

— 総 説 —

窒素同位体比を用いた古海洋解析*

堀川 恵司[†]・重光 雅仁[‡]・南川 雅男[‡]

要 旨

海洋における窒素の動態とそれに関連した $\delta^{15}\text{N}$ 値の特徴は、硝酸態窒素や懸濁態粒子、堆積物などの窒素同位体組成 ($\delta^{15}\text{N}$) の測定から明らかにされてきた。このような研究によって得られた知見をもとに、堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ の時系列変動から、過去の海洋における窒素固定、脱窒、硝酸利用効率の変動などが復元されてきた。その結果、海洋の窒素循環が、気候システムと密接に連動していることが明らかにされてきた。しかし、その一方で、海洋環境や時代によって、 $\delta^{15}\text{N}$ に影響を及ぼす主要因が異なることも明らかになってきている。本論文では、 $\delta^{15}\text{N}$ を古海洋研究で利用する際に注意が必要となる、海洋の窒素循環の仕組みと $\delta^{15}\text{N}$ の変動要因について解説する。さらに、様々な海域で報告されている堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ の時系列変動の特徴についてこれまでの研究報告をもとに概説し、窒素循環と気候システムの関連性ならびに今後の展望について論評した。

キーワード：窒素同位体、海洋窒素循環、脱窒、窒素固定、古海洋

1. はじめに

海水中の反応性窒素 (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ などの無機態 N と尿素、アミン、タンパクなどの有機態 N) は、生物生産にとって必須の主要成分であるが、有光層あるいは混合層での濃度は、大半の海域で極低濃度であることが知られている。したがって、海洋生物の生産力は、(1) 海洋全体にどの程度の窒素化合物が存在するか、そして (2) どの程度効率的に海洋表層に窒素が供給されるか、という 2 つの要因によって支配されているといえる。

海洋全体での窒素の存在量は、大局的には、気体窒素の還元 (窒素固定) による収入フラックスと、硝酸イ

オンから気体窒素への還元 (脱窒) による支出フラックスという二つの生物学的プロセスによって支配されている。一方、混合層への窒素の供給量は、密度躍層を通過する拡散フラックス、深層水の湧昇・移流と混合層深度の上下変動という物理過程によって支配されている。氷期-間氷期などの大規模な気候変動期には、窒素固定や脱窒フラックスに影響を及ぼす環境要因 (例えば、鉄の存在量、成層化の度合い、中層の溶存酸素量など) や、中・深層水循環のベンチレーション (海洋の物理状態) などが大きく変化しており (例えば, Boyle and Keigwin, 1982; Francois *et al.*, 1997; Ahagon *et al.*, 2003; Jaccard *et al.*, 2005), 海洋の窒素収支や海洋表層への窒素供給効率の変動がもたらされた可能性がある。そのため、海洋表層の挙動が、海洋の生物生産、ひいては大気中の CO_2 濃度変動にも大きく影響したのではないかと考えられている (Falkowski, 1997)。

1970 年代以降、窒素自然同位体組成 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$: $\delta^{15}\text{N}$)

* 2007 年 3 月 6 日 受領; 2007 年 7 月 11 日 受理
著作権: 日本海洋学会, 2007

[†] 高知大学海洋コア総合研究センター
〒 783-8502 高知県南国市物部乙 200
主著者 e-mail address: khori@cc.kochi-u.ac.jp

[‡] 北海道大学地球環境科学研究院
〒 060-0810 札幌市北区北 10 条西 5 丁目

で表示)を用いた研究によって、海洋の窒素循環における窒素同位体比の特徴が明らかになってきた。窒素固定藻類は、約0‰の $\delta^{15}\text{N}$ 値をもつことが明らかになり、窒素固定海域における植物プランクトンや懸濁粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値の特徴から、窒素固定によって海洋表層の食物網に供給された窒素が、植物プランクトンに利用されていることが立証された(例えば、Saino and Hattori, 1980a; Wada, 1980; Minagawa and Wada, 1986; Mino *et al.* 2002; Montoya *et al.* 2002)。脱窒については、代表的な脱窒域である東熱帯太平洋の亜表層の硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ が分析され、海洋の平均的な硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値よりも5‰以上高い硝酸が生成されていることが報告された(例えば、Cline and Kaplan, 1975)。これらの海域以外の多くの海洋では、藻類による硝酸やアンモニアの取り込み時に働く同位体分別効果によって、表層水の硝酸やプランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化がもたらされていると理解されるようになった(例えば、Wada and Hattori, 1978; Saino and Hattori, 1980b)。このようにして得られた現在の海洋での窒素分布と窒素同位体比との関係が、過去の海洋における窒素循環の特徴を推定する際の糸口となり、90年代後半以降に行われた堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ の時系列変動の解析から、窒素循環(窒素固定、脱窒、硝酸利用効率)と気候変動が密接に連動していることが徐々に明らかにされはじめた(例えば、Nakatsuka *et al.*, 1995; Francois *et al.*, 1997; Sigman *et al.* 1999b; Altabet *et al.*, 2002; Galbraith *et al.*, 2004)。

そこで本稿では、海洋窒素循環の仕組みと海底堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ の記録のメカニズムについて、あらためて整理するとともに、堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ の時系列変動から窒素循環の履歴を読み解く際に考慮すべき変動要因について解説する。また、近年の堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ 研究から明らかにされた知見や仮説を紹介し、海洋窒素循環と気候変動の関連性について論評する。なお、本論文では、堆積物中の $\delta^{15}\text{N}$ から古海洋の生物生産や窒素循環の構造を知る応用研究に目的をおくため、植物プランクトンによる硝酸態窒素の同化や、脱窒菌の作用、窒素固定過程については最小限の記述にとどめることをお断りする。

2. 海洋における窒素収支と窒素同位体比の変動要因

2.1. 海洋の窒素循環

海洋に供給され、除去される窒素の量とその同位体比には、どのような特徴があるのだろうか。まず、海洋の窒素循環をおおまかに概観できるよう、海洋への窒素供給源と放出源の各フラックスとそれぞれの平均的な $\delta^{15}\text{N}$ 値をFig. 1にまとめた。

Fig. 1では、窒素固定と脱窒フラックスの推定値に幅をもたせてある。これは、生物学的プロセスである窒素固定と脱窒には、微生物が現場でもつ代謝活性の時空間的变化を全球的に見積もることの困難さがあるため、研究によってフラックスの見積もりに数倍の隔たりが生じているためである(Gruber and Sarmiento, 1997; Codispoti *et al.*, 2001)。しかし、いずれにしても、海洋窒素の収入フラックスにおいては、海洋に供給される窒素のおよそ半分以上が、窒素固定に由来すると見積もられ、この窒素固定によって約0‰近くの値をもつ大気窒素が海洋生態系に供給されていることが分かっている。一方、大気と河川フラックスは、それぞれ25 T gN/y ($T = 10^{12}$ g)(産業革命以前の推定値)と推定されており、これは窒素固定のおよそ1/4以下に相当する(Codispoti and Christensen, 1985; Duce *et al.*, 1991; Galloway *et al.*, 1995)。因に、化石燃料や農耕肥料由来の窒素を含めれば、それぞれのフラックスは産業革命以前の推定値の数倍になる(Cornell *et al.*, 1995)。大気経由で供給される窒素化合物の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、降水中の硝酸イオン・アンモニウムイオンが -4 ± 5 ‰で(Wada and Hattori, 1991)、有機態窒素が -4 ‰前後となっている(Cornell *et al.*, 1995)。それに対して、河川によって供給される硝酸・溶存態有機窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値はともに4‰前後となっている(Sweeney and Kaplan, 1980; Hedges *et al.*, 2000)。したがって、現在の海洋平均の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値(~ 5 ‰)を基準に考えると、窒素固定と大気・河川による窒素供給は、海洋の窒素同位体比を低くする方向に働いているというようにみることができる。

一方、海洋から除去される窒素は、海底堆積物への

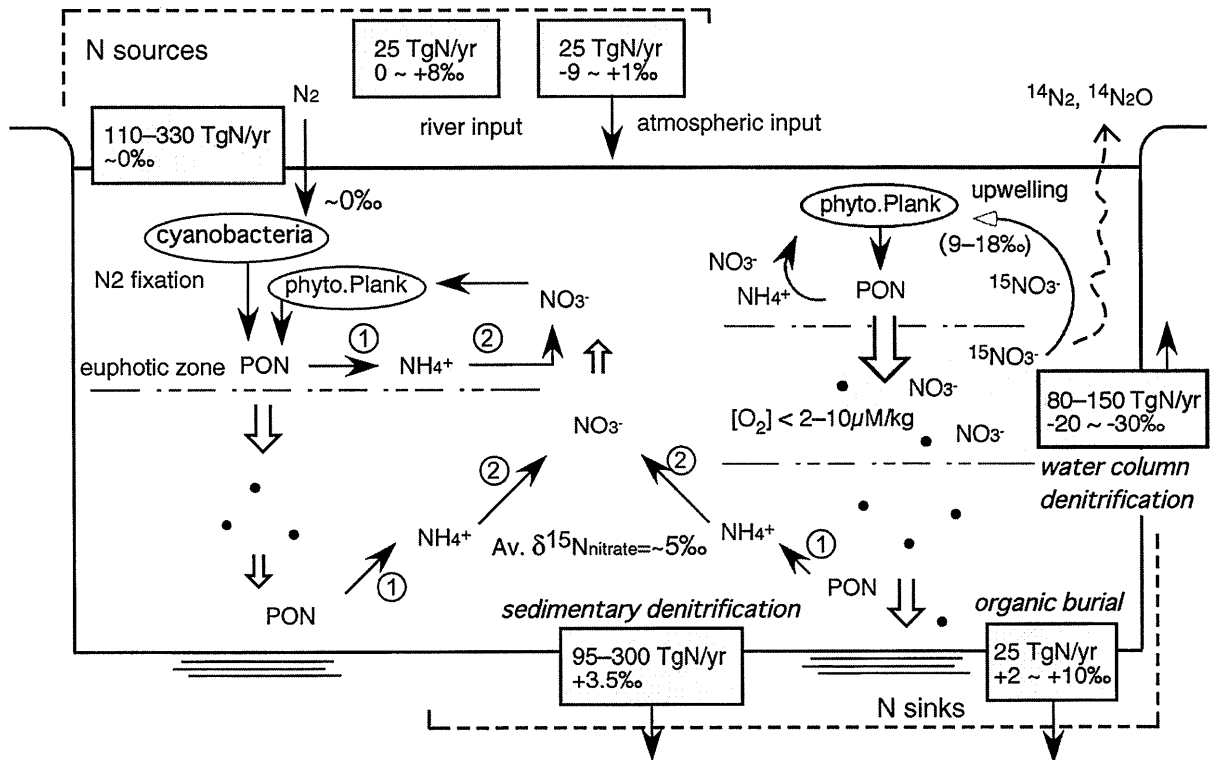


Fig. 1. Oceanic nitrogen cycle showing nitrogen input and output fluxes, together with their $\delta^{15}\text{N}$ values. Left and right cartoons present the flow paths of nitrogen fixed by N_2 fixer and removed by water column denitrification in the oxygen-depleted water, respectively. Pathways: 1, ammonium regeneration; 2, nitrification.

埋没が 25 T gN/y である ($\delta^{15}\text{N}$ 値はおおよそ 2~10 ‰)。それに対して、水柱と表層堆積物中の脱窒による窒素除去は、175 T gN/y (Gruber and Sarmiento, 1997) ~450 T gN/y (Codispoti *et al.*, 2001) と見積もられており、脱窒が窒素の主要な放出源として位置づけられている (Fig. 1)。興味深いのは、水柱と堆積物中で同じ脱窒プロセスが働いているにも関わらず、水柱の脱窒の方が同位体分別効果が大きく (-20~-30 ‰; つまり、海水中の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ を高める)、堆積物中では小さい点である (見かけ上の同位体分別係数は平均 1.5 ‰で、全海洋平均の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ と比べると約 3.5 ‰の窒素を放出することになる)(例えば、Brandes and Devol, 1997)。堆積物中の脱窒で、見かけの同位体分別が小さい原因としては、間隙水中でアンモニアを硝酸にする速度 ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$) や海底から堆積物中への硝酸の

拡散速度が、律速となり、堆積物全体としての脱窒に伴う見かけの窒素同位体分別が小さくなっていることが考えられている (Brandes and Devol, 1997)。いずれにしても、窒素支出の大半を占める脱窒フラックスは、窒素収入と異なり、海洋の窒素同位体比を高める方向に働いている。

このように、窒素固定と脱窒という二つの対称的なプロセスが、海洋窒素の供給と除去フラックスの大部分を占めていることから、この二つのプロセスが海洋の窒素収支の鍵を握っていると理解される。また、おおまかには、海洋平均の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値も、この二つのフラックスの同位体マスバランスによって、規定されていると理解される。したがって、地質年代においても、この二つのプロセスが海洋の窒素収支の鍵を握っていたとすると、海洋平均の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値の変遷を復元し、

2成分の混合モデルを使う事で、地質時代にわたる窒素収支の変動を推察することもできると予想される(例えば、Gruber, 2004)。

2.2. 堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ に影響を与える要因

堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の時系列変動を解釈する際、 $\delta^{15}\text{N}$ に影響を与えると考えられる要因を慎重に検討する必要がある。堆積物中の有機態窒素は、多くの場合、硝酸として植物プランクトンに固定されたものである。そのため、堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の時系列変動を解釈する際、海洋表層の硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値の変動が、最も重要な変動要因として挙げられる。一般に、硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、1) 生物学的な窒素固定、2) 還元環境下での脱窒、3) 植物プランクトンによる硝酸取り込み過程でおこる同位体分別によって、大きく変化する。さらに、堆積物中に保存されている有機物は、有光層から沈降し堆積するまで、少なくとも数か月以上の時間を要する。この時間スケールの中で、表層から沈降してきた粒子状有機物が被る $\delta^{15}\text{N}$ 値の同位体変化(分解・変質作用)も、堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ 値を大きく変える要因の一つとされている。そこで、以下の章では、これらのプロセスについて概説する。

2.2.1. 窒素固定と脱窒

海水中の窒素のうち生物に利用される窒素化合物には、硝酸イオン(NO_3^-)、亜硝酸イオン(NO_2^-)、アンモニア(NH_3 , NH_4^+)があり、これらは固定窒素(fixed nitrogen)と総称され、生物地球化学的な生産・分解のサイクルに組み込まれている。このうち硝酸は、固定窒素の95%以上を占め、海洋生物にとって最も重要な窒素源として表層で植物プランクトンに利用されている。しかし、中・低緯度海域の多くは、海洋表層の硝酸濃度が0に近く、これによってプランクトンの生産が低く抑えられている。このような貧栄養の海域では、強い3重結合によって通常の植物プランクトンには利用されない窒素(N_2)が、ニトロゲナーゼという酵素をもつ藍藻(シアノバクテリア)によって利用されることがある(窒素固定; N_2 fixation)(例えば、Dugdale *et al.*, 1961; Capone *et al.*, 1997; Mahaffey *et al.*, 2005)。窒素固

