

study note: 地球環境化学

平成27年1月27日

目次

第1章 古気候・古海洋	4
1.1 氷期-間氷期サイクル	4
1.1.1 氷期, 間氷期とは	4
1.1.2 氷期-間氷期サイクルの始まり	4
1.1.3 氷期-間氷期サイクルと二酸化炭素濃度の変動	5
1.1.4 氷期-間氷期サイクルと海水準変動	5
1.1.5 ミランコビッチ・サイクル	6
1.2 最終氷期 (LGM)	7
1.2.1 Dansgaard-Oeschger cycles	7
1.2.2 Heinrich events	7
1.3 退氷期	8
1.4 最終間氷期 (エルム期)	8
1.5 同位体	9
1.5.1 酸素同位体	9
第2章 炭素循環	10

2.1	地球表層での炭素循環	10
2.2	海洋における二酸化炭素の吸収	12
2.2.1	海洋表面での気体交換	12
2.2.2	溶存無機炭素	14
2.2.3	アルカリ度	15
2.3	生物過程	15
2.3.1	soft-tissue pump	15
2.3.2	生物生産の見積り	16
2.3.3	一次生産と新生産	17
2.3.4	レッドフィールドの法則	17
2.3.5	海洋中のプランクトン	17
2.3.6	過剰二酸化炭素の吸収	18
2.3.7	carbonate pump	19
2.3.8	炭素同位体	20
2.4	海洋中の $p\text{CO}_2$	20
2.4.1	海洋中の炭素系	20
2.4.2	海洋中の $p\text{CO}_2$ は何によって決められるのか	22
2.4.3	$p\text{CO}_2$ の季節変動	23
2.4.4	三つのポンプ	25
2.5	炭素の切り分け	27

第 3 章 窒素循環 30

3.1 窒素循環 30

第1章 古気候・古海洋

1.1 氷期-間氷期サイクル

1.1.1 氷期, 間氷期とは

地質時代の一つである第四紀 (Quaternary period) は, 太古代 + 原生代, 古生代 + 中生代, 新生代と続く地質時代区分の後の四番目の時代をもともと定義していた. 第四紀は氷期-間氷期サイクルの時代で 2009 年からの定義では 258 万年前から現在までの期間を指す. 第四紀はさらに更新世 (Pleistocene) と完新世 (Holocene) に分けられる.

更新世は退氷期を除く氷期-間氷期の時代で, 完新世は現在を含む退氷期で, Younger Dryas 期の終わり以降としている.

現在は氷河時代の間氷期である. 氷河時代とは, 極域に氷床がある時代を指し, その中で相対的に温度が高い時代を間氷期 (interglacial period), 低い時代を氷期 (glacial period) という. さらに細かな分類として, 亜氷期 (stadial), 亜間氷期 (interstadial) がある.

1.1.2 氷期-間氷期サイクルの始まり

底生有孔虫の酸素同位体比では, 約 260 万年前頃から変動が明確になり, 約 100 万年前頃から振幅が大きくなっている. また, 約 80 万年前頃を境に 4 万年周期から 10 万年周期へと変化している.

北半球の氷河時代が始まった理由を説明する仮説として, パナマ陸橋説がある. これは, パナマ海峡が閉鎖したことで, Gulf Stream が強化され, 暖かく塩分の濃い海水が大西洋へと流入したとしている. パナマ陸橋は 4.6~3.6~2.7 Ma の間に次

第に閉じたとされる。

1.1.3 氷期-間氷期サイクルと二酸化炭素濃度の変動

氷期, 間氷期の二酸化炭素濃度は大体同じ水準で, それぞれ 180 ppm, 280 ppm である。非対称ノコギリ型と強い 10 万年周期の二つのモードの振動が見られる。この振動のメカニズムがどのようにして決定されるのかは完全には明らかでない。

1.1.4 氷期-間氷期サイクルと海水準変動

海水準の定義には, 相対的海水準 (relative sea level) と汎世界的海水準 (eustatic sea level) とがある。相対的海水準は, ある基準点に対する海面の位置を表していて, 地殻と汎世界的海水準の和である。汎世界的海水準は地球の中心に対する海面の位置を表していて, 海水面は等重力面に近似される。等重力面は球面ではなく, 密度で決まる。

相対的海水準変動 (ΔRSL) = グローバルな海水準変動 (ΔGSL) + 地殻の上下動 (ΔTM)

で表される。Near field と呼ばれる旧氷床および氷床近傍では右辺にアイソスタシーの変化が加わる。

汎世界的な海水準を制御する要因には, 海水体積の変化と海盆容積の変化とがある。海水体積には, 氷床体積や水温の変化が含まれ, 海盆容積の変化には, 大陸地殻の面積や海洋地殻の大陸地殻に対する高度の変化が含まれる。局地的な海水準を制御する要因には, ジオイド面の変化と海洋地殻の上下動がある。マントルの密度構造や大陸氷床が重力に影響することによりジオイド面が変化し, 海洋の密度構造や海流の変化や, ハイドロ・アイソスタシー (hydro isostacy) によって海洋地殻が変化する。

ハイドロ・アイソスタシーとは, 海水量変化に伴う海水準の変化で, マントルが動くことで, 海水が乗った部分は沈降し, それに隣接する陸地は上昇する。同じように氷床荷重による海水準の変化であるグレイシオ・アイソスタシー (glacio isostacy) がある。

過去の海水準変動を復元するには, 隆起サンゴ礁による推定, 酸素同位体比に基づく推定, 氷床モデルに基づく推定などがある。

隆起サンゴ礁による推定を考える。推定の原理として、低緯度では氷床への重力の影響は受けないと仮定し、ハイドロ・アイソスタティックの影響の少ないセッティングを考える。地殻の上下動を推定するには、プロキシである隆起サンゴ礁の高度と年代を測定する。生息水深が分かっている生物化石や形成水深が分かっている堆積物の年代と現在の高度を調べることで相対的海水準変動を復元できる。放射性同位体として ^{14}C や U/Th が用いられる。

酸素同位体比の変動は、温度の情報と、海水の同位体比によって決まる。グローバルな氷床量に起因する要素を表す海水の同位体比変動が大きく効く。

氷床モデルに基づく推定では、Near field では LGM 極相期以降の相対的海水準の変動パターンが異なることからそのパターンを調和的に決めるような氷床分布を逆問題で決める。

1.1.5 ミランコビッチ・サイクル

ミランコビッチ・サイクルとは、地球軌道要素 (地球の公転軌道の離心率の周期的変化、自転軸の傾きの周期的変化、自転軸の歳差運動) の変化によって、日射量の緯度・季節分布が変動することを指す。またミランコビッチ仮説とは、北半球高緯度の夏の日射量の変動が氷期-間氷期サイクルを引き起こすと考える仮説である。

地軸の傾斜が増すと、季節性が増すことや、低緯度は年に二回夏がくること、日射量が高緯度で増えて低緯度で減ることなどが考えられる。また、公転軌道が楕円になると、至点、分点と近日点、遠日点との距離の関係で季節性が変化する。

ミランコビッチ仮説にはいくつかの問題点がある。

- 氷期-間氷期サイクルはなぜ南北半球が同位相になるのか?
- 氷期-間氷期サイクルはなぜ北半球高緯度の夏の日射量に合うのか?
- なぜ 10 万年周期が卓越するのか?

高緯度の夏の日射量に応答して氷床が拡大縮小を繰り返したのなら、南北半球で逆位相になるはずだが、古気候記録ではほぼ同位相になっている。これは、北半球には大規模で不安定な氷床が広がっていて、南極大陸は還流で熱を遮断しているので安定しているため、北半球の氷床の方がより溶けやすいからだと考えられる。また、

北半球高緯度は北太平洋深層水 (NADW) の形成海域にあたることも大きいと考えられる.

周期に関しては, 周期解析によると, 低緯度では 2 万年周期が, 高緯度では 4 万年周期が卓越していて, 10 万年周期はほとんどみえない. 10 万年周期を説明する仮説にはいくつか考えられ, 氷床の荷重に対する地殻の応答が遅いという説明や, *Paillard* [1998] の multi-state model による気候システムが multiple state である^{*1}という仮説がある.

