

2004年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

最終氷期以降の海洋炭素循環と収支に関する研究

松本 克美*

(2005年1月26日受付, 2005年2月1日受理)

A perspective on budgeting the global ocean carbon since the last glaciation

Katsumi MATSUMOTO*

* Global Biogeochemical Cycles Research Group, Geological Survey of Japan, AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8567, Japan
Also, at Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University, Palisades, New York, 10694, USA

The world ocean is a key component of the global climate system, because the oceans hold very large amounts of both heat and carbon compared to other surface reservoirs. Therefore, it is likely that large, geologically documented changes in atmospheric CO₂ content and global climate during the latter half of the Pleistocene are strongly associated with some changes in the oceanic carbon budget. This likelihood and a growing recognition that the presently rising atmospheric CO₂ content may induce dangerous levels of global warming in the near future heighten our drive to better understand the oceanic carbon cycle. Yet there is sizable gap in our knowledge of this very important and challenging field. Given the opportunity to introduce my work here, I provide a perspective on the state of our knowledge in three aspects of the ocean carbon cycle in which I have done some research. My perspective is not meant to be comprehensive, as the enormously diverse body of knowledge in this field has benefited from many and only marginally from my work. The three aspects are: (1) oceanic role in accounting for the low atmospheric CO₂ content during the last glacial maximum; (2) oceanic uptake of anthropogenic carbon since the preindustrial period; and (3) oceanic sequestration of anthropogenic carbon by direct injection. In each, I present the state of our knowledge (including gaps) as I see it, touch on my contribution, and lay out possible future directions. In order to give some sense of coherence, I limit the introduction of my work to those involving numerical ocean biogeochemistry models of various levels of complexity.

Key words: global carbon cycle, ocean, biogeochemistry, numerical modeling, last glacial maximum, anthropogenic carbon, carbon sequestration

1. はじめに

本論文では、海洋における炭素の循環と収支に関し

* 産業技術総合研究所地質情報研究部門物質循環研究グループ

〒305 8567 つくば市東1 1 1 中央第7
コロンビア大学ラumont・ドハティエ地球観測研究所
〒10964 米国ニューヨーク州パリセイズ市 ルート9 W 61

て、私が現在携わっている次の3つのテーマについて述べる。(1)最終氷期最盛期の大气中CO₂濃度は、産業革命以前のそれと比べると80~100 ppmあまり低かったが、その大きな差に貢献した海洋の役割は何か？(2)この200年にわたって、人間活動は大量のCO₂を大气に放出し続けているが、この人為起源炭素はどのくらい海洋へ移行したか？(3)人為起源炭素に起因する近未来の急激な気候変動を緩和するために、人為起源炭素を海洋内部へ直接注入することが提唱さ

れているが、この隔離技術にはどのくらいの実用性と効果があるか？ これらのテーマはそれぞれ大きく、これまで多くの実験系および理論系の研究者が様々な観点から解明に取り組んできた。本論文は、私のごく限られた研究活動を視点にしているため、3テーマの包括的な紹介ではないことを予め記しておきたい。

研究テーマのモチベーションとして、まず、海洋炭素循環が10年から1000年オーダーの全球炭素収支の要であることを強調したいが、これは、海洋にある炭素リザーバの大きさと時間スケールから理解できる。地表近くの炭素リザーバとしての海洋は、大気や土壌を含む陸域生物圏などよりはるかに大きい。産業革命前の大気にあった炭素貯蔵量を1とすると、陸域生物圏の貯蔵量はわずか3から4だが、海洋の貯蔵量は60以上になる (Sigman and Boyle, 2000)。また、海洋のベンチレーション・時間スケールは、深層水と底層水を含む深層においては100年から1000年オーダーで、中層水を含む上層においては10年オーダーである。地表近くで、これに重なる時間スケールを持つ炭素リザーバは、大気と陸域生物圏に限られるが、これらは10年オーダーかそれより短い時間スケールを持つ。このことから二つの結論を導くことができる。一つは、人間活動の関与を除けば、海洋炭素循環が変動しない限り、100年から1000年オーダーで大気中 CO_2 濃度が大きく変動することはない。もう一つは、海洋の炭素貯蔵量の小さな変動は、大気に伝わった時、大気中 CO_2 濃度に大きな変動をもたらすことである。

海洋炭素循環の影響は全球炭素収支だけに止まらず、大気中 CO_2 濃度を通して全球気候システムにも及ぶと考えられている。近年、地球温暖化が危惧される理由は、まさに温室効果が認められる CO_2 が人間活動により大気中に増加しつつあるからである。また、第2章で後述するように、更新世後期に認められる氷期間氷期サイクルについても、南極氷床コアに記録されている大気中 CO_2 濃度の変動と連動していることから、過去においても海洋炭素循環が全球気候変動に重要であったと考えられる。

このように、海洋における炭素循環の解明は一つの重要研究分野として、今日活発な検討が進められている。現在の大気・海洋システムには人為起源炭素がすでに混入していることもあり、現在の海洋炭素循環を対象とする研究の主な狙いの一つは、海洋における人為起源炭素の吸収量の見積もりと分布の解明にある。海洋観測による研究では、1970年代に行われた Geo-

chemical Ocean Sections Study (GEOSECS) に始まり、主に1990年代に行われた World Ocean Circulation Experiment (WOCE) や Joint Global Ocean Flux Studies (JGOFS) など大掛かりなプロジェクトの貢献が著しい。これらのプロジェクトでは、観測船から採取した海水試料に溶存する無機炭素やアルカリ度など炭素循環に重要な化学成分の濃度を地球化学的手法により測定した結果、おおよそその人為起源炭素の海洋分布が明らかになった (Sabine *et al.*, 2004)。また、ある特定空間域における炭素循環の経年変動を求める努力もバミュダ (Bates *et al.*, 2002; Gruber *et al.*, 2002) などの観測ステーションで行われている。現在の海洋炭素循環を研究するもう一つの有効手法は、海洋物質循環モデルや大気・海洋結合モデルを用いた理論的なアプローチである。モデリングでは、吸収量の見積もりと分布の解明、さらには人為起源炭素が大気から海洋へ移行するプロセスの定量的理解を主な目標としている。第3章で後述するように、現在の炭素循環に関して目ざましい研究成果が産出される一方、我々が現在有する知識が未だ十分でないことは、近未来の大気中 CO_2 濃度の変動を正確に予測することができていない現状から明らかである。

地球の歴史の中で過去の海洋炭素循環の研究においても、数値モデリングと地球化学的手法が有効に用いられている。しかし、現在の海洋の研究とは根本的に異なる側面がある。まず、モデリングにおいては、過去の海面温度など境界条件がよく分かっていないため、複雑な力学をベースとした3次元モデルより、むしろ簡略化したボックスモデルが有効である場合が多い。しかし、束縛条件が少ないため、複数の解が存在する場合が多く、正しい解の判別が難しい。また、地球化学的手法では、海底堆積物などから、環境指数となるプロキシを測定し、その空間的分布や時系列から古環境復元を行うが、少数の測定値からは、プロキシの大きな時空間分布が分かりにくいことと、プロキシそのものに不定要素があるため、データの解釈が必ずしも簡単でない。

本論文では、上記3テーマについて、このような背景も紹介しつつ、海洋炭素循環に関連する私の研究内容に簡単に触れ、将来の展望について述べたい。なお、ここで触れる私の研究内容は、一貫性を持たせるため、海洋物質循環モデルを用いた理論的なものに限ることにした。

2. 最終氷期最盛期の炭素収支

過去の炭素循環変動で最も有名なものと言えば、南極ポストークの氷床コアに記録されている大気中 CO_2 濃度を思い起こす研究者は多いと思う (Fig. 1)。過去4つの氷期 間氷期サイクルにおいて、大気中 CO_2 濃度が80~100 ppm あまり変動しており、この大きく規則正しい変動は、ポストーク付近の大気温度を示す氷床コアの D および全球の大陸氷床量を示す底生有孔虫殻の ^{18}O と極めて高い相関を持っている。この相関の因果関係は、ポストーク氷床コアの大気中 CO_2 濃度が発表された1980年代以来、未だ説明されていない。

ここで取り扱うテーマは、大陸氷床量と大気中 CO_2 濃度との関係よりさらに問題を簡単にしたもので、どのようにしたら大気中 CO_2 濃度が80~100 ppm も変動することが可能かというものである。つまり、大陸氷床変動が象徴する気候変動はとりあえず棚上げしたまま、炭素循環の視点に基づいて問題提起している。これまでの多くの地球化学者の努力の甲斐なく、この問題も未解決である。上述した地表近くの炭素リザーバの大きさと時間スケールから推測された結論から、海洋深層の役割が最重要であることは当初から理解されていたため (Broecker, 1982)、今まで唱えられてきた仮説の全てが海洋炭素循環に焦点を当ててきた。

