



## 亜寒帯北太平洋における 微量金属9元素の生物地球化学研究

陳 卓然

### はじめに

海洋におけるアルミニウム (Al), マンガン (Mn), 鉄 (Fe), コバルト (Co) と鉛 (Pb) は粒子へ吸着・除去 (スキャベンジ) されやすい微量金属で, スキャベンジ型に分類される (Bruland and Lohan 2003; Chester 2009). 溶存態 (dM) スキャベンジ型微量金属濃度は深さの増加につれ減少し, 供給源に近いほど高くなる. スキャベンジ型微量金属は粒子に吸着されやすく, その海洋滞留時間も比較的短い.

ニッケル (Ni), 銅 (Cu), 亜鉛 (Zn) とカドミウム (Cd) は主要栄養塩であるリン酸イオン ( $\text{PO}_4$ ) や硝酸イオンと密接な関係を持ち, 栄養塩型微量金属に分類される. (Chester 2009). 栄養塩型微量金属濃度は, 表層の植物プランクトンの取り込みによって低くなり, 中深層の沈降粒子からの再無機化 (remineralization) で高くなる. その際, 栄養塩型微量金属は主要栄養素のリン酸イオン ( $\text{PO}_4$ ) やケイ酸 ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) などと同時に摂取・放出される.

スキャベンジ型と栄養塩型の特徴を合わせもつ Fe は, ハイブリッド型に分類される. Fe は表層水で植物プランクトンによって枯渇され, 中層水以深でスキャベンジと再無機化に影響される (Zheng and Sohrin 2019).

亜寒帯北太平洋は高栄養塩-低クロロフィル (HNLC) 海域で, 全球熱塩循環の終点でもある. HNLC の特徴を有する亜寒帯北太平洋には, 主要栄養素が豊富であるが, クロロフィル *a* で表すさ

れる植物プランクトン量が低い. 亜寒帯北太平洋北西部の生産性は北東部より高く, 特に春から初夏のブルーム時期に最も高い (Shiomoto et al. 1998). 近年, 亜寒帯北太平洋における Fe の生物地球化学循環が注目されてきた (Nishioka et al. 2021).

溶存態微量金属と比べ, 粒子態の先行研究は少ない. 海水中の微量金属分布を制御する粒子の起源は, 外部からの供給または海洋内部環境での生成である (Lam et al. 2015b). 外部供給源は大気エアロゾル, 河川流入や堆積物の再懸濁である. 内部生成は生物生産と自生ミネラルの生成であり, 外部供給と異なる粒子を供給する. 海水中懸濁粒子は有機物, 生物性炭酸カルシウムとオパール, Fe-Mn 水酸化物, 岩石起源物質などの混合物である (Lam et al. 2015a).

本研究では微量金属9元素 (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) を研究対象とした. これらはさまざまな物質輸送と生物地球化学過程のトレーサーである. 亜寒帯北太平洋 GEOTRACES Japan KH-17-3 航海における9元素の溶存態 (dM) と置換活性粒子態 (lpM) 濃度の鉛直断面分布を調べた. 図1に示す測点でクリーン採水を行い, 各層の海水試料を得た. 自動濃縮装置と高分解能型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて, dM と lpM の濃度を測定した. このデータに基づいて, アラスカ湾のバウンダリースキャベンジング, 微量金属の東西勾配, 同一測点/海域での時間変化, 栄養塩型微量金属と主要栄養塩の関係, 人為起源の供給について考察した.

