



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	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
Author(s)	久万, 健志; 高田, 兵衛; 北山, 紗織 他
Citation	分析化学, 62(12), 1057-1069 https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.62.1057
Issue Date	2013-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/54678
Type	journal article
File Information	62_1057.pdf



総合論文

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

久万 健志^{®1}, 高田 兵衛^{1,3}, 北山 紗織^{2,4}, 小 俣 紋^{2,5}

海洋における 3 価鉄の溶解容量は著しく低いため、鉄は栄養塩と同様、海洋の基礎生産を制限する重要な元素である。海洋中深層における溶存鉄濃度は 3 価鉄の溶解容量によってコントロールされ、その溶解容量は 3 価鉄と溶存有機鉄錯体を形成する海洋性溶存フミン物質に関係していると考えられる。本論文では、北太平洋及びベーリング海海盆域における特徴的な溶存鉄及び全可溶性鉄濃度の鉛直分布を、3 価鉄の溶解容量の鉛直分布をもとに解釈した。また、広大な大陸棚を有する東部ベーリング海及び西部北極海にかけて、鉄・栄養塩・溶存フミン物質を鉛直的に測定した。その結果、垂表層の低温高塩分である高密度陸棚水 (DSW) 中において、それらの化学成分が高濃度検出され、大陸棚堆積物から DSW へのそれらの化学成分の供給、その後の外洋への輸送が示唆された。大気、河川及び鉛直混合・湧昇と同様、大陸棚堆積物は、海洋表層への供給源として海洋の基礎生産を支える重要な役割を果たしている。

1 緒 言

海洋での主要な一次生産者（基礎生産者）である植物プランクトンは、陸上の植物と同様、光合成により無機物を有機物に変換するため、海洋食物連鎖の起点である。海洋性植物プランクトンの増殖には、主要栄養塩類と呼ばれる硝酸 (NO_3)、リン酸 (PO_4) 及びケイ酸 [$\text{Si}(\text{OH})_4$ 、珪藻の殻成分に必要] の他に、鉄、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの必須微量元素類が必要である。その中でも鉄は、海洋性植物プランクトンの生長において光合成・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¹⁾。

鉄はクラーク数で 4 番目に位置し、地球上の表面付近で大量に存在する元素である。しかし、一般的な海洋における酸素豊富な海水 (pH 8 付近) 中の鉄は、3 価鉄として存在しており、その溶解容量は極めて低い^{2)~4)}。そのため、そのほとんどは 3 価鉄の加水分解生成物である粒子状 3 価水酸化鉄として存在し、最終的には海洋底へ沈降除去 (スキャベンジング) されると推測される。それゆえ、海洋表

層への鉄供給が少ないと、栄養塩濃度に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。実際に、栄養塩が余っているにもかかわらず、鉄が欠乏しているためクロロフィル-*a* 濃度 (植物プランクトン量の指標) が高くない海域 [HNLC (高栄養塩低クロロフィル) 海域: アラスカ湾, 西部北太平洋, ベーリング海, 東部赤道海域, 南極海など] の存在が明らかになり、鉄は栄養塩と同様、海洋の基礎生産の制限因子として重要な元素であることが明らかになった^{5)~7)}。

海洋表層への鉄供給源として、大気、河川及び鉛直混合・湧昇流などについて盛んに研究がなされてきたが、近年では大陸棚堆積物由来の鉄が海洋表層の基礎生産を支えている海域が多くあると考えられ、新たな鉄供給源として注目されている^{8)~10)}。本論文では、はじめに海水中での 3 価鉄の溶解容量について解説し、海水中の鉄微量分析結果、その他の化学及び生物成分分析結果及び海洋物理データ (塩分, 水温, 密度) から北太平洋, ベーリング海並びに北極海における鉄の挙動とその起源についての研究成果をまとめる。

2 海水中における 3 価鉄の溶解容量及び鉄濃度測定

1980 年代後半に初めて信頼できる海水中の溶存鉄濃度と、海洋におけるその鉛直分布が報告されるようになった¹¹⁾¹²⁾。また、鉄は栄養塩と同様、海洋表層の基礎生産の制限因子となりうる重要な元素であることが明らかにされた¹²⁾¹³⁾。これは、汚染なしに海水を採取する技術と、鉄の微量分析方法が確立したことによる。海水を採水するためのテフロンコーティングした採水器及び採取した海水を入

[®] E-mail: kuma@fish.hikudai.ac.jp

¹ 北海道大学大学院水産科学院海洋生物資源科学部門海洋環境科学分野: 041-8611 北海道函館市港町 3-1-1

² 北海道大学大学院環境科学院生物圏科学専攻: 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 5 丁目

³ 現在所属 公益財団法人海洋生物環境研究所中央研究所: 299-5105 千葉県夷隅郡御宿町岩和田 300

⁴ 現在所属 紀本電子工業株式会社: 543-0024 大阪府大阪市天王寺区舟橋町 3-1

⁵ 現在所属 潤徳女子高等学校: 120-0034 東京都足立区千住 2-11

れる低密度ポリ容器等を、アルカリ洗剤洗浄後、酸洗浄と超純水洗浄する必要がある。また、汙過するためのテフロン及びシリコンチューブやフィルター類についてもすべて酸洗浄後、超純水で洗浄する必要がある。鉄の微量分析においても、試薬に含まれる鉄を除去するため非沸騰蒸留法や再結晶法を行う必要がある。試薬によっては、超高純度級のものを使用しなければならない。上記のこのような作業は、クリーンベンチやクリーンルーム内で行わなければならない。一般的に、現在の海水中の微量金属濃度については、0.2~0.22 μm フィルターで汙過した海水中的のものを溶存、未汙過海水中的のものを全可溶性と定義している。溶存鉄 (D-Fe, <0.22 μm size) には、無機鉄イオン種 [Fe(II) 及び Fe(III)], 溶存有機鉄錯体並びに微細粒子状鉄 (<0.22 μm size) が含まれるが、酸化環境下での外洋域では、ほとんどの鉄は Fe(III) で存在しており、Fe(II) は極端に少ないと言われている。近年大陸棚域底層付近で高い Fe(II) 濃度が検出されるようになったが、海水中的の Fe(II) の酸化速度が速いこと、また、その酸化速度は水温及び海水中に含まれる有機物により著しく影響を受けること等のため、いまだ不明のことが多い。採取後すぐに船内のクリーンベンチやクリーンルーム内にて、汙過 (溶存鉄: D-Fe) 及び未汙過 [全可溶性鉄: total dissolvable Fe (T-Fe)] 海水に約 pH 1.7 になるように超高純度塩酸を添加し、室温にて長期間 (3 か月以上) 保存した¹⁰⁾。未汙過の鉄を全鉄ではなく全可溶性鉄としたのは、pH 1.7 では海水中 (特に沿岸域の海水) に含まれる粒子状鉄をすべて溶解することができないためである。その後、石英製非沸騰蒸留器にて精製したギ酸と超高純度アンモニア水で作成した緩衝液を添加し、pH 3.2 に調整 (pH 3.2 で Fe(III) をほぼ 100 %, 下記キレート樹脂に捕集することができる) した。その後、8-ヒドロキシキノリンを化学修飾した含フッ素シリカゲル (キレート樹脂) カラムで鉄を濃縮後、超高純度塩酸で溶離し、ルミノール化学発光法を利用した自動鉄分析装置 (紀本電子製) で測定した¹⁴⁾。この分析精度を鉄分析標準海水 [sampling and analysis of Fe (SAFe) reference materials (pH 1.7~1.8)] を使用し求めた。今までに世界の研究機関で分析された SAFe 標準表層水 (S) と深層水 (D1) の相互検定した鉄濃度は、それぞれ 0.090 ± 0.007 nM と 0.67 ± 0.07 nM であった¹⁵⁾。著者らの分析方法による S と D1 の鉄濃度は、それぞれ 0.10 ± 0.01 nM ($n = 6$) と 0.70 ± 0.03 nM ($n = 5$) となりほぼ一致した。

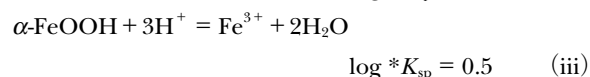
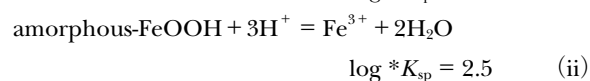
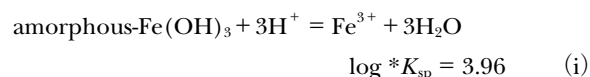
イオン強度 (I) が 0 に近い希薄溶液では、活量係数が 1 とみなせ、水酸化鉄(III) の沈殿平衡における溶解度積 (K_{sp}) は熱力学的溶解度積 (K_{sp}^0) に等しく、次式のように表される¹⁶⁾。

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

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¹⁶⁾。

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

この粒子状 3 価水酸化鉄には様々な固体形態 [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 $*K_{\text{sp}}$ ¹⁶⁾ は、