定によって海洋生態系に取り込まれた N_2 は、捕食・分解をうけアンモニウムイオン(NH_4^+)となり有光層以深で硝酸となって(硝化)、一部が再び有光層に供給され、他の植物プランクトンに利用される(Fig. 1)。窒素固定海域では、窒素固定由来の約0%の値をもつ窒素が、この生産・分解のサイクルを経由して、食物網に入るため、植物プランクトンや動物プランクトン、それらの死骸・排泄物は、非窒素固定海域のものとは比べ軽い $\delta^{15}\text{N}$ 値を特徴としている(例えば、Saino and Hattori, 1987)。Karl *et al.* (1997) は、このような $\delta^{15}\text{N}$ 値の特徴を利用して、ハワイ沖では、窒素固定由来の窒素が、最大で50%程度、新生産の維持に寄与していると算出している。

これまでの研究により、窒素固定を制御する要因がいくつか明らかになってきている(Karl *et al.*, 2002)。例えば、成層化と窒素固定の関係である。窒素固定海域のハワイ沖 Sta. ALOHA や大西洋における観測では、エルニーニョ南方振動や北大西洋振動に対応して海洋表層が成層化し、鉛直混合による表層への硝酸の供給が停滞し、表層が硝酸に枯渇した状態が持続した結果、窒素固定が強化した事が報告されている(Karl *et al.*, 2002; Bates and Hansell, 2004)。また、水温もニトロゲナーゼの活性に制約を与える因子の一つとして考えられており、熱帯・亜熱帯域の主要な窒素固定菌であるシアノバクテリア・トリコデスミウムは、20°C以上の水塊においてニトロゲナーゼの活性をもっている事が知られている(Carpenter, 1983)(ただし、南極のように水温0°Cの環境においても窒素固定菌が報告されている; Vincent, 2000)。また、培養実験からは、ニトロゲナーゼの活性に鉄が関与していることも報告され(例えば、Rueter, 1988; Raven, 1988)、野外においても1999年のサハラ砂漠から飛散する風成塵が卓越する時期に西フロリダ沖で溶存鉄濃度の増加とトリコデスミウム存在量の増加(100倍)が確認される(Lenes *et al.*, 2001)など、窒素固定と鉄濃度との関係が追認されている。Berman-Frank *et al.* (2001) は、このような窒素固定と鉄濃度の関係に注目し、海洋の75%の海域において窒素固定が鉄制限下にあると試算している。さらに、リンに関しても、窒素固定の重要な制限因子であることが指摘されている(例えば、Sanudo-Wilhelmy

et al., 2001)。これらのことを整理すると、成層化・水温・鉄濃度・リン濃度などが、窒素固定の時空間的なフラックスを制御しうる要因であるといえる。

したがって、氷期-間氷期の気候変動期に、高水温域・成層域・風成塵分布域の拡大縮小、海洋のN/P(窒素/リン)比の変化などが起こっていたとすると、結果として、シアノバクテリアによる窒素固定フラックスも大きく変化していた可能性がある(Broecker and Henderson, 1998)。そこで、このような気候変動に対する窒素固定の応答を調べる目的で、窒素固定海域における過去の $\delta^{15}\text{N}$ 変動を復元し、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の減少時期から窒素固定の強化時期を特定しようとする研究が行われている(3.2章)(例えば, Haug et al., 1998; Sachs and Repeta, 1999; Kienast, 2000; Horikawa et al., 2006)。

一方、海洋の固定窒素を大気に放出する脱窒は、1) 溶存酸素濃度、2) 有機物フラックス、3) 硝酸濃度が制御要因となっており、これらの変動が、脱窒フラックスと見かけ上の同位体分別に関与している。現在、大規模な脱窒は、貧酸素環境となる大陸縁辺域の表層堆積物中(sedimentary denitrification; 例えば、ベーリング海)と貧酸素水塊(溶存酸素濃度 $2\text{--}10\ \mu\text{mol/kg}$ 以下)をもつ3つの海域の中層(water column denitrification)で発生している(例えば, Cline and Kaplan, 1975; Naqvi et al., 1982; Brandes et al., 1998)。水柱で脱窒が起こっているアラビア海・メキシコ沖周辺・ペルー沖周辺は、世界的な湧昇域でもある。これらの海域では、湧昇によって生物生産が活発になり、有機物の分解のために垂表層の溶存酸素が消費され、水深 $100\text{ m}\sim 500\text{ m}$ を中心に貧酸素水塊が発達している。この貧酸素水塊中では、従属栄養細菌によって、有機物の分解に硝酸が、電子受容体として利用されている(脱窒)(Codispoti et al., 2001)(eq. 1)。結果的に、貧酸素水塊中の硝酸のおよそ $1/3$ 弱が脱窒(還元)され、副産物として N_2 と N_2O が生成され、海洋から大気に放出されている(Fig. 1)。

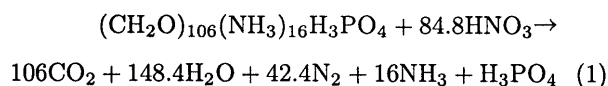


Fig. 2に脱窒水塊の一例として、メキシコ沖の溶存酸素濃度($[\text{O}_2]$)、硝酸濃度、硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 、硝酸欠損

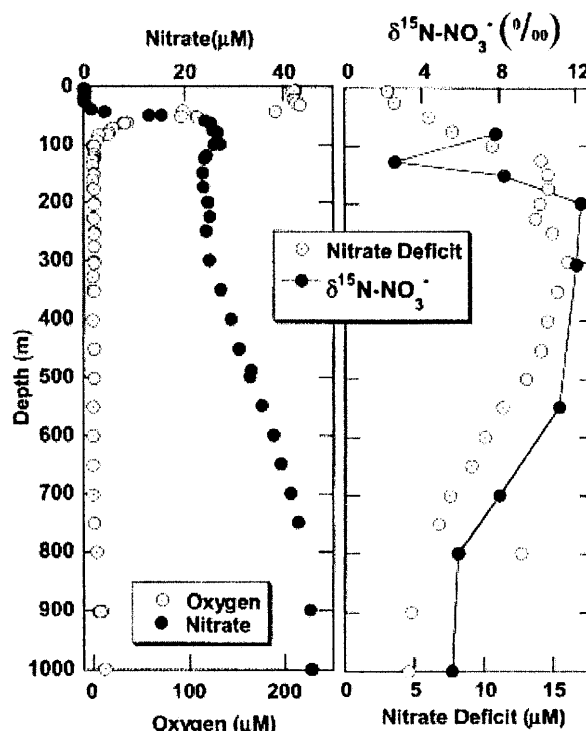


Fig. 2. Water column profiles of dissolved oxygen, nitrate, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, and nitrate deficit off Mexico (Sutka et al., 2004). Nitrate deficits are the difference between the expected nitrate concentration and the observed concentration of nitrate plus nitrite, showing the amount of nitrate loss due to denitrification. In this case, expected nitrate concentration was based on a N/P ratio of 13.8 for the preformed nutrients as determined from the data below 900 m.

量(Nitrate deficit; 定義は Fig. 2 の説明文を参照)の鉛直分布を示した(Sutka et al., 2004)。これらの鉛直分布において脱窒水塊を特徴づけるのは、水深 $100\text{ m}\sim 800\text{ m}$ を中心に貧酸素水塊($< 10\ \mu\text{M O}_2$)が形成されている点と、その水塊において硝酸欠損量の増加が認められる点である。さらに、このような貧酸素水塊中では、脱窒によって、同位体的に軽い ^{14}N で構成される硝酸が選択的に還元されるため、Fig. 2で見られるように、貧酸素水塊中の硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値(12 ‰ , 水深 200 m)が深層のそれと比べ高い値を示す。脱窒によって重くなった硝酸の一部は、鉛直混合によって表

層に供給され、これを植物プランクトンが同化に利用する。そのため、脱窒域や脱窒水塊の影響を被る海域では、硝酸やプランクトン・沈降粒子・表層堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ が、他海域と比べ相対的に重い値を記録することとなる(例えば, Saino and Hattori, 1987; Ganeshram *et al.*, 1995)。

2.2.2. 同化作用

植物プランクトンによる硝酸(ならびにアンモニア)の取り込み(同化的還元)は、脱窒と同様に、 ^{14}N を選択的に利用する同位体分別効果をもつ(およそ 4–9 ‰)(例えば, Wada and Hattori, 1978; Needoba *et al.*, 2004)。一般に、海洋表層に硝酸が豊富であれば、プランクトンは選択的に軽い ^{14}N を利用し、基質よりも同位体的に軽い有機物を作る。この際、同化に利用されなかった海洋表層の硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、増加する。一方、表層に供給された硝酸のすべてが、同化に利用されるような場合は、プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ 値は基質と同程度の値になる(レイリー蒸留モデル; 詳細は酒井・松久, 1996を参照のこと)。そのため、窒素固定や脱窒の影響のない海域で、海洋表層の硝酸や懸濁粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値が、空間的あるいは季節的に変化するのは、植物プランクトンの同化作用による場合が多い。

同化作用によって、海洋表層の硝酸濃度と硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値が大きく変化する様子は、南大洋や赤道湧昇域において最も明瞭にみてとることができる。Fig. 3 a–c に南大洋における表層水塊の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値と硝酸濃度の南北断面を示した(Sigman *et al.*, 1999a)。南大洋の高緯度域は、生産の活発な夏期でさえ、鉄制限により硝酸の利用効率が 20%程度までしか達しないため、使われずに残った硝酸は低緯度方向に移流する。この際、植物プランクトンは、ある同位体分別効果を持って ^{14}N を選択的に取り込み、基質である表層の硝酸濃度を低緯度方向に徐々に減少させ、逆に硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値を増加させる。その結果、下流域の表層水塊は、上流の高緯度域と比べ高い硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値と低い硝酸濃度となり、それぞれを縦軸・横軸にとれば、両者の空間的な変化は Fig. 3d で示されるような系統的な傾向となる。Fig. 3d で見られるように、硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値と硝酸濃度の線形関係か

ら、海洋表層の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値の空間分布は、表層に供給される硝酸量や表層での硝酸の利用効率、硝酸の取り込みの際の同位体分別効果(回帰曲線の傾き)によって規定されていることが推察される。

一方、海洋表層の懸濁態粒子状有機物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の場合は、硝酸を同化する際の同位体分別効果だけでなく、再生産されたアンモニアの取り込みや分解・捕食に伴う同位体分別効果、懸濁粒子としての滞留時間などが、変動要因となり、海洋表層の硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値の変動よりも複雑である。例えば、成層が発達する貧栄養の低緯度域では、亜表層から海洋表層への硝酸供給効率が低いと、表層の窒素要求の一部が、海洋表層で再生産されたアンモニアや窒素固定によってまかなわれることがある。特に、硝酸躍層深度の深い貧栄養海域では、再生産されるアンモニアの比較的低い $\delta^{15}\text{N}$ 値が、懸濁態有機窒素の同位体比に反映されることが報告されている(Mino *et al.*, 2002)(Fig. 4)。したがって、このような物理的な水塊構造も堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ に影響を及ぼすことがある。

2.2.3. 分解・変質作用

一般に、海洋表層の懸濁態粒子状有機窒素(PON)は、植物プランクトン、微小動物プランクトン、バクテリア、プランクトンの遺骸や糞粒などから構成される。海洋表層で生産されるPONの多くは、有光層でバクテリアによって酸化分解され、溶存態無機・有機窒素化し、再び植物プランクトンに利用される。Fig. 5に、懸濁態PONの濃度とその $\delta^{15}\text{N}$ 値を示す。図から、有機物の酸化分解によって、懸濁態PONの濃度が深度方向に減少し、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が増加しているのが見て取れる。このような現象は、酸化分解の際に、選択的に軽い $^{14}\text{NH}_4^+$ が基質から除去された結果として解釈され、海域によらず見られる普遍的な現象として考えられている(Saino and Hattori, 1980b; Saino and Hattori, 1987)(Fig. 5)。しかし、以下に述べるように、有光層から除去された沈降粒子の場合、沈降過程での有機物の分解が「選択的に軽い ^{14}N の除去」では説明できない挙動を示すことがある。一般に、沈降粒子は、50–100 m d^{-1} 程度の沈降速度をもち(例えば, Deuser and Ross, 1980; Voss

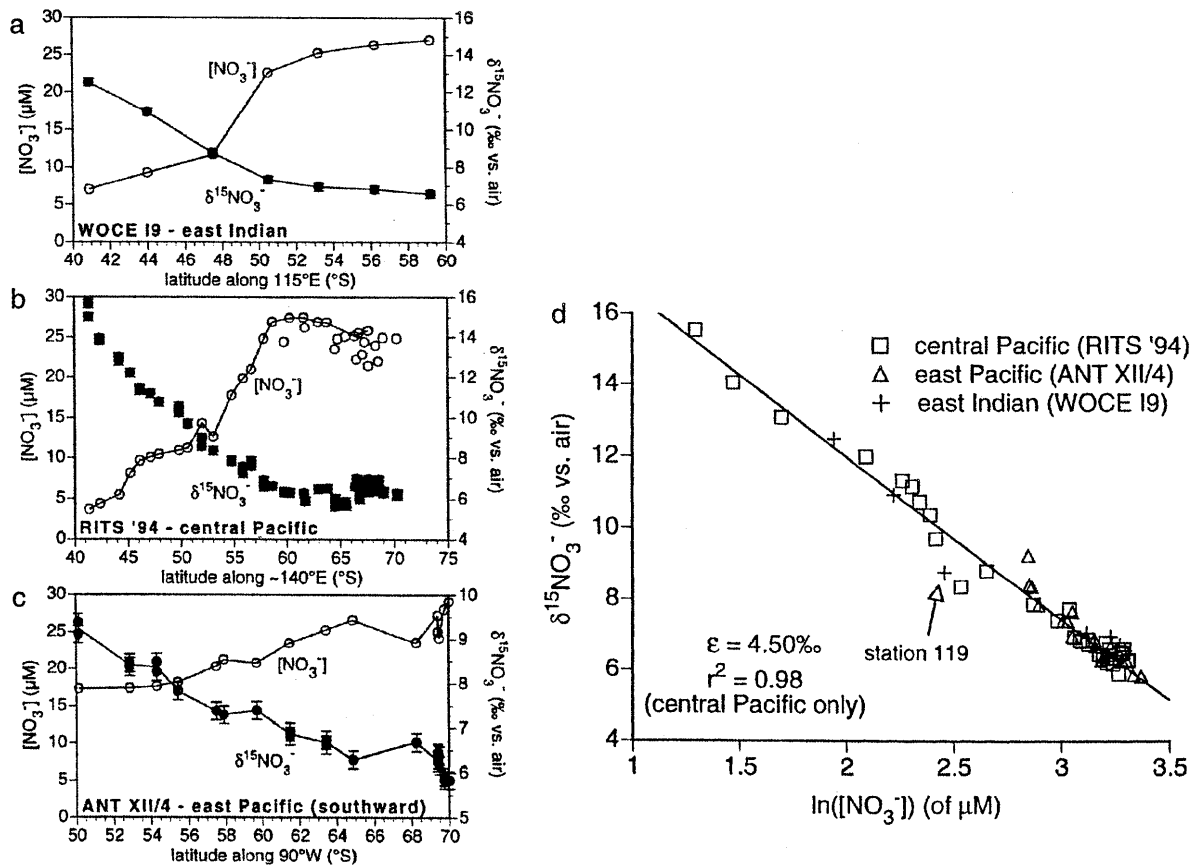


Fig. 3. The latitudinal changes in $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $[\text{NO}_3^-]$ across the Southern Ocean frontal zone system (3a-c). Fig. 3d is a scatter plot of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\ln([\text{NO}_3^-])$ (data from Fig. 3a-c). Isotopic fractionation in the Southern Ocean can be estimated to be 4.5‰ (Sigman *et al.*, 1999a).