1.2 最終氷期 (LGM)

最終氷期は約 10 万年前から 1 万年前の直近の氷期である. 現在と比べると, 極域や高緯度陸域に大規模な氷床が発達していて, 海水準は約 120 m 低かったとされる. また, 熱帯や亜熱帯の表層水温も数度低かったとされる.

千年スケールの気候変動も起きていて, Dansgaard-Oeschger cycles と呼ばれる.

1.2.1 Dansgaard-Oeschger cycles

Dansgaard-Oeschger cycles はグリーンランド氷床コアの酸素同位体比から発見された, 千年スケールの亜間氷期-亜氷期サイクルである. 特徴としては, 数十年で 10 K 近い温暖化とそれに引き続く千年スケールの緩やかな寒冷化が上げられる. 北大西洋への淡水フラックスの流入などが原因で, NADW の形成が一時的に停止したことにより, 緯度方向の熱輸送が低下した. そのため, SST は北大西洋で下降, 南大西洋で上昇し, 熱帯収束帯 (ITCZ) が南下した.

1.2.2 Heinrich events

Heinrich events は氷期に起こった冰山流出イベントで, 北米大陸のローレンタイド氷床が北大西洋へと冰山を流出させたとされる. 時間スケール数千年で, 海洋に冰山が運ぶ岩屑による粗い粒子が堆積したことから発見された. 大規模なもの

^{*1}氷床体積および (北緯 65 度の夏の) 日射量に閾値が存在していて, それを超えるとモードジャンプすると考える.

ばかりではなく、それぞれの D-O events 対応し、小規模な流出が起っていたことが知られている。

1.3 退氷期

退氷期、特に最終退氷期は、最終氷期から完新世の開始までの約 1 万 9000 年前から 1 万 2000 年前にかけての時期を指す。人為起源の気候変動を除くと最も大きな気候変動であり、海水準の上昇や大気中の二酸化炭素濃度の上昇があった。

この時期に起こった主なイベントとしては以下が上げられる。

- 約 19 kyrBP Mwp
- 17 - 16 kyrBP Heinrich event 1
- 15 - 12 kyrBP Blling-Allerd warming
- 約 14 kyrBP Mwp-1A
- 12.9 - 11.7 kyrBP Yonger-Dryas
- 9 - 5 kyrBP Hypsithermal

Mystery Interval と呼ばれる 17.5 - 14.5 kyrBP の時期には、古い炭素大気中に放出されていたことがわかっていて、この炭素の起源がどこにあるのか注目の的である。

1.4 最終間氷期 (エルム期)

約 12 kyrBP の現在の一つ前の間氷期である。この時期について調べることは、間氷期 氷期の移行過程を知る手がかりになると期待される。現在と比べて同じがやや温暖で、海水準も同様であるとされる。南極の気温は 5 K 程度高温、低、中緯度は数 K 高温であったとされる。大気中の二酸化炭素濃度は現在の産業革命の水準と変わらなかったとされる。

1.5 同位体

1.5.1 酸素同位体

有孔虫の酸素同位体比は、海水中の酸素同位体比と水温を反映している。氷床の体積が増加すると、氷床に軽い酸素が貯まるので海水中の酸素同位体比は重くなる。水温に関しては、温度が低いほど重い同位体になる。

降水中の酸素同位体比は、緯度や時代で変化する。そのため、過去の海水の酸素同位体比組成を推定するのは難しい。最近では、Mg/Ca 比やアルケノン^{*2} で SST を推定し、その酸素同位体比への影響を取り去って、その地点の海水の酸素同位体比、SSS を推定する研究が進んでいる。

海底コアの $\delta^{18}\text{O}$ のデータから、間氷期に奇数番号、氷期に偶数番号を振って区分した時代を海洋酸素同位体ステージ (MIS: Marine Isotope Stage) と呼ぶ。

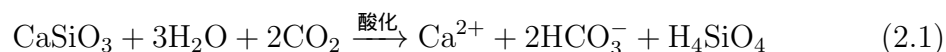
^{*2}太平洋や北極海の深海では大西洋と違って、炭酸塩の殻が溶けてしまって有孔虫の殻による解析ができないので、代わりにある種の円石藻類のみが合成するアルケノン (長鎖不飽和アルキルケトン) というアミノ酸を使って水温を決定する。その不飽和度は U_{37}^k という指標で示される。

第2章 炭素循環

2.1 地球表層での炭素循環

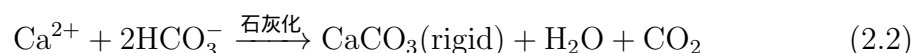
炭素は海洋中に 98 %, 大気中には 2 % 含んでいる。これは、酸素や窒素などの他の気体と比べると逆パターンである。これらの気体は同じような溶解度をもつにも関わらず、不思議な点である。

まず地殻^{*1}を含めた数千万年から一億年程度の時間スケールで起こる炭素循環についてみる。大気中の二酸化炭素は水と反応して酸になり、風化 (weathering) ^{*2} に用いられる。この風化作用は

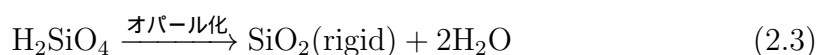


で表される。ここで、 CaSiO_3 (wollastonite : ケイ灰石) は大陸地殻中のケイ酸塩の代表として記している^{*3}。同様の反応は MgSiO_3 (pyroxene : 輝石) についても成り立つ。風化によって溶けた物質は河川などにより海に運搬される。

海洋中ではプランクトンやサンゴの成育により次の反応が起こる。



有孔虫 (foraminifera) や円石藻, サンゴ (coral) などの炭酸カルシウムの殻はこのようにして作られる。炭酸カルシウムは海底堆積物に、二酸化炭素は大気中に放出され、それぞれ海から除去される。また、

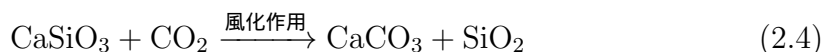


^{*1}地殻は地上または海底からモホロビッチ不連続面までの層を指す。モホロビッチ不連続面の深さは、海洋底では約 5~6 km, 大陸では約 25~75 km とされる。

^{*2}地表あるいは岩石が、気温・氷雪・空気・水などの物理的・化学的作用により次第に破壊されていくことをいう。物理的 (機械的) 風化作用と、化学的風化作用とに分けられる。

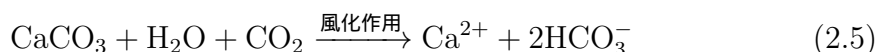
^{*3}地殻の下に位置するマントルはかんらん石などの超塩基性岩からなるが、地殻は花崗岩などの酸性岩や安山岩などの中性岩、玄武岩などの塩基性岩からなる。大陸地殻の平均化学組成をみると、 SiO_2 が 6 割程度を占める。海洋地殻は大陸地殻と比べて FeO , MgO を多く含み、 SiO_2 の割合が低い。

の反応も起こる。溶存ケイ酸からケイ藻や放射虫 (radiolaria) の殻が作られる。それらの死後は海底堆積物となる。定常状態では、炭素やケイ素の河川からの流入量と生物性の炭酸塩およびケイ酸塩の堆積量とが等しくなるはずなので、結局この風化による反応は (1.1) ~ (1.3) より



となる。同様の反応は MgSiO_3 についても成り立つ。ナトリウムやカリウムのケイ酸塩の風化は最終的に炭酸塩を生成しないため、炭素サイクルには関与しない。

もう一つの大気中の二酸化炭素を消費する反応は、石灰岩などの風化の際に



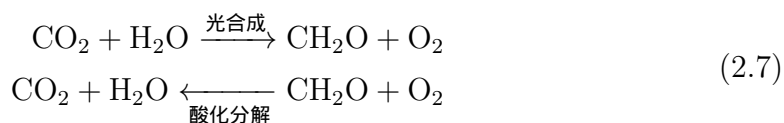
の反応が起こる。ここで生成される重炭酸イオンは海洋生物の石灰化反応による逆向きの反応により、定常状態では同量の CO_2 が大気に戻る。そのため、(1.5) の反応は長期的な炭素のサイクルを考える上では除外できる。

