

— 総 説 —

鉄を含めた物質循環モデルの現状と課題*

三角 和弘^{1**}・津旨 大輔¹

要 旨

鉄は高栄養塩–低クロロフィル海域において基礎生産を制限する一方、窒素制限海域において窒素固定生物の生産を制限しており、海洋の物質循環を理解する上で重要な栄養素である。海洋の二酸化炭素吸収量の推定のため、3次元の海洋物質循環モデルが1990年代に発展した。しかし、鉄がモデルで考慮されるようになったのは、観測データが不足していたこともあり、2000年以降になってからであった。時空間的に限られた観測データに基づいて定式化が行われた初期の海洋鉄循環モデルでは、大気からの降下による供給と有機配位子との錯形成を考慮したスキヤベンジングによる除去により分布が決まるという循環像が描かれていた。その後の観測データの集積によって、海洋の鉄循環はより複雑なものであり、海底堆積物や熱水など多様な供給過程や、有機配位子の循環、コロイド粒子の凝集などが海盆スケールの溶存鉄濃度分布に影響を与えていることが明らかになった。本稿では、鉄を含めた海洋物質循環モデルの開発の歴史を振り返ることで、モデルの現状と今後の課題について述べるとともに、2015年から開始された海洋鉄循環モデルの国際相互比較に関する動向を紹介する。

キーワード：鉄、物質循環、数値モデル、有機配位子、二酸化炭素

1. はじめに

大気中に放出された人為起源CO₂の約1/3は、海洋によって吸収されていると考えられている (IPCC, 2013)。

* 2016年9月23日受理；2017年1月9日受理
著作権：日本海洋学会, 2017

1 一般財団法人 電力中央研究所 環境科学研究所 大気・海洋環境
領域
〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646

** 連絡著者：三角 和弘
TEL：070-6568-9803
FAX：04-7183-2966
e-mail：misumi@criepi.denken.or.jp

この海洋によるCO₂吸収は、主に植物プランクトンが光合成により炭素を固定し、死骸などの有機物として海洋深層へ輸送される過程により支えられている。植物プランクトンは炭素を含む生体の構成に必要な元素 (生元素) を海水中から取り込んで増殖するが、不足するものが1つでもあるとそれにより増殖が妨げられる。このため、海洋のCO₂吸収量を評価するには炭素に加えて生元素の循環を理解する必要がある。

海洋の炭素や生元素の循環を3次的に計算し、海洋のCO₂吸収量を定量的に推定する数値モデル (海洋物質循環モデル) は、地球温暖化の予測を主な目的として発展してきた (Bacastow and Maier-Reimer, 1990; Najjar *et al.*, 1990, 1992; Yamanaka and Tajika, 1996; 山中,

1999)。海洋物質循環モデルでは、全ての生元素の循環を計算するのが理想的である。しかし、そのモデルで長期の地球温暖化予測をおこなう場合には、膨大な計算機資源を必要とする。このため、使用する計算機資源量を削減する方策として、生元素のうちで不足しやすい、すなわち基礎生産を制限しうる主要なものとして窒素、リン、ケイ素などがこれまでのモデルでは組み込まれてきた。

鉄は生体に必要であるが、海水中の濃度の低さから微量元素に区分される元素である。微量元素の定義は厳密には定まっていない(宗林, 2005)が、本稿では海水中の濃度が $\mu\text{mol L}^{-1}$ のオーダーである他の元素と区別して、 nmol L^{-1} のオーダーである鉄を微量元素とする。鉄は地殻中では4番目に豊富に含まれるありふれた元素である(Clark and Washington, 1924)が、海水にほとんど溶けないために濃度が低く(Stumm and Morgan, 1996; Kuma *et al.*, 1996)、広い海域で基礎生産を制限している(Martin *et al.*, 1994; Coale *et al.*, 1996; Boyd *et al.*, 2000; Tsuda *et al.*, 2003, 2007)。そのため、鉄循環は海洋の炭素循環を理解する上で欠くことのできない要素として、海洋物質循環モデルにも考慮されるようになってきた(Archer and Johnson, 2000)。

主要な栄養塩である硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩に関しては、1990年代から全球を面的にカバーする客観解析データが整備され(World Ocean Atlas; Conkright *et al.*, 1994)、海盆スケールの濃度分布を数値モデルで再現する手法が確立されてきた。しかし、鉄は測定の高難しさから観測データ数が限られており、現時点においても面的な分布を描ける段階にはない。また、海洋外からの供給過程や内部の循環過程が複雑であるため、様々な研究グループで開発されているモデルで得られる溶存鉄の濃度分布は全球スケールで見ても大きく異なっているのが現状である(Tagliabue *et al.*, 2016)。本稿では、鉄を含めた海洋物質循環モデルの開発の歴史を振り返ることで、鉄循環のモデリングが現在どの段階にあり、今後改良するためにどのような知見が必要であるかを述べる。

2. 海洋物質循環モデルの開発

海洋の CO_2 吸収量は、溶解ポンプと生物ポンプと呼ばれる2つの働きにより変化する(Sarmiento and Gruber,

2006)。溶解ポンプは、水温や塩分の変化により CO_2 の溶解度が変化することで、海洋の CO_2 吸収量を変化させる。水温の増加(減少)と塩分の増加(減少)は、どちらも CO_2 の溶解度を減少(増加)させる。生物ポンプは、海洋表層の生物生産により溶存無機炭素が有機物や炭酸カルシウムの殻として取り込まれ、それが下層へ沈降することで、海洋の CO_2 吸収量を変化させる。有機物による炭素の輸送(軟組織ポンプ)は、主に全炭酸濃度を低下させることで表層の CO_2 分圧 ($p\text{CO}_2$) を低下させ、海洋への CO_2 吸収量を増加させる。一方、炭酸カルシウムの殻による炭素の輸送(硬組織ポンプ)は、主にアルカリ度を低下させることで、表層の $p\text{CO}_2$ を増加させ、海洋から CO_2 を放出する働きをする。硬組織ポンプの軟組織ポンプに対する比は小さい(Yamanaka and Tajika, 1996)ため、生物ポンプは正味として海洋への CO_2 吸収を促進する働きをする。

気候変動に伴う溶解ポンプの強さの変化は、物理過程のみから推定することができる(Maier-Reimer and Haselmann, 1987; Sarmiento *et al.* 1992; 山中, 1997)。しかし、海洋表層の全炭酸の濃度勾配の大部分は生物ポンプにより決まるため、海洋の CO_2 吸収量を定量的に理解するには、生物化学過程を組み込んだ海洋物質循環モデルが必要である。

海洋物質循環モデルは、以下の微分方程式を解くことで物質の濃度 $[C]$ の時間発展を計算する。

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} = A([C]) + J([C]) \quad (1)$$

ここで $A([C])$ は移流・混合など物理過程による濃度の時間変化、 $J([C])$ は生物化学過程による時間変化を表す。 $A([C])$ は物質循環モデルが結合されている海洋モデルにより計算される流速や混合のパラメタリゼーションから物質のフラックスを計算し、各グリッドにおける収束・発散を計算することで求められ、水温や塩分の時間変化と同様に海洋モデルで計算される。 $J([C])$ は物質循環モデル固有の要素であり、物質循環モデルの開発とは、物質により異なる $J([C])$ をどのような式で表すかを考えることに他ならない。

生物ポンプは、植物プランクトンの生産により駆動さ

れ、その強さを決める要因として、水温、栄養塩濃度、光が挙げられる。水温は海洋モデルの物理過程を解くことで得られ、栄養塩濃度は物質循環過程で得られるのに対し、光は混合層厚と植物プランクトンによる遮蔽効果を考慮するため物理・物質循環の両過程から計算される。植物プランクトンは様々な栄養素を取り込んで増殖するが、その中で最も不足するものが生産を制限するため、不足しやすい栄養素の循環を高い精度で計算することが重要である。不足しやすい栄養素としては、リン、窒素、ケイ素が挙げられる。これらの栄養素の中で窒素は最も広い外洋域の基礎生産を制限している (Moore *et al.*, 2013)。しかし、窒素固定や脱窒により海水中の窒素の総量は変化しやすく、モデルにおいては100年以上の長い時間スケールにおける取り扱いが複雑になる。このため、初期の3次元の物質循環モデルでは、総量が安定しているリンをベースにして生物ポンプを駆動するモデルが採用されていた (Bacastow and Maier-Reimer, 1990; Najjar *et al.*, 1990, 1992; Yamanaka and Tajika, 1996; 山中, 1999)。

例えば、Yamanaka and Tajika (1996) (以下、YT96) では、有光層内で生産によってリン酸塩が消費される影響を次式で表している。

$$J([\text{PO}_4]) = -rP[\text{PO}_4] \left(\frac{[\text{PO}_4]}{h + [\text{PO}_4]} \right), \quad (\text{有光層内}) \quad (2)$$

ここで、 r は生産効率を表す比例定数、 P は光の関数、 h はミカエリス・メンテン式における半飽和定数である。表層のリン酸塩濃度が半飽和定数より十分に大きければ、式(2)は単純にリン酸塩濃度に比例する形、 $J([\text{PO}_4]) = -rP[\text{PO}_4]$ 、に近似することができる。

YT96では、式(2)を有光層内で積分した量を輸出生産に伴うリン酸塩の輸送量 (EP) として定義し、EPをセジメントトラップに基づく粒子の鉛直フラックス (Martin *et al.*, 1987) の収束により配分することで有光層下におけるリン酸塩の再分配を計算している。これを式で表すと次式のようなになる。

$$J([\text{PO}_4]) = -EP \frac{d}{dz} \left(\frac{z}{100} \right)^a, \quad (\text{有光層下}) \quad (3)$$

ここで z は深度 (単位: m) であり、 a は再無機化の深度を規定するパラメータである。

YT96では準易分解性溶存有機リンの循環も考慮しているが、海盆スケールのリン酸塩の分布は式(2)、(3)のみで表すことができ、模式的には Fig. 1の(a)のようにまとめられる。このリンの循環に、プランクトンが取り込む典型的なリンと炭素の比 (1:106; レッドフィールド比) を掛け、炭素の循環に換算することで、軟組織ポンプによる炭素の輸送量を見積もることができる。さらに、この軟組織ポンプの強さに方解石と有機炭素の生産の比を掛けることで、硬組織ポンプの強さが見積もられ、アルカリ度の変化を予報することができる。これら生物ポンプによる全炭酸とアルカリ度の変化を計算した上で、炭酸系の化学平衡を解いて海洋表層の $p\text{CO}_2$ を計算し、生物ポンプを考慮した海洋の CO_2 吸収量を計算することが可能になる。

