— 総 説 —

# 北太平洋亜寒帯における鉄の供給過程\*

小畑 元<sup>1</sup>\*\* · 金 泰辰<sup>1</sup> · 西岡 純<sup>2</sup>

# 要旨

北太平洋亜寒帯は、1年を通して表層水中の栄養塩が枯渇しない代表的な高栄養塩・低ク ロロフィル(HNLC)海域の1つであり、海水中の微量必須栄養塩の鉄の不足によって植物 プランクトンの増殖が制限されていることが知られている。このため、北太平洋亜寒帯域 における一次生産を理解するためには、鉄の分布や供給過程を明らかにする必要がある。 しかし、鉄は観測時に汚染を受けやすく、海水中の濃度レベルが極めて低いため、その分 布や循環過程が十分に明らかにされているとは言いがたい。そこで本稿では、北太平洋亜 寒帯における海水中の鉄の分布や供給過程について、これまでに得られている知見をまと め、今後の課題を議論する。特に鉄の供給過程として、大気を経由したエアロゾルの降下、 沿岸域からの水平輸送を取り上げ、最近の研究成果を紹介する。

キーワード:反応性粒子鉄、北太平洋亜寒帯、エアロゾル、中規模渦、中層水

### 1. はじめに

海洋の一次生産にとって海水中の栄養塩の欠乏は主な 制限因子であるが、年間を通じて表層水中に窒素、リン などの栄養塩が十分に存在している高栄養塩・低クロロ フィル(High Nutrient, Low Chlorophyll, HNLC)海域 の存在は、他にも微量必須栄養塩があることを示唆して いる。Fig. 1 に世界海洋循環実験計画(World Ocean

- 1 東京大学大気海洋研究所 海洋無機化学分野 〒277-8564 千葉県柏市柏の葉5-1-5
- 2 北海道大学低温科学研究所 〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西8丁目
  \*\* 連絡著者:小畑 元 TEL:04-7136-6082 FAX:04-7136-6081

e-mail : obata@aori.u-tokyo.ac.jp

Circulation Experiment, WOCE) によって報告された北 太平洋における表層海水中のリン酸塩濃度の分布を示 す。北緯 40°以北については、表層水中にリン酸塩が十 分に存在しており, 硝酸塩についても同様の傾向を示す ことが明らかとなっている。北太平洋亜寒帯は表層で栄 養塩が枯渇しない HNLC 海域の一つであることが分か る。硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩に続いて植物プランク トンに必須の微量栄養塩は鉄であり(Martin et al., 1989),北太平洋亜寒帯では3回の大規模な鉄散布実験 (SEEDS, SERIES, SEEDS-II)によって「海水中の鉄の 不足によって植物プランクトンの増殖が制限されている」 という事実が明らかになっている (Tsuda et al., 2003. 2007; Boyd et al., 2004)。そのため、特に北太平洋亜寒 帯域における一次生産を理解するには、微量必須栄養塩 である鉄の供給過程を解明する必要がある。しかし,鉄 は観測時に汚染を受けやすい元素であるとともに、海水 中の濃度レベルが極めて低いため (<  $0.1 \sim$  % nM),

<sup>\* 2016</sup>年9月23日受領;2017年1月9日受理 著作権:日本海洋学会,2017



Fig. 1. Surface distribution of phosphate in the North Pacific (data from the World Ocean Circulation Experiment; http://www.ewoce.org; *eWOCE*). Locations of the stations OSP, KNOT, OY and ALOHA are also indicated.

データの取得が容易ではなく、北太平洋亜寒帯全体について鉄の分布や循環過程が十分に明らかにされていると は言いがたい。そこで、本稿では、北太平洋亜寒帯西部 と東部における海水中の鉄の分布の違いや鉄の供給源に ついての知見をまとめ、北太平洋亜寒帯の一次生産に とってのキープロセスを検討する。

# 2. 北太平洋亜寒帯における鉄の鉛直分布の東 西比較

北太平洋亜寒帯における鉄の確からしい鉛直分布が初 めて報告されたのは、カナダの定期観測点 Ocean Station P(OSP,北緯50°,西経145°)における観測結果で ある(Martin *et al.*, 1989)。海水の溶存態鉄濃度は表面 では0.05 nM 程度,深層では0.62 ~ 0.70 nM という栄養 塩型の分布であった。特に鉛直分布が硝酸塩の分布とよ く相関していることが特徴として挙げられた。その後 (1998年の9月),Nishioka *et al.*,(2001)はOSPでの鉄 の分布をサイズ別に、さらに詳しく調べた。Table 1 に、 海水中の鉄をサイズ別に分画し、測定した場合の呼称を 示す。アラスカ湾では、中空糸膜フィルターとメンブラ

ンフィルターによるサイズ分画法を用いて、海水中の鉄 を真の溶存 (Soluble, < 200 kDa), コロイド粒子 (Colloidal, 200 kDa ~ 0.2 µm),反応性粒子 (Leachable particulate,  $> 0.22 \,\mu\text{m}$ ) の3つに分けて測定している(ただし、 分画に用いるフィルターは各研究者によって異なる)。 Nishioka et al., (2001)は、表面ではコロイド粒子鉄と反 応性粒子鉄は極めて微量にしか存在しないことを示した。 また、真の溶存鉄の濃度は表層混合層で 0.06 ~ 0.07 nM であり、40m以浅の鉄の85%以上を占めていたこと、深 層の200~800mでは真の溶存鉄とコロイド粒子鉄の濃 度が、それぞれ 0.18 ~ 0.44 nM、0.14 ~ 0.20 nM と表層よ り高くなっており、コロイド粒子鉄が24~47%を占め ていたことを示した。コロイド粒子鉄の濃度が深度とと もに増加する傾向は、窒素、リンなど他の栄養塩の増加 と同じ傾向であることから, 生物起源粒子が無機化され る過程でコロイド粒子鉄が生成されている可能性がある と考えられた (Nishioka et al., 2001)。反応性粒子鉄は, 真の溶存鉄やコロイド粒子鉄とは異なり, 深層水中でも 低い濃度を示した。西経 165°の北緯 29°~45° 30' にかけ て2004年及び2005年7~8月に観測された結果におい ても、反応性粒子鉄の濃度は極めて低くなっていた

AT 1 1 1	<b>C'</b>	c		c •	•	
Table I.	Size	traction	nation of	t iron	ın	seawater.

Name	Definition	References
Total dissolvable Fe (TD-Fe)	Unfitered	
	Stand for one day at $pH < 2.0$	Cutter et al. (2010)
Dissolved Fe (D-Fe)	Filtered with 0.2 - 0.44 $\mu m$ pore size filter Stand for one day at pH $< 2.0$	Johnson et al. (2007)
Soluble Fe (S-Fe)	Filtered with 200K Dalton - 0.03 $\mu m$ pore size filter Stand for one day at $pH < 2.0$	Nishioka et al. (2013b)
Leachable Particulate Fe (LP-Fe)	[TD-Fe] - [D-Fe]	Nishioka et al. (2013a)
Colloidal Fe (C-Fe)	[D-Fe] - [S-Fe]	Nishioka et al. (2013b)

(Takata *et al.*, 2006; Kitayama *et al.*, 2009)。しかし, 過去のデータ (Martin *et al.*, 1989)によると,西経 147° 30′の北緯 55° 30′付近では深層の反応性粒子鉄濃度が高 くなっている。このことから,アラスカの大陸棚からア リューシャン海流によって鉄が輸送されていると考えら れる。

一方、北太平洋亜寒帯の西部と東部における鉄の鉛直 分布の違いは顕著である。例えば、日本の亜寒帯北西太 平洋定点 KNOT (北緯 44°, 東経 155°) とその周辺海域に おける2000年5月のサイズ別の鉄の鉛直分布 (Fig. 2. Nishioka et al., 2003) では, 真の溶存鉄の濃度は, 表層 混合層において 0.06 ~ 0.15 nM であり, 100 m 以深で急 速に濃度が増加している。また、コロイド粒子鉄の濃度 は50m以深で増加し,深度600mで0.6nM程度にまで 達している。一方、反応性粒子鉄の濃度は、表層混合層 内では約0.22 nM 程度であり、それ以深では深層まで0.4 ~ 0.8 nM 程度の高い傾向となっている。また、東経 165° の北緯 41°~ 47°における 2004 年及び 2005 年の7月の観 測でも,反応性粒子鉄の濃度が深層で高くなっているこ とが報告されている (Takata et al., 2006; Kitayama et al., 2009)。さらに親潮域における全鉄濃度は北太平洋亜 寒帯西部と比較して高いことも報告されている (Nishioka *et al.*, 2007).

