

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K16135

研究課題名(和文) 海水内部における炭酸カルシウム結晶の生成メカニズムの解明

研究課題名(英文) Mechanism for precipitation of ikaite crystals in sea ice

研究代表者

野村 大樹 (Nomura, Daiki)

北海道大学・水産科学研究院・助教

研究者番号：70550739

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)：海水内に存在するイカイトの析出メカニズムを明らかにすることを目的として、室内海水生成実験と野外観測を実施した。イカイト結晶の析出の有無は、海水の物理・化学特性の条件に依存した。また、イカイトが析出する条件下においてイカイトの析出量は、結氷環境下での保持時間に依存した。本研究で実施した室内海水生成実験や野外観測で得たデータに基づき、海水内イカイトの析出メカニズムを把握することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：In order to understand the mechanism for precipitation of ikaite crystals in sea ice, tank and field experiments were examined. Precipitation of ikaite crystals was depended on the physics-chemical properties of seawater. In addition, the amount of ikaite crystals increased with increasing the elapsed time of the freezing. Based on tank and field experiments, we understood the mechanism for precipitation of ikaite crystals in sea ice.

研究分野：雪氷化学

キーワード：海水 極域 海洋環境 生物地球化学

1. 研究開始当初の背景

イカイトは、炭酸カルシウムの6水和塩 ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の結晶であり、自然界では主に海底湧水や海底地層などの低温環境下に存在する（例えば Pauly, 1963; Nature）。イカイトは地球上の炭素収支を見積もる上で鍵となる物質であり、全球規模での定量的な評価が待たれており、近年、遂に南極海の海氷内から発見された（Dieckmann et al., 2008; Geophys. Res. Lett.）。海氷内でのイカイトの生成は、海洋表層の炭素を炭酸塩として海氷内に固定し、海氷融解とともにイカイトは海氷から放出され、溶解しながら海底へ沈降する。そのため、海氷内でのイカイトの生成は、大気から海洋への CO_2 吸収を促進するため、結果として、海氷の生成・融解過程は、物質輸送のポンプとして機能し、炭素循環に大きな役割りを果たすと考えられている（Vancoppenolle et al., 2013; Qua. Sci. Rev.）。

最新の観測の成果として、海氷内のイカイト結晶の形態やサイズ分布の把握が可能になった（Nomura et al., 2013; Ann. Glaciol.）。しかし、海氷内でイカイトがどのような条件で、どれだけ生成するか等のメカニズムについては全く分かっていない。これまでの研究において、海氷内でのイカイトの析出には、極域の低温環境が鍵となることが指摘されてきた（Dieckmann et al., 2008; Geophys. Res. Lett.）。しかし、海氷内では、海水成分が濃縮したブラインが存在するため、温度環境だけでなく、海氷の化学成分組成もイカイトの析出に大きく関わっていると考えられる。

極域でのイカイト研究の遅延には、やむを得ない事情があった。第一に海氷域へ出向くことが困難である上に、厳冬期の極限環境下での現場観測は危険を伴う。そのため、イカイトサンプルを得ること自体難しかった。また、イカイトの生成メカニズムなどを詳細に把握するためには、海氷の成長過程や海氷の性質等の条件とイカイト生成の関係を系統的に把握することが必要となるが、上記のように厳しい現場観測では不可能であった。

2. 研究の目的

本研究では、海氷内に存在するイカイトの析出メカニズムを室内海氷生成実験や野外観測で得たデータに基づき、明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、海氷内に存在するイカイトの生成メカニズムを明らかにするため、A. 室内海氷生成実験、B. 野外海氷現場観測を実施した。

(1) 室内海氷生成実験

① イカイト生成と凍結時間の関係

北海道大学低温科学研究所および北海道大学大学院環境科学院の低温実験施設（ -15°C から -50°C ）を利用し、海氷生成容器（スマートバック PA）で海氷を人工的に作成した。実験のための海水は平成24年度の日本南極地域観測隊によって南極海で採取したものを GF/F ガラスフィルターでろ過後、使用した。イカイト生成と凍結時間の関係を把握するため、同じ条件で作成した海氷試料を1ヶ月毎に冷凍庫から取り出し、 $+4^\circ\text{C}$ での融解後、イカイトの存在の有無、存在時には、数を計測した。また、融解水中の全炭酸濃度およびアルカリ度を測定した。

