

— 2005 年度日本海洋学会賞受賞記念論文 —

## 海水中の溶存気体をトレーサーとする海洋学的研究\*

蒲生 俊敬†

### 要 旨

海水中に溶存する気体成分の濃度、放射能、同位体比などをトレーサーとする海洋の地球化学的研究について、本総説において筆者のこれまで行ってきた研究経過を要約した。まず筆者は主要溶存気体 ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $\Sigma CO_2$ ) を同時に計測する船上ガスクロマトグラフの手法を完成した。酸素に関しては、さらにカーペンター方式による滴定法を導入して高精度データの集積を図り、大洋のミニチュア版である日本海をフィールドとする深層循環の時系列変動研究を始動させた。 $\Sigma CO_2$  濃度および  $\delta^{13}C$  の精密測定と放射性炭素 ( $^{14}C$ ) 測定から、日本海深層循環の時間スケール、フィリピン海底層水の特徴、西部太平洋中層水への核実験  $^{14}C$  の浸透速度などを初めて明らかにした。一方、海水中の微量溶存気体として、希ガスの  $^{222}Rn$ 、および  $CH_4$  に着目して、船上での精密分析法を確立した。海底直上水中の過剰  $^{222}Rn$  分布から、鹿児島湾海底火山由来の  $CO_2$  フラックスを推定し、さらに西部北太平洋のほぼ全域にわたって海底直上の鉛直渦拡散係数を算出するとともに、海底境界層の特徴を明らかにした。深海底のプレート境界域における湧水活動に伴う  $CH_4$  ブルームのマッピングを世界各地で実施し、熱水・冷湧水活動域の発見と、それらの化学的特徴の解明に努めた。

キーワード：海水の溶存気体、化学トレーサー、日本海の深層循環、放射性核種、海底熱水活動

### 1. はじめに

大学院修士課程院生として東京大学海洋研究所海洋無機化学部門で研究生活を始めた1974年、同部門主任教授の堀部 純男先生は、海水中の溶存ガス濃度をガスクロマトグラフィーを用いて正確に測定する研究に着手されるところだった。逃散したり変質しやすい溶存ガスの正確な定量値を得るために、採取した海水試料をできるだけ速やかに船上で分析しなければならない。当時、

米国スクリップス海洋研究所の H. Craig や R. Weiss によって船上ガスクロマトグラフィーの手法が実用化されつつあった (Craig *et al.*, 1967; Weiss and Craig, 1973)。しかし、日本にはまだ皆無で、彼らの上に行く装置を製作して、船上で使いこなす必要があった。

高精度の超音波検出器が納入され、私はこのテーマに取りかかることになった。超音波検出器は従来の熱伝導度検出器の約 50 倍の感度を持ち、海水わずか数 mL あれば、その中に溶存する窒素、酸素、アルゴン、全炭酸を 0.5% 以下の精度で分析できる勝れ物だった。堀部教授の指導を受け、船上ガスクロマトグラフの組み立てが始まった。アングルを切り、装置の枠組みを作り、その中にガス抽出ライン、超音波検出器、レコーダー、

\* 2005 年 11 月 25 日 受領；2005 年 12 月 3 日 受理  
著作権：日本海洋学会，2006

† 東京大学海洋研究所  
〒164-8639 中野区南台 1-15-1  
e-mail address: gamo@ori.u-tokyo.ac.jp

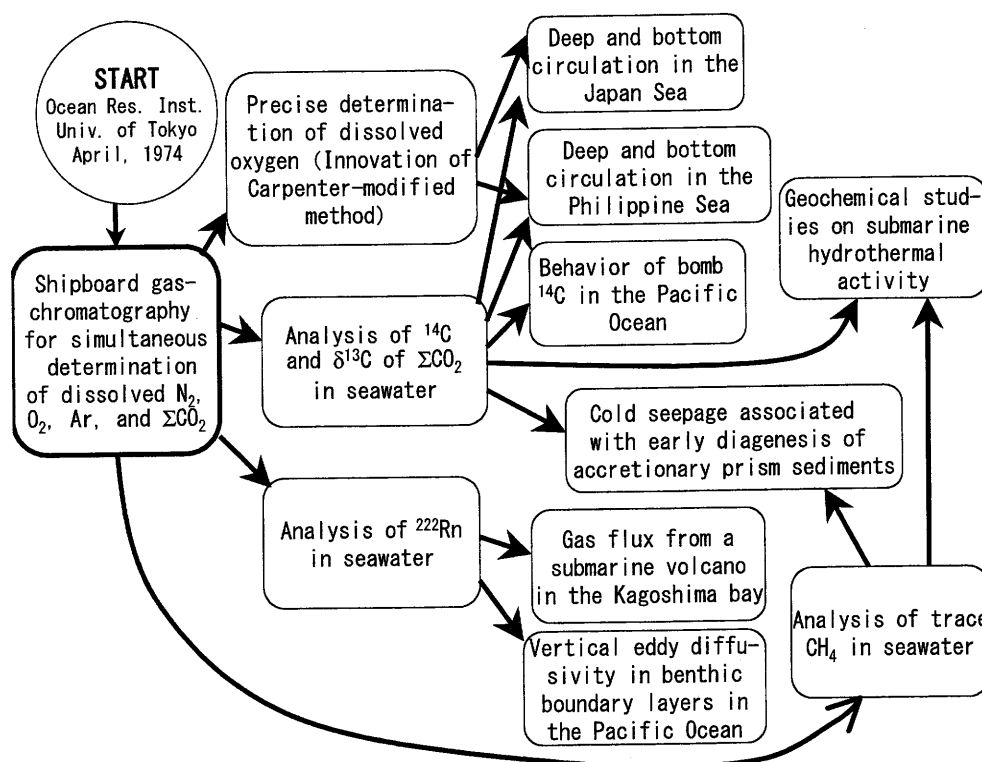


Fig. 1. A flow chart showing the history of the author's studies on dissolved gases in the ocean.

インテグレーターなどを組み込んでいく。装置は手作りに限る、というのが堀部教授の信条で、「自作の装置は、いくらでも自分の好きなように変えることができるから」という明確な理由によるものだった。その後、以下に述べるように、様々な船上分析装置を製作したが、その都度、自分で作成した装置を自分の思うままに改造し活用することの苦勞と醍醐味を味わうことができた(東京大学海洋研究所ガラス工作室の須貝 健治氏と、同金属工作室の金子 秋男氏にお世話になった回数はいくつもない)。

余談ながら、堀部教授は「研究は泣きながらするものだよ」ともおっしゃった。この箴言には、これまで何十回となくお世話になった。私流の解釈は、研究は楽しければ言うことはない、しかしいつも順調に進むとは限らない。思うように成果が出ず、袋小路に迷い込み、先の見えない焦燥を味わうこともある。しかし、研究とはそういうものだ、そのような道を自分は選んでしまったのだと開き直れば、諦めもつき、少しは気が楽になる。泣きながらでも、のろのろ進むうちに、いつの間にかトンネルを抜けてしまう。

海水中の溶存気体群に着目し、それらを新しい手法で測定してみようとしたことに、私の海洋研究の原点がある。船上ガスクロマトグラフを製作し、海水 3 mL から窒素、酸素、アルゴン、および全炭酸を同時に分析するシステムに関する研究成果を、Gamo and Horibe (1980) として日本化学会の欧文誌に発表した。この研究で習得したものは非常に大きかった。この研究を起点に、海水中のさまざまな溶存気体が海洋の化学トレーサーとして、どのように活用できるかという発想を多方面に拡げながら現在に至っている。それらを強引につなぎ合わせてみると Fig. 1 のようになるであろう。

## 2. 海水中の酸素ガスに関する研究

海水中の溶存気体の抽出や分析を始めて間もなく、溶存酸素に特に興味を感じるようになった。生物圏に現存する酸素は光合成の産物なので、光のあたる海洋表層でしか生産されない。しかし、暗黒の深層水中にもかなりの酸素が存在するのはなぜか。それは海洋は表面から深海底に至る大規模な循環によってかき混ぜら

れており、表層で生成した酸素が深層に送り込まれているためだ、という論理が、たいへん明快で分かりやすかったからである。

海水中の溶存酸素測定には、19世紀末に開発されたウィンクラー滴定法という簡易で優れた分析法がある(Winkler, 1888)。この方法のおかげで、100年以上にわたり、多くの海洋観測航海で、溶存酸素はルーチン分析項目として測定されてきた。データはいくらでもころがっており、新味を感じる素材ではない。それでも、ガスクロマトグラフ(GC)法で分析した酸素濃度を、古典的なウィンクラー法による滴定値と何度も比較しているうちに、わずか0.5~1%程度だが、前者の方が値が大きく出る傾向のあることに気がついた。このことを1975年の日本海洋学会秋季大会(長崎)で報告した。

ちなみに私の学会デビューは、1974年の第18回放射化学討論会(仙台)である。このとき卒業研究の内容を発表したが、質問も出ず、あまり印象に残らなかった。翌年の日本海洋学会は、私にとって2回目の講演であった。このとき初めて質問を受けた。それは、上に述べたGCによる酸素データが従来の滴定値より少し高かったことに関するもので、質問をされたのは三宅 泰雄先生であった。