et al., 1996), 有光層から除去されたのち、30–60日後には水深3,000 mの深海底に達する。このような時間的スケールにおいて、沈降粒子は沈降・堆積過程でどのような分解を被り、結果的に同位体値がどのように変化しているのかを、次に見てみる。

まず、懸濁態の粒子と沈降粒子は、質的にも $\delta^{15}\text{N}$ 値的にも異なっている事に注意を払う必要がある。前者は、植物プランクトン、微小動物プランクトン、バクテリア、プランクトンの遺骸や糞粒などから構成されるのに対して、後者は主に大型植物プランクトンや動物プランクトンの遺骸・排泄物などから構成される (Bishop *et al.*, 1977)。そのため、有光層以深のセジメントト

ラップで捕集される沈降粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、海洋表層の懸濁態粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値よりも数%高くなる傾向がある (例えば, Saino and Hattori, 1987; Altabet, 2001)。これは、食物網の栄養段階に応じ ^{15}N が濃縮していく効果によって、高次の動物プランクトンやそれらが排泄する糞粒、その分解物などで構成される沈降粒子が、基質となる懸濁態粒子 (や溶存態有機窒素) の $\delta^{15}\text{N}$ 値よりも高くなるためである (例えば, Minagawa and Wada, 1984; Checkley and Entzeroth, 1985)。

次に、沈降過程における粒子状有機物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化について見てみる。Fig. 6に、カリアコ海の水深275 mと1,250 mに設置されたセジメントトラップで

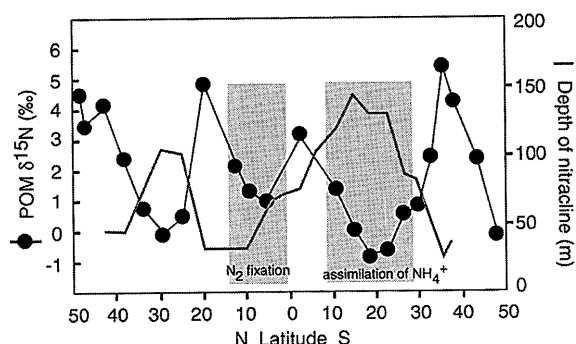


Fig. 4. Latitudinal distributions of suspended POM $\delta^{15}\text{N}$ and the depth of nitracline (m). Significant numbers of *Tricodesmium* were observed at 15°N – 0°N . Modified from Mino *et al.* (2002).

捕集された沈降粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値の時系列変動 (97年から2000年) を示した (Thunell *et al.*, 2004)。注目すべき点は二点あり、一つは、2つの時系列変動に深度差に依存するタイムラグがあるものの、冬季の湧昇時期に有機物の $\delta^{15}\text{N}$ 値が低くなるシグナル (生産も高い) が海底面直上の深層トラップにおいても記録されている点である。つまり、海洋表層で記録された $\delta^{15}\text{N}$ の情報が、深層にも伝わっている事を意味している。二つ目は、深層のトラップで捕集された沈降粒子の方が、より浅い水深 275 m で採取された粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値よりも年荷重平均で $0.7\text{‰}/1,000\text{ m}$ 程度軽い点である。深層の沈降粒子ほど $\delta^{15}\text{N}$ 値が軽くなる傾向は、カリアコ海のほかにも、北大西洋 (Altabet *et al.*, 1991) や北西太平洋 (Saino and Hattori, 1987), 貧酸素環境であるペルー縁辺域 (Libes and Deuser, 1988), 黒海 (Fry *et al.*, 1991), バルト海 (Voss *et al.*, 1997) などでも報告されている。そのため、このような傾向は、海域によらず普遍的な現象である可能性が高い (ただし、沈降過程で、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が大きく変化しない海域もある)。

このような傾向は、懸濁態 PON の $\delta^{15}\text{N}$ 値が鉛直下方に増加するという傾向と逆の傾向を示しているが、沈降粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値の鉛直変化はどのようなメカニズムで説明されるのであろうか? 沈降粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値が、鉛直下方に減少することを確認した Altabet *et al.* (1991)

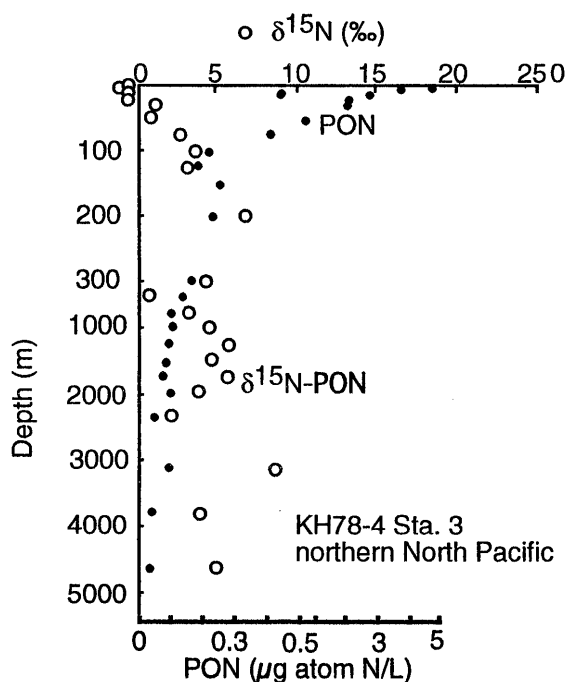


Fig. 5. Vertical profiles of particulate organic nitrogen (PON) and its $\delta^{15}\text{N}$ value. The data is taken from Sta. 3 (KH78-4 cruise) in the northern North Pacific. Figure from Saino and Hattori (1987).

は、その原因として、沈降している粒子上でバクテリアが増殖し、バクテリアが周囲の海水から同位体的に軽い硝酸を取り込んでバクテリアを含む沈降粒子全体の $\delta^{15}\text{N}$ を低下させたという可能性を考えている。一方、Nakatsuka *et al.* (1997) は、北西太平洋のセジメントトラップで捕集した沈降粒子の解析から、沈降粒子の同位体比が鉛直下方に減少する ($\delta^{15}\text{N}$ では 0.5 – $1.0\text{‰}/1,000\text{ m}$) 傾向を同位体的に重い $\delta^{15}\text{N}$ をもつアミノ酸の選択的分解の結果と考えている。さらに、彼らは、表層堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値との比較も行い、海底面に達した有機物は易分解性のアミノ酸等の選択的分解が終了しているため、堆積過程では同位体的に軽い ^{14}N の有機物の選択的分解がおこり、同位体値が増加していると解釈している。また、Nakanishi and Minagawa (2003) らがコンパイルした沈降粒子と表層堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の差は、中層の沈降粒子–表層堆積物よりも深層の沈降粒子–表層堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の差の方が、大きいことを

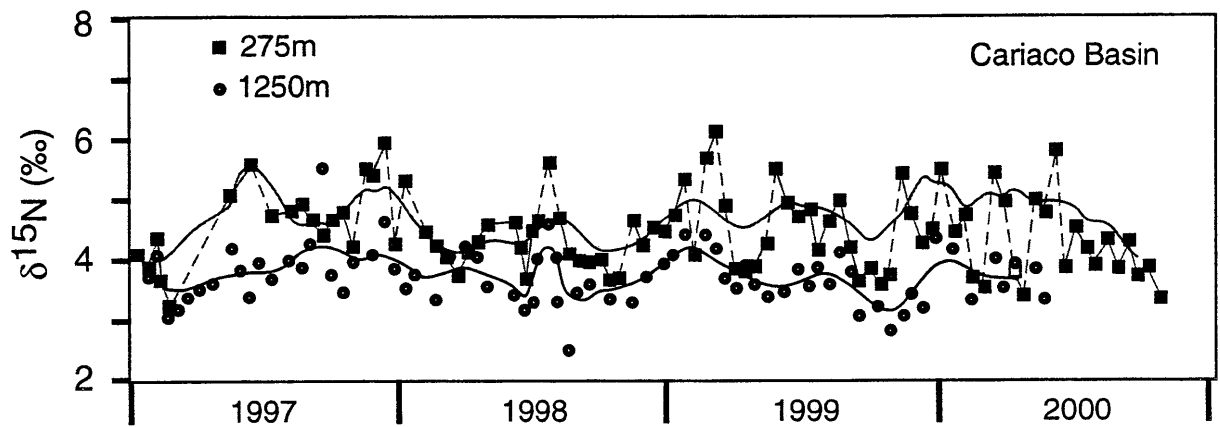


Fig. 6. Seasonal variations in the $\delta^{15}\text{N}$ of sediment trap samples collected at 275 m and 1,250 m at the Cariaco Basin (Thunell *et al.*, 2004).

ほぼ普遍的な傾向として描き出している (Fig. 7)。つまり、Fig. 8 に示したように沈降する粒子状有機物の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、一端、鉛直下方向に減少し、海底面では初期続成作用によって、増加に転じている (Fig. 8)。

沈降粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値が鉛直下方に減少する原因として、上に挙げた 2 つのプロセスのうちどちらがより重大な因子であるのか、現時点では即断できないが、今後、沈降粒子中のバクテリア由来脂質の鉛直変動やアミノ酸の $\delta^{15}\text{N}$ 値の鉛直変動などを検証し、2 つのプロセスについて評価する必要があるだろう。また、少し話が逸れるが、懸濁態 PON の $\delta^{15}\text{N}$ 値が鉛直下方に増加するという現象 (Fig. 5) (Saino and Hattori, 1987) は、Nakatsuka *et al.* (1997) が指摘した分解メカニズムで説明できるのかもしれない。つまり、深層の懸濁粒子ほど $\delta^{15}\text{N}$ 値が高いのは、深層の懸濁粒子ほど表層で生成されてからの滞留時間が長いため、既に易分解性のアミノ酸等の選択的分解が終了し、同位体的に軽い有機物の選択的分解が進行している事を反映しているのかもしれない。

以上のように、有機物の沈降・堆積過程において、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が大きく変化していることを考慮すると、「堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ を古海洋解析の指標として利用できるのか？」という疑問がわく。これに対する答えとしては、現時点

では、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の分解・変質作用の影響が小さい海域や、堆積環境が大きく変化していない海域においては (つまり、分解・変質作用による同位体変化が常に一定という仮定がたえられる海域)、堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ 古海洋解析における有用な指標として利用できると言えるだろう。

例えば、表層に供給された硝酸が、年ベースでほぼ完全に利用され、しかも有機物の保存効率の高い海域 (堆積速度が速い、有機物フラックスが高い、底層の酸素濃度が低い海域) では、有機物の沈降・堆積過程での $\delta^{15}\text{N}$ 値の変動幅が小さくなる傾向があり、結果的に、表層で記録した $\delta^{15}\text{N}$ 値が堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値にほぼ反映されている (Fig. 9)。このような特徴を持った海域では、堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ は古海洋代理指標 (プロキシ) としての信頼性が高く、堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の時系列変化から、過去の表層水塊の窒素履歴の時代変化を定量的に議論できる (Figs. 10, 11, 12)。

一方、堆積速度が遅く (数 cm 以下/1,000 年)、有機物フラックスが低い外洋域の堆積物コアの場合は、堆積過程の初期続成作用の影響が最も大きくなり、表層堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値は沈降粒子の $\delta^{15}\text{N}$ 値に対して 3–6 % 程度大きい値を示す (Fig. 7) (例え、Altabet and Francois, 1994)。多くの海域で氷期-間氷期に見られる $\delta^{15}\text{N}$ 値の振幅は、1–3 % 程度であるため、続成によるオフセット

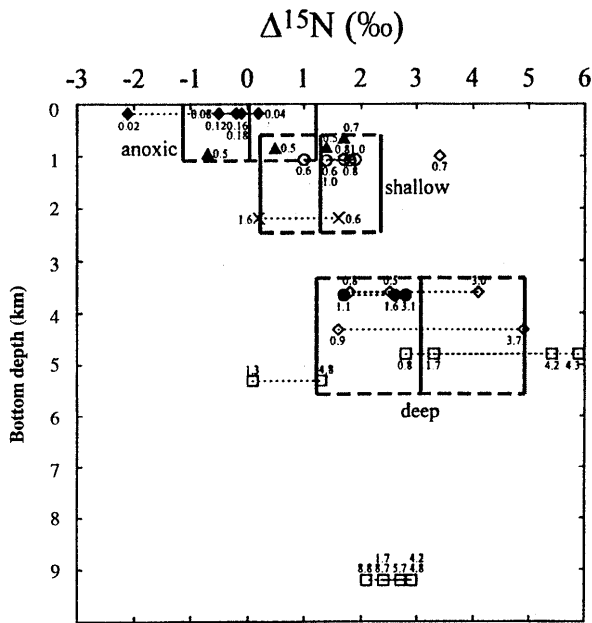


Fig. 7. $\delta^{15}\text{N}$ differences between sinking POM and the surface sediments. The horizontal variation with same marks in the figure shows the variation of $\delta^{15}\text{N}$ differences due to different collection depth of sinking POM. See details Nakanishi and Minagawa (2003).

値が数‰の範囲で時代とともに変化する可能性を考えると、堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ の時系列変動が必ずしも表層で記録した $\delta^{15}\text{N}$ 値の時間変化を反映していると言えなくなる。そのため、堆積過程での続成の影響が大きい海域では(例えば、南大洋や中部赤道太平洋)、堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ の解析が慎重に行われる場合が多く、最近では、このようなジレンマを解消するために、ケイ藻殻内部の有機膜 $\delta^{15}\text{N}$ が代替指標として利用されはじめている(例えば、Shemesh *et al.*, 1993; Robinson *et al.*, 2005)。

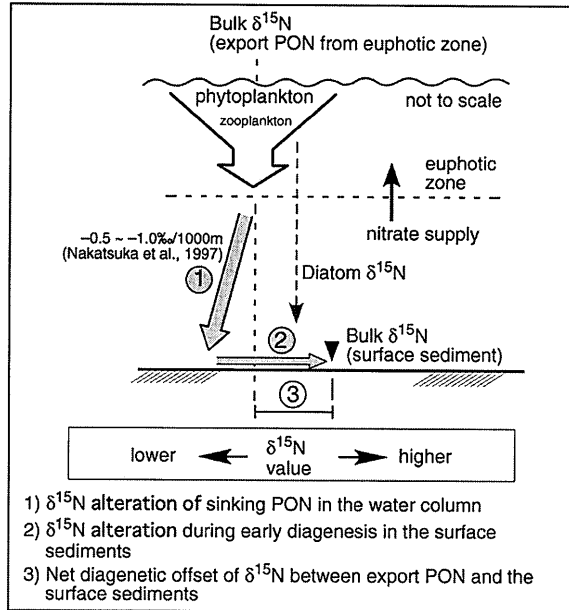


Fig. 8. Schematic illustration of $\delta^{15}\text{N}$ transformation. Bulk $\delta^{15}\text{N}$ (export) is the integrated isotopic composition of all nitrogen exported from the euphotic zone. Nitrate is supplied from the subsurface to the euphotic zone. Where the surface nitrate is completely utilized by phytoplankton throughout the year, bulk $\delta^{15}\text{N}$ (export) almost corresponds to the $\delta^{15}\text{N}$ value of nitrate supplied from the subsurface. $\delta^{15}\text{N}$ of sinking PON decreases with depth, and then $\delta^{15}\text{N}$ increases in the sediments (See text in details). Note that diatom-bound $\delta^{15}\text{N}$ is interpreted to be not changed during sinking and burial.