このように,東西の鉄の鉛直分布を比較すると,鉛直 混合により有光層へ供給される鉄のフラックスに大きな

影響を与える全可溶性 (Total dissolvable, Table 1) 鉄の 濃度は西部で明らかに高い。さらに、鉄のサイズ分布を 比較すると、西部では中層において反応性粒子鉄とコロ イド粒子鉄の濃度が高いことが顕著である。これらの結 果は、北太平洋亜寒帯西部の中層に活発な鉄の供給過程 が存在することを示している。コロイド粒子鉄の分布に ついては、近年、研究が徐々に進展しつつある。例えば、 北太平洋亜熱帯の定点観測点 ALOHA (北緯 22°45′, 西 経158°)の表層におけるコロイド粒子鉄の時間変化に関 する研究の中で、表層 50 m まではコロイド粒子鉄が 40 ~ 80%を占めることが報告されている (Fitzsimmons et al., 2015)。しかし、鉄のサイズ別分布と鉄の供給過程と の間にどのような関連があるかについては、まだほとん ど分かっていない。海水中での鉄の存在状態についての データをさらに蓄積し、海洋における鉄の循環過程解明 に繋げる必要がある。

## 3. 北太平洋亜寒帯における鉄の供給過程

これまで,多くの外洋域における,鉄の主な供給源は, 大陸の砂漠地帯から大気を経由して輸送される鉱物粒子 であると考えられてきた(例えば Duce and Tindale, 1991; Jickells *et al.*, 2005; Grand *et al.*, 2015)。大気由来 の他には,堆積物,海底熱水,火山,海氷,氷山由来の 鉄が存在することが知られており,その重要性について 小畑・金・西岡



Fig. 2. Vertical distributions of size-fractionated iron in subarctic North Pacific repoltted based on Nishioka *et al.*, (2003). (a) at OY (Oyashio region) in May 2000. (b) at St. KNOT in May 2000. (c) at OSP in Sep. 1998.

様々な議論が行われていた(例えば Johnson *et al.*, 1999; Measures, 1999; Elrod *et al.*, 2004, 2008; Lam *et al.*, 2006, 2012; Smith *et al.*, 2007; Aguilar-Islas *et al.*, 2007; Nishioka *et al.*, 2007, 2013a; Wu *et al.*, 2009; Hurst *et al.*, 2010; Boyd and Ellwood, 2010; Tagliabue *et al.*, 2014)。 近年, 国際 GEOTRACES 計画(海洋の微量元素・同位 体による生物地球化学研究, An International Study of the Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes) による研究が進み, 大気由来の鉱物 粒子以外の供給源の重要性も明らかとなりつつある(例 えば Nishioka *et al.*, 2013b; Conway and John, 2015; Rijkenberg *et al.*, 2014; Hatta *et al.*, 2015; Resing *et al.*, 2015)。ここでは,北太平洋亜寒帯に輸送される鉄の供 給プロセスについての知見をまとめ,その問題点などを 議論する。

#### 3.1. 大気からの鉄の供給過程

北太平洋亜寒帯は,主に大気を経由して,アジアを起 源とする鉄の供給を受けるが (Duce and Tindale, 1991), 東部亜寒帯域ではアラスカからの風送塵も重要な供給源 であると言われている (Boyd et al., 1998)。アジア起源 の風送塵の北太平洋への輸送量には地理的な違いがあ り、西部における風送塵の輸送量は東部よりも一桁高い (Duce and Tindale, 1991)。しかし、風送塵の輸送は上 空の風向・風速の変化に依存しており、イベントごとに 大きく異なる。札幌や新潟で採取されたエアロゾルの分 析結果を数値モデルで検証したところ、アジアから北太 平洋西部への鉱物粒子のフラックスは北緯 30~40°で最 も大きく、北緯 45°付近の年平均の全降下フラックスは5 g m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> となった (Uematsu *et al.*, 2003)。鉱物粒子の 鉄の含有量を3%とすると、鉄の降下フラックスは7400 nmol Fe m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> と計算された。北海道の釧路沿岸域(北 緯 42° 57′、東経 144° 26′) における 2008 年 3 ~ 5 月にか けての鉄の降下フラックスの観測値は,1300~8500 nmol Fe m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>  $\sigma \sigma \sigma \tau$  (Okubo *et al.*, 2013)。 これに 対し,船上で採取したエアロゾルの分析から,鉱物粒子 の降下速度を1 cm s<sup>-1</sup>として推定された北太平洋西部の 北緯 40 ~ 50°の海域における 2002 年 5~6 月の鉄の降 下フラックスは、150 ~ 4300 nmol Fe m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> であった (Buck et al., 2006)。一方,同じ研究グループによる西 経152°線上における2006年2~3月の鉄の降下フラッ クスは、北緯30~50°付近に極大を示し、30~2350 nmol Fe m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> と計算された (Buck *et al.*, 2013)。この ように、鉄の降下フラックスの範囲は海域と時期により 様々であるが、これらの結果はいずれも短時間での観測 結果である。北太平洋亜寒帯における大気経由の鉄の降 下フラックスの全体像を把握するためには、さらにデー タを蓄積する必要がある。

