



Title	常圧から100 Bars迄の海水結氷温度
Author(s)	藤野, 和夫; ルイス, エドワード; パーキン, ロン
Citation	低温科学. 物理篇, 32, 185-194
Issue Date	1974-03-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/18256
Type	bulletin (article)
File Information	32_p185-194.pdf



[Instructions for use](#)

常圧から 100 bars 迄の海水結氷温度*

藤野和夫
(低温科学研究所)

E. L. Lewis and R. G. Perkin**
(F. S. R. G. Environment Canada)
(昭和 49 年 10 月受理)

I. ま え が き

常圧に於ける海水の塩分と結氷温度との関係について Hansen¹⁾, 三宅²⁾等の測定が行われているが、いずれも一致した結果を得ていない。

現在迄に知られている測定結果を **Table I** に示した。表から明らかな様に、得られた結果にはかなりの差が見られる。これ等の相異が現場水温が過冷却状態にあるか否かの議論の原因となる³⁻⁷⁾。

Countryman⁸⁾は南極周辺海域の表面水温の数多くの測定結果を整理し、Hansen の結氷温度が最も現実の値に近いと結論した。しかし我々の北極海域での十分な精度をもつ現場測定では、Hansen の結氷温度は現実の結氷温度より高いと考えられる結果を得た。

一方、加圧下に於ける海水の塩分と結氷温度について、近年、極周辺海域の棚氷や氷河舌の下面、及び海底の底氷などの様相が明らかになって来た事に関連して興味を持たれている。Seabrooke⁹⁾等は Weddel 海に於ける極底層水の生成の基本的機構として、棚氷下面での海水生成を挙げ、それについて考察を行った。しかし彼等は、海水の結氷温度の圧力降下率に関して、何らの実験結果も得られていないので、純水のそれを準用せざるを得なかった。

Table I Comparison of the Freezing Point

Salinity	Hansen (1903)	Thompson (1932)	Miyake (1939)	Lyman & Fleming (1940)	Zubov (1945)	Untersteiner (1966)
20	-1.066	-1.076	-1.136	-1.048	-1.080	-1.100
25	-1.341	-1.350	-1.421	-1.310	-1.350	-1.375
30	-1.619	-1.628	-1.705	-1.572	-1.620	-1.650
35	-1.901	-1.909	-1.990	-1.834	-1.890	-1.925

$S=1.80655 \text{ Cl}$ Cox *et al.* (1970)

* 北海道大学低温科学研究所業績 第 1337 号

** Frozen Sea Res. Group, Marine Sci., Pacific

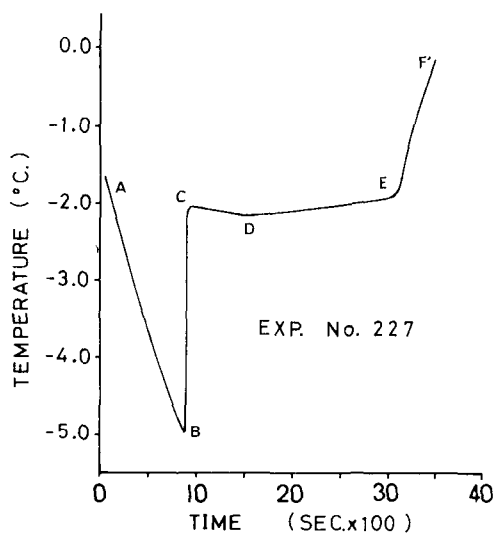
II. 過去に於ける測定方法とその問題点

第1図に海水を冷却—加熱して凍結—融解をさせた場合の、典型的な温度—時間曲線を示した。図のA-B部分では激しい攪拌をしているにもかかわらず過冷却状態にある。B点で氷晶が発生し、過冷却状態が破れ、温度は急激に結氷温度に上昇する。冷却を続けると氷が生長し、海水の塩分が増加するので、結氷温度は塩分と平衡を保ちながら、C-D部分の様に低下して行く。冷却を中止し、加熱して外界の温度が結氷温度を上廻ると、融解が始まり塩分が減少するので、結氷温度は逆にD-E部分の様に上昇して行く。E点で氷が完全に融解し去ると、後は海水の比熱によってE-F部分の様に温度は上昇する。

