

## 1. はじめに

地球表層の物質輸送は、太陽エネルギーと地球内部からのエネルギーによって支配されている。地球に入射する太陽エネルギーは緯度や季節によって変動するが平均すると約 $350\text{Wm}^{-2}$ で、実際に地表に達するのは、このうちの50%程度である。一方、地球内部は放射性核種の壊変エネルギー等によって熱くなるが、熱伝導によって地表に運ばれる熱エネルギーは約 $60\text{mWm}^{-2}$ である。この熱フラックスは太陽のわずか数千分の1である。そこで、比較的短いタイムレンジを対象とした地球表層のエネルギー・物質輸送を考える場合には通常太陽のエネルギーによって支配されるシステムのみを考えればよいということになる。

さて、生物圏に目を転ずると、地上生物圏は太陽エネルギーによって支えられており、地下生物圏の一部は地球内部からのエネルギーによって支えられている。換言すると前者の生物圏は有酸素に基づく世界に、後者は嫌気性条件でのシステムに対応している。地球史的には、後者の地下生物圏のシステムが最初に、次に地上生物圏のシステムが現れた。現在は、これらの生物圏の他に、エネルギーを物質の中から自分の都合でとりだすシステムを確立した人間がその活動をひろげつつあるということができる。

現代の地球環境は、自然のシステムの上に、人類活動による寄与がオーバーラップしたものである。特に、現代の文明で重要なエネルギー資源である石油は、現在確認されている埋蔵量の相当量は白亜紀に生成しており、その炭素はマントルよ

り供給されたと推定されている。また、それを使う人類にしても地球上の生物の進化の過程で誕生したものである。現在の人類の活動も含めた地球環境というものは、究極的に地球の歴史を反映したもので、私は自分の研究人生において、最終的に地球は全体として一つである、といった概念を明確に証明したいと期待している。

私は化学あるいは物理学が地球・惑星システムを理解する際に非常に有用であると信じていたので、理学部の化学教室に進学した。修士課程では海水中に溶存する放射性核種のラドンの分析をした。博士課程では、海底より下の部分を勉強したいと思い、地質教室に移り、中央海嶺の海底熱水系について研究した。特に、ブラックスモーカーなどから噴出する高温熱水が誕生する海底下2 km位での高温での岩石-熱水の反応を研究した。その後、地球環境研究も行うようになったが、基本的に私の専門は固相-液相の相互作用で、特に、固相の分析と解析により、その背後にあるプロセスなどを研究してきた。これには、変質岩の同位体あるいは化学組成より熱水の組成の推定、炭酸塩の同位体あるいは化学組成より環境パラメーターの定量的な復元、生物起源炭酸塩の形成および溶解からの液相の推定、粒子状物質に含まれる有機物からの一次生産の推定や分解過程の推定などが含まれる。

今回、海洋化学学術賞(石橋賞)をいただく機会を得たことを大変光栄に感謝するとともに、今後も固相-液相の相互作用の研究を地道に続ける際の励みとしたいと考えております。この小論では、現代と近い過去である第四紀に時間範囲を絞っ

\* 独立行政法人産業技術総合研究所地質情報研究部門 研究グループ長  
／東北大学大学院理学研究科(連携講座) 教授

て炭酸塩および有機炭素という炭素のもつ二つの側面について、これまでの結果を概観したい。

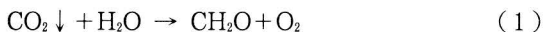
## 2. 炭酸塩と有機炭素の形成と溶解

一次生産などの年間あたりの有機炭素の生産量は、大気中に現存する二酸化炭素の数倍に達するので、外洋のプランクトンや陸上の植物による光合成量が注目されている。一方、それと比較すると炭酸塩の年間あたりの生産は小さい。しかしながら、地球上の堆積物および陸上の堆積岩に含まれる炭素の約四分の三は炭酸塩の形で貯蔵されていると推定されているので、炭酸塩は地球表層の炭素循環を考える上で重要である。

現在の海洋では、海底熱水地帯等の特殊な地域を除くと無機的に方解石が沈積していることは稀で、生物活動が炭酸カルシウムの形成に重要な役割を果たしており、方解石とアラレ石という2種類の炭酸塩鉱物が一般的である。サンゴ骨格はアラレ石を作るが、外洋では方解石殻をもつ有孔虫・円石藻等が一般的である。

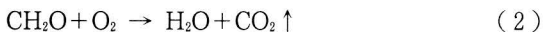
二酸化炭素は大気-海洋境界において分圧が高い相から低い相へと移行する。有機物の生産、すなわち光合成は二酸化炭素の固定反応で二酸化炭素の吸収反応となっている。

光合成 (CO<sub>2</sub> 吸収) :



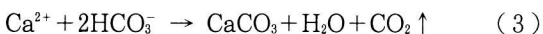
反対に、有機物が呼吸などで分解するときの反応は二酸化炭素の放出反応となっている。

呼吸 (CO<sub>2</sub> 放出) :



次に、石灰化は海水の二酸化炭素分圧を上昇させ、大気への二酸化炭素の放出を引き起こす。

石灰化 (CO<sub>2</sub> 放出) :



## 3. サンゴ礁生態系における炭酸塩の形成と二酸化炭素の放出

二酸化炭素を吸収する光合成と放出する石灰化(炭酸カルシウムの生産)が活発に進行するサンゴ礁あるいは円石藻を主体とした生態系が、全体として大気中の二酸化炭素の吸収源となっているか、あるいは放出源なのか、について多くの議論がなされてきた。この問いに答えるためには、源水としての外洋水に対して、サンゴ礁の内側の海水、すなわちラグーン水の海水の性質を調べることが最も有効である。なぜなら海水中の二酸化炭素分圧について、もし、内側が高ければ二酸化炭素の放出、低ければ吸収となるからである。

マジュロ環礁、モルジブの南マレ環礁、グレートバリアリーフ、パラオ堡礁で海水中の二酸化炭素分圧を調べたところ、ラグーン表層海水のそれは外洋水に比べて高い値を示した(図1, 2)。外洋とラグーンの平均分圧差は、パラオ堡礁で約48マイクロ atm、マジュロ環礁で約25マイクロ atm、南マレ環礁で約6マイクロ atm、グレートバリアリーフで約20マイクロ atmであった(e.g., Suzuki and Kawahata, 2003)。いずれのサンゴ礁の場合も、外洋とラグーンでは海水の温度、塩分にわずかな違いが認められた。これら物理因子による二酸化炭素分圧の変化量は、熱力学的に求めることが可能である。計算の結果、いずれの因子も10マイクロ atmを越える影響を与えないことがわかった。よって、サンゴ礁内外の分圧差の原因はもっぱら、炭酸系の状態の違い、すなわち全炭酸や全アルカリ度の違い、つまりラグーン海水が受けた生物代謝過程に求めることができる。

