



海洋における鉄の生物地球化学的研究

久万 健志*

1. はじめに

第 29 回海洋化学学術賞（石橋賞）をいただき、大変名誉なことです。大学院とその後の民間会社の研究では、海洋化学とは全く縁のない理学及び工学的な化学の研究をしてきました。学生の時に読んだ上田誠也先生著「新しい地球観」と、その後スキューバダイビングを始めたのがきっかけで海洋に興味を持ち、海洋化学に進むことになってしまいました。30 歳代前半から海洋地質の勉強をはじめ、30 歳代半ばで北海道大学水産学部へ赴任して、やっと海洋化学の研究を始める事ができた私が、このような賞をいただけるとは思ってもいなかったことです。私には東京理科大学理学部の浜田修一先生（東京理科大学名誉教授）、カルフォルニア大学サンディエゴ校スクリプス海洋研究所の Arrhenius 先生（カルフォルニア大学名誉教授）、北海道大学水産学部の松永勝彦先生（北海道大学名誉教授）の 3 人の恩師がいます。その恩師のもと、東京理科大学では無機化合物の溶解パラメーター及び磁性酸化鉄の合成と物性 (Hamada and Kuma, 1976, 1977)、スクリプス海洋研究所ではマンガンノジュールを構成するマンガン鉱物及び 2 価 3 価混合水酸化物の結晶構造 (Kuma et al., 1989, 1994)、また民間会社では、モリブデン、タングステンのヘテロポリ酸（例えば、リンモリブデン酸）の新合成法、分離技術の開発等、様々な研究にたずさわってきまし

たが、これまでの私の海洋における鉄研究に大いに役立ったと思います。もしその時の様々な他分野の研究経験がなければ、私なりの視点から海洋の鉄を見る事ができなかったと思っています。

初めに海水中の鉄を考える場合、鉄は Fe(II) と Fe(III) がある。酸素が十分ある海水では Fe(III) が安定であるが、ほとんどは固体の 3 価水酸化鉄になり海水には僅かしか溶けられない。しかし、固体の 3 価水酸化鉄の形態及びその結晶成長度合いは様々であり、海水におけるそれらの固体の溶解度及び溶解速度も異なる。では、実際の海水にはどのような固体形態で存在するのか、海水におけるその固体の溶解平衡により溶存鉄濃度は決まるのか、また一般的な海洋では Fe(II) は存在しないのか、海水中には溶存無機鉄だけなのか等、様々な疑問がわいてきます。

私たちの研究は先人達の研究成果の上に成り立っているため、それらの勉強と今までの他分野での研究経験を基礎にし、北大水産学部へ赴任してからの 10 年間は、上記の疑問を解くためあまり船には乗船せず（実は船酔いするため、乗船を避けていたのですが？）、海水中における Fe(III) の光還元反応、海水中における Fe(III) の溶解度測定、海洋植物プランクトンによる鉄摂取と増殖に関する室内実験を繰り返して行ってきました。その後の 15 年間は、上記

*北海道大学大学院水産科学研究院特任教授

第 34 回石橋雅義先生記念講演会（平成 26 年 4 月 26 日）講演

の実験結果を立証するため、実際の海洋での鉄を測定することから始めました。特に、海洋における鉄分析には、中山英一郎先生（故）、小畑元准教授（東大大気海洋研）と紀本電子工業が開発しましたルミノール化学発光法鉄自動分析計を使用し、測定してきました。海洋における溶存鉄濃度をコントロールする Fe(III) 溶解度、その Fe(III) 溶解度を決定する有機配位子、海洋における鉄の起源とその海域における基礎生産との関係について、主に北太平洋を重点的に、また縁辺海（日本海、ベーリング海、北極海）についても鉄の起源を考える上で重要と判断し、調査研究航海に乗船してきました。その間の様々な実験、分析及び調査研究航海での多くの学部生、大学院生、技官、共同研究者の方々の大変な努力と協力があり、現在の成果につながったと考えます。皆様に感謝するとともに、この賞を皆と共有したいと思います。

2. 海水中における光還元による 2 価鉄の存在

一般的な海洋での鉄は、Fe(II) は存在せずほとんどが Fe(III) の固体水酸化鉄として存在していると考えられていましたが、条件の厳しい pH8 前後の海洋表層においても、太陽光により Fe(III) - 溶存有機錯体から光還元により Fe(II) が生成される可能性が指摘された。しかし、海水のような高 pH では Fe(III) - クエン酸の光還元能力は著しく低く、その効果も持続的ではない (Waite and Morel, 1984)。そこで、溶存有機配位子の候補として種々のヒドロキシカルボン酸類（マロン酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、グルカル酸等）を選び、太陽光による海水中の Fe(III) - ヒドロキシカルボン酸錯体の光還元実験を試みることにした。この着想は、酒石酸が Fe(III) のマスキング剤として一般的に使用されることからヒントを得たもの

であった。特に、酒石酸、グルコン酸、グルカル酸が非常に高い 2 価鉄への還元率と持続性を示し、海洋表層においても Fe(II) が十分存在する可能性を指摘した (Kuma et al., 1992, 1995)。図 1 には、溶存 Fe(III) - グルカル酸錯体について、光強度の異なる太陽光による異なる水温での光還元生成 Fe(II) 濃度の経時変化を示した。明らかに強い光強度において、また水温が低い程、高い Fe(II) 濃度の定常値が観測された。この溶存 Fe(III) - ヒドロキシカルボン酸錯体 (Fe(III)-HCA complex) の吸収スペクトルから 220nm と 310nm 付近に最大吸収波長を持つため、太陽光の 310nm 付近のエネルギーを吸収することにより、Fe(III) の光還元反応が進むと理解した。また、Fe(III) に比べ HCA が十分過剰に存在すれば、下記のように可逆的な光還元反応が進むと考えられる。



(ここで、 k_{red} と k_{ox} はそれぞれ一次反応の光還元速度定数と可逆的な酸化速度定数である。また、HCA* は光還元によるヒドロオキシカルボン酸の分解生成物である。)

この反応における Fe(II) 生成の変化速度は、

$$-d[\text{Fe(III)-HCA}]/dt = d[\text{Fe(II)}]/dt = k_{red}[\text{Fe(III)-HCA}] - k_{ox}[\text{Fe(II)}] \quad (2)$$

この反応の初期 ($t=0$) において $[\text{Fe(II)}]_0 = 0$ であるとする、

$$[\text{Fe(II)}]_t = k_{red}[\text{Fe(III)-HCA}]_0 / (k_{red} + k_{ox}) \times [1 - \exp\{- (k_{red} + k_{ox})t\}] \quad (3)$$

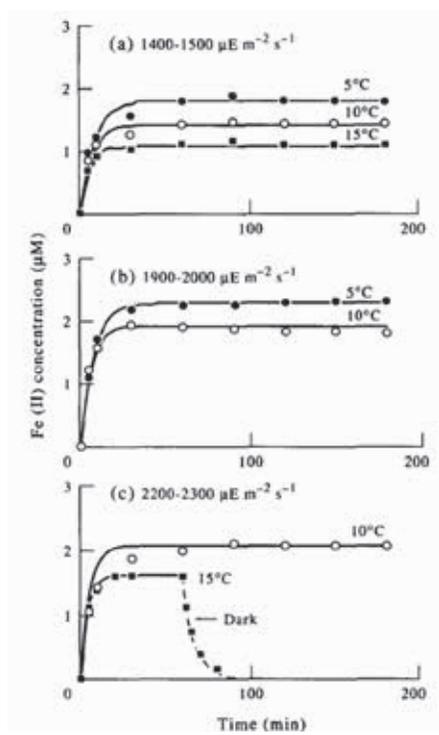


図1 光強度の異なる太陽光による海水 (5, 10, 15°C, pH8.1) 中での溶存 Fe(III) - グルカル酸錯体の光還元生成 Fe(II) 濃度の経時変化. 初期の Fe(III) とグルカル酸濃度はそれぞれ 5μM と 50μM である (Kuma et al, 1995).

