

海洋化学の教科書

(2026.7)

大木淳之

カラー版：「LASBOS 海洋化学 もくじ」で検索

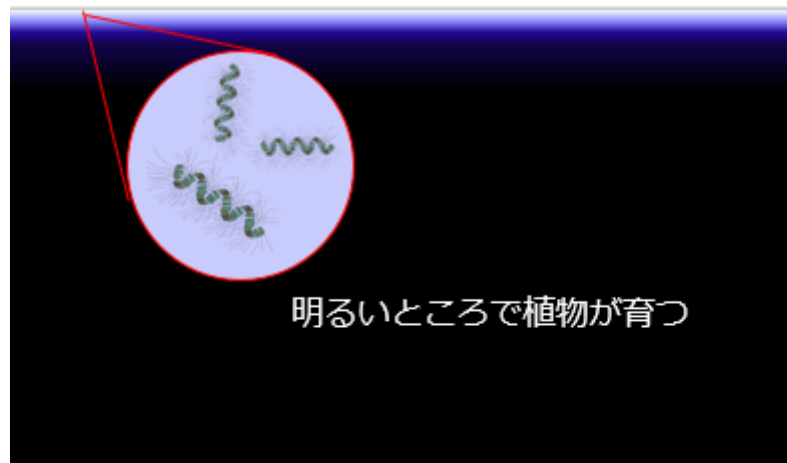
<https://repun-app.fish.hokudai.ac.jp/course/view.php?id=457>

執筆にあたり

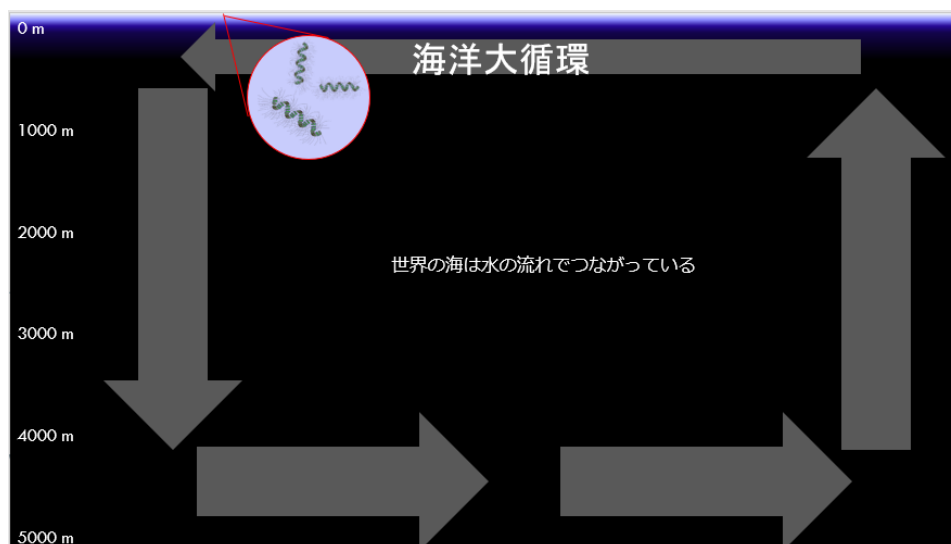
LASBOS Moodle（北海道大学の海の分野のオンライン教材）にて、海洋化学のコースを作りました。パソコンの画面で学ぶより、印刷物を手元に置いて、ジックリ読みたい人もいるでしょう。ジックリ、海の化学を学んでください。サイト形式のほうには、引用元へのリンク、関連論文へのリンク、データダウンロードなどがあるので、是非、そちらも利用してください。数年ごとに、少しずつ改訂しています。

著者紹介 大木淳之（おおきあつし）1973 年埼玉県生まれ。東京理科大学理学研究科物理学専攻（修士）、東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻（博士）、北大地球環境科学研究科、北海道区水産研究所、国立環境研究所でのポスドクを経て、2011 年に北海道大学大学院水産科学研究院准教授、2022 年に教授、現在に至る。専門：大気化学、海洋化学、分析化学。趣味：ゴーヤとシイタケの栽培（5 年目）、菜の花栽培にも挑戦。

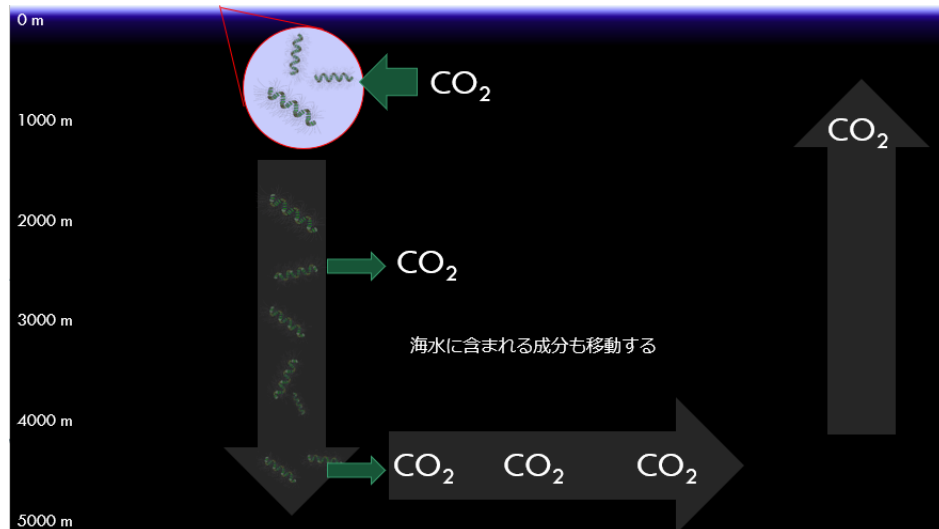
まえがき 私たちが見ている海は、上から見た海の表面だけ。私たちは海をほとんど見
ていない。さらに深いところは真っ暗闇なので、見ることも難しい。そんな、真っ暗
な海でも生き物は沢山いる。海の、うすっぺらな表面付近には日光が降り注いでいるの
で、植物が育ち、有機物が作られる。その有機物が深いところに沈んで、真っ暗闇の生
態系を支えている。



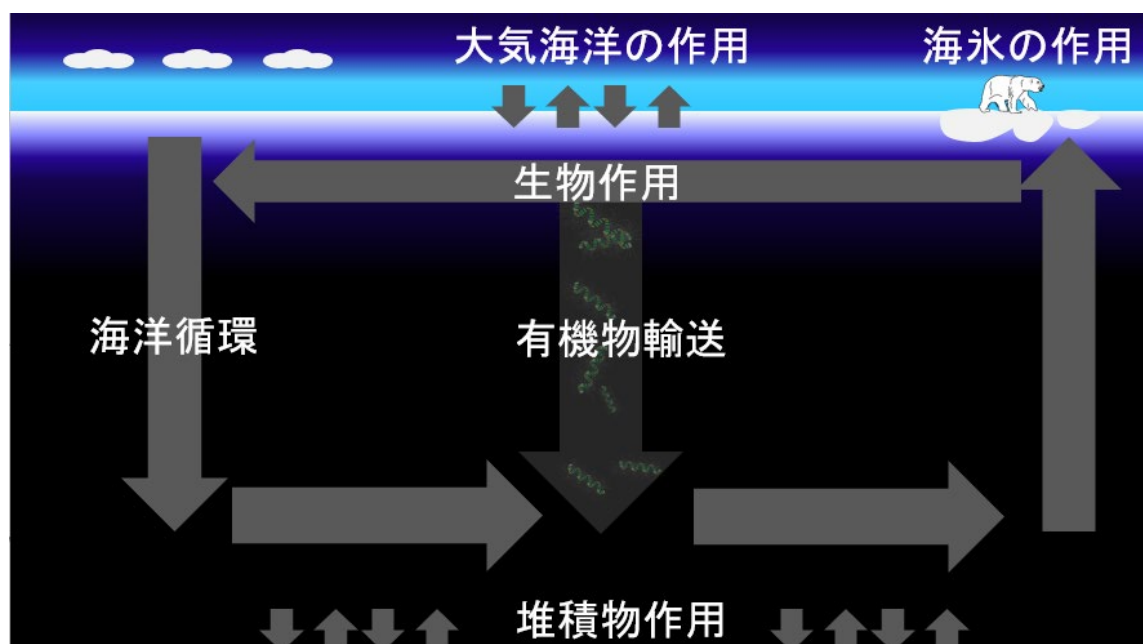
世界の海は、水の流れてつながっている。その大きな水の流れて乗って、生き物や有
機物、無機物も旅をしている。



含まれる成分は、旅の途中で姿かたちを変えている。下の絵のように、炭素成分の流れに着目すれば、これを、海洋の炭素循環、という。



炭素循環だけではない。窒素に着目すれば、窒素循環もある。窒素は、堆積物との作用が大事である。堆積物の作用だけではない。大気との作用、海氷の作用、生物の作用もある。海の化学では、海で起こる様々な作用を考えながら、物質循環を理解する。逆に、物質循環の様子から、海の様々な作用を理解するアプローチもあるだろう。本書では、これらの基本を学ぶ。



内容

【水の流れ】

塩分分布と海洋循環の駆動、水温―塩分プロット

海洋の鉛直構造：有光層と光透過深度による鉛直構造、深層～中層、表層
コラム（海洋学者と船酔いについて）コラム（独りごと&書評）

【海洋の有機物】

生物体 or 非生物体、溶存態と粒子態の区分

溶存態有機物の区分け（低分子有機物と高分子有機物）、粒子状物質の沈降
コラム（研究は信じることから始まるんや！）

溶存有機炭素の分布、難分解性の有機物と炭素循環、有機物の組成

海洋有機物の大気への供給 ―有機ガス―

有機硫黄ガス、有機ハロゲンガス、ミニミニコラム

【海洋の無機物】

二酸化炭素

地球の炭素収支と海洋深層への隔離

アルカリ度と炭酸成分、炭酸カルシウム殻の形成と二酸化炭素分圧
太平洋におけるアルカリ度と全炭酸の鉛直断面図

溶存酸素

海水中の溶存酸素の鉛直分布が決まる要因、溶存酸素の全球分布

コラム 海洋観測のご作法いろいろ、海洋観測の世界について

栄養塩

栄養塩の全球分布、珪藻による珪酸塩の消費と生物生産

微量元素と微量栄養素

生物への鉄の取り込み

コラム（クリーンテック・コンタミネーションとの戦い）

海洋堆積物の化学

堆積物の化学における酸化還元電位の重要性

生物の呼吸反応で獲得できるエネルギー

硫酸イオンが還元されて硫化水素が生成される条件

水酸化鉄粒子からの二価鉄イオンの溶出条件

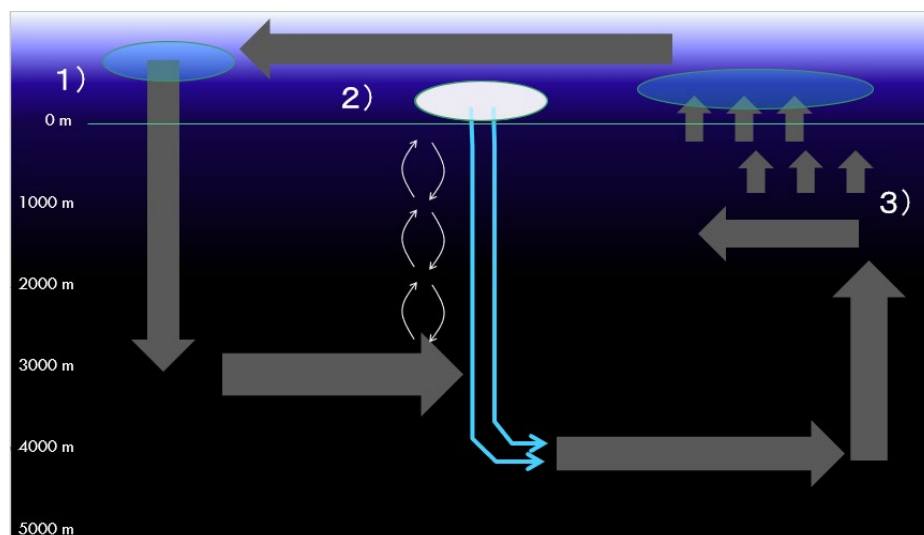
【参考図書 書評つき！】

1. 水の流れ（はじめに）

私たちが普段見ることができる海は、海の表面だけである。海のほとんどはみえないけれど、海は大きな水の流れてつながっている。大西洋、太平洋、インド洋、北極海、南大洋、表面から深層まで、水が巡っているのである。下の絵は大雑把すぎるので、もう少し、詳しくみてみよう。



世界の海には、1) 表面付近の水が深い方まで沈み込む場所がある。深層循環の始まりである。2) 深層水に高塩分で冷たい水が加わって、世界で一番重たい水ができ、海の底に沈み込む。3) その底層水が移動して、いずれ、上のほうに湧き上がって、表面をつたい、元の場所に戻る。この海洋循環のイメージを理解しよう。

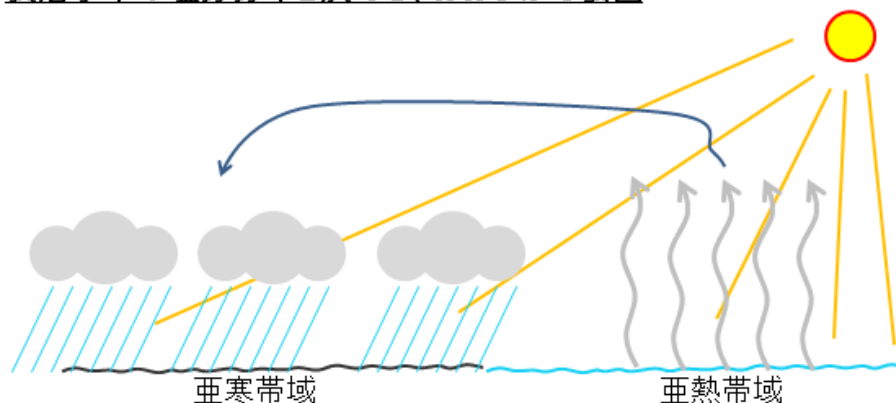


塩分とは（補足） 海水に溶けているものは何かと聞けば、“シオ（塩）”という答えが多く返ってくるだろう。海水に溶けている“シオ”の主成分は、強電解質のナトリウムやカリウム、マグネシウム、カルシウムなどの陽イオン成分(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.)と塩素や臭素、硫酸などの負イオン成分(Cl^- , Br^- , SO_4^{2-})である。海水 1 kg に溶けているイオン成分の総重量の割合を塩分(Salinity)という。くれぐれも、「塩分濃度」と表記しないように。「分」と「濃度」はともに割合を意味する言葉である。こう表記すると「頭痛がいたい」みたいなものである。「塩分」もしくは「塩濃度」と表記すること。

海洋表面の塩分分布

海水の塩分は、海洋表面で変化する。塩分が変化する要因は、蒸発と淡水の流入である。淡水の流入には、降水や河川水の流入がある。亜熱帯域では強い日射による蒸発が活発なため高塩分化する。その水蒸気が大気循環により亜寒帯域で降水としてもたらされ、亜寒帯域で低塩分化する。したがって、亜熱帯表面では高温・高塩分、亜寒帯表面では低温・低塩分なのが特徴である。

表層水中の塩分分布を決める、おおまかな要因



深層循環の駆動

亜熱帯が高塩分、亜寒帯が低塩分なのが大きな特徴であるが、太平洋と大西洋で比べると表層塩分に違いがみられる。この違いを説明する。

北太平洋表面に比べて、北大西洋の塩分の方が高い

次頁の図は、海洋表面の塩分分布で、濃い赤ほど、高塩分を表している。白い太線で記したのは、塩分 34.5 のところである。太平洋では亜熱帯域が塩分 34.5 のラインで囲まれている。北太平洋亜熱帯の塩分は 34.5 から 36 の範囲にある。北太平洋亜寒帯は、塩分 34 未満である。いっぽう、北大西洋では塩分 34.5 以上のエリアが北極の方まで張り出している。太平洋に比べて、大西洋の方が、高塩分である。なぜ、このようになるのか。

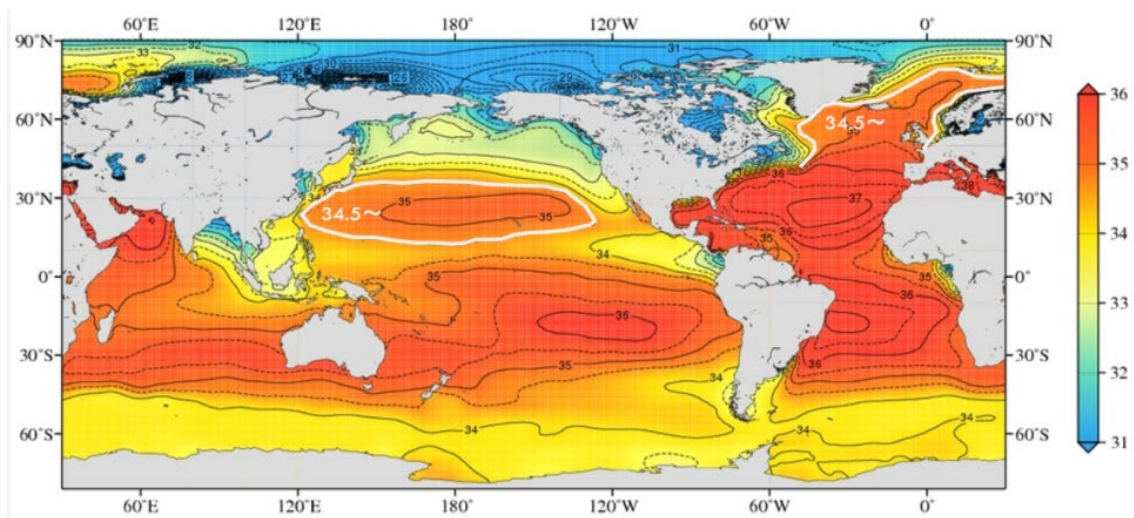


図 海洋表面の塩分分布. World Ocean Atlas, (2013) による気候値データ(1955-2012 平均) NOAA, National Oceanographic Data Center(NODC) より引用、
<http://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa13f/index.html>

大西洋の熱帯や亜熱帯で蒸発した水分を多く含む空気は、貿易風により西へ流され、中米の低い山々を越えて太平洋にもたらされる(次図)。太平洋の亜熱帯や熱帯でも蒸発が活発で、その水分を多く含む空気は西へ流される。太平洋の西側へ流された水分は、季節風によりアジア大陸や島々に雨をもたらし、河川水として太平洋に戻る。太平洋の亜寒帯の湿った空気は、偏西風により東へ流され、北アメリカのロッキー山脈で遮られて河川水として太平洋に戻る。その結果、大西洋が高塩分化、太平洋が低塩分化するのである。

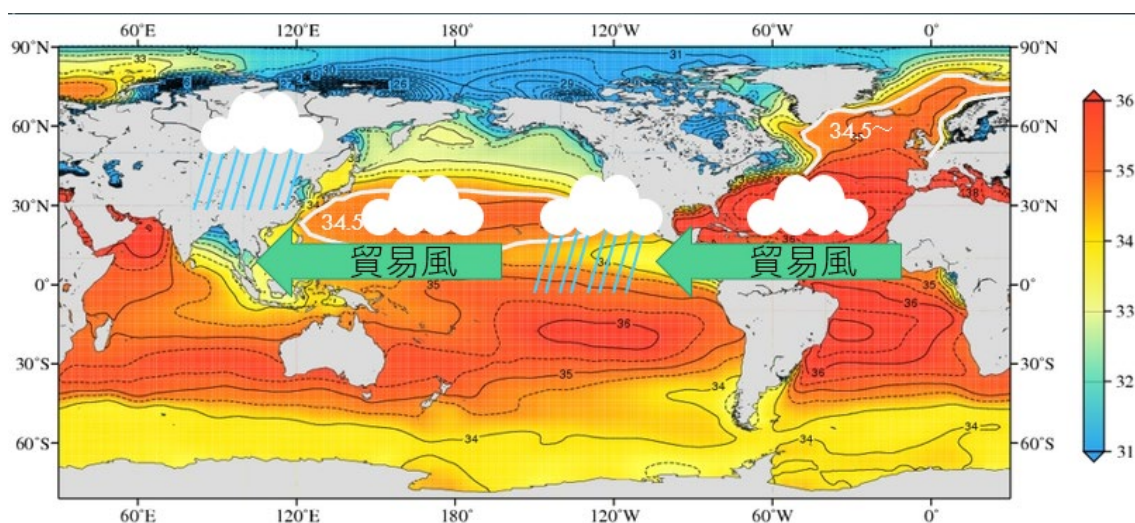


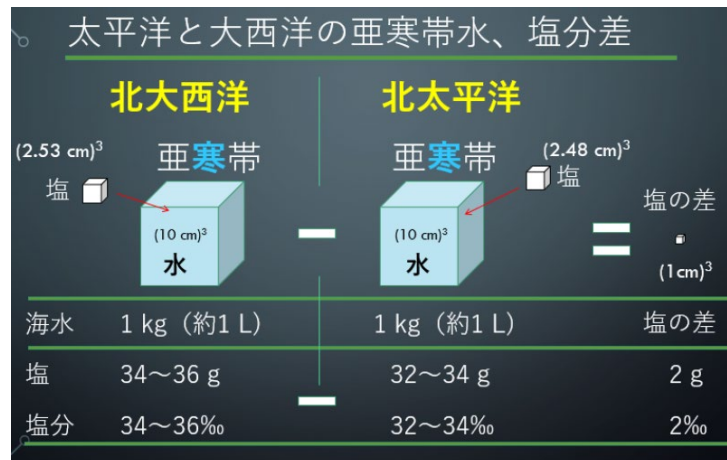
図 海洋表面の塩分分布に貿易風と降水のイメージ絵を加えた図

海水中の塩分を千分率のパーミルで表す。私たちは普段、百分率のパーセントを使うことが多いが、海洋学の塩分は千分率のパーミルで表す。太平洋に比べて、大西洋のほうが2から3パーミルほど塩分が高いのである。北大西洋と北太平洋の亜寒帯同士で比べても大西洋の方が高塩分である。亜熱帯同士で比べても大西洋の方が高塩分である。塩分の違いを具体的にイメージしてみよう。

表 北大西洋と北太平洋の亜寒帯と亜熱帯の塩分。亜寒帯同士、亜熱帯同士では北大西洋の方が北太平洋に比べて2‰高塩分である。

塩分を千分率（パーミル：‰）で表示			
	32～34‰	34～36‰	36～38‰
北大西洋	+2‰	亜寒帯	亜熱帯
北太平洋	亜寒帯	亜熱帯	+2‰

1000 g（およそ 1L）の海水に塩が 35 g 含まれていれば、塩分 35‰である。大西洋亜寒帯表層の塩分は 34～36‰なので、1L（10 cm³）の水に塩を 35 g ほど入れた水である（次図）。太平洋亜寒帯表層の塩分は 32～34‰なので、1L の水に塩を 33 g ほど入れた水である。大西洋と太平洋、塩の量の差はどれくらいだろうか。



大西洋と太平洋の塩分差は2‰、海水1L中の塩の重量差は2gである。塩の重量2gは、体積に換算すると1立方センチメートル（サイコロの大きさ）に相当する。この塩の量の差が、海水の密度差で駆動される海洋大循環を生み出している。

北大西洋と北太平洋の表層水の密度

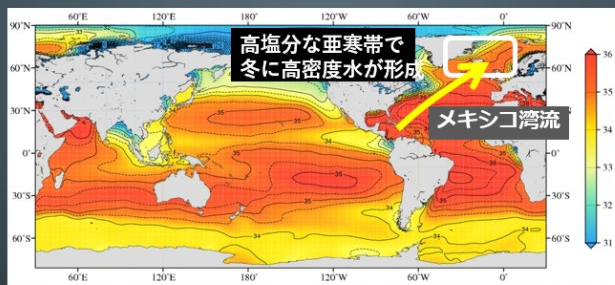
冬場には、北大西洋と北太平洋の亜寒帯の水は冷やされる。それぞれ、水温が2℃まで下がったとする。水温2℃の表層水の密度を計算すると、大西洋が1.02829 g cm⁻³、太平洋は1.02668 g cm⁻³である。その差は0.0016 g cm⁻³。亜寒帯の表面水は、夏場水温13℃くらいまで上昇することがある。そのときの密度も求めた（下表参照）。大西洋亜寒帯で13℃の水の密度は1.02671 g cm⁻³で、太平洋亜寒帯で2℃の水の密度と同じである。太平洋の水は、冬場に冷やされても、大西洋の水より重たくなれない。

表 北大西洋と北太平洋の亜寒帯の表面水の密度（水温2℃と13℃）。北大西洋亜寒帯の夏場（水温13℃）と北太平洋亜寒帯の冬場（水温2℃）の密度が同じである。

	北大西洋 亜寒帯	北太平洋 亜寒帯	差分
塩分	34~36‰	32~34‰	2‰
水温2℃ 密度	1.02829 g cm ⁻³	1.02668 g cm ⁻³	0.0016 g cm ⁻³
水温13℃ 密度	1.02671 g cm ⁻³	1.02512 g cm ⁻³	

もう一度、海洋表面の塩分分布をみてみよう。高塩分の大西洋亜熱帯の表層水は、メキシコ湾流の強い流れに乗って、高緯度域まで運ばれる。この高塩分の表層水が北極に近いところで急速に冷やされると、高密度の水が生まれて、海洋深層まで重力落下する。毎年冬に深層に水が供給されるので、その深層水が押し流される。深層循環のスタートである。その水が太平洋の深層までやってくる。

1) 深層水のできる場所（高塩分水が冷やされる場所）



	32～34‰	34～36‰	36～38‰
北大西洋	亜寒帯	亜熱帯	
北太平洋	亜寒帯	亜熱帯	

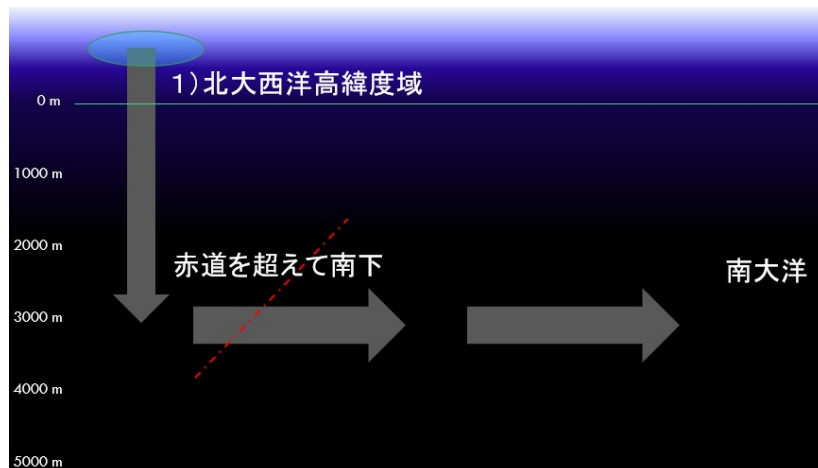
図 深層循環がスタートする場所（白枠の北大西洋高緯度域）

コラム 消えた塩分ゼロの海

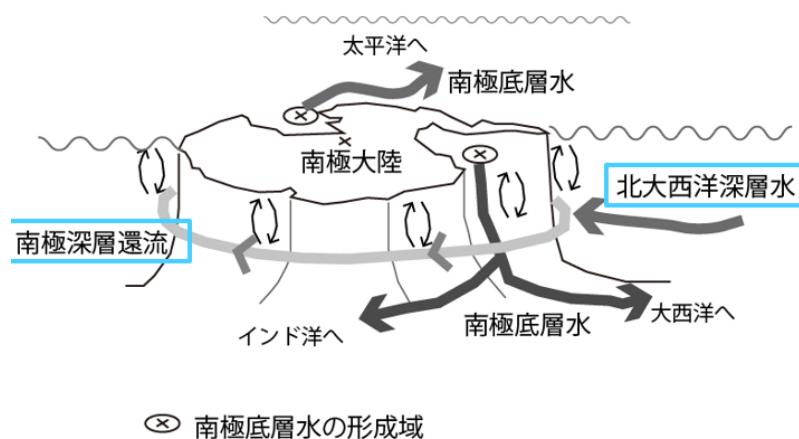
私は、小学5年から埼玉県（旧大宮市）で育った。今では、埼玉が故郷である。埼玉県人だけが知ることであるが、1972～2022年の50年間だけ、埼玉には海があった。国道17号線を大宮から上尾方面に走ると、右側に「埼玉の海 上尾水上公園」なる看板が見えてくる。自転車を漕ぎながらその看板が見えるたびに、小学生ながら、「なんでやねん？（関西弁で表現したくなる気持ち）ダサいなあ」と思った。開園当初は、東洋一のプール施設だったらしい。造波プール、ウォータースライダー、流れるプール、競技用プールまであり、大好きな遊び場所であった。それにしても、塩辛いプールで、海を感じたことは一切無い。大人になって考えてみると、あの素晴らしい水上公園を建設するにあたっては、相当な額の税金を使ったはずだ。その建設発起人が「埼玉にも海を！」と県議会で訴えたのではないだろうか。そんなことを想像すると、あのダサい看板にも敬意を表したくなる。上尾市がさいたま市に合併されたとき、さいたま水上公園に名を変えたらしい。そして、2022年には老朽化のため閉園となり、塩分ゼロの海が消えた。

2) 深層水の流れと海洋大循環

北大西洋高緯度域で沈み込んだ深層水は押し流されて南下し、赤道を超え、南大洋に到達する。



南下してきた北大西洋深層水は、南極大陸周辺をグルグル回っている、南極深層還流（周極深層流）と合流する（下図）。



南極の冬場は表層の水が相当冷やされていて、表層から深層まで鉛直的によく混ざっている。さらに、南極海では冬場に海水が凍り、海氷ができる。海水が凍結するときには、淡水の部分が結晶化する。含まれていた塩類は結晶の中には入ることができず、氷の外に高塩分の水（ブライン水）が排出される。氷がビッシリ張って海を覆いつくしてしまえば、新たな海水生産が起これにくいので、それ以降、ブライン水の排出は少なく

なる。風や海流の力で海氷が流されて、海面が大気に露出しているところ（ポリニヤ）では次々と海水が生産される。薄い氷が張っては流されるのを繰り返すことで大量のブライン排出が継続する。そのような場所は南極海でも限られていて、ロス海やウェッデル海（図中の ⊗ 印）がよく知られている。氷から排出された、冷たく超高塩分のブライン水は重たいので、南極海の底まで落ちてゆく。周囲にある、北大西洋からやってきた水と混ざりながら、海の底に落ちる。これが世界で一番重たい水、南極底層水である。南極底層水は、太平洋やインド洋、大西洋の海の底を這うように北上してゆく。

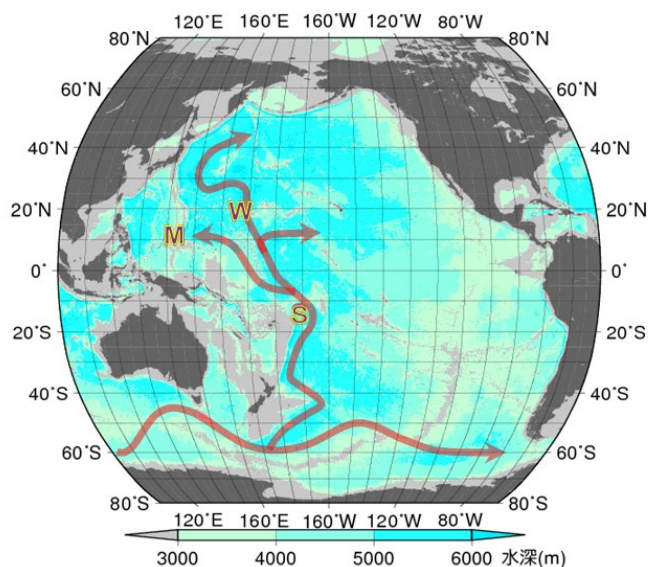


図 太平洋を流れる南極底層水の主な経路（気象庁ホームページの海洋の総合診断表より引用） 海底地形に沿って底層水が大河のようにウネウネ流れている。

上の図の矢印線の位置を見ると、南極底層水が南太平洋を北上するのは太平洋プレートの海溝周辺の深い通路である。トンガ海溝から、北太平洋へ進入する最終関門のシル（＝ 海底の敷居）がサモア水道（水深 4800m, 図中 S の場所）である。サモアから北西に進む底層水の一部はマリアナ海溝（M）とその先の伊豆小笠原海嶺にぶつかる。海嶺の地形により乱流が発生して、底層水が深層まで浮上する。北太平洋低緯度を東進する底層水もその先の北東太平洋海膨で浮上する。日本海溝～千島海溝～アリューシャン海溝周辺の深い通路に沿って北上する底層水の一部は、海峡で生ずる潮汐流やシルで発生する乱流の影響で鉛直的に混ぜられて深層へ浮上する。最終的にアラスカ湾に達した底層水も深層へ浮上する。底層から浮上した深層水は、太平洋全体に広がる。これら

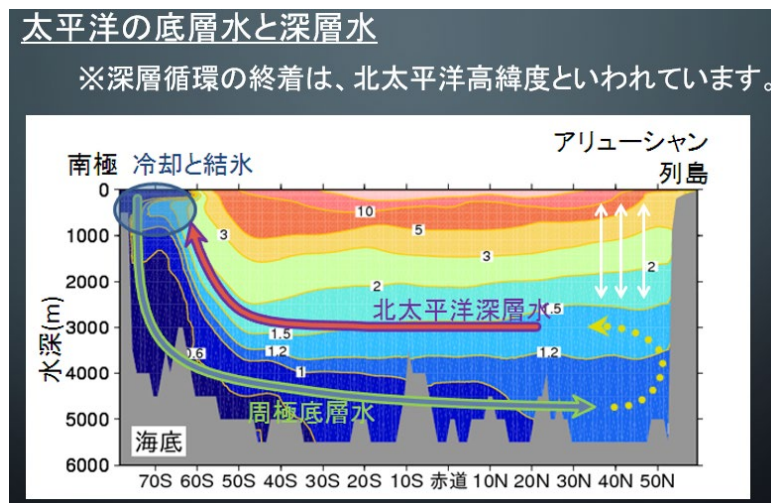
の知見は Kawabe and Fujio (2010) と Kawasaki et al (2022) を元になっているが、本書では単純化・限定的に説明しているので詳細はこれら論文を参照してほしい。



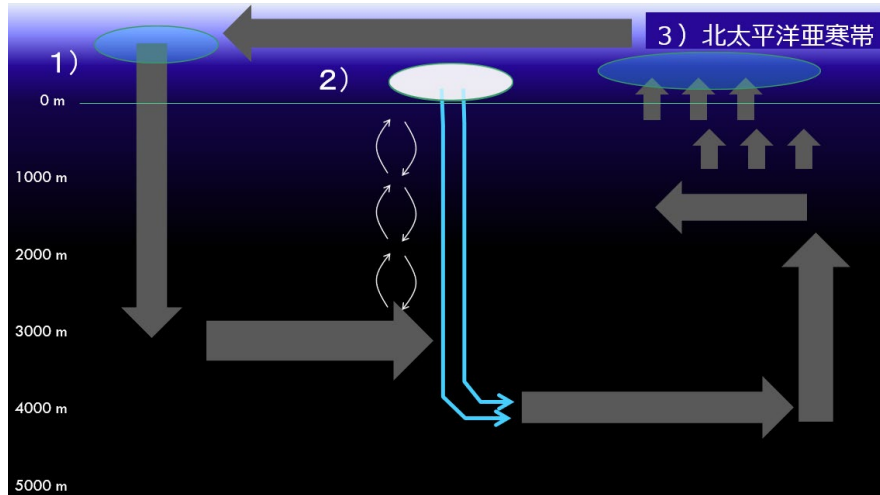
写真 海の水が凍り始める様子を捉えた北極海の写真。海の水が凍ると、高塩分の水（ブライン水）が排出される。

太平洋の水温鉛直断面図 —北太平洋深層水—

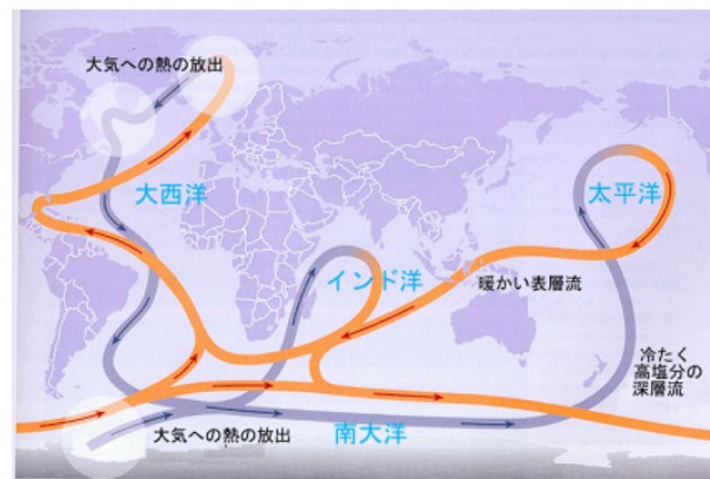
南極底層水が太平洋を北上する様子は、水温の鉛直断面図から読み取ることができる。南極付近から 0.6°C 以下の水が海底面に沿って北上している様子がわかる。海底面と接する底層水は、地球内部から熱をもらうのと、直上の水と混合しながら、少しずつ温度が上がっている。北太平洋に至ると、温度は 1.2°C ほどになる。この水を、北太平洋深層水と呼ぶ。この北太平洋深層水は反転して南下する。



北太平洋深層水は南下しながら、中層と水をやり取りしながら、ジワジワと表層にもたらされると考えられている。その表層の水は速やかに大西洋へ戻る。



海洋大循環を模式的に表すとコンベヤーベルトのように見えるから、これを海洋コンベヤーベルトモデル（下図）と呼んでいる（Wallace S. Broecker, 1991）。



海洋コンベヤーベルト（大気への熱放出域が深層水形成域に等しい）（気象庁 HP http://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/db/mar_env/knowledge/deep/deep

※ 真水だと、温度 0°C で凍結し、水温 4°C が最も高密度（ 1 g cm^{-3} ）である。海水では、塩分の効果で温度 -1.8°C で凍結し、水温が低いほど高密度になる。

※※ 海水中の炭酸成分の放射性炭素(^{14}C)による年代推定から、北大西洋で大気から隔離された海水が北太平洋深層にいたるまで、約 1500 年間かかることがわかった。

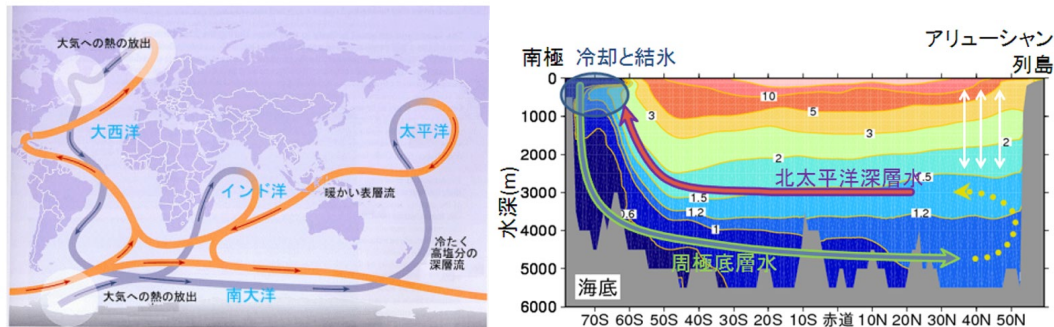
(放射性炭素同位体比による水塊年齢推定の補足を参照) 海洋の平均の深さは 3800 m である。表層の厚さを 200 m とすれば、中層と深層の平均の厚さは 3600 m である。厚さ 3600 m の水が 1500 年で世界中の海の深いところを巡るとして、最終的に、その水が厚さ 200 m の表層に供給されることを考える。すると、表層の水は 83.3 年 ($=1500 \text{ 年} \times 200 \text{ m} / 3600 \text{ m}$) で世界中の海を巡って、深層水形成のスタート地点に戻る計算になる。83.3 年で世界一周するのが速いと感じるか、遅いと感じるか。世界で最も速い表層流の一つ、黒潮は最大 4 m/s の流速をもつ。人がスタスタ歩くと同じ速さだ。海流は、休んだり寝たりする必要が無いので、1 年間で最大 12 万 6 千キロも移動できる。1 年間で地球の 3 周分だ。太平洋のど真ん中の水(亜熱帯循環や亜寒帯循環)は、そんなに速く動くことはないが、一旦、速い流れに乗ってしまうと、太平洋の端から端、そのまた端、太平洋を抜けてインド洋、大西洋へと速やかに移動することが想像される。平均 83.3 年と考えればよい。

海水の密度表記 (σ) とても大事なこと！

海水の密度は、 $1.020 \text{ g cm}^{-3} \sim 1.030 \text{ g cm}^{-3}$ の範囲に収まっている。SI 単位系にすると、 $1020 \text{ kg m}^{-3} \sim 1030 \text{ kg m}^{-3}$ の範囲である。4℃純水の密度は 1000 kg m^{-3} だから、34%程の塩類を含むことで $20 \sim 30 \text{ kg m}^{-3}$ ほど高密度化している。海水の密度 (SI 単位系) の千と百の位は、どんなことがあっても、[10] のまま変わらない。海洋学者は面倒くさがり屋だから、毎度同じことを記したくない。この千と百の位の [10] を取り払って密度を表記することにした。例えば、 1026.7 kg m^{-3} であれば 26.7 と表記する。何を意味するのか明示するため「 σ 」をつける。つまり、 26.7σ と表記する。密度 26.7σ であれば、 1026.7 kg m^{-3} である。この 26.7σ は、密度 1026.7 kg m^{-3} との偏差なので、この密度表記を「**密度アノマリ**」と呼ぶ。本書では、単に「密度」と、混在して述べている。

太平洋の海洋循環（詳細）

先述したベルトコンベヤーモデルの気象庁図（下の左図）によると、北太平洋の高緯度域で深層水が表層に浮上しているように表現されている。

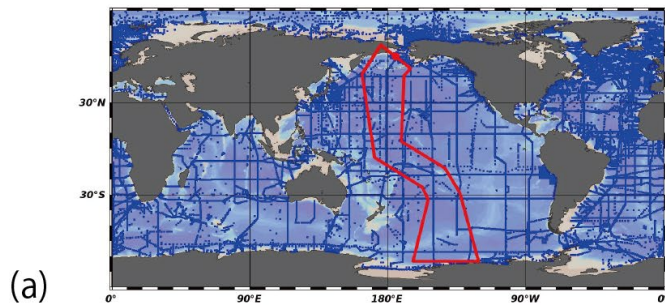


左図 ベルトコンベヤーモデル（気象庁 HP）

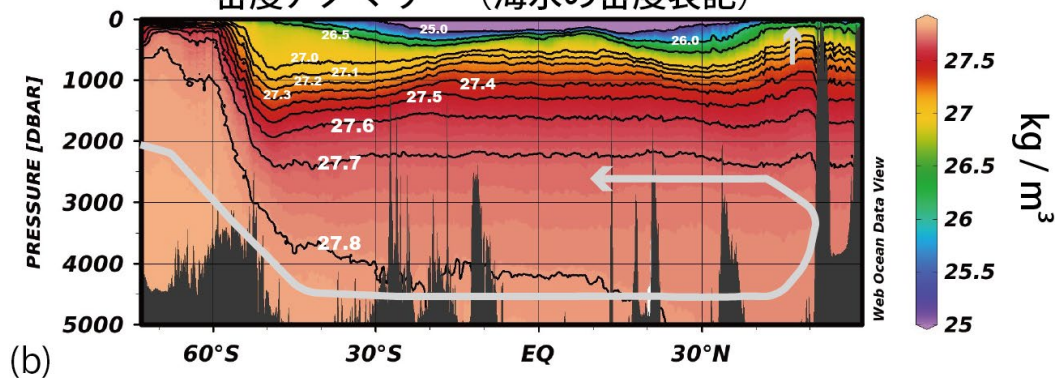
右図 太平洋における水温南北鉛直断面

しかし、北太平洋で底層水が深層まで浮上するものの、深層水が表層まで直接浮上するわけではない。その詳しい様子を次頁の、太平洋を縦断するライン（図 a）における鉛直断面図 b,c で説明する。太平洋の密度アノマリー断面（図 b）の左（南極大陸）から、密度 27.8σ 以上の高密度水が海底に沿って北上している。その水が北緯 30 度に至る頃には、密度 27.7σ まで低密度化して厚さ（ 2000 m ～海底）を増している。図 c を見ると、北太平洋の水深 2500 m 付近（密度 27.7σ ）で 14C 比の極小の水塊が見られる。大気から隔離された深層水では時間の経過とともに 14C 比率が低くなるので、 14C 比率の極小は、世界で一番古い海水である（大気から隔離されてからの年数が最も長い）ことを意味する。その古い水が、北太平洋高緯度の深層から舌状に伸びる様子が見られる。その直上（ 2500 m 以浅）の水は、浅くなるにつれて急に密度が小さくなっており（強い成層状態）、表面から深層上部までは、鉛直的な水の混合が著しく制限されている。 0 m から 1000 m までの水は、 14C 比率がゼロに近い“新しい水で”である。これは、表層の水（ 14C 比率がゼロ）が水深 1000 m より深い方へ沈みづらいこと、また、深層水が直接表面に浮上しないことを示唆している。

太平洋南北鉛直断面の場所



密度アノマリー（海水の密度表記）



放射性炭素 ^{14}C 比（低い方が古い水）

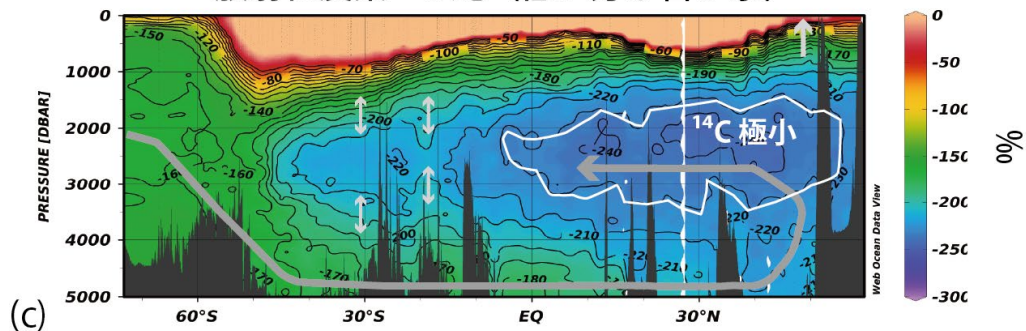
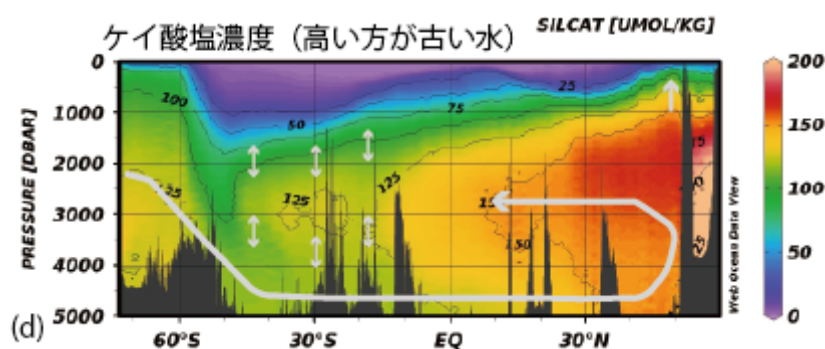


図 南北太平洋における鉛直断面（GLODAP v2 2022, web odv で作図），(a)断面マップを描いた場所（赤枠），(b) 密度アノマリー，(c) 放射性炭素 ^{14}C 比率．南極底層水の流れと北太平洋深層水の南下の様子を白太長矢印線で表し、その深層の先（南太平洋）で深層水が鉛直拡散する様子を上下矢印、北太平洋亜寒帯域の表層へ深層や中層の影響が及ぶ様子を上向き矢印で表した。

北緯 45 度以北の亜寒帯循環域を詳しく見ると、 ^{14}C 比率の低い水が表面付近まで迫っている。これは、亜寒帯域では冬季鉛直混合が活発なため、古い深層水（低 ^{14}C 比率）と、新しい表層水（ ^{14}C 比ゼロ付近）が中層を介して“鉛直的に混ざりつつある”こと

を意味する。ここで、“混ざりつつある”と表現したのは、完全に均一になるまで混合しているのではないことを意味する。完全に混合すれば、表面から 1000 m 付近まで、密度や 14C 比率は鉛直一様になるが、そうではなく、急な鉛直勾配を保っている。イメージとしては、1000 m の水と 900 m の水が半分ずつ混ざり、900 m の水と 800 m の水が半分ずつ混ざり、、、のように段階的に少しずつ混ざっている様子である。ただし南大洋の高緯度域（60 度以南）では、垂表層（200 m）から深層に至るまで、14C 比率が低め（ $\sim 150\text{‰}$ ）の水が行き渡っている。このような場所では、冬場の鉛直混合で深層の水が大気に暴露されることを意味する。北太平洋には、そのように深層と表面を直結する場所はない。

補足として、主要栄養成分のケイ酸塩（Silicate）の南北鉛直断面図を図 d に示す。ケイ酸塩は、植物プランクトンの珪藻がシリカの殻を作るときに必要とされる。海水中にシリカ殻があると、遅い速度でシリカが溶解してケイ酸塩に戻る。そのため、深層循環の長い時間（数百年くらい）をかけて、徐々にシリカが溶解、海水中にケイ酸塩が蓄積してゆく。ケイ酸塩と 14C 比の鉛直断面が似た形をしているのがわかる。つまり、14C 比率の低い（古い）水は、高濃度ケイ酸塩を含んでいる。表層から底層に至るまでのケイ酸塩分布は詳細に調べられているので、太平洋の底層・深層流の研究（Kawabe and Fujio, 2010）にケイ酸塩分布が利用されている。

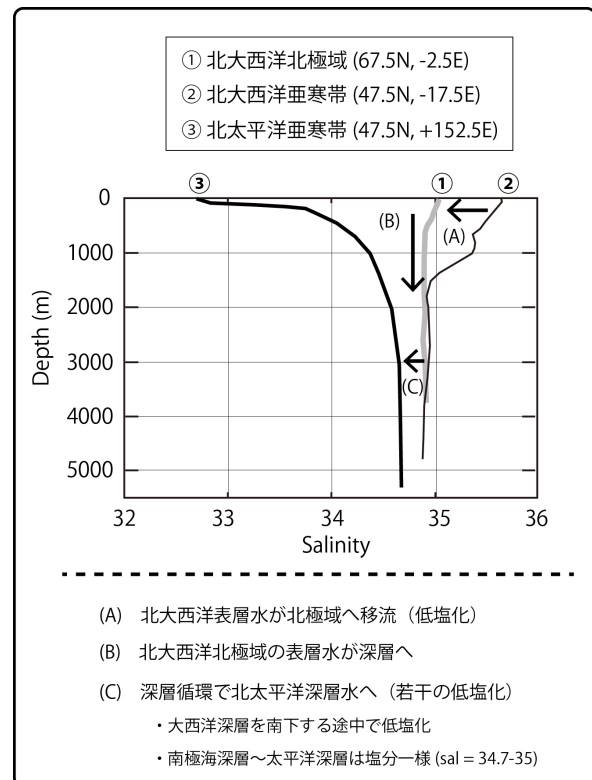


図（つづき） 南北太平洋におけるケイ酸塩濃度の鉛直断面

補足（水輸送量の単位：スベルドラップ Sv）

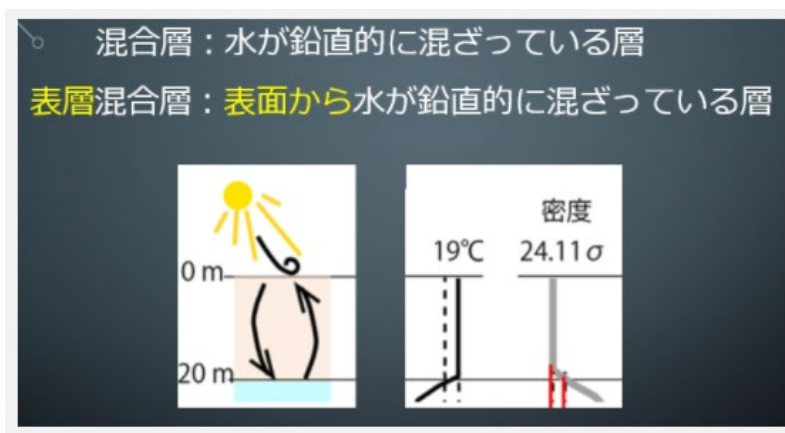
海洋の水輸送量は大きな数字になる。そこで、1秒間に移動する水の量 10^6 m^3 を 1 Sv（スベルドラップ： $10^6 \text{ m}^3/\text{s}$ ）と短く言うことにしている。例えば、北大西洋高緯度域で形成される深層水は、15 Sv ($15 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$) なので、これを年間量に換算すると、 $15 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{s} \times 1 \text{ yr} \times 31,536,000 \text{ s} = 473,000 \text{ km}^3/\text{yr}$ となる。これは、日本列島の面積くらいで表層 1000 m までの水が深層へ運ばれる量に相当する。近代海洋学の礎を築いたハラルド・スベルドラップ博士の功績を称えて、Sv が単位名に採用されている。

塩分の鉛直分布 北大西洋（亜寒帯、北極域）から北太平洋亜寒帯における、塩分の鉛直分布を次図に示す。北大西洋では高塩分の表層水が、亜熱帯→亜寒帯→北極域へ運ばれる。その途中（図中②→①）で表層水は若干低塩化する（図中の矢印 A）。若干低塩化するの、亜寒帯や寒帯では、蒸発よりも降水や河川水による淡水供給が卓越するからだ。北大西洋の北極域へ運ばれた高塩分の表層水（①）は、冬季に急速に冷却されて高密度化し、深層へ運ばれる（図中の矢印 B）。北大西洋深層水は、南大洋に至ると若干低塩化する（ $35\text{‰} \rightarrow 34.7\text{‰}$ ）。南大洋の表層のやや低塩分水が深層まで影響するためだろう。南大洋（南極海）や太平洋（③）の深層水の塩分は同じくらい（ 34.7‰ ）である。太平洋表層は低塩分なので表層から中層にかけて顕著な塩分躍層が現れる（③）。下図のような、各大洋における塩分分布を頭に入れておこう。

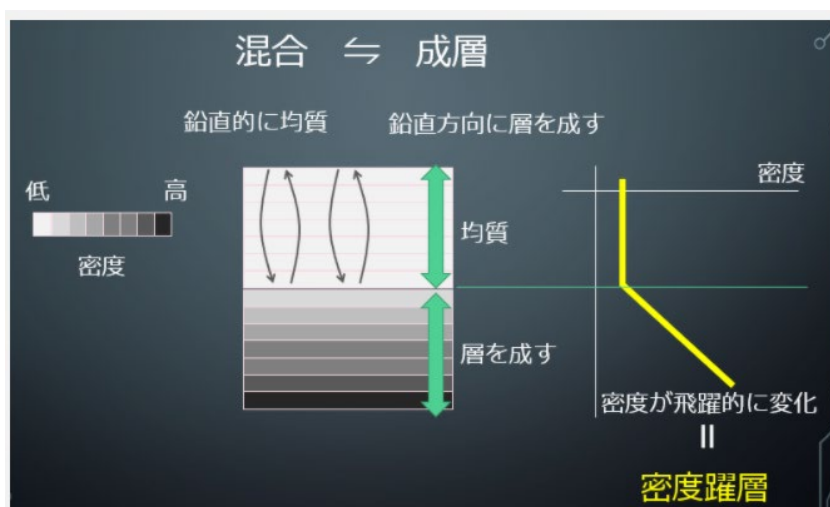


つぎに、海水が鉛直的に混ざる・混ざらない仕組みを説明する。(水平的に混ざる仕組みは、もう少し後で説明する)

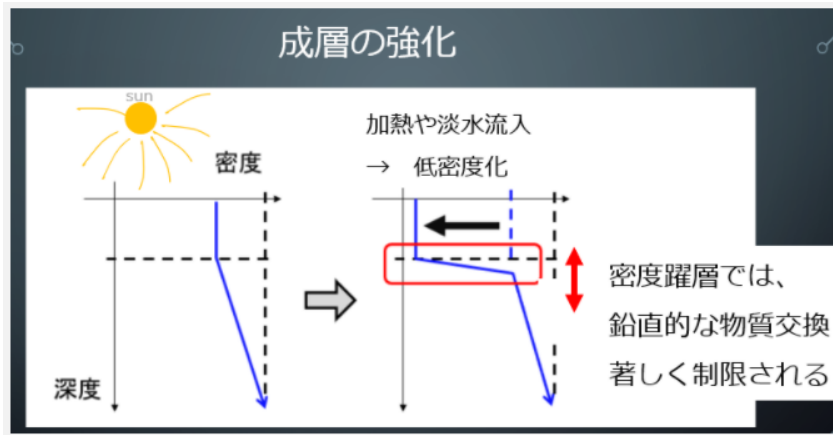
混合層: 混合層とは、水が鉛直的に混ざっている層のことである。海の表面の水は、風の力で強制的に混ぜられる。その混ざっている層を表層混合層という。海面の水が冷やされて水が沈み込むことによっても、混合が発達する。混合層内では、密度が一樣。水温など、密度以外の多くのパラメタも混合層内で一樣になる(下図)。



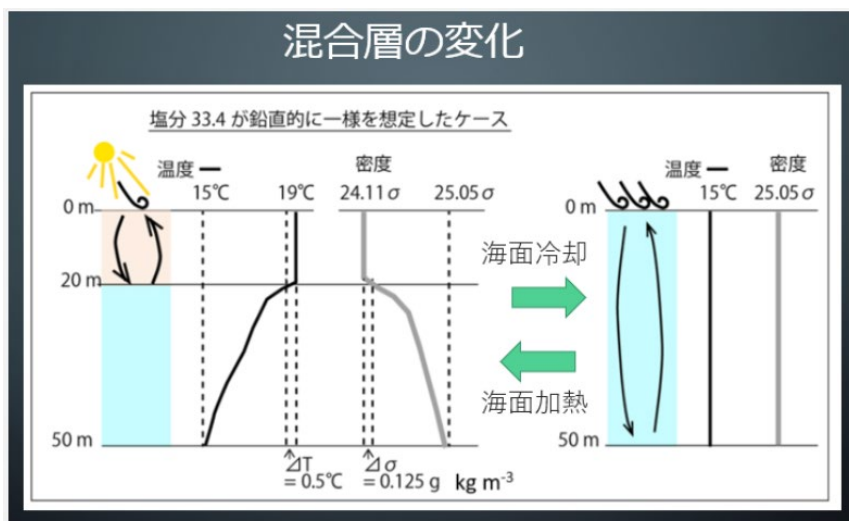
成層: 混合の反対言葉は成層である。下の図で、海水の密度の高低を白黒の濃淡で表した。低密度が白色、高密度ほど黒色である。海の表面付近が混合していて、低密度の水がある深さまで鉛直的に均質になっていた。その混合層の直下では、深くなるにつれ、密度が高くなっていった。鉛直的に重なって層を成しているのである。密度の鉛直分布を図にすると、下図の黄色線のようにになる。混合層では密度が一樣、成層では、深度と共に密度が増している。



表面の水が太陽放射で温められると、混合層内が低密度化する。混合層が急に低密度化すると、混合層直下には著しい密度躍層が形成される。これは成層が強化された状態で、混合層とその直下で物質のやり取りが著しく制限されている。夏場によくみられることで、深い方から混合層への栄養塩の供給が著しく制限されることになる。

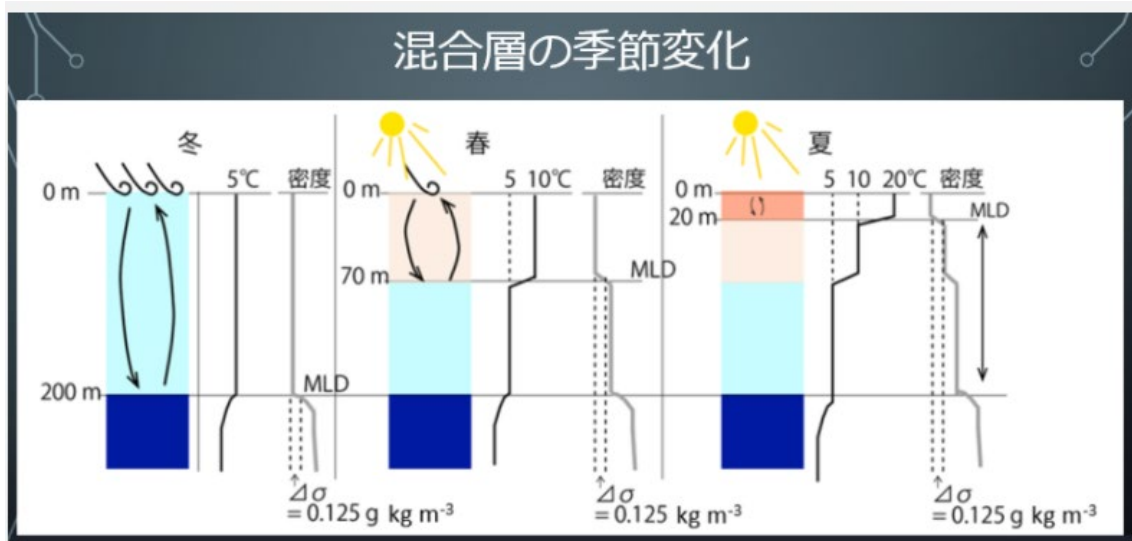


混合が発達する様子を下图に示した。下图左は、風の力により水深 20mまで混合している状態である。そのときの混合層水温は 19°Cであった。このあと、冷たい北風が吹いて、海面が冷やされた。風の力も受けて、混合層が 50mまで発達するとともに、混合層内の水温が 15°Cまで低下した。これが図中の右の状態である。今度は、右の状態から、風が弱まるとともに、太陽による加熱が起こったとする。混合層が 20mまで浅くなり、混合層内で温度が上がり、19°Cになった。混合層は気象条件で変化するので、その様子は季節的な特徴をもつ。これが、海洋の基礎生産の季節性を特徴づける一番大きな理由といえる。



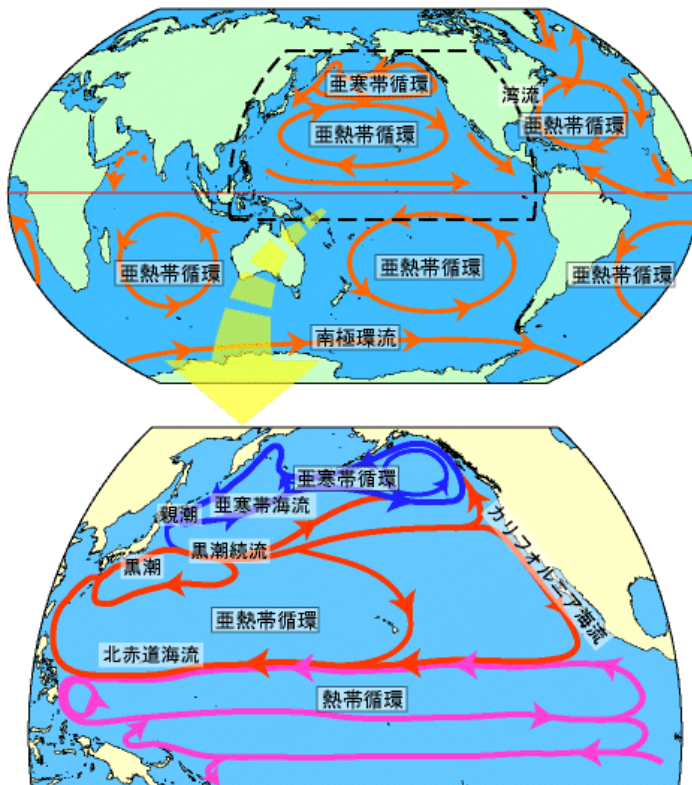
混合層の季節変化

季節的に混合層の深さが浅くなる様子を下図に示す。北海道の緯度くらいの海をイメージしている。左から、冬は海面冷却と風の力で混合層が発達していて、最大で 200m まで混ざっている。春になると、海面が温められるとともに、混合層の深さが浅くなっていく。夏になると、さらに混合層が浅くなる。(季節的な混合層の変化と基礎生産の関係は、後の章で説明する)



表層海流

次ページに、気象庁 HP にある「海洋表層の循環の模式図」を示す。北半球は亜寒帯循環と亜熱帯循環、南半球では亜熱帯循環と南極還流（亜寒帯）、熱帯域の熱帯循環に分けられる。これらは、主に風の作用で水循環が特徴づけられるので、これを風成循環という。本書では、太平洋の亜熱帯循環と亜寒帯循環について詳しく説明する。これに先立ち、風成循環を特徴づける物理的な背景を説明する（長々と 23～33 ページに及ぶ）。まずは、下の図から、北半球の亜熱帯循環は時計回りであること、亜寒帯循環は反時計回りであることを読み取ってもらいたい。そのようになる理由（エクマン輸送による収束と発散、海面上昇・降下による地衡流の形成）から説明する。

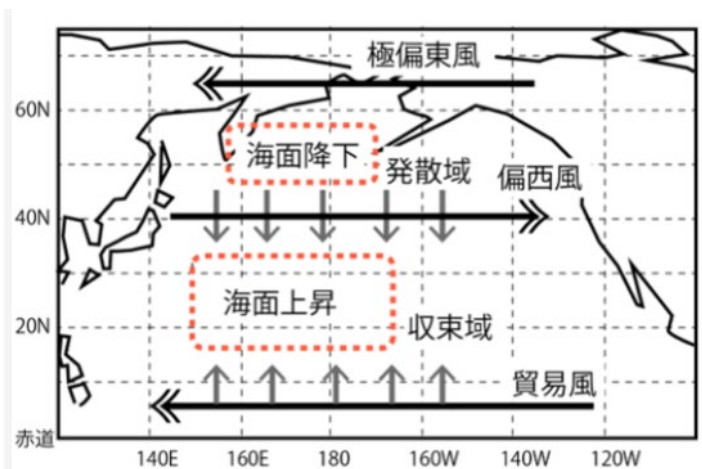


海洋の循環の模式図（気象庁 HP より）

亜熱帯循環と亜寒帯循環の成因（エクマン輸送と地衡流）

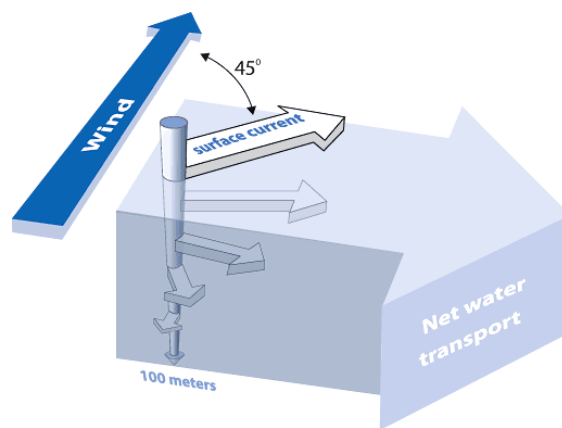
北緯 40 度付近には、西から東へ偏西風が吹いている。偏西風によって、亜寒帯の表面付近の表層水がエクマン輸送（次に説明する）により亜熱帯域へ運ばれる。赤道付近（北半球）では東から西へ貿易風が吹いている。貿易風のエクマン輸送により、熱帯域の表層水が亜熱帯域へ運ばれ

る。これらの効果で、亜熱帯域は水が集まる収束域になっている。集められた表層水の下には、分厚い内部領域（100～最大 1000 m）の水がある。後でも述べるが、この内部領域の水が収束した水によって、上から押されていることが大事な観点である。



補足（エクマン輸送）

地球は自転しているので、地球上の物体が移動すると、移動方向に対して右向きにコリオリ力が作用する。海面上を一定方向に風が吹くと、表面の水は風の方向に流されるが、コリオリ力が作用し、少しだけ右方向に傾く。その直下の水も、上層の流れに引きずられつつ、コリオリ力が作用してさらに右に傾く。深くなるにつれて、流れが右方向、右方向に傾いてゆく。その結果、下層の流れの方向が螺旋状に変化して見えるため、この様子をエクマン螺旋という。エクマン螺旋が見られる層内（約 0-100 m）で水の平均的な流れをみると、風の進行方向に対して 90° 右側に輸送される。これをエクマン輸送という。



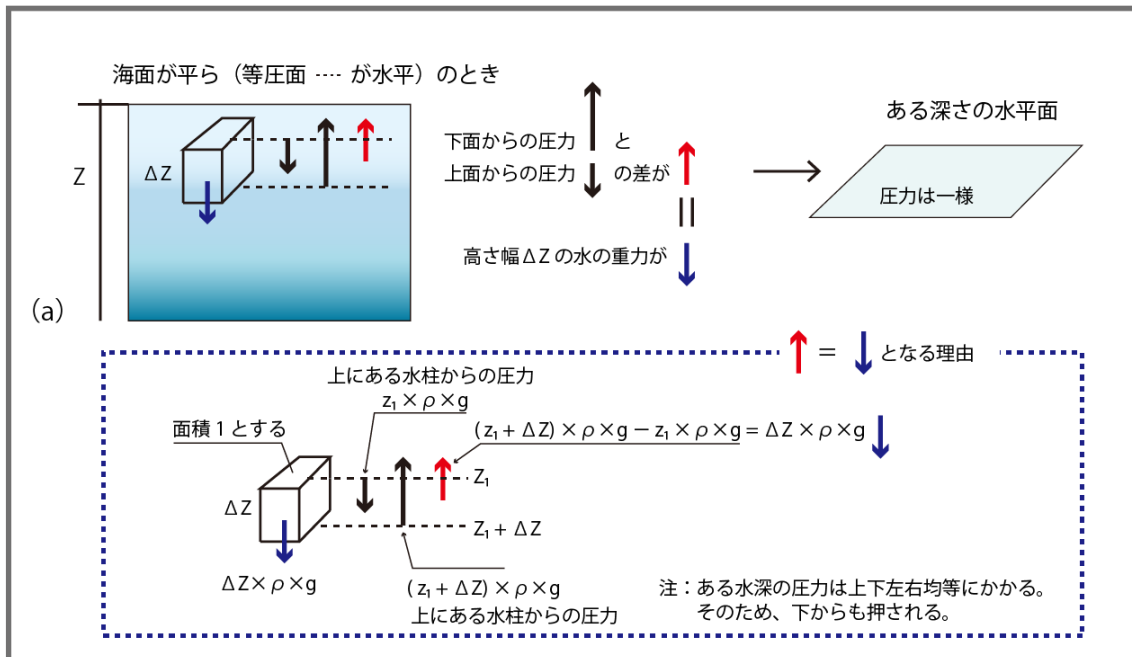
エクマン螺旋のイラスト (NOAA, National Ocean Service, https://oceanservice.noaa.gov/education/tutorial_currents/media/supp_cur04e.html)

亜熱帯域に生ずる地衡流

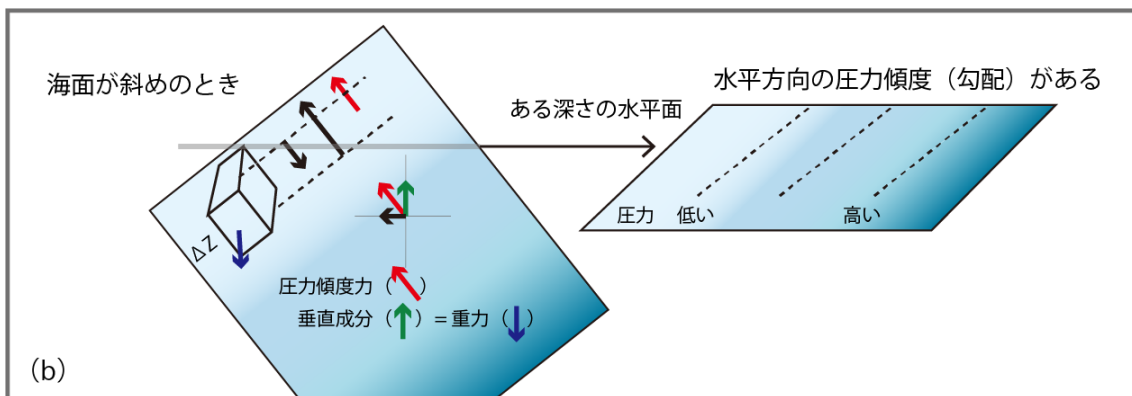
北太平洋の亜熱帯域表層では時計回りに海水が循環、日本列島に近い西岸で黒潮が北上する。亜寒帯域では反時計回りに循環し、西岸で親潮が南下する。これらの循環が生まれるのは、亜熱帯域で海面上昇、亜寒帯域で海面降下が維持されることに起因する。その仕組みを説明する。

海面上昇による圧力勾配と圧力傾度（勾配）力

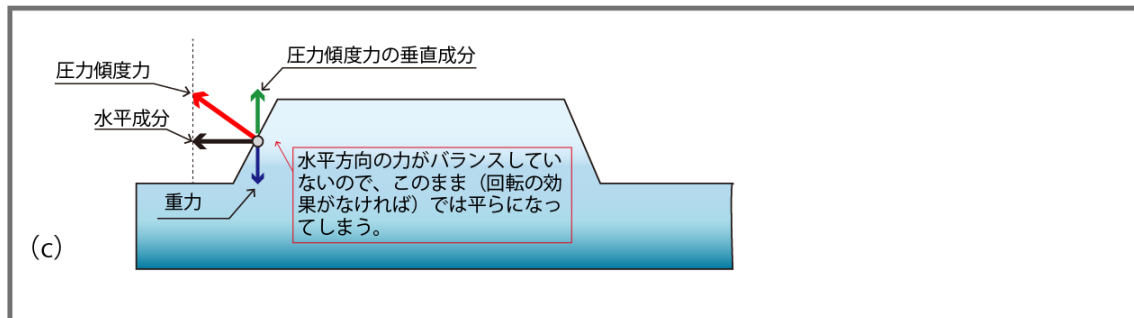
まず、下の図 a に、海面が平らな場合、水柱の小さな領域（面積 1 m^2 、高さ $\Delta Z \text{ m}$ ）にかかる圧力と、その領域の水の重力を表した。（ただし、横方向からかかる圧力は一樣にバランスしているので記していない）領域上面から押される圧力は、それより上にある水柱（ $0 \sim Z_1 \text{ m}$ ）の重さ（水柱の高さ $\times$ 重力加速度 g ）に等しい。下面から押される圧力も、それより上にある水柱（ $0 \sim Z_1 + \Delta Z \text{ m}$ ）の重さに等しい。（ある一点にかかる水圧は、上下左右から均等にかかる。箱状の底面であれば下から押される）上面と下面の圧力差（赤矢印）は領域の水の重力（青矢印）に等しい。上向きと下向きがバランスしているから、その水は沈み始めることも、浮かび始めることもない。



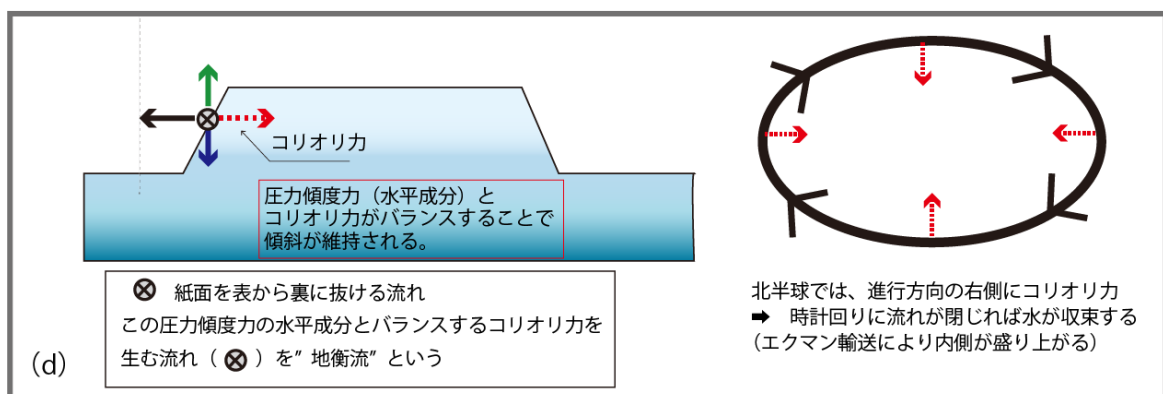
次に、海面が斜めになっているケースを考える（下図 b）。海面が平らなときの図 a を斜めにして、領域の水の重力だけ鉛直に向けた。ある深さの水平面を切り出すと（図 b の右）、水平面に等圧線が見えるように、圧力勾配（傾度）がある。領域の上面と下面から押される圧力の方向は斜めになっていて、両圧力差を赤矢印（斜面に垂直）で表した。これが圧力傾度力である。圧力傾度力の z 軸方向（深さ方向）の成分（緑矢印）は、重力とバランスしている。