海底に堆積した炭酸塩やケイ酸塩は海洋地殻が大陸の下に潜る際に引き込まれ、高温・高圧条件の下で鉱物の再編成が行われる。その反応は (1.4) の風化作用の逆で、



そしてここで生じた二酸化炭素は、火山ガスとして再び大気へと放出される。風化作用と変成・火成作用が釣り合う定常状態では大気中の二酸化炭素濃度は一定に保たれるはずである。

炭素循環において植物の働きも重要である。生物の光合成反応は



で表される。生物は、光合成により有機物が生産されて地中に埋没することにより、炭素循環に関わっている。

植物の光合成に伴う CO_2 吸収量、すなわち生成する有機炭素量を総一次生産 (Gross Primary Production : GPP) という。また、総一次生産から植物呼吸 (Autotrophic Respiration : RA) を除いたものを、純一次生産 (Net Primary Production : NPP) という。

2.2 海洋における二酸化炭素の吸収

2.2.1 海洋表面での気体交換

海は海洋表面を通して気体の溶入と逸出という物理過程により交換を行う。特に注目すべき気体は、二酸化炭素 (carbon dioxide : CO_2), ジメチルスルフィド (dimethyl sulfide : DMS), 亜酸化窒素 (nitrous oxide : N_2O) である。海洋の DMS は nss-SO_4^{2-} エアロゾル^{*4} の主要な起源で、雲の凝結核となる。 N_2O は温室効果ガスであり、成層圏における光化学反応によって分解される際に生成される NO がオゾン層を分解するため、オゾン層破壊につながる。

酸素と二酸化炭素は海洋中の生物的・化学的過程で大きく変化する。表層で海水に溶けた酸素は、その海水が沈み込んで深層にもたらされると、有機物の酸化分解に消費される一方である。よって、時間が経てば経つほど海水の溶存酸素濃度は低くなる。地層の調査からかつて海水中の酸素欠乏により海洋無酸素事変 (Oceanic Anoxic Events : OAEs) が起こったことが知られている。OAE が起こると、有機物を分解する細菌や動物が海底にいたなくなるため、海底に沈んだデトリタス^{*5} はそのまま堆積する。OAE が起こる原因として、海洋表層部の生物の大量発生や海洋循環の停滞などが挙げられる。

二酸化炭素は他の気体と異なり、水に溶けると解離して弱酸になる。そのため、表層水中では酸素の 5 ~ 10 倍の二酸化炭素が溶けているが、溶存無機炭素の大部分は解離イオンで、二酸化炭素として存在するのはわずかである。

1 気圧の単純気体の水に対する溶解度は、その気体の分子量が大きくなるほど増加する。また温度が高くなるほど溶解度は小さくなり、気体の分子量が大きいくほど温度依存性が高くなる傾向がある。

単位面積あたりに海洋表面を通して正味に移動する二酸化炭素量 (F_{CO_2}) は大気と表面海水の二酸化炭素の分圧差 ($\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2^{\text{oc}} - p\text{CO}_2^{\text{atm}}$) によって変化する。大気の方が高ければ海水に正味に溶入し、低ければ大気に逸出する。この関

^{*4}硫酸イオンの海塩由来成分はほぼ中性塩であり、酸性化には寄与しない。そこで硫酸として降水に含まれる成分を考え、非海塩由来成分 (non-sea salt : nss-) の nss-SO_4^{2-} 濃度を計測する。この濃度や沈着量は降水の酸性化、土壌や陸水の酸性化に関する重要な指標である。

^{*5}生物の死骸や生物由来の物質の破片、あるいはそれらの排泄物を起源とする微細な有機物粒子のことをいう。デトリタスは多くの動物の栄養源として用いられていて、デトリタスを餌とする動物のことをデトリタス食者 (Detritus feeder) という。

係は,

$$F_{\text{CO}_2} = V_P S \Delta p\text{CO}_2 = E \Delta p\text{CO}_2 \quad (2.8)$$

で表される. V_P は気体交換のピストン速度, S は二酸化炭素の海水への溶解度, E は気体の交換係数である. E はおおよそ風速のみに依存する.

$\Delta p\text{CO}_2$ は場所によって異なる. 赤道付近の熱帯では大部分で正の値をとり, 過飽和状態にある. 極大は東太平洋の赤道付近である. 中緯度では大部分で負の値をとり, 未飽和状態にある. 高緯度については, 南大洋の高緯度ではゼロに近い値をとり, 北太平洋では正の値を, 北大西洋では負の値をとる. 大気中の $p\text{CO}_2$ はほぼ一様であるため, $\Delta p\text{CO}_2$ は海洋表層の $p\text{CO}_2$ の変化に依存している.

表層の $p\text{CO}_2$ は, 温度, 塩分, 溶存無機炭素 (DIC), アルカリ度 (Alk) に依る. 表層の約 40 m の層が大気と平衡状態に達するまでには約 6 ヶ月が必要である. これは酸素や窒素などの他の気体と比べて時間が長く, 関連する物理過程や生物過程の時間スケールと比べても大きい. これは気体分子のうちの 20 分の 1 しか大気と気体交換を行わないためである.

任意の気体の気体交換の時間変化は,

$$\frac{\partial [A]_w}{\partial t} = -\frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{k_w}{z_{ml}} ([A]_a - [A]_w) \quad (2.9)$$

と書ける. ここで, k_w は気体交換係数 (二酸化炭素については 20cmhr^{-1}) であり, z_{ml} は混合層の厚さである. 指数関数的に減少する時間スケールは $(k_w/z_{ml})^{-1}$ を用いて,

$$\tau = \frac{z_{ml}}{k_w} = \frac{z_{ml}}{20\text{cmhr}^{-1}} = 20\text{hrm}^{-1} z_{ml} \quad (2.10)$$

と書ける. これは 40 m の混合層の場合では 8 日程度である. しかし, 二酸化炭素は H_2CO_3 だけでなく, DIC と平衡状態になる必要があるため, この時間スケールは更に長くなる. よって, DIC の時間変化を考えると,

$$\frac{\partial \text{DIC}}{\partial t} = \frac{\partial \text{DIC}}{\partial [\text{H}_2\text{CO}_3]} \frac{\partial [\text{H}_2\text{CO}_3]}{\partial t} = \frac{k_w}{z_{ml}} ([\text{H}_2\text{CO}_3]_a - [\text{H}_2\text{CO}_3]) \quad (2.11)$$

となる. これを書き直すと,

$$\frac{\partial [\text{H}_2\text{CO}_3]}{\partial t} = \left(\frac{\partial \text{DIC}}{\partial [\text{H}_2\text{CO}_3]} \right)^{-1} = \frac{k_w}{z_{ml}} ([\text{H}_2\text{CO}_3]_a - [\text{H}_2\text{CO}_3]) \quad (2.12)$$

となるので, 時間スケールは

$$\tau = \frac{\partial \text{DIC}}{\partial [\text{H}_2\text{CO}_3]} \left(\frac{k_w}{z_{ml}} \right) \simeq 20 \frac{k_w}{z_{ml}} \quad (2.13)$$

となる^{*6}.

^{*6} $\partial \text{DIC} / \partial [\text{H}_2\text{CO}_3] \simeq 20$ は後に出てくる式から導出できる.

2.2.2 溶存無機炭素

溶存無機炭素 (dissolved inorganic carbon : DIC)(あるいは全炭酸 $\sum CO_2$) は溶液中に溶解した無機炭素を指す. 海水中の炭素は二酸化炭素 (CO_2), 遊離炭酸 (H_2CO_3), 重炭酸イオン (HCO_3^-), 炭酸イオン (CO_3^{2-}) の四つの化学種で存在する.

DIC は, 表層では深層と比べて 15 % も減少している. 塩分で規格化した DIC を $sDIC$ と書くと, $sDIC$ は生物過程の影響を大きく受ける^{*7}. $sDIC$ は生物過程のみに影響を受けるのならば, $sDIC$ と栄養塩とは完全に線形な関係になっているはずであるが, そうはなっていない. 大気-海洋間の気体交換や炭酸カルシウムの生成・溶解も $sDIC$ に影響を与える. ただし, それらは栄養塩濃度の変化はもたらさない.

