

## 海洋における微量元素ビスマスの分布

則末和宏\*

## 1. はじめに

海洋中の微量元素は、海洋における様々な物質循環過程を鋭敏に反映した鉛直分布を示すため、これらの諸過程を理解する上で有用なツール（道具）である。多くの元素の鉛直分布は、しばしば定常状態にあると仮定されるが、人間活動の影響により時代と共に分布が大きく変化している元素も存在する。約半世紀前の時代に大気核実験によって放出されたプルトニウム（Pu）やガソリンのアンチノック剤として使われていた鉛（Pb）安定同位体等である。これらは、環境汚染・生態系への影響に関して重要であるのみならず、分布の時間変化から物質循環を捉えるツールとして極めて有用であり、時系列変動を含めた調査研究が進んでいる<sup>1,2)</sup>。

時間と共に分布が変遷しうる微量元素の共通点として、人間活動による影響が大きい、海水中濃度が低い、さらに、海洋における滞留時間が短いことがあげられる。上記の Pb 同位体や人工放射性核種以外では、スズ（Sn）、テルル（Te）、水銀（Hg）やビスマス（Bi）といった重元素群がこれらのケースに概ね該当している（Sn, Te, Bi の滞留時間は100y 以下と短い、Hg では400y と比較的長い）。これ以外の重金属・希少元素の海洋分布も長期的な時間スケールで変化してゆく可能性がある。

ビスマス（本稿では <sup>209</sup>Bi について述べる）に関しては、大気エアロゾル、氷床コアや火山ガス中 Bi のデータから、人間活動と火山活動

が海洋への主な供給源であると考えられる（次章参照）。1980年代の Lee等<sup>3,4)</sup> の先駆的な研究により、東部北太平洋における Bi の鉛直分布はマンガン（Mn）、Pb や Pu のそれとよく似ていること、及びその海洋滞留時間は21年とかなり短いことが示された<sup>4)</sup>。しかし、彼らの研究以降、外洋での分布に関する報告はなく、知見は極めて乏しいままである。理由の一つとして、外洋水中 Bi 濃度が500fmol/kg（fmol = 10<sup>-15</sup>mol）以下と極めて低く、定量が困難なことがあげられる。

海洋における Bi の循環像とそれを支配している要因を明らかにするために、筆者は Bi の研究に取り組んでいる。本稿では、まず、海洋及び地球表層における Bi の起源に関するこれまでの知見を整理し、次いで筆者が新たに開発した外洋水中 Bi の定量法<sup>5)</sup>を紹介し、2011年夏季の西部北太平洋において観測した Bi の分布とその特徴（Norisuye et al., 未公表<sup>6)</sup>）を概説する。最後に今後の研究の展望を述べる。

## 2. 地球表層における Bi の起源

## 2.1 全球規模での大気中 Bi の起源

海洋中の Bi は、河川経由ではなく、主に大気からの降下により供給される<sup>4)</sup>。以下では、大気における Bi の起源情報を述べる。大気のエアロゾル中 Bi は、200程度の比較的高い地殻濃縮係数（エアロゾル中 Bi/Al 比を地殻物質中 Bi/Al 比で除した値）を示すため<sup>7)</sup>、大陸

\*京都大学化学研究所助教

地殻物質や鉱物ダストの砂塵としてではなく、高温起源のエアロゾルに含まれた形で放出されていると考えられる。高温起源として、石炭燃焼、金属精錬や火山活動等があげられる。

種々の火山の噴気孔で採取されたエアロゾル中の元素組成や溶岩物質に対する濃縮係数のデータから、Bi はマグマの脱ガス過程において気相あるいは火山性エアロゾル中に濃集しやすい重元素であると推定される<sup>8-11</sup>。地球規模での火山からの放出量の推定値405–4,000t/y<sup>12, 13</sup>は鉱物ダストとしての放出量40t/y<sup>12</sup>を大幅に上回っており、上述の地殻濃縮係数が高いことと調和的である。また、グリーンランド氷床コアには、過去の大規模な噴火に対応した Bi 濃度や Bi/Al 比のピークが記録されており、噴火によって Bi が大気中に放出されていたことが考えられる<sup>14, 15</sup>。

