

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00516

研究課題名(和文) 海洋における微量金属元素の輸送を担う金属硫化物ナノ粒子の実態解明

研究課題名(英文) Nanoparticulate metal sulfides and their importance of stability of trace metals in oxygenated seawater

研究代表者

中山 典子(Nakayama, Noriko)

大阪大学・理学研究科・招へい研究員

研究者番号：60431772

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：海洋の生物一次生産に重要な役割を果たす鉄や銅、亜鉛などの微量金属元素が、好気的環境にある海水中で安定に存在する要因を明らかにするために、金属に対して高い安定度定数をもつ硫化物とその存在状態に着目して研究を進めた。主な成果として、海水中の金属硫化物をナノメートルオーダーでサイズ分画するための中空糸膜フィルターを用いたナノサイズ分画法の確立、ナノサイズ分画-GC-FPD法による海底熱水活動域および湖沼域でのサイズ別存在形態ごとの金属硫化物濃度の空間分布の解明、実際にフィールド観測から得られた金属硫化物濃度の空間的分布を支配する供給・除去プロセスの寄与の定量解明等が挙げられる。

研究成果の概要(英文)：Concentrations of acid volatile sulfides (AVS) as metal sulfides were studied over the submarine hydrothermal fields with an emphasis on the stability and preservation of trace metal. These studies find several important aspects of metal sulfide nanoparticles. Dissolved metal sulfide originating from hydrothermal vents contributes to a large portion of the observed high dissolved total sulfide concentration even in the surface water, indicating that metal-sulfide complex is quite stable in preventing its rapid removal from the water column by metal precipitation and/or oxidation in an oxic environment.

研究分野：海洋物質循環

キーワード：金属硫化物 ナノ粒子態 海水中の微量金属 海底熱水

## 1. 研究開始当初の背景

海洋において、鉄や銅、亜鉛といった微量金属元素は、海洋生物生産に重要な役割を持つことは広く認識されている。これらの微量金属元素は、海洋表層では大部分が有機配位子と結合した形で存在すると推定されているが、その実態は未だ解明されていない。近年、これまで考えられてきた有機配位子だけでなく、硫化物( $S^{2-}$ ,  $HS^-$ )も配位子として海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。海洋への微量金属元素と硫化水素(これが解離して硫化物( $S^{2-}$ ,  $HS^-$ )となる)の重要な供給源である海底熱水活動による熱水性流体の海洋への供給プロセスでは、高濃度で噴出される硫化物と微量金属元素は噴出口近傍で直ちに反応して硫化鉱物(例えば  $CuS$  や  $FeS$ )として沈着したり、既存の粒子に取り込まれることで噴出口付近で直ちに沈着・除去されると考えられてきた。また、噴出口付近で沈着をのがれたとしても、金属硫化物は酸化的な環境下で酸素や  $IO_3^-$ によって酸化されるため、全海洋での熱水性流体による金属硫化物の寄与は無視されてきた。しかし近年になって、熱水プルーム中の微量金属がこれまでに考えられていたよりも長距離輸送されており、その理由の一つとして微量金属元素がナノ粒子態の金属硫化物として海水中に安定に存在している可能性が示唆された。しかし、熱水起源の金属硫化物が供給源から放出されてから、酸化的環境にある海水中で、果たして安定に存在しているのか、また、それらがどのような存在状態(溶存態なのか、それとも微小なナノ粒子態なのか)であるのかについては、ほとんど研究がなされておらず未解明のままであった。

## 2. 研究の目的

酸化的な海洋環境において、「供給源から放出された金属硫化物が海水中でどのような形態で存在し、どれだけ除去されずに輸送されているか」を明らかにするために、以下に示す研究目標を掲げた。

- ① 海水中の金属硫化物をナノメートルオーダーでサイズ分画するための中空糸膜フィルターと限外ろ過メンブレンを用いたナノサイズ分画法を確立する。
- ② ナノサイズ分画-GC-FPD法により、海底熱水活動域およびその周辺海域でのサイズ

