

学 位 論 文 題 名

海水中のマンガン・鉄の分布と挙動に関する研究

学位論文内容の要旨

分析法の高感度化と試料採取から分析に至る汚染を防ぐ一連の技術向上によって、ここ15年間に海水中の多くの微量元素元素の濃度分布が明らかにされてきた。その結果、海洋の生物学的過程がこれら多くの元素の挙動を支配していること、あるいは反対に生物活動を支配していることがわかってきた。海水中において微量元素元素の分布は、それら多くが反応性に富むこと、かつ存在量が極めて少ないことから、海洋で起きた生物地球化学的反応を鋭敏に反映している。それ故、これら元素の挙動を調べることによって、海水中の主要成分や栄養塩では決して解明することのできない問題を明らかにすることができる。そのうち、マンガンと鉄は海洋での物質の移動および生物生産を解明する指標成分として特に重要である。

一方、マンガンと鉄の海水中の濃度は 10^{-9} nmol/kg と極めて低いため、汚染を避けたサンプリングと分析方法を用いなければならない。本研究で著者は、まず初めに外洋水レベルまでのマンガンと鉄を測定する方法を検討し確立した。得られた成果は以下の通りである。

(1)海水中の1nmol/kgレベル（ $10^{-8} \sim 10^{-9}$ g/kg）のマンガンと鉄を、250 mlの海水からオキシソクロロホルム溶媒抽出法により、マンガンではpH9.0～9.3、鉄ではpH6で抽出分離し1.5 mlの硝酸溶液へ濃縮した。その結果、マンガンでは1nmol/lレベルで6%、鉄では0.5nmol/kgレベルで10%の精度で分析が可能となった。また、サンプリングから分析に至る汚染を避けるために、試薬の精製もしくは超高純度試薬の使用、船上および陸上のClass-100, 1000のクリーンルームにて行うことが必要である。

マンガンは、酸化還元環境下での物質の挙動を調べる良い指標元素である（Turekian, 1977）。一般に沿岸域や大陸棚域は生物生産が高いため、海底へ沈降した多量の有機物の分解によって酸素が消費されてしまい、海底が還元的な環境になりやすい。そのため、酸化環境で固相として沈積し

ていたマンガンは容易に還元され、イオンとなって間隙水中へ、さらには底層水中へ溶出する。そしてこのマンガンは、再び酸化され、沈降粒子に捕らえられ海底へ沈積するまで海水とともに移動していく。このことから、マンガンは物質の移動、特に沿岸・大陸棚から外洋へ移動する物質を調べる良い指標となる。このことは鉄についても期待される。これまでの報告では、大陸棚や大陸斜面の還元的な堆積物から溶出したマンガンが、酸素極小層を通して水平的に外洋へ輸送されていること（例えばMartin and Knauer, 1984）がわかってはきたが、それを解明するための沿岸域と外洋域を含めたより詳細なデータは少なく、その移動過程と定量的な把握はまだ完全に明らかになっていないとも言えない。そこで、大河川が流入している東シナ海・黄海大陸棚と、とくに生物生産が高いことで知られているベーリング海に着目し、マンガンの挙動を明らかにした。得られた成果は、以下の通りである。

(2)東シナ海・黄海の13測点で得たマンガン濃度は、水平的に大陸から離れるにつれて低くなっていき（表面水で $117 \sim 3.9 \text{ nmol/l}$ 、底層水で $133 \sim 5.3 \text{ nmol/l}$ ）、鉛直的に海底へ向かって高くなっていた。これら分布は河川から供給されたマンガンが海底-底層水間を活発にリサイクルしながら大陸棚上へ拡がっていることを示している。ボックスモデルを用いて大陸棚域でのマンガンの循環を解析したところ、①マンガンの平均滞留時間は131日である、②大陸棚海域へもたらされたマンガンのうち55% ($1.4 \times 10^{10} \text{ mol/y}$) が殆ど粒子態として大陸棚の外へ移動する、③大陸棚の外へマンガンとともに移動する土砂量は ($1.3 \times 10^{14} \text{ g/y}$)、長江と黄河からもたらされる全土砂量の9%を占める。