話がまた脇道に逸れるが、私が地球化学を志した大きなきっかけは三宅 泰雄先生にある。理学部化学科に在籍していた大学4年のとき、化学同人発行の月刊誌「化学」を図書室で何とはなしにめくっているうち、三宅 泰雄先生の対談記事(三宅・牧野, 1973)に目がとまった。そこには、人間活動に伴う海洋汚染や放射性廃棄物の問題が今後ますます深刻化するであろうこと、地球にしっかり足をつけた科学技術の進歩が望まれること、近い将来、化学のバックグラウンドを持った地球科学研究者に大きな出番がやってくる、などが平易な言葉で綴られていた。以前から地学に強い関心を抱いていた私は、化学科に進学したことにある種の違和感を拭いきれず、このままでよいのか前途に不安を感じていた。ところが、いま学びつつある化学の知識こそ、地学分野で何より重要視される時代がくるのだという。五里霧中の状態転じて雲散霧消の瞬間だった。4年後期の卒業研究は放射化学講座の濱口 博教授

の指導を受け、大学院から海洋研究所の堀部研究室に進学することとした。文字通り「地球化学」の「海」に飛び込んだことになる。

さて、私にとって学会発表で受けた最初の質問、三宅先生の質問は私には難解で、壇上で立ち往生しかけた記憶がある。ウィンクラー法と少し異なる結果を得たということについても、強く批判を受けたように思う。

釈然としない思いを残しながら、修士課程から博士課程に進学した頃、堀部教授から「GEOSECS計画では酸素分析は自動化されていて、酸素瓶も日本で使われているものと違っている」という話を伺った。GEOSECSとは、Geochemical Ocean Sections Studyの略で、1970年代のちょうどその頃、米国の研究者を中心に実施された大規模な海洋縦断化学観測計画のことである。堀部教授はこの計画に個人の立場で参加されていた。

調べてみると、確かにGEOSECS計画ではCarpenterによる改良型ウィンクラー法(Carpenter, 1965a; 1965b; Carritt and Carpenter, 1966)というものが採用されている。ウィンクラー法の原理は、海水中の溶存酸素をいったんマンガンの酸水酸化物として全て沈殿させる(酸素を「固定」することにある。酸性にして沈殿をすべて溶解すると、予め添加しておいたヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)が酸化されヨウ素(I<sub>2</sub>)が定量的に発生するので、これを滴定することにより、間接的に酸素濃度を知ることができる。しかし、このI<sub>2</sub>が曲者である。揮発性が強いために、放置すると次第に減少してしまう。I<sub>2</sub>濃度に係数を乗じて酸素濃度に直すのであるから、I<sub>2</sub>が散逸してしまつては正確な酸素データを得ることができない。

Carpenterらは、このI<sub>2</sub>の揮発ロスをできるだけ抑制するために、1) 酸素瓶でI<sub>2</sub>を発生させた後で別の容器への試料の移し替え(I<sub>2</sub>の揮発が促進される)をしない、2) 酸素固定液と一緒に海水試料に添加するI<sup>-</sup>の量を大過剰にし、I<sub>2</sub> + I<sup>-</sup> → I<sub>3</sub><sup>-</sup>の反応によって、ほとんどの遊離I<sub>2</sub>をI<sub>3</sub><sup>-</sup>に変える(I<sub>3</sub><sup>-</sup>になれば揮発しない)、の二つの対策を講じ、酸素データの信頼性を著しく向上させた。酸素瓶はそのまま滴定に使用できる三角プラスチック型にした。

私は、海洋観測指針(日本海洋学会, 1970)に記載された従来のウィンクラー法と、Carpenter (1965a; 1965b)

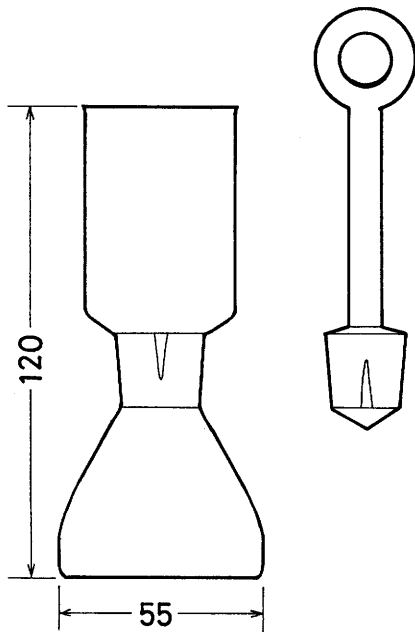


Fig. 2. Newly designed Carpenter-modified type oxygen bottle (Horibe and Gamo, 1981).

の推奨する方法との比較を、室内実験と船上観測の両方で行なってみた。その結果、確かに前者は後者に比べて0.5~1%低い酸素濃度を与えることが分かった。試みに、前者の方法で $I_2$ を発生させた後の海水試料を5分間静置しておく、 $I_2$ 濃度は数%も減少してしまうこと、しかし後者の方法を使えば、5分間放置しても有意な減少は起らないことも確認できた。

このようなウィンクラー法の原理(弱点)を知らずに、要領よく作業を行なっているつもりで、予め多数の酸素瓶にまとめて酸を加えて $I_2$ を発生させてしまい、その後で1本ずつ滴定している者を時々見かけた。しかし、もし酸素固定の際に $I^-$ を大過剰に加えていない場合は、順番があとになる酸素瓶ほど $I_2$ の消失効果が大きくなるので、このような分析値は信頼できないことが明らかである(その後、海洋観測指針は改訂され、今では大過剰の $I^-$ が添加されるように試薬の調整法が示されている)。

以上のような実験を経て、Carpenter法の方が信頼性の高い溶存酸素濃度を与えると確信した。そこでFig. 2のようなCarpenter法に適した酸素瓶(容積約 $50\text{ cm}^3$ )を作成し(Horibe and Gamo, 1981)、海洋無機化学部門

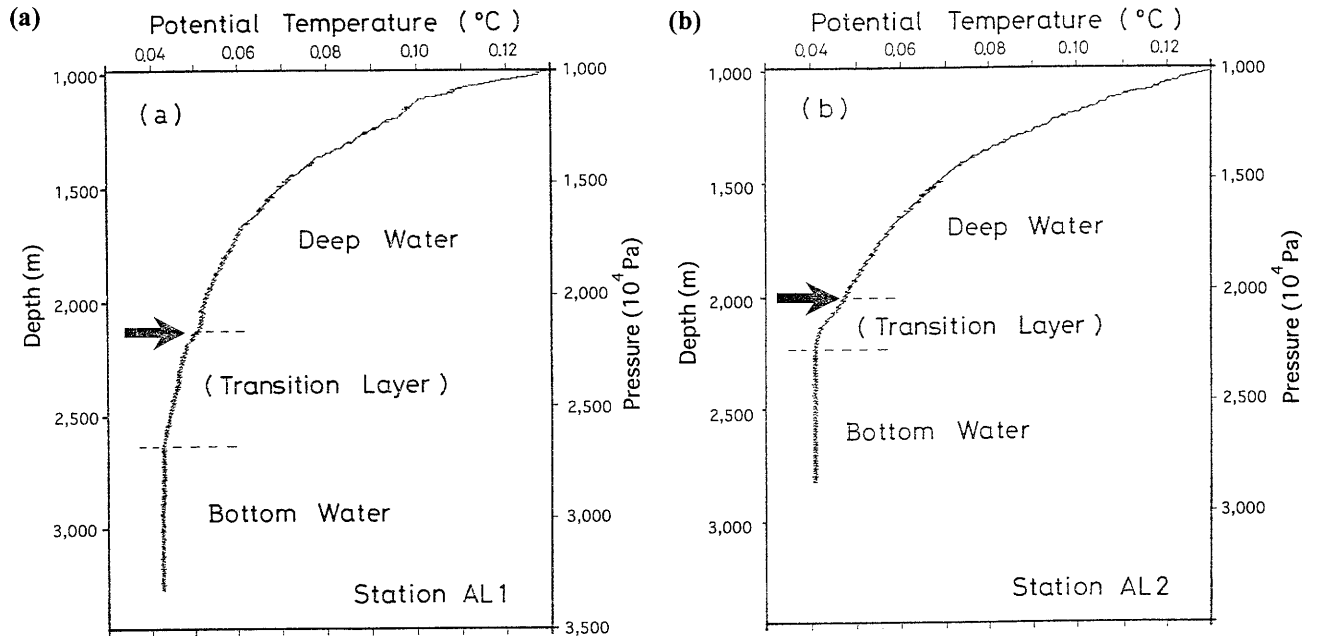
の海洋研究航海において標準的に用いるようにした。以下の3, 4章で述べる日本海の深層循環に関する研究で大きな役割を果たす溶存酸素データは、すべてCarpenter改良方式を用いた採取・分析によるものである。

