

## 9 6 1 6 海洋水による二酸化炭素吸収の増大と評価

助成研究者：小島 紀徳(成蹊大学 工学部)

共同研究者：上宮 成之(成蹊大学 工学部)

二酸化炭素問題対策としてエネルギーで評価できない対策技術は、二酸化炭素のまま大自然界に吸収させるまたは回収・隔離する方法だけである。本申請では海洋水を利用するこれらの対策の可能性・問題点を、事前に実験的あるいは数値的手法により、速度、エネルギー、環境影響の観点から評価検討することが目的である。

本研究ではまず、海洋に硝酸塩、リン酸塩などの栄養塩を添加することにより植物プランクトンを増殖させ、海洋表層中の二酸化炭素分圧、ひいては大気中の二酸化炭素量を減少させる、海洋施肥法について検討した。

施肥された栄養塩のうち有効に利用される割合を、植物プランクトンによる取り込みと、海洋中の栄養塩と有機物の水平方向の拡散を考慮した拡散モデルにより求めた。さらに船舶による窒素、リン肥料の輸送のエネルギー評価を行い、散布方法の最適条件を検討した。

船舶から散布された肥料中の栄養塩は表層中に拡散しながら植物プランクトンに取り込まれるが、一部分は取り込まれる前に、無機塩のまま深海に移動し、有効には使われない。現在大気に残留する二酸化炭素量の1/500に相当する栄養塩量を半径7.1～100 kmの円内に散布した場合について計算を行い、栄養塩が有効に使用されない割合は0.01%以下であることがわかった。一方、船舶の輸送に必要なエネルギーから放出される二酸化炭素量は施肥による大気中二酸化炭素の固定量の約0.23%程度にすぎないことがわかった。

以上、多少の光合成速度、あるいは散布条件の違いは、理想的な場合の正味二酸化炭素吸収能には影響を与えないことがわかった。本報では表層中の有機物濃度上昇の環境影響についての評価は行ってはいないが、この点についての危惧を考えると、本報で仮定したよりもさらに広範囲に均一に散布することが望ましいとの結論にいたるものと考えられる。

ついで、唯一の化学的吸収プロセスである珪酸塩化合物(あるいは炭酸塩)の風化による二酸化炭素の重炭酸イオン化法を速度論、エネルギーから検討した。各種の岩石の中でも、 $\text{CaSiO}_3$ は、 $\text{CaCO}_3$ 以上の吸収速度が得られた。この速度は、粒子表面積に比例し、岩石を粉砕することで加速できるが、粉砕エネルギーは、 $10\mu\text{m}$ 程度までの粉砕であれば $\text{CO}_2$ の吸収量に相当するエネルギーの十分の1程度に抑えることが可能であり、可能性の高い対策であることが明らかとなった。



## 9 6 1 6 海洋水による二酸化炭素吸収の増大と評価

助成研究者：小島 紀徳(成蹊大学 工学部)

共同研究者：上宮 成之(成蹊大学 工学部)

### 1. 研究目的

二酸化炭素問題はエネルギー問題の裏返しであり、ソフトエネルギーパス以外の本質的対策技術は自然界の利用しかありえない。例えば二酸化炭素の再資源化、藻類利用等の人工光合成は、必要一次エネルギーに太陽や未利用エネルギーをあてるしかなく、本質的には無意味である。二次エネルギー体系、輸送において二酸化炭素を媒体とすることは、エネルギー的評価から考える限り特別の意味はなく、正しい評価基準で評価されねばならない。これとは異なる基準で評価すべき対策技術は、二酸化炭素のまま自然界に吸収させるまたは回収・隔離する方法だけである。一次評価は1) 深層水中の豊富なP, Nは生物体の分解により生じており、付随する二酸化炭素は表層で放出されるため対策とはならない。2) 一方深層水は年齢が古く、現在の大気中の二酸化炭素濃度にまで物理的に飽和していないため、物理吸収量の増大は期待できるが、深海層水を表層に持ち上げるための必要エネルギーは膨大であり、温度差エネルギーの活用等が必要。3) P, Nを貧栄養下にある表層に与え、生物体を増やす施肥法については、エネルギー的評価や応答の速さを検討する必要がある。4) 海藻繁殖：PN供給・回収(回収は技術的に困難)を行うエネルギー生産以外は、PNで生物体量が律せられている以上、全海洋としては無意味。施肥をするなら外洋の方が望ましい。5) 珊瑚：純無機化学的には炭酸カルシウム製造は二酸化炭素の放出源となる。が、N生産性などの+因子もある。6) 木材による固定：付加価値はあるが、量的には限界がある。7) 植林、森林破壊防止：植林は森林破壊による二酸化炭素放出と逆の効果を期待できる。塩害も大きな問題である。8) 砂漠の緑化：砂漠植林は水により技術的には可能となる。水生産に未利用太陽エネルギーをその場で利用することが重要である。9) 岩石風化：唯一の化学的吸収プロセスであるが、速度の問題がある。

