

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	シッド アビゲール パルカシヨ Cid, Abigail Parcasio
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科 化学専攻
(学位論文題目) Stoichiometry among Bioactive Trace Metals in the Bering Sea and the Arctic Ocean (ベーリング海と北極海における生物活性微量金属のストイキオメトリー)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 宗林由樹 教授 長谷川健 教授 小野輝男 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博士（理学）	氏名	Cid, Abigail Parcasio
論文題目	Stoichiometry among bioactive trace metals in the Bering Sea and the Arctic Ocean （ベーリング海と北極海における生物活性微量金属のストイキオメトリー）		
（論文内容の要旨） Bioactive trace metals, such as Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb, are essential to organisms and/or highly toxic at a high concentration. The Bering Sea is one of the most productive seas in the world and seasonally ice covered. The Arctic Ocean is characterized by ice cover and harsh weather. This study has been done to achieve better understanding of the behavior and distribution of Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in the Bering, Chukchi and Beaufort Seas. Seawater samples were collected from the Bering Sea and the Arctic Ocean during the MR00-K06 cruise of R/V Mirai in September 2000. Filtered and acidified seawater samples were used for the determination of dissolved metals (DM), and those unfiltered and acidified were used for the determination of total dissolvable metals (TDM). An ethylenediaminetriacetic acid resin (NOBIAS CHELATE PA-1) preconcentration system was used to simultaneously preconcentrate the metals from seawater. The metals were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The concentration of labile particulate metals (LPM) was estimated with the difference between that of TDM and DM. The TDM concentrations in the Bering Sea shelf were generally higher than in the Pacific Ocean. TDCd was highest in deep water of the outer shelf domain and dominated by dissolved species. The other TDM were highest at stations close to the Yukon River delta and had higher fractions of LP species. Dissolved Al, Ni and Cu were characterized by input from the Yukon River. Dissolved Mn and Co showed maximums on the bottom of the coastal domain, suggesting influence of sedimentary Mn reduction. The correlations of DZn, DCd and macronutrients indicated their distributions were largely controlled through uptake by microorganisms and remineralization from settling particles. All these three processes had influence on the distribution of DFe. DPb was fairly uniformly distributed in the study area. The stoichiometry of DM in the Bering Sea shelf showed enrichment of Co and Pb and depletion of Ni, Cu, Zn and Cd compared to that in the North Pacific. The LPM/LPAI ratio revealed significant enrichment of the other eight metals against the crustal abundance, suggesting importance of formation of Fe-Mn oxides and adsorption of trace metals on the oxides. The concentrations of TDAI, TDMn, TDFe, TDCo and TDPb substantially varied in the Arctic Ocean. The high concentrations occurred at stations near the Bering Strait, in the Mackenzie delta, and above the reductive sediments. These elements were mostly dominated by LP species, such as terrestrial clay and authentic Mn-Fe oxides. DCo was strongly correlated with DMn over the study area, whereas the slope of the regression line was 27 times higher at a pelagic station than at a shelf station. TDNi, TDCu, TDZn and TDCd showed relatively small variations and generally dominated by dissolved species. Although there was a high correlation between DCd and phosphate for all samples, the regression lines between DCd and nutrients were different between surface and deep waters. TDNi and TDCu showed a remarkable linearity for most stations except those near the Bering Strait. Unlike these metals, TDZn and DZn showed rather different distribution from nutrients. Also the trace metal compositions of major water masses were evaluated. The dissolved elemental ratio for Canada Basin deep water (CBDW) was significantly different from that for Pacific deep water and Bering Sea water, suggesting substantial modification of the trace metal compositions of seawater in the study area.			

(論文審査の結果の要旨)

海水中の生物活性微量元素は、生物にとって必須または毒性の高い元素であり、海洋の生物生産を決定する要因のひとつであることが、近年認識された。しかし、その全球的な分布はいまだによくわかっておらず、現在、国際観測計画 GEOTRACES などを通して、精力的な研究が進められている。

申請者は、海洋学的に重要な海水中アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛の 9 元素を一括定量する新しい方法を用いて、夏季のベーリング海東部および北極海のチュクチ海およびボーフォート海におけるこれら元素の分布を明らかにした。特に、9 元素の分布を同時に観測した点、溶存態に加えて全可溶態および置換活性粒子態（全可溶態と溶存態の差に相当）の濃度を併せて測定した点が新しい。

従来の微量元素の海洋化学は、太平洋、大西洋、南極海などで得られた知見に基づいている。冬季、海氷に覆われ、気候条件の厳しいベーリング海と北極海は、観測データが乏しかった。申請者は、ベーリング海および北極海における生物活性微量金属は特異な分布を示すことを明らかにした。太平洋海水は、アリューシャン列島を通してベーリング海に流入し、さらにベーリング海峡を通過して北極海へ流入する。ベーリング海東部の大陸棚水は、太平洋海水に比べて、高濃度の生物活性微量元素を含んでいた。また、9 元素すべてが置換活性粒子態画分に富み、その多くは鉄・マンガン酸化物に含まれることがわかった。これらの原因は、ユーコン川からの供給、還元的な大陸棚堆積物中でのマンガン還元・鉄還元、および水中での鉄酸化・マンガン酸化にある。高濃度の生物活性微量元素は、この海域の高い生物生産を支える重要な因子であると考えられる。チュクチ海およびボーフォート海でも、生物活性微量元素は大陸棚域、特にベーリング海峡北部やマッケンジー川河口、で高濃度であった。しかし、その濃度は大陸棚斜面から外洋に向かって、大きく減少した。アルミニウム、マンガン、鉄では置換活性粒子態が主成分であったが、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムはほとんど溶存態で存在していた。カナダ海盆の最も外洋部の測点において、全可溶態マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムは、水深 25-300 m で極大をとる特徴的な鉛直分布を示した。このような分布のおもな原因は、北極海固有の海水循環である。リンに対する生物活性微量金属の濃度比を見ると、ベーリング海大陸棚水は太平洋深層水に比べて、マンガン、コバルト、鉛に富み、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムに乏しかった。カナダ海盆深層水は、ベーリング海大陸棚水に比べて、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムの比が低下していた。このような海水中微量元素のストイキオメトリーの大きな変動は、本研究で初めて明らかにされた。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 1 月 17 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。