3. 窒素同位体比を用いた古気候・古海洋変動の研究例

3.1. 脱窒海域の窒素同位体比記録

脱窒は大きな同位体分別効果をもつため、脱窒の規模が大きく変動することによって、周囲の海水の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値が大きく変化し、その痕跡が堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ にも記録される。三大脱窒海域である、アラビア海、東熱帯北太平洋、東熱帯南太平洋は、分解・変質作用による $\delta^{15}\text{N}$ 値の変動が小さい大陸縁辺域や湧昇域であり、

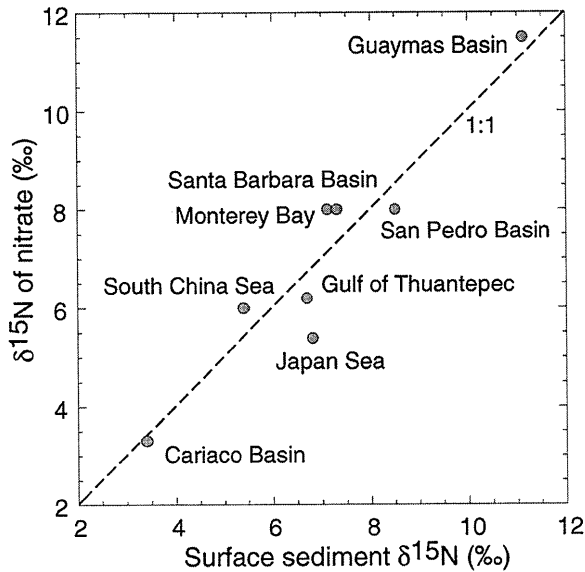


Fig. 9. Comparison of the thermocline $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ with the surface sediment $\delta^{15}\text{N}$ values. In these regions, nitrate in the surface water, which is supplied from the subsurface, is completely utilized by phytoplankton throughout the year. Data from Liu (1979), Altabet *et al.* (1999a), Ohashi (1999), Pride *et al.* (1999), Emmer and Thunell (2000), Kienast (2000), Wong *et al.* (2002), Nakanisi and Minagawa (2003), Thunell *et al.* (2004), Thunell and Kepple (2004).

これらの海域で報告されている堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ の時系列変動は、亜表層における脱窒変動の時代変化を表していると解釈されている。以下に、上記の三大脱窒海域における堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ の変動の特徴とその変動要因について、これまでの既存研究をもとに整理する。

3.1.1. インド洋アラビア海

Altabet らは、アラビア海中央部とオマーン沖で採取した計 7 本の海底堆積物を対象とし、最長で過去 100 万年間の $\delta^{15}\text{N}$ 変動を報告している (Altabet *et al.*, 1995; 1999b; 2002)。これらの研究は、アラビア海の $\delta^{15}\text{N}$ 値が、間氷期に高い値を示し氷期に 4 ‰程度軽くなり、この傾向が少なくとも過去 100 万年間の氷期-間氷期サイ

クルにおいて繰り返し見られる事を明らかにしている。また、彼らは $\delta^{15}\text{N}$ 変動に 23, 41, 100 ky の周期性を認め、 $\delta^{15}\text{N}$ の変動 (脱窒変動) がミランコビッチ周期の気候変動と連動していることを主張した (Altabet *et al.*, 1999b)。また、堆積速度の速い過去 6 万年間の堆積物試料についても 1 cm 間隔で $\delta^{15}\text{N}$ の分析を行い、グリーンランド氷床コアで認められるダンスガード・オシュガー (D/O) サイクルに対応する $\delta^{15}\text{N}$ 変動 (脱窒変動) を明らかにしている (Altabet *et al.*, 2002) (Fig. 10)。

彼らは、これらの一連の研究において、アラビア海すべてのコアで温暖期 (間氷期・亜氷期) に $\delta^{15}\text{N}$ 値が増加し、寒冷期 (氷期・亜氷期) に低下することを明瞭に認め、 $\delta^{15}\text{N}$ 変動 (脱窒変動) を以下のように説明している。アラビア海では温暖期に生物生産が増加していることから、アラビア海で夏モンスーン (南西から北東への風) が強まり、湧昇の強化が生物生産と亜表層に沈降する有機物量を増加させ、有機物分解のために亜表層の $[\text{O}_2]$ が減少し、脱窒が活発化 ($\delta^{15}\text{N}$ が増加) したと主張した。つまり、モンスーン変動によって引き起こされる生産の変動が、亜表層での脱窒を制御していたというシナリオを提唱している。この説は、最近報告されたオマーンの南方に位置するソマリア海盆の $\delta^{15}\text{N}$ と生産変動によっても支持されている (Ivanochko *et al.*, 2005)。そのため、モンスーンシステムが、アラビア海における脱窒変動のトリガーである、と考えられている。

3.1.2. 東熱帯北太平洋 (メキシコ・カリフォルニア・ガテマラ沖)

東熱帯北太平洋のメキシコ・カリフォルニア・ガテマラ沖もアラビア海と同様、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は間氷期に高く氷期に低い傾向を示し、氷期-間氷期で 2-3 ‰の幅で変動する。オパールや全有機炭素から推定される生物生産の変動もアラビア海と同様、間氷期に高く、氷期に低い傾向を示す (Ganeshram *et al.*, 2000)。そのため、この海域における $\delta^{15}\text{N}$ 変動 (脱窒変動) もアラビア海と同様に、生産変動によって引き起こされる酸素極小層の拡大・縮小が関係していると考えられていた (Ganeshram *et al.*, 1995)。しかし、Kienast *et al.* (2002) は、カリ

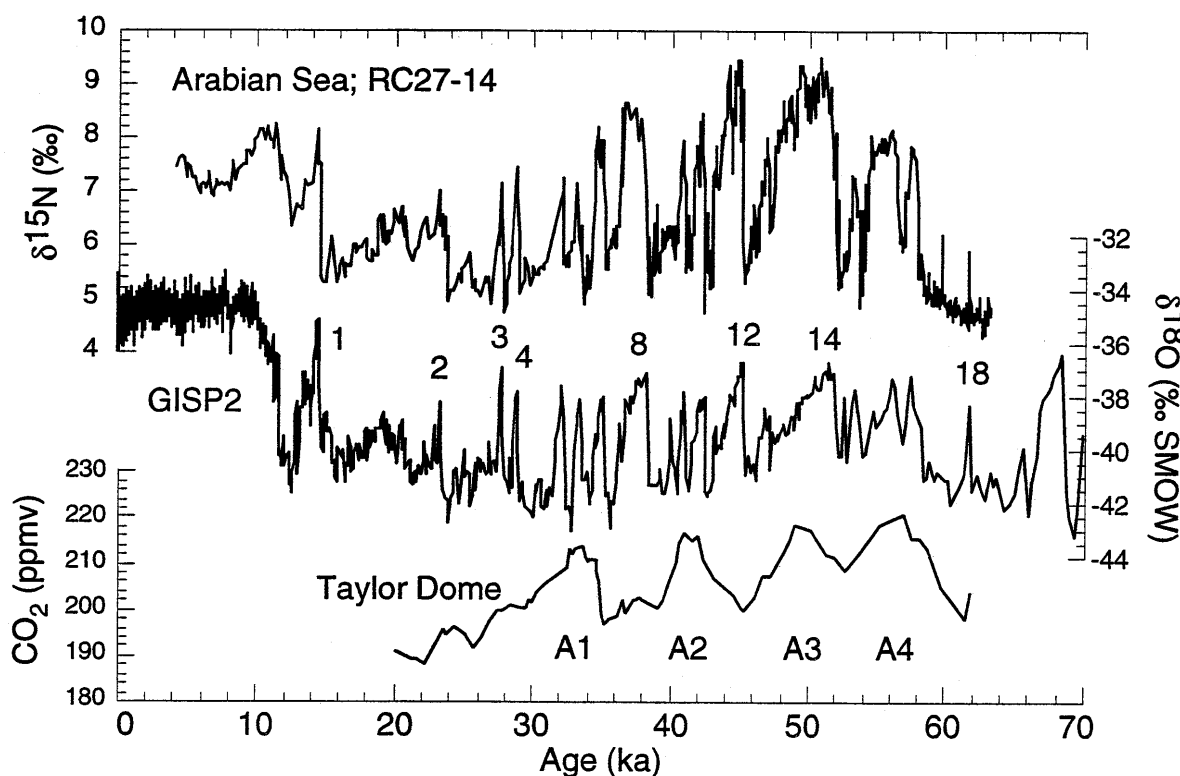


Fig. 10. Time series of sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ record from core RC27-14 in the Arabian Sea along with the GISP2 $\delta^{18}\text{O}$ record and the Taylor Dome CO_2 record. Numbers indicate Greenland Interstadial Stages. During the interstadial periods, water column denitrification is enhanced, resulting in higher $\delta^{15}\text{N}$ values (Altabet *et al.*, 2002).

フォルニア沖の過去6万年間の堆積物において $\delta^{15}\text{N}$ と生物生産の変動を比較し、生物生産が増加する数千年前に、脱窒が開始($\delta^{15}\text{N}$ の増加)していることを見いだした。この結果から、彼女らは、生産の変動とは独立に中層水の $[\text{O}_2]$ 変動があり、この中層水の $[\text{O}_2]$ 変動が脱窒強度を制御していたのではないかと推察した。そのため、東熱帯北太平洋の中層水の供給源となっている南北高緯度に由来する中層水(北太平洋中層水と南大洋起源の南極モード水と南極中層水)が、メキシコ・カリフォルニア・ガテマラ沖における脱窒変動・貧酸素環境の鍵要因になっていると考えられている(Hendy *et al.*, 2004; Hendy and Pedersen, 2006)。

最近、カリフォルニア沖で過去180万年間の $\delta^{15}\text{N}$ と生産の変動を報告したLiu *et al.* (2005)も氷期-間氷期の10万年周期バンドにおいて、 $\delta^{15}\text{N}$ 変動が全球の大陸氷床量を示す底生有孔虫殻の $\delta^{18}\text{O}$ よりも 4 ± 3 ky

先行し、生物生産は $\delta^{18}\text{O}$ よりも12 ky遅れる事を見いだしている(Fig. 11)。彼らも $\delta^{15}\text{N}$ 変動と生産変動の間に有意なタイムラグがあることを見だし、更新世を通して見られる東熱帯北太平洋の脱窒変動に、中層水 $[\text{O}_2]$ の変化が関与していると結論づけている。これらのことを総合すると、東熱帯北太平洋の脱窒変動は、アラビア海と同様に氷期に減少しているものの、アラビア海で考えられている脱窒変動のメカニズムとは異なり、この海域に達する中層水の $[\text{O}_2]$ 変動が脱窒変動の鍵を握っているようである。

3.1.3. 東熱帯南太平洋(ペルー・チリ沖)

ペルー・チリ沖は、唯一南半球の脱窒海域であるが、アラビア海や東熱帯北太平洋と同様に、氷期に $\delta^{15}\text{N}$ が減少しており、氷期に脱窒が衰退していたと解釈されて

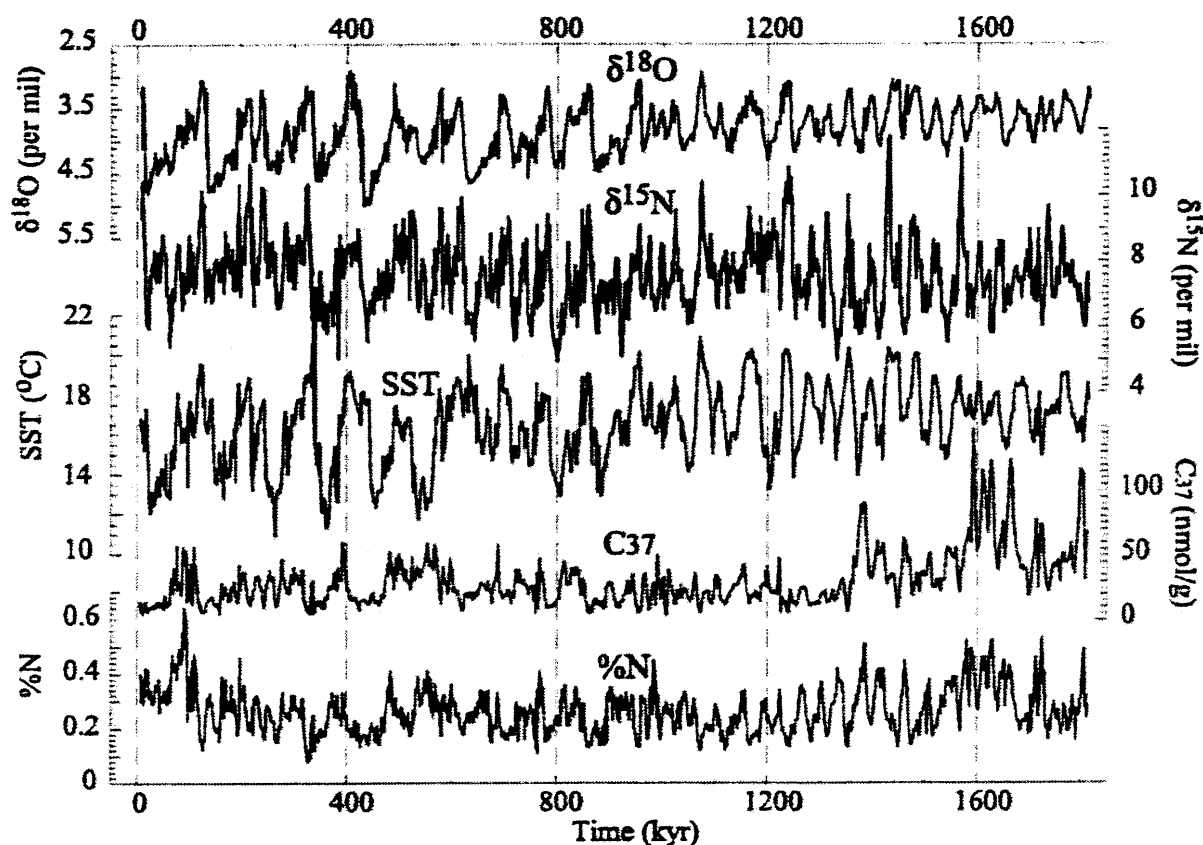


Fig. 11. Benthic foraminifera $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, alkenone-derived SST, alkenone content (C_{37}), and $\%N$ records for the past 1.8 Ma from ODP Site 1012 on the California margin. Figure from Liu *et al.* (2005).