三宅の結氷温度の測定は、C点附近で行われた。彼の論文によると、“結氷温度は過冷却状態が破れた後の温度—時間曲線の正接から求めた”。とある。この方法で求めた結氷温度を、予め測定前に定量した試料の塩分の結氷温度とした。したがって、三宅の測定では過冷却が破れ、純氷が生成され、それによる塩分増加分が補正されず濃い塩分の結氷温度となっている疑いがある。仮りに3~4°Cの過冷却状態があったとして、それが破れると約4%の氷晶が発生するから、それによる塩分増加で、約0.08°C程度、結氷温度は低下する。すなわち、三宅の式で求めた結氷温度は実際のものより低くなっていると考えられる。

一方 Hansen の測定した結氷温度は、予冷した試料を断熱容器内の砕氷に滴下し、その中に挿入した温度計が示した平衡温度を結氷温度とした。試料の塩分は平衡温度の時に容器から採水し、その比重から求めた。測定中、外界との熱交換を最小にするため充分な考慮が払われたが、しかし熱交換は零ではない。もし熱交換があれば、砕氷は融解し、しかも断熱容器内で攪拌は行っていないから、融解表面附近では塩分勾配が極めて大きくなると考えられる^{10,11)}。又、熱と塩分の分子拡散係数は良く知られている様に、熱の方が塩分のそれより2桁程度大きい。したがって、仮に系が熱的平衡状態にあったとしても、それが塩平衡になっているとは限らない。Hansen の測定は、塩分勾配を考慮すればその結氷温度は定量された塩分よりも低塩分のもので、実際の結氷温度より高くなっている疑いがある。

以上の問題点を考慮すると、海水の結氷温度の測定には、塩分勾配と過冷却を除去することが明らかに必須の条件である。塩分勾配の除去は、試料を強く攪拌することで比較的容易に出来る。しかし通常の冷却による凍結で過冷却なしに、氷晶を自発生長させることは困難である。そこで我々は、融解過程で過冷却の影響を取り除き、海水の結氷温度を測定することを試



第1図 凍結—融解過程に於ける試料の温度—時間曲線

みた。その結果、両者の欠点を克服してほぼ満足すべき測定結果を得ることが出来た。

III. 測定方法

測定に用いた装置の概略を第2図に示した。ケロシンを満した圧力容器の中央部に試料容器が取付けてある。高圧ガスの圧力は減圧弁、恒圧装置を通じてケロシンに伝えられる。恒圧装置はケロシンの温度変化による圧力変化を取り除くために用いられた。冷却—加熱は圧力容器内の銅パイプコイルに冷凍機からアルコールを送って、ケロシンの温度を変化させて行なった。アルコールは冷凍機から更に熱交換器の中の2次

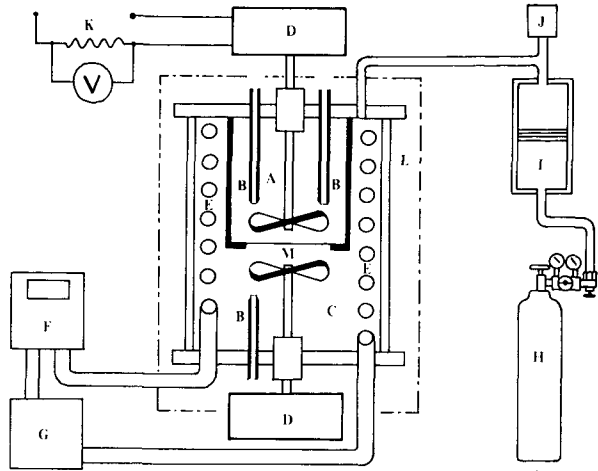
コイルを通り、冷却過程では dry ice で、加熱過程では水、氷の混合物で安定な温度に保たれる。ケロシン及び試料は圧力容器外部のモーターに連結したパドルで十分に攪拌され、温度、塩分の均質性が保たれる。試料容器は約 800 ml で、常圧ではポリエチレン製のものを、又加圧実験ではステンレス製の円筒で、底部にネオプレンのダイアフラム付のものを用いた。試料容器中には、ステンレス製の防圧ケースに収められた、2本のサーミスター素子が挿入されている。

海水の試料は標準海水、及びそれを再蒸溜、脱イオン水で希薄したものを用いた。塩分の定量は、重量法と電導度法によって行なった。定量精度は $\pm 0.01\%$ である。この精度の結氷温度に及ぼす影響は $\pm 0.0005^{\circ}\text{C}$ である。

