高くなる。湾内では海流によって比較的高濃度のPdが拡散され、

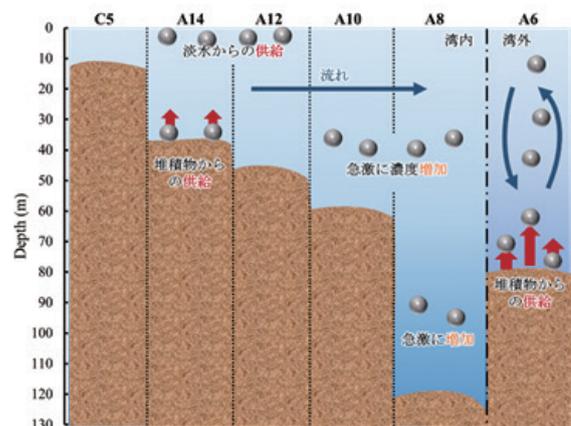


図4. 沿岸域におけるPdの挙動

湾内全体で外洋海水よりも濃度が高くなると考えられる。

まとめ

環境水における白金やパラジウムの高感度定量法として、陰イオン交換樹脂カラムを用いた固相抽出とICP質量分析を適用した分析法を確立した。本分析法で得られた検出限界は外洋海水中の濃度分析が可能なレベルであり、高精度な分析が可能になった。さらに様々な海域でのフィールド観測と室内実験を適用し、海洋における挙動を解明した。沿岸海水では、海底で濃度が高くなり堆積物から海水に白金やパラジウムが供給されていることが示唆された。

謝辞

白金族元素を研究するという壮大なテーマを最初に与えてくださった東京大学大気海洋研究所の小畑元先生、蒲生俊敬先生に感謝申し上げます。とりあえず無機物であればなんでも良いと思っていた私に、キラキラ光る大変面白いものを教えていただき、ここまで大きな光にすることができました。静岡県立大学の坂田昌弘先生には堆積物の研究方法を教えていただき、水だけではなく堆積物にも視野を広げて研究を進めることができました。さらに金沢大学理工研究域の長谷川浩先生には、化学の理論の大切さを教わりました。地球惑星出身の私にとっては、化学は高校の知識程度しかなく、実際に環境中で起きている反応の原理を考えることはなかなかできませんでした。ただ化学反応の原理がわかっていなければ、環境中での挙動はわからず、ここまで研究を深掘することはできませんでした。

これまで研究を進めるにあたって、他にもたくさんの方々にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

引用文献

Barbante, C., Veysseyre, A., Ferrari, C., Van de

Velde, K., Morel, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Scarponi, G. and Botoron, C. (2001) Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium. *Environmental Science and Technology*, **35**, 835–839.

Cobelo-García, A., López-Sánchez D. E., Almécija C. and Santos-Echeandía J. (2013) Behavior of platinum during estuarine mixing (Pontevedra Ria, NW Iberian Peninsula). *Marine Chemistry*, **150**, 11–18.

Cobelo-García, A., López-Sánchez, D. E., Schäfer J., Petit, J. C. J., Blanc, G. and Turner, A. (2014) Behavior and fluxes of Pt in the macrotidal Gironde Estuary (SW France). *Marine Chemistry*, **167**, 93–101.

Colodner, D. C., Boyle, E. A. and Edmond J. M. (1993) Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments, and iridium in sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **65**, 1419–1425.

Gammons H. (1996) Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: V. Equilibria between platinum metal, Pt(II) and Pt(IV) chloride complexes at 25 to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, **60**, 1683–1694.

Krishna, M. V. B., Ranjit, M., Chandrasekaran, K., Venkateswarlu, G. and Karunasagar, D. (2009) On-line preconcentration and recovery of palladium from waters using polyaniline (PANI) loaded in mini-column and determination by ICP-MS; elimination of spectral interferences. *Talanta*, **79**, 1454–1463.

Lee, D. S. (1983) Palladium and nickel in north-east Pacific waters. *Nature*, **305**, 47–48.