である。このように、 $*K_{\text{sp}}$ 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。これらの粒子状 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分かっている¹⁷⁾¹⁸⁾。Fig. 1 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、pH 8 付近でのその溶解度は著しく低いと推定される。

しかし、海水の場合はイオン強度や含まれる主要イオンにより 3 価鉄の溶解容量 (solubility: 溶解平衡に達したときの溶存鉄濃度) に影響を与える⁴⁾¹⁹⁾²⁰⁾。25 °C 及び pH 8 付近において、イオン強度を同じにした 0.7 M NaCl 溶液及び主要イオンを含む人工海水での 3 価鉄の溶解容量は、ほとんど同じであることが報告された⁴⁾。また、天然海水での 3 価鉄の溶解容量は、0.7 M NaCl 溶液及び人工海水に比べ高く、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を指摘している⁴⁾。著者らは放射性同位体 ⁵⁹Fe(III) (超高純度 HCl 及び超純水を添加し、約 pH 2 に希釈調整したもの: 溶存 ⁵⁹Fe(III)) をトレーサーとして、海洋表層から深層において、各層でクリーン採水した汙過海水 (pH 8 付近, 20 °C) に溶存 ⁵⁹Fe(III) を約 100 nM 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

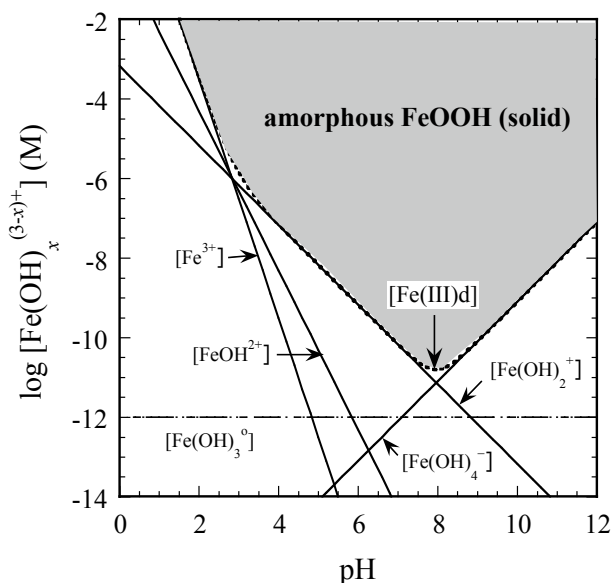


Fig. 1 Solubility - pH diagram

The solubility of the each Fe(III) species is shown in log scale. The dashed line is $[\text{Fe(III)d}]$ versus pH for the amorphous FeOOH solid phase in equilibrium with dissolved ferric hydroxide species ($[\text{Fe(III)d}] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe(OH)}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}_2^+] + [\text{Fe(OH)}_3^0] + [\text{Fe(OH)}_4^-]$)¹⁶⁾. Linear lines were drawn from calculations using $*K_{sp}$ of amorphous FeOOH (solid) and the equilibrium constants for hydrolysis of Fe^{3+} ¹⁶⁾.

急速に加水分解し、粒子状 3 価水酸化鉄を形成する。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 μm フィルターで汙過、その後、汙過海水中の γ -線量を測定し、溶解平衡に達したときの溶存鉄濃度を求めた。この溶存鉄濃度を天然海水 (pH 8 付近) の溶解容量 ($[\text{Fe(III)sol}]$, < 0.025 μm size) とした。また、汙過海水に紫外線を照射し、有機物を除去した無機海水 (pH 8 付近) の 3 価鉄の溶解容量 ($[\text{Fe(III)inorg}]$, < 0.025 μm size) は 0.1 nM 以下であったが、溶存有機物を含む天然海水の溶解容量は、無機海水に比べ高い²⁾。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機配位子が存在していることを意味している。海洋表層以深の溶存 Fe(III) のほとんどは弱い有機配位子と溶存有機鉄錯体を形成していると推定されるため、溶存⁵⁹Fe(III) を過剰量添加し溶解平衡に達するまで長期間保存することにより、溶存 Fe(III) は⁵⁹Fe(III) に交換されと考えられる。溶存有機物を含む天然海水での 3 価鉄の溶解容量 ($[\text{Fe(III)sol}]$) は、無機海水における 3 価鉄の溶解容量 ($[\text{Fe(III)inorg}]$) 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 ($[\text{Fe(III)L}]$) 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容量 ($[\text{Fe(III)sol}]$) 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²⁾²¹⁾。

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

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

ここで、 $[\text{L}']$ は Fe(III) と錯体を形成していない溶存有機配位子濃度、 $[\text{Fe(III)'}]$ 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 $10^{10} \sim 10^{11}$ になる。粒子状 3 価水酸化鉄と溶解平衡にある場合は、 $[\text{Fe(III)'}]$ は無機海水における粒子状 3 価水酸化鉄の溶解容量 ($[\text{Fe(III)inorg}]$) と一致する。天然海水における 3 価鉄の溶解容量 ($[\text{Fe(III)sol}]$) は、0.1 nM ($= [\text{Fe(III)inorg}]$) 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は明らかである。

これ以降で議論する 3 価鉄の溶解容量は、Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する溶存有機配位子が存在していると考えられる天然海水での溶解容量 ($[\text{Fe(III)sol}]$) である。例えば、北太平洋観測地点 (a-1, a-3, b-4, Fig. 2) での 3 価鉄の溶解容量の鉛直分布 (Fig. 3) に見られるように、外洋表層におけるその溶解容量は一般的に高く、その値は海域により大きくばらつく。このばらつきの原因として、表層での植物プランクトンやバクテリアによる Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する強い溶存有機配位子の生成量等が大きく、また時間変化することが考えられる^{21)~24)}。表層混合層 (水深約 0~20~50 m) 以深の約 50~200 m の深度において、その溶解容量は極小値 (約 0.2~0.3 nM) を示す。この極小値はバクテリア等による溶存有機配位子の分解が考えられるが、現在のところ不明である。一般に、中層 (水深約 200~1000 m) の溶解容量の鉛直分布は、この極小値層付近から中層まで増加し、それ以深では底層までほぼ一定か、または徐々に減少する傾向にある (Fig. 3)^{24)~28)}。海洋表層以深における 3 価鉄の溶解容量を決定づける Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成する溶存有機配位子は、海洋性溶存フミン物質と考えられる^{25)~30)}。海水中的の溶存有機炭素 (DOC) はおおまかに、(1) 海洋表層に多く分解しやすい生物由来微量有機化合物と、(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 (500~10000) を持つフミン物質的な有機化合物の二つのグループに分けられる³¹⁾。フミン物質 (特にフルボ酸) は Fe(III) と溶存有機鉄錯体を形成し、海水の pH 8 付近で 3 価鉄の溶解容量を高めることが報告されている^{32)~34)}。海洋性溶存フミン物質は Fe(III) に関して弱い溶存有機配位子であると考えら

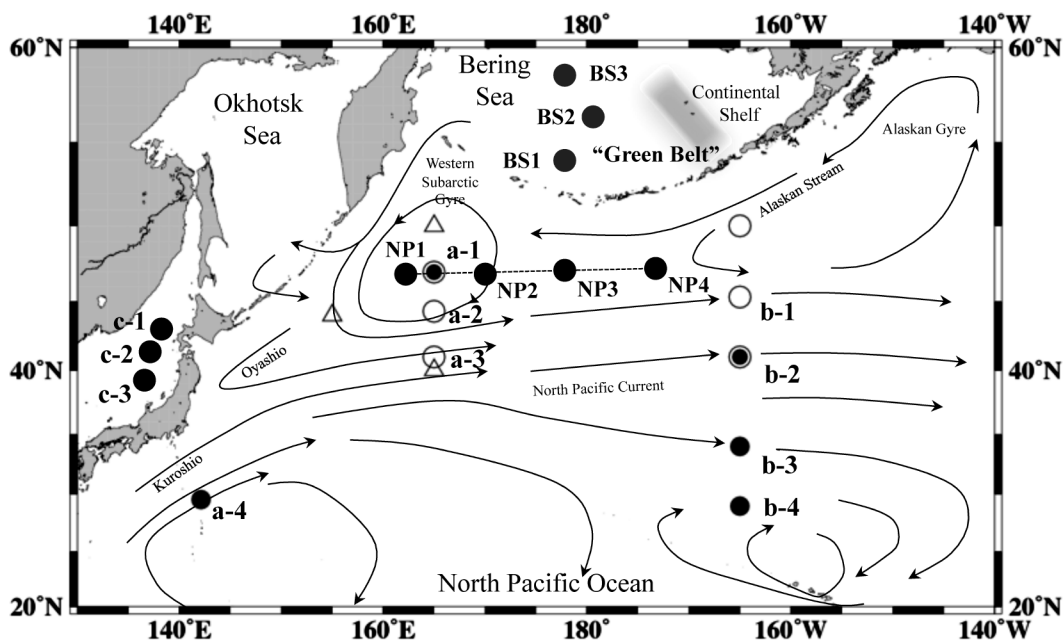


Fig. 2 Locations of sampling stations (a-1, a-2, a-3, and a-4 in the western region, b-1, b-2, b-3, and b-4 in the central region, and NP1–NP4 along 47° N latitude) of the North Pacific Ocean, (c-1, c-2, and c-3) of the Japan Sea, and (BS1–BS3) of the Bering Sea Basin⁽²⁸⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾⁽⁴¹⁾