温度の測定はサーミスターで行なった。使用サーミスターの抵抗係数は定期的に検定し、更に各実験の前後に、水三重点によって検定補正する。サーミスターの温度精度は、分解能 $\pm 0.0005^{\circ}\text{C}$ で、精度 $\pm 0.0015^{\circ}\text{C}$ 以下である¹²⁾。複数のサーミスターを用いたのは、平均操作のためではなく、一方の検定値が大幅な変動をした場合を考慮したためである。実際に使用したサーミスターは、いずれも極めて安定であった。(サーミスターによる精密温度測定装置については、文献¹²⁾を参照されたい。)サーミスターの時定数はステンレス防圧ケースに収めた状態で 2.9 秒であった。

圧力の測定は、ストレンゲージ型の変換器で行なった。各実験の前後に零点及び直線性の検定を行なった。実験期間を通じて、それ等の変化は $\pm 0.5\%$ 以下であった。

記録は全て 10 秒毎に標準抵抗、サーミスター、圧力変換器の順にシリーズに 5 桁電圧記録装置に記録され、デジタル化、アナログ化され同時にテープにもパンチされる。



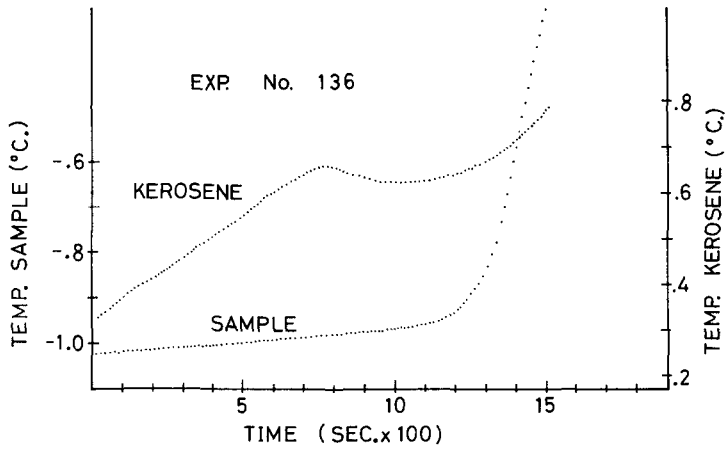
第2図 実験装置の概略図

A; 試料容器 B; サーミスターケース C; ケロシン D; 攪拌用モーター E; 冷却、加熱用コイル F; 冷却器 G; 熱交換器 H; 高圧ガス容器 I; アキュムレーター J; 圧力変換器 K; モーター出力監視回路 L; 断熱材 M; ネオプレンゴムベロー

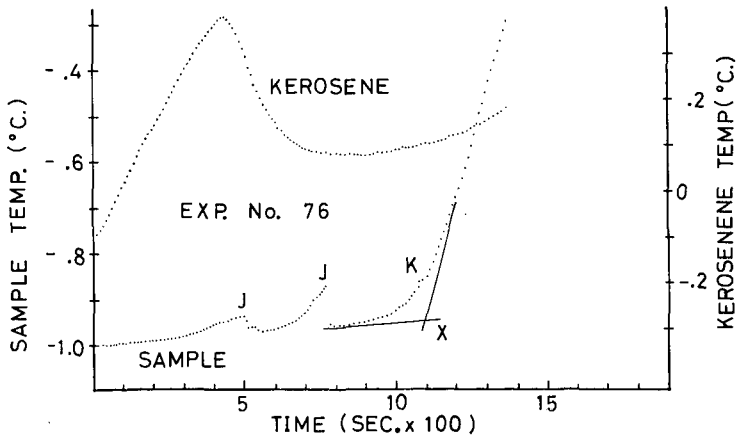
加圧下に於ける海水の結氷温度の測定は、35.0‰、32.76‰及び27.62‰の3つの塩分の海水試料について行なった。圧力は約7 bar 間隔で塩分35.0‰の試料については99 bar迄、他の試料については70 bar迄加圧した。

IV. 測定結果の解析

第3図に測定によって得られた温度—時間曲線のD-E-F部分を示した。当初、我々は図のX点をその近傍のD-E部分及びE-F部分の適合直線の外挿によって求めることを試みた。しかし、十分な精度範囲の適合直線を得ることが出来なかった。直線性の劣しい理由は、1) 元々塩分と結氷温度が直線の関係にないこと、2) 氷と水の比率が時間的に変動すること、3) 氷が0%に近づくにつれて加熱率の影響や微氷晶の不均質分布の増大などで、温度が直線から高温側にずれることなどである。特に加熱率が大きい場合には、第4図のJ, Kの様な不規則変動が表われ、適合直線の精度が著しく悪くなる。この不規則変動は、後に確かめた事実では、



