

## 海水の炭酸系とサンゴ礁の光合成・石灰化によるその変化 — 理論と代謝量測定法 —

鈴木 淳\*

SUZUKI Atsushi (1994) Seawater CO<sub>2</sub> system and its transformation caused by photosynthesis and calcification in coral reefs. — theory and measurements of reef metabolisms —. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 45(10), p. 573-623, 16figs., 11tables.

**Abstract :** Calcification and photosynthesis displace the seawater CO<sub>2</sub> system in opposite directions; calcification results in the increase of partial pressure of carbon dioxide in seawater ( $PCO_2$ ) while photosynthesis reduces  $PCO_2$ . Photosynthesis and calcification are progressing contemporaneously and sympatrically in coral reefs. It is not yet solved whether coral reefs act as the sink or source for the atmospheric CO<sub>2</sub>. The thermodynamics of the CO<sub>2</sub> system in seawater is a basis for precise evaluations of carbon dioxide speciation in seawater. The theoretical treatments of the chemical equilibrium of the CO<sub>2</sub> system are considered based on the recent studies. A computer program is established for the calculation of the chemical equilibrium of CO<sub>2</sub> system in seawater. Furthermore, a model is proposed to represent the transformation of the equilibrium by metabolism of reef organisms. Numerical examinations using this model indicate that the change of  $PCO_2$  reflects the ratio of organic carbon production to inorganic carbon production.  $PCO_2$  decreases and consequently the atmospheric CO<sub>2</sub> dissolve to reef water when calcification rate is less than approximately 1.66 times larger than photosynthetic rate in the condition of 25°C, S=35.

The organic and inorganic carbon productions of reef organisms have been measured using alkalinity anomaly technique. Those productions are calculated from measurements of pH and total alkalinity of seawater. The methods of measurements and the algorithm of calculations are described.

### 要 旨

光合成は二酸化炭素を吸収する反応であるが、石灰化は海水の二酸化炭素分圧を上昇させ、大気への二酸化炭素の放出反応である。光合成と石灰化が同時に進行しているサンゴ礁が大気二酸化炭素の吸収源になっているか放出源になっているかについては、いまだ解明されていない。海水中の炭酸系の化学平衡は炭酸種の存在状態を議論する基礎となる。そこで、近年の海水の炭酸系に関する研究を踏まえ、生物代謝による海水の二酸化炭素分圧の変化を求めるアルゴリズムを作成した。この計算アルゴリズムによる検討の結果、有機炭素生産:無機炭素生産量比が1:1.66以上の場合(温度25°C, 塩分35), 海水の二酸化炭素分圧が減少し、サンゴ礁海水に二酸化炭

素が吸収されることが示された。

この基準に照らし、サンゴ礁生物の代謝活動が、大気・海洋間の二酸化炭素収支に与える影響を評価するためには、フィールド測定や水槽実験により、これらの生物の有機炭素・無機炭素生産量データを収集する必要がある。サンゴ礁生物の有機炭素・無機炭素生産量の測定に用いられるpH-アルカリ度法について、その測定法を記述し、データのルーチン処理法を整理する。

### 1. はじめに

現在、大気中に増加しつつある二酸化炭素濃度を減少させるための方策が、緊急の課題として検討されている。

Keywords : carbonic acid system, carbon dioxide, chemical equilibrium, coral reef, photosynthesis, calcification, organic carbon, inorganic carbon, alkalinity anomaly technique

\* 海洋地質部

具体的な二酸化炭素固定案として、深海底や地中への投棄などの工学的な方法のほかに、生物による二酸化炭素固定能力の積極的な利用も検討されている。その1つとしてサンゴ礁による二酸化炭素の固定案が提唱されている(茅根, 1990; 1991)。しかし、サンゴなどの生物は光合成とともに炭酸カルシウムの骨格を形成する。光合成は純粋に二酸化炭素の固定反応であるが、石灰化は二酸化炭素分圧を上昇させる効果を持つ。したがって、サンゴ礁の増殖によって大気に二酸化炭素が放出されてしまう危険性が指摘されている(角皆, 1989a, b)。サンゴ礁が大気二酸化炭素の吸収源となっているか、あるいは放出源となっているのかを明らかにするためには、炭酸平衡系の特性を踏まえつつ、サンゴ礁における光合成速度と石灰化速度を逆反応である呼吸や炭酸塩の溶解を含めて定量的に比較することが必要である(鈴木, 1992)。特に、フィールド測定や水槽実験によりサンゴ礁生物のある一定期間における正味の有機炭素・無機炭素生産量データを収集することが求められる。そして、炭酸平衡系と生物の代謝反応を組み合わせたアルゴリズムによって、このような有機炭素・無機炭素生産が炭酸系の平衡状態、特に海水の二酸化炭素分圧に与える変化を定量的に評価する必要がある。

地質調査所では、工業技術院指定研究、地球環境技術研究開発の「サンゴ礁の二酸化炭素の固定に関する研究」の一部として1992年より「モデルサンゴ礁における二酸化炭素固定技術の開発に関する研究」を進めている。本論では、この研究の一環として、まず最初に、基礎となる海水の炭酸系の化学平衡論について詳述し、閉鎖系の海水について炭酸系の状態を計算するアルゴリズムを提示する。そして次に、光合成・石灰化作用を平衡計算アルゴリズムに組み込み、代謝による海水の二酸化炭素分圧の変化を議論する。最後に代謝量測定法の実際と有機・無機炭素生産量の算出過程を記述する。

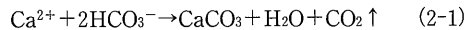
## 2. 海水の炭酸系についての研究史

海水の炭酸系は、早くからその平衡定数が詳しく研究され(Buch *et al.*, 1932)、生物の代謝が海水の炭酸系に与える影響についても多くの研究が行われてきた。Skirrow (1965)は大気中の二酸化炭素濃度の増加が注目され始めた最も初期の総説であり、海水の炭酸系の平衡と測定可能な4つのパラメータ(pH, 全アルカリ度, 全炭酸, 二酸化炭素分圧)の導入から説き起こして、大気二酸化炭素濃度の変動、さらには大気・海洋間の二酸化炭素の交換について詳説している。Deffeyes (1965)は全炭酸-全アルカリ度平面図上においてpHや二酸化炭

素分圧の等値線を示し(Deffeyes's diagram)、反応の種類と前後の炭酸系の状態変化を視覚的に対応付ける方法(graphic approach)を述べている。彼はまた、代謝反応後の炭酸系の状態を代数的に計算する方法(algebraic approach)を解説している。炭酸系の4つの測定可能なパラメータのうち2つを用いて未知のパラメータを求める式を系統的に整理したのはPark (1969)である。さらに当時の測定精度と誤差の伝播を検討し、有機物の分解や炭酸塩の溶解についての研究手段としてpHと二酸化炭素分圧の組み合わせによる測定が最も有効であるとしている。

有機炭素過程では光合成によって海水の二酸化炭素の分圧は減少し、呼吸・分解によって上昇する。一方、無機炭素過程では石灰化が海水の二酸化炭素分圧を上昇させる反応であることが、Deffeyes (1965)など一連の研究から示される。

Broecker and Takahashi (1966)は、石灰化が海水の二酸化炭素分圧を増加させることを踏まえて、バハマバンク海域での石灰化作用を検討した。海水中における石灰化を表す反応式として次式がしばしば用いられる。



この反応式は、1 molの石灰化に伴って1 molの二酸化炭素が大気に放出されることを示している。ところが、彼らの観測データによると、1 molの炭酸カルシウム生成に伴う海水の全炭酸減少は1.6 molのみであり、これは大気に0.6 mol相当の二酸化炭素しか放出されていないことを示す。収支が一致しない原因として光合成による二酸化炭素の吸収が検討されたが、堆積物中の有機物量は最少で不足分を説明しえなかった。

Broecker and Takahashi (1966)を除いて、石灰化が海水の二酸化炭素分圧を上昇させることを明記している論文は少ない。その後、石灰化による炭酸系の挙動について十分な検討がないまま、一部の研究者には、石灰化が大気二酸化炭素の海水への吸収反応であるという誤解が生じたように思われる(例えばKinsey and Hopley, 1991)。石灰化は海水中の全炭酸を減少させる反応であるが、これは大気二酸化炭素の海水への吸収につながらない。

大気二酸化炭素の溶け込みは海水を酸性化させる。また、炭酸カルシウムの生成によっても海水は酸性化する。低pHでは炭酸カルシウムは溶解してしまう。この炭酸系の性質のために、海洋への二酸化炭素の溶解と炭酸塩としての固定が自律的に進行することはない。初期地球史では大気中の二酸化炭素は石灰岩として固定されたと考えられているが、大気二酸化炭素の減少を、単に石灰

岩形成に帰するのは誤りであって、同時に進行する海洋底の岩石や粘土鉱物による海水のpH調節作用を含めて考えねばならない。石灰岩形成過程のみに注目するならばその過程はやはり(2-1)式で示されるように二酸化炭素の放出反応である。

本論文では、サンゴ礁における石灰化過程を議論し、深海底での海水と岩石の反応による海水のpH調節作用については系に含めない。実際、表層海洋でサンゴ礁の影響を受けた海水が深海底に達するまでには長い時間がかかる。サンゴ礁内での代謝作用は数時間の短いスケールで大きく変動するため、深海底での反応を同じ時間スケールで議論することは不適切である。同様の指摘が角皆(1989a)にある。

近年、炭酸系の化学平衡をモデル化し、計算機実験によって代謝による系の状態変化を定量的に評価することが試みられている(加納, 1990; Ware, in press)。反応式(2-1)は海水の炭酸系の挙動を正確に表してはいない。そしてまた、析出する炭酸塩の量と二酸化炭素分圧変化の関係を定量的に記述するものではない。Ware

(in press)は、海水中で石灰化が起こる場合、1 molの炭酸塩生成に伴い、約0.6 molの二酸化炭素が大気に放出されることを厳密な平衡計算によって示した。先に述べたBroecker and Takahashi (1966)のパハマバンクでの観測結果はこの平衡状態に対応しており、収支不足分を捜し求める必要はないのである。また、石灰化に伴う海水の二酸化炭素分圧の上昇量は海水の塩分に依存し、塩分が高くなるとともに分圧の増加量が減少する効果があることを指摘している。純水中では1 molの炭酸塩生成によりほぼ1 molの二酸化炭素が放出される。よって、(2-1)式で示される反応は純水中における石灰化に近い。

炭酸系の定量的な扱いはサンゴ礁の二酸化炭素収支を検討する上での基礎となる。Ware *et al.* (1992)は、サンゴ礁における純有機物生産量を微小として無視し、石灰化の効果のみを評価して、サンゴ礁は大気へ二酸化炭素を放出すると結論した。一方、加納(1990)は、サンゴ礁生物の代謝活動が石灰化のみでなく光合成と共存していることに注目した。そして光合成による有機炭素と石灰化による炭酸カルシウム生産量のモル比が2:3のときに海水の二酸化炭素分圧が初期値のまま保たれること、この比率以上に石灰化量が大きい場合には大気に二酸化炭素が放出されることを示した。しかし加納(1990)もサンゴ礁での光合成産物はすぐに分解してしまうと考え、結局、二酸化炭素が放出されるとしている。角皆(1991)は放出される二酸化炭素の量は海水の炭酸系の

状態に依存することを指摘した。例えば、太平洋の中深層水や湧昇水にみられるようなpHが低く重炭酸イオンと分子状二酸化炭素がほぼ同じ濃度の海水では、1 molの炭酸塩生成に伴い、ほぼ1 molの二酸化炭素が大気に放出されることを示し、加納(1990)に対して、石灰化の効果を通小評価するべきではないとコメントしている。

炭酸系の特性を議論するうえで、平衡計算は重要な位置を占める。初期のDeffeyes (1965)などによる平衡計算ではホウ酸の寄与を無視している場合が多く、炭酸系の定性的な性質の理解には十分であるものの、そのまま実際の海水の定量的な取扱いに適用することができない。また平衡計算の基礎となる平衡定数は、従来用いられてきたBuch(1951)やLyman(1957)に代わってMillero(1979)など、より適切な値が報告されている。そこで、妥当な平衡定数を選択し、ホウ酸の寄与を含めた炭酸系の平衡論を再整理しておくことが望まれる。このような試みは、一部、能登(1990)に見られる。Unesco(1983; 1987; 1990; 1991; 1992)は、主に外洋の炭素循環研究の基礎とするべく、平衡論、測定方法、標準溶液、研究所間の比較校正についての解説をまとめ、現在進行中の国際共同計画JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study)に反映されている。

サンゴ礁生物の代謝量測定にはアルカリ度法(Alkalinity anomaly technique)が用いられる(Smith, 1973; Atkinson and Grigg, 1984)。これは海水のpHと全アルカリ度の変化から平衡計算により反応前後の炭酸系の状態を知り、有機炭素・無機炭素生産量に分別計算する方法である。アルカリ度法による代謝量測定法についてはSmith and Kinsey(1978)の解説がある。しかし、炭酸平衡系の取り扱いに一部厳密さに欠ける部分があり、また使われている平衡定数も改訂の必要がある。外洋の炭酸系の研究の進展状況を踏まえて、代謝量測定法の再検討が求められる。

### 3. 炭酸系の平衡

#### 3.1 閉鎖系海水の炭酸系平衡反応

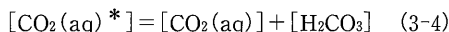
##### (1) 対象となる化学種と反応

大気と接せず、また炭酸カルシウムの結晶も存在しない海水の系を議論する。海水中では二酸化炭素はガス状の分子( $\text{CO}_2(\text{aq})$ )と水和した炭酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )の形で存在する。炭酸は二塩基性の弱酸であり、一部は以下の式のように解離する。

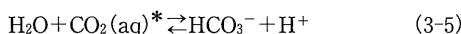




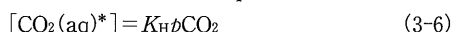
なお、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ とその水和物 $\text{H}_2\text{CO}_3$ は通常の測定においては区別がつかないため、あわせて $\text{CO}_2(\text{aq})^*$ と書き、その濃度については次のように扱うこととする([ ]はその化学種の濃度を示す)。



(3-1)式の平衡は左に寄っていて、非解離の二酸化炭素のほとんどは $\text{CO}_2(\text{aq})$ の形で存在する。25°Cにおいて水和している $\text{H}_2\text{CO}_3$ は非解離の二酸化炭素のわずか0.3%に過ぎない(Stumm and Morgan, 1981; p.128)。したがって、(3-1)、(3-2)式はまとめられて、次式について平衡が扱われる。



海水が気相に接している場合には、気液間の二酸化炭素の移動はその分圧の高い相から低い相へと生じる(フィックの法則)。よって、非解離の二酸化炭素( $\text{CO}_2(\text{aq})^*$ )について、濃度のみではなくその分圧を知っておくことが必要である。海水の二酸化炭素分圧は、その海水と平衡状態にある気相を仮想的に導入することにより求められる。このとき気相中の二酸化炭素分圧( $p\text{CO}_2$ )は、海水中の $\text{CO}_2(\text{aq})^*$ 濃度と次の関係にある。



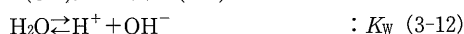
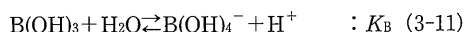
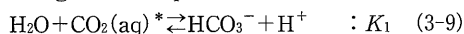
ここで、 $K_H$ はヘンリーの法則の定数にあたり、二酸化炭素の溶解度と呼ばれる。(3-6)式により気相中の二酸化炭素分圧と海水中の分子状二酸化炭素濃度が関係付けられた。また気相と溶液が二酸化炭素に関して平衡状態にある場合、この $p\text{CO}_2$ を海水の二酸化炭素分圧として $p\text{CO}_2$ と書き、次式を得る。

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})^*]}{K_H} \quad (3-7)$$

二酸化炭素の溶解度については、次節3.2(1.d)でより厳密に議論する。海水の二酸化炭素分圧は気液平衡器と非分散型赤外分析計を組み合わせた装置などによって直接測定が可能な量である。

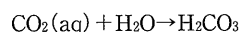
海水中には各炭酸種や $\text{Ca}^{2+}$ 以外にも多数の電解質が存在し、解離平衡に参加している。これらの化学種の一部は海水のpHによってその存在形を変える。Edmond(1970)は全濃度 $10^{-6} \text{ mol/l}$ 以上の電解質について Bjerrum plotを示した(第1図)。海水のpH条件7-9でその存在形を大きく変える弱酸は炭酸系の解離平衡に影響を与える。このうち、水の解離による $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ およびホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ とその解離により生じる $\text{B}(\text{OH})_4^-$ については存在量が大きく、炭酸系の解離平衡に有意な影響を与える。リン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ )、

ケイ酸( $\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ )も同じく弱酸であるが、一般にこれらは現在の炭酸系の分析精度を上回るような影響を与えない。また、カルシウムやマグネシウムもpHによって存在状態を変えるが、pH7-9領域での変化量は通常の分析精度以下である。したがって、この系において考慮すべき化学種は、 $\text{CO}_2(\text{aq})^*$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ の計7個である。考慮すべき反応とその平衡定数を次にまとめる。

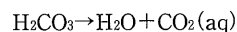


## (2) 炭酸系の反応速度

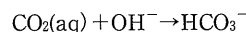
ここでは、大気や炭酸カルシウムの結晶と接していない海水の系を議論している。炭酸系の反応のうち、(3-10)式などのイオンの解離反応は、ほぼ瞬間的に反応が進み、化学平衡が達成されていると考えられる。しかし、二酸化炭素の水和や脱水過程の反応速度は遅い。二酸化炭素の水和や脱水過程の反応速度は、次に示す関係に従う(Skirrow, 1965)。



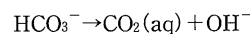
$$\frac{d[\text{CO}_2(\text{aq})]}{dt} = -k_i[\text{CO}_2(\text{aq})] \quad k_i = 0.03 \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (3-13)$$



$$\frac{d[\text{H}_2\text{CO}_3]}{dt} = -k_{ii}[\text{H}_2\text{CO}_3] \quad k_{ii} = 20 \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (3-14)$$

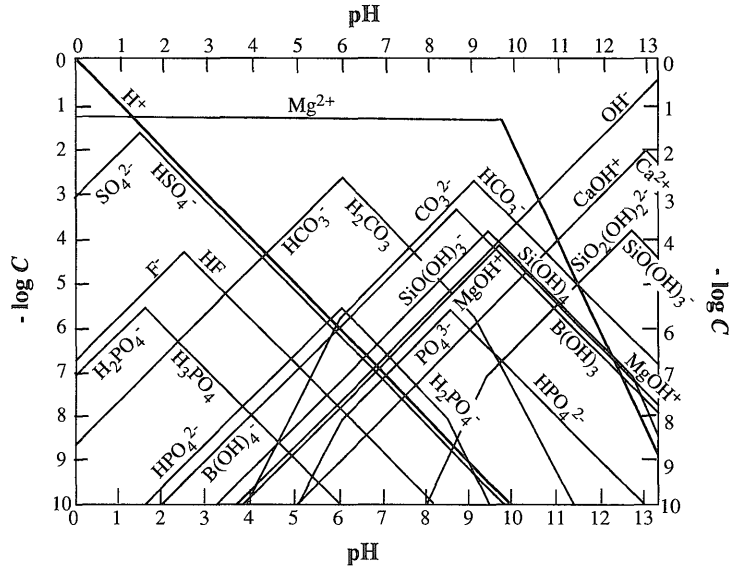


$$\frac{d[\text{CO}_2(\text{aq})]}{dt} = -k_{iii}[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{OH}^-] \quad k_{iii} = 8500 \text{ (mol}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)} \quad (3-15)$$



$$\frac{d[\text{HCO}_3^-]}{dt} = -k_{iv}[\text{HCO}_3^-] \quad k_{iv} = 2 \times 10^{-4} \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (3-16)$$

反応速度定数は25°Cにおける値を示した。通常の海水のpH領域では、(3-13)、(3-14)式の水和・脱水反応が重要であり、pH9以上の領域では(3-15)、(3-16)式の反応が生じる。通常海水のpH領域の二酸化炭素の水和過程(3-13)では、半減期間に数分を要する。よって、系に数分以内の急激な変化が起きている場合には、化学平衡の取り扱いに注意が必要である。本論では、系内のすべての過程について化学平衡の成立を仮定して、以下の議論を進める。



第1図 海水中の全濃度 $10^{-6}$  mol/l 以上の電解質についてのBjerrum plot (Edmond, 1970より引用)  
 各化学種の海水中での濃度と平衡定数についてはEdmond (1970)のTable 1に示されている。pH変化に伴う化学種の濃度変化が小さい場合は、ほぼ水平な線で示されることになるが、この図では省略されている。  
 Fig. 1 Bjerrum plot for seawater showing the inorganic protolytes occurring in total concentrations greater than  $10^{-6}$  M. Values for concentrations and thermodynamic constants are given in Table 1 of Edmond (1970). The horizontal lines representing concentrations in regions where variation with pH is small are omitted in this figure.

### (3) 平衡状態の決定

系内のすべての化学種の濃度を一意に決定することをもって、系の状態について完全に知ることができたという (Stumm and Morgan, 1981)。海水の炭酸系の場合には、 $\text{CO}_2(\text{aq})^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ の計7個の化学種の濃度が一意に決定されればよい。Stumm and Morgan (1981)は、多成分平衡系の状態を知るために (1) 化学平衡, (2) 質量保存, (3) 電荷バランスの制約により成立する等式を連立させて解くことにより、すべての化学種の濃度を求める方法を紹介している。この方法にしたがって、炭酸系の存在状態を検討する。

## 3.2 炭酸系の平衡状態

### (1) 化学平衡

#### (1.a) 熱力学的な平衡定数とみかけの平衡定数

一般例として、酸HBとその共役な塩基 $\text{B}^-$ について次の解離平衡反応を考える。



化学種の解離や溶解に関する平衡定数は、化学ポテンシ

ヤルの組成依存性を反映し、その化学種の活量の間決められるものであって、その濃度間について成立するものではない。溶液中のある化学種Xの活量( $a_x$ )は活量係数( $\gamma_x$ )、濃度( $[\text{X}]$ )および濃度標準値( $m^\phi$ )を用いて次のように書ける。

$$a_x = \gamma_x [\text{X}] / m^\phi \quad (3-18)$$

$m^\phi$ は、活量を無単位量にするために導入されるもので、濃度 $[\text{X}]$ と同じ単位を持ち、値は1である。よって、(3-17)式の平衡定数は次のように書ける。

$$K \equiv \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{B}^-}}{a_{\text{HB}}} = \frac{(\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{B}^-})}{\gamma_{\text{HB}}} \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad (3-19)$$

活量係数は温度、圧力および溶液の組成(とくにイオン強度)に依存し、通常1以下の値をとる。しかし希薄溶液では活量係数がほぼ1となり、濃度と活量が等しくなる。希薄溶液中の活量間についての平衡定数はとくに熱力学的な平衡定数( $K^\circ$ : thermodynamic dissociation constant)と呼ばれる。熱力学的な平衡定数は、他の化学種が存在しない純水中における測定によって求められる。

多成分系の混合溶液の場合には、各化学種の濃度とそ

の温度、圧力、溶液組成に対応する活量係数を逐一求め、熱力学的な平衡定数を用いて反応を議論することになる。多成分系の混合溶液中での活量係数を計算するアルゴリズムとしてREDEQL2 (Morel *et al.*, 1976)などのコンピュータプログラムが開発されている。

溶液中の水素イオンの活量は、ガラス電極を用いたpH計によって、精度高く測定することが可能である。しかし、他の化学種の活量を測定するのは一般に難しい。よって、各成分の濃度の間に直接成立する平衡定数が実用的である。海水は極めて均質なイオン組成を持ち、各種成分の濃度や溶液のイオン強度は塩分に比例する。したがって、海水の化学平衡を議論する場合、活量係数((3-19)式中の $\gamma_{HB}, \gamma_B$ )で示されるべき組成依存性を塩分の関数として吸い上げたみかけの平衡定数( $K'$ : apparent constant)を各濃度と水素イオン活量の間を求める (Millero, 1979)。みかけの平衡定数は温度にも依存する。

$$K' = \frac{a_H [B^-]}{[HB]} \quad (3-20)$$

ここで、みかけの平衡定数と熱力学的な平衡定数は次の関係にある。

$$K' = \frac{\gamma_{HB}}{\gamma_B} K^\circ \quad (3-21)$$

みかけの平衡定数は海水や塩分を調整した人工海水を用いて測定される。このようなみかけの平衡定数を導入しての取り扱いには溶液化学の中でも特殊な例である。

#### (1.b) 海水のpH測定

一般に広く用いられている海水のpH標準溶液は、アメリカ合衆国のNational Bureau of Standard (NBS; 現在はNational Institute of Standard and Technology (NIST)と名称を変更)にて規格化されているリン酸塩pH標準溶液とフタル酸塩pH標準溶液であって、これらの標準溶液によって校正されたpH電極による測定値はNBSスケールのpH(pH(NBS))と呼ばれている。Bates (1973)は、水素イオン活量( $a_H$ )の常用対数の負の値を溶液のpHと定義する見解((3-22)式)に立ち、これらの標準溶液のpHを精密に測定した。水素イオン活量は水素イオン濃度 ( $[H^+]$ )と水素のイオン活量係数( $\gamma_H$ )の積を無単位量化して得られる。

$$\text{pH(NBS)} = -\log a_H = -\log (\gamma_H [H^+]/m^\phi) \quad (3-22)$$

ここで、 $m^\phi$ は濃度標準値である。リン酸塩pH標準溶液について7.413 (25°C)、フタル酸塩pH標準溶液につい

て同じく4.008の値が与えられている。

標準溶液によって校正されたpH計の指示値より、海水の水素イオン活量さらに水素イオン濃度が計算される。

$$a_H = 10^{-\text{pH(NBS)}} \quad (3-23)$$

$$[H^+] = a_H / \gamma_H \quad (3-24)$$

(3-24)式では濃度標準値( $m^\phi$ )を省略した。ここで、 $\gamma_H$ は水素イオンの活量係数と呼ばれる。この場合も、活量の組成依存性を塩分の関数として吸い上げた、みかけの全水素イオンの活量係数( $f_H$ ; apparent total hydrogen ion activity coefficient)をあらためて定義する。みかけの全水素イオンの活量係数は温度にも依存する。

$$f_H [H^+] = a_H \quad (3-25)$$

みかけの全水素イオンの活量係数はCulberson *et al.* (1970)らにより実測され、25°C、塩分35の条件下で0.693-0.731の範囲の値が報告されている(第1表)。みかけの全水素イオン活量係数は、塩分が高くなるにつれて減少する。

NBSスケールのpH測定は現在広く用いられているが、この方法では厳密な意味での水素イオン活量を測定できないことが指摘されている(Dickson, 1984)。水素イオン活量が不正確では、正確な水素イオン濃度が求められず、平衡計算に支障を来すことになる。この問題を解決するため、近年、人工海水ベースのpH標準溶液による新たなpHスケールが提唱された(Hansson, 1973a, b; Bates and Culberson, 1977)。今後、NBSスケールから新しいスケールへの移行が求められる。ただし、NBSスケールによるpH測定もNBSスケールにより決定された平衡定数と組み合わせる用いることにより、実用上、問題点を解消することが可能である(付録1参照)。本研究においてもNBSスケールの実用性を支持する立場から、NBSスケールによるpHを平衡計算に用いることとする。

#### (1.c) 炭酸系の平衡定数

炭酸、重炭酸イオン、ホウ酸および水の解離に関する熱力学的な平衡定数は、各化学種の活量を用いて次のように定義される(Plummer and Busenberg, 1982; Owen, 1934; Harned and Owen, 1958)。

$$K_1^\circ = \frac{a_H a_{HCO_3}}{a_{CO_2(aq)} a_{H_2O}} \quad (3-26)$$

$$K_2^\circ = \frac{a_H a_{CO_3}}{a_{HCO_3}} \quad (3-27)$$

第1表 塩分35, 温度25°Cにおけるみかけの水素イオン  
活量係数( $f_H$ )の値 (Millero, 1986による).

Table 1 Comparisons of the measured apparent activity  
coefficient of hydrogen ion ( $f_H$ ) for  $S=35$  and  $t$   
 $=25^\circ\text{C}$  (after Millero, 1986).

$f_H$	Reference
0.70	Millero (1986)
0.699	Merzbach et al. (1973)
0.696	Culberson and Pytkowicz (1973)
0.726	Culberson et al. (1970)
0.731	Bates and Culberson (1977)
0.688	Millero and Schreiber (1982)
0.693	Hansson (1973a)

$$K_B = \frac{a_H a_{B(OH)_4}}{a_{B(OH)_3} a_{H_2O}} \quad (3-28)$$

$$K_W = \frac{a_H a_{OH}}{a_{H_2O}} \quad (3-29)$$

希薄溶液における水の活量は, 純粋な溶媒と見なすことが可能で, 1である.

熱力学的な解離定数は, 1気圧において温度の関数である. 各定数は第2表に示す関数形で定式化され, 各パラメータが測定されている. このパラメータ群は, NBSスケールのpH測定により求められた水素イオン活量を用いる場合に有効である.

次に, 海水中の炭酸種とホウ酸種の濃度と水素イオン活量の間のみかけの平衡定数を定義する (Merzbach et al., 1973; Lyman, 1957).

$$K_1 = \frac{a_H [HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]^*} \quad (3-30)$$

$$K_2 = \frac{a_H [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (3-31)$$

$$K_B = \frac{a_H [B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]} \quad (3-32)$$

海水における水のイオン積については, 水素イオンについても活量ではなく濃度についてみかけイオン積が定義される (Culberson and Pytkowicz, 1973).

$$K_W = [H^+][OH^-] \quad (3-33)$$

pH測定によって水素イオン活量を知れば, (3-25)式よ

り水酸化物イオン濃度は次式で与えられる.

$$K_2 = \frac{a_H [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (3-34)$$

なお, 水素イオンの場合と同じように水酸化物イオンについても, みかけの水酸化物イオンの活量係数( $f_{OH}$ )が定義される. みかけの水酸化物イオンの活量係数は, Culberson and Pytkowicz (1973)により25°C, 塩分35の条件下で0.22という値が報告されている.

$$f_{OH} [OH^-] = a_{OH} \quad (3-35)$$

1気圧におけるみかけの平衡定数は, 温度, 塩分の関数として第3表に示す関数形で定式化されている. また, 第3表のパラメータ群は, NBSスケールのpH測定により求めた水素イオン活量を用いる場合に有効である (付録1参照). なお, 海水における水のイオン積の表式として, Culberson and Pytkowicz (1973)による (3-33)式を採用したことに伴い, みかけの全水素イオンの活量係数として, 同時に彼らが報告した $f_H=0.696$ を, 以下の議論に用いることとする.