大気を経由した鉱物粒子は海面に降下し,海水に鉄を 供給するが,この鉄のうち,生物に利用されるのは主に 海水に溶解した鉄であると考えられる。エアロゾルから の鉄の溶解度は0.001~90%と非常にばらついた値が報 告されている。このばらつきの原因は,エアロゾルの性 質と溶解度を求める際に行われる溶解実験の手法の違い であると考えられている(Boyd *et al.*, 2010)。実際に北 太平洋亜寒帯西部(北緯40°~50°)で採取されたエアロ ゾル中の鉄の海水への溶解度は0.3~26%と報告されて いる(Buck *et al.*, 2006)。また,太平洋東部で同じ方法 で求めたエアロゾル中の鉄の海水への溶解度は5.2~ 43%であった (Buck et al., 2013)。これに対し、アジア 大陸の鉱物粒子が北太平洋亜寒帯西部に降下した場合の 溶解度は、約0.4%であることが報告されている (Ooki et al., 2009)。この鉱物粒子とエアロゾルの海水への溶解度 の違いを生む要因の1つとして、燃焼起源エアロゾル中 の鉄が考えられている。例えば、韓国の済州島で得たエ アロゾルについては、元素状炭素と溶解性の鉄の濃度と の間に有意な相関があったことから、人為起源のエアロ ゾルが存在していたために鉄の溶解度が増加した可能性 が指摘されている (Chuang et al., 2005)。一方, サル ガッソー海に降下するエアロゾルについては、化石燃料 燃焼の指標となる V/Al 比や Ni/Al 比に鉄の溶解度が対 応することから、燃焼起源エアロゾルが鉄の溶解度を上 昇させる要因として考えられている (Sedwick et al., 2007; Sholkovitz et al., 2009)。さらに、沖縄で採取され たエアロゾルの単一微粒子質量分析法(ATOF-MS)に よる分析結果から,鉄は燃焼起源粒子とともに存在して いることが明らかとなった (Furutani et al., 2011)。これ らのエアロゾル中の鉄は約33%が鉄(II)であり、その 溶解度は高いことが予想される (Moffett et al., 2012)。 これらの結果から、アジア大陸に起源をもつエアロゾル には, 燃焼起源粒子と鉱物粒子が混在していることが定 性的に示された。一方、これまでに得られたエアロゾル 中の鉄の溶解度と鉄の全降下フラックスのデータをまと め、その関係性について調べたところ、フラックスが小 さいほど溶解度が高いという傾向が見られた (Sholkovitz et al., 2012)。この結果は、フラックスは大きいが溶解度 の低いエアロゾル (例えば大陸起源の鉱物粒子)と、フ ラックスは小さいが溶解度の高いエアロゾル (例えば燃 焼起源粒子)の単純な混合によるモデルで説明されてい る (Fig. 3, Sholkovitz et al., 2012)。しかし、アジア大陸 で生成された燃焼起源粒子と鉱物粒子の混合エアロゾル が北太平洋亜寒帯にまで届いているとは断定できない。 船上で採取したエアロゾルの溶解度を調べた研究では、 北太平洋における鉄の溶解度とエアロゾル中のバナジウ ムや鉛の濃度には、北大西洋のような明確な関係性が確 認できなかった (Buck et al., 2013)。大西洋で観測され る燃焼起源粒子がアメリカ東部の火力発電所での石油燃 焼に起因しているのに対し、アジアでの燃焼起源粒子の 最大の排出源は石炭燃焼であると考えられる (Buck et



**Fig. 3.** Relationship between total aerosol iron loading and fractional solubility of aerosol iron based on two end-member conservative mixing model (Sholkovitz *et al.*, 2012). Aerosol end members are total iron loadings of 10 and 2000 ng m<sup>-3</sup> in "model 1", and 100 and 2000 ng m<sup>-3</sup> in "model 2", corresponding to fractional solubilities of 50% and 1%.

al., 2013)。排出源の違いが,海域の違いの原因である可 能性がある。また,エアロゾル中の鉄の溶解度と鉄の全 降下フラックスの関係を,北太平洋の船上実験で調べた ところ,上記のモデル (Fig. 3, Sholkovitz *et al.*, 2012) では説明できない結果となった (Buck *et al.*, 2013)。北 太平洋でのエアロゾルの挙動については,今後も検証が 必要である。

モデルを使った研究では、北太平洋亜寒帯西部におけ る燃焼起源の鉄の降下フラックスは80~300 nmol Fe m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>と推定された。これは、鉄の総降下量の5~ 10%に相当し、外洋域における燃焼起源鉄から溶存鉄へ 寄与は20%以上と推定された(Luo *et al.*, 2008)。さら に最近のモデル研究では、北太平洋西部における燃焼起 源の鉄の降下フラックスは平均124 nmol Fe m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>、燃 焼起源鉄(溶解度を40%と仮定)の海水中の溶存鉄へ寄 与は87%と推定されている(Lin *et al.*, 2015)。この結果 は、アジアの工業活動が海水中の溶存鉄の濃度を変化さ せ、北太平洋における植物プランクトンの鉄利用に大き な影響を与える可能性を示している。

アジアから大気経由で運ばれる鉱物起源の鉄の溶解に よって,北太平洋の一次生産が変化する現象について は、これまで様々な研究で報告されている。ただし、表 面海水中における鉄の溶解速度は遅いため、鉱物起源粒 子が引き起こす植物プランクトンブルームは稀であろう と考えられてきた (Boyd et al., 2009)。しかし、中国で 起きた砂嵐と、北太平洋西部の KNOT に設置されたセ ジメントトラップで捕集された陸起源粒子 (Alを指標と する)や生物ケイ酸には相関が見られるという報告があ る (Yuan and Zhang, 2006)。また、アジアから輸送さ れた鉱物粒子の降下が海霧によって促進され、釧路沖の 北太平洋西部において1イベント当たりの溶存鉄の供給 フラックスが 360 ~ 5900 nmol Fe m<sup>-2</sup> event<sup>-1</sup> 増加した 例も報告されている (Iwamoto et al., 2011)。これらの観 測結果は, 突発的な鉄の供給が一時的に植物プランクト ンのブルームを引き起こす可能性を示している。しかし, 降下した鉱物起源粒子が海水と接触した時の鉄の溶出 や、その後の混合層に滞留した鉱物起源粒子からの鉄の 溶出について十分な知見は得られておらず、鉱物起源粒 子が北太平洋亜寒帯域の植物プランクトンの増殖に与え る影響はまだ解明されていない。

大気を経由した鉄の供給源として, 近年火山灰につい ても注目が集まっている。生物に利用可能な鉄の海洋表 層への供給源として、火山灰は重要かもしれない (Duggen et al., 2010)。アリューシャン列島の火山噴火によっ て2008年8月に北太平洋亜寒帯東部に大量の火山灰が 広く降下し、その後、大きな植物プランクトン (ケイ藻) のブルームが観測された (Hamme et al., 2010)。この植 物プランクトンブルームを引き起こすために必要な火山 灰による溶存鉄のフラックスは、モデルによると60~  $6000 \text{ nmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ と計算されている (Langmann *et al.*, 2010)。火山灰を表面海水に添加することによりケイ藻 が増殖することは、OSP における船上培養実験によって も確認されている (Melancon et al., 2014)。特に可溶性 粒子状鉄がケイ藻の増殖に影響している可能性が指摘さ れている点は興味深い。アリューシャン地域やカム チャッカ地域では火山の噴火がしばしば発生しており, 火山噴火に対する北太平洋亜寒帯の植物プランクトンの 応答への関心が今後も高まると考えられる。

#### 3.2. 北太平洋亜寒帯域東部における鉄の水平輸送過程

北太平洋亜寒帯域東部、特にアラスカ湾での鉄の観測 データがある程度, 蓄積している。春季にはアジア起源 の鉱物粒子 (Bishop et al., 2002) やアラスカ起源の鉱物 粒子 (Boyd et al., 1998) の降下後に、夏季には火山灰の 降下後 (Hamme et al., 2010) に, バイオマスの増加が観 測されているものの、OSP での時系列観測結果では一次 生産はほとんど一定して低くなっていることから、大気 を経由した鉄の降下が一次生産全体に与える影響は小さ いと考えられる (Frost, 1991; Wong et al., 2002)。一方, アラスカ湾における海水中の鉄の分布の観測結果は,鉄 がアラスカ湾沿岸から水平方向に供給されるプロセスの 存在も示唆している (Takata et al., 2006; Cullen et al., 2009; Wu et al., 2009; Lippiatt et al., 2011 など)。カナ ダ・ブリティッシュコロンビア沿岸域の海底境界層にお いては、海水に鉄が付加され、この海水が潮汐やエクマ ン流によって沖合に輸送されるというプロセスが卓越し ている可能性が指摘されている (Cullen et al., 2009)。ま た、アラスカ湾沿岸域に由来する粒子状鉄が OSP の表層 でも観測されている。このような 900 km 以上に及ぶ水 平輸送プロセスが存在することは数値モデルの計算結果 からも示されている (Lam et al., 2006)。

