

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：37111

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2016

課題番号：25550018

研究課題名(和文)北極季節海氷上の海塩粒子：海氷からの粒子発生とフロストフラワー

研究課題名(英文)Frost flowers and sea-salt aerosols over seasonal sea-ice areas in north-western Greenland during winter-spring

研究代表者

原 圭一郎 (HARA, Keiichiro)

福岡大学・理学部・助教

研究者番号：10390593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：冬季～春季の季節海氷上での海塩・ハロゲン成分の動態を理解するために実施した。グリーンランド北西部に位置するシオラパルク周辺の海氷上において、冬季～春季にエアロゾル、フロストフラワー、ブライン)、積雪、海水の同時サンプリング・観測を行った。組成分析結果から、海氷上の海塩組成分別過程に伴い、フロストフラワー中の海塩成分の組成比が変化することが明らかとなった。また、海塩組成分別と密接に関連していると考えられるIkaite粒子、Mirabilite粒子、Mg-rich海塩粒子、Mg塩粒子、K塩粒子などが確認された。さらに冬季-春季海氷域での海塩・ハロゲンの動態に関する素過程を提案した。

研究成果の概要(英文)：Simultaneous observations of frost flowers, brine, and aerosol particles were conducted around Siorapaluk in northwestern Greenland. Water-soluble frost flower and brine constituents are sea salt constituents. Concentration factors of sea-salts of frost flowers and brine relative to seawater were 1.14 - 3.67. Sea-salt enrichment of Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, and halogens in frost flowers related to associated with sea-salt fractionation. High aerosol number concentrations correspond to higher abundance of sea-salt particles in both coarse and fine modes, and blowing snow and strong winds. Coarse and fine sea-salt particles were found to be rich in Mg. Strong Mg enrichment might be more likely to proceed in fine sea-salt particles. Mg-rich sea-salt particles might be released from the surface of snow and slush layer on sea-ice and frost flowers. Mirabilite-like and ikaite-like particles were identified only near new sea-ice areas. We propose and describe sea-salt cycles in seasonal sea-ice areas.

研究分野：大気化学

キーワード：海塩粒子 フロストフラワー ハロゲン 極域

1. 研究開始当初の背景

極域では海洋表面からの海塩粒子 (SSA) 放出に加え、海水域からも SSA が放出されることが観測的に指摘されている (e.g., Hara et al., 2011)。海水起源の SSA は、海水形成時に温度の変化に応じて、Mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) などの塩が析出するため、海水組成比とは異なった組成比を有することがわかっている (例、Wagenbach et al., 1998; Hara et al., 2004, 2012, 2013, 2014)。この海水上で進行する海塩組成分別に伴い、フロストフラワー (FF) や SSA 中の一部の海塩成分 (Mg^{2+} , Br^- など) は相対的に濃縮する傾向を示す。極域対流圏では、FF や海水起源の SSA が大気中のハロゲン化学過程 (特に Br サイクル) と密接に関係しており、その結果として、地上 O_3 消失現象 (Hara et al., 2010) や、 Hg 消失現象 (Ebinghaus et al., 2002) などの大気化学過程において非常に重要な役割を担っていると考えられている。

FF の組成に関する観測は、南極域 (Rankin et al., 2000, 2002)、北極域 (Douglas et al., 2012) で行われてはいるが、その多くは単発に得られた試料に基づいて、考察がなされたに過ぎない。そのため、海塩組成分別過程に伴う FF や SSA の組成比変化については、著しく情報が欠落しているのが現状である。その要因としては、(1) 季節海水域での観測活動には危険が伴うこと、(2) 海水由来の海塩粒子の組成比に温度依存性があることを考慮していなかったことが挙げられる。

2. 研究の目的

本研究では、季節海水上のエアロゾル・フロストフラワーなどの観測を同時に行い、季節海水域での海塩組成分別過程と海塩成分比の変化、海水起源海塩粒子の循環過程を理解することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 観測場所と海氷状況

