

みずほ高原・西エンダービーランド雪氷層の地球化学的研究*

室 住 正 世**

Geochemical Investigation of Ice Sheets in Mizuho Plateau and West Enderby Land*

Masayo MUROZUMI**

Abstract: Chemical features and profiles of ice sheets in Mizuho Plateau and West Enderby Land have been revealed by means of newly developed analytical techniques such as atomic absorption spectrophotometry and isotope dilution mass-spectrometry. The chemical concentration is at the level of only ppb even for the major components, Na, K, Ca and Mg, chemical properties being homogeneous in the surface sheet but of much vertical complexity. Silicate dusts which functioned as the condensation nuclei for the formation of snow flakes are poor, while sea salts account for more than 90 percent of the total weight of components. Annual accumulation of chemical components, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, is 0.1 for silicate dusts and 0.40, 0.03, 0.1 and 0.06 for Na, K, Mg and Ca originating in the latter source.

1. ま え が き

みずほ高原，西エンダービーランドの氷層中の化学成分濃度は ppb (10^{-6} g/kg) 程度のもので，中緯度沿岸地域の降雨中濃度の $10^{-2} \sim 10^{-3}$ にすぎず，いわば蒸留水中の濃度に等しいといえるものであった(表 1)。従って主成分の Na, K, Mg, Ca の分析も，従来の最精鋭の装置によっても，たとえば原子吸光法を Mg に応用する場合でも，あらかじめ冷凍濃縮等によって高倍率の濃縮操作をほどこす必要があった。一方，供試試料量をなるべく小量ですまうる高感度，高精度の分析法を開発することは，極地における作業を能率化する一方，ice sheets の地球化学的微細構造を明らかにしうる第一段階とも考えられた。雪中トンネル，トレンチ壁面より必要充分量の試料が採取できる場合は別として，ボーリングコアが

* 第 1 回南極雪氷シンポジウムで発表。

** 室蘭工業大学工学部。Muroran Institute of Technology, Mizumotocho 27, Muroran-shi 050.

表 1 極と日本の雨雪 ($\mu\text{g/kg}$)Table 1. Chemical concentrations in pure water, polar snows and urban rains, $\mu\text{g/kg}$.

	Chôshi	Mito	Maebashi	Nagoya	Sapporo	Byrd St.	Greenland	Pure water
Na	3840	700	260	440	510	31	20	0.9
K	400	270	50	n.d.	10	1.5	2.4	1.0
Mg	240	50	20	80	190	4.0	5.0	n.d.
Ca	540	960	50	130	100	1.5	5.4	0.4
Cl	6930	1440	430	760	n.d.	60	31	9.2
SO ₄	1320	2160	240	340	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Analyzed by	Y. MIYAKE			K. SUGAWARA				

対象となる場合には、数十～数グラムに過ぎない試料量によって超微量の成分を分析する必要に迫られた。この場合、同位体希釈表面電離質量分析法が高次の能力を発揮した。

かくして、1) みずほ高原とエンダービーランドの表面雪氷中の化学成分の濃度が極めて希薄であるにもかかわらず平面的には均質であること、2) 化学成分濃度の 90% 以上は海洋源塩類であって、氷晶核として機作したと考えられる岩石・鉱物源成分は 10% 以下であることがわかった。3) ボーリングコア分析による化学成分の年代変化は多彩であるが、その原因については、今後の検討をまつ必要があろう。4) 1)～2) の測定結果に基づいて、年間、平方センチ当りの化学成分降下量を求めることができた。

表 2 極地方雪氷に応用した分析法

Table 2. Applied methods for polar snow analysis.

Elements	Applied method, I			Applied method, II		
	Method	Sensitivity	Accuracy	Method	Sensitivity	Accuracy
Na	Atomic absorption after freezing concentration	0.5	10	Neutron activation	0.6	10
K	"	1	30	Isotope dilution mass-spectrometry	0.1	3
Mg	"	0.5	10	"	0.1	3
Ca	"	1	30	"	0.1	3
Cl	Colorimetry	50	100	Neutron activation	0.6	10
Si	Emission spectrography	2	30			
Ti	Isotope dilution mass-spectrometry	0.01	3			
Pb	"	0.001	3			

Sensitivity in $\mu\text{g/kg}$, accuracy in % error.

2. 分析技術の検討

極地雪氷分析を目的とし、検討しあるいは開発した方法の感度と精度とを表2にまとめた。たとえば主成分の一つである Na に対しては、原子吸光法では感度 $0.5 \mu\text{g/kg}$ と精度 10% で、中性子放射化分析法では $0.6 \mu\text{g/kg}$ と 10% とでそれぞれ分析することができた。微量成分の Pb に対し同位体希釈表面電離質量分析法を適用した場合の感度は $0.001 \mu\text{g/kg}$ で精度は 3% であった。これらの方法によって地球化学的考察に必要な数値を求めることが可能となった。

2.1. Na の分析法

2.1.1. Na の原子吸光分析

日本ジャーレルアッシュ製の AA 型によった。分析条件は次の通りである。

ホロカソードランプ: Westinghouse 23059

光源電流: 7 mA

光電子増倍管電圧: 420 V, (R106/1P28)

燃 料: H_2 と圧縮空気 (0.7 と 1.05 kg/cm^2)

雪氷溶解水中の Na の D ラインに対する吸光百分率は普通一般の純水より低かったから、特に純粋な純水を調製することが必要であった。そのために四回蒸留してつくった水を、ポリエチレンびんに入れ、これを冷凍室で冷凍して 9/10 量を結氷せしめると可溶成分は大部分は液相中に残存する。液相を捨てて、氷を溶解した後、結氷脱塩操作を行う。この冷凍脱塩操作を 3 回繰り返すことにより高純度の純水をえることができる。この純水によって、Na の標準濃度溶液 (表 3) を調製した。

さて、雪氷溶解水を冷凍せしめることによって、溶存化合物成分を水相中に濃縮する (表 4)。

表 3 Na の原子吸光分析法

Table 3. Determination of Na^+ concentration by atomic absorption method. Calibration data for Na^+ .

