1E01 海水中タングステン安定同位体比分析法の開発

○村田レナ[1]、高野祥太朗[1]、平田岳史[2]、宗林由樹[1]
（[1]京大化研、[2]京大理）

タングステン(W)は、現在の海洋において表層から底層までほぼ一様の鉛直濃度分布をとるが[1]、海底熱水系周辺などでは挙動が異なる[2]。W は複数の安定同位体をもつので、同位体比を分析することで、海洋と大陸および堆積物の間のフラックスをより精密に評価できると考えられる。しかし、海水中の W 濃度は約 50 pM にすぎず、その同位体比を測定できる方法は存在しない。そのため、本研究ではマルチコレクター型 ICP 質量分析装置(MC-ICP-MS)を用いる正確で簡易な海水中 W 安定同位体比分析法の開発を目的とした。

MC-ICP-MS による測定のためには、W を海水 5 L から 5000 倍濃縮しなければならない。本研究室では、W の濃縮分離に 8-ヒドロキシキノリン基を有するキレート吸着剤 TSK-8HQ を用いてきた[3]。しかし、TSK-8HQ は合成に習熟を要し、キレート基の結合が切れやすいという問題点がある。そのため、本研究では、キレート吸着剤 NOBIAS CHELATE-PA1(日立ハイテクノロジーズ) を用いた。エチレンジアミン三酢酸基とイミノニ酢酸基を有する NOBIAS CHELATE-PA1 は、TSK-8HQ よりも耐久性が高く、W を定量的に捕集できる[4]。さらに、正確な同位体比測定を妨害する共存物質を除くため、陰イオン交換樹脂 AG1-X8 による精製を検討した。

NOBIAS CHELATE-PA1 カラムを pH 2.0 の HCl でコンディショニングした後、同 pH の試料溶液を通過させ、W を捕集した。pH 2.0 の HCl を通過させた後、W を 2 M NH_3 で溶離し、蒸発乾固後、1 M HF で再溶解した。次に、1 M HF でコンディショニングした AG1-X8 カラムに試料を通過させて W を捕集した。1 M HF で共存物質を除いた後、W を 5 M HCl で溶離した。この溶液を蒸発乾固し、残渣を 0.1 M NH_3 に再溶解し、MC-ICP-MS (Nu Plasma II, nu instruments)を用いて W 同位体比を測定した。

超純水 400 ml を試料とするとき、NOBIAS CHELATE-PA1 カラム濃縮における汚染は海水の平均 W 濃度の 1~2 %であった。海水の平均 W 濃度の超純水試料 5 L を用いて全ての濃縮分離を行ったところ、回収率は 96.2 ± 0.8 % (Ave ± SD; n = 2)であった。本発表では、実際の海水を試料としたときの結果についても発表する。

[1] Sohrin *et al., Marine Chemistry,* **22**, 95-103 (1987)
[2] Kishida *et al., Earth and Planetary Science Letters,* **222**, 819-827 (2004)
[3] M. L. Firdaus *et al., Analytica Chimica Acta,* **583**, 296-302 (2007)
[4] Y. Sohrin *et al., Anal. Chem.,* **80**, 6267 (2008)

Development of Analysis for W Stable Isotope Composition in Seawater

*R. Murata[1], S. Takano[1], T. Hirata[2], Y. Sohrin[1] ([1]Institute for Chemical Research, Kyoto Univ., [2]Kyoto Univ.)

1E02 海水中ニッケル、銅、亜鉛同位体比の迅速・精密分析法の開発

○高野祥太朗[1]、上原渉[1]、谷水雅治[2]、平田岳史[3]、申基澈[4]、宗林由樹[1]（[1]京大化研、[2]関学理工、[3]京大理、[4]地球研）

海洋において、Ni、Cu、Zn は、微量栄養素として、または様々な地球化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、海洋生態系などに関する多くの研究は、Ni、Cu、Zn の循環と密接に関係している。 海水中の Ni、Cu、Zn 濃度は、0.01 nM ~ 10 nM である。Ni、Zn の鉛直分布は、リサイクル型に分類され、Cu は、リサイクル型とスキャベンジング型の混合型に分類される。近年、マルチコレクター型 ICP 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測定が可能となった。 Ni、Cu、Zn 同位体比は、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、濃度に加えて安定同位体比を分析することで、微量金属の生物地球化学循環をより詳細に知ることができる。

海水中 Ni、Cu、Zn は微量であり、高濃度の塩が同位体比測定を妨害するため、同位体比測定に先立って分離濃縮が必要である。高精度で海水中 Ni、Cu、Zn 同位体比を分析するには、（１）Ni、Cu、Zn を 1000 倍程度に濃縮すること、（２）共存物質を徹底的に除去すること、（３）分離濃縮において汚染がないことが必要である。先行研究では、水酸化アルミニウム共沈、陰イオン交換、ジメチルグリオキシム型キレート樹脂による固相抽出を用いて海水中 Ni、Cu、Zn を分離濃縮している（Cameron et al., 2014; Vance et al, 2008; Zhao et al, 2014）。しかし、この分離濃縮法は、操作ステップが多く、複雑であり、多くの労力と時間を要する。Ni、Cu、Zn 同位体比の変動を海洋化学的に議論するには、0.05‰程度の高い分析精度で、多くの試料を分析する必要がある。本研究では、エチレンジアミン三酢酸基を配位子に持つ NOBIAS Chelate PA-1 キレート樹脂（Hitachi High-Technologies）と AG MP-1M 陰イオン交換樹脂（Bio Rad）を用いて迅速かつ精密な海水中 Ni、Cu、Zn 同位体比分析法の開発を行った。はじめに、pH 4.6 ~ 5.0 に調整した海水試料を NOBIAS Chelate PA1 樹脂カラムに通して海水中 Ni、Cu、Zn を捕集した。その後、0.1 M NH_4NO_3 溶液 100 mL と超純水 100 mL をカラムに流して、アルカリ・アルカリ土類金属、S、Cl などの海水中主要元素を除去した。その後、1 M HNO_3 20 mL を流して、Ni、Cu、Zn を溶離した。溶離した Ni、Cu、Zn は、陰イオン交換樹脂カラムにより相互に分離した後、MC-ICP-MS で同位体比を測定した。本発表では、この分離濃縮法の詳細とともに、同位体比分析の結果についても報告する。

Precise Determination of Dissolved Nickel, Copper, Zinc Isotope Ratios in Seawater

*S. Takano[1], W. Uehara[1], M. Tanimizu[2], T. Hirata[3], K. Shin[4], Y. Sohrin[1] ([1]Inst. for Chemical Research, Kyoto Univ., [2]Kwansei Gakuin Univ.,[3]Kyoto Univ., [2] Research Inst. for Humanity and Nature)

1E03

Nd isotopic composition in the south Indian Ocean and Indian sector of the Southern Ocean

○ Hiroshi Amakawa[1,2], Tsai-Luen Yu[2] and Chuan-Chou Shen[2]

([1]Project Team for Development of New-generation Research Protocol for Submarine Resources, JAMSTEC, [2]HISPEC, Department of Geosciences, National Taiwan University)

Introduction

The Indian Ocean is one of the key areas to understand the global thermohaline circulation (Piotrowski et al., 2009). Therefore, revealing the present circulation pattern in the Indian Ocean would extend our knowledge on both present and past global circulation. Here, we determined the Nd isotopic composition of seawater in the south Indian Ocean and Indian sector of the Southern Ocean to investigate the present ocean circulation in the areas.

Samples

Seawater samples collected from ER-11 (30°S, 65°E) and ER-12 (37°45'S, 57°37'E) stations in the south Indian Ocean, and ER-14 station (62°S, 40°E) in the Indian Sector of the Southern Ocean were analyzed. Seawater treatment and Nd purification were followed the procedures developed by Amakawa et al. [2]. Nd isotopic composition was determined on a MC-ICP-MS, NEPTUNE, housed at the HISPEC, NTU.

Results and discussion

The surface to 200 m depths data at ER-11 station show ε_{Nd} = -13.0 to -11.5, indicating an existence of the South Indian Central Water (SICW). Then, the ε_{Nd} values gradually increase along with depths around 1000 m (ε_{Nd} = ~ -8), where the Antarctic Intermediate Water (AAIW) occupies. Below the depths, the ε_{Nd} profile keeps a constant value (ε_{Nd} = -9 to -8). The ε_{Nd} profile at ER-12 station shows a minimum value at surface (ε_{Nd} = ~ -15) and increases to the bottom (ε_{Nd} = ~ -8). In the deep depths between 1000 m to 3000 m, the ε_{Nd} values at ER-12 show less radiogenic values than those of ER-11, implying a strong influence of the Sothern Ocean originated deep water mass in ER-12.