一方、南極大陸で採取された氷床コアのデータによると、Bi の地殻濃縮係数は最近数十年間で急増しており、石炭燃焼や金属精錬のプロセスによる地球規模での大気汚染の結果であるとされる<sup>16</sup>。ただし、南極大陸のエレバス火山の活動が最近数十年間で活発化してきた可能性もあり、南極氷床コアに関しては、今後さらなる調査が望まれる。

以上を総合すると、地球規模での Bi の起源として、火山活動及び人間活動が重要であると考えられる。ただし、各々の寄与を正確に見積もるには、より多くのデータが必要である。火山活動による放出量は、火山のタイプや放出過程（噴火と静止期におけるガス放出）等に依存して変動するため、世界各地での地道な調査とデータの集約化が不可欠である。

## 2.2 西部北太平洋における Bi の起源

筆者が観測対象とした西部北太平洋は、偏西

風に関して東アジアの風下に位置しており、近年、中国等からの人為起源エアロゾルが大量に供給されている海域である。人為起源エアロゾルには化石燃料の燃焼に伴って、あるいは自動車の排ガスとして放出されるブラックカーボンやその他有害な重元素（As, Se, Pb など）が含まれる<sup>17</sup>。中国による石炭消費量はここ十年の間、年々増加し（図1）<sup>18</sup>、今や世界の年間消費量の半分（3,150Mt/y）を中国が担っている。Bi の放出量も同様の増加傾向を示していると推測される。

石炭中 Bi/Pb 比（～20fmol/pmol）と中国石炭燃焼による Pb の放出量20,000t/y<sup>19</sup> から、中国による石炭消費に伴う Bi の放出量は400 t/y と見積もられる。この値は先の地球規模での火山からの放出量よりも低いが、西部北太平洋に対する供給量としては十分大きな値である。さらに、アジアの各地域や西部北太平洋における大気エアロゾルの利用可能なデータも、中国における石炭燃焼が西部北太平洋における Bi の重要な起源であることを示している<sup>9</sup>。

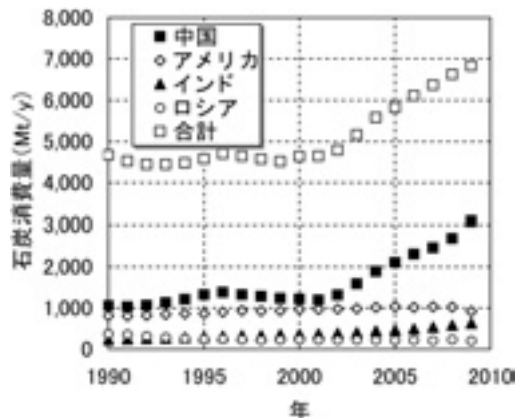


図1 各国における石炭消費量の推移。経済産業省資源エネルギー庁の公開データ（222–11–210）<sup>18</sup>をもとに上位4カ国及び世界の合計について作成。2009年データは見込み値である。

### 3. 定常流サイフォン送液技術の開発とキレート樹脂濃縮－誘導結合プラズマ質量分析法(ICPMS)に基づく外洋水中Biの分析法<sup>5)</sup>

外洋水中Bi濃度は500fmol/kg以下と極めて低く、濃度定量には試料の前濃縮と高感度な測定機器が不可欠である。さらに、試料分析時の汚染を十分低く保ち、ルーチン的に高いスループットで高精度なデータを得ることが強く望まれる。Lee等<sup>3,4)</sup>はイオン交換樹脂分離法あるいは、アルカリ共沈法と水素化物発生原子吸光法(HG-AAS)により、Shabani等<sup>20)</sup>は溶媒抽出法－誘導結合プラズマ質量分析法(ICPMS)により1L海水中Biを前濃縮し定量する方法を開発したが、これらの方法では、ブランク値及び検出限界が14～48fmol/kgと高く、また、分析操作がやや煩雑である。

筆者は所属研究室の伝統的な技術であるキレート樹脂濃縮－ICPMS<sup>21)</sup>を応用し、Biの分析法を新規に開発した<sup>5)</sup>。用いたキレート樹脂カラムはエチレンジアミン三酢酸基(EDTriA)を有するNOBIAS CHELATE PA1F(日立ハイ

テクノロジーズ社)である。分析操作の概略を簡単に述べる：0.010～0.024M硝酸10mLでEDTriA樹脂カラムをコンディショニングし、同濃度の塩酸酸性の海水試料250mLを流速2mL/minでカラムに通液し(Biを捕集)、再び希硝酸溶液10mLをカラムに通し(脱塩)、3M硝酸2mL及び超純水3mLでBiを溶離する。溶出液中Bi濃度をICPMSで定量する。