図1に示されたように、光還元によって生成された Fe(II) の定常濃度値 (α) は下記の式によって表す事が出来る。

$$\alpha = [\text{Fe(II)}]_{\text{ss}} = \frac{k_{\text{red}}[\text{Fe(III)-HCA}]_0}{k_{\text{red}} + k_{\text{ox}}} \quad (4)$$

(ここで、 $[\text{Fe(III)-HCA}]_0$ は 0 時間における溶存 Fe(III) - ヒドロキシカルボン酸錯体濃度である.)

(4) 式に、海水中での Fe(II) の酸化実験から求めた各水温における酸化速度定数 (k_{ox}) と光還元実験によって生成された Fe(II) の定常濃度

値 ($[\text{Fe(II)}]_{\text{ss}}$) から、各光強度及び水温での光還元速度定数 (k_{red}) を見積もった。酸素を十分含む海水中における Fe(II) から Fe(III) への酸化速度定数は、水温に依存する一般的な化学反応である。しかし、Fe(III) から Fe(II) への光還元速度定数 (k_{red}) は光強度に依存しているが、光強度が同じであれば水温に関係なく一定である事が解った。このことは、Fe(III) から Fe(II) への上記還元反応は温度に依存する化学反応ではなく、光子による物理反応であることを示し、光還元反応であることの間接的証明となった (Kuma et al, 1995)。解ってしまうとあたりまえのことですが、その当時は理論的につじつまの合う結果に感動したものでした。

3. 海水中における 3 価鉄の溶解容量 (溶解度)

海水の pH8 付近において、鉄は熱力学的に安定な Fe(III) として存在する。その Fe(III) の存在形態のほとんどは、理論上加水分解生成物の粒状 3 価水酸化鉄 (固体) であり、溶解度は極めて低い。イオン強度 (I) が 0 に近い希薄溶液では、活量係数が 1 とみなせ、3 価水酸化鉄の沈殿平衡における溶解度積 (K_{sp}) は熱力学的溶解度積 (K_{sp}^0) に等しく、次式のように表される。

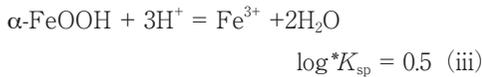
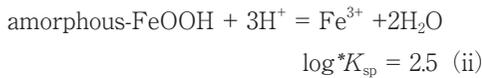
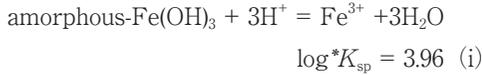
$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}]^3$$

次に、水のイオン積 (K_w) と $*K_{\text{sp}} = K_{\text{sp}}/K_w^3$ から次式が得られる (Stumm and Morgan, 1982)。

$$*K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]^3 \quad (1)$$

この粒子状 3 価水酸化鉄にはさまざまな固体形態 [amorphous-Fe(OH)₃, amorphous-FeOOH, α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₂O₃ · xH₂O 等] があり、それらの水中における $*K_{\text{sp}}$ は個々

に大きく異なる。例えば、水溶液 ($I=0$) 25°C における $*K_{sp}$ (Stumm and Morgan, 1982),



である。このように、 $*K_{sp}$ は不安定形とされる amorphous-Fe(OH)₃ が最も高く、安定形とされる α -FeOOH はそれに比べ3~4ケタも低いいため、それらの粒子状3価水酸化鉄の溶解度も大きく異なる。この異なる粒子状3価水酸化鉄の溶解度及び溶解速度の違いは、植物プランクトンによる鉄摂取速度と増殖速度をもコントロールすることがわかっている (Kuma and Matsunaga, 1995; Yoshida et al., 2006)。図2aには、例として水溶液 ($I=0$) 中の amorphous-FeOOH の溶解度及び各無機ヒドロキシ鉄錯体濃度と pH の関係を示しており、その溶解度 ([Fe(III)d]) は、

$$[\text{Fe(III)d}] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe(OH)}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}_2^+]$$

$$+ [\text{Fe(OH)}_3^0] + [\text{Fe(OH)}_4^-]$$

となり、pH8 付近でのその溶解度は著しく低いと推定される (久万ら, 2013)。

しかし、海水の場合はイオン強度や含まれる主要イオン及び Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する溶存有機配位子の存在により、Fe(III) 溶解度 (Solubility: 溶解平衡に達した時の溶存鉄濃度) に影響を与えると推測される。

我々は、放射性同位体 ⁵⁹Fe(III) をトレーサー

として、クリーン採水した天然沿岸及び外洋ろ過海水 (pH8 付近, 20°C) に溶存 ⁵⁹Fe(III) を約 100nM になるように過剰量加えた。加えられた溶存 Fe(III) は、海水中で急速に加水分解し、粒子状3価水酸化鉄を形成する。その後、超高純度 HCl を添加し各々の pH に調整した。その海水溶液を 20°C で 2-3 週間暗所で保ち溶解平衡に達した後、酸洗浄した 0.025 μ m フィルターでろ過、その後、ろ過海水中の γ -線量を測定し、各 pH での溶解平衡に達した時の溶存鉄濃度を求めた (Kuma et al., 1996)。pH8 付近の溶存鉄濃度を天然海水 (pH8 付近) の溶解度 ([Fe(III) sol], <0.025 μ m size) とした。その結果、pH8 付近では外洋海水に比べ沿岸海水の溶解度は高く、沿岸海水中には Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する溶存有機配位子が、より高濃度存在していると考えられる (図2b)。また、ろ過海水に紫外線を照射し、有機物を除去した無機海水についても同様の溶解度実験を行った。無機海水 (pH8 付近) の Fe(III) の溶解度 ([Fe(III) inorg], <0.025 μ m size) は 0.1nM 以下であったが、溶存有機物を含む天然海水の溶解度は、無機海水に比べ高い。すなわちこれは、海水中には Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する溶存有

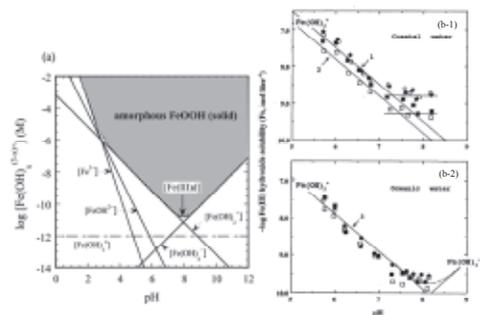


図2 pH と amorphous FeOOH の溶解度 (a), Stumm and Morgan, 1982) 及び沿岸、外洋海水での3価水酸化鉄の溶解度 (b), Kuma et al., 1996)。

機配位子が存在していることを意味している (図2b). 溶存有機物を含む天然海水での Fe(III) の溶解度 ([Fe(III)sol]) は, 無機海水における Fe(III) 溶解度 ([Fe(III)inorg]) に加え, 天然海水に存在する溶存有機配位子 (L) と Fe(III) が溶存有機鉄錯体を形成する濃度 ([Fe(III)L]) を考慮しなければならない. それゆえ, 天然海水における溶解度 ([Fe(III)sol]) は,

$$[\text{Fe(III)sol}] = [\text{Fe(III)inorg}] + [\text{Fe(III)L}] \quad (2)$$

となる. 海水における溶存有機配位子 (L) と Fe^{3+} が 1:1 で錯形成した場合, 条件安定度定数 ($K'_{\text{FeL,Fe}^{3+}}$) は次式によって表される (Kuma et al., 1996, 1998).

$$K'_{\text{FeL,Fe}^{3+}} = [\text{Fe(III)L}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{L}] \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{Fe}'} = [\text{Fe(III)}]/[\text{Fe}^{3+}] \quad (4)$$

ここで, [L] は Fe(III) と錯体を形成していない溶存有機配位子濃度, [Fe(III)] は全溶存無機 Fe(III) 濃度である. $\alpha_{\text{Fe}'}$ は無機副反応係数 (例えば Fe^{3+} の加水分解副反応) であり, 海水の pH 8 では約 10^{10} ~ 10^{11} になる. 粒子状 3 価水酸化鉄と溶解平衡にある場合は, [Fe(III)] は無機海水における粒子状 3 価水酸化鉄の溶解度 ([Fe(III)inorg]) と一致する. 天然海水における Fe(III) 溶解度 ([Fe(III)sol]) は, 0.1nM (= [Fe(III)inorg]) よりも常に高く, Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する溶存有機配位子の存在が明らかである事を示した (Kuma et al., 1996). しかし, 海水中の溶存有機鉄錯体存在の初めての証明は, 私たちの Fe(III) 溶解度測定法による発表の 1 年前に, van den Berg (1995) の CSV (cathodic stripping voltammetry) 測定法により発表されてしまったことを今でも覚えています.

