

## オホーツク海中央海底の堆積物直上海水の全可溶マンガンの鉄濃度

川村紀子<sup>1, 3,\*</sup>・YK07-12乗船研究者一同<sup>2</sup>

Noriko Kawamura and YK07-12 Shipboard Scientific Party (2009) Total dissolvable iron and manganese concentrations in water just above sediments recovered from the central Okhotsk Sea. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.60(7/8), p.407-412, 3 figs, 1 table.

**Abstract:** Eight multiple cores were collected from the central Okhotsk Sea for a measurement of concentrations of iron and manganese in the sea water just above sediments. Dissolved oxygen(DO), pH, and concentrations of iron and manganese were measured. Relatively high values of total dissolvable iron were recognized at some sites. There is a negative relationship between DO and total dissolvable iron concentration. This suggests that the interface between sea water and sediments were influenced by relatively reduced condition and iron ion was likely to be eluted from the sediments at these sites.

**Keywords:** The Okhotsk Sea, sediment-water interface, iron and manganese ions.

### 要 旨

オホーツク海中央部の堆積物直上海水中の全可溶マンガンの鉄濃度を調査する目的で、8本のマルチプルコア試料が採取された。堆積物直上海水のpH、溶存酸素濃度、全可溶マンガンの鉄濃度の測定を行なった。溶存酸素と全可溶鉄濃度には、強い負の相関が認められた。また、これまでの研究にて報告された結果と比べて、いくつかの地点では本研究で示された全可溶鉄濃度が比較的高いことが明らかとなった。以上から、これらの地点の海水-堆積物境界では比較的還元的な状態にあり、鉄が堆積物から溶出していることが示唆される。

**Keywords:** オホーツク海, 堆積物-海水境界, 全可溶鉄, 全可溶マンガンの鉄濃度。

### 1. はじめに

オホーツク海では、アムール川から流入する淡水が冬季に冷却され、表層では海水が形成される。中層では、この海水が形成される際に高塩分で高密度な水、つまりブラインが形成されている。このブラインは、現在の北太平洋の中層水の起源としての可能性が提示され、海洋循環の視点から注目されている(例えば Takahashi, 1998; Watanabe and Wakabayashi, 1998)。このようにオ

ホーツク海は北太平洋の海洋循環の理解にとって重要な海域であり、近年、海洋循環の解明だけでなく、過去の中層水の変遷の解明を目的とした海底堆積物試料の分析が行なわれるようになった。

海洋表層水に含まれるマンガンの鉄は、植物にとって必須元素であり、特に鉄は海洋の生物生産や物質循環を考える上で重要な元素であるといわれている(例えば, Martin and Fitzwater, 1988)。海底において多量のマンガンの鉄が供給される場所としては、熱水地域(Gamo, *et al.*, 1996)や冷湧水(中山, 1997)が報告されている。Minagawa *et al.* (1996)は、東シナ海と黄海の海水中の溶存態マンガンの鉛直分布を調べ、底層水のマンガンの鉄量が特に高い値を示すという結果から、堆積物からマンガンの鉄が溶出する可能性について指摘している。よって縁海の堆積物もマンガンの鉄の溶出源となっている可能性がある。しかし、縁海は海洋全体では局所的なものであり、海底の大部分の面積を占める外洋の堆積物からの供給量については、堆積物-海水境界面について広域的な観測の報告が多くないことから、十分に理解されてはいない。またオホーツク海ではアムール川からの鉄供給は生物生産に大きく関わっており、ひいては北太平洋において重要な鉄の供給源となっている可能性が指摘されている(例えば, 中塚, 2003)。しかし、これまで堆積物からの溶出量について十分なデータが無く、十分な議論に至っていない。

<sup>1</sup>地質情報研究部門 (Institute of Geology and Geoinformation, GSJ)

<sup>2</sup>YK07-12乗船研究者 (YK07-12 Shipboard Scientific Party)

<sup>3</sup>現所属: 海上保安大学校 基礎教育講座 (Japan Coast Guard Academy, 5-1 Wakaba-cho, Kure city 737-8512, Japan)