簡単に今までの主な仮説を Table 1 にまとめたが、詳しくは Archer *et al.* (2000a) または Sigman and Boyle (2000) を参照されたい (なお、海面温度低下、海面塩分上昇、陸域生物圏縮小などは、氷期の境界条件であり、仮説には当たらない)。Table 1 にある以外にも仮説は多数あるが、それらは Table 1 にある仮説のバリエーションと考えることができる。Table 1 で挙げている大気中 CO_2 濃度変動の主な原因は、生物ポンプ (biological pump)、アルカリポンプ (carbonate pump)、海流変動 (circulation changes) である。「生物ポンプ」と「アルカリポンプ」は、それぞれ溶存無機炭素 (DIC) とアルカリ度 (ALK) の沈降粒子による鉛直輸送を指し、詳しくは野崎 (1994) を参照されたい。「海流変動」とは主に、高緯度表層における成層の強さを指すが、ここに注目する理由は、大気中 CO_2 濃度が高緯度における深層水ベンチレーションに過度な反応を示すことが明らかにされたボックスモデル研究にある (Knox and McElroy, 1984; Sarmiento and Toggweiler, 1984;

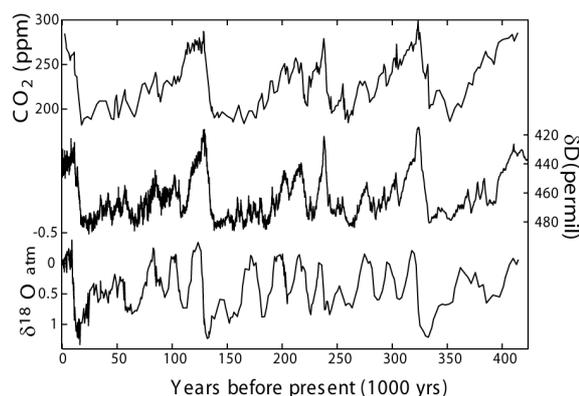


Fig. 1 Climate and atmospheric pCO_2 variability over the last 4 glacial cycles as recorded in Vostok ice core (Petit *et al.*, 1999). The deuterium record (D) reflects air temperature over the core site. The oxygen isotope record of O_2 trapped in air bubbles ($^{18}\text{O}_{\text{atm}}$) reflects continental ice volume changes.

Siegenthaler and Wenk, 1984)。しかし、近年の研究から指摘されているように (Archer *et al.*, 2000b; Broecker *et al.*, 1999; Toggweiler *et al.*, 2003a; Toggweiler *et al.*, 2003b)、ボックスモデルと3次元大循環モデルでは、同様の強制関数に対して、大気中 CO_2 濃度の反応が大きく違うため、ボックスモデルの定量的な結果はよく吟味するべきではない。

Table 1 右欄にあるように、主な仮説にはそれぞれ問題点があり、いずれも完全に受け入れられていない (Archer *et al.*, 2000a; Sigman and Boyle, 2000)。特に Archer *et al.* (2000a) は、有機物の化学組成 (例えばレッドフィールド比) がほぼ一定であるというような、現在の海洋化学の法則ともいえるように定着した考えを変えなければ、氷期 間氷期における大気中 CO_2 濃度の変動は説明できないかもしれないと結論づけている。

2.1 ケイ素と炭素循環の連携

この結論に達するにあたり、Archer *et al.* (2000a) は唯一の可能性として、海洋におけるシリカインベントリを倍増することで解決できるかもしれないと述べている。これは、Table 1 にある rain ratio 仮説 (Archer and Maier-Reimer, 1994) に分類されるもので、シリカの供給を増やすことで、シリカを必要とする珪藻などの浮遊性植物が増え、その代わりに炭酸カルシウムの殻を持つ円石藻などが減ることを想定している。つまり、アルカリポンプが弱まる効果を求めて

Table 1 A Summary of Glacial Atmospheric pCO₂ Hypotheses (after Archer *et al.* (2000a))

Hypothesis	Description (reference)	Potential problems
1) Macronutrient inventory	Assuming the same levels of surface nutrient depletion everywhere as today, increased oceanic inventory of PO ₄ ⁻ or NO ₃ ⁻ would enhance the biological pump everywhere (Broecker, 1982).	It is unclear that macronutrient inventory can change significantly over millennial timescale. If continental shelves are involved, sea level change must precede pCO ₂ change but Vostok ice core indicates otherwise (Petit <i>et al.</i> , 1999).
2) Fe fertilization	Increased input and availability of micronutrient Fe would enhance biological pump in high-latitudes, where abundant PO ₄ ⁻ or NO ₃ ⁻ pools now exist (Martin, 1990).	Box models show sufficiently large pCO ₂ response, but ocean general circulation models do not (Broecker <i>et al.</i> , 1999). Also, the box model response is often accompanied by unrealistically low, deep water oxygen levels.
3) Coral reef demise	A destruction of coral reefs as a result of sea level lowering would shift CaCO ₃ deposition to deeper waters (Berger, 1982). The shift requires an increased, whole-ocean pH.	The deposition of CaCO ₃ in the deep ocean during glacial periods seems insufficient to account for the required shift in whole-ocean pH (Catubig <i>et al.</i> , 1998).
4) Rain ratio reduction	A decrease in the export production of CaCO ₃ relative to organic carbon would diminish the carbonate pump (Archer and Maier-Reimer, 1994). Changes in the carbonate pump would be accompanied by changes in the calcite saturation horizon in the ocean.	Sedimentary evidence suggests that calcite lysocline change was not large (Farrell and Prell, 1989). Given that saturation horizon and the lysocline are not easily decoupled (Sigman <i>et al.</i> , 1998), the effect of compensation is likely limited. The most serious problem is identifying the rain ratio trigger.
5) Polar alkalinity	Cessation of the North Atlantic Deep Water (NADW) formation would reduce the downward transport of alkalinity to the deep water and thereby increase its surface concentrations (Broecker and Peng, 1989).	Various paleoceanographic evidence suggests that deep water formation in the North Atlantic did not cease (Yu <i>et al.</i> , 1996) but continued at somewhat shallower depth (Duplessy <i>et al.</i> , 1988).
6) Polar stratification	Reduced, high-latitude ventilation of CO ₂ -laden, deep waters would prevent them from venting CO ₂ into the atmosphere (Knox and McElroy, 1984; Sarmiento and Toggweiler, 1984; Siegenthaler and Wenk, 1984).	Sedimentary nitrogen isotope records provide paleoceanographic support for polar stratification (Francois <i>et al.</i> , 1997), but there is ambiguity (Sigman and Boyle, 2000). Also, polar stratification in box models predict, very low oxygen in the deep ocean.

Biological pump is the surface removal of dissolved inorganic carbon (DIC) by downward transport of particulate organic carbon. An enhanced biological pump reduces the surface DIC and pCO₂, and thus draws down CO₂ from atmosphere. Carbonate (or alkalinity) pump is the surface removal of alkalinity by downward transport of particulate CaCO₃. A weakened carbonate pump increases the surface alkalinity relative to DIC, reduces the surface water pCO₂, and thus draws down CO₂ from the atmosphere. Carbonate compensation refers to the way ocean adjusts the depth of the lysocline, so as to balance the input of alkalinity by rivers and its output by sedimentary burial of CaCO₃.

いる。シリカインベントリーを倍増するメカニズムとしては、氷床拡大などによる大陸風化が産出するシリカが、河川 (Froelich *et al.*, 1992) や大気 (Harrison, 2000; Nozaki and Oba, 1995) を経由して海洋へ供給される可能が指摘されてきた。この場合、大気中 CO₂ 濃度の変動より先に氷床が拡大しなくてはならないが、ポストクコアを見る限り、そのタイミングは逆である (Petit *et al.*, 1999)。この他、オパールの海底埋没フラックスを減らすなどで、海洋におけるシリカインベントリーを増やすメカニズムが提唱されているが、現在知られているシリカの挙動を組み込んだ海洋物質循環モデルでは、氷期 間氷期の時間スケールにおいてシリカインベントリーを倍増するのは困難である (Archer *et al.*, 2000a)

そこで、共同研究者とともに私は、海洋におけるシ

リカインベントリーを変えることなく、シリカの海洋分布を変えることでアルカリポンプを作動するメカニズム (Silicic acid leakage hypothesis; Fig. 2) を考えた (Brzezinski *et al.*, 2002; Matsumoto *et al.*, 2002)。現在の南大洋極前線以南の表層は、深層水の影響を強く受けており、ケイ素濃度は高く、硝酸濃度の約 2 倍ある。一方、赤道湧昇域を除いた低・中緯度の表層では、ケイ素は微量でしか存在せず、珪藻の生産および鉛直輸送は抑制され、アルカリポンプは比較的大きい。このようなケイ素分布の理由には、鉄分が不足気味な南大洋の珪藻が、硝酸 1 モルに対してケイ素約 5 モルも取り込むため (Brzezinski *et al.*, 2001; Pondaven *et al.*, 2000)、南大洋極前線以北から低・中緯度に輸出される南極表・中層水にケイ素が乏しくなることが上げられる (Sarmiento *et al.*, 2004)。最