下の図のように、海面が盛り上がっているところの斜面を想定する。斜面に垂直向きの圧力傾度力（赤色矢印）について、Z 軸成分（緑色矢印）は重力（紺色矢印）と釣り合う。しかし、圧力傾度力の水平成分（黒色矢印）と釣り合う力が記されていない。このままでは、斜面は左方向に動いて平らになってしまう。実際には、この斜面が維持されているのだから、別の力でバランスしているのが現実である。



エクマン輸送で収束した海面の斜面（盛り上がり）を維持するため、圧力傾度力の水平成分と釣り合うだけのコリオリ力が作用している（図 d）。コリオリ力が作用しているということは、その水が移動しているのである。つまり左側斜面では、斜面領域の水が紙面の裏へ抜ける方向に流れており、これを地衡流という。この地衡流に働くコリオリ力が図 d の赤破線矢印である。この盛り上がりが図 d 右のように閉じていれば、地衡流も閉じて循環流となる。

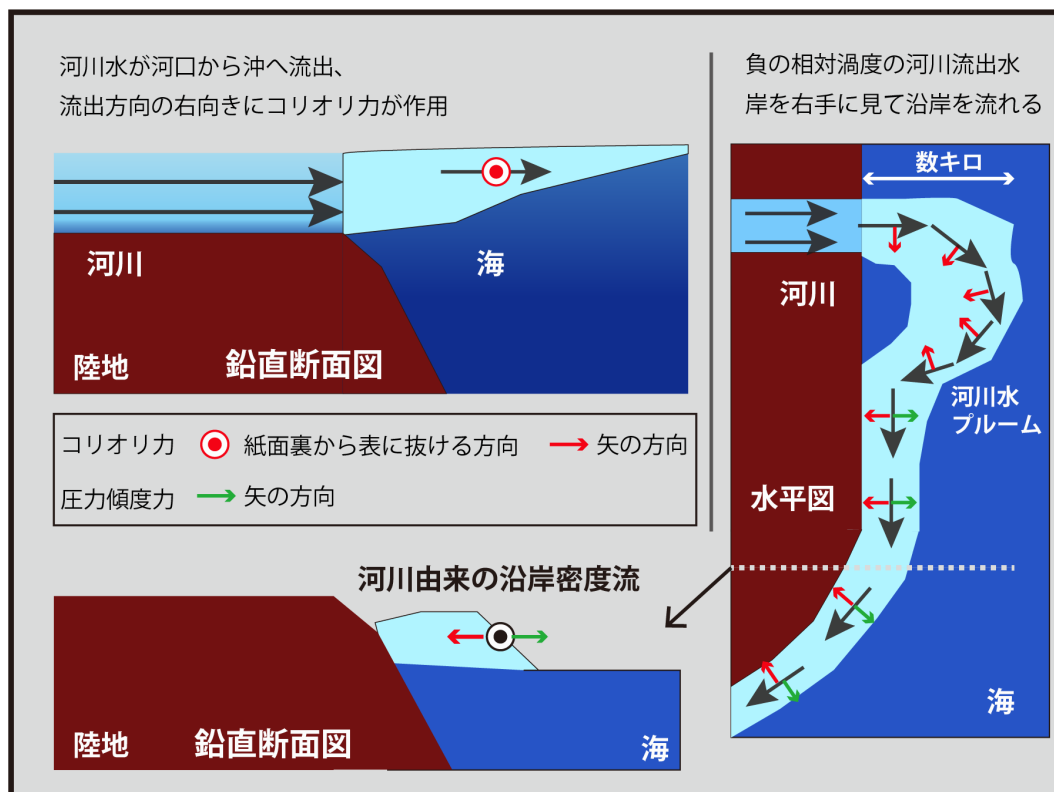


以上の理由で、収束域の亜熱帯では海面が盛り上がっているので、時計回りの循環が生じる。発散域の亜寒帯では海面が降下しているので、同様の理由（逆の関係）で反時計

回りの循環が生じる。北太平洋の亜熱帯でも、亜寒帯でも、日本列島寄りの西岸で循環流が強化されており、その強化された西岸境界流が黒潮と親潮である。西岸強化の理由を理解するには、渦度と渦位についての理解が必要である。その前に、地衡流で別の例を一つ紹介しよう。

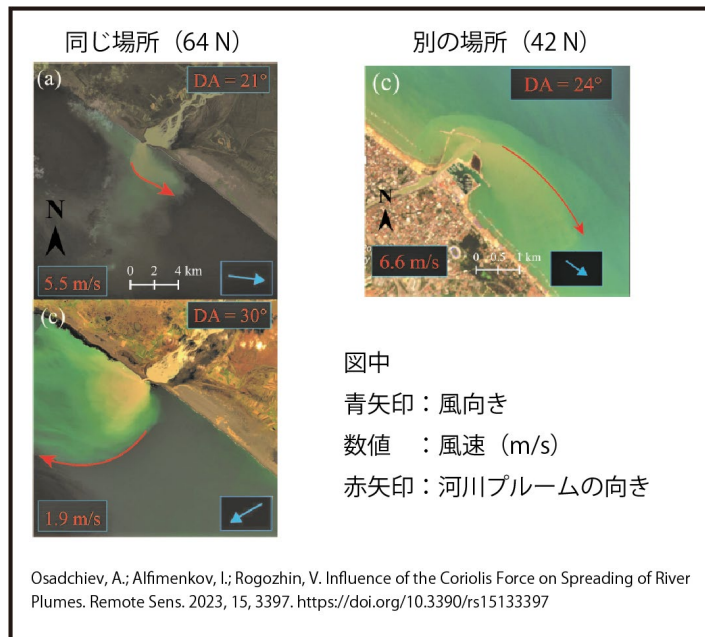
補足：地衡流の例①（河川水起源の沿岸密度流）

河川水が海に流出すると、淡水の河川水は軽いので海水に浮きながら沖へ流される。煙突からたなびく煙のように見えることから、これを河川プルーム（plume）という。河川プルームが 1 km 以上にもなれば、その水はコリオリ力を受けて次第に右に向きを変える。下の右図のように、海岸に河川水由来の低密度水が押し寄せると、海岸付近で海面が盛り上がる。盛り上がりの縁では圧力傾度力とコリオリ力がバランスするように地衡流が発生する。これが、河川由来の沿岸密度流である。



次ページに、河川プルームの衛星画像を示す。北緯 64 度の画像（左上）では、風が岸

を左に見て吹いており、ブルームもその方向に流されている。ブルームがコリオリ力により右向きに流される様子は確認できない。衛星画像の左下と右上は、沖に向かう風、もしくは岸を右に見る風向きのときで、そのようなときに、ブルームが岸に寄せられ沿岸密度流として流れる様子が確認できる。このように、河川ブルームは風の影響も強くうけることがわかる。



河川ブルームが 1 km 以上沖に流れてから、ようやくコリオリ力の効果が表れてくる。中・大規模河川で見られる現象である。しかし、小規模な河川でも、河口からすぐに右手に向きを変え、岸を右に見た沿岸流として流れる様子が確認される。これは、元々沿岸密度流があるところに河川水が流入して、その密度流（地衡流）を強化させていると解釈できる。

河川由来以外にも、岸を右に見て流れる沿岸密度流がある。日本で最も顕著な沿岸密度流が、北海道東部太平洋沿岸を南下する“沿岸親潮”である。オホーツク海の海水融解により著しく低塩分化した水が太平洋に流出すると、沿岸密度流を形成して北海道東部に沿って南下する。沿岸親潮については、日本周辺の表層海流の章でも触れる。

地衡流の理解が深まったところで、亜熱帯循環や亜寒帯循環を構成する循環流が西側（北太平洋であれば日本列島寄り）で強化される現象を理解するため、次に、渦度と渦位について説明する。

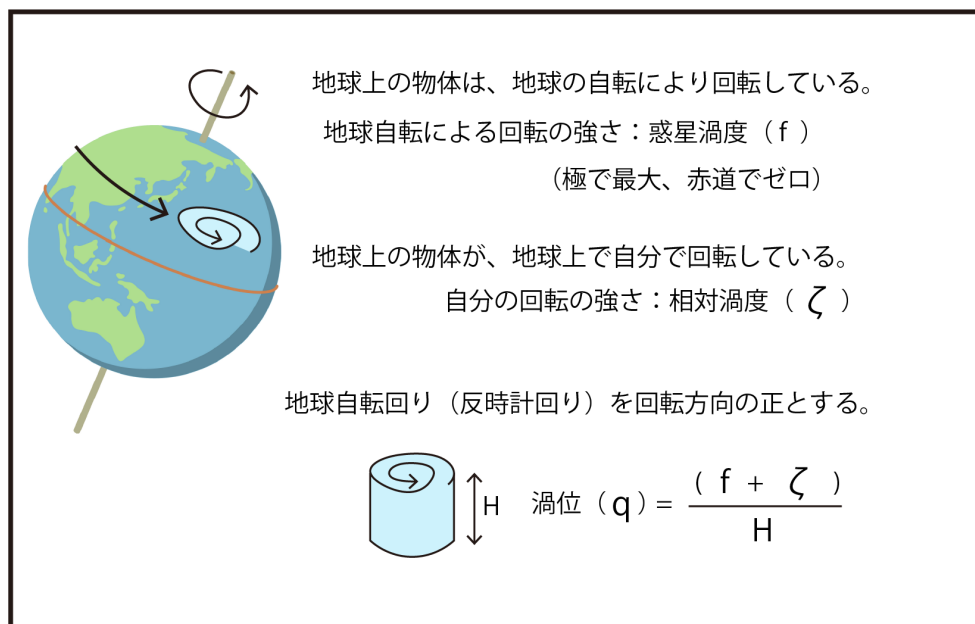
渦度と渦位

渦度とは回転の速さを表す。回転角ラジアンは「弧の長さ／半径」なので無次元である。ラジアン/秒の時間変化が渦度であり、その単位は[1/s]である。**渦位**は、回転の速さ（渦度）／（単位面積あたりの質量）で表されて、その流体に外力が働かない限り保存される。密度を一定とした場合、渦位は簡潔に、渦度／高さで表される。以下に詳しく説明する。

惑星渦度：地球上の物体は、その場で動いていなくても、地球自転により回転している（下図左）。その回転の速さを惑星渦度（ f ）という。赤道では地球自転軸成分がゼロなので、惑星渦度もゼロ、極方面で惑星渦度が大きくなる。

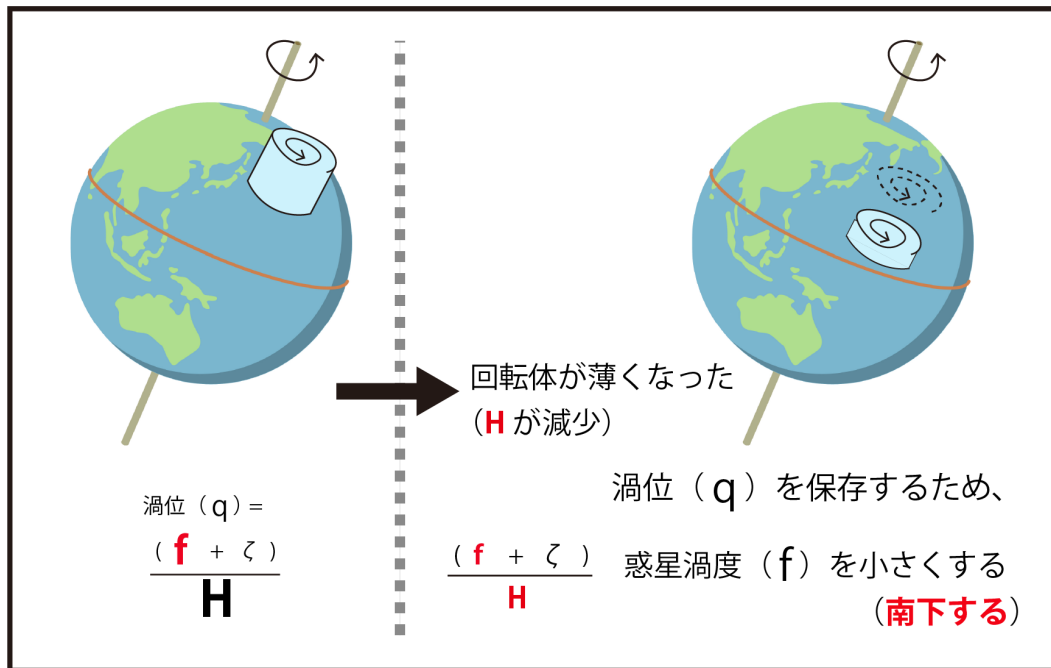
相対渦度：地球上で物体が回転していれば、その回転の効果も加わる。その回転の速さを、相対渦度（ ζ ）という。

渦位：惑星渦度（ f ）と相対渦度（ ζ ）を足したもの（＝絶対渦度）を、その物体の高さ（ H ）で割った値を渦位（ q ）という。渦位を変化させる要因となるのが f 、 ζ 、 H の変化であるが、**渦位が保存**するように、その物体（水など）が南北に移動したり、回転の作用が加わったり、物体の高さが変わったりして調節される。



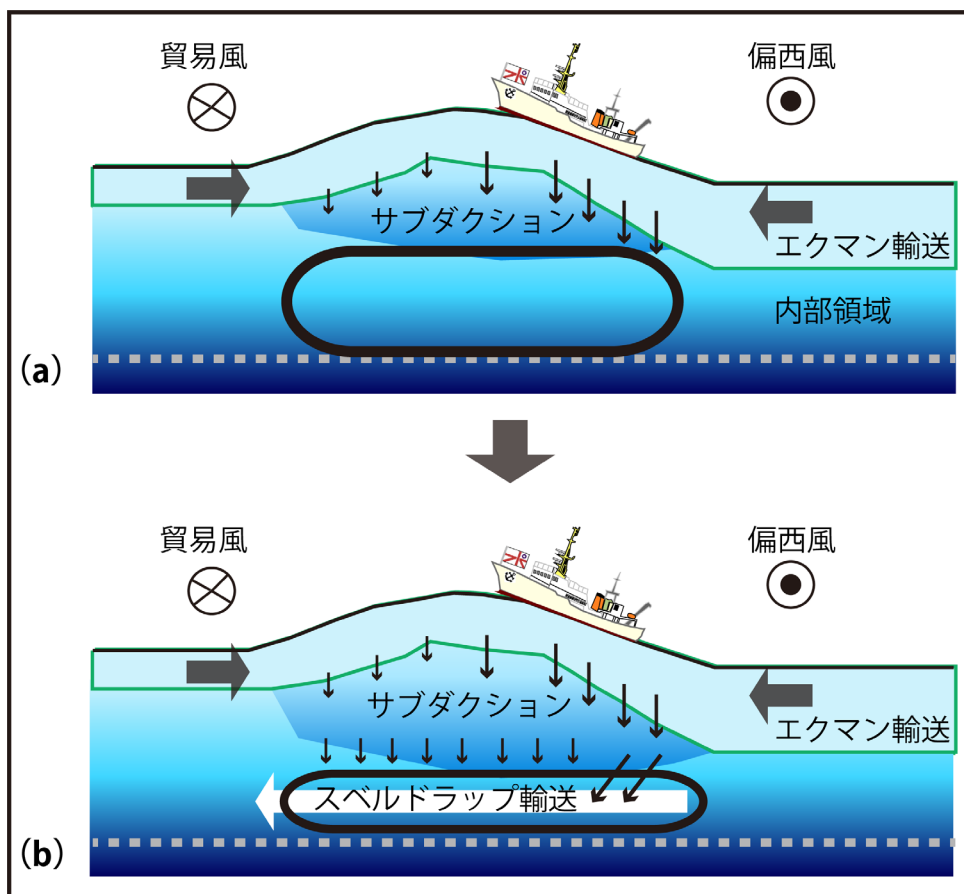
スベルドラップ輸送

海洋に水の塊があり、その水塊の上に別の水が覆いかぶさってくると、下の水は押しつぶされるように薄くなる（ H が減少）。渦位保存のため、薄くなった水の水塊は南へ移動する（ f を小さくする）。これが後で説明する表層直下の内部領域の南下現象（スベルドラップ輸送）の原理である（下図参照）。なお、相対渦度（ ζ ）を小さくして渦位を保存してもよいと思うだろうが、亜熱帯循環域で内部領域の水が南下する現象が確認されている。



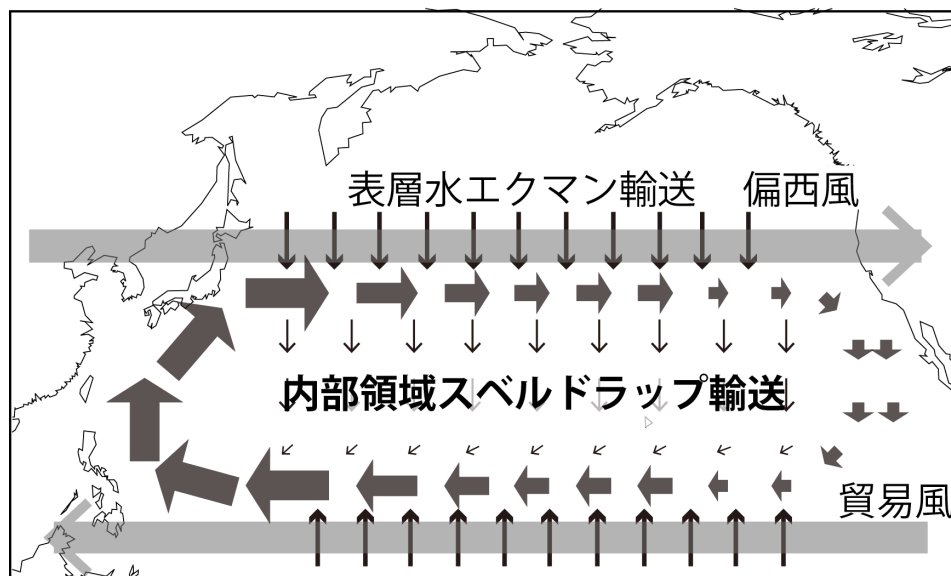
スベルドラップ輸送と循環流の西岸強化

下の図 a のように、偏西風と貿易風によるエクマン輸送で亜熱帯では表層混合層 (0 - 50 m ほど) に水が収束する (海面が盛り上がる)。表層に集まった水は混合層直下に少しずつ沈み込む (サブダクション)。このサブダクション層が、直下にある内部領域の水を押し付ける。内部領域 (100 - 1000 m) の水が縦方向に縮むことで、渦位保存のため内部領域の水が南下する。



上図は海面上昇をかなり誇張して描いている。実際の海面上昇は中央付近で 50 cm 程度、黒潮域は最大 200 cm 程度である。北太平洋のスケール (数千キロ) に比べたら、随分小さな海面上昇であるが、巨大な表層循環が生むには十分である。

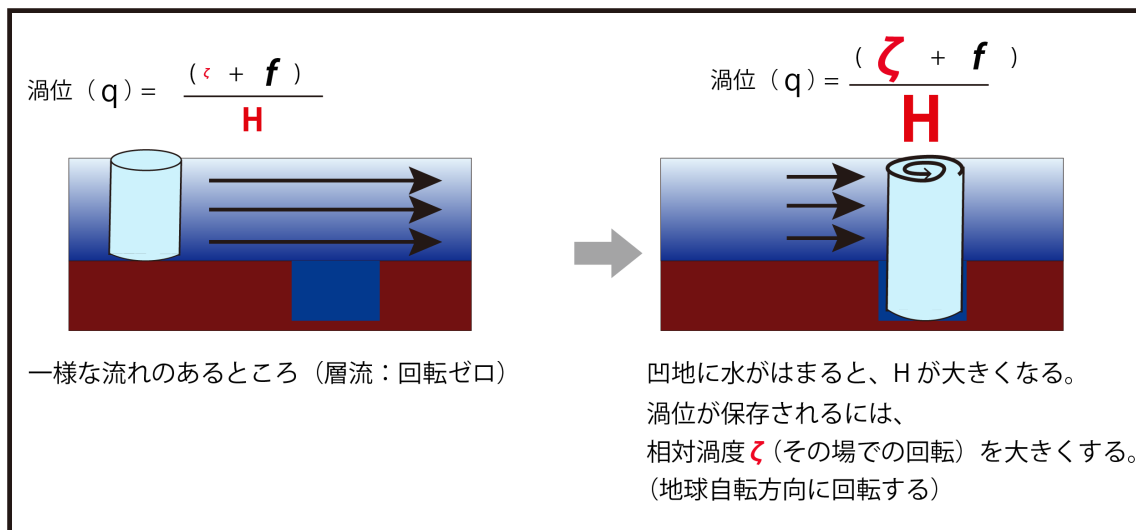
下図に、エクマン輸送とスベルドラップ輸送（細い矢印）、循環流（太い矢印）の様子を水平的に描いた。亜熱帯循環域では、東西幅広くエクマン輸送により水が集まり、海面が盛り上がる。その盛り上がりに応じて、盛り上がり斜面で地衡流が発生、時計回りの循環が生ずる。さらに、盛り上がった表層直下の水が縦方向に縮まって、スベルドラップ輸送による南下流が生じる。スベルドラップ輸送の東西幅は広い。南下流は東西全域に広がっているため、北上流は西側に寄せられて強くなる。これを循環流の西岸強化と呼び、北太平洋亜熱帯の西岸境界流は黒潮、亜寒帯では親潮となる。なお、亜寒帯循環域ではスベルドラップ輸送により内部領域の水は北上する。



これは直感的な理解を促すための説明である。海洋物理学の理論に基づいた正確な説明は海洋物理学の教科書に託す。定性的な理解から、数式を用いた理解につなげる教材として「海洋の波と流れの科学（宇野木・久保田），東海大学出版」があるので、参考にとよい。

補足：渦位保存則の例②

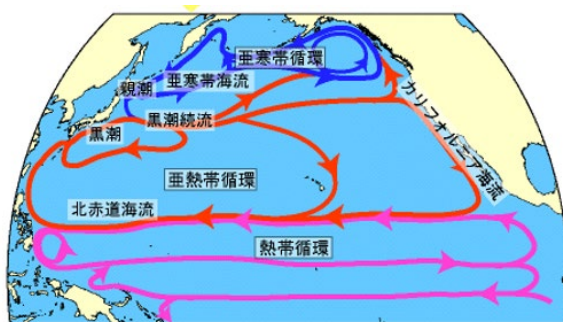
海峡など、水が一定方向に一様に流れていると、その水自体は回転していない（相対渦度 ζ がゼロに近い）。流れの先に凹地があり、流れてきた水が凹地を通過すると、水が引き伸ばされる（ H が大きくなる）。渦位を保存するため、相対渦度（ ζ ）が大きくなる。渦度の正は地球自転回転方向なので、凹地にはまった水は反時計回りに回転する。その回転が海底まで到達すると、底層エクマン流が発生して海底付近の水を浮上させる効果が働く。そのため、このような地形で局所的な湧昇が発生、栄養豊富な水が表層にもたらされることがある。



渦位保存則の例③：黒潮の流れも渦位を持っていて、それを保存するように動く。黒潮が日本の南にある伊豆海嶺を超えると、黒潮の H が小さくなるので、流路が南へ移動したり（ f を小さく）、時計回りの回転を強くしたり（ ζ を小さく）する。これが大蛇行を生じる原因である。

北太平洋の表層海流

亜熱帯循環の黒潮と沿岸流：亜熱帯循環域の表層は、西側の黒潮（西岸境界流）や黒潮続流の強い流れ、東側の広域的な表層流（黒潮再循環とカリフォルニア海流）、南側の北赤道海流によって循環している。黒潮本流は、九州南東沖から四国沖、紀伊半島沖、東海地方沖にかけて陸棚斜面に沿って流れ、房総沖で日本列島から離れて黒潮続流となる。黒潮の表層流速は流軸付近で 1 m/s 前後、場所によってはそれ以上に達し、黒潮続流ではさらに強い流れが観測されることがある。



左図 北太平洋の海洋循環（気象庁 HP）



右図 日本周辺の海流（第八管区海上保安本部海洋情報部 HP）

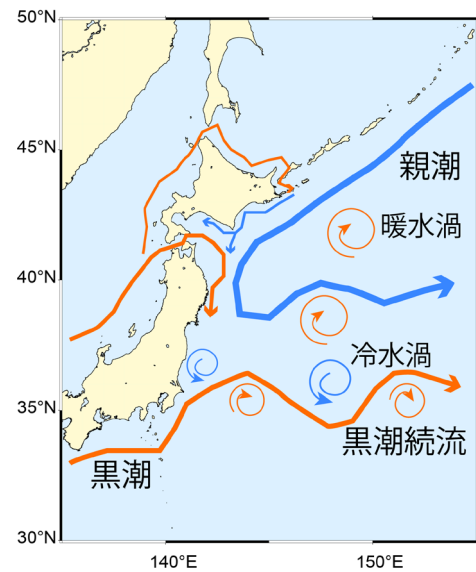
黒潮は分厚い（最大 1000 m ）流れであり、浅い陸棚上を駆け上がるように流れるのではなく、陸棚斜面外縁（およそ $500 - 1000 \text{ m}$ の深さ）に沿って、その厚さを保ちながら流れる。ただし、流れる位置は、陸棚斜面の地形、浅海域での底摩擦なども関係している

黒潮の分岐流（対馬暖流と宗谷暖流、沿岸親潮）：黒潮の一部は台湾・南西諸島周辺から東シナ海へ入り、東シナ海陸棚上を北上して対馬海峡を通過し、日本海へ流入する。この流れを対馬暖流と呼ぶ（上の右図）。対馬暖流は日本海を北上し、その一部は津軽海峡を通過して太平洋へ流出、もう一部は宗谷海峡を通過してオホーツク海へ流出する（次ページの図参照）。宗谷海峡を通過した水は宗谷暖流として北海道オホーツク海沿岸を流れ、その後、根室海峡・国後水道などを通じて太平洋へ出る。太平洋に流れた後は、親潮系水と混ざりながら北海道（十勝～日高）の陸に沿って流れる沿岸親潮となる（次ページの左図）。また、津軽海峡を抜けた津軽暖流は、時期により、東北沖の太平洋へ到達すること、東北沿岸を南下すること、北上して日高湾に至る。



左図 北海道周辺の海流 (北海道立総合研究機構水産研究本部 HP)

右図 混合域における海流と暖水・冷水渦

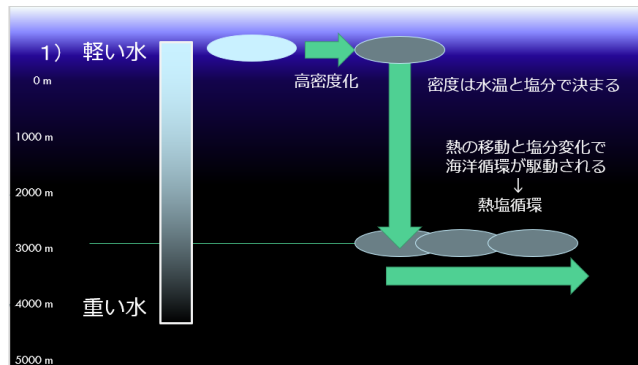


親潮と混合域（移行領域）の流れ：

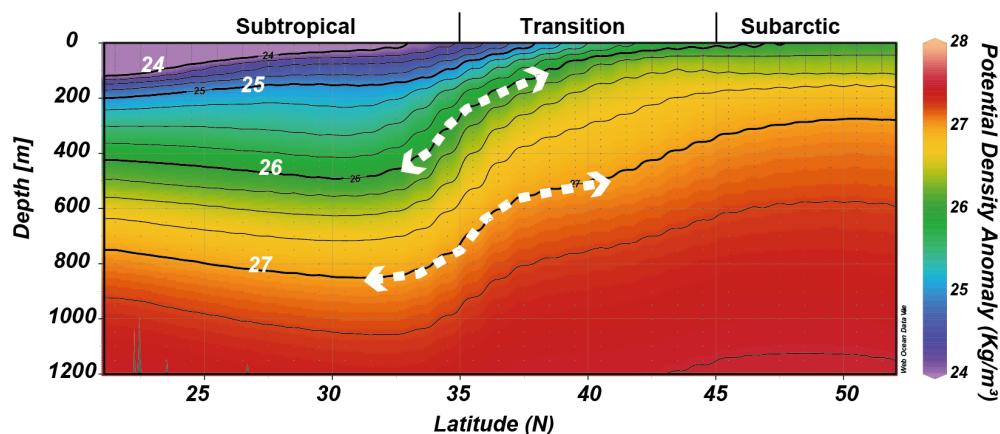
親潮は、千島列島南方から北海道・東北沖の陸棚斜面に沿って南下する亜寒帯系の流れであり、低温・低塩分・高栄養塩の水をもたらす。先述したように、沿岸親潮は、対馬暖流を起源とするが、オホーツク海水や親潮水の影響を強く受けており、低温・低塩分なのが特徴である。東北地方太平洋沿岸では、親潮系水の影響を受けた南下流が卓越する。この東北太平洋沿岸に見られる海流（親潮本流・津軽暖流・河川流入による密度流）は全て南下する傾向があるので、このエリアでは表層から亜表層にかけて南下流が卓越している。南下した先（千葉県太平洋沿岸まで）では、沖合の水と混ざりながら東進して、混合域に広がる。黒潮続流より北、北海道沖辺りまでが、亜熱帯水と亜寒帯水がせめぎ合う混合域（もしくは移行領域）と呼ぶ（上の右図で渦が描かれているエリア）。黒潮続流に由来する暖水渦、親潮に由来する冷水渦もあり、複雑な水塊構造をしている。このエリアで、亜熱帯系水（暖水渦）と亜寒帯域から南下してくる中層水（もしくは亜表層水）が等密度面で混合して、後述する北太平洋中層水（NPIW）が形成される。

等密度面での海水移動と混合

海水の密度は、水温と塩分で決まり、低水温・高塩分ほど高密度になる。海には、浅い方に低密度の水、深い方に高密度の水が積み重なっている。表面海水が冷やされて高密度化すれば、その密度の深度まで表面水が沈む。このことは、右図を使って先に説明した。

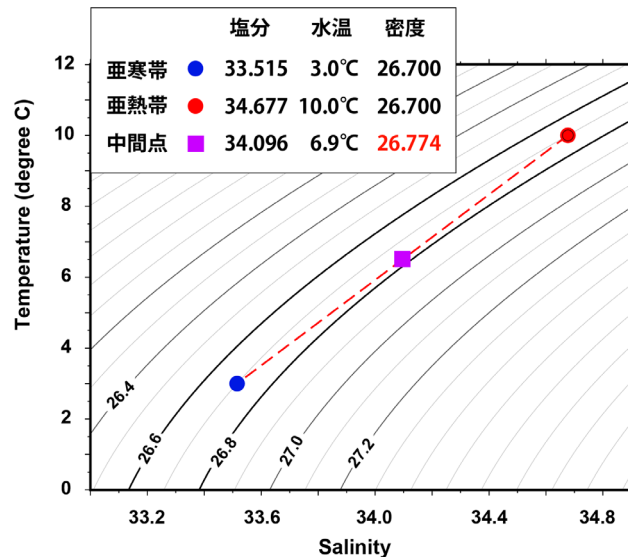


ある深さで安定している水を、浮上させるには追加の浮力が、沈降させるには追加の重力が必要である。いっぽう、海水は、等密度帯（等密度面）であれば、少しの力が加わえるだけで動かされる。例えば、上図で、深層水が水平的に押し流されるのも等密度面での移動である。等密度面を動いた先に違う水があれば、等密度面での混合が起こる。下図に密度の南北鉛直断面を描いた。等密度の面（図では等密度線）が、亜熱帯域、亜寒帯域それぞれで水平になっていることがわかる。しかし、両域で同じ密度の面（線）の深さがずれている。例えば、亜熱帯の水深 450 m に $26\sigma_\theta$ （緑色）の等密度面があるが、亜寒帯では表面付近に密度 $26\sigma_\theta$ の等密度面がある。混合域では等密度面に鉛直勾配（下図の白破線矢印）が見られる。海水は、鉛直勾配があっても等密度面に沿って楽に移動することができる。そして、移動先にある等密度の水と混合する。

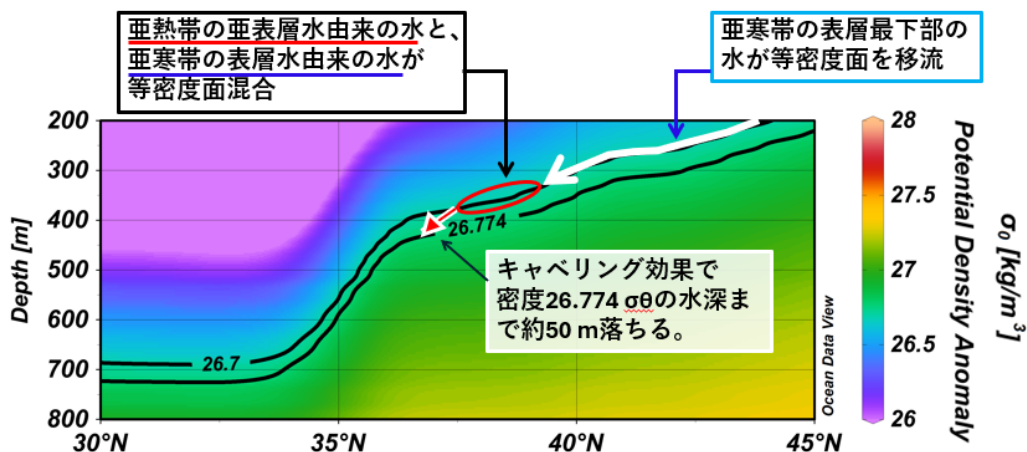


キャベリング効果（2つの水塊が混合すると高密度化する不思議）

水温と塩分から決まる海水の密度（26.4, 26.6, 26.8 σ_θ など）を計算し、下の図の実線で表した。等密度線が緩やかな曲線になっていることに注目してほしい。亜寒帯の亜表層水●と亜熱帯の亜表層下部●が等密度（26.7）になっている。等密度のこれら2つの水塊が1：1の割合で混ざったとする。混合後、水温と塩分は両水塊の平均値になる。しかし、密度は等しいまま（26.700 σ_θ ）ではない。混合後の水温と塩分から計算すると、若干高密度の26.774 σ_θ になる（混合水■）。その差は、0.074 σ_θ である。このように、異なる水温・塩分の水が混合することで密度が増す効果を“キャベリング”という。

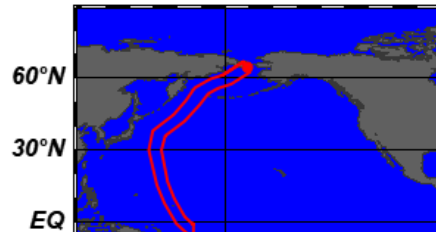


う。北太平洋混合域におけるキャベリング効果で、どれだけ重たくなって沈むのかを下の密度断面図で説明する。両水塊の元の密度が26.7 σ_θ で、混合後が26.774 σ_θ である。亜寒帯表層下部（200 m）の水が等密度面（26.7 σ_θ ）に沿って流れてきて（下図の太い白矢印）、亜熱帯系水の亜表層下部の水（26.7 σ_θ ）と等密度面混合すると、混合水の密度は27.774 σ_θ になる。そして、変化した密度の水深まで（約50 m深いところまで）落ちてゆく（赤矢印）。水が混ざるだけで重たくなり、50 mも沈んでゆくのは興味深い現象である。



亜表層 (200-500 m) :

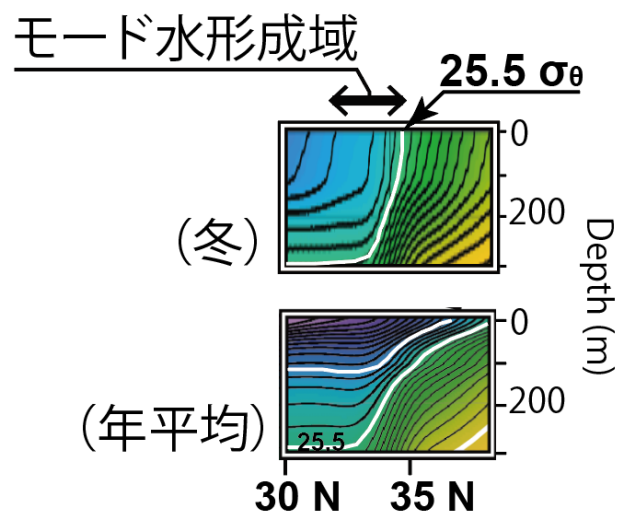
亜表層概要: 亜表層は、表層混合層の直下にあり、海面とは直接接しないが、冬季混合、沈み込み、等密度面に沿う移流、渦混合によって表層とつながっている層である。その中には、冬季混合や表層冷却の履歴を持つ特徴的な水塊（モード水）・水温構造（水温極小など）が見られる。右に、北太平洋の南北鉛直断面を描くマップを示し、次ページにて年平均の断面図を示す。

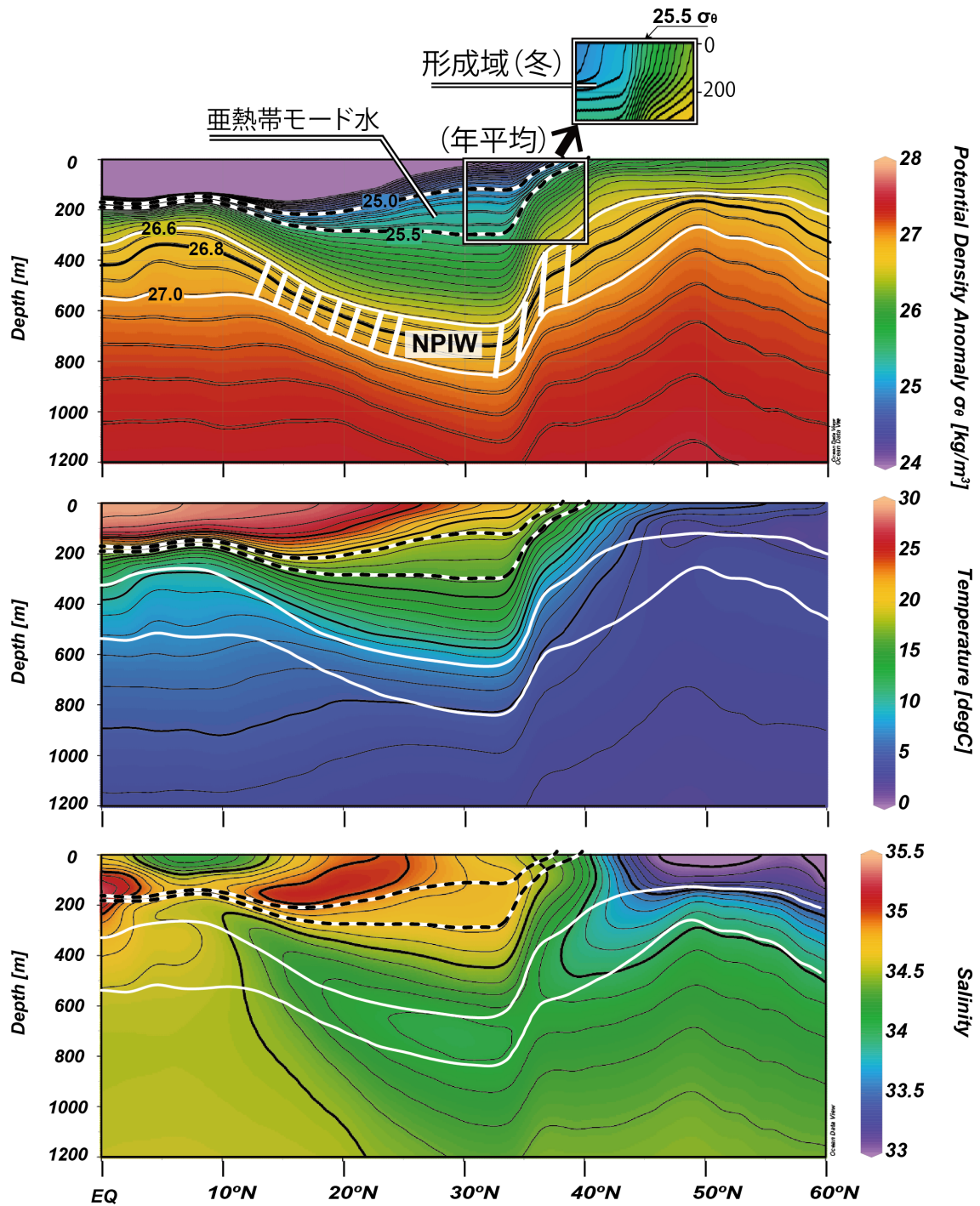


北太平洋の亜熱帯モード水

北太平洋亜熱帯モード水形成域 (35N) を挟んだ 30-40N の密度分布の冬と年平均の密度分布 (0 - 300 m) を下に示す。北緯 35 度付近は冬は鉛直混合が活発なため、密度 25.5σ の等密度線が 0 - 300 m の深度帯で立っている（鉛直一様）。その南側でも密度 25.1σ の等密度線が 0 - 100 m の深度帯で立っている。年平均で見ると、このエリアの表層 0 - 100 m は低密度の水が覆っている。つまり、冬季に海面冷却された水が表面から深度 100 m や 300 m まで混合した状態にあり、その後、海面から昇温して 0 - 100 m が低密度化した。その状態が図の下（年平均）であり、太白線の範囲内 ($25.0 - 25.5 \sigma$) の水は冬に冷やされた水が残されている。この水は約 200 m の厚さを持って亜熱帯域に広がっている様子が確認され、これを「亜熱帯モード水」と呼ぶ。

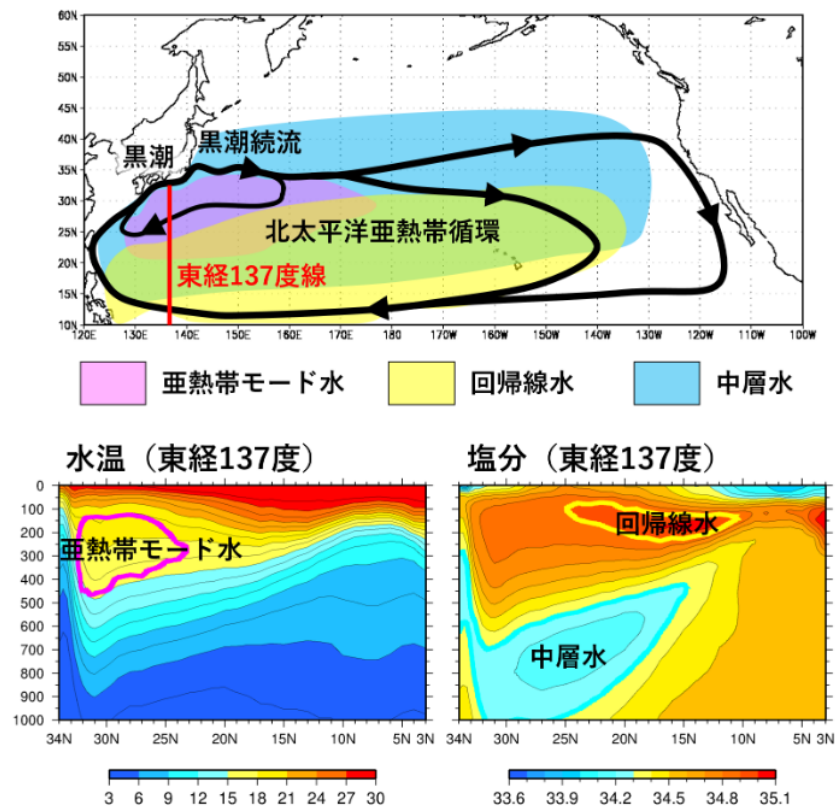
亜熱帯モード水は次ページの図で示すような鉛直構造を持っている。





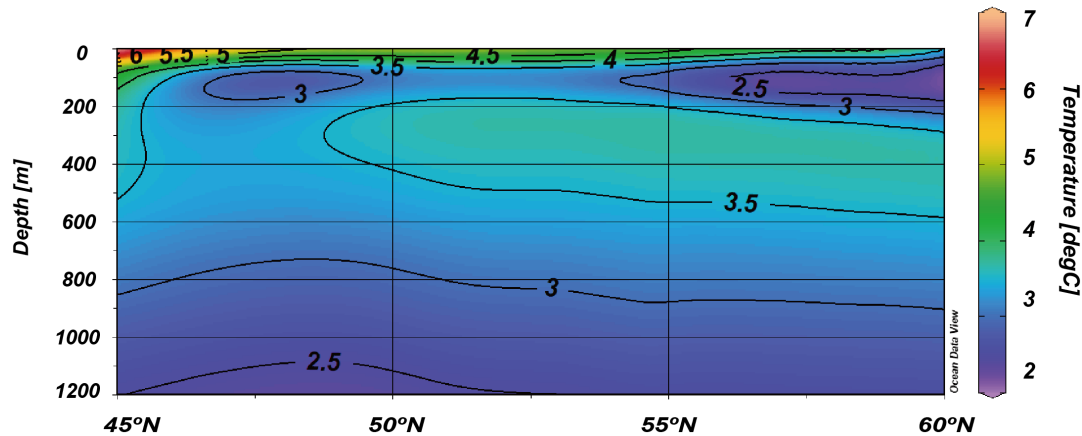
北太平洋における、**年平均**の密度アノマリ（上）、水温（中）、塩分（下）の南北鉛直断面図。亜熱帯モード水の範囲を白黒破線、北太平洋中層水（NPIW）を太白線枠内で表した。冬（1-3月平均）の30-40°N、0-300 m範囲の密度アノマリ拡大図を最上段。

亜熱帯モード水と後述する北太平洋中層水の水平的な広がり、下の水平分布図で示す。亜熱帯モード水は、亜熱帯循環域の亜表層（下図の紫色範囲）を移動しつつ、黒潮再循環、黒潮本流、黒潮続流域へ再び組み込まれる（Hanawa and Talley, 2001）。この一巡する時間はおおよそ10～20年とされている。



北太平洋の亜熱帯モード水、北回帰線水、中層水の水平分布（気象庁 HP）

亜寒帯亜表層中冷水 (100 - 200 m) : 亜寒帯循環域でも、冬季に冷却・混合された低温水 (0 - 200 m) が、春から夏に表層だけ暖められた後も表層下 (亜表層) に残り、水温極小層 (100-200 m, 3℃未満) として現れる。これを亜寒帯中冷水と呼ぶ。



中層 (500-1000 m)

中層概要 : 黒潮と親潮の移行領域 (北緯 35~45 度) から亜熱帯循環域に、北太平洋中層水 (North Pacific Intermediate Water: NPIW) がある。実際には、NPIW の影響は 300m から見られるところもあるが、本書では亜表層水の深度帯と区別するため、中層の深度を便宜的に 500-1000m とする。亜寒帯域にも、亜寒帯中層水 (500-1000m) がある。

北太平洋 (亜熱帯) 中層水 (NPIW) : 亜熱帯循環域の中層には、300-800m 付近の密度帯 26.7 - 26.8 σ_θ に塩分極小が見られる。これを北太平洋中層水 (NPIW: North Pacific Intermediate Water) と呼ぶ (Talley, 1993 ; Yasuda, 1997) 。亜寒帯表層や亜表層の低塩分水の影響を受けた水が、亜熱帯の中層に潜り込んでいるのである。2 ページ前の図に NPIW の水深帯を白太線で囲った。NPIW の形成では、まず、黒潮続流と親潮前線の間の混合水域 (北緯 35-45 度) で、低塩分の親潮系水と高塩分の黒潮系水が混ざりながら (およそ半々の混合比) 、冬季に冷やされて高密度化する。それが亜熱帯循環の亜表層直下に潜り込んだものである (Talley, 1995 ; Yasuda, 1997) 。NPIW の形成にはオホーツク海由来の中層水の影響も大事とされている (後で説明) 。なお、深層には北大

西洋由来の低温・高塩分の高密度水があるので、低温・低塩分のNPIWが深層に貫入することはなく、中層に広がるのである（下図参照）。親潮水の影響を受けているので、亜熱帯循環で中層に顕著な塩分極小を示すのが特徴である。NPIWは形成後、等密度面移流により亜熱帯循環全域の中層へ広がる。CFCなどの化学トレーサーからは、NPIWが亜熱帯循環の南側縁辺（北緯10度）まで移動する時間は約20-45年とされている（Watanabe et al., 1994）。

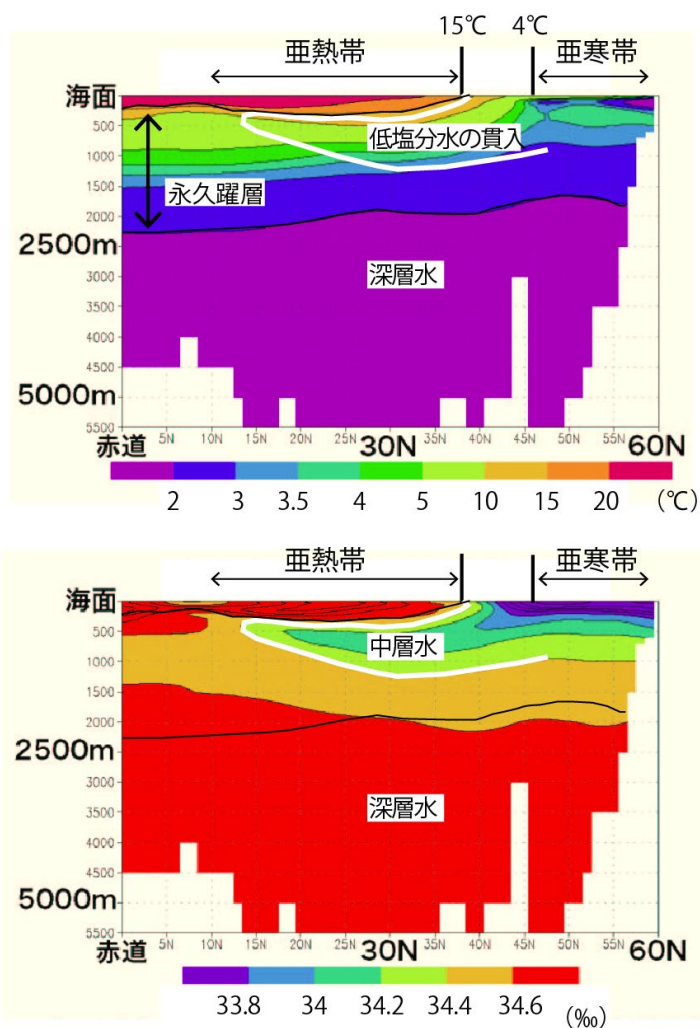


図 北太平洋 170°E の南北ラインの水温鉛直断面図(上)と塩分断面図(下)

つづいて、北太平洋の深層から中層への水循環について、Nishioka et al (2020)の Fig4（下図）を参考にして説明する。北西太平洋の亜寒帯域は、栄養塩豊富な深層水が浮上するエリアである。特に、アリューシャン列島の海峡では強い潮汐流により乱流が発生する。乱流により、高濃度の栄養塩を含んだ深層水が中層へもたらされ、亜寒帯中層栄養塩プール（SINP）が形成される。この栄養塩プールが、北太平洋亜寒帯域の高い生物生産性を維持している（図 A 参照）。

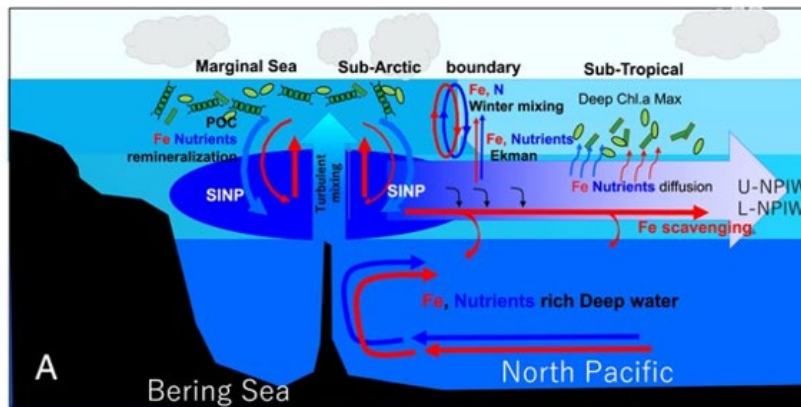


図 北太平洋の深層-中層循環 (Nishioka et al., PNAS, 2020: doi: 10.1073/pnas.2000658117, Fig4)

北太平洋最北部における高基礎生産性を維持する栄養塩循環のイメージ

Upper (U) and Lower (L) -North Pacific Intermediate Water (NPIW), Subarctic Intermediate Nutrient Pool (SINP)

しかし、深層水由来の栄養塩や鉄だけでは、北西太平洋の亜寒帯域や混合域の高い生産性を維持できないのでは？と疑問が投げかけられていた。オホーツク海を含む海域全体で詳細な観測を行った結果、北部オホーツク海陸棚斜面を流れ落ちる水が、高濃度の鉄（必須微量栄養素）を含みながら太平洋へ流出することが明らかになった（図 B）。

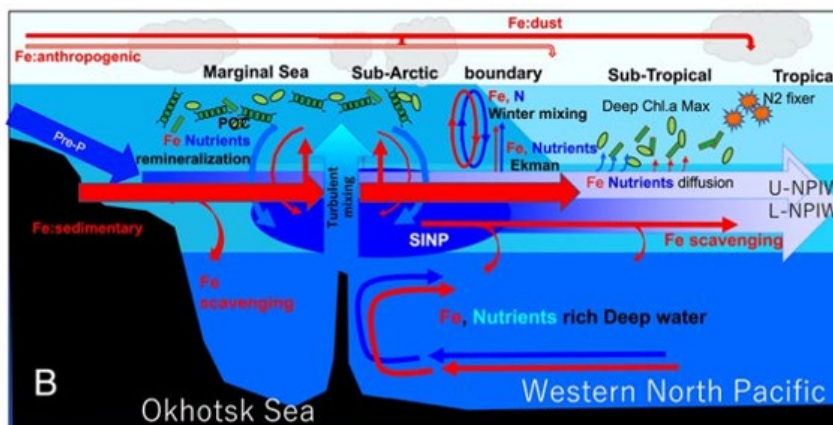


図 北太平洋の深層-中層循環

(Nishioka et al. 2020)

つづき

つまり、オホーツク海起源の鉄が追加供給されることで、アリューシャン列島から運ばれてくる高濃度栄養塩（窒素やリン）を最大限利用して（鉄制限を緩和して）、高い生産性が維持されている。

そのオホーツク海起源水を含む中層水は、混合域で表層に鉄をもたらしつつ、北太平洋中層水として、太平洋外洋へ広く運ばれることがわかった（図 C）。図 A～C では、赤い太い矢印がオホーツク海起源の水に含まれる高濃度鉄を表している。なお、オホーツク海起源水は上部中層（U-NPIW）を形成するので、生物生産の場である表層に鉄分を供給する役割を果たしている。

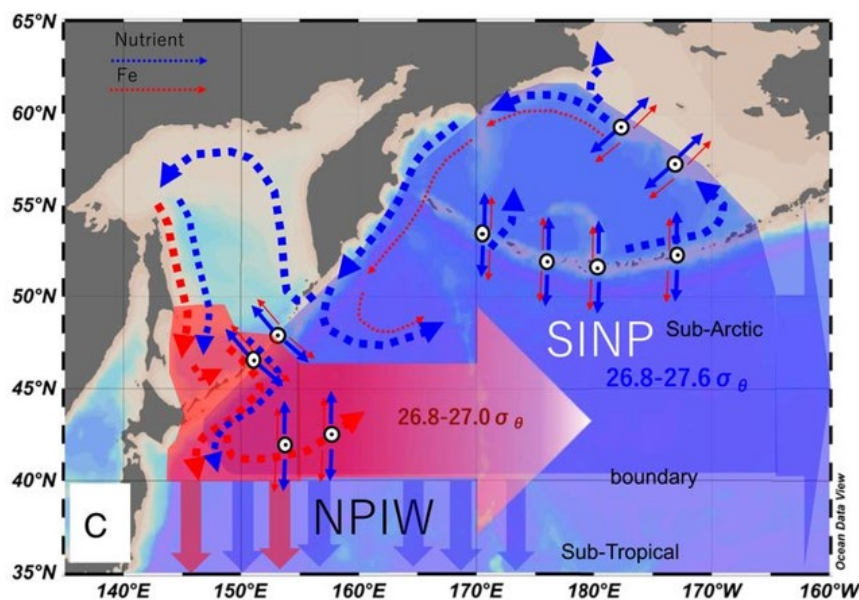


図 北太平洋の深層-中層循環（Nishioka et al. 2020） つづき

オホーツク海陸棚斜面からの鉄分輸送と北西太平洋で高基礎生産性が維持されるメカニズムのイメージ。赤い太い矢印がオホーツク海起源の水に含まれる高濃度鉄を表す

水温-塩分プロット(T-S ダイアグラム)による水塊区分

海水の鉛直方向への移動や混合は密度差に支配される。塩分と水温の空間分布を調べて水の密度差を求め、海水の動きが調べられてきた。現在、海水の電気伝導度を測定して塩分に換算している。電気伝導度 (Conductivity) と温度 (Temperature)、深度 (= 圧力) (Depth) の各センサーを取り付けた海洋観測装置を CTD センサーと呼ぶ。観測船などで CTD センサーを海面下に降下させて、水塊構造を調べるのが海洋観測の基本である。ある場所で測定した海水の水温(Temperature)と塩分(Salinity)を X-Y プロットした図を T-S ダイアグラムと呼ぶ。水塊毎に特徴的なプロットがみられる。T-S ダイアグラムには、水温と塩分から計算される密度の等密度線が描き加えられている。

日本周辺の代表的な海流と水塊の T-S ダイアグラム

日本周辺の代表的な海流を下の左図に示す。北から亜寒帯系の親潮水(低温・低塩分)、南から亜熱帯系の黒潮水(高温・高塩分)が流れてくる。親潮と黒潮が直接ぶつかることはなく、両海流から派生した渦が中間域でせめぎ合う。その中間域を混合域もしくは移行領域と呼ぶ。亜寒帯域(青)、移行領域(緑)、亜熱帯域(赤)の各ステーション(下の左図の丸印)において、表面から深層まで水温と塩分を計測した結果を、T-S ダイアグラムにプロットした(下の右図)。

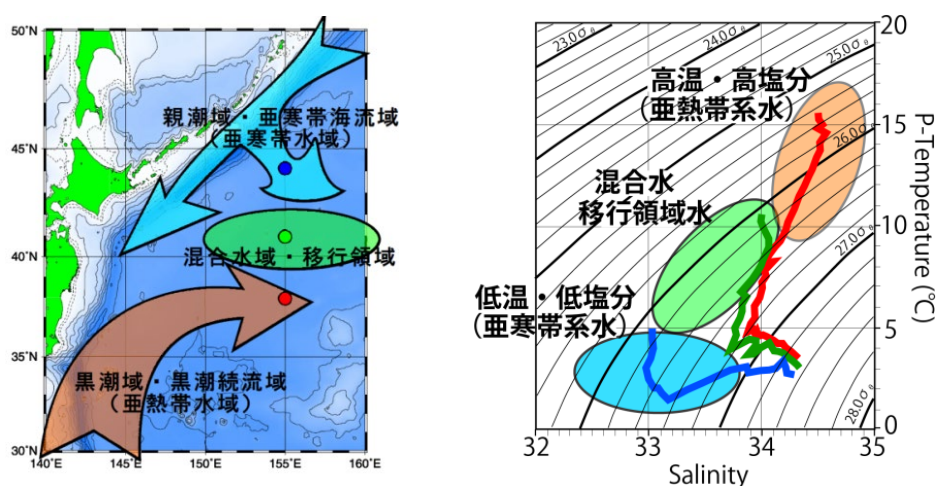
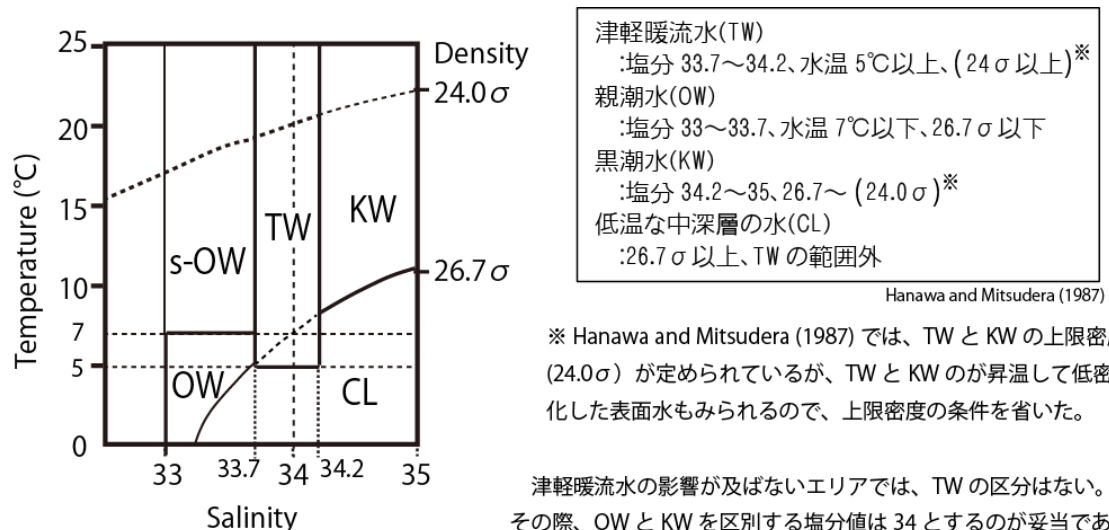


図 北西太平洋の代表的な水塊(左)と T-S ダイアグラム(右)。

上の右図の黒曲線は水温と塩分から計算される等密度線であり、例えば 25.0σ と 26.0σ は、密度 1.025 g cm^{-3} と 1.026 g cm^{-3} を意味する。(先に定義したように、 1.025 g cm^{-3} は 25σ と表記される) 密度の小さい(軽い)水が表面に浮いていて、密度の大きい(重い)水が深い方に沈んでいるのだから、おおまかには、T-S ダイアグラムの左上方向が浅く、右下が深層にプロットされる。北太平洋の T-S ダイアグラムをみると、各海域(亜寒帯、移行領域、亜熱帯)の表層の T-S はそれぞれ固有の範囲にプロットされているが、右下(深い方)でプロットが収束している。右下に収束しているのが北太平洋深層水である。北大西洋からやってきた水が、北太平洋の深層に一樣に広がっている。

日本列島近くの親潮－黒潮移行領域(三陸沖)の表層から中層における水塊区分の T-S 範囲を下の図に示す。この図では、密度 26.7σ より低密度の水が表層水である。このエリアの表層は亜熱帯や亜寒帯に由来する水が入り混じっている。KW は高塩分の亜熱帯系の黒潮水である。TW は黒潮由来の対馬暖流が日本海で河川水の影響を受け少し低塩分化して、津軽海峡を抜けて太平洋に流れ出た津軽暖流水である。OW は低塩分の親潮水、s-OW は OW が暖められた夏季親潮水である。亜寒帯に起源を持つ低温の親潮水(OW)といえども、夏場に日射で暖められれば、低塩分を保ったまま昇温して s-OW になるのだ。密度 26.7σ 以上の水は、表層より深いところの冷たい中層(CL)の水である。なお、この区分は、あくまで三陸沖の水塊変化を見るためのものである。太平洋でも、津軽暖流水の影響が及ばない場所では TW は定義し得ない。



黒潮 - 親潮移行領域 (三陸沖)
の水塊区分

津軽暖流水の影響が及ばないエリアでは、TW の区分はない。
その際、OW と KW を区別する塩分値は 34 とするのが妥当である。

夏場、OW の表面水が昇温するので、夏季 OW (summer(S-) OW) と区分した。

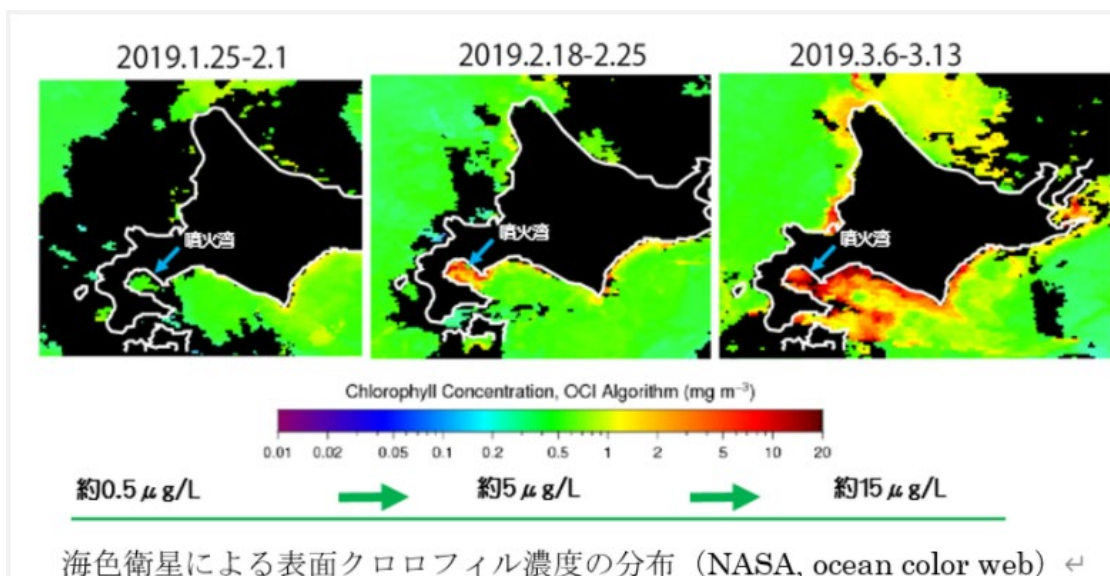
表層混合層と春の植物プランクトン大増殖（ブルーム）

混合層というと、海洋表面から混合している層のことを指すことが多い。あえて表層混合層と記す理由は、海の最下層でも、海底と底層水の間で摩擦により混合層ができるため、表層の混合層であることを明示するため、表層混合層という。

冬から春にかけての混合層の変化が、植物プランクトンの大増殖（ブルーム）を引き起こす。まずは、植物プランクトンブルームについて、噴火湾の事例を説明する。

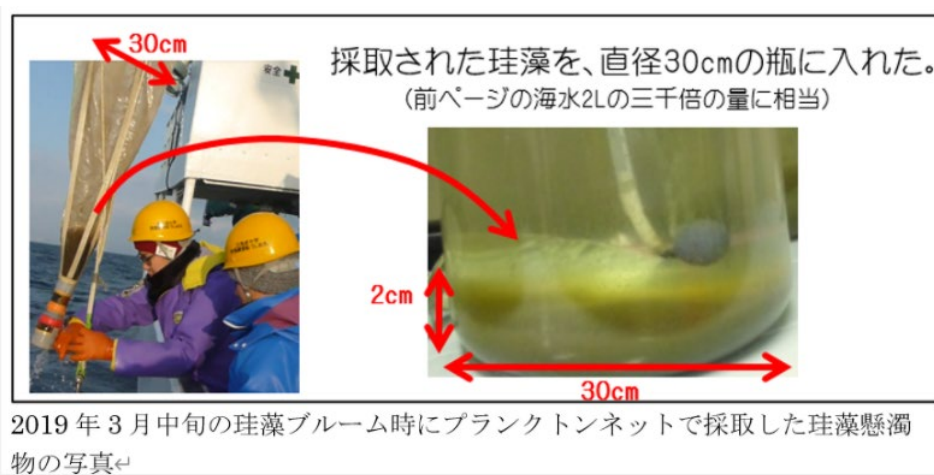
人工衛星から捉えられる植物プランクトンの大増殖（ブルーム）

北海道周辺の海の色を人工衛星で観測した結果を次頁図に示す。植物の光合成色素（クロロフィル）の量が多いところを暖色系（緑→黄→赤の順で高濃度）で表している。1月のクロロフィル濃度は全体的に黄緑色の $1 \mu\text{g/L}$ （ $= \text{mg}/\text{m}^3$ ）以下で、沿岸域にしてはそれほど高くない。それが2月中旬から急に上昇し（ $10 \mu\text{g/L}$ 以下）、3月中旬では非常に高い濃度（ $20 \mu\text{g/L}$ 以下）となっている。表面のクロロフィル濃度が $10 \mu\text{g/L}$ を超えると、船から海面を見るだけでも緑色っぽいのがわかる。噴火湾では珪藻類が大増殖（ブルーム）することが毎年春先に観測されている。



珪藻ブルーム時のプランクトン採取

2019 年 3 月中旬に噴火湾で観測したところ、植物プランクトンのブルームが起っていた。噴火湾の底層（約 90 m）から表面（0 m）まで鉛直的にプランクトンネットを曳いたところ、沢山の珪藻懸濁物が得られた（下の写真左）。このプランクトンネットは、元々、白色である。ネット全体にベっとり珪藻が付着して、コットエンド（先端部）に大量の珪藻凝集物が集まっている。プランクトンネットの直径は 30 cm。それと同じ直径のボトルに、ネットで採取された珪藻懸濁物を入れたところ（下の写真右）、約 2 cm の厚さをなしていた。とても多いように感じられる。水中の珪藻が全て海底に堆積すると、右の写真のようになるだろう。



珪藻ブルームにより真っ暗闇な海

海面から入射した太陽光は、水分子に散乱されたり、微粒子に吸収されたりして深度とともに減衰する。植物プランクトンが少ない時期には、太陽光は水深 50m くらいまで届くが、珪藻ブルームの時期は 10m くらいまでしか届かない。それより深いところは、珪藻細胞により光が遮られて真っ暗闇なのである。

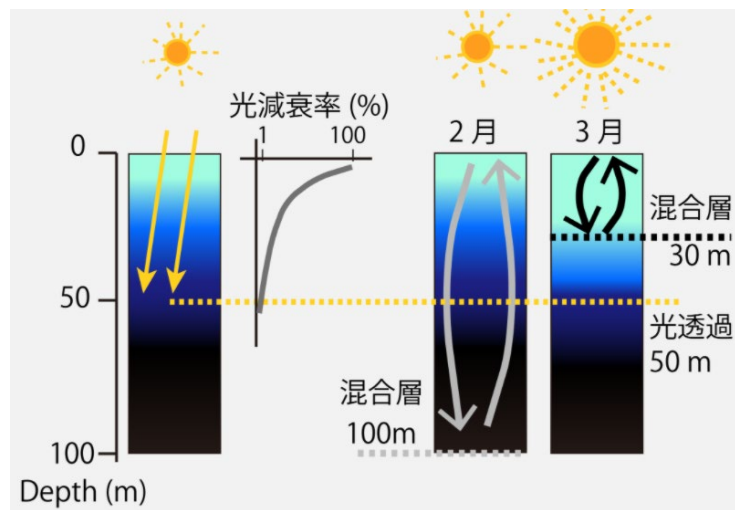
表層混合層内への光透過

亜寒帯域の冬場（2 月）は、海面冷却が著しく鉛直混合が 100 m くらいに達する。海中の粒子（主に植物プランクトン）は少ないので、海面から差し込む太陽光は水深 50 m くらいまで届く（およそ、表面に降り注ぐ光量に比べて 1%になる深度）。このような状態のとき、混合層内（0～100 m）のうち、半分（50～100 m）は昼間でも暗い。春になって、日差しが強くなり、海面が温められ、混合層の厚さが 30 m になった。混合層内は、昼間であれば、十分な光が届いている。なお、春の晴れた日の正午、表面比

1%の光量は約 $15 \mu\text{mol photon} / \text{m}^2 / \text{s}$ で、外からの光を遮断して小さな蛍光灯を点灯した室内くらいである。これくらいの光量があれば、呼吸に対して光合成が卓越する。しかし、表面比 1%の深さで一日平均の光量だと、呼吸と光合成が釣り合うくらいである。表面比 0.1%にもなれば、常夜灯をつけた寝室くらいの光量でかなり暗く、光合成量はゼロに近い。

混合内で受け取る光の量の変化（2月→3月）

2月と3月の光透過深度（対表面比 1%の深度）が同じとして、2月から3月にかけて、表層混合層内の光環境が急速に改善することを、簡単な計算をして説明する。下の表に、亜寒帯域の2月から3月にかけて、表層混合層の水（1 m あたり）が受け取る光の量が何倍に変化するかを

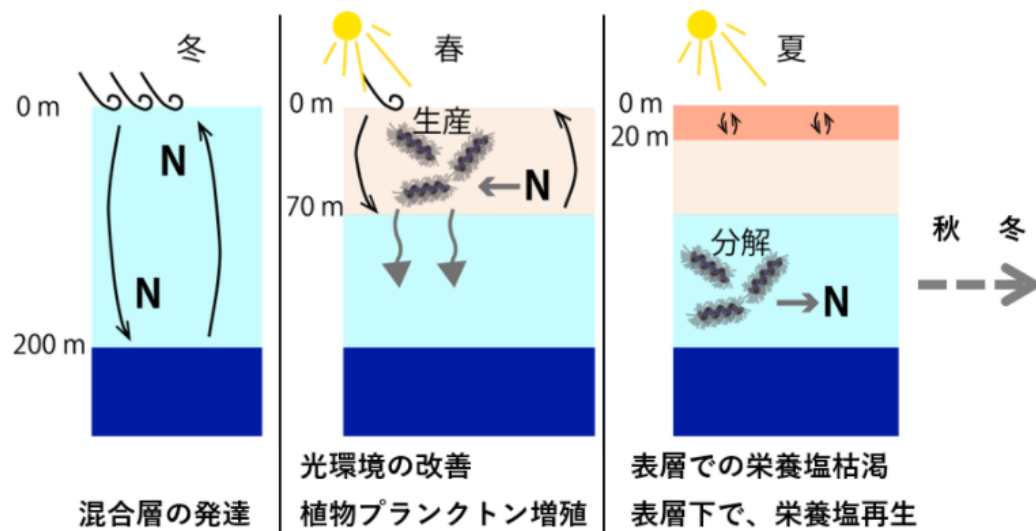


を計算した。2月から3月にかけて、日射量は 1.4 倍に増える。2月の日射量を a とすれば、3月の日射量は $1.4a$ 。2月は、海面に差し込んだ光の 100%を混合層内(100m)で受け取る（1 m あたり日射量の 1%を受け取る）。3月の混合層深度が 30 m で、水深 30 m での光減衰率（対表面比）が 30 %だったとする。3月は、差し込んだ光の 70%を混合層内(0～30m)で受け取る（1 m あたり日射量の 2.3%を受け取る）。2月と3月に混合層内で水深 1 m あたり受け取る光の量は、それぞれ $1\% \times a$ と $2.3\% \times 1.4a (=3.3\% \times a)$ になる。2月に比べて3月のほうが、混合層内 1m あたりで 3.3 倍も受け取る光が多いのである。このように、春になると混合層内で光環境が急速に改善することで、植物プランクトンの大増殖が起こると考えられている。

混合層内の水が受け取る光量の変化（2月→3月）				
	混合層深度	混合層下部光透過率	日射量	混合層1 m 受け取る光
2月	100 m	0%	a	$a \times 100\% / 100\text{m}$
3月	30 m	30%	$1.4a$	$1.4a \times 70\% / 30\text{m}$
3月/2月				3.3

混合層の変化と基礎生産

植物が光合成により有機物生産することを、基礎生産とか、一次生産という。基礎生産には、光と二酸化炭素、水に加えて、栄養塩が必要である。下の図にて、栄養塩（N）の流れと一次生産について、混合層の季節変化を追って説明する。



植物プランクトン（）の光合成で栄養塩（N）を消費
の死骸が分解して、Nを再生

【秋→冬】混合層の下（深いところ）に栄養塩（N）が蓄積している。冬場に混合層深度(200m)が深くなると、深いところに蓄積していた栄養塩（N）が表層混合層内に取り込まれる。冬は日射が弱いのと、混合層が分厚いので光環境が悪い状態にある。