#### (1.d) 二酸化炭素の溶解度

気相・液相間で, ある成分の溶解平衡が成立しているとき, この成分の気相における化学ポテンシャルと液相における化学ポテンシャルは等しい. 解離平衡を記述するために溶質について濃度ではなく活量を用いたように, 気体の溶解平衡については分圧ではなく逃散能 (fugacity;  $f_{CO_2}$ )が議論される. 二酸化炭素の逃散能は, 全圧 $p$ のとき, 二酸化炭素分圧( $PCO_2$ )と次のような関係にある (DOE, 1991).

$$f_{CO_2} = PCO_2 \cdot \exp \left[ \int_0^p \left\{ \frac{V(CO_2)}{RT} - \frac{1}{p} \right\} dp \right] \quad (3-36)$$

ここで,  $V(CO_2)$ は二酸化炭素のモル体積,  $R$ は気体定数である. 各成分の逃散能は, 理想気体では分圧に等しい. しかし, 不完全気体の場合, 分子間の相互作用のために一般に分圧よりも小さな値をとる. そして, この逃散能には温度と混合成分の組成・濃度に対する依存性がある.

二酸化炭素の逃散能係数( $\phi$ )は次式で定義される.

$$\phi = f_{CO_2} / PCO_2 \quad (3-37)$$

二酸化炭素の逃散能係数の温度依存性を第2図に示す (DOE, 1991). 1気圧, 25°Cの空気中においてモル分率  $350 \times 10^{-6}$ の二酸化炭素の逃散能は分圧に比べて約0.5%小さな値をとる.

二酸化炭素の溶解平衡についても, 解離平衡の場合と同様に, 熱力学的な溶解度( $K_H$ )とみかけの溶解度( $K_H$ )

第 2 表 NBSスケールに対応する, 純水中における解離・溶解の平衡定数および炭酸塩鉱物に対する熱力学的溶解度積の温度・塩分依存性パラメータ

Table 2 Parameters for the temperature dependence of the dissociation constants (the NBS scale) and the thermodynamic solubility constants of carbonate minerals in water.

$\ln K^{\circ} = A + B/T + C \ln T$					
	A	- B	- C	Reference	
$K^{\circ}_W$	148.9802	13847.26	23.6521	Harned and Owen (1958)	
$K^{\circ}_B$	148.0248	8966.90	24.4344	Owen (1934)	

$\log K^{\circ} = A + B T + C / T + D \log T + E / T^2$						
	A	B	C	D	E	Reference
$K^{\circ}_H$	108.3865	0.01985076	-6919.53	-40.45154	669365	
$K^{\circ}_1$	-356.3094	-0.06091964	21834.37	126.8339	-1684915	Plummer and
$K^{\circ}_2$	-107.8871	-0.03252849	5151.79	38.92561	-563713.9	Busenberg
$K^{\circ}_c$ (calcite)	-171.9065	-0.077993	2839.319	71.595	0	(1982)
$K^{\circ}_a$ (aragonite)	-171.945	-0.077993	2903.293	71.595	0	

$$T \text{ (Kelvin)} = t \text{ (}^{\circ}\text{C)} + 273.16.$$

Range of validity:  $t^{\circ}\text{C} \leq 250$  for  $K^{\circ}_H$ ,  $K^{\circ}_1$  and  $K^{\circ}_2$ ,  $0 \leq t^{\circ}\text{C} \leq 90$  for  $K^{\circ}_c$  and  $K^{\circ}_a$ .

These constants are on the molal scale (mol / kg-H<sub>2</sub>O) at one atm total pressure.

第 3 表 NBS pHスケールに対応する海水中における解離・溶解のみかけの平衡定数および炭酸塩鉱物に対する式量的溶解度積の温度・塩分依存性パラメータ

Table 3 Parameters for the temperature and salinity dependence of the apparent dissociation constants (the NBS scale) and the stoichiometric solubility constants of carbonate minerals in seawater.

$\ln K' = \ln K^{\circ} + (a_0 + a_1 / T + a_2 \ln T) S^{1/2} + b_0 S$					
	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$b_0 \cdot 10^2$	Reference
$K'_W$	-79.2447	3298.720	12.0408	-1.9813	Culberson and Pytkowicz (1973)
$K'_B$	0.0473	49.10	0	0	Lyman (1957)
$K'_1$	0.0221	34.02	0	0	Mehrbach et al. (1973)
$K'_2$	0.9805	-92.65	0	-3.294	Mehrbach et al. (1973)

$\log K' = \log K^{\circ} + (b_0 + b_1 T + b_2 / T) S^{1/2} + c_0 S + d_0 S^{3/2}$						
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$c_0$	$d_0$	Reference
$K^*_c$ (calcite)	-0.77712	0.0028426	178.34	-0.07711	0.0041249	Mucci (1983)
$K^*_a$ (aragonite)	-0.068393	0.0017276	88.135	-0.10018	0.0059415	Mucci (1983)

$\ln K' = A_1 + A_2 (100 / T) + A_3 \ln (T / 100) + S [ B_1 + B_2 (T / 100) + B_3 (T / 100)^2 ]$							
	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	Reference
$K'_H$	-60.2409	93.4517	23.3585	0.023517	-0.023656	0.0047036	Weiss (1974)

Range of validity:  $0 \leq t^{\circ}\text{C} \leq 50$  and  $0 \leq S \leq 40$  for  $K'_H$ ,  $K'_1$  and  $K'_2$

$5 \leq t^{\circ}\text{C} \leq 40$  and  $5 \leq S \leq 44$  for  $K^*_c$  and  $K^*_a$ .

These constants are on molality scale (mol/kg-seawater) at one atm total pressure.



が定義される (Plummer and Busenberg, 1982; Weiss, 1974).

$$K_H = \frac{a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{f_{\text{CO}_2}} = \frac{a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{PCO_2\phi} \quad (3-38)$$

$$K_H = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})^*]}{PCO_2} \quad (3-39)$$

Plummer and Busenberg (1982)による1気圧の下での熱力学的な溶解度の温度依存パラメータを第2表に示した。また、Weiss (1974)によるみかけの溶解度の温度・塩分依存パラメータを第3表に示した。

(1.e) 化学種の濃度単位系

海洋学における濃度表記法として、海水1lあたりの溶質の物質質量 (モル数) で表すモル濃度 (molarity scale; mol/l-solnあるいはM)と、海水1kgあたりの溶質の物質質量で表す単位系 (mol/kg-seawaterあるいは単にmol/kgと表記)の2つが用いられる。後者については近年、molality scaleという呼び名が提唱されている (Whitfield and Jagner, 1981)。物理化学では溶媒すなわち水1kgあたりの溶質の物質質量で表す質量モル濃度 (molality scale; mol/kg-H<sub>2</sub>O) が用いられ、活量やpHの定義の際に使用されるが、海水を扱う場合は実用的でない。

モル濃度表記は、海水の体積が温度によって変化するため、厳密には測定された温度を併記する必要がある。一方、海水1kgあたりの溶質のモル数による表記は、温度に依存せず、使用が推奨される。よって、(3-30) - (3-32)式の濃度も、海水1kgあたりのモル数で表す単位系を用いる。しかし、実際に動揺の多い船上にて分析する場合、試水の重量を測ることは困難であるから、試水の体積を測定して分析を行い、そのときの温度と塩分から海水の密度を知って、海水1kgあたりのモル数に換算することが多い。この取り扱いについては第5章で触れる。

第2表に示した熱力学的平衡定数の温度依存パラメータは、質量モル濃度 (mol/kg-H<sub>2</sub>O)スケールに対応している。一方、第3表に示したみかけの平衡定数のパラメータは、海水1kgあたりのモル数で表す単位系に対応している。みかけの平衡定数を求める際に、質量モル濃度スケールの熱力学的平衡定数を用いる必要があるが、海水1kgあたりのモル数への換算による値の変化は小さく、単位変換は実用上無視できる。

なお、本論では、式中の化学種Xがどの濃度表記によるものかを明瞭にするために、海水1kgあたりの濃度を[X]、純水1kgあたりの濃度をm<sub>X</sub>と書き表す。

一方、二酸化炭素分圧の単位は本来、気圧(atm)あるいはパスカル(Pa)であるが、全圧を1気圧と仮定して体積分率で表示することも多い。通常の海水の二酸化炭素分圧はμ atm (10<sup>-6</sup>atm)を用いて表され、これは体積分率で表示するとppmに対応する。第2表と第3表の二酸化炭素の溶解度は気圧(atm)単位で示されている。

(2) 質量保存

各炭酸種の濃度の総和である全炭酸(C<sub>T</sub>)は、次の(3-40)式で与えられ、海水に酸を加えていって追い出された二酸化炭素の総量として直接測定が可能な量である。また、海水中の全ホウ酸(B<sub>T</sub>)は塩分(S)の関数として(3-41)式にて与えられる (Millero, 1979)。

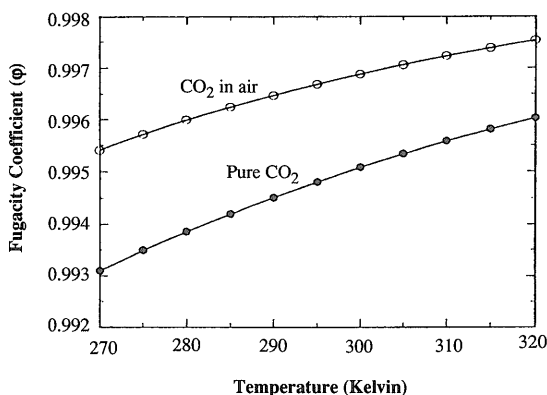
$$C_T = [\text{CO}_2(\text{aq})^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3-40)$$

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] \\ = 1.212 \times 10^{-5} S \text{ (mol/kg)} \quad (3-41)$$

全炭酸、全ホウ酸ともに海水1kgあたりの濃度表記による。塩分35の海水では全ホウ酸は424.2μ mol/kgである。

(3) 電荷バランス

海水中では次のような関係が成立し、溶液の電荷が中性に保たれている。



第2図 二酸化炭素の逃散能係数の温度依存性1気圧下における、純二酸化炭素(●)とモル分率350×10<sup>-6</sup>の二酸化炭素を含む空気(○)について示す。DOE (1991)より引用。

Fig. 2 Variation of fugacity coefficient with temperature for pure CO<sub>2</sub> (●) at 1 atm., and for CO<sub>2</sub> in air at 1 atm with mole fraction 350×10<sup>-6</sup> (○). After Fig. 1 of Chapter 1 in DOE (1981).

$$C_{cation} + [H^+] = C_{anion} + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] \quad (3-42)$$

ここで、 $C_{cation}$ 、 $C_{anion}$ はそれぞれ海水中の強電解質の陽イオンと陰イオンの総電荷量である。(3-42)は電荷量の式であるから、水素イオンと水酸化物イオンについても活量ではなく、濃度を用いる必要がある。海水中の強電解質は陽イオンの総電荷量のほうが陰イオンの総電荷量よりも多い。強電解質の陽イオンの電荷量と陰イオンの電荷量の差は、全アルカリ度( $A_T$ )と呼ばれる。全アルカリ度は、海水から炭酸種などの弱酸成分をすべて追い出すのに必要な塩酸の当量(物質質量)として滴定により測定可能である。なお、全アルカリ度の単位は従来、当量(eq/kg)が用いられてきたが、本論ではSI単位系に準拠して物質質量(mol/kg)を用いる。

$$A_T = C_{cation} - C_{anion} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] \quad (3-43)$$

この式で表される全アルカリ度のうち、炭酸種による寄与分を炭酸アルカリ度( $A_C$ )、ホウ酸の解離による生ずる $B(OH)_4^-$ の寄与分をホウ酸アルカリ度( $A_B$ )という。

$$A_C = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (3-44)$$

$$A_B = [B(OH)_4^-] = \frac{K'_B B_T}{K'_B + a_H} \quad (3-45)$$

(3-43)式は、(3-44)と(3-45)式を用いて次のように表せる。

$$A_T = A_C + A_B + [OH^-] - [H^+] \quad (3-46)$$

海水中の炭酸系について、化学平衡から(3-30)-(3-33)と(3-39)の5式、濃度保存の関係から(3-40)、(3-41)の2式、電荷バランスから(3-46)の1式、さらにpHの式(3-22)の合計9式の方程式が得られた。この系の濃度未知の化学種は7個、途中で導入した測定可能量は4個( $C_T$ ,  $A_T$ , pH,  $PCO_2$ )である。系の基本状態である温度、塩分、圧力が既知のとき各平衡定数と全ホウ酸濃度は数値として求められる。水素イオンおよび水酸化物イオンについては活量のみでなく濃度も用いたが、水素イオンと水酸化物イオンの活量係数も系の基本状態に応じて数値として与えられるため未知数は増加しない。よって、系の未知数の合計は11個となる。このままでは未知数の数が方程式の数を上回って、連立方程式を解くことができないが、4つの測定可能量のうち2つについて知ることができれば、未知数と方程式の数が一致して解くことが可能となる。これは、系の基本状態量(温度、塩分、圧力)を知り、さらにpH、全炭酸、全アルカリ度、海水の二酸化炭素分圧のうち2つを測定することによ

って海水の炭酸系の状態を完全に知ることができることを示している。pH、全炭酸、全アルカリ度、海水の二酸化炭素分圧は炭酸系の状態を知る重要なパラメータである。

### 3.3 炭酸系の平衡計算アルゴリズム

基本状態量(温度、塩分、圧力)が既知のとき、炭酸系の4つの測定可能量のうち2つから、炭酸系の状態を知る計算方法について述べる。測定項目の組み合わせとして(1) pHと全アルカリ度、(2) pHと全炭酸、(3) pHと海水の二酸化炭素分圧、(4) 全アルカリ度と全炭酸、(5) 全アルカリ度と海水の二酸化炭素分圧、(6) 全炭酸と海水の二酸化炭素分圧の6種類がある。

#### (1) pHと全アルカリ度

水素イオン活量( $a_H$ )は(3-23)式を用いてpHより算出される。また(3-25)式より水素イオン濃度も求められる。さらに(3-34)式より水酸化物イオン濃度が算出される。これらと(3-45)式を、(3-46)式に代入して炭酸アルカリ度が求められる。

$$A_C = A_T - \frac{K'_B B_T}{K'_B + a_H} - \frac{f_H K'_W}{a_H} + \frac{a_H}{f_H} \quad (3-47)$$

一方、(3-30)、(3-31)および(3-44)式から各炭酸種の濃度は炭酸アルカリ度と水素イオン活量の関数として次のように書ける。

$$[CO_2(aq)^*] = \alpha_0 A_C \quad (3-48a)$$

$$[HCO_3^-] = \alpha_1 A_C \quad (3-48b)$$

$$[CO_3^{2-}] = \alpha_2 A_C \quad (3-48c)$$

ここで

$$\alpha_0 = \left( \frac{K'_1}{a_H} + \frac{2K'_1 K'_2}{a_H^2} \right)^{-1} \quad (3-49a)$$

$$\alpha_1 = \left( 1 + \frac{2K'_2}{a_H} \right)^{-1} \quad (3-49b)$$

$$\alpha_2 = \left( 2 + \frac{a_H}{K'_2} \right)^{-1} \quad (3-49c)$$

また全炭酸が次により求められる。

$$C_T = (\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2) A_C \quad (3-50)$$

さらに(3-39)式を変形して海水の二酸化炭素分圧を得る。

$$PCO_2 = \frac{\alpha_0 A_C}{K_H} \quad (3-51)$$

(2) pHと全炭酸

前項と同じく、pH値より水素イオン活量と濃度および水酸化物イオン濃度が算出される。また(3-30), (3-31)および(3-40)式より、各炭酸種の濃度は水素イオン活量と全炭酸の関数として次式により求められる。

$$[\text{CO}_2(\text{aq})^*] = \beta_0 C_T \quad (3-52a)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \beta_1 C_T \quad (3-52b)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \beta_2 C_T \quad (3-52c)$$

ここで

$$\beta_0 = \left[ 1 + \frac{K_1'}{a_H} + \frac{K_1'K_2'}{a_H^2} \right]^{-1} \quad (3-53a)$$

$$\beta_1 = \left( \frac{a_H}{K_1'} + 1 + \frac{K_2'}{a_H} \right)^{-1} \quad (3-53b)$$

$$\beta_2 = \left( \frac{a_H^2}{K_1'K_2'} + \frac{a_H}{K_2'} + 1 \right)^{-1} \quad (3-53c)$$

また全アルカリ度は定義式 (3-43) に(3-52b), (3-52c)式を代入して

$$A_T = (\beta_1 + 2\beta_2)C_T + \frac{K_B' B_T}{K_B' + a_H} + \frac{f_H K_W'}{a_H} - \frac{a_H}{f_H} \quad (3-54)$$

ここで、ホウ酸アルカリ度、水酸化物イオン濃度はそれぞれ(3-45), (3-34)式より与えられる。海水の二酸化炭素分圧は(3-39)と(3-52a)式より次を得る。

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{\beta_0 C_T}{K_H'} \quad (3-55)$$

(3) pHと二酸化炭素分圧

全炭酸は、前出の (3-55) 式を変形して次式により得る。

$$C_T = \frac{K_H'}{\beta_0} P_{\text{CO}_2} \quad (3-56)$$

さらに、pH値より水素イオン活量を算出し、(3-54)式に代入して全アルカリ度を求めることができる。各炭酸種の濃度は (3-52) の3式より求めることができる。

(4) 全アルカリ度と全炭酸

まず水素イオン活量を求める。全アルカリ度の式(3-54)を書き下し、次式を得る。

$$A_T = \frac{C_T}{\left( \frac{a_H}{K_1'} + 1 + \frac{K_2'}{a_H} \right)} + \frac{2C_T}{\left( \frac{a_H^2}{K_1'K_2'} + \frac{a_H}{K_2'} + 1 \right)} + \frac{f_H K_W'}{a_H} - \frac{a_H}{f_H} \quad (3-57)$$

これは未知の  $a_H$  について5次方程式であり、降順に整理して次式を得る。

$$a_H^5 + (A_T f_H + K_B' + K_1') a_H^4 + \{-f_H^2 K_W' + f_H (A_T K_B' - B_T K_B' + A_T K_1' - C_T K_1') + K_B' K_1' + K_1' K_2'\} a_H^3 + \{-f_H^2 K_W' (K_B' + K_1') + f_H K_1' [K_B' (A_T - B_T - C_T) + (A_T - 2C_T) K_2'] + K_B' K_1' K_2'\} a_H^2 + \{-f_H^2 K_W' K_1' (K_B' + K_2') + f_H K_B' K_1' K_2' (A_T - 2C_T - B_T)\} a_H - f_H^2 K_W' K_B' K_1' K_2' = 0 \quad (3-58)$$

この方程式の解のうち、正の実数解が水素イオン活量である。解はNewton-Raphson法を用いて数値的に求めることができる。さらに、次式によりpHに換算される。

$$\text{pH} = -\log a_H \quad (3-59)$$

海水の二酸化炭素分圧については (3-55) 式より求められる。

(5) 全アルカリ度と二酸化炭素分圧

(3-39) 式より

$$[\text{CO}_2(\text{aq})^*] = K_H' P_{\text{CO}_2} \quad (3-60a)$$

これを(3-30)式に代入して、

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1' K_1'}{a_H} P_{\text{CO}_2} \quad (3-60b)$$

さらに(3-31)式に代入して、

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1' K_1' K_2'}{a_H^2} P_{\text{CO}_2} \quad (3-60c)$$

全アルカリ度の定義式(3-43)に炭酸種の濃度 (3-60b), (3-60c)式を代入する。さらにホウ酸アルカリ度(3-45)式と水酸化物イオン濃度(3-34)式を代入すると、未知の水素イオン活量  $a_H$  について次の方程式を得る。

$$A_T = \frac{K_H' K_1' P_{\text{CO}_2}}{a_H} + 2 \frac{K_H' K_1' K_2' P_{\text{CO}_2}}{a_H^2} + \frac{K_B' B_T}{K_B' + a_H} + \frac{f_H K_W'}{a_H} - \frac{a_H}{f_H} \quad (3-61)$$

これは  $a_H$  について4次方程式であり、降順に整理して次式を得る。

$$a_H^4 + (A_T f_H + K'_B) a_H^3 + \{-f_H^2 K'_W + f_H(A_T K'_B - B_T K'_B - K'_H K'_1 PCO_2)\} a_H^2 - \{f_H^2 K'_W K'_B + f_H(K'_B + 2K'_2) K'_H K'_1 PCO_2\} a_H - 2f_H K'_H K'_B K'_1 K'_2 PCO_2 = 0 \quad (3-62)$$

Newton-Raphson法によりこの方程式の解を求める。正の実数解が水素イオン活量である。よって、(3-60)の3式より各炭酸種濃度が計算され、さらに定義式(3-40)によって全炭酸が求められる。

(6) 全炭酸と二酸化炭素分圧

全炭酸の定義式(3-40)に、各炭酸種濃度(3-60)の3式を代入すると、

$$C_T = \left( K'_H + \frac{K'_H K'_1}{a_H} + \frac{K'_H K'_1 K'_2}{a_H^2} \right) PCO_2 \quad (3-63)$$

これは $a_H$ について2次方程式であり、降順に整理して次式を得る。

$$\left( \frac{C_T}{PCO_2} - K'_H \right) a_H^2 - K'_H K'_1 a_H - K'_H K'_1 K'_2 = 0 \quad (3-64)$$

この方程式を解いて正の実数解を求める。これが水素イオン活量である。

$$a_H = \frac{K'_H K'_1 + \sqrt{(K'_H K'_1)^2 + 4(C_T/PCO_2 - K'_H) K'_H K'_1 K'_2}}{2(C_T/PCO_2 - K'_H)} \quad (3-65)$$

全アルカリ度は(3-61)式より求められる。

上述の6種類の組み合わせについて、測定値から他の未知の測定可能量を求める計算機プログラムを作成した(付録2)。

3.4 炭酸平衡系の特徴

前節までの議論によって、海水の温度と塩分が既知のとき、測定可能量のうち2つを知ることによって、我々はその炭酸系の状態について完全に知る、すなわち、すべての化学種の濃度を決定するための計算式を得た。また、計算に用いる平衡定数を選定した。本節では、それらの関係から導出される海水の炭酸系の性質について検討するとともに、グラフを示し視覚化を試みる。

(1) 全炭酸—全アルカリ度図

温度25°C、塩分35の海水において、様々な全炭酸、全アルカリ度値の組み合わせに対応する海水の二酸化炭素

分圧とpHの値を求める。全炭酸、全アルカリ度ともに1000-3000 μmol/kgの範囲について、前節3.3(4)項のアルゴリズムに従って、pHおよび海水の二酸化炭素分圧を算出し、全炭酸—全アルカリ度平面上に示した(第3図)。

このような試みは、既にDeffeyes(1965)によってなされているが、彼は簡単のためホウ酸の全アルカリ度に対する寄与分を無視している。このため、Deffeyes(1965)のpH等値線は、本研究と比較しておおよそ0.5程度の系統的に大きな値を示している。実際の海水の挙動を再現するためにはホウ酸アルカリ度を無視することはできない。

海水中での光合成や石灰化、二酸化炭素の溶解・放出、炭酸塩の溶解は、全炭酸と全アルカリ度に直接的な影響を与える。よって、これらの反応を全炭酸—全アルカリ度平面上の軌跡として表すことは反応の直感的な理解を助けるものである。光合成や石灰化による炭酸系の変化については次の第4章で詳説する。

(2) 炭酸種の存在比

海水中の3種の炭酸種(CO<sub>2</sub>(aq)\*, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)の濃度は、(3-52)、(3-53)の式により水素イオン活量と全炭酸の関数として与えられる。よって、pH一定の場合は各炭酸種濃度は全炭酸に比例する。また、3種の濃度比は次のように表される。

$$[CO_2(aq)^*] : [HCO_3^-] : [CO_3^{2-}] = \beta_0 : \beta_1 : \beta_2 \quad (3-66)$$

ここで、 $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ は(3-53)の3式に示されるように水素イオン活量のみ関数であり、3種の濃度比は全炭酸には依存せず、pHのみによって決定される。

全炭酸一定のときのpHによる3種の存在量変化を第4図に示す。低pH領域では炭酸成分のほとんどは非解離の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>(aq)\*)の形で存在し、高pH領域ではほとんど炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)の形で存在する。通常を表層海水に相当するpH8.3では全炭酸の約86%が重炭酸イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)として存在し、炭酸イオン、非解離の二酸化炭素はそれぞれ13%、0.4%に過ぎない。非解離の二酸化炭素濃度はpHが低いほど増加し、よって二酸化炭素分圧も上昇する。

(3) 海水のpHの温度依存性

海水のpHはその温度に伴って変化する。通常、試水のpHは25°Cにて測定されるため、その試水の採取現場でのpHを知るには、換算式が必要である。温度による海水のpH変化は次の2つの方法で計算される(Millero,

1979).

第一は、温度依存性が求められている平衡定数から平衡計算によってその温度における水素イオン活量を算出する方法である。その海水の全炭酸と全アルカリ度が測定されていることが前提となる。海水 1 kgあたりの濃度として測定された全炭酸と全アルカリ度は温度に依存しない。水素イオン活量は全炭酸と全アルカリ度の関数として次式で表せる。

$$\begin{aligned} & a_{\text{H}^+}^3 + a_{\text{H}^+}^2 [K_1'(A-1) + K_1'B(A-B)]/A \\ & + a_{\text{H}^+} [K_1'K_2'(A-B-1) + K_1'K_2'(A-2)]/A \\ & + K_1'K_2'K_1'B(A-B-2)/A = 0 \end{aligned} \quad (3-67)$$

ここで、

$$A = A_T/C_T, \quad B = B_T/C_T \quad (3-67a)$$

(3-67)式は、(3-58)式の近似式にあたり、全アルカリ度に対する水素イオンと水酸化物イオンの寄与を無視している。任意の温度における各平衡定数の値を(3-67)式に代入し、数値計算により解 $a_{\text{H}^+}$ を求め、その温度のpHを知る。

第二の方法は、(3-67)式より求めたpH値の温度依存性を、改めて温度・塩分の関数とし、pHを陽に含む関数を定めてしまうものである。この場合、複雑な数値計算をする必要がなく簡便である。Gieskes (1969)は温度( $t^\circ\text{C}$ )のみの関数として次式を求め、pH測定の誤差の範囲内で実験データとよく一致することを示した。

$$\text{pH}_t = \text{pH}_{25} + 0.0114(25 - t) \quad (3-68)$$

従来、Gieskes (1969)による(3-68)式がよく用いられてきたが、近年、Millero (1979)やPerez and Fraga (1987)による再検討が報告されている。いずれもNBSスケールによる測定値を対象にしている。25°CにおけるpH値を $\text{pH}_{25}$ 、 $t^\circ\text{C}$ におけるpH値を $\text{pH}_t$ とすると、

Millero (1979) :

$$\text{pH}_t = \text{pH}_{25} + A\text{pH}_{25}(t-25) + B\text{pH}_{25}^2(t-25)^2 \quad (3-69)$$

$$10^3 A = -9.702 - 2.378(\text{pH}_{25} - 8) + 3.885(\text{pH}_{25} - 8)^2 \quad (3-69a)$$

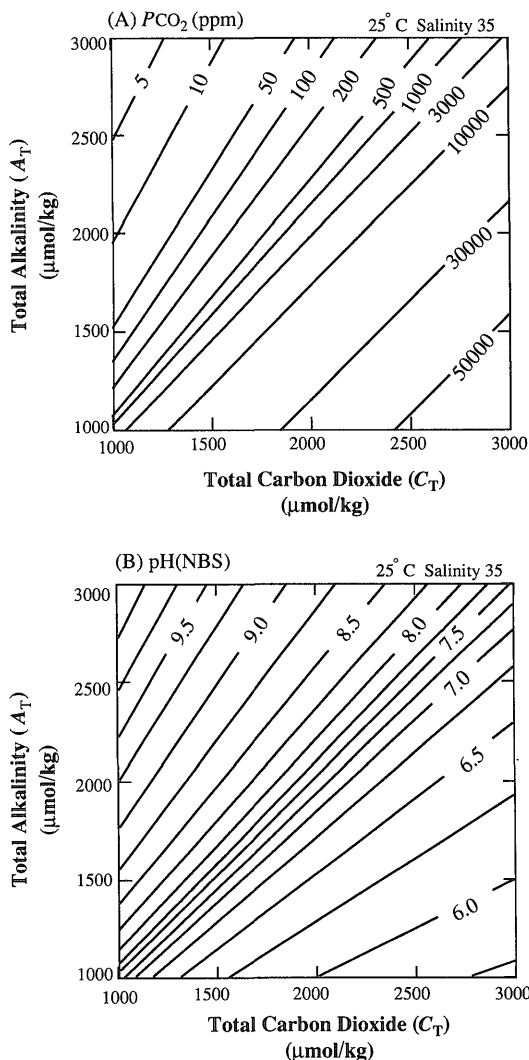
$$10^3 B = 1.123 - 0.003(\text{pH}_{25} - 8) + 0.933(\text{pH}_{25} - 8)^2 \quad (3-69b)$$

また、 $t_i, t_f^\circ\text{C}$ におけるpH値をそれぞれ $\text{pH}_i, \text{pH}_f$ として、Perez and Fraga (1987) :

$$\text{pH}_f = \text{pH}_i + 10^{-3}(t_f - t_i)\delta_{\text{pH}} \quad (3-70)$$

$$\begin{aligned} \delta_{\text{pH}} = & 118.71 - 0.1865 t_f - 0.1545 t_i - 29.13 \text{pH}_i \\ & + 3.74 \times 10^{-3}(t_i^2 + t_i t_f + t_f^2) - 1.63 \text{pH}_i^2 \end{aligned} \quad (3-70a)$$

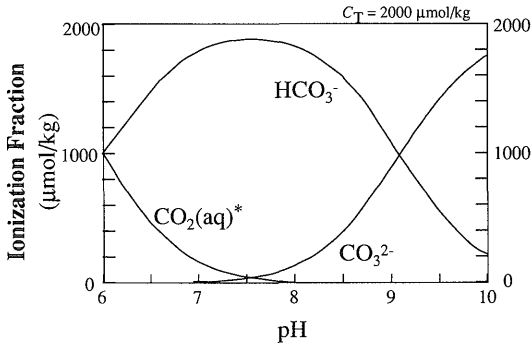
Millero (1979)の式は25°CでのpH値を他の温度に換



第3図 温度25°C、塩分35の条件下での全炭酸-全アルカリ度平面上における海水の二酸化炭素分圧(A)、pH(B)の等値線図

Fig. 3 Contour maps of total carbon dioxide (A) and total alkalinity (B) in seawater under the condition of 25°C in temperature and 35 in salinity.