海洋物質循環モデルはリンをベースとしたモデルから発展してきたのに対し、プランクトンの動態 (増殖や被食-捕食の関係) に注目した海洋生態系モデルでは、窒素をベースとしたモデルが作られてきた (例えば、Fasham *et al.*, 1990)。生態系モデルでベースとする元素が物質循環モデルと異なるのは、生態系モデルの研究対象が主に短い時間スケールの現象であり、窒素の総量がそれほど問題にならないことや、窒素が主たる外洋の生産の制限要因であるためであろう。近年の地球システムモデルによる温暖化予測計算では、物質循環モデルと生態系モデルを統合したモデルによる計算が主流になっており、リン、窒素、ケイ素に加えて、次に述べる鉄を加えた4つの栄養素と炭素の循環、さらに複数の機能別の動物-植物プランクトンの動態を陽に計算するモデルが多く使われている (例えば、Cabré *et al.*, 2015)。

3. 海洋鉄循環モデルの開発

3.1 HNLC 海域における鉄制限

1990年代に始まった、リンをベースにした3次元の海洋物質循環モデルの開発によって、海洋の CO_2 吸収量を空間分布も含めて定量的に推定することが可能になった。このような初期の物質循環モデルは、栄養塩に比例して

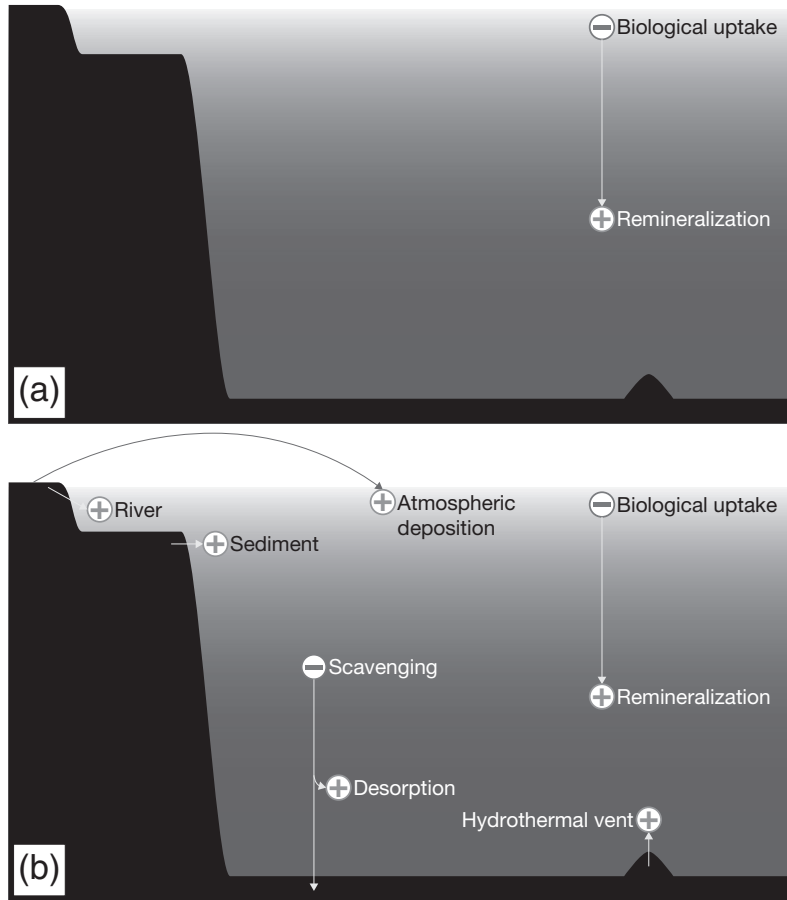


Fig. 1. Schematic illustrations of (a) phosphate and (b) iron cycles in the ocean. The plus and minus symbols represent source and sink for dissolved inorganic phase.

生産が起こることを基本に定式化していた。しかし、栄養塩が豊富 (High Nutrient) でありながら、クロロフィル濃度が低い (Low Chlorophyll) ことから HNLC 海域と呼ばれている南大洋、北太平洋亜寒帯域、東部赤道太平洋域では、栄養塩が枯渇することなく表層に残っていることから、栄養塩以外の要因が基礎生産を制限している可能性が推察された。南大洋や北太平洋亜寒帯域は、高緯度に位置することから、光や水温が基礎生産を制限している可能性も考えられたが、夏期においても栄養塩が残ることから、光や水温とは別の制限要因があると考えられた。

HNLC 海域において、鉄が不足することで基礎生産が制限される可能性のあることは 1930 年代から考えられて

きた (Hart, 1934)。しかし、鉄は観測船や測器、実験室など至る所に存在し、容易に汚染されてしまうため、鉄制限を実証することは困難であり、1980 年代までは鉄制限に関して十分に議論されてこなかった (例えば、小畑, 2003)。1980 年代になると、クリーン技術を用いた測定が行われ、表層海水中の溶存鉄濃度が極めて低いこと (Gordon *et al.*, 1982) がわかり、北太平洋亜寒帯域の海水に鉄を添加することにより、植物プランクトンが増殖して栄養塩濃度を低下させることが示された (Martin and Fitzwater, 1988)。その後、HNLC 海域において実際に鉄を散布する実験が行われ、HNLC 海域において鉄の不足が基礎生産を制限していることが明らかにされた (Martin *et al.*, 1994; Coale *et al.*, 1996; Boyd *et al.*,

2000; Tsuda *et al.*, 2003, 2007)。

このように1990年代には、鉄制限の重要性が観測から明らかになってきたが、初期の物質循環モデルでは鉄循環は考慮されていなかった。その主因は溶存鉄の観測データが限られており、その循環像が明らかではなかったためであろう (Fig. 2)。溶存鉄の観測データ数は1980年代では500に満たず、1990年代においても5,000に満たなかった。これをWorld Ocean Atlas 1998に利用されたリン酸塩や硝酸塩のデータ数(それぞれ280,000と150,000)と比べてみると、いかに鉄の循環像を描くことが困難であったかがわかる。

3.2 初期の海洋鉄循環モデル

Johnson *et al.* (1997) は1997年までに出版された太平洋、南大洋、北大西洋の外洋域の溶存鉄のデータを統合し、全球の鉄循環の理解を試みた。その結果、溶存鉄濃度は基本的に栄養塩型の鉛直分布(表層で低く、中深層で高い)をもち、特異的な地点を除けば、深層の溶存鉄濃度はおよそ 0.6 nmol L^{-1} で、海盆間に違いがみられなかった (Johnson *et al.*, 1997; Fig. 3の(a))。この観測事実に基づいて、彼らは最初の海洋鉄循環モデルを提案した。彼らのモデルは鉛直次元であったが、これをYT96のモデルに結合するならば、 $J[\text{Fe}]$ は次の式(4)、(5)で表すことができる。

$$J[\text{Fe}] = -\min(|QJ[\text{PO}_4]|, |R_{Fe}|) - k_{Fe}([\text{Fe}] - [\text{Fe}]_{\text{soly}}), (\text{有光層内}) \quad (4)$$

$$J[\text{Fe}] = -EP_{Fe} \frac{d}{dz} \left(\frac{z}{100} \right)^a - k_{Fe}([\text{Fe}] - [\text{Fe}]_{\text{soly}}), (\text{有光層下}) \quad (5)$$

ここで、 Q は溶存鉄とリン酸塩の典型的な取り込み比、 $J[\text{PO}_4]$ はリン酸塩の生物化学過程による時間変化項である。 R_{Fe} は式(2)を鉄に置き換えたもので、式(4)の右辺第1項は、リン酸塩と鉄の取り込みのうち、小さくなる方がプランクトンの生産を律速することを表す。 EP_{Fe} は有光層から輸出された鉄の量である。式(4)、(5)の右辺第2項は鉄に特有のもので、海水中の鉄の溶解度

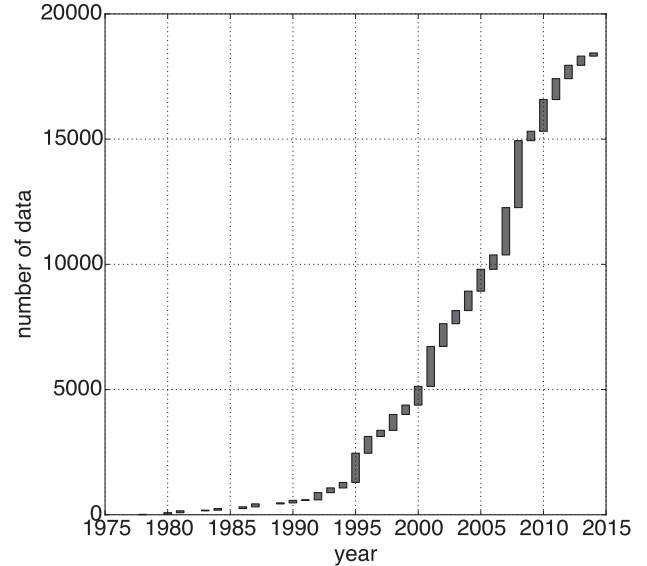


Fig. 2. Time series of number of observed dissolved iron data (obtained from Tagliabue (2015) at http://pcwww.liv.ac.uk/~atagliab/LIV_WEB/Data.html).

