

2010年度柴田賞受賞記念論文

海洋を介した物質循環と気候変化に関する研究

角 皆 静 男*

(2011年2月28日受付, 2011年4月18日受理)

Geochemical cycles and climate change studied chiefly in the ocean

Shizuo TSUNOGAI*

* Hokkaido University (Professor Emeritus)
2-4-19 Shirako, Wako, Saitama 351-0101, Japan

I have obtained following results written in my 209 scientific papers. 1. The tropospheric aerosols having the residence time of about 5 days are sporadically transported with a few % of long lived stratospheric aerosols. 2. The air-sea gas exchange at the sea surface is highly controlled by air bubbles taken into the depths sometimes more than 20 m, inducing the fact that the gas exchange rate of CO₂ is a few tens % at least larger than that of O₂. 3. The Pacific Deep Water can absorb the largest amount of CO₂ when its nutrients are used by photosynthesis, due to the facts that (i) it dissolved much CaCO₃ test during its stay in the deep, (ii) it was formed before the industrial revolution, and (iii) it expelled CO₂ from the surface during winter in the Antarctic Ocean. 4. The continental shelf zone shallower than 200 m occupying only 8 % of area of world seas is contributing about a half of the oceans' atmospheric CO₂ absorption. 5. Chemical tracers reveal one order of magnitude slower northward flow of the Pacific Deep Water than the current meter, its vertical eddy diffusivity of 1.2 cm²/sec and its oldest age of 2000 years as well as 3 % renewal of the Japan Sea deep water in winter 2000-2001. 6. Analyzing the oceanic behavior of radiochemical isotopes of insoluble metals, most of which cannot be collected on filter paper but settle down with great speeds, I submitted the train-passengers model for their removal from the ocean. 7. Sediment trap experiments gave the results that the organic C/carbonate C ratio is large in the western North Pacific, but it decreases with depth, indicating that the biological pump in the eastern Pacific and the Atlantic deeper than 1 km is helpless. 8. In the Cenozoic era, diatoms are the strongest phytoplankton in the ocean, but their superiority disappears by reducing the concentration of dissolved silica below a threshold value due to their exclusive propagation during, for example, spring blooming, introducing the community of flagellates. 9. Mn in seawater is oxidized and removed forming particles, but it is remobilized by reducing in sediments. Repeating the processes, Mn is transported to the pelagic ocean and ferromanganese nodules are made slowly. 10. The low atmospheric CO₂ during the glacial ages is not due to the active biological production, but due to the bottom water flowing into the Atlantic and dissolving CaCO₃ followed by absorbing CO₂ at the surface as well as stronger stratification by making the bottom water dense.

Key words: aerosols, air-sea interface, Pacific Deep Water, CO₂, continental shelf pump, chemical tracers, radioactivity, particulate removal, sediment traps, diatoms, early diagenesis, biogenic silica

* 北海道大学名誉教授
〒351-0101 埼玉県和光市白子2-4-19

1. はじめに：海(地球)の科学はホリスティック

私にとって化学物質は、地球を解明する手段だったが、最初からそうだったわけではない。この道に入ってまず海水中のヨウ素を取り上げた時、それは目的だった。海からの蒸発 (Miyake and Tsunogai, 1963), ヨウ素イオンの生成機構 (三宅・角皆, 1966; Tsunogai and Sase, 1969), 分析法 (Tsunogai, 1971a), 表面水 (Tsunogai and Henmi, 1971) や深層水中 (Tsunogai, 1971b) での分布を研究した。徐々に化学が目的ではなく、手段と考えるようになったが、学位を得て、新設の講座の講師になり、研究費が足りず、高級な測定機器のない研究室で多数の学生を満足させるには、化学者なら誰でもできる古典的な手法をアイデアでカバーするしかないことが決定的だった。

幸か不幸か、大気や海洋、特に海洋の科学は、地球の物理、化学、生物、地学のすべての科学が融合したホリスティックな科学であり、化学だけで解決できない場合が多い。逆に、化学的な手法が強力な武器になっていろいろな問題の解決につながる場合も多い。また、当然、海洋の問題は、その場だけで解決できず、しばしば四次元的に広がっていく。地球環境問題はまさにそれである。

さらに、学問のための学問である虚学を理学部で学び、実学の世界である水産学部に職を得て、常に「……の為に」を意識させられた。また、水産学部の船や臨海施設は東京大学海洋研究所の研究船とともにフィールドでの研究を可能にしてくれた。そして、地方都市の函館が精神的安らぎを与えてくれた。

さて、私は、静的な存在量よりも、単位面積単位時間あたりの移動量、フラックス、流束を重視した。それで、時系列的観測と共に、存在量から流束が直ちに得られる放射能を重用した。

2. 大気に関わる物質循環

2.1 突発的事象が左右する大気圏を通しての物質輸送

洋上の雨 (Miyake and Tsunogai, 1965; Tsunogai, 1966) やエアロゾル (Tsunogai *et al.*, 1972) の化学成分は、ほぼ海水組成の海塩に陸起源の土壌や人類活動起源の硫酸塩などが加わったものだった。これらの輸送に降水が大きな役割を果たしているが (Tsunogai, 1966), 夏の台風による海塩の輸送や (Tsunogai,

1975a), 春先の土壌粒子である黄砂の輸送 (Tsunogai and Kondo, 1982; Uematsu *et al.*, 1985) などは突発的に起こり、流束の見積りは容易ではない。

そこで、時とともに存在量が変わる放射性核種を利用して流束を決めることとし、核実験起源 (Miyake *et al.*, 1963) や宇宙線起源 (Tokieda *et al.*, 1996b) の核種も利用したが、主に半減期の異なるラドン娘核種を組み合わせて用いた (Tsunogai and Fukuda, 1974; Fukuda and Tsunogai, 1975; Tsunogai, 1975b; Tsunogai, 1979a; Tsunogai *et al.*, 1988; 横田・角皆, 1991; Tokieda *et al.*, 1996b)。これらから対流圏エアロゾルの平均滞留時間は5日程度で、これに寿命の長い成層圏エアロゾルが春12%, 冬2%, 平均6%程度加わり、主に降水によって地面や海面に降下していることを明らかにした。

また、観測法を工夫して大きな突発的変動を平均化した。1点で2年以上観測し (Tsunogai *et al.*, 1985a, b), 河川水 (Tsunogai, 1975a) や床下の土 (Kurata and Tsunogai, 1986) からの情報を利用した。そして、特に冬季モンスーンによって大陸から運ばれる物質に注目した (Fukuda and Tsunogai, 1975; Tsunogai *et al.*, 1975; 角皆・品川, 1977; Okita *et al.*, 1986; Suzuki and Tsunogai, 1988a, b; Tsunogai *et al.*, 1988; Tsunogai, 2002a)。その結果、大陸起源物質の大気中濃度や降水量はアジア大陸の東岸から500~700 km 毎に半減し、春先の黄砂など土壌粒子の降水量の大きな極大値は南から北に遅れ、²¹⁰Pbでは北から南に遅れることなどがわかった。これらは我々がモデル計算で得た降水量分布の図と符合するものだった (Duce *et al.*, 1991)。

2.2 荒天下、一挙に起こる大気海洋間の気体交換

海水中の溶存酸素とその同位体 (Tsunogai and Tanaka, 1980; Yoshihara *et al.*, 1997; Nakayama *et al.*, 2000, 2002) やラドン (Tsunogai, 2002b; Kawabata *et al.*, 2003) を用いて得た海面での気体交換速度は、これまでの報告値より大きくに風速に依存していた (風速の2~3乗)。つまり、海面での気体交換は、穏やかな海ではあまり起こらず、荒天時に一挙に起こっている。

さらに、海水の窒素/アルゴン比から、気体交換過程に気泡の役割が大きいことを明らかにし (Nakayama *et al.*, 2002), 噴火湾でCO₂の交換速度の方がO₂より1.4~2.1倍大きい (Nakayama *et al.*,

2000) のも気泡の効果であると結論した (Tsunogai, 2002b)。すなわち、深くまで (時に水深20 m 以上) 取り込まれた気泡が水圧で溶け、表面下の混合層が不均質となる。すると、気体交換は指数関数的に平衡に近づくので、難溶性の気体ほど平衡からのずれが大きくなる。

窒素やイオウ化合物の海洋から大気への放出量は、化学的性質が反映するので、個々に測定法を吟味し (品川・角皆, 1978; 角皆ほか, 1978), 観測してみたが、地表からの放出量に比べ、無視できる量だった (Tsunogai and Ikeuchi, 1968; Tsunogai, 1971c, d)。

酸素を含む海水中に棲む生物の体内で形成されるメタンにも注目し (Watanabe *et al.*, 1992), 噴火湾における周年変動を観測し、解析した (Watanabe *et al.*, 1994)。太平洋 (Watanabe *et al.*, 1995a; Tsurushima *et al.*, 1997) や東シナ海 (Tsurushima *et al.*, 1996, 1999a) で分布を観測し、大洋起源のメタンを論じた。また、沖縄トラフの海底からの放出量 (Watanabe *et al.*, 1995b) や雪原からの二酸化炭素やメタンの逃散量を見積もった (Kim *et al.*, 1996)。その他、亜酸化窒素 (Watanabe *et al.*, 1997) や炭化水素 (Tsurushima *et al.*, 1999b) の測定も試みた。

量的に最も多いのではないかと疑って、力を入れたのが、海面から揮散するDMS, 硫化ジメチルだった。分析法を確立し (渡辺ほか, 1987), 外洋域における分布 (Watanabe *et al.*, 1992, 1995c, 1995d; Uzuka *et al.*, 1995, 1997) および沿岸域や近海域における分布 (Uzuka *et al.*, 1996; Tsunogai *et al.*, 1997a; Yang *et al.*, 2005a) を観測し、色素との関係などをもとに濃度変動を解析した (Aranami *et al.*, 2001, 2002; Aranami and Tsunogai, 2004)。また、表面膜 (Yang *et al.*, 2001, 2005a, b; Yang and Tsunogai, 2005) や錯体形成 (Yang *et al.*, 2006) にも注目した。

