

— 2023 年度日本海洋学会岡田賞受賞記念論文 —

微量金属同位体比高精度分析法の開発とその海洋化学への応用*

高野 祥太郎†

要 旨

海洋においてニッケル、銅、亜鉛などの微量金属は、 $\text{pmol/kg} \sim \text{nmol/kg}$ の濃度でしか存在しないが、海洋生物にとって必須栄養素や毒素として働く。著者はこれまで、安定同位体比を用いた海水中微量金属の起源と生物地球化学循環プロセスの理解をテーマに研究を行ってきた。(i) 海水中ニッケル、銅、亜鉛同位体比の分析法を開発した。本法は、海水中ニッケル、銅、亜鉛の同位体比を一斉に分析できるため、観測で採取した海水試料から効率的にデータを得ることが可能となった。(ii) インド洋および太平洋における溶存態銅の濃度および同位体比分布を明らかにし、海洋における銅の生物地球化学循環を明らかにした。(iii) 東シナ海における溶存態ニッケル、銅、亜鉛の同位体比分布を明らかにし、陸域から東シナ海表層への微量金属の供給プロセスについて明らかにした。(iv) 南シナ海における沈降粒子中のニッケルと銅の同位体比分析によって、それらの粒子態微量金属の起源の推定を行った。

キーワード：微量元素，同位体比，分析法，起源解析，生物地球化学循環

1. はじめに

海洋において微量金属は、 $\text{pmol/kg} \sim \text{nmol/kg}$ の濃度でしか存在しないが、必須栄養素として海洋の一次生産の制限因子となる (Moore *et al.*, 2013)。東部太平洋赤道域、南極海、北太平洋亜寒帯域などの海域では、リン酸などの主要栄養塩が豊富にあるにもかかわらず、鉄の不足によって植物プランクトンの生長が抑制されていることがよく知られている。また、鉄に加えて、マンガン、

コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムなども植物プランクトンの制限因子となることが示唆されている (Saito *et al.*, 2008)。その一方で、微量金属は毒物として作用することも知られている (Quan *et al.*, 2016, Echeveste *et al.*, 2012)。人間活動によって海洋へ放出される人為起源微量金属 (銅、カドミウム、鉛など) の毒性によって、植物プランクトンの多様性と生産力が減少することも報告されている (Quan *et al.*, 2016, Paytan *et al.*, 2009)。

これらの微量金属は、生物活動、海水の物理循環、固体地球との相互作用などの生物地球化学的過程によって循環する (SCOR Working Group, 2007)。現代海洋における微量金属の循環を知ることで、海洋一次生産の仕組みや人為的汚染の生態系への影響などを評価できるほ

* 2023 年 12 月 19 日受領 2024 年 2 月 10 日受理
著作権：日本海洋学会，2024 年

† 京都大学化学研究所
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄官有地
e-mail : takano.shotaro.3r@kyoto-u.ac.jp

か、海底堆積物から過去の海洋環境を復元することが可能となる。これまで、海洋における微量金属の循環をその濃度分布から解明する取り組みがなされてきたが、濃度データのみで微量金属の複雑な循環を解明することは困難であった。

著者はこれまで、同位体比を用いた海洋環境における微量金属循環の解明をテーマに研究を行ってきた。微量金属の同位体比は、生物への取り込み、粒子への吸着などの生物地球化学的過程および製錬などの人為的過程で変化するため、環境中の微量金属の起源や循環を知る強力なトレーサーとなる (Wiederhold, 2015)。本稿では、微量金属同位体比分析法の開発およびその分析法を用いた海洋化学研究について紹介する。

2. 海水中溶存態ニッケル、銅、亜鉛同位体比分析法

重元素の同位体研究は、マルチコレクター型 ICP 質量分析装置 (MC-ICP-MS) の開発により加速した。MC-ICP-MS は、イオン化効率が良く、ほとんどの元素を測定できる。さらに試料の導入が容易であり、迅速かつ簡易な同位体比測定が可能である (平田, 1996)。しかし、海水試料を直接 MC-ICP-MS に導入して微量金属同位体比を測定することはできない。それは、MC-ICP-MS での同位体比測定に必要な濃度 (数百 nmol/kg 以上) に比べて海水中微量金属の濃度は低いため (数 nmol/kg 以下)、そして海水中の高濃度の塩によって同位体比測定が妨害されるためである。海水中微量金属の同位体比を精確に測定するためには、海水から微量金属を濃縮するとともに、海塩を除去する分離濃縮操作が必要である。

本研究では、エチレンジアミン三酢酸基を有する NOBIAS Chelate PA1 キレート樹脂 (Hitachi High-Tech-nologies) と第四級アンモニウム基を有する AG MP-1M 陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad) を用いて、海水中のニッケル、銅、亜鉛同位体比分析法を開発した。本法については、高野 (2024, 日本分析化学会「分析化学」に掲載予定) において詳しく解説するため、ここでは、その概要を述べるにとどめる。

NOBIAS Chelate PA1 樹脂を充填したカラムに pH を 4.6~4.9 に調節した海水試料を通液することで、海

水に溶けている溶存態ニッケル、銅、亜鉛を捕集する。0.1 mol/kg 硝酸アンモニウム溶液と超純水を通液して海塩をカラムから除去した後、1 mol/kg 硝酸を通液して、樹脂に捕集されたニッケル、銅、亜鉛を溶離する (Takano *et al.*, 2017)。この操作によって、海水中ニッケル、銅、亜鉛を 98% 以上の回収率で 100 倍以上に濃縮すると同時に海塩の主要元素であるナトリウム、マグネシウム、カルシウム、硫黄を 99.999% 以上除去することができる。

MC-ICP-MS でのニッケル、亜鉛、銅の同位体比測定において、これらの元素は互いに干渉しあう。また、NOBIAS Chelate PA1 樹脂カラム固相抽出でニッケル、亜鉛、銅とともに濃縮される鉄、チタンなども同位体比測定に干渉する (Takano *et al.*, 2021, Mason *et al.*, 2004)。そのため、NOBIAS Chelate PA1 樹脂カラムで抽出した試料を AG MP-1M 陰イオン交換樹脂カラムに導入し、試料中のニッケル、銅、亜鉛を相互に分離するとともに同位体比測定に干渉する元素を除去する。NOBIAS Chelate PA1 樹脂カラムを用いて抽出した試料溶液を蒸発乾固させ、残渣を 9 mol/kg 酢酸—3 mol/kg 塩酸混合液に再び溶解する。この溶液を陰イオン交換樹脂カラムに導入すると、銅と亜鉛は酢酸錯体として、陰イオン交換樹脂に吸着するが、ニッケルはほとんど吸着しない。試料を導入後、さらに 15 mol/kg 酢酸—0.7 mol/kg 塩酸を通液することでニッケルを回収する。次に 4 mol/kg 塩酸を通液することで銅を、1 mol/kg 硝酸を通液することで亜鉛を溶離する (Takano *et al.*, 2021)。この操作によってニッケル、銅、亜鉛をそれぞれの画分に 99% 以上の回収率で分離することができる。このように分離した試料を MC-ICP-MS に導入して測定することで、海水中ニッケル、銅、亜鉛同位体比を精確に分析することができる。

本法の利点は以下のとおりである。(i) 1 つの試料からニッケル、銅、亜鉛の同位体比を分析可能であり、試料を効率的に利用できる。(ii) わずか二段階の分離濃縮で分析可能であり、迅速かつ試薬消費量が少ない。(iii) ニッケル、銅、亜鉛の回収率が高く、海塩を高度に除去できるため、高精度な同位体比データが得られる。(iv) NOBIAS Chelate PA1 キレート固相抽出における脱塩溶液を変更することで、大気エアロゾル、海水中粒子、

堆積物などの試料も分析可能であり、汎用性が高い (Takano *et al.*, 2020, Takano *et al.*, 2021)。

3. 海洋における銅の生物地球化学循環に関する研究

開発した分析法を用いて海洋における溶存態銅の生物地球化学循環を明らかにした (Takano *et al.*, 2014)。詳細はすでに別の解説論文で述べたため (高野 2015, 高野 2018), ここではその概要を最近の研究と合わせて紹介する。銅は硝化, 脱窒を行う酵素, 電子伝達系のプラスチックアン, 酸素運搬のヘモシアニンなどに含まれ, 生物に必須な元素である一方, 銅の水和イオンは生物にとって有毒である (Morel *et al.*, 2003, Peers *et al.*, 2006)。海洋表層では, 溶存態銅は有機配位子によって強く錯形成されているため水和イオンは 10^{-14} mol/kg 程度である (Coale *et al.*, 1988, Moffett *et al.*, 2007)。本研究では, 太平洋, インド洋における銅濃度および同位体比の鉛直分布を明らかにした (Takano *et al.*, 2020, Takano *et al.*, 2017, Takano *et al.*, 2014)。銅同位体比は, 標準物質 NIST SRM 976 Cu からの千分率偏差である $\delta^{65}\text{Cu}$ で表し

