

# 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

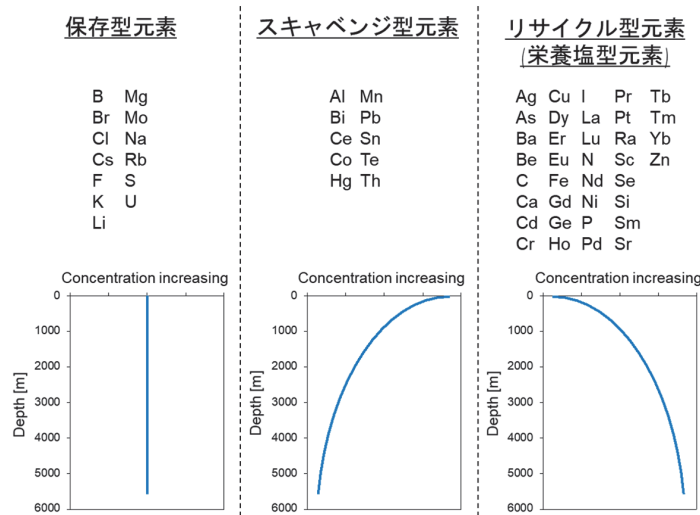


図 1. 海水中溶存態元素の鉛直分布の分類 (James, 2005)

\*福岡県保健環境研究所研究職

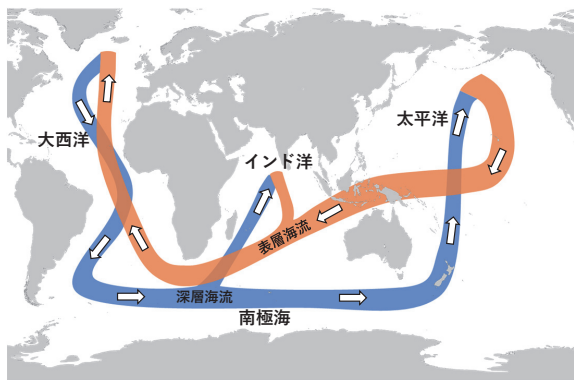


図2. 海洋大循環の概念図 (Roy-Barman and Jeandel, 2016)

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。

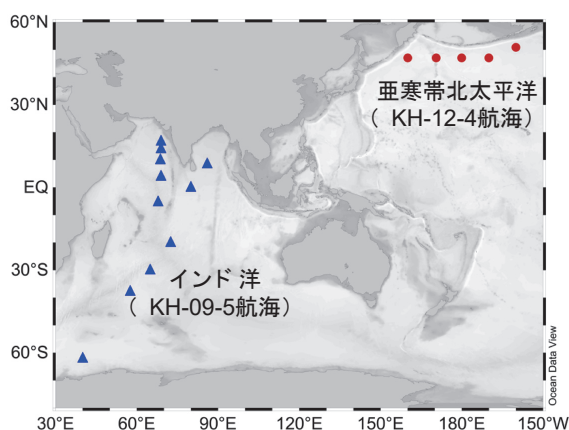


図3. 本研究における観測点

## 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 HNO<sub>3</sub> 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

