



## 親生物元素から解読する 海洋物質循環に関する研究

加藤 義久\*

### 1. はじめに

私にとって、石橋先生のお名前を冠した賞を頂くことは大変な名誉なことです。私は学生時代から、海水や海底堆積物中の化学成分を測定してきました。その過程で、測定方法を開発するというよりは、すでに開発された分析法を、試料の条件に合わせて少しばかり修正して用いてきました。この時に、石橋先生とその門下生の皆さんが発表された論文を参考にしてきました。私にとって、石橋先生のお名前はまさしく輝いていました。しかしながら、海洋化学の研究を永年に渡って行ってきたにもかかわらず、それに多くの業績を残してきた訳でも無く、まさに身が縮こまる思いです。この度、そのような私にも第28回海洋化学学術賞の榮譽に浴することが出来たのは、海洋化学の研究分野の先輩や同僚の方々との交流と、その時々頂いた励ましがあったからこそ研究生活を続けられたこと、加えて、船上で共に汗を流した多くの学生が私の周りにいたおかげであると深く感謝しています。

そもそも、私の研究は、当時の指導教員である岡部史郎先生が院生に「輪番講読（輪講）」に参加することを課したことから始まった。輪講の教材は Principles of Chemical Sedimentology (Berner, 1971) であった。この教科書の内容は、化学熱力学から始まって、

溶液化学、鉱物の形成と続き、「Diagenetic Processes」の解説があった。海洋物理の講義では、拡散・移流に関する数学モデルが頻繁に用いられていたが、主に海底堆積物における非保存性の性質を持つ溶存化学成分の分布を説明するモデルは、大変魅力的であった。Berner (1971, 1980) はそのような数学的モデルを「Diagenetic Equation」と名付けた。それは、海底堆積物中で起こる溶存化学成分の拡散移流、鉱物の溶解と沈殿形成、酸化還元電位変化に依存する固相—液相間の化学種の変化と再分布などを考察する方法の一つである。元素の分布を明らかにすることは、基本的で大変重要な仕事であることは言うまでもないことであるが、「広大な海洋から試料を採取して…」と目標を持ったものの、我が海洋学部の調査船で海底の試料が採取できるだろうか、測定方法は？、などと考えると気が遠くなる思いであった。研究者になることなど露ほどにも考えていなかった私は、Bernerの教科書を読みながら、修士課程の2年間で何ができるのだろうと思い巡らしていたところ、寒天ゲルを使った思考実験的な研究を思いついた。

### 2. 寒天ゲルカラムを用いてバナジウムの初期 続成過程を考える

バナジウムの塩は pH や酸化還元電位 (Eh)

\*東海大学海洋学部教授

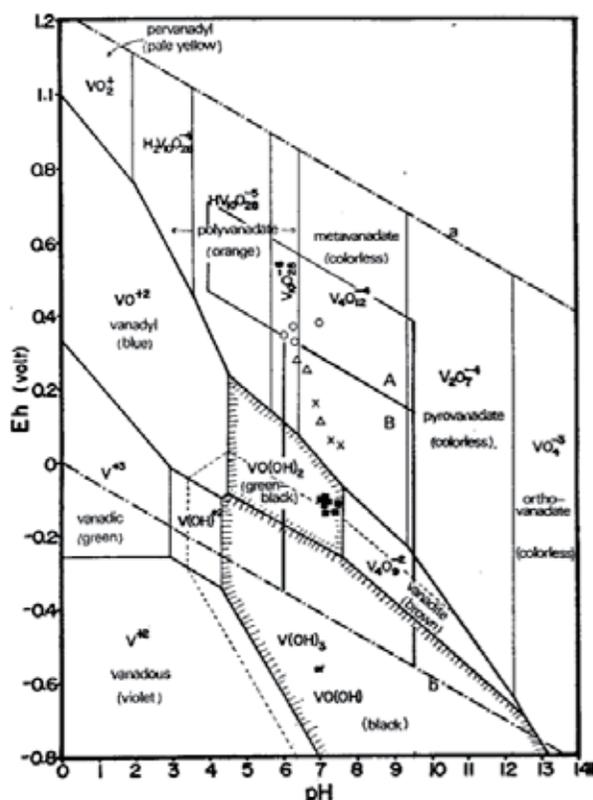


図1 バナジウム化学種の pH-Eh 平衡図。熱力学データは主に Evans and Garrels (1958) の値を用い、バナジウム化学種の全濃度は  $1.96 \times 10^{-3}$  mol/kg ( $[V] = 100$  mg/kg) として計算した。Whitfield (197) によれば、天然の水一堆积物系において、好氣的環境で得られる pH と Eh の値は図中の領域 A 内に、嫌氣的環境でのそれらは領域 B 内に分布する。寒天ゲルカラム実験では、特に Eh の変動が明瞭に現れ、黄色層 (○)、無色層 (△)、黒色層 (×)、そして褐色層 (■) の順に、その値は低下した (加藤・岡部, 1977)。

の変化に対して、その原子価も変われば、溶存形は複雑なオキソ酸イオン、沈殿形は水酸化物となり、それらが示す色相も変化に富むことが知られている。Evance and Garrels (1958) に基づいて、バナジウム塩の酸化還元平衡図を示すと図1のようである。図中には天然の堆積環境で見出される pH と Eh の測定値を、好氣的環境 (A) と嫌氣的環境 (B) を区別して、それぞれの範囲を示してある。海底堆積物における好氣的有機物分解から嫌氣的な分解に移行するにつれて、主に Eh が低下し、それに伴って、バナジウム塩の溶存種がやがて沈殿形とな

ることが判る。この平衡図にヒントを得て、室内実験をした。この研究は、修士課程の時代に行ったもので、今から思えばいささかあやふやな点があることは免れないが、私にとって記念碑的研究であり、その成果は加藤・岡部(1977)にまとめた。

海水溶媒中に5価のバナジウム塩を溶解させ、粉末寒天を加えて加熱溶解させたものを、2L のメスシリンダーに流し込み、冷却させてゲル状カラムを調製した。その後、上端に還元泥を置き、その上には空気酸化を防ぐために海水を加えた。実験開始時のカラム全体は黄色を

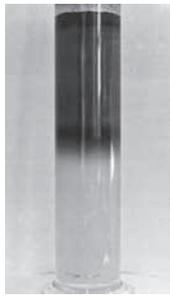


写真1 寒天ゲルカラムを用いたバナジウム塩の還元（実験開始から58日後）。還元層が上層から下層へと発達していく様子が色相の変化によっても観察される。

呈していたが、時間の経過と共に、上部から徐々に脱色されていく様子が観察された。写真1から判断されるように、最上部の還元泥（黒）の下層は暗褐色、その下層はさらに暗色（黒）となり、次に無色（白）、そして最下層は最初の黄色のままであった。すなわち、本実験では上位に還元環境を形成させたが、この写真を上下に逆転させて考えると、汽水域や沿岸-亜遠洋海域における堆積物中で見られる上位に酸化層、下位に還元層を示す層序と同じとなる。

このような寒天ゲルカラム実験を3回（静

置日数32日、84日、135日）行い、寒天ゲルカラムの各層毎にpHおよびEhを測定し、さらに柱状コアを採取してバナジウム濃度の変動を各層で調べた。図2は測定結果の一例である。特に、境界Xの下方への移動速度は経過時間の平方根に比例することが判った。このことは、境界Xの直上に形成する固相形成層（5価と4価のバナジウム混合酸化物と推定）はその下層のイオン種（5価のポリバナジン酸および4メタバナジン酸）が上層へ拡散することによって維持されていることを表している。

そこで、バナジウム化学種のpH-Eh平衡図（図1）、寒天ゲルカラムの色相の変化（写真1）、そして実際の測定結果（図2）を基に考察し、カラム内でのバナジウム化学種の変化を図3のように推定した。

海洋の沿岸から亜遠洋の海域では、有光層における生物生産は比較的高い。粒子化した生物起源物質は海底へと沈積し、堆積物中に埋没する。生物起源有機物は堆積物表層では好氣的分解を受け、深層に埋没するにつれて嫌氣的分解によって無機化される。これは酸化還元電位低