アラスカ湾の沿岸域における海水中の鉄の挙動につい ても,いくつかの報告がある。例えば,アラスカ湾北東 部の沿岸域において2004年の5月と7月に行われた観 測では、粒子鉄とコロイド粒子鉄は沿岸から外洋に向け て速やかに除去されていたが、真の溶存鉄は比較的ゆる やかに除去されていた (Wu et al., 2009)。一方, アラス カ湾北西部のカッパー川 (Copper River) 河口域におい て2010年8月に行われた観測では、氷河融解水由来の 鉄のうち、溶存鉄はその85%が河口域で除去されていた のに対し、全可溶性鉄はその42%が除去されていた (Schroth et al., 2014)。このカッパー川からアラスカ湾 北東部にかけての観測は2007年8月にも行われており、 氷河融解水から供給された多量の鉄が沿岸水に含まれて いることが報告されている (Lippiatt et al., 2010)。ここ で溶存鉄の濃度は0.5~4.1 nM レベルであるのに対し、 反応性粒子鉄の濃度は<5nM~1µMに達していた。

これらの観測結果は,アラスカ湾沿岸域には高濃度の鉄 (特に反応性粒子鉄)を含む海水が存在することを示して いる。

アラスカ湾に反時計回りの中規模渦 (anti-clockwisemesoscale eddy) が存在することは知られている (Tabata, 1982)。近年, この中規模渦が沿岸の高濃度の鉄を外 洋域に輸送するプロセスに果たす役割が注目されている。 この中規模渦は、渦が発生する場所にちなみ名前が付け られている。主な渦 (例えば, ハイダ渦 (Haida Eddy), シトカ渦 (Sitka Eddy), ヤクタト渦 (Yakutat Eddy), キナイ渦 (Kenai Eddy)) とその発生場所を Fig. 4 に示 す。これらの渦の多くは、鉄、栄養塩、クロロフィルに 富んだ沿岸水を内部に留めながら、そのまま陸棚域や斜 面域に停まる。しかし、その中のいくつかの渦は沖合に 移動して,鉄などの物質を HNLC 海域に輸送する。その 1つであるハイダ・グワイ (Haida Gwaii, 旧名 Queen Charlotte Islands) 沖で形成されるハイダ渦について, 沿岸域の植物プランクトンや栄養塩をアラスカ湾中心部 に運ぶ役割が Whitney and Robert (2002), Crawford (2002), Okkomen et al., (2003) によって研究されてい る。その後、カナダの定期観測によって、ハイダ渦内で の海水中の鉄の挙動が明らかにされた (Johnson et al., 2005)。特に同じ渦を19ヶ月にわたり観測し続けた結果 は非常に貴重なデータとなっている。ハイダ渦において, 表層中(0~200m)の全可溶性鉄濃度は4ヶ月以内に渦 の外と同じ低いレベルに減少するが、渦の亜表層~中層 (200~600m)の全可溶性鉄濃度は、16ヶ月にわたり周 辺と比べて1.5~2倍であった。この有光層以深に存在 する鉄は、渦が存在する間,鉛直方向に有光層まで定常 的に輸送されており、この輸送過程が生物に利用可能な 鉄の供給に重大な役割を果たしていると考えられる。そ の後、アラスカ湾の中規模渦中の鉄の分布については研 究が続けられ, ハイダ渦 (Ladd et al., 2009; Xiu et al., 2011), シトカ渦 (Ladd et al., 2009; Brown et al., 2012), ヤクタト渦 (Ladd et al., 2009), キナイ渦 (Lappiatt et al., 2011)のそれぞれについての結果が報告されている。 いずれも亜表層で濃度が高く、反応性粒子鉄が豊富に存 在するのが特徴である。ハイダ渦については観測結果に もとづき.100mの有光層への溶存鉄の鉛直方向のフラッ クスが計算され、 $90 \sim 2210 \text{ nmol Fe m}^{-2} \text{d}^{-1}$ という値が



Fig. 4. Mesoscale eddies in the Gulf of Alaska.

得られた (Xiu *et al.*, 2011)。また, アラスカ湾全体への 鉄の輸送量も計算されており, 中規模渦による反応性の 鉄の総輸送量は  $8 \times 10^6$  mol Fe yr<sup>-1</sup>, 大気からの溶存鉄 の総輸送量は  $1 \sim 10 \times 10^6$  mol Fe yr<sup>-1</sup> という値が得られ ている (Brown *et al.*, 2012)。大気からの降下に匹敵す る量の鉄が中規模渦によって輸送されている可能性が考 えられる。しかし, これらの供給過程の空間的・季節的 変化が大きいことから、さらにデータを蓄積し、詳しい プロセスを明らかにしていく必要がある。また、最近で は、アリューシャン列島に沿ったアリューシャン海流に よって、中規模渦が東経180°を越えて移動し、北太平洋 亜寒帯中央部および西部まで、沿岸域からの栄養塩・生 物を輸送している可能性も指摘されている(Ueno *et al.*, 2009)。

北太平洋亜寒帯域西部では、大気からの降下以外に、 亜表層における鉄の水平輸送プロセスが注目されている。 北太平洋亜寒帯西部では、亜表層に高濃度の鉄が観測さ れており、早春には植物プランクトンにとって重要な供 給源となっている (Nishioka et al., 2007)。生物は, 成層 が発達した夏にはこの鉄を利用できないが、春季には冬 季鉛直混合によって上方に輸送された鉄を利用できると 考えられる。この冬季混合によって有光層に輸送される 鉄のフラックスは 31 ~ 35 nmol Fe m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> と推定され, エアロゾルからの溶解度を 0.4%と仮定した時の大気から 降下フラックス (30 nmol Fe m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) に匹敵する。冬季 混合によって有光層に輸送される鉄の全供給フラックス に対する割合は、親潮域では59%、北太平洋亜寒帯西部 では 32%と推定されている (Nishioka et al., 2007)。し かし,下層から供給された鉄は,栄養塩が完全に消費し 尽くされる前に枯渇する。これは亜表層水中の鉄:栄養 塩比が植物プランクトン中の鉄:栄養塩比に比べて低い ためと考えられる (Nishioka et al., 2007)。この亜表層の 鉄濃度を高める要因としては、オホーツク海の大陸棚で 再懸濁された堆積物粒子を起源とする鉄を多量に含む海 水が北太平洋中層水となり,北太平洋亜寒帯西部の広い 海域に水平方向に輸送されるというプロセスが挙げられ る (Nishioka et al., 2007)。一方, 千島列島からカム チャッカ半島の陸棚斜面もまた溶存鉄と反応性粒子鉄の 北太平洋亜寒帯西部への水平輸送の供給源として提案さ れている (Lam and Bishop, 2008)。

2006 年 8 ~ 9 月にはオホーツク海, 2008 年 8 ~ 9 月に は東経 155°線上で KNOT から南の測点において観測が 行われ,オホーツク海と東経 155°における溶存鉄の鉛直 断面分布が得られた (Nishioka *et al.*, 2013a)。オホーツ ク海北西の大陸棚においては,高密度陸棚水 (Dense Shelf Water, DSW: 26.8 ~ 27.0  $\sigma_{\theta}$ )が生成され,非常に 高い濁度と低い温度によって特徴づけられている (Nakatsuka *et al.*, 2002)。2006 年 9 月に DSW の海水中の溶存鉄, 全可溶性鉄を測定したところ,海底付近では極めて高い 値を示した ([D-Fe] = >5 nM, [TD-Fe] = >150 nM, Nishioka *et al.*, 2013a)。この鉄の分布は高濁度・低温の 海水と対応しており,堆積物の再懸濁によって多量の溶 存鉄と反応性粒子鉄がこの底層水に供給されていること が推定される。このDSW はさらにオホーツク中層水 (Okhotsk Sea Intermediate Water, OSIW)に貫入する。 OSIW はサハリン島東海岸に沿って南下し,千島海峡, 特にブッソル海峡を通って北太平洋西部に流入する(Ito et al., 2003)。鉄の鉛直断面図もこの経路を辿ってオホー ツク海から北太平洋西部に鉄が供給されていることを示 している(Nishioka et al., 2013a)。また,この鉄の分布 は、オホーツク海だけでなく千島列島やカムチャッカ半 島の沿岸域から鉄が供給されている可能性も示している。