The ε_{Nd} values of ER-14 station in the Southern Ocean show a very narrow range from -9 to -8. This trend is identical with the data at the Atlantic Sector of the Southern Ocean reported by Stichel et al. [3].

Ref. [1] Piotrowski et al., 2009, *EPSL* **285**, 179-189, [2] Amakawa et al., 2013, *GJ* **47**, 409-422, [3] Stichel et al., 2012, *EPSL* **317**, 282-294.

Nd isotopic composition in the south Indian Ocean and Indian sector of the Southern Ocean

*H. Amakawa[1,2], T.-L. Yu[2] and C.-C. Shen[2] ([1]JAMSTEC [2]HISPEC, NTU)

1E04 海藻の Os 同位体比を利用した海水における人為起源および地質学的起源インパクトの検出

○鈴木勝彦[1]、Adam D. Sproson[1,2]、David Selby[2]、Kevin Burton[2]
([1]海洋研究開発機構、[2]ダラム大・地球科学)

沿岸域を始め，海洋に一般的に生息する大型藻類は，海水中の金属を濃集することでもよく知られる。海水と比べて，数桁高い濃集度を示す元素も多く存在する。そのため，大型藻類の化学組成はは，現在の海水への人為起源，あるいは，非人為起源のインパクトの検出に利用されうると考えられている。

海水の Os 同位体比は，同位体比の高い大陸地殻の Os，同位体比の低い隕石などの地球外物質，および熱水起源の同位体比の低い Os とのバランスで決まる。そのため，隕石衝突や大規模火成活動と大量絶滅の関連性を議論する際に，有用な情報を与えてきた(Tejada et al., 2009; Sato et al., 2013 など)。一方，現世の海洋においては，廃棄物処分場，触媒を使用する化学工場，精錬所，化石燃料などの人為起源物質の拡がりを見出すにも有効である。これは，現世の海水 Os 同位体比が非常に高く($^{187}Os/^{188}Os$~1)，それに対し，人為起源物質に含まれる Os の同位体比が低い($^{187}Os/^{188}Os$<0.5)からである。海水の Os 濃度は約 0.01ppt と非常に低く，直接分析するのは容易ではない。そこで，本研究では，海藻の Os 同位体を分析することで，その地域の海水の Os 同位体比を求める。

試料はメキシコ湾，北海，アイスランド，東京湾から採取した。また，北海道の試料は収穫地が明確な昆布を購入して分析に供した。分析の結果，外洋に触れているメキシコ湾，北海の海藻(褐藻)は現在の海水の平均 Os 同位体比($^{187}Os/^{188}Os$ ~1.05)と誤差範囲で一致し，海藻の Os 同位体比が海水の同位体比を反映していることが確認された。一方，アイスランド周辺の海藻の Os 同位体比は 1.0 付近のものから 0.5 程度の Os 同位体比を示すものもあった。アイスランドの溶岩は同位体比が低く，その上を流れる河川水の Os 同位体比も 0.15 to 1.04 (Gannoun et al, 2006)と，低い値をとることが報告されている。本研究の結果は，河口付近の海藻の Os 同位体比が低いことを示しており，火山岩起源の同位体比の低い Os によって，河口付近の海水の Os 同位体比が低くなっていることを示唆している。一方，東京湾・多摩川河口域で採取した海藻に関しては，0.4 という Os 同位体比が得られ，これは多摩川河口域の堆積物の Os 同位体比(Zheng et al., 2014)と一致する。これは同位体比の低い人為起源の Os を反映していると考えられる。

以上の結果から，海藻の分析によって海水の Os 同位体比を決めることが可能であり，それによって海水に含まれる Os の起源が推測できることが明らかになった。

謝辞：試料採取に多くの方の協力を得ました。感謝いたします。

Tracing anthropogenic and geological sources to the ocean using the osmium isotopic composition of macroalgae. *K. Suzuki[1], A.D. Sproson[1,2], D. Selby[2], K. Burton[2]
([1]JAMSTEC, [2]Dept Earth Sci, Durham Univ.)

1E05
(Keynote)

海洋環境における水銀の形態変化と生物移行

○武内章記
（国立環境研究所）

水銀は、原子番号 80 の金属元素でありながら、常温・常圧で気体と液体で存在する特異な金属である。我が国においては高度経済成長期に様々な工業品や日用品に使用されていたが、その毒性が広く知られており、近年は代替製品の登場によって使用量が減少している。その一方、発展途上国では近年水銀使用量が増加傾向にあり、水銀は地球環境汚染物質として対策および研究が進められている。

水銀は火山活動によって放出されるのと同時に、土壌などの陸域表層や海面から大気へ放出されている。それらに加えて、化石燃料の燃焼や小規模金採掘などの人間活動によっても水銀が大気へ放出されている。海洋環境においては年間約 2,000 トンから 2,950 トンの水銀が放出されていると推定されている（UNEP, 2013）。大気へ放出された水銀は雨や雪とともに地表に沈降する。地表に沈降する年間水銀量は約 6,900 トンと推定されており、その内約 3,200 トンが陸域へ沈降し、残りの約 3,700 トンが海面に沈降すると考えられている（UNEP, 2013）。その他に海底熱水活動と陸域から河川を介して約 1,000 トンの水銀が海洋環境に流入していると考えられている。

一般的に水銀は毒性が強い元素であると知られているが、特に魚介類に含まれるモノメチル水銀は水俣病の原因となった有害物質であり、その強い毒性が知られている。メチル水銀は水環境中に生息する嫌気性細菌によって生成されることが知られており、沿岸や湖沼環境など、底質との距離が近い水環境中のメチル水銀濃度が高くなる傾向がある（表 1）。その一方、厚生労働省が配布している「妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項」と題したパンフレットに記載されている対象魚は、大型で外洋のメチル水銀濃度が低い海洋環境に生息している魚と深海魚である。一般的にメチル水銀は生物濃縮性が高いと言われているが、水とその大型魚類との間の生物濃縮係数は約 100 万倍になり、生物濃縮および栄養段階を介して、メチル水銀が魚類に蓄積していることが知られている。

	河川水	湖沼水	海水	雨・雪
総水銀濃度（ng/L）	0.3 – 100	0.2 – 50	0.2 – 5	1 – 150
モノメチル水銀濃度（ng/L）	0.01 – 2	0.01 – 5	0.01 – 0.5	0.01 – 1

表 1　一般的な水試料中の水銀濃度の範囲（Lasorsa et al., 2012）

今後、発展途上国からさらに排出される水銀によって、海洋環境に存在する水銀およびメチル水銀濃度が増加するかどうかを検証するためには、現在の海洋環境における水銀の実態を明らかにする必要がある。特に日本近海では、メチル水銀の生成場と成り得る大陸棚や陸域に近く、さらには海底熱水にも比較的高濃度のメチル水銀が含有しているという報告もあり、水塊で起きる溶存炭素の無機化によるメチル水銀の生成プロセスの他にも複数の発生源が存在している可能性がある。こうした実態把握には、今年度実施予定の白鳳丸航海によって総水銀濃度とメチル水銀濃度が明らかとなることを期待している。

またメチル水銀は光還元反応や生物地球化学反応によって脱メチル化することも知られている。そのために海底熱水環境においても、そこに生息している深海生物に高濃度のメチル水銀濃度が検出されないケースが見つかっている。さらに近年の分析技術の向上に伴って可能となった水銀同位体分析を用いることによって、マグロなどの大型魚類に蓄積している水銀がどのような化学反応を介して蓄積したかを推定することが可能となった。

モデルによる先行研究や、欧米の研究グループによって進められている観測結果から、人為活動によって排出された水銀が、海洋環境に沈降し、メチル化して生物中のメチル水銀濃度に影響を与えている事が報告されている。こうした相互関係を明確にするのと同時に、将来予測をするためには、より詳細な観測とメチル水銀の生成過程に関する室内実験を推進して、モデルの高度化を図る必要がある。

Transformation and Bioaccumulation of Mercury in Marine Environment

*A. Takeuchi (National Institute for Environmental Studies, Japan)

1E06

チャクチ海・ベーリング海における I-129 の鉛直分布およびその供給経路に関する研究

○三輪一爾[1]、小畑元[2]、鈴木崇史[1]、乙坂重嘉[1]
([1]日本原子力研究開発機構、[2]東大大気海洋研究所)

【はじめに】ヨウ素の放射性同位体 I-129 の海洋への主な放出源は Sellafield(英)と La Hague(仏)にある核燃料再処理施設であり、放出された I-129 の多くは北海を経て北極海に流入している。その後 I-129 の一部は北極海北西部に位置するチャクチ海に流入すると推測されているがその実態はわかっていない。そこで同海域における I-129 の鉛直分布と水塊構造から I-129 流入の可能性を評価した。

