

— 2024 年度日本海洋学会岡田賞受賞記念論文 —

太平洋における微量金属の多元素解析に基づく 生物地球化学的循環過程に関する研究*

鄭 臨潔[†]

要 旨

著者は、太平洋の海水における微量金属 9 元素 (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) の多元素濃度分析を行い、これらの元素の鉛直断面分布を基に、海水中の微量元素を制御する生物地球化学プロセスを研究している。著者らによる研究と既往研究のデータを合わせて、ベーリング海や日本海を含む太平洋全体の表層や亜表層の水平分布から、陸源物質や人為起源物質が海洋に与える影響を調査した。中深層においては、栄養塩型元素とリン酸濃度、見かけの酸素消費量 (AOU) を用いて、栄養塩型元素 (Ni, Cu, Zn, Cd) もスキャベンジングの影響を受けていることを明らかにした。さらに、深層での水平分布から、海底堆積物が海水中的の元素に与える影響を検討した。

キーワード：微量元素，濃度分析，生物地球化学循環，スキャベンジ

1. はじめに

アルミニウム (Al)，マンガン (Mn)，コバルト (Co)，および鉛 (Pb) は、一般的にスキャベンジ型元素に分類され、粒子に吸着されて海から除去される。約 10^2 – 10^3 年の短い滞留時間で海から除去されるため、発生源の近くで高濃度になる (Bruland and Lohan, 2003; Chester, 2000)。カドミウム (Cd)，ニッケル (Ni)，亜鉛 (Zn)，および銅 (Cu) は、一般に栄養塩型元素に分類されてきた。植物プランクトンにとって必須であるが、高濃度で存在すると植物プランクトンに対して毒性を示す (Bielmyer *et al.*, 2006;

Brand *et al.*, 1986; Kszos *et al.*, 1992; Sunda, 1989; Sunda and Huntsman, 1996)。鉄 (Fe) はスキャベンジと栄養塩型のハイブリッド型に分類される。Al は岩石起源物質のトレーサーとして、Mn は海洋における還元反応のトレーサーとして利用できる。Co はビタミン B₁₂ の中心金属であり、微生物によって Mn と共酸化される (Moffett and Ho, 1996)。Pb は人為起源汚染のトレーサーになる。Cd と Zn は、生物内で同様の生化学的機能を果たすため、培養された植物プランクトンでは部分的に互いが置換される (Lee and Morel, 1995; Price and Morel, 1990)。Ni は、尿素をアンモニアと二酸化炭素に分解するウレアーゼの補因子である (Mazzei *et al.*, 2020; Morel *et al.*, 2003)。Cu は、酸素が豊富な環境に生息する生物にとって、酸化還元タンパク質の補因子として重要な役割を果たしている (Ridge *et al.*, 2008)。Fe は、光合成や呼吸に関与する電子伝達経路や、窒素の酸化還元変換に関与する酵素に利用され

* 2025 年 6 月 6 日受領 2025 年 9 月 18 日受理
著作権：日本海洋学，2025 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: zheng.linjie.7w@kyoto-u.ac.jp

(Butler, 1998; Vraspir and Butler, 2009), 海洋の広い範囲, 特に栄養分が多くクロロフィルが少ない地域では, 植物プランクトンの成長を制限する要因となっている (Martin, 1992; Martin *et al.*, 1990a; Martin *et al.*, 1990b)。

海洋における微量金属のトレーサーとしての研究は 1970 年代に始まった (Burton *et al.*, 1988)。GEOSECS 計画 (Geochemical Ocean Sections Study; 大洋横断地球化学研究) は, 多くの溶存化学種の全球的な分布をはじめて明らかにした。1980 年代以降, 海水中微量元素とその同位体 (trace elements and their isotopes, TEIs) の分布が徐々に明らかにされてきた。2005 年から国際共同研究計画 GEOTRACES (International Study of the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes; 海洋の微量元素・同位体の生物地球化学研究) が始動した。この計画は, 重要な TEIs の全球的な分布と環境変化による TEIs の変化を明らかにすることを目的としている (SCOR Working Group, 2007)。

著者はこれまで, GEOTRACES プログラムの一環として, 太平洋で採取したろ過海水および未ろ過海水の両試料を用いて, 9 元素 (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) の溶存態微量金属 (dissolved trace metals; dM) および全可溶態微量金属 (total dissolvable trace metals; tdMs) 濃度をそれぞれ測定した。tdMs と dMs の差から粒子態微量金属 (particulate trace metals; pMs) 濃度を求めた。これらのスカベンジ型元素が水塊と海洋循環に独自に関連していることを示し, 観測データから, 可逆的なスカベンジが, 従来栄養塩型元素に分類されている元素の分布にも大きな影響を与えることを提案した。本稿では, これまでに発表されたデータを加えて, ペーリング海や日本海を含む太平洋全体の分布を解析し, 微量元素 9 元素について体系的に議論する。

2. 研究手法

2.1. 海水中微量元素 9 元素の一括定量法

海水中溶存態および全可溶態微量金属 9 元素の濃度分析には, 当研究室で平沼産業製 SPE-100 を改良した自動濃縮装置を用いる。この装置には, 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-Technologies, 日本) を装備している (鄭臨潔ら, 2014)。海水サンプルは, 前濃縮直前に, 超高純度酢酸およびアンモニウム (TAMAPURE AA-10 または Optima Acids, Thermo Fisher Scientific) から調製した酢酸-アンモニウム緩衝液 ($\text{HAcO-NH}_4\text{AcO}$) を添加して, pH を 6.00 ± 0.05 に調整する。tdMs の前濃縮では, 未ろ過のサンプルを, 孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の Millex シリンジフィルター (Merck Millipore, ドイツ) を通した後, SPE-100 に導入する。その後, 9 元素は SPE-100 を用いて, 1.0 mol/l HNO_3 (Optima Acids) で溶出し, 高分解能誘導結合プラズマ質量分析計 (HR-ICP-MS, Element 2/XR, Thermo Fisher Scientific) で測定し, 検量線法で定量する。pMs は tdMs と dMs の差から計算される。

dMs の操作ブランクは, 超純水 (MQW) 約 120 ml に塩酸を添加し, 最終酸濃度を $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に調整した後, 3.6 M 緩衝液約 2.1 g を添加し, 1 M 塩酸と 5 M アンモニア水で pH 6.00 ± 0.05 に調整した試料を用いて測定した。tdMs の操作ブランクの測定では, dMs の操作ブランクと同じ方法で試料を調製し, その後, 速やかに孔径 $0.45 \mu\text{m}$ Millex シリンジフィルターを用いてろ過し, 濃縮装置 (SPE-100) に導入した。tdMs と dMs の検出限界 (DL) は操作ブランクの標準偏差 (sd) の三倍と定義した。同一サンプルの数回分析における相対標準偏差 ($rsd (\%) = sd/ave \times 100$) は, すべての金属について, tdM と dM とともに 5% 未満であった。pMs の検出限界は, 伝達不確かさの 2 倍であり, $DL_{pMs} = 2 \times \sqrt{(0.05)^2 + (0.05)^2 \times C_{ave}}$ と定義した (Zheng *et al.*, 2019)。ここで DL_{pMs} は pMs の検出限界を表し, C_{ave} は本研究における各 dMs の平均濃度を表す。

dCo および dCu の分析には, 前濃縮前に UV 照射が必要であることが報告されている (Biller and Bruland, 2012; Lohan *et al.*, 2005; Milne *et al.*, 2010; Saito and Moffett, 2001)。GEOTRACES 航海のサンプル採取およびサンプル取り扱いプロトコルでは, UV 照射が採用されている。著者がこれまでに, 9 元素の測定に対する UV 照射の影響を調べるための実験を 2 回実施した。北太平洋で採取した表層海水の一部を, 石英窓付きの PFA ジャーに入れて, 20 mW/cm^2 のランプで 2~24 時間照射した結果, Al と Fe の濃度が, UV 照射の時間経過と共に減少することが分かった。この減少の理由

は不明であるが、本研究では、9 元素の汚染を最小限に抑え、かつ 9 元素の測定に UV 照射が及ぼす未知の影響を回避するため、UV 照射は用いなかった。

2.2. 研究海域および水塊

Fig. 1 は、ベーリング海 (Cid *et al.*, 2011), 北太平洋 (Chan *et al.*, 2024; Chan *et al.*, 2025; Zheng *et al.*, 2019; Zheng *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2017; Zheng

and Sohrin, 2019), 南太平洋 (Zheng *et al.*, 2022; Zheng *et al.*, 2024), 日本海と東シナ海 (Nakaguchi *et al.*, 2020; Nakaguchi *et al.*, 2022) のデータを含む太平洋全体の観測点を示している。

Fig. 2 は、太平洋 160°W および 170°W ラインにおけるリン酸塩 (PO_4) の断面分布を示し、その分布に基づいて複数の水塊を区分した。表層には、南太平洋亜熱帯モード水 (South Pacific Subtropical Mode Water, SP-