海水に大気中の二酸化炭素が過剰に溶けると,



の反応で炭酸水素イオンを生成する. 生成された炭酸水素イオンは炭酸の解離平衡に従って再分配される. 大気中の二酸化炭素の増加率 ($\Delta pCO_2/pCO_2$) を表層の溶存無機炭素の増加率 ($\Delta DIC/DIC$) で割ったものを, ルーベル係数 (Revelle factor : R_c) と呼ぶ. すなわち,

$$R_c = \frac{\Delta pCO_2/pCO_2}{\Delta DIC/DIC} \quad (2.15)$$

である. ルーベル係数は水温の高い海域での 8 程度から低い海域での 14 程度まで変わるが, 平均すると 10 程度である.

DIC は,

$$DIC = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2.16)$$

と書けて, それぞれ存在比は, $[H_2CO_3] : [HCO_3^-] : [CO_3^{2-}] = 1 \% : 89 \% : 11 \%$ である. そのため, 炭酸水素イオンと炭酸イオンの和で近似できて,

$$DIC \simeq [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2.17)$$

溶存無機炭素の表層での顕著な値は $2012 \mu\text{mol/kg}$ である.

^{*7}塩分を一定に保つのは, 蒸発や降水による淡水の流入流出を除くためである.

2.2.3 アルカリ度

アルカリ度 (Alk) は, 陽イオンの電荷数と陰イオンの電荷数との差として定義される. 海水の場合は陽イオンが多く, その不足分を炭酸やホウ酸などの解離で補っていて,

$$Alk = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] + \text{minorbases} \quad (2.18)$$

と書ける. このアルカリ度の大部分は炭酸水素イオンと炭酸イオンで占められていて, これを炭酸アルカリ度といい,

$$Alk \simeq carb - Alk = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.19)$$

で表される. 弱陰性イオンの変化は 1 % 以下なので無視できる.

表層では深層と比べて 5 % 減少している. アルカリ度の変化を主に支配しているのは, 炭酸カルシウムの表層での生成と, 中深層および底層における溶解である. アルカリ度の表層での顕著な値は $2322 \mu\text{mol/kg}$ である.

2.3 生物過程

2.3.1 soft-tissue pump

植物プランクトン (phyto plankton) が光合成で生産した有機物は, ほとんどが食物連鎖の過程やバクテリアの作用で酸化分解されて無機炭素物質となる. この反応のほとんどが海洋表層の金剛そうで起こると考えられている. そのため, 再生した過剰の二酸化炭素は大気中に戻ることになる. 再生を免れた有機物は粒子沈降 (particle setting) して沈降していくが, 途中もしくは海底においてバクテリアなど底生生物の働きで分解されて, 無機炭素などとして深層水に放出される. 有機物の分解過程では溶存酸素が使われる. このような分解・再生のサイクルを soft-tissue pump という. soft-tissue pump によって大気から二酸化炭素が深海へと運び貯蔵されるが, いずれは海洋循環に伴って表層に, 過剰の二酸化炭素を大気中へと放出する. 仮に植物プランクトンの死滅により soft-tissue pump が働かなくなったと仮定すると, 大気中の二酸化炭素濃度は現在の約三倍になると見積もられる.

植物プランクトンの増殖に必要な栄養は, 窒素, リン, ケイ素および鉄などの微量金属類である. 窒素はアンモニア, 硝酸あるいは亜硝酸として, リンはリン酸

として、ケイ素はケイ酸としての形態のものが中心で、通常これらの塩を総称して栄養塩と呼ぶ。溶解しているそれぞれの物質を溶存無機窒素 (dissolved inorganic nitrogen : *DIC*), 溶存無機リン (Dissolved Inorganic phosphorous : *DIP*) あるいは溶存無機リン酸 (Dissolved Inorganic phosphate : *DIP*), ケイ酸態ケイ素 (Dissolved Si : *DSi*) と呼ぶ。総窒素 (Total Nitrogen : *TN*) は海洋あるいは湖沼における栄養状態の指標として重視され、その濃度により富栄養、中栄養、貧栄養に分類される。また、総リン (Total Phosphate or Total Phosphorous : *TP*) も目安として利用される。

海面から入射した光のエネルギーは深さが増すにつれて急激に減少する。水深が深くなると、光合成によって生産される有機炭素の量と呼吸で消費される量が等しくなるところがあり、そこでの光の強さを補償光強度と呼ぶ。目安は海面での光量の 1 % で、そこでは正味の生産は行われない。そこより浅い層のことを有光層 (euphotic zone) といい、深い層を無光層 (aphotic zone) という。有光層では一次生産が行われ、無光層では分解が行われる。有光層の厚さは外洋では数 10 ~ 150 m 程度である。

表層では栄養素はプランクトンの増殖に使われてほぼ完全に無くなる。そして、深くなるにつれて有機物の分解とともに再生 (remineralization) して濃度が増加する。有機物の分解過程では酸素が消費されるため、栄養素が最大濃度のところで、溶存酸素濃度は小さくなり、これを酸素極小層と呼ぶ。これらの深さは約 1000 m である。

有光層への栄養素の供給のされ方にはいくつかある。第一に、有光層下部に温度躍層 (thermocline) が発達していて、そこを通しての弱い拡散でしか栄養素の供給が行われない場合がある。これは各大洋の外洋中緯度帯などの海域にあたり、“海の砂漠” と呼ばれる。第二に、冬季に強風と冷却によって攪拌されて表層混合層の厚さが増すことで、下層の栄養素が混合層内に取り込まれる場合がある。高緯度の亜寒帯域の海域にあたり、春になると植物プランクトンが一気に増殖するブルームングが起こる。第三に、湧昇域の海域で下層から豊富な栄養素が供給する場合がある。この場合は最も生産性が高く、好漁場としても知られている。

2.3.2 生物生産の見積り

中・深層では、有機物の分解によって酸素が減少する。その過程で消費された酸素の量を見積もると、表層の酸素濃度が飽和値に等しいという仮定の下で、

$$\text{見かけの酸素消費量} = [\text{O}_2]_{\text{飽和値}} - [\text{O}_2]_{\text{実測値}} \quad (2.20)$$

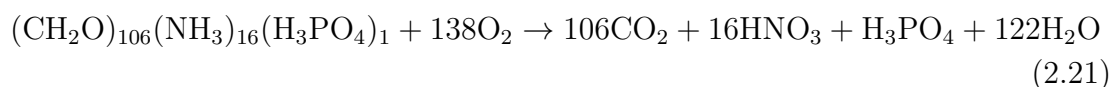
で表される. この見かけの酸素消費量 (Apparent Oxygen Utilization : AOU) は表層水の平衡濃度からのずれや, 異なった性質の海水の混合による酸素の変化量を考慮していないことに注意する.

2.3.3 一次生産と新生産

海洋表層で光合成によって生成される有機炭素量である純一次生産は, 多くが有光層内で分解再生された栄養素を用いている. この一次生産の大部分は光合成と分解を繰り返している (remineralization) だけなので, 深層への炭素の輸送には関与しない, これを再生生産という. 一方で中・深層から湧昇や大気や河川からの流入によってもたらされた栄養素を用いた有機炭素の生産は, 除去されない限りは実質的に増加することになり, 表層に蓄積される. これを新生産 (new production) という. 定常状態にあれば, 新生産は表層から沈降除去される有機炭素量と等しくなるので, 新生産にあたる炭素が表層から深層へ運ばれている. 中緯度外洋域では新生産は純一次生産の 10 % 程度とされている.

2.3.4 レッドフィールドの法則

植物プランクトンの元素組成が平均するとある一定の比率であるとした法則をレッドフィールドの法則という. 植物プランクトンの酸化を考えると,



となる. 海水中の原子比はこの $106\text{C} : 16\text{N} : \text{p} : -138\text{O}_2$ というレッドフィールド比に近似して変動していると考えられる.

レッドフィールドの法則は海洋中でそのまま成り立つわけではない. 深層水中には, 有機物の分解に使用された酸素量とレッドフィールド比から予想される量に比べて過剰の栄養素が存在する. これは深層水が形成される際に既に含まれていた栄養素である保存性栄養素 (preformed nutrients) があるためである.

