## 演習問題

2012/05/31

### 目 次

第1章	演習問題 1 (海洋化学過程)	2
1.1	導入	2
1.2	$pCO_2 \dots \dots$	4
第2章	演習問題 2 (海洋生物化学過程)	5
	· 導入	
2.2	計算	7
** o **	0 D	•
弗3草	3 Box	9
3.1	導入	Ĝ
3.2	計算	10

## 第1章 演習問題 1 (海洋化学過程)

#### 1.1 導入

化学過程は、海面での温度、塩分、全炭酸、アルカリ度から大気海洋間の  $CO_2$  フラックスを求めるために必要となる。

大気海洋間の CO<sub>2</sub> 交換を

$$[CO_2](g) \iff [CO_2]$$
 (1.1)

のように表す.  $[CO_2](g)$  は大気中の  $[CO_2]$  濃度,  $[CO_2]$  は海洋中の  $CO_2$  濃度である. (2.1) の平衡が成り立つとき正味の大気海洋間の  $CO_2$  フラックスはゼロになる. 逆にこの平衡が成り立たない場合には大気と海洋は  $CO_2$  を交換し続ける.  $[CO_2]$  は大気との交換だけではなく, 海洋での化学過程や生物過程, 物理過程に影響されながら決定される.

海洋中では二酸化炭素は重炭酸イオン  $(HCO_3^-)$ , 炭酸イオン  $(CO_3^{2-})$ , に乖離する. その反応は,

$$CO_2 + H_2O \iff H^+ + HCO_3^-$$
 (1.2)

$$HCO_3^- \iff H^+ + CO_3^{2-}$$
 (1.3)

で表される. (2.2) および (2.3) の反応に関係する  $H_2O$ ,  $H^+$  の濃度についても考える必要がある.  $[H_2O]$  は変化量が無視できるほど小さいので一定値とみなせる.  $[H^+]$  に関しては近似的に水酸化イオン  $(OH^-)$ , ホウ素 (B) の反応を考慮して決定する. その反応は.

$$H_2O \iff H^+ + OH^-$$
 (1.4)

$$B(OH)_3 + H_2O \iff H^+ + B(OH)_4^-$$
 (1.5)

で表される.

方程式が閉じるためにはあと三本の式が必要となる。まず全ホウ酸濃度について、海洋内部に source、sink がなく海面での蒸発と降水によってのみ影響されるので、同じように分布が決まっている塩分濃度の関数として求められる。全ホウ酸濃度を  $B_T$  とすると、 $[B(OH)_3]$ 、 $[B(OH)_4]$  について

$$[B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] = B_T$$
 (1.6)

という関係が成り立つ.次に海洋が電気的に中性であるという条件はアルカリ度  $(A_T)$  を用いて

$$2[CO_3^-] + [HCO_3^-] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] = A_T$$
 (1.7)

と表せる. 最後に全炭酸 (C<sub>T</sub>) は

$$[CO_3^-] + [HCO_3^-] + [CO_2] = C_T$$
 (1.8)

と表せる.

海洋の  $CO_2$  分圧  $(pCO_{2O})$  は溶解度  $K_0$  と  $[CO_2]$  から

$$p\mathrm{CO}_{2\mathrm{O}} = \frac{[\mathrm{CO}_2]}{K_0} \tag{1.9}$$

として求められる.

反応 (1.2) ~ (1.5) の平衡定数は、

$$K_1 = \frac{[\mathrm{H}^+][\mathrm{HCO}_3^-]}{[\mathrm{CO}_2]}$$
 (1.10)

$$K_2 = \frac{[\mathrm{H}^+][\mathrm{CO}_3^{2-}]}{[\mathrm{HCO}_3^-]} \tag{1.11}$$

$$K_W = [H^+][OH^-]$$
 (1.12)

$$K_B = \frac{[\mathrm{H}^+][\mathrm{B}(\mathrm{OH})_4^-]}{[\mathrm{B}(\mathrm{OH})_3]}$$
 (1.13)

となる.