外洋水からラグーン海水への炭酸系の変化はマジュロ環礁について、全炭酸-全アルカリ度図を用いて検討することができる(図3)。光合成は、有機炭素1モルの生産に伴って全炭酸1モルの減少をもたらす。一方、石灰化作用は炭酸カルシウム

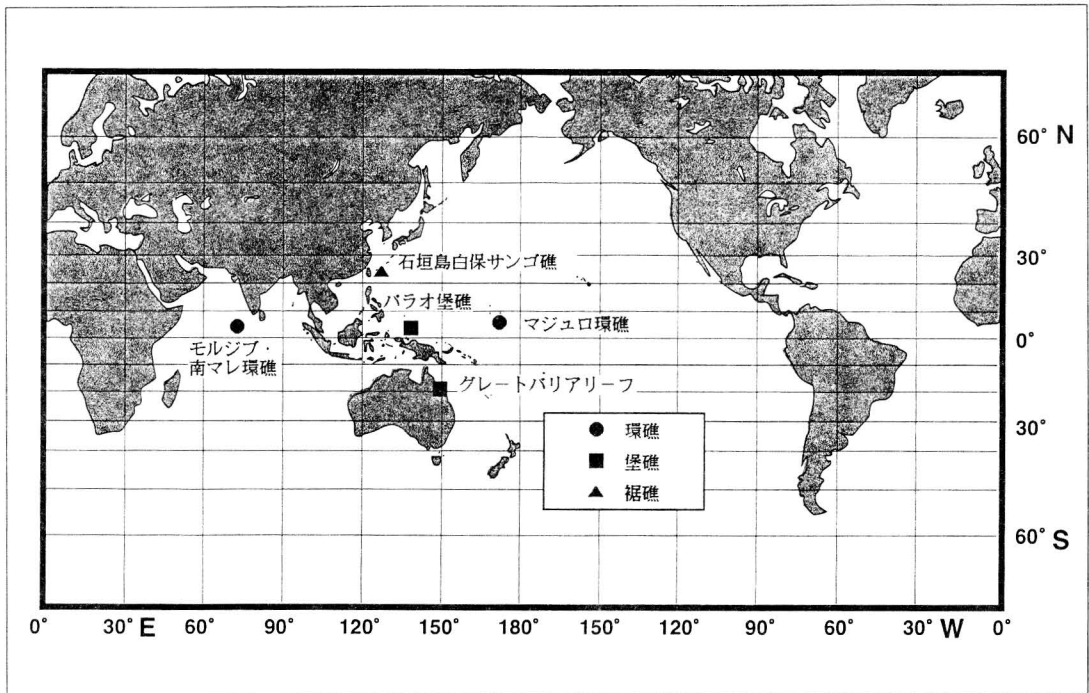


図1 マジュロ環礁・モルジブの南マレ環礁，グレートバリアリーフ，パラオ堡礁，石垣島白保裾礁の位置図。

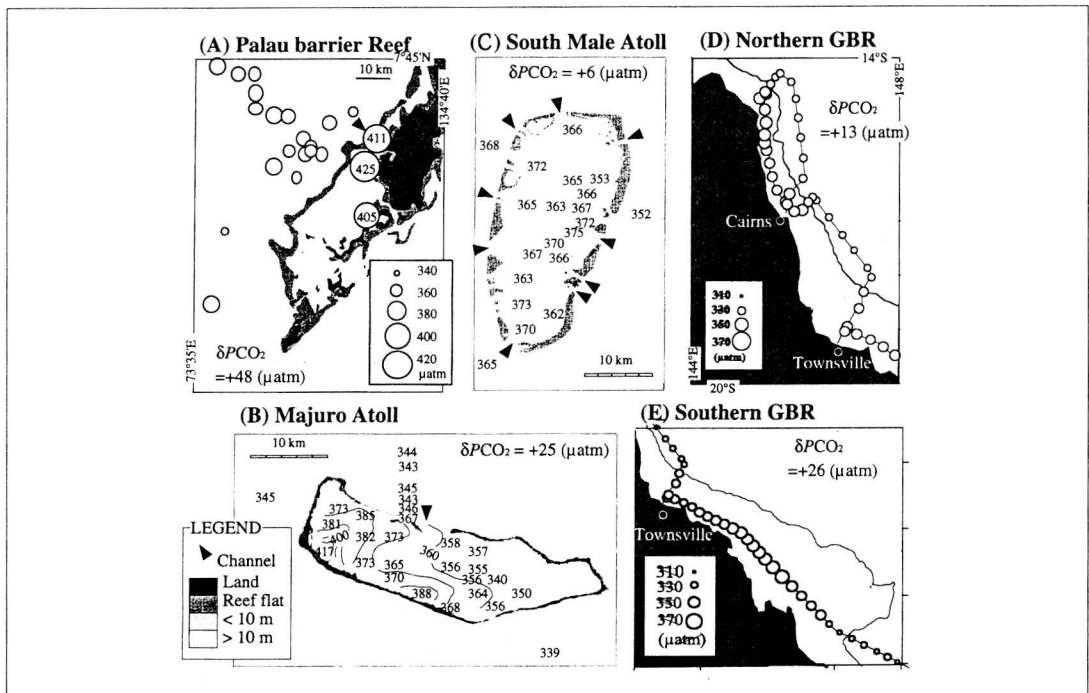


図2 パラオ堡礁，マジュロ環礁・モルジブの南マレ環礁，グレートバリアリーフの二酸化炭素分圧（マイクロ atm）(Suzuki and Kawahata, 2003)。

