

大気中炭酸ガス分圧の変化による塩水のpH変化

Variation in pH of brine due to pCO₂ change in the atmosphere

新 垣 武
Takeshi Arakaki

目 次

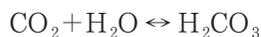
はじめに
調査内容
1) 調査項目
2) 調査手法
調査結果と考察
おわりに
参考文献等
付録

はじめに

化石燃料の燃焼に伴い放出された温室効果ガスである二酸化炭素が大気中に蓄積されることによる地球温暖化とそれに伴う、1) 海水面の上昇、2) 大陸氷河や永久凍土の融解、3) 気候変動、4) 動植物の生息環境の変化等が大きな注目を集めている。大気中に放出された二酸化炭素の約40%は大気中に留まり大気中二酸化炭素濃度を上昇させているが、残りの約60%は陸上生物と海洋に各々約30%取り込まれると考えられている。インド洋、大西洋、太平洋における化石燃料起源の二酸化炭素濃度の分布状況を見ると表層から1000m程度の深さまで浸透しているが、表層水が深層へと沈降している大西洋北部では海底近くまで浸透している (Doney, 2007)。

このように海洋は二酸化炭素を取り込

むことにより気候変動を緩和する重要な役割を果たしていると考えられているが、それには負の側面もある。海水に取り込まれた二酸化炭素は次の反応により、海水中ではH₂CO₃、HCO₃⁻、CO₃²⁻の形で存在するが、溶解する二酸化炭素量が増えるとpHが低下し、これらの化学種の中でCO₃²⁻が減少することになる。



このようなpHの低下とそれに伴うCO₃²⁻濃度の減少により、石灰質骨格を持つサンゴや動植物プランクトンの生産速度の低下や停止、海洋底からの炭酸塩の溶解、プランクトン遺骸の沈降速度

を早める錘の働きをしている炭酸塩骨格の溶解による沈降速度の減少と遺骸の分解深度の変化が起これらと考えられている (Royal Society, 2005; Denman et al., 2007)。また、海水のpHが低下することによるサンゴ礁白化の可能性も指摘されている (Doney, 2007)。

サンゴや動植物プランクトンの石灰質骨格を形成する炭酸カルシウムにはカルサイト形とアラゴナイト形の結晶形があり、その中ではアラゴナイト形が溶解しやすい。サンゴや動植物プランクトンの主な生産の場である表層海水は、現在はアラゴナイトに関して飽和しているが、このままの状況で二酸化炭素の放出が継続すると数十年の間に高緯度海域においては未飽和になり、食物連鎖の基礎となっているアラゴナイト骨格を持つ翼足類などの生息環境への大きな影響を通じて高緯度海域の生態系へ大きな影響を与えると懸念されている (Orr J.C. et al., 2005)。

また、現在のような二酸化炭素の大気中への放出が続くと海洋のpHは今後数百年の間に過去3億年間に起こった事のない程大きな変化をすると予測されている。また、現在の大気中二酸化炭素濃度の変化は過去の二酸化炭素濃度の変化が数百万年かけて起こったのに比較してとても短期間で起こっていることから、このような急激な変化に生物が対応するのは困難かも知れないと懸念されている (Caldeira and Wickett, 2003)。

このように温室効果ガスである大気中二酸化炭素濃度が上昇してもそれを吸収するような効果を海洋は持っている。この海洋による二酸化炭素の吸収能力は純水に比べて大きくなっているが、それは

海水中に溶存している様々なイオンと HCO_3^- 及び CO_3^{2-} イオンとのイオンペアの生成や溶存イオンの活量係数が純水中よりも海水中で小さくなる事が大きな要因となっている。しかしながら、この吸収能力の増加は結果としてより一層の pH 低下を引き起こす事になる。このことから塩分と大気中二酸化炭素分圧変化と海水のpH 変化の関係を定量的に把握することは、地球上に存在する様々な塩分の水系における影響を知る為に重要となる。そこで、本論文においては大気中二酸化炭素分圧とそれに接する塩水の pH について検討を行った。