本研究では、自然界に於ける二酸化炭素の挙動の工学的理解に加え、海洋生物への影響、社会システムなどの制約の中で工学的対策技術はいかにあるべきかを総合的(調査、解析、実験的)に考察することが目的であり、従来のシャープな研究ではなく、広範な各個技術の問題点を個々に見きわめ、総合評価することである。

本研究では、まず海洋水を利用した二酸化炭素問題への対策技術の一方法として上記3)

の海洋施肥法<sup>1)</sup>についてその散布方法について詳細な検討を行った。海洋表面ではリン酸および硝酸などの栄養分は、沿岸、湧昇流地域を除けば、ほとんど溶解しておらず、貧栄養状態にある。また海洋生物中のリン、窒素、炭素のモル比は1:15:120である<sup>2)</sup>とされており、植物プランクトンの栄養源となる溶存無機態窒素や溶存無機態リンを含む尿素肥料やリン肥料を海洋に散布すると、海洋生物中のリン、窒素、炭素の比に相当する量の炭酸イオン、炭酸水素イオンなどの無機炭素類が植物プランクトンに有機炭素あるいは殻の成分である炭酸カルシウムの形で取り込まれる。その結果、表層内の無機炭素類の濃度が減少し、海洋表層中の二酸化炭素の減少分が大気から移動し、大気中の二酸化炭素の海洋への吸収が可能となる。

既報<sup>3)</sup>では、植物プランクトンにより形成された有機炭素と炭酸カルシウムの循環を組み入れた海洋のTwo Boxモデルと大気との二酸化炭素の交換から海洋施肥法の効果発現時間と環境面への影響に関する工学的評価を行った。Two boxモデルでは大気中の二酸化炭素濃度と海洋内の無機炭素類、有機炭素の経時変化を計算するため、海洋を表層と深海層の2層に分け、モデル内のパラメーターは海洋全体の平均値を用いた。計算結果から大気-海洋表層間の二酸化炭素の移動抵抗による施肥の時間応答を計算し、数年以内には期待した効果が見られ、また環境面での影響が少ないことを明らかにした。

しかしながら、既報<sup>3)</sup>では肥料は全海洋で均一に散布され、また植物プランクトンにより栄養塩は施肥後瞬時に取り込まれると仮定した。このため、得られた結果は理想系での結果であり、これを達成するためには膨大な輸送エネルギーをかけて均一に散布する必要があるのではないかと危惧される。すなわち実際には施肥に必要な輸送のエネルギー使用に伴う二酸化炭素放出量を少なくするため、施肥を海洋全体に均一に行うのではなく、肥料は特定の海域内に高濃度で散布され、海流により表層内を水平方向に拡散しながら、植物プランクトンに取り込まれると考えられる。このとき、表層の水平方向の混合速度は大きいと、散布された肥料は表層中に拡散すると考えられるが、散布範囲内の栄養塩濃度があまりに高いと植物プランクトンの栄養塩の取り込みが遅く、その間深海層との交換があるため一部の栄養塩はそのまま深海層へ移動し、海洋内の物質循環の速度から数百年以上は表層に戻らないと予想され、既報<sup>3)</sup>における単純なTwo boxモデルで仮定した施肥量すべてが効果が発現しないこととなる。このため栄養塩が植物プランクトンに有効に利用される散布密度・速度を検討するとともに、輸送に必要なエネルギーから放出される二酸化炭素量と施肥による海洋への固定量を比較することが必要となる。

本研究では、海洋における様々な栄養塩濃度の場合について測定したデータから、植物プランクトンによる肥料中に含まれる栄養塩の取り込み速度を栄養塩濃度の関数として与えた。その上で海洋内の水平混合を新たに従来のモデルに加え、船舶から限定した海域に散布された栄養塩を含んだ肥料が拡散する過程を計算した。さらに散布された栄養塩分の内、栄養塩の形のまま深海層へ移動せず、実際に植物プランクトンに取り込まれ、二酸化

炭素の吸収効果に寄与する割合を評価した。さらに船舶による窒素、リン肥料の輸送のエネルギー評価を併せて行い、両者から散布方法の最適条件を検討した。

本研究ではついで、上記の研究に加え、さらに9) 地球規模の無機炭酸循環の加速、すなわち珪酸塩化合物（あるいは炭酸塩）の風化による二酸化炭素の重炭酸イオン化法を検討した結果についても、今後の課題でふれることとする。