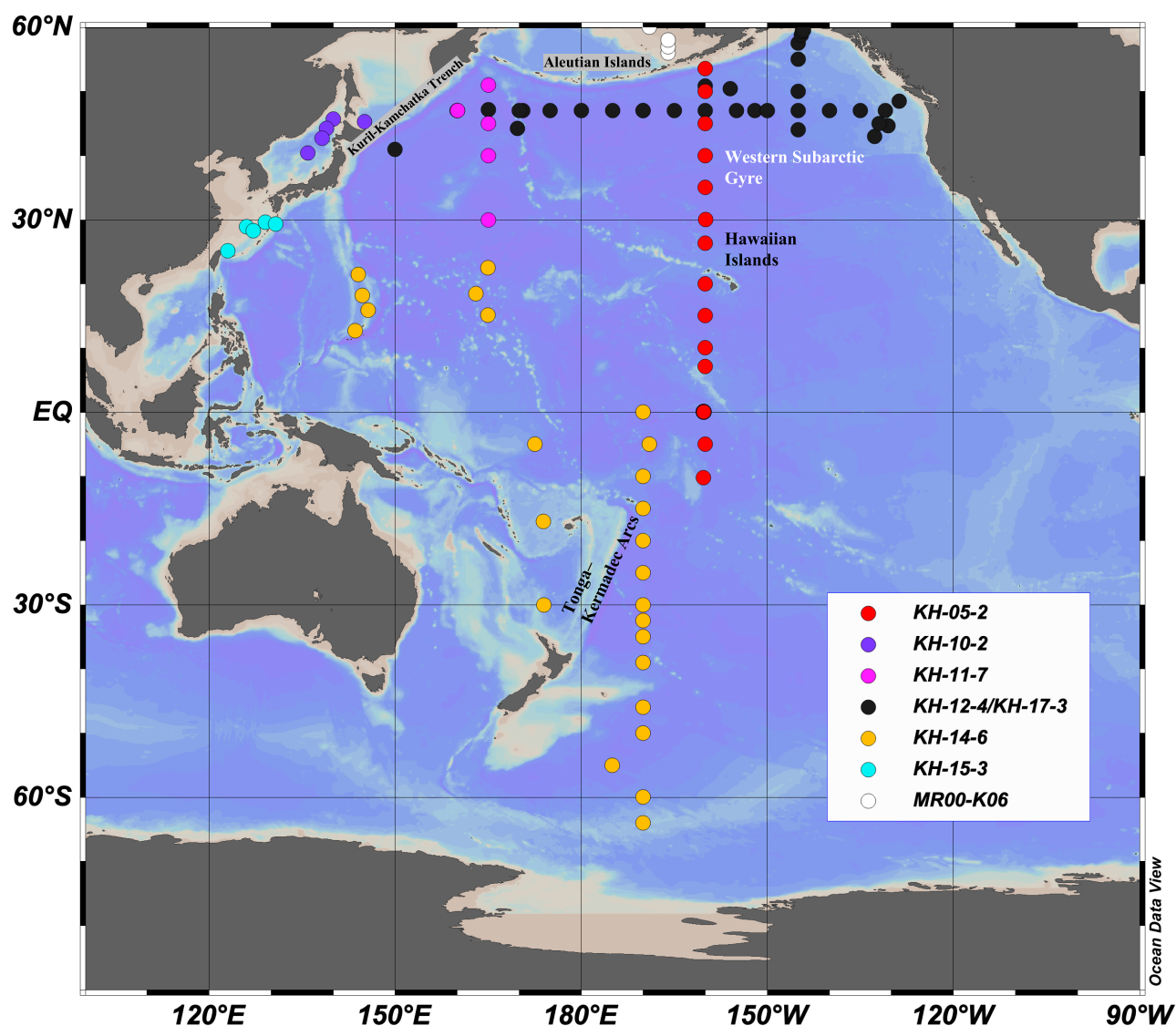


Fig. 1. Map of the study area and sampling stations in the Pacific Ocean. Colored solid dots indicate sampling stations from different cruises: red (KH-05-2), purple (KH-10-2), pink (KH-11-7), black (KH-12-4 or KH-17-3), yellow (KH-14-6), blue (KH-15-3), and white (MR00-K06).

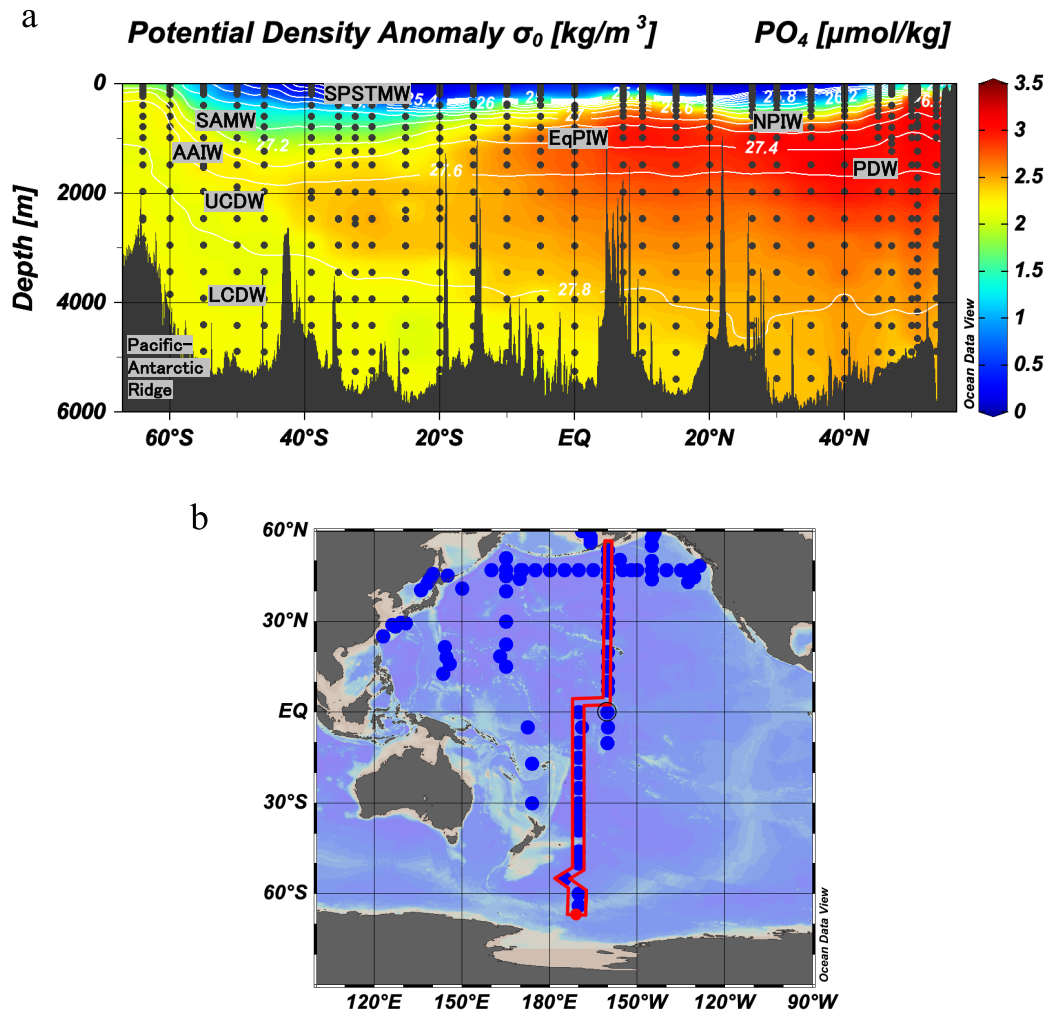


Fig. 2. Full-depth sectional distribution of (a) phosphate, and (b) the track used to create Figure 2a. White solid lines in (a) indicate potential density anomalies.

STMW), 亜南極モード水 (Subantarctic Mode Water, SAMW) がある。中層には、南極中層水 (Antarctic Intermediate Water, AAIW), 赤道太平洋中層水 (Equatorial Pacific Intermediate Water, EqPIW), 北太平洋中層水 (North Pacific Intermediate Water, NPIW) がある。深層には、上部周極深層水 (Upper Circumpolar Deep Water, UCDW), 下部周極深層水 (Lower Circumpolar Deep Water, LCDW), および太平洋深層水 (Pacific Deep Water, PDW) がある。

3. 結果と考察

3.1. 南北太平洋における溶存態および粒子態微量金属 9 元素断面分布

170°W (GP19, KH-14-6) および 160°W (GPc06, KH-05-2) における 64°S から 54°N までの dMs, pMs の断面分布をそれぞれ Figs. 3 と 4 に示した。一般に、栄養塩型に分類されている元素の dNi, dZn, および dCd (Fig. 3e, 3g, 3h) の断面分布は、主要栄養塩のリン酸イオンの分布 (Fig. 2) に類似している。dCu (Fig. 3f) は表層から深層に向かうにつれ、濃度が直線的に増加す