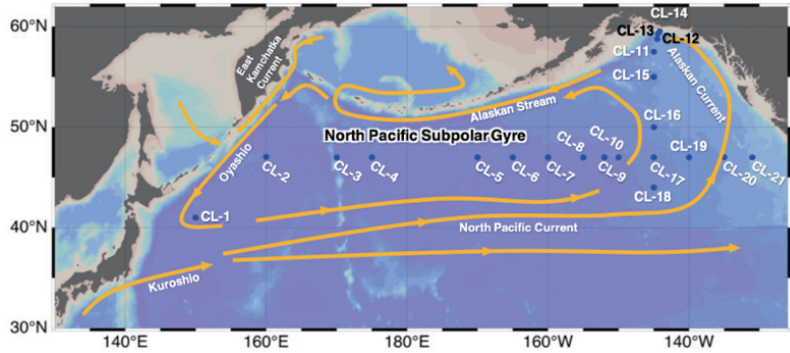


図 1. KH-17-3 航海の測点位置

### アラスカ湾のバウンダリースキャベンジング

スキャベンジ型微量金属は海洋縁辺において、外洋より速く海水から除去される。これはバウンダリースキャベンジング (BS) と呼ばれる。本研究では 145°W 南北測線に沿って、Al, Mn, Fe, Co の溶存態と置換活性粒子態の水柱積分濃度に基づいて BS を分析した。測点 CL-11 から CL-16

における dM と lpM の積分濃度の自然対数と距離の関係を図 2 に示す。距離ゼロ点は大陸縁辺にとった。Al, Mn, Fe, Co の積分濃度は大陸縁辺から約 250 km までの距離で直線的に減少し、250 km 以遠では一定になった。この海域では温度と塩分がほぼ一定のため、dM と lpM の濃度減少は水塊混合によって説明できない。先行研究に

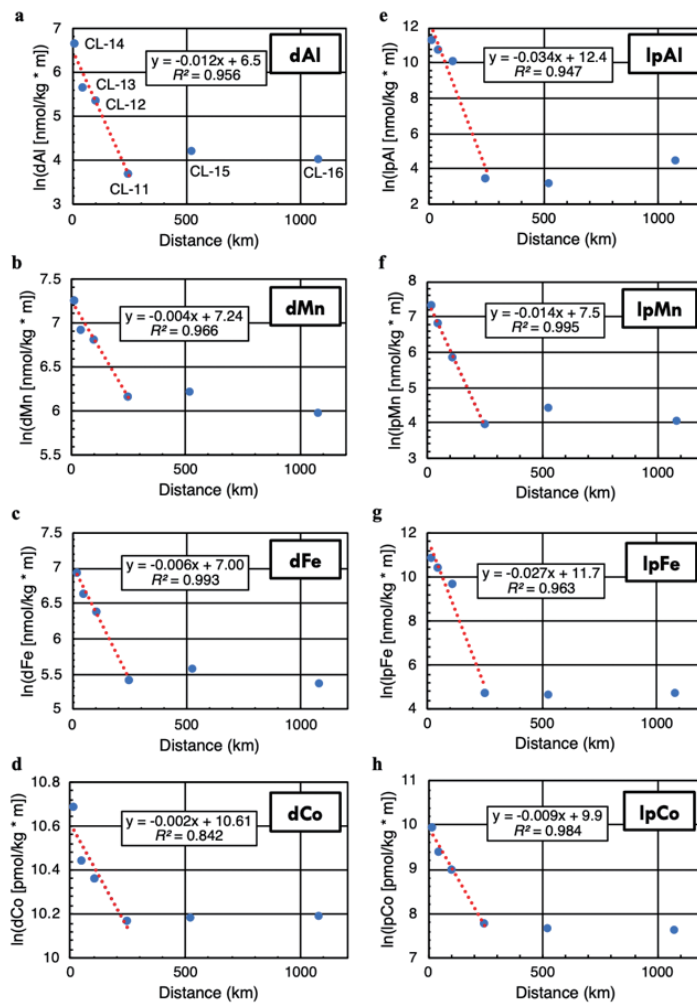


図 2. 表面～深さ 600 m の積分濃度と距離の関係

よればアリューシャン列島沖での BS 帯は約 500 km である (Zheng and Sohrin 2019). 測点 CL-11 近くにはアラスカの氷河由来河川 Copper River と Bering River の河口がある. この海域では粒子状 Al, Mn, Fe, Co の高いフラックスが報告されている. アラスカ湾では氷河由来の粒子による強いスキャベンジの影響で, BS の距離が短くなったと考えられる.