一方,北太平洋中層水は σθ = 26.8 の深度に塩分極小を 持ち,北太平洋の亜寒帯から亜熱帯にかけて影響を与え る (Ueno and Yasuda, 2000; You, 2003; Mitsudera et al., 2004; Masujima and Yasuda, 2009)。東経 155°にお ける鉄の鉛直断面分布を見ると、中層 (26.6 ~ 27.5  $\sigma_{\theta}$ ) に拡がる低い塩分の海水が、高濃度の鉄を含んでいるこ とが分かる (Nishioka et al., 2013a)。この中層水中の高 濃度の鉄は東経 155°では北緯 30°まで (Nishioka et al., 2013a)、東経165°では北緯35°まで(Nishioka *et al.*. 2007) 達している。この中層水中の高濃度の鉄がやがて 表層に運ばれ、植物プランクトンに利用されるプロセス を考える時、千島列島周辺の潮汐によって強められた鉛 直混合が重要となる (Nishioka et al., 2013a)。北太平洋 亜寒帯西部の一次生産を考える際には、冬季の鉛直混合 と併せて、潮汐による鉛直混合を考慮する必要がある。 北太平洋亜寒帯の中層に存在する高濃度の鉄が、北太平 洋表層の一次生産にどの程度影響を及ぼしているのかは 十分に解明されていない。また、オホーツク海以外の鉄 の供給源として、ベーリング海からカムチャッカ半島、 千島列島沿岸域に由来する海水が、どれほど重要である かも今後の研究を待つ必要がある。これらの鉄供給過程 の全体像 (Fig. 5)を描き、定量化していくことが現在の 大きな課題となっている。

## 4. まとめ

北太平洋亜寒帯の東西において,鉄の鉛直分布が異な ることは知られており,鉄の輸送過程の違いが大きな要 因の一つとして考えられる。本稿では,東西における供



Fig. 5. Conceptual picture of horizontal transportation of iron from marginal seas and continental shelves to the western subarctic North Pacific. Red arrows indicate surface flows and grey arrows indicate subsurface flows.

給過程の違いに注目し、これまでの研究成果をまとめた。 北太平洋亜寒帯西部では、オホーツク海などの縁辺海か ら供給される鉄が中層水中の鉄濃度を高め、表層にまで 影響を及ぼしているが可能性が指摘されている。また、 北太平洋亜寒帯東部では、中規模渦による水平輸送過程 に注目が集まっており、様々な研究者がその実態解明に 取り組んでいる。さらに、大気からの鉄の供給過程にお いては、エアロゾルからの鉄の溶解過程が長年の課題と なっており、少しずつその実態が明らかになりつつある。 一方で、海洋に供給された鉄はその存在状態によって生 物の利用性が異なることが知られている。本稿では主に サイズ分画された鉄の分布に着目し、その成果を概説し た。特に反応性粒子鉄がどの程度、生物に利用されてい るかという点については十分な知見が得られているとは 言いがたい。今後,さらに詳しく研究を進める必要があ る。

本稿では紹介しなかったが、サイズ分画以外の方法で 鉄の存在状態を調べていくことも重要である。例えば、 海水中の鉄は有機配位子と錯体を作り(Rue and Bruland, 1995; Kondo *et al.*, 2012),安定化することによっ てその滞留時間が長くなると考えられる。しかし、その 有機配位子の実態は未だに明らかになっておらず、海洋 で生成される、あるいは陸上から供給される腐植物質 (Tani *et al.*, 2003; Kitayama *et al.*, 2009; Laglera and van den Berg, 2009),微生物が放出するシデロフォアと いう強力な有機配位子(Mawji *et al.*, 2008),植物プラン クトン由来の多糖類(Hassler *et al.*, 2011)など様々な可 能性が挙げられている。また、海水中の鉄は酸化的な雰 囲気では主に Fe (III) として存在するが,光や微生物の 活動によってその一部が Fe (II) になると考えられる (Hopkinson and Barbeau, 2007; Hansard *et al.*, 2009; Schallenberg *et al.*, 2015)。Fe (II) は生物にとって比較 的取り込みやすい形態として知られており,その挙動も 生物の利用性に関わる可能性がある。

このような研究を同時に進めながら,北太平洋亜寒帯 域の生態系に鉄が与える影響を明らかにしていく必要が ある。なお,北太平洋亜寒帯における鉄と植物プランク トンの増殖については詳しい総説が出版されており (Takeda, 2011),本稿と併せて参照されたい。

### 謝 辞

本稿を執筆する機会を提供して下さった東京大学大気 海洋研究所の安田一郎教授に感謝いたします。また,本 稿は2名の査読者の貴重なコメントにより大きく改善さ れました。感謝いたします。本稿は文部科学省科学研究 費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)海洋混合 学の創設」(JPH05820 および JPH05817)の助成を受けて います。

#### References

- Aguilar-Islas, A. M., M. P. Hurst, K. N. Buck, B. Sohst, G. J. Smith, M. C. Lohan, and K. W. Bruland (2007): Micro- and macronutrients in the southeastern Bering Sea: Insight into iron-replete and iron-depleted regimes. *Prog. Oceanogr.*, **73**, 99–126.
- Bishop, J. B., R. E. David, and J. T. Sherman (2002): Robotic observations of dust storm enhancement of carbon biomass in the North Pacific. *Science*, 298, 817–821.
- Boyd, P. W., and M. J. Ellwood (2010): The biogeochemical cycle of iron in the ocean, *Nature Geosci.*, 3, 675–682.
- Boyd, P. W., C. S. Law, C.S. Wong, Y. Nojiri, A. Tsuda, M. Levasseur, S. Takeda, R. Rivkin, P. J. Harrison, R. Strzepek, J. Gower, R. M. McKay, E. Abraham, M. Arychuk, J. Barwell-Clarke, W. Crawford, D. Crawford, M. Hale, K. Harada, K. Johnson, H. Kiyosawa, I. Kudo, A. Marchetti, W. Miller, J. Needoba, J. Nishioka, H. Ogawa, J. Page, M. Robert, H. Saito, A. Sastri, N. Sherry, T. Soutar, N. Sutherland, Y. Taira, F. Whitney, S. K. E.Wong, and T. Yoshimura (2004): The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom. *Nature*, 428, 549–553.
- Boyd P. W., D. S. Mackie, and K. A. Hunter (2010): Aerosol iron deposition to the surface ocean–Modes of iron supply and biological responses. *Mar. Chem.*, 120, 128–143.
- Boyd, P. W., C. S. Wong, J. Merrill, F. Whitney, J. Snow, P. J. Harrison, and

J. Gower (1998): Atmospheric iron supply and enhanced vertical carbon flux in the NE subarctic Pacific: Is there a connection? *Global Biogeochem. Cycles*, **12**, 429–441.

