HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	海氷の熱的性質の研究　III : 海氷の比熱について
Author(s)	小野, 延雄
Citation	低温科學. 物理篇, 24, 249-258
Issue Date	1966-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/18047
Type	bulletin (article)
File Information	24_p249-258.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Nobuo ONO 1966 Thermal Properties of Sea Ice. III. On the Specific Heat of Sea Ice.
Low Temperature Science, Ser. ***A, 24.*** (With English Summary p. 257)

海氷の熱的性質の研究 III*

海氷の比熱について

小野延雄
(低温科学研究所　海洋学部門)

(昭和40年10月受理)

I. まえがき

海氷は純氷，濃縮された塩類溶液（ブライン），気泡，その他の夾雑物からなる複雑な物質である。海氷の温度が変化すると，ブラインはその温度での平衡濃度に変るために氷を析出したりまわりの氷を溶かしたりする。したがって海氷1gの温度を $\Delta\theta$°C 高めるのに必要な熱量 $C_\theta\Delta\theta$ は，気泡や夾雑物を無視すれば，海氷1g中の純氷 m_i g の温度を $\Delta\theta$°C 高めるための熱量，海氷1g中のブライン m_b g を $\Delta\theta$°C 高める熱量，および純氷変化量の潜熱に相当する熱量の和に等しいと考えることができる。すなわち，純氷の比熱を C_i，ブラインの比熱を C_b とするとき

$$C_\theta\Delta\theta = C_i m_i \Delta\theta + C_b m_b \Delta\theta - \lambda_\theta \frac{dm_i}{d\theta}\Delta\theta \qquad (1)$$

である。ここで λ_θ は θ°C における氷の融解の潜熱であるが，θ°C の純氷1gをまず0°C まで暖め，0°C で溶かし，溶けた水の温度をまた θ°C まで下げるのに必要な熱量に等しく，0°C における氷の融解の潜熱を λ_0，水の比熱を C_w とするとき

$$\lambda_\theta = \lambda_0 + (C_w - C_i)\theta \qquad (2)$$

であらわされる。

比熱は1gの物質の温度を1°C 高めるのに要する熱量で定義されているが，以下この論文では(1)式の C_θ を θ°C における海氷の比熱と呼ぶことにする。

海氷の比熱がこのような潜熱の項を含むことを最初に指摘したのは Finn Malmgren[1] である。Malmgren はブラインの質量は常に無視できると考えて

$$C_\theta = C_i - \lambda_\theta \frac{dm_i}{d\theta} \qquad (3)$$

のかたちの近似式を用いて，海氷の比熱を温度と塩分量の関数として示した表をつくった。

Schwerdtfeger[2] は融点近くではブラインの項は無視できないとして，ブラインの項を含んだ式を使って Malmgern と同様に温度と塩分量とに関する海氷の比熱の表をつくった。ただし Schwerdtfeger の用いた式は

* 北海道大学低温科学研究所業績第752号

$$C_\theta = C_i m_i + C_b m_b - \lambda_0 \frac{dm_i}{d\theta} \tag{4}$$

のかたちであり，(2) 式の第 2 項を考慮に入れていない。

これらの式から (1) 式による海氷の比熱 C_θ は Malmgren が求めた値よりも少し大きく，Schwerdtfeger が示した値よりも小さいことがわかる。Malmgren や Schwerdtfeger の表によれば，特に融点近くでは温度や塩分量がわずかでも違うと比熱の値が大きく異なるので，任意の温度や塩分量での比熱をこれらの表から内挿により求めるのはむずかしい。また両者の表は直接測ることのむずかしい塩分量に関するものである。通常，塩分量は塩素量や電気伝導率の測定値から計算によって求められている。それゆえ海氷の比熱を与える式や図表は直接測定できる塩素量との関係で示しておくほうが便利である。この論文は海氷の比熱の値を氷層の塩素量と温度から簡単に求めることのできる計算式を導いたものである。

また，Malmgren や Schwerdtfeger は切出した海氷の試料を用いて海氷の比熱を電熱による熱量計で測定し計算値と比較している。筆者は前の論文，海氷の熱的性質の研究 II[3] で，不均質な海氷での温度記録から $K/c\rho$ (K: 熱伝導率，c: 比熱，ρ: 密度) の値を求める方法を示した。そしてこの方法によって $K/c\rho$ の値を知り，さらに K および ρ を実測すれば，張ったままの状態での海氷の比熱 c の値が得られることを指摘した。