3. 海水が関わる物質循環

3.1 化学的手法による海水の物理的動き

核実験生成核種から得たとんでもなく大きい太平洋深層水の鉛直渦拡散係数は、まさに反面教師だった。 ^{14}C を用いて $1.2\text{ cm}^2/\text{sec}$ と 4.4 m/yr の湧昇速度 (角皆, 1972a), 潜ってからの時間, 年齢 (角皆, 1981) を得た。しかし、これは米国のデータだったので、後に自分たちで ^{14}C を測定してこれを確かめた

(Tsunogai *et al.*, 1995)。また、他のトレーサー, 放射性の ^3H (Watanabe *et al.*, 1991a) や ^{226}Ra (Tsunogai and Harada, 1980), マンガンやカルシウムなど金属, ケイ素など栄養塩, 溶存酸素, 酸素同位体, CFCs (時枝ほか, 1994a; Tokieda *et al.*, 1996a, 1997) も用いて北太平洋水の構造や流動の状況を明らかにした。例えば、西部北太平洋本州東方の水深2 km と3 km のところに不連続面があること (Tsunogai *et al.*, 1973a), その下部の深層水は千島列島沿いに北上し、天皇海山の北端から東部の北太平洋に入ること (Tsunogai, 1987a) などがわかった。なお、水は流れながら混ざり、海水の年齢は混ざった水のほぼ相加平均であるが、太平洋を北上する速さは、流速計で得られる値より1桁小さい。流れている水より1桁多い水量の水が出たり入ったりしているからである。

海水中主成分の中で対塩素比が最も大きく変動するカルシウムに着目した。測定誤差が0.1%の分析法 (Tsunogai *et al.*, 1968a) を作り、西北太平洋 (Tsunogai *et al.*, 1968b), 南極海 (Tsunogai *et al.*, 1971), 太平洋全域 (Tsunogai *et al.*, 1973b) の海水に応用した。その鉛直分布は ^{14}C の鏡像に近い関係にあり、それを解析してカルシウムの増加 (溶解) 速度は $9\text{ gCa/m}^2/\text{yr}$ を得た。上層水のカルシウム-アルカリ度曲線の勾配は誤差の範囲で0.5だった (Tsunogai and Watanabe, 1981)。

北太平洋中層水は、人間活動起源の二酸化炭素の主要な貯蔵場所であることから、その形成量, 平均寿命を全炭酸濃度の経年変化とともに注目した (Watanabe *et al.*, 1991a; Tsunogai *et al.*, 1995; Tokieda *et al.*, 1996a, 1997)。また、それに関わるオホーツク海の役割も見逃せない。それで、これら縁辺海の構造や流動の解明にも化学トレーサーを活用した。ベーリング海には栄養塩や酸素 (Tsunogai *et al.*, 1979a), オホーツク海には酸素同位体 (Yamamoto *et al.*, 2001, 2002) や CFCs (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2004), 東シナ海にはアルカリ度 (Tsunogai *et al.*, 1997b) だった。

日本海水については、 ^{226}Ra (Harada and Tsunogai, 1986a) や ^3H (Watanabe *et al.*, 1991b) やトレーサーを組み合わせて用いた (Tsunogai *et al.*, 1993c)。その結果、日本海深層水は100年程度で表面に現れて酸素を補給し、またすぐ潜る。一方、対馬暖流水の大部分はそのまま抜けていくので、いったん深層に入った水が日本海から出て行くまでに1000年程度かかるこ

となどがわかった。ところが、最近、その深層水の形成が止まり、酸素が減りつつあるといわれていたが、2001年の冬から春にかけ、海底にまで表層水が潜り、中深層水の3%が更新されたことがCFCsでわかった(Tsunogai *et al.*, 2003b)。

3.2 潜在的CO₂吸収容量最大の太平洋深層水

1989年にクーロメーターを購入し、海水中全炭酸に取り付いた。測定法(Ono *et al.*, 1992; 小埜・角皆, 1995)、解析法(Tsunogai *et al.*, 1992)をつくり、また、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の利用も考えた(Okuda *et al.*, 1995)。これらを応用し、西部北太平洋では、この18年間10 gC/m²/yrの率で全炭酸が増加したという結果を得た(Tsunogai *et al.*, 1993a)。これが世界の海の平均値とすれば、年間二酸化炭素増加量が36億トンCとなり、IPCC報告書にある海洋の吸収量の2倍近い値になる。

Ono *et al.* (1995)が太平洋域で全炭酸の精力的測定を続ける一方、Tsunogai (1995)は、Missing Sinkは北太平洋および南極中層水だと論じ、それは、太平洋深層水が湧昇し、栄養塩がすべて生体になると、大西洋深層水より2.4 gC/ton(海水)も多い二酸化炭素を吸収できるからで、その内訳は、南極海で冬二酸化炭素を逃がし、酸素を溶かし込んだことで0.6 gC/ton、海底の炭酸塩を溶かしたことで1.1 gC/ton、産業革命以前に潜ったことで0.7 gC/tonである。これを潜在的二酸化炭素吸収容量 Potential Sink Capacityと名付けた(Tsunogai, 1997, 2000a)。もし、太平洋深層水が大西洋から15 Sv (10⁶m³/sec)で流れ込んでいるとすれば、その栄養塩がすべて有機物に変わったとき、年間11億トンCの大気二酸化炭素を吸収しうる。

上記を確実なものとするために、これまでの結果を再吟味し(Chen and Tsunogai, 1998)、黒潮/親潮混合水域(Ono *et al.*, 1998)、西部を中心に縁辺海を含む北太平洋全域(Watanabe *et al.*, 1999)、インド洋(Goyet *et al.*, 1999)で観測し、データを追加した。結局、北太平洋の動向が大気二酸化炭素濃度変化の鍵を握っている(Tsunogai, 2002a, b)。また、長期的な変動傾向をつかむ観測も続けている(Wakita *et al.*, 2005)。

3.3 大陸棚ポンプ：面積8%の大陸棚が吸収する二酸化炭素は全海洋の半分近い

増加中の大気CO₂が海洋炭酸系に果たす大陸棚域の役割を明らかにするために、まず噴火湾で観測し

(Sato *et al.*, 1997)、大きな大陸棚を持つ東シナ海に観測定線を設け、5年にわたる観測をした。その結果を解析すると、東シナ海では35 gC/m²/yrの大気二酸化炭素を吸収していることがわかった(Tsunogai *et al.*, 1997b, 1999)。世界の全大陸棚域でこと同様に大気二酸化炭素を吸収していれば、年間に1 GtC (10億トンの炭素、IPCCがいう海洋の全吸収量の半分に近い量)になる。この結果をもとに Continental Shelf Pump (大陸棚ポンプ)を提唱した。中緯度にある東シナ海が世界の大陸棚の平均と見なしても大きな誤りにはならない(Tsunogai and Watanabe, 1999; Tsunogai, 2003a)。

大陸棚ポンプは、まず、熱を海流が高緯度に運び、放出するところから始まる。その結果、浅い大陸棚水の方がより冷え、より重くなる(二酸化炭素は低温低塩分の水によく溶ける効果もある)。また、大陸棚の海底近くの水は、上から降ってきた有機物を分解して全炭酸濃度が高い。この水が外洋水と混ざると、重い大陸棚水の方が下になり、二酸化炭素を外洋の下層に押し込むことになる。大陸棚水の方が高温になる夏は、密度躍層が発達して上下混合を妨げ、その下側では外洋への輸送が続いている。

海水ができる高緯度域では塩水がはじき出されてこの働きを増幅する。日本海で吸収された二酸化炭素がオホーツク海経由で北太平洋に流れ込む様子(Otsuki *et al.*, 2003)は、酸素同位体(Yamamoto *et al.*, 2001, 2002)やCFCs(Yamamoto-Kawai *et al.*, 2004)による中層水形成機構と同じであり、北大西洋での深層水形成機構とも同じである。ただ、アムール川から流入する淡水の割合が多く、塩分が低いので、太平洋深層水の下にまでは入り込めない。紅海や地中海など高温の乾燥海域では蒸発によって高塩分の高密度水が生まれ、同じことが起こる。

3.4 難溶性放射性核種の挙動から沈降モデル

1966年4月、私は函館の北大水産学部に赴任し、中谷吉郎、井上直一、西沢敏、梶原昌弘と続くマリンスノー、海水中の大型懸濁粒子研究の系譜に遭遇した。そして、私も3方向から海水中の粒子を研究することにした。その1は海水を汙過して粒子を集め、成分毎に粒子量を解析することで、汙過法を検討し(植松ほか, 1978)、テフロンボムによる分解法を開発し(乗木ほか, 1980)、準備した。その2は粒子になりやすい成分の海水中全濃度を解析すること、その3は海水中を沈降する粒子を集めて粒子束を解析するセジ

メントラップ実験だった。取り上げる成分は主に無機化学成分と存在量から速度が出せる放射性核種だった。

放射性核種は、海水中に安定なイオンとして溶けている長寿命の親核種、 ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{226}Ra とやや短い ^{228}Ra とそれらの放射壊変で生まれた娘核種、 ^{234}Th , ^{231}Pa , ^{230}Th , ^{210}Pb (さらに ^{210}Bi , ^{210}Po となる), ^{229}Th などとのペアの利用だった。これらのペアは放射平衡になろうとするが、もし粒子等に付いて除かれたり、大気圏に逃散したりすれば、その分の放射能が減る。その量から娘核種の除去速度などがわかる。しかし、放射性核種を利用したくても、新設講座であり、研究費に乏しく、測定機器がない。やっとな比例計数管を手に入れ、バックグラウンドの考慮が不要な α 放射能を測ることにした。半減期22年で β 壊変する ^{210}Pb の孫娘核種で α 壊変する ^{210}Po (半減期138日)の成長を待っての測定である。最初の試料は東大海洋研白鳳丸による110日間のKH-68-4航海で太平洋の表面水を朝晩30Lのバケツに取り、沈殿にして持ち帰ったものだった。