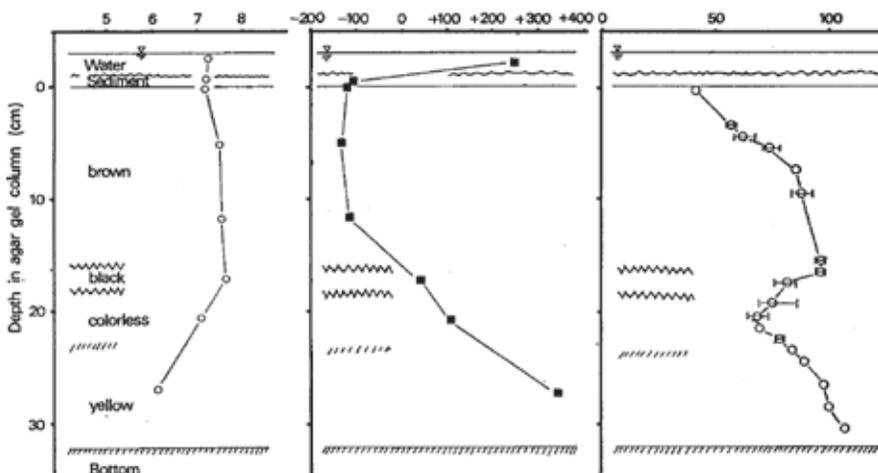


図2 寒天ゲルカラム中におけるpH、Ehおよびバナジウム濃度の鉛直分布（実験開始84日後：加藤・岡部, 1977）。

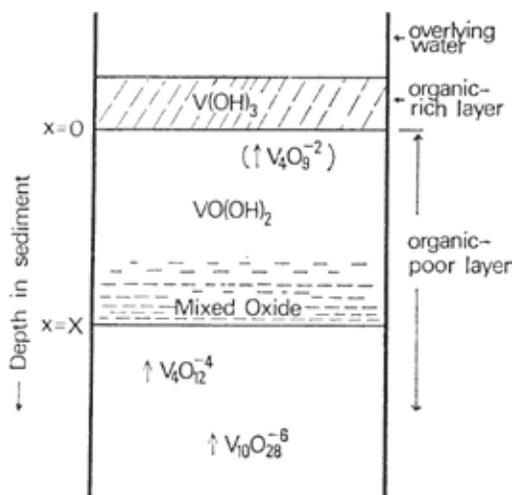


図3 海洋堆積物中におけるバナジウムの初期続成。矢印は間隙水中におけるバナジウム溶存種の拡散の方向を示す。寒天ゲルカラムと対応させると、 $x = 0$ は寒天ゲルの上端（還元泥との境界）、 $x = X$ は黒色層とその下の無色層との境界を表す（加藤・岡部, 1977）。

下の過程でもある。この寒天ゲルカラム実験の結果を上下逆にして考えると、酸化還元環境の変化に伴ってバナジウムの化学種の変化が起き、そして底層水中の5価バナジウムイオン種が堆積物間隙水中へ拡散し、更にそのイオン種は間隙水中を通過して深層の沈殿物形成層に向かって拡散するものと考えることができる。

### 3. 初期続成モデルを海洋堆積物に応用する

#### 3-1. 駿河湾

駿河湾は急峻な斜面構造をもつ海底地形からなることがその特徴である。富士川河口から湾口に向かって駿河トラフの谷地形が発達し、その湾口付近の2,000mを越える深さから一気に34mの浅瀬にせり上がる山塊がある。その浅い堆は石花海（せのうみ）と呼ばれている。その石花海堆と大井川沿岸との間に、最大水深1,000mに達する石花海海盆がある（図4）。この海盆において、堆積物中でどのような初期続

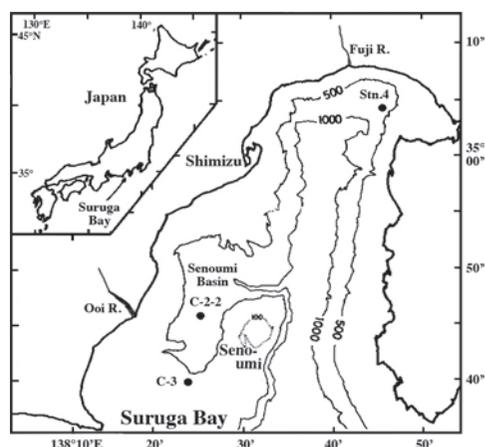


図4 東海大学丸Ⅱ世の航海で採取した駿河湾石花海海盆における堆積物コア位置（加藤・岡部, 1977）。

成過程が見られるのか、実際に堆積物コア試料を採取して調べ、Nishida, Kato and Okabe (1982) に発表した。

海水-堆積物系におけるマンガンの主要な存在形は、2価のイオンと4価の酸化物であることはよく知られていることである。これらの化学種は酸化還元電位に伴って変化する。一方、リン酸塩は植物プランクトンの必須成分である。そこで、堆積物間隙水中におけるこれら2つの元素の分布を調べた。

間隙水中の溶存マンガンおよびリン酸塩の分布を表す分布式は、図5に示すように、それぞれ指数回帰法によって求められる。

堆積物-間隙水系における溶存マンガンやリン酸塩の分布は、間隙水中での分子拡散、物質の堆積による間隙水の移流、化学成分の溶解、堆積物粒子への吸着、鉱物の形成などの効果によって支配されると考えられる。このような堆積物中における化学成分の動的挙動を、Bernier (1971, 1980) の“Diagenetic Equation”（初期続成式と呼称する）を利用して解析してみよう。

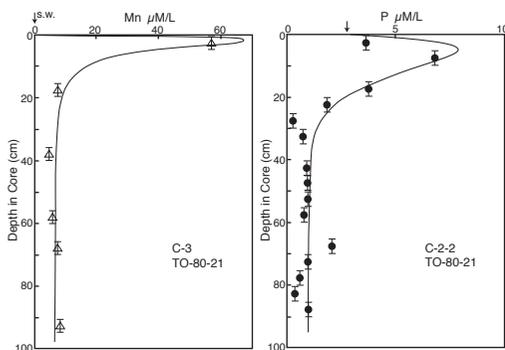


図5 間隙水中のMnおよびPの鉛直分布. 図中の分布曲線は指数回帰によって得られた(Nishida et al., 1977).  
Mn:  $C = 7.0 - 98.5\exp(-2.14x) + 93.1\exp(-0.249x)$   
P:  $C = 1.0 - 32.5\exp(-0.238z) + 34.3\exp(-0.143x)$

本項では、間隙水中溶存マンガンの分布を説明する初期続成式について説明する(詳しくはNishida et al., 1980を参照されたい). 溶存マンガンの分布は、拡散、移流、酸化物の還元溶解、鉱物(例えば炭酸マンガンの)沈着の各項で表される. これらの項を含む初期続成式は、定常状態を仮定すれば次式で表される.

$$D_s \frac{\partial C}{\partial x^2} - (1+K)\omega \frac{\partial C}{\partial x} + k_{s,Mn}(Mn)_s - k_{m,Mn}(C - C_{eq}) = 0 \quad (1)$$

ここで、 $C$ は溶存マンガン濃度、 $C_{eq}$ はマンガン鉱物との平衡濃度、 $(Mn)_s$ はマンガン酸化物濃度、 $D_s$ は溶存マンガンの分子拡散係数、 $K$ は溶存マンガンの堆積物粒子への吸着平衡定

数、 $k_{s,Mn}$ および $k_{m,Mn}$ はそれぞれマンガン酸化物還元溶解速度定数およびマンガン鉱物沈着速度定数、そして $w$ は堆積速度、 $x$ はコア中の深さである.

初期条件および境界条件は、以下のように設定する.

$$(Mn)_s = (Mn)_{s,0}, C = C_0 \text{ at } x = 0$$

$$(Mn)_s \rightarrow 0, C \rightarrow C_{eq} \text{ as } x \rightarrow \infty$$

(1) 式の特解は(2)式となる.

$$C = C_{eq} - \left\{ \frac{k_{s,Mn}(Mn)_{s,0}\omega^2}{D_s k_{s,Mn}^2 + \omega^2(1+K)k_{s,Mn} - \omega^2 k_{m,Mn}} \right\} \exp\left(-\frac{k_{s,Mn}x}{\omega}\right) + \left\{ C_0 - C_{eq} + \frac{k_{s,Mn}(Mn)_{s,0}\omega^2}{D_s k_{s,Mn}^2 + \omega^2(1+K)k_{s,Mn} - \omega^2 k_{m,Mn}} \right\} \times \exp\left[ \frac{(1+K)\omega}{2D_s} - \frac{1}{2} \sqrt{\left\{ \frac{(1+K)\omega}{D_s} \right\}^2 + \frac{4k_{m,Mn}}{D_s}} \right] \quad (2)$$

溶存マンガンおよびリン酸塩に分布式(図5の説明文中を参照)と(2)式と対比させ、拡散係数やコア採取点近傍で測定されている堆積速度などを用いて、マンガン酸化物の還元溶解速度定数、間隙水から再び堆積物固相に沈着する鉱物生成速度定数などを求めた結果を表1にまとめた(リンに関しては詳細を省く). また、間隙水を経由して海底から底層水中へ溶出する溶存マンガンおよびリン酸塩の上向きフラックスの値を、表2にまとめた. このように、数学モデルは大変複雑なようであるが、実測が困難なパラメータを得る方法の一つである.

表1 見積もられた堆積物中の酸化物態マンガンおよび有機物態リンの各速度定数( $\text{yr}^{-1}$ )と堆積物表層におけるそれらの含有量(ppm)(Nishida et al., 1977).

Manganese (C-3)			Phosphorus (C-2-2)			References
$k_s$	$k_m$	$(Mn)_{s,0}$	$k_s$	$k_m$	$\alpha_p G_{p,0}$	
0.4	3.1	11000	0.040	2.3	400	in this study
0.0173						HOLDREN et al. (1975) <sup>1)</sup>
8.2-9.6	$1.2-5.5 \times 10^{-2}$					ELDERFIELD (1976) <sup>2)</sup>
$2.9-3.7 \times 10^{-5}$	$1.0-3.3 \times 10^{-3}$					KATO (1981) <sup>3)</sup>
			0.30			BERNER (1974) <sup>4)</sup>
			0.006			KROM and BERNER (1981) <sup>4)</sup>

1) Chesapeake Bay, 2) Loch Fyne, 3) Japan Sea Basin, 4) Long Island Sound.