Concentration of Na^+ , in ppb	Percent absorption of D-line	Percent absorption by 10 ppb Na
17.2	1.9	1.11
34.9	4.3	1.35
68.6	8.2	1.16
139	16.5	1.18
281	30.3	0.97

表 4 溶存イオンの逐次凍結濃縮法

Table 4. Successive concentration of ions by freezing method.

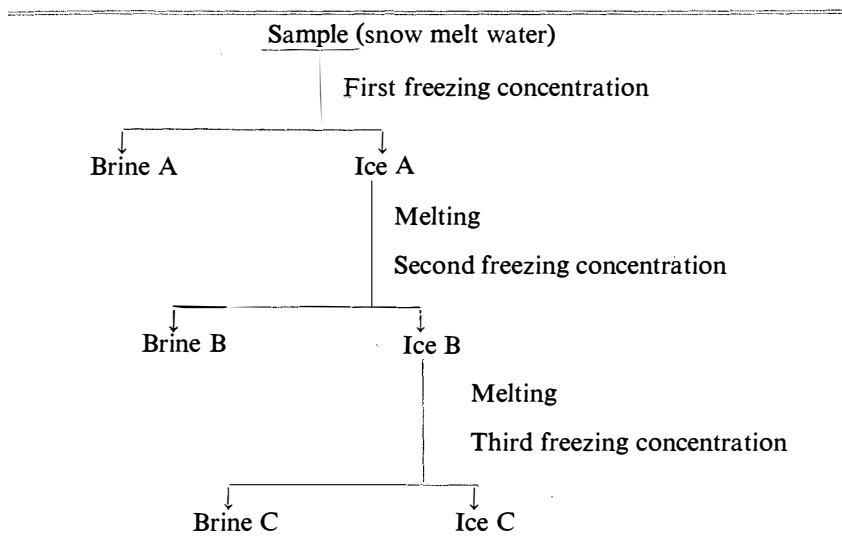


図 1 凍結法による Na の濃縮

Fig. 1. Concentration of Na by freezing method.

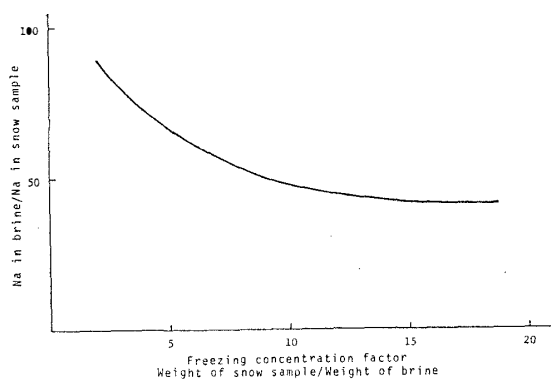


表 5 南極西エンダービーランドの雪氷中の化学成分濃度

Table 5. Chemical constituents in snow ice from West Enderby Land, Antarctica*.

Sampling station	Latitude and longitude	Date of sampling	Concentration ($\mu\text{g/kg}$)					Silicate dusts
			Na	K	Mg	Ca	Ti	
S122	70°01.1'S 43°06.5'E	Jan. 18, 1971	53	2.1	13	3.18	0.04	8
Mizuho-1	70°42.1'S 44°17.5'E	Nov. 17, 1970	14	1.2	2.1	2.78	0.01	2
Mizuho-2	70°42.1'S 44°17.5'E	Jan. 9, 1971	14	0.88	2.4	1.89	0.00	0
Y135	71°26.8'S 47°21.8'E	Nov. 24, 1970	12	1.0	3.0	1.81	0.06	12
Y200	71°46.1'S 48°55.6'E	Nov. 27, 1970	14	1.0	2.3	3.76	0.03	6
Y300	70°54.9'S 49°52.9'E	Dec. 4, 1970	11	0.56	1.7	1.93	0.04	8

* Collected by Hiromu SHIMIZU, The Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University.

その際の凍結率と、化学成分の液相中への濃縮率を図1に示す。凍結率5~8倍の濃縮操作を3回くり返すことによって、雪氷溶解水中のNa その他化学成分の98%を液相中に捕集することができる。分析結果の1部を表5に示す。

2.1.2. Na の中性子放射化分析

雪氷溶解水中のNa成分に中性子を30分間照射し ^{23}Na を ^{24}Na とし、半減期15.07時間の β^- 壊変の1.37および2.75 MeVの γ 線を計測する。 $^{23}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 標準溶液のcpmと比較して雪中濃度を求めることができる。使用した原子炉はGeneral Atomic Division/General Dynamics Corporation, San Diego, CaliforniaのTRIGA-MARK-1で中性子束は 1.8×10^{12} n/cm²・sである。試料10gによって、表6に示すように15 ppb程度のNaを精度よく分析

表6 Na の中性子放射化分析 (1.37 MeV, 2.75 MeV γ 線計測による)

Table 6. Neutron activation analysis of Na by 1.37 MeV and 2.75 MeV γ rays counting.

Sample	1.37 MeV		2.75 MeV		
	1st	2nd	1st	2nd	
A-1	14.7 ppb	14.8 ppb	13.6 ppb	14.1 ppb	Plain sample
A-2	15.2	15.2	14.5	15.0	Plain sample
B-1	16.5	15.2	14.5	15.5	3 polyethylene strips
B-2	17.0	16.5	16.6	15.4	3 polyethylene strips
C-1	15.8	15.2	15.0	14.6	Spiked with NH_4Cl
C-2	15.2	13.5	14.8	15.9	Spiked with NH_4Cl

することができた。表中にはA試料の繰返し分析結果(A-1, A-2)と、これにポリエチレン片、 NH_4Cl 等を添加せしめた場合の結果とを比較してある。容器や共存物質の影響なく分析できることがわかる。実際の雪氷試料(この場合グリーンランド)の同一試料による繰返し分析の検討結果を表7(a)に示す。

2.1.3. 原子吸光法と中性子放射化法の比較

同一試料に両方法を応用した結果を図2に示した。1:1の対応を示すB線に対して、測定結果が中性子放射化側にずれていることがわかる。原子吸光法の前処理での冷凍濃縮において、一部Naが氷相中にとりこまれたため、原子吸光法が低い定量値を与えるためと考えられる。両方法の感度、精度を表7(b)に示す。中性子放射化分析は、精度、感度、試料必要量等においてすぐれた結果を与えるが、原子炉の利用できにくい場合には原子吸光法でも十分に代用できるといえる。

表 7(a) グリーンランド雪氷中の Na 濃度の定量値の分散度
 Table 7 (a). Scattering of measured Na concentrations in Greenland snow.