た (式 1)。

$$\delta^{65}\text{Cu}\text{‰} = [({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{試料}} / ({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{標準物質}} - 1] \times 1000 \quad (1)$$

海水中溶存態銅の $\delta^{65}\text{Cu}$ は, $+0.4 \sim +0.9\text{‰}$ であり, 深層に比べて表層 (<150 m) で低かった。表層海水における銅同位体比分布を理解するために, 表層海水中的の $\delta^{65}\text{Cu}$ を銅濃度の逆数に対してプロットした (Fig. 1a)。これまでに報告された降水試料 (Takano *et al.*, 2021, Takano *et al.*, 2014) と河川水試料 (Vance *et al.*, 2008, Wang *et al.*, 2020, Takano *et al.*, 2021) の平均値も共に示した。表層海水が降水, 河川水, 深層海水の混合物であると仮定すると, 表層海水の銅濃度および同位体比は, それぞれの平均値を結んだ三角形の内側の値を持つはずであるが, 表層海水のプロットはその三角形よりも右側 (低濃度側) にプロットされた。これは, 降水, 河川水, 深層海水から供給された銅が海洋表層において, 除去されたことを示唆する。この除去プロセスとして考えられるのは, 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ある。銅濃度が変化しているにもかかわらず, 銅同位体比が一定であることは, 生物による銅の取り込みと吸着で生じる同位体分別が小さいこ

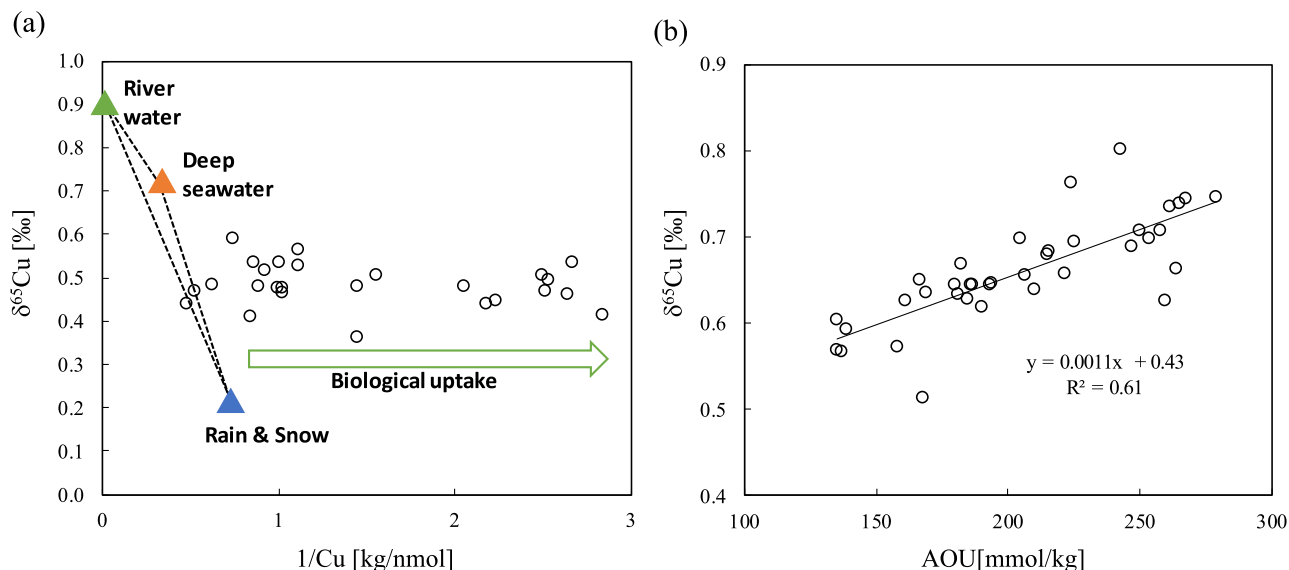


Fig. 1. (a) $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. reciprocal concentrations of copper in the surface layers (<150 m) of the Pacific and Indian Oceans. The green, orange, and blue triangles represent the river water, deep seawater (>300 m), and precipitation, respectively. (b) $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. apparent oxygen utilization in the deep layers ($>1,500$ m) of the Pacific and Indian Oceans. These figures were modified from the references (Takano *et al.*, 2014).

とを示唆している。この仮説は、培養実験およびフィールド観測から得られた植物プランクトンによる銅の同位体分別の知見と一致する。室内培養実験においては、珪藻はほとんど同位体分別を起こさず (Pokrovsky *et al.*, 2008), 大西洋の観測においては、海洋表層の溶存態および粒子態銅の同位体比に大きな差がないことから、生物活動によって生じる同位体分別が小さいことが示唆された (Little *et al.*, 2018)。

海洋深層における溶存態銅濃度は、表層に比べて高かった。これは、主要栄養塩であるリン酸と同じように、表層で溶存銅を取り込んだ生物源粒子が深層で分解するためである。深層の溶存銅同位体比 ($\delta^{65}\text{Cu}$) も表層に比べて高かった。生物代謝による同位体分別が無視できるほど小さければ、生物源粒子の分解によって深層の $\delta^{65}\text{Cu}$ が高くなることはない。海洋深層における $\delta^{65}\text{Cu}$ は深層水の年齢の目安となる見かけの酸素消費量 (AOU) と正の相関があり (Fig. 1b), $\delta^{65}\text{Cu}$ が深層循環の過程でしだいに上昇していることを示唆する。溶存態銅は、深層において沈降粒子による吸着除去 (スキャベンジング) の影響を強く受けることが報告されている (Boyle *et al.*, 1977)。このスキャベンジングが深層における銅同位体比分布を支配しているとすれば、このスキャベンジングは軽い同位体 (^{63}Cu) を優先的に除去すると考えられる (年齢の高い深層水で $\delta^{65}\text{Cu}$ が高いため)。海洋における溶存銅の主な除去源の $\delta^{65}\text{Cu}$ の範囲は、鉄マンガンクラストで $+0.24 \sim +0.58\text{‰}$, 鉄マンガン団塊で $+0.05 \sim +0.60\text{‰}$, 海底表面堆積物で $+0.04 \sim +0.32\text{‰}$ (Little *et al.*, 2016, Maréchal *et al.*, 1999), 沈降粒子で $+0.01 \sim +0.33\text{‰}$ (Takano *et al.*, 2020, Maréchal *et al.*, 1999), 懸濁粒子で $-0.08 \sim +0.41\text{‰}$ (Little *et al.*, 2018) であり、海水 ($+0.41 \sim +0.85\text{‰}$) に比べて低い。これらの報告は、軽い同位体が優先的にスキャベンジングされることを支持する。

この研究では、さらに、海水中銅濃度と同位体比を用いた海洋における溶存銅のボックスモデルを構築し、溶存態銅の供給—輸送—除去にかかわる各フラックスを推定した (Takano *et al.*, 2014)。

4. 東シナ海における溶存態ニッケル、銅、亜鉛の起源

東シナ海へは、アジア最大の河川である長江および大気を通して、陸源、人為起源物質 (Yin *et al.*, 2015, Guo *et al.*, 2016, Hsu *et al.*, 2010, Xie *et al.*, 2016, Zhang *et al.*, 2020) が流入することが知られている。東シナ海の表層には長江河川水に由来する低塩分の長江希釈水が拡がっている (Zhou *et al.*, 2018)。東シナ海の表層水は、黒潮によって北太平洋に運ばれるため、外洋の微量元素分布にも影響を与える可能性がある (Fig. 2a)。東シナ海における溶存態ニッケル、銅、亜鉛の濃度および同位体比 ($\delta^{60}\text{Ni}$, $\delta^{65}\text{Cu}$, $\delta^{66}\text{Zn}$) の分布を明らかにし、これらの元素の起源を明らかにした (Takano *et al.*, 2022)。

4.1. ニッケル

東シナ海の測点の水深 200 m 以深におけるニッケル濃度は、西部北太平洋の測点 (GR03) におけるニッケル濃度と同程度であった (Fig. 2b)。東シナ海の大陸棚上における測点 (AND26) の水深 30 m 以浅のニッケル濃度は約 4 nmol/kg であり、沖縄トラフ (AND06, 22, 31, 34) および西部北太平洋の測点 (GR03) の同深度のニッケル濃度 (2~3 nmol/kg) よりも有意に高かった (Fig. 3c)。