表2 間隙水を経由して海底から底層水中へ溶出する各成分のフラックス ( $\mu\text{M cm}^2 \text{ yr}^{-1}$ ) (Nishida et al., 1977).

Manganese (C-3)	Phosphate (C-2-2)	
8.3	0.28	in this study
7.3	6.6	Narragansett Bay <sup>1)</sup>
	1.0	interior shelf <sup>2)</sup>
$8 \times 10^{-4}$ <sup>3)</sup>	0.13 <sup>2)</sup>	whole ocean

1) McCAFFREY *et al.* (1980), 2) MORSE (1979), 3) MANHEIM (1976).

### 3-2. 日本海

日本海は半閉鎖的な弧盆とも言える海域である。その海底地形は、対馬海盆、大和海盆、そして日本海盆の3つの海盆からなる。その内、日本海盆は最も深く、最大水深3,600mにも達する。かつて私は1977年から1990年にかけて白鳳丸や望星丸の航海に乗船し、日本海盆の海底からピストンコアラーを用いて堆積物コアを採取した。コア試料の採取位置は、図7に示すように、日本海盆を縦断するような測線上で合計7試料にのぼった。

コア試料を分割し、間隙水を抽出し、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{TCO}_2$  (全炭酸)、アンモニウム、リン酸塩、溶

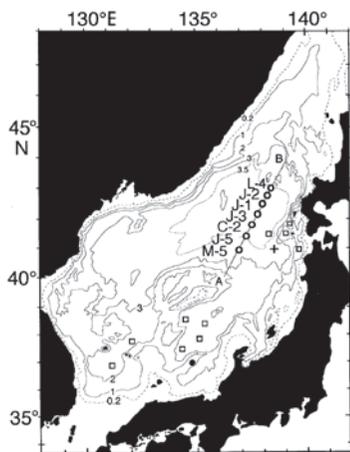


図6 日本海の日本海盆において採取したピストンコア試料採取位置。図中の+はMasuzawa et al. (1989)のセジメントトラップ実験位置 (Kato and Masuzawa, 1996)。

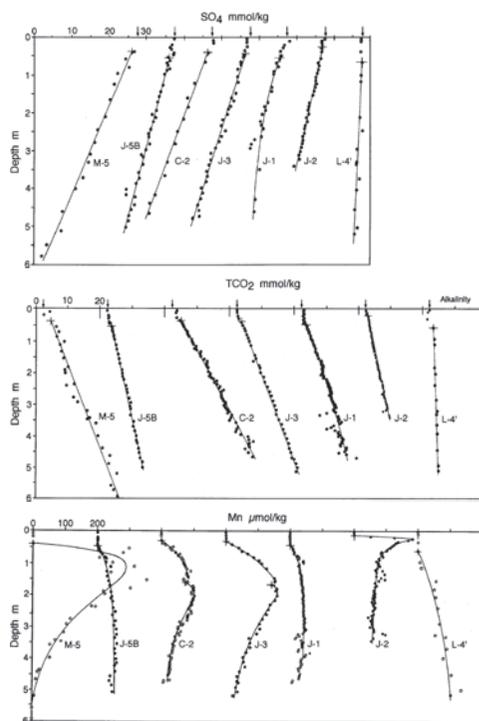


図7 間隙水中の $\text{SO}_4$ 、 $\text{TCO}_2$ およびMnの鉛直分布の鉛直分布。コア中の鉛直分布は、各成分の濃度を $\text{SO}_4$ は10mmol/l、 $\text{TCO}_2$ は20mmol/l、そしてMnでは200 $\mu\text{mol/l}$ 毎に右にずらして表した (Kato and Masuzawa, 1996)。

存マンガンなどを測定した。他にも固相の元素、選択溶解法による金属成分なども測定した。特徴的なことは、間隙水中の硫酸イオンがコアの下層に向かって著しく減少していることである。すなわち日本海は硫酸還元が支配する初期続成過程を調べる絶好のフィールドであると言える。本項では、Kato and Masuzawa (1996)の論文を中心に述べる。

間隙水中の $\text{SO}_4$ 、 $\text{TCO}_2$ および溶存マンガンの鉛直分布は図8のようであった。 $\text{SO}_4$ は、すべてのコア中で、表層酸化層以深において減少の傾向を示している。特に、コア採取測線の南のコア中でその減少が大きく、北に向かうほどその傾向は弱まっている。一方、 $\text{TCO}_2$ の分布

傾向を南北で比較すると、 $\text{SO}_4$ のそれとは全く逆であった。すなわち、 $\text{SO}_4$ は堆積後における有機物の酸化剤となり消費され、有機物の分解によって二酸化炭素が間隙水へ再生溶出している事が明瞭に読み取れる。

二酸化マンガンは表層酸化層には存在するものの、酸化層以深ではマンガン酸化物は還元され、間隙水中に $\text{Mn}^{2+}$ として溶解している。しかしながら、コア深層では $\text{Mn}^{2+}$ は減少傾向を示している。そこで、堆積物粒子を酢酸で選択溶解させると、コア深層でMn溶解量が大きくなることが判った。すなわち、 $\text{Mn}^{2+}$ は $\text{Ca}^{2+}$ と共に炭酸塩( $\text{CaMnCO}_3$ )として沈着していると考えられる。まさしく、日本海盆の海底は、我々に初期続成過程を考究する実験室を与えていると言っても過言ではない。

Masuzawa et al. (1989) は津軽海洋西方沖の日本海盆におけるセジメントトラップ実験によって、多くの元素を測定すると共に、有機態炭素のフラックスを求めた。その値を引用し、底層水-間隙水間における $\text{TCO}_2$ の濃度勾配から、初期続成式を適用して上方拡散フラックスを算出し、海底境界層における炭素収支を明らかにした。その結果、図8に示すように、間隙水を経由し、再び底層水へ回帰する無機態炭素のフラックスは、海底に沈積する粒子態炭素の

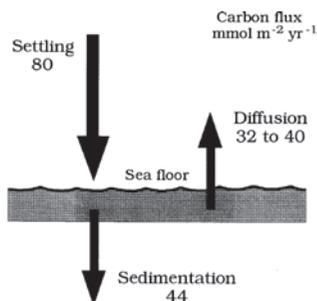


図8 日本海盆の海底境界層における炭素収支 ( $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) (Kato and Masuzawa, 1996).

40-50%にのぼることが判った。

### 3-3. 沿岸から外洋へ—科研費重点領域研究に 支えられて

1988年から科研費重点領域研究「深層海水循環過程の解明」が始まった(代表:寺元俊彦 東大海洋研教授)。角皆静男先生が課題「深層物質循環に果たす海底境界層の役割」の班長で、増澤敏幸さん、才野敏郎さん、乗木新一郎さんと私が班員であった。私の分担課題は「海底から溶出する物質のフラックス」であった。その後、1992年から3カ年に渡って、同じく重点領域研究「オーシャンフラックス—地球圏・生物圏におけるその役割」(代表:酒井 均東大海洋研教授, 1994年度代表:野崎義行教授)が実施され、今度は乗木新一郎先生が班長で「粒子態物質の沈降及び水平輸送のフラックス」の研究のまとめ役となった。班員には中山英一郎さん、才野敏郎さん、藤原積多夫さんがいた。私は「堆積物の化学成分と堆積・続成過程」の課題を担当した。

遑って、私は1985年には大型のボックスコアラを製作して使っていた。分担研究における目標は、海水-堆積物境界における元素の循環を明らかにすることであった。そこで、東海大学丸二世(702トン)にボックスコアラを積み込んで、長さ30cm程度の不攪乱堆積物コアを採取し、間隙水と堆積物粒子中の元素の初期続成的な挙動について研究し、Kato et al. (1995)に発表した。

この研究では、高生産海域の代表として親潮測線(日高舟状海盆から日本海溝へ)、対して貧栄養の黒潮測線(土佐海盆から四国海盆へ)を選び、対比的に考察することを心がけた。海底環境を把握するには、まずマンガンと鉄の酸化物の動態を調べることである。そこで、塩酸

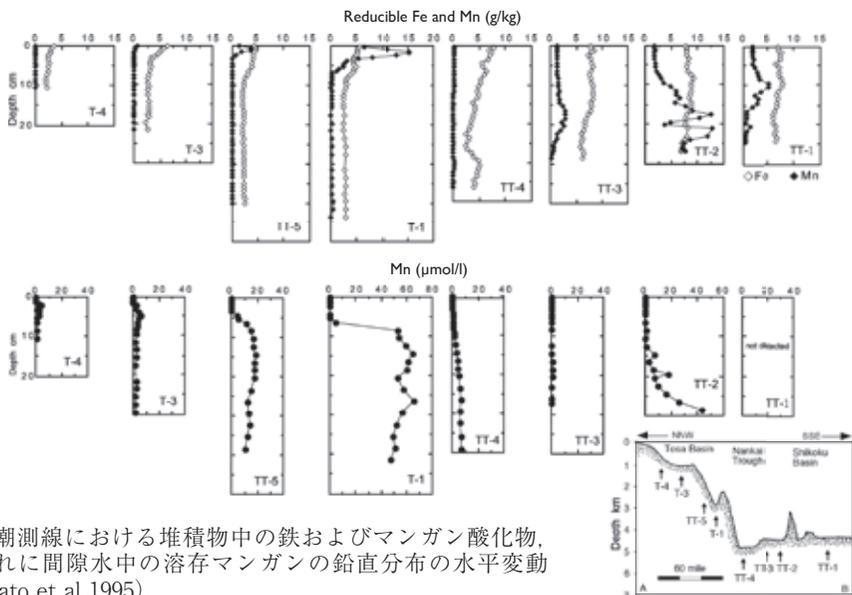


図9 黒潮測線における堆積物中の鉄およびマンガン酸化物、それに間隙水中の溶存マンガンの鉛直分布の水平変動 (Kato et al.1995).