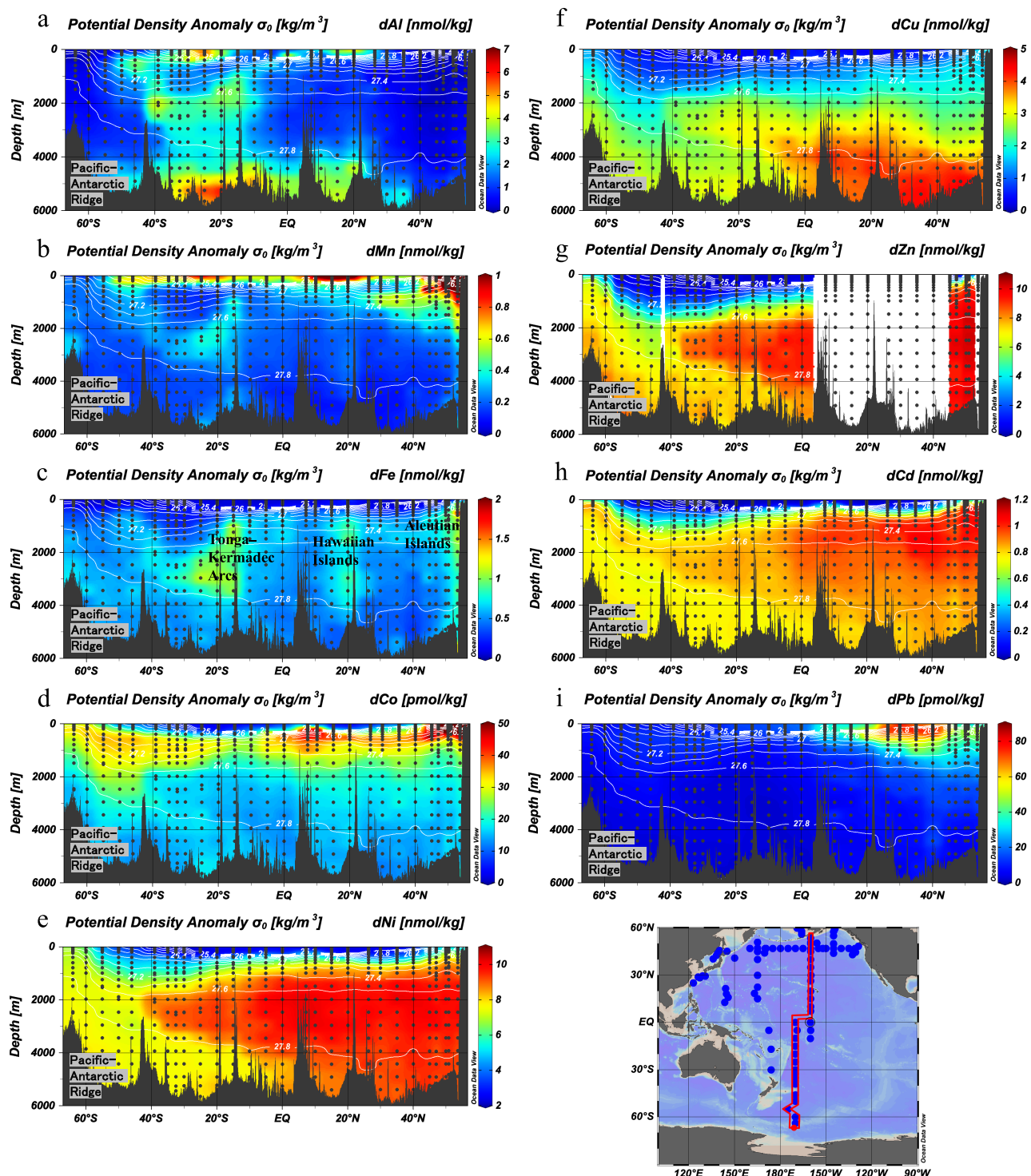


Fig. 3. Full-depth sectional distribution of (a) dAl, (b) dMn, (c) dFe, (d) dCo, (e) dNi, (f) dCu, (g) dZn, (h) dCd, and (i) dPb along 170°W in the South Pacific and 160°W in the North Pacific. White solid lines indicate potential density anomalies.

る傾向を示した。ハイブリッド型である dFe (Fig. 3c) は、アリューシャン列島 (Aleutian Islands)、ハワイ諸島 (Hawaiian Islands)、トンガ-ケルマデック島弧 (Tonga-Kermadec Arcs) 海域において顕著な濃度極大を示した。それに対し、スキヤベンジ型に分類されている元素の dAl, dMn, dCo, および dPb (Fig. 3a, 3b, 3d, および 3i) は、それぞれ特徴的な分布を示した。dAl (Fig. 3a) は、10°N-30°N および 20°S-30°S の表層において、40°S-10°S の中層約 2000 m において、35°S-10°S および 10°N-20°N の底層近くにおいて高い濃度を示した。dMn (Fig. 3b) は、アリューシャン列島に近い測点において、表層から深さ約 800 m まで 8.4 nmol/kg の濃度極大を示し、50°S-赤道、5°N-20°N においては、表層から深さ約 200 m まで幅広い濃度極大を示した。表層での dMn の極大値は、大気から海表面に沈着した大気塵からの溶解による効果 (Buck *et al.*, 2013) や、大気塵によって供給されたマンガン酸化物の光還元 (Sunda and Huntsman, 1994) によるものであると考えられる。また、トンガ-ケルマデック島弧海域 (25°S-10°S) の中層 800-3,500 m においては、中程度の広範な濃度上昇が観察され、ハワイ諸島の近くでわずかな濃度上昇が確認された。これらの濃度上昇パターンは dFe と類似している。トンガ-ケルマデック島弧は、活火山地帯である。トンガ本島の北約 67 キロメートルに位置するフンガ・トンガ フンガ ハアパイ (Hunga Tonga-Hunga Ha'apai) 火山は、2022 年 1 月 15 日に噴火し、火山噴火指数 (VEI) は少なくとも 5 と評価されている (関連情報は、<https://volcano.si.edu/volcano.cfm?vn=243040&vtab=Eruptions> から確認可能)。ハワイ諸島は、ハワイのホットスポットにおける無数の火山噴火の蓄積から形成された巨大な火山群の頂上部である (Walker, 1990)。本研究において、一部の観測点における dMn と dFe の鉛直プロファイル、近隣の観測点における $\delta^3\text{He}$ の鉛直プロファイルと比較した結果、測点 (170°W, 15°S) の中層 800-3,500 m における dFe および dMn の濃度上昇は (Fig. 3b, 3c), $\delta^3\text{He}$ (Jenkins *et al.*, 2019) の極大深度と一致している。従って、トンガ-ケルマデック島弧付近の中層における濃度上昇は、活発な火山活動に由来する熱水からの供給が原因と推測される。

dCo (Fig. 3d) は dMn と同じく、アリューシャン列

島に近い測点の表層に濃度極大があった。しかし、dMn と異なり、中層でも濃度極大が見られた。dPb は dAl, dMn, dCo と異なり、濃度極大は 35°N 付近の亜表層に見られ (Fig. 3i), この極大は南と北に離れるにつれ小さくなる傾向があった。

本研究において、検出できた pMs は pAl, pMn, pCo, および pFe のみであった。これらはともに、最も北のアリューシャン列島に近い測点の全深度において濃度極大を示した (Fig. 4)。また、太平洋-南極海嶺の麓でも濃度極大が見られた。pMn は dMn と異なり、表層で濃度極大は示さなかった (Fig. 4b)。これは、大気塵から供給されたマンガン酸化物の溶解や光還元反応が高速反応であることを示唆する。

3.2. 堆積物・岩石起源物質の供給と輸送

3.2.1. dMn, dCo

ポテンシャル密度差 (Potential density anomaly) $\sigma_\theta = 26.8 \text{ kg/m}^3$ における dMn と dCo の水平分布を Fig. 5 に示す。微量元素は等密度面に沿って移流する。NPIW は北から南へ流れ、そのポテンシャル密度差の中央値は 26.8 である。一方、SAMW は南から北へ流れ、ポテンシャル密度差の中央値も 26.8 である。そのため、Fig. 5 では、dMn と dCo の等密度面に沿った太平洋での流れを示している。dMn と dCo の濃度はともに、北に位置するユーラシア大陸に近い測点で高く、高濃度の dMn は、北緯 40 度以南では見られなかった。一方、dCo の濃度極大は北太平洋全域に広がっていた。

本研究の 25°N 以北、ポテンシャル密度差 $\sigma_\theta < 26.8$ の海域では、dCo と dMn の間に、以下のような直線関係が認められた。

$$\begin{aligned} \text{dCo}[\text{pmol/kg}] &= (20.29 \pm 0.08) [(\text{pmol/kg})/(\text{nmol/kg})] \\ &\quad \times \text{dMn}[\text{nmol/kg}] + (30.62 \pm 0.20) [\text{pmol/kg}], \\ r^2 &= 0.860, n = 73. \end{aligned}$$

この傾きは、上部地殻の Co/Mn のモル比 (2.1×10^{-2}) (Rudnick and Gao, 2005) とほぼ一致したため、北太平洋の表層および亜表層の Co および Mn の供給源は、上部地殻であることを示唆している (Zheng *et al.*, 2019)。

Mn 酸化物は酸素の少ない沿岸堆積物中で還元されて

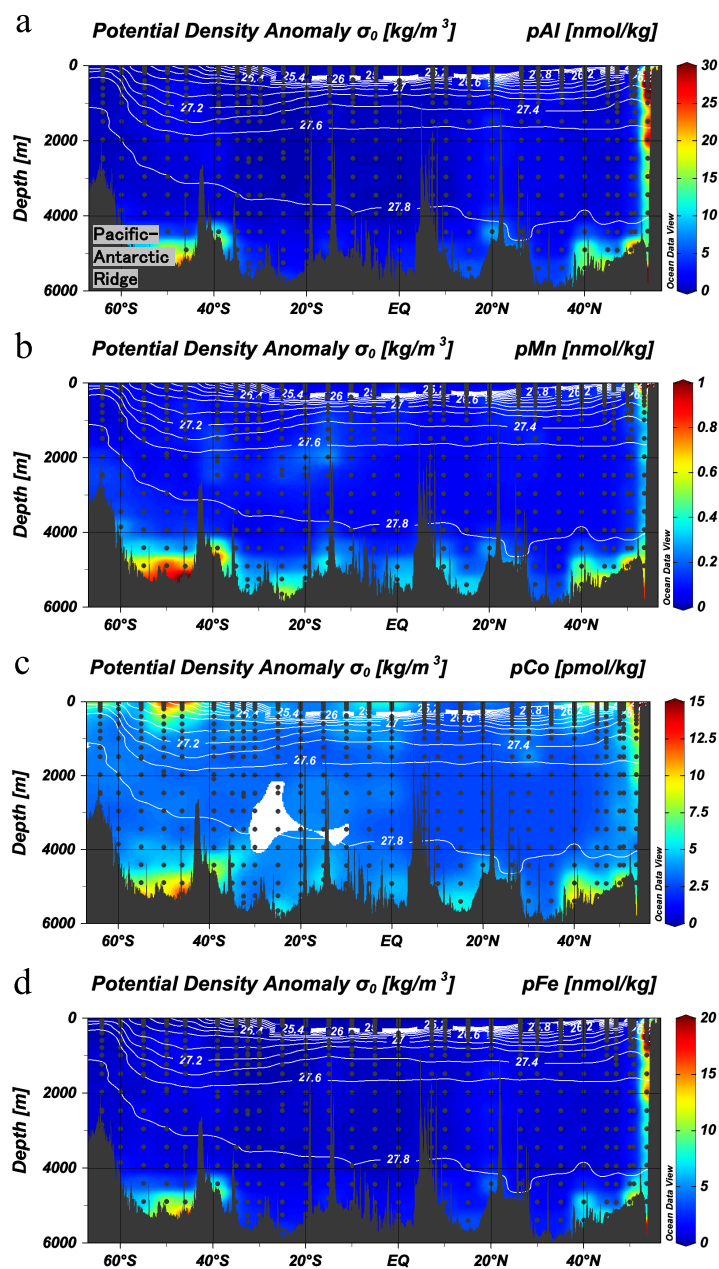


Fig. 4. Full-depth sectional distribution of (a) pAl, (b) pMn, (c) pCo, and (d) pFe along 170°W in the South Pacific and 160°W in the North Pacific. White solid lines indicate potential density anomalies.

dMn になる。これが直上海水に供給されて、海流によって太平洋に運ばれる。Co は Mn 酸化物と高い親和性があるため、Mn 酸化物表面に Co が吸着している。そのため、Mn 酸化物が還元される時に一緒に Co も水中に放出される。Mn は酸化されやすいため、海水中を移動する過程で再び酸化され、沈降除去されるものと考えら

