

【表層海水の $p\text{CO}_2$ データ処理について】

本航海の表層海水の $p\text{CO}_2$ データでは、以下の昇温補正等を経て得られた、現場における海水のモル分率 $x\text{CO}_2^{\text{sea}}$ を公開しております。

1) 表層海水の温度・塩分および平衡器水温

表層海水温度および塩分は、表層海水分析室の表層海水連続測定装置のSBE38センサーおよびSBE45センサーの値を使用しています。また平衡器の水温センサーは検査成績書付き二重管標準温度計との比較により補正式を算出しました。

2) モル分圧の計算

中長期的な変動を捉えるため1気圧における $p\text{CO}_2$ を計算しています。

$$[p\text{CO}_2] = [x\text{CO}_2] \times (1 - [p\text{H}_2\text{O}] / P) \quad (1)$$

$x\text{CO}_2$: 大気及び海水試料における乾燥空気下でのモル分率 ($\mu\text{mol mol}^{-1}$)

P : 気圧 (平衡器内気圧もしくは海面気圧)

$p\text{H}_2\text{O}$: 以下のWeiss and Price (1980) の式で算出した飽和水蒸気圧 (atm)

$$[p\text{H}_2\text{O}] = \exp(24.4543 - 67.4509 \times (100/T)) - 4.8489 \times \ln(T/100) - 0.000544 \times S \quad (2)$$

$T = 273.15 + t$: 絶対温度表記の水温 (K)

t : 摂氏水温 (degree C)

S : 塩分

※日変化など短期周期の変動などに着目し、現場大気圧における $p\text{CO}_2$ 値を算出する場合には、本計算の $p\text{CO}_2$ 値に大気圧 (atm) を乗じてください。

3) 平衡器内における海水の二酸化炭素分圧 $p\text{CO}_2^{\text{eq}}$

平衡器水温 T_{eq} (K) および表層塩分 S を用いて、式(2) により平衡器内の飽和水蒸気圧 $p\text{H}_2\text{O}^{\text{eq}}$ を求めます。そしてNDIRで測定した平衡器内で気液平衡した空気の $x\text{CO}_2^{\text{eq}}$ 、平衡器内気圧 P_{eq} (大気圧 P で代用可)、 $p\text{H}_2\text{O}^{\text{eq}}$ から、式(1) により $p\text{CO}_2^{\text{eq}}$ を求めます。

4) $p\text{CO}_2$ の温度変化補正

現場から平衡器までの海水の温度変化に伴う二酸化炭素分圧の変化量を表す関係式として、以下のGordon and Jones (1973) の式を使用しています。

$$[\Delta p\text{CO}_2 / \Delta t] = 4.4 \times 10^{-2} \times [p\text{CO}_2] - 4.6 \times 10^{-6} \times [p\text{CO}_2]^2$$

$p\text{CO}_2$: 二酸化炭素分圧 (μatm)

$\Delta p\text{CO}_2 / \Delta t$: 温度変化に伴う二酸化炭素分圧の変化率 ($\mu\text{atm K}^{-1}$)

上記式を解いて得られた海水温の変化に伴う二酸化炭素分圧の補正式 (3) (気象庁、1999) を

用いて、現場における海水の二酸化炭素分圧 $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ を求めます。

$$[p\text{CO}_2^{\text{sea}}] = [p\text{CO}_2^{\text{eq}}] \times \exp(4.4 \times 10^{-2} \times (T_{\text{sea}} - T_{\text{eq}})) / \\ (1 - (4.6/4.4) \times 10^{-4} \times [p\text{CO}_2^{\text{eq}}] \\ + (4.6/4.4) \times 10^{-4} \times [p\text{CO}_2^{\text{eq}}] \times \exp(4.4 \times 10^{-2} \times (T_{\text{sea}} - T_{\text{eq}}))) \quad (3)$$

$p\text{CO}_2^{\text{eq}}$: 平衡器内における海水の二酸化炭素分圧 (μatm)

T_{sea} : 表層海水温度 (K)

T_{eq} : 平衡器水温 (K)

但し、海水の温度変化が負の場合 (平衡器内の温度の方が低い場合) は、温度変化は0とみなし分圧を算出しています。

5) 現場における海水のモル分率 $x\text{CO}_2^{\text{sea}}$

(3)式で得た $p\text{CO}_2^{\text{sea}}$ と、現場の海面水温・塩分値と式(2)で得た $p\text{H}_2\text{O}^{\text{sea}}$ を(1)式に代入し、現場の $x\text{CO}_2^{\text{sea}}$ を計算します。

参考文献

Gordon, L. I. and L. B. Jones (1973) The effect of temperature on carbon dioxide partial pressures in seawater. *Marine Chemistry*, 1, 317-322.

Weiss, R. F. and B. A. Price (1980) Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8, 347-359.

気象庁(1999) 海洋観測指針. 第8章「海洋バックグラウンド汚染観測」8.5節 二酸化炭素.