1965 年 2 月に北海道のオホーツク海岸の紋別市で，港内に張った海氷についてこのような測定をおこなって比熱 c の値を算出した。

この論文では，こうして得た c の値をそのときの温度と海氷の塩素量とから計算した比熱 C_θ の値と比較して両者がほぼ一致することから $K/c\rho$ の値を求める方法が役立つことも確かめた。

II. 海氷の比熱の式

(1) 式により温度 θ°C における海氷の比熱は

$$C_\theta = C_i m_i + C_b m_b - \lambda_\theta \frac{dm_i}{d\theta} \tag{5}$$

であらわされる。

Schwerdtfeger と同様の考えにしたがって，海氷 1 g 中のブライン m_b g は m_w g の水に m_s g の塩類が溶けているものとする。すなわち，

$$m_i + m_b = m_i + m_w + m_s = 1 \tag{6}$$

である。m_s は海氷中の塩類の質量分率であり，質量千分率

$$S = m_s \times 1000 \quad (‰) \tag{7}$$

が塩分量と定義されている。ブライン中の水の質量 m_w は，塩類の質量比 (溶媒 m_w に対する溶質 m_s の割合)

$$\gamma = \frac{m_s}{m_w} \tag{8}$$

を使って

$$m_w = \frac{m_s}{\gamma} \tag{9}$$

と書くことができる。同様にして純氷の質量 m_i は

$$m_i = 1 - m_s - \frac{m_s}{\gamma} \tag{10}$$

であらわされる。

ブラインの比熱 C_b は，塩分量が増すにつれて小さくなり，また温度が下がるとわずかながら大きくなる。その値は，0°C の場合 $S=5$, 20, 35‰ でそれぞれ $C_b=0.987$, 0.958, 0.938 である。したがってブラインの比熱は

$$C_b = C_w - \beta(S, \theta) \tag{11}$$

のかたちに書くことができる。

(5) 式に (2), (6), (9), (10), (11) 式を代入して

$$C_\theta = C_i - \lambda_0 \frac{dm_i}{d\theta} + (C_w - C_i)\left(\frac{m_s}{\gamma} - \theta\frac{dm_i}{d\theta}\right) + (C_w - C_i - \beta)\, m_s - \beta\frac{m_s}{\gamma} \tag{12}$$

を得る。

ここで純氷変化量は

$$\frac{dm_i}{d\theta} = -\frac{dm_w}{d\theta} = -\frac{d}{d\theta}\left(\frac{m_s}{\gamma}\right) \tag{13}$$

であり

$$-\frac{d}{d\theta}\left(\frac{m_s}{\gamma}\right) = \frac{m_s}{\gamma^2}\frac{d\gamma}{d\theta} \tag{14}$$

であるから，(12) 式は

$$C_\theta = C_i - \lambda_0 \frac{m_s}{\gamma^2}\frac{d\gamma}{d\theta} + (C_w - C_i)\frac{m_s}{\gamma}\left(1 - \frac{\theta\, d\gamma}{\gamma\, d\theta}\right) + (C_w - C_i - \beta)\, m_s - \beta\frac{m_s}{\gamma} \tag{15}$$

となる。

Lyman と Fleming[4] は，温度 θ°C を結氷温度とするような平衡濃度にあるブラインの質量比 γ と θ との関係が

$$\theta = -52.41\,\gamma \tag{16}$$

という直線であらわされることを指摘した。また Assur[5] は，Nelson と Thompson[6] の結果を整理して $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ が析出する −8.2°C までは