- Brown, M. T., S. M. Lippiatt, M. C. Lohan, and K. W. Bruland (2012): Trace metal distributions within a Sitka eddy in the northern Gulf of Alaska. *Limnol. Oceanogr.*, 57, 503–518.
- Buck, C. S., W. M. Landing, and J. Resing (2013): Pacific Ocean aerosols: Deposition and solubility of iron, aluminum, and other trace elements. *Mar. Chem.*, 157, 117–130.
- Buck, C. S., W. M. Landing, J. A. Resing, and G. T. Lebon (2006): Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC Cruise. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7, Q04M07, doi: 10.1029/2005GC000977.
- Chuang, P. Y., R. M. Duvall, M. M. Shafer, and J. J. Schauer (2005): The origin of water soluble particulate iron in the Asian atmospheric outflow. *Geophy. Res. Lett.*, **32**, L07813, doi: 10.1029/2004GL021946.
- Conway, T. M., and S. G. John (2015): The cycling of iron, zinc and cadmium in the North East Pacific Ocean-Insights from stable isotopes. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 164, 262-283.
- Crawford, W. R. (2002): Physical characteristics of Haida Eddies. J. Oceanogr., 58, 703-713.
- Cullen, J. T., M. Chong, and D. Ianson (2009): British Columbian continental shelf as a source of dissolved iron to the subarctic northeast Pacific Ocean. *Global Biogeochem. Cycles*, 23, GB4012, doi: 10.1029/ 2008GB003326.
- Cutter, G. A., P. Andersson, L. Codispoti, P. L. Croot, R. Francois, M. Lohan, H. Obata, and M. Rutgers van der Loeff (2010): Sampling and sample-handling protocols for GEOTRACES Cruises, http://www. geotraces.org/libraries/documents/Intercalibration/Cookbook.pdf.
- Duce, R. A., and N. W. Tindale NW (1991): Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1715–1726.
- Duggen, S., N. Olgun, P. Croot, L. Hoffmann, H. Dietze, P. Delmelle, and C. Teschner (2010): The role of airborne volcanic ash for the surface ocean biogeochemical iron-cycle: a review. *Biogeosciences*, 7, 827–844.
- Elrod, V. A., W. M. Berelson, K. H. Coale, and K. S. Johnson (2004): The flux of iron from continental shelf sediment: A missing source for global budget. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L12307, doi:10.1029/2004GL020216.
- Elrod, V. A., K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, and J. N. Plant (2008): A longterm, high-resolution record of surface water iron concentrations in the upwelling-driven central California region. J. Geophys. Res., 113, C11021. doi:10.1029/2007JC004610.
- Fitzsimmons, J. N., C. T. Hayes, S. N. Al-Subiai, R. F. Zhang, P. L. Morton, R. E. Weisend, F. Ascani, and E. A. Boyle (2015): Daily to decadal variability of size-fractionated iron and iron-binding ligands at the Hawaii Ocean Time-series Station ALOHA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 171, 303–324.
- Frost, B. W. (1991): The role of grazing in nutrient-rich areas of the open sea. *Linnol. Oceanogr.*, 36: 1616–1630.
- Furutani, H., J. Y. Jung, K. Miura, A. Takami, S. Kato, Y. Kajii, and M. Uematsu (2011): Single-particle chemical characterization and source apportionment of iron-containing atmospheric aerosols in Asian outflow. J. Geophy. Res., 116, D18204, doi: 10.1029/2011JD015867.
- Grand, M. M., C. I. Measures, M. Hatta, W. T. Hiscock, C. S. Buck, and W. M. Landing (2015): Dust deposition in the eastern Indian Ocean: The ocean perspective from Antarctica to the Bay of Bengal. *Global*

Biogeochem. Cycles, 29, 357-374. doi:10.1002/2014GB004898.

- Hamme, R. C., P. W. Webley, W. R. Crawford, F. A. Whitney, M. D. De-Grandpre, S. R. Emerson, C. C. Eriksen, K. E. Giesbrecht, J. F. R. Gower, M. T. Kavanaugh, M. A. Peña, C. L. Sabine, S. D. Batten, L. A. Coogan, D. S. Grundle, and D. Lockwood (2010): Volcanic ash fuels anomalous plankton bloom in subarctic northeast Pacific. *Geophys. Res. Lett.*, 37, L19604, doi:10.1029/2010GL044629.
- Hansard, S. P., W. M. Landing, C. I. Measures, and B. M. Voelker (2009): Dissolved iron (II) in the Pacific Ocean: Measurements from the PO2 and P16N CLIVAR/CO2 repeat hydrography expeditions. *Deep-Sea Res.-I*, 56, 1117–1129.
- Hassler, C. S., V. Schoemann, C. M. Nichols, E. C. V. Butler, and P. W. Boyd (2011): Saccharides enhance iron bioavailability to Southern Ocean phytoplankton. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**, 1076–1081.
- Hatta, M., C. I. Measures, S. Roshan, J. Wu, J. N. Fizsimmons, P. Sedwick, and P. L. Morton (2015): An overview of dissolved Fe and Mn distributions during the 2010-2011 U. S. GEOTRACES North Atlantic cruises. *Deep-Sea Res.-II*, 116, 117–129.
- Hopkinson, B. M., and K. A. Barbeau (2007): Organic and redox speciation of iron in the eastern tropical North Pacific suboxic zone. *Mar. Chem.*, 106, 2–17.
- Hurst, P. M., A. M. Aguilar-Islas, and K.W. Bruland (2010): Iron in the southeastern Bering Sea: elevated leachable particulate Fe in shelf bottom waters as an important source for surface waters. *Cont. Shelf Res.*, **30**, 467–480.
- Itoh, M., K. I. Ohshima, and M. Wakatsuchi (2003): Distribution and formation of Okhotsk Sea intermediate water: An analysis of isopycnal climatological data, J. Geophys. Res., 108, 3258, doi:10.1029/2002jc001590.
- Iwamoto Y, K. Yumimoto, M. Toratani, A. Tsuda, K. Miura, I. Uno, and M. Uematsu (2011): Biogeochemical implications of increased mineral particle concentrations in surface waters of the northwestern North Pacific during an Asian dust event. *Geophys. Res. Lett.*, 38, L01604, doi: 10.1029/2010GL045906.
- 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. la Roche, 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.
- Johnson, K. S., E. Boyle, K. Bruland, K. Coale, C. Measures, J. Moffett, A. Aguilar-Islas, K. Barbeau, B. Bergquist, A. Bowie, K. Buck, Y. Cai, Z. Chase, J. Cullen, T. Doi, V. Elrod, S. Fitzwater, M. Gordon, A. King, P. Laan, L. Laglera-Baquer, W. Landing, M. Lohan, J. Mendez, A. Milne, H. Obata, L. Ossiander, J. Plant, G. Sarthou, P. Sedwick, G. Smith, B. Sohst, S. Tanner, S. Van den Berg, J. Wu, 2007. Developing standards for dissolved iron in seawater. *EOS*, vol. 88, No. 11, 131–132.
- Johnson, K. S., F. P. Chavez, and G. E. Friedrich (1999): Continental-shelf sediment as a primary source of iron for coastal phytoplankton. *Nature*, 398, 697–700.
- Johnson, W. K., L. A. Miller, N. E. Sutherland, and C. S. Wong (2005): Iron transport by mesoscale Haida eddies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res. II.*, 52, 933–953.
- Kitayama, S., K. Kuma, E. Manabe, K. Sugie, H. Takata, Y. Isoda, K. Toya, S. Saitoh, S. Takagi, Y. Kamei, and K. Sakaoka (2009): Controls on iron distributions in the deep water column of the North Pacific Ocean:

Iron (III) hydroxide solubility and humic-type fluorescent dissolved organic matter. J. Geophys. Res., 114, C08019, doi:10.1029/2008JC004754.