【冬→春】春になると、風が弱まるのと日射が強くなるので、混合層が薄くなる（0～70m）。さらに混合層が薄くなると、混合層内の光環境が良くなる。表層混合層には栄養塩（N）が十分にあるため、植物プランクトンの大増殖（春季ブルーム）が起こる。植物プランクトンが増殖すると、表層混合層の栄養塩は消費されてゆく。珪藻が大増殖すれば、珪藻の群体は混合層の下（亜表層）に沈降する。

【春→夏】初夏になると、表層混合層はさらに浅くなり、表層の栄養塩が枯渇して、植物プランクトンの増殖が抑制される。一方、混合層直下には太陽光が透過しており、栄養塩がかろうじて残されている。混合層直下で光合成が起こり、植物プランクトンが高密度に生息することがある。この現象は、植物プランクトンの光合成色素のクロロフ

イルが“亜表層”（表層混合層より深いところ）に極大を示すことから、これを“亜表層クロロフィル極大”という。亜表層では、沈降してきた植物プランクトンの多くが死滅、分解することにより、栄養塩が再生する。そのため、混合層より深いところで栄養塩濃度が高くなる。

【夏→秋】 秋になると、温度低下と気象擾乱により鉛直混合が活発になる。表層に栄養塩がもたらされ、秋季ブルームがみられることがある。

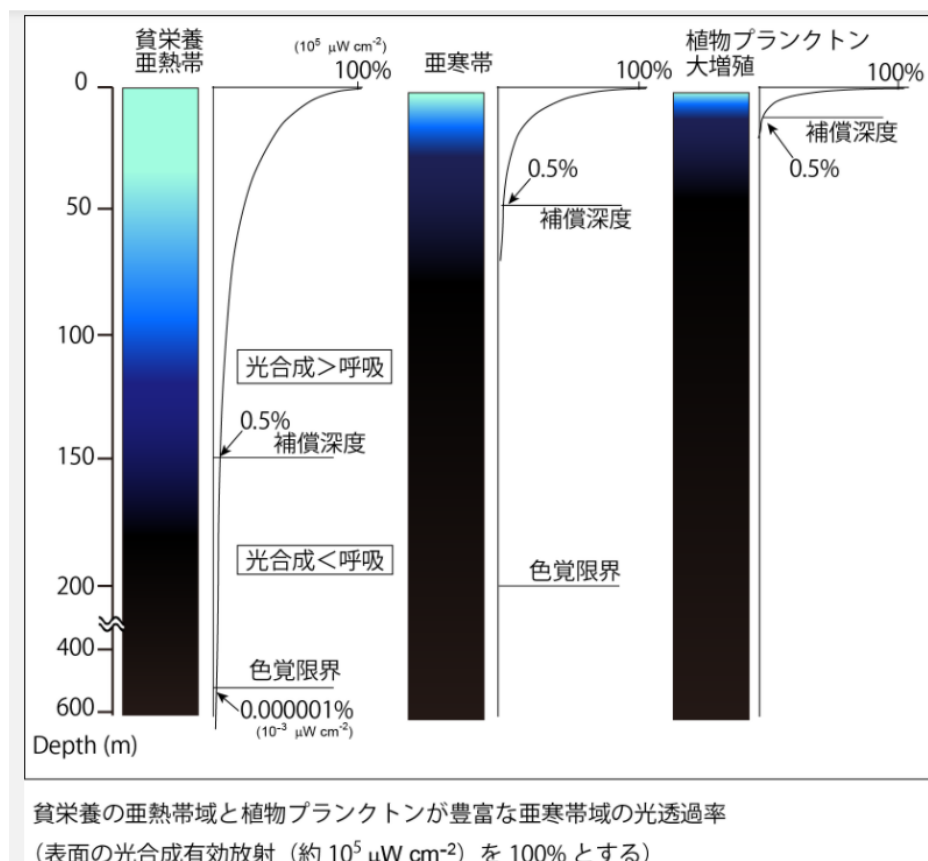
有光層の定義

海洋生態を考えるうえで大事なのが、“有光層”の定義である。海洋学で一般的に用いる“有光層”とは“光が有る層”ではなく、“光合成が有効な層”と思ってほしい。

有光層内：【光合成】 > 【呼吸】

有光層深度（補償深度）：【光合成】 = 【呼吸】（太陽光 0.5～1%深度）

それより深い層：【光合成】 < 【呼吸】

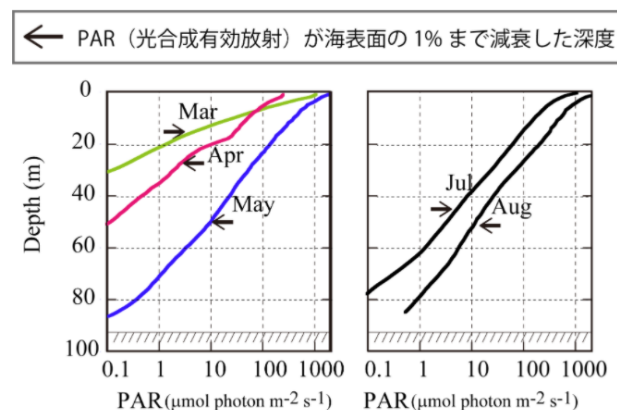


経験的に、海洋表面に降り注ぐ太陽光が 0.5~1% くらいまで減衰する深度が有光層深度と一致することがわかっている。有光層深度、つまり、「光合成=呼吸」が成り立つ深度のことを、「補償深度」ともいう。生物粒子が沢山あり太陽光の減衰が著しい海域では有光層深度が 20 m と浅くなることもあれば、亜熱帯のように生物が疎らにしか存在しない海域では 150 m と深くなることもある。右の図では、貧栄養の亜熱帯と、栄養豊富で生物粒子が多い亜寒帯における光透過深度のイメージを記した。貧栄養海域の表層では、数十メートル先の物体が認識できるのに対して、植物プランクトンが大増殖しているところでは、数メートル先も見えなくなる。

有光層の最下層やそれ以深はトワイライトゾーンと呼ばれる。「海のトワイライトゾーン-知られざる中深層生態, 齋藤宏明著, ベルソープックス」を是非読んでほしい。海洋科学の基礎から、深海生物の神秘、最新の研究情報までが凝縮して書かれている。一般書に分類されるので、入手しやすい価格帯でお得感がある。

有光層深度の季節変化

噴火湾で海水に届く光合成有効放射 (Photosynthesis Available Radiation: PAR) の深度分布を下の図に示す。有光層深度 (PAR が表面比で 1% まで減衰した深度を仮定) を矢印で示した。さらに、それよりも暗い $PAR = 1 (\mu\text{mol photon m}^{-2} \text{ s}^{-1})$ は真っ暗闇だと思ってほしい。3 月 (Mar) の春季ブルーム時には、水深 20m で真っ暗闇になっていた。ブルームで増殖した多量の植物プランクトンによって光が遮られたのである。4 月になると深いところまで光が届くようになった。3 月中にブルームが終わり、4 月には海水中の粒子 (主に植物プランクトン) が少なくなったことが原因である。なぜ、海表面 PAR が 1% まで減衰した深度を、有光層 (補償) 深度とみなすのだろうか? 海洋で光観測をする際に、晴れの日、曇りの日、朝、昼間などの条件が違えば、水中に届く光の量は大きく違ってしまふ。これら



(Ooki et al., Journal of oceanography, 2019, doi.org/10.1007/s10872-019-00517-6 の図を改変)

の条件を揃えることは難しい。海表面に降り注ぐ PAR が何%まで減衰する深度、であれば、海面に降り注ぐ光量には直接依存しない。PAR が対表面比 1%の深度が有光層（補償）深度（光合成＝呼吸）であることが経験的にわかっている。

混合層深度の定義

海洋学では、水深 5m の密度に比べて、プラス 0.125 σ (0.000125 g cm⁻³もしくは、0.125 kg m⁻³)だけ密度が大きくなる深度を混合層深度と定義することがある^{*}。前頁のケースだと、水深 5m の海水密度が 24.11 σ (1.02411 g cm⁻³) で、水深 20m まで、その密度で同様である。（塩分を鉛直同様であることを想定） 水深 20m から、急に水温が低下して、密度が上昇している。水深 5m の密度(24.11 σ)に比べて、プラス 0.125 σ だけ密度が上昇した層（つまり、海水密度が 24.135 σ ）の深度が 20m である。したがって、混合層深度は 20m とされる。なぜ、水深 5 m の密度を基準にするのか。それより浅い所では、泡の影響により、塩分・水温の計測にエラーが生じることがあるからだ。繰り返しになるが、20m 以浅では密度差はほとんどないので、水は十分混合しうる。深度が増すとともに密度が急に上昇する層では、鉛直混合は著しく制限されている。つまり、成層化している。

※研究の目的により、混合層の定義が異なる。プラス 0.125 σ を採用するのは、数か月に及ぶ期間の平均的な混合層深度を判別するときである。ある観測時点における混合の有無を把握する目的では、より厳しい条件（プラス 0.03 σ など）を課すことが多い。

各種パラメタの躍層 躍層とは、あるパラメタ（水温や塩分、栄養塩など）の鉛直分布を描いたとき、そのパラメタが飛躍的に変化している層のことをいう。混合層内では、水が混合しているので密度や塩分、水温がほぼ同様である。混合層以深において、深度とともに密度が飛躍的に上昇すれば、その層を密度躍層と呼ぶ。表層混合層では、暖かく一様な水温層を成していて、混合層の直下では急激に水温が低下する“水温躍層”がある。栄養塩については、混合層直下で栄養塩躍層がみられることがある。

コラム 海洋学者と船酔いについて 船観測をベースとした海洋学者たちは、船に乗って必死にデータを得ている。海洋学者って、船酔いするようじゃダメ？ と思うだろう。たしかに、船酔いをしないほうが、観測が楽チンなのは当然である。しかし、「船酔いする」＝「海洋学に向いていない」とか、「船酔いしない」＝「海洋学に向いている」は、あまり当てはまらない。海洋学で素晴らしい業績を挙げてきた大先輩たちには、船酔いが辛い、という方が結構多いように思うからだ。船酔いが辛くて、死ぬ思いで得たサンプルなので、大事に分析して、丁寧にデータ解析をするのだろう。なんとか我慢できるくらいの船酔いであれば、最終的に素晴らしい業績を残すのだと思う。一方で、観測船に乗り合わせた研究者が、皆、船酔いでヘバっていては、テンションが下がってしまう。荒波でもアホみたいに元気な研究者も必要なのである。私は、船酔いを一度も感じたことがない。船酔いの処方アドバイスは全くできないが、このような記事を書くのが私の役目だと思う。

一方、東大大気海洋研究所の蒲生先生（現在、名誉教授）の著書「海洋の科学，蒲生俊敬（著）NHK BOOKS」では、船酔いをする人の立場から、船酔いについてコラムで語っている。「結局、気に病むのが、一番いけないようだ。船酔いで死ぬ人はいない。～中略～ 全身全霊、命をかけて研究に打ち込む気概があれば、船酔いなどどこかへ吹っ飛ばすはずなのだが・・・。」 蒲生先生のコラムを読むと、恐れおののいてしまいが、それ以上に海洋研究に魅力があることを物語っている。

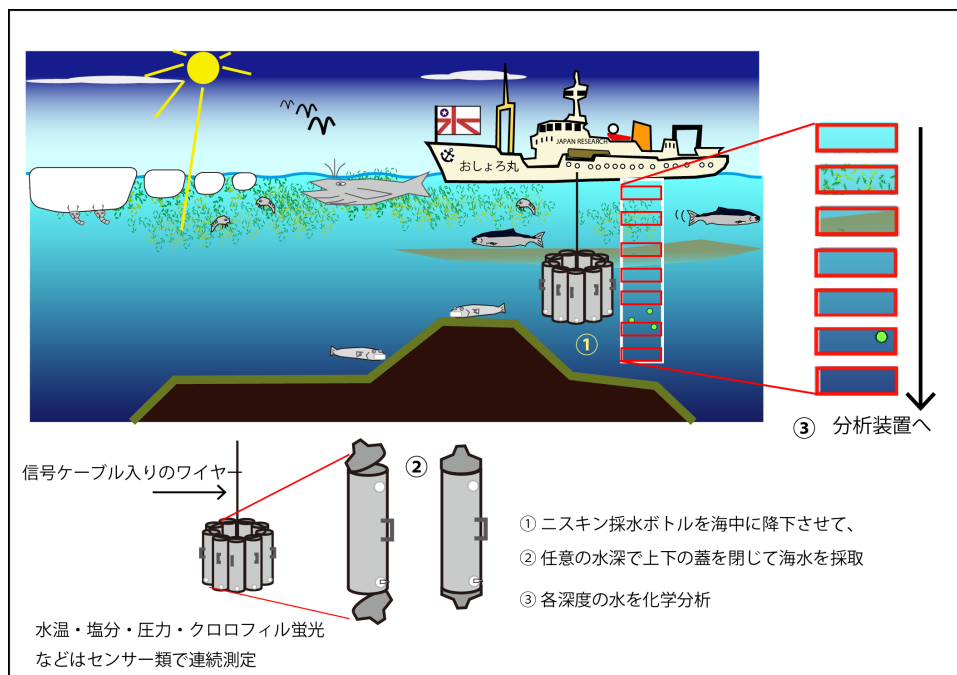
コラム 生物・化学屋が学ぶ海洋物理学について（独りごと&書評）

海洋物理学の教科書をパラパラめくると、流体力学の偏微分方程式がいきなり出てきて、初っ端から挫折してしまう。私もそうである。自分のことはさておき、海洋学の将来を担う若い人たちには、生物・化学屋を自認していても、是非海洋物理学も学んで欲しい。以下は、海洋学の一般教科書の範ちゅうであるが、海水の鉛直構造や水塊、海流については、「**新しい海洋科学，能沢源右衛門著，成山堂書店**」がよい。初学者向けに丁寧に説明されている。海の流れの仕組みを定性的に理解したいなら、「**海の流れと波の科学，宇野木早苗著，東海大学出版**」がお勧めである。私は本書で海の流れを定性的に理解した つもり になれてよかった。また、海洋物理学をもう少し深く知りたい、というキッカケを与えてくれた本である。ただし、海洋物理学は、数式を組み立てシッカリ解いてゆくのが基本なので、この本は、「海洋物理学入門への誘い」という位置づけになるだろう。

第2章 水の流れと物質輸送

第1章では、海水の移動について、深層循環から、表層混合層について述べた。本章では、その水の流れと一緒に、ときには水の流れから外れる、物質輸送の話をする。

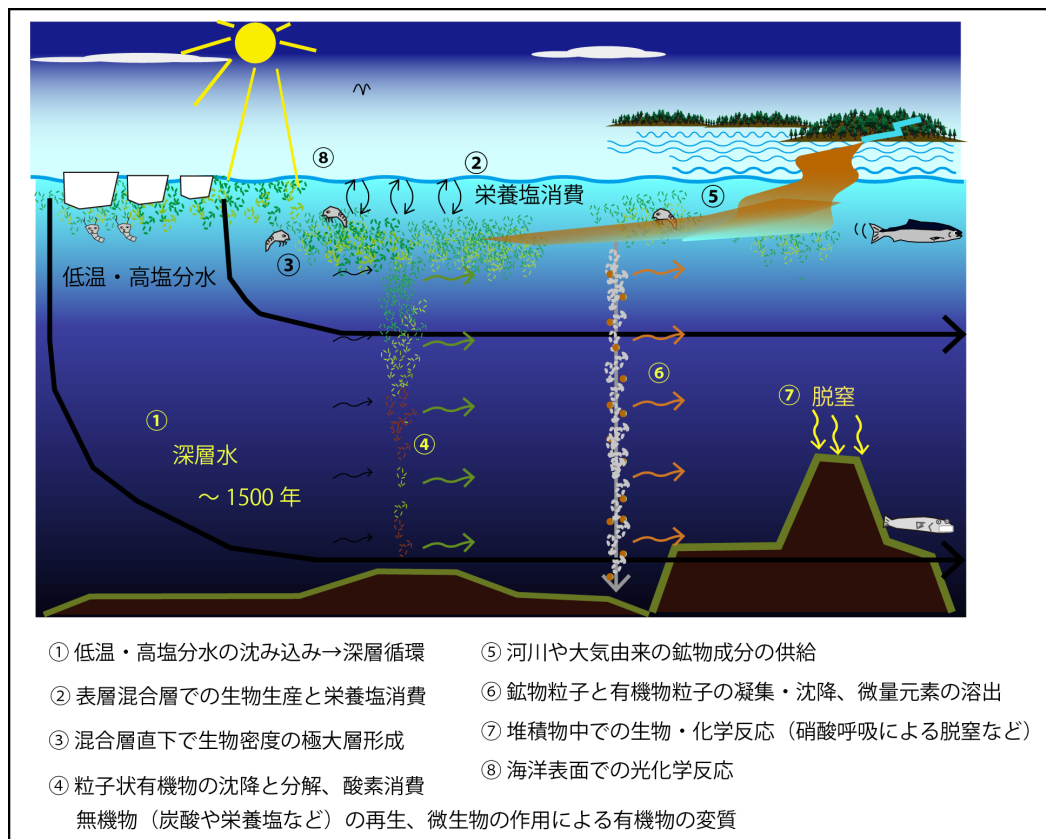
海洋観測では、船から CTD-ニスキン採水装置を降下させて、水温や塩分、クロロフィル蛍光をセンサー計測するのと、目的深度で水を採取して、化学分析や生物計測に用いる（下のイメージ図参照）。



CTD-ニスキン採水による海洋観測のイメージ

生物が関与する元素、生物に親しい元素のことを、生元素とか親生物元素とよぶ。親生物元素の海洋分布も水塊構造の変化と密接に関係している。というのも、ある場所で沈み込んだ水塊は長い時間をかけて海洋の中深層を旅するのだが、そこに含まれる物質も姿形を変えながら一緒に旅を続けているからである。しかし、水塊と一緒に旅を続けられるのは、海水に溶けている物質（＝溶存物質）や海水と同じ密度をもつ物質（＝浮遊粒子もしくは懸濁粒子）だけである。もし、ある粒子が海水の密度より大きくなると、重力落下してその水塊からいなくなってしまう。では、海水中で重力落下する物質（＝沈降粒子）とは何だろうか。まず思い浮かぶのは動物の死骸や糞だろう。これらの粒子は主に海洋表層で生産され、比較的速い速度で沈降する。以下に、海水中の化学成分の

鉛直分布を決める要因のイメージを絵で表した。本章を通してこの具体的なイメージを持ってほしい。



海水中の化学成分の鉛直分布を決める要因のイメージ（いくつかの要因を例に描いた）

表層海水中の粒子のほとんどは植物プランクトンと考えてよい。それらが海水中を沈降し、その途中で多くが分解する。空から降ってくる鉱物粒子（北太平洋であれば黄砂粒子）もあり、数 μm と小さなサイズなので、それ単体では十分な沈降速度を持たない。他の粒子（植物プランクトンなど）にくっついて、海水中を沈降すると思われる。そもそも、植物プランクトンは、水に浮遊して生きているのだから、海水密度とほぼ同じくらいの密度のため沈みにくい。植物プランクトンが死亡して、様々な有機物粒子が集まって凝集体（アグリゲート）となってから、徐々に沈降をはじめることもある。浮遊粒子や沈降粒子中の有機物は微生物の餌として利用され、有機物の分解と無機化が進行する。有機物のサイズが小さくなり、極限まで小さくなれば、ガス化して大気へ出てしまう。海水中での物質輸送を担うのが有機物なので、まずは「海洋の有機物」を扱う。

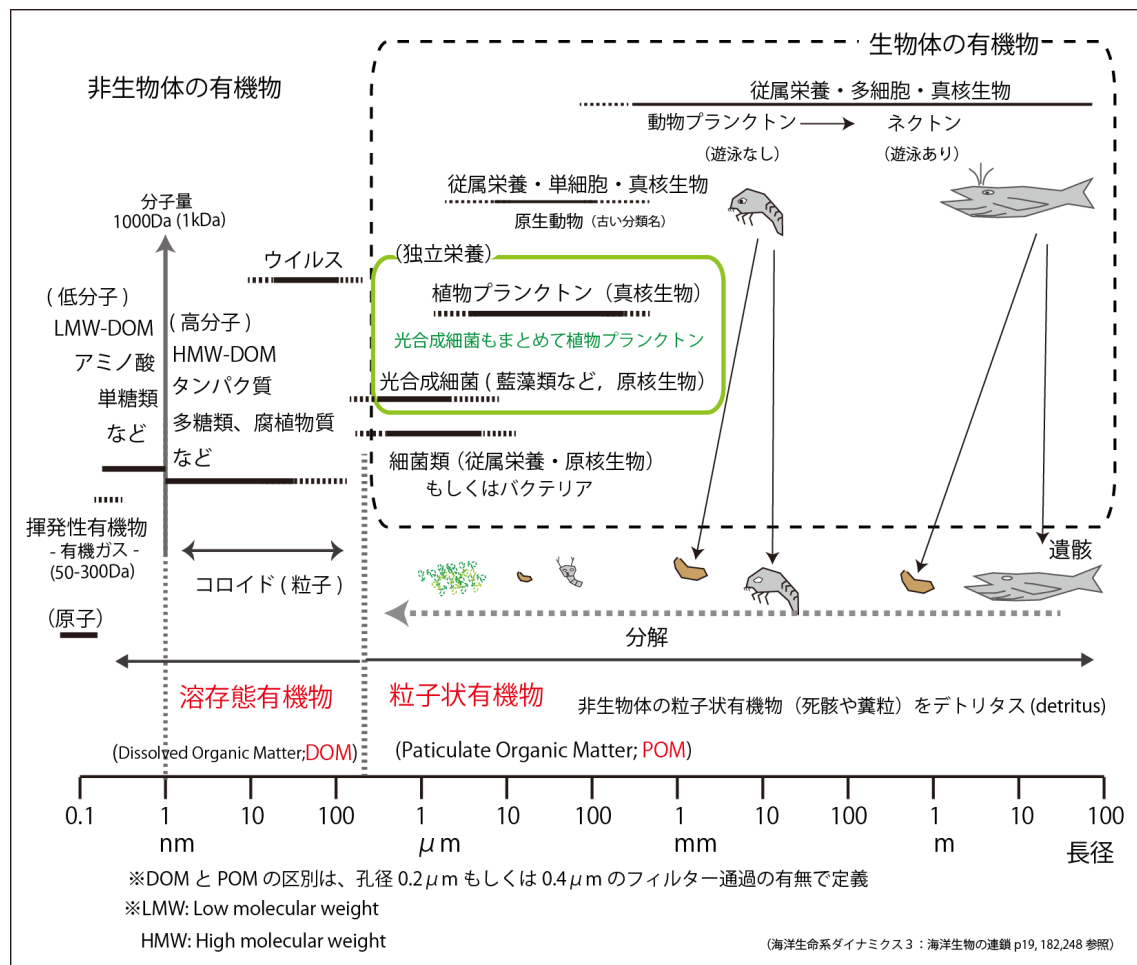
2.1. 海洋の有機物

本章（有機物）のキーワードは、「溶存」、「粒子態」、「重力落下」、「凝集」、「ガス化」、そして、これらの特徴づける「サイズ」である。海水中での物質の移動を考えるには、その物質のサイズが決定的な意味をもつ。海水中の物質サイズを変える最大の要因は、生物の作用である。海水中の物質が生物に同化されれば、粒子態になり、食物連鎖で高次捕食者にわたれば、巨大化する。死骸や糞粒を微生物が分解すれば、いずれ溶存態に戻る。海水中での物質移動は、有機物を中心に考えると理解しやすい。有機物とは、「生物に由来する炭素化合物」と定義される。（ただし、炭素の単体や、炭酸塩鉱物、二酸化炭素をのぞく）これには、いま生きている物、排泄物や死骸、それらの分解・変質が進んだ物を含む。まずは、有機物の種類を生物体と非生物体にわけてから、サイズで区分しよう（次頁の図を参照）。

生物体 or 非生物体

地球上では、はじめに原核生物が生まれ、のちに真核生物に進化した歴史がある。真核生物は、細胞内に核膜で隔てられた核が存在する生き物である。原核生物には、それがない。真核生物がもつミトコンドリアは、酸素呼吸によりエネルギーを生み出す機能を持ち、その起源は α プロテオバクテリアという原核生物の共生によるものと考えられている（ミトコンドリア共生説；【藻類 30 億年の自然史, 井上勲著, 東海大学出版会】など）。これを考えると、原核生物は真核生物よりもかなり小さいことが想像つくだろう。より原始的な原核生物のサイズは、サブミクロン(0.1~1 μm)から十ミクロン(10 μm)くらいで、真核生物の細胞サイズは、原核生物の十~百倍（数~百ミクロン）である。例外もたくさんあるが、以下の図にて、有機物のスケールを対数軸で表した。

エネルギー獲得の観点から生物を分類すると、独立栄養と従属栄養にわけられる。つまり、光合成によりエネルギーを蓄えるか、他の有機物を摂餌してエネルギー源を得るかの違いである。（ただし、独立・従属の混合栄養の生物もいる）光合成をする真核生物のことを植物とよび、海洋中に漂う単細胞植物のことを(海洋)植物プランクトンという。光合成をする原核生物（藍藻類など）もいて、これは光合成細菌と呼ぶのが正しいが、海洋学では、真核・原核を合わせて、光合成をする単細胞生物のことを「植物プランクトン」と総称することが多い（図「有機物の分類」で、「独立栄養」とくくった部分）。これに対して、従属栄養の原核生物のことを、「細菌類」とか「バクテリア」と総称する。



図「有機物の分類」 ー種類とサイズ分布ー

真核・単細胞・従属栄養の生物は、「原生動物」とよび、アメーバみたいなものである。(最近では、「原生動物」とは呼ばなくなったらしい) 真核・多細胞・従属栄養は、「(多細胞) 動物」と分類されて、小さくて遊泳能力をもたない動物を動物プランクトン (大きくても遊泳しないクラゲもプランクトンに分類)、水の流れて泳ぐことができる (遊泳能力をもつ) 動物をネクトンとよぶ。鞭毛を使って海水中を上下移動する微生物もいるが、これでは遊泳能力をもつとは言えない。数 cm もある魚であれば、遊泳能力を有するのではないかな。ちなみに、海洋で最大の有機物粒子はクジラである。

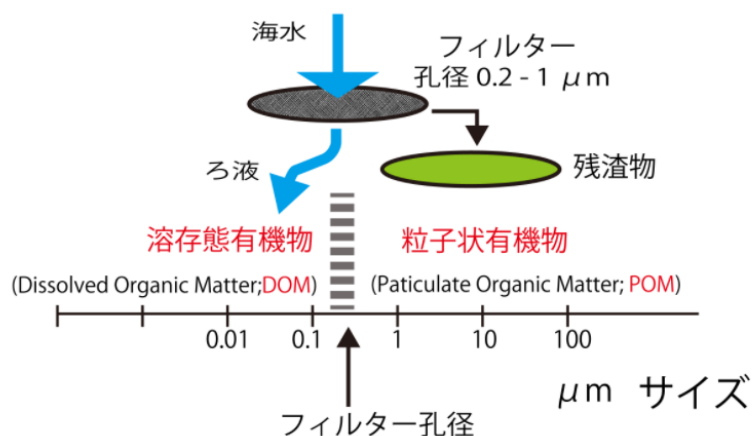
海の動物は自らの体長のおよそ 1/10 サイズの餌を丸呑みし、1/10 サイズの糞を考えると考えれば、生物作用による有機物サイズの変遷をイメージしやすい。(ヒゲクジラはプランクトンを餌とするし、イカは自分と同じくらいのサイズの餌を食べるように、例外は沢山ある)

非生物体有機物には、生物の排泄物（糞など）と死骸があり、これらが分解・変質したものを含む。排泄物（糞など）と死骸のことを、英語で **Detritus**（日本語風に読むとデトリタス）という。デトリタスのサイズは、元々の生物体のサイズ、糞のサイズをイメージすればよい。デトリタスは、微生物による分解や物理的な分解を経て、次第に小さくなってゆく。

ミニコラム 筆者は、幼いころ、金魚の水槽を数週間放置したら、水槽の底に白いフワフワが溜まっていた。これは金魚のデトリタスの変質が進んだものであろう。このようなものが海洋深層でも形成されることが水中カメラの撮影から確認されていて、白いフワフワが一斉に沈降する様子から、マリンスノーと呼ばれている。ただし、マリンスノーを含むであろう海水を筒状の採水器で採取して船上にあげて見ても、マリンスノーは見えなくなってしまう。暗いところの海水に光を当てると、微小な粒子に光が散乱されて白い雪のように見え、四方から光が当たる明るい所では見えないのだろう。しかし、マリンスノーの構成や成因は謎のままである。一方、水槽の方といえば、金魚のデトリタスが悪臭を放つし、申し訳ない気持ちでいっぱいであった。そんなことを経て、現在私は、海水中の悪臭成分を調べる仕事に就いている（海の悪臭成分については本章の最後のほうで説明）。

溶存態と粒子態の区分 海洋学を含め、水環境科学の分野では、水中の物質を「溶存態」と「粒子態」に区別する。それは、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のフィルターで水をろ過して、フィルターを通過した水に含まれる物質を「溶存態」、フィルター上に補足された物質を「粒子態」と定義する。

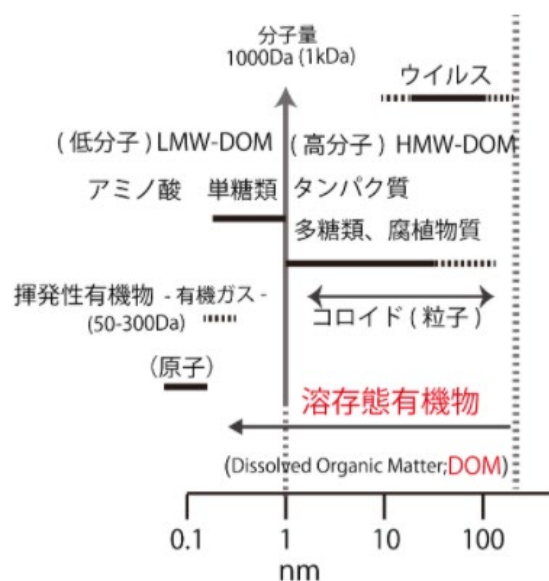
溶存態と粒子態の定義



この定義に従えば、水中に分散しているコロイド粒子や高分子有機物粒子でも、 $0.2\ \mu\text{m}$ のフィルターを通過すれば溶存態に区分される。(物理工学分野では、水中に固体として分散しているコロイド粒子は「粒子」と定義される)

なぜ、海洋学では、 $0.2\ \mu\text{m}$ の穴通過の有無で溶存態と粒子態を区切ってしまうのだろうか。これには、自然水を処理する手間の問題がある。仮に、数百 mL の海水試料を $0.01\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過しようものなら、何十時間もかかってしまい大変すぎる。海水には、コロイド粒子のような超微粒子が数多く含まれていて、すぐにフィルターの目詰まりが起こるのである。フィルターの孔径を $0.2\ \mu\text{m}$ まで大きくしてやれば、ろ過に要する時間は数分で済むだろう。つまり、実験の都合で、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の物質を粒子態、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の物質を溶存態と定義することにした。また、 $0.2\ \mu\text{m}$ で区切ってやると、概ね、ほとんどの生物が粒子態に区分されるので、都合が良いのである。なお、研究の目的や実験の都合で、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ ではなく、 $0.4\ \mu\text{m}$ や $0.7\ \mu\text{m}$ のフィルターで溶存態と粒子態を区別することもある。研究者が、その都度、溶存態と粒子態の定義を明記する必要がある。

溶存態有機物の区分け (低分子有機物と高分子有機物) $0.2\ \mu\text{m}$ フィルターの通過有無で定義する「溶存態」には、コロイド粒子も含むので、やはり釈然としない。物理工学の世界でも通用するような「真の溶存物質」とは、水中で水和している物質のことである。水和の説明は省くが、概ね、分子量が 1000 以下(1kDa 以下)の物質で、水中濃度が低ければ水和しうる。 1kDa で球形を仮定すれば、おおよそ $1\ \text{nm}$ の直径をもつ。真の溶存有機物(1kDa 以下)には、アミノ酸や単糖類などの単量体、および単量体が数個組み合わされた物質が含まれ、低分子の溶存有機物(Low molecular weight – dissolved organic matter: LMW-DOM)とよぶ。生体から放出されたばかりの有機物には、かなり低分子($16 - 300\ \text{Da}$)の有機物もある。低分子で疎水性が強ければ揮発性を有する(水面からガスとして揮発しうる)ので、これを揮発性有機物(Volatile organic compound; VOC)とよぶ。“揮



発性有機物”という言葉は一般的ではないので、本参考書では簡単に“有機ガス”と述べることにしよう。分子量 16 のメタン(CH_4)が最も小さな有機物分子で、メタンやエタンの水素(H)がハロゲンや硫黄化合物と置換した有機物、クロロメタン (CH_3Cl) やメタンチオール(CH_3SH)、アルコール類が有機ガスに含まれる。(メチルアルコールは親水性であるが、揮発性を有する)

一方、溶存態区分には、分子量 1000 以上 (1kDa 以上) のタンパク質や多糖類が含まれ、高分子の溶存有機物(High molecular weight – dissolved organic matter: HMW-DOM)とよぶ。生体機能を司るタンパク質は数 kDa から数万 kDa 以上までの物質があるように、多種多様で構造が複雑である。さらに、タンパク質や多糖類が長い年月を経て分解・重合を繰り返して変質すると、「腐植物質」と総称される高分子有機物群が形成される。ちなみに、陸上土壌の黒い成分は、陸上植物のリグニンが長い年月にわたる変質を受けて形成された腐植物質に由来する。同じような腐植様物質が海洋でも存在するのである。

補足 粒子態と溶存態とは何でしょうか

コロイド科学の立場では、以下、1) と 2) は粒子である。

- 1) 水中に分散する、金属元素の酸化物の超微粒子 (数 nm) はコロイド粒子である。

これは、いかにも粒子であることが想像つく。

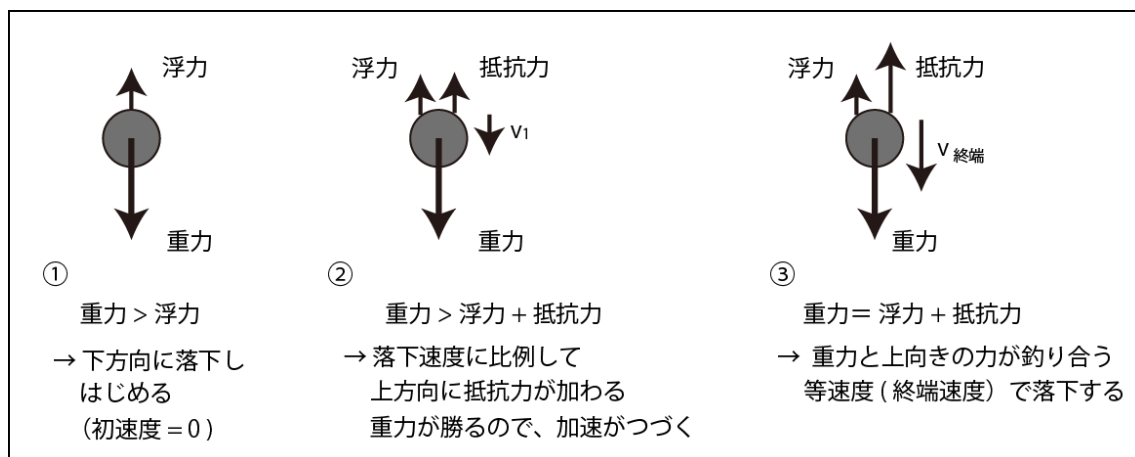
- 2) 水中で溶けているように見える、高分子有機物の水溶性タンパク質もコロイド粒子である。これは、有機物分子の大きさが数 nm と (高分子とは言っても) すいぶん小さい上に、水溶性のため水分子と馴染んでいる。水中の疎水性粒子のように、凝集成長はしない。それでも、コロイド科学からすると、これは親水性の分子コロイド粒子なのである。

なお、コロイド科学では、およそ 1 nm 以下のイオンや分子(半透膜を通過する物質)は、粒子ではない、としている。溶存とは、固体や気体が溶媒に溶解して、存在するものである。ちなみに、溶解とは、溶媒に固体や気体を入れて、それが何らかの形 (イオン、分子、固体のまま) で溶媒に長時間均質な状態を保つことである。牛乳などのコロイドも、長時間均質な状態を保つので、コロイド溶液である。親水性コロイド粒子は水に溶存している。したがって、物理化学や工学においては、水中にある物質を、粒子と溶存で二分しないのである。そこが、海洋学など水環境分野における、粒子と溶存物質

の区分けの考え方の違いになる。繰り返しになるが、「粒子ではない」から「溶存物質」である、とはいえない！ 牛乳のタンパク質ように、「溶存コロイド粒子」があるのだ。
(参考：コロイド科学, 日本化学会編, 東京化学同人, (1995))

粒子状物質の沈降

有機物のサイズにこだわって説明をしている理由は、有機物の沈降除去の概念をしっ
かり持つことが大事だからである。水中の粒子に働いている重力が浮力に勝れば、粒子
は下方方向に沈降をはじめめる（図「粒子の沈降」 ①）。水中で粒子が移動すれば、その速
度に比例して抵抗力が加わる（②）。上向きの力（浮力+抵抗力）に対して重力が勝っ
ていれば落下の加速が続き、その分、抵抗力も大きくなる。あるところで、重力と上向
きの力（浮力+抵抗力）が釣り合えば、一定速度（終端速度）での落下が続く（③）。



図「粒子の沈降」

重力と浮力は、粒子の密度とサイズで決まる。抵抗力がストークスの定理に従うと仮
定すれば、粒子の終端速度は、粒子のサイズと密度、海水密度で計算することができる。
球形粒子の終端速度($V_{\text{終端}}$)の計算式を以下に示す。海水の粘性係数は水温に依存する。
ここでは水温 20℃の粘性係数を示す。(物質密度は、 g cm^{-3} の単位で表すことが多いの
で、単位は全て cgs 系で表している) この式より終端速度は、粒子サイズの二乗に比
例し、海水と粒子の密度差にも比例することがわかる。高密度の粒子ほど、粒子サイズ
が大きいほど急速に終端速度が大きくなる。

ストークス沈降

【抵抗力】 = $6\pi\eta \cdot r \cdot v$ (Stokes の定理)

【重力 - 浮力】 = $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_{\text{水}}) \cdot g$

終端速度の条件： 【抵抗力】 = 【重力 - 浮力】

$$V_{\text{終端}} = \frac{2g \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_{\text{水}})}{9\eta}$$

(球体の終端速度)

η : 海水の粘性係数 (水温依存) ($1.5 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
 ρ : 粒子密度 (g cm^{-3}) v : 沈降速度 (cm s^{-1})
 $\rho_{\text{水}}$: 海水密度 (g cm^{-3}) r : 粒子半径 (cm)
 g : 重力加速度 ($9.8 \cdot 10^2 \text{ cm s}^{-2}$)

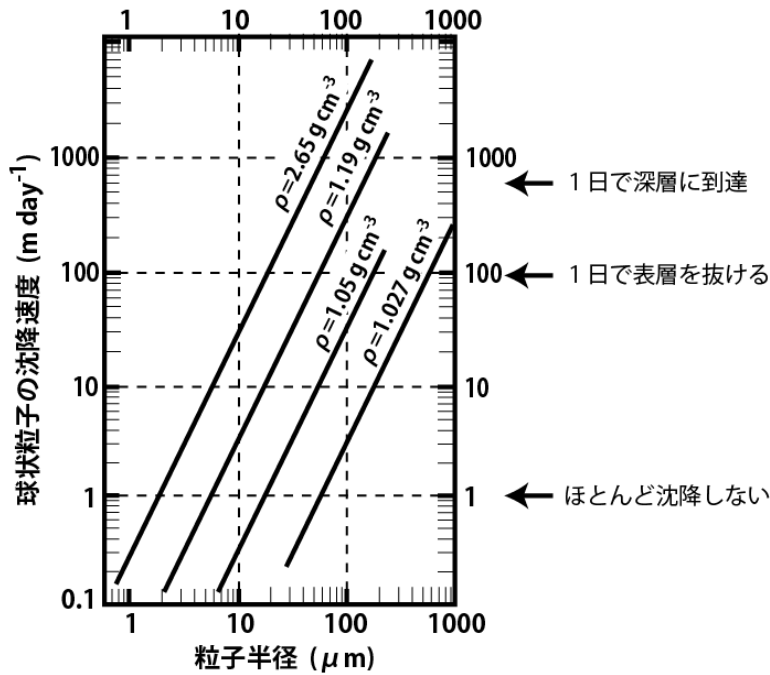
粒子のサイズは、海水をフィルターでろ過して粒子をサイズ分画したり、粒子にレーザー光を照射したりして調べることができる。あとは、海水密度と粒子の密度が決まれば、粒子の沈降速度が計算できる。海水密度は 1.025 g cm^{-3} くらい、細胞質は海水よりも若干高密度で $1.03 \sim 1.10 \text{ g cm}^{-3}$ である。珪酸や炭酸カルシウムの殻を身にまとっている海洋プランクトンもあり、その殻密度は $2.1 \sim 2.7 \text{ g cm}^{-3}$ である。粒子状有機物の密度を正確に求めるのは難しいが、例えば、生物体であれば、大部分が細胞質に占められると考えて、 1.05 g cm^{-3} としてもよいだろう。糞粒の密度として 1.19 g cm^{-3} を採用している例もある (海洋生命系のダイナミクス③海洋生物の連鎖 235 ページ)。動物が摂取したエサのうち、柔らかい細胞質は消化され易く、多くの殻が糞に残っているのだから、糞の密度は生物殻と細胞質の間くらいを取るのである。一般人からすれば、糞の密度なんて、というマニアな世界であるが、海洋学で物質循環を考えるうえでは大事なことである。

これらの密度情報を使って、亜寒帯の表層海水 (25σ) を沈降する粒子の速度を計算し、粒子サイズを横軸 (半径; μm)、終端速度 (沈降速度; m day^{-1}) を縦軸にプロットした (図「粒子サイズと沈降速度の関係」)。例えば、密度 1.05 g cm^{-3} の生物体の場合、植物プランクトン 1 個体のサイズ ($10 \mu\text{m}$) では沈降速度は 0.3 m day^{-1} しかなく、実質的には沈降せず漂っているままである。このように浮遊している粒子のことを、浮遊粒子とか、懸濁粒子とよぶ。同じ密度の生物体でも、動物プランクトンの死骸で $100 \mu\text{m}$ ものサイズがあれば、 30 m day^{-1} の速度をもち、1～数日以内に表層混合層 (厚さ $30 \sim 150 \text{ m}$) を通り抜ける。このような十分な沈降速度をもつ粒子のことを、沈降粒子とよぶ。植物プランクトン細胞でも、百個も凝集すれば、十分な沈降速度をもつことができる。一方、消化管内で圧縮され、高密度化した糞粒 (密度 1.19 g cm^{-3}) では、数十 μm のサイズであれば、数十 m day^{-1} の沈降速度をもつ。数十 μm もの糞をするのは、その十倍サイズ (数百 μm) の動物プランクトン (カイアシ類など) だろうか。補足⑦で説明するセジメントトラップ観測では、トラップ試料中の動物の糞の個数やサイズ、密度を詳細に調べた

研究もある。このような糞を科学する学問をスカトロロジーという。ここまできるとマニアな世界と認めざるをえない。

亜寒帯の表層水

塩分 33、水温 12℃、海水密度 (1.025 g cm^{-3})

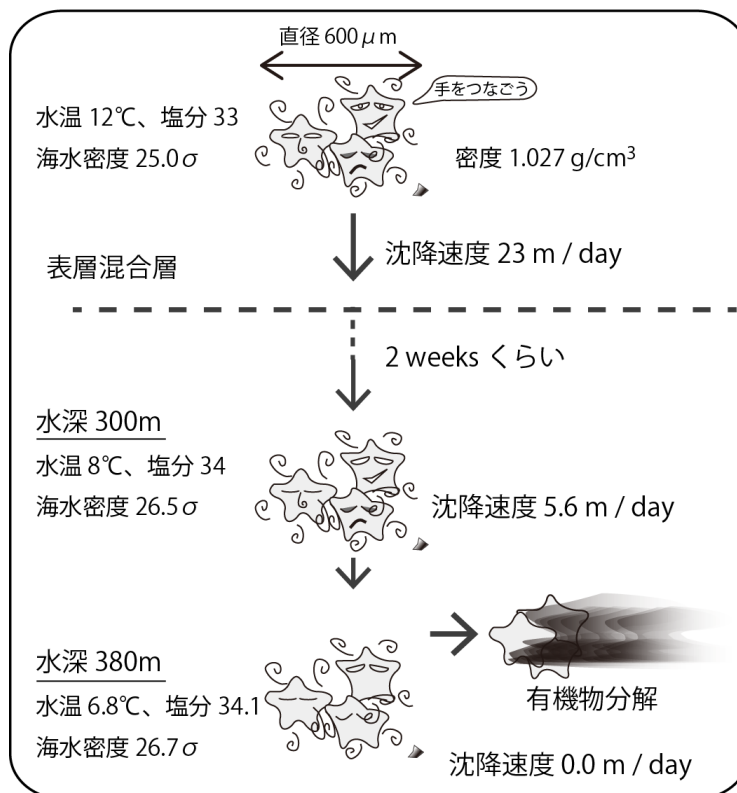


図「粒子サイズと沈降速度の関係」(密度別)

陸から風で飛ばされてくる鉱物粒子（砂粒）の密度を 2.65 g cm^{-3} とすれば、先の図「粒子サイズと沈降速度の関係」より鉱物粒子の沈降速度が読み取れる。東アジア域では、風で飛ばされる鉱物粒子の代表格は黄砂であるが、黄砂粒子のメインサイズは数 μm しかないので、海水中での沈降速度は 1 m day^{-1} にも満たない。これだと海洋表面から海底 5000m まで黄砂粒子が到達するのに十年以上を要してしまう。実際には、黄砂の発生が春先で、その 1~2 ヶ月後には海洋深層まで黄砂粒子が到達するという報告もあるので、黄砂粒子は相当な速度で沈降しているようだ。この理由として考えられるのは、巨大な有機物粒子（生物死骸の凝集体など）に鉱物粒子が付着することにより、短時間で海洋深層まで到達することである。このように、微細な無機物（黄砂粒子など）の鉛直輸送にも、有機物粒子が決定的な役割を果たしているのである。

植物プランクトンは、表層水中をフワフワ浮いているのだから、海水の密度に近い。半径 $200\ \mu\text{m}$ 、密度 $1.027\ \text{g/cm}^3$ の植物プランクトン群体が表層混合層内にあったとしよう。これは沈降速度が $10\ \text{m/day}$ と小さいので、表層での鉛直対流が十分あれば混合層内に留まることができるだろう。さらに多くの仲間と手をつないだ珪藻の群体が半径 $300\ \mu\text{m}$ まで大きくなると、沈降速度は $23\ \text{m/day}$ になる。水の鉛直対流の具合にもよるが、場合によっては、この群体は混合層下部を通り越して、下層へ落ちてしまうかもしれない。

珪藻群体の沈降と密度躍層での分解



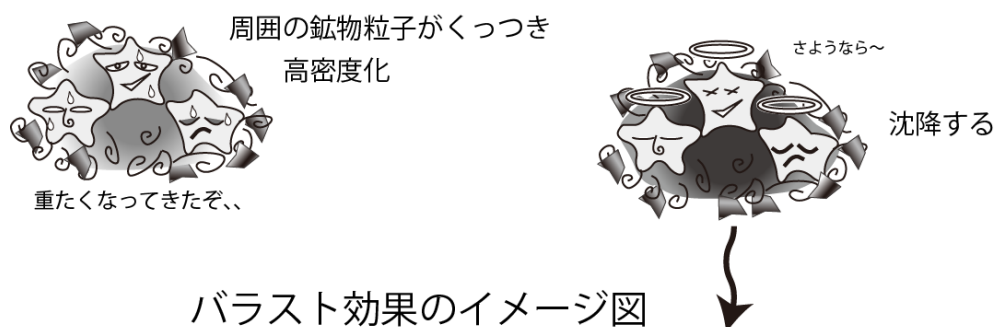
混合層より下は鉛直対流がほとんどないので、その群体は再浮上することなく沈降してしまう。元々の粒子密度 $1.027\ \text{g/cm}^3$ を保てていれば、水深 300m では海水密度が 26.5σ に上昇するから、その粒子の沈降速度は $5.6\ \text{m/day}$ に落ちる。さらに、水深 380m では海水密度が 26.7σ になるから、沈降速度は $0.0\ \text{m/day}$ になる。したがって、植物プランクトン群体の沈降粒子は、 300m 以深の密度躍層に留まって分解されてしまうことが多い。(注：粒子密度やサイズ、海水密度に依存するので、以上の計算は一例に過ぎない) これが、溶存酸素の極小層が形成される要因になる(後の章で説明する)。

ちなみに、フワフワ漂っていた巨大な有機物粒子に、細かな鉱物粒子がたくさん付着することにより、巨大な有機物粒子を高密度化させて沈降を促す効果も提唱されている。鉱物粒子が重り(=バラスト)の働きをしているので、これをバラスト効果ともいう(下イメージ図を参照)。どれくらいの数の鉱物粒子が付着すると、どれくらいのバラスト効果が生まれるか、簡単な式で導けるはずだ。ストークス沈降の式さえ知っておけば、海洋の物質輸送について、簡単な数値シミュレーションができて、興味が広がる。

珪藻類は、昆布のネバネバ様の多糖類を放出する。このネバネバ物質が海水中には沢山浮遊していて、これを透明細胞外重合粒子(Transparent Exopolymer Particle=TEP)と呼んでいる。TEP に様々な微粒子が付着して巨大化した物(珪藻細胞も含むと思われる)が一斉に沈降すると、マリンスノーになるのだろう。



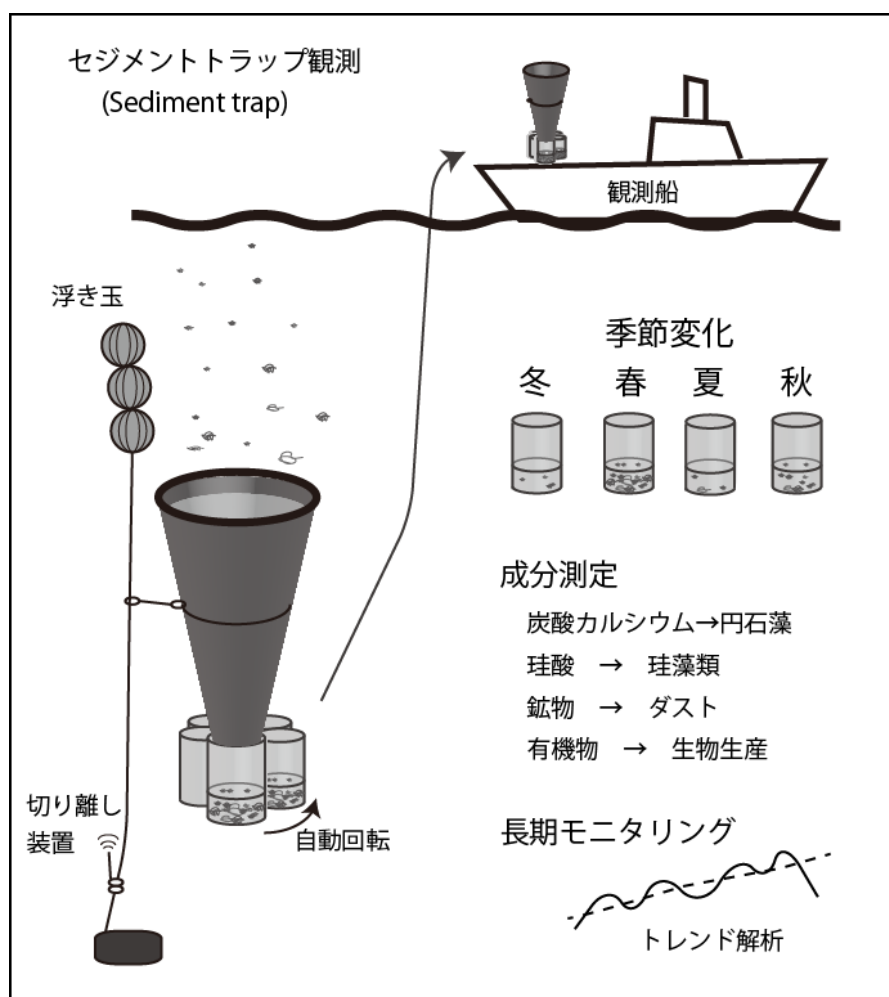
② 透明細胞外重合粒子 (昆布のネバネバ様の物質: 多糖類)
(Transparent Exopolymer Particles=TEP)



補足⑦ 沈降粒子を捉えるセジメントトラップ観測

海洋を沈降する粒子を捉えるには、海水中に大きなローートを沈めて、上から降ってくる粒子を集めるしかない。大きなローートの下に粒子を集めるカップを置いて、タイマー

仕掛けで回転させる。各季節に沈降してきた粒子をカップに集めることができる。これをセジメントトラップという。毎年、観測船で遠洋まで繰り出して、セジメントトラップを回収・再設置しなくてはならない。現在、日本では JAMSTEC がセジメントトラップ観測を精力的に行っている。かなりの労力と費用がかかるが、沈降粒子の季節変化、成分測定による要因解析、長年続けることにより長期トレンドが捉えられるなど、地球環境を理解するうえでの貴重なデータが得られている。



海に係留しているセジメントトラップを、何かの不具合で回収不能になってしまうこともある。観測データが得られないだけでなく、高価な装置を失うので経済的にも大打撃である。トラップを投入するときには、日本酒をかけて清めてから投入する（こともあった）。投入したあとは、神頼みである。なお、一升瓶の清酒の半分を、トラップを

清めるのに使い、残り半分で研究者を清めた（が飲んだ）そうである（植松先生談）。トラップ清めに半分も使ってしまうなんて、とを考えてしまう卑しい人間（著者）には、トラップ観測は不向きかもしれない。

補足 マリンスノー（TEP が正体？）とウナギ仔魚の摂餌

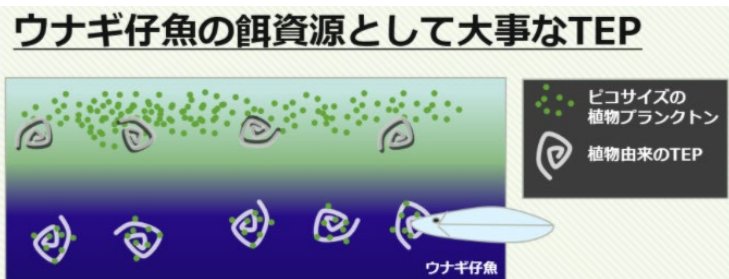
TEP（Transparent Exopolymer Particle）とは、透明細胞外重合粒子のことで、酸性多糖類でできている。以下で説明するように、藻類は TEP を産生して身にまとい、脱ぎ捨てていると考えられている。



TEP に付着したピコプランクトンを餌とするウナギ仔魚

貧栄養の亜熱帯海域表層には、光合成細菌のシアノバクテリア、プロクロロコッカスやシネココッカスが優占して生息している。サイズは $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ と、最も小さな基礎生産者である。このサイズのプランクトンをピコプランクトンとも呼ぶ。シネココッカスについては、単独で TEP を放出して凝集体（aggregate）を作ることがわかっている（Cruz and Neuer, Frontier in Microbiology, 2019）。ピコ植物プランクトンは、亜熱帯海域の主要基礎生産者である。細胞膜はタンパク質で構成されるなど、小さいけれども栄養価は豊富である。しかし、細胞サイズが $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ くらいと、とても小さいので、従来の研究ではピコ植物プランクトンを捕食するのは原生動物くらいだと考えられていた。ウナギは太平洋の亜熱帯域で産卵して、仔魚は、貧栄養の亜熱帯海域のクロロフィル極大層の直下を回遊していると考えられている。その層には、表層で生産された植物プランクトン由来の TEP が多く浮遊している。

海洋表層を浮遊する TEP にピコ植物プランクトンが付着して、それが表層直下でも高密度で存在する。太平洋の亜熱帯でウナギ仔魚を採



取して、消化管内を調べたところ、TEP 由来と思われるゲル状物質とピコ植物プランクトンと考えられる蛍光性粒子が多く見かった（友田ら, 2015）。（光合成細菌のピコ植物プランクトンは光合成色素を持つので、ある波長の光をあてると、違う波長の光（蛍光）を発する）

「ウナギ仔魚はマリンスノーの起源物質を摂取する」友田ら, 日本水産学会誌, 81, 715-721 (2015)

友田ら, (2015)によると、これが貧栄養のウナギ仔魚の重要な餌資源であることを示唆している。ウナギの完全養殖で問題となる、仔魚期の飼育方法にも重要なヒントを与えたと述べている。海洋学の観点で考えると、貧栄養海域における物質循環について新たなルートを示していて、大変興味深いところである。

補足 マリンスノー

海の深いところには、多量の粒子が漂っている層がある。生物生産性の高い沿岸域であれば、海底付近に近づくほど、その粒子が多くなるようすがみられる。光を当てて見ると、まるで雪のようなので、このような粒子を” マリンスノー” とよぶ。マリンスノーが一斉に沈降することもあるそうだ。LASBOS YouTube には、おしよろ丸航海にて、北部ベーリング海でマルチプルコア観測をしたときに撮影した海中の様子動画がある。その動画にて、白いツブツブ様のマリンスノーが写っている。それは、粒子状有機物である。そんなマリンスノーでいっぱい底層水をボトルに採取し、船上でビーカーに入れても、全くの透明にしか見えない。不思議なものである。ビーカーではマリンスノーが見えない理由を二つ紹介する。

- 1：観測で使う採水器の蓋を閉めた振動、採水器のコックから水を出したときの流れにより、粒子が一瞬で粉々になり見えなくなる。
- 2：真っ暗なところで光を当てると、光を反射させる粒子だから、明るいところではマリンスノーは見えない。



練習船おしよろ丸から海中カメラを降下させて撮影したマリンスノー（山本潤先生撮影）

コラム 「研究は信じることから始まるんや！」

私（筆者）が博士課程学生のこと、淡青丸（当時東京大学）の研究航海に参加して、太平洋の海原で黄砂の襲来を待ちわびていた。黄砂粒子と人為汚染物質の混合状態を調べたかったのだ。指導教員の植松先生は、「俺が船に乗ると、必ず何かが起こる。」と豪語していた。この“何か”とは、観測で期待するような自然現象であったり、予測もしなかった突発的な自然現象である。うろ覚えであるが、植松先生が参加した航海では、船の風上の火山島で噴火が起きたり、太平洋にてシベリアの森林火災プルームを捉えたりしたように思う。偶然もあるが、植松先生は、その現象をしっかりキャッチする嗅覚と、それをチャッカリ研究成果にしてしまう機敏さ持ち合わせているのである。

さて、船上で黄砂襲来を待ちわびていたら、化学天気予報（CFORS; 九州大学応用力学研究所）により、大規模黄砂が襲来しそうなことがわかってきた。植松先生、「ほら見ろ！」と得意気である。「外の空気に触れてみなさい、頬っぺたがザラザラするよね大木君！ 黄砂がきたねえ。」と仰るので、私が冷静に「先生、それは黄砂じゃなくて、海塩粒子がくっついてベタベタしているだけです。それか、ヒゲを剃っていないだけじゃないですか？」といったら、先生から「アホ！ 研究は信じることから始まるんや！」と叱られてしまった。そのときは、「ええ〜、そんなんでいいの？」と指導される側として不安を感じたのを覚えている。

あれから20年以上が過ぎた。自然を相手に研究するときは、何かを“信じて”観測を続けるしかないことに気付かされてきた。観測をしているときは、逐一結果がでてくるわけではないし、1年以上継続しないと結果がでないことも多々ある。そんなときは、「素晴らしい結果、期待通りの結果が得られるハズ」と信じるしかない。しかし、1年以上経ってデータが出揃ってから、信じていたことに裏切られることの方が多いのである。そこで踏ん張らなくてはならない。裏切られた理由を考えて、そこから本当の研究が始まり、新発見につながるのだと、再び信じなくてはならない。

信じるのが大事なのは自然相手の研究に限らないですよ。みなさんも、裏切られても、裏切られても、懲りずに信じましょう。何事も、信じることから始まるんや！（座右の銘：大木）

海洋有機物の観測

有機物とか、有機炭素という言葉は耳にしたことがあるだろう。これら言葉の意味をキッチリ使い分けることが必要である。有機物=Organic Matter、有機炭素 = Organic Carbon である。有機物の意味は炭素や酸素、水素などを含んだ物質の集合体のこと、有機炭素は有機物に含まれる炭素のことである。溶存有機物 (Dissolved Organic Matter) を DOM、溶存有機炭素 (Dissolved Organic Carbon) を DOC と略す。(溶存有機化合物=Dissolved Organic Compound を DOC とすると、溶存有機炭素と区別できないので、混同を避けるため DOM をつかう) 粒子状有機物(Particulate Organic Matter)を POM、粒子状有機炭素(Particulate Organic Carbon)を POC と略す。有機物中には様々な元素が含まれるから、略記のパターンは沢山ある。DON は溶存有機窒素、PON は粒子状有機窒素、DOP は溶存有機リン、POP は粒子状有機リンである。

海水中の有機炭素濃度の測定

溶存有機物 (DOM) の重量濃度を知るのは、不可能に近いことが想像される。なぜなら、化学処理や熱処理により海水から無機物 (塩類を含む) を分別してから水分を蒸発させ、残渣物 (有機物) の重量を測定しなくてはならない。重量としては塩類が圧倒的に多いから、ほんの少しでも取り残しがあれば完全に失敗である。一方、有機物中の炭素成分 (DOC) の濃度を調べるのであれば、水試料から無機炭酸を取り除いて、有機物を燃焼して発生した二酸化炭素濃度を測ればよい。この手法であれば、高精度に有機物中の炭素濃度が調べられる。二酸化炭素の測定には、二酸化炭素が赤外線の吸収する性質を利用した NDIR 装置を使うのが便利である。白金触媒を使って高温燃焼することで、DOC 濃度測定の精度が向上して、近年、海洋の DOC 分布が明らかになってきた。

【溶存有機炭素の計測手順】

① 海水をろ過して、粒子態と溶存態を分ける

炭素成分を分析するので、フィルターの材質には炭素を含まないものを選ぶ。石英ガラス繊維のフィルター (Glass Fiber Filter/ GF filter) を使う。海水中の溶存有機炭素濃度は低いので、使用前のフィルターを 500℃で加熱して有機炭素の汚染を除いておく。

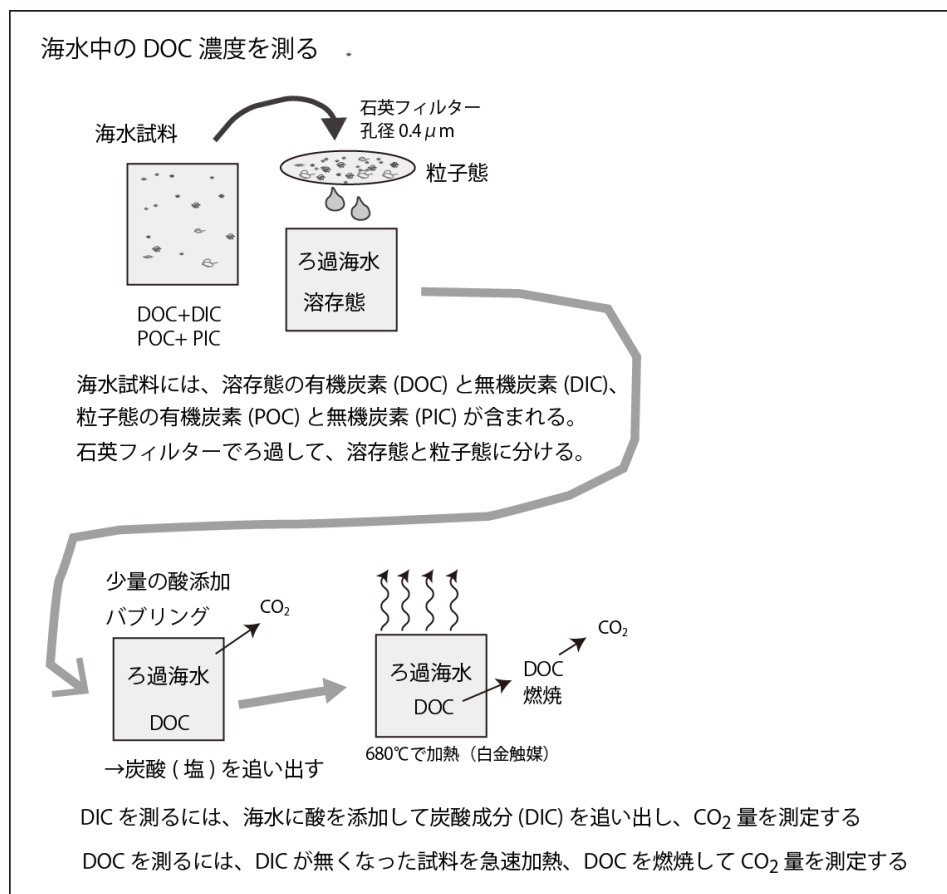
② 溶存態に酸を添加して炭酸成分を除く

添加する酸には、塩酸やリン酸が使われる。海水が酸性になれば、海水中で解離平衡になっている、炭酸イオン、炭酸水素イオンは全て炭酸 (H_2CO_3) になる。この試料水に高純度窒素ガスをバブリングすることで、炭酸が二酸化炭素として除かれる。海水中の炭酸成分を計測するときは、この二酸化炭素量を計測する。

③ 炭酸成分が取り除かれた溶存態を高速加熱して有機炭素を燃焼する。

白金触媒を使うことで、高速燃焼が可能になり、海水の溶存有機炭素の高精度測定が可能になった。(その技術を島津製作所が開発した)

④ 燃焼して発生した二酸化炭素の濃度を測定し、有機炭素濃度に換算する。



溶存有機炭素の分布 海水中の有機炭素が正確に測られるようになって、ようやく、その全球分布の全貌がわかってきた。表層水中の DOC 濃度は $60 - 80\mu\text{mol L}^{-1}$ と変化が大きく、深さとともに濃度が減少する。表層で有機物粒子が生産されて、表層内で多くの有機物粒子が微生物による分解を受けて、溶存態になるからだ。各海域により有機物

生産量、表層水の滞留時間は異なるので、表層の DOC 濃度には偏差が生じる。表層を抜けた有機物粒子（沈降粒子）は分解しながら沈降を続けるので、表層以深でも DOC 濃度は若干高い。深層まで到達する有機物粒子はかなり少ないので、深層では、DOC 濃度は鉛直的に一様な分布になる。

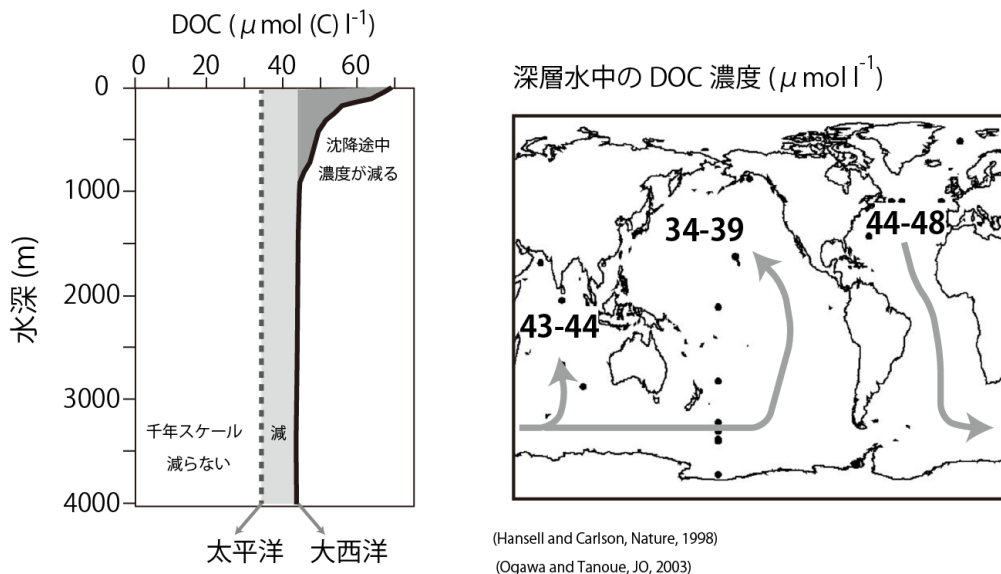


図 溶存有機炭素(DOC)の濃度の鉛直分布（左：Hansell and Carlson, Nature, 1998 の図を改編）と各大洋における深層水中の DOC 濃度（右：Ogawa and Tanoue, Journal of Oceanography, 2003 のデータを元に図を作成した）

深層循環の出発点である北大西洋深層水の $44 - 48 \mu\text{mol L}^{-1}$ に対して、終着点の北太平洋では $34 - 39 \mu\text{mol L}^{-1}$ である。およそ 1500 年の深層循環の間に、DOC 濃度が $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ほど減ったのである。この減少分を鉛直分布（上左図）に当てはめると、薄いグレーで塗った幅に相当する。一方、深層循環により 1500 年間もの時間が経過しても、水中の DOC のうち $36 \mu\text{mol L}^{-1}$ （鉛直分布の白抜き部分）は分解を受けていないことを意味する。つまり、1500 年間でも分解しないような、難分解性の有機物が存在することが示唆される。

全海洋の DOC 分布

Dennis A. Hansell & Craig A. Carlson, Nature, (1998)をはじめ、Hansell らによって、海洋の DOC 分布の詳細が報告された。そのカラーコンター図を次頁に示す。

次ページの図 A は、海洋表層（30 m）の溶存有機炭素（DOC）の水平分布図である。熱帯や亜熱帯で高く、亜寒帯（特に南大洋）で低いことがわかる。亜寒帯で低いとい

でも、カラースケールの最小目盛りがゼロではなく 40（くらい）であることに注意してほしい。表層でも、海水中の DOC 濃度がゼロに近づくことはない。暖かい海で DOC 濃度が高いのは、表層で生産された有機物粒子が速やかに分解され溶存態になるためと思われる。北極海で DOC 濃度が高い様子がみられる。図で表示されているのは、北極海でも陸棚域に限られている。北極海の陸棚域は生物生産性が高いこと、陸棚の海底面から供給されること、河川水から陸域の有機物が流入するためと考えられる。下の図 B は、深層（3000 m）における DOC 濃度の分布である。深層循環のスタートである北太平洋の高緯度域で DOC 濃度が高く、一番低いのは北太平洋高緯度域である。深層循環の順にしたがって、DOC 濃度が低くなる様子がわかる。この図のカラースケールの最小目盛りもゼロではなく、37（くらい）であることに注意してほしい。海洋深層でも DOC 濃度がゼロにはならない。溶存有機物の分布から難分解性有機物の存在が示唆されたが、いったいどれくらい分解しないのだろうか、その成因にも興味を持たれる。

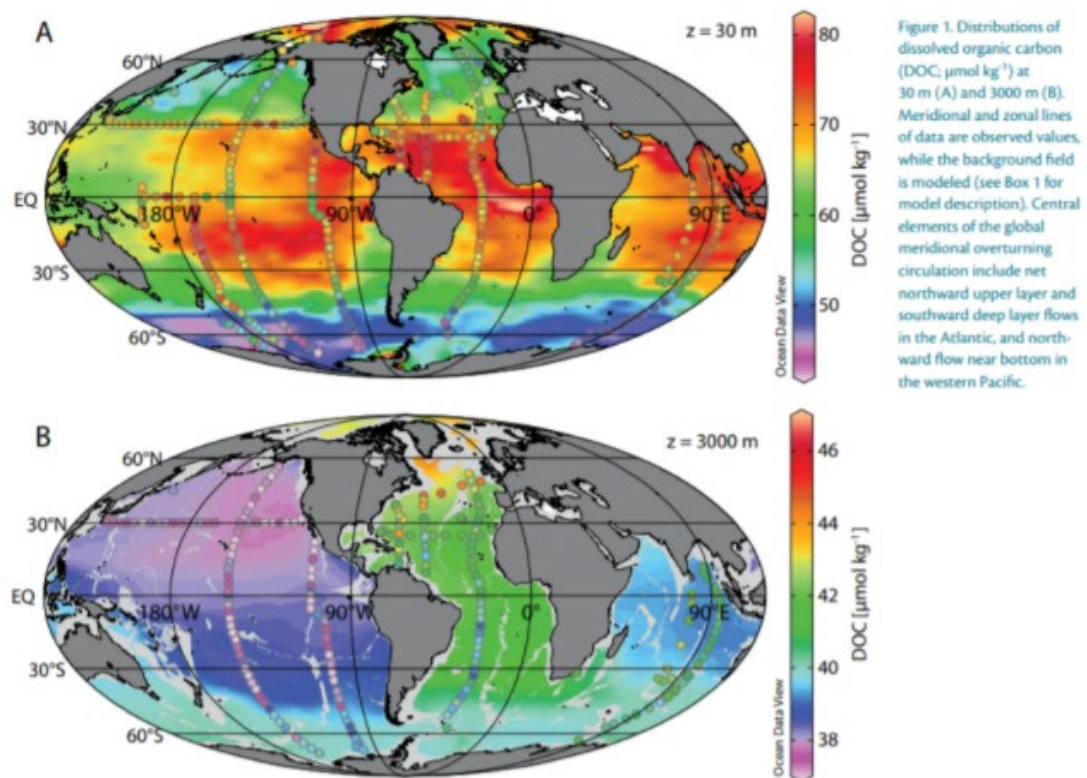


図 海洋の溶存有機炭素 (DOC) の水平分布. A: 海洋表層 (30 m)、図 B: 海洋深層 (3000 m). 丸印が海洋観測により採水して DOC 濃度を測定した場所. Hansell et al., *Oceanography*, 22(4) 202-211 (2009) の Figure 1 を引用した。この雑誌は、Creative Commons Attribution 4.0 International License を受けている。

難分解性の有機物と炭素循環

(北海道大学地球環境科学研究所：山下洋平 記)

地球上で非生物体有機物の主な存在場所を考えると、陸上生態系では土壌有機物が挙げられる。植物や微生物、動物などの死骸・排泄物が土壌有機物を成すことはご存知だろうか。一方、海洋における非生物体有機物の存在場所の一つは海洋堆積物中、もう一つは海水中である。海水中の非生物体有機物は、ほとんどが溶存態画分に存在する（外洋域では海水中の非生物体有機物の90%以上は溶存有機物である）。あまり知られていないが、海洋における溶存有機物の全量は、なんと海洋生物量の200倍以上であり、海洋に存在する有機物はほとんどが非生物態有機物である（下図）。また、海洋の溶存有機物の炭素総量は大気中二酸化炭素の総量とほぼ同じであり、地球表層の炭素循環における1つの重要なピースとして注目されている。極端な話をする、海洋の溶存有機物の10%が分解し、その結果生じた二酸化炭素が全て大気中に放出されたとすると、大気中二酸化炭素濃度は10%程度増加する。