れる。

3.2.2. dAl

Fig. 6a および 6b に、太平洋底層における dAl および pAl の水平分布を示す。底層において、dAl と pAl は明らかに異なる水平分布を示している。dAl の断面分布とほかの金属の (Fig. 3) と大きく異なった。底層

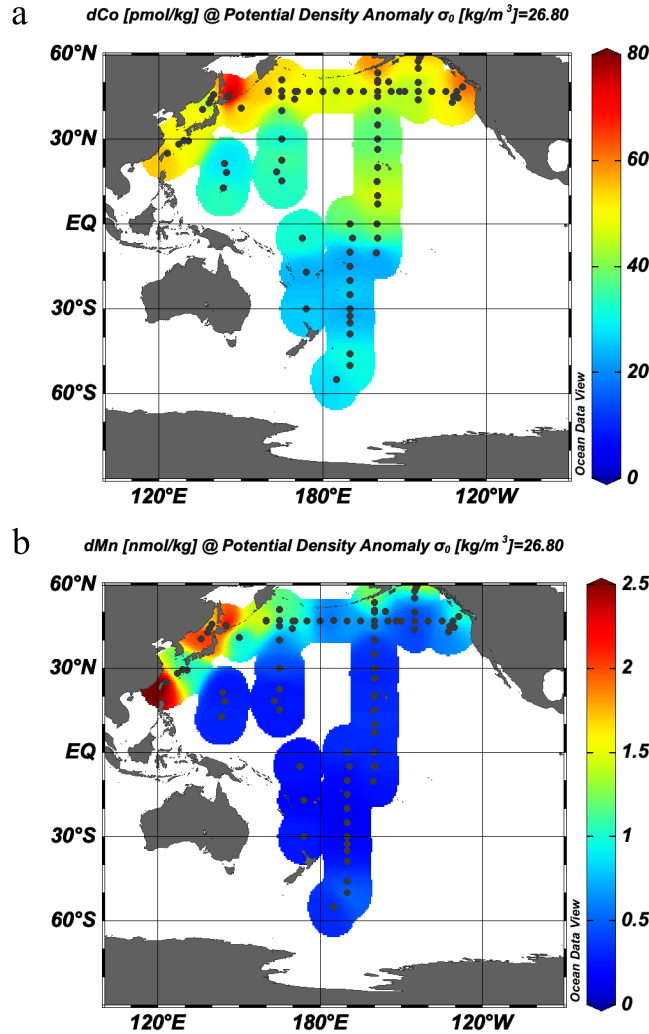


Fig. 5. Horizontal distribution of (a) dCo and (b) dMn at a potential density anomaly of 26.8.

4,000 m 以深の dAl は、一般に LCDW によって南太平洋から北太平洋へ輸送され、除去されることが報告されている (Zheng *et al.*, 2019)。その一方で、長江河口 (Changjiang mouth)、トンガ、サモア (Samoa) に近い測点では濃度が高く、ローカルな極大が見られた。長江河口近くで見られた濃度極大は長江希釈水 (Changjiang Diluted Water, CDW) からの供給によるものである (Nakaguchi *et al.*, 2020)。トンガ、サモアの dAl 極大では、オーストラリアに最も近い測点 (30°S–15°S, ~175°E) の底層で濃度が最も大きく、東に進むと、この濃度の極大が小さくなった。これに対し、pAl の水平分布は 40°S 以南、40°N 以北、および長江河口の近く

の測点で高いことを示している。

大西洋における先行研究では、堆積物からの再懸濁が底層 dAl の重要な供給源であることが明らかにされている (van Hulten *et al.*, 2014)。pAl の 40°S 以南および 40°N 以北の極大は、堆積物の再懸濁 (Zheng *et al.*, 2022)、長江河口の近くの測点の極大は河川からの流入 (Nakaguchi *et al.*, 2020) によって説明できる。しかし、トンガ、サモアに近い測点 (32°S–10°S) での dAl の極大は約 6 nmo/kg まで上昇した。この極大は pAl 極大とは一致しておらず、堆積物からの再懸濁がこの海域の dAl の主な供給源ではないことを示唆している。深さ 4,000 m 以深での全 Al に対する pAl の割合 (pAl/

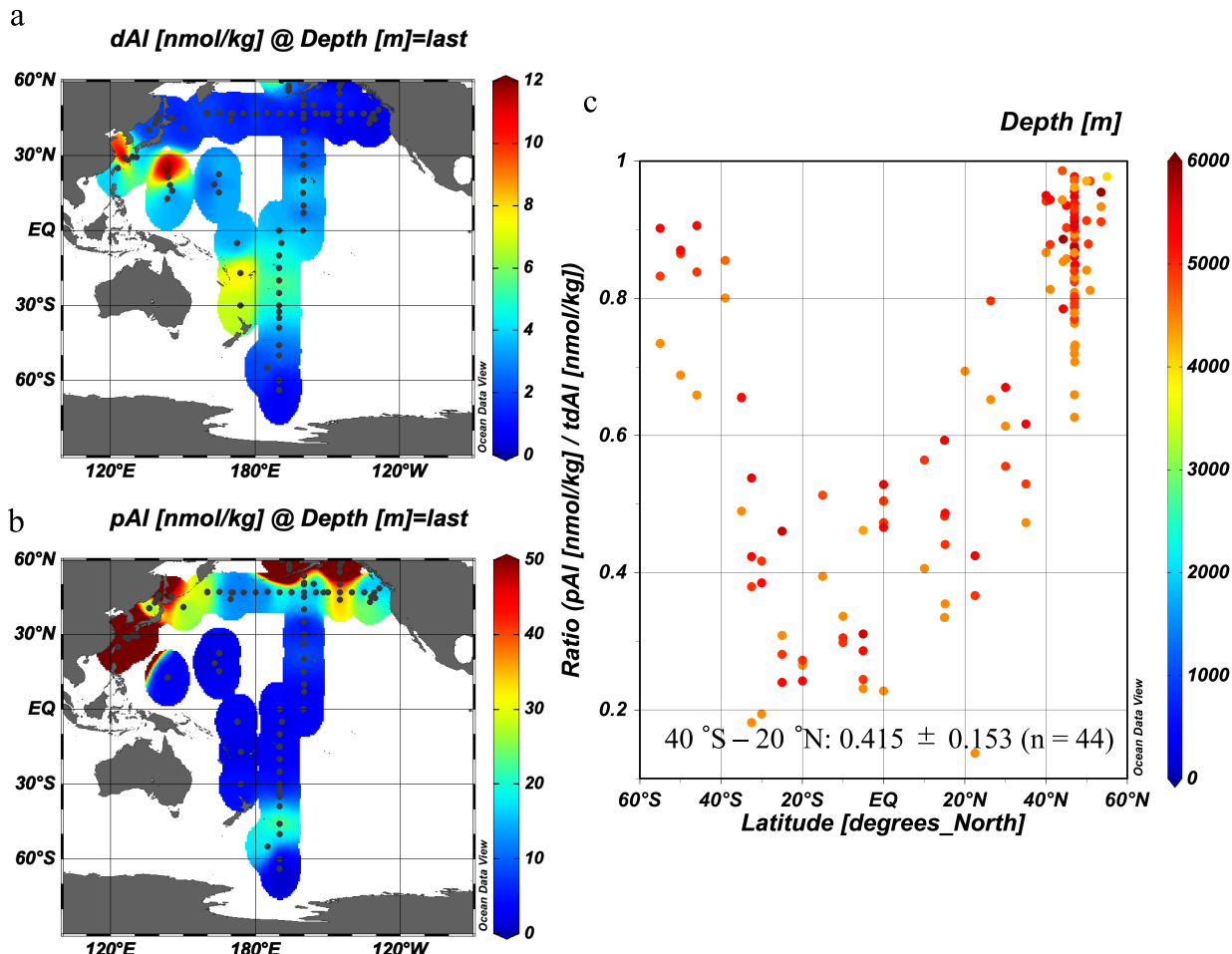


Fig. 6. Horizontal distribution of (a) dAl and (b) pAl at depth last (the deepest layer); (c) Plots of dMs/PO₄ ratios versus latitude at depths greater than 4,000 m.

tdAl) の緯度分布を Fig. 6c に示す。観測深度を色の違いで表した。太平洋の深さ 4,000 m 以深 (Fig. 6c の赤色プロット) では、主に LCDW が流れている。40°S–20°N では pAl の割合が低く、dAl の割合が高い (0.415 ± 0.153 ; n=44)。このことは、dAl がこの海域の底層水に供給されていることを示唆する。本研究海域における dAl の底層分布は熱帯・亜熱帯太平洋堆積物中のカオリナイト分布 (Brimhall *et al.*, 1991) と一致している。熱帯亜熱帯の島々やオーストラリア大陸では、激しい風化作用により、カオリナイトを主体とした土壌とラテライトが形成される。この鉱物は、珪素四面体とアルミニウム八面体からなり、層状の構造をした鉱物であるため、アルミニウムが比較的容易に溶出する。ラテライ

トは、アルミニウム、鉄、およびほかのの不溶性酸化物や水和酸化物が表面に残留して堆積したものである。放出されたアルミニウムや鉄の一部は、地表流出水、河川、地下水を通じて海洋へと運ばれている可能性がある。

3.3. 人為起源 Pb の流入

Fig. 7 に太平洋外洋における tdPb の極大値の水平分布を示す。tdPb は亜熱帯モード水 (Subtropical Mode Water, STMW) と中央モード水 (Central Mode Water, CMW) において極大となる。この極大は、水深約 200–300 m に位置し、北緯 25°–45° を中心にし、東に進むにつれて減少する傾向にあった。これらのデータは、dPb がアジアとロシアから人為起源のエアロゾルとして供給