グリーンランド北西部に位置するシオラパルク周辺の季節海水上で観測を実施した。観測した期間は、2013 年 12 月-2014 年 3 月、2014 年 12 月-2015 年 3 月である。シオラパルク近傍のフィヨルド内の海水は 10 月下旬頃に海氷が張りはじめたが、荒天により 2013/14 年の観測直前と期間中に 3 回ほど海水が流出した。海水の流出場所は、異なるため、本研究では海水形成からの履歴の異なる海水上で観測を行うことができた。

(2) 試料採取・観察: SSA, FF, Brine, 積雪、海水

比較的若い海水域を数か所選び、FF や海水状況の観察と SSA, FF, Brine (濃縮した海水)、積雪、海水の採取を行った。試料採取を行った海水域は、海水流出後、再度結氷した海水上 (Site I: 約 10 日、Site II: 数日~1 週間、Site III: 1~2 日後) である。

(3) 観測: エアロゾル

FF などの試料採取を行った場所で、同時にエアロゾルの直接採集、数濃度の計測を行った。エアロゾル試料採集には、2-段式ローボリュームインパクター (カットオフ直径: $0.2\mu\text{m}$, $2.0\mu\text{m}$) を使い、Ni 製マイクログリッドで支持したコロジオン薄膜上に捕集した。試料採取時間は、15-30 分である。試料採取中の数濃度は、OPC (KR12A, RION) を用いた。

(4) 気象観測

観測期間中の気温、相対湿度、気圧、風向、風速は、シオラパルク近傍の沿岸部に設置した無人気象計 (HOBO U30-NRC Weather Station; Onset Computer Corp.) で連続的に計測した。海水上の FF 基部周辺の温度計測には、小型のデータロガー (TR-7Wf と TR1106, T&D Corp.) を使用した。

(5) 試料分析: SSA, FF, Brine, 積雪、海水
日本へ持ち帰り後、試料を溶解し、主要な水溶性成分はイオンクロマトグラフで定量した。また、FF と Brine 中の Br^- は、IC-MS で、I は ICP-MS で分析を行った。積雪以外の試料は濃度が高いため、 10^3 あるいは 10^6 倍に希釈した後に分析を行った。

(6) 試料分析: エアロゾル

得られた試料は、SEM で形態観察を行い、EDX で個別粒子分析を行った。本研究の分析粒子数は、粗大粒子では 1261 個 (平均 41 個/試料)、微小粒子では 6337 個 (平均 192 個/試料) である。

4. 研究成果

(1) SSA, FF, Brine, 積雪、海水の組成

Fig. 1 に SSA, FF, Brine, 積雪、海水中の海塩成分の関係を示す。 SO_4^{2-} を除いて、 Na^+ と非

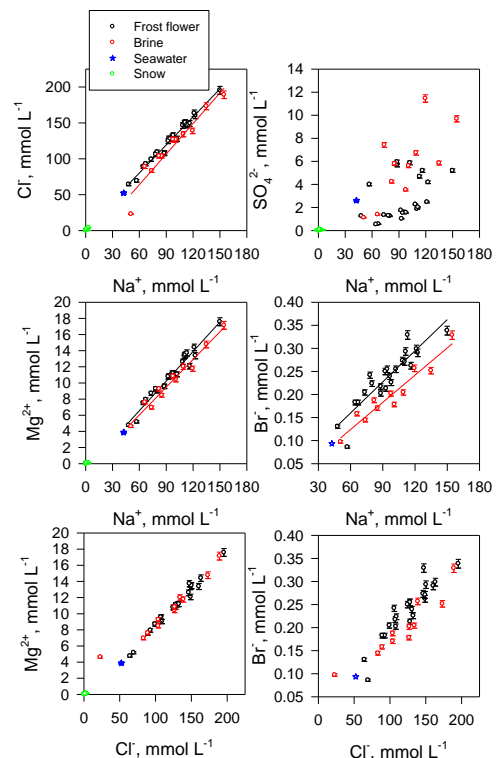


Fig. 1 Fig.1 Relation among sea-salts in frost flower, brine, snow, and seawater at Siorapaluk, Greenland.