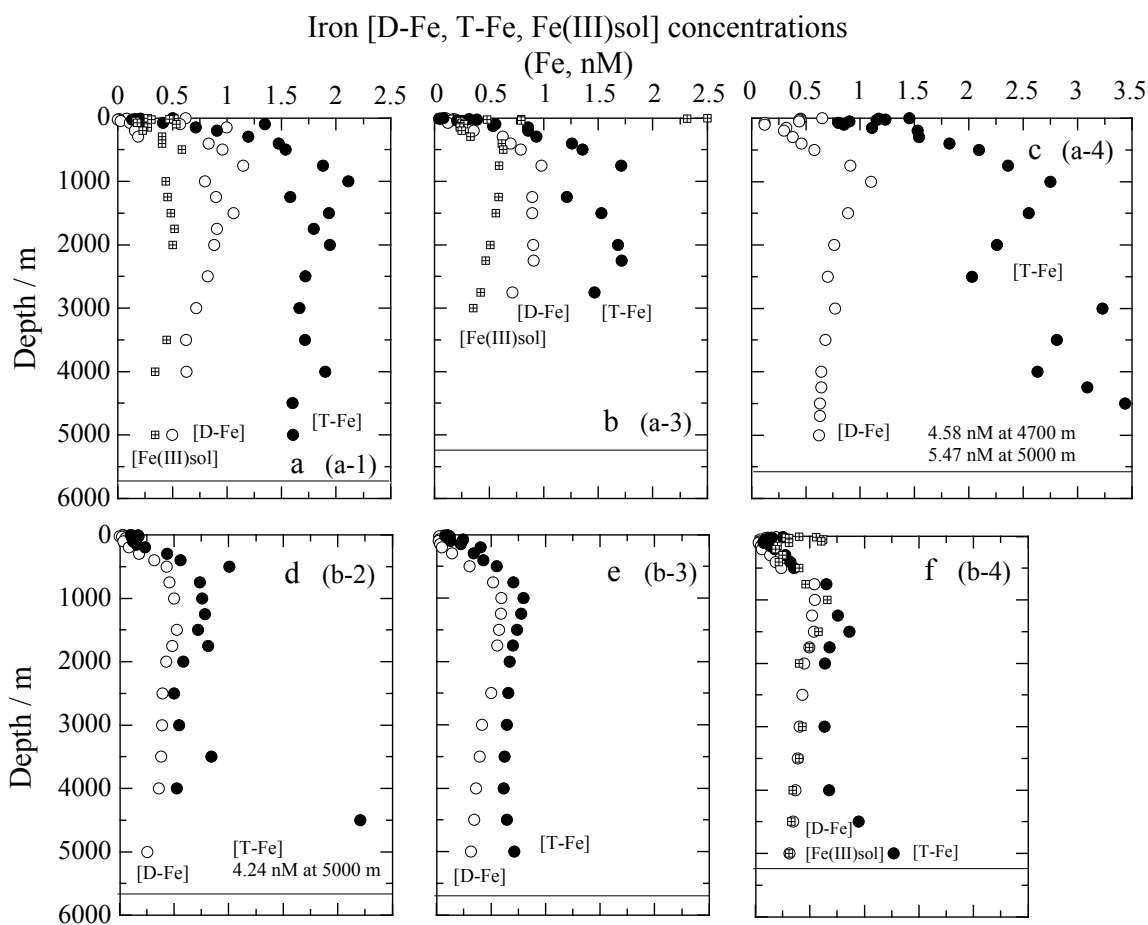


Fig. 3 Vertical distributions of dissolved Fe ($< 0.22 \mu\text{m}$ fraction, [D-Fe]; open circles), total dissolvable Fe (unfiltered fraction, [T-Fe]; solid circles) concentrations, and Fe(III) solubility ($0.025 \mu\text{m}$ fraction, [Fe(III)sol]; squares) from the depths of 50–5000 m at stations [a (a-1), b (a-3), and c (a-4)] and the central region [d (b-2), e (b-3), and f (b-4)] of the North Pacific Ocean⁽²⁸⁾

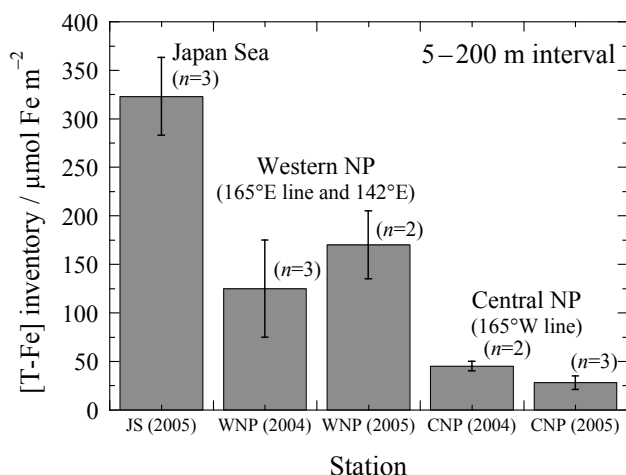


Fig. 4 Vertically integrated total dissolvable Fe (T-Fe) inventories in the upper 200 m of the Japan Sea [JS: c-1, c-2 and c-3 ($n = 3$) in 2005, Fig. 2], the western North Pacific [WNP: a-1, a-2, and a-3 ($n = 3$) in 2004 and a-1 and a-4 ($n = 2$) in 2005, Fig. 2], and the central North Pacific [CNP: b-1 and b-2 ($n = 2$) in 2004 and b-2, b-3 and b-4 ($n = 3$) in 2005, Fig. 2]

Error bars represent the mean ± 1 SD ($n = 2$ or $n = 3$).

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^{35)~37)}。

3 海洋における鉄の挙動とその起源

3.1 北太平洋における鉄

北太平洋の西部と中央部における採水地点 (a-1, a-3, a-4, b-2, b-3, b-4, Fig. 2) での表層及び中深層の3価鉄の溶解容量 ($[\text{Fe(III)sol}]$, $< 0.025 \mu\text{m size}$), 溶存鉄濃度 ($[\text{D-Fe}]$, $< 0.22 \mu\text{m size}$), 全可溶性鉄濃度 ($[\text{T-Fe}]$, 未汙過) の鉛直分布を Fig. 3 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 ($[\text{P-Fe}]$, $> 0.22 \mu\text{m size}$) 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²⁸⁾³⁸⁾。また、日本海及び西部北太平洋中緯度域表層 (水深 5~200 m) 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 (今回初めて提示する Fig. 4)^{28)38)~41)}。これは、アジア大陸に近い西部中緯度域は中央部に比べ、大気及び水塊の移流による表層への鉄供給が多く⁸⁾⁴²⁾、表層の基礎生産が高いことが第一の原因と考える。

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 1000~1500 m) 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 (Fig. 3)。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 [水温と塩分から見積もられた酸素飽和量から、実際に海水中の溶存し

ている酸素量を差し引いた値: 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 (POM) から溶存形として再生される。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3価鉄の溶解容量の鉛直分布 (Fig. 3) に、コントロールされると考えられる²⁵⁾²⁶⁾²⁸⁾³⁸⁾⁴¹⁾。海洋表層以深におけるフミン物質蛍光強度 [フミン物質を蛍光分光光度法 (励起波長 320 nm, 蛍光波長 420 nm) により、1 ppb 硫酸キニーネを含む 0.05 M 硫酸溶液を 1 QSU とし、試料の相対蛍光強度を測定: humic F-intensity], 栄養塩、AOU と3価鉄の溶解容量の鉛直分布はよく似ている。しかし、栄養塩及び AOU と3価鉄の溶解容量及びフミン物質蛍光強度の関係は海域により異なり、北太平洋では垂表層から中層 (水深 1000~1500 m) までの直線関係の傾きと中層から底層 (水深 5000 m) にかけての直線関係の傾きが異なる (Fig. 5a, b)。そして、海域に関係なく3価鉄の溶解容量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²⁵⁾²⁷⁾²⁸⁾。鉄供給の少ない中央部北太平洋の中深層における溶存鉄濃度は、フミン物質蛍光強度と高い相関があり (Fig. 5c, d), 3価鉄の溶解容量によってコントロールされていると解釈できる (Fig. 5d, e)。