が低く、水酸化鉄などになって除去される過程(スキャベンジング)を表す。 k_{Fe} は除去の速さを表す時定数で $([\text{Fe}] - [\text{Fe}]_{\text{soly}})$ が負になるときは0であり、 $[\text{Fe}]_{\text{soly}}$ は、“見かけ”の鉄の溶解度である。

彼らは“見かけ”の鉄の溶解度として 0.6 nmol L^{-1} を用い、それを超えると速やかにスキャベンジングされるようにすることで、深層の溶存鉄濃度が海盆間で違いなく、およそ 0.6 nmol L^{-1} になることを説明しようとした。先に述べたように、海水中の無機態の鉄の溶解度は 0.01 nmol L^{-1} のオーダーであるのに、“見かけ”の鉄の溶解度が 0.6 nmol L^{-1} と高い理由は、海水中の溶存有機物の一部が鉄の有機配位子として働き、有機錯体鉄となって安定化するためだと理解された (Rue and Bruland, 1995; Kuma *et al.*, 1996; Liu and Millero, 1999; 2002)。

Archer and Johnson (2000) (以下、AJ00)は、Johnson *et al.* (1997)の考えをベースとして、最初の3次元の海洋鉄循環モデルを提案した。彼らは大気からの降下により供給される鉄と、スキャベンジングによる除去を考慮して計算を行った。AJ00の鉄以外の物質循環部分は基本的にYT96と同様であり、鉄循環の考え方はJohnson *et al.* (1997)と同じである。ただし、彼らは式

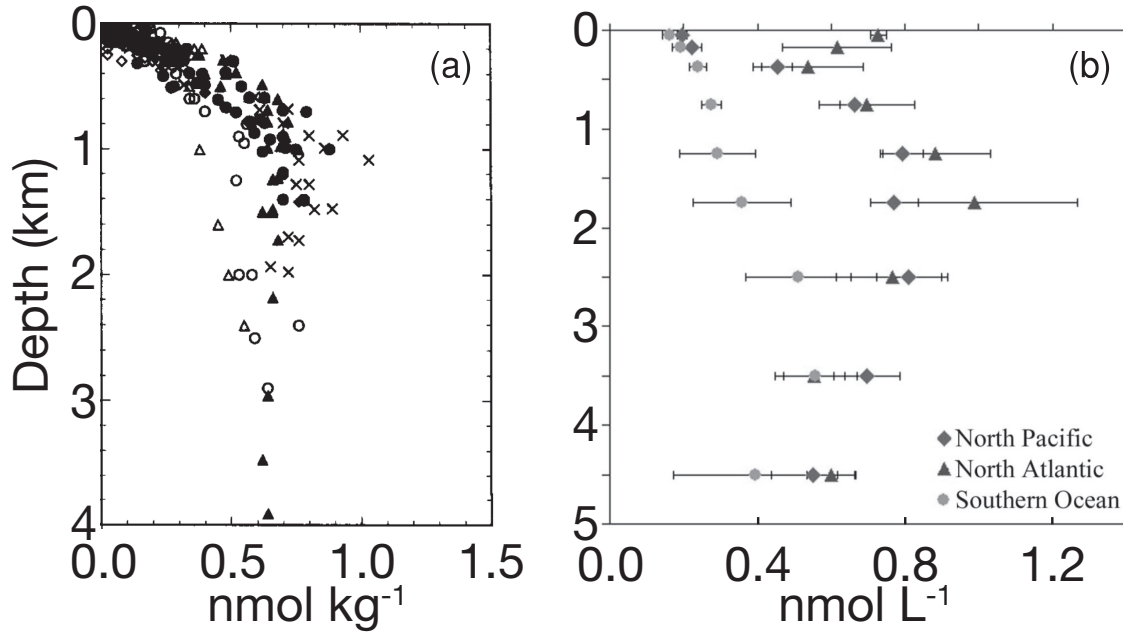


Fig. 3. (a) Vertical profiles of dissolved iron concentrations in various basins until 1997, modified from Fig. 2 of Johnson *et al.* (1997), and (b) those until 2008 modified from Fig. 4 of Moore and Braucher (2008).

(4), (5) の右辺第 2 項を鉄と有機配位子の化学平衡を用いた形に書き直した。すなわち、全溶存鉄を Fe_T 、有機錯体鉄を FeL 、錯形成していない鉄を Fe' とすると、 Fe_T は

$$[Fe_T] = [FeL] + [Fe'] \quad (6)$$

で表される。また、有機配位子も同様に、全有機配位子を L_T 、錯形成していない有機配位子を L' とすると、 L_T は

$$[L_T] = [FeL] + [L'] \quad (7)$$

で表される。錯生成における条件付き安定度定数を

$$K = \frac{[FeL]}{[Fe'][L']} \quad (8)$$

とすれば (以下で示す K の単位は $L(mol)^{-1}$ である), 与えられた $[Fe_T]$, $[L_T]$, K に対して 3 つの未知変数 $[Fe']$,

$[L']$, $[FeL]$ を解くことができる。彼らは錯形成していない鉄のみがスキヤベンジグされると仮定し, 式 (4), (5) の右辺第 2 項に相当するスキヤベンジグ項 (*scav*) を

$$scav = -k_{Fe'}[Fe'] \quad (9)$$

の形で表した。また、除去における時定数, k_{Fe} , はモデルで診断される沈降粒子のフラックスから粒子の濃度を求め、それに比例すると仮定した。

電気化学的手法で求められた安定度定数の強さは、結合の強い配位子では $\log_{10}K \sim 12-13$ 度であり (例えば Buck *et al.*, 2015), 全有機配位子の濃度以下ではほぼ全ての溶存鉄が有機錯体鉄として存在することになる。全有機配位子の濃度はよくわかっていなかったため、彼らは全有機配位子の濃度として、“見かけ”の鉄の溶解度である 0.6 nmol L^{-1} を仮定した。これらの仮定を採用した AJ00 のモデルでも、有機配位子との錯形成によって、海洋深層の溶存鉄濃度が均一になることを説明できることが示された。

3.3 観測データの集積と海洋鉄循環モデルの発展

最初の3次元鉄循環モデルが提案された2000年以降、溶存鉄の観測データ数は飛躍的に増加した (Fig. 2)。特に、2005年に始まった GEOTRACES (海洋の微量元素・同位体による生物地球化学研究) の活動により、異なる航海のデータ間で比較可能性が担保されたデータが集められ、高密度の観測により海盆スケールの詳細な断面データが得られるようになった。それまでの個別の航海による観測データは、特定海域の鉛直一次元的な循環を理解する意図が強かったが、GEOTRACES の活動により、鉄循環の3次元的な循環の解明が本格的に始まったといえるだろう。

このような観測データの集積によって、溶存鉄の濃度分布は、かつて Johnson *et al.* (1997) が述べたものよりも複雑であることが明らかになった。例えば、2008年時点までに集積された観測データは、溶存鉄濃度の鉛直分布には海盆間で濃度に明瞭な違いがあることを示している (Moore and Braucher, 2008; Fig. 3 の (b))。北大西洋では表層の濃度が高く栄養塩型と異なる分布をしており、南大洋と北太平洋は栄養塩型の分布ではあるが、深層では北太平洋の方が約2倍の濃度である。Johnson *et al.* (1997) が収集した観測データは東北太平洋で測定されたものが多く、大西洋と南大洋では合わせて5つの鉛直プロファイルしかなかったために、このような海盆間の濃度の違いを見ることが出来なかったのである。

海盆間の濃度の違いに加え、海盆内においても特徴的な分布をもつことが明らかになった。太平洋を例にとれば、亜寒帯域の中深層では溶存鉄濃度が西高東低の分布をもつこと (Nishioka *et al.*, 2003, 2007, 2013; Takata *et al.*, 2006; Kitayama *et al.*, 2009; Uchida *et al.*, 2013)、赤道域西部の亜表層に高濃度の溶存鉄が分布していること (Mackey *et al.*, 2002; Ryan *et al.*, 2006; Slemons *et al.*, 2010)、ペルー沖の深層に高濃度の溶存鉄のプルームが存在すること (Resing *et al.*, 2015) などが知られている。亜寒帯域の西高東低の分布は、オホーツク海 (Nishioka *et al.*, 2007; 2013a; 2014) やカムチャッカ東岸 (Lam and Bishop, 2008) の陸棚堆積物起源の鉄が輸送されていることを示唆している。また、赤道域においてもパプ

アニューギニア東岸の堆積物起源の鉄が赤道潜流により東に輸送されていることが確認されている (Mackey *et al.*, 2002; Ryan *et al.*, 2006; Slemons *et al.*, 2010)。ペルー沖深層のプルームは東太平洋海嶺における熱水起源の鉄供給によることが、高解像度の観測と熱水起源のヘリウムとの相関からわかっている (Resing *et al.*, 2015)。

このような観測データの集積は、海洋内部の鉄循環過程や、海洋外からの鉄の供給過程を再考させ、鉄循環モデルの見直しをうながした。Parekh *et al.* (2005) (以下、P05) は有機配位子の濃度をそれまで用いられていた 0.6 nmol L^{-1} から、 1.0 nmol L^{-1} に引き上げ、安定度定数を $\log_{10}K=11$ に引き下げてモデル計算をおこなった。全有機配位子の濃度と安定度定数を変えた場合の、鉄の除去率 (式 (9)) の絶対値と全溶存鉄濃度の関係 (Fig. 4) から、AJ00 と P05 のパラメータの違いがモデル結果にどのような違いを生むか考えてみる。AJ00 の設定 (全有機配位子濃度 $[L_T]=0.6 \text{ nmol L}^{-1}$ 、安定度定数 $\log_{10}K=13$; Fig. 4 の (a)) では、 $[\text{Fe}_T]$ が $[L_T]$ より小さい濃度範囲で除去がほとんど起こらず、 $[\text{Fe}_T]$ が $[L_T]$ を超えると速やかに除去され、その結果、溶存鉄濃度は全有機配位子の濃度に近い値になることが推察される。P05 の設定 ($[L_T]=1.0 \text{ nmol L}^{-1}$ 、安定度定数 $\log_{10}K=11$; Fig. 4 の (b)) では、安定度定数が小さいために、 $[\text{Fe}_T]$ が $[L_T]$ より小さいところで $[\text{Fe}^+]$ の比率が増えて除去率が増加し、供給源から離れた海域の溶存鉄濃度は全有機配位子濃度より低くなりやすい。一方、 $[L_T]$ 自体は増加しているため、供給源に近い海域の溶存鉄濃度は AJ00 と比べ高くなりやすく、全体として P05 の設定は AR00 の設定よりも計算で得られる溶存鉄濃度の勾配を強めることが期待される。実際、P05 では、この設定を用いることにより、風成塵の降下が少ない南大洋の溶存鉄濃度が北太平洋および北大西洋よりも低くなることが再現された。