海水試料の送液には独自に開発した定常流サイフォン送液系を用いた(図2)。試料水は上方の試料瓶から下方のシリンジ型カラムへと清浄なテフロンチューブを通してサイフォン送液されるが、試料水の流速は、試料瓶とカラム間の試料水水位差( $H$ )を制御することで一定に保つことができる(図2)。試料水を直接ポンプで送液しない理由は、ポンプチューブからBiが汚染するためである(表1)。定常流サイフォン送液法により、Biのブランク値及び検出限界を3～8fmol/kgと十分低い値に抑えることができた(表1)。

海水への添加・回収実験を繰り返し行っ

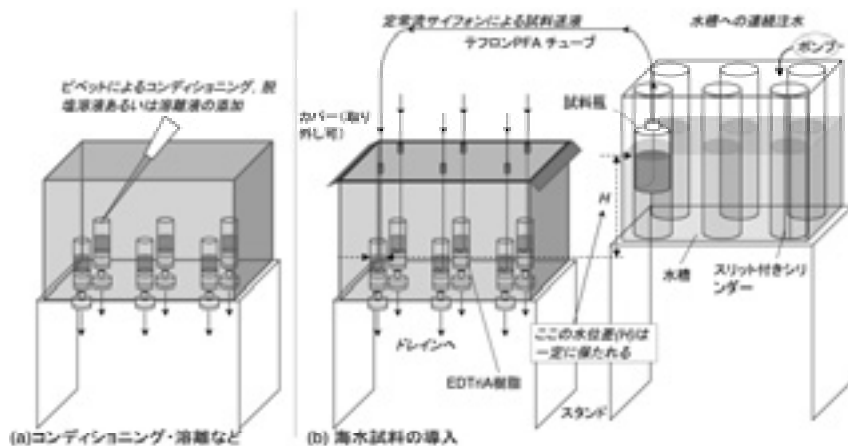


図2 定常流サイフォン送液系と濃縮システム。(a) コンディショニング、脱塩及び溶離用の各溶液はマイクロピペットを用いてシリンジ型カラムに直接添加する。(b) 250mL海水試料はサイフォンの原理でカラムに通液される。試料瓶は水槽内のシリンドラ内に浮かべられ、水槽に外部から定速で水を補給し続けることで、図の水位差( $H$ )が一定に保たれる。

表1 250mL 塩酸水溶液を用いた操作ブランクと検出限界

EDTriA カラムへの送液方法	塩酸濃度 (M)	操作ブランク (fmol/kg)		検出限界 (fmol/kg)	
		n	平均値±標準偏差		
定常流サイフォン送液系による送液	0.024	12	8±1	3	
	0.010	12	6±3	8	
従来のポンプ送液	PVC チューブ	0.024	15	59±127	420
	Pharmed チューブ	0.010	29	24±20	66
	Pharmed チューブ	0.010	6	74±113	374
	Viton チューブ	0.010	4	38±18	60