すなわち  $2\text{CO}_2 + \text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{SiO}_2$  を人工的に加速させる可能性を粉碎工程をも含めてまず、実験的（速度論的）、エネルギー的に検討した結果を記載する。風化後海洋表層で  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  が起こると、上記の2 molの内、1 molが放出される。そこで溶液または見かけ比重の大きいスラリー状で深海流入することが考えられる。そこで石灰石についてもこのとき、実質1 molの固定になるため同様な基礎的検討を行っている。

## 2. 研究方法（海洋施肥法の評価のためのモデルおよび計算の仮定）

### 2. 1 栄養塩

本報では、肥料は船舶等を用いて限定した海域に散布されるものと仮定した。栄養塩の取り込み、移動については、溶存無機態窒素のみを考慮した。これは、現在の海水では溶存無機態リンを基準とすると、溶存無機態窒素は光合成に必要な量の0.94倍しかなく、溶存無機態炭素源は必要量の9.6倍も存在している<sup>4, 5)</sup>ためである。そこで取り込み速度は、制限因子である表層内の溶存無機態窒素の濃度の関数として与えた。大気中からの窒素固定菌・藻類による固定は本研究では考慮しなかった。なお、本論文中では、窒素とはプランクトンが取り込むことが可能な窒素源である溶存無機態窒素を示すこととし、有機物あるいは生物中の窒素を示す場合は、その旨を特記して区別することとする。リンについても同様とする。海洋に散布する窒素を含む肥料は、既報<sup>3)</sup>と同様に尿素肥料を用いるとした。リン源も併せてリン対窒素を1:15の比で施肥するものと考え、生物体にもこの割合で取り込まれるものとするれば、海洋中の移動が窒素と同様に起こると考えられるため、リンも同様な挙動となる。また、エネルギー計算にはリンについても考慮した。リン源についても既報<sup>3)</sup>と同様、よう成リン肥料とした。

なお植物プランクトンに必要な元素は、窒素、リンのほかに珪藻プランクトンに必須である珪素あるいは、光合成に必要な鉄などが挙げられる。海洋内の生態系への影響を考慮すると、本報で仮定した窒素、リンのみの施肥に加え、これらの元素の施肥についてもさらに詳しく検討する必要がある。なおBroecker<sup>2)</sup>によれば、リン、窒素、炭素、カルシウム、珪素のモル比は1:15:120:40:50と与えられている。

### 2. 2 海洋への施肥量の仮定

近年、大気中の二酸化炭素の年間増加量は炭素換算で約35億トンであり、この量を海洋へ吸収させるために必要な栄養塩中の窒素量は、前述の海洋生物中のリン、窒素、炭素の比から年間 $3.65 \times 10^{13}$  mol-Nとなる。この窒素量を海洋表層に均一に撒くとし、海洋の表面積と海洋表層の深さをそれぞれ $360 \times 10^6$  km<sup>2</sup>、75 mとすると、海洋表層中の窒素濃度の増加分は $1.35 \times 10^{-3}$  mol・m<sup>-3</sup>となる。

本報ではこれを限られた海域に散布すると仮定し、一海域当たりの施肥量を $7.75 \times 10^{10}$  mol-Nとした。この量は前述の大気中の二酸化炭素の年間増加量の約1/500に相当し、全海洋の表層中に均一に散布された場合には約半径500 kmとなる。本評価では同量を散布範囲を半径7.1 kmから100 kmの円内に散布する場合について計算した。このとき散布範囲内の表層中の窒素濃度は、 $6.57$  mol・m<sup>-3</sup>~ $3.29 \times 10^{-2}$  mol・m<sup>-3</sup>となり、肥料中の窒素濃度 $3.29 \times 10^4$  mol・m<sup>-3</sup>の $2.0 \times 10^{-4}$ ~ $1.0 \times 10^{-6}$ 倍となる。

海洋表層中の窒素濃度は、栄養塩が不足している海域では $10^{-6}$ ~ $10^{-7}$  mol・m<sup>-3</sup>であり、また栄養塩を比較的多量に含む湧昇流域では、 $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$  mol・m<sup>-3</sup>である。すなわち、100kmの半径の円内に肥料を散布した場合の濃度は、自然条件下の外洋で最も濃度が大きい地域に相当する。一方、7.1kmの半径の円内に散布した場合は、その200倍となる。

なお、大気中の二酸化炭素濃度の上昇を抑制させるためには、大気中の二酸化炭素の年間増加量に相当する施肥量を毎年行う必要があり、環境面での影響を考えると散布範囲内の窒素濃度と有機炭素濃度(溶存有機態炭素と粒子状有機炭素を合わせた有機炭素の濃度)が、施肥を開始してから1年以内に元に戻っていることが望ましい。