いる (Ganeshram *et al.*, 2000; Higginson and Altabet, 2004)。しかし、融氷期にみられる脱窒開始のタイミングに関しては、北半球の脱窒変動に見られない特徴がある。Fig. 12 にチリ沖の脱窒変動を示した (De Pol-Holz *et al.*, 2006)。ペルー沖・チリ沖ともに脱窒は 17 ka 前後に急激に活発化し、1,000–2,000 年の間に $\delta^{15}\text{N}$ 値がおよそ 5–6 ‰ 増加している (Higginson and Altabet, 2004; De Pol-Holz *et al.*, 2006)。北半球はこの時期、ハイネリッヒイベント 1 (H1) の亜氷期に対応しており、アラビア海では脱窒はまだ開始していない (Fig. 12)。しかし、東熱帯北太平洋のテュワンテペック湾においては、17 ka 前後に脱窒が開始している (Hendy and Pedersen, 2006)。テュワンテペック湾は、東熱帯北太平洋の南端に位置しており、ペルー・チリ沖と同様に、南大洋起源の中層水の影響を受ける海域である。ペルー・チリ

沖～テュワンテペック湾にかけて脱窒が急激に開始する 17 ka 前後は、時期的には南極付近の気温の増加時期にあたる (Fig. 12)。そのため、南半球高緯度の大気・海洋循環の変動 (温暖化) に関連した南大洋起源の中層水の変動 (ベンチレーションや $[\text{O}_2]$ の変化) が東熱帯南太平洋における脱窒変動の主要因である可能性が高い (例えば、Hendy and Pedersen, 2006)。

3.2. 窒素固定海域の窒素同位体比記録

窒素固定は、およそ 0 ‰ の値をもつ窒素を海洋に負荷する。そのため、表層のプランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ 値や有光層から沈降する粒子状有機物の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、非窒素固定海域のそれよりも軽い値を特徴とする (Karl *et al.*, 1997; Montoya *et al.*, 2002)。しかし、外洋域の窒素固定海域の多くは、堆積速度が遅く有機物フラックス

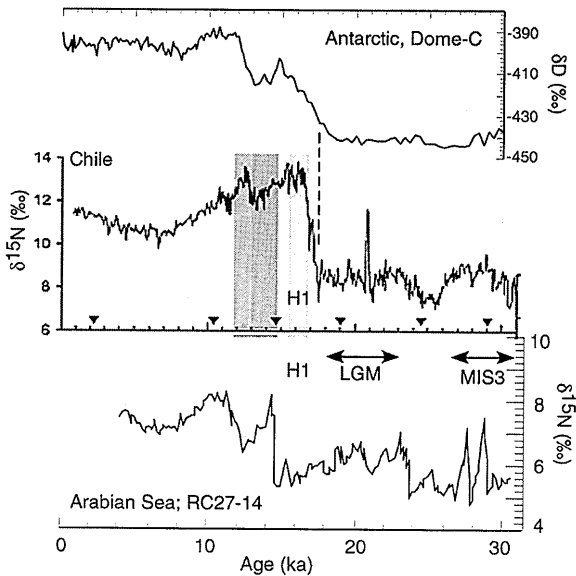


Fig. 12. Comparison of water column denitrification records ($\delta^{15}\text{N}$) in the Chilean margin, the Arabian Sea, and δD in the Antarctic. Around 17 ka, water column denitrification in the Chilean margin begins to enhance, and the timing is in phase with the warming in the Antarctic (De Pol-Holz *et al.*, 2006). During the H1 event, water column denitrification in the Chilean margin already occurs, but those of the Arabian Sea do not occur.

も低い場合、有機物は分解・変質の影響を強く被り、堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ の時系列変動から窒素固定の時代変化を読み取るのが困難とされている。そのため、過去の窒素固定の変遷を記録する外洋域の $\delta^{15}\text{N}$ 変動は、現在までほとんど明らかになっていないのが現状である。

現時点で唯一、外洋域の窒素固定の変遷を表すと考えられている亜熱帯大西洋サルガッソー海の $\delta^{15}\text{N}$ 変動を Fig. 13 に示す (Altabet, 2005)。サルガッソー海以外にも、窒素固定海域として位置づけられる西赤道太平洋縁辺域やカリヤコ海・地中海などの半閉鎖海域で窒素固定に起因すると思われる $\delta^{15}\text{N}$ 変動が報告されているが (Haug *et al.*, 1998; Sachs and Repeta, 1999; Horikawa *et al.*, 2006)、これらはモンスーンの影響や半閉鎖海域におけるローカルな窒素固定変動である可

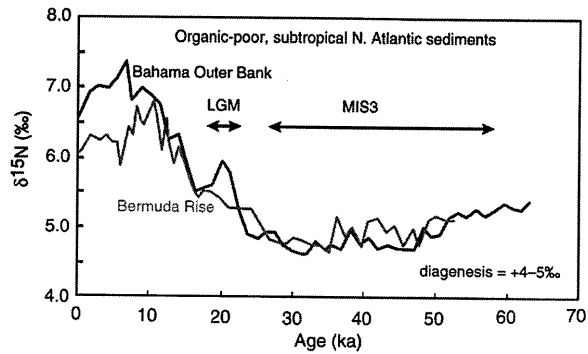


Fig. 13. The $\delta^{15}\text{N}$ records from the organic-poor sediments in the subtropical north Atlantic, one of the N_2 fixation regions (Altabet, 2005). True $\delta^{15}\text{N}$ is lower by 4–5 ‰ due to diagenesis in organic-poor sediments. Assuming that the substrate nitrate and the diagenetic offset have not changed through time, the lower glacial $\delta^{15}\text{N}$ values in the subtropical north Atlantic suggest intensification of N_2 fixation.

能性が高いためここでは紹介を割愛する。

サルガッソー海は、亜表層の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値が 3–4 ‰で、表層堆積物は 6–6.5 ‰である。この海域における続成の影響は、およそ 4–5 ‰程度だとされている (Altabet, 2005)。Fig. 13 に、過去 6.5 万年間の $\delta^{15}\text{N}$ 変動を示したが、この中で最も興味深いのは、最終氷期極相期 (LGM)–海洋酸素同位体ステージ (MIS) 3 の $\delta^{15}\text{N}$ 値が、表層堆積物よりも 2 ‰程度軽くなっている点である。仮に、氷期にも現在と同程度の $\delta^{15}\text{N}$ 値の続成作用があり、さらに亜表層の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ 値が現在と比べ大きく変化していなかったと仮定すると、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の低下の原因として、氷期に窒素固定が強化していたことが考えられる。サルガッソー海の氷期 $\delta^{15}\text{N}$ 値の低下が、窒素固定の強化に呼応した結果であったと考えれば、その有力な原因の一つとして「海洋への風成塵由来の鉄供給の増加」があるかもしれない (Broecker and Henderson, 1998)。なぜなら、現在、砂漠地帯 (0.9 億ヘクタール) と乾燥地帯 (5.2 億ヘクタール) は陸域面積の 1/3 を占めているが、乾燥化の進んだ氷期にはこれらの乾燥域はさらに拡大し (Jickells *et al.*, 2005)、外洋域への風

成塵供給量を増加させていたと考えられるためである。

それに対して, Ganeshram *et al.* (2002) は, 「氷期に窒素固定は強化していなかった」と主張している。その理由は, 氷期には, アラビア海や東熱帯太平洋の脱窒が弱まっており, これにより海洋の固定窒素量と海洋平均の N/P 比が増加し, リン制限によって窒素固定が抑制されていたと考えているからである。また, Kienast (2000) は, 南シナ海の $\delta^{15}\text{N}$ 変動が氷期-間氷期をとおして一定であることから, 風成塵供給量の増加する氷期においても, 窒素固定フラックスは大きく変化しなかったのではないかと推察している。

このように, 現時点では, 氷期-間氷期において, 外洋域の窒素固定フラックスがどのように変動していたか, 見解が一致していない。また, 過去の窒素固定フラックスの時空間的特徴が十分に把握されていないため, 窒素固定と脱窒との収支で決まる海洋窒素量の氷期-間氷期間での変化とそれに関連した炭素循環への影響に関しても, 確度の高い議論が妨げられている。そのため, 今後, 1) 有機物の沈降・堆積過程における同位体分別や, 2) 基質となる海洋平均の硝酸 $\delta^{15}\text{N}$ の変動, さらに 3) 無機窒素の影響 (粘土粒子の多い堆積物の場合, 粘土粒子中に存在する同位体的に軽い無機窒素が窒素固定の評価に障害となる) などを慎重に評価し, 様々な海域における窒素固定フラックスの変動 (振幅と時間スケール) を明らかにしていく必要がある。また, 窒素固定藻類のブルーム期やその直後には, 海洋表層のアンモニアや溶存有機窒素量の増大, 渦鞭毛藻・ケイ藻のブルームなどが確認されているが (Karl *et al.*, 1997; Lenes *et al.*, 2001; Revelante *et al.*, 1982; Scharek *et al.*, 1999), 窒素固定フラックスの変動がどの程度の時空間スケールで新生産の増大に寄与しているのかについても, さらに現場実験を重ね, 定量的に解析していく必要があるだろう。

3.3. 栄養塩利用効率の変化を示す窒素同位体比記録

高緯度域や湧昇域などは, 表層の硝酸が夏季になっても枯渇しない海域である。そのため, これらの海域では, 堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ が栄養塩の利用効率の変化を記録することがある。

Holmes *et al.* (1997) は, アフリカ西岸の代表的な湧

昇域であるアンゴラ海盆で過去 30 万年間の $\delta^{15}\text{N}$, アルケノン古水温, 有機炭素量を復元している (Fig. 14)。 $\delta^{15}\text{N}$ と有機炭素量は明瞭な逆相関を示し, $\delta^{15}\text{N}$ の低下期に有機炭素量が多くなっているのが見て取れる。また, その時期には, 古水温も低下しており, これらの結果から, 彼らは湧昇の強化に伴い表層に多量の栄養塩が供給されて生産が増加し, 硝酸の利用効率が相対的に低下したため, $\delta^{15}\text{N}$ が低下したと考えている。このような海域の場合, $\delta^{15}\text{N}$ は湧昇の強弱に対応した表層での硝酸利用効率の変動を記録すると解釈される。

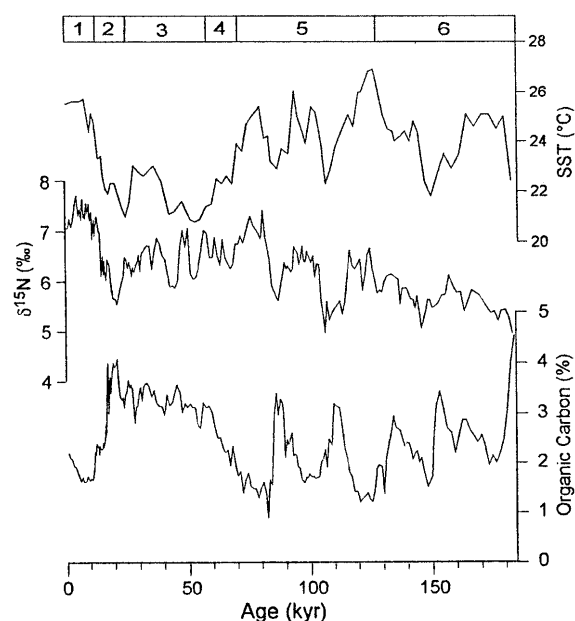


Fig. 14. Records of alkenone-derived sea-surface temperature, $\delta^{15}\text{N}$, and organic carbon content over the past 180 kys in the Angola Basin. Figure from Holmes *et al.* (1997).

また, Nakatsuka *et al.* (1995) は, 同位体マスバランスマデルに基づき, ベーリング海表層における硝酸の供給・利用効率ならびに生物生産の時代変化について考察している。彼らは, 表層海水が年間を通じて常に亜表層水と渦拡散によって上下混合し, 表層に NO_3^- を供給する一方で, 植物プランクトンの同化によって表層の NO_3^- が表層から除去される機構が定常状態に

あると考えて、下記の同位体マスバランスモデルを構築した。

$$V [\text{NO}_3^-]_d = P + V [\text{NO}_3^-]_s \quad (2)$$

$$\delta^{15}\text{N}_d V [\text{NO}_3^-]_d = \delta^{15}\text{N}_p P + \delta^{15}\text{N}_s V [\text{NO}_3^-]_s \quad (3)$$

ここで、 $[\text{NO}_3^-]_d$ 、 $[\text{NO}_3^-]_s$ はそれぞれ深層と表層の硝酸濃度になり、 P は植物プランクトンの同化によって除去される窒素量、 V は渦拡散によって単位時間に交換される海水の量である。 $\delta^{15}\text{N}_d$ 、 $\delta^{15}\text{N}_p$ 、 $\delta^{15}\text{N}_s$ は、それぞれ深層、プランクトン、表層の窒素同位体比である。海洋表層の硝酸利用効率 (u) は、

$$u = 1 - ([\text{NO}_3^-]_s / [\text{NO}_3^-]_d) \quad (4)$$

で表せ、(2) と (4) を整理すると、

$$u = P / (V [\text{NO}_3^-]_d) \quad (5)$$

として表せる。また、植物プランクトンの同化の際の同位体分別 (ϵ) は、

$$\delta^{15}\text{N}_p = \delta^{15}\text{N}_s - \epsilon \quad (6)$$

と表せ、(2)、(3)、(6) を整理して、

$$\delta^{15}\text{N}_p = \delta^{15}\text{N}_d - \epsilon(1 - u) \quad (7)$$

が得られる。この式から明らかなように、プランクトンの $\delta^{15}\text{N}_p$ は、深層の硝酸 $\delta^{15}\text{N}_d$ 、同位体分別係数 (ϵ)、表層での硝酸利用効率 (u) に左右される。仮に、深層の硝酸 $\delta^{15}\text{N}_d$ と同位体分別係数 (ϵ) が過去において一定であると仮定すると、プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ 値は、表層の硝酸利用効率の変動によって決められることになる。しかし、eq.(5) から明らかなように、この利用効率 (u) は、表層における生産 (P) と上下混合の速度 (V) に依存するため、 P と V が変化したとしても、 u が見かけ上変化しなければプランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ は変化しない。

彼らはこのモデルによる理論的考察に基づいて、ベーリング海堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ 値が、ともに 6 ‰前後を示す最終氷期と完新世での硝酸の供給・利用効率について