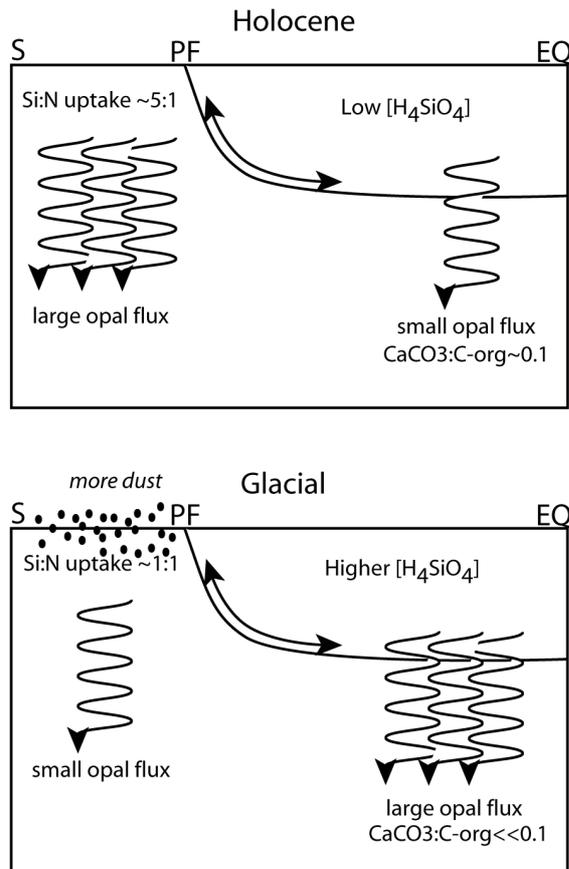


Fig. 2 Schematic diagram of the silicic acid leakage hypothesis (Matsumoto *et al.*, 2002). During the Holocene, the preferential uptake of silicic acid (H_4SiO_4) relative to nitrate in the Southern Ocean leaves its surface waters depleted in Si. Today this low silicic acid water mass ($\text{Si:N} < 1$) is exported out of the Southern Ocean into lower latitudes (Sarmiento *et al.*, 2004). According to our scenario, during the last glacial maximum, the uptake and export of Si relative to N (uptake ratio of $\sim 1:1$) in the Southern Ocean was less efficient and left behind at the surface excess Si, which then “leaked” out into low latitudes and promoted a greater diatom production at the expense of carbonate-bearing organisms. This lowers the CaCO_3 : organic carbon export ratio, thereby weakening the carbonate pump.

近の研究から、珪藻の Si/N 組成比が海水中の鉄分濃度に依存すること (Takeda, 1998; Franck *et al.*, 2000; Hutchins and Bruland, 1998), 氷期の大気中

にはダスト、つまり鉄、が多かったことが分かっている (Petit *et al.*, 1999)。我々が描いたシナリオでは、氷期により豊富にあった鉄分が南大洋珪藻の Si/N 組成比を低下させることにより、南大洋表層でケイ素が余り、その余剰ケイ素が低・中緯度に輸送された。そこで、珪藻の生産および鉛直輸送が増大した分、円石藻が減ったとすると、アルカリポンプは弱まり、大気中 CO_2 濃度が低下すると推測した。

このシナリオを定量的に検証するために、新たに海底堆積物モデルを結合した海洋ボックスモデルを開発した。物理的には簡単なモデルであるが、逆モデルを同時に開発し、現在の境界条件に最適な水フラックスを決めた特徴がある。海底堆積物モデルは、炭酸塩補償 (carbonate compensation) を正しく表現するためには必要なツールである。炭酸塩補償は、基本的に海洋のアルカリ度の収支を維持する作用で、そのためには、 CaCO_3 が堆積する浅い堆積層と CaCO_3 が溶解する深い堆積層の境界水深を上下させる (Broecker and Peng, 1987)。ここで重要なことは、アルカリポンプに変動があると、炭酸塩補償が 1000 年オーダーにおいて必ず作動し、その大気中 CO_2 濃度に与える影響は、アルカリポンプが与える影響より大きいことにある。

モデル実験の結果、描いたシナリオが非現実的でないこと、大気中 pCO_2 の低下幅は炭酸塩補償の影響も含めると、氷期 間氷期で変動した振幅 (80~100 ppm) の大部分に達しうることが明らかになった (Matsumoto *et al.*, 2002)。また、南大洋の堆積物から得たシリカ同位体比の時系列が、描いたシナリオに整合的であることも確認できたが (Brzezinski *et al.*, 2002)、課題も少なからずある。まず、シナリオで描く通り、最終氷期において低・中緯度で珪藻の生産が増大したなら、それが海底堆積物に記録されているか不明である。海底堆積物のオパール含有量では分からないため、トリウムなどで補正したフラックスを決めなくてはならないが、そもそも海底におけるオパールの埋没と表層における一次生産の関係は明瞭ではない (Nelson *et al.*, 1995)。

また、アルカリポンプが弱くなると、炭酸塩補償はより深い水深で CaCO_3 を堆積させる作用があるが、最終氷期から現在に至るまでに当時堆積したものが溶解した可能性もあり、果たして海底に記録されているか不明である。

2.2 将来の展望

氷期 間氷期における大気中 CO_2 濃度変動の仮説の寿命は数年と言われている。Table 1にある仮説はどれも、完全に受け入れられていないという意味では、寿命が過ぎたと考えてよいと思う。未だ否定されていないが、我々の仮説が同じ運命をたどったとしても何の不思議もない。上述したとおり、我々のシナリオで描くシリカと CaCO_3 の埋没の変化が堆積物には記録として残らない可能性があり、検証が十分できないかもしれない。仮に、最終氷期最盛期が定常状態でなく一時的な状態であったなら、なおさら海底堆積物には当時の記録が残りにくい。

個人的には、Table 1にある仮説も我々の仮説も不十分であろうと考えている。どれをとっても、単独で無理なく説明がつくのは、せいぜい50~70 ppm ぐらいで、全振幅の大部分にあたるが、まだ全部ではない。全振幅を説明しようとする、考えにくい様々な現象が予測される。例えば、生物ポンプを増大すると深層水が酸欠になる、アルカリポンプを弱めすぎると沈降する CaCO_3 粒子が全て海底で保存されても海洋のアルカリ度の収支が保てない、などである。ポストークの記録が1987年に初めて公開されてから20年余り経つが (Barnola *et al.*, 1987), 未だに大気中 CO_2 濃度の変動が解明できていない最大の理由は、唯一の原因を求めているからかもしれない。過去4つの氷期

間氷期サイクルにおいて、気候変動と CO_2 濃度の変動があまりに規則正しいため (Fig. 1), 複数の原因が独立して存在するとは考えにくく、これまで一つの原因を求めてきた。しかし、これからは複数の現象が密接な関連を持ち、連動して80~100 ppmの変動を起こしていたという可能性を真剣に考える時期に来ていると思うが、こうなると、この謎の解明は今より数段難しくなる。数値モデルに必要となるものは、海底堆積プロセスを組み込んだ海洋モデルの他、大気と陸域生物圏のメカニスティックなモデル、さらにはエアロゾル (寒冷化した大陸から舞い上がる土壌粒子の生成過程) などであろう。一般的に、モデルは複雑になるほど自由度が増えるため、より多くの信頼性の高い (古環境) データで自由度を減らす努力が欠かせない。最終的には、炭素循環だけから見た問題の検討ではなく、やはり、気候変動とのフィードバックも一緒に考えなくてはならないようで、謎の完全な解明にはまだ時間がかかりそうである。

3. 海洋における人為起源炭素の吸収量

産業革命以来、化石燃料とセメント製造により排出された人為起源炭素量は約244 Pg-C ($\text{Pg} = 10^{15}\text{g}$)と見積もられているが (Sabine *et al.*, 2004), さらに森林伐採に由来するものがある。氷床コアや大気試料から直接測定できる大気中 CO_2 濃度の推移によると、この排出量の半分以上 (約165 Pg-C) が大気に残留している。大気に残らなかった炭素は、海洋と陸域生物圏に吸収されたと考えられている。近未来の大気中 CO_2 濃度および地球環境の変動を正しく予測するためには、これら人為起源炭素のシンクを正確に見積もる能力が必要である。そのためには、海洋に吸収された量を見積もるのが効果的である。その理由は、海洋の物質分布は比較的均一で力学からも予測可能であり、限られた観測データを基に大きな時空間に外挿できるからである。このような狙いのもと、海洋観測プロジェクト WOCE や JGOFS などは、1990年代の海水中の溶存無機炭素 (DIC), アルカリ度 (ALK), 二酸化炭素分圧 (pCO_2), pH など、海洋炭素循環の主要成分の分布を明らかにした (Key *et al.*, 2004)。