### 3. 炭素-14による年代測定と日本海の深層循環に関する研究

日本海の本格的な化学調査は、1977年の白鳳丸KH-77-3次航海および1979年のKH-79-3次航海(いずれも主席研究員は堀部 純男教授)で開始されたと言えよう。特にKH-79-3次航海では、日本で初めて高精度CTD(Neil Brown, Mark-III B)が堀部教授によって導入された。その温度センサーは分解能 $0.0005\text{ }^\circ\text{C}$ という素晴らしい性能を持っていた。閉鎖性の強い日本海の深層は、日本海固有水と呼ばれる鉛直的にきわめて均一な性質を持つ冷水塊で占められているが、その微細構造を知る者は居なかった。その日本海固有水の中を、高精度CTDが初めて降下し、海底直上に至るデータを回収したのである。

現場水温と塩分から計算したポテンシャル水温の鉛直分布(Fig. 3)に、私の目は釘付けになった。H. Craigたちが南西太平洋で見つけたのと同じようなbenthic front(Craig *et al.*, 1972)が、日本海固有水の水深2,000~2,500 m付近に明瞭に認められ(Fig. 3の矢印)、この境界面の下側にある水温均一な底層水(bottom water)と、上側にある深層水(deep water)とに、はっきり区分できることが分かったからである(Gamo and Horibe, 1983)。この上下区分は、転倒温度計による水温データを詳細に検討したNitani(1972)によってすでに指摘されていたが、高精度CTDの連続データはその存在を確証したのみならず、benthic frontの形状を詳細に捉え、かつ、底層水のポテンシャル水温分布が、 $0.0005\text{ }^\circ\text{C}$ の高分解センサーを持ってしても、なお見事に均一であることを、初めて明らかにした。この均一層(底層)こそ、日本海のどこかで冬期に沈降した高密度表面水に最も近い性質を持つと考えられた。

では、日本海の深層循環の時間スケールはどのくらいなのか? これは20世紀前半に日本海の科学観測が始まって以来、未解決のまま残されている大きな謎であっ



**Fig. 3.** Vertical profiles of potential temperature (a) at station AL1 (44°12'N, 138°56'E) in the northern Japan Sea and (b) at station AL2 (41°21'N, 137°20'E) in the middle of the Japan Sea measured during the KH-79-3 cruise (Gamo and Horibe, 1983). Benthic fronts are marked by thick arrows. The locations of stations AL1 and AL2 are shown in the inserted map in Fig. 6.

た。1970年代後半には、GEOSECS計画で測定された太平洋全域(日本海のような縁海は含まれていない)の放射性炭素( $^{14}\text{C}$ )データが公表されるようになり、北太平洋深層水は1,500年~2,000年程度の年齢を持つことが明らかになった。日本海の底層水は、北太平洋に比べ溶存酸素濃度が40%ほど高いことから、その年齢はずっと若いのだろうと推測されていたが、それが数十年程度なのか、それとも数百年~千年オーダーなのか決めようがなく、定量的議論のために放射性炭素のデータが必要だった。しかし、当時の日本で、深さ数千メートルという深層海水の放射性炭素を測定した例はない。比例計数管による $^{14}\text{C}$ の $\beta$ 線測定技術は確立されていたが、その測定には数グラムの炭素がいる。海水からこれだけの無機炭素を回収するには、約200Lの海水試料から全炭酸を抽出しなければならない(現在のように海水数100mlあれば足りる加速器質量分析法が実用化するの、ずっと後のことである)。

幸運なことに、私が海洋研究所で研究を開始したのと同時期に、堀部研究室では $^{14}\text{C}$ など海水中の微量放射性核種の分析を目的とした大量採水器の開発が鋭意進められていた。その採水器は、上下蓋を持つ250L円筒型塩化ビニール容器4筒からなり、1976年の白鳳丸KH-76-1およびKH-76-4航海で入念なテストが繰り返された。4筒式を2筒式に改めるなど多くの改良を経て、1977年のKH-77-3次航海から本格的に海洋観測に使用されるようになったのである(堀部・坪田, 1977)。

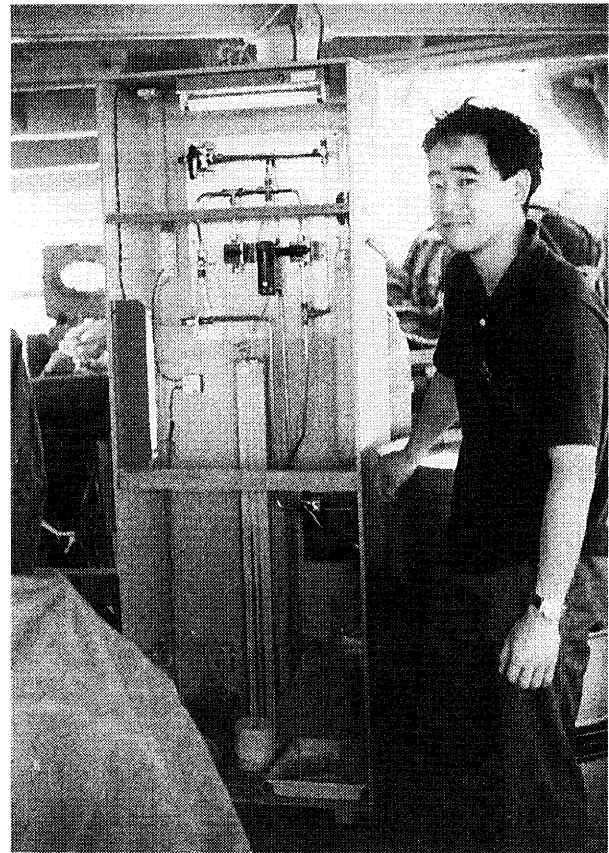
この大量採水器の写真をFig. 4に示す。ワイヤーの先端に採水器を取り付け、重さの異なる二つのメッセンジャーを別々に降下させることによって、二通りの深度で250Lずつ海水を採取することができた。下蓋を確実にロックして水密性を保つために、G剤と呼ばれるガス発生剤の圧力でピストン棒を押し出す仕組みだった。このようにして、KH-77-3次航海から、炭素-14を分析するのに十分な量の海水を、日本海の底層から採



**Fig. 4.** A photograph of the large-volume (250 L) water sampling system developed by Horibe and Tsubota (1977).

取できることになった。全炭酸を抽出した後の海水試料は、さらに U・Th 系放射性核種や、 $^{90}\text{Sr}$ ・ $^{137}\text{Cs}$  など人工放射性核種の分析にも使用された。

採取した海水試料を容量約 200 L のステンレス製のドラム缶に移し、濃塩酸 500 g を添加してから高純度窒素ガスのバブリングによって  $\text{CO}_2$  ガスを抽出し、4N 水酸化ナトリウム溶液に捕集して持ち帰った。抽出装置 (Fig. 5) は、GEOSECS 計画の報告 (Östlund *et al.*, 1974) を参考にして自作した。ちょうど人ひとり入れるくらいの大さき木箱を作り (蓋をすると棺桶に見えた)、その内部にダイヤフラム式循環ポンプ、除水器、



**Fig. 5.** A photograph of the  $\Sigma\text{CO}_2$  extraction system for  $^{14}\text{C}$  measurement in seawater (on board R/V Hakuho Maru).

ガラス製  $\text{CO}_2$  ガス吸収管、流量調節バルブなどを組み入れ、電源さえあれば、白鳳丸の実験室でも甲板上でも使用できるようにした。帰港後、東京大学年代測定室において、炭素を全てアセチレンガス ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) に変換し、その  $\beta$  放射能をガスカウンターで計測した (年代測定室の小林 裕美氏にはたいへんお世話いただいた)。NBS 標準物質 (シュウ酸) の  $^{14}\text{C}$  を同様に計測し、以下の式によって  $\Delta^{14}\text{C}$  値を算出した。

$$\Delta^{14}\text{C} = \left( \frac{A}{B} - 1 \right) \times 1,000 \text{ (‰)}$$

A:  $\delta^{13}\text{C} = -25 \text{ ‰}$  に規格化した未知試料の  $^{14}\text{C}$  放射能

B:  $\delta^{13}\text{C} = (-19 \text{ ‰})$  に規格化した 1950 年時点での NBS 標準の  $^{14}\text{C}$  放射能)  $\times 0.95$

日本海における、1977 年と 1979 年の白鳳丸航海で測定した海水中の  $\Delta^{14}\text{C}$  分布を Fig. 6 に示す。底層水

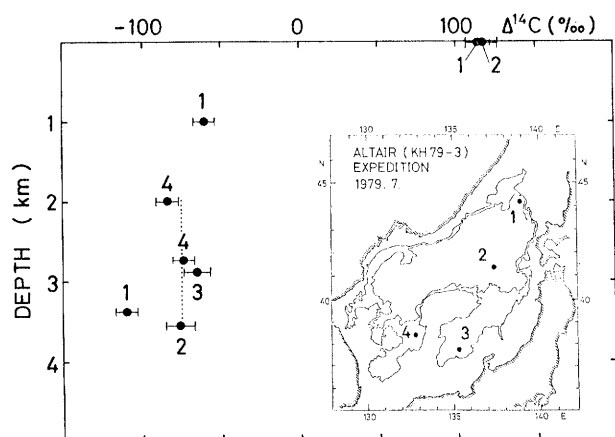


Fig. 6. Vertical  $\Delta^{14}\text{C}$  data in the Japan Sea measured in 1977 and 1979. Data are from Gamo and Horibe (1983).