### 微量金属の東西勾配

亜寒帯北太平洋における dM と lpM の等密度輸送を分析した. 本研究のデータは先行研究のベーリング海 (Cid et al. 2011), 日本海とオホーツク海 (Nakaguchi et al. 2022), 太平洋 (Zheng et al. 2019) のデータと合わせて, 図 3 に等密度

面の分布を示した.  $25.90 \sigma_\theta$  等密度面は表面混合層より深い位置にある (西部海域: 約 30 m, 東部海域: 約 120 m). Al, Mn, Fe, Co は似たような分布を示した. dPb を除き, dM と lpM 濃度極大はベーリング海大陸棚水に見られた. 高濃度の dM もオホーツク海から亜寒帯北太平洋西部の海域に見られた. また, アラスカ沿岸では比較的に高濃度の dM と lpM が観測された. 一方, 亜寒帯北太平洋東部には大陸や縁辺海からの dM と lpM 輸送が少なかった. これはバウンダリースキャベンジの影響と考えられる. バウンダリースキャベンジは亜寒帯北太平洋に dM と lpM の東西勾配を制御し, 植物プランクトン群にも影響する.

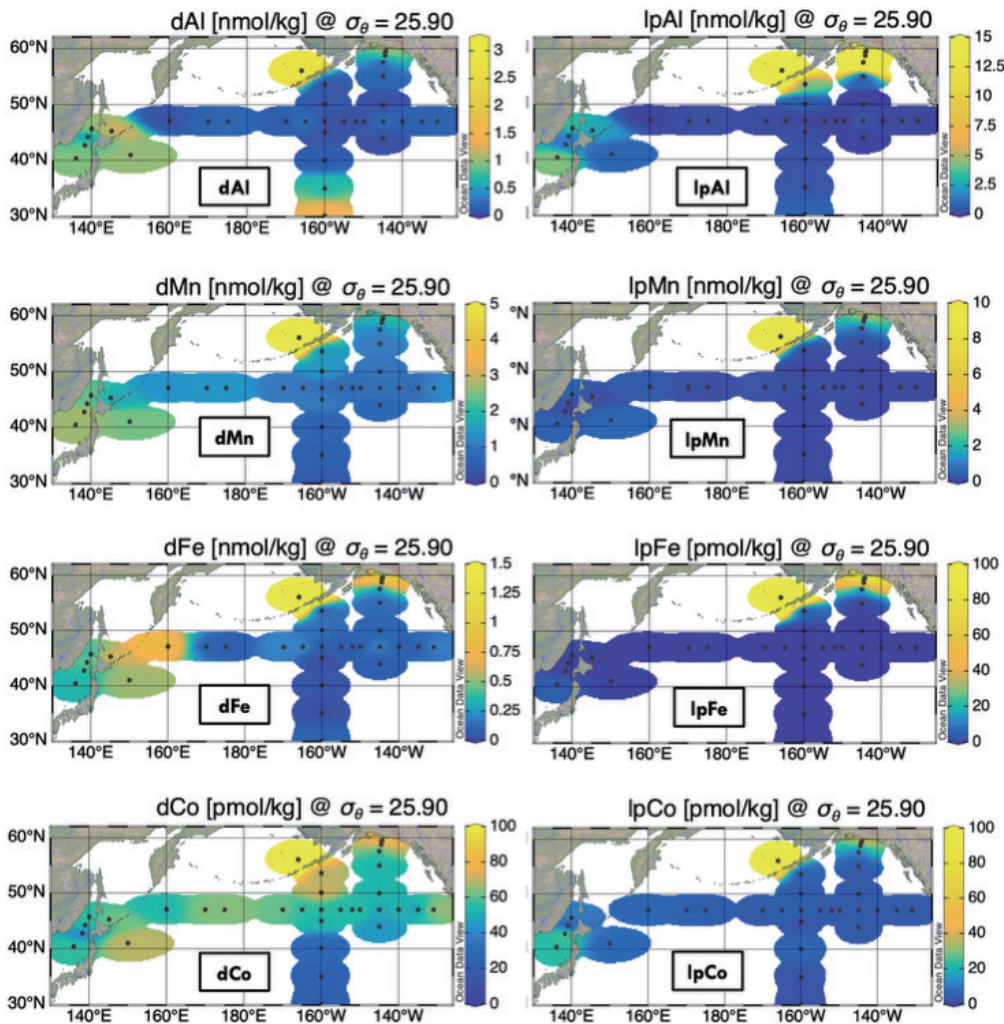


図 3.  $25.90 \sigma_\theta$  等密度面における dM と lpM の分布

## 亜寒帯循環中部と 47°N, 160°E における時間変化

先行研究の結果と合わせて、亜寒帯循環中部と 47°N, 160°E における微量元素鉛直分布の時間変化を分析した。亜寒帯循環中部の測点 ST-12, ST-13, BD-15, CL-17 において、Pb は 2005～2017 年間に時間変化を示した (図 4a)。dPb 濃度は偏西風下の中央モード水形成海域の水深 200 m 付近に極大をとり、大気由来であることを示唆した。また、上層水の dPb 積分濃度は 2005 から 2017 年にかけて減少傾向を示した (図 4b)。こ

の結果は有鉛ガソリンの廃止、人為起源の dPb が減少したことを反映する。一方、47°N, 160°E の測点 TR-16, BD-7, CL-2 では、Al, Fe の溶存態が 2011～2017 年間に減少傾向を示した (図 5)。Al の時間変化が最も顕著で、陸源物質の一時的な供給とその後のスキャベンジを示唆する。陸源物質の一時的な供給の原因は東日本大地震と考えられる。地震は陸上に津波、海底に懸濁流を誘発した。震央と測点 TR-16 の距離は約 1730 km であったため、TR-16 は地震 3ヶ月後に影響を受けた可能性がある。