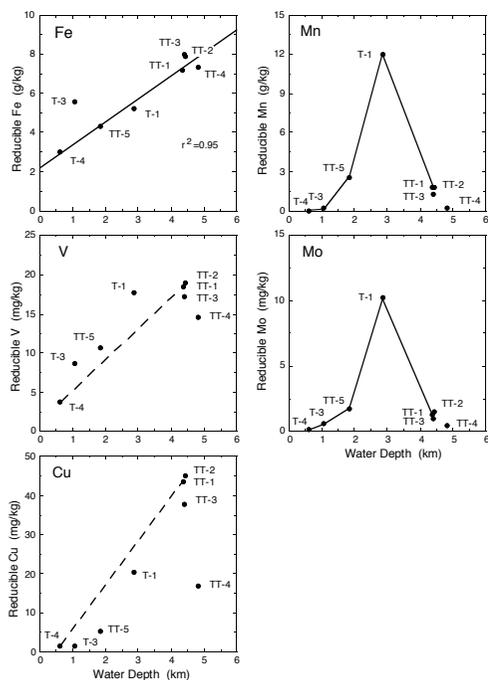


図10 黒潮測線における堆積物中の還元剤溶出画分の元素濃度と水深の関係 (Kato et al.1995).

ヒドロキシルアミン溶液と酢酸を用いて堆積物粒子からそれらの酸化物含有量を求めると共に、間隙水中のマンガンの分布を調べた(図9)。なお、学生の時からの懸案であった間隙水中のバナジウムに加えてモリブデンの鉛直分布も明らかにした。

黒潮測線におけるマンガン酸化物の鉛直分布を、各コア毎に見ると、土佐湾から斜面域では亜表層に極大層が現れ、表層茶褐色層以深ではほぼ枯渇している。また、沿岸から外洋に向かって、酸化層は厚くなり、その含有量も徐々に高くなる。一方、間隙水中の  $Mn^{2+}$  の鉛直分布は、まさに生物起源有機物の酸化剤としてのマンガン酸化物(鉄酸化物についても言える)の初期続成的挙動を反映している。

還元剤溶出画分中の銅、バナジウム、モリブデンも測定し、各コアの水深との関係をプロットしてみると、鉄(酸化物)と銅およびバナジウムの水平分布は類似し、モリブデンはマンガン(酸化物)と極めてその傾向が類似していることが判った。すなわち、鉄やマンガンは酸化

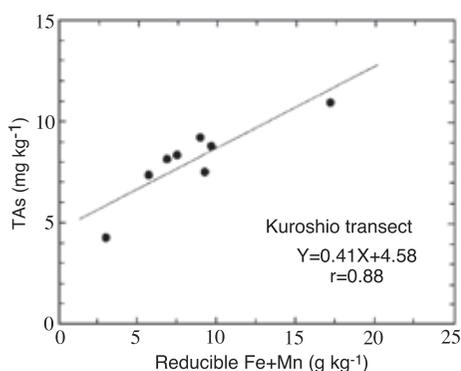


図 11 黒潮測線における堆積物中の全ヒ素と還元剤溶出画分の鉄とマンガンの含量との関係 (Minami and Kato, 1997).

物として堆積物沈着するものの、沿岸では還元され易く、海底から底層水へ溶解再生する。そのようにして、沈着と再生をくり返し、かつ銅やバナジウム、あるいはモリブデンを吸着、脱着させながら、やがては外洋の海底に沈着堆積するものと考えられる。一方、Minami and Kato (1997) は堆積物中の全ヒ素を測定した。ヒ素は鉄酸化物ともマンガン酸化物とも親和性が高ことが判った (図 11)。このように、海底境界層を通して、沿岸から外洋に向かって金属元素の輸送が起こっていると言える。

### 3-4. 現場間隙水抽出器の試作と現場試験

初期続成過程の研究のために、海底堆積物から間隙水を抽出することは、採水器によって各層試料を採取することとは一手間二手間余計にかかる面倒な作業である。1980年代の後半になると、深海底における生物地球化学過程や初期続成過程を現場の条件 (低温高圧力) 下で直接観測・計測したり、試料を採取する器機「Benthic Chamber」の開発が報告されるようになった (例えば、Devol, 1987; Jahnke et al., 1989)。その頃、日本原子力研究所 (当時) の中嶋 悟さんからの誘いもあって、当時同所

の研究員であった長尾誠也さんも加わり、主に名古屋大学大気水圏研究所 (当時) の増澤敏幸さんが基本仕様を考え、「現場間隙水抽出器 (In-situ Pore Water Squeezer: ISPS)」を試作することになった。1989年11月には試作器が完成し、東海大学丸Ⅱ世に積み込んだ。残念ながら試験当日は悪天候であったため、清水港内で作動試験を行った (Masuzawa et al., 1991; 中島, 1994)。実際に現場でテストしてみると、あれこれ改良すべき点が見つかった。そこで、増澤さんが名古屋大学理学部の工作室に持ち込み、ISPS 2nd. ver. の改良にとりかかった。私はそれぞれ研究費をかき集め、その改造費に充てた。

この ISPS の間隙水抽出の仕組みは、先端の角柱の槍が海底に突き刺さり、注射筒が吸引を始めると、角柱槍の抽出孔からフィルターを通過して、間隙水がテフロンチューブ細管に採集されるというもので、抽出孔は全部で12箇所設けた。

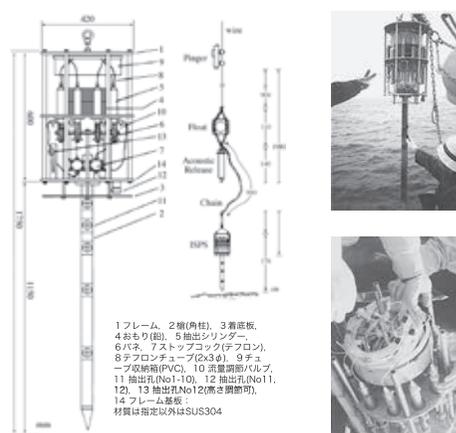


図 12 現場間隙水抽出器 ISPS 2nd.ver. の構成と自由落下する ISPS, 写真は駿河湾石花海盆最深部における ISPS の回収作業 (右上), 抽出された間隙水はテフロンチューブ内に採集される (右下) (1991年3月日東海大学丸Ⅱ世にて, 34-48.17'N, 138-26.40'E, 902m; Masuzawa et al., 1991).

1991年3月、増澤さんと私の研究室の学生とで改造が終わったISPS(2nd.ver.)を東海大学丸Ⅱ世に搭載し、駿河湾石花海盆最深域に向かった。観測方法は図9のように、最後は海底上5mで切り離し器を作動させ、自由落下によってISPSを海底に突き刺した。研究室に戻って、全炭酸と硫酸イオンを測定した。その結果、底層水濃度を基準として、堆積物の深さに伴う硫酸イオンの減少に対する全炭酸の増加は、レッドフィールド比と同じく $\Delta \text{SO}_4 / \Delta \text{TCO}_2 = 2.0$ であった(加藤・南, 1994; 加藤, 1996)。このISPSは確かに現場の間隙水を抽出したと実感した瞬間であった。しかしながら、間隙水と一緒に堆積物コアが採取できないのがやや難点であるが、それでも研究室の院生や卒研生と祝杯を挙げた事を懐かしく思い出す。

#### 4. 浜名湖の過去1万年の環境変遷史—地域に根ざす

##### 4-1. 古浜名湾から古浜名湖への変遷

京の都から遠い、遠江(とおとうみ)とはまさに浜名湖を指す。現在の浜名湖は汽水湖であるが、かつてはどのような環境であったであろうか。科研費総合研究A「浜名湖の起源と歴史の変遷に関する総合研究」(代表:池谷仙之静岡大学教授:1985~1986年)では、湖内4ヶ所(浜名湖本湖で3ヶ所、付属湖である庄内湖で1ヶ所)で完新世の基底に達するボーリングコアの掘削が行われた(図13)。静大の和田秀樹さんに誘われて、私は間隙水の分析を担当することになった。当時は浜名湖の生い立ちがどのようなであったのか全く気にすることもなかったが、欲が出て、堆積物の化学成分を測定し、浜名湖における生物生産の変遷を解明しようと考えた。この研究に加わったことが私にとって

