

## ドーム F で海塩組成分別は起きているのか？

原圭一郎<sup>1</sup>、長田和雄<sup>2</sup>、林 政彦<sup>1</sup>、本山秀明<sup>3</sup>、山内 恭<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>福岡大・理、<sup>2</sup>名古屋大院・環境学、<sup>3</sup>極地研

## Does sea-salt fractionation occur at Dome F Station, Antarctica?

K. Hara<sup>1</sup>, K. Osada<sup>2</sup>, M. Hayashi<sup>1</sup>, H. Motoyama<sup>3</sup> and T. Yamanouchi<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Fukuoka Univ., <sup>2</sup>Nagoya Univ., and <sup>3</sup>NIPR

Simultaneous measurements of atmospheric aerosol particles and snow (snowfall, drifting snow and surface snow) were carried out at Dome F station, Antarctica, in JARE38 (1997-1998). Although  $\text{SO}_4^{2-}$  depletion by mirabilite precipitation was identified in aerosol particles during winter – spring, the  $\text{SO}_4^{2-}$  depletion was not observed in snow samples. This implies that the  $\text{SO}_4^{2-}$  depleted sea-salt particles were supplied from transport from the Antarctic coasts without referential release of  $\text{SO}_4^{2-}$ -poor sea-salt particles from snow surface. Throughout the year, molar ratios of  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  in aerosol and snow samples were higher than seawater ratio and the ratios observed at Syowa Station (Hara et al., 2012). In particular,  $\text{Mg}^{2+}$  was enriched greatly in aerosol particles and snow in December – January, when strong solar radiation engenders efficiently water sublimation from snow surface. Sea-salt fractionation might proceed on snow surface on the Antarctic continent during summer. Although molar ratios of  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  in aerosol particles and snow were mostly higher than seawater ratio, those in aerosol particles dropped approximately to seawater ratio during winter – spring.  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  ratios in drifting snow were lower than those in surface snow. Considering higher  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  ratios in aerosol particles throughout the year, driftable matters such as drifting snow and aerosol particles might have lower  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  ratios and higher  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  ratios. Therefore, snow erosion by strong winds can play an important role as sea-salt segregation on the Antarctic continent.

**【はじめに】** 南極域の大気中では、海塩粒子は主要なエアロゾル成分であり、特に冬～春季には、海氷起源の海塩粒子が卓越する。海氷形成時には組成分別過程が進行するため、海氷由来の海塩粒子は海水組成比と大きく組成比が異なっている (Hara et al., 2012)。組成分別をした海塩粒子は内陸の観測基地でも観測されており (Hara et al., 2004)、アイスコアの記録を解釈する上で、コア中の海塩成分を過去の海氷張り出しの指標として用いられることもある (Wolff et al., 2006)。しかし、内陸で観測された組成分別をした海塩粒子は、沿岸部の海氷から輸送されたのか、内陸部での海塩組成分別によるのかについては、検証がまったく行われていなかった。ここでは、第 38 次南極地域観測隊 (JARE38) により、ドーム F 基地 (DF) で越冬観測されたエアロゾル・降雪・表面積雪の観測結果を総合的に比較し、南極内陸部で海塩組成分別過程の可能性について考察を試みる。

**【観測・分析】** JARE38(1997/1998)により、南極内陸部に位置する DF (標高 3810m) において、エアロゾル・降雪・表面積雪の試料採取が通年で実施された。エアロゾル試料は 1 段のフィルターホルダーを使用して捕集を行い、3-4 日毎にフィルターの交換を行った。降雪・積雪は定期的に DF 周辺で採取を行った。いずれの試料もイオンクロマトグラフを用いて水溶性成分濃度を定量した。エアロゾル試料は名古屋大で、降雪・積雪試料は極地研で、試料の分析を行った。

**【結果と考察】** Fig.1 に DF で得られたエアロゾルと雪試料中の主要成分の  $\text{Na}^+$ 濃度に対する比の季節変化を示す。夏季にはエアロゾル中の  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比は海水比を大きく下回り、0.1 まで減少することがあったが、表面積雪・飛雪では比が海水比より高く、10-20 に到達することがあった。表面付近の積雪試料中の高  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比は、他の内陸部の観測地点でも確認されている (e.g., Wagnon et al., 1999; Bertler et al., 2005)。エアロゾル中の低  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比は酸性成分 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  など) と海塩成分の反応による  $\text{Cl}^-$ ロス (HCl の揮発) によるため (Hara et al., 2013, 2014)、海塩粒子や降雪の沈着後のプロセスだけではなく、大気中で海塩粒子から揮発した HCl の沈着も雪試料中の高  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比をもたらしている可能性が考えられる。