② イカイト生成と海水の化学特性の関係

北海道大学大学院水産科学研究院の低温実験施設（ -25°C ）を利用し、海氷生成容器（三角フラスコ）で海氷を人工的に作成した。実験のための海水は上記南極海、および平成28年度の北海道大学練習船おしよる丸航海中に函館沖で採取したものを GF/F ガラスフィルターでろ過後、使用した。イカイト生成と海水の化学特性の関係を把握するため、水酸化ナトリウム溶液（ $0.1\text{--}0.9\text{ mmol}$ ）を海水（ 100 mL ）に添加し、海水の pH を調整し凍結実験を実施した。14日後および125日後に冷凍庫から取り出し、 $+4^\circ\text{C}$ での融解後、イカイトの存在の有無、存在時には、数を計測した。また、融解水中の全炭酸濃度（DIC）およびアルカリ度（TA）を測定した。

(2) 野外海氷現場観測

平成27年3月にノルウェー極地研所属砕氷船 Lance による北極海スバル諸島北部一年氷域での長期漂流観測航海観測（N-ICE2015）、平成28年および平成29年2月に海上保安庁所属砕氷船そうやによるオホーツク海南部一年氷域での海氷観測（SIRAS）において氷上現場観測を実施した。各航海において積雪、海氷コアを採取した。積雪、海氷サンプルはスマートバック PA に入れ、真

空・密閉後、+4°Cで融解した。イカイトの存在の有無、存在時には、数を計測した。

4. 研究成果

(1) イカイト生成と凍結時間の関係

室内海氷生成実験①の全ての実験においてイカイト結晶の析出は確認されなかった。これまでの研究より海氷内でのイカイト析出は、海水の化学成分に依存することが知られている (Hu et al., 2014; Mar. Chem.)。そこで、融解水中の全炭酸濃度およびアルカリ度の結果を図1に示した。また、CO2SYSプログラム (Pierrot et al., 2006) により全炭酸とアルカリ度から二酸化炭素分圧 (pCO₂) と pH を算出した (図1)。

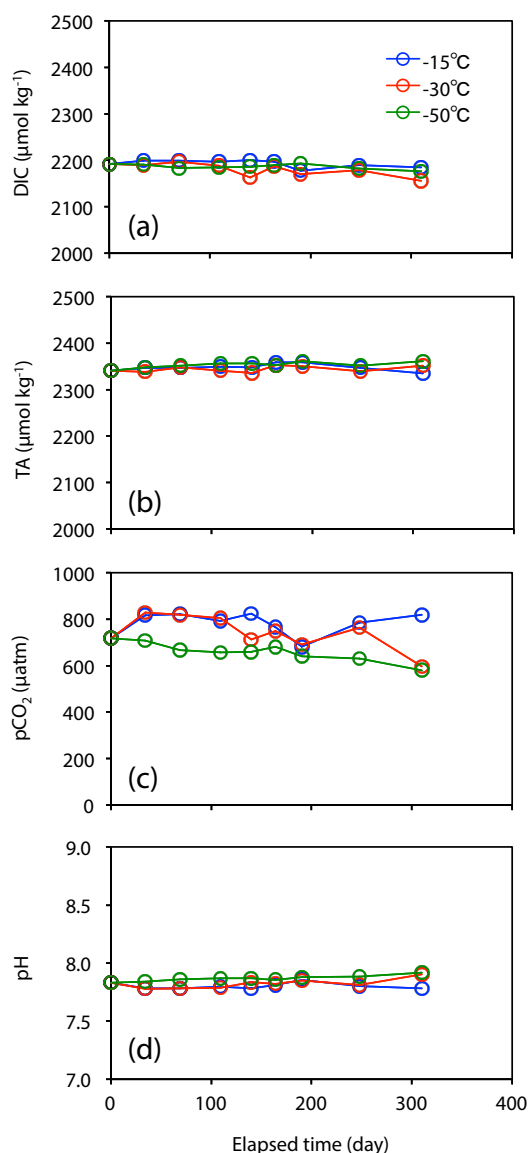


図1. A-1 イカイト生成実験における融解水中の全炭酸濃度 (a)、アルカリ度 (b)、二酸化炭素分圧 (c)、pH (d) と経過時間との関係

各成分において時間・温度による違いが見られなかった (図1、表1)。もし、イカイト結晶が析出した場合、全炭酸濃度、アルカリ度、pH は減少し、二酸化炭素分圧は増加する。しかし、各成分について優位な時間変化は認められなかった (表1)。本実験では、イカイト結晶が析出しなかったため、各成分に変化がなかったと結論づけた。

