

## 論文の内容の要旨

論文題目: The Marine Geochemistry of Silver  
(海洋における銀の地球化学)

氏 名: 張 燕

### 【はじめに】

銀は周期表では金や銅と同じ IB 族に属し、貴金属元素の一つとして取り扱われてきた。海洋学では、塩素量測定のための硝酸銀標準溶液として用いられてきたため、溶液化学的にもなじみが深い元素である。海水中では塩化物錯体 ( $\text{AgCl}^0$ ,  $\text{AgCl}_2^-$  および  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ) を形成すると考えられ、比較的濃度が高いと予想された。しかし、Murozumi(1981)が同位体希釈質量分析法で測定した南太平洋の海水中の濃度は  $0\sim 30\text{pmol/kg}$  と非常に低い値であった。銀の鉛直分布は深さとともに着実な増加を示す、いわゆる「栄養塩型」であり、その分布は生物地球化学過程で支配されるものと推察されている。Martin et al.(1983)は、東部北太平洋での測定から、同族の銅との類似性について議論を進めた。また、Flegal et al.(1995,1999,2001)は大西洋における銀を測定し、大西洋深層水の濃度は太平洋に比べてはるかに低いという点でも栄養塩と似ていることを明らかにした。銀は栄養塩の中でも溶存ケイ素と最も相関が良いことが知られている。しかし、外洋域における銀は未だ測定データが少なく、特に太平洋における銀の深層海水の詳細な濃度分布は明らかにされていない。さらに、銀の溶存化学種や生物地球化学的循環過程についても不明な点が多い。海洋における銀の地球化学的挙動についての論議を深めるためには、高精度な分析法を用いて海域による差異を明らかにし、結果を解析する必要がある。そこで本研究は、同位体希釈 ICP 質量分析法を用いて、太平洋とその周辺海域(日本海、オホーツク海、ベーリング海)における溶存銀の濃度を高精度に測定し、その分布を支配する生物地球化学的要因を解明する。

【試料と方法】

海水試料は、白鳳丸航海 (KH-98-3, KH-99-3, KH-00-3, KH-01-3) で西部北太平洋、日本海、オホーツク海、ベーリング海、中央北太平洋、赤道域また南太平洋から採取したものである(図 1)。採水には、CTD—カラーセルシステムに搭載した X—ニスキン採水器を用いた。海水は採取直後に 0.04 μm の中空糸膜あるいは 0.2 μm のステラデスクフィルターでろ過し、塩酸酸性 (pH~1.5) にして持ち帰った。東京湾の海水試料は、淡青丸 KT-01-2、

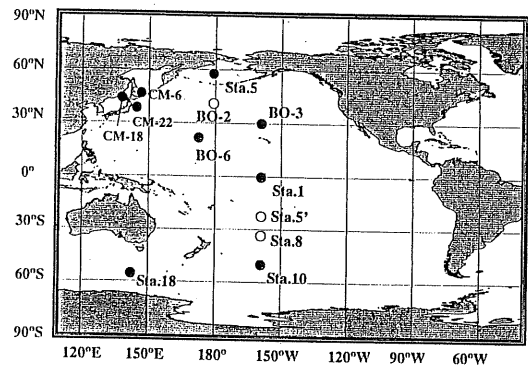


図1 試料の採取観測点

KT-01-12 次航海で採取した。河川水は 2002 年3月と8月に荒川と多摩川の7ヶ所で採取した。サンプルは採取後、直にヌクレオポアフィルター (0.4 μm) またはステラディスク (0.2 μm) でろ過した。pH=1.5 の塩酸酸性にした未ろ過試料を測定し、溶存 Ag との差から粒子状 Ag を求めた。

銀の分析は、<sup>107</sup>Ag をスパイクとする同位体希釈 ICP 質量分析法を用いた。分離濃縮操作には、APDC/DDDC—クロロホルム系による、溶媒抽出—逆抽出法を用いた (Bruland et al. 1985)。繰り返し測定の実験精度は2%以内であり、ブランクは 0.16pmol/kg 程度であった。