海洋外からの鉄の供給過程としては、新たに堆積物起源の鉄が考慮されるようになった。酸化物となって海底に沈殿した鉄は、堆積層内で二価の鉄に還元されて間隙水中に溶け出す。堆積物上層の酸化層が十分に厚ければ鉄は酸化されて再び沈殿するが、有機物の供給が多く、酸化層の薄い陸棚域では還元された鉄の一部が溶出してくる。Moore *et al.* (2004) は、この効果をモデルで考慮

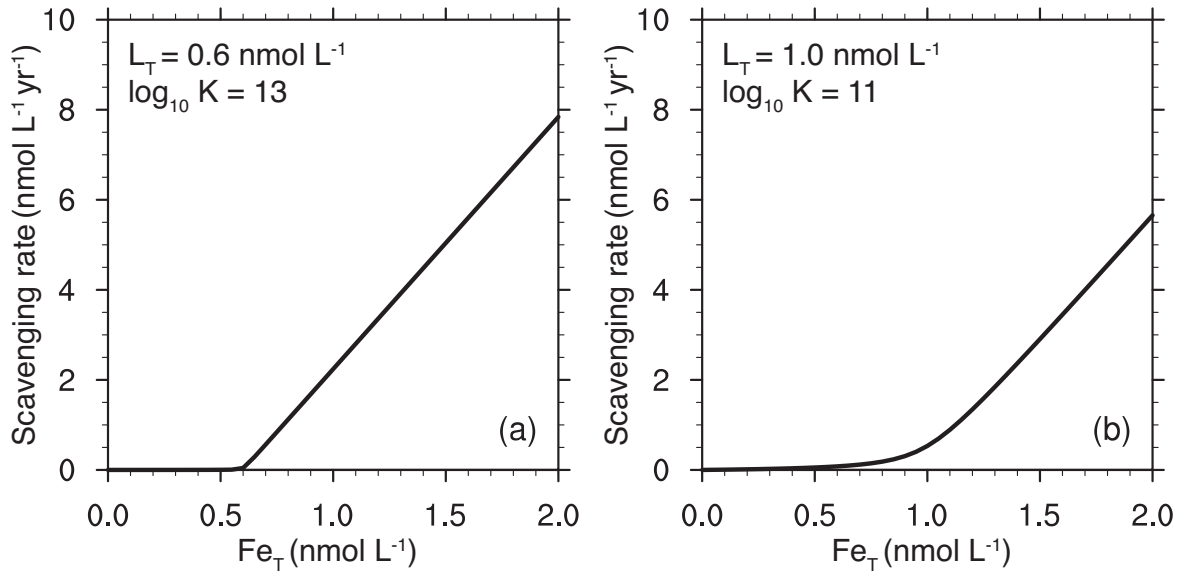


Fig. 4. Relationship between the iron scavenging rate and total dissolved iron concentration calculated for case of (a) Archer and Johnson (2000) and (b) Parekh *et al.* (2005). The rate constant k_{Fe} is set to 5.6 yr^{-1} , a value at 500 m depth by Doney *et al.* (2006).

に入れるために、水深が1100 mより浅いグリッドの最下層に一定の溶存鉄のフラックスを与えた。海洋物質循環モデルの水平解像度は粗い場合が多いため、この方法では小さな島の陸棚からの鉄供給を考慮することができない。Aumont and Bopp (2006)は、堆積物起源の鉄のフラックスを決める海底地形と、モデルの海底地形を分けて考え、サブグリッドスケールの島の陸棚堆積物からの鉄フラックスを考慮した。この改良は、ケルゲレン諸島のような鉄制限海域にある小さな島の周辺で発生するプランクトンの増殖 (Blain *et al.*, 2001; 2007) を再現するうえで効果的に機能した。さらに、Moore and Braucher (2008)は、Elrod *et al.* (2004) のデータを参考にして、海底に到達する沈降有機物のフラックスに基づいて、酸化層の厚みの違いによる堆積物起源の鉄供給量の変化を模した。Misumi *et al.* (2011)は、P05に類する有機配位子のパラメータと堆積物起源の鉄を考慮することで、Nishioka *et al.* (2007, 2013a) が報告している北太平洋北西部中層における高濃度溶存鉄をある程度再現できることを示した。

熱水起源の鉄は供給される場所が主に深海であり、供給された鉄もほとんどが噴出口の近傍で沈殿してしまい、

基礎生産へはほとんど影響していないと考えられてきた (Mottl and McConachy, 1990)。しかし、近年の観測によって、熱水起源の鉄が有機錯体鉄を形成する (Bennett *et al.*, 2008) ことや、硫化物とナノ粒子を形成する (Yücel *et al.*, 2011) ことで安定化し、遠方へ輸送される可能性が示唆されている。その後の観測で、熱水の起源の溶存鉄が様々な海域の深層で広範囲に分布していることが明らかになった (Wu *et al.*, 2011; Nishioka *et al.*, 2013b; Saito *et al.*, 2013; Conway and John, 2014)。熱水起源の鉄が海洋の鉄の総量に寄与し、生産にも一定の影響を与えていることが示唆されたことから、熱水起源の鉄をモデルに組み込む方法も考案された。Tagliabue *et al.* (2010)は、海嶺の拡大速度に比例すると仮定して見積もられた熱水起源の³Heのフラックス (Farley *et al.*, 1995; Dutay *et al.*, 2004) と、熱水起源の³Heと鉄の相関 (Boyle *et al.*, 2005) を組み合わせることで、全球の熱水起源の鉄のフラックスを見積もった。熱水起源の鉄の影響を考慮した結果、南大洋で特に大きく変わり、モデルの再現性が有意に改善したことと、熱水起源の鉄が表層の基礎生産にも一定の影響を与えている可能性を示した。

4. 海洋鉄循環モデルの現状と課題

現状の最新の海洋鉄循環モデルで考慮されているプロセスを模式的に書くと Fig. 1 の (b) のように表すことができる。海盆スケールの分布を再現するのに必要とされるプロセスの数は、リンと比べると多い。しかし、これらの過程を考慮しても鉄の再現性はリンよりも低いというのが現状である (Tagliabue *et al.*, 2016)。以下では、今後、鉄循環モデルの改良を進める上で検討すべき課題について述べる。

先に述べたように、鉄循環モデルの結果は有機配位子をどのように扱うかで結果が大きく変わってしまう。海水中に溶存する鉄の 99 % 以上が有機錯体鉄で存在していること (Rue and Bruland, 1995) を考えれば、モデルが有機配位子の扱いに敏感であるのは必然であると考えられ、その定式化を確立することは鉄循環モデルの改良のための一つの大きな課題である。AJ00 や P05 の例で見たように、有機配位子濃度の観測データが限られていたため、モデルでは時空間的に一様に、0.6-1.2 nmol L⁻¹ の範囲の値が用いられてきた。もし、有機配位子の分布を推定、またはその循環過程を陽にモデルに組み込むことができれば、溶存鉄の分布について、モデルの再現性の向上が期待される。

有機配位子の分布の推定や循環過程の導入に関しては、いくつかの試みがなされている。Tagliabue and Völker (2011) は、観測から知られる有機配位子と溶存有機物の関係 (Wagener *et al.*, 2008) に注目して、有機配位子濃度の分布を推定した。彼らは、観測から知られる安定度定数が強い L₁ 有機配位子と、弱い L₂ 有機配位子を考慮し、

$$L_T = L_1 + L_2 = \{(DOC_{TOT} \times 0.09) - 3.2\} \times 10^{-3} \quad (10)$$

という形 (単位は nmol L⁻¹) で有機配位子の分布を決めた。ここで DOC_{TOT} は準易分解性と難分解性の溶存有機物の和である。ただし、モデルでは難分解性の溶存有機物を計算していないため、DOC_{TOT} を全球一様に 40 μmol L⁻¹ としている。また、3.2 μmol L⁻¹ という値は、難分解性の溶存有機物しかない環境で全有機配位子の濃度が

バックグラウンド濃度として仮定した値 (0.4 nmol L⁻¹) になるように設定された値である。彼らは準易分解性の溶存有機物から決まる有機配位子の 2/3 が L₁ 有機配位子であるとし、残りの 1/3 と難分解性の溶存有機物から決まる有機配位子が L₂ 有機配位子であると仮定した。この手法では、表層の有機配位子濃度は準易分解性の溶存有機物に類する分布を持つが、難分解性の溶存有機物が大半を占める中深層では一様な分布になる。彼らは、様々な形態の鉄 (二価の鉄, 三価の鉄, それぞれの L₁, L₂ 有機錯体鉄など) の分布とともに、生物が利用可能な鉄に関する仮定の違いにより、モデルの応答がどのように変化するかを調べた。この手法により得られた溶存鉄濃度分布は、有機配位子濃度が全球一様であると仮定した場合に比べて改善しなかったが、それまでのモデルで検討してこなかった様々な形態の鉄とその生物利用可能性を議論したという点で、今後のモデル研究が進むべき一つの方向を示した。

Misumi *et al.* (2013) は、深層で支配的と考えられている L₂ 有機配位子の錯形成能がバルクの溶存有機物の 4 % にすぎない腐植物質による錯形成能によって説明できること (Laglera and van den Berg, 2009)、太平洋において腐植様蛍光を示す溶存有機物の分布がみかけの酸素消費量 (AOU) の分布と相関があること (Yamashita and Tanoue, 2008)、北太平洋における溶存鉄の溶解度と腐植様蛍光溶存有機物の蛍光強度に相関があること (Tani *et al.*, 2003; Takata *et al.*, 2005; Kitayama *et al.*, 2009; Nishimura *et al.*, 2012) に注目し、L₂ 配位子を AOU の関数として与える方法を提案した。この手法によるモデル計算の結果では、感度実験を行ったパラメータの全域で、空間的に一様な有機配位子分布を仮定した場合より溶存鉄濃度の再現性が向上した。しかし、電気化学的な手法で測定されている有機配位子濃度と AOU の間に明確な相関が見つかっているわけではなく、観測された有機配位子の平均濃度 (1.17 ± 0.58 nmol L⁻¹) と比べ、モデルで最適と見積もられた平均濃度 (0.6-0.8 nmol L⁻¹) が低いことなどを十分に説明できない点が課題として残されている。