ニッケルの同位体比は、式 (1) と同様に定義される $\delta^{60}\text{Ni}$ で表される。標準物質には、NIST SRM 986 Ni を用いた (Cameron *et al.*, 2009)。東シナ海の深度 200 m 以深では、 $\delta^{60}\text{Ni}$ は $+1.3\text{‰}$ 程度であり、西部北太平洋の測点と同程度であった (Fig. 2e)。200 m 以浅の $\delta^{60}\text{Ni}$ は東シナ海と太平洋で大きく異なる (Fig. 2e, Fig. 3f)。西部北太平洋の測点においては、 $\delta^{60}\text{Ni}$ が表層に向かって $+1.7\text{‰}$ まで単調に増加した。大西洋や南太平洋でも同様の分布が報告されており、これは表層において植物プランクトンがニッケルの軽い同位体を優先的に取り込むためであると解釈されている (Takano *et al.*, 2017, Archer *et al.*, 2020)。一方、東シナ海沖縄トラフの測点 AND06, 22, 31, 34 では、25~200 m の水深で極小値が観測された。また、長江希釈水の影響を強く受ける大陸棚上の AND26 では、最表層 (11 m)

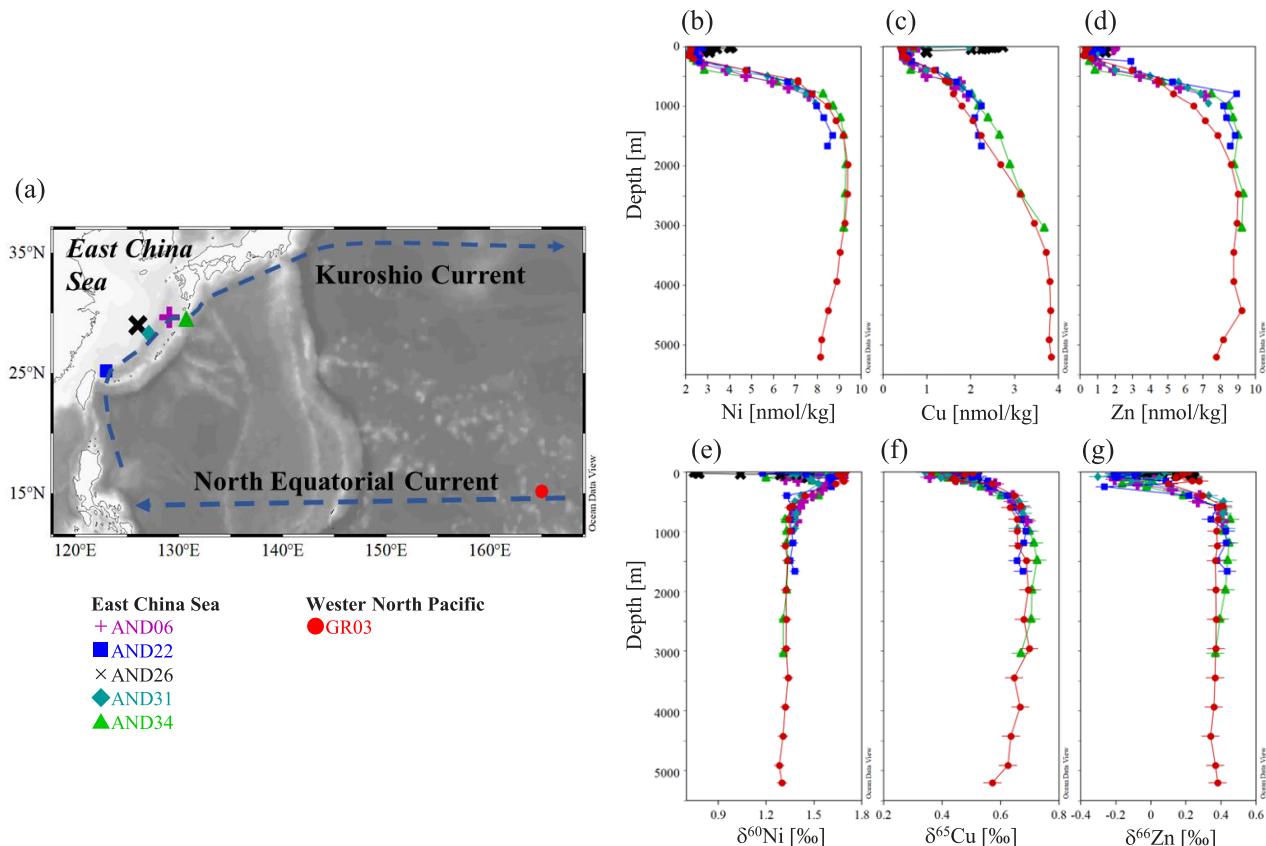


Fig. 2. (a) Station location and main ocean currents. (b)–(d) Vertical distributions of the concentrations of nickel, copper, and zinc. (e)–(g) Vertical distributions of the isotope ratios of nickel, copper, and zinc. The error bars in (e)–(g) indicate 2 standard errors of the isotopic measurements. These figures were modified from the references (Takano *et al.*, 2022).

で最も低い $\delta^{60}\text{Ni}$ (+0.75‰) が観測された。長江上流域および中流域の溶存態 $\delta^{60}\text{Ni}$ は +1.2 ~ +1.3‰ であり (Cameron *et al.*, 2014), 黒潮表層水の溶存態 $\delta^{60}\text{Ni}$ は +1.6 ~ +1.7‰ である。そのため、黒潮表層水と長江河川水の単純な混合では、長江希釈水の低い $\delta^{60}\text{Ni}$ を説明できない。これを説明するには、長江下流域もしくは河口域への低い $\delta^{60}\text{Ni}$ を持つ溶存態ニッケルの供給が必要である。長江下流域は工業化が進み、人口も多い。長江の工業や都市下水からの流入により、溶存態 Ni 濃度が下流域で急激に増加することが報告されている (Wen *et al.*, 2013)。この人為起源ニッケルが低い $\delta^{60}\text{Ni}$ を持つ可能性がある。他の可能性としては、 $\delta^{60}\text{Ni}$ の低いニッケルを含む河口堆積物中の鉄オキシ水酸化物や生物起源

粒子の溶解が考えられる (Revels *et al.*, 2021)。

東シナ海におけるニッケルの挙動を理解するために、ニッケル濃度の逆数に対して $\delta^{60}\text{Ni}$ をプロットした (Fig. 4a)。東シナ海の 200 m 以深のデータの多くは、西部北太平洋の中層水・深層水 (>800 m GR03) と黒潮表層水 (<150 m GR03) を結んだ直線上にプロットされた。東シナ海の 200 m 以浅のデータの多くは、長江希釈水 (<40 m AND 26) と黒潮表層水を結んだ直線上にプロットされた。また、東シナ海のいくつかのデータは、長江希釈水、黒潮表層水、太平洋中層・深層水を結んだ三角形の内側にプロットされた。これは、東シナ海における溶存態ニッケル濃度および同位体比の分布が長江希釈水、黒潮表層水、太平洋中層・深層水の混合に