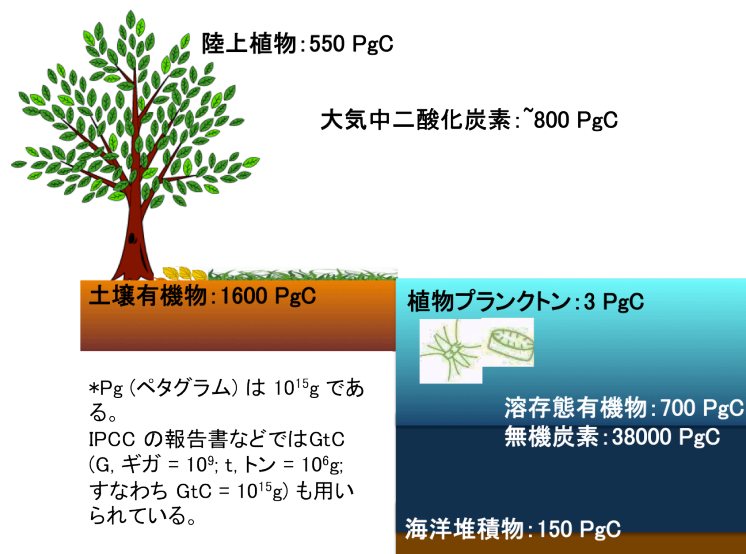


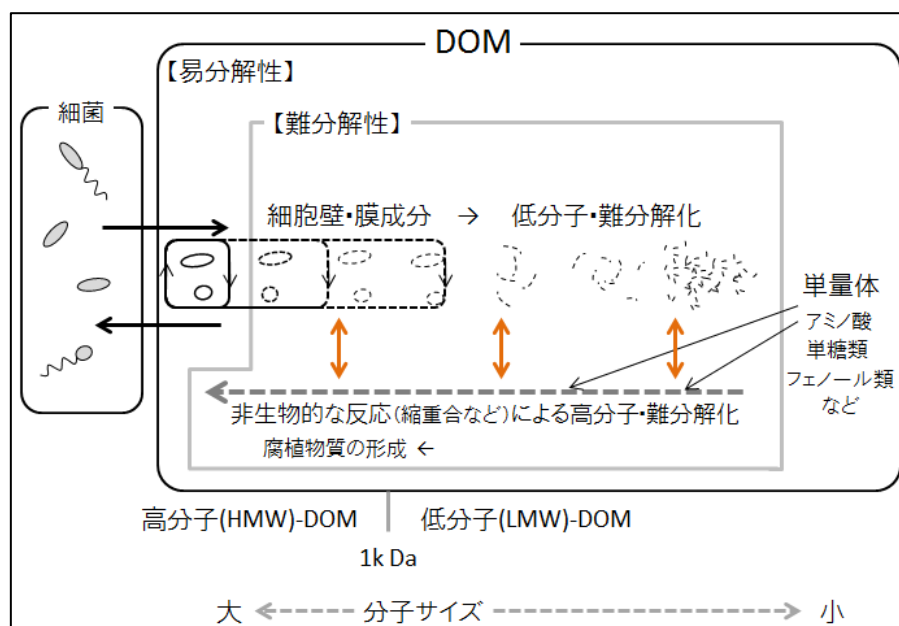
図 2.1.6. 地球表層に存在する炭素の主な形態・存在場所と存在量

しかし、海洋の溶存有機物の大部分（95%以上）は寿命が数千年以上もある難分解性成分であるため、容易には分解されない。その存在量の多さにより、難分解性成分の濃度変動しているのか、否かを知る事は炭素循環を考える上で極めて重要である。もし、増加しているとすると、人為起源二酸化炭素の一部が難分解性成分へと形を変え海洋に隔離されている事も考えられる。海洋には溶存有機物が大量にあるといっても、海水中の濃度は低いため、その分析は難しい。（海水中 1L 中には、塩が 35g 程度存在するのに

対し、溶存有機物は 1mg 程度しか存在しない) 溶存有機物中の難分解性成分の割合を調べるのは、さらに難しい。ましてや、難分解性成分が増えているのか、減っているのか、もしくは過去から未来にかけてずっと濃度が一定なのか、全く分かっていない。難分解性成分の起源や生成・維持・分解メニズムに関しても謎が多く、現在も海洋観測や分解実験などの研究が精力的に進められている。そもそも、海に難分解性有機物が存在する、ということは、どのように知り得たのだろうか。もっとも直接的な証拠は、5 リットルもの海水中の溶存有機物を酸化分解し得られた二酸化炭素の放射性炭素同位体(^{14}C)測定により年代を推定した結果から得られている。ちなみに、 ^{14}C 年代推定法は、大気に由来する ^{14}C を生物が取り込んでから、どれくらい時間が経過したのかを、放射壊変速度から見積もったものである^{補足⑧}。(ここまで 山下洋平)

難分解性有機物の発生仮説

「海洋生命系のダイナミックス 3 海洋生物の連鎖」(木暮一啓【編】東海大学出版)にて、海洋での難分解性有機物の発生の仮説を述べている。海水中の難分解性有機物の組成を調べてみると、微生物の膜成分の破片が多く見つかっている。生物の細胞を守る膜なのだから、分解されにくい構造なのだろう。微生物(細菌など)が死滅して分解を経ると、膜由来成分が細分化されていく。これに単量体(糖類やフェノール類)が重合を繰り返して高分子化すると、難分解性の高分子有機物になると考えられる。海洋生命系ダイナミックス③を筆者なりに解釈して図にした。



コラム

先のコラムで金魚のデトリタスについて話したように、金魚はデリケートだから、飼うのが難しい。だから、金魚は嫌いだ。私はカメが大好きである。甲羅があるし、逃げるのが遅いし。小学校低学年の時、大好きなカメを買ってもらった。そして、水槽で飼い始めた。水槽の水は、あっという間に緑色になる。数か月、餌を与えなくてもカメは生き続けていたので、カメは緑色の藻を食べているのだろう。やっぱり、カメが大好きだ。と、大学生になるまで、そう、信じていた。

そのことを、二つ年上の兄に話したら、

兄：「バカ。ずっと、僕が餌を与えて、水槽の掃除をしてきたんだよ。」

私：「えっ、そうだったの？」（そのとき、動物を飼うのはやめよう。と心に誓った）

そのカメは、兄宅に引き取られ、およそ30年の天命をまっとうした（らしい）。

（ちなみに、30年生きても、ほとんどサイズの変らない、珍しいカメだった）

さて、カメ事件から二十数年後、小学1年生の私の娘が「犬を飼いたい」と言い始めた。

私：「犬なんて飼う前に、もっと小さな動物の飼育ができるようになってからにしない。まずは、ミミズからだ。」そして、娘と一緒に水槽でミミズを飼い始めた。しかし、ミミズを飼育するのは意外と難しく、水分管理に失敗してミミズはデトリタスになり、土に同化してしまった。

翌年：「去年はミミズ飼育に失敗したけれど、今年はダンゴムシ。それをクリアしたら、来年魚か川エビかな。川エビにしよう！川エビなら、飽きたらフライにして食べればいいし。」しかし、去年の失敗もあり、思い悩んでいるうちに夏が過ぎてしまった。

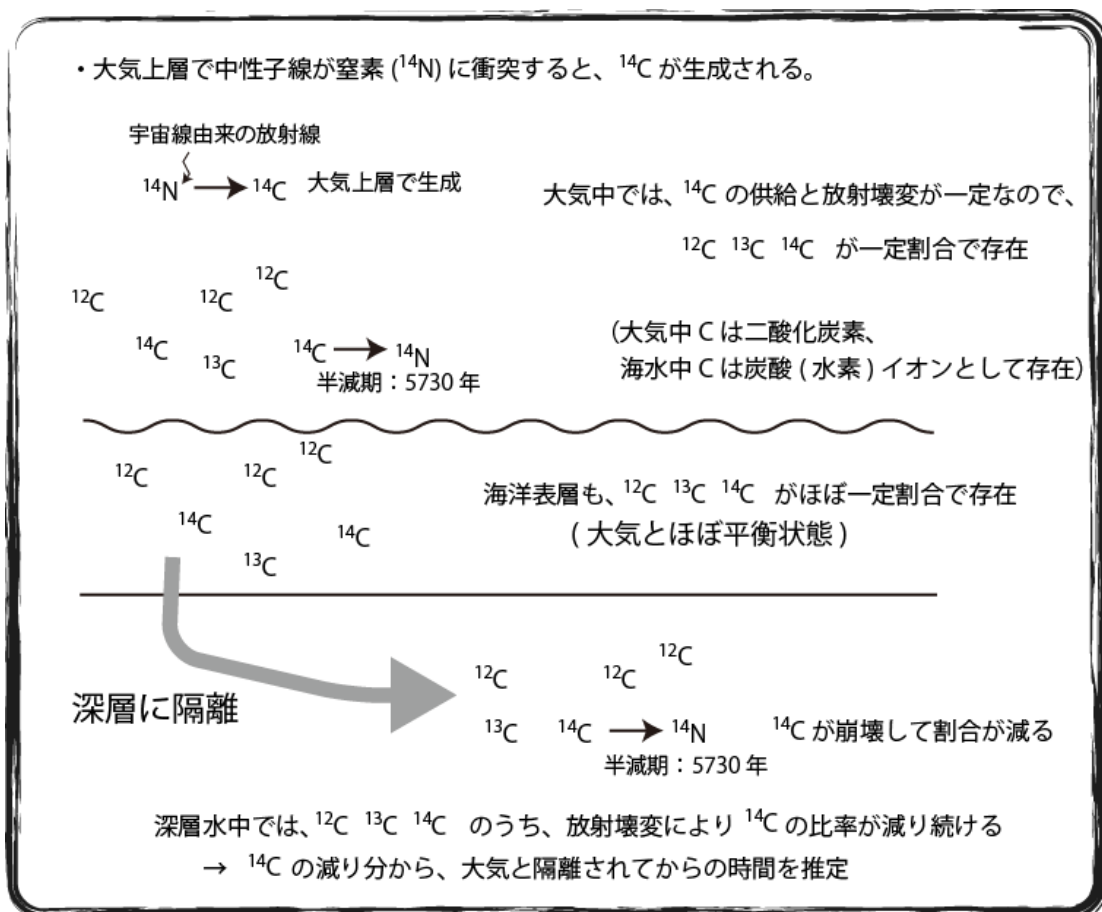
翌々年：娘が小学校で生き物係の大役を任せられ、近所でイモムシを集め、サナギからチョウが羽化するところまでの飼育をクリアした。（沢山のサナギを小学校に持って行き、皆に喜ばれたらしい。本当か？

その後、カブトムシのような大物に気が向かないよう、クモやアリの魅力を伝えている。

それから3年が経過して、小学6年生になった娘が、ついに知り合いから増えすぎたカブトムシを2匹もらってきた。預かった動物の命は大事にしないと。最上級のカブトムシマット、カブトムシの幼虫が一番好きと噂されているシイタケのホダ木（家でシイタケ栽培をしているので）を入れてやった。ホダ木を好んで食べている様子をみることができて安心した。北海道の夏は涼しいので、カブトムシが羽化するのが遅いのだろうか。8月になっても羽化しない。ついに9月になってしまった。寝坊助のカブトムシだと信じて、翌年まで待つことにした。それでも起きてこない。もう3回目の夏を迎えているのにカブトムシ水槽に変化は無く、水槽は玄関の特等席に鎮座したままである。娘に「カブトムシ・・・」と聞こうとすると、「やめて〜」と現実逃避するようになった。「きっと、スーパーカブトムシが生まれてくるから、もう少し待ってみよう！」と娘を励ましている。

なお、海水中の有機物を微生物が分解するときに、難分解性有機物が発生することも確認されている。難分解性有機物の成因については、現在、精力的に調べられている注目のテーマである。フェノール類(ベンゼン環・OH)は可視光を吸収する。フェノール類が重合した高分子有機物は茶褐色を有するのが特徴である。色を有する有機物ということで、Colored DOM とか Chromophoric DOM と称され、C・DOM と呼ばれる。また、光を吸収すると違う波長の光を発する“蛍光特性”も有する。これを蛍光性溶存態有機物 (Fluorescent DOM : FDOM) と呼ぶ。この特性を利用して、海水に波長 320 nm の UV-A (励起光) を照射して、紫色波長 420nm の蛍光を発するものを腐植様物質と定義している。蛍光強度が大きいほど腐植様物質の量が多いのである。海水の蛍光強度を調べて腐植様物質の分布が調べられている。海洋の溶存有機物の多くが難分解である。難分解性有機物は、平均数千年をかけて徐々に分解されるのである。一部は微生物により分解され、一部は海洋表面で光分解すると考えられる。

補足⑧ 放射性炭素同位体比による年代推定—水塊が大気と隔離されてからの年数—



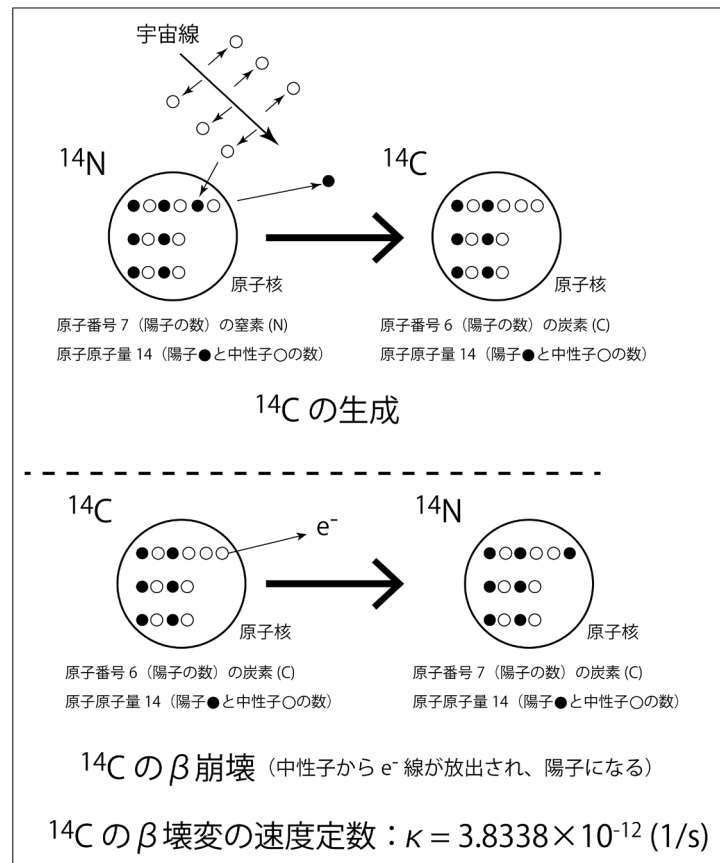
【概要】 水塊が大気と隔離されてからの年数を推定する原理を下の図に示す。大気上層で宇宙線により放射性炭素同位体 ^{14}C が生成されると、 ^{14}C は半減期 5730 年で放射壊変する。宇宙線による ^{14}C 供給速度はほぼ一定で、放射壊変速度は未来永劫一定なので、大気中の ^{12}C と ^{14}C の比率はほぼ一定である。大気中 C のほとんどが二酸化炭素として存在する。海洋表層の二酸化炭素は大気とほぼ平衡にあるから、大気および海洋表層の二酸化炭素の ^{12}C と ^{14}C の比率は一定である。一方、表層にあった水塊が深層に潜り込むと、それ以降 ^{14}C の供給はなく、深層水中では ^{14}C の壊変が続くので、深層水中の ^{14}C 比率は時間とともに小さくなってゆく。深層水中の ^{12}C と ^{14}C の比率を調べれば、水塊が大気と隔離されてからの年数を推定することができる。しかし、1950-60 年代に行われた核実験により大気中の ^{12}C と ^{14}C の比率が人為的に変化している点には注意を要する。

一表層で有機物が生産されてからの年数推定一

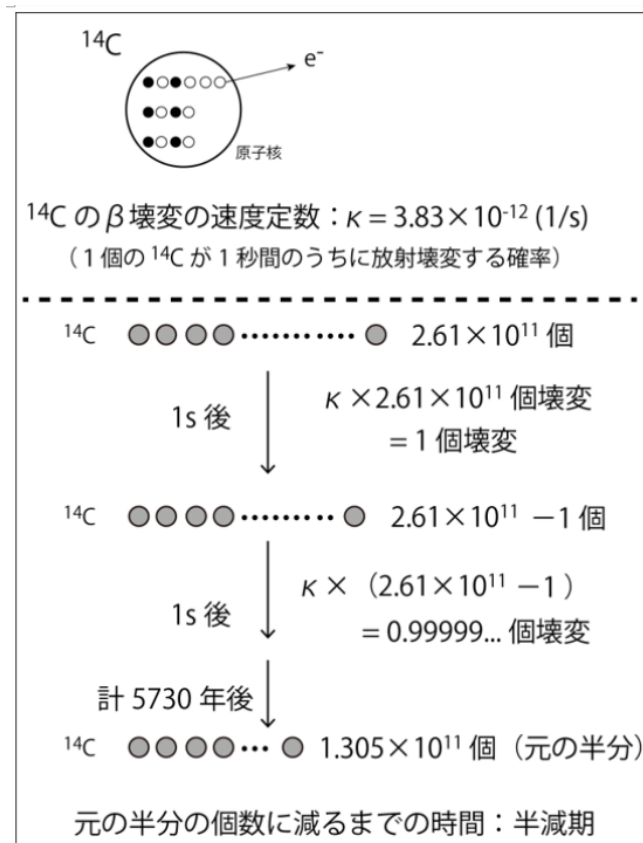
表層での生物生産により、二酸化炭素が有機物として固定されると、生産直後の有機物に含まれる ^{12}C と ^{14}C の比率は大気中比率と同じである。海洋植物が死ぬと、それ以降、大気の ^{14}C が有機物に取り込まれることはないので、その有機物中の ^{14}C 比率は小さくなるいっぽうである。有機物中の ^{12}C と ^{14}C 比率を調べれば、有機物が生産されてからの年数を推定することができる。これは古代遺跡の木片から年代を推定するのに使われる手法である。

^{14}C 年代推定法の計算（基礎）

宇宙には、超新星爆発などで、高エネルギーの宇宙線が飛びかっている。その宇宙線が大気上層で空気分子あたる



と、原子核が壊れて中性子が飛び出す。その中性子が窒素原子にあたり、原子核中の陽子とおきかわると ^{14}C になる。放射性 ^{14}C の中性子は、いずれ β 崩壊（電子を放出）して陽子になり ^{14}N に戻る。 ^{14}C が β 崩壊する確率は、未来永劫、宇宙何処でも一緒である。1 個の ^{14}C が単位時間（1 秒）のうちに放射壊変する確率を、上図中で β 壊変の速度定数 κ ($= 3.83 \times 10^{-12}$ (1/s)) として記した。仮に、 ^{14}C 原子が 2.61×10^{11} 個存在したら、1 秒後には $\kappa \times 2.61 \times 10^{11}$ 個だけ β 崩壊してなくなる（その分 ^{14}N 原子になる）。これを計算すると、 ^{14}C 原子 2.61×10^{11} 個のうち、ちょうど 1 秒後に 1 個の ^{14}C 原子が放射壊変して消滅する（その分 ^{14}N ができる）。元の半分の個数になるまで



の時間を放射壊変による“半減期”という。 ^{14}C の場合、それが 5730 年である。

これを数式化する。大学入試から時間が経つと、微分積分の基礎も忘れてしまうので、以下、復習しよう。ある時刻 t における ^{14}C 原子の個数を $[^{14}\text{C}]_t$ とおく。そこから 1 秒間に β 崩壊して消滅する個数が $\kappa \times [^{14}\text{C}]_t$ である。1 秒後の個数 $[^{14}\text{C}]_{t+1}$ は、はじめの個数 $[^{14}\text{C}]_t$ から、消滅個数 $\kappa \times [^{14}\text{C}]_t$ を差し引いた値である。数式にすると、 $[^{14}\text{C}]_{t+1} = [^{14}\text{C}]_t - \kappa \times [^{14}\text{C}]_t$

これを变形すれば、 $[^{14}\text{C}]_{t+1} - [^{14}\text{C}]_t = -\kappa \times [^{14}\text{C}]_t$ になる。左辺は、1 秒後の個数変化である。左辺に分母の 1 (s) があると思えば、1 秒当たりの個数変化 $([^{14}\text{C}]_{t+1} - [^{14}\text{C}]_t) / 1 (\text{s})$ が $-\kappa \times [^{14}\text{C}]_t$ に等しいことを意味する。

つまり、 $([^{14}\text{C}]_{t+1} - [^{14}\text{C}]_t) / 1 (\text{s}) = -\kappa \times [^{14}\text{C}]_t$ である。

つぎは、1 (s) あたりではなく、微小時間 $\Delta (\text{s})$ あたりの個数変化にすれば、 $[^{14}\text{C}]_{t+\Delta} - [^{14}\text{C}]_t) / \Delta (\text{s}) = -\kappa \times [^{14}\text{C}]_t$ になる。

微小時間 Δ を無限小にすれば、微分形式 $d[^{14}\text{C}]_t / dt = -\kappa \times [^{14}\text{C}]_t$ で表すことができる。この微分方程式を解いたものが、下図の結果である。(この微分方程式の解の公式は、各自復習してスラスラ書けるようにしておこう)

^{14}C の β 壊変の速度定数： $\kappa = 3.83 \times 10^{-12} (1/\text{s})$

数式化

ある時刻 t における ^{14}C の個数： $[^{14}\text{C}]_t$

1s 後の ^{14}C の個数： $[^{14}\text{C}]_{t+1} = [^{14}\text{C}]_t - \kappa [^{14}\text{C}]_t$

1s あたりの個数変化： $\frac{[^{14}\text{C}]_{t+1} - [^{14}\text{C}]_t}{1} = -\kappa [^{14}\text{C}]_t$

微小時間後の個数： $[^{14}\text{C}]_{t+\Delta} = [^{14}\text{C}]_t - \kappa [^{14}\text{C}]_t \times \Delta$

微小時間あたりの個数変化： $\frac{[^{14}\text{C}]_{t+\Delta} - [^{14}\text{C}]_t}{\Delta} = -\kappa [^{14}\text{C}]_t$

$\Delta \rightarrow 0$

微分形式で表す $\frac{d[^{14}\text{C}]_t}{dt} = -\kappa [^{14}\text{C}]_t$

微分方程式を解く $[^{14}\text{C}]_t = [^{14}\text{C}]_0 \times e^{-\kappa t}$

($[^{14}\text{C}]_0$ ：初期時間における個数)

初期時刻 ($t = 0$) における個数 $[^{14}\text{C}]_0$ の半分 ($0.5[^{14}\text{C}]_0$) になる時間 T が半減期だから、下図のように、 ^{14}C の半減期は 5730 年と計算される。

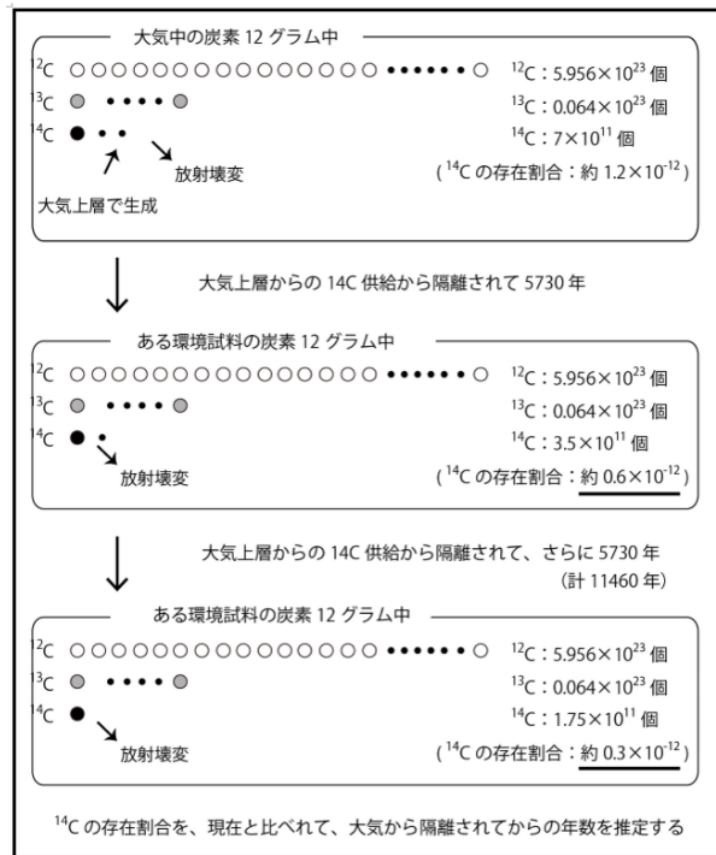
$$\begin{aligned}
 & [^{14}\text{C}]_t = [^{14}\text{C}]_0 \times e^{-\kappa t} \\
 & \quad ([^{14}\text{C}]_0 : \text{初期時間における個数}) \\
 & [^{14}\text{C}]_{T_{\frac{1}{2}}} = 0.5[^{14}\text{C}]_0 \text{ となる } T_{\frac{1}{2}} \text{ (半減期) を求める} \\
 & \frac{0.5[^{14}\text{C}]_0}{[^{14}\text{C}]_0} = e^{-\kappa T_{\frac{1}{2}}} \longrightarrow T_{\frac{1}{2}} = \frac{-\text{Ln}(0.5)}{\kappa} \\
 & \quad \kappa = 3.83 \times 10^{-12} \text{ (1/s) だから、} \\
 & T_{\frac{1}{2}} = 1.81 \times 10^{11} \text{ (s)} \\
 & \quad = 1.81 \times 10^{11} / (365.2 \times 24 \times 60 \times 60) \text{ (year)} = 5730 \text{ (year)} \\
 & \textbf{^{14}C の } \beta \text{ 壊変による半減期：5730 年}
 \end{aligned}$$

【注意】 自然界では有機炭素中の ^{14}C の一部は、周囲にある二酸化炭素中の ^{12}C と同位体交換するので、壊変定数から計算される半減期 (5730 年) を補正する必要がある。さらに、大気上層で ^{14}C が生成される量は、遠い宇宙からやってくる宇宙線の量に依存するので、太陽活動の強弱などの効果も加味する必要がある。それぞれの研究者が独自の方法で補正して年代推定すると、異なる研究同士の結果を比べるのが難しくなってしまう。そこで、 ^{14}C が天然に存在することを発見した W.F.Libby (1960 年ノーベル賞受賞) が用いた半減期 (5,568 年) を使う取り決めがある。

^{14}C 比率の変化を計算

大気上層ではほぼ一定速度で ^{14}C が生成されて、それが決まった速度で β 崩壊する。 ^{12}C は安定だから、大気中の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比率は一定で、およそ 1 兆分の 1 (1.2×10^{-12}) の比率で ^{14}C が存在する。大気上層の ^{14}C 供給から隔離されて 5730 年経過すれば、 $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比率は、当初の半分 (0.6×10^{-12})、さらに 5730 年経過すればさらに半分

(0.3×10^{-12})になる。環境試料中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率を調べれば、それが大気中 CO_2 の取り込みを停止してからの年数（ ^{14}C 年齢）を推定することができる。



大気中 CO_2 の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比率 R_0 を初期値として、それに対する減衰係数を $a (< 1)$ とする。ある環境試料中の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比率 ($= a \times R_0$) を測定して、上図のように、 a が分かれば、 ^{14}C 年齢（大気からの ^{14}C 供給が無くなってからの時間）を求めることができる。ある環境試料中の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比率 ($= a \times R_0$) の係数が $a=0.8$ となれば、それは大気からの CO_2 取り込みが停止してから、1846 年経過したものと計算される。同様に、 $a = 0.05$ であれば、24789 年経過したものと推定される。現在、加速器質量分析計で $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比率が測定されている。その測定限界は、 $a = 0.005$ 程度なので、推定できる年代は 5 万年くらい前までである。また、1950 年代には、大気中核実験により、人為的に大量の ^{14}C が放出されたので、現在の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比率は大きく乱されてしまっています。したがって、 R_0 の値は、核実験が行われる 1950 年直前の値が使われている。さらに、植物が二酸化炭素を有機炭素に固定する際、 ^{12}C と ^{14}C の取り

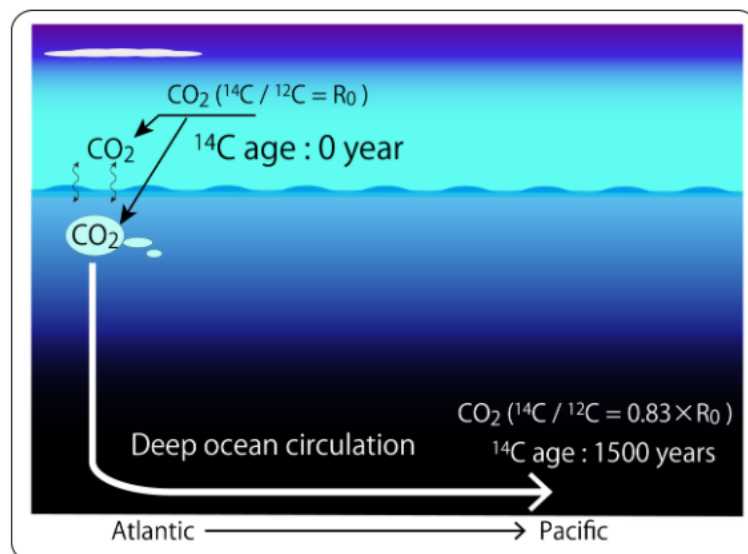
炭素原子 0.36 モルである。これは、空気 20 m³に含まれる二酸化炭素（400ppm）の量に相当する。教室を 10m×10m×3m とすれば、その教室の空気中では 1 秒間に 15 回のβ崩壊が起こっている。炭素の塊である人体では、一人（体重 75kg くらい）あたり 1 秒間で約 4000 回ものβ崩壊が起こっている。意外と身近な現象なのだ。

溶存有機炭素の ¹⁴C 年代推定

海洋の溶存有機物の ¹⁴C 年齢を測定したところ、なんと、深層における平均年齢（植物が光合成で ¹⁴C を固定してからの経過年数）は、大西洋で約 4000 年、太平洋で約 6000 年と見積もられたのである。一方、表層における溶存有機物の平均年齢は 2000 年と見積もられた。溶存有機物の平均年齢は、海洋の深層循環の時間スケール(1500 年くらい)よりも長いではないか。海水が世界の海を何度も廻っていても、その水に含まれる多くの有機物はジッと、微生物による分解（CO₂ への無機化）から免れてきたのである。この難分解性の有機物の一部は、陸上におけるリグニンなどの分解産物である腐植物質と同様な光吸収・蛍光の性質を示すため腐植様物質とも呼ばれている。海洋でも、海洋植物に由来する有機物から腐植様物質が形成されている^{補足⑨}。

平均年齢六千年の海洋 DOC

北大西洋深層の DOC の平均年齢は四千年、北太平洋では六千年に達する。その差、二千年。これは、深層循環の時間（千～千五百年）よりも長いである。このカラクリを考えてみよう。ちなみに、表層海水では、何処でも、おおよそ二千年である。

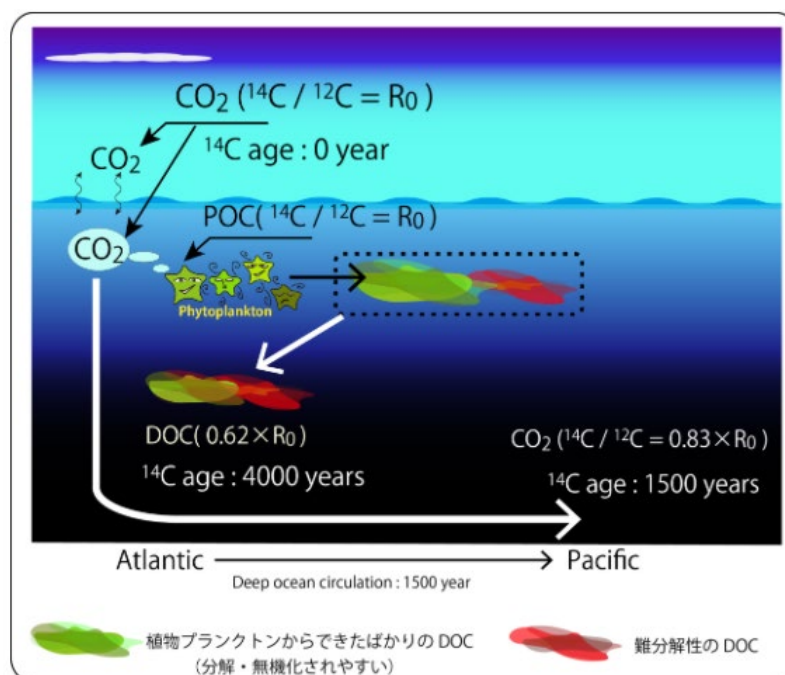


まず、二酸化炭素（炭酸成分）の ^{14}C 年代推定を考える。海洋表層は大気と接しているので、表層海水中の CO_2 の ^{14}C 比率は大気と同じ。つまり、表層海水の CO_2 の ^{14}C 年齢は 0 年である。北大西洋で表層水が深層に沈み込むと、大気からの ^{14}C 供給はなくなる。深層水が北太平洋に到達したときには CO_2 の ^{14}C 比率は大気比率に対して 0.83 倍まで減っている。これを ^{14}C 年齢に換算すると 1500 年になる。これは、深層循環による水の移動時間とみなすことができる。

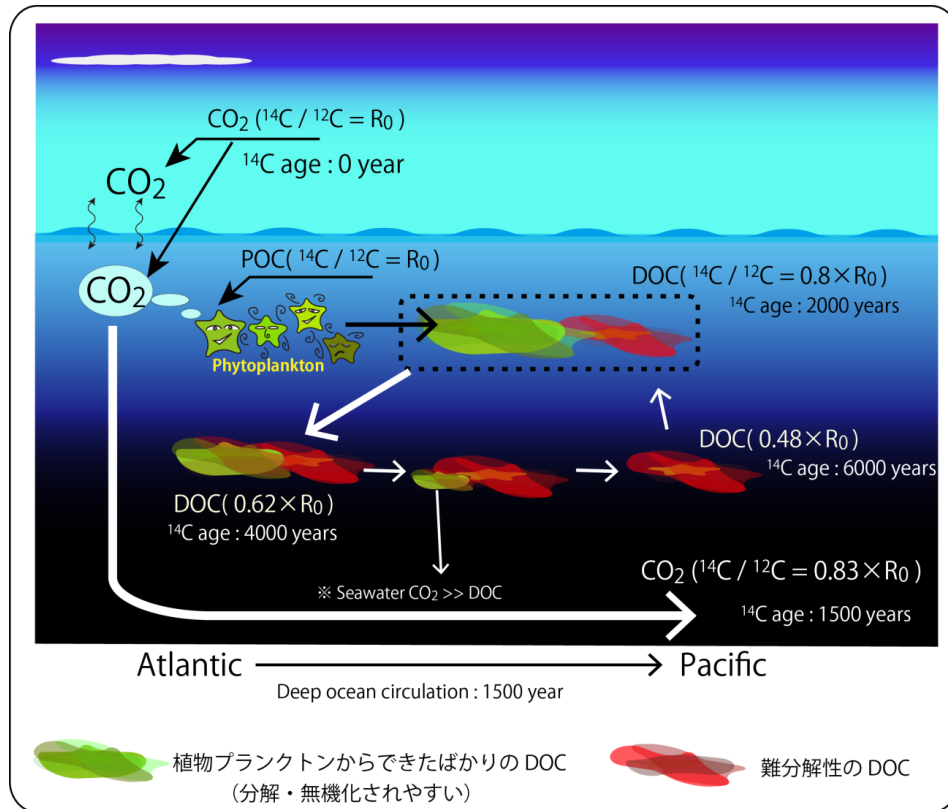
次に、DOC の ^{14}C 年代の変化について考える。

海洋植物が CO_2 を取り込んで、粒子状有機炭素(POC)にする。生きている植物体が POC、もしくは死んで間もない植物が POC なので、POC の ^{14}C 年齢は 0 年に近い。POC が分解した直後の DOC（下の図中では、緑色のモヤモヤで表記）の ^{14}C 年齢も 0 年に近いだろう。しかし、海中には難分解性の DOC も存在しているので、表層海水中の DOC の ^{14}C 比率は大気に比べて小さく、実測により、平均年齢は 2000 年と推定されている。その表層水が北太平洋で深層に沈み込むと、DOC の平均年齢は 4000 年となり、さらに深層循環の終着の北太平洋では 6000 年になった。深層循環のあいだに 2000～4000 年も古くなった。深層循環の時間スケールは 1500 年くらいだから、実際に経過した時間よりも DOC の平均年齢がより大きく増したのである。これは、DOC の分解性のカラクリを考えなければならない。

POC から生成されたばかりの“若い DOC”は分解・無機化されやすい。若い DOC



には、生物の軟組織に由来する成分が多く含まれるからだろう。したがって、表層水が深層に沈み込んだときには、“若い DOC” の割合が小さくなり、元々あった難分解性の



“古い DOC” ばかりが残ってゆく。その結果、深層循環の終着の太平洋深層では、DOC の平均年齢が 6000 年にもなったのである。そして、このように、形成されてから数千年も経過している難分解性 DOC ばかりが深層水に残り続け、それが表層水にもたらされるのだから、表層水中の DOC の平均年齢は 2000 年にもと考えられる。

ところで、深層水中で DOC が CO₂ になれば、CO₂ の ^{14}C 年齢の推定に誤差が生じないだろうか。海水中の全炭酸の濃度が 2000 $\mu\text{mol/L}$ くらいに対して、DOC 濃度は 50 $\mu\text{mol/L}$ にも満たないので、誤差を生じる影響は小さいのである。

補足⑨ 腐植様物質

そもそも腐植物質とはなんだろうか。土壌学の分野では古くから使われてきた言葉であり、「humus」（ラテン語で土）に対応する。有機地球化学の教科書をみると、腐植物質とは「暗色有機物であって、生物遺骸の分解に伴って生じた、独自の性格を持った

存在物である」とあり、これがピンとくるかもしれない（地球化学講座 4 有機地球化学, 培風館）。従って、腐植物質とは、化学的にアミノ酸、糖、脂質などの生体構成成分として同定する事のできない、不明な有機物という事になる。そこで、「暗色物質」という視点から腐植物質を考えてみたい（実際には、土壌・堆積物・天然水中から化学的に分離した「腐植画分」を腐植物質とする事もある）。「暗色物質」になる所以は、腐植化の際に共役二重結合が増加し、紫外～青・緑色の光を吸収する性質を持つようになるためである（補足⑬参照）。この生成プロセスに関しては、諸説あるものの、よく分かっていない。陸上での有機物生産者は高等植物、海洋では植物プランクトンである。陸と海では、主要な有機物生産者が異なることから、腐植物質の素となる生物遺骸の性質が大きく異なる。つまり、陸上では高等植物の主要成分であるタンパク質、水溶性糖、脂質などの他、セルロース、ヘミセルロース、リグニンが腐植物質の素になり、リグニンが重要な素と考えられている。一方、海洋生物中にはリグニンは存在しない。従って、土壌と海洋では、腐植物質の化学的性質が大きく異なることが予想される。事実、土壌と海洋から分離した「腐植画分」の元素組成は大きく異なる事が知られている。しかし、ここで面白いのが、海水中にも土壌と同様な「暗色物質」が存在する点である。外洋水中で見られる暗色物質については、土壌から河川を経由して海洋まで辿り着いた陸起源腐植物質も存在するが、その多くは海洋で生成されている事が明らかになり、海洋性腐植様物質（陸上の腐植物質に似ているので“様”、英語では“-like”）と称される。海洋性腐植様物質の生成には、海洋細菌が主に関わっており、比較的短い時間（数日以内）で生成される事が分かってきた。しかし、どのように、どのような「暗色物質」である海洋性腐植様物質が生成されるかは分かっていない。陸上土壌にも細菌が多く存在するため、海水中での「暗色物質」の生成メカニズム、化学形が分かる事により、陸上土壌中の腐植化プロセスに関しても新しい事が分かるかもしれない。（地球環境科学研究所 山下洋平）

有機物の組成

有機物とは生物に由来する炭素化合物だから、有機物組成は生体を構成する成分に由来する。生体の構成成分は、炭水化物と脂質、タンパク質である（下の表を参照）。炭水化物は糖類が結合したもので、体内にエネルギー源として蓄えられたり、細胞壁を構成したりする成分である。昆布のネバネバ成分も酸性多糖類で炭水化物である。炭水化物は酸素と炭素、水素のみでできている。脂質は不溶性有機物の総称で、体内にエネルギー

ギー源として蓄えられたり、生体膜を構成したりする成分である。脂質にはリンを豊富に含むリン脂質があるのが特徴である。タンパク質はアミノ酸が結合した高分子有機物で、生体を構成する主成分である。その他、酵素など、様々な働きをもつ。タンパク質は窒素を多く含むのが特徴である。海洋の生物体粒子に含まれる平均組成比は、 $C:N:P = 106:16:1$ になる。この自然法則をみつけた人物の名前にちなんで、この比率をレッドフィールド比という。ただし、栄養状態がよく脂質を多く含む生物の割合が増えればリンの比率が高くなるなど、レッドフィールド比からずれることは頻繁にある。

生物体POMの元素組成比(%)

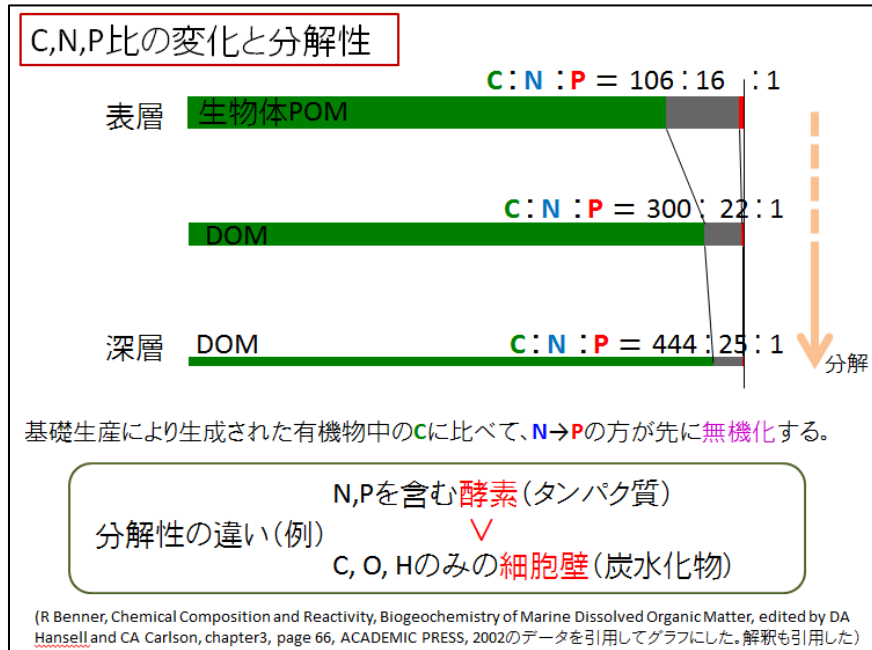
	炭水化物	脂質	タンパク質
	糖類が結合	不溶性有機物の総称	アミノ酸が結合
機能の例	細胞壁、エネルギー	エネルギー・生体膜	酵素
酸素	50	18	22
炭素	44	69	51
水素	6	10	18
窒素		1	7
リン		2	1

生物体POMに含まれる平均組成比 $C:N:P = 106:16:1$
レッドフィールド比

レッドフィールド比は、“生物体粒子に含まれる元素の平均組成比”であることを覚えてほしい。非生物体が分解を経ると $C:N:P$ 比が変わることを説明しよう。

生体が死滅したとき、その有機物を構成する成分は一様に分解するのだろうか。生物を構成する成分のうち“細胞壁”は如何にも丈夫そうな構造をしていて、なかなか分解されないだろう。一方、“酵素”は反応に富み、海水中に浸み出せばすぐに分解されそう。生体内にエネルギー源として蓄えた炭水化物や脂質も、バクテリアにとっても貴重な栄養源になりうるので、すぐに分解されそう。実際、生物体 POM の分解が進んで DOM になると、その元素組成比が $C:N:P = 300:22:1$ くらいになる。さらに、深層水中で長時間経過した DOM では $444:25:1$ くらいになる。有機物中の脂質やタンパク質は早く分解し、炭水化物の細胞壁の分解は遅い。そのため、生物体 POM が死滅したのち、分解途中の有機物では時間経過とともに C 比率が高くなるのだ。これら有機物から栄養成分（窒素、リン、炭素）が抜けた分、海水に無機栄養塩（硝酸イオンや

リン酸イオン) が再生する。海水で再生された栄養塩が再び生物生産に使われる。栄養塩循環については、あとの章で説明する。



海洋有機物の大気への供給 —有機ガス—

海洋植物は海水に含まれる C, H, O, N, S, Ca, Mg, Si, P, Cl, Br, I, Fe, Mn, Zn,などの親生物元素を取り込んで有機物を作っている。有機物が海洋の物質循環の中心的役割を担っているのだが、これは炭素が4個もの共有結合を持ち様々な元素と結合する“キャリアー”として働くことを意味する。海水中での物質移動にとどまらず、大気への物質移動のキャリアーとしても大事である。例えば、ハロゲン(塩素、臭素、ヨウ素)と結合した有機ハロゲンは海洋から対流圏・成層圏にハロゲン原子を運ぶ重要なキャリアーだし、硫黄と結合した有機硫黄(ジメチルサルファイドや硫化カルボニル)も大気へ硫黄を運ぶ重要なキャリアーである。海水には硫黄やハロゲンが豊富に含まれるので、海洋有機ガスで注目されるのが有機硫黄ガスや有機ハロゲンガスである。有機ガスが大事といっても、海洋表層水中の溶存有機炭素(DOC)の濃度 $60 - 80 \mu\text{mol L}^{-1}$ に対して、有機ガスは $1 - 100 \text{ nmol L}^{-1}$ (有機ガス分子のモル濃度) ほどである。通常、有機ガスの濃度はDOCの1/1000以下である。

揮発性有機化合物（簡単にいうと、有機ガス） (Volatile Organic Compound: VOC)

- ・低分子で疎水性を有する有機物のこと
- ・海洋から大気へ放出（or, 大気から海水へ溶解）
- ・硫黄、炭素、ハロゲン、窒素を海洋から大気へ運ぶ
 - アルキル硝酸
 - ハロカーボン
 - 炭化水素
 - 有機硫黄ガス

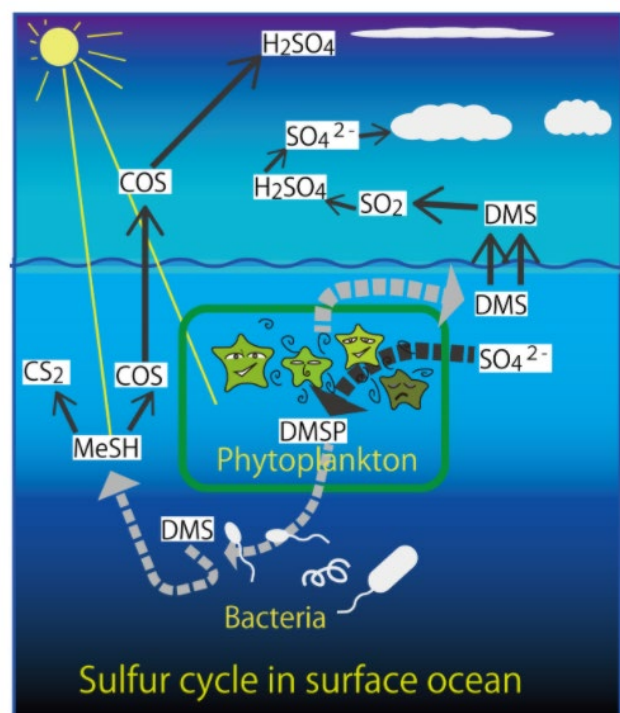
補足 有機ガスの研究では、ガスクロマトグラフ法などで化合物を分離・同定して、各化合物濃度を測定するのが主流である。一方、全有機ガスの濃度を定量するのは、相当難しそうだ。まず海水から有機ガスを全て空気中に追い出してから、その全てを極低温で再濃縮して、それを定量するしかない。実は、過去の研究で全有機ガス濃度が測られた例は（筆者が知る限り）ほとんど無い。（東京大学大気海洋研究所の小川先生が試みていた）先に説明した、海洋の有機ガス濃度（ $1 - 100 \text{ nmol L}^{-1}$ ）は、主要な有機ガス成分の平均濃度を足し合わせると $1 - 100 \text{ nmol L}^{-1}$ くらいだろう、というアバウトな見積もり値である。

有機硫黄ガスー海洋と大気の硫黄循環

海洋表層と大気の硫黄循環のイメージを描いた。海洋の硫黄循環は、海洋植物プランクトンとバクテリアの活動によって駆動される。有機硫黄ガスは大気へ放出されると、硫酸の微粒子の元となる。大気環境に重要な役割を果たしているのだ。

【海水中硫黄の概要】

- ・海洋植物は海水中の SO_4^{2-} イオンを使って、浸透圧調整に使う DMSP (Dimethylsulfoniopropionate ;



DMSP) を生合成する。

- ・植物細胞内で DMSP が分解、もしくは細胞が死んでからバクテリアの作用で DMSP が分解すると、 CH_3SCH_3 (ジメチルサルファイド ; DMS) になる。
- ・海水中で DMS はバクテリアの作用でメタンチオール (CH_3SH ; MeSH) になる。
- ・MeSH は海水中で光分解して、COS や CS_2 になる。

【大気中硫黄の概要】

- ・DMS は大気へ放出されると酸化されて二酸化硫黄 (SO_2) になり、さらに硫酸分子になる。
- ・COS は大気へ放出されると、成層圏まで到達して SO_2 になり、硫酸分子になる。
- ・大気中の硫酸分子は、周囲の水分子やアンモニア分子と凝縮して、微粒子になって雲粒の元になる。

硫黄化合物の名称	主な生成と分解過程、役割
SO_4^{2-} : sulfate ion (硫酸塩イオン)	海水の塩成分、大気の硫酸塩微粒子
H_2SO_4 : sulfuric acid (硫酸)	大気で H_2SO_4 分子生成 → 硫酸塩生成
SO_2 : sulfur dioxide (二酸化硫黄)	大気で DMS より生成、 H_2SO_4 分子を生成
CS_2 : carbon disulfide (二硫化炭素)	MeSH や溶存有機硫黄の光分解より生成
COS : carbonyl sulfide (硫化カルボニル)	MeSH の光分解で生成
CH_3SCH_3 : Dimethyl sulfide (ジメチルサルファイド ; DMS)	海洋植物由来の DMSP より生成
Dimethylsulfoniopropionate (DMSP)	植物プランクトンが生合成 (浸透圧調整)

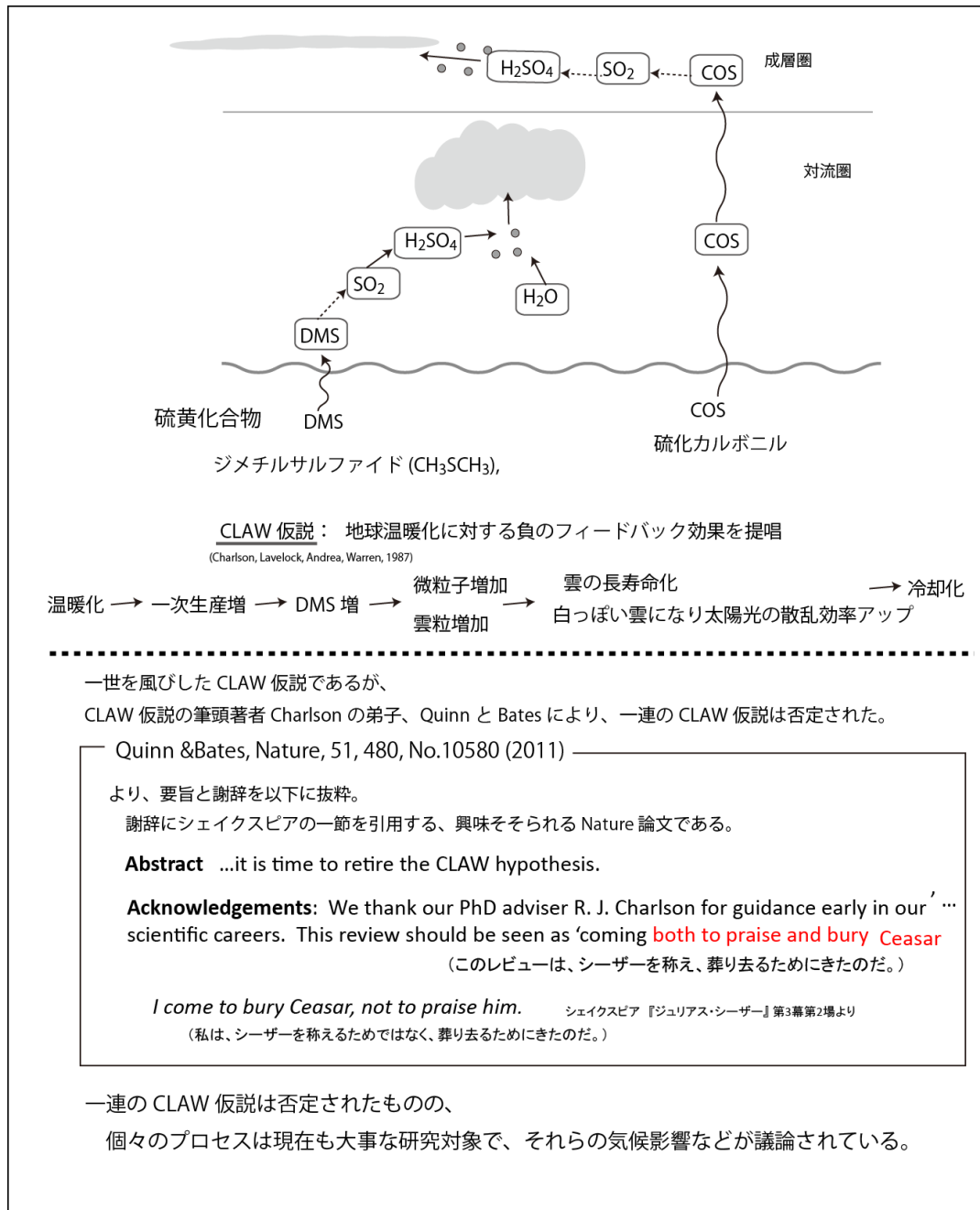
海水中の有機ガスのなかでも、硫化ジメチル (英名ジメチルサルファイド(DMS) ; CH_3SCH_3) が最も多く存在し、有機ガスの 90%以上を占めるともいわれている。植物プランクトンは海水中の硫酸イオン(SO_4^{2-})を取り込んで、細胞質の浸透圧調整などのためジメチルスルフォニオ・プロピオン酸塩 (DMSP) を作っている。細胞内で DMSP

が分解、もしくは細胞が死んでから海水中で DMSP が酵素分解して、ジメチルサルファイド(DMS)が生成される。また、細胞内の DMSP をメタンチオール (CH_3SH) に変えてから、硫黄(S)を別の機能に役立てるとも考えられている。海洋植物に由来するので、生物生産性の高い海域で高濃度の DMS がよく観測される。また、DMSP からは、バクテリアの作用によってメタンチオール(CH_3SH)が生成される。メタンチオールの海水中濃度は DMS の 1/10~1/100 くらいである。ちなみに、メタンチオールは我々の生活圏内でも普通に発せられている悪臭の筆頭成分で、皆さんも毎日トイレで嗅いでいるはずだ。DMS は口臭の原因成分の一つともいわれている。 海岸付近での磯の香りは、DMS やメタンチオールなどの有機硫黄ガスが原因といわれている。DMS やメタンチオールは比較的反応性の高い有機硫黄ガスで、大気中に放出されると短時間(数日くらい)で酸化反応を受けて二酸化硫黄(SO_2)になる。大気中の SO_2 はさらに酸化されて硫酸(H_2SO_4)になり、水やアンモニア、塩化ナトリウムと反応して硫酸アンモニウムや硫酸ナトリウムの微粒子になる。硫酸塩の微粒子は、凝集成長を繰り返しながら、雲粒の核(タネ)になりうる。最終的には、硫酸塩の微粒子は雲粒から雨になって海に戻る。海洋植物から放出された DMS が雲のタネになることから、海洋・気象・気候の関係が注目されている。雲粒のタネになる成分は他にも、海塩粒子や人為起源の硫酸塩粒子、硝酸塩、、など数多くある。海洋性大気の大気雲に限れば、海洋植物から放出される DMS に由来する硫酸塩の微粒子が最重要と考えられている。DMS 由来の雲粒は気候にも大きな影響を与えるだろうから、次頁で紹介する CLAW 仮説が提唱された。

CLAW 仮説の提唱とその終焉

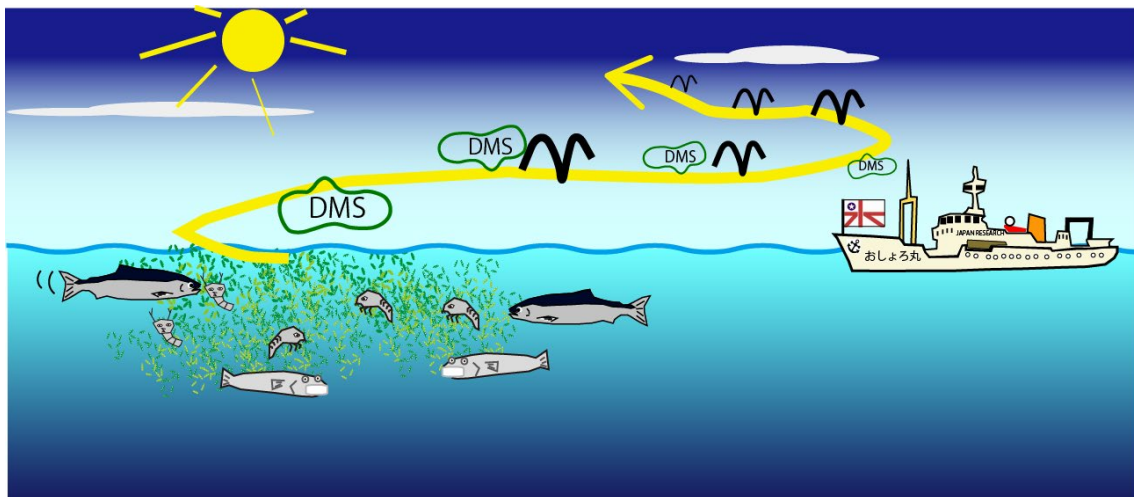
CLAW 仮説とは、温暖化により海洋基礎生産が増大、DMS 放出が増加、雲粒が増加、雲による太陽光の反射率(アルベド)が増加して寒冷化に向かう、という気候調節機能を地球が兼ね備えていることを述べたものである。これを提唱した論文の著者の頭文字をとって、CLAW 仮説とよぶ。CLAW 仮説が提唱されてから、これを検証するため、海洋大気や微生物、気候影響に関する研究が飛躍的に進歩した。その後、CLAW 論文の筆頭著者(Charlson)の弟子二人がネイチャーに論文(Quinn&Bates, 2011)を公表し、CLAW 仮説でいう個々のプロセスは観測事実から認められるが、上図で示した、温暖化→・・・→冷却化 という、一連の気候調節機能は一切認められなかった、と結論付けている。この論文の謝辞にて、わたしたち(Quinn & Bates)は、これまでシーザーの如く君臨してきた CLAW 仮説を称えるとともに、葬り去るために本レビ

ユー論文を執筆した。と、シェークスピア（ジュリアス・シーザー）の一節 を引用して締めくくっている。ジュリアス・シーザーでは、not to prase（称えるのではなく）と記されているところ、本論文の acknowledgment では、both prase and burry と記されている。



有機硫黄ガスの臭いについて、あれこれ述べたので、ついでに海鳥の摂餌行動との関係にも触れておく。人間ですら“臭い！”と感じられる有機硫黄ガスなので、当然、他

の動物たちも臭いをかぎ分けられる。生物生産の活発な海域から沢山放出されるガスなので、空から高生産域をピンポイントで探すためのマーカーになるかもしれない。大海原を飛ぶ海鳥が魚の群れを探すのに役立っているのではないかと、という発想で、「海鳥の嗅覚による摂餌行動」の研究が行われた(Nevitt, 2000)。木の板に DMS を塗り込んで海に浮かべて観察したところ、有意の確率でミズナギドリが集まってくることがわかった。他にも調査を行ったところ、ミズナギドリは大気中で濃い DMS があるほうに向かう習性があり、高生産域を探し当てるのに役立っていることがわかってきた。ただし、DMS だけを頼りにするのではなく、海鳥の経験や勘、上空からの目視、ランダムに探すなど様々だろう。たまたま、DMS の美味しそうな匂いを感じると、餌場に引き寄せられる程度かもしれない。ミズナギドリだけでなくその仲間のペンギン(Cunningham et al., 2008; Wright et al. 2011)、哺乳類のアザラシ(Kowalewsky et al. 2006)も DMS に反応することがわかっている。



嗅覚による摂餌行動（ミズナギドリの例）のイメージ

（本書では、生物学の先生たちから、「生物のスケッチがなっとらん！ふざけている！」とお叱りを受けてしまうような図絵が出てきますが、生物学を学んだことのない筆者の頭の中にある、想像上の生き物たちなのでご容赦ください。）

海から放出される有機硫黄ガスは他にもあり、硫化カルボニル(COS)も大気化学分野で注目されている。海水中のメタンチオール($\text{CH}_3\text{-SH}$)と難分解性の有色有機物との光化学反応を経て COS が生成される。COS は海水中では分解性に富むが、大気に出るとかなり安定である。海洋から大気中に放出されても、対流圏内で COS はビクともしな

い。対流圏では分解しないが、成層圏に到達すると UV の影響で COS といえども分解する。成層圏で薄い雲を作るのは、COS に由来する硫酸粒子なのである。成層圏の雲は我々の生活に直接影響することはないが、地球の温室効果にプラスの働きをもつので、気候変化を考えるうえでは大事な成分である。1990 年代初頭までは、COS の全球的な発生源は不明だったが、近年、海洋由来が最重要であることがわかってきた。ちなみに、COS は CO_2 の酸素(O)が S に変わっただけで、構造的に CO_2 に似ている。そのため、陸上植物は光合成時に CO_2 と間違っって COS も吸収する。一方、呼吸では COS は発せられないので、陸上での光合成量を調べる際のマーカーとして用いられることもある。

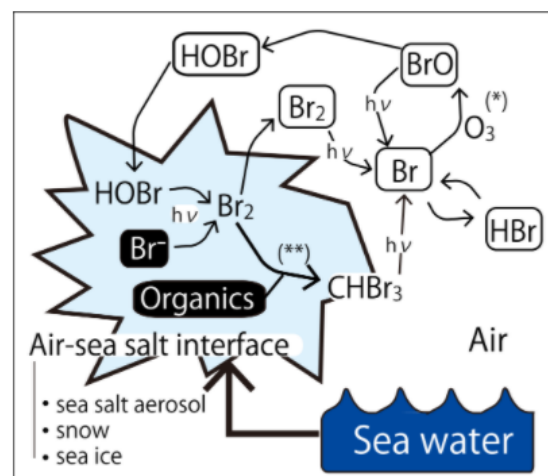
おまけ(今後の展望) メタンチオールをはじめチオール基(-SH)をもつ有機物は、海水中の還元物質として重要な位置を占めている可能性がある。海洋では、還元性の有機硫黄化合物が微量元素(ヨウ素や鉄)の化学形態の変化に関与しているかもしれない。従来、海洋の硫黄循環といえば、CLAW 仮説に触発されて、DMS や COS による雲粒形成能ばかりが注目されてきた。近い将来、海洋微生物の作用で駆動される硫黄循環と微量元素動態の関係、海の酸化還元状態を探る研究が注目されるだろう。これは大仕事になりそうなので、海洋学オールジャパン体制で臨みたいところだ。現在会員数 1 名！メンバー募集中です。

有機ハロゲンガス

海洋起源の有機ハロゲンガスが大気環境に影響を与える研究の歴史的背景を解説したレビュー論文(地球化学総説 : <https://doi.org/10.14934/chikyukagaku.53.159>) が発表されたので、それを引用して説明する(本論文は、J-stage よりダウンロードできる)。

【海洋のハロカーボン研究の歴史】

1980 年代に北極の対流圏オゾンが消失する現象が発見され、その原因物質として臭素ガスが考えられた。そこから、大気への臭素供給源は何か？が大きな関心事になった。著者が海洋研究に至る筋道を作ってくれた、恩師(故横内陽子さん)らが切り拓いてきた研究分野である。



Air-sea salt interface : 大気と海塩の境界

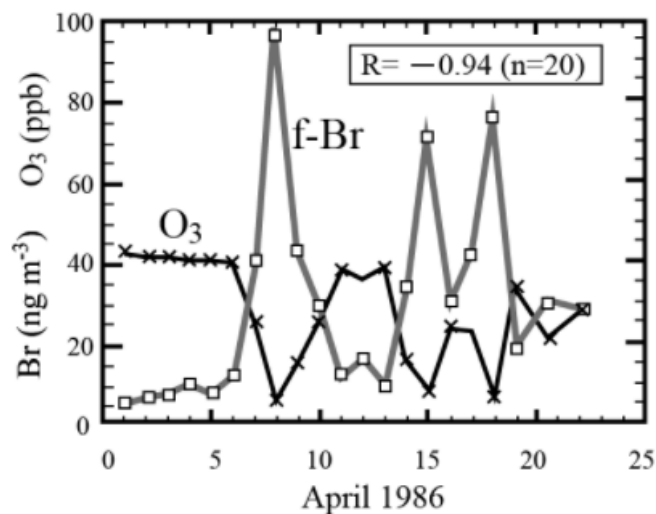
→ 海塩粒子(海水の細かな飛沫粒子)

→ 海氷、海氷上のフロストフラワー

..

1980年代に北極の煙霧（Arctic haze）が人為的な汚染により引き起こされることが明らかになり、さらに北極の対流圏オゾンの消失にも関連していることがわかった。

Arctic haze とオゾン消失の関連を明らかにするため、1980年代中頃から国際研究プロジェクト“Polar Sunrise Experiment”が実施された。その結果、春先のオゾン消失は、フィルターで捕捉される臭素（主に HBr）が増える現象と一致して起こることが明らかになった。（下の図で、フィルターで捕捉される臭素を f-Br としている）



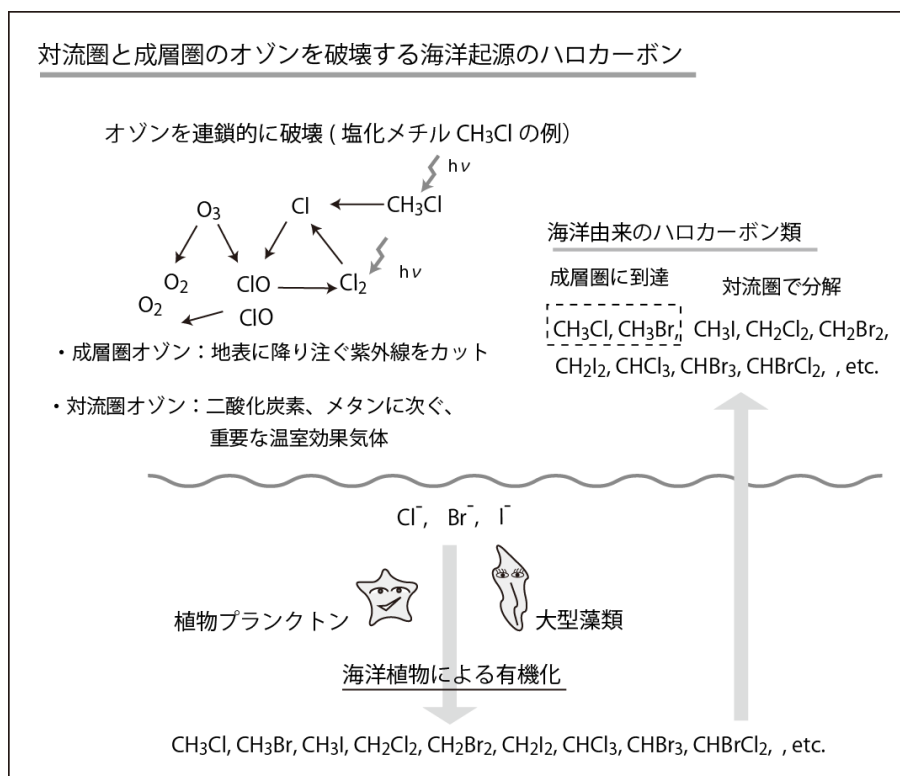
(Barrie, L. A., den Hartog, G., and Bottenheim, J. W. (1989) Anthropogenic aerosols and gases in the lower troposphere at Alert Canada in April 1986, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 9, 101-127.)