別存在形態ごとの金属硫化物濃度の空間分布を捉える。

- ③ 上記で得られた金属硫化物濃度の空間的分布を支配する供給・除去プロセスの寄与を定量化する。

## 3. 研究の方法

(1) 海水中に存在する微量な金属硫化物を、汚染や吸着を受けずに船上で分画操作ができるナノサイズ分画法の確立を行った。第一段階として、実験室で海水を用いて、従来溶存態微量金属の選別に用いられる中空糸膜フィルター(フィルター粒径 30 nm)を用いて、① 30 nm 以下、②  $30 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$ 、③  $d > 200 \text{ nm}$  の3つのサイズ区分での分画を試みた。海水中の金属硫化物濃度は極めて低いため、分画操作に伴う汚染や吸着が問題となる。そこで同一試料を繰り返し濾過し、吸着や汚染の影響がないことを確認した。中空糸膜フィルターを用いたナノサイズ分画法については、この手法を海水中に微量に存在する鉄分析に応用した西岡純博士(連携研究者)から、直接操作手順の支援を得た。

(2) (1)で確立したナノサイズ分画-GC-FPD法により水圏中での金属硫化物濃度、および全硫化物濃度の測定を行った。学術研究船「新青丸」に乗船し、鬼海カルデラ熱水域、沖縄トラフ熱水域における海洋観測、および千葉県手賀沼にて観測を行った。海洋観測では、熱水噴出口付近から表層まで鉛直的にサンプリングを行い、海水中の金属硫化物の存在形態とその鉛直・空間的分布を明らかにし、金属硫化物濃度の挙動を支配する供給・除去プロセスの寄与を、マスバランスの関係から定量的に解析した。観測に関わる作業は小畑元博士(連携研究者)に協力を得た。湖沼観測では、湖沼環境のことなる地点でサンプリングを行い、金属硫化物の存在形態とその空間的分布を明らかにし、環境状態によってどのような違いがあるのかを解析した。

## 4. 研究成果

### (1) 海底熱水活動域におけるサイズ別存在形態ごとの金属硫化物濃度の空間分布と供給・除去プロセス

九州南方約 90 km に位置する鬼海カルデラ浅海熱水域での海洋観測を行い、確立した GC-FPD 法による高感度硫化水素測定により

海水中の硫化物および金属硫化物濃度の鉛直分布を明らかにした。底層から表層にわたってほぼ均一に約 350 pmol/kg の金属硫化物が存在しており、この金属硫化物濃度とその生成・消費プロセスのマスバランス計算から、熱水起源の金属硫化物が供給源から放出されてから表層に至るまで、酸化的環境においても安定に存在していることを明らかにした。また海水試料を孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターで濾過した場合でも金属硫化物濃度はほとんど変わらなかったことから、金属硫化物が“溶存態”として存在していることが明らかになった。

これらの測定結果をもとに、本研究海域における硫化水素のマスバランスを計算した。熱水活動の影響がない一般的な外洋における海水中の硫化水素は、硫化カルボニル(OCS)の加水分解からの生成と、海水中の $\text{O}_2$ および $\text{IO}_3^-$ との酸化反応による損失でバランスされていると考えられる(Cutter and Krahnforst, 1988)。大気海洋間の気体交換による $\text{H}_2\text{S}$ の大気への放出や、沈降粒子としての沈降・除去、表層でのOCSの光分解反応による生成は、上記の主要な生成・除去プロセス対して無視できるプロセスである(Cutter et al., 1999)。本観測では海水中の $\text{IO}_3^-$ は測定されなかったため、本観測された塩分をもとに、Wong and Zhang, 2003 およびWong et al., 2004により報告された東シナ海における $\text{IO}_3^-$ と塩分の関係式から推定した。モデル計算した全硫化物濃度と、観測された全硫化物濃度を比較したところ、観測値がモデル計算値よりも表層で3倍、カルデラ内では10—14倍高い値ことが明らかになった。過剰な観測値は、モデル計算内で考慮されている硫化物生成過程に加えて、硫化物の別の供給源があることを示している。考えられる硫化物供給源として、海底熱水活動からの供給が挙げられる。海水中の $\text{H}_2\text{S}/\text{OCS}$ 濃度比が底層で高い値を示していたことから、底層付近では、それ以浅に比較して、OCS加水分解による硫化水素生成量を上回る生成過程、つまり海底熱水活動による硫化物の供給過程があったと考えられる。酸化的な環境においても、粒子内の局所的な還元環境で生成された $\text{H}_2\text{S}$ や、還元的な堆積物中で生成された $\text{H}_2\text{S}$ が供給源となり、金属硫化物が生成される可能性がある。しかし、観測海域での一次生産性は低く(Yamaguchi et al., 2012, 2013), また先