これまで、このようなデータを使って、海洋に存在する人為起源炭素量が見積もられてきたが、昨年ようやく全球の分布が示された (Fig. 3) (Sabine *et al.*, 2004)。その分布から計算できる1994年までの総吸収

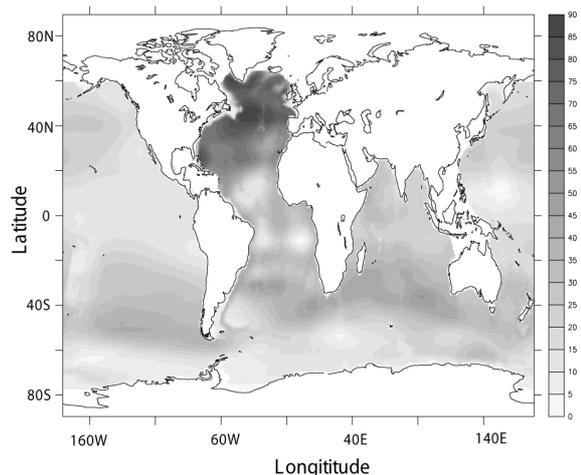


Fig. 3 Distribution of data-estimated, column inventory of anthropogenic carbon in unit of mole-C m^{-2} (Sabine *et al.*, 2004). The map was made using the gridded "data" available at the CDIAC/GLODAP website (<http://cdiac.esd.ornl.gov>).

量は 118 ± 19 Pg-Cである。つまり、全排出量(+244 Pg-C; 大気に対してソースはプラス、シンクはマイナスとする)、大気残留量(-165 Pg-C)と海洋吸収量(-118 Pg-C)から、陸域生物圏排出量が+39 Pg-Cであると単純に求められる。これは、産業革命以来、陸域生物圏は正味で炭素を放出してきたことを意味する。過去10年余りの大気中酸素濃度の測定値からは、陸域生物圏が人為起源炭素を吸収してきたことが分かっているため(Houghton *et al.*, 2001)、この結果は陸域生物圏に産業革命後大きな変化があったことを示している。

本論文では、このように示された現在の海洋における人為起源炭素吸収量と炭素循環を、より正しく理解することを目的とした研究内容二つを紹介する。具体的には、複数の3次元全球炭素循環モデルが予測した吸収量を検証すること、また、上述した人為起源炭素の全海洋積分値(118 ± 19 Pg-C)の誤差評価を行うことである。

3.1 3次元モデルで計算した吸収量の検証

全球海洋炭素循環モデルによって計算できる人為起源炭素吸収量を検証する大きな意義は、現在我々が有する知識の限界を学ぶことにある。ここで紹介する全てのモデルは、大循環(力学)モデルをベースとして、その上に、炭素を含む物質の気体交換や生物過程を表したモデルを走らせている。詳細は複雑で、メカニスティックに表現していない過程も多いが、このようなモデルは、我々の海洋に関する知識の集大成であるため、その欠点や不備は、我々の知識と近未来を予測する能力の限界を示すと考えられる。

ここで紹介する研究は、共同研究者と私が、IGBP傘下の国際海洋炭素循環モデル相互比較研究計画(OCMIP)の一環として行ったもので(Matsumoto *et al.*, 2004)、この他、モデル検証を深層水(Matsumoto and Key, 2004)や生物生産(Gnanadesikan *et al.*, 2004)に絞ったものもある。OCMIPでは9カ国から集まった13の研究グループが、標準化された数値実験プロトコールに基づいて19のモデルを走らせた。その結果、各モデルで計算した1993年までの吸収量は、最小値105 Pg-Cと最大値163 Pg-Cの間で大きくばらつくことが分かった(1 = 16 Pg-C)。しかし、後述するように、観測データから見積もった吸収量(118 ± 19 Pg-C)には不定要素が少なくないため、どの計算値が正しいのか容易に判別できない。そこで、海洋観測から得られたフロンガス

(CFC)と自然放射性炭素(^{14}C)の濃度分布を、モデルで計算したものとさらに比較した。人為起源炭素と違い、CFCは高い確度と精度でもって直接測定することができる。また、自然 ^{14}C (測定された全 ^{14}C から核実験起源 ^{14}C を差し引いたもの)に関しては、深層においては核実験起源のものはほとんどなく、上層においても比較的簡単に見積もることができる。つまり、CFCと自然 ^{14}C の場合、モデル対観測データの比較がより直接的で、単純に、観測データの分布により似ている分布を持つモデルがより正しいと考えられる。海洋におけるCFC分布は、主に10年オーダーのベンチレーションおよび海流に最も影響され、自然 ^{14}C は100年オーダーのそれに影響されるため、この二つのトレーサ分布は海洋の大部分の特徴を表している。

このようなモデルとデータの比較から「良いモデル」と判別できるのは、19のモデルのうちわずか4つあまりであることが分かった(Fig. 4)。この結果は、全球海洋炭素循環モデルリング・コミュニティに、赤信号を送るものである。我々の知識の集大成である3次元全球海洋炭素循環モデルの多くはそれほど信頼性が高くないことを示しており、近未来の大気中 CO_2 濃度を実際にある一定のレベルで安定させるために必要な知識が不十分である可能性を認めなくてはならない。また、IPCCなどの気候変動に関するリポートでモデリング研究の成果を要約する場合、各モデルの相対的なパフォーマンスを十分吟味する必要がある。

3.2 観測データから見積もった吸収量の誤差評価

Sabine *et al.* (2004)が見積もった人為起源炭素の海洋吸収量(118 ± 19 Pg-C)が完全に正確でないことは初めから理解されている。例えば、彼らは観測データ(Key *et al.*, 2004)を一度に全く同じように処理したわけではなく、まず、太平洋(Sabine *et al.*, 2002)、大西洋(Gruber, 1998; Lee *et al.*, 2003)、インド洋(Sabine *et al.*, 1999)において、個別に吸収量を見積もっている。それをコンパイルしたものが彼らの全球分布であり、観測データが重複する海域では、個別に見積もった吸収量が整合しない場合があることも研究者の間では知られている。そもそも、現在の海洋観測から得られるデータをもって、産業革命以来吸収し続けている人為起源炭素量を見積もることは容易でない。海水に含まれるDICは約 $2,000 \mu\text{mol/kg}$ であるが、人為起源炭素はその濃度が高い海面でも現

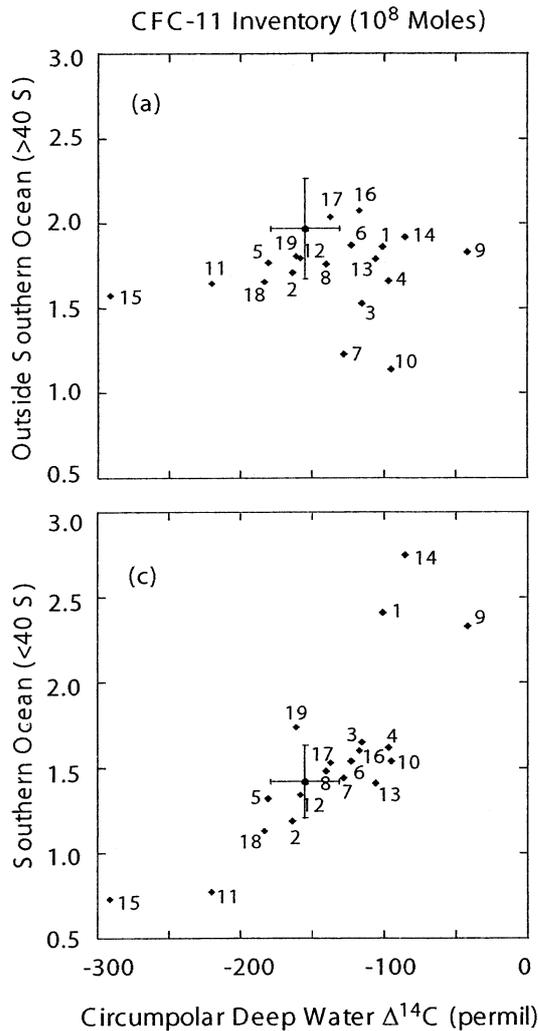


Fig. 4 Comparisons of OCMIP model-predicted and data-derived inventories of CFC-11 (vertical axis) versus natural ^{14}C in the Southern Ocean (horizontal axis) (after Matsumoto *et al.*, 2004). The CFC inventory is split at 40 S. Observation is indicated by solid circle with error bars. Numbers designate predictions by the 19 models that we examined from 13 modeling groups (see text and Matsumoto *et al.*, 2004).

