

# 生物ポンプにともなう無機元素の挙動 —特にバリウムとゲルマニウムについて—

前田玲奈<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

地球の表層環境の物質循環における海洋のリザーバーとしての役割は大きい。その理由として、海洋が地球表面の7割の面積を占めているということと、海水の鉛直構造があげられる。海洋は極地域を除くと表層と深層の間の密度勾配が大きいので、表層水と深層水は混合しにくい。そのため、溶存物質はいったん深層へ運ばれると大気などから長期間隔離される。海洋表層では光合成によって粒子状有機物が形成され、それが深層へ沈降している。このような物質の流れは生物ポンプと呼ばれており、鉛直方向に物質を輸送する働きをしている。近年では、大気中の二酸化炭素濃度の増加に伴う地球の温暖化現象が問題となっている。そのため、生物ポンプによって大気中から二酸化炭素はどのくらい吸収され、貯蔵されているのかを評価するための研究が盛んに行われている。したがって、こうした生物ポンプの研究は、炭素循環の研究のなかでも重要であると考えられている。一方、生物活動によって形成された粒子状物質には、有機物以外に主なものとして、炭酸カルシウムやオパール質ケイ酸塩の殻がある。これらの粒子状物質の沈降・堆積過程は、さまざまな溶存無機元素を吸着したり溶解することによって、炭素以外の物質循環に対しても大きな役割をはたしていると考えられる。

この20年間に海水中の微量元素の測定精度が向上し、各海盆での微量元素の鉛直分布が報告されている。この中には、栄養塩型の鉛直分布を取る元素が多数存在するので、生物ポンプによる元素の鉛直輸送への影響が予想される。ここでは、栄養塩に類似した鉛直分布を取る元素の中からバリウムとゲルマニウムを選び、その海水中的の挙動と堆積物記録への応用を紹介する。

## 2. 生物起源物質

### 2-a. 有機物

海洋表層では生物の光合成の働きによって二酸化炭素と栄養塩から有機物が形成されている。生産された有機物のほとんどは、呼吸や食物連鎖の過程で酸化分解され二酸化炭素に戻るが、一部の粒子状有機物は深層に沈降している。沈降粒子となって深層へ移動した粒子状有機物も、そのほとんどが絶えず溶解したり酸化分解されたりして二酸化炭素に戻り、ほんの一部が堆積物中に埋没する。深層で再生した二酸化炭素は海洋の深層循環などによりゆっくりと表層に戻る。

溶存二酸化炭素は海洋表層に豊富に存在しているので、生物生産を規制しているのは一般に栄養塩である。したがって、生物生産がさかんな海域は、栄養塩が豊富に供給される場所に限られる。外洋においてこのような条件を満たす海域は大きく分けて2種類ある。1つは、赤道湧昇帯に代表される、貿易風やモンスーンなど一定方向に吹く風によって表層水が押し流され、それを補って深層水が上がって来る湧昇域である。もう一つは、南極海やベーリング海に代表される高緯度海域で、冬期に強風と激しい冷却によって混合層の深度が増し、下層にあった栄養塩が表層に取り込まれている。亜熱帯海域では、温度躍層が発達しているため、表層と深層の混合が起こりにくく、深層からの栄養塩の供給は弱い拡散作用によってしか行われず、生物生産は低くなっている。

### 2-b. 炭酸カルシウム殻

炭酸カルシウムを形成するプランクトンは、外洋域においては主に円石藻、有孔虫、翼足類である。炭酸カルシウムには2種類の結晶系があり、生

キーワード: 生物ポンプ, 無機元素, 溶存濃度の鉛直分布

1) 東北大学大学院理学研究科(連携講座):  
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

第1表 炭酸カルシウム束に占める生物種の割合.

	炭酸カルシウム粒子束に占める割合 (%)		
	Honjo (1978)	Deuser and Ross (1989)	Fabry (1989)
ココリス	59	62	59-77
浮遊性有孔虫	29	22	18-30
翼足類	7	16	4-13

物の種類によって、カルサイト (calcite: 方解石) とアラゴナイト (aragonite: アラレ石) の殻を持つものにわかれる。炭酸カルシウム粒子束に占める生物の種類の割合をみると、カルサイト殻をもつ円石藻がほぼ半分以上を占め、アラゴナイト殻の翼足類は1割程度である (第1表)。また、海洋においてアラゴナイトはカルサイトよりも溶けやすいため、古海洋の研究では、深海堆積物に残りやすいカルサイト殻を持つ有孔虫と円石藻が主に使われている。水深3,000m程のところに、リソクラインと呼ばれる急速に溶解が進み始める深度があり、この深度以深では炭酸カルシウムは溶解の影響下にある。したがって、堆積物中に残る炭酸カルシウムの量は、炭酸カルシウムの溶解量と生産量に支配されている。セジメントトラップ観測によると、全粒子束に対する炭酸カルシウムの割合は、低緯度海域で高く高緯度海域で低い傾向をもつが、絶対量は経度方向にはあまり変化していない。

炭酸カルシウム結晶中のカルシウムのサイトをSr (ストロンチウム), Mg (マグネシウム), Ba (バリウム) が置換することがあり、この置換の割合から過去の海水組成や水温などを推定することができる。また、炭酸カルシウムの沈降粒子は溶存アルミニウムを吸着し、深層へ輸送する働きがあると考えられている (Murray *et al.*, 1993)。