行観測からも東シナ海の大陸棚斜面下では、海底堆積物中の有機物量は少ないことが示されており、これらを考慮すると、硫化物生成に対する生物生産の寄与は、熱水起源の寄与に比べて小さいと考えられる。他の可能性として、大西洋沿岸の海水中で金属硫化物が確認されているように、東シナ海大陸棚で生成された金属硫化物の鬼海カルデラ海域へ輸送が考えられる。しかし、東シナ海大陸棚起源の硫化物の影響があれば、本研究で観測された低温高塩分の黒潮亜表層水(100—330m)にも現れるはずであるが、その痕跡は見られなかった。つまり、熱水起源以外の金属硫化物の供給源については、今後の課題の一つでもあるが、今回の観測においては、寄与は小さいと考えられる。

モデル計算結果から、鬼海カルデラ浅海熱水域で観測された硫化物の60—90%が海底熱水活動起源であると見積もられ、その熱水起源硫化物のうちの70%が、海底から海水中へと放出されてから表層に至るまでに、酸化されずに海水中に存在していることを見積もられた。また海水中金属硫化物の観測値は、その殆どが粒径 200 nm以下の大きさであり、底層から表層にかけてほぼ鉛直的に一定の値で高濃度に存在していた。これらの結果は、海底熱水活動により供給された微量金属元素および硫化物が、熱水源付近から海洋表層にわたって金属硫化物として酸化的環境でも除去されずに、安定に存在していることを示すものである。

## (2) 粒径 200 nm 以下に存在する金属硫化物の存在形態

粒径 200 nm 以下に存在する金属硫化物が、溶存態として存在しているのか、それとも微小なナノ粒子態として存在しているのかについて解明を行うために、これまでの孔径 0.2  $\mu\text{m}$  に加えて、新たに孔径 30 nm の中空糸膜フィルターを用いたより細かなサイズ分画法の確立とフィールド観測への応用を行った。

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、 $< 30 \text{ nm}$ 、 $< 200 \text{ nm}$  および未濾過の3つの区分に分画した。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 法により AVS(Acid Volatile Sulfides, 酸揮発性硫化物)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、通年高濃度メタンが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。各サイズ分画での AVS 濃度は、ハス群集地点を除いた他の 3 測点で、ほぼ同じ濃度比を示しており、全 AVS の 80%以上が < 30 nm のサイズ分画に存在し、30–200 nm および > 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、10–200 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。淡水圏環境において、ナノ粒子態金属硫化物の存在サイズ領域が、場所によって大きく変わることを初めて観測したものである。また、ハス群集地点でも全 AVS 濃度は他の 3 測点とほぼ同程度でありながら 10–200 nm サイズ区分に AVS が集中して存在していたことから、粒径 10 nm 以下の金属硫化物が比較的短い時間スケールで 10–200 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示唆された。

### (3) 供給源から放出された後の金属硫化物の存在形態

熱水噴出口から金属硫化物が放出された後、それらが海水中でどのような存在形態であるかを明らかにするために、海水試料を < 30 nm、30–200 nm、> 200 nm の 3 つのサイズ区分に分画し、AVS (Acid Volatile Sulfides : 酸揮発性硫化物) の濃度を、沖縄トラフ南部に位置する鳩間海丘および第 4 与那国海丘において測定した。未濾過の AVS (Total-AVS) 濃度は、鳩間海丘で 2–9 nmol/kg の範囲にあり、第 4 与那国海丘では < ~5 nmol/kg であった。熱水プルーム中金属硫化物のサイズ別存在比は、鳩間海丘と第 4 与那国海丘で大きく異なっていた。鳩間海丘では < 30 nm のサイズ区画に Total-AVS の 60–70% が存在していたが、第 4 与那国海丘では、30–200 nm と > 200 nm のサイズ区画に Total-AVS の ~ 50% 以上が存在していた。これらの 2 つの熱水域において、熱水プルーム中の total-AVS 濃度には違いがあったものの、そのサイズ別存在比が大きく異なっていたことは、それぞれの熱水中での金属硫化物粒子の成長/除去プロセスが異なる、あるいは熱水中に元々存在するナノ粒子態金属硫化物のサイズ分布が異なる可能性を示唆している。また、熱水プルームから離れると、どちらの熱水域においても、AVS のほとんどが、< 30 nm のより小さなサイズ区画に存在

していた。観測した全ての測点において、3 つのサイズ区画での金属硫化物の相対存在比が、熱水プルーム内では 30–200 nm および 200 nm 以上の寄与が大きく、一方、プルームの外では 80–90% 以上が 30 nm 以下のサイズ区分で存在していた。これらの結果は、熱水供給源の近くでは大きな粒径 (> 30 nm) の金属硫化物としても存在するが、熱水プルームから離れるにつれて、酸化的環境でも 30 nm 以下の小さな粒径が安定に存在していることを示唆する。