- Leśniewska, B., Arciszewska, Z., Wawrzyńczak, A., Jarmolińska, S., Nowak, I. and Godlewska-Żyłkiewicz, B. (2020) Method development for determination of trace amounts of palladium in environmental water samples by ICP-MS/MS after pre-concentration on thiol-functionalized MCM-41 materials. *Talanta*, **217**, 121004.
- López-Sánchez, D. E., Cobelo-García, A., Rijkenberg, M. J. A., Gerringa, L. J. A., and de Baar, H. J. W. (2019) New insights on the dissolved platinum behavior in the Atlantic Ocean. *Chemical Geology*, **511**, 204–211.
- Mashio, A. S., Obata, H., Tazoe, H., Tsutsumi, M., Ferrer I Santos, A. and Gamo, T. (2016) Dissolved platinum in rainwater, river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **180**, 160–167.
- Mashio, A. S., Obata, H., Shimazaki, T., Fukuda, H. and Ogawa, H. (2020) Spatiotemporal variations of platinum in seawater in Otsuchi Bay, Japan after the 2011 tsunami. *Science of the Total Environment*, **708**, 134659.
- Mashio, A. S., Tanimura, T., Hasegawa, H., Takeda, S. and Obata, H. (2021) Budgets and sources of dissolved platinum in the inland seas of Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **253**, 107293.
- Mashio, A. S., Ichimura, A., Yamagishi, H., Wong, K. H., Obata, H. and Hasegawa, H. (2022) Determination of the sub-picomolar concentration of dissolved palladium in open ocean seawater. *Marine Chemistry*, **243**, 104124.
- Moldovan, M., Veschambre, S., Amouroux, D., Benech, B. and Donard, O.F.X. (2007) Platinum, palladium, and rhodium in fresh snow from the Aspe Valley (Pyrenees Mountains, France). *Environmental Science and Technology*, **41**, 66–73.
- Obata, H., Yoshida T. and Ogawa H. (2006) Determination of picomolar levels of platinum in estuarine waters: A comparison of cathodic stripping voltammetry and isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **580**, 32–38.
- Rauch, S. and Morrison, G. M. (2008) Environmental relevance of the platinum-group elements. *Elements*, **4**, 259–263.
- Rauch, S., Hemond, H. F. and Peucker-Ehrenbrink, B. (2004) Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environmental Science and Technology*, **38**, 396–402.
- Soyol-Erdene, T. O., Huh, Y., Hong, S. and Do Hur, S. (2011) A 50-year record of platinum, iridium, and rhodium in Antarctic snow: Volcanic and anthropogenic sources. *Environmental Science and Technology*, **45**, 5929–5935.
- Suzuki, Obata, H., Okubo, A. and Gamo, T. (2014) Precise determination of dissolved platinum in seawater of Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, **166**, 114–121.
- van den Berg, C. M. G. and Jacinto, G. S. (1988) The determination of platinum in sea-water by adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **211**, 129–139.

亜寒帯北太平洋とインド洋における Zr, Nb, Hf, Ta の海洋地球化学

植 木 隆 太*

1. はじめに

海水中の微量元素濃度は、海域、水深、季節によって大きく変動するため、海洋における物理、化学、生物過程のトレーサーとなる。海水中溶存態元素の鉛直分布は、主に保存型、スキヤベンジ型、リサイクル型の3つに分類される (図 1) (James, 2005)。保存型は濃度が表層から深層まで一様な鉛直分布であり、モリブデン (Mo) やウラン (U) などが属する。スキヤベンジ型は、表層で濃度が高く深層で減少する鉛直分布であり、アルミニウム (Al) や鉛 (Pb) などが属する。リサイクル型は濃度が表層で低く、深層で増加する鉛直分布であり、主要栄養塩元素 (P, N, Si) が代表的である。

海水中溶存態元素の水平分布には海洋大循環が大きく影響する。海洋大循環は海水の塩分と温度で決まる密度によって駆動されるので熱塩循環と

も呼ばれる (Roy-Barman and Jeandel, 2016)。現代の海洋では、北部北大西洋で北大西洋深層水がつくられ、南へと流れる (図 2)。北大西洋深層水は南極海でつくられる南極底層水と混じりながら南極海を東へ流れる。この深層水はやがてインド洋と太平洋へ流れて北上する。深層水の年齢はインド洋北部では 1900 年、太平洋北部では 2200 年に達する。深層水中主要栄養塩元素の濃度は、海洋大循環に沿って大西洋、インド洋、太平洋の順に増加する。これは、深層水が進んでゆく間に、生物起源沈降粒子から溶解する元素が深層水の年齢とともに蓄積されるためである。このようにリサイクル型元素の海洋分布は生物地球化学循環によって制御されていると考えられてきた。

ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta) は、価数が高いイオンとなるため造岩鉱物の結晶に入り込みにくく、不