その結果はすぐに論文にした(Tsunogai and Nozaki, 1971)。 ^{210}Pb と ^{210}Po の分析法は別に書き(Nozaki and Tsunogai, 1973a), 北太平洋表面水(Nozaki and Tsunogai, 1973b), 日本海水(Nozaki *et al.*, 1973)へ応用した。それらの結果から難溶性娘核種の沈降速度を見積もり、粒径を算出すると、沱紙の孔径の10倍以上になるのに残る割合は1割に満たない。また、これらの核種が沈降する粒子に付いたり離れたりにしていないと説明できない事実が出てきた(Tsunogai *et al.*, 1974a, b; Nozaki and Tsunogai, 1976)。それで、海洋における化学成分の除去機構として、欧米の研究者の溶存物質の一次反動的、不可逆的除去で説明する掃除(そうじょ)モデル(Scavenging Model)に対し、粒子態で存在し、粒径が可逆的であるとした沈降モデル(Settling Model)を提出し(Tsunogai and Minagawa, 1978), これをすべての海水成分に拡張した(Tsunogai, 1978)。

3.5 セジメントトラップ実験：列車と乗客モデル

海水中の粒子には沱紙の目を抜けるコロイド粒子、沱紙上に残る大粒子、さらに存在量は少ないが急速に沈降し、粒子束を担う巨大粒子がある。1974年よりこの巨大粒子を捉えて調べるセジメントトラップ実験を始めた。トラップの形状、防腐剤など数々の問題点を完全に解決したとは言い難いが(乗木・角皆,

1986a), ともかく試料が採取された。その結果, 上昇する粒子束(Tsunogai *et al.*, 1980)や波動する粒子(Tsunogai *et al.*, 1982b)など一見すると奇妙に見えることが観測された。

その解釈のため、深層水中での ^{210}Pb の親核種の ^{226}Ra からの非平衡度も測った(Nozaki and Tsunogai, 1976; Tsunogai and Harada, 1980)。さらに、沿岸の噴火湾では ^{238}U - ^{234}Th 系を加え(Minagawa and Tsunogai, 1980), 分析法も改良し(Harada and Tsunogai, 1985), 宇宙線起源の ^7Be も加え(Tanaka and Tsunogai, 1983), 季節変動をもとに非平衡度と生物活動との密接な関係を非定常で解いた(Tanaka *et al.*, 1983; Tsunogai *et al.*, 1986b)。

巨大粒子の存在と役割を決定的にしたのが南極海の夏に水深1.5と3.8 kmの2層に10日間ずつ時間分画するトラップを40日間設置して得た結果だった(Noriki *et al.*, 1985c; Tsunogai *et al.*, 1986a; Harada *et al.*, 1986a)。粒子束の大きな極大値が上下層とも2期目にあるが、わずかに2期目の上層の15%ほどが下層の3期目に移ったようにずれているだけで、1 km/day以上の速さで沈降していた。これほど速くはないが、たまたま北部北太平洋に設置してあったトラップはチェルノブイリ原子炉事故の放射能を捉えていた(Kusakabe *et al.*, 1988)。それで先の沈降モデルを「列車と乗客モデル」と呼ぶことにした(原田ほか, 1986b; 角皆, 1987b)。

その後もこの「列車と乗客モデル」を補強するための試みは続いた。 ^{210}Pb 以降の核種については、分析法の改良(Narita *et al.*, 1989; Tokieda *et al.*, 1994b)や粒子束の実測(Harada and Tsunogai, 1986b; Harada *et al.*, 1992)を行った。また、長寿命の核種を用いてPaの方がThより強い親生物元素であることを見つけ(Taguchi *et al.*, 1989; Narita *et al.*, 2003), Th同位体では半減期が長くなるほど粒径が小さくなることを見つけた(Tsunogai *et al.*, 1994)。

3.6 海水中粒子の水平移流：粒子束の鉛直変化率(VCI)

海水中には急速に沈降する巨大粒子がある一方、沈降しないで水とともに動く微小粒子がある。そして、沈降モデルあるいは列車と乗客モデルは、粒径は可変であると説き、乗客の平均沈降速度は80 m/yr(Tsunogai and Minagawa, 1978)で、水深1 kmあたりの粒子束の鉛直変化率(VCI)は、有機物は27%の減少(水深1 kmを通過した有機炭素の43%が4 km

の海底に達する), 炭酸塩殻は5%の減少, ケイ酸塩殻は3%の減少, 逆に陸起源の土壤中成分は20%の増加, 海水中で生まれる長寿命の放射性核種と海底から溶け出すマンガンは50%の増加だった (Tsunogai *et al.*, 1990b)。

問題は, 海水中で変化しないアルミニウムや鉄など陸起源の土壤粒子成分の VCI の20%の増加である。これは土壤粒子が河口域から水平移流で外洋へ, 深い方へと運ばれていることを意味する。つまり, 沈降粒子は下方に沈降するだけでなく, 水平方向にも動く。そして, アルミニウムの VCI はトラフ (Narita *et al.*, 1990) や海溝 (Noriki *et al.*, 1993) 中で極めて大きくなり, 北太平洋全域での VCI の分布は, アルミニウム粒子の供給源や水平移流の情報を与えてくれる (Saito *et al.*, 1992; Noriki *et al.*, 1995)。また, ラドン娘核種の粒子束から東京湾から外洋に出ていく土壤粒子の状況がわかる (Kim *et al.*, 1997)。

銅やカドミウムなど遷移金属の VCI は, 沈降中に再生したり, 沈降粒子に捕捉されたり, 粒子化したりする状況を反映する。これを沿岸域の噴火湾 (Noriki *et al.*, 1985a, b) 及び外洋域 (Noriki and Tsunogai, 1992; Noriki *et al.*, 1997; 1998) で比較検討した。Masuzawa *et al.* (1989) は, 日本海で多数の元素の VCI を放射化分析で求め, 海水中の元素を分類した。

4. 生物が関わる物質循環

4.1 海水成分による生物活動の定量化

^{14}C を時計にし, 水温, 塩分, 酸素, 栄養塩のデータを閉鎖系モデル, 一次元拡散移流モデル, 箱モデルなどに入れて太平洋水における生物過程の大きさを見積もり, 例えば, 水深750 m 以深の太平洋深層水中で分解される有機物量として $5 \text{ gC/m}^2/\text{yr}$ (Tsunogai, 1972b), 5 km の深海底上で $0.5 \text{ gC/m}^2/\text{yr}$ 程度 (角皆, 1980) だった。

セジメントトラップ実験を始めて10年になる頃, いろいろなデータが集まってきた。まず, 石灰殻とケイ酸殻の量比に目を着けた (Noriki and Tsunogai, 1986b)。次に有機炭素の粒子束に場所による違いが大きいことを取り上げた (Tsunogai and Noriki, 1987)。なお, 有機炭素を測る簡易法を工夫した (Noriki *et al.*, 1990)。

沈降粒子束に現れた世界の海の違いは, その場に供給された栄養塩の量と組成の違いがつくった生態系の違いであった (Tsunogai, 2002a)。すなわち, 深層

水大循環の起点である大西洋では, 陸近くと高緯度域を除き, 栄養塩の濃度が低く, ケイ酸の割合が小さいので炭酸塩殻を持つ生物が主役となる。南緯60度以南の南極海では, ケイ酸塩殻 (Tsunogai *et al.*, 1986a) が多いが, 鉄が制限因子となって栄養塩の一部しか使われないので, 年間粒子束はそれほど多くない。さらに, 有機物/炭酸塩比は深さとともに減少するので, 鞭藻類から始まる生態系が優勢な東部太平洋や大西洋の水深1 km 以深では, 有機態炭素/炭酸塩態炭素比は1より大きくなり, 表層での生物活動は, 一時的に大気中二酸化炭素を吸収するが, また戻していることになる (Tsunogai and Noriki, 1991; Tsunogai, 2002a)。これに対し, 粒子束も有機態炭素/炭酸塩態炭素比も大きい西部北太平洋は, 大気中二酸化炭素の大きな除去域である。

海の変化を確実につかむため, セジメントトラップによる時系列観測を西部北太平洋で開始したが, 中断してしまった (Noriki *et al.*, 1999)。天然放射性核種の ^{234}Th などを用いて海洋における生物活動の評価が試みられているがその問題点を指摘した (角皆, 2003b)。また, 南北定線で連続的に表面水中の二酸化炭素濃度を2回測り, その間の生物生産量を見積もった (Sugiura and Tsunogai, 2005)。

4.2 海洋生態系におけるケイ素の役割

新生代に入り, 水温が下がると, 溶解度が小さく, 温度依存性が大きいケイ酸で殻をつくる珪藻が主役となった。しかし珪藻だけ殖えると先に溶存ケイ酸が枯渇する。そこで角皆仮説「海洋の植物では珪藻類が最も強いが, ケイ酸濃度が閾値以下になると, 他の植物に代わる。その後ケイ酸を増やしても, 簡単には珪藻に戻らない」が登場した (角皆, 1979b)。そして春のブルームがこの通り推移することを噴火湾で確かめた (Tsunogai and Watanabe, 1983)。人間活動によってリンや窒素化合物は増えるが, ケイ酸はふえないから, 富栄養化が進めば進むほど, 他の植物が増えることになる。また, 珪藻から始まる食物連鎖は大型魚類に至るが, 有毒赤潮, 貝毒, 磯焼け, クラゲなどはケイ酸が少なく他の植物が増えすぎたことが関わり, ノリの不作はケイ酸が多すぎ, 珪藻が増えすぎたことが関わる。

Tsunogai *et al.* (1993b) はホタテ貝の部位によって $\Delta^{14}\text{C}$ 値が異なると発表した, Suga *et al.* (1997) はこれを否定した。Shin *et al.* (1998) は, 粒子の脂肪酸組成の周年変動を解析し, Shin *et al.* (1999)

は、脂肪酸をバイオマーカーとして有機炭素の動きを追った。さらに脂肪酸をバイオマーカーとして、春のブルーム期に生産された粒子 (Shin *et al.*, 2000)、日本海溝を沈降する粒子 (Shin *et al.*, 2002) の動きを追った。

5. 海底が関わる物質循環

5.1 初期続成過程

海底に着いた粒子は、そのまま堆積物になるわけではない。ある固相について未飽和の場合は溶けるが、それ以上に降ってくれば溶け残る。生物起源のケイ酸塩殻 (オパール) は生産の多い南極海と北部北太平洋では残るが、他の深海域では溶大部分が溶けてしまう。炭酸塩殻の溶解度は水圧と pH に依存するので、太平洋では赤道域を除けば、溶けてしまう。その結果、太平洋は赤粘土の堆積物となるところが多い。沿岸堆積物、ケイ酸塩殻や炭酸塩殻の堆積物は、もちろん、赤粘土でもいくらか、有機物を含んでいるので、堆積後に間隙水中の酸素を失うと状況が一変する。こうして初期続成過程が起こる。