調査内容

1) 調査項目

塩水のpHが大気中二酸化炭素分圧の変化によりどのような影響を受けるかを調査するために、色々な塩分の塩水と色々な二酸化炭素分圧の気相が平衡となった場合における溶液のpHを求めた。塩水の塩分は0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%とした。また、二酸化炭素分圧は350ppm, 375ppm, 400ppm, 425ppm, 450ppm, 500ppm, 750ppm, 1000ppmとした。

また、塩水中の溶存イオン濃度は塩分35%の海水中に含まれる主要溶存イオンに基づいて算定した。考慮した主要溶存イオンの塩分35%の海水中の濃度(mol/kg)は下記のとおりとした。

Na = 0.4861, K = 0.01058, Mg = 0.05474, Ca = 0.01066, Cl = 0.56577, SO_4 = 0.02927, 炭酸塩アルカリ度 = 0.0023 (eq/kg)

2) 調査手法

塩水中における化学平衡を計算する場合には溶存化学種の活量と熱力学的な平衡定数を用いる方法がよく使われており、今回の調査においてもこの方法を用いた。この方法による場合は溶存化学種の活量係数を求める必要があるが、活量係数の計算についてはDebye-Huckel式、Davies式、Pitzer式等いくつかの方法がある。これらの中で、今回は高塩分の塩水にも適用可能なPitzer式を主に用いた。Pitzer式と計算に使用したパラメーターは下記

Pitzer式 (Millero, 1983) :

$$\ln\gamma_M = Z_M^2 f^\gamma + 2 \sum_a m_a (B_{Ma} + EC_{Ma}) + Z_M^2 \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + Z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (2)$$

$$\ln\gamma_X = Z_X^2 f^\gamma + 2 \sum_c m_c (B_{cX} + EC_{cX}) + Z_X^2 \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + Z_X \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (3)$$

$$f^\gamma = -0.392 \left[\frac{I^{1/2}}{1+1.2I^{1/2}} + \frac{2}{1.2} \ln(1+1.2I^{1/2}) \right] \quad (4)$$

ここで、Mは陽イオン、Xは陰イオンを表す。また、Zとmはそれぞれ電荷と濃度を表す。ビリアル係数 B と C は1-1

$$B_{MX} = \beta_{MX}^0 + (\beta_{MX}^1/2I) \left[1 - (1+2I^{1/2})\exp(-2I^{1/2}) \right] \quad (5)$$

$$B'_{MX} = (\beta_{MX}^1/2I^2) \left[-1 + (1+2I^{1/2}+2I)\exp(-2I^{1/2}) \right] \quad (6)$$

$$C_{MX} = C_{MX}^\phi / (2/|Z_M Z_X|^{1/2}) \quad (7)$$

2-2電解質に対しては B は次の式で与えられる。

$$B_{MX} = \beta_{MX}^0 + (\beta_{MX}^1/0.98I) \left[1 - (1+1.4I^{1/2})\exp(-1.4I^{1/2}) \right]$$

のとおりである。ただし、塩分が0%の純水のpHの計算にはDebye-Huckel式を用いた。

Debye-Huckel式 :

$$\log\gamma = -\frac{AZ^2\sqrt{I}}{1+B\alpha\sqrt{I}} \quad (1)$$

ここで、 γ は活量係数、Zはイオンの電荷、AとBは定数、 a はイオン半径、 I はイオン強度を表す。

$$+ (\beta_{MX}^2/72I) \left[1 - (1 + 12I^{1/2}) \exp(-12I^{1/2}) \right] \quad (8)$$

$$B'_{MX} = (\beta_{MX}^1/0.98I^2) \left[-1 + (1 + 1.4I^{1/2} + 0.98I) \exp(-1.4I^{1/2}) \right] \\ + (\beta_{MX}^2/72I^2) \left[-1 + (1 + 12I^{1/2} + 72I) \exp(-12I^{1/2}) \right] \quad (9)$$