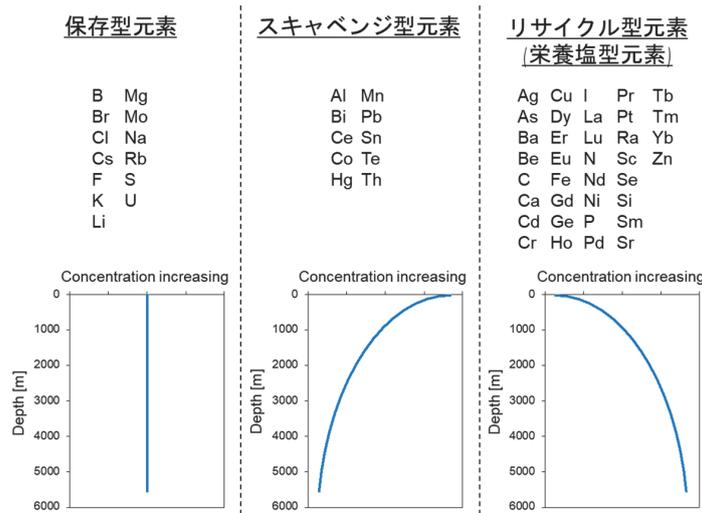


図 1. 海水中溶存態元素の鉛直分布の分類 (James, 2005)

*福岡県保健環境研究所研究職

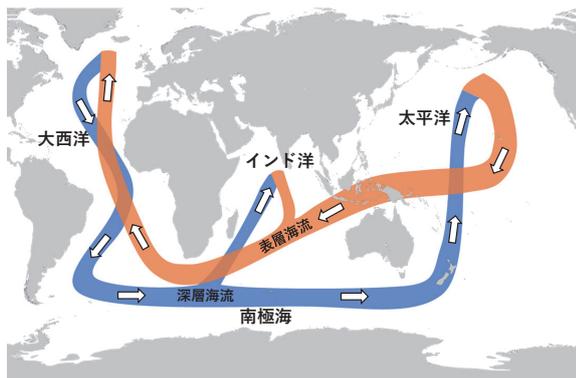


図2. 海洋大循環の概念図 (Roy-Barman and Jeandel, 2016)

適合元素と呼ばれる。海水中の Zr, Nb, Hf, Ta は $Zr(OH)_5^-$, $Nb(OH)_6^-$, $Hf(OH)_5^-$, $Ta(OH)_5^-$ のような水酸化物錯体として存在する (Byrne, 2002)。海水中の濃度比 Zr/Hf と Nb/Ta は水塊によって大きく変動することから、海洋循環の新しいトレーサーとして有用だと考えられている (Firdaus et al., 2011)。しかし、これら 4 元素の海水中濃度は pmol/kg レベルと極めて低く、その定量は分析化学において困難な課題である。そのため、現代海洋における 4 元素の濃度分布に関するデータは少なく、海洋における 4 元素の循環はよく分かっていない。本研究では、海水中 Zr, Nb, Hf, Ta の高精度で簡便な分析法を確立し、北太平洋およびインド洋 (図3) における 4 元素の溶存態 (d) と全可溶態 (td) の濃度分布を明らかにし、その分布を支配するメカニズムを考察した。