### 2. 3 窒素の取り込み速度

表層中に散布された窒素は植物プランクトンにより吸収された後、表層内でバクテリアによる分解と植物プランクトンによる吸収を繰り返し、最終的には深海層に移動すると考えられる。ここで植物プランクトンによる吸収速度とバクテリアによる分解速度の差を植物プランクトンによる取り込み速度とした。

植物プランクトンによる単位表面積当たりの窒素の取り込み速度  $A(Cns)$

[mol・m<sup>-2</sup>・y<sup>-1</sup>]を豊富な栄養塩を含んだ湧昇流海域での観測値<sup>8)</sup>と栄養塩の殆ど存在しない海域での観測値<sup>9, 10)</sup>を用いて第1式の形で与えた。

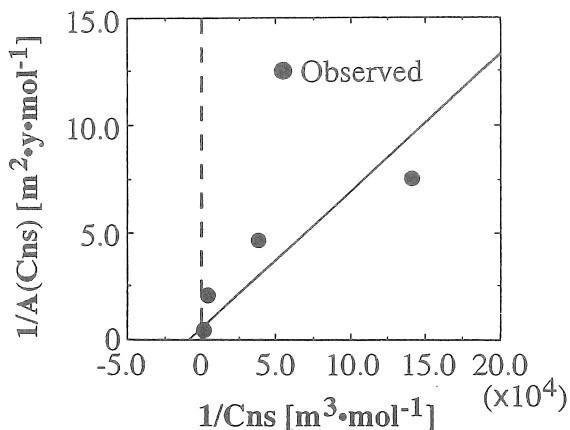


Fig. -1 Nitrogen assimilation rate by plant biota

$$A(Cns) = \frac{Ls \cdot Vx \cdot Cns}{Cns + Hm} \quad (1)$$

係数の決定をFig. -1に示す。VxとHmの値としてそれぞれ $2.36 \times 10^{-2} \text{ y}^{-1}$ ,  $1.13 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ を得た。ここでLsは表層の深さ、Cnsは表層中の硝酸などの無機窒素濃度である。表層中の窒素は植物プランクトンにより前述の海洋生物中の炭素と窒素の比からC : N = 8:1で有機物として取り込まれるとした。

## 2. 4 海洋での移動・交換・拡散・分解

既報<sup>3)</sup>と同様、海洋を表層と深海層に大別し、両層をともに垂直方向は均一としたが、本報では水平方向は拡散により混合すると仮定した。表層と深海層内の水平方向の拡散係数は、観測値<sup>11)</sup>からそれぞれ $10^{10}$ ,  $10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{y}^{-1}$ とした。窒素と有機物の移動は、既報<sup>3)</sup>と同様に、いずれも表層-深海層間を交換により移動し、また有機物は粒子状有機炭素の深海層への沈降にもよるとした。沈降速度は表層中の有機炭素濃度に対し1次とした。なお、以下の取扱いでは有機物濃度は有機炭素濃度で代表させて取り扱う。

既報<sup>3)</sup>では深海層内での有機物の分解および窒素の放出速度は深海層内の有機炭素濃度に対し一次としたが、海洋での循環速度が遅いため、深海での結果は表層にはほとんど影響を与えていなかった。そこで本報では、深海層内での有機物の分解速度と窒素の放出速度は定常値から変わらず一定値とし、深海中の窒素濃度の定常時からの増加分から、有効に使われなかった窒素量を求めた。

## 2. 5 拡散方程式

円状の散布範囲内に均一に拡散した窒素は、散布範囲内の中心を軸対称に拡散しながら、植物プランクトンによって有機物として取り込まれ、最終的には深海層中に移動する。散布範囲の中心からの距離rと、時間tを変数とした一般的な拡散方程式で与えることができる。施肥開始以前の植物プランクトンの取り込み速度は、既報<sup>3)</sup>と同じ値となり、施肥開始以前の表層および深海層内の窒素濃度と有機炭素濃度は定常状態であるため、深海層への粒子状有機物の沈降速度、表層-深海層間の交換係数は既報<sup>3)</sup>と同じ関係式となる。

