

# 海氷上のフロストフラワー形成時の化学成分の分別と濃縮

的場澄人<sup>1</sup>、原圭一郎<sup>2</sup>、山崎哲秀<sup>3</sup>、平林幹啓<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 北大低温科学研究所、<sup>2</sup> 福岡大理学部、<sup>3</sup> 犬ソリによる北極圏環境調査プロジェクト アバンナット、  
<sup>4</sup> 国立極地研究所

## Chemical concentrations and fractionations during formation of frost flower on sea ice

Sumito Matoba<sup>1</sup>, Keiichiro Hara<sup>2</sup>, Tetsuhide Yamasaki<sup>3</sup> and Motohiro Hirabayashi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Low Temperature Science, Hokkaido Univ., <sup>2</sup>Fukuoka Univ.,

<sup>3</sup>AVANGNAQ Arctic research expedition with a dog-sledge, <sup>4</sup>National Institute of Polar Research

Frost flower (FF) on sea ice are formed on new and thin sea ice by water vapor sublimation under low temperature. Recent studies showed that FF was main source of sea salt aerosols in polar region and could affect the interpretations of ice core studies, and that FF played a role of releaser of halogen, which could decompose ozone in troposphere. However, the studies about chemical compositions of FF are not enough because of the difficulty of approaching of observation sites. We conducted a field observation at Siorapaluk, northwestern Greenland from February to March in 2014. We collected FF, snow and aerosol samples on sea ice in front of Siorapaluk. We also measured meteorological conditions by an auto weather station near Siorapaluk from December 2013 to April 2014. In this presentation, we report chemical compositions of FF and concentration processes of sea salt during growing of FF. Concentration factor of FF and brine water onto sea ice calculated by ratio of sodium ion concentration in FF and brine water to sea water ranged 1 to 3. It indicates that sea salt in FF is originated from brine water on sea ice. Enrichment factor of sulfate in FF tends to decrease with increase of concentration factor. The decrease of EF of sulfate could be caused by formation of mirabilite in brine water during formation and growth of FF. EFs of bromide in FF were higher than sea water, indicating that selective concentration of bromide occurred during the formation of brine water.

### 1. はじめに

フロストフラワー（霜の華）は海氷や湖氷上に水蒸気が昇華して形成される氷の結晶である。フロストフラワーが形成される条件は、海氷・湖氷の厚さが薄く、風が弱く（5m/s 以下）、気温が低い（-15° C 以下）環境であることが室内実験によって提示されている。海氷上に形成したフロストフラワー（以下 FF と記述する）は、海水表面に浸みだしているブライン水に、その毛管現象作用によって覆われ、その後水分が昇華して FF の表面に塩が析出する。FF の塩分濃度は海水の 3 倍程度になると報告されている。また低温下ではブライン内で Mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) や Hydrohalite ( $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) が析出し除去されるためブラインおよび FF の化学成分組成比は海水組成比と異なる値になる。物理的に脆弱な FF は生長した後、風によって破壊され、大気中に拡散していく。このときに、FF 表面に析出していた不純物も大気中にエアロゾルとなって拡散する。南極沿岸部において、海洋の海面からの距離が最大になる冬季に大気中の海塩エアロゾル粒子濃度が最大値を示す要因として、冬季には海氷上の FF から放出される海塩粒子の増加が示唆されている。FF 表面に濃縮された物質、特にハロゲン化合物は、極域の対流圏オゾンの減少やガス状水銀の挙動に影響することが示唆されているが、FF の観測例は少なく、FF 形成・生長時に生じる化学成分の濃縮と分別過程についての知見は非常に不足している。また、FF の形成から大気への放出過程までを捉えた化学成分の分析例は殆ど無い。本研究課題（科学研究費／挑戦的萌芽 25550018）の目的は、FF の形成過程、形成に伴う化学成分の濃縮と分別過程、大気への放出過程を明らかにすることである。本研究発表では、FF 形成時における化学成分分別について議論する。

### 2. 試料採取と化学分析

観測はグリーンランド北西部のシオラパルク村沖、Robertson フィヨルドの海氷上にて、2014 年 2 月 20 日～3 月 4 日に行った。天候が許す限り、FF（23 試料）と FF が形成している海氷表面（SS）（11 試料）、海氷、積雪を毎日数カ所で継続的に採取した。試料は清浄なポリエチレン袋に採取し、室温で融解後に清浄なポリプロピレンビンに密閉し日本に持ち帰り、分析まで冷凍で保存した。試料中の主要イオン成分は、適当に希釈したのち、イオンクロマトグラフで定量した。また、FF 中の臭化物イオン濃度は、100 万倍に希釈した後、陰イオン交換カラムにて含有成分を分離し質量分析計で定量した。

### 3. 結果と考察

海水中のナトリウム濃度を基準とした FF、SS の濃縮度 (Conc. Factor) は、ともに 1 から 3 程度を示した。これは海水形成時に海水から排出される高濃度のブライン水が海水表面に存在し、FF の形成及び成長時にブライン水中の化学成分が FF に取り込まれる過程が存在することを示唆している。

図 1 に濃縮度と各イオン主の濃縮係数 (EF: Enrichment Factor) の関係を示す。EF は海水中の成分組成を基準に以下の式で表され、ナトリウムイオンを基準に、化学種の選択的な濃縮または除去の過程の評価に用いられる。

$$EF_x = [X/Na]_{sample} / [X/Na]_{sea\ water} \quad X: \text{対象とする化学成分}$$

硫酸イオンは、濃縮度が増加するに従って濃縮係数が減少する傾向を示した。形成の初期段階の FF の濃縮係数が高い傾向を示したことから、FF の成長に伴い Mirabilite が析出して除去され、FF の成長後期には硫酸イオンの相対的な濃度が減少したブライン水から FF 表面に塩が析出するような分別過程が推定される。マグネシウムイオンは、濃縮度に対して変化を示さなかった。臭化物イオンの EF は 0.85~1.74 で、殆どの試料で 1 以上の値を示した。これは、FF の形成初期段階またはブライン水形成時に、すでに選択的な濃縮が行われている可能性を示した。

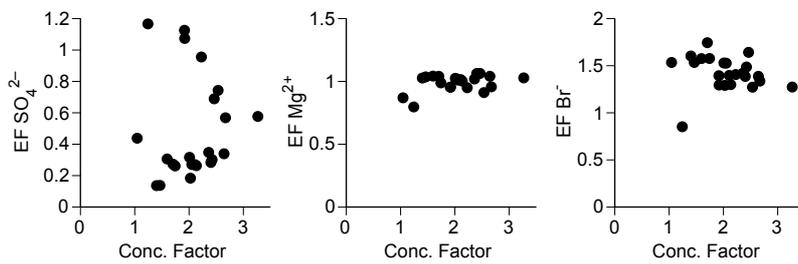


Figure 1. Relationship between concentration factor and enrichment factors of sulfate, magnesium ion, bromide in frost flower on sea ice.