Völker and Tagliabue (2015) は、沈降有機物の分解と、溶存有機物生成に伴う有機配位子の生成、バクテリアの分解、光分解、植物プランクトンの取込、コロイド

の凝集に伴う有機配位子の消滅を考慮して、有機配位子の循環過程をモデルに組み込んだ。この手法により再現された有機配位子の濃度分布は、観測から知られる海盆スケールの有機配位子の分布をある程度再現することができ、溶存鉄濃度の分布も栄養塩型の分布が強まることで再現性が向上することが示された。しかし、彼らがモデルの結果との比較に用いた有機配位子の観測データセットは、異なる方法（測定時に添加する配位子や、ディテクションウィンドウの違い）で測られたものが混在している。このため、海盆スケールの濃度勾配について、この観測データセットとモデル計算結果とを相互に比較してよいのか議論の余地がある。このように有機配位子の循環のモデリングは発展途上であり、モデルの定式化の検討と並行して、比較可能性を有する有機配位子の観測データセットの作成が必要だと考えられる。

多くの海洋鉄循環モデルは鉄と有機配位子の化学平衡を計算し、錯形成している鉄は除去されないと仮定している。しかし、この仮定は正しいのだろうか？ Honeyman and Santschi (1989) は海洋観測データと室内実験のデータから、溶存態のトリウムが粒径の非常に小さいコロイド粒子に吸着した後、凝集することで粒子化して除去されることを示した。このようなコロイド粒子が媒介する溶存金属の除去過程は一般にコロイダルパンピング (colloidal pumping) と呼ばれており、鉄を含む他の金属についても存在していることが知られている (Wen *et al.*, 1997)。外洋で測られている溶存鉄にはコロイドサイズのものが含まれていることが知られており (Nishioka *et al.*, 2001, 2003; Cullen *et al.*, 2006)、場所によってはその比率は数 10 % にのぼる。溶存鉄の 99 % 以上が化学形態として有機錯体鉄 (Rue and Bruland, 1995) であり、溶存鉄の数 10 % がサイズ分面上のコロイドに分類されるならば、有機錯体鉄の数 10 % はコロイドとして存在することになる。コロイドに分類される高分子の有機錯体鉄は自己組織化することでより大きなナノゲルに成長し、それが凝集することで粒子に分類されるマイクロゲルに成長して溶存態から除去されている可能性がある (Chin *et al.*, 1998; Verdugo, 2012)。このことは、錯形成している鉄が除去されないという現在のモデルの仮定が間違っている可能性を示唆している。このような微少な粒子の凝集・分裂過程を考慮していくことも、今後の

鉄循環モデル改良のための一つの方向であると考えられる。

現状のモデルは、溶存鉄の全体が生物利用可能であるとしているが、溶存鉄には様々な化学形態 (無機態の二価鉄、三価鉄、有機錯体鉄) やサイズ (ナノ粒子やコロイド) のものが含まれており、その生物利用可能性は異なると考えられている (例えば、宗林, 2005)。無機態の鉄は植物プランクトンの細胞表面の輸送蛋白と錯形成し、細胞内に取り込まれると考えられている。酸化的な海水中では二価鉄は速やかに酸化されるため、三価の鉄が主に植物プランクトンに利用されていると考えられる。有機錯体鉄は、細胞膜に存在する鉄還元酵素や植物プランクトンが細胞外へ放出する O_2^- 、光化学反応などにより鉄が二価に還元されると解離し、無機態となって植物プランクトンに取り込まれると考えられている。有機錯体鉄はこのような過程を踏むため、無機態の鉄と比べると植物プランクトンに取り込まれ難いと考えられる。コロイド状鉄も生物に利用可能であることが知られている (Chen and Wang, 2001) が、有機錯体鉄よりもさらに生物の取り込み速度が遅く、またサイズが大きいほど取り込み難いことが知られている。こういった鉄の形態の違いによる生物利用可能性を考慮したモデルの開発も進められている (Tagliabue and Völker, 2011) が、パラメータの不確実性やモデル結果を検証する観測データが少ないこともあり、手法は確立されていない。表層の鉄循環や炭素循環への影響を考えていく上で重要な問題であるので今後取り組んでいく必要があるだろう。

海洋内部の過程だけでなく、海洋外からの様々な供給過程の不確実性の低減も海洋鉄循環モデルを改良する上で不可欠である。Tagliabue *et al.* (2016) は、世界各国で作られている 13 の海洋鉄循環モデルの比較を行ったが、各研究グループが海洋モデルに入力している鉄の量は大きく異なっており、最も少ないモデルで 1.5×10^9 molFe yr⁻¹、最も多いモデルで 195×10^9 molFe yr⁻¹ と 2 オーダーのばらつきがある (Table 1)。このように供給量がばらつく理由は 2 つある。1 つは各供給過程の推定値の違いである。例えば、大気からの降下により供給される鉄の量だけをみても 1 オーダーの違いがある。もう 1 つは、複数あると考えられている鉄供給過程のうちのどれを考慮しているかの違いである。Tagliabue *et al.*

Table 1. Magnitude of the Fe sources, total Fe inventory and residence time of Fe across the models participated in Fe model inter-comparison project (Tagliabue *et al.*, 2016).

Model	Fe Source (10^9 mol yr ⁻¹)					Fe Inventory (10^{11} mol)	Residence Time (yr)
	Atmos.	Sediment	Hydrothermal	Rivers	Total		
BEC	21.9	84.6	17.7	0.3	124.5	10.1	8
BFM	1.4	0.0	0.0	0.1	1.5	8.8	600
BLING	3.3	9.1	0.0	0.0	12.4	5.3	43
COBALT	32.5	155.0	0.0	0.0	187.5	6.8	4
GENIE	1.8	0.0	0.0	0.0	1.8	10.1	560
MEDUSA1	2.7	0.0	0.0	0.0	2.7	6.3	230
MEDUSA2	3.4	2.9	0.0	0.0	6.3	4.8	76
MITecco	3.5	104.0	0.0	0.0	107.5	8.8	8
MITgsm	1.4	194.0	0.0	0.0	195.4	9.0	5
PISCES1	32.7	26.6	11.3	2.5	73.1	8.1	11
PISCES2	32.7	26.6	11.3	2.5	73.1	11.2	15
REcoM	3.7	0.6	0.0	0.0	4.3	12.5	290
TOPAZ	13.8	74.8	0.0	0.0	88.6	6.8	8
				Mean	67.6	8.4	144
				Standard deviation	70.5	2.2	207

(2016) が比較した 13 のモデルのうち、Fig. 1 の (b) に示した 4 つの鉄の供給過程をすべて考慮しているモデルは 3 つのモデルだけで、供給源としての重要性が最初に認識された大気からの降下のみしか考慮していないモデルも 3 つあった。

大気からの降下により供給される鉄の量の見積りに関しては、大気輸送モデルで計算されるエアロゾルの降下量とその溶解度の推定精度を上げる必要がある。大気輸送モデルはエアロゾルの降下量の観測データに基づいて最適化が行われているため、観測が不足する海域では不確実性が大きく (Wagener *et al.*, 2008)、そういった海域でのデータの集積が必要である。また、エアロゾルのうち、鉱物起源粒子に含まれる鉄の溶解度は低く、化石燃料の燃焼によって発生した粒子に含まれる鉄の溶解度は高いことが知られている (Sholkovitz *et al.*, 2012)。溶解度の推定値はばらつきが大きく (例えば Sholkovitz *et al.*, 2012 が集積したデータでは 0-95%)、その原因の 1 つとして、研究グループにより溶解度を決定する溶出手法が異なることが挙げられる。そのため、統一された手法で測定された溶解度のデータを蓄積していく必要がある。

堆積物起源の鉄の量の見積りに関しては、カリフォルニア沖の 1 地点のフラックスチャンバーで得られた関

係 (Elrod *et al.*, 2004) を全球に適用することで供給量を決めている。この関係は堆積環境に依存する可能性があるため、同様の観測を様々な地点で行って検証する必要があるだろう。また、現状のモデルで用いられている堆積物起源の鉄のフラックスは、堆積層内で還元された二価の鉄の供給量の推定値であり、微細な粒子に吸着した三価の鉄が再懸濁して輸送される過程は考慮されていない。粒子状の鉄が再懸濁して輸送される過程は観測されており (Nishioka *et al.*, 2014)、このような粒子状の鉄が溶存態の供給源になっている可能性がある。このような過程がどのような規模で溶存鉄濃度の分布に影響を与えているかを調べる必要もある。

熱水起源の鉄の供給量は、熱水起源の ³He のフラックスに、鉄と熱水起源の ³He の比をかけることで推定している (Tagliabue *et al.*, 2010)。鉄と熱水起源の ³He の比は地点毎に異なることが知られている (Tagliabue *et al.*, 2010; Saito *et al.*, 2013) が、十分なデータがないために現状のモデルでは一定の比を用いて推定されたフラックスを用いている。しかし、大西洋の海洋底拡大速度の遅い地点で得られた熱水起源の鉄と ³He の比は、太平洋の拡大速度の速い地点のものより 80 倍高いという報告もある (Saito *et al.*, 2013)。この比の違いが何に起因するのかを特定し、その空間分布を推定することが、熱水起源

の鉄の供給量の不確実性の低減には必要である。また、熱水噴出口から放出された鉄が、スキヤベンジグされることなく遠方へ輸送されるメカニズムはまだ十分にわかっておらず、モデルでは便宜的に有機配位子を鉄と一緒に放出することで遠方への輸送を推定している (Resing *et al.*, 2015)。しかし、熱水噴出口から有機配位子が放出されているという証拠はなく、鉄を安定化させるメカニズムを明らかにしてモデルに組み込む必要がある。