初期続成過程を代表するのがマンガンであるが、銅、亜鉛なども取り上げた (Tsunogai *et al.*, 1979b)。マンガンについては、各種底泥中での分布から、堆積しながら還元溶解と酸化沈着を繰り返す状況を描いた (Tsunogai and Kusakabe, 1982)。これらは、マンガン団塊の組成や形状の地域的違いに反映する (Tsunogai *et al.*, 1982a)。さらに、沿岸域の海水と海底の間を往復しながら外洋へ輸送 (Tsunogai and Uematsu, 1978; Uematsu and Tsunogai, 1983; Noriki and Tsunogai, 1995)、東シナ海 (Minakawa *et al.*, 1996) やベーリング海 (Minakawa *et al.*, 1998) における挙動を分析法 (乗木ほか, 1990) とともに研究した。

深海底土中のラジウムの拡散係数を見積もり、それがベーリング海海盆部における堆積速度決定に利用可能なほどに小さいことを見つけ、応用した (Tsunogai and Yamada, 1979; 山田・角皆, 1981)。また、トリウム同位体を用いてマンガンクラストを挟み数十万年無堆積だったフィリピン海堆積物 (Tsunogai and Yamada, 1980) や時に横に滑る日本海溝の堆積物の状況を明らかにした (Yamada *et al.*, 1983)。

沿岸域は主に噴火湾と東京湾をフィールドにして、表層堆積物のリンが酸化環境で吸着、還元環境で脱着する周年変動すること (Watanabe and Tsunogai,

1984)、還元環境にある底泥中で鉛が溶けているらしいこと (Harada and Tsunogai, 1988)、還元環境下の間隙水中でリンとフッ素が逆相関していることを見つけた (Sasaki *et al.*, 2001)。大陸棚域が全海洋に影響を与える大陸棚ポンプ以外の過程として、外洋から運ばれてきては沈着するウランがある (Tsunogai *et al.*, 1990a; Nagao *et al.*, 1992)。さらに北部北太平洋では約10万年毎にマンガン極大層が現れた。これは後述する10万年周期の気候変動で生物生産が変動し、堆積物中のマンガンの移動沈着を反映したものと考えられる (角皆・乗木, 1983)。マンガン団塊の海域による違いもマンガンの移動沈着のしやすさと密接に関係していることを明らかにした (Tsunogai *et al.*, 1982a)。

沿岸域だが、酸化環境で吸着されたリンも還元環境で動きだし (Watanabe and Tsunogai, 1984; Sasaki *et al.*, 2001)、東京湾では海水に回帰する割合が大きい (乗木ほか, 1994)。逆にウランは還元環境で堆積物に捕まるが、堆積時の環境が大きな因子のようである (Yamada and Tsunogai, 1984; Tsunogai *et al.*, 1990a; Nagao *et al.*, 1992)。

5.2 海洋における氷期一週氷期の周期的変動

堆積物は過去を記録した歴史書のようなものである。解読すればいろいろなことを語ってくれる。それはその場で起こったことに限らない。例えば、日本海溝の堆積物は、地震等で滑ってきたものであり、不連続であるから、それが起こった時を特定できれば地震の状況を提供してくれる (Yamada *et al.*, 1983)。長寿命の放射性核種を組み合わせることで過去の生物生産 (Mohamed and Tsunogai, 1995; Mohamed *et al.*, 1996; Yunus and Tsunogai, 1998) や大陸斜面での物質除去 (Mohamed and Tsunogai, 1998) を知ることを試みたが、あまりよい結果は得られなかった。

最も貴重な成果は、氷期間氷期の一周期10万年をカバーするオホーツク海での長さ12 mの堆積物柱状試料から得られた。1 cm 毎の輪切りにした試料中のバリウムやオパール濃度は氷期に低く、氷期には海の生物生産活動が低かったという結論を得た (Sato *et al.*, 2002; Narita *et al.*, 2002; Shigemitsu *et al.*, 2007)。その理由は、氷期には海水が多くでき、低温高塩分の塩水がはじき出され、海全体が成層化し、栄養塩が上がってこなくなったからである。また、大気二酸化炭素が低くなる理由は、氷期に大西洋で南極深層水が北に流れ、間氷期に貯め込んだ海底の炭酸塩を

溶かし、炭酸イオン濃度の高い水が表面に現れて大気二酸化炭素を吸収したからであり、低温の水に二酸化炭素がよく溶けるからだった。そして、間氷期初期の退氷期にバリウムは多いが、オパールは多くないのは、まず石灰殻をもつ有孔虫や円石藻などが増えて大気二酸化炭素を増やし、遅れて深層水が上がってきてオパールを増やしたからである。

6. おわりに：大気—海洋系の地球化学

私は、1960年、東京教育大学理学部化学科の三宅泰雄教授の研究室（講座名は無機化学）において「海洋からのヨウ素の蒸発」というテーマで地球化学の研究を開始した。そして2002年に北海道大学大学院地球環境科学研究科大気海洋圏環境科学専攻（講座名は化学物質循環）を定年退職した。その間、一貫して化学的手法を用いて大気海洋を通しての物質循環が絡む問題を解いてきた。それらをまとめると、私の科学はホリスティック科学になると思う。

上の文は、個々の原著論文をつなげたものであるが、以下はそれらのある部分をまとめたものである。角皆（2000b）は、角皆・乗木（1983）の路線を発展させ、21世紀の地球科学の中での海洋化学を展望し、地球環境変化に関わる物質循環の役割を指摘した（Tsunogai *et al.*, 2003a）。地域的には西部北太平洋域の重要性を取り上げ（Tsunogai, 2002a, b; Tsunogai, 2005）、東シナ海を例に縁辺海の役割を浮き彫りにした（Tsunogai *et al.*, 2003b）。

引用文献

- Aranami, K., Watanabe, S., Tsunogai, S., Hayashi, M., Furuya, K. and Nagata, T. (2001) Biogeochemical variation in dimethylsulfide, phytoplankton pigments and heterotrophic bacterial production in the subarctic North Pacific during summer. *Journal of Oceanography*, **57**, 315–322.
- Aranami, K., Watanabe, S., Tsunogai, S., Ohki, A., Miura, K. and Kojima, H. (2002) Chemical assessment of oceanic and terrestrial sulfur in the marine boundary layer over the northern North Pacific during summer. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **41**, 49–66.
- Aranami, K. and Tsunogai, S. (2004) Seasonal and regional comparison of oceanic and atmospheric dimethylsulfide in the northern North Pacific: Dilution effects on its concentration during winter. *Journal of Geophysical Research*, **109**, D12303, doi: 10.1029/2003JD004288, 15 pp.
- Chen, C.-T. A. and Tsunogai, S. (1998) Carbon and nutrients in the ocean. In: *Asian Change in the Context of Global Climate Change* (eds. J. N. Galloway and J. M. Melillo), Cambridge Univ., Press (Cambridge), 271–307.
- Duce, R., Liss, P., Merrill, Atlas, J. E., Buat-Menard, P., Hicks, B., Miller, J., Prospero, J., Arimoto, R., Church, T., Ellis, E., Galloway, J., Hansen, L., Jickells, T., Knap, A., Reinhardt, K., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, T., Tsunogai, S., Wollast, R. and Zhou, M. (1991) The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, **5**, 193–259.
- Fukuda, K. and Tsunogai, S. (1975) Pb-210 in precipitation in Japan and its implication for the transport of continental aerosols across the ocean. *Tellus*, **27**, 514–521.
- Goyet, C., Coatanoan, C., Eiseheid, G., Amaoka, T., Okuda, K., Healy, R. and Tsunogai, S. (1999) Spatial variation of total CO₂ and total alkalinity in the northern Indian Ocean: A novel approach for the quantification of anthropogenic CO₂ in seawater. *Journal of Marine Research*, **57**, 135–163.
- Harada, K. and Tsunogai, S. (1985) A practical method for the simultaneous determination of Th-234, Ra-226, Pb-210 and Po-210 in sea water. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **41**, 98–104.
- Harada, K. and Tsunogai, S. (1986a) ²²⁶Ra in the Japan Sea and the residence time of the Japan Sea water. *Earth and Planetary Science Letters*, **77**, 236–244.
- Harada, K. and Tsunogai, S. (1986b) Fluxes of Th-234, Po-210 and Pb-210 determined by sediment trap experiments in pelagic oceans. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **43**, 192–200.
- Harada, K., Noriki, S. and Tsunogai, S. (1986a) Removal of chemical materials from seawater in the Antarctic Ocean observed with sediment trap experiment. *Memoirs National Institute of Polar Research, Special Issue*, **40**, 396–399.
- 原田晃・田口和典・角皆静男 (1986b) 海洋における Pb-210, Po-210 および Th 同位体の挙動. 地球化学, **20**, 103–105.
- Harada, K. and Tsunogai, S. (1988) Is lead soluble at the surface of sediments in biologically productive seas? *Continental Shelf Research*, **8**, 387–396.
- Harada, K., Narita, H., Tate, K., Noriki, S. and Tsunogai, S. (1992) Particulate flux of natural radioactive isotopes in the Pacific Ocean. In: *Proceedings of International Symposium on Global Change (IGBP)* (ed. Y. Ohshima), Japan National Committee for the IGBP, Scientific Committee for the IGBP & Waseda University, Tokyo, 305–316.
- Kawabata, H., Narita, H., Harada, K., Tsunogai, S. and Kusakabe, M. (2003) Air-sea gas transfer velocity in stormy winter estimated from radon deficiency. *Journal of Oceanography*, **59**, 651–661.
- Kim, Y.-W., Tanaka, N. and Tsunogai, S. (1996) Fluxes of carbon dioxide and methane through the snowpack in the winter Hokkaido, Japan. *Proceedings of IGBP/BAHC-LUCC Joint Inter-core Projects Symposium on Interac-*