在約 $50\ \mu\text{mol}/\text{kg}$ である。バックグラウンドに対してシグナルが小さいので、高い精度の観測値が求められるが、近年までこれが可能ではなかった。さらに、過去のDIC濃度が分からないと現在のDIC濃度が分かっても、人為起源炭素量を表す現在と過去のDIC濃度差が求められない。そこでまず、バックグラウンドの値を見積もり、それをDIC測定値から差し引く方

法が主に用いられている。この基本的な方法にはいくつかバージョンがあり、最初の応用から (Brewer, 1978; Chen and Millero, 1979), いくつかの改良と応用の後 (Chen, 1982; Chen, 1993; Goyet and Brewer, 1993; Tsunogai *et al.*, 1993), 最近では C^* 法 (Gruber *et al.*, 1996) とよばれる手法に定着している。上述した $118 \pm 19\ \text{Pg-C}$ という吸収量は、この C^* 法によって見積もられている。この見積もりには約20%の誤差がすでに見込まれているが、これは主にランダムエラーを定量化したものであり、システムチックなバイアスは表していない。ここで紹介する研究内容は、 C^* 法にあるバイアスを定量化したものである (Matsumoto and Gruber, submitted)。

研究で実際に行ったことは、3次元全球海洋炭素循環モデルを使った計算、統計や化学反応を考慮した数値解析であるが、考え方はごく簡単で、観測データに応用されるのと全く同じように、 C^* 法を全球海洋炭素循環モデルから得られた「海洋データ」に応用しただけである。そして、 C^* 法で見積もった人為起源炭素量と、モデルで直接求めたそれと比較した。例えば、1994年までの吸収量で言うと、 C^* 法で見積もった吸収量とは、モデルで計算した1994年の化学成分の分布からバックグラウンドDICをまず求め、それを同じくモデルで計算した1994年のDIC分布から引いたものである。つまり、観測データ同様に、ある時間帯 (この場合1994年) のモデルデータしか使わない。一方、モデルで直接求めた吸収量とは、モデルで計算した1994年DIC分布から産業革命以前のDIC分布を単純に引いたものであり、観測データにない過去のDIC分布を使うことができる。仮に、 C^* 法が完全であるならば、この二つは一致しなくてはならないが、解析からはそうでないことが分かった。 C^* 法は、比較的最近まで大気と気体交換を行っていた「若い」海水では一貫して吸収量を過大に見積もり、「古い」海水では常に過小に見積もることが明らかになった。詳しくは述べないが、このバイアスの主な理由は、大気海洋間の CO_2 非平衡値が時間とともに拡大するからである (Fig. 5)。若い海水における過大バイアスと古い海水における過少バイアスを、全海洋に外挿すると約7%の過大バイアスが認められた。このバイアスが、実際の海洋にも有効だとすると、 $118 \pm 19\ \text{Pg-C}$ も同様に7%高すぎることになる。

このバイアスの意味するところの一つは、上述した陸域生物圏が産業革命以来正味の炭素ソースであった

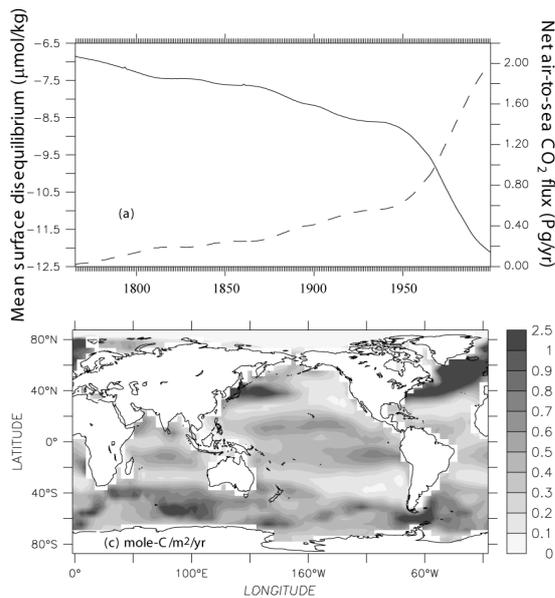


Fig. 5 Model-simulated air-sea CO₂ disequilibrium and flux (after Matsumoto and Gruber, submitted). The time dependence of the disequilibrium (solid line) and the flux (dashed line) is shown in (a) and the spatial map of the flux for the year 1994 is shown in (b). The C* method assumes that the disequilibrium remains constant with time, and the failure of this assumption is partly the reason for the bias in the method itself.

という結論が (Sabine *et al.*, 2004), 弱くなることになる。つまり、海洋の吸収量が減る分、陸域生物圏の放出量が減るわけである。

3.3 将来の展望

今後の海洋における人為起源炭素に関する研究では、産業革命から現在までの総吸収量を見積もる努力は一段落すると私は思う。紹介した研究によって C*法の限界がある程度定量的に理解されたことで、方法の改良の余地は生まれたが、全海洋の見積もりそのものが今より大きく変わることはないと思う。また、この C*法が将来においても盛んに応用されることはないと思う。なぜなら、WOCE や JGOFS などによってかなり正確に解明された DIC 分布などを使って、1990年代まで総吸収量はすでに求められているため、今後の観測からは、1990年代からの変化のみを求めることになるであろう。わざわざ、産業革命までさかのぼる必要はもはやなく、精度高く測定できる DIC 濃度差だけで、1990年代からの変化が得られる。

また、これまでの海洋における人為起源炭素に関する研究のほとんどは、産業革命以降の海洋が、定常状態にあると陰に仮定している。しかし、地球温暖化などの影響もあり、近未来の海洋における物理および生物化学プロセスが変化する可能性は高い。このため、今後の研究では、理論においても観測においても、海洋にあるプロセスのフィードバックを考慮することが重要である。海洋モデルの場合、大気モデルやメカニスティックな生物モデルと結合することが有望だと考えられる。また、観測では、バミューダ観測ステーションなどで行われているように、同じ海域の経年変動を明らかにし、その変動を定量化し、メカニスティックに理解することが有効だと思う。原理的な理解のみが、近未来の海洋環境変動の予測に役立つと思う。

4. 直接注入による人為起源炭素の海洋隔離

全球気候変動の原因とされる大気中 CO₂濃度の上昇を抑制する方法の一つとして、人為起源炭素を海洋内部に直接注入する隔離技術が注目されている。このような隔離技術には、炭素発生源である発電所などで、まず CO₂を回収および分離し、貯留先である海洋あるいは地中などに、主に CO₂を液化して注入するステップがある。海洋隔離と言っても、幾つかバリエーションがあり、陸上からや船舶から降ろしたパイプなどを使って、CO₂液体を直接中層水や深層水に溶解希釈する方法や、海底へ液体 CO₂として直接貯留する方法などがある。後者の場合、3,000 m より深ければ、液体 CO₂が海水の密度より大きくなるため、液体として安定する可能性があるが (Ohsumi, 1993), この安定性をサポートする実験結果は得られていない (Brewer *et al.*, 1999)。

ここで紹介する研究内容は、前者 (CO₂液体を海洋内部に溶解希釈した場合) の実効性と経済の動向も若干考慮した効果を、3次元海洋炭素循環モデルを使って検証したものである。実は、この隔離法は今現在すでに技術的には可能と言われているが、実際に行われていない一つの理由は、まさに、この隔離技術の効率や効果などがはっきりしていないからである。さらに、液体 CO₂を海水に溶解希釈する場合、海水はより酸性になるが、その環境インパクトが把握できていない。また、実効性や環境アセスメントについて研究者や政策決定者が満足したとしても、一般社会が、産業廃棄物とも言える人為起源炭素の海洋へ「投棄」を許

すとは限らない。このことは、小規模の隔離実験がハワイ (Gewin, 2002) やノルウェー (Giles, 2002) で中止になったことから明白であり、この点については、展望の章で再び触れる。

4.1 隔離の実用性と経済効果

共同研究者と私は、全球海洋物質循環モデルを用いて、DIC を東京周辺の外洋域に、3つの異なった深度 (800 m, 1,500 m, 3,000 m) に、西暦2000年から2099年までの100年間において毎年0.1 Pg-C 注入し、2500年まで積分する数値実験を行い、その場合の隔離効率、海水 pH の変化を予測し、注入した炭素のモニタリングの実用性、そして隔離効果の検証を行った (Matsumoto and Mignone, in press)。まず、この注入フラックスについてであるが、近年の人間活動による全球排出フラックスが約 6 Pg-C/yr であるから、0.1 Pg-C/yr はその 2% にも満たない小さなものであるが、日本の排出フラックスの約 3 分の 1 に匹敵する。1 ギガワット級 ($GW = 10^9 W = 100$ 万キロワット) の発電所の数でいえば、天然ガスを燃料としたもので 100、より「汚い」石炭を燃料としたものであれば 50 の発電所から一年間に排出する量に等しい。日本にある火力発電所が一年間に排出するほとんどの CO_2 を回収すると、おおよそ 0.1 Pg-C ぐらいになるが、大気中 CO_2 濃度の上昇を抑制する全球的な取り組みとしては、さらに大きいテラワット級 ($TW = 10^{12} W$) のスケールで CO_2 を回収・貯留する必要がある (Lackner, 2003)。