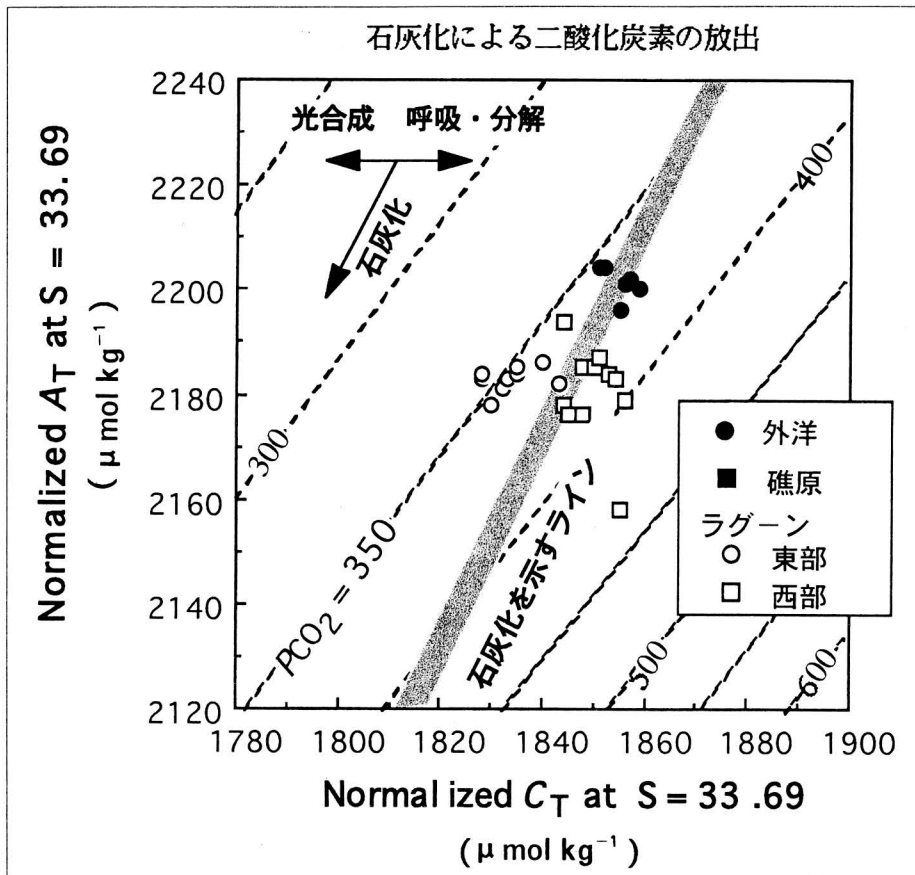


図3 マジュロ環礁内外の表層海水の全炭酸-全アルカリ度図. サング礁海水の組成は、外洋水の組成を通過する傾き2の直線 (calcification line)と脱ガス (degassing) の間にプロットされる. 塩分 (S) 33.69に規格化した全炭酸 (CT), 全アルカリ度 (AT) の値に対応する海水の二酸化炭素分圧(マイクロatm)の等値線を点線で示す.

1モルの生産に伴って全炭酸1モル, 全アルカリ度2モルの減少をもたらす. 全アルカリ度は有機炭素の生産分解では変化しない. よって, 海水中で生じる有機・無機炭素過程を, 全炭酸-全アルカリ度図上でベクトルとして取り扱うことができる. その原因を探るために, アルカリ度-全炭酸の図上にサング礁内の海水組成をプロットすると, 外洋水を源水として石灰化によってアルカリ度と全炭酸が2:1の割合で減少していることがわかった. このことは, サング礁では有機物の生産も活発であるものの, 生産された有機物は即座に分解して再び二酸化炭素に戻ってしまい, サング礁生

態系の炭素循環では石灰化による二酸化炭素分圧の上昇が支配的であることがわかった (Kawahata et al., 1997; Suzuki and Kawahata, 1999). この結果は, オーストラリアのグレート・バリアリーフ (Kawahata et al., 2000b; Suzuki et al., 2001), 南マレ環礁にもあてはまる. 特に, 後者では, 多くの海峡によって環礁の水の交換が活発なために, 外洋水とラグーン水との二酸化炭素分圧の差が小さくなっている. 以上の事実は, 環礁や堡礁は, 潜在的に大気中への二酸化炭素の放出源となっている事を示している (Suzuki and Kawahata, 2003) (図4).

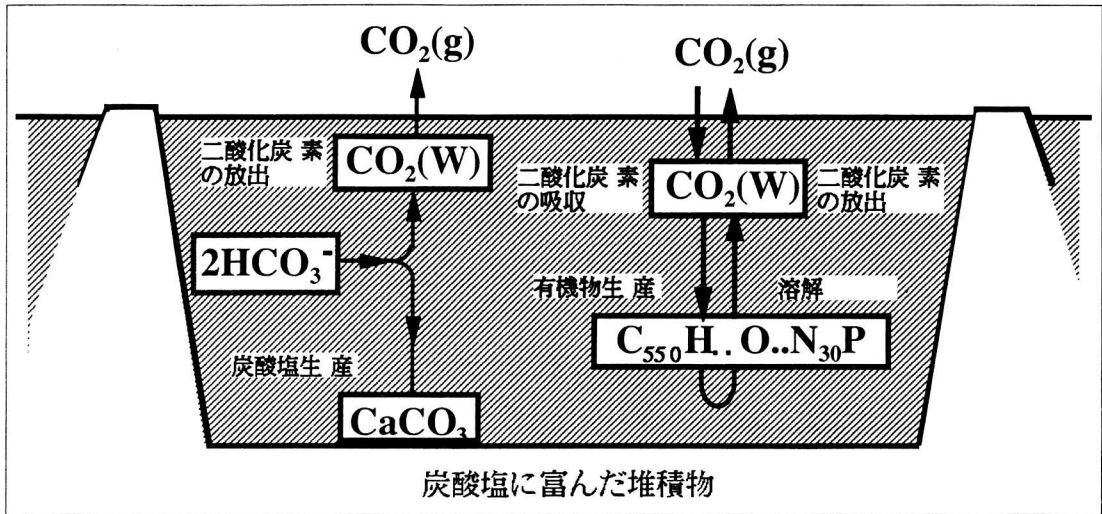


図4 ラグーンをもつサンゴ礁の炭素循環概念図。有機炭素は光合成によって形成されるが、すぐ分解されてしまい、結局炭酸カルシウムが形成されたことにより二酸化炭素放出が重要である。

一方、沿岸から栄養塩が流入する据礁については、陸の影響があるためはっきりした結論が得られていなかった。そこで、石垣島白保サンゴ礁(据礁)で調査を行ったところ、陸水は2000ppmを越える位多量の二酸化炭素分圧を示した。しかも、陸水のC:P比は3,600-35,000で、栄養塩で

固定できる炭素量(サンゴ礁では、C:P=約500)の約10-100倍以上の炭素が陸水に含まれていた。これらの事実から、サンゴ礁はすべてのタイプ(据礁、環礁、堡礁)で二酸化炭素の放出として働く、との一般化した概念に至った(Kawahata et al., 2000d)(図5)。