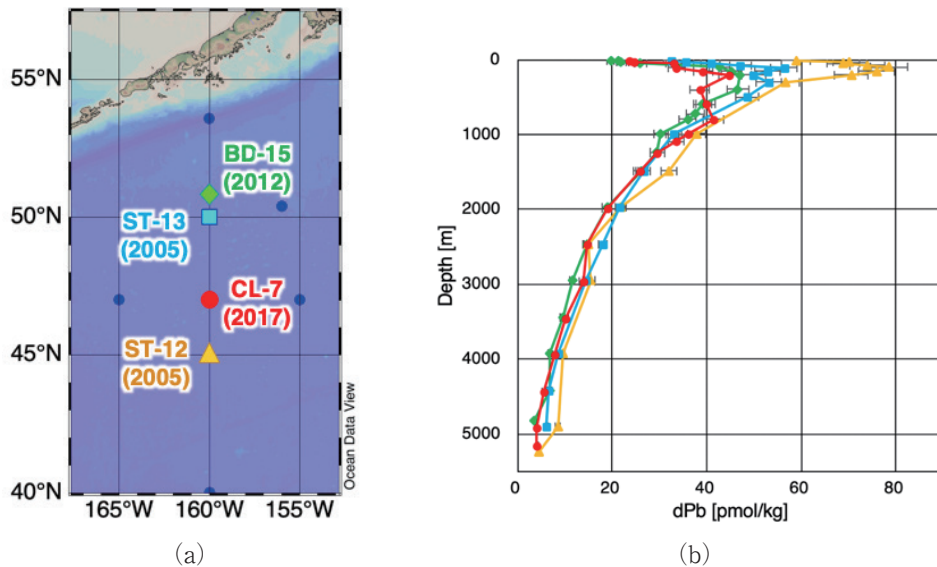


図 4. (a) 亜寒帯循環中部の対象測点. (b) 測点 ST-12, ST-13, BD-15, CL-7 の dPb 鉛直分布

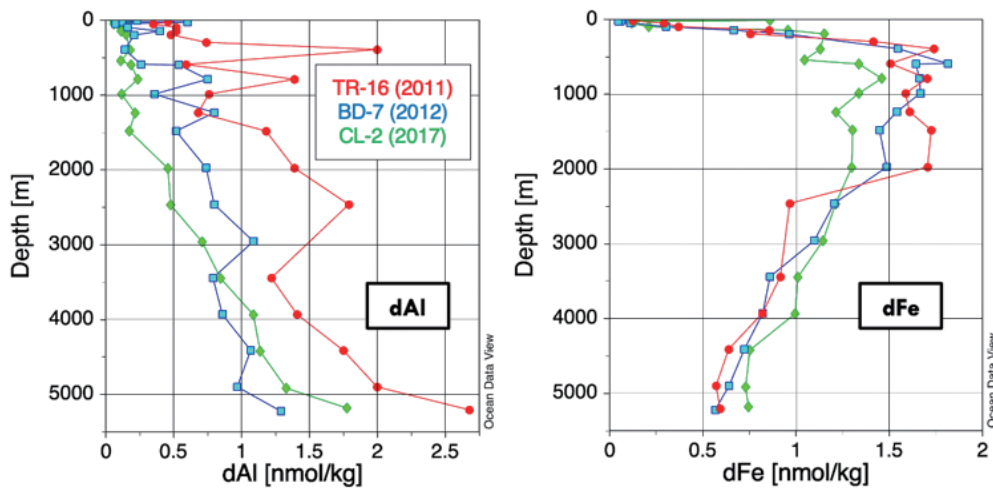


図 5. 測点 TR-16, BD-7, CL-2 における dAl と dFe 鉛直分布

## 栄養塩型微量元素と主要栄養塩の関係

栄養塩型微量元素のNi, Cu, Zn, Cdは生物の軟組織に取り込まれ代謝過程に使われるため、本研究では栄養塩型dMとPO<sub>4</sub>の関係を分析した(図6)。全ての測点の全深度において、dCdはPO<sub>4</sub>と強い直線相関を示した。この回帰直線の傾きおよび個々の海水中のdCd/PO<sub>4</sub>比は植物プランクトンのCd/P比の範囲内(0.07-1.29 nmol/μmol)にあるため、dCdはPO<sub>4</sub>と共に海洋循環と生物地球化学循環に制御される。一方、dCu/PO<sub>4</sub>比は深さ200-1000 mで極小をとり、1000 m以深で直線的に増加し、海底直上で極大値の2に達する。これは水柱からのdCuの優先的スキャベンジと海底堆積物からのdCu供給を反映し、先行研究の

同位体組成の結果と調和している。dNi/PO<sub>4</sub>比は深さ200-1000 mで極小をとり、dNiの優先的なスキャベンジを示唆する。dZnは表面水で枯渇し、dZn/PO<sub>4</sub>比は表面水で極小値をとる。dZnは深さ40-1000 mでPO<sub>4</sub>と直線相関を示すが、回帰直線のx切片は1.0 μmol/kgである。以上の結果は表層水における植物プランクトンによるdZnの優先的な取り込みを反映し、dZnが植物プランクトン増殖の共同制限因子であることを示唆する。4000 m以深では、dNi/PO<sub>4</sub>比とdZn/PO<sub>4</sub>比は均一的で、深層水における沈降粒子中有機物の分解にともなう再溶解と可逆的スキャベンジを反映する。