なお、数値実験で隔離の場所を東京近海に想定したのは、単に日本に近いからということではなく、大量の化石燃料の消費および人為起源炭素の排出の場所 (大都市) から、隔離先である海洋深層までの距離が比較的短い分、液化した CO_2 の輸送にかかるコストが抑えられるメリットを考えたからである。世界にある大都市の中には、幅広い大陸棚や浅い海に面しているものもあり、海洋隔離に適した条件を等しく揃えているわけではない。

海洋内部に注入した DIC は流れ場と拡散によって希釈し、時間とともに DIC アノマリーが拡大する様子がモデル計算から見られる (Fig. 6)。Fig. 6a~f では、水深 1,500 m に注入した場合の DIC アノマリーが水平方向と鉛直方向に拡大している様子がわかる。より混合が活発な水深 800 m の注入では、アノマリーの希釈はさらに早く、逆に水深 3,000 m では、アノマリー拡大は遅いこともモデル計算は示した。鉛直

方向へ拡大したアノマリーが海面に達すると、海面の CO_2 分圧が大気中のそれに比べるとアノマリーの分だけ高くなるので、海洋に隔離したはずの炭素が気体交換を通して大気に放出され、隔離効率は下がることが分かる (Fig. 6g~i)。隔離効率は注入水深が浅いほど低く、また、モデルの混合をより大きくしてやるほど低いが、これは、注入した CO_2 がより活発な混合により、早く海面に達することを示している。水深 3,000 m に注入した場合の隔離効率は非常に高く、500 年後であっても注入した炭素の 80% 以上が海洋に貯留されている。北西太平洋に注入した DIC のこのような挙動予測は、Stegen *et al.* (1993) によってすでに報告されているが、我々の研究からは、さらに、注入に伴う海水 pH の低下 (酸性化) が局所的には 1.0 ポイントに達することや、DIC アノマリーの拡大が広範囲にわたるため、注入後の DIC の挙動を効果的にモニタリングすることが実質的に難しいことが明らかになった。我々が使ったモデルの水平格子間隔 (約 4 度) は比較的広いので、希釈効果が大きく、もし、より高解像のシミュレーションを行なうと、pH はさらに低下するであろう。このことは深海の生物や底生生物に深刻な害をもたらす可能性を示している。

また、Fig. 6g~i に示す隔離効率を基に、隔離の経済効果も試算した。この場合の効果とは、海洋における「一時的」な人為起源炭素の隔離が (隔離効率は時間とともに下がるため一時的)、永久な隔離 (効率が永久に 100% の場合) に比べて、どのぐらいの効果があるかというものである。政策決定者などが、ジオエンジニアリングなどの導入を検討する際、コストとベネフィットの試算を比較するが、人為起源炭素の隔離の場合、コストとベネフィットが同時に発生しない。つまり、隔離実行の初期に比較的大きな設備投資 (コスト) が見込まれる一方、隔離したことによって避けられた環境破壊などの便益 (ベネフィット) が得られるのはずっと後のことである。このため、ある時点での費用便益分析を行うために、経済学では正味現在価格 ($NPV = \text{net present value}$) なるものを計算するが、炭素の価格やインフレなどを含む割引率はこの NPV に反映される。我々は、割引率を通常使われる 3% と仮定し、将来にわたる炭素の価格変動をいくつかのシナリオで描いた場合のベネフィットに関する NPV を試算したが、いずれの場合でも隔離効果は比較的高いことが分かった。この主な理由は、3% の割引率でさえ、現在価格が急速に下がるため (例えば、

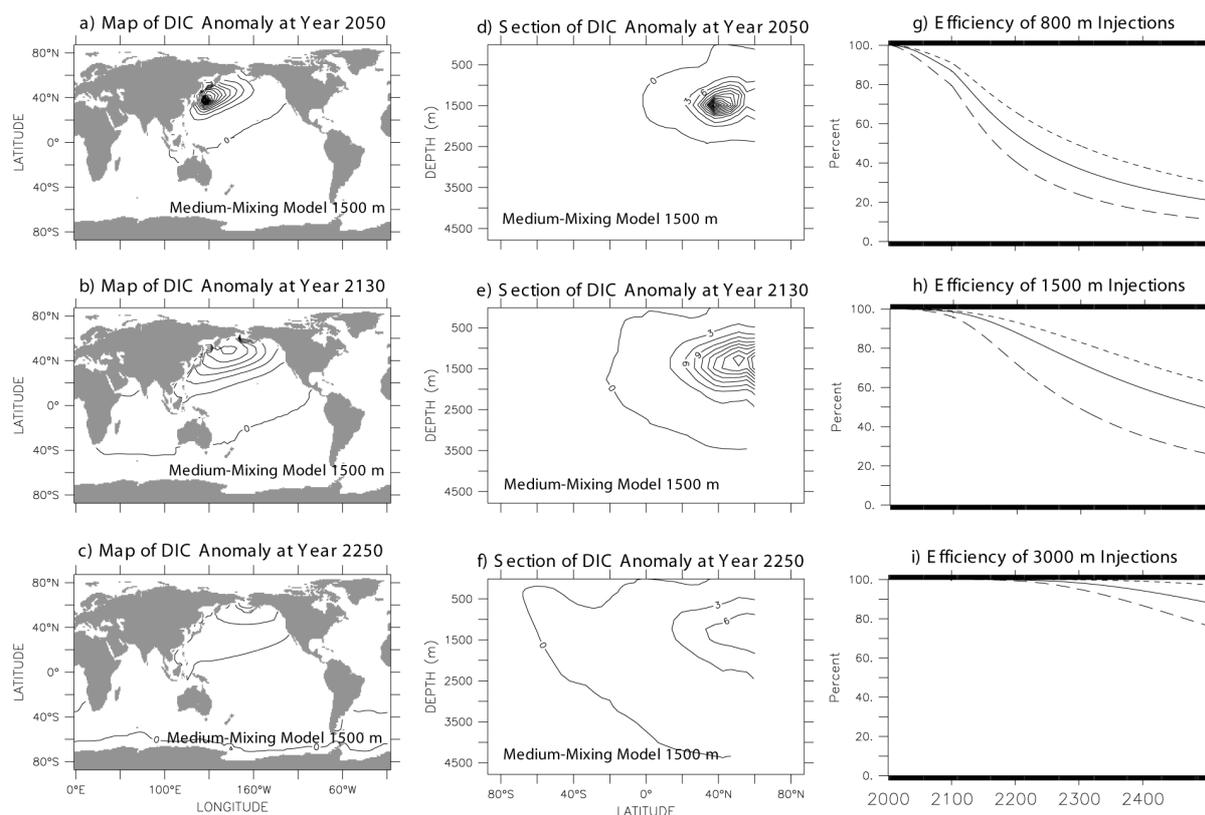


Fig. 6 Distribution of injected DIC and sequestration efficiency (after Matsumoto and Mignone, in press). Panels (a) - (f) show the distribution of DIC at 1,500 m in the Medium-Mixing model: (a) - (c) show vertically integrated, column inventories for years 2050, 2130, and 2250; (d) - (f) show zonally averaged, meridional sections for the same years. Panels (g) - (i) show the time evolution of sequestration efficiency for three physical models (long dashed line = Low-Mixing, solid line = Medium-Mixing, and short dashed line = High-Mixing) for injections at three different depths 800 m (g), 1,500 m (h), and 3,000 m (i).