のデータは、最北点のデータを除くと  $-74 \pm 6 \text{‰}$  とほぼ均一な値となった。日本海底層水にボックスモデル (Broecker, 1974) を当てはめて、大気核実験以前の日本海表面水の  $\Delta^{14}\text{C}$  (実測値はない) を大西洋の実測値に基づき  $-50 \pm 10 \text{‰}$  と仮定すると、底層水の平均滞留時間として  $300 \pm 100$  年が得られた (Gamo and Horibe, 1983)。炭素-14 の半減期 (5,730 年) に比べて日本海底層水の年齢は若すぎるが、それでも数百年程度の時間スケールで日本海の海水循環が起っていることが初めて明らかになった。その後 Chen *et al.* (1995) は、大気核実験以前の日本海表面水の  $\Delta^{14}\text{C}$  値はもう少し低く  $-80 \pm 10 \text{‰}$  であったと推定して、底層水の平均滞留時間を計算し直すと 120 年程度になると述べている。

#### 4. 日本海底層水の溶存酸素濃度の経年変化

1984 年に白鳳丸による 3 度目の日本海調査を行ない (KH-84-3 次航海), 同一の測点における 1977 年以後のデータを重ね合わせてみたところ, 面白いことに気がついた。それは日本海底層水の溶存酸素濃度が, 年とともに少しずつ減少 (7 年間で約  $5 \mu\text{mol kg}^{-1}$  減少) していたことである (Gamo *et al.*, 1986 ; 蒲生, 1995)。Carpenter 法による溶存酸素測定データには決して間違

いはないという自信があり, 測定精度は  $\pm 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$  以下と思っていたので,  $5 \mu\text{mol kg}^{-1}$  は明らかに有意の変化だった。しかし, このときはまた増加に転じるかもしれないと思い, いくつかの可能性を指摘するにとどめた。

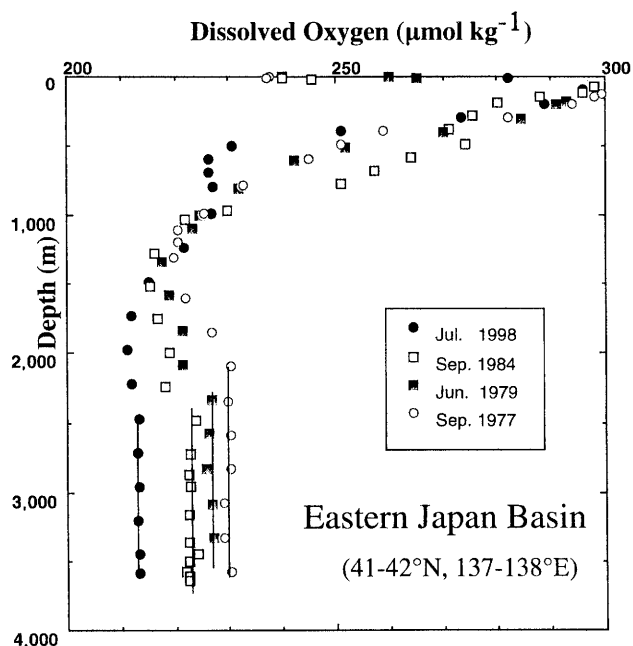


Fig. 7. Temporal variation of vertical profiles of dissolved oxygen in the eastern Japan Basin ( $41\text{--}42^\circ\text{N}$ ,  $137\text{--}138^\circ\text{E}$ ) between 1977 and 1998 (Gamo, 1999). Vertical straight lines indicate a decreasing tendency of the thickness of the bottom water.

1998 年に行なわれた 4 回目の白鳳丸航海 (KH-98-3) のデータが決定打になった。Fig. 7 に示すように, 1977 年から 1998 年にかけて, 日本海底層水の溶存酸素濃度は単調に減少の一途にあり, また, 底層水 (溶存酸素濃度が均一な部分) の厚みも少しずつ低下していることが明らかになった (Gamo, 1999)。これら 4 回の白鳳丸航海の溶存酸素データは, すべて同一の Carpenter 法で得られたものなので, 分析法の違いによる系統誤差の入り込む余地はなかった。他機関 (気象庁舞鶴海洋気象台や戦前の水産試験場) による酸素データも重ね合わせてみると, この減少傾向は 20 世紀前半まで遡れることも明らかになった (Gamo, 1999)。

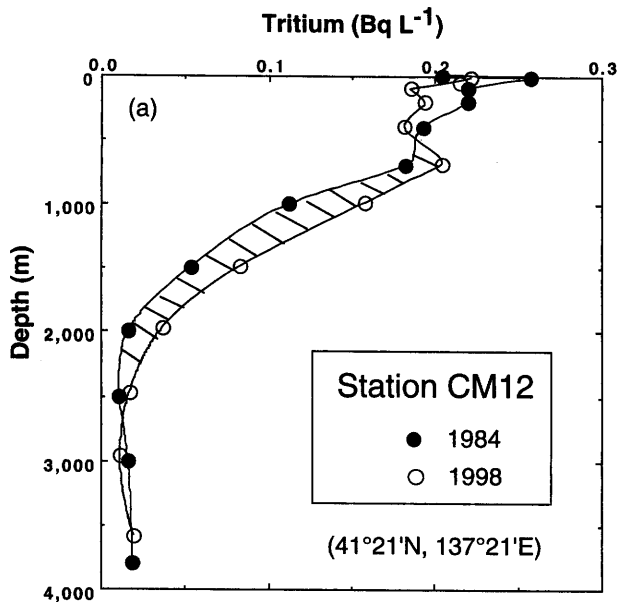


Fig. 8. Temporal variation of vertical profiles of tritium at station CM12 ( $41^{\circ}22'N$ ,  $137^{\circ}20'E$ ) in the eastern Japan Basin between 1984 and 1998 (Gamo *et al.*, 2001b). Data in 1984 (Kaji *et al.*, 1988) are decay-corrected to those in 1998.

本稿の最初にも述べたように、海水中の酸素の供給源は表層における光合成しかない。暗黒の深層水中では、表層水の沈み込みによって供給される酸素量と、現場で有機物が酸化分解を受ける際に消費される酸素量がバランスし、ある一定の酸素濃度に落ち着くと考えられる。日本海ではこの収支バランスが崩れ、酸素の消費量が供給量を上回る状態の続いていることを示している。底層水に酸素を供給する表面海水の沈み込みが、何らかの原因で停滞している可能性が大きい。過去1世紀に遡る現象であることから、地球温暖化のような全球的环境変化との関連も強く示唆される。

溶存気体ではないが、日本海においてトリチウム ( $^3H$ ) 濃度分布を、1984年と1998年との間で比較してみた結果、さらに興味深い結果が得られた (Fig. 8)。トリチウム (半減期 12.3年) は1960年代前半に集中して、大気核実験の影響で大量に海洋表層に降下した transient

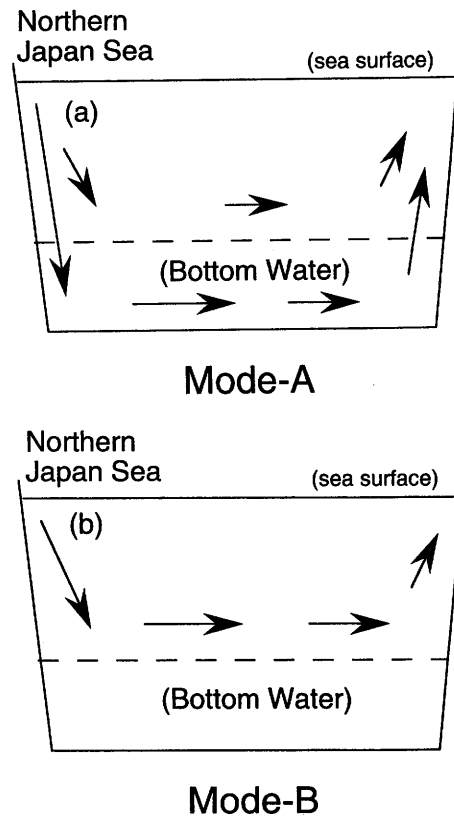


Fig. 9. Two typical modes A and B for the deep convection in the Japan Sea (Gamo *et al.*, 2001b): (a) the normal mode-A, and (b) the current mode-B where the deep convection cell has been shifted above a depth of  $\sim 2,000$  m, leaving the bottom water (below the broken line) in a stagnant situation.

tracer で、その供給源は酸素と同じく海洋表層にしかない。水深 2,500 m 以深の底層水は、この14年間にトリチウムの濃度増加をほとんど示さない (放射壊変による減少分は補正して1984年の時点に規格化している)。したがって、日本海底層水はこの14年間に新たな表面水の補給を受けていないことになり、溶存酸素の減少傾向とよく対応する。一方、水深 700~2,000 m の範囲には、Fig. 8 の斜線で示したように、明らかにトリチウム濃度の増加がみられる。すなわち、この深度レベルには表面水の沈み込みが起り、トリチウムが供給されたことを示している (Gamo *et al.*, 2001b)。