- tions Between the Hydrological Cycle and Land Use/Cover, organized by JSC, IGBP/BAHC SSC and Environmental Agency of Japan (Kyoto, 4-7 Nov. 1996), 100-103.
- Kim, Y. I., Narita, H., Noriki, S. and Tsunogai, S. (1997) Export of particulate matter from Tokyo Bay studied with radiochemical tracers, ^{210}Po and ^{210}Pb . *Journal of Oceanography*, **53**, 517-527.
- Kurata, K. and Tsunogai, S. (1986) Exhalation rates of ^{222}Rn and deposition rates of ^{210}Pb at the earth's surface estimated from ^{226}Ra and ^{210}Pb profiles in soils. *Geochemical Journal*, **20**, 81-90.
- Kusakabe, M., Ku, T. -L., Harada, K., Taguchi, K. and Tsunogai, S. (1988) Chernobyl radioactivity found in mid-water sediment interceptors in the N. Pacific and Bering Sea. *Geophysical Research Letters*, **15**, 44-47.
- Masuzawa, T., Noriki, S., Kurosaki, T., Tsunogai, S. and Koyama, M. (1989) Compositional change of settling particles with water depth in the Japan Sea. *Marine Chemistry*, **27**, 61-78.
- Minagawa, M. and Tsunogai, S. (1980) Removal of Th-234 from coastal sea, Funka Bay, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **47**, 51-64.
- Minakawa, M., Noriki, S. and Tsunogai, S. (1996) Manganese in the East China Sea and the Yellow Sea. *Geochemical Journal*, **30**, 41-55.
- Minakawa, M., Noriki, S. and Tsunogai, S. (1998) Manganese in the Bering Sea and the northern North Pacific Ocean. *Geochemical Journal*, **32**, 315-329.
- Miyake, Y. and Tsunogai, S. (1963) Evaporation of iodine from the ocean. *Journal of Geophysical Research*, **68**, 3989-3993.
- Miyake, Y., Saruhashi, K., Katsuragi, Y., Kanazawa, T. and Tsunogai, S. (1963) Deposition of Sr-90 and Cs-137 in Tokyo through the end of July 1963. *Papers on Meteorology and Geophysics*, **14**, 58-65.
- Miyake, Y. and Tsunogai, S. (1965) Chemical composition of oceanic rain. *Proceedings of International Conference on Cloud Physics, Tokyo and Sapporo 1965*, 73-78 & Supplement 26.
- 三宅泰雄・角皆静男 (1966) 海洋水中のヨウ素について. うみ (日仏海洋学会誌), **4**, 65-77.
- Mohamed, C. A. R. and Tsunogai, S. (1995) Variability of uranium in the oceanic sediments: does it reflect the paleoproductivity? In: *Global Fluxes of Carbon and Its related Substance in the Coastal Sea-Ocean Atmosphere System* (eds. S. Tsunogai et al.), M & J International, Yokohama, 467-472.
- Mohamed, C. A. R., Narita, H., Harada, K. and Tsunogai, S. (1996) Sedimentation of natural radionuclides on the seabed across the northern Japan Trench. *Geochemical Journal*, **30**, 217-229.
- Mohamed, C. A. R. and Tsunogai, S. (1998) ^{231}Pa in hemipelagic sediments: Is it affected by boundary scavenging? *Geochemical Journal*, **32**, 11-20.
- Nagao, S., Narita, H., Tsunogai, S., Harada, K. and Ishii, T. (1992) The geochemistry of porewater uranium in coastal marine sediments from Funka Bay, Japan. *Geochemical Journal*, **26**, 63-72.
- Nakayama, N., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (2000) Difference in O_2 and CO_2 gas transfer velocities in Funka Bay. *Marine Chemistry*, **72**, 115-129.
- Nakayama, N., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (2002) Nitrogen, oxygen and argon dissolved in the northern North Pacific in early summer. *Journal of Oceanography*, **58**, 775-785.
- Narita, H., Harada, K., Burnett, W. C., Tsunogai, S. and McCabe, W. J. (1989) Determination of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in natural waters and other materials by electrochemical separation. *Talanta*, **36**, 925-929.
- Narita, H., Harada, K. and Tsunogai, S. (1990) Lateral transport of particles in the Okinawa Trough determined by natural radionuclides. *Geochemical Journal*, **24**, 207-216.
- Narita, H., Sato, M., Tsunogai, S., Murayama, M., Ikehara, M., Nakatsuka, T., Wakatsuchi, M., Harada, N. and Ujiie, Y. (2002) Biogenic opal indicating less productive northwestern North Pacific during the glacial ages. *Geophysical Research Letters*, **29**, No. 15, 10.1029/2001 GL 014320 (2002).
- Narita, H., Abe, R., Tate, K., Kim, Y. -I., Harada, K. and Tsunogai, S. (2003) Anomalous large scavenging of ^{230}Th and ^{231}Pa controlled by particle composition in the northwestern North Pacific. *Journal of Oceanography*, **59**, 739-750.
- 乗木新一郎・中西圭太・府川輝明・植松光夫・内田哲男・角皆静男 (1980) テフロン密閉容器分解法を用いた各種海洋科学的試料中の化学成分の定量法. 北海道大学水産学部彙報, **31**, 354-361.
- Noriki, S., Ishimori, N. and Tsunogai, S. (1985a) Regeneration of chemical elements from settling particles collected by sediment trap in Funka Bay, Japan. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **41**, 113-120.
- Noriki, S., Ishimori, N., Harada, K. and Tsunogai, S. (1985b) Removal of trace metals from seawater during phytoplankton bloom as studied with sediment traps in Funka Bay, Japan. *Marine Chemistry*, **17**, 75-89.
- Noriki, S., Harada, K. and Tsunogai, S. (1985c) Sediment trap experiments in the Antarctic Ocean. In: *Marine and Estuary Geochemistry* (eds. A. C. Sigleo and A. Hattori), Lewis Publ. Inc., Chelsea, 161-170.
- 乗木新一郎・角皆静男 (1986a) セジメントトラップの形状比較実験: 細長いセジメントトラップに捕捉される軽い粒子の存在. 日本海洋学会誌, **42**, 119-123.
- Noriki, S. and Tsunogai, S. (1986b) Particulate fluxes and major components of settling particles from sediment trap experiments in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, **33**, 903-912.
- Noriki, S., Saito, C. and Tsunogai, S. (1990) A simple indirect

- method for the determination of organic carbon in marine particles. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **46**, 135-138.
- 乗木新一郎・皆川昌幸・福島正巳・角皆静男 (1990) 8-キノリノール錯体の溶媒抽出/原子吸光法による海水中のマンガンの定量. *分析化学*, **39**, T175-T178.
- Noriki, S. and Tsunogai, S. (1992) Directly observed particulate fluxes of Cd, Ni, and Cu in pelagic oceans: implication of two different settling particles. *Marine Chemistry*, **37**, 105-115.
- Noriki, S., Saito, R., Saito, C. and Tsunogai, S. (1993) Seasonal variation of lithogenic flux in Japan Trench continental slope measured by sediment trap. In: *Deep Ocean Circulation, Physics and Chemical Aspects* (Elsevier Oceanogr. Ser.) (ed. T. Teramoto), Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 211-219.
- 乗木新一郎・嶋本晶文・角皆静男 (1994) 東京湾におけるリンとケイ素の沈降粒子束と循環. *地球化学*, **28**, 15-20.
- Noriki, S. and Tsunogai, S. (1995) Particulate Mn flux in coastal sea and transportation of Mn to open ocean. In: *Global Fluxes of Carbon and Its Related Substances in the Coastal Sea-Ocean-Atmosphere System* (eds. S. Tsunogai et al.), M & J International, Yokohama, 252-259.
- Noriki, S., Iwai, T., Shimamoto, A., Tsunogai, S. and Harada, K. (1995) Spatial variation of Al flux in the North Pacific observed with sediment trap. In: *Biogeochemical Processes in the Western Pacific* (eds. H. Sakai and Y. Nozaki), Terra Sci. Publ. Co., Tokyo, 345-354.
- Noriki, S., Shiribiki, T., Yokomizo, H., Harada, K. and Tsunogai, S. (1997) Copper and nickel in settling particle collected with sediment trap in the western North Pacific. *Geochemical Journal*, **31**, 373-382.
- Noriki, S., Arashitani, Y., Minakawa, M., Harada, K. and Tsunogai, S. (1998) Vertical cycling of Cu and Ni in the western North and Equatorial Pacific. *Marine Chemistry*, **59**, 211-218.
- Noriki, S., Otosaka, S. and Tsunogai, S. (1999) Particulate fluxes at Stn. KNOT in the western North Pacific during 1988-1991. In: *Proceedings of the Second International symposium on CO₂ in the Oceans* (ed. Y. Nojiri), National Institute of Environmental Studies, Tsukuba, Japan, 331-337.
- Nozaki, Y. and Tsunogai, S. (1973a) A simultaneous determination of lead-210 and polonium-210 in sea water. *Analytica Chimica Acta*, **64**, 209-216.
- Nozaki, Y. and Tsunogai, S. (1973b) Lead-210 in the North Pacific and transport of terrestrial materials through the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **20**, 88-92.
- Nozaki, Y., Tsunogai, S. and Nishimura, M. (1973) Lead-210 in the Japan Sea. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **29**, 251-256.
- Nozaki, Y. and Tsunogai, S. (1976) ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po disequilibria in the western North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **32**, 313-321.
- Okita, T., Okuda, M., Murano, K., Itoh, T., Kanazawa, I., Hirota, M., Hara, H., Hashimoto, Y., Tsunogai, S., Ohta, S. and Ikebe, Y. (1986) The characterization and determination of aerosol and gaseous species in the winter monsoon over the western Pacific Ocean 1: Measurements taken on islands and on board a ferry boat. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **4**, 343-358.
- Okuda, K., Tsunogai, S., Watanabe, S. and Kusakabe, M. (1995) Anthropogenic CO₂ dissolved in the western North Pacific estimated from $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon. In: *Global Fluxes of Carbon and Its Related Substances in the Coastal Sea-Ocean-Atmosphere System* (eds. S. Tsunogai et al.), M & J International, Yokohama, 400-405.
- Ono, T., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1992) Increase in total carbonate in sea water in the last 18 years observed in the western North Pacific. In: *Proceedings, International Symposium on Global Change (IGBP)* (ed. Y. Ohshima), Japan National Committee for the IGBP, Scientific Committee for the IGBP & Waseda University, Tokyo, 376-382.
- 小埜恒夫・角皆静男 (1995) 海水中の全炭酸測定のための標準化手法の開発. *海洋理工学会誌*, **1**, 104-110.
- Ono, T., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1995) Total carbon dioxide in the western North Pacific. In: *Global Fluxes of Carbon and Its Related Substances in the Coastal Sea-Ocean-Atmosphere System* (eds. S. Tsunogai et al.), M & J International, Yokohama, 406-411.
- Ono, T., Yasuda, I., Narita, H. and Tsunogai, S. (1998) Chemical alternation of waters in the Kuroshio/Oyashio Interfrontal Zone. *Journal of Oceanography*, **54**, 681-694.
- Otsuki, A. S., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (2003) Absorption of atmospheric CO₂ and its transport to the intermediate layer in the Okhotsk Sea. *Journal of Oceanography*, **59**, 709-717.
- Saito, C., Noriki, S. and Tsunogai, S. (1992) Particulate flux of Al, a component of land origin, in the western North Pacific. *Deep-Sea Research*, **39**, 1315-1327.
- Sasaki, K., Noriki, S. and Tsunogai, S. (2001) Vertical distributions of interstitial phosphate and fluoride in anoxic sediment: Insight into the formation of an authigenic fluoro-phosphorus compound. *Geochemical Journal*, **35**, 295-306.
- Sato, M., Narita, H. and Tsunogai, S. (2002) Barium increasing prior to opal during the last termination of glacial ages in the Okhotsk Sea sediments. *Journal of Oceanography*, **58**, 461-467.
- Sato, T., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1997) Seasonal variation of dissolved CO₂ in surface water observed at a coastal station in Funka Bay. In: *Biogeochemical Processes in the North Pacific* (ed. S. Tsunogai), Japan Marine