以下のように説明している。最終氷期は、長い冬と短い夏によって生産 (P 低い) が減少し、夏の生産時期に海水の融解によって成層が発達するために上下混合 (V 低い) も低下していた。一方、完新世は成層化が弱まり活発な上下混合がおり (V 高い) 表層に栄養塩が供給され高生産 (P 高い) になっていた。このように氷期と完新世では、海洋表層の成層化と生産の様子が大きく異なっていたが、見かけ上硝酸の利用効率 (u) が変化しなかったため、最終氷期と完新世の堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ はともに 6 ‰前後であったと推察している。

eq. (7) で仮定した深層の硝酸 $\delta^{15}\text{N}_d$ と同位体分別係数 (ϵ)、さらに沈降・堆積過程における $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化や無機窒素の含有量の時代変化をさらに慎重に検討すれば、このようなモデルによって過去の硝酸利用効率の変化をより詳細に描き出すことも期待される (Nakatsuka *et al.*, 1995; Francois *et al.*, 1997)。

4. 海洋窒素循環と気候変動

3章では、脱窒と窒素固定、ならびに硝酸利用効率の研究事例を紹介したが、これらの研究のモチベーションは、1) 過去の海洋窒素収支の復元と基礎生産・炭素サイクルへの影響の評価、2) 脱窒変動のメカニズムの解明などに集約される。以下に、これらについての現時点での知見を総括する。

4.1. 過去の海洋窒素収支の復元と生産・炭素サイクルへの影響

南極氷床コアに記録されている大気中 CO_2 濃度は、氷期-間氷期サイクルにおいて 80-100 ppmv 程度変動しており (例えば、EPICA community members, 2004)、その変動の原因は、地表近くの主要な炭素リザーバーである海洋炭素循環の変動にあると考えられている (Broecker, 1982)。中でも、polar ocean stratification 仮説 (例えば、Sigman and Boyle, 2000; Narita *et al.*, 2002) や rain ratio 仮説 (Carbonate pump; Archer and Maier-Reimer, 1994; silicic acid leakage; Matsumoto *et al.*, 2002) などが、大気中 CO_2 濃度変動に関与する有力なメカニズムとして提唱されている。その中で、3,000年という短い滞留時間をもち (Gruber and Sarmiento,

1997), 海洋の生物ポンプと強い結び付きをもつ海洋の窒素循環も, 氷期-間氷期サイクルに見られる大気中 CO_2 濃度変動に寄与しているメカニズムの一つだったのではないかと考えられてきた (例えば, Ganeshram *et al.*, 1995; Falkowski, 1997; Altabet *et al.*, 2002)。つまり, 寒冷期に海洋窒素量が増加することで, それに呼応して, 海洋の生物ポンプの容量が増加し, 大気中 CO_2 濃度の低下に寄与していたのではないかと考えられている。このような, 海洋の窒素量の変動と大気中 CO_2 濃度変動との関連性に関して, 現在, どの程度確かな証拠が得られているのであろうか? 以下に, 現時点での知見を整理する。

南大洋の氷床コアの記録は, 氷期に乾燥化と大気循環の強化によって, 風成塵供給量が増加したことを示している (Broecker and Henderson, 1998)。仮に, 熱帯-亜熱帯ジャイアにおいても, 鉄を含む風成塵供給量が増加していたとすると, それに呼応して窒素固定フラックスが増加し, 海洋の固定窒素量を増加させていた可能性が高い。これを裏付けるように, サルガッソ海の堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ 記録は (3.2 章), 氷期に窒素固定が強化していたことを示唆している。一方, アラビア海, 東熱帯北太平洋, 東熱帯南太平洋の三大脱窒域では (3.1 章), 氷期に脱窒が減少している。全海洋における窒素固定フラックスが, 氷期に増加していた, と現時点では即断できないが, いずれにしても, 三大脱窒海域における氷期の脱窒の減少だけでも, 海洋の硝酸濃度は 25%程度増加すると見積もられている (Ganeshram *et al.*, 2000)。そのため, 氷期に増加した固定窒素が, 硝酸制限を受けているような海洋表層に効率的に供給されていたとすれば, 新生産の増加を介して, 大気中 CO_2 濃度の低下に寄与していた可能性がある (Ganeshram *et al.*, 1995; Pride *et al.*, 1999)。しかし, 現実には, 海洋表層への窒素供給は, 氷期の熱帯-亜熱帯域における鉛直的な密度勾配などの氷期海洋の物理的な水塊構造が鍵を握るため, 単純に大気中 CO_2 濃度の低下に寄与していたとは結論づけられないだろう。

最近, Altabet *et al.* (2002) は, アラビア海の 25-65 ka の期間における $\delta^{15}\text{N}$ 変動 (脱窒変動) を現在の海洋窒素の滞留時間 3,000 年で移動平均化し, 平滑化した $\delta^{15}\text{N}$ 変動が, 南極 CO_2 濃度変動の四つのピーク (A1-4)

とほぼ同調する事を報告している (Fig. 10)。彼らは, 2つの記録の同時性から, 脱窒の強化によって, 海洋の固定窒素量が減少し, 生物生産の低下を介して, 大気中 CO_2 濃度の増加に寄与していたのではないかと推察している。しかし, Altabet *et al.* (2002) の研究では, 平滑化した $\delta^{15}\text{N}$ 変動と南極 CO_2 濃度変動の両者のタイミングを厳密に議論しておらず, 脱窒変動が大気中 CO_2 濃度変動に先行するのかわれるのか, 明確にしていない。そのため, 現時点では, 海洋の窒素収支の変動が, 海洋の生物生産を介して, 大気中 CO_2 濃度を大きく変えていたという, 確定的な証拠が得られていないと言える。

上記の仮説については, 現在も有力な証拠を探そうと研究が盛んに行われているが, この仮説に深く関連している N/P 比の問題についても注意を払う必要があるだろう。既に述べているように, 窒素固定や脱窒の変動は, リンとは独立に, 海洋の固定窒素量を増減させるので, 海洋の N/P 比は大きく変化する (氷期 N/P 比 ~20:1)。そのため, Ganeshram *et al.* (2002) は, 「氷期に脱窒の衰退によって海洋窒素量が増えたとしても, 海洋平均の N/P 比が増加するため, 海洋の多くはリン制限となり, 窒素固定や海洋生物生産は制限され, 大気中 CO_2 濃度の変動に寄与しなかった」と考えている。しかし, これは, 氷期のプランクトンがおおよそ 16:1 のレッドフィールド比で窒素とリンを利用していたと考えた場合である。最近の研究では, プランクトンは, 従来考えられていたよりも柔軟に, 窒素とリンの取り込み比をかえていることがわかってきている (Cavender-Bares *et al.*, 2001; Klausmeier *et al.*, 2004)。もし, 氷期-間氷期の気候変動の中で, プランクトンが柔軟に N と P の取り込み比を調節していたとすると, 海洋窒素量の変動だけでも海洋の生物生産の容量を大きく変化させるのに十分であった可能性がある。

海洋の窒素量変動と大気中 CO_2 濃度変動との関係については, まだ不明な点も多いが, この関係をさらに明確にするためには, 少なくとも, 熱帯-亜熱帯域における海洋表層-中層間の密度構造とプランクトンの N と P の取り込み比がどのような条件下で変化するのかについて, さらに知見が必要であろう。

4.2. 脱窒変動のメカニズム

東熱帯北太平洋とペルー沖における研究から、これらの海域における脱窒変動に、南大洋に由来する中層水が重要な役割を担っているとする説が提案されている。提案されている2つの仮説は、いずれも、南大洋の南極極前線付近で沈みこみ、低緯度域に流れる南極モード水 (Subantarctic Mode Water: SAMW) と南極中層水 (Antarctic Intermediate Water: AAIW) (Lynch-Stieglitz *et al.*, 1994; Sarmiento *et al.*, 2004) に焦点を当てたものである。

Robinson *et al.* (2005) は、南大洋のインド洋・太平洋セクターにおいて、氷期のケイ藻 $\delta^{15}\text{N}$ が完新世に比べ2-3%増加することを示し、この結果に基づきインド洋・太平洋セクター subantarctic zone (SAZ) で、氷期に硝酸の利用効率が高かったと報告している。また、この結果は、氷期に、SAMW/AAIW 経由でアラビア海や東赤道太平洋方面に運搬される硝酸濃度が、完新世よりも低濃度になっていた可能性を示唆している。彼女らは、この結果をよりどころにして、氷期に南大洋で沈み込む中層水の硝酸濃度が低下していたため、低緯度で基礎生産の低下がおり、中層の酸素消費量が低下し、最終的に東熱帯太平洋の貧酸素水塊の縮小を導いた (脱窒が不活発になった) というシナリオを提案している。このシナリオは、高緯度域の栄養塩利用率と中層水循環の下流域で起こる生産・脱窒変動とを関連づけた興味深い説ではあるが、氷期の赤道域において生産が大きく減少していないという研究結果もあるため、今後さらに検証が必要とされている (Paytan *et al.*, 1996)。

一方、Galbraith *et al.* (2004) や Meissner *et al.* (2005) は、氷期に南大洋の水温低下に伴い、中層水 (SAMW/AAIW) の $[\text{O}_2]$ が増加し、その下流に位置する脱窒域においても亜表層の $[\text{O}_2]$ が増加して、脱窒が弱まったとするシナリオを提案している。海水への酸素の溶解度は、物理化学的平衡によって決まり、水温が下がると増加し、塩分が濃くなると逆に低下する。氷期南大洋の表層水温の低下は4-5°Cと見積もられており (Ikehara *et al.*, 1997)、水温と酸素溶解度の関係に基づき単純計算すると、氷期の水温低下が5°Cであれば、

海洋表面への酸素溶解度は29 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 増加していたことになる (塩分の影響は小さく、2程度の塩分低下は4 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 程度の $[\text{O}_2]$ 増加)。Galbraith *et al.* (2004) は、このような水温低下による溶解度の変化に加え、氷期の気候循環の強化も考慮して最大で80 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 南大洋表層の $[\text{O}_2]$ が増加したと考えている。現在、脱窒域では貧酸素水塊中の硝酸の1/3 (最大で15 $\mu\text{mol}/\text{kg}$; Fig. 2の硝酸欠損量を参照) が消費されているが、この脱窒水塊に硝酸の代わりに電子受容体、つまり溶存酸素が20 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 程度供給されれば脱窒が止まることになる。したがって、氷期に、南大洋で沈み込む SAMW/AAIW の $[\text{O}_2]$ の増加が、先ほど試算した29 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 以上であり、その増加分を維持しながら下流域のアラビア海や東熱帯太平洋の亜表層に達していたとすれば、氷期に脱窒が縮小していたことが説明できる。

この説は、氷期-間氷期サイクルにおいて周期的に見られる脱窒変動 (Fig. 11) が、南大洋高緯度域の寒暖の変化によって駆動されていることを意味し、脱窒変動と南極域の気温変動との間に見られる同時性 (Fig. 12) からも支持されるように思える。ただし、この説も氷期にベンチレーションの過程で大幅な $[\text{O}_2]$ の減少がなかったのか (例えば、氷期に生物生産が増加していた場合の有機物の分解による酸素の消費)、ベンチレーションの強度 (速度) はどうなっていたかなど、今後慎重に検討する余地もある。しかし、いずれにしても、南大洋高緯度域における水温や大気・海水循環の変動が、脱窒変動で代表されるような海洋の窒素循環においても、非常に重要な役割を担っていることは間違いないであろう。

5. 堆積物窒素同位体比の問題点と今後の課題

これまで述べてきたように、堆積物 $\delta^{15}\text{N}$ を古海洋解析に利用する際、しばしば問題になるのが、分解・変質作用と粘土鉱物中に含まれる無機窒素の影響である。まず、分解・変質作用に関しては、その影響を被りやすいバルク堆積物の $\delta^{15}\text{N}$ に代わり、ケイ藻殻内部の有機膜 $\delta^{15}\text{N}$ が南大洋やベーリング海などで実用化さ

れ始めている (Shemesh *et al.*, 1993; Sigman *et al.*, 1999b; Shemesh *et al.*, 2002; Robinson *et al.*, 2005; Brunelle *et al.*, 2007)。しかし、ケイ藻殻 $\delta^{15}\text{N}$ には、ケイ藻のクリーニング前処理方法や $\delta^{15}\text{N}$ の測定方法によって、同一試料でも $\delta^{15}\text{N}$ 値が異なるという問題もある (Robinson *et al.*, 2005)。また、ケイ藻殻 $\delta^{15}\text{N}$ と基質となる硝酸の同位体分別効果も分かっていないため、ケイ藻殻 $\delta^{15}\text{N}$ の利用をさらに進めていくには、同時に、このような問題を明確にしていく必要があるだろう。また、ケイ藻に限らず、浮遊性有孔虫や円石藻殻中の有機膜 $\delta^{15}\text{N}$ も今後古海洋解析で利用される可能性がある (Altabet and Curry, 1989)。特に、ケイ藻含有量の少ない窒素固定海域で、浮遊性有孔虫や円石藻 $\delta^{15}\text{N}$ の解析が可能になれば、これまで分解・変質作用によって、窒素固定フラックスの変遷を定量的に評価できなかった外洋域において、過去の窒素固定変遷の特徴を明らかにできる可能性がある。また、このような微化石殻有機膜 $\delta^{15}\text{N}$ は、沈降・堆積過程での分解を免れるという利点に加え、以下に述べる無機窒素の影響も被らないことも大きな利点となっている。

次に、無機窒素の影響について述べる。堆積物中での無機窒素の主な形態は、2:1型粘土鉱物の層間に固定されたアンモニウムである (Muller, 1977)。この無機窒素が、堆積物のある層準に含まれる全窒素に対し大きく寄与する場合、バルクの $\delta^{15}\text{N}$ 値は、無機窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値の影響を相対的に強く受けることになる。一般に、無機窒素の $\delta^{15}\text{N}$ は、ターゲットとしている有機窒素の $\delta^{15}\text{N}$ と比べて低い値を特徴としている (例えば、Schubert and Calvert, 2001; Freudenthal *et al.*, 2001)。したがって、無機窒素の影響が無視できる程度であれば、全窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値は有機窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値とほぼ等しいが、その影響が大きくなってくると全窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値は無機窒素の値にひきずられ、ターゲットとする有機窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値と大きく異なってくる。

最近、全窒素に対して無機窒素が大きく寄与する場があることが、北極海、北西アフリカ沖、南シナ海等で採取されたコアサンプルに関して報告されている (例えば、Schubert and Calvert, 2001; Freudenthal *et al.*, 2001; Kienast *et al.*, 2005)。その寄与は、大きいところでは63%にも及び、その場合、全窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値

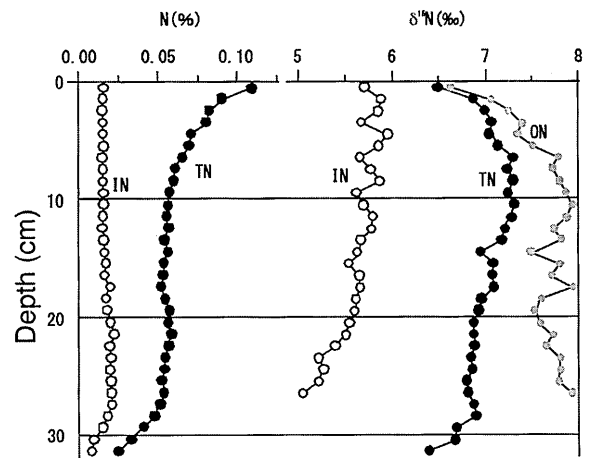


Fig. 15. Depth distribution of (a) Inorganic nitrogen (IN) and Total nitrogen (TN), of (b) nitrogen isotope ratios of IN, TN and Organic nitrogen (ON). $\delta^{15}\text{N-ON}$ was calculated by following mass balance equation: $\delta^{15}\text{N-ON} = (\delta^{15}\text{N-TN} - \delta^{15}\text{N-IN} * (100 - (\text{TN-IN})) / (\text{TN-IN}))$. Modified from Freudenthal *et al.* (2001).