PVC：ポリ塩化ビニル，Pharmed：ファーマド，Viton：フッ素ゴム

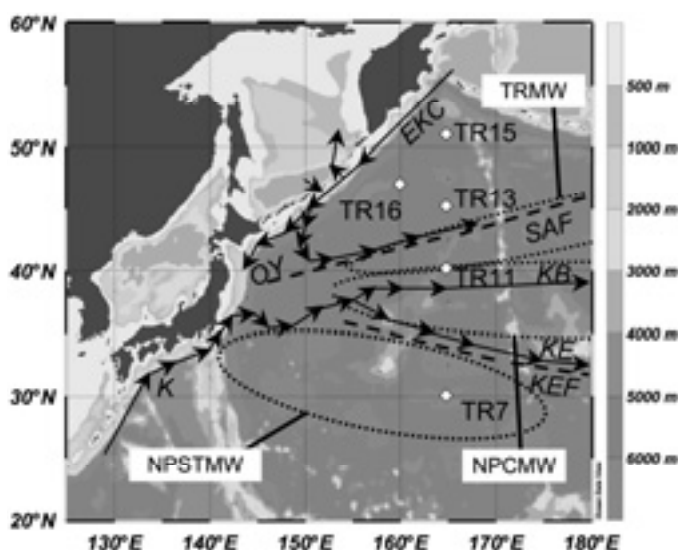


図3 西部北太平洋（2011年7－8月に観測）における観測点の位置（◇），東カムチャッカ流（EKC），親潮（OY），黒潮（K），黒潮統流（KE），黒潮分岐流（KB）の流れ（矢印），亜寒帯前線（SAF）及び黒潮統流前線（KEF）の位置（破線），及び春季～秋季における亜表層モード水（北太平洋亜熱帯モード水：NPSTMW，北太平洋中央モード水：NPCMW，移行域モード水：TRMW）のおおよその分布（点線が描く楕円状領域），文献情報<sup>23-26)</sup>を基に作成した。

ころ，回収率は定量的であり，分析精度は数％であることを確認できた。また，本法により，1日あたり18試料程度の海水試料分析が可能となり，海洋化学研究の準備が整った。

#### 4. 西部北太平洋における観測と海域の特徴

2011年7－8月，西部北太平洋の165°Eの南北測線（30°N－51°N）に沿って微量元素と同

位体の観測が実施された（白鳳丸 KH-11-7次航海）。これは，国際 GEOTARCES 計画（An International Study of the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes）<sup>22)</sup> の一部として，GEOTRACES Japan が実施したものである（主席研究員 富山大学張教授）。

本航海においても，白鳳丸の伝統的かつ信頼

性の高い観測手法に米国 GEOTRACES の技術<sup>22)</sup>を取り入れたクリーン採水が実施され、多くの微量元素・同位体と共に Bi 用の海水試料が採取された。試料は、CTD カラーセルサンプリングシステムに搭載された Niskin-X 採水器（内部テフロン被覆，酸洗浄済み）により各層採水し，船内のクリーンルーム（バブル）内で孔径0.2 $\mu$ m の AcroPak カートリッジでろ過し，塩酸酸性で保存した（塩酸濃度0.010M）。

図3は観測海域における主要な海流と前線の位置を示している。各前線を挟んで，南から亜熱帯域，移行域，亜寒帯域と定義される。図中の点線で囲った領域は亜表層モード水塊のおおよその分布領域であり，文献に基づいて作成した<sup>23-26)</sup>。モード水は冬季の厚い表層混合層の水が起源であり，晩冬～春先に暖められて軽くなった表層水から隔離されることで亜表層に形成され，一部は翌年の冬に再び混合層に取り込まれ，残りは永年水温躍層内に潜り込む。モード水は北太平洋における大気-海洋間の熱交換におい

て重要な役割を果たしていると考えられている。

北太平洋亜熱帯モード水（North Pacific Subtropical Mode Water, NPSTMW），北太平洋中央モード水（North Pacific Central Mode Water, NPCMW）及び移行域モード水（Transition Region Mode Water, TRMW）は北太平洋における主要なモード水塊である。それぞれのポテンシャル水温（ $\theta$ ）とポテンシャル密度異常（ $\sigma_\theta$ ）の値の範囲がほぼ分かっており，NPSTMW で16–19°C及び25.2–25.7，NPCMW で9–13°C及び25.8–26.4，TRMW で5–7.5°C及び26.4–26.6である<sup>27-31)</sup>。図4 a において鉛直的になだらかな水温変化を示している部分がモード水の層である。

### 5. 上層における Bi の分布<sup>6)</sup>

西部北太平洋で採取・ろ過した海水試料を3章で述べた方法で分析し Bi を定量した（以下，溶存態 Bi と呼ぶ）。図4 b に1,000m 以浅における溶存態 Bi の鉛直分布を示す。表層水にお