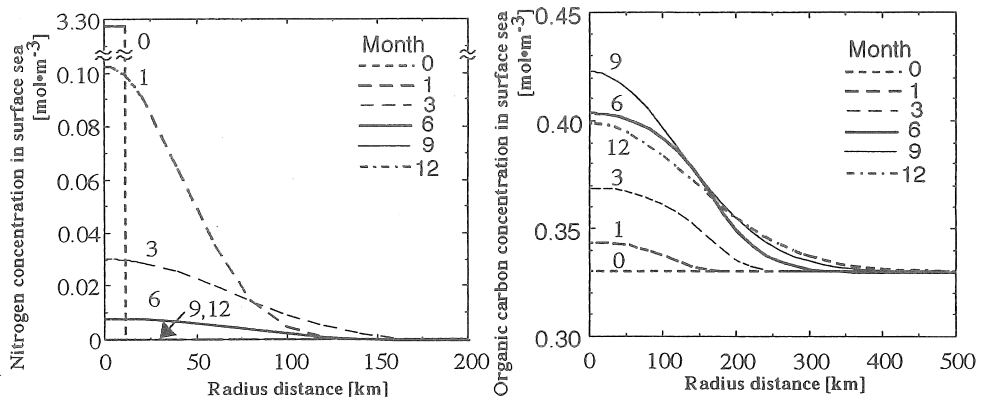


Fig. -2 Concentration profiles for nitrogen and organic carbon in surface sea

2. 6 初期条件・境界条件

これらの収支式を基に拡散モデルを構築し、施肥開始から1年後の表層中の窒素濃度から施肥による影響を検討した。施肥開始以前つまり初期条件での表層と深海層内の窒素および有機炭素濃度は定常値であるとした。

施肥開始以前の深海層中の有機炭素濃度と窒素濃度および表層中の有機炭素濃度は、既報<sup>3)</sup>と同様海洋全体の平均値とした。また既報<sup>3)</sup>では表層中の窒素濃度を  $0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  としたが、本報では取り込み速度を評価するため、貧栄養状態での観測値<sup>9)</sup>を用いた。表層の深さ、深海層の深さも既報<sup>3)</sup>のモデルと同様にそれぞれ75 m, 3125 mとした。

3. 研究結果

3. 1 表層中の窒素濃度と有機炭素濃度の経時変化

半径10 kmの円内に肥料を散布した(散布直後の表層内の無機窒素濃度は  $3.29 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 場合の表層中の窒素濃度と有機炭素濃度の経時変化をFig. -2に示す。表層の窒素濃度は施肥を開始してから9ヶ月後には施肥開始以前の濃度となり、仮定した条件で毎年施肥を行えば、海洋表層に窒素分が蓄積しないことがわかる。また半径100 km以上では窒素濃度はほとんど上昇せず、これは100 kmまで拡散するうちに生物体により取り込まれるかあるいは深海層に移動したことを示す。

一方有機炭素濃度は施肥を開始してから9ヶ月後に最も高くなり、12カ月後でも初期値に戻らないことがわかる。このため毎年同じ海域で施肥を続けると、表層内の有機炭素濃度が上昇することが予想される。また表層内に拡散した窒素が植物プランクトンにより有機物として取り込まれるため、表層の有機炭素濃度は窒素の場合と比べ、広範囲に広がることになる。

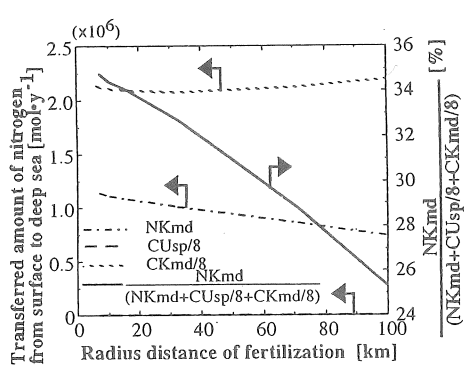


Fig. -3 Transferred organic carbon and nitrogen from surface to deep and ineffective fertilizer

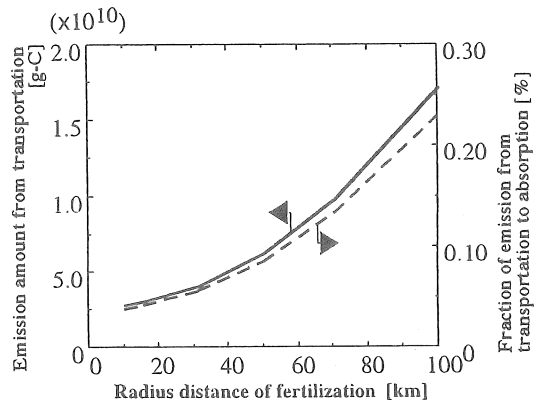


Fig. -4 CO<sub>2</sub> emission from ship



### 3. 2 窒素の有効利用率に及ぼす散布法の影響

肥料の拡散モデルを用いて、仮定した散布密度での表層から深海層への窒素と有機物の移動量を計算した。結果をFig. -3に示す。Fig. -3では沈降により深海層へ移動した有機炭素量( $CU_{sp}$ )、交換で移動した有機炭素量( $CK_{md}$ )については、両者の値の1/8の値を示しているが、これは生物体あるいは有機物中の炭素と窒素の比、8:1を考慮したもので、図中の値は有機物中の窒素の移動量に相当する。2. 4で示した表層-深海層間の交換・沈降のうちで最も寄与が大きいものは、有機物中の窒素の交換による移動であり、ついで溶存無機態窒素の交換による移動である。沈降により移動する有機物中の窒素は、無視できるほど小さいが、これは粒子状で存在する有機炭素が全有機炭素の1/10程度であり、沈降速度が交換速度に比べ小さいためと考えられる。