臭素原子(Br)がオゾンを触媒的に破壊する過程において HBr が生成されるので、Br の増加によりオゾン消失が引き起こされ则认为られた。北極では春季(3 - 4 月)に対流圏大気でブロモホルム(トリブロモメタン CHBr_3)が高濃度で見つかったいたので (Berg et al., 1984), 臭素原子を供給する化合物としてブロモホルムが注目された。

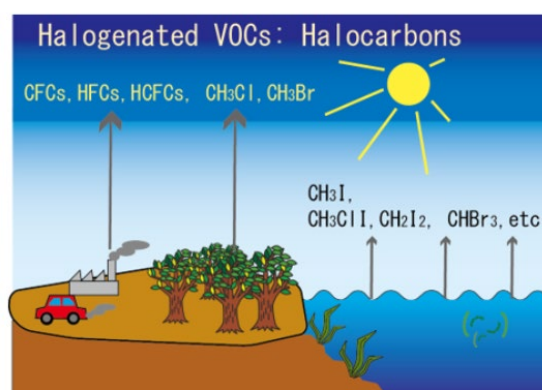
【海洋起源ハロカーボンの一般的な説明】

海水中にはハロゲンイオン (Cl^- , Br^- , I^-) が豊富に溶けているので、海洋植物は容易にハロゲンを摂取し有機化して生体維持に役立てることができる。有機ハロゲンのうち、もっとも単純な化合物がメタン(CH_4)やエタン(C_2H_6)の水素(H)がハロゲン原子 (Cl , Br , or I) と置き換わった有機ガスで (CH_3Cl や CH_3Br , CH_3I , CH_2Br_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, など)、これらをハロカーボン類とよぶ。

海水中のハロカーボン類の濃度は 0.1 pmol L^{-1} 以下から最大でも 1 nmol L^{-1} くらいなので、有機ガス全体の 1/100 以下を占めるにすぎない。そんなごく僅かなハロカーボン類が注目される理由は、大気中にハロゲン原子を供給する役割を担っているからである。大気中に放出された有機ハロゲンガスは光化学反応を経てハロゲン原子を放出する。大気中のハロゲン原子はオゾンに触媒的に破壊するので、大気化学的に重要なのである。



ちなみに、人為起源のハロカーボン類で化学的に超安定なのがフロン類で、フロン類が成層圏に到達するとオゾン層を破壊してしまう。自然起源のハロカーボン類で成層圏のオゾン破壊に寄与するのは、対流圏で安定な CH_3Cl と CH_3Br である。 CH_3Br については、かつて人為的に大量生産（土壌燻蒸剤など）されていたが、オゾン層破壊をもたらす効果が大きいので、現在は製造が禁止されている（モントリオール議定書）。 CH_3Cl は、元々



自然起源と人為起源のハロカーボン類の例

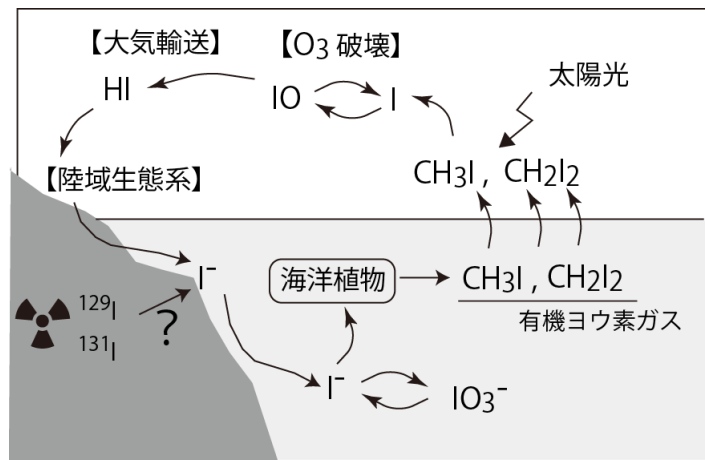
自然起源のものが大部分を占めていて、人為的に製造しても大気中濃度はほとんど変わらないので、規制対象から外れている。土壌や海洋の微生物が CH_3Cl を生物分解する効果が大きいのだろう。ところで、陸上植物は CH_3Cl と CH_3Br を活発に放出するが、 CH_3I はあまり放出しない。その理由は詳しくわかっていないが、海から陸域生態系にもたらされるヨウ素は少ないので、陸上植物は必須栄養素のヨウ素を手放したくないのかもしれない。一方、海洋植物は活発に有機ヨウ素ガス(CH_3I や CH_2I_2 など)を放出することがわかっている。海にはヨウ素が豊富にあるから、海洋植物はヨウ素を積極的に利用して、その一部が有機ヨウ素ガスとして放出されているのだろう。また、メチル基に臭素(Br)が3個結合したブロモホルム(トリブロモメタン; CHBr_3)は、昆布から沢山放出される有機ハロゲンガスの一種である。昆布が密集している海では異常なほど高濃度のブロモホルムが観測されることもある。このブロモホルムを巧みに利用している生物がいる。北海道の海の幸“ウニ”である。ウニの餌は昆布であることはご存じだろう。ウニの幼生は海中を漂っていて、高濃度のブロモホルムを感知すると、そこで変態して昆布が繁茂するところに着底するのである。このような物質のことを変態誘引物質という。他にも、海の有機ガスを変態誘引物質としている動物がいるかもしれない。くれぐれも、みなさんは、臭いに誘われて変態する動物になってはならないミニミニコラム。

ミニミニコラム

ごく稀に、極めて例外的であるが、練習船にて、自らの体表面から発するメタンチオールやジメチルサルファイドの臭いを感じるか否かギリギリを攻める輩が現れる。本人曰く、「風呂には1週間入っていません！水を節約しないと！」本人はギリギリセーフと思っているかもしれないが、だいたいアウトである。有機ガス観測でコンタミするじゃないか、やめてくれ！そんなことは、札幌キャンパスでボロボロの着物を身にまとい下駄を履いている連中にまかせればよい。練習船と函館キャンパスは格調が高いのだ。でも、格調高い応〇団気質な学生は船生活に向いているかも、、函館の〇援団は出港式をいつも盛り上げてくれるので、(たぶん)みんな感謝しています。ところで、毎年、函館応〇団に新団員が入ってほしいところである。タイコと旗持ち、オッスの人、少なくとも3人いないと寂しいじゃないか。ところで、うちの研究室に、札幌應援団の元団長フジモト君が入った。應援団を卒業したのに、雪の日でもサンダルで大学にやってくる。そこで「大学院入試の面接では、受験者は普段着でいいよ」と、著者がアドバイスしたら、フジモト君は真に受けて、パジャマみたいな姿にサンダル履きで面接に来た。素直すぎる学生である。

補足⑩ 海洋植物が駆動するヨウ素循環

ヨウ素は日本で産出される数少ない天然資源で、ヨウ素全産出量の3割を日本が担っている。日本では千葉県外房にあるメタンガス層の灌水から採取されており、これは数十万年以上前に海底に堆積した藻類の遺骸に由来する。海洋植物（大型藻類や植物プランクトン）は海水に含まれるヨウ素を栄養素として取り込み濃縮していて、有機ヨウ素の一部は揮発性を持ち、有機ヨウ素ガスとして大気中に放出される。有機ヨウ素ガスは大気中で光化学反応を経て分解し、ヨウ素原子を放出する。大気中のヨウ素原子は触媒的にオゾン破壊を促進する。オゾン破壊のサイクルから外れたヨウ化水素（HI）は雨に取り込まれ陸域生態系にもたらされる。ヨウ素は陸上生物にも利用されながら、いずれ海に戻る。このような地球表層のヨウ素循環を駆動するのは海洋植物なのである。ちなみに、日本人は海藻類からヨウ素を摂取するチャンスが多いのでヨウ素欠乏症を罹患することはないが、大陸の奥に住む人たちは、食品にヨウ素を添加して補わなくてはならない。従来研究では、海洋から放出されるヨウ化メチル（ CH_3I ）が重要視されてきたが、2008～2012年に北極海～赤道域～南極海で観測したところ、沿岸海域や冬場の外洋ではクロロヨードメタンやジヨードメタン（ CH_2I_2 ）の寄与が大きいことがわかってきた。北海道噴火湾ではプランクトンブルーム後の6月に、ジヨードメタンが異常な高濃度になる現象が捉えられている。植物由来のヨウ素分子（ I_2 ）が難分解性有機物に反応して、有機物- CHI_2 結合が徐々に解離するメカニズムを提唱しているが、まだ仮説の段階である。現在、無機・有機ヨウ素の地球化学的な循環を明らかにするための海洋観測が続けられている。



ヨウ素は陸上生物にも利用されながら、いずれ海に戻る。このような地球表層のヨウ素循環を駆動するのは海洋植物なのである。ちなみに、日本人は海藻類からヨウ素を摂取するチャンスが多いのでヨウ素欠乏症を罹患することはないが、大陸の奥に住む人たちは、食品にヨウ素を添加して補わなくてはならない。従来研究では、海洋から放出されるヨウ化メチル（ CH_3I ）が重要視されてきたが、2008～2012年に北極海～赤道域～南極海で観測したところ、沿岸海域や冬場の外洋ではクロロヨードメタンやジヨードメタン（ CH_2I_2 ）の寄与が大きいことがわかってきた。北海道噴火湾ではプランクトンブルーム後の6月に、ジヨードメタンが異常な高濃度になる現象が捉えられている。植物由来のヨウ素分子（ I_2 ）が難分解性有機物に反応して、有機物- CHI_2 結合が徐々に解離するメカニズムを提唱しているが、まだ仮説の段階である。現在、無機・有機ヨウ素の地球化学的な循環を明らかにするための海洋観測が続けられている。

大木

2-2. 海洋の無機物

海洋の物質輸送で運び屋の役割を果たしているのが有機物である。その有機物が分解を経ると、含まれる成分は無機物に戻る。無機物の動態は理論的にわかっていることがあるので、平衡状態の濃度計算ができる。紙と鉛筆、計算機を持って実際に計算して慣れてしまおう。海水に含まれる主な無機物は、無機塩類と炭酸系成分である。環境科学で大きな関心事の炭酸成分から説明する。

地球の炭素収支

地球の気候変動は炭素収支の歴史である。地球ができて間もない頃の大気（二次大気）の二酸化炭素は大気組成の 97% を占め、二酸化炭素分圧は 40 気圧にも達していた。現在の地球大気は 1 気圧で二酸化炭素は 380ppm（2010 年代）なので、地球初期の大気にあった二酸化炭素の量は現在の 10 万倍にもなる。現在、地球の炭素のほとんどは石灰岩として地殻に固定されている。その量は $10^7 \sim 10^8$ Pg にも達し、大気中の二酸化炭素量の 1 万倍以上に相当する（北野, 1997）。以下に、大気中の二酸化炭素が地中に隔離された歴史をみる。

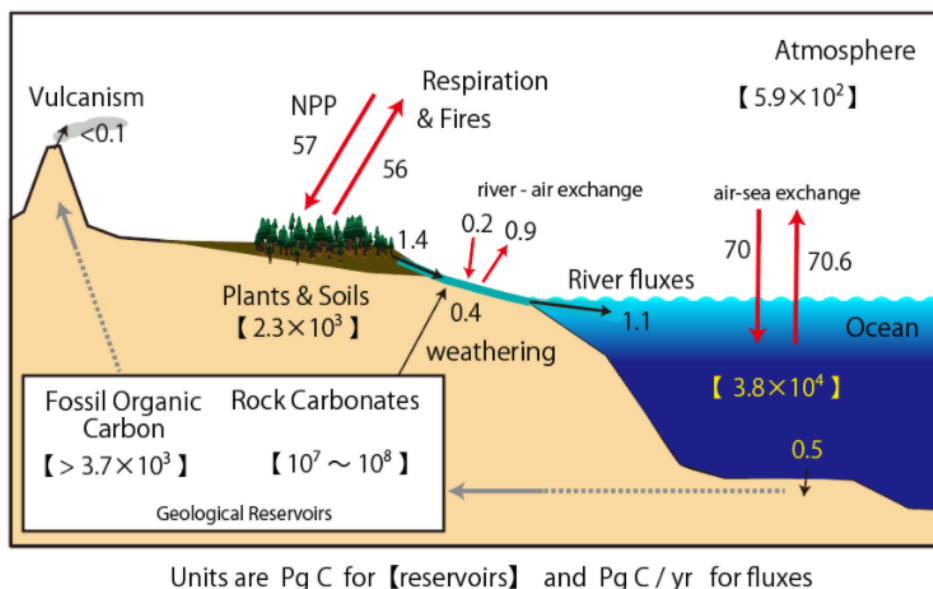
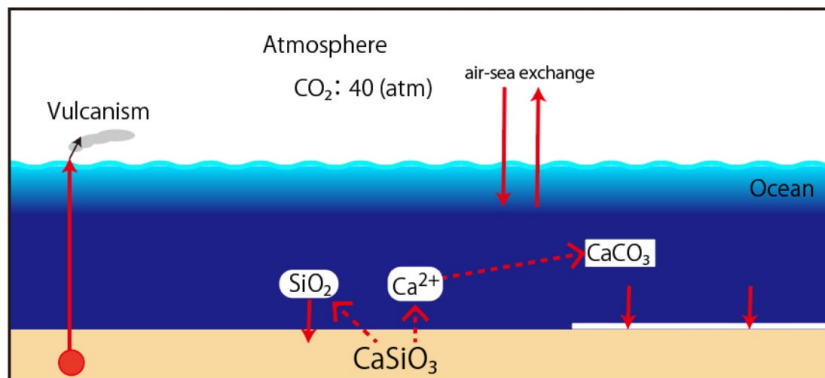
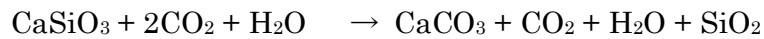


図 現在の地球の炭素収支. 【】内は存在量 (Pg C)、矢印の数値は年間移動量 (Pg C / yr)

海ができたころ～数億年

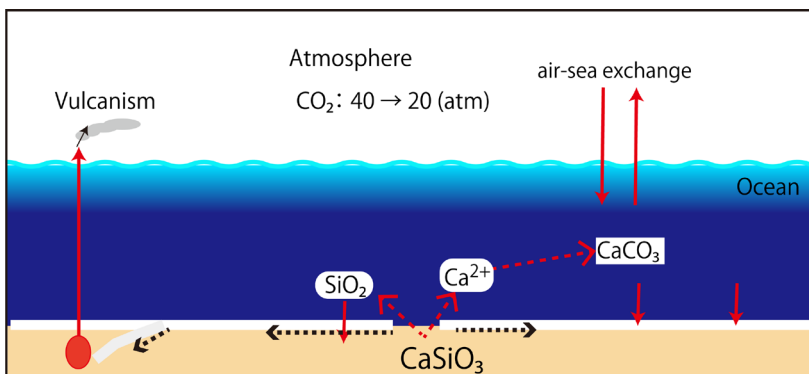
海は、地球誕生のあと数億年以内にできた。海洋底は玄武岩質（ CaSiO_3 ）で覆われ

ていたが、それが徐々に溶けだして、海水に Ca^{2+} を供給する。海洋に吸収された CO_2 は Ca^{2+} と反応して炭酸カルシウム粒子 (CaCO_3) として堆積する。これをまとめた反応が以下になる。



大陸が急成長する前まで（～30 億年）

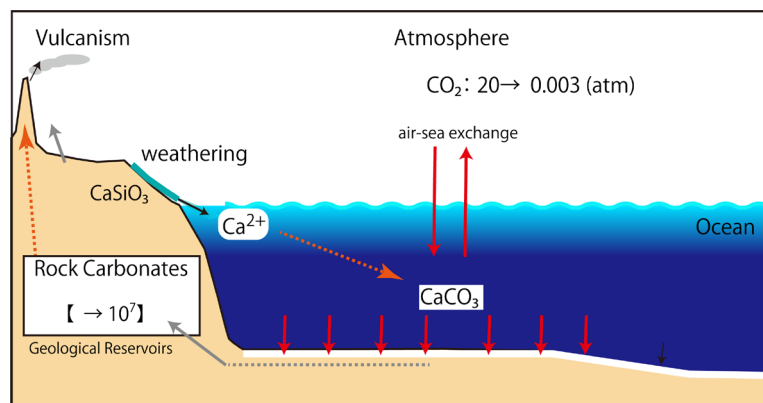
海洋底で保持できる炭酸塩粒子の量には限りがある。海洋底が炭酸塩岩で覆われてしまえば玄武岩から Ca^{2+} は溶出しづらくなるだろうし、海洋底が動いて地球内部に潜り込めば、火山ガスとして二酸化炭素が大気に戻る。それでも、30 億年前までに、大気中 CO_2 分圧は 20 (atm) まで下がった。



（上の絵では、海嶺とマントルへの沈み込みをイメージしていて、これが大陸の成長につながる。ここでは、30 億年前から大陸が急成長したとして、その直前までに大気中二酸化炭素が半減したことを想定した。参考：田近英一著，地球環境 46 億年の大変動史）

大陸の成長が始まってから（30 億年～6 億年前）

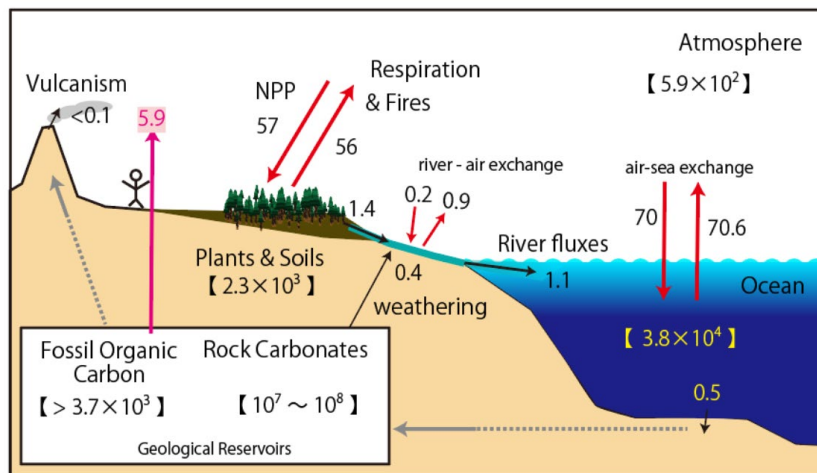
大陸の成長が始まったのは 30 億年前からで、現在に至るまで徐々に成長してきた。最近の研究によると（沢田ら, 2018）、30 億年前には大陸面積が地表面積の 30%（現在と同じくらい）に達したという説もある。大陸が成長するときには、海洋底の炭酸カルシウムが大陸地殻に取り込まれる。玄武岩質の大陸地殻が地表面に露出して大気に曝されると、風化の作用が急速に高まり、海洋への Ca^{2+} の供給が増える。大陸の成長とともに大陸地殻に炭素が隔離される仕組みができた。こうして、大気中二酸化炭素の濃度がさらに減少したと考えられる。



（玄武岩など火成岩の風化と気候変動の参考文献：顕生代のグローバル気候変動と風化作用，柏木，地学雑誌，(2017)、大気中二酸化炭素分圧の変化については、地球表層環境の進化，川幡穂高，東京大学出版会，(2011)の図 2.3 と地球環境 46 億年の大変動史，田近英一著，化学同人，2009 の p78 の図から読み取った。各報告により、その見積もり値には大きな幅を持つので、おおまかな傾向と理解してほしい）

上の絵では、およそ 6 億年前までに大気中二酸化炭素が 0.003 (atm) まで減少した様子を表している。それでも、現在の約十倍もある。

顕生代（5 億 4 千万年前）になってから、陸上で植物が繁栄するようになり、一部の炭素は化石（石炭や石油）として地下に隔離された。それで、現在の大気中二酸化炭素レベルに近づいてきた。地球表層に残されたごく僅かな炭素が、現在、移動可能な炭素として大気、海洋、陸上植生に分配されている。過去、数億～数千万年の時間スケールでの気候変動は、地殻中の炭酸塩鉱物から炭素が表層に供給される量（火山や風化など）と、海洋から炭酸塩粒子として除去、地殻に固定される量のバランスで決まる。なお、現在の海洋では、炭酸塩粒子ができるのはほとんどが生物作用と考えられている。



Units are Pg C for [reservoirs] and Pg C/yr for fluxes

(上の図のデータは、IPCC report chapter 3, figure 3.1 から引用した。地殻中の炭酸塩鉱物の量は、北野, 地球化学, (1997)の Table 2 の値を参考にして $10^7 \sim 10^8$ Pg C という値を記した。現在、地球に降り注ぐ隕石を調べると、その中に炭素質コンドライトの存在が確認されている。地球誕生当初、その炭素質コンドライトと起源が同じような隕石が地球に降り注ぎ、地球に炭素が供給されたと考えられる。そうであれば、現地球のマントル中にも炭素が含まれているのではないだろうか。地殻中の炭酸塩岩とは別に、上部マントルに 10^8 PgC ほど存在する説もある。)

人間が生まれる前までは、炭酸塩岩の風化や火山による二酸化炭素の放出と、海洋生物による炭酸カルシウム粒子の堆積と埋没が釣り合っていた。現在は、人間がそのバランスを大きく崩している。近年、地球温暖化を引き起こす要因として人為的な二酸化炭素の排出が注目されている。過去百年間、人間により放出された二酸化炭素が全て大気に蓄積していたら、大気中二酸化炭素は倍増して 1000 ppm 目前だったかもしれない。幸い、まだ 400 ppm に留まってくれている。人為的な二酸化炭素の放出量は、化石燃料の流通量から比較的容易に推定できるが、放出された二酸化炭素が地球表層の何処に分配されるのかを知るのは難しい。炭素を一時的に貯蔵する役割りとしては、海洋が一番大きい。海洋が人為起源の二酸化炭素の多くを吸収しているだろう。本章では、海水が二酸化炭素を吸収する仕組みを理解して、その計算ができるようになってもらう。

参考文献：「地球環境 46 億年の大変動史, 田近英一著, 化学同人, 2009」「地球表層環境の進化—先カンブリア時代から近未来まで, 川幡穂高著, 東京大学出版会, 2011」「地球環境の事典, 吉崎正憲, 野田彰ほか編集, 朝倉書店, 2013」「地球環境における炭酸塩物質に関する研究, 北野, 地球化学, 31, 211-226, 1997」など。複数の文献で紹介されている数値や説を引用し、本書で炭素循環の歴史を記したので、整合性が取れていないと

思われる（とくに、過去の大気中 CO_2 レベルの記述など）。興味がある方は、最新の古気候学の文献を調べて欲しい。「地球環境 46 億年の大変動史、田近英一著、化学同人、2009」は、地球の進化の歴史を読み易く書かれている。地球の進化で海は決定的な役割を果たしてきた。現代の海、将来の海、地球環境、地球温暖化とは何か、これらを理解するには、過去に学ぶことが大事である。

海洋の二酸化炭素の鉛直分布

海洋学としては、海洋に隔離される人為起源の二酸化炭素の量は如何ほどか、という問いに答えなくてはならない。しかし、自然界の二酸化炭素には発生源を識別するような色がついているわけではない。海水中の全炭酸（二酸化炭素と解離平衡にある炭酸成分の合計）の濃度の鉛直分布を以下に示す。人間由来の色も、他由来の色も、何も付けていない。この鉛直分布をみると、表面付近で濃度が低く、表面から水深 1000m までに濃度が急上昇し、深層に向かって高い濃度で一定になっている。これが、全海洋の二酸化炭素の平均的な濃度分布である。

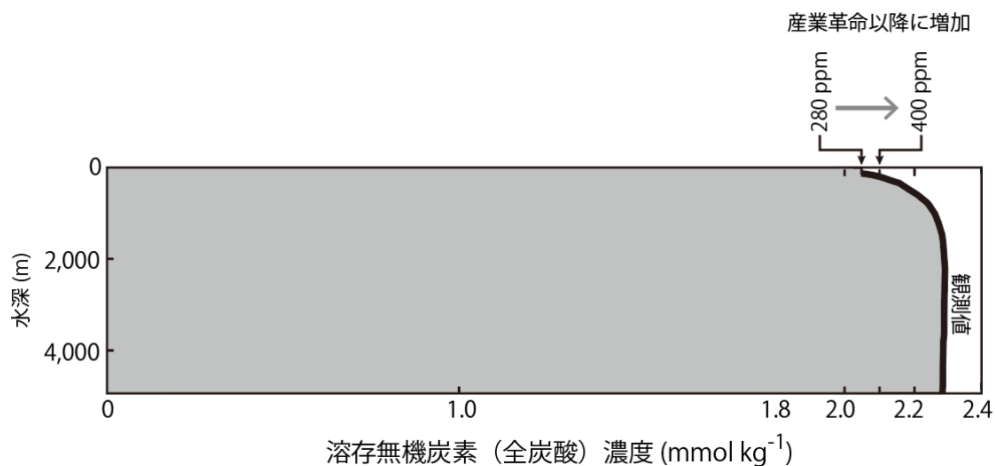
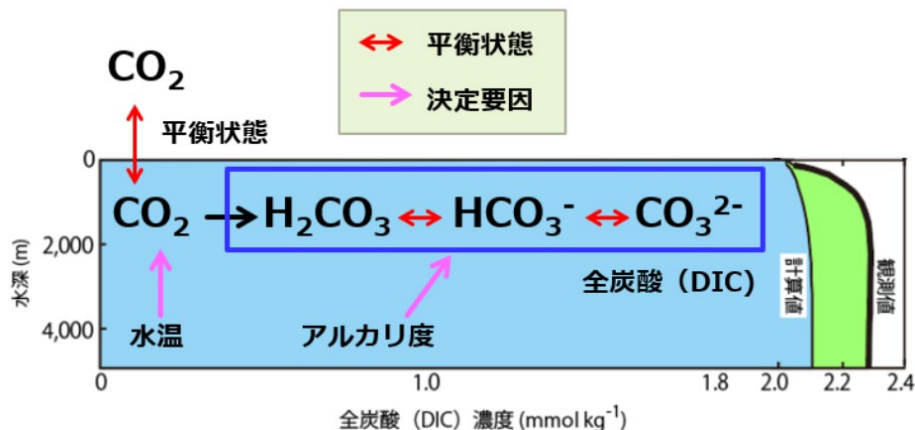


図 全海洋の平均的な全炭酸濃度の鉛直分布：Murnane et al., Global Biogeochemical cycles, 13(2), 287-305, (1999)の炭素輸送モデルで使った観測値のデータを図にした。

まずは、この形をよく覚えておこう。なぜ、このような分布になるのか。その分布を決める要因として 3 つ挙げられる。一つ目は、海水に二酸化炭素が溶解するだけで決まる物理的要因である。二つ目と三つ目は、海洋の生物活動に起因した要因である。

大気との溶解平衡（物理的要因だけで決まる DIC 濃度分布）

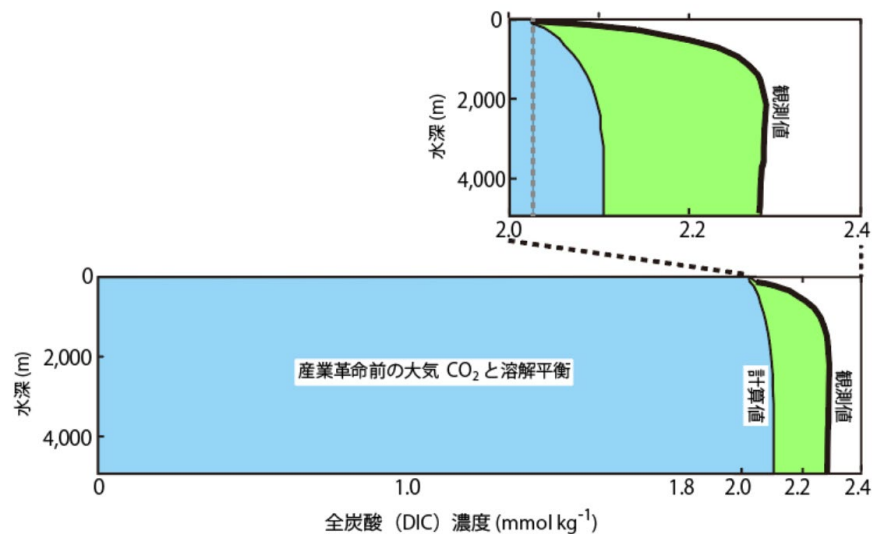
大気中の CO_2 は、水温が低いほど水によく溶ける。したがって、 CO_2 の溶解平衡濃度は、水温と大気中 CO_2 分圧 ($p\text{CO}_2$) によって決まる。海水に溶けた CO_2 は即座に炭酸 (H_2CO_3) になって、炭酸水素イオン (HCO_3^-) と炭酸イオン (CO_3^{2-}) に解離する。この 3 成分の合計を全炭酸 (Dissolved Inorganic Carbonate; DIC) という。後述するが、海水の DIC 濃度は、海水のアルカリ度にも大きく依存する。したがって、大気と十分接触して平衡状態になった海水の DIC 濃度は、大気中の CO_2 分圧、水温、アルカリ度で決まる。低水温、高 CO_2 分圧、高アルカリ度ほど、大気平衡にある海水の DIC 濃度は高くなる。下の図では、大気 CO_2 分圧を一定値（産業革命前の 280 ppm）、北太平洋表層のアルカリ度と水温の鉛直分布より、大気と平衡にあったときの DIC 濃度の鉛直分布（薄青色塗りの部分）を計算した。なお、実際の海水中濃度（観測値）は、この計算値よりも高くなっている。



深層への炭素輸送の「溶解ポンプ」 二酸化炭素の溶解平衡濃度の鉛直分布を拡大図として見ると（下図の薄青色部分）、表層で濃度が低く、表層以深で濃度が上昇、深層水（3000 m 以深）では高濃度で一定の様子がみられる。なぜ、このような分布を示すのだろうか。

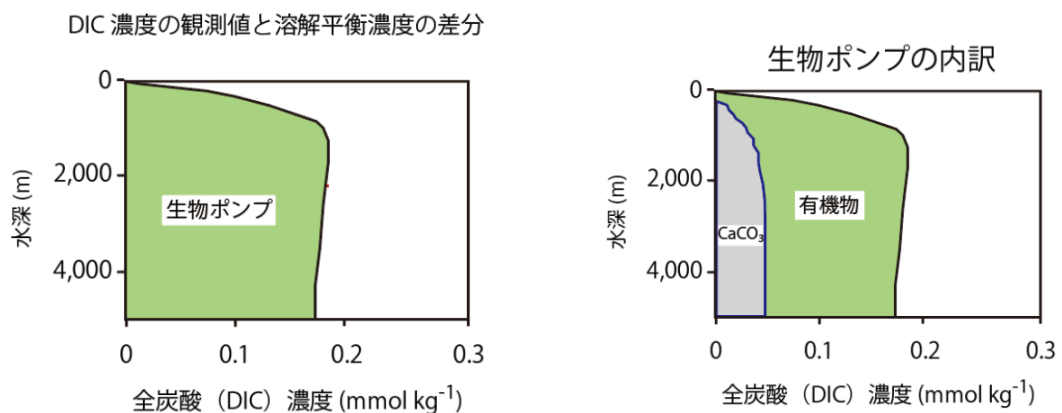
その理由は、冷たい水ほど多くの二酸化炭素が溶解するからである（ヘンリーの法則による溶解度の温度依存性）。北大西洋の高緯度域の冷たい海水に多くの二酸化炭素溶け込む。この冷たく、二酸化炭素を豊富に含む北大西洋深層水が、世界中の海の深層に広がっているのである。中低緯度海域では、暖かい水が表層を覆っているため、表層の二酸化炭素の溶解平衡濃度は低くなる。そのため、薄青色で示されるような鉛直分布になるのだ。このような物理プロセス（溶解と深層水形成）により海洋深層へ炭素が隔離

される。この隔離効果のことを、二酸化炭素の深層隔離における「溶解ポンプ」と呼ぶ。



深層への炭素輸送の「生物ポンプ」

つぎに、観測値と溶解平衡濃度の差分を抽出して鉛直分布図にした（下図の左）。表面から深い方に向かうにつれて、その差が急に大きくなるのがわかる。そして、水深 1000 m 付近に緩やかな極大があることがわかる。その極大以深では緩やかに低下するが、おおよそ一定になっている。これは、実際の全炭酸濃度から物理効果（溶解平衡濃度）を差し引いたものなので、物理効果以外のもの、つまり、生物による効果と考えられる。海洋表層で生産された生物粒子が深い方へ沈降することによって炭素が深層に供給されるので、この効果を生物ポンプという。



海水中の生物由来で炭素を含む粒子としては、有機物粒子と、炭酸カルシウム粒子

(円石藻や有孔虫の殻)がある。それぞれ、海洋表層で生産され、深層に炭素を運ぶ役割を果たす。沈降粒子中の有機物と炭酸カルシウムの量を比べて、生物ポンプに対して炭酸カルシウム粒子の沈降による効果を求めた(上の右図のグレー塗り部分)。

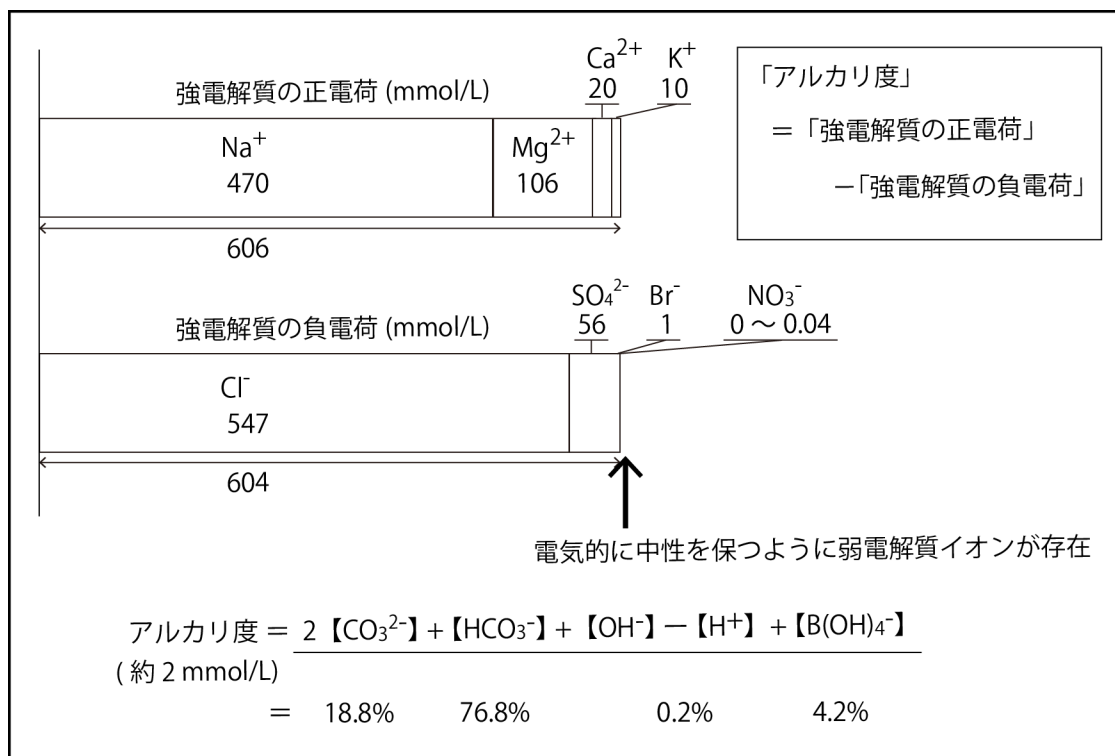
1000 m より浅いところでは、炭酸カルシウム (CaCO_3) の効果が小さい。3000 m 以深の深層水では CaCO_3 の効果は一定の値をとる。なぜ、浅い所では炭酸カルシウムによる DIC 濃度増加の効果が小さいのだろうか。これは後の章で説明する。生物起源の炭酸カルシウム粒子の深層への輸送以上に大きな効果を持つのが、有機物粒子の深層への輸送である。表層で生産された有機物粒子の多くは、表層や 1000 m 以浅の密度躍層に停滞する。停滞して時間を経ると、有機物は微生物により分解されて、全炭酸に戻る。そのため、1000 m 付近に有機物輸送による生物ポンプの効果の極大が現れている。

アルカリ度と炭酸成分

本書の冒頭にて、強電解質のイオン成分が海水の塩分を決めると述べた。実は強電解質の正イオンと負イオンの総電荷量の差をみると、約 2.3 mmol kg^{-1} だけ正イオンの電荷が過剰に存在する。この「強電解質正イオンの過剰分の電荷量」をアルカリ度という。つまり、アルカリ度は $[\text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}] - [\text{Cl}^- + \text{Br}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$ で表される(次頁の図)。海水自体は電氣的に中性なので(正電荷総量と負電荷総量が等しい)、弱電解質の負イオンが過剰分を打ち消さなくてはならない。海水に含まれる弱電解質イオンの代表が炭酸水素イオンや炭酸イオンである。したがって、アルカリ度とほぼ同じ電荷量の炭酸系イオンが海水に溶けているのである。アルカリ度は海水中の弱電解質イオンである、炭酸水素イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオン、水酸化物イオン、水素イオンの総電荷量に等しい、と言い換えることができる。

下図に弱電解質イオン成分の電荷量の割合を示した。そもそも、なぜ海水には強電解質正イオンが過剰にあるのだろうか。おそらく、地球誕生初期には小惑星や隕石が地球に衝突して、軽元素(水素や炭素、酸素、硫黄、塩素など)は全て蒸発しただろう。炭素と酸素がくっつけば二酸化炭素、水素と酸素で水、硫黄と水素で硫化水素、塩素と水素で塩酸、になる。地球の初期大気と海洋には酸性物質が豊富に含まれており、それらが岩石中の陽イオンを溶出させて海水の塩の元になったと考えられる。強酸の HCl が岩石を溶かすと、強電解質の負イオン (Cl^-) が海水にもたらされる。大気中の二酸化炭素が水に溶けると弱酸の炭酸 (H_2CO_3) になり、これも岩石を溶かす。このとき供給される負イオンは弱電解質の HCO_3^- や CO_3^{2-} である。これがアルカリ度を生んだと考えら

れる。初期大気は二酸化炭素が主成分で 90 気圧にも達したので、炭酸の効果は大きかっただろう。現在でも、大気中分圧 0.00040 気圧 (= 1 気圧×400ppm) ほどの二酸化炭素が雨水に溶けて H_2CO_3 となり、弱酸性(pH5.6)を呈して地表面の岩石を徐々に溶かしているのである。



海水中での炭酸成分の解離平衡

海水に二酸化炭素が溶けると炭酸になる。炭酸は、炭酸水素イオンと炭酸イオンの 2 段階に解離する。これらを合わせた炭酸系物質のことを、全炭酸(Dissolved Inorganic Carbonate: DIC)という。

$$[\text{DIC}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{式(1)}$$

炭酸系成分と水の解離平衡の反応式を以下図の中に書き出した。

海水に対する炭酸の溶解平衡 (式 2)、炭酸成分と水の解離平衡 (式 3~5) の条件式を以下に書き出す。

$$K_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / p\text{CO}_2 \quad \text{式(2)}$$

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{式(3)}$$

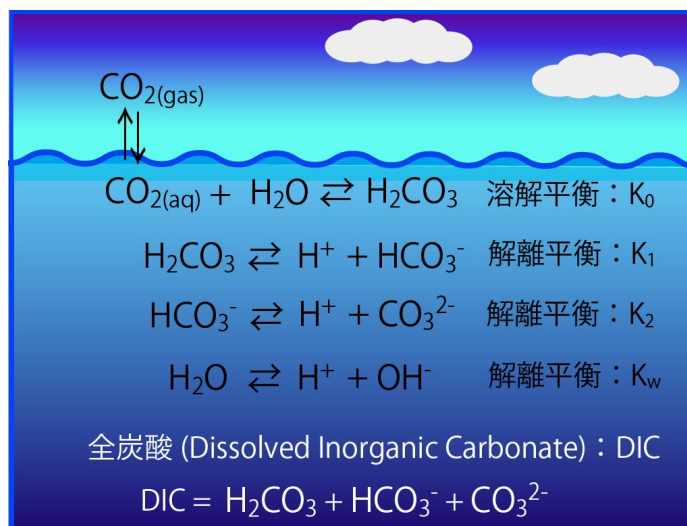
$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{式(4)}$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{式(5)}$$

$K_0 \sim K_w$ は平衡定数である。海水に対する平衡定数を求める経験式が報告されている。
ここでは、温度 20℃ の値を示す。

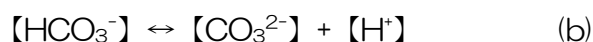
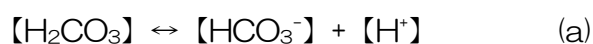
$$K_0 = 10^{-1.489}, K_1 = 10^{-5.882}, K_2 = 10^{-9.035}, K_w = 10^{-13.409}$$

※ K_0 は CO_2 の溶解度、 $p\text{CO}_2$ は大気中の CO_2 分圧 (約 $380 \times 10^{-6} \text{ atm}$)、【各成分】の濃度単位は mol/L である。



補足 解離平衡の式の記述について

解離平衡の反応式の記述では、左辺（原形）に解離する前の物質をおき、右辺（生成形）に解離した後の物質をおく。



解離平衡の平衡定数 (K) を求めるには、分母を原形の濃度積（活量積）、分子を生成形の濃度積（活量積）にして、それらの商で表す。

$$K = \frac{(\text{生成形の濃度積})}{(\text{原形の濃度積})}$$

これを質量作用の法則とよぶ。炭酸系成分については、

$$(a) \rightarrow K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$(b) \rightarrow K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

解離平衡の反応式に $[\text{H}^+]$ がでてきたら、必ず水の解離平衡の式を書き出しておこう。



$$K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \quad (\text{純水の場合、} K_w = 10^{-14})$$

未知パラメタ ($[\text{CO}_3^{2-}]$ や $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$) の数に対して、質量作用則の式のほうが少ない。これを解くには、ある近似や条件 (濃度を与えるなど) を与えるか、電荷保存則や質量保存則を用いる必要がある。それぞれのケースで慣れるしかないので、以下の例題を解いて慣れてゆこう。

海水中の全炭酸に占める各炭酸成分の割合

海水中で各炭酸成分がどれくらいの割合で存在するか、式(3)と式(4)から簡単に見積もることができる。計算を楽にするため、 K_1 を 10^{-6} 、 K_2 を 10^{-9} として、海水の pH を 8 とする。

$$10^{-6} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{式(3)'}$$

$$10^{-9} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{式(4)'}$$

海水 pH における $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ (mol/L)}$ を式(3)'と(4)'に代入してまとめる。

$$10^2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{式(3)''}$$

$$10^{-1} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{式(4)''}$$

$[\text{DIC}] (= [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]) = 1$ として解いてやる。

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$= [\text{HCO}_3^-] + 0.1 [\text{HCO}_3^-] + 0.01 [\text{HCO}_3^-] = 1.11 [\text{HCO}_3^-]$$

1.11 $[\text{HCO}_3^-] = 1$, $[\text{HCO}_3^-] = 0.90$ であるから、

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.09, [\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.009$$

pH8 の海水中全炭酸のうち、約 90%が HCO_3^- 、約 9%が CO_3^{2-} 、約 0.9%が H_2CO_3 として存在することが計算できた。

炭酸系の解離平衡をちゃんと計算するのも覚えておこう。ある pH における各炭酸成分の存在割合を計算したい。そこで、各炭酸成分濃度 ($[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$) を $[\text{H}^+]$ と $[\text{DIC}]$ で求める式を、以下①と②の手順に沿って導出する。

① $[\text{DIC}]$ の定義式(1)の右辺を $[\text{HCO}_3^-]$ だけで表したい。

・まず、式(3),(4)を変形

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] / K_1 \quad \text{式(3)'}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot K_2 / [\text{H}^+] \quad \text{式(4)'}$$

・式(3)'と式(4)'を式(1)に代入

$$[\text{DIC}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{式(1)}$$

$$= [\text{HCO}_3^-] + [\text{HCO}_3^-] \cdot K_2 / [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] / K_1 \quad \text{式(5)}$$

② 各炭酸成分の濃度を $[\text{H}^+]$ と $[\text{DIC}]$ だけで表す。

・式(5)を、 $[\text{HCO}_3^-] =$ に変形

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{DIC}] / ([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2) \quad \text{式(6)}$$

・式(6)を、式(3)'と式(4)'に代入

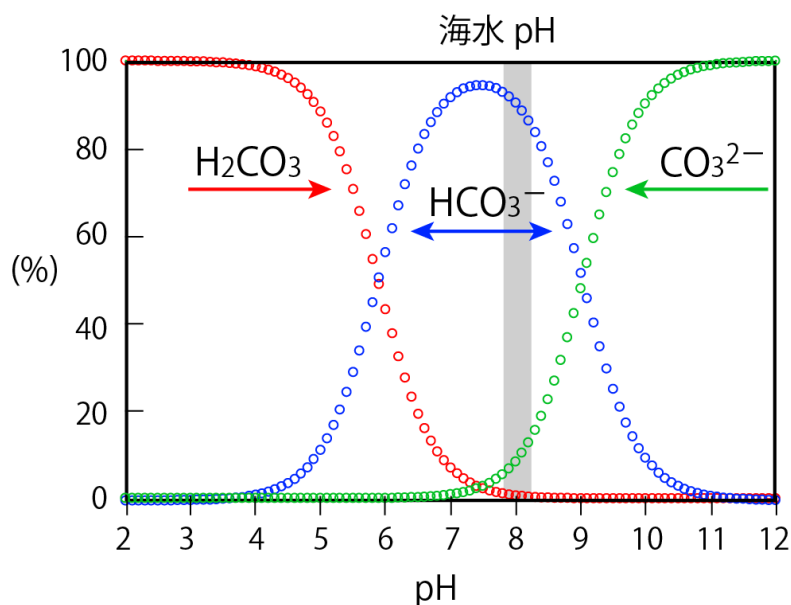
$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{DIC}] / ([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2) \quad \text{式(7)}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{DIC}] / ([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2) \quad \text{式(8)}$$

$K_1 = 10^{-5.882}$ と $K_2 = 10^{-9.035}$ を式(6)~(8)に代入する。 $[\text{DIC}]$ に対する各炭酸成分の割合を求めるなら、 $[\text{DIC}] = 1$ とすればよい。横軸を pH ($= -\log_{10} [\text{H}^+]$)、縦軸を存在割合 (%) としてプロットすると、下の図のようになる。pH<4 では炭酸成分のほとん

どが H_2CO_3 として存在する。pH>11 ではほとんどが CO_3^{2-} として存在する。

海水の pH (=8) であれば、全炭酸の 91%が HCO_3^- 、8%が CO_3^{2-} 、1%弱が H_2CO_3 として存在する。皆さんも、エクセルに式を入力して、図を描けるようにしておこう。



海水の pH が 8 くらいになる理由

前の例題では、海水の pH が 8 くらいだからと簡単に述べてしまった。そもそも、なぜ、海水の pH は 8 になるのだろうか。これを説明する前に雨水の pH を求めてみよう。

雨水の pH

雨水は、水蒸気が凝結したものだから、真水と仮定する。空から落ちてくるのだから、二酸化炭素は大気と雨水で溶解平衡に達している。溶解平衡の式は、

$$K_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / p\text{CO}_2 \quad \text{式(2)}$$

炭酸成分の解離平衡の式は、

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{式(3)}$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] \quad \text{式(4)}$$

水の解離平衡の式は、

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{式(5)}$$

前ページで炭酸成分比率と pH の関係を図示したように、低 pH (7 以下) では CO_3^{2-} はほとんど存在しない。雨水は元々純水だから雨水の pH は 7 以下であることが想像される。そうであれば、 CO_3^{2-} の割合はゼロに近づき、式(4)の解離 ($[\text{HCO}_3^-] \leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}^+]$) は考えなくてもよい。すると、水中のイオン成分としては、正イオンが H^+ 、負イオンが HCO_3^- と OH^- だけ存在する。水は電氣的に中性だから、正イオンと負イオンの電荷量が等しい。つまり、以下の電荷保存則が成り立つ。

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

これに、式(3)と式(5)より、 $[\text{HCO}_3^-]$ と $[\text{OH}^-]$ を代入する。

$$[\text{H}^+] = K_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}^+] + K_w / [\text{H}^+]$$

これに、式(2)より、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ を代入する。

$$[\text{H}^+] = K_1 \cdot K_0 \cdot p\text{CO}_2 / [\text{H}^+] + K_w / [\text{H}^+]$$

この式から、水素イオン濃度を求める式に変形すれば、

$$[\text{H}^+] = (K_1 K_0 \times p\text{CO}_2 + K_w)^{0.5} \quad \text{式(9)}$$

真水に対する平衡定数は、 $K_0 = 0.04 \text{ (mol/L/atm)}$, $K_1 = 4.0 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$, $K_w = 10^{-14} \text{ (mol/L)}$, $p\text{CO}_2 = 3.8 \times 10^{-4} \text{ (atm)}$ なので※、これらを上式に代入すれば、 $[\text{H}^+] = 2.47 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$ と計算できる。pH にすると、雨水の $\text{pH} = -\text{Log}(2.47 \times 10^{-6}) = 5.61$ となる。ちなみに、大気と接している真水の $[\text{DIC}]$ は、

$$\begin{aligned} [\text{DIC}] &= [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+] + K_0 \cdot p\text{CO}_2 \\ &= 2.465 \times 10^{-6} + 0.04 \cdot 3.8 \times 10^{-4} = 1.77 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)} \\ &= 0.0177 \text{ (mmol/L)} \quad \text{である。} \end{aligned}$$

海水の【DIC】が 2 (mmol/L)くらいだから、真水に対して海水には 100 倍近くも多くの DIC が含まれることがわかる。これは、先に説明したように、海水にはアルカリ度があり、それを打ち消すだけ DIC が含まれるからだ。海水中の DIC 濃度を計算するのはあとでやる。なお、式(9)によれば、大気中 CO_2 が 2 倍になれば、雨水の水素イオン濃度は $2^{0.5}$ 倍になる。つまり、 $p\text{CO}_2 = 7.6 \times 10^{-4} \text{ (atm)}$ になれば、雨水の pH は 5.46 に低下する。

※ 大気中の CO_2 濃度 (モル分率) は、大気の単位モル数 (1 モル) あたりに含まれる CO_2 モル数の割合 (モル分率) で示され、現在、380 ppm くらいである。 CO_2 を理想気体と仮定すれば、モル分率と分圧(atm)が等しくなる。

次に、海水の pH を求めるための式展開をする。

海水の pH を $p\text{CO}_2$ と【DIC】から求める

海水の pH を求めたいのだから、炭酸系の溶解・解離平衡の式を展開して、【 H^+ 】を、 $p\text{CO}_2$ と【DIC】で表せばよい。式展開の手順は①～③である。

① 【 H_2CO_3 】を【DIC】と【 H^+ 】で表し (式 8)、これを溶解平衡の式 ($p\text{CO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / K_0$ 式(1)) に代入。

→ $p\text{CO}_2$ 、【DIC】、【 H^+ 】についての方程式をつくる。

② $p\text{CO}_2$ 、【DIC】、【 H^+ 】の二次方程式を【 H^+ 】について解く。

③ 海水の【DIC】値を与えて、海水の pH を求める。

$$\textcircled{1} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{DIC}] / ([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2) \quad \text{式(8)}$$

$$p\text{CO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / K_0 \quad \text{式(1)} \quad \text{より、}$$

$$p\text{CO}_2 = \{ [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{DIC}] / ([\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2) \} / K_0$$

$$([[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2] \cdot K_0 \cdot p\text{CO}_2 = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{DIC}])$$

$$\textcircled{2} \quad (K_0 \cdot p\text{CO}_2 - [\text{DIC}]) [\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot K_0 \cdot p\text{CO}_2 \cdot [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_0 \cdot p\text{CO}_2 = 0$$

これは、【H⁺】についての二次方程式だから、解の公式より、

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_1 \times p\text{CO}_2 - \sqrt{K_1^2 \times p\text{CO}_2^2 - 4K_1K_2 \times p\text{CO}_2 \times (p\text{CO}_2 - [\text{DIC}]/K_0)}}{2(p\text{CO}_2 - [\text{DIC}]/K_0)}$$

長い式だが、エクセルに入力すれば、自分で海水の pH が計算できる。例えば、 $p\text{CO}_2 = 380 \times 10^{-6}$ (atm)、 $[\text{DIC}] = 2.09 \times 10^{-3}$ (mol/L) のとき、海水の pH は 8.06 と計算される。ちなみに、 $p\text{CO}_2$ が 2 倍の 760×10^{-6} (atm) になると、水素イオン濃度は約 1.9 倍、pH は 7.78 になる。では、海水の DIC 濃度はどのように決まるのだろうか。これは、海水のアルカリ度によって決められるのである。

捕捉 読者の多くは、この辺りで混乱するだろう。アルカリ度は海水の炭酸成分の電荷量で決まるのだから、堂々巡りじゃないの？ この混乱を回避するため、本書では、アルカリ度の定義を「強電解質正イオンと負イオンの総電荷量の差」と明記しているのである。後の章でも説明するが、大気中の二酸化炭素が増えて、海水中の全炭酸が増えるだけではアルカリ度は変化しない。海水中に二酸化炭素が供給されて、海水の pH が下がり、海水中の炭酸カルシウム粒子が溶解すればアルカリ度は上昇する。二酸化炭素増加の二次的な影響（炭酸カルシウムの溶解）でアルカリ度が上昇するのである。いっぽう、何らかの影響で海水のアルカリ度が上昇すれば、その海水が大気から二酸化炭素を吸収して、海水の全炭酸が増える。アルカリ度の変化は直接的に全炭酸を変化させるのである。したがって、堂々巡りではなく、アルカリ度が先と考えればよい。

大気中の二酸化炭素増減に対して、海洋のアルカリ度の変化が大事であることを、次の例題で説明する。

生物による炭酸カルシウム殻の形成と二酸化炭素分圧の上昇

サンゴ礁を成すのは、サンゴ骨格の炭酸カルシウムだから、サンゴ礁が大きく成長すれば大気中二酸化炭素が減りそうな気がする。サンゴ礁が拡大すれば地球の温暖化は緩和されるのだろうか？ 海洋で炭酸カルシウムの殻が形成されると、大気中の二酸化炭素が減りそうな気がするが、実はその逆である。

そのカラクリを理解するには、海水のアルカリ度の変化から考えなくてはならない。

そこで、アルカリ度の定義を再び書き出す。

$$\begin{aligned} \text{【アルカリ度】} &= (\text{【Na}^+\text{】} + \text{【K}^+\text{】} + 2 \text{【Mg}^{2+}\text{】} + 2 \text{【Ca}^{2+}\text{】}) \\ &\quad - (\text{【Cl}^-\text{】} + \text{【Br}^-\text{】} + 2 \text{【SO}_4^{2-}\text{】} + \text{【NO}_3\text{】}) \end{aligned}$$

アルカリ度を決める強電解質イオン成分のうち、生物の作用で変動しうるのはどれだろうか？ まず効果が大きそうなのが Ca^{2+} である。円石藻やサンゴ、貝類、有孔虫は炭酸カルシウム (CaCO_3) の殻をもつ。これらの生物が成長すると、海水中の Ca^{2+} が吸収されてアルカリ度が下がる。これらの生物が死に、殻成分が海水中に溶出すればアルカリ度は上がる。このアルカリ度の変化を埋め合わせるだけ、弱電解質の負イオン(炭酸系イオン)の電荷が増えたり、減ったりするのである。これを計算により求めるには、

- ①炭酸カルシウムが形成される前に、海水に溶存しうる DIC 濃度を計算し、
- ②炭酸カルシウムが形成されアルカリ度が変化したときに、溶存しうる DIC 濃度を計算する。

①と②の差分から、余剰になる DIC 濃度を計算する。

① 海水中で炭酸カルシウムが形成される前に溶存しうる DIC 濃度

炭酸カルシウム(CaCO_3)が形成される前の海水のアルカリ度が 2.3 mmol/L のとき、その海水に溶ける全炭酸濃度【DIC】を求める。海水中にはアルカリ度とバランスするだけの弱電解質イオンの電荷が存在する。そのほとんどが、 CO_3^{2-} と HCO_3^- なので、簡単のため、アルカリ度を $2.3 \text{ mmol/L} = 2 \text{【CO}_3^{2-}\text{】} + \text{【HCO}_3^-\text{】}$ とする。いま求めたい【DIC】も、そのほとんどが CO_3^{2-} と HCO_3^- なので、簡単のため、 $\text{【DIC】} = \text{【CO}_3^{2-}\text{】} + \text{【HCO}_3^-\text{】}$ とする。先のページで求めたように、海水 pH8 では全炭酸の約 1 割が CO_3^{2-} 、約 9 割が HCO_3^- として存在するのだから、 $\text{【CO}_3^{2-}\text{】} = C$ とすれば $\text{【HCO}_3^-\text{】} = 9C$ とおくことができる。 $2.3 \text{ mmol/L} = 2 \text{【CO}_3^{2-}\text{】} + \text{【HCO}_3^-\text{】} = 2C + 9C = 11C$ より、 $C = 0.209 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{【DIC】} = C + 9C = 2.09 \text{ mmol/L}$ と計算された。これは、海水の pH8、アルカリ度が 2.3 mmol/L のとき、その海水に溶存しうる全炭酸の濃度が 2.09 mmol/L であることを意味する。

海水 1 L (炭酸カルシウム形成前)

アルカリ度 = 2.3 mmol/L = 2 $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$

$[\text{DIC}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$

	CO_3^{2-}	HCO_3^-
pH8 での存在比	約 10 %	約 90 %

$[\text{CO}_3^{2-}] = C \quad [\text{HCO}_3^-] = 9C$

2.3 mmol/L = $2C + 9C = 11C$

$C = 0.21 \text{ mmol/L}$

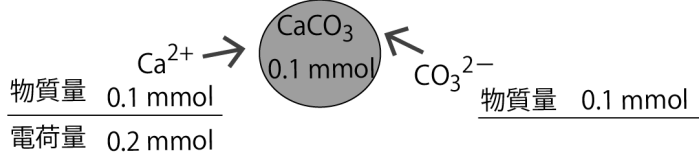
$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.21 \text{ mmol/L} \quad [\text{HCO}_3^-] = 1.88 \text{ mmol/L}$

$[\text{DIC}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = 2.09 \text{ mmol/L}$

アルカリ度 2.3 mmol/L、pH8 の海水に溶存しうる DIC

② pH8、アルカリ度 2.3mmol/L の海水 1L 中で炭酸カルシウム(CaCO_3)が 0.1 mmol 形成された。そのとき海水中に溶存しうる DIC 濃度を計算する。カルシウムは二価の陽イオンだから、1L の海水中で CaCO_3 が 0.1mmol 形成されれば、海水中のアルカリ度は 0.2 mmol/L 減る。したがって、アルカリ度は $2.1 \text{ mmol/L} = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$ と表される。海水の pH8 が変らなければ、①のケースと同様に、 $[\text{CO}_3^{2-}] = C$ 、 $[\text{HCO}_3^-] = 9C$ において、 $2.1 \text{ mmol/L} = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = 2C + 9C = 11C$ より、 $C = 0.191 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{DIC}] = 1.91 \text{ mmol/L}$ と計算された。

海水 1 L (炭酸カルシウム形成後)



アルカリ度 = $2.3 - 0.2 = 2.1 \text{ mmol/L} = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$

$[\text{DIC}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$

$[\text{CO}_3^{2-}] = C \quad [\text{HCO}_3^-] = 9C$

2.1 mmol/L = $2C + 9C = 11C$

$C = 0.19 \text{ mmol/L}$

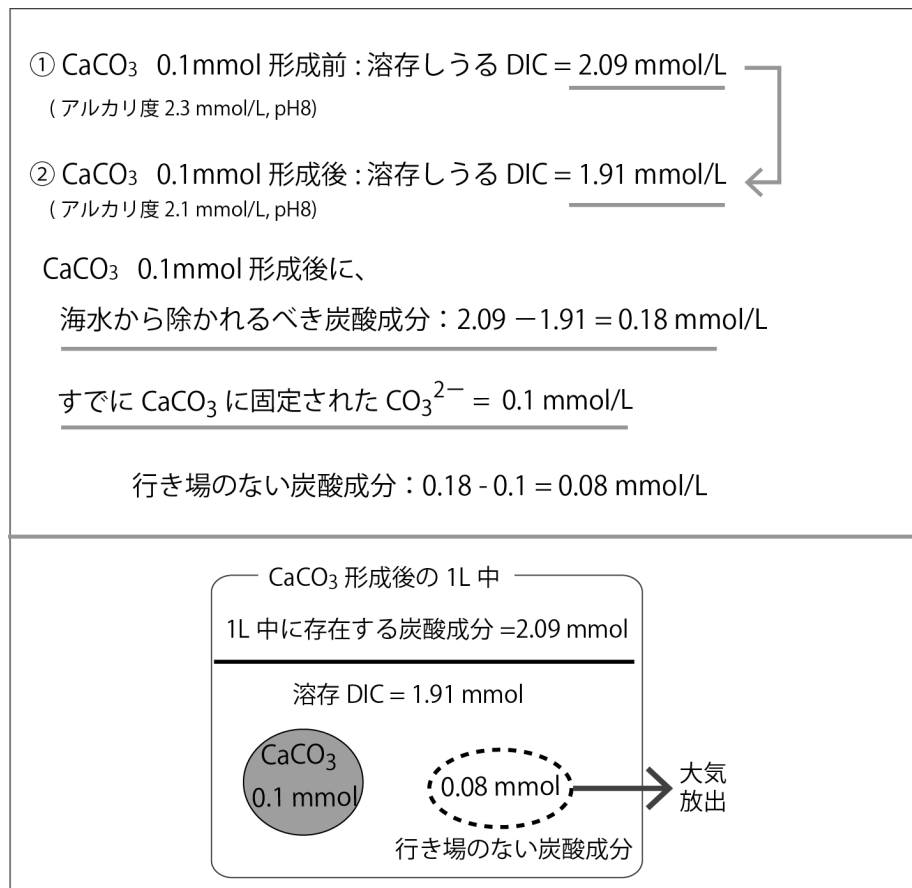
$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.19 \text{ mmol/L} \quad [\text{HCO}_3^-] = 1.72 \text{ mmol/L}$

$[\text{DIC}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = 1.91 \text{ mmol/L}$

アルカリ度 2.1 mmol/L、pH8 の海水に溶存しうる DIC

これは、海水 pH8 のまま、アルカリ度が 2.1 mmol/L になったとき、その海水に溶存しうる全炭酸の濃度が 1.91 mmol/L になることを意味する。①と②をまとめると、元々の海水(pH8, アルカリ度 2.3 mmol/L)に溶存しうる DIC が 2.09 mmol/L で、この海水 1L 中で 0.01 mmol の CaCO_3 が形成されるとアルカリ度が 2.1 mmol/L になる。このとき溶存しうる DIC は 1.91 mmol/L である。

①と②をまとめる： 炭酸カルシウムが形成されることにより、溶存しうる DIC が 0.18 mmol/L 減った。つまり、その分、海水から DIC が取り除かれなければならない。既に、 CaCO_3 の殻が形成された時点で 0.1 mmol/L 相当の DIC が取り除かれているので、さらに 0.08 mmol/L 取り除かれなければならない。もし、この海水が大気と接しているならば、その過剰分 (0.08 mmol/L) は大気へ放出されるのである。



炭酸カルシウムの殻形成と二酸化炭素放出を簡単化して説明

なお、生物が炭酸カルシウム殻を形成するときは、 Ca^{2+} イオンと海水中に豊富にある HCO_3^- イオンを取り込むことが知られていて、以下の反応式が考えられる。



この反応式によれば、海水中の二つの HCO_3^- と一つの Ca^{2+} から、 CaCO_3 と CO_2 が一つずつ生成される。したがって、 CaCO_3 生成にともない CO_2 が大気へ放出されうる。つまり、0.1 mmol の CaCO_3 が形成されれば、0.1 mmol の CO_2 が大気へ放出されうる。より正確に大気へ放出される CO_2 量を見積もるには、前述したように、海水 pH におけるアルカリ度の変化を考えるべきある。もう一つアルカリ度を変える強電解質イオンがある。栄養塩の主成分である硝酸イオン(NO_3^-)だ。海洋植物が光合成をするときに、二酸化炭素と水、栄養塩類が取り込まれる。平均的に、光合成により二酸化炭素 106 mol と NO_3^- 16 mol の比率で C と N が有機炭素に取り込まれる。有機物が生産されるときに強電解質負イオンの NO_3^- が海水中から除かれるのでアルカリ度が上昇する。逆に、有機物が分解・無機化すると NO_3^- が海水に再生するのでアルカリ度が下がる。深層水中での有機物分解に伴うアルカリ度の変化については、あとの補足欄で説明する。

海洋のアルカリ度と炭酸カルシウム粒子の溶解

海洋のアルカリ度を大きく左右するのが、炭酸カルシウム粒子の形成と溶解である。海水中で炭酸カルシウム粒子が溶解する条件について説明する。表層の海水に炭酸カルシウム粒子を入れても、永久に溶解することはない。表層海水は、炭酸カルシウムに対して過飽和な状態だからである。一方、深層海水では、条件によっては、炭酸カルシウムに対して未飽和になっていて、粒子が溶解する。

なぜ、そのようなことがわかったのだろうか？ それは、海洋堆積物の組成分布が大西洋と太平洋で大きく異なることが明らかになっているからである。次頁の図は、海底に堆積した泥の主組成を表したもので、大西洋では、炭酸カルシウムの泥 (ooze) が広く覆っていることがわかる。北太平洋では、海底面を炭酸カルシウムが覆っているところはない。これは、大西洋の海底では炭酸カルシウムが溶けずに残っていて、北太平洋では全て溶けて無くなっていることを意味する。

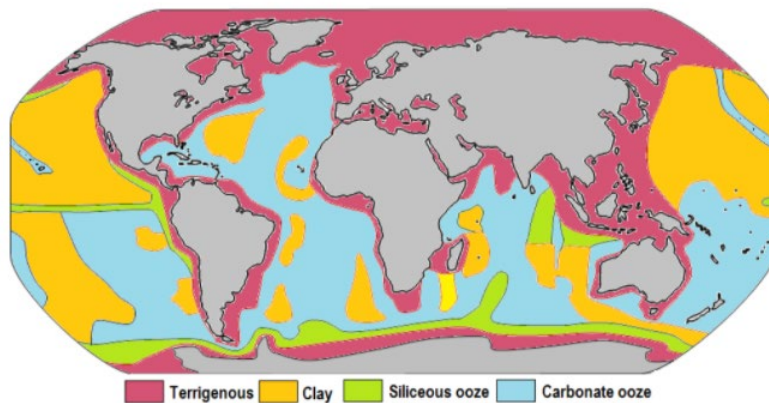


Figure 12.6.1 The distribution of sediment types on the seafloor. Within each colored area, the type of material shown is what dominates, although other materials are also likely to be present (Steven Earle, "Physical Geology").

海洋堆積物の組成
分布 (Introduction to
Oceanography by
Paul Webb, figure
12.6.1 used under a
CC-BY 4.0
international license.
Download this book
for free at
<http://rwu.pressbooks>

.pub/webboceanography, The figure 12.6.1 was referred from Steven Earle, "Physical Geology" open access text book)

海洋のアルカリ度と炭酸カルシウム粒子の溶解

炭酸カルシウム粒子の溶解が進むのは、海水中の炭酸イオン濃度が減ること (pH が下がること)、圧力が増すことが条件になる。下の図は、海洋表層で生産された生物起源の炭酸カルシウム粒子が沈降して、海底に堆積する様子をイメージしている。3つの層に分けて説明する。

炭酸カルシウム過飽和 ($\Omega > 1$) の水深帯

海洋表層付近はどこでも、海水が炭酸カルシウム粒子に対して過飽和な状態 ($\Omega > 1$) にあるので、炭酸カルシウム粒子が溶解することはない。ここで、炭酸カルシウム飽和度をオメガ (Ω) で表す。海底の水が過飽和 ($\Omega > 1$) であれば、海底には炭酸カルシウム粒子が蓄積するので、実際に白っぽい堆積物層になる。なお、海洋表層が過飽和といっても、炭酸カルシウム粒子が自然に析出するほどの過飽和ではない。

炭酸カルシウム飽和 ($\Omega = 1$) の水深

海洋では、深いほど、炭酸カルシウムに対する飽和度が下がってくる。あるところで、炭酸カルシウムに対して飽和 ($\Omega = 1$) になる深度が現れる。その深度を、炭酸カルシウム飽和深度という。

炭酸カルシウム未飽和 ($\Omega < 1$) の層

飽和深度より深いところでは、未飽和 ($\Omega < 1$) になり、炭酸カルシウム粒子の溶解が進む。

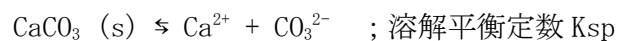
炭酸カルシウム補償深度 (Calcium carbonate Compensation Depth: CCD)

海底面が炭酸カルシウム未飽和 ($\Omega < 1$) であれば、海底面に堆積した炭酸カルシウム粒子は溶解する。しかし、その溶解速度がかなり遅い場合、溶解する速度と表層から降ってくる速度が釣り合うことがある。そのような海底の深度を補償深度 (Compensation depth) という。

飽和深度 ($\Omega = 1$) ~ 補償深度 (Compensation depth) の深度帯の海底面

炭酸カルシウム未飽和の海底面であっても、炭酸カルシウムの溶解速度に比べて堆積速度の方が大きいので、海底面に炭酸カルシウムが堆積してゆく。

ここで、炭酸カルシウム粒子の溶解平衡の化学式と海水で溶解する条件式を書き出す。



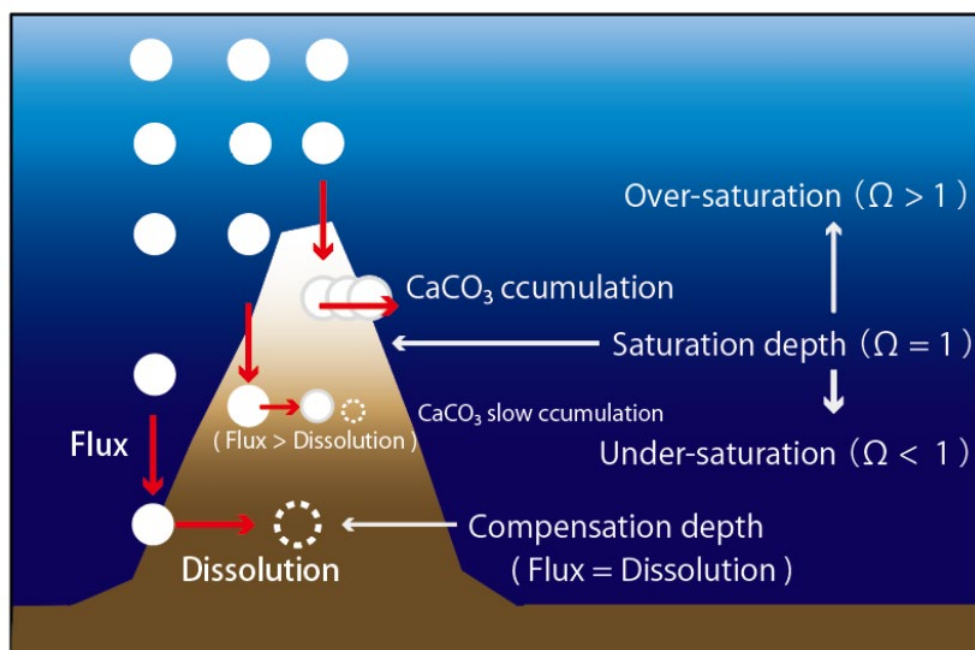
$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

過飽和な状態は、 $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sp}} > 1$

飽和 (平衡) な状態は、 $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sp}} = 1$

未飽和な状態は、 $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sp}} < 1$

海水中の Ca^{2+} イオンは豊富にあるから、 $[\text{Ca}^{2+}]$ は変化しないとみなせる。したがって、海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ が小さくなると、炭酸カルシウムに対して未飽和になって CaCO_3 粒子は溶解する。



海水中の【 CO_3^{2-} 】が小さくなる条件

では、海水中の【 CO_3^{2-} 】が小さくなる条件とは何だろうか？ すでに学んできたように、海水の pH が下がると、炭酸系物質の解離平衡が移動して、DIC に対する CO_3^{2-} の割合が小さくなる。極端な例を示すと、pH8 では $\text{CO}_3^{2-}/\text{DIC} = 9\%$ なのが、pH7 になると $\text{CO}_3^{2-}/\text{DIC} = 1\%$ にも満たなくなる。

海洋のアルカリ度と炭酸カルシウム粒子の溶解

下に、炭素循環モデルにより、炭酸カルシウム粒子のうちカルサイト（上図）とアラゴナイト（下図）が飽和となる深度（ $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sp}} = 1$ ）を示す。この深度より浅いと、未飽和なので、炭酸カルシウム粒子は溶解しない。北大西洋では、カルサイトは 4500m 以深で未飽和（溶解する）になっていて、水深 4000m くらいまでの深層水では溶解しないことがわかる。北太平洋では、カルサイトは 500m 以深で未飽和（溶解する）になっている。

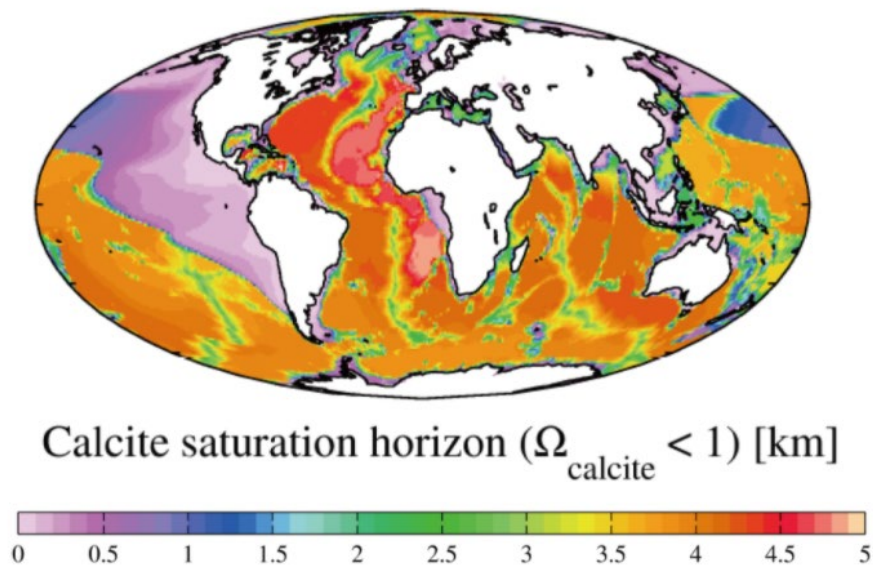


Figure 1 of A. Yool, E. E. Popova, and T. R. Anderson, Geosci. Model Dev. Discuss., 6, 1259–1365, 2013.
www.geosci-model-dev-discuss.net/6/1259/2013/ doi:10.5194/gmdd-6-1259-2013,
 © Author(s) 2013. CC Attribution 3.0 License.

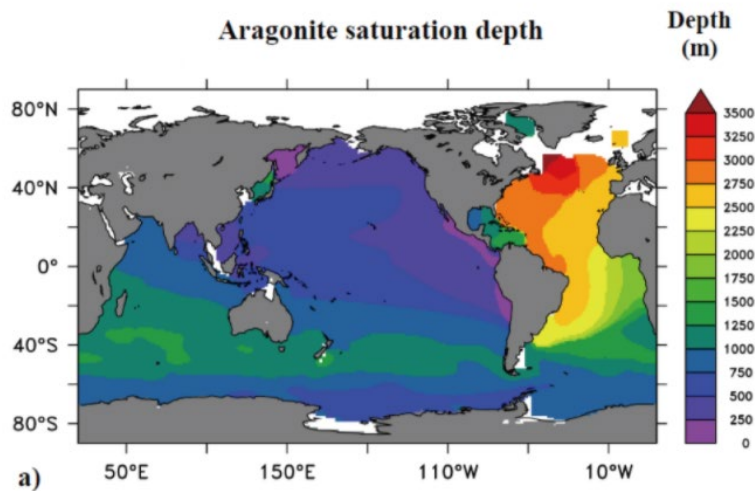


Figure 1 of R. Gangstø, M. Gehlen, B. Schneider, L. Bopp, O. Aumont, and F. Joos, Biogeosciences, 5, 1057–1072, 2008
www.biogeosciences.net/5/1057/2008/, © Author(s) 2008.
 This figure is distributed under the Creative Commons Attribution 3.0 License.