【方法】観測は北海道大学水産学部附属練習船おしょろ丸で 2013 年 6 月 14 日から 8 月 6 日に行った。チャクチ海 24 測点、ベーリング海 13 測点で鉛直採水を行い、加速器質量分析装置(AMS)を用いて I-129 濃度を測定した。

【結果・考察】ベーリング海からチャクチ海にかけて、北緯 66 度までの表層には高温の海水が存在し、北緯 69 度以北の底層には低温の海水が存在した(図 1)。全測点の I-129 濃度範囲は[0.79 - 2.89]×10^7 atoms/L であり、I-129 が高濃度に存在する北極海に比べて 2 桁低かった。また、図 2 に示すとおり、I-129 濃度には測点や深度による明らかな差が見られなかった。チャクチ海にはベーリング海からの海水流入があり、北緯 66 度までの表層に見られた高温水はベーリング海由来のものと推測された。既往研究[1)]においてベーリング海から流入した海水はチャクチ海を北上して北極海へ流出する可能性が示唆されており、北緯 69 度以北の底層に存在した低温海水は冬季に冷却されたベーリング海由来の海水が北上したものと考えられる。このように、様々な水塊ごとに海水中の I-129 濃度を測定したが、水塊による有意な差はなく、I-129 を高濃度に含む海水のチャクチ海への流入の可能性は低いことがわかった。

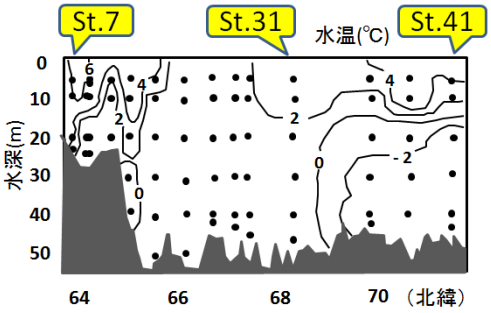

図 1:チャクチ海・ベーリング海における水温分布(東経 71-73 度)

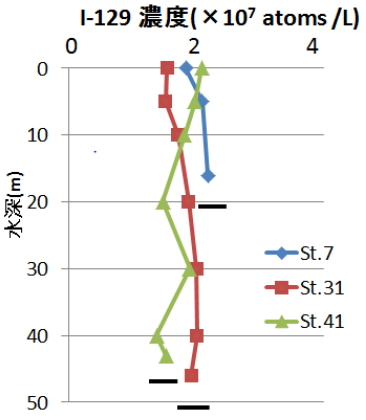

図 2: 主な 3 測点における I-129 の 鉛直分布

1) T. Weingartner *et al.*, *Deep-Sea Research II* 52 (2005) 3150–3174

Distribution and source of I-129 in Chukchi Sea and Bering Sea.

*K. Miwa[1], H. Obata[2] ,T Suzuki[1], S Otosaka[1]([1]Japan Atomic Energy Agency, [2]Atomosphare Ocean Research Institution, University of Tokyo)

1E07

Dissolved zinc and its speciation in the Tachibana Bay, Nagasaki

○Taejin Kim[1], Shigenobu Takeda[2], Toshitaka Gamo[1], Hajime Obata[1]

[1]Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo,
[2]Graduate School of Fisheries and Environmental Sciences, Nagasaki University

Introduction

Zinc (Zn) is an essential micronutrient for bacteria and phytoplankton in the ocean. Laboratory studies examining the influence of Zn on phytoplankton growth showed that coastal species could be zinc-limited (Bruland et al., 1983). Reportedly, organic complexes of dissolved zinc in surface waters account for about 98% of the total dissolved zinc, which reduces the bioavailable fraction of zinc, the free metal ion (Zn^{2+}), to a level as low as 1 pmol/L (Bruland et al., 1991). Therefore, Zn speciation is important to understand biogeochemical cycles of Zn in the ocean. In this study, by using cathodic striping voltammetry (CSV), distributions of dissolved Zn and its speciation were determined to investigate the geochemical processes of Zn in the Tachibana Bay, where active hydrothermal activity was reported at the coastal area.

Methods

Seawater samples from surface to near bottom (D=36 m) were collected in the Tachibana Bay, Nagasaki Prefecture by using acid-cleaned X-type Niskin samplers during TS Kakuyo-maru cruise (May 2012). All of seawater samples were filtered with capsule filters (<0.2μm, Acropak). After fltration, sulfide in seawater was determined onboard by using CSV. Samples for total dissolved Zn (C_{Zn}) were acidified to pH<1.8 with ultra pure HCl and samples for Zn speciation were frozen immediately onboard ship. On a land-based laboratory, total dissolved Zn were determined by using CSV after UV-digestion. For the Zn speciation, ligand concentrations (C_L) and conditional stability constants (K'_{ZnL}) were obtained from a titration using competitive ligand equilibrium / adsorptive cathodic stripping voltammetry (Van den Berg, 1985).

Results and Discussion

In the Tachibana Bay, total dissolved Zn (C_{Zn}) was ranged from 0.33 to 3.1 nM, which were similar concentration level compared to those in the open ocean. C_{Zn} was sharply decreased at the bottom compared to the near the surface. High sulfide concentration (90 nM) was observed near the bottom, reflecting active hydrothermal system near the bottom of Tachibana Bay. Zn is seemingly removed as Zn-sulfides from the water column. Also, relatively high total ligand concentration (C_L) was calculated near the bottom. The biogeochemical cycling of Zn in the Tachibana Bay is considerably affected by hydrothermal system.

Dissolved zinc and its speciation in the Tachibana Bay, Nagasaki
*Taejin Kim[1], Shigenobu Takeda[2], Toshitaka Gamo[1], Hajime Obata[1]

[1]Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo,
[2]Graduate School of Fisheries and Environmental Sciences, Nagasaki University

1E08

湖沼におけるナノ粒子態酸揮発性硫化物

○中山典子[1]、時枝隆之[2]、加西眞由子[2]、鈴木麻彩実[1]、金泰辰[1]、蒲生俊敬[1]、小畑元[1]
（[1]東大大海研、[2]気象大学校）

海水や河川、湖沼水中に存在する鉄や銅、亜鉛などの微量金属元素は、nmol から pmol 程度の極低濃度でありながら水圏生物生産に重要な役割を果たす。これらの微量金属は、有機物配位子と結合することで安定化され（Bruland and Lohan, 2004)、比較的長い時間水中にとどまると考えられている。近年、有機配位子だけでなく硫化物（S^{2-}, HS^{-}）も配位子として水中の微量金属元素を安定化させている可能性が指摘されている(Rickard and Luther, 2006)。また硫化物が配位することで生成される金属硫化物がナノ粒子として広範囲に拡散している可能性も示唆されている（Yucel et al., 2011, Nakayama et al., 2015）。しかし、ナノ粒子態といえども、その存在形態が分子に近い形態なのか、あるいは分子が集合したクラスター様であるか、あるいは更に粒径が大きな微粒子様であるか等といった存在形態については未解明である。金属硫化物がどのような存在形態であるかは、微量元素の生物利用性や地球化学的な物質循環を考える上で基本となる重要な知見である。

本研究では、水圏環境における金属硫化物のサイズ別の存在量を明らかにするために、従来から用いられてきた孔径 0.2 μm 濾過フィルターに加えて、孔径 30 nm のポリエチレン中空糸フィルターを用いて 30 nm と 200 nm でサイズ分画することをはじめて試み、各サイズ分画における AVS(Acid Volatile Sulfides, 酸揮発性硫化物)存在割合を測定した。試料は千葉県北西部に位置する手賀沼（淡水）の 4 地点で採水し、採水後その場で直ちにフィルターろ過を行い、< 30 nm、< 200 nm および未濾過の 3 つのサイズ区分に分画した。サイズ分画した試料は、実験室に持ち帰り酸添加 Purge and Trap－GC-FPD 法で、各サイズ分画毎の AVS 濃度を測定した。

未濾過試料中の全 AVS 濃度は 0.6－1.4 nmol/kg で、高濃度メタンが通年観測されているハス群集地点で最も高い値が観測されたものの、測点による大きな違いは見られなかった。サイズ分画ごとの AVS 濃度は、ハス群集地点を除いてほぼ同じ濃度比であり、全 AVS の 80%以上が< 30 nm のサイズ分画に存在し、30 – 200 nm、> 200 nm のサイズ区画には、共に全 AVS 濃度の約 10%しか存在していなかった。一方、ハス群集測点では、AVS 濃度のサイズ別存在比が他の 3 測点と大きく異なり、30－200 nm サイズ区画に占める割合が全 AVS 濃度の 80%以上であった。酸化的雰囲気の湖沼において、30 – 200 nm のナノ粒子態 AVS の存在が本研究で初めて観測された。ハス群集地点の全 AVS 濃度が他の 3 測点とほぼ同程度でありながら 30－200 nm サイズ区分に AVS が集中して存在していたことは、粒径 30 nm 以下の AVS が比較的短い時間スケールで 30 – 200 nm のサイズ区画に成長するプロセスが存在している可能性が考えられる。

