

海洋における銅, 亜鉛, ニッケルに関する生物地球化学循環の

安定同位体比に基づく解明

高野 祥太郎

京都大学理学研究科化学専攻 博士課程3年

海洋において, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb などの微量元素は微量栄養素として, または様々な地球化学的過程のトレーサーとして重要な役割を担う. 気候変動, 炭素循環, 海洋生態系, 海洋汚染などに関する多くの研究は, これらの微量元素の循環と密接に関係している. 微量元素の循環を理解することで, 海底堆積物などに保存されている情報から, 過去の古海洋環境の復元が可能になる. また, 人間活動によって変化する微量元素の分布が, 未来の海洋環境に与える影響の予測が可能になる. 微量元素の循環の理解には, 海洋での微量元素の多様な供給源・除去源およびそれらのフラックス, 海洋内部での微量元素の輸送などの多くの生物地球化学的過程について知る必要がある. 1970 年頃から, 海洋環境中の微量元素の生物地球化学循環を明らかにしようとする取り組みがなされてきた. 現在は, GEOTRACES などの国際計画によって, 精力的に研究されている. これらの研究は, 近年まで微量元素の濃度およびスペシエーションのみに基づいて行われてきた. 近年, マルチコレクター型質量分析装置 (MC-ICP-MS) の開発により, 重金属の精密な安定同位体比の測定が可能となった. 同じ元素であっても質量が異なることで, 物理化学的な性質が異なるため, 重金属の同位体比は, 自然現象および人間活動の様々な過程で変化する. そのため, 濃度に加えて安定同位体比を分析することで, 微量元素の生物地球化学循環をより詳細に知ることができる.

● 海洋における Cu 安定同位体比

本研究では, これまでに海水中の Cu 安定同位体比精密分析法を開発した¹. この分析法を用いて海洋における Cu 濃度および Cu 安定同位体比分布を明らかにした. Cu 同位体比は, 下式で定義される $\delta^{65}\text{Cu}$ 値で表される.

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left\{ \left(\frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{試料}} / \left(\frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{標準物質}} - 1 \right\} \times 1000$$

海洋表層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は, どの海域でも +0.4 ~ +0.5‰ であった. 海洋深層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は,

+0.4 ~ +0.9‰であり、表層に比べて大きかった。また、深層水の年齢の目安となる見かけの酸素消費量 (AOU) と正の相関があった。これらの結果から、海洋における Cu 同位体比分布を支配するメカニズムについて考察した。表層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は、河川水、雨水 (大気塵)、深層海水の混合で支配され、植物プランクトンによる取り込みとその表面への吸着では、同位体比は変わらないと考えられた。深層の $\delta^{65}\text{Cu}$ は、 ^{63}Cu を優先的に除去するスキャベンジングのために、表層に比べて大きくなっていると考えられた。

● 海水中 Ni, Cu, Zn 安定同位体比一括分析法の開発

海水の Ni, Cu, Zn の濃度が 0.01 ~ 10 nmol/L と低いこと、および海水には同位体測定に干渉する高濃度の塩が含まれていることから、測定に先立って分離濃縮が必要である。現在までに、海水中のこれらの金属の同位体比分析法は報告されているが、それらの方法は、これらの元素を 1 種ずつ分離濃縮している。また、従来の Ni の分離濃縮法は、多くの時間と複雑な操作を要する。本研究では、海水中 Ni, Cu, Zn を一括で分離濃縮し、同位体比を測定する方法を新たに開発した。pH 4.6 ~ 4.9 に調整した海水試料をキレート樹脂 NOBIAS Chelate-PA1 を充填したカラムに流すことで、海水中の Ni, Cu, Zn を定量的に分離濃縮すると同時に、海水に多く含まれる Na, Mg を 99.9999% 以上除去できた。NOBIAS Chelate-PA1 カラムによって分離した試料は、蒸発乾固した後、10 M HCl 1 mL に再溶解し、陰イオン交換カラムに通すことで、Ni, Cu, Zn を精製するとともに相互に分離できた。Ni, Cu, Zn の同位体比は、Thermo Finnigan Neptune MC-ICP-MS を用いて測定した。開発した分析法を評価するために、沖縄沿岸で採取した表面海水試料の分析を 2 回行った。表面海水試料を 2 つに分けた後、それぞれの試料から NOBIAS Chelate-PA1 カラムと陰イオン交換樹脂カラムで Ni, Cu, Zn を分離濃縮し、それらの同位体比を測定した。Cu, Zn の同位体比については、2 回の分析でほとんど同じ値が得られ、分析法の再現性が確かめられたが、Ni の δ 値は、1 回目と 2 回目の分析で大きく異なった。これは、陰イオン交換の時に、Ni と共に Na, Mg, Ti などの共存元素も溶離されるため、その共存元素が同位体比測定に干渉したためだと考えられる。その後、NOBIAS Chelate-PA1 カラムと陰イオン交換樹脂カラムでの分離濃縮の後、さらにもう一度 NOBIAS Chelate-PA1 カラムで Ni を分離濃縮すれば、再現性のある結果を得られることができた。

- 1 Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. & Sohrin, Y. *Anal. Chim. Acta* **784**, 33-41, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.032> (2013).