

南極域で観測された海塩組成分別過程

原圭一郎¹・長田和雄²・矢吹正教³・山内 恭⁴・中澤文男⁴・藤田秀二⁴・JASE members

1: 福岡大・理, 2: 名大院・環境学, 3: 京都大, 4: 極地研

Sea-salt fractionation in the Antarctic region

K. Hara¹, K. Osada², M. Yabuki³, T. Yamanouchi⁴, F. Nakazawa⁴, S. Fujita⁴, and JASE members

1: Fukuoka Univ., 2: Nagoya Univ. 3: Kyoto Univ., 4: NIPR

Abstract

Aerosol sampling was carried out at Syowa and interior of the Antarctic continent. Seasonal features of Mg^{2+}/Na^+ ratio in aerosols at Syowa strongly suggests that sea-salt fractionation by precipitation of mirabilite and hydrohalite occur in sea-ice from April till November. Single particle analysis of aerosol particles collected over Syowa and in JASE traverse showed that Mg-rich sea-salt particles, Mg-poor sea-salt particles, and $MgSO_4$ particles were identified at Syowa station and in interior of the Antarctic continent during the summer. In particular, Mg-free sea-salt particles were present in the Antarctic plateau during JASE traverse. Therefore, sea-salt fractionation by Mg-separation in sea-salts might proceed on the snow surface in the Antarctic continent during the summer.

【はじめに】 海塩粒子は南極域の対流圏エアロゾルの主成分の一つである。特に、冬～春にかけては、海塩粒子の割合は90%を超えることもある (Hara et al., 2010, 2011)。さらに、冬～春季には海洋表面から放出された海塩粒子に加え、海氷起源の海塩粒子の寄与が大きいことが観測的に指摘されている (Wagenbach et al., 1998; Hara et al., 2010, 2011, 2012)。これまでの先行研究から、海氷形成時に Mirabilite ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) や Hydrohalite ($NaCl \cdot 2H_2O$) の形成・析出により、海氷起源の海塩粒子の組成は海洋起源の海塩粒子と異なっていることが示されている (例、Hara et al., 2012)。海塩組成分別過程については、海氷形成時の組成分別でのみ確認されると考えられていたが、昭和基地や大陸上で捕集されたエアロゾルの組成を見ていくと、それだけでは説明をすることが困難な組成を有する海塩粒子が確認された。ここでは南極域で進行する海塩組成分別過程を理解することを目的として、これまでで行ってきた観測結果を総合的に比較し、海塩組成分別過程について考察を試みる。

【観測・分析】 本研究で対象としたエアロゾル試料は、昭和基地・南極大陸上で採取を行った。**①バルク分析サンプル:** 第45-47次南極地域観測隊において、昭和基地清浄大気観測室で2段式インパクターとバックアップフィルターを使用して、3段分級のエアロゾル試料捕集を行った。得られた試料は、帰国後、イオンクロマトグラフでエアロゾル水溶性成分を定量した (Hara et al., 2012)。**②係留気球サンプル:** 第46次南極地域観測隊において、昭和基地で係留気球を用いて通年観測を実施した。観測期間中 (1-12月)、気球観測用の2段式インパクターを使用し、地上から2500mの高度内で3-5個のエアロゾル試料を捕集した (Hara et al., 2011)。**③夏季大陸上のエアロゾルサンプル:** 第49次南極地域観測隊において、実施された日本・スウェーデン共同トラバース旅行 (JASE) で、2段式インパクターを使用し、トラバースルート上で試料採集を行った。②と③の試料は、走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDX) を用いて、個々のエアロゾル粒子の組成を分析した。

【結果と考察】 Fig.1 に気温と昭和基地で採取されたエアロゾル中の Mg^{2+}/Na^+ 比の季節変化を示す。4-11月にかけて、エアロゾル中の Mg^{2+}/Na^+ 比は海水組成比を上回り、0.20以上に達することもあった。海氷上で Mirabilite 形成の進む $-8.6^\circ C$ 以下で、エアロゾル中の Mg^{2+}/Na^+ 比の増加が著しいことから、 Mg^{2+}/Na^+ 比の季節変化は海塩組成分別過程と関係していることが強く示唆される。しかしながら、Mirabilite の形成だけでは、Fig.1 中の高 Mg^{2+}/Na^+ 比の説明はできない。