酸素とトリチウムのデータを合わせて考えると、日本海の深層循環系は完全に停滞したわけではなく、水



深 2,500 m 以下の底層にまで届くほど密度の高い表面水が形成され難くなったという結論に到達する。Fig. 9 に示した概念図のように、日本海の深層循環系は、通常は Mode-A のように日本海の最下層に至る大規模なループを形成するが、最近の数十年は循環ループが水深約 2,000 m より浅い部分に引き上げられ (Mode-B)、底層水はこの循環ループから切り離されていると考えられる。全球的な地球温暖化や気候変化に伴い、日本海北部海域の冬期における表面海水の高密度化が妨げられている可能性が大きい (Gamo *et al.*, 2001b)。その詳細なメカニズムは、今後解明されなければならない。その一方、きわめて寒冷だった 2000 年~2001 年冬期には、わずかであるが新たな底層水の形成が確認されている (Senjyu *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2002)。今後、近隣の沿岸国 (日本, 韓国, ロシアなど) が共同で観測を継続することが望まれる。

### 5. 海洋の全炭酸と炭素同位体に関する研究

全炭酸濃度と全炭酸の  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比から、海水など液体試料中の  $^{14}\text{C}$  濃度を精度よく決定し、海水の循環や炭素循環のトレーサーに応用しようとする研究を、様々な海域の海水試料について実施した。日本海については、すでに 3 章で述べた。

フィリピン海においては、黒潮冷水塊中に、その外側の同一深度の海水と比較して年齢の古い海水がわき上がっていること (Horibe and Gamo, 1980)、またフィリピン海の底層水は、伊豆・小笠原弧より東側の北太平洋底層水に比べて  $^{14}\text{C}$  年齢が、見かけ上、若くなっていることを見いだした。その理由としてフィリピン海では地形的効果によって深層水の鉛直混合が促進されていることを示した (Gamo, 1993)。また、北太平洋中層水中の  $^{14}\text{C}$  濃度は、大気核実験由来の  $^{14}\text{C}$  の浸透のため、1974 年から 1980 年~1982 年にかけて増加しつつあることを、GEOSECS データとの比較 (Fig. 10) によって明らかにした (堀部ほか, 1985; Gamo *et al.*, 1987a)。

一方、全炭酸の炭素の安定同位体比 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) も、有用なトレーサーとして活用できるので、少量の海水や堆積物間隙水試料から全炭酸を抽出・回収し、同位体

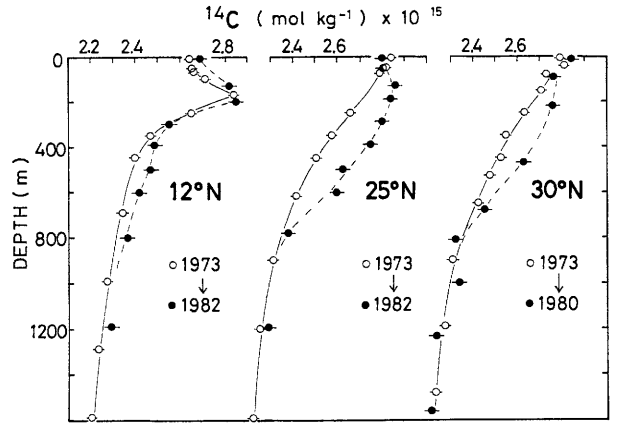


Fig. 10. Temporal changes in the vertical  $^{14}\text{C}$  profile from 1973 (open circles) to 1980 or 1982 (filled circles) at the three GEOSECS stations in the North Pacific Ocean: Sta. 229 ( $12^{\circ}44'\text{N}$ ,  $173^{\circ}14'\text{E}$ ), Sta. 227 ( $25^{\circ}00'\text{N}$ ,  $169^{\circ}59'\text{E}$ ), and Sta. 226 ( $30^{\circ}34'\text{N}$ ,  $170^{\circ}36'\text{E}$ ) (Horibe *et al.*, 1985).

比質量分析計で  $\delta^{13}\text{C}$  を分析する手法を完成させた。四国室戸沖で実施された深海掘削 (ODP) 第 131 航海に参加して、厚さ 1 km に及ぶ付加体堆積物の間隙水を船上で抽出して持ち帰り、全炭酸の  $\delta^{13}\text{C}$  を計測した。堆積物の初期続成作用が、硫酸還元、メタン生成と進行する様子が、全炭酸の  $\delta^{13}\text{C}$  値に鋭敏に反映されることを示した (Gamo *et al.*, 1993a)。海底熱水や冷湧水についても、全炭酸と  $\delta^{13}\text{C}$  の測定を行なった (7 章参照)。

ガスクロマトグラフィーの手法は汎用性が非常に高く、これまでに述べた以外にも、大気  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  精密測定のための  $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}$  の分離 (Gamo and Horibe, 1985; Gamo *et al.*, 1989) や、海底熱水・冷湧水活動に由来する  $\text{CH}_4$  の分析 (7 章参照) など、多くの研究に応用することができた。

### 6. 希ガス $^{222}\text{Rn}$ をトレーサーとする研究

海底堆積物由来の短寿命放射性希ガス  $^{222}\text{Rn}$  (半減期 3.8 日) をトレーサーに用いて、海底直上の海水循環・混合の解明に応用した。海中には  $^{226}\text{Ra}$  (半減期 1,600 年) が溶存しており、その娘核種で半減期のはるかに短

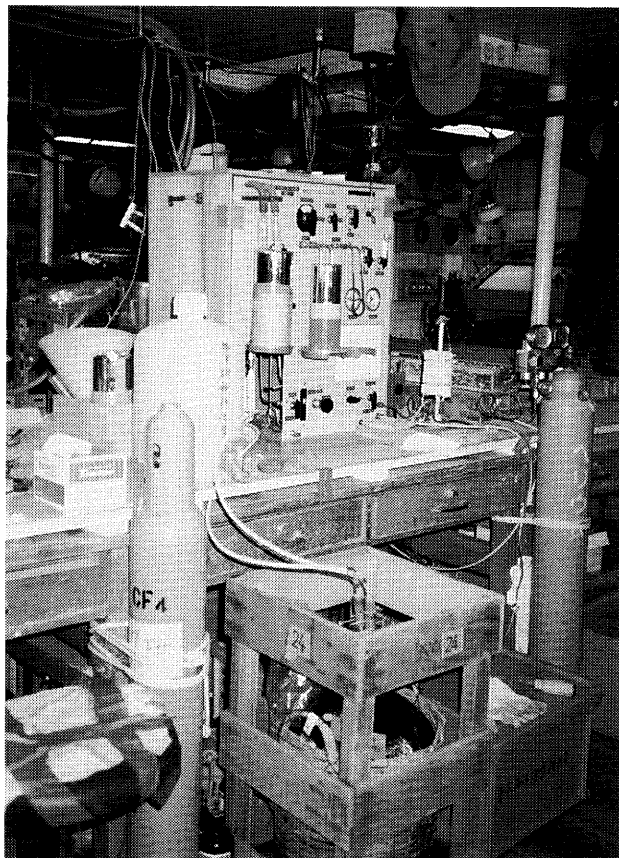


Fig. 11. A photograph of the Rn extraction system on board R/V Hakuho Maru.

い<sup>222</sup>Rnは、通常放射平衡状態で存在している。ところが海底面直上では、海底堆積物中に含まれる<sup>226</sup>Ra由来の<sup>222</sup>Rnが間隙水を介して海水中に供給されるため、このぶんだけ過剰に<sup>222</sup>Rnが観測される。半減期が短いので、過剰<sup>222</sup>Rnが観測されるのは海底直上数百メートル程度までである。ラドンは希ガスなので化学反応に関与することはなく、海底直上の鉛直混合が活発であればあるほど上方まで輸送される。したがって、海底直上の過剰<sup>222</sup>Rn濃度分布から海底直上水の鉛直渦拡散混合の強弱を知ることができる。GEOSECS計画の一環としても測定されていた(例えば、Broecker and Kaufman, 1970; Chung and Craig, 1972; Sarmiento *et al.*, 1976)。堀部研究室では、馬場 祐治と川幡 穂高の両氏が修士論文のテーマとして取り組み、その後を私

が引き継いだ。

過剰<sup>222</sup>Rn放射能を測定するには、まず<sup>222</sup>Rnの総量を分析し、そこから<sup>226</sup>Raと放射平衡にある分を差し引く。<sup>222</sup>Rnの半減期は上に示したように4日弱しかないので、試料採取後速やかに船上で分析しなければならない(一方<sup>226</sup>Raと放射平衡の<sup>222</sup>Rnは、試料を約一か月間放置してから測定するので、航海終了後に行う)。<sup>222</sup>Rnを精度よく計測するために、海水約20Lからヘリウムガスのバブリングによって溶存ラドンを抽出する装置を製作した(Fig. 11)。海水から分離したラドンガスは、ZnSシンチレーターを塗布した容器に封入し、光電子増倍管を用いて<sup>222</sup>Rnの $\alpha$ 放射能を計測した。当時、海水採取には23L型ニスキン採水器が標準的に用いられたが、<sup>222</sup>Rn分析のためにほぼ1本の採水器を丸ごと使用した。Radon-castと称して、6~8本の23Lニスキン採水器を5~100m間隔で数珠つなぎにし、海底直上ぎりぎりまで降下させた。ワイヤーの先端付近にピンガーをつけ、ピンガーと海底面との距離をPDRレコーダーでモニターする。採水器の蓋を開めるメッセンジャーが到達する数分前を見計らってワイヤーを少しずつ繰り出し、海底面上~5mまで降下させるのは緊張の連続で、時には胃が痛くなった(坪田 博行先生には、このような観測研究技術全般にわたって、懇切丁寧にご指導いただいた)。