$$\theta = -54.11\,\gamma \tag{17}$$

の直線であらわされ，−8.2°C 以上では別の直線になることを示した。いま比例定数を $-\alpha$ として

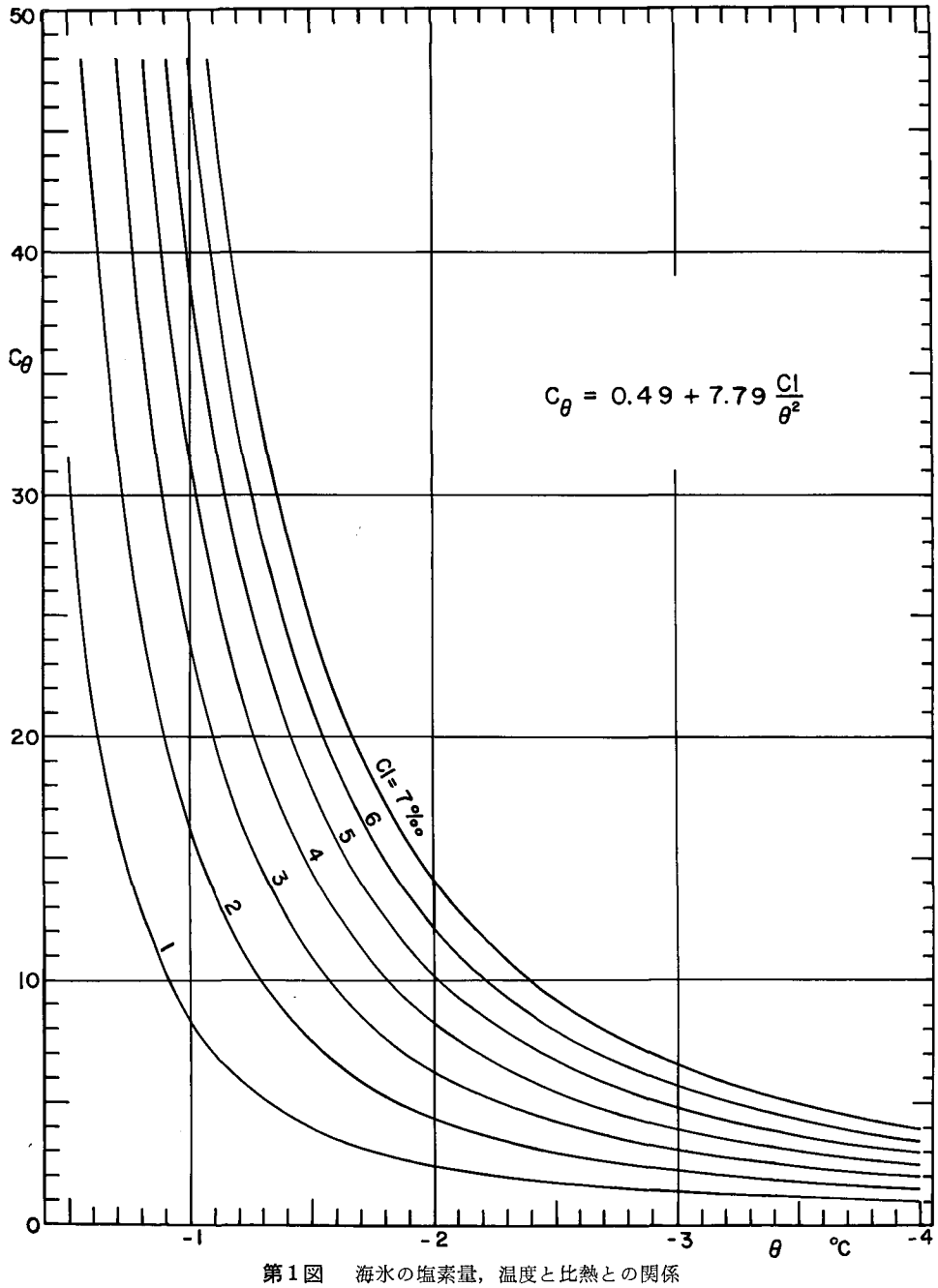
$$\theta = -\alpha\gamma \tag{18}$$

の関係がなりたつ −8.2°C 以上の温度範囲だけを考えることにすると，(15) 式は右辺の第 3 項が 0 となって

$$C_\theta = C_i + \lambda_0 \alpha \frac{m_s}{\theta^2} + (C_w - C_i - \beta)\, m_s + \alpha\beta \frac{m_s}{\theta} \tag{19}$$

となる。

(19) 式に $C_i=0.49$, $\lambda_0=79.7$, $\alpha=54.11$, $C_w=1$, $\beta \fallingdotseq 0.1$ の数値を代入し，(7) 式によって



第1図 海氷の塩素量，温度と比熱との関係

m_s を塩分量 S に書きかえると

$$C_\theta = 0.49+4.313\frac{S}{\theta^2}+0.0004\,S+0.005\frac{S}{\theta} \tag{20}$$