表1. 室内海氷生成実験①における各成分の平均値および標準偏差

| Parameter | Mean ± 1SD | | |
|------------------------------|--------------|---------------|--------------|
| | -15°C | -30°C | -50°C |
| DIC (μmol kg ⁻¹) | 2192.8 ± 7.8 | 2180.1 ± 14.4 | 2186.4 ± 5.6 |
| TA (μmol kg ⁻¹) | 2347.8 ± 7.6 | 2344.1 ± 6.6 | 2353.1 ± 6.7 |
| pCO ₂ (μatm) | 780.9 ± 50.7 | 742.9 ± 73.5 | 659.6 ± 41.9 |
| pH | 7.8 ± 0.0 | 7.8 ± 0.0 | 7.9 ± 0.0 |

本実験でイカイト結晶が析出しなかった理由について検討した。本研究で使用した海水は、平成24年度の日本南極地域観測隊によって南極海で採取したものを、本実験を実施するまで (平成27年度) 未ろ過の状態でも保存していた。そのため、バクテリアによる有機物分解が進み pCO₂ の増加、pH の減少が起きたと考えられる。実際に本実験で得られた pCO₂ は 660–781 μatm (表1) となり、南極昭和基地付近の海洋表層 pCO₂ (275–399 μatm) (Nomura et al., 2013; Biogeosci.) と比較すると極端に高い。pCO₂ が増加し、酸性化が進むと炭酸カルシウムの殻を持つ生物の成長が妨げられることと同様に、炭酸カルシウムのイカイト結晶の析出が抑制されたと考えられる。

(2) イカイト生成と海水の化学特性の関係

室内海氷生成実験①において pCO₂ や pH がイカイト析出の有無を決定することが明らかとなった。そこで、海水に水酸化ナトリウムを添加し pCO₂ や pH を変化させることにより、イカイト析出と海水の化学特性の関係を調べた。図2に水酸化ナトリウム添加量とイカイト結晶数の関係を示す。水酸化ナトリウム添加量の増加とともにイカイト結晶の析出量も増加した。最大 1L あたり 6万個のイカイト結晶が析出した。これらの結果は、イカイト析出する条件として海水の化学的性質が重要であることを示唆した。

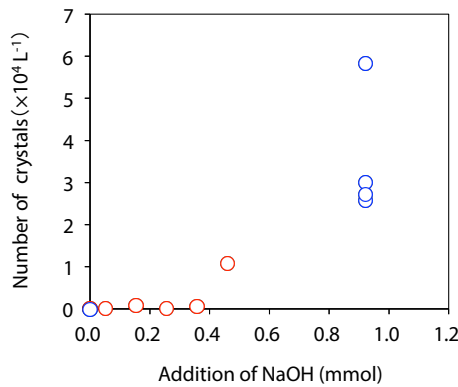


図2. 水酸化ナトリウム溶液添加量とイカイト結晶数の関係。青丸は南極海、赤丸は函館沖で採取した海水に水酸化ナトリウム溶液を添加した結果を示す。

(3) 野海外海氷現場観測

全ての野外观測においてイカイトの結晶は確認されなかった。しかし、これまでの北極海および南極海での観測において、多くのイカイト結晶が海氷上部において発見されている (Dieckmann et al., 2008; Geophys. Res. Lett., Nomura et al., 2013: Ann. Glaciol.)。そこで、まず、海氷の特性を示す基礎パラメータである温度と塩分について注目した。