2.3.5 海洋中のプランクトン

海洋プランクトンは, 有機物を合成するものばかりではなく, ケイ藻や放散虫のようにケイ酸質の殻を作るものや, 円石藻や有孔虫のように石灰質の殻を作るもの

がいる。

海水中の溶存ケイ酸は完全に未飽和の状態にあり、それはケイ藻や放散虫などのプランクトンによる海水からの除去が非常に活発なためである。それらの死骸は海水中を沈降しながら、あるいは海底で徐々に溶解する。海底に蓄積する生物性ケイ酸塩の量は表層での生成量とこの溶解量とで決まるが、溶解速度はどの海域でもそれほど変わらないと考えられるので、結局表層での生産性で堆積量は支配される。

石灰質のプランクトンの炭酸カルシウムの殻は、方解石 (calcite) の結晶形をもつものと霰石 (aragonite) の結晶形をもつものに分けられる。数 100 m 以浅の表層水では、カルサイトとアラゴナイトどちらに対しても過飽和状態にある。しかし、無機的な沈澱はほとんどなく、海洋生物がどちらかの結晶形の殻を作る。海水中にはカルシウムイオンや炭酸イオンが豊富にあるので、表層での炭酸塩の生産量の場所による変動は少ない。よって、海底に堆積する量は深層水への溶解の度合いに支配されると考えられる。海水中ではカルサイトの方が安定でアラゴナイトの方が溶解しやすい。そのためアラゴナイトはカルサイトと比べると浅いところにしか堆積できない。

2.3.6 過剰二酸化炭素の吸収

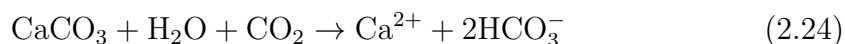
二酸化炭素は酸性の気体のため、弱アルカリ性の海水を中和する反応、



によって過剰分が海水に溶ける。この反応によって炭酸イオンが消費されるが、これは次の溶解反応



によって補われる。これらが速やかに進むならば、既出の風化作用と同じ結果



が起こり、海水中には吸収された過剰な二酸化炭素が溶存無機炭素として蓄積する。ただしここで、前者の反応は表層で起こるが、後者の反応は深層や海底付近で起こるので、連続して起こるためには表層水が循環で深層に運ばれなければならない。しかし、それには数 100 年以上の時間が必要になるので、短い時間での変化については、海水中に存在する炭酸イオンが過剰二酸化炭素の吸収の主役とならねばならない。

海洋中の DIC の量は,

$$DIC \simeq [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2.25)$$

で近似されることから, 深層水中の DIC は有機物の分解と炭酸カルシウムの溶解によって変わることがわかった.

2.3.7 carbonate pump

海洋表層で生成された炭酸塩が沈降して深層水で溶解する過程によって, 海水の二酸化炭素分圧は減少する. そのような海水が循環して表層にもたらされるといことは, 大気中の二酸化炭素を吸収するということになる. この炭酸塩の溶解に伴う二酸化炭素の吸収を carbonate pump と呼ぶ^{**8}. 原理としては炭酸塩の風化において大気中の二酸化炭素が消費されるのと同じである.

海洋表層で生成された有孔虫や円石藻などの炭酸塩のうち, 4 分の 3 は深層水で溶解し, 残りは堆積物として蓄積しているとされる.

炭酸カルシウムが溶解するか否かは飽和度 (Ω) にかかっていて,

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (2.26)$$

で表される. K_{sp} は炭酸カルシウムの溶解度積である. これは海水の塩分, 温度, 圧力条件や, 結晶形の違いによって異なった固有の値をとる. $\Omega = 1$ のときに飽和状態となり, それ以下にならなければ無機的に溶解しない. $\Omega = 0.7$ 以下になると急速に溶解が始まることが知られている. 沈降する炭酸塩が溶解し始める深さをライソクライン (lysocline) と呼ぶ.

深層水のかかなりの部分は未飽和状態にも関わらず, 深海には多くの炭酸塩が堆積している. 定常状態では炭酸塩の堆積量は海洋に流入するカルシウムイオンと炭酸物質の量とに等しい. 堆積物中の炭酸カルシウム含量はある深度を境に急激に減少する. この炭酸カルシウムの含量が 5 % 以下になる深さを炭酸塩補償深度 (Carbonate Compensation Depth : CCD) と呼ぶ. この深さは当然ライソクラインよりも深い.

炭酸カルシウムの溶解は沈降する間だけではなく, 海底でも起こる. しかし, 様々な組成の堆積物があるので, 溶解のメカニズムを一般化するのは難しい.

^{**8}海洋の二酸化炭素吸収の仕組みを英語では, solubility pump と biological pump に分ける. さらに biological pump を soft-tissue pump(organic matter pump) と carbonate pump(hard-tissue pump) に分ける.

炭酸塩の補償深度は北大西洋で深く、北太平洋で浅くなる。これは、深層水が古くなるにしたがい、有機物の分解生成物が増加するので二酸化炭素分圧が上昇して pH が低くなるという傾向に合致する。

2.3.8 炭素同位体

^{13}C , ^{14}C は ^{12}C の循環と同様に計算することができるが、大気-海洋間の非平衡作用や光合成による同位体分別を考慮する必要がある。 ^{13}C は、

$$\delta^{13}\text{C} = 10^3 \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right]$$

のように書ける。ここで、 $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}} = 0.0112$ である^{*9}。また、半減期が 5730 年である ^{14}C は、

$$\Delta^{14}\text{C} = 10^3 \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{\text{C}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right],$$

$$\left(\frac{^{14}\text{C}}{\text{C}} \right)_{\text{sample}} = \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}} \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}\text{C})}{1000} \right)$$

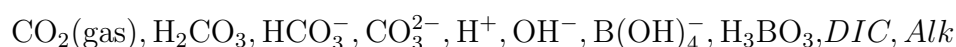
のように書ける。産業革命以前では $(^{14}\text{C}/\text{C})_{\text{standard}} = 1.176 \times 10^{-12}$ である^{*10}。

2.4 海洋中の $p\text{CO}_2$

2.4.1 海洋中の炭素系

海洋中の炭素系についてまとめる。

まず、未知数は 10 個で、

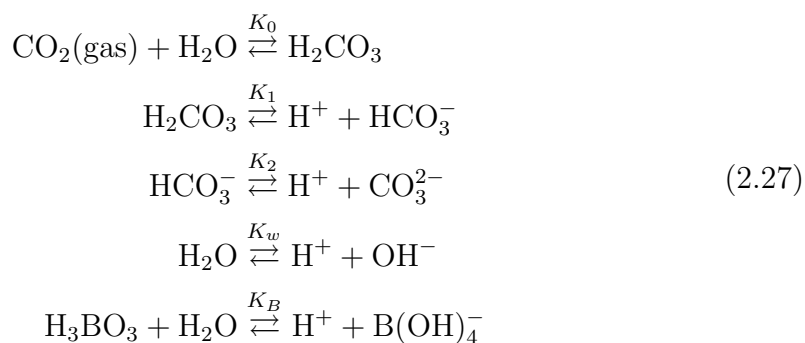


^{*9}International Union of Pure and Applied Chemistry, [1999] より。

^{*10}Stuiver and Polach [1977] および Olsson, [1970] より。

である.

次に, 方程式は 8 個で, 平衡定数について,



より,

$$\begin{aligned}
 K_0 &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p\text{CO}_2} \\
 K_1 &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\
 K_2 &= \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\
 K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\
 K_B &= \frac{[\text{H}^+][\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

であり, 濃度について,

$$\begin{aligned}
 \text{DIC} &= [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \\
 \text{Alk} &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \\
 \text{TB} &= [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{H}_3\text{BO}_3] = c \cdot S
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

となる.

これらを解くには二つの方法があり, 一つは DIC と Alk から $p\text{CO}_2$ を求める方法で, もう一つは $p\text{CO}_2$ と Alk から DIC を求める方法である. 海洋への淡水の流入は, DIC と Alk を下げるので, これらの変動に大きな影響を与える.

2.4.2 海洋中の $p\text{CO}_2$ は何によって決められるのか

海洋中の $p\text{CO}_2$ は何によって決められるのかを考える.

$$\begin{aligned} p\text{CO}_2 &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{K_0} \\ &= \frac{K_2}{K_0 \cdot K_1} \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \\ &\simeq \frac{K_2}{K_0 \cdot K_1} \frac{(2 \cdot \text{DIC} - \text{Alk})^2}{\text{Alk} - \text{DIC}} \end{aligned} \quad (2.30)$$

平衡定数は温度と塩分によって決まる. DIC は大気-海洋間の気体交換と生物過程によって決まり, Alk は生物過程によって決まる. $p\text{CO}_2$ の変動については, 物理過程と生物過程とに分けて考える.