となる。(20) 式で θ のとりうる範囲は $0>\theta>-8.2°C$ であるから，右辺の第3項と第4項は第2項にくらべて常に無視することができる。

したがって海氷の比熱 C_θ は海氷の塩分量 S と温度 θ との関数として

$$C_\theta = 0.49+4.313\frac{S}{\theta^2} \tag{21}$$

という極めて簡単な式となる。

塩分量 S と塩素量 Cl との関係は Knudsen の式として知られており

$$S(‰) = 0.030+1.805\,Cl(‰) \tag{22}$$

である。1962年にパリで開かれたユネスコ主催の 'Joint Panel on the Equation of State of Sea Water' は，この S と Cl との関係式として

$$S(‰) = 1.80655\,Cl(‰) \tag{23}$$

を推薦している。

(21) 式の S を (23) 式の Cl に書きなおすことにより，海氷の塩素量 Cl と温度 θ とに関する海氷の比熱 C_θ の式として

$$C_\theta = 0.49+7.79\frac{Cl}{\theta^2} \tag{24}$$

を得ることができる。

実際の海氷では表面近くのごく薄い層をのぞけば，海氷の温度が $-8°C$ 以下にさがることはほとんどない。したがって天然状態における海氷の比熱は，たいていの場合 (24) 式で与えられると考えてよい。

(24) 式の関係を図に示したのが第1図である。図には特に変化の大きい $-4°C$ 以上の温度範囲について，海氷の塩素量が 1‰ から 7‰ まで 1‰ ごとの場合を示した。

III. 海氷の比熱の測定

1965年2月18日から23日にかけて，紋別港内に張りつめた海氷の温度と熱流量とを測定した。2月16日には約13 cm の氷層の上に前日の吹雪による 15 cm 程度の積雪層があった。積雪層の下半層には海水がしみあがっていたので，この層が早く凍結するようにまだ海水のしみていない表面近くの雪を取り除いた。その水しみ層がほぼ凍った18日に温度測定用の熱電対を埋設した。測定に用いた装置および方法は，海氷の熱的性質の研究 I[7] に記した1964年の場合とほとんど同じである。それゆえ，ここでは各項目について簡単にふれるだけとする。

1. 氷温の測定

銅・コンスタンタンの熱電対9本を氷の表面下1 cm から 17 cm まで，2 cm ごとの等間隔

の深さに埋めた。各深さの温度を打点式の記録計に自記させた。$K/c\rho$ の値を求めるのに必要な極小値をもつ鉛直温度分布を得るために，寒剤または海水を入れた熱源容器を氷上に交互に置きかえて氷層の温度を人為的に変化させた。

2. 熱流量の測定

熱流量の測定には Beckman and Whitley の熱流量計を用いた。熱流量計は熱電対を埋めた氷の表面に置いた。その熱起電力を上述の記録計に自記させた。

3. 密度 ρ の測定

現場での密度の測定には，1962 年に船体着氷の密度の測定に用いた密度計[8] を使用した。これは濃い塩水の入っている容器の中に海氷の試料を入れ，浮いている状態の水位と完全に水中に沈めた場合の水位，試料を入れる前およびとり出したあとの水位，それに濃い塩水の密度とを使って試料の密度を算出する方法である。氷層から測定用の試料を切って目視観察で組織の異なるいくつかの深さの層にわけ，それぞれの密度を測定した。

氷温測定の終了後，測定場所の海氷の試料を採取した。そのさいブラインの脱落を少なくするために，凍りつつある 0°C の水を少量入れたポリエチレンの袋をあらかじめ用意しておき，この中に海氷の試料をすばやく入れ，その全体を寒剤の中に入れて試料のまわりが純氷で覆われるようにして凍らせた。このような状態の試料を当研究所の低温実験室に持ち帰り，外側の純氷の部分を厚めに切りおとした試料について密度や塩素量を測定し，また断面構造の観察をおこなった。