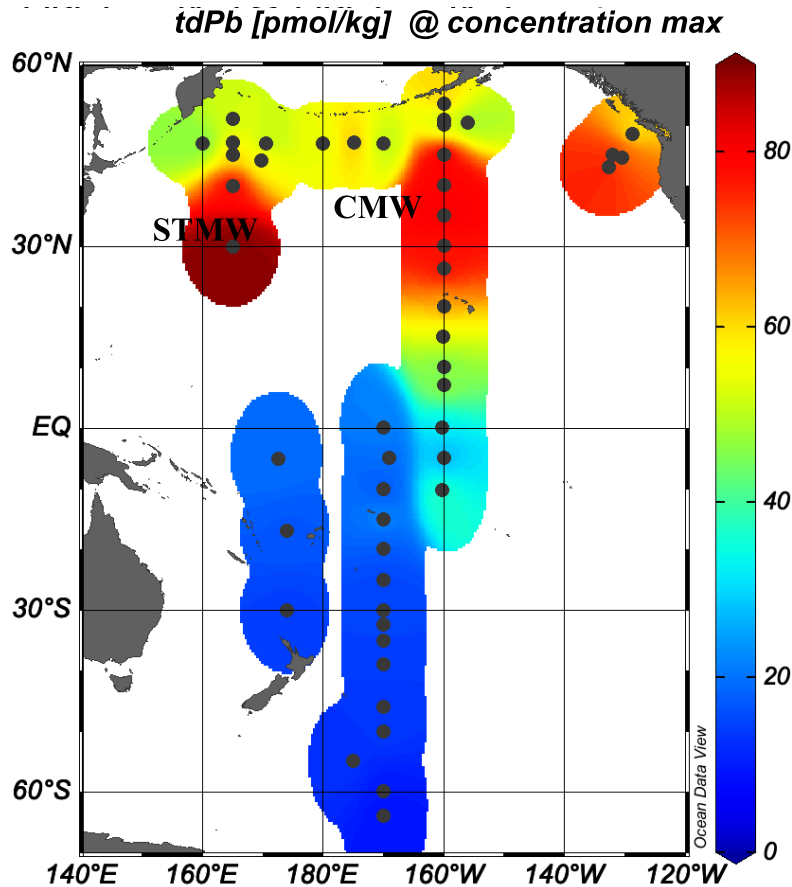


Fig. 7. Horizontal distribution of tdPb at maximum concentration. STMW: Subtropical Mode Water, $\sigma_\theta = 25.2$ –25.8, formation area: 32° N–35° N, 140° E–180° E; CMW: Central Mode Water, $\sigma_\theta = 26.0$ –26.4, formation area: 36° N–43° N, 150° E–160° W.

されるという知見と一致している (Gallon *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2019; Zurbrick *et al.*, 2017)。中国, 日本, ロシアの石炭燃焼, 金属精錬, 一般廃棄物焼却などにより発生する Pb を含む人気起源のエアロゾルが, 偏西風によって北太平洋に運ばれ, 亜熱帯モード水や中央モード水によって北太平洋の亜表層に広がっていることが考えられた。

3.4. 大陸から海水中栄養塩型元素 (Cd, Ni, Zn, Cu) およびハイブリッド型元素 Fe の流入

Fig. 8 に海洋表層 (約 10 m) における栄養塩型分布元素 (dCd, dNi, dZn, dCu) およびハイブリッド型元素 (dFe) と主要栄養塩 (PO_4^{3-}) の水平分布を示す。これらの元素の太平洋表層 (約 10 m) の分布は, とも

に北の大陸に近い海域で高い濃度を示し, 北の大陸からの供給が推測される。表層水中の dZn は, 千島・カムチャッカ海溝 (Kuril-Kamchatka Trench, KKT) 付近の最西端の測点から, 西部亜寒帯循環 (Western Subarctic Gyre, WSG) の測点にかけて急激に減少していた。Wong *et al.* (2024) らは, 全球の dZn–Si 関係から中層水におけるケイ酸に対して過剰な dZn の量 ($\text{Zn}^* = [\text{Zn}] - 0.053[\text{Si}] - 0.33$) を計算し, 西部ベーリング海および亜寒帯北太平洋での過剰な dZn がカムチャッカ海峡を経て西部ベーリング海から輸送されたことを示唆している。また, Chan *et al.* (2025) らは, この海域で大気からの dZn の供給の可能性を指摘している。

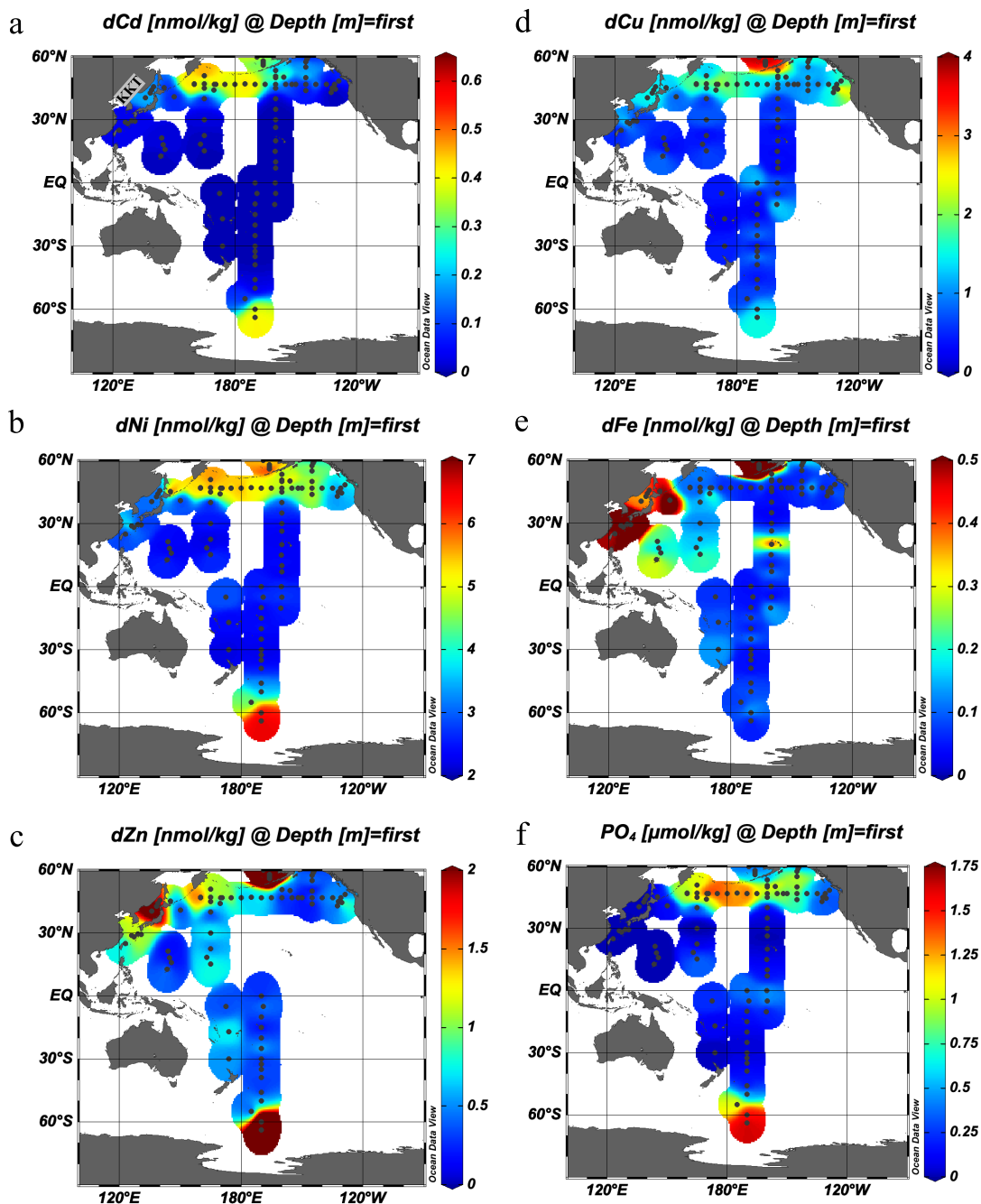


Fig. 8. Horizontal distribution of (a) dCd, (b) dNi, (c) dZn, (d) dCu, (e) dFe, and (f) PO_4 in the surface layer (~ 10 m).

3.5. 海水中栄養塩型金属 (Cd, Ni, Zn, Cu) およびハイブリッド型元素 Fe の循環

栄養塩型元素の全球深層分布は、熱塩循環と強い関連

性を示している。例えば、典型的な栄養塩型元素である Cd を取り上げると、深さ 1,500 m 以深において、dCd 濃度および Cd/ PO_4 比はともに、深層水の起点である北大西洋や南極海で低い値を示し、深層水の終点であるイ

ンド洋や北太平洋では高い値を示した（データは IDP 2021 から (Zheng *et al.*, 2021)）。一方で、本研究におけるほかの栄養塩型元素の濃度分布では、海盆間の差異が顕著に現れており、熱塩循環のような大規模な水の流れだけでは完全に説明することができない。例えば、dCu とケイ酸塩のプロットを見ると (Fig. 9)、深さ 1,500 m 以浅においては、大西洋では dCu とケイ酸塩の間には相関が弱く ($r^2 < 0.26$)、一方、南極海や太平洋では強い相関が確認できた ($r^2 > 0.70$) (Zheng *et al.*, 2021)。1,500 m 以深では、海域毎で相関に明確な違いが見られた。大西洋では強い相関 ($r^2 > 0.69$)、南極海では弱い相関 ($r^2 = 0.31$) が確認できた。北太平洋の 1,500m 以深では、有意な相関は確認できなかった。

本研究の北太平洋における 4 元素対リン酸イオンのプロット (Fig. 10a) より、Cd と PO_4^{3-} は、北緯 20°

以北で表層から深層まで比較的高い相関を示した。一方、ほかの元素については、表層から中層まで PO_4^{3-} と共に濃度が増加した。Cu と PO_4^{3-} の間に相関が見られたのは、表層 20 m から 800 m までであった。一方、dNi や dZn は表層のみで PO_4^{3-} との相関が見られた。Ni と Zn については、 PO_4 イオン濃度が 3–3.5 $\mu\text{mol/kg}$ の範囲で、リン酸イオン濃度はほとんど変化しないものの、dNi と dZn 濃度はリン酸イオン濃度に関係なく増加した。以上の現象は、dNi, dCu, dZn 分布に影響するのは、主要栄養塩のように熱塩循環の途中での有機物分解に伴う再生プロセスだけではなく、それとは異なるプロセスも存在することを示唆する。