(5)~(9)式中のパラメーターは付録に示すとおりである。

調査結果と考察

大気中二酸化炭素分圧の変化とそれと平衡にある純水及び塩水のpH変化を図1と表1に示した。塩水は塩分35パーミルの海水を希釈したとしてその組成を求めているが、それには炭酸塩アルカリ度も含まれていることから純水に比較してpHが2程度高くなっている。全ての溶液において二酸化炭素分圧が大きくなるとpHが低下するが、その低下の程度

は必ずしも同じではない。一定のpCO₂の場合の平衡pHの塩分による変化を図2に示した。

表1と図2を見ると純水 (S=0) の場合はpCO₂が350ppmの時にはpH 5.64程度であるが、pCO₂が1000ppmではpHが5.41程度になっており、pHが約0.23変化している。それに比べて塩分が5%以上の塩水では、pCO₂が350ppmの時とpCO₂が1000ppmの時ではpHが約0.4変化している。

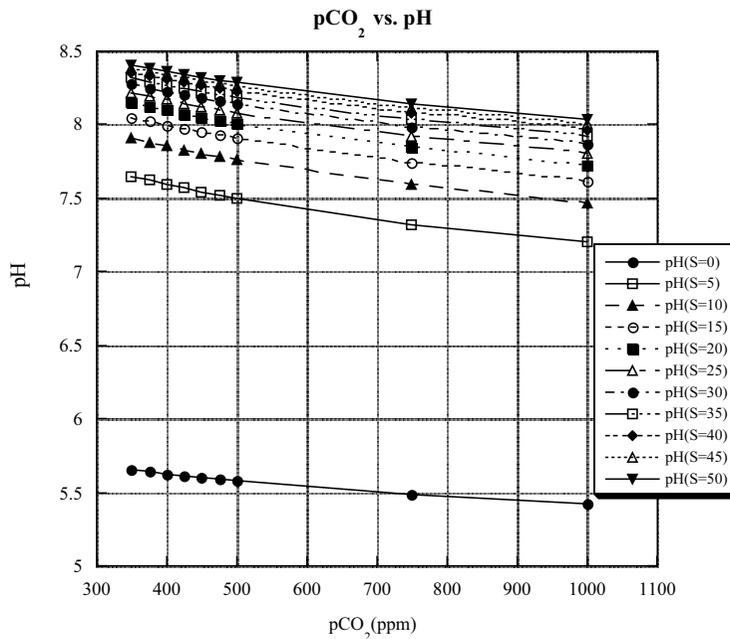


図1 大気中二酸化炭素分圧と溶液のpHの関係

表 1 平衡pHの二酸化炭素分圧と塩分による変化

pCO ₂	塩分 (‰)										
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
350	5.64	7.65	7.91	8.05	8.15	8.22	8.27	8.32	8.35	8.38	8.41
375	5.62	7.62	7.88	8.02	8.12	8.19	8.25	8.29	8.33	8.36	8.39
400	5.61	7.59	7.85	8.00	8.10	8.17	8.22	8.27	8.31	8.34	8.36
425	5.60	7.57	7.83	7.97	8.07	8.15	8.2	8.25	8.29	8.32	8.34
450	5.58	7.54	7.8	7.95	8.05	8.12	8.18	8.23	8.27	8.3	8.32
475	5.57	7.52	7.78	7.93	8.03	8.10	8.16	8.21	8.25	8.28	8.31
500	5.56	7.5	7.76	7.91	8.01	8.08	8.14	8.19	8.23	8.26	8.29
750	5.47	7.32	7.59	7.74	7.84	7.92	7.98	8.03	8.07	8.11	8.14
1000	5.41	7.20	7.47	7.62	7.72	7.80	7.87	7.92	7.96	8.00	8.03