算する場合にのみ用いるが、他は任意の温度から任意の温度への換算に用いることが可能である。Gieskes(1969)の式の温度係数( $\Delta \text{pH}/\Delta t$ )の不確定性は $\pm 0.0010$ あって、20°C離れた温度への換算は0.02 pH unitsの誤差をもたらす(Gieskes, 1969)。一方、Millero (1979)の式については、温度0-40°C、塩分30-40、 $\text{pH}_{25} = 7.6-8.2$ の範囲に適用可能であって、推定誤差もGieskes (1969)に比べて小さい。Gieskes (1969)はLyman (1957)の平衡定数



第 4 図 各炭酸種濃度の pH 依存性 (温度 25°C, 塩分 35, 全炭酸 2000 μmol/kg の海水の場合)

Fig. 4 The pH dependency of the concentrations of carbonate species in seawater (calculations were carried out in the conditions of 25°C in temperature, 35 in salinity and 2000 μmol/kg in total carbon dioxide).

によっているが, Millero (1979) はより正確な Mehrbach *et al.* (1973) の平衡定数によっている。25°C での pH 値を他の温度に換算する場合には Millero (1979) を用いることが望ましい。Gieskes (1969) の示す pH 変化は温度に関して直線的であるのに対し, Millero (1979) と Perez and Fraga (1987) は曲線的な関係を示して, その差は 10°C 以下 30°C 以上で顕著である (第 5 図)。

(4) 海水の二酸化炭素分圧の温度・塩分依存性

海水の二酸化炭素分圧も, pH と同様に温度依存性がある。例えば, 外部とのガス交換がない状態で海水の温度が上昇すると海水の二酸化炭素分圧は上昇する。また, 塩分依存性もあり, 塩分の上昇にともない海水の二酸化炭素分圧は増大する。海水の二酸化炭素分圧を直接測定するときには温度変化による分圧変化を嫌って, なるべく採水時の温度に近い状態で測定するように工夫する。しかし, 採取時と測定時の温度にわずかながら違いが生じてしまうことが多い。よって採水時の温度での二酸化炭素分圧を知るために, 温度依存性を定式化しておく必要がある。pH の温度変化の場合と同様に, 温度依存性が知られている平衡定数から平衡計算によって二酸化炭素分圧の温度依存性を求め, その関係を改めて温度や塩分の関数として定式化する方法が取られる。

Gordon and Jones (1973) は  $t_1^{\circ}\text{C}$  における二酸化炭素分圧 ( $\text{PCO}_2(t_1)$ ) から,  $t^{\circ}\text{C}$  における値 ( $\text{PCO}_2(t)$ ) を求める換算式として次を得た。

$$\text{PCO}_2(t) = \text{PCO}_2(t_1) + \Delta t (\delta \text{PCO}_2 / \delta t) \quad (3-71)$$

$$\text{ただし, } t = t_1 + \Delta t \quad (3-71a)$$

$$\delta \text{PCO}_2 / \delta t (\text{ppm}/^{\circ}\text{C}) = 4.4 \times 10^{-2} \text{PCO}_2$$

$$-4.6 \times 10^{-6} \text{PCO}_2^2 \quad (3-71b)$$

(3-71b) 式の係数は, Lyman (1957) の解離定数と Buch (1951) による二酸化炭素の溶解度の温度依存関係式を用いて, いろいろな条件下 ( $28 \leq S \leq 36$ ;  $1800 \leq A_T \leq 2400 \mu\text{mol/l}$ ;  $7.5 \leq \text{pH} \leq 8.6$ ;  $0 \leq t \leq 25^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta t = \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ) で数値計算した  $\delta \text{PCO}_2 / \delta t$  (ppm/ $^{\circ}\text{C}$ ) 値のセットに最小二乗法を適用して求めたものである。温度変化の過程で塩分, 全炭酸, 全アルカリ度に変化がない場合を想定している。この換算式によると, 25°C, 海水の二酸化炭素分圧 350 ppm のとき, 1°C の上昇により 14.8 ppm 上昇することになる。

Weiss *et al.* (1982) は二酸化炭素の逃散能の温度・塩分依存性について次の関係式を提出した。平衡計算には Millero (1979) が定式化した Hansson (1973a) による全水素イオン濃度スケールに対応した平衡定数を用いている。

$$\frac{\partial \ln(f\text{CO}_2)}{\partial t} = 0.03107 - 2.785 \times 10^{-4} t - 1.839 \times 10^{-3} \ln(f\text{CO}_2) \quad (3-72)$$

$$\frac{\partial \ln(f\text{CO}_2)}{\partial S} = 0.08620 - 1.272 \times 10^{-3} S \quad (3-73)$$

この関係式によると, 温度 25°C, 海水の二酸化炭素分圧 350 ppm のとき, 1°C の上昇により海水の二酸化炭素の逃散能は 13.8 ppm 増加し, また塩分 1 の上昇により 14.9 ppm 増加することになる。Weiss *et al.* (1982) は上述の関係式から, 南北太平洋の中緯度海域で観測された海水の二酸化炭素分圧の季節変化が, 水塊の水温と塩分の季節変化のみで説明され, 生物的作用によるものではないことを報告している。

その後, 炭酸系の解離定数 (Dickson and Millero, 1987) の温度依存性がより正確に定式化されたことを受けて, Copin-Montegut (1988) は新たに,  $t_1^{\circ}\text{C}$  における値から  $t^{\circ}\text{C}$  における値を求める換算式として次を提案した。

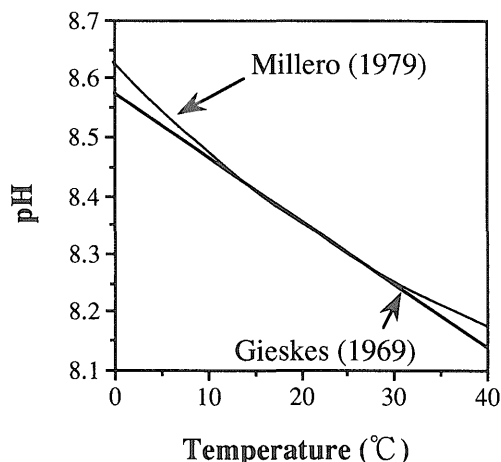
$$\text{逃散能: } \ln f = [a(t)/a(t_1)] \ln [f_1/b(t_1)] + \ln b(t) \quad (3-74)$$

$$\text{分圧: } \ln p = [a(t)/a(t_1)] \ln [p_1/b(t_1)] + \ln b(t) + [a(t)/a(t_1)] G(t_1) - G(t) \quad (3-75)$$

$$\text{ここで, } a(t) = 1 + \alpha t \quad (3-76a)$$

$$b(t) = 1 + A t + B t^2 + C t^3 \quad (3-76b)$$

各係数は第 4 表に示した。また, (3-75) 式中の  $G(t)$  は, 二酸化炭素の逃散能係数と次の関係にあり, 温度と全圧



第5図 海水のpHの温度依存性  
 温度25°CにおけるpH<sub>25</sub>=8.3の海水について示す。  
 Fig.5 The temperature dependency of pH in seawater.  
 Calculations were carried out in the case of pH<sub>25</sub>=8.3  
 at 25°C.

の関数である。

$$G(t) = \ln \phi \quad (3-77)$$

(3-75)式で示される分圧は、最後の2つの項を無視しても誤差は十分に小さい。

上述3種の温度依存の関係を第6図に示した。これらの間の微妙な違いは、計算に用いた平衡定数の違いに起因するものである。現在までのところ、もっとも正確とされている平衡定数はDickson and Millero (1987)によるものであるとされ(Copin-Montegut, 1988), したがって、これを用いて求められたCopin-Montegut(1988)の関係式がもっとも正確なものと考えることができよう。

#### 4. 光合成・石灰化過程が炭酸系に与える影響

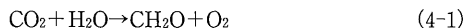
##### 4.1 光合成・石灰化過程のモデル化

大気と接せず、また炭酸カルシウムの結晶も存在しない海水の中で、サンゴ礁生物が代謝活動をする場合を想定する。系内には代謝活動以外に海水のpHに影響を与える反応はないことを仮定する。このような条件は、アクリル製の水槽内でサンゴを飼育する場合には、かなり厳密に成立する(第7図; 野崎ほか, 1993; 秦ほか, 1993)。

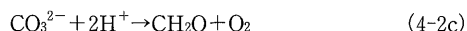
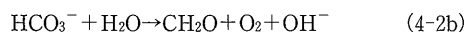
生物の代謝活動は炭酸系の化学平衡に影響を与える。光合成・石灰化量が既知ならば、炭酸系の平衡移動を定量的に知ることができる。また、反応の前後の炭酸系の状態が既知であるならば、生じた反応の種類と量が決定できる。ここではまず、各代謝過程が炭酸系に与える影

響を定式化し、その定量をするアルゴリズムを検討する。

光合成は一般に次の式で表せる。

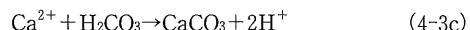
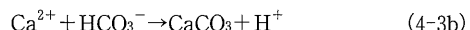


この反応の前後で全炭酸は減少するが、全アルカリ度に変化は見られない。水界生物が光合成材料としてどの炭酸種を用いているかは議論があるが、考えられる素過程は次の場合である。



(4-2a)の反応ではイオンが関与しないので全アルカリ度に変化はない。(4-2b)では重炭酸イオンの消費により炭酸アルカリ度が減少するが、水酸化物イオンが放出され、(3-43)式で示される全アルカリ度に変化はない。したがって、いずれの場合も反応の前後で全アルカリ度に変化はなく、生産される有機物と等モルの全炭酸のみが減少する(Smith and Key, 1975)。呼吸の場合は、光合成の逆反応であって全炭酸のみが増加する。光合成と呼吸をあわせて有機炭素代謝過程と呼ぶ。

一方、石灰化反応については、次の反応が考えられる。



いずれの場合も、1 molの炭酸カルシウムが生成する場合、全炭酸は1 mol、全アルカリ度は2 mol減少する。炭酸塩が1 mol溶解する場合は、全炭酸は1 mol、全アルカリ度は2 mol増加する。石灰化とその逆の溶解をあわせて無機炭素代謝過程と呼ぶ。

以上をまとめると、初期値が全炭酸C<sub>ri</sub> (mol/kg)、全アルカリ度A<sub>ri</sub> (mol/kg)の海水中で、正味の有機炭素生産と無機炭素生産がそれぞれOP (mol/kg)、IP (mol/kg)だけおきた場合、反応後の海水の全炭酸C<sub>T</sub>、全アルカリ度A<sub>T</sub>は次のようになる。

$$C_T = C_{ri} - OP - IP \quad (4-4)$$

$$A_T = A_{ri} - 2 IP \quad (4-5)$$

また、反応前後の全炭酸と全アルカリ度が既知であれば、(4-4)、(4-5)式の関係式を用いて、その間の正味の有機炭素・無機炭素生産量を算出することもできる。

$$IP = (A_T - A_{ri}) / 2 \quad (4-6)$$

$$OP = (C_T - C_{ri}) - IP \quad (4-7)$$

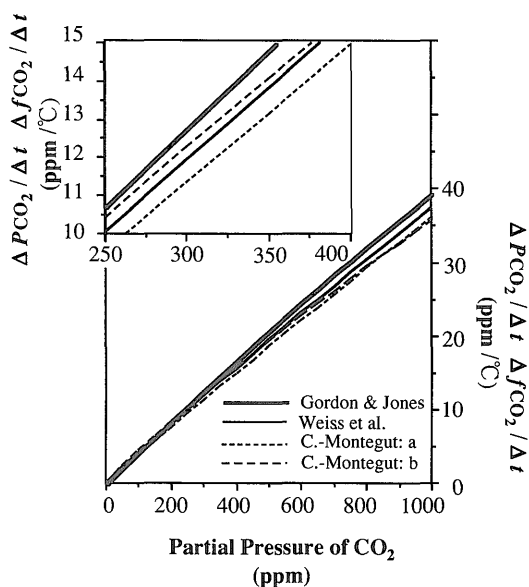
##### 4.2 栄養塩の代謝による全アルカリ度変化

実際の生物の光合成、呼吸過程は栄養塩の代謝を伴う。硝酸(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、亜硝酸(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)などの陰イオンの同化は全

第4表 海水の二酸化炭素の逃散能および分圧の温度依存関係式の係数 Copin-Montegut (1988)による。

Table 4 Coefficients for the calculation of fugacity and partial pressure of carbon dioxide after Copin-Montegut (1988).

	Coefficient a	Coefficient b
	$0.83 \leq C_T/A_T \leq 0.93$	$0.93 \leq C_T/A_T \leq 0.98$
$\alpha$	$-(1090 + 7 S) \times 10^{-6}$	$-(2540 + 33 S) \times 10^{-6}$
A	$(3695 + 9 S) \times 10^{-5}$	$(2223 - 2.4 S) \times 10^{-6}$
B	$(389 + 2.2 S) \times 10^{-6}$	$-(62 + 3.6 S) \times 10^{-6}$
C	$(0.34 - 0.124 S) \times 10^{-6}$	$-2.0 \times 10^{-6}$



第6図 海水の二酸化炭素の逃散能と分圧変化の温度依存性 初期温度25°C, 塩分35の条件下で, 1°C上昇あたりの二酸化炭素の分圧 (Gordon and Jones, 1973), あるいは逃散能(Weiss *et al.*, 1982; Copin-Montegut, 1988)の変化量を示す。

Fig. 6 The temperature dependency of partial pressure (Gordon and Jones, 1973) and fugacity (Weiss *et al.*, 1982; Copin-Montegut, 1988) of carbon dioxide in seawater. Calculations were carried out in the initial condition of 25°C in temperature, 35 in salinity.

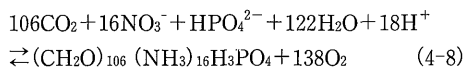
アルカリ度を増加させ, アンモニア(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)などの陽イオンの吸収は全アルカリ度を減少させる(第5表)。よって厳密には, 海水の全アルカリ度に影響を与えるのは無機炭素過程だけではなく, 有機炭素代謝過程によっても全アルカリ度は変化する。

例えば, 光合成とともに活発な硝酸同化が起きたとしよう。このとき全炭酸は減少するが, 全アルカリ度は増

加し, これを(4-6)式の関係で評価すると炭酸塩の溶解が生じたことになる。さらに(4-7)式で求められる光合成量は炭酸塩の溶解による全炭酸増加分だけ, 真の値より過大評価されることになる。Brewer and Goldman (1976)は海産プランクトンの飼育実験において, 海水の全炭酸と全アルカリ度の測定値から(4-6), (4-7)式を用いて算出した生産量は, 有機炭素生産について6%, 石灰化生産については25%以上の誤差を引き起こすことを認めた。


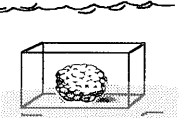

この指摘を受けて, Kinsey (1978)は, pHと全アルカリ度から求めた彼自身の公表済みの生産量値について栄養塩の与える影響を再検討した。栄養塩濃度の変化を実測していた7例のうち, 6例については石灰化量の見積りに生じる誤差は5%以下であった。これは, サンゴ礁海水の栄養塩濃度が一般に低いこと, 海水と生物間の栄養塩フラックスが極めて小さいことによるものである。また, サンゴ礁では一般に石灰化速度が光合成速度の20%以上になることはなく, 全アルカリ度に起因する光合成量の誤差も1%以下であるとしている。しかし, 生物による光合成・石灰化生産が小さく, 有機物の分解が卓越し, 硫化物の生成・硝酸還元が起きるような礁湖の砂底については大きな誤差を推定した。

栄養塩収支を考慮した場合の有機・無機炭素生産のモデル化についても検討しておく。外洋の植物プランクトンの有機物生産に伴う栄養塩の摂取比率はレッドフィールド比として知られている (Redfield *et al.*, 1963)。レッドフィールド比に従う同化反応は次のように記述される。



海水中の窒素の多くは硝酸態で存在している。リンはオルトリン酸として存在し, 表層海水の条件下 (pH=8, S=32, t=25°C)ではHPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>88%, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>11%, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>1%の比率で解離しているため (Kester and Pytkowicz,



Measuring system	Microcosm	In situ incubation	Reef flat during slack water period
			
Volume of seawater	~30 l	~0.5 m <sup>3</sup>	(Water depth ~1 m)
Incubation period	~2 days	~2 hours	3~5 hours
Subjects	<p style="text-align: center;">← Photosynthesis, respiration and calcification of coral community. →</p> <p style="text-align: center;">← Carbonate dissolution and organic matter decomposition in sediments. →</p> <p style="text-align: center;">← Gas exchange between sea and air. →</p>		
Reference	Nozaki et al. (1993 in Japanese)	Nakamori et al., (1993)	Suzuki et al., (in review)

第7図 サンゴやサンゴ礁群集の代謝量を測定する3つのレベルとその測定条件

Fig. 7 Three systems for measuring metabolism of corals and coral reef communities and their measurement conditions.

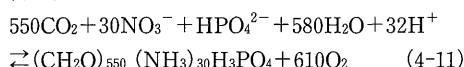
1967), (4-8) 式では  $\text{HPO}_4^{2-}$  で代表した。この反応では 106molの全炭酸の消費に伴い、リンで 2 mol, 窒素で 16 mol, 合計 18molの全アルカリ度が增加する。よって、有機炭素生産  $OP$  (mol/kg), 無機炭素生産  $IP$  (mol/kg) による海水の全炭酸, 全アルカリ度の変化は次のようになる。

$$C_T = C_{Ti} - OP - IP \quad (4-9)$$

$$A_T = A_{Ti} - 2IP + \frac{18}{106} OP \quad (4-10)$$

ここで、全炭酸・全アルカリ度の初期値を  $C_{Ti}$ ,  $A_{Ti}$  (mol/kg), 反応後の値をそれぞれ  $C_T$ ,  $A_T$  (mol/kg) とした。同様の関係は加納(1990)によっても示されている。

Atkinson and Smith (1983) は、サンゴ礁の大型藻類や顕花植物の C : N : P 比は、レッドフィールド比の 106 : 16 : 1 とは大きく異なり、およそ 550 : 30 : 1 であることを報告している。サンゴ礁の植物は単位有機炭素あたりの栄養塩要求量が、外洋の植物プランクトンに比べて小さいのである。この場合、炭酸同化の反応式として次を得る。



このときの全炭酸・全アルカリ度の変化は、

$$C_T = C_{Ti} - OP - IP \quad (4-12)$$

$$A_T = A_{Ti} - 2IP + \frac{32}{550} OP \quad (4-13)$$

サンゴ礁において全アルカリ度に対する栄養塩の影響を考慮する場合には 4-13 式を用いるほうが妥当であろう。

上述の関係式を用いて、栄養塩収支によるアルカリ度への影響を無視できる条件範囲を検討することができる。現在可能な全アルカリ度の測定再現性はおよそ  $2 \mu\text{mol/kg}$  である。よって、代謝がレッドフィールド比に従うとき、有機炭素生産が  $12 \mu\text{mol/kg}$  以下の場合には栄養塩の収支に伴う全アルカリ度変化を測定することはできない。同様に、代謝が Atkinson and Smith (1983) の比に従う場合の検出限界は有機炭素生産  $34 \mu\text{mol/kg}$  である。一方、有機炭素生産に比べて無機炭素生産が大きい場合も栄養塩の収支に伴う全アルカリ度変化の影響が小さくなる。一般に、代謝がレッドフィールド比に従う場合よりも Atkinson and Smith (1983) の比に従う場合のほうが誤差は少ない。

代謝がレッドフィールド比に従うとき、反応前後の全炭酸・全アルカリ度測定から代謝量を算出する式は次で

Simplified Biological Reaction	Effect on pH and Alkalinity
<b>Nitrogen assimilation</b>	
Nitrate $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{Org N} + \text{OH}^-$	increase
Ammonia $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Org N} + \text{H}^+$	decrease
Dissolved organic nitrogen (DON) $\text{DON} \rightarrow \text{Org N}$	none
Aerobic decomposition $\text{Org N} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	increase
<b>Bacterial nitrification</b>	
$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	decrease
<b>Bacterial denitrification</b>	
$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}^-$	increase
<b>Nitrogen fixation</b>	
$\text{N}_2 \rightarrow \text{Org N}$	none
<b>Phosphate assimilation</b>	
Orthophosphate $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Org P} + \text{OH}^-$	increase
Dissolved organic phosphate (DOP) $\text{DOP} \rightarrow \text{Org P}$	none
<b>Phosphate mineralization</b>	
$\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4$	decrease

第5表 栄養塩の代謝反応とそのpHと全アルカリ度に与える影響

Brewer and Goldman(1976)に一部追加.

Table 5 Schematic reactions for nutrients uptake and effects on pH and total alkalinity in seawater. After Brewer and Goldman (1976), partly modified.

与えらる.

$$IP = -0.46\Delta A_T - 0.08\Delta C_T \quad (4-14)$$

$$OP = 0.46\Delta A_T - 0.92\Delta C_T \quad (4-15)$$

ここで、 $\Delta C_T = C_T - C_{Ti}$ ,  $\Delta A_T = A_T - A_{Ti}$ とした。また、代謝がAtkinson and Smith (1983)の比に従うときは次式を得る。

$$IP = -0.49\Delta A_T - 0.03\Delta C_T \quad (4-16)$$

$$OP = 0.49\Delta A_T - 0.97\Delta C_T \quad (4-17)$$

以上の関係式を用いることにより、栄養塩収支に伴う全アルカリ度変化および有機炭素・無機炭素生産量算出の誤差伝播を定量的に扱うことができる。

#### 4.3 有機炭素・無機炭素生産による二酸化炭素分圧の変化

系の全炭酸と全アルカリ度の初期値が既知で、さらに有機炭素・無機炭素生産量がわかれば、(4-4)、(4-5)式

により、反応後の全炭酸と全アルカリ度が求められる。よって、反応の前後でのpHと海水の二酸化炭素分圧の変化についても、前章3.3の(4)項の手順で算出することができる。この計算アルゴリズムを第8図に示した。

サンゴ礁から報告されている1日あたりの有機炭素・無機炭素生産量は、単位面積あたり $-100-300\text{mmol/m}^2\text{day}$ の範囲にある(Kinsey, 1983; 1985)。仮に水深1mで1日間にわたって海水が移動しない場合を仮定すると、この生産量は1日あたり海水1kgあたりおよそ $-100-300\mu\text{mol/kg day}$ に相当する。

この範囲の生産による海水の二酸化炭素分圧の変化量を、第8図に示したアルゴリズムを用いて計算した(第9図)。栄養塩収支に伴う全アルカリ度変化は考慮していない。第9図では、炭酸系の初期値を表層海水の状態に近い値 $C_T = 1800\mu\text{mol/kg}$ ,  $\text{pH} = 8.2$ とした。温度は $25^\circ\text{C}$ , 1気圧での反応を考え、反応中に温度、圧力の変化はないとする。塩分は35と20の2つの場合について計算した。それぞれに対応する海水の二酸化炭素分圧の初期値は、355及び417ppmである。

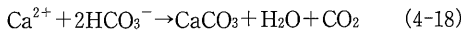
この2つの図から、有機炭素・無機炭素生産が海水の二酸化炭素分圧に与える影響の重要な特徴が明らかになる。まず第一に、海水の二酸化炭素分圧が増加も減少もしないしきい値が有機炭素/無機炭素生産量比について存在する。塩分35の場合、その比は1:1.66である。この比率よりも有機炭素生産が多い場合には二酸化炭素分圧が減少し、無機炭素生産が多い場合では分圧は上昇する。

第二に注目すべきことは生産量が大きくなるほど、無機炭素生産の場合には、単位生産量あたりの二酸化炭素分圧の上昇効果が大きくなり、有機炭素生産の場合にはその減少効果が小さくなる。すなわち、石灰化単独の場合、 $100\mu\text{mol/kg}$ の生産により分圧が約200ppm上昇するが、 $200\mu\text{mol/kg}$ の場合には約4倍の800ppm増加する。これは、生産によって引き起こされる分圧の変化が炭酸系の初期条件に依存していることを示唆する。この特徴に関しては、Frankignoulle *et al.* (1994)の報告もある。彼らは、析出する炭酸カルシウムと放出される二酸化炭素のモル比を $\Psi$  (released  $\text{CO}_2$ /precipitated ratio)と呼び、さまざまな海水の二酸化炭素分圧に対する $\Psi$ の値を数値計算により求めた。この結果、二酸化炭素分圧350ppmの海水中では0.67であった $\Psi$ が、1000ppmでは0.84まで増加する、すなわち放出される二酸化炭素の量が増加することを示した。実際の測定に適用する二酸化炭素分圧変化図は、その系の全炭酸や二酸化炭素分圧、塩分・温度などの初期条件を用いて計算する必要がある。

第三の特徴は、上述の2つの現象はともに塩分に依存することである。二酸化炭素分圧が変化しない有機炭素/無機炭素生産比は、塩分20で1:1.4、そして塩分0ではほぼ1:1となる。単位生産量あたりの二酸化炭素分圧の変化作用は塩分の低下に伴って大きくなり、とくに分圧の上昇側で著しい。

#### 4.4 海水中における石灰化の特性

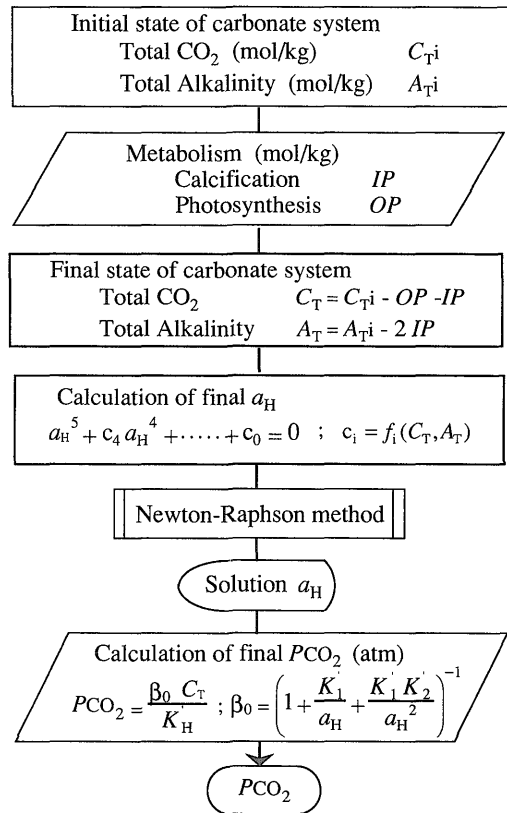
Ware *et al.* (1992)は石灰化量とその結果、引き起こされる海水の二酸化炭素分圧の上昇および大気へ移行する二酸化炭素量を計算した。平衡計算についてはWare (in press)に詳しい記述がある。そして、25°C、塩分35の海水の場合、石灰化による全炭酸消費量1に対して約0.6 (正確には0.618)の比率で大気に二酸化炭素が放出されるとした。また、この比率は塩分に依存し、塩分が低くなるにつれて二酸化炭素放出量が増加し、淡水(塩分0)の場合にはその比がほぼ1に近い0.965となることを示した。これは海水中と淡水では、石灰化が炭酸系に与える影響が異なることを示すものである。淡水は、弱酸緩衝系としての緩衝能が弱く、炭酸イオンの減少は、より直接的に二酸化炭素分圧の上昇に結びつき、ほぼ次式に示される式量関係で反応が進む。



一方、海水中では高濃度で存在する電解質の相互作用によって、強い緩衝作用が生じ、石灰化による炭酸系への影響は少ない。

第9図に示されたように、海水の二酸化炭素分圧の変化が0となるしきい値が有機炭素/無機炭素生産比で1:1ではなく、1:1.66となるのもWare *et al.* (1992)の指摘と同様に、塩分と相関する緩衝作用の効果である。

ここで、Ware (in press), Ware *et al.* (1992)と本研究の平衡計算の違いについて触れておく。ともに用いた計算式はほぼ同じであるが、平衡定数に違いがある。本研究では主にMillero (1979)によるNBSスケールの平衡定数を用いている。一方、Ware (in press)はStumm and Morgan (1981)に引用されているGieskes (1974)の温度・塩分(塩素量)依存式による平衡定数を用いている。Gieskes (1974)の平衡定数はLyman (1957)による測定値を定式化したもので、NBSスケールに基づいているが、本研究で用いたMillero (1979)による平衡定数に比べて精度が低いとされている。なお、Ware (in press)は水のイオン積に対する塩素量の影響を評価していない。Culberson and Pytkowicz (1973)に示されるように水のイオン積は塩分の影響を受けるのであって、



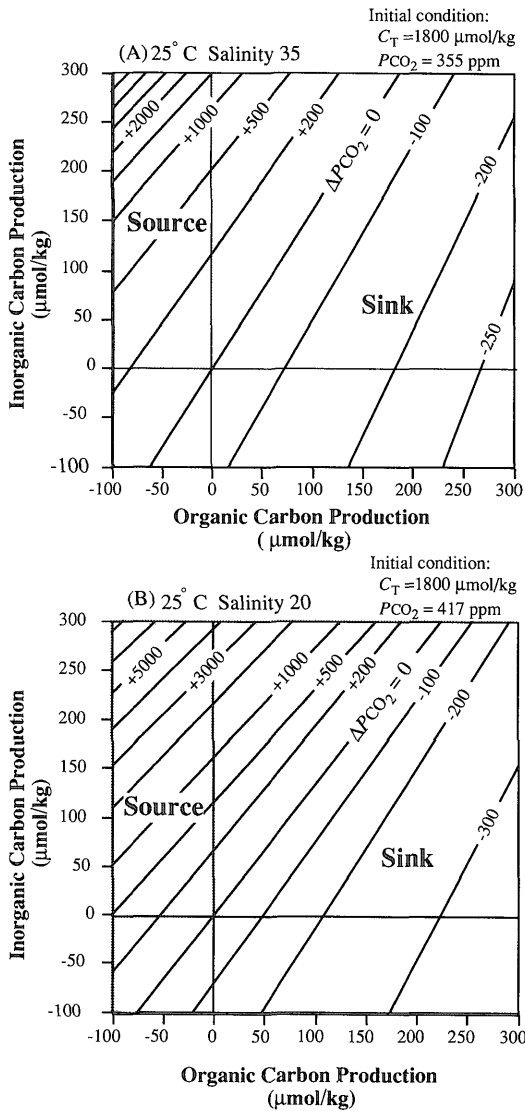
第8図 有機炭素・無機炭素代謝過程が炭酸系の平衡状態、とくに海水の二酸化炭素分圧に与える影響を計算するアルゴリズム

Fig. 8 Algorithm for calculating the effects of organic and inorganic carbon productions on the carbonate system and especially on the partial pressure of carbon dioxide in seawater.