北太平洋の表層以深におけるフミン物質蛍光強度及び3価鉄の溶解容量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 (Fig. 3)²⁸⁾。ところが、西部中層以深の溶存鉄濃度は、3価鉄の溶解容量の2 倍程度高い (Fig. 3a, b)⁸⁾²⁴⁾²⁷⁾²⁸⁾³⁸⁾。また、粒子状鉄濃度は溶存鉄濃度とはほぼ同じか、2 倍程度高い (Fig. 3a, b, c)。しかし、中央部中層以深の溶存鉄濃度は、3価鉄の溶解容量とはほぼ同じである (Fig. 3f)。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 (Fig. 3d, e, 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、その一部はスキヤベンジン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ヤベンジングによる粒子状鉄除去速度のバランスによって決まる²⁶⁾²⁸⁾³⁸⁾⁴³⁾⁴⁴⁾。西部北太平洋では、中央部北太平洋に比べ表層への鉄供給が多いため、植物プランクトンによってより多くの鉄が摂取される。そのため、西部北太平洋では鉄を多く含む生物起源粒子が沈降する。中深層域では、鉄量の多い POM の

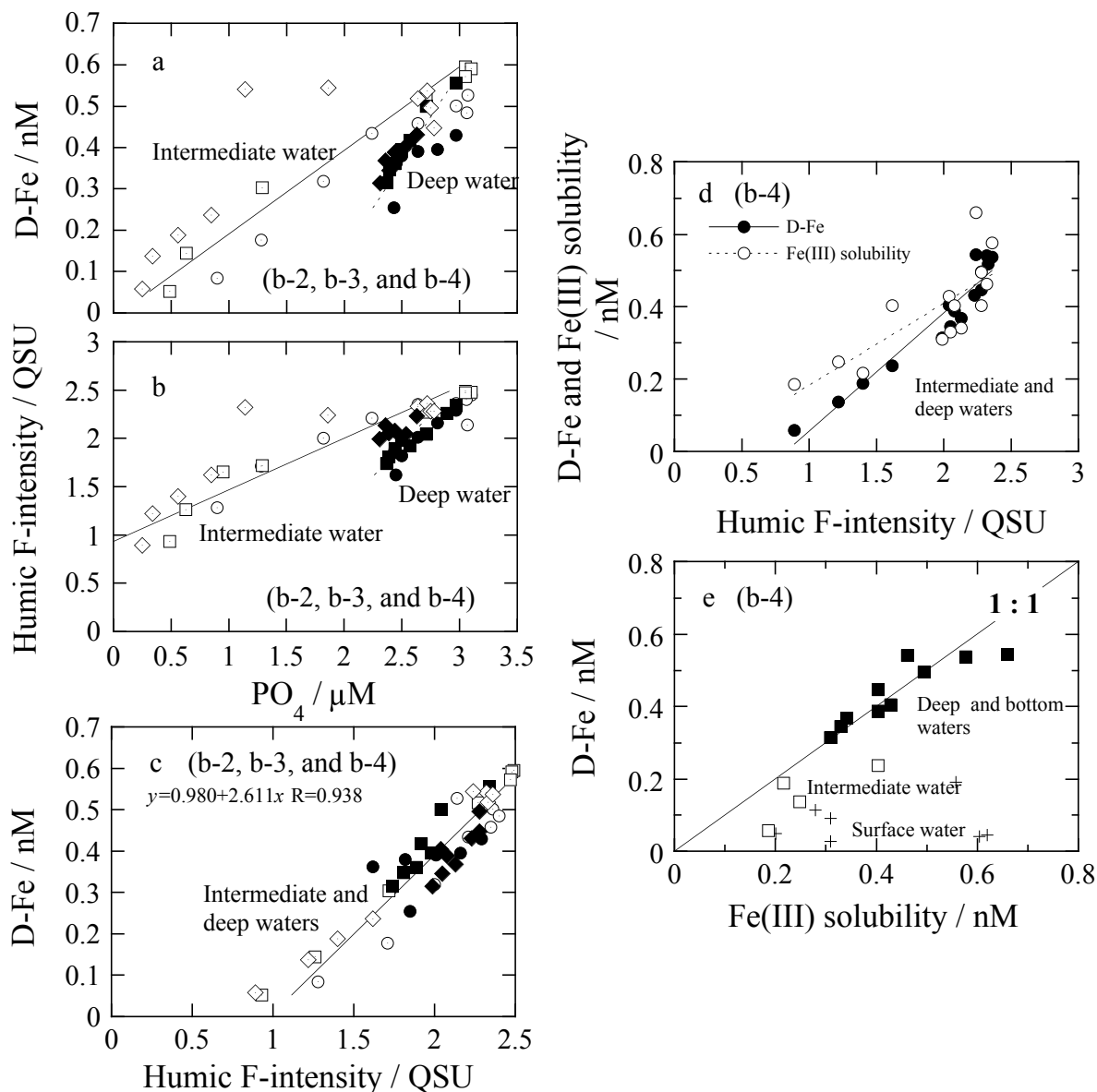


Fig. 5 Relationships between D-Fe and PO₄ (a), humic F-intensity and PO₄ (b), and D-Fe and humic F-intensity (c) in intermediate water at 200–1500 m depths (open sign) and deep water at 1750–5000 m depths (solid sign) at stations (b-2, b-3 and b-4) and D-Fe and Fe(III) solubility versus humic F-intensity (d) and D-Fe versus Fe(III) solubility (e) at a station (b-4) in the central North Pacific Ocean²⁸⁾

バクテリア分解により溶存鉄生成量が多くなるため、溶存鉄濃度が3価鉄の溶解容量以上に存在すると考えられる (Fig. 3a, b). また、スキャベンジン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^{27)39)~41)}。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3価鉄の溶解容量とほぼ同じになり、3価鉄の溶解容量によって制限されたと推察される (Fig. 3f)。また、北部北太平洋北緯47°東西ライン (NP1~NP4, Fig. 2) 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3価鉄の溶解容量に近づく傾向にあることを示唆している⁴¹⁾。西部における3価鉄の溶解容量以上の溶存鉄 (<0.22 μm size) のほとんどは、0.22 μm以下の微細粒子状鉄と推定され⁴⁵⁾⁴⁶⁾、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が、今のところ不明である。

3.2 ベーリング海における鉄

ベーリング海の西部は深度3000~4000 mの海盆域と東部には深度50~100 m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 (Fig. 2)。特に

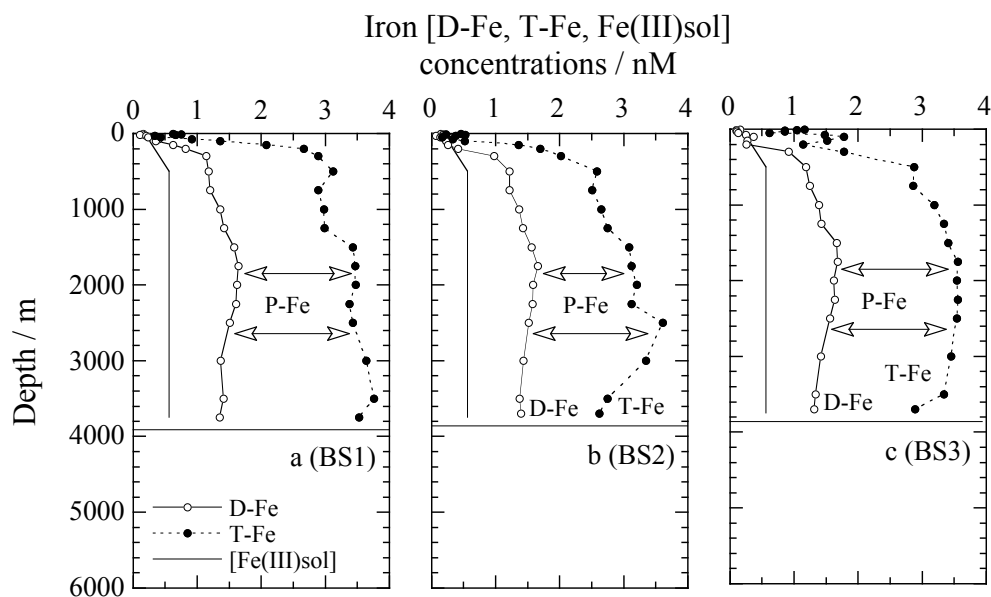


Fig. 6 Vertical distributions of dissolved Fe ($<0.22 \mu\text{m}$ fraction, [D-Fe]; open circles), total dissolvable Fe (unfiltered fraction, [T-Fe]; solid circles) concentrations, Fe(III) solubility ($0.025 \mu\text{m}$ fraction, [Fe(III)sol]; solid lines), and particulate Fe (= T-Fe minus D-Fe, [P-Fe]; arrow mark) concentrations at stations (BS1–BS3) in the Bering Sea Basin⁴¹⁾