4. 海洋性植物プランクトンによる鉄摂取増殖機構

海洋性植物プランクトンの生長において, 鉄は光合成・呼吸電子伝達, 硝酸還元酵素やクロロフィル合成などに重要な役割を果たしていることが解っている (Weinberg, 1989). しかし, 先にも述べたように, 海水の pH8 付近では鉄のほとんどは粒状 3 価水酸化鉄 (固体) として存在しており, その溶解度は極端に低く, 植物プランクトンによる鉄摂取にとって極めて不利であると考えられる. この粒子状 3 価水酸化鉄にはさまざまな固体形態 [amorphous-Fe(OH)₃, amorphous-FeOOH, α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH 等] があり, それらの海水中での溶解度及び溶解速度は個々に大きく異なるため, 植物プランクトンによる鉄摂取及び増殖に影響を与えると推察される. また, 海水中において初期に粒子化した 3 価水酸化鉄粒子は結晶形を持たない amorphous に近く, 粒子も細かい. しかし, 水温にもよるが, その粒子は時間とともに成長し, 大きな粒子や結晶化したりする (Pankow, 1991). このことは, 生成まもない 3 価水酸化鉄粒子に比べ, 熟成された粒子の方が

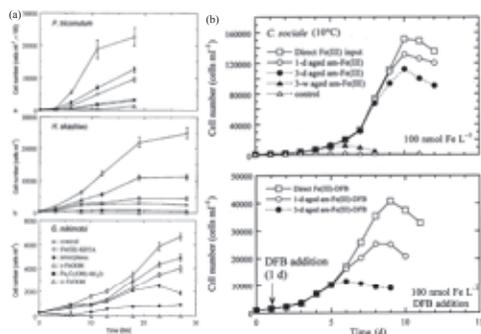


図3 各種 3 価水酸化鉄及び鉄酸化物存在下における 3 種植物プランクトン増殖速度 (a, Kuma and Matsunaga, 1995) 及び生成まもない 3 価水酸化鉄粒子と熟成された粒子存在下における珪藻の増殖速度 (b, Yoshida et al., 2006).

その溶解度及び溶解速度は小さくなり、植物プランクトンによる鉄摂取速度が遅くなるため、増殖も低く抑えられると推測される。図3aにみられるように、粒子状3価水酸化鉄の内、最も不安定な amorphous-Fe(OH)₃ (高い溶解度と溶解速度) は植物プランクトンの高い増殖を示すが、最も安定形とされる α-FeOOH (非常に低い溶解度と溶解速度) ではほとんど増殖しない (Kuma and Matsunaga, 1995)。また、粒子も細かく結晶化していない生成まもない3価水酸化鉄粒子では、高い植物プランクトンの増殖を示すが、粒子の熟成時間が長くなると、その粒子の溶解度及び溶解速度も低くなり、低い増殖を示すようになる (図3b, Yoshida et al., 2006)。

実際の海水中には、Fe(III)と溶存有機鉄錯体を形成する溶存有機配位子の存在が明らかになった。特に海洋表層では、シデロフォアのようなFe(III)と強い溶存有機鉄錯体を形成する

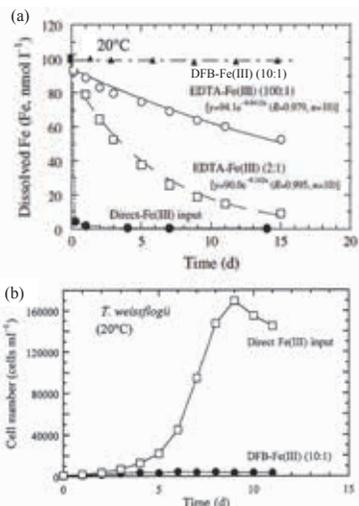


図4 海水中における3価鉄の加水分解(粒子化)と溶存有機鉄錯体(Fe(III)-DFB, Fe(III)-EDTA)からのFe(III)の解離((a), Kuma et al., 1999; Iwade et al., 2006; Ushizaka et al., 2011)とそれら存在下における珪藻の増殖速度((b), Yoshida et al., 2006)。

溶存有機配位子があるらしいことが明らかになり、それらの存在が植物プランクトンによる鉄摂取増殖に影響を与えていると考えられる。しかし、強い溶存有機鉄錯体を形成する溶存有機配位子である hydroxamate siderophore desferrioxamine B(DFB)や ferrichrome(DFC)の存在下では、植物プランクトンによって鉄は摂取されず、ほとんど増殖できない(図4, Kuma et al., 2000; Iwade et al., 2006; Ushizaka et al., 2011)。一方、海水中で弱い溶存有機鉄錯体を形成する Ethylene Di-amine Tetra-Acetic Acids (EDTA) や Citric Acid (クエン酸) のような溶存有機配位子では、海水の条件下において結合していたFe(III)が溶存有機鉄錯体から解離するため、植物プランクトンは、その解離したFe(III)を摂取し増殖することが明らかとなった(Kuma et al., 1999; Ushizaka et al., 2011)。これらの事から、植物プランクトンによる海水中に存在すると考えられる各種鉄形態からの鉄摂取経路を図5に示した。しかし、実際の海洋での粒状鉄(固体)の存在形態、それらの濃度と溶解速度について明らかではない。また、海洋におけるFe(III)と溶存有機鉄

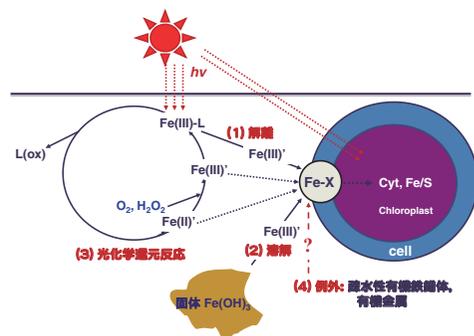


図5 植物プランクトンによる鉄摂取機構。(1) 溶存Fe(III)-有機錯体からのFe(III)解離、(2) 固体3価水酸化鉄からの溶解、(3) 溶存Fe(III)-有機錯体の光化学還元反応で生成された溶存Fe(II)、(4) 疎水性有機鉄錯体から?

錯体を形成する有機配位子についても明らかではない。

5. 海洋における鉄の挙動とその起源

今まで、海水中での Fe(II) 及び Fe(III) の挙動を理論的に解明してきたわけですが、それらと実際の海洋での鉄の挙動とが結びつくはずであることから、2000 年頃から北大水産学部練習船“おしよ丸”や調査研究船“うしお丸”に頻りに乗船するようになりました。また、“おしよ丸”で本格的なクリーン採水（クリーンルームやケプラーウインチ設置等）が可能になり、船に弱い私でも毎年のように長期航海（北太平洋・ベーリング海・北極海・日本海）に乗船するようになりました。さらに、JAMSTEC の“白鳳丸”や“みらい”によるベーリング海・北極海・日本海の研究航海にも参加できるようになり、船長、乗組員、乗船者、共同研究者の皆様の協力に感謝するばかりです。