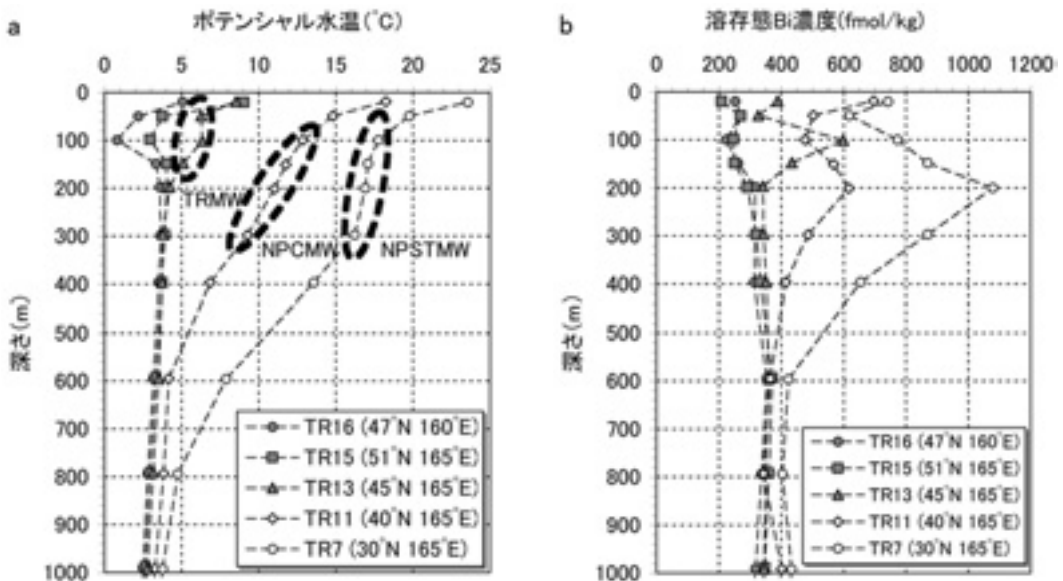


図4 1,000m 以浅のポテンシャル水温 (a) と溶存態 Bi (b) の鉛直分布。

ける濃度は亜熱帯域の TR7で一番高く、北進に伴い減少している。これは、亜熱帯域では大気からの Bi の降下量が多く、生産力の高い亜寒帯域では生物起源粒子により Bi が速やかに除去されるためと推察される。

このような緯度方向のパターンは大気から降下してくる天然放射性核種  $^{210}\text{Pb}$  の緯度分布と似ている<sup>32)</sup>。 $^{210}\text{Pb}$  は、雪や水で覆われていない中緯度域の大陸地面から出てくる気体の  $^{222}\text{Rn}$  (ラドン) が放射壊変することにより大気中で生成し、偏西風に乗って西部北太平洋中緯度域 (~30°N) に運ばれてくると理解される<sup>32)</sup>。揚子江デルタや上海を含む中国南部地域の石炭燃焼によって放出された Bi も同様に中緯度帯を偏西風により輸送され海域にもたらされると推定される。

図 4 a, b 及び 5 より、先ほど述べた各モード水塊の層に対応して Bi の明瞭な濃度極大が存在していることが分かる。このことは北太平洋における Bi がモード水塊の有用な化学指標になりうることを示唆する。Al も北太平洋や

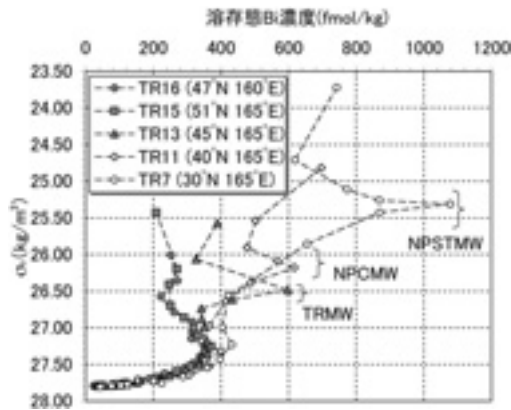


図 5 ポテンシャル密度異常 ( $\sigma_\theta$ ) と溶存態 Bi 濃度の関係. TR7, TR11及び TR13における垂表層 Bi 濃度極大は、それぞれ NPSTMW, NPCMW 及び TRMW の層において見出される。

北大西洋の亜熱帯モード水の層において濃度極大を示すことが報告されている<sup>33, 34)</sup>。

Bi の濃度極大がモード水塊の層に現れるメカニズムの詳細は明らかではないが、これに関する筆者の推測を以下に述べる。まず、晩冬のモード水形成海域の表層混合層の水は、アジア大陸からの人為起源エアロゾルの供給を受け、ある程度 Bi 等に富んだ状態となる。Bi を蓄積した表層混合層の水は、春先に暖められて形成する表層水や他の海域からもたらされた表層水から隔離され亜表層水塊となる。この結果、亜表層モード水中の Bi は表層の生物起源粒子によるスキベンジングを免れると推定される。この仮説は、今後、季節変動等を調べることで検証できると考えている。