を有機窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値として扱うことはもはやできない。Freudenthal *et al.* (2001) は、北西アフリカ沖のコアサンプル上部約30 cmにおいて、無機窒素と全窒素の含量及びそれらの $\delta^{15}\text{N}$ 等を分析し、無機窒素は深度方向にほぼ一定であったが、全窒素は有機窒素の分解により深度方向に減少するため、全窒素に対する無機窒素の寄与が深くなるにつれて大きくなることを報告している (Fig. 15)。その結果、全窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、約10 cm以深で低くなっている。全窒素から無機窒素を除いた有機窒素の $\delta^{15}\text{N}$ を、マスバランスの式で算出すると、全窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値と比べて最大1%ほどの違いがあることも分かった。

これらのことから、2:1型粘土鉱物の供給量が多い (つまり無機窒素の影響大) ような海域 (例えば、北太平洋中緯度域など) において、 $\delta^{15}\text{N}$ を用いた古海洋解析をする場合、無機窒素の影響について慎重に検討する必要があるといえる。逆にいえば、これまで当該海域において $\delta^{15}\text{N}$ を用いた研究例がほとんどないが、無機窒素の影響を考慮することでブレークスルーが生まれ

る可能性がある。

謝 辞

北海道大学地球環境科学研究科地球環境変遷学講座のみなさんには、これまでに様々な形でご指導頂いた。また、山本 正伸准教授、入野 智久助教(北海道大学)、村山 雅史准教授(高知コアセンター)には、日頃から有益なご助言を頂いている。また、2名の匿名査読者と編集委員長の半田 暢彦名誉教授(名古屋大学)には、お忙しい中丁寧に査読していただき、論文の完成度を高める有益なコメントを頂いた。これらの方々から心からお礼申し上げます。また、研究の遂行には笹川科学研究助成の支援を受けた。

References

- Ahagon, N., K. Ohkushi, M. Uchida, and T. Mishima (2003): Mid-depth circulation in the northwest Pacific during the last deglaciation: Evidence from foraminiferal radiocarbon ages. *Geophys. Res. Lett.*, **30** (21), 2097, doi:10.1029/2003GL018287.
- Altabet, M. A. (2001): Nitrogen isotopic evidence for micronutrient control of fractional NO_3^- utilization in the equatorial Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, **46** (2), 368–380.
- Altabet, M. A. (2005): Isotopic tracers of the marine nitrogen cycle: Present and past, p. 251–293. In *Marine Organic Matter: Chemical and Biological Markers*, edited by J. Volkman, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Altabet, M. A. and W. B. Curry (1989): Testing models of past ocean chemistry using foraminifera $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. *Global Biogeochem. Cycles*, **3**, 107–119.
- Altabet, M. A., W. G. Deuser, S. Honjo, C. Stienen (1991): Seasonal and depth-related changes in the source of sinking particles in the North Atlantic. *Nature*, **354**, 136–139.
- Altabet, M. A. and R. Francois (1994): Sedimentary nitrogen isotopic ratio as a recorder for surface nitrate utilization. *Global Biogeochem. Cycles*, **8**, 103–116.
- Altabet, M. A., R. Francois, D. W. Murray, and W. L. Prell (1995): Climate-related variations in denitrification in the Arabian Sea from sediment $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios. *Nature*, **373**, 506–509.
- Altabet, M. A., C. Pilska, R. Thunell, C. Pride, D. Sigman, F. Chavez, and R. Francois (1999a): The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the Eastern North Pacific. *Deep-Sea Res., Part 1*, **46**, 655–679.
- Altabet, M. A., D. W. Murray, and W. L. Prell (1999b): Climatically linked oscillations in Arabian Sea denitrification over the past 1 m.y: Implications for the marine N cycle. *Paleoceanography*, **14**, 732–743.
- Altabet, M. A., M. J. Hoggins, and D. W. Murray (2002): The effect of millennial-scale changes in Arabian Sea denitrification on atmospheric CO_2 . *Nature*, **415**, 159–162.
- Archer, D. and E. Maier-Reimer (1994): Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO_2 concentration. *Nature*, **367**, 260–263.
- Bate, N. R. and D. A. Hansell (2004): Temporal variability of excess nitrate in the subtropical mode water of the North Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, **84**, 225–241.
- Berman-Frank, I., J. T. Cullen, Y. Saked, R. M. Sherrell, and P. G. Falkowski (2001): Iron availability, cellular iron quotas, and nitrogen fixation in *Trichodesmium*. *Limnol. Oceanogr.*, **46**, 1,249–1,277.
- Bishop, J. K. B., J. M. Edmond, D. R. Ketten, M. P. Bacon, and W. B. Silker (1977): The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the equatorial Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, **24**, 511–548.
- Boyle, E. A. and L. D. Keigwin (1982): Deep Circulation of the North-Atlantic over the Last 200,000 Years-Geochemical Evidence. *Science*, **218**, 784–787.
- Brandes, J. A. and A. H. Devol (1997): Isotopic fractionation of oxygen and nitrogen in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 1,793–1,801.
- Brandes, J. A., A. H. Devol, T. Yoshinari, D. A. Jayakumar, and S. W. A. Naqvi (1998): Isotopic composition of nitrate in the central Arabian Sea and eastern tropical North Pacific: A tracer for mixing and nitrogen cycles. *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 1,680–1,689.
- Broecker, W. S. (1982): Ocean chemistry during glacial time. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1,689–1,705.
- Broecker, W. S. and G. M. Henderson (1998): The sequence of events surrounding Termination and their implications for the cause of glacial-interglacial CO_2 changes. *Paleoceanography*, **13**, 352–364.
- Brunelle, B. G., D. M. Sigman, M. S. Cook, L. D. Keigwin, G. H. Haug, B. Plessen, G. Schettler, and S. L. Jaccard (2007): Evidence from diatom-bound nitrogen isotopes for Subarctic Pacific stratification during the last ice age and a link to North Pacific denitrification changes. *Paleoceanography*, **22**, PA1215, doi:10.1029/2005PA001205.
- Capone, D. G., J. P. Zehr, H. W. Paerl, B. Bergman, and E. J. Carpenter (1997): *Trichodesmium*, a globally significant marine cyanobacterium. *Science*, **276**, 1,221–1,229.

- Carpenter, E. J. (1983): Physiology and ecology of marine Oscillatoria (*Trichodesmium*). *Marine Biology Letter*, **4**, 69–85.
- Cavender-Bares, K. K., D. M. Karl, and S. W. Chisholm (2001): Nutrient gradients in the western North Atlantic Ocean: Relationship to microbial community structure and comparison to patterns in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Res., Part I*, **48**, 2,373–2,395.
- Checkley, D. M. Jr. and L. C. Entzeroth (1985): Elemental and isotopic fractionation of carbon and nitrogen by marine, planktonic copepods and implications to the marine nitrogen cycle. *J. Plankton Res.*, **7**, 553–569.
- Cline, J. D. and I. R. Kaplan (1975): Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the Eastern Tropical North Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, **3**, 271–299.
- Codispoti, L. A. and J. P. Christensen (1985): Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, **16**, 277–300.
- Codispoti, L. A., J. A. Brandes, J. P. Christensen, A. H. Devol, S. W. A. Naqvi, H. W. Paerl, and T. Yoshinari (2001): The oceanic fixed nitrogen and nitrous oxide budgets: Moving targets as we enter the anthropocene? *Sci. Mar.*, **65**, 85–101.
- Cornell, S., A. Rendell, and T. Jickells (1995): Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature*, **376**, 243–246.
- De Pol-Holz, R., O. Ulloa, L. Dezileau, J. Kaiser, F. Lamy, and D. Hebbeln (2006): Melting of the Patagonian Ice Sheet and deglacial perturbations of the nitrogen cycle in the eastern South Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L04704, doi:10.1029/2005GL024477.
- Deuser, W. G. and E. H. Ross (1980): Seasonal change in the flux of organic carbon to the deep Sargasso Sea. *Nature*, **283**, 364–365.
- Duce, R., P. S. Liss, J. T. Merrill, E. L. Atlas, P. Buat-Menard, B. B. Hickey, J. M. Miller, J. M. Prospero, R. Arimoto, T. M. Church, W. Ellis, J. N. Galloway, L. Hansen, T. D. Jickells, A. H. Knap, K. H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J. J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, and M. Zhou (1991): Atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, **5**, 193–259.
- Dugdale, R. C., J. J. Goering, and J. H. Ryther (1961): Nitrogen fixation in the Sargasso sea. *Deep-Sea Res.*, **7**, 298–300.
- Emmer, E. and R. Thunell (2000): Nitrogen isotope variations in Santa Barbara Basin sediments: Implications for denitrification in the eastern tropical North Pacific during the last 50,000 years. *Paleoceanography*, **15**, 377–387.
- EPICA community members. (2004): Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature*, **429**, 623–628.
- Falkowski, P. G. (1997): Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature*, **387**, 272–275.
- Francois, R., M. A. Altabet, E.-F. Yu, D. M. Sigman, M. P. Bacon, M. Frank, G. Bohrmann, G. Bareille, and L. D. Labeyrie (1997): Contribution of Southern Ocean surface-water stratification to low atmospheric CO₂ concentrations during the last glacial period. *Nature*, **389**, 929–935.
- Freudenthal, T., T. Wagner, F. Wenzhofer, M. Zabel, and G. Wefer (2001): Early diagenesis of organic matter from sediments of the Eastern subtropical Atlantic: Evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1,795–1,808.
- Fry, B., H. W. Jannasch, S. J. Molyneaux, C. O. Wirsen, J. A. Muramoto, and S. King (1991): Stable isotope studies of the carbon, nitrogen and sulfur cycles in the Black-Sea and the Cariaco Trench. *Deep-Sea Res., Part A*, **38**, S1003–S1019.
- Galbraith, E. D., M. Kienast, T. F. Pedersen, and S. E. Calvert (2004): Glacial-interglacial modulation of the marine nitrogen cycle by high-latitude O₂ supply to the global thermocline. *Paleoceanography*, **19**, PA4007, doi:10.1029/2003PA001000.
- Galloway, J. N., W. H. Schlesinger, H. Levy, A. Michaels, and J. L. Schnoor (1995): Nitrogen-fixation-anthropogenic enhancement-environmental response. *Global Biogeochem. Cycles*, **9**, 235–252.
- Ganeshram, R. S., T. F. Pedersen, S. E. Calvert, and J. W. Murray (1995): Large changes in oceanic nutrient inventories from glacial to interglacial periods. *Nature*, **376**, 755–758.
- Ganeshram, R. S., T. F. Pedersen, S. E. Calvert, G. W. McNeill, and M. R. Fontugne (2000): Glacial-interglacial variability in denitrification in the world's oceans: Causes and consequences. *Paleoceanography*, **15**, 361–376.
- Ganeshram, R. S., T. F. Pedersen, S. E. Calvert, and R. Francois (2002): Reduced nitrogen fixation in the glacial ocean inferred from changes in marine nitrogen and phosphorus inventories. *Nature*, **415**, 156–159.
- Gruber, N. (2004): The dynamics of the marine nitrogen cycle and its influence on atmospheric CO₂, p. 97–148. In *The ocean carbon cycle and climate*, edited by M. Follows and T. Oguz, Kluwer Academic, Dordrecht.
- Gruber, N. and J. L. Sarmiento (1997): Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification. *Global Biogeochem. Cycles*, **11**, 235–266.
- Haug, G. H., T. F. Pedersen, D. M. Sigman, S. E. Calvert, B. Nielsen, and L. C. Peterson (1998):

- Glacial/interglacial variations in productivity and nitrogen fixation in the Cariaco Basin during the last 550 ka. *Paleoceanography*, **13**, 427–432.
- Hedges, J. I., E. Mayorga, E. Tsamakis, M. E. McClain, A. Aufdenkampe, P. Quay, J. E. Richey, R. Benner, S. Opsahl, F. Black, T. Pimentel, J. Quintanilla, and L. Maurice (2000): Organic matter in Bolivian tributaries of the Amazon River: A comparison to the lower mainstream. *Limnol. Oceanogr.*, **45**, 1,449–1,466.
- Hendy, I. L., T. F. Pedersen, J. P. Kennett, and R. Tada (2004): Intermittent existence of a southern Californian upwelling cell during submillennial climate change of the last 60 ky. *Paleoceanography*, **19**, PA3007, doi:10.1029/2003PA000965.
- Hendy, I. L. and T. F. Pedersen (2006): Oxygen minimum zone expansion in the eastern tropical North Pacific during deglaciation. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L20602, doi:10.1029/2006GL025975.
- Higginson, M. J. and M. A. Altabet (2004): Initial test of the silicic acid leakage hypothesis using sedimentary biomarkers. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L18303, doi:10.1029/2004GL020511.
- Holmes, M. E., R. R. Schneider, P. J. Muller, M. Segl, and G. Wefer (1997): Reconstruction of past nutrient utilization in the eastern Angola Basin based on sedimentary $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios. *Paleoceanography*, **12**, 604–614.
- Horikawa, K., M. Minagawa, Y. Kato, M. Murayama, and S. Nagao (2006): N_2 fixation variability in the oligotrophic Sulu Sea, western equatorial Pacific region over the past 83 ky. *J. Oceanogr.*, **62**, 427–439.
- Ikehara, M., K. Kawamura, N. Ohkouchi, K. Kimoto, M. Murayama, T. Nakamura, T. Oba, and A. Taira (1997): Alkenone sea surface temperature in the Southern Ocean for the last two deglaciations. *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 679–682.
- Ivanochko, T. S., R. S. Ganeshram, G.-J. A. Brummer, G. Ganssen, S. J. A. Jung, S. G. Moreton, D. Kroon (2005): Variations in tropical convection as an amplifier of global climate change at the millennial scale. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **235**, 302–314.
- Jaccard, S. L., G. H. Haug, D. M. Sigman, T. F. Pedersen, H. R. Thierstein, and U. Rohl (2005): Glacial/interglacial changes in subarctic North Pacific stratification. *Science*, **308**, 1,003–1,006.
- Jickells, T. D., Z. S. An, K. K. Andersen, A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, J. J. Cao, P. W. Boyd, R. A. Duce, K. A. Hunter, H. Kawahata, N. Kubilay, J. IaRoche, P. S. Liss, N. Mahowald, J. M. Prospero, A. J. Ridgwell, I. Tegen, and R. Torres (2005): Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*, **308**, 67–71.
- Karl, D., R. Letelier, L. Tupas, J. Dore, J. Christian, and D. Hebel (1997): The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean. *Nature*, **388**, 533–538.
- Karl, D. M., A. Michaels, B. Bergman, D. G. Capone, E. J. Carpenter, R. Letelier, F. Lipschultz, H. Paerl, D. Sigman, and L. Stal (2002): Nitrogen fixation in the world's oceans. *Biogeochemistry*, **57**, 47–98.
- Kienast, M. (2000): Unchanged nitrogen isotopic composition of organic matter in the South China Sea during the last climatic cycle: Global implications. *Paleoceanography*, **15**, 244–253.
- Kienast, M., M. J. Higginson, G. Mollenhauer, T. I. Eglington, M.-T. Chen, and S. E. Calvert (2005): On the sedimentological origin of down-core variations of bulk sedimentary nitrogen isotope ratios. *Paleoceanography*, **20**, doi:10.1029/2004PA001081.
- Kienast, S. S., S. E. Calvert, and T. F. Pedersen (2002): Nitrogen isotope and productivity variations along the northeast Pacific margin over the last 120 ky: Surface and subsurface paleoceanography. *Paleoceanography*, **17**, 1055, doi:10.1029/2001PA000650.
- Klausmeier, C. A., E. Litchman, T. Daufresne, and S. A. Levin (2004): Optimal nitrogen-to-phosphorus stoichiometry of phytoplankton. *Nature*, **429**, 171–174.
- Lenes, J., B. Darrow, C. Cattrall, C. Heil, M. Callahan, G. Vargo, R. Byrne, J. Prospero, D. Bates, K. Fanning, and J. Walsh (2001): Iron fertilization and the *Trichodesmium* response on the West Florida shelf. *Limnol. Oceanogr.*, **46**, 1,261–1,277.
- Libes, S. M. and W. G. Deuser (1988): The isotope geochemistry of particulate nitrogen in the Peru upwelling area and the Gulf of Maine. *Deep-Sea Res., Part A*, **35**, 517–533.
- Liu, K. (1979): *Geochemistry of inorganic nitrogen compounds in two marine environments: The Santa Barbara Basin and the ocean off Peru*. Ph.D. dissertation, Univ. of Calif., Los Angeles, 354 pp.
- Liu, Z., M. A. Altabet, and T. D. Herbert (2005): Glacial-interglacial modulation of eastern tropical North Pacific denitrification over the last 1.8-My. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L23607, doi:10.1029/2005GL024439.
- Lynch-Stieglitz, J., R. G. Fairbanks, and C. D. Charles (1994): Glacial-interglacial history of Antarctic Intermediate Water: Relative strengths of Antarctic versus Indian Ocean sources. *Paleoceanography*, **9**, 7–29.
- Mahaffey, C., A. Michaels, and D. G. Capone (2005): The conundrum of marine N_2 fixation. *Am. J. Sci.*, **305**, 546–595.
- Matsumoto, K., J. L. Sarmiento, and M. A. Brzezinski (2002): Silicic acid leakage from the Southern