DIC と Alk を一定に保った上で, 温度と塩分に対する依存性をみると, 共に正の相関があり, 温度の方が強く依存している. 平衡定数 K_0, K_1, K_2 の温度依存性を調べると, $p\text{CO}_2$ の温度依存性のうち 3 分の 2 は K_0 の温度依存性によるもので, 残りの 3 分の 1 が K_2/K_1 によるものである. 塩分依存性については, 70 % が K_2/K_1 によるものである. Takahashi et al., 1993 では DIC と Alk を一定に保ったときの感度実験により,

$$\begin{aligned} \frac{1}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial T} &= \frac{\partial \ln p\text{CO}_2}{\partial T} \simeq 0.0423 [\text{K}^{-1}] \\ \gamma_S &= \frac{S}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial S} = \frac{\partial \ln p\text{CO}_2}{\partial \ln S} \simeq 1 \end{aligned} \quad (2.31)$$

を得た. つまり, 初期条件を $p\text{CO}_2$ が $300 \mu\text{atm}$, 温度が 20°C , 塩分が 35 とすると, 温度を 1°C 上昇させると $p\text{CO}_2$ は $+13 \mu\text{atm}$, 塩分を 1 上昇させると $p\text{CO}_2$ は $+9 \mu\text{atm}$ となる. ここで, 注意しなければならないのは, 塩分については平衡定数のみの議論であるということである. 実際の海洋表層では蒸発と降水の影響による変化もある. 淡水流入を考慮すると,

$$\gamma_{\text{freshwater}} = \left. \frac{S}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial S} \right|_{\text{freshwater}} = \gamma_S + \gamma_{\text{DIC}} + \gamma_{\text{Alk}} \simeq 1.6 \quad (2.32)$$

となる.

DIC と Alk に対する依存性についても考える.

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{DIC}} &= \frac{\text{DIC}}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial \text{DIC}} = \frac{\partial \ln p\text{CO}_2}{\partial \ln \text{DIC}} \\ \gamma_{\text{Alk}} &= \frac{\text{Alk}}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial \text{Alk}} = \frac{\partial \ln p\text{CO}_2}{\partial \ln \text{Alk}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

となる. $p\text{CO}_2$ の DIC に対する感度がルーベル係数である. これらを DIC, Alk の近似を用いて変形すると,

$$\begin{aligned}\gamma_{DIC} &\simeq \frac{3 \cdot Alk \cdot DIC - 2 \cdot DIC^2}{(2 \cdot DIC - Alk)(Alk - DIC)} \\ \gamma_{Alk} &\simeq -\frac{Alk^2}{(2 \cdot DIC - Alk)(Alk - DIC)}\end{aligned}\quad (2.34)$$

となる. これらの値は, 直接的には温度の関数にはならず, DIC と Alk の相対的な濃度によって決められることに注意したい. DIC は温度との関連が強いのにに対して, 表層の Alk が空間的に均一である. $\gamma_{DIC}, \gamma_{Alk}$ の値は緯度による違いがあり, γ_{DIC} は低緯度で 9.5, 高緯度で 13.3 で, 平均すると約 10. 一方 γ_{Alk} は低緯度で -8.9, 高緯度で -12.6 で, 平均すると約 -9.4 である. つまり, 表層において, DIC を 1% 増加させると $p\text{CO}_2$ は 10 % 増加し, Alk を 1% 増加させると $p\text{CO}_2$ は 9.4 % 減少するということである.

表 2.1: 海水中の $p\text{CO}_2$ の感度 [Sarmiento and Gruber, 2006]

パラメタ	定義	全球平均	高緯度平均	低緯度平均
温度	$\frac{1}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial T}$	0.0423[K ⁻¹]	0.0423[K ⁻¹]	0.0423[K ⁻¹]
塩分	$\gamma_S = \frac{S}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial S}$	1	1	1
DIC	$\gamma_{DIC} = \frac{DIC}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial DIC}$	10	13.3	9.5
Alk	$\gamma_{Alk} = \frac{Alk}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial Alk}$	-9.4	-12.6	-8.9
淡水	$\gamma_S = \left. \frac{S}{p\text{CO}_2} \frac{\partial p\text{CO}_2}{\partial S} \right _{\text{freshwater}}$	1.6	1.7	1.6

2.4.3 $p\text{CO}_2$ の季節変動

$p\text{CO}_2$ の季節変動についてみる. 亜熱帯の大部分では, 夏と冬では 40 μatm 以上の差がある. 冬から夏にかけては, 40 ° より高緯度側では, $p\text{CO}_2$ が減少し, 亜熱帯では増加する.

まずは, 温度による寄与のみを考える. 先ほどの考え方から,

$$\Delta p\text{CO}_2|_{\text{thermal}} \simeq p\text{CO}_2 \cdot 0.0423 \cdot \Delta SST \quad (2.35)$$

となる。この結果から、冬から夏にかけてはあらゆる地点で $\Delta p\text{CO}_2|_{\text{thermal}}$ は正であり、最大 $200 \mu\text{atm}$ もの変化があるはずである。しかし、 $\Delta p\text{CO}_2$ は亜熱帯では過剰評価であり、高緯度では逆に冬から夏にかけて負となるという観測結果がある。これは、 DIC , Alk の寄与を考慮していないためである。観測値から温度による寄与を除いたものが、 DIC , Alk による寄与で、

$$\Delta p\text{CO}_2|_{\text{DIC,Alk}} = \Delta p\text{CO}_2|_{\text{observed}} - \Delta p\text{CO}_2|_{\text{thermal}} \quad (2.36)$$

となる。 DIC , Alk による寄与 $\Delta p\text{CO}_2|_{\text{DIC,Alk}}$ が負であるとき、 DIC が減少、 Alk が増加すればよい。冬から夏にかけての DIC , Alk の変化 ΔDIC , ΔAlk を見積もるには、

$$\Delta \text{DIC} \simeq \frac{\text{DIC}}{p\text{CO}_2 \cdot \gamma_{\text{DIC}}} \Delta p\text{CO}_2|_{\text{DIC,Alk}} \quad (2.37)$$

$$\Delta \text{Alk} \simeq \frac{\text{Alk}}{p\text{CO}_2 \cdot \gamma_{\text{Alk}}} \Delta p\text{CO}_2|_{\text{DIC,Alk}} \quad (2.38)$$

より $\gamma_{\text{DIC}}, \gamma_{\text{Alk}}$ を代入すれば求まる。実際には Alk の季節変動は小さいので、 DIC , Alk による寄与 $\Delta p\text{CO}_2|_{\text{DIC,Alk}}$ は、 DIC の減少によるものである。そこで、この減少が何によって支配されるのかを考えていく。緯度によって気体交換の様子は異なるので、三つの海域（亜熱帯、北大西洋、北太平洋）に分けて原因を考える。

まず、亜熱帯では主に温度の変化によって支配されている。この領域では、温度による寄与と生物過程の（特に春から夏にかけての blooming）による寄与があり、それぞれ逆センスである。窒素、リンなどの栄養塩が欠如する夏や秋でも表層の $s\text{DIC}$ が減少しているのが謎である。

次に、北大西洋では生物過程と混合によって支配されている。この領域では、冬から夏にかけての温度の変化が低緯度に比べて小さいので、 $s\text{DIC}$ の減少により $p\text{CO}_2$ が減少する。観測データからも春に blooming により $s\text{DIC}$ が減少していることが示されている。

そして、北太平洋では温度、生物過程、混合の三つともが重要となる。北太平洋は北大西洋に比べて SST の季節変動が大きく、これは北太平洋では深層における北向きの熱輸送があるために冬にあまり冷えないからである。ここでは、春の blooming は見られない。この理由は明らかではないが、動物プランクトンが植物プランクトンに与える影響あるいは鉄の供給の影響であると考えられる。