4. 海氷の塩素量 *Cl* の測定

持ち帰った試料を 2 cm ずつの厚さの層にわけて溶かし，それぞれについてモールの銀滴定法で塩素量を測定した。

5. 氷層の断面観察

持ち帰った試料から氷層の鉛直断面の薄片をつくり，偏光や透過光を使って結晶粒の形状や気泡の分布，大きさなどを観察した。

6. 熱伝導率 *K*

温度記録から定常的な鉛直温度分布を示すところを選びだし，各深さでの温度の傾きとそのときの表面の熱流量とから各深さごとの熱伝導率を求めた。

7. $K/c\rho$ の値

海氷の熱的性質の研究 II[3] 参照。すなわち，求めようとする深さの温度が鉛直温度分布での極小値となるような温度記録から $K/c\rho$ の値を計算した。

8. 比熱の算出

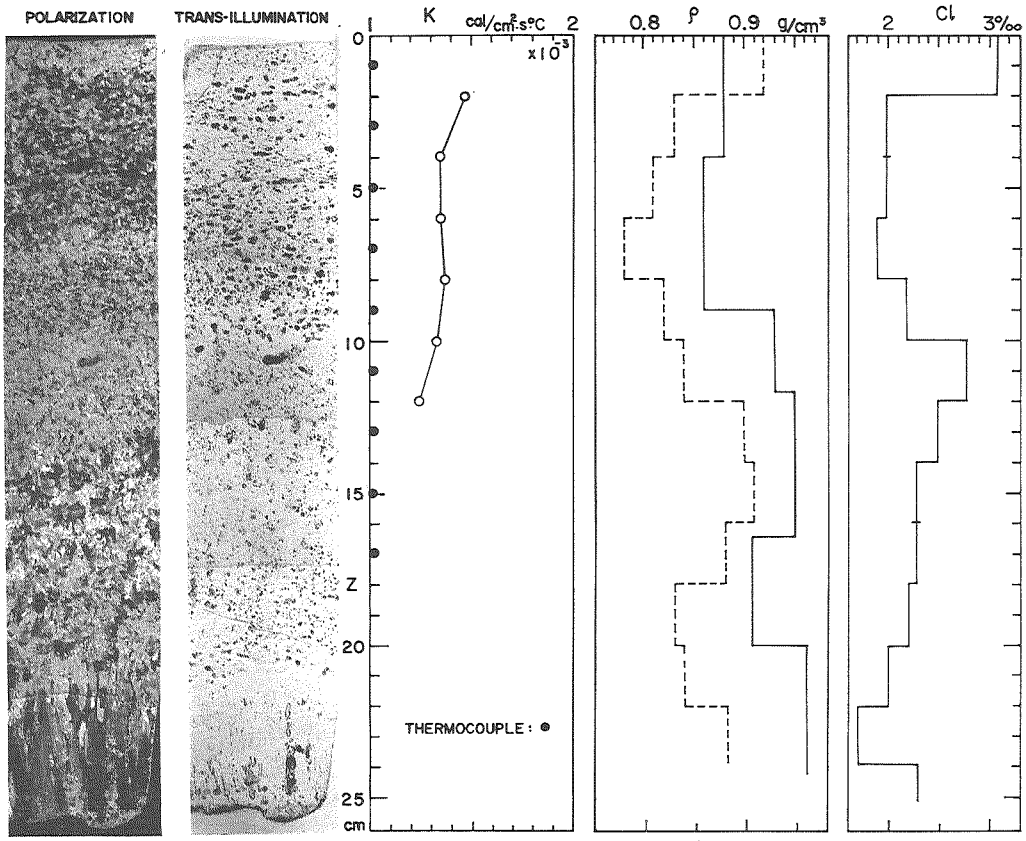
前項の $K/c\rho$ の値とその深さでの K および ρ の実測値とから比熱 c の値を算出した。

また $K/c\rho$ 値を計算したときのその深さの温度とその深さの塩素量とを使って (24) 式による比熱の値 C_θ を計算した。

IV. 測定結果および考察

第2図は偏光および透過光による海氷の鉛直断面の写真と，熱伝導率，密度および塩素量の鉛直分布とを示したものである。この冬は氷厚増加期に前節でのべたような多量の降雪があったので，断面写真にも見られるように，海水が積雪中にしみこんで凍った粒状の氷層がかなり厚くなっていた。図中の z 軸には氷温を測定した熱電対の深さが黒丸印で示してある。氷温の測定はほとんどこの粒状の氷層の中だけでおこなっていたことになるので，得られた結果がこのような結晶構造の海氷についての値であることはいうまでもない。図で密度は現場での測定値を実線で示し，持ち帰った試料についての測定値を点線で示した。以下にのべる $K/c\rho$ 値から c の値を求める計算には現場で測った密度の値を使用した。