得られた過剰<sup>222</sup>Rn分布には、一次元の拡散モデルをあてはめ、鉛直渦拡散係数(K)を算出した。鹿児島湾、日本海、および北西太平洋の広範な海域からデータを取得し、海底直上数百メートルの範囲のK値が明らかになった。特に鹿児島湾においては、湾奥部の海底火山域(若尊プロトカルデラ)で過剰<sup>222</sup>Rnと全炭酸分布を同時に計測し、過剰<sup>222</sup>Rnから求めたK値を用いて海底火山からの二酸化炭素フラックスを初めて明らかにした(Horibe *et al.*, 1980)。また、西部北太平洋における過剰<sup>222</sup>Rn分布パターンや得られるK値(0.2~260 cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)には様々なバリエーションがみられ(Fig. 12)、これらのデータを基に、海底境界層内の活発な鉛直混合や、ローカルな海底地形に伴う海水循環との密接な関連などについて大いに考察を進めることができた(Gamo and Horibe, 1984; 堀部・蒲生, 1985)。

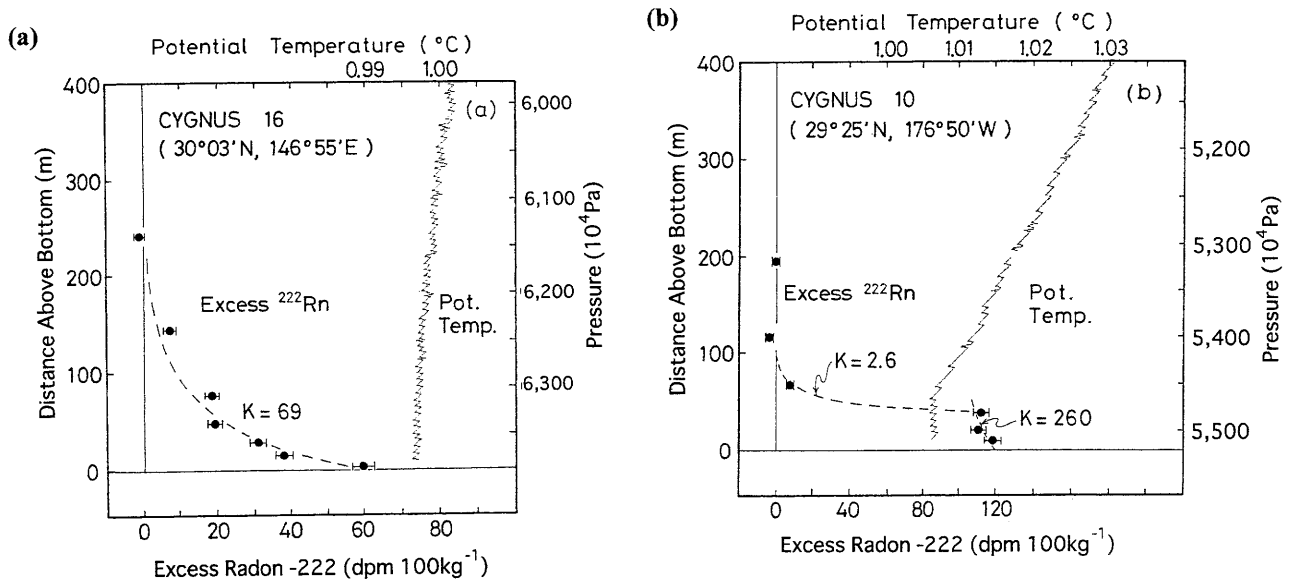


Fig. 12. Two typical profiles of excess  $^{222}\text{Rn}$  above the sea bottom: (a) a simple exponential type, and (b) a benthic boundary layer type (Gamo and Horibe, 1984).

7. 微量溶存メタンの分析と深海底熱水活動・冷湧水活動の探査研究

1980年代に入ると、海水中にごくわずか含まれているメタンガスが一躍脚光をあびるようになった。中央海嶺熱水系や、プレート沈み込み帯から、大量のメタンが海水中に放出されていることが明らかになり、海底直上のメタンガス分布の詳細マッピングやメタンのフラックス解明が、魅力的な研究課題として浮上してきたのである。スクリップス海洋研究所のH. CraigとK-R. Kimは、いち早く船上メタン分析装置を開発し、白鳳丸KH-82-1航海においてマリアナトラフ海底熱水活動に由来するメタン濃度異常を初めて検出した(Horibe *et al.*, 1986)。この時彼らの装置は、ヘッドスペース法によるメタン抽出とFIDガスクロマトグラフによる定量法を採用していた。私は、それまでに $^{222}\text{Rn}$ や $^{14}\text{C}$ の分析でページ・トラップ法に慣れていたので、同法とFIDガスクロマトグラフを組み合わせた船上メタン抽出・分析装置を、堀部教授の後任として赴任された酒井均教授や大学院生の石橋 純一郎氏と共同で製作した。この装置は白鳳丸KH-85-4航海に初めて搭載し、ハワ

イ島沖合のロイヒ海底火山を覆うメタン濃度異常(熱水プルーム)(Fig. 13)の観測に成功した(Gamo *et al.*, 1987b)。

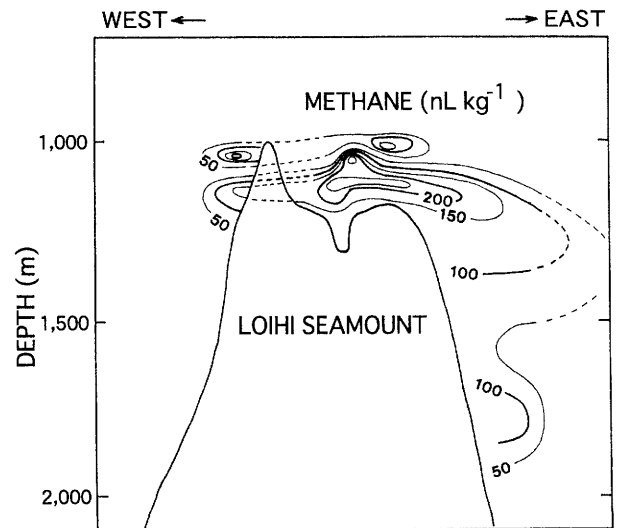


Fig. 13. Two-layered methane plumes observed above the Loihi submarine volcano (Gamo *et al.*, 1987b).

その後も、海底熱水活動域の海底直上のメタンガス分布(熱水ブルーム)のマッピング作業を、世界各地の海底熱水域で実施した。海底直上の溶存メタンは、微生物によって徐々に酸化され消滅するため、その濃度異常は熱水活動域のごく近傍に限られる。そこで、未知の海底熱水域の正確な位置を絞り込むトレーサーとしてきわめて有効である。石橋 純一郎氏と角皆 潤氏には、とりわけ多くの航海でメタン分析を分担していただいた。北フィジー海盆(Sedwick *et al.*, 1990)、中部沖縄トラフ(Ishibashi *et al.*, 1988)、ビスマルク海マヌス海盆(Gamo *et al.*, 1993b)、インド洋中央海嶺(Gamo *et al.*, 1996a)、明神海丘(Tsunogai *et al.*, 2000)、アデン湾(Gamo *et al.*, 2001c)、南部マリアナトラフ(Gamo *et al.*, 2004)、南部沖縄トラフ(Gamo *et al.*, 2003)等で、新しい海底熱水活動域を発見もしくは再訪した。インド洋中央海嶺で観測した熱水ブルームは、その後インド洋で最初の高熱熱水噴出域(Kairei Field)の発見につながった(Gamo *et al.*, 2001a)。潜水調査船も活用し、上述した熱水活動域より熱水試料の直接採取と、その溶存気体組成をはじめ化学的・生物学的性質の解明を進めた(Gamo *et al.*, 1991; 1996b; 1997)。

一方、日本列島周辺のプレート沈み込み帯では、海底堆積物に圧縮力が加わり、間隙水が海底に湧出する冷湧水域の発見と調査が、1980年代前半から活発になされるようになった。冷湧水を特徴づける指標として溶存メタンガスを用い、相模湾、南海トラフ、日本海東縁部など調査し、メタンガスの濃度や同位体比の分布と挙動を明らかにした(Gamo *et al.*, 1988; 1992; 蒲生, 1999; 蒲生ら, 2002)。

## 8. おわりに

日本海と同じく西太平洋の閉鎖的縁海にスルー海がある。1996年と2002年の2回、白鳳丸でスルー海の化学観測を行う機会に恵まれ(KH-96-5次航海(Gamo, 1997)およびKH-02-4次航海(Nishida and Gamo, 2004))、溶存気体をはじめとする様々な化学成分濃度や同位体比を明らかにした(Gamo *et al.*, 2005)。日本海と異なり、熱帯に位置するスルー海には、自前で底層循環を駆動するメカニズムがない。しかし、深