2.75 MeV		
Age of sample	1st	2nd
Summer in 1965	7.8 ₂ ppb 8.6 ₃	7.7 ₂ ppb 6.8 ₁
1933	13.8 13.2	12.8 12.2
1815	20.9 21.2	20.8 20.3
1835	28.5 27.9	27.6 27.9

図 2 原子吸光法と中性子放射化法の比較

Fig. 2. Comparison of Na analyses by two different methods.

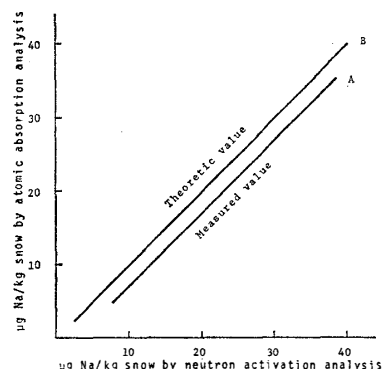


表 7(b) Na 分析法, 原子吸光法と放射化法の比較
 Table 7 (b). Comparison of Na analyses by two different methods.

	Freezing concentration atomic absorption method	Neutron activation method
Sensitivity	0.5 ppb	0.5 ppb
Accuracy	±10%	±3~4%

2.2. K の同位体希釈表面電離質量分析

極地雪氷中の K や、蒸留水、脱イオン水中の K を、試料数グラムによって分析することが可能となった。質量分析計は日立 RMU6 型の改良型で、イオン源はタンタルのシングルフィラメントとした。イオン源電流値の精密制御をはかった結果として K^+ のエミッションが安定化し、低電流値で強大な K^+ のイオンスペクトルが得られるようになった。この方法の感度は 10^{-15} g で、 $^{39}K^+ / ^{41}K^+$ のピーク比測定上の変動係数は 1% である。

2.2.1. 試料調製と分析

50 ml 容量のテフロンビーカー中に試料をはかりとり、表 8 に示す濃度・組成の ^{41}K スパイク溶液を ^{41}K として $0.07\ \mu\text{g}$ 程度添加する。試料量としては極地雪水の場合に 5 g の試料中に含まれる K は $0.005\ \mu\text{g}$, 20 g の蒸留水中では $0.004\ \mu\text{g}$ となるがこの程度が適量であ

表 8 ^{41}K 濃縮スパイク溶液の濃度と同位体比
Table 8. The concentration and isotopic composition of enriched ^{41}K spike solution.

Total concentration	:	1.415 $\mu\text{g/g}$
Isotopic composition ^{39}K	:	0.82%
Isotopic composition ^{41}K	:	99.18%

表 9 脱イオン水中の K の定量 (試料採取量 20.09 g, ^{41}K スパイク添加量 $1.64 \times 10^{-9}\text{M}$)
Table 9. Determination of potassium in deionized water (sample taken : 20.09 g, ^{41}K spike added : $1.64 \times 10^{-9}\text{M}$).

Time (min) after onset of filament current	Filament current (A)	Peak height (V)*		$^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ Peak height ratio
		^{39}K	^{41}K	
220	0.666	0.000	0.002	
540	0.794	0.456	7.00	0.0651
550	0.796	0.505	7.75	0.0652
560	"	0.516	7.90	0.0653
570	"	0.522	8.04	0.0650
580	"	0.531	8.16	0.0651
590	"	0.537	8.22	0.0654
600	"	0.540	8.27	0.0653
610	"	0.540	8.28	0.0652
620	"	0.543	8.34	0.0651
630	"	0.537	8.33	0.0645
640	"	0.540	8.33	0.0648
650	"	0.540	8.34	0.0647
660	"	0.540	8.33	0.0648
670	"	0.543	8.34	0.0651
680	"	0.540	8.34	0.0648
690	"	0.546	8.34	0.0655
700	"	0.543	8.34	0.0651
710	"	0.543	8.35	0.0650
Average				0.0650

* One volt corresponds to 0.6×10^{-15} ampere of potassium beam current.

る。スパイク添加溶液を N_2 気流中で蒸発濃縮して 0.05 ml とする。雪氷中の K と添加スパイク中の K に同位体平衡が成立すると、式 1 の左辺を求めることによって雪氷中に含有される K の量, x を知ることができる。式 1 は原子比である。

$$^{39}K/^{41}K = \frac{0.931x + ^{39}K(\text{スパイク})}{0.0688x + ^{41}K(\text{スパイク})} \dots\dots\dots(1)$$

先の蒸発濃縮試料の一部をイオン源 フィラメントにローディングして質量分析して左辺の比を、両イオンの電流値比より求める。表 9 には脱イオン水中の K の分析例を示した。

$^{39}K/^{41}K$ の平均値 0.0650 を 1 式の左辺に代入することにより、試料量 20.09 g 中の K 量と

表 10 脱イオン水, 再蒸留水, 南極西エンダービーランド雪氷試料中の K の定量

Table 10. Determination of potassium in deionized water, redistilled water and snow samples* from Enderby Land, Antarctica.