特に、海洋湧昇域の南極海、東部赤道海域、北部北太平洋、アラスカ湾、ベーリング海海盆域表層では、栄養塩は残っているにもかかわらず、クロロフィ *a* 濃度が低く抑えられている海域（High nutrient low chlorophyll (HNLC) 海域）として知られている。これは、海洋表層への鉄供給が少ないため栄養塩濃度と比べ、植物プランクトンが利用可能な溶存鉄濃度が極端に低くなるためである。この理由として、栄養塩は中深層で細菌による粒状有機物分解から溶存形へ再生される。一方、粒状有機物分解から再生産される溶存鉄の大部分は粒状鉄となり除去（スキヤベンジング）されるため、大気、河川及び大陸棚等からの鉄供給が少ない海洋湧昇域では、湧昇による深層から表層への栄養塩供給に比べ、溶存鉄供給が極端に少なくなる事になる（図 6）。

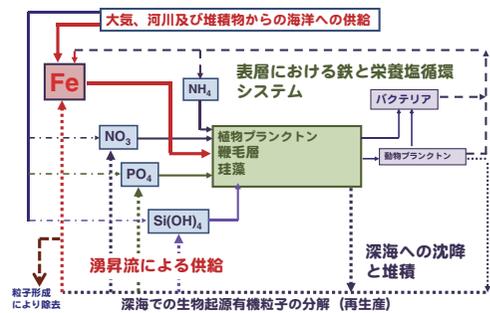


図 6 海洋における鉄及び栄養塩循環。

5.1 北太平洋における鉄の分布

海水中における Fe(III) の溶解度測定から、海洋には Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する溶存有機配位子の存在を明らかにしたが、Fe(III) 溶解度を鉛直的に測定すれば、溶存有機配位子の鉛直分布の特徴をつかむ事ができると考え、特に北太平洋の様々な海域で実施した (Kuma et al., 1996, 1998, 2003; Nakabayashi et al., 2001, 2002; Tani et al., 2003; Takata et al., 2004, 2005; Kitayama et al., 2009)。北太平洋表層混合層での Fe(III) 溶解度は一般的に高く（約 0.3–3nM）、海域によりその値は大きくばらつく。そして、ほとんどの海域表層における溶解度は溶存鉄濃度よりも著しく高い。これは、海洋表層混合層における植物プランクトンによる溶存鉄摂取と、植物プランクトンや細菌による Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する強い溶存有機配位子（例えば、シテロフォア）の高濃度放出によると考えられる。しかし、表層混合層以深の溶解度は約 50–200m の深度において極小値（約 0.2–0.3nM）を示す。この極小値は、細菌等による溶存有機配位子の分解が原因と考えられる。一般的に、中深層の溶解度の鉛直分布は、この極小値層付近から中深層まで増加し、それ以深では底層まではほぼ一定、または徐々に減少する傾向にある。表層混合層以深における Fe(III) 溶解度を決定づける

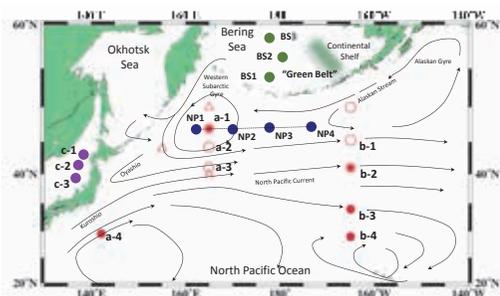


図7 北太平洋（西部：a-1-a-4，中央部：b-1-b-4，北緯47°ライン：NP1-NP4）日本海（c-1-c-3），ベーリング海（BS1-BS3）における採水地点。

Fe(III) と溶存有機錯体鉄を形成する溶存有機配位子は、溶存フミン物質と考えられる。海洋性フミン物質は弱い溶存有機配位子であると考えられるが高濃度で存在しており、海洋における溶存鉄濃度を決定している可能性が指摘されている (Parekh et al., 2004)。海水中の溶存有機炭素 (DOC) は大まかに (1) 非常に分解し易い生物由来微量有機化合物, (2) 海洋の DOC のほとんどを占める分解し難く安定で大きな分子量 (500~10,000) を持つフミン物質的な有機化合物の2つのグループに分けられる。

西部及び中央部北太平洋における採水地点 (図7, a-1, a-3, a-4, b-2, b-3, b-4) での表層から中深層にかけての Fe(III) 溶解度 ($[Fe(III)_{sol}]$, $<0.025 \mu m$ size), 溶存鉄濃度 ($[D-Fe]$, $<0.22 \mu m$ size), 全可溶性鉄濃度 ($[T-Fe]$, 未ろ過) の鉛直分布を図8に示す。全可溶性鉄濃度と溶存鉄濃度の差が粒子状鉄濃度 ($[P-Fe]$, $>0.22 \mu m$ size) である。一般的に、表層における溶存鉄及び全可溶性鉄濃度は、植物プランクトン等による摂取のため低い。しかし、西部は中央部に比べ高い (Takata et al., 2006; Kitayama et al., 2009)。表層以深では、深度とともにバクテリアによる生物粒子分解により溶存鉄が再生産されるため、その濃度は中層 (水深

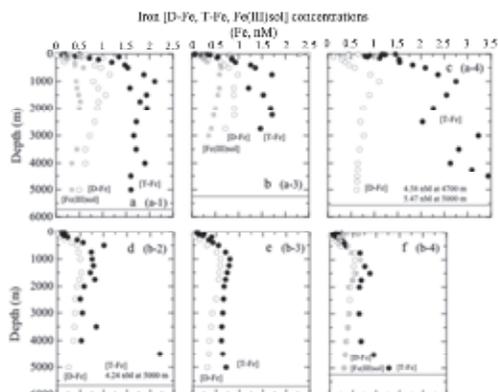


図8 北太平洋西部 (a-1, a-3, a-4) 及び中央部 (b-2, b-3, b-4) における溶存鉄 ($[D-Fe]$, $<0.22 \mu m$ fraction), 全可溶性鉄 ($[T-Fe]$) 濃度及び Fe(III) 溶解度 ($[Fe(III)_{sol}]$, $<0.025 \mu m$ fraction) の鉛直分布 (Kitayama et al., 2009)。

1,000~1,500m) まで増加し、それ以深では底層まで徐々に減少する傾向にあると解釈される (図8)。その鉛直分布は、生物粒子分解で再生産される栄養塩 (NO_3 , PO_4) や分解に使われた見かけの酸素消費量 (apparent oxygen utilization: AOU) の鉛直分布に似ているが、溶存鉄濃度と栄養塩濃度及び AOU の関係は海域及び深度によって大きく異なる。これは、栄養塩は中深層で生物有機物粒子 (particulate organic matter: POM) から溶存形として再生産される。一方、POM から再生産される溶存鉄の大部分は溶存鉄から粒子状鉄となり除去されるためと考える。この粒子状鉄へのスキヤベンジングは、表層以深における Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成するフミン物質 (溶存有機配位子) の濃度と、その溶存有機鉄錯体の海水における条件安定度定数によって決まる Fe(III) 溶解度の鉛直分布 (図8) に、コントロールされると考えられる (Kuma et al., 2003; Tani et al., 2003; Takata et al., 2006; Kitayama et al., 2009; Uchida et al., 2013)。海洋表層以深におけるフミン物質蛍光強度 (溶存フミン物質蛍光有機物

を蛍光分光光度法にて蛍光強度を測定：humic F-intensity), 栄養塩, AOU と Fe(III) 溶解度の鉛直分布はよく似ている。そして, 海域に関係なく Fe(III) 溶解度と高い相関があるのはフミン物質蛍光強度であり, Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成すると考えられる有機配位子は海洋性溶存フミン物質である。この関係は海域には依存しないと考えられる (Tani et al., 2003; Takata et al., 2005; Kitayama et al., 2009)。