Ni, Cu, Zn は Cd と同様に、植物プランクトンの軟組織に取り込まれ、エンザイムの補因子として広く利用されている (Twining and Baines, 2013)。Ellwood and Hunt-

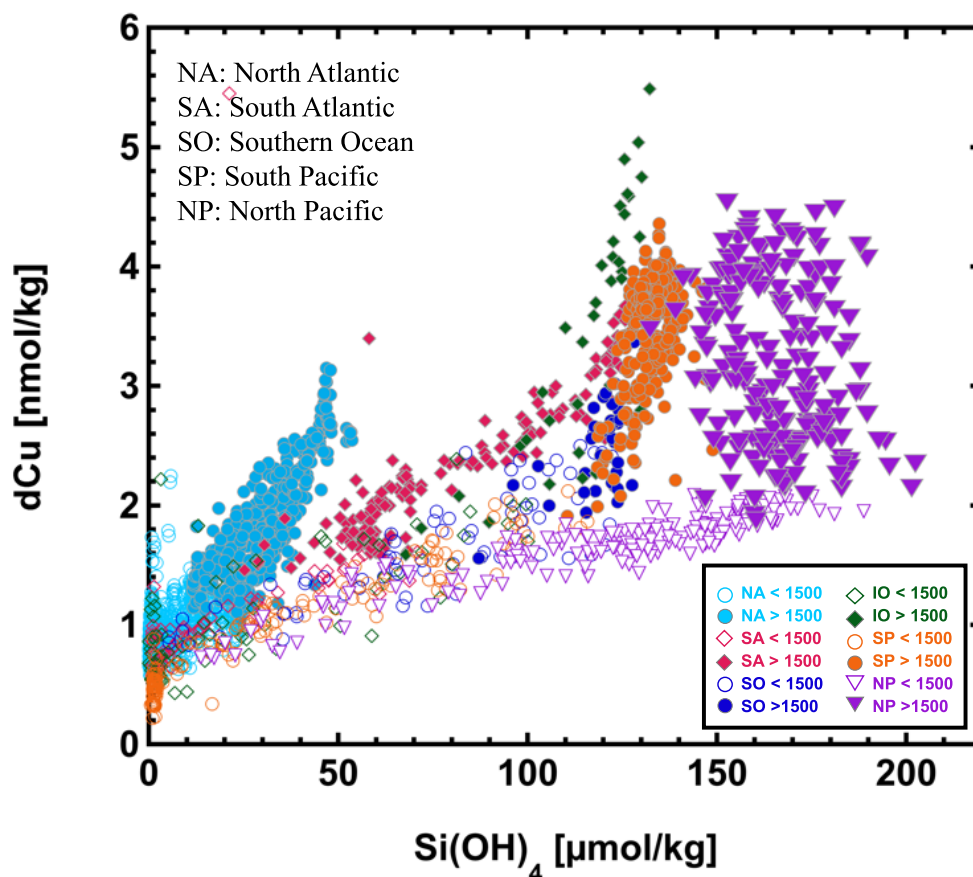


Fig. 9. Summary of global data for dCu versus Si(OH)_4 . NA: North Atlantic; SA: South Atlantic; SO: Southern Ocean; SP: South Pacific; NP: North Pacific.

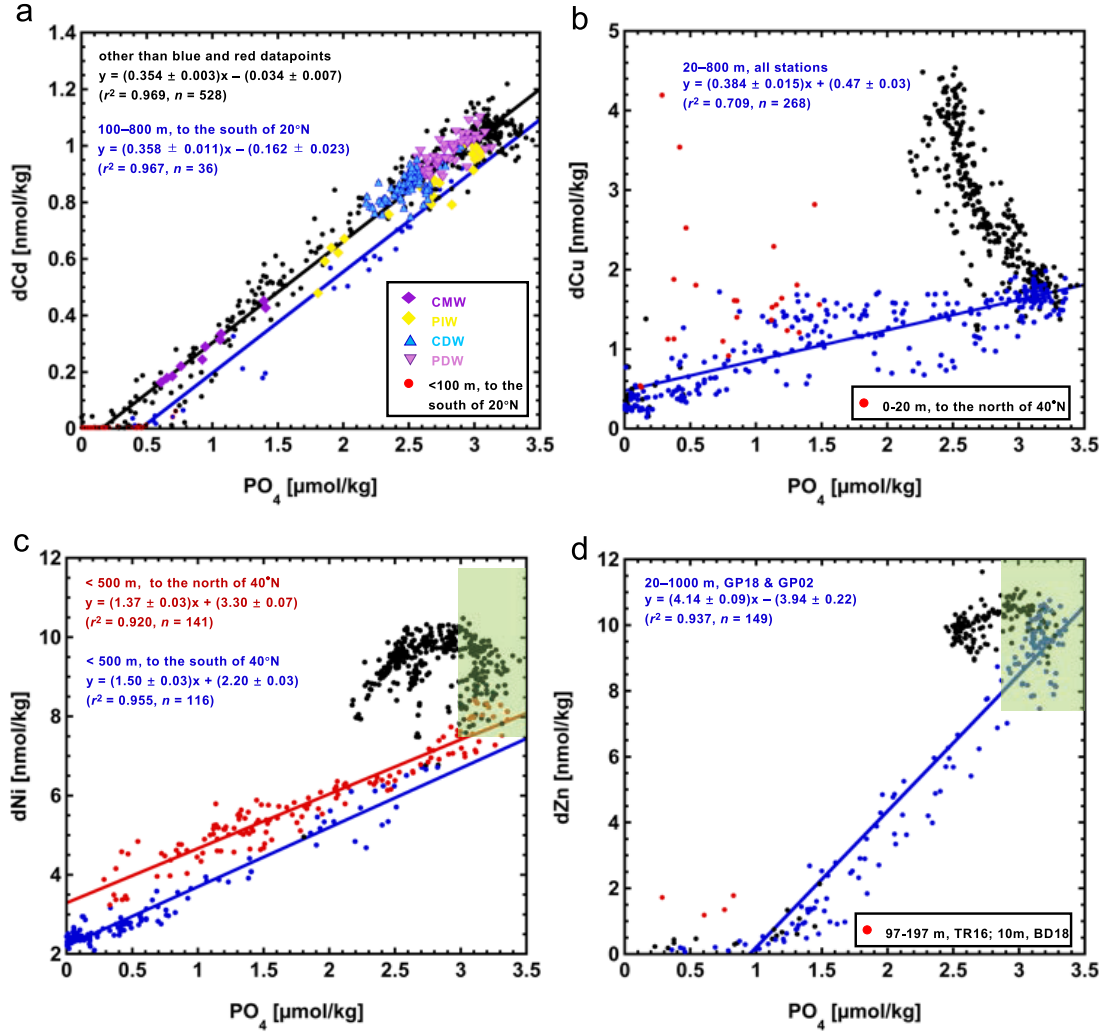


Fig. 10. Plots of (a) dCd vs PO₄, (b) dCu vs PO₄, (c) dNi vs PO₄, and (d) dZn vs PO₄. Colored lines represent regression lines. Green shading in (c) and (d) indicates areas where dNi and dZn increase independently of PO₄. CMW: Central Mode Water; PIW: Pacific Intermediate Water; CDW: Circumpolar Deep Water; PDW: Pacific Deep Water.

er (2000) は、珪藻類の殻に含まれる Zn の割合はわずかなことであることを実証した。これと同じことが Ni や Cu についても言えると考えられる。硝酸イオンとリン酸イオンは、基礎生産と有機物分解の影響を強く受けつつ、熱塩循環による深層水の流れと共に移動するため、両物質間で高い相関を示す。そのため、太平洋（東シナ海以外）においては、見かけの酸素消費量（apparent oxygen utilization, AOU）とリン酸イオンの分布がよく似ており、800 m 以深では両者の間に高い相関が見られた： $\text{AOU}[\mu\text{mol/kg}] = (153.65 \pm 0.1) \times \text{PO}_4[\mu\text{mol/kg}] - (188.96 \pm 0.29)$

$[\mu\text{mol/kg}]$ ($r^2 = 0.868$, $n = 786$)。北太平洋 (KH-05-2, KH-11-7, KH-12-4) の深さ 800 m 以深における金属対リン酸イオン比と AOU のプロットを Fig. 11 に示す。dCd/P 比と AOU の相関は見られなかった。一方、 $\text{dNi}/\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{dZn}/\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{dCu}/\text{PO}_4^{3-}$ 比は AOU の増加に伴って減少する。AOU が 150 から 300 $\mu\text{mol/kg}$ まで増加すると、Cd/ PO_4^{3-} 、Ni/ PO_4^{3-} 、Zn/ PO_4^{3-} 、Cu/ PO_4^{3-} はそれぞれ 4, 21, 21, 69% 減少した (Zheng *et al.*, 2021)。それに対し、 $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ の減少は $6 \pm 3\%$ で、 $\text{dCd}/\text{PO}_4^{3-}$ の減少とほぼ同等であった。