- Ocean: A possible explanation for glacial atmospheric pCO₂. *Global Biogeochem. Cycles*, **16** (3), 1,031, doi:10.1029/2001GB001442.
- Meissner, K. J., E. D. Galbraith, and C. Volker (2005): Denitrification under glacial and interglacial conditions: A physical approach. *Paleoceanography*, **20**, PA3001, doi:10.1029/2004PA001083.
- Minagawa, M. and E. Wada (1984): Stepwise enrichment of ¹⁵N along food chains: Further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal age. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 1,135–1,140.
- Minagawa, M. and E. Wada (1986): Nitrogen isotope ratios of red tide organisms in the East China Sea: A characterization of biological nitrogen fixation. *Mar. Chem.*, **19**, 245–259.
- Mino, Y., T. Saino, K. Suzuki, and E. Maranon (2002): Isotopic composition of suspended particulate nitrogen ($\delta^{15}\text{N}_{\text{sus}}$) in surface waters of the Atlantic Ocean from 50°N to 50°S. *Global Biogeochem. Cycles*, **16** (4), 1,059, doi:10.1029/2001GB001635.
- Montoya, J. P., E. J. Carpenter, and D. G. Capone (2002): Nitrogen fixation and nitrogen isotope abundances in zooplankton of the oligotrophic North Atlantic. *Limnol. Oceanogr.*, **47**, 1,617–1,628.
- Muller, P. J. (1977): C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 765–776.
- Nakanishi, T. and M. Minagawa (2003): Stable carbon and nitrogen isotopic compositions of sinking particles in the northeast Japan Sea. *Geochem. Journal*, **37**, 261–275.
- Nakatsuka, T., K. Watanabe, N. Handa, E. Matsumoto, and E. Wada (1995): Glacial to interglacial surface nutrient variations of Bering deep basins recorded by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of sedimentary organic matter. *Paleoceanography*, **10**, 1,047–1,061.
- Nakatsuka, T., N. Handa, N. Harada, N. Sugimoto, and S. Imaizumi (1997): Origin and decomposition of sinking particulate organic matter in the deep water column inferred from the vertical distributions of its $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{14}\text{C}$. *Deep-Sea Res., Part I*, **44**, 1,957–1,979.
- Naqvi, S. W. A., R. J. Noronha, and C. V. G. Reddy (1982): Denitrification in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res., Part A*, **29**, 459–469.
- Narita, H., M. Sato, S. Tsunogai, M. Murayama, M. Ikehara, T. Nakatsuka, M. Wakatsuchi, N. Harada, and Y. Ujiie (2002): Biogenic opal indicating less productive northwestern North Pacific during the glacial ages. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1,732, 10.1029/2001GL014320.
- Needoba, J. A., D. M. Sigman, and P. J. Harrison (2004): The mechanism of isotope fractionation during algal nitrate assimilation as illuminated by the ¹⁵N/¹⁴N of intracellular nitrate. *J. Phycol.*, **40**, 517–522.
- Ohashi, M. (1999): *The origin of nitrogen in the marginal sea using stable isotope analysis*. Master's Thesis, Hokkaido Univ., 73 pp.
- Paytan, A., M. Kastner, and F. Chavez (1996): Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the equatorial Pacific as indicated by marine barite. *Science*, **274**, 1,355–1,357.
- Pride, C., R. Thunell, D. Sigman, M. Altabet, and L. Keigwin (1999): Nitrogen isotopic variations in the Gulf of California since the last deglaciation: Response to global climate change. *Paleoceanography*, **14**, 397–409.
- Raven, J. A. (1988): The iron and molybdenum use efficiencies of plant growth with different energy, carbon and nitrogen sources. *New Phytologist*, **109**, 279–287.
- Revelante, N., W. T. Williams, and J. S. Bunt (1982): Temporal and spatial distribution of diatoms, dinoflagellates and *Trichodesmium* in waters of the Great Barrier Reef. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **63**, 27–45.
- Robinson, R. S., D. M. Sigman, P. J. DiFiore, M. M. Rohde, T. A. Mashiotta, and D. W. Lea (2005): Diatom-bound ¹⁵N/¹⁴N: New support for enhanced nutrient consumption in the ice age subantarctic. *Paleoceanography*, **20**, PA3003, doi:10.1029/2004PA001114.
- Rueter, J. G. (1988): Iron stimulation of photosynthesis and nitrogen fixation in *Anabaena* 7120 and *Trichodesmium* (Cyanophyceae). *J. Phycol.*, **24**, 249–254.
- Sachs, J. P. and D. J. Repeta (1999): Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropel events. *Science*, **286**, 2,485–2,488.
- Saino, T. and A. Hattori (1980a): Nitrogen fixation by *Trichodesmium* and its significance in nitrogen cycling in the Kuroshio area and adjacent waters, p. 697–709. In *The Kuroshio IV*, edited by A. Y. Takenouti, Saikon Publishing, Tokyo.
- Saino, T. and A. Hattori (1980b): ¹⁵N natural abundance in oceanic suspended particulate matter. *Nature*, **283**, 752–754.
- Saino, T. and A. Hattori (1987): Geographical variation of the water column distribution of suspended particulate organic nitrogen and its ¹⁵N natural abundance in the Pacific and its marginal seas. *Deep-Sea Res.*, **34**, 807–827.
- 酒井 均, 松久 幸敬 (1996): 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 403 pp.
- Sarmiento, J. L., N. Gruber, M. A. Brzezinski, and J. P. Dunne (2004): High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity. *Nature*, **427**, 56–60.

- Sanudo-Wilhelmy, S. A., A. B. Kustka, C. J. Gobler, D. A. Hutchins, M. Yang, K. Lwiza, J. Burns, D. G. Capone, J. A. Raven, and E. J. Carpenter (2001): Phosphorus limitation of nitrogen fixation by *Trichodesmium* in the central Atlantic Ocean. *Nature*, **411**, 66–69.
- Scharek, R., M. Latasa, D. M. Karl, R. R. Bidigare (1999): Temporal variations in diatom abundance and downward vertical flux in the oligotrophic North Pacific gyre. *Deep-Sea Res., Part I*, **46**, 1,051–1,075.
- Schubert, C. J. and S. E. Calvert (2001): Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments: Implications for nutrient utilization and organic matter composition. *Deep-Sea Res., Part I*, **48**, 789–810.
- Shemesh, A., S. A. Macko, C. D. Charles, and G. H. Rau (1993): Isotopic evidence for reduced productivity in the glacial Southern Ocean. *Science*, **262**, 407–410.
- Shemesh, A., D. Hodell, X. Crosta, S. Kanfoush, C. Charles, and T. Guilderson (2002): Sequence of events during the last deglaciation in Southern Ocean sediments and Antarctic ice cores. *Paleoceanography*, **17**, 1,056, doi:10.1029/2000PA000599.
- Sigman, D. M., M. A. Altabet, D. C. McCorkle, R. Francois, and G. Fischer (1999a): The ^{15}N of nitrate in the Southern Ocean: Consumption of nitrate in surface waters. *Global Biogeochem. Cycles*, **13**, 1,149–1,166.
- Sigman, D. M., M. A. Altabet, R. Francois, D. C. McCorkle, and J. F. Gaillard (1999b): The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in the Southern Ocean sediments. *Paleoceanography*, **14**, 118–134.
- Sigman, D. M. and E. A. Boyle (2000): Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide. *Nature*, **407**, 859–869.
- Sutka, R. L., N. E. Ostrom, P. H. Ostrom, and M. S. Phanikumar (2004): Stable nitrogen isotope dynamics of dissolved nitrate in a transect from the North Pacific Subtropical Gyre to the Eastern Tropical North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 517–527.
- Sweeney, R. E. and I. R. Kaplan (1980): Natural abundances of ^{15}N as a source indicator for nearshore marine sedimentary and dissolved nitrogen. *Mar. Chem.*, **9**, 81–94.
- Thunell, R. and A. Kepple (2004): Glacial-Holocene nitrogen isotope record from the Gulf of Tehuantepec, Mexico: Implications for denitrification in the eastern equatorial Pacific and changes in atmospheric N_2O . *Global Biogeochem. Cycles*, **18**, GB1001, doi:10.1029/2002GB002028.
- Thunell, R. C., D. M. Sigman, F. Muller-Karger, Y. Astor, and R. Varela (2004): Nitrogen isotope dynamics of the Cariaco Basin, Venezuela. *Global Biogeochem. Cycles*, **18**, GB3001, doi:10.1029/2003GB002185.
- Vincent, W. F. (2000): Cyanobacterial Dominance in the Polar Regions, p. 321–340. In *The Ecology of Cyanobacteria: Their Diversity in Time and Space*, edited by B. A. Whitton and M. Potts, Kluwer, Dordrecht.
- Voss, M., M. A. Altabet, and B. von Bodungen (1996): $\delta^{15}\text{N}$ in sedimenting particles as indicator of euphotic-zone processes. *Deep-Sea Res., Part I*, **43**, 33–47.
- Voss, M., G. Nausch, and J. P. Montoya (1997): Nitrogen stable isotope dynamics in the central Baltic Sea: Influence of deep-water renewal on the N-cycle changes. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **158**, 11–21.
- Wada, E. (1980): Nitrogen isotope fractionation and its significance in biogeochemical processes occurring in marine environments, p. 375–398. In *Isotope Marine Chemistry*, edited by E. D. Goldberg and Y. Horibe, Uchida Rokakuho, Tokyo.
- Wada, E. and A. Hattori (1978): Nitrogen isotope fractionation during the uptake and assimilation of nitrate, nitrite, ammonium, and urea by a marine diatom. *Geomicrobiology Journal*, **1**, 85–101.
- Wada, E. and A. Hattori (1991): *Nitrogen in the Sea: Forms, Abundances, and Rate Processes*. CRC Press, Boca Raton, Florida., 208 pp.
- Wong, G. T. F., S.-W. Chung, F.-K. Shiah, C.-C. Chen, L.-S. Wen, and K.-K. Liu (2002): Nitrate anomaly in the upper nutricline in the northern South China Sea—Evidence for nitrogen fixation. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 2,097, doi:10.1029/2002GL015796.

Paleoceanographic analyses using nitrogen isotopic compositions

Keiji Horikawa[†], Masahito Shigemitsu[‡], and Masao Minagawa[‡]**Abstract**

By measuring nitrogen isotopic compositions ($\delta^{15}\text{N}$) of nitrate, particulate organic matter, and sediments in the ocean, the behavior of oceanic nitrogen and related characteristics of $\delta^{15}\text{N}$ values have been clarified. Based on these findings in the modern ocean, we have inferred the past changes in N_2 fixation, denitrification, and relative nitrate utilization from downcore $\delta^{15}\text{N}$ changes. Consequently, we have reached the knowledge that the past changes in N_2 fixation, denitrification, and relative nitrate utilization work with the Earth's climate system. Besides, we have found that factors which influence sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ values, have different weight in various oceanic conditions and geological ages. It implies that we must pay attention to the use and interpretation of sedimentary $\delta^{15}\text{N}$.

In this review, we overview the framework of the nitrogen cycle in the ocean and explain the most significant factors controlling sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ values, such as (1) N_2 fixation, (2) denitrification, (3) NO_3^- assimilation by phytoplankton, and (4) $\delta^{15}\text{N}$ alteration of organic matter during sinking and burial (Section 2). The former two have particular importance as the principal source and sink of combined nitrogen to the ocean. As such, they together control the oceanic inventory for combined nitrogen which, in turn, is a factor controlling marine primary production and export flux of organic matter to the ocean's interior. Moreover, we present some examples for past variations in sedimentary $\delta^{15}\text{N}$ in the oligotrophic N_2 fixation region, water column denitrification regions, and upwelling regions (Section 3). In Section 4, based on our present knowledge, we review (1) the influence of oceanic N inventory changes on atmospheric $p\text{CO}_2$ oscillations during glacial-interglacial cycles and (2) plausible mechanisms influencing water column denitrification rates during glacial-interglacial cycles. Finally, we summarize a near-future task we should address.

Key words: nitrogen isotope, oceanic nitrogen cycle, denitrification, N_2 fixation, paleoceanography

(Corresponding author's e-mail address: khori@cc.kochi-u.ac.jp)

(Received 6 March 2007; accepted 11 July 2007)

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2007)

[†] Center for Advanced Marine Core Research, Kochi University, B200 Monobe, Nankoku, Kochi, 783-8502 Japan

[‡] Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, N10W5, Sapporo, 060-0810 Japan