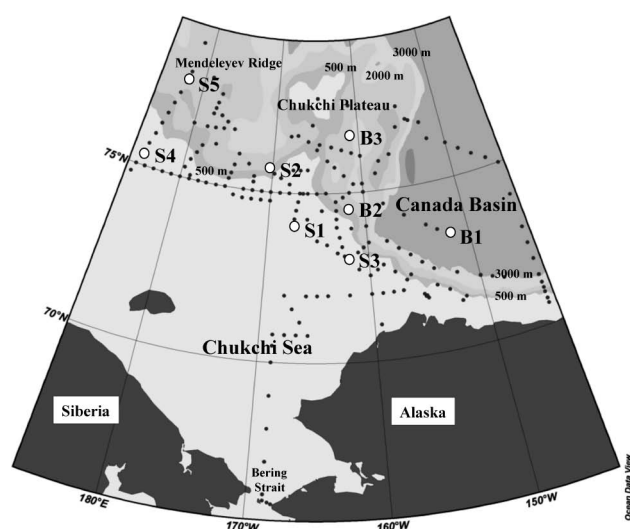


Fig. 7 Locations of sampling stations in the Canada Basin (B1) and in the Chukchi Sea (B2, B3, S2, and S5 in the slope region and S1, S3, and S4 in the shelf region) of the western Arctic Ocean during 1–27 September 2008⁴⁹⁾

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 ($<0.2 \text{ nM}$) 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 海域の一つであることが明らかになった²⁷⁾⁴¹⁾⁴⁷⁾。また、その海盆域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 (Fig. 2)。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¹⁰⁾⁴⁷⁾。

ベーリング海海盆域 (BS1–BS3, Fig. 2) 中深層での溶存鉄濃度は、3価鉄の溶解容量 (約 0.6 nM でほぼ一定) の2–3倍程度高く、 $1500 \sim 2250 \text{ m}$ で極大値 ($1.6 \sim 1.7 \text{ nM}$)、その後深度とともに減少し 3700 m の底層では $1.3 \sim 1.4 \text{ nM}$ 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 (Fig. 6)⁴¹⁾。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、海盆域観測点の違いにかかわらず同様な鉛直分布を示した (Fig. 6)。これは、ベーリング海海盆域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の POM 供給の可能性、またベーリング海海盆域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。

3.3 西部北極海における鉄

西部北極海 [チュクチ海大陸棚・陸棚斜面域及びカナダ海盆域 (Fig. 7)] の表層混合層 (25 m 以浅) のポテンシャル水温 [現場水温 (T) から水圧での断熱圧縮による水温上昇分を補正した水温: potential temperature (θ), Fig. 8a]

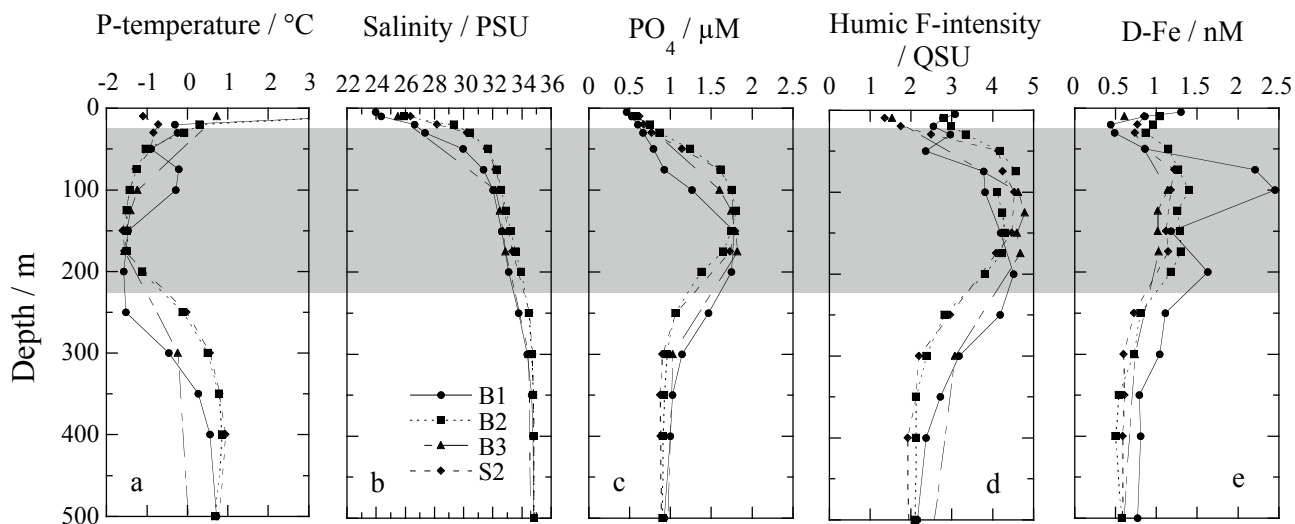


Fig. 8 Vertical distributions of (a) potential temperature, (b) salinity, (c) PO_4 , (d) humic F-intensity, and (e) D-Fe concentrations in the surface water at B1, B2, B3, and S2 of the basin and slope regions in the western Arctic Ocean. The shaded region is the halocline layer characterized by a temperature minimum and PO_4 maximum⁴⁹⁾.

は亜表層に比べ高く、塩分〔海水 1 kg に溶けているイオンの総質量 (g) であり、測定には電気伝導度を利用する塩分計を使用し、塩分に換算: salinity (S), Fig. 8b〕は低い ($S = 23 \sim 28$)。また、栄養塩濃度は低いが (特に NO_3 濃度は脱窒のためほぼ 0、脱窒については後で述べる。) (Fig. 8c), 溶存フミン物質蛍光強度 (3 QSU) と溶存鉄濃度 ($1 \sim 1.5$ nM) は高く (Fig. 8d, e), 夏季表層が河川からの流入⁴⁸⁾及び海水融氷水の影響を強く受けていると考えられる⁴⁹⁾。表層混合層以深の亜表層 (大陸棚域で 25~150 m; 陸棚斜面・海盆域で 25~225 m) では、低温高塩分の高密度陸棚水 (DSW: $\theta = -1.0 \sim -1.7$ °C, $S = 32 \sim 34$) 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 (Fig. 8a, b)。その DSW 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 (NO_3 : $15 \sim 18$ μM ; PO_4 : $1.8 \sim 2.2$ μM ; $\text{Si}(\text{OH})_4$: $32 \sim 54$ μM ; humic F-intensity: $4.2 \sim 4.5$ QSU; D-Fe: $1 \sim 2.5$ nM) が観測され、そのフミン物質蛍光強度は北太平洋の約 2 倍程である。それ以深の lower HL では高塩分 ($S = 34.2 \sim 34.6$) 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 (Fig. 8c, d, e)。その後は、陸棚斜面及び海盆域の深層から底層まではほぼ一定値 (NO_3 : $13 \sim 15$ μM ; PO_4 : $0.9 \sim 1.1$ μM ; $\text{Si}(\text{OH})_4$: $8 \sim 15$ μM ; humic F-intensity: $2.0 \sim 2.2$ QSU) を示す大西洋起源水である (Fig. 9a, b)。溶存鉄濃度は、栄養塩及びフミン物質蛍光強度と同様、upper HL で極大を示し、lower HL では深度とともに減少し、その後は深層から底層にかけほぼ一定値を示した (Fig. 9c, d)。しかし全可溶性鉄濃度は、栄養塩、フミン物

質蛍光強度及び溶存鉄とは異なり、大陸棚底層で最大値 ($\sim 250 \sim 500$ nM), また陸棚斜面及び海盆域の lower HL で極大 ($20 \sim 50$ nM, Fig. 9c, d) を示し、陸棚堆積物の再懸濁と亜表層溶存鉄のスキヤベンジングによると考えられる⁴⁹⁾。

今回初めて提示する Fig. 10a は NO_3 と PO_4 との関係を示しており、upper HL はベーリング海峡を北上通過したベーリング海陸棚及びチュクチ海陸棚域で脱窒が起こった高栄養塩濃度を持つ太平洋起源水である。表層では脱窒及び藻類による摂取により、 PO_4 と $\text{Si}(\text{OH})_4$ は余っているが、 NO_3 がほぼ枯渇状態にある。一般に脱窒は堆積物の低酸素間隙水中において、バクテリアによる有機物分解時に NO_3 の酸素を消費することにより、最終的に N_2 として放出され NO_3/PO_4 比が低くなる。lower HL は、その太平洋起源水と低栄養塩濃度を持つ大西洋水との混合によって形成されたものである。lower HL 以深の深層 [カナダ海盆深層水 (CBDW)] は、太平洋起源水よりも高い NO_3/PO_4 比をもつ大西洋起源水である⁵⁰⁾。また脱窒の指標として、 $\text{N}^* = ([\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2^-] + [\text{NH}_4^+] - 16[\text{PO}_4^{3-}] + 2.9) \times 0.87$ ⁵¹⁾ 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 (今回初めて提示する Fig. 10b), 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 (Fig. 8, 9) 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が明らかになった。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⁵²⁾、それらの必須微量元素においても大陸棚堆積