【結果と考察】

1) 外洋域における銀の鉛直分布

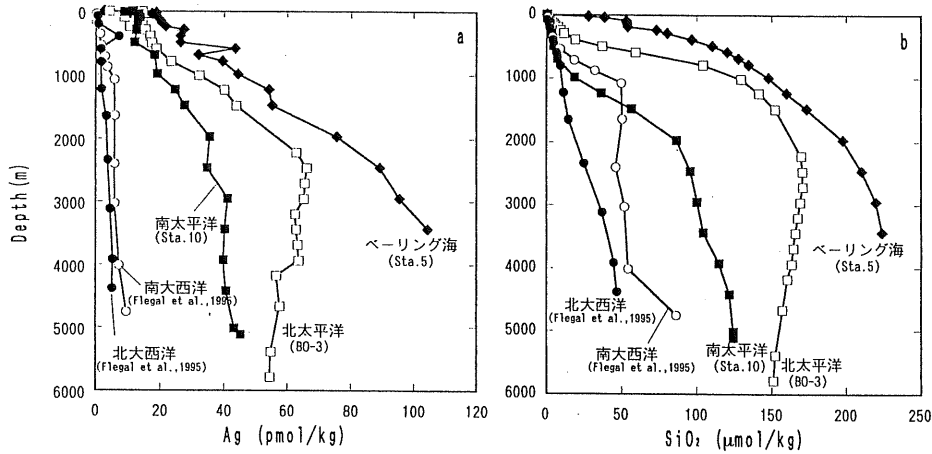


図2 各海域におけるAgとSiの鉛直分布

図2に示すように、南緯 50 度の南大洋に近い南太平洋 (Sta.10) や、中緯度北太平洋 (BO-3)、ベーリング (Sta.5) の各海域において、銀は表層で少なく深くなるにつれて濃度が増加する「栄養塩型」の分布を示した。これらの海域においてもその分布は特に溶存ケイ素の分布によく似た形を示した。北大西洋や南大西洋における結果 (Flegal et al., 1995) と本研究の結果を比較すると、銀は北大西洋 < 南大西洋 < 南太平洋 < 北太平洋 < ベーリング海の順に高くなっていることが分かる。この傾向はケイ素などの栄養塩と全く同じ傾向であり、海洋大循環の経路に従って銀濃度が増加していることが明らかである。

## 2) 中深層における銀の挙動

溶存の銀とケイ素は非常に似た分布を示すが、細かく見るとその挙動は異なる。各海盆における Ag/Si 比の鉛直分布を示した(図3)。それぞれの海盆の深層水では異なった Ag/Si 比となり、太平洋と大西洋における比の違いは明らかである。これらのことから、銀の生物粒子からの再生がケイ素より遅れていると考えられる。また、ベーリング海やオホーツク海など堆積物から深層へのケイ素の供給が顕著である半閉鎖系海域では、海底に向かって Ag/Si 比が増大している。生物粒子からの再生がケイ素よりも遅い銀が、間隙水中には比較的豊富に含まれている可能性を示唆している。