Ware (in press)の取り扱いには誤りである。このような要因が重なって平衡計算の最終的な結果にわずかな違いが生じている。

#### 4.5 サンゴ礁の代謝活動と二酸化炭素収支の評価

ここまでは、水槽内でサンゴを飼育する場合を想定してきた。海水の炭酸系の測定によって生物の代謝速度を求めることができるための条件は次の二つである。まず、生物の代謝活動以外に海水の炭酸系に影響を与える反応が系内にないこと、次に、系の流れの速さよりも、代謝による反応速度が十分速く、常に化学平衡の成立を仮定できることである。海水の炭酸系の反応速度はもっとも



第9図 有機炭素・無機炭素代謝による海水の二酸化炭素分圧の変化  
塩分35(A)および塩分20(B)の場合について示した。生産量の単位は水深1mの場合、mmol/m<sup>2</sup>に相当する。

Fig. 9 Changes of partial pressure of carbon dioxide in seawater caused by various organic and inorganic carbon production. Calculations were carried out under the conditions of S=35 (A) and S=20(B). When water depth is 1 m, productions are nearly equal to the values represented in mmol/m<sup>2</sup>.

遅い二酸化炭素の水和過程でも半減期間は数分以内である(3.1(2)参照)。したがって、アクリル製の水槽内でサンゴを飼育する場合は上述の条件が成立する。現在、このような実験系を用いて、本章で示した理論的な予測の実証が試みられている(野崎ほか, 1993; 秦ほか, 1993)。

海水の炭酸系の測定により生物の代謝速度が求められる条件は、実際のサンゴ礁でも成立する場合がある。サンゴ群体を透明ビニールやアクリル製のテントで囲い込むことによりほぼ上述の条件を満たすことができる(Nakamori *et al.*, 1992)。さらに、大きなスケールでは、干潮時に裾礁の沖側に分布する地形的な高まり(礁嶺)が離水して、内側の礁池の海水が4-5時間にわたりその場の生物群集の上に停留する現象が報告されている(中森・鈴木, 1991; Suzuki *et al.*, in review)。ただし、この場合は、生物の代謝活動のほか、炭酸塩堆積物の溶解や有機物の分解をも含めて扱うことになる。これらの系での計測条件と対象とする反応について第7図にまとめる。

サンゴ礁が大気二酸化炭素の吸収源か放出源かを明らかにするためには、大気と海水の二酸化炭素分圧を直接測定し、その変動を解析することが最も直接的な研究方法である。しかし、サンゴ礁の厳しいフィールド環境での使用に耐える二酸化炭素分圧計の開発は容易ではなく、測定の試みは最近始められたばかりである。(Copin-Montegut *et al.*, 1992; 斉藤ほか, 1993; 茅根ほか, 1993)。

その一方で、採水により測定が可能なpH、全炭酸、全アルカリ度については、従来より多くの研究者が多くのサンゴ礁でデータの収集にあたってきた。そして、これらの測定は生物群集の有機炭素・無機炭素生産量を求めるために行われてきた。蓄積のある生物群集の生産量データから、サンゴ礁の二酸化炭素収支を評価する基準が求められよう。

鈴木(1992)はサンゴ礁が大気二酸化炭素を吸収するか放出するかを判断するための基準として、有機炭素生産と無機炭素生産の量比が2:3よりも有機炭素生産が卓越している必要があることを指摘した。有機:無機炭素生産の量比=2:3というしきい値は、加納(1990)の予想的な平衡計算によるものである。Ware *et al.* (1992)は石灰化作用のみを対象としているが、計算の結果は加納(1990)と調和的である。本研究では平衡計算を厳密化し、海水の二酸化炭素分圧の増加減少のしきい値を有機:無機炭素生産の量比=1:1.66であることを確認した。

サンゴ礁の二酸化炭素収支についての検討は、生物個体レベルや群集レベル、あるいはサンゴ礁全体といった様々な空間スケールで行われるべきである(鈴木, 1992)。

水槽や水中テントを利用した測定は個体や群体レベルでの収支の検討に適し、停留時の礁原での測定は群集レベルでの収支を明らかにするであろう。厳密には停留時の測定は、生物の代謝のみではなく炭酸塩堆積物の溶解や有機物の分解まで含めた系の収支が測定される。生物の代謝のみを抽出できないことは生物学的な見地からは惜しまれるが、その系全体としての大気二酸化炭素収支を論ずる場合にはむしろ好都合である。時間スケールについても、昼夜それぞれの状態から、1日としての評価、あるいは季節変化、経年変化などいろいろな観点からの考察が可能である。注目した面積および期間での正味の有機炭素生産量と無機炭素生産量から、その代謝活動による海水の二酸化炭素分圧の変化量を概算するための手段として、第9図に示した有機・無機炭素生産量—二酸化炭素分圧関係図の利用は有効と思われる。

## 5. サンゴ礁生物の有機炭素・無機炭素生産量測定法

### 5.1 pH-アルカリ度法による分析

サンゴ礁生物の代謝量測定にはpH-アルカリ度法 (Alkalinity anomaly technique) が多用される。海水のpHと全アルカリ度の変化を測定し、平衡計算により全炭酸の変化量を求める。そして有機炭素代謝量と無機炭素代謝量を算出する方法である。この分析方法およびデータ処理方法については、Smith (1973) や Smith and Kinsey (1978) に詳しい解説がある。しかし、時間を経て、平衡定数に改訂の必要が生じ、また計算機環境の進歩により、従来よりも厳密な平衡計算が可能になっている。この項では、まず著者が実施しているpH、全アルカリ度の測定法を記述する。

pHの測定はNBSスケールによることとし、全水素イオン濃度スケールへ換算も可能にするため、参考としてTris標準溶液も用いる (付録1参照)。Tris標準溶液の調製法についてはMiller (1986) による。

全アルカリ度の測定はCulberson *et al.* (1970) のpH 1点法による。使用した分析機器の一覧を、第6表に示す。pH計は、海水のpH測定用と全アルカリ度測定用に2つ用意するのが望ましい。各分析操作・データ計算手順の詳細は以下のとおりである。

#### (1) 採 水

採水用ポリエチレン容器に気泡が入らないように注意して採水する。採水後は直ちに冷暗所に移し、実験室へ持ち帰る。試水採取時に水温、塩分、水深を測定する。必要に応じて流向流速の測定を行なう。流向流速は浮子あるいは電磁式型流速計を用いて測定される。また塩分

は炭酸系の平衡定数を求めるためのみならず、陸水の流入状況について知るために必要である。

海水のpHは、気液間の二酸化炭素の交換や生物の代謝活動によって容易に変化してしまうため、採取後直ちに測定する必要がある。Smith and Kinsey (1978) は、採水後数時間以内、可能ならば1時間以内に測定することを推奨している。一方、全アルカリ度は採水後1日程度の保存が可能であることが知られている。

## (2) pH 測定

### (i) pH計の校正

NBSスケールの標準溶液である中性リン酸塩標準溶液とフタル酸塩標準溶液を用いてpH電極を2点校正する。pH計は電位差表示モードで使用し、mV値を記録する。次式により電極のスロープを計算し、理論値 (25°Cにおいて-59.16mV/pH) の99%以上の値が得られていることを確認する。

$$\text{Slope (mV/pH)} = \frac{E_1(7) - E_1(4)}{\text{pH}7 - \text{pH}4} \quad (5-1)$$

ここで、 $E_1(4)$ 、 $E_1(7)$  はそれぞれフタル酸塩標準溶液と中性リン酸塩標準溶液の電位差である。分母のpH 4、pH 7 は校正に用いた標準溶液のpHの正確な値であり、NBSの規格ではそれぞれ4.008、6.865である。

### (ii) Tris標準溶液の測定

参考値として、Tris標準溶液の電位差 $E_1(\text{Tris})$ を測定する。

### (iii) 試水の電位差測定

測定には25°Cの恒温水を循環させるジャケットがついたpH測定用ガラスセルを用いる。採水容器からpH測定用セルに試水を移し、複合電極を取付けたシリコン栓をして、密閉状態とする。スターラーで攪拌しながら、温度が25°Cに安定した後、電位差指示値の安定を待つてmV値 $E(x)$ を読む。その後、次のサンプルの測定に移る。海水中の有機物などによる電極の汚れがひどい場合以外はサンプルとサンプルの間で電極の洗浄はしなくてよい。

### (iv) Tris標準溶液によるドリフトチェック

一連の試水の測定が終了した後、Tris標準溶液の電位差を測定する。

### (v) NBSスケール標準溶液によるドリフトチェック

再びNBSスケールの2つの標準溶液の電位差 $E_2(7)$ 、 $E_2(4)$ を測定し、電極のドリフトをチェックする。

### (vi) 試水電位差のpHへの換算

電極のドリフトがない場合には海水の電位差測定値 $E$

(x)からNBSスケールの値pH(NBS)への1点校正法による換算は、次の式で行われる。

$$\text{pH(NBS)} = \text{pH7} + \frac{E(x) - E_1(7)}{-59.16} \quad (5-2)$$

また、全水素イオン濃度スケール(mol/kg-slon)での値pH(SWS)は次式で求められる。

$$\text{pH(SWS)} = 8.074 + \frac{E(x) - E_1(\text{Tris})}{-59.16} \quad (5-3)$$

Tris標準溶液のpH(SWS)値8.074は, Almgren *et al.* (1975)が $3.005 \text{ mol/kg-H}_2\text{O}$ のTris溶液に与えたものである。

通常の測定では無視できない量のドリフトが認められ、これを補正する必要がある。このときはドリフトを考慮した2点校正法を採用する。試水測定の前後の標準溶液の電位差の変化を測定順に比例配分する操作(第10図)により次式を得る。

$$\begin{aligned} \text{pH(NBS)} = & \text{pH7} \\ & + \frac{(\text{pH7} - \text{pH4}) \left\{ E(x) - \left[ E_1(7) + (E_2(7) - E_1(7)) \frac{M}{N} \right] \right\}}{(E_1(7) - E_1(4)) + \left[ E_2(7) - E_1(7) - (E_2(4) - E_1(4)) \right] \frac{M}{N}} \end{aligned} \quad (5-4)$$

ここで、 $N$ は一連の測定試料数、 $M$ は測定順位である。

### (3) 全アルカリ度測定

#### (i) 試水のろ過

採水ポリ容器からシリンジで約150ml(2回測定用)の試水を取り、ポア径 $0.45 \mu\text{m}$ のシリンジフィルターユニットを用いてろ過し、容器に吐出する。測定に誤差を与える試水中の炭酸カルシウム粒子を取り除くための操作である。

#### (ii) 試水の酸添加

ろ過した試水を50mlホールピペットで採取し、乾燥した容器に吐出する。これに0.01N塩酸15mlをホールピペットにより加える。反応容器にフタをして約30秒間激しく振る。この操作により液相からの二酸化炭素の逃散が促進される。

#### (iii) 酸添加試水の電位差測定

pH計の校正手順はpH測定の場合に準じる。酸を添加した試水の電位差 $E_a(x)$ を測定する。

#### (iv) 水素イオン活量の算出

酸添加後のpH値(pHa)はフタル酸塩標準溶液を基準として算出する。

$$\text{pH}_a = \text{pH4} + \frac{E_a(x) - E_1(4)}{-59.16} \quad (5-5)$$

有意なドリフトが認められる場合の補正計算はpH測定の際に準ずる。次に酸を加えた後の試水の水素イオン活量( $a_{\text{H}^+}$ )を算出する。

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}_a} \quad (5-6)$$

#### (v) 全アルカリ度(mol/l)の算出

試水の全アルカリ度 $A_T$ (mol/l)は次式により算出される。

$$A_T = \frac{1000}{V_s} V_a N - \frac{1000}{V_s} (V_s + V_a) \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}}} \quad (5-7)$$

ここで $V_s$ 、 $V_a$ はそれぞれ試水(海水)と加えた塩酸の体積(ml)、 $N$ は加えた塩酸の濃度(mol/l)、 $f_{\text{H}}$ は酸添加後の試水の水素イオンの活量係数である。

pH1点法による全アルカリ度算出には次の2つのことが前提となる。第一に、試水の全アルカリ度に応じて加える塩酸の量を調整する必要がある。 $\text{HCO}_3^-$ の終点を十分に越え、加えた塩酸の量と試水の水素イオン活量が直線的な関係にあるような範囲に塩酸の量を調整する。酸添加後の試水のpHが3-4の範囲内であればよい(角皆ほか, 1978)。試水50mlと0.01N塩酸15mlの組み合わせは、全アルカリ度が約 $2700 \mu\text{mol/l}$ 以下の海水に対して有効である。(5-4)式は、試水に加えた水素イオンの量から、弱酸成分を追い出した後でなお試水中に残っている水素イオンの量を差し引くことにより全アルカリ度を求めるものである。

第二に、酸添加後の試水の水素イオンの活量係数( $f_{\text{H}}$ )を事前に知っておく必要がある。酸添加後の試水の水素イオンの活量係数は実験的に求められる。ここで用いているpH1点法の原著Culberson *et al.* (1970)では塩分31-40の間について0.74を用いている。一方、Smith and Kinsey (1978)では再測定を試み、0.76-0.77をより適当な値としている。この活量係数の0.01の差は全アルカリ度におよそ $10 \text{ mmol/l}$ の系統的な差を与えてしまうため、正確な全アルカリ度の測定には、正確な水素イオンの活量係数を求める必要がある(角皆ほか, 1978)。全アルカリ度の変化量から代謝量を求める場合は、誤差が相殺されて影響は小さい。

なお、pH1点法によるアルカリ度測定の原著(Culberson *et al.*, 1970)では、10N水酸化ナトリウム溶液および0.01N塩酸溶液に通した空気を、酸添加後の試水に5分間バブリングする操作が含まれている。空気は水酸化ナトリウム溶液により二酸化炭素を取り除か

第 6 表 pH および全アルカリ度の測定に用いた分析機器・周辺機器一覧  
Table 6 Analytical instruments for measuring pH and total alkalinity in seawater.

Item	Comments
<b>pH measurement</b>	
pH meter	Digital output pH meter (Toa Electronic Co., HM-60S), which can be read to 0.001 pH units (or 0.1mV) and its reproducibility is 0.003pH units
Electrodes	Combined glass electrode with saturated calomel electrode as reference (Toa Electronic Co., GCT-5311C). Thermometer is also needed.
Measurement cell	50 ml glass container with water jacket. It is desirable to use stoppers to fit the cell, including holes to accomodate electrode and thermometer. The cell temperature should be controlled with water from a constant temperature bath.
Magnitic stirrer	
Water bath	Should be kept the measuring temperature (25.0°C) within 0.1°C.
<b>Sampling and analyzing apparatus</b>	
Sampling container	350 ml polyethylene bottle.
Reaction vessel	100 ml polyethylene bottle.
Syringe	50 ml, disposable.
Filtering kit	In-line filter holder with 0.45 μm pore-size membrane filter.
Volumetric pipets	50ml, 15ml
<b>Reagents</b>	
pH standard solutions	Phthalate buffer solution (pH 4.008 at 25°C), Equimolar phosphate buffer solution (pH 6.865 at 25°C)
Standardized HCl	0.01N acid is commercially available.

れ、塩酸溶液により水蒸気に飽和する。この操作は試水中の遊離二酸化炭素を完全に除去するために行われる。しかし、予備実験の結果、この操作の有無によって測定値に有意な違いは認められなかったため省略する。

(vi) 全アルカリ度 (mol/kg) の算出

全アルカリ度の濃度表記を海水 1 kg あたりの物質質量による表記へ単位換算をする。これは、第 3 章で選定した平衡定数の単位系と一致させるためである。

$$A_T \text{ (mol/kg)} = 1 \times 10^3 A_T \text{ (mol/l)} / \rho_{sw}(t, S) \quad (5-8)$$

ここで、 $\rho_{sw}(t, S)$  は測定温度  $t^\circ\text{C}$ 、塩分  $S$  の状態における海水の密度 ( $\text{kg/m}^3$ ) である。温度と塩分より海水の密度を求める計算式は、海水の状態方程式として、Millero and Poisson (1981) により次の式が推奨されている。

$$\rho_{sw}(t, S) \text{ (kg/m}^3\text{)} = \rho_{SMOW}(t) + A S + B S^{1.5} + C S^2 \quad (5-9)$$

ここで、

$$A = 8.24493 \times 10^{-1} - 4.0899 \times 10^{-3} t + 7.6438 \times 10^{-5} t^2$$

$$- 8.2467 \times 10^{-7} t^3 + 5.3875 \times 10^{-9} t^4 \quad (5-9a)$$

$$B = -5.72466 \times 10^{-3} + 1.0227 \times 10^{-4} t - 1.6546 \times 10^{-6} t^2 \quad (5-9b)$$

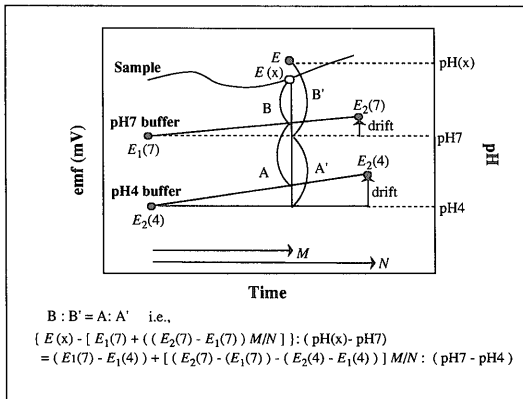
$$C = 4.8314 \times 10^{-4} \quad (5-9c)$$

(5-9) 式中の  $\rho_{SMOW}(t)$  は標準平均海洋水密度 (the density of standard mean ocean water), すなわち、溶存ガスを含まず、特定の同位体組成を有する海水の密度であって、IUPAC (1976) によって次のように定義されている。

$$\begin{aligned} \rho_{SMOW}(t) \text{ (kg/m}^3\text{)} &= 999.842594 \\ &+ 6.793952 \times 10^{-2} t - 9.095290 \times 10^{-3} t^2 \\ &+ 1.001685 \times 10^{-4} t^3 - 1.120083 \times 10^{-6} t^4 \\ &+ 6.536332 \times 10^{-9} t^5 \end{aligned} \quad (5-10)$$

この式の適合範囲は  $t = 0 - 40^\circ\text{C}$  である。計算例をあげると、 $\rho_{SMOW}(4^\circ\text{C}) = 999.9750$ ,  $\rho_{SMOW}(25^\circ\text{C}) = 997.0480$  の値を取り、さらに  $\rho_{sw}(25^\circ\text{C}, 35) = 1023.3428$  である。

上記の全アルカリ度測定法の変法として、試水と塩酸の分取の際、天秤によって重量を測定することができる。



第10図 試水の電位差をpH電極のドリフトを補正してpH値へ換算するための計算方法。

Fig. 10 A schematic diagram showing a way to convert emf (mV) of seawater sample to pH value with correcting drift of the pH electrode.

精密な重量測定によって測定の精度を上げ、また直接、海水の重量あたりの単位で全アルカリ度を求めることが可能である。この場合、試水の全アルカリ度(mol/kg)は次式により求められる。

$$A_T = \frac{1000}{W_S} V_a N_{W-} - \frac{1000}{W_S} (W_S + W_a) \frac{a_{H^+}}{f_{H^+}} \quad (5-11)$$

ここで $W_S$ ,  $W_a$ は試水(海水)と加えた塩酸の重量(g),  $N_{W-}$ は加えた塩酸の濃度(mol/kg-soln)である。塩酸の濃度は密度を測定してモル濃度単位から溶液1kgあたりの単位に変換しておく。

## 5.2 群集代謝量の算出

本論第4章までは、系内に気相や炭酸カルシウムの結晶が存在しないことを仮定し、海水中の炭酸系のみを扱ってきた。しかし、実際のサンゴ礁では、大気とのガス交換や炭酸塩堆積物との反応も海水の炭酸系に影響を与える。しかも、大気と海水のガス交換反応は速度が遅く、短時間では平衡に達しない。堆積物と海水の溶解反応も通常、平衡には達していない。よって注目する底生生物の代謝量を求めるためには、これらの反応過程について正確なフラックスを評価する必要がある。

ここでは、干潮時に礁嶺が離水し、タイドプール化して流れが停止した状態を対象とする(第7図, 第11図)。この系は大気, 海水, サンゴ藻類群集, 堆積物の4つのコンパートメントからなる。コンパートメント間の物質

移動は単位時間, 単位面積あたりのフラックスとして表記する。各コンパートメント間の炭素フラックスは全炭酸と全アルカリ度を保存量として記述できる。

$$\Delta T_{CO_2} = F_A + F_B + F_C + F_D + F_E \quad (5-12)$$

$$\Delta T_{Alk} = (F_C + F_E) / 2 \quad (5-13)$$

ここで,  $\Delta T_{CO_2}$ ,  $\Delta T_{Alk}$ はそれぞれ海水の単位時間, 単位面積あたりの水柱全体での全炭酸, 全アルカリ度の変化総量を示す。 $F_A$ は大気・海水間の二酸化炭素フラックス,  $F_B$ ,  $F_C$ はそれぞれサンゴ藻類群集の有機炭素生産と無機炭素生産,  $F_D$ ,  $F_E$ は堆積物中の有機物の分解と炭酸塩の溶解によるフラックスを示す。全アルカリ度に栄養塩の代謝が与える影響は無視した。各フラックスは単位時間・単位面積あたりとし, 符号は仮に海水コンパートメントへの流入を正としておく。

実際には堆積物と海水の間のフラックスを正確に推定することはできないため, 堆積物は独立したコンパートメントとして扱わず, サンゴ藻類群集に含めてしまい, 有機炭素と無機炭素のフラックスをそれぞれ $F_{OP}$ ,  $F_{IP}$ とする。よって, 大気-海水-サンゴ藻類群集の3者間のフラックスを検討する。サンゴ礁では海水中のプランクトンによる生産量は底生生物の生産に比べて小さく無視することができる(Kinsey, 1985)。

$$\Delta T_{CO_2} = F_A + F_{OP} + F_{IP} \quad (5-14)$$

$$\Delta T_{Alk} = F_{IP} / 2 \quad (5-15)$$

ここで,

$$F_{OP} = F_B + F_D \quad (5-16)$$

$$F_{IP} = F_C + F_E \quad (5-17)$$

気相の影響を考慮しなくてよい水槽実験や水中テントの場合は, (5-14)式の $F_A$ を無視できる。

大気・海水間の二酸化炭素の移動量はその分圧差に依存するので, フラックスの見積にはその場での海水の二酸化炭素分圧を知る必要がある。海水-堆積物間の炭素の移動, とくに炭酸カルシウムの溶解は要因が複雑なため簡単な反応速度論によっては扱えないが, 定性的にはその場の海水の炭酸塩飽和度が指標となる。

### (1) その場の炭酸系の状態

実験室でのpH測定は25°Cで行われる。採水したその場の温度を $t$ °C, 塩分を $S$ とするとき, その場の炭酸系の状態(pH,  $PCO_2$ , 炭酸塩飽和度)は次の計算手順で求められる。

#### (i) その場でのpH (pH $t$ )

pHの温度依存性については, 3.4(3)項で論じた, Millero (1979)の関係式(3-69)を用いることが推奨される。

#### (ii) その場での全炭酸, 全アルカリ度



全炭酸と全アルカリ度は海水 1 kg あたりの濃度で表記しているため温度依存性はなく、現場状態でも同じ値となる。

(iii) その場での平衡定数

第 2 表を用いて、その場温度についての熱力学的平衡定数を求める。さらに、その場の温度・塩分についてのみかけの平衡定数を第 3 表により求める。以下、その場の平衡定数については  $t$  の添字を付けて表示する。

(iv) 現場での各化学種濃度

まず現場での水素イオン活量を求める。

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} \quad (5-18)$$

これを用いて、水酸化物イオン濃度、ホウ酸アルカリ度、炭酸アルカリ度が順次算出される。全ホウ酸濃度は次式で得られる。

$$B_T = 1.212 \times 10^{-5} S \text{ (mol/kg)} \quad (5-19)$$

ここで注意を要するのは、全炭酸・全アルカリ度が温度に関して不変量であるのに対し、炭酸アルカリ度とホウ酸アルカリ度は温度と pH に対する依存性をもつことである。ホウ酸アルカリ度の pH 依存性は、0.1 pH あたり約  $10 \mu\text{mol/kg}$  増加と大きく、無視することはできない。その場における炭酸アルカリ度は次式により算出される。

$$A_{\text{Cl}} = A_T - \frac{K'_{\text{Bt}} B_T}{K'_{\text{Bt}} + a_{\text{H}^+}} - \frac{f_{\text{H}} K'_{\text{Wt}}}{a_{\text{H}^+}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}}} \quad (5-20)$$

(5-20) 式の右辺第 3 項以下は無視される場合も多い。しかし、海水の pH が 9 付近まで上昇すると、水酸化物イオン濃度は  $10^{-5} \text{mol/kg}$  のオーダーで存在し、炭酸アルカリ度に有意な系統的影響を与える。微小な変化を捉えようとする測定の際には、ホウ酸アルカリ度のみならず水酸化物イオンの寄与を差し引くべきである。

みかけの水素イオン活量係数も温度依存性があるが、右辺第 3、4 項の影響は小さいので、 $25^\circ\text{C}$  の値を用いても許容される。その場における炭酸アルカリ度と (3-48) 式より各炭酸種濃度を算出する。

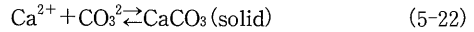
(v) その場での海水の二酸化炭素分圧 ( $\text{PCO}_{2t}$ )

(3-51) 式より

$$\text{PCO}_{2t} = \frac{\alpha_{0t} A_{\text{Cl}}}{K'_{\text{Ht}}} \quad (5-21)$$

(vi) その場での炭酸塩に対する飽和度

本論では固相を含まない海水の炭酸系について論じてきたが、炭酸塩に対する飽和度を議論するために、ここでは固相を含む系に拡張する。(3-1), (3-2), (3-3) 式で記述される平衡系に、さらに次の反応を加える。



この反応について、熱力学的な溶解度積 ( $K^{\circ}_{\text{sp}}$ ) が活量間にて定義される。

$$K^{\circ}_{\text{sp}} = a_{\text{Ca}} a_{\text{CO}_3} = (\gamma_{\text{Ca}} \gamma_{\text{CO}_3}) m_{\text{Ca}} m_{\text{CO}_3} \quad (5-23)$$

固相の活量は 1 とし、濃度の単位として質量モル濃度 ( $\text{mol/kg-H}_2\text{O}$ ) が用いられる。このような熱力学的な溶解度積が主要な炭酸塩鉱物であるカルサイトとアラゴナイトについて定義され ( $K^{\circ}_{\text{c}}$ ,  $K^{\circ}_{\text{a}}$ )、第 2 表に示される温度依存性を有する (Plummer and Busenberg, 1982)。溶解度積についても活量係数の測定困難性を排除するために、全濃度間について化学量的溶解度積 ( $K^*_{\text{sp}}$ ; stoichiometric solubility product) が定義される。

$$K^*_{\text{sp}} = m_{\text{Ca}} m_{\text{CO}_3} \quad (5-24)$$

炭酸イオン濃度 ( $m_{\text{CO}_3}$ ) を、NBS スケールの pH 測定とみかけの平衡定数を用いて算出することが多いので、 $K^*_{\text{sp}}$  を  $K'_{\text{sp}}$  と表記し、みかけの溶解度積と呼ぶこともある (Edmond and Gieskes, 1970)。しかし、ここでは、全濃度間に成立することを重視して化学量的溶解度積と呼称する (Mucci, 1983)。化学量的溶解度積は、実用的な海水 1 kg あたりの物質質量による表記に換算され、その温度・塩分依存性のパラメータが得られている (第 3 表)。Edmond and Gieskes (1970) もみかけの溶解度積を定式化しているが、塩素量の関数としていること、測定の精度が劣ることにより、現在はあまり用いられない。

海水の炭酸塩鉱物に対する飽和度 ( $\Omega_{\text{sp}}$ ) は次式により決定される。

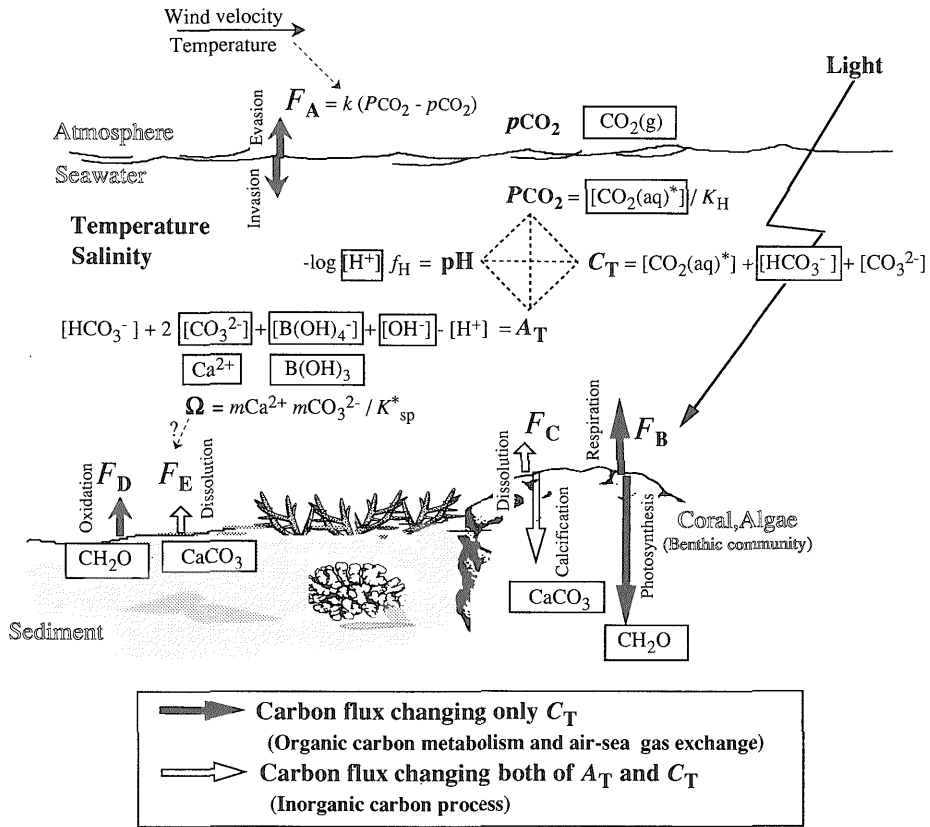
$$\Omega_{\text{sp}} = \frac{m_{\text{Ca}} m_{\text{CO}_3}}{K^*_{\text{sp}}} \quad (5-25)$$

$K^*_{\text{sp}}$  として、注目する温度・塩分条件の値を用いる。また、カルシウムイオン濃度は塩分の関数として表せる (Culkin, 1965)。

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ (mol/kg-seawater)} = 0.01028 (S/35) \quad (5-26)$$

もちろん、直接測定してその濃度を用いてもよい。ただし、カルシウムは海水の主要成分であって多量に存在するため、表層海水の場合は石灰化、溶解によるカルシウムイオン濃度変化量が飽和度に大きな影響を与えることはない。(5-25) 式で与えられる飽和度はもっぱら炭酸イオンの濃度に依存している。また、炭酸イオン濃度は (3-49c) または (3-53c) にみられるように pH 依存性が大きく、結果的に飽和度は pH に大きく影響される。

なお、溶解度積や飽和度の計算には濃度の単位として



第11図 干潮停留時のサンゴ礁における炭素フラックスの模式図

Fig. 11 A schematic diagram for carbon fluxes on a coral reef during slack water periods.