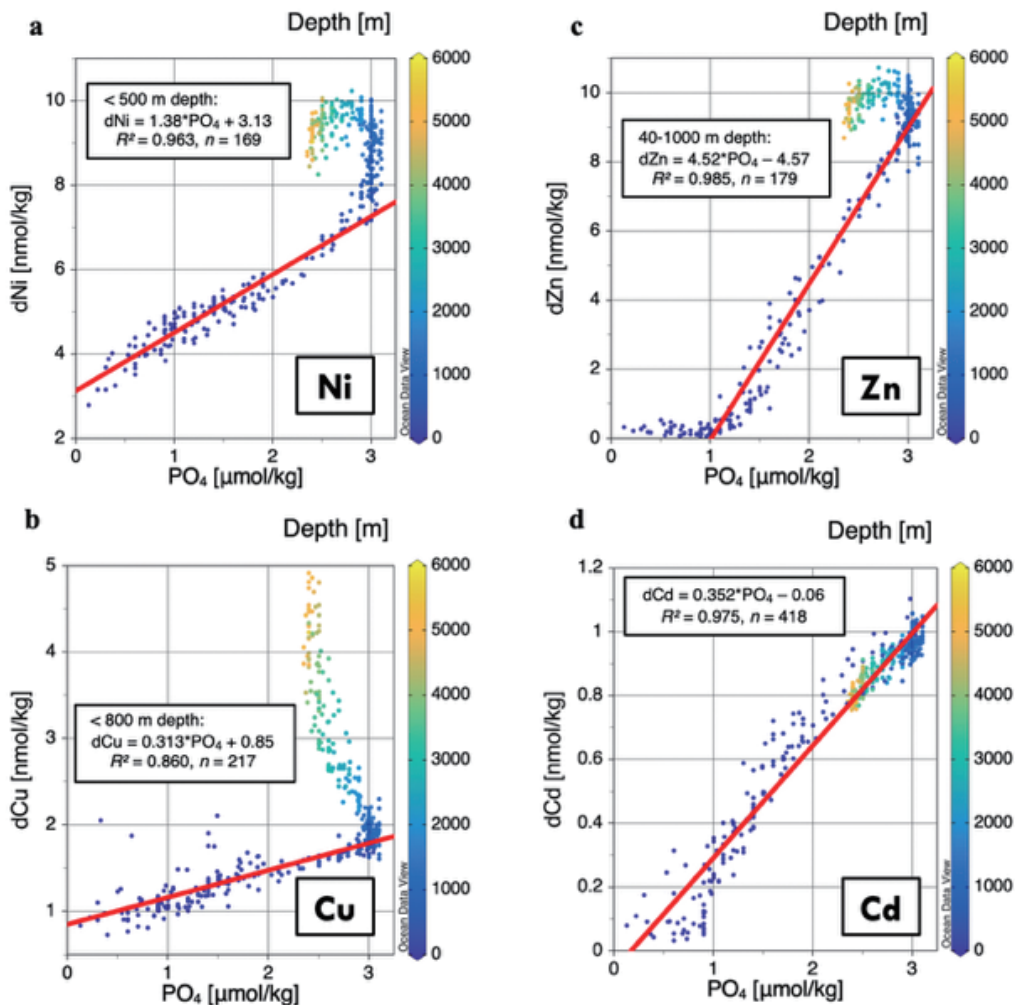