#### $pCO_2$ 1.2

前節の式から  $[H^+]$  についての式を求める.  $[CO_2]$ ,  $[HCO_3^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$  について,

$$[CO_2] = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} C_T$$
 (1.14)

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} C_T$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} C_T$$
(1.15)

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} C_T$$
(1.16)

となる. また, $[B(OH)_3]$ , $[B(OH)_4^-]$ , $[OH^-]$  について,

$$[B(OH)_3] = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_B} B_T$$
 (1.17)

$$[B(OH)_4^-] = \frac{K_B}{[H^+] + K_B} B_T$$
 (1.18)

$$[OH^{-}] = \frac{K_W}{[H^{+}]} \tag{1.19}$$

となる. よってアルカリ度は

$$A_T = \frac{(K_1[H^+] + 2K_1K_2)C_T}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} + \frac{K_BB_T}{[H^+] + K_B} + \frac{K_W}{[H^+]} - [H^+]$$
(1.20)

と書ける.

表層の水温 T を 18 度、平均塩分 S を 35 psu としたとき、のような関係が得ら

$A_T$	$C_T$	$[\mathrm{H^+}]$ $[\mathrm{mol/kg}]$	$[CO_2]$ $[mol/kg]$	$p[CO_2]$ [atm]
2300	2000	$7.174 * 10^{-9}$	$1.012 * 10^{-5}$	$3.022*10^{-4}$
2400	2300	$1.991 * 10^{-8}$	$3.432 * 10^{-5}$	$1.025 * 10^{-3}$
2300	2300	$3.964 * 10^{-8}$	$6.871*10^{-5}$	$2.051*10^{-3}$
2400	2000	$5.195 * 10^{-9}$	$7.056*10^{-6}$	$2.106*10^{-4}$

れる.

2012/05/31 enven.tex

# 第2章 演習問題 2 (海洋生物化学 過程)

#### 2.1 導入

海洋中の生物活動がどのように海洋の  $CO_2$  分圧に影響を与えているのかを考える. 海洋中の栄養塩濃度, 全炭酸濃度, アルカリ度は海洋の循環場と生物活動の影響を受けてその分布が決まり,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -u \cdot \nabla T + K_H \nabla_H^2 T + K_V \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + BioT$$
 (2.1)

で表される. T が注目するトレーサー濃度, u が流速,  $K_H, K_V$  が水平および鉛直拡散係数, BioT が生物活動による生成消滅項である.

ここで、海洋を表層と深層の二つのボックスに分けて考える.このとき、それぞれについてのトレーサー濃度の予報式は

$$\frac{\partial T_S}{\partial t} = \frac{(T_D - T_S)W}{H_S} + BioT_S$$

$$\frac{\partial T_D}{\partial t} = \frac{(T_S - T_D)W}{H_D} + BioT_D$$
(2.2)

となる。ここで添字の S,D は表層および深層を表し、H はボックスの深さ、W は 湧昇流の強さを表す。ここでは拡散は簡単のために省略している。  $H_S,H_D,W$  を 適当な値を与えることで  $BioT_S,BioT_D$  をうまく表現すれば  $T_S,T_D$  の時間発展の式を計算することができる。

まず栄養塩濃度について考える.ここでは栄養塩の代表としてリン酸を扱う.リン酸の分布は生物ポンプに影響を受ける.生物ポンプの強さは、表層でのリン酸濃度が高いほど、また太陽からの短波放射が大きいほど強くなると考えられるので、

$$E_P = rD_e L_f P \frac{P}{h+P} \tag{2.3}$$

で表されると仮定する.  $E_P$  はエクスポート生産, P はリン酸濃度, r は比例係数,  $D_e$  は有光層の深さ,  $L_f$  は年平均の短波放射に比例する係数, h は半飽和定数 $^{*1}$  である. 光合成が表層でのみ起こるものとすると, 表層におけるリン酸濃度の生成消滅項は

$$BioP_S = -\frac{E_P}{H_S} \tag{2.4}$$

で表せる。また沈降した死骸や排泄物が深層ですぐに溶解するとすると,深層でのリン酸濃度の生成消滅項は

$$BioP_D = \frac{E_P}{H_D} \tag{2.5}$$

で表せる.

次に全炭酸濃度とアルカリ度について考える。これらも生物ポンプによって影響を受ける。レッドフィールド比より栄養塩濃度の議論を応用して、生物ポンプによる全炭酸濃度、アルカリ度の生成消滅項  $(BioC|_{Bpump}, BioA|_{Bpump})$  は