Sample and location	Sample taken (g)	Spike added ($\times 10^{-9}M$)	$^{39}K/^{41}K$ measured	C.V.** (%)	K measured (μg)	K found ($\mu g/kg$)	Filament current (A)
Deionized water	20.09	1.64	0.0650	0.63	0.00362	0.18 ± 0.00	0.796
Redistilled water	20.43	0.995	0.0909	0.41	0.00361	0.18 ± 0.00	0.600
Antarctic snow	F100A	5.11	0.742	0.35	0.0268	5.0 ± 0.0	0.600
	F200A	5.20	0.681	0.60	0.0268	4.9 ± 0.0	0.624
	No. 37-1A	5.01	0.742	0.30	0.0325	6.2 ± 0.0	0.590
	No. 37-2A	5.05	0.842	0.23	0.0596	11.3 ± 0.0	0.616
	F170A	5.14	0.883	0.47	0.0162	3.0 ± 0.0	0.624
	F240A	5.14	0.639	0.37	0.0168	3.1 ± 0.0	0.664
	F100B	4.94	0.776	0.40	0.0199	3.8 ± 0.0	0.621
	F200B	5.16	0.410	0.10	0.0241	4.5 ± 0.0	0.645
	No. 37-1B	4.77	0.422	0.21	0.0255	5.1 ± 0.0	0.640
	No. 37-2B	4.85	0.442	0.29	0.0552	10.8 ± 0.0	0.636
	F170B	4.92	0.551	0.38	0.0148	2.9 ± 0.0	0.696
	F240B	5.07	0.493	0.21	0.0101	1.9 ± 0.0	0.582
Mizuho Camp A	7.84	2.63	0.0900	0.54	0.00952	1.2 ± 0.0	0.666
Mizuho Camp 2A	8.00	1.99	0.0934	0.50	0.00744	0.89 ± 0.0	0.696
YA	8.20	2.17	0.109	0.43	0.00668	1.1 ± 0.0	0.585
M370A	8.33	1.77	0.0714	0.50	0.00491	0.56 ± 0.0	0.693
F122A	8.29	1.67	0.258	0.25	0.0186	2.1 ± 0.0	0.713
No. 135A	8.15	2.05	0.106	0.49	0.00881	1.0 ± 0.0	0.790
Syowa Station glacier A	3.16	0.773	6.41	0.57	0.436	132 ± 0.7	0.690

Antarctic snow "A", such as F100A, was analyzed just after melting of snow sample, while F100B was done 50 days after the first analysis; * Collected by Renji NARUSE and Hiroshi SHIMIZU, The Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University; ** C. V.: Co-efficient of variation, standard deviation/average, in measurements of peak height ratio.

して $0.00362 \mu\text{g}$ がえられる。すなわち濃度換算値は $0.18 \pm 0.00 \text{ ppb}$ である。表 10 に雪氷中 K の分析結果を示した。ppb 濃度である。

K は、雪氷溶解水を冷凍濃縮した後、原子吸光分析法を応用することによって分析することも出来る。

2.3. Ca の同位体希釈表面電離質量分析

表 11 に示す ^{42}Ca 濃縮スパイクを試料に添加して、同位体平衡を達せしめた際に成立す

表 11 ^{42}Ca スパイク溶液の濃度と同位体比

Table 11. Concentration and isotopic composition of ^{42}Ca spike solution.

Concentration	20.84 Ca $\cdot \mu\text{g/g}$
^{42}Ca	$0.473 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$
^{40}Ca	$0.0248 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$
$^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$	19.08

表 12 再蒸留水中の Ca の定量

Table 12. Determination of calcium in redistilled water.

Run	Sample taken (g)	^{42}Ca added ($10^{-7} M$)	Filament current		$^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ measured	C. V. (%)	Ca found ($10^{-8} M$)	Ca concn. (ppb)
			α (A)	β (A)				
1	60.32	0.309	1.21	1.69	6.65	0.14	0.296	1.97
2	60.24	0.332	1.13	1.67	7.08	0.27	0.287	1.92
3	30.28	0.248	1.05	1.66	8.77	0.11	0.153	1.98
4	30.00	0.255	1.15	1.68	9.16	0.085	0.143	1.89

表 13 多量他成分共存下における Ca の繰返し分析、
海水中的 Ca と極雪氷中の Ca の分析

Table 13. Replicate analyses of calcium in the presence of large excess of foreign components: Calcium in sea water and in polar snow ice.

Sample	Sample taken	^{42}Ca spike added ($\times 10^{-7} M$)	$^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ measured	C.V. (%)	Ca found (μg)	Ca concn. (ppb)	$^{40}\text{Ca}^+$ ion beam current ($\times 10^{-14} \text{ A}$)	$^{40}\text{K}^+$ ion beam current ($\times 10^{-17} \text{ A}$)	Filament current (A)
Sea water	10.8 μl	0.595	0.504	0.52	4.33	401×10^3	4.93	0.022	2.220
	10.7 μl	0.589	0.505	0.25	4.28	400×10^3	18.99	75.6	1.760
	5.4 μl	0.522	0.824	0.42	2.27	421×10^3	7.53	0.17	1.940
	5.6 μl	0.546	0.873	0.18	2.24	400×10^3	67.4	254	2.010
Polar snow ice	20.17 g	0.203	6.98	0.32	0.0686	3.40	9.58	0.26	1.600
	20.18 g	0.182	6.64	0.11	0.0666	3.30	9.16	0.026	1.645
	10.22 g	0.300	12.3	0.51	0.0323	3.16	8.59	0.16	1.670
	10.12 g	0.286	11.6	0.30	0.0360	3.56	8.80	0.000	1.410

表 14 極雪氷中の K と
Table 14. Successive determination

Sample	Sample taken (g)	⁴¹ K spike added (10 ⁻⁹ M)	⁴² Ca spike added (10 ⁻⁸ M)	Measurements of ⁴¹ K ⁺ / ³⁹ K ⁺				K measured (μg)
				Filament current (A)	⁴¹ K ⁺ ion beam current (10 ⁻¹⁵ A)	⁴¹ K ⁺ / ³⁹ K ⁺	*5 C.V.	
*1 *2								
A. 76	10.65	3.09	4.55	0.630	66.0	4.26	0.47	0.0297
A. 98	10.12	3.69	4.73	0.700	77.9	5.56	0.25	0.0268
A. 161	10.21	3.50	4.42	0.627	22.1	8.43	0.26	0.0162
A. 222	10.11	3.49	4.73	0.600	12.5	3.15	0.33	0.0461
A. 290	10.35	3.91	4.76	0.810	5.44	0.146	0.38	2.26
A. 306	10.45	3.81	4.63	0.640	5.35	0.172	0.37	1.62
*3 *4								
E.F 100	21.29	2.72	3.64	0.680	161	1.28	0.43	0.0932
E.F 200	21.72	2.43	3.92	0.684	64.9	1.08	0.29	0.100
E. 37 A	20.45	2.64	3.43	0.630	51.1	0.793	0.47	0.152
E. 37 B	20.38	2.73	3.01	0.686	45.7	0.550	0.50	0.238
E.F 170	19.61	2.05	3.31	0.675	53.6	1.70	0.19	0.0519
E.F 240	20.66	2.42	4.33	0.595	77.4	2.31	0.97	0.0442

*1 Amery Ice Shelf, *2 Depth (m), *3 Enderby Land, *4 Sampling station, *5 Coefficient

る 2 式の左辺を質量分析することにより雪氷中の Ca 濃度を求めることができる。予備実験

$$^{42}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} = \frac{0.970x + ^{42}\text{Ca}(\text{スパイク})}{0.0064x + ^{40}\text{Ca}(\text{スパイク})} \dots\dots\dots(2)$$

としての再蒸留水中 Ca の定量例を表 12 に示した。これを海水や雪氷に応用しても好結果が得られた (表 13)。なお同一試料に ⁴¹K スパイクと ⁴²Ca スパイクを同時に添加して、

表 15 天然 Ti とスパイク Ti の同位体比
Table 15. Isotopic composition of common and spike titanium.