常に良い相関が得られていることから、SSA、FF、Brine、積雪、海水サンプル中の水溶性成分のほとんどは海塩成分であると考えられる。Na⁺とSO₄²⁻の間に相関が確認されなかった要因としては、海水形成時に進行するMirabilite析出が関係している。Mirabilite析出に伴い、Na⁺の一部がBrineから消失していくため、FF中のMg²⁺、Br⁻などの海塩成分濃度はBrineよりも高くなる傾向があった。t-検定結果では、FF-Brine間の相関は有意だった(p<0.01)。Mirabilite析出では、Cl⁻のロスが進行しないため、Cl⁻とMg²⁺の関係では、FFとBrineはほぼ同じ比を示す傾向が確認された。同様の傾向は、Br⁻、Iを除く他の海塩成分で確認された。この傾向は、Mirabilite析出がFF中の海塩組成比変化に大きく寄与していること、Br⁻、Iについては、Mirabilite析出以外の過程が関係していることを示唆する。海水上の積雪濃度は、FF、Brineと比べると1-2桁ほど濃度は低かったが、Mirabilite析出の傾向は明瞭に確認された。降雪直後の比較的新鮮な積雪は濃度が低いのにに対し、時間のたった積雪では、海塩成分濃度が高めだった。これは、Brineが積雪に徐々に染みあがっていることを示唆する。さらに、時間のたった積雪中のMg²⁺は、海水比よりも若干低めになる試料が多かったのに対し、新鮮な積雪では、海水比よりも若干Mg²⁺が高い状態(FF並)で存在していた。

Fig. 2にFF中のNa⁺と海水中のNa⁺の濃度比(CF_{Na})とSO₄²⁻/Cl⁻比を示す。海水形成から1-2日経過したSite-IIIでもCF_{Na}は1.5~2となっていた。海水形成から数日以降のSites-I, IIでは、CF_{Na}は2-3に集中していた。海水形成直後でもBrineが形成していることが示唆される。各FFのSO₄²⁻/Cl⁻を比較すると、Sites-I, IIでは、海水比より低くなる試料が多く確認された。この傾向は、Mirabilite析出が進行していることを意味する。しかしながら、Site-IIIのSO₄²⁻/Cl⁻は、海水比周辺に分布しており、FF形成初期にはMirabiliteが析出していないBrineがFFへ染みあがっていることが確認された。

(2) FFのagingによる組成比の変化

Fig. 3に、Site-Iで採取されたBrineとFF中の成分濃度比変化を示す。2月20-28日にSite-Iで採取されたBrine中のSO₄²⁻/Cl⁻比は、海水比周辺に分布していたが、FFでは海水比を大きく下回っており、Mirabilite析出の影響を受けていることがわかる。FFとBrine間の濃度比の違いは、Mirabilite析出後の

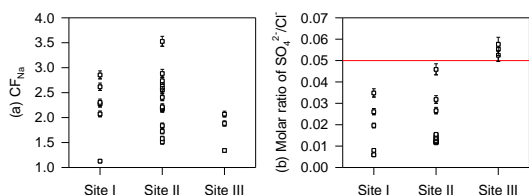


Fig. 2 (a) Concentration-factors of frost flowers relative to seawater, and (b) molar ratios of SO₄²⁻/Cl⁻ in frost flowers. Sites I, II and III indicate aged, young, and new frost flowers, respectively. Red line shows seawater ratio.

Brine (Residual-brine) がFFに染みあがっていることを示唆する。Mirabilite析出時に観察されるnss-SO₄²⁻とNa⁺で見られる負の相関関係(Wagenbach et al., 1998, Hara et al., 2004)から、Mirabilite析出に伴う組成比変化を推定した(Fig. 3中の青破線)。2月20-24日のNa⁺/Cl⁻比は、青破線周辺に分布しており、Mirabilite析出が組成比変化を齎していることが示唆される。26日以降、SO₄²⁻/Cl⁻比に明瞭な変化がないにもかかわらず、Mg²⁺/Cl⁻比、Br⁻/Cl⁻比は増加し、Na⁺/Cl⁻比は減少していた。さらに、気温、FF上の気温は、25日以降、Hydrohalite(NaCl·2H₂O)が析出する温度(-25℃)を下回っていた。20-25日は、Mirabilite析出のみが進行し、26日以降、Hydrohaliteが析出したと仮定して、いずれの組成分別過程でも析出しないMg²⁺濃度を基準にFFの組成比変化を推定した(Fig. 3中の緑破線)。26日以降のNa⁺/Cl⁻比はHydrohalite析出による組成比に近い値になっていたため、26日以降の組成比変化は、Hydrohaliteの析出が進んだことに起因していると考えられる。