深さ z の温度が鉛直温度分布での極小値となっているような温度記録を選びだして，そのときの z の深さでの $K/c\rho$ の値を計算した。その値をその時刻，その深さ，そのときの温度などと共に第1表に示した。鉛直温度分布の極小が7 cm 以深にまで達している記録が得られなかったので，7 cm 以深の各深さに対しては極小の温度を示した深さがもっとも深かったときの



第2図　海氷の鉛直断面写真（左：偏光，右：透過光）と熱伝導率，密度，塩素量の鉛直分布

第1表　2つの方法で求めた比熱の値 c と C_θ の比較

Date	Time (h・m)	z (cm)	$K/c\rho$	θ (°C)	K (cal/cm².s.°C)	ρ (g/cm³)	c (cal/g)	Cl (‰)	C_θ (cal/g)
Feb. 21	11.05	3	10.1×10^{-4}	−3.7	1.41×10^{-3}	0.88	1.6	2.0	1.63
	13.15	5	7.9	−3.1	1.35	0.86	2.0	2.0	2.11
	21.40	7	(4.7)	−2.4	1.36	0.86	(3.4)	1.9	3.07
22	06.15	9	(3.1)	−2.2	1.35	0.90	(4.8)	2.2	4.04
	06.15	11	(1.7)	−2.1	1.30	0.93	(8.2)	2.8	5.44
Feb. 22	18.10	3	8.6	−3.4	1.41	0.88	1.9	2.0	1.84
Feb. 24	11.20	3	8.6	−3.3	1.41	0.88	1.9	2.0	1.92
	14.48	5	5.8	−2.7	1.35	0.86	2.7	2.0	2.62

記録を使って $K/c\rho$ の近似値を計算し，その値を括弧に入れて表中に示した。

また第1表には，それぞれの深さの熱伝導率 K，密度 ρ，塩素量 Cl の測定値と，それらの値をもとにして2つの方法で計算した比熱の値 c および C_θ が示してある。表から，$K/c\rho$，K および ρ の値を用いて求めた比熱 c と，θ と Cl とから(24)式で求めた比熱 C_θ とがかなりよく一致していることがわかる。

この結果は，不均質な氷層の $K/c\rho$ の値を求める方法が有効であることを示し，また張りつめたままの状態で海氷の比熱が測定できることを示している。

この研究にあたっては，低温科学研究所海氷研究グループの諸氏から御指導と御協力を頂いた。また現地での観測には，紋別市漁業協同組合，紋別市役所，北海道開発局紋別港湾修築事業所から種々の御便宜を頂いた。ここに厚く感謝の意を表します。

文　　献

1) Malmgren, F. 1927 On the properties of sea ice. The Norwegian North Polar Expedition with the "Maud" 1918–1925. *Sci. Res.* **1**, 5, 67 pp.
2) Schwerdtfeger, P. 1963 The thermal properties of sea ice. *J. Glaciology*, **4**, 789–807.
3) 小野延雄 1965 海氷の熱的性質の研究 II. 不均質な氷層の $K/c\rho$ の値を求める方法. 低温科学, 物理篇, **23**, 177–183.
4) Lyman, J. and Fleming, R. H. 1940 Composition of sea water. *J. Marine Research*, **3**, 134–146.
5) Assur, A. 1958 Composition of sea ice and its tensile strength. *In* Arctic Sea Ice. NAC–NRC–598, 106–138.
6) Nelson, K. H. and Thompson, T. G. 1954 Deposition of salts from sea water by frigid concentration. *J. Marine Research*, **13**, 166–182.
7) 小野延雄 1965 海氷の熱的性質の研究 I. 薄い一冬氷の熱伝導率の測定. 低温科学, 物理篇, **23**, 167–176.
8) 田畑忠司・岩田秀一・小野延雄 1963 船体着氷に関する研究 I. 低温科学, 物理篇. **21**, 173–221.

Summary

A practical formula of the specific heat of sea ice and a method for measurement of the specific heat of sea ice *in situ* are presented in this paper.