### 2-c. オパール質ケイ酸殻

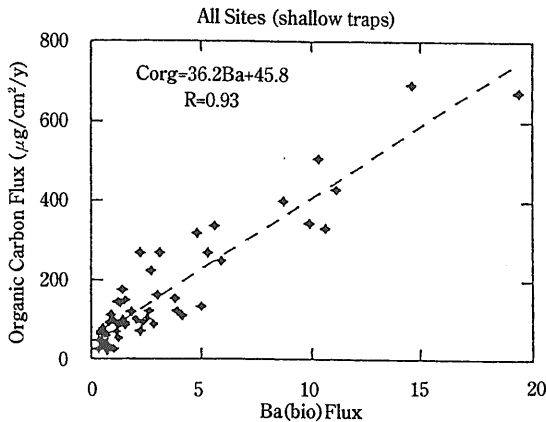
オパール質ケイ酸殻を形成する生物は、放散虫、珪藻、珪質鞭毛藻である。海底堆積物中での生物起源オパール含有量の水平分布をみると、含有量は南極海で最も高く、次いで赤道湧昇海域、北西太平洋の順である (Broecker and Peng, 1982)。このオパール含有量の高い海域は基礎生産量の高い海域と一致しており (Lisitsyn, 1967)、ケイ酸塩殻生物が一次生産者として重要であることを示している。生物の種類について比較すると赤道域では放散虫が多く、南極海、北西太平洋といった高緯度

域では珪藻が多い。海洋では全深度でオパールに関して不飽和なので、オパールの堆積物中の保存量を定める因子は、水深、表層の温度、ケイ酸塩生成生物の殻の構造や群集組成と沈降形態などであるが、まだ定量的に扱える段階には達していない。

### 3. 無機元素の挙動

海洋の微量元素の信頼される鉛直分布は、ほぼ GEOSECS 計画からはじまり、現在もデータが蓄積されつつある。栄養塩は表層で低く深層で高い分布を示しているが、Be (ベリリウム), Fe (鉄), Ni (ニッケル), Cu (銅), Zn (亜鉛), Ge (ゲルマニウム), Ag (銀), Cd (カドミウム), Ba, Ra (ラジウム) などの多くの元素の濃度も、栄養塩に類似した鉛直分布を示している (野崎, 1995)。各栄養塩に対する相関をみると、N (窒素) と良い相関を持つものは Fe, P (リン) に対しては Cd, Si (ケイ素) では Ge, Ag, Zn, と分けられる。一方、Be, Ba, Se (セレン), Ni は栄養塩と似た分布をしているが、単純に N, P, Si とは相関しない。また、Cu は、栄養塩に類似した鉛直分布を持つほかの元素と異なり深度にともなってほぼ単調に増加している。

Brunland (1983) はこれらの栄養塩型の鉛直分布を持つ元素を次の3つに分類した。(1) 浅いところで再生し中層で濃度が最大値をとる元素群。(2) 比較的深いところで再生し深層で濃度が最大値をとる元素群。(3) 再生が比較的浅いところでも深層でも起こっている元素群。(1) の鉛直分布は、P や N のような生体の柔組織を形成する栄養塩の鉛直分布に類似している。柔組織は分解されやすいので、比較的浅い深度で再生する。生物が積極的に摂取している代表的な元素として Fe があげられ、これは酵素系に必要とされる元素である (Martin *et al.*, 1988)。しかし、酵素系で使われていないと考えられる Cd が、P と強い正の相関を取ることが知られている (Boyle *et al.*, 1976; Brunland 1980)。(2) の鉛直分布は Si の鉛直分布に類似している。これらの元素は、炭酸カルシウムやオパールの殻を形成する生物の結晶格子中に取り込まれると考えられる。骨格や殻は柔組織より分解されにくいので、これらの元素は P や N よりも再生する深度が深くなっ



第1図 有機炭素量とバリウム濃度の散布図。北西大西洋、赤道太平洋、北東太平洋の浅部のセジメントトラップ観測から得られたものを示した(Dymond et al., 1992)。