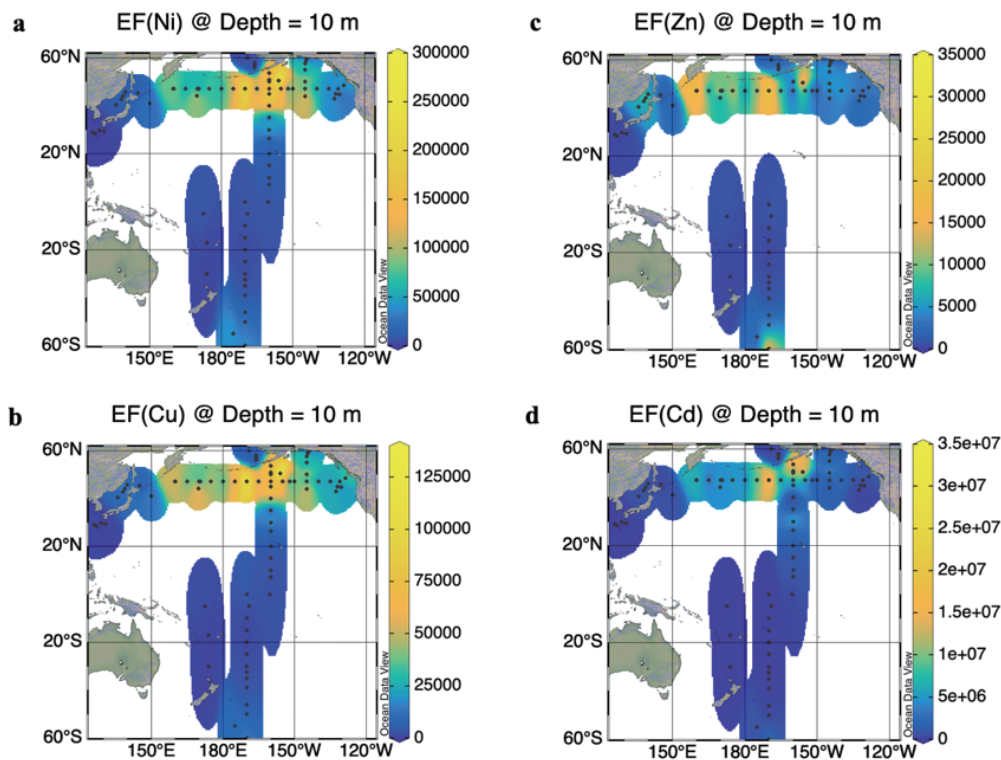