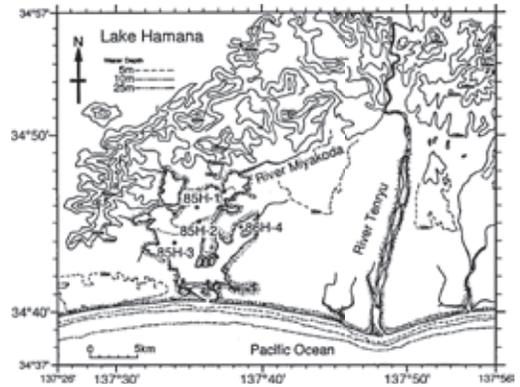


図13 浜名湖におけるボーリング試料採取位置(南ほか, 1995)。

の「古環境復元」事始めとなった。

史実によれば、「安政の大地震(安政元年, 1854年)によって今切口付近が開口し、外洋水が流入し始めたと言われている。これに遡ること明応7年(1498年)の地震によっても、今切口が決壊したことが記録されている。このような記録から考えると、「古浜名湖」誕生以後、大きな自然災害(地震, 台風)によって、砂州・砂堆が破壊され、汽水湖であったり淡水湖となったり、その水質は様々に変遷してきたであろう事は想像に難くない。

さらに時代を遡ってみると“古浜名湖”の起源は、ボーリング試料の $^{14}\text{C}$ 年代学、堆積学および古生物学的解析によって次のように推定される。すなわち、最終氷期海水準降下と共に深く下刻された谷地形が、その後の温暖化による海水準上昇によって、いわゆる「溺れ谷」となり、次に古天竜川から流出した多量の碎屑物が沿岸流によって湾口部に運ばれ、湾口が次第に狭められことによって「古浜名湾」から「古浜名湖」誕生に至ったものと考えられている(池谷ほか, 1990)。

南ほか(1995)の論文は、有機態炭素・窒素、生物起源シリカなどを測定し、化学成分から見

た浜名湖の変遷史を解き明かしている。「古浜名湾」から「古浜名湖」の誕生に至った4,000年前頃、まさにその環境の激変はOrg-Cの分布に見事に現れている(図14)。湖奥(85H-1)におけるその分布を見ると、4,000年B.P.の平均値は $1.50 \pm 0.58\%$ であったものが、それ以降は $3.87 \pm 0.68\%$ と2倍以上に高くなった。すなわち、湖奥の方が有機物が堆積しやすく、しかも約4,000年B.P.以降はさらにその影響が大きくなったと言える。これは池谷ほか(1987)が述べている「古浜名湾」から「古浜名湖」への変遷と密接に関している。すなわち、海水準上昇期に湖口(85H-1)から現在の湖盆縁(85H-

2)まで砂が運ばれ、砂堆を発達させたことにより、湖はより閉鎖的な環境となった。そして湖奥が凹地形となって物質(陸源性有機物を含む)を貯めやすくしたこと、それと共に湖水と外海水との交換が抑制されたため、河川から流入した栄養塩により富栄養化が進み生物生産が増したと考えられる。一方、庄内湖(85H-4)においても、同時代にOrg-Cの急激な増加が起こっていた。しかし、その年代は湖奥よりわずかに前の時代に起こっていた。このことは海水準上昇期に湾口からの砂の運搬と砂堆の発達の影響が湖奥より早く起こっていたこと示している。

湖奥における生物起源シリカ( $\text{SiO}_2$ )の堆積を見ると、それはOrg-Cの変動とほぼ同期している(図15)。このように、4千年前に「古浜名湖」が誕生すると、湖奥は一層閉鎖的となり、高栄養高生産の特徴を示すようになった。 $\text{SiO}_2$ の変動傾向をOrg-Cのそれと対比してみると、両者の相関関係は4,000年B.P.前には強い正の相関が認められる。しかし、4,000年B.P.以降におけるOrg-C含有量は、それ以前の $\text{SiO}_2$ の増加傾向と比べて明らかに過剰である。一方、堆積物中の珪藻化石群集の解析によると、約3,000-1,000年B.P.の時代は淡水性の珪藻遺骸が卓越することから、この時代の「古浜名湖」が淡水湖であったことが示唆されている(池谷ほか, 1990)。したがって、この約4,000年B.P.以降の高いOrg-C含有量は、珪藻以外のプランクトンの繁茂と陸源性植物の流入に因るものと考えられる。

“埋め立て”の観点から浜名湖の変遷について簡潔に述べると、湖口側では7,000年B.P.頃の1千年を経ない間に海側から砂が運ばれ、砂堆の形成によって、“古浜名湖”が誕生した。その砂は湖奥まではおおよぼ、その湖底には均質シルトがほぼ一定速度で堆積した。湖口の

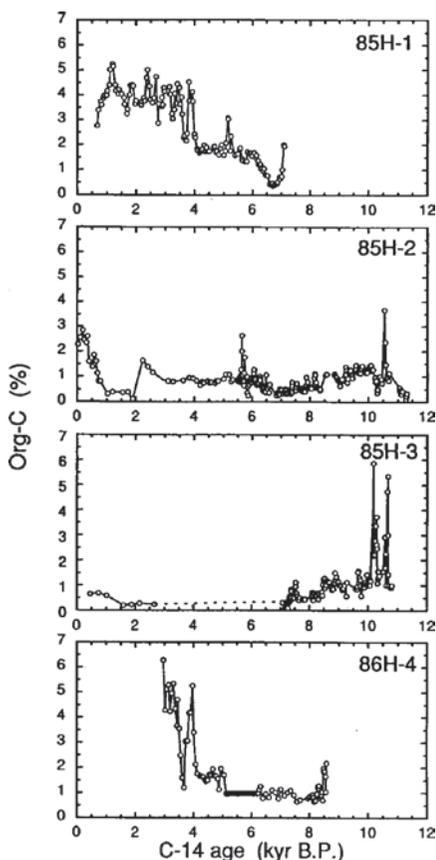


図14 浜名湖ボーリング試料中における有機態炭素の年代変動(南ほか, 1995)。

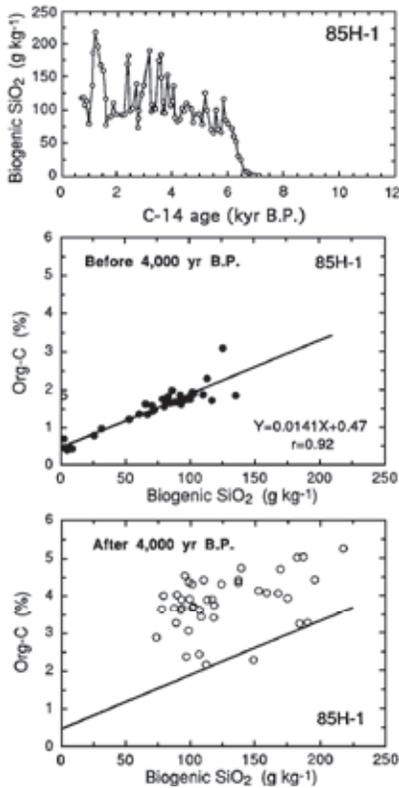


図 15 湖奥 85H-1 コアにおける生物起源シリカの年代変動（上）、および 4000 年以前（中）と以後（下）における有機態炭素と生物起源シリカの相関関係を（南ほか、1995）。下図で示す直線は中図の相関関係を転写したものである。

砂堆はさらに発達し、4000 年 B.P. 頃には“古浜名湖”の閉鎖性顕著となった。特に、3,000-1,000 年 B.P. の時代には、湾口ではさらに砂堆が発達し、海水流入が止まり、“古浜名湖”は汽水湖から淡水湖となった。この時代の湖奥の埋め立ては、主に都田川から流入する陸生植物片や後背地に起源がある超塩基性岩（Fe, Mg に富む）を含む陸起源砕屑粒子であった。

#### 4-2. 間隙水中塩素量の分布から見えること

この総合研究 A では、ボーリング試料から間隙水を抽出し、 $\text{TCO}_2$ 、 $\text{PO}_4$  などを測定した。

その頃、池谷さんから、前項で述べたように、過去の浜名湖が淡水湖であった時代がある、との話を聞き、間隙水の塩素量を測ってみようと考えた。

湖奥 H85-1 コア（全層シルト堆積物）、そして海側の 2 つのコア（厚い砂質層にシルト層が挟在）の間隙水を調べてみると、おどろいたことに、H85-1 コアにおける塩素量は、表層では現在の湖水のそれと同じであるが、コアの深さに伴って漸次減少していた（図 16；加藤ほか、1996a）。その分布は、湖内の海水が、堆積物表層から過去の淡水湖の時代に形成した堆積層に向かって拡散しているように見えた。そこで、非定常 1 次元拡散移流モデルを組み立て、塩素量の鉛直分布を解析した。その結果、(1) 外海水が湖内の砂質堆積層を水平に移動していること、(2) 最近の湖の塩水化は 200-300 年の時間規模で起こっていて、それは地震に伴う津波による湖の環境変動に主たる原因があると結論した。

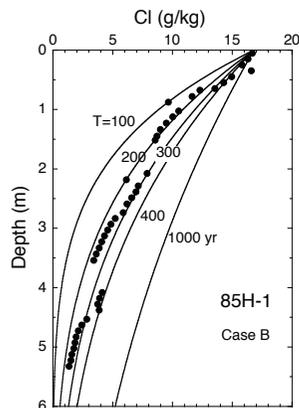


図 16 湖奥 85H-1 コアにおける間隙水中の塩素量の分布。図中の曲線は、湖水塩分（塩素量 0g/kg）が今日の汽水湖（塩素量 16.8g/kg）になるまでに要した時間を T とし、非定常 1 次元拡散移流モデルを用いて推定した分布を示す。時間 T の間で塩分の増加率が一定であったとする条件が塩素量の分布に最も適合する（加藤ほか、1996a）。