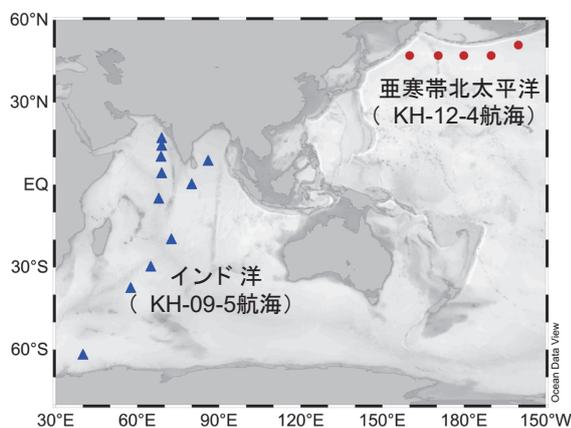


図3. 本研究における観測点

2. 海水中 Zr, Nb, Hf, Ta の分析法

これら 4 元素は海水中で濃度が極めて低く、海水の主要成分が測定を妨害するため 4 元素の濃縮分離が必要である。濃縮分離ではキレート樹脂を用いた固相抽出を行い、海水試料 250 g を最終的に 5 g までにし、50 倍濃縮した。キレート樹脂は 8 ヒドロキシキノリン基をもつ TSK-8HQ を用いた。具体的にはキレート樹脂カラム内を緩衝液で pH5.2 にコンディショニングした後、同じ pH に調製した海水試料をカラムに通液し、4 元素を捕集した。カラム内に残存する海水の塩分は、緩衝液を通液して除去した。カラムに捕集された 4 元素は 5 mol/kg HF によって溶離した。溶離液を約 0.1 g 残るまで蒸発させ、4 元素を 2 mmol/kg HF+0.5 mol/kg HNO₃ に再溶解後、ICP-MS (Thermo Fisher Scientific Element 2) で定量した。混合海水を用いた添加回収実験では、Zr, Nb, Hf, Ta の回収率はそれぞれ 100±4%, 101±3%, 100±4%, 103±6% (n=10) であった。

先行研究において、海水試料を保存している間に Ta がボトルの壁に吸着することが指摘された (Tanaka et al., 2019)。そこで、本研究で分析した海水試料の保存中における 4 元素の器壁への吸着率を調べた。海水試料は 2 mmol/kg HF+10 mmol/kg HCl になるように酸を添加し保存した。亜寒帯北太平洋試料は保存期間が約 8 年であり、4 元素の吸着率は 10% 以下でした。インド洋試料は保存期間が 12 年以上あり、Zr, Nb, Hf の吸着率は 10% 以下でしたが、Ta は 40% ほどであった。よって、インド洋試料は Ta がボトルに吸着しており、インド洋の Ta 濃度は過小評価されている可能性がある。海水試料中で Ta を安定に保存するためには海水への酸添加が不十分であり、今後更なる検討が必要である。

3. 亜寒帯北太平洋における Zr, Nb, Hf, Ta の東西断面分布

亜寒帯北太平洋 (47° N, 160° E-51° N, 160° W) における Zr, Nb, Hf, Ta の東西断面分布を明

らかにした。dZr, dNb, dHf, dTa の濃度範囲はそれぞれ 30–276 pmol/kg, 1.0–2.6 pmol/kg, 0.09–0.78 pmol/kg, 0.006–0.026 pmol/kg だった。95% の試料において 4 元素の全可溶態 tdM と溶存態 dM の濃度に有意な差がなく、置換活性粒子態 lpM 濃度は検出されなかった。dZr と dHf の濃度は表層から深層にかけて増加したが、dNb と dTa の濃度は表層と深層でほとんど差が見られなかった。dZr, dNb, dHf の濃度は北太平洋における先行研究 (Tanaka et al., 2019; Firdaus et al., 2011) の結果とほぼ一致した (図 4)。dTa の濃度は先行研究 (Tanaka et al., 2019) の結果とほぼ一致した。しかし、dTa 濃度は先行研究 (Firdaus et al., 2011) の結果よりも 5 分の 1 程度低い値であり、先行研究 (Firdaus et al., 2011) は系統誤差の影響を受けていたと考えられる。先行研究 (Firdaus et al., 2011) は標準試料の器壁

に Ta が吸着したため、検量線法で系統誤差を生じた可能性がある。

4. インド洋における Zr, Nb, Hf, Ta の南北断面分布

インド洋・南極海 (62° S, 40° E–17° N, 69° E) の Zr, Nb, Hf, Ta の南北断面分布を明らかにした。インド洋・南極海における dZr, dNb, dHf, dTa の濃度範囲はそれぞれ 8–348 pmol/kg, 1.3–4.3 pmol/kg, 0.06–1.06 pmol/kg, 0.006–0.028 pmol/kg だった。インド洋の dZr と dHf は亜寒帯北太平洋と同じく表層から深層にかけて増加し、鉛直分布はケイ素 (Si) のような主要栄養塩元素と似ていた (図 5)。主要栄養塩元素の深層水濃度は大西洋, インド洋, 太平洋の順で増加することが知られている。これは主要栄養塩元素が生物起源沈降粒子から溶解し、深層水の年齢とともに