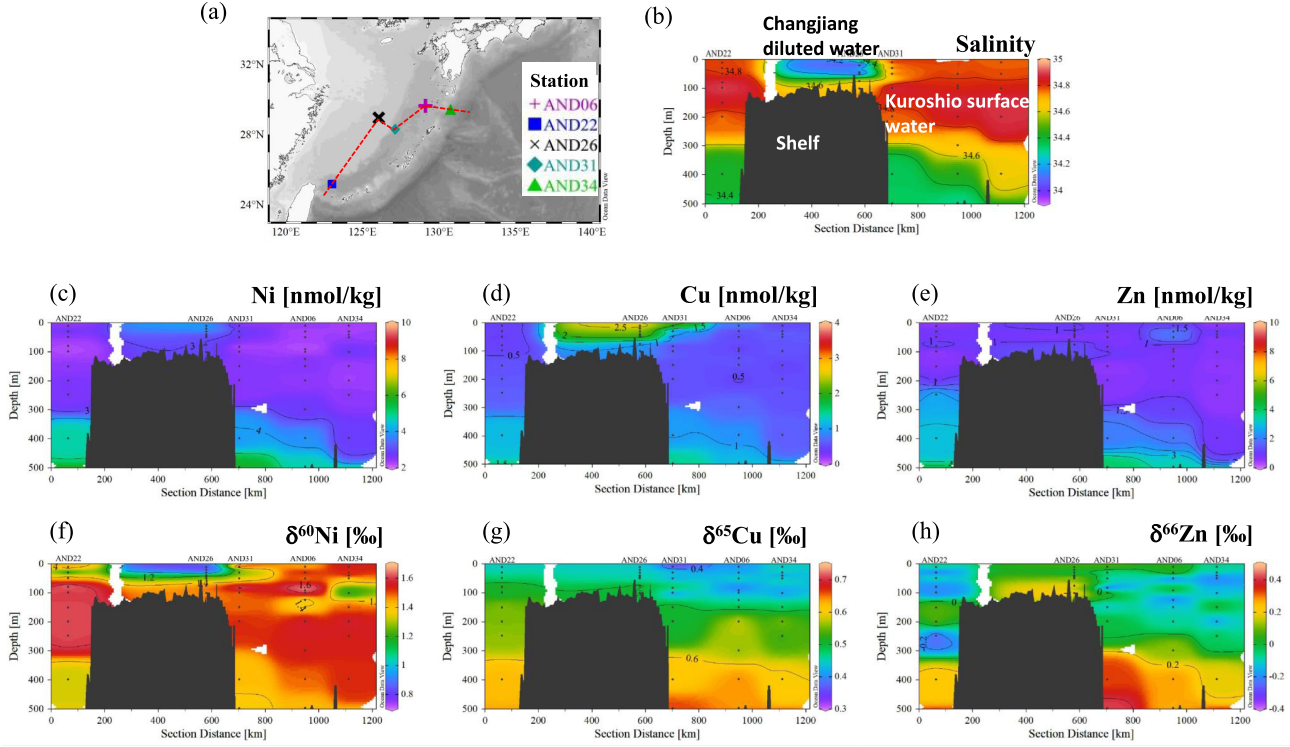


Fig. 3. (a) Locations of stations in the East China Sea. (b) Cross-sectional distribution of salinity along the red dashed line in (a). (c)–(e) Cross-sectional distributions of dissolved nickel, copper, and zinc concentrations. (f)–(h) Cross-sectional distributions of dissolved nickel, copper, and zinc isotope ratios. These figures were modified from the references (Takano *et al.*, 2022).

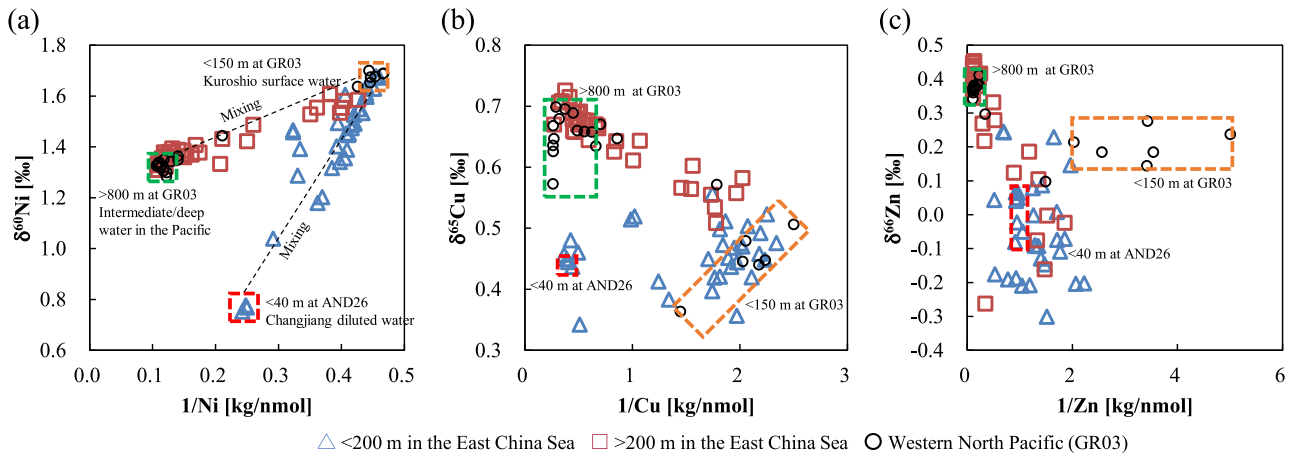


Fig. 4. Isotope ratios vs. the reciprocal concentrations of nickel (a), copper (b), and zinc (c). The orange, green, and red dashed squares represent the ranges of data from seawater samples obtained from locations shallower than 150 m at GR03, deeper than 800 m at GR03, and shallower than 40 m at AND26, respectively. These figures were modified from the references (Takano *et al.*, 2022).

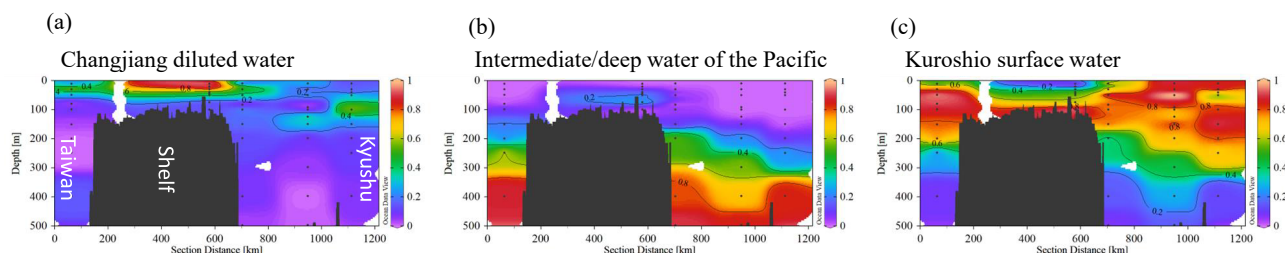


Fig. 5. Contributions of Changjiang diluted water (a), intermediate/deep water of the Pacific (b), and Kuroshio surface water (c) to dissolved nickel. These figures were modified from the references (Takano *et al.*, 2022).

よって支配されていることを示唆する。この3つのエンドメンバー（端成分）のニッケル濃度・同位体比を用いて濃度と同位体比の物質収支式を解くことで、東シナ海におけるニッケルの起源を定量的に推定し、長江希釈水から供給されたニッケルが、沖縄トラフの亜表層へ拡がっていることを明らかにした (Fig. 5)。

4.2. 銅, 亜鉛

東シナ海の測点の水深 200 m 以深における銅の濃度は、西部北太平洋の測点 (GR03) における銅濃度と同程度であった (Fig. 2c)。東シナ海の水深 200 m 以浅における銅濃度は、0.4~2.7 nmol/kg であり、北太平洋の水深 200 m 以浅における銅濃度 (0.4~0.5 nmol/kg) に比べて高い (Fig. 2c, Fig. 3d)。東シナ海の銅の同位体比 ($\delta^{65}\text{Cu}$) は、西部北太平洋と同様の分布を示す (Fig. 2f)。

黒潮表層水に比べて長江希釈水中における銅濃度は高く、陸域から銅の供給があることを示すが、 $\delta^{65}\text{Cu}$ はほとんど変わらない (Fig. 3g)。これは、長江から供給される銅の同位体比が黒潮表層水の $\delta^{65}\text{Cu}$ (+0.5~+0.6‰) と同程度であるためであると考えられる。長江の溶存態 $\delta^{65}\text{Cu}$ は中流域で +1.5‰ であるが、銅鉱石の風化・浸食や鉱業によって Cu が供給されるため溶存態 $\delta^{65}\text{Cu}$ が下流に向かって徐々に減少し、下流域のほとんどの観測点では +0.6‰ 程度となる (Wang *et al.*, 2020)。

東シナ海の測点の水深 200 m 以深における亜鉛濃度は、西部北太平洋の測点 (GR03) と同様の分布を示した (Fig. 2d)。東シナ海の水深 200 m 以浅における亜鉛濃度は 0.5~1.5 nmol/kg であり、西部北太平洋の水深 200 m 以浅における亜鉛濃度 (0.2~0.5 nmol/kg)