炭酸カルシウム飽和深度の大まかな特徴

前頁の上図で示しているように、炭酸カルシウムの結晶構造（カルサイトやアラゴナイト）によっても K_{sp} の値が異なることがわかる。より頑丈なカルサイト（円石藻や有孔虫の殻）は、北大西洋の底層水では溶解せず、南大西洋底層水から未飽和エリアが広がることが知られている。カルサイトについては、大西洋や南太平洋の海底の深さが飽和深度（ $\Omega = 1$ ）になっているが、北太平洋や東部太平洋では飽和深度が 1000 m よりも浅いところが広がっている。北太平洋では、中層以深でカルサイトが溶解する。

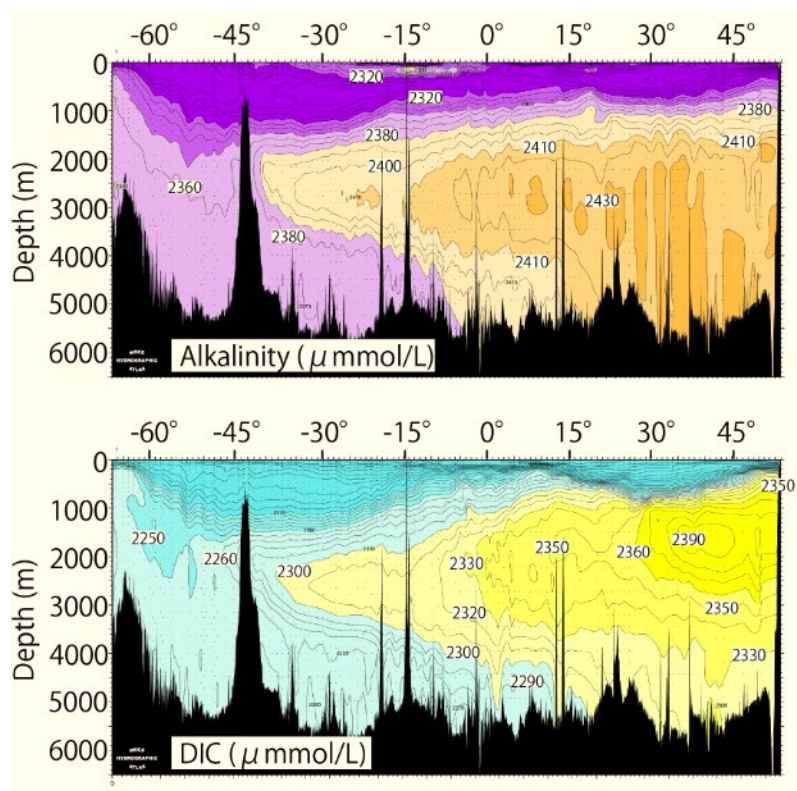
弱い結晶構造のアラゴナイト（翼足類やサンゴの骨格）であれば、北大西洋深層水でも溶解する。北大西洋深層から南大西洋深層に至るまでにアルカリ度が上昇する理由は、アラゴナイトの溶解によるものと考えられる。

さらに、北太平洋の出口にあたる、ベーリング海北部の陸棚上(水深 200m くらい)や北極のチャクチ海陸棚上（水深 100m 以浅）では、表層水でもアラゴナイト未飽和になっている。元々アラゴナイトが溶解しうる陸棚海域では、大気中二酸化炭素が増えることや淡水流入量が増えることにより※、アラゴナイトを殻に持つ翼足類（遊泳性巻貝）の生存が危ぶまれる事態になりかねない。このような、北極域における“海洋酸性化”の影響も近年注目されている。

※ 人為起源二酸化炭素の増加により、海水の pH が低下して、 CO_3^{2-} 濃度が下がる。また、人為起源二酸化炭素の増加により温暖化が進むと、高緯度域では淡水流入（氷河や

海水融解)が増えることも推測される。淡水比率が高くなれば、 Ca^{2+} と CO_3^{2-} の濃度が下がる。このようなダブルパンチでアラゴナイト殻の溶解が促進される。

下に、太平洋におけるアルカリ度 (Alkalinity) と全炭酸 (DIC) の南北断面図を示す。太平洋の底層を、南極底層水が北上するにつれて、底層水でアルカリ度と DIC が上昇する。北太平洋高緯度の深層水でアルカリ度と DIC が最も高くなっている。その高アルカリ度と高 DIC の特徴をもった北太平洋深層水 (深度 2000~3000m) は反転南下して、南緯 45 度付近まで到達しているように見える。



太平洋のアルカリ度断面分布(WOCE Pacific Ocean Atlas : <http://woceatlas.ucsd.edu/>ホームページより)

補足 アルカリ度と DIC, $p\text{CO}_2$ の関係 (詳細)

先ほどは、アルカリ度 $\text{Alk} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$ と簡単化して計算した。海洋による CO_2 吸収・放出を正確に見積もるには、もっと厳密に計算しなくてはならない。アルカリ度は、 $[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ に等しい。 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ は海水中的のホウ酸濃度である。海水中でホウ酸は以下の解離平衡にある。



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

水温 20℃の海水では、 $K_B = 10^{-8.647}$ が報告されている。

$$\text{海水中の全ホウ酸(TB)} = [\text{H}_3\text{BO}_3] + [\text{B(OH)}_4^-]$$

海水中の TB は、どこでもほとんど一様で、蒸発と降水の塩分変化だけで変わることが知られている。TB と塩分(Sal)には以下の関係が見い出されている。

$$\text{TB} = 11.88 \cdot \text{Sal} \times 10^{-6} \quad (\text{Sal は 34 とか、33 などの psu である})$$

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] + [\text{B(OH)}_4^-] = 11.88 \cdot \text{Sal} \times 10^{-6}$$

$$\text{より、} K_B = \frac{[\text{H}^+][\text{B(OH)}_4^-]}{(11.88 \cdot \text{Sal} \times 10^{-6} - [\text{B(OH)}_4^-])}$$

$$[\text{B(OH)}_4^-] = K_B \cdot 11.88 \cdot \text{Sal} \times 10^{-6} / ([\text{H}^+] + K_B) \quad \text{より、}$$

$$\begin{aligned} [\text{Alk}] &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B(OH)}_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \\ &= K_1 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{DIC}] / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \\ &\quad + 2K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{DIC}] / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \\ &\quad + K_B \cdot 11.88 \cdot \text{Sal} \times 10^{-6} / ([\text{H}^+] + K_B) \\ &\quad + K_w / [\text{H}^+] - [\text{H}^+] \end{aligned}$$

この計算式を丁寧にエクセルに入力して、適当な【DIC】と $p\text{CO}_2$ を入力してやれば、そのときの【Alk】を計算することができる。例えば、表層水を想定して【DIC】= 2.09×10^{-3} (mol/L)、 $p\text{CO}_2 = 380 \times 10^{-6}$ (atm)、Sal=34 を入力すれば、【Alk】= 2.37×10^{-3} (mol/L) となる。【Alk】を横軸、【DIC】を縦軸にして、ある $p\text{CO}_2$ のときの【Alk-DIC】プロットを下に示す。

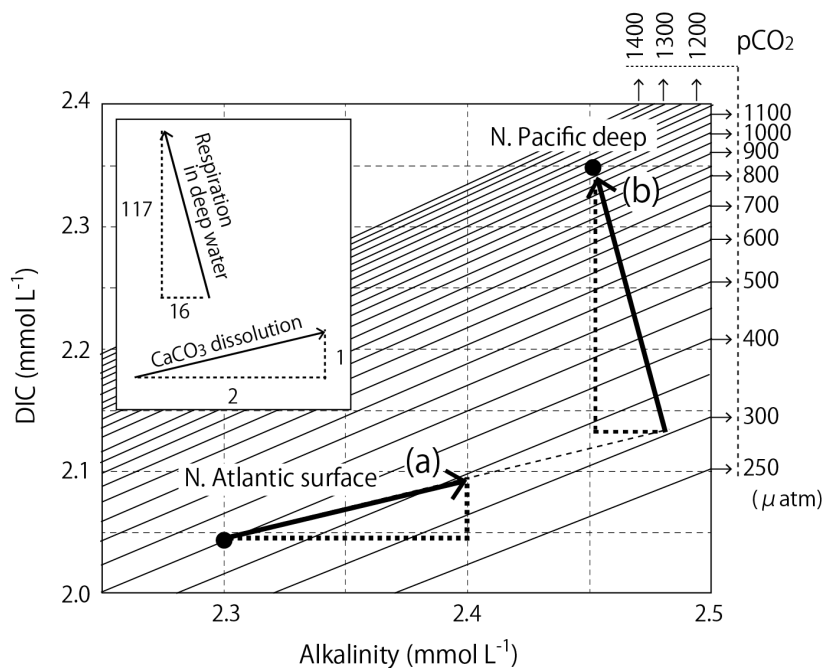


図 DIC とアルカリ度、 $p\text{CO}_2$ の関係。図中の斜め実線が $p\text{CO}_2 = 250, 300, \dots, 1100 \mu\text{atm}$ のときの、DIC とアルカリ度の関係を表している。

この図は、DIC、アルカリ度、 $p\text{CO}_2$ のうち、二つが決まれば、残り一つが決まることを意味する。例えば、現在の表層海水に対しては、大気と海水が平衡状態にあれば、 $p\text{CO}_2 = 400 \mu\text{atm}$ （大気中の CO_2 分圧）一定を与えることができる。北大西洋の表層には炭酸カルシウムの殻を形成する植物プランクトンが多く生息するので、表層のアルカリ度(Alk)は 2.3 (mmol/L) と低くなる。この表層海水の DIC は、 2.05 (mmol/L) と決まる。この点を上図の矢印(a)の起点（黒丸）で記した。

北大西洋表層水には炭酸カルシウムの殻の破片も多く含まれていて、その水が深層に沈み込むと、炭酸カルシウムが溶けだす。その海水 1L 中で CaCO_3 粒子が 0.05 mmol 溶解すると、アルカリ度は 0.1 mmol/L 上昇し、DIC は 0.05 mmol/L 上昇する。この場合、図中矢印(a)のように、炭酸系の平衡が移動する。つまり、炭酸カルシウムが溶解・生成されると、矢印(a)のように、 $\Delta\text{alk} : \Delta\text{DIC} = 2 : 1$ の比率で平衡が移動する。矢印(a)のケースでは、 CaCO_3 粒子 0.05 mmol/L の溶解により、 $p\text{CO}_2$ は $400 \mu\text{atm}$ から、 $350 \mu\text{atm}$ に低下することがわかる。

深層水は炭酸カルシウムに対して未飽和だから※、表層水が深層に潜り込むと、生物由来の CaCO_3 粒子の溶解が進む。そうすると、矢印(a)を延長した破線に沿ってアルカリ度は上昇する。これと同時に、深層水中では有機物の分解が進む。有機物が分解すると、有機物中の窒素が硝酸イオン(NO_3^-)として海水中に再生する。アルカリ度の定義を思い出してほしい。

$$[\text{Alk}] = [\text{Na}^+ + \text{K}^+ + 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{Ca}^{2+}] - [\text{Cl}^- + \text{Br}^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-]$$

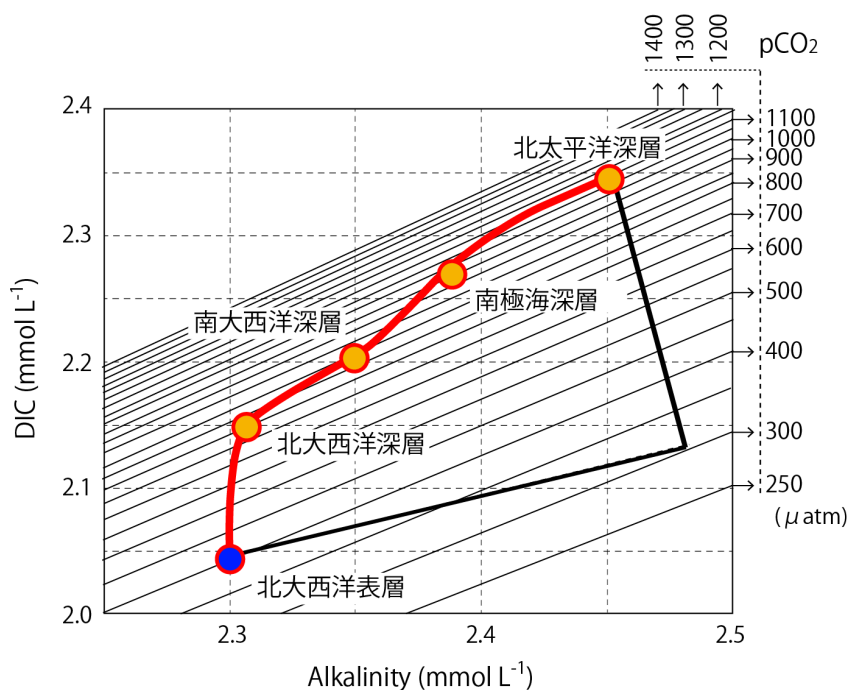
であるから、海水中に NO_3^- が再生すると、アルカリ度が低下する。同時に、有機物分解では、海水中に DIC が再生するから、矢印(b)のように炭酸系の平衡が移動する。深層水中では有機物分解により、 $\Delta\text{alk} : \Delta\text{DIC} = -16 : 117$ の平均比率で炭酸系の平衡が移動することが観測されている(Anderson and Sarmiento, 1994)。この比率を矢印(b)で表した。図に記しているように、矢印 (a) が起こってから、次に矢印 (b) が起こるのではなく、炭酸カルシウムの溶解や有機物分解は同時に進行している。次頁の図で示すように、(a)の起点から、(b)の終点まで、特徴的な曲線を描くように進行する。

深層循環の終着にあたる北太平洋深層水中の DIC は 2.35 (mmol/L)、Alk は 2.45 (mmol/L)であり、 $p\text{CO}_2$ は 1100 μatm と読み取れる。この深層水が表層に急浮上すれば、大量の二酸化炭素が大気中に放出されるだろう。

(赤道域では、赤道湧昇により二酸化炭素の放出域となっている。北太平洋高緯度が深層循環の終着といわれるが、そのエリアに限って深層水が湧昇するわけではない。)

各大洋におけるアルカリ度と全炭酸のプロット

各大洋におけるアルカリ度(Alkalinity)と全炭酸(DIC)をプロットした。全海洋でアルカリ度の最も低いのが北大西洋表層 (Alk=2.3 mmol/L, DIC=2.05 mmol/L) である。



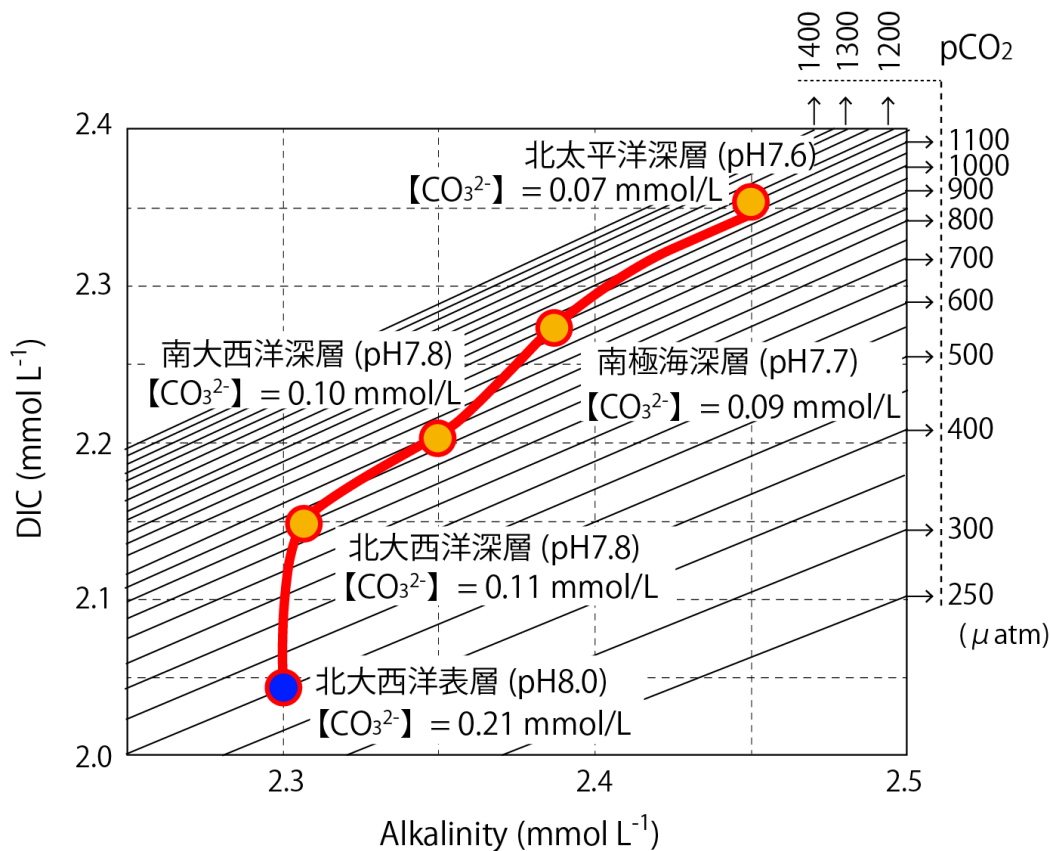
海洋表層水は、どこでも炭酸カルシウムに対して過飽和である。つまり、炭酸カルシウムを表層水に浸しておいても永久に溶解しない。だから、海洋生物は、比較的容易に炭酸カルシウムの殻を形成・維持することができるのだ。各大洋の表層水は、いずれ北大西洋に戻ってくる。北大西洋表層は、炭酸カルシウム粒子を形成し続けてきた表層水なので、アルカリ度が世界中で最も低い。北大西洋高緯度域では、炭酸カルシウムに対して過飽和な表層水が深層に沈み込む。深層でも過飽和状態が続く限り、炭酸カルシウム粒子は溶解せず、アルカリ度の上昇も無い。一方、炭酸カルシウムに対して過飽和な深層水中でも、有機物の分解は進むので DIC は増えつづける。その結果、北大西洋表

層から深層に至るまで、アルカリ度の上昇はほとんど無く、DIC だけ上昇するのだ（前頁の図）。

北大西洋深層から南大西洋深層に至るまで、アルカリ度が上昇する理由

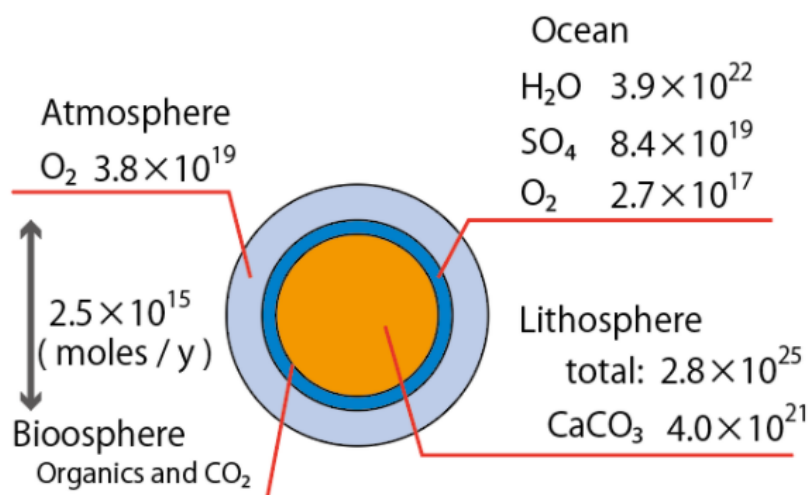
北大西洋深層でアルカリ度が上昇しない理由は、炭酸カルシウムに対して過飽和な状態が続いているためと説明した。その水が南下して、南大西洋に至ると、アルカリ度の上昇が見られた。つまり、その途中で炭酸カルシウムに対して未飽和な状態になったのである。

下の図に、各大洋の pH を追記した。北大西洋表層水は pH8 であるが、深層水になると有機物分解が進んで炭酸が発生し pH が 7.8 に低下する。pH が低下すると、炭酸系成分の平衡状態がずれて、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ が 0.21 mmol/L から 0.11 mmol/L に低下する。炭酸カルシウムの平衡定数は、水温や圧力にも依存しており、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ が低いほど、圧力が高いほど（深いほど）、水温が低いほど、平衡定数（ K_{sp} ）が大きくなる。すると、飽和度（ $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / K_{sp}$ ）が下がって、炭酸カルシウム粒子は溶ける方向に向かう。



地球の酸素の存在量と移動量

気候変動は「炭素循環の歴史」と説明した。それに対比させるなら、生命進化は「酸素循環の歴史」といえる。地球化学的に見たとき、酸素と炭素の大きな違いは、地球における存在比である。地球を構成する元素のうち、鉄（32%）に次ぐのが酸素（30%）。酸素のほとんどが、地殻中やマントルに SiO_2 や MgO として存在する (Morgan, PNAS, 1980)。ケイ酸塩鉱物（もしくは、 SiO_2 を主組成とする鉱物）の沸点は 2000 度を超えるので、惑星衝突でも構成元素がバラバラにならない部分もあるだろう。酸素の多くは、地球誕生時からケイ酸塩鉱物として存在したと思われる。次に多いのが、海的作用を受けて、大気中の二酸化炭素が固定された炭酸塩岩 (CaCO_3) である。炭酸カルシウムは熱をかけると分解するので、地球初期には存在しえない。次いで多いのが、海水の水。ここまでは、ほとんど生物は関係ないだろう。（炭酸塩岩の一部は生物による固定による）



Garrels, et al., Controls of Atmospheric O_2 and CO_2 : Past, Present, and Future, American Scientist, 64, 306-315 (1976)よりデータを引用した。

【生命進化と生物由来の酸素化合物の蓄積： SO_4^{2-} と O_2 】

水に含まれる酸素に次いで多いのが、海水中に溶けている硫酸イオン (SO_4^{2-}) である。これはどのようにできたのだろうか？ 少なくとも 35 億年くらいまでは、海水中の SO_4^{2-} は極めて少なかったと考えられる。地球内部からでてくる硫黄は還元的な H_2S であっただろう。生命初期の光合成細菌は、二酸化炭素を還元するのに H_2S を使った

と考えられている。そのとき、 SO_4^{2-} が排出される。(太古のストロマトライト化石には CaSO_4 の縞模様が見つかった) 太古の還元的な環境では、海水中に硫酸イオンが染み出しても、速やかに硫酸還元菌に消費されただろう。(ここまで、酒井, 自然界の硫黄－酸化状態はどう決まるのか?, 化学と教育 46,(1998)を参考にした) 硫黄酸化細菌たちが何億年もかけて、硫酸イオンを海水に蓄積させたと思われる。酸素発生型の光合成細菌が生まれて、海に硫酸イオンが蓄積するのを助けた。

海水の硫酸イオンの酸素に次いで多いのが、大気中の酸素分子 O_2 である。海水に酸素が蓄積し始めたのが 25 億年前である。5 億年くらいかけて (20 億年くらい前から)、ようやく大気にも酸素が蓄積されるようになった。(25～20 億年前に起こった地球史上の大イベント、スノーボールアースは有名な説なので、勉強して知っておこう) そして、顕生代に入って陸上植物が光合成をするようになり現在の大気の酸素レベルに達した。その結果が、上の図の酸素量である。海水には酸素があまり溶けないので、海洋には大気の 1/100 くらいの量しかない。

【生命圏を行き来する酸素の量】

現在、生物の呼吸と光合成により移動する酸素の量は、(光合成と呼吸それぞれ同量で) 年間 $2.5 \times 10^{15} \text{ mol}$ である。大気と海洋の酸素全量の 1/15200 だけが、毎年、生物活動に使われている。陸上と海水中の光合成量は同じくらいとされている。生物による酸素移動量を陸と海で単純に二分すると、海洋内での生物による酸素移動量は年間 $1.25 \times 10^{15} \text{ mol}$ になる。海水には元々酸素が $2.7 \times 10^{17} \text{ mol}$ だけ存在する。大気から隔離された深層海水中では、長い年月を経れば、生物の呼吸による酸素濃度の低下がみられる。また、光が届く表層では酸素発生の影響で高濃度になることがある。海洋化学では、海水中での酸素発生や消費のシグナルを拾って、海洋生態の様子を読み解くことに利用している。

2-2-2. 溶存酸素

海洋植物は水と二酸化炭素を吸収して光合成で有機物を作り、ひきかえに酸素分子 (O_2) を吐き出している。一方、動植物は呼吸により酸素と有機物を消費して、二酸化炭素と水を吐き出している。

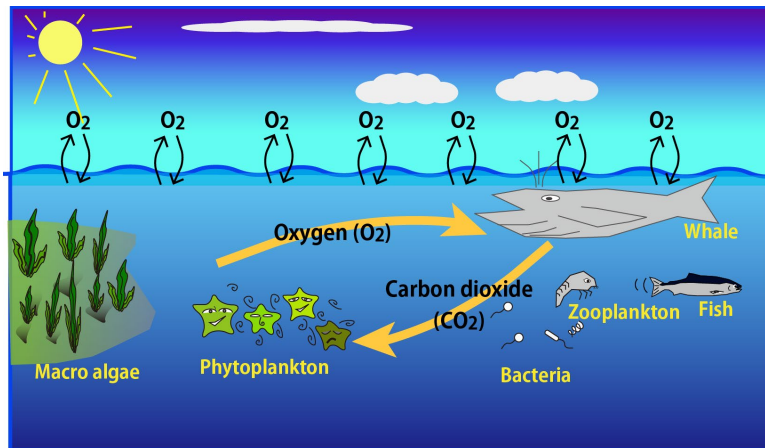


図 海洋での光合成と呼吸による酸素の移動のイメージ

【海洋学における酸素の考え方の基本のまとめ】

- ・ 地球の酸素 (O_2) の存在量は、海洋に比べて大気の方が圧倒的に多い
 - したがって、海水中の酸素の大部分は大気から供給されたものである
- ・ 1年間で生物に使われる酸素 (O_2) 量の 15200 倍が大気と海洋に存在する
 - ただし、海水には O_2 が元々少ないので、水中での酸素発生や消費によって酸素濃度が変わることがある。(大気中の酸素濃度は、ほぼ一定)

以上を頭に置いて、海洋の酸素を考えよう。

光合成で酸素が発生するのは太陽光が届く表層付近に限られる。一方、有機物を分解するバクテリアは表層から深層まで生息するので、呼吸で酸素が消費されるのは至るところである。酸素生産量（光合成）が消費量（呼吸）を上回る層を有光層という。また、海洋の表層混合層は大気と接しているので、大気と海洋間で酸素や二酸化炭素が速やかに交換する。したがって、混合層水中の酸素濃度は大気とほぼ平衡にあるとみなされる。大気と平衡にある表層混合層水に含まれる酸素の量は水温に依存して、低水温では多くても 0.3 mmol kg^{-1} 弱である。全炭酸 ($\sim 2 \text{ mmol kg}^{-1}$) ほど膨大にあるわけではない。有光層より深い中深層で呼吸により酸素が消費され続ければ、いずれ酸素が枯渇してしまうのではないかと心配される。実際には、殆どの外洋の深層で酸素が枯渇するには至らない。有機物の供給が多い閉鎖系水域の底層部では貧酸素状態になり底生生物が死亡するなど漁業被害がしばしば報告される。

海水中で呼吸により消費された酸素量を求める方法

ある海水で、時刻 $t=0$ から、 $t=T$ の間で、呼吸により消費された酸素の量 (ΔO_2) は以下のように計算できる。

$$\Delta O_2 = [O_2]_{t=0} - [O_2]_{t=T}$$

$[O_2]_t$ は、時刻 t における酸素濃度である。

実際の海洋にて、 $[O_2]_{t=0}$ や $[O_2]_{t=T}$ をどのように定めたらよいだろうか。

一つは、全く同じ水を、異なる時間に採取して、酸素濃度を測ればよい。「水塊が留まっていることが保証されているような場所」にて、時間を空けて観測をすればよい。北海道噴火湾であれば、ある時期、ある水深の水は留まっていることが経験上わかっているのです、そのような観測を計画できる。

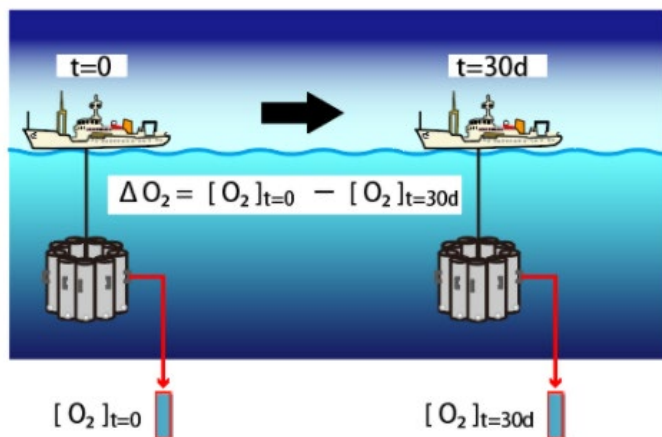
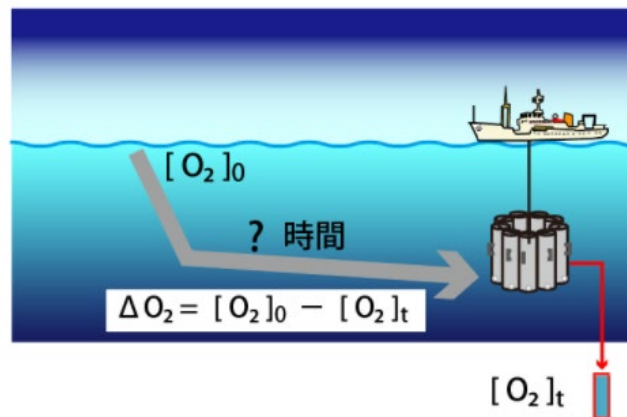


図 まったく同じ水のある時間差で酸素濃度を測定する場合

正味の酸素消費量

全く同じ水を採取することができるのは、場所が限定的すぎるし、労力がかかりすぎる。もう少し楽に酸素消費量を調べたい。海洋表層の水の酸素濃度は、大気と平衡状態

に達していることが期待できるので、その平衡状態を酸素濃度の初期値 $[O_2]_0$ とする。その表層の水が大気との接触から絶たれれば、それ以降は、海水中での酸素消費により、酸素濃度が減り続ける。経過時間は不明であるが、酸素消費量を求めることができる。



例えば、ある水塊が表面に存在していたときの酸素濃度を初期濃度 $[O_2]_0$ として、その水塊が深層 3000m まで移動したとする。そして我々が海洋観測を行い深層 3000 m の水を採取して酸素濃度 $[O_{2\ 3000m}]$ を測定した。その水塊が表層から深層へ移動する間に呼吸によって消費された酸素量は以下のように計算できる。

$$\text{【呼吸によって消費された酸素量】} = [O_2]_0 - [O_{2\ 3000m}]$$

大気中酸素濃度（一定値）と水温を決めれば、 $[O_2]_0$ を計算で求めることができる。海水の水温は、大気から冷却や加熱により変化するだけと考えてよい。中深層では水温は変化しない。つまり、中深層の水温は、その水が表層にあったときの水温と同じである。したがって、観測により計測した中深層の水温から、 $[O_2]_0$ を計算すればよい。

なお、平衡状態とは表面水と大気が十分長い時間接して見かけ上酸素の出入りがなくなり、酸素濃度の変化がなくなった状態のことである。大気と平衡にある海水中の酸素濃度は物理化学の法則により求められる。つまり、溶解度の問題であるが、大まかには冷たい水ほど多くの酸素が溶ける。大気と平衡にある海水中の酸素濃度を酸素飽和濃度ともいう。実際には塩効果もあるので実験的に求められた、酸素飽和濃度-水温-塩分の関係式を使う（以下に計算法を紹介する）。

補足 海水に対する酸素飽和濃度の計算式 (Garcia and Gordon, 1992)

$$[O_2^{\text{飽和}}(\text{mmol/m}^3)] = (1000/M_v) \cdot \exp[A_0 + A_1 \cdot Ts + A_2 \cdot Ts^2 + A_3 \cdot Ts^3 + A_4 \cdot Ts^4 + A_5 \cdot Ts^5 + S(B_0 + B_1 \cdot Ts + B_2 \cdot Ts^2 + B_3 \cdot Ts^3) + C_0 \cdot S^2]$$

式-(酸素飽和濃度)

$Ts = \ln[(298.15 - T)/(273.15 + T)]$, T : 水温 (°C)、 S : 塩分 (‰)

M_v : 酸素のモル体積(22.3916 L/mol)

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
2.00907	3.22014	4.05010	4.94457	-0.256847	3.88767
B_0	B_1	B_2	B_3	C_0	
-6.24523×10^3	-7.37614×10^3	-1.03410×10^2	-8.17083×10^3	-4.88682×10^7	

かなり長い式だが、各自 PC の表計算ソフトのシートに計算式を入力しておくとう便利である。水温と酸素飽和濃度を示しておく（次頁 図 2.2.1 の太実線）。表面海水中の酸素濃度を実測すると、上式で計算される酸素飽和濃度よりも高いケース（過飽和の状態：次頁の図 2.2.1 の↑）が多くみられる。海水中の酸素が過飽和になる原因として、1) 水温上昇による溶解度低下、2) 荒天時の気泡貫入、3) 光合成による酸素発生が挙げられる。これらの効果を補正するには、不活性気体（フロンや窒素、アルゴン）や二酸化炭素の濃度と比較する必要がある。乗船実習の解析においては、海水中の酸素は大気と平衡（飽和）にあるとみなしてよい。

（いったい何でこんなに複雑な経験式なのだろうか？困ったものだ！？ 海水のイオン強度は 0.7 にも達する。イオン強度が 0.5 を超えるような液体では、種々計算が理論通りにはいかないのである）

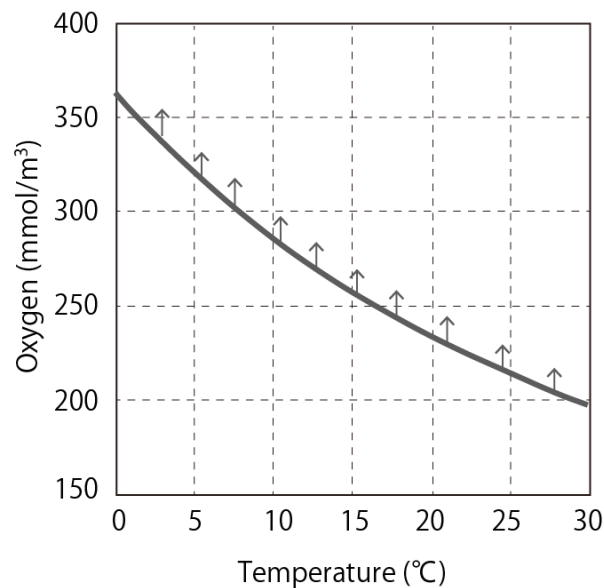


図 表面水温と酸素濃度の関係。実線は水温から計算される酸素飽和濃度
上向きの矢印は、実際の海洋で観測される平均的な酸素濃度。先に、表層
水は大気平衡とみなしてよいと述べたが、実際には若干の過飽和である。

ここで、酸素消費量という言葉の定義についてももう少し厳密に説明しなくてはならない。先に求めた“酸素消費量”とは、ある水塊が大気と接触を断ってからの“みかけの酸素消費量”のことである。なぜ“みかけ”なのだろうか？ 例えば、表面にあった水が亜表層まで潜り込んだとする。亜表層には、弱い光が届いており、クロロフィル濃度の極大(sub-surface chlorophyll maximum: SCM)が見られるように植物プランクトンが高密度に存在することがある。つまり、大気との接触を断った亜表層にも微弱な光が届いており、光合成により酸素が生産されているのである。したがって、先に求めた“酸素消費量”つまり【みかけの酸素消費量】とは、【呼吸により消費された酸素量】から【光合成により生産された酸素量】を差し引いた量となる。ここで、みかけの酸素消費量のことを Apparent Oxygen Utilization (AOU)と呼ぶ。

$$\text{【みかけの酸素消費量 ; AOI】} = \text{【O 初】} - \text{【O 測定】}$$

【O 測定】は、ある水深の水を採取して、その水の溶存酸素濃度の測定値である。【O 初】は、その試料水が海表面にあったときの酸素濃度の初期値（酸素飽和濃度 or 大気

平衡濃度)を表す。酸素飽和濃度の式に T を代入して、【O 初】を求める。深層水を採取すれば、通常、AOU は正の値をとる。太陽光が全く届かない中深層では光合成は起こりえないので、海水中の酸素は消費される一方である。一方、有光層の水では、光合成による酸素生産が活発なため、AOU が負の値をとることもある。

酸素濃度と AOU の鉛直分布について、図を用いて説明しよう。次頁の図は、表層混合層の海水と大気の間で酸素が平衡に達しているケースである。ただし、海水中では生物作用がなく、酸素の発生や消費は考慮しない。深層水が形成されるエリア（北大西洋高緯度）は寒冷で、水温が 1.5°C まで冷やされた水が深層まで沈み込む。水温 1.5°C の海水の酸素飽和濃度を計算すると 341 mmol/L となる。この深層水が北太平洋中緯度まで運ばれたとき、その深層水(1.5°C)の O_2 濃度は初期濃度 (341 mmol/L) のままである。一方、深層循環の終着に近い北太平洋中緯度の表層は温暖で、水温 20°C の表層混合層の酸素飽和濃度は 234 mmol/L と計算される。北太平洋中緯度の酸素飽和濃度を鉛直分布に記せば、次頁の右図のようになる。

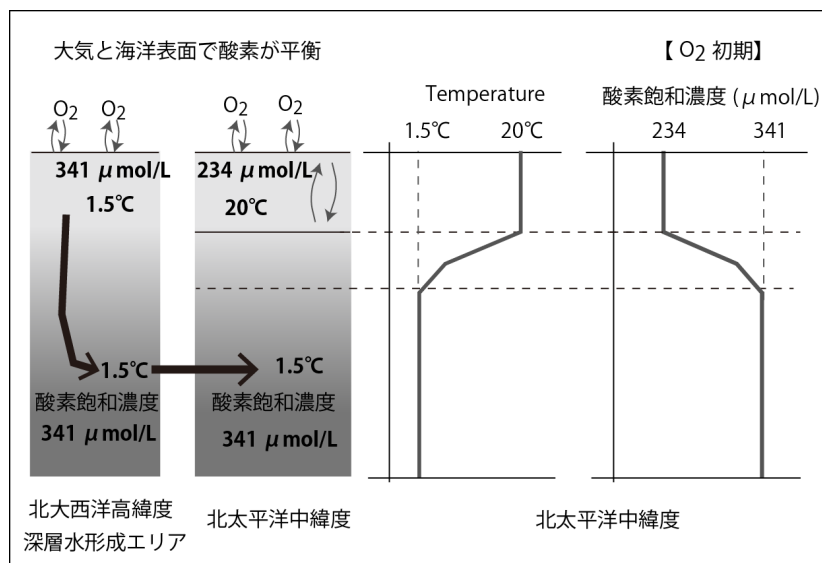


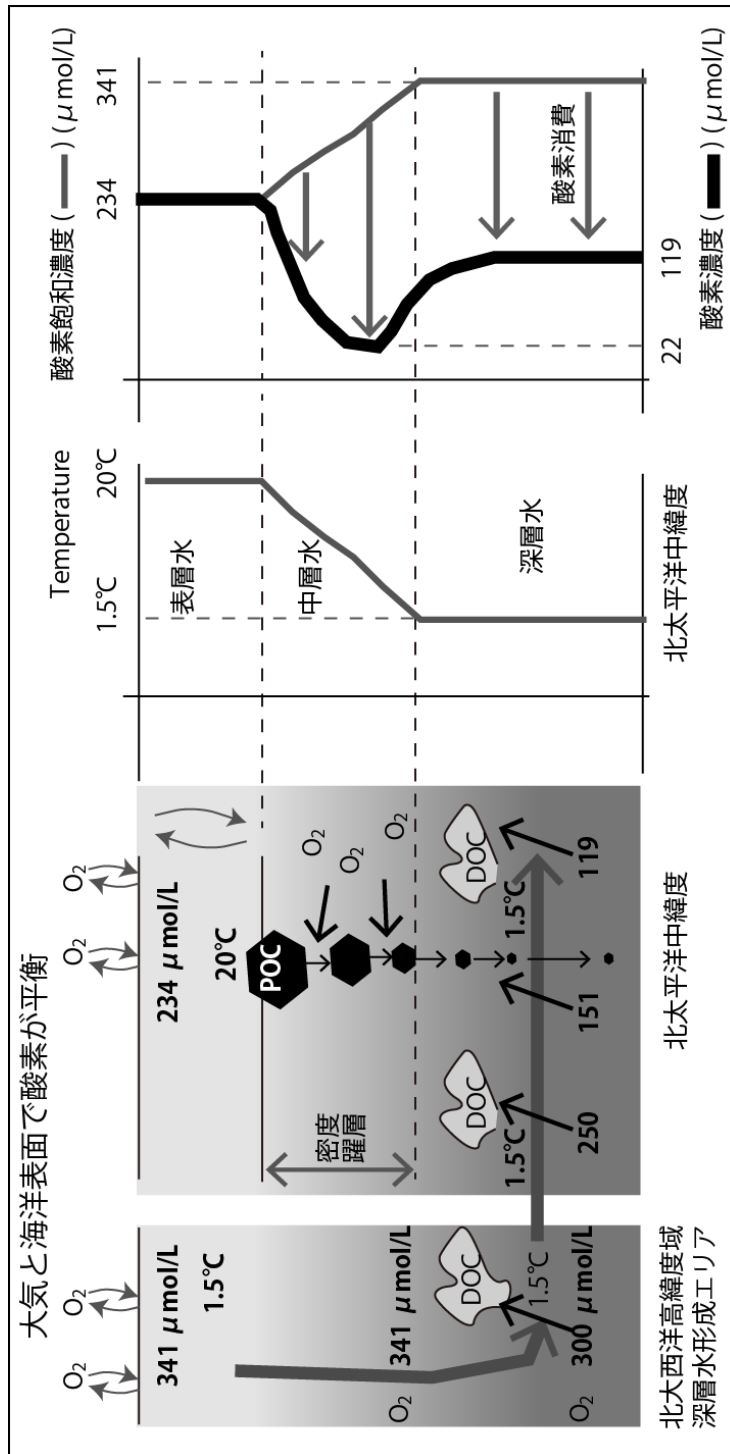
図 海水中で生物の作用が無い場合の酸素分布（酸素飽和濃度の分布）

海水中の溶存酸素の鉛直分布が決まる要因

次ページに、水中でバクテリアによる有機物分解、つまり酸素消費がある実際のケースで溶存酸素の鉛直分布を説明する（次頁の図）。

北大西洋高緯度域で沈み込んだ深層水(1.5℃)は、深層循環により北太平洋中緯度まで運ばれる。その途中で溶存有機物や粒子状有機物の分解により酸素が消費される。初期濃度(水温 1.5℃の飽和濃度)が 341 mmol/L だったのが、深層で約 1500 年間経ると 119 mmol/L くらいまで減る。ところで、表層で生産された粒子状有機炭素(POC)は海水中を沈降するのだが、フワフワしたマリンスノーの粒子密度は海水密度に近いので、密度躍層を超えられない。その結果、POC の大部分は深層水上部の密度躍層で分解されてしまい、密度躍層 750m 付近で酸素消費量が一番多くなる。これに対応して、密度躍層内の水深(750–1000m)の酸素濃度が最も低く、下右図のような酸素極小層がみられる。みかけの酸素消費量(AOU)は、下右図の矢印(← 酸素消費量)の長さに相当する。表層では AOU がゼロ、酸素極小層で AOU が最大になる。ただし、表層では、光合成により酸素が発生するので、AOU がマイナスの値をとることもある。

これは、太平洋や大西洋で見られる酸素分布の平均像を説明したものであり、各大洋にある個別海域全てに当てはまるわけではない。たとえば、日本列島に近い西部北太平洋の水深 750 m 付近は、周辺海域で沈み込んだばかりの水が水平的に広がっている。したがって、この海域の 750m の酸素濃度は、北太平洋全域平均に比べると特異的に高くなっている(次頁の酸素分布図参照)。

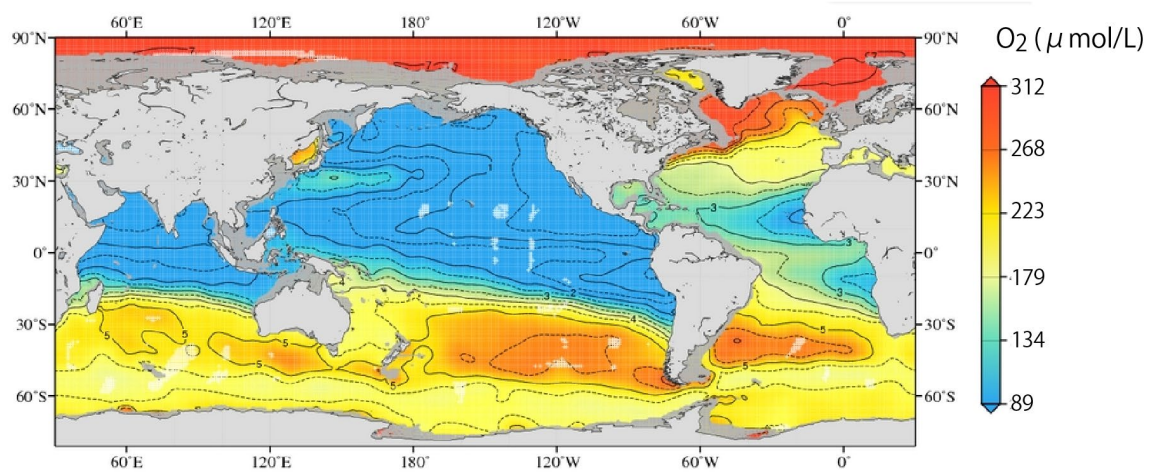


溶存酸素の全球分布

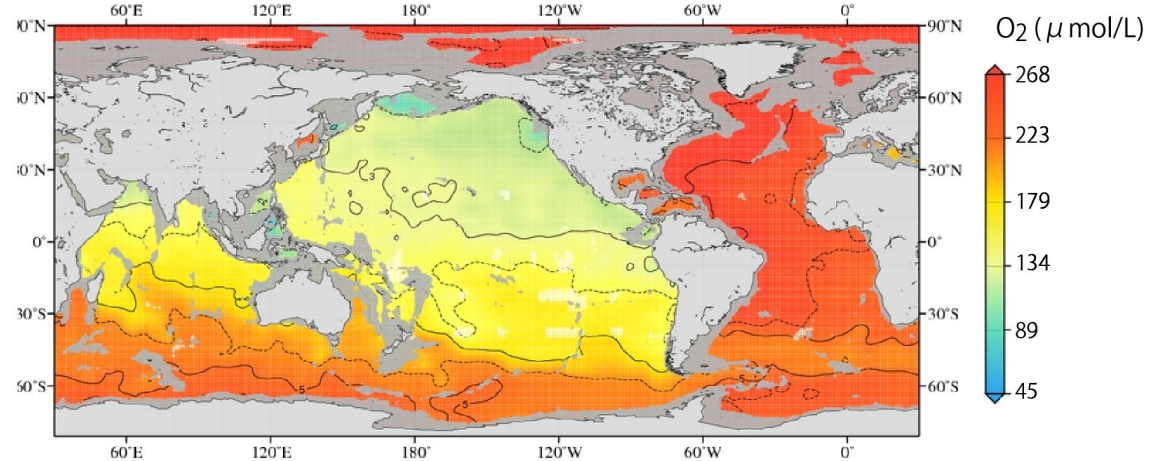
一般的な酸素極小層の水深 750m と深層の水深 3000m における、溶存酸素濃度の全球分布を以下の図に示す（上と下の図で、カラーバーのレンジが異なるのに注意）。

(World Ocean Atlas; NOAA) 深層水(3000m)に着目すると、酸素濃度は、高い方から順に、北大西洋→南大西洋→南太平洋→北太平洋に並んでおり、これは深層循環の流れ順である。深層では、深層水中に含まれる溶存有機炭素が分解されて、酸素濃度が減り続けていることがわかる。

水深 750m

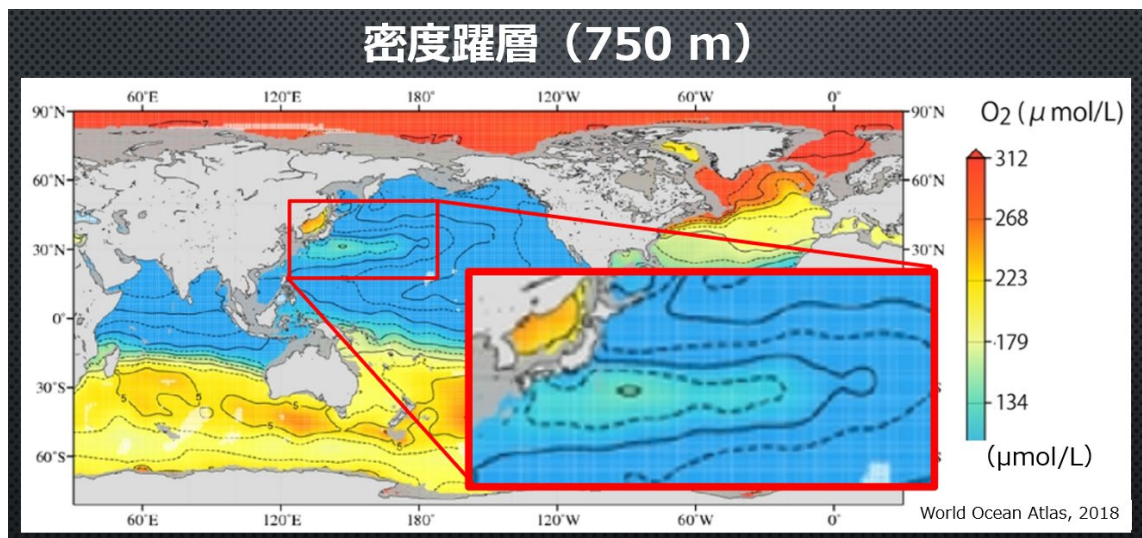


水深 3000m

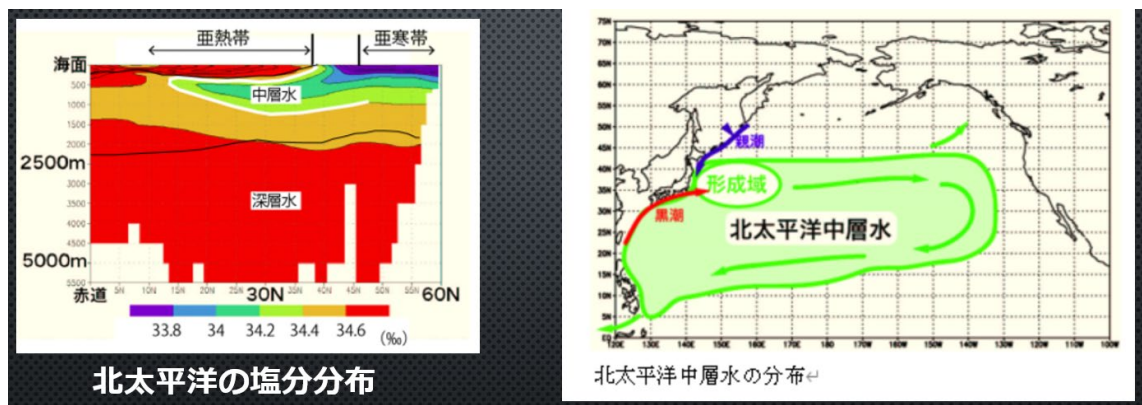


水深 750m に着目すると、東大西洋中緯度域では、周囲の大西洋の平均的な酸素濃度に比べて低濃度である。この海域の水深 750m では明瞭な酸素極小層が現れている。これは、その場（北大西洋中緯度）の表層で生産された有機物が沈降して、密度躍層で酸素が消費されたことが原因と考えられる。一方、北西太平洋の日本列島南方では、周囲の太平洋に比べて酸素濃度が高くなっている。これは先述したとおり、その周辺（東北沖の海域）で、表層の水が冬場の冷却により沈み込み、水深 750 m を含む中層に広が

っていることが理由と考えられる。(表層の水は酸素濃度が高く、表層から沈み込んだばかりの海水の酸素も高濃度が維持されている。時間が経過すると、有機物分解により酸素濃度が低下してくる)



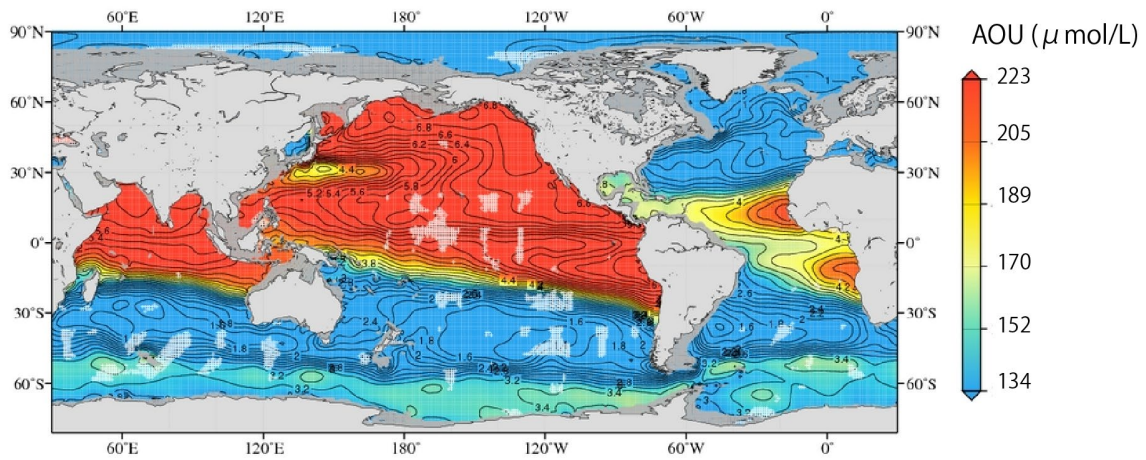
(密度躍層 (750m) にて日本列島南から北太平洋に広がる場所：周辺より酸素濃度が高い)



(その酸素濃度が高いエリアの丁度北側にて、北太平洋中層水が形成されている)

次に、全海洋の水深 750m と 3000m のみかけの酸素消費量 (AOU) の分布図を示す。

水深 750m



ピングにより湧昇流が発生するので（モーリタニア湧昇域）、生物生産性が高いことが知られている。そのため、多量の粒子状有機物が沈降して密度躍層付近で分解、酸素が消費される。深層循環の出発点に近いため、深層水中の酸素濃度は高い。その結果、密度躍層付近に顕著な溶存酸素濃度の極小、および AOU の極大が見られる。

次に、②深層循環の終着に近い北太平洋亜寒帯（47.5N, -152.5E）の分布を示す。北大西洋深層水に比べて北太平洋深層水の方が、酸素濃度が低いのが特徴である。長い年月におよぶ深層循環の間に、徐々に酸素が消費されているのである。

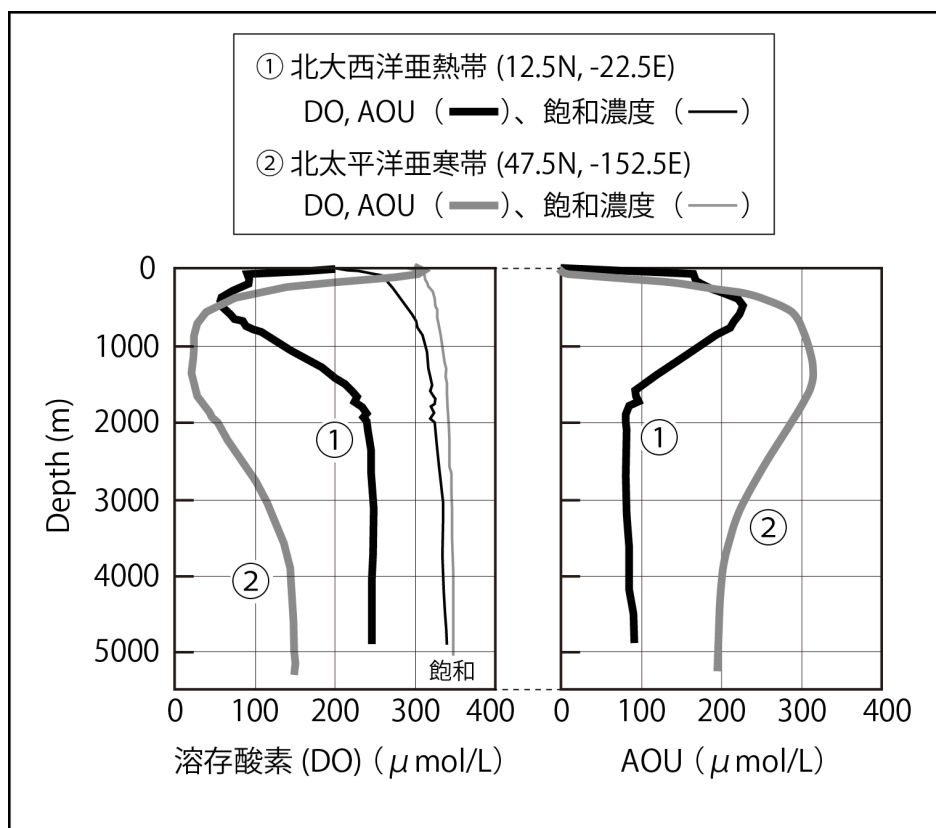
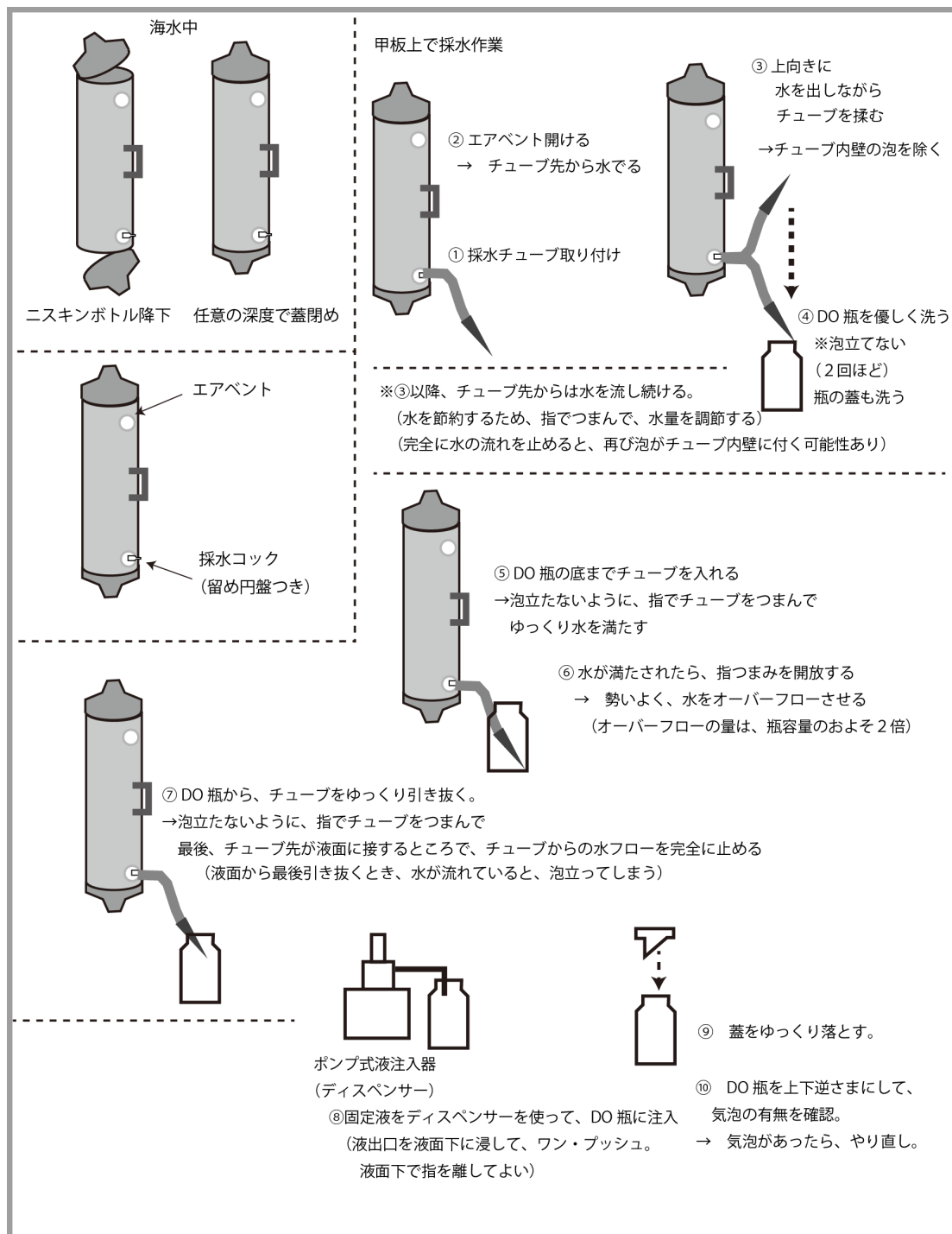


図 北大西洋亜熱帯（アフリカ大陸に近い所で生物生産性が高い）と北太平洋亜寒帯における溶存酸素（DO）とみかけの酸素消費量（AOU）の鉛直分布

海水中での有機物の分解速度（酸素消費速度）が与えられれば、AOU の空間的な分布から水塊の移動速度を求めることができる。そのため、ごく僅かな AOU の違いを検出する必要があるため、溶存酸素濃度の測定には厳密さが求められている。本乗船実習でも細心の注意を払って溶存酸素を測ろう。研究機関によって酸素測定のご作法は違うが、ちょっとルーズな手法を以下に紹介しておく。



コラム 海洋観測のご作法いろいろ

海洋観測はルーチンワーク化して、一定の品質を保ち続けることが大事である。そのため、各組織ごとに、様々なご作法を定めて海洋観測をしている。その代表格が溶存酸素測定と、本章最後のコラム「クリーンテクニク」である。DO 採水については、前頁で記した基本さえ身に付けておけば、だいたい、どこの観測船に乗っても対処可能である。基本さえわかっておけば、所々のご作法に従うのはそれほど大変ではない。

日本で一番厳格なのが、JAMSTEC 研究船での観測作業を担っているマリンワークスの作法であろう（国際基準に厳格に従っている）。まず、ニスキン採水器を一本ずつリークの有無をチェックしてから、採水作業にとりかかる。採水者が「ニスキン、ひとふた リークなし！」（ニスキン 12 番、リーク無し）と叫ぶと、監督者が「ひとふた リークなし！」と答えて記録する。採水者が「瓶番号ひとひと 水温ひとてんふた！」（DO 瓶番号 11、水温 1.2℃）と叫べば、監督者が同様に答えて記録する。「瓶番号ひとひと 水温ひとてんに！」と叫んでしまうと、一発で素人であることがバレてしまう。この数字の読み方に慣れていると、ベテランっぽくて格好がよい。

（ご作法には、船での安全を確保するためのものも多いので、ちゃんと従いましょう。）ところで、わたし（筆者）は傍からみても、自分でも“海洋観測に慣れてる感＝ベテランぽさ”がないように思う。海洋観測をやってきた回数は相当なのに。同じようなことを、東北水研の K 田さん（≠北大水産）も仰っていた。先日の船で K 田さんと一緒に、二人で顔を見合わせて納得したのである。わたしは船で、ウロウロして無駄な動きが多いのと、他に頼れる人がいると、つつい頼ってしまうのだ。それに対して、北大水産学部出身の海洋学者たちは、“海洋観測に慣れてる感”がスゴイ。水産学部の博士課程の学生たちだって相当なベテランである。わたしは、そんな頼れるベテラン海洋学者を育てるのが目標で、わたし自身はずっと船観測で楽をしたいのである。みなさん、よろしく。

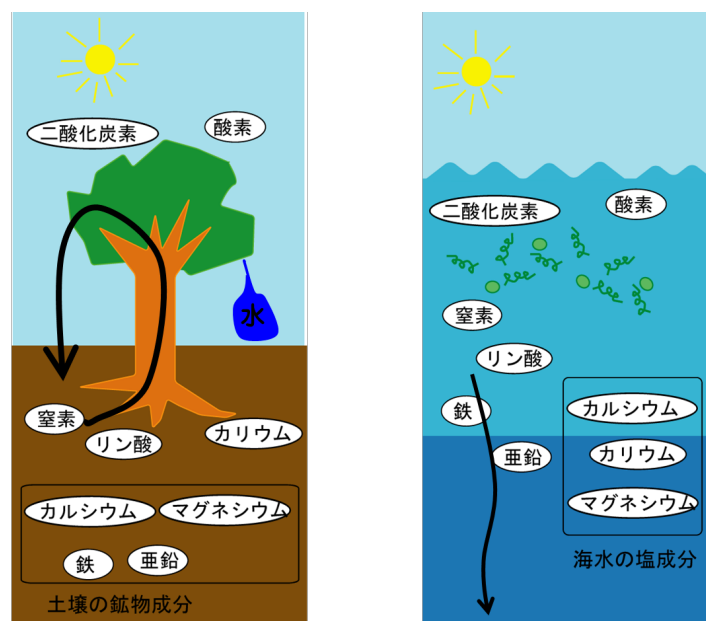
コラム 海洋観測の世界について

船で仕事・生活をする、不合理・理不尽なことを感じる場面が多いだろう。私が学生のころ、研究船の S 船長から、「君の師匠 U 先生（北大水産学部で船長の 1 年後輩）は昔〇×〇×で困った！」と叱られたことがある（船長は叱ったつもりではないが、当時、気の弱い私は叱られた気分であった）。もちろん、理不尽であるが、「ハイ、以後気をつけます。???」と素直に受け入れなければならない。船では、年長者を敬うのが当たり前なのである。また、集合時間の 5 分前に集合しないと叱られる。当時の私は、どちらが集合時間なの？おかしくない！？と思った。そのうち、集合時間とは作業開始時間であることを理解した。その他、たくさんあるだろう。フツの若者が不合理・理不尽と覚えることでも、船生活を通して、自然に受け入れられる耐性を身に付けるのが大事である（と思う）。社会に出たら理不尽な場面に遭遇するだろうし、それを乗り越えないといけないからだ。もちろん、ちゃんと意見を述べて、丁寧に自己主張して、相手の意見と調整することも覚えなくてはならない。学生のみなさんには、乗船実習を通してこのようなことも学んで欲しい。

一方、合理的な生き方を追求する人、自分の正しい意見をどうしても通したい人は、船生活には不向きだと思う。私の親友の S 君は、このように合理的で自己主張する人なので、船での研究を見限り、海洋学の世界から大気科学の世界に移った。海洋学は船っぽい人、大気科学は船っぽくない人が集まっているように思う。（もちろん、海洋学にも、合理的でクールな研究者も沢山いますよ。）船っぽい若人よ！海洋学の世界によろこそ。

2-2-3. 栄養塩

前の章では有機物の酸化（呼吸による酸素消費）について触れたが、有機物の酸化は“有機物の無機化＝無機物の再生”をとまう。有機物の主成分には炭素(C)、酸素(O)、水素(H)、第二成分として硫黄(S)やカルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、窒素(N)、リン(P)、ケイ素(Si)、カリウム(K)、微量成分として鉄(Fe)やマンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)などが加わる。海洋生物はこれらの物質を使って生命を維持し、いずれ死亡・排泄されるなどして無機化への道をたどる。無機化した成分は再び生物に利用される。上に挙げた第二成分のうち S や Mg, Ca, K は海水中に豊富に含まれるので、これらの成分が不足して生命の維持（生態系全体でみれば基礎生産）が制限されることはない。海洋化学での興味は海洋生物が必要としているのに海水中で不足しがちな成分 N, P, Si, Fe, Mn など、これらを栄養塩元素と呼ぶ。塩として存在する NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Si(OH)_4 は栄養塩、鉄は様々な化学形態をとるので“栄養素”というのが正しい。 Si(OH)_4 は水溶液中で多段階に解離して SiO_4^{4-} イオンにまでなる。ちなみに Si は珪藻類など限られたプランクトン種（珪藻類）が殻を形成するのに必要な成分なので、必ずしも全てのプランクトンの生長に対して制限因子になるわけではない。下に、陸と海の基礎生産を制限する因子の違いを説明する絵を描いた(図 2.2.5.)。陸上植生では、葉っぱと土壌の間で栄養素が循環しやすい環境となっているため、陸上植物は比較的安定して栄養素を確保できる。そのため、陸上植物の成長を制限する主要因は水と光の供給量になる。いっぽう海洋では、光合成により生産された有機物は表層（基礎生産の場）より深い方へ簡単に運び去られてしまう。その結果、表層で栄養塩が枯渇しやすく、栄養不足により基礎生産が制限される状況が頻発する。



陸では、植物と栄養塩が循環しやすく、水が基礎生産を律速する主要因になる。
海では、栄養塩が深層に輸送されるので、基礎生産を律速する主要因になる。

どのような海域の生物生産性が高いのか。海洋表面のクロロフィル-*a* 濃度の衛星画像をみてみよう。外洋では亜寒帯と赤道域でクロロフィル濃度が高く、亜熱帯では低い。また、沿岸域では濃度が極めて高いというのが大まかな傾向である。

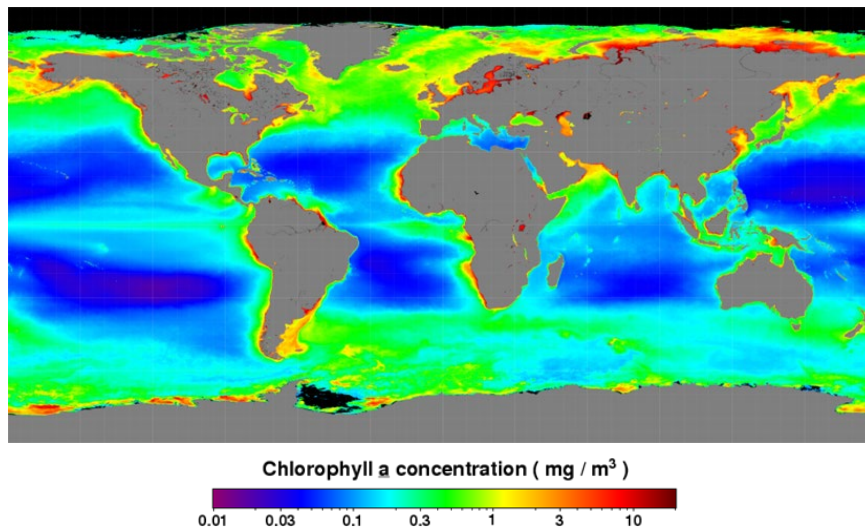


図 衛星画像によるクロロフィル-*a* 濃度の全球分布 (MODIS/Aqua, 2002 年 7 月から 2012 年 12 月までの平均値)

次に、海洋表面のリン酸塩濃度の分布図を見てほしい。

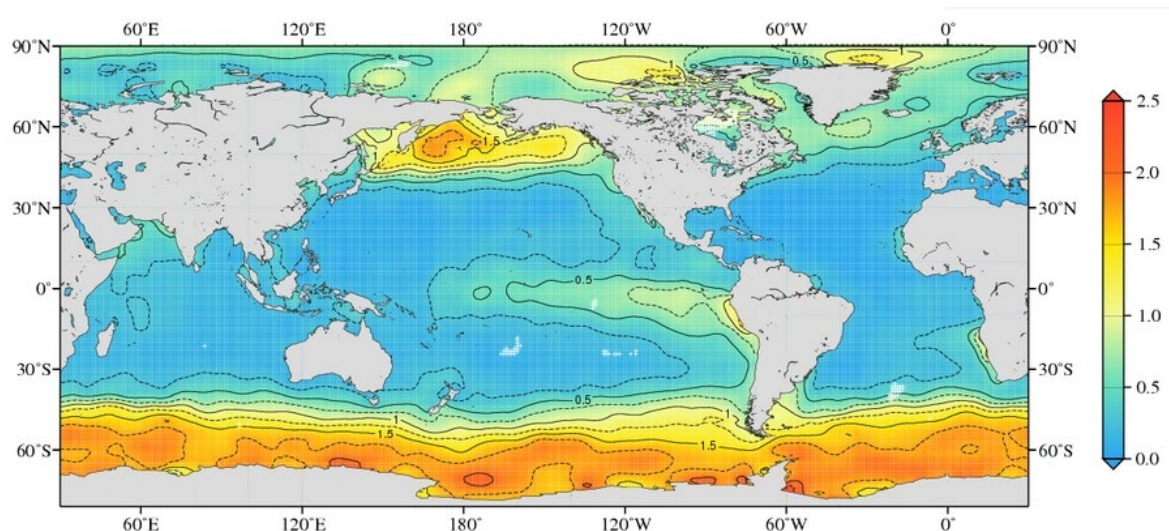
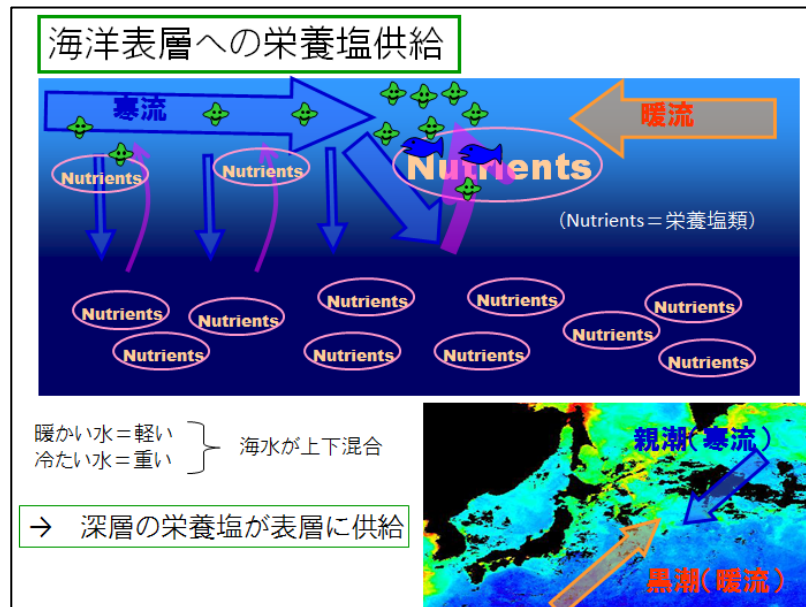


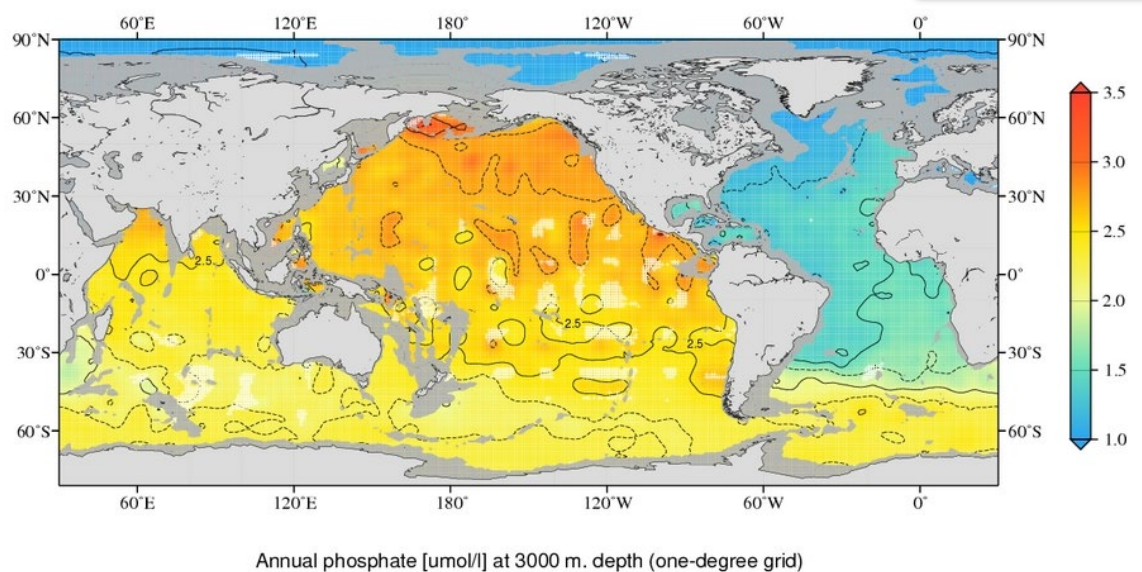
図 2.2.7(a). 海洋表面におけるリン酸塩(umol/L)の分布. World Ocean Atlas, (2013) による気候値データ(1955-2012 平均) NOAA, National Oceanographic Data Center(NODC)より引用、 <http://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa13f/index.html>

海洋表面のリン酸塩分布とクロロフィル分布がよく似ている。北太平洋亜寒帯や南極海など、寒い海では冬季の鉛直混合が活発で深層からの栄養塩供給が豊富である。それに対して、亜熱帯では冬季鉛直混合はそれほどでもなく栄養塩供給が少ない。赤道域では、赤道湧昇があるため深層からの栄養塩供給がある。このような栄養塩供給の分布に対応して海表面のクロロフィル濃度が高くなる。亜寒帯と亜熱帯の移行領域（混合域）は、中深層の水を湧昇させる渦が発生するので栄養塩供給の多いエリアがパッチ状に存在する（右絵を参照）。



つぎに、深層（3000m）のリン酸塩分布を示す。

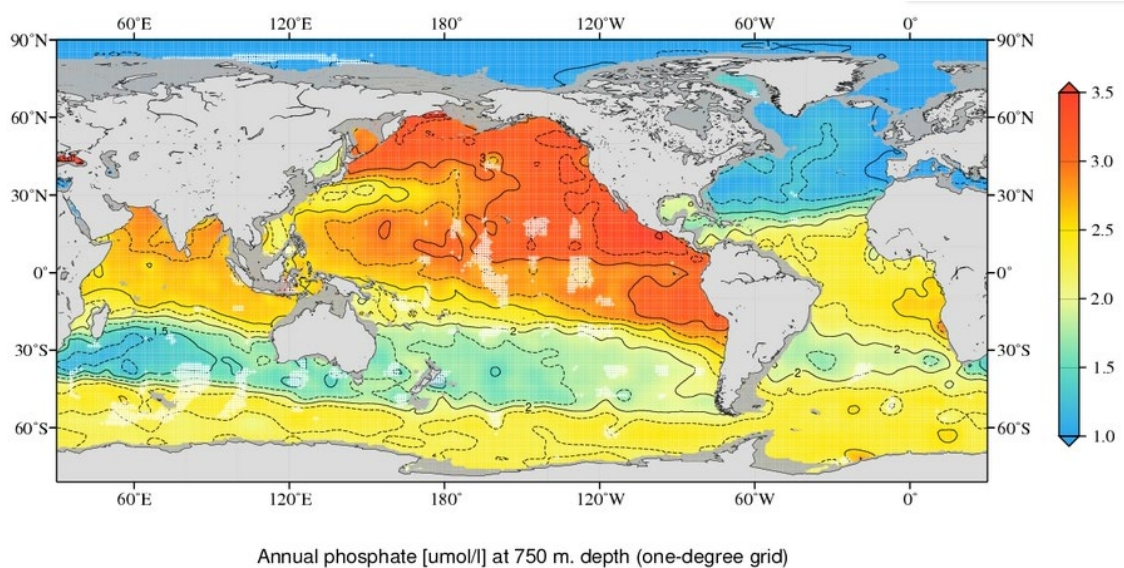
水深 3000m におけるリン酸塩(PO_4^{3-}) ($\mu\text{mol/L}$) の分布



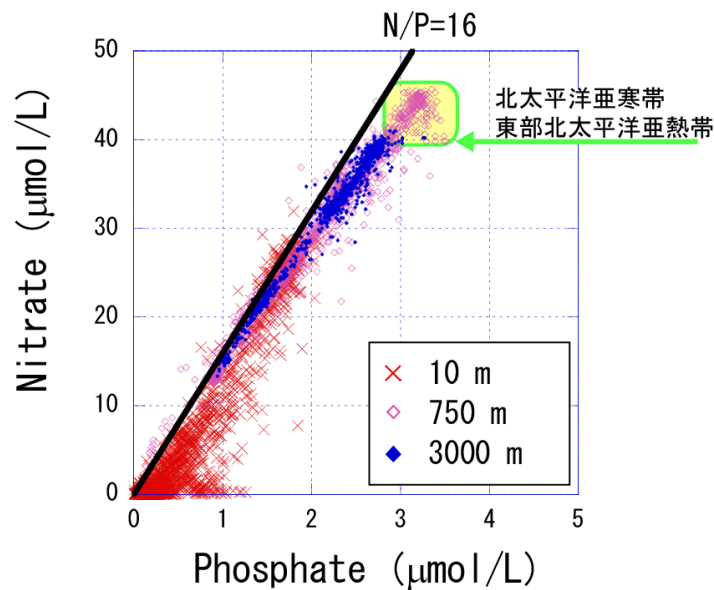
各大洋で、表面海水と深層海水のリン酸塩濃度を比べると、表層に比べて深層海水の方が $1\sim3\text{ }\mu\text{mol/L}$ ほど高濃度である。また、北大西洋深層（深層循環の出発点）ではリン酸塩濃度が低く、北太平洋深層（深層循環の終着点）が最も高い。

密度躍層(750m)のリン酸塩の分布を下に示す。おおまかには、北大西洋高緯度で濃度が低く、北太平洋で高濃度である。詳しくみると、大西洋の低緯度（とくにアフリカ大陸側）でも高濃度になっている。表層で有機物粒子に固定されたリン成分が、深層への沈降途中で分解・無機化されるためである。深層や密度躍層のリン酸塩の分布は、酸素消費量(AOU)の分布とよく似ている。両者とも、有機物の分解（無機物の再生と酸素消費）によるものだからである。それなら、有機物分解と栄養塩再生について、なにか定量的な関係が見い出せないだろうか。

水深 750m におけるリン酸塩(PO_4^{3-}) ($\mu\text{mol/L}$) の分布



次に、全海洋の表層 10m、密度躍層 750m、深層 3000m の NO_3^- と PO_4^{3-} 濃度をプロットした (World Ocean Atlas, 2013)。 $\text{N/P}=16$ のラインの少し下 ($\text{N/P}<16$) にほとんどのプロットがある。したがって、深層水が表層にもたらされて栄養塩が供給され、 $\text{N/P}=16$ の比率で栄養塩が消費されると N が先に枯渇して生物生産が制限されるケースが多い。



表層 10m (×) では、硝酸塩濃度が低いところ ($\text{NO}_3^- < 1 \mu\text{mol/L}$) でリン酸塩が余っているのが顕著である。基礎生産が窒素制限を受けているため、リン酸塩の消費が進まないためであろう。さらに、水深 750m (◇) でも、リン酸塩が過剰 ($\text{N/P} < 16$) なのが顕著である。密度躍層の水深 750m では、有機物の分解が卓越して酸素極小が見られる。とりわけ有機物の分解が進んでいるのは、北太平洋**亜寒帯**と東部北太平洋**亜熱帯**の酸素極小層である(上図の黄緑枠内)。そこでは、およそ $\text{N/P} = 14$ ($\text{PO}_4^{3-} = 3 \mu\text{mol/L}$ では $\text{NO}_3^- = 42 \mu\text{mol}$) である。なぜ、北太平洋の亜寒帯と東部亜熱帯の密度躍層【酸素極小層】で N/P 比が 14 と小さな値になるのだろうか？ 筆者なりの考察を以下に記す。

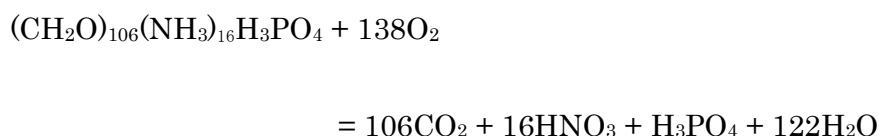
北太平洋の亜寒帯と東部亜熱帯の酸素極小層で、 $\text{NO}_3^- / \text{PO}_4^{3-} = 14$ となる理由を筆者なりに考察

- ① 栄養塩が豊富な状態で珪藻類が大増殖するとき、珪藻類は $\text{N/P} = 14$ の比で栄養塩を吸収することが知られている。栄養豊富な環境で急速に育つ珪藻類は、体内に脂質を多く蓄えるから P 比率が高いのだ。大増殖した珪藻類が深海に輸送されれば、 $\text{N/P} = 14$ で NO_3^- と PO_4^{3-} を海水中に再生するだろう。北太平洋亜寒帯の酸素極小層で海水中濃度比が $\text{N/P} = 14$ になったのは、表層での珪藻類の大増殖と、沈降してきた有機物の分解による栄養塩再生が原因と思われる。