図6. 栄養塩型dMとPO<sub>4</sub>の関係図



7. 栄養塩型微量元素の  $EF$  (dM) の表面分布

## 人為起源の供給

濃縮係数 (enrichment factor,  $EF$ ) は大気エアロゾルへの人間活動の影響を評価するために、分析対象の  $M/Al$  比と地殻の  $M/Al$  比の比として定義された。本研究では  $EF$  の概念を海水に応用した： $EF(dM) = (dM/dAl)_{\text{海水}} / (M/Al)_{\text{上部地殻}}$ 、ここで  $(M/Al)_{\text{上部地殻}}$  は上部地殻におけるモル比を表す。表面水中  $EF$  (dFe) は太平洋における平均が  $1.1 \pm 1.3$  ( $n=65$ ) であり、dFe は岩石起源物質が支配的であることを示唆する。しかし、 $EF$  (dFe) は測点 CL-1 で極大値 (5.1) をとる。Kurusu et al. (2024) は KH-17-3 航海におけるエアロゾルと海水の Fe 同位体組成を報告した。彼らは測点 CL-1 で非常に低い  $\delta^{56}\text{Fe}$  を観測し、東アジアの高温燃焼起源の Fe の影響を主張した。本研究の  $EF$  (dFe) の結果は、この主張と調和している。一方、栄養塩型 4 元素 dNi, dCu, dZn, dCd の  $EF$  (dM) は  $160^\circ\text{E}$  から  $145^\circ\text{W}$  間の亜寒帯北太平洋表面水で極大値をとる (図 7)。これらの極大値は  $10^4 \sim 10^7$  の程度で、大気エアロゾルの  $EF$  より遥かに高い。Fe 以外の各元素の

植物プランクトンによる取り込み速度は Fe よりも遅い。したがって、人為起源エアロゾルの微量元素が亜寒帯循環内で蓄積すると考えられる。この過程を検証するために、将来の課題はエアロゾルと海水中の同位体組成の分析である。