河川水中の溶存鉄濃度は海水と比べ高いが、そのほとんどは負の電荷をもったコロイド粒子として存在しており、海水と混合することによって電荷が変化し、そのほとんどが河口域で沈殿すると考えられている (Boyle *et al.*, 1977)。そのため、少なくとも海盆スケールの溶存鉄濃度分布を議論する上では河川起源の鉄はそれほど重要でないと考えられている。しかし、河口域で一度堆積した鉄が再懸濁して遠方へ輸送されている可能性があるため、堆積物起源の鉄と合わせて挙動を理解する必要があるだろう。

さらに、鉄の供給過程として、より最近議論されるようになってきた、海水 (Lannuzel *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2014; Kanna *et al.*, 2014) や氷床の下から溶け出てくる水による供給 (Statham *et al.*, 2008; Death *et al.*, 2014) などについても、今後、定式化する必要があるだろう。

モデル間相互比較を行った結果、モデルに入力する鉄の量が2オーダー異なっているにもかかわらず、再現される鉄の総量に大きな違いがないことが明らかになった (Table 1)。これには鉄のスキヤベンジグの定式化が関係している。現状のモデルの定式化では、溶存鉄濃度が与えた有機配位子の濃度を超えると除去が強まり、下回ると除去が弱まる (Fig. 4) ため、有機配位子の濃度を観測で知られる溶存鉄の平均濃度程度に設定しておけば、モデルで再現される溶存鉄濃度は観測から知られる平均濃度に近づく。供給量がばらついていても関わらず、平均濃度、つまりは鉄の総量がそれほど変わらないということは、モデル間で鉄の滞留時間が大きく異なっていることを意味している。実際、Tagliabue *et al.* (2016) で比較されたモデル間で鉄の滞留時間のばらつきは非常に大きく、 144 ± 207 年という結果になっている。滞留時間が妥当でなければ、あるソースからのシグナル

が海盆にどのように広がるかということや、何かの擾乱 (温暖化や鉄散布など) に対する応答を議論することはできない。そのため、鉄の除去過程をもう一度考え直し、適切な滞留時間の推定を行っていく必要がある。

Tagliabue *et al.* (2016) は、GEOTRACES の大西洋縦断セクションを例にあげて、各モデルで再現された栄養塩 (リン酸塩と硝酸塩) 濃度分布の比較も合わせて行っている。この縦断断面における溶存鉄の濃度分布はモデル毎に大きく異なっていたのに対し、リン酸塩や硝酸塩の濃度の空間パターンは一致していた。これは、リン酸塩や硝酸塩の分布を決める主たる過程である、北太平洋深層水や南大洋南極底層水の沈み込みと生物ポンプがモデルに組み込まれているためと考えられる。鉄に関しては、様々な供給過程のどれをモデルに考慮しているかという違いに加え、滞留時間が大きく異なるために、各供給源からのシグナルがどれだけの範囲に広がるかに違いを生み、モデル間の違いが大きくなってしまっていると考えられる。供給量の不確実性の低減と内部の除去過程の理解を深めることにより、溶存鉄濃度分布の再現性を他の栄養塩と同じレベルまで高めることで、モデルで再現される基礎生産や炭素循環の不確実性は低減することができると考えられる。

海洋鉄循環モデルは、鉄循環そのものを調べるために開発が行われている側面と、将来や過去の気候における海洋の CO₂ 吸収量の推定、すなわち気候変動を調べるためのパーツとして利用されている側面がある。鉄循環そのものに興味があるグループは新たに分かってきた供給源を積極的にモデルに組み込むが、気候変動を調べるためのパーツとして利用しているグループは必ずしも最新の知見をフォローしていないために、モデル間で考慮する鉄の供給過程が異なっていると考えられる。そのため、気候変動を調べるためのパーツとして海洋鉄循環モデルを利用するならば、どのように鉄供給を与えれば良いかという情報やデータを、鉄循環そのものを研究しているコミュニティから気候変動を調べるグループに提供していくことが重要であろう。このことは海洋内部の循環過程の定式化に関しても同様で、最低限必要な定式化がどのようなものであるか、より高度に再現するには何が必要かを分けて提示していくことが必要だと考えられる。

5. おわりに

Tagliabue *et al.* (2016) が行った海洋鉄循環モデルの相互比較によって、海洋内部の循環過程、海洋外からの供給過程の両面で、現状の鉄モデルの抱える問題点が明らかになった。現在、Tagliabue *et al.* (2016) の著者らが中心となって、モデル相互比較で明らかになった問題点を解決する準備を進めている。このプロジェクトの中で我々は、

1. 海洋内部の鉄循環過程の定式化として必須と考えられるものと、オプションとしてのより高度な過程の定式化を提案する
2. 全球の鉄のデータセットに対してモデルの結果を評価するための標準手法を提案し、それを実行するためのツールを様々なプラットフォームで提供する
3. モデル間相互比較により、外部からの鉄供給量と海洋の鉄の滞留時間について評価する
4. 鉄循環と生物過程との相互作用に注目し、鍵となる植物プランクトン種とのつながりや、動物プランクトン、バクテリアとの関係について検討する

ことを目的として研究を進めていく予定である。海洋鉄循環モデルを高度化することに加え、海洋鉄循環の専門家以外の研究者に理解しやすく、利用しやすいモデルを提案していくことが、微量元素研究のみならず、気候変動研究に貢献するために必要だと考えられる。

謝辞

本論を報告するにあたり、東京大学大気海洋研究所の小畑元准教授、北海道大学低温科学研究所の西岡純准教授には執筆の機会を与えて頂き、研究集会などで有益な議論をさせて頂きました。また、東京大学大気海洋研究所の岡頭准教授には、原稿全般わたり有益なご意見を頂きました。2名の匿名査読者の方には、丁寧な査読と有益なコメントをいただきました。ここにお礼を申し上げます。本論は科研費 JP16H01595, JP26870913 の助成を受けて執筆されたものです。

References

- Archer, D. E., and K. Johnson (2000): A model of the iron cycle in the ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, **14** (1), 269–279.
- Aumont, O., and L. Bopp (2006): Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies, *Global Biogeochemical Cycles*, **20** (2), doi:10.1029/2005GB002591.
- Bacastow, R., and E. Maier-Reimer (1990): Ocean-circulation model of the carbon cycle, *Climate Dynamics*, **4** (2), 95–125, doi:10.1007/BF00208905.
- Bennett, S. A., E. P. Achterberg, D. P. Connelly, P. J. Statham, G. R. Fones, and C. R. German (2008): The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes, *Earth and Planetary Science Letters*, **270** (3/4), 157–167.
- Blain, S., B. Quéguiner, L. Armand, S. Belviso, B. Bombled, L. Bopp, A. Bowie, C. Brunet, C. Brussaard, F. Carlotti, U. Christaki, A. Corbière, I. Durand, F. Ebersbach, J. L. Fuda, N. Garcia, L. Gerringa, B. Griffiths, C. Guigue, C. Guillermin, S. Jacquet, C. Jeandel, P. Laan, D. Lefèvre, C. Lo Monaco, A. Malits, J. Mosseri, I. Obernosterer, Y. H. Park, M. Picheral, P. Pondaven, T. Remenyi, V. Sandroni, G. Sarthou, N. Savoye, L. Scouarnec, M. Souhaut, D. Thuiller, K. Timmermans, T. Trull, J. Uitz, P. Van Beek, M. Veldhuis, D. Vincent, E. Viollier, L. Vong, and T. Wagener (2007): Effect of natural iron fertilization on carbon sequestration in the Southern Ocean, *Nature*, **446** (7139), 1070–1074.
- Blain, S., P. Tréguer, S. Belviso, E. Bucciarelli, M. Denis, S. Desabre, M. Filala, V. Martin Jézéquel, J. Le Fèvre, P. Mayzaud, J. C. Marty, and S. Razouls (2001): A biogeochemical study of the island mass effect in the context of the iron hypothesis: Kerguelen Islands, Southern Ocean, *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **48** (1), 163–187.
- Boyd, P. W., A. J. Watson, C. S. Law, E. R. Abraham, T. Trull, R. Murdoch, D. C. E. Bakker, A. R. Bowie, K. O. Buesseler, H. Chang, M. Charette, P. Croot, K. Downing, R. Frew, M. Gall, M. Hadfield, J. Hall, M. Harvey, G. Jameson, J. LaRoche, M. Liddicoat, R. Ling, M. T. Maldonado, R. M. McKay, S. Nodder, S. Pickmere, R. Pridmore, S. Rintoul, K. Safi, P. Sutton, R. Strzepek, K. Tanneberger, S. Turner, A. Waite, and J. Zeldis (2000): A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization, *Nature*, **407** (6805), 695–702, doi:10.1038/35037500.
- Boyle, E. A., B. A. Bergquist, R. A. Kayser, and N. Mahowald (2005): Iron, manganese, and lead at Hawaii Ocean Time-series station ALOHA: Temporal variability and an intermediate water hydrothermal plume, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (4), 933–952, doi:10.1016/j.gca.2004.07.034.
- Boyle, E. A., J. M. Edmond, and E. R. Sholkovitz (1977): The mechanism of iron removal in estuaries, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41** (9), 1313–1324.
- Buck, K. N., B. Sohst, and P. N. Sedwick (2015): The organic complexation of dissolved iron along the U.S. GEOTRACES (GA03) North Atlantic Section, *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **116**, 152–165, doi:10.1016/j.dsr2.2014.11.016.
- Burd, A. B., D. A. Hansell, D. K. Steinberg, T. R. Anderson, J. Aristegui, F. Baltar, S. R. Beupré, K. O. Buesseler, F. DeHairs, G. A. Jackson, D. C. Kadko, R. Koppelman, R. S. Lampitt, T. Nagata, T. Reinthaler, C.