### < 引用文献 >

- Cutter, G. A. and C. F. Krahnst, *Geophys. Res. Lett.* 15, 1393–1396, 1988.
- Cutter, G. A., Walsh, R. S. and C. Silva de Echols, *Deep-Sea Res. II* 46, 991–1010, 1999.
- Wong, G. T. and L. S. Zhang, *Deep-Sea Res. II* 50, 1147–1162, 2003.
- Wong, G. T. F., Hung, C. C. and G. C. Gong, *Cont. Shelf Res.* 24, 1465–1484, 2004.
- Yamaguchi, H., Kim, H. C., Son, Y. B., Kim, S. W., Okamura, K., Kiyomoto, Y. and J. Ishizaka, *Prog. Oceanogr.* 105, 22–29, 2012.
- Yamaguchi, H., Ishizaka, J., Siswanto, E., Son, Y. B., Yoo, S. and Y. Kiyomoto, *Cont. Shelf Res.* 59, 1–9, 2013.

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文・査読有り] (計 2 件)

- ① Nakayama, N., T. Tokieda, A. Suzuki, T. Kim, T. Gamo and H. Obata (2016) Size fractionation of nanoparticulate metal sulfides in oxic water of Lake Teganuma, Japan, *Geochemical Journal*, 50, 1–6.10.2343/geochemj.2.0408.
- ② Nakayama, N., K. Shirai, Y. Sano, T. Gamo and H. Obata (2015) Sulfides in oxic seawater over the submarine hydrothermal area of Kikai Caldera south of Kyushu Island, Japan, *Geochemical Journal*, 49, 1–7.

[学会発表] (計 8 件)

- ① Nakayama, N., T. Gamo and H. Obata, Nanoparticulate metal sulfides over the

hydrothermal area in Okinawa Trough: Size distribution and its variation, East Asia GEOTRACES Workshop, 16-18 January 2017, Sapporo, Japan.

- ② 時枝隆之, 伊波はるな, 渡辺苑生, 葛西眞由子, 小菅瞭吾, 大塚北人, 小畑元, 金泰辰, 中山典子, 富栄養湖沼手賀沼の湖水-堆積物間の炭素循環, 2017年9月13日, 日本地球化学会年会, 東京工業大学・大岡山キャンパス
- ③ Nakayama N., T. Gamo and H. Obata, Nanometer size fractionation of metal sulfides over the hydrothermal area in Okinawa Trough, 26th Goldschmidt Conference, 26 June-1 July 2016, Yokohama, Japan.
- ④ 中山典子, 蒲生俊敬, 小畑元, ナノ粒子態金属硫化物のサイズ別存在比:沖縄トラフ熱水域, 2016年9月11日, 日本地球化学会年会, 大阪市立大学, 杉本キャンパス
- ⑤ 時枝隆之, 葛西眞由子, 伊波はるな, 谷口雄哉, 小菅瞭吾, 中山典子, 富栄養湖沼手賀沼の炭素循環, 2016年9月11日, 日本地球化学会年会, 大阪市立大学, 杉本キャンパス
- ⑥ Nakayama, N., K. Shirai, Y. Sano, T. Gamo and H. Obata, Sulfides in oxic seawater over the submarine hydrothermal area of Kikai Caldera south of Kyushu Island, Japan, Goldschmidt Conference, 25th Anniversary, 17 August 2015, Prague, CZ.
- ⑦ 中山典子, 時枝隆之, 加西眞由子, 鈴木麻彩実, 金泰辰, 蒲生俊敬, 小畑元, 湖沼におけるナノ粒子態酸揮発性硫化物, 日本地球化学会年会, 2015年9月16日, 横浜国立大学常盤台キャンパス(神奈川県横浜市)
- ⑧ 葛西眞由子, 時枝隆之, 谷口雄哉, 伊波はるな, 中山典子, 小菅瞭吾, 富栄養湖沼手賀沼の表面水二酸化炭素分布とその変動要, 日本地球化学会年会, 2015年9月16日, 横浜国立大学常盤台キャンパス(神奈川県横浜市)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

該当なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中山 典子(NAKAYAMA, Noriko)  
東京大学・大気海洋研究所・助教  
大阪大学・理学研究科・招へい研究員  
研究者番号: 60431772

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

小畑 元 (OBATA, Hajime)  
西岡 純 (NISHIOKA, Jun)