ている。(3)の元素の輸送機構としては、沈降粒子表面の微細環境下で無機的な沈殿によって深層に運搬されたり、海底での溶解・再生による循環などが考えられている。

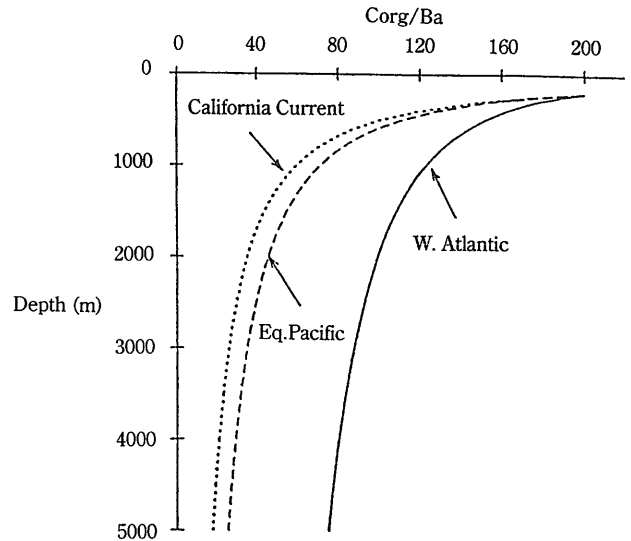
(1)や(2)の鉛直分布を取る元素は、それぞれの栄養塩の挙動についての間接指標(proxy)となることが期待され研究が進みつつある。特にCdについては、海水中の濃度が有孔虫殻中に記録されることから、栄養塩のPの間接指標として研究が最も進んでおり、その総説も多い(たとえばDe Baar et al., 1994)。そこで、ここではCd以外の元素で研究の進んでいるBaとGeについてとりあげてまとめる。

### 3-a. バリウム

#### 3-a-1. 海水中のバリウムの挙動

溶存バリウム濃度の鉛直分布は、表層水中で非常に低く深層水中に高くなるという硝酸塩やリン酸塩などの栄養塩の鉛直分布と類似しており、これは表層での生物による摂取と深海での沈降粒子の溶解による供給を示唆している(Chan et al., 1976, 1977; Jeandel et al., 1996)。これまで、海洋循環のトレーサーであるラジウム-226の代用になると考えられて、海水中のバリウム濃度のマッピングが全海洋で行われてきた。

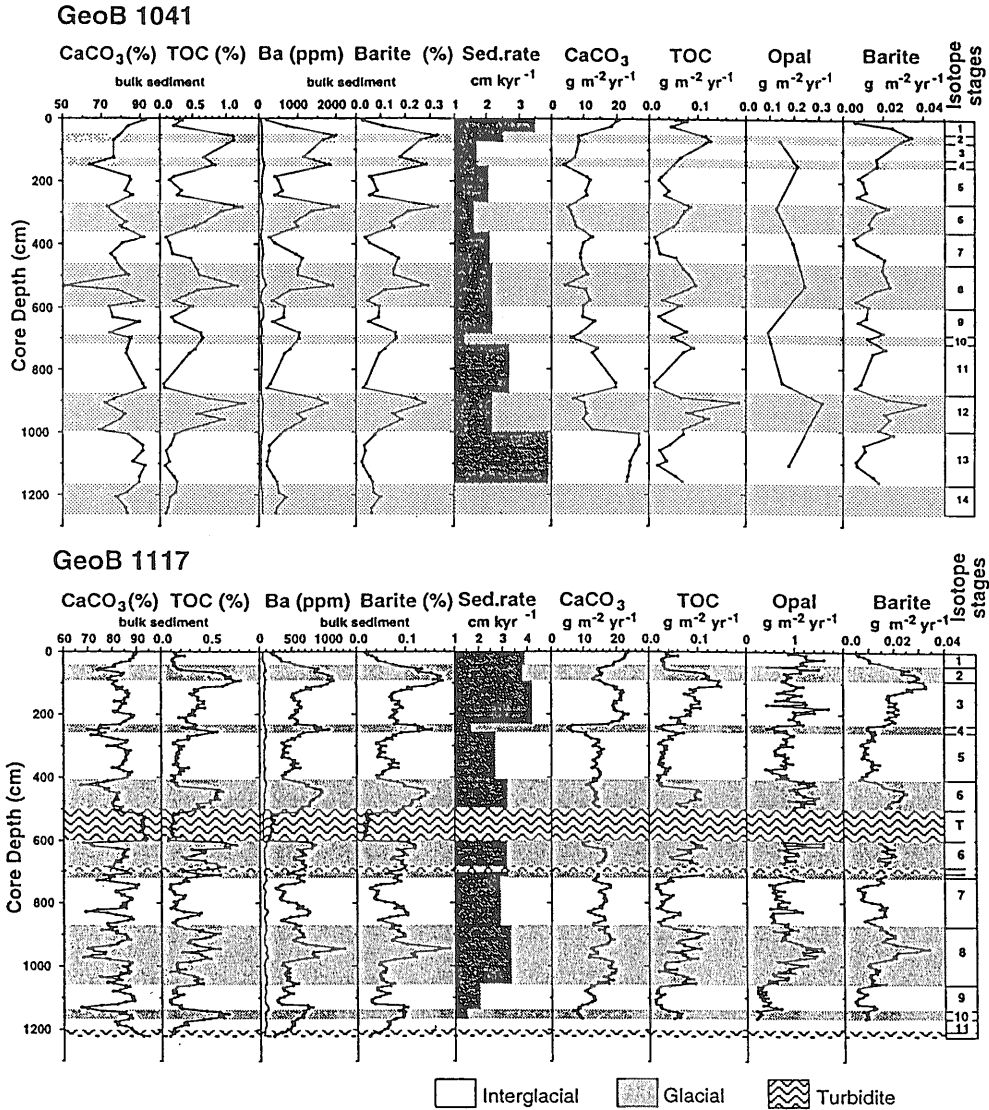
第1図に示すように、海水中の粒子状バリウムの量は、粒子状有機炭素とよい正の相関を持っている。Dymond et al. (1992)は、セジメントトラップ観