現在100円の価値が50年後ではわずか23円、100年後ではたったの5円になる)、隔離効率が急激に下がるころには、当初隔離した炭素の価値があまりないということである。

4.2 将来の展望

我々の数値実験から、海洋内部(特に1,500 mより深い水深)に直接液化CO₂を注入した場合、隔離効率と効果は高いことは明らかになった。しかし、局所的には海水が大きく酸化することによる環境破壊や、注入後の炭素が移流と拡散により観測からは正確な把握が困難になることが危惧される。このため、ここで検討した炭素隔離技術の応用を考える上では、このような実効性におけるマイナス要因を、高い隔離効率・効果をあげるといったプラス要因と同時に、十分吟味しなくてはならない。

とはいえ、海洋内部への人為起源炭素の隔離が全く

おかしな話でないということも述べておきたい。まず、海洋内部への直接隔離は、本来大気に放出された人為起源炭素が、大気-海面間における気体交換と鉛直混合を通して海洋へ吸収される、ゆっくりとした「自然」プロセスを、人為的に早めているだけだという論理は間違っていない。いずれ海洋に吸収されるものを、あえて人為的に早める理由は、やはり、大気中CO₂濃度のピークを避けることにより、急激な気候変動に伴う危害を小さくすることができるからである。また、隔離のようなジオエンジニアリングに頼らず、省エネルギー対策など環境に優しい手法だけで、人為起源炭素の問題が解決できると考えるのは、炭素問題のスケールを考えると難しいと思う。米国エネルギー省は、世界で消費するエネルギーは、発展途上国の開発などにより、2001年から2025年の間に54%増加(2.2% per annum)すると予測している(Energy

Information Administration, 2004)。現在と同じエネルギー源配分を保ちつつ、この増加率が今後100年間続くとしたら、今世紀末までに大よそ2 200 Pg-C 排出することになり、これは IPCC などの排出シナリオなどよりはるかに大きい。石炭などの化石燃料埋蔵量は十分あり、供給源からは消費に歯止めがかからない。この排出量は、陸域生物圏にある炭素量にほぼ匹敵するため、陸が吸収できる量ではなく、また、海洋深層の吸収量は100年オーダーであるため、応答が遅すぎる。つまり、世界各国が意味ある炭素排出量の抑制をしなければ、ジオエンジニアリング以外に、大気中 CO₂濃度の急激な上昇は避けられないと思う。

そこで、もう一度、環境破壊などを理由に中止されたハワイ沖（炭素60トンの注入）およびノルウェー沖（同5トン）での「小規模」隔離実験計画を振り返りたい。今現在、海洋は年間約2 Pgの人為起源炭素を吸収しているが、これは一日にすると、毎日約550万トンの炭素（約2 000万トンのCO₂）をすでに海洋に投棄していることになる。個人的に、中止された計画に賛成しているわけではないが、一般社会が、このスケールの違いを認識しているのか疑わしい。今後は、正しい情報を基に、社会がこのような問題にどう対処すべきか話し合わなくてはならない。ある学会で、上述した隔離実験などは倫理的な社会問題であり、研究者など専門知識を持つ者が庶民に「正しい」選択を啓蒙するなど誤解をしてはいけないと、聞いたことがあるが、まさにその通りだと思う。

5. おわりに

本論文では、海洋炭素循環と収支に関して、私が現在携わっている3つの理論的な研究内容について述べた。各章の終わりに、私のごく限られた研究活動を基にした「将来の展望」について考えてみた。ある程度共通して言えることは、これまでは、海洋炭素循環を気候システムからある程度切り離して捉えることで、問題を簡素化して、その理解を深めてきた。また、地球化学の様々な収支問題ではお馴染みである「定常状態」の仮定も頻繁に使われてきた。しかし、過去に起こった海洋炭素循環の変動の解明や、今後の変動予測により効果的に対応するためには、気候システム内のフィードバックを考慮に入れなくてはならない。具体的に海洋のモデリングにおいては、大気や海底堆積物や大陸と結合することが望ましいが、モデルを複雑にすることにより増える自由度を、どのような束縛条件

で減らしていくかが、研究に必要な工夫かもしれない。

謝 辞

これまで、米国のいくつかの大学で学んできましたが、指導者を含め、研究環境には常に恵まれてきたと思います。ブラウン大学の J. Imbrie, T. Webb 両教授には地球科学の面白さを教えていただきました。シカゴ大学の D. MacAyeal 教授からは数値モデルの手ほどきを受け、また、当時はよく分かりませんでした。モデル結果と実験結果が異なる時に大きな意味があると教えられました。コロンビア大学ランモント・ドハティー地球観測研究所の J. Lynch-Stieglitz, R. F. Anderson 両教授からは、古海洋学と地球化学的手法について学びました。同じくラモントの W. S. Broecker 教授には古環境と炭素循環について教えていただき、学位取得後は、Broecker 教授にお世話になったというだけで何かと得をしているように感じます。プリンストン大学の J. Sarmiento 教授と研究仲間からは、現在の海洋炭素循環と大循環モデルについて多くを学びました。今の職場においては、自由に研究テーマを選ぶことに理解を示していただいている研究部門の皆様には感謝しております。特に、川幡穂高、鈴木淳両博士には、慣れない日本の研究環境でのサバイバル・アドバイスや様々な便宜を計って頂きました。最後に、家族の協力と理解のおかげで、今日まで研究活動を続けてこられました。お世話になった皆様には厚くお礼申し上げます。

文 献

- Archer, D. and E. Maier-Reimer (1994) Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO₂ concentration, *Nature* **367**, 260-263.
- Archer, D., A. Winguth, D. Lea and N. Mahowald (2000a) What caused the glacial/interglacial atmospheric pCO₂ cycles?, *Reviews of Geophysics* **38**, 159-189.
- Archer, D. E., G. Eshel, A. Winguth, W. Broecker, R. Pierrehumbert, M. Tobis and R. Jacob (2000b) Atmospheric pCO₂ sensitivity to the biological pump in the ocean, *Global Biogeochemical Cycles*. **14**, 1219-1230.
- Barnola, J. M., D. Raynaud, Y. S. Korotkevich and

- C. Lorius (1987) Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂, *Nature* **329**, 408-414.
- Bates, N., A. Pequignet, R. Johnson and N. Gruber (2002) A short-term sink for atmospheric CO₂ in subtropical mode water of the North Atlantic Ocean, *Nature* **420**, 489-493.
- Berger, W. H. (1982) Deglacial CO₂ buildup: Constraints on the coral-reef model, *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* **40**, 235-253.
- Brewer, P. G. (1978) Direct observation of the oceanic CO₂ increase, *Geophysical Research Letters* **5**, 997-1000.
- Brewer, P. G., G. Friederich, E. Peltzer and F. M. Orr (1999) Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO₂, *Science* **284**, 943-945.
- Broecker, W., J. Lunsch-Stieglitz, D. Archer, M. Hofmann, E. Maier-Reimer, O. Marchal, T. Stocker and N. Gruber (1999) How strong is the Harvardton-Bear constraint?, *Global Biogeochemical Cycles* **13**, 817-820.
- Broecker, W. and T. -H. Peng (1989) The cause of the glacial to interglacial atmospheric CO₂ change: A polar alkalinity hypothesis, *Global Biogeochemical Cycles* **3**, 215-239.
- Broecker, W. S. (1982) Ocean chemistry during glacial time, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1689-1705.
- Broecker, W. S. and T. -H. Peng (1987) The role of CaCO₃ compensation in the glacial to interglacial atmospheric CO₂ change, *Global Biogeochemical Cycles* **1**, 15-29.
- Brzezinski, M. A., D. M. Nelson, V. M. Franck and D. E. Sigmon (2001) Silicon dynamics within an intense diatom bloom in the Pacific sector of the Southern Ocean, *Deep Sea Research II*, **48**, 3997-4018.
- Brzezinski, M. A., C. J. Pride, D. M. Sigman, J. L. Sarmiento, K. Matsumoto, N. Gruber, G. H. Rau and K. H. Coale (2002) A switch from Si(OH)₄ to NO₃⁻ depletion in the glacial Southern Ocean, *Geophysical Research Letters* **29**, 10.1029/2001 GL 014349.
- Catubig, N. R., D. Archer, R. Francois, P. deMenocal, W. Howard and E. -F. Yu (1998) Global deep-sea burial rate of calcium carbonate during the last glacial maximum, *Paleoceanography* **13**, 298-310.
- Chen, C. -T. (1982) On the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic and Southern Oceans, *Deep-Sea Research* **29**, 563-580.
- Chen, C. -T. and F. J. Millero (1979) Gradual increase of oceanic CO₂, *Nature* **277**, 205-206.
- Chen, C. T. A. (1993) Anthropogenic CO₂ distribution in the north Pacific Ocean, *Journal of Oceanography* **49**, 257-270.
- Duplessy, J. -C., N. J. Shackleton, R. G. Fairbanks, L. Labeyrie, D. Oppo and N. Kallel (1988) Deep-water source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation, *Paleoceanography* **3**, 343-360.
- Energy Information Administration, International Energy Outlook 2004, pp. 244, U.S. Department of Energy, Washington DC, 2004.
- Farrell, J. W. and W. L. Prell (1989), CaCO₃ cycles in the equatorial Pacific, *Paleoceanography* **4**, 447-466.
- Franck, V. M., M. A. Brzezinski, K. H. Coale and D. M. Nelson (2000) Iron and silicic acid concentrations regulate Si uptake north and south of the Polar Frontal Zone in the Pacific sector of the Southern Ocean, *Deep Sea Research II* **47**, 3315-3338.
- Francois, R., M. A. Altabet, E. -F. Yu, D. M. Sigman, M. Bacon, M. Frank, G. Bohrmann, G. Bareille and L. D. Labeyrie (1997) Contribution of Southern Ocean surface-water stratification to low atmospheric CO₂ concentrations during the last glacial period, *Nature* **389**, 929-935.
- Froelich, P. N., V. Blanc, R. A. Mortlock, S. N. Chillrud, W. Dunstan, A. Udomkit and T. H. Peng (1992) River Fluxes of Dissolved Silica to the Ocean Were Higher During Glacials: GE/Si in Diatoms, Rivers, and Oceans, *Paleoceanography* **7**, 739-767.
- Gewin, V. (2002) Ocean carbon study to quit Hawaii, *Nature* **417**, 888.