	⁴⁶ Ti	⁴⁷ Ti	⁴⁸ Ti	⁴⁹ Ti	⁵⁰ Ti
HONDA ('68)	8.01	7.34	73.80	5.49	5.36
DRAWIN ('58)	8.00	7.29	73.98	5.38	5.35
HOGG ('54)	7.99	7.32	73.99	5.46	5.25
MATTROW ('52)	7.93	7.28	73.94	5.51	5.34
HESS ('49)	7.92	7.50	73.09	5.90	5.59
NIER ('38)	7.95	7.75	73.45	5.51	5.34
MUROZUMI	7.93	7.28	73.94	5.51	5.31
Spike ⁴⁹ Ti, ORNL*	1.58	1.58	18.54	76.14	2.16
Spike ⁴⁹ Ti, MUROZUMI	1.78	1.68	18.77	75.51	2.27

* Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge Tenn. U.S.A.

Ca の逐次分析

of K and Ca in polar snow.

K found (ppb)	Error originating in ^{42}Ca spike (%)	Measurements of $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$				Ca measured (μg)	Ca found (ppb)	Error originating in ^{41}K spike (%)
		Filament current (A)	^{42}K ion beam current (10^{-15}A)	$^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$	*5 C.V.			
2.79	1.14	1.915	6.61	13.1	0.54	0.0426	4.00	6.41
2.65	1.32	1.980	7.58	11.5	0.55	0.0638	6.30	5.09
1.59	2.04	1.910	8.52	12.8	0.49	0.0907	8.88	3.39
4.56	0.764	1.830	4.93	11.6	0.61	0.0625	6.18	4.92
219	0.016	2.280	5.48	0.966	0.25	1.84	178	0.188
155	0.021	1.965	0.567	1.33	0.41	1.27	122	0.264
4.38	0.292	2.240	8.91	2.97	0.27	0.406	19.1	0.59
4.60	0.292	1.940	6.75	6.13	0.32	0.170	7.82	1.27
7.42	0.171	1.990	8.13	6.06	0.86	0.154	7.51	1.51
11.7	0.094	1.890	2.12	3.75	0.22	0.253	12.4	0.95
2.6	0.477	1.755	1.89	1.92	0.40	0.609	31.0	0.30
2.14	0.733	1.850	21.8	3.64	0.78	0.377	18.2	0.57

of variation (%) in measurements of the isotopic ratio.

$^{39}\text{K}^+ / ^{41}\text{K}^+$, $^{42}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$ を逐次的に測定することにより, K と Ca を求めることができる. この方法は分析上の時間, 労働, 経費のみならず, 貴重な試料量の節約に, 特にコア試料分析において役立った (表 14).

2.4. Ti の同位体希釈表面電離質量分析

Ti は表 15 に示す同位体組成をもっている. 雪氷溶解水に, 表 15 に示す ^{49}Ti 濃縮スパイクを添加して, 同位体平衡に達せしめた際成立する 3 式の左辺を質量分析して, 試料中の Ti

表 16 雪氷中 Ti と珪酸鉱物微粒の定量

Table 16. Determination of Ti and silicate dusts in snow ice.

Sampling station	Sample taken (g)	Ti measured (μg)	Ti ($\mu\text{g/kg}$)	Silicates ($\mu\text{g/kg}$)
F 122	106	0.0046	0.04	8
Mizuho	203	0.0012	0.005	2
No. 135	100	0.0059	0.06	12
Byrd Station	100	0.002	0.02	4
Camp Century	100	0.010	0.10	20
Tokachidake	27.4	0.012	0.44	90
Asahidake	24.4	0.012	0.51	100

量 x (モル数) を求めることができる.

$$^{48}\text{TiO}^+ / ^{49}\text{TiO}^+ = \{ ^{48}f \cdot x \cdot [\text{O}] + ^{48}\text{TiO} \cdot [\text{S}] \} / \{ ^{49}f \cdot x \cdot [\text{O}] + ^{49}\text{TiO} \cdot [\text{S}] \} \dots\dots\dots(3)$$

この式で ^{48}f , ^{49}f は表 15 に示した ^{48}Ti , ^{49}Ti の存在比であり, $^{48}\text{TiO} \cdot [\text{S}]$, $^{49}\text{TiO} \cdot [\text{S}]$ はスパイク源の ^{48}TiO , ^{49}TiO である. $^{48}\text{TiO}^+$, $^{49}\text{TiO}^+$ として発せらるイオンビーム強度を測定して左辺の値を, また, それから試料中の Ti のモル濃度 x を知ることができる (表 16).

3. 雪氷の地球化学

3.1. 化学成分濃度

表 5 にみずほ高原と西エンダービーランドの表面雪氷中の化学成分濃度を示した. S122

表 17 極雪氷中の珪酸鉱物微粒量, $\mu\text{g/kg}$

Table 17. Amounts of silicate dusts in polar snow, $\mu\text{g/kg}$.