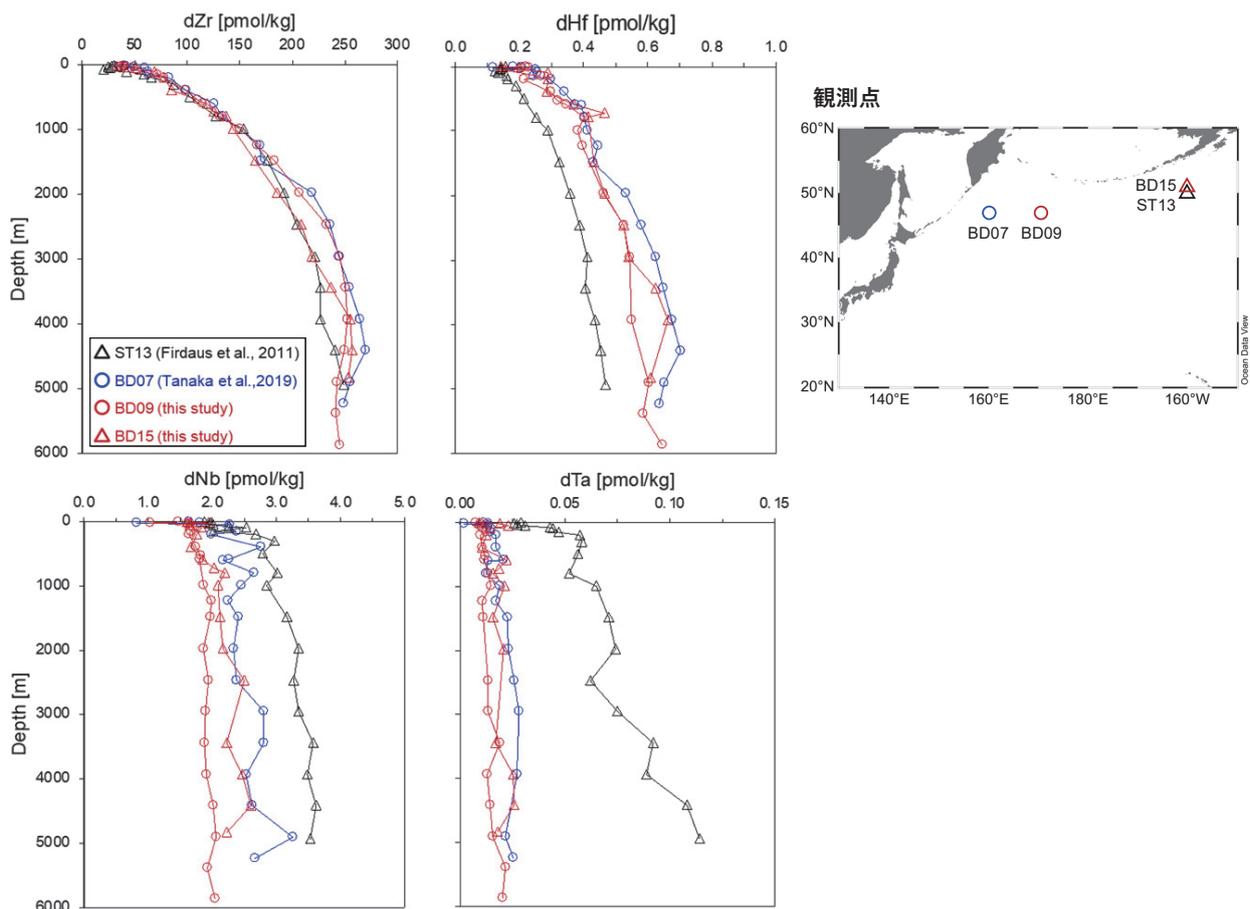


図 4. 亜寒帯北太平洋における dZr, dHf, dNb, dTa の鉛直分布。本研究の結果を先行研究 (Tanaka et al., 2019; Firdaus et al., 2011) と比較した。