\* Corresponding autor: N. KAWAMURA, Email: kawamura-noriko@jcgca.ac.jp

Carman and Rahm (1997) は、バルト海の底層水中の溶存酸素濃度の低い還元的な地点においては、間隙水の溶存態鉄やマンガン量が増加する傾向を指摘している。また、例えば Karlin and Levi (1983) によれば、底層水中の溶存酸素濃度の低い海域では、堆積物の磁化を担う磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) や、磁赤鉄鉱 ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) は溶解することが知られている。これらの鉱物が溶解することで、堆積時に獲得した地球磁場の記録が失われ、古地磁気年代が得られなくなる。このような海域の堆積物が、もし更に同定可能な火山灰を含んでいなかったり、また炭酸塩含有量が少なく有孔虫殻の酸素の同位体比を用いた年代決定法が適用不可能であったりすると、年代を特定した古海洋環境を復元することが困難になる。これまでに、堆積物中の磁鉄鉱や磁赤鉄鉱の溶解は海水中の溶存酸素濃度によって制御されている、という指摘がされている (Kawamura *et al.*, 2008)。以上の研究背景から、堆積物直上海水中の溶存態マンガンや鉄量、溶存酸素濃度を調査することは、海洋における物質循環を考える上だけでなく海底堆積物の年代決定や古環境復元に適した試料の選別の観点からも重要である。

これまでの研究では、海水の採取に主に Conductivity Temperature Depth profiler (CTD) 採水システムが用いられてきた。しかしこのシステムでは、堆積物-海水境界面において堆積物直上からの採水は難しい。そこで本研究では、オホーツク海の海底からマルチプルコアによる堆積物直上海水の採取を試みた。本稿では、マルチプルコア試料から得られた堆積物直上水の全可溶 (溶存態+酸可溶態) マンガン及び鉄量の分析結果を報告し、堆積物からの溶出の可能性について検討する。

## 2. 試料

本研究試料は、2007年8月に海洋研究開発機構の調査船「よこすか」のYK07-12航海中、図1に示すオホーツク海中央部の海底の8地点 (St. 1, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12) から採取された。いずれの地点もオホーツク海中央海盆の中腹部分にあたる。

試料採取には、海洋研究開発機構所有のマルチプルコアラー (株式会社 離合社型式: Cal. No, 5173) を用いた。このマルチプルコアラーは、全長60cmの採取管8本が海底面に着底した後、離底する時に上下の蓋が閉じる仕組みになっている。通常、底層水と約30~40cmの堆積物を採取することが可能である (表1)。これらの試料は、離底後30分から1時間で船上に揚収された。

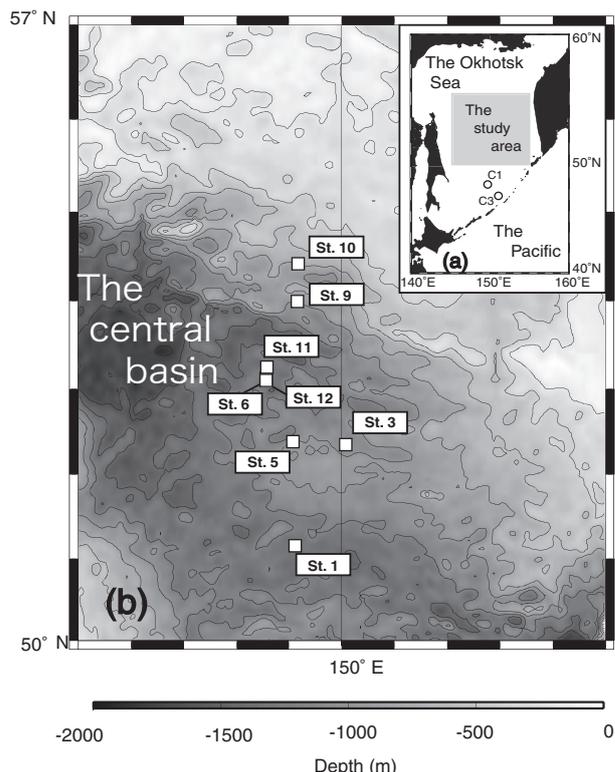


図1 (a) オホーツク海。○印は Nishioka *et al.* (2007) の観測点 (C1 と C3), (b) 試料採取地点及び周辺の地形図。等深線は 200 m 間隔。

Fig. 1 (a) The Okhotsk Sea. Open circles (C1 and C3) show observation points presented by Nishioka *et al.* (2007), (b) Sampling locations and topographic map. Intervals of bathymetric line are 200 m.