Size-resolved metal sulfide nanoparticle concentrations with 30 and 200 nm size-cuts observed in Lake Teganuma

*N. Nakayama[1], T. Tokieda[2], M. Kasai[2], A. Suzuki[1], T. Kim[1], T. Gamo[1] and H. Obata[1] ([1]AORI, Univ. Tokyo, [2]Meteorological College)

1E09 河口域および河川における白金の分布と挙動

○鈴木 麻彩実 小畑 元 蒲生 俊敬（東大・大気海洋研）

1. はじめに

白金 (Pt) の地殻中での存在量は 0.01 mg/kg と低いが、現在では自動車触媒や抗がん剤など様々な分野で利用されているため、都市域を中心に環境中への白金放出量の増加傾向が指摘されている。淡水域の水圏環境における白金濃度は近年増加傾向にあると言われているが、確からしい結果が得られたのは最近になってからである。

本研究では、東京近郊および人為的汚染が比較的少ないと考えられる岩手県大槌湾において水試料を採取して白金を測定し、その挙動を比較することにより、白金の循環過程を解明する。

2. 実験方法

分析に用いた河川・河口域の水試料は、東京都多摩川、および岩手県大槌湾において採取した。採水にはクリーン洗浄した手付きビーカーを用い、孔径 0.2 ㎛のポリサルフォン製カプセルフィルター (Acropak, PALL) によりろ過を行った。

白金の測定は陰イオン交換樹脂カラムを用いた濃縮分離法を使用した。陰イオン交換樹脂 (AG-1 X8) を充填したテフロン製のカラムに、0.5 M 塩酸酸性にした水試料をペリスタポンプによって通過させ白金を濃縮する。0.05 M 塩酸と Milli-Q 水により海塩を除去した後、溶離液 (5 M $HClO_4$ + 5 M HNO_3) で白金を溶離する。溶離液を蒸発させ、白金を 5% HCl 1.5ml に溶かし、四重極型 ICP 質量分析計 (ICP-MS) で測定する。定量には同位体希釈分析法を用いた。

3. 結果と考察

岩手県大槌湾に流入する河川水中の白金濃度は検出限界以下(<0.015 pmol/L)となり、陸上での人為的影響を受けずに湾内に流れ込んでいることがわかった。一方、東京の多摩川では、上流では濃度が低く(0.07~0.40 pmol/L)、雨水(0.12~0.62 pmol/L)と同じ程度の濃度であったが、下流では急激に濃度が上昇し(1.25~4.65 pmol/L)、人為的影響が示唆された。大槌湾の河口域では 0.26~0.55 pmol/L の値を示し、湾内で塩分の上昇に伴って一時的に濃度が上昇する傾向が見られた。観測の結果から、河川水中で粒子態の $Pt(OH)_2$ として存在する白金が溶存態の $PtCl_5(OH)^{2-}$ へ変化する反応速度は遅いと考えられた。さらに、湾内からの白金の付加量は、東京湾では 2.9 (μmol/s)、大槌湾では 0.07 (μmol/s)と見積もられた。湾内への全白金流入量に対するその割合は、東京湾では 70 %、大槌湾では 100 %と計算され、河口域では様々な白金の供給プロセスが存在することが確認された。

Distributions and geochemical cycles of platinum in the estuarine and river waters

*Asami Suzuki, Hajime Obata, and Toshitaka Gamo (Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo)

1E10

東シナ海表層水の Ba/Ca 比と塩分の関係

○小平智弘[1]，堀川恵司[1]，脇坂恵都子[1]，張勁[1]，村山雅史[2]

（[1]富山大，[2]高知大）

近年，浮遊性有孔虫殻の Ba/Ca 比が新たな過去の海洋表塩分プロキシとしてその有用性について議論されている（例えば，Lea and Spero, 1994; Hönisch et al., 2011）。このプロキシの利点として，浮遊性有孔虫が生育時に取り込む Ba^{2+}は，海水の[Ba^{2+}]にのみ依存し，種に関わらず一定の分配係数を持つ（D_{Ba} = 0.15）ことと，水温や塩分，pH，アルカリニティなどの二次的な影響を受けないという点である。一方で浮遊性有孔虫の Ba/Ca 比から過去の表層塩分を推定するためには，対象とする海域における現在での海水の Ba/Ca 比‐塩分関係式が必要になる。加えて対象とする沿岸，縁辺域の河川水がシングルソースであることが条件であり，高[Ba^{2+}]の河川水と低[Ba^{2+}]の海水の 2 成分混合で近似されるような海域でなければ，適応が難しい。太平洋北西部に位置する東シナ海は淡水の約 90%が長江を由来とすることが知られている（Bredy et al., 1985;Chen et al., 1994;Yanagi et al., 1994）。そこで本研究では，東シナ海における浮遊性有孔虫の Ba/Ca 比-古塩分プロキシの有用性について検討した。

本研究では，2013 年夏季の KH-13-4 次航海（白鳳丸），2015 年夏季の KS-15-6 次航海（新青丸）において黄海・東シナ海で表層海水試料（≥100m）及び，表層堆積物試料を採取した。海水試料は採取後すぐに 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過し，ICP-MS（HP4500）で分析した。分析期間中の Ba/Ca 比の分析精度は 0.9%であった

2013 年夏季においては，東シナ海表層海水の Ba/Ca 比と塩分の間には強い相関が見られたが，黄海と東シナ海では異なる傾向を示した。黄海表層は東シナ海に比べ，[Ba^{2+}]が高く東シナ海とは異なるバリウムに富んだ淡水のソースが存在していることが考えられる。本研究では特に強い相関がみられた東シナ海東部（沖縄トラフ域周辺）の表層において Ba/Ca 比‐塩分関係式を構築した : Ba/Ca (μmol/mol) = 36.0－0.95×Salinity (r^2 = 0.87, 0－30 m, 33‐34.5 psu)。

現時点で 2015 年夏季の海水試料は分析できていないが，本発表の際には海水の[Ba^{2+}]の経年変化，表層堆積物の浮遊性有孔虫殻 Ba/Ca 比の分析結果についても報告する

A relationship between seawater Ba/Ca ratio and salinity in surfac waters in the East China Sea

*T. Kodaira[1], K. Horikawa[1], E. Wakisaka[1], J. Zhang[1], M. Murayama[2] ([1] University of Toyama, [2]AIST, [3]University of Kochi)

1E11

浮遊性有孔虫の酸素同位体を用いた海水温復元：生息水深の季節変化や vital effect は同位体比にどのような影響を与えるか?

○大澤里美[1]、黒柳あずみ[2]、鈴木淳[3]、川幡穂高[1]
（[1]東京大学、[2]東北大学、[3]産業技術総合研究所）

今日、浮遊性有孔虫の殻中の $\delta^{18}O$ を用いた海水温の復元は、広く用いられているにもかかわらず、$\delta^{18}O$ から海水温を復元する方法の評価は不十分である。例えば、有孔虫の生息水深の季節変化や、個々の有孔虫の大きさ（size effect）が $\delta^{18}O$ に与える影響についてはよく分かっていない。また有孔虫の種によって異なる、炭酸塩形成時に生体内で起きうる同位体分別（vital effect）が、十分にキャリブレーションに反映されているのかについても評価する必要がある。そこで本研究では、現生のセジメントトラップから得られた各種有孔虫の殻中の $\delta^{18}O$ を用いて、そこから推定される海水温と、実測値の海水温を比較することで、従来の復元手法を評価した。サンプルは北海道沿岸の太平洋域で、水深 3000m から採取された *Neogloboquadrina pachyderma* と *Globigerina bulloides* を用いた。

有孔虫の $\delta^{18}O$ は、夏季に小さく冬季に大きい値となった。また、調査 1 年目の有孔虫の $\delta^{18}O$ 平均値は 1.20、2 年目は 1.57 と、1 年目よりも 2 年目の方が大きくなる傾向が見られた。しかしこれについては、1 年目にエル・ニーニョ現象が確認されており、エル・ニーニョ現象が有孔虫の生態に影響を与えた可能性が疑われる。さらに size effect が $\delta^{18}O$ 与える影響については、大きい有孔虫の方が小さい有孔虫よりも $\delta^{18}O$ の変動幅が大きいことが分かった。特に夏季は大きい有孔虫の方は $\delta^{18}O$ が大きい値となり、冬季は両者の差異は見受けられない。このことは、夏季には大きいサイズの有孔虫が比較的水温の低い海洋深層に生息していることを示唆する。一方、冬季には表層水が冷却され、密度が増すことで鉛直混合が活発化されるため、生息水深による $\delta^{18}O$ の差異が小さくなったことを反映していると考えられる。また、炭酸塩形成時に生体内で起きていると考えられている同位体分別である vital effect も考慮し、有孔虫の殻中の $\delta^{18}O$ を用いた従来の海水温の復元する方法の精密性を評価した。*N. pachyderma* と *G. bulloides* は夏季で $\delta^{18}O$ の差が大きく、冬はあまり変わらないことが分かった。