層水は無酸素状態ではないので、隣接する南シナ海から流入する中層水によって深層循環系が維持されていると考えられる。しかし、どのようなメカニズムで大量の中層水がスルー海に流入するのか、その時系列変化はどのようなのか、など、まだ多くの問題が未解決である。日本海とスルー海、さらに今後別の縁海も加えて、「比較縁海学」のような分野を確立し、さらに研究を深めたいと考えている。

海洋の溶存気体については、最近では連続フロー型質量分析法など安定同位体比の測定技術が著しく進歩し、濃度と同位体比の組み合わせから多くの新しい研究領域が開拓されつつある。グローバルスケールの研究から、ローカルな現象の解明まで、今後も観測調査を軸に、オリジナリティーの高い研究テーマを追求してゆきたい。最近の国際情勢として、海洋の微量元素と同位体による全球的地球化学研究(GEOTRACES)計画が、2005年8月にSCORの承認を得て本格的にスタートした。海水中の微量気体とその同位体も当然この計画の範疇に含まれるので、この計画を推進する意味でも、関連する研究者の皆さんとともに、なお微力を尽くしたい。

このたび、日本海洋学会賞を戴いたことに、この上ない喜びと身の引き締まる緊張を感じるとともに、これまでご指導をいただき、お世話して下さった数えきれない方々へ感謝の気持ちで一杯である。本文中にお名前を挙げた方々をはじめ、東京大学海洋研究所および北海道大学大学院理学研究科の多くの皆様に、衷心よりお礼申し上げます、また今後も変わらずご指導くださるようお願い申し上げます。私の研究は、観測船や潜水船を利用してフィールドに出なければできないものがほとんどである。この機会に、これまで私がお世話になった船の名前と乗船日数(括弧内)を以下に掲げ、私と一時をともにして下さった船長・乗組員の皆様、司令・運航チームの皆様、および同乗した研究者の皆様にあつく感謝の意を表したい。観測船：白鳳丸(初代)(410)、白鳳丸(現)(401)、よこすか(183)、淡青丸(現)(111)、なつしま(89)、Joides Resolution(64)、かいいい(48)、Moana Wave(21)、淡青丸(初代)(20)、Atlantis II(15)、長風丸(14)、第五海工丸(13)、Thomas Washington(13)、かしよう(8)、清風丸(7)、Nadir(5)、望星丸(4)、潜水

船：しんかい 6500 (7), しんかい 2000 (6), Alvin (1), Nautila (1)。

### References

- Broecker, W. S. (1974): *Chemical Oceanography*, Harcourt Brace Jovanovich, Inc., 214 pp.
- Broecker, W. S. and A. Kaufman (1970): Near-surface and near-bottom radon results for the 1969 North Pacific GEOSECS station. *J. Geophys. Res.*, **75**, 7,679–7,681.
- Carpenter, J. H. (1965): The accuracy the Winkler method for dissolved oxygen analysis. *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 135–140.
- Carpenter, J. H. (1965): The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 141–147.
- Carritt, D. E. and J. H. Carpenter (1966): Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in seawater; A NASCO report. *J. Mar. Res.*, **24**, 286–318.
- Chen, C-T. A., S-L. Wang, and A. S. Bychkov (1995): Carbonate chemistry of the Sea of Japan. *J. Geophys. Res.*, **100** (C7), 13,737–13,745.
- Chung, Y. and H. Craig (1972): Excess radon and temperature profiles from the eastern equatorial Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **14**, 55–64.
- Craig, H., R. F. Weiss, and W. B. Clarke (1967): Dissolved gases in the equatorial and south Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **72**, 6,165–6,181.
- Craig, H., Y. Chung, and M. Fiadeiro (1972): A benthic front in the South Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **16**, 50–65.
- Gamo, T. (1993): Philippine Sea abyssal waters in the northwestern Pacific: characterization from tracer-tracer diagrams. In *Deep Ocean Circulation, Physical and Chemical aspects*, edited by T. Teramoto, Elsevier Science Publishers, p. 91–104.
- 蒲生 俊敬 (1995): 日本海の底層循環, 科学, **65**, 316–323.
- Gamo, T. (ed.) (1997): *Preliminary Report of the Hakuho Maru Cruise KH-96-5 (Piscis Austrinus Expedition): Studies on ocean flux in the eastern Indian Ocean and its adjacent seas*. Ocean Research Institute, University of Tokyo, 178 pp.
- 蒲生 俊敬 (1999): 深海底から地球深部を探る—南海トラフにおけるメタンガスの湧出現象, 石油技術協会誌, **64**, 173–183.
- Gamo, T. (1999): Global warming may have slowed down the deep conveyor belt of a marginal sea of the northwestern Pacific: Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 3,141–3,144.
- Gamo, T. and Y. Horibe (1980): Precise determination of dissolved gases in sea water by shipboard gas chromatography. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2, 839–2,842.
- Gamo, T. and Y. Horibe (1983): Abyssal circulation in the Japan Sea. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **39**, 209–219.
- Gamo, T. and Y. Horibe (1984): Excess bottom Rn-222 profiles and their implications in the northwestern Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **71**, 215–228.
- Gamo, T. and Y. Horibe (1985): Gas chromatographic separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O for measurements of  $\delta^{13}\text{C}$  in atmospheric CO<sub>2</sub>. *Geochem. J.*, **19**, 171–174.
- Gamo, T., Y. Nozaki, H. Sakai, T. Nakai, and H. Tsubota (1986): Spacial and temporal variations of water characteristics in the Japan Sea bottom layer. *J. Mar. Res.*, **44**, 781–793.
- Gamo, T., Y. Horibe, and H. Kobayashi (1987a): Comparison of oceanic  $\Delta^{14}\text{C}$  data with those of GEOSECS: vertical profiles in 1973 (GEOSECS) and in 1980 at (30°N, 170°E) in the northwestern Pacific Ocean. *Radiocarbon*, **29**, 53–56.
- Gamo, T., J. Ishibashi, H. Sakai, and B. Tilbrook (1987b): Methane anomalies in seawater above the Loihi submarine summit area, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2,857–2,864.
- Gamo, T., J. Ishibashi, K. Shitashima, M. Kinoshita, M. Watanabe, E. Nakayama, Y. Sohrin, E.-S. Kim, T. Masuzawa, and K. Fujioka (1988): Anomalies of bottom CH<sub>4</sub> and trace metal concentrations associated with high heat flow at the Calyptogena community off Hatusushima Island, Sagami Bay, Japan: preliminary report of Tansei Maru KT-88-1 cruise Leg-1. *Geochem. J.*, **22**, 215–230.
- Gamo, T., M. Tsutsumi, H. Sakai, T. Nakazawa, M. Tanaka, H. Honda, H. Kubo, and T. Itoh (1989): Carbon and oxygen isotopic ratios of carbon dioxide of a stratospheric profile over Japan. *Tellus*, **41B**, 127–133.
- Gamo, T., H. Sakai, E.-S. Kim, K. Shitashima, and J. Ishibashi (1991): High alkalinity due to sulfate reduction in the CLAM hydrothermal field, Okinawa Trough. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **107**, 328–338.
- Gamo, T., H. Sakai, J. Ishibashi, K. Shitashima, and J. Boulegue (1992): Methane, ethane and total inorganic carbon in pore fluids taken during the 1989 KAIKO-NANKAI project. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **109**, 383–390.
- Gamo, T., M. Kastner, U. Berner, and J. Gieskes (1993a): Carbon isotope ratio of total inorganic carbon in pore