The specific heat of sea ice C_θ at the temperature θ is represented by Malmgren as

$$C_\theta = C_i m_i + C_b m_b - \lambda_\theta \frac{dm_i}{d\theta}, \qquad (5)$$

where, C_i is the specific heat of pure ice, m_i is the mass of pure ice, C_b is the specific heat of brine, m_b is the mass of brine, and λ_θ is equal to $\lambda_0+(C_w-C_i)\ \theta$, in which λ_0 is the latent heat of pure ice at 0°C and C_w is the specific heat of water. Considering that the mass of brine is always very small in comparison with the mass of pure ice, Malmgern obtained his final equation which is given by putting $m_b=0$ and $m_i=1$ in equation (5). Schwerdtfeger also calculated the specific heat of sea ice using his equation which is composed of all terms of equation (5) but λ_θ is replaced by λ_0. Therefore, Malmgren's values are smaller and Schwerdtfeger's values are larger than the values obtained from equation (5).

The present auther transformed equation (5) into a more simple formula (24) as follows:

Equation (5) is rewritten as

$$C_\theta = C_i - \lambda_0 \frac{m_s}{\gamma^2} \frac{d\gamma}{d\theta} + (C_w - C_i) \frac{m_s}{\gamma} \left(1 - \frac{\theta}{\gamma} \frac{d\gamma}{d\theta}\right) + (C_b - C_i)\, m_s - (C_w - C_b) \frac{m_s}{\gamma}, \qquad (15')$$

where, m_s is the mass of salts in one gram of sea ice, γ is the fractional salt content of brine, i.e. $\gamma = m_s/m_w$ in which m_w is the mass of pure water in the brine.

According to Lyman & Fleming and Assur, the relation between the fractional salt content of brine γ and its freezing temperature θ is expressed as

$$\theta = -\alpha\gamma, \qquad (18)$$

in the temperature range of $0>\theta>-8.2$°C. The coefficient α is given by Lyman & Fleming as 52.41, and by Assur as 54.11.

From the linear relation of (18), equation (15′) becomes

$$C_\theta = C_i + \alpha\lambda_0 \frac{m_s}{\theta^2} + (C_b - C_i)\, m_s + \alpha (C_w - C_b) \frac{m_s}{\theta}. \qquad (19')$$

Using the following values: $C_i=0.49$, $\lambda_0=79.7$, $\alpha=54.11$, $C_w=1.0$, $C_b=0.9$, and $m_s=0.001 \cdot S$, we get

$$C_\theta = 0.49 + 4.313 \frac{S}{\theta^2} + 0.0004\, S + 0.005 \frac{S}{\theta}. \qquad (20)$$

Because the third and fourth terms in the right-side of (20) are negligibly small in comparison with the second term in the temperature range of $0>\theta>-8.2$°C, we get the following simple equation for the specific heat of sea ice as the function of the salinity S and the temperature θ,

$$C_\theta = 0.49+4.313\,\frac{S}{\theta^2}\,. \tag{21}$$

Using the relation

$$S\,(‰) = 1.80655\,Cl\,(‰)\,, \tag{23}$$

recommended by the "Joint Panel on the Equation of State of Sea Water" which was organized by Unesco in 1962, we obtain the practical formula of C_θ depending on the chlorinity Cl and θ as

$$C_\theta = 0.49+7.79\,\frac{Cl}{\theta^2}\,. \tag{24}$$

In Fig. 1, the specific heat calculated from (24) is shown as the function of the chlorinity and the temperature.

In the previous paper II in this series, a method for determining the $K/c\rho$-value of the non-homogeneous ice sheet of sea ice from the observed temperautre profiles was reported. The specific heat of sea ice c should be, therefore, determined from the $K/c\rho$-value and the observed values of K and ρ.

Measurements of the temperature profiles, the density ρ, the thermal conductivity K, and the chlorinity Cl were carried out in February, 1965, on the young sea ice at Monbetsu Harbour, on the Okhotsk Sea coast of Hokkaido. The $K/c\rho$-value is determined from the temperature profiles. The specific heat of sea ice c is calculated from the $K/c\rho$-value and the observed values of K and ρ. These results are shown in Fig. 2 and Table 1.

In the table, C_θ is the value of specific heat of sea ice calculated by equation (24) using the observed values of Cl and θ. It is seen from the table that two specific heats c and C_θ obtained by different methods are in fairly good agreement. This good agreement proves that the method for determining $K/c\rho$-value is useful and the specific heat of sea ice can be measured *in situ*.