よりも全体的に高い (Fig. 2d, Fig. 3e)。亜鉛の同位体比は、式 (1) と同様に定義される $\delta^{66}\text{Zn}$ で表す。亜鉛同位体比の標準物質には、JMC Lyon Zn (Maréchal *et al.*, 1999) を用いた。東シナ海の $\delta^{66}\text{Zn}$ は、水深 200 m 以深で西部北太平洋と同様の分布を示す (Fig. 2g)。東シナ海 200 m 以浅の $\delta^{66}\text{Zn}$ は (-0.30~+0.04‰)、西部北太平洋 200 m 以浅の $\delta^{66}\text{Zn}$ (+0.10~+0.28‰) より低い (Fig. 3h)。低い $\delta^{66}\text{Zn}$ は大陸棚上の長江希釈水だけでなく、沖縄トラフでも観測された。亜鉛は人為起源大気エアロゾルに多く含まれ、その $\delta^{66}\text{Zn}$ は低いことが知られている (Zhao *et al.*, 2021, Natori *et al.*, 2023, Liao *et al.*, 2021)。そのため、人為起源大気エアロゾルの沈着が、東シナ海表層で観測された低い $\delta^{66}\text{Zn}$ の原因の一つとして考えられる。長江河川水の溶存態亜鉛濃度は、ニッケルや銅と同程度か数倍高いが、長江希釈水の亜鉛濃度の増加は、ニッケルや銅ほど明瞭ではない。この理由としては、長江から供給された亜鉛が測点 AND26 に運ばれるまでに植物プランクトンによって取り込まれ、除去された可能性が挙げられる。海洋の植物プランクトンは、ニッケルや銅に比べて、亜鉛をより多く取り込むことが報告されている (Twining *et al.*, 2013)。

ニッケルと同様に、銅と亜鉛についても濃度の逆数に対して同位体比 ($\delta^{65}\text{Cu}$, $\delta^{66}\text{Zn}$) をプロットした (Fig. 4b, 4c)。ニッケルとは異なり、東シナ海の銅および亜鉛は、単純な三成分（長江希釈水、黒潮表層水、太平洋中層・深層水）混合では説明できない。これは、銅や亜鉛が混合よりも海水中での生物地球化学的プロセス（生物への取り込み、スキヤベンジングなど）の影響を強く受けるため、あるいはこれらの元素が長江希釈水、黒潮

表層水, 太平洋中層・深層水以外 (大気エアロゾル, 堆積物など) からも供給されているためだと考えられる。

5. 南シナ海における沈降粒子中のニッケル, 銅同位体比に関する研究

海洋の沈降粒子は微量金属の鉛直輸送を担うため, 海洋における微量金属の物質循環を知るうえで重要である。南シナ海の観測点 SEATS (北緯 18.0° 東経 116.0°) の水深 2,000 m と 3,500 m で採取された海水中沈降粒子に含まれるニッケル, 銅の同位体比分析を行った (Takano *et al.*, 2020)。この観測点には, 大陸から陸源物質および人為起源物質が運ばれてくるだけでなく, 台湾の西岸から海底堆積物が輸送されてくることが知られている (Zhang *et al.*, 2014, Ho *et al.*, 2011)。ニッケル, 銅の沈降フラックスは冬から春にかけて高い (Fig. 6a, 6b)。これは, 冬季モンスーンによって大陸

から陸源物質および人為起源物質が運ばれてきたため (Ho *et al.*, 2011), もしくは台湾西岸における中規模渦の発生によって海底堆積物の巻き上げが活発になったためであると考えられる (Zhang *et al.*, 2014)。チタンは地殻に多く含まれるため, 陸源物質のトレーサーとしてよく用いられる。沈降粒子中のニッケル/チタン濃度比および銅/チタン濃度比は, 上部地殻の平均値よりも 2~5 倍高い (Fig. 6c, 6d)。沈降粒子中 $\delta^{60}\text{Ni}$ および $\delta^{65}\text{Cu}$ は, 堆積物などの陸源物質よりも高い (Fig. 6e, 6f)。これらの結果は, 粒子態ニッケルおよび銅の供給源が陸源物質だけでないことを示唆する。沈降粒子中のニッケルの起源を推定するために, $\delta^{60}\text{Ni}$ を有機炭素/ニッケル濃度比に対してプロットした (Fig. 7a)。沈降粒子中の $\delta^{60}\text{Ni}$ は, 有機炭素/ニッケル濃度比と正の相関があった。その回帰直線は, 黄砂や海底堆積物のプロット付近を通過する。これは, 沈降粒子中のニッケルが陸源物質および植物プランクトンに生産された有機物に由

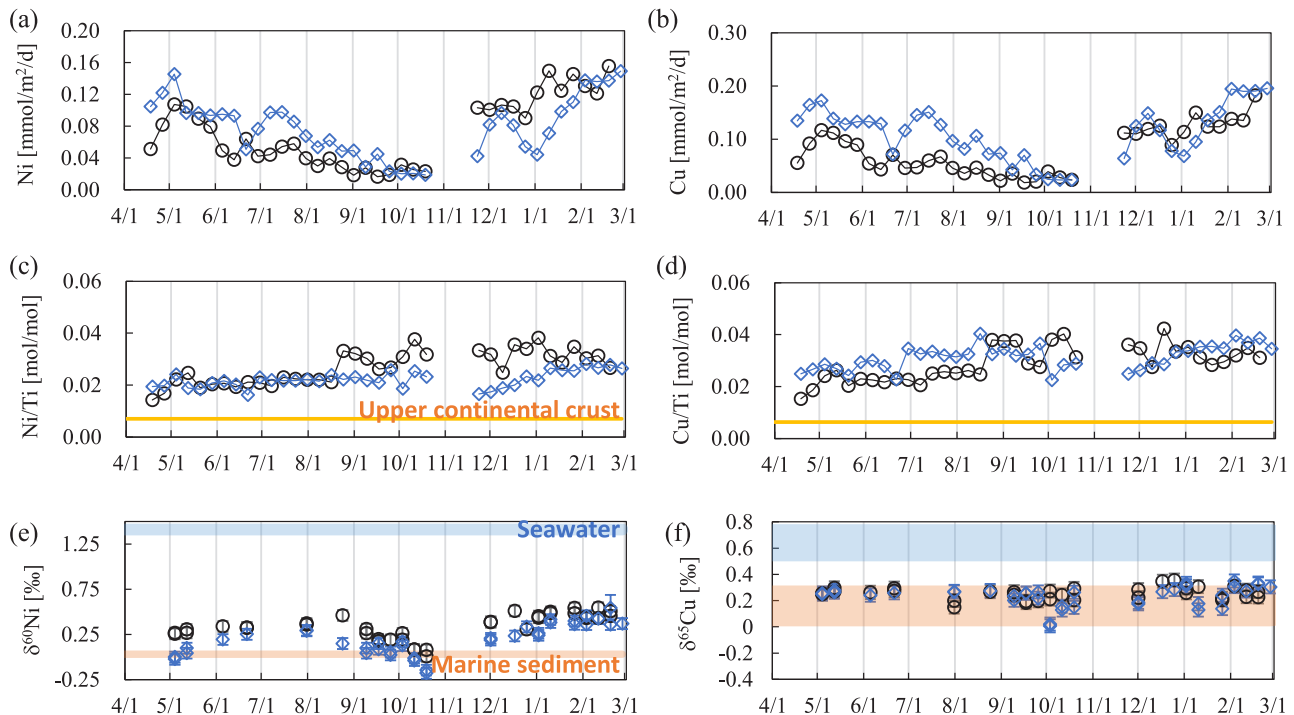


Fig. 6. Time series variations in the sinking fluxes (a)–(b), titanium elemental ratios (c)–(d), and nickel and copper isotope ratios (e)–(f). The black circles and blue diamonds represent for the sinking particle data at depths of 2,000 m and 3,500 m, respectively. The error bars in (e)–(g) indicate 2 standard errors of the isotopic measurements. These figures were modified from the references (Takano *et al.*, 2020).