Evaluation of SST reconstruction based on oxygen isotope of planktonic foraminifera: impact of seasonal habitat variation or vital effect on the isotopic record

*S. Osawa[1], A. Kuroyanagi[2], A. Suzuki[3], and H. Kawahata[1] ([1]The University of Tokyo, [2]Tohoku University, [3]National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

1E12 北部北太平洋における親生物元素および微量金属元素の堆積過程

○南　秀樹[1]、高松将輝[1]、鈴木麻彩実[2]、小畑　元[2]、中口　譲[3]
([1]東海大・生物、[2]東大･大気海洋研[2]、[3]近畿大･理工)

【はじめに】海洋に存在する微量金属元素は表層の生物によって粒子化されて沈降し，溶解，吸着，再懸濁を繰り返しながら海底境界層へ運ばれる。海水-堆積物境界層における物質の移動および循環過程については，海底に堆積する有機物量に大きく依存し，海底の酸化還元環境の変化が金属元素の堆積過程にも大きな影響を与える。そのため，海洋における物質の移動，循環過程を明らかにするためには，海底の酸化還元環境を明らかにし，堆積物中の有機物や金属元素の分布および挙動を明らかにすることが不可欠である。また，堆積物中における親生物元素や金属元素の存在量，存在比，同位体組成およびそれらの続成過程などの研究は古海洋環境を推定するためのプロキシ（代替指標）となることが知られている。生物活性微量金属元素（Fe、Mn、Cu、Zn、Ba など）の堆積物中での現在の挙動を明らかにし，生物生産のプロキシである有機態炭素（TOC），炭酸カルシウム（$CaCO_3$），オパール（Opal:Biogenic-Si）などのデータと共に解析することにより，北部北太平洋の深海底の海底環境や微量金属元素を用いた古環境復元についての情報を得ることを目的とする。

【試料採取および分析方法】堆積物試料は 2012 年 8 月から 10 月に行われた JAMSTEC(独立行政法人海洋研究開発機構)所有の白鳳丸 KH-12-4 次航海においてマルチプルコアラーを使用して採取した。採取した堆積物試料は船上で 0.5～1.0cm 毎にカットし，窒素充填したグローブボックス内で間隙水を抽出した。堆積物試料は実験室に持ち帰った後，脱塩処理などの前処理を行い，乾燥粉末試料とした。堆積物中の全炭素および全窒素は CHN コーダを用いて測定した。Opal は炭酸ナトリウムを用いて抽出し，Al を同時定量することで粘土鉱物の影響を補正して定量した。金属元素は硝酸，過塩素酸，フッ化水素酸の混酸で全溶解（Total）したものと，6%酢酸で抽出した酢酸溶出フラクション（HOAc）および 6%酢酸と塩酸ヒドロキシルアミンで選択溶解した還元剤溶出フラクション（Reducible）を，ICP 発光分析装置または ICP 質量分析装置を用いて分析した。

【結果および考察】表層堆積物中の Opal 含有量は BD-6 で 24%と最も高含有量を示し，西部亜寒帯北太平洋から東に向かって減少する傾向を示した。有機物堆積の指標となる TOC 含有量は BD-21 で 1.76%と最も高含有量を示し，日本海溝から西部亜寒帯北太平洋の BD-4～BD-6 と，熱水域のファンデーフカ海嶺周辺の BD-20～BD-22 までが高含有量となる傾向を示した。BD-1 から BD-16 までの Total-Mn/Ti 比は西側で高い値を示し，東にいくにつれて低くなる傾向を示した。この傾向は Cu/Ti，Ni/Ti，Ba/Ti 比でもみられ，Mn 酸化物と微量元素の関係が明確となった。また，これらの元素と Opal には正の相関がみられ，Opal と共に堆積していることも明らかとなり生物生産の環境プロキシとしてこれらの金属元素が活用できる可能性を見出した。また，堆積物中の Ba の含有量を使用して海洋表層のエクスポート生産などを算出することを試みた。

Sedimentary processes of biophile elements and trace metals in the Northern part of the North Pacific. *H. Minami[1], M. Takamatsu[1], A. Suzuki[2], H. Obata[2] and Y. Nakaguchi[3] ([1]Tokai Univ., Biol. Sci., [2]Univ. Tokyo, Atom. Ocean. Res. Inst., [3]Kinki Univ., Sci. Engineer.)

1E13 日本海における生物活性微量金属の分布および輪廻挙動に関する研究

○鈴木 博貴[1]、中西 亮介[2]、坂本 敦史[2]、下里 義泰[2]、中口 譲[2]、南 知晴[3]、宗林 由樹[3]
([1]近畿大院・総合理工、[2]近畿大・理工、[3]京都大・化研)

＜はじめに＞

海水は地球上のすべての元素を含んでおり、主要元素が海洋に均一に分布するのに対し、微量元素の濃度と分布は海洋と地殻および大気との境界での物質収支(河川、大気塵、熱水活動など)や海水の循環、化学反応、生物活動などの影響を受け様々に変化している。微量元素の中で生物にとって必須性又は毒性の高い元素を生物活性微量金属（bioactive trace metals）と呼んでいる。生物活性微量金属は様々な形態で海水中に存在し、それによって化学反応性や生物に対する効果が異なる。そのため海洋学における海水・物質循環のトレーサー、生物地球化学における海洋生物の微量栄養塩および古海洋のプロクシとして重要である。特に Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb などの微量元素は国際共同観測計画 GEOTRACES においてキーパラメータに選ばれている。そこで本研究では日本海での生物活性微量金属の存在状態について調べ、その分布と挙動について検討する。

＜実験方法＞

分析に用いた海水試料は学術研究船白鳳丸 KH-10-02 次研究航海(2010/6/11~2010/7/23)において日本海およびオホーツク海で採取した。採水にはクリーン洗浄した X 型ニスキン採水器を用いた。試料の一部は未ろ過のまま塩酸を添加した。孔径 0.2 μm のフィルターにより船上でろ過し、塩酸を添加した。これらの試料を用いて溶存態と全可溶態の濃度を求めた。微量元素は、NOBIAS Chelate-PA1(日立ハイテクノロジーズ)を用いた自動固相抽出装置 SPE-100(平沼産業)により分離濃縮し、高分解能 ICP 質量分析装置(Thermo Scientific)にて検量線法で測定を行った。

＜結果と考察＞

Al, Fe, Mn, Co については、全可溶態と溶存態生物活性微量金属に有意な差が認められた。Al, Fe は、大西洋や太平洋など一般的にはスキャベンジ型の濃度分布をとるが、日本海においては深度と共に濃度が増加する傾向にあるリサイクル型であった。深層において濃度が増加している理由としては、海底、生物遺骸からの溶出や巻上げによるコロイド粒子が原因と考えられる。今後さらに考察を加え、発表の際には他の元素についても説明する予定である。

Studies on the distributions and geochemical cycles of bioactive trace metals in the Japan Sea

*H. Suzuki[1], R. Nakanishi[2], A. Sakamoto[2], Y. Shimosato[2], Y. Nakaguchi[2], T. Minami[3], Y. Sorin[3]
([1]Grad. School of Sci. & Eng., Kinki Univ., [2]School of Sci. & Eng., Kinki Univ., [3]Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.)