$$BioC_{S}|_{Bpump} = -r_{C} \frac{E_{P}}{H_{S}}$$

$$BioC_{D}|_{Bpump} = r_{C} \frac{E_{P}}{H_{D}}$$

$$BioA_{S}|_{Bpump} = r_{N} \frac{E_{P}}{H_{S}}$$

$$BioA_{D}|_{Bpump} = -r_{N} \frac{E_{P}}{H_{D}}$$

$$(2.6)$$

となる. ここで  $r_C$  は P:C 比,  $r_N$  は P:N 比である. 一方で全炭酸濃度とアルカリ 度はアルカリポンプからも影響を受ける. アルカリポンプも生物ポンプと同様に 栄養塩濃度や短波放射量に依存して決まっていると考えられるので, エクスポート 生産によって表せる. よって炭酸塩ポンプによる全炭酸濃度, アルカリ度の生成消滅項  $(BioC|_{Apump}, BioA|_{Apump})$  は

$$BioC_{S}|_{Bpump} = -Rr_{C}\frac{E_{P}}{H_{S}}$$

$$BioC_{D}|_{Bpump} = Rr_{C}\frac{E_{P}}{H_{D}}$$

$$BioA_{S}|_{Bpump} = 2Rr_{C}\frac{E_{P}}{H_{S}}$$

$$BioA_{D}|_{Bpump} = -2Rr_{C}\frac{E_{P}}{H_{D}}$$

$$(2.7)$$

<sup>\*1</sup>植物プランクトンの最大栄養塩取り込み速度の半分の取り込み速度を与える栄養塩濃度. 現場環境の栄養塩濃度が半飽和定数以下ならば, 植物プランクトンの栄養塩取り込みが 50% 以上制限されていることになる.

となる. ここで, R は rain ratio と呼ばれる値で, 生物生産で沈降する炭素量とアルカリポンプで沈降する炭素量との比である.

以上より、リン酸濃度、全炭酸濃度、アルカリ度の予報式は

$$\frac{\partial P_S}{\partial t} = \frac{(P_D - P_S)W}{H_S} - \frac{E_P}{H_S}$$

$$\frac{\partial P_D}{\partial t} = \frac{(P_S - P_D)W}{H_S} + \frac{E_P}{H_D}$$

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = \frac{(P_D - P_S)W}{H_S} - (1 + R)r_C \frac{E_P}{H_S}$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = \frac{(P_S - P_D)W}{H_S} + (1 + R)r_C \frac{E_P}{H_D}$$

$$\frac{\partial A_S}{\partial t} = \frac{(P_D - P_S)W}{H_S} + (r_N - 2Rr_C) \frac{E_P}{H_S}$$

$$\frac{\partial A_D}{\partial t} = \frac{(P_S - P_D)W}{H_S} - (r_N - 2Rr_C) \frac{E_P}{H_D}$$
(2.8)

となる.

#### 2.2 計算

表層の水温 T を 18 度, 平均塩分 S を 35 psu としたとき, のような関係が得られる.

(2.9)

$\overline{W}$	r	R	$[H^+]$ $[mol/kg]$	$[CO_2]$ $[mol/kg]$	$p[\mathrm{CO}_2]$ [atm]
$1.0*10^{-7}$	1.0	0.25	$6.774 * 10^{-9}$	$9.456 * 10^{-6}$	$2.823 * 10^{-4}$
$0.1 * 10^{-7}$	1.0	0.25	$6.254 * 10^{-9}$	$8.529 * 10^{-6}$	$2.546 * 10^{-4}$
$0.5 * 10^{-7}$	1.0	0.25	$6.497 * 10^{-9}$	$8.962 * 10^{-6}$	$2.675 * 10^{-4}$
$2.0*10^{-7}$	1.0	0.25	$7.287 * 10^{-9}$	$1.038 * 10^{-5}$	$3.098 * 10^{-4}$
$1.0*10^{-6}$	1.0	0.25	$9.946 * 10^{-9}$	$1.526*10^{-5}$	$4.554 * 10^{-4}$
$1.0*10^{-7}$	0.1	0.25	$9.946 * 10^{-9}$	$1.526 * 10^{-5}$	$4.554 * 10^{-4}$
$1.0*10^{-7}$	0.5	0.25	$7.287 * 10^{-9}$	$1.038*10^{-5}$	$3.098*10^{-4}$
$1.0*10^{-7}$	2.0	0.25	$6.497 * 10^{-9}$	$8.962*10^{-6}$	$2.675*10^{-4}$
$1.0 * 10^{-7}$	10.0	0.25	$6.254 * 10^{-9}$	$8.529 * 10^{-6}$	$2.546 * 10^{-4}$
$1.0*10^{-7}$	1.0	0.025	$5.959 * 10^{-9}$	$8.380*10^{-6}$	$2.501 * 10^{-4}$
$1.0 * 10^{-7}$	1.0	0.125	$6.297 * 10^{-9}$	$8.828 * 10^{-6}$	$2.635 * 10^{-4}$
$1.0*10^{-7}$	1.0	0.50	$7.974 * 10^{-9}$	$1.103 * 10^{-5}$	$3.294 * 10^{-4}$
$1.0*10^{-7}$	1.0	2.50	$1.271*10^{-7}$	$1.412*10^{-4}$	$4.215*10^{-3}$