2.4.4 三つのポンプ

これまでみてきたように, $sDIC$ は表層が深層より 15% 小さいという一定の鉛直勾配を保っている. この鉛直勾配は海洋循環や混合によって崩されようとするが, ポンプのような機構があるため, 勾配が維持されている. この機構は三つに分けられ, それぞれ生物過程に関連する soft-tissue pump, carbonate pump と気体交換に関連する gas exchange pump である. $sDIC$ の鉛直勾配についてそれぞれのポンプの役割を区別する必要がある.

soft-tissue pump は栄養塩量の変動と連動していて,

$$\Delta C_{soft} = r_{C:P}([PO_4^{3-}] - [PO_4^{3-}]^{ref}) \quad (2.39)$$

と書ける. ここで, $[PO_4^{3-}]^{ref}$ は表層の平均栄養塩量とする. carbonate pump は Alk の変動で表されるが, 実際の海洋では $sAlk$ は soft-tissue pump によっても影響を受けるので,

$$\begin{aligned} \Delta C_{carb} &= \frac{1}{2}(sAlk - sAlk^{ref} + [NO_3^-] - [NO_3^-]^{ref}) \\ &= \frac{1}{2}(sAlk - sAlk^{ref} + r_{N:P}([PO_4^{3-}] - [PO_4^{3-}]^{ref})) \end{aligned} \quad (2.40)$$

と書ける. ここで, $sAlk^{ref}, [PO_4^{3-}]^{ref}$ はそれぞれ表層の平均 $sAlk$, 平均栄養塩量とする. また, 第二項は soft-tissue pump による Alk の変化を表す.

gas-exchange pump は *Volk and Hoffert* [1985] のような古典的な solubility pump とは異なる. solubility pump は gas-exchange pump の一部で, gas-exchange pump のうち温度 (と海洋循環, 混合) による寄与しか考えていないものである. gas-exchange pump は表層の $sDIC$ の量と関連するが, $sDIC$ は栄養塩量および温度に依存するので, soft-tissue pump と温度変化によって駆動されていると考えられ,

$$\Delta C_{gas} = \Delta C_{gas}^{bio} + \Delta C_{gas}^{therm} \quad (2.41)$$

と書ける. 表層の二酸化炭素は平衡に達するまでに時間がかかり, 大抵は平衡状態にならないので, ポテンシャル気体交換 (気体交換の速度が無限大の場合をポテンシャル気体交換) との差を突き詰める必要がある. soft-tissue pump とは表層の $sDIC$ について逆センスであることに注意する. gas-exchange pump は観測から直接求められないので,

$$\Delta C_{gas} = sDIC - sDIC^{ref} - \Delta C_{soft} - \Delta C_{carb} - C_{ant} \quad (2.42)$$

となる。ここで, $s\text{DIC}^{\text{ref}}$ は産業革命前の表層の平均 $s\text{DIC}$ とする。また, C_{ant} は人為起源の炭素である。ここで, $\Delta C_{\text{soft}}, \Delta C_{\text{carb}}$ は気体交換を考慮していないことに注意する。

soft-tissue pump が表層から深層への $s\text{DIC}$ の勾配の 70% を, carbonate pump が 20% を担う。下向きに輸送される炭酸カルシウムは, 有機炭素の 10 倍程度の大きさである [Sarmiento *et al.*, 2002]。 $s\text{DIC}$ の ΔC_{soft} による変化は主に温度躍層で, 極大値をとるのは約 1000m である。一方, $s\text{DIC}$ の ΔC_{carb} による変化は, 1000m までは増加し続け, 2000m から 6000m で極大値をとる。有機炭素の生成・溶解と, 炭酸カルシウムの生成・溶解は独立で起こる。

海洋生物過程を含む大気海洋間の熱フラックスと海洋大循環との相互作用によって気体交換の強度は決定される。 C_{gas} は大西洋深層でとても大きく, 太平洋やインド洋の深層では太平洋表層で小さく, 鉛直方向にほぼ一定値をとる。これは, 大西洋深層の水が沈み込む際に多くの二酸化炭素を大気から取り込んでいることを表す。 soft-tissue pump によって二酸化炭素は高緯度で放出され, 低緯度で吸収される。一方それとは逆に, carbonate pump によって高緯度で吸収され, 低緯度で放出される。

ΔC_{gas} は大西洋の深層で大きく, 太平洋で小さい。これは, 大西洋の深層水が NADW の影響を受けているためである。 ΔC_{gas} は大西洋では北へ向かうに従って大きくなる。

南大洋では, $s\text{DIC}$ の値が大きく, ΔC_{soft} と ΔC_{carb} が大きい, これは中深層からの湧昇によるものである。温度変化と生物過程との寄与を比べると, 生物過程の二酸化炭素放出が強い。南大洋から低緯度に輸送される水は, 大気との平衡を保つように $s\text{DIC}$ を減少させる。ただし, 温度による寄与が加わるので, 量は限られている。

北大西洋では, 表層の $s\text{DIC}$ の変動に対する ΔC_{soft} と ΔC_{carb} の寄与は小さい。また, NADW の起源となる水は, 南極表層水と比べて温度が高く ΔC_{soft} が小さいので, $p\text{CO}_2$ がより小さく, 大気からより多くの二酸化炭素を取り込める可能性をもつ。

大循環の視点からみると, 亜熱帯の貧栄養な表層水は NADW 形成域に流入しながら大きな熱を失い冷やされる。これらの水が十分な時間表層に留まることで二酸化炭素を大気から吸収することができる。北大西洋の温度躍層における栄養塩量は, 下からの栄養塩流入がないために南大洋と比べて相対的に小さい。

北大西洋が南大洋と比べて ΔC_{soft} と ΔC_{carb} の寄与が相対的に小さい理由としては、更に生物の利用できる鉄の量がある。南大洋は供給量が小さいために high-nutrient, low-chlorophyll (HNLC) region である。北大西洋では供給量のオーダーが一つ大きく、ほぼ全ての栄養塩を使い果している。

大気-海洋間の二酸化炭素収支は、熱による寄与と生物過程による寄与とのバランスで決まっていて、高緯度では熱による ingassing と生物過程による outgassing を合わせて北半球では ingassing, 南半球では outgassing となる。低緯度ではでは熱による outgassing と生物過程による ingassing を合わせて outgassing となる。

2.5 炭素の切り分け

Ito and Follows [2005], *Kwon et al.* [2011] を参考に大気中の二酸化炭素の変化について、切り分けて考える。まず、大気中の二酸化炭素について

$$p\text{CO}_2^{atm} = \Delta p\text{CO}_2^{atm}|_{DIC} + \Delta p\text{CO}_2^{atm}|_{Alk} \quad (2.43)$$

のように書く。

海洋のそれぞれの場所において、溶存無機炭素 DIC は、

$$C = C_{pre} + C_{reg} \quad (2.44)$$

のように分類できて、それぞれ

$$\begin{aligned} C_{pre} &= C_{sat} + C_{diseq} \\ C_{reg} &= C_{soft} + C_{carb} \end{aligned} \quad (2.45)$$

である。 $C_{sat}(T, S, TA_{pre}, p\text{CO}_2^{atm})$ は炭素の飽和値で、 C_{diseq} は大気-海洋の非平衡な炭素、 C_{soft} は soft-tissue pump による炭素で、 C_{carb} は carbonate pump による炭素である。

ここで、栄養塩について preformed nutrients と regenerated nutrients とに分けると、

$$\begin{aligned} \text{PO}_4 &= \text{PO}_{4pre} + \text{PO}_{4reg}, \\ \text{PO}_{4reg} &= r_{O:P} \cdot \text{AOU} = r_{O:P} \cdot (\text{O}_2 - \text{O}_{2sat}) \end{aligned} \quad (2.46)$$

と書けるので、

$$C_{soft} = r_{C:P} \text{PO}_{4reg} \quad (2.47)$$

となる.

よって, 大気-海洋中の全炭素 $\sum C$ について,

$$\begin{aligned}\sum C &= V_a \cdot p\text{CO}_2^{atm} + M_o \cdot \bar{C} \\ &= V_a \cdot p\text{CO}_2^{atm} + M_o \cdot (\bar{C}_{sat} + \bar{C}_{diseq} + \bar{C}_{soft} + \bar{C}_{carb})\end{aligned}\quad (2.48)$$

と書ける. V_a は大気の mole volume [mol/m³], M_o は海洋の質量 [kg] を表す. 大気-海洋中の炭素量が保存 ($\Delta \sum C = 0$) し, 大気-海洋の非平衡な状態が変化しない ($\Delta \bar{C}_{diseq} = 0$) とすると,

$$-\Delta M_a \cdot \overline{p\text{CO}_2^{atm}} = \Delta M_o \cdot (\bar{C}_{sat} + \bar{C}_{soft} + \bar{C}_{carb}) \quad (2.49)$$

となる.

