

Termination I における南極ドームふじ氷床コアに含まれる硫酸塩微粒子の化学組成

大藪幾美¹、飯塚芳徳²、櫻井俊光^{2,3}、鈴木利孝⁴、三宅隆之⁵、平林幹啓⁶、本山秀明⁶、本堂武夫²
¹北海道大学環境科学院、²北海道大学低温科学研究所、³レーザー技術総合研究所、⁴山形大学、
⁵滋賀県立大学環境科学部、⁶国立極地研究所

Chemical compositions of sulfate particles during the Termination I in the Dome Fuji ice core

Ikumi Oyabu¹, Yoshinori Iizuka², Toshimitsu Sakurai^{2,3}, Toshitaka Suzuki⁴, Takayuki Miyake⁵, Motohiro Hirabayashi⁶,
Hideaki Motoyama⁶, Takeo Hondooh²

¹Graduate school of Environmental Science, Hokkaido University, ²Institute of Low Temperature Science,

³Institute for Laser Technology, ⁴Yamagata University, ⁵The University of Shiga Prefecture,

⁶National Institute of Polar Research

Chemical materials in the Antarctic ice cores are useful proxies for reconstruction of past climate changes. Ion concentration/flux is one of well-used proxies for the reconstruction; for example, sodium, calcium and sulfuric ion concentrations are proposed as proxies for sea salts, dusts or marine biology, respectively. However, ion concentrations miss original information for chemical compositions of soluble salts. The recent studies of single particle measurements by using the Dome Fuji ice core showed that chemical compositions of primary soluble sulfate particles were CaSO_4 during the last glacial maximum and Na_2SO_4 during the Holocene. In order to know how and when sulfate compositions have changed during the Termination I, the period between LGM and Holocene, we analyzed chemical components in each single particles during the Termination I with a 500 yr time-resolution. Our data showed that primary sulfate salts changed CaSO_4 to Na_2SO_4 at 16.5 kyrBP. One possible explanation for this result is that H_2SO_4 in the atmosphere became to react with sea salt (NaCl) instead of dusts (CaCO_3) because atmospheric dust concentrations decreased to Holocene level at 16.5 kyrBP. We have obtained an another result for number ratio of Na_2SO_4 to total particles. The ratio increases at 16.5 kyrBP, has maximum between 14-12 kyrBP, and decreases at 12 kyrBP. This result implies that the chemical reaction of H_2SO_4 neutralization with NaCl in the atmosphere more promoted during 14-12 kyrBP than that during the Holocene (from 12 kyrBP).

<Introduction>

南極氷床コアは、大陸や海洋を起源とする様々な微粒子(エアロゾル)を保存している。エアロゾルの解釈にはイオン濃度を用いることが多く、例えば、海塩性(ss) Na^+ は海塩、非海塩性(nss) Ca^{2+} はダスト、nss SO_4^{2-} は海洋生物起源物質の指標とされている。これらはそれぞれ海水の拡大縮小、大陸の環境変化、海洋生物生産性などのプロキシとして古環境復元に用いられている。しかし、イオン濃度は氷試料を融解して測定するため、水溶性エアロゾルが有していた化学組成の情報を失っている。水溶性エアロゾルの化学組成を知ることは、過去の気候変動を解明するための新たな糸口となる可能性がある。南極域における硫酸塩エアロゾルは、最終氷期最盛期(LGM)において主に CaSO_4 として存在し、完新世(Holocene)において主に Na_2SO_4 として存在している(Ohno et al., 2005)。本研究ではこれらの硫酸塩エアロゾルの化学組成が、いつどのように変化したのかを明らかにすることを目的とし、500年間隔の比較的詳細な時間分解能で Termination I における硫酸塩微粒子の化学組成変化を調べた。

<Methods>

第一期ドームふじ氷床コア 298.900m~582.590m の試料からほぼ等間隔に 40 試料を選び、昇華法を用いて分析した。これらのコア試料の年代は約 9,000 年前~25,000 年前で Holocene から LGM までの Termination I をカバーしている。セラミックナイフを用いて試料の表面約 1mm を削り表面の汚れを除いた後、約 1g の試料を昇華チャンパー内のメンブランフィルターの上に乗せ、-50℃の乾燥空気を約 100 時間送り、チャンパー内の氷を昇華させ、不揮発性微粒子を抽出した。走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分析装置(JEOL, JSM-6360LV, JED-2201;SEM-EDS)を用いて、1 試料あたり 200~230 粒子の構成元素の分析と粒径測定を行った。