#### 4-3. 現在の浜名湖における親生物元素の循環

現在の浜名湖湖奥は、夏季の停滞期には、硫化水素が発生する強還元環境となる。1980年、私はまだ大学院生であった。同門の院生と共に、底泥における硫酸還元とプランクトン有機物の分解再生の研究を始めた。当時使っていた採泥器はグラビティーコアラーであり、長くても70cm程度の底泥コアを採取して、間隙水の $\text{TCO}_2$ 、 $\text{NH}_4$ 、 $\text{PO}_4$ を測定した。ところが、有機物分解過程における $\text{SO}_4$ の消費に対し、 $\text{TCO}_2$ などの間隙水成分の再生比が小さく、定量的な議論ができなかった。

前述したように、ボーリング試料の研究で、湖底堆積物中で塩分が下層に向かって減少していることを知り、1990年には静岡大学の和田秀樹さんに加えて北里洋さんと共同で、再び浜名湖における物質循環の研究を始めた。改めて、浜名湖湖奥にて底泥コアを採取し、その間隙水の塩素量を測定してみると、やはり表層の17.4g/kgから深さ40cm層の16.1g/kgへと減少していたので、 $\text{SO}_4$ 濃度を塩素量で規格化して、プランクトン起源有機物の硫酸還元反応を解析した。間隙水中で再生した $\text{TCO}_2$ などの鉛直分布に対して、拡散、移流、有機物分解および鉱物形成の項から成る初期続成式を適合させ、硫酸イオンの還元剤となるプランクトン有機物のC:N:P比を推定した。その結果、算出された比は、

$$\text{C} : \text{N} : \text{P} = 106 : 16 : 0.83$$

であった。この値はレッドフィールド比にほぼ一致し、底泥における親生物元素の再生がプランクトン有機物の酸化分解反応の化学量論比と矛盾しないことが明らかとなった（加藤ほか、1996b）

#### 5. Project Sagami—鉛 210 およびセシウム 137 を測る

科研費基盤研究A「Sediment-Water Interfaceの動態—地学・生物学・化学からのアプローチ」（代表：北里 洋静岡大学教授）が1996-1999年に渡って、相模湾に定点を設けて行われた。私は海底における堆積速度の測定と生物起源物質の分解再生過程の解明を担当した。分担者には白山義久さん、増澤敏幸、中塚武さん、神田稜太さんがいた。この研究の成果は「Progress in Oceanography, Vol. 57 (1), 2003」の特集号として出版された（巻頭言はKitazato, 2003）。

Kato et al. (2003) は、相模湾定点SBや斜面域でマルチプルコアラーを用いて採取された不攪乱堆積物コアを用い、鉛 210 とセシウム 137 を測定した（図 17）。定点SBでは概ね東西 2.1km、南北 1.4kmの範囲内で合計 5 本のコアが採取された。 $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ （過剰鉛 210）および $^{137}\text{Cs}$ の鉛直分布は、5本のコアの結果まとめて示すと、図 18 のようであった。

定点SBにおける質量堆積速度は、表層の攪乱層以深における $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ の減衰傾向を利用し

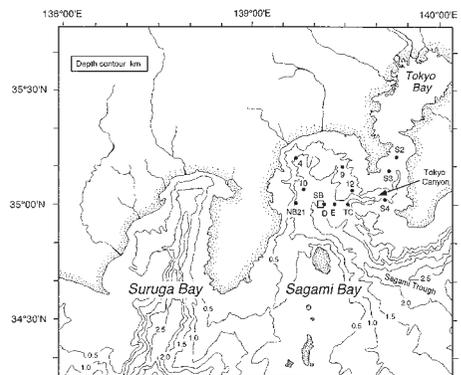


図 17 相模湾における海底堆積物コア採取位置。定点SBでは東西 2.1km、南北 1.4kmの範囲内で 5 本のコアが採取された（Kato et al., 2003）。

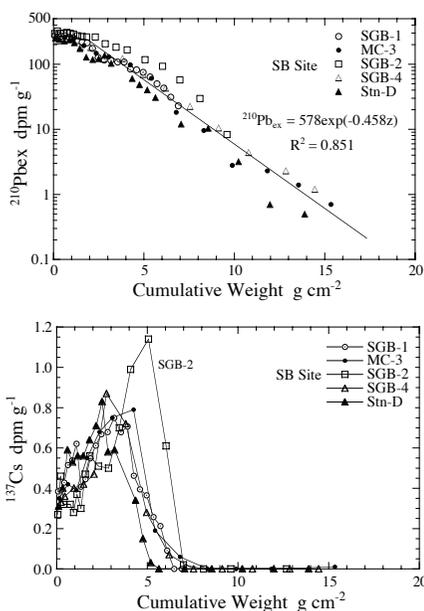


図 18 相模湾定点SBにおける  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の鉛直分布. コアの深さは積算重量で表す (Kato et al., 2003:  $^{137}\text{Cs}$  については再構成した図を示す).

て求めると (5本の平均値),  $0.07\text{g cm}^{-2}\text{ yr}^{-1}$  であった. しかしながら, コア毎の  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  の分布には層序の乱れによって変動が見られたので, インベントリー法によって定点SBにおける平均堆積速度を求めたところ,  $0.11\text{g cm}^{-2}\text{ yr}^{-1}$  となった.

一方, 東京における  $^{137}\text{Cs}$  の大気フォールアウト極大年は1963年であることが知られている (Hirose et al., 2001). 各コア中に見いだされた  $^{137}\text{Cs}$  の極大層を1963年として堆積速度を求めると, 5本のコアの平均値は  $0.11\text{g cm}^{-2}\text{ yr}^{-1}$  であった ( $0.04\text{cm yr}^{-1}$ ).

堆積速度を知ることは, 海底境界層における物質の堆積, 再懸濁, 水平輸送などのプロセス解析のキーパラメータとして重要である. 上述したように,  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$  インベントリー法から見積もった平均堆積速度は  $^{137}\text{Cs}$  ピーク法で得た値

とほぼ一致したことは大きな意味がある.

そのような成果を得た頃, 日本海水学会の沿岸海底堆積物に関する特集号への寄稿を求められた (加藤ほか, 2003). “Project Sagami” では, SBにおいてセジメントトラップ実験も行っていった. その試料については, Nakatsuka et al. (2003) は主に有機物態成分とその同位体, Masuzawa et al. (2003) は主要無機物, 私は  $^{210}\text{Pb}$  を測定した.

微細粒子としての  $^{210}\text{Pb}$  は海水中の粒子に吸着しやすいので, 粒子の輸送過程のトレーサーとして多くの研究に用いられている. 加藤ほか (2003) の論文では, ボックスモデルを用いて  $^{210}\text{Pb}$  の収支を計算した. 海底付近では粒子状  $^{210}\text{Pb}$  の水平輸送 (リバンウンド粒子の上下動を含む) が卓越していることを明らかにした. また, 海底に向かう  $^{210}\text{Pb}$  フラックスの62%が堆積物中へ埋積するが, 残りの38%はさらに海底境界層を伝わって外洋に運ばれることがわかった.

2011年3月11日の東日本大震災が発生し, 翌日には福島第1原子力発電所の事故によって, 放射性核種が大気や海洋に放出された. こ

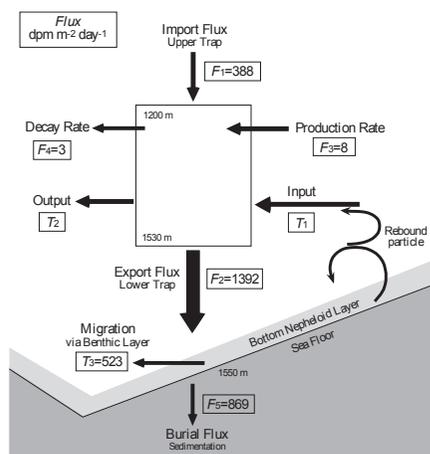


図 19 相模湾における  $^{210}\text{Pb}$  の収支 (加藤ほか, 2003).