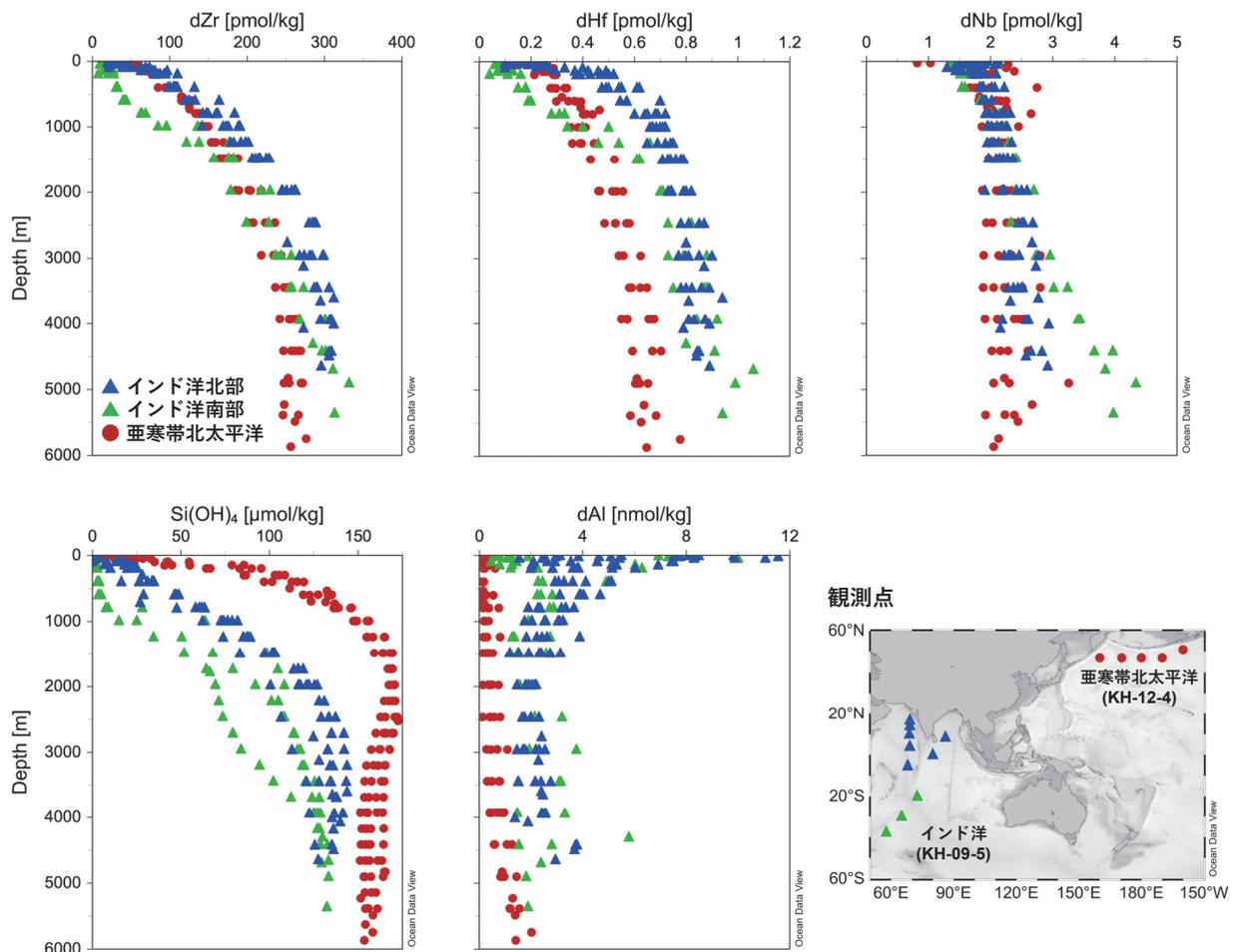


図5. インド洋と亜寒帯北太平洋における dZr, dHf, dNb, Si(OH)₄, dAl の鉛直分布. 亜寒帯北太平洋の dZr, dHf, dNb のデータは Tanaka et al., 2019 から一部引用. dAl データは Thi Dieu Vu and Sohrin, 2013 (インド洋), Zheng et al., 2019 (亜寒帯北太平洋) から引用.

蓄積されるためと説明されている. しかし, インド洋深層水の dZr と dHf の濃度は亜寒帯北太平洋の深層水の濃度よりも高く, 従来のリサイクル型の鉛直分布とは異なる. よって, 海洋における Zr, Hf, Nb の分布は主要栄養塩と同じ生物地球化学的循環によってのみ制御されているわけではなく, 局所的な供給源によって強く影響されていると考えられる. そこで, 大陸起源物質のトレーサーである Al 濃度との関係を調べた. インド洋の dAl 濃度は北太平洋と比較して明らかに高く, 深層においても 2-4 倍程度高い (Thi Dieu Vu and Sohrin, 2013, Zheng et al., 2019). インド洋と亜寒帯北太平洋の深層水 (>1400 m) において dZr と dHf の濃度は dAl 濃度と相関があった (dZr: $R^2=0.31$, dHf: $R^2=0.60$). また, 表面水中の dZr と

dHf の水平分布は, dAl と似ていた. これらのことから, 亜寒帯北太平洋と比べてインド洋では, dZr と dHf は花崗岩質大陸起源物質の影響をより強く受けていると考えられる. 深層水 (>1400 m) の dNb 濃度も dAl 濃度と弱い相関があった ($R^2=0.10$).