質量モル濃度 (mol/kg-H<sub>2</sub>O) が用いられており、厳密には (v) 項まで用いていた海水 1 kg あたりの単位から換算が必要である。

平均的な外洋の表層水の場合、カルサイトとアラゴナイトについての飽和度はそれぞれおよそ 6 および 4 である。表層海水は一般に炭酸塩鉱物に関して著しく過飽和である。

(2) 大気・海水間の二酸化炭素フラックス

大気と海水の境界面を通しての二酸化炭素のフラックス (FA; 単位 mol/m<sup>2</sup>hour など) の計算には Deacon (1977) のガス交換の境界層モデルが用いられる。Oudot (1989), Oudot and Andrie (1989) の議論にしたがって大気との交換量を論ずる。境界層を通しての気体純交換量は次のように与えられる。

$$F_A = k(C_{sw} - \alpha C_a) \quad (5-27)$$

ここで、k は気体交換係数、C<sub>sw</sub>、C<sub>a</sub> はそれぞれ海水および

大気中の気体濃度、α は海水の気体溶解度である。気体交換定数 k は、気体の種類により異なり、また風速と気温の関数であることが知られている。その定式化についてはいくつかの研究があるが、ここでは Liss and Merlivat (1986) にしたがって気体交換定数を導出する。まず二酸化炭素についての気体交換定数は、風速の関数として次のように表せる。

$$k_{20} = 0.17 V_{10} \quad (0 \leq V_{10} \leq 3.6 \text{ m/sec}) \quad (5-28a)$$

$$k_{20} = 2.85 V_{10} - 9.65 \quad (3.6 \leq V_{10} \leq 13 \text{ m/sec}) \quad (5-28b)$$

ここで k<sub>20</sub> は二酸化炭素の 20°C における気体交換係数 (cm/hour)、V<sub>10</sub> は海面 10m における風速 (m/sec) である。気体交換係数の温度依存性はシュミット数 (Schmidt number) を用いて書き表される。

$$k_t = 70.74 k_{20} (Sc_t)^{-2/3} \quad (0 \leq V_{10} \leq 3.6 \text{ m/sec}) \quad (5-29a)$$

$$k_t = 24.39 k_{20} (Sc_t)^{-1/2} \quad (3.6 \leq V_{10} \leq 13 \text{ m/sec}) \quad (5-29b)$$

ここで  $Sc_t$  は気温  $t$  °C における二酸化炭素のシュミット数であり、気温の関数として次式で与えられる。

$$Sc_t = 1065 - 23.5 t \quad (20 \leq t \leq 30^\circ\text{C}) \quad (5-30)$$

以上により気温、風速の関数として二酸化炭素の気体交換係数が得られた。

(5-27) 式で与えられた気体の大気・海水交換フラックスは二酸化炭素について次のように書ける。

$$F_A \text{ (mmol/m}^2 \text{ hour)} = 0.01 k_t K'_H (PCO_2 - pCO_2) \quad (5-31)$$

ここで、 $k_t$  は二酸化炭素の気体交換係数 (cm/hour)、 $K'_H$  は海水の二酸化炭素溶解度 (mol/kg atm) である。 $PCO_2$ 、 $pCO_2$  はそれぞれ海水および大気その場における二酸化炭素分圧 (ppm あるいは  $\mu$  atm) である。 $k_t$ 、 $K'_H$  についてもその場の状態 (気温、塩分、風速) に応じた値を用いる。二酸化炭素の溶解度は海水重量あたりの単位系で与えられているが、気体交換係数の次元には長さが含まれるため、厳密には海水の密度を考慮しての体積換算が必要である。しかし、換算による差は、他の定数の不確定性に比べて十分小さいため省略されている。1日あたりの大気交換フラックスを求める場合には次式を用いる。

$$F_A \text{ (mmol/m}^2 \text{ day)} = 0.24 k_t K'_H (PCO_2 - pCO_2) \quad (5-32)$$

参考として、酸素の大気・海水間の交換量についても定式化しておく。20°C において二酸化炭素と酸素のシュミット数はそれぞれ 595、470 であることから (Liss and Merlivat, 1986)、風速の影響を考慮して、酸素の気体交換係数 ( $k_t(O_2)$ ) は次式で得られる。

$$k_t(O_2) = 1.17 k_t(CO_2) \quad (0 \leq V_{10} \leq 3.6 \text{ m/sec}) \quad (5-33a)$$

$$k_t(O_2) = 1.13 k_t(CO_2) \quad (3.6 \leq V_{10} \leq 13 \text{ m/sec}) \quad (5-33b)$$

ここで  $k_t(CO_2)$  は二酸化炭素の気体交換定数である (第12図)。酸素の大気交換フラックス ( $F_A(O_2)$ ) は次のように書ける。

$$F_A(O_2) \text{ (mmol/m}^2 \text{ hour)} = 0.01 k_t(O_2) (O_2 - O_2^*) \quad (5-34)$$

ここで、 $O_2$ 、 $O_2^*$  はそれぞれ海水の溶存酸素量とその場における飽和酸素量 ( $\mu$  mol/kg) である。

### (3) 有機・無機炭素生産量の算出

時刻  $\tau_1$  と  $\Delta\tau$  (hour) だけ隔てた時刻  $\tau_2$  に採水された海水の測定からその群集の代謝速度を算出する場合を考える。採水間隔は pH と全アルカリ度の変化量が各々の

測定誤差を十分上回るように設定する。また、代謝速度、特に光合成速度は光量に強く規定されるので、2回の採水の間に光量が大きく変化するのは好ましくない。pH は温度依存性があるため、海水の温度変化の影響を除去するために、25°C に標準化した値を計算に用いる。

2つの海水について分析の結果、25°C における pH 値 ( $pH_{25,1}$ 、 $pH_{25,2}$ ) と全アルカリ度 ( $A_{T1}$ 、 $A_{T2}$ ; mol/kg) が得られた (添字 1, 2 はそれぞれ時刻  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  の海水の状態を示す)。また、採水現場での温度、塩分、水深についても測定されている。さらに、大気・海洋間の炭素フラックス ( $F_A$ ) も前項の議論より算出されている。生産量を導出する基本的な計算過程は、3.3 (1) 項の pH と全アルカリ度から炭酸系の状態を知るアルゴリズムにたがっている。

#### (i) 25°C における平衡定数

熱力学的平衡定数を第2表を用いて 25°C について求める。さらにみかけの平衡定数を第3表に示した関係式より求める。塩分は測定値を用いる。

#### (ii) 全炭酸 ( $C_{T1}$ , $C_{T2}$ )

時刻  $\tau_1$  の pH ( $pH_{25}^1$ ) より水素イオン活量を求め、さらに、水酸化物イオン濃度、ホウ酸アルカリ度、炭酸アルカリ度が順次算出される。この計算手順については、3.3 (1) 項を参照のこと。みかけの水素イオン活量係数としては、Culberson and Pytkowic (1973) による  $f_H = 0.696$  を用いる。炭酸アルカリ度 ( $A_{C1}$ ) より全炭酸 ( $C_{T1}$ ; mol/kg) が求められる。

$$C_{T1} = (\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2) A_{C1} \quad (5-35)$$

ここで、 $\alpha_0$ 、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  は、(3-49) の3式で与えられ、その式中の平衡定数には 25°C の値を用いる。同様の過程で  $C_{T2}$  も求められる。濃度単位はすべて海水 1 kg あたりの物質量で示す。

#### (iii) 無機炭素代謝量

4.1 項で述べたように全アルカリ度の変化量から無機炭素代謝量が求められる。ここでは、代謝量を単位時間・単位面積あたりのフラックス (mol/m<sup>2</sup> hour) として求める。

$$F_{IP} = \Delta T_{Alk} / 2 = \frac{(A_{T2} - A_{T1}) \rho_{sw}(t, S) D}{\Delta\tau} \quad (5-36)$$

ここで、 $\rho_{sw}(t, S)$  は採水時の状態における海水の密度 (kg/m<sup>3</sup>)、 $D$  は水深 (m) である。ここでは水柱の全層にわたって十分に混合され濃度が均一であることを仮定している。

#### (iv) 有機炭素代謝量

次式により有機炭素代謝量 (mol/m<sup>2</sup>hour) が求められる。

$$F_{OP} = \Delta T_{CO_2} - F_{IP} - F_A$$

$$= \frac{(C_{T2} - C_{T1}) \rho_{sw} (k S) D}{\Delta \tau} - F_{IP} - F_A \quad (5-37)$$

以上より、有機炭素・無機炭素生産量が求められた。通常、昼の光合成や石灰化、夜の呼吸や炭酸塩の溶解速度の単位は時間 (hour) あたりで書き表し、有機炭素の純生産量や総生産量・呼吸量は1日 (day) あたりの値で示す。

(4) 石垣島白保サンゴ礁における代謝量測定

干潮時に礁原上の海水が停留することを利用した代謝量の測定とその計算例を示す (Nakamori *et al.*, 1992; Suzuki *et al.*, in review). 調査は琉球列島石垣島 (24° 30'N; 124° 10'E) の南東岸白保集落沖のサンゴ礁で実施し、岸より590m離れた内側礁原上で採水した。このサンゴ礁の地形および採水地点周辺の生物群集については、井龍ほか (1991) および Nakamori *et al.* (1992) により報告されている。採水は、1990年9月20日11:00より24時間にわたり30分間隔で行ない、pH、全アルカリ度、塩分が分析された。採水時に水温、水深さらに電極法に

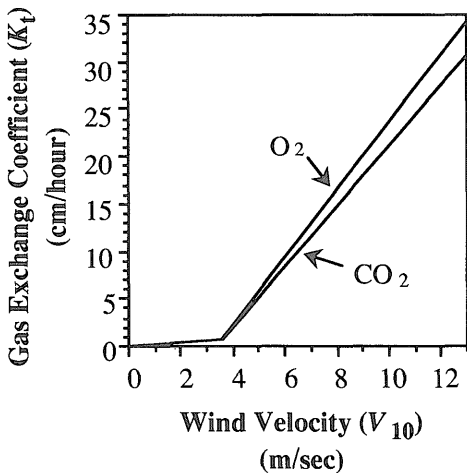
より溶存酸素が測定された。また、風速と気温については、測定点より4km南西に位置する石垣島気象台のアメダスデータを用いた。

測定期間中、干潮時の20日11:30より15:30頃まで、および20日23:00より21日4:00頃までの間は水位変化が小さい。干潮のため沖側に位置する礁嶺が離水し、採水地点周辺の海水がタイドプール化したためである。浮子を用いた流速測定により、この期間は海水がほぼ停留していることが確認された。本章5.2(1)から(3)の議論に従い、停留期間中の採水時その場におけるpH、二酸化炭素分圧、炭酸塩飽和度と、二酸化炭素と酸素の大気・海水の移動量を求めた。さらに、海底のサンゴ藻類群集による有機炭素・無機炭素代謝量を算出した (第13図)。第7表には毎正時の測定値を用いて1時間間隔で算出した各値を示した。

昼は光合成と石灰化に伴って、全アルカリ度と全炭酸が減少する。全炭酸の減少量は著しく、停留中に停留開始時の全炭酸の25%にあたる量を消費している。炭酸塩飽和度はカルサイトについて8.1まで増加し、二酸化炭素分圧は約100ppmまで減少している。一方、夜間は呼吸が卓越し、全アルカリ度が増加することから、わずかながら炭酸塩の溶解が起きていることがわかる。カルサイト飽和度は2.5まで減少し、二酸化炭素分圧は約950ppmまで増加している。

昼の光合成速度と夜の呼吸量は比較的变化が少ないが、昼の石灰化と夜の溶解は時間の経過と共にその速度が増大する傾向がみられる。これは、海水の炭酸塩飽和度の変化と調和的である。サンゴ礁の無機炭素フラックスが、海水の炭酸塩飽和度に規定されている可能性がある。炭酸塩飽和度の変化は光合成と呼吸に規定されているため、有機炭素生産が炭酸カルシウム生産に強い影響を与えていると考えられる。ただし、この現象が生物学的な過程によるか、あるいは海水と炭酸塩堆積物の無機的な反応の結果であるかは特定できない。この測定結果では顕著ではないが、サンゴ礁生物の光合成速度がその材料となる海水中の全炭酸量に規定されているとの仮説も検討の価値がある (Durako, 1993)。中森、鈴木 (1991) と Suzuki *et al.* (in review) では、第8図に示される二酸化炭素分圧の算出アルゴリズムに、生産速度の材料濃度依存性を組み込んで、反応速度論的なモデルを作り、炭酸系の状態と生産速度の時間的変化を検討している。

調査地点の大気中の二酸化炭素濃度を仮に350ppmと仮定すると、大気・海水間の二酸化炭素フラックスが推定できる。昼は海水が最大で約250ppm低く、夜間は海水側が約600ppm高い。この変化幅は外洋表層で観測され



第12図 風速 (V<sub>10</sub>) と二酸化炭素と酸素の気体交換係数 (K<sub>t</sub>) の関係

気温25°C、風速は海面より10mでの値。

Fig. 12 Relationship between the wind speed (V<sub>10</sub>) and the gaseous exchange coefficients (K<sub>t</sub>) for carbon dioxide and oxygen at 25°C. The wind speed is measured at 10 m height.

る変化幅と比べ極めて大きな値である。よって、昼は大気から海水へ、また夜間は逆方向に二酸化炭素が移動する。この移動を無視して代謝量を求めると昼の光合成速度、夜の呼吸速度ともに過小評価することになる。しかし、そのフラックスは有機炭素生産による炭素フラックスに比べてわずか2%以下であり、測定誤差を考えると有意な影響を与えるものではない。ただし、このことは、サンゴ礁が大気中の二酸化炭素濃度に与える影響が小さいことを示すものではない。サンゴ礁で生じた海水の二酸化炭素分圧の変化は、長いタイムスケールでは確実に大気との新たな平衡に達するべく二酸化炭素交換を生じさせると考えられる。

一方、酸素の大気・海水間フラックスは有機炭素生産による酸素フラックスの7%にまで相当する。溶解酸素量から代謝量を求める場合、大気・海水間の酸素移動量の評価は必要であることがこの例から予想される。酸素は二酸化炭素よりモル比にして約10倍、大気・海水間の移動速度が大きい。

大気-海水-サンゴ藻類群集の3者間の炭素移動については、一般に大気・海水間のフラックスを無視して次のように扱える場合が多い。

$$F_{IP} = \Delta T_{Alk} / 2 \quad (5-38)$$

$$F_{OP} = \Delta T_{CO_2} - F_{IP} \quad (5-39)$$

### 5.3 その他の代謝量測定法の検討

代謝活動による炭酸系の状態変化を知る方法としては、pHと全アルカリ度を測定する方法のほかに、3.3項で述べた5種類の組み合わせがある。代謝量は反応前後の全炭酸と全アルカリ度から算出するのであるから、この2つを測定するのが直接的である。また、大気・海洋間の二酸化炭素の移動過程に注目するならば、大気と海水の二酸化炭素分圧を直接測定するべきであろう。しかし、測定項目の選択にあたっては、実験設備に制約の多いサンゴ礁の状況を踏まえて、簡便に測定できるものが望まれる。その結果として、pHと全アルカリ度が選択され、全アルカリ度については最も分析操作が簡便なpH 1点法が広く行なわれている。この章では、炭酸系の各パラメータの測定法を概説し、各々の測定が抱える問題について考察する。また、炭酸系パラメータの6種の組み合わせによって有機炭素・無機炭素生産量を算出する場合の誤差の伝播について検討する。

#### (1) 炭酸系測定の実状

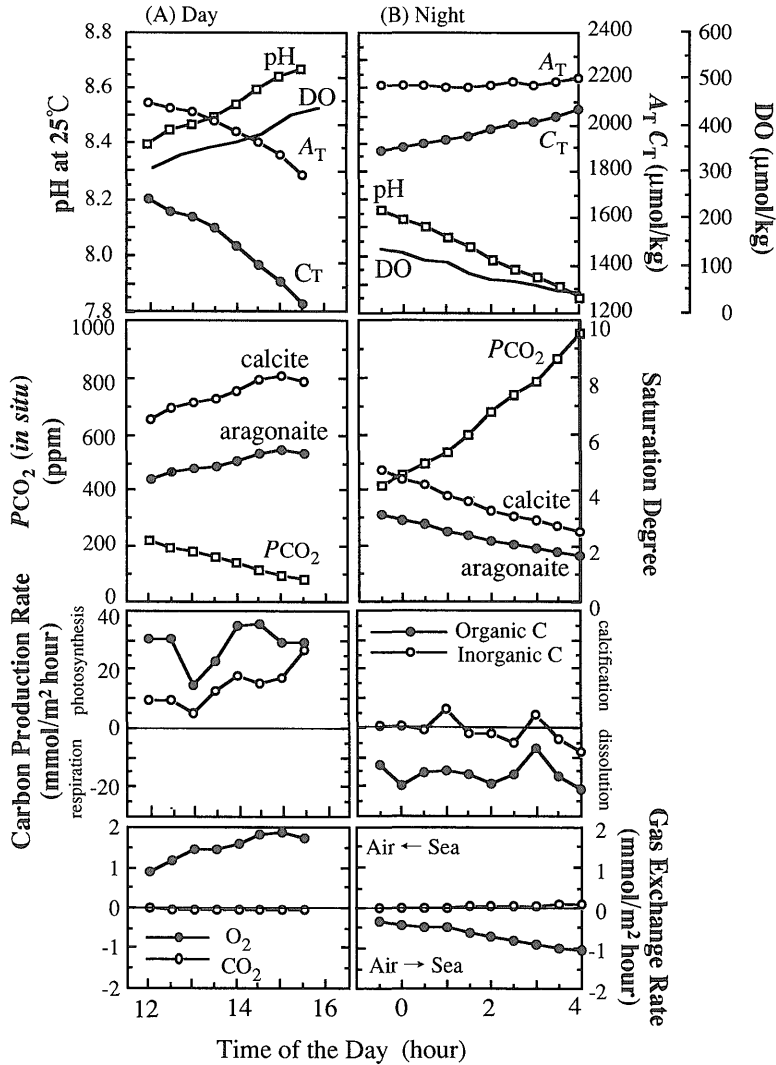
炭酸系の各項目の測定法はGEOSECSやTTO研究航

海時まで一応の完成をみたものの、現在に至るまで繰り返し改善が試みられている。炭酸系の各項目についての分析の動向および精度はUnesco (1992)にまとめられている。

海水の全炭酸は、試水に酸を加えて追い出した二酸化炭素を分析装置に導入し定量する。定量法としては、エタノールアミン溶液に吸収させ電量滴定による方法、ガスクロマトグラフによる方法、または圧力測定 (manometry) による方法などがある。いずれの方法によっても約0.1% (2  $\mu$ mol/kg)の精度で全炭酸を測定できる。現在のところ電量滴定法が推奨されている。GEOSECSやTTO調査航海のときには電位差滴定によって、全アルカリ度と同時に全炭酸を求める方法が採用された (Bradshaw *et al.*, 1981)。しかし、後述するような種々のアルカリ度寄与成分の存在は、重炭酸イオンの終点に深刻な誤差を与え、全炭酸の測定精度を低下させてしまう。

海水の全アルカリ度の測定は塩酸による電位差滴定法が用いられる。終点の検出はGran plot法 (Dyrssen, 1965)あるいは修正Gran plot法 (Hansson and Jagner, 1973)が用いられる。測定条件を整えることにより、実験室で1  $\mu$ mol/kg、船上で3  $\mu$ mol/kgの再現性を得ることが可能である (Unesco, 1992)。本論文で用いたpH 1点法は、Culbertson *et al.* (1970)によって提唱された簡易法である。pH 1点法は、みかけの水素イオンの活量係数を仮定する必要があること、わずか1点の滴定点から算出していることにより、精度はGran plot法には及ばない。しかし、その一方で、測定が簡便なこと、またかなり良好な再現性 (精度) が得られることから現在でも広く用いられている。角皆ほか (1978) は、みかけの水素イオンの活量係数の精密な測定によりpH 1点法によっても十分正確な全アルカリ度測定 (相対誤差0.5%以内) が可能であることを指摘している。電位差滴定法も、短い滴定間隔の間では二酸化炭素の水和・脱水平衡が達成されない可能性が指摘されている (Unesco, 1992)。

全アルカリ度の測定に関する大きな問題は、海水中のホウ酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンやその他の微量なアルカリ度寄与成分の存在である。Bradshaw and Brewer (1988) は、滴定曲線から算出した全炭酸が、酸を添加して抽出した気体の圧力測定による全炭酸定量法の値よりも最大21  $\mu$ mol/kgだけ系統的に大きいことを見出した。海水中に高分子量の有機酸など全アルカリ度を過大評価させる成分が存在する可能性が示唆された。この場合、全アルカリ度から炭酸系の諸量を計算する際に誤差が入り込むことになる。ただし、海水の高分



第13図 石垣島白保沖サンゴ礁における昼夜の干潮停留時の溶存成分，生産速度およびガス交換速度の変化  
 Fig. 13 Time series of seawater chemistry, production rates and gas exchange rates observed on Shiraho coral reef during day and night-time slack water periods.

子量の溶存有機物は全アルカリ度に影響を与えてはいないとする報告もある (Hollibaugh *et al.*, 1991). よって，全アルカリ度過大評価の原因は低分子量の溶存有機酸や無機弱酸類に絞られる。最近，Stoll *et al.* (1993) は北大西洋で，電量滴定法と電位差滴定法による全炭酸測定の比較をした結果，両者の結果はよく一致し，あえて有機酸などの滴定妨害物質の存在を主張する必要がないことを報告している。

海水の二酸化炭素分圧は，連続通水型の平衡器によっ

て海水とガス交換平衡に達した気体を非分散型赤外分析計で測定することにより求められる。密閉小型容器(約 100ml)に海水をとり，気体透過膜チューブにキャリアガスを循環させ，それを非分散型赤外分析計やガスクロマトグラフに導入して測定する方法も開発されている (北野ほか，1993)。海水の二酸化炭素分圧は，3.4 (4) 項で検討したように温度依存性が大きく，1°Cあたり約 4% の変化をもたらす。0.3% の測定精度 (350 ppm の表層海水の場合，1 ppm に相当) を得るためには，平衡

第7表 石垣島白保沖サンゴ礁における干潮停留時の海水の炭酸系の変化 直接測定した項目は太字で示した。

Table 7 Changes of seawater CO<sub>2</sub> system observed during slack water periods on Shiraho coral reef, Ishigaki island.