- Kondo, Y., S. Takeda, and K. Furuya (2012): Distinct trends in dissolved Fe speciation between shallow and deep waters in the Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, **134**, 18–28.
- Ladd, C., W. R. Crawford, C. E. Harpold, W. K. Johnson, N. B. Kachel, P. J. Stabeno, and F. Whitney (2009): A synoptic survey of young mesoscale eddies in the Eastern Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.-II*, 56, 2460 -2473.
- Laglera, L. M. and C. M. G. van den Berg (2009): Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater. *Limnol. Ocean*ogr., 54, 610-619.
- Lam, P. J., and J. K. B. Bishop (2008): The continental margin is a key source of iron to the HNLC North Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L07608, doi:10.1029/2008GL033294.
- Lam, P. J., J. K. B. Bishop, C. C. Henning, M. A. Marcus, G. A. Waychunas, and I. Y. Fung (2006): Wintertime phytoplankton bloom in the subarctic Pacific supported by continental margin iron. *Global Biogeochem. Cycles*, 20, GB1006, doi:10.1029/2005GB002557.
- Lam, P. J., D. C. Ohnemus, and M. A. Marcus (2012): The speciation of marine particulate iron adjacent to active and passive continental margins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 80, 108–124.
- Langmann, B., K. Zaksek, and H. Hort (2010): Atmospheric distribution and removal of volcanic ash after the eruption of Kasatochi volcano: A regional model study. J. Geophy. Res.-Atmos., 115, D00L06, doi: 10.1029/2009JD013298.
- Lin, Y. C., J. P. Chen, T. Y. Ho, and I. C. Tsai (2015): Atmospheric iron deposition in the northwestern Pacific Ocean and its adjacent marginal seas: The importance of coal burning. *Global Biogeochem. Cycles*, 29, 138–159.
- Lippiatt, S. M., M. C. Lohan, and K. W. Bruland (2010): The distribution of reactive iron in northern Gulf of Alaska coastal waters. *Mar. Chem.*, 121, 187–199.
- Lippiatt, S. M., M. T. Brown, M. C. Lohan, and K. W. Bruland (2011): Reactive iron delivery to the Gulf of Alaska via a Kenai eddy. *Deep-Sea Res.-I*, 58, 1091–1102.
- Luo, C., N. Mahowald, T. Bond, P. Y. Chuang, P. Artaxo, R. Siefert, Y. Chen, and J. Schauer (2008): Combustion iron distribution and deposition. *Global Biogeochem. Cycles*, 22: GB1012, doi:10.1029/2007GB002964.
- Martin, J. H., R. M. Gordon, S. Fitzwater, and W. W. Broenkow (1989): VERTEX-Phytoplankton iron studies in the Gulf of Alaska. *Deep-Sea Res.* -A., 36, 649-680.
- Masujima, M., and I. Yasuda (2009): Distribution and modification of North Pacific Intermediate Water around the Subarctic Frontal Zone east of 150° E. J. Phys. Oceanogr., 39, 1462–1474.
- Mawji, E., M. Gledhill, J. A. Milton, G. A. Tarran, S. Ussher, A. Thompson, G. A. Wolff, P. J. Worsfold, and E. P. Achterberg (2008): Hydroxamate siderophores: occurrence and importance in the Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8675–8680.
- Measures, C. I. (1999): The role of entrained sediments in sea ice in the distribution of aluminium and iron in the surface waters of the Arctic Ocean. *Mar. Chem.*, 68, 59–70.
- Melancon, J., M. Levasseur, M. Lizotte, P. Delmelle, J. Cullen, R. C. Hamme, A. Pena, K. G. Simpson, M. Scarratt, J. E. Tremblay, J. Zhou, K. Johnson, N. Sutherland, M. Arychuk, N. Nemcek, and M. Robert

(2014): Early response of the northeast subarctic Pacific plankton assemblage to volcanic ash fertilization. *Limnol. Oceanogr.*, **59**, 55-67.

- Mitsudera, H., B. Taguchi, Y. Yoshikawa, H. Nakamura, T. Waseda, and T. Qu (2004): Numerical study on the Oyashio water pathways in the Kuroshio-Oyashio confluence. J. Phys. Oceanogr., 34, 174-1,196.
- Moffet, R. C., H. Furutani, T. C. Rodel, T. R. Henn, P. O. Sprau, A. Laskin, M. Uematsu, and M. K. Gilles (2012): Iron speciation and mixing in single aerosol particles from the Asian continental outflow. J. Geophy. Res.-Atmos., 117, D07204,doi: 10.1029/2011JD016746.
- Nakatsuka, T., C. Yoshikawa, M. Toda, K. Kawamura, and M. Wakatsuchi (2002): An extremely turbid intermediate water in the Sea of Okhotsk: Implication for the transport of particulate organic matter in a seasonally ice-bound sea. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1757, doi:10.1029/ 2001GL014029.
- Nishioka, J., T. Nakatsuka, Y. W. Watanabe, I. Yasuda, K. Kuma, H. Ogawa, N. Ebuchi, A. Scherbinin, Y. N. Volkov, T. Shiraiwa, and M. Wakatsuchi (2013a): Intensive mixing along an island chain controls oceanic biogeochemical cycles. *Global Biogeochem. Cycles*, 27, 920–929.
- Nishioka, J., H. Obata, and D. Tsumune (2013b): Evidence of an extensive spread of hydrothermal dissolved iron in the Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **361**, 26–33.
- Nishioka, J., T. Ono, H. Saito, T. Nakatsuka, S. Takeda, T. Yoshimura, K. Suzuki, K. Kuma, S. Nakabayashi, and A. Tsuda (2007): Iron supply to the western subarctic Pacific: importance of iron export from the Sea of Okhotsk. J. Geophys. Res., 112: C10012, doi:10.1029/2006JC004055.
- Nishioka, J., S. Takeda, I. Kudo, D. Tsumune, T. Yoshimura, K. Kuma, and A. Tsuda (2003): Size-fractionated iron distributions and iron-limitation processes in the subarctic NW Pacific. *Geophy. Res. Lett.*, **30**, 1730, doi: 10.1029/2002GL016853.
- Nishioka, J., S. Takeda, C. S. Wong, and W. K. Johnson (2001): Size-fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: distribution of soluble and small colloidal iron. *Mar. Chem.*, 74, 157-179.
- Okkonen, S. R., T. J. Weingartner, S. L. Danielson, D. L. Musgrave, and G. M. Schmidt (2003): Satellite and hydrographic observations of eddyinduced shelf-slope exchange in the northwestern Gulf of Alaska. J. Geopys. Res.-Oceans, 108, 3033, doi: 10.1029/2002JC001342.
- Okubo, A., S. Takeda, and H. Obata (2013): Atmospheric deposition of trace metals to the western North Pacific Ocean observed at coastal station in Japan. *Atmos. Res.*, **129**, 20–32.
- Ooki, A., J. Nishioka, T. Ono, and S. Noriki (2009): Size dependence of iron solubility of Asian mineral dust particles. J. Geophys. Res., 114, D03202, doi:10.1029/2008JD010804.
- Resing, J. A., P. N. Sedwick, C. R. German, W. J. Jenkins, J. W. Moffett, B. M. Sohst, and A. Tagliabue (2015): Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. *Nature*, 523, 200–203.
- Rijkenberg, M. A., R. Middag, P. Laan, L. J. A. Gerringa, H. M. van Aken, V. Schoemann, J. T. M. de Jong, and H. J. W. Baar (2014): The distribution of dissolved iron in the west Atlantic Ocean. *PLoS One*, 9, doi: 10.1371/journal.pone.0101323.
- Rue E. L., and K. W. Bruland (1995): Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration adsorptive cathodic stripping voltammetric method. *Mar. Chem.*, **50**, 117–138.

Schallenberg, C., A. B. Davidson, K. G. Simpson, L. A. Miller, and J. T. Cul-

len (2015): Iron(II) variability in the northeast subarctic Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, **177**, 33–44.