図3に平成27年3月にノルウェー極地研所属砕氷船Lanceによる北極海スバル諸島北部海氷域での長期漂流観測航海観測 (N-ICE2015) で得られた海氷の上部20 cm、海氷上の積雪内部の温度分布を示す。観測は冬季であったため、大気温度は -30°C 以下になる時もあった。しかし、海氷上部の温度は、 -10°C から -3°C となり、大気温度に対して高くなった。つまり、海氷上に存在する積雪が断熱材として働くため、大気温度は非常に低いにもかかわらず、海氷上部の温度は高くなった。また、積雪底部の塩分は他の部分に対して高くなった。これは積雪の重みによって海氷自体が下部に沈みブラインチャンネル内に存在するブラインが積雪に染み込むためであると考えられる。このブラインの上方移動によって、熱が上部に輸送されることも、海氷上部の温度減少を妨げる一端を担っていると考えられる。また、ブラインの体積は海氷の温度によって変化する。低温であればあるほど、ブライン内の水分は凍り、ブラインの塩分、その他溶存成分は濃縮効果によって濃度が増加する。そのため、イカイトの飽和度も高くなると考えられ、イカイトの結晶化も進むと予測される。

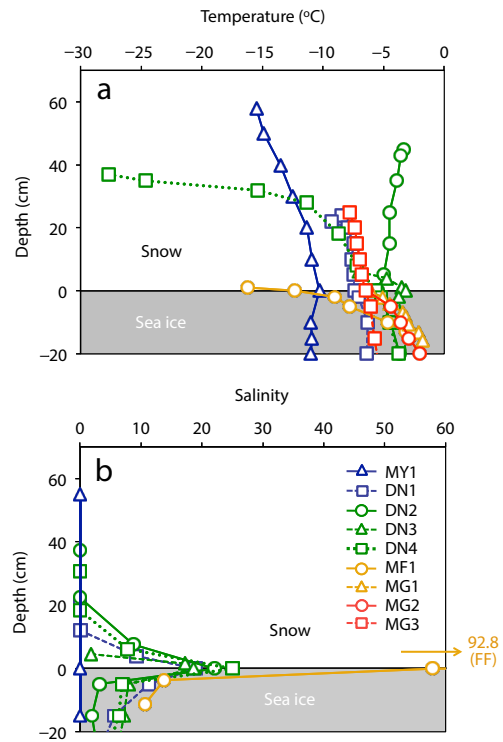


図3. N-ICE2015 で得られた海氷の上部20 cm、海氷上の積雪内部の温度分布 (a) および塩分 (b) の分布。

結氷時間とイカイト生成について議論する。上記室内海氷生成実験①で解明を試みたが、イカイト結晶自体の析出が、海水成分の影響により抑制されたために、結氷時間とイカイト生成について評価することが出来なかった。そのため、ここでは過去に研究代表者が南極海航海中に行った予備実験の結果をもとに結氷時間とイカイト生成について議論する。

表2に2013年南極海航海 (AWECS) 中に、船内の -25°C の低温実験室で実施した結氷時間とイカイト生成に関する実験結果を示す。 -25°C での保持時間が増加するほど、イカイト結晶の析出量は増加した。また、図4において Exp. C で採取されたイカイト結晶の写真を示す。これまでの北極海および南極海での観測において確認されたイカイト結晶 (Dieckmann et al., 2008; Geophys. Res. Lett., Nomura et al., 2013: Ann. Glaciol.) と類似しており、本研究においてもイカイトが析出したことを確認できた。

表2. 2013年南極海航海中に実施したイカイト生成実験

| Experiment | Temperature (°C) | Elapsed time (day) | Number of crystals (L ⁻¹) |
|------------|------------------|--------------------|---------------------------------------|
| Exp. A | -25 | 1 | 0 |
| Exp. B | -25 | 7 | 565 |
| Exp. C | -25 | 21 | 4998 |

※南極海表面海水800 mLをそのまま使用

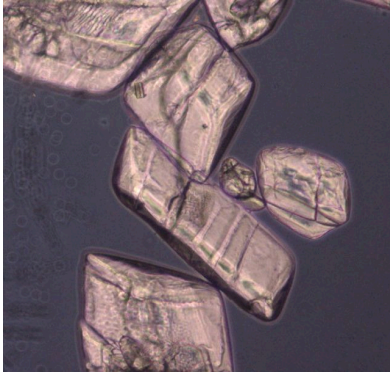


図4. 2013年南極海航海 (AWECS) 中の低温実験 (Exp. C) で得られたイカイト結晶。一辺の長さは約 600 μm である。

本研究により、室内海氷生成実験や野外観測で得たデータに基づき、海氷内イカイトの生成条件・析出量を把握することが可能となった。イカイト結晶が析出するためには、海水の物理 (温度や塩分)・化学特性 (pCO₂ や pH) に大きく依存することが明らかになった。また、イカイトが析出する条件下においてイカイトの析出量は、保持時間に比例することも明らかとなった。