No.	Time	← Parameters of carbonate system							→ Dissolved Oxygen				Gas exchange coefficient		Gas Flux ( $F_A$ )		Carbon Production		Flux ratio			
		t	S	Depth	pH <sub>25</sub>	pH <sub>t</sub>	A <sub>T</sub>	C <sub>T</sub>	$\Omega_{calc}$	PCO <sub>2,t</sub>	DO	Saturation degree	Air Temp.	Wind speed	$k_t(\text{CO}_2)$	$k_t(\text{O}_2)$	$F_A(\text{CO}_2)$	$F_A(\text{O}_2)$	$F_{IP}$	$F_{OP}$	$F_A/\Delta T \text{ CO}_2$	$F_A/\Delta \text{O}_2$
		°C	cm	μmol/kg				μatm	μmol/kg	%	°C	m/sec	cm/hour	← mmol/m <sup>2</sup> hour		→		%				
Day																						
1	11:00	27.1	34.4	56	8.318	8.297	2132	1761	5.9	279	257	131	27.5	3.4	0.73	0.85	-0.01	0.48				
2	12:00	27.7	34.5	38	8.392	8.366	2091	1677	6.5	223	307	158	28.1	3.1	0.68	0.80	-0.02	0.87	10	31	0.2	3
3	13:00	28.4	34.2	36	8.465	8.433	2054	1598	7.1	179	352	184	28.4	3.5	0.78	0.91	-0.03	1.42	7	23	0.4	6
4	14:00	29	34.5	33	8.535	8.498	1969	1474	7.5	138	383	202	28.7	3.2	0.72	0.84	-0.04	1.59	15	29	0.4	6
5	15:00	29.9	34.6	29	8.632	8.555	1868	1322	8.1	97	438	234	28.1	2.9	0.64	0.75	-0.04	1.84	16	32	0.4	6
Night																						
6	23:00	26.4	34.4	57	8.200	8.186	2175	1873	4.9	392	147	74	24.6	1.9	0.37	0.43	0.00	-0.24				
7	0:00	26.1	34.5	46	8.141	8.130	2173	1904	4.4	457	125	63	24.4	2.3	0.44	0.52	0.01	-0.41	1	-17	0.2	2
8	1:00	25.2	34.4	41	8.067	8.065	2160	1931	3.8	539	105	52	24.2	2.2	0.42	0.49	0.02	-0.50	3	-15	0.4	3
9	2:00	25.2	34.5	38	7.985	7.983	2171	1980	3.3	675	71	35	24	2.4	0.46	0.54	0.04	-0.73	-2	-18	0.6	4
10	3:00	24.8	34.5	44	7.922	7.924	2174	2011	2.9	788	59	29	23.8	2.7	0.51	0.60	0.06	-0.89	-1	-12	1.2	7
11	4:00	24.5	34.4	43	7.850	7.855	2202	2068	2.5	953	45	22	23.6	2.9	0.55	0.64	0.09	-1.05	-6	-19	1.2	6

器の温度を $0.1^{\circ}\text{C}$ 以上の精度で測定することが求められる。

海水のpH測定についての問題は、主に標準化に関することであり、詳細は付録1で検討した。また電極の液絡部に起因する問題も多い。電極の安定性を高めるために内部液として海水と同じイオン強度の塩化ナトリウム溶液を使うことも検討されている(Unesco, 1992)。また、クレゾールレッドを用いた多波長吸光度測定によると、pHの分析精度が $0.001\text{--}0.0005$  pH unitsへ飛躍的に向上すると期待されている(Byrne and Breland, 1989)。

## (2) 誤差伝播評価に基づく最適計測

現在、一般的な分析精度(再現性)は、全炭酸で $1\text{--}8$   $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 、全アルカリ度で $2\text{--}4$   $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 、pHで $0.01$ 、海水の二酸化炭素分圧で $1\text{--}5$  ppmである(Unesco, 1992)。このような各測定項目の測定誤差が、他の炭酸系の状態量や生産量を計算してゆく際に、どのような影響を与えるかを検討する。

仮に測定誤差の標準偏差が全炭酸で $5$   $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 、全アルカリ度で $4$   $\mu\text{mol}/\text{kg}$ 、pHで $0.003$ 、海水の二酸化炭素分圧で $1$  ppmであるときの誤差の伝播を第8表に示した。石灰化 $1$  molに対して全アルカリ度は $2$  mol変化するという関係のため、一般に無機炭素生産量は有機炭素生産量よりも精度の高い測定が可能である。そして無機炭素生産を正確に捉えるためには全アルカリ度の測定が欠かせない。全アルカリ度と全炭酸の組み合わせによると高精度の有機炭素生産量測定も可能となる。ただし、この組み合わせでは、二酸化炭素分圧の推定誤差が著しく大きい。二酸化炭素分圧は直接測定が最も精度が高い。これと対照的なのがpHで、たとえ $0.003$ の測定精度が得られても、他の項目からの算出するほうが精度が高い場合もある。pHと二酸化炭素分圧の組み合わせは、全炭酸、全アルカリ度の算出に与える誤差が著しく大きい。よって、有機・無機炭素生産量ともに大きな誤差が伝播する。pHと二酸化炭素分圧は、連続測定が比較的容易であるが、代謝量の測定には不適當である。これは第2章で触れたPark (1969)の見解と相反する。最近、同様の検討がMillero (1993)によって報告されている。

第8表によるとpHと全アルカリ度の組み合わせによる生産量計算値の誤差は比較的小さい。これは、広く用いられているpH-アルカリ度法の妥当性を支持するものである。全アルカリ度の測定は従来、pH1点法によるものが多かったが、確度向上のため電位差滴定を用い、Gran plot法によって終点を決定するべきである。

より正確で高精度な代謝量測定法の導入、そして測定

された代謝量の環境因子との関係の検討およびそのモデル化は、サンゴ礁における物質生産研究の今後の課題である。炭酸系諸量の測定の現状と誤差の伝播を考慮合わせて、今後の代謝量および二酸化炭素収支の測定精度の向上のための方向付けがなされる。従来全アルカリ度の測定に加えて、全炭酸と海水の二酸化炭素分圧を直接測定することが推薦される。pH測定に関しては発色指示薬を用いた吸光度法の検討と速やかな適用が求められる。全炭酸やpH、二酸化炭素分圧の測定には、精密な測定機器が必要で、対象とするサンゴ礁の直近に環境の整った実験室の整備も求められる。

## 6. まとめ

(1) 海水中の炭酸系は、7つの化学種とpH、全炭酸、全アルカリ度、海水の二酸化炭素分圧の4つの測定可能量を持つ系として扱われる。これらの諸量は、化学平衡、質量保存、電荷バランスの制約により縛られている。化学平衡を記述する平衡定数は、温度・塩分・圧力の関数である。系の基本状態量(温度、塩分、圧力)が既知で、化学平衡が成立している場合、4つの測定可能量のうち2つを知れば残りの測定可能量とすべての化学種濃度を一意に決定することができる。

(2) pH測定には2つのスケールが用いられる。NBSスケールによると近似的に水素イオンの活量が測定され、みかけの平衡定数を用いて平衡計算が行われる。一方、人工海水ベースの標準溶液を用いる全水素イオン濃度スケールでは、正確な水素イオン濃度が測定され、化学量的平衡定数が用いられる。現在、NBSスケールから全水素イオン濃度スケールへの移行が推奨されている。

(3) 現在のところ最も正確なNBSスケールの平衡定数として、Millero (1979)が取りまとめた平衡定数を選定した。海水 $1$  kgあたりのモル数で表記した濃度単位が用いられている。この平衡定数を用いて、2つの炭酸系の測定可能量から系の状態を平衡計算によって求めるコンピュータプログラムを作成した。

(4) 生物の有機炭素過程(光合成・呼吸)は海水の全アルカリ度に影響を与えず、全炭酸のみ変化させる。一方、無機炭素過程(石灰化・溶解)は全アルカリ度を変化させる。この基本関係に基づいて代謝活動が海水の二酸化炭素分圧に与える影響を計算するアルゴリズムを作成した。このモデルによる検討の結果、有機炭素生産量と無機炭素生産量の比が $1:1.66$ のとき海水の二酸化炭素分圧は一定に保たれること、それよりも有機炭素生産量が大きい場合には二酸化炭素分圧は低下し、大気中の二酸化炭素が海水に吸収されることが示された。



(5) サンゴ礁群集の有機・無機炭素生産量測定に広く用いられているpH-アルカリ度法の詳細を記述した。今後、代謝量測定の精度向上のため、全炭酸や海水の二酸化炭素分圧の直接測定が求められる。

謝辞：地質調査所茅根創博士，川幡徳高博士ならびに電子技術総合研究所野崎健主任研究官には多くのご教示をいただきました。東北大学理学部中森亨助教授，海洋科学技術センター工藤君明博士，海洋バイオテクノロジー研究所池田稔氏，秦浩司氏には原稿を読んでいただき改善のためのご助言をいただきました。地質調査所風早康平博士には丁寧な査読をしていただきました。ここに謝意を表します。

#### 付録1：pHの定義と平衡定数に関する問題

##### (1) NBSスケールによるpH測定の問題点

NBSスケールでの海水のpH測定には，電極反応についての電気化学的な問題があり，それはpH標準溶液と海水のイオン強度の違いに起因する(Dickson, 1984)。リン酸塩pH標準溶液とフタル酸塩pH標準溶液はともにそのイオン強度が約0.1mol/kg-H<sub>2</sub>Oである。しかし，試料の海水のイオン強度は約0.7mol/kg-H<sub>2</sub>Oであり，pH標準溶液と大きく異なっていて，pHセルの参照電極の内部液(通常，飽和塩化カリウム溶液が用いられる)と試料海水の間をつなぐ液絡部の液間起電力(liquid-junction potential)は標準溶液の場合と異なってしまう。この違いは液間起電力残差(residual liquid-junction potential;  $\Delta E_j$ )と呼ばれ，次の関係でpHに影響する。

$$\text{pH (NBS)} = -\log [H^+] + \Delta E_j / k \quad (\text{A-1})$$

$$k = (RT \ln 10) / F \quad (\text{A-2})$$

ここで， $R$ ， $T$ および $F$ はそれぞれ気体定数，絶対温度，ファラデーの定数である。通常海水の場合，液間起電力残差は約3.2mVで，これは25°Cにおいて，おおよそ0.054 pH unitsに相当する(Bates and Culbertson, 1977)。NBSスケールのpH値から求められる海水の水素イオン活量( $a_H$  (NBS) =  $10^{-\text{pH (NBS)}}$ )は，液間起電力残差に相当する量だけ真の水素イオン活量と異なることになる。液間起電力残差を数値計算によって正確に補正する試みが最近報告されているが(Bagg, 1993)，必ずしも容易ではない。

##### (2) 新しい水素イオン濃度スケール

NBSスケールのpH測定は，このように理論的な問題点を有している。そこで，活量ではなく，海水中の水素

イオン濃度を測定することが求められる。もし，水素イオン濃度を正しく測定するスケールの導入が可能ならば，すべての化学種について，その濃度間に平衡定数を定めることができる。活量係数の積(次式の $\gamma'_{HB} / (\gamma'_B \gamma'_H)$ )で示されるべき組成依存性は，みかけの平衡定数の定義の場合同様に，温度と塩分の関数として新たな平衡定数に吸い上げてしまう。

$$K^* = K \frac{\gamma_{HB}}{\gamma_H \gamma_B} = \frac{[H^+][B]}{[HB]} \quad (\text{A-3})$$

この $K^*$ は古典的な質量作用の法則に則った平衡定数(mass-action product)であって，溶液化学一般の取り扱いに準じたものである。3.2(1)で導入した $K$ がみかけの平衡定数(apparent dissociation constant)と呼ばれるのに対し， $K^*$ は化学量論的な平衡定数(stoichiometric acidity constant)と呼ばれる。

Hansson (1973a, b)とBates and Culbertson (1977)は，水素イオン濃度を正しく測定するために，新たなpH標準溶液の使用を提唱し，それぞれ新たなpHスケールを定義した。これらの標準溶液は，海水と同じイオン強度に調製した人工海水をベースとして，Tris (Tris (hydroxymethyl) aminomethane)とTris-HCl (Tris (hydroxy-methyl) aminomethane Hydrochloride)によって緩衝能を持たせたもので，Tris-pH標準溶液と呼ばれる。Hansson (1973a)では全水素イオン濃度スケール('total' hydrogen ion concentration scale)，一方，Bates and Culbertson (1977)では解離水素イオン濃度スケール('free' hydrogen ion concentration scale)が提唱された。標準溶液と試料海水のイオン強度が等しいため，液間起電力残差はなくなり，測定の安定性も向上する。Tris (0.02 mol/kg-soln) - Tris-HCl (0.02 mol/kg-soln)のpH標準液は塩分35，25°Cにおいて全水素イオン濃度スケールで8.074 (Unesco, 1987)，解離水素イオン濃度スケールで8.200 (Ramette *et al.*, 1977)というpHを示し，海水のpHと近いことも長所である。記号の混乱を避けるため，NBSスケールを含めて，各スケールによって定義される水素イオン濃度，pH，平衡定数の表記法を付表A1に整理する。

Hansson (1973a)は全水素イオン濃度スケールの単位系として海水1kgあたりの濃度表記を用い，一方，Bates and Culbertson (1977)による解離水素イオン濃度スケールでは質量モル濃度が使われている。ここでは相互の関係を論ずるために，質量モル濃度表記の全水素イオン濃度スケールを定義し単位系を一致させる(付表A1)。

Hansson (1973a, b)は，人工海水に既知量の塩酸を

第 8 表 炭酸系の測定項目の組み合わせと測定誤差の生産量計算値への伝播  
 Table 8 Variations of calculated uncertainty for organic and inorganic carbon productions which are caused by propagation of analytical imprecision.

	Parameters of carbonate system ( ± 1 S.D.)				Production ( ± 1 S.D.)	
	$C_T$	$A_T$	$PCO_2$	pH	Organic carbon	Inorganic carbon
	±5.0 (μmol/kg)	±4.0 (μmol/kg)	±1.0 (ppm)	±0.003		
pH- $A_T$	±5	—	±4	—	±7	±2
pH- $C_T$	—	±7	±4	—	±9	±4
pH- $PCO_2$	±19	±23	—	—	±31	±12
$A_T$ - $C_T$	—	—	±15	±0.015	±7	±2
$A_T$ - $PCO_2$	±4	—	—	±0.002	±6	±2
$C_T$ - $PCO_2$	—	±7	—	±0.002	±8	±3

加えていったときの電極の起電力の変化を基準として全水素イオン濃度スケールを決定した。この人工海水には塩化物 (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) の他に硫酸化物 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) が含まれている。硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) が存在する溶液や海水の場合、酸を加えた際に亜硫酸イオン (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) の形成のため水素イオンが消費されてしまう。したがって全水素イオン濃度スケールで付された水素イオン濃度 ( $m_H$ (SWS)) は、溶液中に実際に存在する解離水素イオン濃度 ( $m_H$ ) より大きめの値を取り、それはほぼ溶液中の全水素イオン濃度 ( $T_{mH}$ ) に等しい。

$$m_H(\text{SWS}) \approx T_{mH} = m_H + m_{\text{HSO}_4} \quad (\text{A-4})$$

一方, Bates and Culbertson (1977) は、解離状態にある水素イオン濃度 ( $m_H$ ) のみを測定することを試み、亜硫酸イオンに対する結合係数 ( $\beta_{\text{HSO}_4}$ ) を求めてその影響を取り除いた (解離水素イオン濃度スケール)。

海水の場合、フッ化物イオン (F<sup>-</sup>) も存在し、水素イオンと結合してフッ酸 (HF) を形成する。よって、厳密には全水素イオン濃度スケールにはフッ化物イオンも含んだ人工海水を用いる必要がある。そして、解離水素イオン濃度を求めるためには亜硫酸イオンの他、フッ化物イオンに対する結合係数 ( $\beta_F$ ) を求めてその影響を取り除く必要がある。その後、Dickson and Millero (1987) と Goyet and Poisson (1989) は硫酸イオンとフッ化物イオンを共に含む人工海水について全水素イオン濃度スケールを再定義している。

硫酸イオンとフッ化物イオンの濃度および亜硫酸イオンとフッ酸の結合係数が既知の場合、全水素イオン濃度スケールと解離水素イオン濃度スケールの値を互いに換算することが可能であり、両者の水素イオン濃度には次

のような関係がある。

$$m_H(\text{SWS}) = m_H (1 + \beta_{\text{HSO}_4} T_{\text{msO}_4} + \beta_F T_{\text{mF}}) \quad (\text{A-5})$$

ここで  $T_{\text{msO}_4}$ ,  $T_{\text{mF}}$  はそれぞれ全硫酸イオン濃度、全フッ化物イオン濃度である。Khuo *et al.* (1977) の測定値を基に、 $m_H(\text{SWS})$  と  $m_H$  の差を温度と塩分の関数として定式化することも試みられている (Unesco, 1987)。

新しく提唱された 2 つのスケールのうち、解離水素イオン濃度スケールのほうが熱力学的に、より厳密な定義がされている。したがって、Dickson (1984) は解離水素イオン濃度スケールを、海洋化学のみならず地球化学および生化学一般の水素イオン濃度スケールとして用いることを主張している。しかし、Dickson and Millero (1987) 以来、海洋化学の分野では、海水 1 kg あたりの単位系を用いた全水素イオン濃度スケールが一般化し、近年、研究例が増加してきている。

新しい水素イオン濃度スケールの導入に伴い、これに対応した平衡定数が、あらためて測定されなければならない。全水素イオン濃度スケールでの平衡定数としては現在、ホウ酸の解離について 2 つ (Hansson, 1973a; Johansson and Wedborg, 1982)、炭酸の解離に関して 4 つのセットが利用可能である (Stoll *et al.*, 1993)。これらを付表 A 2 に示す。

### (3) NBSスケールの実用性

新しい水素イオン濃度スケールが提唱されて 20 年が経過しようとしているが、今なお NBS スケールによる pH 測定は広く行なわれており、その実用性が再主張されることも多い。NBS スケールによる pH 測定値は、同じく

NBSスケールによって測定された平衡定数と組み合わせることで、新しい水素イオン濃度スケールの場合と同様に、海水の酸・塩基状態について厳密に取り扱うことができることが主張されている (Pytkowicz, 1969)。

NBSスケールによる測定される水素イオン活量はみかけの水素イオン活量係数( $f_H$ )を用いて全水素イオン濃度スケール (mol/kg-soln) に関係付けることができる ((A-6)式)。また、みかけの平衡定数( $K'$ )も熱力学的な平衡定数( $K^0$ )を介して化学量的な平衡定数( $K^*$ )と関係付けられる ((A-7)式)。

$$a_H(\text{NBS}) = 10^{-\text{pH}(\text{NBS})} = [\text{H}^+]_{\text{SWS}} f_H \quad (\text{A-6})$$

$$K' = K^0 \gamma_{\text{H}^+} = K^* f_H \quad (\text{A-7})$$

ここで、 $\gamma_{\text{H}^+}$ は海水の組成と温度・圧力状態により決まる水素イオンの活量係数である。一方、本論3.2(1)で導入したみかけの平衡定数は次式で定義されていた。

$$K' = \frac{[\text{B}^-] a_H(\text{NBS})}{[\text{HB}]} \quad (\text{A-8})$$

この両辺を $f_H$ で除すると、(A-6)、(A-7)式の関係より、その左辺は、

$$K' / f_H = K^* \quad (\text{A-9})$$

一方、右辺は、

$$\frac{[\text{B}^-] a_H(\text{NBS})}{f_H [\text{HB}]} = \frac{[\text{B}^-] a_H(\text{NBS}) / f_H}{[\text{HB}]} = \frac{[\text{B}^-] [\text{H}^+]_{\text{SWS}}}{[\text{HB}]} \quad (\text{A-10})$$

となり、(A-3)式で示される化学量的な平衡定数の定義式を導出することができる。このことは、みかけの水素イオン活量係数( $f_H$ )が一定のもとでは、NBSスケールのpHとみかけの平衡定数を用いることによって、新しいpHスケールと化学量的な平衡定数の組み合わせの場合と同じような取り扱いが可能であることになる。

以上の議論は、みかけの水素イオン活量係数( $f_H$ )が一意に定まることが前提である。みかけの水素イオンの活量係数の実測法はCulberson *et al.* (1970) やCulberson and Pytkowicz (1973), Mehrbach *et al.* (1973), 最近ではBurke and Atkinson (1988)に論じられている。そして、多くの研究者が比較的一致したみかけの水素イオン活量の値を報告している(第1表)。しかし、NBSスケールの測定が正確な水素イオン活量を示さない原因は液間起電力残差であって、これは本来、電極の液絡部の構造に依存する。よって、各研究者によるみかけの水素イオン活量の一致は偶然に負うところが大きいことが指摘されている (Dickson, 1984; Millero, 1986)。なお、

みかけの水素イオン活量係数は塩分に依存し、塩分すなわちイオン強度が高くなると係数は小さくなる。この傾向はイオン強度の関数として定式化されるBrönsted-Guggenheim方程式から予想される値とよく一致する (Burke and Atkinson, 1988)。

NBSスケールによるpH測定法が今も用いられる要因の一つとして、測定された平衡定数の正確さも挙げることができよう。炭酸成分の解離についてはMerzbach *et al.* (1973)による測定がNBSスケールに対応した平衡定数のうちで最も信頼性が高いとされている(第3表)。Merzbach *et al.* (1973)のNBSスケールとHansson (1973a)の全水素イオン濃度スケールの平衡定数を比較する試みは、Bates and Culberson (1977), Millero (1979), Dickson and Millero (1987)などにおいて検討されているが、おおよそ測定誤差の範囲内で一致することが報告されている。ただし、NBSスケールのホウ酸の解離定数についてはLyman (1957)があるのみで、出典が古いこともあって信頼性が低い。全水素イオン濃度スケールについてはHansson (1973a) やJohansson and Wedborg (1982)がホウ酸の解離定数を求めている。

Millero (1979)は、全水素イオン濃度スケールとNBSスケールで測定されたpHの間の換算式として、次の関係を報告している。この式の適応可能範囲は温度 $t=0-40^\circ\text{C}$ 、塩分 $S=30-40$ 、 $25^\circ\text{C}$ におけるpH値  $\text{pH}_{25}=7.6-8.2$ である。

$$\text{pH}(\text{NBS}) = \text{pH}(\text{SWS}) + A + B t \quad (\text{A-11})$$

$$10^3 A = 5.93 - 3.6(S - 35) \quad (\text{A-11a})$$

$$10^3 B = 3.381 + 0.058(S - 35) \quad (\text{A-11b})$$

この関係式によると、 $t=25^\circ\text{C}$ 、 $S=35$ において $\text{pH}(\text{NBS}) - \text{pH}(\text{SWS}) = 0.147$ である。

NBSスケールによるpH測定を水素イオン活量の“操作的定義”として定め、海水のpHや平衡定数の測定に用い、平衡計算をすることは今後もしばらく継続されるものと思われる。また、GEOSECSやTTOなど広域的測線調査ではNBS pHスケールが採用されており、このような過去の重要なデータ群の有効利用のためにも、新旧スケールの比較研究は今後実施されてゆくであろう。現在はいわば、NBSスケールから、全水素イオン濃度スケールまたは解離水素イオン濃度スケールへの移行期にある。

#### (4) pH電極の校正法

NBSスケールのpH標準溶液と海水のイオン強度の違いは、測定の際のpH電極の安定性についても悪影響を与える。電極をリン酸塩pH標準溶液で校正した後、海

付表 A1 各種の定義による水素イオン濃度, pH, 平衡定数の表記法 Unesco(1987)を一部改変.  
 Table A1 The sets of symbols representing hydrogen ion concentration, pH and dissociation constant which are correspond to various definitions of pH scale (after Unesco (1987), partly modified).

	concentration	pH	pK	Reference
The NBS pH scale	$a_H(\text{NBS})$	pH(NBS)	$pK'$	Mehrbach et al. (1973)
The 'total' hydrogen ion concentration scale (mol/kg-soln)	$[\text{H}]_{\text{SWS}} \approx T[\text{H}]$	pH(SWS)	$pK^*$	Hansson (1973a) Dickson and Millero (1987)
The 'total' hydrogen ion concentration scale (mol/kg-H <sub>2</sub> O)	$m_H(\text{SWS}) \approx Tm_H$	$pm_H(\text{SWS})$	$pK_m^*$	Unesco (1987)
The 'free' hydrogen ion concentration scale (mol/kg-H <sub>2</sub> O)	$m_H$	$pm_H$	$pK_m$	Bates and Culberson (1977) Unesco (1987)

(SWS: sea water scale)

水に移すと、安定するまでに約10分もかかる (Unesco, 1983)。イオン強度が違う溶液に移した直後は、液絡部の液間起電力やガラス表面起電力が安定しにくいためであり、この結果、NBSスケールのpH測定の再現性は低下してしまう。そこで、NBSスケールを用いる際には電極の校正法に注意が喚起されている (Unesco, 1983)。

pH測定の際の校正法としては、リン酸塩pH標準溶液とフタル酸塩pH標準溶液によって2点校正をする場合と、リン酸塩pH標準溶液によって基準点のみ校正をしてスロープ値としては理論値(25°Cにおいて-59.16mV/pH)を使う1点校正法がある。pH標準溶液の種類によって液間起電力が異なると校正の誤差が大きくなるため、各回の測定では1点校正法を用い、定期的にリン酸塩pH標準溶液とフタル酸塩pH標準溶液によって2点校正をし、理論値の99%以上のスロープ値が得られることを確認をする (Perez and Fraga, 1987)。NBSスケールから全水素イオン濃度スケールへの移行期における校正法としては、Tris-pH標準溶液を二次標準溶液として使うことが勧められる (Unesco, 1983)。この場合、二次標準溶液と海水試料の測定のための液間起電力の変動が小さく押さえられ、測定精度の向上が期待される。新しい水素イオン濃度スケールに対応したTris標準溶液の場合にも一般に1点校正法が用いられている。電極のスロープチェックのためにはTris標準溶液とともにBis標準溶液 (Bis (hydroxymethyl) methylaminomethane) と Bis-HCl からなる緩衝溶液) を用いる。これらの  $pm_H$  値は Unesco (1987) に記載されている。

付録 2 : 炭酸系の状態計算プログラム

炭酸系の2つの測定可能量より、他の未知の測定可能量や各溶存種の濃度を求めるコンピュータプログラムを作成した。プログラム言語としてN<sub>88</sub>-日本語BASIC(86)

を用いた。このプログラムでは、海水を現場から採水したのち、25°Cにおいて各分析を行なう場合を想定している。対話形式で、測定法、現場での水温・塩分および測定値の単位系を入力する。結果として、25°Cにおける状態と採水時のその場の状態の両方を出力する。また、ある塩分・温度に対応した平衡定数を計算する機能も有する (付図A1)。

平衡計算のアルゴリズムとして3.3項で述べた計算式を用いた。pHの測定はNBSスケールによるものとし、平衡定数は第2, 3表にまとめられた計算式を採用した。みかけの全水素イオンの活量係数としてCulberson and Pytkowicz (1973) による  $f_H = 0.696$  を用いた。この値は温度25°C, 塩分35についての値である。プログラム中では全水素イオンの活量係数の温度・塩分依存性を評価していないため、著しい低塩分や温度が25°Cから大きく離れている場合には誤差が生じる。全アルカリ度と全炭酸、全アルカリ度と二酸化炭素分圧の組み合わせから水素イオン活量を求める際には、高次方程式を数値的に解くためにNewton-Raphson法(小島・町田, 1982)のアルゴリズムを用いた。pHの温度依存性についてはGieskes (1969) による(3-68)式を用いた。二酸化炭素分圧の温度依存性については、pHや平衡定数の温度依存式から導出し、二酸化炭素分圧が測定されている場合でも、3.4(4)で紹介したような直接的な関係式は用いていない。

付図A1に数値入力及び計算出力例を、また付図A2にプログラムリストを示した。既知量として初めに与えた炭酸系の2つの測定可能量も、計算結果の出力欄に表示した。全アルカリ度、全炭酸や二酸化炭素分圧を初めに与えた場合には、算出された各炭酸種の濃度をあらためて定義式に代入して求めたものを表示した。高次方程式の数値解析や平衡定数の誤差によって生じる平衡計算の誤差を評価する目安となろう。pHを入力した場合に

付表 A2 The 'total' hydrogen ion concentration scale (mol/kg-soln)に対応する海水中における解離反応の化学量的な平衡定数の温度・塩分依存性パラメータ Stoll *et al.* (1993)による。  
 Table A2 Parameters for the temperature and salinity dependence of stoichiometric constants in seawater (the 'total' hydrogen ion concentration scale (mol/kg-soln) after Stoll *et al.*, (1993).

---

**Boric acid**  
 Hansson (1973a)'s constants (Unesco, 1987)  
 $\ln K^*_B = 148.0248 - 8966.9 / T - 24.4344 \ln T$   
 $+ (0.5998 - 75.25 / T) S^{1/2} - 0.01767 S$   
 Johansson and Wedborg (1982)'s constant  
 $\log K^*_B = 1030.5 / T + 5.5076 - 0.015469 S + 1.5339 \times 10^{-4} S^2$

---

**Carbonic acid**  
 Hansson (1973a)'s constants (Dickson and Millero, 1987)  
 $pK^*_1 = 851.4 / T + 3.237 - 0.0106 S + 0.000105 S^2$   
 $pK^*_2 = -3885.4 / T + 125.844 - 18.141 \ln T - 0.0192 S + 0.000132 S^2$   
 Mehrbach *et al.* (1973)'s constants (Dickson and Millero, 1987)  
 $pK^*_1 = 3670.7 / T + 62.008 + 9.794 \ln T - 0.0118 S + 0.000116 S^2$   
 $pK^*_2 = 1394.7 / T + 4.777 - 0.0184 S + 0.000118 S^2$   
 Combined Hansson (1973a) and Goyet and Poisson's constants (Goyet and Poisson, 1989)  
 $pK^*_1 = 812.27 / T + 3.356 - 0.00171 S \ln T + 0.000091 S^2$   
 $pK^*_2 = 1450.8 / T + 4.604 - 0.00385 S \ln T + 0.000182 S^2$   
 Original Goyet and Poisson's constants (Goyet and Poisson, 1989)  
 $pK^*_1 = 807.18 / T + 3.374 - 0.00175 S \ln T + 0.000095 S^2$   
 $pK^*_2 = 1486.64 / T + 4.491 - 0.00412 S \ln T + 0.000215 S^2$

---

$T$  (Kelvin) =  $t$  (°C) + 273.16  
 These constants are corresponding to the molality concentration scale (mol / kg-seawater).

ついては、そのままの値が示されている。

Millero (1979)による平衡計算と本研究の状態計算プログラムの出力結果を付表A3に比較した。両者の違いはわずかである。この違いは、みかけの全水素イオンの活量係数や、水素イオン活量算出の高次方程式の取り扱いの違いに起因するものと思われる。

このプログラムソフトを希望の方は著者まで請求されたい。

付録3：主な化学量の表記法

*Fundamental parameters of sample*

$S$	Salinity.
$T$	Temperature in Kelvin (K).
$t$	Temperature in Celsius (°C).
<i>Concentration scale (§ 3)</i>	
$[X]$	Concentration of component X in molality scale (mol/kg-seawater).
$m_X$	Concentration of X in molality scale (mol/kg-H <sub>2</sub> O).
$a_X$	Activity of X.
$\gamma_X$	= $a_X / [X]$ , i.e., activity coefficient of X.

*Parameters of carbonate system of sample (§ 3)*

$[H^+]$	Concentration of hydrogen ion (see text and Table A1).
$a_H$	Hydrogen ion activity.
$f_H$	Apparent total hydrogen ion activity coefficient.
pH	= $-\log_{10} a_H$ , i.e., hydrogen ion exponent.
$A_T$	Total alkalinity.
$B_T$	Total boron.
$C_T$	Total inorganic carbon (total CO <sub>2</sub> ).
$A_C$	Carbonate alkalinity.
$A_B$	Borate alkalinity.
$fCO_2$	Fugacity of carbon dioxide.
$PCO_2$	Partial pressure of carbon dioxide in seawater.
$pCO_2$	Partial pressure of carbon dioxide in atmosphere.
$\varphi$	= $fCO_2 / PCO_2$ , i.e., fugacity coefficient.
<i>Constants of Chemical equilibrium (§ 3)</i>	
$K_H$	Solubility of carbon dioxide.
$K_1$	First dissociation constant of carbonic acid.

$K_2$  Second dissociation constant of carbonic acid.  
 $K_B$  First dissociation constant of boric acid.  
 $K_W$  Ion product of water.  
 $K^{\circ}_i$  Thermodynamic constant of reaction  $i$ .  
 $K'_i$  Apparent constant of reaction  $i$ .  
 $pK_i = -\log_{10}K_i$ .

*Organic and inorganic carbon production (§ 4)*

$OP$  Organic carbon production (mol/kg-sea water).  
 $IP$  Inorganic carbon production (mol/kg-seawater).

*Measurement of pH and total alkalinity of sample (§ 5-1)*

$E(x)$  Electromotive force (emf) of the pH cell in sample.  
 $pH_a$  pH of acidified sample for  $A_T$  measurement.  
 $a_{H^+}$  Hydrogen ion activity of acidified sample.  
 $f_{H^+}$  Hydrogen ion activity coefficient of acidified sample.

$\rho_{sw}(t, S)$  Density of seawater at  $t^{\circ}C$  and salinity  $S$ .  
 $\rho_{SMOW}(t)$  Density of standard mean ocean water at  $t^{\circ}C$ .