インド洋の dZr/dHf 比は, 明らかに水塊によって大きく変動している (図6). さらに, 深層水 (>1400 m) の dZr/dHf 比は北大西洋, インド洋, 北太平洋の順で増加する (図7). dHf は dZr に比べて粒子によって優先的に除去されるため (Censi et al., 2018; Sasmaz et al., 2021), これらの傾向は海洋大循環中に海水から dHf が優先的に除去されることを反映していると考えられる. dHf の優先的除去は河口域でも観察されて

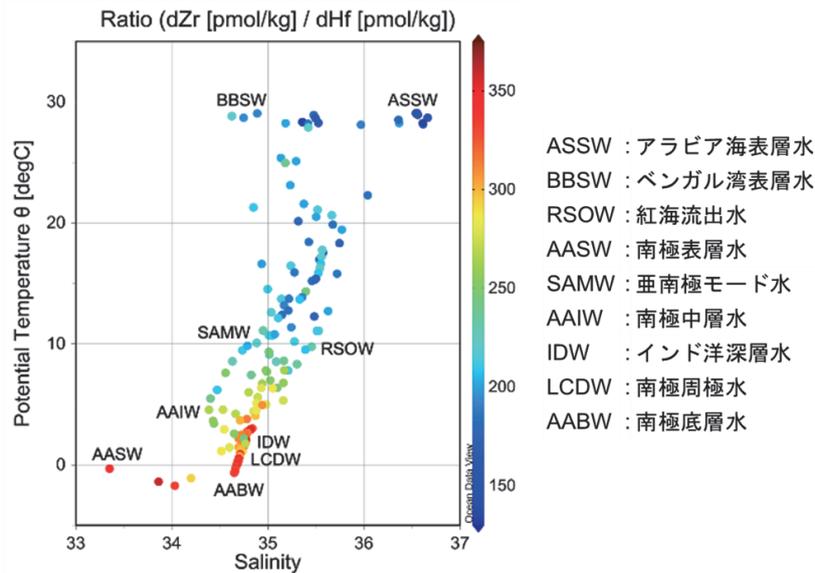


図 6. インド洋・南極海における T-S 図. 点の色は dZr/dHf 比（本研究の結果）を示す. インド洋で特定できた水塊をアルファベット表記で示す.

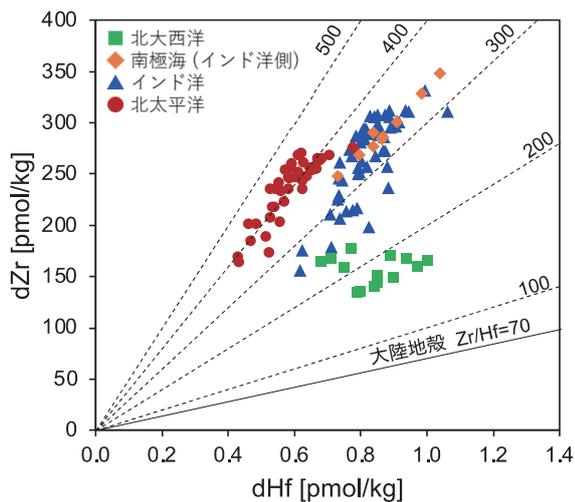


図 7. 深層水 (>1400 m) における dZr 濃度対 dHf 濃度のプロット (北大西洋: Godfrey et al., 1996, 南極海・インド洋: 本研究, 亜寒帯北太平洋: Tanaka et al., 2019; 本研究). 破線は dZr/dHf 比を示す. 実線は大陸地殻の Zr/Hf 比を示す (Rudnick et al., 2003).

おり, 河口域の水における dZr/dHf 比は塩分濃度とともに増加すると報告されている (Godfrey et al., 2008). dZr/dHf 比は, 河川水では大陸地殻の値に近い 70~80 であり, 河口域の水では塩分濃度の増加とともに 110 以上に増加する. また, dZr と dHf は花崗岩質大陸起源物質から供給されており, インド洋と太平洋で異なる傾向が形成される一因となっている可能性がある. これらのこ

とから, dZr/dHf 比は地球規模の海洋循環のトレーサーとして有用であると考えられる.