## 3. 方法

### 3.1 溶存酸素濃度及び pH 測定

船上においてマルチプルコアラー揚収後1時間以内に、マルチプルコア試料一本の堆積物直上海水の pH、溶存酸素濃度 (Dissolved Oxygen: DO) の測定を行なった。測定には、堀場製作所製の中性リン酸塩標準液 (pH 値 25°C にて 6.86) で校正を行なった pH/DO Meter (D-55) を用いた。尚、堆積物直上海水の溶存酸素濃度は、試料への空気の混入による値の変化を避けるためにコア採取管開封後、数十秒以内に行なった。

### 3.2 全可溶マンガン、全可溶鉄量測定

溶存酸素濃度及び pH の測定の後、堆積物直上海水約 50ml をテフロン容器に回収し、12N の塩酸 1mL を添加して pH を 2~3 に調整した。その後、実験室において孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターを用いてろ過し、溶存態と酸可溶態の両方を含んだ海水 (可溶態全量) を試料とした。

ろ液中の全可溶マンガン、全可溶鉄量の測定は Murray *et al.* (2000) にしたがって行なった。本研究に

表1 試料採取地点及び堆積物コア試料の長さ, 堆積物直上海水の pH, 溶存酸素濃度, 全可溶鉄, 全可溶マンガン量. n.d.: 検出限界値以下 (not detected).

Table 1 Sampling locations, length of sediment cores, pH, DO, concentrations of total dissolvable iron and manganese in water just above sediments. "n. d." means that the data were below the detection limit (not detected).

	Latitude (N)	Longitude (E)	Water depth (m)	Core length (cm)	pH	Dissolved Oxygen ( $\mu\text{M}$ )	Mn (nM)	Fe (nM)
St. 1	51°16.47′	149°12.50′	1255	27	7.21	164	0.51	3.81
St. 3	52°36.06′	150°08.27′	1048	43	7.27	49	6.46	7.07
St. 5	52°39.59′	149°08.80′	1086	36	7.37	159	2.10	2.99
St. 6	53°13.53′	148°56.49′	1456	36	7.30	134	14.61	6.93
St. 9	54°19.00′	149°16.09′	832	25	6.94	83	n. d.	5.64
St. 10	54°42.97′	149°17.90′	514	25	7.28	199	n. d.	2.14
St. 11	53°25.74′	148°58.27′	1375	38	7.27	191	2.33	3.03
St. 12	53°10.41′	148°56.51′	1298	47	7.36	155	11.93	12.33

おいても, セイコーインツルメンツ製 SPS7800 型誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) を用いて測定した. 鉄及びマンガンの測定波長は, それぞれ 238.20 nm, 257.61nm とし, 高周波出力を 0.6kW, アルゴンガス流量を 0.62L/min とした. 検量線作成のための標準液は, 和光純薬工業株式会社製の鉄標準溶液, マンガン標準溶液, 及び英国 OSIL 社製の標準海水を用いた. 得られた試料は, 高塩分でありネブライザを詰まらせる可能性があったため, 10 倍に希釈したものをを用いた. また 1 試料につき 3 回の測定を行ない, 希釈の補正をし, それらの平均を定量値 (nM) とした (表 1). なお, 試料の調整及び希釈には, 全てミリポア製の超純水製造装置 Milli-Q システムによる精製水 (MQ) を使用した.

#### 4. 結果

全てのパラメータの測定結果を表 1 に示す. pH は St. 9 において 6.94 と最も低い値を示すが, これ以外の地点においては 7.21~7.36 の範囲内にあり, 大きな差は認められなかった.

DO の分布について述べる. 水深の最も浅い地点 St. 10 においては, 199  $\mu\text{M}$  という最も高い値が認められた. St. 3 と St. 9 において 49  $\mu\text{M}$  と 83  $\mu\text{M}$  と低い値を示す. St. 1, 5, 11 においては, 159~191  $\mu\text{M}$  と比較的高い値が認められる. St. 6 では 134  $\mu\text{M}$  という比較的低い値である.

全可溶マンガン量については, 水深の浅い地点 St. 9 及び St. 10 において検出限界を下回ったため, 値を決定できなかった. 一方で, 地点 St. 6 及び St. 12 においては, 極めて高い値を示した. St. 12 では, 試料採取当日は波が高く海況が悪かったことから (Sakamoto *et al.*, in press), 海水と堆積物の一部が攪拌されて間隙水が混入した可能性がある. その他の地点では, 0.5~6.5nM の範囲にあった. 全可溶鉄量は, St. 12 において 12.33nM と極めて高い値を示しており, 全可溶マンガ

ン量の結果と同様に, 海水と堆積物の一部が攪拌されたため間隙水が混入した可能性が考えられる (Sakamoto *et al.*, in press). その他の地点, St. 3, St. 6 及び St. 9 では, 全可溶鉄量は 5.64~7.07nM と比較的高い値が認められた. その他の地点, St. 1, St. 10 や St. 11 では 2.1~3.81nM の範囲で比較的低い値を示した.