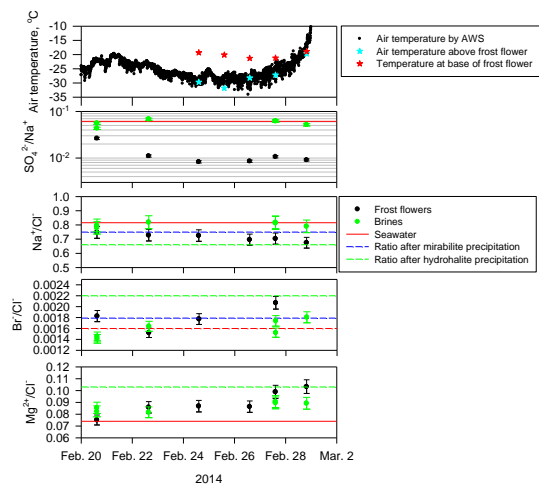


Fig. 3 Short-term features of (a) air temperature measured by AWS (T_{AWS}), air temperature above frost flowers (T_{air}, ca. 10 cm above the sea-ice surface), temperature of base of frost flowers (T_{FF}), and (b-e) molar ratios of sea-salts in frost flowers and brine at Site I. T_{air} and T_{FF} were not measured on 20-22 February.

(3) エアロゾルの組成と変化

Fig. 4に海塩粒子、海塩関連粒子のEDXスペクトルの一例を示す。本研究では、(a)海水組成比に近い海塩粒子、(b)Mg-rich海塩粒子、(c)Mirabilite様粒子、(d)MgCl₂粒子、(e)MgSO₄粒子、他には、鉍物粒子と内部混合した海塩粒子、不均一反応によりClロスした変質海塩粒子、Ikaite様粒子、KCl粒子、硫酸塩、鉍物粒子、金属-rich粒子が確認された。

Fig. 5にエアロゾル数濃度、粗大粒子と微小粒子域のエアロゾル組成の存在割合の変化を示す。観測期間中、強風・荒天時にエアロゾル数濃度が著しく増加する例が数例確認された。いずれの例でもSSAの割合が、粗大・微小粒子の両方で増加しているため荒天(強風)に伴い、SSAが大量に大気へ分散されていることが示唆される。DOY=10-20辺り

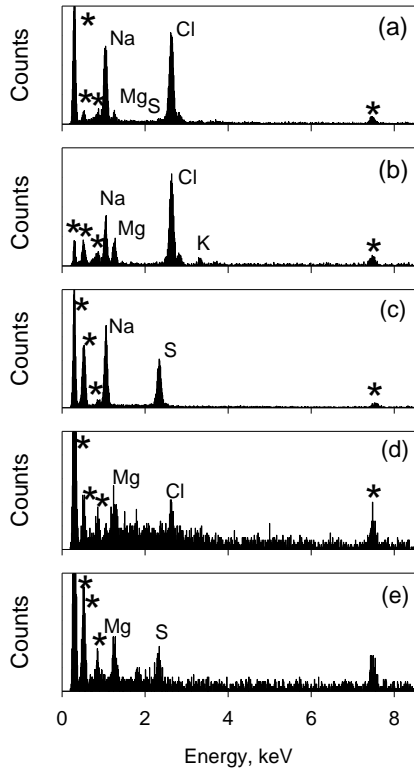


Fig. 4 EDX spectra of sea-salt particles and sea-salt relating particles collected over the sea-ice area.