の災難に対応するため、日本海洋学会は「東日本大震災対応ワーキンググループ」を立ち上げ、現在は会長の植松光夫さんがこのWGの先頭に立って活発に活動している。2012年には、新学術領域研究「福島原発事故により放出された放射性核種の環境動態に関する学際的研究」(代表：恩田裕一筑波大学教授)が始まり、私は計画研究「海洋および海洋底における放射性物質の分布状況要因把握」(班長：山田正俊弘前大学教授)の分担者に加わった。そして、現在は福島沖陸棚から斜面域の海底に蓄積した放射性核種の分布を調べている。相模湾堆積物の $^{137}\text{Cs}$ を測定した経験が、少しでも社会に役立つようお願いしてやまない。

## 6. バリウムの化学海洋学

1976年の10月、我が海洋学部において日本海洋学会秋季大会が開催された。その時、堀部純男先生がGEOSECS航海の記録映画を上映して下さった。その会場には海洋学部の学生もいた。その映画の一コマに、乗船者がキーボードになにやら打ち込んで、一つのキーをたたく場面が写っていた、そのとたん、モニター画面に鉛直分布が現れた。その時、私も周りにいた学生も悲鳴にも近い歓声を上げた。GEOSECSの観測航海が最先端の観測機材と技術によって運営されているとことを実感した瞬間であった。

1984年、アメリカの大学でGESECS Hydrographic DataおよびSection ProfilesのVol.1-6を入手した(その後、Vol.7も入手した)。それ以来約15年間は、学部学生の卒業研究として、毎年1名にこのデータ集を利用した化学海洋学的課題を与え、そして共に学んだ。副産物として、パソコンで利用できるデジタルデータ集「GEOSECS Atlantic, Pacific and

Indian Expeditions」が完成したので、1997年11月に海洋化学の研究者に配付した(Vol.7のデジタル化は2001年完成、配付)。こうして、海洋堆積物の初期続成過程を研究する一方で、GEOSECSの成果を論文で学び、観測や化学分析のデータを加工している内に、海水中のバリウムの化学海洋学的研究を始めたいと強く思った。

海水中のBaの濃度はせいぜい百数十nmol/Lである。研究室にはICP-AES装置があったが、海塩の影響が強くて、直接測定には不向きであった。ここはやはり中山英一郎さん(当時滋賀県立大学)や小畑元さん(東大海洋研)に相談したところ、小畑さんから「あまりエレガントではないがマンガン共沈でも分離濃縮できる」ことを教えて頂いた。我が師岡部史郎先生は海水中のMoやVをこの方法で濃縮していたので、マンガン共沈によるBaの分離濃縮法は比較的速やかに完成した。海洋中のBaの分布に関する研究は修士課程の鎌田稔君のテーマとなった。

タイムリーなことに、1997年戦略基礎研究：地球変動メカニズム「北西太平洋の海洋生物科学過程の時系列観測(KNOT)」(代表：野尻幸宏環境庁環境研究所)が始まり、望星丸も定点KNOTの観測に参加し、1998-2000年の10月を担当した。同じ頃、1999年科学技術振興調整費「北太平洋亜寒帯循環と気候変動に関する国際共同研究—気候変動におけるキーエリアの理解(SAGE)」の研究も行われていて、深澤理郎さん(海洋学部)に誘って頂いた。鎌田君は、これらの航海で得た海水試料のBaを測定した。

### 6-1. 定点KNOTにおける時系列観測

定点KNOT(北緯44度、東経155度、水

深 5300m) の航海では (加藤・蒲田, 2001), 1998 年 10 月 8 日夜半から 10 日の早朝にかけて, 発達した低気圧 (最大風速  $20\text{ m s}^{-1}$ ) が通過した前後に有光層内を各層に採水する機会があった。有光層におけるケイ酸塩を測定したところ, 低気圧通過後はほぼ枯渇状態となり, Ba 濃度も  $50\text{ nmol/kg}$  から  $30\text{ nmol/kg}$  へと急減していた。一方, 千賀康弘さん (海洋学部) は, 有光層のクロロフィル a とフコキサンチン (珪藻特有の色素) を測定したところ, それらの水柱存在量は低気圧通過後の 3 日間で 3 倍増加していた。このように, 有光層における Ba の減少は, 荒天後に生物生産量が増加したことに原因があると推論している。

## 6-2. 北太平洋亜寒帯東西横断観測—WOCE-P1

SAGE の研究では, 北太平洋亜寒帯において WOCE-P1 revisit 観測が行われ (図 20), Ba の東西横断分布が得られた (図 21)。Ba の鉛直分布はケイ酸塩形であると言われているが, Ba 対 Si 相関図を見ると, Ba に対して Si が過剰に溶解していることが判る。ところが, Ba に対するケイ酸塩 / 硝酸塩比 (Si/N) のプロットでは, 両者の間には強い正の相関関係がある

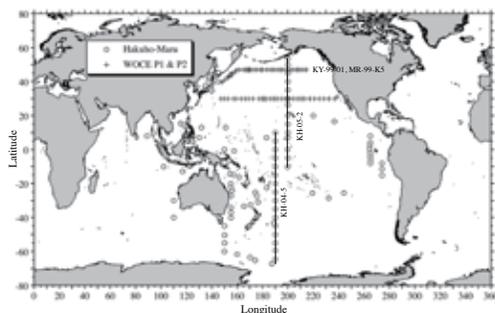


図 20 開洋丸と「みらい」による北太平洋亜寒帯域東西横断測線 (WOCE-P1rev.: KY-99-01, MR-99-K5), および白鳳丸による中央太平洋南北縦断測線 (KH-04-5, KH-05-2)。

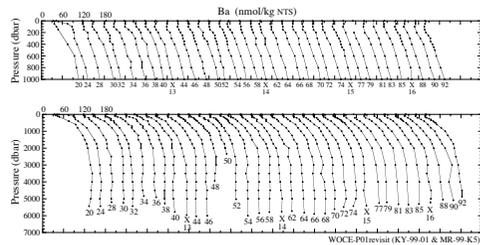


図 21 北太平洋亜寒帯域における Ba の東西横断分布。開洋丸 (KY-99-01), みらい (MR-99-K5) による WOCE P1 revisit 航海による観測結果 (加藤・鎌田, 2001)。

と言える。なぜそのようになるのか?, いまだに化学海洋学的説明はできていない。

Lea (1993) による底棲有孔虫殻を用いた古海洋復元に関する論文で, 現在の海水における Ba と Alkalinity の間に直線関係が成立すことを利用して, 氷期には海水中の Ba が

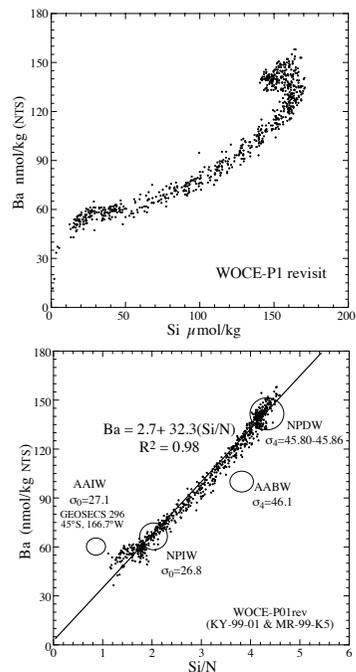


図 22 北太平洋亜寒帯域における Ba と Si の関係 (上: 加藤・鎌田, 2001), および Ba とケイ酸塩 / 硝酸塩比 Si/N (下) の関係 (加藤ほか, 2005)。

+13nmol/kg 増加し、Alkalinity が +20  $\mu\text{eq/kg}$  増加したと述べている。その論文でも、なぜ Ba-Alkalinity が直線性を示すのかについては疑問のままであるが、この論文を査読した Broecker は「海底に向かう粒子態の重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ ) と Org-C の比が一定だからではないだろうか」と述べている (Broecker の自著にも同様の記述有り: Broecker, 1995, pp. 89-90)。この例のように、今は説明できないが、実際の海洋では Ba-Si/N の直線関係が成立している事実を認め、そして利用する事を考えた方が良くように思えてならない。

### 6-3. 中央太平洋南北縦断観測

GEOSECS 後、40 年を過ぎようとしている。その間、海水中の微量元素や同位体を精密に測定する技術は格段に進歩した。現在では、海水中の溶存鉄の測定はルーチン分析の一項目となっているとは言い過ぎであろうか。

現在、世界の海洋研究者によって、国際共同研究 GEOTRACES 「海洋の微量元素・同位体による生物地球化学的研究」が進行中である。蒲生俊敬さん (東京大学大気海洋研究所教授) はこの国内研究グループの牽引者として大きな役割を果たしている (蒲生, 2005, 2006)。

2004 年から翌年にかけて、私は大学院生と共に白鳳丸 KH-04-5 (主席: 蒲生俊敬東大海洋研究所教授)、および KH-05-2 (主席: 小池勲夫同教授) の 2 つの航海に乗船し、中央太平洋の南北を縦断する測線で海水試料を採取する機会に恵まれた。当時博士課程の中村智巳君は、Ba を測定して南北断面分布を描いた (図 23)。コンベヤーベルト循環の終端域である北太平洋の深層水では、Ba と Si ではその高濃度のコア状分布域がやや異なっているよう見える。GEOTRACES 計画の目標は、大洋全体に

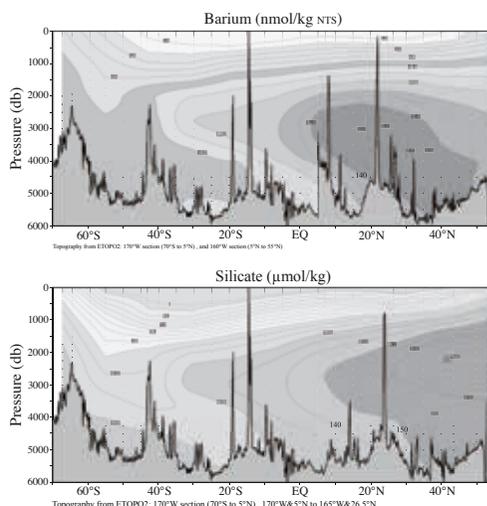


図 23 中央太平洋における Ba と (上) と Si (下) の南北縦断分布 (白鳳丸 KH-04-5, KH-05-2 航海: 加藤・中村, 2010)。

おける微量元素やその他の成分の断面分布を俯瞰し、各元素の分布とそれを決める要因が何であるかについて明らかにすることであろう。その目標の第 1 段階として、Ba の南北縦断分布を得たことは、誠に幸運であった。