Sampling station	Silicate dusts	Elements in silicate dusts				Total amounts of elements in snow ice			
		Na	K	Mg	Ca	Na	K	Mg	Ca
F 122	Enderby Land	0.2	0.2	0.2	0.3	53	2.1	13	3.18
Y 200		0.1	0.1	0.1	0.21	14	1.0	2.3	3.76
Mizuho		0.02	0.01	0.002	0.04	14	1.2	2.1	2.78
Y 300		0.2	0.15	0.2	0.3	11	0.56	1.7	1.93
Y 135		0.3	0.2	0.3	0.42	12	1.0	3.0	1.81
Byrd Station	4	0.1	0.1	0.1	0.1	31	1.5	4.0	1.3
Camp Century	20	0.5	0.5	0.5	0.7	21	3.1	8.0	6.4
Tokachidake	90	2	2	2	3	750	50	200	100
Asahidake	100	2	2	2	4	590	40	100	130

表 18 南極雪氷中の化学成分濃度, $\mu\text{g/kg}$

Table 18. Chemical constituents in polar snow*, Antarctica in $\mu\text{g/kg}$.

Station No.	Na	K	Mg	Ca
F 240	19	3.27	2.5	4.7
F 200	17	5.15	0	14
F 170	22	3.19	3.0	26
F 100	43	5.24	0.8	11
X 37-1	23	6.45	0.9	30
X 37-2	62	5.18	5.1	0
Glacier	2100	138	292	250

* Collected by R. NARUSE.

表 19 南極雪氷中の化学成分濃度

Table 19. Chemical constituents in polar snows, Antarctica.

Station No.	Location		Na in ppb	K in ppb	Mg in ppb
	Latitude	Longitude			
St. 70	69°07'S	42°28'E	93	5.3	12.4
St. 122	70°01'	43°06'	31	2.5	2.3
			31	4.5	2.7
			24	4.8	2.7
			43	5.5	3.9
St. 170	70°50'	43°05'	43	5.5	3.9
St. 240	72°01'	43°06'	19	4.6	7.9
			77	17.3	3.7
St. 300	73°02'	42°58'	94	26	11
St. 414	75°00'	42°50'	63	5.0	6.5
			38	2.5	3.4
			37	7.0	12.8
			16	2.9	3.8
St. 528	76°58'	41°50'	16	2.9	3.8
St. 580	77°51'	41°10'	35	13.6	6.6
			28	1.2	2.2
			18	1.5	1.6
			12	2.1	2.8
			13	2.3	1.8
St. 610	78°21'	40°58'	32	8.4	4.4
St. 638	78°84'	40°45'	42	8.6	4.6
St. 690	80°08'	40°30'	26	4.7	3.2
St. 725	81°18'	40°27'	26	4.5	2.0
St. 749	82°05'	40°26'	41	5.5	3.5
St. 771	82°49'	40°17'	32	7.5	4.2
St. 804	83°57'	40°29'	20	5.5	3.3
St. 837	85°04'	40°50'	35	5.4	3.0
St. 870	86°12'	40°29'	68	16.8	11
St. 897	87°10'	39°30'	25	3.6	1.7
St. 927	88°09'	41°00'	22	3.6	1.8
St. 947	88°50'	41°00'	23	0.9	4.0

の Na と Mg 値を例外として両地域の化学的性質が均質であることがわかった。表 17 には北海道中央山嶺の十勝岳、旭岳山頂の雪質を比較してあるが、それらの化学成分濃度に比し 1/50 程度に希薄なものであること、さらに沿岸部低地の降雨降雪中の濃度に比し $10^{-2} \sim 10^{-3}$ にすぎないことがわかる。両地域の隣接部、表 18, 19 や南極大陸全般ないしグリーンランド北部の雪氷中化学成分濃度にくらべても、この地域の雪氷中化学成分濃度は概して希薄であると言えよう。化学的雪質と気象条件との関連性は今後の研究課題となるであろう。

表 20 南北兩極氷雪の
Table 20. Chemical concentrations

Sample No.	Location	Depth (m), Greenland, Aug. '65=0, Antarctica, Jan. '66=0		Density
65-13	Virgin Trench Site 80 km ESE Camp Century	0.32	Bottom of layer	—
65-14		0.64		—
65-15		0.74		—
65-16		0.84		—
65-17		0.97		—
65-23	45 km ESE Camp Century	0.51	Bottom of layer	—
65-24	1 km ESE Camp Century	0.36		—
65-18	Virgin Trench Site 80 km ESE Camp Century	3.0	Centre whole-year	—
65-19		5.8		—
65-20		7.6		—
65-21		10.4		—
65-22		12.8		—
65- 2	Inclined Shaft Camp Century	13.1		0.57
65- 5		23.2		0.645
65- 3		33.6		0.702
65- 4		41.5		0.734
65- 6		46.7		0.755
65- 7		57		0.791
65- 8		67		0.828
65- 1		75		0.849
65-25		100		0.891
65-26	Ice Tunnel Camp Tuto	—	—	—
66- 1	Virgin Trench Site	0.5	Bottom of layer	—
66- 2	215 km NE Byrd Station	1.0		—
66- 6	125 km NE Byrd Station	0.5	Bottom of layer	—
66- 7	35 km NE Byrd Station	0.4		—
66- 3	Virgin Trench Site 215 km NE Byrd Station	4.4	Centre whole-year	—
66- 4		8.4		—
66- 5		13.0		—
66-A- 1		5.7		0.46
66-A- 2		11.0		0.547
66-A- 3	Inclined Shaft Byrd Station	15.6		0.598
66-A- 4		20.1		0.639
66-A- 5		24.2		0.67
66-A- 6		28.5		0.70
66-A- 7		32.7		0.725
66-A- 8		35.8		0.743
66-A- 9		39.5		0.762
66-A-10		43.5		0.781
66-E	Erebus Glacier Tongue	—	—	—
66-M	Meserve Glacier	—	—	—

Parentheses () about a number indicate that it is unreliable because of contamination.

Brackets [] about a number indicate that it is approximate because analytical procedures were

分析結果 $\mu\text{g/kg}$ in both polar snow strata, $\mu\text{g/kg}$.