2012/05/31 enven.tex

演習問題 3 Box 9

## 第3章 3 Box

#### 3.1 導入

生物ポンプの強さは

$$E_P = rD_e L_f P \frac{P}{h+P} \tag{3.1}$$

で表されると仮定する.  $E_P$  はエクスポート生産, P はリン酸濃度, r は比例係数,  $D_e$  は有光層の深さ,  $L_f$  は年平均の短波放射に比例する係数, h は半飽和定数である.

リン酸濃度,全炭酸濃度,アルカリ度の予報式は

$$\begin{split} \frac{\partial P_{h}}{\partial t} &= \frac{(P_{l} - P_{h})T_{lh}}{L_{h}} - \frac{(P_{h} - P_{d})T_{hd}}{H_{h}} - \frac{E_{P}^{h}}{H_{h}} \\ \frac{\partial P_{l}}{\partial t} &= -\frac{(P_{l} - P_{h})T_{lh}}{L_{h}} - \frac{E_{P}^{l}}{H_{l}} \\ \frac{\partial P_{d}}{\partial t} &= \frac{(P_{h} - P_{d})T_{hd}}{H_{d}} + \frac{E_{P}^{h}}{H_{d}} + \frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} \\ \frac{\partial C_{h}}{\partial t} &= \frac{(C_{l} - C_{h})T_{lh}}{L_{h}} - \frac{(C_{h} - C_{d})T_{hd}}{H_{h}} - (1 + R)r_{C}\frac{E_{P}^{h}}{H_{h}} \\ \frac{\partial C_{l}}{\partial t} &= -\frac{(C_{l} - C_{h})T_{lh}}{L_{h}} + \frac{(C_{d} - C_{l})T_{dl}}{H_{d}} - (1 + R)r_{C}\frac{E_{P}^{l}}{H_{l}} \\ \frac{\partial C_{d}}{\partial t} &= \frac{(C_{h} - C_{d})T_{hd}}{H_{d}} - \frac{(C_{d} - C_{l})T_{dl}}{H_{d}} + (1 + R)r_{C}\frac{E_{P}^{h}}{H_{d}} + (1 + R)r_{C}\frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} \\ \frac{\partial A_{h}}{\partial t} &= \frac{(A_{l} - A_{h})T_{lh}}{L_{h}} - \frac{(A_{h} - A_{d})T_{hd}}{H_{h}} + (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{h}}{H_{h}} \\ \frac{\partial A_{l}}{\partial t} &= -\frac{(A_{l} - A_{h})T_{lh}}{L_{h}} + \frac{(A_{d} - A_{l})T_{dl}}{H_{l}} + (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{l}}{H_{l}} \\ \frac{\partial A_{d}}{\partial t} &= \frac{(A_{h} - A_{d})T_{hd}}{H_{d}} - \frac{(A_{d} - A_{l})T_{dl}}{H_{d}} - (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} - (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} \\ \frac{\partial A_{d}}{\partial t} &= \frac{(A_{h} - A_{d})T_{hd}}{H_{d}} - \frac{(A_{d} - A_{l})T_{dl}}{H_{d}} - (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} - (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} \\ \frac{\partial A_{d}}{\partial t} &= \frac{(A_{h} - A_{d})T_{hd}}{H_{d}} - \frac{(A_{d} - A_{l})T_{dl}}{H_{d}} - (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} - (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} \\ \frac{\partial A_{d}}{\partial t} &= \frac{(A_{h} - A_{d})T_{hd}}{H_{d}} - \frac{(A_{d} - A_{l})T_{dl}}{H_{d}} - (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} - (r_{N} - 2Rr_{C})\frac{E_{P}^{l}}{H_{d}} \\ \frac{\partial A_{d}}{\partial t} &= \frac{(A_{h} - A_{d})T_{hd}}{H_{d}} - \frac{(A_{d} - A_{l})T_{dl}}{H_{d}} - \frac{(A_{d} - A_{l})T_{dl$$

となる.

#### 3.2 計算

関係が得られる.

(3.3)