- Giles, J. (2002) Norway sinks ocean carbon study, *Nature* **419**, 6.
- Gnanadesikan, A., J. P. Dunne, R. M. Key, K. Matsumoto, J. L. Sarmiento, R. D. Slater and P. S. Swathi (2004) Oceanic ventilation and biogeochemical cycling: Understanding the physical mechanisms that produce realistic distributions of tracers and productivity, *Global Biogeochemical Cycles* **18**, doi:10.1029/2003 GB 002097.
- Goyet, C. and P. G. Brewer, Biochemical Properties of the oceanic carbon cycle, in Modeling oceanic climate interactions, edited by J. Willebrand, and D. L. T. Anderson, pp. 271 297, Springer-Verlag, New York, 1993.
- Gruber, N. (1998) Anthropogenic CO₂ in the Atlantic Ocean, *Global Biogeochemical Cycles* **12**, 165 192.
- Gruber, N., C. D. Keeling and N. Bates (2002) Inter-annual variability in the North Atlantic Ocean carbon sink, *Science* **298**, 2374 2378.
- Gruber, N., J. L. Sarmiento and T. F. Stocker (1996) An improved method for detecting anthropogenic CO₂ in the oceans, *Global Biogeochemical Cycles* **10**, 809 837.
- Harrison, K. G. (2000) Role of increased marine silica input on paleo-pCO₂ levels, *Paleoceanography* **15**, 292 298.
- Houghton, J. T., Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden and D. Xiaosu, *Climate Change 2001 - The Scientific Basis: Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 944 pp., Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- Hutchins, D. A. and K. W. Bruland (1998) Iron-limited diatom growth and Si: Nuptake ratios in coastal upwelling regime, *Nature* **393**, 561 564.
- Key, R., A. Kozyr, C. Sabine, K. Lee, R. Wanninkhof, J. L. Bullister, R. A. Feeley, F. Millero, C. Mordy and T. -H. Peng (2004) A global ocean carbon climatology: Results from GLODAP, *Global Biogeochemical Cycles* **18**, doi:10. 1029/2004 GB 002247.
- Knox, F. and M. B. McElroy (1984) Changes in atmospheric CO₂: Influence of the marine biota at high latitudes, *Journal of Geophysical Research* **89**, 4629 4637.
- Lackner, K. S. (2003) A guide to CO₂ sequestration, *Science* **300**, 1677 1678.
- Lee, K., S. -D. Choi, G. -H. Park, R. Wanninkhof, T. -H. Peng, R. M. Key, C. Sabine, H. W. Feely, J. L. Bullister, F. Millero and A. Kozyr (2003) An updated anthropogenic CO₂ inventory in the Atlantic Ocean, *Global Biogeochemical Cycles* **17**, doi:10.1029/2003 GB 002067.
- Martin, J. H. (1990) Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis, *Paleoceanography* **5**, 1 13.
- Matsumoto, K. and N. Gruber (submitted) How accurate is the estimation of anthropogenic carbon in the ocean? An evaluation of the C* method, *Global Biogeochemical Cycles*.
- Matsumoto, K. and R. Key, Natural radiocarbon distribution in the deep ocean, in *Global Environmental Change in the Ocean and on Land*, edited by M. Shiomi, and H. Kawahata, pp. 45 58, TERRAPUB, Tokyo, 2004.
- Matsumoto, K. and B. K. Mignone (in press) Model simulations of carbon sequestration in the northwest Pacific by direct injection, *Journal of Oceanography*.
- Matsumoto, K., J. L. Sarmiento and M. A. Brzezinski (2002) Silicic acid leakage from the Southern Ocean: A possible explanation for glacial atmospheric pCO₂, *Global Biogeochemical Cycles* **16**, 10.1029/2001 GB 001442.
- Matsumoto, K., J. L. Sarmiento, R. M. Key, O. Aumont, J. L. Bullister, K. Caldeira, J. -M. Campin, S. C. Doney, H. Drange, J. -C. Dutay, M. Follows, Y. Gao, A. Gnanadesikan, N. Gruber, A. Ishida, F. Joos, K. Lindsay, E. Maier-Reimer, J. C. Marshall, R. J. Matear, P. Monfray, A. Mouchet, R. Najjar, G. -K. Plattner, R. Schlitzer, R. Slater, P. S. Swathi, I. J. Totterdell, M. -F. Weirig, Y. Yamanaka, A. Yool and J. C. Orr (2004) Evaluation of ocean carbon cycle models with data-based metrics, *Geo-*

- physical Research Letters* **31**, doi:10.1029/2003GL 018970.
- 野崎義行 (1994) 地球温暖化と海 . 東京大学出版会 , 196ページ .
- Nelson, D. M., P. Treguer, M. A. Brzezinski, A. Leynaert and B. Queguiner (1995) Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation, *Global Biogeochemical Cycles* **9**, 359 372.
- Nozaki, T. and T. Oba, Dissolution of calcareous tests in the ocean and atmospheric carbon dioxide, in *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*, edited by H. Sakai, and Y. Nozaki, pp. 83-92, Terrapub, Tokyo, 1995.
- Ohsumi, T. (1993) Prediction of solute carbon dioxide behavior around a liquid carbon dioxide pool on deep ocean basins, *Energy Conversion and Management* **34**, 1059 1064.
- Petit, J. R., J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman and M. Stievenard (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from Vostok ice core, Antarctica, *Nature* **399**, 429 436.
- Pondaven, P., D. Ruiz-Pino, C. Frabalo, P. Treguer and C. Jeandel (2000) Interannual variability of Si and N cycles at the time-series station KER-FIX between 1990 and 1995 - a 1-D modelling study, *Deep-Sea Research I* **47**, 223 257.
- Sabine, C. L., R. A. Feeley, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, F. J. Millero, T.-H. Peng, A. Kozyr, T. Ono and A. F. Rios (2004) The oceanic sink for anthropogenic CO₂, *Science* **305**, 367 371.
- Sabine, C. L., R. A. Feeley, R. M. Key, J. L. Bullister, F. J. Millero, K. Lee, T.-H. Peng, B. Tilbrook, T. Ono and C. S. Wong (2002) Distribution of anthropogenic CO₂ in the Pacific Ocean, *Global Biogeochemical Cycles* **16**, 10.1029/2001 GB 001639.
- Sabine, C. L., R. M. Key, K. M. Johnson, F. J. Millero, A. Poisson, J. L. Sarmiento, D. W. R. Wallace and C. D. Winn (1999) Anthropogenic CO₂ inventory of the Indian Ocean, *Global Biogeochem. Cycles* **13**, 179 198.
- Sarmiento, J. L., N. Gruber, M. A. Brzezinski and J. P. Dunne (2004) High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity, *Nature* **427**, 56 60.
- Sarmiento, J. L. and J. R. Toggweiler (1984) A new model for the role of the oceans in determining atmospheric pCO₂, *Nature* **308**, 621 624.
- Siegenthaler, U. and T. Wenk (1984) Rapid atmospheric CO₂ variations and ocean circulation, *Nature* **308**, 624 626.
- Sigman, D. M. and E. A. Boyle (2000) Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide, *Nature* **407**, 859 869.
- Sigman, D. M., D. C. McCorkle and W. R. Martin (1998) The calcite lysocline as a constraint on glacial/interglacial low-latitude production changes, *Global Biogeochemical Cycles* **12**, 409 427.
- Stegen, G. R., K. H. Cole and R. Bacastow (1993) The influence of discharge depth and location on the sequestration of carbon dioxide, *Energy Conversion and Management* **34**, 857 864.
- Takeda, S. (1998) Influence of iron availability of nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters, *Nature* **393**, 774 777.
- Toggweiler, J. R., A. Gnanadesikan, S. Carson, R. Murnane and J. L. Sarmiento (2003a) Representation of the carbon cycle in box models and GCMs: 1. Solubility pump, *Global Biogeochemical Cycles* **17**, doi:10.1029/2001 GB 001401.
- Toggweiler, J. R., R. Murnane, S. Carson, A. Gnanadesikan and J. L. Sarmiento (2003b) Representation of the carbon cycle in box models and GCMs - 2. Organic pump, *Global Biogeochemical Cycles* **17**, doi:10.1029/2001 GB 001841.

- Tsunogai, S., T. Ono and S. Watanabe (1993) Increase in total carbonate in the western north pacific water and a hypothesis on the missing sink of anthropogenic carbon, *Journal of Oceanography* **49**, 305-315.
- Yu, E.-F., R. Francois and M. P. Bacon (1996) Similar rates of modern and last-glacial ocean thermohaline circulation inferred from radiochemical data, *Nature* **379**, 689-694.