学位論文の要約

題目　　海洋における銅安定同位体の生物地球化学循環に関する研究

氏名　　高野　祥太朗

序論

海洋において, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb などの微量金属は微量栄養素として, または様々な地球科学的な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, これらの微量金属の循環と密接に関係している. 微量金属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. 現在までに, 海洋環境中の微量金属の濃度分布を明らかにすることで, 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[1].

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. 同位体比は, 海洋への微量金属の供給源によって異なる. また, 海洋における物理的, 化学的および生物学的過程において同位体比が変化する. そのため, 濃度に加えて, 同位体比を分析することで, より詳細に海洋周辺環境の生物地球化学循環を明らかにすることができる.

Cu は硝化, 脱窒を行う酵素, 電子伝達系のプラストシアニン, 酸素運搬のヘモシアニンなどに含まれ, 生物活動に不可欠な元素である一方, その水和イオンは生物にとって有毒である[2, 3]. 海洋の Cu 濃度は 0.5 ~ 6 nM である. また, その分布は生物活動による循環を示すリサイクル型であるが, 粒子による吸着除去（スキャベンジ）の影響をうけることが知られている. 海洋では, Cu^{2+}の 99.7%以上が有機配位子によって強く錯生成されているため水和イオンは 10^{-14} M 程度に抑えられている[4, 5].

Cu の同位体には ^{63}Cu と ^{65}Cu があり, その同位体比は, $\delta^{65}Cu=(^{65}Cu/^{63}Cu)_{試料}/(^{65}Cu/^{63}Cu)_{NIST\ SRM\ 976}-1]\times1000$ で表される. Cu の同位体比は, 含まれる物質によって異なる. Cu は, 粒子への吸着, バクテリアによる取り込み, 酸化還元の過程で同位体分別を生じる[6, 7, 8]. 本研究では, 海水中 Cu 同位体比精密分析法を開発した. また, その分析法を用いて, 海洋における Cu 濃度と Cu 同位体比の分布を明らかにし, 海洋における Cu の生物地球化学循環を明らかにした.

第一章　海水中 Cu 安定同位体分析法

　　　現在，重金属の同位体比測定に広く用いられているマルチコレクター型質量分析装置（MC-ICP-MS）は, Cu 同位体比は，イオン源として高温（6000 ~ 7000 K）のアルゴン高周波誘導結合プラズマを用いるため，ほぼ全ての元素を高い効率でイオン化でき，重金属を高感度で測定できる．マルチコレクター型検出器は，各核種のイオンを複数の検出器で同時に測定し，信号強度比を求めることにより，ノイズや経時的な変動による誤差を最小限に抑えるため，精確な同位体比測定が可能である [9].

　　　しかし，海水中の Cu 濃度は低く, Na, Mg, S, Ti などの共存元素は，測定に干渉するため，海水をそのまま MC-ICP-MS に流すだけでは，同位体比を測定できない．そのため，測定に先立って 1000 倍程度に Cu を濃縮し，共存元素を除去する必要がある．本研究では，エチレンジアミン三酢酸基を配位子に持つキレート樹脂 NOBIAS Chelate PA-1 を用いて, Cu の前濃縮法を開発した. NOBIAS Chelate PA-1 は，比較的低い pH で多くの遷移金属と安定な錯体を作るため，遷移金属を捕集すると同時に，アルカリおよびアルカリ土類元素を効率的に除くことができる [10].

　　　開発した分析法の操作手順は以下の通りである。はじめに pH 1.7 の海水を NOBIAS Chelate PA-1 樹脂を充填したカラムに通して海水中から Cu を捕集する．超純水を流して，アルカリ，アルカリ土類元素を除去した後, 1 M HNO_3 で Cu を溶離する．溶離液を蒸発乾固した後, 10 M HCl で再溶解し，陰イオン交換樹脂で Cu を精製する．溶離液を蒸発乾固し, 1 M HNO_3 を添加して再び蒸発乾固することで塩素を除く．最後に, 0.4 M HNO_3 を加えて再溶解し, MC-ICP-MS で同位体比を測定する．この分離濃縮法により，測定に干渉する共存元素を問題の無いレベルまで除くことができた．分析法の精度は, ±0.05‰ (2SD)であり，先行研究の精度 (~0.1‰) に比べて高精度の分析が可能となった．また，他研究機関と海水中 δ^{65}Cu の相互比較を行い，分析法の確度を確かめた.

第二章　海洋における Cu 同位体の生物地球化学循環

　　　北太平洋，インド洋における溶存態 Cu 濃度および Cu 同位体比の鉛直分布を明らかにした．また、大西洋深層で採取された海水試料の分析を行った。海洋表層の Cu 濃度は, 0.5 ~ 2 nmol/kg であった．深層では，海底に近づくほど増加し，最大 4.6 nmol/kg となった．いくつかの測点では，表層に極大があった. δ^{65}Cu はいずれの測点でも表層で約 0.4‰であった．北太平洋およびインド洋の深層は表層に比べて δ^{65}Cu が高く，最大 0.85‰まで増加した. 大西洋深層の δ^{65}Cu は、約 0.4‰であり、北太平洋およびインド洋に比べて低かった。また, 深層の δ^{65}Cu は深層水の年齢の目安となる見かけの酸素消費量と相関があった.