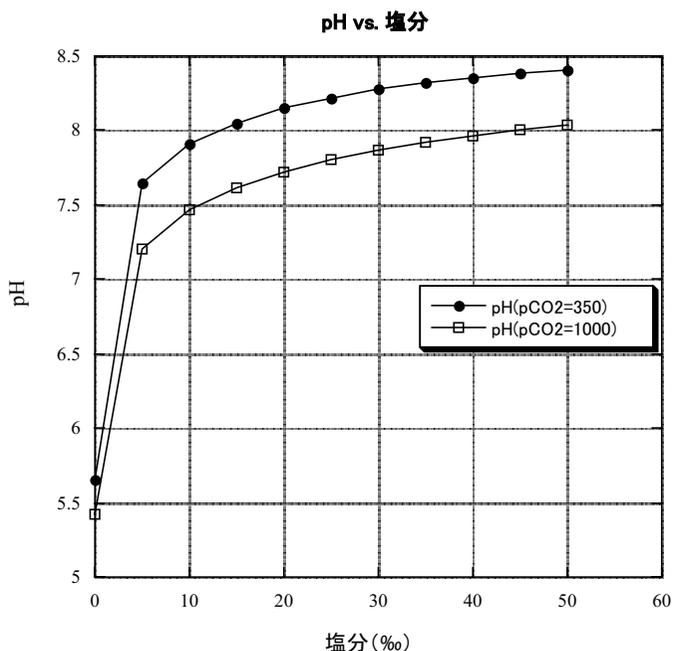


図 2 一定のpCO₂の場合の平衡pHの塩分による変化

このようなpHの二酸化炭素分圧応答の塩分による変化は塩水中のイオンの活量係数の低下や塩水中に溶存している化学種と炭酸イオンや重炭酸イオンのイオンペア形成等の相互作用による炭酸溶解量の増加とそれに伴う水素イオン量の

増加によると考えられる。

次に生物の炭酸塩骨格を形成している炭酸カルシウムの中で溶解度の大きいアラゴナイトに対する過飽和度が二酸化炭素分圧の変化によりどのように変わるかを図3に示した。図3によると塩分が大