- Robinson, B. H. Robison, C. Tamburini, and T. Tanaka (2010): Assessing the apparent imbalance between geochemical and biochemical indicators of meso- and bathypelagic biological activity: What the @! is wrong with present calculations of carbon budgets?, *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **57** (16), 1557–1571, doi:10.1016/j.dsr2.2010.02.022.
- Cabr , A., I. Marinov, and S. Leung (2015): Consistent global responses of marine ecosystems to future climate change across the IPCC AR5 earth system models, *Climate Dynamics*, **45** (5-6), 1253–1280, doi:10.1007/s00382-014-2374-3.
- Chen, M., and W. X. Wang (2001): Bioavailability of natural colloid-bound iron to marine plankton: Influences of colloidal size and aging, *Limnology and Oceanography*, **46** (8), 1956–1967.
- Clarke, F. W., and H. S. Washington (1924): The composition of the earth's crust, US. Geol. Surv. Prof. Paper, 127.
- Coale, K. H., S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, K. S. Johnson, and R. T. Barber (1996): Control of community growth and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, **379** (6566), 621–624.
- Conkright, M. E., S. Levitus, and T. P. Boyer (1994): World Ocean Atlas 1994 Volume 1: Nutrients, 150 pp., U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
- Conway, T. M., and S. G. John (2014): Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean, *Nature*, **511** (7508), 212–215, doi:10.1038/nature13482.
- Cullen, J. T., B. A. Bergquist, and J. W. Moffett (2006): Thermodynamic characterization of the partitioning of iron between soluble and colloidal species in the Atlantic Ocean, *Marine Chemistry*, **98** (2-4), 295–303, doi:10.1016/j.marchem.2005.10.007.
- Death, R., J. L. Wadham, F. Monteiro, A. M. Le Brocq, M. Tranter, A. Ridgwell, S. Dutkiewicz, and R. Raiswell (2014): Antarctic ice sheet fertilises the Southern Ocean, *Biogeosciences*, **11** (10), 2635–2643, doi:10.5194/bg-11-2635-2014.
- Doney, S. C., K. Lindsay, I. Fung, and J. John (2006): Natural variability in a stable, 1000-yr global coupled climate-carbon cycle simulation, *Journal of Climate*, **19** (13), 3033–3054, doi:10.1175/JCLI3783.1.
- Elrod, V. A., W. M. Berelson, K. H. Coale, and K. S. Johnson (2004): The flux of iron from continental shelf sediments: A missing source for global budgets, *Geophysical Research Letters*, **31** (12), L12307 12301–12304.
- Farley, K. A., E. Maier-Reimer, P. Schlosser, and W. S. Broecker (1995): Constraints on mantle ³He fluxes and deep-sea circulation from an oceanic general circulation model, *Journal of Geophysical Research*, **100** (B3), 3829–3839.
- Fasham, M. J. R., H. W. Ducklow, and S. M. McKelvie (1990): A nitrogen-based model of plankton dynamics in the oceanic mixed layer, *Journal of Marine Research*, **48** (3), 591–639.
- Gordon, R. M., J. H. Martin, and G. A. Knauer (1982): Iron in north-east Pacific waters, *Nature*, **299** (5884), 611–612, doi:10.1038/299611a0.
- Hart, T. J. (1934). On the phytoplankton of the southeast Atlantic and the Bellingshausen Sea, 1929-1931, *Discovery Reports*, **8**, 1–268.
- Honeyman, B. D., and P. H. Santschi (1989): A Brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: evidence from Th isotopes, *Journal of Marine Research*, **47** (4), 951–992.
- IPCC. (2013): Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp, doi: 10.1017/CBO9781107415324.
- Johnson, K. S., R. M. Gordon, and K. H. Coale (1997): What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?, *Marine Chemistry*, **57** (3-4), 137–161, doi:10.1016/S0304-4203(97)00043-1.
- Kanna, N., T. Toyota, and J. Nishioka (2014): Iron and macro-nutrient concentrations in sea ice and their impact on the nutritional status of surface waters in the southern Okhotsk Sea, *Progress in Oceanography*, **126**, 44–57, doi:10.1016/j.pocean.2014.04.012.
- Kitayama, S., K. Kuma, E. Manabe, K. Sugie, H. Takata, Y. Isoda, K. Toya, S. I. 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 marine humic-type dissolved organic matter, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **114** (8), doi:10.1029/2008JC004754.
- Kuma, K., J. Nishioka, and K. Matsunaga (1996): Controls on iron (III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators, *Limnology and Oceanography*, **41** (3), 396–407.
- Laglera, L. M., and C. M. G. van Den Berg (2009): Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater, *Limnology and Oceanography*, **54** (2), 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, *Geophysical Research Letters*, **35** (7), doi:10.1029/2008/GL033294.
- Lannuzel, D., V. Schoemann, J. de Jong, L. Chou, B. Delille, S. Becquervort, and J. L. Tison (2008): Iron study during a time series in the western Weddell pack ice, *Marine Chemistry*, **108** (1-2), 85–95.
- Liu, X., and F. J. Millero (1999): The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** (19-20), 3487–3497.
- Liu, X., and F. J. Millero (2002): The solubility of iron in seawater, *Marine Chemistry*, **77** (1), 43–54.
- Mackey, D. J., J. E. O. O'Sullivan, and R. J. Watson (2002): Iron in the western Pacific: A riverine or hydrothermal source for iron in the Equatorial Undercurrent?, *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **49** (5), 877–893.
- Maier-Reimer, E., and K. Hasselmann (1987): Transport and storage of CO₂ in the ocean –an inorganic ocean-circulation carbon cycle model, *Climate Dynamics*, **2** (2), 63–90, doi:10.1007/BF01054491.
- Martin, J. H., K. H. Coale, K. S. Johnson, S. E. Fitzwater, R. M. Gordon, S. J. Tanner, C. N. Hunter, V. A. Elrod, J. L. Nowicki, T. L. Coley, R. T. Barber, S. Lindley, A. J. Watson, K. Van Scoy, C. S. Law, M. I. Liddicoat, R. Ling, T. Stanton, J. Stockel, C. Collins, A. Anderson, R. Bidigare, M. Ondrusek, M. Latasa, F. J. Millero, K. Lee, W. Yao, J. Z. Zhang, G. Friederich, C. Sakamoto, F. Chavez, K. Buck, Z. Kolber, R. Greene, P. Falkowski, S. W. Chisholm, F. Hoge, R. Swift, J. Yungel, S. Turner, P. Nightingale, A. Hatton, P. Liss, and N. W. Tindale (1994): Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean, *Nature*, **371** (6493), 123–129.
- Martin, J. H., and S. E. Fitzwater (1988): Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east pacific subarctic, *Nature*, **331**

- (6154), 341–343.
- Martin, J. H., G. A. Knauer, D. M. Karl, and W. W. Broenkow (1987): VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific, *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, **34** (2), 267–285, doi:10.1016/0198-0149(87)90086-0.
- Misumi, K., K. Lindsay, J. K. Moore, S. C. Doney, D. Tsumune, and Y. Yoshida (2013): Humic substances may control dissolved iron distribution in the global ocean: Implications from numerical simulations, *Global Biogeochemical Cycles*, doi:doi: 10.1002/gbc.20039.
- Misumi, K., D. Tsumune, Y. Yoshida, K. Uchimoto, T. Nakamura, J. Nishioka, H. Mitsudera, F. O. Bryan, K. Lindsay, J. K. Moore, and S. C. Doney (2011): Mechanisms controlling dissolved iron distribution in the North Pacific: A model study, *Journal of Geophysical Research G: Biogeosciences*, **116** (3), G03005, doi:10.1029/2010JG001541.
- Moore, J. K., and O. Braucher (2008): Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean, *Biogeosciences*, **5** (3), 631–656.
- Moore, J. K., S. C. Doney, and K. Lindsay (2004): Upper ocean ecosystem dynamics and iron cycling in a global three-dimensional model, *Global Biogeochemical Cycles*, **18** (4), 1–21.
- Moore, C. M., M. M. Mills, K. R. Arrigo, I. Berman-Frank, L. Bopp, P. W. Boyd, E. D. Galbraith, R. J. Geider, C. Guieu, S. L. Jaccard, T. D. Jickells, J. La Roche, T. M. Lenton, N. M. Mahowald, E. Marañón, I. Marinov, J. K. Moore, T. Nakatsuka, A. Oschlies, M. A. Saito, T. F. Thingstad, A. Tsuda, and O. Ulloa (2013): Processes and patterns of oceanic nutrient limitation, *Nature Geoscience*, doi:10.1038/NGEO1765.
- Mottl, M. J., and T. F. McConachy (1990): Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21N, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1911–1927.
- Najjar, R. G., J. L. Sarmiento, and J. R. Toggweiler (1992): Downward transport and fate of organic matter in the ocean: simulations with a general circulation model, *Global Biogeochemical Cycles*, **6** (1), 45–76.
- Nishimura, S., K. Kuma, S. Ishikawa, A. Omata, and S. I. Saitoh (2012): Iron, nutrients, and humic-type fluorescent dissolved organic matter in the northern Bering Sea shelf, Bering Strait, and Chukchi Sea, *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, **117** (2), doi:10.1029/2011JC007355.
- Nishioka, J., T. Nakatsuka, K. Ono, Y. N. Volkov, A. Scherbinin, and T. Shiraiwa (2014): Quantitative evaluation of iron transport processes in the Sea of Okhotsk, *Progress in Oceanography*, **126**, 180–193, doi:10.1016/j.pocean.2014.04.011.
- Nishioka, J., T. Nakatsuka, Y. W. Watanabe, I. Yasuda, K. Kuma, H. Ogasawa, N. Ebuchi, A. Scherbinin, Y. N. Volkov, T. Shiraiwa, and M. Wakatsuchi (2013): Intensive mixing along an island chain controls oceanic biogeochemical cycles, *Global Biogeochemical Cycles*, **27** (3), 920–929.
- Nishioka, J., H. Obata, and D. Tsumune (2013): Evidence of an extensive spread of hydrothermal dissolved iron in the Indian Ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, **361**, 26–33.
- Nishioka, J., T. Ono, H. Saito, T. Nakatsuka, S. Takeda, T. Yoshimura, K. Suzuki, K. Kuma, S. Nakabayashi, D. Tsumune, H. Mitsudera, W. K. Johnson, and A. Tsuda (2007): Iron supply to the western subarctic Pacific: Importance of iron export from the Sea of Okhotsk, *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, **112** (10), 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, *Geophysical Research Letters*, **30** (14), 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, *Marine Chemistry*, **74** (2-3), 157–179, doi:10.1016/S0304-4203(01)00013-5.
- 小畑 元 (2003): 海水中の微量金属 (とくに鉄) に関する海洋分析化学的研究, *海の研究*, **12** (5), 449–460.
- Parekh, P., M. J. Follows, and E. A. Boyle (2005): Decoupling of iron and phosphate in the global ocean, *Global Biogeochemical Cycles*, **19** (2), 1–16.
- 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** (7559), 200–203, doi:10.1038/nature14577.
- 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, *Marine Chemistry*, **50** (1-4), 117–138, doi:10.1016/0304-4203(95)00031-L.
- Ryan, J. P., I. Ueki, Y. Chao, H. Zhang, P. S. Polito, and F. P. Chavez (2006): Western Pacific modulation of large phytoplankton blooms in the central and eastern equatorial Pacific, *Journal of Geophysical Research G: Biogeosciences*, **111** (2), doi:10.1029/2005JG000084.
- Saito, M. A., A. E. Noble, A. Tagliabue, T. J. Goepfert, C. H. Lamborg, and W. J. Jenkins (2013): Slow-spreading submarine ridges in the South Atlantic as a significant oceanic iron source, *Nature Geoscience*, doi:10.1038/NGEO1893.
- Sarmiento, J. L., and N. Gruber (2006): *Ocean biogeochemical dynamics*, 503 pp., Princeton University Press, USA.
- Sarmiento, J. L., J. C. Orr, and U. Siegenthaler (1992): A perturbation simulation of CO₂ uptake in an ocean general circulation model, *Journal of Geophysical Research*, **97** (C3), 3621–3645.
- 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 global-scale data set, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **89**, 173–189, doi:10.1016/j.gca.2012.04.022.
- Slemons, L. O., J. W. Murray, J. Resing, B. Paul, and P. Dutrieux (2010): Western Pacific coastal sources of iron, manganese, and aluminum to the Equatorial Undercurrent, *Global Biogeochemical Cycles*, **24** (3), doi:10.1029/2009GB003693.
- 宗林 由樹 (2005): 第 1.4 章 微量元素, p.45–58, 「海と湖の化学—微量元素で探る—」, 宗林由樹・一色健司 (編), 京都大学学術出版会, 京都市.
- Statham, P. J., M. Skidmore, and M. Tranter (2008): Inputs of glacially derived dissolved and colloidal iron to the coastal ocean and implications for primary productivity, *Global Biogeochemical Cycles*, **22** (3), doi:10.1029/2007GB003106.
- Stumm, W., and J. J. Morgan (1996): *Aquatic Chemistry*, 3rd edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1022 pp.
- Tagliabue, A., O. Aumont, R. Death, J. P. Dunne, S. Dutkiewicz, E. D. Galbraith, K. Misumi, J. K. Moore, A. Ridgwell, E. Sherman, C. Stock, M. Vichi, C. Völker, and A. Yool (2016): How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions?, *Global Biogeochemical Cycles*, doi:10.1002/2015GB005289.