第3図 測定によって得られた試料及びケロソンの温度—時間曲線の一部分



第4図 測定によって得られた試料及びケロソンの温度—時間曲線の一部分

試料容器内壁に氷殻が形成され、それが融解過程で部分的に破壊されながら融解する際に発生する。破壊された小氷塊によって、十分な攪拌を行なっているにもかかわらず、容器内に温度の不均一性を生ずるためである。この様な氷殻形成は、低塩分の試料になるにつれて起り易くなる。この氷殻による障害のために、塩分 17‰ 以下の試料について、今回の実験では満足の出来る結果を得ることが出来なかった。

外挿交点 X の精度を高めるために、温度—時間系を加熱率、潜熱などを用いて温度—塩分系に変換して適合直線の精度を高めることを試み、十分な精度を得ることに成功した。又常圧実験の場合に試料容器にとりつけた水位計で、体積変化を測定し、系の変換の妥当性を確めた。

系の変換は次の様に行った。今、試料えの熱流は攪拌による Joule 熱と、ケロシンと試料の温度差による、Newton の冷却則による熱のみと考えると、

$$C_w(T_r \cdot P) \Delta T_1 = A + B(T_2 - T_1) \quad (1)$$

となる。ここで C_w は圧力 P に於ける結氷温度での海水比熱¹³⁾、 T_2 はケロシンの、 T_1 は試料の温度、 Δ は 10 秒間の差、 A 、 B は常数とする。

生成された氷晶が純水とすれば、融解潜熱と比熱から、温度—時間系の任意の時間に於ける試料内の氷量は次の式で求められる。

$$\Delta F_{n+1} = \frac{1}{L} \left[A + B(T_2 - T_1) - \left\{ C_w(1 - F_n) + C_i F_n \right\} \Delta T_1 \right] \quad (2)$$

$$F_n = \sum^n \Delta F_n$$

ここで、 F_n は単位質量あたりの氷量、 C_i は純水の比熱、 L は融解潜熱、 n は氷がない時を 0 として時間と共に増加する数である。

又、水位計の体積変化と試料内の氷量の関係は次の式で表される。

$$\Delta F_n = \frac{\Delta V + \Delta T_1 \left\{ \frac{(1 - F_n)}{\rho_w^2} \frac{\partial \rho_w}{\partial T} + \frac{F_n}{\rho_i^2} \frac{\partial \rho_i}{\partial T} \right\}}{\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_w} - \frac{S_0}{(1 - F_n)\rho_w^2} \frac{\partial \rho_w}{\partial S}} \quad (3)$$

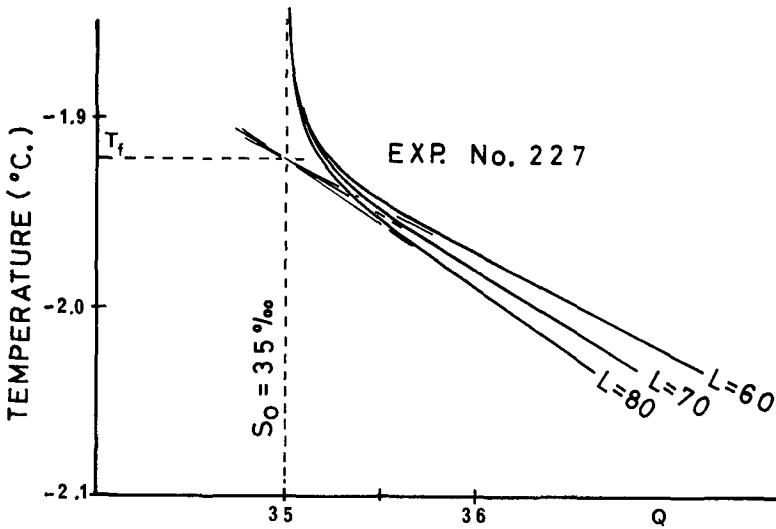
ここで ΔV は水位計で測定された体積変化、 S_0 は試料が氷を含まない時の塩分、 ρ_w 、 ρ_i はそれぞれ海水試料、純水の密度¹⁴⁾である。分子の括弧内は密度の温度変化の補正項、分母は密度の塩分変化による補正項である。