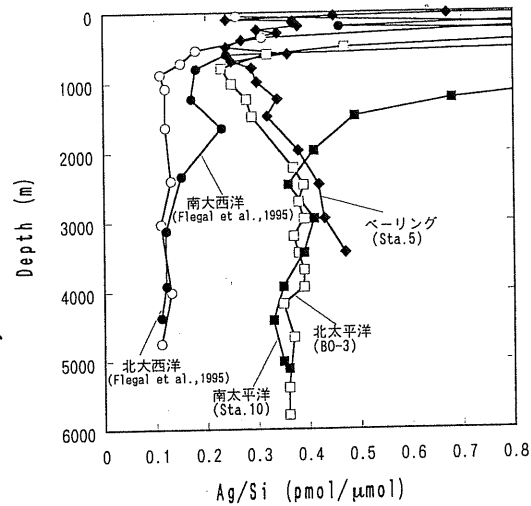


図3 各海域におけるAg/Si比の鉛直分布

## 3) 表層における銀の挙動

太平洋および大西洋における銀とケイ素の分布を緯度に対してプロットした(図4)。太平洋と大西洋の高緯度海域で銀、ケイ素共に濃度が高い傾向を示した。アマゾン川の影響を強く受けた亜熱帯域を除き、熱帯域では両元素共に濃度は低い値を示した。これらの結果は、表層の鉛直混合により、銀、ケイ素共に深層から供給されている可能性を示している。しかし、表層水中の Ag/Si 比(0.2~22pmol/μmol)は深層水の Ag/Si 比(0.1~0.3 pmol/μmol)に比べて高い。これは、1)人為起源の銀が海洋に供給される; 2)鉱物粒子が大気を経由して供給される;あるいは3)表層で Si が優先的に生物に取り込まれ、銀は表層水に残るという過程を反映していると考えられる。以前の研究結果(Zhang et al., 2001)から地球規模の銀の汚染は未だ観測されていない。また、図4において、サハラダストや、黄砂の影響の大きい海域では Ag/Si 比が高くないことから、大気からの供給が表層中の Ag/Si 比をコントロールしているとは考えにくい。深層から供給された銀とケイ素は、表層の生物活動によって、その比を変化させられていると考えられる。

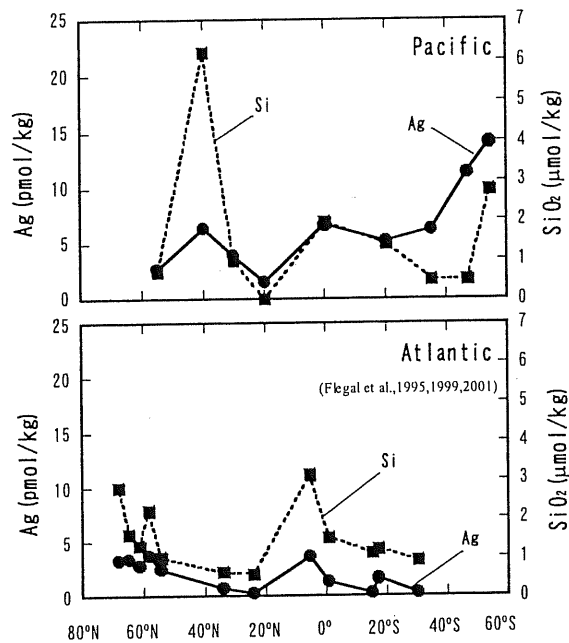


図4 緯度による表層水中のAgとSiの濃度変化

#### 【報文目録】

1. “Oceanic profiles of dissolved silver: precise measurements in the basins of western North Pacific, Sea of Okhotsk, and the Japan Sea”  
Y. Zhang, H. Amakawa, Y. Nozaki, Mar. Chem. 75 (2001) 151-163.
2. “Silver in the Pacific Ocean and the Bering Sea”  
Y. Zhang, H. Obata, Y. Nozaki, submitted to Geochem. J.

#### 【参考報文】

1. 「海水中の貴金属元素」  
野崎義行、張燕、海洋 現代海洋化学(II)25(2001)127-132

#### 【講演目録】

1. 「海水中の銀の鉛直分布とその地球化学的支配要因に関する研究」  
張燕、天川裕史、野崎義行、日本地球化学会、山形大学、2000年10月
2. 「東京湾及び日本近海における表層海水中のAgの挙動」  
張燕、天川裕史、野崎義行、日本地球化学会、学習院大学、2001年10月
3. 「東京湾の河口域における銀の地球化学的挙動」  
張燕、野崎義行、日本地球化学会、鹿児島大学、2002年9月