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 11 件)

1. Fripiat F, Meiners K.M, Vancoppenolle M, Ackley S.F, Arrigo K, Carnat G, Cozzi S, Delille B, Dieckmann G.S, Dunbar R.B, Fransson A, Kattner G, Kennedy H, Lannuzel D, Munro D.R, Nomura D, Papadimitriou S, Rintala J.M, Schoemann V, Stefels J, Steiner N, Thomas D.N, Tison J-L. Macro-nutrient concentrations in Antarctic pack ice: Overall patterns and overlooked processes. *Elementa-Science of the Anthropocene*, 査読有り, 5, 13, DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.217>, 2017.

2. Toyota T, Massom R, Lecomte O, Nomura D, Heil P, Tamura T, Fraser A.D. On the extraordinary snow on the sea ice off East Antarctica in late winter, 2012. *Deep-Sea*

Research Part II, 査読有り, 131, pp53–67, doi:10.1016/j.dsr2.2016.02.003, 2016.

3. Coad T, McMinn A, Nomura D, Martin A. Effect of elevated CO₂ concentration on the microalgae in Antarctic pack ice algal communities. *Deep-Sea Research Part II*, 査読有り, 131, pp160–169, doi:10.1016/j.dsr2.2016.01.005, 2016.

4. Damm E, Nomura D, Dieckmann G.S, Martin A, Meiners K.M. DMSP and DMS cycling within Antarctic sea ice during the winter spring transition. *Deep-Sea Research Part II*, 査読有り, 131, pp150–159, doi:10.1016/j.dsr2.2015.12.015, 2016.

5. Chavanich S, Viyakarn V, Nomura D, Watanabe K. Potential changes in feeding behavior of Antarctic fish, *Pseudotrematomus bernacchii* (Boulenger, 1902) on the East Ongul Island, Antarctica. *Polar Science*, 査読有り, 9, 4, pp389–392, 2015. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1873965215300104>.

6. Tamura T, Ohshima K.I, Lieser J.L, Toyota T, Tateyama K, Nomura D, Nakata K, Fraser A.D, Jansen P.W, Newbery K.B, Massom R.A, Ushio S. Helicopter-borne observations with portable microwave radiometer in the Southern Ocean and the Sea of Okhotsk. *Annals of Glaciology*, 査読有り, 56 (69), doi:10.3189/2015AoG69A621, pp436–444, 2015. <https://www.igsoc.org/annals/56/69/a69a621.pdf>.

7. Ooki A, Nomura D, Nishino S, Kikuchi T, Yokouchi Y. A global-scale map of isoprene and volatile organic iodine in surface seawater of the Arctic, Northwest Pacific, Indian, and Southern oceans. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 査読有り, 120, pp4108–4128, doi:10.1002/2014JC010519, 2015.

8. Nomura D. Effects of sea-ice growth and decay processes on the biogeochemical cycles in the polar oceans. *Umi no Kenkyu (Oceanography in Japan)*, 査読有り, 24, 2, pp51–61, 2015. <http://kaiyo-gakkai.jp/jos/vol24>.

9. Fransson A, Chierici M, Nomura D, Granskog M.A, Kristiansen S, Martma T, Nehrke G. Effect of glacial drainage water on the CO₂ system and ocean acidification state in an Arctic tidewater-glacier fjord during two contrasting years. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 査読有り, 120, 4, 2413–2429, doi:10.1002/2014JC010320, pp2413–2429, 2015.

10. Miller L.A, Fripiat F, Else B.G.T, Bowman J.S, Brown K.A, Collins R.E, Ewert M, Fransson A, Gosselin M, Lannuzel D, Meiners K.M, Michel C, Nishioka J, Nomura D, Papadimitriou S, Russell L.M, Sørensen L.L, Thomas D.N, Tison J.-L, van Leeuwe M.A, Vancoppenolle M, Wolff E.W, Zhou J. Methods for Biogeochemical Studies of Sea Ice: The State of the Art, Caveats, and Recommendation. *Elementa-Science of the Anthropocene*. 査読有り, 3, 000038, doi:10.12952/journal.elementa.000038, 2015.