これ等の式で海水試料の塩分そのものが計算出来ると考えたのではなく、系の適合直線の精度を高め、外挿交点の精度を高めるために、この式を用いた。したがって系の塩分として次の式で表される Q を用いた。

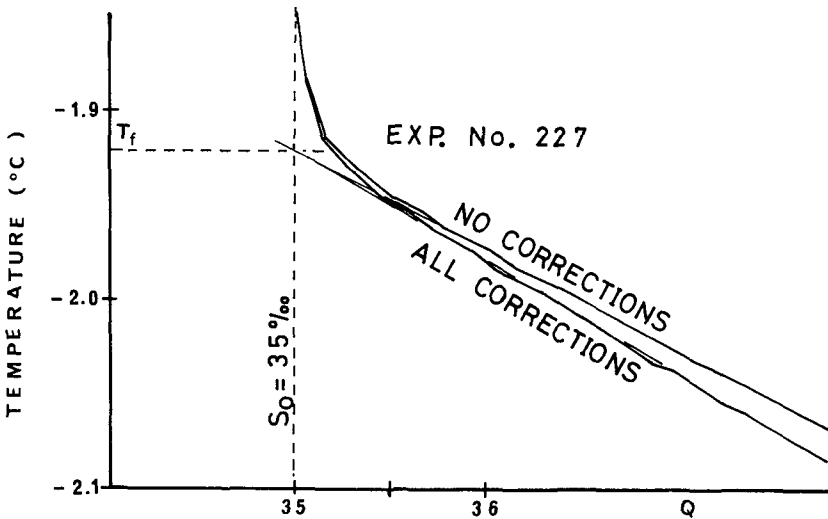
$$Q = S_0 + K(S - S_0) \quad (4)$$

ここで K は常数で、(2)、(3) 式に含まれていない微少項による誤差を含んだ補正比例常数である。

これ等の式によって温度—時間系を温度—塩分系に変換して求めた温度—塩分曲線を第 5 図に示した。又、水位計から求めた温度—塩分曲線を第 6 図に示した。変換による系の適合直



第5図 温度—時間曲線より熱計算により求めた温度—塩分曲線



第6図 温度—時間曲線より水位計の体積変化により求めた温度—塩分曲線

線の直線性は極めて良好で、生成水量の誤差を考慮して、潜熱を変えた場合、又式(3)の密度補正項を除いた場合のいずれの場合にも、外挿交点の温度精度は $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$ 以内であった。

加圧実験の場合には水位計の体積変化との比較は不可能であったが、常圧実験の比較結果から(2)、(4)式による系の変換の妥当性が明らかとなったので、測定結果を圧力補正を含んだ同様の変換式によって変換し、外挿交点を求めた。

次に測定結果の良否の判定基準を設け、それに基づいて測定結果を選択した。基準は次の様にした。1) 実験結果から試料中の水量が1.1%以下では、試料容器中の温度の均一性が保たれないことが明らかとなった。そこで、試料中に1.1%以上の氷が存在するものを選択した。2) 温度—塩分(Q)曲線の1.1%以上の水量の部分に、融解過程で25個以上、すなわち、4分間

以上の測定点のあるものを選択した。(選択した測定結果のほとんどのものは30点以上の測定点をもっていた。) 3) それ等の測定点について最小2乗法による適合直線, $T = \alpha + \beta(Q - S_0)$ を求め, α の標準偏差が $1.0 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ 以内のものを
 選択した。4) 氷殻形成, 又はその他の理由で記録に
 不規則変動の表われているものは全て除外した。以
 上の判定基準で測定結果を選択整理した。

V. 測定結果

判定基準を満足した常圧に於ける塩分と結氷温
 度を **Table II** に示した。これ等の結果の関係式を
 最小2乗法により求め次の式を得た。

$$T_f = -0.036 - 0.0499S - 0.000112S^2$$

$$17.7\% \leq S \leq 35.0\%$$

この式の標準偏差は 0.0025°C である。

Table II Freezing Point of sea Water at Atmospheric Pressure

Salinity (%)	Mean F. P. ($^{\circ}\text{C}$)	No. of Determinations	Range ($^{\circ}\text{C}$)
35.00	-1.921	12	$\pm .002$
34.63	-1.898	1	
34.55	-1.889	2	$\pm .0015$
32.76	-1.789	2	$\pm .0015$
32.29	-1.764	2	$\pm .0015$
29.44	-1.603	2	$\pm .0015$
27.96	-1.517	3	$\pm .0025$
27.62	-1.501	2	$\pm .0005$
25.54	-1.385	3	$\pm .0025$
24.71	-1.335	3	$\pm .002$
23.93	-1.295	2	$\pm .0005$
23.92	-1.293	4	$\pm .0025$
21.50	-1.163	2	$\pm .003$
17.74	-0.954	2	$\pm .001$