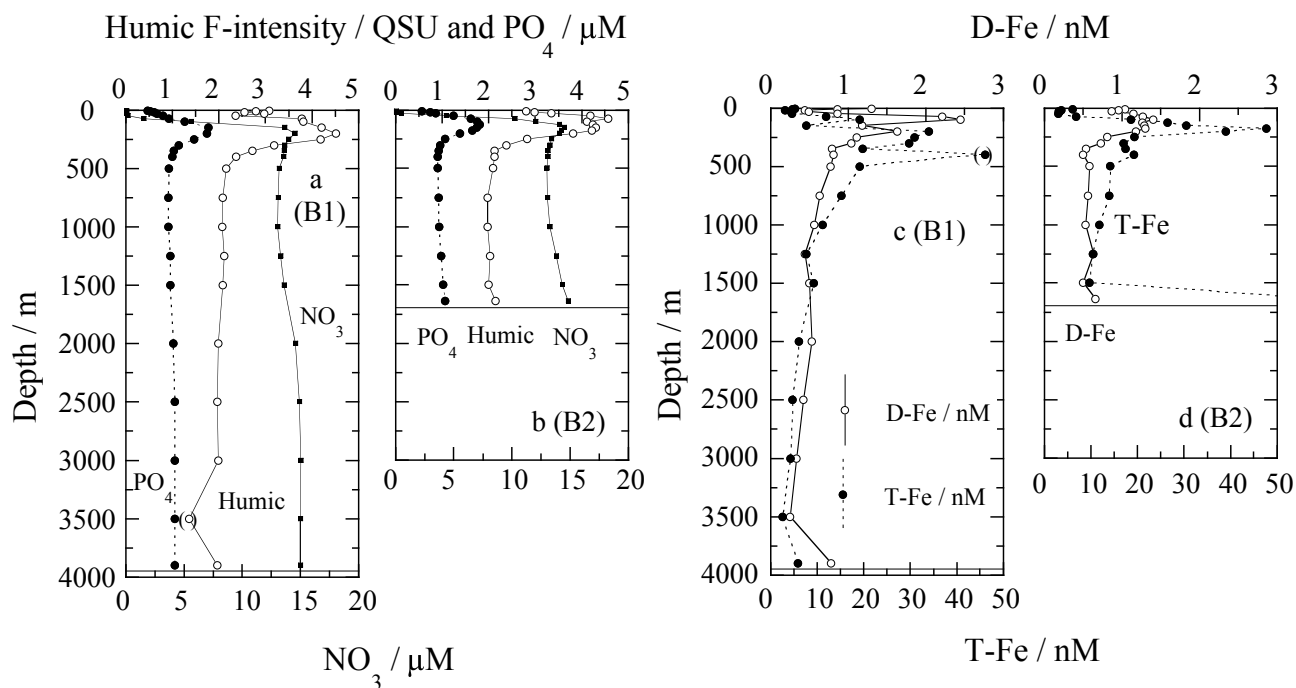


Fig. 9 Vertical distributions of PO_4 , NO_3 and humic F-intensity at B1 (a) and B2 (b) and D-Fe and T-Fe at B1 (c) and B2 (d) of the slope and basin regions in the western Arctic Ocean⁴⁹⁾

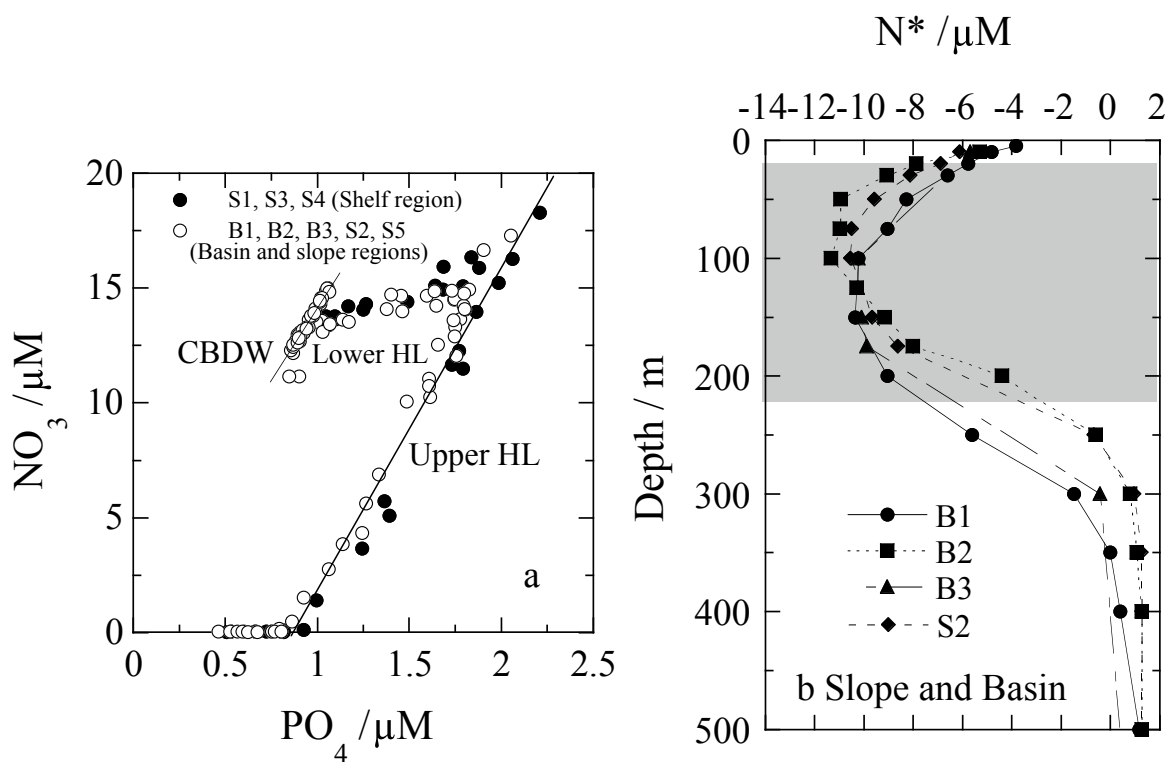


Fig. 10 NO_3 versus PO_4 concentrations (a) at S1, S3, and S4 of the shelf region (solid circles) and B1, B2, B3, S2, and S5 of the basin and slope regions (open circles) and vertical distribution of N^* (b) in the surface water at B1, B2, B3, and S2 of the basin and slope regions

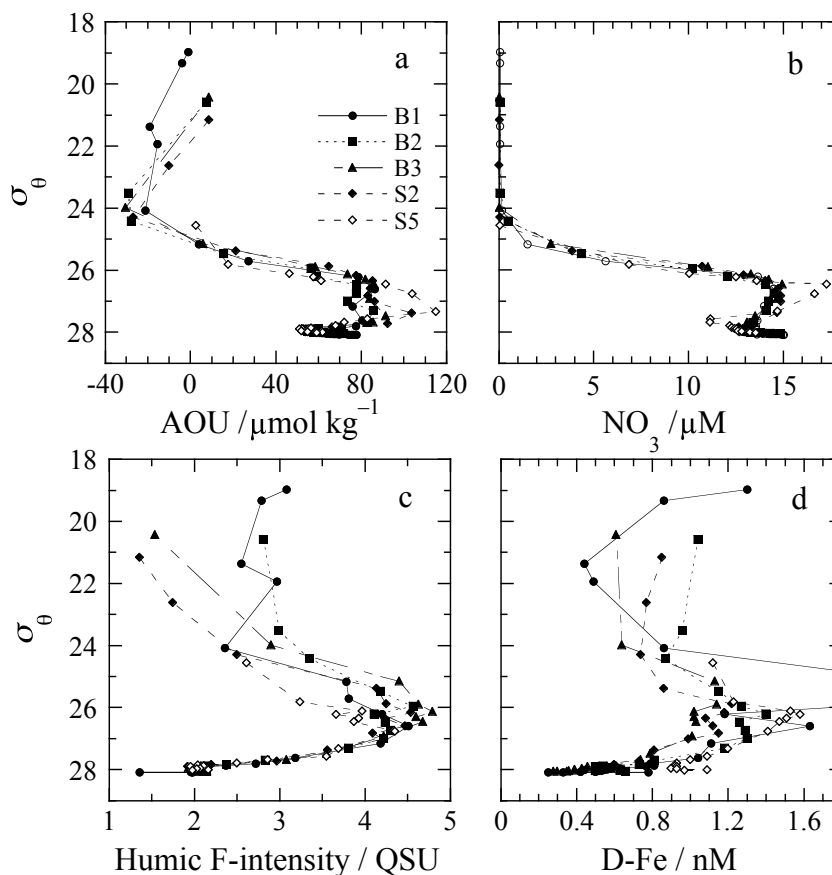


Fig. 11 AOU (a), NO_3 (b), humic F-intensity (c), and D-Fe (d) against potential density (σ_θ) at B1, B2, B3, S2, and S5 of the basin and slope regions⁴⁹⁾

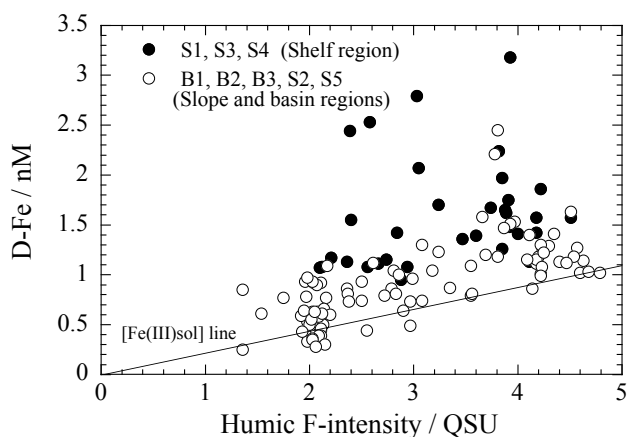


Fig. 12 D-Fe versus humic F-intensity at B1, B2, B3, S2, and S5 of the basin and slope regions and at S1, S3, and S4 of the shelf region

The solid line is an estimated linear relationship between the Fe(III) solubility and the humic F-intensity in the central North Pacific²⁸⁾⁴⁹⁾.