EDS のスペクトル強度から不揮発性微粒子の化学組成を推定した。ドームふじ氷床コアには $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの硫酸塩微粒子が含まれていることが明らかとなっている (Ohno et al., 2005)。また、昇華法で検出された S はほぼ全てが水溶性であり硫酸塩であることが示唆されている (Iizuka et al., 2009)。そこで、Na と S が検出された微粒子は Na_2SO_4 、Ca と S が検出された微粒子は CaSO_4 であると推定した。また測定した微粒子は全て球であると近似し、粒径をもとに粒子の体積を算出して、各粒子に含まれる元素重量からこれらの硫酸塩の重量を求めた。

本研究では硫酸塩組成の解釈に全分解法による Al 濃度やいくつかのイオン濃度を用いた。Al 濃度は山形大学の ICP-MS を用いて分析された。イオン濃度は国立極地研究所のイオンクロマトグラフィー (DIONEX, DX-500) を用いて分析された。

<Results & Discussion>

各試料の全微粒子数に対する Ca と S が検出された微粒子 (CaSO_4) の個数比と Na と S が検出された微粒子 (Na_2SO_4) の個数比の時系列変化を調べた。 CaSO_4 の個数比は LGM から 16,500 年前までは相対的に高く平均 18% を示すが、16,500 年前を境に平均 9% まで減少した。一方、 Na_2SO_4 の個数比は LGM から 16,500 年前までは平均 17% 程度を維持しているが、16,500 年前を境に急激に増加し、14,000 年から 12,000 年前頃には最大で 70% 近くに達した。12,000 年から 9,000 年前にかけて、 Na_2SO_4 の個数比は平均 15% まで減少した。これらの結果は、イオン濃度から推定した CaSO_4 と Na_2SO_4 の主要イオンに対する濃度比の時系列変動とよく一致した傾向を示した。 CaSO_4 と Na_2SO_4 の個数比の特徴から、LGM から 16,500 年前、16,500 年から 12,000 年前、12,000 年前から 9,000 年前の 3 つに区分することができる。この区分は、約 18,000 年前から始まる Termination I、約 14,700 年から約 12,700 年前の ACR (Antarctic Cold Reversal) などの $\delta^{18}\text{O}$ の変化とは一致しない。

ダストの指標とされる Al 濃度と nssCa^{2+} 濃度は LGM から減少し始め、16,500 年前に Holocene に匹敵する低濃度を示した。16,500 年前までのダストの多い期間は、 H_2SO_4 とダスト (CaCO_3) が反応し CaSO_4 が多く生成された (e.g. Iizuka et al., 2009) が、16,500 年前からのダストの少ない期間は、大気中の H_2SO_4 は CaCO_3 のかわりに NaCl と反応し Na_2SO_4 が生成された (e.g. Delmas et al., 2003) と考えられる。

16,500 年前から 12,000 年前において、 Cl^- と Na^+ の濃度比は海水比 (1.8; mol 比) よりも低くなる傾向を示した。これは Cl^- 濃度がこの期間の前後を通じて一定であるにもかかわらず、 Na^+ 濃度が増加しているために生じている。この期間の昇華法による $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ の重量比は 12,000 年前から 9,000 年前と比較して高い値を示した。これらの結果は、16,500 年前から 12,000 年前に大気中もしくは積雪中の $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ の反応が活発に起こり、生成物 (Na_2SO_4) が反応物 (NaCl) よりも相対的に多くなったことを示唆している。

<References>

- Delmas, R.J. and 6 others. 2003. Linking Antarctic glaciochemical records to past climatic conditions. *Mem. Natl Inst. Polar Res.*, Special Issue 57, 105–120.
- Iizuka, Y. and 6 others. 2009. Constituent elements of insoluble and non-volatile particles during the Last Glacial Maximum exhibited in the Dome Fuji (Antarctica) ice core. *J. Glaciol.*, 55(191), 58–64.
- Ohno, H., A. Igarashi and T. Hondoh. 2005. Salt inclusions in polar ice core, location and chemical form of water-soluble impurities. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 232(1–2), 171–178.