夏季の  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比は非海塩性 (nss-)  $\text{SO}_4^{2-}$  の寄与のため、海水比と比べると極めて高い値となっていた。5-11 月には、エアロゾルでは  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比が海水比を下回る例が確認されたものの、雪試料では海水比より高い値を維持していた。海氷由来の海塩粒子は海塩組成分別過程 ( $\text{SO}_4^{2-}$  depletion) を経ているため、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比が海水比より低くなるということが知られている (Wagenbach et al., 1998; Hara et al., 2004, 2012)。表面積雪などの雪試料中の  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比は海水比より高かったため、海水比より  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比が低い海塩粒子は、内陸部表面積雪からの再飛散ではなく、海氷域から輸送されていると考えた方が妥当である。冬～春季にもエアロゾル中の  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比が海水比よりも高くなるがあった。いずれのケースも気温が一時的に上昇している期間と対応していることから、中緯度～南極海からエアロゾル前駆物質 (DMS など) と硫酸粒子が内陸部まで輸送されていることが伺える。

エアロゾル中の  $K^+/Na^+$ 比は、0.01-0.11 の範囲で大きく変化し、冬季～春季では海水比に近い値を取ることがあった。 $K^+/Na^+$ 比の増加の要因としては、(1) 組成分別海塩粒子の輸送、(2) nss- $K^+$ の混合が挙げられる。昭和基地で観測された  $K^+/Na^+$ 比は、DFで観測された値の一ケタ小さい値だったことを考慮すると(Hara et al., 2012)、沿岸域からの組成分別した海塩粒子の輸送だけではなく、nss- $K^+$ の混合の寄与を検討する必要がある。高  $K^+/Na^+$ 比は  $SO_4^{2-}/Na^+$ 比が高くなる時に確認されることが多かった。また、南極大気中では、海塩粒子以外には、燃焼過程(バイオマス燃焼など)を起源にするとみられる  $K$  を含有する硫酸塩粒子も確認されていたため(Hara et al., 2013, 2014)、 $K^+/Na^+$ 比の季節変化は中緯度域からのエアロゾル輸送の影響を受けていると考えられる。雪試料中の  $K^+/Na^+$ 比は海水比より高く、飛雪中の  $K^+/Na^+$ 比は表面積雪の  $K^+/Na^+$ 比より低かった。

エアロゾル中の  $Mg^{2+}/Na^+$ 比は 2-11 月には 0.2-0.3 だったが、12-1 月には 1 以上の値を取ることが多かった。夏季に  $Mg^{2+}/Na^+$ 比が極大を示す傾向は、表面積雪・飛雪にも確認された。 $Mg^{2+}/Na^+$ 比が海水比より高くなる要因としては、(1)組成分別海塩粒子の輸送、(2) nss- $Mg^{2+}$ の混合、(3)内陸部での海塩組成分別が挙げられる。DFで観測された  $Mg^{2+}/Na^+$ 比は昭和基地で観測された値よりも高く(Hara et al., 2012)、沿岸部の海塩粒子が内陸部に輸送されただけでは、DFでの高  $Mg^{2+}/Na^+$ 比は説明できない。エアロゾル粒子の個別粒子分析結果(Hara et al., 2013, 2014)では、粒子状  $Mg$  は  $Mg$ -rich 海塩粒子、 $MgSO_4$  粒子、 $MgCl_2$  粒子、まれに鉱物粒子として存在していた。 $Mg$  を含む鉱物粒子は極めて少なかったため、 $Mg^{2+}/Na^+$ 比の季節変化に与える影響は極めて少ないと考えられる。エアロゾルや表面積雪・飛雪中の  $Mg$  濃縮は日射量や気温が極大を示す夏季に起きていた。夏季の南極内陸部では、日射により積雪表面で水の昇華・凝結が繰り返されるため、水の移動・相変化に伴い、積雪中に存在する海塩粒子が再分配されることにより、組成分別(分離)が起きていることが示唆される。エアロゾル中の  $Mg^{2+}/Na^+$ 比は海水比より高い値を維持していたことを考慮すると、積雪表面から放出される際は  $Mg$ -rich 海塩の方が大気へ放出されやすいことが示唆される。さらに、上記のように表面積雪と飛雪中の  $K^+/Na^+$ 比にも違いが得られていたことから、積雪表面での海塩組成分別過程だけではなく、風による積雪表面の破碎・削剥の際にも、積雪表面の海塩成分の存在・分布状態に応じて、成分選別が起きている可能性が考えられる