(3)ベーリング海を含む北部北太平洋の10測点でのマンガン濃度は、同様に大陸棚 ($7.84 \sim 2.36 \text{ nmol/l}$) から大陸斜面 ($6.50 \sim 1.54 \text{ nmol/l}$) および海盆 ($3.91 \sim 0.94 \text{ nmol/l}$) そして北部北太平洋 ($2.70 \sim 0.24 \text{ nmol/l}$) の順で濃度が低く、海底へ向かって濃度が高くなっていた。これら分布は、大陸棚域からより水深の深い海域へマンガンが移動していることを示している。モデル解析の結果、①ベーリング海盆でのマンガンの平均滞留時間は22年である、②海盆域海底表面へ沈降した全マンガンのうち、60%が大陸棚から大陸斜面海底に沿って水平的に移動してきたマンガンであり、その量は大陸棚へ河川からもたらされる全マンガンのおよそ4分の1程度である。

大気からの陸起源物質の降下量が少ないとされる北部北太平洋域、太平

洋赤道域、南極海表層では栄養塩が豊富にあるにもかかわらず、生産性が低い（例えばChaves and Barder, 1987）。これは、鉄さらにマンガンの不足によって植物プランクトンが成育できないためであるとした（鉄仮説）（Martin et al., 1989, 1990）。しかしながら、この仮説については現在世界的に活発に議論されているが、まだ決定的な確証は得られてはいない。そこで、特に鉄と生物生産の関係が世界的にも注目されている北西太平洋と太平洋赤道域に着目し、陸から海洋表層へもたらされた鉄が、生物生産へ及ぼしている影響について調べた。得られた成果は、以下の通りである。

(4)春季の北西太平洋表層50m以浅において、溶存鉄濃度は、低緯度海域（25° N, 165 ° E, 平均2.31nmol/kg）の方が高緯度海域（45° N, 165 ° E, 平均0.84nmol/kg）よりも3倍高かった。両海域では大気からの鉄の降下量がほぼ同程度とみなせるから、この差は高緯度ではまだ栄養塩が残っていたため生物生産に溶存鉄が使われ、低緯度では栄養塩が枯渇していたため使われず残っていたことに起因するもの判断される。この南北の溶存鉄の差額分が南北のChl-aの増大分をもたらしたとすれば、 $(Fe/Chl-a) = 0.08-0.1$ となり、この比は室内ボトル実験から計算された比の範囲内で一致した。この結果は、鉄仮説を支持するとともに、大気から降下する鉄が特に北西太平洋の生物生産と強く関わっていることを示している。

(5)西部太平洋赤道域の3測点で鉛直的に、そして表面（12測点）で得られた溶存鉄の分布は、より西側ほど濃度が高くなる傾向にあった（表面水で0.60~2.50nmol/kg）。太平洋赤道域の生物生産は鉄制限（Martin, 1990）と言われているが、少なくとも西部赤道海域では、鉄ではなく栄養塩が生物生産を制限していると判断される。この理由は、より多島海に近く、その海域から赤道反流によって、生物生産に必要以上の鉄が十分に供給されているためである。

以上の結果は、広い大陸棚海域が存在し、陸起源物質が河川よび大気から大量に海洋へ供給される西部・北部太平洋域は、海洋でのマンガンと鉄の挙動ひいては物質循環に大きな影響を及ぼしている海域であることを示している。

学位論文審査の要旨

主査	教授	角 皆 静 男
副査	教授	大 谷 清 隆
副査	教授	米 田 義 昭
副査	教授	松 永 勝 彦
副査	助教授	乗 木 新一郎

学 位 論 文 題 名

海水中のマンガン・鉄の分布と挙動に関する研究

マンガン団塊の主成分であるマンガンおよび鉄は、海水中に極めて溶解難く、低濃度である。そのため、海水中濃度の信頼に足る測定値が少なく、海洋における挙動が十分に解明されているとは言えない。そこで、本研究では、これらの分析法を確立し、海水試料に応用することによって得られた結果を解析して、この問題を解明した。