- Science Foundation, Tokyo, 91–98.
- Shigemitsu, M., Narita, H., Watanabe, Y. W., Harada, N. and Tsunogai, S. (2007) Ba, Si, U, Al, Sc, La, Th, C and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in a sediment core in the Western Subarctic Pacific as proxies of past biological production. *Marine Chemistry*, **106**, 442–455.
- Shin, K. H., Hama, T., Yoshie, N., Noriki, S. and Tsunogai, S. (1998) Organic carbon cycle studied with particulate fatty acids in the western North Pacific. *Proceedings of the Fourth International Scientific Symposium "Role of Ocean Sciences for Sustainable Development"*, UNESCO/IOC/ WESTPAC, Okinawa, 2-7 Feb. 1998, 206–214.
- Shin, K. H., Noriki, S., Tsunogai, S. and Hama, T. (1999) Biogeochemistry of organic carbon in the subarctic ocean with special reference to fatty acid biomarker. In: *Proceedings of the Second International symposium on CO₂ in the Oceans* (ed. Y. Nojiri), National Institute of Environmental Studies, Tsukuba, Japan, 351–354.
- Shin, K. H., Hama, T., Yoshie, N., Noriki, S. and Tsunogai, S. (2000) Dynamics of fatty acids in newly biosynthesized phytoplankton cells and seston during a spring bloom off the west coast of Hokkaido Island, Japan. *Marine Chemistry*, **70**, 243–256.
- Shin, K. H., Noriki, S., Itou, M. and Tsunogai, S. (2002) Dynamics of sinking particles in northern Japan Trench in the western North Pacific: Biogenic chemical components and fatty acids biomarkers. *Deep-Sea Research II*, **49**, 5665–5683.
- 品川高儀・角皆静男 (1978) 水中および大気中の微量アンモニアの定量法. 北海道大学水産科学研究彙報, **29**, 173–181.
- Suga, H., Watanabe, S., Tsuzuki, M. and Tsunogai, S. (1997) $\Delta^{14}\text{C}$ of marine organisms relating to the marine carbon cycle. In: *Biogeochemical Processes in the North Pacific* (ed. S. Tsunogai), Japan Marine Science Foundation, Tokyo, 218–223.
- Sugiura, K. and Tsunogai, S. (2005) Spatial and temporal variation of surface $x\text{CO}_2$ providing net biological productivities in the western North Pacific in June. *Journal of Oceanography*, **61**, 435–445.
- Suzuki, T. and Tsunogai, S. (1988a) Daily variation of aerosols of marine and continental origin in the surface air over a small island, Okushiri, in the Japan Sea. *Tellus*, **40**, 42–49.
- Suzuki, T. and Tsunogai, S. (1988b) Origin of calcium in aerosols over the western North Pacific. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **6**, 363–374.
- Taguchi, K., Harada, K. and Tsunogai, S. (1989) Particulate removal of ^{230}Th and ^{231}Pa in the biologically productive northern North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **93**, 223–232.
- Tanaka, N. and Tsunogai, S. (1983) Behavior of Be-7 in Funka Bay, Japan with special reference to those of insoluble nuclides, Th-234, Po-210 and Pb-210. *Geochemical Journal*, **17**, 9–17.
- Tanaka, N., Takeda, Y. and Tsunogai, S. (1983) Biological effect on removal of Th-234, Po-210 and Pb-210 from surface water studied in Funka Bay, Japan. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **47**, 1783–1790.
- 時枝隆之・渡辺修一・並木和弘・角皆静男 (1994a) 海水中の溶存クロロフルオロカーボン類測定のための無汚染採水器の開発. 分析化学, **43**, 827–830.
- Tokieda, T., Narita, H., Harada, K. and Tsunogai, S. (1994b) Sequential and rapid determination of Pb-210, Bi-210 and Po-210 in natural waters. *Talanta*, **41**, 2079–2085.
- Tokieda, T., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1996a) Chlorofluorocarbons in the western North Pacific in 1993 and formation of North Pacific Intermediate Water. *Journal of Oceanography*, **52**, 475–490.
- Tokieda, T., Yamanaka, K., Harada, K. and Tsunogai, S. (1996b) Seasonal variations of residence time and upper atmospheric contribution of aerosols studied with Pb-210, Bi-210, Po-210 and Be-7. *Tellus*, **48B**, 690–702.
- Tokieda, T., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1997) The North Pacific Intermediate Water studied with CFCs. In: *Biogeochemical Processes in the North Pacific* (ed. S. Tsunogai), Japan Marine Science Foundation, Tokyo, 27–31.
- Tsunogai, S. (1966) Chemical study of precipitation: Concentrations, fall rates and sources of chemical constituents in precipitation and air-borne dust. Thesis for the degree of Doctor of Science submitted to Tokyo Kyoiku University, pp. 226.
- Tsunogai, S. and Ikeuchi, K. (1968) Ammonia in the atmosphere. *Geochemical Journal*, **2**, 157–166.
- Tsunogai, S., Nishimura, M. and Nakaya, S. (1968a) Complexometric titration of calcium in the presence of larger amounts of magnesium. *Talanta*, **15**, 385–390.
- Tsunogai, S., Nishimura, M. and Nakaya, S. (1968b) Calcium and magnesium in sea water and the ratio of calcium to chlorinity as a tracer of water-masses. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **24**, 153–159.
- Tsunogai, S. and Sase, T. (1969) Formation of iodide-iodine in the ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, **6**, 489–496.
- Tsunogai, S. (1971a) Determination of iodine in sea water by an improved Sugawara's method. *Analytica Chimica Acta*, **55**, 444–447.
- Tsunogai, S. (1971b) Iodine in the deep water of the ocean. *Deep-Sea Research*, **18**, 913–919.
- Tsunogai, S. (1971c) Ammonia in the oceanic atmosphere and the cycle of nitrogen compounds through the atmosphere and the hydrosphere. *Geochemical Journal*, **5**, 57–67.
- Tsunogai, S. (1971d) Oxidation rate of sulfite in water and its bearings on origin of sulfite in meteoric precipitation. *Geochemical Journal*, **5**, 175–185.
- Tsunogai, S. and Henmi, T. (1971) Iodine in the surface water of the ocean. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **27**, 67–72.