## まとめ

亜寒帯北太平洋の KH-17-3 航海において、本研究は溶存態と置換活性粒子態 Al, Mn, Fe, Co, Pb, そして溶存態 Ni, Zn, Cd の分布を初めて報告した。スキャベンジ型微量元素の Al, Mn, Fe, Co はバウンダリースキャベンジングと東日本大地震の影響を示した。Pb は人為起源の供給変化を反映した。栄養塩型微量元素の Ni, Cu, Zn, Cd それぞれは栄養素の  $\text{PO}_4$  と異なる関係を示し、亜寒帯北太平洋表面に人為起源の可能性を明らかにした。

## 謝辞

この度、奨励賞の受賞に際してお世話になりました選考委員の皆様へ感謝いたします。本研究を

ご指導くださり、数多くの場面で支えて下さった宗林由樹教授、故梅谷重夫元准教授、高野祥太郎准教授、鄭臨潔助教に心より感謝申し上げます。研究生活全般を通してお世話になった先輩方、後輩の皆さんに感謝を申し上げます。

## 参考文献

Bruland KW, Lohan MC (2003) Controls of Trace Metals in Seawater. In: Holland HD, Turekian KK (eds) *Treatise on Geochemistry*, Pergamon, Oxford, pp. 23–47.

Chester R (2009) *Marine geochemistry*. John Wiley & Sons, pp.

Cid AP, Urushihara S, Minami T, Norisuye K, Sohrin Y (2011) Stoichiometry among bioactive trace metals in seawater on the Bering Sea shelf. *Journal of Oceanography* 67: 747–764. doi: 10.1007/s10872-011-0070-z

Kurisu M, Sakata K, Nishioka J, Obata H, Conway TM, Hunt HR, Sieber M, Suzuki K, Kashiwabara T, Kubo S, Takada M, Takahashi Y (2024) Source and fate of atmospheric iron supplied to the subarctic North Pacific traced by stable iron isotope ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 378: 168–185. doi: 10.1016/j.gca.2024.06.009

Lam PJ, Ohnemus DC, Auro ME (2015a) Size-fractionated major particle composition and concentrations from the US GEOTRACES North Atlantic Zonal Transect. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 116: 303–320. doi: 10.1016/j.dsr2.2014.11.020

Lam PJ, Twining BS, Jeandel C, Roychoudhury A, Resing JA, Santschi PH, Anderson RF

(2015b) Methods for analyzing the concentration and speciation of major and trace elements in marine particles. *Progress in Oceanography* 133: 32–42. doi: 10.1016/j.pocean.2015.01.005

Nakaguchi Y, Sakamoto A, Asatani T, Minami T, Shitashima K, Zheng L, Sohrin Y (2022) Distribution and stoichiometry of Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the Seas of Japan and Okhotsk. *Marine Chemistry* 241. doi: 10.1016/j.marchem.2022.104108

Nishioka J, Obata H, Hirawake T, Kondo Y, Yamashita Y, Misumi K, Yasuda I (2021) A review: iron and nutrient supply in the subarctic Pacific and its impact on phytoplankton production. *Journal of Oceanography* 77: 561–587. doi: 10.1007/s10872-021-00606-5

Shiomoto A, Ishida Y, Tamaki M, Yamanaka Y (1998) Primary production and chlorophyll a in the northwestern Pacific Ocean in summer. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 103: 24651–24661. doi: 10.1029/98jc01538

Zheng L, Minami T, Konagaya W, Chan C-Y, Tsujisaka M, Takano S, Norisuye K, Sohrin Y (2019) Distinct basin-scale-distributions of aluminum, manganese, cobalt, and lead in the North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 254: 102–121. doi: 10.1016/j.gca.2019.03.038

Zheng L, Sohrin Y (2019) Major lithogenic contributions to the distribution and budget of iron in the North Pacific Ocean. *Sci Rep* 9: 11652. doi: 10.1038/s41598-019-48035-1