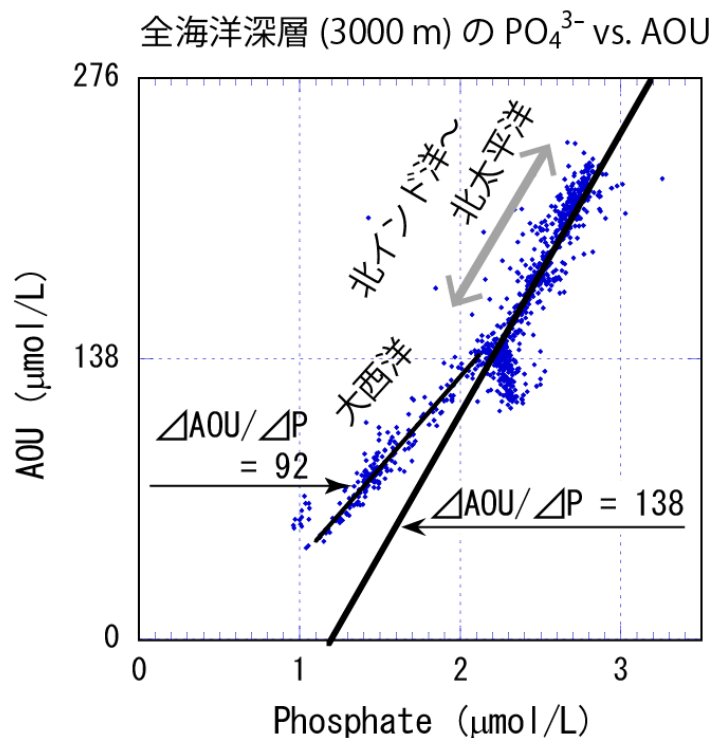
- ② 有機物分解が卓越する貧酸素水中には、 NO_3^- を N_2 に還元する硝酸還元菌が生息することが知られている。密度躍層では粒子状有機物が滞留して、有機物分解と酸素消費が進む。密度躍層では貧酸素状態に陥り、さらに、有機物粒子中では局所的に無酸素状態に近づくだらう。すると、密度躍層に滞留している有機物粒子中で NO_3^- 還元が起こり得る。硝酸還元により海水中から NO_3^- が失われれば、N/P 比が小さくなるだらう。なお、硝酸還元が起こっていることを示す状況証拠もみついている。貧酸素水での硝酸還元の反応では、 N_2 と N_2O が同時に発生する。硝酸還元反応の痕跡を示す N_2O の分布を調べると、亜熱帯では密度躍層（200～1000m）に N_2O の濃度極大がみられる（Reference）。

なお、大気由来の N_2 ガスを NO_3^- に変える窒素固定生物の働きもある。生物群集の違いや、栄養状態による N と P の取り込み比率の変化など、複合的な要因で海水中の N/P が決まる。（だから、海洋の栄養塩循環を考えるのが楽しいのである）

有機物分解で酸素が消費されるのと、栄養塩が再生するのは、おおよそ比例関係にある。再び、レッドフィールド比を想定した有機物分解の反応式を記す。



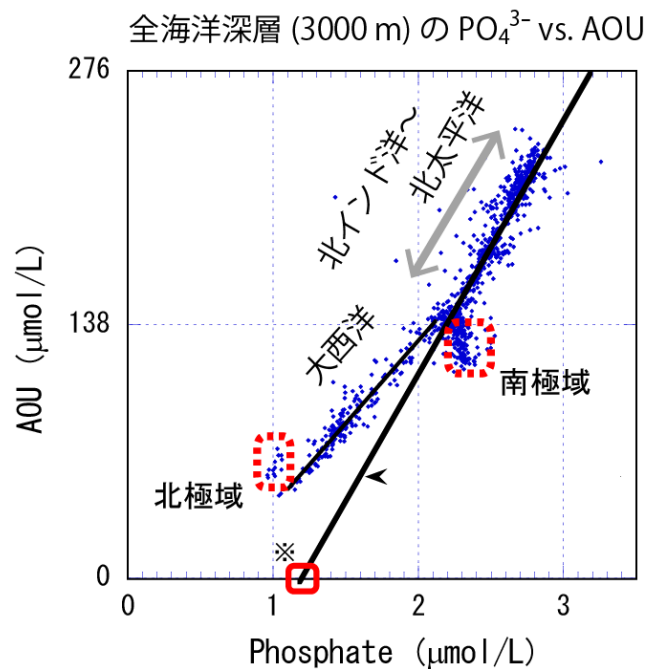
海水中に PO_4^{3-} が 1mol 再生するときには、 O_2 が 138mol 消費される。栄養塩再生と酸素消費の関係を調べるため、全海洋深層(3000m)の PO_4^{3-} vs. AOU（酸素消費量）のプロットを下に示す。有機物分解が十分に進んだ北太平洋深層水中では、AOU 増加とリン酸塩再生の比率（ $\Delta\text{AOU}/\Delta\text{P}$ ）が、レッドフィールド比から想定される変化率（ $\Delta\text{AOU} / \Delta\text{PO}_4^{3-} = 138$ ）に等しい。一方、大西洋深層では $\Delta\text{AOU}/\Delta\text{P} = 92$ である。おそらく、深層循環の初めには、P 比率の高い有機物（脂質など）が豊富にあって、その分解が先に進むため、大西洋深層ではレッドフィールド比から想定されるよりも多くの P が海水中に再生するためと思われる。



補足 Phosphate vs AOU プロットを詳しくみて、その特徴を考察した

考察① 北太平洋深層水での $\Delta\text{AOU}/\Delta\text{P}=138$ のラインを延長した $\text{AOU} = 0$ の交点のリン酸塩濃度（下図の太赤線枠： $1.2 \mu\text{mol/L}$ ）は何を意味するのだろうか？ 表層水は大気と平衡になっているから、 $\text{AOU}=0$ である。したがって、交点のリン酸塩濃度は、おおよそ、水塊が表層にあったときのリン酸塩濃度の初期値とみなせる。つまり、深層循環の出発点である北大西洋北極域の冬季表層水のリン酸塩濃度（約 $1.2 \mu\text{mol/L}$ ）と推定される。実際、北大西洋高緯度（北極域）の深層水中濃度が $1.0 \mu\text{mol/L}$ なので、妥当な推定といえよう。

考察② 南極海の深層水のプロット（太赤点線）は回帰直線から外れて、下方向に突出している。これは何故だろうか？ 南極域では海面冷却が著しく鉛直混合が盛んである。表層で酸素を豊富に含んだ水（酸素が消費されていない水）が深層まで運ばれるから、 AOU が低下するのだろう。大西洋の北極域では、回帰直線より上に突出している。何故だろうか？ 私もわからない。膨大にある海洋データ、まだまだ解析の余地があることがわかる。

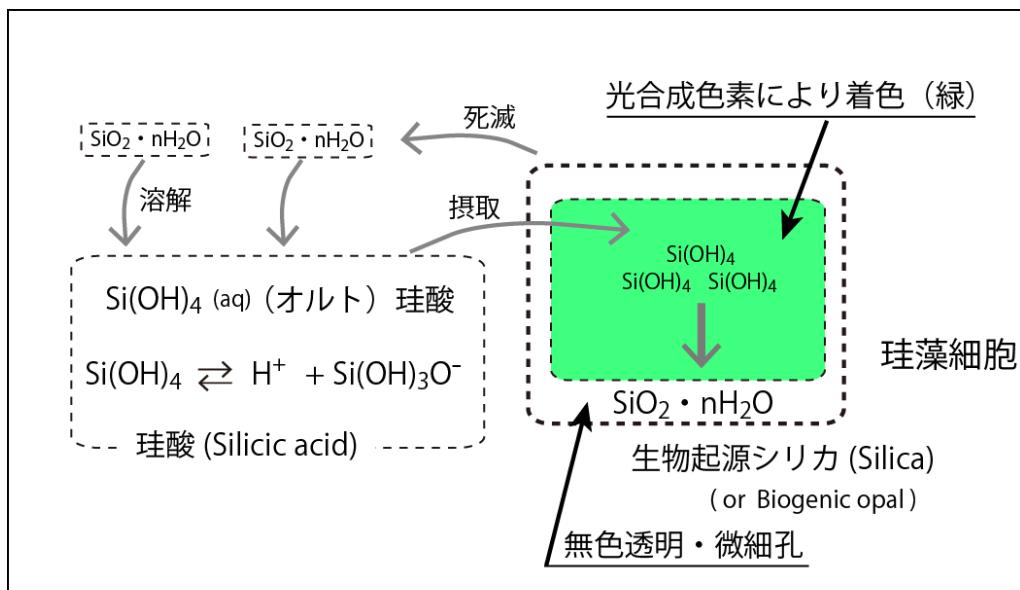


このように、AOU と栄養塩をプロットして海洋環境を解析することは、海洋化学の常套手段である。全海洋レベルの解析だけでなく、北海道噴火湾のようなローカルな海洋環境の解析にも用いられている。

補足 本紙で紹介している酸素や栄養塩類の全球分布は、世界中の研究チームが観測してデータを蓄積した結果である。膨大なデータを集計して、時空間的に平均化したものがウェブ上で公開されている。このような精密なデータが出揃っているのだから、海洋の栄養塩や基礎生産について殆ど何が明らかになっているのでしょ？ まだ、研究すべきことがあるの？ と思われるかもしれない。これは、あくまで“平均化された濃度分布”である。平均化された濃度分布がようやく明らかになった段階である。我々の研究において知りたいことは、「ある場所、ある時期の基礎生産を左右する要因」とか、「何十年後かの全海洋の基礎生産分布」であったりする。つまり、平均化された分布から、実際にはどれだけの偏差が生じているのか？ その分布や偏差を決める要因を明らかにしたいのである。これがわからなければ、今後のことは予測しえない。また、海洋基礎生産を左右するのは、主要栄養塩だけではない。微量栄養素の鉄や、鉄の化学形態を左右する様々な物質、溶存有機物の分解性、などなど、解明すべきことは山ほどあり、海洋学者たちの興味が尽きることはない。

珪藻による珪酸塩の消費と生物生産

植物プランクトンによる栄養塩の取り込み比率が、平均的にレッドフィールド比 (C:N:P=106:16:1) になると述べてきたが、これまで主要栄養塩の一つ珪酸(Si(OH)_4)を議論に加えてこなかった。栄養塩類が豊富にある海域というのは珪酸(Si(OH)_4)も十分にあって、ケイ素の殻 (SiO_2 ; シリカ or Opal) を身にまとう珪藻類が繁茂できる状況にある。珪藻による海水中珪酸の摂取と再生を模式的に記した(下図)。珪藻類は、海水中の珪酸 (Si(OH)_4) を摂取して体内でシリカ (SiO_2) にする。生物起源シリカは水和しており、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の化学式で表され、非結晶性で無色透明である。生物起源シリカを合成できる珪藻は強固で透明な鎧を身にまとっているのだ。透明なので光合成を阻害することはない。しかも、多孔質のシリカなので、海水中の栄養成分は無理なく取り込めるし、体内から分泌物や排泄物を出すこともできる。魔法の鎧のようだ。死滅した珪藻の殻 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は徐々に溶解して、海水中に珪酸 (Si(OH)_4) を再生する。



珪藻による海水中珪酸の摂取と再生

珪藻類は、魔法の鎧を身にまとっているだけでなく、海水中の栄養塩を他の微生物に先んじて吸収することができ、増殖スピードが速い。そのため、一般的に、栄養塩が豊富にある海では珪藻類が優占して、高い生物生産性が維持される。珪藻類が珪酸を使い尽くすと、珪酸を必要としないプランクトン種 (円石藻など) が増え始める。しかし、太平洋では珪酸が尽きる前に硝酸やリン酸が尽きてしまうことが多いので、春季ブルームのあとは窒素制限やリン制限により基礎生産量自体が急に低下する。

ケイ素化合物の呼び名のまとめ

Si (Silicon) ケイ素は、原子番号 14 の元素である。Si の酸化物として、 SiO_2 の石英（クォーツ）がある。非結晶性（アモルファス）で純粋な SiO_2 を石英ガラスと呼び、食器や工芸品、工業用に用いられている。石英ガラスを 1300°C 以上に熱すると結晶化する。鉱物として産出される石英は結晶性石英で水晶ともよぶ。結晶性石英は、光学レンズや時計の振動子に使われる。食器に使われる石英ガラスのことを、クリスタル（＝結晶性）ガラス（非結晶性）とも呼ばれるが、これは矛盾した言葉である。水晶（クリスタル）のように綺麗なガラスだから、クリスタルガラスと呼ぶのであろう。 SiO_2 を含む化合物の総称をシリカと呼ぶ。生物が作り出すシリカがあって、これは SiO_2 が水和したもので、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と表される。純粋なシリカは無色透明で、多孔質な形状になることもある。工業的に作られるシリカとして、乾燥材のシリカゲルはご存じだろう。自然に産出される鉱物シリカをオパールとも呼ぶ。海洋生物がつくるシリカを、海洋学においては生物起源オパールとも呼んでいる。

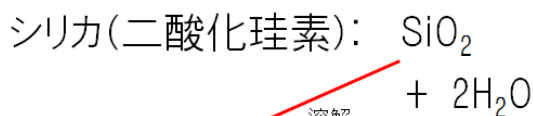
SiO_2 : クォーツ、石英 → 結晶性石英（鉱物として産出：水晶）

非結晶性石英：石英ガラス

SiO_2 を含む化合物（ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）の総称：シリカ

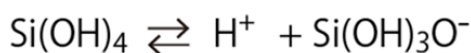
（自然に産出するシリカ：オパール）

海水中のシリカは、非常にゆっくりであるが、水と反応して $\text{Si}(\text{OH})_4$ の珪酸になる。 $\text{Si}(\text{OH})_4$ は解離して、 $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ になる。何段階にも解離するので、様々な形態の珪酸が存在する。（Si、O、H を含む化合物の総称を珪酸(Silicic acid)と呼ぶ）



溶解

$\text{Si}(\text{OH})_4$ (aq) (オルト) 珪酸



珪酸 (Silicic acid)

Si, O, Hを含む化合物の総称

※海水は、珪酸に対して未飽和

（放置すれば、シリカはいずれ溶解する）

（溶解速度が非常に遅い）

海水中には、シリカの微粒子と珪酸($\text{Si}(\text{OH})_4$ や $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$)が存在する。海洋学においては、海水中のこれらの物質を一まとめにして、モリブデンブルー法にて測定する。したがって、分析上、水中にあるシリカ微粒子と珪酸は区別されない。そのため、「海水中のシリカ濃度は～」とか、「珪酸塩濃度は～」とか、海水中ケイ素の呼び方が混在している。

全海洋の珪酸 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) 分布

海洋表面と、有機物分解が卓越している酸素極小層(750m)、深層(3000m)における珪酸濃度の水平分布を下に示す。珪酸も栄養塩成分なので、海洋における分布は NO_3^- や PO_4^{3-} のそれと似ている。つまり、表層水中で Si が珪藻殻(Opal; SiO_2)に固定されると、表層水中の珪酸濃度が低下する。深層に運ばれた珪藻殻（生物起源シリカ）が溶解すれば、深層水中で珪酸濃度が上がる。したがって、深層循環の出発点（北大西洋深層）より終点（北太平洋深層）で珪酸濃度が高い。

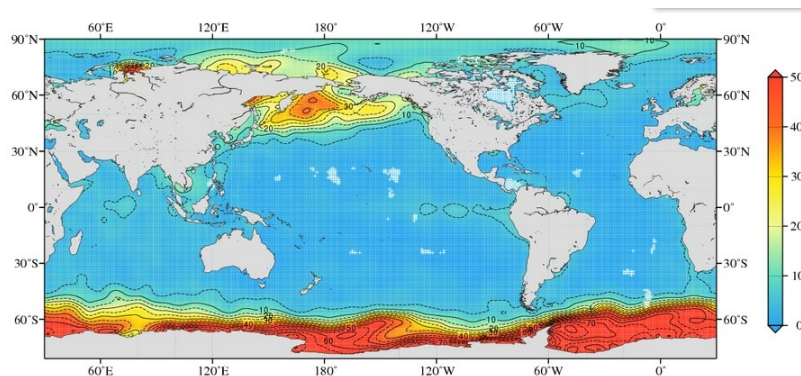


図 海洋表面の $\text{Si}(\text{OH})_4$ 濃度の分布

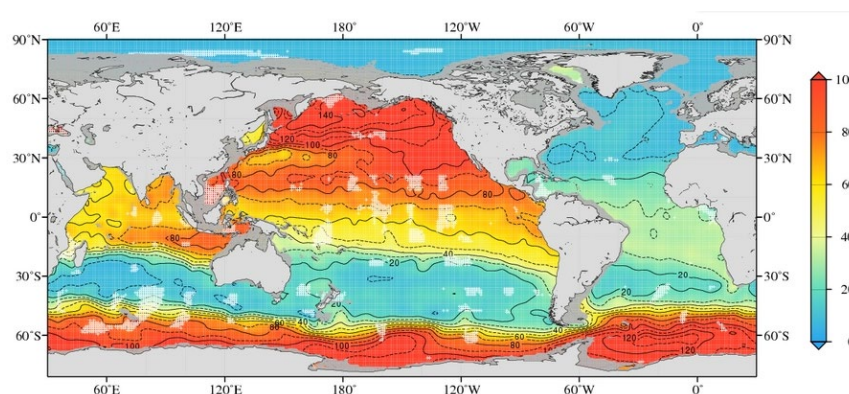
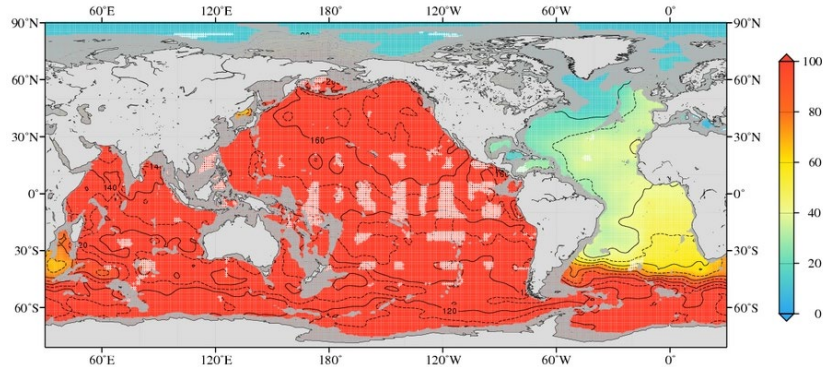
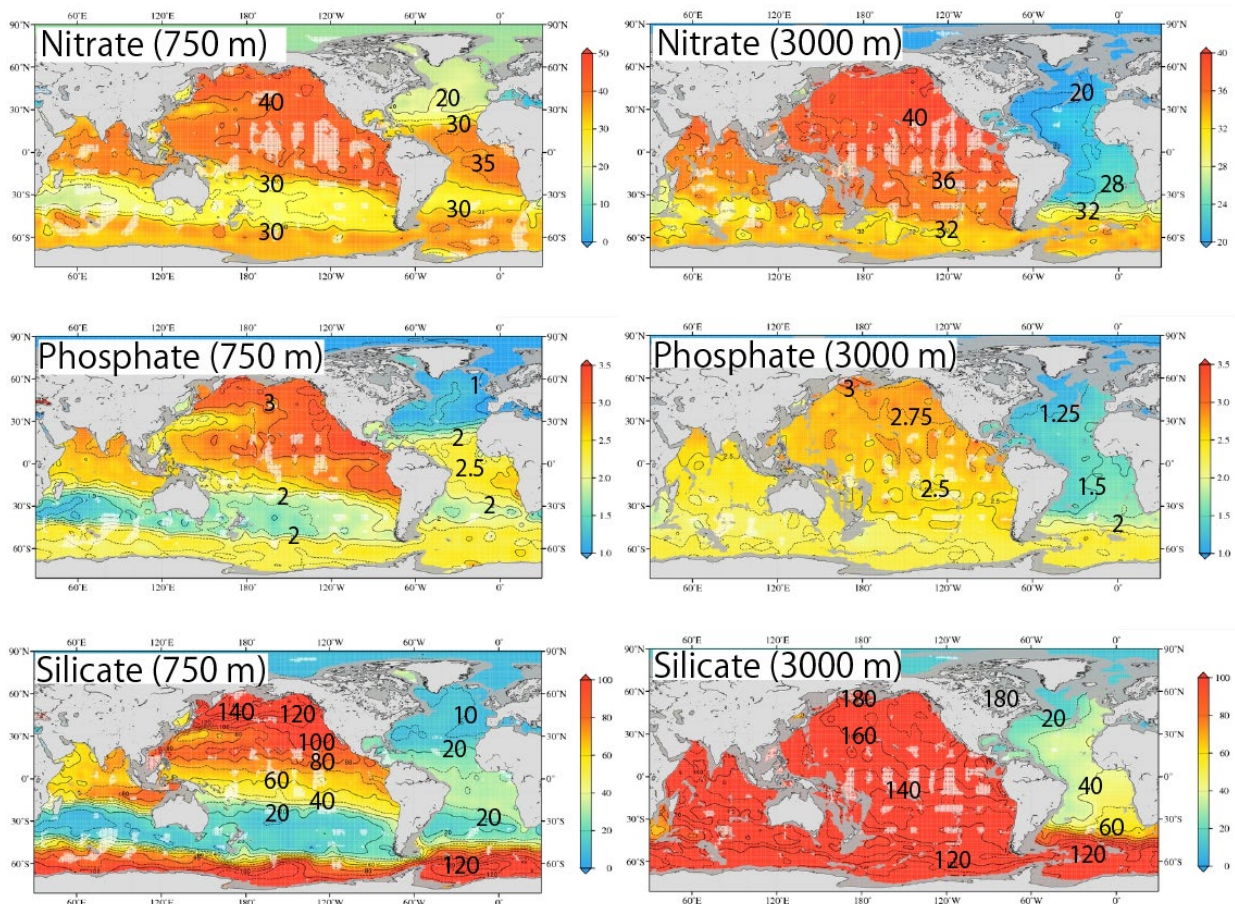


図 酸素極小層(750m)の $\text{Si}(\text{OH})_4$ 濃度の分布



深層(3000m)の Si(OH)_4 濃度の分布

「アレ？ 同じ栄養塩主成分なのに、先のページで見たリン酸塩の水平分布と微妙に違うぞ！」と、この時点で気付いた人はエライ！偉すぎる。凡人は気が付かない。気付かず、悔しい思いをした人は次のページを見て、主要栄養塩成分の水平分布を比べてみよう。



パッと見の共通点

- ① 各栄養塩成分ともに、北大西洋深層(3000m)に比べて、北太平洋深層が高濃度。
- ② 各栄養塩成分ともに、水深 750m では、北太平洋と南極海が高濃度

硝酸塩とリン酸塩は共通しているけれど、珪酸の相違点

- ③ 北大西洋深層と北太平洋深層の濃度比率

硝酸とリン酸 : 【北大西洋深層濃度】 × **2** = 【北太平洋深層】

珪酸 : 【北大西洋深層濃度】 × **8** = 【北太平洋深層】

- ④ 密度躍層での濃度上昇率

硝酸とリン酸 : 北大西洋中緯度の水深 750m で **顕著な** 濃度上昇

(北太平洋の水深 750m と同じくらい、もしくは若干低いくらいまで上昇)

珪酸 : 北大西洋中緯度の水深 750m で **緩やかな** 濃度上昇

(北太平洋の水深 750m 濃度の 1/6~1/4 くらいまで上昇)

これらの相違を特徴づけているのが、海水中でシリカ殻(Opal: SiO_2)から珪酸(Si(OH)_4)が溶け出す速度がかなり遅いことである。P や N は有機物の軟組織に含まれるので、粒子状有機物の沈降途中で速やかに分解・再生する。そのため、 PO_4^{3-} や NO_3^- については、深層より上の密度躍層で濃度が急に上昇する。それに対して、シリカ殻(Opal)は沈降途中ではあまり溶解しない。、深層水中もしくは海底に堆積してから、シリカ(SiO_2)が徐々に溶解して、深層水中に Si(OH)_4 が蓄積する。その結果、 Si(OH)_4 の濃度極大は深層から底層に見られる。また、北大西洋深層に比べて、北太平洋深層水中の Si(OH)_4 濃度が 8 倍も高くなるのが特徴である。北大西洋深層では、シリカの溶解が進んでいないためである。

大西洋深層から南大洋深層で Si(OH)_4 濃度が急に上昇する理由について考察

大西洋から南大洋に入ると、深層で Si(OH)_4 濃度が急に上昇している (60→120

$\mu\text{mol/L}$)。これは、大西洋の水が南大洋に入ると、シリカ殻 (Opal) の溶解速度が急に上がるわけではない。南大洋では、南極深層還流がグルグル廻っていて、相当時間が経過しているのので、シリカ殻が徐々に溶解しながら Si(OH)_4 を蓄積した結果である。そのため北大西洋深層水と南極深層還流が合流したところで、急に濃度が上昇すると思われる。なお、南極海 (南大洋) では、水深 750m でも、 Si(OH)_4 濃度は高い。激しい鉛直対流で、深層に溜まっている Si(OH)_4 が 750m 付近まで供給された結果と思われる。

鉛直分布を描くのが海洋学のキホンだから、次のページに北大西洋亜熱帯 (アフリカ側) と北太平洋亜寒帯 (東部) における主要栄養塩の鉛直分布を示す。以下のように成分同士、太平洋と大西洋の違いを説明できるようにしておこう。

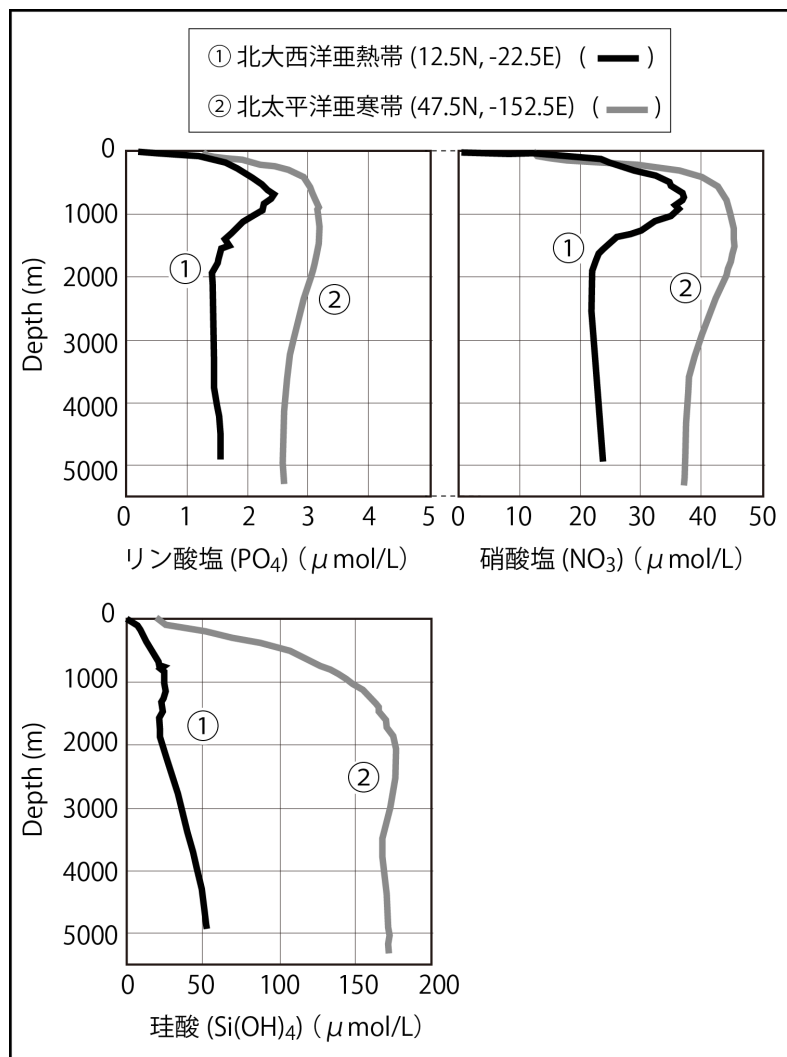
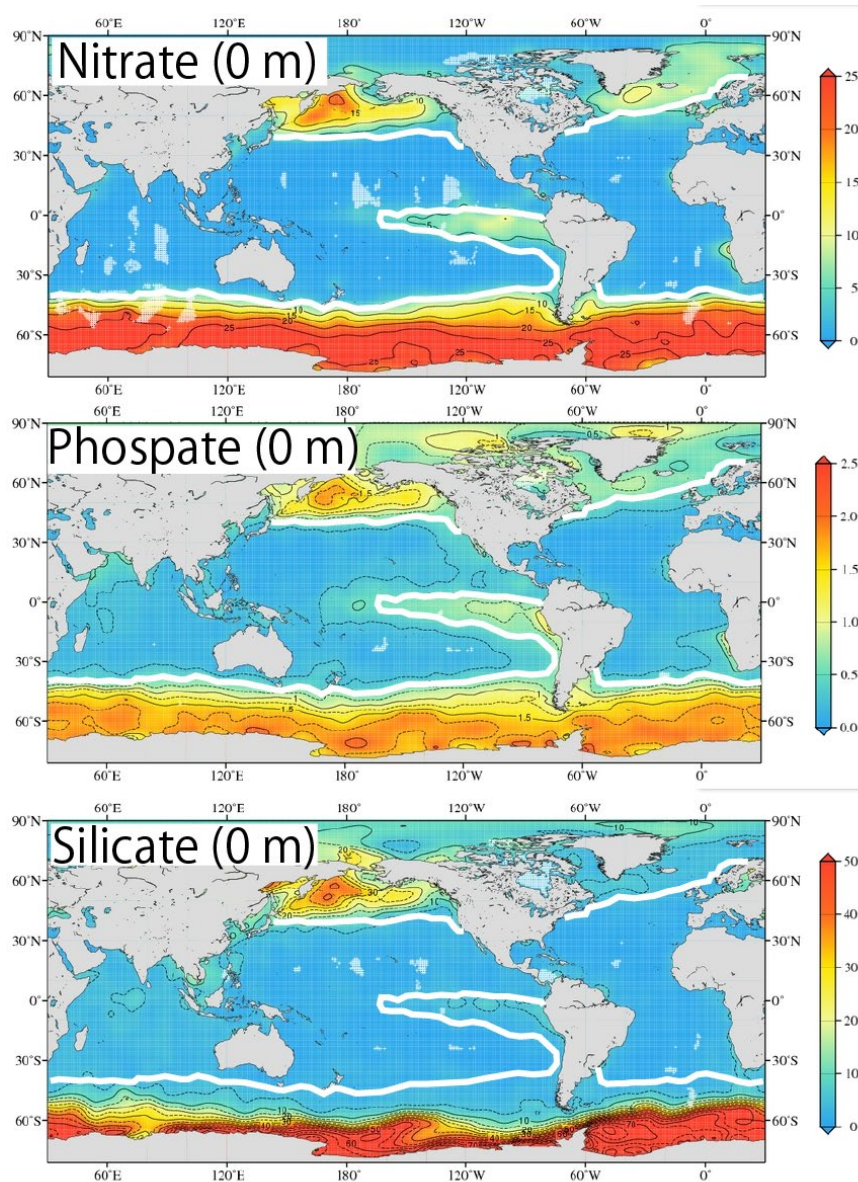


図 主要栄養塩の鉛直分布 (北大西洋亜熱帯と北太平洋亜寒帯)

つぎに、海洋表面の栄養塩分布を比べる。珪酸 or 硝酸、リン酸、どの栄養成分が基礎生産に対して制限因子になるのか？ これが海洋化学の最重要テーマの一つといえる。



海洋表面の主要栄養塩の分布

(リン酸塩 (Phosphate) の $0.5 \mu\text{mol/L}$ ラインを太白線で記した。)

海洋表面にリン酸塩(Phosphate)が年平均 $0.5 \mu\text{mol/L}$ もあれば、リン酸豊富な海といえる。そのラインを白太線で結んで、他の栄養塩成分の分布図に貼りつけた。これに基づいて、海洋の生物生産と栄養塩バランスについて説明する。

栄養塩豊富な高生産の海

PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Si(OH)_4 が全てバランスよくあれば、珪藻の増殖に最適な栄養塩豊富な海といえる。そのような、珪藻類が大増殖しうる高生産海域としては、南大洋の南緯 60 度以南、北太平洋亜寒帯(北緯 35 度以北)が該当する。次いで、 Si(OH)_4 は少なめであるが、栄養バランスの良さそうところが、北大西洋高緯度域と東部太平洋赤道域である。珪酸が足りなくなると、シリカ殻ではなく、炭酸カルシウム殻を形成する円石藻などが増殖する。いずれにしても、これらの海域は高濃度のクロロフィルが見られる。

珪酸が不足気味の海

一方、 PO_4^{3-} と NO_3^- は豊富にあるのに、 Si(OH)_4 の欠乏が著しいのが、南大洋の南緯 40～50 度である。この海域では珪藻の増殖が抑制される。

硝酸が不足気味の海

PO_4^{3-} と Si(OH)_4 は豊富にあるのに、 NO_3^- の欠乏が著しいのが太平洋側北極海（ベーリング海峡の北）である。この海域では、海氷の融解時期（初夏）に珪藻の大増殖が起こって、栄養塩が急速に消費される。夏場、北極海の表面付近は、低塩分・高水温（高水温といっても、プラス数℃）の海氷融解水に覆われてしまう。表面付近から著しく成層化するので、表層に栄養塩が供給されなくなる。この海域では、以下の理由で、栄養成分のうち硝酸が不足して基礎生産が抑えられている。

太平洋側北極海（チャクチ海）での硝酸不足

北部ベーリング海や北極チャクチ海では、冬場は海氷に覆われている。春に海氷が融解すると、光環境が急速に改善して、豊富にある栄養塩を使って珪藻の春季ブルームが起きる。氷縁で起こるブルームのことを、氷縁ブルームともいう。このブルームにより多量の有機物粒子が陸棚の浅い海底面に堆積する。北部ベーリング海の陸棚斜面では、中層の水が継続的に表層にもたらされるので、植物プランクトンのブルームが春以降も続くことが知られている。有機物粒子が多量に供給される海底面では有機物分解に伴う酸素消費が増える。海底堆積物中で酸素濃度が低下して、酸素濃度がゼロに近づくと、酸素の代わりに硝酸イオンを酸化剤とする微生物（硝酸還元菌）の活性が高まる。堆積物中で硝酸呼吸（硝酸還元）が起これば、海水中の硝酸が失われて、窒素分子（ N_2 ）が発生する。基礎生産では、リンと窒素が平均 16:1 の比率（レッドフィールド比）で失われるが、硝酸還元が起これば、リン（リン酸）は減らずに、窒

素（硝酸）が失われてゆく。北部ベーリング海～チャクチ海は、海底の深さが 50 m ほどの浅い陸棚が広がっている。そのような浅いところの底層水は、ちょっとした嵐で簡単に表層まで混合する。底層の影響を受けた表層海水では、リン酸やケイ酸は余っているのに、硝酸が枯渇して基礎生産が抑制される。

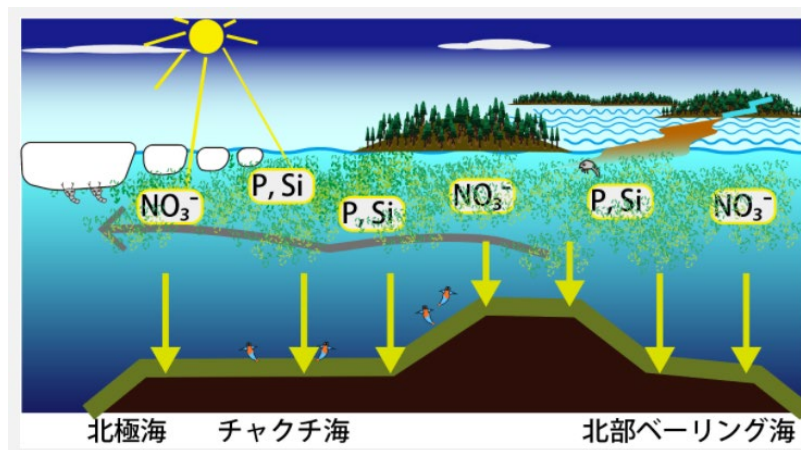


図 海水融解後に起こる植物プランクトンの大増殖（ブルーム）

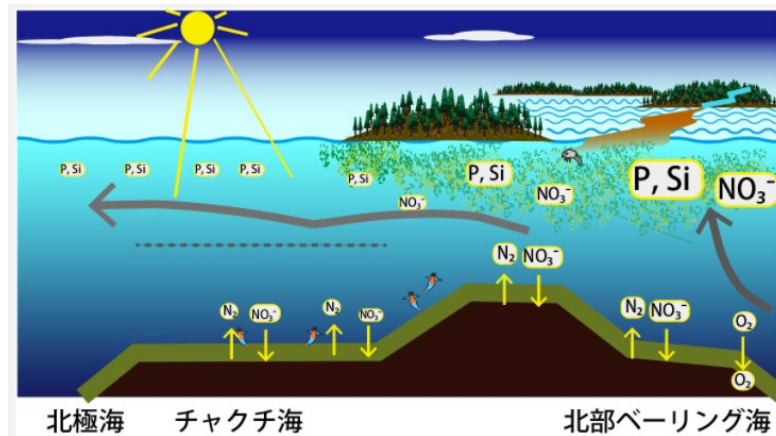


図 北部ベーリング海とチャクチ海の陸棚上で硝酸還元が起こる様子

貧栄養の海

どの栄養塩成分も枯渇気味なのが亜熱帯海域である。全海洋面積で大きな割合を占める亜熱帯海域は、“海の砂漠”と言われるように生物生産量が少ないと思われる。しかし、表層で生産された有機物が表層で分解して、栄養塩が再生するので“再生生

産量” が大きいことが考えられる。

植物プランクトンによる Si 取り込み

植物プランクトンによる栄養塩取り込みと、海水中での栄養塩枯渇を議論するには、レッドフィールド比(C:N:P = 106:16:1)を使うのが常套手段である。レッドフィールド比に Si 比を加えないのは、Si を必要とする生物が珪藻類や放散虫に限られること、栄養状態によって珪酸殻の厚さが変わるため、一定の Si 比を与えることができないからである。それでもなお、珪酸の取り込みを考慮するのは大事だから、ある珪藻種の Si 取り込み比率が調べられてきた。海洋植物プランクトンによる Si 取り込みの研究事例を紹介する。

鉄制限－鉄未制限時の Si 取り込み比率の変化 (Takeda S, Nature, 1998)

植物プランクトンの増殖には、主要栄養塩(N, P, Si)の他に微量栄養素の鉄も必要とする。ベーリング海の家盆部のように主要栄養塩は豊富にあるのに、それに見合った生物生産量が得られない海域が存在する。そのような場所では、微量栄養素の鉄が不足して生産性を抑えられていることがある(鉄制限)。鉄制限 or 鉄未制限における珪藻類の Si 取り込み比率の変化を調べた。

鉄が十分にある状況(鉄未制限)で珪藻類が取り込む栄養塩比率は、

珪藻類の栄養塩取り込み比率 N:P:Si = 12 : 1 : 14

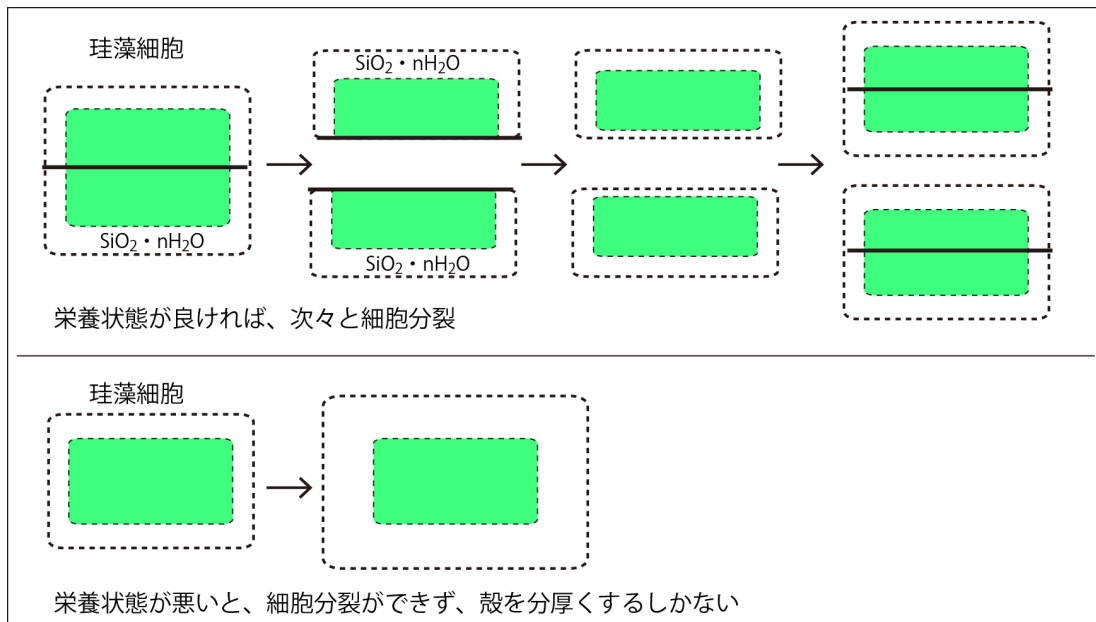
鉄が不足した状況(鉄制限)では、

珪藻類の栄養塩取り込み比率 N:P:Si = 12 : 1 : 31

であった (Takeda S, Nature, 1998)。

鉄が不足すると珪藻類はシリカの殻を分厚くし Si 取り込み比率が高くなる。鉄と栄養塩類 (N,P) が十分にあると、シリカ殻を分厚くする間もなく次々と分裂して増殖するため Si 取り込み比率が低くなる。なお、珪藻類による N/P 比が 12 と、レッドフィールド比(16)に比べると小さい。これは栄養状態の良い珪藻類は体内に脂質(高い P 比率)を多く貯め込むためと考えられる。栄養状態が良いとき、悪いときの珪藻のシリカ殻の厚さを説明するイメージを下に描いた。栄養状態がよければ、次々と細胞分

裂をしてシリカ殻が薄くなり、Si 取り込み比率が小さくなる。栄養状態が悪ければ細胞分裂ができない。そんなときはシリカの殻を分厚くし身を守るのに備えておくため、Si 取り込み比率が大きくなる。(Pondaven et al., Protist, (2007)の解釈による)



海洋の栄養状態と珪藻によるケイ素の取り込み比率の関係 (イメージ)

基礎生産に伴う物質循環を定量的に捉える

基礎生産に伴う栄養塩類と酸素、炭素のバランスを議論する。表層海水をろ過してフィルター上に残った粒子中の元素組成比 (モル比) を調べると、平均的に $C:N:P = 106:16:1$ になる。海水中粒子のほとんどが植物プランクトンと考えられるので、植物プランクトンが繁殖するにつれ、海水中の炭素と栄養塩がこの比率で有機物に取り込まれる。この比率を見出した人物の名前にちなんで、これをレッドフィールド比 (Redfield ratio) と呼ぶ。二酸化炭素が有機物に固定される反応が平均的にレッドフィールド比に従うとすれば以下の反応式が成り立つ(海洋化学, 西村編, 1983)



ここで、 $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$ は生体を構成する平均的有機物組成を表し、有機物中で窒素はアンモニア、リンはリン酸として存在する。この有機物中にある 106C, 16N, P を全て無機化して海水中に再生するのに必要な酸素は 276O であり、これが呼吸に

よる酸素消費量に相当する。 $C:N:P:O$ の元素比で表すと、 $106:16:1:-276$ となる。海洋ではバクテリアが有機物の無機化の多くの部分を担っている。有機物からリン酸塩 1mol を再生するのに要する O_2 消費量は 138mol である。

次ページに基礎生産と有機物分解による C, N, P, O の循環を定量的に考える絵を描いた。ブルーム前の表層水中の各成分濃度として、全炭酸 (ΣCO_2) $2000\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、硝酸塩(NO_3^-) $12\text{ }\mu\text{mol/L}$ 、リン酸塩(PO_4^{3-}) $0.9\text{ }\mu\text{mol/L}$ を想定した。①基礎生産による栄養塩消費と制限要因、②有機物粒子の沈降、③有機物の分解と無機物の再生の順に説明しよう。

① 基礎生産により海水中の炭素 (ΣCO_2) と栄養塩(NO_3^- と PO_4^{3-})が植物プランクトンに取り込まれる。そのときの取り込み平均比率は、 $C:N:P = 106:16:1$ である。植物プランクトンの増殖が続くと、海水中の NO_3^- 濃度が先にゼロとなり、それ以降、基礎生産が起こらなくなる。つまり、このケースでは硝酸塩枯渇により基礎生産が制限される(窒素制限)。一方、リン酸塩は $0.15\text{ }\mu\text{mol/L}$ だけ残っている。このとき、 1L の海水中有機物粒子に取り込まれた C は $79.5\text{ }\mu\text{mol}$ 、 N は $12\text{ }\mu\text{mol}$ 、 P は $0.75\text{ }\mu\text{mol}$ である。なお、海水中の栄養塩の初期比率によっては PO_4^{3-} 濃度が先にゼロになることもあり、そのようなときは“リン制限”により生物生産が抑えられる。

② デトリタスとなった有機物粒子 (POM) は沈降しながら徐々に分解される。

③ 有機物が分解すると海水中に栄養塩が再生する。有機物中で N と P を含む脂質・タンパク質は分解が早い、細胞壁を構成する炭水化物 (C, H, O のみ) の分解は遅い。そのため、有機物分解の初期過程では、 C の無機化速度に比べて、脂質・タンパク質のみに含まれる N や P の無機化の方が速い。十分時間が経過していれば、細胞壁(炭水化物)の分解も進むので、有機物から再生した栄養塩の元素組成比($C:N:P$)は $106:16:1$ に近くなる。

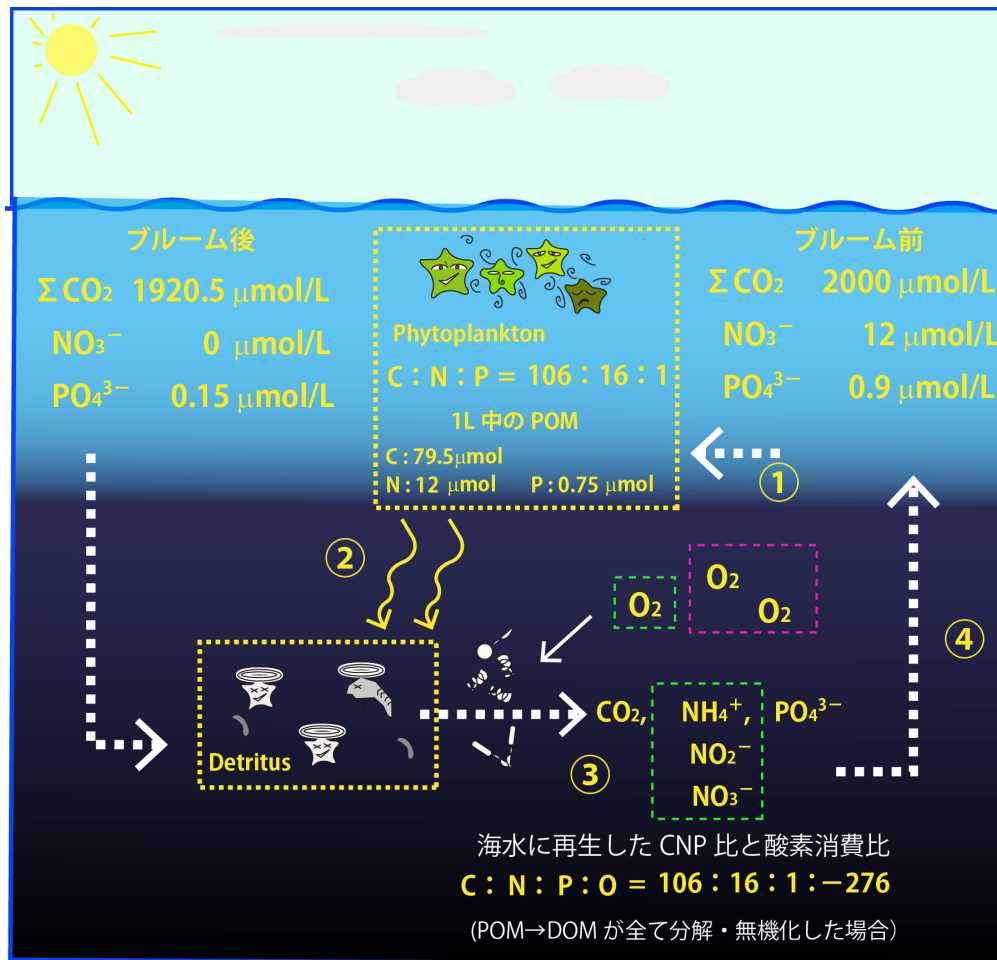


図 基礎生産と有機物分解による C, N, P, O の循環

補足⑭ ー海水の光学測定ー

太陽から放出されるエネルギーの多くの部分は可視光（波長帯はおよそ 400～700 nm）の電磁波で、文字通り“人間の視覚で感じることができる光”である。可視域より短い波長と長い波長は水中に透過しにくいので、水中に透過する太陽放射のほとんどは可視光である。生物はもともと海から誕生したため、そこに存在するエネルギーである可視光を利用できるように進化したと推測される。太陽光をプリズムで波長分解すると虹色が見えるように、太陽光には紫～赤の各色が混ざっている。それらの光がまとめて目に入ると我々は白色と認識する。ここで、琥珀色のウイスキーをロックアイスに注いだのを想像してほしい。琥珀色の正体は木樽から溶出するリグニン（高等植物を構成する高分子フェノール類）に由来するそうだ。ウイスキーが琥珀色に見えるのは、リグ

ニンが青・緑の波長を吸収して、琥珀色（黄・赤色）波長の光だけを透過するからである。一方、木樽が琥珀色に見えるのは、木樽表面のリグニンが（青・緑の波長を吸収して）黄・赤色波長だけを反射するためである。やがて氷が溶けるとウイスキーが希釈されて琥珀色も薄くなる。ウイスキーの濃度が半分になれば、光吸収の度合いも半分になる（より白色に近づく）ことを経験的に知っているのも、我々は色の濃淡でウイスキーロックの濃度を想像するのである。この原理を化学分析に応用したのが吸光光度法である。学生実験（3年次）の栄養塩分析には吸光光度法を用いるので、測定原理を説明しておく。リン酸塩溶液にモリブデン酸イオンを加えたのち、還元剤（アスコルビン酸など）を加えると、赤色波長(830nm 付近)を吸収する $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}]^{n-}$ ($n \geq 4$)ができる。（この溶液は赤色波長を吸収して(830nm 付近に吸収極大)、青色波長(500nm)だけを透過するのでモリブデンプルーと呼ばれる。） この試水を透明セルに入れて波長 885 nm の光を照射して透過した光量（つまり光吸収量）を調べれば、リン酸塩の濃度が定量できる。

では、物体に吸収された光はどうなるのか。吸収した光エネルギーが物体の分子振動に使われれば、その物体は熱を持つことになる。一方、吸収した光エネルギーが物体を構成する元素や化合物の電子軌道を励起させるのに使われることもある。電子が励起すると固有波長の光（蛍光）を発する。植物が持つ光合成色素は可視光を吸収して電子を励起させ、その電子は自由に動き回り他の物質をも励起させる。励起状態になった物質が化学反応を起こして有機物が合成される。光合成色素に可視光線を照射すれば、必然的に蛍光を発するのである。光合成色素の量が多ければ、発する蛍光の量も多くなることを利用したのが蛍光分析法である。ちなみに、クロロフィル-*a* は主に可視光の青と赤の波長を吸収して、緑波長を反射（もしくは散乱）するため緑に見えるのだ。クロロフィル-*a* の蛍光分析では、照射する可視光を単波長 460 nm（青色）として、波長 680 nm（赤色）の蛍光を測定することが多い。一方、人工衛星によりクロロフィル分布を調べるには、海洋内部(透明度深くらい)に入射した太陽光の反射光のうち、クロロフィルにより吸収される青色波長と吸収されにくい緑色波長の反射光強度を測定し、それらの比を計算することにより定量している。

ところで、陸上ではリグニン由来の有機物が高分子化・難分解化して土壌の一部を成している。海洋には河川を通してリグニン由来の難分解性の高分子溶存有機物が供給されている。ウイスキーの例で述べたように、リグニンは青・緑の光、特に青色の光を強く吸収する特性を持つため、海洋では有色溶存有機物(Colored DOM：C-DOM)とも

呼ばれている。人工衛星から海表面のクロロフィル分布を調べる際には青色の反射光を測定しているので、青色を吸収してしまう C-DOM が邪魔なのだ。特に河川由来物質が豊富な沿岸域では、植物プランクトンが少なくても青色の反射光を大きく変化させるため、クロロフィル濃度を過大評価してしまうのが問題になっている。

大木・平譯

微量元素と微量栄養素

わたしたちが普段目にする健康食品のパッケージには、「鉄分・ミネラルが豊富！」などと書かれている。ミネラル＝鉱物、だから、鉄分のほかに、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、などが含まれている。あらゆる生物にとって鉄分をはじめとする金属は、生きていく上で欠かせない元素だ。これらの金属元素は生物体内で様々な機能を生み出している。例えば、人間にとって鉄は赤血球のヘモグロビンに含まれて、酸素を運ぶのに欠かせない元素である。ヘモグロビンに含まれる鉄は、酸化状態を $\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)}$ と変化させて電子を移動させ、ヘモグロビンに酸素をくっつけたり、離したりする。このような鉄の働きにより、血液は体中に酸素を送り届けているのだ。海洋の植物プランクトンをはじめとするあらゆる生物にとっても、金属元素は体内で大切な役割を果たしている（以下の表参照）。

鉄は地球重量の 30%（地殻組成では 5%）を占める。鉄なんて、砂粒（鉱物）に含まれているのだから、砂ボコリにまみれて生きていれば、自然とミネラル成分が補給できているはずだ！！？ 否、そんなことはない。砂粒なんか食べても、翌朝、排泄されてしまう。サプリメントの鉄分も、鉄粉を混ぜただけでは粗悪品も甚だしく、実際には人間の体が吸収しやすいヘム鉄（有機錯体）に調合されている。人間の細胞が摂取できる鉄の化学形態でなければならない。水溶性の有機物と錯体を形成した鉄がよいだろう。水溶性の有機物分子に取り込まれた鉄なので、胃酸で溶けて Fe^{2+} になりうるし、有機錯体のままでも細胞に取り込まれるかもしれない。サプリメントでなくても、一度生物に取り込まれて細胞に同化した鉄（食物中の鉄）であれば、その細胞を調理して食せば体内で鉄を利用できるだろう。

表 海洋植物プランクトン体内の酵素と含有金属、その働き

金属	酵素	機能 (Sunda, 1991; Geider & La Roche, 1994)
Fe	cytochrome	光合成、電子伝達、呼吸
	ferredoxin	NADP ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₂ ⁻ , thioredoxin 電子伝達
	Fe-S protein	光合成、電子伝達、呼吸
	catalase	活性酸素の無毒化
	peroxidase	活性酸素の無毒化
	superoxide dismutase	活性酸素の無毒化
	chelataase	ポルフィリン、フィコビリナンパク生合成
	coproporphyrinogen oxidase	Mg-プロとポルフィリン酸化的脱炭酸
Fe Mo	nitrogenase	N ₂ +8H ⁺ →2NH ₄ ⁺ 窒素固定
	nitrate reductase	NO ₃ ⁻ +2e ⁻ →NO ₂ ⁻ 硝酸還元
	nitrite reductase	NO ₂ ⁻ +6e ⁻ +3H ⁺ →NH ₄ ⁺ 亜硝酸還元
Mn	O ₂ evolving enzyme	光合成H ₂ O→O ₂ 酸化
	superoxide dismutase	活性酸素の無毒化
Zn Cd	DNA RNA polymerase	核酸複写転写
	carbonic anhydrase	CO ₂ 水和、HCO ₃ ⁻ 脱水
	alkaline phosphatase	リン酸エステル加水分解
Cu	plastocyanin	光合成、電子伝達
Co	Vitamin B12	補酵素、炭素・水素移動
Ni	Urease	尿素 加水分解

陸上生態系の鉄と生物への取り込み

ここで、陸上生態系を廻る鉄の循環を考えてみる。まず、土壤中の鉱物表面に露出している水酸化鉄から、ある条件下（例えば、無酸素の還元環境下）でジワジワと Fe²⁺ イオンが土壤水や河川水、地下水に溶けだす。Fe²⁺ イオンは酸素が存在すると速やかに Fe(III) に酸化される（酸化速度は、pH と酸化還元電位に依存する）。水中に腐植（フミン）酸などの水溶性有機物があれば、Fe²⁺ は有機物分子と配位結合して有機錯体となる。植物の根から Fe²⁺ イオン、もしくは有機錯体鉄が吸収されて、鉄が陸域生態系に取り込まれる。食物連鎖とともに鉄は各栄養段階を廻り、それぞれの生体維持に役立てられる。

ここで、土壌とは、有機物が数千～数十万年間かけて腐植して、鉱物粒子と良く混ざったものをいう。鉱物粒子は黄～茶色であるが、腐植物質の黒褐色が肥沃な土壌の黒色を呈している。このような土壌由来の腐植物質と鉄は相性がよく、鉄を水中に溶存態として保持することで生物による鉄吸収を助けている。我々の食卓でおなじみの大麦や小

麦は、根からムギネ酸という有機物を分泌して土壌中の鉄分と結合させ能動的に鉄を利用しやすくしている。このように、陸域生態系では、溶けにくい鉄を生物が何とか利用する仕組みができあがっている。

海洋生態系の鉄と生物への取り込み

次に海洋生態系における鉄の取り込みを考えてみよう。陸域生態系と同様に、海洋の生物にとっても鉄分は欠かせない微量栄養素である。海洋の鉄の供給源は陸上の鉱物粒子であるため、河川や陸棚の堆積物の巻き上げを通じて鉄が供給される。沿岸域への鉄供給量は多いが、太平洋のど真ん中においては、主だった陸地は無いし、海底から表層まで海底堆積物が巻き上げられることは期待できない。外洋において、鉄は大気ダスト（黄砂やサハラダスト）により突発的にやってくる、もしくは河川水のブルームにのって細々として入ってくるだけで、その供給量は著しく少ない。海水中の鉄の化学形態は、無機イオン、有機錯体、無機錯体、無機コロイド粒子、有機コロイド粒子、生物粒子、鉱物粒子、デトリタス粒子など様々である。

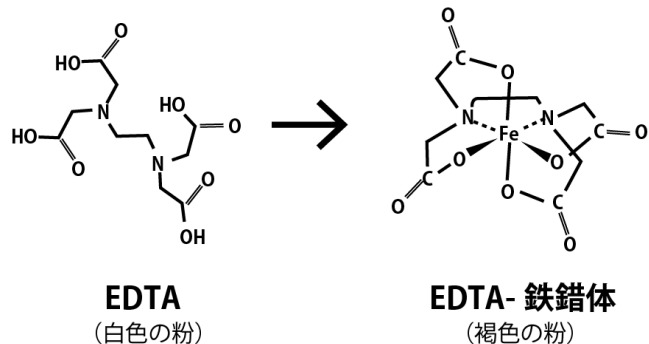
海水中の植物プランクトンにとって、無機イオンの鉄(Fe^{2+})が一番取り込みやすい。しかし、外洋において Fe^{2+} 濃度は、(計算上) ピコモル ($\times 10^{-12}$) レベルと極めて低い濃度でしか存在しない(計算方法は、「海洋堆積物の化学」の章にて)。植物プランクトンは、無機イオンの鉄分だけでは生きていけないため、無機イオン以外の溶存鉄をなんとか利用していると。無機の Fe^{2+} イオンは、酸素が豊富な海水中では速やかに Fe(III) に酸化され、水酸化物のコロイド粒子となる。コロイド粒子は、周囲に固体表面があれば吸着する。その固体表面が植物プランクトンであれば、その鉄は植物に取り込まれるかもしれない。植物プランクトンによるコロイド鉄の取り込みを調べた研究がある。水酸化物の Fe(III) の構造としては、amorphous- Fe(OH)_3 や α - FeOOH があり、前者は構造的に不安定で植物プランクトンが利用しやすく、後者は安定で利用しづらいことが明らかになった(Kuma and Matsunaga, 1995)。コロイド鉄の吸収の仕方は明らかになっていないが、海洋植物プランクトンが自ら有機物を分泌して、細胞表面に吸着した水酸化鉄を有機錯体鉄にしてから取り込んでいるのかもしれない。一方、海洋の水酸化鉄コロイドが、巨大な有機物粒子(沈降粒子)に吸着すれば、速やかに沈降除去されてしまう。海水中で比較的安定して溶存する鉄の化学形態は、有機錯体である。有機錯体の鉄について、少し詳しく説明しよう。海水中にて、有機物と配位結合した鉄を有機錯体鉄とよぶ。有機物の種類によって、その結合力がちがう。例えば、鉄との結合力が最も強い有

機物として、イネ科の植物が根から分泌するシデロフォアが知られている。イネ科の植物はシデロフォアを分泌して、根の近くにある鉄と錯形成をさせてから、再び体内に取り込んで鉄を利用するのである。海水中の鉄がシデロフォアのような強い錯体と結合しては、普通の植物プランクトンはその鉄を利用することができない。植物プランクトンには、シデロフォアと鉄の結合を剥がすほどの能力が備わっていないのであろう。

シデロフォアよりも結合力の弱い

EDTA やクエン酸と錯形成した鉄が海水中に溶存していれば、植物プランクトンはその有機錯体鉄を取り込んで利用することができる (Kuma

et al., 2000)。



(鉄と錯体を形成する有機物の種類は沢山あり、鉄との結合力がそれぞれ違う。結合力の強い鉄と未結合の有機物は、結合力の弱い有機錯体の鉄から、鉄を奪うことができる。)

植物プランクトンに取り込まれた鉄は海洋生態系を廻ることになる。つまり、植物プランクトンが動物プランクトンに取り込まれ、高次生態系に鉄がわたり、いずれ、糞や死骸（デトリタス粒子）として、沈降・分解の途につく。pH8 で酸素が豊富にある海水中において、無機イオンの鉄(Fe^{2+})の濃度は数ピコモルレベルと超低濃度と述べた。これに対して、例外的な場所がある。海洋堆積物の間隙水である。堆積物中では、pHは海水よりもやや低く(pH7~8)、酸化還元電位がマイナスになる(無酸素状態になる)。そうすると、 Fe^{2+} の濃度は数十マイクロモルレベルと、海水中 Fe^{2+} 濃度の 10^7 倍くらいに達するのだ。

海洋基礎生産を制限する鉄

外洋の海洋表層では、かろうじて溶存している鉄を、ある植物プランクトンが摂取し、別のプランクトンが捕食し、糞が分解して、また植物プランクトンが摂取するように、なんとか細々と利用して命を繋いでいる。鉄が不足すると成長が鈍化・停止してしまうので、海域によっては、植物プランクトンの成長が“鉄律速”になることもある。主要栄養塩である、硝酸やリン酸、珪酸は十分あるのに、鉄が不足しているため成長が制限される海域があり、このような海域のことを、High Nutrients Low Chlorophyll の頭文字をとって、HNLC 海域という。

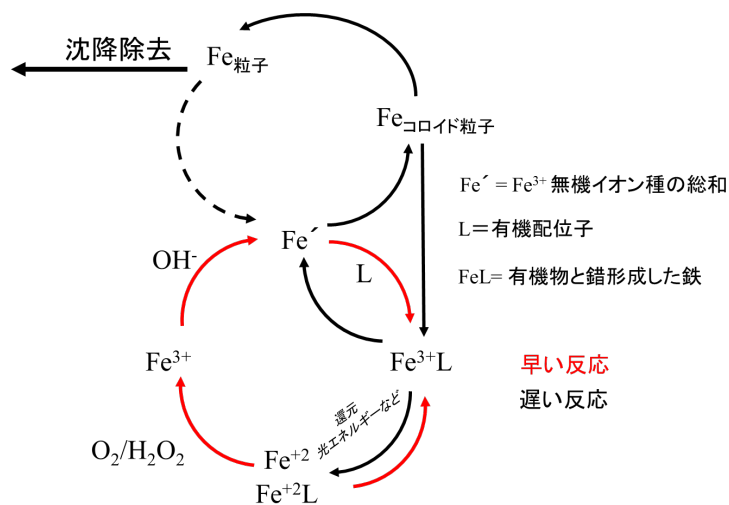


図 2.2.13. 海水中における鉄のサイクルと除去

代表的な HNLC 海域は、北太平洋亜寒帯域と東部北太平洋、南大洋である。これらの海域の共通点は、鉛直混合が活発で深層からの栄養塩供給が豊富にあること、大気ダストの通過ルートから外れていることである（(次章－大気の水平輸送と陸起源物質の海洋への供給－参照)）。では、どうしてこれらの海域が HNLC 海域であると判別できたのだろうか。実際に、これらの海域で採取した海水に微量の鉄を添加して、含まれる植物プランクトンの増殖応答を調べたのである。船上の実験室にて、これらの海水に鉄を添加すると、植物プランクトンが大増殖を始めたのである。つまり、元々の海水には主要栄養塩は十分にあったにもかかわらず、鉄が不足していたことが原因で、植物プランクトンの増殖が制限されていたことを意味する。

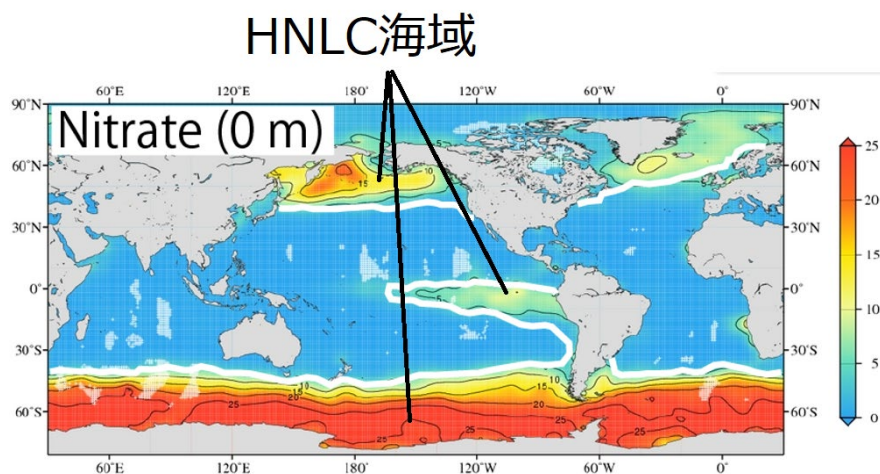


図 HNLC 海域：表層で硝酸塩が年間を通して余っている。

さらに、これらの海域に、直接鉄を撒いたらどうなるだろうか？ という興味がわく。実際、1993 年から 2009 年にかけて、世界中の HNLC 海域で、観測船を用いて数 100 ～1000 km² スケールで大量の鉄を海に撒き、数週間にもわたって植物プランクトンの応答を調べる大規模な野外実験が行われた（図 2.2.15.）。すると、やはり珪藻の大ブルームが引き起こされることが確認され、さらには二酸化炭素の固定など、地球環境にも影響を与えうる結果が得られた。

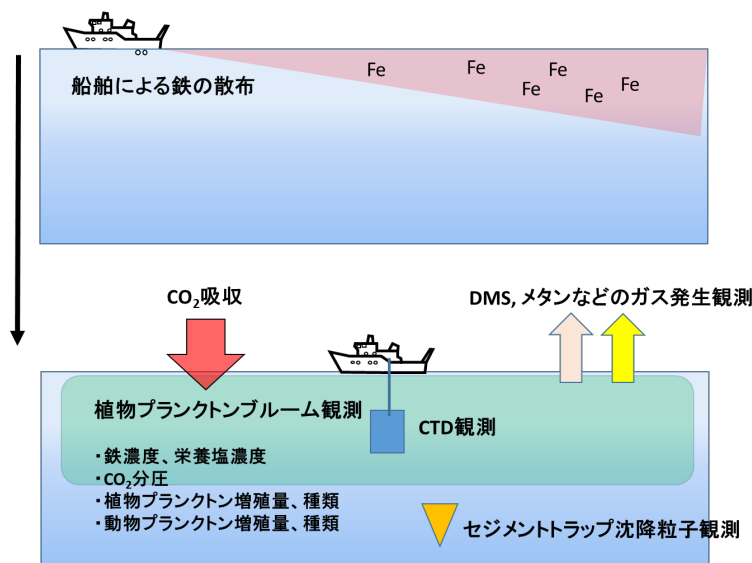


図 2.2.15. 鉄散布実験の概念図（低温研西岡氏提供の図）

海洋の植物プランクトンにとっての鉄が必須な微量元素であることは 1930 年代から議論されていたが、海水中の鉄濃度の測定が難しかったためその重要性は本当の意味で理解されていなかった。実は、海洋の鉄が測れると確信を持てるようになったのは、1990 年代である。それ以前は、研究グループによってマチマチな値を報告したり、コンタミネーション（汚染）の疑いが晴れなかったりと、海洋の鉄研究は苦労の連続であった。現在、確立されたクリーンテクニックと高感度分析法を用いて、世界中の海の鉄をはじめとする微量元素の濃度と同位体の分布を明らかにするための国際プロジェクト（GEOTRACES）が実施されている。

コラム クリーンテクニク-コンタミネーションとの戦い (その1)

どの分野の海洋学者も船に乗る前の準備はそれなりに大変だ。微量金属を研究する海洋学者は乗船前に多くの洗い物に苦勞する。海水中の金属の濃度が極めて低いため、現在でもなかなか簡単には分析できない。採水器一つをとっても、内部をテフロンコートし、Oリングなどは特殊な材質に交換し、それを塩酸と超純水でしっかり洗う。海水の保存容器もクリーンにこだわる。容器の材質は高純度のプラスチック製で、新品であれば良いってわけじゃない。新品のプラスチック瓶を、アルカリ洗剤で浸け置き洗い、濃硝酸→超純水で熱をかけながら洗う。各洗いの工程では、超純水での7回濯ぎが待っている。こうして、ようやく、海の微量金属を測る準備が整うのである。このため海洋の微量金属の研究者は、長期航海の前は数か月もクリーンルームの中に閉じこもり、洗い物を延々と続けて、やっと海に出るのである。一般に海洋学でクリーンテクニクと呼ばれる操作の大部分は、過去の失敗の経験に基づいた、職人的な洗いの技術なのである。その洗いのレシピに忠実に従うのが基本である。海洋の微量金属の研究者は、未知なる海の魅力に取りつかれ、せっせとまたクリーンルームで作業するのである。この苦勞を乗り越えて、研究者たちは出港の日を迎える。出港までに準備を間に合わせた充足感と、これから始まる航海での大きな発見への期待が重なって、我々はワクワクしながら海に繰り出してゆく。

(西岡)

コラム コンタミとの戦い (その2)

本参考書の筆者(大木)も海洋学の分野に入った当初は、札幌で微量金属の研究をやっていた。研究時間の半分はポリ瓶洗いをやっていたように思う。しかし、良い実験結果が得られても、「もしかしたらコンタミ(汚染)では?」と疑心暗鬼になってしまう。これは、コンタミで失敗を経験したからだ。その後、海洋の微量有機ガス(VOC)の分野に転向し、コンタミ地獄とはオサラバだ!と思ったのもつかの間、その分野でもコンタミ・吸着ロスとの戦いが始まった。一生、コンタミ・ロスに悩まされるのだろう。(ずっと、真摯に観測データに向き合うためにも、そう覚悟している) 海洋の化学屋の先輩たちには、探検家、登山家、ボクサー、柔道家、ラガーマン、空手家、etcがいるように、体力・精神的にもタフでなくてはならない。そんなタフな先輩たちは、腰を痛めながらも海洋観測に精を出している。ポリ瓶洗いで培われた精神力が随所で役立つのだ。タフな新人求む!! もれなく精神修養できます。(もちろん、フツウの人たちもいます。誤解ないように)。

(大木)

補足⑮ 海洋基礎生産量の測定と微生物ループ

正味の生産量、【正味の生産量】＝【光合成量】－【呼吸量】、を実測するには、 ^{13}C や ^{14}C を自然界よりも高い比率で含む CO_2 (もしくは炭酸水素イオン) を植物培養チャンバーに導入して、チャンバー内の植物が光合成により ^{13}C や ^{14}C を取り込む量を調べる。海洋基礎生産量を調べるには、表層の海水を採取して、透明ボトルに海水を満たし、 ^{13}C を含む炭酸水素イオンを注入する。その培養ボトルに光を照射して光合成させる。ある時間（数時間～数日）が経過したら、培養海水をろ過して植物プランクトンだけを回収し、植物が固定した ^{13}C 量を測定する。有機物中の ^{13}C 量は、同位体質量分析計で測る。 ^{14}C 添加法であれば、放射壊変にともなう放射線を計測できるので、ごく少量でも基礎生産量の計測が可能である。

溶存有機物を栄養源とする従属栄養細菌類による、炭素固定量（バクテリア生産量）を調べる研究も進められている。 ^{13}C でラベリングされたアミノ酸の一つロイシン（バクテリアが摂取してタンパク質を合成）を培養海水に添加し、冷暗所で数日培養してからフィルターでバクテリアを集める。同様に、フィルター上のバクテリアが取り込んで合成したタンパク質の ^{13}C 量を測定すればよい（ロイシン法）。近年、バクテリア生産量が注目されている理由は、海洋の表層から深層に至るところに存在する溶存有機物を起点にした食物連鎖を考えることが大事であると認識されるようになったからだ。バクテリアを摂餌できる従属栄養生物は、原生動物である。溶存有機物→バクテリア→原生動物→動物プランクトン→高次捕食者、というように、腐植物質（溶存有機物）を起点とした食物連鎖なので、腐植食物連鎖とか腐植連鎖という。また、バクテリアが駆動する炭素循環なので、この炭素ループのことを、バクテリアループとか微生物ループという（次頁の図を参照）。植物の光合成を起点とする、（通常の）生食食物連鎖の炭素移動量と匹敵するくらいの微生物ループがあるという研究報告もある（海洋生命系ダイナミクス③ 海洋生物の連鎖）。

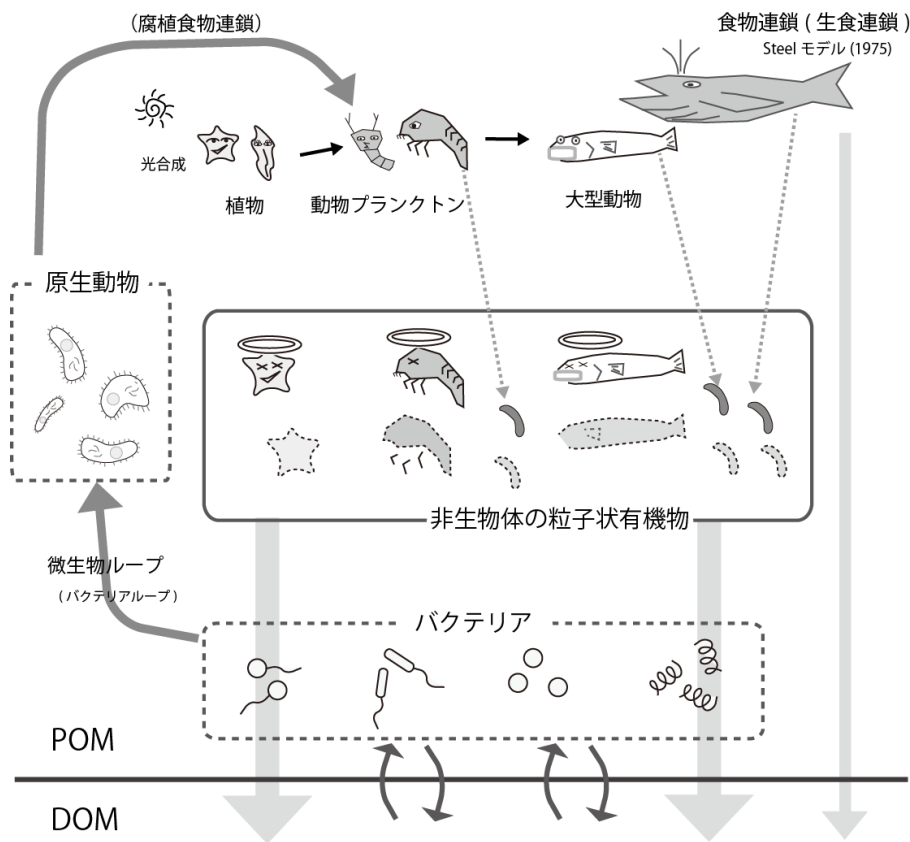


図 海洋の生食食物連鎖と腐植食物連鎖、微生物ループのイメージ

第3章 海洋堆積物の化学

海洋表層で生産された有機物、空から降ってきた鉱物粒子、河川から流入した有機物や鉱物粒子。これらは海水中を沈降し、途中で分解を免れたものだけが海底に堆積する。太平洋のど真ん中、水深 5000m の海底に堆積する粒子のほとんどが空から降ってきた鉱物粒子であり、少ないであろうが、沈降途中で分解・溶解しきれなかった有機物粒子や生物起源オパール粒子もある。海洋科学の教科書によると（杉村, 1970^[1]）、太平洋の外洋域では年間の堆積速度は千年で 1mm にも満たない。生物生産性の活発なベーリング海盆域であれば千年で 300mm にも達する。堆積速度が大きな海域でも、1 年あたりにすると、たった 0.3mm である。本当なの？