## 6. 西部北太平洋における Bi の鉛直分布<sup>6)</sup>

表層から底層までの溶存態 Bi の鉛直分布を図 6 に示す。上層 ( $\leq 400\text{m}$ ) では濃度が高く測点間で大きく変動しており (~200–1,080

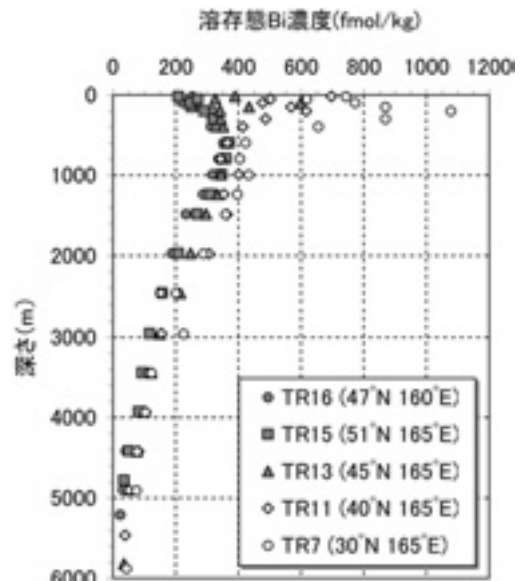


図 6 溶存態 Bi 濃度の鉛直分布。

fmol/kg), 中層以深 ( $\geq 600\text{m}$ ) では測点間での変動は小さい. 600–1,000m 付近に見られるブロードな濃度極大層より深部では, 海底に向かって単調減少している.

上層で高く, 深層で深さと共に減少するという全体的な分布パターンは, 粒子による下方輸送と再生及び吸着除去によって説明される. このような鉛直方向のプロセスの重要性は, 上層における Bi 濃度の南北間での変動がある程度下層にも伝搬していることから明らかである. 例えば, 上層濃度は亜熱帯の測点 TR7で最も高く, 亜寒帯の測点 (TR15及び16) で最も低い, 深層においても同様の傾向が見られる.

一方で, 上層の南北間での変動が下層のそれよりも大きいことは明らかである. 例えば200m で比べてみると, TR7で1,080fmol/kg, TR15では291fmol/kg と4倍程度異なるのに対して, 4,000m ではTR7で103fmol/kg, TR15で82fmol/kg とその差は20%程度にとどまる. このような上層と下層のデカップリングを説明する二つの仮説を以下に記述する.

一つは, 亜熱帯域では, 上層水中 Bi 濃度 ( $C$ ) は高いものの下層への Bi の除去速度定数 ( $k$ ) が小さく, 一方で, 生産力の高い亜寒帯域では  $C$  は低い  $k$  が大きいため, 結果的に下層への輸送量 ( $kC$ ) は南北間で近い値に収まったとするシナリオである. 亜熱帯域表層の Bi の一部は亜寒帯域に運ばれ除去された可能性もある. 高生産海域での Bi の除去は生物起源粒子を用いた実験結果とも調和的である<sup>35)</sup>.

もう一つは, 亜熱帯域上層の高濃度 Bi は最近もたらされたものであり大部分は未だ下層に伝搬していないという仮説である. これは, 過去十年間で中国の石炭消費量の増加 (図1) に伴い北太平洋への Bi の供給量も増加しているという推論 (2.1章) と合致する.

以上の二つの仮説のいずれが正しいのか, あるいは両方とも重要なのかは, 現時点では決定できていない. 前者の仮説の評価にはモデル計算が有効かもしれないと考えている.

## 7. 西部北太平洋と西部北大西洋における Bi の分布の比較<sup>5, 6)</sup>

図7に西部北太平洋と西部北大西洋の中緯度域 ( $\sim 30^\circ\text{N}$ ) における溶存態 Bi の分布を示す. 大西洋の試料は2008年に採取したものである<sup>5, 22)</sup>. 図において, 太平洋の Bi 濃度は大西洋の濃度と比べて明らかに高く, 平均濃度で3倍以上異なる. 報告によれば, Al 濃度も大洋間で大きく異なる. ただし, その大洋間分別は Bi のパターンと逆であり, サハラ砂漠の影響で北大西洋における Al 濃度は北太平洋のそれよりも圧倒的に高い<sup>34, 36, 37)</sup>.