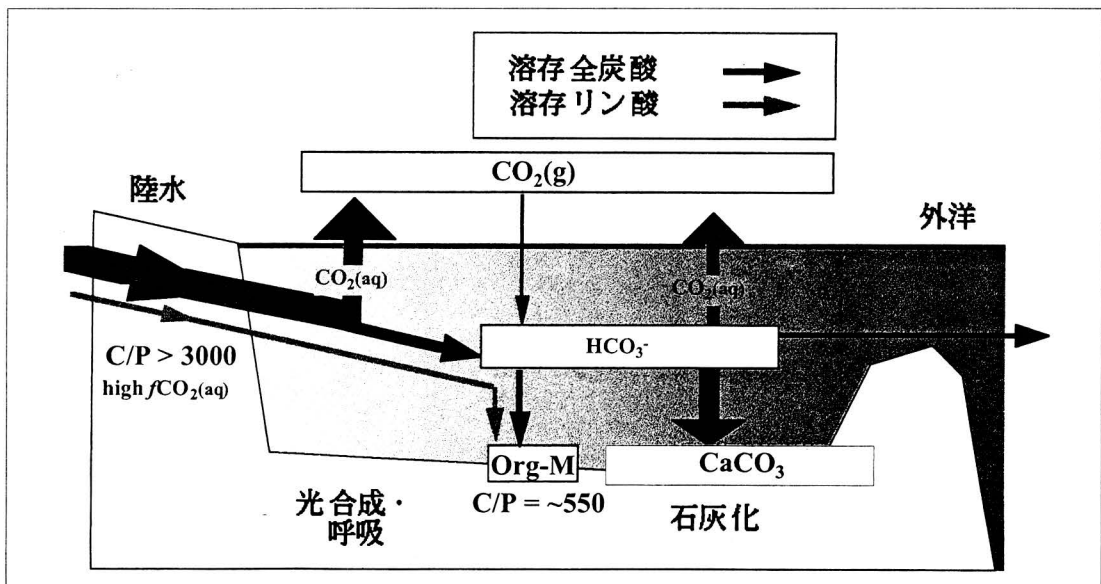


図5 ラグーンをもたない石垣島白保据礁の炭素循環概念図(Kawahata et al., 2000b)。

#### 4. 北太平洋における沈降粒子の特徴

外洋域の生物地球化学プロセスは大気中の二酸化炭素濃度に大きな影響を与えていると考えられている。これまでさまざまなセジメントトラップ観測が実施されてきた。しかしながら、海洋表層の水塊構造あるいは栄養塩の分布も緯度方向で大きく異なるにもかかわらず、それを横切るような方向での観測が実施されてこなかったため、太平洋の南緯35度から北緯46度にわたり系統的なセジメントトラップ観測を実施した (Kawahata et al., 1998; Kawahata and Ohta, 2000c; Gupta and Kawahata, 2003) (図6)。また、外洋域での堆積粒子の主な起源は沈降粒子であるので、過去の環境を精度高く復元するためにもセジメントトラップ観測は貴重な情報をもたらす。

北半球の測点は基本的に東経175度ラインにそっていたが、測点3(赤道)は太平洋の赤道湧昇帯の

西端に位置しており、比較的低い全粒子束が観測された (Kawahata et al., 2000a)。測点4(北緯8度)では、東経175度に沿って設置されたセジメントトラップ観測の中で最も低い全粒子束が観察され、明らかな季節変動が認められなかった。測点6(北緯30度)は亜熱帯ジャイアの北端に位置し、1月から3月までの比較的長い間にわたって中程度の全粒子束が観測された。測点5(北緯34度)と測点7(北緯34度)は黒潮続流域に位置し、6月には比較的高い全粒子束、3月には中程度の全粒子束が観測された。より北に位置する測点7の方が粒子束は概して多かった。測点8(北緯46度)は亜寒帯ジャイアに位置しており、東経175度上で最も高い全粒子束が観測された。ここでは、7月から12月にかけて大きなピークが認められた。粒子束の季節変動は異なった水塊の状態を反映していると考えられる (図6)。

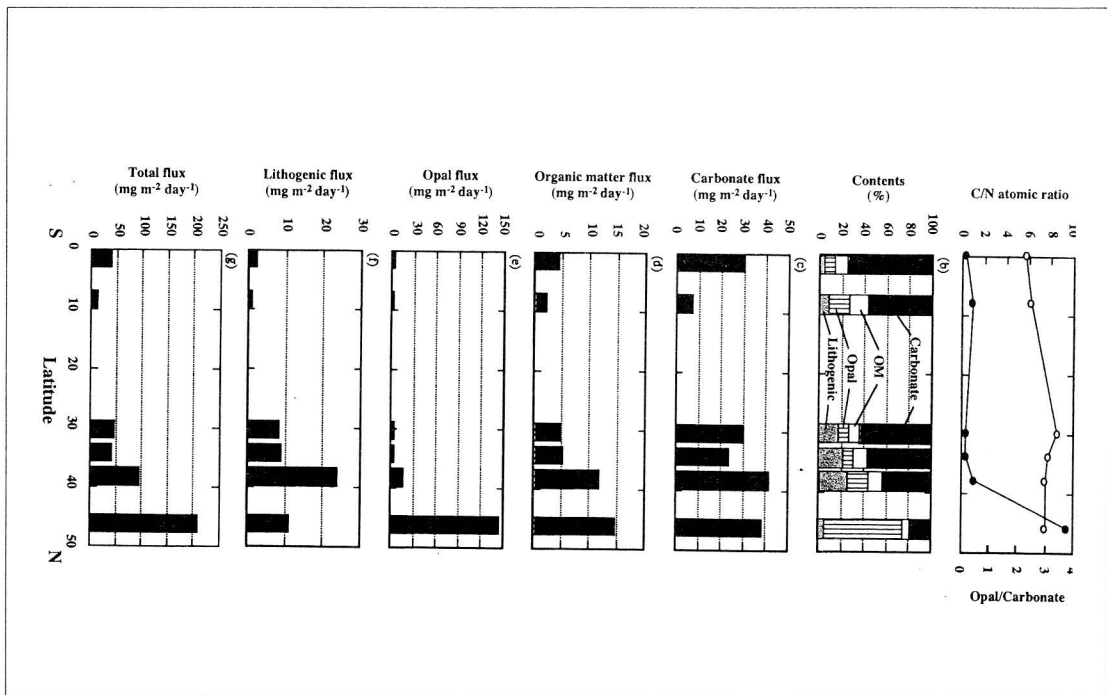


図6 東経175度にそった沈降粒子の年平均の特徴 (Kawahata et al., 1998)。

全粒子束の平均は、測点3, 4, 6, 5, 7, 8の順に40.1, 15.8, 47.4, 41.4, 94.6, 208mgm<sup>-2</sup>day<sup>-1</sup>であった。粒子束は黒潮統流域以北で急激に増加した。これは有機炭素粒子束にも当てはまるが、生物起源オパールの方がより顕著であった。これは亜寒帯ジャイアでの珪藻の大きな寄与によるものである。これは成分にも反映されていて、測点8では主要4成分の中で生物起源オパールが最も多かったが、他の測点では炭酸塩が最も主要な成分であった。石質成分は黒潮統流域で最大値を示したが、これは偏西風によってアジア大陸より風送塵がもたらされたためと考えられた。