Character	Age	Total concentrations ($\mu\text{g/kg}$)								δC^{18} ‰ SMOW
		Pb	Na	Cl	Mg	Ca	K	Ti	Si	
Summer '65	1965	0.15	6.9	2.3	3	2.9	1.4	0.04	—	-22.6
Spring '65	1965	0.19	8.5	3.7	5	9.7	3.0	0.05	—	-26.4
Jan. Winter '65	1965	0.42	2.8	6.2	6	1.1	2.5	0.03	—	-31.5
Dec. Winter '64	1964	0.37	1.9	3.8	5	4.8	2.5	0.08	—	-24.2
Fall '64	1964	0.10	3.2	6.2	7	2.6	1.6	0.01	—	-28.1
Spring '65	1965	0.20	4.6	2.0	3	1.1	1.2	—	—	—
Spring '65	1965	0.27	2.1	4.2	7	2.2	2.4	—	—	—
Composite	1963	0.14	—	—	(11)	(9.5)	(14)	—	—	—
	1960	0.084	—	—	6	6.0	(4.8)	—	—	—
	1958	0.15	—	—	6	5.8	(4.5)	—	—	—
	1955	0.12	—	—	4	7.0	(4.6)	—	—	—
	1952	0.12	—	—	4	7.8	(5.3)	—	—	—
	1946	0.16	2.6	4.9	1.1	5.3	2.5	0.1	—	-28.6
	1933	0.047	1.4	2.5	4	5.0	2.3	0.02	—	-28.5
	1908	0.064	1.5	2.7	7	7.1	2.3	0.1	5.7	-30.0
	1892	0.076	2.8	5.1	5	5.5	2.8	0.1	—	-27.8
	1881	0.036	2.0	3.1	5	5.4	2.6	0.1	—	-28.9
	1859	0.042	1.7	3.7	5	7.6	2.3	0.08	—	-29.7
	1835	0.057	2.5	5.0	7	6.0	3.0	0.2	7.9	-31.4
	1815	0.034	2.1	3.5	8	9.4	3.1	0.1	—	-29.5
	1753	0.011	2.0	5.0	5	6.0	2.6	0.08	—	-30.0
—	800 B.C.	<0.001	3.5	5.7	4.5	1.7	1.6	0.06	2.1	—
Summer '65-'66	1966	<0.004	2.5	5.1	1	1.0	1.4	—	—	—
Winter '65	1965	0.02	1.4	2.6	2	0.5	0.8	—	—	—
Winter '65	1965	0.9	—	—	2	1.3	1.5	—	—	—
Winter '65	1965	2	—	—	—	2.0	2.3	—	—	—
Composite	1961	0.05	—	—	—	1.0	1.6	—	—	—
	1954	<0.004	—	—	—	0.9	1.5	—	—	—
	1947	<0.004	—	—	—	0.9	1.4	—	—	—
	1942	0.01	3.1	6.0	4	1.5	1.5	0.02	—	—
	1916	0.005	—	—	3	1.1	1.4	—	—	—
	1890	<0.001	—	—	7	1.3	1.6	0.006	—	—
	1857	<0.001	2.3	4.8	3	0.9	1.3	—	—	—
	1834	<0.004	—	—	5	1.0	1.4	—	—	—
	1805	0.009	—	—	3	1.1	1.3	—	—	—
	1775	0.006	3.8	6.2	4	1.5	1.9	—	—	—
	1752	<0.001	—	—	3	1.1	1.6	0.01	0.4	—
	1724	<0.001	—	—	6	1.2	2.5	—	—	—
	1694	<0.003	3.6	6.6	6	1.4	1.7	0.01	—	—
—	—	—	—	—	[9]	[11]	[22]	[0.4]	—	—
—	—	—	—	—	[43]	[450]	[50]	[4]	—	—

not well adapted to such high concentrations.

3.2. 岩石鉱物性凝結核濃度

雪氷中の Ti 濃度は $0.0 \text{ n } \mu\text{g/kg}$ のレベルである (表 16). さて海洋水中の Ti/Na の値が 10^{-7} 程度であるのに対し, 岩石鉱物中では $10^{-1} \sim 10^{-2}$ である. Na の多くは海洋源と考えられるから, この Ti は海洋源ではなく主として岩石鉱物源と考えるのが妥当であろう. Ti 量を 250 倍して, 岩石鉱物微粒子量として表 17 をえた. 表 16 の Ti 量を, Byrd Station や Greenland の Camp Century の化学成分, 表 20 の Ti 量と比較してみると, Byrd Station と同程度であるが Camp Century の 10^{-1} にすぎないことがわかる. これは岩石鉱物微粒子の源である大陸の地球両半球における分布や大気大循環にかかわるものであろう.

さて岩石鉱物微粒子の平均化学組成に基づいて, 雪氷中における岩石鉱物性の Na, K, Mg, Ca を算出すると表 17 の第 3 欄の数値が求まる. この数値は, 第 4 欄の成分濃度にくらべ 10^{-2} 程度にすぎないことがわかる. 表 21 には Na, K, Mg, Ca 濃度について, 第 4 欄と第 3 欄との差引値を示したが, カッコ内の数値はそれら差引値の Na 差引値に対する割合である. 海洋水中における K/Na, Mg/Na, Ca/Mg の値は, それぞれ 0.038, 0.120, 0.038 であるから, 表 21 の値は全体的には海洋値に近似していて, これらの成分が海洋に源をもつことをうかがわせる. しかし K/Na が, $0.036 \sim 0.086$, Mg/Na が $0.14 \sim 0.24$ であるのに対し, Ca/Na は $0.055 \sim 0.26$ で明らかに高い値を示す. Ca の濃縮比は今後の課題であろう. ここでは表 21 の差引 Na 値を海洋源と仮定した. Byrd Station と Camp Century の Na/Cl 値を表 22 に示したが, 海洋水中の Na/Cl は 0.55 であるから両大陸内部の Na/Cl 値は例外なく海水値より小さいことがわかる. 海洋源の Na と Cl には降雪に至るまでに相互分化や他起源 Na, Cl の附加を受けることがあることを示すものであろう. この Cl の測定は Na と同様に中性子放射化分析によった. みずほ高原と西エンダービーランドについても, また今後の南極観測にも多方面の測定法が採用されることが望ましい.

表 21 エンダービーランド雪氷中の海塩量

Table 21. Amounts of sea salt contained in Enderby Land snow.