- waters associated with diagenesis of organic material at the ODP Site 808, Nankai Trough. *Proc. ODP, Sci. Results*, **131**, 159–163.
- Gamo, T., H. Sakai, J. Ishibashi, E. Nakayama, K. Isshiki, H. Matsuura, K. Shitashima, K. Takeuchi, and S. Ohta (1993b): Hydrothermal plumes in the eastern Manus Basin, Bismarck Sea: CH<sub>4</sub>, Mn, Al and pH anomalies. *Deep-Sea Res.*, **40**, 2,335–2,349.
- Gamo, T., E. Nakayama, K. Shitashima, K. Isshiki, H. Obata, K. Okamura, S. Kanayama, T. Oomori, T. Koizumi, S. Matsumoto, and H. Hasumoto (1996a): Hydrothermal plumes at the Rodriguez Triple Junction, Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 261–270.
- Gamo, T., H. Chiba, H. Masuda, H.N. Edmonds, K. Fujioka, Y. Kodama, H. Nanba, and Y. Sano (1996b): Chemical characteristics of hydrothermal fluids from the TAG mound of the mid-Atlantic Ridge in August 1994: implications for spatial and temporal variability of hydrothermal activity. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 3,483–3,486.
- Gamo, T., K. Okamura, J-L. Charlou, T. Urabe, J-M. Auzende, and shipboard scientific party of the Manus Flux Cruise, J. Ishibashi, K. Shitashima, and Y. Kodama (1997): Acidic and sulfate-rich hydrothermal fluid from the Manus basin, Papua New Guinea. *Geology*, **25**, 139–142.
- Gamo, T., H. Chiba, T. Yamanaka, T. Okudaira, J. Hashimoto, S. Tsuchida, J. Ishibashi, S. Kataoka, U. Tsunogai, K. Okamura, Y. Sano, and R. Shinjyo (2001a): Chemical characteristics of newly discovered black-smoker fluids and associated hydrothermal plumes at the Rodriguez Triple Junction, Central Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **193**, 371–379.
- Gamo, T., N. Momoshima, and S. Tolmachev (2001b): Recent upward shift of the deep convection system in the Japan Sea, as inferred from the geochemical tracers tritium, oxygen, and nutrients. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 4,143–4,146.
- Gamo, T., H. Hasumoto, K. Okamura, H. Hatanaka, M. Mori, M. Chinen, J. Tanaka, D. Komatsu, K. Tamaki, H. Fujimoto, U. Tsunogai, F. Kouzuma, and A. Hirota (2001c): Geochemical evidence for submarine hydrothermal activity in the Gulf of Aden, Northwestern Indian Ocean. *Eos Trans. AGU* **82** (47), Fall Meet. Suppl., OS41A-0499. (Abstract)
- 蒲生 俊敬, 廣田 明成, 角皆潤・張 勁, 山腰 裕子, 竹内 章, 岡村 行信 (2002): 日本海東縁における微生物起源メタンの分布と挙動, 地球惑星科学関連学会合同大会, C090-013. (Abstract)
- Gamo, T., U. Tsunogai, S. Ichibayashi, A. Hirota, and Shipboard Scientific Parties of the KH-00-5 and KH-02-1 cruises (2003): “Microbial plumes” as inferred from the increase of stable carbon isotope composition of methane originated from submarine hydrothermal activity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67** (18S), Goldschmidt Conference Abstracts 2003, A115.
- Gamo, T., H. Masuda, T. Yamanaka, K. Okamura, J. Ishibashi, E. Nakayama, H. Obata, K. Shitashima, Y. Nishio, H. Hasumoto, M. Watanabe, K. Mitsuzawa, N. Seama, U. Tsunogai, F. Kouzuma, and Y. Sano (2004): Discovery of a new hydrothermal venting site in the southernmost Mariana Arc: Al-rich hydrothermal plumes and white smoker activity associated with biogenic methane. *Geochem. J.*, **38**, 527–534.
- Gamo, T., Y. Kato, H. Hasumoto, H. Kakiuchi, N. Momoshima, N. Takahata, and Y. Sano (2005): Geochemical implications for the mechanism of deep convection in a semi-closed marginal basin: Sulu Sea. *Deep-Sea Res. II*, submitted.
- 堀部 純男, 坪田 博行 (1977): 大量採水器, 「環境科学としての海洋学」(堀部 純男編), 東京大学出版会, 199–202.
- Horibe, Y. and T. Gamo (1980): Chemical characteristics of the Cold Water Mass of Kuroshio. In *The Kuroshio IV: Proc. 4th CSK Symp.*, Saikon Pub. Co. Ltd., Tokyo, p. 360–370.
- Horibe, Y. and T. Gamo (1981): Modified Carpenter’s method. In: *Preliminary Report of the Hakuho Maru Cruise KH-77-3 (Pegasus Expedition)*, Ocean Research Institute, University of Tokyo, p. 53–55.
- 堀部 純男, 蒲生 俊敬 (1985): 海底直上における海水混合, 梶浦 欣二郎編「海洋の動態」(恒星社厚生閣), p. 20–30.
- Horibe, Y., T. Gamo, and Y. Baba (1980): Estimation of carbon dioxide flux from submarine volcano in Kagoshima Bay, Japan. In *Isotope Marine Chemistry*, ed by E.D. Goldberg, Y. Horibe and K. Saruhashi, Uchida Rokakuho Pub. Co. Ltd., Tokyo, Chap. 16, p. 327–337.
- 堀部 純男, 高島 良正, 蒲生 俊敬 (1985): <sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C の分布からみた中層における海水混合. 梶浦 欣二郎編「海洋の動態」(恒星社厚生閣), p. 11–20.
- Horibe, Y., K.-R. Kim, and H. Craig (1986): Hydrothermal methane plumes in the Mariana back-arc spreading centre. *Nature*, **324**, 131–133.
- Ishibashi, J., T. Gamo, H. Sakai, Y. Nojiri, G. Igarashi, K. Shitashima, and H. Tsubota (1988): Geochemical evidence for Hydrothermal activity in the Okinawa Trough. *Geochem. J.*, **22**, 107–114.
- Kaji, T., N. Momoshima, and Y. Takashima (1988): Tritium concentrations of the deep sea water in the Japan Sea and the Pacific Ocean. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **127**, 447–456.
- Kim, K.-R., G. Kim, K. Kim, V. Lobanov, V. Ponomarev, and A.Salyuk (2002): A sudden bottom-water formation during the severe winter 2000–2001: The case of

- the East/Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.*, **29** (8), 1,234, doi:10.1029/2001GL014498
- 三宅 泰雄, 牧野 賢治 (1973): 地球に足をつけた科学技術を, 化学, **28**, 386–392.
- Nishida, S. and T. Gamo (eds.) (2004): *Preliminary Report of the Hakuho Maru Cruise KH-02-4 (The Sulu Sea and the western Pacific): Studies on biodiversity and geochemical cycles in the Sulu Sea and its adjacent waters*. Ocean Research Institute, University of Tokyo, 76 pp.
- Nitani, H. (1972): On the deep and the bottom waters in the Japan Sea, p. 151–201. In *Research in Hydrography and Oceanography*, edited by D. Shoji, Hydrographic Department of Japan.
- 日本海洋学会 (1970): 海洋観測指針 (気象庁編), 428 頁。
- Östlund, H. G., H. G. Dorsey, and C. G. Rooth (1974): GEOSECS North Atlantic radiocarbon and tritium results. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **23**, 69–86.
- Sarmiento, J. L., H. W. Feely, W. S. Moore, A. E. Bainbridge, and W. S. Broecker (1976): The relationship between vertical eddy diffusion and buoyancy gradient in the deep sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 357–370.
- Sedwick, P., T. Gamo, and G. M. McMurtry (1990): Manganese and methane anomalies in the north Fiji Basin. *Deep-Sea Res.*, **37**, 891–896.
- Senjyu, T., T. Aramaki, S. Otsuka, O. Togawa, M. Danchenkov, E. Karasev, and Y. Volkov (2002): Renewal of the bottom water after the winter 2000–2001 may spin-up the thermohaline circulation in the Japan Sea. *Geophys. Res. Lett.*, **29** (7), 1,149, doi:10.1029/2001GL014093.
- Tsunogai, U., N. Yoshida, J. Ishibashi, and T. Gamo (2000): Carbon isotopic distribution of methane in deep-sea hydrothermal plume, Myojin Knoll Caldera, Izu-Bonin Arc: Implications for microbial methane oxidation in the oceans and application to heat flux estimation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2,439–2,452.
- Weiss, R. F. and H. Craig (1973): Precise shipboard determination of dissolved nitrogen, oxygen, argon, and total inorganic carbon by gas chromatography. *Deep-Sea Res.*, **20**, 291–303.
- Winkler, L. W. (1888): Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **21**, 2,843–2,855.

## Oceanographic Studies Using Dissolved Gases as Chemical Tracers

Toshitaka Gamo †

### Abstract

This article reviews the author's hitherto progress on marine geochemical studies using the concentration, radioactivity, and stable isotope ratio of dissolved gases as chemical tracers in the ocean. Shipboard gas chromatography was developed for the simultaneous measurement of major dissolved gases ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar and  $\Sigma CO_2$ ). A Carpenter-modified titration method was introduced for the improvement of the accuracy of  $O_2$  data, which played an important role in discovering and monitoring temporal variations in deep convection systems in the Japan Sea, an ideal miniature of global oceans. Radiocarbon ( $^{14}C$ ) measurements together with precise  $\Sigma CO_2$  and  $\delta^{13}C$  data enabled the author to clarify the timescale of the abyssal circulation of the Japan Sea, the characteristics of bottom waters in the Philippine Sea, and the invasion rate of bomb  $^{14}C$  from the atmosphere to the western Pacific seawater. Minor dissolved gases,  $^{222}Rn$  and  $CH_4$  in seawater, were also analyzed using the originally designed shipboard measurement systems. The activity of  $^{222}Rn$  (in excess over the  $^{226}Ra$ -supported portion) in bottom seawaters was applied for the estimation of  $CO_2$  flux from a submarine volcano in Kagoshima Bay, and for the mapping of vertical eddy diffusivity just above the bottom over a wide area of the northwestern Pacific Ocean, where the distribution and characteristics of benthic boundary layers were also researched. Data on  $CH_4$  in deep seawaters were accumulated at and around hydrothermally active sites or cold seepage zones associated with plate boundaries, to discover new active vents and elucidate the chemical characteristics of emanating fluids from the seafloor.

**Key Words** : dissolved gases, chemical tracers, abyssal circulation of the Japan Sea, radionuclides, submarine hydrothermal activity

(Corresponding author's e-mail address : gamo@ori.u-tokyo.ac.jp)

(Received 25 November 2005; accepted 3 December 2005)

(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2006)

---

† Ocean Research Institute, the University of Tokyo, 1-15-1 Minamidai, Nakano-ku, Tokyo 164-8639, Japan