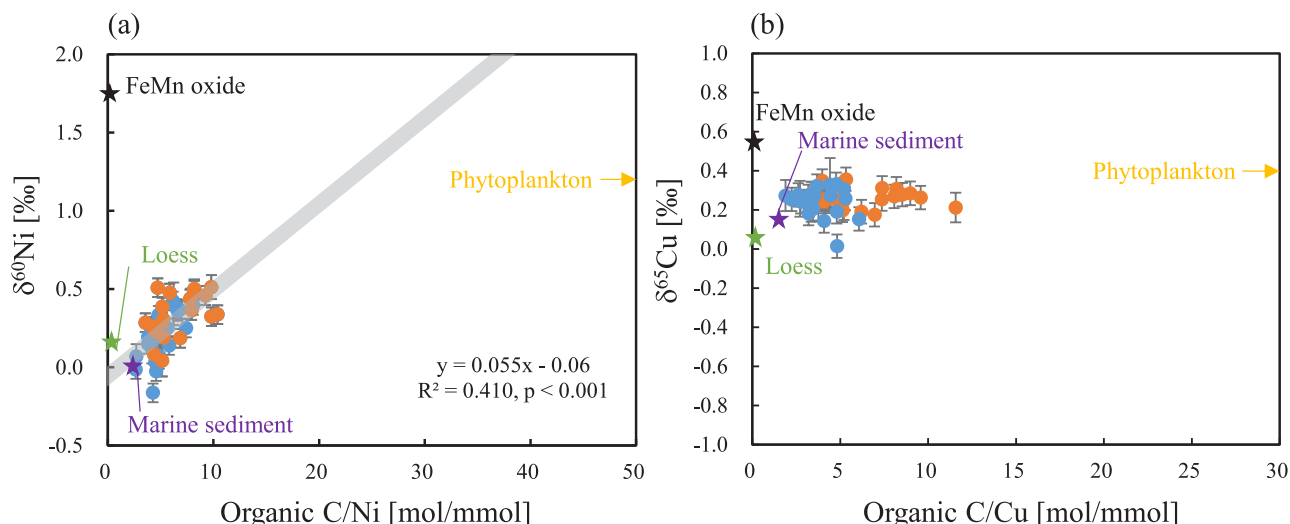


Fig. 7. (a) Isotope ratios of nickel vs. the elemental ratio of organic carbon to nickel. (b) Isotope ratios of copper vs. the elemental ratio of organic carbon to nickel. The orange and blue circles indicate the sinking particle data at depths of 2,000 and 3,500 m, respectively. Stars indicate the mean values of the data for potential sources of sinking particles. The gray lines in (a) indicate the regression lines of the sinking particles. The mean values for plankton cells are located at 150 and 1.2 in (e) and 280 and 0.4 in (f). The error bars indicate 2 standard errors of the isotopic measurements. These figures were modified from the references (Takano *et al.*, 2020).

来することを示唆する。沈降粒子中ニッケルの起源が陸源物質と有機物であると仮定すると、次式(2)が成り立つ。この式では、チタンを陸源物質、有機炭素を有機物のトレーサーとして用いた。

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ti}} = \left(\frac{\text{Ni}}{\text{OC}} \right)_{\text{有機物}} \times \frac{\text{OC}}{\text{Ti}} + \left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ti}} \right)_{\text{陸源}} \quad (2)$$

Ni/Ti および OC/Ti は沈降粒子試料中ニッケル/チタン濃度比および有機炭素/チタン濃度比である。 $(\text{Ni}/\text{Ti})_{\text{陸源}}$ は上部地殻中ニッケル/チタン濃度比、 $(\text{Ni}/\text{OC})_{\text{有機物}}$ は有機物粒子のニッケル/有機炭素濃度比を表す定数である。本研究で分析した沈降粒子試料のニッケル/チタン濃度比と有機炭素/チタン濃度比の間には、正の相関関係があり (Fig. 8a)、沈降粒子中ニッケルのおもな起源が陸源物質と有機物であるという仮説を支持した。また、文献で報告されている世界各地の沈降粒子や海底堆積物も同様の相関関係が見られ (Fig. 8a)、粒子態ニッケルの海洋沈降フラックスは、全球的に有機物と陸源物質によって支配されている可能性が高い。この回帰直線の傾きから得られ

た有機物粒子のニッケル/有機炭素濃度比 $(\text{Ni}/\text{OC})_{\text{有機物}}$ は、0.09 mmol/mol であった。この値は、植物プランクトンのニッケル/有機炭素濃度比 (0.007 mmol/mol) よりも十倍以上高い。これは、植物プランクトンの死骸が沈降する間に海水中の溶存態ニッケルを吸着するため、もしくは植物プランクトンのニッケルが有機炭素に比べて再無機化されにくいためであると考えられる。

沈降粒子中の銅同位体比 ($\delta^{65}\text{Cu}$) は、ニッケルとは異なり、有機炭素/銅濃度比と正の相関がみられなかった (Fig. 7b)。また、銅/チタン濃度比と有機炭素/チタン濃度比の間の相関もニッケルと比べて弱かった (Fig. 8b)。これは、有機物粒子の銅/有機炭素濃度比が一定ではないため、もしくは、沈降粒子中の銅が陸源物質と有機物粒子に加えて鉄マンガン酸化物などの他の粒子に由来するためであると考えられる。

6. まとめ

本稿では、海水中微量金属であるニッケル、銅、亜鉛

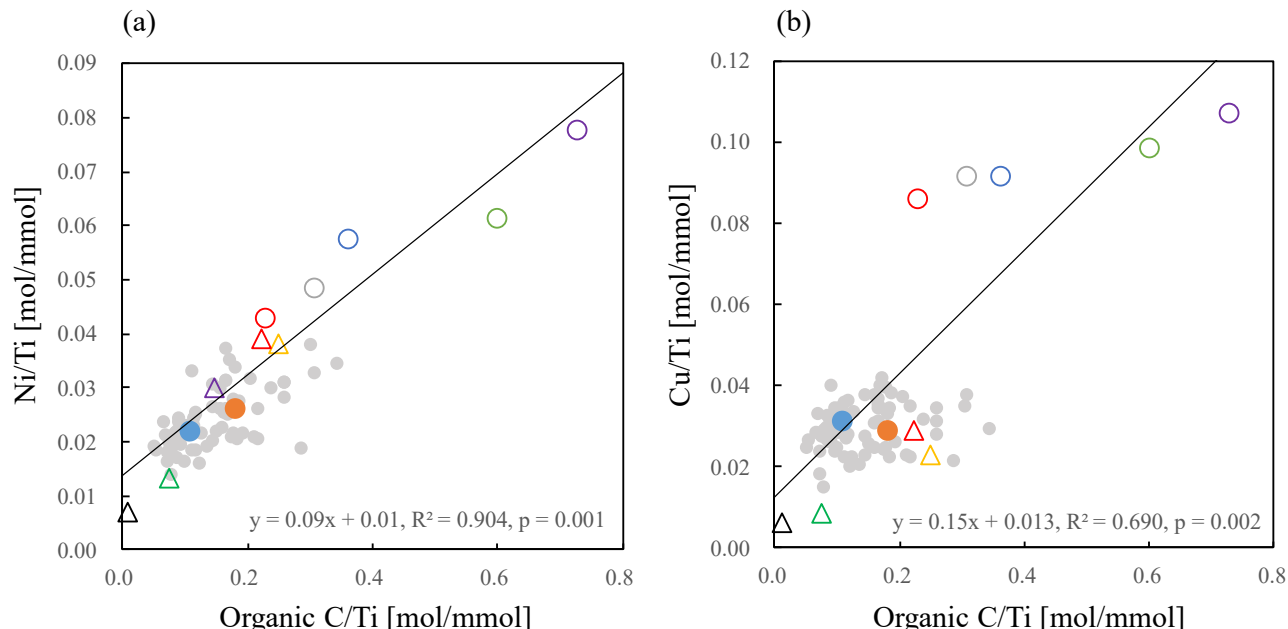


Fig. 8. (a) Elemental ratios of nickel to titanium vs. organic carbon to titanium. (b) Elemental ratios of copper to titanium vs. organic carbon to titanium. The gray closed circles indicate the sinking particle data at 3,500 m and 2,000 m in the South China Sea. The blue and orange closed circles indicate the mean values of these sinking particles at 3,500 m and 2,000 m, respectively. Open circles and triangles indicate the reported mean values of sinking particles and marine sediments: sinking particles at 1,500 m in the Sargasso Sea (purple circle, Huang *et al.*, 2009), sinking particles at 3,200 m in the Sargasso Sea (blue circle, Huang *et al.*, 2009), sinking particles at 3,200 m in the Sargasso Sea (red circle, Jickells *et al.*, 1984), sinking particles at 1,500 m in the Sargasso Sea (gray circle, Conte *et al.*, 2018), sinking particles at 3,200 m in the Sargasso Sea (green circle, Conte *et al.*, 2018), marine sediments off southwest Taiwan (black triangle, Chen *et al.*, 2008), marine sediments off Peru (yellow triangle, Böning *et al.*, 2004), marine sediments off Peru (purple triangle, Ciscato *et al.*, 2018), marine sediments off the Namibian coast (red triangle, Brumsack, 2006), and marine sediments in the Gulf of California (green triangle, Brumsack, 2006). These figures were modified from the references (Takano *et al.*, 2020).