では、弱風条件でも粒子数濃度が高い状態が確認された。SSA の割合が高いことを考慮すると、強風状態で SSA が分散された状態の空気塊が、観測地周辺へ輸送されてきたためと考えられる。同様の現象は、南極昭和基地でも確認されていた (Hara et al., 2010)。

(4) 海塩組成分別した SSA

Fig. 6 に SSA と Mg 塩粒子の Na-Mg-S 三成分系の原子数比 (At%) 分布を示す。いずれの試料でも海水比よりも Mg-rich となる SSA が多く存在していることが確認された。荒天時 (3月1日) の試料では、粗大・微小粒子共に Mg-rich の粒子が確認されてはいるが、非荒天時 (a-c) で確認された高 Mg At% の SSA や Mg 塩粒子は確認されなかった。この違いは、高 Mg-rich SSA、高 Mg 塩粒子は、強風・荒天条件下では海氷域から放出されにくいことを示唆する。さらに、3月3日 (新海氷、Site-III) の試料では、海水比に近い SSA が粗大域に存在していただけでなく、Mg-free の塩

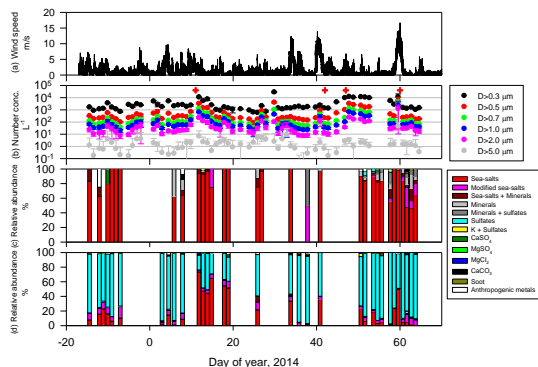


Fig. 5 Variations of wind speed, aerosol number concentrations, relative abundance of each aerosol type in coarse and fine modes.

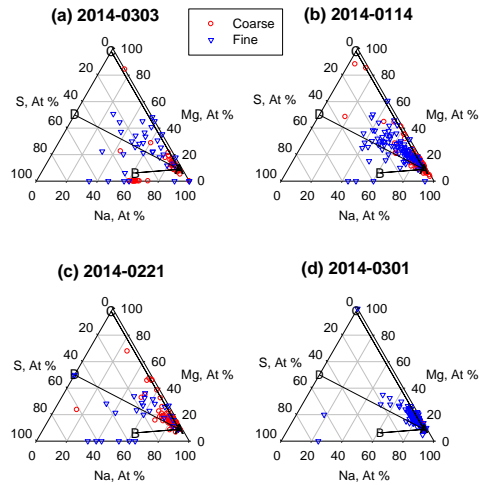


Fig. 6 Ternary plots of Na-Mg-S of sea-salt particles and the modified sea-salt particles collected over the sea-ice area. A, B, C, and D in this figure denote ratios of seawater, fully modified respectively with SO_4^{2-} , MgSO_4 , and MgCl_2 . Red open circles and blue triangles respectively present ratios of particles in coarse and fine modes.

(Mirabilite 粒子) や Ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と思われる Ca 塩粒子も確認された。この Mirabilite 様粒子、Ikaite 様粒子は、Site-III のみに存在していた。これまでの先行研究では、海塩組成分別過程で析出した塩は、海水中に固定化され、大気へ放出されないと考えられていたが、海氷形成初期過程においては、Mirabilite や Ikaite 粒子も大気へ放出されていることが確認された。

Fig. 7 に SSA の Mg/Na 比の変化を示す。Site-III で得られた試料 (DOY が 60 以降) 以外は、Mg-rich SSA が主要であり、微小 SSA で Mg/Na 比が高くなっていた。強風・荒天時の試料では、Mg/Na 比が海水比より高い粒子 SSA が多いが、非荒天時と比べると、Mg/Na 比は低めで、そのばらつきも小さかった。大気へ分散された SSA の Mg/Na 比に応じた選択的な除去過程や、大気中での SSA 粒子分離過程が起きているとは考えにくい。非荒天