1E14　凝固点降下度の計算―NaCl(aq)と KCl(aq)について

○澁江靖弘
（兵庫教育大学）

【はじめに】　Lewis 達[1]は電解質水溶液の凝固点降下度を 0°C における水溶液の浸透係数や水の部分モル相対エンタルピーとその温度に関する微分係数，純水中での氷の融解熱と相変化に伴う定圧熱容量の変化量などを用いて，凝固点降下度を質量モル濃度から計算する式を与えた。その後，Lewis 達の計算式を電解質水溶液に適用した報告がいくつか行われている[2–5]。Lewis 達の式は 0°C における水溶液の性質を低温側に外挿して凝固点降下度を計算するものであり，あくまでも外挿式にすぎない。さらに，0°C における水溶液の熱的性質に関する測定報告が少ない。このため，0°C における値を 25°C など高温領域での測定値から求めることが行われている[1–3]。本講演でも同様に行う。そして, NaCl(aq)と KCl(aq)に Lewis 達の計算式を適用して求めた計算値と測定値とを比較した結果を示す。

【NaCl(aq)】　塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下度を測定した報告と Pitzer et al. [6]が与えた浸透係数や熱的性質の計算式から求めた凝固点降下度の計算値を比較した結果は次の通りである。3.5 mol/kg まで凝固点降下度の計算値は測定値と±0.2 K 以内で一致する。測定報告間の食い違いの大部分は 3.5 mol/kg まで 0.2 K 程度であるので，計算値は測定値とよく一致していると言える。3.5 mol/kg を超えると凝固点降下度の計算値は系統的に測定値より大きくなる。

【KCl(aq)】　塩化カリウム水溶液の凝固点降下度を測定した報告と Pabalan and Pitzer [7]が与えた浸透係数や熱的性質の計算式から求めた凝固点降下度の計算値を比較した結果は次の通りである。Hall et al. [8]が与えた共融点の組成(3.26 mol/kg)まで凝固点降下度の計算値は測定値と−0.12 K から+0.04 K の範囲内で一致する。なお，Rodebush[9]が求めた凝固点降下度の値は Hall et al. [8]が求めた値に比べて高濃度領域で大きくなるので，ここでは Rodebush[9]が求めた値を使用していない。

【文献】[1] Lewis, G. N., Randall, M., Pitzer, K. S. & Brewer (1961)　Thermodynamics.　2nd edition.　[2] Staples, B. R. & Nuttall, R. L. (1977)　J. Phys. Chem. Ref. Data, **6**, 385.　[3] Goldberg, R. N. & Nuttall, R. L. (1978)　J. Phys. Chem. Ref. Data, **7**, 263.　[4] Ge, X. & Wang, X. (2009)　Ind. Eng. Chem. Res., **48**, 2229.　[5] Ge, X. & Wang, X. (2009)　J. Soln. Chem., **38**, 1097.　[6] Pitzer, K. S., Peiper, J. C. & Busey, R. H. (1984)　J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 1.　[7] Pabalan, R. T. & Pitzer, K. S. (1988)　J. Chem. Eng. Data, **33**, 354.　[8] Hall, D. L., Sterner, S. M. & Bodnar, R. J. (1988)　Econ. Geol., **83**, 197.　[9] Rodebush, W. H. (1918)　J. Am. Chem. Soc., **40**, 1204.

（注）紙数の都合で測定報告の大部分を文献欄に含めていない。また，Lewis 達の計算式を http://www.hyogo-u.ac.jp/sci/yshibue/solution.html 内の PDF で解説している。

Calculation of freezing point depressions for aqueous solutions of NaCl and KCl

*Y. Shibue (Hyogo University of Teacher Education)

1E15 炭酸塩に関する希土類元素分配要因解明に向けた希土類炭酸塩の溶解度積の測定

○岸部克也、寺門靖高
（神戸大学大学院人間発達環境学研究科）

炭酸カルシウムを主成分とする石灰岩，サンゴ骨格中の希土類元素濃度からは，それらが形成された当時の海水の情報を読み取ることができる可能性がある．過去の海水中の希土類元素濃度を推定する際に必要となる海水－炭酸カルシウム間の分配係数は，希土類炭酸塩の溶解度積と関係すると考えられ，この関係性は，炭酸カルシウム中への希土類元素取り込みの機構やそれを支配する要因を解明する手がかりになる可能性がある．しかしながら，希土類炭酸塩の溶解度積を報告している論文は少ないうえに，溶解度積には文献間で約 10～1000 倍の差が見受けられる [1, 2]．本研究では，新たに希土類炭酸塩の溶解度積を測定した．

購入および合成した希土類炭酸塩の飽和溶液中の希土類元素濃度を同位体希釈質量分析法で測定し，グラン・プロット法によるアルカリ度とガラス電極法による pH の測定から炭酸イオン濃度を計算し，溶解度積を求めた．また，用いた希土類炭酸塩の化学組成を求め，結晶性を X 線回折法，形状や表面の様子を走査型電子顕微鏡で調べた．

測定した希土類炭酸塩の溶解度積は先行研究 [1, 2] のデータよりも小さく，軽希土(La, Nd 等)から重希土(Er, Yb 等)にかけて滑らかに上昇する傾向が見出された(Fig. 1)．市販および合成の La 炭酸塩の化学組成はほぼ $REE : CO_3 = 2 : 3$ であったが，市販の Nd と Er の炭酸塩および合成した Yb 炭酸塩の化学組成は $REE : CO_3 = 2 : 2$ になっており，市販の Gd 炭酸塩のように $REE : CO_3 = 2 : 2.7$ になっている炭酸塩も存在した．また，市販の Nd 炭酸塩は他の炭酸塩と比べて特異な形状をしていたため，溶解度積は化学組成や結晶性の有無よりも溶液と平衡になった後の結晶の形状に影響する可能性が考えられる．

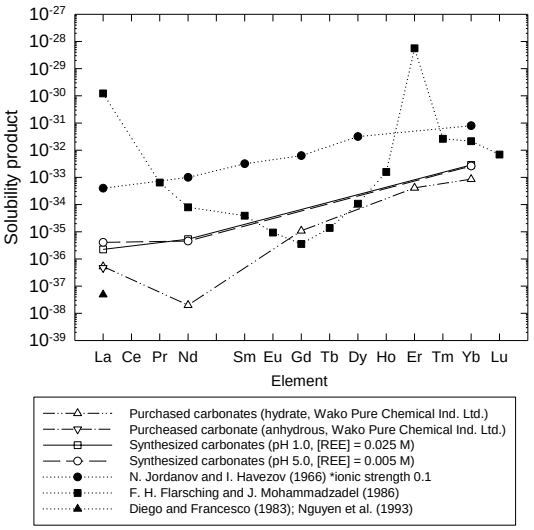

Fig. 1　希土類炭酸塩の溶解度積(イオン強度 0)

[1] Jordanov, N.; Havezov, I. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **1966**, *347*, 101–106.

[2] Firsching, F. H.; Mohammadzadel, J. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31* (1), 40–42.

Determination of solubility products of rare earth carbonates in relevance to rare earth element partitioning into carbonates

*K. Kishibe and Y. Terakado (Kobe Univ.)

1E16 凝集に支配される珪藻ケイ酸殻の溶解速度論による溶存ケイ酸濃度極大深度の説明

○西野　博隆、赤木　右
（九州大理　地球惑星科学）

【はじめに】

ケイ酸の鉛直分布は単調に増加せず、濃度極大を持つ傾向がある。しかし、濃度極大をもたらす要因について定量的な説明は与えられていない。近年、珪藻凝集体の沈降粒子の溶解について、その溶解速度は凝集体の表面積と沈降速度のみに依存することが報告された(Akagi, 2013)。凝集体の表面積と沈降速度は共に凝集体の大きさに依存する。本研究では珪藻凝集体の大きさが珪藻の生産性の大きさに依存すると仮定し、珪藻凝集体の沈降粒子の沈降と溶解の速度がケイ酸鉛直分布に現れる濃度極大の深度を決定するのではないかと考え、海洋の鉛直方向の拡散を模した一次元拡散モデルを用い、海水柱のケイ酸濃度の極大値とその深度との関係を調査した。

【手法】

海洋におけるケイ酸の鉛直方向の移動を表すための一次元拡散モデルと珪藻凝集体の沈降・溶解を表す式を組み合わせたモデルを用いケイ酸鉛直分布を再現した。本研究では系へのケイ酸の流出入は無いものとし、ケイ酸の鉛直方向の移動はすべて渦拡散でもたらされ、その拡散の程度は密度跳躍層を除き一様であるとした。また、拡散によって表層へともたらされたケイ酸はすべて珪藻に利用され、凝集体として沈降するものとした。

【結果】

1)珪藻凝集体の溶解速度定数、2)海水柱のケイ酸総量を変化させて計算した結果、1)について溶解速度定数を大きくするとより浅いところに濃度極大が現れ、小さくすると深いところに濃度極大が現れた。2)についてはケイ酸の総量が多くなるほど濃度極大の現れる深度が大きくなった。ケイ酸の総量と濃度極大の深度の関係は観測された関係をよく再現した。

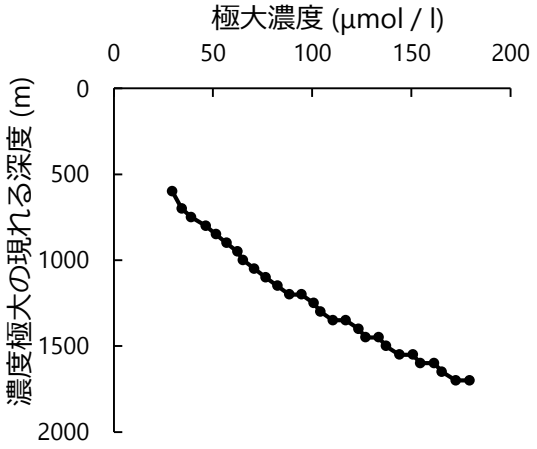

図 ケイ酸総量を変化させた時の極大濃度とそれが現れる深度との関係の一例

Explanation on depth of maximum silicic acid concentration in terms of aggregation-controlled dissolution kinetics of diatom frustules.