#### 5. 考察

DO と全可溶マンガン量及び鉄量の相関関係を考察するため, 相関図を作成した (図 2). なお, この相関図からは間隙水の混入の可能性のある St. 12 の値と, 値を決定できなかった St. 9, 10 の全可溶マンガン量の値は除いた. この相関図に基づけば, DO と全可溶マンガンとの相関係数 (R 値) は 0.39 と低く, 相関があるとは言いきれない (図 2a). 一方, DO と全可溶鉄量の場合, R 値が 0.79 という高い値を示しており, DO と全可溶鉄量とは相関があることが認められる (図 2b).

これまで海水中の DO と溶存態及び酸可溶態鉄量については, 図 1 に示すように本研究海域南側に位置する地点において Nishioka *et al.* (2007) によって鉛直分布の報告がなされている. 北太平洋表層水の影響を受けにくく, オホーツク海中央部寄りの地点 C1 と C3 で得られた結果によると, DO が水深 0~500m において約 370  $\mu\text{M}$  という最も高いところでは, 全可溶鉄は 1nM 前後という最も低い値を取る (図 3). 水深 1000 m 付近の酸素極小層 (DO は約 40  $\mu\text{M}$ ) において, 全可溶鉄量は最大値 (約 5.5nM) に達する. この水深より深いところでは, 水深に伴って DO は 80  $\mu\text{M}$  ちかくなり, 全可溶鉄は 2~3nM まで減少する傾向にある. DO と全可溶鉄量は負の相関を示すことが知られており, また水中での水酸化鉄の分解や沈降に関わっていることが示唆されている (例えば, 中山ら, 1995). 本研究の結果を水深を基に図 3 上にプロットし, Nishioka *et*

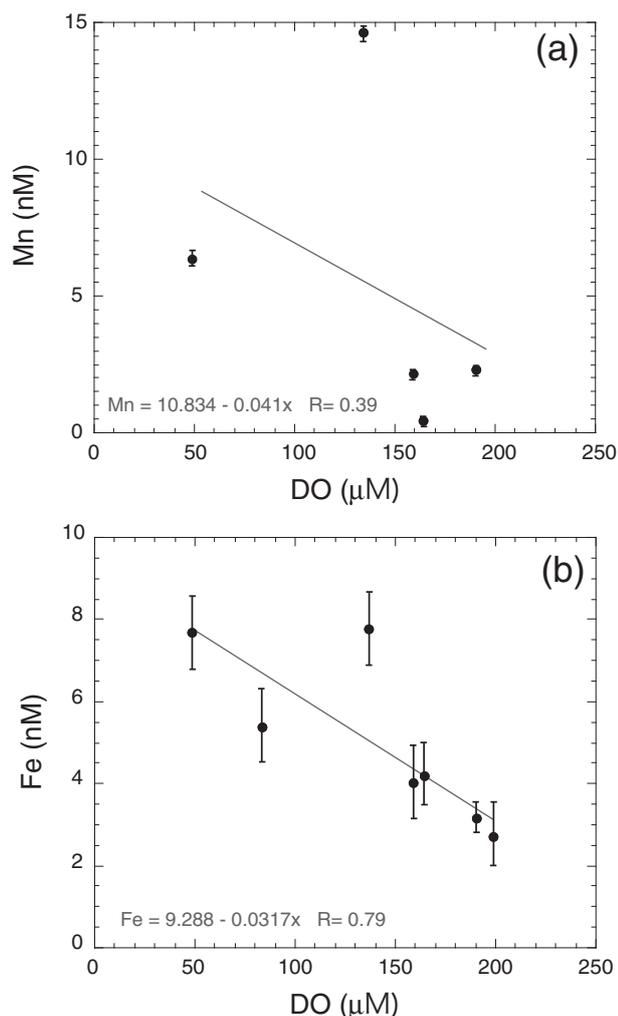


図2 (a) DO と全可溶マンガン量の相関図, (b) DO と全可溶鉄量の相関図.