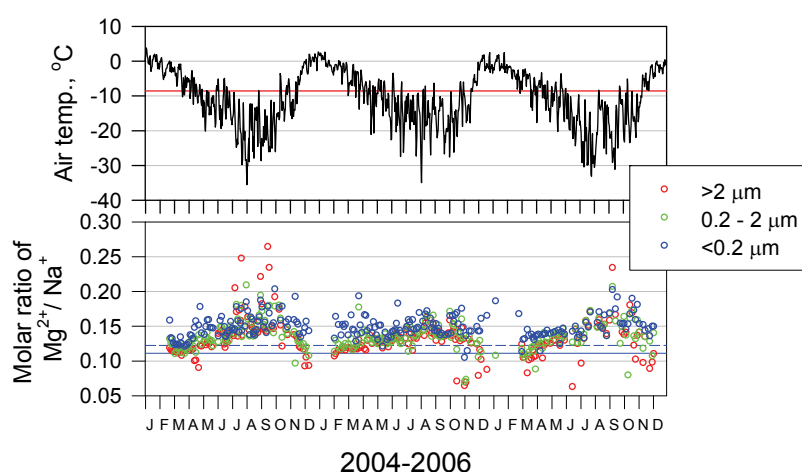


Figure 1. Seasonal variations of molar ratio of (a) hourly mean air temperature, and molar ratios of Mg^{2+}/Na^+ in aerosols at Syowa Station in 2004–2006. The red line shows the temperature of mirabilite formation ($-8.6^\circ C$). Blue thick lines and blue dashed lines respectively show the bulk seawater ratios (Wilson, 1975) and the upper limit of molar ratios of fractionated sea-salt particles with mirabilite precipitation.

さらに、 Mg^{2+}/Na^+ 比の温度依存性から、冬～春には Mirabilite の形成に加え、Hydrohalite の形成による海塩組成分別過程も南極沿岸域では進行していることが示唆された(Hara et al., 2012)。

Fig.2 に昭和基地上空で採取されたエアロゾル中の海塩粒子の 3 成分 (Na-Mg-S) の組成分布を示す。青丸は海水比、水色は海塩粒子中の Na がすべて Mg に置換した時の組成比、赤丸は海塩粒子中の Cl が SO_4^{2-} にすべてが置換した時の組成比、緑丸は海塩粒子中の Na が Mg に、Cl が SO_4^{2-} に置換した時の組成比 ($MgSO_4$) を示す。赤線は粒子組成変化が各組成比間を化学両論的に進んだ時の変化を示す。個別粒子レベルでも冬季(7月22日: Fig.2b) に採取されたエアロゾルで、Mg の濃縮が顕著に進んでいた。多くの海塩粒子中の Mg 比は 20-40% の割合で存在していたが、Mg 比が 55% を超える海塩粒子も存在していた。夏季～秋季の海塩粒子の分布は (Fig.2a, c)、Cl ロスと Mg 濃縮が同時に起こる場合の化学両論線 (青丸-緑丸) 周辺に分布する粒子のグループと Mg が検出下限以下 (以下、Mg-free と示す) の粒子のグループに分かれていた。冬～春季の試料では、SEM 像上では、海塩粒子の粒径は夏季と大差がなかったこと、Mg-free の海塩粒子は確認されていないことを考慮すると、分析上のバイアスではなく、夏季の昭和基地上空では、Mg-rich 海塩粒子と Mg-free 海塩粒子が、混在していたと考えられる。

Fig.3 に JASE トラバースで採取されたエアロゾル中の Cl/Na 比、Mg/Na 比の分布を示す。Cl/Na 比は内陸に行くほど減少する傾向がみられ、酸性成分 (NO_3 や SO_4^{2-}) との不均一反応により Cl ロスが進行していることが伺える。一方、Mg/Na 比の中央値は 0.2-0.35 あたりに分布しており、夏季の南極大陸上でも海塩粒子中の Mg は濃縮した状態で存在していることが伺える。大陸縁辺部付近では、Cl/Na 比が高い時に、Mg/Na 比が低めに分布する傾向があった。後方流跡線解析結果を見ると、Cl/Na 比が低くなる際には、過去数日間は沿岸からの輸送は確認されず、内陸上を輸送されていたため、夏季においては沿岸部よりも大陸上に存在している海塩粒子で Mg が濃縮した状態である可能性がある。さらに、Fig.3 では、Mg/Na 比の分布が大きくばらついている例が頻繁に確認された。特に、Dome F から会合点間 (77-76°S) の試料では、Cl/Na 比は高いものの、Mg/Na 比 ≈ 0 のエアロゾル粒子が高い割合で確認された。この粒子の主成分は、Na-K-Cl の 3 成分であり、K が濃縮した状態だった。大気の流れを考慮すると、過去数日間は大陸内陸部を輸送していた状態のため、南極圏外からの輸送は考えにくい。また、酸性成分との不均一反応による Cl ロスでは、Mg/Na 比は変化しない。内陸部で採取した他の試料で、Mg-rich 海塩粒子と Mg-free 海塩粒子が存在していたことを考慮すると、夏季南極大陸上で海塩組成分別 (Mg の分離) 過程が進行していることが示唆される。内陸部での海塩組成分別過程の詳細については、まだよくわかっていないが、大陸上の積雪表面での海塩組成分別は、大気化学過程だけではなく、雪氷中の化学組成の動態を解釈する上で重要となるため、内陸拠点でのエアロゾル・雪氷の同時観測を実施していく必要がある。

