

## 冬季北極域で観測された海塩組成分別

原圭一郎<sup>1</sup>、的場澄人<sup>2</sup>、山崎哲秀<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 福岡大・理・<sup>2</sup> 北大低温研・<sup>3</sup> アバンナット

### Sea-salt fractionation in Arctic during winter

K. Hara<sup>1</sup>, S. Matoba<sup>2</sup> and T. Yamasaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fukuoka Univ., <sup>2</sup>Hokkaido Univ. ILTS, and <sup>3</sup>AVANGNAQ

Simultaneous measurements of aerosols and frost flower on sea-ice were made around Siorapaluk, Greenland from December, 2013 till April 2014 to understand sea-salt chemistry and sea-salt fractionation. Portable optical particle counter and aerosol sampler were used for aerosol measurements in this study. Single particles on aerosol samples were analyzed with scanning electron microscope-Energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX). The fractionated sea-salt particles (Mg-rich sea-salt particles) were identified in aerosol samples collected in this study. Moreover, mirabilite and ikaite were identified in aerosol particles collected near fresh sea-ice. Therefore, sea-salt particles released from sea-ice might be dispersed in the Arctic atmosphere.

**【はじめに】**海塩粒子は対流圏エアロゾルの主成分の一つである。冬季～春季の極域では、海洋表面からの放出に加え、海氷上の積雪・フロストフラワー・Brine が強風下で破碎・削剥されることにより海塩粒子が大気中へ放出されると考えられている。海氷形成時には Mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) や Hydrohalite ( $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) などの析出に伴う組成分別過程が進行するため、海氷起源の海塩粒子は、海洋起源の海塩粒子とは異なった組成比となっている (例、Wagenbach et al., 1998; Hara et al., 2012)。海塩組成分別による組成比の変化は、海塩粒子の吸湿特性の変化をもたらすだけでなく、不均一反応特性、粒径変化による光学特性変化も引き起こすため、及ぼし得る影響は多岐にわたる。しかしながら、海氷起源の海塩粒子の主たる発生地域である季節海氷上でのエアロゾル観測は極めて限定的である。ここでは、季節海氷上のエアロゾル・フロストフラワーなどの観測を同時に行い、季節海氷域での海塩組成分別過程、海氷起源海塩粒子の循環過程を理解することを目的として、グリーンランド北西部で行った観測結果を報告する。

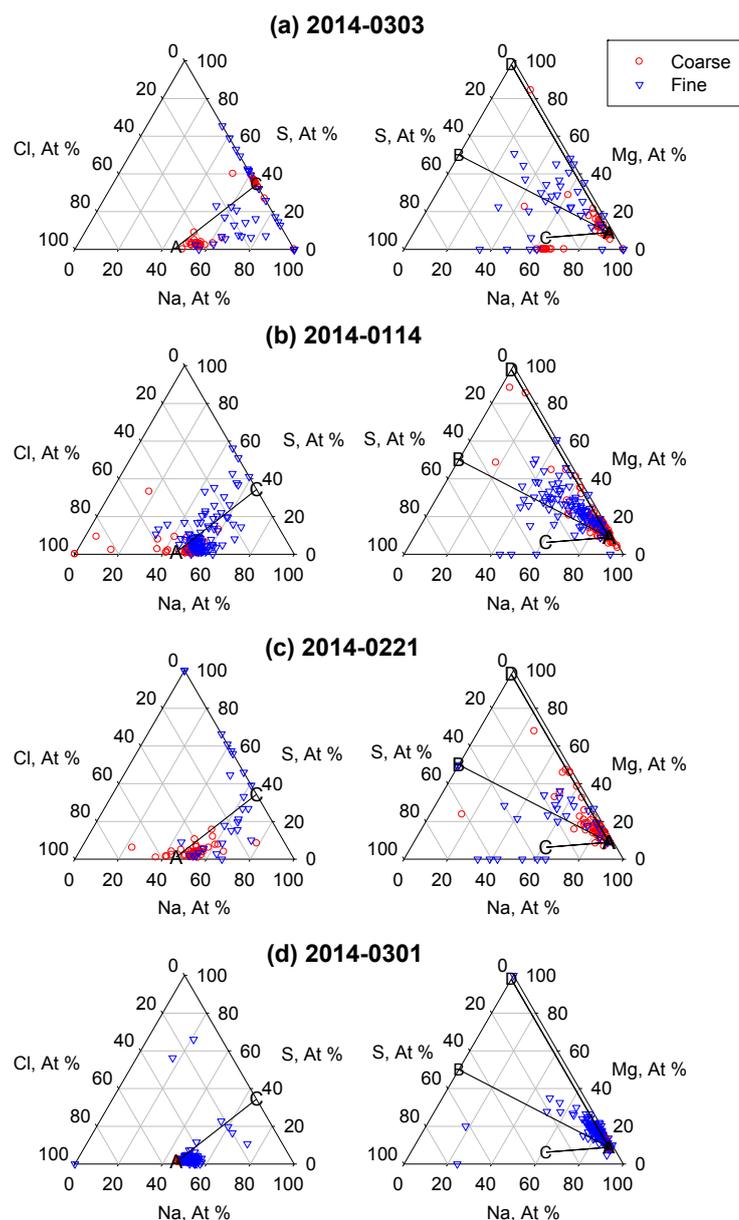
**【観測と分析】**エアロゾル・気象・フロストフラワーの観測は、2013年12月から2014年4月にグリーンランド北西部に位置するシオラパルク周辺で実施した。無人気象計 (HOBO U30-NRC Weather Station) は、シオラパルクの居住区から約 1km 離れた陸上に設置した。エアロゾルの数濃度・粒径分布観測には、可搬型 Optical particle counter (KR12A, RION) を使用した。エアロゾルサンプリングには2段式の Low-volume-impactor (カットオフ径: 0.2 $\mu\text{m}$ , 2 $\mu\text{m}$ ) を用い、炭素蒸着を施したコロジオン薄膜状にエアロゾル粒子を捕集した。エアロゾル観測とサンプリングは、シオラパルク周辺の海氷上に機器を徒歩あるいは犬ぞりで行った。得られた試料は、走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDX: Quanta FEG-200F (FEI), EL30 (EDAX)) で個別粒子分析を行った。