第2図 深度に対する有機炭素/バリウム比の変化セジメントトラップ観測サンプルから得られた有機炭素量とバリウム量の比をプロットしたものの回帰曲線を示した(Dymond et al., 1992)。

測によって、粒子状の生物起源バリウムと有機炭素の深度分布を測定した。その結果、生物起源バリウム粒子束は深度が増すにつれて増加するが、有機炭素粒子束は分解を受けて減少することがわかった。そのため、有機炭素粒子束の生物起源バリウム粒子束に対する比(Corg/bio-Ba)は、深度が増すにつれて減少していた。また、その減少率は海域によって異なり、大西洋で小さく太平洋では大きくなっていった(第2図)。

Bishop (1988)は海洋上層の懸濁粒子中に含まれるバリウム濃度を1-53μmの小さい粒子と53μmより大きい粒子に分けて測定した。その結果、懸濁粒子中のバリウム濃度は、表層水中では大きい粒子で高く、有光層の下層の酸素極小層では小さい粒子で高くなることが示された。小さい粒子中のバリウム濃度は酸素極小層で最大値を取って、それより深くなるにつれてわずかに減少していた。また、懸濁粒子の分析(Dehairs et al., 1980; Bishop, 1988)によって、粒子状のバリウムはほとんどがバライト(BaSO<sub>4</sub>)の結晶中に含まれ、それが表層から深層への主な経路となっていることが明らかになった。バライト粒子は海洋では一般的な懸濁物質で、表層の基礎生産の多いところでバライト粒子も多くなっている。海水はバライトに関して不飽



第3図 南大西洋アフリカ沖の堆積物コアの記録。GeoB 1041は03. 28.2°S, 07. 35.8°W 水深4,034m, GeoB 1117は03. 48.5°S, 14. 43.2°W 水深3,984mから得られた。GeoB 1041がより大陸側に位置している(Gingele and Dahmke, 1994)。

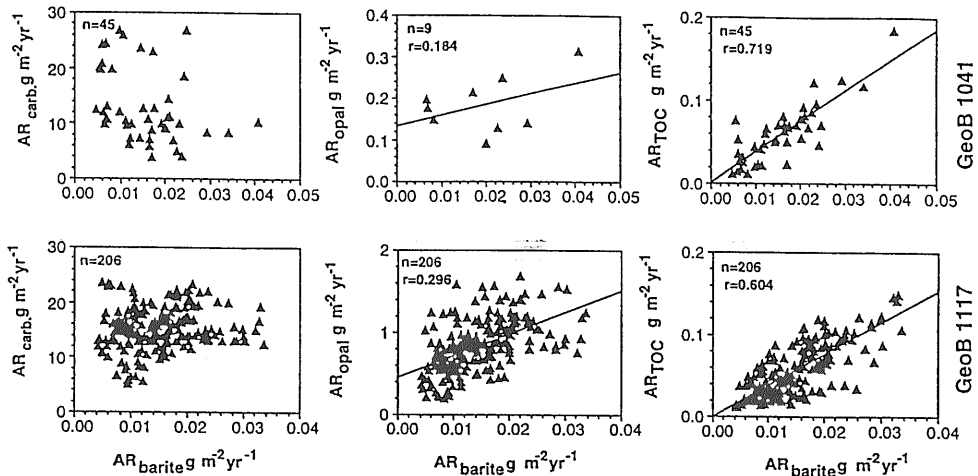
和である。

しかし、今のところバライト形成のはっきりとしたメカニズムはわかっていない。バライトの形成過程にはいくつかあるらしく、プランクトンや底生生物によって形成されるバライトや(Dehairs *et al.*, 1987)、中央海嶺周辺での熱水活動による供給(Arrhenius and Bonatti, 1965; Dymond, 1981)などが提案されている。しかし、バライト粒子濃度の深度分布やCorg/bio-Baプロファイルから、ほとんどのバライトは有機物の懸濁粒子表面の微細な環境にお

いて、還元的で硫酸塩に富む状態になると、無機的に沈殿すると考えられている。

### 3-a-2. 堆積物中のバリウム

堆積物中のバリウムは、バライト以外にも炭酸カルシウム、オパール、有機物、陸源物質のアルミノケイ酸塩に微量元素として含まれている。堆積物中のバライト含有量を求めるには、X線回折法を用いてバライト結晶のピークの高さからバライト含有量を求める方法と、バリウムの化学分析値を補正計算して含有量を求める方法がある。Gingele and



第4図 堆積物サンプル中のバライトとほかの生物起源物質との散布図 (Gingele and Dahmke, 1994)。

Dahmke (1994) は、南大西洋の5つコアサンプルでバライト含有量をその2種類の方法で求めた。補正計算では、バライト以外のバリウム含有量 ( $Ba_{bg}$ ) を炭酸カルシウムで30ppm、オパールで120ppm、有機炭素で60ppm、アルミノケイ酸塩で400ppmと仮定し、以下の関係式を用いた。

$$Ba_{bg} = (30ppm * CaCO_3/100) + (120ppm * Opal/100) + (60ppm * TOC/100) + (400ppm * Al-Silic)$$

$$Ba_{net} = Ba_{tot} - Ba_{bg}$$

$$Barite = Ba_{net} * 1.7$$

ここで、 $CaCO_3$ は炭酸カルシウム含有量(%)、Opalはオパール含有量(%)、TOCは有機炭素含有量(%)、Al-Silicはアルミノケイ酸塩含有量(%)、 $Ba_{net}$ はバライト中のバリウム量、 $Ba_{tot}$ は堆積物中の全バリウム含有量とした。