きくなるほど過飽和度が二酸化炭素分圧の変化に大きく影響を受ける事が分かる。しかしながら、各塩分における過飽和度の比の二酸化炭素分圧による変化はあま

りないことから、今後成長速度等の変化が過飽和度の絶対値の変化に依存するのか、それとも過飽和度の比の変化に依存するのかについて調査する必要がある。

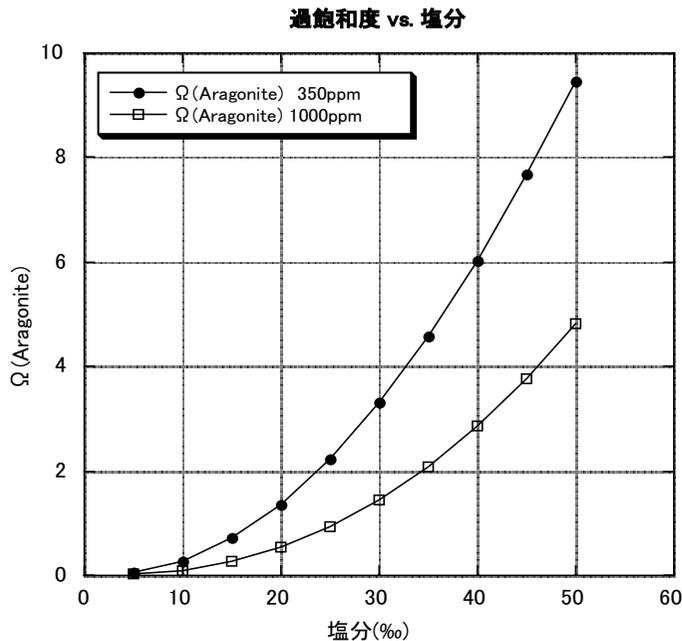


図3 アラゴナイトに対する飽和度と塩分との関係

おわりに

本研究から次の結論が得られた。

1. 海水が希釈された塩水と考えた場合は塩分が低くなる程、同じ二酸化炭素分圧のもとではpHが低くなるが、二酸化炭素分圧によるpHの変化は塩分35の場合で二酸化炭素分圧350ppmから1000ppmに変化するとpHが0.4程度変化する。
2. 純水と塩水を比較すると純水の方が二酸化炭素分圧の変化に伴うpH変化が小さい。純水の場合は二酸化炭素分圧350ppmから1000ppmに変化すると

pHが0.23程度変化する。

3. 純水よりも塩水において二酸化炭素分圧の変化による過飽和度の変化が大きい。
4. 海洋の酸性化が大きくクローズアップされているが、生物の多様な生息環境を考えた場合は塩分が海水より低い水域や高い水域においても大気中二酸化炭素分圧の変化は今後問題になる可能性がある。

参考文献等

1. Caldeira K. and Wickett M.E. (2003) Anthropogenic Carbon and Ocean pH. *Nature*. v. 425, 365.
2. Denman, K.L., G. Brasseur, A. Chidthaisong, P. Ciais, P.M. Cox, R.E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S Ramachandran, P. L. da Silva Dias, S.C. Wofsy and X. Zhang (2007) Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
3. Doney S.C. (2007) 海洋酸性化の脅威 別冊日経サイエンス158, 36-45.
4. Harvie C.E., Moller N. and Weare J.H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v.48, 723-751.
5. Millero F.J. (1983) The estimation of the pK of acids in seawater using the pitzer equations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v.47, 2121-2129.
6. Orr J.C. et al. (2005) Anthropogenic Ocean Acidification over Twenty-First Century and Its Impact on Calcifying Organisms. *Nature*. v.437, 681-686.
7. Royal Society (2005) Ocean Acidification Due to Increasing Atmospheric Carbon Dioxide. <http://www.royalsoc.ac.uk/>

付録： Pitzer 式中のパラメーター

B0MX						
	Cl^-	HSO_4^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-
H^+	0.1775	0.2065	0.0298	0	0	0
Na^+	0.0765	0.0454	0.01958	0.0277	0.0399	0.0864
K^+	0.04835	-0.0003	0.04995	0.0296	0.1488	0.1298
MgOH^+	-0.1	0	0	0	0	0
Mg^{2+}	0.35235	0.4746	0.221	0.329	0	0
Ca^{2+}	0.3159	0.2145	0.2	0.4	0	-0.1747

B1MX						
	Cl^-	HSO_4^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-
H^+	0.2945	0.5556	0	0	0	0
Na^+	0.2644	0.398	1.113	0.0411	1.389	0.253
K^+	0.2122	0.1735	0.7793	-0.013	1.43	0.32
MgOH^+	1.658	0	0	0	0	0
Mg^{2+}	1.6815	1.729	3.343	0.6072	0	0
Ca^{2+}	1.614	2.53	3.1973	2.977	0	-0.2303

B2MX						
	Cl^-	HSO_4^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-
H^+	0	0	0	0	0	0
Na^+	0	0	0	0	0	0
K^+	0	0	0	0	0	0
MgOH^+	0	0	0	0	0	0
Mg^{2+}	0	0	-37.23	0	0	0
Ca^{2+}	0	0	-54.24	0	0	0

C0MX						
	Cl^-	HSO_4^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-
H^+	0.0008	0	0.0438	0	0	0
Na^+	0.00127	0	0.00497	0	0.0044	0.0044
K^+	-0.00084	0	0	-0.008	-0.0015	0.0041
MgOH^+	0	0	0	0	0	0
Mg^{2+}	0.00519	0	0.025	0	0	0
Ca^{2+}	-0.00034	0	0	0	0	0

出典：Harvie et al. (1984)