*H. Nishino and T. Akagi (Faculty of Science, Kyushu University.)

1E17

沿岸海域における珪藻ブルーム後の有機物分解に伴う有機ヨウ素ガスの発生と大気への供給

○清水悠作[1]、大木淳之[2]、久万健志[2]、大西広二[2]、亀井佳彦[3]、小林直人[3]

（[1]北海道大学大学院水産科学院、[2]北海道大学大学院水産科学研究院、[3]北海道大学水産学部）

海水中ヨウ素の大部分が無機ヨウ素として溶存しており、微生物の作用により有機化し、一部は揮発性有機ヨウ素化合物（volatile organoiodine compound : VOI）として存在する。VOI には CH_2I_2、CH_2ClI、CH_3I、C_2H_5I などがあり、これらが大気へヨウ素を供給するキャリアーとして機能する。大気中でヨウ素原子はオゾンを触媒的に破壊するため、海洋からの VOI 供給の時空間的な特徴を捉える必要がある。そこで、本研究では、北海道噴火湾で VOI のモニタリングを行い、生物生産性や有機物分解との関係を調べた。

2012 年 3 月から 2014 年 12 月の隔月に、噴火湾海盆域（水深 90 m）で、CTD-RMS 観測にて表層から底層まで 10 層の海水を採取した。海水中 VOI（CH_2I_2、CH_2ClI、CH_3I、C_2H_5I）濃度をパージ&トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析法、クロロフィル-*a* 濃度を蛍光法、栄養塩濃度を比色法で測定した。

各年とも、春季（3-4 月）にクロロフィル-*a* 濃度が増加しており、植物プランクトンの春季ブルームが確認された。VOI 濃度はブルーム終了後の 5 月以降に急激に増加し始め、6 月から 7 月に年間ピークに達した。ピーク深度は VOI 成分により異なり、CH_2I_2 は亜表層でピークがみられ（図 1a）、C_2H_5I は底層でピークがみられた（図 1b）。このようなピーク深度の違いは、生成メカニズムの違いを示していると考えられる。栄養塩の鉛直分布が、C_2H_5I と同様に表層で低く底層で高かったため（図 1c）、底層での有機物分解に伴う栄養塩再生と同様のプロセスで C_2H_5I が生成されることが考えられる。こうした海水中 VOI の生成メカニズムの違いは、大気への放出特性にも反映される。

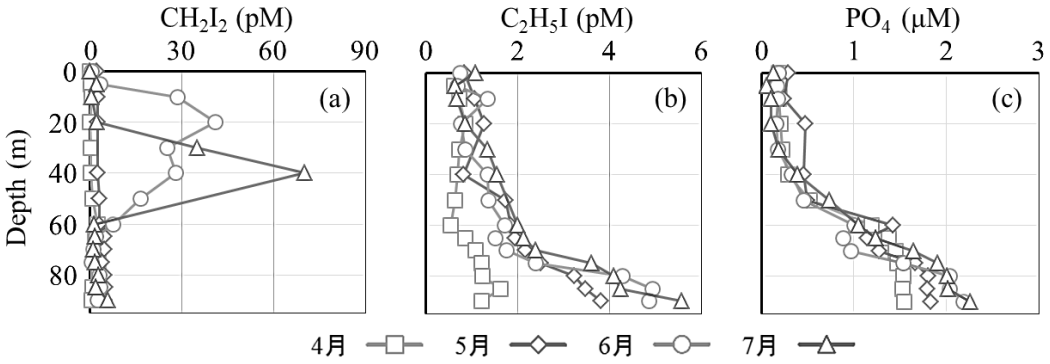

図1：2014年4-7月のCH_2I_2とC_2H_5IとPO_4の濃度鉛直分布

Production and sea-to-air flux of organic iodine gases associated with degradation of organic matter after diatom bloom in coastal sea area

*Y. Shimizu[1], A.Ooki[1], K. Kuma[1], H. Onishi[1], Y. Kamei[2], N. Kobayashi[2] ([1]Graduate School of Fisheries Sciences, Hokkaido Univ., [2]Faculty of Fisheries Sciences, Hokkaido Univ.)

1E18 海洋生態系－同位体分子種モデルを用いた西部北太平洋における N_2O 生成プロセスの解明

○吉川知里[1]、笹井義一[1]、本多牧生[1]、眞壁明子[1]、豊田栄[2]、吉田尚弘[2]、小川奈々子[1]、大河内直彦[1]
（[1]海洋研究開発機構、[2]東京工業大学）

一酸化二窒素（N_2O）は、自身が主要な温室効果ガスであるとともに、成層圏に輸送されると光酸化反応を経てオゾン層の破壊に関与する。このことから、N_2O の収支や変動要因の理解は、地球温暖化対策やオゾン層保護において重要な研究課題であると考えられている。海洋は総排出量の 21%を占める重要な排出源である。海洋における主な N_2O 生成過程は硝化と硝化菌脱窒・脱窒であり、主な消滅過程は脱窒である。いずれも生物活動に深いかかわりを持つため、海洋からの N_2O 排出フラックスは時空間的不均一性が極めて高い。このため、フラックスの直接観測以外にも、溶存 O_2 濃度をもとにした推定、海洋 N_2O 循環モデリング、インバースモデルによる逆推定など、様々な手法が試みられてきたが、1.8-9.4 TgN yr^{-1} と未だに大きな幅を持つ（IPCC, 2013）。

これまでの海洋 N_2O モデルでは、溶存 O_2 と N_2O の逆相関関係をもとに作られた経験式と、モデルで予報した O_2 濃度から、間接的に N_2O 濃度が予報され、現在や将来の N_2O 排出量が見積もられてきた。しかし、実際の海洋における硝化と脱窒は、全く異なるメカニズムで N_2O と O_2 濃度が変化する。O_2 は有機物分解時に消費されるが N_2O は有機物分解後の硝化や硝化菌脱窒で生成する。また、水塊・堆積物中などにおいて O_2 が欠乏すると酸化剤として硝酸が消費される脱窒が起こり、その一部は N_2O として放出される。このため、将来予測モデルの不確定性低減には、N_2O 生成過程を陽に扱った海洋 N_2O モデルの開発が必要不可欠である。そこで本研究は、濃度情報のみから判別することが困難な N_2O 生成プロセスを、N_2O 関連物質の窒素同位体比や同位体分子種比を測定することでその全体像を把握し、各生成プロセスを陽に扱った海洋 N_2O モデルを構築することを目的としている。

本発表では、モデル開発の第一段階として、好気的外洋域である西部北太平洋の亜寒帯と亜熱帯の定点（K2: 47N,160E・S1: 30N, 145E）へ海洋生態系－同位体分子種モデルを適用した結果を報告する。モデルは濃度・同位体比・同位体分子種比ともに観測値を概ね再現でき、同モデルによる年平均 N_2O 放出量は、K2 で 32 mgN/m^2/yr、S1 で 3 mgN/m^2/yr と見積もられた。また、モデルと各種同位体比分析の結果との比較から、K2 では主に硝化によって、S1 では硝化と硝化菌脱窒によって N_2O が生成されていることが示唆された。

Insight into nitrous oxide production processes in the western North Pacific based on a marine ecosystem isotopomer model

*C. Yoshikawa[1], Y. Sasai[1], MC. Honda[1], A. Makabe[1], S. Toyoda[2], N. Yoshida[2], NO. Ogawa[1] and N. Ohkouchi[2] ([1]JAMSTEC, [2]Tokyo Tech.)