Station No.	Na	K	Mg	Ca
F 122	53	1.9 (0.036)	12.8 (0.24)	2.9 (0.055)
Mizuho-1	14	1.2 (0.086)	2.1 (0.15)	2.7 (0.20)
Mizuho-2	14	0.88 (0.063)	2.4 (0.17)	1.9 (0.14)
Y 135	12	0.80 (0.068)	2.7 (0.23)	1.4 (0.12)
Y 200	14	0.90 (0.065)	2.2 (0.16)	3.6 (0.26)
Y 300	11	0.41 (0.038)	1.5 (0.14)	1.6 (0.15)

表 22 極雪氷中の Cl と Na 濃度

Table 22. Chloride and sodium concentrations in polar snows.

Sample age	Cl concn. ($\mu\text{g/kg}$)	Na concn. ($\mu\text{g/kg}$)	(Na/Cl) Wt. mean
Greenland interior			
1815	{ 52 \pm 2 52 \pm 2	21 \pm 1 21 \pm 1	0.40 \pm 0.02 0.40 \pm 0.02
1946	{ 66 \pm 2 68 \pm 2	26 \pm 1 29 \pm 1	0.39 \pm 0.01 0.43 \pm 0.01
1892	{ 71 \pm 2 73 \pm 2	30 \pm 1 32 \pm 1	0.42 \pm 0.01 0.44 \pm 0.01
1938	{ 41 \pm 1 39 \pm 1	14 \pm 1 13 \pm 1	0.34 \pm 0.02 0.33 \pm 0.02
1881	{ 40 \pm 1 38 \pm 1	18 \pm 1 19 \pm 1	0.45 \pm 0.03 0.50 \pm 0.03
1859	{ 43 \pm 1 45 \pm 1	17 \pm 1 17 \pm 1	0.40 \pm 0.03 0.38 \pm 0.02
1835	{ 60 \pm 2 58 \pm 2	29 \pm 1 28 \pm 1	0.48 \pm 0.02 0.48 \pm 0.02
1965 Summer	{ 30 \pm 1 30 \pm 1	8 \pm 1 9 \pm 1	0.27 \pm 0.03 0.30 \pm 0.03
1965 Winter	{ 72 \pm 2 69 \pm 2	29 \pm 1 28 \pm 1	0.40 \pm 0.01 0.41 \pm 0.01
1964 Winter	{ 43 \pm 1 49 \pm 1	21 \pm 1 22 \pm 1	0.49 \pm 0.01 0.45 \pm 0.01
1964 Fall	{ 69 \pm 2 72 \pm 2	31 \pm 1 33 \pm 1	0.45 \pm 0.01 0.46 \pm 0.01
1965 Spring	{ 26 \pm 1 26 \pm 1	6 \pm 1 5 \pm 1	0.23 \pm 0.03 0.19 \pm 0.04
1965 Spring	{ 50 \pm 2 53 \pm 2	21 \pm 1 24 \pm 1	0.42 \pm 0.01 0.42 \pm 0.01
1753	{ 58 \pm 2 58 \pm 2	20 \pm 1 21 \pm 1	0.35 \pm 0.01 0.36 \pm 0.01
Coastal 800 B.C.	{ 570 \pm 23 580 \pm 23	350 \pm 15 350 \pm 15	0.61 \pm 0.02 0.60 \pm 0.02
Antarctic interior			
1942	{ 68 \pm 2 72 \pm 2	31 \pm 1 30 \pm 1	0.46 \pm 0.01 0.42 \pm 0.01
1857	{ 58 \pm 2 59 \pm 2	22 \pm 1 22 \pm 1	0.38 \pm 0.01 0.37 \pm 0.01
1775	{ 71 \pm 2 75 \pm 2	37 \pm 1 34 \pm 1	0.52 \pm 0.02 0.45 \pm 0.01
1694	{ 80 \pm 2 75 \pm 2	35 \pm 1 38 \pm 1	0.44 \pm 0.01 0.51 \pm 0.02
1965	{ 34 \pm 1 37 \pm 1	15 \pm 1 14 \pm 1	0.44 \pm 0.03 0.38 \pm 0.03

3. 3. 化学成分年間降下量

積雪量 (annual accumulation) と化学成分濃度とから, 化学成分の年間降下量を求めることができる (表 23). 岩石鉱物性凝結核が $0.1 \mu\text{g/cm}^2$, 海洋源の Na が $0.4 \mu\text{g/cm}^2$ で, Mg,

表 23 年間降塵量, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Table 23. Annual amounts of fall out in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

	Camp Century	Byrd Station	Enderby Land
Annual accumulation	20×10^6	10×10^6	30×10^6
Si	0.14	0.004	n.d.
Ti	0.002	0.0001	0.001
Silicate dusts	0.6	0.03	0.1
Cl	0.80	1.2	n.d.
Na	0.40	0.62	0.40
K	0.054	0.032	0.03
Mg	0.11	0.074	0.1
Ca	0.13	0.026	0.06

表 24 南極エンダービーランド雪氷中のNaとMgの立体分布, $\mu\text{g}/\text{kg}$ Table 24. Vertical distribution of Na and Mg concentrations
in Enderby Land, Antarctica, $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Depth (cm)	Na	Mg
1884 ~ 1889	314	21
1923 ~ 1933	48	3
2645 ~ 2660	54	10
2742 ~ 2755	57	7
2882 ~ 2893	358	44
3309 ~ 3313	107	67
3460 ~ 3470	156	76
3992 ~ 4006	858	125
4500 ~ 4512	33	37
4987 ~ 4997	170	58
5985 ~ 5996	11	2
6086 ~ 6095	5	3

Collected by T. YAMADA.

K, Ca はそれぞれ 0.1, 0.03, 0.06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度である.

3.4. 化学成分濃度の垂直分布

表 24 にボーリングコアによる化学成分の垂直分布の模様を示した. 表 5 にみられる表面雪氷の広地域における均質性に比較して, 垂直分布の変化が大きいことがわかる. 気象条件の長年変化との関連性を注目して検討すべきであろう.

4. む す び

雪は天よりの手紙という、極地の積層氷は天よりの書簡集であろう。書簡集の文字は小さくおぼろで読みとれる数は少ない。数多くの雪氷の学者達の協力によって、とに角 2~3 行は解読できたと言えよう。地球化学者に必要なのは、純粋な試料 (sampling 時や保存中に汚染されていない)、分析装置、それに清浄な実験室である。そしてそれらは遅々としてではあるが実現に向かっている。

(1975 年 7 月 2 日受理)