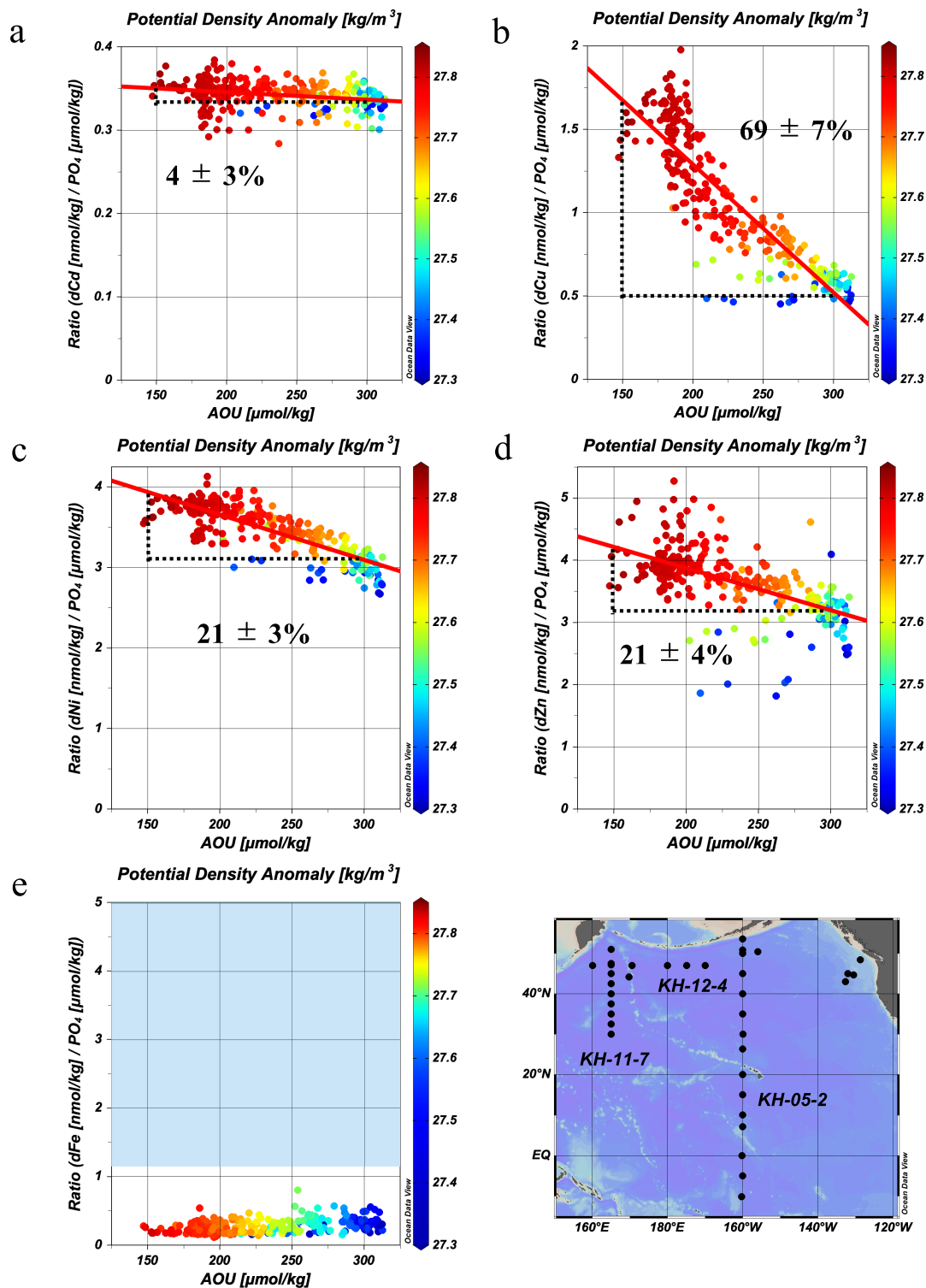


Fig. 11. Plots of (a) $\text{dCd}/\text{PO}_4^{3-}$, (b) $\text{dCu}/\text{PO}_4^{3-}$, (c) $\text{dNi}/\text{PO}_4^{3-}$, (d) $\text{dZn}/\text{PO}_4^{3-}$, and (e) $\text{dFe}/\text{PO}_4^{3-}$ against apparent oxygen utilization (AOU) for the North Pacific (KH-05-2, KH-11-7, and KH-12-4). Blue shading in (e) indicates the $\text{Fe}/\text{PO}_4^{3-}$ ratio in Pacific phytoplankton (0.71-6.0 mmol/mol).

栄養塩型元素に含まれる Cd は、主要栄養塩と同様に基礎生産と有機物分解の影響を強く受けつつ、長い年月をかけて深層を移動することが分布に反映される。Ni, Zn, および Cu はこれまで栄養塩型元素と考えられてきたが、スキヤベンジもその分布を左右する重要な要因であることが示唆される。Fig. 11 における Cu の高い減少率は、スキヤベンジ以外に堆積物からの供給が関与していると考えられる。それに比べ、全てのサンプルの $\text{Fe}/\text{PO}_4^{3-}$ 比は、太平洋の植物プランクトン中の $\text{Fe}/\text{PO}_4^{3-}$ 比 (0.71–6.0 mmol/mol) (Bruland *et al.*, 1991; Martin and Knauer, 1973; Twining *et al.*, 2011; Twining *et al.*, 2004; Twining *et al.*, 2014) に比べてはるかに低かった。Fe は Cu よりも広くスキヤベンジされていると考えられる。

これらの結果は、スキヤベンジ過程が Ni, Zn, Cu, および Fe の分布において重要であることを示している。もしそうでなければ、それらの比率は AOU の増加によって変化しないはずである (Zheng *et al.*, 2021)。

4. まとめ

本研究では、NOBIAS Chelate-PA1 樹脂を用いた微量金属多元素同時分析法を用いて、太平洋の表層から深層における微量金属 9 元素 (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) の濃度分布を明らかにした。これまでに発表されたデータを加えて、ベーリング海や日本海を含む太平洋全体の表層や亜表層の水平分布から、陸源物質や人為起源物質が海洋に与える影響を明らかにすることができた。

Al については、表層は岩石起源物質に由来し、深層はカオリナイトの多い堆積物に由来する。Mn は、主に沿岸堆積物の低酸素条件下でマンガン酸化物の還元によって海水に供給され、海流によって観測点まで運ばれる。Co は、マンガン酸化物と高い親和性があるため、マンガン酸化物が還元される時に一緒に放出される。しかし、溶存 Mn が海水中を移動する間に再酸化 (粒子化) が起こり、沈降除去されるため、Mn は太平洋全体に広く運ばれない。Fe は、大陸棚から供給され、熱水ブルームの影響も受け、濃度が高くなる。Pb は、主にアジアおよびロシアの人為起源物質の影響を受け、北太

平洋の北緯 35 度を中心として、西から東へ太平洋に広がっている。

従来、栄養塩型に分類されていた元素の Ni, Cu, Zn, および Cd は、主に水循環と生物過程の影響を受ける一方で、スキヤベンジも重要な除去源として、これらの栄養塩型元素の分布に影響を与える。スキヤベンジの影響が強いのは $\text{Cu} > \text{Ni}$, $\text{Zn} > \text{Cd}$ の順である。

謝 辞

2025 年度の日本海洋学会岡田賞を受賞し、大変光栄です。推薦・選考・承認をして頂いた皆様に感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多大なるご指導とご支援を頂いた恩師の宗林由樹先生に心より感謝申し上げます。私が日本に来て、京都大学理学研究科修士課程に在籍してから、海洋化学の知識を教えて頂き、研究者としての考え方も御指導下さいました。金沢大学の南知晴博士には、実験の技術を丁寧に教えて頂きました。データ収集においても惜しめない協力を頂き、心より感謝申し上げます。高野祥太郎准教授をはじめ、研究室の皆様には、日々の議論や実験などで多くの助力を頂きました。近畿大学の中口譲教授、台湾中央研究院の何東垣教授、東海大学の南秀樹教授からのアドバイスにも御礼申し上げます。

海水サンプリングでは、東京大学の小畑元教授、乙坂重嘉准教授、北海道大学の西岡純教授、長崎大学の近藤能子准教授、富山大学の張勁教授、ならびに研究船「白鳳丸」の船長と船員の皆様にお世話になりました。陸水サンプリングでは、静岡大学の宗林留美准教授に協力して頂きました。

今後とも海洋科学の発展に貢献できるよう努めてまいります。

References

- Bielmyer, G.K., M. Grosell, and K.V. Brix (2006): Toxicity of Silver, Zinc, Copper, and Nickel to the Copepod *Acartia tonsa* Exposed via a Phytoplankton Diet. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2063–2068. doi: 10.1021/es051589a
- Billar, D.V., and K.W. Bruland (2012): Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn,

- Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Mar. Chem.*, **130**–**131**, 12–20. doi: 10.1016/j.marchem.2011.12.001
- Brand, L.E., W.G. Sunda, and R.R.L. Guillard (1986): Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **96**, 225–250. doi: 10.1016/0022-0981(86)90205-4
- Brimhall, G.H., C.J. Lewis, C. Ford, J. Bratt, G. Taylor, and O. Warin (1991): Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma*, **51**, 51–91. doi: doi.org/10.1016/0016-7061(91)90066-3
- Bruland, K.W., J.R. Donat, and D.A. Hutchins (1991): Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 1555–1577. doi: 10.4319/lo.1991.36.8.1555
- Bruland, K.W., and M.C. Lohan (2003): Controls of Trace Metals in Seawater. In: H. Elderfield (Editor), *The Oceans and Marine Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 23–47.
- Buck, C.S., W.M. Landing, and J. Resing (2013): Pacific Ocean aerosols: Deposition and solubility of iron, aluminum, and other trace elements. *Mar. Chem.*, **157**, 117–130. doi: 10.1016/j.marchem.2013.09.005
- Burton, J.D., P.J. Statham, and H. Elderfield (1988): Trace Metals as Tracers in the Ocean[and Discussion]. *Philos. Trans. R. Soc. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **325**, 127–145. doi: doi.org/10.1098/rsta.1988.0047
- Butler, A. (1998): Acquisition and Utilization of Transition Metal Ions by Marine Organisms. *Science*, **281**, 207–209. doi: 10.1126/science.281.5374.207
- Chan, C.-Y., L. Zheng, and Y. Sohrin (2024): The behaviour of aluminium, manganese, iron, cobalt, and lead in the subarctic Pacific Ocean: boundary scavenging and temporal changes. *J. Oceanogr.*, **80**, 99–115. doi: 10.1007/s10872-023-00710-8
- Chan, C.-Y., L. Zheng, and Y. Sohrin (2025): The behaviour of nickel, copper, zinc, and cadmium in the subarctic Pacific Ocean: East–West differences. *J. Oceanogr.*, **81**, 149–162. doi: 10.1007/s10872-025-00746-y
- Chester, R. (2000): *Marine Geochemistry*. Blackwell, Malden.
- Cid, A.P., S. Urushihara, T. Minami, K. Norisuye, and Y. Sohrin (2011): Stoichiometry among bioactive trace metals in seawater on the Bering Sea shelf. *J. Oceanogr.*, **67**, 747–764. doi: 10.1007/s10872-011-0070-z
- Ellwood, M.J., and K.A. Hunter (2000): The incorporation of zinc and iron into the frustule of the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Limnol. Oceanogr.*, **45**, 1517–1524. doi: 10.4319/lo.2000.45.7.1517
- Gallon, C., M.A. Ranville, C.H. Conaway, W.M. Landing, C.S. Buck, P. L. Morton, and A.R. Flegal (2011): Asian Industrial Lead Inputs to the North Pacific Evidenced by Lead Concentrations and Isotopic Compositions in Surface Waters and Aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 9874–9882. doi: 10.1021/es2020428
- Jenkins, W.J., S.C. Doney, M. Fendrock, R. Fine, T. Gamo, P. Jean-Baptiste, R. Key, B. Klein, J.E. Lupton, R. Newton, M. Rhein, W. Roether, Y. Sano, R. Schlitzer, P. Schlosser, and J. Swift (2019): A comprehensive global oceanic dataset of helium isotope and tritium measurements. *Earth Syst. Sci. Data*, **11**, 441–454. doi: 10.5194/essd-11-441-2019
- Kszos, L.A., A.J. Stewart, and P.A. Taylor (1992): An evaluation of nickel toxicity to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia magna* in a contaminated stream and in laboratory tests. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, **11**, 1001–1012.
- Lee, J.G., and F.M.M. Morel (1995): Replacement of zinc by cadmium in marine phytoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **127**, 305–309.
- Lohan, M.C., A.M. Aguilar-Islas, R.P. Franks, and K.W. Bruland (2005): Determination of iron and copper in seawater at pH 1.7 with a new commercially available chelating resin, NTA Superflow. *Anal. Chim. Acta*, **530**, 121–129.
- Martin, J.H., and G.A. Knauer (1973): The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1639–1653. doi: 10.1016/0016-7037(73)90154-3
- Martin, J.H., S.E. Fitzwater, and R.M. Gordon (1990a): Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters. *Global Biogeochem. Cycles*, **4**, 5–12. doi: 10.1029/GB004i001p00005
- Martin, J.H., R.M. Gordon, and S.E. Fitzwater (1990b): Iron in Antarctic waters. *Nature*, **345**, 156–158.
- Martin, J.H. (1992): Iron as a limiting factor in oceanic productivity. In: P.G. Falkowski and A.D. Woodhead (Editors), *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea*. Plenum Press, New York, pp. 123–137.
- Mazzei, L., F. Musiani, and S. Ciurli (2020): The structure-based reaction mechanism of urease, a nickel dependent enzyme: tale of a long debate. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **25**, 829–845. doi: 10.1007/s00775-020-01808-w
- Milne, A., W. Landing, M. Bizimis and P. Morton (2010): Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Anal. Chim. Acta*, **665**, 200–207.
- Moffett, J.W., and J. Ho (1996): Oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3415–3424.
- Morel, F.M.M., A.J. Milligan, and M.A. Saito (2003): Marine bioinorganic chemistry: the role of trace metals in the oceanic cycles of major nutrients. In: H. Elderfield and K.K. Turekian (Editors), *The Oceans and Marine Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 113–143.
- Nakaguchi, Y., Y. Ikeda, A. Sakamoto, L. Zheng, T. Minami, and Y. Sohrin (2020): Distribution and stoichiometry of Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the East China Sea. *J. Oceanogr.*, **77**, 463–485. doi: 10.1007/s10872-020-00577-z
- Nakaguchi, Y., A. Sakamoto, T. Asatani, T. Minami, K. Shitashima, L. Zheng, and Y. Sohrin (2022): Distribution and stoichiometry of Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in the Seas of Japan and Okhotsk. *Mar. Chem.*, **241**, 104108. doi: doi.org/10.1016/j.marchem.2022.104108
- Price, N.M., and F.M.M. Morel (1990): Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom. *Nature*, **344**, 658–660. doi: 10.1038/344658a0
- Ridge, P.G., Y. Zhang, and V.N. Gladyshev (2008): Comparative Ge-

- onomic Analyses of Copper Transporters and Cuproproteomes Reveal Evolutionary Dynamics of Copper Utilization and Its Link to Oxygen. *PLoS One*, **3**, e1378. doi: 10.1371/journal.pone.0001378
- Rudnick, R.L., and S. Gao (2005): Composition of the continental crust. In: R.L. Rudnick (Editor), *The Crust*. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 1-64.
- Saito, M.A., and J.W. Moffett (2001): Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. *Mar. Chem.*, **75**, 49-68.
- 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. doi: 10.1016/j.chemer.2007.02.001
- Sunda, W.G. (1989): Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Biological oceanography*, **6**, 411-442.
- Sunda, W.G., and S.A. Huntsman (1994): Photoreduction of manganese oxides in seawater. *Mar. Chem.*, **46**, 133-152. doi: https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90051-5
- Sunda, W.G., and S.A. Huntsman (1996): Antagonisms between cadmium and zinc toxicity and manganese limitation in a coastal diatom. *Limnol. Oceanogr.*, **41**, 373-387.
- Twining, B.S., S.B. Baines, and N.S. Fisher (2004): Element stoichiometries of individual plankton cells collected during the Southern Ocean Iron Experiment (SOFEX). *Limnol. Oceanogr.*, **49**, 2115-2128.
- Twining, B.S., S.B. Baines, J.B. Bozard, S. Vogt, E.A. Walker, and D. M. Nelson (2011): Metal quotas of plankton in the equatorial Pacific Ocean. *Deep Sea Res. Part II: Topical Studies in Oceanography*, **58**, 325-341. doi: 10.1016/j.dsr2.2010.08.018
- Twining, B.S., and S.B. Baines (2013): The trace metal composition of marine phytoplankton. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, **5**, 191-215.
- Twining, B.S., S.D. Nodder, A.L. King, D.A. Hutchins, G.R. LeClerc, J.M. DeBruyn, E.W. Maas, S. Vogt, S.W. Wilhelm, and P.W. Boyd (2014): Differential remineralization of major and trace elements in sinking diatoms. *Limnol. Oceanogr.*, **59**, 689-704.
- van Hulst, M.M.P., A. Sterl, R. Middag, H.J.W. de Baar, M. Gehlen, J. C. Dutay, and A. Tagliabue (2014): On the effects of circulation, sediment resuspension and biological incorporation by diatoms in an ocean model of aluminium*. *Biogeosciences*, **11**, 3757-3779.
- Vraspir, J.M., and A. Butler (2009): Chemistry of marine ligands and siderophores. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, **1**, 43.
- Walker, G.P.L. (1990): Geology and volcanology of the Hawaiian Islands. *Pacific Science*, **44**, 315-347.
- Wong, K.H., H. Obata, T. Kim, H. Tazoe, A.S. Mashio, H. Hasegawa, and J. Nishioka (2024): Dissolved zinc in the western Bering Sea and near Kamchatka Strait: A coastal source and transport to the subarctic Pacific. *Mar. Chem.*, **260**, 104375. doi: https://doi.org/10.1016/j.marchem.2024.104375
- 鄭臨潔, 小長谷亘, 南知晴, 宗林由樹 (2014): 自動濃縮装置を用いる海水中生物活性微量金属の定量. *月刊海洋*, 号外 **55**, 21-27.
- Zheng, L., T. Minami, S. Takano, H. Minami, and Y. Sohrin (2017): Distribution and stoichiometry of Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater around the Juan de Fuca Ridge. *J. Oceanogr.*, **73**, 669-685. doi: 10.1007/s10872-017-0424-2
- Zheng, L., T. Minami, W. Konagaya, C.Y. Chan, M. Tsujisaka, S. Takano, K. Norisuye, and Y. Sohrin (2019): Distinct basin-scale-distributions of aluminum, manganese, cobalt, and lead in the North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **254**, 102-121. doi: 10.1016/j.gca.2019.03.038
- Zheng, L., and Y. Sohrin (2019): Major lithogenic contributions to the distribution and budget of iron in the North Pacific Ocean. *Sci. Rep.*, **9**, 11652. doi: 10.1038/s41598-019-48035-1
- Zheng, L., T. Minami, S. Takano, T.Y. Ho, and Y. Sohrin (2021): Sectional Distribution Patterns of Cd, Ni, Zn, and Cu in the North Pacific Ocean: Relationships to Nutrients and Importance of Scavenging. *Global Biogeochem. Cycles*, **35**, e2020GB006558.
- Zheng, L., T. Minami, S. Takano, and Y. Sohrin (2022): Distributions of aluminum, manganese, cobalt, and lead in the western South Pacific: Interplay between the South and North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **338**, 105-120. doi: https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.10.022
- Zheng, L., T. Minami, S. Takano, and Y. Sohrin (2024): Distributions of cadmium, nickel, zinc, copper, and iron in the western South Pacific Ocean: Local sources of the nutrient-type trace metals. *Mar. Chem.*, **263-264**, 104411. doi: https://doi.org/10.1016/j.marchem.2024.104411
- Zurbrick, C.M., C. Gallon, and A.R. Flegel (2017): Historic and Industrial Lead within the Northwest Pacific Ocean Evidenced by Lead Isotopes in Seawater. *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 1203-1212. doi: 10.1021/acs.est.6b04666

Study on the Biogeochemical Cycling Processes of Trace Metals in the Pacific Ocean Based on Multi-Element Analysis

Linjie Zheng[†]

Abstract

This study investigates the biogeochemical cycling of nine trace metals (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) across the Pacific Ocean, aiming to elucidate the processes that govern their distribution in seawater. By examining their vertical sectional distributions in the North and South Pacific, the Bering Sea, and the Sea of Japan, the study evaluates how terrestrial and anthropogenic inputs influence marine environments. Results show that, in mid- to deep water layers, nutrient-type elements (Ni, Cu, Zn, Cd) are controlled not only by water circulation and biogeochemical cycling but also by scavenging. Ratios of nutrient-type elements to phosphate and apparent oxygen utilization indicate that scavenging significantly affects their distribution. Furthermore, the horizontal distribution of trace metals in deep layers highlights the influence of sediment–water exchange on the seawater composition.

Key words: trace metals; concentration analysis; biogeochemical cycling; scavenging

(Corresponding author's e-mail address: zheng.linjie.7w@kyoto-u.ac.jp)

(Received 6 June 2025; accepted 18 September 2025)

(doi: 10.5928/kaiyou.34.6_185)

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2025)

[†] Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto, 611-0011, Japan
e-mail: zheng.linjie.7w@kyoto-u.ac.jp