*Carbon flux in coral reef (§ 5-2)*

$\Delta TC_{CO_2}$  Change rate of the amount of total carbon dioxide in water column per unit time and area.  
 $\Delta TA_{alk}$  Change rate of the amount of total alkalinity in water column per unit time and area.  
 $F_A$  Flux of air-sea gas exchange.  
 $F_B$  Organic carbon flux caused by benthic community.  
 $F_C$  Inorganic carbon flux caused by benthic community.  
 $F_D$  Carbon flux caused by oxidation of organic matter in sediments  
 $F_E$  Carbon flux caused by dissolution of carbonate sediments.  
 $F_{OP} = F_B + F_D$   
 $F_{IP} = F_C + F_E$

*Carbonate system in its in-situ condition (§ 5-2)*

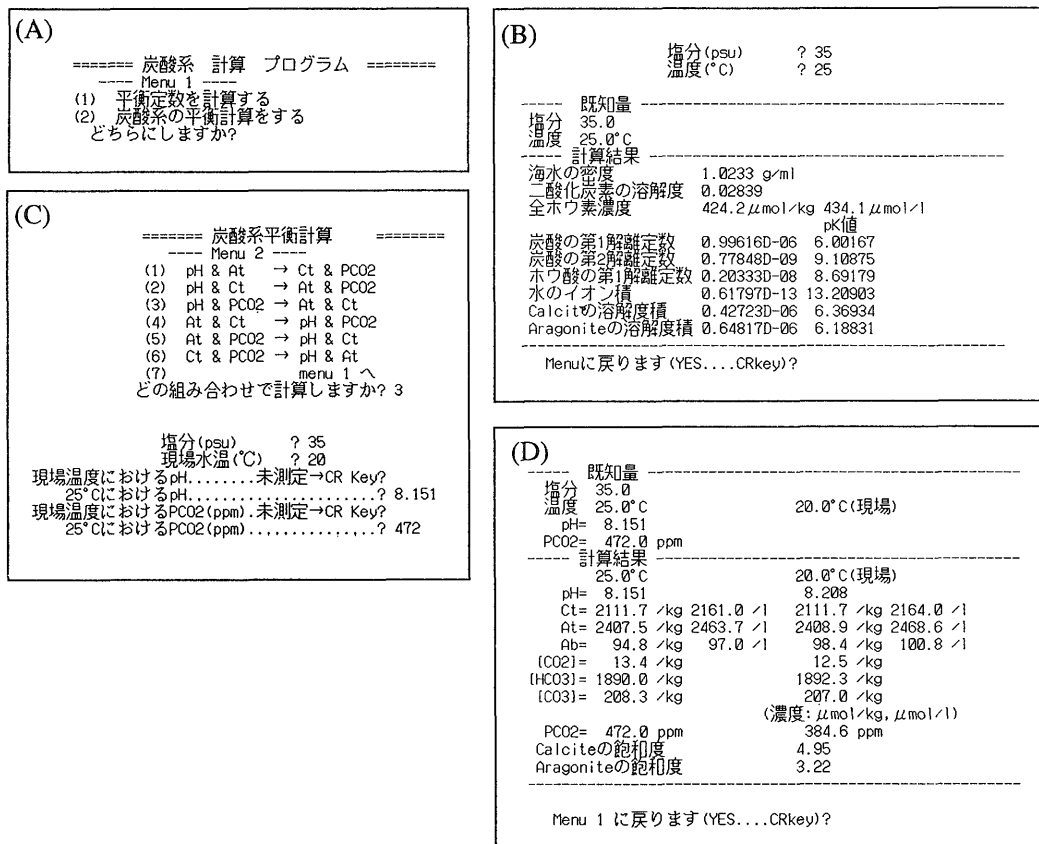
$pH_t$  pH of sample at its *in-situ* temperature.  
 $K^{\circ}_{sp}$  Thermodynamic solubility product.  
 $K^*_{sp}$  Stoichiometric solubility product.  
 $K'_{sp}$  Apparent solubility product.  
 $\Omega_{sp}$  Saturation degree with respect to carbonate mineral.

*Calculation of benthic community metabolism (§ 5-2)*

$\tau$  Time of sampling.  
 $\Delta\tau$  Time interval of sampling.  
 $D$  Water depth  
*Various pH definitions (Appendix I; see Table A1)*  
 $\Delta E_j$  Residual liquid-junction potential.  
 $K^*$  Stoichiometric acidity constant.  
 ${}^T m_{H^+}$  Total analytical concentration of hydrogen ion in molality scale (mol/kg- $H_2O$ ).  
 ${}^T [H]$  Total analytical concentration of hydrogen ion in molinity scale (mol/kg-seawater).  
 $\beta_i$  Formation constant of species  $i$ .

文 献

- Almgren, T. D., Dyrssen, D., and Strendberg, M. (1975) Determination of pH on the moles per kg seawater scale ( $M_w$ ) *Deep-Sea Res.*, vol. 22, p. 635-646.  
 Atkinson, M. J. and Smith, S. V. (1983) C:N:P ratios of benthic marine plants. *Limnol. Oceanogr.*, vol.28, p.568-574.  
 ——— and Grigg, R. W. (1984) Model of a coralreef ecosystem II. Gross and net benthic primary production at French Frigate Shoals, Hawaii. *Coral reefs*, vol.3, p.13-22.  
 Bagg, J. (1993) Temperature and salinity dependence of seawater-KCl junction potentials. *Mar. Chem.*, vol.41, p.337-342.  
 Bates, R.G. (1973) Determination of pH, theory and practice. Wiley-Interscience, New York, 479p.  
 ——— and Culbertson, C.H. (1977) Hydrogen ions and thermodynamic state of marine systems. In Andersen, N.R. and Malahoff, A. eds., *The fate of fossil fuel CO<sub>2</sub> in the oceans*. Plenum, New York, p.45-61.  
 Bradshaw, A.L. and Brewer, P.G. (1988) High precision measurements of alkalinity and total carbon dioxide in seawater by potentiometric titration. —1. Presence of unknown protolyte(s)? *Mar. Chem.*, vol.23, p.69-86.  
 ———, Brewer, P.G. and Shafer, B.D. (1981) Measurements of total carbon dioxide



付図 A1 炭酸系の状態計算プログラムの数値入力および計算出力例。

(A) 計算モード選択画面。(B) 塩分・温度の入力値に対応する平衡定数の計算結果。(C) 炭酸系の平衡計算のパラメータ組み合わせ選択画面と塩分・温度および既知のパラメータ入力。ここではpHとPCO<sub>2</sub>の組み合わせが選択されている。(D) 平衡計算結果。基準温度である25°Cと現場温度における値が表示される。

Fig. A1 Representative printout of the program to calculate the chemical equilibrium of the carbonic acid system in seawater. (A) Selection of calculation modes. (B) Results of equilibrium constants calculated for water at given temperature and Salinity (25°C and S=35). (C) Selection of the combination of carbonate parameters and input of the fundamental conditions. Combination of pH and PCO<sub>2</sub> were chosen in this printout. (D) Output of the equilibrium calculations. Values were calculated for the conditions at 25°C and *in situ* temperature.

and alkalinity by potentiometric titration in the GEOSECS program. *Earth and Planetary Sci. Let.*, vol.55, p.99-115.

Brewer, P.G. and Goldman, J.C. (1976) Alkalinity changes generated by plankton growth. *Limnol. Oceanogr.*, vol.21, p.108-117.

Broecker, W.S. and Takahashi, T. (1966) Calcium carbonate precipitation on the Bahama Banks. *Jour. Geophys. Res.*, vol. 71, p.1575-1602.

Buch, K. (1951) Das Kohlensäure gleichgewichtssystem im Meerwasser. *Havsforskn Inst. Skr. Helsingf.* no.151, 18p.

———, Harvey, H.W., Wattenberg, H. and Gripenberg, S. (1932) Über der Kohlensäure-system im Meerwasser, *Rapp. Proc-Verb. C.P.I.E.M.*, vol.79, p.1-70.

Burke, C.M. and Atkinson, M.J. (1988) Measurement of total alkalinity in hypersaline waters: values of  $f_H$ . *Mar. chem.*, vol.25, p.

- 49-55.
- Byrne, R.H. and Breland, J.A. (1989) High precision multiwavelength pH determinations in seawater using cresol red. *Deep-sea Res.*, vol.36, p.803-810.
- Copin-Montegut, C. (1988) A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater. *Mar. Chem.*, vol.25, p.29-37.
- , Bethoux, J-P., Jaubert, J., Marchioretti, M. and Wahbeh, M. (1992) Calcium and carbon flux in the reef environment : preliminary results. *Abstracts 7th Int. Coral Reef Symp.*, Guam. p.19.
- Culberson, C.H. and Pytkowicz, R.M. (1973) Ionization of water in seawater. *Mar. Chem.*, vol.1, p.309-316.
- , Pytkowicz, R. M. and Hawley, J.E. (1970) Seawater alkalinity determination by the pH method. *Jour. Mar. Res.*, vol.28, p.15-21.
- Culkin, F. (1965) The major ion components of seawater. In Riley, J.P. and Skirrow, G. eds., *Chemical Oceanography*. Academic Press, vol.1, p.121-162.
- Deacon, K.L. (1977) Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus*, vol.29, p. 363-374.
- Deffeyes, K.S. (1965) Carbonate equilibria : a graphic and algebraic approach. *Limnol. Oceanogr.*, vol.10, p.412-426.
- Dickson, A.G. (1984) pH scale and proton-transfer reactions in saline media such as seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 48, p.2299-2308.
- and Millero, F.J. (1987) A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in sea water media. *Deep-Sea Res.*, vol.34, p.1733-1743.
- DOE (1991) Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water; version 1.0. eds., Dickson, A.G. and Goyet, C., U.S. Dept. Energy.
- Durako, M.J. (1993) Photosynthetic utilization of CO<sub>2(aq)</sub> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, in *Talassia testudinum* (Hydrocharitaceae). *Mar. Biol.*, vol.115, p. 373-380.
- Dyrssen, D. (1965) A Gran titration of sea water on board Sagitta. *Acta Chem. Scand.*, vol. 19, p.1265.
- Edmond, J.M. (1970) High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide of sea water by potentiometric titration. *Deep-sea Res.*, vol.17, p.737-750.
- and Gieskes, J.M. (1970) On the calculation of the degree of saturation of sea water with respect to calcium carbonate under in situ conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.34, p.1261-1291.
- Frankignoulle, M., Canon, C. and Gattuso, J-P. (in press) Marine calcification as a source of carbon dioxide : positive feedback of increasing atmospheric CO<sub>2</sub>. *Limnol. Oceanogr.*
- Gieskes, J.M. (1969) Effect of temperature on the pH of sea water. *Limnol. Oceanogr.*, vol. 14, p.679-685.
- (1974) The alkalinity - total carbon dioxide system in seawater. In Hill, M.N. ed., *The sea*. Wiley Interscience, vol.5, p. 123-151.
- Gordon, L.I. and Jones, L.B. (1973) The effect of temperature on carbon dioxide partial pressures in sea water. *Mar. Chem.*, vol.1, p.317-322.
- Goyet, C. and Poisson, A. (1989) New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Res.*, vol.36, p.1635-1654.
- Hansson, I. (1973a) A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water. *Deep-Sea Res.*, vol.20, p. 461-478.
- (1973b) A new set of pH-scale and standard buffers for sea water. *Deep-Sea Res.*, vol.20, p.479-491.
- and Jagner, D. (1973) Evaluation of the



- accuracy of Gran plots by means of computer calculations. Application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water. *Anal. Chim. Acta.*, vol.65, p.363-373.
- Harned, H.S. and Owen. B.B. (1958) The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. *Am. Chem. Soc. Monogr. Ser.* No.137, Reinhold. 803p,
- 秦 浩司・野崎 健・加藤 健・根岸 明・鈴木 淳・岩瀬洋一郎(1993) 造礁サンゴの有機・無機炭素生産量の測定. 第40回日本生態学会大会講演要旨集.
- Hollibaugh, J.T. and Buddemeier, R.W. and Smith, S.V. (1991) Contributions of colloidal and high molecular weight dissolved material to alkalinity and nutrient concentrations in shallow marine and estuarine systems. *Mar. Chem.*, vol.34, p.1-27.
- Holland, H.D. (1978) *The Chemistry of the Atmosphere and Ocean*. John Wiley & Sons Inc., New York, 307p.
- 井竜康文・中森 亨・鈴木 淳・阿部 理(1991) 琉球列島石垣島のサンゴ礁生態系における有機炭素および無機炭素の生産. 月刊海洋, vol.23, no.12, p.759-771.
- IUPAC (1976) Recommended reference materials for realization of physicochemical properties. Section: density. *Pure and Applied chem.*, vol.45, p.1-9.
- Johansson, A. and Wedborg, M. (1982) On the evaluation of the potentiometric titrations of the seawater with hydrochloric acid. *Oceanologica Acta*, vol.5, p.209-218.
- 加納裕二(1990) サンゴの増殖と大気二酸化炭素濃度の関係. 海と空, vol.65, p.259-265.
- 茅根 創(1990) 地球規模のCO<sub>2</sub>循環におけるサンゴ礁の役割. 地質ニュース, No.436, p.6-16.
- (1991) 地球温暖化とサンゴ礁. 地質ニュース, No.445, p.43-49.
- ・鈴木 淳・斉藤紘史(1993) 石垣島南東岸サンゴ礁海水のPCO<sub>2</sub>日周変化. 1993年度日本海洋学会秋季大会講演要旨集, p.133-134.
- Kester, D.R. and Pytkowicz, R.M. (1967) Determination of the apparent dissociation constants of phosphoric acid in sea water. *Limnol. Oceanogr.*, vol.12, p.243-252.
- Khoo, K.H., Ramette, R.W., Culberson, C.H. and Bates, R.G. (1977) Determination of hydrogen ion concentrations in seawater from 5 to 40°C: standard potentials at salinities from 20 to 45‰. *Anal. Chem.*, vol.49, p.29-34.
- Kinsey, D.W. (1978) Alkalinity change and coral reef calcification. *Limnol. Oceanogr.*, vol.23, p.989-991.
- (1983) Standards of performance in coral reef primary production and carbon turnover. In Barnes, D.J. ed., *Perspectives on coral reefs*, The Australian Institute of Marine Science, p.209-220.
- (1985) Metabolism, calcification and carbon production I: System level studies. *Proc. 5th Int. Coral Reef Congr.*, vol.6, p.505-526.
- and Hopley, D. (1991) The significance of coral reefs as global carbon sinks — response to Greenhouse. *Paleogeogr. paleoclimatol. paleoecol. (Global and planetary change sec.)*, vol.89, p.363-377.
- 北野 康(1990) 炭酸塩堆積物の地球化学 生物の生存環境の形成と発展. 東海大学出版会, 391p.
- 北野 寛・斉藤紘史・三戸章裕・田村誠也・高橋千晴(1993) サンゴ礁におけるPCO<sub>2</sub>の現場測定. 地質ニュース, No.465, p.48-51.
- 小島紀男・町田東一(1985) パソコンBASIC数値計算I. 東海大学出版会, 288p.
- Liss, P. and Merlivat, L. (1986) Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis, In Buat-Menard, P. ed., *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. NATO Adv. Sci. Inst. Ser., D.Reidel, Hingham, MA, p.113-127.
- Lyman, J. (1957) Buffer mechanism of sea water. United States, University of California, Los Angeles, 198 p., Ph. D. thesis.

- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E. and Pytkowicz, R.M. (1973) Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, vol.18, p.897-907.
- Millero, F. J. (1979) The thermodynamics of the carbonate system in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.43, p.1651-1661.
- (1986) The pH of estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, vol.31, p.839-847.
- (1993) Describing the ocean CO<sub>2</sub> system. *U.S. JGOFS NEWS*, vol.4, p.7, 14-15.
- and Poisson, A. (1981) International one-atmosphere equation of state for sea water. *Deep-Sea Res.*, vol.28, p.625-629.
- and Schreiber, D.R. (1982) Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters. *Am. J. Sci.*, vol.29, p.1508-1540.
- Morel, F., McDuff, R.E., Morgan, J.J. (1976) Theory of interaction intensities, buffer capacities, and pH stability in aqueous systems, with application to the pH of seawater and a heterogeneous model ocean system. *Mar. Chem.*, vol.4, p.1-28.
- Mucci, A. (1983) The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *Jour. Sci. Am.*, vol.83, p.780-799.
- 中森 亨・鈴木 淳(1991) サンゴ礁における有機・無機炭素の生産とその共存モデル. 月刊海洋, vol.23, no.12, p.772-779.
- Nakamori, T., Suzuki, A. and Iryu, Y. (1992) Water circulation and carbon flux on Shiraho coral reef of the Ryukyu Islands, Japan. *Continental Shelf Res.*, vol.12, p.951-970.
- 野崎 健・根岸 明・加藤 健・鈴木 淳・岩瀬洋一郎・秦 浩司(1993) 密閉水槽を用いた造礁サンゴの有機・無機炭素収支の測定. 1993年度日本海洋学会春季大会講演要旨集, p.202.
- 能登敦司(1990) ルカン礁における炭酸カルシウムの生産について. 琉球大学理学部海洋学科卒業論文, 79p.
- Oudot, C. (1989) O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> balances approach for estimating biological production in the mixed layer of the tropical Atlantic Ocean (Guinea dome area). *J. Mar. Res.*, vol.47, p.385-409.
- and Andrie, C. (1989) Short-term changes in the partial pressure of CO<sub>2</sub> in eastern tropical Atlantic surface seawater and in atmospheric CO<sub>2</sub> mole fraction. *Tellus*, vol.41B, p.537-553.
- Owen, B.B. (1934) The dissociation constant of boric acid from 10 to 50°. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.56, p.1695-97.
- Park, P.K. (1969) Oceanic CO<sub>2</sub> system: An evaluation of ten methods of investigation. *Limnol. Oceanogr.*, vol.14, p.179-186.
- Perez, F.F. and Fraga, F. (1987) The pH measurements in seawater on the NBS scale. *Mar. Chem.*, vol.21, p.315-327.
- Plummer, L.M. and Busenberg, E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, p.1011-1040.
- Pytkowicz, R.M. (1969) Use of apparent equilibrium constants in chemical oceanography, geochemistry and biochemistry. *Geochem. J.*, vol.3, p.181-184.
- Ramette, R.W., Culberson, C.H. and Bates, R.G. (1977) Acid base properties of tris (hydroxymethyl) aminomethane (tris) buffers in seawater from 5 to 40°C. *Anal. Chem.*, vol.49, p.867-870.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.A. (1963) The influence of organisms on the composition of seawater, In Hill, M. N. ed., *The sea*. Wiley Interscience, vol.2, p.26-77.
- 斉藤紘史・田村誠也・北野 寛・三戸章裕・高橋千晴・茅根 創・鈴木 淳(1993) 気体透過

- 膜-NDIR法によるサンゴ礁域のPCO<sub>2</sub>直接測定. 1993年度日本海洋学会秋季大会講演要旨集.
- Skirrow, G. (1965) The dissolved gases — Carbon dioxide. In Riley, J.P. and Skirrow, G. eds., *Chemical Oceanography*, vol.1, Academic Press, p.227-322.
- Smith, S.V. (1973) Carbon dioxide dynamics : A record of organic carbon production, respiration, and calcification in the Eniwetok reef flat community. *Limnol. Oceanogr.*, vol.18, p.106-120.
- and Key, G.S. (1975) Carbon dioxide and metabolism in marine environments. *Limnol. Oceanogr.*, vol.20, p.493-495.
- and Kinsey, D.W. (1978) Calcification and organic carbon metabolism as indicated by carbon dioxide. In Stoddart, D.R. and Johannes, R.E. eds., *Coral reefs : Research methods*, Unesco, Paris, p.469-485.
- Stoll, M. and Rommets, J. and deBaar, H. (1993) Effect of selected calculation routines and dissociation constants on the determination of total carbon dioxide in seawater. *Deep-Sea Res.*, vol.40, p.1307-1322.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981) *Aquatic chemistry*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 780p.
- 鈴木 淳(1992) サンゴ礁生態系における物質生産. 地質ニュース, no.452, p.42-50.
- Suzuki, A., Nakamori, T. and Kayanne, H. (in review) The mechanism of production enhancement in coral reef carbonate system : model a empirical results. *Sediment Geol.*
- 角皆静男(1989a) 大気-海洋間の二酸化炭素の交換. 現代化学, no.224, p.18-27.
- (1989b) 炭素などの物質循環と大気環境. 科学, vol.9, no.59, p.593-601.
- (1991) 加納裕二「サンゴの増殖と大気二酸化炭素濃度の関係」に関するコメント. 海と空, vol.67, p.47-49.
- ・渡辺康憲・横山純(1978) 海水のアルカリ度の高精度なルーチン分析法. 1978年度日本地球化学会年会講演要旨集, p.1.
- Unesco (1983) Carbon dioxide subgroup of the joint panel on oceanographic tables and standards. Report of a meeting held in Miami, Florida, 21-23 September 1981. *Unesco Tech. Rep. Mar. Sci.*, no.42, 18p.
- (1987) Thermodynamics of the carbon dioxide system in seawater. Report by the carbon dioxide sub-panel on oceanographic tables and standards. *Unesco Tech. Rep. Mar. Sci.*, no.51, 54p.
- (1990) Intercomparison of total alkalinity and total inorganic carbon determinations in seawater. Recommended by ICES Marine Chemistry Working Group and SCOR Working Group 75 and endorsed by SCOR/Unesco/ICES/IAPSO Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards. *Unesco Tech. Rep. Mar. Sci.*, no.59, 15p.
- (1991) Reference materials for oceanic carbon dioxide measurements. Report of the sub-panel on standards for CO<sub>2</sub> measurements of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards. *Unesco Tech. Rep. Mar. Sci.*, no.60, 41p.
- (1992) Methodology for oceanic CO<sub>2</sub> measurements. Final report of SCOR Working Group 75, Woods Hole, U.S.A., October 1988. *Unesco Tech. Rep. Mar. Sci.*, no.65, 37p.
- Ware, J.R. (in press) Description of a simplified CO<sub>2</sub> system in water, including CaCO<sub>3</sub> precipitation, derivation of the governing equations, and documentation of a computer program for calculation of the relevant variables.
- , Smith, S.V. and Reaka-Kudla, M.L. (1992) Coral reefs : sources or sinks of atmospheric CO<sub>2</sub>? *Coral Reefs*. vol.11, p.127-130.
- Weiss, R.F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater : The solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.*, vol.2, p.203-215.
- , Jahnke, R.A. and Keeling, C.D. (1982)

Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater. *Nature*, vol.300, p.511-513.

Whitfield, M. and Jagner, D. (1981) Seawater as an electrochemical medium. In *Marine*

*Electrochemistry*, Wiley, New York, p.3-66.

(受付：1993年9月14日；受理：1994年6月3日)

海水の炭酸系とサンゴ礁の光合成・石灰化によるその変化 (鈴木 淳)

```

10 ##### 炭酸系 平衡計算 プログラム 1993.2.11 #####
20 ##### ver.2.0 1994.4.20 改訂(pH計算) #####
30 ##### pH Ct At PCO2 (厳密解) file name: CO2SYSJ2.BAS #####
40 ##### From Keyboard to Display #####
50 ##### 製作者 鈴木 淳 Atsushi Suzuki #####
60 ##### 工業技術院地質調査所海洋地質部 #####
70 ##### TEL 0298-54-3773 FAX 0298-54-3533 #####
80 #####
90 DEFDBL A-E,K,L,P,S,T
100 CLS 3
110 LOCATE 15,10:PRINT"===== 炭酸系 計算 プログラム ====="
120 LOCATE 15,11:PRINT"---- Menu 1 ----"
130 LOCATE 15,12:PRINT"(1) 平衡定数を計算する"
140 LOCATE 15,13:PRINT"(2) 炭酸系の平衡計算をする"
150 LOCATE 17,14:INPUT "どちらにしますか";SSMS
160 '----- 計算選択 -----
170 IF SSMS="1" THEN 190
180 IF SSMS="2" THEN 580 ELSE 150
190 ##### 平衡定数を計算する #####
200 CLS 3
210 '----- 基本状態量入力 -----
220 LOCATE 17,21:INPUT "塩分(psu) ";S
230 LOCATE 17,22:INPUT "温度(°C) ";TEI
240 '----- 海水の密度 -----
250 温度TEI°C
260 T=TEI :GOSUB *DENS :DENI=D
270 '----- 水素イオン濃度活量係数 Cuberson & Pytkowicz(1973)-----
280 FH=.696
290 '----- 全ホウ素濃度 Culkin(1965)-----
300 BT=1.212*10^-5*S : mol/kg
310 '----- 平衡系の諸定数 -----
320 温度TEI°C
330 T=TEI+273.15 : GOSUB*CONST
340 ' 対数表示
350 DEF FNP(K)=-LOG(K)/LOG(10)
360 PK1=FNP(K1) :PK2=FNP(K2) :PKB=FNP(KB) :PKW=FNP(KW)
370 PKCA=FNP(KCA) :PKAR=FNP(KAR)
380 '----- 結果表示 -----
390 PRINT
400 PRINT "---- 既知量 ----"
410 PRINT USING" 塩分 ##.# "; S
420 PRINT USING" 温度 ##.# °C ";TEI
430 PRINT "---- 計算結果 ----"
440 PRINT USING" 海水の密度 #.### g/ml ";DENI
450 PRINT USING" 二酸化炭素の溶解度 #.#####";KH
460 PRINT USING" 全ホウ素濃度 ###.# μ mol/kg ##.# μ mol/l"
,BT*10^6 ,BT*10^6*DENI
470 PRINT " pK値 "
480 PRINT USING" 炭酸の第1解離定数 #.#####";K1 ,PK1
490 PRINT USING" 炭酸の第2解離定数 #.#####";K2 ,PK2
500 PRINT USING" ホウ酸の第1解離定数 #.#####";KB ,PKB
510 PRINT USING" 水のイオン積 #.#####";KW ,PKW
520 PRINT USING" Calciteの溶解度積 #.#####";KCA ,PKCA
530 PRINT USING" Aragoniteの溶解度積 #.#####";KAR ,PKAR
540 PRINT
550 INPUT " Menuに戻ります(YES...CRkey)";SSL$
560 IF SSL$="" THEN 100 ELSE 550
570
580 ##### 炭酸系の平衡計算をする#####
590 CLS 3
600 '-----
610 LOCATE 15,10:PRINT"===== 炭酸系平衡計算 ====="
620 LOCATE 15,11:PRINT"---- Menu 2 ----"
630 LOCATE 15,12:PRINT"(1) pH & At → Ct & PCO2"
640 LOCATE 15,13:PRINT"(2) pH & Ct → At & PCO2"
650 LOCATE 15,14:PRINT"(3) pH & PCO2 → At & Ct"
660 LOCATE 15,15:PRINT"(4) At & Ct → pH & PCO2"
670 LOCATE 15,16:PRINT"(5) At & PCO2 → pH & Ct"
680 LOCATE 15,17:PRINT"(6) Ct & PCO2 → pH & At"
690 LOCATE 15,18:PRINT"(7) Menu 1へ"
700 LOCATE 14,19:INPUT "どの組み合わせで計算しますか";SSN
710 IF SSN=7 THEN 100
720 IF SSN<1 OR SSN>6 THEN 700 ELSE 730
730 '----- 基本状態量入力 -----
740 LOCATE 17,22:INPUT "塩分(psu) ";S
750 LOCATE 17,23:INPUT "現場水温(°C) ";TEI
760 '----- 海水の密度 -----
770 (A)基準水温25°C
780 T=25 :GOSUB *DENS :DENN=D
790 (B)現場水温TEI°C
800 T=TEI :GOSUB *DENS :DENI=D
810 '----- 水素イオン濃度活量係数 Cuberson & Pytkowicz(1973)-----
820 FH=.696

```

付図 A2 炭酸系の状態計算プログラムのリスト

Fig. A2 Source list of the program to calculate the chemical equilibrium of the carbonic acid system in seawater.