## References

- Bertler, N. et al. (2005), Snow chemistry across Antarctica, *Annals of Glaciology*, 41(1), 167-179.
- Hara, K. et al. (2004), Chemistry of sea-salt particles and inorganic halogen species in Antarctic regions: Compositional differences between coastal and inland stations, *J. Geophys. Res.*, 109, D20208, doi:10.1029/2004JD004713.
- Hara, K. et al. (2012), Seasonal variation of fractionated sea-salt particles on the Antarctic coast, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L18801, doi:10.1029/2012GL052761.
- Hara, K. et al. (2013), Tethered balloon-borne aerosol measurements: Seasonal and vertical variations of aerosol constituents over Syowa Station, Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 9119-9139, doi:10.5194/acp-13-9119-2013.
- Hara, K. et al., (2014), Horizontal distributions of aerosol constituents and their mixing states in Antarctica during the JASE traverse, *Atom. Chem. Phys.*, 14, accepted
- Wagenbach, D. et al. (1998), Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10,961-10,974.
- Wagnon, P. et al., (1999) Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 104, 3423 - 3431.
- Wolff, E. et al. (2006), Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles, *Nature*, 440, 491-496, doi:10.1038/nature04614.

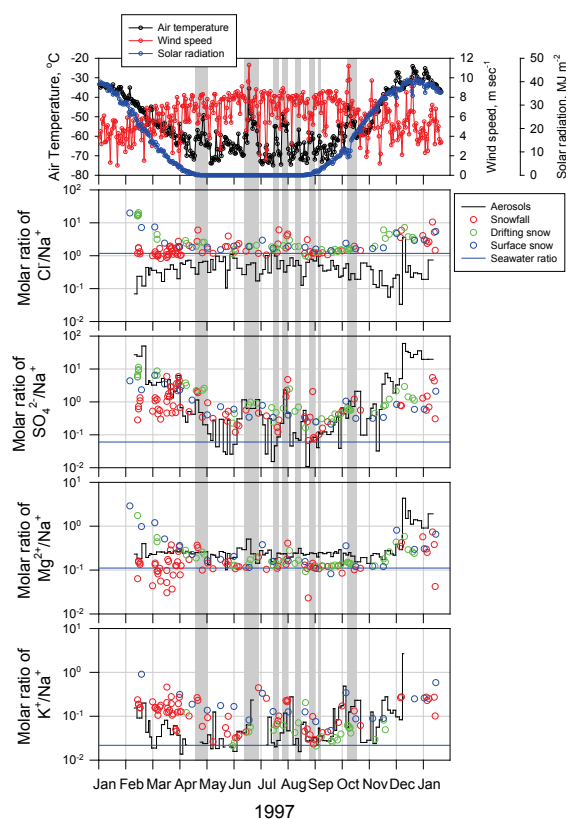


Figure 1 Seasonal features of air temperature, wind speed, solar radiation, and molar ratios of  $Cl^-/Na^+$ ,  $SO_4^{2-}/Na^+$ ,  $Mg^{2+}/Na^+$ , and  $K^+/Na^+$  at Dome F Station, Antarctica. Blue lines indicate bulk sea-water ratio. Shaded boxes show warming period during winter – spring.

Figure 1 Seasonal features of air temperature, wind speed, solar radiation, and molar ratios of  $Cl^-/Na^+$ ,  $SO_4^{2-}/Na^+$ ,  $Mg^{2+}/Na^+$ , and  $K^+/Na^+$  at Dome F Station, Antarctica. Blue lines indicate bulk sea-water ratio. Shaded boxes show warming period during winter – spring.