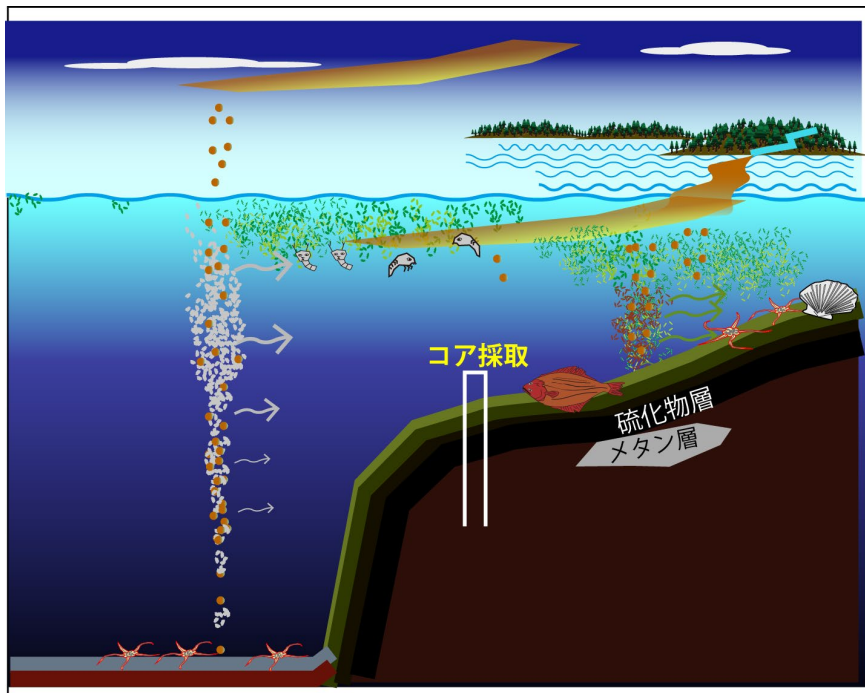
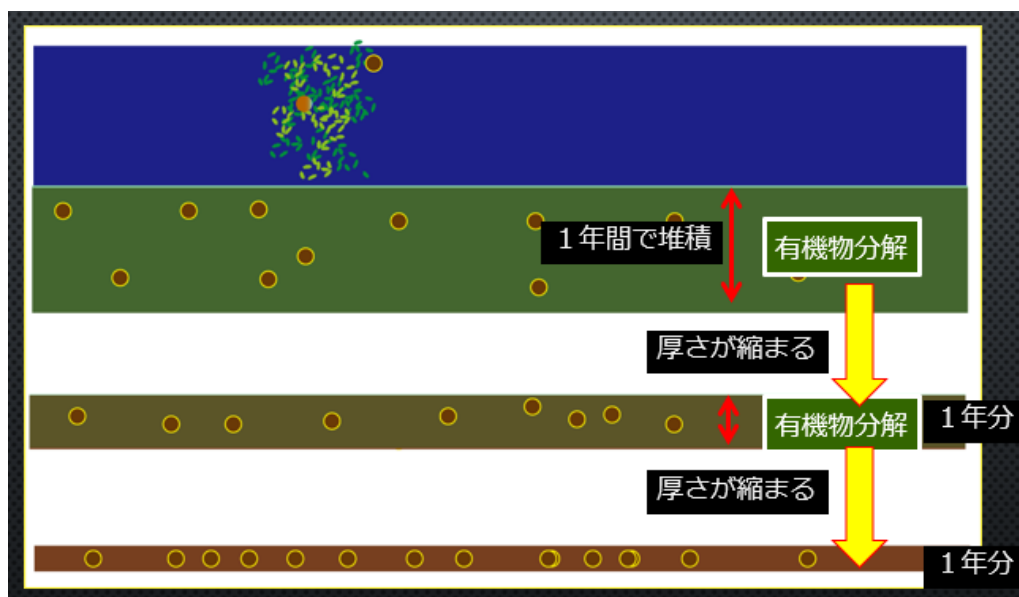


図 海洋中での粒子沈降と堆積のイメージ

ここで注意したいのは、これら堆積速度の見積もりは、数メートルの長さの海洋堆積物コアサンプル（柱状試料）を採取し、各深度の堆積層が何百万年前に堆積したのかを調べ、ある厚さの堆積物が何年かけて海底下へ埋没していったのかを求めたことである。海底面に到達した有機物粒子が沢山あったとしても、そのほとんどが数カ月～数年間のうちに堆積物表層で分解してしまえば、堆積物の厚さおよび堆積速度には算入されない。海底面にセジメントトラップを設置して1年後に回収すれば、フワフワした有機物が数ミリは堆積していることが捉えられるだろう。長い年月を経ると、堆積物表層の有機物のほとんどが分解し、結果、千年で<1~300mm という極めて遅い堆積速度になる。



堆積物に物質が供給されるのは、直上の海水からだけである（一部、海底湧水や火山活動もある）。酸素供給も直上の海水からだけである。酸素供給に着目すると、粒子状有機物が沈降途中の水中で分解するのと、海底面に到達してから堆積物中で分解するのでは、酸素の供給量に大きな違いがある。粒子状有機物の分解が卓越する水深 700 – 1000 m の密度躍層であっても、酸素濃度がゼロになる海域はほとんど無い。しかし、堆積物で深さ数～数十センチにもなれば、速やかに無酸素状態に陥る。無酸素状態で有機物の分解が進行すると、海水中では起こり得なかった様々な化学変化が起こる。本章では、このことを中心に学んでもらう。

また、海底面には有機物が降り積もっているのだから、微小な動物たちは簡単に餌（有機物粒子）にありつける。その微小な動物を摂餌しようと、大きな動物たちが集まって

くる。海底特有の生態系が広がっているのだ。海底生態系を構成する生物たちは、海底環境の影響を強く受け、逆に、海底環境を良好に保つ役割を果たしている。

例えば、堆積物中の無酸素層が堆積物表面付近まで上がってくると、直上水の酸素濃度を低下させるし、場合によっては、猛毒な硫化水素を直上水もたらすこともある。一方、堆積物表層で潜行性のベントスが動いたり、カレイやヒラメが海底の泥を撒きあげたりすれば、新鮮な直上水を堆積物中に送り込む“生物攪乱”の効果をもたらす。噴火湾の堆積物を採取してみると、硫化水素発生の痕跡（硫化物）があるところではベントス量が少ないのに対して、大型ベントスが採取されるところでは硫化水素発生の痕跡はない。噴火湾では、このような両極端な所（硫化水素発生場所と大型ベントス生息場所）が、狭い範囲でせめぎ合っているようだ。

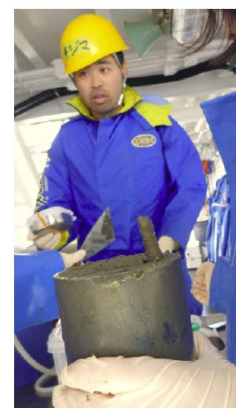
下の写真は、コアサンプルで採られたベントスである。一番右は、コア処理のときに砂に潜り込んでいた多毛類を見つけた生物（学名：キジマクン）の写真である。化学分析の処理でこんなのが現れても、写真の彼のようにうろたえてはいけない。



（ヨコエビ（？）の巣の断面）
海底環境をそのまま観察できる。

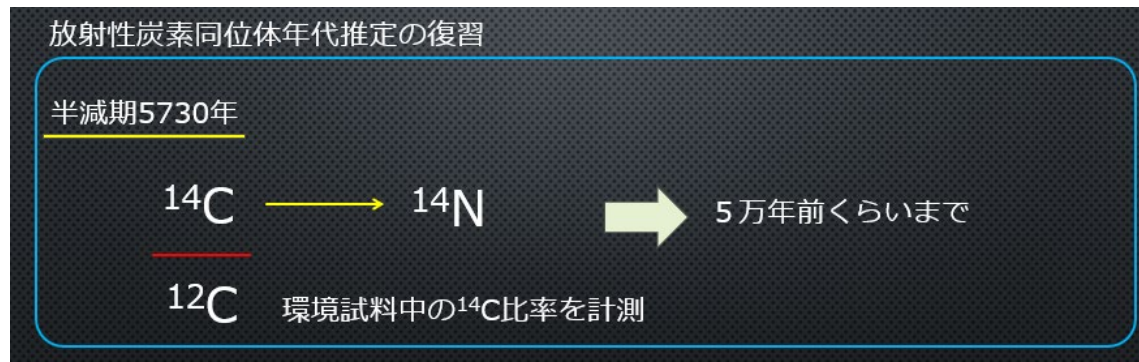


（多毛類（？）の水管）
堆積物表層を生物攪乱（※）する

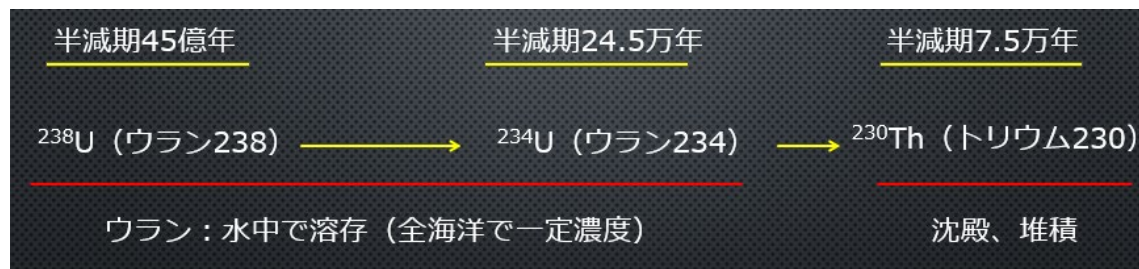


※ 動物たちが堆積物表層に潜り込むことで、新鮮な直上水を堆積物中に送ってくれる。

（補足）海底堆積物の年代推定法 有機物の章では、海水中炭素（炭酸成分や有機炭素）の放射性炭素同位体 ^{14}C を使って年代を推定する方法を説明した。 ^{14}C 年代推定法では、せいぜい数万年前までしか遡れない。堆積物のコアサンプルを採取すれば、数十～数千万年前に降り積もったものが得られる。



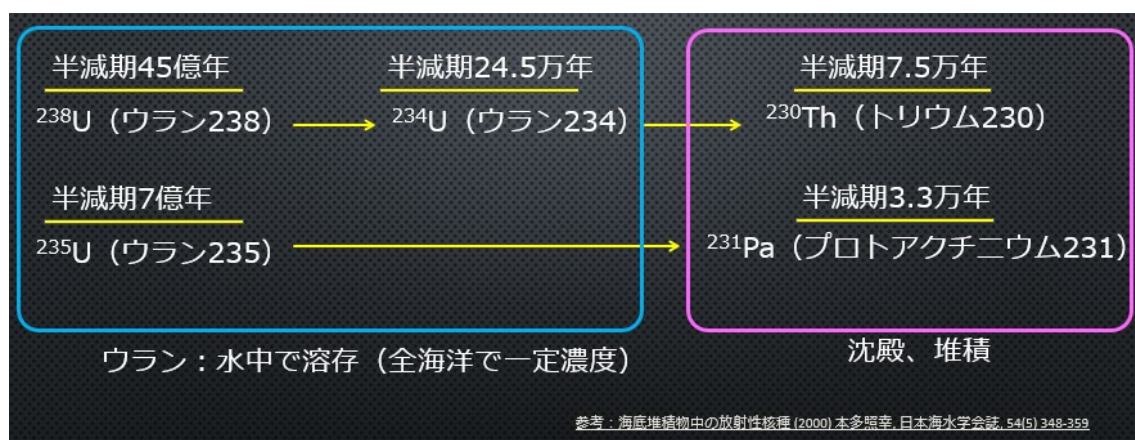
数万年から数百万年前まで遡るには、他の放射性核種を利用する必要がある。海水中には半減期 45 億年の ^{238}U （ウラン 238）が一定濃度で溶存しており、それを出発点にして（ウラン系列で）放射壊変をすると ^{234}U になる。 ^{234}U は、半減期 24.5 万年で放射壊変して半減期 7.5 万年の ^{230}Th （トリウム 230）になる。ウランは海水に溶存するが、トリウムは海底に沈殿・濃縮しやすい。



ある堆積層の上に新たな堆積物が降り積もってしまえば、その堆積層には上から降ってくる ^{230}Th の供給がなくなる（間隙水に残されたウランの放射壊変による供給のみになる）（次頁の絵を参照）



海水中の ^{234}U から、一定速度で ^{230}Th が生まれている。 ^{230}Th は粒子化して他の有機物粒子に付着して海底面に堆積する。年月を経ると、上に堆積物が降り積もってゆく。例えば、深さ 4cm のところで、堆積物表面の ^{230}Th 量に対して半分になっていれば、それは 7.5 万年前に堆積したことがわかる。



より正確に堆積年代を推定するため、堆積物中の ^{230}Th と他ウラン系列の元素（プロトアクチニウム 231）の存在比から、年代推定を行うことができる。

[1] 海洋科学基礎講座 12 堆積物の化学—第Ⅱ編第 5 章, 杉村行勇, 東海大学出版会

堆積物の化学における酸化還元電位の重要性

海水には、大気から供給された酸素が豊富に含まれている。堆積物には、直上の海水から酸素が供給される。海洋堆積物中には表層から降ってきた有機物粒子を分解する微生物が高密度に生息していて、彼らの呼吸により酸素が急速に消費される。堆積物では、表面（海底面）から深くなるにつれて酸素濃度が減少し、どこかの深度で酸素濃度がゼロになる。酸素濃度がゼロになっても、有機物は残っているので、その有機物を栄養源とする嫌気性バクテリアが顔をだしてくる。嫌気性バクテリアたちは、呼吸の酸化剤として、酸素ではなく、硝酸や硫酸を使う。呼吸反応は、有機物（還元剤）と酸化剤による酸化還元反応だから、水中の酸化還元電位により、どの物質が酸化剤になり得るか（どの呼吸形式の生物が優占するか）が決まる。（水中に存在する、酸化剤（酸素や硝酸、硫酸）と還元剤（有機物や硫化水素）の量により、酸化還元電位が決まる。）

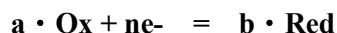
各生物により、どの呼吸形式（酸素、硝酸、硫酸、メタン発酵など）を用いるかが決まっていて、人間を含む真核生物は酸素呼吸であるし、原核生物（バクテリア）の中には酸素呼吸をする生物、硝酸呼吸の生物、硫酸呼吸の生物などがいる。堆積物中では、深くなるにつれ酸化還元電位が下がるので、堆積物深度によって優占する生物種が変るのである。ここまで、海洋堆積物について定性的なお話しをしてきた。堆積物の化学が面白いのは、理論に基づいた計算と観測結果が一致するところである。次のページから、難しい説明になるが、なんとか、ついてきてほしい。

ネルンストの式を使って酸化還元電位を計算

まず、下の欄を軽く眺めてから、次のページに進むこと。

//////////////////// 酸化還元電位を求めるネルンストの式 //////////////////////

半反応式に記された物質のうち、左辺（電子と同じ側）にあるものを酸化体、右辺にあるものを還元体とよび、それぞれ、Ox と Red と表記する。



あるとき、Ox の濃度が [Ox]、Red の濃度が [Red] のとき、この半反応に生ずる電位 (E) は以下のネルンストの式で表される。

$$E = E^0 - \frac{RT}{(nF)} \cdot \ln \left(\frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \right)$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

R は気体定数で 8.31 (J/K/mol)、T は絶対温度（標準状態 25℃、298K とする）、F はフ

NH_4^+	-79.31
Na^+	-261.9
CO_3^{2-}	-527.8
Cl^-	-131.2
HCO_3^-	-586.8
HS^-	+12.08
I^-	-51.57
I_3^-	-51.4
IO_3^-	-128
NO_2^-	-32.2
NO_3^-	-108.7
OH^-	-157.2
PO_4^{3-}	-1019
SO_4^{2-}	-744.5
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-522.5
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	-600.4
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	-1060

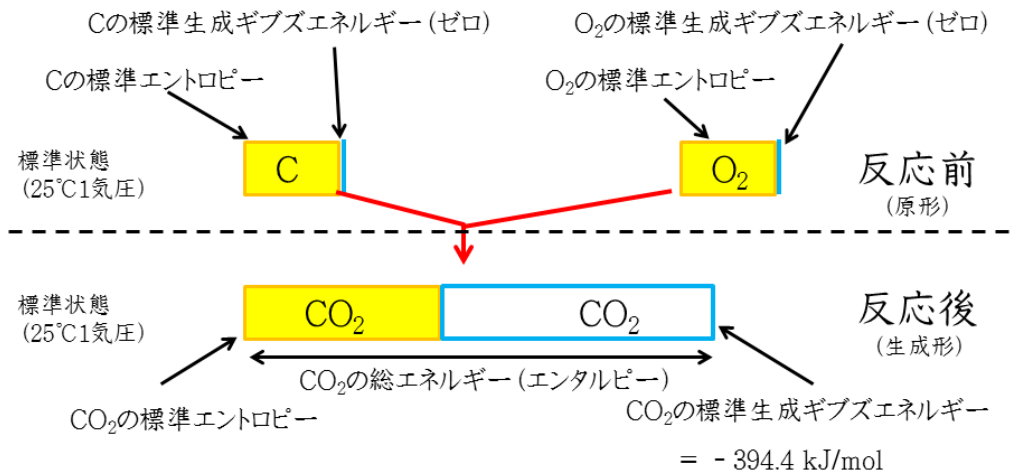
FeS_2	-166.9
H_2O	-237.18
H_2S	-33.28
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-833.58
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	-615
MnO_2	-465.17
Mn_2O_3	-881.2
NH_3	-16.38
NaCl	-384.04
CH_4	-50.79
ホルムアルデヒド (CH_2O) (水溶液中)	-129.7
水中のガス	
I_2	+16
O_2	+16.3
CO_2	-386
CH_4	-34.39
H_2S	-27.87

文献により値が若干異なる。同じ成分でも、水中に溶存しているのか、固体なのか、気体かなど存在状態で値が異なる。上記は丸善化学便覧（北大図書館 HP より電子版閲覧可）、 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ は Cobble et al. (1972) Inorganic Chemistry 11(7) 1669-1674 を引用。水中の I_2 は Scientific Tutor のホームページ

(<http://scientifictutor.org/1810/chem-table-gibbs-free-energy-of-formation/>) より

各物質がもつ総エネルギー（エンタルピー）= 束縛エネルギー + ギブズ自由エネルギー

標準状態 (25°C, 1気圧) にて、CとO₂からCO₂が生成される反応

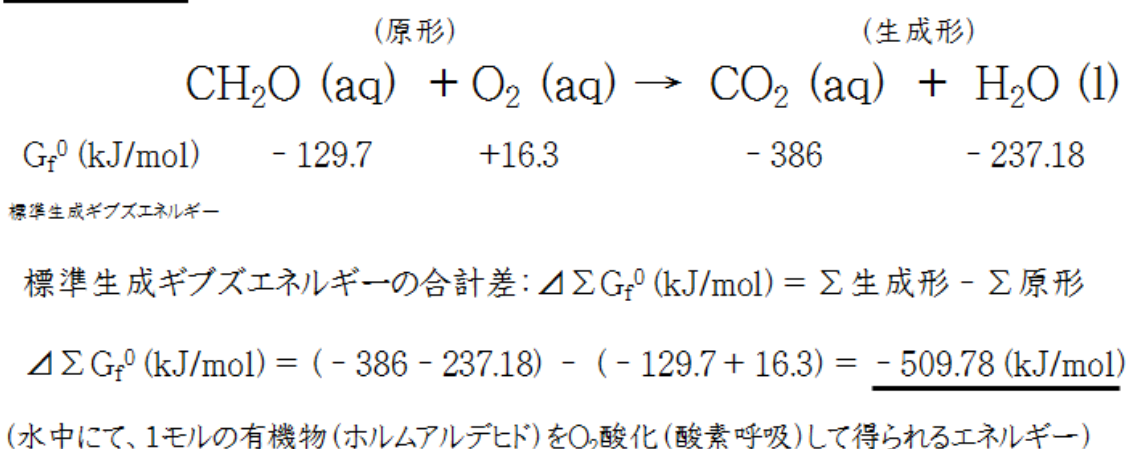


反応前後の標準生成ギブズエネルギーの差 = (反応後の合計) - (反応前の合計) = - 394.4 kJ/mol

(なぜ、標準生成ギブズエネルギーにマイナス符号がつくのか？ C と O₂ を結合させると (黒炭を燃やすと) 熱が発生するように、その系 (CO₂ 生成反応) からみると、エネルギーを失う方向だから)

生物は、酸素を使って有機物を酸化しエネルギーを得ている（呼吸）。下の欄に、有機物として一番単純なホルムアルデヒドを仮定し、呼吸による有機物酸化の反応を記した。各物質の下にそれぞれの物質の標準生成ギブズエネルギーを記した。化学反応の生成形（右辺）の合計エネルギーから、原形（左辺）の合計エネルギーを差し引いた値（ $\Delta \Sigma G_f^0$ ）が、生物が獲得できるエネルギーである。下の例でエネルギー差にマイナスがついている理由は、反応系からみるとエネルギーを失っているからである。その分、反応系から見ると外界に相当する生物が、そのエネルギーを獲得できる。

酸素呼吸

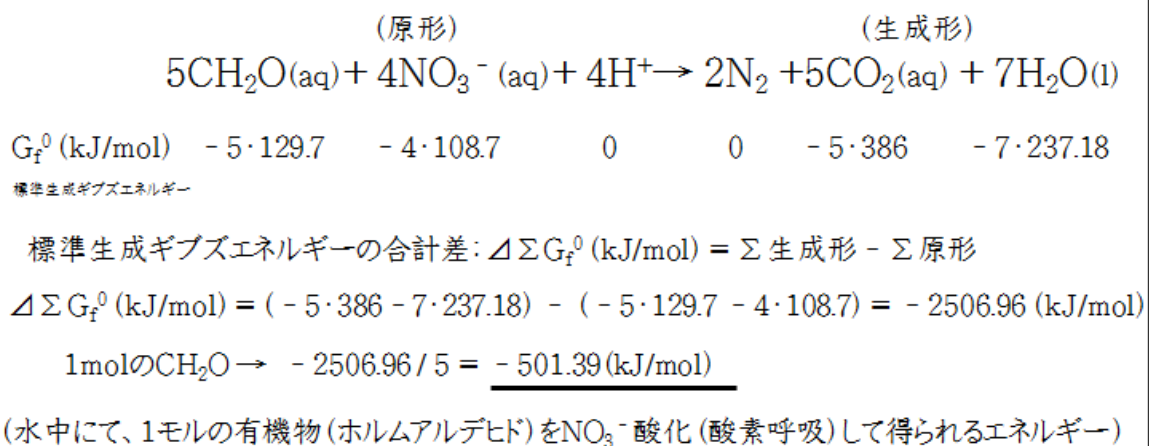


この例のように、反応式の下に、各物質の標準生成ギブズエネルギーを記し、反応前後（左辺：原形、右辺：生成形）における合計差（ $\Delta \Sigma G_f^0$ ）を計算するのが定石である。各物質の標準生成ギブズエネルギー（ G_f^0 ）は、大事な熱力学定数なので、前ページにまとめておいた。

※標準状態にある O_2 の標準生成ギブズエネルギーは 0 (kJ/mol) であるが、それを水中に溶かすとエネルギー（16.3 kJ/mol）が生ずる。水中での呼吸を想定して、上のように $\text{O}_2\text{(aq)}$ を使って計算した。また、水中の生物が、二酸化炭素を $\text{CO}_2\text{(aq)}$ として取り込むのか、もしくは H_2CO_3 や HCO_3^- なのかで計算に使うエネルギーが変わってくる。本書では、その辺は適当に扱っている。

次に、酸素がないところでは、硝酸を酸化剤にして呼吸をする生物が現れる。硝酸還元菌として知られている。

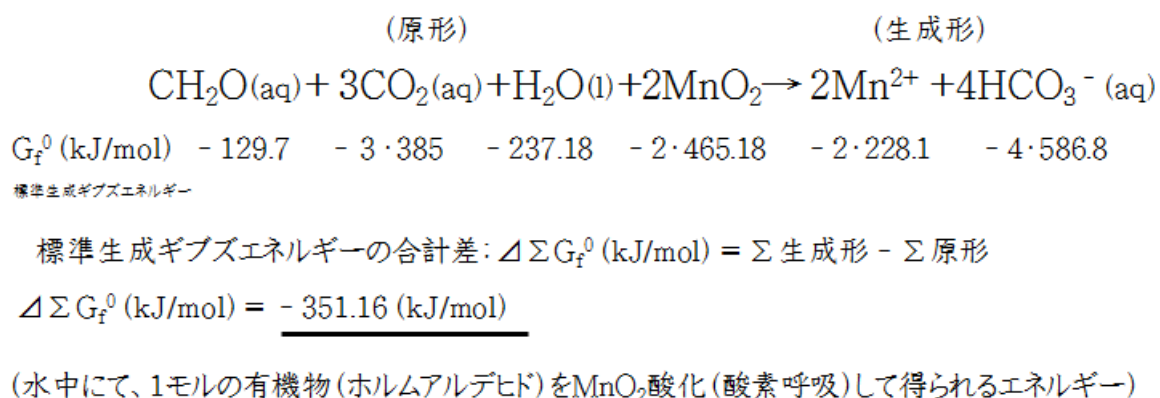
嫌氣的な硝酸呼吸・硝酸還元(脱窒)



酸素呼吸よりも、硝酸呼吸の方が得られるエネルギーが若干少ないように見えるが、実際には、硝酸還元は2段階で起こっている。硝酸還元細菌が NO_3^- 呼吸をして NO_2^- を吐きだし、次に亜硝酸還元細菌が NO_2^- 呼吸をして N_2 を吐き出している。2段階にちゃんと分けて計算すれば、酸素呼吸よりもだいぶ効率が悪くなる。

酸素も硝酸もほとんどなくて、酸化マンガン(MnO_2)と有機物は沢山あるような環境を想定する。酸化マンガン鉱物が露出したところに水が溜まって、有機物が蓄積したような環境だろうか。

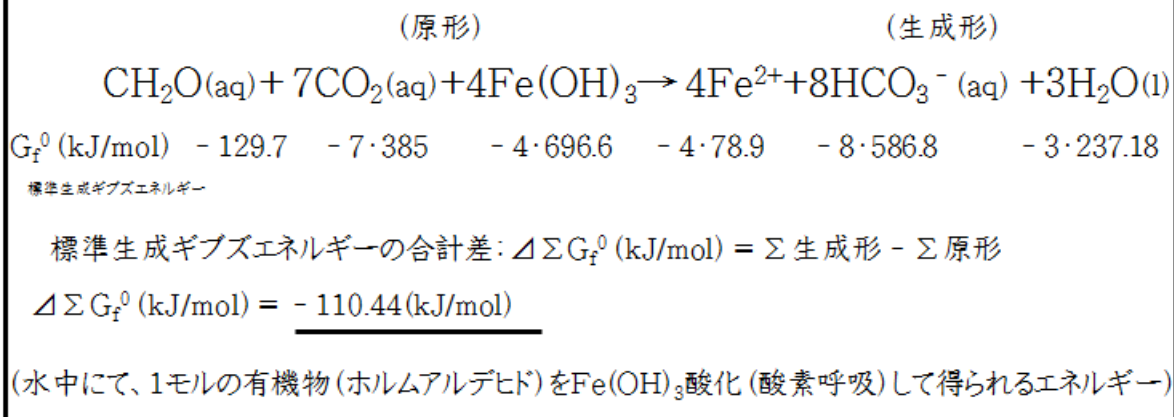
嫌氣的なマンガン呼吸



こんな特異的な呼吸形式をもつ生物(原核生物)もいる。

水酸化鉄を酸化剤として呼吸する生物もいる。

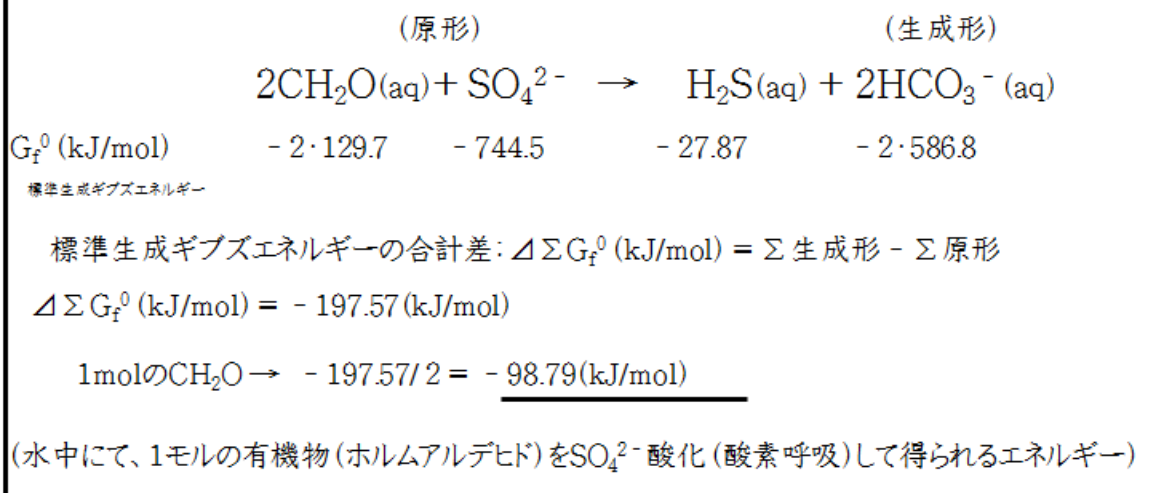
嫌氣的な鉄呼吸



獲得できるエネルギーも、110 kJ とだいぶ少なくなった。

酸素はもちろん、硝酸までなくなり、酸化マンガンや水酸化鉄などの酸化鉱物もなくなれば、硫酸を酸化剤とする生物(硫酸還元菌)が顔をだしてくる。

嫌氣的な硫酸呼吸・硫酸還元



水環境中の溶存硫黄化合物の中で、構成元素(SやO)から合成するのにエネルギーを最も要するのが硫酸である。そんな安定な化合物から酸素を引き剥がすには大きなエネルギーが必要で、有機物から得られるエネルギーをそれに使ってしまう。その分、生物が得られるエネルギーが減ってしまい、相当効率が悪い。そんな厳しい状況だからこそ、

ここぞとばかりに、硫酸を還元する特殊能力を有するバクテリア（硫酸還元菌）が優占するのである。

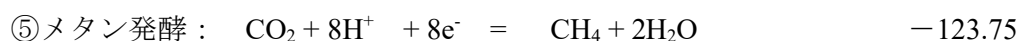
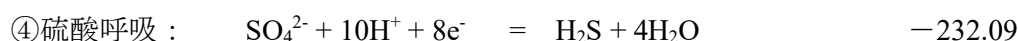
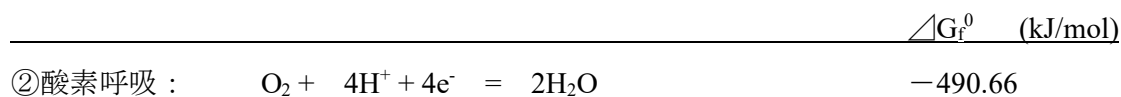
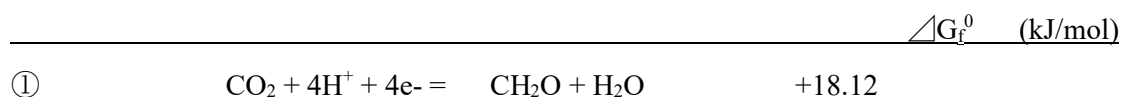
さて、硫酸還元がおこると、反応生成物として硫化水素(H_2S)が発生する。ドブ川で腐ったような（よく、卵の腐った臭いと表現される）臭い正体が硫化水素である。多量の有機物が長期間堆積するような場所で硫酸還元が起こるのである。ただし、その元となる硫酸イオンが無くてはならない。

有機物が沢山あって、硫酸イオンも豊富にある自然環境といえば、海洋堆積物である。（海水には硫酸が豊富に溶けているから） 海洋堆積物を採取すると、硫化水素の香りがすることもある。海洋堆積物にて硫酸還元が起こり、底層水で酸素がゼロであれば、堆積物から硫化水素が浸み出し、底層水にも硫化水素が蓄積される。硫化水素は猛毒だから、底層環境を極端に悪化させる。この硫化水素は酸素と出会うと速やかに反応して、硫黄（S）と水（ H_2O ）になる。硫黄は固体でコロイド状になる。何らかの理由で底層水が表面まで持ち上げられると、硫黄コロイドのため海表面が青白色を呈する。これを青潮とよぶ。単体の硫黄も直に酸素と反応して SO_4^{2-} になる。青潮が発生している水は貧酸素状態にあるので、表層生物にとって死活問題になる。ところで、富栄養化した湖では青潮は起こらない（アオコとは混同しないように）。淡水には硫酸イオンが少ないからだ。

ここまで説明してきた呼吸形式であるが、同じ環境中で複数の呼吸形式が混在することはない。各呼吸における酸化還元電位が違うからだ。

硫化水素おまけ： 硫化水素が猛毒であることは聞いたことがあるだろう。海の泥を採取して、塩酸なんて振りかけてはならない。有機物のゴミに海水が混ざった密封タンクの中の空気を吸ってはいけない。両方とも、硫化水素の危険があるからだ。硫化水素はごく低濃度なら人間の嗅覚で感じられ、「温泉の香りがする！」なんて楽しめるが、ある閾値の濃度を超えると嗅覚では感じなくなるらしい。嗅覚に頼るだけだと、危険を感知できない。正しい知識と道具（検知器）が必要である。

先に呼吸反応の例で記したのは、酸化還元反応の全反応である。酸化還元反応は、2つの半反応に分けることができる。以下に、酸素呼吸、硝酸呼吸、硫酸呼吸、メタン発酵の各半反応を記す。有機物の酸化反応は共通だから、先頭①に一つだけ記した。



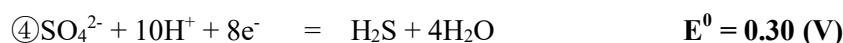
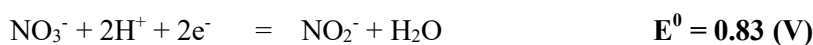
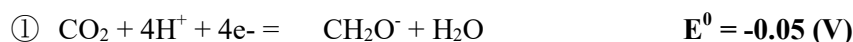
※ CO_2 と O_2 は液相中に存在するものとしてギブズエネルギーを与えた。

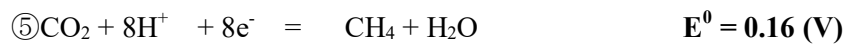
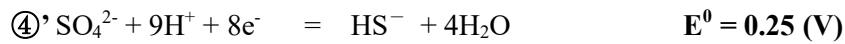
各半反応の右側に標準生成ギブズエネルギーの合計差 (ΔG_f^0) を記した。

半反応一つだけでは、電子が宙ぶらりんな状態なので、反応は進まない。別の半反応と電子のやりとりがあつて、酸化還元反応が起こる。つまり、半反応二つ一組で酸化還元反応が成立する。電子が流れる向きは、各半反応に生じる電位の高低で決まる。つまり、電子は、電位の低い半反応から、電位の高い半反応の方向に流れる。そこで、半反応の標準電極電位(E^0)を求めよう。

$$E^0 = \Delta G_f^0 / (-nF)$$

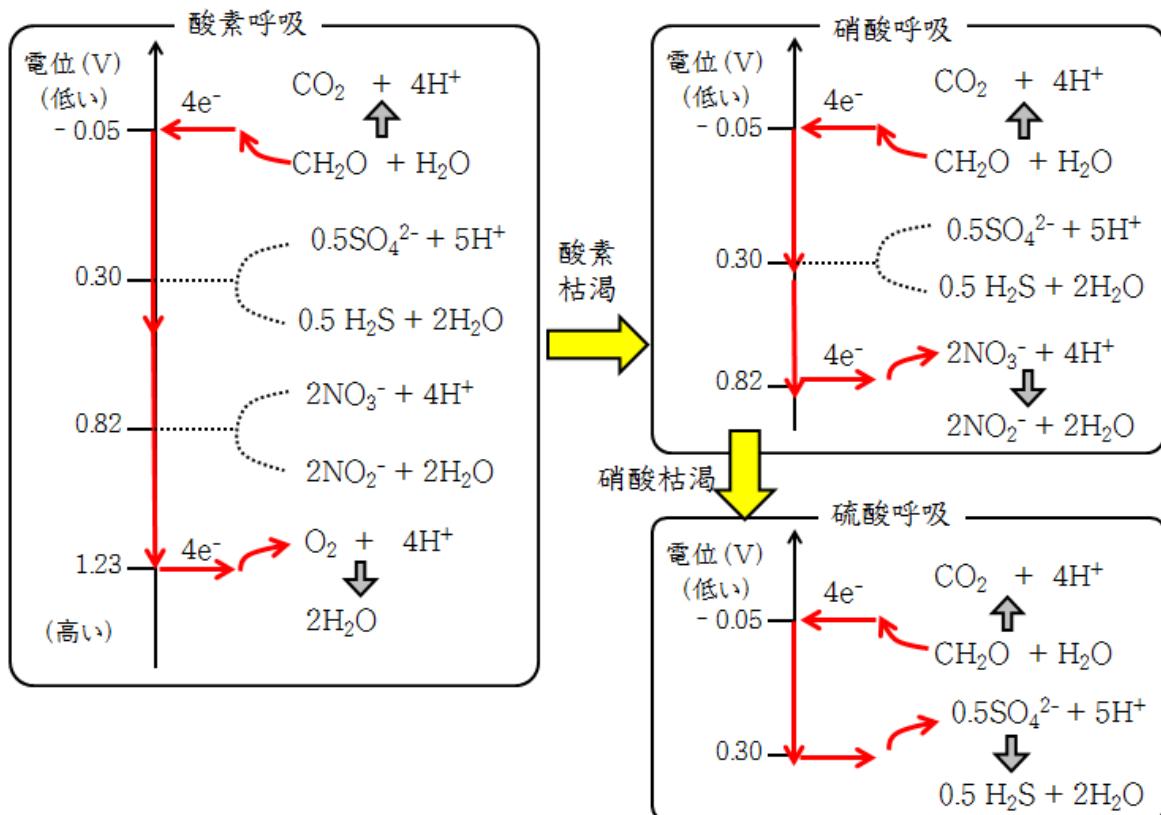
n は、各半反応で移動する電子のモル比である。例えば、半反応①であれば $n=4$ 。F は、ファラデー定数で 96485 (C/mol) である。





電子は、電位が低いところから、高い方へ流れる。下の図（左）のように、硫酸と硝酸、酸素が混在するとき、電子は最も低電位の有機物酸化の半反応①から、最も高電位の半反応（酸素）に流れる。そのとき、水中に硫酸イオンや硝酸イオンがあっても、有機物から放出された電子は硫酸還元や硝酸還元の半反応は素通りする。酸素が枯渇すると硝酸還元が起こり、硝酸も枯渇すると硫酸還元が起こる。④式では硫化水素(H_2S)発生半反応を記し、④'では、硫化水素が H^+ を放出して硫化水素イオン(HS^-)になった状態をしるした。のちに説明するが、 $\text{pH}7$ 以上では H_2S ではなく、 HS^- が安定に存在する。

繰り返すが、水中に硫酸、硝酸、酸素が混在するとき（下図の左側）、有機物を酸化する呼吸反応では、最も高電位の酸素の還元反応（酸素呼吸）だけが起こる。これは、「電子は低電位から高電位に流れる」という自然法則に基づき、有機物から放出された電子は、硫酸イオンや硝酸イオンを素通りして酸素に渡されるからである。



さて、水中で酸素がゼロに近づくと、酸化剤として硝酸を利用する微生物（硝酸還元菌）が現れる。硝酸もなくなると、絶対嫌気性細菌の硫酸還元菌が現れる。先に説明したように、硫酸還元が起こるのは、有機物と硫酸イオンが豊富にある環境で、外界からの酸素供給が著しく制限されている場所である。海水には硫酸イオンが豊富に含まれるから、海洋堆積物の酸素と硝酸イオンが枯渇したところで硫酸還元が起こる。海洋堆積物を採取すると、数十センチの深さで硫化水素臭がしたり、硫化水素と鉄イオンが反応してできる黒色の硫化鉄(FeS)の層がみられたりする。そのようにできる FeS に酸素が供給されると、やや安定な二硫化鉄 (FeS₂) ができる。堆積物表層には、FeS₂ が豊富にあるようだ。

SO₄²⁻が還元されて HS⁻が生成される条件

海水中には、塩成分として硫酸イオン(SO₄²⁻)が豊富に含まれている。(酸素が豊富にある酸化環境下において) 硫黄化合物では SO₄²⁻が最も安定だから、海水中の硫黄のほとんどが SO₄²⁻として存在する。一方、海底下では、数種類の硫黄化合物が存在しうる環境が生まれている。

SO₄²⁻の硫黄(S)の酸化数は+6 価であり、この S に電子(e⁻)8 個と水素イオン(H⁺) 1 個を付けて O を除いてやれば、S の酸化数が-2 価の硫化水素イオン(HS⁻)になる。水中に HS⁻が存在したとき、S から 8 個の電子を奪って、逆のことをすれば SO₄²⁻になる。ある条件を境に、S のほとんどが SO₄²⁻として存在するか、HS⁻として存在するかが決まる。その境界においては、SO₄²⁻と HS⁻が同じ比率で存在しうる。その境界条件を求めてみよう。

まず、SO₄²⁻ と HS⁻ が電子をやり取りする半反応を以下に記す。



別の半反応から上の半反応(S)に電子が渡されるなら HS⁻が生成される方向に反応が進む。別の半反応が半反応(④')から電子を奪うなら SO₄²⁻が生成される方向に反応が進む。

半反応(④')の各物質の標準生成ギブズエネルギーを下に記して、生成形と原形の合計

差 $\Delta \Sigma G_f^0$ を求める。

		原形			生成形
半反応(S)	SO_4^{2-}	+	9H^+	+	$8\text{e}^- = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
G_f^0 (kJ/mol)	-744.5		0		12.08 -237.2

$$\Delta \Sigma G_f^0 (\text{J}) = 12.08 \times 10^3 + 4(-237.2 \times 10^3) - (-744.5 \times 10^3) = -192220$$

$$E^0 = -\Delta \Sigma G_f^0 / (n \cdot F) = -(-192220) / (8 \cdot 96485) = 0.249 (\text{V}) (\approx 0.25)$$

ネルンストの式に当てはめると、

$$E = 0.25 - 0.003208 \cdot \text{Ln} \{([\text{HS}^-][\text{H}_2\text{O}]^4) / ([\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^9)\}$$

物理化学の決まり事として、 $[\text{H}_2\text{O}]=1$ とする。

$$\begin{aligned} E &= 0.25 + 0.003208 \cdot \text{Ln}([\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HS}^-]) + 0.003208 \cdot 9 \cdot \text{Ln} [\text{H}^+] \\ &= 0.25 + 0.003208 \cdot \text{Ln}([\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HS}^-]) + 0.003208 \cdot 9 \cdot \text{Log}[\text{H}^+] / \text{Log}(e) \\ &= 0.25 + 0.003208 \cdot \text{Ln}([\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HS}^-]) - 0.06648 \times \text{pH} \end{aligned}$$

SO_4^{2-} と HS^- が同じ比率で存在しうる境界条件では、 $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{HS}^-]=1$ だから、

$$E = 0.25 - 0.06648 \times \text{pH} \quad (\text{式 1})$$

である。例えば、海水 $\text{pH} = 8$ を代入すれば、境界条件は $E = -0.28 (\text{V})$ である。

$[\text{SO}_4^{2-}] \gg [\text{HS}^-]$ の存在比率になるのは、環境水の酸化還元電位が $E > -0.28(\text{V})$ 、
 $[\text{SO}_4^{2-}] \ll [\text{HS}^-]$ の存在比率になるのは、環境水の酸化還元電位が $E < -0.28 (\text{V})$

のときである。

ここで注意したいのは、これは熱力学定数から求めた境界条件であり、実際の堆積物中では $E < -0.1$ (V) で硫酸還元が起こることが確認されている。生物の作用（生物体内の局所的な還元環境や酵素の作用）により、熱力学計算上の境界条件よりも酸化的な環境で硫酸還元が起こっている。

式 1 を、横軸 pH、縦軸 E(V) にして、次ページのグラフに記した。なお、図中の $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^-$ ライン（黒色太線）が、上で求めた境界条件である。

酸素が豊富な海水(pH8)の酸化還元電位を測定すると、 $+0.3 \sim +0.6$ (V) くらいである。（純水に酸素だけを十分量溶解させると、その水の酸化還元電位は $+0.8$ (V) になるが、自然水中には還元物質（有機物など）も含まれるため、海水では $+0.6$ (V) より小さくなる）

この図より、酸素を含む海水 ($E = 0.3 \sim 0.6$ V) は、境界条件の黒太線より上側に位置するので、硫黄(S)は、 SO_4^{2-} として安定に存在することが判断できる。

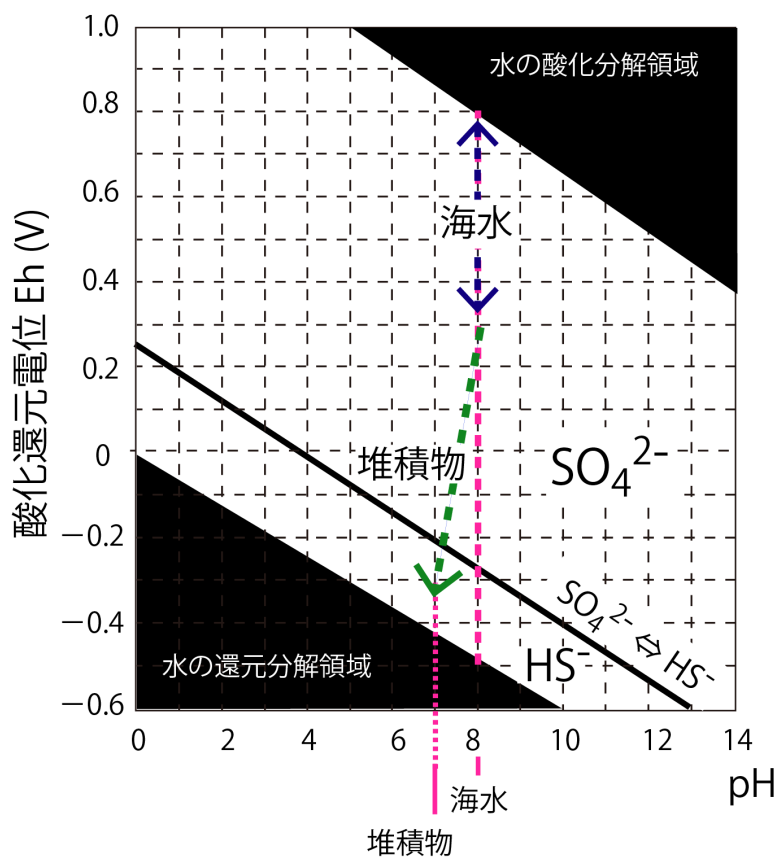
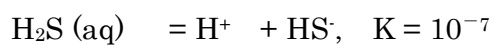


図 硫黄化合物の存在状態（pH と酸化還元電位の関係）

堆積物中で酸素がゼロになると、酸化還元電位が急に低下する。さらに、硝酸などの酸化体までなくなると、酸化還元電位が $\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^-$ のラインを下回る。すると、堆積物中では、硫酸(SO_4^{2-})を酸化剤として呼吸する“硫酸還元細菌”が増殖し、間隙水中の SO_4^{2-} を硫化水素(H_2S)に変えてゆく。なお、堆積物中では、有機物分解にともない炭酸が発生するので若干酸性化して pH7 くらいになる。堆積物中での酸化還元電位と pH の低下の様子を図中の緑の破線矢印で記した。

また、硫化水素イオン(HS^-)は、硫化水素(H_2S)と解離平衡にある。



(K は、解離平衡定数)

この反応で S の酸化数は -2 価のまま変わらないので、これは酸塩基反応である。したがって、硫化水素の解離平衡の反応において酸化還元電位は関係ない。平衡定数と pH の関係は以下の式で表される。

平衡定数 = {生成形の濃度積} / {原形の濃度積} だから、

$$[\text{HS}^-][\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{S}] = 10^{-7}$$

両辺 Log をとって、水素イオン濃度を pH で表す。

$$\text{Log}\{[\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}]\} - \text{pH} = -7$$

HS^- と H_2S が同じ比率で存在する条件 : $[\text{HS}^-] / [\text{H}_2\text{S}] = 1$ は $\text{pH} = 7$ のときである。pH7 以下では、ほとんどが H_2S として存在し、pH7 以上であれば、ほとんどが HS^- として存在する。この情報を加えて、先の図を書きなおした。

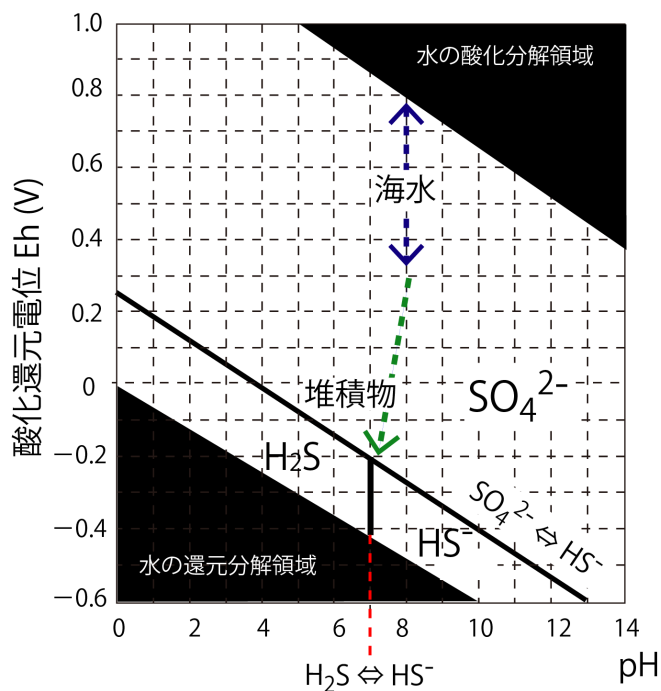


図 硫黄の存在状態 (pH と酸化還元でに) のプールベ図 (硫化水素の解離を追加)

これを、物質の化学形態が pH と酸化還元電位で変わることを表す、“プールベ図” という。「水の酸化分解領域」と「水の還元分解領域」では、 H_2O が分解してしまう領域のため、水環境では存在しえない領域である。

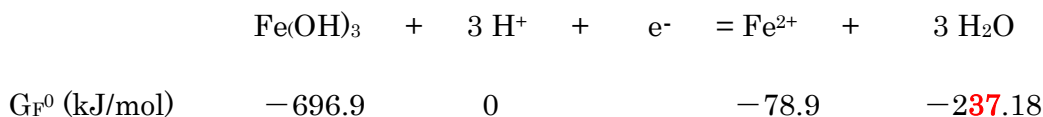
繰り返しになるが、プールベ図で記した境界条件は、熱力学定数から計算した結果であり、微生物の作用により、より酸化的な環境 (-0.1 (V) くらいから) でも硫酸還元が進むことが確認されている。

水酸化鉄($\text{Fe}(\text{OH})_3$)からの二価鉄イオン(Fe^{2+})の溶出

酸素のある海水中において、鉄イオン(Fe^{2+})は速やかに酸化されて、酸化鉄 (Fe_2O_3 など) や水酸化鉄($\text{Fe}(\text{OH})_3$ など)の粒子として沈殿する。しかし、海底に堆積した水酸化鉄が、堆積物中で無酸素下におかれると還元され Fe^{2+} イオンとして溶出する。堆積物から直上水に出た Fe^{2+} は、比較的速やかに酸化されるが、酸化される前に、フミン酸などの高分子有機物と出会えば錯体を形成して、有機錯体鉄(Ⅱ)として溶存し続けることができる。このようにして直上水に供給され、有機錯体鉄として溶存する鉄が海

洋の鉄循環にとって大事である（“海洋の微量元素”の章を参照）。では、堆積物中の Fe^{2+} 溶出の条件を求めよう。

水酸化鉄から Fe^{2+} が溶出する半反応式と各成分（1 mol あたり）の標準生成ギブズエネルギーを以下に表す。



生成と原形の標準生成ギブズエネルギーの合計差 ΔG_F^0 は、
 $\Delta G_F^0 = (3(-273.18) + (-78.9)) - (-696.9) = -93.54 \times 10^3$

この半反応式の標準電極電位 E^0 を計算する。

$$E^0 = -\Delta G_F^0 / (n \cdot F) = -(-93.54 \times 10^3) / 96485 / 1 = 0.969 \text{ (V)}$$

ネルンストの式を使って、ある Fe^{2+} 濃度、pH (H^+ 濃度)、温度を与えたとき、この半反応の酸化還元電位 E を求める。

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 - RT/(F) \cdot \ln \{ [\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}^+]^3 \} \\
 &= 0.969 - 0.024387 \cdot \ln [\text{Fe}^{2+}] + 0.024387 \cdot 3 \cdot \ln [\text{H}^+] \\
 &= 0.969 - 0.024387 \cdot \ln [\text{Fe}^{2+}] + 0.073161 \cdot (1/\text{Log } e) \cdot (-\text{pH}) \\
 &= 0.969 - 0.024387 \cdot \ln [\text{Fe}^{2+}] - 0.168459 \text{pH}
 \end{aligned}$$

（上の式展開では、 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (273.15 K) を与えている）

pH8.1、酸化還元電位 0.45 (V) の海水中に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイドが浮遊しているとき、その $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と溶解平衡にある Fe^{2+} の濃度は 0.00088 pmol/L（ピコモル： 10^{-12} モル）と非常に低い。つまり、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の粒子はほとんど溶けないまま有機物粒子に吸着して沈降し、海底面に堆積する。堆積物表層のフワフワした層（堆積物表面 0~1 cm くらい）では、有機物粒子の分解による酸素消費と、直上水からの酸素供給がせめぎ合っていて、辛うじて酸素が残っている状態になる。そのような層では酸化還元電位がゼロに

近づいてくる。 $E = 0.04$ (V)、 $pH = 7.5$ では、 Fe^{2+} の溶解平衡濃度は $0.17 \mu\text{mol/L}$ になる。 Fe^{2+} 濃度が $0.17 \mu\text{mol/L}$ では低いと思われるかもしれないが、海水中の溶存鉄濃度（コロイド状鉄と有機錯体鉄を含む）は 10 nmol/L 程度なので、この1桁も高いのである。堆積物表層において、 $Fe(OH)_3$ から溶解した Fe^{2+} が腐植有機物と錯体を形成してしまえば、その分、 $Fe(OH)_3$ の溶解が続くのである。実際に、堆積物表層 $0 \sim 1 \text{ cm}$ の層の間隙水中の溶存鉄濃度を測ってみると、数十 $\mu\text{mol/L}$ に達することが確認される。

（堆積物表層に蓄積している高濃度の溶存鉄の大部分は有機錯体鉄と考えられる。その生成経路としては、 $Fe(OH)_3$ 粒子から溶出した Fe^{2+} が腐植有機物と錯体を形成したものと、有機物粒子に含まれていた有機錯体鉄が分解に伴って海水に溶出したものの両方があると思われる）

再び、水酸化鉄が溶解する半反応式とネルンストの式を記す。



$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln \left\{ \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^3 \cdot [Fe(OH)_3]} \right\}$$

$$= 0.969 - 0.024387 \cdot \ln \left\{ \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe(OH)_3]} \right\} - 0.168459pH$$

$Fe^{2+} = 1$ (mol/L)、 $[Fe(OH)_3]=1$ のとき、 $E = 0.969 - 0.168459pH$ である。

横軸に pH 、縦軸に E をとって、この関係式を下の図に描いた。

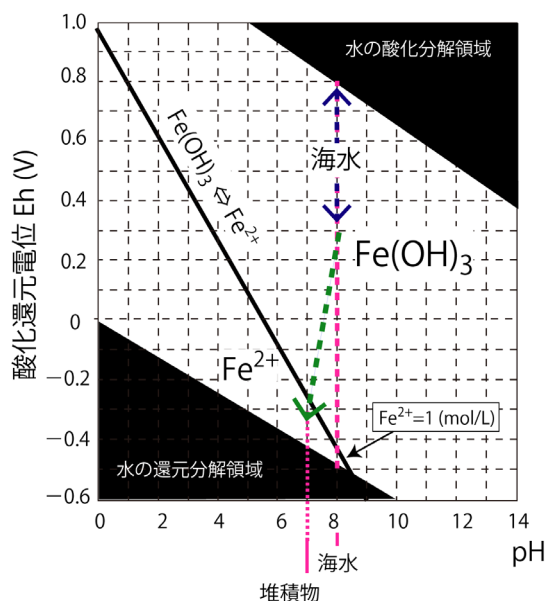
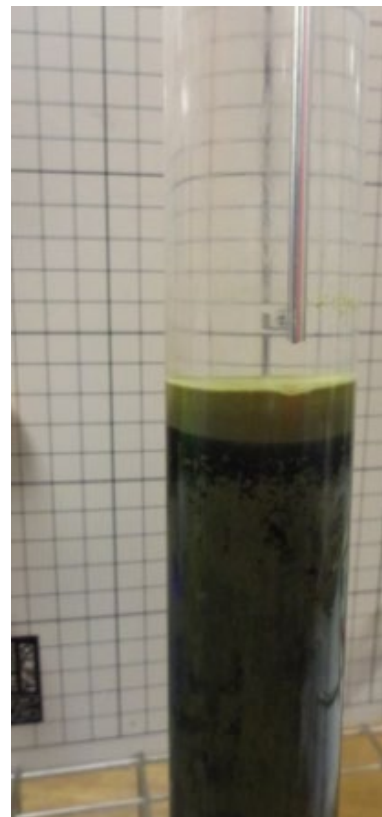


図 鉄の存在状態（ pH と酸化還元電位）のプールベ図

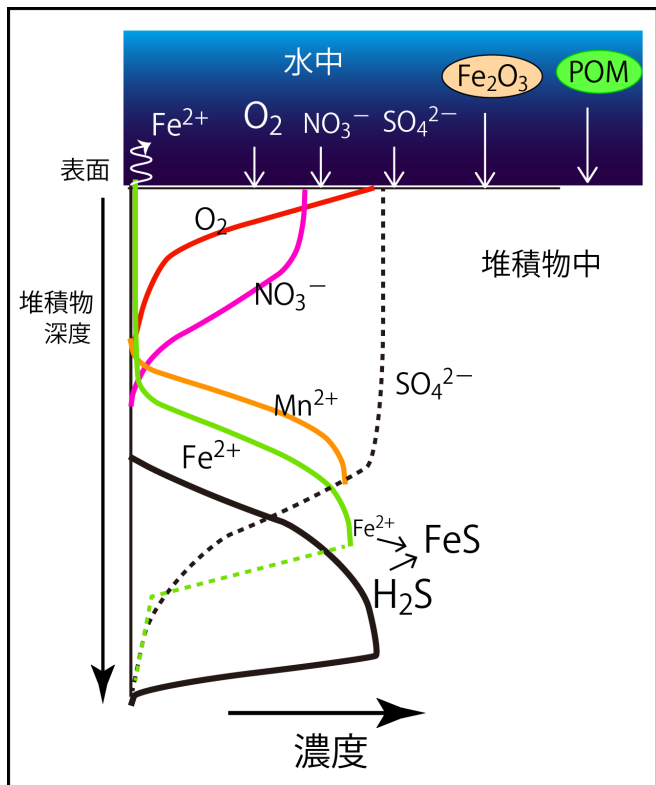
捕捉 前ページのネルンストの式では、あえて固体($\text{Fe}(\text{OH})_3$)を記した。溶液反応における固体の濃度（正確には活量）は 1 にする約束がある。溶液に固体があれば濃度 1、固体がなければ濃度 0 である。境界条件より下側の領域では $\text{Fe}(\text{OH})_3$ がゼロなのでネルンストの式は“解なし”となる。前々ページで $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と Fe^{2+} の溶解平衡濃度と酸化還元電位の計算をしたのは、黒太線より上側の領域における関係を表したのである。前ページの図中において、境界条件 ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$) の黒太線より上側の領域では固体の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が存在することを意味し、 Fe^{2+} は 1 mol/L 以下で存在することを意味する。もっとミクロな話をするなら、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の活量を 0 or 1 としない議論もあるかもしれないが、著者の理解を超えている。

さて、堆積物中で酸化還元電位が -0.28 (V) まで低下すると、硫酸還元が起こって硫化水素イオン(HS^-)が発生する。ここで注目したいのは、硫化水素イオンが発生したところに、先に溶出した Fe^{2+} が存在すると、両者が反応して硫化鉄 FeS の黒色沈殿が生ずる。 FeS （いずれ FeS_2 になる）はなかなか溶解しないので、海底下深くまで埋没してしまい、数千万年後にはパイライト(FeS_2)の鉄鉱床を作るだろう。したがって、硫酸還元まで進んだ堆積層では、間隙水に溶存する Fe^{2+} イオンの濃度は著しく低くなる。堆積物中の比較的深いところで発生する HS^- イオンのうち、 Fe^{2+} との反応を免れたものは、分子拡散により、堆積物の上の方へ運ばれる。酸素と出会うと HS^- イオンは酸化されてしまうから、 HS^- イオンの影響が及ぶのは、酸化還元電位がゼロ付近（無酸素層）までである。海底堆積物の直上水が、何らかの理由で貧酸素化していれば、堆積物表面付近まで HS^- イオンの影響が及ぶこともある。もちろん、海洋の底層水が無酸素状態に陥り、海水の酸化還元電位が -0.28 (V) を下回れば、海水中でも硫酸還元が起こって HS^- イオンが発生する。閉鎖系の内湾で底層水が停滞すると、このようなことが起こり得る。

右の写真は、日高湾水深 700m 付近の海底から採取した堆積物である。採取から数カ月経過してしまっただが、表面から 1cm くらいの深さが黒色を呈している。これが硫化鉄である。堆積物の表面付近まで硫化物層が迫っているが、表面付近の薄い堆積層が硫化水素の浸出を防いでいるようだ。



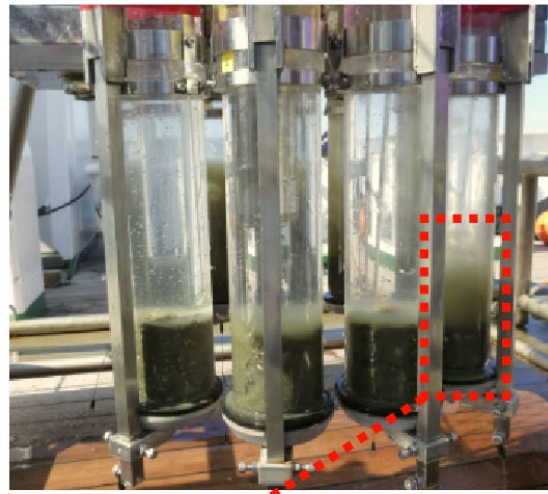
以上、堆積物中での物質濃度の変化は下のイラストのように表せる。直上水中に溶存している酸素、硝酸、硫酸が堆積物中に浸みこんでくる。水柱からは、粒子状有機物(POM)とともに、酸化鉄(Fe_2O_3)の粒子が降ってくる。酸化鉄の起源としては、海水中で生まれたコロイド状鉄、大気や河川から流入した鉱物が含まれる。堆積物中では、有機物の分解が起こり、深度とともに酸素濃度が急に低下する。貧酸素状態になると、酸素より酸化還元電位が少しだけ低い硝酸の還元が起こる。酸素濃度がゼロになってから、 Mn^{2+} が溶出、続いて Fe^{2+} が溶出する。さらに深い層で硫酸還元が起こると、 H_2S が発生するとともに、 Fe^{2+} と H_2S が反応して硫化鉄 FeS や FeS_2 が発生する。これらは地中深くに埋没してゆく。 Fe^{2+} の一部は、堆積物上層を通過して直上水にしみ出ることもある。



研究コラム 海洋化学（とくに水柱の化学）の研究をしていると、海底堆積物における物質変化の影響が直上の水に及んでいることが捉えられる。とくに、沿岸海域であれば、なお更である。しかし、海洋化学者が自ら海底堆積物を採取して、堆積物の作用を検証するには至らないことが多い。堆積物研究には、多くのハードルがあるのが原因だ。まず、堆積物を採取する道具を調達しなくてはならない。これが重量物ばかりで大変だ、腰を痛めそう。大勢の手助けが必要である。いざ、堆積物を採りに行っても、海底面が岩や石でゴロゴロしていると、失敗続きになってしまう。砂地だって、採取管が深く挿さらないし、堆積物が採れても、採取管から砂と水が流れ落ちてしまう。

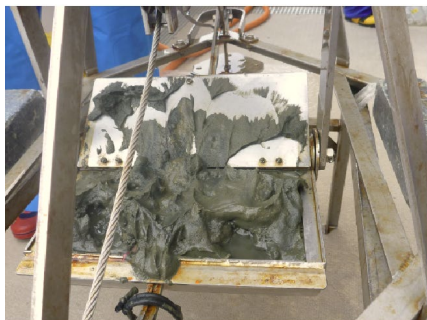


大人数でマルチプルコアラーを揚収する様子。



採泥管の底から水が漏れると、直上水に懸濁物が巻き上がってしまう（失敗）（海底面が砂地だと、頻繁に失敗する）

こんな堆積物処理の作業と、本業の海水分析を並行するなんて絶対無理、と想像してしまう。確かに大変であるが、大勢の学生の力を借りて、慣れてしまえば何とかなるはず。ということで、海洋調査部と多くの学生の力を借りて、おしよろ丸とうしお丸で堆積物の観測を始めました（大木）。



スミスマッキンタイヤー型採泥器
（通称：スミキン）

グラブサンプラーの一種で、海底泥を掴むように、がばっと採る。

左上の写真は、北海道噴火湾の海底泥ドロドロすぎて、ボックスの上面まで泥一杯になってしまった。

左下の写真は、泥処理の様子。

海洋学・地球化学の教科書・参考図書の紹介

「微生物の地球化学」, T. フェンチェルほか (著), 太田寛行ほか (訳), 東海大学出版部 (2015 年) 補足欄に、熱力学計算の基礎を説明しており、骨太な地球化学教科書の予感。もう一冊、勉強すべき教科書が増えました。

「水圏微生物学の基礎」, 濱崎恒二・木暮一啓 (著), 恒星社厚生閣 (2015 年) 2014 年以降、良さそうな教科書の出版が続いている。まだ、つまみ読みしかしていませんが、これで微生物学の基礎を勉強します。

「海洋科学入門」 多田邦尚ほか著, 恒星社厚生閣. 2014 年に出版された新しくオーソドックスな教科書。私が最もお勧めしたい入門教科書。表紙は地味であるが、中身は堅苦しくなく、読み易い文章になっている。海洋の物理、生物、化学をリンクさせて理解するのを助けてくれるだろう。海洋学に興味がある人はもちろん、海の生物マニアもこの教科書で学んで欲しい。

「海洋学」, Paul R. Pinet (著), 東京大学海洋研究所 (監訳), 東海大学出版会. 海洋の物理から生態学まで、海洋学のかんりの分野を網羅した初学者向けの教科書である。2~3 年生のうちにダァーッと読んでほしい。海の何を学びたいか幅広く考えることができるだろう。

「海洋地球化学」, 蒲生俊敬【編・著】, 講談社. 2014 年 7 月に出版された海洋化学の教科書である。炭酸塩の溶解平衡の式を丁寧に説明しているところをみても基礎を重視した本であることが伺える。初学者向けの海洋化学教科書でお勧め。

「図説 地球環境の事典」, 吉崎正憲・野田彰ほか【編】, 朝倉書店(2013). 古気候、大気科学、海洋科学、生態系など地球環境科学に関連したところを詳しく説明している。海洋物理の基礎が丁寧に説明されていて興味深い。二酸化炭素の溶解平衡の説明も詳しい。「気候変動」や「生態系」などは、よく耳にするワードであるが、これら本質を捉えにくい重要トピックスについてかなりのページ数を割いて説明している。一方、海洋の栄養塩や金属成分の説明には欠ける。14000 円と高価であるが、環境科学に興味があれば、購入してはどうだろうか。A4 版フルカラーで 342 ページ。図書館で借りて読み切るのは難しい。手元に置いて、興味の向いた項目や関連項目を調べるように、“事典”として活用すべきである。

「海と湖の化学—微量元素で探る」藤永太一郎（監）宗林由樹，一色健司（著）京都大学学術出版会（2005）水圏の地球化学で日本語教科書では、一番充実していると思う。初学者が 1 ページ目から順に読み進めるのは根性があるかも。500 ページ以上で 4000 円。内容とともに、コスパも良い。

「海洋の科学」，蒲生俊敬【著】，NHK BOOKS. 1996 年. よくある海洋化学・生物の教科書は、表層の生物生産を起点にした“上から目線”で海洋を捉えたものである。本書は深海底から海洋全体をみわたしている。海底に記録されている地球の歴史、海底から湧き出る物質の追跡、これらから海水循環や気候変動を読み解く。本書を執筆されたのが蒲生先生 40 代半ばである。60 代になった蒲生先生は白鳳丸の主席研究者（大ボス）になっても、船上でひたすら pH を測り、CTD 採水の現場を取り仕切っている（2017 年に東大を定年退職されました）。そんな大先生が 80'~90'年代に深海研究の礎を築いたときの観測現場の様子が興味深く書かれている。文庫本でお求めやすい価格なので是非買って読もう。本コラム欄でも紹介した。

「生物海洋学入門」，Carol M. Lalli and Timothy R. Parsons 著，關文威【監訳】，長沼毅【訳】，講談社. 化学より生物が断然好き！という学生は、まずこの入門教科書を読もう。海洋生物のことはもちろん、水の流れ、生物に関連した化学物質の循環についても書かれている。くれぐれも、第 1~3 章を読み飛ばさないこと！

「地球環境化学入門」J.アンドリュース, P.ブリンブルコム, T.ジッケルス, P.リス【著】渡辺正【訳】シュプリンガー・フェアラーク東京. タイトル通りの良書である。地球環境を化学の基礎と絡めて学ぶことができる。この分野では有名なイーストアングリア大学の大先生たちが書いた。まずは、読もう。

「水産海洋学入門」，水産海洋学会【編】，講談社. 水産海洋学の基礎と最新の研究成果がリンクしていて興味深い。

「海のトワイライトゾーン-知られざる中深層生態」，齋藤宏明著，ベルソーブックス. 海洋科学の基礎から、深海生物の神秘、最新の研究情報までが凝縮して書かれている。船上にて一晩で読み切れて良かった。動物プランクトンと海洋学に興味ある人

は是非。海洋業界では有名な、オシャレなちょいワルオヤジの先生（現在：東大気海洋研究所）が書いた本である。

「**新しい海洋科学**」，能沢源右衛門著，成山堂書店。物理海洋学の伝統的な入門書。初学者向けに丁寧に説明されているので、化学・生物系の人たちも手元にあるとよい。永久に“新しい”を冠してくれ！

「**海の流れと波の科学**」，宇野木早苗著，東海大学出版。本文中コラムにて詳しく紹介した。

「**藻類 30 億年の自然史**」井上勲著，東海大学出版会。藻類の話題を中心に地球の進化から環境科学まで幅広く書かれている。分厚い本なのに単著者なので、統一感があってよい。ただし、あれこれ興味の向くままに書かれている感がある。とりわけ微生物と海に興味があれば、一読するとよい。（専門外の私には、分厚すぎて、3/4 くらい読んだところで、途中で息切れしてしまった。元々、私は読書家ではないのだ。）

「**地球温暖化と海**」，野崎義行著，東京大学出版会。タイトル通りの内容で、解り易く、読み物として楽しめる。絶版本であるが、ネットで中古本を安く入手できる（かも）。（私は数百円でゲットしたので、超お買い得だった。）もちろん図書館にもある。北大水産学部の分析化学教室では“God”と呼ばれた偉大な先輩である。私（大木）の後輩（隠岐君）に対して「君は人間離れした顔をしているね！ワッハッハッ！」と豪快に笑い放ったのが強烈に印象に残っている。是非、図書館で読んでくれ！

「**地球と宇宙の化学事典**」，日本地球化学会【編】，朝倉書店。海洋に限らず、大気や陸、宇宙まで、地球化学に関することを広く説明している。定価 12000 円と高価であるが、便利な参考書（事典）である。理科教員をめざす人は手元に置いておくとよいだろう。

「**海洋生命系のダイナミクス③ー海洋生物の連鎖**」，木暮一啓【編】，東海大学出版会。本文中でも何度か紹介してきたが、充実した内容なので再び紹介する。海洋有機物と微生物たちによる作用について、最新の研究成果を交えて書かれている。ただし、生物由来の有機ガス成分についてはふれられていない。この書物が出版された時点

では、海洋の有機ガスについての知見が集約されていなかったといえる。今後、海洋有機ガスの知見をまとめなくてはならない。

「**地球環境 46 億年の大変動史**」，田近英一（著），化学同人．地球の進化の歴史を読み易く、面白く書かれている。地球の進化で海は決定的な役割を果たしてきた。現代の海、将来の海、地球環境、地球温暖化とは何か、これらを理解するには、過去に学ぶことが大事である。

「**海洋化学入門**」，W.S.ブロッカー【著】新妻信明【訳】，東京大学出版会．海洋コンベヤーベルトを提唱した偉大な海洋学者の著書である。非常に丁寧に書かれている。海水の動きを化学物質で追跡する“化学トレーサー”について興味もたれる。残念ながら、絶版本である。中古でプレミアがつくほどで、私はソフトカバーの本を1万円弱で購入した。かなり使い古した本で、買って読んだら、ボロボロページが取れてしまった。図書館にはハードカバーがあるので、大事に読もう。

「**海洋化学**」，西村雅吉【編】角皆静男，乗木新一郎【著】，産業図書．北大水産学部の大先生が書いた超有名な教科書。通称「青本」。海洋物質循環を定量的に解析するための基礎的なモデル手法が説明されている。また、化学トレーサーや海水の分析法にも詳しい。海洋化学系の研究室に入ったら、どんな内容が書かれているくらいは把握しておこう。残念ながら絶版本である。ネットで中古本を購入できなければ、図書館で借りるか、個人的にコピーして手元に置いておくとよい。今の学生がこの本を持っていれば、相当な“通”である。

「**白い海、凍る海 オホーツク海のふしぎ**」，青田昌秋（著），東海大学出版会．オホーツク海での海氷形成メカニズムや海氷観測など、一般向けに易しく詳しく説明されている。観測現場や海氷の綺麗な写真も豊富で興味もたれます。

「**Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle**」，Emerson and Hedges, Cambridge University Press, 2012. 化学海洋学の教科書である。分厚い洋書なので尻込みしてしまうかもしれないが、平易な英文で書かれているので、意外と簡単に読み進められる。専門英語の勉強にもなるだろう。洋書は、海外の中古本サイト

から直接購入できるので、比較的安価に入手できる（かも）。化学海洋学の分野に大学院進学を考えていれば、とりあえず、購入してみてもいいだろう。

「**Aquatic Chemistry third edition**」, W. Stumm, J. J. Morgan, Wiley -Interscience (1995) 水圏の化学の分厚い教科書。勉強すべきところが詳しく書いてある、不勉強なため、つまみ読みしかしていません。

「**Atmospheric Chemistry And Physics**」 J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, Wiley -Interscience (1990) 大気成分の物理化学の分厚い教科書。こっちの分野の人なら必読。私は半分くらい読みました。半分じゃ、ダメ？ Aquatic Chemistry をちゃんと読んでいないことの個人的な言い訳です。

「**Ocean Biogeochemical Dynamics**」 J.L. Sarmiento and N. Gruber, Princeton Univertisy Press (2006) 海洋の炭素循環の基礎理論から、グローバルな観測値の解析法まで、とにかく詳しく書かれている。私も、この本で学んだところが多い。まだ、この分野の専門家になるなら必携