Table III Freezing Point at Pressure from to 100 Bars $S=35.00$

Pressure (Bars)	Freezing Point ($^{\circ}\text{C}$)
0.	-1.9202
0.	-1.9192
7.17	-1.972
13.73	-2.0222
13.93	-2.0210
7.14	-1.9740
21.25	-2.0786
21.81	-2.0793
21.87	-2.0855
21.64	-2.0817
28.00	-2.1266
28.06	-2.1294
27.61	-2.1273
27.82	-2.1314
36.22	-2.1896
36.34	-2.1881
37.11	-2.1937
37.32	-2.1992
43.91	-2.2488
43.78	-2.2506
45.48	-2.2572
43.02	-2.2343
55.80	-2.3368
68.72	-2.4331
62.64	-2.4694
87.61	-2.5755
87.63	-2.5808
99.19	-2.6672
98.06	-2.6571

.0028, Standard Deviation of Fit

常圧の測定結果と同様の判定基準を満足した加圧下での測定結果の内, 塩分 35.0% の海水の結氷温度と圧力を **Table III** に示した。全ての塩分の結氷温度と圧力の関係について同様に次の式を得た。

$$T_f(S \cdot P) = T_f(S \cdot 0) - 0.00795P$$

$$1 < P < 100$$

この式の標準偏差は 0.003°C で, 高次の適合曲線はいずれもこれより大きな偏差を生じ, 直線近似の妥当性を示した。

我々の得た結氷温度と Hansen 及び三宅の値とを比較のために **Table IV** に示した。

求められた海水の結氷温度の圧力降下率は、純水のそれと比較すると約 1% 程度大きい。このことについて次の様に考察する。

今、海水の化学ポテンシャル、すなわち 1 モル当りの Gibbs の自由エネルギーを求めると次の様に表すことが出来る。

$$\mu(P, T) = \mu_0(P, T) + RT \frac{N_2}{N_1}$$

ここで μ_0 は純氷の化学ポテンシャル、 R は気体常数で $1.987 \text{ cal} \cdot \text{°C}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ 、 T は絶対温度、 N_1 、 N_2 はそれぞれ水と塩のモル数とする。この式をクラジュー スクラペイロンの式に入れると、次の様になる。

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dP} &= \frac{v_0^l - v_0^s}{S_0^l - S_0^s - R \frac{N_2}{N_1}} \\ &\doteq \left(\frac{dT}{dP} \right)_0 \left(1 + \frac{RT}{L} \frac{N_2}{N_1} \right) \end{aligned}$$

ここで、 v_0 は純氷の体積、 S_0 は純氷のエントロピーで、添字の l, s はそれぞれ、液体及び固体を表わす。 L は mole 当りの純氷の融解潜熱を表わす。仮りに海水を 35% の NaCl 溶液とすると、 N_1 、 N_2 はそれぞれ 55.56、及び 0.60 として上式に入れて $\frac{dT}{dP}$ を求めると、

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dP} &\doteq \left(\frac{dT}{dP} \right)_0 (1 + 0.005) \\ &\doteq 1.01 \left(\frac{dT}{dP} \right)_0 \end{aligned}$$

となり、測定された圧力降下率にほぼ一致する。

VI. ま と め

常圧に於ける海水の結氷温度を測定し、塩分 17.7% から 35.0% の塩分範囲の海水結氷温度として次の式を得た。

$$\begin{aligned} T_f &= -0.036 - 0.0499S - 0.000112S^2 \\ 17.7\% \leq S \leq 35.0\% \end{aligned}$$

この式の標準偏差は 0.0025°C である。

加圧下の海水結氷温度の圧力依存性を測定して次の式を得た。

$$\begin{aligned} T_f(S, P) &= T_f(S, 0) - 0.00759P \\ 1 < P < 100 \end{aligned}$$