5. おわりに

本研究では, Zr, Nb, Hf, Ta の亜寒帯北太平洋東西断面分布とインド洋南北断面分布を初めて報告した. 海水中の Zr と Hf の鉛直分布は栄養塩型の鉛直分布であり, Zr および Hf と $Si(OH)_4$ との間に強い相関があることから, これまで海洋における Zr と Hf の分布は Si と同様な生物地球化学的循環によって制御されると考えられていた. しかし, 本研究は, 海水中の Zr と Hf が大陸起源物質供給の影響を強く受けていることを明らかにした. また, Zr/Hf 比は大陸地殻, 大西洋, インド洋, 太平洋の順で増加しており, Zr に比べて Hf が除去されやすいことを明らかにした. 従来, 海洋地球化学において, インド洋と太平洋の特徴の違いについてはほとんど議論されていなかった. 海水中の不適合元素は花崗岩質大陸における風化からの供給の影響を強く受けるため, インド洋と太平洋において濃度分布に明確な違いが現れたと考えられる. これは海洋地球化学に新しい視座をもたらす重要な成果である.

6. 謝辞

この度、海洋化学奨励賞 U30 の受賞に際してお世話になりました選考委員の皆様にご挨拶申し上げます。

本研究を進めるにあたり、京都大学理学研究科化学専攻水圏環境分析化学分科宗林由樹教授には、研究の遂行にあたり丁寧かつ適切な御指導を頂きました。ここに感謝致します。高野祥太郎准教授、鄭臨潔助教授、畠田有紀秘書をはじめ、研究室の皆様には温かい御指導や御協力を頂きました。ありがとうございます。また、東京大学海洋研究所観測船白鳳丸において、海水試料の採取にご協力頂きました研究員、乗務員の皆様にご挨拶申し上げます。

参考文献

- Byrne, R. H. (2002) Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. *Geochem. Trans.* **3**, 11–16. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-3-11>
- Censi, P., Sposito, F., Inguaggiato, C., Zuddas, P., Inguaggiato, S. and Venturi, M. (2018) Zr, Hf and REE distribution in river water under different ionic strength conditions. *Sci. Total Environ.* **645**, 837–853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.081>
- Firdaus, M. L., Minami, T., Norisuye, K. and Sohrin, Y. (2011) Strong elemental fractionation of Zr-Hf and Nb-Ta across the Pacific Ocean. *Nat. Geosci.* **4**, 227–230. <https://doi.org/10.1038/ngeo1114>
- Godfrey, L. V., Field, M. P. and Sherrell, R. M. (2008) Estuarine distributions of Zr, Hf, and Ag in the Hudson River and the implications for their continental and anthropogenic sources to seawater. *Geochem Geophys.* **9**, Q12007. <https://doi.org/10.1029/2008gc002123>
- Godfrey, L. V., White, W. M. and Salters, V. J. M. (1996) Dissolved zirconium and hafnium distributions across a shelf break in the northeastern Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**, 3995–4006. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(96\)00246-3](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(96)00246-3)
- James, R. (2005) *Marine biogeochemical cycles*. Butterworth-Heinemann.
- Roy-Barman, M. and Jeandel, C. (2016) *Marine geochemistry: ocean circulation, carbon cycle and climate change*. Oxford University Press.
- Rudnick, R., Gao, S., Holland, H. and Turekian, K. (2003) Composition of the continental crust. *The crust.* **3**, 1–64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Sasmaz, A., Zuddas, P., Cangemi, M., Piazzese, D., Ozek, G., Venturi, M. and Censi, P. (2021) Zirconium and hafnium fractionation and distribution of Rare Earth Elements in neutral-alkaline waters: Case study of Lake Van hydrothermal system, Turkey. *J. Geochem. Explor.* **226**, 106784. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106784>
- Tanaka, Y., Tsujisaka, M., Zheng, L. J., Takano, S. and Sohrin, Y. (2019) Application of NOBIAS Chelate-PA 1 Resin to the Determination of Zirconium, Niobium, Hafnium, and Tantalum in Seawater. *Anal. Sci.* **35**, 1015–1020. <https://doi.org/10.2116/analsci.19P069>
- Thi Dieu Vu, H. and Sohrin, Y. (2013) Diverse stoichiometry of dissolved trace metals in the Indian Ocean. *Scientific Reports.* **3**. <https://doi.org/10.1038/srep01745>
- Zheng, L. J., Minami, T., Konagaya, W., Chan, C. Y., Tsujisaka, M., Takano, S., Norisuye, K. and Sohrin, Y. (2019) Distinct basin-scale distributions of aluminum, manganese, cobalt, and lead in the North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **254**, 102–121. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.038>