海水中のマンガン・鉄の濃度は 10^{-9} mol/l レベルと極めて低いため、汚染を避けたサンプリングと分析方法を用いなければならない。本研究では、まず外洋水レベルまでのマンガン・鉄を測定する方法を確立した。それは、海水中のマンガン・鉄をオキシソークロホルムで抽出し、原子吸光法で測定する方法である。マンガンは pH 9.0 ~ 9.3、鉄は pH 6 で抽出分離し、それぞれ空試験値を下げることをした結果、マンガンでは 1 nmol/l レベルで 6 %、鉄では 0.5 nmol/kg レベルで 10 % の繰り返し精度で測定可能とした。

大陸棚や大陸斜面の還元的な堆積物から溶出し移動してきたマンガン进行研究するため海水中のマンガン測定して、以下の成果を得た。

1) 東シナ海・黄海大陸棚海域

- ①マンガン濃度は表面水では 117 ~ 3.9 nmol/l、底層水では 133 ~ 5.3 nmol/l の範囲であり、海底へ向かって増加し、外洋へ向かって減少していた。これは、海底からマンガンが溶出し、大陸棚上を外洋へ向かって拡がる事実の確証であった。

- ②海水交換を考慮したボックスモデルを用いて、大陸棚域でのマンガンの

循環を解析した結果、大陸棚海域のマンガンは、平均滞留時間が131日で $1.4 \times 10^{10} \text{ mol/y}$ が外洋域へ移動し、土砂は $1.3 \times 10^{14} \text{ g/y}$ が外洋へ運ばれることがわかった。これは大陸棚海域へもたらされたマンガンの55%、土砂の9%に相当する。

2) ベーリング海および北部北太平洋域

- ①マンガン濃度は、表層で高く、深さとともに減少し、海底近くで再び増加した。また、大陸棚域(7.84~2.36 nmol/l)、大陸斜面域(6.50~1.54 nmol/l)、海盆域(3.91~0.96 nmol/l)北部北太平洋(2.70~0.24 nmol/l)の順に低くなっていた。その濃度分布から、大陸棚域から海盆域へ移動するマンガンをとらえた。
- ②底層水中のマンガンの分布を解析した結果、大陸棚ばかりでなく、水深4000m近い海盆域海底からもマンガンが溶出していた。
- ③北部北太平洋のマンガン濃度は、ベーリング海に近づくにつれて高くなっていた。すなわち、ベーリング海水が北部北太平洋水中のマンガンの供給源の一つになっている可能性がある。ベーリング海から移動するそのマンガン量を計算したところ、 $1.6 \times 10^{10} \text{ g/y}$ であった。

鉄は、マンガンとの相異点を明らかにするとの観点から研究した。

- 1) 北西太平洋において表層水中(水深0~50m)の鉄濃度は、春季に、低生産海域(25°N, 165°Eでは2.31 nmol/kg)の方が高生産海域(45°N, 165°Eでは0.84 nmol/kg)と比べて約3倍高かった。
- 2) 太平洋赤道域において表層水中の鉄濃度は、東側(0°, 179°Eでは0.60 nmol/kg)から西側(0°, 160°Eでは2.50 nmol/kg)へ向かって高くなっていた。

この表層水中の鉄の分布は、常に大気圏からの供給量を反映したものではなく、生物生産活動とこれに基づく粒子による沈降除去と密接に結びついたものであることがわかった。

以上、本研究は海水中のマンガンおよび鉄の挙動に関して新しい知見を加え、海洋における物質循環像を確立するうえで貢献するところが大きい。よって博士(水産学)を受けるにふさわしいものと審査員一同は認めた。