- Tagliabue, A., L. Bopp, J. C. Dutay, A. R. Bowie, F. Chever, P. Jean-Baptiste, E. Bucciarelli, D. Lannuzel, T. Remenyi, G. Sarthou, O. Aumont, M. Gehlen, and C. Jeandel (2010): Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory, *Nature Geoscience*, **3** (4), 252–256, doi:10.1038/NGEO818.
- Tagliabue, A., and C. Völker (2011): Towards accounting for dissolved iron speciation in global ocean models, *Biogeosciences*, **8** (10), 3025–3039, doi:10.5194/bg-8-3025-2011.
- Takahashi, T., S. C. Sutherland, R. Wanninkhof, C. Sweeney, R. A. Feely, D. W. Chipman, B. Hales, G. Friederich, F. Chavez, C. Sabine, A. Watson, D. C. E. Bakker, U. Schuster, N. Metz, H. Yoshikawa-Inoue, M. Ishii, T. Midorikawa, Y. Nojiri, A. Körtzinger, T. Steinhoff, M. Hoppe, J. Olafsson, T. S. Arnarson, B. Tilbrook, T. Johannessen, A. Olsen, R. Bellerby, C. S. Wong, B. Delille, N. R. Bates, and H. J. W. de Baar (2009): Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂ and net sea-air CO₂ flux over the global oceans, *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **56** (8-10), 554–577, doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.009.
- Takata, H., K. Kuma, S. Iwade, Y. Isoda, H. Kuroda, and T. Senjyu (2005): Comparative vertical distributions of iron in the Japan Sea, the Bering Sea, and the western North Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, **110** (7), 1–10, doi:10.1029/2004JC002783.
- Takata, H., K. Kuma, Y. Saitoh, M. Chikira, S. I. Saitoh, Y. Isoda, S. Takagi, and K. Sakaoka (2006): Comparing the vertical distribution of iron in the eastern and western North Pacific Ocean, *Geophysical Research Letters*, **33** (2), doi:10.1029/2005GL024538.
- 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 Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **50** (9), 1063–1078, doi:10.1016/S0967-0637(03)00098-0.
- 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. J. Machida, I. Nagao, F. Nakagawa, T. Nakanishi, S. Nakatsuka, A. Narita, Y. Noiri, H. Obata, H. Ogawa, K. Oguma, T. Ono, T. Sakuragi, M. Sasakawa, M. Sato, A. Shimamoto, H. Takata, C. G. Trick, Y. W. Watanabe, C. S. Wong, and N. Yoshie (2007): Evidence for the grazing hypothesis: Grazing reduces phytoplankton responses of the HNLC ecosystem to iron enrichment in the western subarctic Pacific (SEEDS II), *Journal of Oceanography*, **63** (6), 983–994, doi:10.1007/s10872-007-0082-x.
- Tsuda, A., S. Takeda, H. Saito, J. Nishioka, Y. Nojiri, I. Kudo, H. Kiyosawa, A. Shimamoto, 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 a large centric diatom bloom, *Science*, **300** (5621), 958–961, doi:10.1126/science.1082000.
- Uchida, R., K. Kuma, A. Omata, S. Ishikawa, N. Hioki, H. Ueno, Y. Isoda, K. Sakaoka, Y. Kamei, and S. Takagi (2013): Water column iron dynamics in the subarctic North Pacific Ocean and the Bering Sea, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **118** (3), 1257–1271, doi:10.1002/jgrc.20097.
- Verdugo, P. (2012): Marine microgels, *Annual Review of Marine Science*, **4**, 375–400, doi:10.1146/annurev-marine-120709-142759.
- Völker, C., and A. Tagliabue (2015): Modeling organic iron-binding ligands in a three-dimensional biogeochemical ocean model, *Marine Chemistry*, **173**, 67–77, doi:10.1016/j.marchem.2014.11.008.
- Wagener, T., C. Guieu, R. Losno, S. Bonnet, and N. Mahowald (2008): Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications, *Global Biogeochemical Cycles*, **22** (2), doi:10.1029/2007GB002984.
- Wang, S., D. Bailey, K. Lindsay, J. K. Moore, and M. Holland (2014): Impact of sea ice on the marine iron cycle and phytoplankton productivity, *Biogeosciences*, **11** (17), 4713–4731, doi:10.5194/bg-11-4713-2014.
- Wen, L. S., P. H. Santschi, and D. Tang (1997): Interactions between radioactively labeled colloids and natural particles: Evidence for colloidal pumping, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (14), 2867–2878.
- Wu, J., M. L. Wells, and R. Rember (2011): Dissolved iron anomaly in the deep tropical-subtropical Pacific: Evidence for long-range transport of hydrothermal iron, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75** (2), 460–468, doi:10.1016/j.gca.2010.10.024.
- 山中 康裕 (1997): 海洋の生物化学的サイクルのモデリング, *天気*, **44**, 835–845.
- 山中 康裕 (1999): 海洋の生物化学物質循環モデルの開発, *海の研究*, **8** (1), 25–35.
- Yamanaka, Y., and E. Tajika (1996): The role of the vertical fluxes of particulate organic matter and calcite in the oceanic carbon cycle: Studies using an ocean biogeochemical general circulation model, *Global Biogeochemical Cycles*, **10** (2), 361–382, doi:10.1029/96GB00634.
- Yamashita, Y., and E. Tanoue (2008): Production of bio-refractory fluorescent dissolved organic matter in the ocean interior, *Nature Geoscience*, **1** (9), 579–582.
- Yücel, M., A. Gartman, C. S. Chan, and G. W. Luther Iii (2011): Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean, *Nature Geoscience*, **4** (6), 367–371, doi:10.1038/ngeo1148.

Current status and issues of marine biogeochemical cycle models with a focus on the iron biogeochemical cycle

Kazuhiro Misumi^{1*} and Daisuke Tsumune¹

Abstract

Iron is an important nutrient in marine biogeochemical cycles because it limits primary production in high-nutrient, low-chlorophyll areas and nitrogen fixation rates in nitrogen-limited areas. Although three-dimensional biogeochemical cycle models were developed in the 1990s to evaluate oceanic carbon dioxide uptake, it was not until 2000 that such models considered iron cycling. This was mainly because of limited field data on iron, arising from difficulties in measuring dissolved iron. Early iron cycle models were developed from knowledge based on limited field data, and such models assumed that global-scale dissolved iron distribution was determined simply by iron supply from aeolian deposition and removal by scavenging via complexation with organic ligands. Subsequent accumulation of field data has revealed that various external sources, cycling of organic ligands, and colloidal aggregation can affect global- and basin-scale distributions of dissolved iron. In this paper, we review the history of the development of marine biogeochemical cycle models with a special focus on iron, and describe their current status and issues that must be addressed for further model improvement. Recent activity regarding the Iron Model Intercomparison Project is also described.

Key words : Iron, biogeochemical cycles, numerical model, organic ligands, carbon dioxide

(Corresponding author's e-mail address : misumi@criepi.denken.or.jp)
(Received 23 September 2016 ; accepted 9 January 2017)
(Copyright by the Oceanographic Society of Japan, 2017)

¹ Environmental Science Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry,
1646 Abiko, Abiko, Chiba 270-1194, Japan

* Corresponding author : Kazuhiro Misumi
TEL: +817065689803 FAX: +81471832966
e-mail : misumi@criepi.denken.or.jp