Bi の大洋間分別も周囲の陸地からの供給量

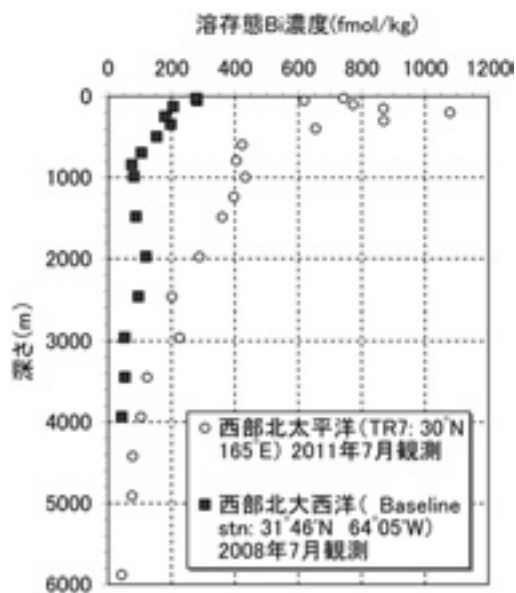


図7 亜熱帯西部北太平洋 (TR7) 及び西部北大西洋 (Baseline station) における溶存態 Bi の分布.

の違いを反映している筈である。非活動的大陸縁を周囲にもつ北大西洋と比べて、環太平洋火山帯に囲まれた北太平洋の方が火山活動由来 Bi の供給量は多いであろう。しかし、現代の西部北太平洋における Bi の主な起源は中国における石炭燃焼であると考えられる (2.1参照)。過去二十年間における石炭消費量に関して、中国は世界第 1 位であり、現代の中国による消費量は 2 位の米国の量の 3 倍以上に達する (図 1)。さらに、アジアにおける燃焼施設のスクラバの性能は低く<sup>38)</sup>、アジア大陸からのフライアッシュ等の微小粒子の放出率も高い。従って、石炭燃焼由来 Bi の供給量は両大洋で大きく異なっており、これが大洋間分別の主な要因であると考えられる。さらに両大洋のデータを集約し、大洋間分別の実態を解明したいと考えている。

## 8. おわりに

海洋における Bi の研究は開始したばかりであり、観測現象に対する仮説を 1 つずつ検証してゆく必要がある。本研究で得られた知見から、Bi の上層分布は、モード水の動態と関連して季節的に変動しうること、また、放出源からの供給量の増加に伴って経年変動しうる事が想像される。その関連するメカニズムをより詳しく理解するために、今後は、海洋の時系列観測とサンゴ骨格中 Bi の分析/時系列データの解析を行いたいと考えている。また、最初に述べたように、人為起源の影響を受けやすい他の微量元素に関しても早期から分布を調査してゆくことが極めて重要であると考えている。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたって、次の方々から多くの御支援を頂きました。ここに感謝の意を表します。京都大学化学研究所宗林由樹教授、東京

大学大気海洋研究所蒲生俊敬教授、同小畑元准教授、Old Dominion 大学 Gregory Cutter 教授、California 大学 Kenneth Bruland 教授、KN-193-5航海及び KH-11-7次航海における研究者及び乗組員の皆様、京都大学化学研究所水圏環境解析化学研究領域の皆様。

## 引用文献

1. Livingston H.D. and Povinec P.P. (2002) *Helth. Phys.* **82**, 656-668.
2. Lee J.-M., Boyle E.A., Echegoyen-Sanz Y., Fitzsimmons J.N., Zhang R., and Kayser R.A. (2011) *Anal. Chim. Acta* **686**, 93-101.
3. Lee D.S. (1982) *Anal. Chem.* **54**, 1682-1686.
4. Lee D.S., Edmond J.M., and Bruland K.W. (1985/86) *Earth Planet. Sci. Lett.* **76**, 254-262.
5. Norisuye K. and Sohrin Y. (2012) *Anal. Chim. Acta* **727**, 71-77.
6. Norisuye K., Yamamoto J., Takano S., Sohrin Y., Ho T.-Y., Morton P., and Choi M.S. in preparation for submission to *Geochim. Cosmochim. Acta*.
7. Chester R. *Marine Geochemistry* 2nd ed., pp. 52-87. Blackwell, Malden (2000).
8. Taran Y.A., Hedenquist J.W., Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., and Shmulovich K.I. (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1749-1761.
9. Norman M.D., Garcia M.O., and Bennett V.C. (2004) *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3761-3777.
10. Moune S., Gauthier P.-J., Gislason S.R., and Sigmarsson O. (2006) *Geochim.*