Fig. 2 (a) Correlations between DO and total dissolvable manganese, (b) Correlations between DO and total dissolvable iron.

al. (2007) と比較すると、本研究の DO 値が 1080m 以深で比較的高い値を示したものの、地点 St. 1, 5, 10, 11 では全可溶鉄量は Nishioka *et al.* (2007) の結果と近い値が得られており、堆積物直上の海水は基本的にはオホーツク海の水塊の化学的性質を反映していると考えられる。

一方、地点 St. 3, 6, 9 においては、全可溶鉄量は Nishioka *et al.* (2007) によって報告されている地点 C1 や C3 での海水中的全可溶鉄量の最大値 (約 5.5nM) よりも高い値を示している (図3)。また DO は、地点 St. 3, 6, 9 において 48~134 μM であり、本研究での他の地点と比較して低い値を示す (図3)。これまで還元的な堆積物では、堆積物中で有機物が分解され、そのために酸素が消費されて、マンガンや鉄が間隙水中に遊離しやすい状態となることが知られている (例えば、Berner, 1980)。また間隙水に遊離したマンガンが堆積

物上の海水へ移動している可能性が報告がされている (Minagawa *et al.*, 1996)。本研究で使用した全てのマルチプルコアは、船上で間隙水中の溶存酸素濃度の測定が行われている (Kawamura, in press)。溶存酸素濃度の測定結果に基づくと、酸素濃度が 0 μM になる層準 (酸化層) の厚さは地点 St. 3, 6, 9 では 8-10cm であり、その他の地点では 10-15cm である。以上のことから、地点 St. 3, 6, 9 は堆積物中が比較的還元的な状態にあると言える。本研究では、堆積物中の間隙水中の鉄についての分析は行っていないが、堆積物中が還元であれば、マンガンや鉄が溶出して、堆積物直上水の全可溶鉄量に寄与している可能性が考えられる。以上から、St. 3, 6, 9 の地点においては、堆積物が比較的還元的な状態となっており、間隙水から底層水へマンガンや鉄が溶出していることが示唆される。今後は、マルチプルコアによる堆積物直上水と堆積物中の間隙水の分析を組み合わせることにより、鉄やマンガンの鉛直フラックスを評価することが必要であると考えられる。

## 6. 結論

オホーツク海中央の海底から採取されたマルチプルコア試料を用いて、堆積物直上海水の全可溶マンガン・鉄濃度の測定を行なった。その結果、DO が高い地点では全可溶鉄量は低い値を示しており、両者には負の相関が認められた。これまでに観測されたオホーツク海の全可溶鉄量の鉛直分布と比較したところ、本研究のいくつかの地点において比較的高い値が認められた。このことから、これらの地点では表層堆積物中が比較的還元的な状態にあり、堆積物からマンガンや鉄が溶出している可能性が考えられる。

**謝辞:** 本研究を行うにあたり、マンガン・鉄量の測定については、地質情報研究部門の鈴木淳博士並びに外西奈津美氏にお世話になりました。同部門の山崎俊嗣博士には、本稿に有益なご意見をいただきました。京都大学人間・環境学研究科の石川尚人教授には、pH/DO Meter を使用を快諾いただきました。匿名査読者及び鈴木淳博士の建設的なコメントにより、本稿は大幅に改善されました。謝意を表します。本研究は文部科学省科学研究費補助金基盤 C (課題番号 19612002) の助成を受けました。コア採取点分布の図はフリーソフト GMT (Wessel and Smith, 1998) を用いて作成しました。

## 引用文献

Berner, R. A. (1980) *Early diagenesis: A theoretical approach*, 241 pp., Princeton University Press, Princeton.