施肥開始後1年の間に、溶存無機態窒素として深海に移動した窒素量が、有機物中の窒素を含む全窒素の深海層への移動量に占める割合を併せてFig. -3に示す。

有機物中の窒素は、上述のようにモル比で8倍の炭素を伴い、深海層へ移動した有機物は、深海で分解しても、高圧下であるため、生成した二酸化炭素は、同様に生成した無機の栄養塩類と併せて海洋水中に溶解し続け、海洋の循環速度から考えると数百年のオーダーで大気中の二酸化炭素の吸収・固定に寄与する。また数百年後に海洋表層に運ばれた場合には、溶解していた二酸化炭素は一度大気に放出されるが、相当分の栄養塩類も表層に運ばれ、再び光合成に用いられる。

一方溶存無機態窒素のまま深海層へ移動した窒素は、植物プランクトンにより取り込まれておらず、炭素の固定には有効に用いられなかった、すなわち大気中の二酸化炭素の移動に寄与しない。

Fig. -3に示した深海中に移動した全窒素の内の溶存無機態窒素の割合は、深海に移動した全窒素の内、大気中の二酸化炭素の吸収に有効に用いられなかった割合を示している。この値は、計算の範囲では35~25%であり、また散布範囲を広くすれば、表層中の窒素濃度が低くなるため、肥料のまま沈降する窒素が少なくなることがわかる。

しかしながら、Fig. -3の絶対値は、散布した窒素量、 $7.75 \times 10^{10} \text{ mol}$ に対して4桁以上も小さい。一方、Fig. -2からわかるように、撒いた溶存無機態窒素は、1年後には拡散しながらすべて有機物として取り込まれ、濃度はほぼゼロとなっている。すなわち、大部分の溶存無機態窒素は有機物として表層中に保持され、二酸化炭素の大気への移動量は、一海域当たり散布した窒素量の8倍の、 $6.2 \times 10^{11} \text{ mol} \cdot \text{C} \cdot \text{y}^{-1}$ となる。

一方、図には示さないが、仮に海洋内の拡散がなく、半径10 kmの海域内だけで植物プランクトンに窒素として取り込まれたと仮定し、第1式から計算すると、窒素の取り込みによる炭素の固定速度は $4.5 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{C} \cdot \text{y}^{-1}$ となり、施肥量の約1/100程度しか海洋へ吸収されないこととなる。

以上から10km程度の半径の円内に散布した場合でも表層の拡散により1年間程度で100

km程度の半径の円内にほぼ均一に拡散すると共に、大部分の溶存無機態窒素が有機物として取り込まれ、かつ大部分が表層に残ることがわかった。また、その濃度も既報<sup>3)</sup>で10年程度施肥するとして求めた上限値、初期濃度の2倍程度の有機物濃度を越えないことがわかった。本研究では計算時間の制限から、計算は1年間に限定して行ったが、以上の結果から数十年にわたり施肥を続ける場合には、半径約500kmの海域内で、毎年場所を変えてゆけば、実質的に全海域中に均一に散布した場合とほぼ同一の効果が得られると期待される。

#### 4. 考察（船舶による肥料輸送のエネルギー的評価）

船舶による肥料の散布のためのエネルギー使用に伴い放出される二酸化炭素量と散布された肥料により固定される二酸化炭素量とを比較するため、まず前述の拡散モデルを用い、ミクロかつ短期間での、散布した肥料の拡散を評価した。

船舶を用いてある一海域で散布する場合を想定すると、船舶の航路上では直線的に肥料が散布されることとなるものと思われる。そこで、Fig. -2と同様、半径10 kmの円内に肥料を散布する（散布直後の表層内の窒素濃度が、平均 $3.29 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ となる）場合を例に取り、以下の仮定で計算を行った。すなわち、船舶を1 kmの間隔で航行しながら、肥料は表層の深さ75 m、幅100 mの範囲でまず均一に拡散される。このとき船舶から散布される表層中の窒素濃度は $32.9 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ であり、尿素肥料中のその1/1000である。また散布海域 $1 \text{ km}^2$ あたり船舶は1 km移動する。船舶から帯状に散布された窒素は、船舶からの距離に対して水平方向に1 kmの範囲まで拡散しながら、同様に植物プランクトンによって有機物として取り込まれる。基礎式は、第2式から第5式を1次元的に変えたものである。