- Tsunogai, S. and Nozaki, Y. (1971) Lead-210 and polonium-210 in the surface water of the Pacific. *Geochemical Journal*, **5**, 165-173.
- Tsunogai, S., Yamazaki, T. and Nishimura, M. (1971) Calcium in the Antarctic Ocean. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **27**, 191-196.
- 角皆静男 (1972a) 深層水の鉛直渦拡散係数の見積り. 日本海洋学会誌, **28**, 145-152.
- Tsunogai, S. (1972b) An estimate of the rate of decomposition of organic matter in the deep water of the Pacific. In: *Biological Oceanography of the Northern North Pacific Ocean*, dedicated to Dr. S. Motoda (eds. A. Y. Takenouti (in chief)), Idemitsu Shoten, Tokyo, 517-533.
- Tsunogai, S., Saito, O., Yamada, K. and Nakaya, S. (1972) Chemical composition of oceanic aerosol. *Journal of Geophysical Research*, **77**, 5283-5292.
- Tsunogai, S., Matsumoto, E., Kido, K., Nozaki, Y. and Hattori, A. (1973a) Two discontinuities in the deep water of the western North Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, **20**, 527-536.
- Tsunogai, S., Yamahata, H., Kudo, S. and Saito, O. (1973b) Calcium in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, **20**, 717-726.
- Tsunogai, S. and Fukuda, K. (1974) Pb-210, Bi-210 and Po-210 in meteoric precipitation and the residence time of tropospheric aerosol. *Geochemical Journal*, **8**, 141-152.
- Tsunogai, S., Nozaki, Y. and Minagawa, M. (1974a) Behavior of heavy metals and particulate matters in seawater expected from that of radioactive nuclides. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **30**, 251-259.
- Tsunogai, S., Nozaki, Y., Minagawa, M. and Yamamoto, S. (1974b) Behavior of particulate material in the ocean studied by inorganic and radioactive tracers. In: *Oceanography of the Bering Sea* (eds. D. W. Hood and E. J. Kelly), Mar. Sci. Occas. Publ., No. 2, Univ. Alaska, 175-189.
- Tsunogai, S. (1975a) Sea salt particles transported to the land. *Tellus*, **27**, 51-58.
- Tsunogai, S. (1975b) Pb-210 as a tracer of aerosols. *Background Papers for A Workshop on the Tropospheric Transport of Pollutants to the Ocean*, Miami, Florida, Dec. 1975, National Academy of Sciences, 163-170.
- Tsunogai, S., Fukuda, K. and Nakaya, S. (1975) A chemical study of snow formation in the winter-monsoon season: The contribution of aerosols and water vapor from the continent. *Journal of Meteorological Society of Japan*, **53**, 203-213.
- 角皆静男・品川高儀 (1977) 冬季モンスーンによって輸送される化学成分. 地球化学, **11**, 1-8.
- Tsunogai, S. (1978) Application of settling model to the vertical transport of soluble elements in the ocean. *Geochemical Journal*, **12**, 81-88.
- Tsunogai, S. and Minagawa, M. (1978) Settling model for the removal of insoluble chemical elements in seawater. *Geochemical Journal*, **12**, 47-56.
- Tsunogai, S. and Uematsu, M. (1978) Particulate manganese, iron and aluminum in coastal water, Funka Bay, Japan. *Geochemical Journal*, **12**, 39-46.
- 角皆静男・平山雅照・市川浩樹 (1978) 大気中および水中の二酸化イオウあるいは亜硫酸イオンの定量法. 北海道大学水産科学研究彙報, **29**, 182-187.
- Tsunogai, S. (1979a) Pb-210 and atmospheric residence times. *Preprints of Papers Presented at the 177th National Meeting, Honolulu, Apr. 1979, Div. Environ. Chem., Amer. Chem. Soc.*, **19**, No. 1, 389-392.
- 角皆静男 (1979b) 植物プランクトン組成を決定する第一因子としての溶存ケイ素. 北海道大学水産学部彙報, **30**, 314-322.
- Tsunogai, S. and Yamada, M. (1979) Ra-226 in Bering Sea sediment and its application as a geochronometer. *Geochemical Journal*, **13**, 231-238.
- Tsunogai, S., Kusakabe, M., Iizumi, H., Koike, I. and Hattori, A. (1979a) Hydrographic features of the deep water of the Bering Sea -'The Sea of Silica'. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, **26**, 641-659.
- Tsunogai, S., Yonemaru, I. and Kusakabe, M. (1979b) Post depositional migration of Cu, Zn, Ni, Co, Pb and Ba in deep sea sediments. *Geochemical Journal*, **13**, 239-252.
- 角皆静男 (1980) 深海底における生物活動の定量的解析. うみ (日仏海洋学会誌), **18**, 217-227.
- Tsunogai, S. and Harada, K. (1980) ²²⁶Ra and ²¹⁰Pb in the western North Pacific. In: *Isotope Marine Chemistry* (Miyake Volume) (eds. E. D. Goldberg, Y. Horibe and K. Saruhashi), Uchida Rokakuho, Tokyo, 165-191.
- Tsunogai, S. and Tanaka, N. (1980) Flux of oxygen across the air-sea interface as determined by the analysis of dissolved components in sea water. *Geochemical Journal*, **14**, 227-234.
- Tsunogai, S. and Yamada, M. (1980) A radiochemically studied sediment core from the Philippine Sea basin indicating no accumulation during the past few hundred thousand years. *Geochemical Journal*, **14**, 19-26.
- Tsunogai, S., Uematsu, M., Tanaka, N., Harada, K., Tanoue, E. and Handa, N. (1980) A sediment trap experiment in Funka Bay, Japan: "Upward flux" of particulate matter in seawater. *Marine Chemistry*, **9**, 321-334.
- 角皆静男 (1981) 太平洋および大西洋深層水の年齢決定法とその応用. 地球化学, **15**, 70-76.
- Tsunogai, S. and Watanabe, Y. (1981) Ca in the North Pacific water and the effect of organic matter on the Ca-alkalinity relation. *Geochemical Journal*, **15**, 95-107.
- Tsunogai, S. and Kondo, T. (1982) Sporadic transport and deposition of continental aerosols to the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, **87**, 8870-8874.
- Tsunogai, S. and Kusakabe, M. (1982) Migration of manganese in the deep sea sediment. In: *The Dynamic Environment of the Ocean Floor* (eds. K. A. Fanning and F. T. Manheim), D. C. Heath, Lexington, 257-273.

- Tsunogai, S., Nakanishi, K. and Yamada, M. (1982a) Effect of diagenetically remobilized metals on the regional difference in manganese nodules. *Geochemical Journal*, **16**, 199–212.
- Tsunogai, S., Uematsu, M., Noriki, S., Tanaka, N. and Yamada, M. (1982b) Sediment trap experiment in the northern North Pacific: Undulation of settling particles. *Geochemical Journal*, **16**, 129–147.
- 角皆静男・乗木新一郎 (1983) 海洋化学—化学で海を解く—。産業図書, pp. 286.
- Tsunogai, S. and Watanabe, Y. (1983) Role of dissolved silicate in the occurrence of phytoplankton bloom. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **39**, 231–239.
- Tsunogai, S., Shinagawa, T. and Kurata, T. (1985a) Deposition of anthropogenic sulfate and Pb-210 in the western North Pacific area. *Geochemical Journal*, **19**, 77–90.
- Tsunogai, S., Suzuki, T., Kurata, T. and Uematsu, M. (1985b) Seasonal and areal variation of continental aerosol in the surface air over the western North Pacific region. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **41**, 427–434.
- Tsunogai, S., Noriki, S., Harada, K., Kurosaki, T., Watanabe, Y. and Maeda, M. (1986a) Large but variable particulate flux in the Antarctic Ocean and its significance on the chemistry of the Antarctic water. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **42**, 83–90.
- Tsunogai, S., Taguchi, K. and Harada, K. (1986b) Seasonal variation in the difference between observed and calculated particulate fluxes of Th-234 in Funka Bay, Japan. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **42**, 91–98.
- Tsunogai, S. (1987a) Deep water circulation in the North Pacific deduced from Si-O diagrams. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **43**, 77–87.
- 角皆静男 (1987b) 海水中の化学成分の沈降除去に関する“列車と乗客モデル”。地球化学, **21**, 75–82.
- Tsunogai, S. and Noriki, S. (1987) Organic matter fluxes and the sites of oxygen consumption in deep water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, **34**, 755–767.
- Tsunogai, S., Kurata, T., Suzuki, T. and Yokota, K. (1988) Seasonal variation of atmospheric ²¹⁰Pb and Al in the western North Pacific region. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **7**, 389–407.
- Tsunogai, S., Nagao, S., Watanabe, S., Takahashi, Y., Suzuki, K., Yamada, M. and Harada, K. (1990a) Uranium in coastal sediments of Tokyo Bay and Funka Bay. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **46**, 211–218.
- Tsunogai, S., Noriki, S., Harada, K. and Tate, K. (1990b) Vertical change index for the particulate transport of chemical and isotopic components in the ocean. *Geochemical Journal*, **24**, 229–243.
- Tsunogai, S. and Noriki, S. (1991) Particulate fluxes of carbonate and organic carbon in the ocean: Is the marine biological activity working as a sink of the atmospheric carbon? *Tellus*, **43B**, 256–266.
- Tsunogai, S., Kawabata, H. and Watanabe, S. (1992) Intermediate waters in the North Pacific and the Southern Ocean as a sink of missing carbon. In: *Proceedings, International Symposium on Global Change (IGBP)* (ed. Y. Ohshima), Japan National Committee for the IGBP, Scientific Committee for the IGBP & Waseda University, Tokyo, 383–389.
- Tsunogai, S., Ono, T. and Watanabe, S. (1993a) Increase in the total carbonate in the western North Pacific water and a hypothesis on the missing sink of anthropogenic carbon. *Journal of Oceanography*, **49**, 305–315.
- Tsunogai, S., Tsuzuki, M., Watanabe, S. and Yoshida, N. (1993b) Radiocarbon anomaly in aquicultural scallops suspended in coastal sea. *Journal of Oceanography*, **49**, 31–37.
- Tsunogai, S., Watanabe, Y. W., Harada, K., Watanabe, S., Saito, S. and Nakajima, M. (1993c) Dynamics of the Japan Sea deep water studied with chemical and radiochemical tracers. In: *Deep Ocean Circulation, Physics and Chemical Aspects* (Elsevier Oceanogr. Ser.) (ed. T. Teramoto), Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 105–119.
- Tsunogai, S., Kawasaki, M. and Harada, K. (1994) Different partitioning among thorium isotopes in seawater of the western North Pacific. *Journal of Oceanography*, **50**, 197–207.
- Tsunogai, S. (1995) North Pacific and Antarctic intermediate water as a sink of the anthropogenic carbon dioxide. In: *Global Fluxes of Carbon and Its Related Substances in the Coastal Sea-Ocean-Atmosphere System* (eds. S. Tsunogai et al.), M & J International, Yokohama, 412–417.
- Tsunogai, S., Watanabe, S., Honda, M. and Aramaki, T. (1995) North Pacific Intermediate Water studied chiefly with radiocarbon. *Journal of Oceanography*, **51**, 519–536.
- Tsunogai, S. (1997) Why is the North Pacific absorbing much anthropogenic CO₂? *Biogeochemical Processes in the North Pacific*, ed. by S. Tsunogai, Japan Marine Science Foundation, Tokyo, 1–11.
- Tsunogai, S., Uzuka, N., Murata, S. and Watanabe, S. (1997a) Seasonal variation and an episodic high concentration of DMS in Hakodate Bay. In: *Biogeochemical Processes in the North Pacific* (ed. S. Tsunogai), Japan Marine Science Foundation, Tokyo, 136–142.
- Tsunogai, S., Watanabe, S., Nakamura, J., Ono, T. and Sato, T. (1997b) A preliminary study of carbon system in the East China Sea. *Journal of Oceanography*, **53**, 9–17.
- Tsunogai, S. and Watanabe, S. (1998) Marine carbonate system observed in the western North Pacific and its adjacent marginal seas. *Proceedings of the Fourth International Scientific Symposium “Role of Ocean Sciences for Sustainable Development”, UNESCO/IOC/WESTPAC, Okinawa, 2-7 Feb. 1998*, 61–70.
- Tsunogai, S. and Watanabe, S. (1999) Role of the continental margins in the absorption of atmospheric CO₂: Continental shelf pump. In: *Proceedings of the Second Interna-*