北太平洋の表層以深におけるフミン物質蛍光強度及び Fe(III) 溶解度のレベルとそれらの鉛直分布は, 西部と中央部では差はなくほぼ同じである (図 8, Kitayama et al., 2009)。ところが, 西部中層以深の溶存鉄濃度は, Fe(III) 溶解度の 2 倍程度高い (図 8a, b)。また, 粒子状鉄濃度は溶存鉄濃度とほぼ同じか, 2 倍程度高い (図 8a-c)。しかし, 中央部中層以深の溶存鉄濃度は, Fe(III) 溶解度とほぼ同じである (図 8f)。そして, 中層域の粒子状鉄濃度は極端に低く, それ以深では深度とともに増加する (図 8d-f)。海洋中深層域の溶存鉄は, 沈降する POM のバクテリア分解によって生成され, その一部はスキャベンジグによって粒子状鉄として除去されるため, 中深層域の溶存鉄濃度は, POM 分解での溶存鉄生成速度とスキャベンジグによる粒子状鉄除去速度のバランスによって決まる (Johnson et al., 1997; Kuma et al., 2003; Tani et al., 2003; Takata et al., 2006; Kitayama et al., 2009; 久万・磯田, 2011)。西部北太平洋では表層への鉄供給が多く, 中深層域での鉄量の多い POM からの溶存鉄生成量が多くなるため, 溶存鉄濃度が Fe(III) 溶解度以上に存在すると考えられる (図 8a, b)。また, スキャベンジグによる溶存鉄から粒子状鉄への除去が進むため, 粒子状鉄濃度も高くなる。外洋中深層域での POM 分解による多量の溶存鉄生成は,

その層での溶存鉄濃度の極大値を示すことになる (Takata et al., 2005, 2008; Fujita et al., 2010; Uchida et al., 2013)。しかし, 中央部北太平洋では表層での鉄供給が少ないため, 中層域での POM 分解からの溶存鉄生成量が少なくなる。そのため, 中層以深の溶存鉄濃度は Fe(III) 溶解度とほぼ同じになり, Fe(III) 溶解度によって制限されたと推察される (図 8f)。また, 北部北太平洋北緯 47° 東西ライン (図 7, NP1~NP4) 中深層での溶存鉄, 全可溶性鉄及び粒子状鉄濃度についても, 西部から中央部にいくにつれ減少し, 溶存鉄濃度が Fe(III) 溶解度に近づく傾向にあることを示唆している (図 9, Uchida et al., 2013)。西部における Fe(III) 溶解度以上の溶存鉄 (<0.22µm size) のほとんどは, 0.22µm 以下の微細粒子状鉄と推定され (Nishioka et al., 2001, 2003), 中央部では, その微細粒子状鉄濃度は極端に低いと考えられる。

5.2 縁辺海 (日本海及びベーリング海) における鉄の分布

日本海中央部に位置する日本海盆及び大和海盆 (図 7, c-1~c-3) における溶存鉄濃度の鉛直分布は, 表層では比較的 low, 中深層域 500~1,000m で極大値 (約 1~3nM) を示し, そ

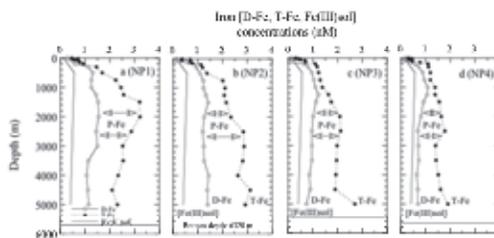


図 9 北部北太平洋 47° N ライン (NP1~NP4) における溶存鉄 ([D-Fe], <0.22 µm fraction), 全可溶性鉄 ([T-Fe]), 粒状鉄 ([P-Fe]=[T-Fe]-[D-Fe]) 濃度及びフミン物質蛍光強度値から見積もられた Fe(III) 溶解度 ([Fe(III) sol]) の鉛直分布 (Uchida et al., 2013)。

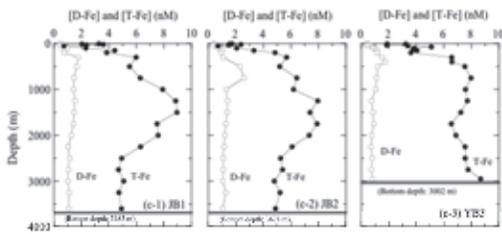


図10 日本海中央部の日本海盆 (c-1, JB1; c-2, JB2) 及び大和海盆 (c-3, YB3) における溶存鉄 ([D-Fe], <0.22 μm fraction) 及び全可溶性鉄 ([T-Fe]) 濃度の鉛直分布 (Fujita et al., 2010).

の後徐々に減少するという西部北太平洋と同じような傾向を示した (図 8a-c, 図 10). これは, 西部北太平洋と同様に, 日本海中深層域での POM 分解による多量の溶存鉄生成は, その層での溶存鉄濃度の極大値を示すことによると考えられる. しかし, 日本海中深層における全可溶性鉄濃度は 5~10nM 程度あり, 西部北太平洋より約 2~2.5 倍高い (Takata et al., 2008; Fujita et al., 2010). また, 日本海及び西部北太平洋中緯度域表層 (水深 5~200m) における全可溶性鉄濃度の単位面積あたりの水カラム中の総量は, 中央部北太平洋に比べ 5~10 倍程度高い (図 11, Takata et al., 2006, 2008; Kitayama et al., 2009; 久万ら, 2013). これは, アジア大陸に近い日本海及び西部北太平洋中緯

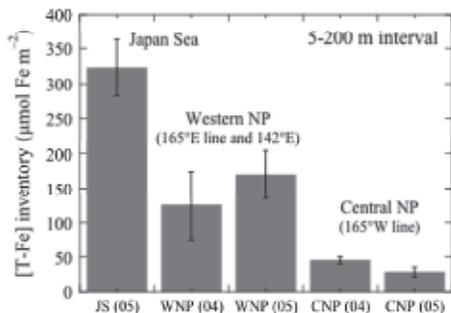


図11 日本海, 西部北太平洋及び中央部北太平洋における 5 m から 200 m までの全可溶性鉄濃度 ([T-Fe]) の単位面積あたりの水カラム中の総量 (久万ら, 2013).

度域は中央部北太平洋域に比べ, 大気による表層への鉄供給が多いためであると考えられる.

日本海盆の全可溶性鉄濃度の鉛直分布は, 表層から中深層までは急激に増加するが (深度 1,250~1,500m で 8~9nM), その後, 大和海盆とは異なり深度とともに急激に減少した (深度 2,500m で 5nM). それ以深の深度 2,500m~3,700m の底層では, ほぼ 5nM と一定値を示す特徴的な鉛直分布を示した (図 10a, b). この全可溶性鉄濃度の鉛直分布は, 海水透過度の鉛直分布とよく似ており, 懸濁粒子濃度と強く関連している. 大和海盆底層及び日本海盆中深層に比べ, 日本海盆底層での一定で低濃度の全可溶性鉄分布は, 日本海盆底層における一定で僅かに高い塩分と溶存酸素濃度及び低い栄養塩濃度の深度と一致する (Gamo and Horibe, 1983; Senjyu et al., 2002). これは, 厳冬期表層で著しく冷却された低温高塩分水 (低栄養塩濃度及び高酸素濃度) が底層水に直接流入し, 底層で循環していることと関係していると思われる.

日本海とは異なり, ベーリング海の西部は深度 3,000~4,000m の海盆域と, 東部には深度 50~100m と非常に浅く広大な大陸棚であり, ベーリング海表面積の約半分を占めている (図 7). 特に南東部ベーリング海大陸棚域は, 世界でも有数な生物生産の高い海域である. その大陸棚表層は, 春季に海水融解後表層水温上昇による成層化に伴い, 全域にわたり植物プランクトンの増殖が観測されるが, 夏季になるとその増殖は表層混合層の栄養塩の一つの NO_3 が枯渇するとともに終焉を迎える. しかし, 夏季ベーリング海海盆表層域は北部北太平洋亜寒帯域と同様, 栄養塩が豊富に余っているが鉄が欠乏 (<0.2nM) しているため, 低いクロロフィル-a 濃度に抑えられている典型的な鉄欠乏型

HNLC 海域の一つである事が明らかになった (Takata et al., 2005; Aguilar-Islas et al., 2007; Uchida et al., 2013). また, その海盆地と陸棚域の境は急峻な大陸斜面域で構成されており, その東部ベーリング海陸棚斜面表層では夏季植物プランクトン増殖 (“Green Belt”) が長期間維持されている (図 7). これは, 栄養塩豊富な陸棚斜面表層への東部大陸棚堆積物由来の鉄供給によると考えられている (Aguilar-Islas et al., 2007; Tanaka et al., 2012).