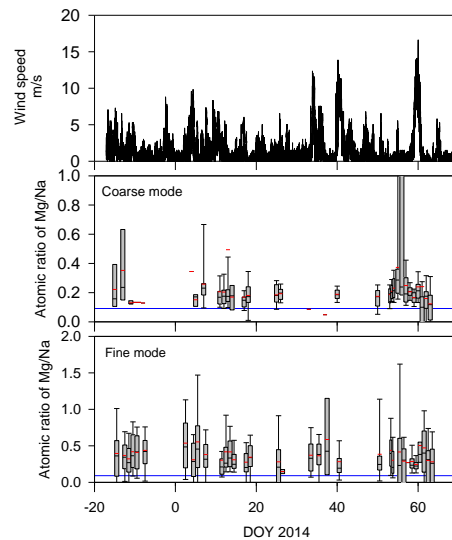


Fig. 7 Variations of atomic ratios of Mg/Na in sea-salt particles and the modified sea-salt particles collected over the sea-ice area. In box plots, the top bar, top box line, black middle box line, bottom box line, and bottom bar respectively denote values of 90, 75, 50 (median), 25, and 10%. The red line shows mean values.

条件下(弱風)でも Mg-rich SSA や Mg 塩粒子が海水域から放出されていると考えられる。

(5) 季節海水域での海塩サイクル

本研究課題の観測結果と先行研究で得られた結果から、季節海水域の海塩粒子の動態について、下記のような仮説を提案した。

①初期開水期

海水凍結前には、海洋表面から波の飛沫や泡の破裂によって、海水組成比に近い SSA が大気へ放出される。

②海水形成初期

低温に伴い海水凍結が始まる。初期海水状態(グリースアイスやフラジルアイスなど grease-ice, frazil ice)で、Ikaite の析出も進行している可能性がある。

③FF 形成初期

薄氷(nilas)が形成し、海水上の気温鉛直勾配により、FF の形成が始まる。海水上の Brine が FF へ染みあがり、FF 上や Brine 中で Mirabilite 析出が始まる。

④海水・FF 成長期

海水成長により氷厚が徐々に増していくに従い、海水から海水表面への熱伝導が抑制され、海水表面・FF 基部の温度が低下していきいく。その結果、Brine 中で Mirabilite, mirabilite, hydrohalite などの塩の析出が進行する。FF の成長に伴い、Residual-brine が FF へ染みあがり、Brine と FF 中の海塩成分組成比が異なって変化していく。

⑤荒天・強風時・降雪時

FF は微細構造を有するが、先行研究(Roscoe et al., 2011)では、(約 15m/s 以下では)破砕による SSA 放出は起きにくいことが指摘されている。強風時には、降雪・地吹雪が発生し、雪粒子が海水上の FF (突起物)である FF に衝突・沈着し、徐々に FF が埋もれていく。弱風時の降雪の際は、FF, Brine 上に雪粒子が積もっていく。

⑥荒天回復後

FF や Brine 上に堆積した積雪中に Brine/や Residual-Brine が積雪に染みあがっていき、染み上がる。海塩組成分別過程は、温度に応じて積雪中でも継続する。海塩濃度の上がった積雪から非荒天下でも、積雪表面の液相部(Brine や Residual-Brine)の破砕などにより、Mg-rich SSA や Mg 塩粒子が放出される。再び、強風条件下になると、積雪の削剥により組成分別した SSA が大気中へ放出される。海水成長が進んでいる海水では、積雪のほとんどは除去され、固い(Brine のない)海水表面が露出する。

以上の過程は、うねりなどが大きい海域(例えば、北極海、南極周辺海域)では、複数の過程が同時に進行していると考えられる。本研究課題では、気温・海水温度条件で、Mirabilite, hydrohalite の析出による組成変化が確認されたが、より低温になる条件下では、MgCl₂ や KCl などの塩が析出する可能

性もあり、極域海水由来の SSA の動態やハロゲンサイクルとの関連など詳細をより得るには、今後の観測的研究が重要となる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Hara, K., Matoba, S., Hirabayashi, M., and Yamasaki, T.: Frost flowers and sea-salt aerosols over seasonal sea-ice areas in north-western Greenland during winter-spring, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2016-1094, 2016.