海水中の Cu の供給源の一つと考えられる雨水を分析した．雨水は、高知県大豊町梶ヶ森山頂と京都府宇治市化学研究所屋上で採取した．雨水の溶存態 Cu 濃度は, 1.1−23.5 nmol/kg であり、採取した場所と日時によって大きく異なった．これは, 人為起源物質の寄与の違いによるものだと考えられる．δ^{65}Cu は−0.12 ~ +0.03‰の狭い範囲に収まった．この δ^{65}Cu は, 海洋におけるエアロゾル [11] および黄砂の δ^{65}Cu（約 0‰）[12] と同程度である．それゆえ, 大気から海に供給される Cu の δ^{65}Cu を, 0‰と推定した.

本研究では, これらのデータを基に, 海洋における Cu 同位体比分布を支配する要因について仮説を立てた．表層の δ^{65}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 δ^{65}Cu は, ^{63}Cu を優先的に除去するスキャベンジのために, 大西洋に比べて北太平洋およびインド洋で高くなっていると考えられた．また, 海洋における Cu 濃度と Cu 同位体比を用いて Cu の生物地球化学循環モデルを構築し, 海洋における Cu の滞留時間、大気塵からの Cu の供給フラックスなどを算出した．算出された Cu の滞留時間は、2000 年であった。これは, 現在までに報告されている滞留時間 1,700 ~ 6,400 年の範囲内であった．大気からの Cu の供給フラックスは, 9.6×10^{8} mol/yr となった。これは、海洋への大気塵フラックス（4.5×10^{14} kg/yr）と地殻中の平均 Cu 濃度（0.44 µmol/kg）, 大気塵中 Cu の海水に対する溶解度（27%）を掛けて求められた大気からの供給フラックス 5.4×10^{7} mol/yr よりも、10 倍以上大きかった。この相違の原因としては、海洋エアロゾル中に、Cu が濃縮されていることなどが挙げられた.

結論

第一章では, 海水中 Cu 精密同位体比分析法の開発について述べた．NOBIAS Chelate PA-1 キレート樹脂カラムと陰イオン交換樹脂カラムを用いた Cu の分離濃縮法を開発した．この分離濃縮法により, 海水中の Cu を定量的に 1000 倍に濃縮すると同時に, 同位体比測定に干渉しうる元素を除くとことができた.本分析法の分析誤差は, ±0.05‰（2SD）であり, 現在までに報告されている海水中 Cu 同位体比分析法の中で最も高精度であった.

第二章では, 海洋の Cu 同位体の生物地球化学循環について述べた．開発した分析法を北太平洋, インド洋, 大西洋の海水試料に適用し, Cu 濃度および δ^{65}Cu の分布を明らかにした．大気からの Cu の供給を評価するために, 雨水の分析を行った．これらの結果を用いて海洋の Cu 同位体比分布を支配するメカニズムを考察した．また, Cu 濃度と Cu 同位体比を用いた生物地球化学循環モデルを構築した．このモデルにより, 海洋における Cu の滞留時間, 大気から海洋への Cu の供給フラックスを制約した.

参考文献

1. SCOR Working Group. GEOTRACES - An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chem. Erde* **67**, 85-131 (2007).
2. Morel FMM & Price NM. The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science* **300**, 944-947 (2003).
3. Peers G & Price NM. Copper-containing plastocyanin used for electron transport by an oceanic diatom. *Nature* **441**, 341-344 (2006).
4. Moffett JW & Dupont C. Cu complexation by organic ligands in the sub-arctic NW Pacific and Bering Sea. *Deep-Sea Res. Pt. I* **54**, 586-595 (2007).
5. Coale KH & Bruland KW. Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnol. Oceanogr.* **33**, 1084-1101 (1988).
6. Pokrovsky OS, Viers J, Emnova EE, Kompantseva EI & Freydier R. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: Possible structural control. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1742-1757 (2008).
7. Mathur R, Ruiz J, Titley S, Liermann L, Buss H & Brantley S. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5233-5246 (2005).
8. Mathur R, *et al.* Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical Exploration* **102**, 1-6 (2009).
9. Niu H & Houk RS. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **51**, 779-815 (1996).
10. Sohrin Y, *et al.* Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Anal. Chem.* **80**, 6267-6273 (2008).
11. Little SH, Vance D, Walker-Brown C & Landing WM. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **125**, 673-693 (2014).
12. Li W, Jackson SE, Pearson NJ, Alard O & Chappell BW. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chem. Geol.* **258**, 38-49 (2009).