- Schroth, A. W., J. Crusius, I. Hoyer, and R. Campbell (2014): Estuarine removal of glacial iron and implications for iron fluxes to the ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **41**, 3951–3958, doi: 10.1002/2014GL060199.
- Sedwick, P. N., E. R. Sholkovitz, and T. M. Church (2007): Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea. *Geochem. Geophys. Geosys.*, 8, Q10Q06, doi: 10.1029/2007GC001586.
- Sholkovitz, E. R., P. N. Sedwick, and T. M. Church (2009): Influence of anthropogenic combustion emissions on the deposition of soluble aerosol iron to the ocean: Empirical estimates for island sites in the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 3981–4003.
- Sholkovitz, E. R., P. N. Sedwick, T. M. Church, A. R. Baker, and C. F. Powell (2012): Fractional solubility of aerosol iron: Synthesis of a globalscale data set. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 89, 173–189.
- Smith, K. I., B. H. Robinson, J. J. Helly, R. S. Kaufmann, H. A. Ruhl, T. J. Shaw, B. S. Twining, and M. Vernet (2007): Free-drifting icebergs: Hot spots of chemical and biological enrichment in the Weddell Sea. *Science*, **317**, 478–482.
- Tabata, S. (1982): The anticyclonic, baroclinic eddy off Sitka, Alaska, in the Northeast Pacific Ocean. J. Phys. Oceanogr., 12, 1260–1282.
- Tagliabue, A., J-B, Sallèe, A. R. Bowie, M. Lèvy, S. Swart, and P. W. Boyd. (2014): Surface-water iron supplies in the Southern Ocean sustained by deep winter mixing. *Nature Geosci.*, 7, 314–320.
- Takata, H., K. Kuma, Y. Saitoh, M. Chikira, S. Saitoh, Y. Isoda, S. Takagi, and K. Sakaoka (2006): Comparing the vertical distribution of iron in the eastern and western North Pacific Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L02613, doi: 10.1029/2005GL024538.
- Takeda, S. (2011): Iron and phytoplankton growth in the subarctic North Pacific, p. 41–93. In Aqua-BioScience Monographs, Vol. 4, Terrapub, Tokyo.
- Tani, H., J. Nishioka, K. Kuma, H. Takata, Y. Yamashita, E. Tanoue, and T. Midorikawa (2003): Iron(III) hydroxide solubility and humic-type fluorescent organic matter in the deep water column of the Okhotsk Sea and the northwestern North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.-I*, 50, 1063–1078.
- Tsuda, A., S. Takeda, H. Saito, J. Nishioka, I. Kudo, Y. Nojiri, K. Suzuki, M. Uematsu, M. L. Wells, D. Tsumune, T. Yoshimura, T. Aono, T. Aramaki, W. P. Cochlan, M. Hayakawa, K. Imai, T. Isada, Y. Iwamoto, W. K. Johnson, S. Kameyama, S. Kato, H. Kiyosawa, Y. Kondo, M. Levasseur, R. Machida, I. Nagao, F. Nakagawa, T. Nakanishi, S. Nakatsuka, Y. Narita, Y. Noiri, H. Obata, H. Ogawa, K. Oguma, T. Ono, T. Sakuragi, M. Sasakawa, M. Sato, A. Shimamoto, H. Takada, C. G. Trick, Y. W. Watanabe, C. S. Wong, and N. Yoshie (2007): Evidence for the grazing hypothesis: Grazing reduces phytoplankton responses of the HN-LC ecosystem to iron enrichment in the western subarctic Pacific (SEEDS II). J. Oceanogr., 63, 983–994.
- Tsuda, A., S. Takeda, H. Saito, J. Nishioka, Y. Nojiri, I. Kudo, H. Kiyosawa, A. Shiomoto, K. Imai, T. Ono, A. Shimamoto, D. Tsumune, T. Yoshimura, T. Aono, A. Hinuma, M. Kinugasa, K. Suzuki, Y. Sohrin, Y. Noiri, H. Tani, Y. Deguchi, N. Tsurushima, H. Ogawa, K. Fukami, K. Kuma, and T. Saino (2003): A mesoscale iron enrichment in the western subarctic Pacific induces large centric diatom bloom. *Science*, **300**, 958–961.

- Uematsu, M., Z. Wang, and I. Uno (2003): Atmospheric input of mineral dust to the western North Pacific region based on direct measurements and regional chemical transport model. *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1342, doi:10.1029/2002GL016645.
- Ueno, H., H. J. Freeland, W. R. Crawford, H. Onishi, E. Oka, K. Sato, and T. Suga (2009): Anticyclonic Eddies in the Alaskan Stream. J. Phys. Oceanogr., 39, 934-951.
- Ueno, H., and I. Yasuda (2000): Distribution and formation of the mesothermal structures (temperature inversions) in the North Pacific Subarctic Regions. J. Geophys. Res., 105, 16,885–16,898.
- Whitney, F.and M. Robert (2002): Structure of Haida eddies and their transport of nutrient from coastal margins into the NE Pacific Ocean. J. Oceanogr., 58, 715–723.
- Wong, C. S., N. A. D. Waser, Y. Nojiri, F. A. Whitney, J. S. Page, and J. Zeng (2002): Seasonal cycles of nutrients and dissolved inorganic carbon at high and mid latitudes in the North Pacific Ocean during the Skaugran cruises: determination of new production and nutrient uptake ratios. *Deep-Sea Res.-II*, 49, 5317 5338.
- Wu, J. F., A. Aguilar-Islas, R. Rember, T. Weingartner, S. Danielson, and T. Whitledge (2009): Size-fractionated iron distribution on the northern Gulf of Alaska. *Geophys. Res. Lett.*, 36, L11606, doi: 10.1029/2009GL038304.
- Xiu, P., A. P. Palacz, F. Chai, E. G. Roy, and M. L. Wells (2011): Iron flux induced by Haida eddies in the Gulf of Alaska, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L13607, doi: 10.1029/2011GL047946.
- You, Y. (2003): Implications of cabbeling on the formation and transformation mechanism of North Pacific Intermediate Water. J. Geophys. Res., 108, 3,134, doi:10.1029/2001JC001285.
- Yuan, W., and J. Zhang (2006): High correlations between Asian dust events and biological productivity in the western North Pacific, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L07603, doi: 10.1029/2005GL025174.

# Iron supply to the subarctic North Pacific

Hajime Obata<sup>1</sup>\*, Taejin Kim<sup>1</sup> and Jun Nishioka<sup>2</sup>

#### Abstract

The subarctic North Pacific Ocean is a high-nutrient, low-chlorophyll area in which nutrients remain undepleted in surface waters throughout the year. In this area, phytoplankton growth is limited by the availability of Fe in seawater. To improve our understanding of primary production in the subarctic North Pacific Ocean, it is important to determine Fe distributions and supply processes for this area. However, Fe distribution and biogeochemical cycling have not been fully clarified, because Fe is a contamination-prone trace metal during onboard sampling and analyses in the laboratory. In this review, we compile information on Fe distribution and supply processes in the subarctic North Pacific Ocean from previous studies, with a focus on the atmospheric transportation of aerosols from continents and lateral transportation from coastal areas as Fe supply processes. Moreover, we discuss future studies that should be undertaken to address knowledge gaps in this research topic.

Key words : leachable particulate iron, subarctic North Pacific, aerosol, mesoscale eddy, intermediate water

> (Corresponding author's e-mail address : obata@aori.u-tokyo.ac.jp) (Received 23 September 2016 ; accepted 9 January 2017) (Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2017)

<sup>1</sup> Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277–8564, Japan

<sup>2</sup> Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, N19W8, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan

<sup>\*</sup> Corresponding author : Hajime Obata TEL: +81471366082 FAX: +81471366081 e-mail : obata@aori.u-tokyo.ac.jp