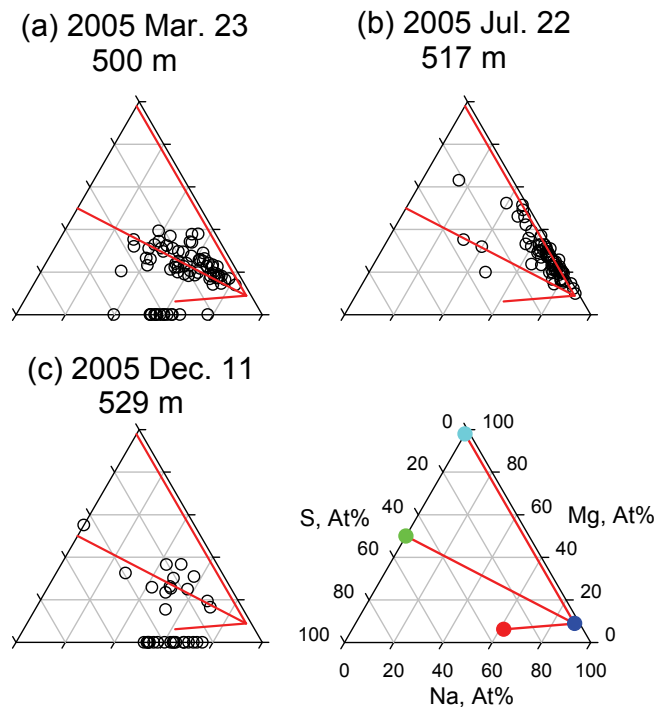


Figure 2. Examples of ternary plots of Na-Mg-S in fine aerosol particles collected over Syowa station

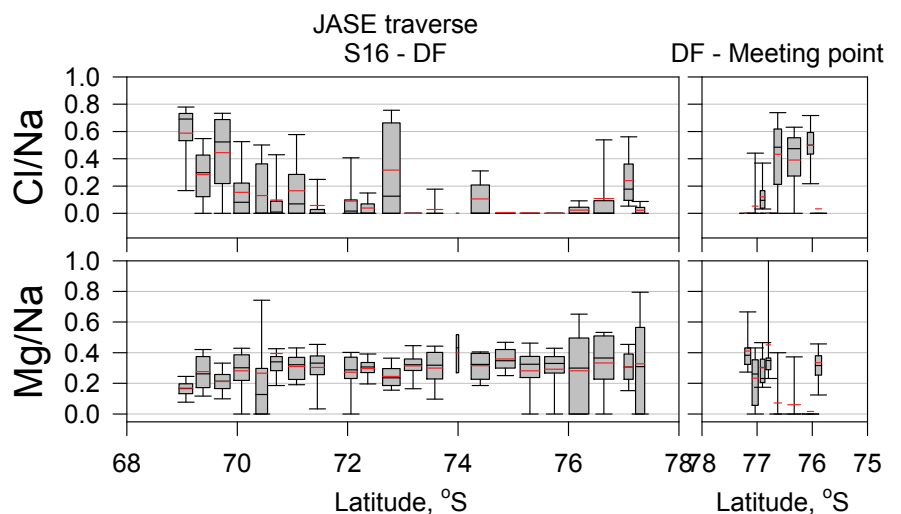


Figure 3. Spatial features of atomic ratios of Cl/Na and Mg/Na in coarse sea-salt particles during the JASE traverse. In box plots, the upper bar, upper box line, black middle box line, bottom box line, and bottom bar respectively denote values of 90%, 75%, 50% (median), 25% and 10%. The red line represents mean values.