ベーリング海海盆地 (図 7, BS1~BS3) 中深層での溶存鉄濃度は, Fe(III) 溶解度 (約 0.6nM でほぼ一定) の 2~3 倍程度高く, 1,500~2,250 m で極大値 (1.6~1.7nM), その後深度とともに減少し 3,700m の底層では 1.3~1.4 nM 程度となり, 北太平洋に比べ高く, またより深い深度で極大値を示した (図 12, Uchida et al., 2013). 溶存鉄濃度と同様, 全可溶性鉄濃度及び粒子状鉄濃度についても高く, 海盆地観測点の違いに関わらず同様な鉛直分布を示した. これは, ベーリング海海盆地表層における冬季の冷却による鉛直混合及び東部大陸棚堆積物からの移流による鉄供給が多く, 表層での基礎生物生産が高いこと, 東部大陸棚斜面域から海盆中深層へ

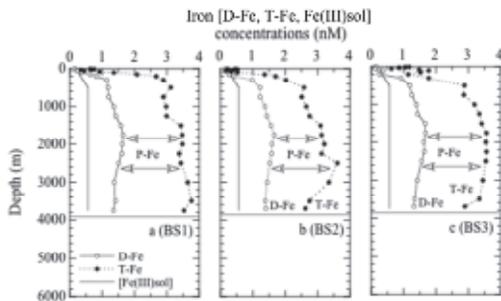


図 12 ベーリング海海盆地 (BS1-BS3) における溶存鉄 ([D-Fe], <math><0.22 \mu\text{m}</math> fraction), 全可溶性鉄 ([T-Fe]), 粒状鉄 ([P-Fe]=[T-Fe]-[D-Fe]) 濃度及びフミン物質蛍光強度値から見積もられた Fe(III) 溶解度 ([Fe(III) sol]) の鉛直分布 (Uchida et al., 2013).

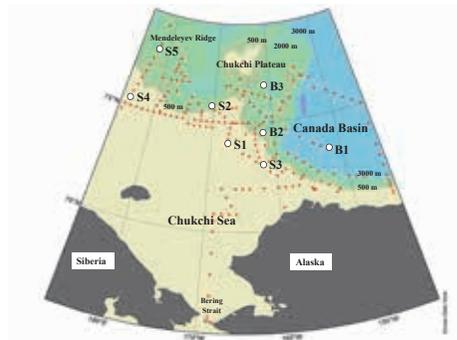


図 13 西部北極海 (チャクチ海とカナダ海盆) における海盆地 (B1), 陸棚斜面域 (B2, B3, S2, S5) 及び大陸棚域 (S1, S3, S4) における採水地点 (Nakayama et al., 2011).

の POM 供給の可能性, またベーリング海海盆地の表層から中層に比べ, 深層の循環が著しく遅いことなどによると考えられる.

5.3 西部北極海における鉄の分布

西部北極海 (図 13, チュクチ海・カナダ海盆) 陸棚斜面及び海盆地表層混合層 (25m 以浅) の水温は亜表層に比べ高く, 塩分は低い (図 14a, b). また, 栄養塩については, PO_4 及び $\text{Si}(\text{OH})_4$ 濃度は比較的高いが (図 14c), NO_3 濃度は脱窒のためほぼ 0 であり, 夏季表層が河川水を含む太平洋水の流入及び海水融水水の影響を強く受けていると考えられる (Nakayama et al., 2011; Nishimura et al., 2012; 久万ら, 2012, 2013). 表層以深の亜表層 (陸棚斜面・海盆地

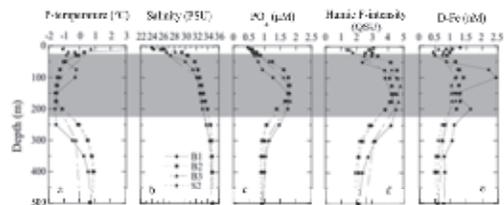


図 14 西部北極海 (海盆地 (B1) 及び陸棚斜面域 (B2, B3, S2) における水温 (a), 塩分 (b), PO_4 濃度 (c), humic F-intensity (d), 溶存鉄 ([D-Fe]) 濃度 (e) の鉛直分布 (Nakayama et al., 2011).

で約 50-250m) では、冬季海水生成時における低温高塩分ブライン水生成を起源とする低温高塩分水 ($T=-1.0\sim-1.7^{\circ}\text{C}$, $S=32\sim34$) の塩分躍層 [上部塩分躍層 (Upper Halocline Layer: Upper HL) と下部塩分躍層 (Lower Halocline Layer: Lower HL)] が存在し、ベーリング海峡を通過した北太平洋水を起源としている (図 14a, b). その Upper HL において、栄養塩濃度、フミン物質蛍光強度及び溶存鉄濃度の極大と脱窒の指標である N^* の極小が観測される. それ以深の Lower HL では高塩分 ($S=34.2\sim34.6$) の大西洋起源水が流入するため、それらの値は深度とともに減少する. 脱窒の指標として、 $N^* = ([\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2^-] + [\text{NH}_4^+] - 16[\text{PO}_4^{3-}] + 2.9) \times 0.87$ が使用されるが、水中の N^* 値が低い程、堆積物中での脱窒が起こり堆積物から、 NO_3/PO_4 比が低い栄養塩が供給された水塊であることを意味している. その N^* 値の鉛直分布は Upper HL において極小値域を示し、その極小値域と Upper HL における栄養塩濃度、フミン物質蛍光強度及び溶存鉄濃度の極大値域 (図

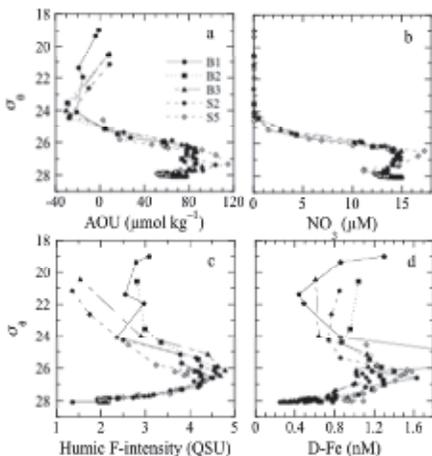


図 15 西部北極海の実盆・陸棚斜面・大陸棚域における密度に対する AOU (a), NO_3 (b), humic F-intensity (c), 及び $[\text{D-Fe}] (<1.8 \text{ nM})$ (d) (Nakayama et al., 2011).

14c, d, e) が一致し、それらの化学成分が大陸棚堆積物由来であることは明らかである. また、近年 Upper HL で高濃度のマンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などが検出され (Cid et al., 2012)、それらの必須微量元素においても、大陸棚堆積物から低温高塩分水へ供給されていると考えられる.

等密度面における栄養塩濃度、フミン物質蛍光強度及び溶存鉄濃度は $\sigma\theta=26.5$ で極大値、また N^* 値は極小値を示し、特に栄養塩濃度と密度との関係は、観測点によらずほぼ同じ分布を示した (図 15). しかし、溶存鉄濃度は $\sigma\theta=26.5$ の密度付近で極大値を示すが、陸棚域及び陸棚斜面域の値はばらつきが大きく観測点の違いにより大きく異なる. これは、陸棚域で供給された溶存鉄は不安定のため、スキヤベンジグ効果により粒子状 3 価水酸化鉄の溶解平衡になるまで粒子化して除かれるためであろう. Upper HL でのフミン物質蛍光強度と溶存鉄濃度の極大域と、それらの鉛直分布の類似性、及び Fe(III) とフミン物質との錯体形成能から、フミン物質が溶存鉄濃度とその鉛直分布をコントロールしていると考えられる. 図 16 は西部

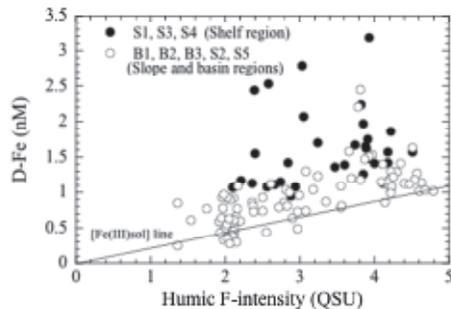


図 16 西部北極海の実盆・陸棚斜面・大陸棚域における humic F-intensity に対する $[\text{D-Fe}]$ 濃度 ($<3.5 \text{ nM}$). 実線は北太平洋中央部のフミン物質蛍光強度値と Fe(III) 溶解度から見積もられた Fe(III) 溶解度 ($[\text{Fe(III)sol}]$) ライン (Kitayama et al., 2009; Nakayama et al., 2011).