の同位体比分析法とその海洋化学への応用研究を紹介した。エチレンジアミン三酢酸型キレート樹脂と陰イオン交換樹脂を用いて開発したニッケル、銅、亜鉛同位体比の一斉分析法は、精確・簡易であるだけでなく、試料を効率よく利用できる。この分析法を用いて海水、大気エアロゾル、海水中粒子を分析し、同位体学的なアプローチによって海洋における微量金属の循環を明らかにした。海水中銅同位体比の研究では、海洋における銅同位体比の分布が、溶存態銅の海洋外からの供給および生物による輸送、そして海水中粒子による吸着除去によって支配されていることを明らかにした。東シナ海における溶存態ニッケル、銅、亜鉛の同位体比研究では、陸域から東

シナ海表層への微量金属の供給に焦点をあてた。東シナ海表層の溶存態ニッケルの同位体比は、長江を介して陸域から供給される溶存態ニッケルと外洋から黒潮によって供給される溶存態ニッケルとの混合によって支配されていることが明らかとなった。東シナ海の溶存態銅と亜鉛の同位体比分布は、長江からの供給に加えて、植物プランクトンによる取込みや粒子への吸着、さらに大気エアロゾルからの供給の影響を受けていることが示唆された。南シナ海における沈降粒子中のニッケルと銅の同位体比研究では、それらの粒子態微量金属の起源の推定を行った。沈降粒子に含まれるニッケルと銅は、おもに堆積物や黄砂などの陸源物質と植物プランクトンによって

生産される有機物に由来することが明らかとなった。

本研究によって、微量金属の起源や循環プロセスを知るためのツールとして、同位体比が有用であることを示すことができた。今後は研究対象を鉄、カドミウム、鉛などの微量金属に広げ、海洋における微量金属循環の包括的な理解を目指したい。

謝 辞

この度は、日本海洋学会岡田賞をいただきまして、非常に光栄です。この賞に選出・推薦していただいた皆様に厚く御礼申し上げます。

これまでの研究の遂行にあたっては、多くの方々にご協力いただきました。この場を借りて、御礼申し上げます。大阪教育大の横井邦彦先生には、学部時代に分析化学の基礎を教えてくださいました。京都大学の宗林由樹先生には、大学院からこれまでお世話になり、分析化学や海洋化学などの知識・技術だけでなく、研究者としての生き方を教えてくださいました。新潟大学の則末和宏先生には、研究の楽しさとユーモアの大切さを、身をもって教えてくださいました。東京大学の平田岳史先生、関西学院大学の谷水雅治先生には、同位体比測定的基础をご教授いただきました。同位体比測定装置の利用においては、総合地球環境研究所の申基澈先生、海洋研究開発機構の鈴木勝彦先生と学習院大学の深海雄介先生の丁寧なメンテナンスのおかげで、快適に測定を行うことができました。海洋観測に際しては、東京大学の蒲生俊敬先生、小畑元先生、乙坂重嘉先生、北海道大学の西岡純先生、長崎大学の近藤能子先生、富山大学の張勁先生、海洋研究開発機構の川口慎介先生および研究船の船長・船員の方々にお世話になりました。陸水、降水、樹水のサンプリングにあたっては、徳島大学の今井昭二先生、山本祐平先生、静岡大学の宗林留美先生に協力いただきました。また、苦楽をともにした、同級生の方々、そして研究を手伝っていただいた学生の方々にも深く御礼申し上げます。

これからもこの賞に恥じぬよう、日本の海洋科学の発展に貢献できるよう精進してまいります。

本研究は科学研究費助成事業（20K19957, 19H01148, 18K14250, 15H01727）、総合地球環境学研究所同位体環

境学共同研究事業、海洋化学研究所伊藤光昌氏記念学術助成の支援によって行われました。

References

- Archer, C., D. Vance, A. Milne and M.C. Lohan (2020): The oceanic biogeochemistry of nickel and its isotopes: New data from the South Atlantic and the Southern Ocean biogeochemical divide. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **535**, 116118. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116118>.
- Böning, P., H.-J. Brumsack, M.E. Böttcher, B. Schnetger, C. Kriete, J. Kallmeyer and S.L. Borchers (2004): Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 4429–4451. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.027>.
- Boyle, E.A., F.R. Sclater and J.M. Edmond (1977): The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **37**, 38–54.
- Brumsack, H.-J. (2006): The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **232**, 344–361. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.05.011>.
- Cameron, V., D. Vance, C. Archer and C.H. House (2009): A biomarker based on the stable isotopes of nickel. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 10944–10948. [10.1073/pnas.0900726106](https://doi.org/10.1073/pnas.0900726106).
- Cameron, V. and D. Vance (2014): Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **128**, 195–211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.007>.
- Chen, C.-T. and S. Kandasamy (2008): Evaluation of elemental enrichments in surface sediments off southwestern Taiwan. *Environ. Geol.*, **54**, 1333–1346. [10.1007/s00254-007-0916-2](https://doi.org/10.1007/s00254-007-0916-2).
- Ciscato, E.R., T.R.R. Bontognali and D. Vance (2018): Nickel and its isotopes in organic-rich sediments: implications for oceanic budgets and a potential record of ancient seawater. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **494**, 239–250. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.061>.
- Coale, K.H. and K.W. Bruland (1988): Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 1084–1101.
- Conte, M.H., A.M. Carter, D.A. Kowek, S. Huang and J.C. Weber (2018): The elemental composition of the deep particle flux in the Sargasso Sea. *Chem. Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.001>.
- Echeveste, P., S. Agustí and A. Tovar-Sánchez (2012): Toxic thresholds of cadmium and lead to oceanic phytoplankton: Cell size and ocean basin-dependent effects. *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**, 1887–1894. <https://doi.org/10.1002/etc.1893>.
- Guo, Y. and S. Yang (2016): Heavy metal enrichments in the Changjiang (Yangtze River) catchment and on the inner shelf of the East China Sea over the last 150 years. *Sci. Total Environ.*, **543**, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.012>.
- 平田岳史 (1996)：マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析法による高精度同位体分析のための同位体差別効果の補正法. *分析化学*, **45**, 465–472. [10.2116/bunsekikagaku.45.465](https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.45.465).
- Ho, T.-Y., W.-C. Chou, H.-L. Lin and D.D. Sheu (2011): Trace metal cycling in the deep water of the South China Sea: The composition, sources, and fluxes of sinking particles. *Limnol. Oceanogr.*, **56**, 1225–1243. [doi:10.4319/lo.2011.56.4.1225](https://doi.org/10.4319/lo.2011.56.4.1225).
- Hsu, S.C., G.T.F. Wong, G.C. Gong, F.K. Shiah, Y.T. Huang, S.J. Kao, F.