このようにして求めた化学分析値とX線回折法によるバライト含有量の値は正の良好な相関を示し、相関係数は0.8 ( $n=320$ )であった。これらの方法で求められた南大西洋、アフリカ沖の赤道発散帯に位置する2本コア(GeoB 1041, GeoB 1117)のバライト含有量のダウンコアでの変動は、氷期に高く間氷期に低い周期的な変動を示している(第3図)。これは有機炭素含有量の変動と、正の良好な相関を示している。第4図に示すように、沈積流量で両者を比較すると、GeoB 1041の相関係数が0.72 ( $n=45$ )、GeoB 1117の相関係数が0.60 ( $n=206$ )である。次にGeoB 1117のオパールと炭酸カルシウム

の沈積流量の変動についてみる。オパールは酸素同位体ステージ6と8で相対的に高く、ステージ5, 7, 9で低い値を取り、バライトの変動に類似しているように見えるが、相関係数は低い。炭酸カルシウムではバライトの変動との類似性もみられない。

このように、バライトの沈積流量は有機炭素沈積流量ともっともよい相関をもつことが示された。

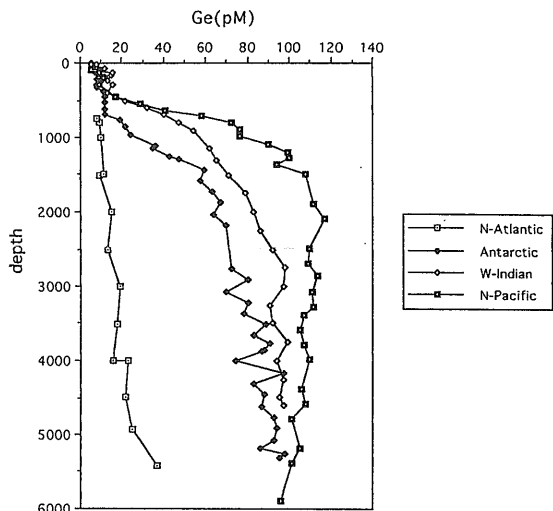
### 3-b.ゲルマニウム

#### 3-b-1.海水中における無機ゲルマニウムの挙動

ゲルマニウムは地殻中では微量元素であるため海水中の濃度も非常に低い。海洋中でのゲルマニウムは、主に無機ゲルマニウム [ $Ge(OH)_4$ ] として存在するほか、メチルゲルマニウムやジエチルゲルマニウムの形もとるらしいが、ここではこの中から無機ゲルマニウムの挙動についてまとめる。

ゲルマニウムは、化学的性質や原子の大きさがケイ素と似ているため、鉱物中では結晶格子中のケイ素に置換してわずかに存在する。海水中の溶存無機ゲルマニウムの供給源は2種類あり、岩石の風化したものが河川などを通じて海洋に運搬されるものと、中央海嶺での熱水活動によるものがある。ゲルマニウムに対するケイ素の比 ( $Ge/Si$ ) は供給源で異なる。 $Ge/Si$ 比の平均値は、河川の場合  $0.58 * 10^{-6}$  (Mortlock and Froelich, 1987)、熱水孔の場合  $8-14 * 10^{-6}$  (Mortlock et al., 1993) となっている。

第5図に各海盆の無機ゲルマニウム濃度の鉛直



第5図 溶存ゲルマニウムの鉛直分布 (Froelich and Andrea, 1981).

分布を示す (Froelich and Andrea, 1981; Froelich et al., 1985, 1989). 無機ゲルマニウム濃度は、表層で低く深層で高いという栄養塩に類似した鉛直分布を示している。無機ゲルマニウムは、溶存シリカと比較すると良い正の相関を示すが、リン酸や硝酸に対しての相関は良くない (Froelich and Andrea, 1981). このことから無機ゲルマニウムは生物の硬組織に摂取され、有機炭素や窒素、リン酸よりも深い深度で溶解すると考えられる。また、無機ゲルマニウム値が特に低い北大西洋を除くと、Ge/Si比の値は大洋間でほとんど違いがない。

第6図に全海洋の無機ゲルマニウムとシリカの散布図を示す。その回帰式は次のようになる (Froelich et al., 1989).