この結果を南太平洋あるいは北大西洋と比較するために、中緯度での結果を比較した。北太平洋では他の海域より生物起源オパールと有機炭素粒子束が大きかった。その理由として、北太平洋は地球的規模の深層大循環の末端に位置しているため、より栄養塩に富んでいるためと解釈した。もちろん、この海域での湧昇は深層からの潜在的な二酸化炭素の放出として働くが、生物生産が活発なためにその一部は沈降粒子として再び深層に鉛直輸送されることがわかった (Kawahata, 2002)。

## 5. 風送塵の炭素循環への影響

### 5. 1. 風送塵と有機炭素の沈積流量

大気を通じて運搬された風送塵は遠洋堆積物の鉱物成分の供給源として重要であることが知られている。後期第四紀には、大気中の二酸化炭素濃度が大きく変化したことが知られており、風送塵による栄養塩の供給も相当量の役割を果たしたと考えられている。このことを調べるために、北太平洋中緯度域の偏西風の流路の直下に位置しているヘスライズでコアを採取し、風送塵が炭素循環に与える潜在的な影響について解析した。ちなみにセジメントトラップの石質成分の粒子束は、測点6, 7, 5, 8では、8.2, 24, 8.9, 11.2mg

m<sup>-2</sup>day<sup>-1</sup>で、測点7で最大値を示した (Kawahata et al., 1998)。

堆積物コア H3571は、ヘス海膨の34°54.25'N, 179°42.18'Eの水深3,571mより採取された (図7)。全長424cmの及ぶ堆積物の主要部分は、上部が明灰色から灰黄色の石灰質シルトで、下部は一部でラミナが発達した灰色から明灰色の石灰質シルトであった。

H3571に含まれる石英には、二つのタイプが認められてた：一つは、比較的角がなく米粒状の形態をしている粒度分布が0.1~10マイクロmの範囲の細粒石英で、中国大陸内陸部を供給源地とする風送塵起源で、もう一つは、これより粒径が大きく、不定形で角張った形状が多い粗粒石英で、火山噴出起源の石英であると考えられている。前者のタイプの石英の酸素同位体比組成は  $\delta^{18}\text{O}$  値が16.4‰で、通常報告されている火山起源の石英の  $\delta^{18}\text{O}$  値 (約+10‰以下) や海洋底でのオパールの続成による石英の  $\delta^{18}\text{O}$  値 (約+30‰以上) とは大きく異なり、アジア大陸の砂漠起源の石英の  $\delta^{18}\text{O}$  値である約16‰ (Mizota and Matsuhisa, 1985) に近い値となっており、酸素同位体からも前者のタイプの石英は風送塵起源であると結論できた (Kawahata et al., 2000)。

アルミニウムの起源を明かにするために、風送塵起源の石英とアルミニウムのコア H3571における沈積流量について相関をプロットしたところ、その係数は0.91と高かった。これらの事実から、アルミノ珪酸塩のほとんども風送塵によってアジア大陸より運ばれたと推定される。

風送塵はアルミニウム (Al) を通常約8%含むので、以下の式より風送塵の沈積流量を求めた。  
$$\text{MAR}_{\text{Aerosol}} = \text{MAR}_{\text{Al}} \times \text{Relative abundance of non-volcanic Qtz} / 8\% \quad (4)$$

ここで、 $\text{MAR}_{\text{Aerosol}}$  および  $\text{MAR}_{\text{Al}}$  は風送塵とAlの沈積流量、Relative abundance of non-volcanic Qtz は石英の中で風送塵起源のもの割合である。