- Tsai, S.C. Candice Lung, F.J. Lin, I.I. Lin, C.C. Hung and C.M. Tseng (2010): Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea. *Mar. Chem.*, **120**, 116–127.
- Huang, S. and M.H. Conte (2009): Source/process apportionment of major and trace elements in sinking particles in the Sargasso sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 65–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.023>.
- Jickells, T.D., W.G. Deuser and A.H. Knap (1984): The sedimentation rates of trace elements in the Sargasso Sea measured by sediment trap. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Papers*, **31**, 1169–1178. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(84\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0198-0149(84)90056-6).
- Liao, W.-H., S. Takano, H.-A. Tian, H.-Y. Chen, Y. Sohrin and T.-Y. Ho (2021): Zn elemental and isotopic features in sinking particles of the South China Sea: Implications for its sources and sinks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **314**, 68–84. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.09.013>.
- Little, S.H., D. Vance, J. McManus and S. Severmann (2016): Key role of continental margin sediments in the oceanic mass balance of Zn and Zn isotopes. *Geology*, **44**, 207–210. [10.1130/G37493.1](https://doi.org/10.1130/G37493.1).
- Little, S.H., C. Archer, A. Milne, C. Schlosser, E.P. Achterberg, M.C. Lohan and D. Vance (2018): Paired dissolved and particulate phase Cu isotope distributions in the South Atlantic. *Chem. Geol.*, **502**, 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.022>.
- Maréchal, C.N., P. Télouk and F. Albarède (1999): Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.*, **156**, 251–273.
- Mason, T.F.D., D.J. Weiss, M. Horstwood, R.R. Parrish, S.S. Russell, E. Mullane and B.J. Coles (2004): High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry part 1. Spectral interferences and their correction. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 209–217.
- Moffett, J.W. and C. Dupont (2007): Cu complexation by organic ligands in the sub-arctic NW Pacific and Bering Sea. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **54**, 586–595.
- Moore, C.M., M.M. Mills, K.R. Arrigo, I. Berman-Frank, L. Bopp, P.W. Boyd, E.D. Galbraith, R.J. Geider, C. Guieu, S.L. Jaccard, T.D. Jickells, J. La Roche, T.M. Lenton, N.M. Mahowald, E. Marañón, I. Marinov, J.K. Moore, T. Nakatsuka, A. Oschlies, M.A. Saito, T.F. Thingstad, A. Tsuda and O. Ulloa (2013): Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nat. Geosci.*, **6**, 701–710. [10.1038/ngeo1765](https://doi.org/10.1038/ngeo1765).
- Morel, F.M.M. and N.M. Price (2003): The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science*, **300**, 944–947. [10.1126/science.1083545](https://doi.org/10.1126/science.1083545).
- Natori, S., M. Fujiwara, M. Kurisu, M. Tanimizu, T. Iizuka and Y. Takahashi (2023): Speciation and isotopic analysis of zinc in size-fractionated aerosol samples related to its source and chemical processes. *Atmos. Environ.*, **294**, 119504. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119504>.
- Paytan, A., K.R.M. Mackey, Y. Chen, I.D. Lima, S.C. Doney, N. Mahowald, R. Labiosa and A.F. Post (2009): Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 4601. [10.1073/pnas.0811486106](https://doi.org/10.1073/pnas.0811486106).
- Peers, G. and N.M. Price (2006): Copper-containing plastocyanin used for electron transport by an oceanic diatom. *Nature*, **441**, 341–344.
- Pokrovsky, O.S., J. Viers, E.E. Emnova, E.I. Kompantseva and R. Freydisier (2008): 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.
- Quan, Q., Y. Chen, Q. Ma, F. Wang, X. Meng and B. Wang (2016): The impact of atmospheric deposition of cadmium on dominant algal species in the East China Sea. *Journal of Ocean University of China*, **15**, 271–282. [10.1007/s11802-016-2950-8](https://doi.org/10.1007/s11802-016-2950-8).
- Revels, B.N., J. Rickli, C.A.V. Moura and D. Vance (2021): Nickel and its isotopes in the Amazon Basin: The impact of the weathering regime and delivery to the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **293**, 344–364. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.11.005>.
- Saito, M.A., T.J. Goepfert and J.T. Ritt (2008): Some thoughts on the concept of colimitation: Three definitions and the importance of bio-availability. *Limnol. Oceanogr.*, **53**, 276–290. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.1.0276>.
- SCOR Working Group (2007): GEOTRACES - An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. *Chemie der Erde - Geochemistry*, **67**, 85–131.
- 高野祥太郎 (2015): 海洋における銅の生物地球化学循環解明への同位体学的アプローチ. *海洋化学研究*, **28**, 10–16.
- 高野祥太郎 (2018): 海洋における銅の高精度安定同位体比分析法の開発. *海洋化学研究*, **31**, 2–9.
- Takano, S., M. Tanimizu, T. Hirata and Y. Sohrin (2014): Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean. *Nature Communications*, **5**, 5663. [10.1038/ncomms5663](https://doi.org/10.1038/ncomms5663).
- Takano, S., M. Tanimizu, T. Hirata, K.-C. Shin, Y. Fukami, K. Suzuki and Y. Sohrin (2017): A simple and rapid method for isotopic analysis of nickel, copper, and zinc in seawater using chelating extraction and anion exchange. *Anal. Chim. Acta*, **967**, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.010>.
- Takano, S., W.-H. Liao, H.-A. Tian, K.-F. Huang, T.-Y. Ho and Y. Sohrin (2020): Sources of particulate Ni and Cu in the water column of the northern South China Sea: Evidence from elemental and isotope ratios in aerosols and sinking particles. *Mar. Chem.*, **219**, 103751. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103751>.
- Takano, S., M. Tsuchiya, S. Imai, Y. Yamamoto, Y. Fukami, K. Suzuki and Y. Sohrin (2021): Isotopic analysis of nickel, copper, and zinc in various freshwater samples for source identification. *Geochem. J.*, **55**, 171–183.
- Takano, S., W.-H. Liao, T.-Y. Ho and Y. Sohrin (2022): Isotopic evolution of dissolved Ni, Cu, and Zn along the Kuroshio through the East China Sea. *Mar. Chem.*, **243**, 104135. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2022.104135>.
- Twining, B.S. and S.B. Baines (2013): The Trace Metal Composition of Marine Phytoplankton. *Annual Review of Marine Science*, **5**, 191–215. [10.1146/annurev-marine-121211-172322](https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121211-172322).
- Vance, D., C. Archer, J. Bermin, J. Perkins, P.J. Statham, M.C. Lohan, M.J. Ellwood and R.A. Mills (2008): The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **274**, 204–213.
- Wang, Q., L. Zhou, S.H. Little, J. Liu, L. Feng and S. Tong (2020): The geochemical behavior of Cu and its isotopes in the Yangtze River. *Sci. Total Environ.*, **728**, 138428. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138428>.
- Wen, Y., Z. Yang and X. Xia (2013): Dissolved and particulate zinc

- and nickel in the Yangtze River (China): Distribution, sources and fluxes. *Appl. Geochem.*, **31**, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.01.004>.
- Wiederhold, J.G. (2015): Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 2606–2624. [10.1021/es504683e](https://doi.org/10.1021/es504683e).
- Xie, X., X. Liu, H. Wang and Z. Wang (2016): Effects of Aerosols on Radiative Forcing and Climate Over East Asia With Different SO₂ Emissions. *Atmosphere*, **7**, 99.
- Yin, S., C. Feng, Y. Li, L. Yin and Z. Shen (2015): Heavy metal pollution in the surface water of the Yangtze Estuary: A 5-year follow-up study. *Chemosphere*, **138**, 718–725. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.060>.
- Zhang, M., X. Sun and J. Xu (2020): Heavy metal pollution in the East China Sea: A review. *Mar. Pollut. Bull.*, **159**, 111473. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111473>.
- Zhang, Y., Z. Liu, Y. Zhao, W. Wang, J. Li and J. Xu (2014): Mesoscale eddies transport deep-sea sediments. *Sci. Rep.*, **4**, 5937. [10.1038/srep05937](https://doi.org/10.1038/srep05937)
<https://www.nature.com/articles/srep05937#supplementary-information>.
- Zhao, X.L., G.G. Jiang, Z.L. Song, B. Touseef, X.Y. Zhao, Y.Y. Huang, M. Guo and B. Bharti (2021): Concentrations of heavy metals in PM_{2.5} and health risk assessment around Chinese New Year in Dalian, China. *Open Geosciences*, **13**, 1366–1374. [doi:10.1515/geo-2020-0308](https://doi.org/10.1515/geo-2020-0308).
- Zhou, P., X. Song, Y. Yuan, X. Cao, W. Wang, L. Chi and Z. Yu (2018): Water Mass Analysis of the East China Sea and Interannual Variation of Kuroshio Subsurface Water Intrusion Through an Optimum Multiparameter Method. *J. Geophys. Res. Oce.*, **123**, 3723–3738. <https://doi.org/10.1029/2018JC013882>.

Development of an analytical method for trace metal isotopes and its application to marine chemistry

Shotaro Takano[†]

Abstract

In the ocean, trace metals, such as nickel, copper, and zinc, are present in concentrations on the order of pmol/kg~nmol/kg. These metals are essential nutrients and toxins for marine organisms. Herein, the sources and biogeochemical cycles of trace metals in the ocean are elucidated based on their isotope ratios. (i) An analytical method for determining the isotope ratios of dissolved nickel, copper, and zinc in seawater is developed. This method can be used to simultaneously analyze the isotope ratios of nickel, copper, and zinc in seawater, enabling the efficient observation of isotope ratio distributions of trace metals. (ii) The concentrations and isotopic distributions of dissolved copper in the Indian and Pacific Oceans are uncovered, providing insight into the biogeochemical cycle of copper in the oceans. (iii) The isotopic distributions of dissolved nickel, copper, and zinc in the East China Sea are determined, and the transport process of trace metals from the land to the surface layer of the East China Sea is elucidated. (iv) Moreover, particulate trace metals are analyzed. The isotope ratios of nickel and copper in sinking particles in the South China Sea are investigated to potentially determine the sources of these particulate trace metals.

Key words: trace elements, isotope ratios, analytical methods, source identification, biogeochemical cycles

(Corresponding author's e-mail address: takano.shotaro.3r@kyoto-u.ac.jp)

(Received 19 December 2023; accepted 10 February 2024)

(doi: 10.5928/kaiyou.33.1-2_17)

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2024)

[†] Institute for Chemical Research, Kyoto University
Gokasho, Uji, Kyoto, 611-0011, Japan
email: takano.shotaro.3r@kyoto-u.ac.jp