物から DSW へ供給されていると考えられる。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²⁸⁾²⁹⁾。

等密度面における AOU、栄養塩濃度、フミン物質蛍光強度及び溶存鉄濃度は、ポテンシャル密度 [θ , S 及び水圧から見積もられた密度: $\sigma_\theta = \text{density (kg m}^{-3}) - 100$] が $\sigma_\theta = 26.5$ で極大値を示す (Fig. 11)⁴⁹⁾。AOU 及び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 (Fig. 11a, b)。しかし、upper HL 以浅 ($\sigma_\theta < 24$) においてフミン物質蛍光強度は観測点の違いにより大きく異なり、表層でのフミン物質の光分解及び河川からの供給によると考えられる (Fig. 11c)。溶存鉄濃度についても、 $\sigma_\theta = 26.5$ の密度付近で極大値を示すが、lower HL 以浅で観測点の違いにより大きく異なる。これは、フミン物質と溶存有機鉄錯体を形成した初期の溶存鉄 (たぶん、微細粒子を多く含む) は不安定のため、スキヤベンジン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と推察される (Fig. 11d)²⁾²⁸⁾⁴⁹⁾。

Fig. 12 は西部北極海全観測点のフミン物質蛍光強度と

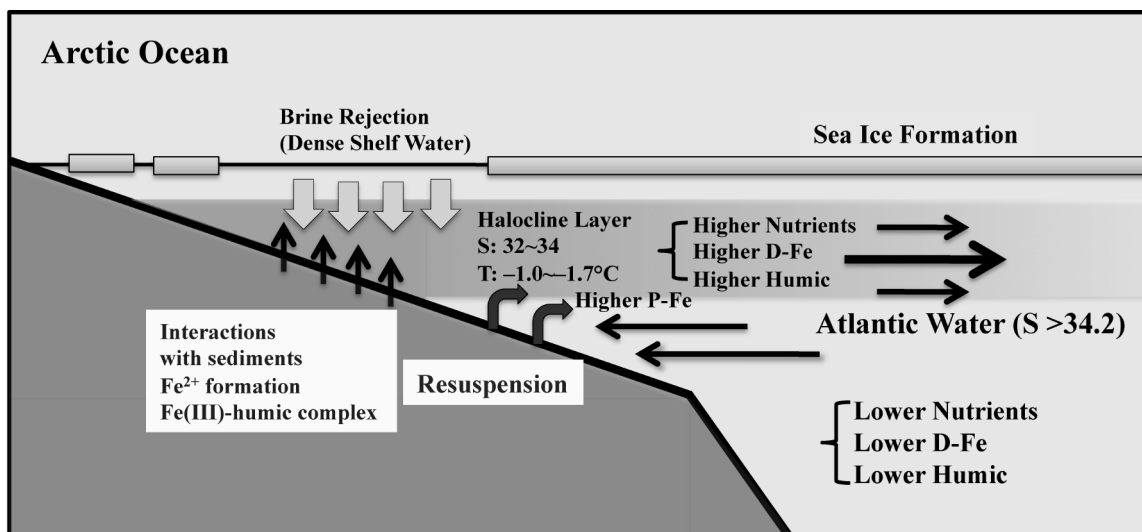


Fig. 13 Schematic view for the main processes of brine rejection during sea ice formation and interactions with sediments on the shelves, the subsurface maxima of nutrients, trace metals and other chemical components, and the lateral transport of their components from the shelves to the Arctic Basin

溶存鉄濃度の関係を示す⁴⁹⁾。北太平洋での溶存フミン物質蛍光強度値 (QSU) と 3 価鉄の溶解容量 (nM) の直線関係式 ($[\text{Fe(III)sol}] (\text{nM}) = 0.226 \times \text{humic F-intensity (QSU)} - 0.045$ ($R = 0.78$, $n = 14$)²⁸⁾) から見積もられた 3 価鉄の溶解容量のレベルに比べ、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、3 価鉄の溶解容量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、スキベンディングにより 3 価鉄の溶解容量に近づいたためと考えられる。

一般に、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 2 価鉄 (Fe^{2+}) が生成され、堆積物直上水へと流出すると思われる。その 2 価鉄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 3 価鉄と溶存有機鉄錯体を形成し、溶存 3 価鉄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⁵³⁾。本研究から、今回初めて提示する Fig. 13 に示すように、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) その高密度陸棚水 (DSW) 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 DSW 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、に関して DSW が重要な役割を果たしている。

4 結 言

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る。鉄の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、3 価鉄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 3 価鉄の溶解容量によって、コントロールされている。しかし、海水中的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。そこで、海洋性フミン物質の分離後の定性定量及び官能基について、また海水中的微量元素との錯形成安定度定数について明らかにされなければならない。本研究では、大陸棚堆積物は海洋表層への鉄の供給源として重要であることが明らかになったが、陸棚堆積物からどのようなメカニズムで鉄、栄養塩及び DOC が DSW に供給されているか不明である。そのため、それらの化学成分の堆積物中での挙動と、DSW 中での堆積物由来の指標になる化学成分を調べる必要があると考える。

謝 辞

本研究における海洋観測データ並びに海水サンプルは、北海道大学水産学部附属練習船「おしよ丸」、(独)海洋研究開発機構海洋地球研究船「みらい」並びに学術研究船「白鳳丸」の調査研究航海にて採取されたものである。同乗された多くの研究者や船員、学生の方々の多大なご協力により得られたものであり、この場を借りて謝意を表します。