図には示さないが、船舶から散布された窒素は施肥開始1日後には船舶から施肥する間隔の1 kmまで均一に拡散する。なお、有機物への取り込みはこの程度の期間ではほとんど生じていない。ここでは航路から幅100 m、深さ75mは瞬時に均一となると仮定したが、この仮定自身も1日の単位で考える限り問題がないことも容易に理解できる。

以上から、船舶の間隔を1 km毎に肥料を散布すれば、散布範囲内の窒素濃度は十分に迅速に均一となると考えてよい。またその際の船舶の航行のためのエネルギー使用、あるいは二酸化炭素発生量は、むしろ過剰に評価していることになる。

船舶による輸送の条件は、既報<sup>3)</sup>での条件とほぼ同一な条件として、港から500 km離れた海域内に移動した後に散布すると仮定した。これは沿海中の栄養塩濃度の上昇を避けるためである。散布範囲内に散布される窒素とリン量は、それぞれ $7.75 \times 10^{10}$ 、 $5.17 \times 10^9$  molであり、輸送される尿素肥料（窒素含有量46 wt%）とリン酸肥料（リン酸20 wt%）の重量は、それぞれ $2.35 \times 10^{12}$  g、 $4.00 \times 10^{11}$  gとなる。ここでそれぞれの散布範囲内の肥料により固定される二酸化炭素量に対する肥料の輸送から放出される二酸化炭素量の割合

を輸送による二酸化炭素の放出率とした。

輸送による二酸化炭素放出量と二酸化炭素の放出率に対する散布範囲の影響をFig. -4に示す。既報<sup>3)</sup>と同様、複数隻で散布にあたるため、散布範囲の半径を10 kmから100 kmとしても輸送からの二酸化炭素放出量は1.5倍程度しか増加しない。また仮定したいずれの散布条件でも、肥料のほぼ全量が植物プランクトンに取り込まれ、大気中の二酸化炭素の海洋への吸収に寄与するため、輸送による放出率は散布半径を広くすると散布半径の二乗に比例して増加する。しかしながら既報<sup>3)</sup>で求めたように肥料の製造に必要なエネルギーから放出される二酸化炭素量は固定量の9 %程度であり、船舶の輸送から放出される二酸化炭素量は無視できるという結論には変更はない。

## 5. 今後の課題 (および関連項目における予備的検討結果)

本研究申請当時に計画した長期的実施項目の内、重要性が高いと考えられた海洋施肥法と岩石の風化反応について検討を行った。

前者については、散布法についての検討を詳細に行い、拡散、光合成速度は速く、施肥分の利用効率が高いこと、エネルギー的にもその影響はさほど大きくないことを示した。しかしながら栄養塩源としての下水等の汚泥の利用を考えると、その重量が通常の肥料に比して大きいため、今度は散布法が最も重要となるとの予備的な結果を得ている。本結果を用いて、輸送に要するエネルギー評価を行い、栄養塩源としての下水汚泥の利用の可能性を詳細に検討する必要がある。

一方、岩石の風化反応については、上記には詳しくは述べなかったが、予備的な検討から珪酸塩あるいはアルミン酸塩などの塩基性岩石の存在量が十分大きいこと (Table 1) を示した。ついで、種々の岩石についてのその二酸化炭素の吸収速度を、室温水溶液中で、岩石スラリー中に純二酸化炭素を吹き込んだときの、金属イオンの溶出速度から測定した。これをTable 2に示す。

Table 1 Composition of Crust in vol%

Minerals and representative Composition	Crust	Cont.	Exposed
		Crust	Crust
Quartz, SiO <sub>2</sub>	18	23.2	20.3
Plagioclase, NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> or CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	42	39.9	34.9
Glass, SiO <sub>2</sub>	-	0.0	12.5
Potassium feldspar, KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	22	12.9	11.3
Olivine, (Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1.5	0.2	0.2
Pyroxene, Pyroxenoid, (Ca, Mg, Fe)SiO <sub>3</sub>	4	1.4	1.2
Amphibole, (Ca, Mg, Fe) <sub>7</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	5	13.7	12.0
Phyllosilicate, K <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	4	8.7	7.6
Magnetite, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	1.6	1.4

今後は、これらの単純な条件ばかりではなく、現実的に可能性の高い海水への吸収、あるいは風化後の二酸化炭素吸収水溶液の海洋送入の妥当性などを評価する必要がある。また、吸収速度を上昇させるための粉碎エネルギーについても詳細に検討する必要がある。