ルーベル係数 R_C

$$\begin{aligned}\frac{\Delta p\text{CO}_2^{atm}|_{DIC}}{p\text{CO}_2^{atm}} &\simeq R_C \frac{\Delta \bar{C}_{sat}}{\bar{C}_{sat}} \\ R_C &= \frac{\Delta p\text{CO}_2^{atm}|_{DIC}/p\text{CO}_2^{atm}}{\Delta \bar{C}_{sat}/\bar{C}_{sat}}\end{aligned}\quad (2.50)$$

を導入すると,

$$\left(V_a + \frac{M_o \bar{C}_{sat}}{R_C \cdot p\text{CO}_2^{atm}} \right) \Delta p\text{CO}_2^{atm}|_{DIC} = -M_o (\bar{C}_{soft} + \bar{C}_{carb}) \quad (2.51)$$

が得られる. $\frac{M_o \bar{C}_{sat}}{V_a R_C \cdot p\text{CO}_2^{atm}} \gg 1$ より,

$$\frac{\Delta p\text{CO}_2^{atm}|_{DIC}}{p\text{CO}_2^{atm}} = -\frac{R_C}{\bar{C}_{sat}} (\bar{C}_{soft} + \bar{C}_{carb}) \quad (2.52)$$

次に, 海洋中のアルカリ度 $\sum Alk$ について,

$$\begin{aligned}\sum Alk &= M_o \cdot \bar{Alk} \\ &= M_o \cdot (\bar{Alk}_{pre} + \bar{Alk}_{reg}) \\ &= M_o \cdot (\bar{Alk}_{pre} + 2\bar{C}_{carb} - r_{N:C} \bar{C}_{soft})\end{aligned}\quad (2.53)$$

と書ける. 全アルカリ度が保存 ($\Delta \sum Alk = 0$) するならば,

$$\Delta \bar{Alk}_{pre} = -2\bar{C}_{carb} + r_{N:C} \bar{C}_{soft} \quad (2.54)$$

となる.

アルカリ度についての定数係数 R_A

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p\text{CO}_2^{atm}|_{Alk}}{p\text{CO}_2^{atm}} &\simeq R_A \frac{\Delta \overline{Alk}_{pre}}{\overline{Alk}_{pre}} \\ R_A &= \frac{\Delta p\text{CO}_2^{atm}|_{Alk}/p\text{CO}_2^{atm}}{\Delta \overline{Alk}_{pre}/\overline{Alk}_{pre}} \end{aligned} \quad (2.55)$$

を導入すると,

$$\frac{\Delta p\text{CO}_2^{atm}|_{Alk}}{p\text{CO}_2^{atm}} = \frac{R_A}{\overline{Alk}_{pre}} (-2\overline{C}_{carb} + r_{N:C}\overline{C}_{soft}) \quad (2.56)$$

となる.

以上をまとめると,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p\text{CO}_2^{atm}}{p\text{CO}_2^{atm}} &= \Delta \overline{C}_{soft} \left(-\frac{R_C}{\overline{C}_{sat}} + r_{N:C} \frac{R_A}{\overline{Alk}_{pre}} \right) \\ &\quad + \Delta \overline{C}_{carb} \left(-\frac{R_C}{\overline{C}_{sat}} - 2 \frac{R_A}{\overline{Alk}_{pre}} \right) \end{aligned} \quad (2.57)$$

となる. 全球平均値 $R_C = 10$, $R_A = -9.4$ [Sarmiento and Gruber, 2006] および $\overline{C}_{sat} = 2100 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$, $\overline{Alk}_{pre} = 2300 \mu\text{mol}/\text{kg}^{-1}$ [Key et al., 2006], $r_{N:C} = 0.14$ [Anderson and Sarmiento, 1994] を用いると,

$$\frac{\Delta p\text{CO}_2^{atm}}{p\text{CO}_2^{atm}} = -0.0053 \Delta \overline{C}_{soft} + 0.0034 \Delta \overline{C}_{carb} \quad (2.58)$$

となり, 大気中の二酸化炭素分圧の変化が, 海洋の C_{soft} , C_{carb} の変化で表せる.

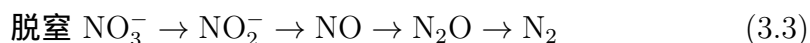
()

(2.59)

第3章 窒素循環

3.1 窒素循環

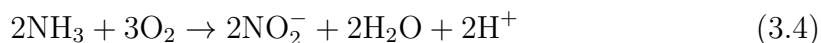
無機化された物質がバクテリアによって硝化と還元を繰り返す事を窒素循環という。窒素循環は窒素固定 (nitrogen fixation), 硝化 (nitrification), および脱窒 (denitrification) により構成される。



多くの濾過装置は、好気バクテリアによる硝化作用のみを期待し、硝酸は人間の手で排出する方法がとられている。しかし、実際の自然界では硝化した硝酸を窒素に戻す還元 (脱窒) が行われている。

好気バクテリアによる硝化 (酸化)

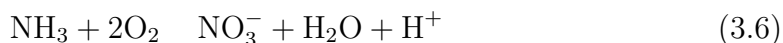
有機物が分解された結果、生成されたアンモニア (NH_3) はアンモニア酸化菌 (Nitrosomonas : ニトロソモナス属等) によって亜硝酸イオン (NO_2^-) を生成する。



次に亜硝酸酸化菌 (Nitrobacter : ニトロバクター属等) が亜硝酸イオンを呼吸基質として取り込み酸化することによって硝酸イオン (NO_3^-) を生成する。



となる。アンモニア酸化菌、亜硝酸酸化菌を総称して硝化菌と呼び、アンモニアから硝酸への変化は

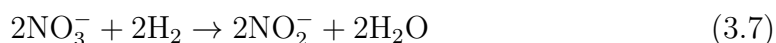


という化学式で書くことができる。つまりアンモニアから硝酸へと生物濾過が働くと、酸素が消費され、水と水素イオンが増加することになり、酸性化していく。

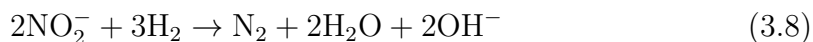
ここまでの反応が好気バクテリアによる生物濾過の過程。好気バクテリアによる濾過だけだと硝酸が最終物となるので、硝酸は消えることなくタンク内に蓄積されていき、何もしなければ pH もどんどん下がることになる。好気バクテリアのみに依存する濾過方法では、定期的に水替えを行って硝酸を取り出してやらなければならない。

嫌気バクテリアによる脱窒 (還元)

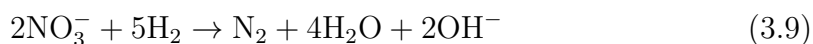
嫌気バクテリアたちが好気バクテリアの過程を逆に進むようにして、硝酸を窒素へと変化させていくことを脱窒反応という。硝酸塩は硝酸還元酵素 (NAR) によって亜硝酸塩へ変化する。



硝酸還元酵素 (NAR) によって生成された亜硝酸塩は次に亜硝酸還元酵素 (NIR) により一酸化窒素 (NO) に変化し、さらに NO 還元酵素 (NOR) によって亜酸化窒素 (N_2O) へと変化します。そして最後に亜酸化窒素 (N_2O) は亜酸化窒素還元酵素 (N_2OR) によって窒素 (N_2) になる。



硝酸が窒化するまでの式をまとめると、つぎのようになる。



還元反応で水素が消費され水酸化物イオンが生成されるので、pH は上昇してアルカリに傾いていく。

脱窒により $15\text{N}/14\text{N}$ が増加する。

(3.10)

(3.11)

(3.12)

(3.13)

(3.14)

(3.15)

(3.16)

参考文献

- 野崎義行, 1994: 地球温暖化と海 炭素の循環から探る, 東京大学出版会, 196pp.
- Kevin E. Trenberth, 1993: Climate System Modeling, Cambridge University Press, 818pp.