北極海のフミン物質蛍光強度と溶存鉄濃度の関係を示す。北太平洋での溶存フミン物質蛍光強度値と Fe(III) 溶解度の直線関係式 (Kitayama et al., 2009) から見積もられた Fe(III) 溶解度のレベルに比べ、大陸棚域溶存鉄濃度は非常に高い。しかし、陸棚斜面域及び海盆域の溶存鉄濃度は大陸棚域のものより低く、Fe(III) 溶解度ラインに近づく傾向にある。このことは、大陸棚域で溶存鉄が形成され、その後、等密度面に沿って陸棚斜面・海盆域に運ばれる間に、スキャベンジングにより Fe(III) 溶解度に近づいたためと考えられる (Nakayama et al., 2011; 久万ら, 2012)。

一般的に、生物生産の高い大陸棚の堆積物中では、バクテリアによる有機物分解により還元状態となり、溶解度の高い Fe(II) (Fe^{2+}) が生成され、堆積物直上水へと流出すると考えられる。その Fe^{2+} は海水中の酸素によって急激に酸化され、粒子状 3 価水酸化鉄になり除去される傾向にあるが、堆積物から生成供給されるフミン物質により Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成し、溶存 Fe(III) として比較的安定に存在し外洋へと運ばれると考えられる (Lohan and Bruland, 2008)。本研究から、広大な大陸棚を有する極域及び極域付近 (オホーツク海、ベーリング海、北極海) では、(1) 冬季海水生成時に低温高塩分ブライン水が生成、(2) その低温高塩分水と浅い大陸棚堆積物との長期にわたる相互作用、(3) 堆積物から低温高塩分水への栄養塩、溶存フミン物質、鉄及び生物に重要な他の微量元素の供給、(4) その後の基礎生産に重要な化学成分の外洋への輸送 (図 17)、に関して低温高塩分水が重要な役割を果たしている (Nakayama et al., 2011; 久万ら, 2012, 2013)。海洋表層への鉄の供給源として、大気以外に河川や大陸棚堆積物を考慮する必要があり、鉄の

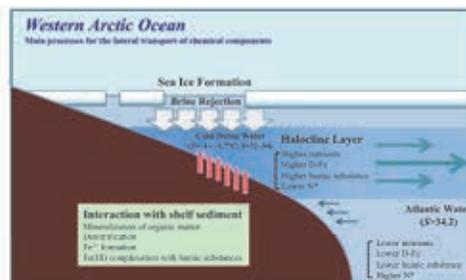


図 17 西部北極海における (1) halocline layer 形成、(2) upper halocline layer での栄養塩、鉄、及びフミン物質の極大と N^* 極小形成、(3) halocline layer 中の化学成分の大陸棚から海盆域への輸送メカニズム (久万ら, 2012, 2013)。

外洋域への輸送及び海洋表層の基礎生産を考える上で、溶存フミン物質の挙動を把握しておくことは重要と考える。特に外洋域への溶存鉄及び粒子状鉄の輸送は、Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する海洋性溶存フミン物質に支配される Fe(III) の溶解度によってコントロールされている。しかし、海水中の鉄及びその他の微量元素と錯体を形成すると考えられる海洋性フミン物質の実態が明らかではないため、その解明が望まれる。

6. おわりに

私の 3 人の恩師から、海洋化学と異なる分野の研究・勉強方法を教わり、それが海洋の鉄研究に役立ったことをお話しました。夜遅くまで体力のある限り実験をし、数多くのデータを得る事が研究であると勘違いしていることに気づかされたのは、スクリプス海洋研究所の Arrhenius 先生の言葉でした。一つの専門的な研究をするには狭い専門知識だけではなく、いろいろな知識と広い視野が必要である。そのため、実験を半分にしてよいから、残りの半分は他分野を含めた勉強に費やしなさい。先生の言葉を私なりに解釈すると、他の人とは異なる

る視点から研究対象物を見る必要があることと、人まねをしないオリジナルな研究をすることだと思いました。それ以来、私にとって学問は“なぜ？”が重要であり、歩きながらも思考をめぐらす事と、専門書を理解できるまで何度でも読む事が好きになったように思います。また、海洋の鉄の挙動についても、もちろん海洋物理も重要ですが、化学の理論をベースにして解釈することと、その現象を矛盾なく説明することができなければならないことにあります。私にとっての研究は謎解きと同じで、謎が解けた時の達成感を味わいたいために続けているのかもしれませんが、しかし、謎が解けてしまうとそれは化学的に普通の出来事であり、なんの不思議でもないことに気づかされてしまいます。また、期待した研究結果をえるより、期待しない結果をえた方がはるかに価値が多く、枝分かれのように新しい研究の芽が息吹くように思います。私たちの研究は先人達の研究の上に成り立っており、そのほんの一部に関わっているだけで、今後の研究者への橋渡しの役割をしていると思えてなりません。

このように長年にわたり研究が出来たのも、御指導していただいた恩師、協力並びに御支援していただいた先生や共同研究者の皆様方、練習調査船の船長並びに乗組員の方々、卒業生の皆様の支えによるものであり、深く感謝いたします。

引用文献

- Aguilar-Islas, A. M., M. P. Hurst, K. N. Buck, B. Sohst, G. J. Smith, M. C. Lohan, and K. W. Bruland (2007). *Pro. Oceanogr.*, 73, 99-126.
- Cid, A. P., S. Nakatsuka, and Y. Sohrin (2012) Stoichiometry among bioactive trace metals in the Chukchi and Beaufort Seas. *J. Oceanogr.*, 68, 985-1001.
- Fujita, S., K. Kuma, S. Ishikawa, S. Nishimura, Y. Nakayama, S. Ushizaka, Y. Isoda, S. Otosaka, and T. Aramaki (2010) Iron distributions in the water column of the Japan Basin and Yamato Basin (Japan Sea). *J. Geophys. Res.*, 115, C12001, doi:10.1029/2009JC006080.
- Gamo, T. and Y. Horibe (1983) Abyssal circulation in the Japan Sea. *J. Oceanogr.*, 39, 220-230.
- Hamada, S. and K. Kuma (1976) Preparation of γ -FeOOH by aerial oxidation of iron(II) chloride solution. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 3695-3696.
- Hamada, S. and K. Kuma (1977) The coercive force of γ -Fe₂O₃ prepared from γ -FeOOH. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 1635-1636.
- Iwade, S., K. Kuma, Y. Isoda, M. Yoshida, I. Kudo, J. Nishioka, and K. Suzuki (2006) Effect of high iron level on iron uptake and growth of marine phytoplankton. *Aquat. Microb. Ecol.*, 43, 177-191.
- Johnson, K. S., R. M. Gordon, and K. H. Coale (1997) What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? *Mar. Chem.*, 57, 137-161.
- Kitayama, S., K. Kuma, E. Manabe, K. Sugie, H. Takata, Y. Isoda, K. Toya, S. Saitoh, S. Takagi, Y. Kamei, and K. Sakaoka (2009). Controls on iron distributions in the deep water column of the North Pacific Ocean: Iron(III) hydroxide solubility and humic-type fluorescent dissolved organic matter. *J. Geophys. Res.*, 114, C08019, doi:10.1029/2008JC004754.