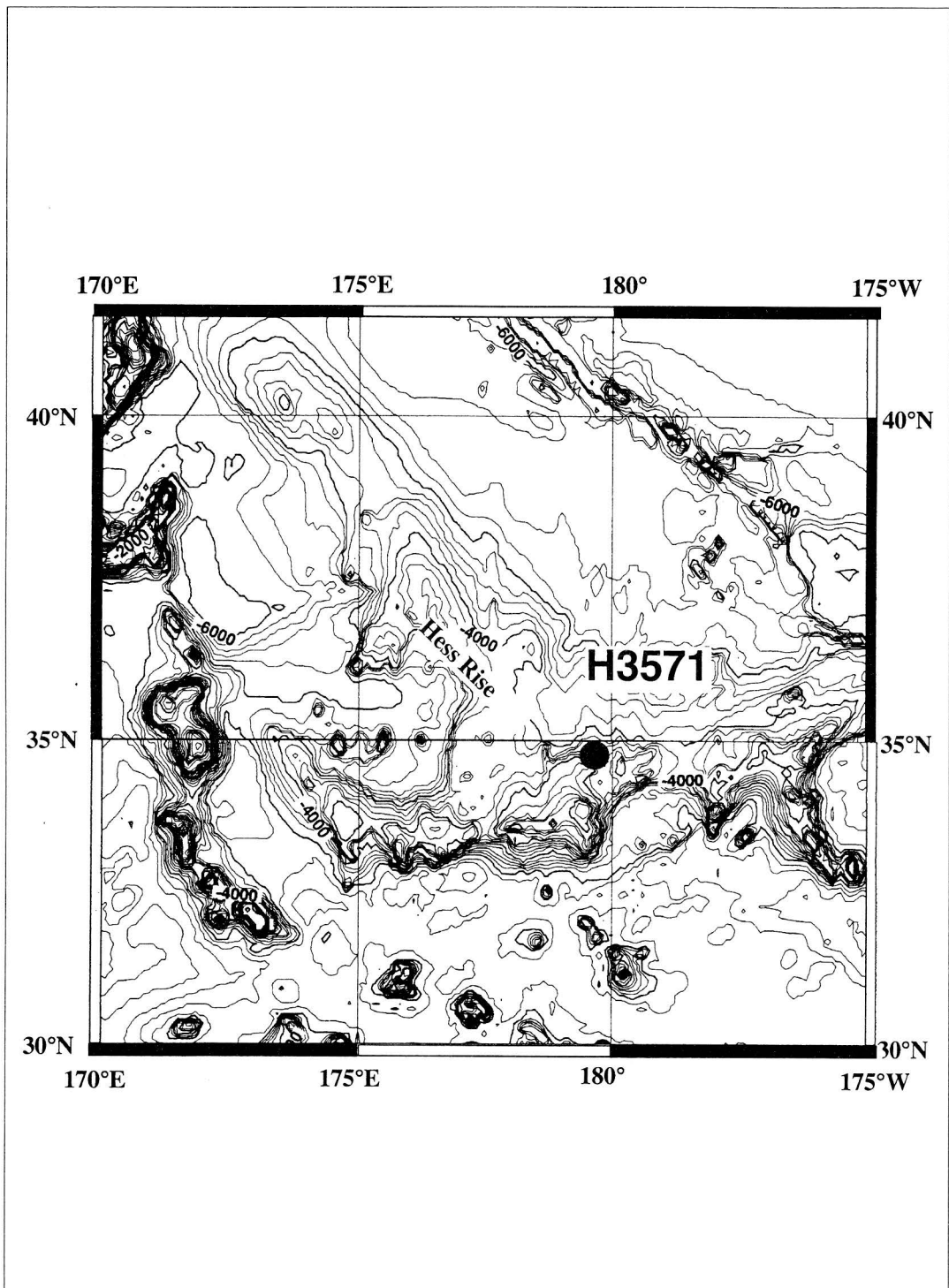


図7 ヘス海膨におけるコアH3571の採取地点 (Kawahata et al., 2000a).



このようにして求められた風送塵の沈積流量は156 ~732mg cm<sup>-2</sup> kyr<sup>-1</sup>で変化し、極大は氷期に相当する酸素同位体ステージ2, 4, 6中期に見られた。これは、夏季の降水が減少したため風送塵供給源地はより乾燥し、冬季に風は強くなり粉塵を巻き上げ遠方への運搬に適していたことを反映しているものと考えた(図8)。

また、風送塵に伴われて陸源有機物も少量運搬されると考えられるかもしれないが、堆積物に含まれる有機物の有機炭素/全窒素比は7.4で、有機

物のほとんどは海成であると考えられた。また、有機炭素の沈積流量は、0.78から7.18mg cm<sup>-2</sup> kyr<sup>-1</sup>で変化し、その平均は3.63mg cm<sup>-2</sup>kyr<sup>-1</sup>であった。酸素同位体ステージ2, 4, 6中・後期には、海洋表層での生物生産が盛んになり、結果として堆積物中への有機炭素の埋没が促進された。図8に示したように、風送塵と有機炭素の沈積は時系列のパタン自体はかなりの相関を有していることがわかった。

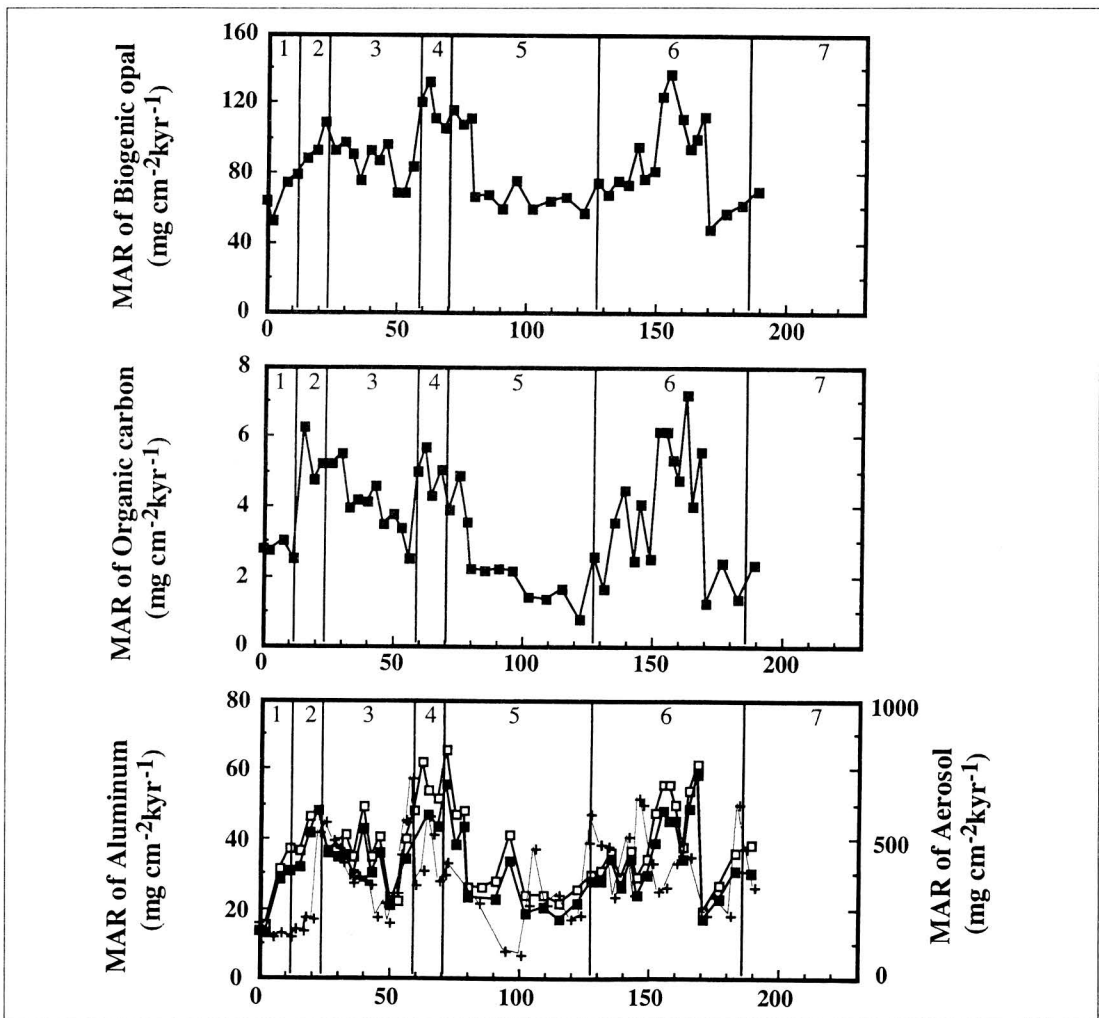


図8 ヘス海膨におけるコアH3571の有機炭素、生物起源オパール、石質成分の沈積流量の変動。石質成分については、+はシャツキーライズにおけるコアV21-146(37°41'N, 163°02'E)における値、□はAlより求めた石質沈積総量、■は大陸からの風送塵の沈積流量(Kawahata et al., 2000a)。