[学会発表] (計 9 件)

1. 海水上のフロストフラワー形成及び成長時の化学成分の分別と濃縮、的場澄人、原圭一郎、山崎哲秀、平林幹啓、雪氷研究大会(2016・名古屋)、名古屋大学、2016年9月29日~10月1日
2. Chemical Concentrations and Fractionations during Formation of Frost Flower on Sea Ice、Matoba S., Hara K., Yamasaki T and Hirabayashi M、Goldschmidt 2016、パシフィコ横浜、2016年6月26日~7月1日
3. 原圭一郎、的場澄人、山崎哲秀、季節海水域大気中の海塩粒子:海塩組成と海水からの放出、日本気象学会 2015 年度秋季大会、2015年10月28~30日、京都テルサ
4. フロストフラワー形成時の化学成分分別、的場澄人、原圭一郎、山崎哲秀、平林幹啓、雪氷研究大会(2015・松本)、信州大学、2015年9月13~16日
5. 原圭一郎、的場澄人、山崎哲秀、冬季北極域で観測された海塩組成分別、第6回極域シンポジウム、2015年11月16~19日、国立極地研究所
6. Chemical concentrations and fractionations during formation of frost flower on sea ice、Matoba, S., K. Hara, T. Yamasaki and M. Hirabayashi, The 6th Symposium on Polar Science, 国立極地研究所、2015年11月16~19日
7. グリーンランド北西部でのフロストフラワーの観測 化学成分の濃縮と成分分別、的場澄人、原圭一郎、山崎哲秀、雪氷研究大会(2014・八戸)、八戸工大、2014年9月19~22日
8. 原圭一郎、的場澄人、山崎哲秀、グリーンランド北西部でのエアロゾル観測、第5回極域科学シンポジウム、国立極地研究所、2014年12月2~5日
9. Chemical compositions of frost flower at Siorapaluk in northwestern Greenland、Matoba, S., K. Hara and T. Yamasaki, The 5th Symposium on Polar Science, 国立極

地研究所, 2014年12月2~5日

[図書] (計 5 件)

1. **的場澄人** (2016) : フロストフラワーとは何ですか?, 公益社団法人日本雪氷学会編、高橋修平、渡辺興亜編著、「雪と氷の疑問 60 (みんなが知りたいシリーズ2)、pp76-77 (全193ページ) 成山堂書店
2. **的場澄人**、グリーンランドの都市、カナックグリーンランド人の心のふるさと、小沢実、中丸禎子、高橋美野梨編「アイスランド・グリーンランド・北極を知るための65章」pp62-65 (全441ページ)、2016、明石書店
3. **的場澄人**、世界遺産①イルリサット・アイスフィヨルド、小沢実、中丸禎子、高橋美野梨編「アイスランド・グリーンランド・北極を知るための65章」 pp. 66-68 (全441ページ)、2016、明石書店
4. **的場澄人**、地球温暖化とグリーンランド氷床—日本におけるグリーンランド氷床観測、小沢実、中丸禎子、高橋美野梨編「アイスランド・グリーンランド・北極を知るための65章」pp419-422(全441ページ)、2016、明石書店
5. **的場澄人**、山崎哲秀 (2015) : 極地フィールド研究者と犬ぞり探検家のフィールドノート、地理、60、pp. 47-51 (全136ページ) , 2015、古今書院

[メディア] (計 4 件)

1. 朝日新聞 2014/5/12 グリーンランドで先住民族伝統の犬ぞりが活躍 氷の結晶「フロストフラワーを探しに」
2. 朝日小学生新聞 2014/5/1 氷の華み〜つけた
3. 朝日新聞夕刊 2014/5/12 伝説の犬ぞり北極快走 研究者乗せ薄い海氷で活躍
4. 2014年3月30日 BS朝日「「いま世界は」厳冬グリーンランドに“幻の氷の華”を見た」

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原圭一郎 (HARA Keiichiro)

福岡大学理学部・助教

研究者番号 : 10390593

(2) 研究分担者

的場澄人 (MATOBA Sumito)

北海道大学低温科学研究所・助教

研究者番号 : 30391163

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

平林幹啓 (HIRABAYSHI Motohiro)

国立極地研究所・特任助手

山崎哲秀 (YAMSAKI Tetsuhide)

Avangnaq