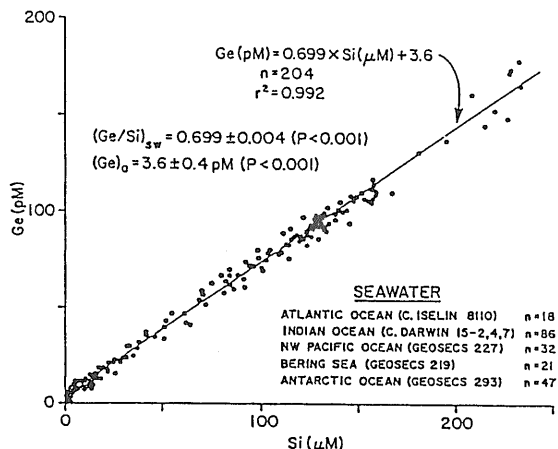
$$\text{Ge (pM)} = (0.699 \pm 0.004 * 10^{-6}) * \text{Si } (\mu\text{M}) + (3.6 \pm 0.4)$$

$$r^2 = 0.992$$

このように、無機ゲルマニウムはシリカに対して、高い相関係数を伴いながら変動している。また、回帰式の無機ゲルマニウム軸の切片は、正の値をとっている。

### 3-b-2. オパール質ケイ酸塩殻 Ge/Si 比

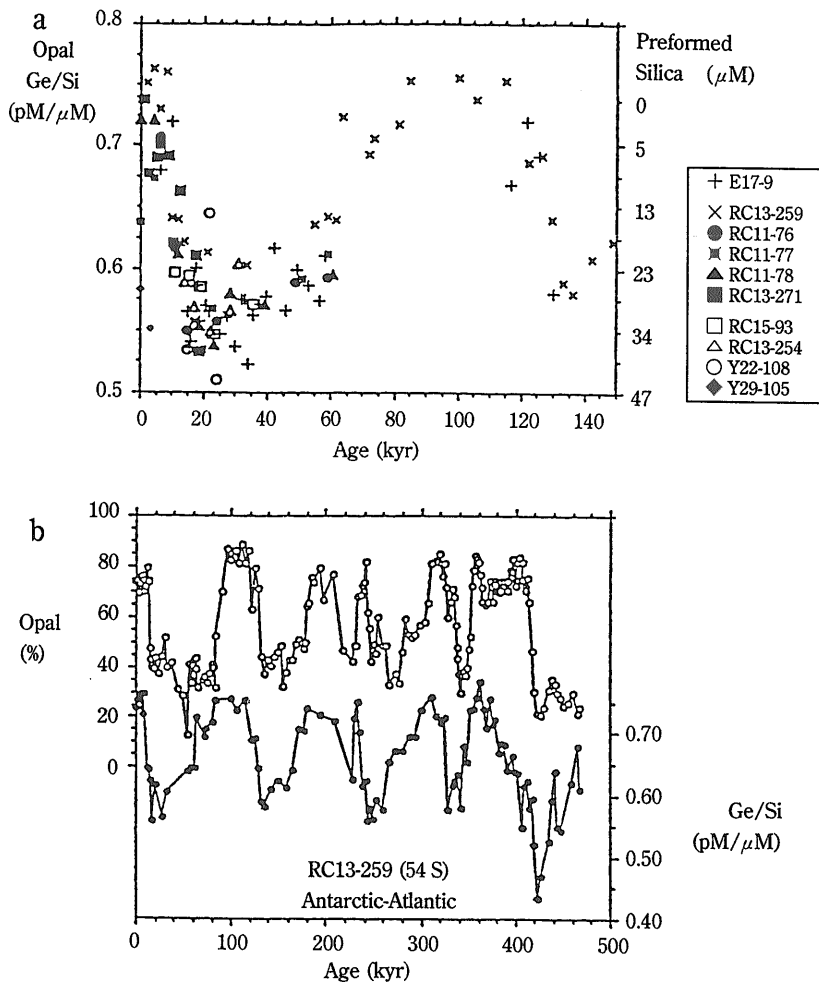
オパール質ケイ酸塩殻を持つプランクトンには、珪藻と放散虫がある。Murnane and Stallard (1988) は、海水の Ge/Si 比を最も良く反映しているオパール質ケイ酸塩殻中の Ge/Si [(Ge/Si)<sub>opal</sub>] をもつ生物として、32 μm 以下の珪藻を提案してい



第6図 大西洋、インド洋、北西太平洋、ベーリング海、南極海の溶存ゲルマニウムと溶存シリカの散布図 (Froelich et al., 1989).

る。その理由は、64 μm 以上の放散虫や大きな珪藻では、(Ge/Si)<sub>opal</sub> がより低い値を取ってばらつきも多いためである。

ところで、海水中の溶存ゲルマニウムとケイ素の回帰直線は、ゲルマニウム軸に対して正の切片をとっている。これを説明するために、Murnane and Stallard (1988) は、珪藻がオパール質ケイ酸塩殻を形成するとき、ゲルマニウムをケイ素の重い同位体として取り込んでいて、分別作用が働いたためであると考えた。これに対し Froelich et al. (1992) は 2 種類の代表的な海洋種の珪藻、*Thalassiosira oceanica* と *Thalassiosira antarctica* のケイ素とゲルマニウムをオパール質ケイ酸塩殻中に取り込む割合を求めるため、培養実験を行った。その結果、急激に成長するとき珪藻は海水の Ge/Si 比のまま取り込んでいる事を示した。海洋表層の低シリカ濃度の定常状態での成長中においては、南極種 (*T. antarctica*) はわずかにゲルマニウムを分別しているが、成長周期を通して蓄積された (Ge/Si)<sub>opal</sub> は海水中での Ge/Si 比と区別することはできなかった。したがって、(Ge/Si)<sub>opal</sub> は、形成時の周囲の海水 Ge/Si を反映していると考えた。Shemesh et al. (1988) は、北太平洋と南極海の完新世に相当するコアトップサンプルで、(Ge/Si)<sub>opal</sub> を分析し、 $0.693 \pm 0.039 * 10^{-6}$  という結果をえた。この値は、現在の海水 Ge/Si 比 ( $0.699 \pm 0.004 * 10^{-6}$ ) とほぼ同じである。