## 5. 2. 炭酸塩溶解の影響

風送塵に含まれる炭酸カルシウムが溶解した場合に、二酸化炭素分圧を下げる働きをすることが指摘されているので、その効果を計算した。黄砂風送塵中のアルミニウム1gに対して炭酸カルシウムは0.363g含まれており、炭酸カルシウムに含まれる炭素に換算すると44mgに相当する。アルミニウムの沈積流量から求められる炭酸カルシウム炭素の溶解量は最大で $2.9 \times 10^{-3} \text{mg cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$ となる。このような反応が10mの水柱で進行したとすると、水柱の水量は1Lなので、1Lあたりの溶解量は $2.9 \times 10^{-3} \text{mg}$  (0.2マイクロmol) となり、水温25°C、塩分35、全炭酸1800mmol、表面水の二酸化炭素分圧355マイクロatomの条件下では、二酸化炭素分圧を減少させる効果は、1マイクロatom以下にしかない。実際に表層水の二酸化炭素分圧がどれ位になるのかは、表層水と大気との二酸化炭素の交換速度にも大いに依存しているが、潜在能力は小さいと考えられる。

## 5. 3. 栄養塩の影響

前述したように有機炭素と風送塵の沈積流量との間には、正の相関があるように見える。近年では、海洋での生物生産を活性化させるものには、主要な栄養塩の他に鉄などの微量栄養塩も重要と考えられている (Martin, 1990, Martin and Fitzwater, 1988)。風送塵に含まれる栄養塩が生物生産に使用された場合に、実際に観測される位の炭素を固定できるかを評価することができる。

ここでは、栄養塩である磷 (P)、シリカ (Si)、鉄 (Fe) の風送塵における含有量は、それぞれ1050ppm、30.8%、1.6%、有機物組成を  $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{N}_{16}\text{P}$  と仮定して計算を行った。風送塵に含まれるこれらの元素が溶解する程度は、pH、温度などに大きく依存し、現時点での見積もり誤差は大きいものの、それぞれ21–51%、5%、<1–50%と推定されている (Wollast and Chou, 1985; Duce et al., 1991)。

これらの元素による有機炭素あるいは生物起源

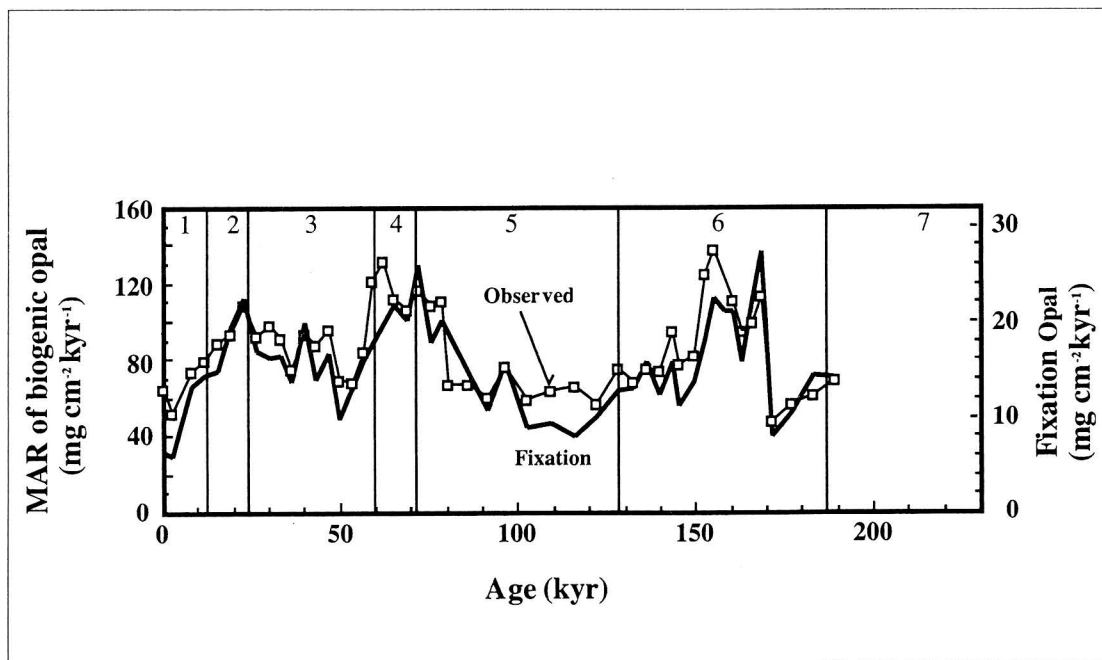


図9 ヘス海膨におけるコア H3571における石質成分から計算された生物起源オパールの沈積流量と実測された生物起源オパールの沈積流量 (Kawahata et al., 2000a)。

オパールの固定流量 ( $\text{Fixation}_{\text{Organic}}$ ,  $\text{Fixation}_{\text{Opal}}$ ) はそれぞれ以下のように書くことができる。

$$\text{Fixation}_{\text{Organic}} = a1 \times (1050 \times 10^{-6} \times \text{MAR}_{\text{Aerosol}}) \times (12 \times 106) / 30.97 = 0.53 \times a1 \times \text{MAR}_{\text{Al}} \quad (5)$$

$$\text{Fixation}_{\text{Opal}} = a2 \times (0.308 \times \text{MAR}_{\text{Aerosol}}) \times 2.4 = 9.2 \times a2 \times \text{MAR}_{\text{Al}} \quad (6)$$

$$\text{Fixation}_{\text{Organic carbon}} = a3 \times (1.6 \times 10^{-2} \times \text{MAR}_{\text{Aerosol}}) / b = 2531 \times a3 \times \text{MAR}_{\text{Al}} \quad (7)$$

ここで,  $a1$ ,  $a2$ ,  $a3$ はそれぞれ P, Si, Fe 溶解の程度,  $b$  は有機物中の Fe:C 比率で  $7.9 \times 10^{-5}$  (Boyd et al., 2004) である。

(1) の式を用いて求めた P の溶解によって固定される有機炭素量は, 1.4-3.4 から 6.6-16.1  $\text{mg cm}^{-2} \text{kyr}^{-1}$  であった。一般に一次生産の約 1% 以下しか, 堆積物に埋没しないことを考慮すると, 風送塵に含まれる P の効果は小さいと考えられる。一方,  $\text{Fixation}_{\text{Opal}}$  は 6 から 27  $\text{mg cm}^{-2} \text{kyr}^{-1}$  と変化し, 実際に堆積物中で観測される量の約 18% に達することがわかった。両者の間の相関係数 ( $r = 0.88$ ) も高く, 風送塵によって運搬されたシリカの海洋表層への供給は, 生物起源シリカの沈積に潜在的な力を有していることが推定された (図 9) (Kawahata et al., 2000a)。