地質調査所月報(第45巻 第10号)

```

830 '----- 全ホウ素濃度          Culkin(1965)-----
840     BT=1.212*10^-5*S          : ' mol/kg
850 '----- カルシウムイオン濃度 (mol/kg)-----
860     MCA=.01028*(S/35)        : ' mol/kg
870 '----- 平衡系の諸定数-----
880     (A)25`C
890     T=25+273.15 : GOSUB*CONST :K1N=K1 : K2N=K2 : KBN=KB : KWN=KW : KHN=KH
900     (B)現場水温TEI`C
910     T=TEI+273.15 : GOSUB*CONST :K1I=K1 : K2I=K2 : KBI=KB : KWI=KW : KHI=KH
920 '----- 計算選択-----
930     IF SSN=1 THEN 2060
940     IF SSN=2 THEN 2310
950     IF SSN=3 THEN 2560
960     IF SSN=4 THEN 3030
970     IF SSN=5 THEN 3410
980     IF SSN=6 THEN 4130
990 '===== 基本サブルーチン =====
1000 ****** pH入力 *****
1010 *PHINPUT
1020     INPUT" 現場温度におけるpH.....未測定→CR Key";PHII
1030     IF PHII=0 THEN 1040 ELSE 1060
1040     INPUT" 25`CにおけるpH.....";PHNI
1050     PH1=PHNI : GOSUB *NTOI : PHI=PH2 : PHN=PHNI : GOSUB*CALAH :RETURN
1060     PH2=PHII : GOSUB *ITON : PHN=PH1 : PHI=PHII : GOSUB*CALAH :RETURN
1070 ****** [H+]の算出  Culberson & Pytkowicz(1973) *****
1080 *CALAH : AHN=10^-PH1 :MHN=AHN/FH :MOHN=PH*KWN/AHN
1090     AHI=10^-PH2 :MHI=AHI/FH :MOHI=PH*KWI/AHI :RETURN
1100 ****** 現場温度へのpH換算  Gieskes(1969) *****
1110 *NTOI : PH2=PH1+.0114*(25-TEI) : RETURN
1120 ****** 25`CへのpH正規化  Gieskes(1969) *****
1130 *ITON : PH1=PH2+.0114*(TEI-25) :RETURN
1140 ****** 二酸化炭素分圧入力 *****
1150 *PCO2INPUT
1160     INPUT" 現場温度におけるPCO2(ppm).未測定→CR Key";PCO2II
1170     PCO2I=PCO2II*10^-6
1180     IF PCO2II=0 THEN 1190 ELSE RETURN
1190     INPUT" 25`CにおけるPCO2(ppm).....";PCO2NI
1200     PCO2N=PCO2NI*10^-6 :RETURN
1210 ****** 全アルカリ度入力 *****
1220 *ATINPUT
1230     INPUT" 全アルカリ度 (μmol/ ).....";VALU
1240     GOSUB*UNITS :ATNI=VALU :RETURN
1250 ****** 全炭酸入力 *****
1260 *CTINPUT
1270     INPUT" 全炭酸 (μmol/ ).....";VALU
1280     GOSUB*UNITS :CTNI=VALU :RETURN
1290 ****** 濃度単位換算 *****
1300 *UNITS
1310     INPUT"どの単位系ですか μmol/l(1) or μmol/kg(2)";UNIT
1320     '--- mol/Kg系への統一-----
1330     IF UNIT=1 THEN VALU=VALU/10^6/DENN :GOTO 1350
1340     IF UNIT=2 THEN VALU=VALU/10^6 ELSE 1310
1350     RETURN
1360 ****** ホウ酸アルカリ度の計算 *****
1370 *AB : ABN=BT*KBN/(KBN+AHN) : ABI=BT*KBI/(KBI+AHI) : RETURN
1380 ****** 各計算ルーチンへの諸量振り分け *****
1390 *CAL25 : 'for pH-At pH-Ct pH-PCO2
1400     KH=KHN :K1=K1N :K2=K2N :KW=KWN :KB=KBN :AH=AHN :MH=MHN :MOH=MOHN
1410     RETURN
1420 *CAL25M : 'for At-Ct At-PCO2 Ct-PCO2
1430     KH=KHN :K1=K1N :K2=K2N :KW=KWN :KB=KBN :RETURN
1440 *CALI : 'for pH-At pH-Ct pH-PCO2
1450     KH=KHI :K1=K1I :K2=K2I :KW=KWI :KB=KBI :AH=AHI :MH=MHI :MOH=MOHI
1460     RETURN
1470 *CALIM : 'for At-Ct At-PCO2 Ct-PCO2
1480     KH=KHI :K1=K1I :K2=K2I :KW=KWI :KB=KBI :RETURN
1490 ****** 各計算ルーチンから結果の受取 *****
1500 *RESULT25 : MCO2N=MCO2 :MHCO3N=MHCO3 :MCO3N=MCO3
1510     CTN=CT :ATNN=AT :RETURN
1520 *RESULTI : MCO2I=MCO2 :MHCO3I=MHCO3 :MCO3I=MCO3
1530     CTI=CT :ATI=AT :RETURN
1540 ****** 結果の出力 *****
1550 *OUT1:'Header
1560     PRINT "
1570     PRINT "----- 既知量 -----
1580     PRINT USING" 塩分  ### " ; S
1590     PRINT USING" 温度 25.0`C          ##.#`C(現場) ";TEI
1600     RETURN
1610 *OUT2A:'pH
1620     PRINT USING" pH= ###.### " ;PHNI
1630     RETURN
1640 *OUT2B:'pH

```

付図A2 (つづき)

海水の炭酸系とサンゴ礁の光合成・石灰化によるその変化 (鈴木 淳)

```

1650 PRINT USING" pH=          ##.###  ";PHII
1660 RETURN
1670 *OUT3 :'At
1680 PRINT USING" At= ##### /kg ##### /l";ATNI*10^6, ATNI*10^6*DENN
1690 RETURN
1700 *OUT4 :'Ct
1710 PRINT USING" Ct= ##### /kg ##### /l";CTNI*10^6, CTNI*10^6*DENN
1720 RETURN
1730 *OUT5A:'PCO2
1740 PRINT USING" PCO2= ##### ppm ";PCO2NI
1750 RETURN
1760 *OUT5B:'PCO2
1770 PRINT USING" PCO2=          ##### ppm";PCO2II
1780 RETURN
1790 *OUT6 :'結果
1800 PRINT "----- 計算結果 -----"
1810 PRINT USING" 25.0^C          ##.# C(現場) ";TEI
1820 RETURN
1830 *OUT7 :'pH
1840 PRINT USING" pH= ##.###          ##.###  ";PHN,PHI
1850 RETURN
1860 *OUT8 :'Ct-At
1870 PRINT USING" Ct= ##### /kg ##### /l  ##### /kg ##### /l"
;CTN*10^6, CTN*10^6*DENN, CTI*10^6, CTI*10^6*DENI
1880 PRINT USING" At= ##### /kg ##### /l  ##### /kg ##### /l"
;ATNN*10^6, ATNN*10^6*DENN, ATI*10^6, ATI*10^6*DENI
1890 RETURN
1900 *OUT9 :'speciation
1910 PRINT USING" Ab= ##### /kg ##### /l  ##### /kg ##### /l"
;ABN*10^6, ABN*10^6*DENN, ABI*10^6, ABI*10^6*DENI
1920 PRINT USING" [CO2]= ##### /kg          ##### /kg"
;MCO2N*10^6, MCO2I*10^6
1930 PRINT USING" [HCO3]= ##### /kg          ##### /kg"
;MHC03N*10^6, MHC03I*10^6
1940 PRINT USING" [CO3]= ##### /kg          ##### /kg"
;MCO3N*10^6, MCO3I*10^6
1950 PRINT " (濃度: μ mol/kg, μ mol/l)"
1960 RETURN
1970 *OUT10:'PCO2-Ω
1980 PRINT USING" PCO2= ##### ppm          ##### ppm"
;PCO2NR*10^6, PCO2IR*10^6
1990 PRINT USING" Calciteの飽和度          #.##  ";MCA*MCO3I/KCA
2000 PRINT USING" Aragoniteの飽和度          #.##  ";MCA*MCO3I/KAR
2010 PRINT "-----"
2020 PRINT "
2030 INPUT " Menu 1 に戻ります (YES...CRkey)";SSL$
2040 IF SSL$="" THEN 580 ELSE 2030
2050 RETURN
2060 '##### 1. pH & At → Ct & PCO2 #####
2070 '----- 既知量入力 -----
2080 GOSUB *PHINPUT :GOSUB *ATINPUT
2090 '---- ホウ酸アルカリ度計算 ----
2100 GOSUB *AB
2110 '--- 炭酸種濃度計算 25^C ---
2120 AT=ATNI : AB=ABN : GOSUB *CAL25
2130 GOSUB *CALPHAT : GOSUB *RESULT25 : PCO2NR=PCO2
2140 '--- 炭酸種濃度計算 現場温度 ---
2150 AT=ATNI : AB=ABI : GOSUB *CALI
2160 GOSUB *CALPHAT : GOSUB *RESULTI : PCO2IR=PCO2
2170 '----- 結果表示 -----
2180 GOSUB *OUT1
2190 IF PHII=0 THEN GOSUB *OUT2A ELSE GOSUB *OUT2B
2200 GOSUB *OUT3 :GOSUB *OUT6
2210 GOSUB *OUT7 :GOSUB *OUT8 :GOSUB *OUT9 :GOSUB *OUT10
2220 '***** 炭酸種濃度計算サブルーチン (pH & At) *****
2230 *CALPHAT
2240 AC=AT-AB-MOH+MH
2250 MCO2=AC/(K1/AH+2*K1*K2/AH^2)
2260 MHC03=AC/(1+2*K2/AH)
2270 MCO3=AC/(2+AH/K2)
2280 CT=MCO2+MHC03+MCO3
2290 PCO2=MCO2/KH
2300 AT=MHC03+2*MCO3+AB+MOH-MH :RETURN
2310 '##### 2. pH & CT → AT & PCO2 #####
2320 '----- 既知量入力 -----
2330 GOSUB *PHINPUT : GOSUB *CTINPUT
2340 '---- ホウ酸アルカリ度計算 ----
2350 GOSUB *AB
2360 '--- 炭酸種濃度計算 25^C ---
2370 CT=CTNI : AB=ABN : GOSUB *CAL25
2380 GOSUB *CALPHCT : GOSUB *RESULT25 : PCO2NR=PCO2
2390 '--- 炭酸種濃度計算 現場温度 ---
2400 CT=CTNI : AB=ABI : GOSUB *CALI

```

付図A2 (つづき)

地質調査所月報(第45巻第10号)

```

2410 GOSUB*CALPHCT : GOSUB *RESULTI : PCO2IR=PCO2
2420 ----- 結果表示 -----
2430 GOSUB*OUT1
2440 IF PHII=0 THEN GOSUB*OUT2A ELSE GOSUB*OUT2B
2450 GOSUB*OUT4 : GOSUB*OUT6 : CTN=CTNI : CTI=CTNI
2460 GOSUB*OUT7 : GOSUB*OUT8 : GOSUB*OUT9 : GOSUB*OUT10
2470 ***** 炭酸種度計算サブルーチン (pH & Ct) *****
2480 *CALPHCT
2490 MCO2=CT/(1+K1/AH+K1*K2/AH^2)
2500 MHC03=CT/(AH/K1+1+K2/AH)
2510 MCO3=CT/(AH^2/(K1*K2)+AH/K2+1)
2520 AC=MHC03+2*MCO3
2530 AT=AC+AB+MOH-MH
2540 CT=MCO2+MHC03+MCO3
2550 PCO2=MCO2/KH :RETURN
2560 ##### 3. pH & PCO2 → At & Ct #####
2570 ----- 既知量入力 -----
2580 GOSUB *PHINPUT : GOSUB *PCO2INPUT
2590 ----- ホウ酸アルカリ度計算 -----
2600 GOSUB *AB
2610 -----
2620 IF PCO2II=0 THEN GOSUB *PHPCO225 :GOTO 2640
2630 GOSUB *PHPCO2I :GOTO 2640
2640 ----- 結果表示 -----
2650 GOSUB*OUT1
2660 IF PHII=0 THEN GOSUB*OUT2A ELSE GOSUB*OUT2B
2670 IF PCO2II=0 THEN GOSUB*OUT5A ELSE GOSUB*OUT5B
2680 GOSUB*OUT6
2690 GOSUB*OUT7 : GOSUB*OUT8 : GOSUB*OUT9 : GOSUB*OUT10
2700 *** 炭酸種濃度計算 25°C → 現場温度 *****
2710 *PHPCO225
2720 PCO2=PCO2N : AB=ABN : GOSUB *CAL25
2730 GOSUB*CALPHPCO2 : GOSUB *RESULT25
2740 ----- PCO2(現場温度) -----
2750 PCO2IR=CTN/KHI/(1+K1I/AHI+K1I*K2I/(AHI^2))
2760 ----- 炭酸種濃度計算 現場温度 -----
2770 PCO2=PCO2IR: AB=ABI : GOSUB *CALI
2780 GOSUB*CALPHPCO2 : GOSUB *RESULTI
2790 ----- PCO2(25°C) -----
2800 PCO2NR=CTI/KHN/(1+K1N/AHN+K1N*K2N/(AHN^2))
2810 RETURN
2820 *** 炭酸種濃度計算 現場温度 → 25°C *****
2830 *PHPCO2I
2840 PCO2=PCO2I : AB=ABI : GOSUB *CALI
2850 GOSUB*CALPHPCO2 : GOSUB *RESULTI
2860 ----- PCO2(25°C) -----
2870 PCO2NR=CTI/KHN/(1+K1N/AHN+K1N*K2N/(AHN^2))
2880 ----- 炭酸種濃度計算 25°C -----
2890 PCO2=PCO2NR: AB=ABN : GOSUB *CAL25
2900 GOSUB*CALPHPCO2 : GOSUB *RESULT25
2910 ----- PCO2(現場温度) -----
2920 PCO2IR=CTN/KHI/(1+K1I/AHI+K1I*K2I/(AHI^2))
2930 RETURN
2940 ***** 炭酸種濃度計算サブルーチン (pH & PCO2) *****
2950 *CALPHPCO2
2960 MCO2=KH*PCO2
2970 MHC03=K1*MCO2/AH
2980 MCO3=K2*MHC03/AH
2990 AC=MHC03+2*MCO3
3000 AT=AC+AB+MOH-MH
3010 CT=MCO2+MHC03+MCO3
3020 PCO2=MCO2/KH :RETURN
3030 ##### 4. At & Ct → pH & PCO2 (厳密解) #####
3040 ----- 既知量入力 -----
3050 GOSUB *ATINPUT : GOSUB *CTINPUT
3060 ----- aH+(25°C) 計算 -----
3070 AT=ATNI : CT=CTNI : GOSUB *CAL25M
3080 GOSUB*AHHH
3090 AHN=AH : PHN=-LOG(AHN)/LOG(10) : 'at 25°C
3100 ----- 現場温度のpHへ換算 -----
3110 PHI=PHN : GOSUB*NTOI : GOSUB*CALAH : PHI=PH2
3120 ----- ホウ酸アルカリ度計算 -----
3130 GOSUB*AB
3140 ----- 炭酸種濃度計算 25°C -----
3150 CT=CTNI : AB=ABN : GOSUB *CAL25
3160 GOSUB*CALPHCT : GOSUB *RESULT25 : PCO2NR=PCO2
3170 ----- 炭酸種濃度計算 現場温度 -----
3180 CT=CTNI : AB=ABI : GOSUB *CALI
3190 GOSUB*CALPHCT : GOSUB *RESULTI : PCO2IR=PCO2
3200 ----- 結果表示 -----
3210 GOSUB*OUT1 : GOSUB*OUT3 : GOSUB*OUT4
3220 GOSUB*OUT6

```



海水の炭酸系とサンゴ礁の光合成・石灰化によるその変化 (鈴木 淳)

```

3230 GOSUB*OUT7 :GOSUB*OUT8 :GOSUB*OUT9 :GOSUB*OUT10
3240 '***** SUBROUTINE aH+ 計算 (At & Ct より) *****
3250 *AHHH
3260 A4=AT*FH+KB*K1
3270 A3=-FH^2*KW+FH*(AT*KB-BT*KB+AT*K1-CT*K1)+KB*K1*K1*K2
3280 A2=-FH^2*(KB+K1)*KW+FH*(KB*K1*(AT-BT-CT)+(AT-2*CT)*K1*K2)+KB*K1*K2
3290 A1=-FH^2*(KB+K2)*KW*K1+FH*(AT-BT-2*CT)*KB*K1*K2
3300 A0=-FH^2*KB*KW*K2*K1
3310 DEF FN SF(H)=H^5+H^4*A4+H^3*A3+H^2*A2+H*A1+A0
3320 DEF FN SG(H)=5*H^4+4*H^3*A4+3*H^2*A3+2*H*A2+A1
3330 SX=10^-8! : '逐次計算の初期値
3340 AER=.001 : '許容誤差
3350 'MNO=30 : '逐次近似の回数
3360 GOSUB*NEWTON
3370 IF SX<=0 THEN 3380 ELSE 3390
3380 SX=10^-7.5 :GOTO 3360
3390 AH=SX
3400 RETURN
3410 '#### 5. At & PCO2 → pH & CtO2 (厳密解) #####
3420 '----- 既知量入力 -----
3430 GOSUB *ATINPUT : GOSUB *PCO2INPUT
3440 '-----
3450 IF PCO2II=0 THEN GOSUB *ATPCO2N : GOTO 3470
3460 GOSUB *ATPCO2I : GOTO 3470
3470 '----- 結果表示 -----
3480 GOSUB*OUT1 :GOSUB*OUT3
3490 IF PCO2II=0 THEN GOSUB*OUT5A ELSE GOSUB*OUT5B
3500 GOSUB*OUT6
3510 GOSUB*OUT7 :GOSUB*OUT8 :GOSUB*OUT9 :GOSUB*OUT10
3520 '*** PCO2(25°C)より計算 *****
3530 *ATPCO2N
3540 AT=ATNI : PCO2=PCO2N : GOSUB *CAL25M
3550 GOSUB*AHHHH
3560 AHN=AH : PHN=-LOG(AHN)/LOG(10) : 'at 25°C
3570 '---- 現場温度のpHへ換算 -----
3580 PH1=PHN : GOSUB*NTOI : GOSUB*CALAH :PHI=PH2
3590 '---- ホウ酸アルカリ度計算 -----
3600 GOSUB*AB
3610 '---- 炭酸種濃度計算 25°C -----
3620 PCO2=PCO2N : AB=ABN : GOSUB *CAL25
3630 GOSUB*CALPHPCO2 :GOSUB *RESULT25
3640 '---- PCO2(現場温度) -----
3650 PCO2IR=CTN/(KHI*(1+K1I/AHI+K1I*K2I/(AHI^2)))
3660 '---- 炭酸種濃度計算 現場温度 -----
3670 PCO2=PCO2IR : AB=ABI : GOSUB *CALI
3680 GOSUB*CALPHPCO2 :GOSUB *RESULTI
3690 '---- PCO2(25°C) -----
3700 PCO2NR=CTI/(KHN*(1+K1N/AHN+K1N*K2N/(AHN^2)))
3710 RETURN
3720 '*** PCO2(現場温度)より計算 *****
3730 *ATPCO2I
3740 AT=ATNI : PCO2=PCO2I : GOSUB *CALIM
3750 GOSUB*AHHHH
3760 AHN=AH : PHI=-LOG(AHN)/LOG(10) : 'at 25°C
3770 '---- 25°CのpHへ換算 -----
3780 PH2=PHI : GOSUB*ITON : GOSUB*CALAH :PHN=PH1
3790 '---- ホウ酸アルカリ度計算 -----
3800 GOSUB*AB
3810 '---- 炭酸種濃度計算 現場温度 -----
3820 PCO2=PCO2I : AB=ABI : GOSUB *CALI
3830 GOSUB*CALPHPCO2 : GOSUB *RESULTI
3840 '---- PCO2(25°C) -----
3850 PCO2NR=CTI/(KHN*(1+K1N/AHN+K1N*K2N/(AHN^2)))
3860 '---- 炭酸種濃度計算 25°C -----
3870 PCO2=PCO2NR : AB=ABN : GOSUB *CAL25
3880 GOSUB*CALPHPCO2 :GOSUB *RESULT25
3890 '---- PCO2(25°C) -----
3900 PCO2IR=CTN/(KHI*(1+K1I/AHI+K1I*K2I/(AHI^2)))
3910 RETURN
3920 '---- 結果表示 -----
3930 GOSUB*OUT1 :GOSUB*OUT3
3940 IF PCO2II=0 THEN GOSUB*OUT5A ELSE GOSUB*OUT5B
3950 GOSUB*OUT6
3960 GOSUB*OUT7 :GOSUB*OUT8 :GOSUB*OUT9 :GOSUB*OUT10
3970 '***** SUBROUTINE aH+ 計算 (At & PCO2 より) *****
3980 *AHHHH
3990 A3=AT*FH+KB
4000 A2=-FH^2*KW+FH*(AT*KB-BT*KB-KH*K1*PCO2)
4010 A1=-FH^2*KW*KB+FH*(KB+2*K2)*KH*K1*PCO2
4020 A0=-2*FH*KH*KB*K1*K2*PCO2
4030 DEF FN SF(H)=H^4+H^3*A3+H^2*A2+H*A1+A0
4040 DEF FN SG(H)=4*H^3+3*H^2*A3+2*H*A2+A1
4050 SX=10^-8 : '逐次計算の初期値

```

付図A2 (つづき)

地質調査所月報(第45巻 第10号)

```

4060 AER=.001      :'許容誤差
4070 'MNO=30       :'逐次近似の回数
4080 GOSUB*NEWTON
4090 IF SX<=0 THEN 4100 ELSE 4110
4100 SX=10^-9 :GOTO 4080
4110 AH=SX
4120 RETURN
4130 '##### 6. Ct & PCO2 → pH & At #####
4140 '----- 既知量入力 -----
4150 GOSUB *CTINPUT : GOSUB *PCO2INPUT
4160 '-----
4170 IF PCO2II=0 THEN GOSUB *CTPCO2N : GOTO 4190
4180 GOSUB *CTPCO2I : GOTO 4190
4190 '----- 結果表示 -----
4200 GOSUB*OUT1 :GOSUB*OUT4
4210 IF PCO2II=0 THEN GOSUB*OUT5A ELSE GOSUB*OUT5B
4220 GOSUB*OUT6
4230 GOSUB*OUT7 :GOSUB*OUT8 :GOSUB*OUT9 :GOSUB*OUT10
4240 '*** PCO2(25'C)より計算 *****
4250 *CTPCO2N
4260 RT=(KHN*K1N)^2+4*(CTNI/PCO2N)*KHN*K1N*K2N
4270 AHN=(KHN*K1N+RT^(1/2))/(2*((CTNI/PCO2N)-KHN))
4280 PHN=-LOG(AHN)/LOG(10) : 'at 25' C
4290 '---- 現場温度のpHへ換算 -----
4300 PHI=PHN : GOSUB*NTOI : GOSUB*CALAH :PHI=PH2
4310 '---- ホウ酸アルカリ度計算 -----
4320 GOSUB*AB
4330 '---- 炭酸種濃度計算 25' C -----
4340 PCO2=PCO2N : AB=ABN : GOSUB*CAL25
4350 GOSUB*CALPHPCO2 : GOSUB*RESULT5
4360 '---- PCO2(現場温度) -----
4370 PCO2IR=CTN/(KHI*(1+K1I/AHI+K1I*K2I/(AHI^2)))
4380 '---- 炭酸種濃度計算 現場温度 -----
4390 PCO2=PCO2IR: AB=ABI : GOSUB*CALI
4400 GOSUB*CALPHPCO2 : GOSUB*RESULTI
4410 '---- PCO2(現場温度) -----
4420 PCO2NR=CTI/(KHN*(1+K1N/AHN+K1N*K2N/(AHN^2)))
4430 RETURN
4440 '*** PCO2(現場温度)より計算 *****
4450 *CTPCO2I
4460 RT=(KHI*K1I)^2+4*(CTNI/PCO2I)*KHI*K1I*K2I
4470 AHI=(KHI*K1I+RT^(1/2))/(2*((CTNI/PCO2I)-KHI))
4480 PHI=-LOG(AHI)/LOG(10) :AOHI=KWI/AHI
4490 '---- 25' CのpHへ換算 -----
4500 PH2=PHI : GOSUB*ITON : GOSUB*CALAH :PHN=PHI
4510 '---- ホウ酸アルカリ度計算 -----
4520 GOSUB*AB
4530 '---- 炭酸種濃度計算 現場温度 -----
4540 PCO2=PCO2I :AB=ABI :GOSUB*CALI
4550 GOSUB*CALPHPCO2 :GOSUB*RESULTI
4560 '---- PCO2(25' C) -----
4570 PCO2NR=CTI/(KHN*(1+K1N/AHN+K1N*K2N/(AHN^2)))
4580 '---- 炭酸種濃度計算 25' C -----
4590 PCO2=PCO2NR:AB=ABN :GOSUB*CAL25
4600 GOSUB*CALPHPCO2 :GOSUB*RESULT5
4610 '---- PCO2(現場温度) -----
4620 PCO2IR=CTN/(KHI*(1+K1I/AHI+K1I*K2I/(AHI^2)))
4630 RETURN
4640 '
4650 '##### SUBROUTINE 海水の密度 JPOTS(1981) #####
4660 *DENS
4670 A0=999.842594# : A1=6.79395*10^-2 :A2=-9.09529*10^-3
4680 A3=1.00169*10^-4 : A4=-1.12008*10^-6 :A5=6.53633*10^-9
4690 DW=A0+A1*T+A2*T^2+A3*T^3+A4*T^4+A5*T^5
4700 B0=8.24493*10^-1 :B1=-4.0899*10^-3 :B2=7.6438*10^-5 :B3=-8.2467*10^-7
4710 B4=5.3875*10^-9 :C0=-5.72466*10^-3 :C1=1.0227*10^-4 :C2=-1.6546*10^-6
4720 D0=4.8314*10^-4
4730 DI=DW+(B0+B1*T+B2*T^2+B3*T^3+B4*T^4)*S+(C0+C1*T+C2*T^2)*S^(3/2)+D0*S^2
4740 D=DI/1000
4750 RETURN
4760 '##### SUBROUTINE 炭酸系の平衡定数 #####
4770 *CONST
4780 '==== (計算式) 水のイオン積,ホウ酸の解離定数 -----
4790 DEF FNLNK(A,B,C)=A+B/T+C*LOG(T)
4800 DEF FNLKA(K,A0,A1,A2,B0)=K+(A0+A1/T+A2*LOG(T))*S^(1/2)+B0*S
4810 '---- 水のイオン積 -----
4820 ' Harned & Owen(1958) + Culberson & Pytkowicz(1973) -----
4830 A=148.9802# : B=-13847.26# : C=-23.652
4840 LNKW=FNLNK(A,B,C)
4850 A0=-79.2447 : A1=3298.72 : A2=12.0408 : B0=-.019813
4860 LKW=FNLKA(LNKW,A0,A1,A2,B0) : KW=EXP(LKW)
4870 '---- ホウ酸の第1解離定数 -----

```

付図A2 (つづき)

海水の炭酸系とサンゴ礁の光合成・石灰化によるその変化 (鈴木 淳)

```

4880 Owen(1934) + Lyman(1957) -----
4890 A=148.0248# : B=-8966.9 : C=-24.4344
4900 LNKB=FNLNK(A,B,C)
4910 A0=.0473 : A1=49.1 : A2=0 : B0=0
4920 LKB=FNLKA(LNKB,A0,A1,A2,B0) : KB=EXP(LKB)
4930 ==== (計算式) 炭酸の解離定数 =====
4940 Plummer & Busenberg(1982) + Millerow(1979) -----
4950 DEF FNLNK(A,B,C,D,E)=A+B*T+C/T+D*LOG(T)/LOG(10)+E/T^2
4960 DEF FNLKA(LK,A0,A1,A2,B0)=LOG(10)*LK+(A0+A1/T+A2*LOG(T))*S^(1/2)+B0*S
4970 ---- K1 炭酸の第1解離定数 -----
4980 A=-356.3094# : B=-.06091964# : C=21834.37# : D=126.834# : E=-1684915#
4990 LNK1=FNLNK(A,B,C,D,E)
5000 A0=.0221 : A1=34.02 : A2=0 : B0=0
5010 LK1=FNLKA(LNK1,A0,A1,A2,B0) : K1=EXP(LK1)
5020 ---- K2 炭酸の第2解離定数 -----
5030 A=-107.8871# : B=-.03252849# : C=5151.79# : D=38.92561# : E=-563713.9#
5040 LNK2=FNLNK(A,B,C,D,E)
5050 A0=.9805 : A1=-92.65 : A2=0 : B0=-.03294
5060 LK2=FNLKA(LNK2,A0,A1,A2,B0) : K2=EXP(LK2)
5070 ==== (計算式) 炭酸塩の溶解度積 =====
5080 Plummer & Busenberg(1982) + Millerow(1979) + Mucci(1983) ----
5090 DEF FNLNK(A,B,C,D,E)=A+B*T+C/T+D*LOG(T)/LOG(10)+E/T^2
5100 DEF FNLKA(LK,B0,B1,B2,C0,D0)=LK+(B0+B1*T+B2/T)*S^(1/2)+C0*S+D0*S^(3/2)
5110 ---- KCA calcite の溶解度積 -----
5120 A=-171.9065# : B=-.077993# : C=2839.319# : D=71.595# : E=0
5130 LNKCA=FNLNK(A,B,C,D,E)
5140 B0=-.77712 : B1=.0028426 : B2=178.34 : C0=-.07711 : D0=.0041249
5150 LKCA=FNLKA(LNKCA,B0,B1,B2,C0,D0) : KCA=10^LKCA
5160 ---- KAR aragonite の溶解度積 -----
5170 A=-171.945# : B=-.077993# : C=2903.293# : D=71.595# : E=0#
5180 LNKAR=FNLNK(A,B,C,D,E)
5190 B0=-.068393 : B1=.0017276 : B2=88.135 : C0=-.10018 : D0=.0059415
5200 LKAR=FNLKA(LNKAR,B0,B1,B2,C0,D0) : KAR=10^LKAR
5210 ===== 二酸化炭素の溶解度 =====
5220 Wiess(1974) -----
5230 A1=-60.2409 : A2=93.4517 : A3=23.3585
5240 B1=-.023517 : B2=-.023656 : B3=-.0047036
5250 TH=T/100
5260 LKH=A1+A2/TH+A3*LOG(TH)+S*(B1+B2*TH+B3*TH^2) : KH=EXP(LKH)
5270 RETURN
5280 ##### SUBROUTINE NEWTON-RAPHSON method #####
5290 *NEWTON
5300 FOR NK=1 TO 200
5310 SY=SX-FN SF(SX)/FN SG(SX)
5320 SZ=(SY-SX)/SY
5330 IF SZ<0 THEN SZ=-SZ
5340 IF SZ<=AER THEN RETURN
5350 SX=SY
5360 NEXT NK
5370 PRINT " 収束失敗 "
5380 RETURN

```

付図A2 (つづき)

Parameter	Millero (1979)		This Study				
	$A_T-C_T$	$pH-A_T$	$pH-C_T$	$pH-PCO_2$	$A_T-C_T$	$A_T-PCO_2$	$C_T-PCO_2$
pH	8.151	—	—	—	8.141	8.149	8.151
$A_T$ ( $\mu\text{mol/kg}$ )	2400	2400	2407	2408	2400	2398	2405
$C_T$ ( $\mu\text{mol/kg}$ )	2111	2105	2111	2112	2111	2104	2110
$PCO_2$ (ppm)	472	471	472	472	484	472	472

付表 A3 Millero(1979)と本研究の炭酸系平衡計算結果の比較

Millero (1979)によるパラメータセットは、25°C、S=35の状態下で $A_T=2400\mu\text{mol/kg}$ 、 $C_T=2111\mu\text{mol/kg}$ の海水について求められたものである。このセットから2つのパラメータの組を既知量として、本研究のプログラムによる平衡計算の結果を示した。太字は算出されたパラメータである。既知量として初めに与えた炭酸系の2つの測定可能量も、算出された各炭酸種の濃度をあらためて定義式に代入して求めたものを表示した(付録 2参照)。

Table A3 Comparisons of parameters of the carbonate system calculated by Millero (1979) and this study. Millero's calculations were made at 25°C and S=35 for waters of the same  $A_T=2400\mu\text{mol/kg}$  and  $C_T=2111\mu\text{mol/kg}$ . (see Appendix 2).