- Kuma, K., W. Paplawsky, B. Gedulin, and G. Arrhenius (1989) Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals. *Orig. Life & Evol. Biosph.*, 19, 573-602.
- Kuma, K., S. Nakabayashi, Y. Suzuki, I. Kudo, and K. Matsunaga (1992) Photo-reduction of Fe(III) by dissolved organic substances and existence of Fe(II) in seawater during spring bloom. *Mar. Chem.*, 37, 15-27.
- Kuma, K., A. Usui, W. Paplawsky, B. Gedulin, and G. Arrhenius (1994) Crystal structures of synthetic 7Å and 10Å manganates substituted by mono- and divalent cations. *Mineral. Mag.*, 58, 425-447.
- Kuma, K. and K. Matsunaga (1995) Availability of colloidal ferric oxides to coastal marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, 122, 1-11.
- Kuma, K., S. Nakabayashi, and K. Matsunaga (1995) Photoreduction of Fe(III) by hydroxycarboxylic acids in seawater. *Water Res.*, 29, 1559-1569.
- Kuma, K., J. Nishioka, and K. Matsunaga (1996) Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnol. Oceanogr.*, 41, 396-407.
- Kuma, K., A. Katsumoto, H. Kawakami, F. Takatori, and K. Matsunaga (1998) Spatial variability of Fe(III) hydroxide solubility in the water column of the northern North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Part I*, 45, 91-113.
- Kuma, K., J. Tanaka, and K. Matsunaga (1999) Effect of natural and synthetic organic-Fe(III) complexes in an estuarine mixing model on iron uptake and growth of a coastal marine diatom *Cheatoceros sociale*. *Mar. Biol.*, 134, 761-769.
- Kuma, K., J. Tanaka, K. Matsunaga, and K. Matsunaga (2000) Effect of hydroxamate ferrisiderophore complex (ferrichrome) on iron uptake and growth of a coastal marine diatom *Cheatoceros sociale*. *Limnol. Oceanogr.*, 45, 1235-1244.
- Kuma, K., Y. Isoda, and S. Nakabayashi (2003) Control on dissolved iron concentrations in deep waters in the western North Pacific: Iron(III) hydroxide solubility. *J. Geophys. Res.*, 108 (C9), 3289, doi:10.1029/2002JC001481.
- 久万健志, 磯田豊 (2011) 外洋中深層における鉄分布を決定する化学的要因. *月刊海洋*, 43 巻, 12 号, 718-728.
- 久万健志, 中山雄太, 藤田聡志, 西村将太郎, 石川聡子, 小俣紋, 島田浩二 (2012) 北東部ベーリング海大陸棚域及び西部北極海における鉄の挙動とその起源. *月刊海洋*, 44 巻, 9 号, 531-540.
- 久万健志, 高田兵衛, 北山紗織, 小俣紋 (2013) 北太平洋・ベーリング海・北極海における鉄の挙動とその起源. *分析化学*, 62 巻, 12 号, 1057-1069.
- Lohan, M. C. and K. W. Bruland (2008) Elevated Fe(II) and dissolved Fe in hypoxic shelf waters off Oregon and Washington: an enhanced source of iron in coastal upwelling regimes. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6462-6468.
- Nakabayashi, S., M. Kusakabe, K. Kuma, and I. Kudo (2001) Vertical distributions of iron(III) hydroxide solubility and dissolved iron in the northwestern North Pacific

- Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 28, 4611-4614.
- Nakabayashi, S., K. Kuma, K. Sasaoka, S. Saitoh, M. Mochizuki, N. Shiga, and M. Kusakabe (2002) Variation in iron(III) solubility and iron concentration in the northwestern North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 47, 885-892.
- Nakayama, Y., S. Fujita, K. Kuma, and K. Shimada (2011) Iron and humic-type fluorescent dissolved organic matter in the Chukchi Sea and Canada Basin of the western Arctic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 116, C07031, doi:10.1029/2010JC006779.
- Nishimura, S., K. Kuma, S. Ishikawa, A. Omata, and S. Saitoh (2012) Iron, nutrients and humic-type FDOM in the northern Bering Sea Shelf, Bering Strait and Chukchi Sea. *J. Geophys. Res.*, 117, C02025, doi:10.1029/2011JC007355.
- Nishioka, J., S. Takeda, C. S. Wong, and W. K. Johnson (2001) Size-fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: Distribution of soluble and small colloidal iron. *Mar. Chem.*, 74, 157-179.
- Nishioka, J., S. Takeda, I. Kudo, D. Tsumune, T. Yoshimura, K. Kuma, and A. Tsuda (2003) Size-fractionated iron distributions and iron-limitation processes in the subarctic NW Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, 30 (14), 1730, doi: 10.1029/2002GL016853.
- Pankow, J. F. (1991) *Aquatic Chemistry Concepts*, Lewis, New York.
- Senjyu, T., T. Aramaki, S. Otsuka, O. Togawa, M. Danchenkov, E. Karasev, and Y. Volkov (2002) Renewal of the bottom water after the winter 2000-2001 may spin up the thermohaline circulation in the Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.*, 29(7), 1149, doi:10.1029/2001GL014093.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1982) *Aquatic Chemistry*, 2nd edition, Wiley, New York.
- Takata, H., K. Kuma, S. Iwade, Y. Yamajyoh, A. Yamaguchi, S. Takagi, K. Sakaoka, Y. Yamashita, E. Tanoue, T. Midorikawa, K. Kimura, and J. Nishioka (2004) Spatial variability of iron in the surface water of the northwestern North Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, 86, 139-157.
- Takata, H., K. Kuma, S. Iwade, Y. Isoda, H. Kuroda, and T. Senjyu (2005) Comparative vertical distributions of iron in the Japan Sea, Bering Sea and western North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 110, C07004, doi:10.1029/2004JC002783.
- Takata, H., K. Kuma, Y. Saitoh, M. Chigira, S. Saitoh, Y. Isoda, S. Takagi, and K. Sakaoka (2006) Comparing the vertical distribution of iron in the eastern and western subarctic North Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L02613, doi:1029/2005GL024538.
- Takata, H., K. Kuma, Y. Isoda, S. Otsuka, T. Senjyu, and M. Minagawa (2008) Iron in the Japan Sea and its implications for the physical processes in deep water. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L02606, doi:10.1029/2007GL031794.
- Tanaka, T., I. Yasuda, K. Kuma, and J. Nishioka (2012). Vertical turbulent iron flux sustains the Green Belt along the shelf break in the southeastern Bering Sea. *Geophys. Res. Lett.*, 39, L08603,

- doi:10.1029/2012GL051164.
- Tani, H., J. Nishioka, K. Kuma, H. Takata, Y. Yamashita, E. Tanoue, and T. Midorikawa (2003) Iron(III) hydroxide solubility and humic-type fluorescent organic matter in the deep water column of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Part I*, 50, 1063-1078.
- Uchida, R., K. Kuma, A. Omata, S. Ishikawa, N. Hioki, H. Ueno, Y. Isoda, K. Sakaoka, Y. Kamei, and S. Takagi (2013) Water column iron dynamics in the subarctic North Pacific and Bering Sea. *J. Geophys. Res.*, 118, 1257–1271, doi:10.1029/2012JC008440.
- Ushizaka, S., K. Kuma, and K. Suzuki (2011) Effects of Mn and Fe on the growth of a coastal marine diatom *Talassiosira weissflogii* in the presence of precipitated Fe(III) hydroxide and EDTA-Fe(III) complex. *Fish. Sci.*, 77, 411–424.
- Van den Berg, C. M. G. (1995) Evidence for organic complexation of iron in seawater. *Mar. Chem.*, 50, 139–157.
- Waite, T.D. and F.M.M. Morel (1984) Photoreductive dissolution of colloidal iron oxides: effect of citrate. *J. Colloid Interface Sci.*, 102, 121–137.
- Weinberg, E.D. (1989) Cellular regulation of iron assimilation. *Q. Rev. Biol.*, 64, 261–290.
- Yoshida, M., K. Kuma, Y. Isoda, S. Iwade, H. Takata, and M. Yamada (2006) Effect of aging time on the availability of freshly precipitated ferric hydroxide to coastal marine diatoms. *Mar. Biol.*, 149, 379–392.