1E19

南大洋における深層循環の回復と全球的な深層溶存酸素の回復：GCM を用いた長期(2000 年)温暖化実験

○山本彬友[1]、阿部彩子[1]、重光雅仁[2]、岡顕[1]、高橋邦生[2]、大垣内るみ[2]、山中康裕[3]
([1]東大大気海洋研、[2]海洋研究開発機構、[3]北大院地球環境)

【背景】

地球温暖化による海水温上昇と成層化，深層循環の弱化は海洋中の溶存酸素を全球的に減少させると考えられており，海洋生態系や物質循環への影響が懸念されている．数値モデルを用いた先行研究では，今世紀中に人為起源 CO_2 の放出が止まったとしても，深層水の遅い turnover の為に酸素濃度は 1000 年以上減少し続け，全球平均濃度は 30%程度減少すると予想されている．このような長期的な酸素濃度の変動は深層循環の応答に大きく依存するが，先行研究では積分期間が長い為に簡略化モデルを用いているため，深層循環の応答と溶存酸素濃度の変化について不確実性が大きいと考えられる．

【研究手法】

本研究では，より現実的な海洋循環を表現する GCM(MIROC 3.2)を用いて温暖化実験(2，4 倍 CO_2 実験)を 2000 年積分した．また溶存酸素濃度の変化は，3 次元 offline 海洋物質循環モデルに上記の GCM で計算された海洋物理場を与えて計算した．これらの手法は，長期的な溶存酸素の変化についてより信頼度の高い結果を提供すると期待される．

【結果】

最初の 500 年では，海水温上昇と成層化により溶存酸素は全球的に減少し，CMIP5 などの先行研究や一般的な予測と同じ結果になった．しかしその後，表層の酸素減少と AMOC の減少は続いているにも関わらず，中深層の酸素濃度は全球的に回復し，最終的に全球平均の酸素濃度は産業革命前の濃度よりも高くなった(図)．この酸素回復はウェッデル海における深層対流が一時的に停止した後に回復することで，深層に酸素が送り込まれた為に引き起こされることが分かった．GCM を長期積分することで，南大洋の海洋循環の変化が，百年スケールの酸素減少とは反対の千年スケールの酸素回復を引き起こす可能性が示された．

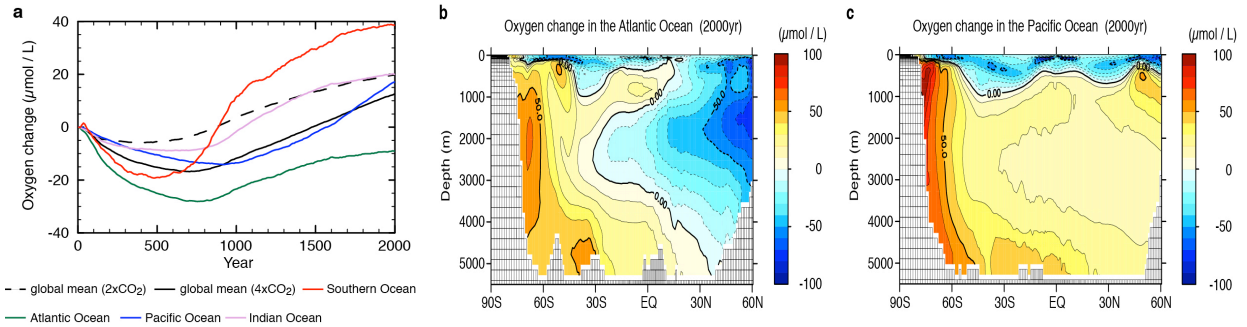

図: (a)酸素変化量の時系列, (b-c)4 倍 CO_2 実験の 2000 年後における大西洋と太平洋での酸素変化量.

Enhanced deep ocean ventilation and global deep ocean oxygenation with global warming

*A. Yamamoto[1], A. Abe-Ouchi[1], M. Shigemitsu[2], A. Oka[1], K. Takahashi[2], R. Ohgaito[2] and Y. Yamanaka[3] ([1]Univ. Tokyo, [2]JAMSTEC, [3]Hokkaido Univ.)

1E20 環境中の松葉の ^{14}C 濃度経年変動と Suess 効果

中村俊夫[1]，太田友子[1]
([1]名大年測セ)

１．はじめに

名古屋大学では 1983 年から,大学周辺大気の自動車排気ガス等による汚染の程度や状況を調査する目的として，名古屋大学東山キャンパス内の松葉を採集しその ^{14}C 濃度経年変動を調査してきた．松の木などの常緑樹木は，4 月になって一斉に芽吹き新葉片を形成して光合成を行いながら生長する。従って，新芽の松葉を避けて，その前の 1 年間に生育した松葉が明確に選別できる。これらの松葉は，前年の 4 月頃から，秋頃に生長が終わるまでの間に大気中の CO_2 を光合成で固定したもので，葉片の生長期間内の平均的な大気 $^{14}CO_2$ 濃度を示していると考えられる。本研究では，1983 年以降に形成された松葉の ^{14}C 濃度を比較して，経年変化や松の生育場所による ^{14}C 濃度の違いなどを検討する．

２．一年生植物試料の採取と ^{14}C 測定

名古屋大学東山キャンパス構内では，毎年ほぼ定位置から松葉など植物葉片の前年生育部（その前の年の一年間に，生長して形成されたもの）を，4 月～6 月にかけて，新葉が完成しないうちに採取した。また，様々な事由で海外出張を行った際に，都市部や自然環境に近いところで，松葉を採取した。これらの試料は，冷凍庫に保存し，ほぼ半年以内に試料調製を実施して，^{14}C 測定を行った。

採取した葉片試料は，排気ガスによる油汚れを除去するためにアセトン洗浄を数日かけて行い，1.2 規定塩酸，1.2 規定水酸化ナトリウム，1.2 規定塩酸の順で化学洗浄し,蒸留水で塩酸分を洗い落としたあと乾燥した。乾燥試料を石英管中で燃焼して CO_2 を回収し，それを水素還元法で，鉄触媒表面にグラファイトを合成し，名古屋大学のタンデトロン加速器質量分析計を用いて ^{14}C 濃度を測定した。

３．^{14}C 測定結果及び考察

大学構内のほぼ定位置で採取した松葉の ^{14}C 濃度は，大気中 CO_2 を直接採取して測定された ^{14}C 濃度と同様に,経年的に ^{14}C 濃度は減少した。大気中 CO_2 濃度の増加は，化石燃料の燃焼により生成された CO_2 による増加であるが，その増加傾向は，^{14}C 濃度の減少傾向と調和している。松葉の生育箇所による ^{14}C 濃度変動は，定性的に説明できる。都市部などで大気汚染が危惧される処では，化石燃料の消費が著しく，そこで生育した葉片は明らかに Suess 効果（化石燃料起源の ^{14}C を含まない CO_2 による ^{14}C 濃度の希釈効果）が大きいことが明確に示された。

Secular variation of ^{14}C contained in environmental pine needles and Suess effect

Toshio Nakamura[1] and Tomoko Ohta[1] ([1]Center for Chronological Res., Nagoya University)

1E21

海底下 CCS における漏洩 CO_2 の検知・モニタリング

○下島 公紀

（九州大学 I^2CNER）

大気中に増加し続ける二酸化炭素（CO_2）に対し、その放出量削減の有効な手段として、火力発電所等の集中発生源からの排ガスから CO_2 を回収し、地中あるいは海中に貯留する方法、すなわち CO_2 の回収・貯留（Carbon dioxide capture and storage ; CCS）が、CO_2 の「超大量削減技術」として注目されている。実海域での海底下 CCS はノルウェーの Sleipner サイトで 1996 年から実施されている。国内では浅海域海底下地層貯留プロジェクトが経済産業省により推進されており、2020 年の実用化を目指した海域実証試験が 2016 年から苫小牧沖で実施されることになっている。

しかし、海底下 CCS の問題点は、貯留した CO_2 の海底面からの漏洩である。CCS の安全・安心な運用に関しては、種々の法的な対応はもちろんのことであるが、CCS の実施のために、それ以上に重要になるのが社会的受容性であろう。CO_2 の貯留は念入りな地層調査に基づき、漏洩の確率がほとんどない地点で実施されるものの、漏洩の可能性がゼロでない危険性を、CO_2 放出量削減という恩恵とあわせて社会に受け入れてもらう必要がある。そのためには、CO_2 を貯留する地層構造の貯留性能評価手法の開発、貯留層内の CO_2 挙動解析などの貯留可能性のほかに、万が一、海洋中に漏洩した場合の CO_2 の検知・モニタリング手法の開発や、海洋中への CO_2 の移行（溶解や拡散）解析などの環境影響評価手法開発が不可欠となる。

これまで発表者は、海底熱水活動域でのナチュラルアナログによって、漏洩 CO_2 の検知・モニタリングを対象にした手法開発および、海洋中での CO_2 拡散挙動解明を行ってきた。これらの手法は、2012 年 5 月～9 月に英国スコットランドで実施された、人為的に漏出した CO_2 の物理的・化学的・生態学的環境影響評価実験（QICS : Quantifying and Monitoring Potential Ecosystem Impacts of Geological Carbon Storage）に適用された。リアルタイム長期モニタリングでは、CO_2 放出後は CO_2 放出地点近傍において周期的な pH 低下と pCO_2 上昇が認められ、CO_2 放出が潮汐の影響を受けていることが確認された。堆積物中の pH 計測では、堆積物中に放出された CO_2 が堆積物間隙水を介して海水中に供給されていることが確認された。AUV によるマッピング調査では、干潮時に放出地点近傍に広く拡散する低 pH プルームが検出され、この時の放出地点上の大気中にはパッチ状の高 CO_2 濃度が検出された。

発表では、QICS 実験の成果を踏まえ、今後に実施される海底下 CCS における CO_2 の漏洩検知およびモニタリングの手法について紹介する。

Detection and monitoring of CO_2 leakage in sub-seabed CCS

*K. Shitashima (I^2CNER, Kyushu University)