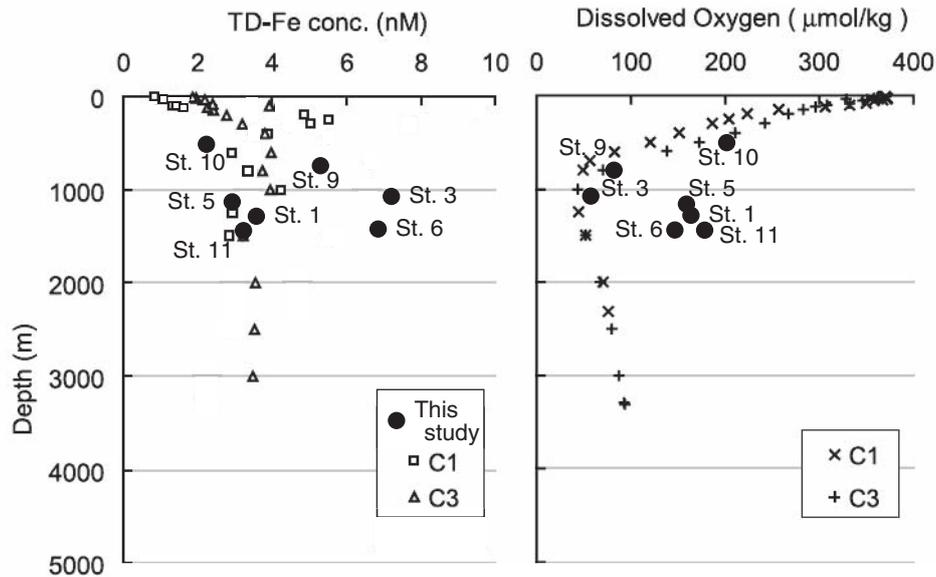


図3 Nishioka et al.(2007)の全可溶鉄量とDOの鉛直分布と本研究の結果。

Fig. 3 Vertical distribution of total dissolved iron and DO reported by Nishioka *et al.*(2007) and results of this study.

Carman, R. and L. Rahm (1997) Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic proper. *J. Sea Res.* **37**, 25-47.

Gamo, T., E. Nakayama, K. Shitashima, K. Isshiki, H. Obata, K. Okamura, S. Kanayama, T. Oomori, T. Koizumi, S. Matsumoto, and H. Hasumoto (1996) Hydrothermal plumes at the Rodriguez Triple Junction, Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 261-270.

Karlin, R. and S. Levi (1983) Diagenesis of magnetic minerals in recent hemipelagic sediments, *Nature*, **202**, 327-330.

Kawamura, N., K. Kawamura, and N. Ishikawa (2008) Rock magnetic and geochemical analyses of surface sediment characteristics in deep ocean environments: A case study across the Ryukyu Trench, *Earth Planets Space*, **60**, 179-189.

Kawamura, N. and YK07-12 scientific party (2008) Surface sediment core measurements, Cruise Report of YK07-12 (R/V Yokosuka in the Central Okhotsk Sea), JAMSTEC, in press.

Martin, J. H., and S. E. Fitzwater, (1988) Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature*, **331**, 341-343.

Minagawa, N., S. Noriki, and S. Tsunogai (1996) Manganese in the East China Sea and the Yellow Sea, *Geochem. Jour.*, **30**, 41-55.

Murray, R. W., D. J. Miller, and K. A. Kryc (2000) Analysis of major and trace elements in rock, sediments and

interstitial waters by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), *ODP TEC. Note*, **29**, <http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn29/index.htm>.

中山英一郎 (1997) 日本海港の深層海水中の鉄, マンガンアノマリーと地震予知の可能性について, *海洋化学研究*, **10**, 33-37.

中山英一郎, 小畑元, 岡村慶 (1995) 海水中の鉄, マンガン, アルミニウムについて, *月刊海洋号外*, **8**, 37-47.

中塚武 (2003) アムール川からオホーツク海への鉄供給インパクト, *アムール・オホーツクプロジェクト会報誌*, **1**, 19-25.

Nishioka, J., T. Ono, H. Saito, T. Nakatsuka, S. Takeda, T. Yoshimura, K. Suzuki, K. Kuma, S. Nakabayashi, D. Tsumune, H. Mitsudera, W. K. Johnson, A. Tsuda, (2007) Iron input into the western subarctic Pacific, importance of iron export from the Sea of Okhotsk, *Jour. Geophys. Res.*, **112**, C10012, doi:10.1029/2006JC004055.

Sakamoto, T., S. Sakai, K. Iijima, and YK07-12 scientific party (2008) Sediment coring, Cruise Report of YK07-12 (R/V Yokosuka in the Central Okhotsk Sea), JAMSTEC, in press.

Takahashi, K.(1998) The Bering and Okhotsk Seas: modern and past paleoceanographic changes and gateway impact, *J. Asian Earth Sci.*, **16**, 49-58.

Watanabe, T. and M. Wakatsuchi (1998) Formation of 26.8-26.9  $\delta \theta$  water in the Kurile basin of the sea of Okhotsk

as a possible origin of North Pacific Intermediate Water,  
*J. Geophys. Res.*, **103**, 2849-2865.

*AGU*, **79**, p.579.

Wessel, P. and W. H. F. Smith, (1998) New improved version  
of the Generic Mapping Tools released, *EOS Trans.*,

(受付：2008年7月24日；受理：2009年2月6日)