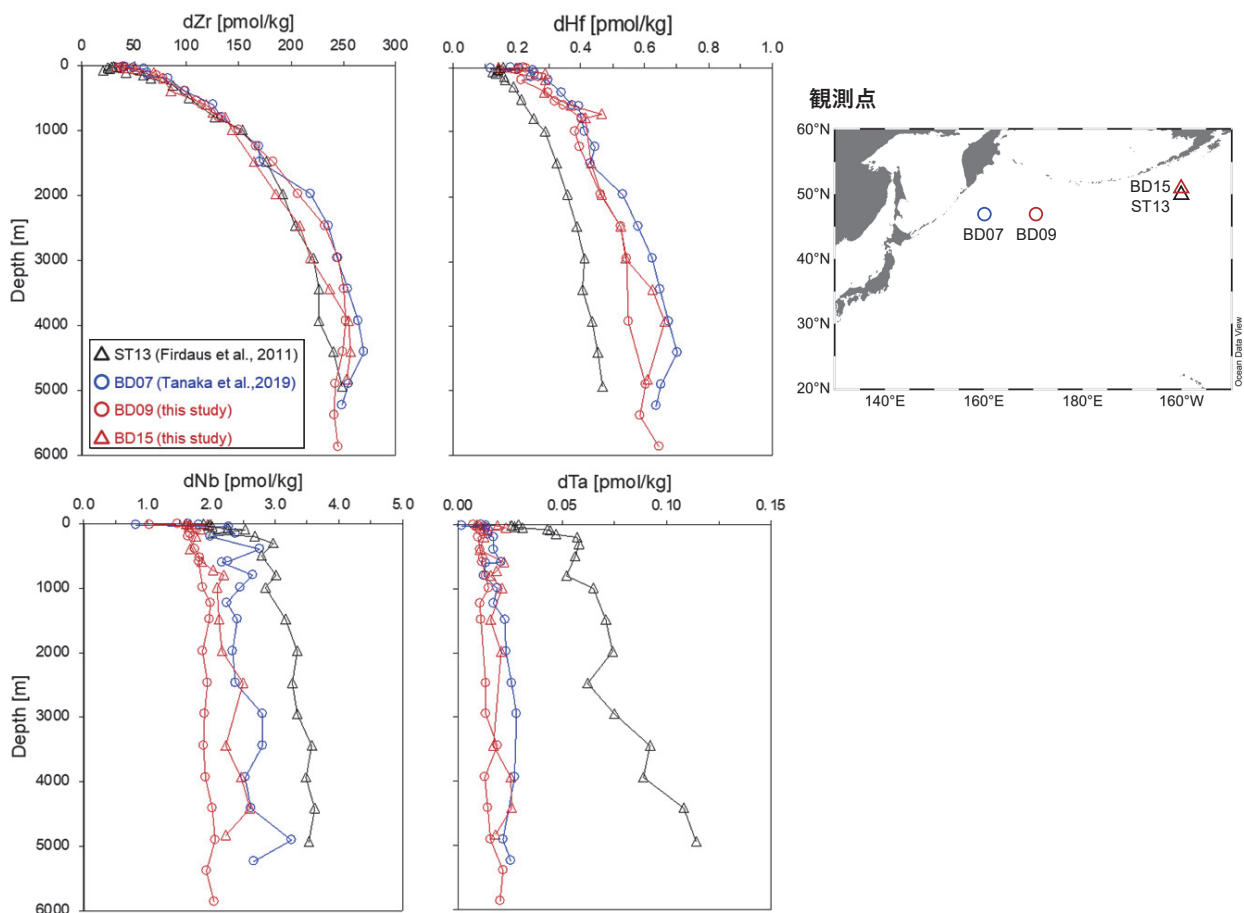


図4. 亜寒帯北太平洋におけるdZr, dHf, dNb, dTaの鉛直分布。本研究の結果を先行研究(Tanaka et al., 2019; Firdaus et al., 2011)と比較した。