Table 2 Experimental results

	metal wt %	rep. d.	S. area	rate, mmol/m <sup>2</sup> h	
	by EPMA	SEM, μm	SEM m <sup>2</sup> /g	metal,	CO <sub>2</sub>
wollastonite (CaSiO <sub>3</sub> )	CaO:48.3*				
LF-60 (China)	45.2	75.9	.0205	0.73	1.46
Sicatec (China) powder	37.0	44.2	.0355	0.52	1.04
olivine (chrysolite, Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	MgO:57.3*				
Olivine sand, PAN	36.4	40.8	.0549	0.11	0.22
calcium carbonate (CaCO <sub>3</sub> )	CaO:100.0* (except CO <sub>2</sub> )				
(Japan, Fukushima)K1	92.3	168	.0135	0.45	0.45
heavy calcium carbonate	97.2	1.72	1.35	0.37	0.37
orthoclase (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	K <sub>2</sub> O:16.9*				
orthoclase (Australia)	12.5	11.8	0.207	.021	.021
indian orthoclase	14.5	18.8	0.132	.038	.038
nephelite (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Na <sub>2</sub> O:19.8*				
with cyanite (Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> )	8.8**	9.67	0.267	.024	.024
albite (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	Na <sub>2</sub> O:11.8*				
indian soda feldspar	13.6	11.6	0.203	.034	.034
talk (Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	MgO:31.9*				
99 talk (China)	34.1	18.3	0.298	.025	.050

\*theoretical, \*\*10.3% of K<sub>2</sub>O is also included.

文献等

- 1)小宮山宏 監修, 地球温暖化問題ハンドブック, アイ・ピー・シー, 東京, p.144 (1990)
- 2)Broecker, W., S. "海洋化学入門", 東京大学出版会, 東京, p.12 (1981)
- 3)堀内都雄, 小島紀徳, 稲葉 敦, 化学工学論文集, 19, 753 (1993)
- 4)半田暢彦, 科学朝日, July, 19 (1992)
- 5)M. N. Hill ed., "The Sea", Vol.2, pp.26-77, Interscience Pub., John Wiley & Sons, New York (1963)
- 6)国立天文台 編, "理科年表 第68刷 1995", 丸善, 東京, p.676 (1995)
- 7)Bolin. B ed., "Carbon Cycle Modelling", SCOPE16, p.56 (1981)
- 8)Smith, W.O. Jr, L. A. Codispoti, D. M. Nelson, T. Manley, E. J. Buskey, H. J. Niebauer and G. F. Cota, *Nature*, 352, 514 (1991)
- 9)Platt, T and W. G. Harrison, *Nature*, 318, 55 (1985)
- 10)本間春雄, 天気, 39, 3, 38 (1992)
- 11)Broecker, W., S. "海洋化学入門", 東京大学出版会, 東京 p.173 (1981)

Effects and evaluation on absorption of carbon dioxide by sea water

Toshinori Kojima and Shigeyuki Uemiya

Seikei University, Dept. Ind. Chem.

Summary

Oceanic fertilization technique is one of the countermeasures against the global warming problem. The fertilization of ocean with nutrients, such as nitrate and phosphate, is expected to promote the propagation of the plant biota, leading to the decrease in the surface-ocean partial pressure of CO<sub>2</sub> at ocean surface, drawing down CO<sub>2</sub> from the atmosphere. In the present study, we evaluated the effective ratio of the nutrients sprinkling into the ocean by diffusion model considering the horizontal diffusion of nutrients and organic matter in ocean, and nutrients assimilation by plant biota. We also evaluated energy balance of transportation of the fertilizers of N and P by ship to optimize the fertilization in ocean.

The nutrients sprinkled by ship are diffused in the surface of sea with assimilation by the plant biota. When the nutrients equivalent to the 1/500 of the accumulated amount of CO<sub>2</sub> in the atmosphere were sprinkled within the circle of 7.1 - 100 km radius, less than 0.01 % of the nutrients were found to be transferred to the deep ocean without assimilation. The energy evaluation also indicated that the amount of CO<sub>2</sub> produced from the transportation process was about 0.23 % of the amount that is expected to be taken up into the ocean from the atmosphere.

The weathering of alkaline rocks, such as alkaline or alkaline earth silicate is thought to have played a great role in the historical reduction in the atmospheric CO<sub>2</sub> of this planet. To enhance the process artificially, some additional pulverization energy is necessary, which leads to the additional CO<sub>2</sub> emission. In the present study, we also evaluated the weathering kinetics for various kinds of silicates. Wollastonite showed the most fast absorption rate of CO<sub>2</sub>. When the wollastonite is pulverized to 10 μm, the pulverization energy is 6.76 % of the fixed amount of CO<sub>2</sub> by rock weathering. It was concluded that the CO<sub>2</sub> absorption by rock weathering is one of the most promising measures.