- tional symposium on CO₂ in the Oceans* (eds. Y. Nojiri), National Institute of Environmental Studies, Tsukuba, Japan, 299–308.
- Tsunogai, S., Watanabe, S. and Sato, T. (1999) Is there a continental shelf pump for the absorption of atmospheric CO₂? *Tellus*, **51B**, 701–712.
- Tsunogai, S. (2000a) The North Pacific water's larger potential sink capacity for anthropogenic CO₂ and the processes recovering it. In: *Dynamics and Characterization of Marine Organic Matter* (eds. N. Handa, E. Tanoue and T. Hama), Terra Scientific Publ. Co., Tokyo, 533–560.
- 角皆静男 (2000b) 21世紀における地球科学としての海洋化学の展望—日本における20世紀の気水圏地球化学を省みて—。地球化学, **34**, 125–134.
- Tsunogai, S. (2002a) The western North Pacific playing a key role in the biogeochemical fluxes. *Journal of Oceanography*, **58**, 245–257.
- Tsunogai, S. (2002b) The North Pacific Ocean having a key role in the net absorption of atmospheric carbon dioxide. In: *Marine Environment: The Past, Present and Future* (ed. C. -T. A. Chen), The Fuwen Press, Kaohsiung, Taiwan, 164–178.
- Tsunogai, S. (2003a) Introduction: Geochemical Cycles and Global Changes. *Journal of Oceanography*, **59**, 647–650.
- 角皆静男 (2003b) 天然放射性核種による海洋における生物活動の評価法について。地球化学, **37**, 157–164.
- Tsunogai, S., Iseki, K., Kusakabe, M. and Saito, Y. (2003a) Biogeochemical cycles in the East China Sea: MASFLEX program. *Deep-Sea Research, II*, **50**, 321–326.
- Tsunogai, S., Kawada, K., Watanabe, S. and Aramaki, T. (2003b) CFC indicating renewal of the Japan Sea deep water in winter 2000–2001. *Journal of Oceanography*, **59**, 685–693.
- Tsunogai, S. (2005) The western North Pacific playing a key role in global biogeochemical fluxes and global change. In: *Biogeochemical Cycling and Its impact on Global Change*, The 6th IOC/WESTPAC International Scientific Symposium (19–23 Apr. 2004), Hokkaido Univ., 34–41.
- Tsurushima, N., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1996) Methane in the East China Sea water. *Journal of Oceanography*, **52**, 221–233.
- Tsurushima, N., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1997) Methane in the western North Pacific and its adjacent seas. In: *Biogeochemical Processes in the North Pacific* (ed. S. Tsunogai), Japan Marine Science Foundation, Tokyo, 105–114.
- Tsurushima, N., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1999a) Methane in the East China Sea water. In: *Margin flux in the East China Sea* (eds. D. Hu and S. Tsunogai), China Ocean Press, Beijing, 141–146.
- Tsurushima, N., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1999b) Determination of light hydrocarbons dissolved in seawater. *Talanta*, **50**, 577–583.
- 植松光夫・南川雅男・有田英之・角皆静男 (1978) 海水中の懸濁粒子量の測定法。北海道大学水産科学研究彙報, **29**, 164–172.
- Uematsu, M. and Tsunogai, S. (1983) Recycling of manganese in the coastal sea, Funka Bay Japan. *Marine Chemistry*, **13**, 1–14.
- Uematsu, M., Duce, R. A., Nakaya, S. and Tsunogai, S. (1985) Short-term temporal variability of eolian particles in surface waters of the northern North Pacific. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 1167–1172.
- Uzuka, N., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1995) Dimethylsulfide in coastal zone of the East China Sea. In: *Global Fluxes of Carbon and Its Related Substances in the Coastal Sea-Ocean-Atmosphere System* (eds. S. Tsunogai et al.), M & J International, Yokohama, 280–284.
- Uzuka, N., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1996) Dimethylsulfide in coastal zone of the East China Sea. *Journal of Oceanography*, **52**, 313–321.
- Uzuka, N., Watanabe, S., Murata, S., Sugiyama, I., Yamamoto, H., Demura, K. and Tsunogai, S. (1997) DMS in the North Pacific and its adjacent coastal seas. In: *Biogeochemical Processes in the North Pacific* (ed. S. Tsunogai), Japan Marine Science Foundation, Tokyo, 127–135.
- Wakita, M., Watanabe, S., Watanabe, Y. W., Ono, T., Tsurushima, N. and Tsunogai, S. (2005) Temporal change of dissolved inorganic carbon in the subsurface water at Station KNOT (44°N, 155°E) in the western North Pacific subpolar region. *Journal of Oceanography*, **61**, 129–139.
- 渡辺修一・出村光司・角皆静男 (1987) 海水中の揮発性有機イオウ化合物の測定。北海道大学水産科学研究彙報, **38**, 286–292.
- Watanabe, S., Murata, S., Yamamoto, H. and Tsunogai, S. (1992) Dimethyl sulfide in the Pacific Region. In: *Proceedings, International Symposium on Global Change (IGBP)* (ed. Y. Ohshima), Japan National Committee for the IGBP, Scientific Committee for the IGBP & Waseda University, Tokyo, 327–334.
- Watanabe, S., Higashitani, N., Tsurushima, N. and Tsunogai, S. (1994) Annual variation of methane in seawater in Funka Bay, Japan. *Journal of Oceanography*, **50**, 415–421.
- Watanabe, S., Higashitani, N., Tsurushima, N. and Tsunogai, S. (1995a) Methane in the western North Pacific. *Journal of Oceanography*, **51**, 39–60.
- Watanabe, S., Tsurushima, N., Kusakabe, M. and Tsunogai, S. (1995b) Methane in Izena Cauldron, Okinawa Trough. *Journal of Oceanography*, **51**, 239–255.
- Watanabe, S., Yamamoto, H. and Tsunogai, S. (1995c) Relation between the concentration of DMS in surface seawater and air in the temperate North Pacific region. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **22**, 271–283.
- Watanabe, S., Yamamoto, H. and Tsunogai, S. (1995d) Dimethyl sulfide widely varying in surface water of the

- eastern North Pacific. *Marine Chemistry*, **51**, 253–259.
- Watanabe, S., Takei, N. and Tsunogai, S. (1997) Nitrous oxide in the coastal seas. In: *Biogeochemical Processes in the North Pacific* (ed. S. Tsunogai), Japan Marine Science Foundation, Tokyo, 119–126.
- Watanabe, S., Tanaka, T., Okuda, K., Ono, T., Tsurushima, N., Wakita, M. and Tsunogai, S. (1999) Carbonate system of the western North Pacific. In: *Proceedings of the Second International symposium on CO₂ in the Oceans* (ed. Y. Nojiri), National Institute of Environmental Studies, Tsukuba, Japan, 207–211.
- Watanabe, Y. and Tsunogai, S. (1984) Adsorption-desorption control of phosphate in anoxic sediment of coastal sea, Funka Bay, Japan. *Marine Chemistry*, **15**, 71–83.
- Watanabe, Y. W., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1991a) Tritium in the northwestern North Pacific. *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **47**, 80–93.
- Watanabe, Y. W., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1991b) Tritium in the Japan Sea and the renewal time of the Japan Sea deep water. *Marine Chemistry*, **34**, 97–108.
- 山田正俊・角皆静男 (1981) 深海堆積物中のラジウムの挙動. 地球化学, **15**, 53–59.
- Yamada, M., Kitaoka, H. and Tsunogai, S. (1983) Radiochemical study of sedimentation onto the Japan Trench floor. *Deep-Sea Research*, **30**, 1147–1156.
- Yamada, M. and Tsunogai, S. (1984) Post depositional enrichment of uranium in sediment from the Bering Sea. *Marine Geology*, **54**, 263–276.
- Yamamoto, M., Tanaka, N. and Tsunogai, S. (2001) The Okhotsk Sea intermediate water formation deduced from oxygen isotope systematics. *Journal of Geophysical Research*, **106**, 31,075–31,084.
- Yamamoto, M., Watanabe, S., Tsunogai, S. and Wakatsuchi, M. (2002) Effects of sea ice formation and diapycnal mixing on the Okhotsk Sea intermediate water clarified with oxygen isotopes. *Deep-Sea Research I*, **49**, 1165–1175.
- Yamamoto-Kawai, M., Watanabe, S., Tsunogai, S. and Wakatsuchi, M. (2004) Chlorofluorocarbons in the Sea of Okhotsk: ventilation of intermediate water. *Journal of Geophysical Research*, **109**, C09 S11, 9 pp.
- Yang, G. -P., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (2001) Distribution and cycling of dimethylsulfide in surface microlayer and subsurface seawater. *Marine Chemistry*, **76**, 137–153.
- Yang, G. -P. and Tsunogai, S. (2005) Biogeochemistry of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfonio propionate (DMSP) in the surface microlayer of the western North Pacific. *Deep-Sea Research I*, **52**, 553–567.
- Yang, G. -P., Tsunogai, S. and Watanabe, S. (2005a) Biogeochemistry of dimethyl sulfoniopropionate (DMSP) in the surface microlayer and subsurface seawater of Funka Bay, Japan. *Journal of Oceanography*, **61**, 69–78.
- Yang, G. -P., Tsunogai, S. and Watanabe, S. (2005b) Biogenic sulfur distribution and cycling in the surface microlayer and subsurface water of Funka Bay and its adjacent area. *Continental Shelf Research*, **25**, 557–570.
- Yang, G. -P., Tsunogai, S. and Watanabe, S. (2006) Complexation of dimethylsulfide with mercuric ion in aqueous solutions. *Journal of Oceanography*, **62**, 473–480.
- 横田喜一郎・角皆静男 (1991) 北太平洋上エアロゾル中の²¹⁰Pb, ²¹⁰Bi, ²¹⁰Po. 地球化学, **25**, 59–68.
- Yoshihara, S., Watanabe, S. and Tsunogai, S. (1997) Air-sea gas exchange process studied with $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved oxygen. *Biogeochemical Processes in the North Pacific*, ed. by S. Tsunogai, Japan Marine Science Foundation, Tokyo, 99–104.
- Yunus, K. B. and Tsunogai, S. (1998) Sedimentary record of paleoproductivity in the Bering Sea. *Proceedings of the Fourth International Scientific Symposium "Role of Ocean Sciences for Sustainable Development"*, UNESCO/IOC/WESTPAC, Okinawa, 2-7 Feb. 1998, 262–271.