文 献

- 1) E. D. Weinberg : *Q. Rev. Biol.*, **64**, 261 (1989).
- 2) K. Kuma, J. Nishioka, K. Matsunaga : *Limnol. Oceanogr.*, **41**, 396 (1996).
- 3) J. Wu, E. Boyle, W. Sunda, L.-S. Wen : *Science*, **293**, 847 (2001).
- 4) X. Liu, F. J. Millero : *Mar. Chem.*, **77**, 43 (2002).
- 5) K. H. Coale, K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, S. Tanner, F. P. Chavez, L. Ferioli, C. Sakamoto, P. Rogers, F. Millero, P. Steinberg, P. Nightingale, D. Cooper, W. P. Cochlan, M. R. Landry, J. Constantinou, G. Rollwagen, A. Trasvina, R. Kudela : *Nature*, **383**, 495 (1996).
- 6) P. W. Boyd, A. J. Watson, C. S. Law, E. R. Abraham, T. Trull, R. Murdoch, D. C. E. Bakker, A. R. Bowie, K. O. Buesseler, H. Chang, M. Charette, P. Croot, K. Downing, R. Frew, M. Gall, M. Hadfield, J. Hall, M. Harvey, G. Jameson, J. LaRoche, M. Liddicoat, R. Ling, M. T. Maldonado, R. M. Mcky, S. Nodder, S. Pickmere, R. Pridmore, S. Rintoui, K. Safi, P. Sutton, R. Strzepek, K. Tanneberger, S. Turner, A. Waite, J. Zeldis : *Nature*, **407**, 695 (2000).
- 7) A. Tsuda, S. Takeda, H. Saito, J. Nishioka, Y. Nojiri, I. Kudo, H. Kiyosawa, A. Shiimoto, K. Imai, T. Ono, A. Shimamoto, D. Tsumune, T. Yoshimura, T. Aono, A. Hinuma, M. Kinugasa, K. Suzuki, Y. Sohrin, Y. Noiri, H. Tani, Y. Deguchi, N. Tsurushima, H. Ogawa, K. Fukami, K. Kuma, T. Saino : *Science*, **300**, 958 (2003).
- 8) J. Nishioka, T. Ono, H. Saitoh, T. Nakatsuka, S. Takeda, T. Yoshimura, K. Suzuki, K. Kuma, S. Nakabayashi, D. Tsumune, H. Mitsudera, K. W. Johnson, A. Tsuda : *J. Geophys. Res.*, **112**, C10012 (2007).
- 9) P. J. Lam, K. B. Bishop : *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L07608 (2008).
- 10) T. Tanaka, I. Yasuda, K. Kuma, J. Nishioka : *Geophys. Res. Lett.*, **39**, L08603 (2012).
- 11) J. H. Martin, S. E. Fitzwater : *Nature*, **331**, 341 (1988).
- 12) J. H. Martin, R. M. Gordon : *Deep-Sea Res.*, **35**, 177 (1988).
- 13) J. H. Martin, R. M. Gordon, S. E. Fitzwater, W. W. Broenkow : *Deep-Sea Res.*, **36**, 649 (1989).
- 14) H. Obata, H. Karatani, E. Nakayama : *Anal. Chem.*, **65**, 1524 (1993).
- 15) K. S. Johnson : *EOS Trans. AGU*, **88**, 131 (2007).
- 16) W. Stumm, J. J. Morgan : "Aquatic Chemistry", 2nd ed., p. 230 (1981), (J. Wiley & Sons, New York).
- 17) K. Kuma, K. Matsunaga : *Mar. Biol.*, **122**, 1 (1995).
- 18) M. Yoshida, K. Kuma, Y. Isoda, S. Iwade, H. Takata, M. Yamada : *Mar. Biol.*, **149**, 379 (2006).
- 19) X. Liu, F. J. Millero : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3487 (1999).
- 20) T. D. Waite : "The biogeochemistry of iron in seawater", Edited by D. R. Turner, K. A. Hunter, p. 291 (2001), (J. Wiley & Sons, New York).
- 21) K. Kuma, A. Katsumoto, H. Kawakami, F. Takatori, K. Matsunaga : *Deep-Sea Res. I*, **45**, 91 (1998).
- 22) S. Nakabayashi, K. Kuma, K. Sakaoka, S. Saitoh, M. Mochizuki, N. Shiga, M. Kusakabe : *Limnol. Oceanogr.*, **47**, 885 (2002).
- 23) H. Takata, K. Kuma, S. Iwade, Y. Yamajyoh, A. Yamaguchi, S. Takagi, K. Sakaoka, Y. Yamashita, E. Tanoue, T. Midorikawa, K. Kimura, J. Nishioka : *Mar. Chem.*, **86**, 139 (2004).
- 24) S. Nakabayashi, M. Kusakabe, K. Kuma, I. Kudo : *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 4611 (2001).
- 25) H. Tani, J. Nishioka, K. Kuma, H. Takata, Y. Yamashita, E. Tanoue, T. Midorikawa : *Deep-Sea Res. I*, **50**, 1063 (2003).
- 26) K. Kuma, Y. Isoda, S. Nakabayashi : *J. Geophys. Res.*, **108**, 3289 (2003).
- 27) H. Takata, K. Kuma, S. Iwade, Y. Isoda, H. Kuroda, T. Senjyu : *J. Geophys. Res.*, **110**, C07004 (2005).
- 28) S. Kitayama, K. Kuma, E. Manabe, K. Sugie, H. Takata, Y. Isoda, K. Toya, S. Saitoh, S. Takagi, Y. Kamei, K. Sakaoka : *J. Geophys. Res.*, **114**, C08019 (2009).
- 29) L. M. Laglera, C. M. G. van den Berg : *Limnol. Oceanogr.*, **54**, 610 (2009).
- 30) Y. Yamashita, R. M. Cory, J. Nishioka, K. Kuma, E. Tanoue, R. Jaffe : *Deep-Sea Res. II*, **57**, 1478 (2010).
- 31) D. A. Hansell, C. A. Carlson (Eds) : "Biogeochemistry of marine dissolved organic matter", (2002), (Academic press, New York).
- 32) K. Kuma, J. Tanaka, K. Matsunaga : *Mar. Biol.*, **134**, 761 (1999).
- 33) M. Chen, W.-X. Wang, L. Guo : *Global. Biogeochem. Cycles*, **18**, GB4013 (2004).
- 34) T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk : *Mar. Chem.*, **102**, 81 (2006).
- 35) P. Parekh, M. J. Follows, E. Boyle : *Global. Biogeochem. Cycles*, **18**, GB1002 (2004).
- 36) Y. Kondo, S. Takeda, K. Furuya : *Mar. Chem.*, **134-135**, 18 (2012).
- 37) K. Misumi, K. Lindsay, J. K. Moore, S. C. Doney, D. Tsumune, Y. Yoshida : *Global. Biogeochem. Cycles*, **27**, 450 (2013).
- 38) H. Takata, K. Kuma, Y. Saitoh, M. Chikira, S. Saitoh, Y. Isoda, S. Takagi, K. Sakaoka : *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L02613 (2006).
- 39) H. Takata, K. Kuma, Y. Isoda, S. Otosaka, T. Senjyu, M. Minagawa : *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L02606 (2008).
- 40) S. Fujita, K. Kuma, S. Ishikawa, S. Nishimura, Y. Nakayama, S. Ushizaka, Y. Isoda, S. Otosaka, T. Aramaki : *J. Geophys. Res.*, **115**, C12001 (2010).
- 41) R. Uchida, K. Kuma, A. Omata, S. Ishikawa, N. Hioki, H. Ueno, Y. Isoda, K. Sakaoka, Y. Kamei, S. Takagi : *J. Geophys. Res.*, **118**, 1257 (2013).
- 42) R. A. Duce, N. W. Tindale : *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 1715 (1991).
- 43) K. S. Johnson, R. M. Gordon, K. H. Coale : *Mar. Chem.*, **57**, 137 (1997a).
- 44) K. S. Johnson, R. M. Gordon, K. H. Coale : *Mar. Chem.*, **57**, 181 (1997b).
- 45) J. Nishioka, S. Takeda, C. S. Wong, W. K. Johnson : *Mar. Chem.*, **74**, 157 (2001).
- 46) J. Nishioka, S. Takeda, I. Kudo, D. Tsumune, T. Yoshimura, K. Kuma, A. Tsuda : *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1730 (2003).
- 47) A. M. Aguilar-Islas, M. P. Hurst, K. N. Buck, B. Sohst, G. J. Smith, M. C. Lohan, K. W. Bruland : *Pro. Oceanogr.*, **73**, 99 (2007).
- 48) S. Nishimura, K. Kuma, S. Ishikawa, A. Omata, S.

- Saitoh : *J. Geophys. Res.*, **117**, C02025 (2012).
 49) Y. Nakayama, S. Fujita, K. Kuma, K. Shimada : *J. Geophys. Res.*, **116**, C07031 (2011).
 50) M. Yamamoto-Kawai, F. A. McLaughlin, E. C. Carmack, S. Nishino, K. Shimada : *J. Geophys. Res.*, **113**, C01007 (2008).
 51) C. Yoshikawa, T. Nakatsuka, M. Wakatsuchi : *J. Mar. Systems*, **63**, 49 (2006).
 52) A. P. Cid, S. Nakatsuka, Y. Sohrin : *J. Oceanogr.*, **68**, 985 (2012).
 53) M. C. Lohan, K. W. Bruland : *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6462 (2008).

Water Column Iron Dynamics in the North Pacific Ocean, Bering Sea and Western Arctic Ocean

Kenshi KUMA^{®1}, Hyoe TAKATA^{1,3}, Saori KITAYAMA^{2,4} and Aya OMATA^{2,5}

[®] E-mail : kuma@fish.hokudai.ac.jp

¹ Faculty of Fisheries Sciences, Hokkaido University, 3-1-1, Minato-cho, Hakodate-shi, Hokkaido 041-8611

² Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Kita-10 Nishi-5, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0810

³ Present address, Marine Ecology Research Institute, 300, Iwata, Onjyuku-machi, Isumi-gun, Chiba 299-5105

⁴ Present address, Kimoto Electric Co. Ltd., 3-1, Funahashi-cho, Tennoji-ku, Osaka-shi, Osaka 543-0024

⁵ Present address, Juntoku Girls High School, 2-11, Senjyu, Adachi-ku, Tokyo 120-0034

(Received July 3, 2013; Accepted August 12, 2013)

Iron is an important biogeochemical trace element in the ocean. However, the stable oxidation state of iron in oxic seawater is Fe(III) with an extremely low solubility in seawater. Recent studies of the Fe(III) hydroxide solubility in seawater suggest that Fe(III) solubility is controlled by organic complexation, which plays an important role in regulating dissolved Fe concentrations in seawater. In this study, we attempted to confirm that the vertical distributions of dissolved Fe in deep water are controlled primarily by the Fe(III) solubility, which is regulated by Fe(III) complexation with natural organic ligands, comparing the characteristic vertical distributions of iron, nutrients, apparent oxygen utilization, and humic-type fluorescence intensity in deep water of the North Pacific Ocean, Bering Sea and western Arctic Ocean. Dissolved Fe distributions in deep water column are mainly controlled by the production of dissolved Fe from particulate organic matter during carbon remineralization, the particle scavenging removal of dissolved Fe, and Fe(III) complexation with natural humic substances. Iron is generally supplied to surface water by upwelling, vertical water mixing, atmospheric and riverine inputs. In the western Arctic Ocean, the subsurface maxima of iron, nutrients, and humic substances were found in the halocline layer of slope and basin regions. The new finding results from the supply of chemical components from the continental-shelf sediments and lateral transport from the shelves to the Arctic basin.

Keywords: Fe(III) solubility; humic substances; North Pacific Ocean; Bering Sea; Western Arctic Ocean.