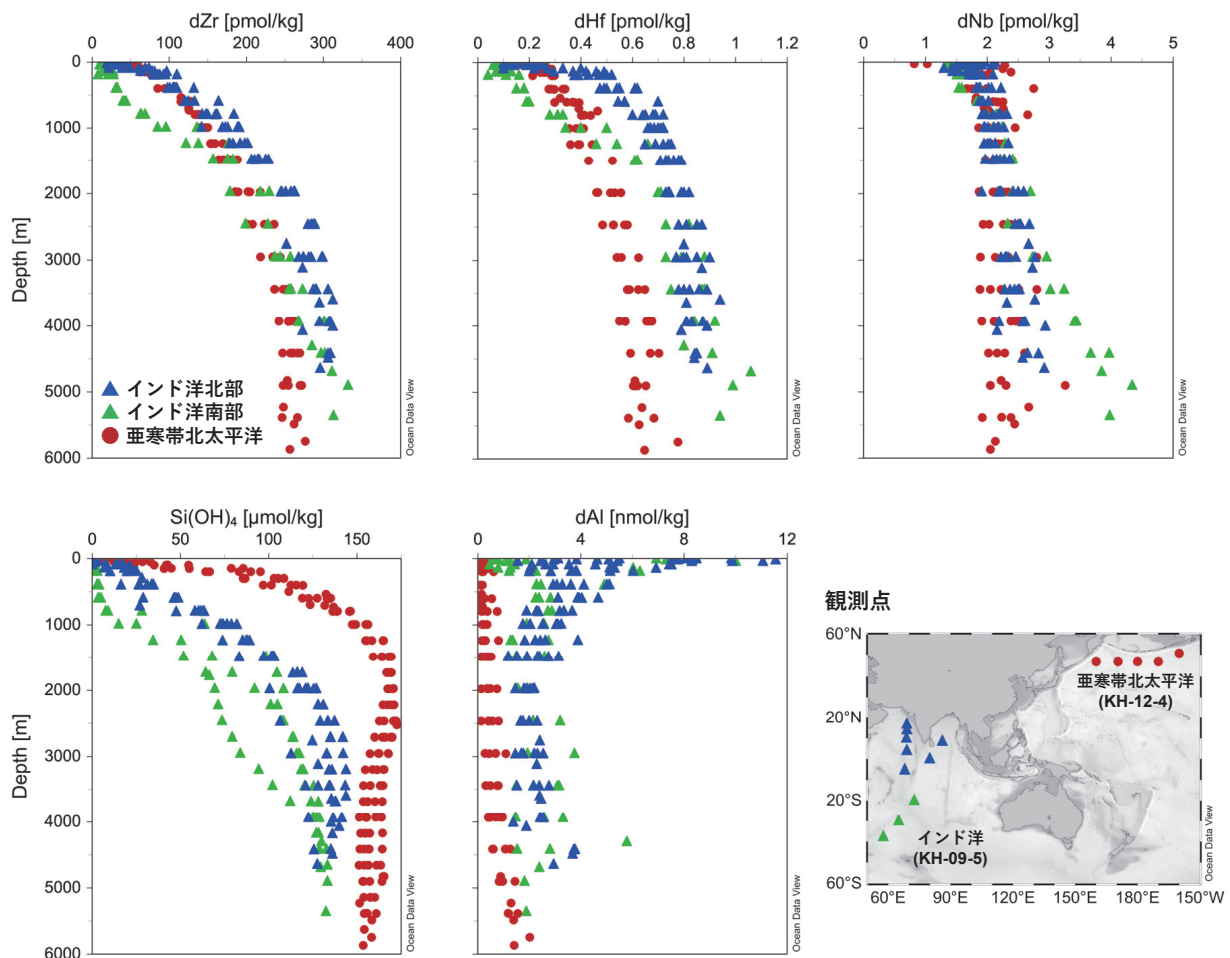


図5. インド洋と亜寒帯北太平洋における dZr, dHf, dNb, Si(OH)<sub>4</sub>, dAl の鉛直分布. 亜寒帯北太平洋の dZr, dHf, dNb のデータは Tanaka et al., 2019 から一部引用. dAl データは Thi Dieu Vu and Sohrin, 2013 (インド洋), Zheng et al., 2019 (亜寒帯北太平洋) から引用.

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



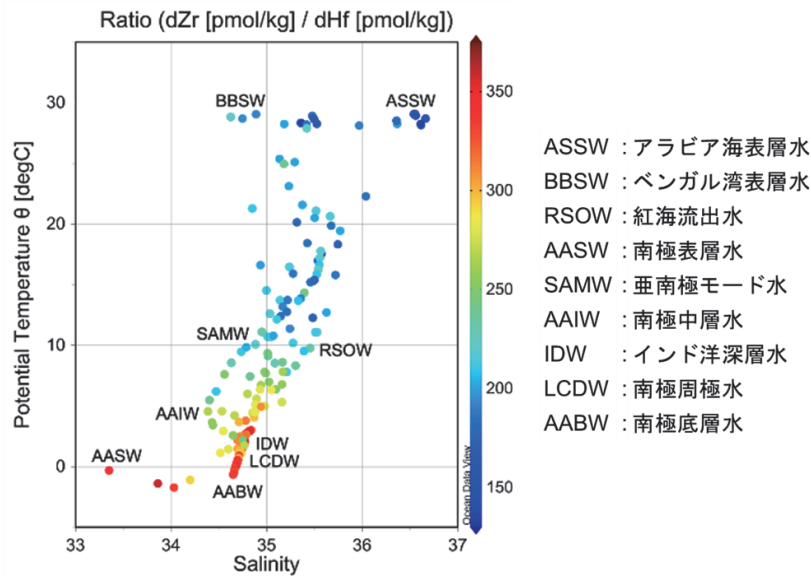


図 6. インド洋・南極海における T-S 図. 点の色は dZr/dHf 比（本研究の結果）を示す. インド洋で特定できた水塊をアルファベット表記で示す.

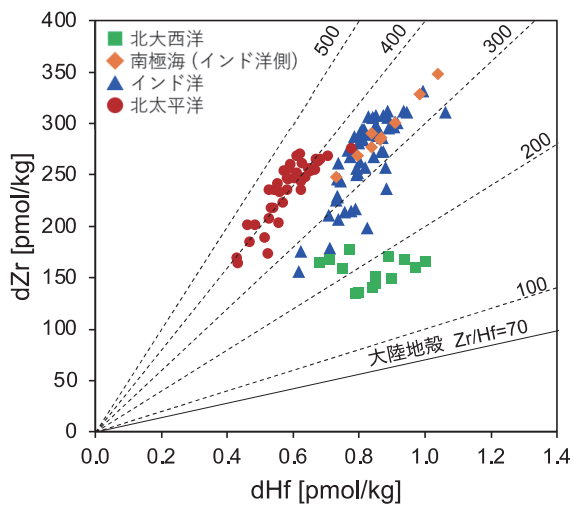


図 7. 深層水 (>1400 m) における dZr 濃度対 dHf 濃度のプロット (北大西洋: Godfrey et al., 1996, 南極海・インド洋: 本研究, 亜寒帯北太平洋: Tanaka et al., 2019; 本研究). 破線は dZr/dHf 比を示す. 実線は大陸地殻の Zr/Hf 比を示す (Rudnick et al., 2003).

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  $\text{Si}(\text{OH})_4$  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、乗務員の皆様にも感謝致します。

## 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>