### 7. おわりに

私の恩師である岡部史郎先生 (東海大学名誉教授) は、時々研究室で仏教書を読んでいらっしゃいました。しかし、その一冊を開いては見たものの、漢字すら読めませんでした。また、頻繁に談論風発の会を開いてくださり、(お酒も入って) 我々学生の発言にも耳を開いて下さいました。振り返ってみれば、先生からは「仏教の道」、そして「人の道」について学んだように思えてなりません。得がたい濃密な時間を過ごし、それが今日まで続いていることに深く感謝しています。

1981 年、中野の東京大学海洋研究所に堀部純男先生をお訪ねし、製本した博士論文を持参し、審査員としての先生にご挨拶に伺いまし

た。先生はいきなり「君、リーゼガング現象って知っているかい？君の寒天ゲルの実験はリーゼガング現象ではないかな」とお尋ねになりました。そのことよりも何よりも、先生がバナジウムの寒天ゲル実験のことを覚えていて下さったのだと、嬉しく思ったことは忘れがたい記憶です。

フィールドサイエンスとしての海洋化学の研究は、現場で観測し試料を採ることから始まります。私の職場は、どちらかと言えば、教育に携わる時間が大きいのですが、それでもこれまでに約1,300日の観測航海をし、「6つの海」を渡ってきました。そうした航海で巡り逢った方々との交流は、私の人生における宝でもあります。文中にお名前を記し感謝の意とします。

中山英一郎さんと最初に出会ったのは、1976年2月の羽田空港でした。私はこの人は「アボガドロ」だと思いました。その風貌が中学校の理科室に揚がっていた肖像画にそっくりだったのです。中山さんにはいつも励まして頂きました。増澤敏幸さんは、言うならば初期続成過程研究のライバルでしたが、私の良き理解者でもありました。そのお二人が共に60歳にならずしてお亡くなりになったことは誠に寂しく、残念としか言いようがありません。本稿では古海洋の研究については触れませんでした。南川雅男さん、村山雅史さん、堀川恵司さんとの共同研究では沢山のことを教わりました。友人諸氏には、お名前は記しませんが、いつも私を支えて頂きました。皆様に深甚なる感謝を申し上げます。

## 引用文献

Berner, R. A. (1980) Early Diagenesis. A theoretical Approach. Princeton Univ.

Press, Princeton, 241 pp.

Berner, R. A. (1991) Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, New York, 240 pp.

Broecker, W. S. (1995) The Glacial World According To Wally. ELDIGIO Press, Palisades, pp.89-90.

Devol, A. H. (1987) Verification of flux measurements made with in situ benthic chambers. Deep-Sea Res., 34, 1007-1026.

蒲生俊敬 (2005) 総論：GEOTRACES-海洋の微量元素・同位体研究の最新動向と将来展望。月刊海洋, 号外39, 5-18.

蒲生俊敬 (2005) GEOTRACES 計画遂行に向けて—総論。月刊海洋, 38, 3039-315.

Hirose, K., Y. Igarashi, M. Aoyama and T. Miyao (2001) Long-term trends of plutonium fallout observed in Japan. *Plutonium in the Environment*. Ed. by A. Kudo, Elsevier, New York, pp. 251-266.

池谷仙之, 和田秀樹, 阿久津 浩, 高橋 実 (1990) 浜名湖の起源と地史の変遷. 地質学論集, 36, 129-150.

Jahnke, R. A. and M. B. Christiansen (1989) A free-vehicle benthic chamber instrument for sea floor studies. Deep-Sea Res., 36, 625-637.

加藤義久・岡部史郎 (1977) 寒天ゲルカラム内でのバナジウムの拡散. 初期続成過程における天然の堆積物への適用. 東海大学紀要海洋学部, 10, 59-70.

加藤義久・南 秀樹 (1994) 堆積物と間隙水の化学. 月刊海洋 (8), 155-163.

Kato, Y., M. Tanase, H. Minami and S. Okabe (1995) Remobilization of transition elements in pore water of continental

- slope sediments. In, Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific. Eds. H. Sakai and Y. Nozaki, Terra Scientific Publishing Co., Tokyo. pp. 383-405.
- 加藤義久 (1996) 化学から見た堆積物. 東海大学海洋学部編「駿河湾の自然」. 静岡新聞社, 静岡. pp. 91-107.
- Kato, Y. and T. Masuzawa (1996) Benthic recycling of biogenic debris and pore water CO<sub>2</sub> flux in the Japan Sea. International Marine Science Symposium on Biogeochemical Processes in the North Pacific. Convener: Prof. Shizuo Tsunogai, November 12-14, 1996, Mutsu, Japan.
- 加藤義久・和田秀樹・宮田達夫・南 秀樹 (1996a) 汽水湖堆積物における塩化物イオンの拡散: 浜名湖掘削試料間隙水中の塩素量の鉛直分布. 海の研究, 5, No. 2, 97-106.
- 加藤義久・南 秀樹・岡部史郎・和田秀樹・北里 洋 (1996b) 浜名湖底泥における親生物元素の再生. 海の研究, 5, No. 4, 221-234.
- 加藤義久・鎌田 稔 (2001) 海水中のバリウム. 月刊海洋, 号外 No. 25, 139-148.
- Kato, Y., H. Kitazato, M. Shimanaga, T. Nakatsuka, Y. Shirayama and T. Masuzawa (2003) <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs in sediments from Sagami Bay, Japan: Sedimentation rates and inventories. Progress in Oceanography, 57, 77-95.
- 加藤義久・中塚 武・増澤敏行・白山義久・嶋永元裕・北里 洋 (2003) 鉛 210 およびセシウム 137 から見た相模湾における沈降粒子の振る舞いと堆積フラックス. 日本海水学会誌, 57, 103-112
- 加藤義久・中村智巳・副島広道・石井 俊・南秀樹 (2005) 海洋における Ba-Si/N 比ダイヤグラムの開発. 月刊海洋, 号外 No. 39, 126-136.
- 加藤義久・中村智巳 (2010) 中央太平洋における溶存バリウムの南北縦断分布. 月刊海洋, 42, 44-50.
- Kitazato, H. (2003) "The project Sagami" -dynamic sedimentary processes of both organic and inorganic material at continental margins with active tectonic forcing. Progress in Oceanography, 57, 1-2.
- Kitazato, H., T. Nakatsuka, M. Shimanaga, J. Kanda, W. Soh, Y. Kato, Y. Okada, A. Yamaoka, T. Masuzawa, K. Suzuki and Y. Shirayama (2003) Long-term monitoring of the sedimentary process at the central part of Sagami Bay, Japan: rationale, logistics and overview of results. Special Issue "Project Sagami: long-term monitoring of the sedimentary process at bathyal Sagami Bay, a tectonically active ocean margin". Progress in Oceanography, 57, 3-16.
- Kitazato, H., Y. Shirayama, T. Nakatsuka, S. Fujiwara, M. Shimanaga, Y. Kato, Y. Okada, J. Kanda, A. Yamaoka, T. Masuzawa and K. Suzuki, (2000) Seasonal phytodetritus deposition and responses of bathyal benthic foraminiferal populations in Sagami Bay, Japan: preliminary results from "Project Sagami 1996-1999". Marine Micropaleontology, 40 (No. 2), 135-149.
- Lea, D. W. (1993) Constraints of the alkalinity

- and circulation of glacial Circumpolar Deep Water from benthic foraminiferal barium. *Global Biogeochem. Cycles*, 7, 695-710.
- Masuzawa, T., S. Noriki, T. Kurosaki, S. Tsunogai and M. Koyama (1989) Compositional change of settling particles with water depth in the Japan Sea. *Mar. Chem.*, 27, 61-78.
- Masuzawa, T., T. Kato, S. Nakashima and S. Nagao (1991) An in situ pore water squeezer for obtaining pore waters at multi-depths in marine sediments. *Proceedings of the Third International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research: Global Environment and Nuclear Energy*. Organized by Japan Atomic Energy Research Institute. March 13-15, 1991, Mito, Japan.
- Masuzawa, T., T. Li, Y. Duan, M. Yamamoto, Y. Hibi, T. Nakatsuka, H. Kitazato and Y. Kato (2003) Temporal variations in mass fluxes and their major components of sinking particles in Sagami Bay off Japan. *Progress in Oceanography*, 57, 59-75.
- 南 秀樹・加藤義久・和田秀樹・岡部史郎 (1995) 浜名湖の堆積物コア中の元素の分布と過去1万年間の環境変遷. *地球化学*, Vol.29, No.2, 85-97.
- Minami, H. and Y. Kato (1997) Remobilization of arsenic in sub-oxic sediments from the seafloor of the continental margin. *J. Oceanogr.*, 53, 553-562.
- 中嶋 悟 (1994) 地球色変化. 近未来社, 東京, 292 pp.
- Nakatsuka, T., T. Masuzawa, J. Kanda, H. Kitazato, Y. Shirayama, M. Shimanaga and A. Yamaoka (2003) Particle dynamics in the deep water column of Sagami Bay, Japan - I: Origins of apparent flux of sinking particles, *Progress in Oceanography*, 57, 31-45.
- Nishida, A., Y. Kato and S. Okabe (1982) Early diagenesis of manganese and phosphorous in nearshore sediments collected from Suruga Bay, Japan. *La mer*, 20, 151-160.