11. Granskog M.A, Nomura D, Müller S, Krell A, Toyota T, Hattori H. Evidence for significant protein-like dissolved organic matter accumulation in Sea of Okhotsk sea ice. *Annals of Glaciology*, 査読有り, 56 (69), pp1-8, doi:10.3189/2015AoG69A002, 2015.

〔学会発表〕 (計 11 件)

1. Nomura D, S. Aoki, D. Simizu, T. Iida. Influence of sea-ice crack formation on the spatial distribution of nutrients and microalgae in flooded Antarctic multi-year sea ice. Gordon Research Conference, Polar Marine Science, 26-31 March 2017, Vantura, USA.

2. Nomura D. Snow contribution to the air-sea ice gas exchange process. J-ARC Net meeting, 15 March 2017, Hokkaido Univ., Sapporo, Hokkaido, Japan.

3. 野村大樹, 牛尾収輝, 豊田威信, 田村岳史, 清水大輔, 平野大輔, 小野数也, 橋田元, 青木茂. リュツオホルム湾広域における海水および海氷コア採取の必要性と今後の展開. ROBOTICA 研究集会, 2017年1月14日, 国立極地研究所 (東京都・立川市)

4. Nomura D, M. A. Granskog, B. Delille, A. Fransson, A. Silyakova, L. Cohen, M. Chierici, G. S. Dieckmann, S. R. Hudson, K. I. Ohshima. CO₂ fluxes from younger and thinner Arctic sea ice. The Seventh Symposium on Polar Science, 2 December 2016, NIPR, Tachikawa, Tokyo, Japan.

5. Nomura D, S. Aoki, D. Simizu, T. Toyota, S. Ushio, K. Naoki, T. Tamura. Incorporation and degradation processes of biogeochemical compounds within Antarctic multi-year land-fast sea ice. The Seventh Symposium on Polar Science, 30 November 2016, NIPR, Tachikawa, Tokyo, Japan.

6. 野村大樹, 大木淳之, P. Assmy, 今井良輔. 室内実験による海氷表面でのプロモホルム生成機構の解明. 日本海洋学会秋季大会, 2016年9月14日, 鹿児島大学 (鹿児島県・鹿児島市) .

7. Nomura D, S. Aoki, D. Simizu. Role of sea-ice crack formation on biological productivity and transport of biogeochemical components into sea ice. *Goldschmidt2016*, 28 June 2016, Pacifico, Yokohama, Kanagawa, Japan.

8. Nomura D. Sea-ice biogeochemistry in the Arctic Ocean. Japan-Norway Arctic Science and Innovation Week 2016, 3 June 2016, TIEC, Minato-ku, Tokyo, Japan.

9. 野村大樹, 大木淳之, Granskog M, Silyakova A, Delille B, Dieckmann G, 今井良輔. 海氷表面でのプロモホルム濃度極大. 日本海洋学会2016年度春季大会. 2016年3月13-18日. 東京大学本郷キャンパス (東京都・文京区) .

10. Nomura D, Delille B, Dieckmann G, Granskog M, Tison J. L, Meiners K, Fransson A, Ohshima K, Tamura T. Mid-winter survey of sea ice biogeochemistry in polar oceans. *Goldschmidt2015*. August 16-21, 2015. Prague, Czech.

11. Nomura D, Granskog M, Fransson A, Silyakova A, Hudson S, Chierici M, Assmy P, Delille B, Kotovitch M, Dieckmann G, Steen H. Mid-winter freeze experiment in the Arctic Ocean: Norwegian Young sea ICE cruise (N-ICE2015). Fourth International Symposium on Arctic Research (ISAR-4), April 28-30, 2015, Toyama International Conference Center, Toyama, Japan.

〔その他〕

アウトリーチ活動

野村大樹, 凍る海の不思議, マリン・カフェ, 海の宝マリンブルーフェスタ in 札幌. 2016年8月9日. 札幌駅前通地下広場札幌駅側イベントスペース (北海道・札幌市)

ホームページ等

<https://dnomura.jimdo.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野村 大樹 (NOMURA Daiki)
北海道大学・大学院水産科学研究院・助教
研究者番号: 70550739