第7図 南大西洋セクション南極海の堆積物コアから得られた  $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  の記録。a: 150kyrまでの記録。黒で示されたものはPolar Front Zoneの南側のコア、白で示されたものはその北側のコアの値である。E-17のみ南太平洋セクションである。b: Polar Front Zoneの南側から得られたコアの記録。白丸はオパール%, 黒丸が  $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  である (Froelich *et al.*, 1992)。

3-b-3.堆積物の記録

Froelich *et al.* (1989) は、太平洋側の南極海のコア E17-9 の最終氷期末期の  $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  の分析を行った。その結果、 $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  は氷期の約  $0.5 \times 10^{-6}$  から最終氷期末期の約  $0.7 \times 10^{-6}$  まで、約 5,000 年の間に増加していた。大西洋側の南極海のピストンコア RC13-259 からえられたデータ (Mortlock *et al.*, 1991) は、酸素同位体ステージ 2, 6, 8, 10 の氷期の  $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  は  $0.45 \sim 0.60 \times 10^{-6}$  で、完新世と間氷期のステージ 5e, 7, 9, 11 の値 ( $> 0.7 \times 10^{-6}$ ) よりも低い。また、 $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  が低いときはオパール%も低く、高いときには高くなっている (第7図)。

オパールの沈積流量と  $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  の変動を局地的な生物起源オパール生産量の変化によるものと仮定すると、 $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  は表層水中の溶存シリカ濃度と生物起源オパール生産量の変化を反映していることになる。 $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  の変化は、河川からの溶存シリカの供給量の変化や、熱水活動の変化なども考慮しなければならない。Froelich *et al.* (1989) では、それによる全海洋の海水の  $\text{Ge}/\text{Si}$  比の変化は、海水中のシリカとゲルマニウムの供給量の変化に対する反応速度が 2 万年なので、 $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  の 1 万年以下の速い変化を引き起こすことはできないとした。したがって、 $(\text{Ge}/\text{Si})_{\text{opal}}$  の記録は、表層水

中の溶存シリカ濃度の変化と生物によるオパール形成量の変化の両方を反映していると考えられる。

しかし, Froelich *et al.* (1992) は, 珪藻の培養実験によって珪藻が殻形成時に大きな Ge/Si 比分別をしていないことを示した。そして (Ge/Si)<sub>opal</sub> の変動は海水の Ge/Si 比の変動を表しており, 海水の Ge/Si 比が風化にともなう河川からのシリカ供給量によって変動し, 風化度の指標となる事を示すと考えた。

#### 4. まとめ

海水中の微量元素の多くが栄養塩型の鉛直分布を表している。その理由として次の3つが考えられる: (1) 酵素系に利用するため積極的に生物が摂取しているもの, (2) 化学的性質の類似によって生体殻に取り込まれるもの, (3) 粒子態有機物の表面に無機的に沈殿するもの。

バリウムは沈降粒子の分析によって, 粒子表面上に無機的な沈殿をしていることがわかり, 生物ポンプの働きとの深い関係が明らかになった。

ゲルマニウムは, ケイ素の鉛直分布との強い相関から, オパール殻形成時に取り込まれていることは明らかである。しかし, 堆積物の (Ge/Si)<sub>opal</sub> の記録が何を示しているのかは, まだはっきりしていない。

生物ポンプによる無機元素の鉛直輸送のメカニズムを明らかにするためには, セジメントトラップ観測で採取された沈降粒子の分析によって沈降過程における挙動と, 培養実験を通じて生体への無機元素の取り込み方を明らかにする必要がある。

謝辞: 地質調査所海洋地質部の川幡穂高博士には原稿を読んでいただき, 様々なご指導をいただいた。また, 東北大学大学院の斎藤 出氏と東京大学海洋研究所の江口暢久氏には, 原稿をまとめるにあたりコメントをいただいた。ここに感謝いたします。

#### 文 献

Arrhenius, G., and Bonatti, E. (1965): Neptunism and vulcanism in the ocean, *Progressive Oceanography* 3, 7-22.  
Bishop, J. K. B. (1988): The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter, *Nature* 332, 341-343.