- Cosmochim. Acta* **70**, 461–479.
11. Moune S., Gauthier P.-J., and Delmelle P. (2010) *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **193**, 232–244.
  12. Patterson C.C. and Settle D.M. (1987) *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 675–681.
  13. Hinkley T.K., Lamothe P.J., Wilson S.A., Finnegan D.L., and Gerlach T.M. (1999) *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 315–325.
  14. Chisholm W., Rosman K.J. R., Candelone J.-P., Boutron C.F., and Bolshov M.A. (1997) *Anal. Chim. Acta* **347**, 351–358.
  15. Ferrari C.P., Hong S., Van de Velde K., Boutron C.F., Rudniev S.N., Bolshov M., Chisholm W., and Rosman K.J.R. (2000) *Atmos. Environ.* **34**, 941–948.
  16. Planchon F.A.M., Boutron C.F., Barbante C., Cozzi G., Gaspari V., Wolff E.W., Ferrari C.P., and Cescon P. (2002) *Earth Planet. Sci. Lett.* **200**, 207–222.
  17. Hsu S.-C., Liu S.C., Huang Y.-T., Chou C.C.K., Lung S.C.C., Liu T.-H., Tu J.-Y., and Tsai F. (2009) *J. Geophys. Res.* **114**, D14301, doi:10.1029/2009JD011725.
  18. 経済産業省2011年エネルギー白書 (URL : <http://www.enecho.meti.go.jp/topics/hakusho/>)
  19. Gallon C., Ranville M.A., Conaway C.H., Landing W.M., Buck C.S., Morton P.L., and Flegal A.R. (2011) *Environ. Sci. Technol.* **45**, 9874–9882.
  20. Shabani M.N., Sahoo K.S., and Masuda A. (1992) *Analyst* **117**, 1477–1480.
  21. Sohrin Y., Urushihara S., Naktsuka S., Kono T., Higo E., Minami T., Norisuye K., and Umetani S. (2008) *Anal. Chem.* **80**, 6267–6273.
  22. 則末和宏. (2009) *海洋化学研究* **22**, 13–18.
  23. Yasuda T. and Hanawa K. (1997) *J. Phys. Oceanogr.* **27**, 858–870.
  24. Yasuda T. and Kitamura Y. (2003) *J. Oceanogr.* **59**, 279–290.
  25. Tokieda T., Ishi M., Yasuda T., Enyo K. (2004) *Geochem. J.* **38**, 643–650.
  26. Oka E., Toyama K., and Suga T. (2009) *Geophys. Res. Lett.* **36**, L08607, doi:10.1029/2009GL037540.
  27. Saito H., Suga T., Hanawa K., and Watanabe T. (2007) *J. Oceanogr.* **63**, 589–600.
  28. Suga T., Aoki Y., Saito H., and Hanawa K. (2008) *Prog. Oceanogr.* **77**, 285–297.
  29. Oka E. (2009) *J. Oceanogr.* **65**, 151–164.
  30. Oka E., Kouketsu S., Toyama K., Uehara K., Kobayashi T., Hosoda S., and Suga T. (2011) *J. Phys. Oceanogr.* **41**, 113–129.
  31. Oka E. and Qiu B. (2012) *J. Oceanogr.* **68**, 5–20.
  32. Nozaki Y. and Tsunagai S. (1973) *Earth Planet. Sci. Lett.* **20**, 88–92.
  33. Measures C.I., Edmond J.M., and Jickells T.D. (1986) *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1423–1429.
  34. Measures C.I., Brown M.T., and Vink S. (2005) *Geochem. Geophys. Geosyst.* **6**, Q09M03, doi:10.1029/2005GC000922.
  35. Fowler S.W., Teyssie J.-L., and Church T.M. (2010) *Limnol. Oceanogr.* **55**, 1093

-1104.

36. Orians K.J. and Bruland K.W. (1985) *Nature* **316**, 427-429.
37. Measures C.I., Landing W.M., Brown M.T., and Buck C.S. (2008) *Glob. Biogeochem. Cycles* **22**, GB1005, doi:10.1029/2007GB003042.
38. Perry K.D., Cahill T.A., Schnell R.C., and Harris J.M. (1999) *J. Geophys. Res.* **104**, 18521-18533.