この式の標準偏差は 0.003°C である。求められた圧力降下率は理論値とほぼ一致した。

Table IV Comparison of the obtained Freezing Point with Miyake's and Hansen's

Salinity (‰)	Fujino <i>et al.</i> (1973)	Miyake (1939)	Hansen (1903)
20	-1.078	-1.137	-1.075
25	-1.353	-1.421	-1.349
30	-1.633	-1.706	-1.628
35	-1.919	-1.990	-1.911

$S = 1.80655 \text{ Cl}$ Cox *et al.* (1970)

この実験は筆者の一人、藤野が客員研究員として、カナダ環境庁、太平洋海洋科学研究所、海氷研究室に滞在中に行なったものである。滞在の便宜をはかっていただいたカナダ政府を始め各研究機関ならびに北海道大学低温科学研究所に謝意を表す。この実験にあたって装置の作製、保守等に献身的な援助を惜まなかった R. B. Sudar 氏を始めとする研究室所属の技官諸氏、論文の作製に当り有益な御討議御批判をいただいた E. R. Walker 博士、R. A. Lake 氏に心から感謝の意を表す。

文 献

- 1) Hansen, H. J. 1904 Experimental determination of the relation between the freezing point of sea water and the specific gravity at 0°C. *Meddelelser fra Kommissionen for Havundersøgelser Serie Hydrografi*, **1** (2), 1-10.
- 2) Miyake, Y. 1939 Chemical studies of the western pacific ocean III. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **14** (3), 58-62.
- 3) Coachman, L. K. 1966 Production of supercooled water during sea ice formation. In Proceedings of the Symposium on the Arctic Heat Budget and Atmospheric Circulation, ed. J. O. Fletcher, Memo RM-5233-NSF, Rand Corporation, Santa Monica, California, 497-529, December 1966.
- 4) Chikovskii, S. S. 1971 The supercooling of sea water under natural and laboratory conditions. *Transactions Arctic & Antarctic Institute* **300**, Leningrad 1971. Translated by Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1973, TT 72-50005, 121-134.
- 5) Lake, R. A. and E. L. Lewis 1972 The microclimate beneath growing sea ice. *Proc. Int. Sea Ice Conf.*, Reykjavik, 241-245.
- 6) Lewis, E. L. and R. A. Lake 1971 Sea ice and supercooled water. *J. Geophys. Res.*, **76** (24), 5836-5841.
- 7) Carstens, T. 1966 Experiments with supercooling and ice formation in flowing water. *Geofysiske Publikasjoner (Geophysica Norwegica)*, **26** (9), 1-18.
- 8) Countryman, K. A. 1970 An explanation of supercooled water in the Ross Sea. *Deep-Sea Research* **17**, 85-90.
- 9) Seabrooke, J. M., G. L. Hufford and R. B. Elder 1971 Formation of antarctic bottom water in the Weddell Sea. *J. Geophys. Res.*, **76** (9), 2164-2178.
- 10) Tiller, W. A., K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers 1953 The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metallurgica* **1**, 428-437.
- 11) Harrison, J. D. and W. A. Tiller 1963 Controlled freezing of water. In *Ice and Snow* (W. D. Kingery, ed.), M. I. T. Press, Cambridge, Mass, 215-225.
- 12) Lewis, E. L. and R. B. Sudar 1972 Measurement of conductivity and temperature in the sea for salinity determination. *J. Geophys. Res.*, **77** (33), 6611-6617.
- 13) Cox, R. A. and N. D. Smith 1959 The specific heat of sea water. *Proc. Roy. Soc.*, **A 252**, 51-62.
- 14) Cox, R. A., M. J. McCartney and F. Culkin 1970 The specific gravity/salinity/temperature relationship in natural sea water. *Deep-Sea Research* **17**, 679-689.

Summary

The freezing point of seawater has been measured in the salinity range $18\text{‰} < S \leq 35\text{‰}$ at atmospheric pressure showing results consistently lower than Hansen's (1904) values. Our data fit the curve $T_f = -0.036 - 0.0499S - 0.000112S^2$ with a standard deviation of ± 0.001 .

tion of $\pm 0.0025^{\circ}\text{C}$. This equation also stays within -0.01°C of Hansen's data in the range 9–35‰. Determinations of the change of freezing point with pressure were made for three salinities in the range $27\text{‰} < S \leq 35\text{‰}$ showing a constant slope of $-7.59 \times 10^{-3}^{\circ}\text{C}/\text{bar}$ up to 100 bars independent of salinity.