**【結果と考察】**SEM-EDX による個別粒子分析から得られた Na-S-Cl, Na-Mg-S の3成分プロットを Fig.1 に示す。図中の A, B, C, D は、それぞれ、海水、 $\text{MgSO}_4$ 、硫酸により Cl ロスが完全に進行した時 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、D は Na と Mg が完全に置換した時 ( $\text{MgCl}_2$ ) の組成比を示し、実線は、海塩粒子の変質・組成分別が化学両論的に進んだ際の粒子の組成比と対応する。

2014年3月3日は、海氷縁近傍で新たに海氷が形成している条件下で試料採取を行った。粗大海塩粒子 ( $D_p > 2\mu\text{m}$ ) の多くは、海塩組成比に近い組成比を有していたが、一部の粒子は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  に近い組成を取っていた (Fig. 1a)。粗大域で確認された  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  に近い組成比を有する粒子からは、Mg は検出されなかった (Fig. 1b)。海洋起源の海塩粒子は Mg を内部混合しているため、Mg を含まない  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  粒子は海塩粒子の変質 (Cl ロス) で形成された粒子ではなく、海氷上で析出した Mirabilite が大気へ放出された可能性がある。また、Ikaite ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) と考えられる Ca のみが検出された粒子も確認された。以上から、海氷が形成し始めた直後には、フロストフラワーが存在せず、弱風の条件下でも Mirabilite や Ikaite が海氷から大気へ放出されることが示唆される。

30 cm 程度の厚みに成長した海氷上で得られた試料 (1月14日、2月21日: Fig. 1b-c) では、粗大海塩粒子の多くは、3月3日の試料同様に海水組成比に近い組成比を有しており、一部の海塩粒子では Mg の組成比が高い状態となっていた。また、微小海塩粒子 ( $D_p$ : 0.2-2.0  $\mu\text{m}$ ) では、不均一反応による Cl ロスにより、組成比が大きくばらつくだけでなく、Mg の組成比が粗大海塩粒子と比べると高くなる傾向が確認された (特に 1月14日: Fig. 1b)。同様の傾向は、南極域でも確認されており (Hara et al., 2013)、Mg-rich 海塩粒子のフロストフラワー・海氷表面からの放出過程と密接に関係していると思われる。

地吹雪状態となった強風時(3月1日: Fig.1d)では、粗大、微小域のいずれでも、海塩粒子のほとんどは海水組成比周辺に分布していた。Mgの組成比については、非荒天時と同様に微小域の方が粗大域よりも若干高めになる傾向が得られていたものの、Fig.1b-cの様際に際立ってMgの比率の高いMg-rich海塩粒子は確認されなかった。強風時には、季節海氷上に存在するフロストフラワーの破碎やBrineが混合した積雪の削剥により、海塩成分が大気へ放出されるため、削剥されたBrine混じりの氷片や粒子の濃度が高く、その結果、海水比に近い組成比の粒子が卓越したようである。微小海塩粒子でMg組成比が高くなる傾向を考慮すると、フロストフラワーや海水表面上で、微小な組成分別海塩成分が局在化していると考えられる。前述したように組成分別海塩粒子は強風下ではなくても大気へ放出されている可能性があり、今後は、放出過程の議論を進めることが必要であろう。当日は、海塩粒子の組成分別・変質を中心にエアロゾル数濃度・粒径分布と合わせて、冬季～春季グリーンランド北西部で観測された海塩粒子の動態について議論を行う予定である。なお、フロストフラワー・積雪中の化学成分については、的場ほかにより同シンポジウム内で発表の予定である。



謝辞：大島育夫さん：エアロゾル・フロストフラワーの観測および海氷上で観測活動を行う上で、非常に有用な助言をいただきました。本研究は科学研究費（挑戦的萌芽研究：25550018 原代表）により実施されました。

### References

- Hara, K., K. Osada, M. Yabuki, and T. Yamanouchi, (2012), Seasonal variation of fractionated sea-salt particles on the Antarctic coast, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L18801, doi:10.1029/2012GL052761.
- Hara, K., K. Osada, and T. Yamanouchi, (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.
- Wagenbach, D., F. Ducroz, R. Mulvaney, L. Keck, A. Minikin, M. J. Legrand, S. Hall, and E. W. Wolff (1998), Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10,961–10,974.

Figure 1. Ternary plots of sea-salt particles collected over seasonal sea-ice area. Aerosol particles were collected near new-sea-ice on (a) 3 March, 2014, over sea-ice on 14 January, 2014, over sea-ice together with frost flower on 21 February, 2014, and under the condition with drifting snow on 1 March, 2014. A, B, C, and D indicate molar ratios of seawater,  $\text{MgSO}_4$ , wholly-Cl depleted particles with  $\text{SO}_4^{2-}$ , and wholly replaced particles between Na and Mg, respectively.