Boyle, E.A., Sclater, F., and Edmond, J.M. (1976): On the marine geochemistry of cadmium, *Nature* 263, 42-44.  
Broecker, W.S., and Peng, T.-H. (1982): Tracers in the sea., Lamont-Doherty Geological Observatory, 690pp.  
Bruland, K. W. (1980): Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific, *Earth and Planetary Science letters* 47, 176-198.  
Bruland, K.W. (1983): Trace elements in seawater, *Chemical Oceanography 2nd Edition* 8, J.P. Riley and R. Chester eds., Academic Press, London. 157-220.  
Chan, L. H., Edmond, J.M., Stallard, R.F., Broecker, W.S., Chung, Y.C., Weiss, R.F., and Ku, T.L. (1976): Radium and barium at GEOSECS station in the Atlantic and Pacific, *Earth and Planetary Science Letters* 32, 258-267.  
Chan, L. H., Drummond, D., Edmond, J.M., and Grant, B. (1977): On the barium data from the Atlantic GEOSECS Expedition, *Deep-Sea Research* 24, 613-649.  
De Baar, H.J.W., Saager, P.M., Nolting, R.F., and van der Meer, J. (1994): Cadmium versus phosphate in the world ocean, *Marine Chemistry* 46, 261-281.  
Dehairs, F., Chesselet, R., and Jedwab, J. (1980): Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean, *Earth and Planetary Science Letters* 49, 528-550.  
Dehairs, F., Lambert, C.E., Chesselet, R., and Risler, N. (1987): The biological production of marine suspended barite and the barium cycle in the western Mediterranean Sea *Biogeochemistry* 4, 119-139.  
Deuser, W.G. and Ross, E.H. (1989): Seasonally abundant planktonic foraminifera of the Sargasso Sea: succession, deep-water fluxes, isotopic compositions, and paleoceanographic implications, *Journal of Foraminiferal Research*, 19, 268-293.  
Dymond, J. (1981): Geochemistry of Nazca plate surface sediments: An evaluation of hydrothermal, biogenic, detrital, and hydrogenous sources, *Geological Society of America Memoir* 154, 133-174.  
Dymond, J., Suess, E., and Lyle, M. (1992): Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity, *Paleoceanography* 7, 163-181.  
Fabry, V.J. (1989): Aragonite production by pteropod mollusks in the subarctic Pacific, *Deep-Sea Research*, 36, 1735-1751.  
Froelich, P. N., Jr., and Andreae, M.O. (1981): The marine geochemistry of germanium: ekasilicon, *Science* 213, 205-207.  
Froelich, P. N., Hambrick, G.A., Andreae, M.O., and Mortlock, R.A. (1985): The geochemistry of inorganic germanium in natural waters, *Journal of Geophysical Research* 90, 1133-1141.  
Froelich, P. N., Mortlock, R.A., and Shemesh, A. (1989): Inorganic germanium and silica in the Indian ocean: Biological fractionation during (Ge/Si)<sub>opal</sub> formation, *Global Biogeochemical Cycles* 3, 79-88.  
Froelich, P. N., Blanc, V., Mortlock, R.A., Chillrud, S.N., Dunstan, W., Udomkit, A., and Peng, T.-H. (1992): River fluxes of dissolved silica to the ocean were higher during glacials: Ge/Si in diatom, rivers, and oceans, *Paleoceanography* 7, 739-767.  
Gingele, F., and Dahmke, A. (1994): Discrete barite particles and barium as tracers of paleoproductivity in South Atlantic sediments, *Paleoceanography* 9, 151-168.  
Honjo, S. (1978): Sedimentation of materials in the Sargasso Sea at



- a 5,367 m deep station, *Jour. Mar. Res.*, 36, 469-492.
- Jeandel, C., Dupre, B., Lebaron, G., Monnin, C., and Minster, J.-F. (1996) : Longitudinal distributions of dissolved barium, silica and alkalinity in the western and southern Indian Ocean, *Deep-Sea Research* 43, 1-31.
- Lisitsyn, A.P. (1967) : Basic relationships in distribution of modern siliceous sediments and their connection with climatic zonation, *Soc. Econ. Paleont. and Min. Spetial Publ.*, 17, 218pp.
- Martin, J. H., and Fitzwater, S.E. (1988) : Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic, *Nature* 331, 341-343.
- Mortlock, R. A., and Froelich, P.N. (1987) : Continental weathering of germanium: Ge/Si in the global river discharge, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 2075-2082.
- Mortlock, R. A., Charles, C.D., Froelich, P.N., Zibello, M.A., Saltzman, J., Hays, J.D., and Burckle, L.H. (1991) : Evidence for lower productivity in the Antarctic Ocean during the last glaciation, *Nature* 351, 220-222.
- Mortlock, R. A., Froelich, P.N., Feely, R.A., Massoth, G.J., Butterfield, D.A., and Lupton, J.E. (1993) : Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plumes, *Earth and Planetary Science Letters* 119, 365-378.
- Murnane, R. J., and Stallard, R.F. (1988) : Germanium/silicon fractionation during biogenic opal formation, *Paleoceanography* 3, 461-469.
- Murray, R.W., Linen, M., and Isern, A.R. (1993) : Biogenic flux of Al to sediment in the central equatorial Pacific Ocean, *Paleoceanography* 8, 651-670.
- 野崎義行 (1995) : 現代海洋化学の展望, 月刊海洋, 号外 8, 5-12.
- Shemesh, A., Mortlock, R.A., Smith, R.J., and Froelich, P.N. (1988) : Determination of Ge/Si in marine siliceous microfossils: Separation, cleaning and dissolution of diatoms and radiolaria, *Marine Chemistry* 25, 305-323.
- 
- MAEDA Lena (1998) : The behavior of inorganic elements associated with biological pump - barium and germanium in the ocean -
- 

<受付：1998年6月25日>