さらに Fe の場合には,  $a3$  を 1% と仮定すると,  $\text{Fixation}_{\text{Organic carbon}}$  は 316-1480  $\text{mg cm}^{-2} \text{kyr}^{-1}$  となり, 実際に堆積物中で観測された有機炭素の沈積流量の平均値 3.63  $\text{mg cm}^{-2} \text{kyr}^{-1}$  と比べても非常に大きかった。このことは風送塵中の Fe の溶解が一次生産に少なからず影響を与えていたことが示唆される。近年の海洋表層への Fe の散布実験の研究では, Fe の付加により, 珪藻の生産が刺激されるとされ, 堆積物で観察された有機炭素と生物起源オパールの高い相関とも整合的である。

今回の結果は, アジア大陸より約 5,000 km 離れた外洋域であるが, 黄砂あるいは風送塵の供給の大きな所では, その供給量は 10,000  $\text{mg m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  にも のぼるとされており (Duce et al., 1991), このよう

な海域では, 風送塵による一次生産の増大の効果はより大きい可能性がある。

## 6. まとめ

代表的な炭素化合物である炭酸塩と有機物は, 地球環境の進化の中で温室効果あるいは生物地球化学の上で大きな役割を果たしてきた。現在の海洋では炭酸塩の形成は生物の働きにより, 同時に有機炭素の形成も行われるが, 結果として炭酸塩の形成の効果が最終的に卓越することがサンゴ礁における炭素循環より明らかとなった。また, 沈降粒子については, 水塊ごとに組成や流量が大きく異なることがわかった。特に, 北太平洋中緯度以北では風送塵による栄養塩供給は, 氷期-間氷期を通じた炭素循環にも相当量の役割を果たしてきた可能性が高い。これまで現代と第四紀で蓄積した手法を応用し, 地球史的な長いタイムレンジでの地球環境の進化やその仕組みの解明をしていきたい。

## 謝 辞

海洋化学学術賞を授かったのはまことに栄養であり (財) 海洋化学研究所および本賞の選考委員会関係者および推薦者の先生方に深く感謝いたします。本稿は, 私が行ったきた研究の一部について述べたものですが, 共同研究者そして先生方にお世話になりました。また, 海洋の試料採取に際しては, 観測船の方々にもお世話になりました。皆さまに感謝いたします。

## 参考文献

- Boyd, P.W., Law, C.S., Wong, C.S., Nojiri, Y., Tsuda, A., Levasseur, M., Takeda, S., Rivkin, R., Harrison, P.J., Strzepek, R., Gower, J., Makay, R.M., Abraham, E., Arychuk, M., Barwell-Clarke, J., Crawford, W., Crawford, D., Hale, M., Harada, K., Johnson, K., Kiyosawa, H., Kudo, I., Marchetti, A., Miller, W., Needoba, J., Nishioka, J., Ogawa, H., Page, J., Robert, M., Saito, H., Sastri, A., Sherry, N., Soutar, T., Sutherland, N., Taira, Y., Whitney, F., Wong, S.K. E. and Yoshimura, T. (2004) The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom. *Nature*, 428, 549-553.
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miler, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Elis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneier, B., Aoudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollat, R. and Zhou, M. (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 193-259.
- Gupta, L.P. and Kawahata, H. (2003) Vertical and latitudinal variations in amino acid fluxes and compositions of settling particles along 175° E in North Pacific Ocean. *Tellus B*, 55, 445-455.
- Kawahata, H. (2002) Settling and suspended particles in the Pacific. *Deep-Sea Research II*, 49, 5647-5664.
- Kawahata, H. and Ohta, H. (2000) Sinking and suspended particles in the Southwest Pacific. *Marine Freshwater Research*, 51, 113-126.
- Kawahata, H., Suzuki, A. and Goto, K. (1997) High PCO<sub>2</sub> in the lagoonal surface water of Palau Barrier Reef and Majuro Atoll - Coral reef ecosystem works as a source of atmospheric CO<sub>2</sub> -. *Coral Reefs*, 16, 261-266.
- Kawahata, H., Suzuki, A. and Ohta, H. (1998) Sinking particles between the Equatorial and Subarctic regions (0° N-46° N) in the Central Pacific. *Geochemical Journal*, 32, 125-133.
- Kawahata, H., Okamoto, T., Matsumoto, E. and Ujiie, H. (2000a) Fluctuations of eolian flux and ocean productivity in the mid-latitude north Pacific during the last 200 kyr. *Quaternary Science and Reviews*, 19, 1279-1291.
- Kawahata, H., Suzuki, A. and Goto, K. (2000b) Distribution of the fugacity of carbon dioxide in the surface seawater of the Great Barrier Reef. *Marine Chemistry*, 72, 257-272.
- Kawahata, H., Suzuki, A. and Ohta, H. (2000c) Export Fluxes in the Western Pacific Warm Pool. *Deep-Sea Research -I*, 47, 2061-2091.
- Kawahata, H., Yukino, I. and Suzuki, A. (2000d) Terrestrial influence on the Shiraho fringing reef, Ishigaki Island, Japan: high carbon input relative to phosphate. *Coral Reefs*, 19, 172-178.
- Martin, J., 1990, Glacial-interglacial CO<sub>2</sub> change: the iron hypothesis. *Paleoceanography*, 5, 485-498.
- Mizota, C. and Matsuhisa, Y., 1985, Eolian additions to soil and sediments of Japan. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, 31, 369-382.
- Suzuki, A. and Kawahata, H. (1999) Partial

pressure of carbon dioxide in coral reef lagoon waters: comparative study of atolls and barrier reefs in the Indo-Pacific Oceans. *Journal of Oceanography*, **55**, 731-745.

Suzuki, A., Kawahata, H. and Ayukai, T. (2001) The Oceanic CO<sub>2</sub> System and Carbon Budget in the Great Barrier Reef, Australia. *Geophysical Research Letters*, **28**, 1,243-1,246.

Suzuki, A. and Kawahata, H. (2003) Carbon

budget of coral reef systems: an overview of observations in the fringing reefs, barrier reefs and atolls in the Indo-Pacific regions. *Tellus B*, **55**, 428-444.

Wollast, R. and Chou, L. (1985) Kinetic study of the dissolution of albite with a continuous flow-through fluidized bed reactor. In: Drever, J.I. (eds.), *The chemistry of Weathering*, D. Reidel, Norwell, Mass, pp. 75-96.